



*Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Τομέας Χημικών Επιστημών*

**Μελέτη της φθοράς τριβής-παλινδρόμησης και
τριβοδιάβρωσης απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών
επικαλύψεων μήτρας Ni και Ni-P**

Διπλωματική Εργασία

Αξιομακάρου Μυρσίνη

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:

Ε. ΠΑΥΛΑΤΟΥ

Επικ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2011



*Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Τομέας Χημικών Επιστημών*

**Μελέτη της φθοράς τριβής-παλινδρόμησης και
τριβοδιάβρωσης απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών
επικαλύψεων μήτρας Ni και Ni-P**



Διπλωματική Εργασία

Αξιομακάρου Μυρσίνη

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:

Ε. ΠΑΥΛΑΤΟΥ

Επίκ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2011

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	vii
Περίληψη.....	viii
Κεφάλαιο 1: Τριβή, Φθορά, Διάβρωση Υλικών.....	1
1.1 Εισαγωγή στις ιδιότητες των υλικών.....	1
1.2 Τριβή.....	2
1.2.1 Γενική αναδρομή των θεωριών τριβής.....	2
1.2.2 Ορισμός τριβής.....	4
1.3. Φθορά.....	5
1.3.1 Ορισμός φθοράς.....	5
1.3.2. Μηχανισμοί της φθοράς.....	6
1.3. Διάβρωση.....	10
1.3.1 Ορισμός.....	10
1.3.2 Ηλεκτροχημικές Αντιδράσεις.....	11
1.3.3 Θερμοδυναμική και διάβρωση.....	13
1.3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την διάβρωση.....	15
1.3.5 Είδη διάβρωσης.....	21
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1.....	26
Κεφάλαιο 2: Τριβοδιάβρωση.....	27
2.1 Ορισμός και περιγραφή της διεργασίας.....	27
2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν.....	29
2.2.1 Υλικά.....	29
2.2.2. Μηχανικοί παράμετροι.....	30
2.2.3 Περιβάλλον.....	31
2.3 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι.....	31
2.3.1 Τεχνική ηλεκτροχημικού θορύβου.....	32
2.3.2 Μετρήσεις δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος.....	33
2.3.3 Ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις.....	34

2.3.4 Φασματομετρία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (Electrochemical impedance measurements EIS).....	35
2.4 Μηχανισμός τριβοδιάβρωσης.....	36
2.5 Εφαρμογές τριβοδιάβρωσης.....	40
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2.....	42
Κεφάλαιο 3 Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni,Ni-P	43
3.1 Μεταλλικές Επικαλύψεις	43
3.1.1 Εισαγωγή στις μεταλλικές επικαλύψεις.....	43
3.1.2 Σημαντικότεροι μέθοδοι μεταλλικών επικαλύψεων	43
3.2 Βασικές αρχές ηλεκτροαπόθεσης μετάλλων	53
3.3 Σύνθετες Επικαλύψεις.....	55
3.3.1 Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας.....	57
3.4 Επικαλύψεις Ni	57
3.4.1 Προσανατολισμοί αποθεμάτων Νικελίου	58
3.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Νικελίου	59
3.4.3 Επικαλύψεις μήτρας Ni με ενίσχυση σωματιδίων TiO ₂	59
3.5 Κράμα Ni-P.....	61
3.5.1 Δομή Ni-P	61
3.5.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση Ni-P	62
3.5.3 Θερμική Κατεργασία Ni-P	63
3.5.4 Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Ni-P	64
3.5.5 Ιδιότητες αποθεμάτων Ni-P.....	65
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3.....	67
Κεφάλαιο 4: __Υλικά και Μέθοδοι.....	69
4.1 __Υλικά	69
4.1.1 __Απλές και Σύνθετες επικαλύψεις Ni	69
4.1.2 Απλές και σύνθετες επικαλύψεις Ni-P	72
4.2 Μέθοδοι.....	76

4.2.1 Τεστ παλινδρόμησης (MTM fretting tester).....	76
4.2.2 Οπτικό προφιλόμετρο (white light interferometer Wyko NT 3300).....	78
4.2.3. Τριβοδιάβρωση.....	79
4.2.4 Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εκπομπής (EES electrochemical emission spectroscopy).....	80
4.2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM Philips XL 30 FEG) – Φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDS).....	81
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4.....	83
Κεφάλαιο 5 Ιδιότητες των αποθεμάτων Ni/νάνο-TiO ₂	84
5.1 Τριβολογική συμπεριφορά απουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος.....	86
5.1.1 Αξιολόγηση της τριβής λόγω παλινδρόμησης.....	86
5.1.2. Μηχανισμοί φθοράς.....	95
5.1.3. Φθορά απλών και σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Νικελίου.....	102
5.2 Μελέτη Τριβοδιάβρωσης απλών και σύνθετων επικαλύψεων Νινελίου.....	107
5.2.1 Αξιολόγηση της τριβής λόγω παλινδρόμησης, παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος (Artificial sea water).....	107
5.2.2 Αξιολόγηση της φθοράς λόγω παλινδρόμησης παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος (Artificial sea water).....	120
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5.....	122
Κεφάλαιο 6 Ιδιότητες των αποθεμάτων Ni-P και Ni-P/WC.....	124
6.1 Αξιολόγηση τριβής λόγω παλινδρόμησης απουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος επικαλύψεων Ni-P.....	124
6.1.1 Αξιολόγηση τριβής λόγω ολίσθησης.....	124
6.1.2 Μηχανισμοί φθοράς επικαλύψεων Ni-P και Ni-P/WC.....	126
6.1.3 Φθορά επικαλύψεων Ni-P και Ni-P/WC.....	131
6.2 Αξιολόγηση τριβής λόγω παλινδρόμησης παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος (τριβοδιάβρωση).....	134
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 6.....	139
Κεφάλαιο 7 Συμπεράσματα – προοπτικές.....	140
7.1 Συμπεράσματα.....	140
7.2 Προοπτικές.....	142

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της σχολής μεταλλουργίας και μηχανικής των υλικών του Πανεπιστημίου Katholieke Universiteit of Leuven, στο πλαίσιο του προγράμματος ανταλλαγής φοιτητών ERASMUS. Η υποδοχή στη σχολή καθώς και η στήριξη από το προσωπικό του εργαστηρίου καθ' όλη τη διάρκεια της παραμονής μου εκεί ήταν εξαιρετικές. Γι' αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή J-P Celis για το πραγματικό ενδιαφέρον του, την καθημερινή του συμβολή και την πολύτιμη επιστημονική και προσωπική του βοήθεια κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Οφείλω ένα ευχαριστώ στην επιβλέπουσα καθηγήτριά μου Ευαγγελία Παυλάτου, Επίκουρο Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για την υπομονή και τη βοήθειά της. Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στον Αλέξανδρο Ζωίκη-Καραθανάση και τη Στυλιανή Σπανού οι οποίοι ήταν δίπλα μου σε όλη τη διάρκεια της συγγραφής της εργασίας και βοήθησαν με την υπομονή τους και την πολύτιμη συμβολή τους, τόσο σε επιστημονικό όσο και σε ψυχολογικό επίπεδο, στην ολοκλήρωσή της.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένεια μου και στους φίλους μου για τη συναισθηματική και οικονομική υποστήριξη που μου πρόσφεραν.

Περίληψη

Η διαρκής ανάπτυξη της τεχνολογίας καθώς και οι απαιτήσεις που δημιουργούνται από αυτή, επιβάλλουν τη βελτιστοποίηση των μηχανολογικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε αυτές. Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στις ιδιότητες των μεταλλικών επιφανειών, λόγω της αλληλεπίδρασής τους με το περιβάλλον. Οι μεταλλικές επικαλύψεις, οι οποίες έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον σε ερευνητικό και τεχνολογικό επίπεδο τις τελευταίες δύο δεκαετίες, φαίνεται να ικανοποιούν τις απαιτήσεις για ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες, όπως υψηλή μικροσκληρότητα, αντοχή σε διάβρωση κ.ά.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν επικαλύψεις απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μήτρας Ni και Ni-P, οι οποίες παρασκευάστηκαν από λουτρό τύπου Watts απουσία οργανικών προσθέτων, με τη χρήση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των αποτελεσμάτων που πρόέκυψαν από τις τριβολογικές δοκιμές απουσία και παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος τόσο με τις συνθήκες παρασκευής των επικαλύψεων, όσο και με τα δομικά, μορφολογικά χαρακτηριστικά τους και με τη μικροσκληρότητά τους.

Συγκεκριμένα, οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/TiO₂ εμφανίζουν χαμηλούς συντελεστές τριβής και ικανοποιητικές αυτολιπαινόμενες ιδιότητες λόγω του σχηματισμού ενός σταθερού και λείου στρώματος, το οποίο δρα προστατευτικά ως προς τη φθορά της επικάλυψης και αποτελείται κυρίως από τα προϊόντα τριβής που περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις οξειδίων. Επιπλέον, τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας υποδεικνύουν ότι τη βέλτιστη αντοχή σε φθορά λόγω τριβής παλινδρόμησης μεταξύ των απλών αποθεμάτων Ni παρουσιάζουν εκείνα με εκλεκτικό προσανατολισμό [110]. Όσον αφορά στις τριβολογικές δοκιμές παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος δειγμάτων Ni και Ni/TiO₂ παρατηρείται ότι στα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με επιβολή υψηλών τιμών T_{on} και T_{off} παίζει σημαντικό ρόλο το υπόστρωμα, καθώς στα συγκεκριμένα δείγματα έχει δημιουργηθεί ένα δίκτυο μικρομικροπόρων στο οποίο διεισδύει το διαβρωτικό υγρό προκαλώντας διάφορες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι καταγραφόμενες τιμές ρεύματος και δυναμικού στις δοκιμές τριβοδιάβρωσης. Η συμπεριφορά αυτή δεν παρατηρήθηκε στην

περίπτωση επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν με επιβολή χαμηλών τιμών T_{on} και T_{off} .

Στην περίπτωση των Ni-P αποθεμάτων τόσο πριν όσο και μετά τη θερμική τους κατεργασία παρουσιάζεται εξάρτηση του συντελεστή φθοράς από την τιμή μικρομικρομικροσκληρότητας. Έτσι, μεγαλύτερη μικρομικροσκληρότητα συνοδεύεται από μικρότερη φθορά τριβής. Όσον αφορά στο συντελεστή τριβής παρατηρούμε ότι μετά τη θερμική κατεργασία έχουμε σημαντική αύξηση του συντελεστή τριβής στα αποθέματα Ni-P, ενώ στην περίπτωση των αποθεμάτων του Ni-P/WC διαπιστώθηκε ότι η θερμική κατεργασία επηρεάζει σε μικρό βαθμό το συντελεστή τριβής. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι και στα αποθέματα Ni-P κατά τη διάρκεια των τριβολογικών δοκιμών παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος σημαντικό ρόλο παίζει το υπόστρωμα. Γενικά, τόσο οι θερμικά κατεργασμένες επικαλύψεις Ni-P, όσο και οι σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/WC πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία μπορούν να χαρακτηριστούν ως επικαλύψεις με σημαντικά υψηλή αντοχή σε φθορά λόγω τριβής.

Κεφάλαιο 1 Τριβή, Φθορά, Διάβρωση Υλικών

1.1 Εισαγωγή στις ιδιότητες των υλικών

Οι *ιδιότητες* ενός υλικού καθορίζουν τη χρησιμότητά του. Το φάσμα των ιδιοτήτων είναι ιδιαίτερα ευρύ και πρακτικά απαιτεί πολύ κόπο και χρόνο προκειμένου ένα νέο υλικό να χαρακτηριστεί πλήρως ως προς όλες του τις ιδιότητες. Η πρακτική σημασία της μέτρησης των ιδιοτήτων βρίσκεται στη χρήση των στοιχείων που θα προκύψουν για την πρόβλεψη της απόδοσης ενός υλικού σε έναν συγκεκριμένο τύπο εφαρμογής. Γενικά μπορούμε να κατατάξουμε τις ιδιότητες σε τρεις κατηγορίες :

Χημικές Ιδιότητες

Οι χημικές ιδιότητες είναι οι ιδιότητες των υλικών που σχετίζονται με τη δομή τους και το σχηματισμό τους από τα στοιχεία. Αυτές οι ιδιότητες μετρούνται συνήθως σε εργαστήρια χημείας και δεν μπορούν να καθοριστούν μέσω οπτικής παρατήρησης. Η σύσταση, η μικροδομή, η αντοχή στη διάβρωση είναι χημικές ιδιότητες.

Φυσικές Ιδιότητες

Οι φυσικές ιδιότητες είναι χαρακτηριστικά των υλικών τα οποία αφορούν στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υλικών και διαφόρων μορφών ενέργειας ή ύλης. Κατ' ουσία αφορούν στην επιστήμη της φυσικής. Συνήθως μπορούν να μετρηθούν χωρίς να καταστραφεί ή να αλλάξει το υλικό. Το χρώμα, το ειδικό βάρος και το σημείο τήξης ενός υλικού είναι φυσικές ιδιότητες.

Μηχανικές Ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες χαρακτηρίζουν τη συμπεριφορά των υλικών όταν εφαρμόζεται πάνω τους μία δύναμη. Συνήθως σχετίζονται με την ελαστική ή πλαστική συμπεριφορά των υλικών, και πολλές φορές απαιτείται η καταστροφή του υλικού για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων.

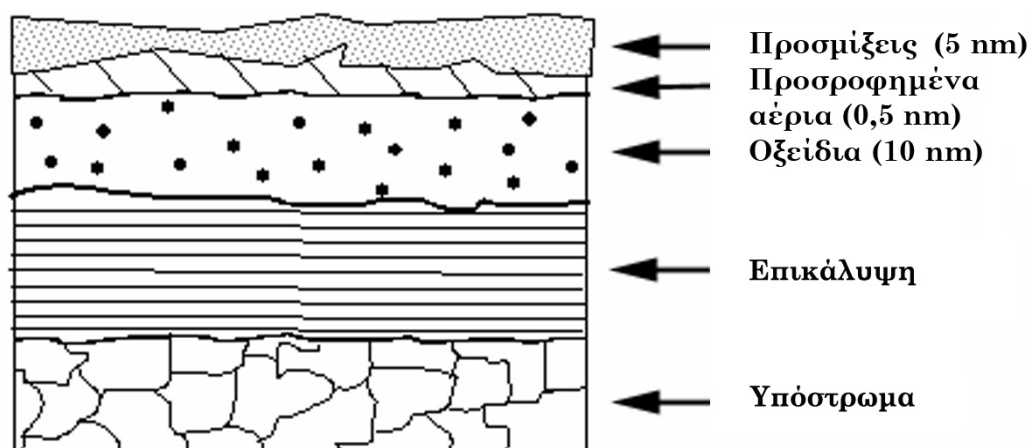
Όλες οι ιδιότητες των υλικών, μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: στις *εγγενείς* και στις *μη εγγενείς* ιδιότητες. Οι τιμές των ιδιοτήτων της πρώτης κατηγορίας αποτελούν χαρακτηριστικό του υλικού και δεν εξαρτώνται από τον τρόπο μέτρησης, την ποσότητα του μετρούμενου υλικού ή άλλες παραμέτρους. Τέτοιου είδους

ιδιότητες είναι η μικροσκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας κτλ. Αντίθετα, στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν εκείνες οι ιδιότητες, οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από το περιβάλλον της μέτρησης, την ποσότητα του υλικού κ.ά. Παράδειγμα μη εγγενούς ιδιότητας αποτελούν ο συντελεστής τριβής και η αντοχή στην φθορά λόγω τριβής, όπου σημαντικό ρόλο παίζουν και στις δύο περιπτώσεις οι συνθήκες τριβής (αντίπαλο σώμα/ανταγωνιστικό σώμα, θερμοκρασία, κ.ά.) [1].

1.2 Τριβή

1.2.1 Γενική αναδρομή των θεωριών τριβής

Τριβολογία είναι η επιστήμη που μελετά τα φαινόμενα και τους μηχανισμούς που αναπτύσσονται κατά τη σχετική κίνηση δύο επιφανειών που έρχονται σε επαφή μεταξύ τους [1]. Η ύπαρξη της τριβής έγκειται στο γεγονός ότι οι πραγματικές επιφάνειες παρουσιάζουν ανωμαλίες (εξοχές και εσοχές), οι οποίες εκφράζονται συνήθως με τον όρο της τραχύτητας. Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό των επιφανειών είναι ότι δεν αποτελούν ένα ομοιόμορφο συμπαγές σώμα, αλλά αποτελούνται από μια σειρά λεπτών στρωμάτων όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.1. Η αλληλοδιαδοχή των στρωμάτων αυτών επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τους μηχανισμούς φθοράς που εμφανίζονται κατά την κίνηση των σωμάτων.



Εικόνα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση πραγματικής επιφάνειας επικαλυμμένου υλικού [1]

Οι θεωρίες για τη φύση της τριβής έχουν αλλάξει κατά καιρούς, καθώς η γνώση του ανθρώπου για τη φύση των στερεών σωμάτων έχει προχωρήσει σε βάθος. Οι ποικίλες απόψεις για την τριβή μπορούν να διαιρεθούν σε τέσσερις ομάδες:

- Η πρώτη ομάδα εξηγεί την τριβή δύο επιφανειών, βασιζόμενη στη μηχανική ανύψωση των επιφανειακών ανωμαλιών της μιας πάνω στην άλλη.
- Η δεύτερη ομάδα θεωριών ερμηνεύει την τριβή ως αποτέλεσμα της υπερνίκησης των δυνάμεων της μοριακής έλξης μεταξύ δύο στερεών.
- Η τρίτη ομάδα αντιμετωπίζει την τριβή ως συνέπεια της παραμόρφωσης ενός ορισμένου όγκου του υλικού το οποίο υφίσταται διείσδυση από τις ανωμαλίες της επιφάνειας ενός άλλου στερεού (διαδικασία άροσης).
- Η τέταρτη ομάδα αποτελείται από σύνθετες θεωρίες για την τριβή (συνδυασμό των παραπάνω). Σ' αυτές τις σύνθετες θεωρίες πρέπει να περιληφθούν αυτή των Ernst και Merchant (1940), η μοριομηχανική θεωρία της τριβής (1946) και η θεωρία της τριβής των υφάνσιμων υλών που προτάθηκε από τους Howell, Mieszkis και Tabor (1959).

Καθώς οι απόψεις για τη φύση της τριβής έγιναν περισσότερο ακριβείς, επήλθε και μια αλλαγή στις διάφορες θεωρίες γύρω από το μέγεθος του συντελεστή τριβής. Στις αρχές του 16ου αιώνα διατυπώθηκε η ιδέα ότι θα έπρεπε να είναι ίδιος για όλα τα στερεά. Στα μέσα του 18ου αιώνα, ωστόσο, άρχισε να γίνεται μια διαφοροποίηση στους συντελεστές τριβής για διαφορετικούς συνδυασμούς υλικών. Αργότερα ο Coulomb πέτυχε να προσδιορίσει την επίδραση της πίεσης στο συντελεστή τριβής και την σχέση του με την ταχύτητα ολίσθησης. Στον αιώνα μας, Σοβιετικοί επιστήμονες πέτυχαν να αποδείξουν την επίδραση της επιφανειακής τραχύτητας στην τριβή μη λιπαινόμενων επιφανειών και με τη χρήση πρότυπων αντιλήψεων να εκφράσουν το συντελεστή τριβής ως συνάρτηση της τραχύτητας, της πίεσης και της ταχύτητας ολίσθησης. Στους μηχανολογικούς υπολογισμούς πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπ' όψη ότι ο συντελεστής τριβής εξαρτάται εξίσου από 3 παράγοντες:

(α) τον συνδυασμό των υλικών

(β) τον σχεδιασμό (κατασκευή) των τριβομένων σωμάτων (τριβικό σύστημα)

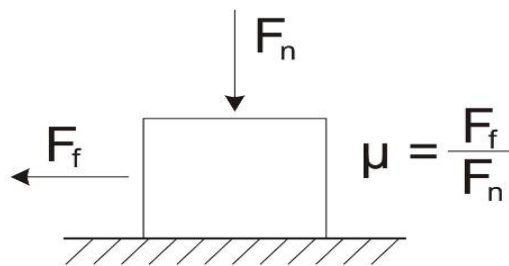
(γ) τις συνθήκες λειτουργίας, στις οποίες οφείλονται οι μεταβολές των παραμέτρων λειτουργίας τόσο στα υλικά όσο και στο γεωμετρικό περίγραμμα των επιφανειακών ανωμαλιών. Η εκλογή υλικών για τριβικές εφαρμογές χωρίς να ληφθούν υπ' όψη οι παράμετροι λειτουργίας είναι αδύνατη. Γι' αυτό το λόγο οι πίνακες των συντελεστών τριβής που υπήρχαν σε παλαιότερα εγχειρίδια είναι χωρίς νόημα, επειδή δεν αναφέρονται οι συνθήκες υπό τις οποίες προσδιορίστηκαν.

1.2.2 Ορισμός τριβής

Ο όρος **τριβή** (friction) αναφέρεται στην αντίσταση που προβάλλεται κατά τη σχετική κίνηση δύο σωμάτων τα οποία βρίσκονται σε επαφή και αποδίδεται ποσοτικά από τον συντελεστή τριβής (coefficient of friction, **cof** ή **μ**). Ο συντελεστής αυτός ορίζεται από το λόγο της εφαπτομενικής δύναμης (F_T) η οποία προκαλεί την έναρξη της δύναμης, προς τη δύναμη (F_N), που ασκείται κάθετα στην επιφάνεια επαφής (εξίσωση 1.1)

$$F_T = \mu \cdot F_N$$

(εξίσωση 1.1)



Σχήμα 1.2 Ορισμός τριβής

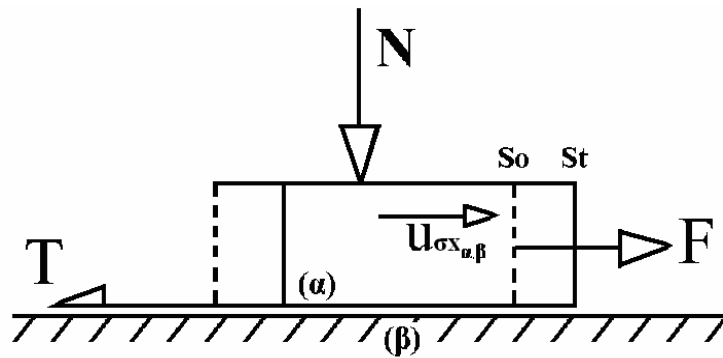
Η τριβή εμφανίζεται με δύο μορφές: ως στατική τριβή και ως τριβή ολίσθησης. Η **στατική τριβή** είναι μια δύναμη που εμφανίζεται όταν τα δύο σώματα βρίσκονται σε σχετική ακινησία και το ένα τείνει να κινηθεί ως προς το άλλο. Η τιμή της δεν είναι σταθερή αλλά έχει μια μέγιστη τιμή η οποία ονομάζεται μέγιστη στατική τριβή ή οριακή τριβή και προσδιορίζεται από την εξίσωση 1.2:

$$T_{\sigma \max} = \mu_{\sigma} \cdot N$$

(εξίσωση 1.2)

μ_{σ} = είναι ένα αδιάστατο μέγεθος που ονομάζεται συντελεστής στατικής τριβής και εξαρτάται από το πόσο τραχιά είναι μία επιφάνεια και υπολογίζεται πειραματικά

Η τριβή ολίσθησης εμφανίζεται όταν υπάρχει σχετική κίνηση των δύο σωμάτων όπου η κατεύθυνση της τριβής (T) είναι αντίθετη της ταχύτητας (u) του σώματος [1].



Εικόνα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση της τριβής ολίσθησης

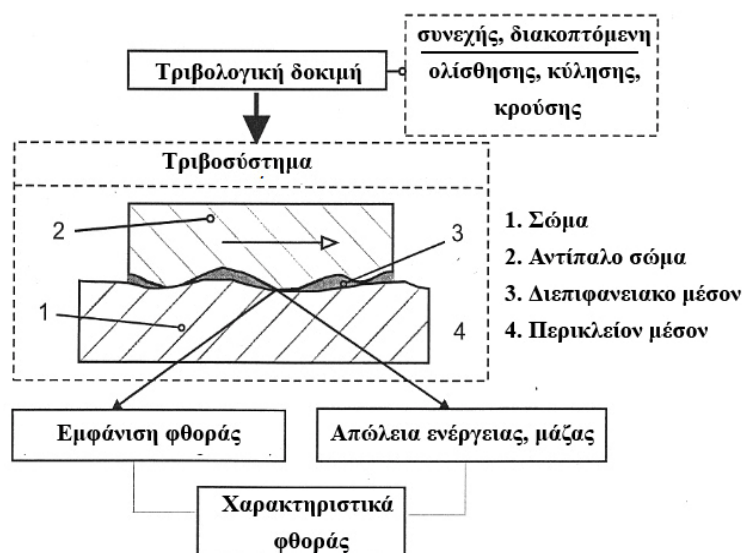
1.3.Φθορά

1.3.1 Ορισμός φθοράς

Με τον όρο φθορά (**wear**) περιγράφεται η διαδικασία απομάκρυνσης υλικού από ένα ή και από τα δύο σώματα, τα οποία βρίσκονται σε επαφή και σε σχετική κίνηση μεταξύ τους. Η αντοχή στη φθορά λόγω τριβής ενός υλικού να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους και δεν αποτελεί όπως και ο συντελεστής τριβής εγγενή ιδιότητα ενός υλικού, αλλά εξαρτάται από όλα τα στοιχεία του **τριβοσυστήματος** και τα οποία είναι: (α) το εξεταζόμενο υλικό, (β) το υλικό αναφοράς (αντίπαλο σώμα ή ανταγωνιστικό υλικό ως προς το οποίο μελετάται η φθορά του εξεταζόμενου υλικού), (γ) τα παραμένοντα στο σύστημα προϊόντα φθοράς και (δ) το περιβάλλον (υγρασία, θερμοκρασία, λίπανση κ.ά) (Σχημα 1.4).

Βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την λειτουργία του τριβολογικού συστήματος είναι:

- α) τα υλικά των τριβομένων επιφανειών
- β) η παρουσία επιφανειακού στρώματος (λιπαντικού, ρύπου, οξειδίων)
- γ) η τραχύτητα των επιφανειών
- δ) η σχετική ταχύτητα ολίσθησης
- ε) το εφαρμοζόμενο κάθετο φορτίο
- στ) η διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ των επιφανειών [2].



Σχήμα 1.4 Τριβασύστημα

Ενώ ο ορισμός της φθοράς φαίνεται αρκετά απλός, στην ουσία συμπεριλαμβάνονται ποικίλα φαινόμενα, όπως η τριβή, διάβρωση, γδάρσιμο, κ.λπ. Σε κάθε μεμονωμένη περίπτωση φθοράς μπορεί να εμφανίζεται ένας ή περισσότεροι μηχανισμοί φθοράς. Στην δεύτερη περίπτωση η μελέτη της φθοράς γίνεται ακόμα πιο περίπλοκη λόγω αλληλεπίδρασης των διάφορων μηχανισμών. Για παράδειγμα, το σκληρό οξείδιο του μετάλλου που σχηματίζεται σε μια επιφάνεια χάλυβα από τη διάβρωση μπορεί στη συνέχεια να λειτουργεί ως ένα λεπτό λιπαντικό στη φθορά των δυο επιφανειών. Ως αποτέλεσμα σε μια τέτοια περίπλοκη κατάσταση, δεν υπάρχει ούτε έχει αναπτυχθεί κάποια ποσοτική εμπειρική σχέση που να συνδέει την ποσότητα της φθοράς με τις λειτουργικές παραμέτρους όπως το φορτίο, την ταχύτητα, και τις σταθερές του υλικού. Στην πραγματικότητα η έρευνα για μια ενιαία σχέση θα ήταν άνευ σημασίας λόγω των αρκετά διαφορετικών φαινομένων των οποίων συσσωρεύονται στο πλαίσιο της ενιαίας λέξη φθοράς [1].

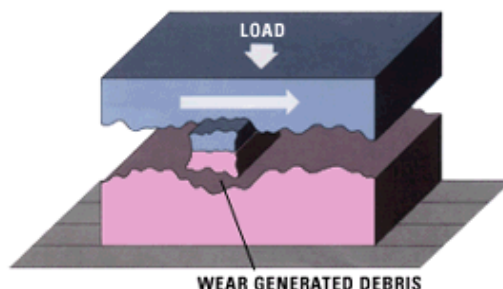
1.3.2. Μηχανισμοί της φθοράς

Οι επιφανειακές ανωμαλίες που έρχονται σε επαφή, μπορούν να καταστραφούν με διαφορετικούς τρόπους υπό την επίδραση των δυνάμεων τριβής. Οποιοδήποτε είδος καταστροφής εξαρτάται από τις ιδιότητες των τριβόμενων υλικών και από την επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας, όπως το φορτίο και η ταχύτητα. Το φορτίο αυξάνει το πλήθος των τριβολογικών δεσμών που καταστρέφονται. Κατά την ολίσθηση τα επιφανειακά στρώματα θερμαίνονται και αυτό προκαλεί μεταβολή των

ιδιοτήτων των επιφανειών. Το αποτέλεσμα της **φθοράς**, που αποτελεί την απομάκρυνση υλικού από στερεές επιφάνειες λόγω μηχανικής δράσης, είναι ανυπολόγιστης οικονομικής σημασίας, καθώς είναι ο παράγοντας, που περισσότερο από κάθε τι άλλο, καθορίζει τη διάρκεια των περισσότερων μηχανολογικών κατασκευών. Χαρακτηριστικό της διεργασίας της φθοράς είναι ότι συνήθως πραγματοποιείται με πολύ αργό ρυθμό και το ποσό της ύλης που αφορά είναι συνήθως πολύ μικρό. Είναι σημαντικό, επίσης, ότι παρόλη τη σημασία του θέματος, δεν υπάρχει στις μέρες μας συστηματική μελέτη της διεργασίας της φθοράς και το φαινόμενο δεν είναι κατανοητό στο σύνολό του [3].

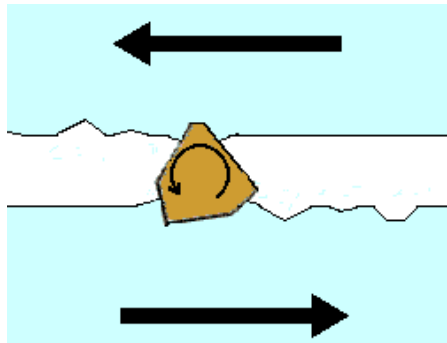
Ο καλύτερος τρόπος για να προσεγγίσουμε το πρόβλημα της κατανόησης και ως εκ τούτου την πρόβλεψη της φθοράς είναι να αναγνωρίσουμε το γεγονός ότι ο απλός όρος 'φθορά' περιλαμβάνει τουλάχιστον πέντε κύρια διακριτά και ανεξάρτητα φαινόμενα τα οποία έχουν μόνο ένα κοινό: το τελικό αποτέλεσμα τους είναι η απομάκρυνση στερεού υλικού από τις επιφάνειες τριβής. Ως εκ τούτου, αντί να μιλάμε απλώς για «φθορά», θα ήταν χρήσιμο να διακρίνουμε τους ακόλουθους μηχανισμούς φθοράς[1,4,5]:

- Η **φθορά λόγω πρόσφυσης** (*adhesive wear*), η οποία παρατηρείται όταν δύο ομαλές επιφάνειες ολισθαίνουν η μια πάνω στην άλλη, ενώ τμήματα της μίας αποκόβονται και προσφύονται στην άλλη. Κατά τη διάρκεια της ολίσθησης, μεταξύ των ατόμων, στη διεπιφάνεια των δύο υλικών που έρχονται σε επαφή, εμφανίζονται δυνάμεις πρόσφυσης και αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί, οι οποίοι καταστρέφονται και επαναδημιουργούνται. Με τον τρόπο αυτό τμήματα του ενός υλικού μεταφέρονται στο άλλο και, εν συνεχεία, αποβάλλονται ως παραπροϊόντα της διεργασίας επαφής. Τα τελευταία έχουν την ίδια χημική σύσταση με τα φθιρόμενα υλικά, εξαιτίας όμως φαινομένων ενδοτράχυνσης, πολλές φορές παρουσιάζουν υψηλότερη μικροσκληρότητα [6-8].



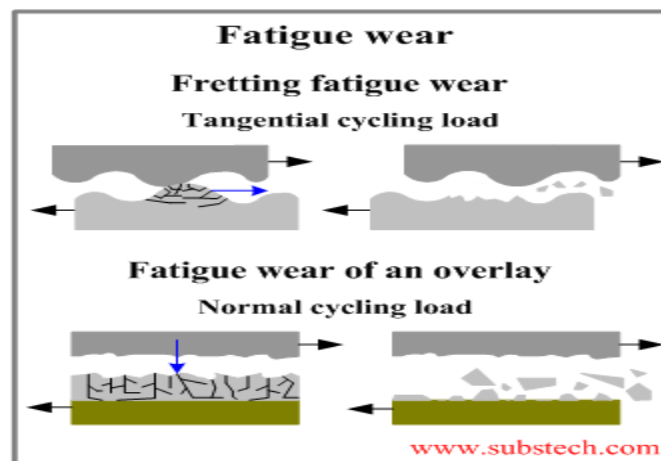
Εικόνα 1.5 Φθορά λόγω πρόσφυσης

- Η **φθορά εκτριβής** (*abrasive wear*), η οποία αποτελεί τον συνηθέστερο μηχανισμό φθοράς, προκαλείται όταν μια επιφάνεια βρίσκεται σε επαφή με σκληρά σωματίδια, τα οποία αποτελούν είτε το ανταγωνιστικό μέσο, είτε τα προϊόντα φθοράς των δύο επιφανειών. Ο ρυθμός φθοράς λόγω εκτριβής μειώνεται με τη μείωση του επιβαλλόμενου φορτίου και την αύξηση της μικρομικροσκληρότητας του φθειρόμενου υλικού [9-12].



Εικόνα 1.6 Φθορά εκτριβής

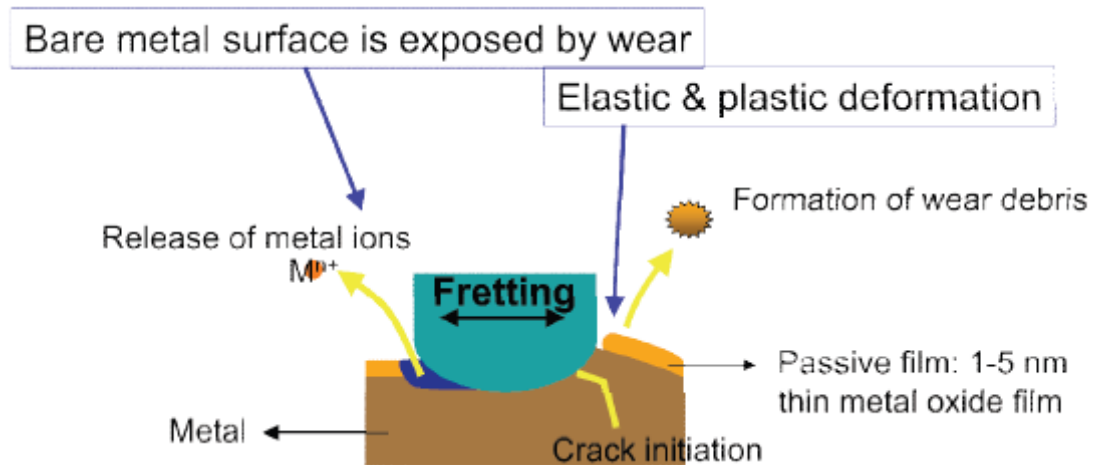
- Η φθορά λόγω **επιφανειακής κόπωσης** (*fatigue wear*) που οδηγεί στην επιφανειακή ρωγμάτωση του υλικού.



Εικόνα 1.7 Φθορά λόγω επιφανειακής κόπωσης

- η **φθορά λόγω τριβοχημικών αντιδράσεων** (*oxidative wear*), μηχανισμός ο οποίος διέπει συστήματα που υπόκεινται εύκολα σε οξείδωση, και είναι δυνατό να παραχθούν προϊόντα διαφορετικής χημικής σύστασης στη διεπιφάνεια.

- η **φθορά λόγω παλινδρόμησης (fretting)** είναι το είδος φθοράς που αναπτύσσεται κατά την παλινδρομική κίνηση δύο επιφανειών. η **φθορά λόγω παλινδρόμησης (fretting)**. Με τον όρο **παλινδρόμηση (fretting)** καλούμε την ταλάντωση με μικρό πλάτος (μικρότερο από 300μm). Η κίνηση αυτή μπορεί να δημιουργήσει « **fretting wear**» (φθορά) και « **fretting corrosion**» (διάβρωση). Η φθορά λόγω παλινδρόμησης χαρακτηρίζεται από μια επιφάνεια που έχει ρόζους και μικρές κοιλότητες. Η διάβρωση λόγω παλινδρόμησης μοιάζει με σκουριά και κοιλότητες που βρίσκονται πάνω στη σκουριασμένη επιφάνεια. Λόγω της τριβής που προκαλείται από την ταλαντευτική κίνηση μικρού μεγέθους οι επιφάνειες που έρχονται σε επαφή, τοπικά αποκόβονται και προσφύονται η μία στην άλλη και με την επαναλαμβανόμενη τριβή τα κομμάτια φθοράς μετακινούνται μπροστά και πίσω ανάμεσα στις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή. Εάν η επαναλαμβανόμενη τριβή προκαλεί τα τα κομμάτια που αποκολλούνται να αντιδράσουν με το περιβάλλον της ατμόσφαιρας, τότε το αποτέλεσμα καλείται διάβρωση λόγω παλινδρόμησης (**fretting corrosion**). Εάν οι επιφάνειες και τα κομμάτια δεν αντιδρούν με το περιβάλλον, τότε το αποτέλεσμα είναι η φθορά λόγω παλινδρόμησης (fretting wear). Για παράδειγμα άλατα δισθενούς σιδήρου σχεδόν πάντοτε εμφανίζουν συμπεριφορά διάβρωσης λόγω παλινδρόμησης κάτω από συνθήκες παλινδρόμησης, ενώ τα πλαστικά εμφανίζουν μόνο φθορά λόγω παλινδρόμησης επειδή αυτά δεν αντιδρούν με το περιβάλλον. Γενικά δεν υπάρχουν ιδανικά ζευγάρια που να μην προσβάλλονται από τη φθορά λόγω παλινδρόμησης. Πολλοί επιστήμονες προσπαθούν να δώσουν λύση στα προβλήματα που προκαλούνται λόγω παλινδρόμησης προσπαθώντας να αποτρέψουν την κίνηση της παλινδρόμησης. Όλες οι διεργασίες φθοράς στη κατηγορία πρόσφυσης αρχίζουν από την πρόσφυση στην επιφάνεια και χαρακτηρίζονται από επιφάνειες που είναι σε επαφή και ολισθαίνουν μεταξύ τους. Η κίνηση μπορεί να είναι μιας κατεύθυνσης, περιστροφική ή ταλάντωση. Η φθορά ακολουθεί την εξίσωση Archard. Μεγαλύτερος χρόνος και υψηλότερο φορτίο αυξάνουν τη φθορά ενώ μεγαλύτερη μικροσκληρότητα τη μειώνει. [12-13]



Εικόνα 1.8 Φθορά λόγω παλινδρόμησης

1.3. Διάβρωση

1.3.1 Ορισμός

Διάβρωση για τους περισσότερους σημαίνει σκουριά. Πράγματι η σκουριά είναι ένα παραπροϊόν της διάβρωσης αλλά ο απλός ορισμός της *διάβρωσης είναι η αλλοίωση των υλικών ή η υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους εξαιτίας της αντίδρασης των υλικών με το περιβάλλον*. Κάποιες φορές η διάβρωση συνεπάγεται με αύξηση βάρους και άλλες φορές με μείωση βάρους και τις περισσότερες φορές επηρεάζονται οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Η φύση των περισσότερων διεργασιών διάβρωσης είναι ηλεκτροχημική.

Οι μελέτες για το φαινόμενο της διάβρωσης καθώς και η πρόληψη του φαινομένου είναι εξαιρετικής σημασίας. Σύμφωνα με έρευνα του 1998 η οποία χρηματοδοτήθηκε από την Federal Highway Administration το ετήσιο κόστος λόγω διάβρωσης στις Ηνωμένες Πολιτείες ξεπερνάει τα 276 δισεκατομμύρια δολάρια. Οι τομείς που έχουν το μεγαλύτερο κόστος λόγω διάβρωσης είναι οι εγκαταστάσεις πόσιμου νερού όπως επίσης και τα συστήματα αποχέτευσης, η αυτοκινητοβιομηχανία και οι γέφυρες-ταχείας κυκλοφορίας. Η μερίδα του λέοντος για το κόστος διάβρωσης στους παραπάνω τομείς προκαλείται από τη διάβρωση λόγω θαλασσινού νερού.

Άλλες σημαντικές επιπτώσεις λόγω διάβρωσης είναι ο αντίκτυπος στο περιβάλλον λόγω απόσυρσης και αντικατάστασης σκουριασμένων αυτοκινήτων και οι

οικονομικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις των καθυστερήσεων κατασκευής εξαιτίας της επιδιόρθωσης δρόμων και γεφυρών. Όλα αυτά έχουν σαν αποτέλεσμα να επιδεινώνουν το συνολικό κόστος το οποίο υπολογίζεται εκ των προτέρων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μια βραδείας και υποβαθμισμένης υποδομής η οποία μειώνει την δυνατότητα σε ένα έθνος να ανταγωνιστεί σε μια παγκόσμια οικονομία ιδιαίτερα τις νέες κοινωνίες που τείνουν σε μοντέρνες πρακτικές παρακολούθησης και ελέγχου της διάβρωσης [1].

1.3.2 Ηλεκτροχημικές Αντιδράσεις

Η διάβρωση των μετάλλων είναι μία ηλεκτροχημική διεργασία. Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες συμπεριλαμβάνουν την αλληλεπίδραση ιόντων (φορτισμένων ατόμων) και ηλεκτρονίων.

Το χλωριούχο νάτριο (ή επιτραπέζιο άλας) είναι ένα άσπρο υδροδιαλυτό στερεό (συνήθως σε κοκκώδη μορφή). Αυτό το στερεό είναι «δεμένο» συνήθως με ιοντικούς δεσμούς και κρυσταλλώνεται σε ορυκτό αλάτι σε κυβική δομή. Εάν οι κόκκοι του χλωριούχου νατρίου διαλυθούν στο νερό, τα άτομα του νατρίου και του χλωρίου διαχωρίζονται για να σχηματίσουν τα είδη ιόντων Na^+ και Cl^- . Ένα ιόν με θετικό φορτίο (όπως το Na^+) είναι γνωστό ως κατιόν, και ένα με αρνητικό φορτίο (όπως το Cl^-) είναι γνωστό ως ανιόν. Ως εκ τούτου, όταν στερεά όπως μέταλλα, άλατα, οξέα, οξείδια ή βάσεις διαλύονται σε υγρά ή υδατικά, τα διαχωρισθέντα είδη εξακολουθούν να υπάρχουν ως ιόντα όμως. Τα διαλύματα τα οποία περιέχουν διαλυμένα ιόντα ονομάζονται ηλεκτρολύτες. Τα μέταλλα, αντίθετα με τα αντιδρώντα συστατικά όπως το χλωριούχο ιόν υπάρχουν σε στοιχειακή κατάσταση. Όταν ένα μέταλλο διαβρώνεται δεν διαλύεται απλά όπως συμβαίνει σε ένα παγάκι μέσα στο νερό. Ένα μέταλλο για να «διαλυθεί» μέσα στο νερό πρέπει να μετασχηματιστεί ένα στερεό άτομο σε ένα ιόν, αλλά κατά αυτή τη διεργασία ελευθερώνονται ηλεκτρόνια και έτσι το μέταλλο φορτίζεται.

Εάν ένα δείγμα σιδήρου τοποθετηθεί σε αραιωμένο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, αρχίζει μια διαδικασία διάβρωσης. Ο σίδηρος εισχωρεί στο διάλυμα ως ιόν και σχηματίζει χλωριούχο σίδηρο. Αντίστοιχα, το αέριο υδρογόνο σχηματίζεται στην επιφάνεια του σιδήρου ενώ φυσαλίδες υδρογόνου μεγαλώνουν αρκετά

ικανοποιητικά έτσι ώστε να επιπλέουν στην επιφάνεια. Η χημική εξίσωση για αυτήν την αντίδραση μπορεί να συνοψισθεί ως εξής:



Επειδή το ιόν του χλωρίου στην πραγματικότητα δεν συμμετέχει στη χημική αντίδραση (δεν αλλάζει ο βαθμός της οξειδωσης κατά την αντίδραση), η μορφή της αντίδρασης παίρνει την εξής απλοποιημένη μορφή



Αυτή η εξίσωση απλά ορίζει ότι ο στοιχειακός σίδηρος αντιδρά με το ιόν του υδρογόνου στο οξύ και παράγουν ιόντα διαλυμένου σιδήρου και αέριο υδρογόνο. Αυτή η χημική εξίσωση αποτελείται από δύο επιμέρους διεργασίες, μία ανοδική και μια καθοδική οι οποίες φαίνονται παρακάτω:



Ένα άτομο σιδήρου για να μετασχηματιστεί σε ιόν πρέπει να ελευθερώσει δύο ηλεκτρόνια. Η διεργασία κατά την οποία ο σίδηρος μετατρέπεται από τη στοιχειακή του μορφή σε Fe^{2+} λέγεται οξείδωση και η αντίστοιχη αντίδραση είναι η ονομαζόμενη μερική ανοδική διεργασία

Το ιόν του υδρογόνου στο οξύ πρέπει να δεχτεί ένα ηλεκτρόνιο για να μετατραπεί σε στοιχειακό υδρογόνο. Παρόλα αυτά, επειδή το υδρογόνο είναι πιο σταθερό ως διατομικό μόριο, αμέσως συνδυάζεται με ένα στοιχειακό υδρογόνο για να σχηματίσει H_2 . Σε αυτή την αντίδραση, το υδρογόνο ανάγεται και η αντίστοιχη εξίσωση λέγεται μερική καθοδική διεργασία.

Και στις δυο αυτές μερικές διεργασίες, η αντίδραση λαμβάνει μέρος μεταξύ ενός ιόντος και ενός ηλεκτρονίου. Χημικές αντιδράσεις μεταξύ ιόντων και ηλεκτρονίων, οι οποίες εξετάζονται από τον κλάδο της ηλεκτροχημείας, είναι τα θεμέλια της επιστήμης της διάβρωσης. Διεργασίες ηλεκτροχημικής μεταλλικής διάβρωσης απαιτούν την ταυτόχρονη ύπαρξη και της αναγωγικής και της καθοδικής διεργασίας. Εάν μία από την καθοδική/αναγωγική διεργασία σταματήσει τότε και η αντίδραση διάβρωσης σταματά ενώ εάν επιταχυνθεί μία από τις δύο διεργασίες τότε και ο ρυθμός της διάβρωσης επιταχύνεται. Για να συμβεί μεταλλική διάβρωση, απαιτείται

ένα σύστημα ή περιβάλλον στο οποίο τα ηλεκτρόνια ελευθερώνονται κατά τη διεργασία της μεταλλικής οξειδωσης να μπορούν να δεχτούν από άλλη διεργασία ή σύστημα.[1,14]

1.3.3 Θερμοδυναμική και διάβρωση

Για να καταλάβουμε και να προβλέψουμε πότε μπορεί να συμβεί η διάβρωση πρέπει να εξετάσουμε τη διάβρωση από θερμοδυναμική σκοπιά. Για να συμβεί το φαινόμενο της διάβρωσης πρέπει οι χημικές αντιδράσεις της οξειδωσης και της αναγωγής να συμβούν ταυτόχρονα, όχι της απαραίτητα και της της μεταλλικές επιφάνειες. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η ηλεκτρική μπαταρία η οποία δημιουργείται τοποθετώντας μπάρες ψευδαργύρου και γραφίτη σε έναν ηλεκτρολύτη της διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Έτσι εάν τοποθετήσουμε ένα βολτόμετρο στο κελί θα δούμε ότι υπάρχει τάση ή διαφορά δυναμικού μεταξύ του ψευδαργύρου και του γραφίτη. Η ανοδική δράση θα είναι:



η οποία συμβαίνει πάνω στην επιφάνεια του ψευδαργύρου και η καθοδική δράση:



η οποία συμβαίνει πάνω στην κάθοδο. Έτσι κάθε μία από της αντιδράσεις οξειδοαναγωγής έχει μία τάση ή δυναμικό που συνδέεται με αυτή.

. Μερικά τυπικά δυναμικά οξειδοαναγωγής είναι :

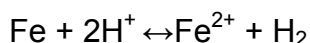
Electrode	$E^\circ N$
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3.045
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2.34
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1.67
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1.63
$\text{Cr}^{2+} + 2e = \text{Cr}$	-0.90
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0.76
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.44
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0.257
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0.340
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0.799
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1.52

Εικόνα 1.9 Δυναμικά οξειδοαναγωγής

Οι τάσεις των δυναμικών οξειδοαναγωγής βοηθούν να καθοριστεί εάν μία αντίδραση διάβρωσης έχει την «κινητήρια δύναμη» από θερμοδυναμική σκοπιά να συμβεί αυθόρμητα. Για παράδειγμα, από τη λίστα των δυναμικών οξειδοαναγωγής μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα μέταλλα Fe και Zn, με δυναμικά οξειδοαναγωγής πιο αρνητικά από το υδρογόνο, θα διαβρωθεί σε απαραιωμένο διάλυμα οξέος (χωρίς διαλυμένο οξυγόνο). Ο χαλκός, αντίθετα, έχει δυναμικό οξειδοαναγωγής θετικότερο του υδρογόνου, γι'αυτό δε θα διαλυθεί σε απαραιωμένο θειικό οξύ. Παρόλα αυτά, εάν στο θειικό οξύ έχει διαλυθεί οξυγόνο, ο χαλκός θα διαβρωθεί αυτόματα γιατί το δυναμικό του ημιστοιχείου είναι πιο αρνητικό από την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.

Με θερμοδυναμικούς όρους, η τάση της μετάλλου να διαβρώνεται σε ένα δοσμένο διάλυμα καθορίζεται από την αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας ΔG . Ελεύθερη ενέργεια είναι η διαφορά της ενέργειας μεταξύ της αρχικής και της τελικής κατάστασης μιας διεργασίας. Εάν η ΔG για ένα δεδομένο σύστημα είναι αρνητική, η διεργασία συμβαίνει αυθόρμητα. Εάν η ΔG είναι θετική, η διεργασία χωρίς πρόσθετη ενέργεια δεν θα συμβεί αυθόρμητα.

Για παράδειγμα εάν θέλουμε να απαντήσουμε στο ερώτημα εάν στην αντίδραση διάβρωσης για τον σίδηρο σε αραιωμένο διάλυμα HCl :



(εξίσωση 1.10)

όπου η διεργασία προχωράει με κατεύθυνση της τη δεξιά ή της τα αριστερά η απάντηση είναι ότι η κατεύθυνση που η διεργασία συμβαίνει αυθόρμητα είναι αυτή που δίνει πιο χαμηλή ή πιο αρνητική ελεύθερη ενέργεια.

Η ελεύθερη ενέργεια για την ηλεκτροχημική διάβρωση μπορεί να υπολογιστεί από το δυναμικό οξειδοαναγωγής χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}}$$

Όπου ΔG = μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια

n = ο αριθμός των moles των ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση

F = σταθερά του Faraday, το φορτίο του της mole ηλεκτρονίου (96,487 coulombs)

E_{cell} = η διαφορά δυναμικού των δυναμικών των ημιστοιχείων της οξείδωσης και της αναγωγής

[1,14]

1.3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την διάβρωση

Πολλοί είναι οι παράγοντες οι οποίοι ρυθμίζουν την τάση που έχει ένα υλικό να διαβρωθεί. Παρόλα αυτά οι ιδιότητες του υλικού και η φύση του περιβάλλοντος που είναι εκτεθειμένο είναι πιθανόν οι πιο σημαντικοί [1].

1.3.4.1 Ιδιότητες του υλικού

Η διάβρωση δεν είναι μια εγγενής ιδιότητα του υλικού. Είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ενός υλικού με ένα συγκεκριμένο περιβάλλον. Χωρίς περιβάλλον δεν υπάρχει διάβρωση. Μεταξύ των ιδιοτήτων ενός υλικού που επηρεάζουν την διάβρωση, η χημική σύνθεση του υλικού έχει την πιο άμεση και φανερή επίδραση.

Είναι γνωστό ότι διάφορα υλικά όπως ο χρυσός, το χρώμιο, το πολυαιθυλένιο και ο σίδηρος ανταποκρίνονται διαφορετικά κατά την έκθεση τους στο νερό. Ο σίδηρος διαβρώνεται, τα άλλα υλικά όχι. Ο λόγος που ο σίδηρος σκουριάζει ενώ τα άλλα υλικά όχι είναι ότι υπάρχουν ευνοϊκές θερμοδυναμικές κινητήριες δυνάμεις για να γίνει αυτή η αντίδραση.

