



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Μη Ηλεκτρολυτική Επινικέλωση Αλουμινίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ Π. ΤΣΙΤΟΣ

Επιβλέπων : Βασιλείου Παναγιώτα
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Μη Ηλεκτρολυτική Επινικέλωση Αλουμινίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ Π. ΤΣΙΤΟΣ

Επιβλέπων : Βασιλείου Παναγιώτα
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την ... Φεβρουαρίου 2014

.....
Δέρβος Κωνσταντίνος
Καθηγητής ΕΜΠ

.....
Βασιλείου Παναγιώτα
Καθηγητής ΕΜΠ

.....
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2014

Πρόλογος

Η διπλωματική αυτή εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2013-2014 υπό την επίβλεψη της κα. Βασιλείου Παναγιώτα, καθηγήτριας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π.) της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, στην οποία και οφείλω ιδιαίτερες ευχαριστίες.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Έλσα Γεώργιζα, υποψήφια Διδάκτορα του Ε.Μ.Π., για την άριστη καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές και τη συνεχή υποστήριξη που έδειξε κατά τη διεξαγωγή αυτής της εργασίας.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τους φίλους και συμφοιτητές μου για τη συνεχή υποστήριξη και την ανιδιοτελή βοήθεια που μου πρόσφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της σταδιοδρομίας μας.

Πάνω απ' όλα, έχω την ανάγκη να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και ιδιαίτερα τους γονείς μου, χάρη στη συμπαράσταση και υποστήριξη των οποίων κατάφερα να πραγματοποιήσω τους στόχους μου.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2014

Τσίτος Π. Αλέξανδρος

Περίληψη

Στη παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται η μέθοδος της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης πάνω σε κράμα αλουμινίου 6061. Στο πρώτο κεφάλαιο της εργασίας παρουσιάζονται τα βασικά είδη διάβρωσης που μπορεί να υποστεί οποιοδήποτε μέταλλο καθώς και οι βασικοί τρόποι αντιμετώπισής της. Επιπρόσθετα, αναλύονται οι βασικές αρχές επιμεταλλώσεων και ειδικότερα της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης καθώς και οι βασικές ιδιότητες και τεχνικά χαρακτηριστικά του αλουμινίου και του κράματος 6061 που χρησιμοποιήθηκε. Το δεύτερο μέρος της διπλωματικής εργασίας αποτελεί την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε καθώς και των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τις απαιτούμενες μετρήσεις. Παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της μη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης επιστρώματα Ni-P ενισχυμένα με κεραμικά μικροσωματιδία CeO_2 και TiO_2 . Για να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά των σωματιδίων στην EN μήτρα και μεγαλύτερη διαβροχή τους από το διάλυμα της επιμετάλλωσης, χρησιμοποιήθηκε η τασιενεργή ουσία Tween 20. Στο τρίτο και τελευταίο μέρος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας.

Λέξεις κλειδιά: Μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση, Κράμα αλουμινίου 6061, Διάβρωση, TiO_2 , CeO_2 , τασιενεργό

Abstract

This thesis presents Electroless nickel plating on Aluminum Alloy 6061. The first chapter of the thesis presents the basic types of corrosion which can suffer any metal and the basic ways to tackle it. Additionally, it elaborates the basic principles of metal plating and, in particular, of electroless nickel plating and the basic properties and technical characteristics of aluminum alloy 6061 used. The second part of this thesis is the description of the experimental procedure and the instruments used for the required measurements. Electroless nickel-phosphorous composite deposits incorporating reinforced particles CeO_2 , TiO_2 on 6061 Al alloy have been investigated from acidic bath. To achieve better dispersion of particles the Tween 20 substance is used. The third and last part presents the results obtained after the experimental procedure.

Key Words: Electroless nickel plating, Aluminum Alloy 6061, Corrosion, TiO_2 , CeO_2 , Tween 20

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	4
Περίληψη	5
Abstract.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	9
Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	9
1.1 Ορισμός και μορφές διάβρωσης	10
1.1.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General Corrosion)	11
1.1.2 Γαλβανική διάβρωση (Galvanic Corrosion)	11
1.1.3 Διάβρωση Χαραγών (Crevice Corrosion)	11
1.1.4 Σημειακή ή διάβρωση βελονισμού (διάβρωση με βελονισμούς) (Pitting Corrosion).....	11
1.1.5 Εκλεκτική διάβρωση (Selective Corrosion).....	12
1.1.6 Διάβρωση ροής (Erosion Corrosion)	12
1.1.7 Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking - SCC)	12
1.1.8. Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular Corrosion).....	13
1.2. Ειδή διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν	13
1.2.1. Ηλεκτροχημική διάβρωση.....	13
1.2.2. Χημική διάβρωση	13
1.2.3. Μηχανική διάβρωση	14
1.2.4. Βιολογική διάβρωση	14
1.3. Διαβρωτικά μέσα – περιβάλλον	14
1.3.1. Ατμοσφαιρικός αέρας	14
1.3.2. Έδαφος	14
1.3.3. Γλυκό νερό – Θαλασσινό νερό	15
1.3.4. Χημικό περιβάλλον	15
1.3.5. Πυρηνικό περιβάλλον	15
1.3.6. Καυσαέρια ή θερμά αέρια	15
1.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την διάβρωση	15
1.5. Μετατροπές τιμών και ενιαία μονάδα μέτρησης του ρυθμού διάβρωσης ..	16
1.6. Μέτρα προστασίας και μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση	17
1.6.1 Γενικά	17
1.6.2 Μετρά προστασίας από τη διάβρωση κατά το στάδιο Σχεδιασμού...	17
1.6.3 Παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης.....	17
1.6.4 Παράγοντες που επιδρούν στο περιβάλλον της διάβρωσης.....	17
1.7 Μέθοδοι Προστασίας από τη διάβρωση.....	17
1.7.1 Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης	18
1.7.2 Άμεσοι Μέθοδοι Καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης.....	18
1.7.3 Έμμεσοι Μέθοδοι Καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης.....	20
1.7.4 Καταπολέμηση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης.....	24
1.7.5 Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα	24
1.7.6 Απαιτήσεις αντιδιαβρωτικού χρώματος	25
1.7.7.Κριτήρια επιλογής αντιδιαβρωτικού χρώματος	25
1.7.8 Αστάρια	25
1.7.9 Επιβραδυντές διάβρωσης (inhibitors).....	26
1.8 Επιμετάλλωση	27
1.8.1 Επινικέλωση	27

1.8.2 Ηλεκτρολυτική Επινικέλωση	28
1.8.3 Μη Ηλεκτρολυτική Επινικέλωση	30
1.8.3.1 Γενικά.....	30
1.8.3.2 Βασικές αρχές Μη Ηλεκτρολυτικής Επινικέλωσης	30
1.8.3.3 Λουτρά Μη Ηλεκτρολυτικής Επινικέλωσης	32
1.8.3.4 Δομή και ιδιότητες των μη ηλεκτρολυτικών νικελίων	38
1.8.3.5 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης	47
1.8.3.6 Εφαρμογές μη ηλεκτρολυτικών νικελίων.....	47
1.8.4 Σύνθετη μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση	53
1.9 Αλουμίνιο –Κράμα 6061	53
1.9.1 Χαρακτηριστικά αλουμινίου	54
1.9.2 Χρήσεις αλουμινίου	55
1.9.3 Κράματα αλουμινίου	56
1.9.4 Ονοματολογία κραμάτων αλουμινίου.....	57
1.9.5 Κράμα Αλουμινίου 6061	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	65
Πειραματική Διαδικασία.....	65
2.1 Όργανα και Μέθοδοι	66
2.1.1 Περιγραφή οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν[72].....	66
2.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	74
2.2.1 Προετοιμασία επιφάνειας.....	74
2.3 Αποτελέσματα ανάλυσης XRD.....	77
2.4 Αποτελέσματα οπτικού μικροσκοπίου.....	81
2.5 Μικροσκληρότητα.....	84
2.6 Τραχύτητα.....	85
2.7 Αντίσταση σε διάβρωση.....	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	89
Συμπεράσματα.....	89
3.1 Συμπεράσματα.....	90
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	93
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	97
Α. Μικροσκληρότητα.....	97
Β. Τραχύτητα.....	97

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Θεωρητικό Υπόβαθρο

1.1 Ορισμός και μορφές διάβρωσης

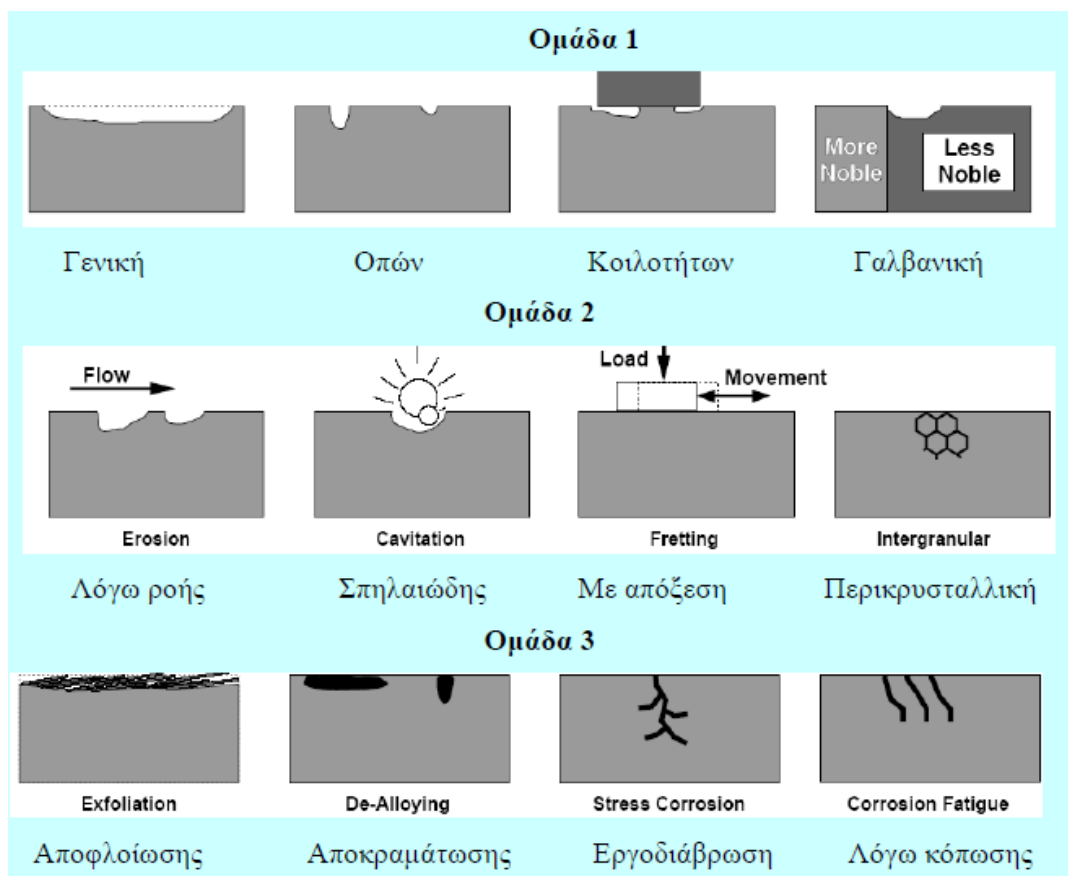
Ο ορισμός της διάβρωσης κατά ISO όπως δίνεται από το ISO 8084 (1986) είναι:

"**Διάβρωση** είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος που αυτά αποτελούν τμήμα του". [1]

Πληρέστερος ορισμός σύμφωνα με την Διεθνή Επιτροπή Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών και Διεθνών Συνεδρίων "Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατ' επέκταση εκβιασμένη ηλεκτροχημικής, κατ' επέκταση χημικής, κατ' επέκταση μηχανικής, κατ' επέκταση βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού".

Η κύρια κατηγοριοποίηση της διάβρωσης έγινε από τον Mars Fontana σύμφωνα με τις μορφές που εμφανίζεται σε οκτώ κύριες κατηγορίες. Ο Dillon διαίρεσε τις κύριες μορφές διάβρωσης του Fontana σε τρεις ομάδες ανάλογα με την ευκολία της αναγνώρισής τους. Αυτές οι ομάδες είναι:

- Ομάδα 1: Εύκολα αναγνωρίσιμη με απλή οπτική εξέταση
- Ομάδα 2: Μπορεί να χρειαστεί η χρήση συμπληρωματικών μέσων για την παρατήρηση
- Ομάδα 3: Η εξακρίβωση μπορεί να γίνει μόνο με μικροσκοπία (οπτική, SEM, TEM)



Εικόνα 1.1: Σχηματική απεικόνιση διαφόρων μορφών διάβρωσης

1.1.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General Corrosion)

Έτσι ονομάζεται η διάβρωση, όταν στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος, παρατηρείται η δημιουργία ενός ομοιόμορφου, περίπου ισόπαχου, στρώματος προϊόντος διάβρωσης, ή όταν πραγματοποιείται μία περίπου ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας. [1]

1.1.2 Γαλβανική διάβρωση (Galvanic Corrosion)

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο μετάλλων σε επαφή μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη και η διάβρωση του ανοδικότερου μετάλλου σύμφωνα με την ηλεκτροχημική σειρά, αποτελούν την βάση για την γαλβανική διάβρωση. Αν και σε πολύ σπάνιες περιπτώσεις καθαρά μέταλλα χρησιμοποιούνται σε πρακτικές εφαρμογές, εντούτοις γαλβανική διάβρωση υπόκεινται τα εμπορικά κράματα με το ανοδικότερο να διαβρώνεται. Η πρόβλεψη γίνεται μέσω των γαλβανικών σειρών, με τα κράματα στις κατώτερες θέσεις να είναι ανοδικά σε σχέση με κράματα υψηλών θέσεων στην γαλβανική σειρά. [1], [3]

1.1.3 Διάβρωση Χαραγών (Crevice Corrosion)

Με μικρούς όγκους στάσιμου διαλύματος προκαλείται από οπές, επιφάνειες στεγανοποίησης, κοιλότητες κάτω από τριτσίνια και κοχλίες, λόγω της μορφής της αποκαλείται διάβρωση κοιλοτήτων. Μία ειδική μορφή της διάβρωσης ρωγμών είναι τριχοειδής διάβρωση (filiform corrosion). Συμβαίνει κάτω από τις κύρια αιτία εμφάνισής της είναι ένα φαινόμενο γνωστό σαν κελί διαφορικού αερισμού. Στο φαινόμενο αυτό καίριο ρόλο παίζει η συγκέντρωση του οξυγόνου εντός και εκτός της διεπιφάνειας μετάλλου/μη-μέταλλου. Η επίμονη τοπική διάβρωση συντελείται μέσα σε κοιλότητες και σε ασφαλισμένες περιοχές στην επιφάνεια των μετάλλων που εκτίθενται σε συνθήκες διάβρωσης. Ο συγκεκριμένος τύπος διάβρωσης συνήθως συσχετίζεται προστατευτικές μεμβράνες που δημιουργούνται. Πρόκειται για ένα πολύ κοινό τύπο διάβρωσης. [3]

1.1.4 Σημειακή ή διάβρωση βελονισμού (διάβρωση με βελονισμούς) (Pitting Corrosion)

Είναι μία μορφή έντονης τοπικής διάβρωσης που καταλήγει σε οπές του μετάλλου. Πρόκειται τις περισσότερες φορές για μικρές τρύπες αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις μεγαλύτερης διαμέτρου. Οι τρύπες είναι πολλές φορές συγκεντρωμένες και το πλήθος του είναι μεγάλο και υπάρχει η εικόνα μίας τραχείας επιφάνειας. Πρόκειται για μία από τις καταστρεπτικότερες μορφές διάβρωσης με την ελάχιστη απώλεια βάρους, με μεγάλη όμως διάτρηση προκαλεί καταστροφή του υλικού ολοσχερώς έστω και αν οι καταπονήσεις είναι ελάχιστες. Υπάρχουν περιπτώσεις που δεν ανιχνεύεται διότι δύναται να καλύπτεται από τα παράγωγα της διάβρωσης. Το αξιοσημείωτο είναι ότι η κατασκευή που θα διαβρωθεί με αυτή τη μορφή θα καταρρεύσει ξαφνικά δίχως να γίνει αντιληπτή η διάβρωση που υπέστη. Επίσης είναι αρκετά δύσκολη και η εργαστηριακή πειραματική μελέτη διότι είναι χρονοβόρα (αρκετούς μήνες). [3]

1.1.5. Εκλεκτική διάβρωση (Selective Corrosion)

Μια μορφή διάβρωσης κατά την οποία διαλύονται τα αγενέστερα στοιχεία από τα οποία αποτελείται το μέταλλο. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου κατά την οποία διαλύεται ο ψευδάργυρος. Σε αυτή την περίπτωση σχηματίζεται γαλβανικό κελί με άνοδο την περιοχή με την μικρότερη περιεκτικότητα ευγενέστερου μετάλλου και κάθοδο την περιοχή πλούσια σε αυτό. Συνήθως το ένα από τα δύο μέταλλα που απομακρύνεται από το στερεό διάλυμα είναι το κράμα αφήνοντας πίσω ένα πορώδες τμήμα το οποίο μπορεί να επανακτήσει το αρχικό του σχήμα. Χρήση της παραπάνω γίνεται για τον εξευγενισμό του χρυσού. Η διάβρωση αυτού του τύπου αποκαλείται και αποκραμάτωση. [3]

1.1.6. Διάβρωση ροής (Erosion Corrosion)

Προκαλείται από την ροή διαφόρων υγρών η οποία συνήθως συντελείται μέσα σε σωληνώσεις, το μέταλλο αποκολλάται σταδιακά από την επιφάνεια με την μορφή ιόντων. Η σχετική κίνηση του υγρού απομακρύνει από την επιφάνεια του μετάλλου επιστρώματα ή σχηματιζόμενα προστατευτικά οξειδία, εκθέτοντας το ακάλυπτο μέταλλο στο διαβρωτικό υγρό με αποτέλεσμα την διάβρωση του μετάλλου. Έχει ιδιαίτερη σημασία η ταχύτητα ροής, η πίεση του υγρού καθώς και η σύστασή του.

- Μία μορφή της παραπάνω διάβρωσης είναι η σπηλαιώση (σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση). Σπηλαιώση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο σ' ένα ή περισσότερα σημεία ενός περιβρεχόμενου σώματος, η τοπική στατική πίεση είναι μικρότερη από την πίεση κορεσμού που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία που έχει το υγρό και έτσι παρουσιάζεται ατμοποίηση του με τη δημιουργία φυσαλίδων. Οι φυσαλίδες αυτές μόλις μεταφερθούν σε άλλο σημείο με υψηλότερη πίεση, υγροποιούνται πάλι στην επιφάνεια του στερεού. Όταν καταρρέουν οι φυσαλίδες, δημιουργούνται μεγάλες πιέσεις που καταπονούν μηχανικά και φθείρουν το στερεό δημιουργώντας εσοχές, σπήλαια, κρατήρες λόγω της τοπικής εξάχνωσης του υλικού. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται σε σωληνώσεις αλλά και σε περιστρεφόμενα πτερύγια αντλιών, έλικες πλοίων και αεροπλάνων, οπότε δημιουργείται υποπίεση στα σημεία του χείλους εκφυγής του πτερυγίου με αποτέλεσμα την εκλεκτική εξάχνωση μετάλλου από τα ενεργά κέντρα. Πρόκειται για ένα καθαρά μηχανικό φαινόμενο.

- Μία άλλη μορφή διάβρωσης που συγκαταλέγεται στην παραπάνω είναι η διάβρωση τριβής (fretting corrosion). Διαβρωτικό μέσο είναι η ατμόσφαιρα και όχι κάποιο υδατικό διάλυμα. Ροή υπάρχει και είναι η σχετική κίνηση ενός μετάλλου πάνω σε ένα άλλο. Συνήθως αυτή η διάβρωση παρατηρείται σε κινητήρες και άλλα μηχανικά εξαρτήματα που για διάφορους λόγους όπως κακή ευθυγράμμιση αζυγοσταθμία με τις διάφορες δονήσεις και ολισθηρότητα δημιουργούνται σημάδια διάβρωσης. [2],[3]

1.1.7 Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking - SCC)

Αναφέρεται στην ρηγμάτωση που προκαλείται από την ταυτόχρονη παρουσία τάσεων εφελκυσμού σε ένα συγκεκριμένο διαβρωτικό μέσο. Πολλοί έχουν αποδώσει όλες τις αστοχίες ρωγμών σε διαβρωτικά μέσα σαν SCC συμπεριλαμβανομένου της αστοχίας που προκαλείται από την θραύση που προκαλεί και το Υδρογόνο. Μια

ειδική μορφή της SCC είναι διάβρωση κόπωσης. Είναι ένα φαινόμενο κατά το οποίο προκαλείται φθορά και θραύση του μετάλλου μετά από συνεχή περιοδική καταπόνηση. Ενδεικτικό είναι ότι ψαθυρή διάβρωση μπορεί να συμβεί και αν ακόμη οι εφελκυστικές τάσεις είναι 10% μικρότερες του φορτίου θραύσης του τμήματος. [2],[3]

1.1.8. Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular Corrosion)

Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι μια μορφή διάβρωσης η οποία εμφανίζεται στα όρια και στις ζώνες γειτονικών ορίων των κόκκων ή φάσεων. Οφείλεται σε μικρογαλβανικά κελιά τα οποία τα οποία δημιουργούνται μεταξύ των φάσεων ή κόκκων. Συγκέντρωση ακαθαρσιών στα όρια κόκκων αλλά και μεταλλουργική επεξεργασία ενός κράματος είναι οι αιτίες εμφάνισης αυτού του φαινομένου.

Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα είναι η περικρυσταλλική διάβρωση ανοξείδωτων χαλύβων. Θέρμανση αυτών των χαλύβων σε θερμοκρασιακό εύρος 425-815 °C (π.χ. για ανακούφιση από τάσεις) έχει σαν αποτέλεσμα την κατακρήμνιση καρβιδίων του χρωμίου (Cr_{23}C_6) στα όρια των κόκκων απογυμνώνοντας της περιοχές παράπλευρα των ορίων από Cr δημιουργώντας μικρογαλβανικό κελί με άνοδο τις περιοχές γειτονικά των ορίων φτωχών σε Cr, και κάθοδο το εσωτερικό των κόκκων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται και ευαισθητοποίηση το. [2],[3]

1.2. Ειδή διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν

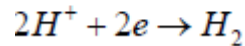
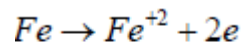
1.2.1. Ηλεκτροχημική διάβρωση

Πρόκειται για το επικρατέστερο είδος διάβρωσης με χαρακτηριστικό την παρουσία δυναμικού μεταξύ μετάλλου, περιβάλλοντος και θέσεων πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου με διαφορετικό δυναμικό (τοπικά γαλβανικά στοιχεία). Η διαφορά δυναμικού οφείλεται στην τάση του μετάλλου να υποβαθμιστεί ενεργειακά και τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία μπορεί να προέρχονται από αταξίες δομής και ανωμαλίες του πλέγματος. Χαρακτηριστικό της ηλεκτροχημικής πορείας της διάβρωσης είναι η μεταφορά των φορτίων (ιόντων και ηλεκτρονίων) διαμέσου της οριακής επιφάνειας του μετάλλου προς το διαβρωτικό περιβάλλον και η δημιουργημένη διαφορά δυναμικού καθώς και ροή ρεύματος. [1]

1.2.2. Χημική διάβρωση

Προσβολή μετάλλου από χημική ένωση και αλλοίωση της επιφάνειας λόγω χημικών αντιδράσεων. Χαρακτηριστικό της είναι ότι η οξειδοαναγωγική δράση τελείται σε ένα κλειστό χημικό σύστημα και τα ηλεκτρόνια δεν οδεύουν μέσα στα μέταλλο. Όπως έχει προαναφερθεί, το είδος αυτό της διάβρωσης, μοιάζει πολύ με την ηλεκτροχημική, ενίοτε δε, αναλόγως των συνθηκών, μπορεί να εξελιχθεί σε ηλεκτροχημική και επομένως η διάκριση τους είναι δύσκολη. Το αποτέλεσμα της χημικής διάβρωσης είναι συνήθως μια ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου. Το μέταλλο με

αρνητικό δυναμικό διαλύεται στο οξύ με έκλυση αέριο υδρογόνου. Τα ιόντα αυτά μεταβαίνουν στο διάλυμα.



Διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης αλλοίωσης: Είναι γνωστό πως κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις παίρνει μέρος το ηλεκτρικό ρεύμα πράγμα που δεν φαίνεται να συμβαίνει στις χημικές αλλοιώσεις. Εντούτοις σε όλες τις χημικές δράσεις υπάρχει οξειδοαναγωγικό στάδιο κατά το οποίο γίνεται ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Συνεπώς σε μία χημική αντίδραση υπεισέρχεται αυθόρμητα ηλεκτρικό ρεύμα με την μορφή μεταφοράς ηλεκτρονίων. Επομένως η διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικών και χημικών αλλοιώσεων δεν είναι εύκολη. Πρέπει να τονισθεί ότι το φαινόμενο της διάβρωσης είναι κυρίως ηλεκτροχημικό. Αυτό έχει ως συνέπεια την δυνατότητα εμφάνισης του φαινομένου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έχει μεγαλύτερη ενεργειακή και χημική απόδοση, δηλαδή το φαινόμενο είναι εντονότερο παρά εάν ήταν χημικό. [1]

1.2.3. Μηχανική διάβρωση

Με την τριβή προκαλείται φθορά της επιφάνειας με απομάκρυνση μερών της επιφάνειας με μηχανικό τρόπο. [2],[3]

1.2.4. Βιολογική διάβρωση

Με επίδραση μικροοργανισμών που προσκολλώνται στο μέταλλο και το διαβρώνουν με τις εκκρίσεις τους. [3]

1.3. Διαβρωτικά μέσα – περιβάλλον

1.3.1. Ατμοσφαιρικός αέρας

Διακρίνεται σε αστικό - βιομηχανικό, αγροτικό και θαλάσσιο διότι η σύνθεση του μεταβάλλεται ανάλογα της σύστασης της ατμόσφαιρας. Οι κύριοι διαβρωτικοί παράγοντες είναι το οξυγόνο και η υγρασία και δευτερεύοντες είναι SO₂, NO_x, H₂S, NH₃. [1]

1.3.2. Έδαφος

Το έδαφος καθώς είναι διαπερατό από το νερό και από διάφορα συστατικά της ατμόσφαιρας. Μικροοργανισμοί, οξύτητα, υγρασία, διαλυμένα άλατα μπορούν να διαβρώσουν το έδαφος αναλόγως. [1]

1.3.3. Γλυκό νερό – Θαλασσινό νερό

Η διαβρωτική δράση του νερού οφείλεται στο διαλυμένο οξυγόνο, τα άλατα και στους μικροοργανισμούς. Η διαφορά με το θαλασσινό νερό είναι ότι αυτό περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα αλάτων. [1]

1.3.4. Χημικό περιβάλλον

Οι χημικές ουσίες ενός τέτοιου περιβάλλοντος μπορεί να γίνουν πολύ διαβρωτικές αναλόγως της συγγενικής τους σχέσης με το μέταλλο ή κράμα που έρχονται σε επαφή. Όπως σε κάθε χημική αντίδραση πρέπει να λάβουμε υπόψη μας και τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που τελούνται οι αντιδράσεις αυτές. [1]

1.3.5. Πυρηνικό περιβάλλον

Το πιο επικίνδυνο διαβρωτικό περιβάλλον καθώς οι ραδιενεργές ακτινοβολίες επηρεάζουν την χημική σύσταση, την δομή του μετάλλου – κράματος με μη προβλέψιμα αποτελέσματα. [1]

1.3.6. Καυσαέρια ή θερμά αέρια

Τα περισσότερα καυσαέρια έχουν υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις και αποτελούν έντονα διαβρωτικούς παράγοντες για τις μεταλλικές επιφάνειες. [1]

1.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την διάβρωση

Η διάβρωση επηρεάζεται από κάποιους συγκεκριμένους παράγοντες. Οι σημαντικότεροι εξ αυτών αναφέρονται παρακάτω.

- Ρυθμός διάβρωσης
- Θερμοκρασία : Η αύξηση της επιταχύνει την διαδικασία της διάβρωσης .
- pH: ο δεν προσδιορίζεται απόλυτα αλλά ανάλογα του μετάλλου το διάγραμμα Rourbaix μας υποδεικνύει σε ποιες τιμές του pH διαβρώνεται και σε ποιες έχει ανοσία.
- Παρουσία οξυγόνου και οξειδωτικών παραγόντων: Γενικά το οξυγόνο και ιδιαίτερα στην ατμόσφαιρα επιταχύνει την διαδικασία διάβρωσης.
- Συγκέντρωση διαβρωτικών στοιχείων: αν η συγκέντρωση των διαβρωτικών στοιχείων είναι υψηλή τότε επακόλουθο και η ταχύτητα να είναι μεγαλύτερη.
- Ταχύτητα ροής του διαβρωτικού μέσου.
- Γαλβανικό ζεύγος: υπάρχει μεγάλη διαφορά στη ταχύτητα διάβρωσης ανάλογα τα γαλβανικά ζεύγη τα οποία θα έρθουν σε επαφή λόγω διαφορετικού δυναμικού.
- Κακός σχεδιασμός ανομοιογενείς επιφάνειες.
- Ύπαρξη τριεπιφανείας : σε περίπτωση τριών επιφανειών θαλασσινό νερό – ατμοσφαιρικός αέρας - μέταλλο ο ρυθμός της διάβρωσης είναι μεγαλύτερος και η μορφή του εντονότερη.
- Ακτινοβολίες
- Εναλλαγή διαβρωτικού περιβάλλοντος

- Μηχανικές τάσεις :παραμένουσες μηχανικές τάσεις επιταχύνουν την διαδικασία διάβρωσης.
- Περιπατητικά ρεύματα: οι διαφυγές ηλεκτρικών ρευμάτων πρέπει να αποφεύγονται γι αυτό οι συσκευές και τα εξαρτήματα πρέπει να γειώνονται. [1]

1.5. Μετατροπές τιμών και ενιαία μονάδα μέτρησης του ρυθμού διάβρωσης

Ο Fontana το 1945 θέλησε να εισάγει μια ενιαία μονάδα μέτρησης ρυθμού διάβρωσης η οποία θα αντικαθιστούσε όλες τις υπόλοιπες. Εξέφρασε λοιπόν τον ρυθμό διάβρωσης σε mils/year (mpy) συμφωνά με την σχέση:

$$\text{Corrosion rate} = \frac{KW}{DA t} \quad (1.1)$$

Η ίδια σχέση έχει τυποποιηθεί και από την ASTM

K: Σταθερά με τιμή $3,45 \times 10^6$

W: Η απώλεια μάζας σε mg

A: Η εκτεθειμένη επιφάνεια σε cm^2

D: Η πυκνότητα του υλικού σε gr/cm^3

t: Ο χρόνος έκθεσης σε hrs.

Στον πίνακα παρατηρήθηκε η χρησιμοποίηση μονάδων μέτρησης διαφορετικών του mpy. Η μετατροπή των αποτελεσμάτων από την μία μονάδα μέτρησης στην άλλη γίνεται μέσω του συντελεστή K. Παρακάτω φαίνονται οι τιμές που λαμβάνει ο συντελεστής ανάλογα με την επιθυμούμενη μονάδα μέτρησης. [2],[12],[13]

Πίνακας 1.1: Αριθμητική τιμή της σταθεράς K της εξίσωσης ανάλογα με το σύστημα μονάδων

Επιθυμητές μονάδες ρυθμού διάβρωσης	Σταθερά K
Mils per year (mpy)	$3.45 \cdot 10^6$
Inches per year (ipy)	$3.45 \cdot 10^3$
Inches per month (ipm)	$2.87 \cdot 10^2$
Millimeters per year (mm/y)	$8.76 \cdot 10^4$
Micrometers per year ($\mu\text{m}/\text{y}$)	$8.76 \cdot 10^7$
Pico meters per second (pm/s)	$2.78 \cdot 10^6$
Grams per square meter per hour ($\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)	$1.00 \cdot 10^4 \cdot d$
Milligrams per square decimeter per day (mdd)	$2.40 \cdot 10^6 \cdot d$
Micrograms per square meter per second ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$)	$2.78 \cdot 10^6 \cdot d$

1.6. Μέτρα προστασίας και μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση

1.6.1 Γενικά

Η προστασία από την διάβρωση δεν μπορεί να γίνει ούτε με κανόνες ούτε με μεταφορά γνώσεων από παρόμοιες περιπτώσεις, χωρίς προσαρμογή στις ιδιαίτερες συνθήκες που απαιτούνται κάθε φορά.

1.6.2 Μέτρα προστασίας από τη διάβρωση κατά το στάδιο Σχεδιασμού

Μπορούν να ληφθούν μέτρα ώστε να μειώσουμε την ταχύτητα της διάβρωσης και μέτρα απέναντι στον διαβρωτικό χαρακτήρα του περιβάλλοντος.

1.6.3 Παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης

Οι παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης είναι:

- Αποφυγή γεωμετρικών μακροσκοπικών και μικροσκοπικών επιφανειακών ανωμαλιών, πλαστικών παραμορφώσεων, αταξιών δομής, εσωτερικών μηχανισμών τάσεων
- Αποφυγή επιφανειακής ανομοιογένειας.
- Αποφυγή τριεπιφανειών.
- Αποφυγή ελαστικών παραμορφώσεων.
- Αποφυγή περιπατητικών ρευμάτων.
- Αποφυγή υψηλών θερμοκρασιών.
- Να λαμβάνεται υπόψη η διόγκωση κατά τη διάβρωση. [1]

1.6.4 Παράγοντες που επιδρούν στο περιβάλλον της διάβρωσης

Οι παράγοντες που επιδρούν στο περιβάλλον της διάβρωσης είναι:

- Αποφυγή εναλλαγής του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή ιδιοτήτων του
- Αποφυγή παρουσίας διαλυμένου οξυγόνου αν πρόκειται για υγρό περιβάλλον.
- Πρέπει να γίνεται ρύθμιση του pH στην περιοχή όπου το μέταλλο μετέχει περισσότερο. [1]

1.7 Μέθοδοι Προστασίας από τη διάβρωση

1.7.1 Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης

Μπορεί να γίνει με:

Άμεσες μεθόδους καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης ελαττώνοντας το τελευταίο ώστε να συμπεριφέρονται τα κράματα και γενικότερα τα μέταλλα σαν να είχαν μικρότερη προδιάθεση για διάβρωση. Είναι μια πιο αποτελεσματική μέθοδος από την έμμεση που θα γίνει αναφορά παρακάτω, εφόσον εφαρμοστεί σωστά.

- Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων ή ανόδων
- Καθοδική προστασία με θυσιαζόμενες ανόδους
- Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες.
- Καθοδική προστασία από ακίδες-διόδους

Στις έμμεσες μεθόδους προστασίας από την διάβρωση, με καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης, περιλαμβάνεται μια σειρά επιφανειακών επεξεργασιών των μετάλλων και των κραμάτων, που οδηγούν σε μικρότερο δυναμικό διάβρωσης των επιστρωμάτων, γιατί οι χρησιμοποιούμενες ουσίες είναι ευγενέστερες ή παθητικότερες.

Γίνεται δηλαδή κάλυψη με ουσίες που έχουν προδιάθεση για διάβρωση μικρότερη από το αρχικό μέταλλο ή κράμα. Στις **έμμεσες μεθόδους προστασίας** από την διάβρωση, περιλαμβάνονται :

- Εναζώτωση φωσφάτωση, ενανθράκωση - Χρήση Laser και πλάσματος.
- Κάλυψη των χαλύβων με Fe_3O_4 και των κραμάτων αλουμινίου με $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Ανοδική προστασία.
- Επιμεταλλώσεις. [1]

1.7.2 Άμεσοι Μέθοδοι Καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης

Οι άμεσες μέθοδοι καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης, έχουν το πλεονέκτημα ότι ελαττώνεται το δυναμικό διάβρωσης των μετάλλων ή των κραμάτων, έτσι που αυτά να συμπεριφέρονται σαν να είχαν μικρότερη προδιάθεση για διάβρωση. Ουσιαστικά επιτυγχάνεται μία σχετική καθυστέρηση της διάβρωσης. [1],[7]

Οι άμεσες μέθοδοι προστασίας από την διάβρωση, αναφέρονται παρακάτω :

- **Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων ή ανόδων**

Κατά τη μέθοδο αυτή τοποθετούνται πλάκες ανοδικότερου μετάλλου πάνω σε γυμνή επιφάνεια του μετάλλου μιας κατασκευής. Η απαίτηση της τέλει ηλεκτρικής επαφής ανάμεσα στις πλάκες αυτές και στην επιφάνεια που προστατεύεται, κάνει επιτακτική την ανάγκη μιας πάρα πολύ καθαρής και απολιπασμένης επιφάνειας. Τα ανοδικότερα αυτά μέταλλα αποκτούν αυθόρμητα αρνητικό δυναμικό ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Για παράδειγμα αρνητικά ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον, είναι φορτισμένα αυθόρμητα και η κατασκευή από χάλυβα που πρόκειται να προστατευτεί. Το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο επειδή είναι ανοδικότερα από τον χάλυβα, φορτίζονται εντονότερα αρνητικά. Έτσι, ο χάλυβας φορτίζεται θετικά ως προς τα μέταλλα αυτά με αποτέλεσμα να επιβάλλεται από τα ανοδικότερα μέταλλα, στο χάλυβα αντίστροφο δυναμικό, από το δυναμικό διάβρωσης του και το τελευταίο να ελαττώνεται. Ταυτόχρονα, εξαιτίας του γαλβανικού

στοιχείου, που αναφέρθηκε, το ανοδικότερο μέταλλο οξειδώνεται δηλαδή έχουμε απώλεια ηλεκτρονίων με την δημιουργία ιόντων και καταναλίσκεται περισσότερο, παρά αν ήταν μόνο του. Έτσι η διάρκεια της προστασίας συνεχίζεται, όσο υπάρχει το ανοδικό μέταλλο. Η μέθοδος εφαρμόζεται αποκλειστικά και μόνο σε ηλεκτροχημικής φύσης διάβρωση. Σε χημική διάβρωση, εξαιτίας της παρουσίας χημικών διαβρωτικών μέσων πραγματοποιείται τόσο γρήγορα η κατανάλωση των θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων, ώστε η μέθοδος είναι αντισυμβατική.

Πρόκειται για μία από τις σημαντικότερες μεθόδους προστασίας η οποία μπορεί και να εφαρμοστεί και σε μη αγώγιμο διαβρωτικό περιβάλλον. Σημαντικό πλεονέκτημα της είναι ότι το πάχος των θυσιαζόμενων ανόδων είναι πολύ μεγαλύτερο από τα άλλης φύσεως επιστρώματα και κατά συνέπεια η προστασία είναι μεγαλύτερης διάρκειας. Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι με τη μέθοδο αυτή δεν μπορεί να μηδενιστεί το δυναμικό διάβρωσης και δεν μπορεί να αναπροσαρμοστεί το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ανάλογα με τη διακύμανση του δυναμικού διάβρωσης, που προέρχεται από την διακύμανση των ιδιοτήτων του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

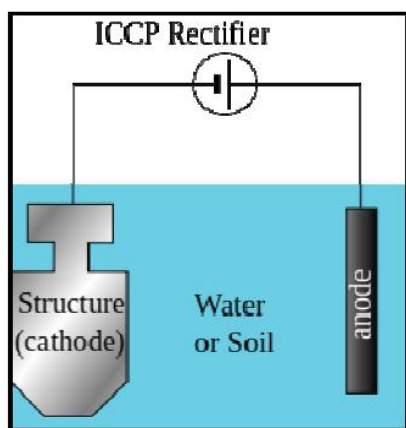
- **Καθοδική προστασία**

Με τον όρο καθοδική προστασία εννοούμε την τεχνητή μετατροπή των ανόδων σε καθόδους, των μετάλλων που θέλουμε να προστατέψουμε. Πρόκειται για ηλεκτροχημικό τρόπο ελέγχου της διάβρωσης. Κατά την μέθοδο αυτή φορτίζουμε αρνητικά την εγκατάσταση που θέλουμε να προστατέψουμε. Έτσι ενώ πριν η εγκατάσταση ήταν άνοδος γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή αρνητικός οξειδωτικός πόλος, αυτή γίνεται κάθοδος ηλεκτρολυτικού κελιού δηλαδή αρνητικός αναγωγικός πόλος. Η εγκατάσταση εξακολουθεί να είναι αρνητικά φορτισμένη όπως και πριν την εφαρμογή της προστασίας αλλά με αντίστροφη δράση δηλαδή έχει προδιάθεση να πάθει αναγωγή και όχι οξείδωση. Οπότε η μέθοδος αυτή δεν ελαττώνει μόνο το δυναμικό διάβρωσης αλλά και το αντιστρέφει.

