



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης δοκιμίων χάλυβα

**ΣΠΥΡΟΣ ΠΟΥΛΙΕΖΟΣ
08102032**

Καθηγήτρια Παναγιώτα Βασιλείου – Επιβλέπουσα

ΑΘΗΝΑ 2013-2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν κανονικές και σύνθετες, μη ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni-P αλλά και Ni-P-CeO₂ πάνω σε χάλυβα. Τα δοκίμια εξετάστηκαν με οπτικό μικροσκόπιο, μικροσκληρόμετρο, περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων τόσο για την αλλαγή των ιδιοτήτων των δοκιμίων λόγω της επινικέλωσης όσο και για την επίδραση του CeO₂ στη μορφολογία και τις ιδιότητες των αποθεμάτων. Ηλεκτροχημικές μετρήσεις με τη μέθοδο της γραμμική πόλωσης έγιναν για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς των δοκιμίων σε διαβρωτικό περιβάλλον 3.5% NaCl(aq) το οποίο προσομοιάζει με το θαλασσινό περιβάλλον.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία υπήρξε πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση από την Έλσα Γεώργιζα, την J. Novakovic και την καθηγήτρια Π. Βασιλείου, τις οποίες και ευχαριστώ θερμά.

ABSTRACT

In this thesis, normal and complex, non- electrolytic coatings Ni-P and Ni-P-CeO₂ on steel, are prepared and studied. The specimens were examined by optical microscopy, microhardness, X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) in order to draw conclusions on the alterations of properties of the test subjects due to nickel-plating and in addition the effect of ceramic powder CeO₂ on their morphology and properties. Electrochemical measurements using the method of linear polarization were used in order to determine the behavior of specimens in a corrosive environment of 3.5% NaCl(aq) which depicts sea environment.

In this dissertation valuable help and guidance was provided by Elsa Georgiza, J. Novakovic and Professor P. Vasileiou, whom I thank warmly for their time and their effort.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 :ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ	1
1.1.1	ΟΡΙΣΜΟΣ - ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ	1
1.1.1.1	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	2
1.1.1.2	ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	7
1.1.1.3	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	11
1.1.2	ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	22
1.1.2.1	ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ Η ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	24
1.1.2.2	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ	25
1.1.2.3	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΡΑΓΗΣ	26
1.1.2.4	ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	27
1.1.2.5	ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	29
1.1.2.6	ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ - ΈΚΠΛΥΣΗ	31
1.1.2.7	ΣΠΗΛΑΙΩΔΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	32
1.1.2.8	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΑΠΟΞΕΣΗ	34
1.1.2.9	ΡΩΓΜΑΤΩΣΗ ΑΠΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ	35
1.1.3	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	36
1.2	ΧΑΛΥΒΑΣ	38
1.2.1	ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΛΥΒΑ	38
1.2.2	Ο ΧΑΛΥΒΑΣ ΣΤΗΝ ΝΑΥΠΗΓΙΚΗ	40
1.3	ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ	43
1.3.1	ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ	43
1.3.2	ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ	47
1.3.2.1	ΤΥΠΟΙ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗΣ	49
1.3.2.2	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΕΝ	52
1.3.2.3	ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΛΟΥΤΡΟΥ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗΣ	61
1.3.2.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΟΥ ΡΗ ΣΤΗΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗΣ.	65

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 :ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1	ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	67
2.1.1	ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ- XRD	68
2.1.2	ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ	71
2.1.3	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ SEM	73
2.1.4	ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	76
2.1.5	ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ	80
2.1.6	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	84
2.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	88
2.2.1	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	88
2.2.2	ΛΟΥΤΡΑ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗΣ	90
2.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	91
2.3.1	ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ	93
2.3.2	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ- SEM	95
2.3.3	ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ- XRD	99
2.3.4	ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ	102
2.3.5	ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ	104
2.3.6	ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΑFEL	106

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 :ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ -ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

110
112

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

1.1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ - ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ.

[1],[2],[3]

Η διάβρωση ορίζεται με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, αλλά η συνήθης ερμηνεία του όρου είναι: “αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του (ISO 8044, 1986).” Η έννοια της διάβρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε πιο ευρύ πεδίο, όπου συμπεριλαμβάνεται και η επίθεση σε μη μεταλλικά υλικά, αλλά τέτοιου είδους περιπτώσεις διάβρωσης είναι εκτός της οπτικής γωνίας της παρούσας διπλωματικής.

Διάβρωση εν γένει θεωρείται η καταστρεπτική επίθεση που υφίσταται ένα μέταλλο από το περιβάλλον του με ηλεκτροχημική ή χημική αντίδραση. Η υποβάθμιση του υλικού από φυσικά αίτια δεν ονομάζεται διάβρωση αλλά εκτριβή, φθορά. Σε μερικές περιπτώσεις η χημική επίθεση συνοδεύεται και από φυσική υποβάθμιση. Παραδείγματα αυτής είναι η διάβρωση λόγω απόξεσης και λόγω εκτριβής.

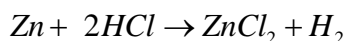
Η διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων είναι εντονότερη και ταχύτερη και έχει ως συνέπεια μεγαλύτερες οικονομικές επιπτώσεις από ότι η διάβρωση άλλων υλικών (όπως π.χ. ξύλο, πέτρα, μάρμαρα, πλαστικά κλπ). Το γεγονός αυτό οφείλεται στις διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες που κατέχουν τα μέταλλα και τα κράματα αυτών, οι οποίες οδηγούν σε μεγαλύτερη τάση για υποβάθμιση, δηλαδή διάβρωση.

Ο έλεγχος της διάβρωσης μπορεί να επιτευχθεί με την αναγνώριση και την κατανόηση

των μηχανισμών του φαινομένου, με τη χρήση και το σχεδιασμό υλικών ανθεκτικών στη διάβρωση, και με τη χρήση και εφαρμογή συστημάτων και μεθόδων προστασίας.

1.1.1.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η φύση της διάβρωσης είναι κατ' εξοχήν ηλεκτροχημική, δηλαδή εμπεριέχει μεταφορά ηλεκτρονίων. Για να περιγράψουμε την ηλεκτροχημική διεργασία της διάβρωσης, θα θεωρήσουμε ψευδάργυρο (Zn) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (HCl). Όταν το μέταλλο τοποθετηθεί στο διάλυμα αυτό, λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση:



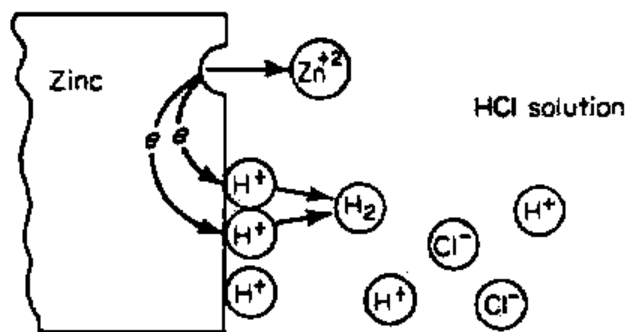
Η εξίσωση αυτή ανάγεται σε δύο απλούστερες: μία οξείδωση και μία αναγωγή.



Ο ψευδάργυρος στο διάλυμα HCl οξειδώνεται προς ιόντα ψευδαργύρου Zn^{2+} και τα ιόντα υδρογόνου ανάγονται προς αέριο υδρογόνο. Η **οξείδωση** ή ανοδική αντίδραση χαρακτηρίζεται από αύξηση στο φορτίο (παραγωγή ηλεκτρονίων). Μείωση του φορτίου (κατανάλωση ηλεκτρονίων) υποδεικνύει **αναγωγή** ή καθοδική αντίδραση. Κάτωθεν παρουσιάζονται οι επιμέρους αντιδράσεις, οι οποίες συμβαίνουν ταυτόχρονα και με τον ίδιο ρυθμό στην επιφάνεια του μετάλλου. Αν δεν συνέβαινε αυτό, το μέταλλο θα αποκτούσε αμέσως ηλεκτρικό φορτίο. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί μία από τις βασικότερες αρχές της διάβρωσης : κατά τη διάβρωση των μετάλλων, ο ρυθμός της οξείδωσης ισούται με το ρυθμό της αναγωγής (με όρους παραγωγής και δαπάνης ηλεκτρονίων).

Ένα άτομο ψευδαργύρου μετατρέπεται σε ιόν ψευδαργύρου και ελευθερώνονται δύο

ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά που παραμένουν στην επιφάνεια του μετάλλου, καταναλώνονται αμέσως από την αναγωγή των ιόντων του υδρογόνου. Στο σχήμα αυτό οι δύο διεργασίες παρουσιάζονται ξεχωριστά για λόγους ευκρίνειας. Ανεξάρτητα από το αν οι δύο διεργασίες είναι διαχωρισμένες ή συμβαίνουν στο ίδιο σημείο της επιφάνειας, η αρχή διατήρησης του φορτίου δεν επηρεάζεται. Σε κάποιες περιπτώσεις διάβρωσης, η αντίδραση της οξείδωσης συμβαίνει ομοιόμορφα στην επιφάνεια, ενώ σε άλλες περιπτώσεις είναι εντοπισμένη και συμβαίνει σε συγκεκριμένες περιοχές.

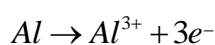
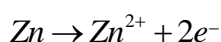
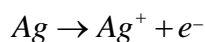


ΣΧΗΜΑ 1.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη διάβρωση ψευδαργύρου σε απερωμένο διάλυμα HCl.

Η **ανοδική αντίδραση** σε κάθε περίπτωση διάβρωσης είναι η οξείδωση του μετάλλου προς τα ιόντα του :



π.χ.

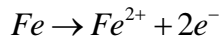


Σε κάθε περίπτωση ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται ισούται με το φορτίο του ιόντος. Υπάρχουν ωστόσο, πολλές διαφορετικές καθοδικές αντιδράσεις που συμμετέχουν στη διάβρωση των μετάλλων. Οι συνηθέστερες είναι :

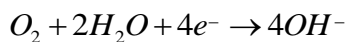
- Έκλυση υδρογόνου $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$
- Αναγωγή οξυγόνου (όξινα διαλύματα) $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$
- Αναγωγή οξυγόνου (ουδέτερα ή βασικά διαλύματα) $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$
- Αναγωγή ιόντων μετάλλου $M^{3+} + e^{-} \rightarrow M^{2+}$
- Απόθεση μετάλλου $M^{+} + e^{-} \rightarrow M$

Η έκλυση υδρογόνου αποτελεί κοινή καθοδική αντίδραση αφού οξέα και όξινα μέσα συναντώνται συχνά. Επίσης η αναγωγή του οξυγόνου είναι συνήθης αφού κάθε υδατικό διάλυμα σε επαφή με τον αέρα μπορεί να παράξει αυτήν την αντίδραση. Οι αντιδράσεις της αναγωγής του μετάλλου καθώς και της απόθεσης δε συμβαίνουν πολύ συχνά, αλλά αποτελούν μέρος χημικών διεργασιών. Όλες οι ανωτέρω αντιδράσεις πραγματοποιούνται με δαπάνη ηλεκτρονίων. Με βάση τις ανωτέρω επιμέρους αντιδράσεις ερμηνεύονται ουσιαστικά όλα τα θέματα της διάβρωσης. Στην περίπτωση σιδήρου εμβαπτισμένου σε

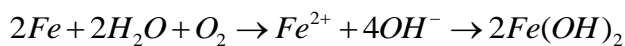
νερό ή θαλασσινό νερό που εκτίθεται στην ατμόσφαιρα και διαβρώνεται, η ανοδική αντίδραση είναι :



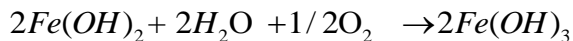
Αφού το υδατικό μέσο εκτίθεται στην ατμόσφαιρα, περιέχει διαλυμένο οξυγόνο. Το νερό και το θαλασσινό νερό είναι σχεδόν ουδέτερα διαλύματα και γι' αυτό η καθοδική αντίδραση είναι η ακόλουθη :



Έχοντας υπόψη ότι τα ιόντα του νατρίου και του χλωρίου δε συμμετέχουν στην αντίδραση, η συνολική αντίδραση είναι :



Από το διάλυμα κατακρημνίζεται υδροξείδιο του σιδήρου $Fe(OH)_3$



Ωστόσο, η ένωση αυτή δεν είναι σταθερή σε διαλύματα που περιέχουν οξυγόνο και έτσι οξειδώνεται σε σιδηρούχο άλας, που αποτελεί και το τελικό προϊόν (κοινή σκουριά):

Κατά τη διάβρωση μπορεί να συμβούν περισσότερες από μία αντιδράσεις αναγωγής ή/και οξείδωσης. Όταν διαβρώνεται ένα κράμα, στοιχεία του μετάλλου περνούν στο διάλυμα με τη μορφή των αντίστοιχων ιόντων. Επίσης περισσότερες από μία καθοδικές αντιδράσεις μπορεί να συμβούν κατά τη διάβρωση (όξινο διάλυμα που περιέχει O_2 , με αποτέλεσμα μεγαλύτερη δαπάνη ηλεκτρονίων και συνεπώς αύξηση του ρυθμού διάλυσης του μετάλλου. Συνεπώς, όξινα διαλύματα που περιέχουν διαλυμένο οξυγόνο είναι περισσότερο διαβρωτικά από εκείνα που δεν περιέχουν.

Επειδή οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής στη διάβρωση είναι αλληλοεξαρτώμενες,

μείωση του ρυθμού διάβρωσης μπορεί να επιτευχθεί με μείωση του ρυθμού πραγματοποίησης κάθε αντίδρασης.

Αν η επιφάνεια του μετάλλου καλύπτεται από βαφή ή άλλο μη αγώγιμο υλικό οι ρυθμοί οξείδωσης και αναγωγής μειώνονται δραστικά και η διάβρωση επιβραδύνεται. Οι αναστολείς διάβρωσης είναι ουσίες οι οποίες όταν προστίθενται σε διαβρωτικό μέσο μειώνουν τη διαβρωτικότητα του. Οι αναστολείς διάβρωσης δρουν παρεμβαίνοντας στην καθοδική αντίδραση, στην ανοδική ή και στις δύο. Πολλές από αυτές τις ουσίες είναι οργανικές. Δημιουργούν αδιαπέραστη μεμβράνη στην επιφάνεια του μετάλλου ή παρεμβαίνουν στην αντίδραση οξείδωσης ή αναγωγής. Αμίνες υψηλού μοριακού βάρους επιβραδύνουν την έκλυση υδρογόνου μειώνοντας έτσι το ρυθμό διάβρωσης. Είναι προφανές ότι η καλή αγωγιμότητα θα πρέπει να διατηρείται στο μέταλλο και στον ηλεκτρολύτη κατά τη διάβρωση. Βέβαια δεν είναι πρακτικό να αυξάνεται η ηλεκτρική αντίσταση του μετάλλου, αφού οι ανοδικές και οι καθοδικές περιοχές δεν είναι γνωστές και δεν μπορούν να προβλεφθούν. Ωστόσο, αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη συνεπάγεται μείωση της διάβρωσης. Το καθαρό νερό είναι πολύ λιγότερο διαβρωτικό από το ακάθαρτο ή το φυσικό νερό. Η χαμηλή διαβρωτικότητα του νερού υψηλής καθαρότητας οφείλεται στην υψηλή ηλεκτρική του αντίσταση.

1.1.1.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Όλα τα μέταλλα (και αυτά που προορίζονται για ναυπηγική χρήση) με εξαίρεση το χρυσό, τον υδράργυρο και το λευκόχρυσο δε βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μορφή αλλά σε οξειδωμένα (μεταλλεύματα). Έτσι, τα μεταλλεύματα μετατρέπονται σε μέταλλα με κατάλληλες φυσικοχημικές κατεργασίες στις οποίες απαιτείται ενέργεια .

Ένα μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔG) παραμένει στα μεταλλικά υλικά. Η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα τα μέταλλα να αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια από αυτή του αρχικού μεταλλεύματος. Κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών είναι συνήθως υλικό αναβαθμισμένο ενεργειακά σε σχέση με τις πρώτες ύλες του. Επομένως, σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, έχει την προδιάθεση να ελαττώσει την ελεύθερη ενέργεια (G) ή την ελεύθερη ενθαλπία (H) και να αυξήσει την εντροπία του (S). Έχει την τάση να υποβαθμιστεί ενεργειακά, γεγονός που στη περίπτωση των μετάλλων και των κραμάτων ισοδυναμεί με τάση προς οξείδωση (επιστροφή στην αρχική τους κατάσταση) με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Αυτή είναι η αιτία διάβρωσης των μεταλλικών υλικών.

Μια ηλεκτροχημική δράση, η οποία εξελίσσεται από μία κατάσταση A προς μία κατάσταση B , είναι θερμοδυναμικά δυνατή μόνο όταν η μετάβαση από την κατάσταση A στην κατάσταση B συνοδεύεται από μείωση της ελεύθερης ενέργειας ΔG του συστήματος. Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών δράσεων ισχύει :

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

όπου,

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση,

F : η σταθερά του Faraday ($96490 \text{ Cb} \cdot \text{mol}^{-1}$)

E : το δυναμικό ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων A και B .

Η μετάβαση από το A στο B δεν είναι δυνατή παρά μόνο όταν η διαφορά των δυναμικών ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων B και A είναι αρνητική ($\Delta E < 0$), δηλαδή όταν

$E_A > E_B$. Η παραπάνω συνθήκη αν και αναγκαία δεν είναι ικανή για την πραγματοποίηση της δράσης $A \rightarrow B$. Πρέπει, επιπλέον η ταχύτητα της δράσης να μην είναι αμελητέα.

Στον κάτωθι πίνακα, δίνεται η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας ΔG° κατά Gibbs κατά το σχηματισμό τεσσάρων χαρακτηριστικών οξειδίων μετάλλων σε θερμοκρασία 25°C (298°K).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG° κατά Gibbs

Οξειδοαναγωγική δράση	Οξείδιο	ΔG° σε kJ/mol
$2\text{Cu} + 1/2 \text{O}_2$	Cu_2O	-146.0
$\text{Fe} + 1/2 \text{O}_2$	FeO	-245.1
$2\text{Cr} + 3/2 \text{O}_2$	Cr_2O_3	-1058.1
$2\text{Al} + 3/2 \text{O}_2$	Al_2O_3	-1582.4

Φαίνεται ότι το αλουμίνιο Al έχει τη μεγαλύτερη τάση μεταξύ των τεσσάρων μετάλλων να μετατραπεί σε οξείδιο. Στην πράξη όμως το αλουμίνιο ενώνεται αμέσως με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας δημιουργώντας λεπτή στοιβάδα οξειδίου που είναι πολύ συνεκτική με το μέταλλο, με αποτέλεσμα να το προστατεύει από την περαιτέρω οξείδωση (παθητικοποίηση). Το φαινόμενο αυτό βρίσκει εφαρμογή ως μέθοδος προστασίας του Al (ανοδίωση).

Από τον πίνακα 1.1 φαίνεται επίσης ότι ο χαλκός έχει τη μικρότερη τάση σχηματισμού οξειδίου, που σημαίνει ότι δε διαβρώνεται εύκολα παρουσία οξυγόνου.

Από τα προηγούμενα εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- από τα θερμοδυναμικά δεδομένα μιας αντίδρασης, δε μπορεί να προβλεφθεί η εξέλιξη και η ταχύτητα της διάβρωσης στην πράξη.
- ο ρόλος του διαβρωτικού περιβάλλοντος είναι καθοριστικός.

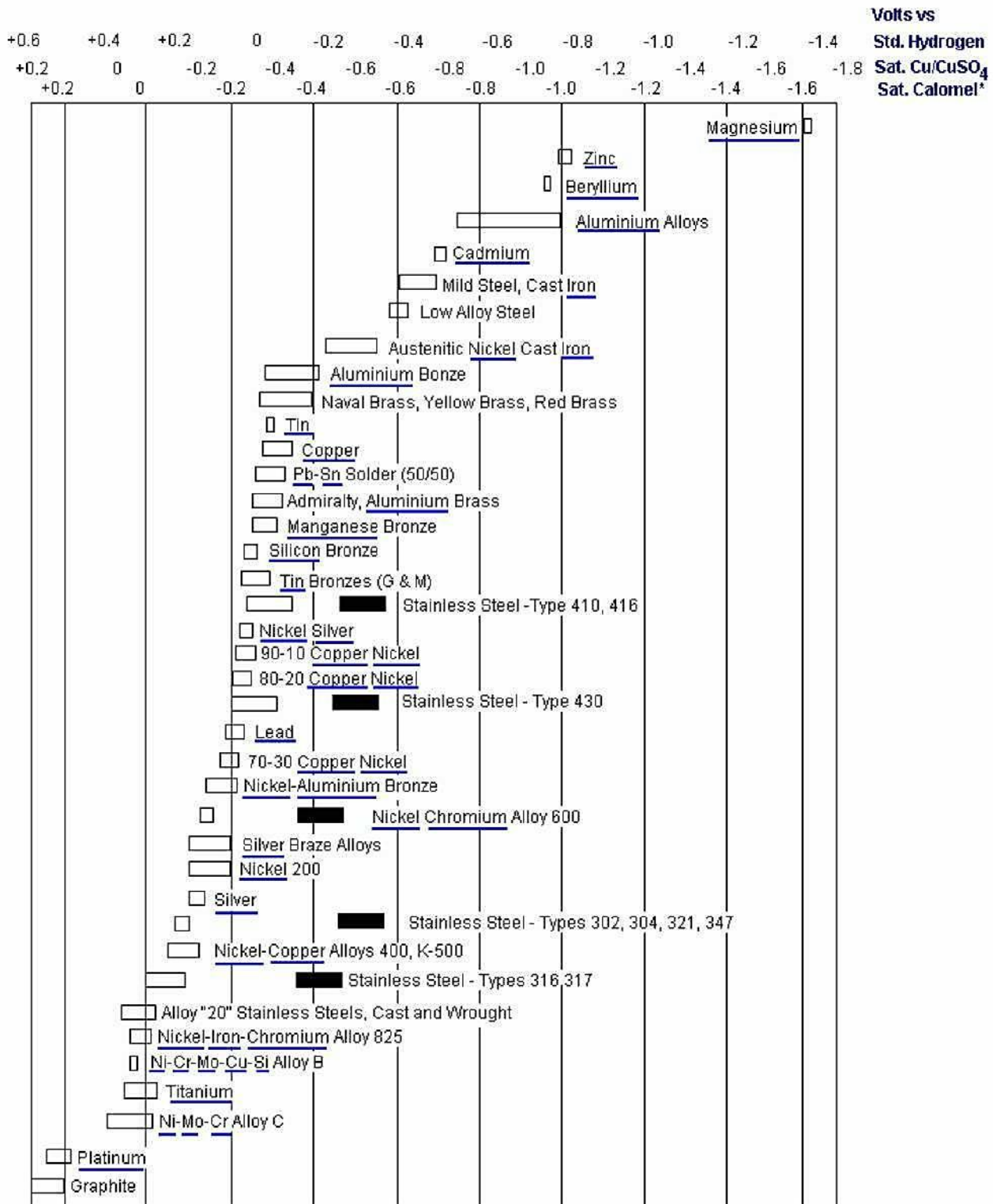
Σχετικό μέτρο τάσης για την διάβρωση ενός μετάλλου είναι το δυναμικό του ηλεκτροδίου του μετάλλου (μέταλλο διαλύματος των ιόντων του) ως προς ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς (π.χ. υδρογόνου, καλομέλινα, χαλκού/θεικού χαλκού, αργύρου/χλωριούχου αργύρου) σε αυστηρά καθορισμένες συνθήκες.

Η συστηματική κατάταξη των μετάλλων με ελαττούμενη προδιάθεση για οξείδωση είναι

η γνωστή ηλεκτροχημική σειρά των στοιχείων. Όμως η κατάταξη αυτή έχει σχετική αξία στη μελέτη της διάβρωσης για δύο λόγους :

- αναφέρεται σε καθαρά μέταλλα και όχι σε κράματα που χρησιμοποιούνται στην πράξη,
- το ηλεκτρολυτικό διάλυμα δεν αντιστοιχεί στο διαβρωτικό περιβάλλον στη πράξη.

Αυτό οδήγησε στη διαμόρφωση πρακτικών πινάκων ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των μετάλλων και των κραμάτων τους. Ένας τέτοιος πίνακας είναι αυτός που ακολουθεί . Στον πίνακα αυτό φαίνονται οι τιμές δυναμικών διαφόρων μετάλλων ως προς τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια αναφοράς (υδρογόνου, χαλκού/θειικού χαλκού και καλομέλινα) για ταχύτητες ροής θαλασσινού νερού από 2.4 έως 4 m/sec και σε θερμοκρασιακή διακύμανση από 10 - 27°C.



ΣΧΗΜΑ 1.2 Γαλβανική σειρά στοιχείων και κραμάτων σε θαλασσινό νερό

1.1.1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι μέθοδοι αυτές ανήκουν στην κατηγορία των επιταχυνόμενων εργαστηριακών δοκιμών. Κυρίως έχουν ως σκοπό τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της διεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος και εφαρμόζονται για τη διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης. Οι μέθοδοι αυτοί είναι είτε απλές είτε πιο σύνθετες.

Ένα από τα βασικά μεγέθη που μετράται είναι το δυναμικό διάβρωσης, E_{corr} , και η μεταβολή του συναρτήσει του χρόνου. Η μέθοδος αυτή μας δίνει πληροφορίες για τη σχετική προδιάθεση των μετάλλων προς διάβρωση, καθώς και για τη διαμόρφωση και εν συνεχεία τη ρήξη του παθητικού στρώματος. Η πλειοψηφία των ηλεκτροχημικών μεθόδων στηρίζεται στη μετατόπιση ενός ηλεκτροδιακού συστήματος από την ισορροπία του και την καταγραφή της απόκρισής του. Αυτό κυρίως επιτυγχάνεται με την πόλωση του δοκιμίου, δηλαδή την επιβολή ενός δυναμικού μεταξύ των άκρων του δοκιμίου (ηλεκτρόδιο εργασίας) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου, με σκοπό με τη δημιουργία ανόδου ή/και καθόδου, ανάλογα με το προς μελέτη φαινόμενο κάθε φορά. Έτσι, λαμβάνονται καμπύλες πόλωσης ή μέσω ποτενσιοδυναμικών (επιβολή ενός συνεχώς μεταβαλλόμενου δυναμικού και μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος) ή μέσω εντασιοδυναμικών (επιβολή μιας συνεχώς μεταβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος και μέτρηση του δυναμικού) ή μέσω χρονοδυναμοστατικών και χρονοεντασιοστατικών (επιβάλλεται δυναμικό ή πυκνότητα ρεύματος και λαμβάνονται οι καμπύλες σε συνάρτηση με το χρόνο) μεθόδων.

Οι κυριότερες ηλεκτροχημικές μέθοδοι είναι οι ακόλουθες:

Μεταβατικές καμπύλες πόλωσης:

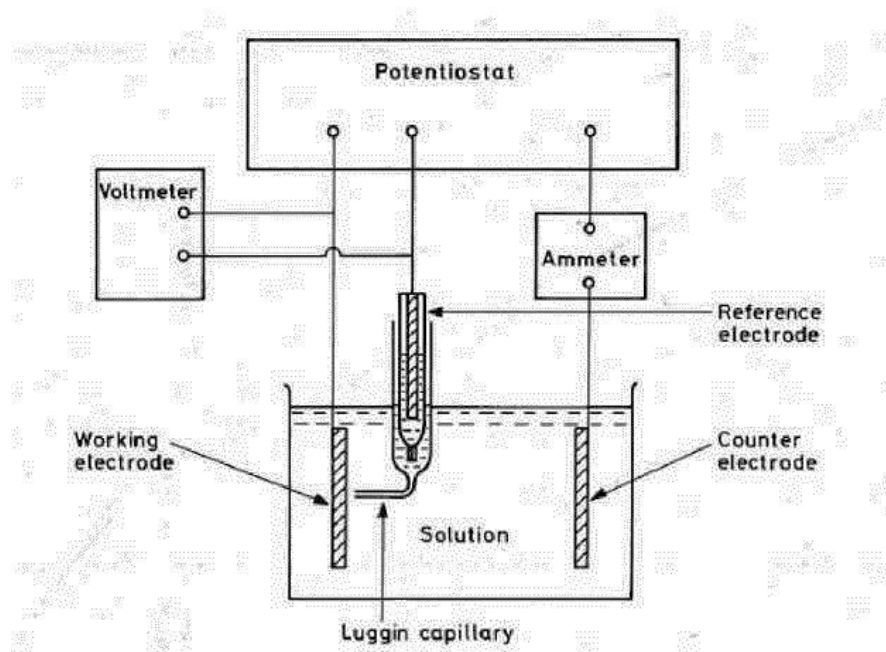
- Ποτενσιοδυναμικών καμπυλών πόλωσης :
Γραμμικής πόλωσης
Προεκβολής των ευθειών Tafel

- Σύνθετης (μιγαδικής) αντίστασης
- Κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωση

Καμπύλες πόλωσης μόνιμης κατάστασης:

- Γαλβανοστατικές δοκιμές
- Ποτενσιοστατικές δοκιμές

Η μέτρηση του ρυθμού διάβρωσης με τη μέθοδο των καμπυλών πόλωσης, βασίζεται στη **θεωρία του μικτού δυναμικού**. Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη μέθοδο αυτή σε κάθε περίπτωση, αποτελείται από ένα κελί που περιέχει το διαβρωτικό διάλυμα και στο οποίο τοποθετείται το ηλεκτρόδιο του εξεταζόμενου μετάλλου (working electrode) και ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary ή counter electrode, συνήθως από λευκόχρυσο). Χρησιμοποιείται επίσης και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, π.χ. καλομέλινα) το οποίο για λόγους ακρίβειας της μέτρησης μπορεί να τοποθετηθεί σε ξεχωριστό δοχείο με ειδικό διάλυμα και η επαφή του με το διαβρωτικό διάλυμα του κελιού γίνεται με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο (γέφυρα). Μέρος της διάταξης αποτελεί και ένας ποτενσιοστάτης που φαίνεται εδώ:



ΣΧΗΜΑ 1.3 Σχηματικό διάγραμμα διάταξης για τον καθορισμό των καμπυλών πόλωσης μετάλλου με τη χρήση ποτενσιοστάτη.

Σύμφωνα με τη **θεωρία του μικτού δυναμικού**, κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να χωριστεί σε δύο ή περισσότερες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, κατά τη διάρκεια των οποίων δεν έχουμε συγκέντρωση ηλεκτρικού φορτίου (η ηλεκτροχημική αντίδραση λαμβάνει χώρα απουσία οιασδήποτε εφαρμογής εξωτερικής τάσης). Σε ένα διαβρώνόμενο σύστημα, η οξείδωση του μετάλλου (διάβρωση) και η αναγωγή κάποιων στοιχείων στο διάλυμα λαμβάνει χώρα με τον ίδιο ρυθμό και έτσι το μετρούμενο ρεύμα στο δίκτυο είναι μηδέν.

Όταν ένα μέταλλο ή κράμα έρχεται σε επαφή με ένα διάλυμα, θεωρείται η ύπαρξη ενός δυναμικού, το οποίο εξαρτάται από το ίδιο το μέταλλο και τη φύση του διαλύματος.

