

## Πίνακας περιεχομένων

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	8
1.1	ΓΕΝΙΚΑ- ΣΥΝΤΟΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ .....	8
1.2	ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ .....	12
2.	ΔΙΑΒΡΩΣΗ .....	15
2.1	ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	15
2.2	ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	17
2.2.1	Είδη Διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν .....	17
2.2.2	Είδη Διάβρωσης ανάλογα με την μορφή ή και τα αποτελέσματα .....	17
2.2.3	Είδη διάβρωσης ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος .....	19
2.3	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΑΙΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	21
2.3.1	Κατά τη διάβρωση παρατηρούνται : .....	22
2.4	ΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ .....	23
3.	ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	24
3.1	ΓΕΝΙΚΑ .....	24
3.2	ΠΡΟΔΙΑΘΕΣΗ ΓΙΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ .....	24
3.3	ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΕΝΑΡΞΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	27
3.4	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	27
3.5	ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΤΑ WAGNER ΓΑΛΒΑΝΙΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ .....	28
4.	ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ.....	31
4.1	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	31
4.2	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	39
5.	ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ .....	40
5.1	ΓΕΝΙΚΑ .....	40
5.2	ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΤΟΥ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ.....	41
5.2.1	Παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης.....	41
5.2.2	Παράγοντες που επιδρούν στο περιβάλλον της διάβρωσης.....	43
5.3	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ .....	44
5.3.1	Γενικά.....	44
5.3.2	Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης.....	45
5.3.2.1	Άμεσες μέθοδοι καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης .....	45
5.3.2.2	Έμμεσες μέθοδοι καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης .....	46
5.3.3	Καταπολέμηση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης.....	46

5.3.4	Σύνθετες Μέθοδοι.....	47
5.4	ΑΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	48
5.4.1	Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων .....	48
5.4.2	Καθοδική προστασία.....	49
5.4.3	Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες.....	51
5.4.4	Καθοδική προστασία από ακίδες-διόδους .....	51
5.5	ΕΜΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	51
5.5.1	Εναζώτωση, φωσφάτωση, ενανθράκωση - Χρήση Laser και πλάσματος .....	52
5.5.2	Κάλυψη των χαλύβων με $Fe_3O_4$ και των κραμάτων αλουμινίου με $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ .....	52
5.5.3	Ανοδική προστασία .....	53
5.5.4	Επιμεταλλώσεις.....	54
6.	ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΜΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ, ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ .....	55
6.1	ΓΕΝΙΚΑ .....	55
6.2	ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ.....	56
6.2.1	Ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων .....	56
6.3	ΑΣΤΑΡΙΑ (PRIMING SYSTEMS).....	61
6.3.1	Γενικά.....	61
6.3.2	Απαιτούμενες ιδιότητες των αρχικών επιστρωμάτων.....	63
6.4	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΥ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ .....	64
6.4.1	Παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος	64
6.5	ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	65
6.5.1	Έμμεσες δράσεις : Μόνωση .....	66
6.5.2	Παθητικοποίηση.....	67
6.5.3	Ελάττωση δυναμικού διάβρωσης .....	67
6.5.4	Ελάττωση έντασης ρεύματος .....	68
6.5.5	Συνδυασμένη δράση .....	69
6.6	ΑΝΤΟΧΗ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ.....	69
6.7	ΕΙΔΙΚΟΤΕΡΗ ΑΝΑΦΟΡΑ ΣΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ .....	70
6.7.1	Γενικά.....	70
6.7.2	Απαιτήσεις θαλάσσιων επικαλυπτικών .....	70
6.7.3	Υφαλοχρώματα .....	71
6.7.4	Αντιδιαβρωτικά υφαλοχρώματα.....	71
6.7.5	Αντιρρυπαντικά επικαλυπτικά .....	72

6.7.6	Επικαλυπτικά για τα υπόλοιπα σημεία του πλοίου.....	73
7.	ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ.....	74
7.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	74
7.2	ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗΣ .....	74
7.2.1	Μη Καταλυτικές Μέθοδοι.....	75
7.2.1.1	Επιμετάλλωση αντικατάστασης ή εμβάπτισης.....	75
7.2.1.2	Επιμετάλλωση εξ επαφής .....	75
7.2.1.3	Επιμετάλλωση με μη καταλυτική αναγωγή .....	76
7.2.2	Αυτοκαταλυόμενης αναγωγής.....	76
7.3	ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ.....	77
7.3.1	Βασικές Αρχές Μη Ηλεκτρολυτικής Επινικέλωσης .....	77
7.3.2	Συστατικά λουτρού μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης.....	78
7.3.2.1	Πηγή ιόντων νικελίου .....	78
7.3.2.2	Αναγωγικοί παράγοντες.....	79
7.3.2.3	Συμπλοκοποιητές .....	80
7.3.2.4	Σταθεροποιητές.....	80
7.4	ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΕΩΝ.....	81
7.4.1	Δομή μη ηλεκτρολυτικών νικελίων.....	81
7.4.2	Μηχανικές ιδιότητες .....	82
7.5	ΕΣΩΤΕΡΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ.....	83
7.6	ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ.....	84
7.7	ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ .....	84
7.8	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	86
7.8.1	Αεροναυπηγική βιομηχανία.....	86
7.8.2	Αυτοκινητοβιομηχανία.....	86
8.	ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ.....	87
8.1	ΓΕΝΙΚΑ .....	87
8.2	ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΤΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ.....	87
8.3	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ .....	88
8.4	ΕΛΕΓΧΟΣ ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΙΑΣ ΜΙΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ .....	90
8.5	ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	91
8.6	ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ ΜΙΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ.....	92
8.7	ΕΛΕΓΧΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΜΙΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ .....	93
8.8	ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΙΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ .....	94

1.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΟΡΓΑΝΩΝ.....	97
1.1	ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ – XRD .....	97
1.1.1	Αρχή λειτουργίας.....	97
1.2	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) .....	100
1.2.1	Αρχή λειτουργίας.....	100
	Ελαστική σκέδαση .....	102
	Ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων .....	103
	Μη ελαστική σκέδαση.....	103
	Ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων .....	104
1.2.2	Οργανολογία .....	104
	Πηγή ηλεκτρονίων.....	104
	Σύστημα κενού .....	106
	Σύστημα πληροφοριών .....	106
	Εφαρμογές.....	106
	Τύπος – δυνατότητες οργάνου .....	107
1.3	ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΡΥΘΜΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ TAFEL.....	108
1.3.1	Γενικά.....	108
1.3.2	Διάταξη Οργάνων .....	109
1.3.3	Μορφή καμπυλών- Συμπεράσματα.....	110
2.	ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΕΝ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ.....	112
2.1	ΛΕΙΑΝΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ .....	112
2.2	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	112
2.3	ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΑ (ΕΝ) ΛΟΥΤΡΑ .....	113
2.3.1	Περιγραφή διαλυμάτων και συστατικών.....	113
2.3.2	Διαδικασία επιμετάλλωσης .....	114
2.3.3	Αποτελέσματα .....	115
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ.....	116
3.1	ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ .....	116
3.1.1	Γενικά.....	116
3.1.2	Αποτελέσματα- Συμπεράσματα .....	116
3.2	ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ.....	118
3.2.1	Γενικά.....	118
3.2.2	Συμπεράσματα .....	118
3.3	ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ (ESM).....	119

3.3.1	Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο .....	119
3.3.2	Συμπεράσματα .....	121
3.4	XRD Ανάλυση- Συμπεράσματα .....	122
3.5	ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ- TAFEL .....	129
3.5.1	Πειραματικές Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης- Καμπύλες Tafel .....	129
3.5.2	Συγκεντρωτικός Πίνακας .....	134
3.5.3	Συμπεράσματα .....	134
3.6	SEM .....	135
3.6.1	Ανάλυση διαγραμμάτων SEM .....	135
	Συγκεντρωτικός Πίνακας .....	142
3.6.2	Φωτογραφίες SEM .....	143
3.6.3	Συμπεράσματα .....	144
4.	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	145
	Βιβλιογραφία .....	146

# Ευχαριστίες

---

Για την συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας υπήρχαν πολλοί άνθρωποι που στάθηκαν δίπλα μου και τους ευχαριστώ θερμά

Περισσότερο όμως από όλους ευχαριστώ την καθηγήτρια Παναγιώτα Βασιλείου που σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και της συγγραφής, ήταν πάντα εκεί για να με βοηθά και να λύνει τις απορίες μου.

Ευχαριστώ θερμά την διδακτορικό Έλσα Γεώργιζα για τη στήριξή της και την πολύτιμη βοήθειά της κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αλλά και κατά τη διάρκεια της συγγραφής όπου με τις συζητήσεις μας κατάφερε να με καθοδηγήσει σωστά.

Τέλος ευχαριστώ πολύ την διδακτορικό Όλγα Παπαδοπούλου που με την πολύτιμη βοήθειά της κατάφερε να τελειώσω την πειραματική διαδικασία.

# Εισαγωγή

---

Στον σύγχρονο κόσμο το φαινόμενο της διάβρωσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο σε όλους τους τομείς της μηχανικής. Στις κατασκευές, κατά τη φάση της μελέτης ακόμη, ο μηχανικός πρέπει να κάνει σωστή επιλογή υλικών, ανάλογα με το περιβάλλον όπου βρίσκεται η κατασκευή ώστε να ελαχιστοποιήσει την διαβρωτική διαδικασία αλλά και να υπολογίσει τις διαστάσεις των υλικών που χρησιμοποιεί ώστε να μην επέλθει αστοχία λόγω μη σωστής πρόβλεψης απώλειας υλικού λόγω διάβρωσης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται το φαινόμενο της διάβρωσης και γίνεται μία προσπάθεια ώστε να γίνει κατανοητό το ζήτημα. Επίσης παρουσιάζεται λίγο εκτενέστερα η προστασία των υλικών με επιστρώματα νικελίου που έχουν κατασκευαστεί από μη ηλεκτρολυτικές εναποθέσεις, αφού αυτό είναι και το κυρίως θέμα της πειραματικής διαδικασίας.