Οι διαφοροποιήσεις που μπορεί να επισημανθούν ανάμεσα στην καθοδική και ανοδική προστασία είναι:

- Στην καθοδική προστασία είναι κάθοδος ηλεκτρολυτικού κελιού το προστατευόμενο αντικείμενο ενώ στην ανοδική είναι κάθοδος γαλβανικού στοιχείου.
- Η καθοδική προστασία έχει διευρυμένο πεδίο κραμάτων και μετάλλων καθώς και διαβρωτικού περιβάλλοντος σε σχέση με την ανοδική.

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιούνται είτε θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια είτε ηλεκτρική τάση, από πηγή συνεχούς ρεύματος.



Εικόνα 1.2: Καθοδική προστασία

Πρόκειται για την σημαντικότερη μέθοδο προστασίας που μπορεί να εφαρμοστεί διότι δεν υπάρχουν πλέον τα μειονεκτήματα των θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων. Η εφαρμογή της σε συνδυασμό με αντιδιαβρωτικά χρώματα την καθιστά αποτελεσματικότερη.

- **Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες.**

Πρόκειται για μια νέα μέθοδο προστασίας από την διάβρωση, που ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων της καθοδικής προστασίας. Σύμφωνα με την θεωρία και από πειραματικές μετρήσεις αν το μέταλλο θερμανθεί πάνω από το 1/3 του κανονικού σημείου τήξης αποκτά ιοντικές, θερμοκρασιακά αντιστρεπτές αταξίες. Αν τώρα ψυχθεί απότομα οι αταξίες παγώνουν σε αυτή τη μορφή με μια άτακτη δομή. Όμως αταξία δομής σημαίνει και ενεργειακή αναβάθμιση. Αν αυτό το περιβάλλουμε με μεταλλικό ηλεκτρόδιο του ίδιου μετάλλου και βυθιστεί σε διάλυμα σχηματίζεται γαλβανικό στοιχείο λόγω ενεργειακής διαφοράς με το αναβαθμισμένο. Για παράδειγμα το ενεργειακά αναβαθμισμένο οξείδιο του μαγνησίου (SIMAC) αναμειγμένο με κονία σκυροδέματος φορτίζει αρνητικά την κατασκευή (η ηλεκτρική επαφή γίνεται με την επαφή μεταξύ των κόκκων και την επαφή του με την εγκατάσταση). Κατά την λειτουργία της μεθόδου ελαττώνονται αταξίες και η μεταβολή του χημικού δυναμικού μετατρέπεται σε ηλεκτρικό έργο. Η μέθοδος αυτή δεν εφαρμόζεται ακόμη, όμως τα πρόσφατα αποτελέσματα της από την εργαστηριακή εφαρμογή της ως αντιδιαβρωτικού χρώματος για τα πλοία προδικάζουν την ευρύτερη εφαρμογή τους.

- **Καθοδική προστασία από ακίδες-διόδους.**

Πρόκειται και εδώ για μια νέα μέθοδο προστασίας από την διάβρωση, που ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων της καθοδικής προστασίας. Με τη μέθοδο αυτή γίνεται εκμετάλλευση του ατμοσφαιρικού ηλεκτρισμού. Έτσι δεν θυσιάζονται άνοδοι, ρεύμα ή αταξίες. Αποδείχθηκε ότι ανάμεσα σε ένα αλεξικέραυνο ή μεταλλική ακίδα, που συνδέεται με ένα μεταλλικό δοκίμιο και την ατμόσφαιρα, ανταλλάσσεται ηλεκτρισμός, που ανάλογα με την κατεύθυνση του η έξοδος ηλεκτρονίων από την ακίδα ή είσοδος ηλεκτρονίων- μεγαλώνει ή μικραίνει την ταχύτητα της διάβρωσης του δοκιμίου αντίστοιχα. Το φαινόμενο εξαρτάται από τη σχετική φόρτιση γης-ατμόσφαιρας και είναι εποχιακό.

1.7.3 “Έμμεσοι Μέθοδοι Καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης

Στις έμμεσες μεθόδους προστασίας από την διάβρωση, με καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης, περιλαμβάνονται μια σειρά επιφανειακών επεξεργασιών των μετάλλων και των κραμάτων, που οδηγούν στη δημιουργία πάνω στην επιφάνεια του κατάλληλα επιστρώματα τα οποία έχουν άλλες φυσικές ή χημικές ιδιότητες από αυτές των μετάλλων που πρόκειται να προστατευτούν. Το δυναμικό διάβρωσης των επιστρωμάτων αυτών, είναι μικρότερο γιατί οι ουσίες είναι ευγενέστερες. Γίνεται δηλαδή κάλυψη με ουσίες που έχουν προδιάθεση για διάβρωση μικρότερη από το αρχικό μέταλλο ή κράμα. Στις έμμεσες μεθόδους προστασίας από την διάβρωση, περιλαμβάνονται [1]:

- **Εναζώτηση φωσφάτωση, ενανθράκωση - Χρήση Laser και πλάσματος**

Η εναζώτωση είναι μια διαδικασία με διοχέτευση ατμών αμμωνίας, στην επιφάνεια θερμού χάλυβα. Οι ατμοί αυτοί διασπώνται σε άζωτο και υδρογόνο με την καταλυτική επίδραση του σιδήρου και σχηματίζεται ένα στρώμα νιτρίων. Τα νιτρίδια δεν είναι αγωγίμα, αλλά και το δυναμικό διάβρωσης τους είναι μικρότερο από αυτό του μετάλλου και το στρώμα των νιτρίδιων, παθαίνει την διάβρωση. Ίδιας κατηγορίας μέθοδοι και για τους ίδιους λόγους ανήκουν και αυτοί της ενανθράκωσης και φωσφάτωσης της μεταλλικής επιφάνειας.

Τελευταία χρησιμοποιείται ένας αριθμός ουσιών (Al_2O_3 , SiO_2 κ.ά.) που με την βοήθεια θερμικών ακτίνων Laser επικαλύπτουν τα μέταλλα. Επίσης με ιόντα και άτομα ευγενέστερων ή παθητικότερων μετάλλων με τη μορφή πλάσματος δημιουργείται επιφανειακή κραματοποίηση.

- **Κάλυψη των χαλύβων με Fe_3O_4 και των κραμάτων αλουμινίου με $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Πρόκειται για την δημιουργία οξυγονούχων στρωμάτων στην επιφάνεια ορισμένων μετάλλων και κραμάτων.

- Μεγάλη εφαρμογή έχει η δημιουργία επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου Fe_3O_4 , στην επιφάνεια των χαλύβων και υδρίτη του τριοξειδίου του αργιλίου $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, στην επιφάνεια των κραμάτων αργιλίου.

Τα οξειδία, παράγονται κατά την αυθόρμητη διάβρωση των αντίστοιχων κραμάτων, με τη διαφορά ότι κατά την αυθόρμητη αυτή παραγωγή των οξειδίων, οι συνθήκες είναι τυχαίες, πράγμα που οδηγεί στην παραγωγή οξειδίων με εσωτερικές μηχανικές τάσεις και με ενεργά κέντρα. Ζηλαδή έχουμε προδιάθεση ρήξης και δημιουργίας εσοχών, καθώς και την πραγματοποίηση μη ομοιόμορφης διάβρωσης πράγμα που δεν είναι επιθυμητό. Αν όμως τα οξειδία αυτά δημιουργηθούν με ανοδική οξείδωση, τότε μπορεί οι ιδιότητες τους να ικανοποιούν τους όρους που απαιτούνται για ένα επίστρωμα σε ότι αφορά την πρόσφυση, την καλή μηχανική αντοχή, την σκληρότητα και την έλλειψη πόρων και η διάβρωση είναι ομοιόμορφη.

Τελευταία αντί για ανοδική οξείδωση στο αλουμίνιο, όπως και στο χάλυβα, χρησιμοποιείται “**ηλεκτροστατική βαφή**”. Δηλαδή τα αντικείμενα για προστασία και βαφή φορτίζονται θετικά και πραγματοποιείται εκνέφωση πολυμερών, που τα σωματίδια τους είναι αρνητικά φορτισμένα.

Μια άλλη πρόσφατη μέθοδος είναι η “**ηλεκτρολυτική βαφή**”, που προστατεύει και χρωματίζει σύγχρονα την επιφάνεια του αλουμινίου. Πρόκειται για οξείδωση με εναλλασσόμενο ρεύμα, που δημιουργεί μικρού πάχους στρώμα $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ενώ στους πόρους του αποτίθεται Sn, Ni κ.λ.π. που τα άλατα τους προσθέτονται στο λουτρό οξείδωσης.

- **Ανοδική προστασία**

Η ανοδική προστασία χρησιμοποιείται σε ειδικές περιπτώσεις όταν δεν υπάρχει στο μέταλλο η τάση να δημιουργήσει προστατευτικό οξείδιο με ανοδική οξείδωση. Η προστασία ενός μετάλλου με ανοδική προστασία έγκειται στην ικανότητα ορισμένων μετάλλων και κραμάτων (όπως οι χάλυβες, αλουμίνιο, τιτάνιο κ.α.) σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα να εμφανίζουν το φαινόμενο της παθητικοποίησης, δηλ. έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν ένα ισχυρό προστατευτικό στρώμα, το οποίο περιορίζει σε σημαντικό βαθμό τον ρυθμό διάβρωσης.

Παθητικοποίηση ενός μετάλλου μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση του δυναμικού του μετάλλου σε συγκεκριμένο επίπεδο. Με αυτή τη μέθοδο η εγκατάσταση που θέλουμε να προστατευθεί συνδέεται με τον θετικό πόλο πηγής συνεχούς ρεύματος με την βοήθεια ηλεκτροδίου αναφοράς, βοηθητικού ηλεκτροδίου και με την βοήθεια δυναμοστάτη. Η τιμή της τάσης που επιβάλλεται είναι τέτοια ώστε να δημιουργείται πάνω στην επιφάνεια της εγκατάστασης αμέσως οξειδίο του μετάλλου αν το οξειδίο αυτό με κάποιον τρόπο καταστραφεί και εμφανιστεί το γυμνό μέταλλο. Η ανοδική προστασία μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για αγωγίμο διαβρωτικό περιβάλλον, και για χημική ιδιαίτερα όξινη διάβρωση και για κράματα όπως ανοξειδωτων χαλύβων, Ni, Pb, Ti σε συγκεκριμένα όμως περιβάλλοντα.

- **Επιμεταλλώσεις**

Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας η οποία αποβλέπει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου, άλλου μετάλλου που θέλουμε να προστατευθεί. [3],[7],[19]

Ηλεκτρολυτικός τρόπος επιμετάλλωσης

Ο ηλεκτρολυτικός είναι ο πιο συνηθισμένος τρόπος επιμετάλλωσης. Λέγοντας ηλεκτρολυτική επικάλυψη εννοούμε την τεχνική με την οποία δημιουργείται ένα στρώμα από μέταλλα πάνω σε μια επιφάνεια, με τη βοήθεια της ηλεκτρόλυσης. Οι επιφάνειες πάνω στις οποίες γίνεται η επικάλυψη είναι κυρίως μεταλλικές και πριν χρησιμοποιηθούν έχουν υποστεί κατάλληλη κατεργασία, από την τριβή και λείανση του μετάλλου ή κράματος έως την ενεργοποίησή του. Οι διαδικασίες αυτές έχουν ιδιαίτερη σημασία για την καλή επιμετάλλωση. Το σημαντικότερο κατά την επιμετάλλωση, είναι να δημιουργηθεί μεγάλη συνάφεια ανάμεσα στα δύο μέταλλα, μεγάλη πρόσφυση δηλαδή και αυτό πετυχαίνεται με τη δημιουργία μιζοκρυστάλλου ανάμεσα στα δύο μέταλλα. Πρέπει να ικανοποιούνται οι όροι, οι ακτίνες των ιόντων τους να μην είναι διαφορετικές σε μέγεθος:

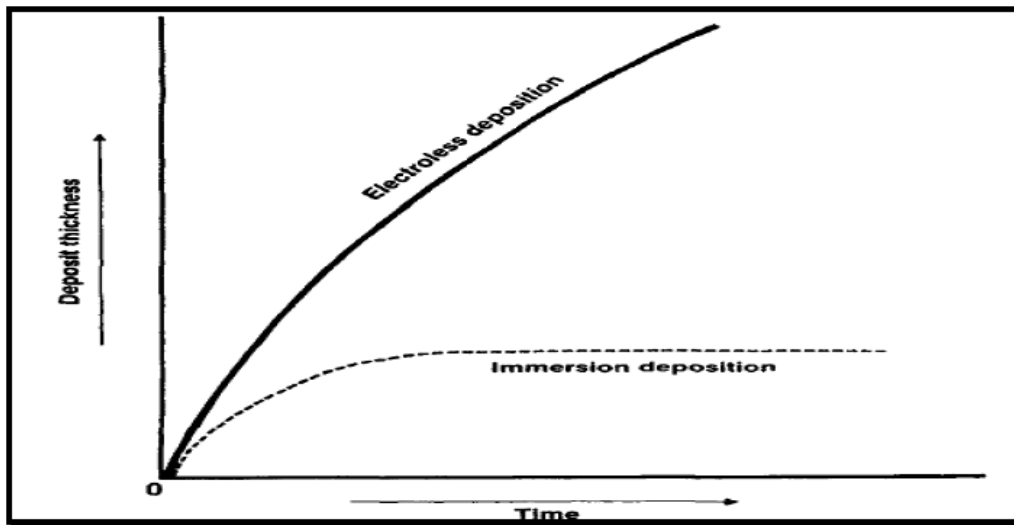
- κάτω από 15% για να δημιουργηθούν μιζοκρυστάλλοι με διείσδυση,
- κάτω από 8% για να δημιουργηθούν μιζοκρυστάλλοι με αντικατάσταση.

Είναι φανερό, ότι η πρόσφυση θα είναι μεγαλύτερη, όταν δημιουργούνται μιζοκρυστάλλοι με αντικατάσταση, που έχουν μεγαλύτερη αντοχή και φέρνουν σε στενότερη επαφή και με ισχυρότερες δυνάμεις τα δύο μέταλλα

Μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση

Είναι επίσης ένας σημαντικός τρόπος επιμετάλλωσης. Από την ονομασία της γίνεται άμεσα αντιληπτό ότι πρόκειται για μια διαδικασία χωρίς ηλεκτρικό ρεύμα. Είναι είτε χημική είτε φυσική και βασίζεται στην πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης. Η χημική απόθεση ενός μετάλλου που προέρχεται από υδατικό διάλυμα αλάτος του ακολουθεί ηλεκτροχημικό μηχανισμό με μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων. Η οξείδωση ενός υποστρώματος χαρακτηρίζεται από την απώλεια ηλεκτρονίων ενώ η αναγωγή από την πρόσληψη. Επιπλέον η οξείδωση περιγράφει μία ανοδική δράση ενώ η αναγωγή μια καθοδική. Για να επιτευχθεί όμως με χημικούς τρόπους επαρκές πάχος απόθεσης χωρίς την κατανάλωση του υποστρώματος, πρέπει να εισαχθεί μια διαρκής αντίδραση οξείδωσης ως εναλλακτική εκείνης της διάλυσης του υποστρώματος. Αρχικά η αντίδραση πρέπει να λαμβάνει χώρα αποκλειστικά πάνω στο υπόστρωμα και κατόπιν να συνεχίζεται πάνω στο ήδη

σχηματισθέν στρώμα αποθέματος. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής, για αυτή τη χημική διεργασία, είναι συνήθως πιο θετικό από αυτό της επιμετάλλωσης με εμβάπτιση.



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα σύγκρισης καμπυλών μη ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης και εναπόθεσης με βύθιση

Οι χημικές διεργασίες μπορούν να διαιρεθούν περαιτέρω σε:

- Επιμεταλλώσεις με χημική αντικατάσταση ή εμβάπτιση
- Επιμεταλλώσεις εξ επαφής
- Επιμεταλλώσεις με χημική αναγωγή (αυτοκαταλυόμενες ή μη).

Οι αυτοκαταλυόμενες μέθοδοι χημικής αναγωγής έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί χαρακτηρίζονται από αντιδράσεις αναγωγής, οι οποίες καταλύονται από το ίδιο το μέταλλο το οποίο εναποτίθενται. Διατηρούνται όσο λαμβάνει χώρα η τροφοδοσία των μεταλλοιδόντων και του αναγωγικού μέσου.

Οι αυτοκαταλυόμενες αντιδράσεις χαρακτηρίζονται από την εκλεκτική αναγωγή των μεταλλικών ιόντων η οποία και συμβαίνει μόνο στην επιφάνεια του προς επιμετάλλωση αντικειμένου. Το σχηματιζόμενο απόθεμα καταλύει την αντίδραση αναγωγής. Τα αποθέματα που λαμβάνονται εμφανίζουν αρκετά πλεονεκτήματα όπως:

- ομοιόμορφη ισοπαχή απόθεση
- συμπαγή
- χωρίς πόρους.

Επίσης με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνονται αποθέσεις με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, πχ για λουτρό επινικέλωσης με υποφωσφορώδες, το απόθεμα είναι ένα μικροκρυσταλλικό κράμα του μετάλλου με φώσφορο 3-14% όπου και παρέχει υψηλή αντιδιαβρωτική προστασία.

Άλλοι σημαντικοί τρόποι επιμετάλλωσης είναι οι παρακάτω:

- Επιμετάλλωση με πιστολισμό
- Επιμετάλλωση με καθοδική διασκόρπιση
- Επιμετάλλωση με διάχυση
- Ηλεκτροφορητική επιμετάλλωση
- Επιμετάλλωση χωρίς ρεύμα
- Επιμετάλλωση με διασκόρπιση με φλόγα

- Επιμετάλλωση με σύντηξη
- Επιμετάλλωση από αέριο
- Επιμετάλλωση με συνέλαση
- Επιμετάλλωση με πλάσμα
- Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγμα

1.7.4 Καταπολέμηση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης

Στις μεθόδους αυτές η βασική ιδιότητα των ουσιών ή των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται είναι η αυξημένη ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζουν, λόγω των μονωτικών ηλεκτρικών ιδιοτήτων με αποτέλεσμα, με την εφαρμογή τους να έχουμε μείωση άμεσα, του ρεύματος διάβρωσης άρα και έμμεση, (σύμφωνα με τον νόμο του Ohm), ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης. Η προσπάθεια αντιμετώπισης δηλαδή αποσκοπεί στην άμεση αντιμετώπιση της έντασης του ρεύματος και όχι του δυναμικού διάβρωσης. [1]

Τέτοιες ουσίες (αντιδιαβρωτικά χρώματα και άλλες καλυπτικές ουσίες) είναι:

- Οργανικές ουσίες
- Ελαστομερή –όπως Φυσικό και συνθετικό λάστιχο κ.α.
- Θερμοπλαστικά - όπως Άσφαλτος και πίσσα κ.α.
- Θερμοσκληρυνόμενα όπως Εποξυδικές ρητίνες κ.α.
- Ανόργανες ουσίες όπως Pb_3O_4 (μίνιο) Fe_2O_3 , TiO_2 κ.α. σκόνες μετάλλων

Βασικό στοιχείο της λειτουργίας των ανωτέρω ουσιών είναι η καλή πρόσφυση στη επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος, και επιπλέον οι καλές μηχανικές ιδιότητές τους, πχ. αντοχή σε κρούση. Άρα πρωταρχικό μέλημα είναι η προετοιμασία της ώστε να αποκτήσει όλες τις απαραίτητες ιδιότητες με την κατάλληλη τραχύτητα και πρόσφυση. Η καθαρότητα της επιφάνειας από σκόνες και πολύ περισσότερο από λίπη και οξείδια είναι εξίσου πάρα πολύ σημαντική. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες μέθοδοι όπως:

- Μηχανικά ή χειρονακτικά με λείανση ή καλύτερα με λειαντικό τροχό με αμμοβολή και ψηγματοβολή
- Χημικά γίνεται με σαπωνοποίηση λιπαρών οξέων ή υδρογονανθράκων ή γαλακτοματοποίησή τους και καθαρισμός με οργανικούς διαλύτες
- Ηλεκτροχημικά με ηλεκτρολυτικό καθαρισμό ή λείανση

1.7.5 Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα είναι από τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο για την προστασία των μετάλλων. Περίπου το 50% των μεταλλικών επιφανειών, που απαιτούν επιφάνεια χωρίς πόρους με καλή εμφάνιση και με προστατευτικές ιδιότητες, καλύπτονται με κάποιο είδος αντιδιαβρωτικού χρώματος και το 40% με πορώδη αντιδιαβρωτικά. Για τις υπόλοιπες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται άλλα επικαλυπτικά (επιμεταλλώσεις, ανοδιώσεις κ.λ.π.). Ο ρόλος των μη μεταλλικών επιστρώματων, που ανήκουν και τα αντιδιαβρωτικά χρώματα, στην προστασία από τη διάβρωση, είναι:

- η απομόνωση του υποστρώματος από την άμεση επαφή με το περιβάλλον
- η ηλεκτρική και θερμική μόνωση
- Η ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης ή και η αντιστροφή του.

Το πάχος του επιστρώματος μπορεί να είναι από λίγα εκατοστά της ίντσας μέχρι το $\frac{1}{4}$ της ίντσας, ίσως και παραπάνω. Πάντως το πάχος συνήθως είναι μεταξύ 2 και 40mils (χιλιοστά της ίντσας). [1]

1.7.6 Απαιτήσεις αντιδιαβρωτικού χρώματος

Πέρα των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων είναι επιτακτική ανάγκη να πληρούνται και άλλες προϋποθέσεις όπως:

- αντοχή στις καιρικές συνθήκες (γήρανση) σκληρότητα
- καλή συνάφεια με το υπόστρωμα
- αντοχή στους μικροοργανισμούς και στο χρόνο
- αισθητικά αποδεκτό. [1]

1.7.7.Κριτήρια επιλογής αντιδιαβρωτικού χρώματος

- **Απαιτήσεις περιβάλλοντος:** Η επιλογή του αντιδιαβρωτικού να γίνεται σύμφωνα με τον διαβρωτικό χαρακτήρα του μέσου που εκτίθεται η κατασκευή. Υπάρχουν όμως και πολλά περιβάλλοντα, τα οποία είναι τόσο επιβαρυμένα (ρυθμούς διάβρωσης μεγαλύτερους από 500mpy (milliinch per year), ώστε να είναι αδύνατη η προστασία με κάποιο χρώμα. Σε αυτά τα επιβαρυμένα περιβάλλοντα απαιτείται η χρήση ιδιαίτερα ανθεκτικών καλυπτικών ουσιών με ειδική σύσταση χρησιμοποιώντας συνθετικές ρητίνες ως συνδετικό υλικό.
- **Αναμενόμενη διάρκεια ζωής του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος :** Η μέθοδος προστασίας με αντιδιαβρωτικό χρώμα, πρέπει να επιλεγεί ώστε να παρέχει μεγαλύτερη διάρκεια προστασίας.
- **Κόστος** Για διαβρωτικά περιβάλλοντα η προετοιμασία της επιφάνειας φθάνει το 50% του συνολικού κόστους βαφής. Το κόστος του χρώματος έχει συνήθως μικρή συμμετοχή στο συνολικό κόστος.
- **Ασφάλεια :** Οι απαιτήσεις ασφαλείας περιλαμβάνουν τον αερισμό του χώρου, απομάκρυνση των διαλυτών από το χώρο βαφής, κατάλληλη και ασφαλής πρόσβαση στο προς βαφή αντικείμενο
- **Ευκολία συντήρησης και επιδιόρθωση :** Πολλά επικαλυπτικά προσφέρουν καλή και μεγάλης διάρκειας προστασία (π.χ. Zinc Rich Epoxy) είναι όμως αρκετά δύσκολο να αντικατασταθούν σε περίπτωση φθοράς ή τοπικής αστοχίας.
- **Διακόσμηση και αισθητική :** Συνήθως το χρώμα, η στιλπνότητα και η γενική εμφάνιση του επιχρίσματος είναι μικρής σημασίας σε σχέση με την αντιδιαβρωτική προστασία. Για εμπορικούς λόγους όμως η επιλογή του χρώματος καθώς και το είδος σε εφαρμογές πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. [1]

1.7.8 Αστάρια

Το πρώτο στρώμα που εφαρμόζεται στο μέταλλο, λέγεται primer. Πρέπει να επιλέγεται συνετά, με βάση το βαθμό επεξεργασίας της προς επικάλυψης επιφάνειας, τον τύπο του τελικού επιστρώματος/επιστρωμάτων, καθώς και άλλους παράγοντες. Ο σκοπός των αρχικών επιστρωμάτων είναι να παρέχουν καλή πρόσφυση στα επιστρώματα που θα ακολουθήσουν και να συνεισφέρουν στην προστασία από την διάβρωση. Κανένας από τους τύπους των επιστρωμάτων, δεν

κατέχει από μόνος του όλες τις βασικές ιδιότητες που απαιτούνται για προστασία από τη διάβρωση. Χρειάζεται να γίνει συνδυασμός δύο ή περισσότερων τύπων εάν είναι δυνατόν, για να δώσουν ένα επικαλυπτικό σύστημα, το οποίο να πληρεί όλες τις ιδανικές απαιτήσεις. Ο μηχανισμός προστασίας από τη διάβρωση από ατμοσφαιρικές επιρροές, διαφέρει από τον αντίστοιχο σε μεταλλικές κατασκευές βυθισμένες στο νερό. Αυτό είναι κάτι που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επιλογή αντιδιαβρωτικών συστημάτων. Κάτω από το νερό, σημασία έχει μόνο η προστατευτική δράση των τελικών επιστρώματων, τα οποία καλούνται να φράξουν την είσοδο του νερού. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η πίσσα και η άσφαλτος, οι οποίες έχουν πολύ χαμηλή διαπερατότητα και που δεν διογκώνονται εύκολα, είναι τα πιο κατάλληλα συστατικά. Η έλλειψη αντίστασης στις υπεριώδεις ακτινοβολίες και το σκούρο χρώμα τους δεν έχουν καμία συνέπεια, καθώς θα είναι αόρατες εκεί που θα βρίσκονται και δεν θα εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία. Είναι επίσης συνηθισμένο να ενισχύονται με πιγμέντα, τα οποία κάνουν τη διαδρομή μέσα από τα επιστρώματα πιο δύσκολη. Τα primers που βασίζονται στα λάδια και τα περισσότερα αλκύδια, ιδιαίτερα αυτά που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λάδι, δεν είναι κατάλληλα για υποβρύχιες χρήσεις, διότι παρουσιάζουν έντονη διόγκωση εξαιτίας του νερού που διεισδύει σε αυτά, με άμεση επίδραση και στα άλλα επιστρώματα. [1]

Κάποιες από τις **βασικές απαιτήσεις** των αρχικών επιστρώματων είναι οι παρακάτω:

- Επιβράδυνση αντιδράσεων διαβρωτικού χαρακτήρα σε γεωμετρικές ατέλειες της επιφάνειας και στα εκτεθειμένα σημεία
- Καλή, συνεχής πρόσφυση σε επιφάνειες, οι οποίες δεν έχουν υποστεί καλή επεξεργασία
- Αντοχή στην αποφλοίωση και στην αστοχία λόγω φλукταινών στα ραγίσματα και στις οπές.
- Καλό δέσιμο και συνοχή με τα τελικά επιστρώματα που εφαρμόζονται πάνω από αυτό, για την αποφυγή διάβρωσης κάτω από το φιλμ, για όσο το δυνατό μεγαλύτερο διάστημα.
- Καλή αντοχή στην υγρασία και στις καιρικές συνθήκες, για να παρέχει ικανοποιητική προστασία στο μέταλλο, ακόμη και αν το μέταλλο προσωρινά προστατεύεται μόνο από το primer.
- Εύκολη εφαρμογή

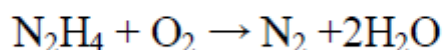
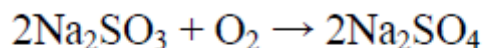
1.7.9 Επιβραδυντές διάβρωσης (inhibitors)

Αναστολείς είναι οι ουσίες οι οποίες κατά την προσθήκη τους σε κατάλληλες κυρίως μικρές ποσότητες σε ένα περιβάλλον μειώνουν τον ρυθμό διάβρωσης του υλικού. Χρησιμοποιούνται ειδικά για την χημική διάβρωση. Οι περισσότεροι αναστολείς έχουν αναπτυχθεί με μακροχρόνιες δοκιμές και πολλές ιδιότητές τους καθώς και ο μηχανισμός με τον οποίο επιβραδύνουν την διάβρωση δεν έχουν αποσαφηνιστεί. Ο Fontana τους χωρίζει ως εξής:

Επιβραδυντές λόγω απορρόφησης: Αποτελούν την μεγαλύτερη ομάδα επιβραδυντών και η δράση τους βασίζεται στην προσρόφηση τους στην επιφάνεια του μετάλλου, παρεμποδίζοντας την διάλυση του. Τυπικοί επιβραδυντές είναι οι αμίνες.

Δηλητήρια υδρογόνου: Οι ουσίες αυτές όπως το αρσενικό και τα ιόντα αντιμονίου, επιβραδύνουν την αντίδραση παραγωγής υδρογόνου. Είναι πολύ αποτελεσματικές σε όξινα διαλύματα απουσία οξυγόνου, αναποτελεσματικές όμως όταν κυριαρχούν άλλες αντιδράσεις αναγωγής όπως η αναγωγή του οξυγόνου.

Scavengers: Αυτή η κατηγορία επιβραδυντών αφαιρεί από το περιβάλλον οποιοδήποτε διαβρωτικό αντιδραστήριο. Παραδείγματα αποτελούν το θειώδες νάτριο και η υδραζίνη, τα οποία αφαιρούν το οξυγόνο από διαλύματα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Ανοδικοί επιβραδυντές: Η κατηγορία αυτή επιβραδυντών (χρωμιούχα και νιτρικά άλατα) εφαρμόζεται σε μέταλλα και κράματα τα οποία εμφανίζουν παθητική συμπεριφορά. Η παρουσία τους στο διάλυμα επιτρέπει την παθητικοποίηση του κράματος μειώνοντας τον ρυθμό διάβρωσης. [2]

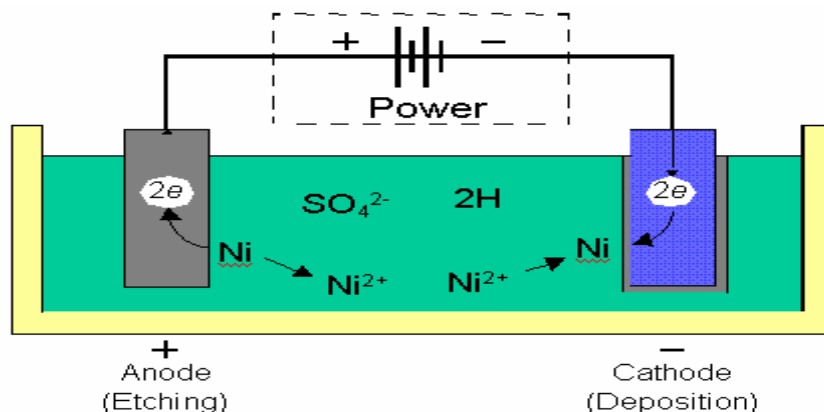
1.8 Επιμετάλλωση

Ως επιμετάλλωση ορίζεται η επίθεση μετάλλου σε μια επιφάνεια. Εκείνο που ενδιαφέρει είναι να δημιουργηθεί μεγάλη συνάφεια ανάμεσα στα δύο μέταλλα, μεγάλη πρόσφυση, και αυτό το πετυχαίνουμε με τη δημιουργία μιξοκρυσταλλου ανάμεσα στα δύο μέταλλα. Μιξοκρυσταλλοί δεν δημιουργούνται μεταξύ οποιωνδήποτε μετάλλων. Πρέπει κυρίως οι ακτίνες των ιόντων τους να μην είναι διαφορετικές σε μέγεθος πάνω από 15% για να δημιουργηθούν μικροκρυσταλλοί με διείσδυση, πάνω από 8% μικροκρυσταλλοί με αντικατάσταση.

Είναι φανερό ότι η πρόσφυση θα είναι μεγαλύτερη, όταν δημιουργούνται μιξοκρυσταλλοί με αντικατάσταση, που έχουν μεγαλύτερη αντοχή και φέρνουν σε στενότερη επαφή και με ισχυρότερες δυνάμεις τα δύο μέταλλα. Γιατί, στο μιξοκρυσταλλο με αντικατάσταση αντικαθιστούνται ορισμένα ιόντα του ενός μετάλλου από το άλλο, ενώ στο μιξοκρυσταλλο με διείσδυση, διεισδύει αριθμός ιόντων του ενός μετάλλου στο κρυσταλλικό πλέγμα του άλλου, σε παραπλεγματικές άτακτες θέσεις. Αυτό δημιουργεί μια ενεργειακή αναβάθμιση, άρα απαιτείται μικρότερη ενέργεια για να αποκολληθούν τα δύο μέταλλα. Αν τα μέταλλα δεν ικανοποιούν τον όρο, παρεμβάλλεται ένα μέταλλο ενδιάμεσης ακτίνας, ώστε ανά δύο ακτίνες να διαφέρουν κάτω του 8%. Μια από τις μεθόδους επιμετάλλωσης είναι και η επινικέλωση. [4]

1.8.1 Επινικέλωση

Τα λουτρά επινικέλωσης περιέχουν άλατα νικελίου, χλωριούχο αμμώνιο (αύξηση αγωγιμότητας), βορικό οξύ (για την καταπολέμηση της παθητικότητας της ανόδου και τη ρύθμιση της οξύτητας) και ποικιλία άλλων προσμίξεων. Υπάρχει μεγάλος αριθμός συνταγών σύνθεσης των λουτρών αυτών βασικά όμως, περιέχουν τις παραπάνω ουσίες, που αναφέρθηκαν.



Σχήμα 1.2: Επινικέλωση

Πίνακας 1.2: Σύνθεση διαφόρων λουτρών νικελίου

Ουσίες	g/l	g/l	g/l	g/l
$\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	105	—	—	(για ψευδ- άργυρο)
NH_4Cl	15	15	—	15
H_3BO_3	15	15	30	15
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	15	45	—
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	105	240	70
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	160
Θερμοκρασία	20 - 30° C	20 - 30° C	50 - 60° C	20 - 30° C
Πυκνότητα ρεύματος	0,3 - 0,6 A /dm ²	0,5 - 2 A/dm ²	2 - 5 A/dm ²	1,5 - 3 A/dm ²

Το pH των διαλυμάτων μπορεί να είναι από 1,5-5,6. Η απόδοση ρεύματος είναι 20-60%.

Το ανοδικό ηλεκτρόδιο είναι μεταλλικό νικέλιο. Τα αντικείμενα που πρόκειται να επινικελωθούν, αποτελούν το καθοδικό ηλεκτρόδιο. Το νικέλιο, μπορεί να είναι το τελικό στρώμα. Όμως, τα αντικείμενα αποκτούν μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση, αν επειχρωμωθούν. [4]

1.8.2 Ηλεκτρολυτική Επινικέλωση

Το νικέλιο, ως μέταλλο επικάλυψης, συναντάται σε πάρα πολλές εφαρμογές και η ευρεία χρήση του έχει αποδοθεί στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του. Το νικέλιο διακρίνεται για την ευκολία με την οποία αποτίθεται, την αντίσταση του στη διάβρωση, την αυξημένη σκληρότητα και την μεγάλη ποικιλία επικαλύψεων (είτε απλών είτε σύνθετων) που δίνει με απλές μεταβολές των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρολυτική επινικέλωση αποτελεί αντικείμενο συστηματικής ερευνητικής μελέτης κατά τις τρεις τελευταίες δεκαετίες, λόγω των εκτεταμένων

εφαρμογών της. Ωστόσο, η αρχική της εφαρμογή ξεκινάει τουλάχιστον διακόσια χρόνια πριν, στηριζόμενη τότε κυρίως στις γνώσεις των εμπειροτεχνών γαλβανοπλαστών. Οι αρχικές ερευνητικές προσπάθειες βασίστηκαν σχεδόν αποκλειστικά σε πειραματικά δεδομένα, τα οποία προέκυψαν από την Παρασκευή ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Τα αποθέματα αυτά χαρακτηρίζονταν από πολύ καλές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες, γεγονός που είχε ως αποτέλεσμα η επινικέλωση με τη χρήση συνεχούς ρεύματος να αποτελέσει την σχεδόν αποκλειστική βιομηχανική μέθοδο παρασκευής μεταλλικών επικαλύψεων. Συνήθως, η επινικέλωση γίνεται σε συνθήκες που οδηγούν σε στιλπνές επικαλύψεις και βασικό πλεονέκτημα της αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθώς και η μεγάλη ποικιλία τύπων αποθεμάτων νικελίου που επιτυγχάνονται από αυτά. Το νικέλιο είναι ένα σχετικά ακριβό υλικό και έχουν γίνει προσπάθειες ώστε να μειωθεί κατά το δυνατό η κατανάλωση του. Για τον ίδιο λόγο, έχει επιχειρηθεί η υποκατάσταση του, ολικά ή μερικά, από άλλα μέταλλα. Ο προσεκτικός έλεγχος και οι συχνές αναλύσεις και διορθώσεις των λουτρών μειώνουν σημαντικά την απώλεια σε νικέλιο. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν στα ηλεκτρολυτικά αποθέματα του νικελίου αρχίζουν να αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία 150 χρόνια. Κατά την διάρκεια της περιόδου αυτής επιδιώκεται να διευκρινισθεί ο μηχανισμός της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου και να βελτιωθούν οι φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων. Έτσι, κατά την προσπάθεια αυτή αναπτύσσονται διάφορες απόψεις και θεωρίες. Στην αρχή του 19ου αιώνα παρασκευάζονται οι πρώτες λεπτές επικαλύψεις νικελίου για την διακόσμηση των μεταλλικών επιφανειών από τους γαλβανοπλάστες. Οι προσπάθειες αυτές για ηλεκτρολυτική επινικέλωση χαρακτηρίζονται σαν εμπειρικές και επιτεύχθηκαν με βάση διάφορες "συνταγές". Τα αποθέματα αυτά δεν είναι ικανοποιητικά, επειδή είναι εύθραυστά και από αποκολλώνται από το υπόστρωμα, γεγονός το οποίο οφείλεται στην χρήση διαλυμάτων ακάθαρτων αλάτων, ως ηλεκτρολυτικών λουτρών.