1.3.4.2 Δυναμικά Οξειδοαναγωγής

Τα δυναμικά οξειδοαναγωγής όπως προαναφέρθηκε παρέχουν τη δυνατότητα να εξακριβωθεί εάν μια διαδικασία διάβρωσης ενός συγκεκριμένου μετάλλου ευνοείται από θερμοδυναμικής απόψεως. Το μετρούμενο δυναμικό εξαρτάται από το μέταλλο, συνεπώς υπάρχει σχέση μεταξύ του υλικού και της πιθανότητας διάβρωσής του

1.3.4.3 Μεταλλουργικοί παράγοντες

Όπως προαναφέρθηκε η ηλεκτροχημική διάβρωση απαιτεί μία άνοδο και μία κάθοδο. Στα καθαρά μέταλλα οι ανοδικές περιοχές είναι συνήθως τα όρια των κόκκων που απαρτίζουν την επιφάνεια ή ακόμα μικρότερες μικροετερογένειες.

Στα κράματα και στα συνήθη μέταλλα με προσμίξεις, πολλοί μεταλλουργικοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τη διάβρωση:

- Ο χημικός διαχωρισμός
- Η παρουσία πολλαπλών φάσεων
- Εγκλείσματα
- Ψυχρή κατεργασία
- Μη ομοιόμορφα κατανεμημένες τάσεις

Υπάρχουν και άλλοι παράγοντες, αλλά ο λόγος που όλοι αυτοί οι μεταλλουργικοί παράγοντες επηρεάζουν την διάβρωση είναι ο ίδιος: δημιουργούν ανοδικές περιοχές.

1.3.4.4 Παθητικότητα

Η αντίσταση στη διάβρωση πολλών μετάλλων οφείλεται σε μια κατάσταση στην επιφάνεια τους που αναστέλλει την ηλεκτροχημική δράση μεταξύ του μετάλλου και του περιβάλλοντος που το περιβάλλει. Αυτή η κατάσταση στην επιφάνεια ονομάζεται *παθητικότητα*. Στην απλούστερη μορφή της, η παθητικότητα υφίσταται όταν ένα

μέταλλο δεν έχει προσβληθεί σε περιβάλλον το οποίο είναι γνωστό ότι προκαλεί διάβρωση στο συγκεκριμένο μέταλλο. Το κλασσικό παράδειγμα αυτής της κατάστασης είναι ο χάλυβας σε νιτρικό οξύ. Αραιά διαλύματα προκαλούν άμεση προσβολή, ενώ τα πιο πυκνά προκαλούν ελάχιστα ορατά αποτελέσματα. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται ως εξής: το πυκνό νιτρικό οξύ προκαλεί ένα επιφανειακό στρώμα σε μορφή που εξασφαλίζει την παθητικότητα. Η επίδραση της παθητικότητας είναι πολύτιμη για την απονομή διαβρωτικής αντίστασης σε επιφάνειες γυμνών μετάλλων ακόμα και σε πολύ επιθετικό περιβάλλον.

(corrosion science and technology)

Τα διαγράμματα Pourbaix, όπου πήραν και το όνομα του δημιουργού τους, εμφανίστηκαν το 1938. Τα διαγράμματα Pourbaix είναι κατάλληλα για τη μελέτη της διάβρωσης [14].

1.3.4.4.1 Εφαρμογή του διαγράμματος Pourbaix

Στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 2.4) διακρίνονται οι περιοχές αδράνειας, όπου το μέταλλο δεν διαβρώνεται, οι περιοχές διάβρωσης όπου το μέταλλο διαλύεται και οι περιοχές παθητικοποίησης, όπου τα οξειδία ή τα υδροξειδία του μετάλλου είναι σταθερές ενώσεις. Οι γραμμές που διαχωρίζουν αυτές τις περιοχές γίνονται με τη βοήθεια θερμοδυναμικών δεδομένων και αναπαριστούν τις συνθήκες δυναμικού-pH στις οποίες συναντάται ισορροπία μεταξύ δυο ειδών. Η μαθηματική έκφραση αυτών των γραμμών είναι γνωστή σαν εξίσωση του Nernst:

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right) \quad (\text{εξίσωση 1.11})$$

όπου E το δυναμικό ισορροπίας, E^0 το δυναμικό για μια δεδομένη αντίδραση οξειδοαναγωγής όπως για παράδειγμα



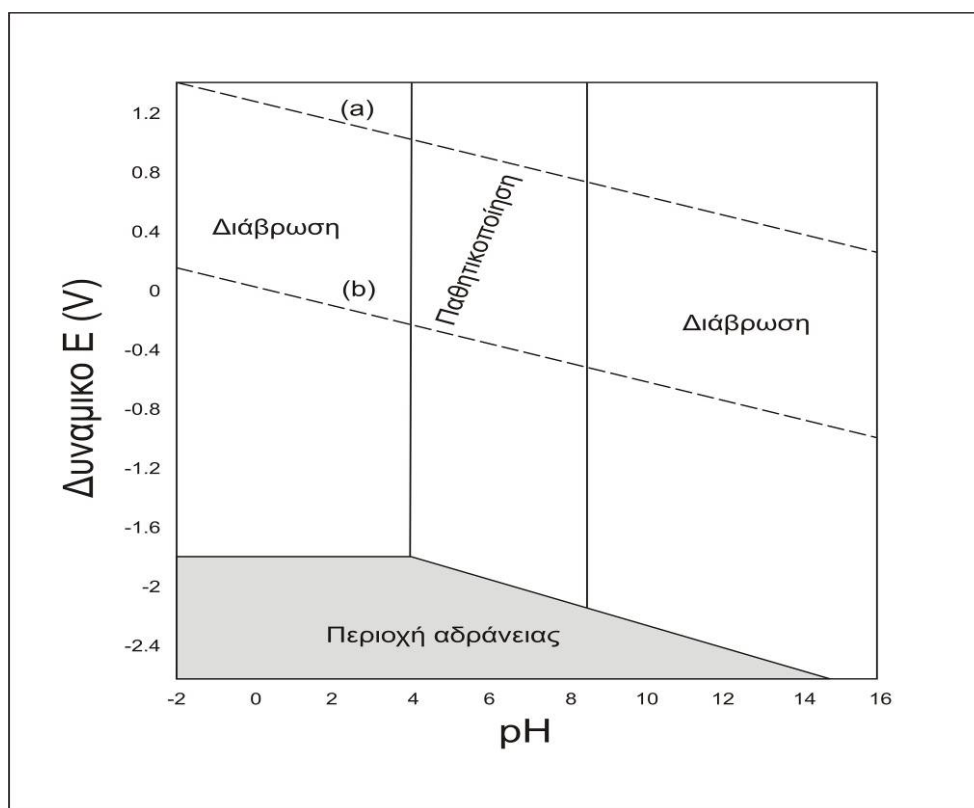
T η θερμοκρασία,

R η σταθερά των αερίων,

n ο αριθμός των ηλεκτρονίων,

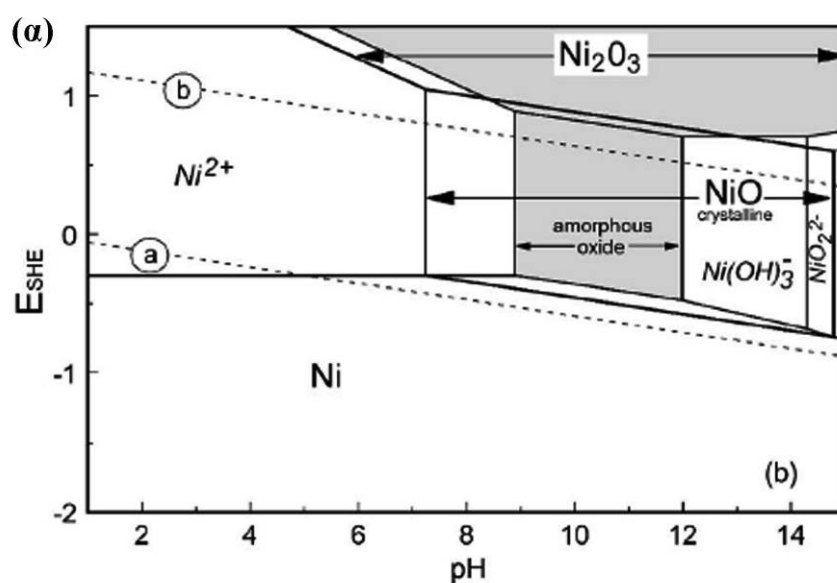
F η σταθερά Faraday και

[Ox] και [Red] είναι οι συγκεντρώσεις των συστατικών που οξειδώνονται και ανάγονται στην αντίδραση [14].



Εικόνα 1.11 Διάγραμμα Pourbaix

Παρακάτω ακολουθούν τα διαγράμματα Pourbaix του νικελίου (σχήμα 1.12)



Εικόνα 1.12 Διάγραμμα Pourbaix για το Ni

1.3.4.4.2 Περιορισμοί των διαγραμμάτων Pourbaix (corrosion science and technology)

Τα διαγράμματα Pourbaix έχουν μεγάλη χρησιμότητα για την καθοδήγηση κατά την μελέτη της διάβρωσης και άλλων προβλημάτων αλλά ισχύουν μόνο για τις προϋποθέσεις που πάρθηκαν κατά την κατασκευή τους και οι προβλέψεις που προκύπτουν δεν είναι πάντα αλάνθαστες γιατί έχουν περιορισμούς όπως

1. Τα διαγράμματα προκύπτουν από θερμοδυναμικούς υπολογισμούς και δεν παρέχουν καμία πληροφορία για κινητική. Υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες οι ζώνες διάβρωσης υποδεικνύουν ότι το μέταλλο θα διαλυθεί και όμως δεν γίνεται. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε πολλούς λόγους για παράδειγμα λόγω του σχηματισμού μιας μετασταθούς στερεάς φάσης ή λόγω κινητικών δυσκολιών οι οποίες έχουνε να κάνουν με συμπληρωματικές καθοδικές δράσεις.
2. Τα διαγράμματα παρέχουν πληροφορίες μόνο για αντιδράσεις που έχουν θεωρηθεί κατά την κατασκευή τους και δεν λαμβάνονται υπόψη οι γνωστές ή ανύποπτες προσμίξεις μέσα στο διάλυμα ή στα συστατικά των κραμάτων μέσα στο μέταλλο οι οποίες προσμίξεις μπορεί να τροποποιήσουν τις αντιδράσεις.
3. Ο σχηματισμός και η ερμηνεία των διαγραμμάτων Pourbaix εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία. Ο σχηματισμός λόγω της εμφάνισης του όρου T στην εξίσωση του Nerst :

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right)$$

και στην ερμηνεία γιατί και το pH εξαρτάται επίσης από την θερμοκρασία [14].

1.3.4.5 Περιβάλλον

1.3.4.5.1 Χημική Σύνθεση

Τα μέταλλα, τα πλαστικά και τα κεραμικά διαφόρων τύπων αντιδρούν διαφορετικά σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Παρακάτω ακολουθεί μια λίστα των κυριότερων μέσων στα οποία μπορούν να υποβληθούν τα υλικά:

- i. Οξέα (οξειδωτικά και αναγωγικά)
- ii. Βάσεις
- iii. Άλατα (οξειδωτικά, ουδέτερα, αλκαλικά)
- iv. Αέρια
- v. Διαλύτες

1.3.4.5.2 Συνθήκες λειτουργίας

Μερικές απαραίτητες συνθήκες λειτουργίας που πρέπει να λάβουμε υπόψη για την επιλογή του κατάλληλου υλικού με αντοχή στη διάβρωση είναι:

- i. Προοριζόμενη διάρκεια χρήσης
- ii. Θερμοκρασία
- iii. Ταχύτητα
- iv. Συγκέντρωση
- v. Ακαθαρσίες από τα προϊόντα διάβρωσης
- vi. Αερισμός

1.3.4.5.3 Πόλωση

Όταν μελετούνται αντιδράσεις διάβρωσης κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες σε ειδική συσκευή, μπορεί να καταγραφεί το δυναμικό και το ρεύμα μεταξύ του διαβρωμένου μέταλλου και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Το δυναμικό το οποίο μετριέται σε μια τέτοια συσκευή ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης και το ρεύμα, ρεύμα διάβρωσης. Η μεταβολή του δυναμικού είτε με αύξηση είτε με μείωση του ρεύματος διάβρωσης ονομάζεται πόλωση. Η πόλωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την έρευνα χαρακτηριστικών της διάβρωσης και επηρεάζει τη διάβρωση.

1.3.5 Είδη διάβρωσης

Η αποφυγή και η ανάλυση του φαινομένου της διάβρωσης προϋποθέτει την αναγνώριση του είδους της διάβρωσης που μπορεί να συμβεί σε ένα σύστημα. Οι κυριότεροι τύποι διάβρωσης είναι οχτώ [1].

1. Ομοιόμορφη επιφανειακή διάβρωση

Το πιο κοινό είδος της διάβρωσης είναι η ομοιόμορφη διάβρωση. Αυτή χαρακτηρίζεται από μια χημική ή ηλεκτροχημική αντίδραση η οποία εξελίσσεται στο σύνολο της εκτεθειμένης επιφάνειας του μετάλλου.

Η ατμοσφαιρική διάβρωση είναι το επικρατέστερο παράδειγμα της ομοιόμορφης διάβρωσης. Το κύριο συστατικό της ατμόσφαιρας που προκαλεί διάβρωση είναι η υγρασία. Μπορεί να είναι ηλεκτροχημικής φύσης ή άμεση προσβολή.



Εικόνα 1.13 Ομοιόμορφη επιφανειακή διάβρωση

2. Διάβρωση με βελονισμό ή σημειακή διάβρωση

Εξ ορισμού η διάβρωση με βελονισμό ή σημειακή διάβρωση είναι η τοπική διάβρωση η οποία χαρακτηρίζεται από κοιλότητες στην επιφάνεια. Είναι μια αρκετά «ύπουλη» μορφή διάβρωσης γιατί μπορεί να αχρηστευτεί η χρησιμότητα ενός κομματιού από μια ελάχιστα μικρή σχισμή που έχει δημιουργηθεί από τον συγκεκριμένο τύπο διάβρωσης. Η διάβρωση με βελονισμό στις περισσότερες περιπτώσεις προκαλείται από την χημική φύση του περιβάλλοντος. Η φύση της διάβρωσης είναι ηλεκτροχημική και ξεκινάει με μικρούς πυρήνες που οφείλονται σε θραύσεις του παθητικού στρώματος.

Thickness is reduced locally,
majority of surface remains
unattacked

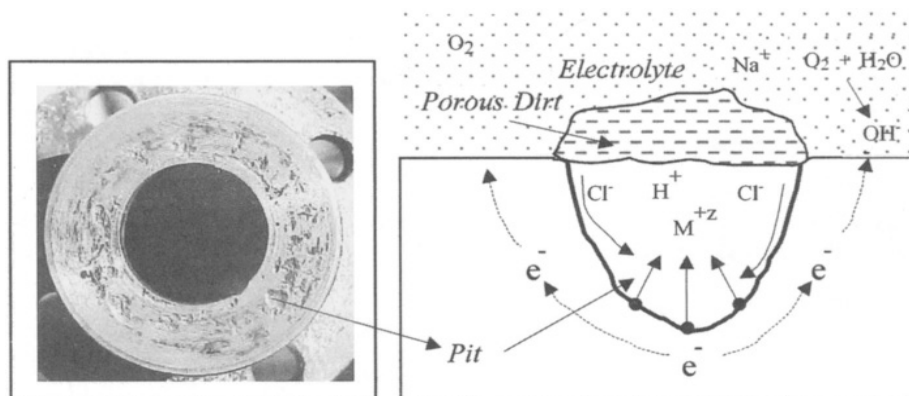


Pitting Corrosion

Εικόνα 1.14 Διάβρωση με βελονισμό ή σημειακή διάβρωση

3. Διάβρωση με σχισμές

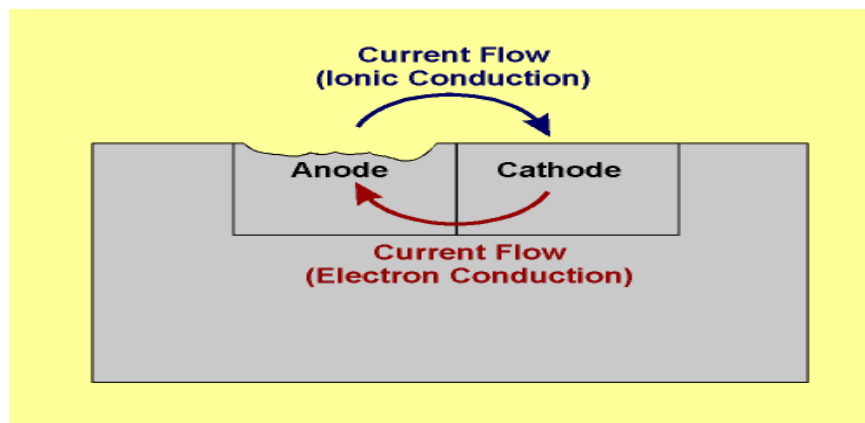
Η διάβρωση με σχισμές είναι μια τοπική επίθεση σε μια ρωγμή μεταξύ μεταλλικών επιφανειών ή μεταξύ της επιφάνειας μετάλλου και μη μετάλλου. Η μια πλευρά της σχισμής πρέπει να είναι εκτεθειμένη στο διαβρωτικό μέσο και το διαβρωτικό μέσο πρέπει να είναι μέσα στη σχισμή. Αυτή η μορφή διάβρωσης οφείλεται στις μεταβολές της τοπικής χημείας του διαβρωτικού μέσου μέσα στη στάσιμη περιοχή της σχισμής, όπως η μείωση του οξυγόνου σε αυτό το σημείο και αυξημένη συγκέντρωση ιόντων μετάλλου.



Εικόνα 1.15 Διάβρωση με σχισμές

4. Γαλβανική Διάβρωση

Γαλβανική διάβρωση είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία κατά την οποία ένα μέταλλο διαβρώνει ένα άλλο όταν και τα δύο μέταλλα βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή και βυθισμένα σε έναν ηλεκτρολύτη. Όταν δύο ή περισσότερα διαφορετικά είδη μετάλλων έρθουν σε επαφή παρουσία ενός ηλεκτρολύτη δημιουργείται γαλβανικό ζεύγος καθώς διαφορετικά είδη μετάλλων έχουν διαφορετικά δυναμικά. Ο ηλεκτρολύτης παρέχει ένα μέσο για τη μετανάστευση ιόντων σύμφωνα με την οποία μεταλλικά ιόντα μπορούν να κινηθούν από την άνοδο προς την κάθοδο. Αυτό οδηγεί στην ανοδική διάβρωση του μετάλλου πιο γρήγορα από ό, τι σε άλλη περίπτωση.



Εικόνα 1.16 Γαλβανική Διάβρωση

5. Ρηγματώδης διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

Η ρηγματώδης διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι διαφορετική από κάθε άλλη διαδικασία διάβρωσης γιατί η φθορά του υλικού δεν οφείλεται στην αφαίρεση υλικού αλλά σε ρωγμές που σχηματίζονται. Ορίζεται ως αυθόρμητη διάβρωση που προκαλείται από ράγισμα ενός υλικού κάτω από στατική πίεση. Χαρακτηριστικό του φαινομένου είναι η ψαθυρή θραύση, που λαμβάνει χώρα συχνά χωρίς τον σχηματισμό ορατών προϊόντων διάβρωσης. Είναι μια μορφή ραγίσματος υποβοηθούμενο από το περιβάλλον (environmentally assisted cracking EAC), το οποίο είναι ράγισμα ενός υλικού, λόγω της συνδυασμένης επίδρασης του περιβάλλοντος και των τάσεων εφελκυσμού. Αυτού του είδους η διάβρωση εξελίσσεται πολύ γρήγορα και είναι πιο κοινή για τα κράματα από ότι για τα μέταλλα.

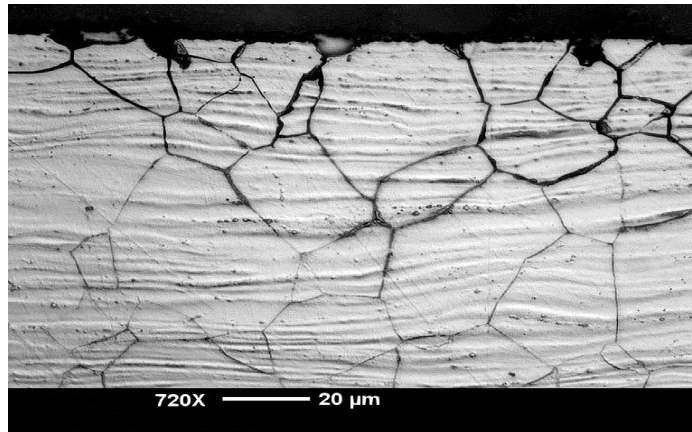


Εικόνα 1.17 Ρηγματώδης διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

6. Περικρυσταλλική αποσάθρωση κόκκων

Η περικρυσταλλική αποσάθρωση κόκκων συμβαίνει ως επί το πλείστον σε περιοχές κοντά στα όρια των κόκκων στα μέταλλα. Αυτό συμβαίνει γιατί τα όρια των κόκκων

είναι περιοχές μεγαλύτερης ενέργειας από ότι οι κόκκοι (εξαιτίας της αταξίας των ατόμων). Έτσι εάν κάτι συμβεί σε ένα κράμα έτσι ώστε να κάνει τα όρια των κόκκων να διαφοροποιηθούν χημικά από τους κόκκους, μπορεί να συμβεί περικρυσταλλική αποσάθρωση κόκκων.



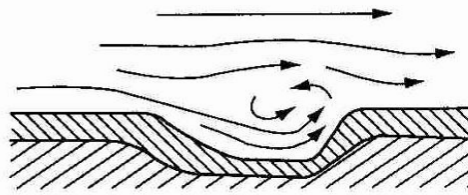
Εικόνα 1.18 Περικρυσταλλική αποσάθρωση κόκκων

7. Αποκραμμάτωση

Είναι μια διεργασία διάβρωσης κατά την οποία ένα συστατικό από ένα κράμα μετάλλου μετακινείται από το κράμα προκαλώντας έτσι μεταβολές στην μικροδομή του κράματος. Το πιο κοινό παράδειγμα αυτού του τύπου διάβρωσης είναι η αποψευδαργύρωση του κίτρινου ορείχαλκου.

8. Ρευστομηχανική διάβρωση:

Συνδυασμός επιφανειακής φθοράς από μηχανικά και διαβρωτικά αίτια (εικόνα 2.10). Γενικά, η διάβρωση προκαλείται από την καταστροφή των προστατευτικών στοιβάδων εξαιτίας μηχανικών επιδράσεων. Η ρευστομηχανική διάβρωση διακρίνεται σε υγρής πρόσκρουσης, σε υγρή διάβρωση, διάβρωση “slurry” και διάβρωση λόγω σπηλαίωσης.



Εικόνα 1.19: Ρευστομηχανική διάβρωση

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1

- [1] K.G. Budinski, M.K. Budinski, Engineering Materials: Properties and Selection (7th Edition), chapter 18, Prentice Hall, 2007
- [2] Σ. Σπανού, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2009
- [3] University of Duisburg-Essen Faculty of Engineering Wear and Wear Mechanisms <http://www.uni-due.de/wt/>
- [4] Jones, M., H., and D. Scott, Eds. (1983). Industrial Tribology: the practical aspects of friction, lubrication, and wear. New York, Elsevier Scientific Publishing Company
- [5] Williams, J. A. (2005). "Wear and wear particles - Some fundamentals." Tribology International 38(10), p.863-870
- [6] Stachowiak, G. W., and A. W. Batchelor (2005). Engineering Tribology. Burlington, Elsevier Butterworth-Heinemann
- [7] Glaeser, W. A., Ed. (1993). Characterization of Tribological Materials. Materials Characterization Series. Boston, Butterworth-Heinemann
- [8] <http://www.stle.org/resources/lubelearn/wear/default.aspx>
- [9] Rabinowicz, E. (1995). Friction and Wear of Materials. New York, John Wiley and Sons
- [10] Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, Annual Book of Standards, Vol 03.02, ASTM, 1987, p 243-250
- [11] ASM Handbook Committee (2002). ASM Handbook. Friction, Lubrication and Wear Technology. U.S.A., ASM International. Volume 18
- [12] Y.Berthier, L. Vincent, M.Godet, Fretting fatigue and fretting wear, Tribology International Volume 22, Issue 4, August 1989, Pages 235-244
- [13] John T. Burwell, Survey of possible wear mechanisms, Wear Vol 1.(1957-1958)
- [14] D.J. Jones, Principle and Prevention of Corrosion, 2nd Edition, 1996, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.Y.

Κεφάλαιο 2 Τριβοδιάβρωση

2.1 Ορισμός και περιγραφή της διεργασίας

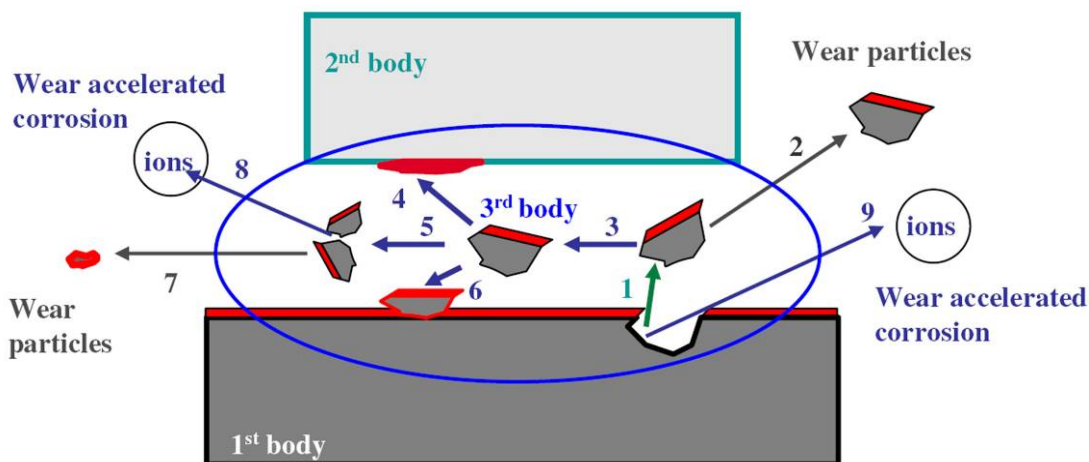
Τριβοδιάβρωση ορίζεται η διαδικασία αποικοδόμησης των επιφανειών των υλικών που υπόκεινται σε συνδυασμένη δράση του μηχανικού φορτίου (τριβή, εκτριβή, erosion) και διάβρωσης από το περιβάλλον [1]. Γενικά το πεδίο της τριβοδιάβρωσης ασχολείται με τον μη αναστρέψιμο μετασχηματισμό των υλικών ή των λειτουργιών τους ως αποτέλεσμα των ταυτόχρονων μηχανικών και χημικών/ηλεκτροχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ επιφανειών σε σχετική κίνηση, παρουσία ενός διαβρωτικού περιβάλλοντος. Παρόλο που ο συνδυασμός χημικών και μηχανικών αλληλεπιδράσεων επηρεάζει όλα τα υλικά είναι πολύ πιο ευάλωτα τα μέταλλα ειδικά αυτά που προστατεύονται από παθητικό film.

Επειδή η διάβρωση επιταχύνει το ρυθμό της φθοράς αλλά και αντιστρόφως η φθορά επιταχύνει το ρυθμό της διάβρωσης η μελέτη της τριβοδιάβρωσης έγκειται στη μελέτη των συνεργιστικών αυτών δράσεων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως “επιταχυνόμενη φθορά λόγω διάβρωσης” και “επιταχυνόμενη διάβρωση λόγω φθοράς”.

Η μεγάλη πλειοψηφία των μετάλλων και των κραμάτων που χρησιμοποιούνται στην μηχανική είναι θερμοδυναμικά ασταθή παρουσία οξυγόνου ή νερού. Η αντίσταση τους στη διάβρωση οφείλεται στην παρουσία ενός λεπτού στρώματος οξειδίου, το παθητικό στρώμα, το οποίο σχηματίζεται αυθόρμητα στην επιφάνεια παρουσία οξυγόνου και δρα ως φράγμα μεταξύ του μετάλλου και του περιβάλλοντος. Παρόλα το παθητικό αυτό στρώμα αυτά μπορεί να υποστεί θραύση ή και ολοκληρωτική απομάκρυνση λόγω εκτριβής (π.χ όταν μια σκληρή ακίδα ολισθήσει πάνω σε μια επιφάνεια μετάλλου). Έτσι αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα να μένουν εκτεθειμένες κάποιες περιοχές του υποστρώματος στο επιθετικό περιβάλλον και σε περίπτωση που δεν λάβουν μέρος μηχανισμοί επαναπαθητικοποίησης οι οποίοι θα σχηματίσουν εκ νέου το παθητικό φιλμ θα συμβούν δυο ηλεκτροχημικές δράσεις α) μια ανοδική δράση στο ίχνος φθοράς και β) μια καθοδική στην υπόλοιπη επιφάνεια του μετάλλου. Έτσι κατά την τριβή του αντίπαλου σώματος με την επιφάνεια δημιουργείται ένα ηλεκτροχημικό κελί διάβρωσης μεταξύ του ίχνους φθοράς (άνοδος)

και της ανέπαφης επιφάνειας του μετάλλου (κάθοδος). Εάν ο ρυθμός αποπαθητικοποίησης είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό παθητικοποίησης τότε ολοένα και περισσότερο υπόστρωμα είναι εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον και έτσι συμβαίνει μεγαλύτερος ρυθμός διάλυσης μετάλλου.

Στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 2.1) τα βέλη υποδεικνύουν τις πιθανές κινήσεις των υλικών κατά την τριβολογική δοκιμή. Έτσι, στο αντίπαλο σώμα προσκολλώνται σωματίδια του μετάλλου, τα οποία είτε αποκόβονται και εκτινάσσονται απευθείας από την επιφάνεια (1-2), είτε αποτελούν μέρος του τρίτου σώματος (3). Στη συνέχεια, τα σωματίδια του τρίτου σώματος μπορεί να προσφύονται στο αντίπαλο σώμα (4) ή να διασπώνται σε μικρότερα σωματίδια (5), είτε να προσκολλώνται στο ίδιο το μέταλλο (6). Συνήθως, μόλις αυτά αποκτήσουν ένα κρίσιμο μέγεθος εκτινάσσονται έξω από την πίστα τριβής (7). Ουσιαστικά, η διάβρωση λαμβάνει χώρα σε δύο μέρη: στα σωματίδια του τρίτου σώματος κατά τη διάρκεια της διάσπασής τους σε μικρότερα (8), και στην επιφάνεια του μετάλλου έπειτα από την απομάκρυνση τμημάτων του (9) [2].



Εικόνα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς υλικού καθώς και των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα σύστημα τριβο-διάβρωσης, το οποίο περιλαμβάνει το παθητικοποιημένο μέταλλο (1st body), το αντίπαλο σώμα (2nd body) και τα απόβλητα τριβής (3rd body) [2].

2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν

Η τριβοδιαβρωτική συμπεριφορά εξαρτάται από τις ιδιότητες των υλικών που έρχονται σε επαφή, στον μηχανισμό κατά τη τριβολογική επαφή και στις φυσικοχημικές ιδιότητες του περιβάλλοντος. Αυτές οι πτυχές σχετίζονται άμεσα με τις συνεργιστικές ή τις ανταγωνιστικές δράσεις που μπορεί να είναι ωφέλιμες ή επιβλαβείς κατά την τριβολογική επαφή. Γι' αυτό το λόγο η μελέτη της τριβοδιάβρωσης πρέπει να βασίζεται σε ένα προσεγγιστικό σύστημα που να συμπεριλαμβάνει όλες τις επιδράσεις όλων των σημαντικών παραμέτρων.

2.2.1 Υλικά

Οι ιδιότητες όλων των υλικών που παίρνουν μέρος κατά τη διάρκεια μιας τριβολογικής επαφής είναι πολύ σημαντικές συμπεριλαμβανομένου και των στερεών προϊόντων των αντιδράσεων που έχουν δημιουργηθεί πάνω στις τριβόμενες επιφάνειες. Απουσία διάβρωσης η αντοχή στη φθορά ενός υλικού συνδέεται με ιδιότητες όπως ακαμψία, ελατότητα και όριο ελαστικότητας. Αυτές οι ιδιότητες μπορεί να επηρεάζουν και την τριβοδιάβρωση αλλά με πιο έμμεσο τρόπο. Είναι ευρέως γνωστό από την επιστήμη των υλικών ότι η , μικροδομή των υλικών και η εμφάνιση ατελειών όπως είναι η διασπορά φάσεων, το μέγεθος των κόκκων και ο προσανατολισμός τους, μη-μεταλλικά εγκλείσματα είναι σημαντικές για τη μηχανική συμπεριφορά τους. Οι ίδιοι παράγοντες αναμένεται να επηρεάσουν το ρυθμό της τριβοδιάβρωσης.

Η τοπογραφία και η χημική σύνθεση των επιφανειών που έρχονται σε επαφή παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην τριβοδιάβρωση. Αυτό συμπεριλαμβάνει μεταξύ άλλων την αρχική τραχύτητα της επιφάνειας καθώς και την εξέλιξη της με το χρόνο, το σχηματισμό των πλαστικών παραμορφωμένων επιφανειών εξαιτίας της τριβής ή των προσκρούσεων, την ανάπτυξη και τις μηχανικές ιδιότητες των οξειδίων των φιλμ και την πρόσφυση των οργανικών μορίων και το σχηματισμό στρωμάτων από προϊόντα αντιδράσεων. Μία ακόμα σημαντική παράμετρος αφορά τα χημικά και ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των υλικών που έρχονται σε επαφή στο συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον που είναι εκτεθειμένα. Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες και η ηλεκτροχημική κινητική των μετάλλων που συμμετέχουν καθορίζουν

το δυναμικό διάβρωσης και τον εγγενή ρυθμό διάβρωσης όπως επίσης και το σθένος και τη φύση των προϊόντων της οξειδωσης που σχηματίζονται.

Η συμπεριφορά παθητικοποίησης των μετάλλων είναι ιδιαίτερα σημαντική για την τριβοδιάβρωση. Δηλαδή ο ρυθμός επαναπαθητικοποίησης μίας αποπαθητικοποιημένης επιφάνειας, το δυναμικό που χρειάζεται για τον επανασχηματισμό του λεπτού στρώματος (δυναμικό παθητικοποίησης), οι μηχανικές ιδιότητες αυτού του παθητικού στρώματος και η ηλεκτροχημική σταθερότητα του κατά τη διάρκεια της οξειδωσης, της αναγωγής και του βελονισμού [3,4].

2.2.2. Μηχανικοί παράμετροι

Ο ρυθμός της τριβοδιάβρωσης για ένα δεδομένο συνδυασμό μετάλλου-περιβάλλοντος εξαρτάται από τις επιβαλλόμενες δυνάμεις αλλά και το είδος της επαφής ολίσθηση, παλινδρόμηση, rolling ή impact.

Sliding contacts συμπεριλαμβάνουν μια μονοκατευθυντήρια rubbing όπως με τις συσκευές pin-on-disc ή μια περιοδική αλλαγή στη κατεύθυνση as in alternate motion tribometers.

Αυτός ο τρόπος κίνησης μπορεί να επηρεάσει τον χρόνο παραμονής των κομματιών φθοράς και ως αποτέλεσμα το ρυθμό της τριβοδιάβρωσης. Η σταθερότητα του εξοπλισμού του τεστ παίζει επίσης πολύ σημαντικό ρόλο όπως επίσης και η ταχύτητα του sliding καθώς καθορίζει τον ρυθμό της αποπαθητικοποίησης.

Η διάβρωση λόγω παλινδρόμησης (fretting-corrosion) είναι μια ειδική περίπτωση τριβοδιάβρωσης που προκύπτει από μικρού μεγέθους ταλαντώσεις σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Η γεωμετρία της επαφής είναι μια ακόμα σημαντική παράμετρος στην τριβοδιάβρωση γιατί καθορίζει το μέγεθος της ζώνης επαφής και την ευθυγράμμιση των επιφανειών που έρχονται σε επαφή. Επίσης επηρεάζει την συμπεριφορά των κομματιών της φθοράς και τις ηλεκτροχημικές συνθήκες της επαφής.

Κάτω από συνθήκες διάβρωσης λόγω τριβής η ενέργεια και η γωνία πρόσπτωσης των προσκρούμενων σωματιδίων και το σχήμα τους είναι πολύ σημαντικές παράμετροι. Τα προσκρούμενα σωματίδια και η κατάρρευση των φυσαλίδων σπηλαίωσης προκαλούν τοπική καταστροφή της επιφάνειας.

Ο μέσος όρος του ρυθμού τριβοδιάβρωσης σε μια δεδομένη χρονική περίοδο είναι αποτέλεσμα τετοιων ανεξάρτητων καταστροφικών φαινομένων. Ένας εύκολος τρόπος να εξετάσουμε τα επιμέρους φαινόμενα καταστροφής που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της κρούσης ή της τριβής είναι η ανίχνευση και η απεικόνιση σε οθόνη των στιγμιαίων διακυμάνσεων του ρεύματος.

2.2.3 Περιβάλλον

Για ένα δοσμένο μέταλλο η διαβρωτική ικανότητα ενός υγρού και αέριου περιβάλλοντος ποικίλουν ανάλογα με τη χημική σύνθεση, τις συνθήκες ροής, τη θερμοκρασία και την παρουσία ή όχι στερεών.

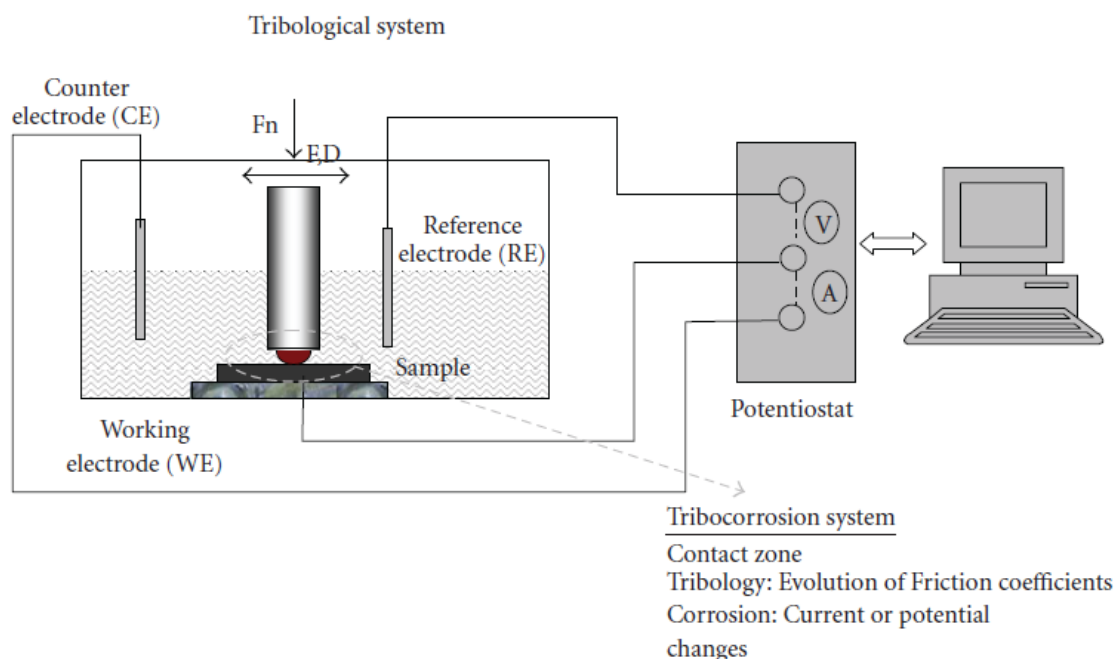
Για μέταλλα που εκτίθενται στον αέρα η σχετική υγρασία καθορίζει εάν θα σχηματιστεί στην επιφάνεια ένα λεπτό υγρό στρώμα αλλάζοντας έτσι το μηχανισμό διάβρωσης. Σε υγρά συστήματα, η διαβρωτική ικανότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των διαλυόμενων οξειδωτικών παραγόντων, όπως το οξυγόνο, το pH και από τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ανιόντων ειδικά ιόντα χλωρίου.

Η διάβρωση είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης ενός οξειδωτικού παράγοντα με ένα μέταλλο παρουσία ενός στερεού ή υγρού ηλεκτρολύτη. Στις αντιδράσεις διάβρωσης πάντα υπάρχει ανταλλαγή φορτίου μεταξύ της διεπιφάνειας μετάλλου-ηλεκτρολύτη ή/και μετάλλου-φιλμ. Οι αντιδράσεις ανταλλαγής φορτίου στις διεπιφάνειες μεταξύ ηλεκτρικών και ιοντικών διεπιφανειών είναι στο κέντρο της ηλεκτροχημείας. Γι αυτό οι καταλληλότερες μέθοδοι για την μελέτη των φαινομένων της διάβρωσης και κατ επέκταση των φαινομένων της τριβοδιάβρωσης είναι οι **ηλεκτροχημικές μέθοδοι** [2].

2.3 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Η πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων συνήθως γίνεται με τη χρήση ποτενσιοστατών, οι οποίοι διαθέτουν τα κατάλληλα λογισμικά που απαιτούνται για τον έλεγχο ηλεκτρολυτικού κελιού τριών ηλεκτροδίων. Μια σχηματική αναπαράσταση

της βασικής μεθοδολογίας στη μελέτη της τριβοδιάβρωσης δίνεται παρακάτω (Εικόνα 2.2)



Εικόνα 2.2 Βασική μεθοδολογία στη μελέτη της τριβοδιάβρωσης

2.3.1 Τεχνική ηλεκτροχημικού θορύβου

Η τεχνική ηλεκτροχημικού θορύβου χρησιμοποιείται για την ανίχνευση αλλά και την αξιολόγηση της τοπικής αλλά και της γενικής διάβρωσης. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα τεχνικής ηλεκτροχημικού θορύβου είναι ότι η χρήση της δε συμπεριλαμβάνει την τεχνητή διαταραχή του συστήματος που εξετάζεται. Επιπροσθέτως αυτή η τεχνική είναι ευαίσθητη σε τοπικές διεργασίες διάβρωσης όπου οι παραδοσιακές τεχνικές παρέχουν ελάχιστες πληροφορίες. Ο ηλεκτροχημικός θόρυβος ορίζεται ως οι φυσικές διακυμάνσεις που συμβαίνουν στο δυναμικό διάβρωσης και στο γαλβανικό ρεύμα των διαβρωμένων ηλεκτροδίων.

Ο θόρυβος ηλεκτροχημικού δυναμικού είναι η διακύμανση στο δυναμικό του ηλεκτροδίου με βάση ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς ή η διακύμανση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ δυο ίδιων ηλεκτροδίων εργασίας.

Ο θόρυβος ηλεκτροχημικού ρεύματος μετριέται όπως το ρεύμα γαλβανικού ζεύγους μεταξύ δύο ίδιων ηλεκτροδίων εργασίας, με το ρεύμα να μετριέται χρησιμοποιώντας

ένα μηδενικής αντίστασης αμπερόμετρο (ZRA) έτσι ώστε να διαβεβαιώνει ότι τα δύο ηλεκτρόδια έχουν το ίδιο δυναμικό. Δύο ηλεκτρόδια συζευγμένα μέσω ενός ZRA θα συμπεριφέρονται σαν ένα μονό ηλεκτρόδιο και ο θόρυβος δυναμικού αυτού του ζεύγους ηλεκτροδίου εργασίας θα μετριέται βάση ενός ηλεκτροδίου αναφοράς ή ενός τρίτου ηλεκτροδίου εργασίας. Αυτή η διεργασία έχει το πλεονέκτημα της ταυτόχρονης μέτρησης του θορύβου του ηλεκτροχημικού δυναμικού και ρεύματος.

Ο ηλεκτροχημικός θόρυβος προέρχεται εν μέρει από φυσικές διακυμάνσεις στο ρυθμό ηλεκτροχημικής κινητικής κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διάβρωσης. Όλες οι γενικές και τοπικές διεργασίες διάβρωσης όπως ομοιόμορφη διάβρωση, βελονισμός, διάβρωση ρωγμής και ρηγμάτωση διάβρωσης λόγω καταπόνησης (stress corrosion cracking) οδηγούν σε διακυμάνσεις στο δυναμικό και στο ρεύμα διάβρωσης. Αυτές οι διακυμάνσεις στον ηλεκτροχημικό θόρυβο περιέχουν εξαιρετικές πληροφορίες και για την δραστηριότητα αλλά και για τον μηχανισμό της διεργασίας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα μικροηλεκτρόδιο Pt συνδεδεμένο με το ηλεκτρόδιο εργασίας σε σειρά με ένα αμπερόμετρο μηδενικής αντίστασης (ZRA). Η τεχνική που ακολουθήθηκε είναι γνωστή ως ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εκπομπής (**EES Electrochemical emission spectroscopy**) η οποία παρέχει τη δυνατότητα καταγραφής in-situ μετρήσεων του δυναμικού και του ρεύματος, σε αντίθεση με την τεχνική του ανοικτού κυκλώματος (open circuit potential) που περιγράφεται παρακάτω, η οποία μας δίνει πληροφορίες μόνο για τις μεταβολές του δυναμικού [5].

2.3.2 Μετρήσεις δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος

Αυτή η μέθοδος δίνει πληροφορίες για την ηλεκτροχημική κατάσταση ενός υλικού, για παράδειγμα στην περίπτωση του ανοξειδωτού χάλυβα δίνει πληροφορίες για την ενεργητική ή παθητική κατάσταση. Όμως οι μετρήσεις δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος παρέχουν ελάχιστες πληροφορίες για την κινητική των αντιδράσεων πάνω στην επιφάνεια. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος που καταγράφεται κατά τη διάρκεια του τεστ ολίσθησης μονής κατεύθυνσης pin on disk όπου ο δίσκος είναι το υλικό που εξετάζουμε, είναι το άθροισμα δυναμικού το οποίο απεικονίζει την

κατάσταση του άφθαρτου υλικού του δίσκου και την κατάσταση του υλικού μέσα στην πίστα φθοράς.

Είναι σημαντικό να ξέρουμε ότι μεταξύ της πίστας φθοράς και του άφθαρτου υλικού μπορεί να δημιουργηθεί ένα γαλβανικό κελί. Συνεπώς το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος εξαρτάται από τις παρακάτω παραμέτρους :

- Από τα αντίστοιχα έμφυτα δυναμικά ανοικτού κυκλώματος των υλικών στις φθαρμένες και άφθαρτες περιοχές.
- Την αναλογία φθαρμένης και άφθαρτης περιοχής. Αναλυτικότερα αν το εύρος της φθαρμένης περιοχής αυξάνεται, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του δίσκου θα μετακινηθεί ανάλογα με την ηλεκτροχημική διαδικασία η οποία θα είναι είτε ανοδική (διάλυση μετάλλου) είτε καθοδική (μείωση του υδρογόνου ή του διαλυόμενου οξυγόνου)
- Η σχετική θέση των φθαρμένων και των άφθαρτων περιοχών . Σαν αποτέλεσμα του γαλβανικού ζεύγους ένα ρεύμα διαπερνά την ανοδική και καθοδική περιοχή. Η ωμική πτώση μπορεί να δείχνει μια μη ομοιόμορφη κατανομή του δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος πάνω στην επιφάνεια του δίσκου. Πάντως το μετρούμενο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος είναι ένα μέγεθος που προκύπτει από το μέσο όρο αυτής της κατανομής.
- Ο μηχανισμός και η κινητική των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων στις φθαρμένες και άφθαρτες περιοχές [5].

2.3.3 Ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις

Από τις ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις προκύπτει η εξάρτηση του ανοδικού και καθοδικού ρεύματος, I , στο δυναμικό του ηλεκτροδίου, V , με τη βοήθεια ενός ηλεκτροδίου αναφοράς. Αυτή η μέθοδος είναι η πιο χρήσιμη για τον προσδιορισμό της ενεργής/παθητικής συμπεριφοράς ενός μετάλλου σε διαφορετικά δυναμικά.

Οι καμπύλες πόλωσης είναι χρησιμές στην μελέτη της τριβοδιάβρωσης καθώς δίνουν πληροφορίες για αλλαγές στην κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που οφείλεται στην ολίσθηση αλλά και για την επιρροή που ασκεί η αντίδραση της επιφάνειας στις συνθήκες της ολίσθησης κατά την επαφή. Κατά την ερμηνεία των καμπύλων πόλωσης συναντάμε την ίδια δυσκολία που συναντάμε κατά την ερμηνεία

των μετρήσεων των δυναμικών ανοικτού κυκλώματος λόγω της παρουσίας του γαλβανικού ζεύγους των φθαρμένων και άφθαρτων περιοχών. Παρόλα αυτά παίρνοντας υπόψη την ετερογένεια στις τριβολογικές επιφάνειες, οι καμπύλες πόλωσης δίνουν σημαντικές πληροφορίες για πτυχές όπως η μηχανική αποπαθητικοποίησης των φθαρμένων επιφανειών, τον τοπικό και τον συνολικό ρυθμό μηχανικής φθοράς λόγω διάβρωσης και τον μηχανισμό της μηχανικής φθοράς κάτω από διάφορες τριβολογικές συνθήκες [5].

2.3.4 Φασματομετρία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (Electrochemical impedance measurements EIS)

Η Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), παρέχει σαφείς κινητικές και μηχανιστικές πληροφορίες κατά τη μελέτη διάφορων ηλεκτροχημικών συστημάτων και χρησιμοποιείται ευρέως στη μελέτη της διάβρωσης των μετάλλων. Επιπλέον, η EIS μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαλύματα χαμηλής αγωγιμότητας, όπου οι τεχνικές συνεχούς ρεύματος υπόκεινται σε σοβαρά λάθη. Η φασματοσκοπία εμπέδησης συνίσταται στη διαταραχή ενός συστήματος που βρίσκεται σε ισορροπία ή στατική κατάσταση με την εφαρμογή ενός ημιτονικού σήματος και στην ταυτόχρονη παρακολούθηση της χρονικής ή συχνотικής απόκρισης του συστήματος ως προς το αίτιο της διαταραχής. Ως παράδειγμα αναφέρεται η μέτρηση του εναλλασσόμενου ρεύματος που διαρρέει ένα ηλεκτροχημικό σύστημα μετά την εφαρμογή σε αυτό ενός σήματος εναλλασσόμενης τάσης. Οι κυματομορφές διέγερσης είναι συνήθως μικρής έντασης, έτσι ώστε η απόκριση του συστήματος να θεωρείται γραμμική και ο ρυθμός αποκατάστασης του συστήματος να είναι ανάλογος της εφαρμοζόμενης διαταραχής. Διεγέρσεις αυτής της έντασης θεωρούνται κατά κανόνα ανώδυνες και επιτρέπουν στο υπό μελέτη σύστημα να διατηρεί τις αρχικές του ιδιότητες. Με αυτό τον τρόπο μειώνονται οι πιθανότητες εξαγωγής εσφαλμένων συμπερασμάτων λόγω μεταβολής ή καταστροφής του συστήματος από την τεχνική μέτρησης.

Σημαντικό πλεονέκτημα της EIS είναι η δυνατότητα προσομοίωσης του υπό μελέτη ηλεκτροχημικού συστήματος με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα (equivalent circuit). Η διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου που υφίσταται μια ηλεκτροχημική αντίδραση είναι τυπικά ανάλογη προς ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, το οποίο αποτελείται από ένα

συγκεκριμένο συνδυασμό αντιστάσεων, πυκνωτών και πηνίων. Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα γίνεται με χρήση κατάλληλων μαθηματικών μοντέλων, απαιτείται όμως ιδιαίτερη προσοχή αφού ένα συγκεκριμένο φάσμα εμπέδησης μπορεί λόγω ατελειών του συγκεκριμένου αλγορίθμου, να απεικονισθεί με περισσότερα από ένα ισοδύναμα κυκλώματα. Μόλις επιλεγεί ένα συγκεκριμένο μοντέλο, μπορούν να συσχετιστούν διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες ή διεργασίες με τα στοιχεία του κυκλώματος και να εξαχθούν αριθμητικές τιμές για τα επιμέρους στοιχεία. Σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, η αργή κινητική μιας ηλεκτροδιακής αντίδρασης, οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα φαινόμενα διάχυσης, μπορούν να παρεμποδίσουν τη ροή ηλεκτρονίων και να θεωρηθούν ανάλογα με αντιστάσεις, πυκνωτές ή επαγωγικές αντιστάσεις που παρεμποδίζουν τη ροή ηλεκτρονίων σε ένα κύκλωμα εναλλασσόμενου ρεύματος. Τα διαγράμματα εμπέδησης δίνουν πληροφορίες για τα αρχικά βήματα που συμβαίνουν σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση και στην κινητική τους. Επιτρέπουν μια λεπτομερή μελέτη του ρόλου των ενδιάμεσων προσροφούμενων κομματιών την επιφάνεια και τον μηχανισμό αντίδρασης τους όπως επίσης και την μελέτη των ιδιοτήτων του παθητικού film. Οι μετρήσεις εμπέδησης κατά τη διάρκεια της τριβοδιάβρωσης είναι κατάλληλες για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων κατά τη διεργασία της τριβοδιάβρωσης αλλά και για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ διάβρωσης και τριβής. Για πιο λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την διεργασία της τριβοδιάβρωσης η μελέτη πρέπει να επικεντρωθεί στα impedance διαγράμματα σε διαφορετικές συνθήκες κατά τη διάρκεια των τέστ τριβής. Η ερμηνεία των μετρήσεων εμπέδησης που καταγράφονται κατά τη διάρκεια των τέστ ολίσθησης παρουσιάζει δυσκολίες λόγω της ετερογενούς κατάστασης της επιφάνειας όπως ακριβώς και στις μετρήσεις πόλωσης. Γι αυτό στα πειράματα τριβοδιάβρωσης είναι απαραίτητη η τοπική ανάλυση της ηλεκτροχημικής κατάστασης για την καλύτερη ερμηνεία των διαγραμμάτων εμπέδησης.[5]

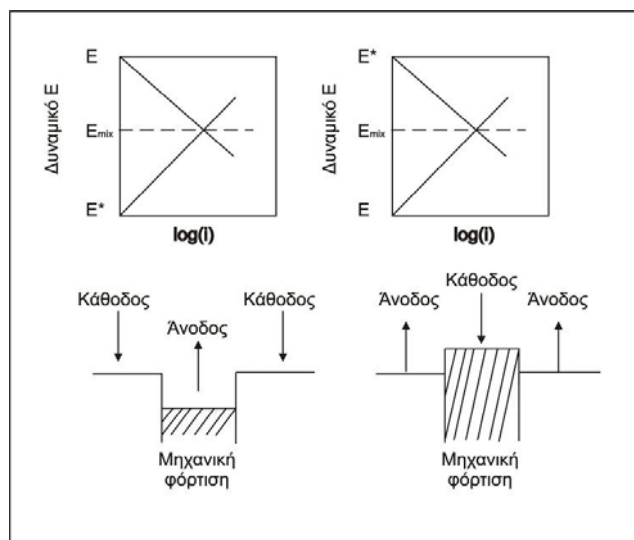
2.4 Μηχανισμός τριβοδιάβρωσης

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή το βασικό και πιο κρίσιμο χαρακτηριστικό της τριβοδιάβρωσης είναι η συνέργεια που εμφανίζεται κατά τη συνδυασμένη δράση

φθοράς τριβής και φθοράς λόγω διάβρωσης. Οι κύριοι μηχανισμοί του φαινομένου της τριβοδιάβρωσης είναι τρεις:

Μηχανισμοί φθοράς λόγω διάβρωσης: στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται οι μηχανισμοί που αφορούν στη διάβρωση και μπορούν να απαντηθούν σε οποιοδήποτε σύστημα, ακόμα και όταν δεν υπάρχει ταυτόχρονη μηχανική καταπόνηση. Σε γενικές γραμμές, είναι η δημιουργία γαλβανικού ζεύγους μεταξύ των περιοχών που δέχονται τη μηχανική φόρτιση και της υπόλοιπης επιφάνειας, η τοπική διάβρωση (βελονισμός) καθώς και η ευθραυστότητα λόγω αναγωγής υδρογόνου (hydrogen embrittlement).