# Θεωρητικό μέρος

---

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

### 1.1 ΓΕΝΙΚΑ- ΣΥΝΤΟΜΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ

Ο άνθρωπος, από την αρχή της ύπαρξης του, στην προσπάθεια του για επιβίωση αλλά και για να προάγει τον ανθρώπινο βίο, επινοεί, εφευρίσκει, κατασκευάζει πράγματα και καταστάσεις και στην συνέχεια, χρησιμοποιεί, ότι του είναι απαραίτητο για να υλοποιήσει όλα τα πιο πάνω. Στην προσπάθεια του αυτή, άρχισε να χρησιμοποιεί εργαλεία και όπλα. Για την κατασκευή των εργαλείων και όπλων, χρησιμοποίησε αρχικά, υλικά τα οποία εύρισκε αυτούσια στη φύση. Τέτοια υλικά, που βρίσκονταν σε αφθονία στο περιβάλλον όπου ζούσε, ήταν οι πέτρες, το ξύλο και ο πηλός. Με την πάροδο του χρόνου βελτίωνε με μεθόδους επεξεργασίας τα φυσικά αυτά υλικά κάνοντας τα πιο εύχρηστα και πιο αποτελεσματικά. Αργότερα όμως, όταν οι ανάγκες αυξήθηκαν, και αφού είχε ήδη μάθει να χρησιμοποιεί και να τιθασεύει τη φωτιά, αναζήτησε υλικά πιο σκληρά και ανθεκτικά που υπήρχαν μεν στο φυσικό του περιβάλλον και επιπλέον μπορούσαν να μορφοποιηθούν σχετικά εύκολα. Έτσι ο άνθρωπος ανακάλυψε και χρησιμοποίησε τα μέταλλα.

Τα πρώτα μέταλλα, που ανακάλυψε και χρησιμοποίησε ο άνθρωπος ήταν ο χρυσός και ο χαλκός. Στην συνέχεια έμαθε να αναμειγνύει τον χαλκό με τον κασσίτερο και να φτιάχνει έτσι τον ορείχαλκο, ένωση που είναι πολύ πιο στερεή και πιο ανθεκτική. Η εποχή των μετάλλων αρχίζει κυρίως με την χρήση του ορείχαλκου. Η χρήση των μετάλλων υπήρξε αναμφισβήτητα μια από τις σημαντικότερες στιγμές της δημιουργικής πορείας του ανθρώπου από το πολύ σκοτεινό του λίκνο μέχρι και σήμερα. Ήταν δε τόσο σημαντική, η ανακάλυψη και η χρήση τους, που να θεωρείται σταθμός μέσα στην ιστορία του, και ήταν ικανή να χαρακτηρίσει ολόκληρες εποχές, ανάλογα με ποιό ήταν το χρησιμοποιούμενο μέταλλο. Έτσι έχουμε την εποχή του χαλκού όταν το χρησιμοποιούμενο μέταλλο ήταν ο χαλκός και αργότερα την εποχή σιδήρου όταν είχαμε χρήση του σιδήρου. Ταυτόχρονα όμως με την χρήση των μετάλλων και των κραμάτων τους άρχισε να τον απασχολεί και το πρόβλημα της φθοράς των μεταλλικών αντικειμένων και εργαλείων που χρησιμοποιούσε. Η φθορά δεν οφειλόταν μόνο στην καθημερινή χρήση αλλά κυρίως στο φαινόμενο της



διάβρωσης αφού τα μέταλλα όπως θα δούμε και πιο κάτω έχουν μια φυσική προδιάθεση να διαβρώνονται.

Τι είναι όμως διάβρωση; Για τον περισσότερο κόσμο διάβρωση σημαίνει “σκουριά”. Η σκουριά όμως περιγράφει μόνο την αλλοίωση ενός μόνου μετάλλου και συγκεκριμένα του σιδήρου, ενώ η διάβρωση είναι ένα καταστροφικό φαινόμενο που παρατηρείται σε όλα σχεδόν τα μέταλλα. Σε γενικές γραμμές, σε αυτή την εισαγωγή, θα μπορούσαμε να πούμε ότι διάβρωση είναι η καταστροφική αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων.

Το φαινόμενο της διάβρωσης, όπως και πολλά άλλα φυσικά φαινόμενα, πρωτοπαρατηρήθηκε στην Ελλάδα, κατά την Μινωική περίοδο. Όπως είναι γνωστό ο χαλκός και ο ορείχαλκος ήταν από τα υλικά που χρησιμοποιούνταν ευρέως την εποχή εκείνη. Στο μουσείο του Ηρακλείου Κρήτης υπάρχουν πολλά αντικείμενα από χαλκό και ορείχαλκο της Μινωικής εποχής όπως οικιακά σκεύη, κοσμήματα, που αποδεικνύει την μεγάλη χρήση του χαλκού κατά την συγκεκριμένη περίοδο. Παρατήρησαν λοιπόν ότι τα χάλκινα και ορειχάλκινα αντικείμενα, έχαναν την αρχική τους στιλπνότητα μετά από κάποιο χρονικό διάστημα από την κατασκευή τους και τη χρήση τους, χωρίς όμως να γνωρίζουν ότι το γεγονός αυτό οφειλόταν στο φαινόμενο της διάβρωσης. Τυχαία επίσης παρατηρήθηκε ότι αν πέσει λάδι πάνω σε χάλκινο αντικείμενο, αυτό αποκτούσε ξανά την λάμψη του. Αναφέρεται δε ότι τότε έκαναν χρήση του όξινου ελαιολάδου, για να γυαλίσουν τα χάλκινα αντικείμενα και να ξαναποκτήσουν έτσι, την αρχική τους στιλπνότητα. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί και ως η πρώτη μέθοδος συμπτωματικής καταπολέμησης της διάβρωσης. Βέβαια στην περίπτωση αυτή, ουσιαστικά, δεν πρόκειται για μέθοδο προστασίας από την διάβρωση αλλά για μέθοδο άμεσης ή έμμεσης καταπολέμησης των αποτελεσμάτων της διάβρωσης αφού λόγω της οξύτητας του λαδιού προκαλείται μερική διάλυση των οξειδίων που είχαν σχηματιστεί στην επιφάνεια του αντικειμένου και μερική μόνωση από το οξυγόνο λόγω του προστατευτικού φιλμ που σχηματίζεται πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου.

Πέρασαν αρκετοί αιώνες από την Μινωική εποχή, μέχρι να έχουμε ξανά παρατηρήσεις πάνω στο φαινόμενο της διάβρωσης. Συγκεκριμένα, ο Πλούταρχος, ο οποίος μελετώντας λεπτομερειακά τις επιφανειακές αλλοιώσεις και τη διάβρωση των ορειχάλκινων αγαλμάτων των Δελφών, έκανε τέτοιου βαθμού οξύτατες παρατηρήσεις για το φαινόμενο της διάβρωσης και προχώρησε τόσο βαθιά κατά την προσπάθεια της ερμηνείας του φαινομένου, ώστε κατάλαβε τον πραγματικό μηχανισμό του, κάτι που μόλις το 1958 αποδείχθηκε θεωρητικά και πειραματικά.

Η καθολική εξάπλωση και χρήση του σιδήρου ο οποίος αντέχει λιγότερο στην διάβρωση από το χαλκό, έκανε τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης περισσότερο αναγκαία από πριν. Παρόλα αυτά όμως, το φαινόμενο της διάβρωσης μελετήθηκε διεξοδικά από το 1900

και μετά όπου και έχουμε την διατύπωση της κβαντικής θεωρίας από τον Plank. Ο Plank εισήγαγε για πρώτη φορά την έννοια του κβάντου ενέργειας, που αποδείχθηκε εξαιρετικής σημασίας, αφού με την διατύπωση αυτή, έγινε κατανοητό η έννοια της κατοχής, απορρόφησης ή εκπομπής ενέργειας από ένα σύστημα κατά ακέραια πολλαπλάσια των κβάντων ενέργειας. Έτσι για την πραγματοποίηση ενός φαινομένου (όπως αυτό της διάβρωσης) δεν ενδιαφέρει η μορφή (θερμική, ηλεκτρική, ηλεκτρομαγνητική κ.λπ.) της ενέργειας που προσφέρεται, αλλά το μέγεθος του κβάντου της.

Από τα μέσα της δεκαετίας του είκοσι μέχρι και μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του τριάντα τέθηκαν οι βάσεις της Θεωρίας της Αταξίας των Στερεών Σωμάτων που διαμορφώθηκε από τον Frenkel και τους Wagner και Schottky. Με τη θεωρία αυτή συνειδητοποιήθηκε ότι υπάρχει η δυνατότητα αντίδρασης των στερεών σωμάτων ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες (υπάρχει δυνατότητα διάχυσης σε στερεή κατάσταση των ιόντων, ιοντικών στερεών). Το 1958 ο Wagner ολοκλήρωσε και απόδειξε τη θεωρία της αταξίας και διατύπωσε και απόδειξε το μηχανισμό και έδωσε την ερμηνεία του φαινομένου της διάβρωσης.

Ο άνθρωπος δεν έπαψε ποτέ να χρησιμοποιεί τα μέταλλα. Μέχρι και σήμερα τα μέταλλα και τα κράματα τους αποτελούν τα βασικά δομικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε κάθε τεχνητή κατασκευή που φτιάχνει ο άνθρωπος. Αυτό οφείλεται στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, φυσικές και μηχανικές (αντοχή, σκληρότητα, εύκολη κατεργασία κ.λπ.), και οι οποίες έχουν διαπιστωθεί από πολύ παλιά. Παράλληλα όμως, με τις όποιες καλές ιδιότητες που αυτά έχουν, παρουσιάζουν και αρκετά μειονεκτήματα. Ένα από αυτά τα μειονεκτήματα είναι η σταθερότητα τους απέναντι στο περιβάλλον τους που δεν είναι απεριόριστη. Ως γνωστό, το περιβάλλον, στο οποίο εκτίθεται ένα μέταλλο ή ένα κράμα, μπορεί να επιδράσει σ' αυτό και να του προκαλέσει βλάβη ή και ολική καταστροφή. Για το λόγο αυτό ο μηχανικός πρέπει να είναι σε θέση να προβλέψει τις δυσμενείς συνθήκες και να προλάβει την καταστροφή του υλικού. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτή η καταστροφή του υλικού, οφείλεται στην διάβρωση.

Πρέπει εδώ να τονισθεί ότι δεν υπάρχει μέταλλο και κράμα, που να μην διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στην φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία και να σχηματίζουν μαζί τους, ενώσεις, που όπως αποδεικνύεται είναι πιο σταθερές. Για το λόγο αυτό, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στη φύση αυτούσια σε καθαρή μεταλλική μορφή δηλαδή, χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις. Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν δε σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητες τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντίθετα, όλα σχεδόν τα

υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων, κυρίως οξειδία, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά, εκτός από τα οξειδία, είναι τα θειούχα, τα θειικά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Τα μέταλλα λαμβάνονται σε μεταλλική μορφή μετά την αναγωγή (αφαίρεση του οξυγόνου) των ενώσεων αυτών.

Όμως, τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι συνήθως ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την τάση να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη απ' ότι τα καθαρά μέταλλα. Επισημαίνεται ότι κάθε υλικό, που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών, και είναι επομένως ενεργειακά αναβαθμισμένο υλικό σε σχέση με τις πρώτες ύλες του, αν αφεθεί ελεύθερο στο περιβάλλον, έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Στην περίπτωση των μετάλλων και των κραμάτων υπάρχει η τάση να ενωθούν με το οξυγόνο και να μετατραπούν σε οξειδία ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποίαν προήλθαν αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης.