Στον R.Böttger (1843) αποδίδεται η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια παρασκευής ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου. Στις ηλεκτρολυτικές αυτές επικαλύψεις, ο R.Böttger χρησιμοποίησε για ηλεκτρολυτικό λουτρό διάλυμα εναμμώνιου θειικού νικελίου. Το 1878 ο E.Weston πρότεινε την προσθήκη βορικού οξέος στα ηλεκτρολυτικά λουτρά του νικελίου, προκειμένου κατά την ηλεκτρόλυση να διατηρηθεί το pH του διαλύματος σταθερό και να αποφευχθεί η καταβύθιση υδροξειδίου του νικελίου. Το 1900 ο R.Springer εισάγει ιόντα χλωρίου στο διάλυμα. Η βασικότερη όμως πρόοδος πραγματοποιείται το 1916 από τον O.P.Watts, ο οποίος προτείνει σαν ηλεκτρολυτικό λουτρό ένα διάλυμα που επιτρέπει τη σημαντική μείωση του χρόνου παρασκευής των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου, δίνει τη δυνατότητα εφαρμογής υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης σε αποτιθέμενο μέταλλο. Το διάλυμα αυτό περιέχει ιόντα χλωρίου, βορικό οξύ και σε μεγάλη συγκέντρωση ένυδρο θειικό νικέλιο. Το "λουτρό του Watts", όπως συνηθίζεται να λέγεται, αποτελεί ακόμα και σήμερα τη βάση των περισσότερων σύγχρονων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων για την βιομηχανική επινικέλωση. Τα αποθέματα τα οποία παρασκευάζονται από λουτρά αυτής της μορφής, είναι θαμπά. Τέλος, κατά την δεκαετία του '60, εμφανίζονται οι πρώτες οργανωμένες απόπειρες ερμηνείας του φαινομένου της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου τόσο απουσία οργανικών προσθέτων όσο και παρουσία οργανικών προσθέτων όπως αρυλοσουλφιδίων και ακετυλενικών αλκοολών. Επίσης, την ίδια περίοδο, καταβάλλεται ιδιαίτερη προσπάθεια για την διευκρίνιση του μηχανισμού των αντιδράσεων, οι οποίες εκδηλώνονται στην περιοχή του καταλύτη. [5]

1.8.3 Μη Ηλεκτρολυτική Επινικέλωση

1.8.3.1 Γενικά

Τα επιστρώματα μη ηλεκτρολυτικού νικελίου δημιουργούνται μέσω μιας αυτοκαταλυόμενης χημικής αναγωγής των ιόντων νικελίου από το υδατικό διάλυμα, χωρίς να απαιτείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Αντίθετα με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης, το δοκίμιο σε αυτήν την περίπτωση δεν είναι επιδεκτικό διακυμάνσεων της πυκνότητας του ρεύματος. Εφόσον οι περιοχές που πρόκειται να επιμεταλλωθούν βρίσκονται σε επαφή με το διάλυμα και το λουτρό επιμετάλλωσης ανανεώνεται και διατηρείται, δημιουργούνται ομοιόμορφα επιστρώματα μεγάλου πάχους.

Αυτή η μοναδική ιδιότητα των επιστρωμάτων μη ηλεκτρολυτικού νικελίου καθιστά δυνατή την επίστρωση των εσωτερικών επιφανειών αγωγών, βαλβίδων, παξιμαδιών, κοχλιών και άλλων σύνθετων εξαρτημάτων που διαφορετικά θα ήταν πρακτικά αδύνατον να προστατευθούν.

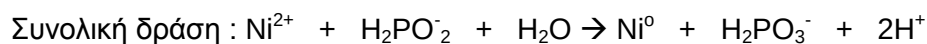
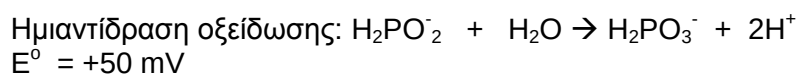
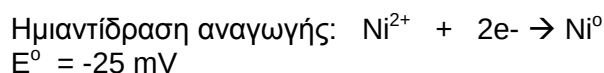
Επιστρώματα πάχους από 0,1 έως 5mils (2,5-125μm), συνήθως χρησιμοποιούνται για εμπορικούς σκοπούς, ενώ αυτά με πάχος από 2 έως 4mils (50-100μm) κυρίως σε αντιδιαβρωτικές εφαρμογές. [6]

1.8.3.2 Βασικές αρχές Μη Ηλεκτρολυτικής Επινικέλωσης

Η χημική απόθεση ενός μετάλλου, που προέρχεται από το υδατικό διάλυμα αλάτος του, ακολουθεί ηλεκτροχημικό μηχανισμό, δηλαδή λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής, με την αντίστοιχη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων. Η οξειδωση ενός υποστρώματος χαρακτηρίζεται από την απώλεια ηλεκτρονίων, ενώ η αναγωγή από την πρόσληψη ηλεκτρονίων. Επιπλέον, η οξειδωση περιγράφει μια ανοδική δράση, ενώ η αναγωγή μια καθοδική. Η απλούστερη μορφή χημικής επιμετάλλωσης είναι η αντίδραση αντικατάστασης του μετάλλου (επιμετάλλωση επαφής).

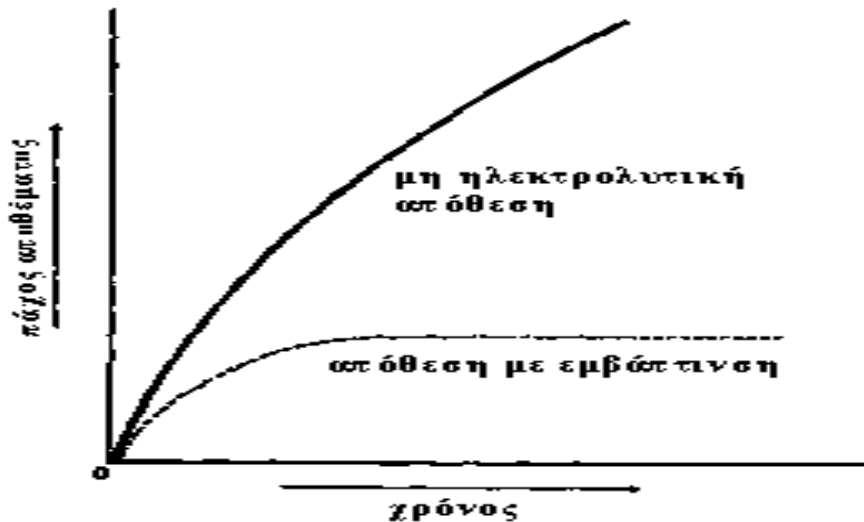
Για να επιτευχθεί όμως, με χημικούς τρόπους επαρκές πάχος απόθεσης, χωρίς την κατανάλωση του υποστρώματος, πρέπει να εισαχθεί μια «διαρκής» αντίδραση οξειδωσης ως εναλλακτική εκείνης της διάλυσης του υποστρώματος. Αρχικά η αντίδραση απόθεσης πρέπει να λαμβάνει χώρα αποκλειστικά πάνω στο υπόστρωμα, και κατόπιν, να συνεχίζεται πάνω στο ήδη σχηματισθέν στρώμα αποθέματος. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής, γι' αυτή τη χημική διεργασία, είναι συνήθως πιο θετικό απ' αυτό της επιμετάλλωσης με εμβάπτιση.

Η χημική απόθεση του νικελίου με υποφωσφορώδες νάτριο (NaH_2PO_2) ικανοποιεί τα κριτήρια του δυναμικού οξειδωσης και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού, χωρίς να αλλάζει την μάζα του υποστρώματος :



$$E^{\circ} = +25$$

Αυτή η αντίδραση δεν αναπαριστά την πραγματική αντίδραση της μη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, εφόσον η ΕΝ απόθεση έκλυση υδρογόνου. Το Σχ.1.3 δείχνει τη διάφορα μεταξύ εμφάπτισης και μη ηλεκτρολυτικής απόθεσης, συγκρίνοντας το πάχος αποθέματος συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 1.3: Πάχος αποθέματος ως προς τον χρόνο - σύγκριση ανάμεσα σε μη ηλεκτρολυτικές αποθέσεις και αποθέσεις με εμφάπτιση

Ο όρος μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση εισήχθη αρχικά από τους Brenner και Riddell, οι οποίοι τον χρησιμοποίησαν για να περιγράψουν μια μέθοδο επικάλυψης μεταλλικών υποστρωμάτων με κράματα νικελίου ή κοβαλτίου, χωρίς τη χρήση εξωτερικής πηγής ηλεκτρικού ρεύματος. Με την πάροδο των χρόνων, ο όρος διευρύνθηκε ώστε να περιλαμβάνει οποιαδήποτε διεργασία οδηγεί σε συνεχή απόθεση μετάλλου από υδατικό μέσο.

Γενικά, η μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται από την επιλεκτική αναγωγή των μεταλλικών ιόντων, μόνο στην επιφάνεια ενός καταλυτικού υποστρώματος εμφάπτισμένου μέσα σε υδατικό διάλυμα των μεταλλοϊόντων, με συνεχή απόθεση στο υπόστρωμα μέσω της καταλυτικής δράσης του ίδιου του αποθέματος. Εφόσον, το απόθεμα καταλύει την αντίδραση της αναγωγής, για την περιγραφή της διαδικασίας της επιμετάλλωσης χρησιμοποιείται ο όρος αυτοκαταλυόμενη επιμετάλλωση.

Το 1844, ο Wurtz παρατήρησε ότι τα κατίοντα του νικελίου ανάγονται από υποφωσφορώδη ανιόντα. Παρ' όλα αυτά, το μόνο που αποκόμισε ήταν μια μαύρη σκόνη, ενώ τα πρώτα λαμπερά μεταλλικά αποθέματα κραμάτων νικελίου-φωσφόρου ελήφθησαν το 1911 από τον Breteau. Το 1916, ο Roux πρότεινε την πρώτη πατέντα λουτρού μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης. Τα λουτρά όμως αυτά, αποσυντίθονταν ακαριαία και σχημάτιζαν αποθέματα σε οποιαδήποτε επιφάνεια ερχόταν σε επαφή με το διάλυμα, ακόμα και στα τοιχώματα του δοχείου.

Μεσολάβησαν και άλλες μελέτες, το ενδιαφέρον των οποίων όμως επικεντρώθηκε στη χημική αντίδραση και όχι στην διαδικασία επιμετάλλωσης. Το 1946, οι Brenner και Riddell⁴ δημοσίευσαν ένα άρθρο στο οποίο περιέγραφαν τις κατάλληλες συνθήκες για μη ηλεκτρολυτική απόθεση όπως αυτή καθορίστηκε προηγουμένως. Από τότε η διαδικασία έχει διερευνηθεί σε βάθος και έχει διευρυνθεί από πολλούς ερευνητές μέχρι την παρούσα μορφή ανάπτυξης της. [9], [10]

1.8.3.3 Λουτρά Μη Ηλεκτρολυτικής Επινικέλωσης

Η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση «electroless nickel plating, EN» είναι αδιαμφισβήτη η πιο σημαντική καταλυτική διαδικασία επιμετάλλωσης σε χρήση σήμερα. Οι μοναδικές ιδιότητες των αποθεμάτων που λαμβάνονται με την EN, εξηγούν την ευρύτατα διαδεδομένη εμπορική και βιομηχανική χρήση της. Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες μιας EN επικάλυψης εξαρτώνται από την σύνθεση της, η οποία κατ' επέκταση εξαρτάται από την σύσταση και τις συνθήκες λειτουργίας του χρησιμοποιούμενου λουτρού. Τυπικά τα συστατικά ενός διαλύματος μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης EN είναι [11], [14], [15], [16], [17]:

- Μια πηγή ιόντων νικελίου
- Ένας αναγωγικός παράγοντας
- Κατάλληλοι συμπλοκοποιητές
- Σταθεροποιητές / αναστολείς
- Ενέργεια

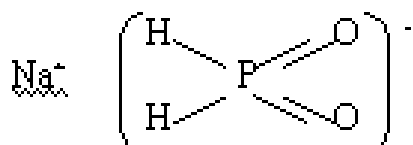
Η πηγή νικελίου:

Η προτιμώμενη πηγή κατιόντων νικελίου είναι το θειικό νικέλιο. Άλατα νικελίου όπως, το χλωριούχο νικέλιο και οξικό νικέλιο, έχουν περιορισμένες εφαρμογές. Το ιόν χλωρίου δρα επιβλαβώς όταν το λουτρό επινικέλωσης (EN plating bath) χρησιμοποιείται για την απόθεση σε αλουμίνιο, ή όταν το EN απόθεμα χρησιμοποιείται ως προστατευτικό στρώμα σιδηρούχων κραμάτων σε εφαρμογές διάβρωσης. Η χρήση του οξικού νικελίου δεν εμφανίζει καμία σημαντική βελτίωση στην λειτουργία του λουτρού ή στην ποιότητα του αποθέματος, συγκρινόμενη με εκείνη του θειικού νικελίου. Τα τυχόν οφέλη που προκύπτουν από την χρήση του οξικού νικελίου αντισταθμίζονται από το σχετικά υψηλό του κόστος, σε σχέση με αυτό του θειικού νικελίου. Η ιδανική πηγή ιόντων νικελίου είναι το άλας του νικελίου με υποφωσφορώδες οξύ, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$. Η χρήση του υποφωσφορώδους νικελίου εξαλείφει την αναγκαιότητα προσθήκης θειικών ιόντων και διατηρεί στο ελάχιστο τον σχηματισμό αλκαλικών ιόντων ενώ παράλληλα, ανανεώνει τα αντιδρώντα που καταναλώνονται κατά την απόθεση του μετάλλου. Παρακάτω συζητείται η συγκέντρωση των ιόντων νικελίου και η σχέση της με τον αναγωγικό και τον συμπλοκοποιητικό παράγοντα.

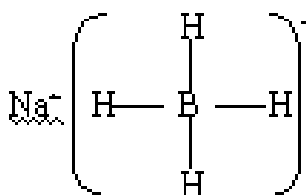
Αναγωγικοί παράγοντες:

Τέσσερις αναγωγικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται στην αναγωγή του νικελίου από υδατικά διαλύματα.

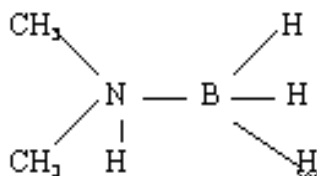
- i) Υποφωσφορώδες Νάτριο $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



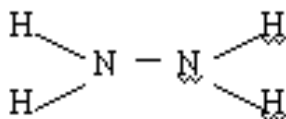
- ii) Βοροϋδρίδιο του Νατρίου NaBH_4



iii) Διμεθυλαμινο-βοράνιο (DMAB) $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$



iv) Υδραζίνη $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Η δομή των τεσσάρων αναγωγικών παραγόντων είναι παρόμοια εφόσον, ο καθένας έχει από δυο ή περισσότερα ενεργά υδρογόνα, και η αναγωγή του νικελίου είναι αποτέλεσμα της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του αναγωγικού παράγοντα. Ο Πίνακας 1.3 δίνει συνοπτικά τους αναγωγικούς παράγοντες του νικελίου.

Πίνακας 1.3: Αναγωγικοί παράγοντες του Νικελίου

Αναγωγικός παράγοντας	Mol. wt.	Ισοδ. wt.	Εύρος pH	E°, volts
Υποφωσφορώδες νάτριο $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	106	53	4-5 7-10	0.499 1.57
Βοροϋδρίδιο του νατρίου NaBH_4	38	4.75	12-14	1.24
Διμεθυλ-αμινο βοράνιο $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$	59	9.6	6-10	-
Υδραζίνη H_2NNH_2	32	8.0	8-11	1.16

Συμπλοκοποιητές

Τα πρόσθετα που αναφέρονται ως συμπλοκοποιητές στα διαλύματα της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης είναι, με δυο εξαιρέσεις, οργανικά οξέα ή άλατα τους. Οι δυο εξαιρέσεις είναι το πυροφωσφορικό ανιόν, το οποίο προστίθεται συνήθως σε αλκαλικά EN διαλύματα σαν ρυθμιστής του pH. Στον Πίνακα 1.4 δίνονται οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενοι συμπλοκοποιητικοί παράγοντες.

Τρεις είναι οι κύριες λειτουργίες των συμπλοκοποιητών στα λουτρά EN απόθεσης:

- Ασκούν ρυθμιστική δράση, που εμποδίζει την γρήγορη μείωση του pH του διαλύματος.
- Εμποδίζουν τον σχηματισμό αλάτων νικελίου, π.χ. βασικά ή φωσφορώδη άλατα.
- Μειώνουν την συγκέντρωση των ελευθέρων ιόντων νικελίου.

Οι συμπλοκοποιητές, επηρεάζουν επίσης την αντίδραση απόθεσης και επομένως και το λαμβανόμενο απόθεμα νικελίου. Οι λειτουργίες αυτές των συμπλοκοποιητών θα αναπτυχθούν διεξοδικά παρακάτω.

Τα ιόντα νικελίου σε υδατικά διαλύματα, αλληλεπιδρούν και είναι συνδεδεμένα με ένα συγκεκριμένο αριθμό μορίων νερού. Στο μόριο του νερού το αρνητικό άκρο του διπλού, το οξυγόνο, προσανατολίζεται προς το θετικό ιόν νικελίου. Ο αριθμός των μορίων του νερού που μπορούν να προσκολληθούν στο ιόν νικελίου ονομάζεται αριθμός σύνταξης (coordination number). Το δισθενές νικέλιο έχει δυο αριθμούς σύνταξης, 4 και 6. Τα υδατικά διαλύματα των απλών ανόργανων αλάτων του νικελίου, π.χ. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, περιέχουν το πράσινο οχταεδρικό εξακωνικό ιόν $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Παρακάτω, δίνεται μια σχηματική αναπαράσταση του ιόντος νικελίου με αριθμό σύνταξης 6 σε υδατικό διάλυμα.

Πίνακας 1.4: Ευρέως χρησιμοποιούμενοι συμπλοκοποιητές

Ανιόν	Δομή του οξέως	Αριθμός chelate δακτυλίων	Μέγεθος δακτυλίου	pK*
Μονοσθενή				
Οξικό	CH_3COOH	0	-	1,5
Προπιονικό	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	0	-	-
Σουξινικό	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0	-	2,2
Δισθενή				
Υδροξυοξικό	HOCH_2COOH	1	5	-
α-Υδρόξυ- προπιονικό	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	1	5	2,5
Αμινοοξικό	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1	5	6,1
Αιθυλενοδιαμίνη	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1	5	13,5
β-Αμινο- προπιονικό	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1	6	5,6
Μαλονικό	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	1	6	4,2
Πυροφωσφορικό	$\text{H}_2\text{O}_3\text{POPO}_3\text{H}_2$	1	6	5,3
Τρισθενή				

Μαλικό Τετρασθενή Κιτρικό	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH HOOCCH ₂ (OH)C (COOH)COOH	2 2	5,6 5,6	3,4 6,9
---------------------------------	---	------------	----------------	----------------

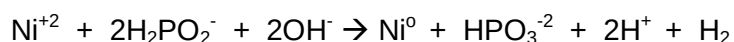
$pK = \log K$, όπου K είναι η σταθερά σταθερότητας για το σύμπλοκο νικελίου-ligand.

Σταθεροποιητές

Ένα διάλυμα μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί, υπό ομαλές συνθήκες λειτουργίας, για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς την προσθήκη σταθεροποιητών, μπορεί όμως να αποσυντεθεί αυθόρμητα οποιαδήποτε στιγμή. Η αποσύνθεση του λουτρού συνήθως έπεται της αύξησης της ποσότητας του εκλυόμενου αερίου υδρογόνου και της εμφάνισης λεπτόκοκκου μαύρου ιζήματος στο κυρίως διάλυμα. Το ίζημα αυτό αποτελείται από σωματίδια νικελίου, φωσφίδια ή βορίδια, ανάλογα με τον αναγωγικό παράγοντα που χρησιμοποιείται.

Οι χημικές ενώσεις που ονομάζονται σταθεροποιητές, μπορούν να εμποδίσουν την ομογενή αντίδραση που οδηγεί στην αποσύνθεση του λουτρού. Για να είναι αποτελεσματική η χρήση των σταθεροποιητών, πρέπει πρώτα απ' όλα, ο χημικός να είναι ικανός να αναγνωρίσει τα προβλήματα εκείνα που μπορούν να λυθούν με τη χρήση σταθεροποιητών. Δεύτερον, πρέπει να εξασφαλίζεται η συμβατότητα του χρησιμοποιούμενου σταθεροποιητή με την συγκεκριμένη διεργασία, για την αποφυγή καταστολής της καταλυτικής δραστηριότητας μέσω της αλληλεπίδρασης του με κάποιο άλλο πρόσθετο που υπάρχει στο διάλυμα. Τρίτον, όταν χρησιμοποιούνται δυο ή και παραπάνω σταθεροποιητές, είναι σημαντικό να εξασφαλίζεται ότι, η δράση του ενός δεν αναστέλλει την αποδοτικότητα του άλλου. Τέλος, η επιλογή των σταθεροποιητών πρέπει να γίνεται με βάση το ότι αυτοί επηρεάζουν μόνο την διαδικασία απόθεσης και με τέτοιο τρόπο ώστε το λαμβανόμενο απόθεμα να ικανοποιεί τα απαιτούμενα κριτήρια.

Ερευνητές ανακάλυψαν, την ύπαρξη ιόντων υδροξυλίου στην επιφάνεια στερεών σωματιδίων κολλοειδών ή ημικολλοειδών σχηματισμών που υπήρχαν στο διάλυμα. Θεωρείται ότι, τα ιόντα υδροξυλίου προκαλούν τοπική αναγωγή των ιόντων νικελίου στο μέταλλο μέσω της ομογενούς αντίδρασης:



Τα σωματίδια που σχηματίζονται στο διάλυμα είναι αδιάλυτα νικελο-φωσφίδια και/ή βασικά αλάτια ή υδροξείδια του μετάλλου που καθιζάνουν στο συγκεκριμένο pH λειτουργίας, π.χ. τα ιόντα σιδήρου και αλουμινίου (Fe^{+2} και Al^{+3}) καθιζάνουν ως ζελατινώδη υδροξείδια όταν το pH του λουτρού είναι $>5,0$. Τα ιόντα αυτά εισάγονται στο διάλυμα κατά την αρχική αντίδραση αντικατάστασης (προαναφερθείσα) όταν τα υποστρώματα που πρόκειται να υποστούν μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση, είναι χάλυβας ή αλουμίνιο. Ο χάλυβας και το αλουμίνιο είναι κατεχοχήν τα μέταλλα που υφίστανται επινικέλωση σε μη ηλεκτρολυτικά λουτρά. Επομένως, τα ιόντα του μετάλλου θα συσσωρεύονται μετά από κάθε διαδικασία παραγωγής, μέχρι η συγκέντρωσή τους να υπερβεί τα όρια διαλυτότητας του εκάστοτε σχηματιζόμενου υδροξειδίου του μετάλλου, οπότε και θα αρχίσει η καθίζηση τους.

Η αποσύνθεση των λουτρών μπορεί να εξαλειφθεί με την προσθήκη στο λουτρό σταθεροποιητών (μερικές φορές αναφέρονται σαν αναστολείς κατάλυσης) ακόμα και σε ιχνοποσότητες. Ο Gutzeit 35 επεσήμανε ότι, μερικοί από τους ονομαζόμενους «αντί-καταλύτες» (σταθεροποιητές/αναστολείς) ταυτίζονται με τα υλικά που εμποδίζουν την κατάλυση υδρογόνωσης/αφυδρογόνωσης.

Οι πιο αποδοτικοί σταθεροποιητές μπορούν να χωριστούν στις παρακάτω τάξεις:

- (I). Συστατικά με στοιχεία της ομάδας VI: S, Se, Te
- (II). Συστατικά που περιέχουν οξυγόνο: AsO_2^- , IO_3^- , MoO_4^{2-}
- (III). Κατιόντα βαρέων μετάλλων: Sn^{+2} , Pb^{+2} , Hg^+ , Sb^{+3}
- (IV). Ακόρεστα οργανικά οξέα: Μαλεϊκό, ιτακονικό

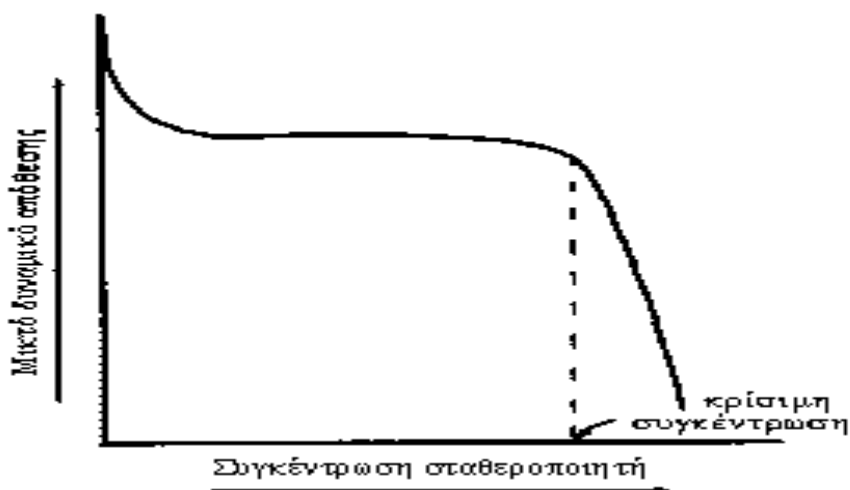
Η συγκέντρωση του σταθεροποιητή στο λουτρό είναι ιδιαίτερα σημαντική και εξαρτάται από την τάξη δομής του. Ουσίες της I και II Τάξης, δρουν αποδοτικά ως σταθεροποιητές σε συγκεντρώσεις ακόμα και 0,10ppm.

Σε πολλές περιπτώσεις, όταν η συγκέντρωση των σταθεροποιητών αυξηθεί, υπερβαίνοντας κατά πολύ τα 2 ppm, η αντίδραση απόθεσης μπορεί να ανασταλεί πλήρως.

Από την άλλη πλευρά, μερικοί σταθεροποιητές της I Τάξης, όπως η θειουρία, σε κατάλληλη συγκέντρωση μπορούν να αυξήσουν το ρυθμό της απόθεσης πολύ περισσότερο, απ' ό,τι σε ένα λουτρό χωρίς σταθεροποιητή (βλέπε Σχ.2.6).

Η χρήση των σταθεροποιητών των Τάξεων III και IV ορίζεται συμβατικά με όρους μοριακών συγκεντρώσεων π.χ. για σταθεροποιητές της Τάξης III, το εύρος των συγκεντρώσεων είναι συνήθως από 10^{-5} μέχρι 10^{-3} M, ενώ η συγκέντρωση των ακόρεστων οργανικών οξέων (Τάξη IV) κυμαίνεται από 10^{-3} μέχρι 10^{-1} M.

Η δραστηριότητα του καταλυτικού υποστρώματος τροποποιείται ακόμα και με πολύ μικρές ποσότητες σταθεροποιητών. Ουσίες που τείνουν να αναστείλουν την καταλυτική δράση ονομάζονται «δηλητήρια».

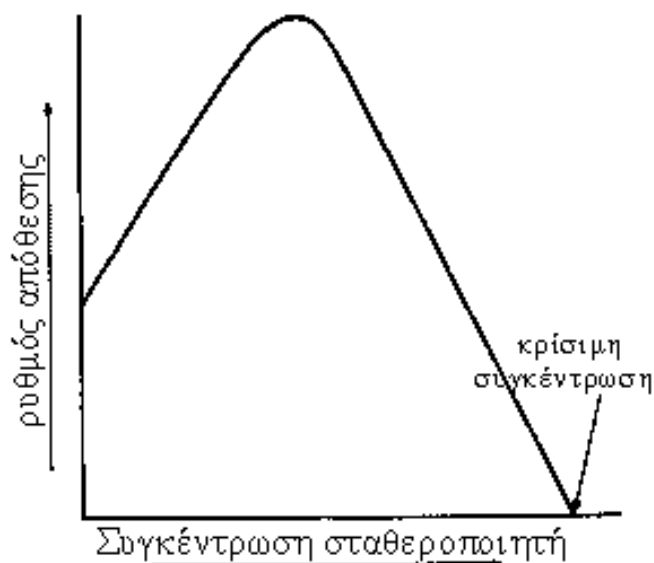


Σχήμα 1.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του σταθεροποιητή στο δυναμικό απόθεσης της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την εξακρίβωση της αποτελεσματικότητας των σταθεροποιητών και για τον καθορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης τους στο διάλυμα. Μια μέθοδος αναφέρεται στην γραφική παράσταση του μικτού δυναμικού ή δυναμικού απόθεσης του διαλύματος προς την συγκέντρωση του σταθεροποιητή.

Συνήθως λαμβάνεται μια καμπύλη όπως αυτή του Σχ.1.4. Η αρχική μικρή προσθήκη του σταθεροποιητή προκαλεί απότομη αλλαγή στο δυναμικό ενώ οι επόμενες διαδοχικές προσθήκες δεν επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στο μικτό δυναμικό.

Μια άλλη μέθοδος συνίσταται στην μέτρηση του ρυθμού απόθεσης προς την συγκέντρωση του σταθεροποιητή, οπότε λαμβάνονται καμπύλες όπως αυτή του Σχ.1.5.



Σχήμα 1.5: Επίδραση της συγκέντρωσης του σταθεροποιητή στον ρυθμό απόθεσης του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου

Ενέργεια

Οι καταλυτικές αντιδράσεις, όπως η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση, απαιτούν ενέργεια προκειμένου να διεξαχθούν. Η ενέργεια αυτή παρέχεται με την μορφή θερμότητας. Η θερμοκρασία αποτελεί το μέτρο του ενεργειακού περιεχομένου του λουτρού.

Για το περιεχόμενο αυτού του κεφαλαίου, η ενέργεια που προστίθεται στο λουτρό, θα αντιμετωπίζεται ως μια ακόμη μεταβλητή όπως τα αλά αντιδρώντα. Η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται από το σύστημα ή προστίθεται σ' αυτό, είναι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική και τον ρυθμό της αντίδρασης απόθεσης.

Η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από την θερμοκρασία φαίνεται στο Σχ.1.6. Η σχέση ρυθμού-ενέργειας φαίνεται γραφικά. Η εκθετική μορφή της σχέσης αυτής είναι κοινή για όλα τα συστήματα μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης, ακόμα και αν οι απόλυτοι ρυθμοί απόθεσης είναι τελείως διαφορετικοί.

Η μελέτη του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης μπορεί να γίνει με την μέτρηση του ρυθμού μείωσης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων ή με μέτρηση του ρυθμού αύξησης της συγκέντρωσης των προϊόντων. Στην ΕΝ απόθεση, μετράμε τον ρυθμό σχηματισμού του αποθέματος. Η μαθηματική έκφραση αυτών των σχέσεων είναι:

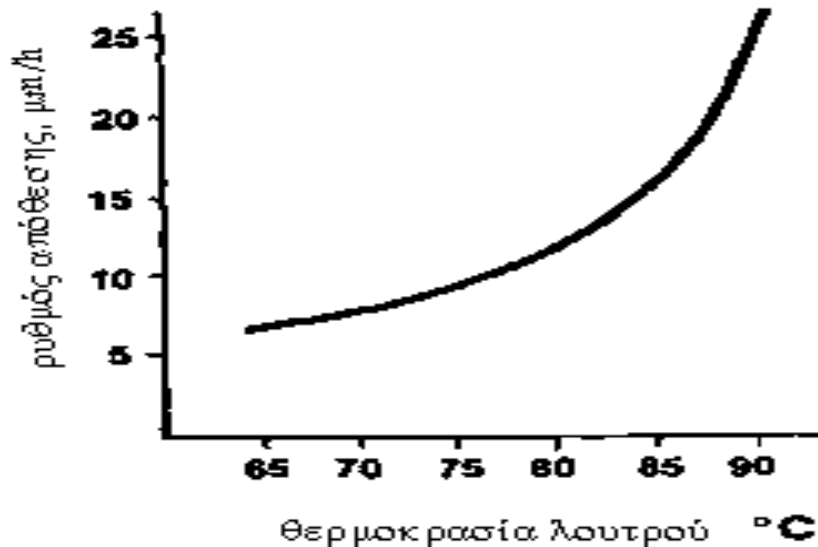
$$\text{Ρυθμός} = \pm \frac{dC_i}{dt} = K \left(\prod_{i,j} C_i^j \right)$$

όπου:

το (+) χρησιμοποιείται αν C_i είναι προϊόν και το (-) αν είναι αντιδρών,

K είναι η σταθερά του ρυθμού,

C_i^j είναι η συγκέντρωση του i αντιδρώντος/προϊόντος που υπάρχει στο διάλυμα την συγκεκριμένη χρονική στιγμή t , και j είναι η τάξη της αντίδρασης ως προς το i είδος.



Σχήμα 1.6: Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό απόθεσης.

Επαναλαμβάνοντας λοιπόν, η κύρια μεταβλητή που επηρεάζει τον ρυθμό της αντίδρασης είναι η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η διεργασία. Πολλές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος διπλασιάζουν τον ρυθμό τους για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C.

1.8.3.4 Δομή και ιδιότητες των μη ηλεκτρολυτικών νικελίων

Τα μη ηλεκτρολυτικά αποθέματα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία ως λειτουργικά επιστρώματα, επειδή παρέχουν έναν μοναδικό συνδυασμό αντοχής στη διάβρωση αλλά και στην τριβή. Άλλη μια επιθυμητή ιδιότητα των μη ηλεκτρολυτικών επιστρωμάτων είναι η ικανότητα επικάλυψης τμημάτων εξαρτημάτων, ανεξάρτητα από το μέγεθος τους, με στρώμα ομοιόμορφου πάχους. Όπως και στην περίπτωση των ηλεκτρολυτικών επιστρωμάτων, πολλές από τις ιδιότητες των μη ηλεκτρολυτικών επιστρωμάτων εξαρτώνται από την δομή τους. Καθώς λοιπόν, τόσο η δομή όσο και η σύσταση των ηλεκτρολυτικών και μη ηλεκτρολυτικών επιστρωμάτων διαφέρουν μεταξύ τους, είναι φυσικό επακόλουθο να διαφέρουν και ως προς τις ιδιότητες.

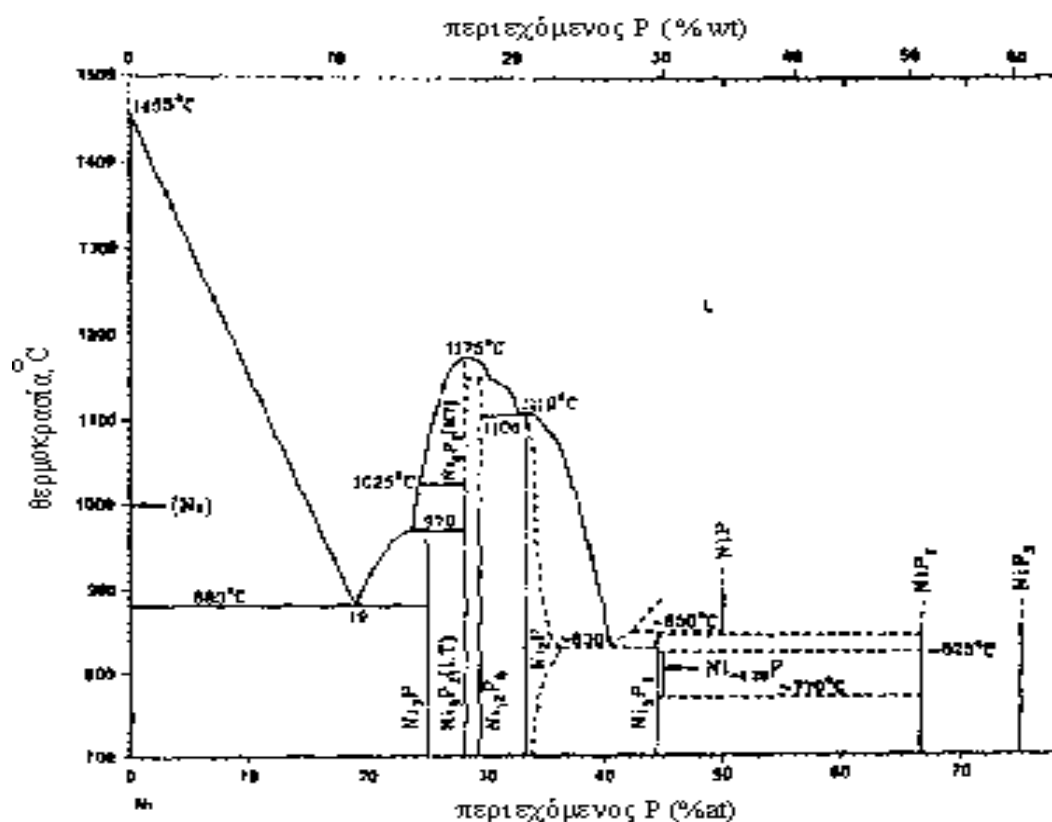
Υπάρχουν δυο κατηγορίες κραμάτων μη ηλεκτρολυτικού νικελίου. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα κράματα νικελίου-φωσφόρου Ni-P, που προκύπτουν από λουτρά μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης, στα οποία χρησιμοποιούνται υποφωσφορώδη ως αναγωγικός παράγοντας. Το ποσοστό του περιεχόμενου φωσφόρου γι' αυτά τα κράματα κυμαίνεται συνήθως από 7 με 11% P (όλες οι περιεκτικότητες σε αυτό το κεφάλαιο δίνονται σε w/w). Τα κράματα νικελίου-βορίου Ni-B, ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία. Προέρχονται από λουτρά, στα οποία το ρόλο του αναγωγικού παράγοντα παίζουν το αμινοβοράνιο ή το βοροϋδρίδιο του νατρίου. Η περιεκτικότητα του βορίου στα κράματα αυτά κυμαίνεται αντίστοιχα από 0,2% μέχρι 4%, και από 4% μέχρι 7%. Τα κράματα, που προέρχονται από λουτρά με βοροϋδρίδιο, περιέχουν επίσης και ένα ποσοστό 4-5% θάλλιο. [18], [20], [21], [22]

Δομή μη ηλεκτρολυτικών νικελίων

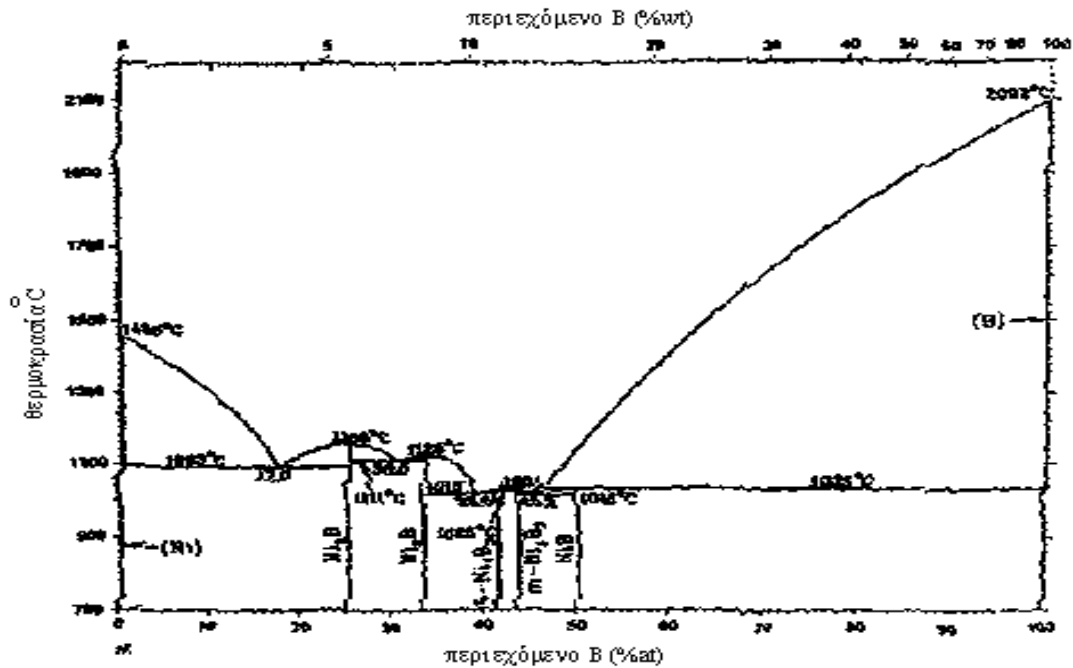
Κατά τη μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση λαμβάνουμε ένα μετασταθές υπερκορεσμένο κράμα. Από τα διαγράμματα φάσης των Ni-P και Ni-B συστημάτων, Σχ.1.7 και 1.8, φαίνεται ότι σε συνθήκες περιβάλλοντος δεν έχουμε διαλυτότητα στερεού P ή B στο

Ni. Επομένως, σε συνθήκες ισορροπίας, τα κράματα αποτελούνται από καθαρό Ni και τις μεσομεταλλικές ενώσεις Ni_3P ή Ni_3B . [23], [24], [25], [26]

Οι συνθήκες όμως, που επικρατούν κατά την επινικέλωση, δεν επιτρέπουν τον σχηματισμό των μεσομεταλλικών ενώσεων. Ακόμα και η ανάπτυξη πολύ μικρών κρυστάλλων θα απαιτούσε την μετακίνηση ενός μεγάλου αριθμού ατόμων με διάχυση προκειμένου να επιτευχθεί η στοιχειομετρία Ni:P/ 3:1 , ή αντίστοιχα Ni:B/ 3:1 . Αυτή η μετακίνηση δεν μπορεί να λάβει χώρα πριν την εναπόθεση του επόμενου στρώματος ατόμων, γι' αυτό τα άτομα P ή B παγιδεύονται ανάμεσα στα άτομα του Ni με αποτέλεσμα τον υπερκορεσμό. Υπάρχουν πειραματικές αποδείξεις, ότι τα παγιδευμένα άτομα P δεν κατανέμονται ομοιόμορφα. Υπάρχουν πολύ μικρές περιοχές όπου το 1/3 των ατόμων είναι P και άλλες οι οποίες είναι αναγκαστικά καθαρό Ni.