Μηχανισμοί φθοράς λόγω μηχανικής καταπόνησης: αποτελούν την τριβολογική οπτική γωνία των μηχανισμών. Απαντώνται όλοι οι κλασσικοί μηχανισμοί φθοράς της τριβολογίας όπως εκτριβής, πρόσφυσης, οξειδωσης και κόπωσης. Πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι η επενέργεια των παραπάνω μηχανισμών είναι διαφορετική στις συνθήκες που η τριβοδιαβρωση λαμβάνει χώρα, εξαιτίας του υγρού μέσου που παρεμβάλλεται μεταξύ των επιφανειών.



Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση διαγραμμάτων Evans για δύο περιπτώσεις ίχνους τριβής σε συνθήκες ολίσθησης, όπου η περιοχή που υφίσταται την φόρτιση ενεργεί ως (α) άνοδος και (β) κάθοδος [3]

Συνέργεια: Αποτελεί την ειδοποιό διαφορά σε σύγκριση με τα συστήματα όπου λαμβάνει χώρα μόνο διάβρωση ή μόνο μηχανική καταπόνηση (τριβή). Γενικά σε κάθε περίπτωση από την στιγμή όπου οι δύο επιφάνειες που δημιουργούνται κατά την τριβή (φθαρμένη και μη φθαρμένη) έρχονται σε φυσική και ηλεκτρική επαφή δημιουργείται ένα μικτό δυναμικό (E_{mix}), το οποίο βρίσκεται μεταξύ των δυναμικών

(Ε) που αντιστοιχεί στο δυναμικό της μη φθαρμένης επιφάνειας (δυναμικό ισορροπίας) και στο (Ε*) το οποίο είναι το δυναμικό φθαρμένης επιφάνειας (σχήμα 2.3).

Στο μικτό δυναμικό, τα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα έχουν ίσες απόλυτες τιμές με αντίθετο, όμως, πρόσημο. Θεωρώντας ότι οι μόνες πιθανές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (ανοδικές ή καθοδικές) που μπορούν να λάβουν χώρα περιγράφονται από τη σχέση:



(Εξίσωση 2.1)

Τότε μια ηλεκτροχημικά υποκινούμενη μεταφορά μάζας πραγματοποιείται μεταξύ των δύο περιοχών, η οποία συνίσταται σε ανοδική διάλυση και συνακολούθως σε καθοδική επαναπόθεση. Το αποτέλεσμα του φαινομένου αυτού είναι ότι μια απώλεια μάζας που πραγματοποιείται δεν μπορεί να προσδιοριστεί, παρόλο που θα δημιουργηθεί ανομοιογένεια στην επιφάνεια του υλικού. Από την παραπάνω ανάλυση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των υλικών υπό μηχανική καταπόνηση κάποια «αντανάκλαση» της συνέργειας φθοράς – διάβρωσης μπορεί να διατυπωθεί. Ο ορισμός της συνέργειας διάβρωσης – φθοράς όπως προτάθηκε από τους Stack και Pungwiwat:

$$W = W_{\text{μηχανικό}} + W_{\text{διάβρωσης}} + W_{\text{συνέργειας}} \quad (\text{Εξίσωση 2.2})$$

Όπου:

W = συνολική απώλεια μάζας σε δοκιμές τριβοδιάβρωσης

$W_{\text{μηχανικό}}$ = η απώλεια μάζας λόγω τριβής, απουσία διάβρωσης

$W_{\text{διάβρωσης}}$ = η απώλεια μάζας λόγω διάβρωσης, απουσία μηχανικής καταπόνησης

$W_{\text{συνέργειας}}$ = η συνέργεια τριβής – διάβρωσης

Η συνέργεια σε ένα τριβοσύστημα που λαμβάνει χώρα μόνο η αντίδραση (2.1) προκύπτει ίση με μηδέν, καθώς ίση ποσότητα μετάλλου που οξειδώνεται, ανάγεται. Παρόλα αυτά, αν ληφθούν υπόψη και άλλες πιθανές αντιδράσεις, όπως η αναγωγή του υδρογόνου ή του οξυγόνου, τότε η διαφορά μάζας λόγω συνέργειας είναι διάφορη του μηδέν. Σε κάθε περίπτωση, τελικά είναι πολύ δύσκολος ο προσδιορισμός της συνέργειας μέσω μετρήσεων βάρους.

Ο όρος συνέργεια δεν αποτελεί σαφώς καθορισμένη έννοια καθώς δεν μπορεί να περιγράψει μια μόνο δράση, αλλά ένα σύνολο δράσεων που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των διαφόρων παραγόντων που επηρεάζουν το σύστημα της τριβοδιάβρωσης. Η συνέργεια στην περίπτωση της τριβοδιάβρωσης μπορεί να εκφραστεί με την ακόλουθη σχέση:

$$S = \Delta E_c + \Delta E_e \quad (\text{εξίσωση 2.3})$$

Όπου: S = συνέργεια

ΔE_c = επιταχυνόμενη διάβρωση λόγω φθοράς

ΔE_e = επιταχυνόμενη φθορά λόγω διάβρωσης.

[4]

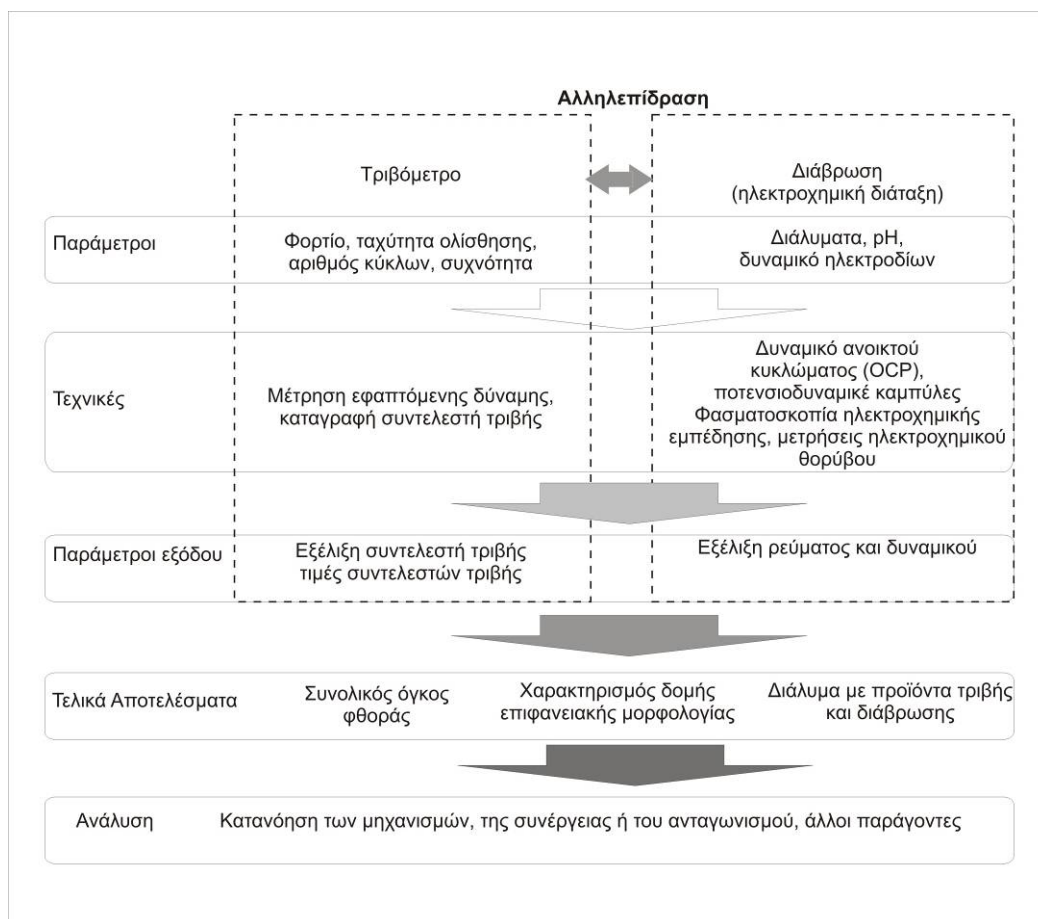
Οι παραπάνω δύο συνιστώσες της συνέργειας οφείλονται σε μια σειρά μηχανισμών: Πιθανοί μηχανισμοί επιταχυνόμενης διάβρωσης λόγω φθοράς.

1. Τοπική οξίνιση στα μέρη που υπάρχει φθορά, η οποία αυξάνει τη διάβρωση εμποδίζοντας το σχηματισμό προστατευτικού οξειδίου.
2. Αυξημένη μεταφορά μάζας λόγω υψηλού επιπέδου αναταραχής.
3. Μείωση της αντοχής σε κόπωση λόγω διάβρωσης.
4. Σημεία φθοράς μπορούν να γίνουν ανοδικές περιοχές, κάνοντας έτσι τη γειτονική μη φθαρμένη περιοχή να λειτουργεί ως κάθοδος, με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του προστατευτικού στρώματος [2].
5. Η αύξηση της τραχύτητας κατά τη διάρκεια της τριβής που συμβαίνει λόγω της φθοράς μπορεί επίσης να ενισχύσει τη διάβρωση [6].

Οι μηχανισμοί επιταχυνόμενης φθοράς λόγω διάβρωσης περιλαμβάνουν:

1. Την αφαίρεση των σκληρυμένων επιφανειών με διαδικασίες διάβρωσης, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την έκθεση του υλικού σε διάβρωση. [7]
2. Την εκλεκτική διαβρωτική επίθεση στα όρια των κόκκων, με συνέπεια τη χαλάρωση και την ενδεχόμενη απομάκρυνσή τους [8].
3. Την αύξηση της πυκνότητας διαταραχών λόγω των τάσεων που αναπτύσσονται ως αποτέλεσμα της διάβρωσης βελονισμού.
4. Απόσπαση των εξοχών που έχουν δημιουργηθεί από πλαστικές παραμορφώσεις λόγω διάβρωσης-ρηγμάτωσης.

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 2.3) φαίνονται σχηματικά τα βασικά βήματα μιας τυπικής μελέτης τριβοδιάβρωσης



Σχήμα 2.3 Βασικά βήματα μιας τυπικής μελέτης τριβοδιάβρωσης [10]

2.5 Εφαρμογές τριβοδιάβρωσης

Το φαινόμενο της τριβοδιάβρωσης το συναντάμε σε πολλά τεχνολογικά πεδία, όπου έχουμε να κάνουμε με ανθρώπινα εμφυτεύματα, με εξοπλισμούς και μηχανήματα που έχουν να διαχειριστούν υγρό πολτό και έτσι κινδυνεύει η σωστή λειτουργία ενώ στην περίπτωση της βιο-τριβοδιάβρωσης και της αποκαταστατικής οδοντοιατρικής έχει επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και την ποιότητα ζωής. Δυο σημαντικοί τομείς εφαρμογής της τριβοδιάβρωσης στην βιοιατρική είναι:

- **Η επιστήμη της ορθοπεδικής.** Οι τριβολογικές πτυχές των αρθρώσεων ιδιαίτερα των αρθρώσεων του ισχίου και του γονατού έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελέτης για πολλούς ερευνητές έτσι ώστε να αυξήσουν την χρονική διάρκεια, βοηθώντας τους ασθενείς να αποφύγουν επαναλαμβανόμενες εγχειρήσεις

- **Η επιστήμη της οδοντιατρικής.** Η οδοντιατρική είναι μια άλλη βιοιατρική περιοχή όπου η τριβοδιάβρωση έχει άμεση εφαρμογή. Κάθε διεργασία μασήματος είναι ένας κύκλος του φαινομένου της τριβοδιάβρωσης καθώς υπάρχει τριβή μεταξύ του δοντιού και της τροφής παρουσία χημικού υγρού, του σάλιου.



Εικόνα 2.5 Φάσμα της πρακτικής σημασίας του φαινομένου της τριβοδιάβρωσης [10]

Από την άλλη πλευρά, τα φαινόμενα τριβοδιάβρωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις διεργασίες παραγωγής όπως για παράδειγμα στο μηχανικό-χημικό γυαλισμα πλακιδίων από σιλικόνη. Ο συνδυασμός μηχανικών και περιβαλλοντικών επιδράσεων μπορεί να δημιουργήσει επιφάνειες με συγκεκριμένα στρώματα αντιδράσεων πάνω στα υλικά τα οποία μπορούν να αποτρέψουν την διάβρωση και/ή την φθορά. Παραδείγματα αυτών των είναι τα αυτό-λιπαινόμενα και αυτό-θεραπευόμενα στρώματα επιφάνειας όπως αναφέρεται από τον Celis και Ponthiaux.[10]

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2

- [1] D. Landolt, Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion systems, J. Physics D: Appl. Phys. 39, 1-7 (2006)
- [2] V. Vignal, N. Mary, P. Ponthiaux, F. Wenger, Influence of friction on the local mechanical and electrochemical behaviour of duplex stainless steels, Wear, 261 (2006) 947-953
- [3] R. J. K.Wood, Tribo-corrosion of coatings: a review, Journal
- [4] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, and J. P. Celis, Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes, Wear, vol. 256, no. 5, pp. 459–468, 2004
- [5] R.J.K.Wood, J.A.Wharton, A.J.Speyer, K.S.Tan Investigation of erosion corrosion process using electrochemical noise measurements Tribology International 35 (2002) 631-641
- [6] S.Zhou, M. M. Stack, and R. C. Newman, Characterization of Synergistic Effects between erosion and corrosion in an aqueous environment using electrochemical Techniques
- [7] M. Matsumura, Erosion-corrosion of metallic materials in slurries, Coros. Rev. 12 (1994) 321-340
- [8] A. Neville, T. Hodgkiess, and H. Xu, An electrochemical and microstructural assessment of erosion-corrosion of cast iron, Wear, (1999)

Κεφάλαιο 3 Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni, Ni-P

3.1 Μεταλλικές Επικαλύψεις

3.1.1 Εισαγωγή στις μεταλλικές επικαλύψεις

Η προστασία επιφανειών μέσω μεταλλικών επικαλύψεων ή επιμεταλλώσεων επιτυγχάνεται με σχετικά λεπτές στοιβάδες που εφαρμόζονται στην εκάστοτε επιφάνεια με διάφορους μεθόδους. Ως πλεονεκτήματα των μεταλλικών επικαλύψεων μπορούν να αναφερθούν:

- Η σημαντική αντιδιαβρωτική ικανότητα
- Η υψηλή μηχανική αντοχή
- Η καλή αισθητικά εμφάνιση της επιφάνειας.

Ως μειονέκτημα των μεταλλικών επικαλύψεων μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- Η εξαιρετικά δυσχερής επίτευξη μεταλλικών επικαλύψεων χωρίς ελαττώματα, πόρους, ασυνέχειες, κ.ά.
- Στην περίπτωση των γαλβανικών επιμεταλλώσεων συχνά εκλύεται υδρογόνο το οποίο μπορεί να προκαλέσει ρωγμές στην επικάλυψη
- Οι υψηλές εφελκυστικές και θλιπτικές τάσεις οι οποίες αναπτύσσονται στις επικαλύψεις και μπορεί να προκαλέσουν ρωγμές [1].

3.1.2 Σημαντικότεροι μέθοδοι μεταλλικών επικαλύψεων

3.1.2.1 Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση

Είναι μια διαδικασία εναπόθεσης που χρησιμοποιεί ηλεκτρικό ρεύμα για να μειώσει τα κατιόντα του επιθυμητού υλικού από ένα διάλυμα και να προσδώσει σε ένα αγώγιμο αντικείμενο μία ιδιότητα (π.χ. αντίσταση στη φθορά, προστασία από διάβρωση, λίπανση, καλλωπισμός, κ.λπ.) σε μία επιφάνεια που στερείται ένα λεπτό

στρώμα του υλικού, όπως ένα μέταλλο. Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται κυρίως για την εναπόθεση ενός στρώματος υλικού με σκοπό να προσδώσει μια επιθυμητή ιδιότητα σε ένα υλικό. Μια άλλη εφαρμογή της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης είναι η εναπόθεση πάχους σε μέρη της επιφάνεια που είναι μικρότερα σε πάχος.

Η διαδικασία που χρησιμοποιείται σε επιμετάλλωση ονομάζεται ηλεκτροαπόθεση. Το τμήμα που θα επιμεταλλωθεί είναι η κάθοδος του κυκλώματος. Η άνοδος είναι κατασκευασμένη από μέταλλο από το οποίο θα γίνει η επιμετάλλωση. Και οι δύο συνιστώσες είναι βυθισμένες σε διάλυμα που λέγεται ηλεκτρολύτης που περιέχει ένα ή περισσότερα διαλυμένα μεταλλικά άλατα, καθώς και άλλα ιόντα που επιτρέπουν τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος.

Παρέχοντας συνεχές ρεύμα στην άνοδο, οξειδώνονται τα άτομα μετάλλου που την συνθέτουν, έτσι ώστε να διαλύονται μέσα στο διάλυμα. Στην κάθοδο, τα διαλυμένα ιόντα μετάλλων στο διάλυμα ηλεκτρολύτη μειώνονται στη διεπιφάνεια μεταξύ του διαλύματος και της καθόδου. Ο ρυθμός με τον οποίο η άνοδος διαλύεται είναι ίσος με το ποσοστό στο οποίο η κάθοδος επιμεταλλώνεται, έναντι του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα. Με τον τρόπο αυτό, τα ιόντα του ηλεκτρολύτη συνεχώς αναπληρώνονται από την άνοδο [2].

3.1.2.2 Μη ηλεκτρολυτική επικάλυψη

Με την μη ηλεκτρολυτική επικάλυψη, μπορεί να επιτευχθεί επιμετάλλωση μετάλλων και πλαστικών χωρίς ηλεκτρικό ρεύμα, έτσι ώστε να έχουμε επιστρώσεις μέσω μιας διαδικασίας μειούμενης ελεγχόμενης αυτοκατάλυσης. Ανακαλύφθηκε το 1944 από τους A. Brenner, G. E. Brenner, G. E. Riddell. Η μη ηλεκτρολυτική επικάλυψη περιλαμβάνει την απόθεση μετάλλων όπως χαλκός, νικέλιο, ασήμι, χρυσό, παλλάδιο στην επιφάνεια μιας ποικιλίας υλικών, μέσω ενός χημικού λουτρού που μειώνεται. Η διαδικασία δεν περιλαμβάνει καμιά εξωτερική ηλεκτρική ενέργεια. Το κομμάτι που θέλουμε να επικαλυφθεί απλά βυθίζεται στο λουτρό και σχηματίζεται η επιθυμητή επικάλυψη.

Αυτή η μέθοδος είναι διαφορετική από την επικάλυψη με εμβάπτιση, στην οποία ο μηχανισμός της επικάλυψης είναι μια χημικά επιβαλλόμενη μείωση μεταλλικών ιόντων. Το μη ηλεκτρολυτικά επικαλυμμένο νικέλιο εναποτίθεται από ένα υδατικό διάλυμα το οποίο περιέχει άλατα νικελίου, ένα αναγωγικό μέσο και χημικά για να

ελέγχει το pH και τους ρυθμούς της αντίδρασης. Γενικά με αυτή τη μέθοδο έχουμε ικανοποιητική επικάλυψη αλλά με χαμηλό ρυθμό σχηματισμού [3].

3.1.2.3 Ηλεκτροφορητική εναπόθεση

Ηλεκτροφορητικές εναποθέσεις είναι ένας όρος για ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών διεργασιών. Ένα χαρακτηριστικό στοιχείο αυτής της διαδικασίας είναι τα κολλοειδή σωματίδια που αιωρούνται σε ένα υγρό μέσο και «μεταναστεύουν» κάτω από την επιρροή ενός ηλεκτρικού πεδίου, ενώ εναποτίθενται επάνω σε ένα ηλεκτρόδιο. Όλα τα κολλοειδή σωματίδια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να σχηματίσουν σταθερά αιωρήματα, αλλά και ότι μπορεί να μεταφέρει φορτίο, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στην ηλεκτροφορητική εναπόθεση.

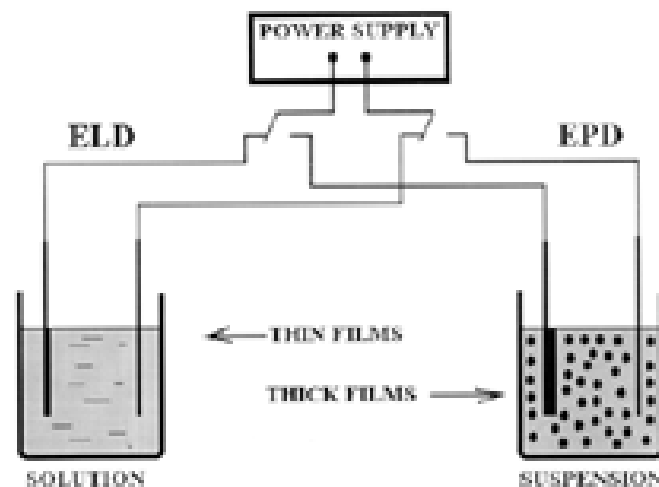
Η διαδικασία είναι χρήσιμη για την εφαρμογή υλικών σε ηλεκτρικά αγωγίμες επιφάνειες. Τα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν για την επικάλυψη αποτελούν τον σημαντικότερο παράγοντα καθορισμού των συνθηκών της διεργασίας και του εξοπλισμού που θα χρησιμοποιηθεί.

Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες για την επικάλυψη μεταλλικών προϊόντων. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για επικάλυψη σε τμήματα αυτοκινήτων και τρακτέρ, σε βαρύ εξοπλισμό, σε ηλεκτρικά εργαλεία, σε μεταλλικά έπιπλα, σε συνδετήρες και σε πολλά άλλα βιομηχανικά προϊόντα.

Η διαδικασία αυτή έχει ορισμένα πλεονεκτήματα τα οποία την έχουν καταστήσει να χρησιμοποιείται ευρέως και τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω:

- Η διαδικασία επιτυγχάνει επιστρώσεις οι οποίες έχουν γενικά ομοιόμορφο πάχος επικάλυψης χωρίς πόρους
- Σύνθετα αντικείμενα μπορούν εύκολα να επικαλυφθούν, τόσο μέσα στις κοιλότητες, όσο και στις εξωτερικές επιφάνειες
- Σχετικά υψηλή ταχύτητα της επικάλυψης
- Σχετικά υψηλή καθαρότητα
- Εφαρμογή σε μεγάλη ποικιλία υλικών (μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή, κ.λπ.)
- Εύκολος έλεγχος της σύνθεσης επιστρώματος
- Η διαδικασία είναι αυτοματοποιημένη και συνήθως απαιτεί λιγότερη ανθρώπινη εργασία σε σχέση με άλλες διεργασίες επίστρωσης

- Εξαιρετικά αποτελεσματική χρήση των υλικών επίστρωσης με αποτέλεσμα το χαμηλότερο κόστος σε σχέση με άλλες διαδικασίες
- Η υδατική διαδικασία που χρησιμοποιείται συνήθως, έχει λιγότερο κίνδυνο πυρκαγιάς σε σχέση με άλλα επιχρίσματα
- Τα σύγχρονα προϊόντα ηλεκτροφόρησης είναι πολύ πιο φιλικά προς το περιβάλλον από ότι πολλές άλλες τεχνολογίες [4]



Εικόνα 3.2 Σχηματική απεικόνιση μεθόδου ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης

3.1.2.4. Εμβάπτιση εν θερμώ

Η εμβάπτιση εν θερμώ είναι μια μορφή γαλβανισμού. Είναι η διαδικασία της επικάλυψης του σιδήρου ή του χάλυβα ή του αλουμίνιο με ένα λεπτό στρώμα ψευδαργύρου. Επιτυγχάνεται με το πέρασμα των αντίστοιχων μετάλλων σε λουτρό λιωμένου ψευδαργύρου σε θερμοκρασία περί τους 460 °C.

Όταν εκτίθενται στην ατμόσφαιρα τα εν λόγω μέταλλα, ο καθαρός ψευδάργυρος (Zn), αντιδρά με το οξυγόνο (O_2) για να σχηματιστεί το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το οποίο περαιτέρω αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και σχηματίζεται ο ανθρακικός ψευδάργυρος ($ZnCO_3$), ο οποίος είναι συνήθως χρώματος θαμπό γκρι και είναι ένα αρκετά ανθεκτικό υλικό που σταματά την περαιτέρω διάβρωση σε πολλές περιπτώσεις. Ο γαλβανισμένος χάλυβας

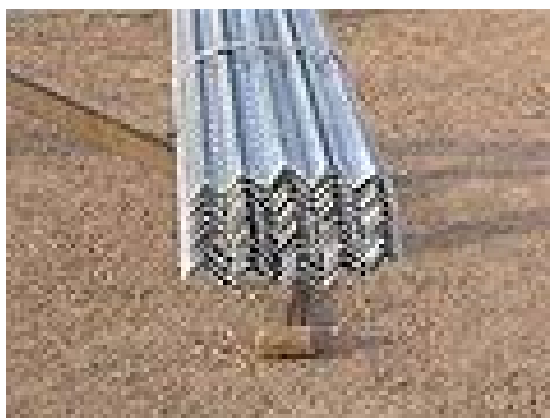
χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές όπου η προστασία από τη σκουριά είναι απαραίτητη .

Η διαδικασία της εν θερμώ εμβάπτισης οδηγεί σε ένα μεταλλουργικό δεσμό μεταξύ του ψευδάργυρου και του χάλυβα και σε μια σειρά από διαφορετικά κράματα σιδήρου -ψευδαργύρου. Ο επιστρωμένος χάλυβας που προκύπτει μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τον ίδιο τρόπο όπως και ο μη επιστρωμένος.

Ο γαλβανισμένος χάλυβας (αναφέρεται και ως γαλβανισμένος σίδηρος) μπορεί να συγκολληθεί, αλλά πρέπει να λαμβάνονται μέτρα προστασίας, καθώς προκύπτουν αναθυμιάσεις ψευδαργύρου. Ο γαλβανισμένος χάλυβας είναι κατάλληλος για εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας μέχρι και 200 °C. Η χρήση του γαλβανισμένου χάλυβα σε θερμοκρασίες άνω αυτής, θα έχει ως αποτέλεσμα την απολέπιση του ψευδαργύρου στο διαμεταλλικό στρώμα. Γαλβανισμένη λαμαρίνα χρησιμοποιείται συχνά σε αυτοκίνητα παραγωγής για την ενίσχυση της αντοχής στη διάβρωση του εξωτερικού αμαξώματος.

Ο μόλυβδος, ο οποίος συχνά προστίθεται στο λουτρό λιωμένου ψευδαργύρου για να βελτιωθεί η ρευστότητα του λουτρού (περιορίζοντας έτσι την περίσσεια ψευδαργύρου), βοηθά στην πρόληψη και προστασία από τη σκουριά.

Ο γαλβανισμένος εν θερμώ χάλυβας χρησιμοποιείται ευρέως για εφαρμογές που απαιτούν την αντοχή του χάλυβα σε συνδυασμό με την προστασία από διάβρωση. Οι εφαρμογές περιλαμβάνουν στέγες, τοιχοποιίες, κιγκλιδώματα. Μία συνήθης χρήση είναι σε μεταλλικά δοχεία. Ο γαλβανισμένο χάλυβας χρησιμοποιείται επίσης και στα περισσότερα συστήματα θέρμανσης και ψύξης αγωγών στα κτίρια [5].



Εικόνα 3.3 Φωτογραφία γαλβανισμένου χάλυβα με τη μέθοδο της θερμής εμβάπτισης

3.1.2.5 Ψεκασμός μετάλλων (*spraying*)

Ο ψεκασμός ήταν διαθέσιμος από το 1990. Ήταν ο πιο διαδεδομένος τρόπος για τη βελτίωση επιφανειών στις περισσότερες βιομηχανίες. Επιμετάλλωση με ψεκασμό είναι η διαδικασία ψεκασμού λιωμένου μετάλλου πάνω σε μια επιφάνεια έτσι ώστε να σχηματισθεί επικάλυψη. Αυτό επιτυγχάνεται με την τήξη είτε αμιγούς μετάλλου, είτε κράματος μετάλλων με μια φλόγα.

Το λιωμένο μέταλλο στη συνέχεια υπόκειται σε εμφύσηση πεπιεσμένου αέρα που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μικροσκοπικών σταγονιδίων του μετάλλου και διάχυση προς την κατεύθυνση της επιφάνειας που πρέπει να επικαλυφθεί.

Το τελικό αποτέλεσμα είναι μια σταθερή μεταλλική επίστρωση στην επιφάνεια προς επεξεργασία. Το πάχος της επίστρωσης εξαρτάται από τον αριθμό των στρωμάτων που εφαρμόζονται. Δεν υπάρχει τεχνικός περιορισμός πάχους, αλλά οι πιο ακριβές επικαλύψεις είναι συνήθως πάχους της τάξης μερικών mm.

Ο ψεκασμός μπορεί να γίνει με φλόγα και με «φακούς» πλάσματος. Ο ψεκασμός με φλόγα ήταν η πρώτη μέθοδος ψεκασμού. Η γενική ιδέα είναι η ίδια, μόνο που στο ψεκασμό με πλάσμα, η πηγή της θερμότητας είναι το πλάσμα, με θερμοκρασία που φτάνει πάνω από 14.000 °C σε σύγκριση με μία φλόγα οξυασετυλίνης που φτάνει στους 2760 °C.

Η διαδικασία επικάλυψης των μετάλλων με ψεκασμό χρησιμοποιείται ποικιλοτρόπως. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δημιουργηθούν προστατευτικά επιστρώματα αλουμινίου ή ψευδάργυρου στο χάλυβα για προστασία από διάβρωση και φθορά.

Η τεχνική ψεκασμού HVOF (high-velocity oxygen fuel spraying) εξυπηρετεί τον ίδιο σκοπό με την τεχνική του πλάσματος, μόνο που οι δεσμοί έχουν μεγαλύτερη αντοχή και μικρότερο πορώδες. Γι αυτό χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό επιστρώσεων υλικά με μεγαλύτερη αντοχή στη φθορά, όπως τα καρβίδια ή τα κεραμικά. Ακόμη μπορεί να εφαρμοστεί μια ποικιλία από σπρέι μετάλλου σε πλαστικό ή νάιλον μοντέλα και να δώσει πρωτότυπα διακοσμητικά μεταλλικά φινιρίσματα, ή να μεταδώσει συγκεκριμένες ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες [6].



Εικόνα 3.4 Φωτογραφία από ψεκασμό μετάλλου (spraying)

3.1.2.6 Φυσική εναπόθεση ατμού PVD

Οι διεργασίες PVD που χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον στις βιομηχανίες είναι η *θερμική εξάχνωση*, ο *ψεκασμός* και *ιοντική επιμετάλλωση*. Η θερμική εξάτμιση είναι η πιο απλή και η πιο παλιά PVD διεργασία. Όλες οι διεργασίες PVD πραγματοποιούνται σε συστήματα υπό κενό.

Στη *θερμική εξάχνωση* το μέταλλο που θα επικαλυφθεί τοποθετείται σε ένα δύστηκτο μεταλλικό χωνευτήρι. Το χωνευτήριο θερμαίνεται έτσι ώστε να λιώσει την ουσία που θα εξατμιστεί. Η ουσία εξατμίζεται και σχηματίζεται ένα ατομικό σύννεφο το οποίο επικαλύπτει όλη την επιφάνεια στην γραμμή της οπτικής επαφής του χωνευτηρίου. Αυτή η διεργασία χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή επικαλύψεων για διακοσμητικούς λόγους πάνω σε πλαστικά μέρη τα οποία τελικά πρέπει να μοιάζουν με γυαλισμένα μέταλλα. Για παράδειγμα πολλά διακοσμητικά μέρη του αυτοκινήτου είναι πλαστικά με επικάλυψη PVD αλουμινίου. Μια βερνικωμένη επίστρωση τοποθετείται πάνω στην εξατμισθείσα επικάλυψη για παρέχει μια αντίσταση στη διάβρωση.

Οι επικαλύψεις υψηλής τεχνολογίας όπως τα κεραμικά, τα μεταλλικά κράματα και τα οργανικά και τα ανόργανα συστατικά επικαλύπτονται με ιονβολή (sputtering). Στις dc sputtering το προς κατεργασία κομμάτι και το υπόστρωμα που είναι να επικαλυφθεί συνδέονται με μία υψηλής τάσης παροχή ρεύματος. Όταν ο θάλαμος που είναι υπό κενό έχει εκκενωθεί, μια ελεγχόμενη ποσότητα αργού ή άλλου αερίου εισάγεται για να παρέχει πίεση περίπου 10^{-2} με 10^{-3} .

Μια τρίτη ποικιλία της διεργασίας PVD είναι η *ιοντική επιμετάλλωση*. Σε αυτή τη διεργασία το μέταλλο εξατμίζεται όπως στις θερμικές εναποθέσεις, και εισάγεται επίσης πλάσμα για να ιονίσει τα εξατμισθέντα είδη. Τα εξατμισθέντα ιόντα βομβαρδίζουν το υπόστρωμα με τέτοια ενέργεια που εμφυτεύονται φυσικά μέσα στο υπόστρωμα για να παράγουν μια επίστρωση .

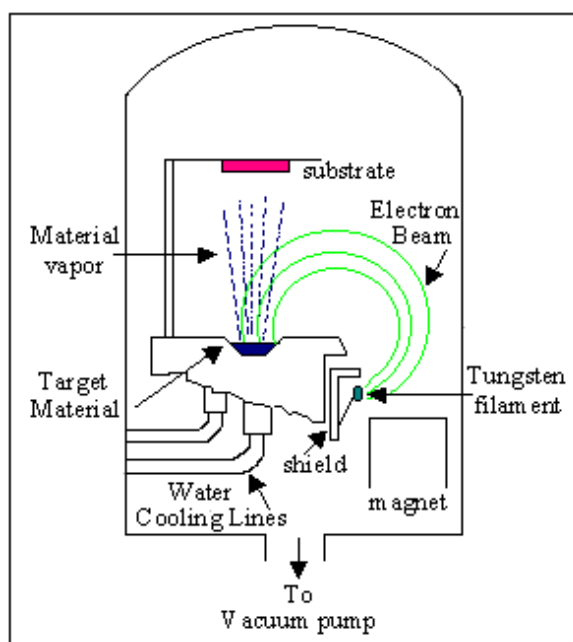
Οι PVD επικαλύψεις χρησιμοποιούνται για πολλούς λόγους. Μερικές από τις κυριότερες είναι:

- Η βελτιωμένη μικροσκληρότητα και αντίσταση στη φθορά
- Μειωμένη τριβή
- Βελτιωμένη αντίσταση στην οξείδωση

Η χρήση αυτών των επιχρισμάτων αποσκοπεί στη βελτίωση της απόδοσης μέσω της βελτίωσης των επιδόσεων, καθώς και στη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των εξαρτημάτων.

Τα πλεονεκτήματα της φυσικής διεργασίας εναπόθεσης ατμών παρουσιάζονται παρακάτω:

- Μπορούν να εναποτεθούν υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες σε σύγκριση με το υλικό υπόστρωμα
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σχεδόν κάθε είδος ανόργανο υλικό, καθώς και σε ορισμένα είδη από οργανικά υλικά
- Η διαδικασία είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον από διαδικασίες όπως η ηλεκτρολυτική



Εικόνα 3.5 Σχηματική απεικόνιση μεθόδου φυσικής εναπόθεσης ατμού PVD

Αντίστοιχα παρουσιάζονται και τα μειονεκτήματα της φυσικής διεργασίας εναπόθεσης ατμών:

- Υψηλό κόστος κεφαλαίου
- Ορισμένες μέθοδοι λειτουργούν σε υψηλό κενό και θερμοκρασίες τέτοιες που απαιτούνται εξειδικευμένοι φορείς
- Διεργασίες που απαιτούν μεγάλες ποσότητες θερμότητας απαιτούν κατάλληλα συστήματα ψύξης
- Ο ρυθμός εναπόθεσης της επικάλυψης είναι συνήθως πολύ αργός

Οι PVD επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται γενικά για τη βελτίωση της μικρομικροσκληρότητας, της αντοχής στη φθορά και αντίσταση στην οξείδωση. Έτσι, τα επιχρίσματα χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως:

- Αεροδιαστημική
- Αυτοκίνητο
- Χειρουργική - Ιατρική

[7]

3.1.2.7 Χημική εναπόθεση ατμού CVD

Η μέθοδος χημικής εναπόθεσης έχει ένα πλεονέκτημα έναντι των άλλων συστημάτων επικάλυψης. Το πλεονέκτημα αυτό οφείλεται το ότι σε αυτή τη μέθοδο μπορούν να παραχθούν βαριές επικαλύψεις πάνω σε μέταλλα της π.χ. μη μέταλλα (γυαλί και πλαστικό). Οι μεταλλικές επικαλύψεις μπορεί να είναι πυκνές με καλή πρόσφυση. Το βασικό στοιχείο της διεργασίας είναι η διαθεσιμότητα του μεταλλικού συστατικού.

Η χημική εναπόθεση CVD καλύπτει διαδικασίες όπως:

- Ατμοσφαιρικής Πίεσης Χημική εναπόθεση ατμών (APCVD)
- Χαμηλής Πίεσης Χημική εναπόθεση ατμών (LPCVD)
- Μέταλλο-Οργανική Χημική Εναπόθεση ατμού (MOCVD)
- Υποβοηθούμενη από πλάσμα Χημική Εναπόθεση Ατμού PACVD)
- Laser Χημική Εναπόθεση Ατμού (LCVD)
- Φωτοχημική Εναπόθεση ατμού (PCVD)

Οι πρόδρομοι αερίων παραδίδονται στον θάλαμο αντίδρασης σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Καθώς περνούν πάνω ή έρχονται σε επαφή με ένα θερμαινόμενο υπόστρωμα, αντιδρούν ή αποσυντίθενται σχηματίζοντας σταθερή φάση, η οποία θα κατατεθεί πάνω στο υπόστρωμα. Η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι κρίσιμη και μπορεί να επηρεάσει το τι αντιδράσεις θα συμβούν.

Τα χαρακτηριστικά της επίστρωσης αναφέρονται παρακάτω:

- Λεπτόκοκκη
- Αδιαπέραστη
- Υψηλής καθαρότητας
- Σκληρότερη από παρόμοια υλικά που παράγονται με συμβατικές μεθόδους κατασκευής κεραμικών

Οι CVD επικαλύψεις έχουν συνήθως μόνο μερικά μικρόμετρα πάχος και η κατανομή γίνεται σε αρκετά αργούς ρυθμούς, συνήθως της τάξης των λίγων εκατοντάδων $\mu\text{m/h}$.

Μια συσκευή CVD θα αποτελείται από διάφορα βασικά στοιχεία:

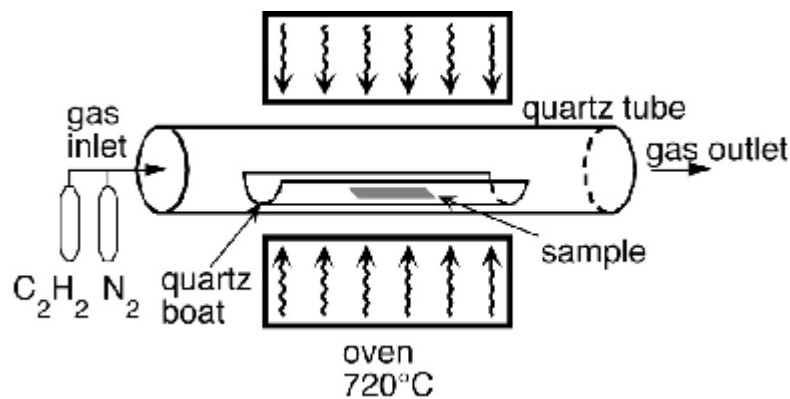
- Αέριο σύστημα παράδοσης (για την παροχή προδρόμων αερίων στο θάλαμο του αντιδραστήρα)
- Θάλαμος, εντός της οποίας λαμβάνει χώρα εναπόθεση
- Μηχανισμός φόρτωσης υποστρώματος (ένα σύστημα για την εισαγωγή και την αφαίρεση υποστρώματος)
- Πηγή ενέργειας – θερμότητας που απαιτείται για αντιδράσουν οι πρόδρομες ουσίες
- Σύστημα Κενού (ένα σύστημα για την απομάκρυνση όλων των άλλων αερίων ειδών εκτός από εκείνα που απαιτούνται για την αντίδραση – εναπόθεση)
- Σύστημα εξάτμισης (σύστημα για την απομάκρυνση των πτητικών υποπροϊόντων από το θάλαμο αντιδράσεως)
- Συστημάτων επεξεργασίας καυσαερίων (σε ορισμένες περιπτώσεις τα καυσαέρια μπορεί να μην είναι κατάλληλα να απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα και μπορεί να απαιτείται ειδική μεταχείριση ή η μετατροπή τους σε ασφαλείς, μη βλαβερές ενώσεις)
- Διαδικασία ελέγχου εξοπλισμού (μετρητές) για να παρακολουθούνται οι παράμετροι της διαδικασίας, όπως η πίεση, η θερμοκρασία, ο χρόνος. Συναγερμοί και συσκευές ασφαλείας θα μπορούσαν να συμπεριλαμβάνονται σε αυτή την κατηγορία.

Τα υλικά που μπορούν να παραχθούν από CVD διεργασίες παρουσιάζονται παρακάτω:

- Μέταλλα και κράματα
- Καρβίδια
- Νιτρίδια
- Βορίδια
- Οξειδία

Η μέθοδος CVD έχει εφαρμογές σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανιών, όπως σε:

- Επιστρώσεις – επικαλύψεις για μια ποικιλία εφαρμογών, όπως αντοχή στη φθορά, αντοχή στη διάβρωση, υψηλή προστασία από θερμοκρασία, προστασία από διάβρωση
- Ημιαγωγούς και συναφή προϊόντα (ολοκληρωμένα κυκλώματα, αισθητήρες)
- Πυκνά δομικά μέρη (η μέθοδος CVD μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή εξαρτημάτων που είναι δύσκολο ή οικονομικά ασύμφορο να παραχθούν με χρήση συμβατικών μεθόδων κατασκευής)
- Οπτικές ίνες (για τηλεπικοινωνίες)
- Καταλύτες
- Νανομηχανές [8]



Εικόνα 3.6 Σχηματική απεικόνιση μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμού CVD

3.2 Βασικές αρχές ηλεκτροαπόθεσης μετάλλων

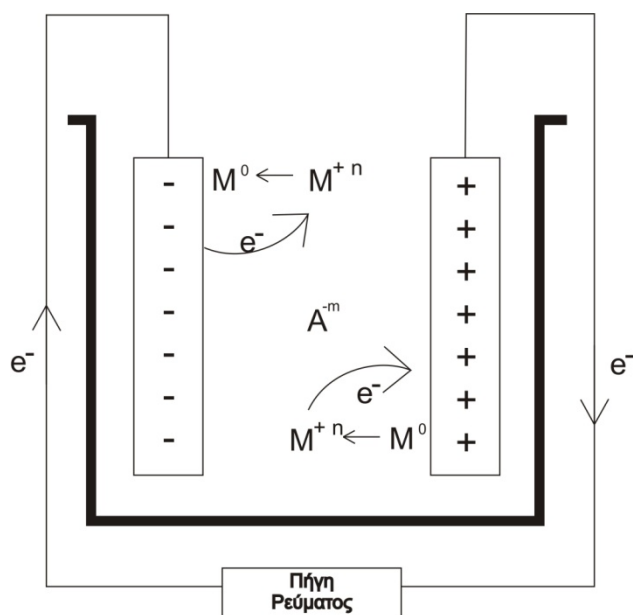
Με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης από εξωτερική πηγή σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί που περιέχει ανοδικό και καθοδικό ηλεκτρόδιο, λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές

αντιδράσεις (σχήμα 1.4). Ειδικότερα, στο καθοδικό ηλεκτρόδιο πραγματοποιούνται δράσεις αναγωγής των ιόντων του μετάλλου (M^{n+}) που περιέχονται στο λουτρό. Έτσι, πάνω στο ηλεκτρόδιο αυτό αποτίθεται το αντίστοιχο μέταλλο. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται **ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση** [9].

Στην περίπτωση ηλεκτροαπόθεσης μετάλλου από λουτρό που περιέχει άλατά του, η συνολική δράση μπορεί να εκφραστεί ως εξής:



Η ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων δεν είναι μια απλή αντίδραση αποφόρτισης με μεταφορά ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο προς τα ιόντα του διαλύματος, αλλά πρόκειται για μια διαδικασία μετάβασης του ιόντος από μια φάση (διάλυμα) σε μια άλλη φάση (μέταλλο).



Σχήμα 3.7 Ηλεκτρολυτικό κελί απόθεσης μετάλλου.

Έτσι, η συνολική αναγωγική δράση δεν αποτελεί μια απλή αντίδραση που πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, αλλά ολοκληρώνεται μέσα από μια σειρά σταδίων ως εξής [10]:





Στην πρώτη φάση τα ιόντα που βρίσκονται στον κύριο όγκο του διαλύματος με διάχυση πλησιάζουν το καθοδικό ηλεκτρόδιο και εκεί, προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια μεταπίπτουν στην κατάσταση μονοσθενών ιόντων M^+ . Έπειτα, τα ιόντα αυτά μεταφέρονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπου και προσροφούνται. Τελικά, μεταπίπτουν στη μεταλλική κατάσταση με τη μεταφορά ενός ακόμα ηλεκτρονίου και καταλαμβάνουν μια θέση στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό πλέγμα.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματά της μεθόδου της ηλεκτροαπόθεσης μεθόδου όσον αφορά στο κόστος και στην ευελιξία της μεθόδου, είναι: (α) οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες εφαρμογής της μεθόδου, (β) η δυνατότητα παραγωγής πλήθους επικαλύψεων επιλέγοντας διαφορετικά είδη ενισχυτικού μέσου, (γ) η δυνατότητα επιλογής συνθηκών, όπως τύπος και πυκνότητα ρεύματος, pH κ.ά., οι οποίες ελέγχονται εύκολα και τελικά επιτρέπουν την παρασκευή αποθεμάτων με συγκεκριμένη κρυσταλλική οργάνωση και κατ' επέκταση καθορισμένες ιδιότητες, και τέλος (γ) η παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων ελεγχόμενου πάχους, ακόμη και σε επιφάνειες με πολύπλοκο σχήμα.

3.3 Σύνθετες Επικαλύψεις

Τα Σύνθετα υλικά αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία των μηχανολογικών υλικών, δηλαδή των υλικών που έχει στην διάθεσή του ο σχεδιαστής μηχανικός. Τις τελευταίες δεκαετίες μάλιστα, παρατηρείται μια άνοδος του ποσοστού των υλικών αυτών σε διάφορες κατασκευές, διότι τα Σύνθετα Υλικά προσφέρουν ένα μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων και περισσότερη ευελιξία στο σχεδιασμό σε σχέση με τα παραδοσιακά υλικά όπως τα μέταλλα.

Δυστυχώς όμως δεν υπάρχει ένας ευρέως αποδεκτός ορισμός σχετικά με το τι πραγματικά είναι ή τι εννοεί κανείς όταν κάνει λόγο για Σύνθετα Υλικά. Υπάρχουν όμως κάποια χαρακτηριστικά συνδέουν όλα τα Σύνθετα Υλικά. Γενικά, το κύριο χαρακτηριστικό όλων των Σύνθετων Υλικών είναι η ανισοτροπία. Με άλλα λόγια, οι ιδιότητες των υλικών αυτών διαφέρουν σημαντικά στις διάφορες διευθύνσεις προσανατολισμού. Αυτή ακριβώς η ιδιότητα, η ανισοτροπία, δίνει τεράστιες δυνατότητες κατά το σχεδιασμό, έτσι τα Σύνθετα Υλικά χρησιμοποιούνται σήμερα σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές αλλά και σε κατασκευές υψηλής τεχνολογία κυρίως στους τομείς της αεροναυπηγικής και αεροδιαστημικής τεχνολογίας.. Οι εξαιρετικές τιμές των μηχανικών τους ιδιοτήτων ανά μονάδα βάρους, οδηγούν σε μεγάλη οικονομία στις κατασκευές. Επιπλέον πλεονέκτημα τους είναι η δυνατότητα ενίσχυσης συγκεκριμένων μόνο διευθύνσεων της κατασκευής οι οποίες παραλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος των εξωτερικών φορτίων ή που η ανάλυση τάσεων έχει δείξει ότι είναι οι πιο επικίνδυνες να αστοχήσουν. Αυτή οι δυνατότητα που απαντάται στα Σύνθετα Υλικά, προσφέρει εξαιρετική ευελιξία κατά το σχεδιασμό και την επιλογή των ιδιοτήτων.. Καθοριστικό ρόλο, τέλος, στην εν γένει συμπεριφορά του συνθέτου παίζει, ασφαλώς, και η διαδικασία παραγωγής του.

Τα σύνθετα υλικά απαρτίζονται συνήθως από δύο φάσεις :

- τη **μήτρα (matrix)**, η οποία μπορεί να είναι είτε μέταλλο, είτε κεραμικό, είτε πολυμερές υλικό, και
- το μέσο ενίσχυσης ή **ενισχυτικό υλικό (reinforcing material)**, το οποίο μπορεί να είναι είτε μέταλλο, είτε κεραμικό, είτε πολυμερές υλικό, και μπορεί να είναι σε μορφή **κόκκων** (particulate), **ινών** (fibrous), ή να αποτελείται από **στρώματα** (laminar). Το μέσο ενίσχυσης περικλείεται από τη συνεχή φάση της μήτρας σχηματίζοντας το σύνθετο υλικό.

Ειδικότερα, τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites- MMCs) βρίσκουν διαρκώς αυξανόμενες εφαρμογές στη βιομηχανία, και ειδικά στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροναυπηγική και στη βιομηχανία παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, υπερτερούν δε έναντι των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας στο ότι μπορούν να λειτουργούν σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα ή περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών, έχουν πολύ καλύτερη

θερμική, ηλεκτρική και ηλεκτρομαγνητική συμπεριφορά καθώς και εξαιρετική αντίσταση στην υγρασία, στη φωτιά και στην ακτινοβολία [11].

3.3.1 Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας

Στην ευρεία κατηγορία των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας υπάγονται και οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις. Το ενδιαφέρον για την ηλεκτροαπόθεση σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων ξεκινάει από τη σημαντικά βελτιωμένη συμπεριφορά των αποθεμάτων στην τριβή σε σχέση με τα απλά αποθέματα. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε επικαλύψεις μήτρας νικελίου έχουν δείξει αυξημένη αντοχή σε διάβρωση όταν συναποτίθενται σωματίδια σκληρών κεραμικών.

Έτσι η ευρεία χρήση τους οφείλετε στα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Μικρό κατασκευαστικό κόστος λόγω της δυνατότητας χρήσης υλικών χαμηλού κόστους ως πρώτες ύλες.
- Μικρότερο βάρος και μικρότερη πυκνότητα έναντι των κλασσικών μεταλλικών υλικών, που χρησιμοποιούνταν για την ίδια χρήση.
- Παράταση του χρόνου ζωής των υλικών, με δυνατότητα αντικατάστασης ή επιδιόρθωσης μόνο της επιφάνειάς τους, όπου υπάρχει σύνθετη επικάλυψη.
- Δυνατότητα χρήσης του υπό πολύ αντίξοες συνθήκες λειτουργίας, διότι διαθέτουν βελτιωμένες μηχανικές, θερμομηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες [2].