Μιας και η διάβρωση είναι φαινόμενο το οποίο τείνει να επαναφέρει τα μέταλλα ή τα κράματα στην αρχική μορφή των φυσικών ενώσεων τους, από τις οποίες ο άνθρωπος δαπάνησε ενέργεια για να τα αποκτήσει, στόχος του πρέπει να είναι ο κατά το δυνατόν περισσότερο περιορισμός του φαινομένου, παρά η εξάλειψη του μιας και αυτό είναι αδύνατο. Έτσι οι προσπάθειες μας θα πρέπει να εστιαστούν στον περιορισμό και επιβράδυνση του φαινομένου. Η πρόληψη ή η περιστολή της διάβρωσης είναι απαραίτητη και αποτελεί τόσο τεχνικό όσο και οικονομικό πρόβλημα. Η αντιμετώπιση ενός συγκεκριμένου προβλήματος διάβρωσης εξαρτάται από τις ιδιότητες του μετάλλου όσο και από τις ιδιότητες του διαβρωτικού περιβάλλοντος μέσα στο οποίο πρόκειται να λειτουργήσει.

Το πρόβλημα της αντιμετώπισης της διάβρωσης οξύνθηκε τα τελευταία χρόνια. Σε αυτό συνετέλεσε η ανάπτυξη της τεχνολογίας (αύξηση της χρήσης κραμάτων) και η σημαντική αύξηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος (αύξηση του  $SO_2$  και των  $NO_x$  στην ατμόσφαιρα).

Οι κυριότερες αιτίες όξυνσης του φαινομένου είναι:

- Η αυξανόμενη χρήση των μετάλλων και των κραμάτων σε κάθε είδους κατασκευές.
- Η αλματώδης ανάπτυξη της βιομηχανίας.
- Ο αυξανόμενος ρυθμός ρύπανσης τόσο της ατμόσφαιρας, όσο και του εδάφους αλλά και του νερού των ποταμών, των λιμνών και των θαλασσών.

Επίσης το νερό της βροχής, των ποταμών, των φυσικών πηγών που διοχετεύεται σε εργοστάσια και σπίτια είναι περισσότερο αγώγιμο και όξινο εξαιτίας της παρουσίας θειικού και νιτρικού οξέος από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους (όξινη βροχή). Τέλος η χειρότερη ποιότητα κραμάτων καθώς και κατασκευές οι οποίες χρησιμοποιούν ασύμβατα κράματα τα οποία έρχονται σε επαφή μεταξύ τους (κακοτεχνίες) είναι παράγοντες που αυξάνουν σημαντικά τις οικονομικές επιπτώσεις και τις ζημιές λόγω της διάβρωσης.

## 1.2 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Η διάβρωση είναι ένα καταστροφικό φαινόμενο που παρατηρείται σε όλα σχεδόν τα μέταλλα και η αποτίμηση των καταστροφών από τη διάβρωση είναι δυστυχώς πολύ μεγάλη. Αυτό οφείλεται στην ευρεία χρήση που έχουν τα μέταλλα σε κάθε τεχνητή κατασκευή που φτιάχνει ο άνθρωπος. Είναι γνωστό ότι βιομηχανικές εγκαταστάσεις και μεγάλος αριθμός άλλων έργων (γέφυρες, αγωγοί, μηχανήματα οδοποιίας, γερανοί, πλοία, αεροπλάνα κ.λπ.) είναι κατασκευασμένα κατά το μεγαλύτερο ποσοστό από μέταλλα ή κράματα. Η καταστροφή των μεταλλικών αυτών κατασκευών από διάβρωση, συνεπάγεται μεγάλο οικονομικό κόστος για συντήρηση, αντικατάσταση και απασχόληση προσωπικού με αποτέλεσμα να επιφέρει μεγάλες οικονομικές επιπτώσεις στην οικονομία μιας χώρας. Ένας κατά προσέγγιση υπολογισμός ανεβάζει αυτό το κόστος στο 5% του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος μιας χώρας. Εάν επιπλέον ληφθεί υπόψη ότι τα τελευταία χρόνια το φαινόμενο παρουσιάζεται σε όλο και αυξανόμενη ένταση, λόγω αύξησης κυρίως των ρύπων, κάνει το πρόβλημα ακόμη πιο έντονο και κάνει την προσπάθεια που γίνεται για περιορισμό της, περισσότερο αναγκαία.

Στη Ελλάδα δεν έχει γίνει επίσημη έρευνα για τις οικονομικές επιπτώσεις του φαινομένου. Από μελέτες όμως που έχουν γίνει στο εξωτερικό έχει διαπιστωθεί ότι το 40% των μετάλλων και των κραμάτων που παράγονται παγκόσμια, καταστρέφεται κάθε χρόνο από τις επιπτώσεις της διάβρωσης στις κατασκευές. Έτσι, τμήματα κατασκευών στα οποία έχουν παρατηρηθεί επίπεδα διάβρωσης πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια πρέπει να αντικατασταθούν για να μην οδηγηθούμε σε ολική καταστροφή της κατασκευής από τη διάβρωση.

Οι οικονομικές συνέπειες του φαινομένου γίνονται κατανοητές εάν σκεφτούμε ότι σύμφωνα με μία στατιστική του 1991 στην Αμερική οι ετήσιες ζημιές από διάβρωση φθάνουν τα  $75 \cdot 10^9$  \$ και στην Γαλλία τα  $170 \cdot 10^9$  Fr. Τα ποσά αυτά είναι πολύ μεγάλα παρά τις μεθόδους προστασίας που εφαρμόζονται. Αυτό συμβαίνει γιατί παρόλη την βελτίωση

των αντιδιαβρωτικών μεθόδων, παράλληλα αυξάνεται και η ατμοσφαιρική ρύπανση, παράγοντας που αυξάνει την διάβρωση.

Οι οικονομικές συνέπειες του φαινομένου γίνονται επίσης κατανοητές αν προσπαθήσουμε να φανταστούμε τον κόσμο χωρίς την ύπαρξη της διάβρωσης. Πλήθος αντικειμένων όπως αυτοκίνητα, οικιακές συσκευές, πλοία κ.α. δεν θα απαιτούσαν επικαλύψεις και κάθε άλλο είδος προστασίας για την εύρυθμη μακροχρόνια και αποτελεσματική λειτουργία τους. Η μελέτη και σχεδίαση διαφόρων μεταλλικών εξαρτημάτων θα οδηγούσε σε σημαντικά μειωμένες διαστάσεις (ιδιαίτερα ως προς το πάχος). Από την άλλη μεριά το πρόβλημα του περιορισμού των αποθεμάτων των ορυκτών πρώτων υλών για την παραγωγή μετάλλων δεν θα ήταν τόσο έντονο.

Ως προς την ναυπηγική η διάβρωση των θαλάσσιων κατασκευών είναι μεγάλη, άρα και οικονομικές επιπτώσεις που έχει το όλο φαινόμενο της διάβρωσης είναι πολύ μεγάλες. Γνωρίζουμε ότι το θαλάσσιο περιβάλλον προκαλεί φθορά, τόσο της χαλύβδινης επιφάνειας, όσο και των σωληνώσεων των πλοίων. Γι'αυτό το λόγο εξάλλου έχουμε προσαύξηση στο προβλεπόμενο πάχος μιας λαμαρίνας για ληφθεί υπόψη ο παράγοντας της διάβρωσης. Επίσης κατά τον υπολογισμό των σωληνώσεων προβλέπεται ανάμεσα σε άλλα αντοχή σε χημική και μηχανική διάβρωση τόσο από το περιβάλλον του σωλήνα όσο και από το ρευστό μέσα στο σωλήνα. Όπως, και κατά τον υπολογισμό του πάχους μιας λαμαρίνας, έτσι και εδώ κατά τον υπολογισμό του πάχους τοιχώματος μιας σωλήνωσης προβλέπεται προσαύξηση του πάχους λόγω διάβρωσης. Οι συνέπειες του φαινομένου της διάβρωσης για τα πλοία είναι κυρίως :

- Μείωση του πάχους και της αντοχής του μετάλλου και αύξησης των τάσεων.
- Αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας και συνεπώς αύξηση της αντιστάσεως τριβών του σκάφους, δηλαδή μεγαλύτερη δαπάνη ενέργειας για την πρόωση. Η ρύπανση της γάστρας οδηγεί σε αύξηση της αντίστασης κατά 20-40% με αποτέλεσμα την μείωση της ταχύτητας των πλοίων (7-14% μέσα σε ένα χρόνο) και επιπλέον την αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου και κατά επέκταση αύξηση του λειτουργικού κόστους του πλοίου.

Η σημασία και οι συνέπειες του φαινομένου στην Ελλάδα όπως αναφέρθηκε και παραπάνω δεν έχουν προσδιοριστεί. Είναι πάντως βέβαιο πως η μελέτη και η σημασία της διάβρωσης είναι σημαντικότερες γιατί:

- Το θαλάσσιο περιβάλλον της Ελλάδας αυξάνει τις διαβρωτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας.

- Τα περισσότερα εργοστάσια βρίσκονται κοντά στις ακτές (χρήση θαλασσινού νερού για ψύξη ή θέρμανση, χρήση θαλάσσιων συγκοινωνιών).
- Η χώρα μας διαθέτει έναν από τους μεγαλύτερους εμπορικούς στόλους στον κόσμο.
- Η αλόγιστη βιομηχανική ανάπτυξη της Ελλάδας συμβάλλει στην όξυνση των προβλημάτων ρύπανσης της ατμόσφαιρας, του εδάφους και του περιβάλλοντος γενικότερα.

Τελειώνοντας θα πρέπει να τονίσουμε πως η μέχρι τώρα εμπειρία έχει δείξει ότι οι ενέργειες για καταπολέμηση της διάβρωσης είναι υποτυπώδεις αν όχι ανύπαρκτες ενώ συχνά εφαρμόζεται λάθος μέθοδος ή η σωστή μέθοδος αλλά με λάθος συνθήκες επιταχύνοντας έτσι το φαινόμενο.

## 2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ

### 2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Σύγχυση επικρατεί στην διεθνή βιβλιογραφία ως προς τον ορισμό της διάβρωσης. Αυτό οφείλεται στο ότι έχουν δοθεί κατά καιρούς από διάφορους οργανισμούς, διαφορετικοί ορισμοί όχι κατά ανάγκη απόλυτα ταυτιζόμενοι μεταξύ τους. Ορισμένοι από αυτούς τους ορισμούς δεν είναι πλήρεις ενώ άλλοι εξυπηρετούν διάφορους πρακτικούς σκοπούς.

Έτσι το DIN 50900 (PART 1) (10) ορίζει την διάβρωση σαν την αντίδραση (χημική ή ηλεκτροχημική) ενός μεταλλικού υλικού με το περιβάλλον του η οποία παράγει κάποια μετρήσιμη αλλαγή στο υλικό και μπορεί να οδηγήσει σε βλάβη αυτού.