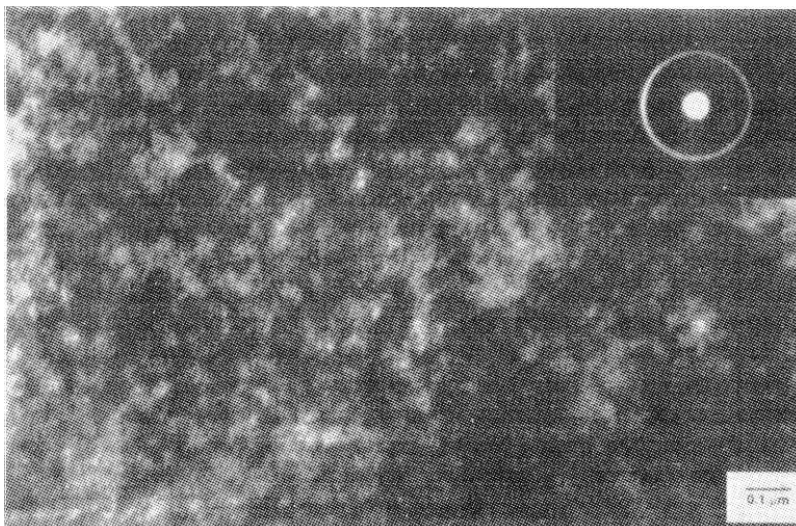
Σχήμα 1.7: Διάγραμμα φάσης Ni-P.



Σχήμα 1.8: Διάγραμμα φάσης Ni-B.

Η κρυσταλλική δομή του Ni είναι FCC (εδροκεντρωμένο κυβικό), στην οποία κάθε άτομο γειτονεύει με 12 άλλα άτομα. Ο «εγκλωβισμός» του P ή του B καθιστά αδύνατη την διεύρυνση αυτής της διάταξης ατόμων σε μεγαλύτερες επιφάνειες. Ο όγκος του υλικού μέσα στον οποίο μπορεί να διατηρηθεί η FCC δομή ονομάζεται κόκκος. Στο μη ηλεκτρολυτικό Ni, το μέγεθος των κόκκων είναι πολύ μικρό. Αν η FCC δομή δεν μπορεί να διατηρηθεί τότε το υλικό θεωρείται άμορφο.

Τα ελαφρώς κραματωμένα αποθέματα μη ηλεκτρολυτικού Ni είναι μικροκρυσταλλικά δηλ. αποτελούνται από πολλούς μικρούς κόκκους. Συγκεκριμένα, έχουν προσδιοριστεί τιμές γύρω στα 2 nm και 6nm, για τα Ni-B και τα Ni-P κράματα αντίστοιχα. Άλλοι ερευνητές έχουν αναφέρει μέγεθος κόκκων 2nm για το Ni-P. Αποθέματα με ποσοστό περιεχόμενου P < 7% είναι μικροκρυσταλλικά ενώ για μεγαλύτερα ποσοστά του στοιχείου κραμάτωσης μπορούν να θεωρηθούν άμορφα. Παρ' όλα αυτά όμως, η XRD ανάλυση αποθεμάτων με 12-13% P έχει δείξει ότι ακόμα και αποθέματα με υψηλό ποσοστό του στοιχείου κραμάτωσης μπορεί να περιέχει περιοχές που είναι μικροκρυσταλλικές. Γενικά όμως, το μη ηλεκτρολυτικό Ni θεωρείται άμορφο. Στην εικ.1.3 φαίνεται η τυπική δομή ενός μη ηλεκτρολυτικού Ni με υψηλό ποσοστό P, όπως λαμβάνεται από TEM (transmission electron microscopy). Δεν παρατηρούνται κόκκοι ή άλλες κυρίαρχες μορφές δομής.



Εικόνα 1.3: TEM φωτογραφία ενός επιστρώματος μη ηλεκτρολυτικού νικελίου με υψηλό ποσοστό φωσφόρου

Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες των μη ηλεκτρολυτικά παρασκευασμένων σε όξινα διαλύματα, επιστρωμάτων νικελίου, παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.5, συναρτήσεως του περιεχόμενου φωσφόρου. Οι ιδιότητες αυτές προσδιορίστηκαν με μια συσκευή δοκιμής τάσεων όπως περιγράφεται από τους Kim και Weil . Είναι προφανές ότι το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο είναι ένα σκληρό αλλά σχετικά ψαθυρό υλικό. Εξαιτίας των μικροκρυσταλλικών και άμορφων δομών του, η παραμόρφωση είναι περισσότερο ελαστική μέχρι τη θραύση. Το μέτρο ελαστικότητας εμφανίζει μέγιστο στο ενδιάμεσο εύρος συγκεντρώσεων. Μια αρκετά μικρότερη τιμή 120 MPa ελαστικότητας αναφέρεται από άλλους ερευνητές για ένα κράμα 5% σε P. Πάντως για ένα κράμα με 9% P αναφέρονται τιμές που είναι σε συμφωνία με αυτές του πίνακα. [27], [28], [29], [30]

Πίνακας 1.5: Μηχανικές ιδιότητες Ni-P επιστρώσεων

Σύσταση %P	Μέτρο ελαστικότητας		Αντοχή σε εφελκυσμό		% επιμήκυνση	HK ₁₀₀
	GPa	Msi	MPa	Ksi		
1-3	50-60	7.1-7.4	150-200	21-29	<1	650
5-7	62-66	8.9-9.4	420-700	60-100	<1	580
7-9	50-60	7.1-8.6	800-1100	114-157	1	550
10-12	50-70	7.1	650-900	93-129	1	500

- **Σκληρότητα [31]**

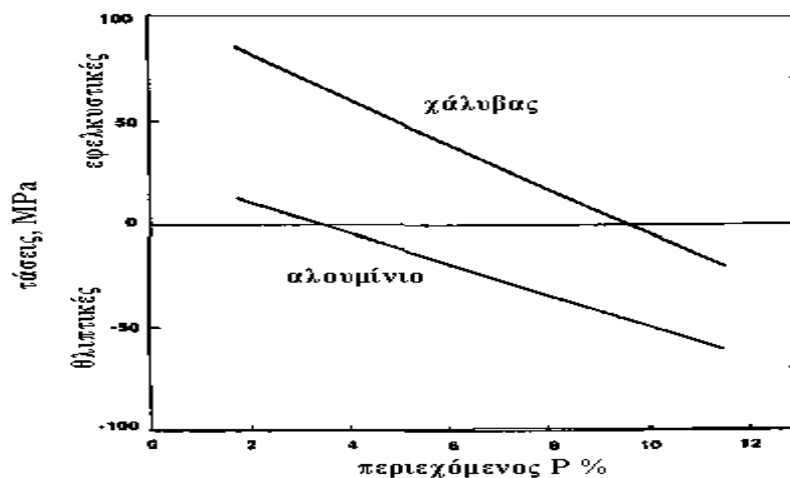
Η σκληρότητα, δηλ. η αντίσταση ενός υλικού στην μόνιμη παραμόρφωση κατά την δειξίδωση ενός άλλου υλικού στην επιφάνεια του, είναι μια εύκολα μετρήσιμη ιδιότητα γι' αυτό και προσδιορίζεται πολύ συχνά από πολλούς ερευνητές . Η σκληρότητα των αποθεμάτων Ni-P σε κατάσταση as-plated, υπολογίστηκε με την μέθοδο Knoop ή

Vickers και είναι γύρω στα 500 με 600kg/mm² . Έχει επίσης παρατηρηθεί μια βαθμιαία μείωση της σκληρότητας με την αύξηση του περιεχόμενου σε φώσφορο.

Εσωτερικές τάσεις των επιστρωμάτων [31]

Εσωτερικές τάσεις αναπτύσσονται στα αποθέματα και όχι εξαιτίας της επιβολής κάποιας εξωτερικής δύναμης. Μπορούν να διαχωριστούν σε εξωγενείς και σε ενδογενείς. Εξωγενείς ονομάζονται οι τάσεις που οφείλονται κατά κύριο λόγο στην διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής ανάμεσα στο υπόστρωμα και το αποτιθέμενο νικέλιο. Καθώς η επινικέλωση λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες του λουτρού, δημιουργούνται διαφορές κατά τη συστολή όταν τα επινικελωμένα δείγματα αφήνονται να επανέλθουν στη θερμοκρασία δωματίου. Αν δεν υπάρχει απώλεια σε συνάφεια, τότε αναπτύσσονται εφελκυστικές τάσεις στο συστατικό με τον μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής διαστολής, ενώ το άλλο είναι σε κατάσταση θλίψης. Το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο συστέλλεται κατά 1% περίπου κατά την ψύξη στους 90°C. Τα αποθέματα σε μπρούντζο και αλουμίνιο, που έχουν μεγαλύτερους συντελεστές θερμικής διαστολής από το νικέλιο βρίσκονται σε κατάσταση εφελκυστικών τάσεων. Το υπόστρωμα βρίσκεται τότε στην αντίθετη κατάσταση τάσεων.

Ενδογενείς τάσεις αναπτύσσονται εξαιτίας της διεργασίας απόθεσης. Σε γενικές γραμμές, το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο δεν αποτίθεται αρχικά ως διευρυμένα επίπεδα ατόμων, αλλά ως μεμονωμένα σωματίδια που έχουν την εμφάνιση "νησιών". Το πάχος του υποστρώματος μεγαλώνει, περισσότερο μέσω του σχηματισμού και της συνένωσης των σωματιδίων, παρά εξαιτίας της δημιουργίας και επέκτασης στρωμάτων. Όταν τα σωματίδια αυτά συνενώνονται εξαιτίας των επιφανειακών τάσεων, και πριν, τα διαστήματα μεταξύ τους συμπληρωθούν από το μέταλλο που αποτίθεται, αναπτύσσονται εφελκυστικές τάσεις. Επαναδιάταξη των ατόμων μπορεί να λάβει χώρα σε ένα επίπεδο της επιφάνειας, καθώς αυτό καλύπτεται λόγω της συνεχούς εναπόθεσης ή κατά την ανόπτηση, έτσι ώστε να αλλάξουν οι ενδοατομικές αποστάσεις. Στην περίπτωση που η ενδοατομική απόσταση μειώνεται, τότε οι τάσεις που αναπτύσσονται είναι εφελκυστικές. Θλιπτικές τάσεις αναπτύσσονται όταν συναποτιθέμενα αέρια, όπως το υδρογόνο, διαχέονται στα μικροκενά και τα διευρύνουν. Εάν αέρια διαχέονται έξω από το επίστρωμα ή μέσα στο υπόστρωμα, τότε αναπτύσσονται εφελκυστικές τάσεις στο επίστρωμα.

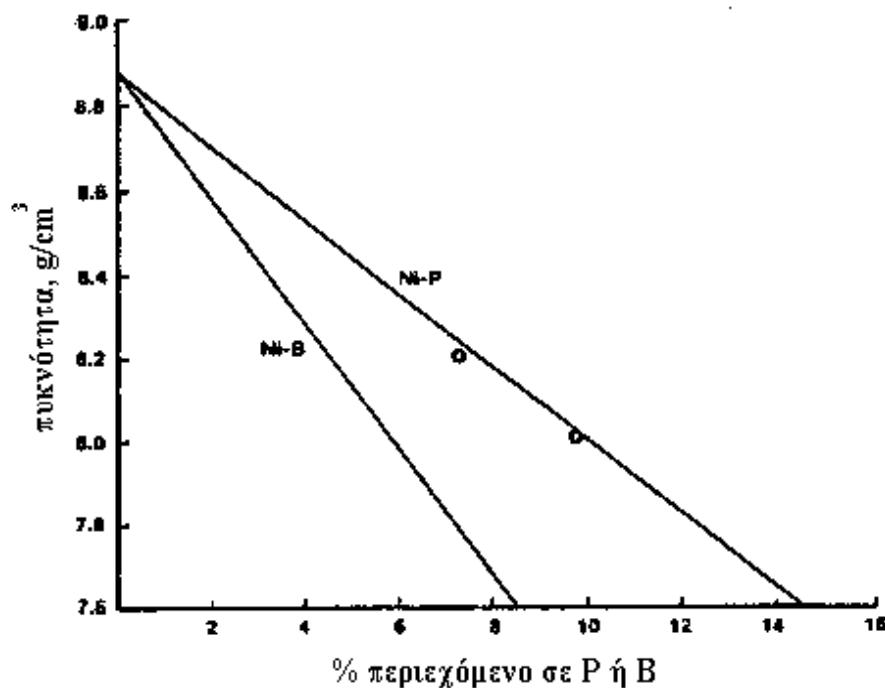


Σχήμα 1.9: Επίδραση του ποσοστού φωσφόρου στις εσωτερικές τάσεις των Ni-P επιστρωμάτων σε χάλυβα και αλουμίνιο.

Φυσικές ιδιότητες του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου

- Πυκνότητα [17]

Η πυκνότητα των επιστρωμάτων εξαρτάται από τις ενδοατομικές αποστάσεις και από το πορώδες. Οι διαφοροποιήσεις της πυκνότητας, ανάλογα με τα συστατικά του κράματος, φαίνονται στο Σχ 1.10



Σχήμα 1.10: Επίδραση της σύστασης του κράματος στην πυκνότητα των Ni-P και Ni-B επιστρωμάτων

- Ηλεκτρική αντίσταση [29] , [32]

Στον Πίνακα 1.6 παρατίθενται τιμές της ηλεκτρικής αντίστασης μη ηλεκτρολυτικών νικελίων διάφορων συστάσεων. Η ηλεκτρική αντίσταση των μη ηλεκτρολυτικών νικελίων είναι μεγαλύτερη απ' αυτή των ηλεκτρικά αποτιθέμενων, που είναι της τάξης των 8μΩm-cm⁷⁹. Αυτό συμβαίνει γιατί τα στοιχεία κραμάτωσης, ιδίως όταν είναι σε στερεή φάση αυξάνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επίσης, καθώς οι αποκλίσεις από την κανονική κρυσταλλική δομή αυξάνουν την ηλεκτρική αντίσταση, τα άμορφα αποθέματα παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές από τα κρυσταλλικά.

Η θέρμανση, οδηγεί στο σχηματισμό μεσομεταλλικών ενώσεων και την κρυστάλλωση των άμορφων δομών, με αποτέλεσμα τη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης. Έχει παρατηρηθεί μια απότομη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης στο εύρος των θερμοκρασιών όπου κρυσταλλοποιείται η άμορφη δομή .

Πίνακας 1.6: Φυσικές ιδιότητες μη ηλεκτρολυτικού νικελίου.

Κράμα	Πυκνότητα, g/cm ³	Ηλεκτρική αντίσταση, μΩm-cm	Συντελεστής θερμικής διαστολής, μm/m/°K
1-3%P	8,6	30	

0.1-2%B	-	5-13	
5-7%P	8,3	50-70	
4-5%B	8,5	-	12
8-9%P	8,1	70-90	13
5%B	8,3	90	12
>10%P	<8	<110(19)	11(32)
7%B	7,8	190(26)	11(13)

- **Θερμική αγωγιμότητα [33] , [34]**

Η θερμική αγωγιμότητα είναι γενικά ανάλογη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Γι' αυτό μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές της θερμικής αγωγιμότητας από τις αντίστροφες της ηλεκτρικής αντίστασης. Για κράματα με υψηλό ποσοστό P, η θερμική αγωγιμότητα κυμαίνεται από 0,01 σε 0,02 cal/cm/sec/ K , , σε σύγκριση με την τιμή των 0,2 cal/cm/sec/ K των ηλεκτρικά αποτιθέμενων νικελίων

- **Μαγνητικές ιδιότητες [23], [35] , [36]**

Οι μαγνητικές ιδιότητες των μη ηλεκτρολυτικών NiP αποθεμάτων εξαρτώνται από το αν είναι κρυσταλλικά ή άμορφα. Τα κρυσταλλικά αποθέματα είναι σιδηρομαγνητικά, ενώ τα άμορφα είναι μη μαγνητικά . Τα άμορφα υψηλού περιεχομένου φωσφόρου κράματα χρησιμοποιούνται συχνά κάτω από επιστρώματα κοβαλτίου σε δίσκους μνήμης (memory disks). Στα χαμηλού περιεχομένου φωσφόρου μικροκρυσταλλικά κράματα πρέπει να επιβληθεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο προκειμένου να απομαγνητιστούν. Έχουν αναφερθεί τιμές απομαγνητίζουσας δύναμης από 0 μέχρι 80 oersteds⁷⁹. Η απομαγνητίζουσα δύναμη του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου κυμαίνεται από 40 σε 120 oersteds⁷⁹. Η εναπομείνασα πυκνότητα ροής, η οποία είναι ανάλογη με τον μαγνητισμό που μένει μετά την απομάκρυνση του εξωτερικού φορτίου, υπολογίστηκε στα 400 με 600 gauss, σε σχέση με τα 2500 με 3300 gauss του ηλεκτρικά αποτιθέμενου νικελίου. Τα μη μαγνητικά αποθέματα νικελίου, μετά από θέρμανση στους 300 με 400°C, γίνονται ελαφρώς σιδηρομαγνητικά εξαιτίας της κρυσταλλοποίησης. Επίσης, οι απομαγνητίζουσες δυνάμεις των μικροκρυσταλλικών as-plated αποθεμάτων αυξάνουν με την θέρμανση. Αυτό συμβαίνει γιατί οι παραμαγνητικές μεσομεταλλικές ενώσεις Ni₃P, παρεμποδίζουν την μετακίνηση των ορίων.

- **Συγκολλησιμότητα [37]**

Μια σημαντική ιδιότητα του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου για διάφορες εφαρμογές στη βιομηχανία είναι η συγκολλητότητά του. Όλα τα επιστρώματα μη ηλεκτρολυτικού νικελίου μπορούν να συγκολληθούν, αρκεί οι συνθήκες συγκόλλησης να ταιριάζουν με την κατάσταση του συγκεκριμένου επιστρώματος. Το χαμηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο μπορεί να συγκολληθεί ευκολότερα αμέσως μετά την επιμετάλλωση από το υψηλής περιεκτικότητας. Εντούτοις, το πλεονέκτημα αυτό αναιρείται μετά από 12-24 ώρες, που η ευκολία στη συγκόλληση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του παθητικού στρώματος που σχηματίζεται στην επιφάνεια του επιστρώματος μη ηλεκτρολυτικού νικελίου. Τα επιστρώματα αυτά επιμεταλλώνονται

με λουτρά που περιέχουν ισχυρά μέταλλα και θειούχα στιλβωτικά μέσα και σταθεροποιητές, όπως οι περισσότεροι που χρησιμοποιούνται συνήθως για τις περισσότερες εμπορικές εφαρμογές του χαμηλής και μεσαίας περιεκτικότητας σε φώσφορο μη ηλεκτρολυτικού νικελίου και σχηματίζουν ένα παχύτερο παθητικό στρώμα από αυτό που σχηματίζεται στα επιστρώματα υψηλής περιεκτικότητας. Τα τελευταία παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκολλητικότητα σε επιστρώματα που έχουν υποστεί γήρανση. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ιδιότητα αυτή είναι η εναπομείνουσα ακαθαρσία στην επιφάνεια μετά την επινικέλωση και οι συνθήκες αποθήκευσης μετά το στέγνωμα. Οι επιφανειακές ακαθαρσίες και η έκθεση σε περιβάλλον διοξειδίου του θείου, χλωρίου, υψηλής υγρασίας και υψηλών θερμοκρασιών περιβάλλοντος θα επηρεάσει σημαντικά την συγκολλητικότητα. Για το λόγο αυτό τα επινικελωμένα μέρη θα πρέπει να ξεπλένονται με αποιονισμένο νερό, να στεγνώνονται και να τοποθετούνται σε ένα δροσερό και ξηρό περιβάλλον.

Αντοχή στη διάβρωση [37] , [38]

Τα επιστρώματα νικελίου χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε μηχανικές εφαρμογές, παρέχοντας προστασία σε κοινές μεταλλικές επιφάνειες που εκτίθενται σε διαβρωτικό περιβάλλον και συνθήκες τριβής. Η προστασία έναντι της διάβρωσης οφείλεται στο χαμηλό πορώδες των επιστρωμάτων και στην πολύ καλή αντοχή του νικελίου σε πολλά υγρά περιβάλλοντα και στις περισσότερες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο εμποδίζει τη δηλητηρίαση και τον αποχρωματισμό πλαστικοποιητών, διαλυτών, λαδιών, γλυκολών, μονομερών και αερίων από μέταλλα όπως ο σίδηρος, ο χαλκός και το αλουμίνιο. Επίσης, επιτυγχάνεται σημαντική μείωση στο κόστος εξοπλισμού από την αντικατάσταση του ανοξείδωτου χάλυβα από απλό επινικελωμένο χάλυβα. Εξαρτήματα από ανοξείδωτο χάλυβα έχουν επινικελωθεί με μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο για την προστασία από ιόντα χλωρίου.

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την αντοχή στην διάβρωση του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου είναι:

- Η σύσταση, η δομή και η κατάσταση της επιφάνειας του υποστρώματος.
- Η προετοιμασία της επιφάνειας του υποστρώματος ώστε να είναι καθαρή και ομοιόμορφη.
- Το επαρκές πάχος του επιστρώματος ανάλογα με την ένταση και τον χρόνο έκθεσης στις διαβρωτικές συνθήκες.
- Οι ιδιότητες του επιστρώματος (σύνθεση, πορώδες, εσωτερικές τάσεις), όπως αυτές καθορίζονται από το pH, την σύνθεση και την χρήση του λουτρού επινικέλωσης.
- Οι περαιτέρω κατεργασίες όπως, η παθητικοποίηση και η ανόπτηση.
- Η ένταση των διαβρωτικών συνθηκών.

Σε γενικές γραμμές, τα επιστρώματα μη ηλεκτρολυτικού νικελίου έχουν μικρότερο πορώδες και πιο ομοιόμορφο πάχος από τα αντίστοιχα ηλεκτρολυτικά, και γι' αυτό το λόγο παρέχουν μεγαλύτερη προστασία από τη διάβρωση. Για να είναι αποτελεσματική η αντιδιαβρωτική προστασία των μη ηλεκτρολυτικών νικελίων, πρέπει η προετοιμασία της επιφάνειας και οι συνθήκες επινικέλωσης να είναι τέτοιες ώστε, να επιτυγχάνεται καλή συνάφεια και συνέχεια του επιστρώματος. Η αντιδιαβρωτική προστασία των λεπτών επιστρωμάτων συνήθως εξετάζεται με δοκιμή αλατονέφωσης (ASTM B117, 5% salt spray) και έκθεση στο περιβάλλον. Στον Πίνακα 1.7, Οι επιστρώσεις με 9%P φαίνεται να παρέχουν μεγαλύτερη προστασία απ' ότι οι ηλεκτρολυτικές. Πάντως, τα ηλεκτρολυτικά και μη επιστρώματα με το ίδιο ποσοστό φωσφόρου έχουν γενικά την ίδια συμπεριφορά.

Πίνακας 1.7: Αντοχή στη διάβρωση

Πάχος επιστρώματος	mils	Ώρες μέχρι την εμφάνιση της πρώτης σκουριάς			
		Επίστρωμα Α (4-5% P)	Επίστρωμα Β (7-8% P)	Επίστρωμα Γ (6,5-8% P)	Επίστρωμα Δ (10-12% P)
0,50		24	24	24	250
0,88		96	96	96	1000
1,52		96	96	96	1000
2		96	96	96	1000

Αντοχή στη τριβή [39], [40], [41]

Τριβή είναι η μηχανική καταπόνηση την οποία υφίστανται επιφάνειες, που βρίσκονται σε επαφή. Η φθορά που υφίσταται ένα υλικό κάτω από συνθήκες λειτουργίας είναι ένα πολύ σύνθετο φαινόμενο. Ανάμεσα στις πολλές παραμέτρους που επιδρούν στην τριβή και κάνουν δύσκολη την αντιμετώπιση της είναι: η σκληρότητα και η κατάσταση της επιφάνειας, οι μικροδομές και οι επιφανειακές ιδιότητες των επιφανειών που έρχονται σε επαφή, το μέγεθος και το σχήμα της περιοχής που εφάπτεται, ο τύπος κίνησης, η ταχύτητα και η διάρκεια, η θερμοκρασία, το περιβάλλον, το είδος λιπαντικού και ο συντελεστής τριβής. Τα διάφορα εργαστηριακά τεστ μπορούν να δώσουν μόνο μια ένδειξη για το πως τα εξαρτήματα θα συμπεριφερθούν στις πραγματικές συνθήκες. Οι τιμές σκληρότητας και συντελεστών τριβής μπορούν να χρησιμέψουν ως δείκτες για την επιλογή υλικών για μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Οι δοκιμές σε πραγματικές συνθήκες είναι οι μόνοι αξιόπιστοι δείκτες της συμπεριφοράς ενός εξαρτήματος.

Οι εφαρμογές του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου σε σχέση με τη συμπεριφορά του στην τριβή μπορούν να διαχωριστούν ως εξής:

- Οι επικαλύψεις πρέπει να υποστούν θερμική επεξεργασία μέχρι να επιτευχθεί σκληρότητα μεγαλύτερη από HV800.
- Η σκληρότητα των επικαλύψεων για περιστρεφόμενα εξαρτήματα πρέπει να είναι μεγαλύτερη απ' αυτή των επιφανειών που έρχονται σε επαφή
- Το ποσοστό περιεχόμενου φωσφόρου πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 10%.
- Οι επιφάνειες που εφάπτονται πρέπει να είναι λείες και να λιπαίνονται.
- Τα μη ηλεκτρολυτικά επιστρώματα νικελίου δεν είναι κατάλληλα για χρήση υπό συνθήκες έντονου φορτίου και έντονης διάτμησης.

Πίνακας 1.8: Αντοχή στη τριβή

Θερμική επεξεργασία	mg/απώλεια βάρους/100επαναλήψεις
Ni-P, as-plated	15-20
Ni-P, 1hr, 288 °C	10-15
Ni-P, 0.25-1hr, 400 °C	6

Ni-P, 0.25-1hr, 600 °C	4
Ni-B, as-plated	8-12
Ni-B, 1hr, 400 °C	4
Χρώμιο	2

Από τον Πίνακα 1.8 φαίνεται ότι η αντοχή στην τριβή αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη θερμική επεξεργασία. Αυτή η βελτίωση μπορεί να οφείλεται στην αύξηση του μεγέθους των κόκκων των αποθεμάτων.

1.8.3.5 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης

Απ' ότι φαίνεται ένα κράμα αλουμινίου – νικελίου θα αποτελέσει στο όχι μακρινό μέλλον το ιδανικό υλικό για την κατασκευή κινητήρων. Το πλεονέκτημά του είναι ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο αυξάνεται η αντοχή του. Σε κανονική θερμοκρασία έχει αντοχή εξαπλάσια από τον ανοξείδωτο χάλυβα, αλλά στους 800°C η αντοχή του διπλασιάζεται.

Χάρη στις μοναδικές ιδιότητές του νικελίου, η επινικέλωση παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα ως μέθοδος:

- Οι αποθέσεις είναι λιγότερο πορώδεις και παρέχουν έτσι καλύτερη προστασία διάβρωσης στα υποστρώματα χάλυβα, ανώτερη από αυτή του ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης και του σκληρού χρωμίου
 - Οι αποθέσεις παρουσιάζουν άψογη ομοιομορφία ακόμα και σε πολύπλοκα ως προς τη μορφή αντικείμενα.
 - Ελέγχεται με μεγαλύτερη ακρίβεια το πάχος του επιστρώματος σε σχέση με αυτό της ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης.
 - Η παρουσία του φωσφόρου στο απόθεμα του προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή στην διάβρωση.
 - Τα επιστρώματα είναι σκληρά και η ιδιότητα τους αυτή αυξάνεται με θερμική κατεργασία πλησιάζοντας τη σκληρότητα του χρωμίου.
 - Τα επιστρώματα παρουσιάζουν άριστη αντοχή σε αλατόνερο, θαλασσινό νερό, φυσικό νερό, συμπιεσμένο ατμό, σε περιβάλλον χημικής επεξεργασίας και σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Επίσης, είναι αρκετά ανθεκτικά σε διάβρωση σε περιβάλλον διαλύματος αμμωνίας, οργανικών και αναγωγικών οξέων.
- Ωστόσο, από τα σημαντικότερα μειονεκτήματά της είναι ότι τα αποθέματα είναι δύσκαμπτα και εύθραυστα, ενώ το κόστος ξεπερνά αυτό των ηλεκτρολυτικών επινικελώσεων. [5], [19]

1.8.3.6 Εφαρμογές μη ηλεκτρολυτικών νικελίων

Μηχανικές εφαρμογές [42]

Το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο χρησιμοποιείται σε εφαρμογές σχεδόν σε κάθε βιομηχανία. Φυσικά χαρακτηριστικά των μη ηλεκτρολυτικών επιστρωμάτων νικελίου, όπως, η σκληρότητα, η αντοχή στην τριβή, η ομοιόμορφη επικάλυψη των επιφανειών και η αντίσταση στην διάβρωση, καθώς και η ικανότητα επινικέλωσης μη αγωγίμων

επιφανειών καθιστούν τις μη ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου εξαιρετική επιλογή για πολλές βιομηχανικές εφαρμογές.

Η διάβρωση είναι ένα από τα κύρια προβλήματα των βιομηχανικών εφαρμογών σήμερα. Δυστυχώς πολλά από τα μεταλλικά επιστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την προστασία από την διάβρωση ήταν πορώδη με αποτέλεσμα να μην παρέχουν ικανοποιητική προστασία στο μέταλλο της βάσης. Ενώ, η χρήση ενός επιστρώματος μη ηλεκτρολυτικού νικελίου, χαμηλών τάσεων, με υψηλό ποσοστό περιεχόμενου φωσφόρου, εξαλείφει το πρόβλημα της πορότητας.

Στον Πίνακα 1.9 περιέχονται τα φυσικά χαρακτηριστικά του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου σε συνδυασμό με τις μηχανικές του ιδιότητες.

Πίνακας 1.9: Ιδιότητες μη ηλεκτρολυτικών νικελίων

Δεδομένα συναρτήσει του ποσοστού P ή B				
Ιδιότητα	5% B	3% P	5-6% P	8-9% P
Πυκνότητα, ^a g/cm ³	8.25	8.52	8.25	7,85-8,1
Συντ/της θερμικής διαστολής, ^b μm/m/°C	12.1			13-14,5
Ηλεκτρική αντίσταση, μOhm-cm	89.1	30	72	50-110
Θερμική αγωγιμότητα, ^c cal/cm/sec/°C				0,0105- 0,0135
Σημείο τήξης, ^d °C	1080			890
Μαγνητισμός, ^f oersteds	Ελαφρώς φερρο- μαγνητικό	Φερρο- μαγνητικό	Ελαφρώς φερρο- μαγνητικό	Μη μαγνητικό

a) Οι παρατηρούμενες μειωμένες τιμές πυκνότητας, σε σύγκριση με αυτή του μεταλλουργικού νικελίου (8,91 g/cm³), οφείλονται στην παρουσία του P ή B. Αναλύσεις, έχουν δείξει την παρουσία ιχνών στοιχείων όπως, H (0,0016%), N₂ (0,0005%), O₂ (0,0023%) και C (0,04%), τα οποία μπορεί επίσης να επηρεάζουν την πυκνότητα.

b) Οι αντίστοιχες τιμές για το ηλεκτρικά αποτιθέμενο νικέλιο είναι 14-17 μm/m/oC. Η θερμική επεξεργασία φαίνεται να μειώνει τις τιμές αυτές σε 10,8 μm/m/oC.

c) Λεπτότερα φιλμ, 0,04-0,08mils, εμφανίζουν αντίσταση 55-60μOhm-cm, συγκρινόμενα με το ίδιο επίστρωμα Ni-P (7-10%P), των 0,4 mils, το οποίο εμφανίζει αντίσταση 30-55μOhm-cm .

- d) Η ίδια τιμή για το μεταλλουργικό νικέλιο (καθαρότητας 99,94%), στους 100°C, είναι 0,198
- e) Το σημείο τήξης του κράματος 8-9% P, αντιστοιχεί στο σημείο τήξης του NiP_3 .
- f) Η θερμική επεξεργασία των Ni-P και Ni-B αυξάνει τον μαγνητισμό.

- **Αεροναυπηγικές εφαρμογές [43]**

Στις μηχανές των αεροσκαφών, οι έλικες της τουρμπίνας ή του συμπιεστή καλύπτονται με μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο για την προστασία από το διαβρωτικό περιβάλλον στο οποίο εκτίθενται. Το πάχος της επικάλυψης γι' αυτήν την εφαρμογή είναι 1 με 3 mils μη ηλεκτρολυτικού νικελίου υψηλού περιεχομένου φωσφόρου και οδηγεί σε 25% αύξηση της αντοχής σε κόπωση σε σχέση με το σκληρό χρώμιο.

Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται κατά κόρον στην αεροναυπηγική και η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση του προσδίδει πρόσθετα χαρακτηριστικά όπως, σκληρότητα, αντοχή στην φθορά, αντίσταση στην διάβρωση και ικανότητα συγκόλλησης. Ο εξαιρετικός συνδυασμός των ιδιοτήτων του αλουμινίου και του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου χρησιμοποιούνται στις κεφαλές των πιστονιών και στους κύριους άξονες των μηχανών των αεροσκαφών, με επιπλέον πλεονέκτημα την εύκολη συντήρηση των μηχανικών αυτών μερών, εφόσον κατά την διεργασία συντήρησης το μόνο που χρειάζεται είναι η απογύμνωση του μετάλλου της βάσης από το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο και η επαναεπινικέλωση του στο επιθυμητό πάχος

- **Εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία [43]**

Η βιομηχανία αυτοκινήτων προσανατολίζεται στην χρήση μιγμάτων αλκοόλης – βενζίνης, ως καύσιμα. Η χρήση αλκοόλης εκτός από κάποια προβλήματα λειτουργίας, δημιουργεί και προβλήματα διάβρωσης. Στην Βραζιλία, όπου η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως καύσιμο αυτοκινήτων, μερικά μέρη της μηχανής, όπως το καρμπυρατέρ, καλύπτονται με μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο για την αποφυγή της διάβρωσης. Το ίδιο συμβαίνει και στις Η.Π.Α, όσον αφορά στα καρμπυρατέρ, στα συστήματα διανομής του καυσίμου και στις αντλίες καυσίμων, όταν ως καύσιμα χρησιμοποιούνται μίγματα αιθανόλης–βενζίνης και μεθανόλης–βενζίνης. Μερικοί κατασκευαστές αυτοκινήτων χρησιμοποιούν μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο/teflon για την κάλυψη των στροφαλοφόρων αξόνων.

- **Εφαρμογές στην χημική βιομηχανία [43]**

Η χρήση του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου, στην χημική βιομηχανία, λύνει παρά πολλά προβλήματα διάβρωσης και μειώνει το κόστος κατασκευής ορισμένων τύπων χημικών εγκαταστάσεων. Οφέλη επίσης, αποκομίζονται από την βελτίωση της καθαρότητας του προϊόντος, τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς, την ασφάλεια των εγκαταστάσεων και την αξιοπιστία στην κατασκευή και μεταφορά των χημικών προϊόντων.

- **Εφαρμογές στην παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου [43]**

Τα εργαλεία και εξαρτήματα, που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου, εκτίθενται σε εξαιρετικά διαβρωτικές συνθήκες που περιλαμβάνουν υψηλές συγκεντρώσεις αλατιού, CO_2 και H_2S , σε θερμοκρασίες 350 με 400°C. Στις συνθήκες αυτές προστίθενται άμμος και διάφορες άλλες ακαθαρσίες δημιουργώντας σοβαρά προβλήματα διάβρωσης.

- **Εφαρμογές στην βιομηχανία τροφίμων [43]**

Η βιομηχανία τροφίμων προσφέρει φοβερές προοπτικές για την χρήση του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου. Παρεμβάλλονται όμως διάφορα εμπόδια για την ευρύτατη εφαρμογή του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου, και κυρίως η έλλειψη κανονισμών από οργανισμούς όπως οι USDA και FDA. Γενικά, οι οργανισμοί αυτοί έχουν εγκρίνει την χρήση του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου για την επαφή του με τρόφιμα. Στην συσκευασία τροφίμων το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο χρησιμοποιείται κατά κόρον για την εξαιρετική αντοχή του στην διάβρωση, αλλά δεν έρχεται σε κατευθείαν επαφή με τα τρόφιμα.

Υπάρχουν ορισμένες αξιοσημείωτες εφαρμογές στην βιομηχανία τροφίμων, στις οποίες περιλαμβάνεται επαφή του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου με τα τρόφιμα. Κατά την επεξεργασία προϊόντων κρέατος χρησιμοποιούνται ουσίες όπως, διαλύματα χλωριούχου νατρίου, νιτρικό, κιτρικό και οξικό οξύ, φυσικός καπνός ξύλου, πτητικά οργανικά οξέα κ.α. ενώ η θερμοκρασία επεξεργασίας κυμαίνεται από 60 μέχρι 200°C. Για την προστασία απ' αυτές τις εξαιρετικά διαβρωτικές συνθήκες χρησιμοποιείται κατά παράδοση επικάλυψη χρωμίου. Το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο όμως, είναι μια πολύ πιο φθηνή και πολύ πιο αποτελεσματική λύση, εναλλακτική του σκληρού χρωμίου. Το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο είναι κατά γενική ομολογία καλύτερο από το σκληρό χρώμιο τόσο για την προστασία που παρέχει κατά της διάβρωσης όσο και για την μοναδική δυνατότητα ομοιόμορφης επικάλυψης εξαρτημάτων περίπλοκου σχήματος.

Το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο χρησιμοποιείται επίσης στην αρτοποιία, όπου και πάλι υπερτερεί του σκληρού χρωμίου.

- **Εφαρμογές στην εξόρυξη και κατεργασία μεταλλευμάτων [43]**

Στον Πίνακα 1.10 περιέχονται οι κυριότερες εφαρμογές του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου στην εξόρυξη και κατεργασία μεταλλευμάτων. Και πάλι το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο υπερτερεί του σκληρού χρωμίου σε παρά πολλές εφαρμογές.