3.4 Επικαλύψεις Ni

Το νικέλιο συναντάται ως μέταλλο επικάλυψης επιφανειών σε πάρα πολλές εφαρμογές και αποτελεί ένα από τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα και ενδεδειγμένα μελετημένα μέταλλα επικάλυψης. Η εκτεταμένη χρήση του έχει αποδοθεί στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του. Συγκεκριμένα, το νικέλιο χαρακτηρίζεται από τη δυνατότητα παρασκευής μεγάλης ποικιλίας επικαλύψεων, οι οποίες εμφανίζουν ικανοποιητικές φυσικοχημικές και τριβολογικές του ιδιότητες, αυξημένη αντίσταση σε διάβρωση και μικροσκληρότητα. Επιπλέον, βασικό πλεονέκτημα των ηλεκτρολυτικών επινικελώσεων αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν (τύπου *Watt's*, *χλωριούχα*, *σουλφαμικά* και *πυροφωσφορικά*), που

οδηγούν στην παραγωγή πλήθους τύπων αποθεμάτων, με την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ηλεκτρόλυσης [9,10,12-14].

3.4.1 Προσανατολισμοί αποθεμάτων Νικελίου

Από την βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι τα κρυσταλλικά σώματα κατατάσσονται σε 7 (επτά) κρυσταλλικά συστήματα, τα οποία περιλαμβάνουν όλες τις δυνατές τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές. Ο τρόπος διάταξης των εδρών ενός κρυστάλλου νικελίου ως προς τους άξονες του χαρακτηρίζεται από τους **δείκτες Miller** (hkl). Οι δείκτες αυτοί είναι ακέραιοι αριθμοί και αναπαριστούν τη θέση μιας έδρας του κρυστάλλου ως προς τους τρεις άξονες, αφού κάθε τέτοια έδρα τέμνει και τους τρεις άξονες. Πολλές από τις ιδιότητες του νικελίου θα είναι σε άμεση συνάρτηση με τα κρυσταλλικά επίπεδα προσανατολισμού, που μπορεί αυτό να εμφανίσει κατά την ηλεκτρολυτική κρυστάλλωση του. Με το γενικότερο όρο ηλεκτροκρυστάλλωση αποδίδεται η ηλεκτροαπόθεση αλλά και η ηλεκτροδιάλυση των μετάλλων πάνω σε στερεά ηλεκτροδιακά υποστρώματα.

Στην παρούσα εργασία μελετούνται αποθέματα Νικελίου με προσανατολισμό :

- **Κατά τον άξονα [110]** Όπως έχει διατυπωθεί από τη θεωρία εκλεκτικής προσρόφησης, στην περίπτωση επικράτησης του προσανατολισμού [110] παρατηρούνται δύο διαφορετικοί τρόποι ανάπτυξης ανάλογα με την τιμή της πυκνότητας ρεύματος που επιβάλλεται. Έτσι, σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, όπου η κρυσταλλική ανάπτυξη πραγματοποιείται με αργό ρυθμό, επικρατεί ο προσανατολισμός κατά τον άξονα [110]^A, ενώ σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, όπου κρυσταλλική ανάπτυξη πραγματοποιείται με έντονο ρυθμό, επικρατεί ο προσανατολισμός κατά τον άξονα [110]^B
- **Κατά τον άξονα [100]** ο οποίος είναι ευρύτατα μελετημένος, και ο πλέον συνήθης και επιθυμητός για τις βιομηχανικές εφαρμογές. Τα ηλεκτρολυτικά αποθέματα, τα οποία είναι προσανατολισμένα κατά τα αυτό τον προσανατολισμό, χαρακτηρίζονται από μέτριες μηχανικές ιδιότητες, υψηλή ολκιμότητα, περιορισμένες εσωτερικές τάσεις, χαμηλές τιμές μικρομικρομικροσκληρότητας και συνήθως η απόδοση του ρεύματος απόθεσης για τα λουτρά τύπου Watts και τις ηλεκτρολυτικές συνθήκες επιβολής του προσανατολισμού αυτού, είναι υψηλή [15].

3.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Νικελίου

Η επικράτηση ενός κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού κατά την ηλεκτρολυτική παρασκευή μεταλλικών επικαλύψεων νικελίου, και κατ' επέκταση η δομή και οι ιδιότητες των αποθεμάτων, εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι οι ακόλουθοι :

οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, όπως η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων, η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης J , η θερμοκρασία T , το pH και ο τρόπος ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού, η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, για παράδειγμα η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, ή περιοδικά διακοπτόμενου / παλμικού ρεύματος, η φύση του υποστρώματος πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου, κυρίως στα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης, και τέλος στην περίπτωση ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης στερεών σωματιδίων, χαρακτηριστικά όπως ο τύπος, ο μέγεθος και η συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, καθώς επίσης και ο τρόπος που διατηρούνται σε αιώρηση.

Ουσιαστικά, γίνεται φανερό ότι ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης είναι το γεγονός ότι διαφοροποιώντας ελάχιστα τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης επιτυγχάνεται η επικράτηση ισχυρών εκλεκτικών προσανατολισμών, οι οποίοι συνδέονται άμεσα με συγκεκριμένες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων [15].

3.4.3 Επικαλύψεις μήτρας Ni με ενίσχυση σωματιδίων TiO_2

Με τον όρο **ηλεκτρολυτική συναπόθεση** (*electrolytic codeposition*), περιγράφεται η διαδικασία ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα, σωματιδίων, τα οποία βρίσκονται ομογενώς διεσπαρμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό κατά τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης. Η συναπόθεση των σωματιδίων μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

- είτε με την παραδοσιακή τεχνική συναπόθεσης κατά την οποία τα σωματίδια διατηρούνται ομοιογενώς διεσπαρμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με την επιβολή μαγνητικής ανάδευσης και ενσωματώνονται στο απόθεμα συμπαρασυρόμενα από τα μεταλλικά ιόντα που ανάγονται στην κάθοδο,
- είτε με την τεχνική της κατακάθισης (*sedimentation*), κατά την οποία τα σωματίδια υφίστανται έντονη ανάδευση και στη συνέχεια αφήνονται να καθιζάνουν στην καθοδική επιφάνεια και εγκλείονται στο απόθεμα κατά την ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου. Στην περίπτωση αυτή, τα ποσοστά συναπόθεσης είναι συνήθως υψηλότερα [16]

Ο μηχανισμός της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης στερεών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα, μπορεί μέχρι σήμερα να μην έχει πλήρως κατανοηθεί, παρόλα αυτά η συνεχής εξέλιξη της τεχνολογίας παραγωγής σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων με ενίσχυση σωματιδίων έχει περάσει στο στάδιο της βιομηχανικής εφαρμογής (πχ Ni/SiC), στοχεύοντας κυρίως στη βελτίωση της μηχανικής, τριβολογικής και αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των μεταλλικών αποθεμάτων. Ειδικότερα όμως, το διοξειδίου του τιτανίου παρουσιάζουν τη δυνατότητα κάποιων επιπλέον εφαρμογών των σύνθετων αποθεμάτων, σε σύγκριση με τα άλλα κεραμικά σωματίδια τα οποία ευρέως χρησιμοποιούνται (πχ SiO₂, Al₂O₃ και Cr₂O₃). Για παράδειγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φωτοαισθητήρας (*photosensitiser*) σε φωτοβολταϊκά κελιά, ενισχύοντας την απόδοση της ηλεκτρολυτικής διάσπασης (*electrolytic splitting*) του νερού όταν επικαλύπτεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως φωτοκαταλύτης για την απορρύπανση του πόσιμου νερού [15,16] για την απολύμανση βιομηχανικών αποβλήτων και τον καθαρισμό ρευμάτων αέρα (*air streams*). Η τιτανία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως αισθητήρας μέτρησης ποσότητας οξυγόνου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα.

Σύνθετες επικαλύψεις μήτρας νικελίου με ενίσχυση σωματιδίων TiO₂ της τάξης μερικών μικρομέτρων [17-19], μερικών εκατοντάδων νανόμετρων και μερικών δεκάδων νανόμετρων [20-26] μπορούν να παρασκευαστούν με την τεχνική της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, είτε από σουλφαμικά λουτρά, είτε από λουτρά τύπου Watts. Πρόσφατα, οι Abdel Aal *et al.* δοκίμασαν την ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου σε μήτρα νικελίου από λουτρό τύπου Watts παρουσία προσθέτων επικαλύπτοντας δύο διαφορετικά είδη υποστρωμάτων.

Αρχικά, εξέτασαν την αντίσταση σε διάβρωση και τη μικρομικροσκληρότητα επικαλύψεων Ni/νανο-TiO₂ σε υπόστρωμα κράματος αλουμινίου. Στη συνέχεια, δοκίμασαν την επικάλυψη της επιφάνειας εμπορικού τύπου άνθρακα με Ni/νανο-TiO₂, με σκοπό την εφαρμογή της σε κυψελίδα καυσίμων για την οξείδωση της μεθανόλης

Συνολικά διαπίστωσαν ότι:

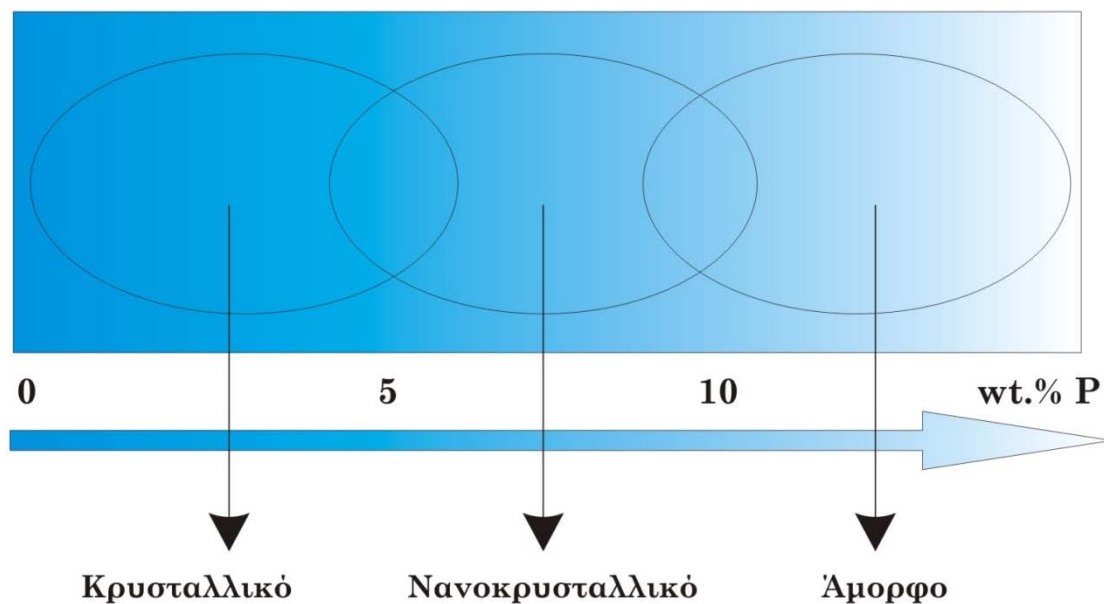
- υπάρχει εξάρτηση του ποσοστού ενσωμάτωσης από την πυκνότητα ρεύματος και την συγκέντρωση της τιτανίας στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.
- οι σύνθετες επικαλύψεις Ni-TiO₂ παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες (μικρομικροσκληρότητα, αντίσταση σε διάβρωση, αντίσταση σε μηχανική διάβρωση) σε σύγκριση με τα καθαρά αποθέματα νικελίου, οι οποίες εξαρτώνται από το ποσοστό εγκλεισμού των νανο-σωματιδίων τιτανίας στη μήτρα.
- η καταλυτική δράση των σύνθετων ηλεκτροδίων Ni-TiO₂ στην ηλεκτροχημική οξείδωση της μεθανόλης βελτιώνεται με την αύξηση του ποσοστού των νανο-σωματιδίων στην μεταλλική μήτρα.

3.5 Κράμα Ni-P

3.5.1 Δομή Ni-P

Το μεταλλικό νικέλιο κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό κρυσταλλογραφικό σύστημα (face center cubic – fcc). Κατά την παραγωγή του κράματος Ni-P τα άτομα του φωσφόρου διεισδύουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του νικελίου. Πιο συγκεκριμένα, άτομα φωσφόρου καταλαμβάνουν ένθετες θέσεις οκταεδρικής μορφής (octahedral interstitial sites) μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του νικελίου [27]. Ο ελεύθερος χώρος που υπάρχει σε μια τέτοια θέση δίνεται από την σχέση $0,414r$, όπου r είναι η ακτίνα του ατόμου του μετάλλου. Στην περίπτωση του νικελίου ισχύει $r=0.125$ nm [28]. Η αντίστοιχη ατομική ακτίνα του φωσφόρου είναι 0.110 nm, η οποία είναι διπλάσια της ακτίνας του διαθέσιμου κενού στο πλέγμα του νικελίου. Οπότε, με την εισαγωγή του φωσφόρου, δημιουργούνται εσωτερικές τάσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του φωσφόρου αυξάνονται και οι εσωτερικές τάσεις, οι οποίες οδηγούν στη διάρρηξη του πλέγματος και στο σχηματισμό μικρότερων κρυστάλλων Ni, καθώς παρεμποδίζεται η ανάπτυξη

τους. Τελικά, η περιοδικότητα του κρυσταλλικού πλέγματος εξαφανίζεται και δημιουργείται ένα άμορφο υλικό. Όπως γίνεται φανερό από τα παραπάνω, σημαντικό ρόλο στη δομή του κράματος Ni-P παίζει το ποσοστό φωσφόρου. Ανάλογα με το ποσοστό του φωσφόρου, το κράμα μπορεί να βρίσκεται σε κρυσταλλική, νανοκρυσταλλική ή άμορφη κατάσταση. (Σχήμα 3.8)

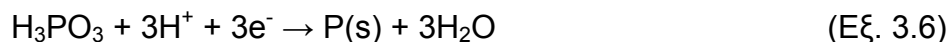


Σχήμα 3.8 Μεταβολή της δομής του κράματος Ni-P με αύξηση του ποσοστού φωσφόρου σε αυτό.

3.5.2 Ηλεκτρολυτική απόθεση Ni-P

Σύμφωνα με τον μηχανισμό, ο φώσφορος που περιέχεται στη πηγή φωσφόρου που υπάρχει στο λουτρό (π.χ H_3PO_3) ανάγεται απευθείας στη στοιχειακή μορφή. Ο Brenner περιέγραψε την συναπόθεση του φωσφόρου ως μια μη ομαλή απόθεση - παρακινούμενη συναπόθεση (induced co-deposition) - κατά την οποία ο φώσφορος, αποτίθεται ως κράμα μαζί με μέταλλα της ομάδας του σιδήρου, ενώ δεν μπορεί να αποτεθεί σε στοιχειακή μορφή από υδατικά του διαλύματα. Η απόθεση του κράματος φαίνεται να ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από το ρυθμό απόθεσης του νικελίου [29]. Η παρακινούμενη συναπόθεση λαμβάνει χώρα καθώς η υπέρταση που υπάρχει κατά τη απόθεση νικελίου βοηθά την συναπόθεση του φωσφόρου [30,31]. Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο σύμφωνα με τον άμεσο μηχανισμό

είναι η απευθείας αναγωγή της πηγής του φωσφόρου και των ιόντων νικελίου (εξισ. 3.6 και 3.7), καθώς και η αναγωγή του υδρογόνου (εξισ. 3.8).



3.5.3 Θερμική Κατεργασία Ni-P

Όπως προαναφέρθηκε (παράγραφος 3.5.2) το κρυσταλλικό νικέλιο μπορεί να διαλύσει πολύ μικρή ποσότητα φωσφόρου, το οποίο ανέρχεται σε ~0.17 wt.% [32]. Όμως, κατά την ηλεκτροαπόθεση το κράμα παρασκευάζεται ως υπέρκορο στερεό διάλυμα (supersaturated solid solution). Έτσι, από πολύ νωρίς μελετήθηκε η θερμική κατεργασία (heat treatment) του κράματος σχετικά με τις δομικές και μορφολογικές μετατροπές που προκαλεί στα αποθέματα, καθώς και με την επίδρασή της στις διάφορες ιδιότητες των αποθεμάτων.

Μετά τη θερμική τους κατεργασία, όπως έχει, οι επικαλύψεις Ni-P κρυσταλλώνονται και αποκτούν ενισχυμένη μικρομικροσκληρότητα. Παράλληλα, τόσο ο συντελεστής τριβής όσο και ο συντελεστής όγκου φθοράς είναι σημαντικά μειωμένοι σε σύγκριση με τους αντίστοιχους πριν τη θερμική κατεργασία.

Γενικά, η μικρομικροσκληρότητα των επικαλύψεων Ni-P μπορούν να βελτιωθούν με την κατάλληλη θερμική κατεργασία, η οποία μπορεί να συμβάλλει σε κρυστάλλους Νικελίου και σκληρά διαμεταλλικά κατακρημνίσματα NiP_3 που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης της άμορφης φάσης.

Οι πιο σημαντικοί λόγοι που γίνεται η θερμική κατεργασία είναι:

- για να εξαλειφθεί κάθε ευθραυστότητα λόγω H στο βασικό μέταλλο
- για να αυξηθεί η αντίσταση στη φθορά λόγω εκτριβής
- για να αυξηθεί η πρόσφυση του αποθέματος σε περίπτωση συγκεκριμένου υποστρώματος
- για να αυξηθεί η προσωρινή αντίσταση στη διάβρωση [33]

Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν πιθανές αλλαγές στους μηχανισμούς φθοράς σε σχέση με αυτούς που επικρατούν πριν την ανόπτηση των επικαλύψεων.

3.5.4 Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Ni-P

Η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζουν οι σύνθετες επικαλύψεις που έχουν ως μήτρα κράμα Ni-P έναντι αυτών με μήτρα καθαρού μετάλλου, έγκειται στην επίδραση της περιεκτικότητας του φωσφόρου στη μήτρα, και κατ' επέκταση στη δομή και στις ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων.

Κατά κύριο λόγο η δημιουργία σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Ni-P αποσκοπεί στην παρασκευή ανθεκτικών επικαλύψεων σε συνθήκες όπου απαιτείται υψηλή αντοχή στην τριβή ή και στη διάβρωση. Έτσι, οι περισσότερες μελέτες επικεντρώνονται στη διερεύνηση ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων όπως είναι η μικροσκληρότητα, η τριβολογική συμπεριφορά και η αντοχή τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Επίσης, ορισμένες εργασίες αναφέρονται στην καταλυτική δράση των επικαλύψεων αυτών ως ηλεκτρόδια αναγωγής του υδρογόνου.

Όσον αφορά στη μικροσκληρότητα έχει διαπιστωθεί ότι η εισαγωγή των σωματιδίων ενίσχυσης στην μήτρα Ni-P ενισχύει τη μικρομικροσκληρότητα των αποθεμάτων σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις. Οι Shawki και Hamid έδειξαν ότι η μικροσκληρότητα αυξάνει όταν το ποσοστό συναπόθεσης μικρο-σωματιδίων SiC αυξάνει. Παρόμοια συμπεράσματα έδειξαν και άλλες μελέτες που αφορούσαν σε σύνθετα υλικά μήτρας Ni-P [34]. Από την άλλη μεριά, οι Chou et al. μελετώντας σύνθετα αποθέματα χαμηλής περιεκτικότητας φωσφόρου, δηλαδή με κρυσταλλική δομή μήτρας Ni-P, υποστηρίζουν ότι η κύρια παράμετρος που επιδρά στη μικρομικροσκληρότητα είναι η περιεκτικότητα του φωσφόρου στο απόθεμα και όχι το ποσοστό συναπόθεσης SiC, καθώς δεν φαίνεται να επιδεικνύουν σκλήρυνση λόγω διασποράς (dispersion hardening) [35]. Η θερμική κατεργασία των αποθεμάτων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μικρομικροσκληρότητας τους λόγω της κρυστάλλωσης της άμορφης μήτρας και της κατακρήμνισης του Ni₃P [36]. Όπως και στην περίπτωση των απλών Ni-P αποθεμάτων, η θερμική κατεργασία πάνω από τους ~450 °C έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των τιμών μικρομικροσκληρότητας.

3.5.5 Ιδιότητες αποθεμάτων Ni-P

Τα αποθέματα Ni-P είναι γνωστά για τις βελτιωμένες ιδιότητές τους έναντι αυτών του απλού νικελίου. Παρουσιάζουν ιδιαίτερα πολύ καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, ενώ οι μηχανικές τους ιδιότητες όπως είναι η μικροσκληρότητα και η αντίσταση στην τριβή είναι, επίσης, εξαιρετικές. Σημαντικό ρόλο στις παραπάνω ιδιότητες διαδραματίζει η δομή του κράματος Ni-P, η οποία, όπως έχει ήδη αναφερθεί, εξαρτάται από τις συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης, καθώς και από τη θερμική κατεργασία των επικαλύψεων. Ένα σημαντικό μειονέκτημα των αποθεμάτων Ni-P είναι η ευθραυστότητά τους, η οποία είναι πολύ πιθανόν να οφείλεται στον εγκλωβισμό ατομικού ή μοριακού υδρογόνου κατά τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στις **μηχανικές ιδιότητες** και ιδιαίτερα στην αντοχή στη φθορά λόγω τριβής και στην τριβοδιάβρωση.

3.5.5.1 Αντοχή στη φθορά λόγω τριβής

Η αντοχή στη φθορά δεν αποτελεί εγγενή ιδιότητα ενός υλικού όπως είναι η σκληρότητά του, αλλά σχετίζεται με το σύστημα (περιβάλλον, άλλα υλικά) στο οποίο βρίσκεται. Είναι γενικά αποδεκτό ότι τα κράματα Ni-P όχι μόνο υπερσχύουν σε αντοχή στη φθορά έναντι του απλού νικελίου, αλλά μπορούν να θεωρηθούν εφάμιλλα των επικαλύψεων σκληρού χρωμίου.

Οι Jeong et. al. μελετώντας τη φθορά εκτριβής (abrasive wear) συμπέραναν ότι είναι ευθέως ανάλογη της μικρομικροσκληρότητας του κράματος [37]. Οι Wang et al. μελετώντας αποθέματα Ni-P με διάφορες περιεκτικότητες φωσφόρου υποστηρίζουν ότι το ποσοστό του συναποτιθέμενου φωσφόρου επηρεάζει την τριβολογική συμπεριφορά των επιστρωμάτων [38]. Επομένως, φαίνεται ότι η δομή των αποθεμάτων Ni-P επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την αντίστασή τους στη φθορά. Επικαλύψεις με υψηλό ποσοστό φωσφόρου που έχουν άμορφη δομή, υστερούν έναντι των νανοκρυσταλλικών αποθεμάτων Ni-P. Η θερμική κατεργασία του κράματος, και κατ' επέκταση η αύξηση της μικρομικροσκληρότητας, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής σε τριβή, μειώνοντας σημαντικά τον όγκο φθοράς. Όσον αφορά στους μηχανισμούς φθοράς περιορισμένες μελέτες

αναφέρονται σε φθορά λόγω τριβής και πρόσφυσης. Επιπλέον, φαίνεται ότι είναι πιθανή η δημιουργία προστατευτικών στρωμάτων από τα προϊόντα τριβής στις πίστες ολίσθησης .

3.5.5.2. Αντοχή στη διάβρωση

Το κράμα Ni-P είναι στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος τόσο σε ερευνητικό όσο και σε τεχνολογικό επίπεδο λόγω των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων του. Παρόλο που γενικά τα αποθέματα Ni-P με μεγάλη περιεκτικότητα P τα οποία έχουν άμορφη δομή έχουν καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, τα βιβλιογραφικά δεδομένα παρουσιάζουν ορισμένες αντιφάσεις όσον αφορά στη φύση της ανοδικής διάλυσης και τη δημιουργία ή όχι ενός παθητικού φιλμ

Οι Habazaki et al. [39] και οι Splinter et al.[40] προτείνουν την επιλεκτική διάλυση του επιφανειακού νικελίου, η οποία οδηγεί στην αύξηση της περιεκτικότητας του P και τελικά στο σχηματισμό στρώματος $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ που ενεργεί προστατευτικά. Επίσης, οι Diegle et al. [41] υποστηρίζουν ότι τα κράματα Ni-P δεν σχηματίζουν ένα κλασσικό παθητικό φιλμ, αλλά η διαδικασία παθητικοποίησης ελέγχεται από το σχηματισμό και την προσρόφηση υποφωσφορώδων ανιόντων, τα οποία σχηματίζουν ένα προστατευτικό στρώμα μεταξύ του κράματος και του ηλεκτρολύτη . Αντίθετα, οι Carbajal και White παρατήρησαν μια περιοχή παθητικοποίησης (μικρότερη από αυτή του καθαρού Ni), ακολουθούμενη από αύξηση του ρεύματος σε ανοδικότερα δυναμικά. Έτσι, συμπέραναν ότι είναι πιθανόν να λαμβάνουν χώρα τα ακόλουθα γεγονότα: είτε υπάρχει διάλυση μέσα από το παθητικό φιλμ, είτε αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας των συστατικών του φιλμ είτε και τα δύο. Σε κάθε περίπτωση, είναι γενικά αποδεκτό ότι τα άμορφα Ni-P αποθέματα παρέχουν πολύ καλή αντίσταση σε διάβρωση με βελονισμό (pitting) Συγκεκριμένα, λόγω της δομής τους τα άμορφα υλικά χαρακτηρίζονται από υψηλή ομοιογένεια με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται το φαινόμενο του βελονισμού. Τα νανοκρυσταλλικά ή τα θερμικά κατεργασμένα αποθέματα Ni-P παρουσιάζουν ίδιας μορφής ποτενσιοστατικές καμπύλες, αλλά μετατοπισμένες σε υψηλότερα ρεύματα, υποδεικνύοντας ότι εν γένει τα άμορφα αποθέματα υπερτερούν των πρώτων στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητές τους.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3

- [1] Δ. Κ. Υφαντής, Υλικά διάβρωση και προστασία (θεωρία και ασκήσεις), εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2006
- [2] Ν. Σπυρέλη, Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 1997
- [3] Brenner and G. Riddell, Res. Nat. U. S. Bur. Stand., 1946, 37, 31
- [4] Dukhin, S.S Derjaguin B.V Electrokinetic Phenomena, J.Wiley and Sons, 1974 J
- [5] D.R.Gabe Electrochim Acta 1994,39, 1115-1121.
- [6] K.G. Budinski, M.K. Budinski, *Engineering Materials: Properties and Selection* (7th Edition), chapter 3, Prentice Hall, 2007
- [7] D.R.Gabe J.Korean Inst. Surf. Eng. 1999,32, 195-207
- [8] D.R.Gabe and G.D.Wilcox Met.Fin. (USA) 2002, 100(4),18-27
- [9] M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, 2nd ed. Wiley 2006, 1-6, 41-53, 77-102, 113-138, 215-217, 273-288.
- [10] M.A. Brimi, J.R. Luck, Electrofinishing, Elsevier, NY, 1965, pg.201-217
- [11] <http://www.sofoscarbon.gr/public-html/composites.htm>
- [12] N. Kanani, *Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice*, 1st ed. Elsevier 2004, 58-60, 94-103, 108-123, 142-176
- [13] J. Horner, A. Kelite, Electroplating, in ECT (online), posting date: December 4, 2000
- [14] T. Watanabe, Nano-Plating, Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure, 1st ed. Elsevier 2004, 3-91, 97-120
- [15] B.C. Banerjee, A. Goswami, J. Electrochem. Soc, 106 (1959), 20, 590
- [16] Σ. Σπανού, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2009
- [17] C.S. Lin, C.Y. Lee, C.F. Chang and C.H. Chang, Surf. Coat. Technol., 200 (2006) 3690
- [18] N. Guglielmi, J. Electrochem. Soc, 119 (1972) 1009
- [19] T. Lampke, B. Wielage, D. Dietrich, A. Leopold, Appl. Surf. Sci., 253 (2006) 2399
- [20] F.Erler, C. Jakob, H. Romanus, T. Lampke, Electrochim. Acta, 48 (2003) 3063
- [21] J. Li, Y. Sun, X. Sun and J. Qiao, Surf. Coat. Technol., 192 (2005) 331
- [22] Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, B. Chen, J Alloys Compd., 482 (2009) 339
- [23] . N.R. de Tacconi, C.A. Boyles, K. Rajeshwar, Langmuir, 16 (2000) 5665

- [24] T. Lampke, B. Wielage, D. Dietrich, A. Leopold, Appl. Surf. Sci., 253 (2006) 2399
- [25] T. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage, Surf. Coat. Technol., 201 (2006) 3510
- [26] D. Thiemig, A. Bund, Surf. Coat. Technol. Surf Coat Technol., 202 (2008) 2976
- [27] Γ.Ν. Χαϊδεμενόπουλος, Φυσική Μεταλλουργία, Θεμελιώδεις Αρχές, (1η έκδοση) Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας, Βόλος 2000
- [28] Ι. Χρυσουλάκης, Δ. Παντελής, Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών, Εκδ. Παπασωτηρίου, 1997
- [29] T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi, Y. Fukumoto, C. Iwakura, Electrochim. Acta 42 (1997) p.115
- [30] T.M. Harris, Q.D. Dong, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) p.81
- [31] K. Sridharan, K. Sheppard, J. Appl. Electrochem. Soc. 27 (1997) p.1198
- [32] E. Humbert, A.J. Tosser, J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998) p.167
- [33] Taher Rabizadeh, Saeed Reza Allahkaram *, Arman Zarebidaki An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni–P electroless nano-coatings, Materials and Design 31 (2010) 3174–3179
- [34] S. Shawki, Z.A. Hamid, Anti-Corros. Meth. Mater., 44 (1997) p.178
- [35] M.C. Chou, M.D. Ger, S.T. Ke, Y.R. Huang, S.T. Wu, Mater. Chem. Phys., 92 (2005) p.146
- [36] D.B. Lewis, B.E. Dodds, G.W. Marshall, Special Publication-Royal Society of Chemistry (1997), 207 (Advances in Surface Engineering, Vol.) p 280
- [37] S. Kobayashi, Y. Kashikura, Mater. Sci. Engin.A, 358 (2003) p.76
- [38] X. Yuan, D. Sun, H. Yu, J. Meng, Appl. Surf. Sci., 255 (2009) p.3613
- [39] H. Habazaki, S.Q. Ding, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, A. Inoue, T. Masumoto, Corros. Sci., 29 (1989) p.1319
- [40] S.J. Splinter, R. Rofagha, N.S. McIntyre, U. Erb., Surf. Interf. Anal., 24 (1996) p.181
- [41] R.B. Diegle, N.R. Sorensen, C.R. Clayton, M.A. Helfand, Y.C. Yu, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) p.1085

Κεφάλαιο 4: Υλικά και Μέθοδοι

4.1 Υλικά

4.1.1 Απλές και Σύνθετες επικαλύψεις Ni

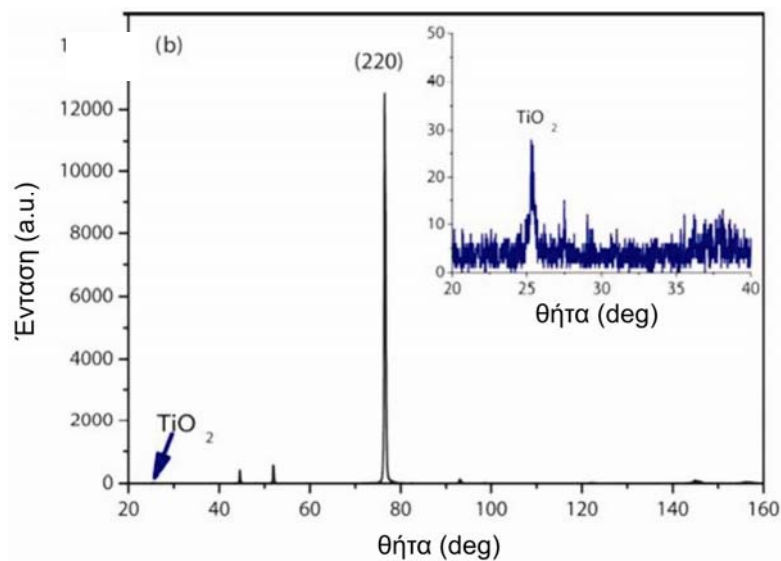
Τα σύνθετα αποθέματα Ni/νανο-TiO₂, τα οποία μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικά σε ορειχάλκινα δοκίμια από λουτρό τύπου Watts, απουσία προσθέτων. Επίσης, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, παρασκευάστηκαν και επικαλύψεις καθαρού νικελίου, προκειμένου να συγκριθούν με τα αντίστοιχα σύνθετα αποθέματα. Οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής όλων των αποθεμάτων μήτρας Ni παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1. Πειραματικές συνθήκες παρασκευής απλών και σύνθετων αποθεμάτων μήτρας Ni.

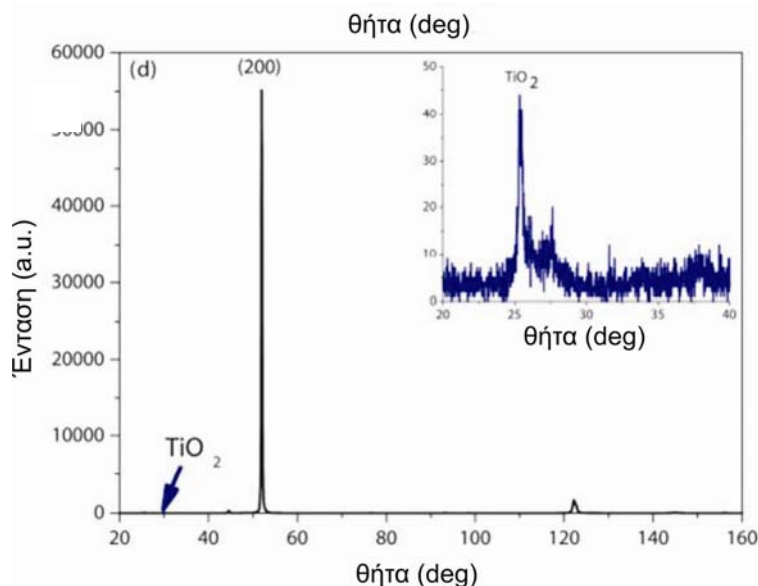
Σύνθεση λουτρού		
NiSO ₄ ·6H ₂ O	330 g L ⁻¹	
NiCl ₂ ·6H ₂ O	35 g L ⁻¹	
H ₃ BO ₃	40 g L ⁻¹	
Σκόνη TiO ₂ Degussa P ₂₅ (d _m =21nm)	20 g L ⁻¹ (στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων)	
Συνθήκες ηλεκτρόλυσης	Προσανατολισμός [110]	Προσανατολισμός [100]
pH	4.4	3,5
Πυκνότητα ρεύματος A/dm ⁻²	2	5
Θερμοκρασία	50 °C	50 °C
Υπόστρωμα	Ορειχάλκινοι δίσκοι (διαμέτρου 25 mm)	Ορειχάλκινοι δίσκοι (διαμέτρου 25 mm)
Περιστροφή καθόδου (ω)	600 rpm	600 rpm
Άνοδος	Πλάκα Ni (99,9%)	Πλάκα Ni (99,9%)
Μαγνητική ανάδευση	250 rpm	250 rpm
Πυκνότητα ρεύματος	2 A dm ⁻²	5 A dm ⁻²
Τύπος ρεύματος	Παλμικό d.c.=50%, ν=0.1Hz	Παλμικό d.c.=50%, ν=0.1Hz

Ο επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των κρυσταλλινών Ni, η μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων και η δομή τους μελετήθηκε με τη

μέθοδο της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης XRD και τις τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM-EDS και FEM. Ο προσδιορισμός του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανο-σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της τεχνικής της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF), ενώ η ομοιομορφία της κατανομής των σωματιδίων εκτιμήθηκε με τη συνδυασμένη χρήση των τεχνικών EDS, GDOS και της τεχνικής χαρτογράφησης (mapping). Ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των αποθεμάτων προσδιορίστηκε με την τεχνική XRD από την οποία και προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα.

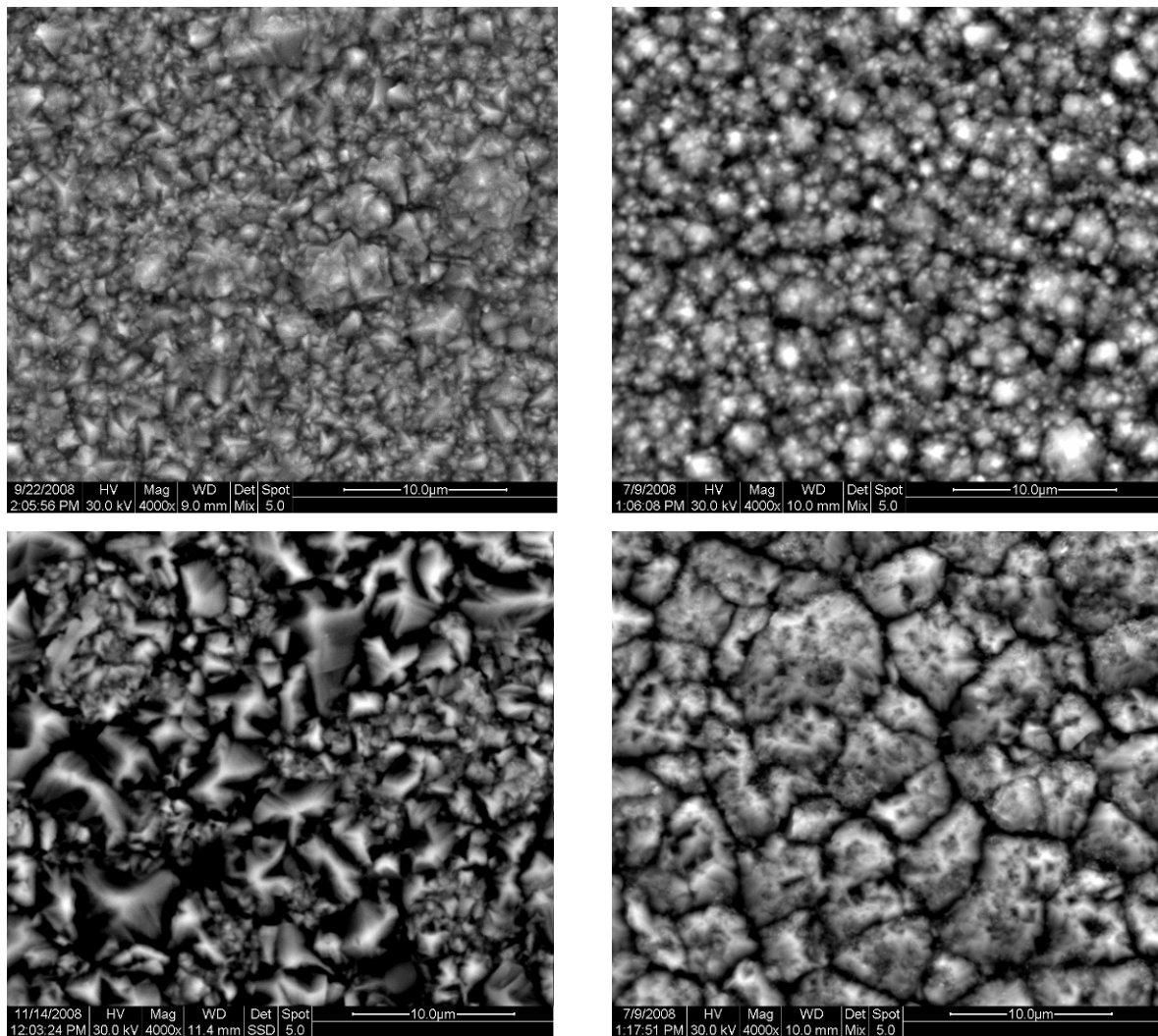


Εικόνα 4.1 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X επικαλύψεων Ni/TiO₂ (pH=4.4, $J_p = 2 \text{ A/dm}^2$)



Εικόνα 4.2 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X επικαλύψεων Ni/TiO₂ (pH=3.5, $J_p = 5 \text{ A/dm}^2$)

Αντίστοιχα η μορφολογία των αποθεμάτων μελετήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο :



Εικόνα 4.3 Μικρογραφίες SEM επιφάνειας καθάρων αποθεμάτων **Ni (α, γ)** και σύνθετων επικαλύψεων Ni/νανο-TiO₂ **(β, δ)** με επικρατών κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [110] (α-β) και [100] (γ-δ). Τα αποθέματα με εκλεκτικό προσανατολισμό [110] παρασκευάστηκαν στις ακόλουθες συνθήκες: pH=4.4, $J_p=2\text{A/dm}^2$, $T_{on}=5000\text{ms}$ και $T_{off}=5000\text{ms}$, 0.1 Hz και 50 % d.c. Καθώς και τα αποθέματα με εκλεκτικό προσανατολισμό [110] σε pH=3.5, $J_p=5\text{A/dm}^2$, $T_{on}=5000\text{ms}$ και $T_{off}=5000\text{ms}$, 0.1 Hz και 50 % d.c.

Όπως διαπιστώνεται και από τις μικρογραφίες SEM της Εικόνας 4.3(α, γ), ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης είναι το γεγονός ότι διαφοροποιώντας ελάχιστα τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης επιτυγχάνεται η επικράτηση διαφορετικών εκλεκτικών προσανατολισμών. Ενώ με την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα είναι δυνατόν να παρασκευαστούν επικαλύψεις με διαφορετικά δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά, διατηρώντας τον ίδιο προσανατολισμό με τα απλά Εικόνα 4.3(β, δ). Ο έλεγχος δε του επικρατούντος προσανατολισμού ενός αποθέματος είναι

εξαιρετικής σημασίας, διότι έχει διαπιστωθεί ότι σχετίζεται με τις προκύπτουσες μηχανικές ιδιότητες και τις πιθανές εφαρμογές των αποθεμάτων.

Τέλος, στον πίνακα 4.2. παρουσιάζονται το ποσοστό ενσωμάτωσης του ενισχυτικού σωματιδίου νανο-TiO₂, καθώς και η μικροσκληρότητα και η τραχύτητα των αποθεμάτων. Είναι φανερό ότι παρόλο που το ποσοστό ενσωμάτωσης των ενισχυτικών σωματιδίων είναι παρόμοιο (~5,6 vol%), παρουσιάζεται σημαντική διαφοροποίηση τόσο στη μικροσκληρότητα όσο και την τραχύτητα των επικαλύψεων που παρουσιάζουν διαφορετικό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Είναι χαρακτηριστικό ότι ο προσανατολισμός [110] τόσο στα απλά αποθέματα Ni όσο και στα σύνθετα Ni/nano-TiO₂ χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη τραχύτητα και υψηλότερη μικροσκληρότητα σε σύγκριση με τις αντίστοιχες επικαλύψεις που επιδεικνύουν τον προσανατολισμό [100].

Πίνακας 4.2. Πειραματικές συνθήκες παρασκευής απλών και σύνθετων αποθεμάτων μήτρας Ni.

	Ποσοστό TiO ₂ Vol%	Μικροσκληρότητα (Vickers)	Τραχύτητα R (μm)
Ni [110]	0%	278	0,17
Ni [100]	0%	205	0,4
Ni/TiO ₂ [110]	5,77	321	0,3
Ni/TiO ₂ [100]	5,68	214	0,6

[1]

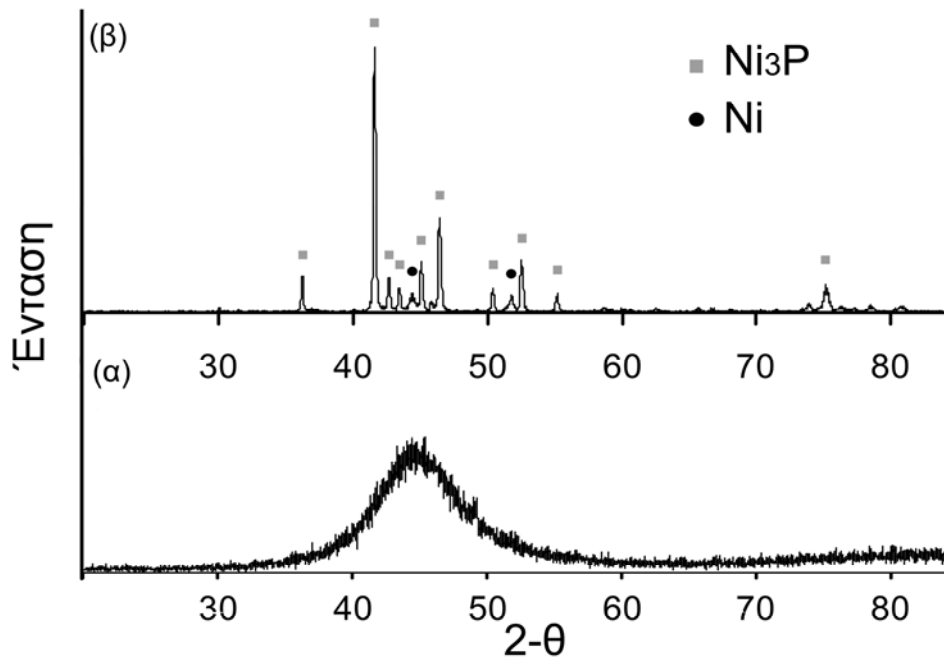
4.1.2 Απλές και σύνθετες επικαλύψεις Ni-P

Όλες οι επικαλύψεις που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν σε τροποποιημένο λουτρό Watts, με προσθήκη NaH₂PO₂ ως πηγή φωσφόρου, ενώ στις περιπτώσεις των σύνθετων επικαλύψεων έγινε και προσθήκη κατάλληλης ποσότητας ενισχυτικών σωματιδίων. Αναλυτικά η σύσταση των λουτρών καθώς και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης για την παρασκευή των επικαλύψεων παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3. Πειραματικές συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης επικαλύψεων Ni-P, και Ni-P/WC

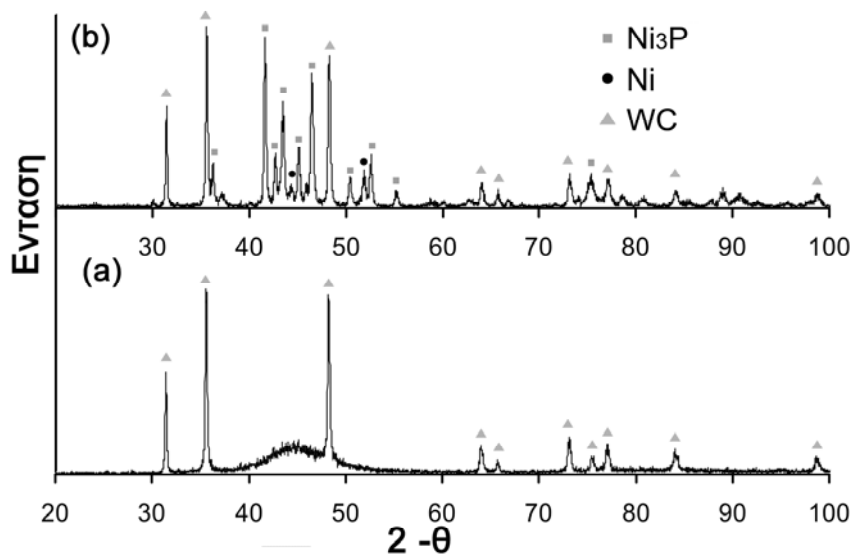
Σύνθεση λουτρού	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	330 g L ⁻¹
NiCl ₂ ·6H ₂ O	35 g L ⁻¹
H ₃ BO ₃	40 g L ⁻¹
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	10,8 g L ⁻¹
Σωματίδια WC (μέση διάμετρος 200 nm)	20 g L ⁻¹
Συνθήκες ηλεκτρόλυσης	
pH	2,50
Θερμοκρασία	65 °C
Υπόστρωμα	Ορειχάλκινοι δίσκοι (διαμέτρου 25 mm)
Περιστροφή καθόδου (ω)	1200 rpm
Άνοδος	Πλάκα Ni (99,9%)
Μαγνητική ανάδευση	250 rpm
Πυκνότητα ρεύματος	6 A dm ⁻²
Τύπος ρεύματος	Παλμικό d.c.=50%, ν=100Hz

Οι επικαλύψεις Ni-P, που παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν άμορφη δομή όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 4.1α, όπου εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή σε γωνίες 2θ από 35° έως 55°. Στοιχειακές μετρήσεις που έγιναν έδειξαν ότι το ποσοστό φωσφόρου κυμαίνεται μεταξύ ~14 wt.%. Μετά τη θερμική τους κατεργασία στους 400 °C η άμορφη φάση κρυσταλλώνεται στις φάσεις Ni και Ni₃P (βλ. Σχήμα 4.1β).



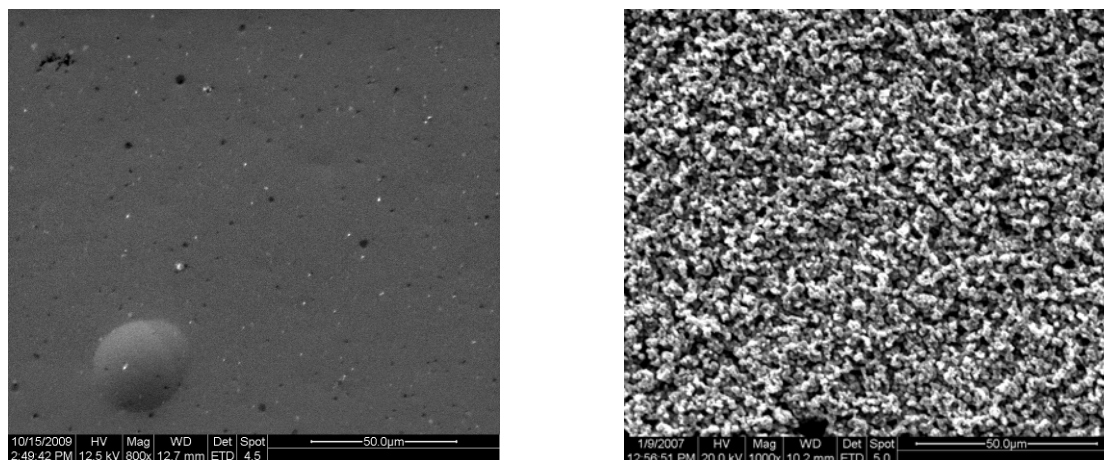
Σχήμα 4.4 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ επικάλυψης Ni-P ($\nu=1\text{Hz}$, d.c.=50%)
(α) πριν και (β) μετά από θερμική κατεργασία στους 400°C .

Αντίστοιχα για τις σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/WC, οι οποίες παρουσιάζουν ποσοστό φωσφόρου $\sim 13\text{ wt.}\%$ και ενισχυτικών σωματιδίων WC $\sim 15\text{ wt.}\%$, η δομή της μήτρας χαρακτηρίζεται ως άμορφη πριν τη θερμική κατεργασία, ενώ μετά από αυτή η μήτρα κρυσταλλώνεται σε φάσεις Ni και Ni_3P .



Σχήμα 4.5 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ επικαλύψεων Ni-P/WC ($\nu=1\text{Hz}$, d.c.=50%)
(α) πριν και (β) μετά από θερμική κατεργασία

Η μορφολογία των αποθεμάτων μελετήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:



(α)

Σχήμα 4.6 Μορφολογία αποθεμάτων Ni-P/WC α) πριν και β) μετά τη θερμική κατεργασία

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι σκληρότητες των αποθεμάτων πριν και μετά τη θερμική κατεργασία (HT) καθώς και οι τραχύτητες τους. Παρατηρούμε ότι και στην περίπτωση του Ni-P, αλλά και του Ni-P/WC οι σκληρότητες αυξάνονται αισθητά, ενώ η τραχύτητα παραμένει ίδια.

Πίνακας 4.4 Πειραματικές συνθήκες παρασκευής αποθεμάτων Ni-P και Ni-P/WC πριν και μετά τη θερμική κατεργασία

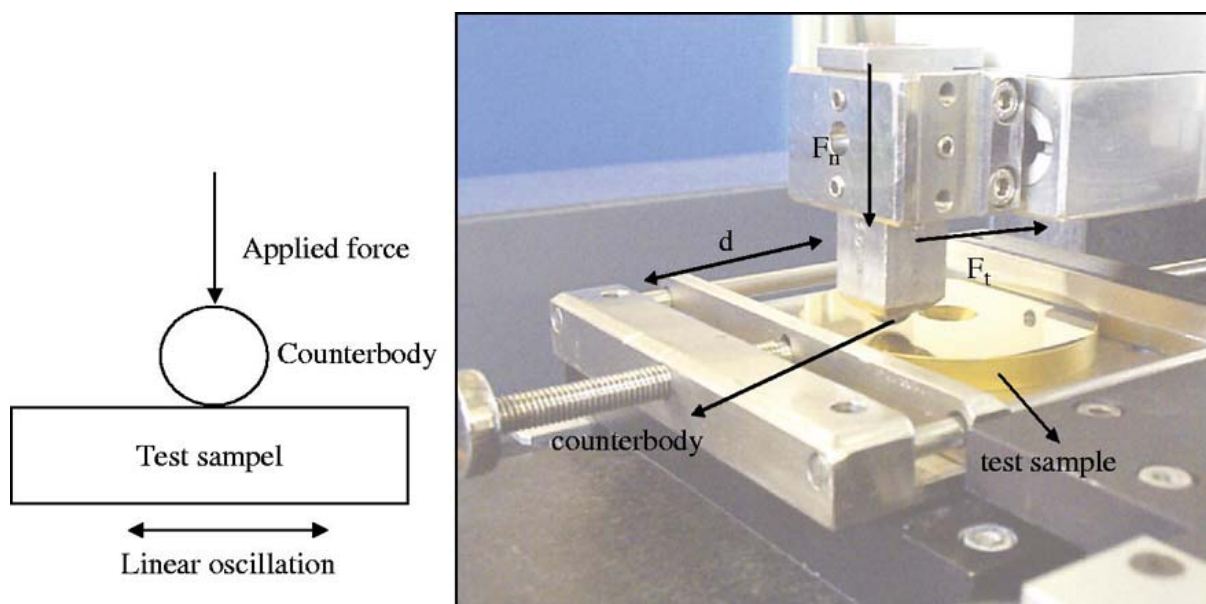
	Ποσοστό P %	Ποσοστό WC%	Μικροσκληρότητα (Vickers)	Τραχύτητα R(μm)
Ni-P	14	0	470	0,05
Ni-P HT	14	0	1080	0,05
Ni-P/WC	13	15%	680	3
Ni-P/WC HT	13	16%	1600	3

[2]

4.2 Μέθοδοι

4.2.1 Τεστ παλινδρόμησης (MTM fretting tester)

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε τριβή λόγω ολίσθησης – απουσία λιπαντικού, χρησιμοποιήθηκε τριβόμετρο τύπου ball-on-disc διπλής φοράς (Εικόνα 4.7).