Ο ορισμός της διάβρωσης κατά ISO όπως δίνεται από το ISO 8084 του 1986 είναι ο πιο κάτω: **"Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος που αυτά αποτελούν τμήμα του"**.

Πληρέστερος ορισμός είναι αυτός ο οποίος προέκυψε από συζητήσεις στα πλαίσια της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών και Διεθνών Συνεδρίων και είναι ο πιο κάτω. **"Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατ' επέκταση εκβιασμένη ηλεκτροχημικής, κατ' επέκταση χημικής, κατ' επέκταση μηχανικής, κατ' επέκταση βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού"**.

Ο ίδιος ορισμός ισχύει, εκτός από τα μέταλλα και τα κράματα, και για οποιοδήποτε άλλο υλικό, με την παρατήρηση ότι σε αυτά υπερέχει η αλλοίωση φυσικής ή χημικής φύσης ως προς την ηλεκτροχημική (π.χ. πολυμερή) και μεγαλώνει η αλλοίωση βιολογικής φύσης (π.χ. ξύλο, πέτρα). Στην συνέχεια θα γίνει προσπάθεια να επεξηγηθούν οι έννοιες που αναφέρονται στον ορισμό ξεχωριστά.

- **Αυθόρμητη αλλοίωση** : Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι φαινόμενο αυθόρμητο και εκδηλώνεται από υψηλότερη ενεργειακή στάθμη σε χαμηλότερη, μιάς και αυτό επιβάλλεται από το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα. Η αυθόρμητη αλλοίωση περιέχει την έννοια πραγματοποίησης της διάβρωσης σε φυσικό διαβρωτικό περιβάλλον.
- **Εκβιασμένη αλλοίωση** : Στην περίπτωση αυτή, η διάβρωση είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητη αλλά πραγματοποιείται με επιτάχυνση επειδή υπάρχει έντονο τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον. Ως έντονο τεχνητό μπορεί να θεωρηθούν οι χημικές ουσίες, υψηλή θερμοκρασία, ραδιενέργεια, ανοδική ηλεκτρική φόρτιση κ.λπ. Επομένως η

διαφορά από την πρώτη περίπτωση (αυθόρμητη διάβρωση) έγκειται στην ταχύτητα της διάβρωσης και στην πιθανή αλλαγή του είδους της (όταν αυτή εκβιαστεί).

- **Διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης αλλοίωσης :** Είναι γνωστό πως κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις παίρνει μέρος ηλεκτρικό ρεύμα πράγμα που δεν φαίνεται να συμβαίνει στις χημικές αλλοιώσεις. Εν' τούτοις σε όλες τις χημικές δράσεις υπάρχει οξειδοαναγωγικό στάδιο κατά το οποίο γίνεται ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Συνεπώς σε μία χημική αντίδραση υπεισέρχεται αυθόρμητα ηλεκτρικό ρεύμα με την μορφή μεταφοράς ηλεκτρονίων. Επομένως η διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικών και χημικών αλλοιώσεων δεν είναι εύκολη. Πρέπει να τονισθεί ότι το φαινόμενο της διάβρωσης είναι κυρίως ηλεκτροχημικό. Αυτό έχει ως συνέπεια την δυνατότητα εμφάνισης του φαινομένου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έχει μεγαλύτερη ενεργειακή και χημική απόδοση, δηλαδή το φαινόμενο είναι εντονότερο παρά εάν ήταν χημικό.
- **Μηχανική αλλοίωση :** Σαν μηχανική αλλοίωση θεωρείται κάθε επιφανειακή μηχανική κάκωση, λόγω τριβών, κρούσεων, επίδρασης ροής των ρευστών ή και εξάχνωσης (λόγω της δημιουργίας υποπίεσης). Στις μηχανικές αλλοιώσεις ανήκει και η ψηγματοβολή που κάνουμε για τον καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών από τα οξείδια ή που γίνεται από τα αιωρούμενα στον αέρα σωματίδια που χτυπάνε πάνω στα μέταλλα και στα άλλα υλικά και τα αποξύνουν μηχανικά.
- **Βιολογική αλλοίωση :** Προκαλείται από μικροοργανισμούς (φυσικούς ή ζωικούς) οι οποίοι προκαλούν με τις εκκρίσεις τους διάβρωση των μετάλλων στις ακίνητες (προβλήτες) και στις κινητές (πλοία) κατασκευές. Το πρόβλημα είναι ιδιαίτερα έντονο στα ύφαλα των πλοίων κατά την παραμονή τους στα λιμάνια. Επίσης βιολογική διάβρωση προκαλείται από τα θειοβακτηρίδια που ζουν μέσα στο χώμα.
- **Αλλοίωση της επιφάνειας :** Με τον όρο αυτό εννοείται η αλλοίωση της πραγματικής επιφάνειας. Ως πραγματική επιφάνεια δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική, αλλά η πραγματική επιφάνεια, δηλαδή η γεωμετρική που σ' αυτήν ανήκουν και οι επιφανειακές ανωμαλίες και οι πόροι και τα ενεργά κέντρα καθώς επίσης και οι ενεργοί δρόμοι από αταξίες δομής. Τονίζεται πως μόνο μια τέτοια επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης. Επίσης μόνο δια μέσου της διεπιφάνειας "πραγματική επιφάνεια σώματος-διαβρωτικό περιβάλλον" πραγματοποιείται μεταφορά μάζας και ενέργειας και μάλιστα από την διεπιφάνεια αυτή προς το διαβρωτικό περιβάλλον.



- **Απώλεια υλικού :** Ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική μορφή (μέταλλο- οξείδιο) του υλικού και όχι απαραίτητα η απώλεια μάζας του υλικού.

## 2.2 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

### 2.2.1 Ειδη Διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν

Σύμφωνα με τον ορισμό της διάβρωσης μία περίπτωση διάβρωσης μπορεί να καταταγεί από την άποψη των αιτιών που την προκαλούν στις εξής κατηγορίες :

- **Ηλεκτροχημική διάβρωση :** Είναι το είδος της διάβρωσης που συναντάμε πιο συχνά και έχει ως χαρακτηριστικό την παρουσία δυναμικού μεταξύ μετάλλου και περιβάλλοντος και θέσεων πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου με διαφορετικό δυναμικό (τοπικά γαλβανικά στοιχεία). Η πρώτη (διαφορά δυναμικού) οφείλεται στην προδιάθεση του μετάλλου να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Η δεύτερη (τοπικά γαλβανικά στοιχεία) μπορεί να προέρχεται από αταξίες δομής, ανωμαλίες κρυσταλλικού πλέγματος κ.λπ.

Χαρακτηριστικό της ηλεκτροχημικής πορείας της διάβρωσης είναι η μεταφορά των φορτίων (ιόντων και ηλεκτρονίων) διαμέσου της οριακής επιφάνειας του μετάλλου προς το διαβρωτικό περιβάλλον και η δημιουργημένη διαφορά δυναμικού καθώς και ροή ρεύματος.

- **Χημική διάβρωση :** Προσβολή μετάλλου από χημική ένωση και αλλοίωση της επιφάνειας λόγω χημικών αντιδράσεων. Κύριο χαρακτηριστικό της μορφής αυτής διάβρωσης είναι ότι η οξειδοαναγωγική δράση τελείται σε ένα κλειστό χημικό σύστημα και τα ηλεκτρόνια δεν οδεύουν μέσα στα μέταλλο. Όπως έχει προαναφερθεί, το είδος αυτό της διάβρωσης, μοιάζει πολύ με την ηλεκτροχημική, ενίοτε δε, αναλόγως των συνθηκών, μπορεί να εξελιχθεί σε ηλεκτροχημική και επομένως η διάκριση τους είναι δύσκολη. Το αποτέλεσμα της χημικής διάβρωσης είναι συνήθως μια ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου.
- **Μηχανική (φυσική) διάβρωση :** Με την τριβή προκαλείται φθορά της επιφάνειας με απομάκρυνση μερών της επιφάνειας με μηχανικό τρόπο.
- **Βιολογική διάβρωση :** Με επίδραση μικροοργανισμών που προσκολλώνται στο μέταλλο και το διαβρώνουν με τις εκκρίσεις τους.

### 2.2.2 Είδη Διάβρωσης ανάλογα με την μορφή ή και τα αποτελέσματα

- **Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General Corrosion) :** Έτσι ονομάζεται η διάβρωση, όταν στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος, παρατηρείται η δημιουργία ενός

ομοιόμορφου, περίπου ισοπαχούς, στρώματος προϊόντος διάβρωσης, ή όταν πραγματοποιείται μία περίπου ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας.

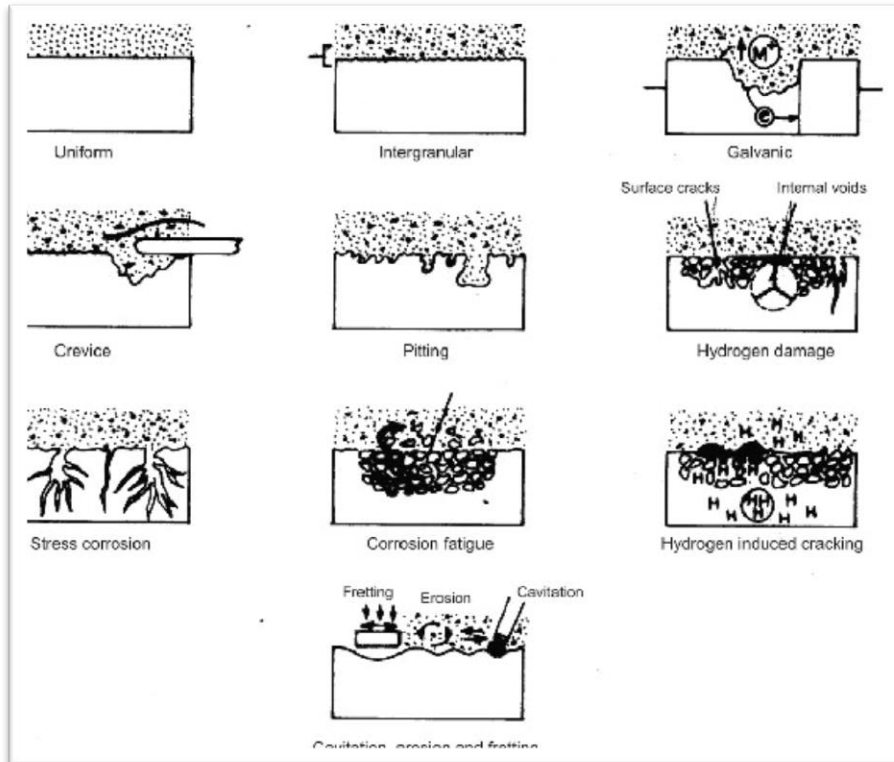
- **Διάβρωση με βελονισμούς μακροσκοπική τοπική διάβρωση (Pitting Corrosion) :** Σε αυτό το είδος διάβρωσης έχουμε εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης, ακόμα και όταν το μέταλλο ή το κράμα είναι καλυμμένο με τα προϊόντα της διάβρωσης ή με προστατευτικό χρώμα ή έχει επιμεταλλωθεί ή για εκλεκτική διάλυση της επιφάνειας.
- **Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking):** Όταν από διάβρωση με βελονισμούς ή μηχανικές κακώσεις δημιουργηθεί κάποια εσοχή στην επιφάνεια ενός τμήματος μηχανής ή εγκατάστασης που καταπονείται μηχανικά, τότε μπορεί να συμβεί ψαθυρή θραύση ολόκληρου του τμήματος ακόμη και αν οι εφελκυστικές τάσεις είναι μικρότερες από το 10% του φορτίου θραύσης του τμήματος αυτού.