Πίνακας 1.10: Εφαρμογές στην εξόρυξη και στην κατεργασία μεταλλευμάτων

Στοιχείο	Μέταλλο βάσης	P%	Πάχος απόθεσης, mils	Ιδιότητα που ενδιαφέρει
Διαχείριση υλικών				
Υδραυλικοί κύλινδροι και άξονες	Χάλυβας	H	1,0	- αντοχή στη διάβρωση - αντοχή σε τριβή - λιπαντικότητα
Εκβολείς	Κράματα χάλυβα	M,H	3,0	- αντοχή στη διάβρωση - αντοχή σε τριβή
Ζώνες σύνδεσης	Χάλυβας	M,H	0,5	- αντοχή στη διάβρωση - αντοχή σε τριβή - λιπαντικότητα
Γρανάζια	Χάλυβας	M,H	1,0	- αντοχή σε τριβή - προσθήκη

Εξόρυξη					
Υδραυλικά συστήματα	Χάλυβας	H	2,4	- αντοχή στη διάβρωση - αντοχή σε απόξεση	
Κεφαλές αντλιών	Χάλυβας	L,M,H	2,4	- αντοχή στη διάβρωση - αντοχή σε τριβή με στερεά	
Εξαρτήματα μηχανών ορυχείου	Χάλυβας	M,H	1,2	- αντοχή στη διάβρωση - αντοχή σε τριβή	
Συνδέσεις σωλήνων	Χάλυβας	M,H	2,4	- αντοχή στη διάβρωση	
Εξαρτήματα σκελετού στήριξης	Χάλυβας	M,H	1,2	- αντοχή στη διάβρωση	

Ποσοστό %P: L, υψηλό ποσοστό P, 9-12
M, μέτριο ποσοστό P, 5-8
H, χαμηλό ποσοστό P, 1-2

Ηλεκτρονικές εφαρμογές [44]

Έχουν αναπτυχθεί διάφορα λουτρά μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης για την παρασκευή αποθεμάτων με χαρακτηριστικά κατάλληλα για ηλεκτρονικές εφαρμογές. Αποθέματα, που παρουσιάζουν ικανότητα συγκολλησεως, αγωγιμότητα, προστασία από την διάβρωση, receptivity to brazing, wire and die bonding, και καθυστερούν την "μετανάστευση" των πολύτιμων μετάλλων, αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της κατασκευής και λειτουργίας των ηλεκτρονικών συσκευών. Στον Πίνακα 1.11 περιέχονται τυπικές εφαρμογές του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου.

Πίνακας 1.11: Εφαρμογές – Κράματα – Απαιτούμενα χαρακτηριστικά, μη ηλεκτρολυτικού νικελίου για ηλεκτρονικές εφαρμογές

Εφαρμογή	Τύπος EN	Απαιτούμενα χαρακτηριστικά αποθέματος
Επαφές τηκώμενες	Ni-B (1-3%B) με χρυσό, ή Ni-P (9-12%P) με χρυσό	- φράγμα διάχυσης - σκληρότητα
Πυκνωτές	Ni-B (1-2%B)	- συγκολλησιμότητα - μικρή ηλεκτρική αντίσταση
Επαφές (επιφάνειας, τύπου φωλιάς, ακίδες, εσοχές διασύνδεσης)	Ni-B (1-3%B), ή Ni-P (2-8%P) με χρυσό	- σκληρότητα - μικρή τραχύτητα - φράγμα διάχυσης
Κεραμικά υποστρώματα μειώνουν/αντικαθιστούν τον χρυσό	Ni-B (0,5-3%B), ή Ni-P (1-5%P) με άλλο επιφανειακό στρώμα όταν απαιτείται σύνδεση	- μικρή ηλεκτρική αντίσταση - συγκολλησιμότητα - δυνατότητα πρόσφυσης με καλώδιο - ετερογενής συγκολλησιμότητα

Κεφαλές	Ni-P (9-13%P)	- αντοχή σε διάβρωση - εμφάνιση
Δεξαμενές θερμότητας	Ni-P (9-13%P)	- αντοχή σε διάβρωση - εμφάνιση
Υβριδωμένα κυκλώματα μειώνουν/αντικαθιστούν τον χρυσό	Ni-B (1-3%B)	- συγκολλησιμότητα - μικρή ηλεκτρική αντίσταση - προστασία από διάβρωση για μεταλλικές επικαλύψεις μολυβδενίου ή μολυβδενίου- μαγγανίου σε κεραμικά
Υψηλής ενέργειας μικροκύματα	Ni-P (2-10%P), Ni-B (0,5-2%B)	- αγωγή - αντοχή σε διάβρωση - ετερογενής συγκολλησιμότητα
Πλαίσια μολύβδου	Ni-P (2-8%P), Ni-B (1-3%B)	- δυνατότητα σύνδεσης με καλώδιο - δυνατότητα σύνδεσης με τσιπ - συγκολλησιμότητα
Δίσκοι μνήμης	EN με υψηλή περιεκτι- κότητα P (11-13%P)	- μη μαγνητικά - αντοχή σε διάβρωση - μικρή τραχύτητα - σκληρότητα
Επιμεταλλωμένα κεραμικά μειώνουν/αντικαθιστούν τον χρυσό	Ni-B (1-3%B)	- μικρή ηλεκτρική αντίσταση - συγκολλησιμότητα - σύνδεση με τσιπ - σύνδεση με καλώδιο - ετερογενής συγκολλησιμότητα
Τυπωμένα κυκλώματα σύνδεσης πλακετών	Ni-B με χρυσό	- σκληρότητα - φράγμα διάχυσης
Συνδέσεις PWB	Ni-P με χρυσό, Ni-B μόνο ή με λεπτό στρώμα χρυσού (0,125μm) ή αποθέσεις τριμερών κραμάτων	- φράγμα διάχυσης - αντίσταση σε διάβρωση
Πρόσφυση σε PWB	Ni-B (1-3%B), Ni-P (1-8%P)	- μικρή ηλεκτρική αντίσταση - σύνδεση με αγωγό και τσιπ - φράγμα διάχυσης
Περιβλήματα τρανζίστορ (TQ-3, TQ-5, κ.τ.λ.)	Ni-P (8-13%P)	- αντοχή σε διάβρωση - συγκολλησιμότητα - εμφάνιση
Ολοκληρωμένα κυκλώματα, τρανζίστορς, δίοδοι	Αλκαλική EN απόθεση Ni-P (1-5%P)	- μικρή ηλεκτρική αντίσταση - συγκολλησιμότητα

Διάφορες εφαρμογές [44]

- στρατιωτικές εφαρμογές
- καλούπια
- χυτήρια
- εκτυπωτήρια
- υφαντουργία
- ιατρική

1.8.4 Σύνθετη μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση

Η συναπόθεση σωματιδίων με χημικό νικέλιο άρχισε τη δεκαετία του 1960 με στόχο τη βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση. Από τότε, αρκετά σωματίδια έχουν συναποτεθεί με τη μήτρα Ni-P προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες των αποθεμάτων. Η παρουσία των ενισχυτικών σωματιδίων, γενικά, δεν επηρεάζει σημαντικά τη δομή της μήτρας Ni-P. Παρ' όλα αυτά έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπως η συναπόθεση B C₄ και SiC σε μήτρα Ni-P με χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο, για τις οποίες παρατηρήθηκαν είτε αλλαγές στους προσανατολισμούς των κρυστάλλων είτε μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων [66]. Επίσης, όπως και στην περίπτωση των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, έτσι και στα μη ηλεκτρολυτικά αποθέματα, κατά τη θερμική κατεργασία τους, η άμορφη μήτρα κρυσταλλώνεται σε Ni και NiP₃. Όσον αφορά τη μικροσκληρότητα, έχει αναφερθεί ότι εξαρτάται τόσο από το είδος των σωματιδίων όσο και από το ποσοστό ενσωμάτωσής τους. Συγκεκριμένα, στο υλικό αυξάνεται και η μικροσκληρότητα. Αντίθετα, στην περίπτωση μαλακών σωματιδίων όπως (PTFE) η τιμή της μικροσκληρότητας μειώνεται. Επιπλέον, το ποσοστό φωσφόρου της μήτρας δεν επιδρά στη σκληρότητα των αποθεμάτων πριν τη θερμική κατεργασία, ενώ μετά από αυτή, τα αποθέματα με υψηλότερα ποσοστά φωσφόρου χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερες τιμές μικροσκληρότητας αφού σχηματίζεται μεγαλύτερη ποσότητα της σκληρής φάσης NiP₃. Περαιτέρω θέρμανση, όμως, σε υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγεί σε μείωση της σκληρότητας, λόγω αύξησης του μεγέθους των κρυστάλλων και μείωσης των ατελειών του κρυσταλλικού πλέγματος της μήτρας. Το είδος των σωματιδίων παίζει επίσης σημαντικό ρόλο και στις τριβολογικές ιδιότητες των αποθεμάτων. Η συναπόθεση σκληρών σωματιδίων αυξάνει την τραχύτητα της επιφάνειας και έχει ως συνέπεια υψηλούς τριβής σε αντίθεση με την περίπτωση της χρήσης μαλακών σωματιδίων, όπως PTFE ή γραφίτη. Η αντοχή στην φθορά των μη ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους, όπως είναι η σκληρότητα της μήτρας, το ποσοστό συναπόθεσης, ο τύπος των σωματιδίων (σκληρά ή μαλακά σωματίδια) καθώς και το μέγεθος και η σκληρότητά τους. Από την άλλη μεριά, η αντίσταση στην διάβρωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P θεωρείται ότι είναι μικρότερη από την αντίστοιχη των απλών επικαλύψεων Ni-P. Παρόλα αυτά, έρευνες που αφορούν σύνθετα αποθέματα έχουν αποδείξει την καλύτερη συμπεριφορά τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα και σε σχέση με εκείνη των απλών αποθεμάτων Ni - P. [45], [46], [47], [48], [49], [50], [51], [52], [53], [54]

1.9 Αλουμίνιο –Κράμα 6061

Το αλουμίνιο (Al) ανήκει στην ομάδα IIIA (13) του περιοδικού συστήματος και έχει ατομικό αριθμό 13. Είναι το πιο άφθονο μέταλλο στο φλοιό της Γης και συνολικά το

τρίτο (3°) πιο άφθονο χημικό στοιχείο στον πλανήτη μας, μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο και βρίσκεται σε πάνω από 270 διαφορετικά ορυκτά. Η κύρια πηγή για τη βιομηχανική παραγωγή του μετάλλου αυτού είναι ο βωξίτης. Το αλουμίνιο κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα. Η ατομική του ακτίνα είναι 2,856 Å, η σταθερά πλέγματος 4,05Å ($1\text{Å} = 10^{-8}\text{cm}$) και η πυκνότητά του είναι ίση με 2,7 g/cm³. Το σημείο τήξης του είναι περίπου 659,7° C και το σημείο ζέσεως 2519°C. Στην εδροκεντρωμένη κυβική δομή οι πυκνές διευθύνσεις σε άτομα είναι οι διαγώνιες του κύβου, δηλαδή οι διευθύνσεις $\langle 110 \rangle$.

1.9.1 Χαρακτηριστικά αλουμινίου

Το αλουμίνιο είναι ένα μέταλλο που έχει μια σειρά χαρακτηριστικών ιδιαίτερα ενδιαφέροντα:

- έχει πολύ χαμηλό ειδικό βάρος (περίπου το 1/3 του χάλυβα)
- είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού: από αυτή την άποψη υστερεί μόνο από το χαλκό το ασήμι και το χρυσάφι
- είναι άριστος αγωγός θερμότητας και κατά συνέπεια είναι το πιο κατάλληλο υλικό για τη κατασκευή μονάδων ανταλλαγής θερμότητας, καλοριφέρ, κ.λ.π
- με καλή πλαστικότητα και εύκολα κατεργάσιμο (έλαση, διέλαση, σφυρηλασία)
- αντέχει καλά τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες
- το αλουμίνιο και το μεγαλύτερο μέρος των κραμάτων του, αυτο-οξειδώνεται αποκτώντας με αυτό τον τρόπο πολύ μεγάλη αντοχή στη διάβρωση, η οποία αυξάνει με την αύξηση του βαθμού καθαρότητας του μετάλλου
- είναι αδρανές όταν έρχεται σε επαφή με τρόφιμα και με μεγάλο μέρος υγρών, λόγος για τον οποίο βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων και υγρών
- έχει μεγάλη αντανεκλαστική ικανότητα (περίπου 90%) όλων των ακτινοβολιών (από την υπεριώδη ως τις υπέρυθρες): έρχεται δεύτερο μόνο από τα επαργυρωμένα μέταλλα (95 %), ενώ τα επιχρωμιωμένα μέταλλα ή τα επινικελωμένα έχουν αντανεκλαστική ικανότητα 60 % περίπου και ο ανοξειδωτος χάλυβας 45 %. Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται λοιπόν για την κατασκευή προβολέων, καθρεφτών για τηλεσκόπια και μονώσεις για ακτινοβολία. [56]

Παρ' όλα αυτά όμως πρέπει να σημειωθεί ότι όταν χρησιμοποιείται το αλουμίνιο για την κατασκευή δομικών στοιχείων που υπόκεινται σε πιέσεις, μπορεί να δημιουργηθούν προβλήματα λόγω του χαμηλού συντελεστή ελαστικότητας πιθανώς τα εμφανιστούν προβλήματα αστάθειας. Οι βιομηχανικές εφαρμογές του καθαρού αλουμινίου είναι περιορισμένες. Σε πάρα πολλές περιπτώσεις, για να αναπληρωθεί η ανεπάρκεια της μηχανικής του αντοχής χρησιμοποιείται ως επένδυση πιο οικονομικών μετάλλων ή μεγαλύτερης αντοχής.

Πίνακας 1.12: Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του καθαρού αλουμινίου

Πίνακας 1: Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες καθαρού αλουμινίου (99,996%)	
Ιδιότητες	Τιμές στους 20 °C
Ειδικό βάρος (g/cm ³)	2,7
Θερμοκρασία τήξης (°C)	660
Συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής (K ⁻¹)	23,86×10 ⁻⁶
Αντοχή σε εφελκυσμό σ _R (N/mm ²)	60
Σκληρότητα HB	16
Συντελεστής ελαστικότητας (N/mm ²)	67000
Συντελεστής του Poisson (σχέση μεταξύ πλευρικής και αξονικής παραμόρφωσης)	0,28

1.9.2 Χρήσεις αλουμινίου

Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ευρέως σε πληθώρα εφαρμογών. Η χρήση του αλουμινίου για την κατασκευή προϊόντων έχει σημαντικά πλεονεκτήματα. Πιο συγκεκριμένα :

Στον τομέα των μεταφορών, το αλουμίνιο βρίσκει συνεχώς αυξανόμενη εφαρμογή στην κατασκευή τρένων, αεροπλάνων, αυτοκινήτων, επιβατηγών πλοίων και διαστημικών οχημάτων λόγω του ότι συνδυάζει χαμηλό βάρος και στιβαρότητα κατασκευής. Ειδικότερα, στην αυτοκινητοβιομηχανία, η ελάττωση του βάρους συνεπάγεται μειωμένη κατανάλωση καυσίμου καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του αυτοκινήτου. Έτσι λοιπόν, με την χρήση του αλουμινίου αντί ενός βαρύτερου μετάλλου (π.χ. χάλυβας), μειώνεται η εκπομπή καυσαερίων και η συνολική κατανάλωση καυσίμου. Εκτεταμένη χρήση αλουμινίου γίνεται και στον τομέα των δομικών κατασκευών. Η προσθήκη ενός εξωτερικού μανδύα από αλουμίνιο σε νέα ή υπάρχοντα κτίρια βελτιώνει την ενεργειακή απόδοση του κτιρίου. Επιστημονικές μελέτες (που έγιναν με πρωτοβουλία της ΕΛΒΑΛ Α.Ε.) έχουν δείξει εξοικονόμηση ενέργειας που πλησιάζει το 50% το χειμώνα (ενέργεια θέρμανσης) και το 25% το καλοκαίρι (ενέργεια ψύξης). Ταυτόχρονα το αλουμίνιο αποτελεί ιδανικό υλικό για συστήματα σκιασμού κτιρίων και στήριξης φωτοβολταϊκών στοιχείων. Επίσης, το αλουμίνιο αποτελεί το πλέον κατάλληλο υλικό για εξωτερικά κουφώματα διότι παρουσιάζει καλή συμπεριφορά στις εκάστοτε κλιματολογικές συνθήκες. Τα συστήματα κουφωμάτων αλουμινίου ικανοποιούν τις απαιτήσεις για τον σχεδιασμό, την λειτουργικότητα, την ηχομόνωση και θερμομόνωση και την αντοχή στον χρόνο. Στην συσκευασία ποτών και αναψυκτικών, σημαντικό ρόλο παίζει το χαμηλό βάρος των κουτιών του αλουμινίου σε σχέση με άλλες εναλλακτικές συσκευασίες. Το γεγονός αυτό περιορίζει σημαντικά την ενέργεια που δαπανάται τόσο για την μεταφορά όσο και για την διακίνηση των διαφόρων προϊόντων. Τέλος, χρησιμοποιείται και στην ηλεκτρική βιομηχανία για την παραγωγή καλωδίων, κεραιών και εξαρτημάτων για τις τηλεοράσεις, τους καταψύκτες και τα συστήματα κλιματισμού. [55]

1.9.3 Κράματα αλουμινίου

Με σκοπό τη βελτίωση των μηχανικών, των τριβολογικών και των διαβρωτικών ιδιοτήτων του αλουμινίου δημιουργούνται κράματα αυτού. Οι κύριες κραματικές προσθήκες του αλουμινίου είναι ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μαγνήσιο, το πυρίτιο και ο ψευδάργυρος και το πώς επιδρούν αυτά τα στοιχεία στις ιδιότητες του αλουμινίου παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα. [56] , [57]

Πίνακας 1.13: Κραματικές προσθήκες του αλουμινίου – επίδραση στις ιδιότητες του αλουμινίου

Προσθήκη	Επίδραση στις ιδιότητες του αλουμινίου
Χαλκός	Σε ποσοστό έως 12%, προκαλεί βελτίωση της μηχανικής αντοχής και της κατεργασιμότητας. Η σκλήρυνση επιτυγχάνεται με κατακρήμνιση.
Σίδηρος	Σε μικρά ποσοστά βελτιώνει την αντοχή και τη σκληρότητα και ταυτόχρονα, μειώνει τις πιθανότητες θερμής ρωγμάτωσης κατά τη χύτευση.
Μαγγάνιο	Βελτιώνει την ολκιμότητα και σε συνδυασμό με το σίδηρο, τη χυτευσιμότητα.
Μαγνήσιο	Βελτιώνει τη μηχανική αντοχή και την αντοχή σε διάβρωση. Σε ποσοστό μεγαλύτερο από 6%, προκαλεί σκλήρυνση με κατακρήμνιση.
Πυρίτιο	Βελτιώνει, κατά πολύ, τη χυτευσιμότητα και την αντοχή σε διάβρωση.
Ψευδάργυρος	Μειώνει τη χυτευσιμότητα, αλλά σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία προσθήκης, βελτιώνει τη μηχανική αντοχή.

Γενικά, τα κράματα του αλουμινίου διακρίνονται σε κράματα χύτευσης και σε κράματα διαμόρφωσης και αυτά με τη σειρά τους διακρίνονται σε κράματα που μπορούν να υποστούν θερμική κατεργασία και σε κράματα των οποίων η θερμική κατεργασία είναι αδύνατη. Έτσι οι ιδιότητες των κραμάτων που μπορούν να υποστούν τη θερμική κατεργασία εξαρτώνται από την ακολουθούμενη θερμική κατεργασία, ενώ οι ιδιότητες αυτών που δεν μπορούν να υποστούν τέτοιου είδους κατεργασία εξαρτώνται κυρίως από το ποσοστό ενδοτράχυνσης που έχουν υποστεί.

Πίνακας 1.14: Χημική σύνθεση και μηχανικά χαρακτηριστικά κραμάτων αλουμινίου

Τύπος και ονομασία κραμάτων		Μέση χημική σύνθεση						Ελάχιστες μηχανικές ιδιότητες			
		Cu%	Si%	Mg%	Mn%	Ti%	Λοιπά	σ_R [N/mm ²]	$\sigma_{p0,2}$ [N/mm ²]	A %	HB min
Al-Cu	2024	3,8/4,9	≤0,5	1,2/1,8	0,3/0,9	≤0,15	Fe≤0,50 Cr≤0,10 Zn≤0,25	180	75	20	47
Al-Mn	3004	≤0,25	≤0,30	0,8/1,3	1,0/1,5	—	Fe≤0,70 Zn0,25	180	69	20/285	45
Al-Si	4032	0,50/1,30	11,0/13,5	0,8/1,3	—	—	Fe≤1,0 Zn≤0,25 Cr≤0,10 Ni=0,5/1,3	380 [T6]	315 [T6]	9 [T6]	—
Al-Mg	5052	≤0,10	≤0,25	2,2/2,8	0,10	—	Fe≤0,40 Cr≤0,15/0,35 Zn≤0,10	195	90	25	47
Al-Mg-Si	6061	0,15/0,40	0,4/0,8	0,8/1,2	≤0,15	≤0,15	Fe≤0,7 Cr≤0,04/0,35 Zn≤0,25	124	55	25	—
	6063	≤0,10	0,20/0,6	0,45/0,9	≤0,10	≤0,10	Fe≤0,35 Cr≤0,10 Zn≤0,10	90	48	—	25
Al-Zn	7075	1,20/2,0	≤0,40	2,1/2,9	≤0,30	≤0,20	Fe≤0,50 Cr≤0,18/0,28 Zn≤5,1/6,1	228	103	17	—
Al-Fe-Si	8090	1,0-1,6	0,20	0,6/1,3	0,10	0,10	Fe≤0,30 Cr≤0,10 Zn≤0,25 Zr=0,4/0,16	345-440 [T81]	295-350 [T81]	10 [T81]	—

1.9.4 Ονοματολογία κραμάτων αλουμινίου

Για την ονομασία των κραμάτων του αλουμινίου χρησιμοποιούνται τέσσερα ψηφία. Η σημασία αυτών των ψηφίων εξαρτάται από το αν πρόκειται για κράματα διαμόρφωσης ή για κράματα χύτευσης.

Στην περίπτωση των κραμάτων διαμόρφωσης το πρώτο ψηφίο δηλώνει το κύριο στοιχείο προσθήκης, και κατά συνέπεια τη «σειρά» στην οποία ανήκει το κράμα, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. [56] , [57], [58]

Πίνακας 1.15: Κωδικοποίηση των κραμάτων διαμόρφωσης του αλουμινίου, ανάλογα με τα κύρια στοιχεία προσθήκης

Σειρά	Κύρια κραματική προσθήκη
1xxx	Αλουμίνιο ελάχιστης καθαρότητας 99,00%
2xxx	Χαλκός
3xxx	Μαγγάνιο
4xxx	Πυρίτιο
5xxx	Μαγνήσιο
6xxx	Μαγνήσιο και πυρίτιο
7xxx	Ψευδάργυρος
8xxx	Άλλα στοιχεία
9xxx	Μη χρησιμοποιούμενη σειρά

Για τις σειρές 2xxx ως 7xxx το κύριο κραματικό στοιχείο είναι αυτό που βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στο κράμα και καθορίζει την κατηγορία στην οποία κατατάσσεται το κράμα. Εξαιρέση αποτελούν τα κράματα της σειράς 6xxx στα οποία η κατηγορία ορίζεται από την αναλογία μαγνησίου και πυριτίου, τα οποία δημιουργούν την ενδομεταλλική ένωση Mg_2Si . Στη σειρά 1xxx το τρίτο και το τέταρτο ψηφίο στην ονοματολογία υποδεικνύουν το μικρότερο ποσοστό του αλουμινίου π.χ κράμα 1040 έχει ελάχιστο ποσοστό αλουμινίου 99.40%. Για τις σειρές 2xxx έως 8xxx, το δεύτερο ψηφίο δείχνει τροποποιήσεις των κραμάτων. Τα δύο τελευταία ψηφία δεν έχουν ιδιαίτερη σημασία αλλά βοηθούν μόνο για την ταυτοποίηση διαφορετικών κραμάτων της ίδιας κατηγορίας.

Στα κράματα χύτευσης ο πρώτος αριθμός δηλώνει το κύριο στοιχείο προσθήκης, όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 1.16: Κωδικοποίηση των κραμάτων χύτευσης του αλουμινίου, ανάλογα με τα κύρια στοιχεία προσθήκης

Σειρά	Κύρια κραματική προσθήκη
1xx.x	Αλουμίνιο ελάχιστης καθαρότητας 99.00%
2xx.x	Χαλκός
3xx.x	Πυρίτιο και χαλκός ή μαγνήσιο
4xx.x	Πυρίτιο
5xx.x	Μαγνήσιο
6xx.x	Μη χρησιμοποιούμενη σειρά
7xx.x	Ψευδάργυρος
8xx.x	Κασσίτερος
9xx.x	Άλλα στοιχεία

Το δεύτερο και το τρίτο ψηφίο δηλώνουν την ειδική κατηγορία του κράματος της οικείας ομάδας. Το τελευταίο ψηφίο χωρίζεται από τα προηγούμενα τρία με τελεία και δηλώνει τη μορφολογία του προϊόντος της χύτευσης.

Στον πίνακα 1.17 παρουσιάζονται τα κράματα αλουμινίου και τα πεδία χρήσης τους.

Πίνακας 1.17: Κράματα αλουμινίου και πεδία χρήσης τους

Εφαρμογές	Βασικά κριτήρια επιλογής	Κράματα αλουμινίου που χρησιμοποιούνται
Δόμηση	Παραμορφωσιμότητα, ευκολία συναρμολόγησης, συγκολλησιμότητα, κατάλληλο για ανοδίωση και βαφή, αντοχή στην διάβρωση	1050A, 3105, 3003, 3005, 5005, 5052, 6060, 6063, 6005A, 6106
Μηχανικές εφαρμογές	Μηχανικά χαρακτηριστικά, κατεργασιμότητα	2618A, 2024, 2017A, 2014, 2214, 2030, 2011, 5086, 5083, 6005A, 6082, 6061, 6012, 6262, 7075, 7049A, Fortal
Κατεργασίες με ηλκαστική παραμόρφωση	Μηχανικά χαρακτηριστικά, κατεργασιμότητα, θερμική αγωγιμότητα	2017A, 5083, 6061, 7075
Αεροναυπηγική και διαστημικές εφαρμογές	Ελαφρότητα, μηχανικά χαρακτηριστικά, παραμορφωσιμότητα, κατεργασιμότητα, καταλληλότητα για επιφανειακές κατεργασίες, ανθεκτικότητα στην διάβρωση	2618A, 2024, 2014, 2214, 2219, 7020, 7075, 7175, 7475, 7050, 7010
Αυτοκινητοβιομηχανία	Παραμορφωσιμότητα, μηχανικά χαρακτηριστικά, καταλληλότητα στις επιφανειακές κατεργασίες, ανθεκτικότητα στην διάβρωση	5251, 5754, 5182, 5083, 6060, 6005A, 6160, 6082, 6016
Ναυπηγική	Παραμορφωσιμότητα, συγκολλησιμότητα, ανθεκτικότητα στην διάβρωση	5754, 5086, 5383, 5083, 6005A, 6082
Κατασκευή λεβητών και σωληνώσεων	Παραμορφωσιμότητα, συγκολλησιμότητα	1200, 1100, 1050A, 3105, 3003, 3004, 5049, 5052, 5454, 5754, 5086, 5083, 6082, 6061
Θερμικοί μεταλλάκτες	Θερμική αγωγιμότητα, παραμορφωσιμότητα, ευκολία συναρμολόγησης, δυνατότητα ετερογενούς συγκολλησίας, ανθεκτικότητα στην διάβρωση	1050A, 1100, 3003, 3005, 6060, 6063, 8011
Ηλεκτρικοί αγωγοί	Ηλεκτρική αντίσταση	1050A, 1350, 1370, 6101
Συσκευασία	Ελαφρότητα, παραμορφωσιμότητα, καταλληλότητα για διακόσμηση, αποτέλεσμα ως φραγμός, συμβατότητα με προϊόντα διατροφής	1200, 3000, 3104, 3004, 5052, 5154A, 5182
Οικιακά σκεύη	Δυνατότητα κοίλανσης, καταλληλότητα στις επιφανειακές κατεργασίες	1200, 1050A, 3003, 3004, 4006, 4007, 5052, 5754
Καλώδια	Μηχανικά χαρακτηριστικά, ανθεκτικότητα στην διάβρωση	5051, 5052, 5754, 5056, 6160

Η ονομασία των κραμάτων αλουμινίου εκτός από τα τέσσερα ψηφία που αναλύθηκαν παραπάνω περιλαμβάνει και κωδικούς που υποδεικνύουν τη μηχανική ή θερμική

κατεργασία που έχουν υποστεί, τόσο τα κράματα διαμόρφωσης όσο και τα κράματα χύτευσης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αυτοί οι κωδικοί .

F : Προϊόν όπως παρήχθη, χωρίς μηχανική ή θερμική κατεργασία

O : Ανόπτηση

H : Ενδοτράχυνση, μόνο για τα κράματα διαμόρφωσης

H1X : Μόνο ενδοτράχυνση, (το X αναφέρεται στο βαθμό ενδοτράχυνσης)

H11 : Κράμα ελάχιστης σκληρότητας

H12 : Κράμα σκληρυμένο κατά 25%

H14 : Κράμα σκληρυμένο κατά 50%

H16 : Κράμα σκληρυμένο κατά 75%

H18 : Κράμα σκληρυμένο κατά 100%

H19 : Υπέρσκληρο κράμα

H2X: Ενδοτράχυνση ακολουθούμενη από ανόπτηση αποκατάστασης. Το X κυμαίνεται από 1 έως 8, υποδηλώνοντας το βαθμό σκλήρυνσης μετά την ανόπτηση.

H3X: Ενδοτράχυνση ακολουθούμενη από θερμική κατεργασία σταθεροποίησης σε χαμηλή θερμοκρασία, προκειμένου να αποφευχθεί σκλήρυνση λόγω γήρανσης. Το X κυμαίνεται από 1 έως 8, υποδηλώνοντας το βαθμό σκλήρυνσης πριν από τη σταθεροποίηση.

T :Θερμική κατεργασία σκλήρυνσης με γήρανση

T1: Βαφή από τη θερμοκρασία θερμής μορφοποίησης και φυσική γήρανση.

T2: Βαφή από τη θερμοκρασία θερμής μορφοποίησης, μηχανική κατεργασία εν ψυχρώ και φυσική γήρανση.

T3 :Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή, κατεργασία εν ψυχρώ και φυσική γήρανση.

T4 : Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή και φυσική γήρανση.

T5 : Βαφή από τη θερμοκρασία θερμής μορφοποίησης και τεχνητή γήρανση, σε θερμοκρασία υψηλότερη αυτής του περιβάλλοντος.

T6 : Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή και τεχνητή γήρανση, σε θερμοκρασία υψηλότερη αυτής του περιβάλλοντος.

T7 :Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή, θερμική κατεργασία σταθεροποίησης.

T8 : Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή, κατεργασία εν ψυχρώ και τεχνητή γήρανση.

T9 :Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή, τεχνητή γήρανση και κατεργασία εν ψυχρώ.

T10: Βαφή από τη θερμοκρασία θερμής μορφοποίησης, κατεργασία εν ψυχρώ και τεχνητή γήρανση

W: Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης. Χρησιμοποιείται μόνο για τα κράματα, που υφίστανται σκλήρυνση με γήρανση.

1.9.5 Κράμα Αλουμινίου 6061

Κράματα σειράς 6000 (Al –Mg –Si)

Τα δυο βασικά στοιχεία που χαρακτηρίζουν το κράμα είναι το μαγνήσιο κι το πυρίτιο. Η μηχανική αντοχή ποικίλει ανάλογα με το ποσοστό αυτών των δυο στοιχείων που εμπεριέχει το κράμα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.11.Τα χαρακτηριστικά των κραμάτων αυτής της σειράς είναι:

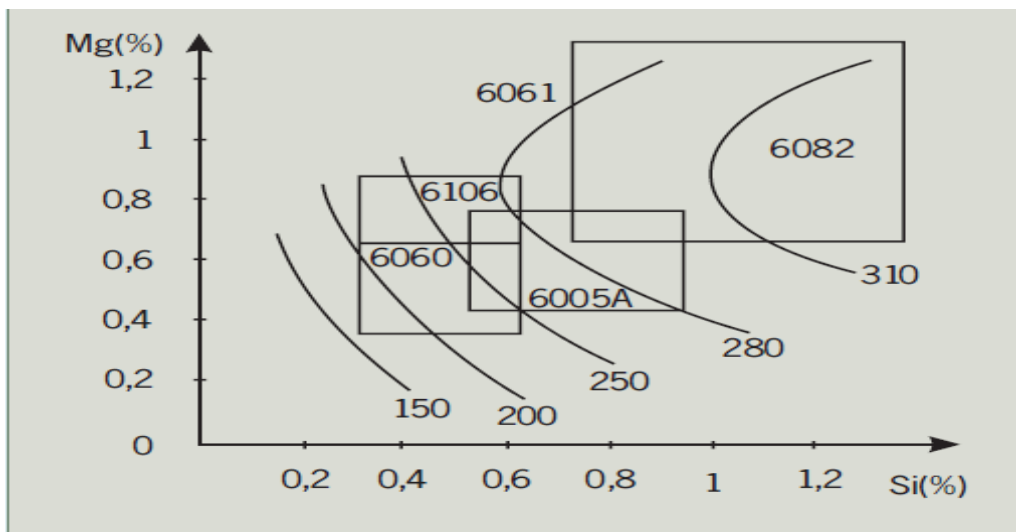
- Καλή εν θερμώ μορφοποίηση(για έλαση, διέλαση, σφυρηλάτηση)
- Καλή εν ψυχρώ μορφοποίηση (κοίλανση, διαμορφωτική τύπωση)
- Καλή αντοχή στη διάβρωση γενικά και ειδικά στην ατμοσφαιρική

- Καλά μηχανικά χαρακτηριστικά
- Καλό αισθητικό αποτέλεσμα μετά από στίλβωση ή ανοδίωση
- Εξαιρετική ολκιμότητα ,ενδιάμεση αντοχή
- Εφαρμογές υποδομής κτιρίων και κατασκευών, αυτοκίνητα, εφαρμογές σε παραθαλάσσιες περιοχές
- Εύρος αντοχής σε εφελκυσμό: 125- 400 Mpa

Τα κράματα της σειράς 6xxx δέχονται θερμική κατεργασία, έχουν σχετικά υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό που συνδυάζεται με άριστη αντοχή σε διάβρωση. Συγκολλούνται εύκολα. Μια μοναδική τους ιδιότητα είναι η ικανότητα για διέλαση που τα κάνει την πρώτη εκλογή για αρχιτεκτονικές και κατασκευαστικές λύσεις όπου επίσης απαιτείται ιδιαίτερα μεγάλη αντοχή. [56] , [59]

Το κράμα 6063 ίσως είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο, λόγω της ικανότητας του για διέλαση. Είναι ένα από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στη γέφυρα Foresmo της Νορβηγίας και είναι το κράμα που η Audi έχει επιλέξει για το πλαίσιο των αυτοκινήτων της. **Το κράμα 6061** με υψηλότερη αντοχή βρίσκει εκτεταμένη χρήση σε κατασκευές συνδεδεμένες με συγκολλήσεις όπως φορτηγά, βαγόνια τραίνου και σωληνώσεις. Μεταξύ των ειδικών κραμάτων της σειράς: 6066-T6 με υψηλή αντοχή για σφυρήλατα 6111 για panel πλαισίων αυτοκινήτου και 6101 και 6201 για υψηλής αντοχής ηλεκτρικούς αγωγούς.

Αυτά τα χαρακτηριστικά εξηγούν την τεράστια ανάπτυξη των εφαρμογών αυτής της σειράς: η παγκόσμια ετήσια κατανάλωση προϊόντων διέλασης της σειράς 6000 ξεπερνά τα 6 εκατομμύρια τόνους.



Σχήμα 1.11: Μεταβολή της μηχανικής αντοχής ανάλογα με τη περιεκτικότητα σε Mg-Si

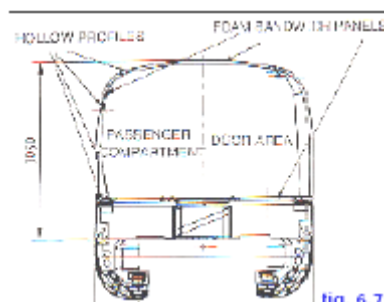
Οι πιο σπουδαίες εφαρμογές για κράματα Al-Mg-Si είναι:



Εικόνα 1.4: Η δυνατότητα των διελάσιμων κραμάτων Al-Mg-Si να μπαίνουν όπου τα χρειάζεσαι



Εικόνα 1.5: Διατομές κραμάτων σειράς 6xxx κατασκευάζουν τον εσωτερικό σκελετό μοτοσυκλετών και αυτοκινήτων



Εικόνα 1.6: Τα νέα τραίνα Mag-Lev που αναπτύσσονται στην Ευρώπη και Ιαπωνία χρησιμοποιούν τα κράματα 6061 και 6063 για τα σώματα των βαγονιών



Εικόνα 1.7: Ειδική διατομή για προστατευτικές μπάρες με κράμα 6063 τοποθετούνται σε ελάχιστο χρόνο



Εικόνα 1.8: Συγκολλητές διατομές 6063 συνδυαζόμενες με σωλήνες 5083 αποτελούν το μπροστινό και πίσω σύστημα ανάρτησης των μοντέλων της BMW σειράς 5.

Κράμα 6061 [60]

Το κράμα αλουμινίου 6061 είναι ένα από τα πιο εκτενώς χρησιμοποιούμενα κράματα αλουμινίου της σειράς 6000. Πρόκειται για ένα ευέλικτο θερμικής κατεργασίας διέλασης αλουμίνιο με μέτριες προς υψηλές δυνατότητες αντοχής.

Στον πίνακα 1.18 παρουσιάζεται η σύνθεση του κράματος αλουμινίου 6061:

Πίνακας 1.18: Σύνθεση κράματος αλουμινίου 6061

Στοιχείο	Ποσότητα (wt.%)
Αλουμίνιο	Ισοροπία
Μαγνήσιο	0.8-1.2
Πυρίτιο	0.4 – 0.8
Σίδηρο	Max. 0.7
Χαλκός	0.15-0.40
Ψευδάργυρος	Max. 0.25
Τιτάνιο	Max. 0.15
Μαγγάνιο	Max. 0.15
Χρώμιο	0.04-0.35
Άλλα	0.05

Ιδιότητες κράματος αλουμινίου 6061

Οι τυπικές ιδιότητες του κράματος 6061 είναι οι εξής:

- Μέτρια έως υψηλή αντοχή
- Καλή σκληρότητα
- Καλό φινίρισμα επιφάνειας
- Εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες
- Καλή αντοχή στη διάβρωση σε θαλάσσιο νερό
- Μπορεί να γίνει ανοδιωμένο
- Καλή ικανότητα συγκόλλησης και συγκολλητικότητα
- Καλή εργασιμότητα
- Ευρέως διαθέσιμο υλικό

Οι φυσικές ιδιότητες του κράματος είναι οι παρακάτω :

- Πυκνότητα: 2.7 g/cm³
- Σημείο τήξεως: Περίπου 580 ° C
- Μέτρο Ελαστικότητας: 70-80 GPa
- Λόγος του Poisson: 0,33

Στο πίνακα 1.19 παρατίθενται οι μηχανικές του ιδιότητες.

Πίνακας 1.19: Μηχανικές ιδιότητες κράματος αλουμινίου 6061

Τύπος	Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)	0.2% Αντοχή στη πίεση (MPa)	Σκληρότητα Brinell (500kg φοτίο, 10mm μπάλα)	Επιμήκυνση 50mm δια (%)
O	110-152	65-110	30-33	14-16
T1	180	95-96		16
T4	179 min	110 min		
T6	260-310	240-276	95-97	9-13

Όσον αφορά τις **θερμικές ιδιότητες** του κράματος ,σε αυτές περιλαμβάνονται :

- Συντελεστής θερμικής διαστολής (20-100 ° C):. $23.5 \times 10^{-6} \text{ m / m } ^\circ \text{ C}$
- Θερμική αγωγιμότητα: 173 W / m.K

Τέλος, η βασική **ηλεκτρική του ιδιότητα** είναι η ηλεκτρική αντίσταση η οποία κυμαίνεται από 3,7 έως $4,0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.

Στον πίνακα 1.20 παρουσιάζονται οι τυπικές θερμικές κατεργασίες που μπορεί να υποστεί το κράμα 6061.