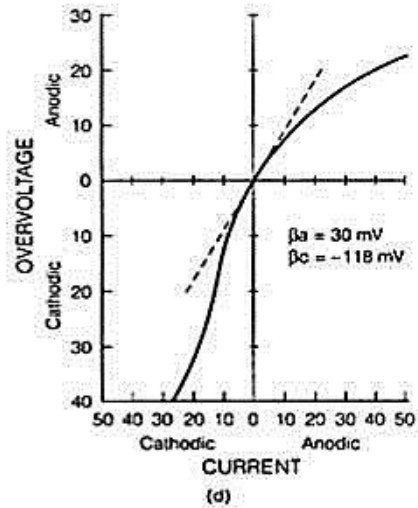
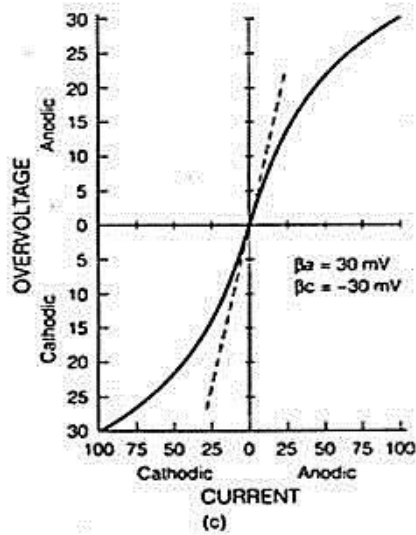
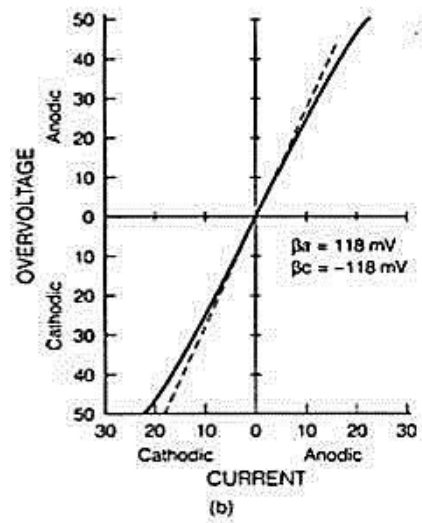
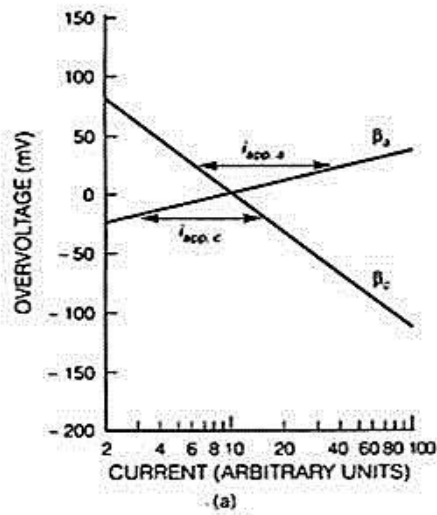
Μέθοδος Γραμμικής Πόλωσης ή Αντίστασης Πόλωσης (Linear Polarization ή Polarization Resistance)

Η ηλεκτροχημική τεχνική πολωτικής αντίστασης χρησιμοποιείται για να μετρήσει απόλυτους ρυθμούς διάβρωσης, εκφρασμένους σε milli-inches ανά έτος (mpy) ή σε mils ανά έτος (mmpy), όπου $1\text{ mpy} = 0.0254\text{ mmpy}$. Οι μονάδες αυτές αντιστοιχούν στο πάχος δοκιμίου που διαβρώνεται σε διάστημα ενός έτους. Μετρήσεις αντίστασης πόλωσης μπορούν να γίνουν πολύ γρήγορα, συνήθως σε λιγότερο από 10 λεπτά. Η αντίσταση πόλωσης (Polarization resistance, R_p) αναφέρεται επίσης και ως γραμμική πόλωση (Linear Polarization).

Οι μετρήσεις αντίστασης πόλωσης εφαρμόζονται σαρώνοντας ένα εύρος δυναμικού το οποίο είναι κοντά στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} . Το εύρος αυτού του δυναμικού είναι $\pm 25\text{ mV}$ γύρω από το E_{corr} . Το ρεύμα που προκύπτει σχεδιάζεται ως προς το δυναμικό.

β_a, β_c : ανοδική και καθοδική σταθερά Tafel αντίστοιχα, οι οποίες καθορίζονται από το γράφημα Tafel (Volts /decade of current)

i_{corr} : ρεύμα διάβρωσης (μA)



ΣΧΗΜΑ 1.4 Υποθετικές ανοδικές και καθοδικές καμπύλες πόλωσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη σχεδίαση προσομοιωμένων πειραματικών καμπυλών πόλωσης σε γραμμικές συντεταγμένες με χρήση των σταθερών Tafel β_a, β_c

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

Το i_{corr} σχετίζεται άμεσα με τον ρυθμό διάβρωσης δηλαδή Corrosion Rate (C.R.) μέσω της ακόλουθης ισότητας:

$$Corrosion Rate = \frac{0,13 \cdot I_{corr} \cdot (E.W.)}{d}$$

E.W.: ισοδύναμο βάρος του μετάλλου που εξετάζεται (g)

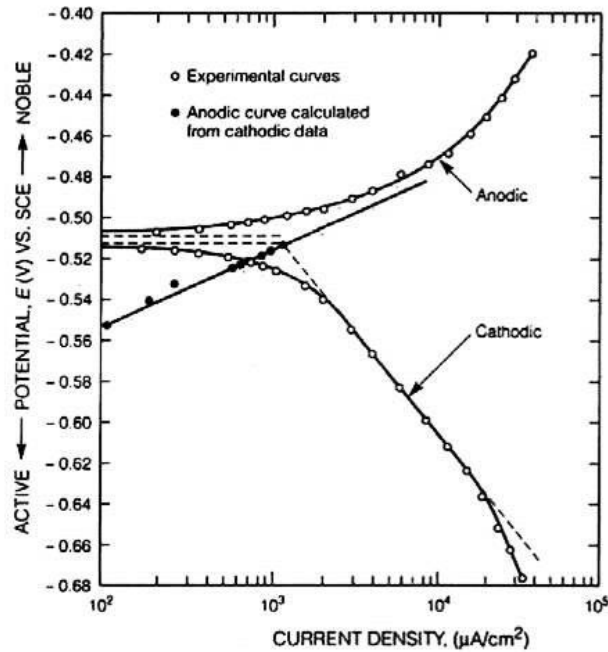
d: πυκνότητα του μετάλλου (g/cm^3)

I_{corr} : πυκνότητα ρεύματος ($\mu\text{A/cm}^2$).

Η μέθοδος Προεκβολής των ευθειών Tafel.

Θεωρία ηλεκτροχημικής διάβρωσης και γραφήματα Tafel

Η μέθοδος προεκβολής ευθειών Tafel για τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης εφαρμόστηκε από τους Wagner και Traud για την επιβεβαίωση της θεωρίας του μικτού δυναμικού. Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιούνται δεδομένα μετρήσεων ανοδικής και καθοδικής πόλωσης. Στο δείγμα του μετάλλου (ηλεκτρόδιο εργασίας) εφαρμόζεται καθοδικό ρεύμα, μέσω βοηθητικού ηλεκτροδίου από κάποιο αδρανές υλικό, όπως πλατίνα. Το ρεύμα μετράται με αμπερόμετρο και το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας προσδιορίζεται σε σχέση με ηλεκτρόδιο αναφοράς μέσω κυκλώματος ποτενσιοστάτη. Πρακτικά, το ρεύμα αυξάνεται μειώνοντας την τιμή της μεταβλητής αντίστασης R. Το δυναμικό και το ρεύμα σε διάφορα σημεία προσδιορίζονται αυτόματα.



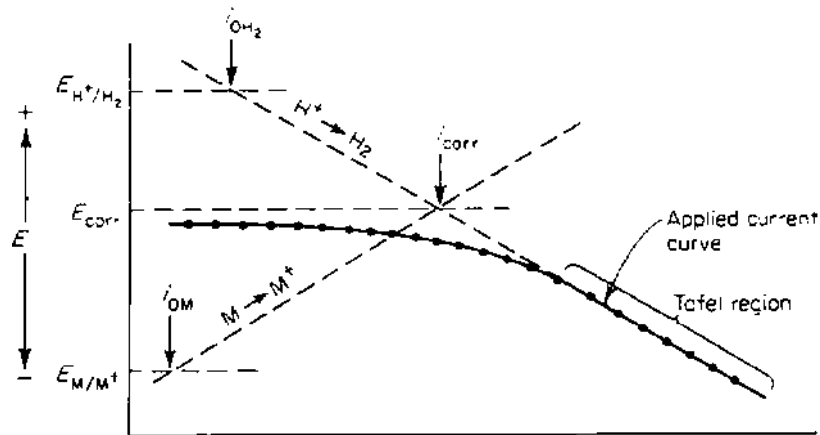
ΣΧΗΜΑ 1.5 Γράφημα Tafel

Ας θεωρήσουμε τα δεδομένα από την καθοδική πόλωση μετάλλου M σε όξινο απαερωμένο διάλυμα. Πριν την εφαρμογή του καθοδικού ρεύματος, το βολτόμετρο δείχνει το δυναμικό διάβρωσης του δοκιμίου E_{cor} σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η καμπύλη της πόλωσης σημειώνεται από σημεία και συνεχή γραμμή. Η καμπύλη είναι μη γραμμική για χαμηλές τιμές ρεύματος, αλλά σε υψηλότερες τιμές ρεύματος γίνεται γραμμική σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα.

Το εφαρμοζόμενο καθοδικό ρεύμα ισούται με τη διαφορά μεταξύ του ρεύματος που αντιστοιχεί στην αντίδραση αναγωγής και στην αντίδραση οξειδωσης. Με βάση το άνωθεν σχήμα, είναι φανερό ότι για σχετικά υψηλές τιμές το εφαρμοζόμενο ρεύμα αρχίζει να προσεγγίζει το συνολικό καθοδικό ρεύμα, δεδομένου ότι το αντίστοιχο ανοδικό ρεύμα γίνεται αμελητέο.

Πρακτικά η εφαρμοζόμενη καμπύλη πόλωσης γίνεται γραμμική σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα σε δυναμικό περίπου 50mV πιο υψηλό από το δυναμικό διάβρωσης. Αυτή η περιοχή αναφέρεται ως περιοχή Tafel. Στο κάτωθι διάγραμμα οι συνολικές ανοδικές και

καθοδικές καμπύλες πόλωσης που αντιστοιχούν στην έκλυση υδρογόνου και στη διάβρωση του μετάλλου εμφανίζονται ως διακεκομμένες γραμμές.



ΣΧΗΜΑ 1.6 Καμπύλη καθοδικής πόλωσης μετάλλου σε διάλυση σε προεκβολή Tafel

Για σχετικά υψηλή εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος η θεωρητική και η πειραματική καμπύλη συμπίπτουν. Για τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης από μετρήσεις ηλεκτροχημικής πόλωσης, η περιοχή Tafel προεκβάλλεται έως το δυναμικό διάβρωσης. Στο δυναμικό διάβρωσης, ο ρυθμός έκλυσης υδρογόνου είναι ίσος με το ρυθμό διάλυσης του μετάλλου και το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο ρυθμό διάβρωσης του συστήματος που εκφράζεται με την πυκνότητα ρεύματος.

Ηλεκτροχημικά, η μέτρηση του ρυθμού διάβρωσης, βασίζεται στον καθορισμό του ρεύματος οξείδωσης στο δυναμικό διάβρωσης. Αυτό το ρεύμα οξείδωσης, καλείται και ρεύμα διάβρωσης, i_{corr} . Ένα γράφημα Tafel, εκπονείται για να καθορίσει πειραματικά το ρεύμα διάβρωσης i_{corr} , από το οποίο υπολογίζεται ο ρυθμός διάβρωσης.

Υπολογισμός ρυθμού διάβρωσης

Το ρεύμα διάβρωσης i_{corr} προκύπτει από ένα γράφημα Tafel προεκτείνοντας το γραμμικό τμήμα της καμπύλης στο E_{corr} όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. Ο ρυθμός

διάβρωσης, δηλαδή το Corrosion Rate (C.R.), μπορεί να υπολογισθεί από το i_{corr} , χρησιμοποιώντας την εξίσωση :

$$Corrosion\ Rate = \frac{0,13 \cdot I_{corr} \cdot (E.W.)}{d}$$

όπου :

E.W. : ισοδύναμο βάρος διάβρωσης (g)

d : πυκνότητα (g/cm^3)

I_{corr} : πυκνότητα ρεύματος ($\mu A/cm^2$).

Το ανοδικό και καθοδικό τμήμα της καμπύλης Tafel, περιγράφεται από την εξίσωση Tafel :

$$\eta = \beta \cdot \log \frac{i}{i_{corr}} \Rightarrow \eta = \beta \cdot (\log i - \log i_{corr})$$

όπου

η = διαφορά δυναμικού του δοκιμίου και του δυναμικού διάβρωσης

β = σταθερά Tafel

i_{corr} = ρεύμα στο η (μA).

Οι σταθερές Tafel, β_a , β_c πρέπει να υπολογίζονται και για το ανοδικό και για το καθοδικό τμήμα του γραφήματος Tafel. Η μονάδα των σταθερών Tafel είναι mV/decade ή V/decade.

Οι σταθερές Tafel χρησιμοποιούνται για να υπολογίσουμε τον ρυθμό διάβρωσης με την μέθοδο της αντίστασης πόλωσης.

Υπολογισμοί ρυθμού διάβρωσης από το ρεύμα διάβρωσης

Σύμφωνα με το νόμο του Faraday :

$$Q = \frac{n \cdot F \cdot W}{M}$$

όπου :

Q = Coulombs

n = αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετείχαν στην ηλεκτροχημική αντίδραση

F = η σταθερά Faraday που είναι ίση με $96487 \text{ Cb} \cdot \text{mol}^{-1}$

W = βάρος ηλεκτροενεργών σωματιδίων

M = μοριακό βάρος.

Από την εξίσωση λύνοντας ως προς W,

$$W = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}$$

Ισχύει ότι το ισοδύναμο βάρος είναι $(E.W.) = M/n$

Άρα,

$$W = \frac{Q \cdot (E.W.)}{F}$$

$$Q = i \cdot t \Rightarrow W = \frac{i \cdot t \cdot (E.W.)}{F}$$

Επίσης w/t είναι ο ρυθμός διάβρωσης σε g/sec. Ο ρυθμός διάβρωσης εκφράζεται με mils per year (mpy). Αυτές οι μονάδες παρέχουν μια ένδειξη του βάθους της διάβρωσης.

Διαιρώντας την παραπάνω ισότητα με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και την πυκνότητα, έχουμε:

$$C.R. = \frac{Q}{d \cdot A} = \frac{i \cdot (E.W.)}{d \cdot F \cdot A}, \text{ σε (cm/sec)}$$

Η μετατροπή δευτερολέπτου σε χρόνια, εκατοστόμετρα σε mils και της σταθεράς του Faraday από $Asec/eq$ σε μA οδηγεί από την προηγούμενη σχέση στην εξής :

$$C.R. = \frac{i \cdot (E.W.) \cdot 31.6 \cdot 10^6 \cdot 10^3}{d \cdot F \cdot A \cdot 2.5 \cdot 10^6}$$

Εκφράζοντας το λόγο i/A ως πυκνότητα ρεύματος και κάνοντας τις αριθμητικές πράξεις καταλήγουμε στον τύπο :

$$Corrosion Rate = \frac{0.13 \cdot I_{corr} \cdot (E.W.)}{d}, \text{ σε } mpy$$

όπου :

E.W. : ισοδύναμο βάρος διάβρωσης (g)

d : πυκνότητα υλικού ηλεκτροδίου (g/cm^3)

I_{corr} : πυκνότητα ρεύματος ($\mu A/cm^2$).

Η παραπάνω σχέση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης από το i_{corr} .

Υπό ιδανικές συνθήκες, η ακρίβεια της μεθόδου Tafel αντιστοιχεί ή είναι μεγαλύτερη από συμβατικές μεθόδους απώλειας μάζας. Με την τεχνική αυτή μπορούν να μετρηθούν εξαιρετικά χαμηλοί ρυθμοί διάβρωσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συνεχή καταγραφή του ρυθμού αυτού. Αν και μπορεί να γίνει γρήγορα και με μεγάλη ακρίβεια υπάρχουν διάφοροι περιορισμοί που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη. Η περιοχή Tafel θα πρέπει να εκτείνεται για πυκνότητα ρεύματος τουλάχιστον μιας τάξης μεγέθους. Επίσης

η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί με ακρίβεια σε συστήματα όπου συμβαίνει μια μόνο διεργασία αναγωγής. Συνοψίζοντας, η μέθοδος Tafel είναι πολύ χρήσιμη και μπορεί να εφαρμοστεί, υπό συγκεκριμένες συνθήκες για τον ταχύ προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης.

1.1.2 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [2], [3], [4], [5], [6]

Η ταξινόμηση των ειδών και μορφών της διάβρωσης γίνεται με βάση τους παράγοντες που αναφέρονται ακολούθως. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα μέταλλα, με την αυστηρή ηλεκτροχημική επεξήγηση του ορισμού της διάβρωσης, δηλαδή την απομάκρυνση ηλεκτρονίων από την μεταλλική επιφάνεια, δεν απαιτείται άμεση επαφή του μετάλλου με το διαβρωτικό περιβάλλον (υγρασία ή οξυγόνο) για να διαβρωθούν. Η διαφοροποίηση του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται το μέταλλο δεν επηρεάζει το γεγονός της πραγματοποίησης ή μη της διάβρωσης. Λόγω όμως της διαφορετικής επίδρασης που έχουν οι συνθήκες του εκάστοτε διαβρωτικού περιβάλλοντος στα χαρακτηριστικά της διάβρωσης (ταχύτητα, ρυθμός, αποτέλεσμα, συνέπειες κλπ) υπάρχει η ακόλουθη ταξινόμηση:

Η διάβρωση αρχικά ταξινομείται με βάση τη φύση του περιβάλλοντος στο οποίο λαμβάνει χώρα το φαινόμενο. Δηλαδή:

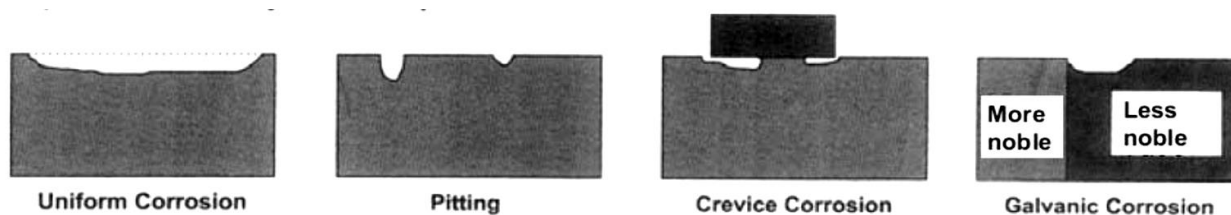
-Υγρή διάβρωση ή απλώς διάβρωση: Η υγρή διάβρωση λαμβάνει χώρα παρουσία υδατικού διαλύματος ή υγρασίας.

-Ξηρή Διάβρωση ή οξειδωση: Αναφέρεται στη διάβρωση που λαμβάνει χώρα απουσία υγρού στοιχείου σε ξηρό αέριο περιβάλλον. Το συγκεκριμένο είδος προκαλείται από ατμούς και αέρια και συνήθως κάτω από υψηλές θερμοκρασίες.

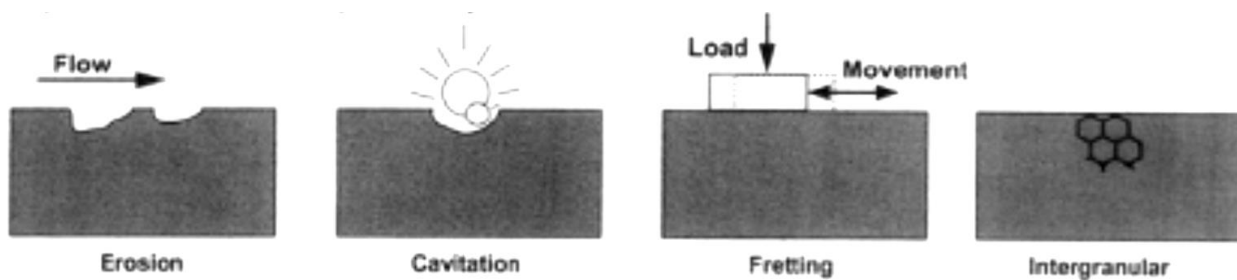
Μία ακόμα ταξινόμηση γίνεται με βάση το αίτιο που προκαλεί τη διάβρωση και χωρίζεται σε: ηλεκτροχημική, χημική, μηχανική και μικροβιολογική.

Στο μεγαλύτερο μέρος της βιβλιογραφίας, η διάβρωση ταξινομείται με βάση τον μηχανισμό της διάβρωσης, σε συνδυασμό με τη μορφή του διαβρωμένου μετάλλου. Αυτός ο τρόπος ακολουθείται παρακάτω, όπου παρατίθενται μία συνοπτική περιγραφή των ειδών της διάβρωσης.

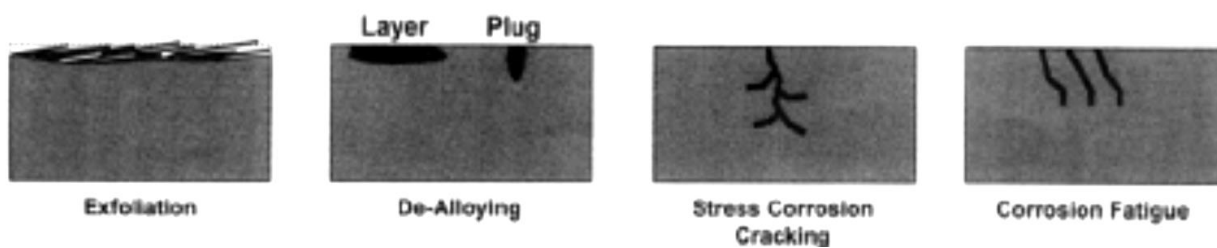
α.



β.



γ.



ΣΧΗΜΑ 1.7 Απλή απεικόνιση των διάφορων μορφών διάβρωσης.

Είδη διάβρωσης που εντοπίζονται μέσω (α) οπτικής επιθεώρησης, (β) ειδικών εργαλείων και (γ) μικροσκοπικής εξέτασης.

1.1.2.1 ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ Η ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (UNIFORM OR GENERAL CORROSION)

Η ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση, όπως υπονοεί και ο όρος, καταλήγει σε μία σχεδόν ομοιόμορφη διείδυση (ή μείωση του πάχους) καθ' όλη την εκτεθειμένη επιφάνεια του μετάλλου ή στο μεγαλύτερο μέρος αυτής. Η γενική επίθεση επέρχεται από τοπική δράση διαβρωτικού κελιού, δηλαδή πολλαπλές άνοδοι και κάθοδοι λειτουργούν πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Η θέση των ανοδικών και των καθοδικών περιοχών μετακινείται πάνω στην επιφάνεια, καταλήγοντας σε ομοιόμορφη διάβρωση.

Η ομοιόμορφη διάβρωση αντιπροσωπεύει τη σοβαρότερη καταστροφή που μπορεί να υποστεί ένα μέταλλο. Αυτή η μορφή της διάβρωσης δεν είναι σοβαρή από την τεχνική οπτική, επειδή η ζωή του μεταλλικού στοιχείου μπορεί να εκτιμηθεί με σχετικά απλά πειράματα. Τα πειράματα αυτά επιτρέπουν την παρακολούθηση της απώλειας μάζας και μπορεί να υπολογιστεί η μείωση του πάχους ως συνάρτηση του χρόνου. Η μορφή αυτή της διάβρωσης συνήθως προκύπτει από την έκθεση στην ατμόσφαιρα (ειδικά σε επιβαρυμένα, με έντονη μόλυνση περιβάλλοντα), σε νερά γλυκά, στάσιμα και θαλασσινά ή σε απόβλητα και χημικά.

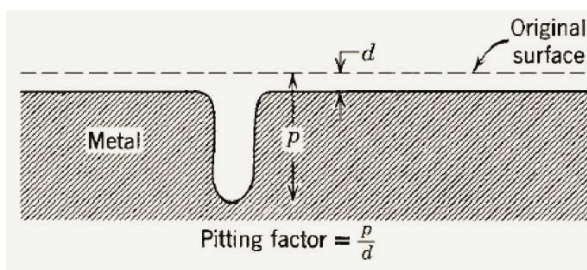
Όλα τα μέταλλα επηρεάζονται από την ομοιόμορφη διάβρωση, αν και υλικά που παθητικοποιούνται όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας ή τα κράματα νικελίου - χρωμίου συνήθως υπόκεινται σε τοπικές μορφές διάβρωσης. Η οξείδωση (rusting) του χάλυβα, η πράσινη πατίνα που σχηματίζεται στο χαλκό και η αμαύρωση του ασημιού αποτελούν τυπικά παραδείγματα ομοιόμορφης διάβρωσης. Σε τέτοιες αντιδράσεις λεπτά σχετικά προστατευτικά φιλμ δημιουργούνται και η επιφάνεια του μετάλλου παραμένει λεία.



ΣΧΗΜΑ 1.8 Ομοιόμορφη διάβρωση

1.1.2.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ (PITTING CORROSION)

Αποτελεί ένα είδος τοπικής διάβρωσης, όπου ο ρυθμός της διάβρωσης είναι μεγαλύτερος σε κάποιες περιοχές από ότι σε άλλες. Εάν σημαντική επίθεση περιορίζεται σε μικρού μεγέθους περιοχή του μετάλλου, λειτουργώντας ως άνοδος, οι προκύπτουσες οπές θα είναι βαθιές. Εάν η περιοχή της επίθεσης είναι σχετικά μεγαλύτερη και όχι τόσο βαθιά, οι οπές λέγονται ρηχές. Το βάθος των ρωγμών μερικές φορές εκφράζεται από τον παράγοντα των βελονισμών (pitting factor), δηλαδή το λόγο της βαθύτερης διείσδυσης των ρωγμών στο μέταλλο προς τη μέση διείσδυση όπως αυτή καθορίζεται από την απώλεια μάζας του δοκιμίου. Ένας μοναδιαίος παράγοντας βελονισμών αντιπροσωπεύει γενική επίθεση της διάβρωσης.



ΣΧΗΜΑ 1.9 αναπαράσταση οπής σε σχέση με τη μέση διείσδυση στο μέταλλο και τον παράγοντα βελονισμού (Pittingfactor)

Μέταλλα τα οποία τοποθετούνται στο έδαφος διαβρώνονται σχηματίζοντας ρηχές οπές, ενώ οι ανοξείδωτοι χάλυβες βυθισμένοι στο θαλασσινό νερό διαβρώνονται χαρακτηριστικά με σχηματισμό βαθιών οπών. Πολλά μέταλλα, όταν βρίσκονται σε υγρά υψηλής ταχύτητας υποβάλλονται σε ένα είδος διάβρωσης με βελονισμούς, τη λεγόμενη διάβρωση λόγω πρόσκρουσης (impingement attack).

Η διάβρωση εκτριβής προκύπτει από μικρή σχετική κίνηση (όπως η παλινδρόμηση) δύο υλικών σε επαφή, εκ των οποίων το ένα είναι μέταλλο. Η διάβρωση αυτή, συνήθως οδηγεί σε μία σειρά από οπές στην μεταλλική διεπιφάνεια. Τα προϊόντα της διάβρωσης εκτριβής συνήθως γεμίζουν τα κενά των οπών, με αποτέλεσμα αυτές να μην είναι ορατές, παρά μόνο μετά την αφαίρεση αυτών.

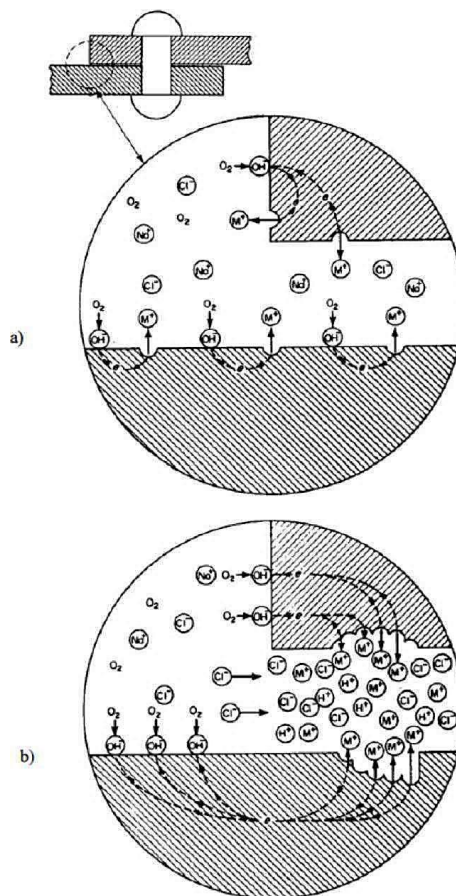


ΣΧΗΜΑ 1.10 Διάβρωση Βελονισμών.

1.1.2.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΡΑΓΗΣ (CREVICE CORROSION)

Η διάβρωση χαραγής αποτελεί και αυτή μία τοπική μορφή διάβρωσης, η οποία λαμβάνει χώρα σε ρωγμές όπου το μέγεθος του κενού της ρωγμής είναι αρκετά ευρύ ώστε να επιτρέπει στο υγρό να εισχωρεί μέσα στη ρωγμή αλλά και αρκετά στενό ώστε να είναι στάσιμο. Είναι αποτέλεσμα διαφοράς συγκεντρώσεων σε οξυγόνο, σε συνδέσεις, σε κοχλίες, εκεί γενικά που ευνοείται η συγκέντρωση και η στασιμότητα των υγρών.

Η διάβρωση χαραγής μπορεί να εμφανιστεί σε οποιοδήποτε είδους περιβάλλον και μέταλλο. Ωστόσο, πλέον επιρρεπή σε αυτού του τύπου τη διάβρωση είναι τα μέταλλα που έχουν προπαθητικοποιηθεί ή που έχουν την τάση να παθητικοποιούνται (ανοξειδωτοι χάλυβες, αλουμίνιο, μη κραματωμένος ή μικροκραματωμένος χάλυβας σε λιγότερο αλκαλικά περιβάλλοντα), όταν αυτά εκτίθενται σε διαβρωτικά στοιχεία όπως το χλώριο, γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία του φιλμ, με αποτέλεσμα το περιβάλλον υγρό να εισχωρήσει μέσα στη ρωγμή και να έρθει σε απευθείας επαφή με το μέταλλο.



ΣΧΗΜΑ 1.11 Διάβρωση Χαραγής. (α) αρχικό (β) επόμενο στάδιο

1.1.2.4 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (GALVANIC CORROSION)

Όταν υπάρχει επαφή μεταξύ ενός περισσότερο και ενός λιγότερο δραστικού μετάλλου, με απαραίτητη προϋπόθεση την ύπαρξη ηλεκτρολύτη ώστε το κύκλωμα να είναι κλειστό, ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται στο τελευταίο και μειώνεται στο πρώτο.

Οι γαλβανικές σειρές των μετάλλων δείχνουν πως θα είναι η ροή του ρεύματος μεταξύ

δύο μετάλλων και ποιο από τα δύο μέταλλα θα διαβρωθεί όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή και παρουσία ενός ηλεκτρολύτη (για παράδειγμα νερό).

Όταν δύο διαφορετικά μέταλλα συνδέονται με ηλεκτρικό κύκλωμα και τοποθετούνται σε αγωγίμο μέσο (ηλεκτρολύτης), υπάρχει διαφορά δυναμικού. Αυτή η διαφορά δυναμικού αποτελεί την κινητήρια δύναμη που οδηγεί στη διάλυση του λιγότερο ευγενούς μετάλλου. Μειώνει επίσης την τάση του περισσότερο ευγενούς μετάλλου να διαβρωθεί. Παρατηρείται ότι ο χρυσός και η πλατίνα παρουσιάζουν το υψηλότερο δυναμικό (περισσότερο ευγενή ή αλλιώς κάθοδοι), ενώ ο ψευδάργυρος και το μαγνήσιο είναι στο τέλος της λίστας, δηλαδή εμφανίζουν το χαμηλότερο δυναμικό. Αυτή είναι και η αρχή πάνω στην οποία βασίζεται και η προστασία των σκαφών μέσω της μεθόδου των θυσιαζόμενων ανόδων. Παρατηρούμε ότι μερικά υλικά βρίσκονται σε δύο θέσεις στον πίνακα. Αυτό εξηγείται από την τάση που έχουν μερικά μέταλλα και κράματα να σχηματίζουν ένα προστατευτικό στρώμα, ειδικά σε οξειδωτικά περιβάλλοντα. Αυτό το φιλμ κατευθύνει το μετρούμενο δυναμικό προς μία πιο ευγενή θέση. Σε αυτή την κατάσταση το υλικό θεωρείται παθητικοποιημένο.