Επισημαίνεται ότι το είδος αυτό της διάβρωσης είναι το πιο οδυνηρό, και επικίνδυνο μερικές φορές, για κρίσιμα εξαρτήματα μίας εγκατάστασης από την άποψη του αποτελέσματος και οδηγεί σε εξαιρετικά μεγάλες και μεγάλων οικονομικών επιπτώσεων καταστροφές, για μικρή πραγματική απώλεια υλικού από διάβρωση.

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

Από τα προαναφερθέντα είδη διάβρωσης πιο επικίνδυνα θεωρούνται η διάβρωση με βελονισμούς και η ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση γιατί με μικρή απώλεια υλικού μπορούν να καταστρέψουν τελείως τις επιφάνειες των μετάλλων ή ακόμα και τμήματα των κατασκευών ή μηχανημάτων.

Τα τρία τελευταία είδη διάβρωσης, σε αντιδιαστολή με το πρώτο είδος, χαρακτηρίζονται και ως “τοπική ή εκλεκτική διάβρωση”. Το είδος της διάβρωσης που θα εμφανιστεί είναι συνάρτηση της κατάστασης της επιφανείας του μετάλλου, του είδους, της έντασης και των συνθηκών του διαβρωτικού περιβάλλοντος.



Εικόνα 1: Διάφορα είδη Διάβρωσης

### 2.2.3 Είδη διάβρωσης ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω κάθε μέταλλο ή κράμα σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο έχει την τάση να διαβρωθεί ανεξάρτητα από το διαβρωτικό περιβάλλον που βρίσκεται. Το διαβρωτικό περιβάλλον παίζει ρόλο, και οδηγεί σε ποσοτική διαφορά, από την άποψη της ταχύτητας της διάβρωσης, αλλαγής του μηχανισμού διάβρωσης και των αποτελεσμάτων της διάβρωσης.

Διακρίνουμε τα παρακάτω είδη του διαβρωτικού περιβάλλοντος:

- **Διάβρωση στον αέρα (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο) :** Ο ατμοσφαιρικός αέρας διακρίνεται ανάλογα με την σύσταση του σε βιομηχανικό, θαλάσσιο και αγροτικό. Η διαβρωτική του δράση κυρίως οφείλεται στην ύπαρξη σε αυτόν οξυγόνου και υγρασίας και ενισχύεται επίσης με την παρουσία ρυπαντικών αερίων και αμμωνίας ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ).

- **Διάβρωση πάνω ή μέσα στο έδαφος (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο) :** Το έδαφος είναι διαπερατό στο νερό και περιέχει μεγάλο αριθμό διαλυμένων σωμάτων. Επομένως η διαβρωτική δράση του εδάφους οφείλεται στην υγρασία, την οξύτητα, στα διαλυμένα άλατα, στους μικροοργανισμούς, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του και είναι πιο έντονη στις συνθήκες όπου έχουμε τριεπιφάνειες (έδαφος-μέταλλο-υγρός αέρας).
- **Διάβρωση σε γλυκό νερό (μέσα, πάνω ή στην γειτονιά, καθαρό ή ρυπασμένο) :** Η διαβρωτική δράση του νερού εξαρτάται κυρίως από το διαλυμένο οξυγόνο μέσα σε αυτό, τα διαλυμένα άλατα και αέρια, τους μικροοργανισμούς, τα διαλυμένα ή απλώς αιωρούμενα σωματίδια.
- **Διάβρωση σε θαλασσινό νερό "θαλάσσια διάβρωση" (μέσα, πάνω ή στην γειτονιά, καθαρό ή ρυπασμένο) :** Η διαβρωτική δράση του θαλασσινού νερού οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα αλάτων, στο διαλυμένο σ'αυτό οξυγόνο αλλά και στην ύπαρξη μικροοργανισμών που είτε παράγουν με το μεταβολισμό τους αποπαθητικοποιητικά ιόντα, είτε καταλύουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Στα 3 πιο πάνω περιβάλλοντα μπορεί να παρουσιαστεί και βιολογική διάβρωση.

- **Διάβρωση με καυσαέρια ή θερμά αέρια (ξηρά ή με υγρασία) :** Τα περισσότερα καυσαέρια και θερμά αέρια είναι πολύ έντονα διαβρωτικά και η έντονη αυτή διαβρωτική τάση τους οφείλεται κυρίως στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, πιέσεις, ταχύτητες ροής και στα συστατικά που περιέχουν.
- **Χημική διάβρωση :** Εδώ περιλαμβάνονται όλες οι χημικές ουσίες ανόργανες και οργανικές και η έντονη διαβρωτική τους επίδραση εξαρτάται από την χημική συγγένεια των ουσιών αυτών με τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή, από την θερμοκρασία, την πίεση και την ταχύτητα ροής.
- **Πυρηνική διάβρωση :** Το περιβάλλον στο οποίο γίνεται χρήση ραδιενεργών ουσιών ή γίνονται πυρηνικές αντιδράσεις είναι έντονα διαβρωτικό. Και αυτό γίνεται επειδή οι ακτινοβολίες επηρεάζουν την χημική σύσταση, την δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων (δημιουργία ενεργών κέντρων και αταξιών δομής) και τον μηχανισμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (προσφορά ενέργειας ενεργοποίησης).

## 2.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΑΙΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Το φαινόμενο της διάβρωσης και η εξέλιξη του εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, που επηρεάζουν κυρίως την ταχύτητα της. Από τους παράγοντες αυτούς οι σπουδαιότεροι είναι οι εξής :

- 1. Επίδραση της τριεπιφάνειας :** Οι τριεπιφάνειες μεγαλώνουν την διάβρωση των μετάλλων και κραμάτων. Τριεπιφάνειες μπορεί να έχουμε στις πιο κάτω περιπτώσεις:
  - Στην ατμόσφαιρα : διαβρωμένο μέταλλο ή κράμα-έδαφος ή νερό (γλυκό ή θαλασσινό ή και άλλο υγρό) ή οπλισμένο σκυρόδεμα ή τοίχος ή μάρμαρο κ.τ.λ.-αέρας
  - Στο νερό (γλυκό ή θαλασσινό ή και άλλο υγρό): διαβρωμένο μέταλλο ή κράμα - έδαφος ή νερό (γλυκό ή θαλασσινό)-πυθμένας ποταμού ή θάλασσας ή οπλισμένο σκυρόδεμα ή μάρμαρο ή πέτρες κ.τ.λ. ή διαβρωμένο μέταλλο ή κράμα-νερό (γλυκό ή θαλασσινό)-κολλοειδών διαστάσεων διασκορπισμένες φυσαλλίδες αέρα ή αερίου κ.τ.λ.
- 2. Επίδραση της αγωγιμότητας του διαβρωτικού περιβάλλοντος :** Όσο η αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος (π.χ. παρουσία  $Cl^-$ ) είναι μεγαλύτερη τόσο και η διάβρωση είναι μεγαλύτερη.
- 3. Επίδραση της ανομοιογένειας της επιφάνειας :** Κάθε ανομοιογένεια της επιφάνειας ενός μετάλλου ή κράματος αυξάνει την διάβρωση. Η ανομοιογένεια της επιφάνειας μπορεί να προέρχεται από ακαθαρσίες, από ρύπανση, από το γλυκό ή το θαλασσινό νερό, ή ακόμη από ανομοιογένεια σύστασης κρυσταλλιτών κράματος κ.λπ.
- 4. Επίδραση της εναλλαγής του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή των ιδιοτήτων του :** Για εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή και των ιδιοτήτων (θερμοκρασία, αγωγιμότητα, pH, σύσταση) του ίδιου του περιβάλλοντος. Τέτοια μπορεί να είναι η εναλλασσόμενη πλήρωση δεξαμενών με διαφορετικά υγρά, εναλλασσόμενη διοχέτευση διαφορετικών υγρών μέσα από σωλήνες, εναλλασσόμενη χρησιμοποίηση μηχανημάτων σε διαφορετικό διαβρωτικό περιβάλλον (μηχανήματα εκσκαφής βυθού θάλασσας, εξωλέμβιες μηχανές κ.λπ.) μεταβαλλόμενες κλιματολογικές συνθήκες κ.λπ. Οι εναλλαγές αυτές προκαλούν εντονότερες διαβρώσεις, παρά η παραμονή των υλικών σε σταθερές συνθήκες, έστω και περισσότερες διαβρωτικές.
- 5. Επίδραση πλαστικών και ελαστικών παραμορφώσεων :** Πλαστικές παραμορφώσεις ή πρόσθετες αταξίες δομής, που δημιουργήθηκαν με μηχανική ή θερμική κατεργασία, μεγαλώνουν τη διάβρωση. Σημειώνεται, ότι μερικές φορές δρουν και κατασταλτικά.