Sources: Kumar (2008), Kumar and Kruth (2008)

Εικόνα 4.7 Σύστημα τριβής με παλινδρόμηση

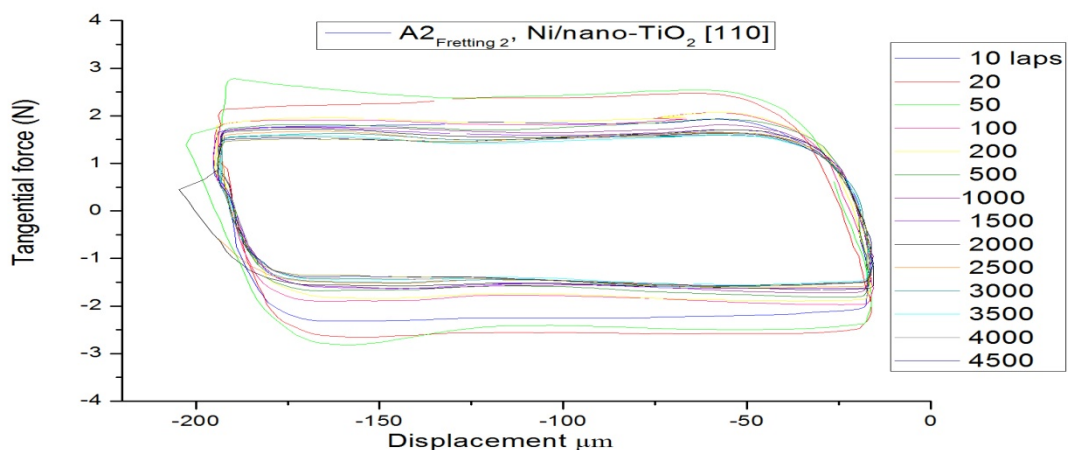
Ως αντίπαλο σώμα επιλέχθηκε σφαίρα από κορούνδιο (Al_2O_3) με μικροσκληρότητα ~1900 HVN και 10mm διάμετρο. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ελεγχόμενο ατμοσφαιρικό αέρα στους 23°C και 50% σχετική υγρασία. Τα δείγματα πριν την έναρξη των δοκιμών καθαρίστηκαν με αιθανόλη, ακετόνη και μετά στεγνώθηκαν με αέρα. Μετά τις δοκιμές τα δείγματα πλύθηκαν με υπέρηχους για να απομακρυνθούν τα προϊόντα φθοράς προτού μετρηθεί ο μέγιστος όγκος φθοράς από το προφιλόμετρο.

Συνοπτικά οι συνθήκες εκτέλεσης των πειραματικών μετρήσεων δίνονται στον πίνακα:

Πίνακας 4.5 Συνθήκες εκτέλεσης πειραματικών μετρήσεων

Τριβολογικές Συνθήκες (Τριβή λόγω ολίσθησης)	
Φορτίο	5 N
Αντίπαλο σώμα	Σφαίρα Al_2O_3 (κορούνδιο)
Κύκλοι παλινδρόμησης	5000
Συχνότητα	5 Hz
Περιβαλλοντικές συνθήκες	23°C, 50% RH

Το πλάτος της μετατόπισης επιλέχτηκε έτσι ώστε να επιτευχθούν συνθήκες gross-slip κατά τη διάρκεια της παλινδρόμησης (fretting) σε μια δεδομένη εφαρμοσμένη δύναμη και συχνότητα. Σαν παράδειγμα μπορούμε να δούμε την εξέλιξη των βρόγχων παλινδρόμησης κατά τη διάρκεια ενός τεστ παλινδρόμησης σε ένα δείγμα επικάλυψης Ni/TiO_2 . Το δείγμα ολισθαίνει κατά την επαφή του με το αντίπαλο σώμα, το οποίο είναι σφαίρα από κορούνδιο (διαμέτρου 10mm), σε περιβάλλον 23 °C και 50% σχετική υγρασία. Το πλάτος της μετατόπισης 200μm είναι αρκετά μεγάλο συγκριτικά με την κλίμακα της μικροδομής της επικάλυψης, έτσι ώστε τα δεδομένα της ολίσθησης να είναι αντιπροσωπευτικά της τριβολογικής συμπεριφοράς των δειγμάτων.

**Εικόνα 4.8** Εξέλιξη των κύκλων παλινδρόμησης του αποθέματος Ni/TiO_2 κατά τη διάρκεια ολίσθησης με αντίπαλο σώμα κορούνδιο

Ο μέσος συντελεστής τριβής κάθε κύκλου υπολογίζεται από τον αντίστοιχο βρόγχο τριβής, όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται για την επικάλυψη Ni/TiO_2 [110] στην Εικόνα

4.8. Το εμβαδόν της περιοχής που περικλείεται από κάθε κύκλο παλινδρόμησης αντιστοιχεί στην διαχεόμενη ενέργεια, E_d του συγκεκριμένου κύκλου παλινδρόμησης. Η διαχεόμενη ενέργεια για συγκεκριμένο κύκλο υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$E_d = \int F_t \cdot dx \quad (\text{Εξίσωση 4.1})$$

με F_t η άμεση επαπτομενική δύναμη. Ο μέσος συντελεστής τριβής μ , τότε δίνεται:

$$\mu = \frac{E_d}{2 \cdot F_N \cdot d} \quad (\text{Εξίσωση 4.2})$$

με F_N η κανονική δύναμη και d το διάστημα ολίσθησης [3]

4.2.2 Οπτικό προφιλόμετρο (white light interferometer Wyko NT 3300)

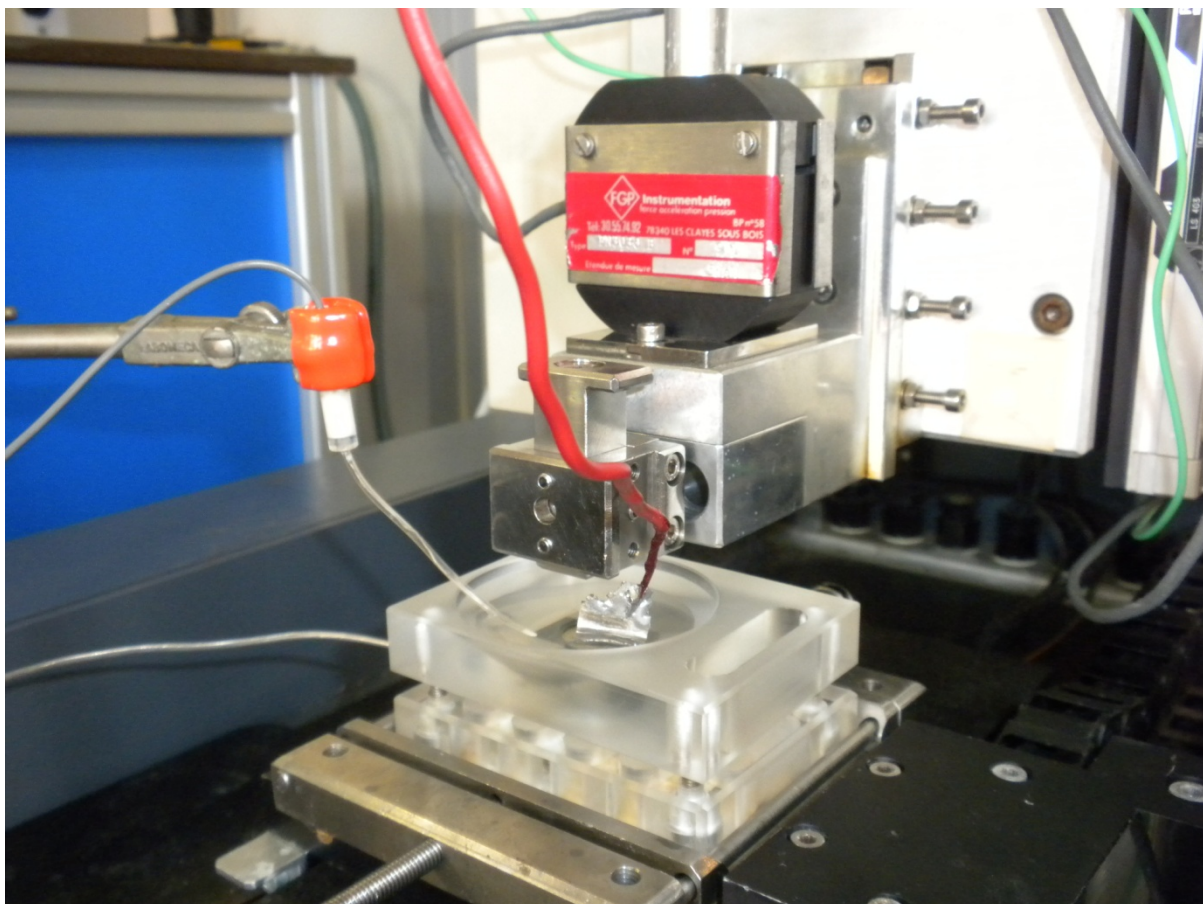
Χρησιμοποιείται για να καθοριστεί η τραχύτητα των επιφανειών των επικαλύψεων μετά από γυάλισμα, όπως επίσης και για το χαρακτηρισμό των πιστών τριβής μετά από τα τριβολογικά τεστ.



Εικόνα 4.9 Προφιλόμετρο λευκού φωτός

4.2.3. Τριβοδιάβρωση

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε και μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε διαβρωτικό μέσο χρησιμοποιώντας ηλεκτροχημικές τεχνικές. Δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στα φαινόμενα παθητικοποίησης-αποπαθητικοποίησης κατά τη διάρκεια των δοκιμών τριβοδιάβρωσης, ενώ μελετήθηκε και ο ρόλος των μικροπόρων στις επικαλύψεις. Η πειραματική διάταξη (Εικόνα 4.10) που χρησιμοποιήθηκε για να πραγματοποιηθούν τα τεστ αποτελείτο από ένα ποτενσιοστάτη Solatron SI 1287 (παραγωγός Solatron Analytical, USA), ένα αναλυτή συχνότητας Solatron SI 1255 HF (παραγωγός Solatron Analytical, USA) και ένα χειροποίητο ηλεκτροχημικό κελί [5].



Εικόνα 4.10 Πειραματική διάταξη που συνδυάζει σύστημα τριβής με παλινδρόμηση και ηλεκτρολυτικό κελί στο οποίο πραγματοποιείται η διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση (tribocorrosion)

Το επίπεδο δείγμα καλυπτόταν με ένα ηλεκτρικό μονωτικό κάλυμμα πριν από τα ηλεκτροχημικά τεστ αφήνοντας μια περιοχή 1cm^2 εκτεθειμένη στον ηλεκτρολύτη. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μια πειραματική διάταξη 3 ηλεκτροδίων, η οποία αποτελείται από ένα επικαλυμμένο επίπεδο δείγμα ως ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα πλέγμα πλατίνας ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ένα Ag/Cl 3M KCl (SCE=+0.207 V vs SHE) που χρησιμεύει ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ο ηλεκτρολύτης είναι τεχνητό θαλασσινό νερό κατασκευασμένο σύμφωνα με το πρότυπο ASTM-D-1141 και περιέχει 29.221 g/L NaCl, 1.544 g/L CaCl_2 , 11.182 g/L MgCl_2 , 0.168 g/L NaHCO_3 , 0.021 g/L Na_2CO_3 . Το pH ήταν 7.8 και τα τεστ πραγματοποιήθηκαν στους 23°C υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Το περιεχόμενο του κελιού ήταν 20ml και σε κάθε νέο τεστ χρησιμοποιούσαμε καθαρό διάλυμα [6].

4.2.4 Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εκπομπής (EES electrochemical emission spectroscopy)

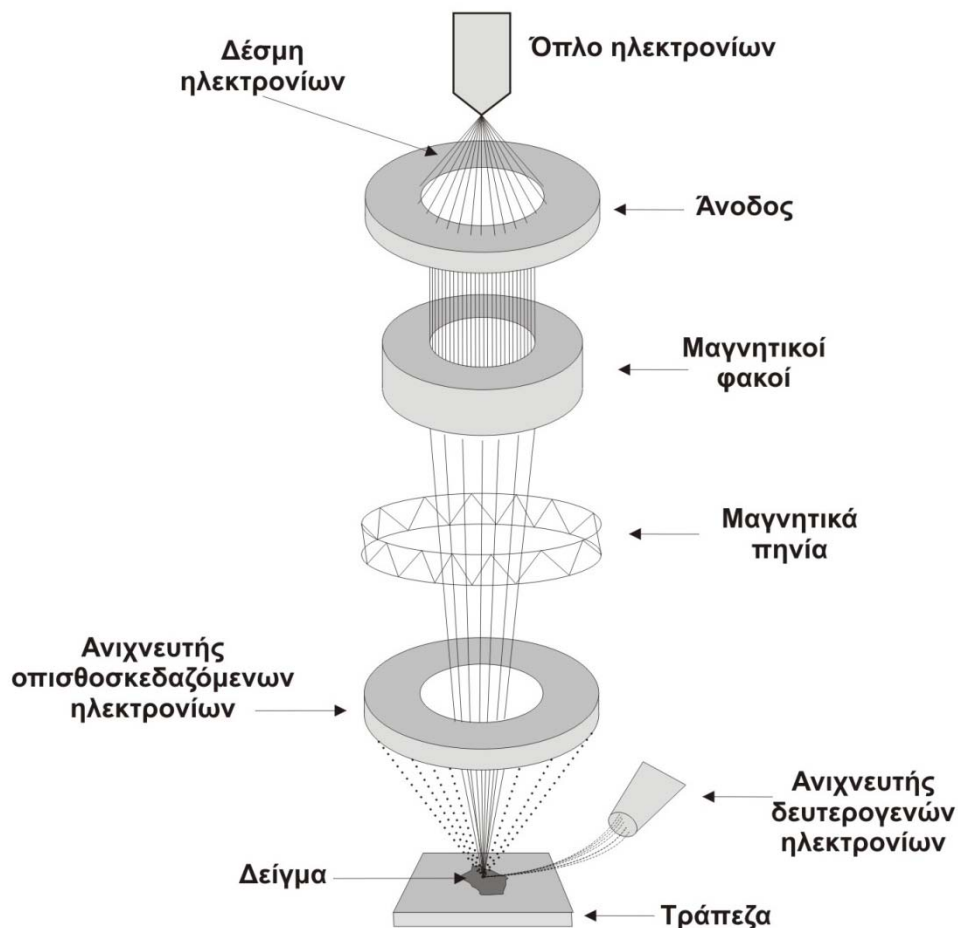
Οι τεχνικές ηλεκτροχημικού θορύβου (electrochemical noise) μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μελέτες τριβοδιάβρωσης δίνοντας πληροφορίες για τις αυθόρμητες μεταβολές της τιμής του δυναμικού και του ρεύματος συναρτήσεως του χρόνου. Σε αυτή τη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα μικροηλεκτρόδιο Pt συνδεδεμένο με το ηλεκτρόδιο εργασίας σε σειρά με ένα αμπερόμετρο μηδενικής αντίστασης (ZRA).[9] Η τεχνική που ακολουθήθηκε είναι γνωστή ως *ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εκπομπής* (EES electrochemical emission spectroscopy), η οποία παρέχει τη δυνατότητα καταγραφής *in situ* μετρήσεων του δυναμικού και του ρεύματος, σε αντίθεση με την τεχνική ανοικτού κυκλώματος (open circuit potential), η οποία δίνει πληροφορίες μόνο για τις μεταβολές του δυναμικού.

Οι μετρήσεις δυναμικού ανοικτού κυκλώματος πραγματοποιήθηκαν για 1 ώρα στα δείγματα που ήταν βυθισμένα στον ηλεκτρολύτη. Αυτή η μέθοδος δείχνει την εξέλιξη του δυναμικού συναρτήσεως του χρόνου και μια σύγκριση των επικαλύψεων από τη σκοπιά του *δυναμικού ανοικτού κυκλώματος*.

4.2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM Philips XL 30 FEG) – Φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDS)

Για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας τόσο των απλών όσο και των σύνθετων αποθεμάτων, χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και, τέλος, το σύστημα κενού (σχήμα 4.11).



Σχήμα 4.11 Σχηματική απεικόνιση της οργάνωσης του SEM 7]

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός μικροσκοπίου είναι :

- 1) Σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
 - 2) Εστίαση μονοχρωματικής δέσμης με χρήση μαγνητικών φακών και πηνίων, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
 - 3) Αλληλεπίδραση δέσμης - δείγματος και καταγραφή των σημάτων από ανιχνευτές.
- Όσον αφορά στη στοιχειακή ανάλυση των επικαλύψεων έγινε χρήση της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας, η οποία αποτελεί μια εξαιρετικά χρήσιμη μέθοδο ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των υλικών. Η βασική αρχή της στηρίζεται στη συλλογή και στην ανίχνευση της ακτινοβολίας X , η οποία εκπέμπεται από ένα δοκίμιο κατά τη μελέτη του με τεχνική SEM. Τα δεδομένα που προκύπτουν κατά τη μέτρηση συγκρίνονται με αντίστοιχα δεδομένα προτύπων δειγμάτων που βρίσκονται στην τράπεζα δεδομένων του λειτουργικού προγράμματος και προκύπτει η χημική ανάλυση του δείγματος [7].

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4

- [1] Σ. Σπανού, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2009
- [2] Α. Ζωίκης – Καραθανάσης Αλέξανδρος, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2010
- [3] S. Achant, “Investigation of friction at different force scales: Macro to nano”, PhD thesis, Katholieke Universiteit Leuven (2008)
- [4] <http://www.gamry.com/HomePage/Index.html>
- [5] A.K.Basak, P.Matteazi, M.Vardavoulas and J.-P. Celis, Corrosion-wear behaviour of thermal sprayed nanostructured FeCu/WC-Co coatings Wear, 261(9) (2006) 1042-1050
- [6] A. K. Basak, Διδακτορική Διατριβή, Leuven, 2009
- [7] P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, Electron Microscopy and Analysis, 2nd ed, Taylor & Francis Inc., 1988

Κεφάλαιο 5 Ιδιότητες των αποθεμάτων Ni/νάνο-TiO₂

Οι έρευνες των τελευταίων δεκαετιών υποδεικνύουν πως η ενσωμάτωση στερεών σωματιδίων σε μεταλλικές μήτρες, επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων. Η επίδραση αυτή γίνεται εντονότερη όταν η ηλεκτρολυτική παρασκευή των σύνθετων υλικών γίνεται με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος. Τα έντονα φαινόμενα ρόφησης και εκρόφησης που εμφανίζονται στην περιοχή του καθολύτη μεταβάλλουν τη δομή και τις ιδιότητες των παραγόμενων αποθεμάτων. Διαπιστώνεται ότι η μεταβολή των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος και οι διαταραχές που προκαλούνται στην περιοχή του καθολύτη, ευθύνονται για την μεταβολή του μηχανισμού ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου [1]. Η τριβολογική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων φαίνεται να εξαρτάται κυρίως από τα χαρακτηριστικά του μετάλλου (τον αριθμό αταξιών δομής, το ποσοστό περατωτικών ορίων και τριπλών σημείων επαφής κρυσταλλιτών, το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών), αλλά και από το σύνολο των χαρακτηριστικών του τριβοσυστήματος [2,3]. Επιπλέον, όσον αφορά στις επικαλύψεις με ενισχυτικά σωματίδια από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι το μέγεθος, το ποσοστό και η ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα επηρεάζουν την τριβολογική συμπεριφορά μιας σύνθετης επικάλυψης [4]. Νανοκρυσταλλικά ηλεκτρολυτικά αποθέματα νικελίου εμφανίζουν μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά εκτριβής σε σχέση με αντίστοιχα μικροκρυσταλλικά, όπως αναμενόταν άλλωστε και από τις μετρούμενες τιμές μικρομικρομικροσκληρότητας [5,6]. Επομένως, αντικείμενο έρευνας στο κεφάλαιο αυτό αποτελεί η μελέτη της επίδρασης (α) από την εφαρμογή διαφορετικών τιμών στις παραμέτρους του παλμικού ρεύματος, και (β) από τον εγκλεισμό των νανοσωματιδίων TiO₂ στην τριβολογική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Νικελίου. Στις παραγράφους που ακολουθούν μελετάται η επίδραση των προηγούμενων δύο παραμέτρων ως προς τη μεταβολή του συντελεστή τριβής παλινδρόμησης και του συντελεστή όγκου φθοράς, υπό συνθήκες παρουσίας και μη διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Από προηγούμενες μελέτες που έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας διαπιστώθηκε ότι με την μεταβολή των παραμέτρων του παλμικού (συχνότητα παλμών (ν), χρόνος απόθεσης (T_{on}), χρόνος μη απόθεσης (T_{off}) και πυκνότητα ρεύματος) είναι δυνατόν να ελεγχθούν επιτυχώς η δομή, το ποσοστό εγκλεισμού νανο-σωματιδίων TiO₂ σε μήτρα νικελίου και οι μηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων [2,3]. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι το μέγιστο ποσοστό ενσωμάτωσης νανოსωματιδίων TiO₂ στην μήτρα νικελίου επιτυγχάνεται σε υψηλές τιμές συχνότητας παλμών (>100 Hz) και αντίστοιχα χαμηλές τιμές χρόνων απόθεσης (T_{on}) και μη απόθεσης (T_{off}). Ειδικότερα, από ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts με 20 g/L TiO₂ το μέγιστο επί της εκατό κατ όγκο ποσοστό νανοςωματιδίων τιτανίας που εγκλείστηκε στη μεταλλική μήτρα ήταν 10.8 για χαμηλές τιμές pH = 2 και 10.6 για υψηλές τιμές pH = 4.4. Επιπλέον, μελετώντας το σύστημα Ni/νανο-TiO₂ σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης pH = 3.5 και $J_p = 5 \text{ A/dm}^2$, οι οποίες βρίσκονται στο σημείο μηδενικής φόρτισης των σωματιδίων TiO₂ στο λουτρό Watts διαπιστώθηκαν μικρές μεταβολές στο ποσοστό ενσωμάτωσης συναρτήσει της μεταβολής της συχνότητας παλμών ($f = 0,1 \text{ } 1 \text{ } 10 \text{ } 100 \text{ } 1000 \text{ Hz}$ ή $T_{on} = T_{off} = 5000, 500, 50, 5, 0.5 \text{ ms}$) για σταθερή τιμή κύκλου φόρτισης εκφόρτισης d.c = 50%. Στη συνέχεια, προκειμένου να εξετασθεί λεπτομερώς η επίδραση του παλμικού ρεύματος στο ποσοστό εγκλεισμού νανο-σωματιδίων TiO₂ στη μήτρα, γύρω από το σημείο μηδενικής φόρτισης των σωματιδίων (pH = 3.5) μεταβλήθηκαν οι αμιγείς παράμετροι του παλμικού T_{on} , T_{off} και J_p . Τα αποτελέσματα όσον αφορά στο ποσοστό εγκλεισμού των νανο-σωματιδίων TiO₂ στη μήτρα νικελίου έδειξαν ότι ο συνδυασμός χαμηλών και μεσαίων τιμών χρόνου T_{on} (1-5ms) με πολύ χαμηλές και πολύ υψηλές τιμές T_{off} (1, 15, 25ms) οδηγεί στα υψηλότερα ποσοστά εγκλεισμού νανο-σωματιδίων στη μήτρα, για την περίπτωση λουτρού με 20g/L TiO₂. Τα ποσοστά αυτά όμως δεν διαφοροποιούνταν σημαντικά από τα αντίστοιχα υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος, πιθανότατα εξαιτίας της τιμής του pH.

Από το σύνολο των δοκιμών που περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο επιλέχθηκαν να μελετηθούν ως προς την αντοχή τους σε τριβή και τριβοδιάβρωση σύνθετες επικαλύψεις Ni/νανο-TiO₂, καθώς και οι αντίστοιχες απλές του Ni για λόγους σύγκρισης, οι οποίες παρασκευάστηκαν:

- ο υπό καθεστώς παλμικού ρεύματος,

- ο στις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες (pH, J) για κάθε ένα από τα τρία ζεύγη αποθεμάτων Ni, Ni/nano-TiO₂, που επιλέχθηκαν (κεφ. 4)
 - ώστε να παρουσιάζουν τα αποθέματα του κάθε ζεύγους τον ίδιο εκλεκτικό προσανατολισμό, και κατά συνέπεια παρόμοια δομικά χαρακτηριστικά,
 - αλλά και να έχουν οι σύνθετες επικαλύψεις παραπλήσιο ποσοστό εγκλεισμού νανο-σωματιδίων TiO₂ στο απόθεμα προκειμένου να διερευνηθεί και ο ρόλος που διαδραματίζει ο εκλεκτικός προσανατολισμός στις μετρούμενες ιδιότητες.

5.1 Τριβολογική συμπεριφορά απουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος

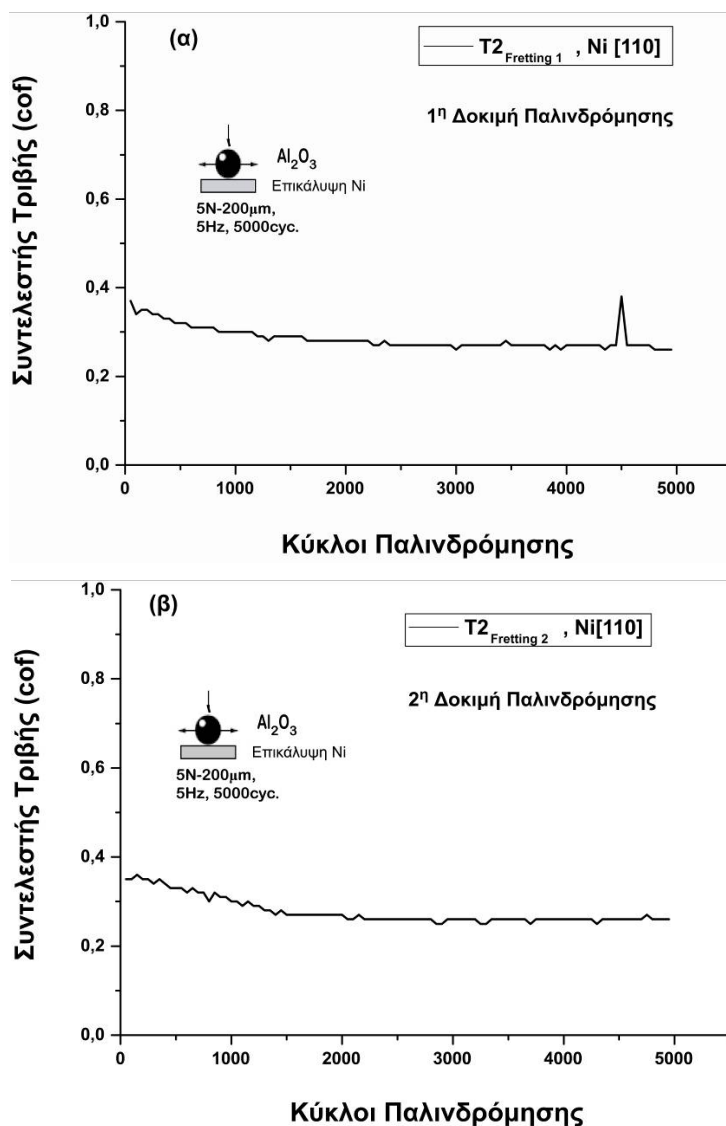
5.1.1 Αξιολόγηση της τριβής λόγω παλινδρόμησης

5.1.1.1. Επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή Υψηλών Τιμών T_{on} & T_{off}

Στα διαγράμματα της Εικόνας 5.1 αποτυπώνεται η μεταβολή του συντελεστή τριβής ως συνάρτηση των κύκλων παλινδρόμησης σε δύο απλές επικαλύψεις νικελίου, οι οποίες παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και είναι εκλεκτικά προσανατολισμένες κατά τον άξονα [110]. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι όλες οι δοκιμές παλινδρόμησης απουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος πραγματοποιήθηκαν δύο φορές (σε διαφορετικό απόθεμα) και όπως φαίνεται ενδεικτικά από την Εικόνα 5.1 με ικανοποιητική επαναληψιμότητα.

Ειδικότερα, στην Εικόνα 5.1 διακρίνεται ότι κατά τους πρώτους κύκλους παλινδρόμησης παρατηρούνται υψηλότερες τιμές του συντελεστή τριβής. Πρόκειται για το «αρχικό» στάδιο της εξέλιξης του συντελεστή τριβής γνωστό και ως *running in phase*. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται πιθανότατα στην αρχική τραχύτητα που παρουσιάζουν τα αποθέματα. Έτσι, η μορφή της μεταβολής του συντελεστή τριβής στους πρώτους κύκλους παλινδρόμησης υποδηλώνει λείανση της επιφάνειας από το αντίπαλο σώμα, παρόλα αυτά η τιμή του συντελεστή τριβής στην κατάσταση ισορροπίας, (μ), δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την αρχική τραχύτητα της επιφάνειας των αποθεμάτων. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για τον τύπο των επικαλύψεων που μελετήθηκαν η τιμή επιφανειακής τραχύτητας Ra για αποθέματα

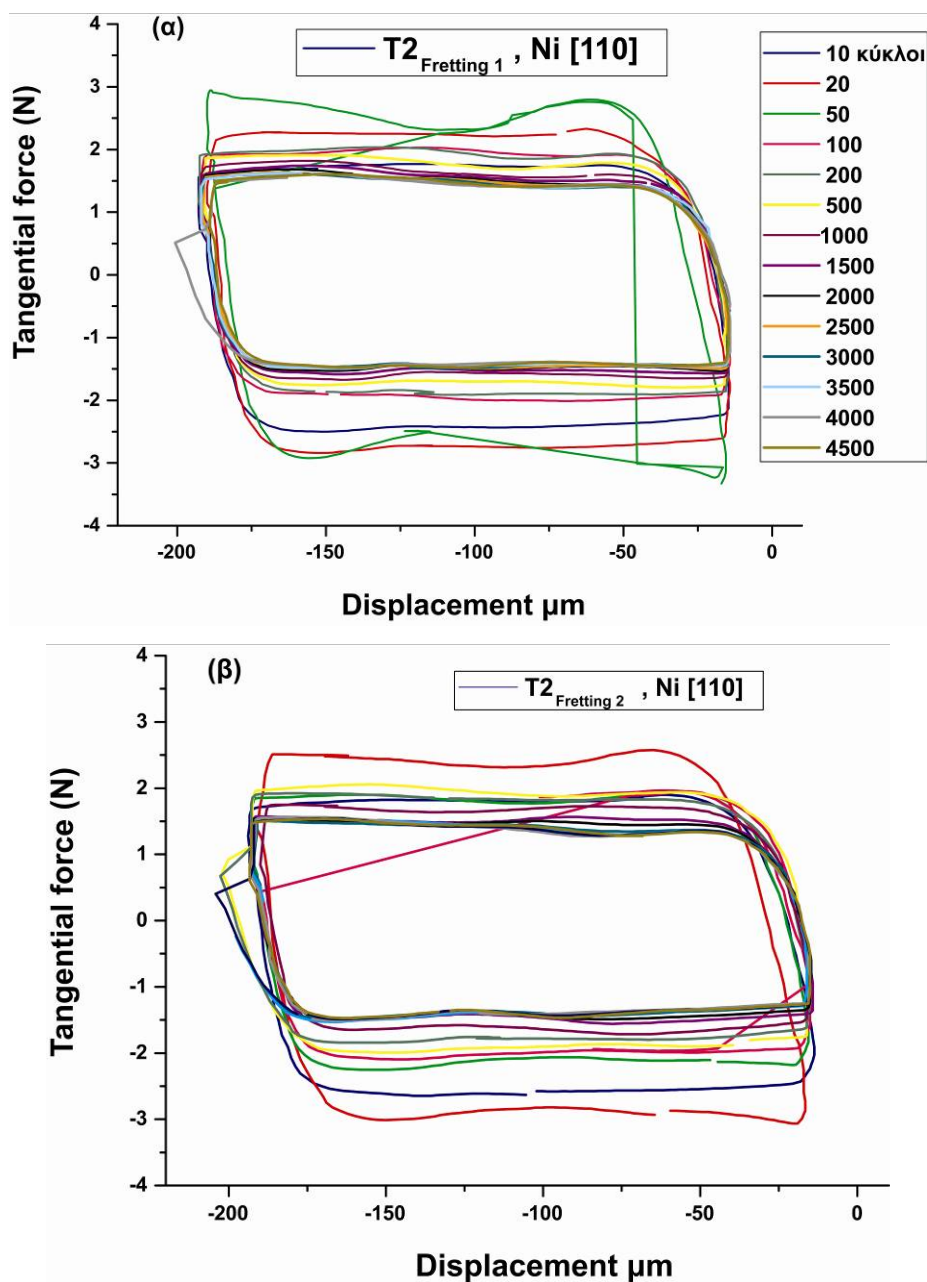
με προσανατολισμό [110] κυμαίνεται από 0.17 έως 0.3 μm , ενώ τα αντίστοιχα αποθέματα με προσανατολισμό [100] από 0.4 μέχρι 0.6 μm . Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα αποθέματα με προσανατολισμό [110] παρουσιάζουν μικρότερο μέσο μέγεθος κρυστάλλων, χαμηλότερες τιμές τραχύτητας και υψηλότερες τιμές μικρομικροσκληρότητας σε σύγκριση με τα αποθέματα, τα οποία είναι προσανατολισμένα κατά τον άξονα [100] [8].



Εικόνα 5.1: Εξέλιξη της τιμής του συντελεστής τριβής συναρτήσει των κύκλων ολίσθησης απλών αποθεμάτων Ni με προσανατολισμό [110] κατά (α) την πρώτη και (β) τη δεύτερη δοκιμή.

Η εξέλιξη της τριβής ως συνάρτηση του ίχνους μετατόπισης των δυο τριβόμενων επιφανειών παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.2, και εκφράζεται μέσω των κύκλων

υστέρησης παλινδρόμησης «hysteresis fretting loops» για τα δύο προηγούμενα δοκίμια της Εικόνας 5.1.



Εικόνα 5.2: Εξέλιξη των fretting loops των αντίστοιχων δοκιμών της Εικόνας 5.1 απλών αποθεμάτων Ni με προσανατολισμό [110] κατά (α) την πρώτη και (β) τη δεύτερη δοκιμή.

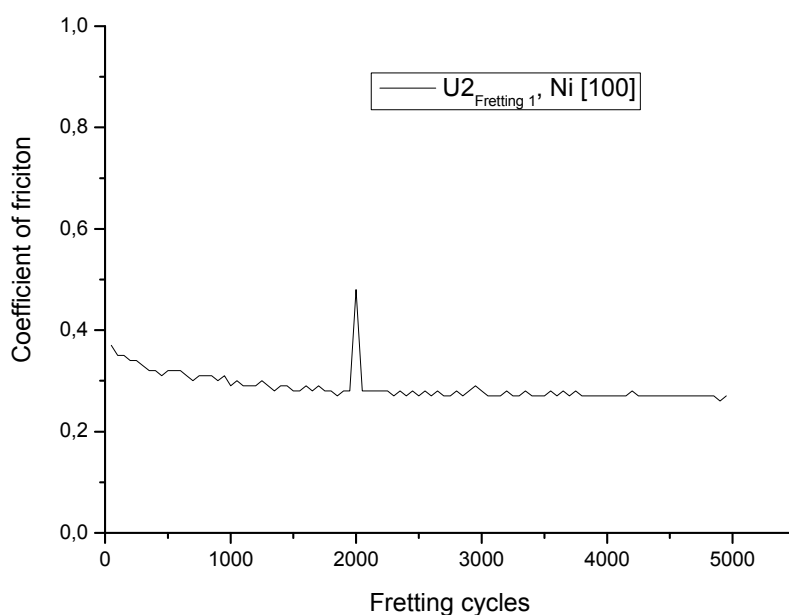
Υπογραμμίζεται ότι αυτά παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες και παρουσιάζουν παραπλήσια δομικά χαρακτηριστικά. Και στις δυο περιπτώσεις παρατηρούμε ότι οι πρώτοι κύκλοι παλινδρόμησης έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια, το οποίο σημαίνει ότι και η ενέργεια κατά την έναρξη του τεστ

παλινδρόμησης είναι μεγαλύτερη. Αυτό είναι πολύ πιθανόν να οφείλεται στην αρχική τραχύτητα που παρουσιάζουν τα αποθέματα.

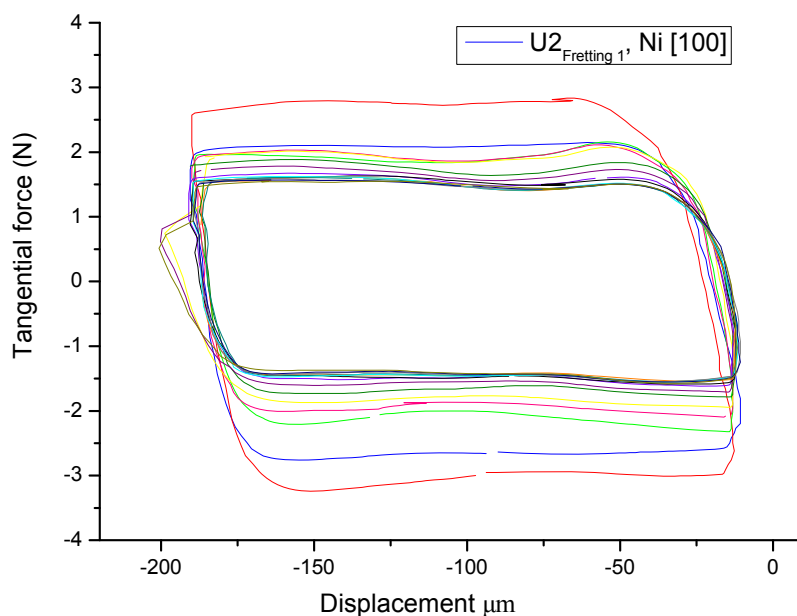
Παρά το γεγονός ότι οι απλές επικαλύψεις νικελίου με προσανατολισμό [110] και [100] που μελετήθηκαν στην ενότητα αυτή παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές:

- στη μορφολογία της επιφάνειάς τους και κατ' επέκταση στην τραχύτητά τους,
- στα δομικά χαρακτηριστικά τους όπως το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (για τον προσανατολισμό [110] είναι ~32nm, ενώ για τον [100] ~254nm),

η εξέλιξη τόσο του συντελεστή τριβής, cof , όσο και των κύκλων παλινδρόμησης και για τους δύο τύπους επικαλύψεων νικελίου είναι παραπλήσια σε τιμές, αν και θα αναμένονταν σημαντικές διαφορές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [11]. Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα της εξέλιξης του συντελεστή τριβής, cof , όσο και των fretting loops για τις επικαλύψεις νικελίου με προσανατολισμό [100] που μελετήθηκαν παρατίθενται στην Εικόνα 5.3.



(α)

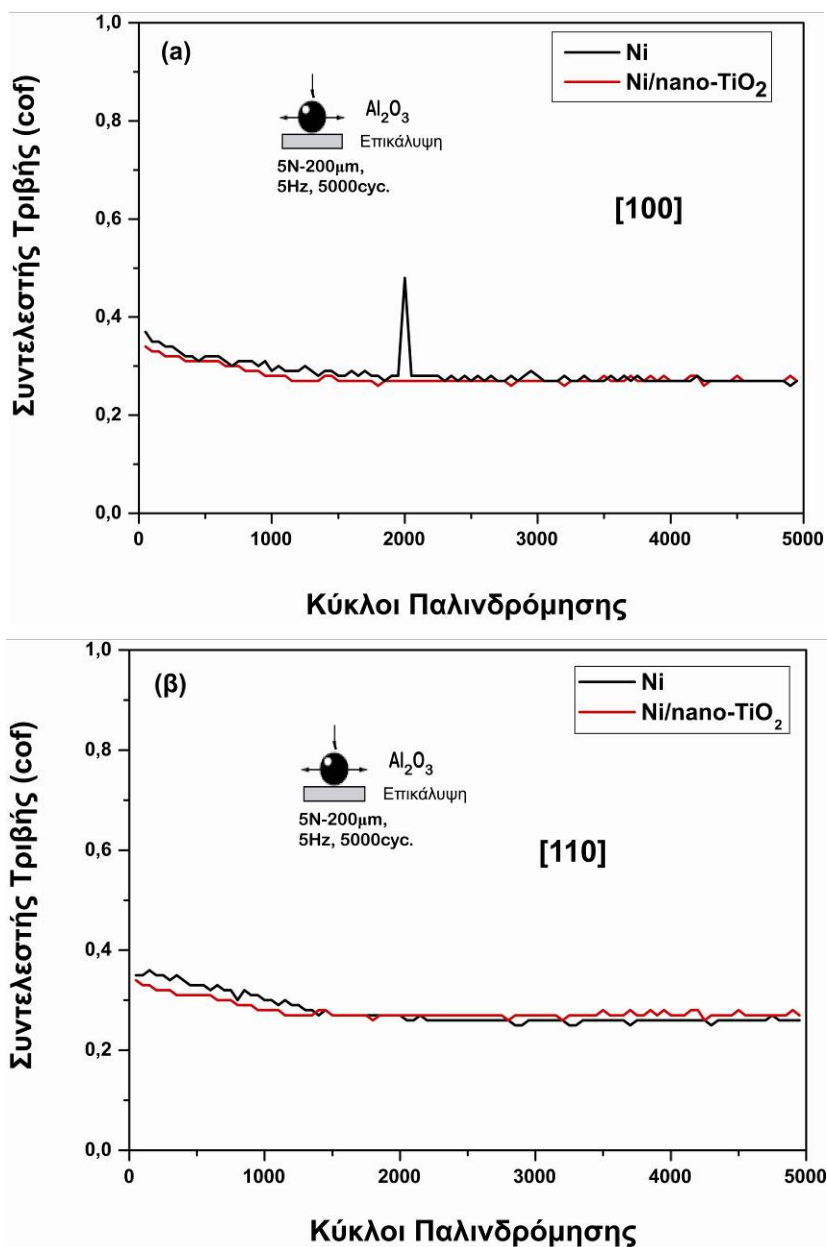


(β)

Εικόνα 5.3: Εξέλιξη (α) του συντελεστή ολίσθησης και (β) των fretting loops απλού αποθέματος Ni με προσανατολισμό [100].

Στην Εικόνα 5.4 παρουσιάζεται συνοπτικά η εξέλιξη του συντελεστή τριβής των αποθεμάτων Ni και Ni/TiO₂ και για τους δύο εκλεκτικούς προσανατολισμούς της μήτρας νικελίου που μελετήθηκαν. Συνολικά, λοιπόν, διαπιστώνεται ότι, κατά τους πρώτους κύκλους παλινδρόμησης παρατηρούνται υψηλότερες τιμές του συντελεστή τριβής. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αρχική τραχύτητα που παρουσιάζουν τα αποθέματα. Επιπλέον, παρατηρείται ότι ενώ στις απλές επικαλύψεις το αρχικό αυτό στάδιο διαρκεί για περίπου 1500 κύκλους παλινδρόμησης, στην περίπτωση του σύνθετου αποθέματος Ni/TiO₂ η αρχική φάση διατηρείται για περισσότερους κύκλους (2500). Πιθανόν η υψηλότερη μικροσκληρότητα που παρουσιάζει το σύνθετο απόθεμα να έχει ως αποτέλεσμα την καθυστέρηση του σχηματισμού ομαλής πίστας τριβής. Όταν, όμως, αποκατασταθεί μια σταθερή κατάσταση, ο συντελεστής τριβής γενικά δεν παρουσιάζει σημαντικές αυξομειώσεις. Παρόλα αυτά, οι αυξομειώσεις μικρού εύρους που παρατηρούνται σε όλες τις επικαλύψεις ανεξάρτητα του κρυσταλλογραφικού τους προσανατολισμού και της ύπαρξης των ενισχυτικών σωματιδίων, πιθανότατα οφείλονται είτε σε ακανόνιστη συσσώρευση (*erratic accumulation*) των προϊόντων τριβής στην πίστα τριβής, είτε σε εκτίναξη των προϊόντων τριβής έξω από την επιφάνεια επαφής κατά την ολίσθηση των δύο

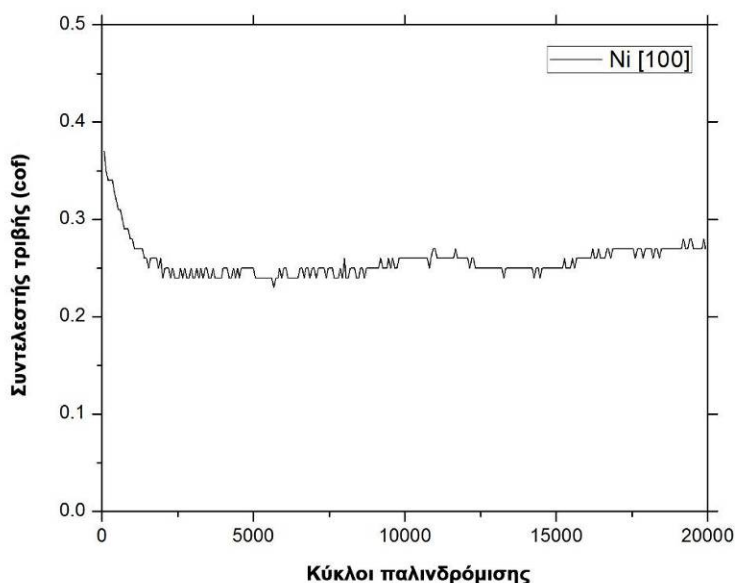
σωμάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της συμπεριφοράς είναι η εξέλιξη του συντελεστή τριβής για το δείγμα καθαρού νικελίου με προσανατολισμό [100] της Εικόνας 5.3(α).



Εικόνα 5.4: Συγκριτικό διάγραμμα εξέλιξης του συντελεστή τριβής συναρτήσει των κύκλων παλινδρόμησης για απλά και σύνθετα αποθέματα με εκλεκτικό προσανατολισμό (α) [100] και (β) [110].

Στη συνέχεια, προκειμένου να διαπιστωθεί η σταθερότητα του συντελεστή τριβής κατά την τριβολογική δοκιμή παλινδρόμησης, η επικάλυψη νικελίου με

κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [100] υποβλήθηκε σε τριβολογική δοκιμή 20000 κύκλων, και το αντίστοιχο διάγραμμα του συντελεστή τριβής που προέκυψε παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.5. Πράγματι παρατηρείται ότι ο συντελεστής τριβής παραμένει σταθερός καθ' όλη τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής υποδεικνύοντας ότι η επικάλυψη φθείρεται ομαλά για μεγάλο αριθμό κύκλων παλινδρόμησης.



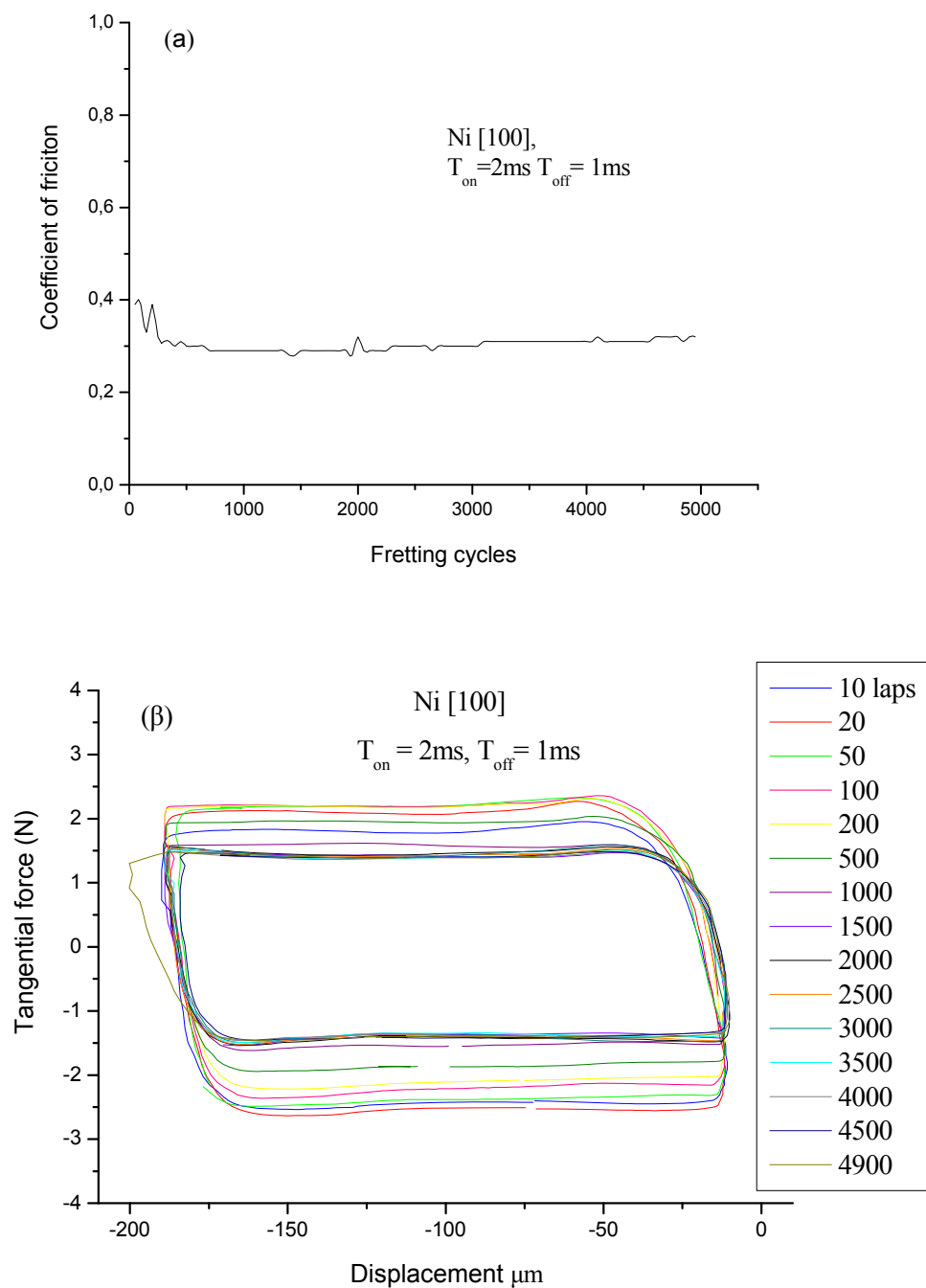
Εικόνα 5.5: Εξέλιξη συντελεστή τριβής παλινδρόμησης συναρτήσει των κύκλων παλινδρόμησης για απλό απόθεμα Νικελίου με προσανατολισμό [100] στους 20.000 κύκλους παλινδρόμησης.