Ο ακριβής τρόπος με τον οποίο θα συμπεριφερθεί ένα υλικό μπορεί να προβλεφθεί από την θέση του στον πίνακα. Όταν πρέπει να επιλεγούν διαφορετικά μέταλλα, η επιλογή τους πρέπει να γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε αυτά να βρίσκονται σε κοντινές θέσεις στον πίνακα των γαλβανικών σειρών, γιατί σε διαφορετική περίπτωση, ο ρυθμός της διάβρωσης θα είναι ιδιαίτερα αυξημένος.

Ο ρυθμός της διάβρωσης επηρεάζεται ακόμα από τις σχετικές περιοχές που αποτελούν την άνοδο και την κάθοδο. Επειδή το ρεύμα ρέει από την άνοδο προς την κάθοδο, ο συνδυασμός μικρής ανοδικής περιοχής και μεγάλης καθόδου είναι ανεπιθύμητος. Η διάβρωση της ανόδου μπορεί να είναι 100 - 1000 φορές μεγαλύτερη από την περίπτωση όπου οι δύο περιοχές είναι ίσες. Στην ιδανική περίπτωση, θα πρέπει η ανοδική περιοχή να είναι μεγαλύτερη της καθοδικής.

Η παθητικοποίηση του ανοξειδώτου χάλυβα είναι αποτέλεσμα της παρουσίας του προστατευτικού φιλμ οξειδίων που έχει σχηματιστεί στην επιφάνεια. Στα περισσότερα περιβάλλοντα έκθεσης των μετάλλων, αυτά παραμένουν στην κατάσταση παθητικοποίησης και τείνουν να αποτελούν κάθοδο σε σχέση με το σίδηρο ή τον χάλυβα. Όταν οι συγκεντρώσεις του χλωρίου είναι υψηλές, όπως στο θαλασσίνο νερό, θα επέλθει

αλλαγή προς πιο ενεργή κατάσταση. Η έλλειψη οξυγόνου αποτελεί επίσης αιτία για τέτοιου είδους αλλαγή κατάστασης. Αυτό λαμβάνει χώρα όταν δεν υπάρχει ελεύθερη δίοδος προς το οξυγόνο, όπως στις ρωγμές.

Διαφορές στη συγκέντρωση της υγρασίας και στην ανθεκτικότητα απέναντι στη διάβρωση θεωρούνται υπεύθυνες για τη δημιουργία ανοδικών και καθοδικών περιοχών. Όπου υπάρχουν διαφορές στη συγκέντρωση του οξυγόνου στο νερό με το οποίο βρίσκονται σε επαφή τα μέταλλα σε διαφορετικές περιοχές, αναπτύσσονται άνοδοι και κάθοδοι στα σημεία όπου οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλές. Οι περιοχές του μετάλλου που βρίσκονται υπό καταπόνηση τείνουν να αποτελούν την άνοδο, ενώ οι μη καταπονημένες περιοχές την κάθοδο.



ΣΧΗΜΑ 1.12 Γαλβανική Διάβρωση.

1.1.2.5 ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (INTERGRANULAR CORROSION)

Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι μία τοπική μορφή διάβρωσης. Είναι επιλεκτική μορφή επίθεσης στα όρια των κόκκων ή στις παρακείμενες σε αυτά, ζώνες . Αποτελεί επικίνδυνη μορφή διάβρωσης επειδή οι συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των κόκκων μπορεί να είναι πολύ μικρές για να ανθίστανται στις εφελκυστικές τάσεις, η σκληρότητα του υλικού ελαττώνεται σε μεγάλο βαθμό και απότομα και μπορεί να συμβεί θραύση χωρίς να προϋπάρχει κανενός είδους προειδοποίηση. Μικρή ή και καθόλου επίθεση

παρατηρείται στο κυρίως σώμα του κόκκου. Αυτό επιδρά σε απώλεια αντοχής και ολκιμότητας. Η επίθεση είναι συνήθως ταχεία, η διείδυση γίνεται σε βάθος προκαλώντας αστοχία.

Ο μηχανισμός που οδηγεί σε αυτό το είδος διάβρωσης, είναι η δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων λόγω της διαφορετικής σύστασης της ζώνης που βρίσκεται ακριβώς στα όρια των κόκκων και της αμέσως παρακείμενης περιοχής, γεγονός που οδηγεί σε διαφορά δυναμικού ανάμεσα σε αυτές τις δύο περιοχές. Συμβάλλουν επίσης στη δημιουργία γαλβανικών στοιχείων, οι συγκεντρώσεις ακαθαρσιών ή των διάφορων κραματικών στοιχείων στα όρια των κόκκων και στο εσωτερικό αυτών. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, υπάρχει μία ζώνη ενός λιγότερου ευγενούς υλικού στα όρια των κόκκων, η οποία λειτουργεί ως άνοδος, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία της επιφάνειας σχηματίζουν την κάθοδο. Ο λόγος των επιφανειών ανόδου - καθόδου είναι μεγάλος, επομένως η ένταση της διάβρωσης είναι επίσης υψηλή. Όλοι οι παράγοντες που οδηγούν σε αυτού του είδους τη διάβρωση προέρχονται από την θερμική διεργασία του υλικού, όπως είναι η συγκόλληση και διάφορες άλλες θερμικές κατεργασίες.

Η ενδοκρυσταλλική διάβρωση εμφανίζεται συνήθως σε ανοξείδωτους χάλυβες και κράματα με βάση το νικέλιο, το αλουμίνιο, το χρώμιο, το χαλκό και τον χυτό ψευδάργυρο.



ΣΧΗΜΑ 1.13 Περικρυσταλλική Διάβρωση.

1.1.2.6 ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ - ΕΚΠΛΥΣΗ (SELECTIVE ATTACK, LEACHING)

Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται μόνο όπου δύο ή περισσότερα μέταλλα συνθέτουν στερεό διάλυμα και αποτελεί το φαινόμενο κατά το οποίο ένα μόνο μέταλλο (συνήθως το κραματικό στοιχείο) απομακρύνεται από το διάλυμα αυτό, για αυτό και αναφέρεται και ως “αποκραματοποίηση” (Dealloying). Το μέταλλο είναι το λιγότερο ευγενές, ενώ το υπόλοιπο τμήμα του κράματος διατηρεί τη μεταλλική του μορφή, με ταυτόχρονη υποβάθμιση της μηχανικής του αντοχής. Η κατοχή των κραμάτων σε αυτού του είδους τη διάβρωση εξαρτάται από τη σύνθεση τους και αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του ευγενέστερου συστατικού, αν δε αυτή ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή, η αντίσταση του κράματος γίνεται περίπου ίση με αυτή του ευγενέστερου συστατικού στην καθαρή του μορφή.

Μία μορφή αποκραματοποίησης, η αποψευδαργύρωση (dezincification), είναι ένας τύπος επίθεσης που λαμβάνει χώρα σε κράματα χαλκού - ψευδαργύρου, και στην οποία ο ψευδάργυρος διαβρώνεται επιλεκτικά, αφήνοντας ένα πορώδες κατάλοιπο χαλκού και προϊόντων διάβρωσης. Το κράμα αν και διαβρωμένο επανακτά μερικές φορές την αρχική του κατάσταση και πολλές φορές φαίνεται ανέπαφο εκτός από το επιφανειακό μαύρισμα, αλλά μειώνεται σημαντικά η αντοχή του σε εφελκυσμό και η αγωγιμότητά του.

Στην εκλεκτική προσβολή, όπως είναι και η αποψευδαργυροποίηση, ένα ή περισσότερα κραματικά στοιχεία διαβρώνονται επιλεκτικά, αφήνοντας ένα πορώδες υπόλοιπο το οποίο μπορεί να επανακτήσει το αρχικό σχήμα του κράματος. Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται συνήθως σε πιο ευγενή μεταλλικά κράματα, όπως χρυσού - χαλκού ή χρυσού - αργύρου και χρησιμοποιείται στον εξευγενισμό του χρυσού.



ΣΧΗΜΑ 1.14 Αποκραματοποίηση.

1.1.2.7 ΣΠΗΛΛΑΙΩΔΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (CAVITATION CORROSION)

Αυτό το είδος της διάβρωσης έχει πολλά κοινά στοιχεία με τη διάβρωση με απόξεση αλλά η εμφάνιση της επίθεσης διαφέρει από αυτήν. Ενώ η δομή της επιφάνειας που έχει υποστεί διάβρωση με απόξεση ακολουθεί τη μορφή που της έχει δοθεί από την ροή του υγρού, στην σπηλαιώδη διάβρωση δημιουργούνται βαθιές οπές κάθετα στην επιφάνεια. Οι οπές αυτές συνήθως βρίσκονται σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους δημιουργώντας μία σπογγώδη επιφάνεια.

Η σπηλαιώδης διάβρωση εμφανίζεται σε ροές υψηλών ταχυτήτων και δυναμικές συνθήκες του ρευστού προκαλώντας μεγάλες αποκλίσεις πιέσεων, όπως συμβαίνει στις τουρμπίνες και στις προπέλες. Σχηματίζονται φυσαλίδες σε περιοχές χαμηλής πίεσης ή σε περιοχές όπου έστω και στιγμιαία έχουμε χαμηλή πίεση, αυτές σπάνε απότομα με αποτέλεσμα τη δημιουργία υψηλών πιέσεων στην εν λόγω περιοχή. Όταν αυτό το φαινόμενο λαμβάνει χώρα στη μεταλλική επιφάνεια, η κατάρρευση της φυσαλίδας προκαλεί στιγμιαία συγκεντρωμένη δύναμη στο μέταλλο μαζί με υψηλές τοπικές τάσεις και πιθανόν πλαστική παραμόρφωση του υλικού και αφαιρούνται μέρη του προστατευτικού φιλμ. Επαναλήψεις του φαινομένου μπορεί να οδηγήσουν σε μικροσκοπική κόπωση και σχηματισμό ρωγμών στη μεταλλική επιφάνεια. Κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας το υλικό καθίσταται ιδιαίτερα ενεργό, ειδικά στα σημεία όπου έχει συμβεί η επίθεση.

Μέτρα πρόληψης αυτού του είδους της διάβρωσης αποτελούν τα παρακάτω:

- Αποφυγή υψηλών ταχυτήτων της ροής του υγρού.
- Αποφυγή επικάθισης και σχηματισμού φυσαλίδων μέσω του καλού καθαρισμού της μεταλλικής επιφάνειας.
- Χρήση ανθεκτικών επιστρωμάτων και προσοχή στην τοποθέτησή του.
- Καλός σχεδιασμός ώστε να αποφθεχθούν απότομες και μεγάλες αλλαγές στην πίεση.



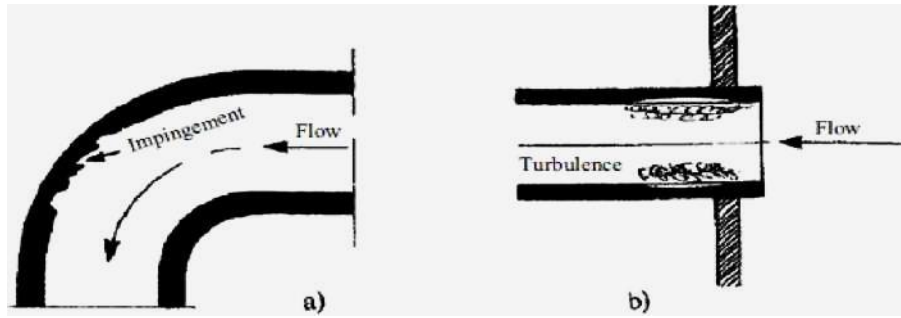
ΣΧΗΜΑ 1.15 Διάβρωση Σπηλαίωσης

1.1.2.8 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΑΠΟΞΕΣΗ (EROSION CORROSION)

Όταν υπάρχει μία σχετική κίνηση του υγρού σε σχέση με ένα μεταλλικό υλικό βυθισμένο σε αυτό, η μεταλλική επιφάνεια σε πολλές περιπτώσεις υπόκειται μηχανική φθορά γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη διάβρωση, τη λεγόμενη διάβρωση με απόξεση (erosion).

Ο μηχανισμός αυτού του είδους σχετίζεται με το ότι παρεμποδίζεται ο σχηματισμός των εναποθέσεων των προϊόντων της διάβρωσης ή των κατακρημνίσεων των αλάτων από τη διαδικασία της διάβρωσης, με αποτέλεσμα η επιφάνεια του μετάλλου να καθίσταται καθαρή από οτιδήποτε άλλο και συνεπώς πιο ενεργή. Σε μερικές σπάνιες περιπτώσεις, η διάβρωση αυτή μπορεί να συνοδεύεται και από μηχανική φθορά (mechanical erosion), στην οποία στερεά μόρια που κυκλοφορούν μέσα στο εν λόγω υγρό παρασύρουν μόρια από την μεταλλική επιφάνεια και προκαλούν κατ' αυτόν τον τρόπο πλαστική παραμόρφωση, που καθιστά το μέταλλο ακόμη πιο ενεργό. Τα αποτελέσματα αυτής της διάβρωσης είναι αυλάκια ή ρωγμές με προσανατολισμό, ο οποίος καθορίζεται από τη ροή του υγρού και τις τοπικές συνθήκες αυτής.

Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα, ότι η erosion corrosion είναι τυπική μορφή διάβρωσης σε μεγάλες ταχύτητες μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και του υγρού και είναι ιδιαίτερα έντονη σε περιπτώσεις ροής δύο φάσεων ή πολυφασικές (για παράδειγμα ροή υγρού - αερίου ή υγρού με στερεά μόρια μέσα στη ροή). Τα στοιχεία τα οποία είναι πιο ευπαθή απέναντι σε αυτού του είδους τη διάβρωση είναι οι προπέλες, οι αντλίες, τα διάφορα μέλη των τουρμπινών, οι βαλβίδες, τα ακροφύσια και άλλα. Τα πλέον ευαίσθητα υλικά είναι αυτά που κατά κανόνα προστατεύονται από τα προϊόντα της παθητικοποίησης με εσωτερικές δυνάμεις και προσκόλληση στο υπόστρωμα, όπως είναι για παράδειγμα ο χαλκός, ο μόλυβδος και τα κράματά τους, ο χάλυβας και κάτω από ορισμένες συνθήκες το αλουμίνιο και τα κράματά του. Ο ανοξείδωτος χάλυβας και τα κράματα νικελίου είναι πιο ανθεκτικά λόγω του φαινομένου της παθητικοποίησης στο οποίο υπόκεινται.



ΣΧΗΜΑ 1.16 Διάβρωση από: α) πρόσκρουση β) τυρβώδη ροή

1.1.2.9 ΡΩΓΜΑΤΩΣΗ ΑΠΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΠΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ (SCC ENVIRONMENTALLY ASSISTED CRACKING)

Η ρωγμάτωση από διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση ορίζεται ως η καθυστερημένη αστοχία των κραμάτων από ρωγμάτωση όταν αυτά εκτίθενται σε συγκεκριμένο περιβάλλον υπό την παρουσία στατικών εφελκυστικών τάσεων. Η σημασία της ταυτόχρονης δράσης της διάβρωσης και των τάσεων φαίνεται από τον ορισμό. Μία διαφορετικά εφαρμοζόμενη τάση και ένα διαφορετικό διαβρωτικό περιβάλλον, δεν θα έχουν ως αποτέλεσμα αστοχία. Τα επίπεδα των τάσεων στα οποία συμβαίνει η αστοχία είναι αρκετά πιο χαμηλά από αυτά στα οποία θα συμβεί η ρωγμάτωση με την απουσία διάβρωσης. Η χαμηλότερη τάση, κάτω από την οποία εμφανίζεται η αστοχία του υλικού ονομάζεται τάση κατωφλίου και σε μερικά συστήματα μπορεί να είναι και μόλις το 10% της τάσης διαρροής. Η ύπαρξη της διάβρωσης από μόνη της δεν αποτελεί ικανή συνθήκη για να προκαλέσει αστοχία.

Η διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση λαμβάνει χώρα στα σημεία όπου εφαρμόζονται τάσεις. Συνήθως το μέταλλο ή το κράμα επιφανειακά φαίνονται να είναι ανεπηρέαστα από τη διάβρωση, όμως ρωγμές εισχωρούν στο εσωτερικό του σε εκείνα τα σημεία. Ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού παράγοντα, η ρωγμάτωση μπορεί να είναι περικρυσταλλική (intergranular) ή ενδοκρυσταλλική (transgranular). Ο ρυθμός της διάδοσης μπορεί να ποικίλει αρκετά και επηρεάζεται από τα επίπεδα των τάσεων, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του διαβρωτικού. Αυτού του είδους η διάβρωση λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένα μέσα. Οι απαραίτητες συνθήκες για αυτού του είδους τη

διάβρωση είναι οι ακόλουθες :

1. Κατάλληλο διαβρωτικό περιβάλλον.
2. Εφελκυστικές τάσεις.
3. Ευπαθές μέταλλο.
4. Κατάλληλη θερμοκρασία και pH.

1.1.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Το φαινόμενο της διάβρωσης καθορίζεται από πολλούς διαφορετικούς παράγοντες εκ των οποίων οι σημαντικότεροι, καθώς και ο ρόλος τους στο φαινόμενο καθορίζονται στη συνέχεια.

- ◇ Θερμοκρασία: Όπως όλες οι χημικές αντιδράσεις, ο ρυθμός της διάβρωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- ◇ pH: Γενικά, όσο η τιμή του pH τείνει προς περισσότερο όξινες ή βασικές τιμές, αυξάνεται και η ταχύτητα της διάβρωσης.
- ◇ Παρουσία οξυγόνου: Η παρουσία οξυγόνου αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης του σιδήρου καθώς και πολλών άλλων μετάλλων.
- ◇ Διαβρωτικά στοιχεία: Η συγκέντρωση και το είδος των διαβρωτικών παραγόντων στο περιβάλλον στο οποίο εκτίθεται το μέταλλο επηρεάζει τόσο το ποσοστό εμφάνισης της διάβρωσης, όσο και το ρυθμό του φαινομένου.
- ◇ Ταχύτητα κίνησης του διαβρωτικού περιβάλλοντος: Αυξάνει τη διάβρωση είτε απομακρύνοντας το προστατευτικό στρώμα των προϊόντων διάβρωσης από την επιφάνεια του μετάλλου εκθέτοντας έτσι τα απρόσβλητα ως τότε τμήματα στο διαβρωτικό περιβάλλον, είτε επηρεάζοντας τη διάχυση ιόντων του διαλύματος (για παράδειγμα αυξημένη ροή νερού σε κάποιο σωλήνα).
- ◇ Επαφή ανόμοιων μετάλλων: Η επαφή ανόμοιων μετάλλων προκαλεί τη δημιουργία γαλβανικού ζεύγους και ως εκ τούτου επιταχύνει την εμφάνιση διάβρωσης .
- ◇ Ανομοιογένεια επιφάνειας: Η αύξηση της ανομοιογένειας (χημική σύσταση ή γεωμετρικές ατέλειες, αταξίες δομής) της επιφάνειας, αυξάνει και τη διάβρωση.

- ◇ Πλαστικές παραμορφώσεις: Οι μηχανικές ή θερμικές κατεργασίες χωρίς ανόπτηση, οδηγούν τοπικά στη δημιουργία σημείων περισσότερο ανοδικών (ενεργειακά αναβαθμισμένων), με συνέπεια την εμφάνιση τοπικών γαλβανικών στοιχείων, που επιτείνουν το φαινόμενο.
- ◇ Μηχανικές τάσεις: Η ύπαρξη εσωτερικών μηχανικών τάσεων επιταχύνει τη διάβρωση και οδηγεί συχνά σε ψαθυρή θραύση της μεταλλικής κατασκευής.
- ◇ Ύπαρξη τριεπιφάνειας : Σε κάθε περίπτωση που υπάρχει τριεπιφάνεια (χάλυβας – θαλασσινό νερό - αέρας) όπως π.χ. στην ίσαλο γραμμή των πλοίων, η διάβρωση του μετάλλου ή του κράματος είναι εντονότερη.
- ◇ Εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή των ιδιοτήτων του: Γενικά η εναλλαγή ή διακύμανση ιδιοτήτων του διαβρωτικού περιβάλλοντος, αυξάνουν τη διάβρωση.
- ◇ Ακτινοβολίες: Η έκθεση των μετάλλων ή κραμάτων σε ακτινοβολία συνεπάγεται τη δημιουργία πρόσθετων αταξιών δομής που καθιστούν το μέταλλο πιο ανοδικό (ενεργειακά αναβαθμισμένο) και προκαλούν την ταχύτερη διάβρωση του.

1.2 ΧΑΛΥΒΑΣ [4],[7],[8]

1.2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΧΑΛΥΒΑ

Ο **χάλυβας** (κοινώς ατσάλι) είναι κράμα σιδήρου–άνθρακα που περιέχει λιγότερο από 2,06 % w/w άνθρακα, λιγότερο από 1,0% μαγγάνιο και πολύ μικρά ποσοστά πυριτίου, φωσφόρου, θείου και οξυγόνου. Οι κραματωμένοι χάλυβες, όπως π.χ. οι ανοξείδωτοι χάλυβες, οι εργαλειοχάλυβες, κ.λπ., αποτελούν ειδική κατηγορία χαλύβων που περιέχουν υψηλότερα ποσοστά άλλων μετάλλων.

Είναι το πιο διαδεδομένο κατασκευαστικό υλικό μετά το σκυρόδεμα και το ξύλο. Χρησιμοποιείται παντού: από την αρχιτεκτονική και τη ναυπηγική μέχρι την κατασκευή χειρουργικών εργαλείων. Το ατσάλι είναι ένα από τα σημαντικότερα βιομηχανικά υλικά και οι χαλυβουργίες (εργοστάσια παραγωγής χάλυβα) ανήκουν στις «βαριές βιομηχανίες».

Ο χάλυβας παράγεται με τρεις βασικές μεθόδους:

1. με αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων σε υψικάμινο για την παραγωγή χυτοσιδήρου, και την μετατροπή του χυτοσιδήρου σε χάλυβα μέσα σε μεταλλάκτη με εμφύσηση οξυγόνου
2. με την άμεση αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων (δηλ. αναγωγή σε στερεά κατάσταση) σε φρεατώδη κάμινο για την παραγωγή σπογγώδους σιδήρου (αγγλ., ‘Direct Reduced Iron’ ή ‘DRI’), και την μετατροπή του σπογγώδους σιδήρου σε χάλυβα μέσα σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου· και
3. με την ανάτηξη παλαιοσιδήρου (σκραπ) σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace - EAF).

Ο χάλυβας δεν είναι ένα μοναδικό προϊόν. Σήμερα υπάρχουν περισσότερα από 3.500 διαφορετικά είδη χαλύβων με πολύ διαφορετικές φυσικές, χημικές και περιβαλλοντικές ιδιότητες. Περίπου τα τρία τέταρτα των ειδών των χαλύβων δημιουργήθηκαν μόλις τα

τελευταία είκοσι χρόνια. Οι σύγχρονοι χάλυβες είναι πολύ πιο ανθεκτικοί σε σύγκριση με παλιότερες ποιότητες χαλύβων.

Οι χάλυβες διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες (αγγλ. grades), ανάλογα με την χημική τους σύσταση, την περαιτέρω κατεργασία τους, την κρυσταλλική τους δομή ή και την τελική τους χρήση.

Ως προς την χημική τους σύσταση, οι χάλυβες ταξινομούνται ως εξής:

- *Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες* (αγγλ. Carbon steels). Περιέχουν άνθρακα (έως 2,06%) και μικρό ποσοστό μαγγανίου (έως 1,65%), πυριτίου (έως 0,6%) και χαλκού (έως 0,6%). Χρησιμοποιούνται πολύ και συγκολλούνται εύκολα. Με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα, οι κοινοί χάλυβες διακρίνονται στις εξής υποκατηγορίες:

- *χάλυβες χαμηλού άνθρακα ή μαλακοί χάλυβες* (αγγλ. Mild steels· $C < 0,30\%$),
- *χάλυβες μέτριου άνθρακα* (αγγλ. Medium carbon steels· $0,30\% < C < 0,60\%$),
- *χάλυβες υψηλού άνθρακα* (αγγλ. High carbon steels· $0,60\% < C < 1,00\%$), και
- *χάλυβες πολύ υψηλού άνθρακα* (αγγλ. ultra-high carbon steels· $1,00\% < C < 2,00\%$).
- *Κραματωμένοι χάλυβες* (αγγλ. Alloy steels), δηλ. κράματα σιδήρου με άλλα μέταλλα σε σημαντική περιεκτικότητα. Τέτοιοι είναι οι

- *Ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης*, που περιέχουν συνήθως χρώμιο, μολυβδαίνιο, βανάδιο, νικέλιο κ.λπ. σε συνολικό ποσοστό που δεν ξεπερνά το 10 % w/w, όπως π.χ. οι εργαλειοχάλυβες ($0,7\% < C < 1,4\%$, $Mn < 0,3\%$), και οι
- *ισχυρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες υψηλής κραμάτωσης*, όπως οι ανοξείδωτοι χάλυβες ($Cr > 10,5\%$), οι ταχυχάλυβες ($C \sim 0,7\%$, $Cr \sim 4,0\%$, $5,0\% < Mo < 10\%$, $1,5\% < W < 18,0\%$, $0\% < Co < 8,0\%$), κ.λπ.

Ανάλογα με την περαιτέρω κατεργασία τους, οι χάλυβες διακρίνονται σε:

- *χάλυβες διαμόρφωσης*, που υφίστανται περαιτέρω μηχανική κατεργασία (έλαση, διέλαση, κ.λπ.), και
- *χυτοχάλυβες*, που παράγονται απευθείας με χύτευση υπό μορφή πλινθωμάτων («χελωνών») και επαναχυτεύονται για την κατασκευή διαφόρων εξαρτημάτων.

Η ονοματολογία των χαλύβων γίνεται σύμφωνα με διάφορα συστήματα τυποποίησης όπως DIN, ASTM, ΕΛΟΤ κ.λπ. Συχνά υπάρχει αντιστοιχία ανάμεσα στο όνομα μιας κατηγορίας χάλυβα και την αντοχή της συγκεκριμένης κατηγορίας χάλυβα σε εφελκυσμό. Για παράδειγμα, το πρότυπο ΕΛΟΤ 1421-3 ορίζει ότι ο χάλυβας B500C πρέπει να έχει όριο διαρροής μεγαλύτερο από 500 MPa (500 N/mm²).

1.2.2 Ο χάλυβας στη Ναυπηγική

Οι κοινοί χάλυβες ή χάλυβες συνήθους αντοχής (mild steel or carbon steels) αποτελούν την πιο διαδεδομένη ομάδα ναυπηγικών χαλύβων, με ιδιότητες που εξαρτώνται κυρίως από τη χημική τους σύσταση και τη μικροδομή τους (συνήθως φερριτική). Εκτός από άνθρακα, που περιέχεται σε ποσοστό κατά βάρος μέχρι και 0,23 %, οι χάλυβες αυτοί περιέχουν σε διάφορα ποσοστά μαγγάνιο, πυρίτιο, φώσφορο και θείο, ενώ διάφορα άλλα στοιχεία μπορεί να συνυπάρχουν σε μικρότερες ποσότητες. Σημαντικό χαρακτηριστικό τους είναι η πολύ καλή έως εξαιρετική συγκολλητότητά τους.

Σε ευρεία χρήση συναντώνται και χάλυβες υψηλής αντοχής (high strength steels), με όριο διαρροής που μπορεί να φτάσει τα 350 MPa. Χρήση των χαλύβων αυτών οδηγεί σε δυνατότητα μείωσης των παχών των στοιχείων αντοχής, άρα και του βάρους μιας ναυπηγικής κατασκευής λόγω των υψηλότερων τιμών των επιτρεπομένων τάσεων. Η βασική διαφορά τους από τους συνήθεις χάλυβες έγκειται στην προσθήκη ειδικών στοιχείων, αλουμίνιο, νιόβιο και βανάδιο, τα οποία βελτιώνουν τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Σε ειδικές κατασκευές είναι δυνατή η χρήση μικροκραματοποιημένων χαλύβων υψηλής αντοχής (high strength low alloy steels) με όρια διαρροής από 415 MPa μέχρι και 690 MPa. Για την επίτευξη των υψηλών αυτών αντοχών, οι χάλυβες αυτοί εμπεριέχουν ειδικές προσμίξεις (χρώμιο, νικέλιο κ.λπ.) και υφίστανται ειδικές θερμικές κατεργασίες (συνήθως βαφή και επαναφορά).

Μικροδομή: Η μικροδομή των ναυπηγικών χαλύβων συνίσταται σε αιωρήματα σεμεντίτη διασκορπισμένα σε φερριτική μήτρα. Όταν η θερμοκρασία ενός χάλυβα φτάσει τη θερμοκρασία αλλοτροπικού μετασχηματισμού του, ο σίδηρος που βρισκόταν στη φερριτική φάση θα μετασχηματισθεί σε μια άλλη φάση, την ωστενιτική, στην οποία ο σεμεντίτης είναι πολύ διαλυτός. Με ψύξη του χάλυβα κάτω από τη θερμοκρασία μετασχηματισμού, ο ωστενίτης με τον διαλελυμένο σεμεντίτη επανέρχεται στην προηγούμενη κατάσταση, δηλ. φερρίτης με αιωρήματα σεμεντίτη. Η μικροδομή του χάλυβα που αποτελείται από στρώσεις σεμεντίτη και φερρίτη ονομάζεται περλίτης και αποτελεί ένα από τα κυριότερα συστατικά των ναυπηγικών χαλύβων.

Γενικά, το ποσοστό του άνθρακα και ο ρυθμός απόψυξης επιδρούν στη μικροδομή, η οποία με τη σειρά της καθορίζει την αντοχή και την σκληρότητα του χάλυβα. Οι περισσότεροι ναυπηγικοί χάλυβες αποψύχονται στον αέρα μετά την εν θερμώ εξέλαση ή την οποιαδήποτε άλλη θερμική κατεργασία τους. Μερικοί όμως ναυπηγικοί χάλυβες υψηλής αντοχής με όριο διαρροής πάνω από 350 MPa υφίστανται βαφή σε νερό από θερμοκρασία υψηλότερη εκείνης του μετασχηματισμού και ακολούθως υπόκεινται σε επαναφορά με θέρμανση σε θερμοκρασία αρκετά χαμηλότερη εκείνης του μετασχηματισμού. Η θερμική αυτή κατεργασία οδηγεί σε ειδική μικροδομή, καλούμενη επαναφερμένος μαρτενσίτης (tempered martensite), με κύρια χαρακτηριστικά τις υψηλές τιμές αντοχής και δυσθραυστότητας.

Τελευταία, μικρές ποσότητες ναυπηγικού χάλυβα παρασκευάζονται και με άλλες νεότερες μεθόδους, όπως με ανάτηξη σε κενό με τόξο, με ανάτηξη ηλεκτροσκορπίασης κ.λπ.

Κατά την παρασκευή του χάλυβα η σημαντικότερη αντίδραση από μεταλλουργική σκοπιά είναι εκείνη όπου ο άνθρακας και το οξυγόνο ενώνονται και δημιουργείται αέριο. Η διαδικασία αποξείδωσης αποτελεί σημαντικό παράγοντα από τον οποίο εξαρτάται η ποιότητα του ναυπηγικού χάλυβα. Έτσι διακρίνονται οι ακόλουθες τρεις ποιότητες:

- Ο πλήρως καθησυχασμένος χάλυβας (killed steel), ο οποίος είναι τελείως αποξείδωμένος και του οποίου η ομοιογενής μεταλλουργική δομή τον καθιστά κατάλληλο για παχιά ελάσματα. Η αποξείδωση επιτυγχάνεται με την προσθήκη

στοιχείων όπως το πυρίτιο ή το αλουμίνιο.

- Ο περιθωριακός χάλυβας (rimmed steel), ο οποίος είναι ελάχιστα αποξειδωμένος και ο οποίος παράγεται συνήθως σε πάχη μέχρι 12,5 mm. Η χρήση του στη ναυπηγική είναι περιορισμένη σε δευτερεύουσες κατασκευές.
- Ο ημικαθησυχασμένος χάλυβας (semikilled steel), στον οποίο προστίθεται μικρότερη ποσότητα αποξειδωμένου στοιχείου σε σύγκριση με τον πλήρως καθησυχασμένο. Είναι καλύτερης ποιότητας από τον περιθωριακό. Λόγω του χαμηλότερου κόστους του, εν σχέσει με τον καθησυχασμένο, αποτελεί την ποιότητα των συνήθων ναυπηγικών χαλύβων.