- 6. Επίδραση περιπατητικών ρευμάτων :** Είναι τα ηλεκτρικά ρεύματα που κυκλοφορούν στο νερό, έξω από το υπάρχων κύκλωμα τους, λόγω διαφυγής. Η διαδρομή που ακολουθούν καθορίζεται από την αρχή ότι το ηλεκτρικό ρεύμα ακολουθεί τη διαδρομή με τη μικρότερη αντίσταση. Ιδιαίτερα έντονα διαβρωτικά φαινόμενα παρουσιάζονται στα σημεία που τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τις μεταλλικές επιφάνειες. Άρα τα περιπατητικά ηλεκτρικά ρεύματα (όταν δεν υπάρχει γείωση) μεγαλώνουν τη διάβρωση.
- 7. Επίδραση γεωμετρικών ανωμαλιών :** Μακροσκοπικές (ύπαρξη προεξοχών) ή μικροσκοπικές γεωμετρικές ανωμαλίες (γεωμετρικά ενεργά κέντρα) διαβρώνονται γρηγορότερα.
- 8. Επίδραση της παρουσίας οξυγόνου στο νερό :** Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου είναι αποφασιστικός παράγοντας στην εξέλιξη της διάβρωσης. Αύξηση της περιεκτικότητας σε ένα διάλυμα αυξάνει συνήθως τη διαβρωτικότητα του διαλύματος. Επομένως νερό γλυκό ή θαλασσινό, που δεν έχει απαερωθεί, μεγαλώνει περισσότερο τη διάβρωση.
- 9. Επίδραση της θερμοκρασίας :** Όσο η θερμοκρασία αυξάνει τόσο η διάβρωση μεγαλώνει.
- 10. Επίδραση του pH :** Όξινο διάλυμα μεγαλώνει τη χημική διάβρωση. Αλκαλικό διάλυμα μικραίνει τη διάβρωση, μόνο αν συνυπάρχει υδρόλυση, αλλιώς τη μεγαλώνει, επειδή μεγαλώνει την αγωγιμότητα.
- 11. Επίδραση της επαφής με τα άλλα μέταλλα :** Αν δύο διαφορετικά μέταλλα ή ακόμη και τα ίδια (με διαφορετικό ποσοστό αταξιών δομής) ή κράματα (έστω και με τα ίδια συστατικά, αλλά διαφορετικής σύστασης ή δομής) βρίσκονται σε επαφή, τότε το ένα απ' αυτά διαβρώνεται περισσότερο (το ανοδικότερο απ' αυτά) και το άλλο λιγότερο απ' ότι αν βρισκόταν χωριστά στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον, γιατί δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο.

### **2.3.1 Κατά τη διάβρωση παρατηρούνται :**

- 1. Τοποχημικές δράσεις :** Δύο, έστω εξαιρετικά γειτονικά, σημεία, που βρίσκονται σε μικροσκοπικά διαφορετικές συνθήκες, παρουσιάζουν έντονη διαφορά διάβρωσης.
- 2. Διόγκωση μετάλλων ή κραμάτων :** Όπου τα προϊόντα της διάβρωσης μπορούν να μείνουν στην επιφάνεια.
- 3. Μακροσκοπική κινητικότητα (διάχυση) :** Των μεταλλικών ιόντων και σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης πάνω σε μεταλλικά ή μη καλυπτικά επιστρώματα του μετάλλου

ή του κράματος, που παθαίνει διάβρωση, δηλαδή χωρίς άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον.

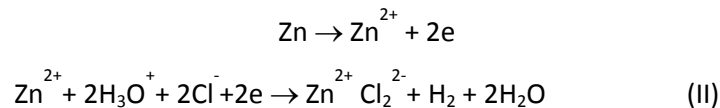
## 2.4 ΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η κύρια βασική δράση κατά τη διάβρωση, που αφορά στα μέταλλα και τα κράματα, είναι η οξειδωτική, με την έννοια της απομάκρυνσης ηλεκτρονίων από το μέταλλο ή το κράμα. Έτσι η διάβρωση είναι η διάλυση του μετάλλου:

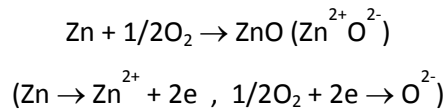


Η δημιουργία οποιασδήποτε ένωσης (οξειδία, θειούχες ενώσεις, θεικές κ.λπ.).

Στην περίπτωση που έχουμε διάβρωση ψευδαργύρου τότε έχουμε :



δηλαδή ο ψευδάργυρος οξειδώνεται και το υπεροξείδιο του υδρογόνου ανάγεται.

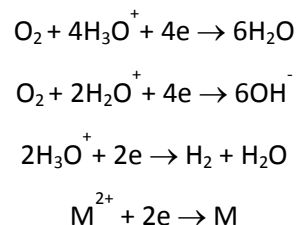


δηλαδή ο ψευδάργυρος οξειδώνεται και το οξυγόνο ανάγεται.

Εξ αιτίας και τοπικών γαλβανικών στοιχείων στην επιφάνεια γίνονται και αναγωγές, δηλαδή οι εξισώσεις (II) πραγματοποιούνται σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας.

Στα ανοδικότερα σημεία (αρνητικός πόλος γαλβανικού στοιχείου-άνοδος) γίνονται οξειδώσεις και στα λιγότερο ανοδικά (θετικός πόλος γαλβανικού στοιχείου- κάθοδος) αναγωγές.

Το διαβρωτικό περιβάλλον ανάγεται :



(ανάγονται τα ιόντα στο περιβάλλον λιγότερο ανοδικών μετάλλων).

Τα ηλεκτρόνια προέρχονται από την οξείδωση του μετάλλου (εξισώσεις I).

## 3. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

### 3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Με τη θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης, καθορίζονται τα αίτια της διάβρωσης, οι συνθήκες πραγματοποίησης της, οι μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν και η ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας κατ' αυτή.

### 3.2 ΠΡΟΔΙΑΘΕΣΗ ΓΙΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

Όπως έχει αναφερθεί και στην εισαγωγή δεν υπάρχει μέταλλο ή κράμα, που να μην διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στην φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία, ανάμεσα σε αυτά και το οξυγόνο, και να σχηματίζουν μαζί τους, ενώσεις, κυρίως οξείδια, (προϊόν διάβρωσης), που όπως αποδεικνύεται στην συνέχεια είναι πιο σταθερές. Για αυτό το λόγο εξ' άλλου, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στη φύση αυτούσια, σε καθαρή μεταλλική μορφή δηλαδή, χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις και να μην είναι ενωμένα με κάποια άλλα στοιχεία. Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν δε σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητες τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντίθετα, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων, κυρίως οξείδια, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά, εκτός από τα οξείδια, είναι τα θειούχα, τα θειικά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Τα ορυκτά στο έδαφος όπου και ανευρίσκονται είναι ανακατεμένα με γαιώδεις προσμίξεις (χώματα, άμμο, χαλίκια κ.λπ.). Τα μείγματα αυτά των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις αποτελούν τα μεταλλεύματα.

Τα μεταλλεύματα είναι τα φυσικά προϊόντα από τα οποία εξάγονται τα μέταλλα, και είναι επομένως η πρώτη ύλη για την παραγωγή των μετάλλων. Με τη μεταλλουργία, τα μεταλλεύματα, με αναγωγικές κυρίως δράσεις, πρόσληψη δηλαδή ηλεκτρονίων, και αφαίρεση του οξυγόνου, μετατρέπονται σε μέταλλα. Η μετατροπή αυτή όμως είναι πράξη αντίστροφη από την αυθόρμητη και απαιτεί την δαπάνη ενέργειας για την πραγματοποίηση της. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας ( $\Delta S$ ) και ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta F$ ) μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν



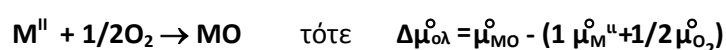
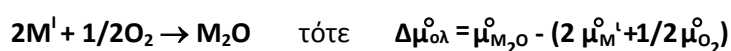
μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ( $\Delta U = \Delta F + T \Delta S$ ), από την αρχική, εσωτερική ενέργεια του αρχικού μεταλλεύματος.

Επομένως τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την προδιάθεση να υποβαθμιστούν ενεργειακά, σύμφωνα με τον 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο, και να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή να μετατραπούν δηλαδή, σε οξείδια ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν και οι οποίες βρίσκονται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη απ' ότι τα καθαρά μέταλλα, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Το ίδιο συμβαίνει και στα κράματα. Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση, κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποίαν προήλθαν, αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης. Η προδιάθεση αυτή των μετάλλων για ενεργειακή υποβάθμιση γίνεται ελαττώνοντας, την ελεύθερη ενέργεια τους (F), ή την ελεύθερη ενθαλπία τους (G), ή το χημικό δυναμικό τους ( $\mu$ ), και αυξάνοντας την εντροπία τους (S).

Άρα σύμφωνα με τα πιο πάνω όλα τα μέταλλα και τα κράματα παθαίνουν αυθόρμητη διάβρωση, σύμφωνα με τον 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο, επειδή είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα ως προς τη φυσιολογική, οξειδωμένη μορφή τους, που με αυτή βρίσκονται στην φύση και έχουν επομένως την προδιάθεση για ενεργειακή υποβάθμιση, με σχηματισμό, αν το περιβάλλον το επιτρέπει, των αρχικών μορφών τους, που είναι ενεργειακά χαμηλότερης στάθμης. Αυτή η φυσική προδιάθεση είναι και η αιτία της διάβρωσης. Αυτό μπορεί να αποδειχθεί και στην πράξη, από την μεταβολή του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού,  $\Delta \mu_{ολ}$ , κατά την οξείδωση τους, που είναι για όλα τα μέταλλα και τα κράματα, όπως θα δούμε και πιο κάτω, αρνητική.

Γνωρίζουμε ότι το κριτήριο της χημικής θερμοδυναμικής για την αυθόρμητη κατεύθυνση μιας φυσικής ή χημικής δράσης είναι το πρόσημο της μεταβολής του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού  $\Delta \mu_{ολ}$ . Πιστοποιείται λοιπόν, ότι όταν η μεταβολή του πρότυπου χημικού δυναμικού, είναι αρνητική,  $\Delta \mu_{ολ} < 0$ , τότε υπάρχουν συνθήκες, που κάτω απ' αυτές πραγματοποιείται η εξεταζόμενη δράση.

Εάν, επομένως, για τα μέταλλα εξετασθούν οι δράσεις αρχικά και στην συνέχεια υπολογιστεί η μεταβολή του ολικού χημικού δυναμικού για πίεση μίας ατμόσφαιρας 1 atm και για θερμοκρασία 25°C, χωρίς υγρασία :





$\Delta\mu_{ολ}^{\circ}$  : μεταβολή του πρότυπου χημικού δυναμικού,

$\mu_{O_2}^{\circ}$  : πρότυπο χημικό δυναμικό του οξυγόνου,

$\mu_{M_mO_n}^{\circ}$  : πρότυπο χημικό δυναμικό του οξειδίου,

$\mu_M^{\circ}$  : πρότυπο χημικό δυναμικό του μετάλλου

Διαπιστώνεται ότι, για όλα τα μέταλλα και τα κράματα,  $\Delta\mu_{ολ}^{\circ} < 0$ , γεγονός που αποδεικνύει τα όσα ελέχθησαν πιο πάνω. Αυτό σημαίνει ότι για όλα τα μέταλλα και τα κράματα υπάρχουν θερμοδυναμικά επιτρεπτές συνθήκες -ακόμη και στις συνηθισμένες συνθήκες ( $T=25^{\circ}C$ , χωρίς υγρασία, πίεση 1atm) που σ' αυτές μετράται το  $\Delta\mu_{ολ}^{\circ}$ - που σ' αυτές είναι δυνατή η διάβρωση.