5.1.1.2 Επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή χαμηλών τιμών T_{on} & T_{off}

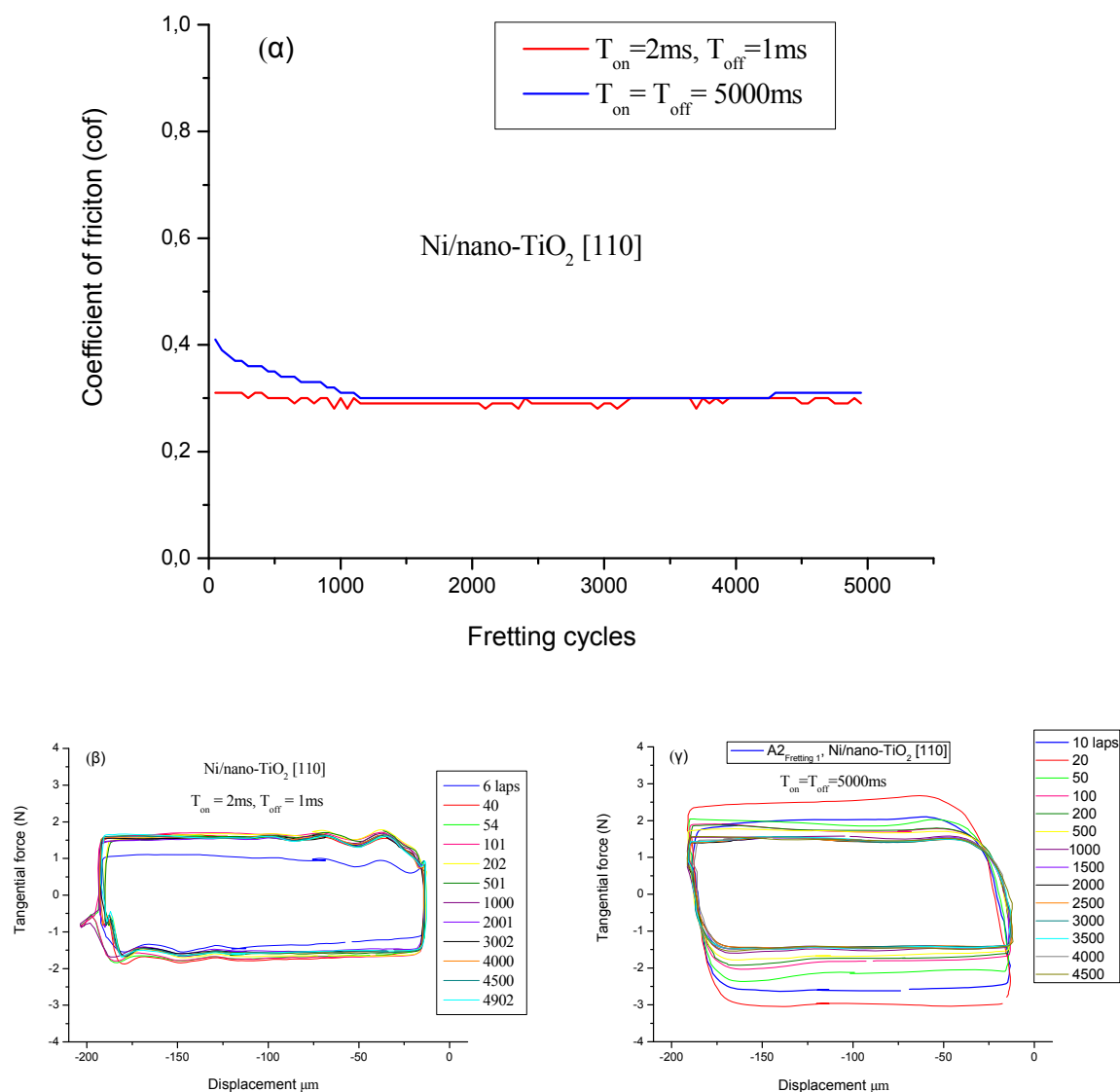
Η επιλογή των δειγμάτων αυτών έγινε κατά τέτοιο τρόπο ώστε τα δείγματα να παρασκευαστούν κάτω από συνθήκες παλμικού ρεύματος με την επιβολή χαμηλών τιμών χρόνων απόθεσης/ μη απόθεσης ($T_{on}=2ms$, $T_{off}=1ms$) και να είναι προσανατολισμένα είτε κατά τον άξονα [100], είτε τον [110]. Επίσης, τα δείγματα αυτά έχουν της ίδιας τάξης μεγέθους μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών με τα αντίστοιχα απλά και σύνθετα δοκίμια νικελίου, τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή υψηλών τιμών T_{on} και T_{off} .

Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα της εξέλιξης του συντελεστή τριβής, cof , όσο και των κύκλων παλινδρόμησης για τις επικαλύψεις καθαρού νικελίου με προσανατολισμό [100] που μελετήθηκαν παρατίθενται στην Εικόνα 5.6. Συγκρίνοντάς τα με τα αντίστοιχα της Εικόνας 5.3 για τον ίδιο προσανατολισμό διαπιστώνεται ότι στις επικαλύψεις με την επιβολή Υψηλών Τιμών T_{on} & T_{off} ο συντελεστής τριβής σταθεροποιείται πιο αργά από ότι με την επιβολή χαμηλών τιμών T_{on} & T_{off} . Αυτό φαίνεται και από την εξέλιξη των κύκλων παλινδρόμησης που είναι πιο ομαλή.

Έπειτα, συγκρίνοντας τα διαγράμματα της Εικόνας 5.7 διαπιστώνεται ότι στα αποθέματα με την επιβολή χαμηλών T_{on} & T_{off} ο συντελεστής τριβής είναι σταθερός ήδη από την αρχή του τεστ παλινδρόμησης με τιμή στο 0.3, ενώ στα αποθέματα τα οποία παρασκευάστηκαν με χρήση υψηλών τιμών T_{on} & T_{off} παρατηρούμε ότι ο συντελεστής τριβής ξεκινάει από μεγαλύτερες τιμές 0,4 όπου υπάρχει το «αρχικό» στάδιο της εξέλιξης του συντελεστή τριβής, γνωστό και ως *running in phase*. Τελικά ο συντελεστής τριβής σταθεροποιείται γύρω στους 1100 κύκλους στο 0,3. Αυτό φαίνεται και από τους κύκλους παλινδρόμησης όπου στην επιβολή χαμηλών T_{on} & T_{off} έχουν μικρότερο εμβαδόν αρά και μικρότερη ενέργεια και επομένως αναμενεται μικρότερος συντελεστής τριβής και η εξέλιξη των κύκλων παλινδρόμησης να εξελίσσεται σχεδόν χωρίς καμία διαφοροποίηση. Αντίθετα στα αποθέματα που έχουν προκύψει με τη επιβολή υψηλών τιμών T_{on} & T_{off} παρατηρούμε στην αρχή ότι οι κύκλοι είναι μεγαλύτεροι, το οποίο συνεπάγεται αυξημένο συντελεστή τριβής, και στη συνέχεια μειώνονται σταδιακά συνοδευομένα με τη μείωση και σταθεροποίηση του συντελεστή τριβής.



Εικόνα 5.6: Εξέλιξη του συντελεστή (α) τριβής και (β) των fretting loops απλού αποθέματος νικελίου με προσανατολισμό [100]. Το απόθεμα παρασκευάστηκε στις ακόλουθες συνθήκες: $pH=3.5$, $J_p=5A/dm^2$, $T_{on}=2ms$ και $T_{off}=1ms$,



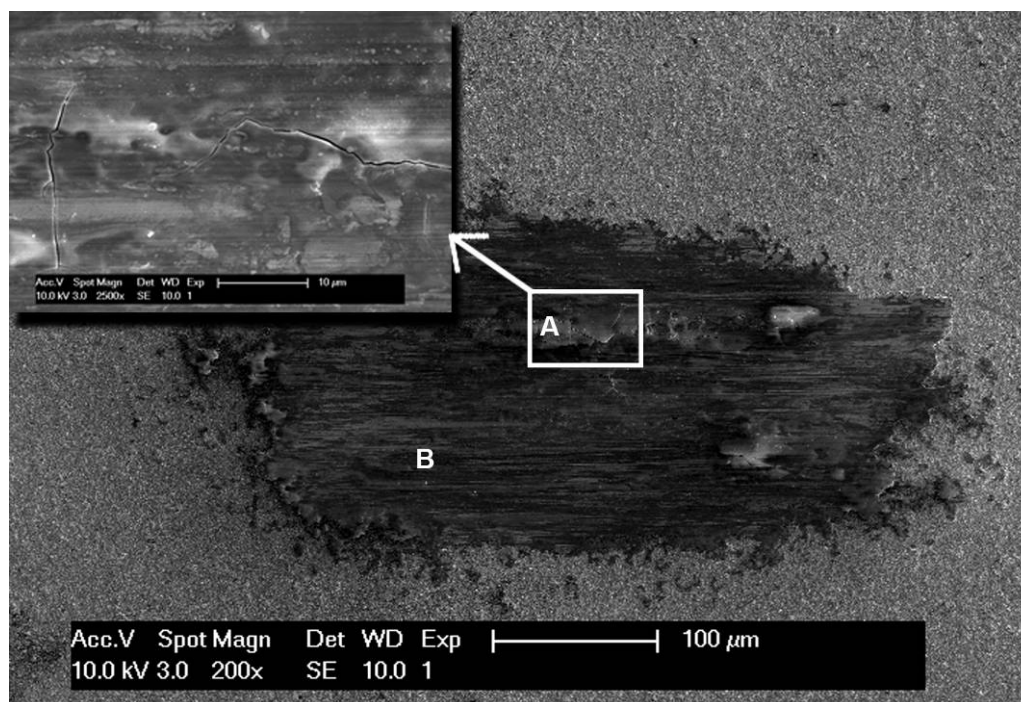
Εικόνα 5.7: Συγκριτική παράθεση (α) της εξέλιξη του συντελεστή τριβής και (β) των fretting loops δύο σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν κάτω από υψηλές και χαμηλές τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος T_{on}, T_{off} .

5.1.2. Μηχανισμοί φθοράς

5.1.2.1 Επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή Υψηλών Τιμών T_{on} & T_{off}

Μετά τις τριβολογικές δοκιμές ακολούθησε οπτική παρατήρηση του ίχνους φθοράς απλών και σύνθετων αποθεμάτων σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) καθώς και στοιχειακή ανάλυση με τη μέθοδο EDS.

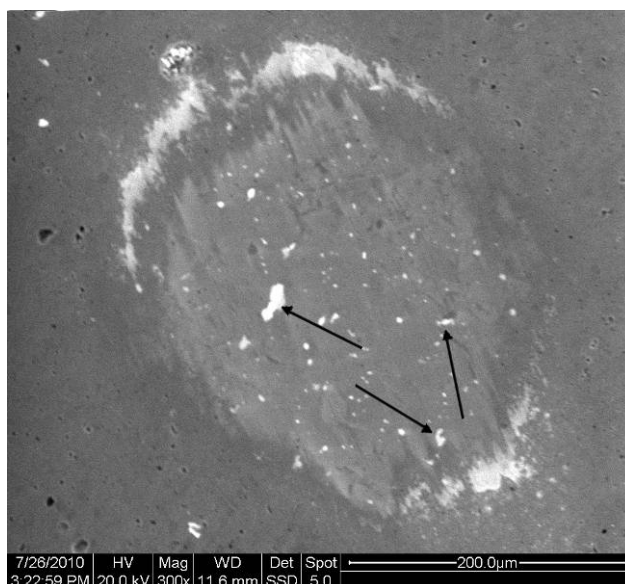
Στην Εικόνα 5.8 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες SEM του ίχνους φθοράς που δημιουργήθηκε στην επικάλυψη Ni [110]. Η πίστα τριβής χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά οξυγόνου και διακρίνονται δύο περιοχές (Α και Β). Πιο συγκεκριμένα στις περιοχές Α το ποσοστό οξυγόνου που μετρήθηκε είναι περίπου ~41 wt.%, ενώ συνοδεύεται από ποσοστό αλουμινίου 7,48 wt.%. Επομένως, σε αυτές τις περιοχές μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι υπάρχουν προσφύσεις προϊόντων τριβής, τόσο της επικάλυψης Ni όσο και του αντίπαλου σώματος (σφαίρας κορουνδίου) από όπου προέρχεται και το ανιχνευόμενο αλουμίνιο. Στις περιοχές Β, οι οποίες αποτελούν και το μεγαλύτερο κομμάτι στην πίστα τριβής, τα ποσοστά οξυγόνου και αλουμινίου είναι μικρότερα (19 και 2 wt. %, αντίστοιχα). Κατ' επέκταση, ο κύριος μηχανισμός φθοράς είναι αυτός της *οξείδωσης*, ενώ η παρουσία γραμμών παράλληλων στη διεύθυνση της κίνησης, υποδεικνύουν την ύπαρξη του μηχανισμού άροσης.



Εικόνα 5.8: Μικροφωτογραφία SEM του ίχνους φθοράς καθαρού αποθέματος Ni[110] μετά από δοκιμή τριβής παλινδρόμησης 5.000 κύκλων.

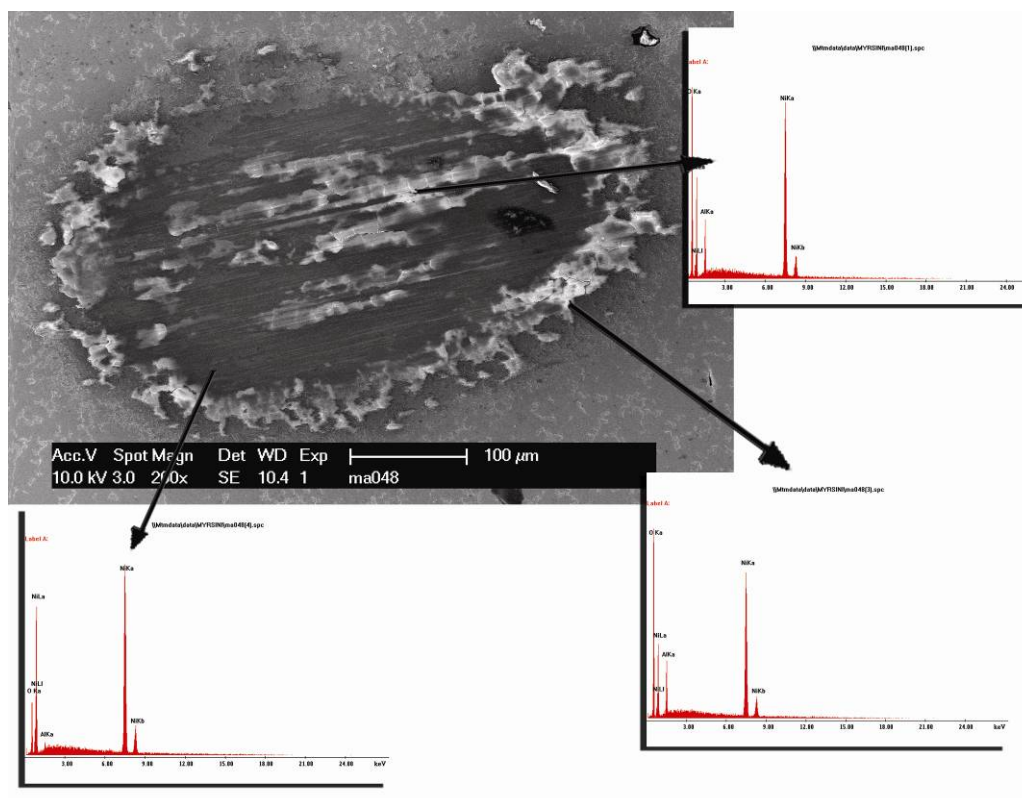
Στην Εικόνα 5.9 αποτυπώνεται η μικροφωτογραφία SEM του ίχνους φθοράς στο αντίπαλο σώμα (σφαίρα Al₂O₃) για την περίπτωση της τριβολογικής δοκιμής της επικάλυψης Ni [110]. Χαρακτηριστικά, μέσα στο ίχνος φθοράς παρουσιάζονται σχετικά μεγάλου μεγέθους συσσωματώματα (όπως υποδεικνύονται από τα μαύρα

βέλη), για τα οποία οι μετρήσεις EDS καταδεικνύουν ότι αποτελούνται κυρίως από νικέλιο. Το μέγεθος και η χημική σύσταση των συσσωμάτων αυτών υποδηλώνει ότι δεν πρόκειται για προϊόντα οξείδωσης, αλλά είναι αποκολλήσεις από το απόθεμα Ni και έτσι στοιχιοθετείται η ύπαρξη και του μηχανισμού *πρόσφυσης*.



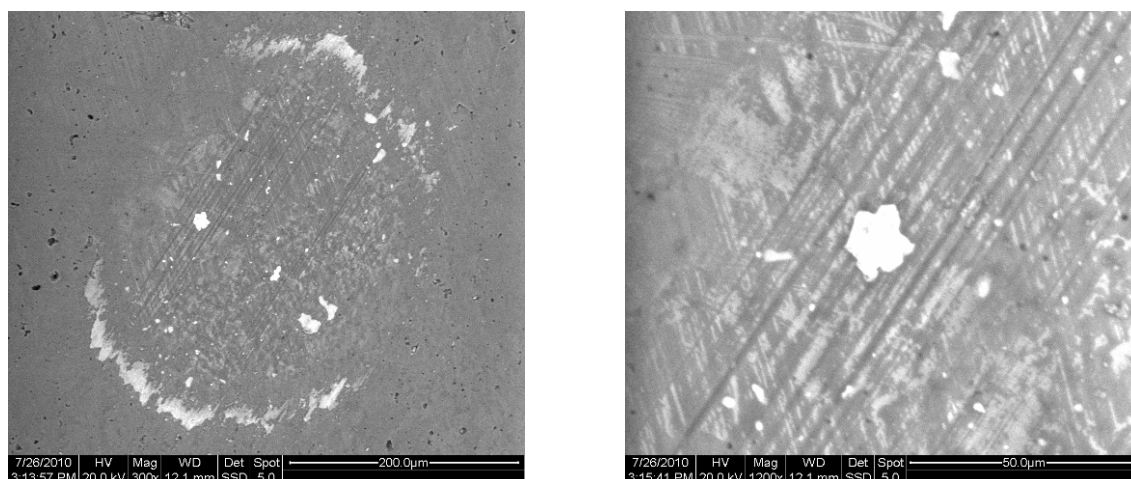
Εικόνα 5.9: Μικροφωτογραφία SEM επιφάνεια σφαίρας κορουνδίου έπειτα από τριβολογική δοκιμή παλινδρόμησης 20000 κύκλων σε απόθεμα καθαρού Ni[110].

Στην Εικόνα 5.10, η οποία αντιστοιχεί σε ίχνος τριβής του αποθέματος Ni [100] μετά από τριβολογική δοκιμή 20000 κύκλων παλινδρόμησης διακρίνονται περισσότερες προσφύσεις προϊόντων τριβής για τις οποίες οι αναλύσεις EDS έδειξαν ότι έχουν την ίδια χημική σύσταση με τα προϊόντα τριβής που βρίσκονται στην άκρη του ίχνους (περιοχές A και B, αντίστοιχα). Σε σύγκριση με το ίχνος τριβής που αντιστοιχούσε σε τριβολογική δοκιμή 5000 κύκλων στην επικάλυψη Ni με προσανατολισμό [110] (Εικόνα 5.8) παρατηρούνται πιο ευδιάκριτες γραμμές παράλληλες στη διεύθυνση της κίνησης του αντίπαλου σώματος, ενώ η ανάλυση EDS έδειξε ποσοστό οξυγόνου περίπου 9 wt.%, έναντι του 19 wt.% στην περίπτωση του νικελίου που δοκιμάστηκε σε 5000 κύκλους παλινδρόμησης. Επομένως, ο μηχανισμός της *εκτριβής* φαίνεται να *υπερισχύει* έναντι του μηχανισμού της *οξείδωσης*, ο οποίος καταγράφεται για το απόθεμα Ni το οποίο υποβλήθηκε σε λιγότερους κύκλους καταπόνησης.



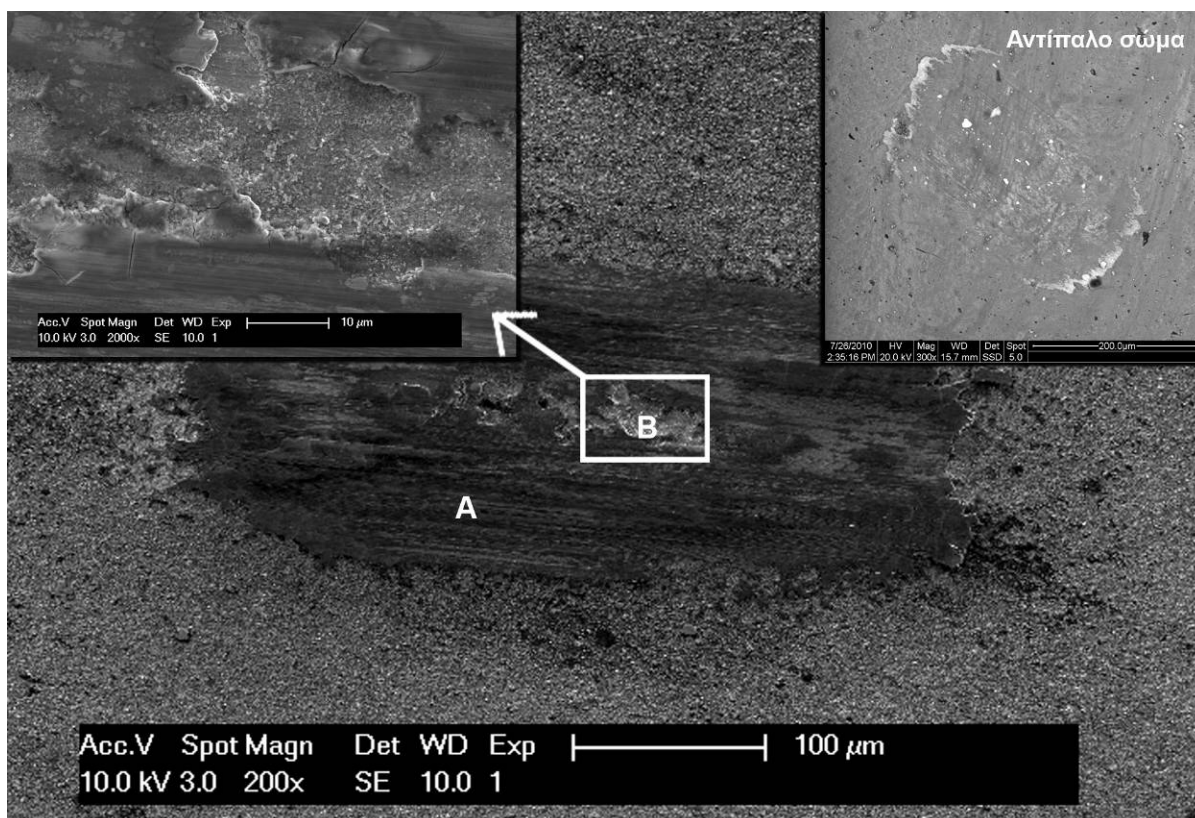
Εικόνα 5.10: Μικροφωτογραφία SEM του ίχνους φθοράς καθαρού αποθέματος Ni [100] έπειτα από δοκιμή τριβής παλινδρόμησης 20.000 κύκλων.

Το αντίπαλο σώμα χαρακτηρίζεται και σε αυτήν την περίπτωση από συσσωματώματα που αντιστοιχούν στην επικάλυψη νικελίου και καταδεικνύουν το μηχανισμό πρόσφυσης (Εικόνα 5.11). Είναι αξιοσημείωτο ότι στο ίχνος της σφαίρας παρατηρούνται έντονες γραμμές παράλληλες στη διεύθυνση της κίνησης της σφαίρας, οι οποίες πιθανότατα οφείλονται αφενός στην ύπαρξη των συσσωματωμάτων αυτών και αφετέρου στη μεγάλη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής.



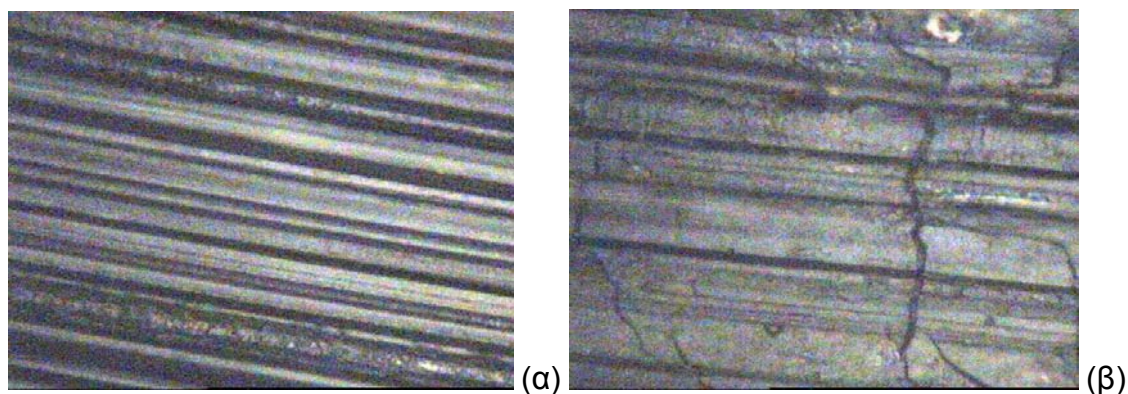
Εικόνα 5.11: Μικροφωτογραφία SEM επιφάνεια σφαίρας κορουνδίου έπειτα από τριβολογική δοκιμή παλινδρόμησης 20000 κύκλων σε απόθεμα καθαρού Ni [100].

Στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων Ni/νανο-TiO₂, οι μικροφωτογραφίες SEM του ίχνους τριβής (Εικόνα 5.12) παρουσιάζουν διαφορετική μορφολογία σε σύγκριση με τις απλές επικαλύψεις Ni (Εικόνα 5.8), κάτω από τις ίδιες δοκιμασίες τριβής. Η πίστα τριβής καλύπτεται σχεδόν εξολοκλήρου από ένα προστατευτικό στρώμα (περιοχή A), το οποίο έχει σχηματιστεί από την πρόσφυση των προϊόντων τριβής σε αυτήν και χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου και αλουμινίου της τάξης του 27 wt.% και 6 wt.%, αντίστοιχα. Κατά τόπους, το προστατευτικό αυτό στρώμα αποκολλάται, αποκαλύπτοντας έτσι την επικάλυψη Ni/TiO₂ (περιοχή B), στην οποία ανάλυση EDS έδειξε σημαντικά χαμηλότερο ποσοστό οξυγόνου και αλουμινίου (11 wt.% και 1,7 wt.%, αντίστοιχα). Συνεπώς, το φαινόμενο του σχηματισμού προστατευτικού στρώματος στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων Ni/TiO₂ είναι ιδιαίτερα εμφανές κατά την τριβολογική του δοκιμή. Όσον αφορά στο αντίπαλο σώμα σφαίρας κορουνδίου, η οπτική παρατήρηση στο μικροσκόπιο SEM (δεξιά ένθετη Εικόνα 5.12) υποδεικνύει ότι το ίχνος τριβής είναι ιδιαίτερα καθαρό από προσφύσεις σε σύγκριση με τα αντίστοιχα των απλών επικαλύψεων Ni.



Εικόνα 5.12: Μικροφωτογραφία SEM του ίχνους φθοράς σύνθετου αποθέματος Ni/TiO₂[110] και του αντίπαλου σώματος κατά τη δοκιμή τριβής λόγω παλινδρόμησης.

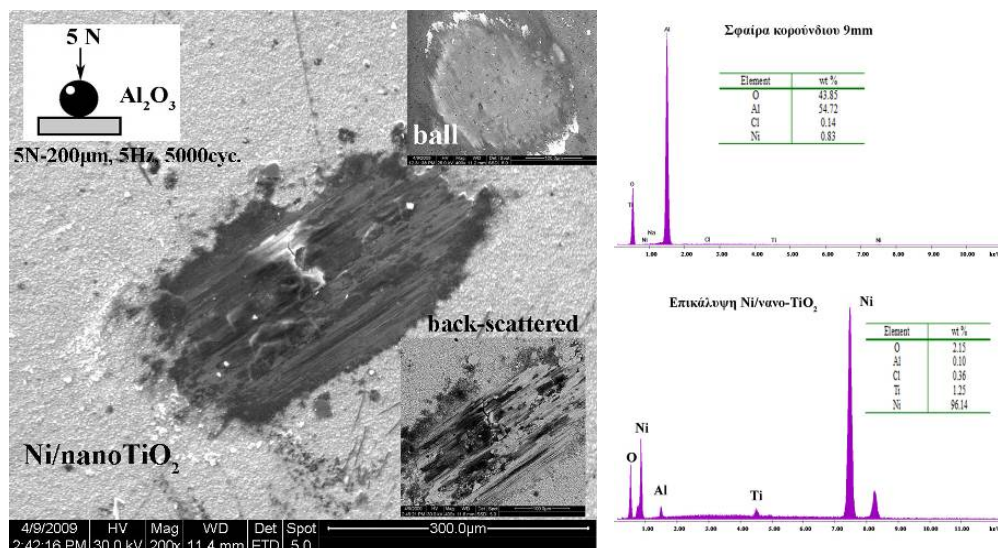
Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι, σε πολλές από τις μικροφωτογραφίες SEM διακρίνονται μικρο-ρωγμές στην πίστα τριβής. Έχει παρουσιαστεί παρόμοια συμπεριφορά και στη βιβλιογραφία [8,12]. Έτσι, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία τα δείγματα μελετήθηκαν πριν και μετά την παρατήρηση τους σε οπτικό μικροσκόπιο (Εικόνα 5.13). Η μελέτη αυτή συμπέρανε ότι αυτές οι ρωγμές δεν δημιουργούνται κατά την δοκιμασία των επικαλύψεων σε παλινδρόμηση (*fretting*), αλλά πιθανότατα προκαλούνται είτε από την αφυδάτωση (*de-hydration*) του λεπτού στρώματος οξειδίων, είτε από την «χαλάρωση-εκτόνωση» των εσωτερικών τάσεων του οξειδίου κατά τη διάρκεια υψηλής άντλησης υψηλού κενού στο θάλαμο του SEM.



Εικόνα 5.13: Μορφολογία ίχνους φθοράς σύνθετος αποθέματος Ni/TiO₂ με χρήση οπτικού μικροσκοπίου (α) πριν και (β) μετά από μέτρηση στο μικροσκόπιο SEM. Και οι δύο εικόνες έχουν την ίδια μεγέθυνση (x80).

5.1.2.2 Επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή Χαμηλών Τιμών T_{on} & T_{off}

Προκειμένου να ολοκληρωθεί η αξιολόγηση της τριβής λόγω παλινδρόμησης μελετήθηκαν και τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με την επιβολή Χαμηλών Τιμών T_{on} & T_{off} κάτω από τις ίδιες τριβολογικές συνθήκες απουσία του διαβρωτικού μέσου.

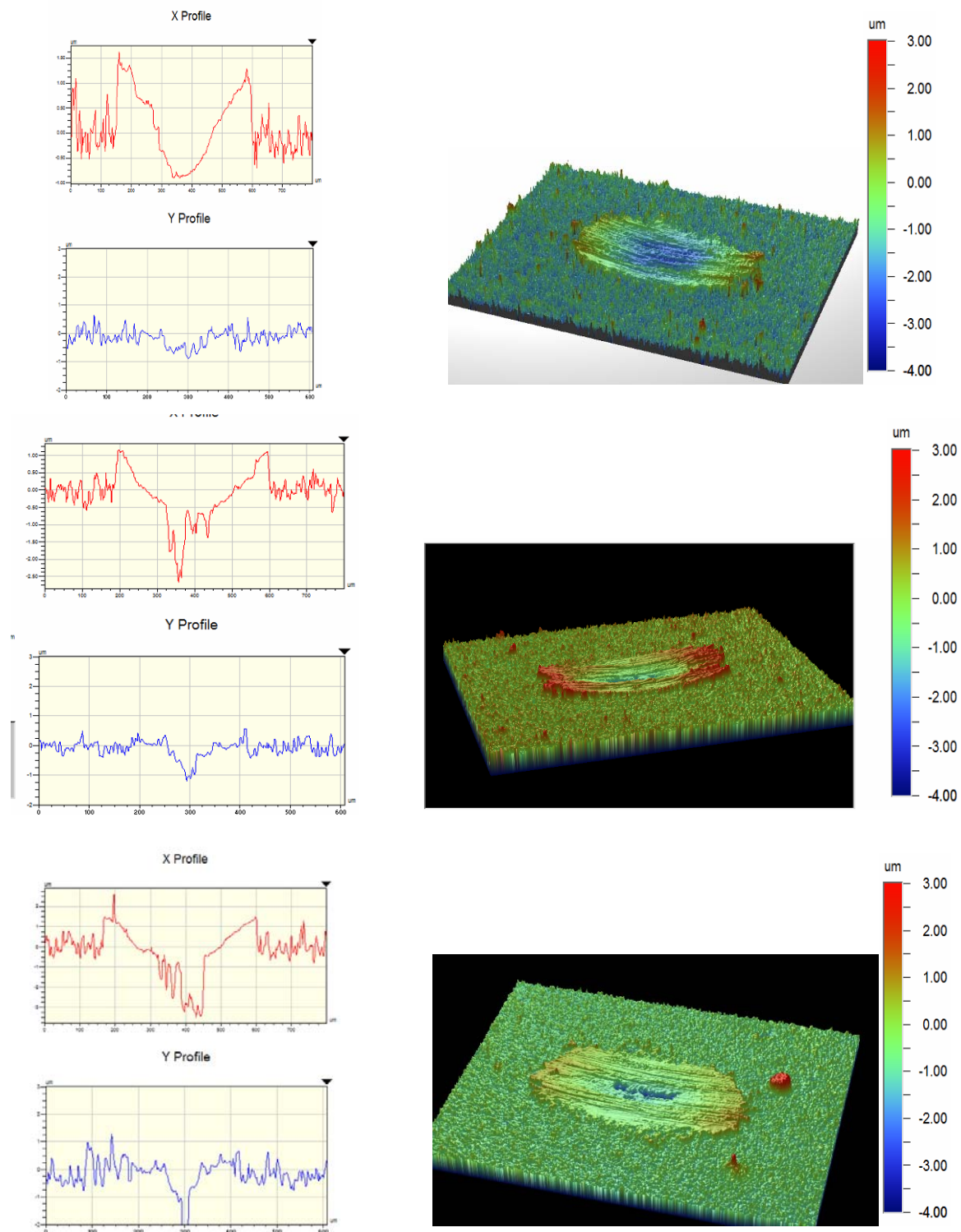


Εικόνα 5.14: (α) Μορφολογικά χαρακτηριστικά του ίχνους φθοράς σύνθετου αποθέματος και του αντίπαλου σώματος κατά τη δοκιμή τριβής λόγω παλινδρόμησης απουσία διαβρωτικού μέσου. (β) Αποτελέσματα ανάλυσης EDX στις επιφάνειες τριβής. Το απόθεμα παρασκευάστηκε σε συνθήκες: pH=3.5, $J_p=5A/dm^2$, $T_{on}=2ms$ και $T_{off}=1ms$.

Ενδεικτικά παρουσιάζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς σύνθετης επικάλυψης καθώς και του αντίπαλου σώματος μετά από δοκιμή τριβής λόγω παλινδρόμησης (Εικόνα 5.15). Στις ξηρές (*dry*) συνθήκες παρατηρείται ύπαρξη κυρίως **φθοράς εκτριβής** με μηχανισμό άρωσης, ενώ στην πίστα τριβής παρατηρούνται σε ορισμένα σημεία προσφύσεις προϊόντων τριβής, όπως διακρίνονται ως σκουρόχρωμες περιοχές στην ένθετη φωτογραφία.

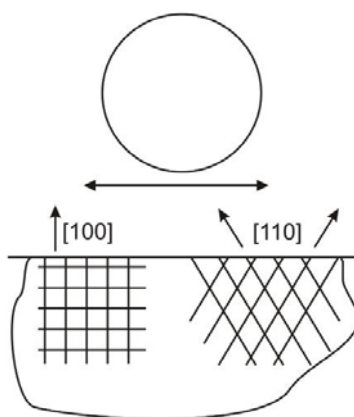
5.1.3. Φθορά απλών και σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Νικελίου

Η τοπογραφία του ίχνους φθοράς των επικαλύψεων μελετήθηκε με *white light interferometer* προκειμένου να υπολογισθεί ο όγκος φθοράς. Ενδεικτικά στην Εικόνα 5.15 παρουσιάζονται οι 3-D τοπογραφίες απλών και σύνθετων επικαλύψεων νικελίου. Διαπιστώθηκε ότι οι πίστες τριβής τόσο των απλών, όσο και των σύνθετων αποθεμάτων περιέχουν αυλακώσεις κατά την κάθετη διεύθυνση σε σχέση με τη διεύθυνση της κίνησης του αντίπαλου σώματος (*Y profile*), οι οποίες οφείλονται στην μη απομάκρυνση μέρους των προϊόντων τριβής (*debris*) από την πίστα τριβής. Οι παρατηρήσεις αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα για τον μηχανισμό φθοράς που διατυπώθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, και προέκυψαν από την αξιολόγηση των μικρογραφιών SEM και των αναλύσεων EDS. Για ακόμη μια φορά επιβεβαιώνεται η ύπαρξη προσφύσεων προϊόντων τριβής μέσα και έξω από την πίστα τριβής. Η πρόσφυση των προϊόντων τριβής μέσα στην πίστα τριβής μπορεί να θεωρηθεί ότι δρα είτε ως μέσο πλήρωσης των μικρο-ρωγμών που σχηματίζονται στην επιφάνεια του υλικού κατά την εκτριβή, είτε ως λιπαντικό αφού δεν επιτρέπει την επαφή του αντίπαλου σώματος με την υποκείμενη επιφάνεια της επικάλυψης. Σημειώνεται ότι τα οξείδια αυτού του λεπτού στρώματος παρουσιάζουν υψηλές τιμές μικρομικροσκληρότητας και κατά συνέπεια είναι ψαθυρά [12-15]. Παρόλα αυτά ο κύριος όγκος των προϊόντων τριβής έχει μεταφερθεί στις δύο άκρες της πίστας τριβής.



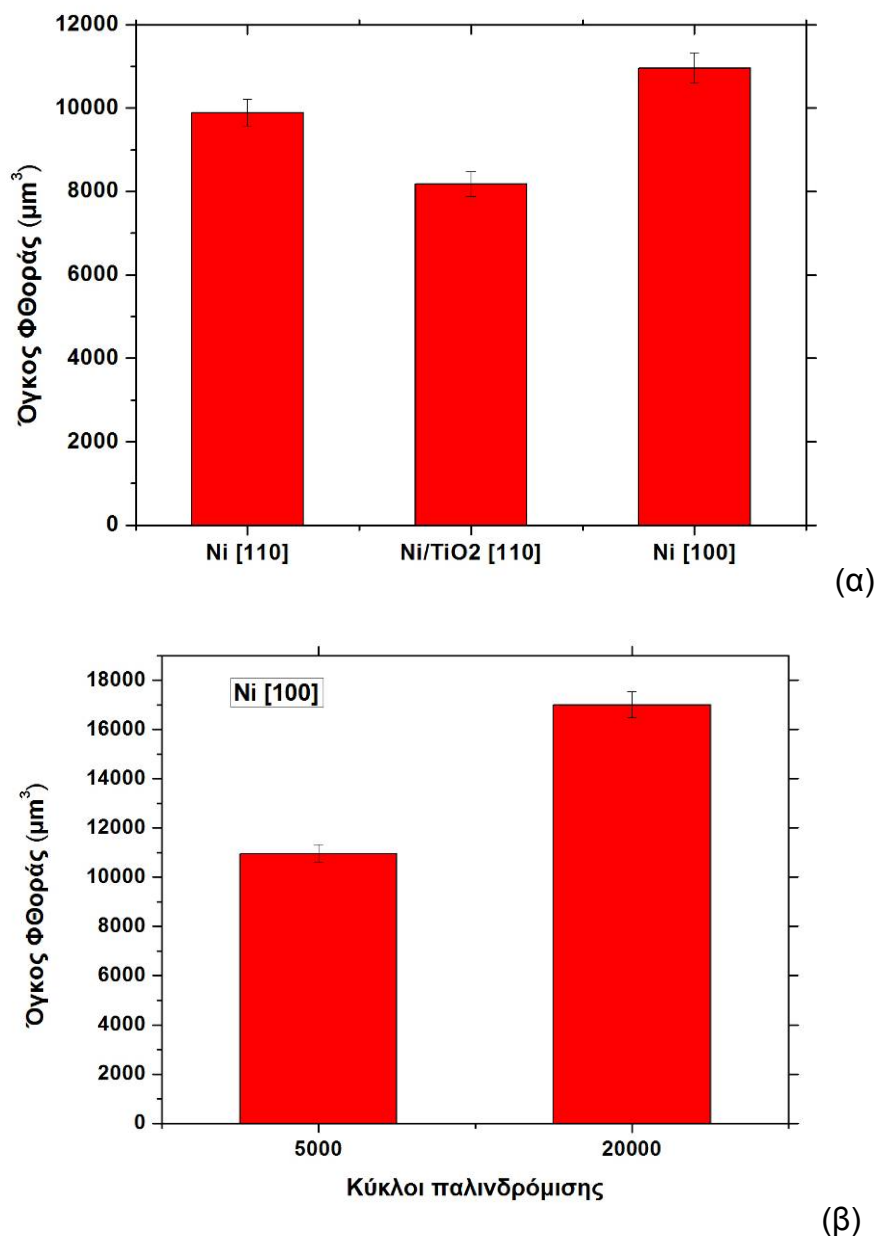
Εικόνα 5.15: 3-D Τοπογραφία επιφάνειας (α) απλού αποθέματος νικελίου με προσανατολισμό [110], (β) σύνθετου αποθέματος νικελίου με εκλεκτικό προσανατολισμό [110] και (γ) απλού αποθέματος νικελίου με εκλεκτικό προσανατολισμό [100], τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή υψηλών τιμών T_{on} και T_{off} .

Όσον αφορά στον όγκο φθοράς, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των **απλών επικαλύψεων νικελίου** στην Εικόνα 5.15α, διακρίνεται ότι τα απόθεμα που μετρήθηκαν με προσανατολισμό $[110]$ επιδεικνύουν υψηλότερη αντοχή σε φθορά λόγω τριβής παλινδρόμησης σε σχέση με αυτά που είναι προσανατολισμένα κατά τον άξονα $[100]$ (Εικόνα 5.15γ). Συμπεραίνεται ότι, ο επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των κρυσταλλινών του νικελίου και πιο συγκεκριμένα τα διαφορετικά δομικά χαρακτηριστικά της μεταλλικής μήτρας φαίνεται να έχουν σημαντική επίδραση στην τριβολογική συμπεριφορά των επικαλύψεων. Ειδικότερα, τα αποθέματα με προσανατολισμό κατά τον άξονα $[100]$ φαίνεται να φθείρονται με μεγαλύτερη ευκολία από ότι αυτά κατά τον $[110]$. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα, τα οποία υποδεικνύουν ότι τα αποθέματα με προσανατολισμό κατά τον άξονα $[100]$ επιπλέον έχουν τις μικρότερες τιμές μικροσκληρότητας, αφού χαρακτηρίζονται από μικρότερο αριθμό αταξιών δομής, μικρότερο ποσοστό περατωτικών ορίων και τριπλών σημείων επαφής κρυσταλλινών και μεγάλες τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλινών, σε σύγκριση με τους άλλους προσανατολισμούς του νικελίου [8,16]. Στο ίδιο συμπέρασμα συνειγορεύει και η σχηματική απεικόνιση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των εκλεκτικών προσανατολισμών $[100]$ και $[110]$ της Εικόνας 5.17. Πράγματι, καθώς οι κρύσταλλοι στην περίπτωση του προσανατολισμού $[100]$ είναι διατεταγμένοι παράλληλα στη διεύθυνση της κίνησης του αντιπάλου σώματος είναι πιο ευάλωτοι στη φθορά απ' ό,τι οι κρύσταλλοι στην περίπτωση του προσανατολισμού $[110]$, οι οποίοι σχηματίζουν γωνία με τη διεύθυνση της κίνησης του αντίπαλου σώματος.



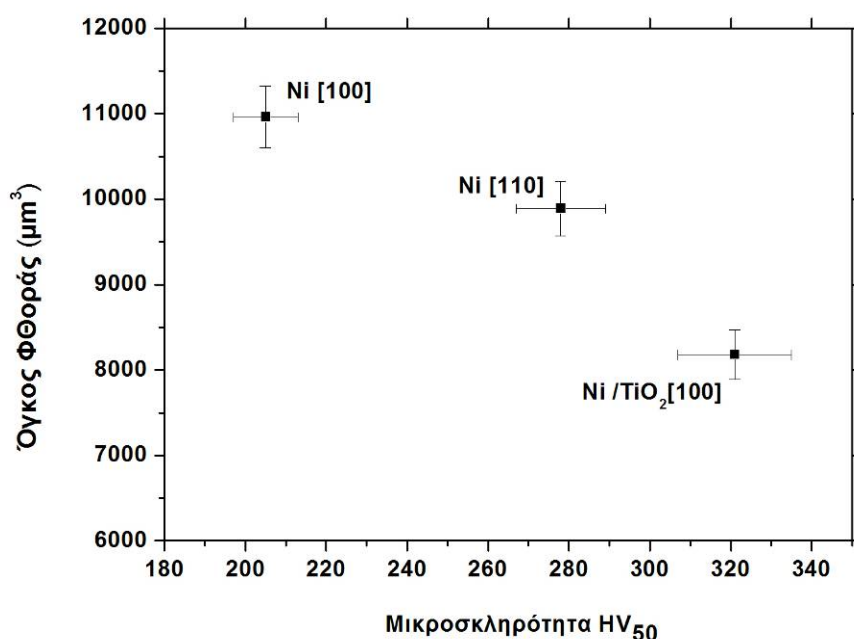
Εικόνα 5.17: Σχηματική απεικόνιση γεωμετρικών χαρακτηριστικών εκλεκτικών προσανατολισμών $[100]$ και $[110]$.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα η μεταλλική μήτρα λειτουργεί ως ένα ελατό μέσο που συγκρατεί σταθερά τη δεύτερη φάση, η οποία μεταδίδει στο υλικό την αντίσταση στην τριβή. Τέλος, στην Εικόνα 5.16β παρουσιάζεται η εξέλιξη του όγκου φθοράς συναρτήσει των κύκλων παλινδρόμησης. Όπως αναμένεται οι τριβολογικές δοκιμές περισσότερων κύκλων έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες τιμές όγκου φθοράς.



Εικόνα 5.16: Μεταβολή του όγκου φθοράς: (α) απλών και σύνθετων επικαλύψεων Ni ως συνάρτηση του εκλεκτικού προσανατολισμού που εμφανίζουν, και (β) απλών επικαλύψεων νικελίου προσανατολισμένων κατά τον άξονα [100] ως συνάρτηση των κύκλων παλινδρόμησης που εφαρμόστηκαν.

Τέλος, προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η φθορά των επικαλύψεων νικελίου πραγματοποιήθηκε συσχέτιση της μικρομικροσκοπικότητας των αποθεμάτων με τη φθορά λόγω τριβής. Στην Εικόνα 5.18 διαφαίνεται ότι η φθορά τριβής συνδέεται άμεσα με την μικρομικροσκοπικότητα των αποθεμάτων. Έτσι, αποθέματα υψηλότερης μικρομικροσκοπικότητας επιδεικνύουν αυξημένη αντοχή στη φθορά λόγω τριβής.



Εικόνα 5.18: Μεταβολή του όγκου φθοράς των απλών και σύνθετων επικαλύψεων Ni ως συνάρτηση της μικροσκληρότητάς τους.

Συμπερασματικά, οι σύνθετες επικαλύψεις εμφανίζουν χαμηλούς συντελεστές τριβής και ικανοποιητικές αυτολιπαινόμενες ιδιότητες λόγω του σχηματισμού ενός σταθερού και λείου στρώματος των προϊόντων τριβής, τα οποία περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις οξειδίων. Επιπλέον, τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας υποδεικνύουν ότι τη βέλτιστη αντοχή σε φθορά λόγω παλινδρόμησης μεταξύ των απλών αποθεμάτων νικελίου παρουσιάζουν εκείνα με εκλεκτικό προσανατολισμό [110].

5.2 Μελέτη Τριβοδιάβρωσης απλών και σύνθετων επικαλύψεων Νικελίου

Η γνώση της τριβολογικής συμπεριφοράς ενός συστήματος απουσία διαβρωτικού μέσου, καθώς και της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του απουσία μηχανικής καταπόνησης, δεν είναι σε θέση να προβλέψουν μεμονωμένα τη συμπεριφορά του συστήματος σε διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση (*tribocorrosion*). Είναι γεγονός ότι η τριβή και η φθορά ενός υλικού διαφοροποιούν την ευαισθησία του ως προς τη διάβρωση, και κατά αντίστοιχο τρόπο η διάβρωση διαφοροποιεί τη συμπεριφορά ενός συστήματος ως προς την τριβή. Συνεπώς, υπάρχει μια σχέση συνέργειας μεταξύ της αντίστασης σε φθορά λόγω ολίσθησης και φθοράς λόγω διάβρωσης. Είναι αρκετά τα παραδείγματα των μηχανικών συστημάτων που εκτίθενται σε περιβάλλον τριβοδιάβρωσης, όπως εξοπλισμός εκσκαφής, διατάξεις παραγωγής τροφίμων, βιοϊατρικά εμφυτεύματα, αλλά και μεταλλικά κτήρια και κατασκευές, τα οποία είναι συχνά εκτεθειμένα σε υγρασία και θαλασσινό νερό.

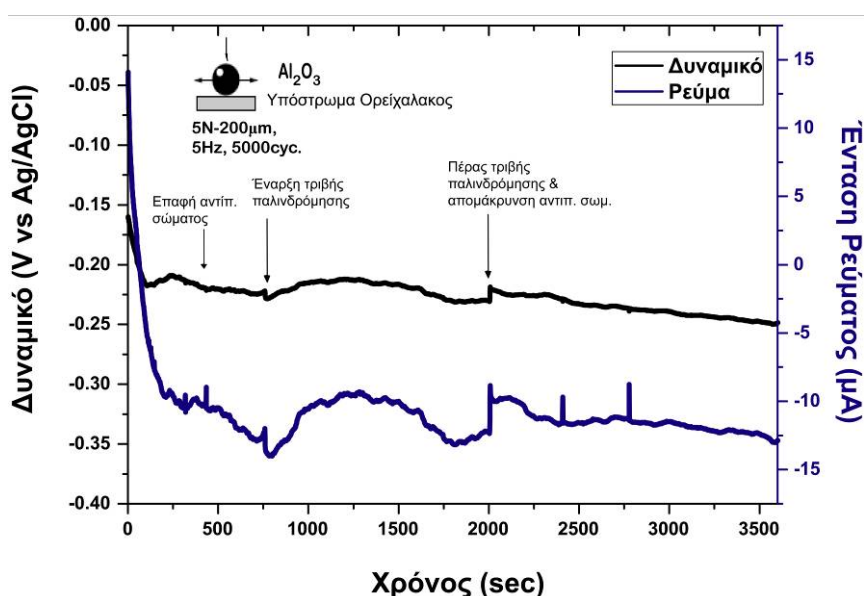
Τα αποτελέσματα στην παρακάτω ενότητα χωρίζονται σε τρεις υποενότητες: στην μελέτη της τριβοδιάβρωσης α) του υποστρώματος (ορείχαλκου) των αποθεμάτων β) των δοκιμίων Ni& Ni/TiO₂ που παρασκευάστηκαν με την επιβολή υψηλών T_{on} και T_{off} και γ) των δοκιμίων Ni& Ni/TiO₂ που παρασκευάστηκαν με την επιβολή χαμηλών T_{on} και T_{off} .

5.2.1 Αξιολόγηση της τριβής λόγω παλινδρόμησης, παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος (Artificial sea water)

5.2.1.1 Δοκιμή Υποστρώματος

Το αγώγιμο υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η απόθεση της μήτρας νικελίου παρουσία ή μη των νανοσωματιδίων TiO₂ αποτέλεσαν ορειχάλκινα δοκίμια με σύσταση 70% Cu και 30% Zn. Είναι γνωστό ότι η επιλογή του υποστρώματος στο

οποίο πραγματοποιούνται οι επικαλύψεις που πρόκειται να υποβληθούν σε δοκιμές διάβρωσης (με ηλεκτροχημικές μεθόδους και μη) παίζει σημαντικό ρόλο. Και αυτό διότι μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα της μεθόδου, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις όπου λόγω ύπαρξης δικτύου μικροπόρων στην επικάλυψη υπάρχει επαφή του διαβρωτικού υγρού με το υπόστρωμα. Έτσι, για λόγους σύγκρισης κρίθηκε αξιόλογη προς μελέτη και η συμπεριφορά του υποστρώματος σε δοκιμή τριβωδιάβρωσης, κάτω από τις ίδες συνθήκες με αυτές που μελετήθηκαν και οι επικαλύψεις νικελίου. Τα αποτελέσματα της δοκιμής τριβωδιάβρωσης σε δοκίμιο ορείχαλκου, το οποίο αποτελεί το υπόστρωμα όλων των επικαλύψεων της παρούσας διπλωματική εργασίας αυτής, παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.15. Αρχικά, το δυναμικό παρουσιάζει μια απότομη πτώση, ενώ στην συνέχεια σταθεροποιείται στα -0.25 V (δυναμικό ανοικτού κυκλώματος).



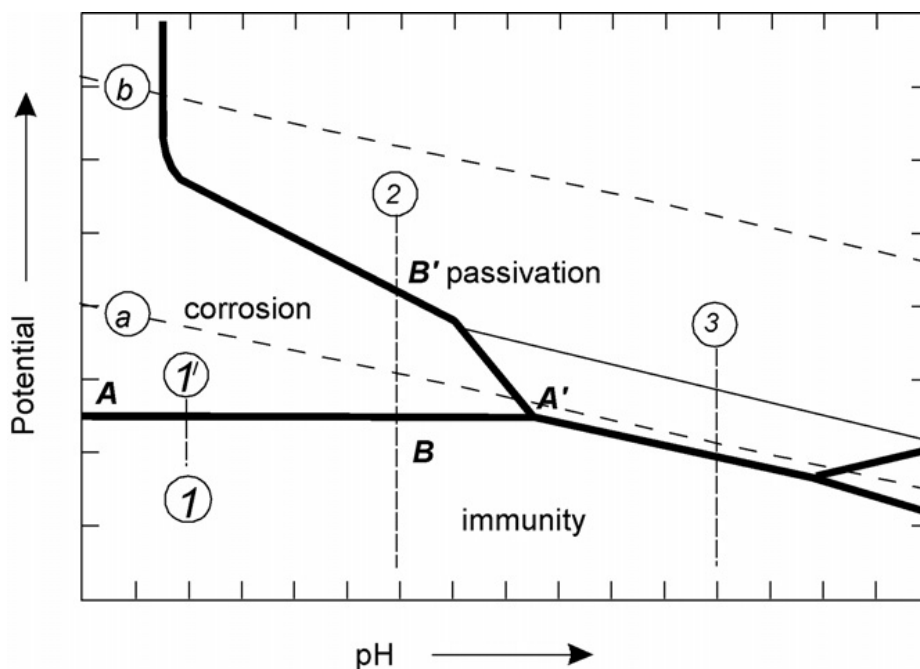
Εικόνα 5.19: Καταγραφή ηλεκτροχημικού θορύβου πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τη δοκιμασία τριβής με παλινδρόμηση σε υπόστρωμα ορείχαλκου με αντίπαλο σώμα κορούνδιο (Ø 9mm) και διαβρωτικό μέσο τεχνητό θαλασσινό νερό.