Πίνακας 1.20: Τυπικές θερμικές κατεργασίες

Κατεργασία	Καθορισμός
F	Της τα συνθετικά
O	Ανεπτημένα να πετύχουν χαμηλότερη διάθεση αντοχής
T1	Ψύχεται από υψηλή διαδικασία διαμόρφωσης και φυσική γήρανση ¹
T4, T4511	Υφίσταται θερμική κατεργασία και φυσική γήρανση ^{2,3}
T51	Ψύχεται από υψηλή διαδικασία διαμόρφωσης και τεχνητή γήρανση
T6, T6511	Υφίσταται θερμική κατεργασία και τεχνική γήρανση ^{2,3}

1.Ο χαρακτηρισμός της ισχύει για προϊόντα τα οποία δεν είναι εν ψυχρώ κατεργασμένα μετά από υψηλής θερμοκρασίας διαδικασία διαμόρφωσης ή στα οποία η εν ψυχρώ διαδικασία στην πλάτυνση ή στο ίσιωμα δεν έχει καμία επίδραση της μηχανικές ιδιότητες.

2.Ο χαρακτηρισμός της ισχύει για προϊόντα τα οποία δεν έχουν υποστεί κατεργασία ψύχρανσης μετά από διάλυμα θερμικής επεξεργασίας η στα οποία η εν ψυχρώ διαδικασία στην πλάτυνση ή στο ίσιωμα δεν έχει καμία επίδραση της μηχανικές ιδιότητες.

3. Ο χαρακτηρισμός της ισχύει για προϊόντα τα οποία δεν έχουν υποστεί κατεργασία ψύχρανσης μετά από διάλυμα θερμικής επεξεργασίας η στα οποία η εν ψυχρώ διαδικασία στην πλάτυνση ή στο ίσιωμα δεν επηρεάζει της μηχανικές ιδιότητες.

Οι τυπικές εφαρμογές του κράματος αλουμινίου 6061 περιλαμβάνουν :

- Αεροσκάφη και εξαρτήματα αεροσκαφών
- Ναυτιλιακά εξαρτήματα
- Μεταφορές
- Σκελετοί ποδηλάτων
- Φακούς φωτογραφικών μηχανών
- Άξονες
- Ηλεκτρικούς συνδέσμους
- Εξαρτήματα φρένων
- Βαλβίδες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Πειραματική Διαδικασία

2.1 Όργανα και Μέθοδοι

2.1.1 Περιγραφή οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν[72]

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω και για τα οποία ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή.

- Οπτικό μικροσκόπιο
- XRD
- TAFEL
- Σκληρόμετρο VICKERS
- Προφιλόμετρο

Οπτικό μικροσκόπιο

Λέγεται και σύνθετο μικροσκόπιο γιατί το ουσιαστικό στοιχείο του είναι ένα σύστημα φακών. Εφευρέθηκε από τους Ολλανδούς αδελφούς Johan και Zaccharias Jansen, εμπόρους και ερασιτέχνες κατασκευαστές οπτικών, το 1590. Κατανοήθηκε η σημασία του και χρησιμοποιήθηκε αποτελεσματικά γύρω στο τέλος του δέκατου έβδομου αιώνα, όταν ο Άγγλος επιστήμονας Robert Hooke το βελτίωσε. Έτσι παρατήρησε, απεικόνισε και αναγνώρισε φυτικά κύτταρα το 1665 στην κλασσική Micrografia του. Επειδή το πιο σημαντικό τμήμα του σύνθετου μικροσκοπίου είναι το οπτικό σύστημα, δηλαδή ένα σύστημα από φακούς κατάλληλα διευθετημένους, οι ιδιότητες του οργάνου ταυτίζονται κατά κύριο λόγο με τις ιδιότητες των φακών που σχετίζονται με το φαινόμενο της διάθλασης του φωτός.

Οπτικό σύστημα

Το οπτικό τμήμα αποτελείται από δύο συγκλίνοντα ομοαξονικά συστήματα φακών που αποτελούν τον αντικειμενικό και τον προσοφθάλμιο φακό. Ο πρώτος έχει μικρή εστιακή απόσταση. Το αντικείμενο τοποθετείται λίγο πέρα από την εστία του φακού και έτσι σχηματίζεται είδωλο πραγματικό και ανεστραμμένο. Ο δεύτερος είναι ο φακός με τον οποίο ο παρατηρητής βλέπει το αντικείμενο και χρησιμεύει για να μεγεθύνει την πραγματική εικόνα που δίνει ο αντικειμενικός. Η απόσταση μεταξύ των δύο φακών πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα των εστιακών τους αποστάσεων, ώστε το είδωλο του αντικειμενικού να σχηματίζεται ανάμεσα στο οπτικό κέντρο και την κύρια εστία του προσοφθάλμιου. Κατά συνέπεια προκύπτει φανταστικό είδωλο, μεγεθυμένο, του πρώτου ειδώλου. Τα δεδομένα αυτά υποδηλώνουν ότι το οπτικό μικροσκόπιο έχει πεπερασμένες δυνατότητες. Κατά συνέπεια η μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα των οργάνων μικροσκοπίας εξασφαλίζεται με τη χρησιμοποίηση άλλων ακτινοβολιών με μικρότερο μήκος κύματος (π.χ. υπεριώδεις, δέσμη ηλεκτρονίων κτλ). Η προϋπόθεση για την καλή λειτουργία του μικροσκοπίου, είναι η κατά το δυνατόν ευθύγραμμη διαδρομή, χωρίς εκτροπή, της φωτεινής δέσμης από κάποιο σημείο του αντικειμένου ως τον αντικειμενικό φακό. Αυτό σημαίνει ότι ο συμπυκνωτής, το περιβάλλον του αντικειμένου και ο αντικειμενικός φακός έχουν περίπου τον ίδιο δείκτη διάθλασης. Η αποτελεσματικότητα του μικροσκοπίου αυξάνεται παραπέρα με τη χρήση κατάλληλων φίλτρων.

Διάταξη οπτικού μικροσκοπίου

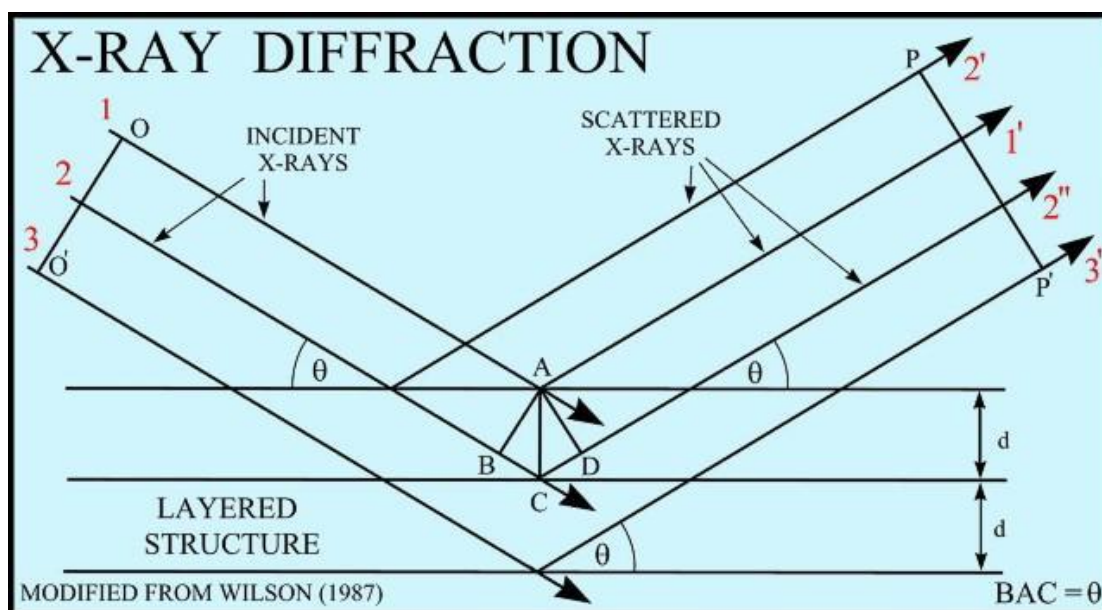
Για τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το οπτικό μικροσκόπιο της Σχολής Χημικών Μηχανικών Leitz Aristomet εξοπλισμένο με ψηφιακή κάμερα Sony CCD-Hi Resolution video camera και συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή με το ανάλογο λογισμικό για την επεξεργασία των λαμβανόμενων φωτογραφιών.



Εικόνα 2.1: Μικροσκόπιο Leitz Aristomet

XRD (X-RAY DIFFRACTION)

Η συσκευή X-RAY DIFFRACTION λειτουργεί σύμφωνα με την αρχή της περίθλασης. Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων-X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg



Εικόνα 2.2: Περίθλαση των ακτίνων-X από ένα κρύσταλλο.

Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν

την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση). Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι, μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ .

Διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ

Σαν πηγή ακτινοβολίας ακτίνων-Χ χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η άνοδος (αντικάθοδος) αποτελείται από στοιχεία όπως Cu, Co, Fe, Cr, Ag, Mo. Η κάθοδος αποτελείται συνήθως από νήμα W. Η λυχνία είναι συνήθως λυχνία κενού ($P < 10^{-6}$ mmHg). Προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία-Χ να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση της καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας. Ο ανιχνευτής, που είναι τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων (scintillation counter) και αποτελείται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλιο. Ο άνω κρύσταλλος είναι τοποθετημένος στο παράθυρο ενός σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του δημιουργηθέντος σήματος. Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μια περιοχή $0-90^\circ$ (συνήθως) και έχουν σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2. Η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων γίνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή και η αξιολόγησή τους μέσω του λογισμικού Diffraction Search Program (Siemens). Προκειμένου να γίνει σωστή εφαρμογή της μεθόδου τόσο στην ποιοτική όσο και στην ποσοτική ανάλυση ουσιών πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη διάφοροι παράγοντες, οι κυριότεροι των οποίων είναι οι εξής:

I) Επιλογή της λυχνίας. Ως γνωστόν η λυχνία χρησιμοποιείται σαν πηγή ακτινοβολίας-Χ χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Η λήψη ενός ικανοποιητικού διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ εξαρτάται κυρίως από την επιλογή της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας Κα.

Φθορισμός προκαλείται όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει μήκος κύματος λίγο μικρότερο από το οριακό μήκος κύματος απορρόφησης των στοιχείων του δείγματος. Στην ποιοτική ανάλυση προτιμώνται μικρού μήκους κύματος ακτινοβολίες (λυχνίες Ag ή Mo) για ανόργανα μεταλλικά υλικά που έχουν συνήθως μεγάλη συμμετρία και μικρό μέγεθος στοιχειώδους κρυστάλλου. Μέσου μήκους κύματος ακτινοβολία (Cu ή Co) χρησιμοποιείται για δομές με χαμηλότερη συμμετρία, για μίγματα ουσιών και για μεγαλύτερους στοιχειώδεις κρυστάλλους. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή της λυχνίας είναι η διαχωριστικότητα και η ευαισθησία. Όσο αυξάνει το λ αυξάνει και η διαχωριστικότητα. Όσο όμως η γωνία πλησιάζει τις 90° τόσο παρατηρείται μικρότερη μεταβολή του d συναρτήσει του λ .

II) Το φίλτρο χρησιμοποιείται προκειμένου να υπάρχει αυστηρά καθορισμένη ποιότητα και ποσότητα μονοχρωματικής ακτινοβολίας από την πηγή (λυχνία). Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στην ιδιότητα κάθε στοιχείου να απορροφά ακτινοβολίες με μήκος κύματος μεγαλύτερο του οριακού μήκους κύματος απορρόφησης του στοιχείου.

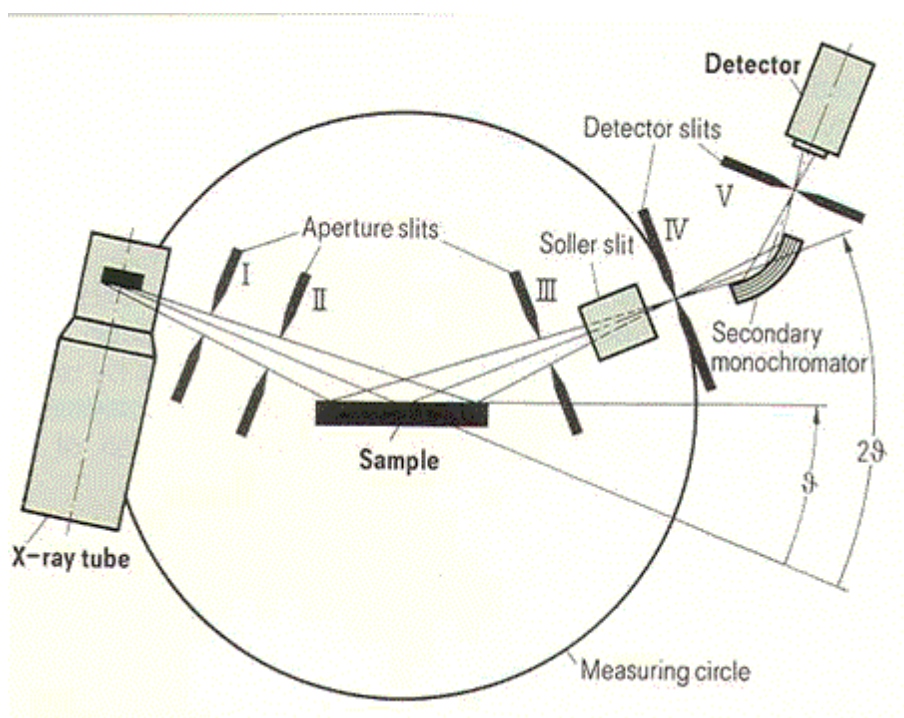
III) Η ευθυγράμμιση του οργάνου. Τα οπτικά τμήματα που συνιστούν το περιθλασίμετρο πρέπει να είναι πλήρως ευθυγραμμισμένα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται περιθλώμενη δέσμη ορθής γωνίας και η μέγιστη δυνατή ένταση και διαχωριστικότητα.

IV) Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου. Η επιτυχημένη λειτουργία του περιθλασίμετρου εξαρτάται από τις επιλεγόμενες συνθήκες λειτουργίας του.

Στην παρούσα εργασία το κάθε δοκίμιο τοποθετείται χωρίς να υποστεί κάποια προετοιμασία στον ειδικό δειγματοφορέα και στη συνέχεια στο θάλαμο του μηχανήματος. Η γωνία επιλέγεται με βάση τα αναμενόμενα προϊόντα διάβρωσης και την αναμενόμενη απόστασή τους από την επιφάνεια του δοκιμίου καθώς μεγαλύτερη γωνία συνεπάγεται βαθύτερη διείσδυση των ακτίνων Χ. Παρόμοια συσκευή με αυτή που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στη παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.3: Συσκευή XRD

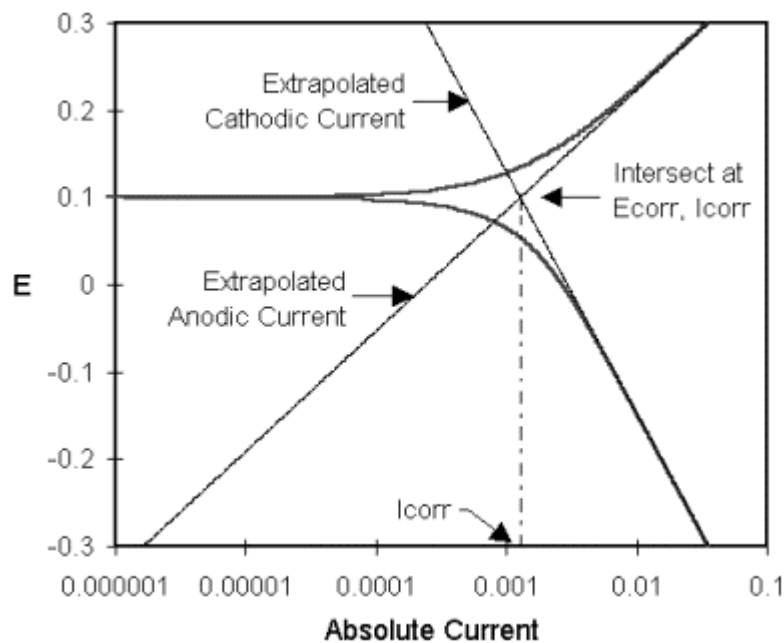


Εικόνα 2.4: Λειτουργία XRD

Διάταξη Ηλεκτροχημικών Δοκιμών – Μέθοδος Tafel

Προκειμένου να γίνει μακροχρόνια πρόβλεψη του φαινομένου της διάβρωσης επινοήθηκε η μέθοδος των δυναμοστατικών - εντασιοστατικών καμπύλων πόλωσης. Η δυνατότητα αυτή παρέχεται με «ανοδική φόρτιση» του δοκιμίου, που επιταχύνει τη διάβρωση και σε σύντομο χρόνο προκύπτουν συμπεράσματα για μακροχρόνια έκθεση. Σύμφωνα με τις καμπύλες αυτές, με καθοδική φόρτιση προκύπτουν δεδομένα για τη συμπεριφορά των δοκιμίων σε καθοδική φόρτιση, ενώ με ανοδική και καθοδική συνήθως φόρτιση μπορεί να προκύψουν στοιχεία για την ταχύτητα διάβρωσης. Το δοκίμιο του μετάλλου τοποθετείται σε δοχείο με υγρό διαβρωτικό

περιβάλλον. Στο ίδιο δοχείο τοποθετείται ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο συνήθως από λευκόχρυσο κι ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς όπως ηλεκτρόδιο καλομέλανα. Με κατάλληλο ποτενσιοστάτη μπορούμε να πάρουμε τις λεγόμενες «δυναμοκινητικές ή εντασιοστατικές καμπύλες πόλωσης». Πρόκειται για καμπύλες δυναμοστατικές ή εντασιοστατικές, που η μεταβολή της τάσης ή έντασης γίνεται αυτόματα σύμφωνα με το πρόγραμμα, που καθορίζουμε εμείς. Με τη μέθοδο αυτή τα σφάλματα είναι μικρότερα, η αναπαραγωγή καλύτερη και τα συμπεράσματα κοντύτερα στην πραγματικότητα σε σχέση με άλλες παρόμοιες μεθόδους. Από τον τρόπο λήψης αυτών των καμπύλων δικαιολογείται και ο χαρακτηρισμός τους ως καμπύλων πόλωσης. Το δοκίμιο φορτίζεται θετικά ή αρνητικά, γίνεται δηλαδή είτε εντονότερος πόλος γαλβανικού στοιχείου (θετική φόρτιση ή ανοδική πόλωση) είτε γίνεται πόλος κελιού ηλεκτρόλυσης (αρνητική φόρτιση ή καθοδική πόλωση). Κατά την ανοδική φόρτιση επιτείνεται η διαβρωτική δράση, δηλαδή η οξείδωση (διάλυση → απώλεια ηλεκτρονίων), ενώ κατά την καθοδική φόρτιση ανάγονται τα υδροξόνια προς υδρογόνο (πρόσληψη ηλεκτρονίων → αναγωγή). Στο σημείο τομής των δυο καμπύλων (ισορροπία) βρίσκεται το δυναμικό διάβρωσης, δηλαδή η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο δοκίμιο και στο διαβρωτικό περιβάλλον, και η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Στο σημείο τομής των δυο καμπύλων προφανώς γίνεται ταυτόχρονα οξείδωση του μετάλλου και αναγωγή των υδροξονίων με την ίδια ταχύτητα. Καθορίζονται οι καμπύλες, ενώ οι πραγματικές προκύπτουν από την προέκταση των ευθύγραμμων τμημάτων τους, οπότε από την τομή τους προκύπτει η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Ανεξάρτητα από τη δυνατότητα, που προσφέρουν τέτοιες καμπύλες για τη σύγκριση της διαβρωτικότητας διαφόρων μετάλλων και κραμάτων, με αυτές μπορεί να υπολογίσει κανείς την απώλεια υλικού σε ορισμένο χρονικό διάστημα, δηλαδή την «ηλεκτροχημική ταχύτητα διάβρωσης». Για το σκοπό αυτό αρκεί η καθοδική φόρτιση του δοκιμίου ξεκινώντας από το δυναμικό διάβρωσης.



Εικόνα 2.5: Καμπύλες πόλωσης

Η μέθοδος «Tafel» βασίζεται στο γεγονός ότι μακριά από το δυναμικό διάβρωσης ισχύει ευθύγραμμη σχέση μεταξύ δυναμικών και λογαρίθμου της έντασης διάβρωσης, δηλαδή οι θεωρητικές καμπύλες πόλωσης ταυτίζονται με τις πειραματικές, οπότε με προέκτασή τους βρίσκεται η ένταση διάβρωσης: i_{corr} . Κατά κανόνα η απώλεια βάρους, που βρίσκεται με αυτόν τον τρόπο, διαφέρει πολύ από την απ' ευθείας

μετρούμενη, την πραγματική απώλεια βάρους. Έτσι μόνο για να πάρει κανείς γρήγορα μια γενική, μη ακριβή όμως, εικόνα της ταχύτητας διάβρωσης μπορεί να χρησιμοποιήσει τη μέθοδο αυτή μετά από διόρθωση των τιμών με τη βοήθεια της πραγματικής απώλειας βάρους.

Με τη μέθοδο Tafel προσδιορίζεται για κάθε δοκίμιο:

- Η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, i_{corr}
- Το δυναμικό διάβρωσης, E_{corr}
- Οι κλίσεις των πειραματικών ευθειών Tafel, BetaC και BetaA
- Ο ρυθμός διάβρωσης, CorrRate

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν σε διάταξη της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Έγιναν σε ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων i) δοκίμιο (ηλεκτρόδιο εργασίας), ii) βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλατίνας, iii) ηλεκτρόδιο αναφοράς χλωριούχου άργυρου AgCl, σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα NaCl 0,1 M. Τα τρία ηλεκτρόδια ήταν συνδεδεμένα με έναν ποτενσιοστάτη μέσω του οποίου επιβαλλόταν το δυναμικό, καθώς και ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή εφοδιασμένο με κατάλληλη κάρτα με την οποία μετρούνταν το ρεύμα που διέρρεε το κύκλωμα και διέθετε εμπορικό λογισμικό για την αυτόματη απόκτηση και ανάλυση των δεδομένων (συσκευή ηλεκτροχημικής πόλωσης Gamry 100 CMS).



Εικόνα 2.6: Διάταξη μεθόδου TAFEL analysis

Σκληρόμετρο VICKERS

Από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα είναι αποδεδειγμένη η τεράστια σπουδαιότητα για την βιομηχανία μετάλλου και πλαστικού της μέτρησης της σκληρότητας ενός μεταλλικού ή πλαστικού δοκιμίου. Η σκληρομέτρηση δίνει αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με τον έλεγχο των εισερχομένων, των πρώτων υλών, των ενδιάμεσων όπως και των τελικών προϊόντων και έτσι συμβάλει ουσιαστικά στον ολοκληρωμένο Ποιοτικό Έλεγχο και την Διασφάλιση Ποιότητας μιας επιχείρησης. Αν και δεν υπάρχει συγκεκριμένος ορισμός της σκληρότητας, θα μπορούσε να δοθεί ο παρακάτω:

Σκληρότητα ορίζεται η βαθμός αντίστασης ενός υλικού στην πλαστική παραμόρφωση που προκαλείται από την διείσδυση άλλων σωμάτων σε αυτό. Τα αποτελέσματα της σκληρομέτρησης παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με διάφορα θέματα που χαρακτηρίζουν τα υλικά όπως για παράδειγμα:

- Προσδιορισμός υλικού.

- Έλεγχος ορθής διαδικασίας θερμικής κατεργασίας.
- Έλεγχος ποιότητας επιφανειακών κατεργασιών
- Συμπεριφορά και αντοχή του υλικού κατά την διάρκεια του χρόνου.
- Συμπεριφορά του υλικού σε συνθήκες φθοράς και καταπόνησης.
- Έλεγχος μείωσης αντοχής μετά από θερμική κατεργασία
- Πληροφορίες σχετικά με αντοχή σε εφελκυσμό

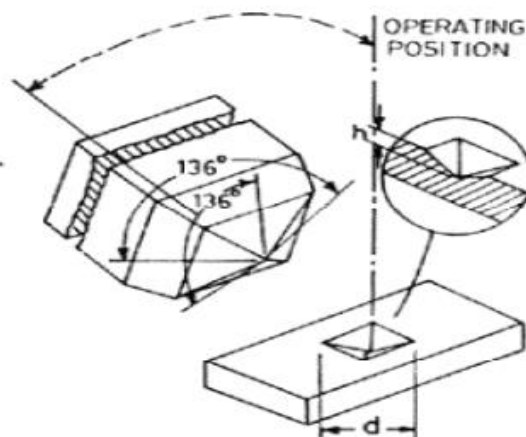
Σε γενικές γραμμές η σκληρομέτρηση έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Είναι μια γρήγορη, απλή, εύκολη και αξιόπιστη μέτρηση
- Δίνει στοιχεία σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού και έτσι μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με την αντοχή σε εφελκυσμό (Tensile Strength). Μεγαλύτερη σκληρότητα συνεπάγεται μεγαλύτερη αντοχή σε παραμόρφωση.
- Είναι ένας Μη-Καταστροφικός έλεγχος.

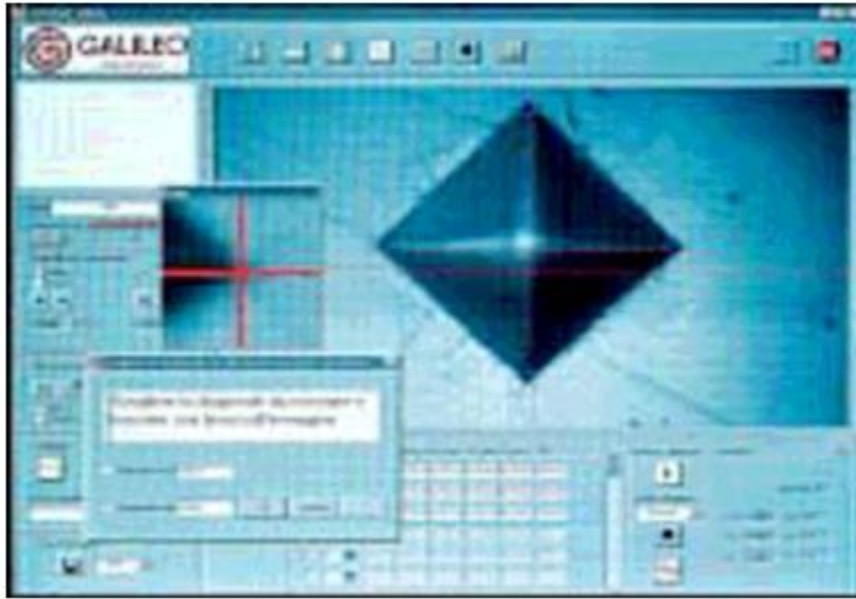
Η σκληρότητα είναι ένα χαρακτηριστικό του υλικού και η τιμή της έχει άμεση σχέση με την μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την εύρεση της.

Μέθοδος Vickers

Η μέθοδος Vickers είναι παρεμφερής της μεθόδου Brinell. Θεωρείται ιδιαίτερα αξιόπιστη και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου τα δοκίμια είναι λεπτά και από πολύ σκληρό υλικό όπως επίσης και αν έχουν δεχθεί οποιαδήποτε επιφανειακή θερμική κατεργασία και η επιφάνεια τους έχει καταστεί πολύ σκληρή. Βασίζεται στην αργή επιβολή ενός φορτίου, μέσω ενός αδαμάντινου διεισδυστή, σε ένα δοκίμιο το οποίο έχει υποστεί πολύ καλή λείανση. Ο διεισδυτής έχει σχήμα κανονικής τετραγωνικής πυραμίδας με γωνία απέναντι εδρών 136° . Το φορτίο κυμαίνει από 1 έως 120 kg και ο χρόνος εφαρμογής του είναι περίπου 10-15 δευτερόλεπτα. Τα τυποποιημένα σκληρόμετρα Vickers έχουν σύστημα αυτόματης επιβολής και απελευθέρωσης του εκλεγόμενου κάθε φορά φορτίου. Η όλη διαδικασία φαίνεται στο Σχήμα 2.5. Η μέτρηση της σκληρότητας του δοκιμίου γίνεται από την μέτρηση των διαστάσεων του αποτυπώματος μέσω ενός ενσωματωμένου συστήματος φωτισμού και μεγεθυντικών φακών. Η τιμή της σκληρότητας κατά Vickers προκύπτει από την χρήση του τύπου $HV=1,854 (F/D^2)$. Όπου F είναι το φορτίο εφαρμογής (σε kg) και D^2 η επιφάνεια του αποτυπώματος (σε mm^2).



Εικόνα 2.6: Διαδικασία μέτρησης



Εικόνα 2.7: Οθόνη μέτρησης αποτυπώματος Vickers

Η σκληρότητα κατά Vickers δίνεται υπό την μορφή, για παράδειγμα 800HV/10 που δηλώνει σκληρότητα 800 Vickers με χρήση φορτίου 10 kg. Μερικά από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι οι ιδιαίτερα αξιόπιστες μετρήσεις, η χρήση μόνο ενός τύπου διεισδυτή, η δυνατότητα μέτρησης σκληρών, μαλακών ακόμα και κεραμικών υλικών. Σαν μειονεκτήματα μπορούν να θεωρηθούν το μεγάλο κόστος αγοράς καθώς και η ανάγκη για πολύ καλή προετοιμασία – λείανση του δοκιμίου.

Στην παρούσα εργασία, η κατά Vickers μικροσκληρότητα των δοκιμίων μετρήθηκε μέσω μικροσκληρόμετρου LeitzWetzlar με πυραμιδοειδή ακίδα αδάμαντος και το αποτέλεσμα εξήχθη ως ο μέσος όρος δέκα διαδοχικών μετρήσεων με πίεση 100 P σε χρονικό διάστημα 10 s.

Προφیلόμετρο

Τραχύτητα επιφάνειας χρησιμοποιείται για την περιγραφή των γεωμετρικών αποκλίσεων της επιφάνειας από την επιπεδότητα, οι οποίες οφείλονται: (α) Στη γεωμετρία (μακροσκοπική και μικροσκοπική) του κοπτικού άκρου ή του μέσου απόξεσης που προκαλεί αφαίρεση υλικού, κατά την κατεργασία της επιφάνειας (β) Στις συνθήκες λειτουργίας της επιφάνειας. Είναι προφανές ότι οι επιφάνειες συζευγμένων στοιχείων μηχανών που βρίσκονται σε σχετική κίνηση υφίστανται εκτράχυνση ή λείανση κατά τη λειτουργία τους, ενώ η δράση χημικών παραγόντων του περιβάλλοντος ενδέχεται να οδηγήσει σε διάβρωση της μεταλλικής επιφάνειας και σε δημιουργία, γενικά, εντονότερου ανάγλυφου. Για τις συνήθεις μηχανολογικές επιφάνειες είναι της τάξης του δεκάτου του χιλιοστού (2,0-100 μm). Για μικρότερων διαστάσεων γεωμετρικές αποκλίσεις, της τάξης του νανομέτρου (nm), χρησιμοποιείται ο όρος **Μικρο- ή Νανο-τραχύτητα**, για να αποδώσει αποκλίσεις σε ατομική κλίμακα. Η γνώση και ο έλεγχος της τραχύτητας μια επιφάνειας είναι πολύ σημαντικά στοιχεία, τόσο για την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής μιας μεταλλικής κατασκευής, όσο και για το μη- καταστροφικό έλεγχό της κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της. Είναι γνωστό ότι επιφανειακές εσοχές -οι βυθίσες δηλαδή του ανάγλυφου- αποτελούν σημεία έναρξης ρωγμών, στην περίπτωση εναλλασσόμενων

μηχανικών φορτίσεων (κόπωση) ή/και διάβρωσης, στην περίπτωση λειτουργίας σε χημικά επιβαρυμένο περιβάλλον.

Με τα τραχύμετρα λαμβάνουμε τις παρακάτω τιμές.

R_a : όπου είναι ο αριθμητικός μέσος από τις απόλυτες τιμές των αποστάσεων από την μέση γραμμή των κοιλάδων και των κορυφών.

R_t : είναι η απόσταση μεταξύ της υψηλότερης κορφής και της πιο βαθιάς κοιλάδας.

R_z : όπου είναι ο αριθμητικός μέσος από τις διαφορές μεταξύ των πέντε πιο υψηλών κορυφών και των πέντε πιο βαθιών κοιλάδων.

2.2 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

2.2.1 Προετοιμασία επιφάνειας

Η πιο συνηθισμένη παγίδα όσον αφορά τη χρήση των επιστρωμάτων μη ηλεκτρολυτικού νικελίου σε αντιδιαβρωτικές εφαρμογές είναι η ακατάλληλη προετοιμασία του υποστρώματος που πρόκειται να επινικελωθεί. Οι κατεργασίες για προετοιμασία της επιφάνειας επιλέγονται βάσει των μεταλλουργικών συνθηκών του υποστρώματος που θα επινικελωθεί, της προηγούμενης κατεργασίας, της γεωμετρίας του δοκιμίου και του τύπου του κράματος. Η μέγιστη εναπόθεση νικελίου εξαρτάται από την εξάλειψη των ακαθαρσιών της επιφάνειας, καθώς και από τη δημιουργία μιας πλήρως ενεργοποιημένης επιφάνειας, ώστε η επιμετάλλωση να γίνει σε όλες τις περιοχές του δοκιμίου. Ανεπαρκής προετοιμασία μπορεί να προκαλέσει ανεπαρκή εναπόθεση, τραχύτητα, πορώδες και πρώιμη αστοχία. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία της επιφάνειας επινικέλωσης είναι παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρολυτική επινικέλωση, μόνο που απαιτείται μεγαλύτερη προσοχή και καλύτερος έλεγχος. Το φινίρισμα της επιφάνειας του υποστρώματος επηρεάζει το βαθμό της προστασίας των επιστρωμάτων μη ηλεκτρολυτικού νικελίου. Ένα λείο υπόστρωμα θα ευνοήσει την ανάπτυξη λείας επικάλυψης. Από την άλλη πλευρά, η πολύ λεία επιφάνεια θα δημιουργήσει προβλήματα πρόσφυσης. Απαιτείται μια μικρή αρχική τραχύτητα έτσι ώστε στις ανομοιομορφίες της επιφάνειας να δημιουργηθούν σημεία σύνδεση/αγκίστρωσης (anchoring sites). Μηχανικές κατεργασίες της επιφάνειας, όπως χύτευση, έλαση, διάτμηση, λείανση, διέλευση και μηχανουργική επεξεργασία, μπορεί να προκαλέσουν ατέλειες στο υπόστρωμα. Αυτό μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία είτε εγκλωβισμένων προϊόντων διάβρωσης είτε χημικών ουσιών πριν την επιμετάλλωση, τα οποία θα διαρρεύσουν κατά τη διάρκεια του κύκλου επιμετάλλωσης και θα προκαλέσουν αστοχία κατά τη χρήση. Η ποιότητα των υποστρωμάτων με επιφανειακές ατέλειες που πρόκειται να επινικελωθούν, μπορεί να βελτιωθεί κάπως με κάποιες ρυθμίσεις του κύκλου προετοιμασίας και επινικέλωσης. Ξεπλένοντας εναλλάξ με ζεστό και κρύο, λειτουργώντας το λουτρό με αργό ρυθμό και μειώνοντας τη θερμοκρασία της επιφάνειας του λουτρού επινικέλωσης είναι μερικές από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για να δώσουν καλά αποτελέσματα υπό μη ευνοϊκές συνθήκες επιφανειών. Το κάθε υπόστρωμα απαιτεί τη δική του διαδικασία προετοιμασίας. [19]

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν ορθογώνια δοκίμια κράματος αλουμινίου 6061. Οι διαστάσεις των δοκιμίων που επινικελώθηκαν είναι οι εξής: μήκος = 1,5 cm, ύψος = 4,9 cm, πάχος = 0,2 cm. Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι τα δοκίμια 1 ,2 ,3 ,4 είχαν το μισό ύψος δηλαδή 2,45

cm. Η προετοιμασία των δοκιμίων περιελάμβανε και στη συνέχεια αλκαλικό καθαρισμό.

Προετοιμασία Δοκιμίων:

- σταδιακή λείανση με τη χρήση ανθρακοπυριτίων χαρτιών μέχρι 1000 grit, για την επίτευξη ομοιόμορφης επιφανειακής τραχύτητας.
- αλκαλικός καθαρισμός (1 min, 65° C) → 2.3 g Na₂CO₃ + 2.3 g Na₂HPO₄/100 mL. Σκοπός του βήματος αυτού είναι η απομάκρυνση λιπών κι ελαίων από την επιφάνεια των δοκιμίων.
- 1^η αποξειδωση (pickling, 2 min, 25° C) → 8,04 g NH₄HF₂ + 51 ml HNO₃ + 18 ml H₂SO₄/200 ml. Κατά το στάδιο αυτό απομακρύνονται τα οξείδια της επιφάνειας, καθιστώντας την με αυτόν τον τρόπο πιο χημικά ενεργή, ενώ παράλληλα δημιουργούνται κοιλότητες, οι οποίες στη συνέχεια θα αποτελέσουν τα σημεία αγκύρωσης της επικάλυψης με το υπόστρωμα.
- 1^η επιψευδαργύρωση (zincating, 10 sec, ανάδευση με υπερήχους) → 52.5 g NaOH + 10 g ZnO + 0,1 g FeCl₃ + 0.98 g KNaC₄H₆O₆/100 ml. Η διαδικασία αυτή προστατεύει το υπόστρωμα από χημική διάβρωση κατά τη διάρκεια της επιμετάλλωσης και παράλληλα από την οξείδωση κατά την έκθεση στην ατμόσφαιρα. Το στρώμα του ψευδαργύρου διαλύεται τελικά στο μη ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η μεγαλύτερη μεταφορά μάζας που παρατηρείται με τη χρήση υπέρηχων οδηγεί στην ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας.
- 2^η αποξειδωση (pickling, 2 min, 25° C) → 77 ml HNO₃/100 ml. Σκοπός αυτού του σταδίου της προετοιμασίας είναι η διάλυση του μεγαλύτερου μέρους του στρώματος ψευδαργύρου που σχηματίστηκε κατά την πρώτη επιψευδαργύρωση.
- 2^η επιψευδαργύρωση (zincating, 10 sec, ανάδευση με υπερήχους) → Η επανάληψη της επιψευδαργύρωσης δημιουργεί πιο λεπτόκοκκα στρώματα, τα οποία δε θα δημιουργήσουν προβλήματα πρόσφυσης με το μη ηλεκτρολυτικό απόθεμα. Παρατεταμένη παραμονή των δοκιμίων στο διάλυμα επιψευδαργύρωσης μπορεί να οδηγήσει σε ξεφλούδισμα του μη ηλεκτρολυτικού αποθέματος. Για το λόγο αυτό, η διάρκεια αυτού του βήματος πρέπει να ελέγχεται αυστηρά.

Πλύσεις με απιονισμένο νερό πραγματοποιήθηκαν μεταξύ των σταδίων της προετοιμασίας, για να ελαχιστοποιηθεί η επαφή των δοκιμίων με την ατμόσφαιρα και άρα η οξείδωσή τους.

Με τις παραπάνω διαδικασίες έχουν δημιουργηθεί οι κατάλληλες συνθήκες στο υπόστρωμα ώστε να γίνει ομοιόμορφη και σταθερή η επινικέλωση.

Διάλυμα μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης:

- 21 g/L NiSO₄ → πηγή ιόντων νικελίου
- 3 mL/L CH₃CH₂COOH (προπιονικό οξύ) → συμπλοκοποιητής ο οποίος ασκεί ρυθμιστική δράση, εμποδίζει δηλαδή μέσα σε ορισμένα πλαίσια τις μεταβολές του pH. Συμπλοκοποιεί επίσης την περίσσεια ιόντων νικελίου στο διάλυμα, τα οποία είναι δυνατόν να σχηματίσουν και να επικαθίσουν στο διάλυμα ως αδιάλυτα άλατα του νικελίου.
- 23 mL/L CH₃CH(OH)COOH (γαλακτικό οξύ) → (ομοίως)
- 24 g/L NaH₂PO₂ → υποφωσφορώδες νάτριο το οποίο, ως αναγωγικός παράγοντας, αντιδρά με το NiSO₄ και δίνει το μεταλλικό νικέλιο που σχηματίζει την επικάλυψη. Παράλληλα, ανάγεται και το ίδιο και δίνει το φώσφορο της επικάλυψης.