Οι περισσότεροι ναυπηγικοί χάλυβες συνήθους αντοχής προσφέρονται στο εμπόριο αμέσως μετά την εν θερμώ εξέλασή τους. Όπου, όμως, απαιτείται χάλυβας υψηλής δυσθραυστότητας προδιαγράφεται συνήθως και η θερμική κατεργασία της εξομάλυνσης. Επιπλέον είναι δυνατή η απαίτηση λεπτόκοκκου χάλυβα, κάτι που επιτυγχάνεται με την προσθήκη ποσοτήτων στοιχείων, όπως αλουμίνιο, νιόβιο και βανάδιο.

Γενικά, η συνύπαρξη λεπτών κόκκων, πλήρους καθησύχασης και εξομάλυνσης οδηγεί στην παρασκευή χάλυβα πολύ υψηλής ποιότητας

Με βάση την τάση διαρροής, οι ναυπηγικοί χάλυβες κατατάσσονται σε:

1. Κοινούς χάλυβες, με $300 \text{ N/mm}^2 > \sigma_0 > 200 \text{ N/mm}^2$.
2. Χάλυβες υψηλής αντοχής, για τους οποίους $\sigma_0 > 300 \text{ N/mm}^2$. Οι ναυπηγικοί χάλυβες περιέχουν άνθρακα σε ποσοστό 0,16-0,23% και άλλα στοιχεία σε μικρότερες ποσότητες (μαγγάνιο, πυρίτιο, φώσφορο, θείο και αλουμίνιο), οι δε νηογνώμονες προδιαγράφουν τα ανώτατα αποδεκτά όρια για την περιεκτικότητα των στοιχείων αυτών .

1.3 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ [9]

1.3.1 ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

Η προστασία με επιμετάλλωση είναι μία από τις παλαιότερες μεθόδους έναντι διάβρωσης. Με την κάλυψη του μεταλλικού υποστρώματος μιας μεταλλικής κατασκευής με ένα μεταλλικό επίστρωμα το οποίο είναι ευγενέστερο από το πρώτο (π.χ. επιμετάλλωση χάλυβα με χαλκό, νικέλιο, χρώμιο) ή λιγότερο ευγενές, αλλά παθητικοποιείται (επιμετάλλωση χάλυβα με ψευδάργυρο, κάδμιο), πετυχαίνεται μείωση του συνολικού δυναμικού διάβρωσης και εμποδίζεται η άμεση επαφή του κυρίως μετάλλου με το διαβρωτικό περιβάλλον.

Κατηγορίες Μεταλλικών Επικαλύψεων

Έχει αναπτυχθεί μεγάλος αριθμός μεθόδων μεταλλικών επικαλύψεων, χωρίς όμως να υπάρχει ενιαίος τρόπος ταξινόμησής τους. Έχουν προταθεί διάφορα σχήματα διάκρισής τους, χωρίς ωστόσο κανένα από αυτά να είναι απόλυτα ικανοποιητικό, αφού αρκετές από τις τεχνικές επιμετάλλωσης μπορούν κάλλιστα να ταξινομηθούν σε περισσότερες από μία κατηγορίες. Σύμφωνα πάντως με ένα ευρέως αποδεκτό σύστημα, οι επιμεταλώσεις είναι δυνατόν να ταξινομηθούν ως ακολούθως:

1. Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις: Αυτές συνίστανται στην επικάλυψη ενός υλικού από ένα μέταλλο με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος. Συγγενείς τεχνικές ως προς την ηλεκτρολυτική επικάλυψη είναι η ηλεκτροστατική και η ηλεκτροφορητική επικάλυψη. Κατά την ηλεκτροστατική επικάλυψη, το υλικό το οποίο πρόκειται να αποτεθεί φέρεται με τη μορφή ιόντος σε υγρό φορέα, συνήθως με χρήση κατάλληλου διαλύτη. Ακολούθως τα ιόντα κατευθύνονται προς το υπόστρωμα με τη βοήθεια ηλεκτροστατικού πεδίου. Με εξάτμιση του διαλύτη επιτυγχάνεται το τελικό στερεό στρώμα επικάλυψης του αντικειμένου.

Στην περίπτωση της ηλεκτροφορητικής επικάλυψης, αντί ηλεκτρολυτικού λουτρού, χρησιμοποιούνται σωματίδια σε κολλοειδή διασπορά. Το προς επικάλυψη αντικείμενο τοποθετείται σε ένα υδατικό κολλοειδές σύστημα, που περιέχει αρνητικά φορτισμένα σωματίδια και θετικά ιόντα. Το αντικείμενο συνδέεται με το θετικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος και τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του κολλοειδούς διαλύματος μεταφέρονται προς την άνοδο, δηλαδή το αντικείμενο. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ηλεκτροφόρηση. Τα σωματίδια αφού χάσουν το ηλεκτρικό φορτίο τους αποτίθενται πάνω στο αντικείμενο σχηματίζοντας ένα επικαλυπτικό στρώμα στην επιφάνειά του.

Στην ίδια κατηγορία θα μπορούσε να περιληφθεί και η τεχνική της ανοδικής κατεργασίας των μετάλλων γνωστή και ως ανοδίωση. Αυτή εφαρμόζεται στην περίπτωση περιορισμένου αριθμού ειδικών μετάλλων. Το αντικείμενο συνδέεται με την άνοδο ηλεκτρολυτικής διάταξης, οξειδώνεται και επικαλύπτεται από ένα επιφανειακό στρώμα μεταλλικών οξειδίων.

2. Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων: Η μέθοδος αυτή είναι η παλαιότερη που εφαρμόστηκε για την επικάλυψη του σιδήρου ή των χαλύβων με ψευδάργυρο (τεχνική γνωστή ως γαλβανισμός), με κασσίτερο (επικασσιτέρωση ή γάνωμα), με μόλυβδο και με αλουμίνιο.
 3. Επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους: Αυτές συνίστανται στην πραγματοποίηση μιας απλής χημικής αντίδρασης ανάμεσα στο προς επικάλυψη μέταλλο και σε ένα άλλο μέταλλο, λιγότερο ηλεκτροθετικό από αυτό, το οποίο βρίσκεται με τη μορφή ιόντων σε υδατικό διάλυμα. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η επιχάλκωση του σιδήρου, η επινικέλωση, η επαργύρωση, η επιχρύσωση λιγότερο ευγενών μετάλλων
 4. Επιμεταλλώσεις υπό κενό: Οι τεχνικές αυτής της κατηγορίας διακρίνονται σε φυσικές, όπως είναι η επιμετάλλωση με εξάχνωση σε κενό και σε χημικές, κατά τις οποίες πραγματοποιείται ορισμένη χημική αντίδραση στη φάση των ατμών, πολύ κοντά ή πάνω ακριβώς στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το προϊόν της αντίδρασης είναι αυτό που δημιουργεί το στρώμα της επικάλυψης στην επιφάνεια του υποστρώματος, το οποίο μπορεί να είναι ένα μέταλλο, ένα κράμα, ένας ημιαγωγός ή μια πυρίμαχη ουσία.
- Τέλος, αναφέρονται και ορισμένες ειδικές κατηγορίες επιμεταλλώσεων όπως είναι οι επιμεταλλώσεις με επιφανειακή θερμική κατεργασία σε στερεό, υγρό ή αέριο

περιβάλλον, οι επιμεταλλώσεις με επίχρισμα, το οποίο περιέχει μεταλλικές σκόνες εν αιωρήσει σε κατάλληλο υγρό μέσον διασποράς που στη συνέχεια απομακρύνεται με εξάτμιση και οι επιμεταλλώσεις που εκτελούνται με εκτόξευση από πιστολέτο.

Οι μεταλλικές επικαλύψεις είναι δυνατόν να ταξινομηθούν με κριτήρια τη δομή και τις ιδιότητες των αποθεμάτων, όπως αυτές προσδιορίζονται από τις παραμέτρους της ακολουθούμενης διαδικασίας ή ακόμη και με βάση τις διαστάσεις των αποτιθέμενων ειδών, π.χ. μπορούν να κατανεμηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

Μεταλλικές επικαλύψεις σε κλίμακα ατόμων: Είναι οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις, οι επιμεταλλώσεις στο κενό κ.ά. Κατ' αυτές τα άτομα σχηματίζουν ένα στρώμα, αποτιθέμενα στην επιφάνεια του υποστρώματος και μετακινούμενα σε θέσεις όπου πραγματοποιείται κρυσταλλογένεση και ανάπτυξη των κρυστάλλων. Ορισμένα άτομα τα οποία δεν καταφέρνουν να αποκτήσουν το ελάχιστο δυνατό ενεργειακό περιεχόμενο κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας αποτελούν στη συνέχεια σημειακές αταξίες (ατέλειες, σφάλματα) στο δημιουργούμενο κρυσταλλικό πλέγμα. Ο τρόπος δημιουργίας και ανάπτυξης των κρυστάλλων προσδιορίζει το κρυσταλλικό σύστημα και τη μικροκρυσταλλική δομή της επικάλυψης. Στην περίπτωση αποθέσεων υψηλής ενέργειας, τα άτομα είναι δυνατόν να αντιδράσουν με το υπόστρωμα και να διεισδύσουν βαθιά στο εσωτερικό του.

Μεταλλικές επικαλύψεις σε κλίμακα σωματιδίων κολλοειδών διαστάσεων: όπως είναι οι τεχνικές επικάλυψης με εκτόξευση ή καταιωνισμού λικού. Τα σωματίδια βρίσκονται σε στερεά κατάσταση ή σε κατάσταση τήγματος, ενώ η μικροκρυσταλλική δομή του στρώματος της επικάλυψης εξαρτάται από τη διαδικασία στερεοποίησης των σωματιδίων.

Μεταλλικές επικαλύψεις σε μαζική κλίμακα:

όπως είναι οι επιμεταλλώσεις με επίχρισμα ή οι επενδύσεις με ζirkόνιο των πυρηνικών καυσίμων. Αυτές συνίστανται στην εφαρμογή, σε μια μόνο φάση, μεγάλης ποσότητας υλικού επικάλυψης στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Τροποποιήσεις επιφανειών, όπως είναι η ηλεκτρολυτική ανοδίωση, η επιφανειακή θερμική κατεργασία κ.ά.

Συμπερασματικά οι κυριότερες μέθοδοι επιμετάλλωσης είναι οι κάτωθι:

- Επιμετάλλωση με πιστολισμό
- Επιμετάλλωση με καθοδική διασκόρπιση
- Επιμετάλλωση με διάχυση
- Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση
- Μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση
- Επιμετάλλωση με έκρηξη
- Επιμετάλλωση με διασκόρπιση με φλόγα
- Επιμετάλλωση με σύντηξη
- Επιμετάλλωση από αέριο
- Επιμετάλλωση με συνέλαση (cladding)
- Επιμετάλλωση με πλάσμα
- Επιμετάλλωση με εμβάπτιση σε τήγμα

Η επιλογή μιας συγκεκριμένης μεθόδου επιμετάλλωσης είναι αποτέλεσμα της εκτίμησης μιας σειράς παραγόντων, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι οι ακόλουθοι:

Η φύση του εναποτεθέντος υλικού.

1. Η ταχύτητα πραγματοποίησης της εναπόθεσης.
2. Οι περιορισμοί που επιβάλλονται από τη φύση του υποστρώματος, π.χ. η ανώτατη θερμοκρασία μέχρι την οποία μπορεί να πυρωθεί χωρίς να υποστεί αλλοιώσεις.
3. Η συνάφεια του υποστρώματος με το στρώμα της επικάλυψης.
4. Ο βαθμός χημικής καθαρότητας του υποστρώματος, αφού από αυτόν θα εξαρτηθεί και η περιεκτικότητα σε προσμίξεις στρώματος της επικάλυψης.
5. Το είδος του εξοπλισμού που απαιτεί η εκάστοτε μέθοδος.
6. Το συνολικό κόστος της διαδικασίας.
7. Θέματα που συνδέονται με την ασφάλεια της μεθόδου, την υγιεινή και το περιβάλλον.
8. Η ευκολία εξασφάλισης των απαιτούμενων πρώτων υλών (κυρίως εκείνων που

συνιστούν το υλικό επικάλυψης).

Η μέθοδος επιμετάλλωσης επιδρά στις ιδιότητες του επιστρώματος οπότε χρειάζεται προσοχή στην επιλογή. Ο παράγοντας που έχει τη μεγαλύτερη σημασία είναι η δημιουργία μεγαλύτερης δυνατής συνάφειας και ισχυρής πρόσφυσης ανάμεσα στα δύο μέταλλα.

1.3.2 ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ

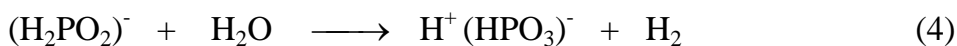
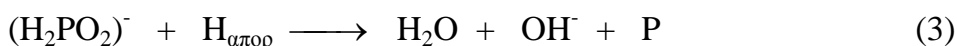
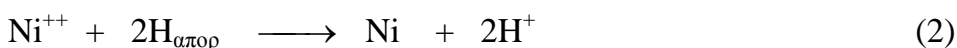
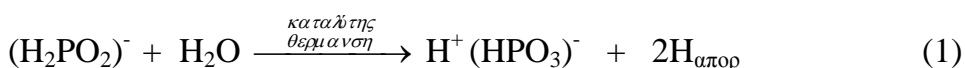
Τα επιστρώματα μη ηλεκτρολυτικού νικελίου (electroless nickel, EN) δημιουργούνται μέσω μιας αυτοκαταλυόμενης χημικής αναγωγής των ιόντων νικελίου από το υδατικό διάλυμα, χωρίς να απαιτείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Αντίθετα με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης, το δοκίμιο σε αυτήν την περίπτωση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

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

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

Επιμετάλλωση

Το διάλυμα της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης περιέχει μεταλλικά ιόντα, έναν αναγωγικό, έναν ρυθμιστικό παράγοντα, ένα σταθεροποιητή και ένα συμπλοκοποιητή. Ως αναγωγικός παράγοντας, συνήθως χρησιμοποιείται το υποφωσφορώδες νάτριο, το οποίο καταλύει την αντίδραση, με την οποία τα ιόντα νικελίου ανάγονται στην μεταλλική μορφή τους.



Παρουσία καταλύτη και επαρκούς ενέργειας, τα ιόντα του υποφωσφορώδους οξειδώνονται σε ορθοφωσφορώδες. Μέρος του υδρογόνου απορροφάται από την καταλυτική επιφάνεια, εξ. (1). Τότε, το νικέλιο στην επιφάνεια του καταλύτη ανάγεται από το ενεργό απορροφόμενο υδρογόνο που σχηματίστηκε εξ. (2). Ταυτόχρονα, μέρος του απορροφόμενου υδρογόνου ανάγει μια μικρή ποσότητα του υποφωσφορώδους της επιφάνειας του καταλύτη σε νερό, ιόντα υδροξυλίου και φώσφορο εξ. (3). Το μεγαλύτερο μέρος του υποφωσφορώδους οξειδώνεται καταλυτικά σε ορθοφωσφορώδες και αέριο υδρογόνο εξ. (4), ανεξάρτητα από την εναπόθεση νικελίου και φωσφόρου, προκαλώντας την χαμηλή αποδοτικότητα των διαλυμάτων μη χημικής επινικέλωσης.

Η ποσότητα φωσφόρου, που εναποτίθεται μαζί με το νικέλιο, κυμαίνεται μεταξύ 3% και 12%, ανάλογα με τη μορφή, το pH και την ηλικία του λουτρού επινικέλωσης. Η

διαδικασία της εναπόθεσης είναι αυτοκαταλυόμενη. Μόλις σχηματιστεί ένα στρώμα νικελίου στην επιφάνεια του δοκιμίου, τότε αυτό και κάθε επόμενο που σχηματίζεται στη συνέχεια δρα ως καταλύτης, ο οποίος προκαλεί τη συνέχεια της αντίδρασης.

Τυπικά, η εναπόθεση συμβαίνει για θερμοκρασίες από 60°C έως 90°C και pH διαλύματος 4,5 με 7,0. Το πάχος του επιστρώματος είναι συνάρτηση του χρόνου, με συνήθεις τιμές ρυθμού εναπόθεσης από 10 έως 20 $\mu\text{m/h}$.

Η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση γίνεται με βύθιση του δοκιμίου σε δοχεία επεξεργασίας. Ο εξοπλισμός που μπορεί να χρησιμοποιηθεί μπορεί να είναι ένα απλό ποτήρι ζέσεως, μια πλαστική δεξαμενή ή ένα δοχείο με ένα θερμαντήρα και ένα ρυθμιστή της θερμοκρασίας. Όλος ο εξοπλισμός πρέπει να είναι καθαρισμένος και να παρουσιάζει μια παθητική και αντιοξειδωτική επιφάνεια στο διάλυμα.

Η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση μπορεί να εφαρμοστεί στα περισσότερα μέταλλα, με εξαιρετική πρόσφυση, αν ακολουθείται σωστά η διαδικασία προετοιμασίας του υποστρώματος.

1.3.2.1 ΤΥΠΟΙ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗΣ

Έχουμε διαφορετικούς τύπους οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί για να παρέχουν ειδικές ιδιότητες, ανάλογα με την απαίτηση τελικής χρήσης.

Νικελίου - φωσφόρου Λουτρά

Οξέως νικελίου – φωσφόρου: αποθέσεις από αυτά τα λουτρά μπορούν να αναγνωριστούν από την περιεκτικότητα σε φώσφορο που, με τη σειρά της, καθορίζει τις ιδιότητες απόθεσης.

1-3 % = Πολύ χαμηλή φωσφόρου

3-6 % = Χαμηλή φωσφόρου

6-9 % = Μεσαία φωσφόρου

9-12 % = Υψηλή φωσφόρου .

Αλκαλικές νικελίου - φωσφόρου. Αυτά τα λουτρά βοηθούν στην απόθεση στην επιφάνεια που θέλουμε σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες , καθιστώντας τα κατάλληλα για επίστρωση σε πλαστικά. Επιπλέον, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε φωσφόρο χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία ηλεκτρονικών, όπου συχνά απαιτείται ενισχυμένη συγκολλησιμότητα.

Ορισμένοι τύποι των αλκαλικών EN, επίσης, χρησιμοποιείται για να χτυπήσει χυτών κραμάτων ψευδαργύρου πεθαίνουν πριν από τη συγκέντρωση με οξύ EN .

Νικελίου- βορίου Λουτρά

Τα λουτρά νικελίου- βορίου συνήθως μορφοποιούνται χρησιμοποιώντας ένα βοράνιο αμίνης ως χημικό αναγωγικό παράγοντα. Αποθέσεις κράματος μπορεί να απλώνονται από το οξύ, όπως και από τα αλκαλικά λουτρά και χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη σκληρότητα από τις αποθέσεις νικελίου- φωσφόρου. Επιπλέον, το σημείο τήξης του νικελίου- βορίου κράματος είναι υψηλότερη.

Οι νικελίου - βορίου συστήματα πιο συχνά χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονικές εφαρμογές για την παροχή αποθέσεων με συγκεκριμένες ιδιότητες. Χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές εφαρμογές κατά της φθοράς λόγω των υψηλών επιπέδων σκληρότητας τους. Το κόστος αυτών των χημικών συστημάτων μπορεί να κυμαίνεται από πέντε έως 10 φορές μεγαλύτερη από τα λουτρά του νικελίου- φωσφόρου

Βοροϋδρίδιο νατρίου χρησιμοποιείται μερικές φορές ως χημικός αναγωγικός παράγοντας σε σύστημα νικελίου – βορίου. Αυτά τα λουτρά αποθέτουν υψηλότερα επίπεδα βορίου (5 έως 6 PCT), αλλά είναι λιγότερο σταθερή από ότι τα λουτρά αμίνης βορανίου, λόγω των υψηλών τιμών pH που απαιτείται για την πρόληψη της υδρόλυσης και την αποσύνθεση του διαλύματος.

Polyalloys

Αρκετά διαλύματα μη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης νικελίου παράγουν αποθέσεις που έχουν τρία ή τέσσερα στοιχεία .

Αυτές περιλαμβάνουν νικελίου - κοβαλτίου - φωσφόρου, Νικελίου - σιδήρου - φωσφόρου Νικελίου - βολφραμίου - φωσφόρου, Νικελίου - κοβαλτίου - φωσφόρου, Νικελίου - μολυβδαινίου - βόριο, Νικελίου - βολφραμίου - βόριο και άλλα.

Καθένα από τα ανωτέρω έχει σχεδιαστεί για να μεγιστοποιήσει ιδιότητες όπως αντοχή στη διάβρωση, σκληρότητα, αντίσταση σε υψηλή θερμοκρασία, ηλεκτρικές ιδιότητες και μαγνητικά ή μη μαγνητικά χαρακτηριστικά .

Σύνθετων επικαλύψεων(composite coatings)

Η εξαιρετική αντοχή στη φθορά της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης μπορεί περαιτέρω να βελτιστοποιηθεί από συναπόθεση σκληρών σωματιδίων με το κράμα νικελίου - φωσφόρου. Συνήθως σωματίδια καρβιδίου του πυριτίου (4500 VHN) ή συνθετικά διαμάντια (10000 VHN) χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διαδικασία. Μια ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων (20 έως 30 PCT κατ' όγκο) συγκρατείται στη θέση της από τη μήτρα νικελίου - φωσφόρου. Οι αποθέσεις είναι πολύ εύθραυστες και απαιτούν ένα σταθερό υπόστρωμα για την αποφυγή ρωγμών σε χρήση. Τα σύνθετα υλικά που περιέχουν καρβίδιο του πυριτίου χρησιμοποιούνται πιο συχνά σε καλούπι και εφαρμογές μήτρας. Αυτά που περιέχουν διαμάντια έχουν βρει χρήση σε εφαρμογές στην υφαντική.

Τα περισσότερα συμβατικά λουτρά ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης νικελίου δεν είναι καλά κατάλληλα για σύνθετα ελάσματα, εφόσον ο σταθεροποιητής επηρεάζεται από την υψηλή συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων.

1.3.2.2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΗΣ EN

Η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση παράγει ένα κράμα με πραγματικά ασυνήθιστες ιδιότητες. Αυτές οι ιδιότητες έχουν κάνει την EN πολύ χρήσιμη σε ένα ευρύ φάσμα λειτουργικών εφαρμογών. Οι περισσότερες εφαρμογές επωφελούνται από τη σκληρότητα, λίπανση, αντοχή στη διάβρωση, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες, καθώς και την ικανότητά της να καλύψει τις πολύπλοκες γεωμετρίες σε εσωτερικές όσο και εξωτερικές επιφάνειες. Οι ιδιότητες της EN είναι υπεύθυνες για την ταχεία επέκταση της χρήσης της ως ένα τρόπο απόθεσης μετάλλου στην εκάστοτε επιφάνεια τα τελευταία χρόνια. Πραγματικά καμία άλλη επένδυση δεν έχει τον συνδυασμό ιδιοτήτων που προσφέρονται από την EN.

1. Αντοχή στη διάβρωση

Ένας από τους πιο κοινούς λόγους για την επιλογή της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης σε λειτουργικές εφαρμογές είναι η εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση. Στις πολύ διαβρωτικές συνθήκες που απαντώνται στην γεώτρηση και άντληση του πετρελαίου, για παράδειγμα, η EN έχει δείξει την ικανότητά της να αντέχει το συνδυασμό των διαβρωτικών χημικών και την τριβή.

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

- Η σύσταση, η δομή και η κατάσταση της επιφάνειας του υποστρώματος.
- Η προετοιμασία της επιφάνειας του υποστρώματος ώστε να είναι καθαρή και ομοιόμορφη.
- Το επαρκές πάχος του επιστρώματος ανάλογα με την ένταση και τον χρόνο έκθεσης στις διαβρωτικές συνθήκες.

- Οι ιδιότητες του επιστρώματος (σύνθεση, πορώδες, εσωτερικές τάσεις), όπως αυτές καθορίζονται από το pH, την σύνθεση και την χρήση του λουτρού επινικέλωσης.
- Οι περαιτέρω κατεργασίες όπως, η παθητικοποίηση και η ανόπτηση.
- Η ένταση των διαβρωτικών συνθηκών.

Σε γενικές γραμμές, τα επιστρώματα μη ηλεκτρολυτικού νικελίου έχουν μικρότερο πορώδες και πιο ομοιόμορφο πάχος από τα αντίστοιχα ηλεκτρολυτικά, και γι' αυτό το λόγο παρέχουν μεγαλύτερη προστασία από τη διάβρωση. Για να είναι αποτελεσματική η αντιδιαβρωτική προστασία των μη ηλεκτρολυτικών νικελίων, πρέπει η προετοιμασία της επιφάνειας και οι συνθήκες επινικέλωσης να είναι τέτοιες ώστε, να επιτυγχάνεται καλή συνάφεια και συνέχεια του επιστρώματος. Η αντιδιαβρωτική προστασία των λεπτών επιστρωμάτων συνήθως εξετάζεται με δοκιμή αλατονέφωσης (ASTMB117, 5% saltspray) και έκθεση στο περιβάλλον.

2. Πυκνότητα

Μια απόθεση νικελίου που περιέχει 3 PCT φώσφορο έχει πυκνότητα 8,52 g/cm³ . Μια απόθεση νικελίου με περιεκτικότητα σε φώσφορο 7,5 PCT έχει μία αναφερόμενη πυκνότητα 7,92 g/cm³. Αυτές οι τιμές είναι χαμηλότερες από εκείνες του καθαρού μεταλλουργικού νικελίου (8,91 g/cm³) .

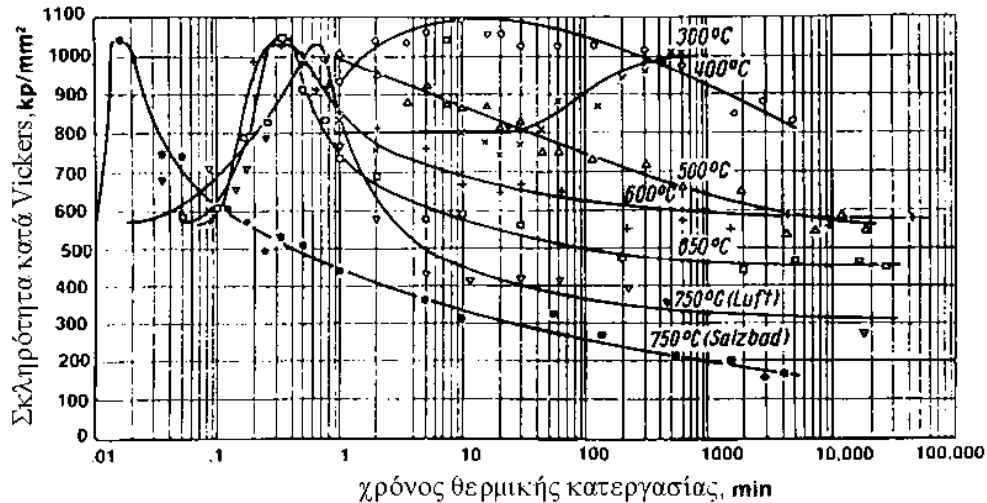
Η χαμηλότερη πυκνότητα του μη ηλεκτρολυτικά επικαθήμενου νικελίου που προκαλείται από την παρουσία του φωσφόρου ως στοιχείο κραμάτωσης. Η πιο κοινή ποικιλία του φωσφόρου που υπάρχει στο εμπόριο εμφανίζει αποθέσεις γενικά από 3 έως 12 PCT . Η ανάλυση έδειξε επίσης μικρά επίπεδα των άλλων στοιχείων. Τα στοιχεία αυτά επηρεάζουν την πυκνότητα και περιλαμβάνουν υδρογόνο (0,0016 %) άζωτο (0,0005 %) οξυγόνο (0,0023 %) και άνθρακα (0,04 %).

3. Σκληρότητα

Η σκληρότητα, δηλ. η αντίσταση ενός υλικού στην μόνιμη παραμόρφωση κατά την διείδυση ενός άλλου υλικού στην επιφάνεια του, είναι μια εύκολα μετρήσιμη ιδιότητα γι' αυτό και προσδιορίζεται πολύ συχνά από πολλούς ερευνητές. Η σκληρότητα των αποθεμάτων Ni-P σε κατάσταση as-plated, υπολογίστηκε με την μέθοδο Knoop ή Vickers και είναι γύρω στα 500 με 600 kg/mm². Έχει επίσης παρατηρηθεί μια βαθμιαία μείωση της σκληρότητας με την αύξηση του περιεχόμενου σε φώσφορο.

Στο σχήμα 1.19 παρουσιάζονται διαγράμματα της σκληρότητας συναρτήσει του χρόνου γήρανσης σε διάφορες θερμοκρασίες για Ni-P κράμα. Πάνω από τους 450°C οι χρόνοι είναι παρά πολύ μικροί για να είναι πρακτικοί για σκλήρυνση με γήρανση. Μια θερμοκρασία 400 °C είναι και η πιο πρακτική για επιστρώματα σε χάλυβα εφόσον απαιτείται μικρότερος χρόνος. Με θέρμανση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, π.χ. >260 °C για πάνω από 6h, μπορεί να επιτευχθεί σκληρότητα μέχρι και 900 με 1000 HV.

Υπέρ-γήρανση του κράματος λαμβάνει χώρα όταν η καμπύλη της σκληρότητας αρχίζει και μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας, εξαιτίας του σχηματισμού κρυστάλλων Ni₃P, όπως φαίνεται. Η αύξηση του μεγέθους των κόκκων, της μήτρας νικελίου και της Ni₃P φάσης, μειώνει περαιτέρω τη σκληρότητα, όπως ακριβώς και η διάχυση του φωσφόρου στην επιφάνεια. Τα Ni-B κράματα φαίνεται να διατηρούν την σκληρότητα τους καλύτερα από ότι τα Ni-P. Ένα στρώμα μεσομεταλλικής φάσης, το οποίο σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της διάχυσης μεταξύ του νικελίου και του υποστρώματος χάλυβα, αναπτύσσεται κατά την θέρμανση πάνω από τους 600 °C και αυξάνει σε πάχος όσο αυξάνει και ο χρόνος ανόπτησης.



ΣΧΗΜΑ 1.19 Επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας γήρανσης στην σκληρότητα ενός Ni-P κράματος.

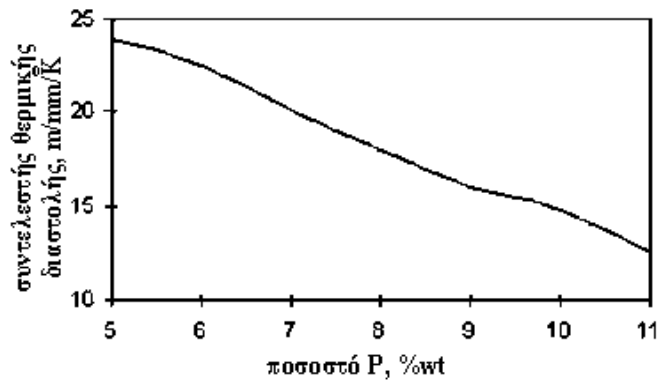
4. Συντελεστή θερμικής διαστολής

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής της μη ηλεκτρολυτικής απόθεσης νικελίου που περιέχει 8 με 9 PCT φωσφόρου είναι 13 έως $14,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Ενώ οι αντίστοιχες τιμές για το ηλεκτροαποτεθέν νικελίου από 14 έως $17 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

5. Θερμική Αγωγιμότητα

Η **θερμική αγωγιμότητα** είναι γενικά ανάλογη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Γι' αυτό μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές της θερμικής αγωγιμότητας από τις αντίστροφες της ηλεκτρικής αντίστασης. Για κράματα με υψηλό ποσοστό P, η θερμική αγωγιμότητα κυμαίνεται από 0.01 σε $0.02 \text{ cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot^\circ\text{K}^{-1}$, σε σύγκριση με την τιμή των $0.2 \text{ cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot^\circ\text{K}^{-1}$ των ηλεκτρικά αποτιθέμενων νικελίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι, κατά τη θέρμανση, όπου λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση και ο σχηματισμός των μεσομεταλλικών φάσεων, πραγματοποιούνται αλλαγές στον όγκο, οι οποίες αποδίδονται

μέσα από τον συντελεστή θερμικής διαστολής. Παρατηρήθηκε συστολή μέχρι και 0.11% σε ένα κράμα με ποσοστό P, 11-12%, μετά από θέρμανση στους 300 °C και επαναφορά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η συστολή αυτή προφανώς οφείλεται σε αλλαγές δομής. Μετά από έναν δεύτερο κύκλο θέρμανσης και ψύξης, η συστολή ήταν μόνο 0.013%, καταδεικνύοντας μια πιο σταθερή δομή.