Προκειμένου να ερμηνευτούν οι παρατηρούμενες μεταβολές του δυναμικού στην περίπτωση του κράματος Cu-Zn της Εικόνας 5.19 χρησιμοποιήθηκαν τα διαγράμματα $E-pH$ (*Pourbaix*) για κάθε ένα από τα δύο μέταλλα.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι τα διαγράμματα $E-pH$ των μετάλλων χαρακτηρίζονται από τρεις περιοχές (α) **αδράνειας-σταθερότητας**: *immunity* όπου το μέταλλο δεν διαβρώνεται, (β) **διάβρωσης**: *corrosion* όπου το μέταλλο διαλύεται

και (γ) **παθητικοποίησης**: *passivation* όπου σχηματίζονται στην επιφάνειά του σταθερές ενώσεις οξειδίων και υδροξειδίων του μετάλλου. Ένα τυπικό διάγραμμα E – pH μετάλλου παρατίθεται στην Εικόνα 5.20 [20]. Οι γραμμές που ορίζουν τα όρια των περιοχών αυτών καθορίζονται από υπολογισμούς θερμοδυναμικών δεδομένων, και αντιπροσωπεύουν των συνδυασμό των συνθηκών δυναμικού – pH κάτω από τις οποίες παρατηρείται ισορροπία μεταξύ των φάσεων αυτών. Τέλος, οι μαθηματικές εκφράσεις των γραμμών αυτών είναι γνωστές ως *εξισώσεις Nernst*:

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad (5.1)$$



Εικόνα 5.20: Σχηματική αναπαράσταση τυπικού διαγράμματος E - pH (Pourbaix) για το σίδηρο. Οι διακεκομμένες γραμμές a & b ορίζουν τα όρια σταθερότητας του νερού [20].

Όπου E αποτελεί το δυναμικό ισορροπίας και E^0 το σταθερό δυναμικό για δεδομένη αναγωγική αντίδραση όπως η ακόλουθη:



και T η θερμοκρασία, R η σταθερά των αερίων, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται, F η σταθερά του Faraday, και $[Ox] / [Red]$ οι συγκεντρώσεις των συστατικών που ανάγονται και οξειδώνονται σύμφωνα με την *εξίσωση (5.2)*.

Η παραπάνω εξίσωση ισχύει στην περίπτωση των «*active metals*», δηλαδή των μετάλλων τα οποία διαλύονται σε απευθείας επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον (διάλυμα). Στην περίπτωση των «*passive metals*» η αντίδραση οξειδωσης του μετάλλου M έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός φιλμ οξειδίου, συνήθως της τάξης μερικών nm (παθητικό φιλμ), σύμφωνα με την αντίδραση [21]:



Τα μεταφερόμενα ηλεκτρόνια λαμβάνουν μέρος στις ακόλουθες αντιδράσεις οξειδωτικών μέσων όπως *πρωτονίων* (όξινα διαλύματα), *διαλυμένου οξυγόνου* (aerated solutions) και του *νερού* ως ακολούθως [22]:



Έτσι, συνδυάζοντας την τιμή pH του τεχνητού θαλασσινού νερού που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές τριβοδιάβρωσης (pH= 7.8), το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος που αποτυπώνεται στην Εικόνα 5.19 και βάση των διαγραμμάτων Pourbaix του χαλκού και του ψευδαργύρου (Εικόνα 5.17) διαπιστώνεται ότι ο ψευδάργυρος βρίσκεται στην παθητική περιοχή σχηματισμού Zn(OH)₂, ενώ ο χαλκός στην περιοχή αδράνειας. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του ορείχαλκου είναι:

Η αναγωγή του υδρογόνου:

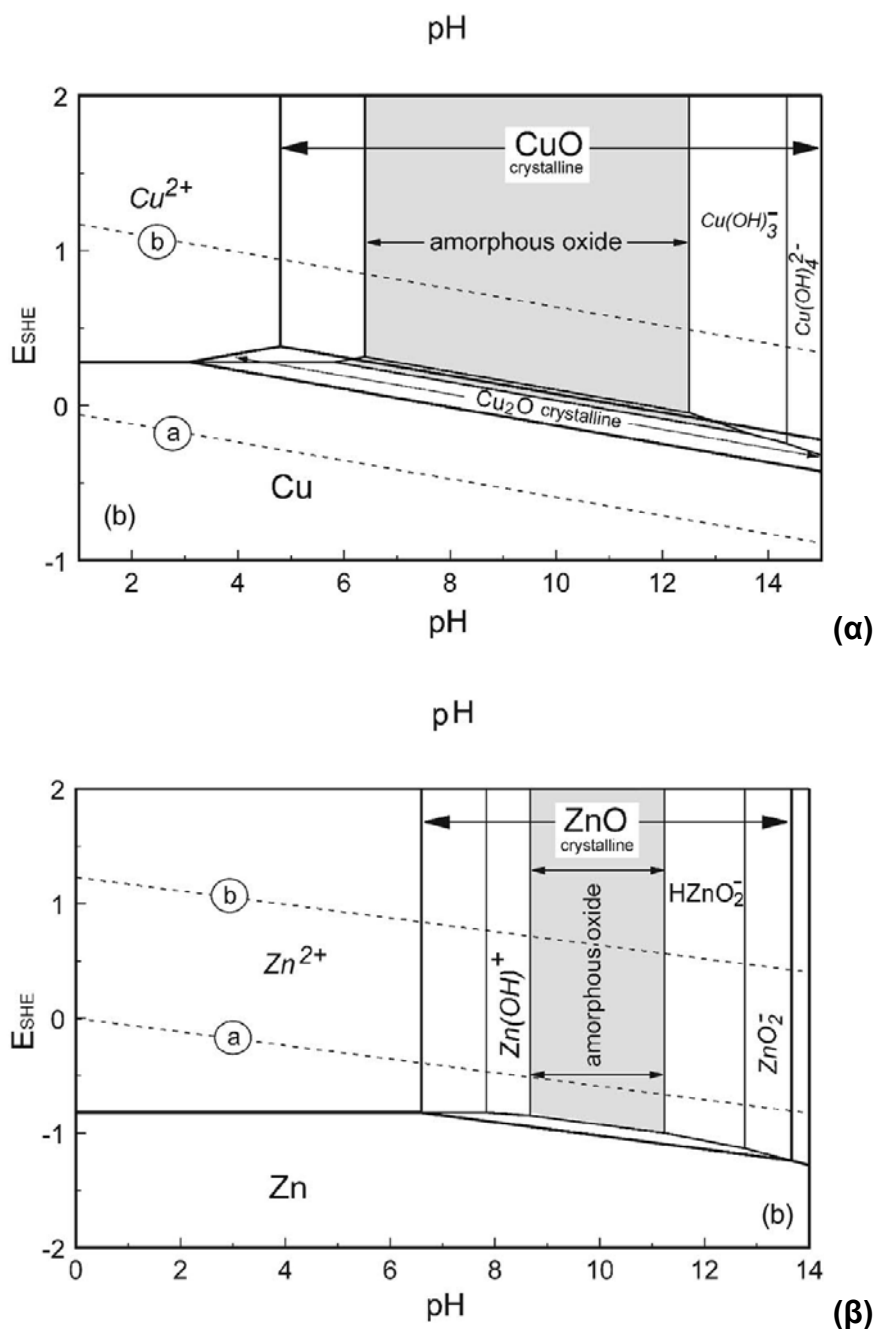


Η διάλυση του ψευδαργύρου:



Και ο σχηματισμός του Zn(OH)₂





Εικόνα 5.21: Διαγράμματα Pourbaix για (α) τον Χαλκό και (β) τον Ψευδάργυρο (συστατικά του ορειχάλκινου υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε) [22].

Όσον αφορά στο μετρούμενο ρεύμα στην Εικόνα 5.19, παρατηρείται ότι ξεκινά από ανοδικές τιμές και απότομα μεταπίπτει σε καθοδικές. Το ανοδικό ρεύμα αποδίδεται στην διάλυση του Zn και τον σχηματισμό του υδροξειδίου του. Έπειτα από την

δημιουργία αυτού του παθητικού στρώματος στην επιφάνεια του ορείχαλκου η κυρίαρχη αντίδραση είναι αυτή της αναγωγής του υδρογόνου. Έτσι η αναγωγική αντίδραση είναι αυτή που καθορίζει το μετρούμενο δυναμικό και ρεύμα.

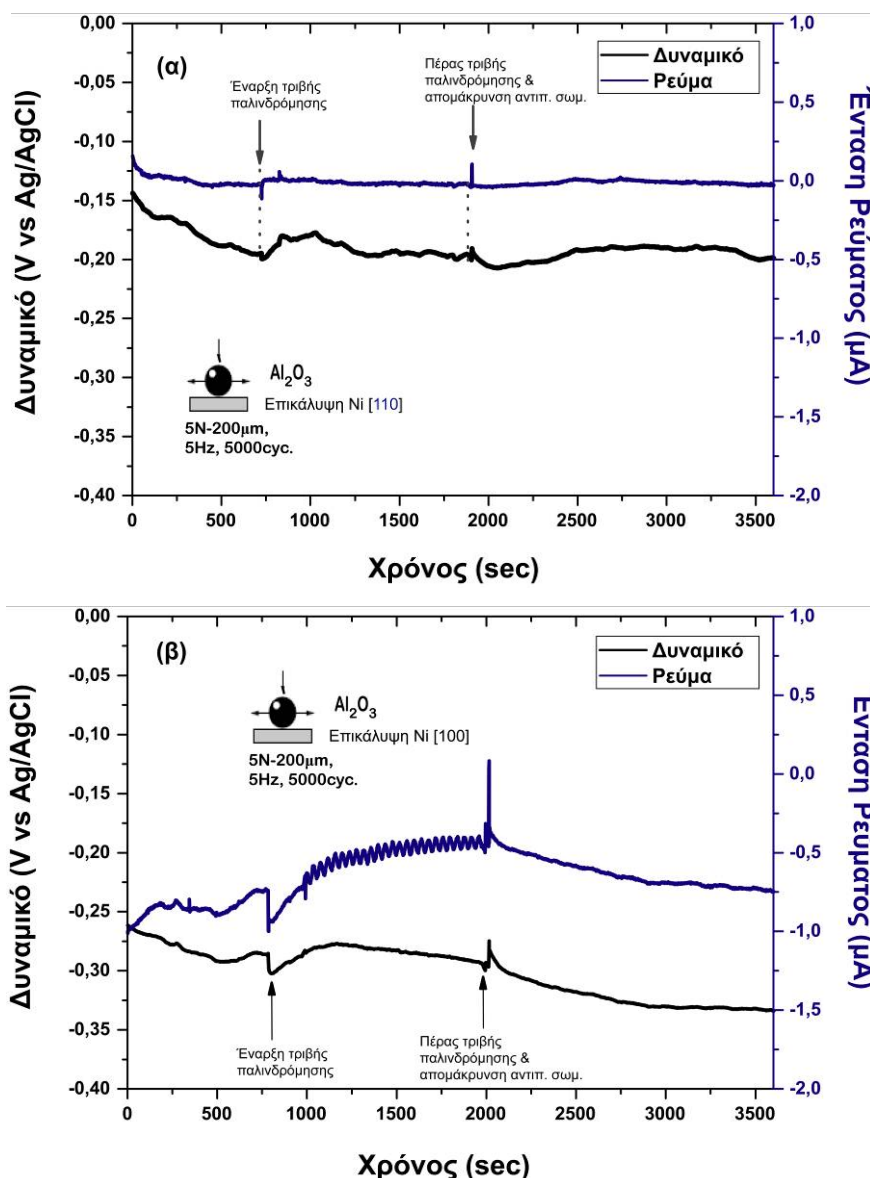
Με την έναρξη της δοκιμής τριβοδιάβρωσης, διαπιστώνεται μια ελαφριά μετατόπιση του ρεύματος προς ανοδικότερες τιμές. Η μεταβολή αυτή οφείλεται στην καταστροφή του παθητικού στρώματος Zn(OH)₂ και την εμφάνιση καθαρού ψευδαργύρου, ο οποίος διαλύεται (ανοδικό ρεύμα). Με την πρόοδο της δοκιμής το ρεύμα μειώνεται και πάλι πιθανόν λόγω του σχηματισμού κάποιου προστατευτικού στρώματος στην πίστα τριβής, το οποίο περιορίζει την επαφή του διαβρωτικού υγρού με το κράμα. Η μικρή μεταβολή στην τιμή του δυναμικού κατά την επιβολή φορτίου/ δοκιμή παλινδρόμησης βρίσκεται σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα [20], τα οποία προβλέπουν μεταβολές της τάξης μερικών δεκάδων mV για την περίπτωση μετάλλων με ασθενή τάση παθητικοποίησης. Μετά τη λήξη της δοκιμής φαίνεται τόσο το ρεύμα όσο και το δυναμικό να σταθεροποιούνται γύρω από μια τιμή, ~ -12,5 μ A και ~ -0.23V αντίστοιχα.

5.2.1.2 Επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή Υψηλών Τιμών T_{on} & T_{off}

Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα της δοκιμής σε τριβοδιάβρωση στην οποία υποβλήθηκαν απλές και σύνθετες επικαύσεις νικελίου, οι οποίες παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες παλμικού ρεύματος με την επιβολή μεγάλων τιμών T_{on} και T_{off} . Αξίζει στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι με τα μέχρι σήμερα βιβλιογραφικά δεδομένα δεν συναντάται άλλη μελέτη, η οποία να πραγματεύεται τη συμπεριφορά απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικλύψεων νικελίου σε τριβοδιάβρωση παρουσία διαβρωτικού μέσου τεχνητού θαλασσινού νερού.

Ειδικότερα, στην Εικόνα 5.22 παρουσιάζεται η καταγραφή του ηλεκτροχημικού θορύβου πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τη δοκιμασία τριβής με παλινδρόνηση σε απλές επικαύσεις νικελίου, οι οποίες χαρακτηρίζονται από διαφορετικό εκλεκτικό προσανατολισμό, δηλαδή διαφορετικά δομικά χαρακτηριστικά και κατά συνέπεια διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες, σύμφωνα με την πρόσφατη βιβλιογραφία [8,16]. Παρατηρείται ότι, υπό συνθήκες μη επιβολής φορτίου οι μεταβολές του δυναμικού

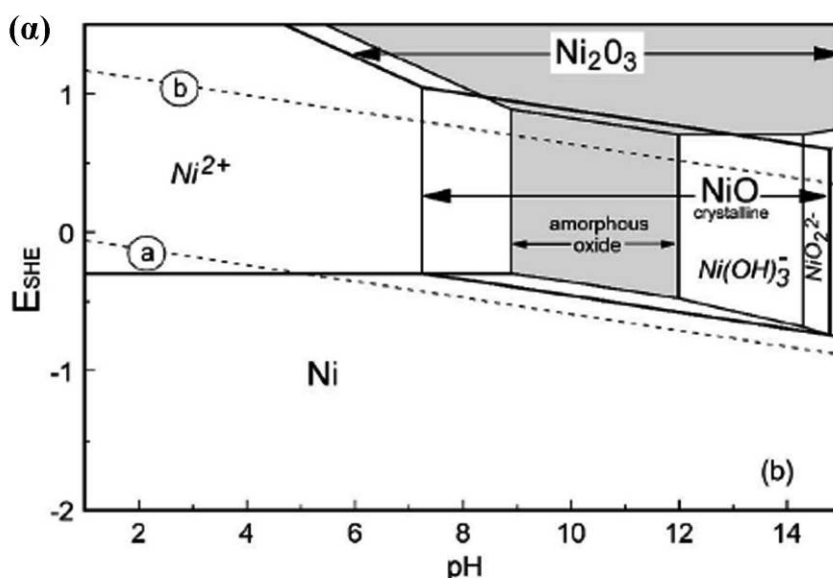
ανοικτού κυκλώματος και στις δύο επικαλύψεις νικελίου παρουσιάζουν κίνηση προς καθοδικότερα δυναμικά, όπως και στην περίπτωση του υποστρώματος (Εικόνα 5.19).



Εικόνα 5.22: Καταγραφή ηλεκτροχημικού θορύβου πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τη δοκιμασία τριβής με παλινδρόμηση σε επικαλύψεις Νικελίου, εκλεκτικά προσανατολισμένων κατά τον άξονα (α) [110] και (β) [100], με αντίπαλο σώμα κορούνδιο (Ø 9mm) και διαβρωτικό μέσο τεχνητό θαλασσινό νερό.

Παρόμοιες μελέτες που αφορούσαν στην συμπεριφορά σύνθετων επικαλύψεων Ni/SiC σε τριβοδιάβρωση και όξινο περιβάλλον (διάλυμα 0.5 M Na₂SO₄ και pH = 6.5) [24], έδειξαν ότι η τιμή του ελεύθερου δυναμικού πριν την έναρξη της τριβής σταθεροποιείται γύρω από την τιμή - 0.05V. Από την παρατήρηση όμως του

διαγράμματος Pourbaix του Νικελίου (Εικόνα 5.23) διαπιστώνεται ότι στην παρούσα εργασία βάση του συνδυασμού pH και δυναμικού σταθεροποίησης το νικέλιο βρίσκεται στην περιοχή παθητικοποίησης. Έτσι, η όμοια συμπεριφορά που παρατηρείται για το ελεύθερο δυναμικό και το ρεύμα στα διαγράμματα 5.23 με αυτήν του διαγράμματος 5.19 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα πρώτα δεν μπορούν να θεωρηθούν αντιπροσωπευτικά της επικάλυψης νικελίου, αλλά το ελεύθερο δυναμικό τους αποτελεί έκφραση του δυναμικού διάβρωσης τόσο της επικάλυψης του νικελίου όσο και υποστρώματος ορείχαλκου. Το φαινόμενο αυτό πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη δικτύου μικροπόρων στην επικάλυψη, οπότε το διαβρωτικό υγρό έρχεται επαφή με το υπόστρωμα.

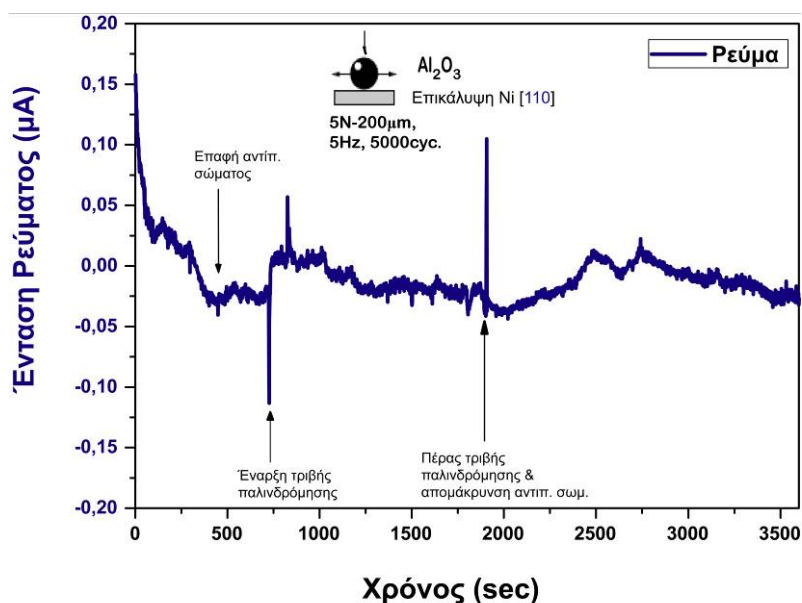


Εικόνα 5.23: Διαγράμματα Pourbaix για το Νικέλιο

Από την άλλη μεριά, είναι πιθανόν το απόθεμα νικελίου με προσανατολισμό [110] (Εικόνα 5.22 α) να παρουσιάζει μικρότερο δύκτιο μικροπόρων σε σύγκριση με αυτό που είναι προσανατολισμένο κατά τον άξονα [100] (Εικόνα 5.22 β). Η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να εξηγηθεί μέσα από τις διαφορές στα δομικά χαρακτηριστικά των δύο επικαλύψεων. Έτσι, η επικάλυψη νικελίου με εκλεκτικό προσανατολισμό [110] παρουσιάζει σημαντικά μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλινών (~ 33nm) σε σχέση με την επικάλυψη με προσανατολισμό [100] (~ 255nm). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι νανοκρυσταλλικές επικαλύψεις νικελίου παρουσιάζουν υψηλότερη αντίσταση σε τριβή σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μικροκρυσταλλικές [25-27]. Η

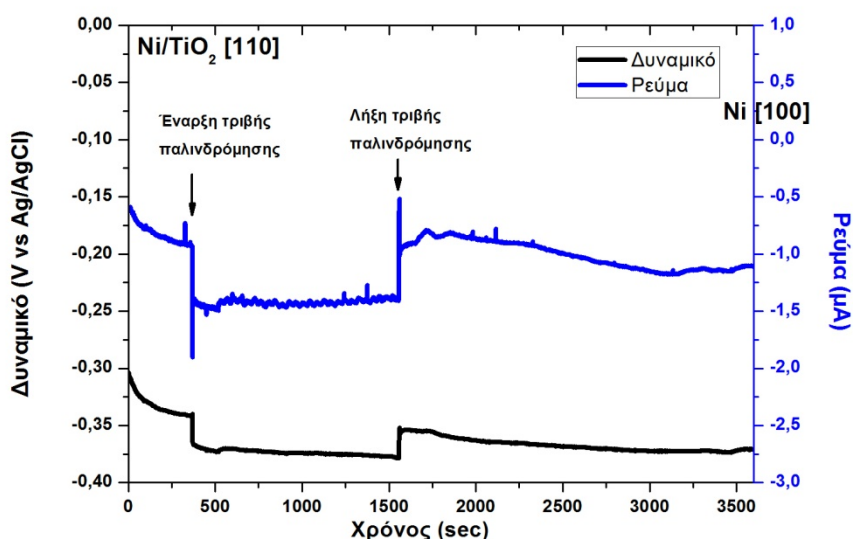
αντοχή στη διάβρωση των επικαλύψεων Ni σε αλκαλικά διαλύματα αυξάνεται σημαντικά καθώς μειώνεται το μέγεθος των κόκκων από μικροκρυσταλλικά σε νανοκρυσταλλικά. Σύμφωνα με έρευνα του L.Wang et.al. η υψηλότερη αντίσταση στη διάβρωση του νανοκρυσταλλικού Ni μπορεί να οφείλεται στο γρήγορο σχηματισμό ενός συνεχούς παθητικού στρώματος Ni(OH)₂ σε σχέση με τις χονδροκόκκες επικαλύψεις Ni.

Οι δύο επικαλύψεις διαφοροποιούνται σημαντικά και ως προς τις μεταβολές του ρεύματος που καταγράφονται στην Εικόνα 5.22. Επιπλέον, κατά τη διεξαγωγή της δοκιμής τριβοδιάβρωσης στην επικάλυψη Ni [110] με δυσκολία διακρίνονται, λόγω της κλίμακας που χρησιμοποιήθηκε για λόγους σύγκρισης, οι μεταβολές στην τιμή του ρεύματος από την τριβή. Έτσι, κρίθηκε σκόπιμη η εστίαση στην περιοχή αυτή (Εικόνα 5.24). Διαπιστώνουμε ότι με την έναρξη του τεστ παλινδρόμησης παρατηρούμε μια ελαφριά άνοδο του ρεύματος σε ανοδικότερες τιμές λόγω της καταστροφής του παθητικού φιλμ NiO που έχει ως αποτέλεσμα τη «αποκάλυψη» καθαρού Ni, το οποίο στη συνέχεια διαλύεται και γι αυτό κατά την εξέλιξη του τεστ παλινδρόμησης το ρεύμα κινείται προς καθοδικότερες τιμές.

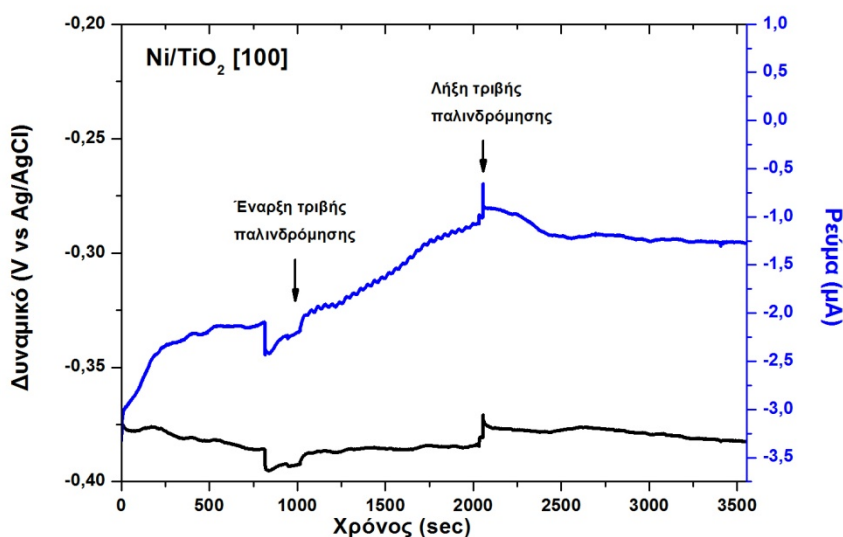


Εικόνα 5.24: Καταγραφή ηλεκτροχημικού θορύβου πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τη δοκιμασία τριβής με παλινδρόμηση σε επικάλυψη Νικελίου, εκλεκτικά προσανατολισμένη κατά τον άξονα [110] (Εικόνα 5.22α), με αντίπαλο σώμα κορούνδιο (Ø 9mm) και διαβρωτικό μέσο τεχνητό θαλασσινό νερό.

Στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/TiO₂ παρατηρούμε ότι με την έναρξη της τριβολογικής δοκιμής το ελεύθερο δυναμικό κινείται καθοδικά, ένδειξη της αποπαθητικοποίησης της επιφάνειας λόγω της καταστροφής του επιφανειακού οξειδίου (Εικόνα 5.25α). Αντίστοιχη συμπεριφορά όσον αφορά στο ελεύθερο δυναμικό παρουσιάζεται και στο δοκίμιο Ni/TiO₂ με προσανατολισμό [100] (Εικόνα 5.25β).



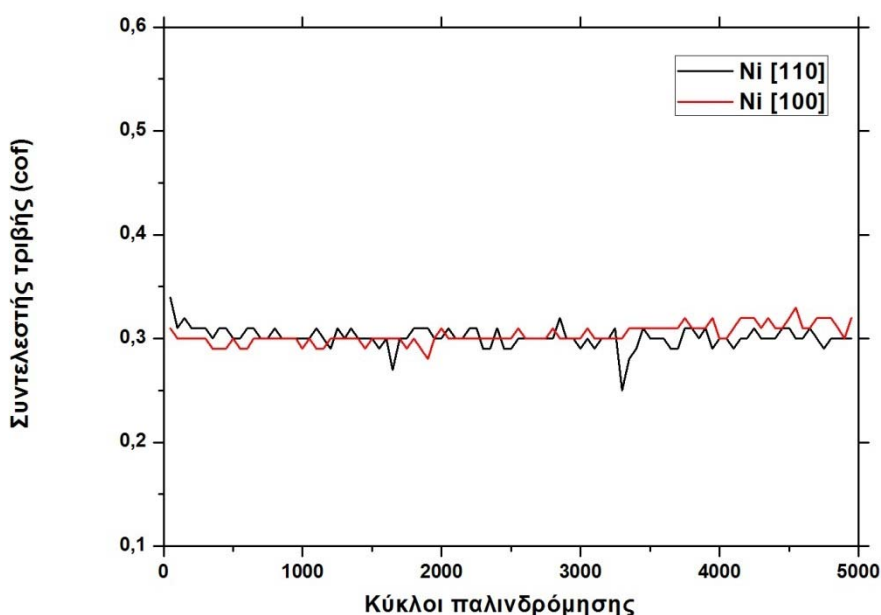
(α)



(β)

Εικόνα 5.25: Καταγραφή ηλεκτροχημικού θορύβου πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τη δοκιμασία τριβής με παλινδρόμηση σε επικάλυψεις Ni/نانο-TiO₂, εκλεκτικά προσανατολισμένων κατά τον άξονα (α) [110] και (β) [100], με αντίπαλο σώμα κορούνδιο (Ø 9mm) και διαβρωτικό μέσο τεχνητό θαλασσινό νερό.

Όσον αφορά στους συντελεστές τριβής που καταγραφήκαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών τριβοδιάβρωσης παρατηρείται ότι είναι ιδιαίτερα σταθεροί καθόλη τη διάρκεια της δοκιμής. Οι μικρού εύρους αυξομειώσεις πιθανόν να οφείλονται στην αποβολή των προϊόντων τριβοδιάβρωσης από την πίστα τριβής. Πρέπει να σημειωθεί ότι η παρουσία του θαλασσινού νερού λειτουργεί και ως λιπαντικό μέσο μεταξύ της επικάλυψης και του αντιπάλου σώματος.



Εικόνα 5.26: Μεταβολή της τιμής του συντελεστή τριβής παλινδρόμησης συναρτήσει των κύκλων παλινδρόμησης για απλό αποθέματα νικελίου.

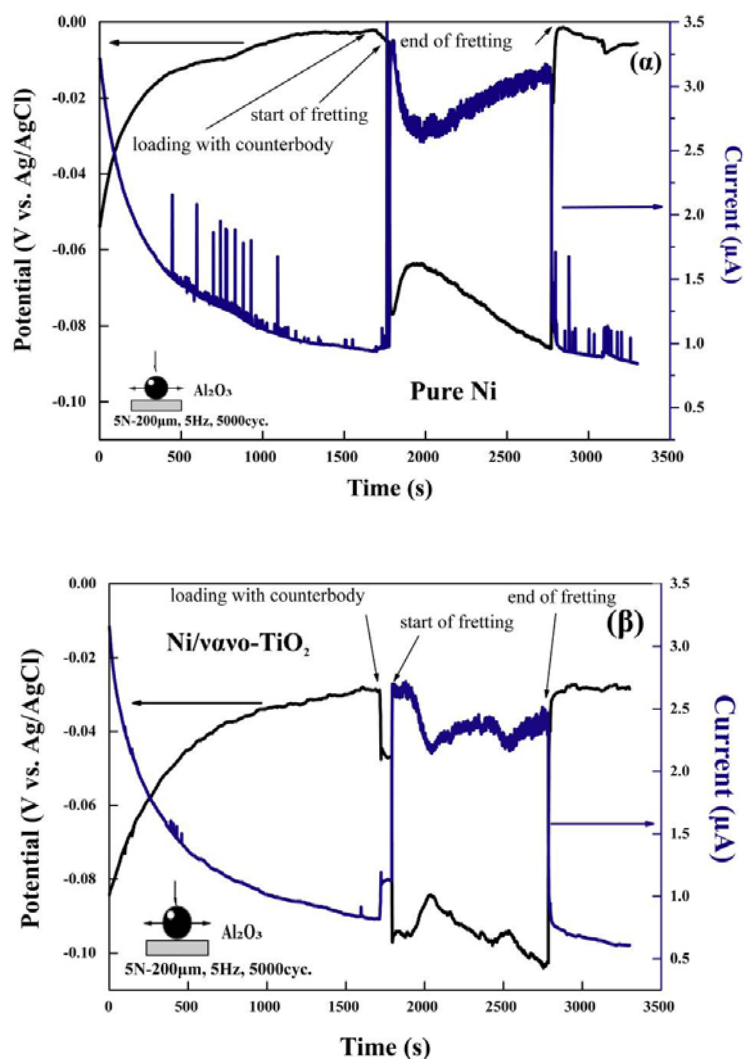
Γενικά, συμπεραίνουμε ότι κάτω από τις δεδομένες συνθήκες παρασκευής (υψηλές τιμές χρόνων T_{on} & T_{off}) τόσο των επικαλύψεων Ni όσο και Ni/نانο-TiO₂ δεν κατέστη δυνατή η παρασκευή επικαλύψεων χωρίς δίκτυο μικροπόρων. Κατά συνέπεια, η μελέτη των επικαλύψεων νικελίου σε δοκιμή τριβοδιάβρωσης επηρεάστηκε σε σημαντικό βαθμό από το υπόστρωμα εφόσον παρατηρήθηκε επίδραση του υποστρώματος, άλλοτε σε μεγαλύτερη και άλλοτε σε μικρότερη κλίμακα.

5.2.1.3 Επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή Χαμηλών Τιμών **T_{on} & T_{off}**

Υπό συνθήκες μη επιβολής φορτίου, οι μεταβολές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος είναι μικρές και στα δύο είδη επικαλύψεων, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.22. Κατά την έναρξη της δοκιμασίας τριβής, παρατηρείται μια σημαντική αρνητική μεταβολή στο δυναμικό. Σημειώνεται ότι η πτώση της τιμής του δυναμικού οφείλεται στην αποπαθητικοποίηση της επιφάνειας των επικαλύψεων. Κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής παρατηρούνται μεταβολές στην τιμή του δυναμικού, ενώ ταυτόχρονα στο ίχνος φθοράς των αποθεμάτων λαμβάνει χώρα η διάβρωση. Όταν η δοκιμασία τριβής των επικαλύψεων με παλινδρόμηση σταματά, τότε η σφαίρα κορουνδίου απομακρύνεται από την πίστα τριβής, και έτσι διαπιστώνεται η επαναφορά του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε τιμή περίπου ίση με την αρχική, δηλαδή πριν την έναρξη της δοκιμασίας τριβής. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει την επαναπαθητικοποίηση της επιφάνειας των επικαλύψεων που εκτίθεται σε τριβή

Όπως διακρίνεται στην Εικόνα 5.27 οι τιμές του ρεύματος κατά τη διάρκεια της δοκιμής τριβοδιάβρωσης βρίσκονται σε φάση με τις τιμές του δυναμικού. Παράλληλα ένα ανοδικό ρεύμα παρατηρείται εξαιτίας της διαδικασίας αποπαθητικοποίησης-επαναπαθητικοποίησης στο ίχνος φθοράς. Έπειτα από τη δοκιμασία τριβής, η τιμή του ρεύματος επιστρέφει στην αρχική τιμή «θορύβου» (*background*).

Οι μεταβολές αυτές φανερώνουν ότι κατά τη διαδικασία αποπαθητικοποίησης – επαναπαθητικοποίησης ένα υμένιο οξειδίου (πιθανότατα οξείδιο του νικελίου) σχηματίζεται στην επιφάνεια της επικάλυψης, και έχει ως αποτέλεσμα την άνοδο της τιμής του δυναμικού.

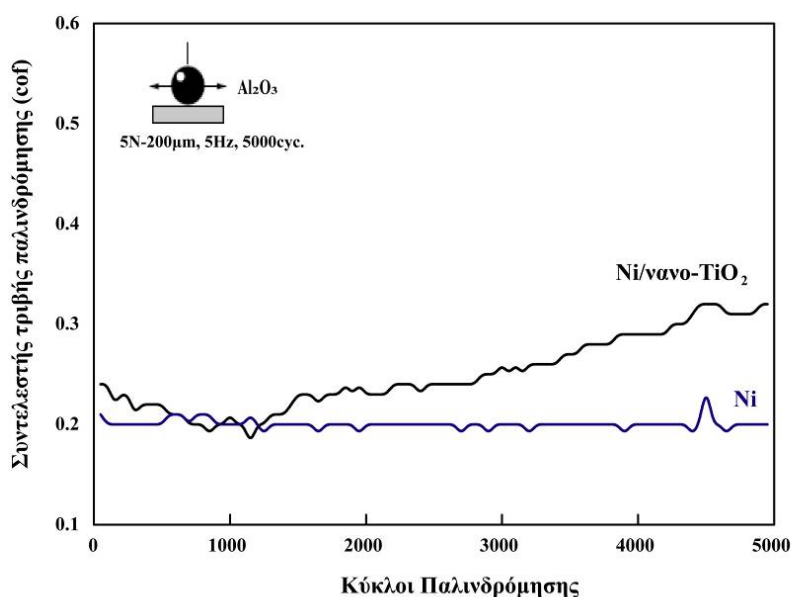


Εικόνα 5.27: Καταγραφή ηλεκτροχημικού θορύβου πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τη δοκιμασία τριβής με παλινδρόμηση σε: (α) απλό [211] και (β) σύνθετο απόθεμα νικελίου [100]+[211], με αντίπαλο σώμα κορούνδιο ($\varnothing$ 9mm) και διαβρωτικό μέσο τεχνητό θαλασσινό νερό. Τα αποθέματα παρασκευάστηκαν στις ακόλουθες συνθήκες: pH=3.5, $J_p=5\text{A/dm}^2$, $T_{on}=5\text{ms}$ και $T_{off}=1\text{ms}$.

Όταν η διαδικασία τριβής ξεκινά, το προστατευτικό αυτό υμένιο καταστρέφεται και το υποκείμενο στρώμα της επικάλυψης αποκαλύπτεται στο διαβρωτικό περιβάλλον. Συνολικά, τα διαγράμματα της Εικόνας 5.27 υποδηλώνουν ότι, κατά τη διαδικασία τριβής των επικαλύψεων νικελίου με αντίπαλο σώμα κορούνδιο και για τις δεδομένες τριβολογικές συνθήκες, λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση του προστατευτικού υμενίου οξειδίου κατά τη διάρκεια της παλινδρόμησης, το οποίο παραμένει μερικώς ενεργό στην πορεία της τριβοδιάβρωσης, και τελικά κατά την απομάκρυνση του αντίπαλου σώματος προοδευτικά επανασχηματίζεται.

Παρατηρούμε ότι στην εικόνα 5.28 όπου παρουσιάζονται οι συντελεστές τριβής παλινδρόμησης παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος, ο συντελεστής τριβής του

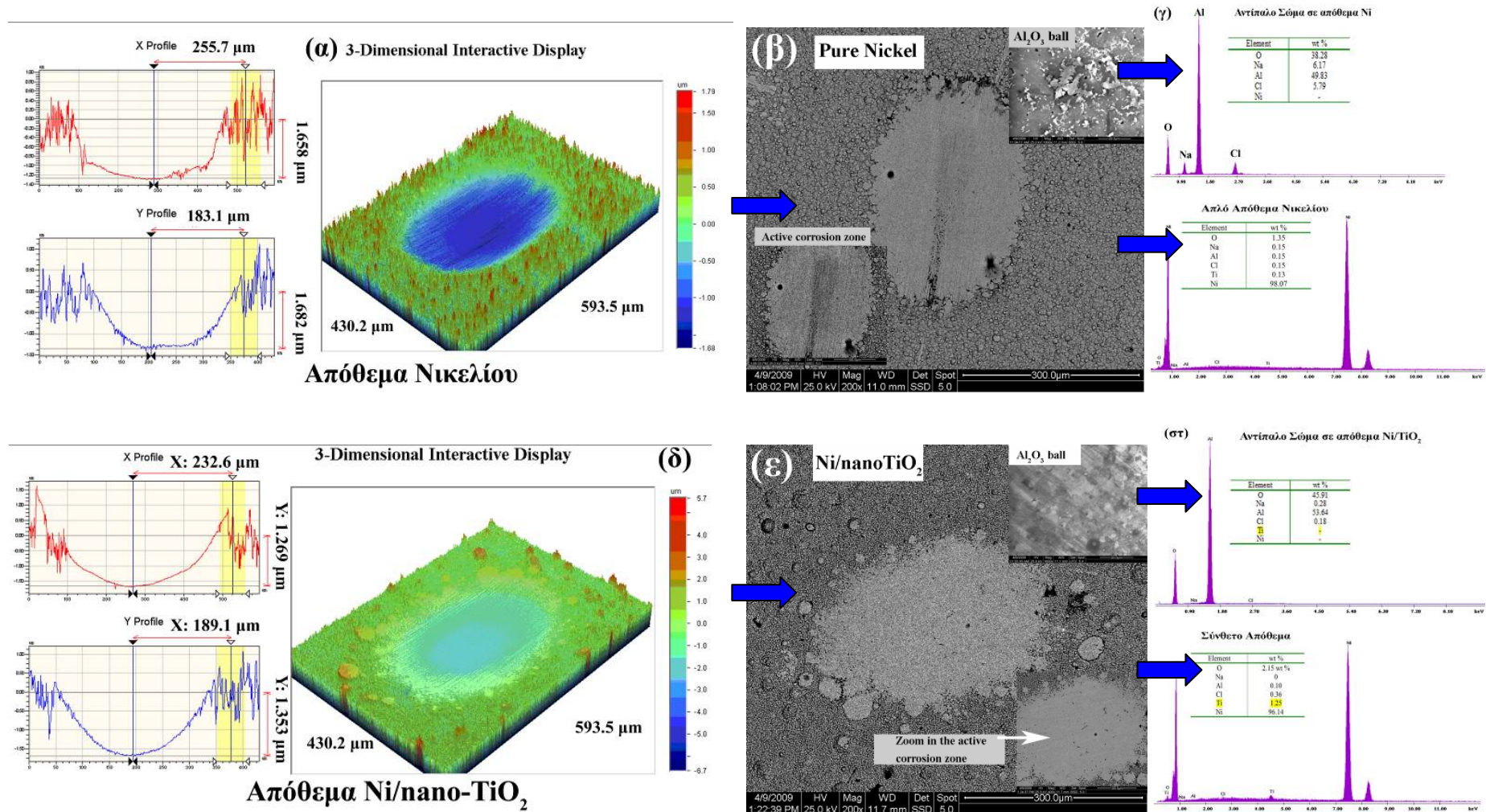
σύνθετου αποθέματος Ni/TiO₂ αυξάνει σταδιακά κατά τη διάρκεια του τεστ ενώ αντίθετα το απλό απόθεμα νικελίου παραμένει σταθερό από την αρχή.



Εικόνα 5.28: Μεταβολή της τιμής του συντελεστή τριβής παλινδρόμησης συναρτήσει των κύκλων παλινδρόμησης για απλό και σύνθετο απόθεμα νικελίου.

5.2.2 Αξιολόγηση της φθοράς λόγω παλινδρόμησης παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος (Artificial sea water)

Από τις εικόνες τοπογραφίας (5.29) φαίνεται ότι οι διαστάσεις του ίχνους φθοράς του σύνθετου αποθέματος είναι μικρότερες από αυτές του καθαρού. Για τη διερεύνηση του μηχανισμού φθοράς στις επικαλύψεις πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χημικής σύστασης με EDS τόσο στο ίχνος φθοράς, όσο και στο αντίπαλο σώμα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχουν μόνο ίχνη Al στην πίστα και των δύο επικαλύψεων, στο όριο όμως ανίχνευσης του οργάνου. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στο αντίπαλο σώμα της επικάλυψης καθαρού νικελίου διακρίνεται σημαντικός αριθμός αποβλήτων τριβής που έχουν προσκολληθεί, συγκριτικά με το αντίστοιχο αντίπαλο σώμα του σύνθετου αποθέματος. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την παρουσία φθοράς λόγω πρόσφυσης σε αυτό τον τύπο αποθέματος. Επιπλέον, ίχνη φθοράς λόγω εκτριβής παρατηρούνται και στις δύο πίστες τριβής.



Εικόνα 5.29: Τοπογραφικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά του ίχνους φθοράς απλού (α-β) και σύνθετου αποθέματος (δ-ε). Στα ένθετα των (β,ε) παρουσιάζονται οι μικροφωτογραφίες του ίχνους φθοράς του αντίστοιχου αντίπαλου σώματος. Αποτελέσματα ανάλυσης EDX στις αντίστοιχες πίστες τριβής (γ,στ). Τα αποθέματα παρασκευάστηκαν στις ακόλουθες συνθήκες: pH=3.5, $J_p=5\text{ A/dm}^2$, $T_{on}=5\text{ ms}$ και $T_{off}=1\text{ ms}$.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5

- [1] Π. Γύφτου, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2002.
- [2] C.C. Koch, *Nanostructured Materials Processing, Properties, and Applications*, 2nd ed. William Andrew Inc., 2007, p. 235-283
- [3] K. Holmberg, A. Matthews, *Coatings Tribology– Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, Tribology and Interface Engineering Series*, No 56, 2nd ed., 2009, p. 1-6, 41-360
- [4] K. Sang, Z. Jin, *Wear*, **246** (2000) 34
- [5] D.H. Jeong, F. Gonzalez, G. Palumbo, K.T. Aust, E. Erb, *Scripta Mater.* **44** (2001) 493
- [6] R. Mishra, B. Basu, R. Balasubramian, *Mater. Sc. Eng. A* **373** (2004) 370
- [7] T. Fritz, M. Griepentrog, W. Mokwa, U. Schnakenberg *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3029.
- [8] Σ. Σπανού, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2009
- [9] Ramalho, J. Celis, Fretting laboratory tests: Analysis of the mechanical response of test rigs, *Tribology Letters* 14 (2003) 187-196
- [10] S. Fouvry, P. Kapsa, L. Vincent, Analysis of sliding behavior for fretting loadings: determination of transition criteria, *Wear* 185 (1995) 35.
- [11] R. Mishra, B. Basu and R. Balasubramaniam, *Materials Science and Engineering A*, 373 (2004) 370-373
- [12] A. K. Basak, Διδακτορική Διατριβή, Leuven, 2009
- [13] P. Gyftou, M. Stroumbouli, E.A. Pavlatou, P. Asimidis, N. Spyrellis, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 4544
- [14] K. Kato, *Wear*, **241**(2000) 151
- [15] K. Sang, Z. Jin, *Wear*, **246**(2000) 34
- [16] . Fritz, M. Griepentrog, W. Mokwa, U. Schnakenberg *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3029
- [17] Y. Puget, K. Trethewey, R.J.K. Wood, *Wear* 233-235 (1999) 552-567
- [18] Y. Puget, K. Trethewey, R.J.K. Wood, *Wear* 233-235 (1999) 552-567.
- [19] J. F. Chen, W.F. Bogaerts, 52 (1996) 753.
- [20] J.-P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Wear* 261 (2006) 939–946
- [21] S. Mischler, *Tribology International* 41 (2008) 573–583

- [22] D.Tromans, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (11) B460-B469 (2005)
- [23] E.E. Stansbury, R.A. Buchanan, “Fundamentals of Electrochemical Corrosion”, ASM International 2000 pp. 17
- [24] F. Bratu, L.Benea, J.-P. Celis, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6940–6946
- [25] L. Wang, J.Zhang, Y. Gao, et al., *Scripta Materialia* 55 (2006) 657–660
- [26] R. Mishra, R. Balasubramaniam, *Corrosion Science* 46 (2004) 3019–3029
- [27] I. Roy, H.W. Yang, L. Dinh, I. Lund, J.C. Earthman, F.A. Mohamed, *Scripta Materialia* 59 (2008) 305–308

Κεφάλαιο 6 Ιδιότητες των αποθεμάτων Ni-P και Ni-P/WC

6.1 Αξιολόγηση τριβής λόγω παλινδρόμησης απουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος επικαλύψεων Ni-P

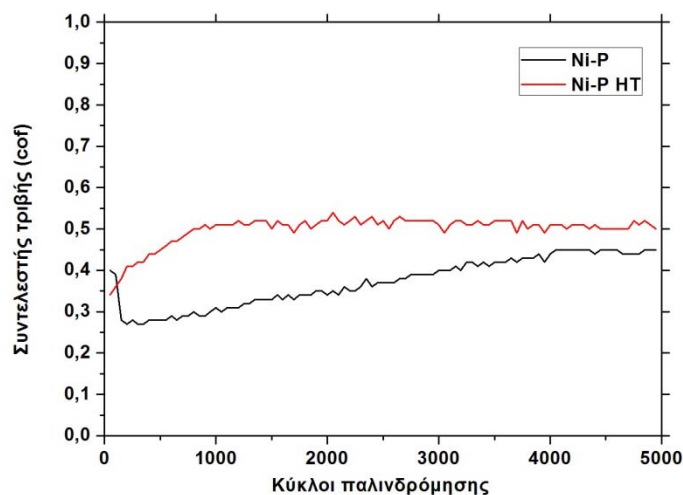
Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5 η τριβολογική συμπεριφορά ενός υλικού εξαρτάται από το περιβάλλον στο οποίο γίνεται η μέτρηση, καθώς και το είδος του αντίπαλου σώματος. Προκειμένου τα αποτελέσματα για κάθε είδος επικάλυψης να είναι όσο το δυνατόν συγκρίσιμα, η εκτέλεση των τριβολογικών δοκιμών πραγματοποιήθηκε κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Οι δοκιμές τριβής πραγματοποιήθηκαν σε απλές επικαλύψεις Ni-P καθώς και σε σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/WC τόσο πριν, όσο και μετά τη θερμική τους κατεργασία.

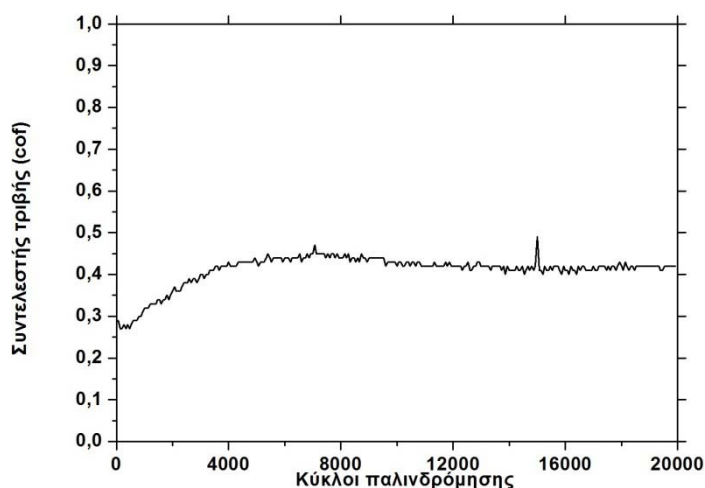
6.1.1 Αξιολόγηση τριβής λόγω ολίσθησης

Στην Εικόνα 6.1 απεικονίζεται η εξέλιξη του συντελεστή τριβής επικαλύψεων Ni-P πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία για δοκιμή τριβής παλινδρόμησης 5000 κύκλων. Παρατηρείται ότι αν και πριν τη θερμική κατεργασία ο συντελεστής τριβής είναι χαμηλός, δεν παρουσιάζει σταθερότητα και αυξάνει σταδιακά με την εξέλιξη της τριβολογικής δοκιμής. Εν αντιθέσει, μετά τη θερμική κατεργασία ο συντελεστής τριβής είναι ιδιαίτερα σταθερός ήδη από τους πρώτους 1000 κύκλους της τριβολογικής δοκιμής και παρατηρούνται μικρές αυξομειώσεις, που όπως και στην περίπτωση των επικαλύψεων Ni πιθανόν να οφείλονται σε συσσώρευση και απομάκρυνση των προϊόντων τριβής από την πίστα τριβής [1].

Για την περίπτωση των επικαλύψεων Ni-P πραγματοποιήθηκε τριβολογική δοκιμή 20000 κύκλων προκειμένου να διαπιστωθεί σε ποιο σημείο σταθεροποιείται ο συντελεστής τριβής. Παρατηρούμε ότι ο συντελεστής τριβής παραμένει σταθερός μετά από περίπου 6000 κύκλους.

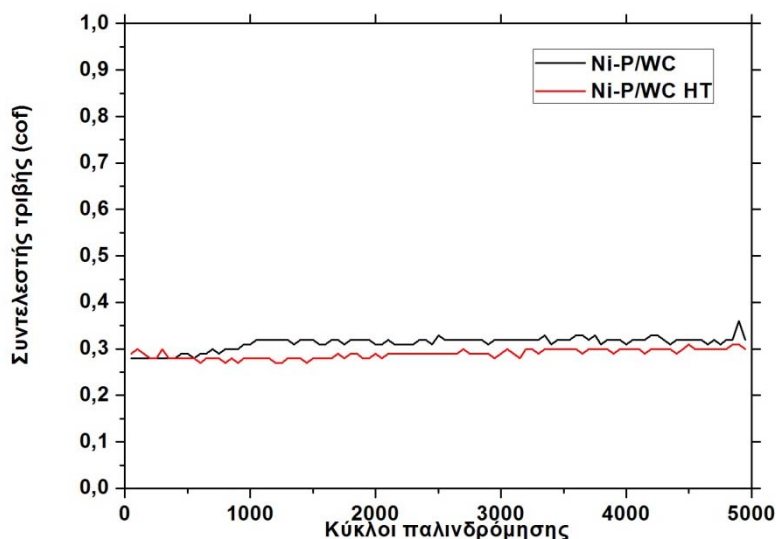


Εικόνα 6.1 Διαγράμματα εξέλιξης συντελεστή τριβής συναρτήσει των κύκλων ολίσθησης επικαλύψεων Ni-P πριν και μετά τη θερμική κατεργασία



Εικόνα 6.2 Εξέλιξη της τιμής του συντελεστή τριβής συναρτήσει των κύκλων ολίσθησης για απόθεμα Ni-P πριν τη θερμική κατεργασία για τριβολογική δοκιμή 20000 κύκλων

Στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/WC διαπιστώθηκε ότι η θερμική κατεργασία επηρεάζει σε μικρό βαθμό το συντελεστή τριβής. Σε κάθε περίπτωση οι συντελεστές τριβής που προκύπτουν για τα σύνθετα αποθέματα είναι χαμηλότεροι από τους αντίστοιχους των απλών επικαλύψεων Ni-P. Επομένως, η συναπόθεση των νανοσωματιδίων WC οδηγεί σε μείωση του συντελεστή τριβής. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη που αφορούσε τριβολογικές δοκιμές μονής κατεύθυνσης [2].