Επισημαίνεται ότι, κάθε μέταλλο και κράμα έχει διαφορετική προδιάθεση για διάβρωση στις ίδιες συνθήκες. Αυτό βέβαια εξαρτάται από την τιμή του  $\Delta\mu_{ολ}^{\circ}$  ή και του  $\Delta\mu_{βλ}$  κατά το σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης. Όσο αυτή η τιμή είναι μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή, (γιατί όπως ειπώθηκε, για όλα τα μέταλλα το  $\Delta\mu_{ολ}^{\circ}$  είναι αρνητικό, αφού πρόκειται για αυθόρμητη οξειδωτική δράση), τόσο μεγαλύτερη η προδιάθεση του για διάβρωση.

Είναι γνωστό ότι το,  $\Delta\mu_{ολ}^{\circ}$ , υπολογίζεται από τη σχέση :

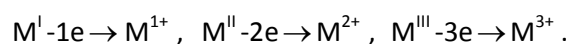
$$\Delta\mu_{ολ}^{\circ} = -E_o n_e F'$$

όπου  $E_o$  : το κανονικό δυναμικό ενός ημιστοιχείου, που αποτελείται από το μέταλλο και κανονικό διάλυμα ιόντων του σε θερμοκρασία  $25^{\circ}C$ .

$n_e$  : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμομόν,

$F'$  : σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

Έτσι για να προβλεφθεί η προδιάθεση των μετάλλων συγκριτικά μεταξύ τους σε περιβάλλον ιόντων τους σε θερμοκρασία  $25^{\circ}C$ , μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ηλεκτροδιακή σειρά των χημικών στοιχείων, όπου τα μέταλλα έχουν τοποθετηθεί κατά ελαττούμενη προδιάθεση για οξείδωση. Τα δυναμικά που υπάρχουν στον πίνακα της ηλεκτροδιακής σειράς των χημικών στοιχείων είναι τα δυναμικά διάβρωσης τους αφού σε αυτόν εξετάζεται η δράση :



Όσο μεγαλύτερη θετική τιμή έχουν τα δυναμικά αυτά ή όσο μικρότερη αρνητική (μικρότερη κατά απόλυτη τιμή), τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση, με την προϋπόθεση ότι θα λάβουμε υπόψη μας την συμπτωματικές ανατροπές της σειράς.

Σε περίπτωση που αν, αντί για κανονικό διάλυμα των ιόντων τους, τα μέταλλα είναι εμβαιπισμένα σε διαφορετικής συγκέντρωσης διάλυμα τους, ή για θερμοκρασίες διαφορετικές από τους 25°C, τότε μπορούμε να εφαρμοστεί ο νόμος του Nernst :

$$E = E_0 - (RT/nF) \cdot \log (M^+)$$

και να υπολογιστούν στις συνθήκες αυτές τα δυναμικά διάβρωσης, ώστε να βγει συγκριτικό συμπέρασμα για τη μεγαλύτερη προδιάθεση για διάβρωση ανάμεσα στα δύο μέταλλα.

Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις διαβρωτικού περιβάλλοντος απαιτείται η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης, για τον καθορισμό συγκριτικά της εκλεκτικής προδιάθεσης διάβρωσης των μετάλλων ή των κραμάτων. Η πρόβλεψη αυτή πρέπει να συνδυάζεται και με την τιμή της έντασης του ρεύματος διάβρωσης.

### **3.3 ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΕΝΑΡΞΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ**

Όπως προειπώθηκε για όλα τα μέταλλα και τα κράματα υπάρχουν θερμοδυναμικά επιτρεπτές συνθήκες, ακόμη και στις συνηθισμένες, που σ' αυτές είναι δυνατή η διάβρωση. Αυτό σημαίνει ότι, η συνηθισμένη θερμοκρασία (T=25°C), ή ενδεχομένως και κάτω από αυτή, είναι "θερμοδυναμικά επιτρεπτή θερμοκρασία" για την έναρξη του φαινομένου της διάβρωσης και χωρίς απαραίτητα την ύπαρξη υγρασίας. Όμως λόγω των πεδησεων, η θερμοκρασία έναρξης είναι λίγο ψηλότερη από την θερμοδυναμικά επιτρεπτή οπότε έχουμε την "πραγματική θερμοκρασία έναρξης". Σαν πεδησεις μπορεί να θεωρηθούν η έλλειψη, στη θερμοκρασία αυτή, αντιστρεπτών ιοντικών αταξιών Frenkel για τα μέταλλα, που με αυτές θα εξασφαλιζόταν η συνέχιση της αντίδρασης μέχρι να εξαντληθεί το στερεό.

Υπενθυμίζεται ότι η "θερμοδυναμικά επιτρεπτή θερμοκρασία έναρξης" μιας αντίδρασης, καθορίζει μόνο την θερμοκρασιακή περιοχή κάτω από την οποία, δεν πραγματοποιείται (στατιστικά) με δοσμένες τις άλλες συνθήκες η αντίδραση, ενώ η "πραγματική θερμοκρασία έναρξης", καθορίζει την θερμοκρασιακή περιοχή πάνω από την οποία, είναι δυνατή η πραγματοποίηση της. Είναι δε συνήθως η δεύτερη, ψηλότερη από την πρώτη.

### **3.4 ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ**

Ως γνωστό, για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης, πρέπει να προσδώσουμε στην αρχή ενέργεια, η οποία θα προκαλέσει την έναρξη της αντιδράσεως. Η ενέργεια αυτή ονομάζεται ενέργεια ενεργοποιήσεως. Εάν επιπλέον, η προσφερόμενη ενέργεια είναι υπό μορφή θερμότητας, τότε έχουμε τις θερμικά διεγερόμενες αντιδράσεις.

Σε όλες τις θερμικά διεγερόμενες αντιδράσεις που σ' αυτές παίρνει μέρος στερεό σώμα, μπορεί η αντίδραση να αρχίσει στη θερμοδυναμικά επιτρεπτή θερμοκρασία, με την

βοήθεια των αταξιών δομής της επιφάνειας του στερεού, αλλά όπως είπα και πιο πάνω, οι πεδησεις δεν επιτρέπουν την συνέχιση της. Η συνέχιση της αντίδρασης θα απαιτούσε θερμοκρασίες πάνω από το ένα τρίτο του απόλυτου σημείου τήξης του σώματος. Στις θερμοκρασίες αυτές δημιουργούνται αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες και έτσι εξασφαλίζεται η συνέχιση της αντίδρασης μέχρι να εξαντληθεί το στερεό. Αυτό αντιστοιχεί σε θερμοκρασίες για τα μεγάλα χρήσης μέταλλα, ιδιαίτερα των χαλύβων, σε θερμοκρασίες που βρίσκονται μεταξύ 570 και 910°C.

Σύμφωνα όμως με την διατύπωση της κβαντικής θεωρίας από τον Plank για την πραγματοποίηση ενός φαινομένου (όπως αυτό της διάβρωσης) δεν ενδιαφέρει η μορφή της ενέργειας που προσφέρεται αλλά το μέγεθος του κβάντου της. Άρα η μορφή της απαιτούμενης να απορροφηθεί, ενέργειας ενεργοποίησης, μπορεί να είναι και άλλου είδους, εκτός από τη θερμική, (ηλεκτρική, ηλεκτρομαγνητική) -και έτσι εξαλείφεται και ο φραγμός της πραγματικής θερμοκρασίας έναρξης της αντίδρασης και της θερμοδυναμικά επιτρεπτής, που ισχύουν μόνο για θερμικά διεγερόμενες δράσεις- αρκεί μόνο, να έχει το ίδιο μέγεθος κβάντου.

Η τάξη μεγέθους της θερμικής ενέργειας ενεργοποίησης αταξιών είναι  $q^* = 16 \div 19 \text{ Kcal/mol}$ . Η αντίστοιχη, απαιτούμενη να προσφερθεί ηλεκτρική τάση, για να δημιουργηθούν αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες στη συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία, και η διάβρωση που ξεκίνησε από αταξίες δομής, να συνεχιστεί μέχρι να εξαντληθεί το υλικό, είναι ανάλογη με το είδος του μετάλλου, και κυμαίνεται από, 340÷390 mV για δισθενή μέταλλα ή 230÷289 mV για τρισθενή. Με βάση τα πιο πάνω, η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων είναι η συνηθισμένη, με την προϋπόθεση να διεγερθούν με μια τάση 230÷390mV.

### **3.5 ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΤΑ WAGNER ΓΑΛΒΑΝΙΚΟΥ ΣΤΟΙΧΕΙΟΥ**

Έχει βρεθεί ότι μεταξύ όλων των μετάλλων ή των κραμάτων και οποιουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται αυθόρμητα κατά Wagner, γαλβανικό στοιχείο, με ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Πρώτος ο Wagner δέχθηκε ότι μεταξύ κάθε μετάλλου ή κράματος και του διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται αυθόρμητα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου με αρνητικό πόλο (άνοδο) το μέταλλο ή κράμα, θετικό πόλο (κάθοδο) το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη το προϊόν της διάβρωσης, έστω συμπαγές.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να συμβεί επίσης και μεταξύ δύο διαφορετικών σωμάτων που βρίσκονται αφενός σε ηλεκτρική επαφή και αφετέρου μέσα σε ένα ισχυρό διαβρωτικό

περιβάλλον (π.χ. νερό). Τότε όμως αρνητικός πόλος (άνοδος), θα είναι το ένα μέταλλο ή κράμα, το ανοδικότερο, θετικός πόλος (κάθοδος), το άλλο και ηλεκτρολύτης το διαβρωτικό περιβάλλον. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο σημείων εμβαπτισμένων στο νερό, εξαιτίας της οποίας προκαλείται ροή ρεύματος, μπορεί να οφείλεται σε πολλά αίτια. Έτσι π.χ. εκτός από την περίπτωση μετάλλων διαφορετικού δυναμικού, διαφορές δυναμικού μπορούν να παρουσιαστούν στο ίδιο μέταλλο μεταξύ διαχωριστικών επιφανειών κόκκων λόγω διαφορετικής θερμοκρασίας, σύστασης ή αερισμού.

Κατά την λειτουργία γαλβανικού στοιχείου σε ηλεκτρολύτη π.χ. θαλασσινό ή γλυκό νερό, έχουμε διάλυση (φθορά) του μετάλλου της ανόδου με μορφή ιόντων. Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται, ρέουν διά μέσω του μετάλλου στην κάθοδο (διαβρωτικό περιβάλλον), όπου δεσμεύουν ιόντα ή οξυγόνο. Η διαφορά δυναμικού, μεταξύ ανόδου και καθόδου, ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης, το οποίο μπορεί να ενισχυθεί και από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία.