ΣΧΗΜΑ 1.20 Επίδραση του ποσοστού φωσφορου στον συντελεστη θερμικής διαστολής των μη ηλεκτρολυτικών νικελίων.

6.Θερμοκρασία τήξης

Οι θερμοκρασίες τήξεως των αποθέσεων νικελίου χωρίς ηλεκτρισμό ποικίλει ευρέως, ανάλογα με την ποσότητα φωσφόρου στο κράμα της απόθεσης. Ένα γενικά αποδεκτό σημείο τήξης είναι περίπου 1616 °F (880 °C) για αποθέσεις από διεργασίες με περίπου 7 έως 9 PCT φωσφόρου. Αυτή η θερμοκρασία αντιστοιχεί στο σημείο τήξης του φωσφιδίου του νικελίου (NiPO₃), το οποίο καθιζάνει κατά τη θέρμανση των αποθέσεων νικελίου χωρίς ηλεκτρισμό .

7. Μαγνητισμός

Οι αποθέσεις νικελίου χωρίς ηλεκτρισμό που περιέχουν μεγαλύτερο από 8 PCT φωσφόρου θεωρούνται ουσιαστικά ως μη μαγνητικό μέταλλο . Μετρήσεις του πάχους του επιχρίσματος με συσκευές οι οποίες βασίζονται στο μη μαγνητικό χαρακτηριστικό της επικάλυψης μπορεί να γίνουν ανακριβείς και απαιτούν ειδική βαθμονόμηση εάν η περιεκτικότητα σε φώσφορο είναι κάτω από 8 PCT .

Με κατάλληλη θερμική επεξεργασία θα αυξηθεί ο μαγνητισμός της απόθεσης . Οι περισσότερες αποθέσεις που περιέχουν πάνω από 9 PCT φωσφόρου θα γίνουν ελαφρώς μαγνητικές όταν υποστούν θερμική επεξεργασία άνω 518-536 °F (270 έως 280 °C) . Ωστόσο , κάποιες θα δείξουν χαμηλότερο απομένοντα μαγνητισμό. Είναι σε αυτή τη θερμοκρασία που τα στερεά διαλύματα φωσφόρου σε νικέλιο που υφίστανται στην απόθεση αρχίζουν να διαμορφώνουν μη μαγνητικό φωσφορούχο νικέλιο (Ni₃P).

8. Ηλεκτρική αντίσταση

Η ηλεκτρική αντίσταση της καθαρού μεταλλουργικού νικέλιο έχει τιμή 6,05 microhm - cm . Αποθέσεων νικελίου χωρίς ηλεκτρισμό που περιέχουν 6 έως 7 PCT φωσφόρου έχουν τιμές (ως μέταλλο) που κυμαίνονται 52-68 microhm - cm . Μια απόθεση με 2,2 PCT φωσφόρου έχει ηλεκτρική αντίσταση των 30 microhm - cm , ενώ μια απόθεση με 13 PCT φωσφόρου έχει σημαντικά υψηλότερη αντίσταση - 110 microhm - cm .

Η θερμική επεξεργασία μη ηλεκτρολυτικού νικελίου μειώνει την ηλεκτρική αντίσταση της και αποδίδεται κυρίως στις διαρθρωτικές αλλαγές της περιεκτικότητας σε φωσφόρο και την απελευθέρωση του υδρογόνου. Αρχίζοντας στην περιοχή από 500 έως 536 °F (260-280 °C) , θερμική κατεργασία παράγει ένα περαιτέρω μείωση σε ηλεκτρική αντίσταση. Η αλλαγή αυτή οφείλεται στην καθίζηση του φωσφιδίου του νικελίου (NiPO₃) στην επικάλυψη. Η μη ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με 7 pct φώσφορο ,κατόπιν θερμικής επεξεργασίας για 140F (60C) φέρεται να μειωθεί 72-20 microhm - cm .

9. Συγκολλησιμότητα (Solderability)

Τα μη ηλεκτρολυτικά κράματα νικελίου - φωσφόρου παραμένουν κολλημένα με μια ιδιαίτερα ενεργή ροή οξέος. Κόλληση χωρίς ροή ή με ήπια δραστική ροή μπορεί να είναι πιο δύσκολο, αν τα τμήματα μπορούν να σχηματίσουν οξειδία με εκτεταμένη έκθεση στην ατμόσφαιρα. Η θερμική επεξεργασία των επινικελωμένων μερών μπορεί να κάνει τη συγκόλληση πολύ δύσκολη, εκτός αν χρησιμοποιείται μια ιδιαίτερα ενεργή ροή οξέος.

Συγκόλληση των αποθέσεων νικελίου δεν γίνεται συνήθως χωρίς ηλεκτρισμό. Υπάρχει μια τάση του φωσφόρου για να μετακίνηση στα όρια των κόκκων κατά την ψύξη της συγκόλλησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ρωγμών και αποσάθρωσης της συγκόλλησης.

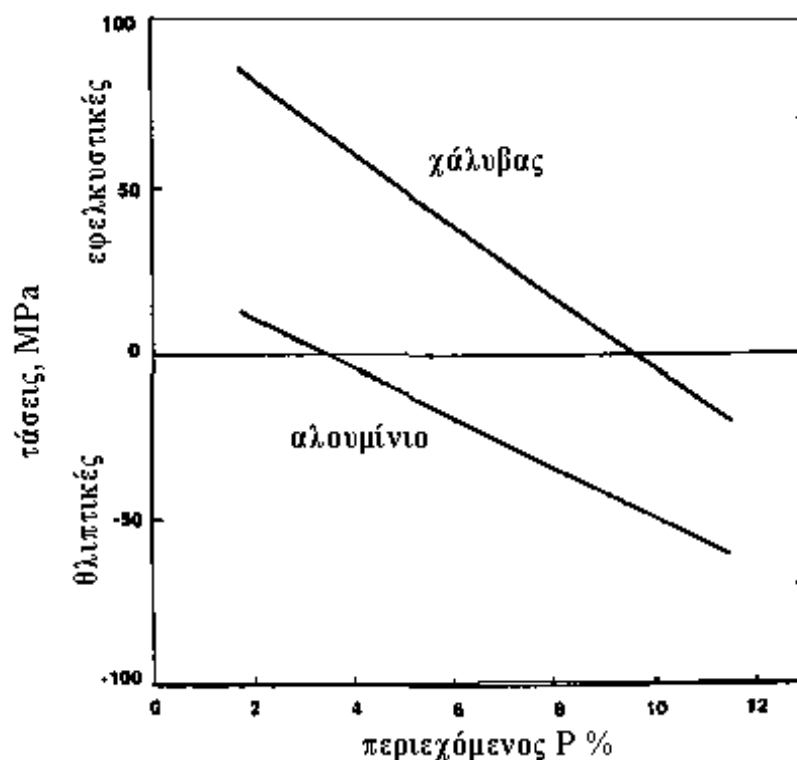
10. Προσκόλληση

Αριστη πρόσφυση των αποθέσεων νικελίου χωρίς ηλεκτρισμό μπορούν να επιτευχθούν σε ένα ευρύ φάσμα υποστρωμάτων, συμπεριλαμβανομένου του χάλυβα, αλουμινίου, χαλκού και κράματα χαλκού. Χαρακτηριστική αντοχή του δεσμού που αναφέρθηκε για μη ηλεκτρολυτική επίστρωση νικελίου σε κράματα σιδήρου και χαλκού είναι 50 έως 64 kpsi¹ (345 - 441 M Pa²). Η αντοχή του δεσμού σε ελαφρά μέταλλα, όπως αλουμίνιο, τείνει να είναι χαμηλότερη, στο εύρος από 15 έως 35 kpsi (103 έως 241 M Pa) για τα περισσότερα κράματα.

Θερμική επεξεργασία συνήθως χρησιμοποιείται για βελτίωση της πρόσφυσης του EN για όλα τα μέταλλα, ιδιαίτερα σε ελαφρά μέταλλα όπως αλουμίνιο ή τιτάνιο. Κατά τη διάρκεια αυτής της θερμικής επεξεργασίας λαμβάνει χώρα φαινόμενο διάχυσης μεταξύ των ατόμων της επικάλυψης και του υποστρώματος.

¹ kpsi = 1000 λίβρες ανά τετραγωνική ίντσα

² M Pa = MegaPascal



ΣΧΗΜΑ 1.21 Επίδραση του ποσοστού φωσφορου στην αντοχή των δεσμών που δημιουργούνται

11. Πάχος

Η μη ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου μπορεί να παράγει ένα ευρύ φάσμα από το πάχος της επικάλυψης, με την ομοιομορφία και την ελάχιστη διακύμανση από σημείο σε σημείο. Αυτή η ομοιομορφία μπορεί να διατηρείται σε επιμετάλλωση τόσο για μεγάλα όσο και για μικρά μέρη και σε συστατικά των οποίων η γεωμετρία είναι αρκετά πολύπλοκη, με εσοχές .

Το φάσμα των παχών για ηλεκτρόλυση νικελίου σε εμπορικές εφαρμογές είναι 0,1 mil έως 5 mils (2,54 έως 127μm), αν και έχουν αναφερθεί αποθέσεις πάχους 40 mils. Κανονικά το πάχος είναι σε ποσοστό από 0,3 έως 0,8 εκ / ώρα (7,5 έως 20 μm/hr) .

Η πλειονότητα των εμπορικών εφαρμογών, εκτός από εκείνες που ενέχουν διαβρωτική διαδικασία ή βαριά συσσώρευση των φθαρμένων τμημάτων, χρησιμοποιούν πάχος

μεταξύ 0,1 και 1,0 mil (2,54 και 25,4μm). Εναπόθεση αυτών των βαρύτερων επικαλύψεων (3,0 mils) απαιτεί περισσότερη προσοχή για την επεξεργασία ελέγχου ώστε να έχουμε αποφυγή τραχύτητας και σκασίματα.

12. Λάμψη

Η φωτεινότητα και η ανακλαστικότητα των μη ηλεκτρολυτικών αποθέσεων νικελίου ποικίλλουν σημαντικά, ανάλογα με το συγκεκριμένο σκεύασμα. Η ανακλαστικότητα επηρεάζεται επίσης από το φινίρισμα της επιφάνειας του υποστρώματος. Έτσι, μια πολύ φωτεινή απόθεση μπορεί να φαίνεται θαμπή, εάν το υπόστρωμα είναι τραχύ. Η εμφάνιση του νικελίου που αποτίθεται χωρίς ρεύμα είναι παρόμοια με εκείνη του ηλεκτροαποτεθείσας νικελίου.

1.3.2.3 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΛΟΥΤΡΟΥ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗΣ

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

1. Μια πηγή ιόντων νικελίου
2. Ένας αναγωγικός παράγοντας
3. Κατάλληλοι συμπλοκοποιητές
4. Σταθεροποιητές / αναστολείς
5. Ενέργεια

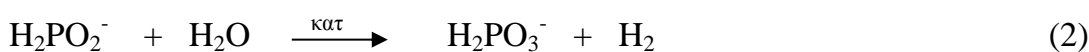
1. Η πηγή νικελίου

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

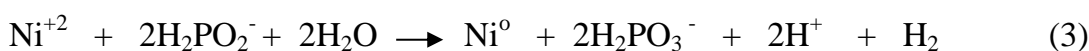
διατηρεί στο ελάχιστο τον σχηματισμό αλκαλικών ιόντων ενώ παράλληλα, ανανεώνει τα αντιδρώντα που καταναλώνονται κατά την απόθεση του μετάλλου. Παρακάτω συζητείται η συγκέντρωση των ιόντων νικελίου και η σχέση της με τον αναγωγικό και τον συμπλοκοποιητικό παράγοντα.

2. Αναγωγικοί παράγοντες

Η απόθεση του νικελίου από τα υποφωσφορώδη ιόντα απαντάται ορισμένες φορές στη βιβλιογραφία με τις παρακάτω εξισώσεις :



Ολική (άθροισμα)



Η αναγωγή ιόντων νικελίου από τα υποφωσφορώδη ιόντα αποδίδει κράματα νικελίου και φωσφόρου. Οι εξισώσεις 1, 2, και 3 όμως, δεν δίνουν πληροφορίες σχετικά με την περιεκτικότητα του κράματος σε φωσφόρο. Επιπλέον, αν η αντίδραση απόθεσης λάμβανε χώρα, σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις, ο ρυθμός της απόθεσης θα ήταν ανάλογος των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων.

Ο Gutzeit έδειξε ότι σε όξινα διαλύματα επιμετάλλωσης ($\text{pH} > 3.0$), ο ρυθμός της απόθεσης είναι πρώτου βαθμού ως προς τη συγκέντρωση του υποφωσφορώδους. Αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός απόθεσης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του υποφωσφορώδους, για ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων. Επίσης, ο Gutzeit έδειξε ότι ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης ιόντων νικελίου για τιμές κάτω από 0.02M Ni^{+2} , θεωρείται ότι είναι μηδενικής τάξης ως προς τη συγκέντρωση νικελίου. Σε αλκαλικό διάλυμα, ο ρυθμός εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του υποφωσφορώδους.

Από τη δημοσίευση των Brenner και Riddell, το 1946, έχουν προταθεί τέσσερις κύριοι μηχανισμοί για την εξήγηση της μη ηλεκτρολυτικής απόθεσης του νικελίου, οι οποίοι περιγράφονται ημιτελώς από τις στοιχειομετρικές αντιδράσεις στις εξισώσεις 1,2,3. Οι σχηματικές αυτές αντιδράσεις προσπαθούν να εξηγήσουν την αναγωγή του νικελίου από το υποφωσφορώδες τόσο σε όξινο όσο και σε αλκαλικό μέσο. Για τον συνυπολογισμό του φωσφόρου στο απόθεμα, οι προτεινόμενοι μηχανισμοί περιέχουν μια δευτερεύουσα αντίδραση μεταξύ του υποφωσφορώδους και του στοιχειώδους φωσφόρου.

3. Κατάλληλοι συμπλοκοποιητές

Τα πρόσθετα που αναφέρονται ως συμπλοκοποιητές στα διαλύματα της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης είναι, με δυο εξαιρέσεις, οργανικά οξέα ή άλατα τους.

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

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

4. Σταθεροποιητές

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

Οι χημικές ενώσεις που ονομάζονται σταθεροποιητές, μπορούν να εμποδίσουν την ομογενή αντίδραση που οδηγεί στην αποσύνθεση του λουτρού. Για να είναι αποτελεσματική η χρήση των σταθεροποιητών, πρέπει πρώτα απ' όλα, ο χημικός να είναι

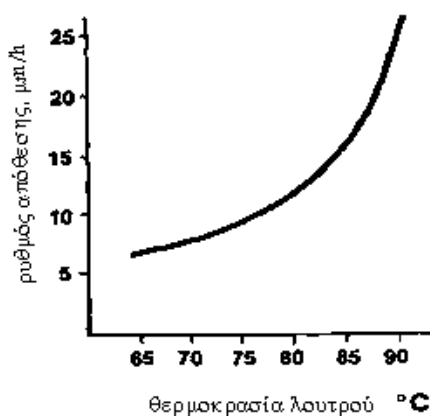
ικανός να αναγνωρίσει τα προβλήματα εκείνα που μπορούν να λυθούν με τη χρήση σταθεροποιητών. Δεύτερον, πρέπει να εξασφαλίζεται η συμβατότητα του χρησιμοποιούμενου σταθεροποιητή με την συγκεκριμένη διεργασία, για την αποφυγή καταστολής της καταλυτικής δραστηριότητας μέσω της αλληλεπίδρασης του με κάποιο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

5. Ενέργεια

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

Η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται από το σύστημα ή προστίθεται σ' αυτό, είναι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική και τον ρυθμό της αντίδρασης απόθεσης.

Η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από την θερμοκρασία φαίνεται στο κατωθι σχήμα

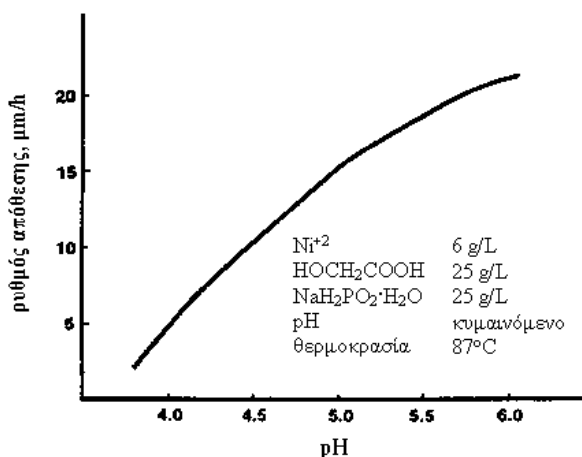


ΣΧΗΜΑ 1.22 Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό απόθεσης.

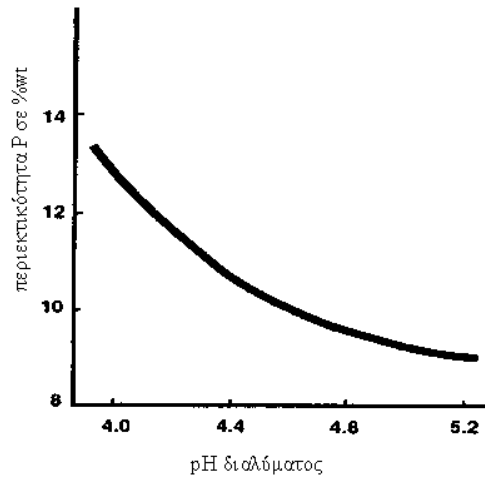
1.3.2.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΟΥ pH ΣΤΗΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗΣ.

Οι αλλαγές στο pH, που προκαλούνται από τον σχηματισμό των H^+ , σχετίζονται με την ρυθμιστική ικανότητα των συμπλοκοποιητικών παραγόντων και ορισμένων άλλων ουσιών που ονομάζονται ρυθμιστές. Με απλά λόγια θα μπορούσαμε να πούμε ότι, ρυθμιστής είναι μια ουσία ή μίγμα ουσιών, που προστιθέμενη σ' ένα διάλυμα μπορεί και καθιστά ουδέτερα τόσο οξέα όσο και βάσεις, χωρίς να αλλάζει ουσιαστικά το αρχικό pH του διαλύματος. Μέτρο της αποτελεσματικότητας του ρυθμιστικού διαλύματος, που παρασκευάζεται, είναι η ποσότητα του οξέος, που απαιτείται προκειμένου να επέλθει καθορισμένη αλλαγή στην τιμή του pH. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα οξέος που απαιτείται, τόσο καλύτερος είναι ο ρυθμιστής.

Η ρυθμιστική ικανότητα, P_R , ενός EN λουτρού μπορεί να καθοριστεί με τιτλοδότηση του λουτρού χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο διάλυμα οξέος και αναπαριστώντας γραφικά το pH συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξέος.



ΣΧΗΜΑ 1.23 Επίδραση του pH στον ρυθμό απόθεσης.



ΣΧΗΜΑ 1.24 Επίδραση του pH στο ποσοστό περιεχόμενου φωσφόρου.

Η ιδανική περιοχή λειτουργίας του pH, εκτός λίγων εξαιρέσεων, για ένα όξινο Ni-P λουτρό, είναι από 5,0 μέχρι 7,0. Υπάρχουν δυο σημαντικοί παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη στην επιλογή του βέλτιστου εύρους του pH:

- Η διαλυτότητα του ορθοφωσφορώδους $[H_2PO_3^-]$, που παράγεται κατά την αντίδραση αναγωγής.
- Η πρόσφυση της επικάλυψης, ιδίως σε υποστρώματα σιδήρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1 ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

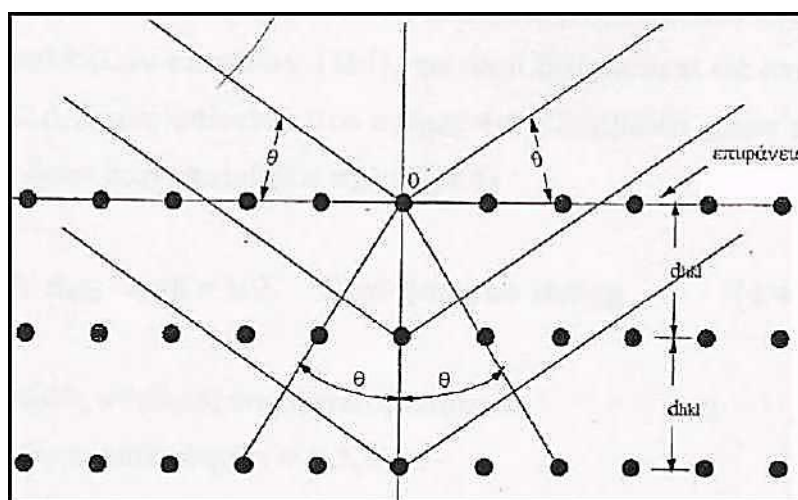
Σε αυτό το μέρος της διπλωματικής εργασίας θα γίνει αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε. Θα γίνει αναφορά στην προετοιμασία των δοκιμίων και τη διαδικασία επινικέλωσης, όσο και στα λουτρά που χρησιμοποιήθηκαν. Επιπλέον θα γίνει σύντομη περιγραφή ορισμένων εκ των μετρητικών οργάνων και συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν

Οι πειραματικές εργασίες που συνολικά πραγματοποιήθηκαν είναι οι ακόλουθες:

- Προετοιμασία δοκιμίων
- Μελέτη διάβρωσης – Μέθοδος Tafel
- Οπτικό μικροσκόπιο
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο - S.E.M.
- Μέτρηση μικροσκληρότητας
- Περιθλασιμετρία ακτίνων X
- Μέτρηση τραχύτητας

2.1.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-X [10]

Όταν μια δέσμη ακτίνων-X προσκρούει στα άτομα ενός σώματος, η αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης προκαλεί δύο φαινόμενα: τη σκέδαση ακτίνων-X και το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Με τον όρο σκέδαση εννοούμε την αλλαγή διεύθυνσης των ακτίνων-X. Το φαινόμενο της σκέδασης, χωρίς αλλαγή του μήκους κύματος αποτελεί τη βάση για την περίθλαση των ακτίνων-X.



ΣΧΗΜΑ 2.1 Περίθλαση ακτίνων-X πάνω σε μία οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων $\{hkl\}$

Τα μήκη κύματος των ακτίνων-X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-X. Στο σχήμα, φαίνεται ότι η δέσμη των ακτίνων-X, προσκρούοντας στην κρυσταλλική επιφάνεια, σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος της ακτινοβολίας σκεδάζεται από το δεύτερο στρώμα και η διαδικασία συνεχίζεται.

Η εφαρμογή της μεθόδου της περίθλασης των ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD) στηρίζεται στην αρχή σύμφωνα με την οποία το φαινόμενο της περίθλασης ενός κύματος προς μια ορισμένη διεύθυνση, εκδηλώνεται μόνο όταν :

- τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος περιθλούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία "σε φάση" προς την διεύθυνση αυτή και

- το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων του πλέγματος.

Στην περίπτωση όπου μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ προσπίπτει σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, το φαινόμενο της περίθλασης από μια οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων {hkl}, εκδηλώνεται μόνο όταν ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg. Έτσι, εάν θ είναι η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας-Χ πάνω σε συστοιχία παράλληλων επιπέδων {hkl}, τα οποία βρίσκονται σε απόσταση d_{hkl} το ένα από το άλλο, όπως φαίνεται, λαμβάνει χώρα περίθλαση της ακτινοβολίας, όταν ικανοποιηθεί η συνθήκη :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \eta \mu\theta = n \cdot \lambda \quad \text{Νόμος του Bragg}$$

όπου,

λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας

η : η τάξη περίθλασης, $\eta = 1, 2, 3, \dots$

Συνεπώς, προκειμένου να εκδηλωθεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-Χ, θα πρέπει να ισχύει : $d_{hkl} > \lambda/2$.

Η εφαρμογή της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων-Χ στον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών επιτυγχάνεται με τη **μέθοδο Debye-Scherrer (DS)**. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, όταν ένα πολυκρυσταλλικό και με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό πρότυπο δοκίμιο νικελίου (σκόνη νικελίου) περιστρέφεται κατά γωνία θ δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία-Χ, η οποία περιθλάται, οπότε προσπίπτει σε συγκεκριμένη κάθε φορά οικογένεια παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία ενός συνόλου κώνων, με κεντρικό άξονα την προσπίπτουσα ακτινοβολία-Χ και ημιγωνία 2θ , οι οποίοι σχηματίζονται από τις περιθλώμενες ακτίνες και αντιστοιχούν σε όλα τα κρυσταλλικά επίπεδα του νικελίου.

Η προβολή των κώνων αυτών, στην περίπτωση της τυχαίας προσανατολισμένης σκόνης του νικελίου και η καταγραφή των αντίστοιχων εντάσεων των περιθλώμενων ακτινών συναρτήσει της γωνίας θ , δίνουν ένα φάσμα γραμμών οι οποίες αποτελούν το διάγραμμα

αναφοράς DS του νικελίου. Στο διάγραμμα αυτό εμφανίζονται οι οκτώ πρώτες γραμμές του φάσματος της σκόνης του νικελίου, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές και αποτελούν πρότυπο σύγκρισης με τις αντίστοιχες γραμμές που θα προκύψουν από τα διαγράμματα DS των αποθεμάτων νικελίου. Σημειώνεται ότι το πρότυπο δοκίμιο του νικελίου πρέπει να συνίσταται από κρυσταλλίτες της ίδιας τάξης μεγέθους με τους κρυσταλλίτες των προς εξέταση δοκιμίων. Η μέτρηση του πρότυπου δοκιμίου γίνεται με αργό βήμα, προκειμένου να μειωθεί στο ελάχιστο η στατική απόκλιση των αποτελεσμάτων.

Η ανάλυση ενός προσανατολισμένου αποθέματος νικελίου από περιθλασίμετρο ακτίνων-X δίνει ένα διάγραμμα DS που αποτελείται από ένα φάσμα γραμμών, των οποίων οι εντάσεις δεν εμφανίζουν τη θεωρητικά προβλεπόμενη αναλογία I_{hkl} / I_{hkl}^0 του πρότυπου δοκιμίου σκόνης νικελίου, επομένως δεν οδηγούν απ' ευθείας σε βέβαια αποτελέσματα σχετικά με τον εκλεκτικό προσανατολισμό του υπό εξέταση δοκιμίου.

Σε κάθε διάγραμμα, η αποτίμηση των κορυφών, και κατ' επέκταση ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών, επιτυγχάνεται με τη μέθοδο των "ανηγμένων εντάσεων", δηλαδή με τον υπολογισμό του συνόλου των λόγων :

$$R_{hkl} = I_{hkl} / I_{hkl}^{\circ}, \text{ όπου } I_{hkl} \text{ οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών}$$

περίθλασης των προσανατολισμένων αποθεμάτων και I_{hkl}° οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών που περιθλώνται στις ίδιες συνθήκες μέτρησης από ένα πρότυπο δοκίμιο σκόνης νικελίου τυχαία προσανατολισμένο.

Από το διάγραμμα αναφοράς ενός πρότυπου δοκιμίου σκόνης νικελίου με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό και διαστάσεις της ίδιας τάξης μεγέθους με τους κρυσταλλίτες του αποθέματος, προσδιορίζεται για κάθε γραμμή hkl η ένταση I_{hkl}°

2.1.2 ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ [11]

Ως σκληρότητα ορίζεται η ικανότητα ενός υλικού να αντιστέκεται σε μόνιμη παραμόρφωση ή αλλοίωση, όταν έρθει σε επαφή με ένα διεισδυτή υπό κάποιο φορτίο. Στη φυσική μεταλλουργία, ως σκληρότητα ενός υλικού ορίζεται η αντίσταση που προβάλλει το υλικό αυτό, στην κάθετη διείσδυση ενός άλλου σώματος μεγαλύτερης σκληρότητας από αυτήν του εξεταζόμενου υλικού. Γενικά, η δοκιμή σκληρότητας πραγματοποιείται με πίεση ενός διεισδυτή γνωστής γεωμετρίας και μηχανικών ιδιοτήτων στο υπό μελέτη δοκίμιο. Ο διεισδυτής μπορεί να είναι σφαιρικός (Brinell), κωνικός (Rockwell), ή να έχει μορφή πυραμίδας (Vickers και Knoop). Όταν οι μετρήσεις σκληρότητας γίνονται με εφαρμογή πολύ μικρών φορτίων της τάξης των μερικών δεκάδων γραμμαρίων, τότε αυτές καλούνται μικροσκληρομετρήσεις.

Στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκληρότητας με τη μέθοδο Vickers. Κατά τη μικροσκληρομέτρηση Vickers χρησιμοποιείται ως διεισδυτής πυραμίδα διαμαντιού τετραγωνικής βάσης με γωνία κορυφής $\alpha=136^\circ$ και γνωστή δύναμη που κυμαίνεται από 5-1000g. Η δύναμη εφαρμόζεται σταδιακά και η επαφή με την επιφάνεια του δοκιμίου διαρκεί 10-20 δευτερόλεπτα. Μετά την αφαίρεση της δύναμης μετρούνται οι δυο διαγώνιοι και χρησιμοποιείται ο μέσος όρος για τον υπολογισμό της σκληρότητας κατά Vickers, HV, σύμφωνα με τη σχέση:

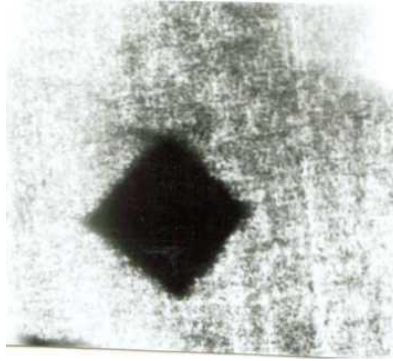
$$HV = \frac{2000 \cdot P \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = \frac{1854.4 \cdot P}{d^2}$$

όπου,

d: μέσος όρος διαγωνίων σε pm.

α : γωνία κορυφής = 136°

P: δύναμη σε g.

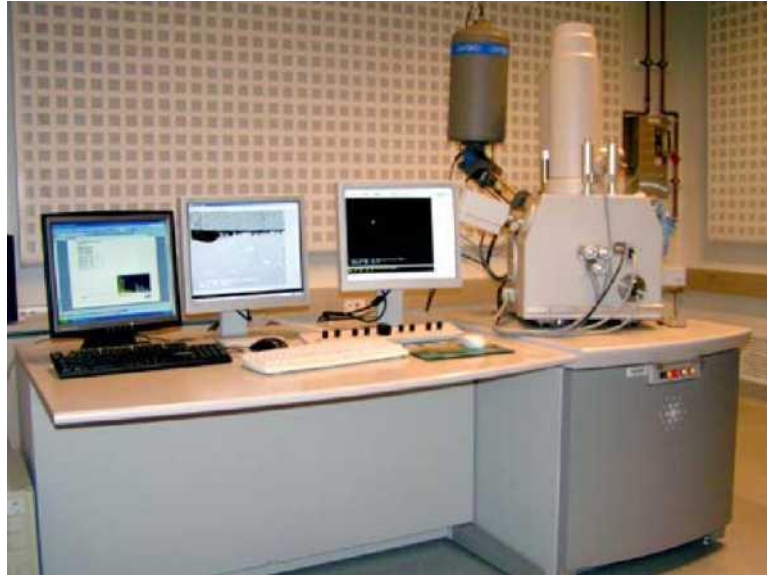


ΣΧΗΜΑ 2.2 Αποτύπωμα μικροσκληρότητας Vickers.

Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής: τοποθετείται το δείγμα στην τράπεζα του οργάνου και μέσω του μικροσκοπίου που διαθέτει γίνεται εστίαση μέχρι να διακριθεί καθαρά η μικροδομή του δείγματος. Μετά προγραμματίζεται με όλες τις παραμέτρους που χρειάζεται και επιλέγεται ο χρόνος που θα διαρκέσει η διείσδυση, καθώς και το φορτίο που θα ασκήσει η πυραμίδα στην επιφάνεια του δοκιμίου. Γίνεται εστίαση στην περιοχή που είναι επιθυμητή η μέτρηση της σκληρότητας και αντικαθίσταται ο φακός του μικροσκοπίου με τον διεισδυτή. Πατώντας το κουμπί start η πυραμίδα διεισδύει στην επιφάνεια του υλικού δημιουργώντας ένα αποτύπωμα.

Γυρίζοντας πάλι στο μικροσκόπιο υπολογίζονται (με τη βοήθεια γραμμών) οι διαγώνιοι της πυραμίδας που έχει σχηματιστεί. Τέλος, το λογισμικό υπολογίζει από τις τιμές των διαγωνίων τις τιμές σκληρότητας σε HvN (Hardness Vickers Number). Κρίνεται αναγκαίο στις πρώτες μετρήσεις να δοκιμάζονται διάφορες τιμές τόσο για το φορτίο όσο και για το χρόνο ώστε να κρίνεται πιο αποτύπωμα εξυπηρετεί καλύτερα. Οι μικροσκληρομετρήσεις έγιναν σε διαφορετικές περιοχές του δοκιμίου ώστε να ληφθούν μετρήσεις που θα μας δίνουν την πραγματική εικόνα για το δοκίμιο.

2.1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) [11]



ΣΧΗΜΑ 2.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. Διακρίνονται η στήλη των ηλεκτρονίων, ο θάλαμος του δοκιμίου και η οθόνη του

Αρχή της μεθόδου

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) είναι ένα επιστημονικό όργανο με μοναδικές δυνατότητες για τη μελέτη επιφανειών. Το SEM χρησιμοποιεί μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για την παραγωγή διαφόρων σημάτων από την επιφάνεια ενός στερεού δοκιμίου.

Τα σήματα αυτά που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων - επιφάνειας δοκιμίου αποκαλύπτουν πληροφορίες για ένα δοκίμιο όπως η μορφολογία του, η χημική του σύσταση, η κρυσταλλική δομή και ο προσανατολισμός των συστατικών του δοκιμίου. Τα δεδομένα συλλέγονται από μια συγκεκριμένη επιφάνεια του δοκιμίου και

προκύπτει μια διδιάστατη εικόνα η οποία περιέχει τις παραπάνω πληροφορίες. Η διακριτική ικανότητα του SEM θεωρητικά μπορεί να φτάσει έως x800.000, ωστόσο διάφορες παράμετροι του οργάνου, περιορισμοί στη μεγέθυνση και τη διακριτική ικανότητα περιορίζουν τη μεγέθυνση ενός συμβατικού SEM σε x200.000. Το SEM παρέχει επίσης τη δυνατότητα ποιοτικής και ημιποσοτικής ανάλυσης συγκεκριμένων σημείων και περιορισμένων επιφανειών της επιφάνειας του δοκιμίου με τη χρήση συστήματος EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Λειτουργία του οργάνου

Τα ηλεκτρόνια δημιουργούνται από τη διέγερση του νήματος και στη συνέχεια επιταχύνονται στην καθοδική στήλη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά περιέχουν σημαντική ποσότητα κινητικής ενέργειας και δημιουργούν διάφορα σήματα καθώς προσπίπτουν στην επιφάνεια του δοκιμίου. Στα σήματα αυτά περιλαμβάνονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary) τα οποία παράγουν την κλασική εικόνα του SEM, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered), περιθλώμενα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (diffracted backscattered), που υποδεικνύουν την κρυσταλλική δομή και τον προσανατολισμό, ακτίνες X που χρησιμοποιούνται για στοιχειακή ανάλυση, ορατό φως και θερμότητα.

Τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια παρέχουν την εικόνα του δοκιμίου: τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δείχνουν τη μορφολογία και την τοπογραφία του δοκιμίου και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δείχνουν την αντίθεση στη σύσταση. Η ακτινοβολία X παράγεται από τις ανελαστικές συγκρούσεις τυχαίων ηλεκτρονίων της δέσμης με ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε τροχιά (στοιβάδα) στα άτομα του δοκιμίου. Καθώς τα διεγερμένα ηλεκτρόνια επιστρέφουν σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, εκπέμπουν ακτινοβολία X συγκεκριμένου μήκους κύματος, η οποία σχετίζεται με τη διαφορά στην ενεργειακή στάθμη ηλεκτρονίων διαφορετικής στοιβάδας για συγκεκριμένο στοιχείο. Έτσι, χαρακτηριστικές ακτίνες X προκύπτουν για κάθε στοιχείο του δοκιμίου που διεγείρεται από τη δέσμη των ηλεκτρονίων. Οι ακτίνες X που παράγονται δεν προκαλούν καμιά μεταβολή στο δοκίμιο και έτσι το δοκίμιο μπορεί να

εξεταστεί ξανά. Η μέθοδος SEM είναι μη καταστροφική μέθοδος, και η μοναδική προϋπόθεση είναι το υλικό να είναι ή να καταστεί αγωγίμο. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνονται μεγεθύνσεις οι οποίες κυμαίνονται από 10 έως και 3×10^5 φορές, ανάλογα με τον τύπο του οργάνου.

Τα βασικά μέρη του SEM

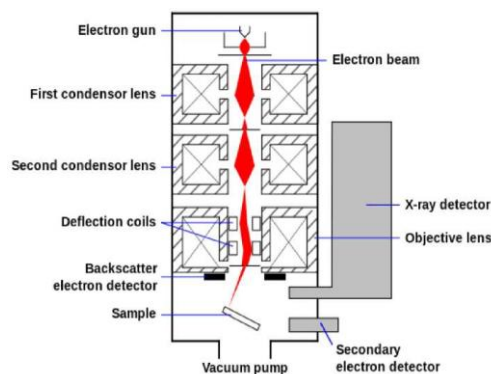
Στα βασικά μέρη ενός συμβατικού SEM περιλαμβάνονται τα ακόλουθα

- Πηγή ηλεκτρονίων (Electron Gun)
- Φακοί ηλεκτρονίων
- Τράπεζα δοκιμίου
- Ανιχνευτές
- Διατάξεις οθόνης / επεξεργασίας δεδομένων

Απαιτήσεις υποδομής:

1. Παροχή ρεύματος (σταθερή)
2. Σύστημα κενού
3. Σύστημα ψύξης
4. Αντικραδασμική επιφάνεια

5. Χώρος ελεύθερος από μαγνητικά και ηλεκτρικά πεδία ΤαSEMs έχουν πάντα τουλάχιστον έναν ανιχνευτή, συνήθως αυτόν των δευτερογενών ηλεκτρονίων, και τα περισσότερα έχουν και άλλους. Οι δυνατότητες ενός SEM καθορίζονται από τους ανιχνευτές που διαθέτει.



ΣΧΗΜΑ 2.4 Τα βασικά μέρη του SEM

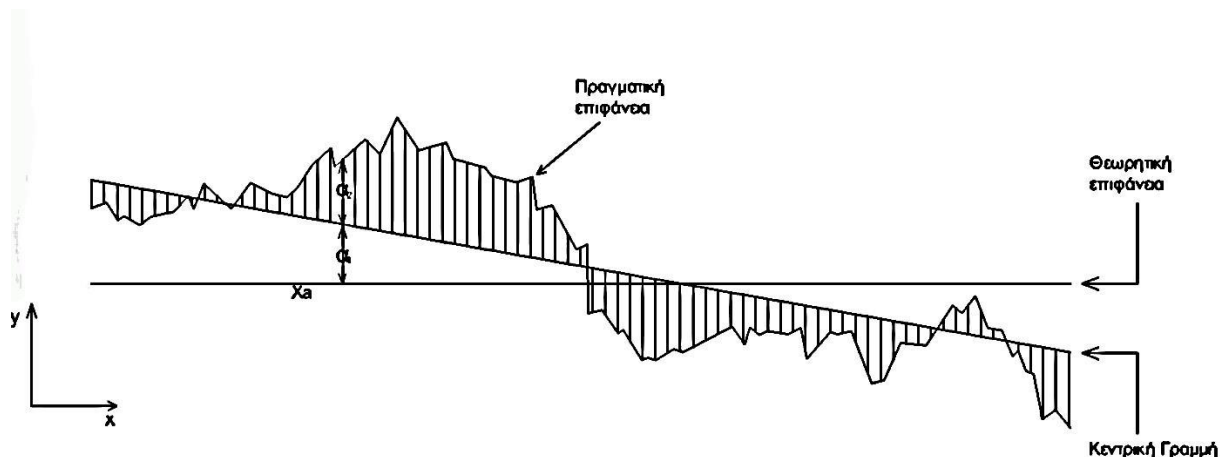
2.1.4 ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ [12]

Ο όρος τραχύτητα επιφάνειας αναφέρεται στις επιφανειακές ανωμαλίες, εσοχές και εξοχές, που δημιουργούνται κατά την διάρκεια της επιφανειακής κατεργασίας του υλικού. Η πλήρης ανάλυση των ανωμαλιών της κατεργασμένης επιφάνειας πρέπει να γίνεται σε τρεις διαστάσεις, αφού το ύψος z πάνω από την θεωρητική λεία επιφάνεια του σώματος, είναι της μορφής $z = z(x,y)$. Επειδή όμως στις περισσότερες μηχανουργικές κατεργασίες προκύπτει επιφάνεια με προσανατολισμένα χαρακτηριστικά, αρκεί η διδιάστατη απεικόνιση της τοπογραφίας. Η επιφανειακή τραχύτητα επιδρά σε σημαντικές ιδιότητες των μετάλλων όπως είναι η ανακλαστικότητα, η διάβρωση, η αντοχή στην κόπωση, η ηλεκτρική αντίσταση, η θερμική εναλλαγή, η φθορά και ο θόρυβος των κινητών μερών διαφόρων μηχανών, όπως επίσης και στη δυνατότητα χρήσης τους ως επικαλυπτικά μέσα ή μέσα ηλεκτρικών επαφών.

Η προσδιοριζόμενη τραχύτητα κατά τρόπο μηχανικό, είναι ένα μέγεθος το οποίο να μην επηρεάζεται από τη δομή των κρυσταλλιτών του στερεού αλλά εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως οι διαφόρου τύπου ατέλειες της επιφάνειας, οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε μηχανικές ή και χημικές δράσεις.

Γενικά, η κάθετη τομή ενός υλικού κοντά στην επιφάνεια, παρουσιάζεται στο κάτωθεν σχήμα. Σε τυχαία θέση x_a , η απόκλιση της πραγματικής από τη θεωρητική επιφάνεια δίνεται ως άθροισμα :

- (α) της απόκλισης α_1 , μιας κεντρικής γραμμής της πραγματικής από τη θεωρητική επιφάνεια, λόγω κακής ρύθμισης της κατεργασίας,
- (β) της απόκλισης α_2 , λόγω ύπαρξης τοπικών εσοχών και εξοχών.



ΣΧΗΜΑ 2.5 Απόκλιση της πραγματικής από τη θεωρητική επιφάνεια

Λεπτομερέστερα, η απόκλιση α_2 αποτελεί άθροισμα:

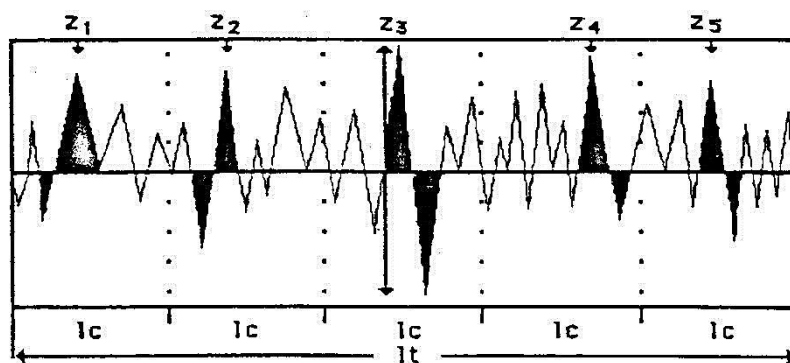
- Ανωμαλιών μεγάλου μήκους κύματος, με τάξη μεγέθους 0.5 – 100 mm, που καλούνται κυμάτωση.
- Ανωμαλιών μέσου μήκους κύματος, με τάξη μεγέθους 1 - 100 μm , που καλούνται τραχύτητα.
- Ανωμαλιών μικρού μήκους κύματος, με τάξη μεγέθους 0.01 – 1 μm , που καλούνται μικροτραχύτητα.

Για την περιγραφή των μικρογεωμετρικών χαρακτηριστικών μιας επιφάνειας και τη μέτρηση της τραχύτητας σε τομή κάθετη στην πραγματική επιφάνεια, έχουν προταθεί περισσότερες από 50 παράμετροι. Αυτές μπορούν να καταταγούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: παράμετροι ύψους, παράμετροι μήκους και υβριδικές παράμετροι. Στην πράξη, για μια πρώτη προσέγγιση, χρησιμοποιούνται οι παράμετροι ύψους, οι οποίες αναφέρονται στις αποστάσεις μεταξύ κορυφών και κοιλάδων, χωρίς μνεία για τη μεταξύ τους απόσταση.

Η μετρολογία της μικρογεωμετρίας των επιφανειών συνίσταται στη μέτρηση σφαλμάτων, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 1mm σε 1 μm στις ακραίες περιπτώσεις. Η ανάλυση της τραχύτητας των επιφανειών γίνεται συνήθως σε

δισδιάστατες τομές και εκφράζεται συνήθως μέσω του προσδιορισμού των τιμών R_z , R_t και R_a . Από αυτές, η τιμή R_a θεωρείται η πλέον αξιόπιστη, γι' αυτό και η τραχύτητα εκφράζεται συνήθως μέσω της τιμής αυτής.

Αν l_t είναι το συνολικό διανυόμενο μήκος της ακίδας του ανιχνευτή τραχύτητας πάνω στην εξεταζόμενη μεταλλική επιφάνεια (Σχήμα 2.6), αυτό χωρίζεται σε πεπερασμένο πλήθος ίσων τμημάτων, τα οποία ονομάζονται βήματα (l_c) και συνήθως είναι πέντε. Δηλαδή : $l_t = 5 \cdot l_c$



ΣΧΗΜΑ 2.6 Γράφημα της μορφολογίας μιας επιφάνειας κατά τη λειτουργία του τραχύμετρου

Η τραχύτητα των αποθεμάτων προσδιορίζεται από τις τιμές R_z , R_t και R_a , όπου:

- Μέση τραχύτητα (R_z): είναι ο αριθμητικός μέσος των μέγιστων αποκλίσεων (Z), οι οποίες αφορούν σε κάθε ένα από τα πέντε βήματα (l_c) δηλαδή :

$$R_z = \frac{1}{5} \cdot (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)$$

- Μέγιστη τραχύτητα (R_t): είναι η μέγιστη απόκλιση (Z_{max}) η οποία αφορά στο συνολικό διανυόμενο μήκος (l_t) της ακίδας, δηλαδή :

$$R_t = Z_{max} = Z_3$$

- Ολική μέση τραχύτητα (R_a): είναι ο ολικός μέσος όρος της επιφάνειας που περιγράφεται από τις αποκλίσεις της ακίδας ως προς μία γραμμή αναφοράς, κατά την μέτρηση του t

$$R_a = \frac{1}{l_t} \int_0^{l_t} |y| dx$$

Η τραχύτητα των μεταλλικών επιφανειών εκφράζεται συνήθως από την τιμή R_a , η οποία θεωρείται η πλέον αξιόπιστη. Για το λόγο αυτό, και στην παρούσα εργασία, προσδιορίστηκε η τιμή R_a , ως η πλέον αντιπροσωπευτική της πραγματικής τραχύτητας των αποθεμάτων.

2.1.5 ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ [10]

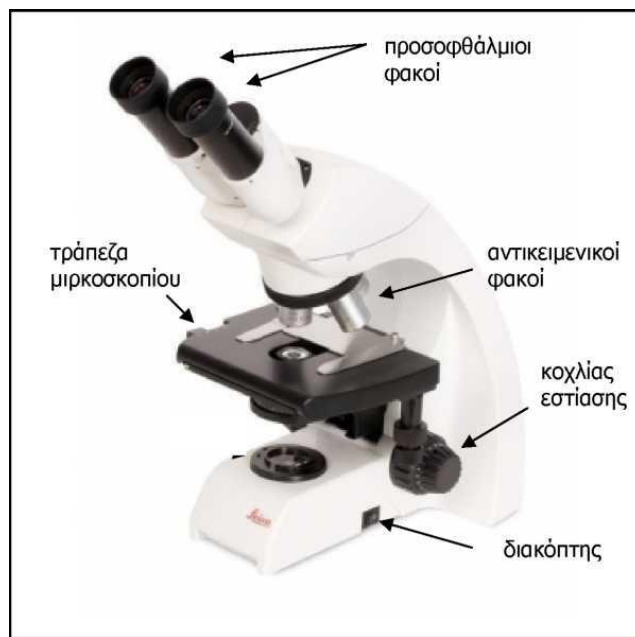
Η μικροσκοπική παρατήρηση κατάλληλα προετοιμασμένων δοκιμίων με την βοήθεια του οπτικού - μεταλλογραφικού μικροσκοπίου, παρέχει ένα πλήθος από πληροφορίες σχετικές με την δομή του εξεταζόμενου υλικού. Οι ιδιότητες των υλικών (μηχανικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές) εξαρτώνται άμεσα από την δομή τους και για τον λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι εξέτασης ικανές να μας δώσουν όσο το δυνατόν καλύτερες πληροφορίες. Η απλούστερη από τις μεθόδους αυτές είναι η μέθοδος της οπτικής μικροσκοπίας με την βοήθεια της οποίας είναι δυνατόν για παράδειγμα:

- να εντοπιστούν ρωγμές, πόροι, εγκλείσματα ξένων ουσιών ή οξειδίων μέσα σε μέταλλα/κράματα, κεραμικά, πολυμερή υλικά,
- να προσδιοριστεί το είδος, το μέγεθος και το σχήμα των κρυσταλλιτών ενός μετάλλου/κράματος καθώς και οι διάφορες φάσεις και η κατανομή τους και να γίνει εκτίμηση με την βοήθεια των πληροφοριών αυτών για το είδος των μηχανικών ή θερμικών διεργασιών στις οποίες έχει υποβληθεί το υλικό κατά την κατασκευή του,
- να ελεγχθεί η καλή συγκόλληση μεταλλικών ελασμάτων ή αγωγών και να εντοπιστεί η πιθανή διάβρωση σε σημεία συγκόλλησης,
- να ελεγχθεί η σωστή επιμετάλλωση αγωγών, πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, ηλεκτρικών επαφών,
- να ελεγχθεί η λειτουργικότητα ή μη μικρών ηλεκτρονικών εξαρτημάτων.

Το οπτικό - μεταλλογραφικό μικροσκόπιο

Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί φώς στην περιοχή του ορατού φωτός. Το δοκίμιο αφού υποβληθεί σε μια σειρά από κατάλληλες διεργασίες της επιφάνειάς του, τοποθετείται στην τράπεζα παρατήρησης του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου και εξετάζεται η επιφάνειά του σε ανακλώμενο φώς. Στο οπτικό μικροσκόπιο μία δέσμη φωτός, προερχόμενη από την πηγή φωτός, ανακλάται σε ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο και μέσω του αντικειμενικού φακού συγκεκριμένης μεγέθυνσης M_1 προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η ανακλώμενη στη συνέχεια ακτινοβολία αφού περάσει και

πάλι μέσα από τον αντικειμενικό φακό θα σχηματίσει την εικόνα της μελετώμενης επιφάνειας μέσα από τον προσοφθάλμιο φακό μεγέθυνσης M_2 . Η συνολική μεγέθυνση της εικόνας είναι ίση με το γινόμενο των μεγεθύνσεων $M_1 \times M_2$. Συνήθως χρησιμοποιείται ένας προσοφθάλμιος φακός μεγέθυνσης $\times 10$ και διάφοροι αντικειμενικοί φακοί μεγεθύνσεων π.χ. $\times 5$, $\times 10$, $\times 50$, $\times 100$, οπότε η αντίστοιχη συνολική μεγέθυνση είναι $\times 50$, $\times 100$, $\times 500$, $\times 1000$ αντίστοιχα.



ΣΧΗΜΑ 2.7 Εικόνα ενός τυπικού μικροσκοπίου

Η φωτεινή ακτινοβολία κατά τη διαδρομή της περνάει μέσα από δύο διαφράγματα Δ_1 και Δ_2 . Με το Δ_1 καθορίζεται το μέγεθος της περιοχής της επιφάνειας του δοκιμίου που θα φωτίζεται ενώ με το Δ_2 που ονομάζεται διάφραγμα πεδίου ρυθμίζεται το άνοιγμα της φωτεινής δέσμης, ώστε το μέρος που εξετάζουμε να φωτίζεται από ακτίνες που περνούν από το κεντρικό τμήμα του αντικειμενικού φακού, το οποίο παρουσιάζει μικρότερα σφάλματα και επηρεάζεται λιγότερο από ανακλάσεις. Μια σημαντική για τη μικροσκοπία παράμετρος είναι η διακριτική ικανότητα του αντικειμενικού φακού, που σχετίζεται άμεσα με την ποιότητά του και η οποία εκφράζει την ελάχιστη απόσταση

(d_{min}) μεταξύ δύο σημείων έτσι ώστε να είναι διακριτά με το μικροσκόπιο και δίδεται από την σχέση:

$$d_{min} = \frac{1.22 \cdot \lambda}{2A}$$

όπου,

λ : μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός

A : αριθμητικό άνοιγμα του αντικειμενικού φακού, που εξαρτάται από την κατασκευή του, αποτελεί μέτρο της ικανότητας του φακού να συγκεντρώνει το φως και ορίζεται από τη σχέση:

$$A = n \cdot \eta \mu \theta$$

όπου,

η : δείκτης διάθλασης του μέσου (αέρας ή λάδι) μεταξύ του αντικειμενικού φακού και της εξεταζόμενης επιφάνειας, και

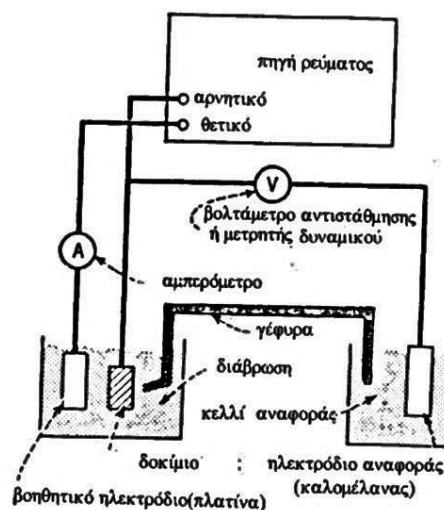
2θ : γωνία μεταξύ των ακραίων ακτίνων φωτός που εισέρχονται στον αντικειμενικό φακό.

Δεδομένου ότι το φως που χρησιμοποιούν τα οπτικά μικροσκόπια συνήθως έχει ένα μέσο μήκος κύματος $\lambda=500$ nm και το αριθμητικό άνοιγμα (A) ενός πολύ καλού φακού είναι 1.6, τότε η διακριτική ικανότητα του οπτικού μικροσκοπίου δε μπορεί να ξεπεράσει τα $d=200$ nm=0.2 μm και η χρήσιμη μεγέθυνση περίπου τη τιμή $\times 1600$. Ένας πρακτικός τρόπος υπολογισμού της χρήσιμης μεγέθυνσης δίδεται από το τύπο $M=1000 \cdot A$. Για να αυξήσουμε τη διακριτική ικανότητα θα πρέπει ή να ελαττώσουμε το λ ή να αυξήσουμε το η . Το πρώτο επιτυγχάνεται με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας και το δεύτερο παρεμβάλλοντας μεταξύ φακού και δοκιμίου ειδικό λάδι (πχ. κεδρέλαιο) που έχει δείκτη διάθλασης μεγαλύτερο της μονάδας ($\eta=1.3$). Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται ειδικοί αντικειμενικοί φακοί που ονομάζονται ελαιοκαταδυτικοί (oil immersion objectives). Μια άλλη σπουδαία παράμετρος του αντικειμενικού φακού, ιδίως όταν η επιφάνεια έχει ανωμαλίες, είναι το βάθος πεδίου που καθορίζει το μέγιστο μήκος της τρίτης διάστασης του δείγματος (βάθος) που μπορούμε να έχουμε ευκρινές είδωλο. Η παράμετρος αυτή είναι αντιστρόφως ανάλογη του $2A$, δηλαδή ελαττώνεται όσο

αυξάνεται το αριθμητικό άνοιγμα. Αυτό σημαίνει ότι όταν χρησιμοποιείται μεγάλη μεγέθυνση οπότε το αριθμητικό άνοιγμα A αυξάνεται, το βάθος πεδίου μειώνεται και έτσι δεν είναι δυνατόν να έχουμε ευκρινή εικόνα όταν υπάρχουν επιφανειακές ανωμαλίες.

2.1.6 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ (ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΡΥΘΜΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ, ΜΕΘΟΔΟΣ TAFEL) [11]

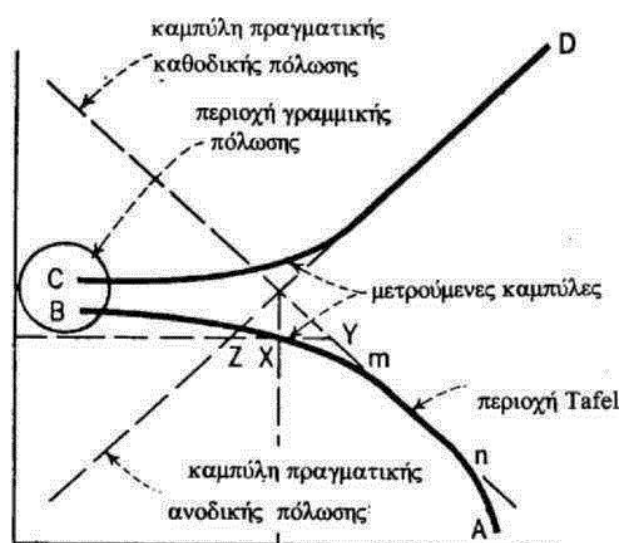
Για την μακροχρόνια πρόβλεψη του ρυθμού της διάβρωσης επινοήθηκε η μέθοδος των δυναμοστατικών - εντασιοστατικών καμπυλών πόλωσης. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ανοδική φόρτιση του δοκιμίου που επιταχύνει τη διάβρωση και μας δίνει αποτελέσματα για μακροχρόνια έκθεση των δοκιμίων σε διαβρωτικό περιβάλλον. Σύμφωνα με τις καμπύλες αυτές με καθοδική φόρτιση προκύπτουν δεδομένα για τη συμπεριφορά των δοκιμίων σε καθοδική φόρτιση, ενώ με ανοδική και καθοδική φόρτιση μπορεί να προκύψουν στοιχεία για την ταχύτητα διάβρωσης. Η διάταξη για τη λήψη των καμπυλών αυτών φαίνεται στο κάτωθι σχήμα. Το δοκίμιο τοποθετήθηκε σε δοχείο διαλύματος χλωριούχου νατρίου (NaCl) περιεκτικότητας 3.5% w/w. Στο ίδιο δοχείο τοποθετήθηκε ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο από λευκόχρυσο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς που ήταν από καλομέλανα. Το δοχείο συνδέθηκε με την πηγή ρεύματος η οποία με τη βοήθεια του δυναμοστάτη (ποτενσιοστάτη) επιβλήθηκαν διάφορες σταθερές τάσεις (θετικές ή αρνητικές) μεταξύ δοκιμίου και ηλεκτροδίου αναφοράς και μετρήθηκαν οι αντίστοιχες εντάσεις του ρεύματος που πέρασαν από το κύκλωμα.



ΣΧΗΜΑ 2.8 Διάταξη για λήψη καμπύλων

Κατά την ανοδική φόρτιση επιτείνεται η διαβρωτική δράση δηλαδή οξείδωση του σιδήρου (διάλυση \Rightarrow απώλεια ηλεκτρονίων), ενώ κατά την καθοδική φόρτιση ανάγονται τα υδροξόνια προς υδρογόνο (πρόσληψη ηλεκτρονίων \Rightarrow αναγωγή). Στο σημείο τομής των δυο καμπυλών (ισορροπία) βρίσκεται το δυναμικό διάβρωσης και η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Στο σημείο αυτό προφανώς γίνεται σύγχρονα οξείδωση του σιδήρου και αναγωγή των υδροξονίων με την ίδια ταχύτητα. Πάντως οι μετρούμενες καμπύλες είναι οι CD και BA και οι πραγματικές προκύπτουν από προέκταση των ευθύγραμμων τμημάτων τους όπως φαίνεται και από το παρακάτω σχήμα. Οπότε από την τομή τους προκύπτει η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Ανεξάρτητα από τη δυνατότητα που προσφέρουν τέτοιες καμπύλες για την σύγκριση της διαβρωτικότητας διαφόρων μετάλλων και κραμάτων, όπως θα δούμε παρακάτω, με αυτές μπορεί να υπολογιστεί η απώλεια υλικού σε ορισμένο χρονικό διάστημα, δηλ. η ηλεκτροχημική ταχύτητα διάβρωσης. Για τον σκοπό αυτό αρκεί η καθοδική φόρτιση του δοκιμίου ξεκινώντας από το δυναμικό διάβρωσης.

Όταν συμβαίνει ηλεκτροχημική διάβρωση το ρεύμα που ρέει μεταξύ ανόδου και καθόδου προκαλεί μια αλλαγή στο ηλεκτροδιακό δυναμικό. Αυτή η αλλαγή ορίζεται ως πόλωση (polarization) και επηρεάζει το ρυθμό διάβρωσης. Αντίστοιχα το δυναμικό ισορροπίας ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης και η προκαλούμενη από το φαινόμενο πυκνότητα ρεύματος μπορεί να μετρηθεί.



ΣΧΗΜΑ 2.9 Καμπύλες πόλωσης μετρούμενες και πραγματικές

Γνωρίζοντας λοιπόν το ρεύμα διάβρωσης και χρησιμοποιώντας το νόμο του Faraday, μπορεί να μετρηθεί ο ρυθμός διάβρωσης. Συνήθως όμως δε γίνεται να μετρηθεί κατευθείαν το ρεύμα διάβρωσης, γιατί το ρεύμα ρέει μεταξύ πολλών τοπικών ανόδων και καθόδων στην επιφάνεια του μετάλλου. Έτσι το μετράμε έμμεσα, κάνοντας πιο έντονες τις ανοδικές και καθοδικές διεργασίες του μετάλλου με τη βοήθεια αδρανών ηλεκτροδίων και ηλεκτρικού κυκλώματος. Για παράδειγμα αν χρειαστεί να κάνουμε το δοκίμιο να είναι κυρίως άνοδος του αλλάζουμε το δυναμικό του (με την βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος), έτσι ώστε το αδρανές ηλεκτρόδιο να ενεργεί ως κάθοδος. Αυτό λέγεται ανοδική πόλωση, ενώ το αντίθετο καθοδική.

Στο παραπάνω σχήμα έχουμε και τις ανοδικές και τις καθοδικές καμπύλες. Συχνά, χρειάζεται μόνο ή μια από τις δυο. Ξεκινάμε από το αρνητικό δυναμικό και σαρώνουμε μέχρι το δυναμικό διάβρωσης. Στη πράξη είναι κοινή πρακτική να ξεκινάμε από το δυναμικό διάβρωσης και να γίνεται η σάρωση προς την ανοδική ή καθοδική περιοχή. Μια άλλη παραλλαγή είναι, ή να αλλάζει το δυναμικό και να μετράται το ρεύμα ή να αλλάζει το ρεύμα και να μετράται το δυναμικό. Πειραματικά, οι καμπύλες που έχουν προκύψει, όπως η AB και η CD στο σχήμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εύρεση του ρυθμού διάβρωσης του ανθόρμητα διαβρωμένου μετάλλου. Οι πιο κοινές μέθοδοι είναι δυο: η μέθοδος Tafel και η μέθοδος της γραμμικής πόλωσης.