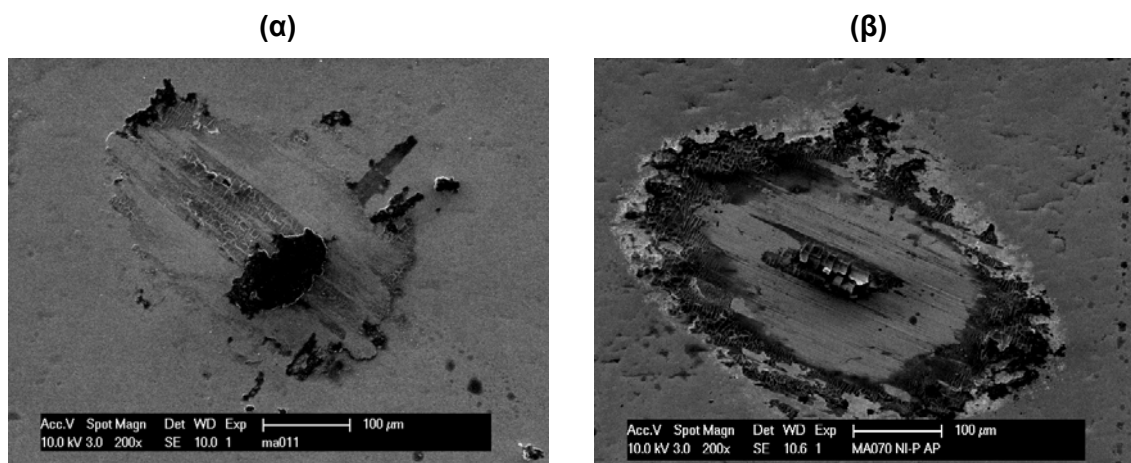


ΕΙΚΟΝΑ 6.3 Διαγράμματα εξέλιξης συντελεστή τριβής συναρτήσει των κύκλων ολίσθησης σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/WC πριν και μετά τη θερμική κατεργασία

6.1.2 Μηχανισμοί φθοράς επικαλύψεων Ni-P και Ni-P/WC

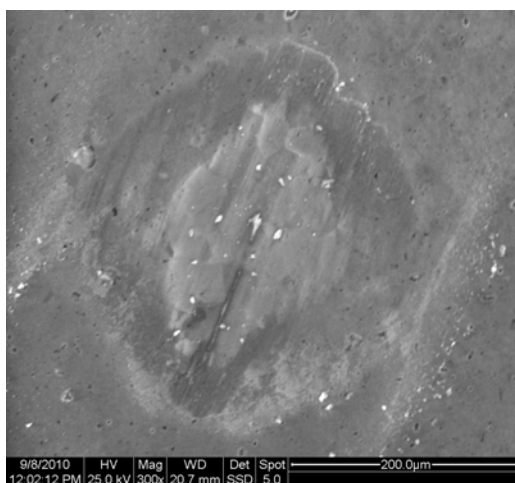
Προκειμένου να γίνει διεξοδική μελέτη των μηχανισμών φθοράς που εμφανίζονται στην περίπτωση των Ni-P και Ni-P/WC επικαλύψεων κατά την τριβολογική τους δοκιμή με αντίπαλο σώμα σφαίρα κορουνδίου, οι πίστες τριβής παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στην Εικόνα 6.4 παρουσιάζονται οι πίστες τριβής επικάλυψης Ni-P πριν τη θερμική τους κατεργασία μετά από 5000 και 20000 κύκλους παλινδρόμησης. Στη μικροφωτογραφία SEM που αντιστοιχεί σε τριβολογική δοκιμή 5000 κύκλων (Εικόνα 6.4α) παρατηρούνται σημαντικού μεγέθους προσφύσεις μέσα στην πίστα τριβής. Οι αναλύσεις EDS έδειξαν ότι αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από οξυγόνο, ενώ παρουσιάζουν και υψηλά ποσοστά αλουμινίου. Επιπλέον είναι χαρακτηριστικό ότι δεν υπάρχουν προϊόντα τριβής εκτός της πίστας τριβής. Συνεπώς, μπορεί να ειπωθεί ότι τα προϊόντα φθοράς παραμένουν μέσα στη πίστα τριβής σχηματίζοντας αυτές τις προσφύσεις. Με την εξέλιξη της τριβολογικής δοκιμής στους 20000 (εικόνα 6.4β) η πίστα τριβής παρουσιάζει ελαφρώς διαφοροποιημένη μορφολογία. Εκτός από την περιοχή του κέντρου όπου παρουσιάζονται προσφύσεις προϊόντων τριβής, στο υπόλοιπο κομμάτι της πίστας παρατηρούνται παράλληλες γραμμές στην διεύθυνση της κίνησης, οι οποίες υποδηλώνουν μηχανισμός φθοράς λόγω

εκτριβής. Σημειώνεται ότι σημαντικός όγκος προϊόντων τριβής βρίσκονται στα όρια της πίστας τριβής. Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις δικαιολογείται ο αυξανόμενος συντελεστής τριβής που καταγράφηκε στην περίπτωση των Ni-P επικαλύψεων πριν τη θερμική τους κατεργασία μέχρι και τους 6000 κύκλους παλινδρόμησης (Εικόνα 6.2).



Εικόνα 6.4 Μικροφωτογραφία SEM του ίχνους φθοράς σύνθετου αποθέματος Ni-P κατά τη δοκιμή τριβής λόγω παλινδρόμησης μετά από 5000 και 20000 κύκλους παλινδρόμησης

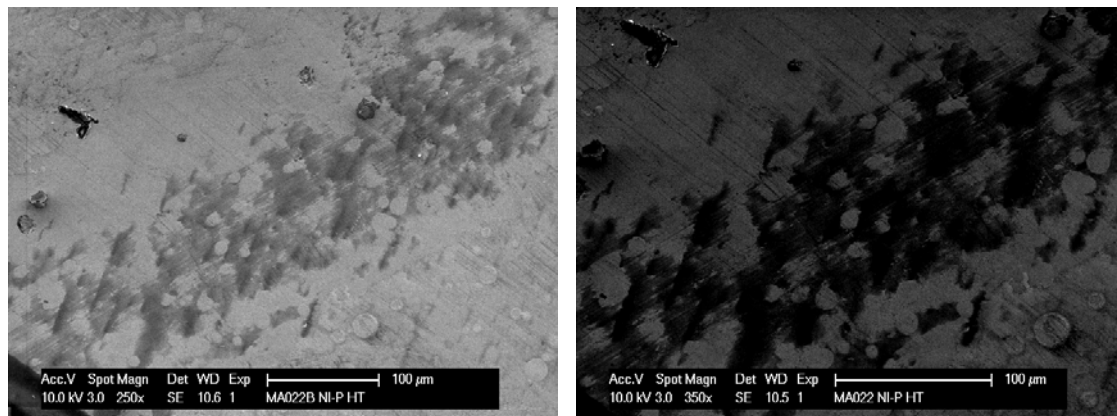
Τα συσσωρευόμενα προϊόντα τριβής εμποδίζουν τον σχηματισμό μιας «καθαρής» πίστας τριβής και κατ' επέκταση τη σταθεροποίηση του συντελεστή τριβής. Πιθανόν μετά από ορισμένο αριθμό κύκλων παλινδρόμησης τα προϊόντα τριβής απομακρύνονται από την πίστα τριβής, επιτρέποντας τον σχηματισμό μιας ευκρινούς πίστας.



Εικόνα 6.5 Μικροφωτογραφία SEM σφαίρας κορουνδίου έπειτα από τριβολογική δοκιμή παλινδρόμησης 5000 κύκλων σε απόθεμα καθαρού Ni-P.

Η οπτική παρατήρηση του αντιπάλου σώματος έδειξε την παρουσία συσσωματωμάτων, για τα οποία η στοιχειακή ανάλυση αποδεικνύει ότι είναι της ίδιας σύστασης με την επικάλυψη, υποδηλώνοντας έτσι την ύπαρξη του μηχανισμού πρόσφυσης.

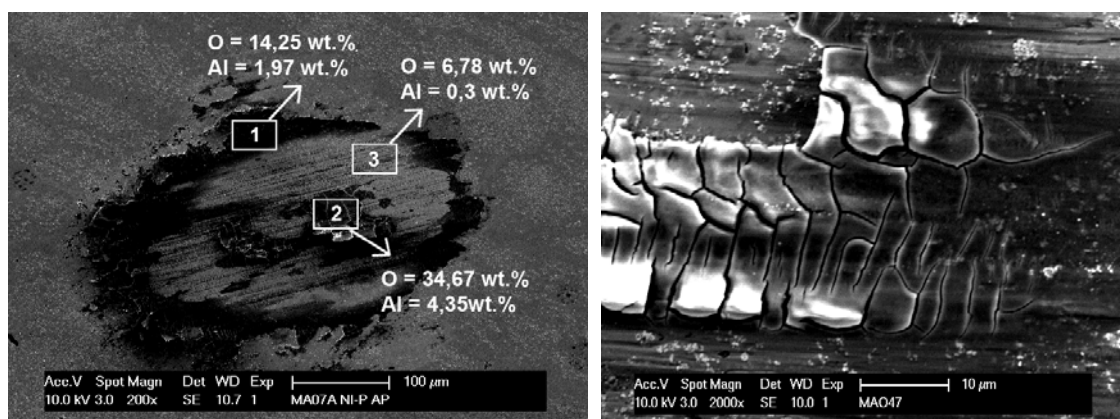
Μετά τη θερμική κατεργασία των επικαλύψεων Ni-P στους 400 °C η μικροσκληρότητα τους αυξάνεται σημαντικά φτάνοντας τα 1200 HV [3]. Η αύξηση αυτή έχει επίδραση και στην τριβολογική συμπεριφορά των αποθεμάτων Ni-P. Πράγματι, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.6 η πίστα τριβής χαρακτηρίζεται από μη έντονες παράλληλες στην κίνηση του αντιπάλου σώματος γραμμές, γεγονός που υποδηλώνει την αυξημένη αντοχή σε φθορά τριβής της επικάλυψης μετά τη θερμική κατεργασία. Επιπλέον, διακρίνονται σκούρες περιοχές για τις οποίες η ανάλυση EDS έδειξε υψηλό ποσοστό οξυγόνου και αλουμινίου. Πρόκειται για προϊόντα τριβής τα οποία σχηματίζουν κάποιου είδους προστατευτικό στρώμα.



Εικόνα 6.6 Μικροφωτογραφίας SEM του ίχνους τριβής επικάλυψης Ni-P θερμικά κατεργασμένη μετά από δοκιμή παλινδρόμησης 5000 κύκλων.

Για τις σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/WC, έχει αποδειχθεί σε προηγούμενες μελέτες που αφορούσαν στην τριβολογική μελέτη μονής κατεύθυνσης, ότι η ενσωμάτωση των ενισχυτικών νανοσωματιδίων WC αυξάνει σε σημαντικό βαθμό την αντοχή σε φθορά λόγω τριβής [2]. Παρόμοια συμπεριφορά εξαιρετικής αντοχής στη τριβή παρουσιάστηκε και στην περίπτωση της τριβής παλινδρόμησης που εξετάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Στην

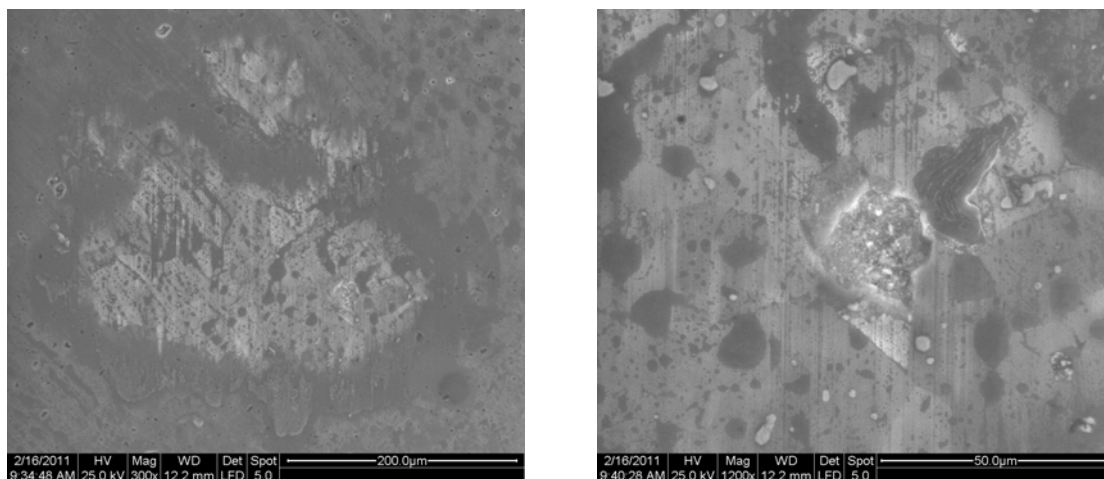
Εικόνα 6.7α παρουσιάζεται μικροφωτογραφία SEM της πίστας τριβής που δημιουργήθηκε στην επικάλυψη Ni-P/WC μετά τη τριβολογική δοκιμή παλινδρόμησης. Διακρίνονται τρεις περιοχές: Η περιοχή 1 που αντιστοιχεί στα όρια της πίστας τριβής, καθώς και η περιοχή 2 που βρίσκεται στο κέντρο της πίστας παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά οξυγόνου και αλουμινίου, τα οποία οφείλονται πιθανόν στην παρουσία των προϊόντων τριβής τόσο της επικάλυψης όσο και του αντιπάλου σώματος. Η περιοχή 3 όπου δεν παρουσιάζονται τέτοιου είδους προσφύσεις.



Εικόνα 6.7 Μικροφωτογραφία SEM του ίχνους τριβής επικαλύψεων Ni-P/WC μετά από τριβολογική δοκιμή παλινδρόμησης 5000 κύκλων.

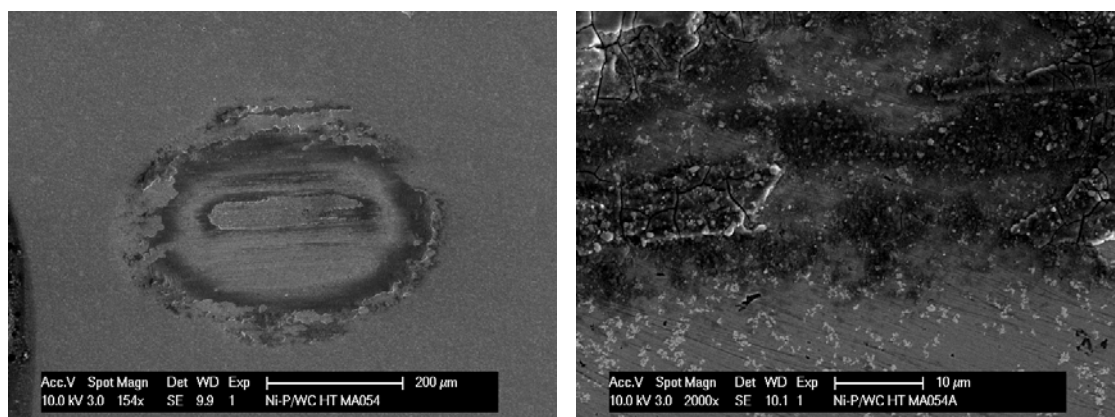
Μεγαλύτερης μεγέθυνσης μικροφωτογραφία SEM (Εικόνα 6.7β) του ίχνους τριβής, φανερώνει ότι σε ορισμένα σημεία η πρόσφυση των προϊόντων τριβής δημιουργεί ένα προστατευτικό σώμα, το οποίο όμως δεν είναι ενιαίο σε όλη την πίστα τριβής πιθανόν λόγω αποκολλήσεων. Τα «καθαρά» μέρη της πίστας τριβής δεν παρουσιάζουν εμφανείς γραμμές άροσης, οπότε ο μηχανισμός εκτριβής είναι περιορισμένος. Σημειώνεται, ότι όπως και στην περίπτωση των επικαλύψεων Ni και Ni/TiO₂ οι ρωγμές που διακρίνονται στην επιφάνεια της πίστας τριβής οφείλονται στην δημιουργία κενού κατά την οπτική παρατήρηση στο SEM.

Η οπτική παρατήρηση του αντιπάλου σώματος (σφαίρας κορουνδίου) αποκαλύπτει την σημαντική φθορά που έχει υποστεί κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής (Εικόνα 6.8). Μέσα στο ίχνος διακρίνονται προσφύσεις, για τις οποίες η στοιχειακή ανάλυση απέδειξε ότι είναι αποκολλήσεις από το απόθεμα Ni-P/WC.



Εικόνα 6.8 Μικροφωτογραφία SEM του αντιπάλου σώματος επικαλύψεων Ni-P/WC μετά από τριβολογική δοκιμή παλινδρόμησης 5000 κύκλων.

Μετά τη θερμική κατεργασία των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/WC στους 400 °C η μικροσκληρότητα αυξάνει σημαντικά αγγίζοντας τα 1600 HV [3]. Η πίστα τριβής εμφανίζει μικρότερο όγκο προϊόντων τριβής σε σχέση με την αντίστοιχη πριν τη θερμική κατεργασία, υποδηλώνοντας τη μικρότερη φθορά που έχει υποστεί η θερμικά κατεργασμένη επικάλυψη. Επιπλέον, οι γραμμές άροσης έχουν εξαλειφτεί, ενώ στην θέση τους υπάρχουν μικρότερου μήκους χαραγές που είναι πολύ πιθανόν να οφείλονται στην αποκόλληση των σκληρών ενισχυτικών σωματιδίων, τα οποία ακολούθως χαράζουν τη μήτρα Ni-P [4].



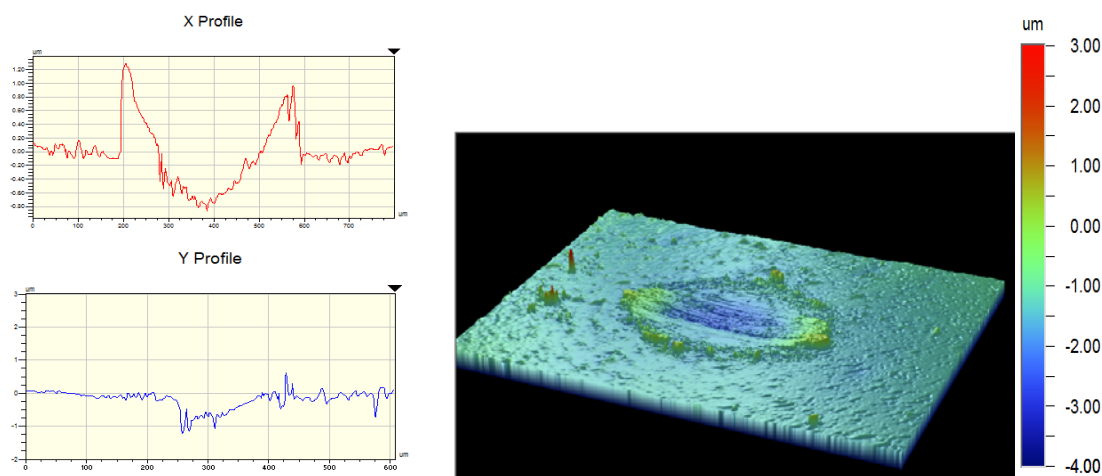
Εικόνα 6.9 Μικροφωτογραφία SEM του ίχνους τριβής θερμικά κατεργασμένων επικαλύψεων Ni-P/WC μετά από τριβολογική δοκιμή παλινδρόμησης 5000 κύκλων.

Γενικότερα, με την εισαγωγή των ενισχυτικών σωματιδίων WC στη μήτρα Ni-P παρατηρούνται αλλαγές στους μηχανισμούς φθοράς των επικαλύψεων. Έτσι,

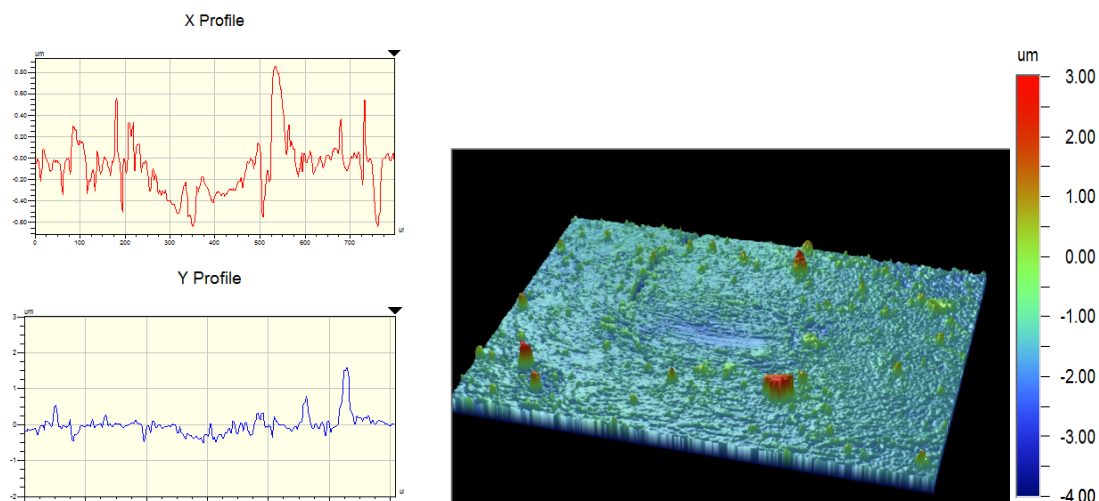
ενώ στην περίπτωση των επικαλύψεων οι κύριοι μηχανισμοί φθοράς ήταν αυτοί της *εκτριβής* και *πρόσφυσης* με την συναπόθεση των νανοσωματιδίων WC ο μηχανισμός της *πρόσφυσης* *εξαλείφεται* ενώ *περιορίζεται* σημαντικά αυτός της *εκτριβής*. Ο κύριος μηχανισμός φθοράς των σύνθετων επικαλύψεων είναι αυτός της *οξειδωσης*, όπως εξάλλου υποδεικνύεται από τα υψηλά ποσοστά οξυγόνου που ανιχνεύτηκαν τόσο στα προϊόντα τριβής όσο και στην πίστα τριβής.

6.1.3 Φθορά επικαλύψεων Ni-P και Ni-P/WC

Η τοπογραφία των ιχνών τριβής των αποθεμάτων μήτρας Ni-P παρουσιάζεται στις Εικόνες 6.10 έως 6.12. Παρατηρούμε ότι για την περίπτωση των Ni-P αποθεμάτων πριν τη θερμική τους κατεργασία το ίχνος τριβής είναι ευδιάκριτο και τα προϊόντα τριβής βρίσκονται στα άκρα του Ni-P ίχνους. Μετά τη θερμική κατεργασία το προφίλ της πίστας τριβής παρουσιάζει αυλακώσεις όπως είχε παρατηρηθεί και στην περίπτωση των επικαλύψεων νικελίου, οι οποίες πιθανόν οφείλονται στο προστατευτικό στρώμα που σχηματίζουν τα προϊόντα τριβής.

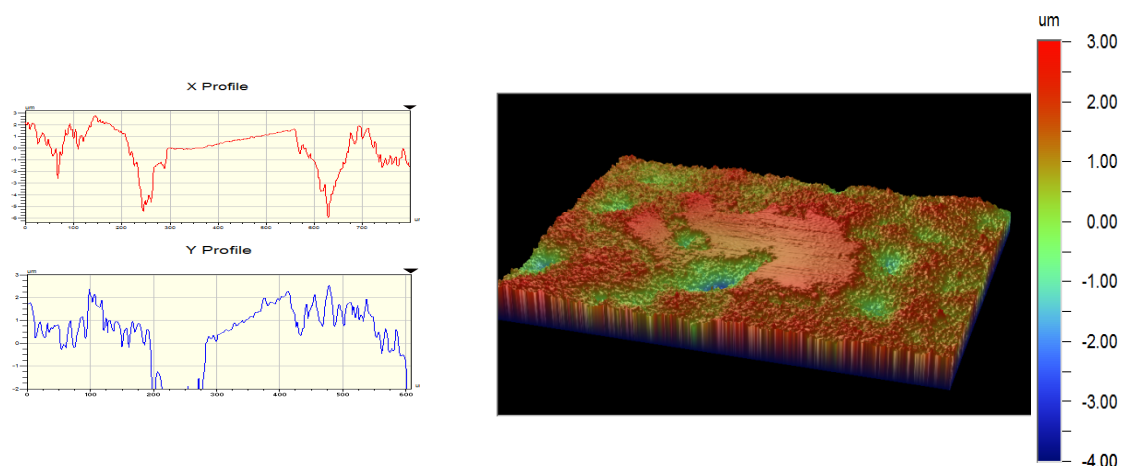


Εικόνα 6.10: 3-D Τοπογραφία επιφάνειας Ni-P πριν την θερμική κατεργασία



Εικόνα 6.11: 3-D Τοπογραφία επιφάνειας αποθέματος Ni-P μετά τη θερμική κατεργασία

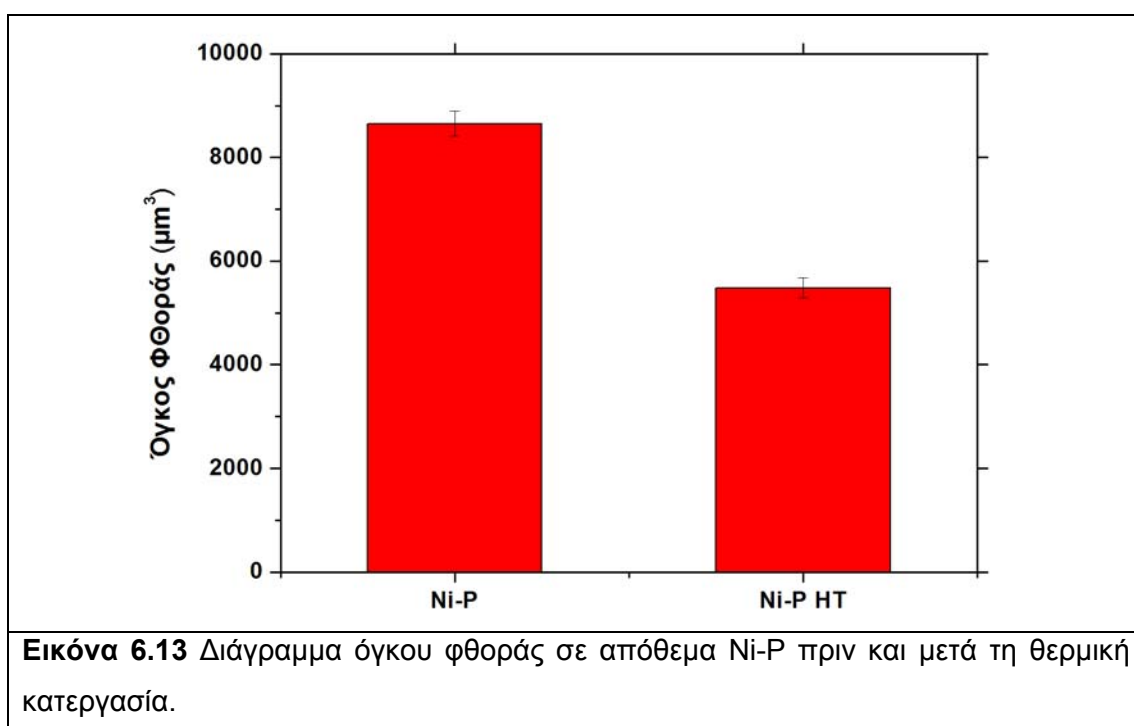
Στην Εικόνα 6.12 όπου παρουσιάζεται η τοπογραφία του Ni-P/WC βλέπουμε ότι μετά από τριβολογική δοκιμή 5.000 κύκλων παλινδρόμησης το σύνθετο απόθεμα έχει υποστεί αμελητέα φθορά. Το αντίπαλο σώμα έχει έρθει σε επαφή μόνο με ορισμένες προεξοχές της επικάλυψης τις οποίες και έχει φθείρει. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη τραχύτητα των επικαλύψεων αυτών.

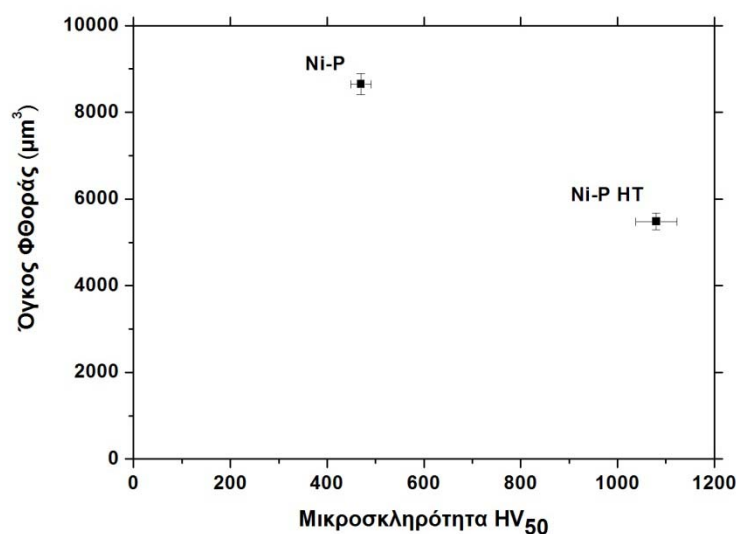


Εικόνα 6.12: 3-D Τοπογραφία επιφάνειας Ni-P WC πριν τη θερμική κατεργασία

Οι αλλαγές που πραγματοποιούνται στη δομή των επικαλύψεων Ni-P κατά τη θερμική τους κατεργασία επιδρούν σε μεγάλο βαθμό και στη μικροσκληρότητά τους. Παρόμοια αύξηση της μικρομικροσκληρότητας έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία και έχει αποδοθεί είτε στη συσσώρευση του φωσφόρου στα

σημεία όπου θα δημιουργηθούν τα κατακρημνίσματα Ni_3P , είτε στη σταδιακή αποβολή του εγκλωβισμένου υδρογόνου. Από τους 330°C και μετά η μικροσκληρότητα του αποθέματος αρχίζει να αυξάνει απότομα και αρχίζει να κρυσταλλώνεται η άμορφη φάση. Με την πλήρη κρυστάλλωση της άμορφης φάσης που πραγματοποιείται στους 400°C και το σχηματισμό της σκληρής φάσης Ni_3P , η μικροσκληρότητα αποκτά τη μέγιστη τιμή της. Επομένως, μετά τη θερμική τους κατεργασία οι επικαλύψεις Ni-P επιδεικνύουν υπερδιπλάσια μικρομικροσκληρότητα [1]. Η μικρομικροσκληρότητα παίζει μεγάλο ρόλο στον όγκο φθοράς, ο οποίος μετρήθηκε με white light interferometer και παρουσιάζεται στις Εικόνες 6.13 και 6.14. Έτσι, με αύξηση της μικρομικροσκληρότητας που προκύπτει από τη θερμική κατεργασία παρατηρείται ότι τα δείγματα φθείρονται λιγότερο.

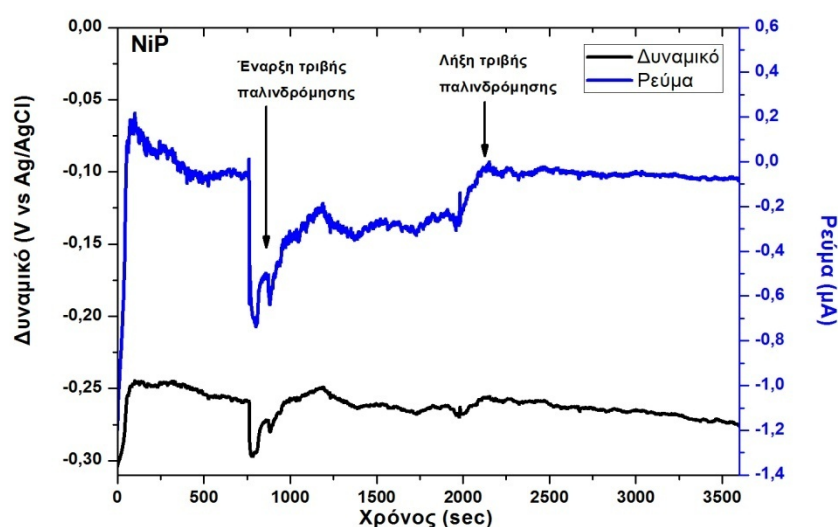




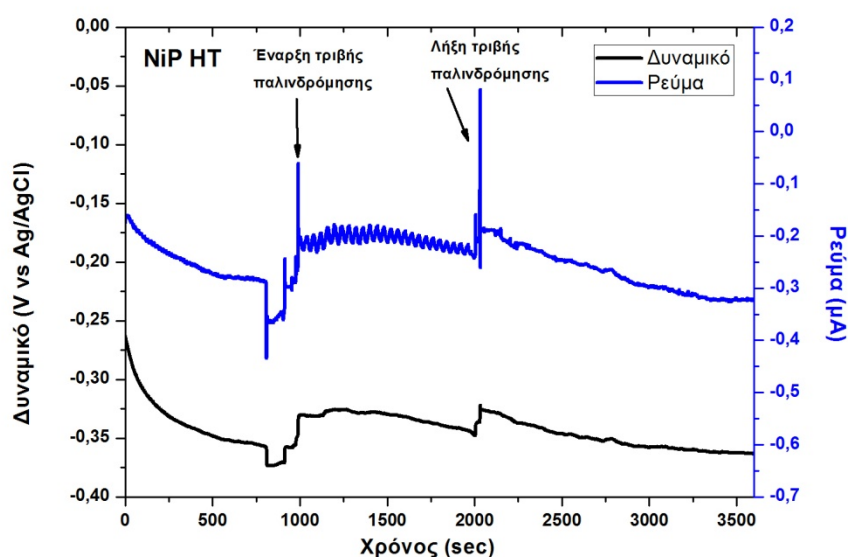
Εικόνα 6.14 Διάγραμμα όγκου φθοράς συναρτήσει της μικρομικροσκληρότητας σε απόθεμα Ni-P πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

6.2 Αξιολόγηση τριβής λόγω παλινδρόμησης παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος (τριβοδιάβρωση)

Αντίστοιχα με τις επικαλύψεις Ni, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές τριβοδιάβρωσης στις επικαλύψεις Ni-P και Ni-P/WC. Σημειώνεται ότι και σε αυτή την περίπτωση σημαντική επίδραση στις μετρήσεις μπορεί να έχει το υπόστρωμα του ορείχαλκου. Κατά τη διεξαγωγή δοκιμής τριβοδιάβρωσης στην επικάλυψη Ni-P παρατηρούμε ότι το ρεύμα τείνει να σταθεροποιηθεί κοντά στην τιμή του 0. Με την έναρξη της τριβής παλινδρόμησης παρατηρείται μείωση του ρεύματος σε καθοδικές περιοχές πιθανόν λόγω καθοδικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του δοκιμίου. Μετά το πέρας της μηχανικής καταπόνησης το ρεύμα επιστρέφει στην τιμή του ρεύματος θορύβου, που υποδηλώνει την επαναπαθητικοποίηση της επικάλυψης.



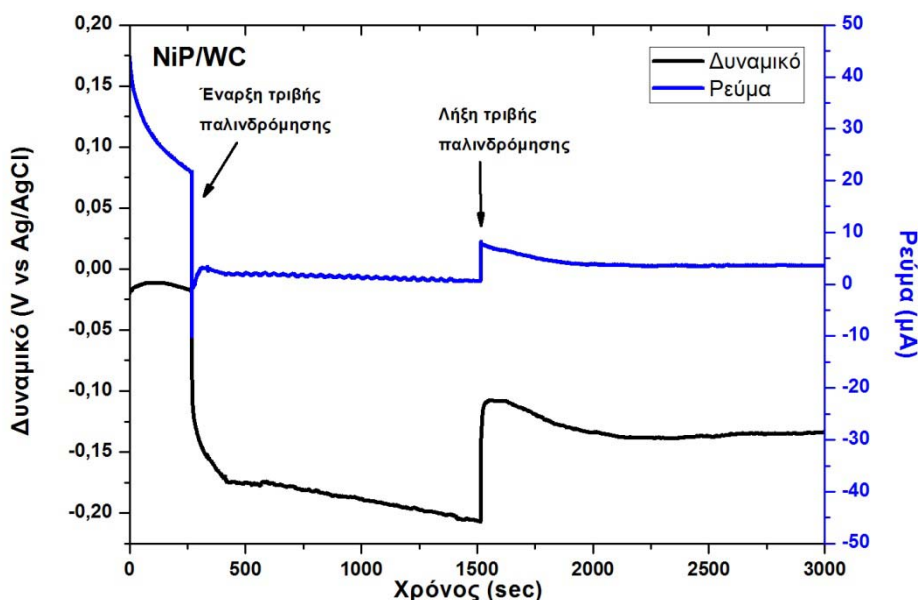
Εικόνα 6.15 Καταγραφή ηλεκτροχημικού θορύβου πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τη δοκιμασία τριβής με παλινδρόμηση με αντίπαλο σώμα κορούνδιο και διαβρωτικό μέσο τεχνητό θαλασσινό νερό σε απόθεμα Ni-P



Εικόνα 6.16 Καταγραφή ηλεκτροχημικού θορύβου πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τη δοκιμασία τριβής με παλινδρόμηση με αντίπαλο σώμα κορούνδιο και διαβρωτικό μέσο τεχνητό θαλασσινό νερό σε απόθεμα Ni-P μετά από θερμική κατεργασία

Στην περίπτωση του αποθέματος Ni-P μετά από τη θερμική κατεργασία παρατηρούμε ότι πριν από την έναρξη της τριβής παλινδρόμησης το ρεύμα κινείται σε καθοδικές τιμές, ενώ το δυναμικό προσεγγίζει το ελεύθερο δυναμικό του ορείχαλκου που αποτελεί το υπόστρωμα (Εικόνα 5.15).

Πιθανόν, μετά τη θερμική κατεργασία της επικάλυψης Ni-P να δημιουργείται ένα δίκτυο μικρορωγμών, μέσω του οποίου το διαβρωτικό υγρό έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα και κατ' επέκταση ο ψευδάργυρος οξειδώνεται σε $Zn(OH)_2$. Με την έναρξη της τριβολογικής δοκιμής το ρεύμα κινείται ανοδικά υποδηλώνοντας την ύπαρξη οξειδωτικών δράσεων. Μια πιθανή εξήγηση αποτελεί η καταστροφή του λεπτού υμενίου οξειδίου, το οποίο έχει δημιουργηθεί στην επιφάνεια της επικάλυψης κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας και έχει ως αποτέλεσμα την αποκάλυψη του υποκείμενου στρώματος της επικάλυψης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Έτσι, το Ni που αποκαλύπτεται οξειδώνεται εκ νέου. Με το πέρας της τριβολογικής δοκιμής το ρεύμα επανέρχεται στο ρεύμα θορύβου δηλώνοντας έτσι την επαναπαθητικοποίηση της επικάλυψης.

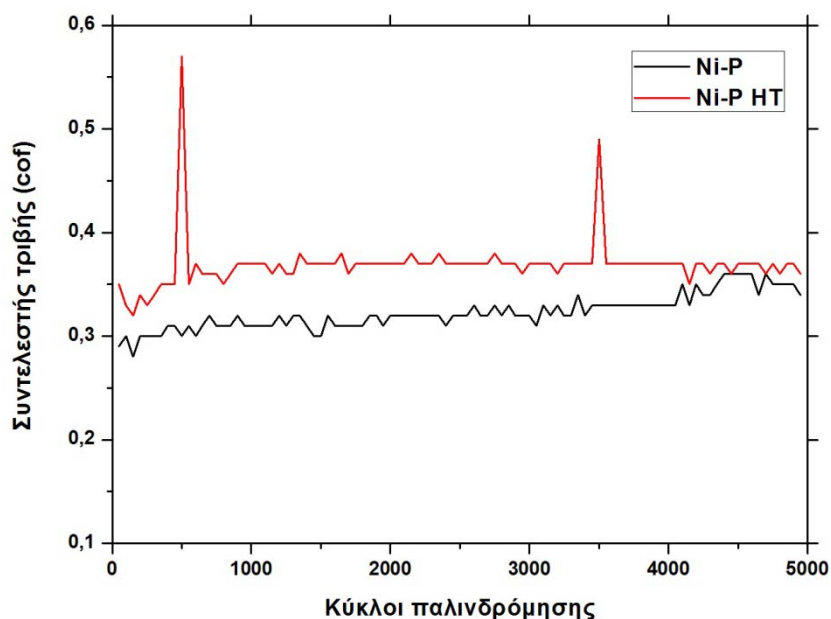


Εικόνα 6.17 Καταγραφή ηλεκτροχημικού θορύβου πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τη δοκιμασία τριβής με παλινδρόμηση με αντίπαλο σώμα κορούνδιο και διαβρωτικό μέσο τεχνητό θαλασσινό νερό σε απόθεμα Ni-P/WC μετά από θερμική κατεργασία

Με την εισαγωγή των νανοσωματιδίων WC στη μήτρα Ni-P η καταγραφή ηλεκτροχημικού θορύβου κατά τη διάρκεια της δοκιμασίας τριβοδιάβρωσης έδειξε διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις Ni-P. Παρατηρούμε ότι αρχικά το ρεύμα κινείται απότομα καθοδικά, πιθανόν λόγω ταχείας παθητικοποίησης της επιφάνειας, ενώ το δυναμικό παραμένει ιδιαίτερα σταθερό. Με την έναρξη της τριβής παλινδρόμησης το δυναμικό μειώνεται απότομα. Σημειώνεται ότι η πτώση της τιμής του δυναμικού

οφείλεται στην αποπαθητικοποίηση της επιφάνειας των επικαλύψεων [5]. Μετά τη λήξη της μηχανικής καταπόνησης το δυναμικό επανέρχεται σε χαμηλότερη τιμή από την αρχική, οπότε στην επικάλυψη λαμβάνει χώρα μερική επαναπαθητικοποίηση, ενώ είναι πολύ πιθανή η ύπαρξη διάβρωσης λόγω βελονισμού στην επιφάνεια της επικάλυψης έξω από την πίστα τριβής, η οποία συνεχίζεται και μετά το πέρας της τριβολογικής δοκιμής [5].

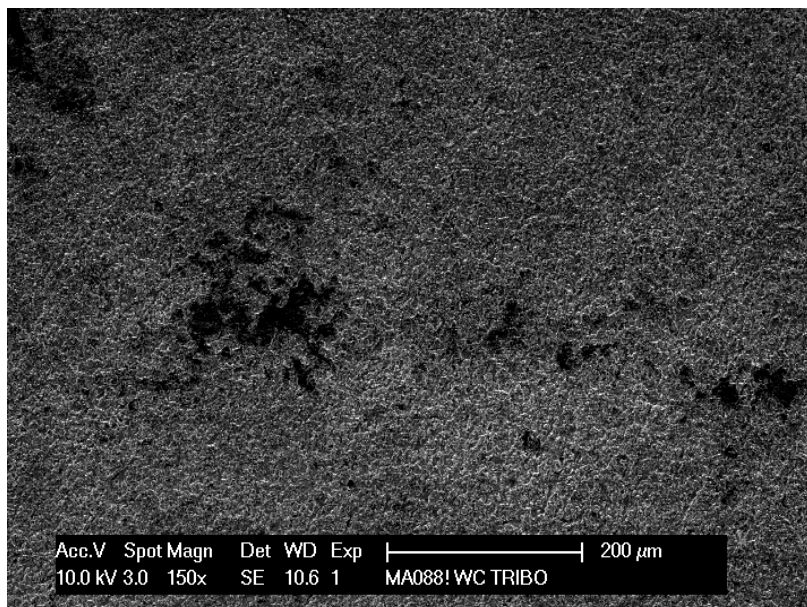
Στην Εικόνα 5.25 παρουσιάζεται η εξέλιξη του συντελεστή τριβής για τις επικαλύψεις Ni-P πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία. Σε σύγκριση με τους αντίστοιχους συντελεστές τριβής για τις δοκιμές τριβής παλινδρόμησης (Εικόνα 6.1) παρουσιάζεται ελάττωση, η οποία πιθανόν να οφείλεται στην λιπαντική δράση του θαλασσινού νερού. Σημειώνεται ότι ο συντελεστής τριβής που αντιστοιχεί στο θερμικά κατεργασμένο απόθεμα είναι υψηλότερος σε σχέση με αυτόν πριν τη θερμική κατεργασία.



Εικόνα 6.18 Διαγράμματα εξέλιξης συντελεστή τριβής κατά τις δοκιμές τριβοδιάβρωσης συναρτήσει των κύκλων ολίσθησης επικαλύψεων Ni-P πριν και μετά τη θερμική κατεργασία

Τέλος, στην Εικόνα 5.26 φαίνεται μικροφωτογραφία SEM από το ίχνος φθοράς μη θερμικά κατεργασμένης σύνθετης επικάλυψης Ni-P/WC μετά από τη δοκιμή τριβοδιάβρωσης. Σε σύγκριση με τις αντίστοιχες εικόνες που

ελήφθησαν μετά από τη δοκιμή τριβής παλινδρόμησης απουσία του διαβρωτικού υγρού (Εικόνα 6.7) παρατηρείται σημαντική μείωση της φθοράς. Η διαφοροποίηση αυτή είναι πιθανόν να οφείλεται στη λιπαντική δράση του θαλασσινού νερού.



Εικόνα 6.19 Μικροφωτογραφία SEM του ίχνους επικαλύψεων Ni-P/WC μετά από τριβολογική δοκιμή παλινδρόμησης 5000 κύκλων παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 6

- [1] Σ. Σπαντού, Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2009
- [2] Α. Ζωίκη-Καραθανάση, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2010
- [3] Α. Zoikis Karathanasis, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54(9), pp. 2563-2570
- [4] I.R. Aslanyan, J.-P. Bonino, J.-P. Celis, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) p. 2909
- [5] P.-Q Wu ,*Tribo-electrochemical investigation of fretting corrosion*, Phd thesis, Katholieke Universiteit Leuven (2003)

Κεφάλαιο 7 Συμπεράσματα – προοπτικές

7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η τριβολογική συμπεριφορά απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μήτρας Ni και Ni-P, οι οποίες παρασκευάστηκαν από λουτρό τύπου Watts απουσία οργανικών προσθέτων, με τη χρήση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των αποτελεσμάτων που πρόεκυψαν από τις τριβολογικές δοκιμές παρουσία και απουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος τόσο με τις συνθήκες παρασκευής των δοκιμών, όσο και με τα δομικά, μορφολογικά χαρακτηριστικά τους και με τη μικροσκληρότητά τους.

Καταρχάς έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων των τριβολογικών δοκιμών των αποθεμάτων Ni και Ni/TiO₂ με βάση το χρόνο επιβολής παλμών (χαμηλές ή υψηλές τιμές T_{on} και T_{off}). Στα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή υψηλών τιμών T_{on} και T_{off} παρατηρούμε ότι ο συντελεστής τριβής δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη εξάρτηση ούτε από την συναπόθεση των ενισχυτικών σωματιδίων, ούτε από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό τους. Από την άλλη μεριά στην περίπτωση των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με χρήση χαμηλών T_{on} & T_{off} ο συντελεστής τριβής είναι σταθερός ήδη από την αρχή του τεστ παλινδρόμησης με τιμή ~ 0.3 .

Σχετικά με τους μηχανισμούς φθοράς των επικαλύψεων παρατηρείται στην περίπτωση του σύνθετου αποθέματος Ni/TiO₂ ο σχηματισμός ενός προστατευτικού στρώματος, το οποίο αποτελείται από προσφύσεις προϊόντων τριβής, ενώ στα απλά αποθέματα Ni οι κύριοι μηχανισμοί φθοράς είναι αυτή της οξείδωσης και άروσης. Αναφορικά με τον όγκο φθοράς, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των απλών επικαλύψεων νικελίου διαπιστώθηκε ότι τα απόθεμα με προσανατολισμό [110] επιδεικνύουν υψηλότερη αντοχή σε φθορά λόγω τριβής παλινδρόμησης σε σχέση με αυτά που είναι προσανατολισμένα κατά τον άξονα [100]. Επίσης, η συναπόθεση των ενισχυτικών σωματιδίων TiO₂ στη μήτρα Ni ενισχύει περαιτέρω την αντοχή σε φθορά ανεξαρτήτως του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η συμπεριφορά των αποθεμάτων σε τριβολογική δοκιμή παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος. Παρατηρείται ότι στα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με επιβολή χαμηλών T_{on} & T_{off} το υπόστρωμα παίζει σημαντικό ρόλο στις ηλεκτροχημικές διεργασίες που συμβαίνουν στην επιφάνεια των αποθεμάτων. Αυτό συμβαίνει γιατί εξαιτίας των συνθηκών παρασκευής τους έχει δημιουργηθεί ένα δίκτυο μικρομικροπόρων στο οποίο διεισδύει το διαβρωτικό υγρό στο υπόστρωμα, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται αντιδράσεις όπως η αναγωγή του υδρογόνου και η διάλυση του ψευδαργύρου. Το φαινόμενο αυτό επιδρά σημαντικά στην καταγραφή του ελεύθερου δυναμικού αλλά και του ρεύματος. Αντίθετα τα αποθέματα τα οποία παρασκευάστηκαν με την επιβολή υψηλών T_{on} & T_{off} όπου η επικάλυψη είναι ιδιαίτερα συμπαγής το υπόστρωμα δεν παίζει ρόλο στην συμπεριφορά κατά την τριβοδιάβρωση. Γενικά κατά τη διάρκεια της τριβής παλινδρόμησης παρατηρούμε ότι τα ρεύματα κινούνται ανοδικά λόγω της καταστροφής του παθητικού στρώματος του οξειδίου του μετάλλου και την εμφάνιση καθαρού μετάλλου, το οποίο διαλύεται (ανοδικό ρεύμα). Με την πρόοδο της δοκιμής το ρεύμα μειώνεται και πάλι πιθανόν λόγω του σχηματισμού κάποιου προστατευτικού στρώματος στην πίστα τριβής, το οποίο περιορίζει την επαφή του διαβρωτικού υγρού με τη μεταλλική μήτρα νικελίου.

Όσον αφορά στα αποθέματα μήτρας Ni-P διαπιστώθηκε ότι κατά τη τριβολογική μελέτη τους απουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος η θερμική κατεργασία παίζει σημαντικό ρόλο στο συντελεστή τριβής παλινδρόμησης στο απόθεμα Ni-P. Στην περίπτωση του Ni-P/WC η θερμική διεργασία δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη του συντελεστή τριβής παλινδρόμησης. Και στις δυο περιπτώσεις πάντως παρατηρούμε αύξηση του συντελεστή τριβής μετά τη θερμική κατεργασία.

Σχετικά με τους μηχανισμούς φθοράς στο απόθεμα Ni-P παρατηρούμε ότι μετά από τριβολογική δοκιμή στους 5000 κύκλους δεν υπάρχουν προϊόντα τριβής εκτός της πίστας τριβής και τα προϊόντα φθοράς παραμένουν μέσα στη πίστα τριβής σχηματίζοντας προσφύσεις. Μετά από τριβολογική δοκιμή 20000 κύκλων οι προσφύσεις έχουν περιοριστεί στην περιοχή του κέντρου ενώ στο υπόλοιπο κομμάτι της πίστας παρατηρούνται παράλληλες γραμμές στην διεύθυνση της κίνησης, οι οποίες υποδηλώνουν μηχανισμό φθοράς λόγω

εκτριβής. Μετά τη θερμική κατεργασία αυξάνει σημαντικά η μικρομικροσκληρότητα και η πίστα τριβής χαρακτηρίζεται από μη έντονες παράλληλες στην κίνηση του αντιπάλου σώματος γραμμές, γεγονός που υποδηλώνει την αυξημένη αντοχή σε φθορά τριβής της επικάλυψης. Η προσθήκη των ενισχυτικών νανοσωματιδίων WC στο κράμα Ni-P αυξάνει σε σημαντικό βαθμό την αντοχή σε φθορά λόγω τριβής.

Τέλος τα αποθέματα Ni-P, Ni-P/WC παρουσιάζουν κατά την τριβολογική δοκιμή παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος παρόμοια συμπεριφορά με τα αποθέματα Ni,Ni/TiO₂ όπου και σε αυτή την περίπτωση σημαντικό ρόλο παίζει το υπόστρωμα και οι ηλεκτροχημικές διεργασίες που γίνονται σε αυτό.

7.2 Προοπτικές

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας θα μπορούσαν να αποτελέσουν τη βάση για μελλοντική έρευνα. Συγκεκριμένα προτείνονται δύο πιθανές προοπτικές προκειμένου να συνεχιστεί η μελέτη:

- Εμπειριστατωμένη μελέτη της επίδρασης του αριθμού των κύκλων ολίσθησης καθώς και του φορτίου κατά την τριβολογική δοκιμή στις ίδιες επικαλύψεις
- Χρήση και άλλων ηλεκτροχημικών μεθόδων όπως είναι η φασμοτοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) και ανάλυσης XPS για την βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών φθοράς που αναπτύσσονται κατά της δοκιμές τριβής και τριβοδιάβρωσης.