- 2,5 mL/L Pb^{2+} → σταθεροποιητής του διαλύματος, ώστε να εμποδίζεται η αυθόρμητη αποσύνθεσή του.
- 10 g NaOH/100 mL → ρύθμιση του pH στο 4,77. Σε τιμές pH κάτω του 4 δεν είναι εφικτή η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση

Χρησιμοποιήθηκε μηχανική ανάδευση (300 στροφές/min) μη τη χρήση γυάλινου αναδευτήρα, με περίβλημα από θερμοσυστελλόμενο υλικό. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η επινικέλωση ήταν οι 90° C και διήρκησε για 2 ώρες.

Σύνθετη επινικέλωση:

Για την παραγωγή σύνθετων αποθεμάτων προστέθηκε στο λουτρό 1 g/L CeO_2 ή 1 g/L TiO_2 . Με βάση τις υπάρχουσες βιβλιογραφικές αναφορές, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κεραμικών ενώσεων οδηγούν σε κορεσμό του διαλύματος, επικάλυψη της σκόνης στον πάτο του δοχείου επινικέλωσης αλλά και στην επιφάνεια του δοκιμίου. Πριν τη θέρμανση του λουτρού, πραγματοποιήθηκε ανάδευσή του με τη χρήση υπερήχων, με σκοπό την εξάλειψη των συσσωματωμάτων των κεραμικών ενώσεων και την όσο δυνατόν καλύτερη διαβροχή της σκόνης από το διάλυμα της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, προστέθηκε το τασιενεργό Tween 20 (T20). Πρόκειται για ένα υγρό τασιενεργό, που χρησιμοποιήθηκε σε συγκέντρωση 0,05 mL/L, δηλαδή περίπου μια σταγόνα στα 200 mL EN διαλύματος, για την επίτευξη εντονότερης διασποράς της κεραμικής ένωσης μέσα στο διάλυμα. Οι τασιενεργές ουσίες χρησιμοποιούνται συχνά σε κολλοειδή συστήματα με σκοπό τη βελτίωση της ομοιογένειας, της σταθερότητας και της προσροφητικής ικανότητας. Με μόρια τα οποία αποτελούνται από υδρόφοβα–υδρόφιλα μέρη χαρακτηρίζονται ως επιφανειακά ενεργές ουσίες. Η μοναδική τους τάση να συσσωρεύονται σε επιφάνειες ή διεπιφάνειες επιφέρει τη μείωση της επιφανειακής ή διεπιφανειακής ελεύθερης ενέργειας αυτών των ορίων. Το αποτέλεσμα είναι η καλύτερη διαβροχή από το υγρό της επιφάνειας του στερεού με το οποίο βρίσκεται σε επαφή, εξ ου και ο χαρακτηρισμός τους ως διαβρέχτες. Επιπρόσθετα, ο ρόλος ως παράγοντες διασποράς, τους αποδίδεται λόγω του ότι μπορούν να αποτρέψουν την εντοπισμένη σε μεμονωμένα σημεία απόθεση σωματιδίων στην EN μήτρα, η οποία θα επέφερε λιγότερο επιθυμητές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες. Ανάλογα με το φορτίο που φέρουν όταν ιοντίζονται, οι τασιενεργές ουσίες μπορούν να χαρακτηριστούν ως ανιονικές, κατιονικές και επαμφοτερίζουσες. Αν δεν ιοντίζονται, τότε ονομάζονται μη ιονικές [12]. Ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα τασιενεργά είναι το Tween 20 (T20, Polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate), το οποίο λόγω της σχετικά μεγάλης τιμής υδρόφιλης–λιπόφιλης ισορροπίας (HLB), της τάξης του 16.7, θεωρείται ιδανικό για χρήση σε EN λουτρά. Η τιμή HLB, η οποία υπολογίζεται με βάση το μοριακό βάρος, καθορίζει τη διαλυτότητα της ουσίας στο νερό. Ουσίες με υψηλές τέτοιες τιμές είναι ευδιάλυτες στο νερό και άρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστατικό ενός EN λουτρού, καθώς αυτό είναι υδατικό.

Ο αριθμός των δοκιμών ήταν 12 με τις ακόλουθες ονομασίες :

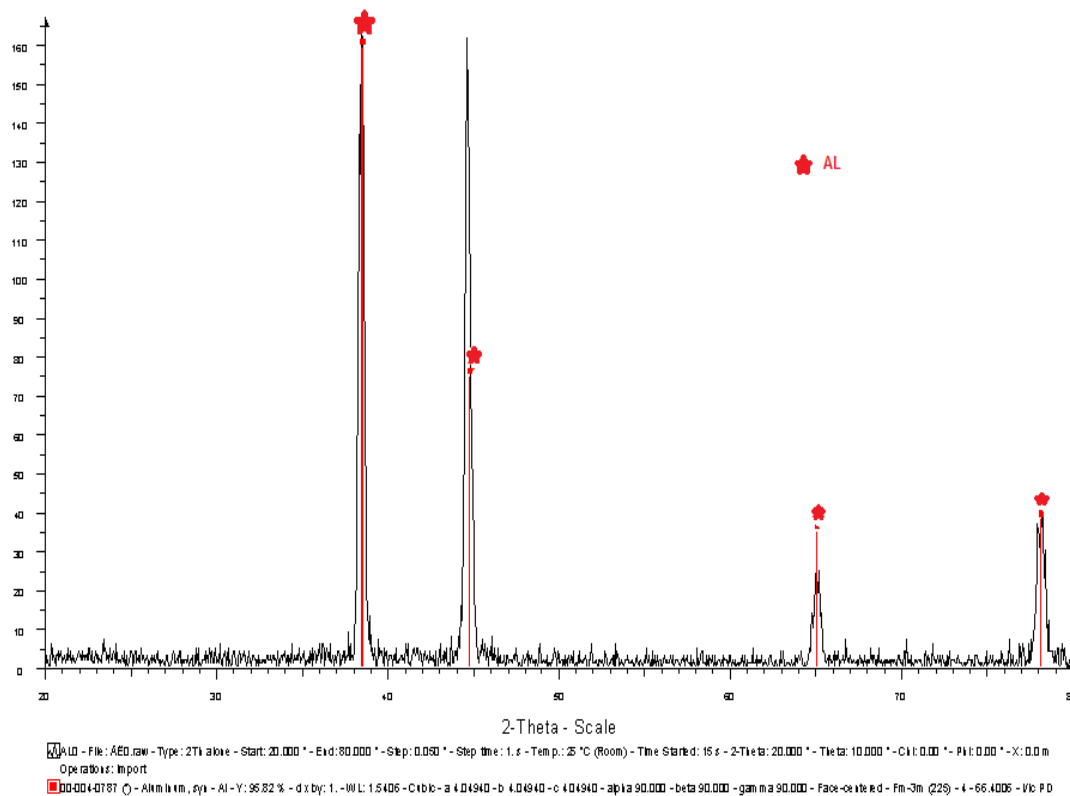
- AL0 → κράμα αλουμινίου 6061
- AL1 → Ni – P
- AL4c → Ni – P – CeO_2 (T20)
- AL5c → Ni – P – TiO_2 (T20)
- AL6c → Ni – P – CeO_2
- AL7c → Ni – P – TiO_2

- Δοκίμιο 1 → μετά από την πρώτη αποξείδωση
- Δοκίμιο 2 → μετά από την πρώτη επιψευδαργύρωση
- Δοκίμιο 3 → μετά από τη δεύτερη αποξείδωση
- Δοκίμιο 4 → μετά από τη δεύτερη επιψευδαργύρωση

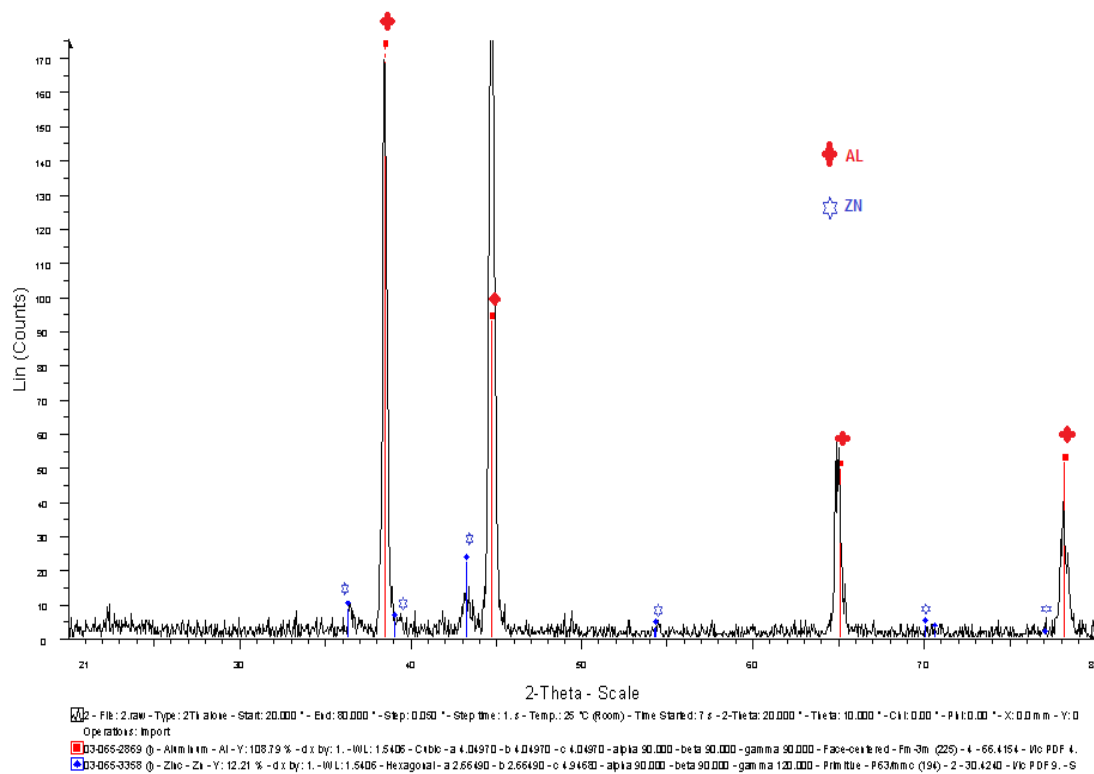
Τα ΑΛ2 και ΑΛ3 καταστράφηκαν κατά τη διάρκεια της επινικέλωσης λόγω μη σωστής τοποθέτησής τους στο λουτρό

2.3 Αποτελέσματα ανάλυσης XRD

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD που προκύπτουν μετά από κάθε στάδιο προετοιμασίας των δοκιμίων και μετά την απλή και σύνθετη μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση.

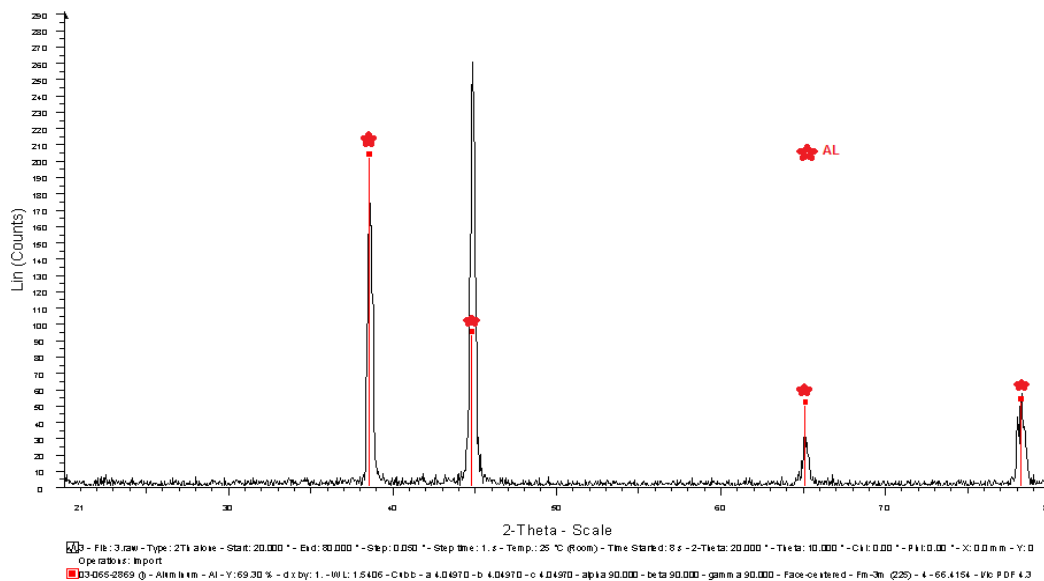


Σχήμα 2.1: Διαγράμμα XRD κράματος Al 6061



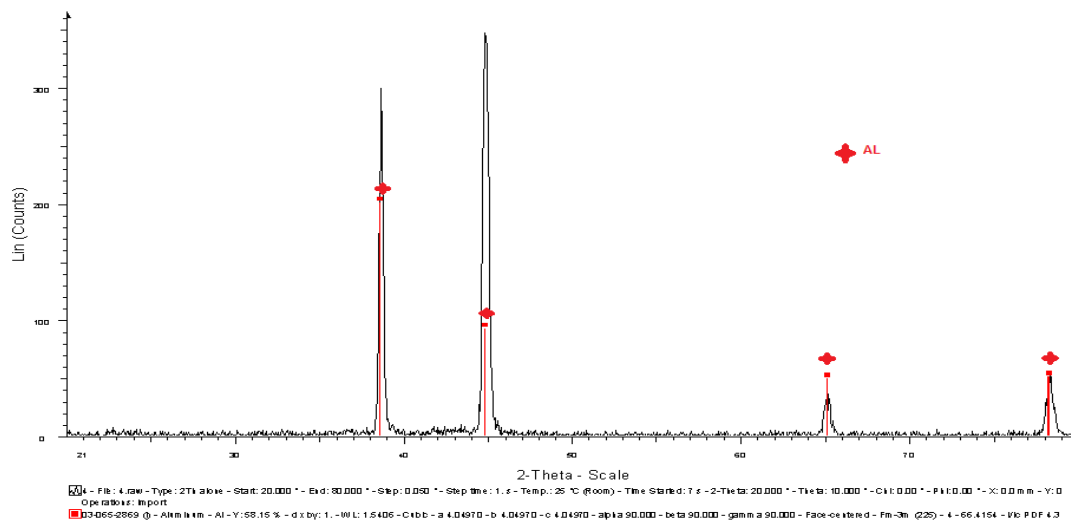
Σχήμα 2.2: Διαγράμμα XRD μετά την πρώτη επιψευδαργύρωση

Με κόκκινο χρώμα διαγράφονται οι τυπικές κορυφές του αλουμινίου, ενώ με μπλε αυτές του ψευδαργύρου. Η εμφάνιση των κορυφών ψευδαργύρου οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κατά την επιψευδαργύρωση δημιουργείται ένα λεπτό αλλά υπολογίσιμου πάχους στρώμα ψευδαργύρου στην επιφάνεια των δοκιμίων.



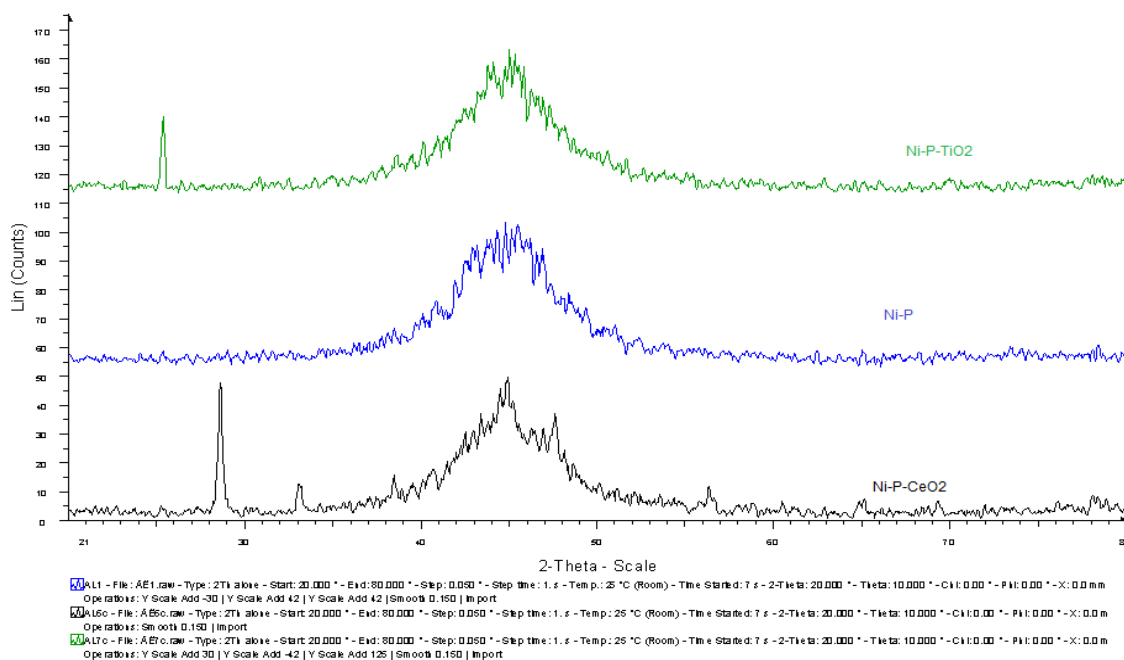
Σχήμα 2.3: Διαγράμμα XRD μετά τη δεύτερη αποξείδωση

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται διαφορά με το Σχήμα 2.2 καθώς απουσιάζουν οι κορυφές ψευδαργύρου. Αυτό σημαίνει ότι κατά το στάδιο αυτό της προετοιμασίας αφαιρείται το προαναφερθέν στρώμα ψευδαργύρου.



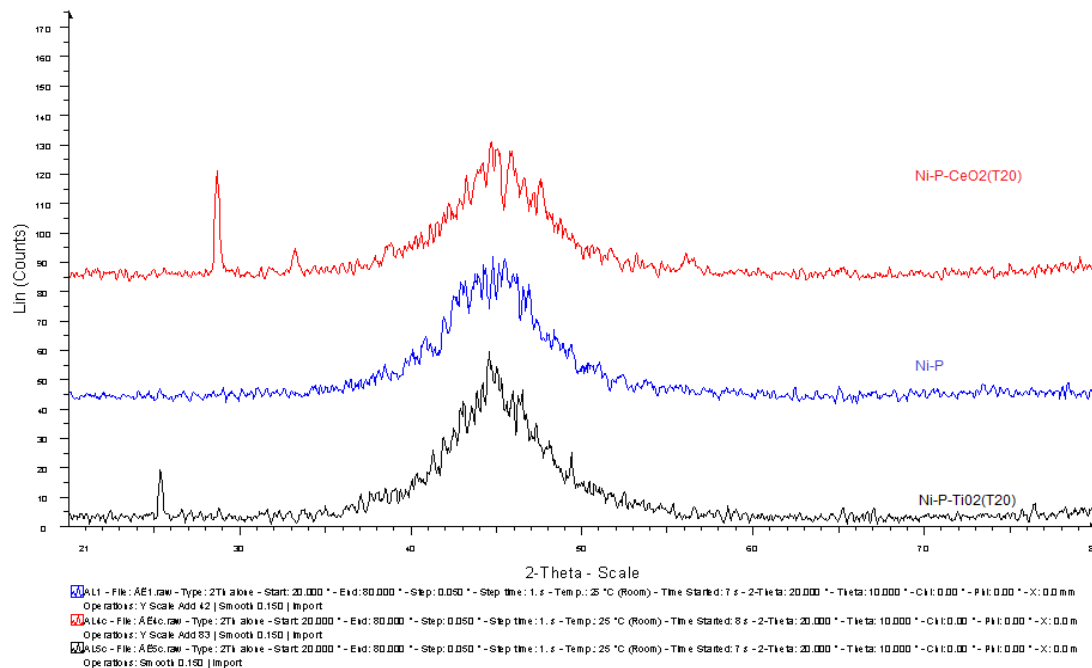
Σχήμα 2.4: Διαγράμμα XRD μετά τη δεύτερη επιψευδαργύρωση

Και σε αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούνται κορυφές ψευδαργύρου, παρόλο που έχει πραγματοποιηθεί η διαδικασία της επιψευδαργύρωσης. Άρα το τελικό στρώμα ψευδαργύρου είναι αρκετά λεπτό, έτσι ώστε να μην είναι ανιχνεύσιμο από το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ.



Σχήμα 2.5: Διαγράμματα XRD για επινικελωμένα δοκίμια Ni – P , Ni – P – CeO₂ και Ni – P – TiO₂

Στα παραπάνω διαγράμματα αποδεικνύεται ο άμορφος χαρακτήρας της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης από την ύπαρξη μιας πεπλατυσμένης κορυφής στις $2\theta = 45^\circ$. Ο άμορφος χαρακτήρας οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο των αποθεμάτων που προκύπτει από τις συνθήκες επιμετάλλωσης και κυρίως από τη χαμηλή τιμή pH. Σε αυτήν τιμή ευνοείται η επικάλυψη του φωσφόρου έναντι του νικελίου με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η ανάπτυξη των κόκκων νικελίου και άρα η δημιουργία κρυσταλλικής δομής. Σε ότι αφορά στα διαγράμματα των σύνθετων αποθεμάτων, σε αυτά παρατηρούνται εκτός από την πεπλατυσμένη κορυφή, οι κορυφές που αντιστοιχούν στις κεραμικές ενώσεις CeO_2 και TiO_2 . Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την ενσωμάτωση των σωματιδίων, τα οποία όμως δεν προκαλούν καμία αλλαγή στην κρυσταλλικότητα των αποθεμάτων. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι σε κανένα από τα παραπάνω διαγράμματα δεν παρατηρούνται κορυφές του υποστρώματος, γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι το απόθεμα έχει καλύψει ομοιόμορφα και με ικανοποιητικό πάχος την υπό εξέταση περιοχή.

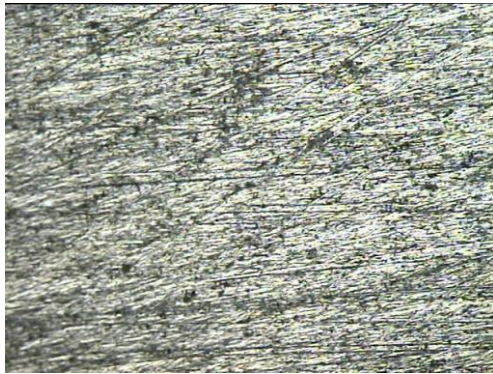


Σχήμα 2.6: Διαγράμματα XRD για επινικελωμένα δοκίμια Ni – P , Ni – P – CeO_2 (T20) και Ni – P – TiO_2 (T20)

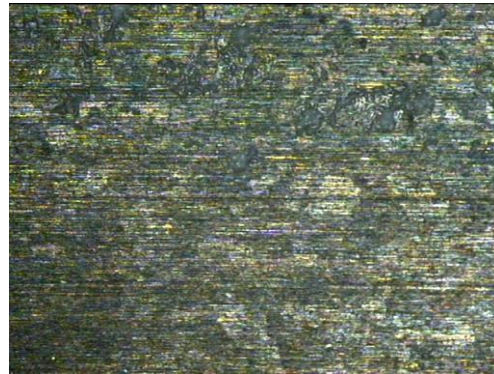
Ούτε στην περίπτωση της προσθήκης του τασιενεργού Tween 20 δε μεταβάλλεται η κρυσταλλικότητα των επικαλύψεων, όπως φαίνεται στα διαγράμματα του Σχήματος 2.11. Και σε αυτήν την περίπτωση το πάχος των επικαλύψεων είναι αρκετό έτσι ώστε να μην ανιχνεύεται το υπόστρωμα από το περιθλασίμετρο ακτίνων – X. Καθώς η ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στις κεραμικές ενώσεις δεν φαίνεται να αυξάνεται, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το τασιενεργό δεν αυξάνει την ενσωμάτωση των σωματιδίων δημητριάς και τιτανίας.

2.4 Αποτελέσματα οπτικού μικροσκοπίου

Τα επινικελωμένα δοκίμια, μέσω οπτικής παρατήρησης, φαίνονται ομοιόμορφα, χωρίς ελαττώματα όπως ρωγμές, πόροι ή ξεφλούδισμα, με τα απλά αποθέματα να έχουν χαρακτηρισική μεταλλική λάμψη και τα σύνθετα μια πιο γκρίζα ματ απόχρωση. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο στις διάφορες φάσεις της πειραματικής διαδικασίας.



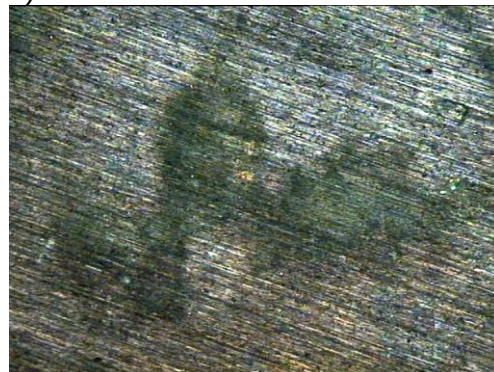
a)



b)



c)

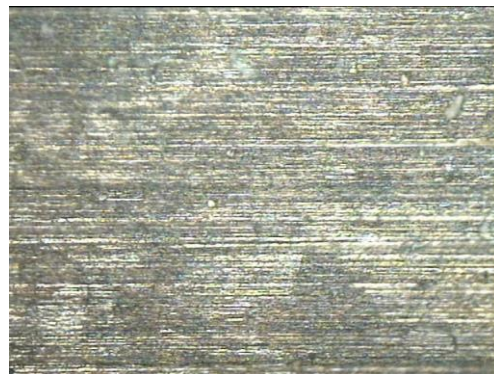


d)

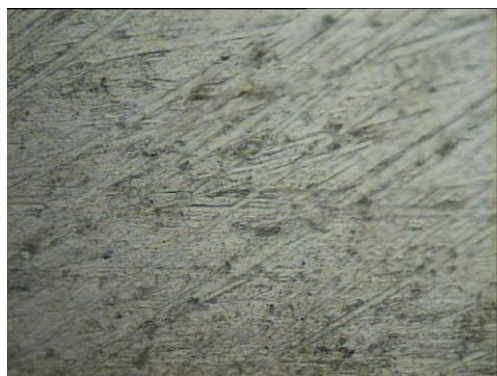
Σχήμα 2.7: Φωτογραφίες (x100) δοκιμίων οπτικού μικροσκοπίου μετά a) την πρώτη αποξείδωση, b) την πρώτη επιψευδαργύρωση, c) τη δεύτερη αποξείδωση, d) τη δεύτερη επιψευδαργύρωση.



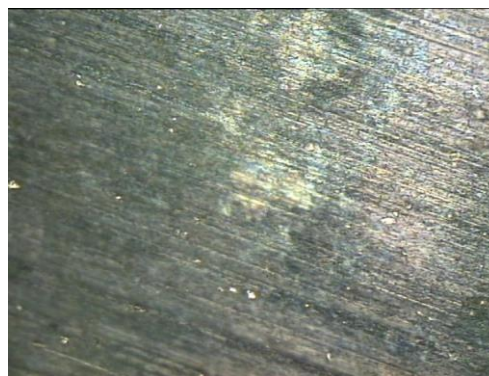
a)



b)



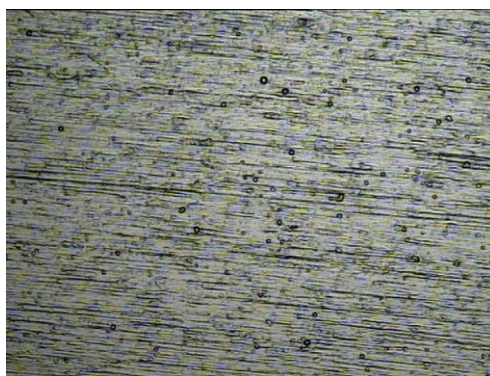
c)



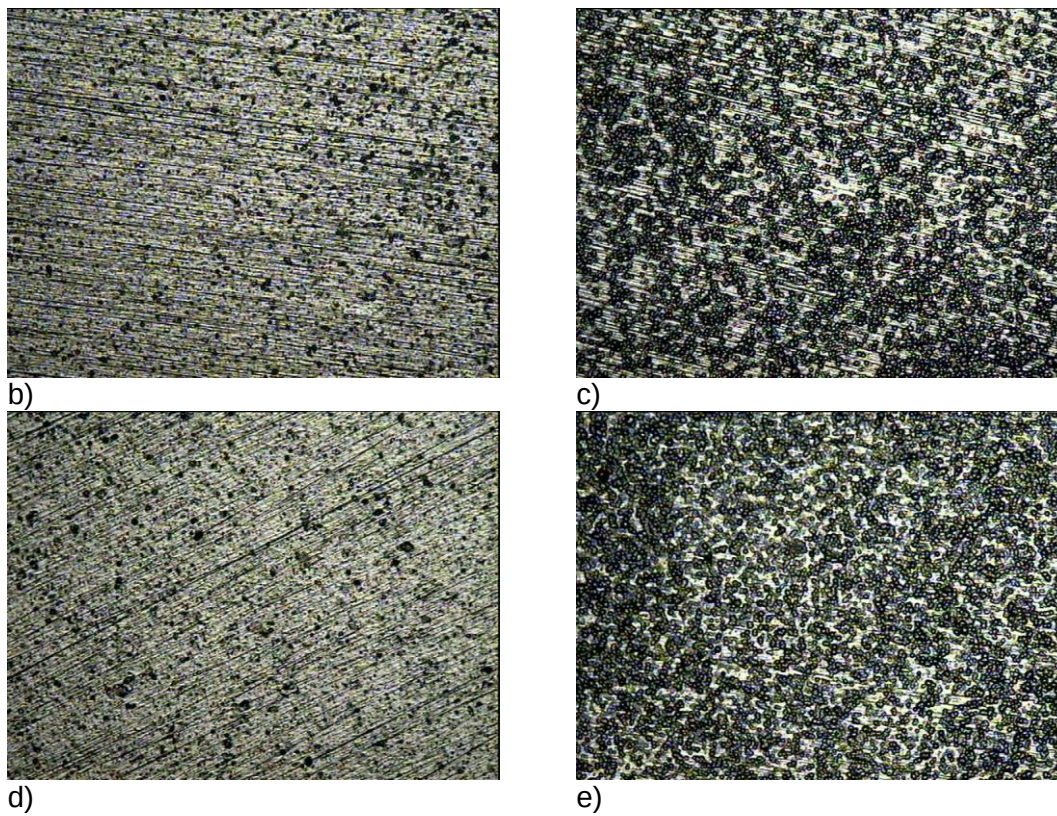
d)

Σχήμα 2.8: Φωτογραφίες (x500) δοκιμίων οπτικού μικροσκοπίου μετά a) την πρώτη αποξείδωση, b) την πρώτη επιψευδαργύρωση, c) τη δεύτερη αποξείδωση, d) τη δεύτερη επιψευδαργύρωση.

Όπως προαναφέρθηκε, κατά τη διαδικασία αποξείδωσης (acid pickling) δημιουργούνται οι συνθήκες για την ορθή εναπόθεση της επικάλυψης που θα ακολουθήσει, μέσω της απομάκρυνσης των οξειδίων της επιφάνειας (Σχήμα 2.8a). Ακολούθως για την προστασία του κράματος αλουμινίου εφαρμόζεται η πρώτη επιψευδαργύρωση (Σχήμα 2.8b). Το στρώμα ψευδαργύρου προστατεύει το αλουμίνιο από την οξείδωση στον ατμοσφαιρικό αέρα και επαναδιαλύεται μέσα στο λουτρό της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης, αφήνοντας έτσι ελεύθερη και καθαρή την επιφάνεια του αλουμινίου πάνω στην οποία γίνεται η επινικέλωση. Η βασική αρχή της διεργασίας επιψευδαργύρωσης έγκειται, στον σχηματισμό ενός στρώματος ψευδαργύρου πάνω στην επιφάνεια του αλουμινίου μέσω αντικατάστασης, σε ένα αλκαλικό διάλυμα οξειδίου του ψευδαργύρου. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πιο ομοιόμορφων επικαλύψεων. Κατά τη δεύτερη αποξείδωση (Σχήμα 2.8c) παρατηρείται διάλυση μέρους του στρώματος ψευδαργύρου. Εν τέλει, κατά τη δεύτερη επιψευδαργύρωση, δημιουργείται στην επιφάνεια των δοκιμίων ένα ομοιόμορφο και αμελητέου πάχους λεπτόκοκκο στρώμα ψευδαργύρου (Σχήμα 2.8d).



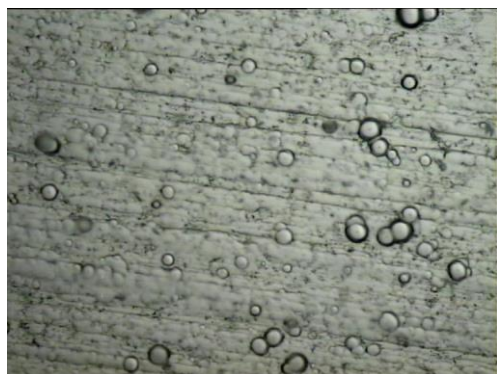
a)



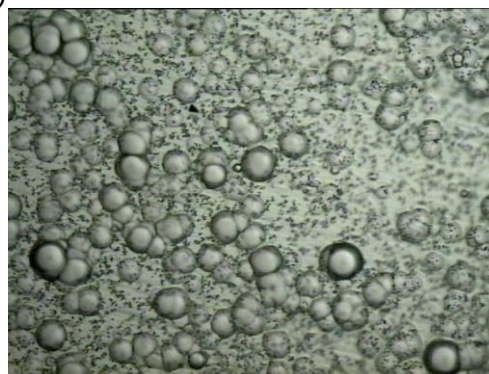
Σχήμα 2.9: Φωτογραφίες (x100) δοκιμών οπτικού μικροσκοπίου a) Ni – P, b) Ni – P – CeO₂, c) Ni – P – TiO₂, d) Ni – P – CeO₂ (T20), e) Ni – P – TiO₂ (T20)



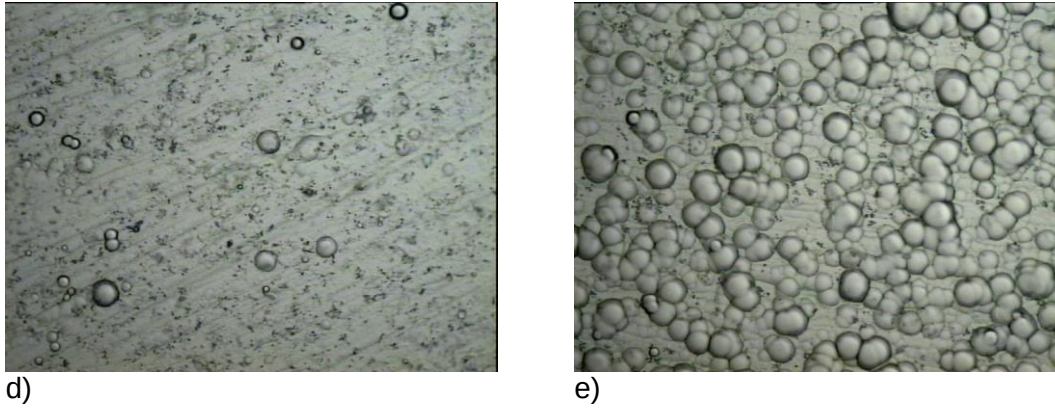
a)



b)



c)



Σχήμα 2.10: Φωτογραφίες (x500) δοκιμίων οπτικού μικροσκοπίου a) Ni – P, b) Ni – P – CeO₂, c) Ni – P – TiO₂, d) Ni – P – CeO₂ (T20), e) Ni – P – TiO₂ (T20)

Στο σχήμα 2.10 παρατίθενται φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου των πέντε (5) διαφορετικών μη ηλεκτρολυτικών επινικελώσεων. Στο Σχήμα 2.10a παρατηρείται η τυπική άμορφη δομή τέτοιων αποθεμάτων, που οφείλεται στη συναπόθεση του φωσφόρου, ο οποίος εμποδίζει την ανάπτυξη των κόκκων νικελίου. Στις σύνθετες επικαλύψεις (Σχήμα 2.10b – 2.10c) παρατηρείται ο σχηματισμών κόμβων (nodules) οι οποίοι οφείλονται στην ενσωμάτωση των κεραμικών μικροσωματιδίων, τα οποία λειτουργούν ως κέντρα πυρηνοποίησης, γύρω από τα οποία αναπτύσσεται η μήτρα Ni – P. Το γεγονός ότι η επιφάνεια των αποθεμάτων Ni – P – TiO₂ (Σχήμα 2.10c) είναι αισθητά πιο κομβώδης σε σχέση με την επιφάνεια των αποθεμάτων Ni – P – CeO₂ (Σχήμα 2.10b) μπορεί να αποδοθεί στην παρατηρούμενη βιβλιογραφικά μεγαλύτερη ενσωμάτωση των μικροσωματιδίων της τιτανίας. Η προσθήκη στο μη ηλεκτρολυτικό λουτρό της τασιενεργής ουσίας Tween 20, δε φαίνεται να επηρεάζει τη μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 2.10d – 2.10e.

2.5 Μικροσκληρότητα

Έχει αποδειχθεί ότι η προσθήκη στην EN επικάλυψη κεραμικών (σκληρών) σωματιδίων αυξάνει τη σκληρότητα του αποθέματος, ενώ το αντίθετο ισχύει με τα μαλακά σωματίδια, όπως το PTFE. Η αύξηση αυτή της σκληρότητας είναι κυρίως συνάρτηση του επιπέδου της ενσωμάτωσης και όχι τόσο της σκληρότητας αυτών καθ' αυτών των σωματιδίων. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι τιμές της μικροσκληρότητας και η τυπική τους απόκλιση των επινικελωμένων και σύνθετα επινικελωμένων επιστρωμάτων σε σύγκριση με υπόστρωμα κράματος αλουμινίου, ως ο μέσος όρος 10 μετρήσεων σε όλη την επιφάνεια των δοκιμίων (Βλ. Παράρτημα). Με την EN επιμετάλλωση επιτυγχάνεται πολύ μεγάλη αύξηση της μικροσκληρότητας.

Οι τιμές της μικροσκληρότητας παραμένουν στα ίδια επίπεδα στις σύνθετες μη ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις με κεραμικά σωματίδια CeO₂, αλλά αυξάνονται στην περίπτωση των επικαλύψεων ενισχυμένων με TiO₂. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη διαφορά στην ενσωμάτωση των δυο κεραμικών ενώσεων. Όταν σωματίδια ενσωματώνονται σε ένα στερεό διάλυμα προκαλούν τη σκλήρυνσή του δημιουργώντας ένα πρόσθετο φράγμα στην κίνηση των αταξιών της κρυσταλλικής δομής. Η κίνηση αυτή θα λάβει χώρα διαμέσου των σωματιδίων στην περίπτωση συνεκτικών με τη μήτρα σωματιδίων, ενώ θα προχωρήσει γύρω από αυτά σε αντίθετη περίπτωση. Έτσι, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα σωματίδια

τιτανίας ενσωματώνονται συμπαγώς στη μεταλλική Ni – P μήτρα σε αντίθεση με τα μικροσωματίδια δημητρίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσθήκη του τασιενεργού Tween 20 δε φαίνεται να επηρεάζει την ενσωμάτωση των κεραμικών ενώσεων και συνεπώς τις τιμές της μικροσκληρότητας. [73], [74], [75], [76], [77]

Πίνακας 2.1: Μικροσκληρότητα

Μικροσκληρότητα (HV)	
Al 6061	123±6
Ni – P	659±43
Ni – P – CeO ₂ (T20)	669±27
Ni – P – TiO ₂ (T20)	728±62
Ni – P – CeO ₂	623±15
Ni – P – TiO ₂	779±19

2.6 Τραχύτητα

Η μεγάλη επιφανειακή τραχύτητα είναι πολλές φορές μη επιθυμητή ιδιότητα, καθώς μπορεί να προκαλέσει έντονη αύξηση της θερμοκρασίας λόγω τριβής με αποτέλεσμα την καταστροφή του αποθέματος. Από την άλλη πλευρά, σε άλλες εφαρμογές, μπορεί να είναι αποδεκτή, καθώς βοηθά στην παγίδευση των λιπαντικών πάνω στην επιφάνεια και εντός των ανομοιομορφιών της. Σε ότι αφορά στις σύνθετες μη ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις, συνήθως αυτά παρουσιάζουν αυξημένες τιμές τραχύτητας. Αυτό οφείλεται στο ότι η τιμή της τραχύτητας επηρεάζεται από την ενσωμάτωση σωματιδίων στη Ni–P μήτρα, με τα μαλακά σωματίδια όπως το PTFE να μειώνουν την τιμή και τα σκληρά όπως το CeO₂ να την αυξάνουν. Το εύρος όμως της αλλαγής αυτής εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως το είδος, το μέγεθος και το κλάσμα του όγκου των σωματιδίων, όπως επίσης και το πάχος της επίστρωσης.