Η μέθοδος Tafel βασίζεται στο γεγονός ότι μακριά από το δυναμικό διάβρωσης ισχύει ευθύγραμμη σχέση μεταξύ δυναμικών και λογαρίθμου της έντασης διάβρωσης δηλ. η θεωρητικές καμπύλες πόλωσης ταυτίζονται με τις μετρούμενες οπότε με προέκταση τους βρίσκεται η ένταση διάβρωσης.

Τονίζεται ότι κατά κανόνα η απώλεια βάρους που βρίσκεται με αυτόν τον τρόπο διαφέρει πολύ από την απευθείας μετρούμενη, την πραγματική απώλεια βάρους. Για να πάρει κανείς μια προκαταρκτική εικόνα της ταχύτητας διάβρωσης μπορεί να χρησιμοποιήσει τη μέθοδο αυτή μετά από διόρθωση των τιμών με τη βοήθεια της πραγματικής απώλειας βάρους.

Η ηλεκτροχημική ένταση διάβρωσης μπορεί να βρεθεί και με την μέθοδο της γραμμικής πόλωσης:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

όπου β_a και β_c οι κλίσεις των ευθειών Tafel ανοδική και καθοδική αντίστοιχα και η κλίση της ευθείας $\Delta E/\Delta I$ έχει μονάδες αντίστασης και ονομάζεται αντίσταση πόλωσης όπου E: πόλωση, I: εφαρμοζόμενο ρεύμα. Γενικά το αποτέλεσμα της τεχνικής Tafel είναι μία γραφική παράσταση του λογαριθμικού συναρτήσει του δυναμικού. Η ανάλυση της καμπύλης αυτής οδηγεί στα ακόλουθα:

- Δυναμικό Διάβρωσης
- Ρεύμα και Ρυθμός Διάβρωσης
- Κινητικές πληροφορίες - συντελεστές Beta - για την ανοδική και καθοδική αντίδραση

Τα πειράματα Tafel χρησιμοποιούνται για την παροχή ποσοτικών πληροφοριών για το ρυθμό διάβρωσης.

2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΉ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.2.1. Προετοιμασία δοκιμίων

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είναι κυλινδρικά δοκίμια χάλυβα με εμβαδόν επιφανείας 20 cm².

1^ο στάδιο: Μηχανική λείανση

Η μηχανική λείανση είναι διαδικασία που αποσκοπεί στην εξάλειψη των επιφανειακών ανωμαλιών που έχουν δημιουργηθεί από την διαδικασία της κοπής του δοκιμίου. Στη φάση αυτή και αν το δοκίμιο είναι πολύ μικρών διαστάσεων και δεν είναι δυνατόν να κρατηθεί (για παράδειγμα σύρμα ή πολύ λεπτό έλασμα), τότε εγκιβωτίζεται μέσα σε θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη. Στη συνέχεια ακολουθεί η μηχανική λείανση του δοκιμίου η οποία πραγματοποιείται με μία σειρά από λειαντικά χαρτιά (γυαλόχαρτα) καρβίδιου του πυριτίου (SiC). Τα γυαλόχαρτα τοποθετούνται πάνω στον περιστρεφόμενο δίσκο λειαντικής συσκευής ενώ ταυτόχρονα κατά τη λείανση χρησιμοποιείται νερό τόσο για την ψύξη του δοκιμίου όσο και για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων (γρέζια) της λείανσης. Η λείανση ξεκινά με γυαλόχαρτα με μεγάλους κόκκους SiC και στη συνέχεια διαδοχικά χρησιμοποιούνται γυαλόχαρτα με όλο και λεπτότερους κόκκους. Ο τύπος του γυαλόχαρτου (χονδρόκοκκο ή λεπτόκοκκο) εκφράζεται με νούμερα τυπωμένα στην πίσω όψη του χαρτιού τα οποία μεταβάλλονται αντίστροφα ως προς το μέγεθος των κόκκων, δηλαδή μεγάλο νούμερο γυαλόχαρτου σημαίνει μικρό μέγεθος κόκκων SiC.

Κατά τη λείανση πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή σε δύο σημεία: α) σε κάθε στάδιο λείανσης, όπου αλλάζει το λειαντικό χαρτί, η λείανση πρέπει να γίνεται σε κατεύθυνση κάθετη προς τη κατεύθυνση του προηγούμενου σταδίου λείανσης, β) η πίεση του δοκιμίου πάνω στο περιστρεφόμενο λειαντικό χαρτί πρέπει να είναι ομοιόμορφη και ανάλογα με το εάν το δοκίμιο είναι από μαλακό ή σκληρό υλικό μικρότερη ή μεγαλύτερη αντίστοιχα. Πάντως ο πιο σωστός τρόπος λείανσης ενός υλικού είναι συνήθως αποτέλεσμα εμπειρίας του πειραματιστή.

2^ο στάδιο: Αλκαλικός Καθαρισμός Τα δοκίμια υπέστησαν αλκαλικό καθαρισμό για την απομάκρυνση ελαίων και άλλων ουσιών. Ο αλκαλικός καθαρισμός πραγματοποιήθηκε με κοινό, εμπορικό σαπούνι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3^ο στάδιο: Ζύγιση δοκιμίου σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας

4^ο στάδιο: Διαδικασία αποξείδωσης (pickling) για 1 λεπτό για την απομάκρυνση των οξειδίων από την επιφάνεια των δοκιμίων χρήση διαλύματος HCl 15% v/v (αξίζει να σημειωθεί ότι για την παρασκευή του διαλύματος αποξείδωσης πρώτα προστίθεται το νερό και στη συνέχεια το υδροχλωρικό οξύ για την αποφυγή έντονης εξώθερμης αντίδρασης που θα πραγματοποιηθεί αν ακολουθηθεί αντίστροφη σειρά)

5^ο στάδιο : Έκπλυση με απιονισμένο νερό.

Η ανωτέρω διαδικασία ακολουθήθηκε για όλα τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για την τέλεση των πειραμάτων .

2.2.2. ΛΟΥΤΡΑ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗΣ [13]

Τα δοκίμια κατόπιν της άνωθεν προετοιμασίας, τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσης στους 92°C στο οποίο υπάρχουν τα κάτωθι διαλύματα, highP και lowP, των 200ml.

Τα δοκίμια που υπέστησαν απλή επινικέλωση είχαν τοποθετηθεί 2 ώρες στο λουτρό ενώ αυτά που υπέστησαν σύνθετη επινικέλωση έμεναν 1 ώρα στο απλό λουτρό και κατόπιν 1 ώρα σε αυτό με το CeO_2 , ενώ η συγκέντρωση των μικροσωματιδίων ήταν 1 g/l. Πριν την έναρξη της σύνθετης επιμετάλλωσης το λουτρό υποβλήθηκε σε ανάδευση με υπέρηχους για μισή ώρα και στη συνέχεια σε μηχανική ανάδευση για άλλη μισή ώρα, για να διασφαλιστεί η όσο το δυνατόν καλύτερη διαβροχή των κεραμικών μικροσωματιδίων.

Τα προαναφερόμενα δύο διαλύματα, highP και lowP, έχουν την ακόλουθη σύσταση:

highP	lowP
15g NiSO_4 (Θειικό νικέλιο)	15g NiSO_4 (Θειικό νικέλιο)
13g CH_3COONa (Οξικό νάτριο)	13g CH_3COONa (Οξικό νάτριο)
10ml CH_3COOH (Οξικό οξύ)	12ml CH_3COOH (Οξικό οξύ)
14g NaH_2PO_2 (Υποφωσφορώδες νάτριο)	14g NaH_2PO_2 (Υποφωσφορώδες νάτριο)
5ml Pb^{++} (Κατιόντα μολύβδου)	1mg $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (Θειουρία)
5g NaOH /50 ml	10g NaOH /100ml
PH=4.82	PH=6.27

Τα συστατικά των διαλυμάτων λειτουργούν ως ακολούθως :

- NiSO_4 (θειικό νικέλιο): είναι η πηγή ιόντων νικελίου
- CH_3COONa (οξικό νάτριο) και το CH_3COOH (οξικό οξύ) λειτουργούν ως:
 - α. Συμπλοκοποιητές αφήνοντας το Ni να αντιδράσει μόνο με το NaH_2PO_2
 - β. Ρυθμιστικό διάλυμα προβάλλοντας αντίσταση στην αλλαγή του PH
- Pb^{++} (Κατιόντα μολύβδου): είναι ο σταθεροποιητής του διαλύματος
- NaOH (Καυστικό νάτριο): ρυθμίζει το PH του διαλύματος.

2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα δοκίμια είναι τα εξής:

- Ένα δοκίμιο με χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο. **(Ni-lowP)**
- Ένα δοκίμιο με χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο κι ενσωματωμένα μικροσωματίδια CeO₂. **(Ni-lowP-CeO₂)**
- Ένα δοκίμιο με υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο. **(Ni-highP)**
- Ένα δοκίμιο με υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο κι ενσωματωμένα μικροσωματίδια CeO₂. **(Ni-highP-CeO₂)**
- Ένα δοκίμιο με ενσωματωμένα μικροσωματίδια CeO₂ αλλά από λουτρό με μολυσμένο με ιόντα χαλκού χρησιμοποιώντας σκεύη (π.χ. καπάκια) που απελευθερώνουν τα εν λόγω ιόντα κατά τη διαδικασία της επιμετάλλωσης. **(Ni-Cu-P-CeO₂)**
- Ένα δοκίμιο μη επνικελωμένου χάλυβα **(χάλυβας)**

Πίνακας 1: Πάχος επικάλυψης δοκιμίων

ΠΑΧΟΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ (mm)	
Ni-lowP	24.9
Ni-lowP-CeO ₂	24.2
Ni-highP	25.1
Ni-highP-CeO ₂	24.9
Ni-Cu-P-CeO ₂	24.1

Το πάχος επικάλυψης, T_{Ni-P} , του εκάστωτε δοκιμίου υπολογίζεται από την σχέση :

$$T_{Ni-P} = \frac{\Delta m_{\delta οκ}}{E_{\delta οκ} \cdot \rho_{Ni-P}}$$

όπου :

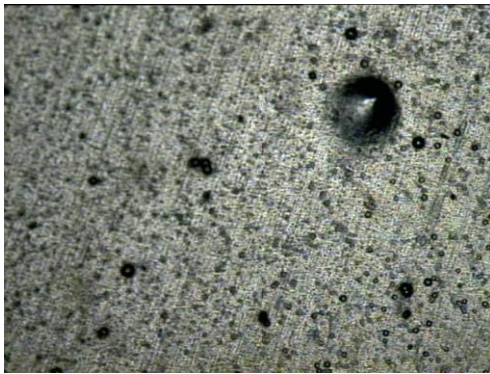
$\Delta m_{\delta οκιμίου}$: μάζα δοκιμίου σε g

$E_{\text{δοκ}}$: εμβαδό δοκιμίου σε cm^2 και για τα συγκεκριμένα δοκίμια είναι 20 cm^2

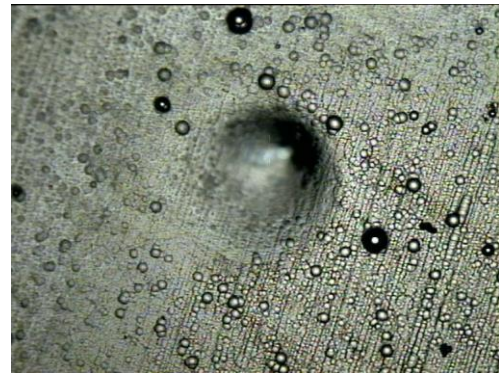
$\rho_{\text{Ni-P}}$: πυκνότητα σε g/cm^3 και για την συγκεκριμένη περίπτωση 8 g/cm^3 .

Σε όλα τα δοκίμια το πάχος της επικάλυψης διατηρεί παρόμοιες τιμές και μέσω οπτικής παρατήρησης οι επικαλύψεις φαίνονται ομοιόμορφες χωρίς ελαττώματα όπως, ρωγμές, ξεφλούδισμα ή πόροι. Οι απλές επικαλύψεις κυρίως αυτές με την υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο παρουσιάζουν μεγαλύτερη λάμψη ενώ οι σύνθετες με τα ενσωματωμένα κεραμικά μικροσωματίδια (CeO_2) εμφανίζουν μια πιο ματ απόχρωση.

2.3.1. ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ

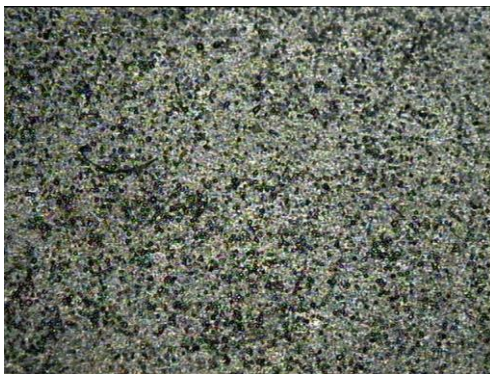


(α)

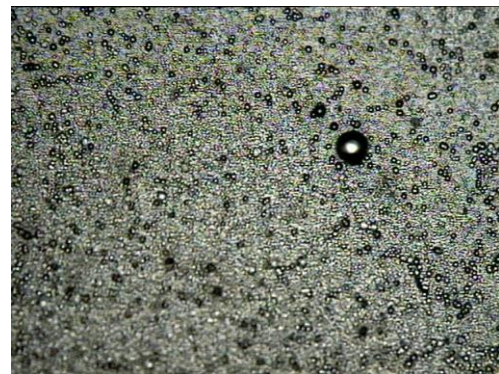


(β)

Σχήμα 2.10: Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου δοκιμίου Ni-highP (α) x100, (β) x200



(α)

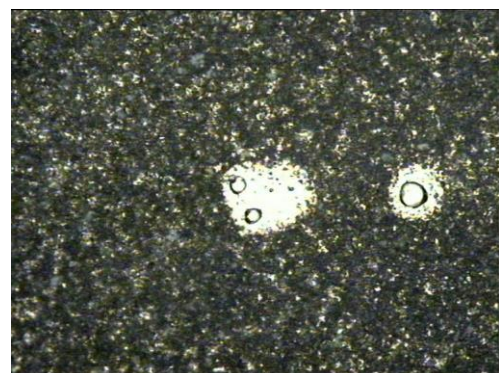


(β)

Σχήμα 2.11: Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου δοκιμίου Ni-lowP (α) x100, (β) x200



(α)

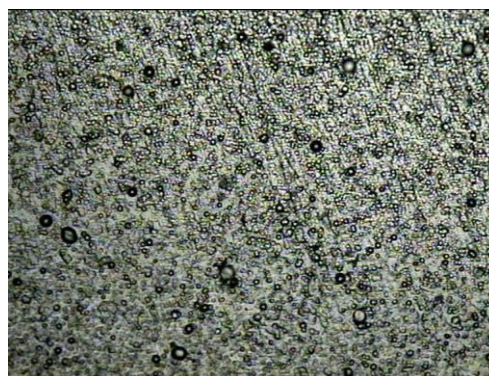


(β)

Σχήμα 2.12: Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου δοκιμίου Ni-Cu-P-CeO₂ (α) x100, (β) x200

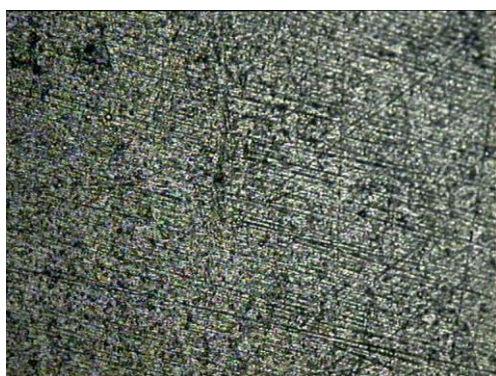


(α)

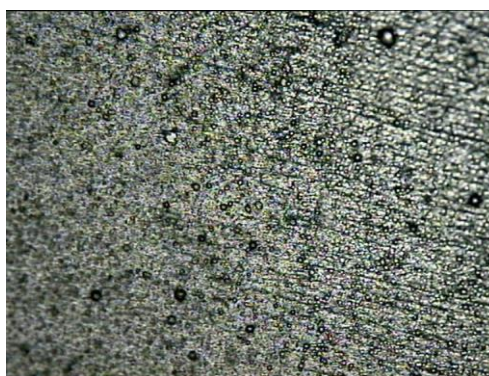


(β)

Σχήμα 2.13: Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου δοκιμίου Ni-highP-CeO₂ (α) x100, (β) x200



(α)

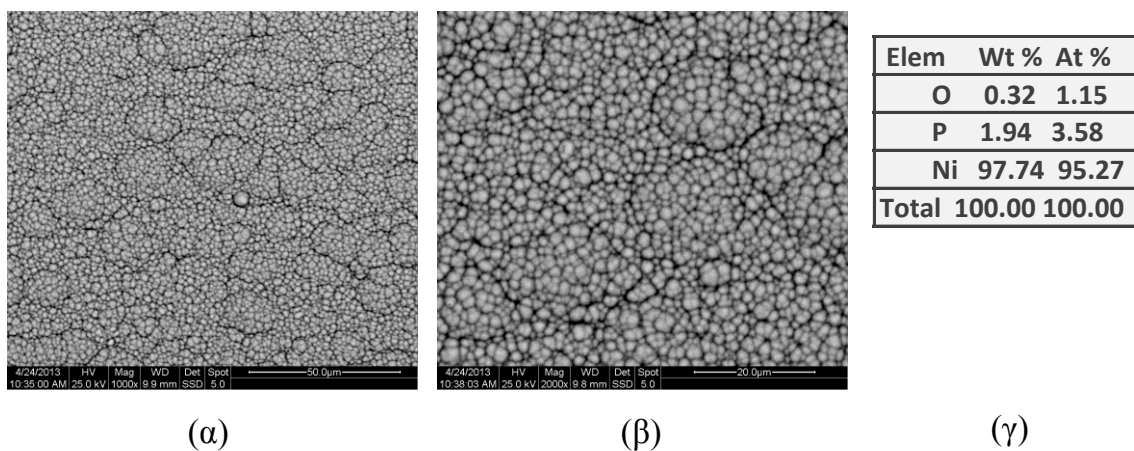


(β)

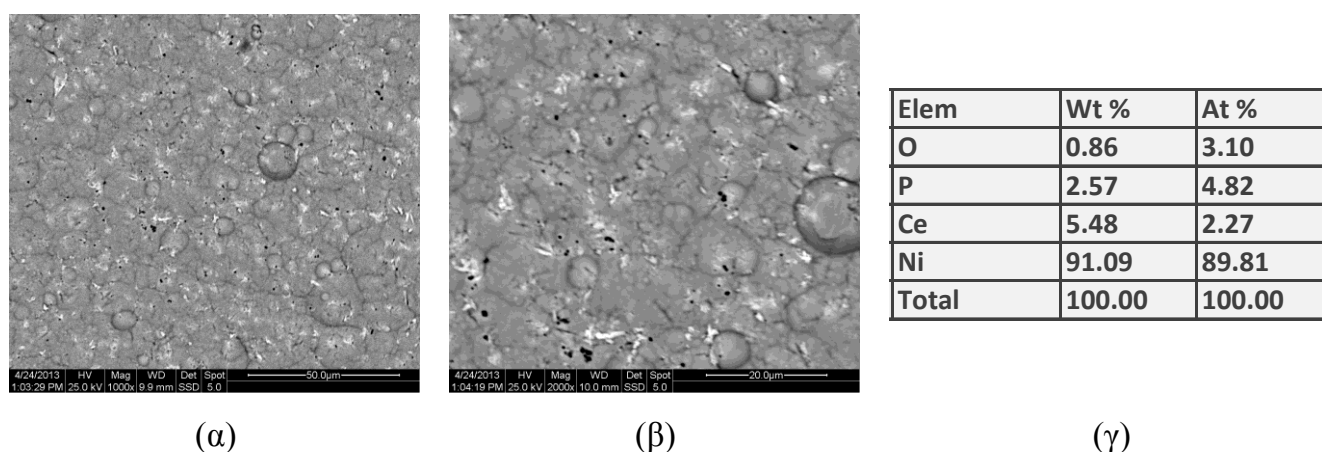
Σχήμα 2.14: Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου δοκιμίου Ni-lowP-CeO₂ (α) x100, (β) x200

Οι φωτογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου δείχνουν παρόμοια μορφολογία για όλα τα δοκίμια. Οι κυριότερες διαφορές παρατηρούνται στο απλό δοκίμιο Ni-high P (Σχήμα 2.10) και στο δοκίμιο Ni-Cu-P-CeO₂ (Σχήμα 2.12). Στο πρώτο παρατηρείται η ύπαρξη πορώδους κατά τόπους, ενώ στο δεύτερο η επιφάνεια εμφανίζεται πιο σκουρόχρωμη με ανοιχτόχρωμα σημεία να σχηματίζονται γύρω από τους μεγαλύτερους κόμβους (nodules), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ενσωμάτωση του χαλκού.

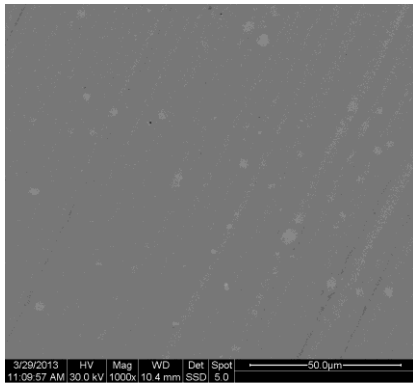
2.3.2. SEM [15,16,17]



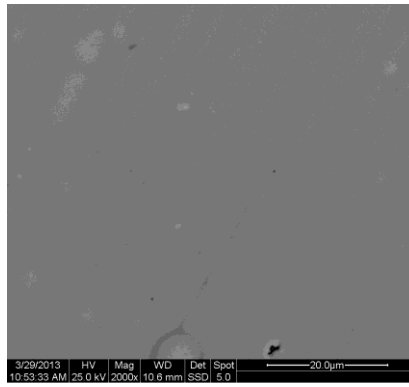
Σχήμα 2.15: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου δοκιμίου Ni-lowP (α) x1000, (β) x2000, (γ) EDSανάλυση επιφάνειας δοκιμίου



Σχήμα 2.16: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου δοκιμίου Ni-lowP-CeO₂ (α) x1000, (β) x2000, (γ) EDSανάλυση επιφάνειας δοκιμίου



(α)

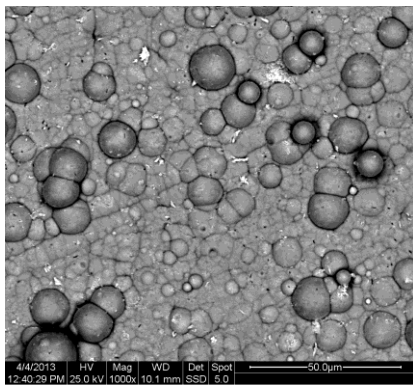


(β)

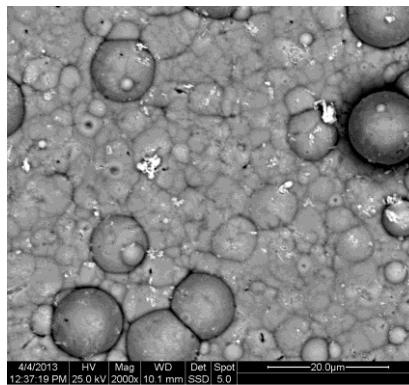
Elem	Wt %	At %
P	10.70	16.55
Ni	89.30	83.45
Total	100.00	100.00

(γ)

Σχήμα 2.17: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου δοκιμίου Ni-highP (α) x1000, (β) x2000, (γ) EDSανάλυση επιφάνειας δοκιμίου



(α)

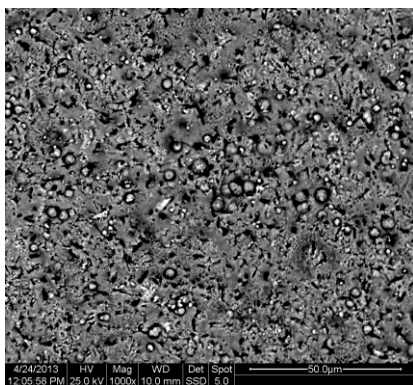


(β)

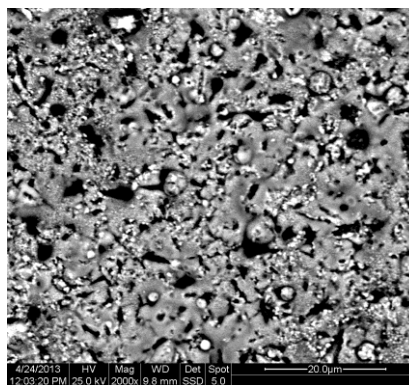
Elem	Wt %	At %
O	1.84	6.04
P	10.30	17.51
Ce	4.48	1.68
Ni	83.38	74.77
Total	100.00	100.00

(γ)

Σχήμα 2.18: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου δοκιμίου Ni-highP-CeO₂ (α) x1000, (β) x2000, (γ) EDSανάλυση επιφάνειας δοκιμίου



(α)



(β)

Elem	Wt %	At %
O	1.56	5.63
P	2.66	4.94
Ce	6.84	2.81
Ni	80.75	79.20
Cu	8.20	7.43
Total	100.00	100.00

(γ)

Σχήμα 2.19: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου δοκιμίου Ni-P-Cu-CeO₂ (α) x1000, (β) x2000, (γ) EDSανάλυση επιφάνειας δοκιμίου

Η εξέταση των EN αποθέσεων στο SEM αποκαλύπτει αξιοσημείωτες διακυμάνσεις της μορφολογίας της επιφάνειάς τους, ανάλογα με το ποσοστό σε φώσφορο και την ενσωμάτωση των κεραμικών μικροσωματιδίων.

Οι αποθέσεις υψηλού P (εδώ 10.7% w/w) όπως φαίνεται στο σχήμα 2.17, θεωρούνται ότι είναι άμορφες με μικρές περιοχές νανοκρυσταλλικού Ni, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε P. Λίγοι κόμβοι είναι εμφανείς στην επιφάνεια και η επικάλυψη έχει αναπτυχθεί με τέτοιο τρόπο ώστε οι γραμμές που δημιουργήθηκαν μετά τη λείανση του υποστρώματος είναι εμφανείς. Καθώς το περιεχόμενο ποσοστό του P μειώνεται, στην επίστρωση παρατηρούνται σημαντικές μορφολογικές αλλαγές. Η επιφάνεια αποκτά κομβώδη εμφάνιση και μια δομή κουνουπιδιού (cauliflower structure) αναπτύσσεται, όπου παρουσιάζεται μια απόθεση χαμηλού P με 1.94% w/w P σύμφωνα με την ανάλυση EDS στο σχήμα 2.15.

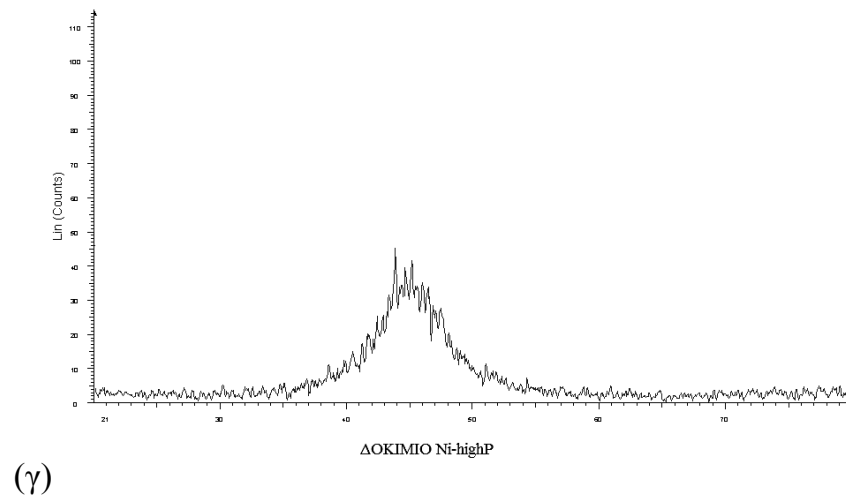
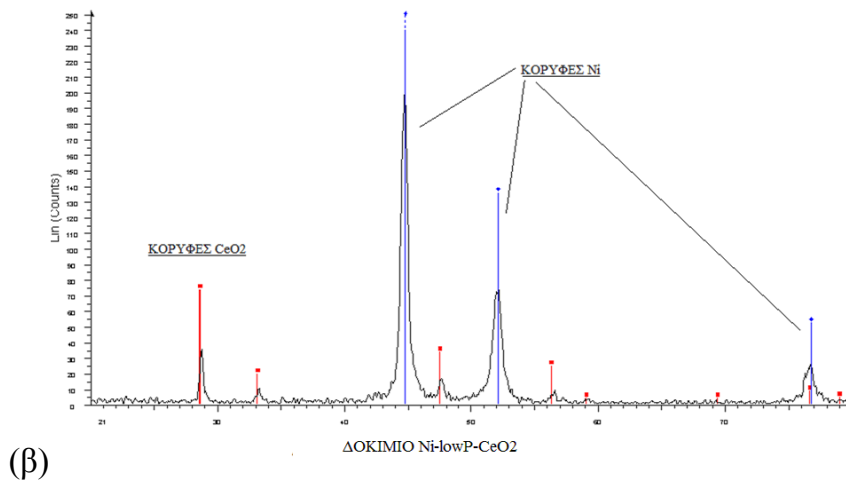
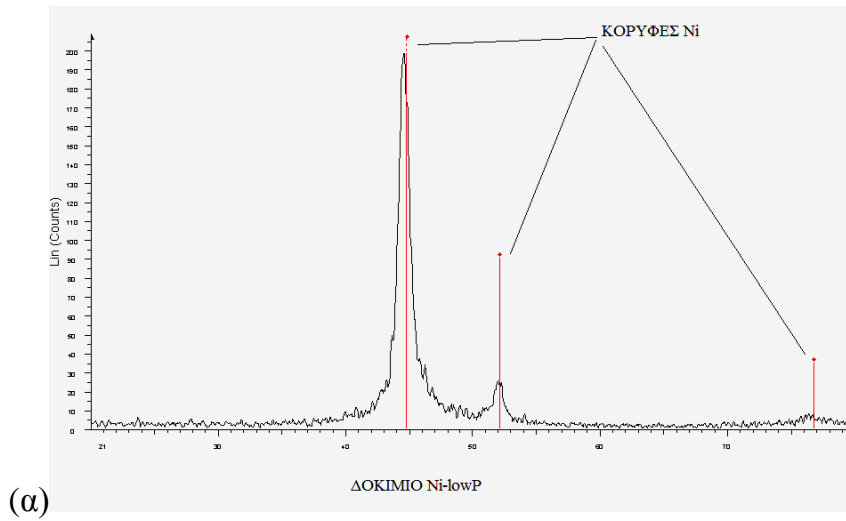
Η προσθήκη CeO_2 μετατρέπει τη μορφολογία σε κομβώδη και με πιο διακριτά όρια κόκκων (Σχήματα 2.16, 2.18). Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η ενσωμάτωση των κεραμικών μικροσωματιδίων, τα οποία παρουσιάζονται ως άσπρες περιοχές στις αντίστοιχες φωτογραφίες, βοηθά στην αύξηση των κέντρων πυρηνοποίησης και στη σταθεροποίηση της μικροδομής, όπως επίσης εμποδίζει τη συσσωμάτωση της μήτρας. Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν την ενσωμάτωση των σωματιδίων σε μια μη ηλεκτρολυτική Ni- P μήτρα, συμπεριλαμβανομένων, του μεγέθους των σωματιδίων, της σχετικής πυκνότητας, της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο λουτρό επιμετάλλωσης, του βαθμού ανάδευσης, της συμβατότητας των σωματιδίων με τη μήτρα, και του προσανατολισμού της προς επιμετάλλωση επιφάνειας μέσα στο λουτρό.

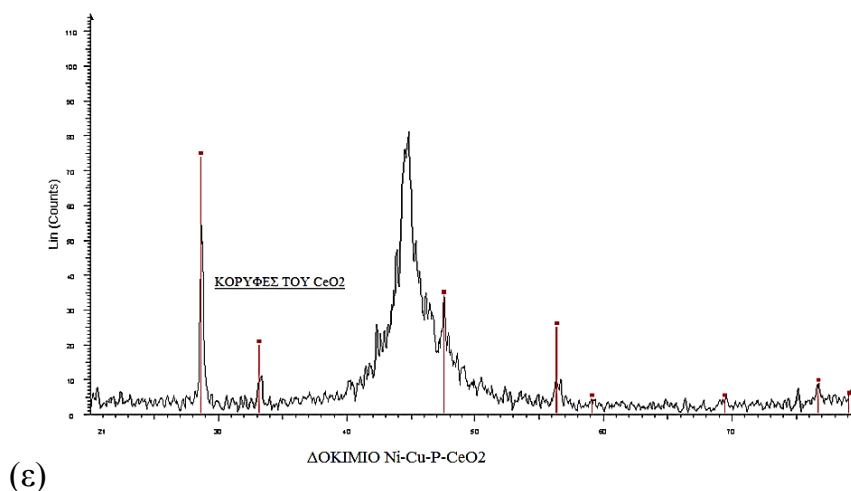
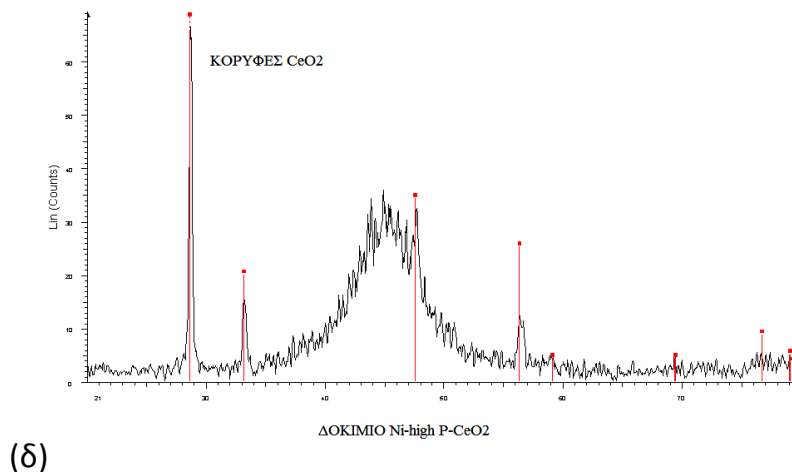
Οι σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν στην παρούσα μελέτη παρασκευάστηκαν από λουτρά, με χαμηλή συγκέντρωση των κεραμικών σωματιδίων CeO_2 . Σε μεγάλες συγκεντρώσεις οξειδίου, ο ρυθμός εναπόθεσης μειώνεται και μερικά σωματίδια μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Με τον τρόπο αυτό, καταστέλλουν διαθέσιμες δραστικές θέσεις για τη διαδικασία εναπόθεσης. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις οξειδίου (0.5 - 2.0 g/l) έχουν ως αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων και ισχυρότερη πρόσφυση. Επιπρόσθετα, έχει αναφερθεί ότι υπάρχει μια κρίσιμη συγκέντρωση των σωματιδίων σε ένα λουτρό EN που εξαρτάται

από τη σύνθεση λουτρού, τις συνθήκες λειτουργίας, το μέγεθος και τη φύση των σωματιδίων. Πέρα από αυτή την κρίσιμη συγκέντρωση, υπάρχει το ενδεχόμενο συσσωμάτωσης αυτών των σωματιδίων λόγω της μείωσης της μέσης απόστασης μεταξύ τους.

Τέλος, σε ότι αφορά στο δοκίμιο Ni-Cu-P-CeO₂, η δομή του παρουσιάζεται διαφορετική σε σχέση με τις υπόλοιπες επικαλύψεις, όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες του Σχήματος 2.19. Η ενσωμάτωση του χαλκού, η οποία ανέρχεται στο 8.2% w/w σύμφωνα με την EDS ανάλυση, ως αποτέλεσμα της επιμόλυνσης του λουτρού, οφείλεται στο γεγονός ότι η απόθεση του χαλκού ευνοείται σε σχέση με αυτή του νικελίου. Αυτό αποδεικνύεται από την κινητική μελέτη των σχετικών αντιδράσεων, καθώς το δυναμικό του ζεύγους Cu²⁺/Cu είναι ευγενέστερο από το αντίστοιχο του ζεύγους Ni²⁺/Ni. Η ιδιαίτερη δομή του παραγόμενου αποθέματος μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι χαλκός και νικέλιο είναι δυο πλήρως αναμίξιμα στοιχεία. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί, ότι τα σωματίδια CeO₂ δεν παρατηρούνται (ως άσπρες περιοχές) στην επιφάνεια της εν λόγω επικάλυψης, αν και το στοιχείο Δημήτριο (Ce) ανιχνεύεται από την ανάλυση EDS. Άρα τα σωματίδια, στη δεδομένη περίπτωση βρίσκονται διεσπαρμένα μέσα στη μεταλλική μήτρα.

2.3.3. XRD





Σχήμα 2.20.: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X για τα δοκίμια (α) Ni-lowP, (β) Ni-lowP-CeO₂, (γ) Ni-highP, (δ) Ni-highP-CeO₂, (ε) Ni-Cu-P-CeO₂.

Το διάγραμμα XRD του Ni-highP (Σχήμα 2.20(γ)) αποδεικνύει τον άμορφο χαρακτήρα των αποθεμάτων με την εμφάνιση μιας πεπλατυσμένης κορυφής στις $2\theta = 45^\circ$. Αυτό οφείλεται στο υψηλό ποσοστό P, ο οποίος δεν επιτρέπει την ανάπτυξη των κόκκων. Οι οξύτερες και πιο ευδιάκριτες κορυφές δηλώνουν μικροκρυσταλλικό υλικό, γεγονός που οφείλεται στο μικρότερο ποσοστό P (Σχήμα 2.20(α)). Από τη μορφή των διαγραμμάτων XRD για τα σύνθετα αποθέματα φαίνεται η ενσωμάτωση των κεραμικών μικροσωματιδίων, λόγω των αντίστοιχων κορυφών που ανιχνεύονται (Σχήμα 2.20(β)),

2.20(δ), 2.20(ε)). Τα ενσωματωμένα σωματίδια δε μεταβάλλουν την κρυσταλλικότητα της επικάλυψης καθώς εκτός από τις κορυφές CeO_2 δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στις κορυφές Ni-P ή Ni. Αξίζει να σημειωθεί ότι, κορυφές χαλκού δεν φαίνονται στο σχετικό δοκίμιο (Σχήμα 2.20(ε)), καθώς αυτές συμπίπτουν με τη βασική κορυφή της επινικέλωσης.

2.3.4. ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ [13]

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Μετρήσεις τραχύτητας των διάφορων επικαλύψεων

	<u>Ni-highP</u>			<u>Ni-lowP</u>		
	R _a (μm)	R _t (μm)	R _z (μm)	R _a (μm)	R _t (μm)	R _z (μm)
	0.41	3.80	2.80	0.68	5.60	3.30
	0.52	4.40	2.90	0.48	4.20	2.80
	0.49	10.40	4.20	0.32	2.80	2.30
	1.09	10.60	5.00	0.29	2.40	2.00
	0.49	5.20	2.90	0.22	2.00	1.50
average	0.60	6.88	3.56	0.40	3.40	2.38
st.devi.	0.28	3.34	0.99	0.18	1.48	0.70
	<u>Ni-Cu-P-CeO₂</u>			<u>Ni-high P-CeO₂</u>		
	R _a (μm)	R _t (μm)	R _z (μm)	R _a (μm)	R _t (μm)	R _z (μm)
	0.63	4.90	3.90	0.31	4.70	3.10
	0.67	6.10	4.70	0.38	4.80	3.40
	0.47	4.00	3.30	0.46	6.40	4.00
	0.58	5.20	4.30	0.55	6.30	4.60
	0.59	5.30	3.70	0.29	4.20	2.90
average	0.59	5.10	3.98	0.40	5.28	3.60
st.devi.	0.07	0.76	0.54	0.11	1.00	0.70
	<u>Ni-lowP-CeO₂</u>			<u>χάλυβας</u>		
	R _a (μm)	R _t (μm)	R _z (μm)	R _a (μm)	R _t (μm)	R _z (μm)
	1.06	9.90	7.10	0.12	1.50	0.90
	0.72	7.30	5.00	0.06	1.60	0.50
	1.59	18.40	11.10	0.17	3.60	1.60
	1.47	13.70	8.10	0.13	1.60	0.90
	1.34	12.50	9.10	0.08	1.10	0.70
average	1.24	12.36	8.08	0.11	1.88	0.92
st.devi.	0.35	4.18	2.27	0.04	0.98	0.41

Η μεγάλη επιφανειακή τραχύτητα είναι πολλές φορές μη επιθυμητή ιδιότητα, καθώς μπορεί να προκαλέσει έντονη αύξηση της θερμοκρασίας λόγω τριβής με αποτέλεσμα την καταστροφή του αποθέματος. Ο βαθμός τραχύτητας της επιφάνειας εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως το μέγεθος σωματιδίων, το πάχος επικάλυψης, την ομοιομορφία απόθεσης των σωματιδίων, και κυρίως την ομαλότητα του υποστρώματος. Η τιμές της μέσης τραχύτητας (R_a) των δοκιμίων παραμένουν σε όλες τις περιπτώσεις σε ικανοποιητικά χαμηλά επίπεδα, γεγονός το οποίο οφείλεται στη συναπόθεση του φωσφόρου, ο οποίος προσφέρει στα αποθέματα την ιδιότητα της αυτολίπανσης.

Η λείανση του υποστρώματος μέχρι τα 1000 grit οδηγεί σε μια ιδιαίτερα χαμηλή τιμή μέσης τραχύτητας (0.11 μm). Καθώς η ίδια προετοιμασία του υποστρώματος ακολουθήθηκε για όλα τα δοκίμια, μπορεί να εξαχθεί ως συμπέρασμα ότι οι διαφορετικές τιμές μέσης τραχύτητας των δοκιμίων οφείλονται στη διαφορετική επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων. Σε ότι αφορά στις απλές επικαλύψεις, πιο λείο παρουσιάζεται το δοκίμιο με τη χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην απουσία πορώδους της επιφάνειας σε σχέση με το υψηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο απόθεμα, όπως αυτή παρατηρήθηκε και σχολιάστηκε στην παράγραφο 2.3.3. Η ενσωμάτωση των κεραμικών μικροσωματιδίων αυξάνει κατά πολύ τις τιμές της τραχύτητας στην περίπτωση του σύνθετου αποθέματος με χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο, σε αντίθεση με το αντίστοιχο σύνθετο υψηλής περιεκτικότητας. Φαίνεται ότι τα μικροσωματίδια δεν διασπείρονται επαρκώς στην πρώτη περίπτωση και δημιουργούν συσσωματώματα και άρα ανομοιόμορφη επιφάνεια, όπως παρατηρείται επίσης από τη μεγάλη τιμή τυπικής απόκλισης. Σε εφαρμογές στις οποίες απαιτούνται χαμηλές τιμές επιφανειακής τραχύτητας, προτείνεται η χρήση κατάλληλης τασιενεργής ουσίας στο λουτρό επινικέλωσης με στόχο την επίτευξη καλύτερης διασποράς των κεραμικών μικροσωματιδίων. Από την άλλη πλευρά, ιδιαίτερα χαμηλή τιμή τυπικής απόκλισης παρουσιάζει το δοκίμιο Ni-Cu-P-CeO₂, ενδεικτικό ομοιόμορφης επιφάνειας χωρίς συσσωματώματα μικροσωματιδίων, όπως άλλωστε παρατηρήθηκε στις αντίστοιχες φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

2.3.5. ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ [14,13]

Η δύναμη που εφαρμόστηκε στα επινικελωμένα δοκίμια ήταν 100 Pa με slope (ρυθμό) 33 Pa/s και σε χρόνο 10s. Οι μετρήσεις είναι σε HV.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Τιμές μικροσκληρότητας κατά Vickers (HV) των διάφορων επικαλύψεων

	<u>Ni-highP</u>	<u>Ni-lowP</u>	<u>Ni-highP- CeO₂</u>	<u>Ni-lowP- CeO₂</u>	<u>Ni-Cu-P- CeO₂</u>	<u>χάλυβας</u>
	708	932	731	737	702	303
	730	809	609	783	744	275
	737	871	650	835	834	324
	681	810	650	767	783	287
	737	881	696	853	767	315
AVG	719	861	667	795	766	301
ST.DEV	24	52	47	48	49	20

Σε όλες τις περιπτώσεις, η EN επιμετάλλωση αυξάνει θεαματικά την μικροσκληρότητα των δοκιμίων σε σχέση με το υπόστρωμα. Μεγαλύτερη τιμή παρουσιάζει το δοκίμιο Ni-lowP. Η τιμή αυτή μπορεί να αποδοθεί σε δύο παράγοντες. Ο πρώτος έχει να κάνει με την ενσωμάτωση του φωσφόρου. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα ενός αποθέματος σε φώσφορο τόσο μειώνεται η μικροσκληρότητά του. Ο δεύτερος λόγος αφορά την κρυσταλλικότητα του εν λόγω δοκιμίου, όπως ανιχνεύθηκε στα διαγράμματα XRD, λόγω της οποίας δημιουργείται μεγαλύτερη συνολική επιφάνεια περατωτικών ορίων κόκκων για να αποτραπεί η κίνηση των αταξιών της κρυσταλλικής δομής.

Έχει αποδειχθεί ότι η προσθήκη στην EN επικάλυψη κεραμικών (σκληρών) σωματιδίων αυξάνει τη σκληρότητα του αποθέματος, ενώ το αντίθετο ισχύει με τα μαλακά σωματίδια, όπως το PTFE. Η αύξηση αυτή της σκληρότητας είναι κυρίως συνάρτηση του επιπέδου της ενσωμάτωσης και όχι τόσο της σκληρότητας αυτών καθ' αυτών των σωματιδίων. Το γεγονός ότι η μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων είναι μικρότερη μπορεί να αποδοθεί στη σχετικά ασθενή σύνδεση μεταξύ των σωματιδίων και της μήτρας, η οποία μάλιστα είναι μηχανικής και όχι χημικής φύσης. Η κίνηση των αταξιών της κρυσταλλικής δομής στην περίπτωση των μη συνεκτικών με τη μεταλλική μήτρα σωματιδίων λαμβάνει χώρα γύρω από αυτά με αποτέλεσμα να μην μπορούν να δράσουν ως ένα επιπρόσθετο φράγμα. Για την ενίσχυση της διασποράς των

μικροσωματιδίων μέσα στη μεταλλική EN μήτρα και τη συνεκτικότερη ενσωμάτωσή τους, προτείνεται και σε αυτήν την περίπτωση η χρήση τασιενεργής ουσίας στο λουτρό επινικέλωσης. Η βελτιστοποίηση, επίσης, του ρυθμού ανάδευσης του λουτρού θα μπορούσε να βοηθήσει στην ενσωμάτωση.

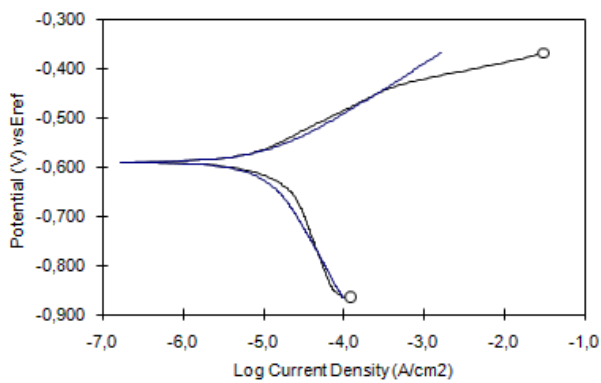
Τέλος, η ενσωμάτωση του χαλκού φαίνεται ότι μειώνει την τιμή της μικροσκληρότητας, καθώς το σχετικό απόθεμα είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο.

2.3.6. ΜΕΤΡΗΣΗ TAFEL [15,13]

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Αποτελέσματα ηλεκτροχημικών δοκιμών σε 3.5% w/w NaCl

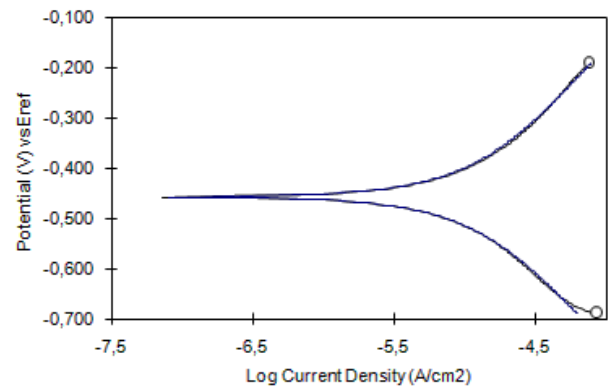
ΔΟΚΙΜΙΟ	E_{corr}	I_{corr}	R_p	CorrRate
	(mV)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	(mm/yr)
χάλυβας	-591	11.7	2.8	0.134
Ni-lowP	-457	1.1	5.9	0.115
Ni-lowP-CeO ₂	-384	2.1	1.9	0.021
Ni-highP	-456	2.6	4	0.259
Ni-highP-CeO ₂	-409	3.7	1.7	0.037
Ni-P-Cu-CeO ₂	-360	1.3	9.3	0.129

ΔΟΚΙΜΙΟ ΧΑΛΥΒΑ

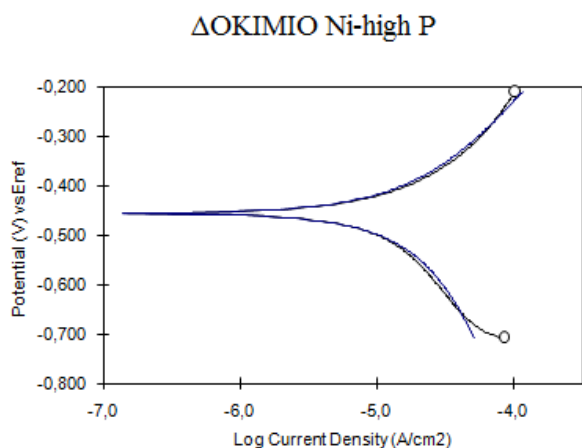


Σχήμα 2.21

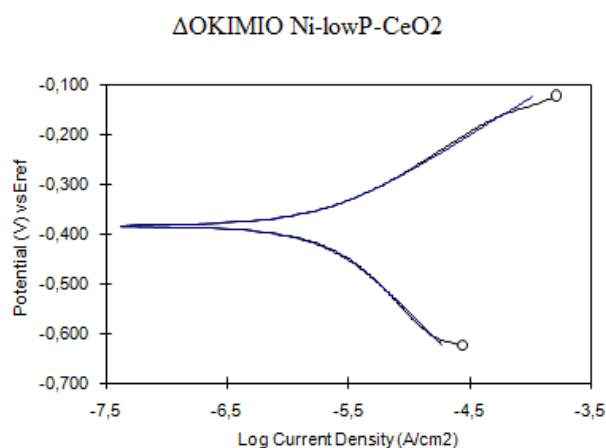
ΔΟΚΙΜΙΟ Ni-lowP



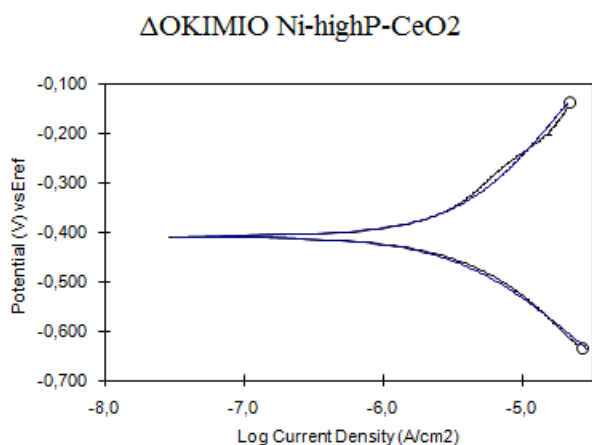
Σχήμα 2.22



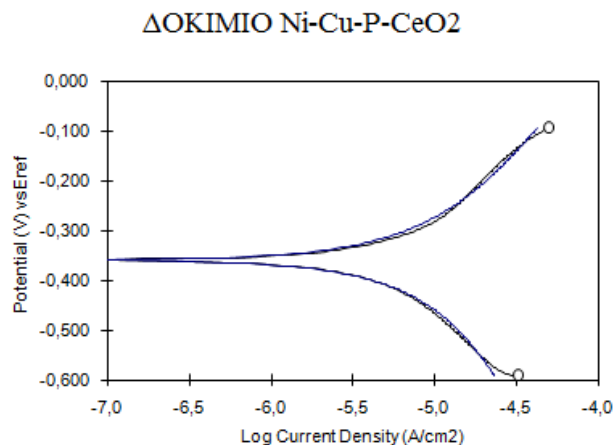
Σχήμα 2.23



Σχήμα 2.24



Σχήμα 2.25



Σχήμα 2.26

Στον Πίνακα 4 παρατίθενται για το χάλυβα και τα επινικελωμένα δοκίμια το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης (I_{corr}), η αντίσταση πόλωσης (R_p) και ο ρυθμός διάβρωσης (Corr Rate). Κατόπιν ακολουθούν οι καμπύλες ανοδικής και καθοδικής πόλωσης των δοκιμίων. Η αντίσταση στη διάβρωση των επικαλύψεων μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης είναι σύνθετη. Ο βαθμός της παθητικοποίησης και η αντοχή στη διάβρωση, ωστόσο, επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα του φωσφόρου. Κράματα περιέχοντα περισσότερο από 10% w/w P είναι πιο ανθεκτικά από εκείνα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε φωσφόρο στο ουδέτερο ή όξινο περιβάλλον. Κράματα που περιέχουν χαμηλά ποσοστά φωσφόρου, με περιεκτικότητα 3% - 4% w/w P, είναι πιο ανθεκτικά σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η απλή επικάλυψη υψηλού φωσφόρου (Ni-highP) παρουσιάζει τη χαμηλότερη αντοχή σε διάβρωση, όπως παρατηρείται από όλες τις εξαγόμενες τιμές, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στο μεγάλο πορώδες της επιφάνειας, όπως παρατηρήθηκε και στις φωτογραφίες του οπτικού μικροσκοπίου. Το πορώδες αυτό οφείλεται στον εγκλωβισμό φυσαλίδων υδρογόνου στο απόθεμα, οι οποίες παράγονται κατά τη διαδικασία της επινικέλωσης. Οι πόροι αυτοί εκθέτουν το υπόστρωμα στο διαβρωτικό μέσο, δημιουργώντας γαλβανικό στοιχείο και καθιστώντας με αυτόν τον τρόπο το σύστημα ιδιαίτερα επιρρεπές στη διάβρωση. Το γαλβανικό στοιχείο δημιουργείται λόγω της διαφοράς δυναμικού μεταξύ νικελίου και σιδήρου. Για τη λήψη αποθεμάτων χωρίς πορώδες προτείνεται η κατακόρυφη τοποθέτηση των δοκιμίων στο λουτρό επινικέλωσης ή/και η βελτιστοποίηση του ρυθμού ανάδευσης, έτσι ώστε να διευκολύνεται η απομάκρυνση των φυσαλίδων υδρογόνου από την επιφάνεια.

Παρεμφερή συμπεριφορά παρουσιάζει και η επικάλυψη χαμηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο. Οι αντίστοιχες τιμές δεν μπορούν να αποδοθούν στο πορώδες της επιφάνειας, καθώς κάτι τέτοιο δεν προκύπτει από τις φωτογραφίες οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Η εξήγηση πρέπει να αναζητηθεί αυτή τη φορά στην κρυσταλλική δομή του αποθέματος. Όπως φάνηκε και στα διαγράμματα XRD το εν λόγω απόθεμα παρουσιάζει κρυσταλλικότητα. Τα όρια των κόκκων, που σε αυτήν την περίπτωση είναι σαφώς διαμορφωμένα, λειτουργούν ως δρόμοι διάχυσης ιόντων από το υπόστρωμα μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την αντοχή σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl.

Σε ότι αφορά στα σύνθετα αποθέματα υψηλού και χαμηλού φωσφόρου, είναι προφανές και από τον πίνακα και από τις αντίστοιχες καμπύλες ότι παρουσιάζουν την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Αυτό οφείλεται κυρίως σε δύο λόγους. Ο πρώτος έγκειται στο γεγονός ότι τα σύνθετα αποθέματα είναι πιο συμπαγή από τα απλά. Τα κεραμικά μικροσωματίδια επικάθονται στα όρια των κόκκων στην περίπτωση των κρυσταλλικών αποθεμάτων και στα όρια των κόμβων στην περίπτωση των άμορφων δημιουργώντας σε αυτά τα σημεία κέντρα πυρηνοποίησης. Το αποτέλεσμα είναι τα περατωτικά όρια να μην αποτελούν πια αδύναμο σημείο και να αποτρέπεται η διάχυση ιόντων από το υπόστρωμα σιδήρου. Ο δεύτερος λόγος έχει να κάνει με το ότι τα σωματίδια του CeO_2 είναι δυνατόν να δράσουν ως συμπλοκοποιητές δεσμεύοντας τα ιόντα Ni^{2+} στην περίπτωση της

ανοδικής διάλυσης του αποθέματος ή Fe^{2+} σε περίπτωση ύπαρξης πορώδους, δημιουργώντας έτσι ένα σταθερό στρώμα προϊόντων διάβρωσης. Σε αυτό ακριβώς το στρώμα οφείλονται οι βελτιωμένες ιδιότητες αντίστασης σε διάβρωση των σύνθετων επιστρωμάτων.

Τέλος για την επικάλυψη Ni-Cu-P-CeO₂, το σχετικά μικρό ως προς την απόλυτη τιμή δυναμικό διάβρωσης μπορεί να αποδοθεί στο πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό του χαλκού (+340 mV), το οποίο ενδεχομένως μετακινεί το δυναμικό του όλου συστήματος σε θετικότερες περιοχές μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την τάση για διάβρωση. Από την άλλη πλευρά, η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης και άρα ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνονται, λόγω της αύξησης της μεταλλικής επιφάνειας διαθέσιμης προς ανοδική διάλυση και των μικρογαλβανικών στοιχείων που δημιουργούνται στην επιφάνεια λόγω της διαφοράς δυναμικού Ni και Cu.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν με την μέθοδο της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης, επιστρώσεις Ni σε δοκίμια χάλυβα και κατόπιν έγιναν μετρήσεις (Μελέτη διάβρωσης – Μέθοδος Tafel, Οπτικό μικροσκόπιο, Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο – SEM, Μέτρηση μικροσκληρότητας, Περιθλασιμετρία ακτίνων X, Μέτρηση τραχύτητας) ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για τον συγκεκριμένο τύπο επινικέλωσης.

- Δοκίμια με υψηλό ποσοστό P(>10%):

Παρουσιάζουν λάμψη και παρατηρείται η ύπαρξη πορώδους κατά τόπους. Οι επικαλύψεις είναι άμορφες κι έχουν αναπτυχθεί με τέτοιο τρόπο ώστε οι γραμμές που δημιουργήθηκαν μετά τη λείανση του υποστρώματος είναι εμφανείς. Παρουσιάζουν, επίσης, τη χαμηλότερη αντοχή σε διάβρωση.

- Δοκίμια με χαμηλό ποσοστό P(<10%):

Παρουσιάζουν λάμψη, η επιφάνειά τους αποκτά κομβώδη εμφάνιση και μια δομή κουνουπιδιού (cauli flower structure). Οι επικαλύψεις εμφανίζουν κρυσταλλικότητα,, είναι πιο λείες με απουσία πορώδους της επιφάνειας. Επίσης, εμφανίζουν την μεγαλύτερη τιμή μικροσκληρότητας και παρουσιάζουν χαμηλή αντοχή σε διάβρωση.

- Δοκίμια σύνθετης επινικέλωσης (χαμηλού και υψηλού P) με CeO₂:

Εμφανίζουν μια πιο ματ απόχρωση και η μορφολογία της επιφάνειας είναι κομβώδης και με πιο διακριτά όρια κόκκων. Η κρυσταλλικότητα της επιφάνειας δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη κεραμικής σκόνης. Αυξάνονται κατά πολύ οι τιμές της τραχύτητας στην περίπτωση του σύνθετου αποθέματος με χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο, σε αντίθεση με το αντίστοιχο σύνθετο υψηλής περιεκτικότητας. Τέλος, παρουσιάζουν την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά.

- Δοκίμια σύνθετης επινικέλλωσης με CeO_2 και ενσωμάτωση Cu:

Η επιφάνειά τους εμφανίζεται πιο σκουρόχρωμη με ανοιχτόχρωμα σημεία να σχηματίζονται γύρω από τους μεγαλύτερους κόμβους. Έχουν ομοιόμορφη επιφάνεια, μειωμένη τιμή της μικροσκληρότητας, ενώ ο ρυθμός διάβρωσης παρατηρείται αυξημένος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ΠΑΝΤΕΛΗΣ, Δ.Ι., ΤΣΙΟΥΡΒΑ Θ., ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΝΑΥΠΗΓΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ, 2006.
2. ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ, Θ., ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΥΛΙΚΩΝ, ΣΥΜΕΩΝ, ΑΘΗΝΑ 1998
3. ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ, Θ., ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ, Π., ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΥΛΙΚΩΝ, ΣΥΜΕΩΝ, ΑΘΗΝΑ 1994.
4. ΠΑΝΤΕΛΗΣ, Δ.Ι., ΧΡΥΣΟΥΛΑΚΗΣ, Γ. Δ., ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, ΠΑΠΑΣΩΤΗΡΙΟΥ, 1996
5. ΠΑΠΑΖΟΓΛΟΥ, Β.Ι., ΝΑΥΠΗΓΙΚΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ, 1995
6. E. BARDAL, CORROSION AND PROTECTION, CH. 7, SPRIGER, 2004.
7. Ν. Σ. ΣΠΥΡΕΛΛΗΣ: «ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ», ΈΚΔΟΣΗ ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ (1997).
8. [HTTP://EN.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/STEEL](http://en.wikipedia.org/wiki/Steel)
9. Π.ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ ,ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΟ Α ΩΣ ΤΟ Ν 2002 .
10. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΓΕΩΡΓΙΟΥ Β. ΖΟΛΩΤΑ, ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΝΙ/SIC ΠΑΝΩ ΣΕ ΝΑΥΠΗΓΙΚΟ ΧΑΛΥΒΑ ΤΥΠΟΥ GADEA 2008
11. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΗΜΙΝΑΣ ΝΤΕΜΑΓΚΟΥ, ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΩΝ ΧΑΛΥΒΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΑΗ36 ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ 2010
12. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΥ, ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΠΙΨΕΥΔΑΡΓΥΡΩΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΧΑΛΥΒΑ 2013
13. Ε. ΓΕΩΡΓΙΖΑ, J. ΝΟΒΑΚΟΒΙΤΣ, Π. ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ, ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ ΝΙ-P ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΜΙΚΡΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ CeO₂
14. RAY TAHERI, EVALUATION OF ELECTROLESS NICKEL-PHOSPHORUS (EN) COATINGS A THESIS SUBMITTED TO THE COLLEGE OF GADUATE STUDIES AND RESEARCH IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE

DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY IN THE DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING UNIVERSITY OF SASKATCHEWAN SASKATOON, 2003.

15. K.HARIKRISHNAN, S.JOHN, K.N.SRINIVASAN, J.PRAVEEN, M.GANESAN, AND P.M. KAVIMANI, AN OVERALL ASPECT OF ELECTROLESS NI-P DEPOSITIONS A REVIEW ARTICLE.
16. R.C. ALKIRE, D.M. KOLB, ADVANCES IN ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND ENGINEERING, VOLUME 7, JOHN WILEY & SONS, GERMANY, 2009
17. NWOSU N., DAVIDSON A., HINDLE C. AND BARKER M., IND. ENG. CHEM. RES. 51:5635 (2012).
18. SATAS D., TRACTON A.A., COATINGS TECHNOLOGY HANDBOOK, MARCEL DEKKER INC, NEW YORK,(2001)
19. BALARAJU J.N., SANKARA NARAYANAN T.S.N. AND SESHADRIS. K., J. APPL. ELECTROCHEM. 33:807 (2003)