Οι τιμές της μέσης τραχύτητας (R_a) των δοκιμών παραμένουν σε όλες τις περιπτώσεις σε ικανοποιητικά χαμηλά επίπεδα (Πίνακας 2.2). Αυτό παρατηρείται λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των επιστρωμάτων σε P, ο οποίος και χαρακτηρίζεται από την ιδιότητα της φυσικής λίπανσης. Στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων, ενισχυμένων με TiO₂ χωρίς ή με την παρουσία T20 παρατηρείται μια μικρή αύξηση της τιμής του R_a , αλλά καθώς είναι στα όρια της τυπικής απόκλισης μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Και σε αυτήν την περίπτωση, η προσθήκη της τασιενεργής ουσίας στη δεδομένη συγκέντρωση δε φαίνεται να επηρεάζει τα αποτελέσματα. Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι χαμηλότερες τιμές μέσης επιφανειακής τραχύτητας, προέρχονται από το δοκίμιο μετά τη δεύτερη επιψευδαργύρωση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο εξαιρετικά λεπτό στρώμα ψευδαργύρου, που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας και έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη ιδιαίτερα λείας και ομοιόμορφης επιφάνειας. [78], [73], [79], [80], [81]

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η μέση τιμή 10 μετρήσεων σε όλη την επιφάνεια και η τυπική απόκλιση των μεγεθών R_a , R_t , R_z για τις διάφορες επεξεργασίες των δοκιμών (Βλ. Παράρτημα).

Πίνακας 2.2: Αποτελέσματα μέτρησης τραχύτητας

	R_a (μm)	R_t (μm)	R_z (μm)
--	------------	------------	------------

Al 6061	$0,3 \pm 0,09$	$3,0 \pm 1,42$	$1,9 \pm 0,56$
1 ^η αποξειδωση	$0,2 \pm 0,02$	$1,7 \pm 0,18$	$1,3 \pm 0,12$
1 ^η επιψευδαργύρωση	$0,2 \pm 0,06$	$2,2 \pm 0,75$	$1,5 \pm 0,44$
2 ^η αποξειδωση	$0,2 \pm 0,13$	$3 \pm 2,24$	$1,6 \pm 1,5$
2 ^η επιψευδαργύρωση	$0,16 \pm 0,07$	$2,34 \pm 1,7$	$1,23 \pm 0,7$
Ni – P	$0,3 \pm 0,13$	$3,6 \pm 2,64$	$2 \pm 0,69$
Ni – P – CeO ₂ (T20)	$0,3 \pm 0,09$	$4,6 \pm 1,71$	$2,7 \pm 0,86$
Ni – P – TiO ₂ (T20)	$0,4 \pm 0,11$	$4,1 \pm 1,04$	$3 \pm 0,72$
Ni – P – CeO ₂	$0,3 \pm 0,07$	$3,7 \pm 1,1$	$2,3 \pm 0,52$
Ni – P – TiO ₂	$0,5 \pm 0,19$	$5,2 \pm 1,84$	$3,8 \pm 1,34$

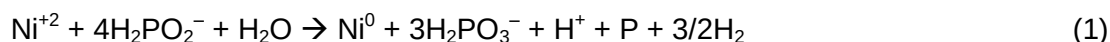
2.7 Αντίσταση σε διάβρωση

Στον Πίνακα 2.3 παρατίθενται για το κράμα αλουμίνιο και τα επινικελωμένα δοκίμια το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}), η αντίσταση πόλωσης (R_p) και ο ρυθμός διάβρωσης (CorrRate). Σε ιδιαίτερα αρνητικές περιοχές δυναμικού (-744 mV) βρίσκεται το κράμα αλουμινίου 6061 παρουσιάζοντας όμως ιδιαίτερα χαμηλό ρυθμό διάβρωσης της τάξης του 0.005 mm/yr. Αυτό σημαίνει ότι το κράμα αλουμινίου παρουσιάζει έντονη τάση για διάβρωση, η οποία όμως λαμβάνει χώρα με πολύ αργό ρυθμό, λόγω του παθητικού στρώματος οξειδίου του αλουμινίου (Al₂O₃) που σχηματίζεται στην επιφάνειά του. Η δράση αυτή του παθητικού στρώματος, μπορεί να φανεί από τα αποτελέσματα της ανάλυσης Tafel σε δοκίμιο μετά από αποξειδωση. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά τη διαδικασία της αποξειδωσης, απομακρύνονται τα οξείδια της επιφάνειας, μέσω της εμβάπτισης του δοκιμίου σε όξινο λουτρό. Η απομάκρυνση αυτή του οξειδίου έχει ως αποτέλεσμα την έντονη αύξηση του ρυθμού διάβρωσης έως και 2000%. Πρέπει να σημειωθεί ότι το οξείδιο του αλουμινίου που σχηματίζεται αυθόρμητα στην επιφάνεια αλουμινίων και κραμάτων κατά την έκθεση στην ατμόσφαιρα, δεν μπορεί να αποτελέσει ικανοποιητική μέθοδο προστασίας, καθώς είναι ιδιαίτερα λεπτό και πολύ εύκολο να απομακρυνθεί είτε μηχανικά είτε χημικά.

Η απλή και σύνθετη Ni-P επιμετάλλωση μεταφέρει το δυναμικό των συστημάτων σε πολύ πιο ευγενείς περιοχές και ταυτόχρονα μειώνει το ρυθμό διάβρωσης. Η δράση αυτή της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης οφείλεται κατά βάση στην ύπαρξη του φωσφόρου μέσα στη μεταλλική μήτρα. Κατά την ανοδική πόλωση των δοκιμίων (πάνω μέρος καμπυλών), παρατηρείται εκλεκτική διάλυση του νικελίου (Ni) με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της επιφάνειας σε φώσφορο, ο οποίος δρα ως παθητικοποιημένο στρώμα ή φράγμα εμποδίζοντας την περαιτέρω διάβρωση. Αξίζει να τονιστεί ότι η πολύ μεγάλη διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο υπόστρωμα και την επικάλυψη, θα οδηγήσει σε έντονη διάβρωση με βελονισμούς και σε ολική καταστροφή του συστήματος σε περίπτωση ύπαρξης ατελειών στην επικάλυψη, όπως πόροι και ρωγμές. Το γεγονός αυτό υπερτονίζει την ανάγκη για επικαλύψεις χωρίς ελαττώματα.

Η προσθήκη των κεραμικών ενώσεων δε φαίνεται να επηρεάζει τα δυναμικά διάβρωσης των δοκιμίων, μειώνει όμως περαιτέρω τις πυκνότητες ρευμάτων διάβρωσης και άρα τους ρυθμούς διάβρωσής τους. Το γεγονός αυτό μπορεί αν αποδοθεί στο ότι τα κεραμικά μικροσωματίδια, μειώνουν τη διαθέσιμη προς διάβρωση μεταλλική επιφάνεια, δημιουργώντας παράλληλα πιο συμπαγή αποθέματα αποκλείοντας τους δρόμους διάχυσης ιόντων.

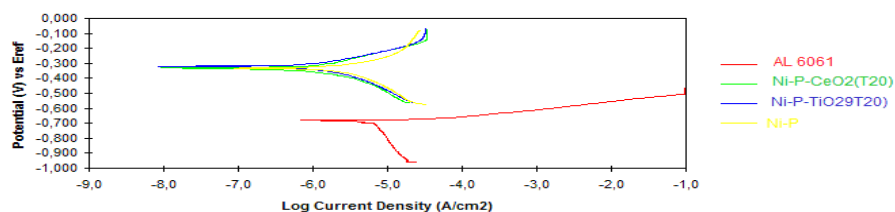
Σε ότι αφορά στην προσθήκη της τασιενεργής ουσίας Tween 20 και σε αυτήν την περίπτωση δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των αποθεμάτων (Σχήματα 2.12 – 2.13). Οι πολύ μικρές διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται τόσο στις πυκνότητες ρευμάτων διάβρωσης όσο και στα δυναμικά, μπορούν ενδεχομένως να αποδοθούν στη δράση του τασιενεργού. Κατά τη διάρκεια της μη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης λαμβάνει χώρα έκκλυση H_2 ως προϊόν της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταξύ Ni^{2+} και $H_2PO_2^-$ σύμφωνα με την αντίδραση (1):



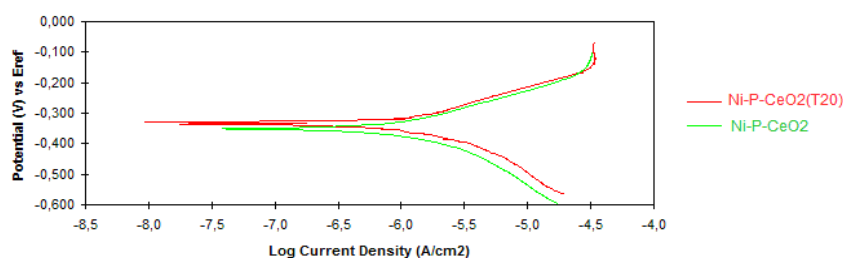
Το εκλυόμενο αυτό αέριο H_2 είναι δυνατόν να προσροφηθεί στην επιφάνεια των αποθεμάτων, εμποδίζοντας την απόθεση του Ni με αποτέλεσμα την εμφάνιση μικροπόρων. Τα μόρια του τασιενεργού βοηθούν στην απομάκρυνση των μικροσκοπικών φυσαλίδων H_2 από την επιφάνεια του υποστρώματος, μέσω της προσρόφησής τους στη διεπιφάνεια υγρού- H_2 . Οι φυσαλίδες αυτές μεταφέρονται στην επιφάνεια του λουτρού και δημιουργούν το παρατηρούμενο άφρισμά του, αλλά και τελικά αποθέματα χωρίς πόρους και άρα με θετικότερες τιμές δυναμικών διάβρωσης και μικρότερους ρυθμούς. [82], [70], [83], [84], [85]

Πίνακας 2.3: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά δοκιμών (Tafel)

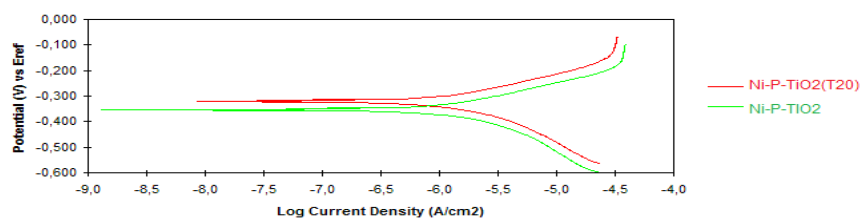
Δοκίμια	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	BetaC mV/decad e	Beta mV/decad e	Rp(kOhm .cm ²)	CorrRate(mm/yr)
Al6061	-744	0,4	194,5	23,7	21	0,005
Al6061 μετά από αποξειδω ση	-682,7	9,604	2040,2	43,2	1,91	0,105
Ni – P	-332,9	7,85	541,9	304,3	10,79	0,078
Ni – P – CeO ₂ (T20)	-331,9	0,38	126,5	120,5	70,94	0,004
Ni – P – TiO ₂ (T20)	-321,2	0,72	150,7	104,8	37,47	0,007
Ni – P – CeO ₂	-351,8	1,71	236,4	162	24,39	0,017
Ni – P – TiO ₂	-354	1,042	173,8	112,5	28,47	0,010



Σχήμα 2.11: Ηλεκτροχημικές καμπύλες πόλωσης για τα δοκίμια AL 6061, Ni – P – CeO₂ (T20), Ni – P – TiO₂ (T20), Ni – P



Σχήμα 2.12: Ηλεκτροχημικές καμπύλες πόλωσης για τα δοκίμια Ni – P – CeO₂ (T20) και Ni – P – CeO₂



Σχήμα 2.13: Ηλεκτροχημικές καμπύλες πόλωσης για τα δοκίμια Ni – P – TiO₂ (T20) και Ni – P – TiO₂

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Συμπεράσματα

3.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της μη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης επιστρώματα Ni-P ενισχυμένα με κεραμικά μικροσωματίδια CeO₂ και TiO₂. Για να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά των σωματιδίων στην EN μήτρα και μεγαλύτερη διαβροχή τους από το διάλυμα της επιμετάλλωσης, χρησιμοποιήθηκε η τασιενεργή ουσία Tween 20 σε συγκέντρωση 0,05 mL/L. Τα δοκίμια αρχικά αφού πραγματοποιήθηκε η κατάλληλη προετοιμασία της επιφάνειάς τους για να δημιουργηθούν οι κατάλληλες συνθήκες για την επίτευξη ομοιόμορφων και σταθερών επικαλύψεων, υποβλήθηκαν στη διαδικασία της απλής μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης και της σύνθετης μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης. Παρατηρώντας τα δοκίμια στα διάφορα στάδια όλων των διεργασιών που υπέστησαν προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Κατά τις αρχικές διαδικασίες προετοιμασίας και με βάσει τα διαγράμματα XRD παρατηρήθηκε ότι κατά τη διαδικασία της πρώτης επιψευδαργύρωσης δημιουργήθηκε ένα λεπτό και υπολογίσιμου πάχους στρώμα ψευδαργύρου στην επιφάνεια του δοκιμίου. Στη διάρκεια της δεύτερης αποξείδωσης αφαιρέθηκε το προαναφερθέν στρώμα ψευδαργύρου, ενώ κατά τη δεύτερη επιψευδαργύρωση παρόλο που έχει πραγματοποιηθεί η διαδικασία της επιψευδαργύρωσης δεν παρατηρούνται κορυφές ψευδαργύρου. Αυτό σημαίνει ότι με τη διαδικασία αυτή επιτεύχθηκε το τελικό στρώμα να είναι αρκετά λεπτό ώστε να μην ανιχνεύεται από το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ. Παρατηρώντας τώρα τα συγκριτικά διαγράμματα XRD των επινικελωμένων δοκιμίων Ni – P , Ni – P – CeO₂ και Ni – P – TiO₂ προκύπτει ότι τα αποθέματα έχουν καλύψει ομοιόμορφα και με ικανοποιητικό πάχος την υπό εξέταση περιοχή, γεγονός που αποδεικνύεται από την απουσία κορυφών του υποστρώματος στα διαγράμματα. Η δομή των σύνθετων και απλών αποθεμάτων χαρακτηρίζεται ως άμορφη, όπως προκύπτει από τις πεπλατυσμένες κορυφές των διαγραμμάτων. Επίσης, από τα διαγράμματα που προέκυψαν μετά την προσθήκη της τασιενεργής ουσίας T20, συμπεραίνεται ότι η κρυσταλλικότητα των επικαλύψεων παραμένει αμετάβλητη, όπως επίσης ότι δεν αυξάνεται η ενσωμάτωση των σωματιδίων δημητρίας και τιτανίας.

Κατά την παρατήρηση τώρα των δοκιμίων από τις φωτογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου τα δοκίμια φαίνονται ομοιόμορφα, χωρίς ελαττώματα όπως ρωγμές, πόροι ή ξεφλούδισμα, με τα απλά αποθέματα να έχουν χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη και τα σύνθετα μια πιο γκριζα ματ απόχρωση. Η βασική αρχή της διεργασίας επιψευδαργύρωσης έγκειται, στον σχηματισμό ενός στρώματος ψευδαργύρου πάνω στην επιφάνεια του αλουμινίου μέσω αντικατάστασης, σε ένα αλκαλικό διάλυμα οξειδίου του ψευδαργύρου. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πιο ομοιόμορφων επικαλύψεων. Επίσης, η προσθήκη στο μη ηλεκτρολυτικό λουτρό της τασιενεργής ουσίας Tween 20, δε φαίνεται να επηρεάζει τη μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων.

Όσον αφορά τώρα τις μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων και τις αλλαγές στις τιμές τους κατά τις διαδικασίες που υπέστησαν, οι πίνακες των τιμών που δημιουργήθηκαν μετά από δειγματοληψία στα διάφορα στάδια βοήθησαν στην εξαγωγή των ακόλουθων συμπερασμάτων. Παρατηρώντας τους πίνακες της μικροσκληρότητας οι τιμές της παραμένουν στα ίδια επίπεδα στις σύνθετες μη ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις με κεραμικά σωματίδια CeO₂, αλλά αυξάνονται στην περίπτωση των επικαλύψεων ενισχυμένων με TiO₂. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη διαφορά στην ενσωμάτωση των δυο κεραμικών ενώσεων. Γενικά συμπεραίνεται ότι τα σωματίδια

τιτανίας ενσωματώνονται συμπαγώς στη μεταλλική Ni – P μήτρα σε αντίθεση με τα μικροσωματίδια δημητρίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσθήκη του τασιενεργού Tween 20 δε φαίνεται να επηρεάζει την ενσωμάτωση των κεραμικών ενώσεων και συνεπώς τις τιμές της μικροσκληρότητας. Οι τιμές της μέσης τραχύτητας (R_a) των δοκιμίων παραμένουν σε όλες τις περιπτώσεις σε ικανοποιητικά χαμηλά επίπεδα. Αυτό παρατηρείται λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των επιστρωμάτων σε P, ο οποίος και χαρακτηρίζεται από την ιδιότητα της φυσικής λίπανσης. Στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων, ενισχυμένων με TiO_2 χωρίς ή με την παρουσία T20 παρατηρείται μια μικρή αύξηση της τιμής του R_a , αλλά καθώς είναι στα όρια της τυπικής απόκλισης μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Και σε αυτήν την περίπτωση, η προσθήκη της τασιενεργής ουσίας στη δεδομένη συγκέντρωση δε φαίνεται να επηρεάζει τα αποτελέσματα. Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι χαμηλότερες τιμές μέσης επιφανειακής τραχύτητας, προέρχονται από το δοκίμιο μετά τη δεύτερη επιψευδαργύρωση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο εξαιρετικά λεπτό στρώμα ψευδαργύρου, που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας και έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη ιδιαίτερα λείας και ομοιόμορφης επιφάνειας.

Τέλος όσον αφορά την ιδιότητα της αντίστασης σε διάβρωση σύμφωνα με τα διαγράμματα σε ιδιαίτερα αρνητικές περιοχές δυναμικού (-744 mV) βρίσκεται το κράμα αλουμινίου 6061 παρουσιάζοντας όμως ιδιαίτερα χαμηλό ρυθμό διάβρωσης της τάξης του 0.005 mm/yr. Αυτό σημαίνει ότι το κράμα αλουμινίου παρουσιάζει έντονη τάση για διάβρωση, η οποία όμως λαμβάνει χώρα με πολύ αργό ρυθμό, λόγω του παθητικού στρώματος οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3) που σχηματίζεται στην επιφάνειά του. Η απλή και σύνθετη Ni–P επιμετάλλωση μεταφέρει το δυναμικό των συστημάτων σε πολύ πιο ευγενείς περιοχές και ταυτόχρονα μειώνει το ρυθμό διάβρωσης. Κατά την ανοδική πόλωση των δοκιμίων, παρατηρείται εκλεκτική διάλυση του νικελίου (Ni) με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της επιφάνειας σε φώσφορο, ο οποίος δρα ως παθητικό στρώμα ή φράγμα εμποδίζοντας την περαιτέρω διάβρωση. Η προσθήκη των κεραμικών ενώσεων δε φαίνεται να επηρεάζει τα δυναμικά διάβρωσης των δοκιμίων, μειώνει όμως περαιτέρω τις πυκνότητες ρευμάτων διάβρωσης και άρα τους ρυθμούς διάβρωσής τους. Σε ότι αφορά στην προσθήκη της τασιενεργής ουσίας Tween 20 και σε αυτήν την περίπτωση δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των αποθεμάτων. Κατά τη διάρκεια της μη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης λαμβάνει χώρα έκλυση H_2 . Το εκλυόμενο αυτό αέριο H_2 είναι δυνατόν να προσροφηθεί στην επιφάνεια των αποθεμάτων, εμποδίζοντας την απόθεση του Ni με αποτέλεσμα την εμφάνιση μικροπόρων. Τα μόρια του τασιενεργού βοηθούν στην απομάκρυνση των μικροσκοπικών φυσαλίδων H_2 από την επιφάνεια του υποστρώματος, μέσω της προσρόφησής τους στη διεπιφάνεια υγρού– H_2 . Οι φυσαλίδες αυτές μεταφέρονται στην επιφάνεια του λουτρού και δημιουργούν το παρατηρούμενο άφρισμά του, αλλά και τελικά αποθέματα χωρίς πόρους και άρα με θετικότερες τιμές δυναμικών διάβρωσης και μικρότερους ρυθμούς.

Ανακεφαλαιώνοντας καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ανάλογα τη χρήση του αλουμινίου επιλέγουμε και τη κατάλληλη διαδικασία επεξεργασίας του. Σε χρήσεις που απαιτούν υλικά με μεγαλύτερη σκληρότητα και αντοχή (π.χ. μηχανές αυτοκινήτων) προτείνεται η επινικέλωση αλουμινίου με προσθήκη οξειδίου του Τιτανίου και τασιενεργής ουσίας Tween 20 αφού έχει τη μεγαλύτερη σκληρότητα απ τα υπόλοιπα. Τέτοιου είδους εφαρμογές απαιτούν μικρές τιμές τραχύτητας, δηλαδή λίγες τριβές πράγμα που επιτυγχάνεται με κάθε είδους επινικέλωση. Τέλος, σε χημικές και βιομηχανικές χρήσεις, οι οποίες απαιτούν μικρές τιμές διάβρωσης του υλικού επιλέγουμε επινικέλωση με μικρή τάση και μικρό ρυθμό διάβρωσης. Σύμφωνα με τους πίνακες το κατάλληλο δοκίμιο είναι το Ni – P – TiO_2 με Tween 20 ($E_{corr} = -321,2$ mV και $CorrRate = 0,07$ mm/yr). Στον τομέα των ηλεκτρονικών, σε εξαρτήματα

όπως ψύκτρες (heat sinks), δίσκοι Η/Υ (computer drive mechanisms), δίσκοι μνήμης (memory discs), σύνδεσμοι (junction fittings), υποδοχές (connectors) κα. όπου το μη ηλεκτρολυτικά επινικελωμένο αλουμίνιο χρησιμοποιείται ευρύτατα ως υλικό κατασκευής, τα σύνθετα και απλά αποθέματα που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία θα μπορούσαν να ενισχύσουν την αντίσταση σε διάβρωση και φθορά που απαιτείται σε τέτοιου είδους εφαρμογές.

Τέλος, προτείνεται περεταίρω έρευνα με σκοπό την αποσαφήνιση της λειτουργίας του τασιενεργού Tween 20 στο μη ηλεκτρολυτικό λουτρό αλλά και την επίδρασή του στις ιδιότητες των τελικών αποθεμάτων. Η έρευνα αυτή μπορεί να περιλαμβάνει αντίστοιχα με την παρούσα εργασία πειράματα, στα οποία το Tween 20 θα βρίσκεται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, καθώς, όπως αποδεικνύεται βιβλιογραφικά, η συμβολή των τασιενεργών ουσιών στη μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση είναι σημαντική.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Θ. Σκουλικίδης – Π. Βασιλείου “Διάβρωση και προστασία Υλικών ” Εκδόσεις Συμεών 2007
2. M. Fontana Corrosion engineering 3rd edition McGraw Hill 1986
3. B.S Cramer, Introduction to forms of corrosion, Fundamentals Testing and Protection ,Vol 13A ASM Handbook International 2003
4. «ΥΛΙΚΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ», εκδόσεις ΕΜΠ Αθήνα 2005
5. Ν.Σ.Σπυρέλλης " Τεχνολογία επιμεταλλώσεων",
6. Robert P. Tracy, Gary J. Shawhan, ‘Practical Guide to Using Ni – P Electroless Nickel Coatings’, Materials Selection & Design(1990).
7. *www.Wikipedia.org/Magnesium*
8. G.G.Gawrilov, Chemical (Electroless) Nickel Plating, Portcullis Press Ltd., Queensway House, Redhill, Surrey, RH1 1QS, England, 1979; p.68-72.
9. A. Brenner & G. Riddell, J. Res. Nat. Bur. Std., 37,31 (1946); *ibid.*, 39,385 (1947).
10. A. Wurtz, Ann. Chim. Et Phys., 3, 11 (1844).
11. F. A. Roux, U.S. patent 1, 207,218 (1916).
12. Α. Λεκάτου “Εισαγωγή στην διάβρωση και προστασία των μετάλλων” Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2005
13. K.U Kainer, P. Bala Srinivasn, and Dietzel W Shreirs Corrosion Corrosion of Magnesium and its Alloys
14. G.Gutzeit, Plating, 46, 1158 (1959); *ibid.*, 47, 63 (1960).
15. N.Feldstein & T.S. Lancsek, J.E lectrochem. Soc., 118, 869 (1971).
16. 94 G.S.Cargill III, J.Appl.Phys., 41, 12 (1970).
17. T.Schmdt et al., Nucl.Instr. & Methods, 199, 359 (1982).
18. 64 R.Weil & K.Parker, Electroless Plating:Fundamentals & Applications, ch.4 (110-137) (1990).
19. Π.Βασιλείου, Κ Κόλλια, Κ. Σαμαρά Μη ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις Αθήνα 2005
20. Binary Phase Diagrams, T.B.Massalski, chief ed., American Society for Metals, Metals Park,OH, 1986.
21. J.P.Randin & H.E.Hintermann, J.Electrochem. Soc., 115,480 (1968).

22. T.Omi, S.Kokunai & H.Yamamoto, Trans. Jpn. Inst. Metals, 17, 370 (1976).
23. W.Wiegand & K.Schwitzgebel, Metall, 21, 1024 (1967).
24. M.Sadeghi, P.D.Longfield & C.F.Beer, Trans. Inst. Metal Finish., 61, 141 (1983)
25. T.Yamasaki, H.Izumi & H.Sunada, Scripta Met., 15, 177 (1981).
26. E.Vafaei-Makhsoos, E.L.Thomas & L.E.Toth, Metall. Trans., 9A, 1449 (1978).
27. I.Kim, R.Weil & K.Parker, Plat. & Surf. Fin., 76 (2), 62 (1989).
28. Kim & R.Weil, Testing of Metallic & Inorganic Coatings, ASTM STP 947, W.B. Harding & G.DiBari, eds., Am.Soc.Testing & Materials, Philadelphia, PA; p.11-18.
29. K.Parker, unpublished data.
30. A.H.Graham, R.W.Lindsay & H.J.Read, J.Electrochem.Soc., 112, 401 (1965).
31. K.Parker, Plating, 61, 834 (1974).
32. S.T.Pai, J.P.Morton & J.B.Brown, J.Appl.Phys., 43, 282 (1972).
33. G.Gutzeit & E.T.Mapp, Corrosion Tech., 3, 331 (1956).
34. A.A.Smith, Oak Ridge National Lab. Report Y2269 (1982).
35. M.W.Poore, Union Carbide Nucl. Div. Prelim. Report Y/DL-838 (1982)
36. M.Schwartz & G.O.Mallory, J.Electrochem. Soc., 123, 606 (1976).
37. A.A.Albert et al., J. Appl.Phys., 28, 1258 (1967).
38. C.H.Mnjer & A.Brenner, Plating, 44, 1297 (1957).
39. K.Parker, Plating, 61, 834 (1974).
40. D.Butschow & G.Gawrilov, Metalloberflaeche, 34, 238, 1980
41. A.J.Gould, P.J.Boden & S.J.Harris, ibid., 61, 97, 1983
42. G.G.Gawrilov, Chemical (Electroless) Nckel Plating, Portcullis Press Ltd., Queensway House, Redhill, Surrey, RH1 1QS, England, 1979; p.68-72
43. P.Ahuja, 'Electroless Nickel Coating for Jet Engine Turbine Blades', Proc. Electroless Nickel Conference, Products Finishing Magazine 1982.
44. E.F.Duffek, D.W.Baudrand, CEF & J.G.Donaldson, CEF, Electroless Plating: Fundamentals and Applications, ed. G.O.Mallory & J.B.Hajdu, Americans Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990, p.229-258
45. I. Apachitei, F.D. Tichelaar, J. Duszczynka, L. Katgermana, Surf. Coat. Technol., 149 (2002), p. 263

46. G. Jiaqiang, L. Lei, Y. Wu, S. Bin, W. Hu, Surf. Coat. Technol., 200 (2006), p. 5836
47. J.P. Ge, R.X. Che, X.Z. Wang, Plat. Surf. Fin., 85 (1987), p. 69
48. B. Bozzini, C. Martin, P.L. Cavallotti, E. Lanzoni, Wear, 225 (1999), p. 806
49. Y.Y. Liu, J. Yub, H. Huang, B.H. Xu, X.L. Liu, Y. Gaob, X.L. Dong, Surf. Coat. Technol., 201 (2007), p. 7246
50. J.N. Balaraju, S.K. Seshadri, Trans. IMF, 77 (1999), p.84
51. H. Xinmin, D. Zonggang, Trans. IMF 70(2), (1992), p.84
52. J.N. Balaraju, T.S.N. Sankara Narayana, S.K. Seshardi, J. Appl. Electrochem., 33 (2003), p. 807
53. A. Grosjean, M. Rezrazi, J. Takadoun, P. Bercot, Surf. Coat. Technol., 137 (1), (2001),p. 92
54. J.N. Balaraju, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, J. Solid State Electrochem., 5 (2001), p. 334
55. Γ.(. Χρυσουλάκης, (. Ι. Παντελής, «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών» (εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008)
56. <http://www.aluminium.gr/pdf/pdf10-05/156.pdf>
57. Καθηγητής Χρ. Ν. Παναγόπουλος, Υποψ. (ιδάκτωρ Ε. Γεωργίου, «Βιομηχανικά κράματα», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλειών – Μεταλλουργών, Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας
58. William M. Steen, “Laser material processing” (Springer – Verlag, London, 1993)
59. <http://users.uoi.gr/mgeorgat/alloys.pdf>
60. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3328>
61. Zielinska K., Stankiewicz A. and Szczygieł I., J. Colloid Interface Sci. 377:362 (2012)
62. Mallory G.O., Hajdu J.B., Electroless Plating: Fundamentals and Applications, Noyes Publications/William Andrew Publishing, LLC, New York, (1991).
63. Novakovic J., Vassiliou P., Samara Kl. and Argyropoulos Th., Surf. Coat. Technol. 201:895 (2006).
64. Novakovic J., Vassiliou P. and Georgiza E., Int. J. Electrochem. Sci. 8:3615 (2013).
65. Sharma A. and Singh A.K., J. Mater. Eng. Perform. 22:176 (2013).

- 66.** Grosjean A., Rezrazi M., Takadoun J. and Bercot P., *Surf. Coat. Technol.* **137**:92 (2001).
- 67.** Qu N.S., Zhu D. and Chan K.C., *Scr. Mater.* **54**:1421 (2006).
- 68.** Schem M., Schmidt T., Gerwann J., Wittmar M., Veith M., Thompson G.E., Molchan I.S., Hashimoto T., Skeldon P., Phani A.R., Santucci S. and Zheludkevich M.L., *Corros. Sci.* **51**:2304 (2009).
- 69.** Balathandan S. and Seshadri S.K., *Met. Finish.* **92**:49 (1994).
- 70.** Nwosu N., Davidson A., Hindle C. and Barker M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**:5635 (2012).
- 71.** Tadros T.F., *Applied Surfactants*, Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2005).
- 72.** Έλσα Γεώργιζα, Μελέτη της τεχνητής πατίνας σε ορείχαλκο και προστασία, Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2008
- 73.** Balaraju J.N., Sankara Narayanan T.S.N. and Seshadri S.K., *J. Appl. Electrochem.* **33**:807 (2003).
- 74.** Novakovic J. and Vassiliou P., *Electrochim. Acta* **54**:2499 (2009).
- 75.** Callister W.D., *Materials science and engineering: an introduction*, John Wiley & Sons, Inc. (2007).
- 76.** Martin J.W., *Precipitation Hardening*, 2nd edition, Butterworth–Heinemann, Oxford, (1989).
- 77.** Momenzadeh M. and Sanjabi S., *Mater. Corros.* **63**:614 (2012).
- 78.** Sudagar J., Lian J.S., Jiang Q., Jiang Z.H., Li G.Y. and Elansezhian R., *Prog. Org. Coat.* **74**:788 (2012).
- 79.** Felstein N., Lancsek T., Lindsay D. and Salerno L., *Met. Finish.* **81**:35 (1983).
- 80.** Elansezhian R., Ramamoorthy B. and Kesavan Nair P., *Surf. Coat. Technol.* **203**:709 (2008).
- 81.** Wheeler D., Moffat T.P., McFadden G.B., Coriell S. and Josell D., *J. Electrochem. Soc.* **151**:C538 (2004).
- 82.** Randin J.P. and Hintermann H.E., *J. Electrochem. Soc.* **160**:117 (1970).
- 83.** Chen B.H., Hong L., Ma Y. and Ko T.M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**:2668 (2002).
- 84.** Deflorian F., Fedel M., Rossi S. and Kamarchik P., *Electrochim. Acta* **56**:7833 (2011).
- 85.** Montemora M.F., Trabelsi W., Lamaka S.V., Yasakau K.A., Zheludkevich M.L., Bastos A.C. and Ferreira M.G.S., *Electrochim. Acta* **53**:5913 (2008).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Α. Μικροσκληρότητα

A/A	Al 6061	Ni – P	Ni – P – CeO ₂ (T20)	Ni – P – TiO ₂ (T20)	Ni – P – CeO ₂	Ni – P – TiO ₂
1	135	674	678	615	622	793
2	123	674	670	705	638	772
3	114	714	661	724	608	754
4	125	608	630	705	637	803
5	119	625	704	815	608	771
6	121			704		
7	126			762		
8	124			792		
9	130					
10	117					
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ	123,4	659,0	668,6	727,8	622,6	778,6
ΤΥΠ. ΑΠΟΚΛΙΣΗ	6,17	42,52	26,88	62,38	14,76	19,42

Β. Τραχύτητα

Al 6061

A/A	R _a	R _t	R _z
1	0,29	2,4	1,7
2	0,18	1,5	1,3
3	0,42	5,4	2,9
4	0,33	2,8	2,2
5	0,18	2,4	1,6
6	0,26	2,5	1,8
7	0,37	5,6	2,7
8	0,25	2,3	1,6
9	0,34	3,5	2,1
10	0,14	1,7	1,2
Μέσος Όρος	0,3	3,0	1,9
Τυπική Απόκλιση	0,09	1,42	0,56

Ni – P

A/A	R _a	R _t	R _z
1	0,33	6,7	2,5
2	0,38	3	2
3	0,24	2,4	1,4
4	0,18	2,1	1,3
5	0,18	1,9	1,4
6	0,39	2,4	1,9
7	0,26	1,8	1,5
8	0,35	2,9	1,8
9	0,61	10	3,6
10	0,43	3,2	2,1
Μέσος Όρος	0,3	3,6	2,0
Τυπική Απόκλιση	0,13	2,64	0,69

Ni – P – CeO₂

(T20)

A/A	R _a	R _t	R _z
1	0,27	3,5	2,3
2	0,22	3,5	2,1
3	0,23	5,3	2,5
4	0,36	4,2	3
5	0,26	5,2	2,8
6	0,26	3,3	2,3
7	0,23	2,7	1,6
8	0,49	8,5	4,5
9	0,36	3,6	2,3
10	0,41	5,8	3,8
Μέσος Όρος	0,3	4,6	2,7
Τυπική Απόκλιση	0,09	1,71	0,86

Ni – P – TiO₂
(T20)

A/A	R _a	R _t	R _z
1	0,32	5,2	3,6
2	0,23	2,8	1,8
3	0,41	4,9	2,8
4	0,51	4,5	3,4
5	0,55	5,2	3,9
6	0,23	3,3	2,3
7	0,35	3,4	2,8
8	0,26	2,5	2,1
9	0,4	4,4	3,7
10	0,47	5,1	3,3
Μέσος Όρος	0,4	4,1	3,0
Τυπική Απόκλιση	0,11	1,04	0,72

Ni – P – CeO₂

A/A	R _a	R _t	R _z
1	0,29	4,4	2,4
2	0,28	4,1	2,3
3	0,25	2,8	2,1
4	0,28	4	2,5
5	0,25	3,2	2
6	0,42	4,6	3,1
7	0,29	4,6	3,1
8	0,23	1,8	1,6
9	0,2	2,4	1,7
10	0,17	5,2	2
Μέσος Όρος	0,3	3,7	2,3
Τυπική Απόκλιση	0,07	1,10	0,52

Ni – P – TiO₂

A/A	R _a	R _t	R _z
1	0,54	5,4	3,7
2	0,63	5,4	4,4
3	0,72	8,6	5,4
4	0,51	5,4	4
5	0,72	7,3	5,6
6	0,61	4	3,5
7	0,76	6	5
8	0,14	2,4	1,3
9	0,35	3,7	2,6
10	0,41	3,7	2,9

Μέσος Όρος	0,5	5,2	3,8
Τυπική Απόκλιση	0,19	1,84	1,34

Δοκίμιο 1

A/A	R _a	R _t	R _z
1	0,17	2	1,5
2	0,14	1,8	1,3
3	0,15	1,4	1,1
4	0,18	1,6	1,3
5	0,19	1,9	1,3
6	0,16	1,6	1,3
7	0,16	1,6	1,3
8	0,23	1,8	1,5
9	0,17	1,6	1,4
10	0,17	1,7	1,3
Μέσος Όρος	0,2	1,7	1,3
Τυπική Απόκλιση	0,02	0,18	0,12

Δοκίμιο 2

A/A	R _a	R _t	R _z
1	0,14	1,6	1,2
2	0,23	3	1,8
3	0,23	2,4	1,5
4	0,07	0,5	0,4
5	0,24	2,2	1,8
6	0,18	2,5	1,5
7	0,2	1,8	1,4
8	0,25	3	2
9	0,16	2	1,4
10	0,29	2,7	1,7
Μέσος Όρος	0,2	2,2	1,5
Τυπική Απόκλιση	0,06	0,75	0,44

Δοκίμιο 3

A/A	R _a	R _t	R _z
1	0,5	8,3	5,6
2	0,12	3,4	1
3	0,17	2,7	1,4
4	0,09	1,2	0,5
5	0,24	2,9	1,9
6	0,14	1,6	1
7	0,28	4,8	1,3
8	0,1	2	1
9	0,22	2,2	1,5
10	0,07	0,4	0,3
Μέσος Όρος	0,2	3,0	1,6
Τυπική Απόκλιση	0,13	2,24	1,50

Δοκίμιο 4

A/A	R _a	R _t	R _z
1	0,1	1,6	1,1
2	0,1	1,3	0,1
3	0,12	1,4	0,9
4	0,15	4,8	1,9
5	0,13	1,5	1,1
6	0,14	1,5	1,2
7	0,27	2,4	1,5
8	0,27	6,1	2,6
9	0,11	1,2	0,5

10	0,21	1,6	1,4
Μέσος Όρος	0,16	2,34	1,23
Τυπική Απόκλιση	0,07	1,70	0,70