Η φορά (αρνητικός πόλος το μέταλλο ή το κράμα) του δυναμικού των γαλβανικών στοιχείων (δυναμικό διάβρωσης), το αντίστοιχο μέγεθος κβάντου της ηλεκτρικής ενέργειας, που μπορεί να απορροφηθεί και το ποσό της ενέργειας αυτής είναι κατάλληλα και ικανά να δημιουργήσουν στη συνηθισμένη θερμοκρασία αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες στα μέταλλα, όπως η θερμότητα τις δημιουργεί, στη θερμοκρασία του ενός τρίτου του απόλυτου σημείου τήξης. Έτσι, και στη συνηθισμένη θερμοκρασία και χωρίς υγρασία, η διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων συνεχίζεται μέχρι να εξαντληθεί το υλικό.

Το δυναμικό διάβρωσης μεγαλώνει, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, από τοπικά γαλβανικά στοιχεία που δημιουργούνται στην επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων :

- Από πρόσμιξη λιγότερο ευγενούς μετάλλου
- Από πρόσμιξη ευγενέστερου ή παθητικότερου μετάλλου ή από μη μεταλλική πρόσμιξη.
- Από γεωμετρικές αταξίες δομής.
- Από ενδόκοκκες αταξίες δομής.
- Από διαφορικό αερισμό (εύκολη ή όχι, πρόσβαση του διαλυμένου οξυγόνου).

Το ολικό δυναμικό, που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον και ενισχύεται με οποιοδήποτε από τους πιο πάνω τρόπους, λέγεται δυναμικό διάβρωσης, και ενισχύεται ακόμη από την υγρασία.

Τα δυναμικά που δημιουργούνται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον, αν μετρηθούν σε συνηθισμένη θερμοκρασία χωρίς υγρασία βρίσκεται ότι είναι για τα

διάφορα μέταλλα μεταξύ 320-450 mV, ενώ για μέταλλα που έχουν υποστεί επεξεργασία (χωρίς ενεργά κέντρα δηλαδή) βρίσκεται μεταξύ 250-350 mV.

Είχαμε δει προηγουμένως, στην παράγραφο για την ενέργεια ενεργοποίησης, ότι η τάξη μεγέθους της θερμικής ενέργειας ενεργοποίησης αταξιών είναι  $q^*=16\div 19$  Kcal/mol. Η αντίστοιχη, απαιτούμενη να προσφερθεί ηλεκτρική τάση, για να δημιουργηθούν αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες στη συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία, και η διάβρωση που ξεκίνησε από αταξίες δομής, να συνεχιστεί μέχρι να εξαντληθεί το υλικό, είναι ανάλογη με το είδος του μετάλλου, και κυμαίνεται από, 230÷390mV και άρα η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων είναι η συνηθισμένη, με την προϋπόθεση να διεγερθούν με μια τάση 230÷390mV. Η τάση αυτή, λοιπόν σύμφωνα με όλα τα πιο πάνω, μπορεί να προσφερθεί αυτόματα με την δημιουργία γαλβανικού στοιχείου, ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον εξαλείφοντας έτσι το φραγμό ότι η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων είναι η συνηθισμένη, με την προϋπόθεση να διεγερθούν με μια τάση 230÷390mV, αφού αυτή η τάση προσφέρεται με την δημιουργία γαλβανικών στοιχείων.

## 4. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

Μετά τη θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης περνάμε στη χημική κινητική της διάβρωσης. Η θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης, όπως είδαμε και πιο πάνω, καθορίζει τα αίτια της διάβρωσης, τις συνθήκες πραγματοποίησης της, τις μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν και την ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας κατ' αυτή, αδιαφορεί όμως για την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται, δηλαδή κατά πόσο προχωρά γρήγορα ή αργά όταν οι αλλαγές ενέργειας είναι ευνοϊκές, καθώς και ποιός μηχανισμός ακολουθείται, κατά τη μετάβαση από μια κατάσταση σε μια άλλη.

Σκοπός της κινητικής της διάβρωσης είναι η αποκάλυψη του μικροσκοπικού μηχανισμού μιας φυσικής ή χημικής δράσης, δηλαδή το βραδύτερο (το πιο αργό) στάδιο της δράσης, που επιβάλλει την ταχύτητα του και τις συνθήκες πραγματοποίησης του, στο όλο φαινόμενο. Μετά την αποκάλυψη του βραδύτερου σταδίου, αποκαλύπτονται νέες μακροσκοπικές και μικροσκοπικές συνθήκες, που επηρεάζουν την ταχύτητα του και που θα ήταν αδύνατο να διαπιστωθούν μακροσκοπικά. Με το σύνολο των συνθηκών αυτών μπορούμε να επιβραδύνουμε το φαινόμενο.

### 4.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι μηχανισμοί που ακολουθούνται κατά τη διάβρωση των μετάλλων, είναι γενικά, ιδιαίτερα πολύπλοκοι και εξακολουθούν και σήμερα να αποτελούν το αντικείμενο πολυάριθμων ερευνητικών προσπαθειών. Στην συνέχεια θα προσπαθήσουμε να αποκαλύψουμε τους μηχανισμούς αυτούς, βρίσκουμε δηλαδή τις ταχύτητες προώθησης του στρώματος του προϊόντος της διάβρωσης, υπολογίζουμε την χρονική εξέλιξη της διάβρωσης και ποιούς νόμους αυτή ακολουθεί.

Από την κινητική διερεύνηση της διάβρωσης των μετάλλων και κραμάτων προκύπτουν τα ακόλουθα συνοπτικά συμπεράσματα.

Όλες οι περιπτώσεις διάβρωσης, όπως αυτές προκύπτουν:

- από τον ορισμό της διάβρωσης και των διευκρινήσεων που δόθηκαν γι' αυτόν δηλαδή: αυθόρμητη-εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής-χημικής-μηχανικής φύσης
- από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, δηλαδή: χωρίς-με υγρασία, χωρίς-με ρύπανση, ψηλές-χαμηλές θερμοκρασίες

- από το είδος των δράσεων που πραγματοποιούνται, δηλαδή: οξειδωση-σπανιότερα τοπική αναγωγή, σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης-διάλυση
- από το είδος της διάβρωσης, δηλαδή: ομοιόμορφη, με βελονισμούς, με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση, σπηλαιώδης μηχανική
- από την κλίμακα, δηλαδή εργαστηριακή, προ-ημιβιομηχανική, ημιβιομηχανική

με εξαίρεση την σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση και σε ορισμένες περιπτώσεις την ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, και οι οποίες δεν έχουν ενοποιηθεί ακόμη, ανάγονται ποιοτικά σε δύο μηχανισμούς τον ηλεκτροχημικό του Wagner και τον χημικό, για τις διάφορες περιπτώσεις όπως αυτοί προκύπτουν από την κινητική εξέταση, και δεν εξαρτώνται από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, από το είδος των δράσεων που πραγματοποιούνται, από το είδος της διάβρωσης και από την κλίμακα.

Άρα όλες οι περιπτώσεις, που παρουσιάζονται στην πράξη, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που δεν έχουν ενοποιηθεί ακόμη, ακολουθούν ουσιαστικά τέσσερις μηχανισμούς (βραδύτερο στάδιο) που είναι οι πιο κάτω :

1. **Μηχανισμός κατά Wagner**, διάχυση ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση. Αυτός ισχύει σε όλες τις ηλεκτροχημικής φύσης και σε μερικές μικτές ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης διαβρώσεις και είναι πολύ γενικής ισχύος.
2. **Μηχανισμός χημικής διάλυσης**
3. **Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου**, για τις περιπτώσεις ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.
4. **Μηχανισμός εξάχνωσης** (μόνο για τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση).

Στην συνέχεια γίνεται μια συνοπτική περιγραφή των τεσσάρων μηχανισμών.

➤ **Μηχανισμός κατά Wagner :**

Όπως ήδη έχει αναφερθεί μεταξύ όλων των μετάλλων ή των κραμάτων και οποιουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται αυθόρμητα κατά Wagner, γαλβανικό στοιχείο με αρνητικό πόλο το μέταλλο ή το κράμα και θετικό πόλο το διαβρωτικό περιβάλλον. Η αποκατάσταση γαλβανικού στοιχείου, οδηγεί στην αρχή στην κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου με λιγομοριακό στρώμα προϊόντος αντίδρασης.

Το γαλβανικό στοιχείο που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον είναι εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο. Κατά τη λειτουργία του, ιόντα του



μετάλλου και του προϊόντος διάβρωσης, που έχει σχηματιστεί ήδη, μετατοπίζονται σε παραπλεγματικές άτακτες θέσεις. Έτσι, το μέταλλο και το προϊόν διάβρωσης αποκτούν αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες Frenkel. Τα θετικά ιόντα σε άτακτες θέσεις είναι ευκίνητα και υπακούοντας τους νόμους των γαλβανικών στοιχείων (θετικά ιόντα προς θετικό πόλο) διαχέονται προς το διαβρωτικό περιβάλλον μέσα από τις άτακτες θέσεις του οξειδίου και στην επιφάνεια του δομούν νέο οξείδιο. Τα άτακτα ιόντα του οξειδίου, που καταναλώθηκαν εξαιτίας της αντίδρασης στην επιφάνεια, αντικαθιστούνται από άτακτα ιόντα του εσωτερικού του οξειδίου. Τα άτακτα ιόντα του οξειδίου, σε επαφή με το μέταλλο, που μετανάστευσαν, αντικαθιστούνται από άτακτα ιόντα γειτονικά στην επιφάνεια του μετάλλου και αυτά από άτακτα ιόντα του εσωτερικού του. Επειδή ο αριθμός των άτακτων ιόντων, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι μικρότερος εκείνου, που καταναλίσκεται εξαιτίας της αντίδρασης, και επειδή ο αριθμός τους είναι σταθερός για σταθερή θερμοκρασία, ιόντα από σταθερές θέσεις πάνε σε άτακτες θέσεις. Έτσι μπορεί να καταναλωθεί όλο το μέταλλο.

Τονίζεται, ότι έτσι δεν προχωράει μόνο το προϊόν διάβρωσης απ' την αρχική διεπιφάνεια μετάλλου-διαβρωτικού περιβάλλοντος προς το διαβρωτικό περιβάλλον, αλλά παράλληλα και το μέταλλο προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτά δικαιολογούν το μέγεθος της διόγκωσης κατά τη διάβρωση.

Προβλεπόμενη συνέπεια της αυτοδιάχυσης των ιόντων του μετάλλου και της διάχυσης τους μέσα από το οξείδιο προς το διαβρωτικό περιβάλλον, είναι το γεγονός ότι αραιώνεται το εσωτερικό του μετάλλου και δημιουργείται αξονική τρύπα, γεωμετρικά όμοια με το σχήμα της διατομής.

Σε ένα εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο, όπως το πιο πάνω, η όδευση των ιόντων του μετάλλου προς τον θετικό πόλο θα συνοδεύεται από όδευση ισοδύναμου αριθμού ηλεκτρονίων από τον αρνητικό πόλο προς τον θετικό πόλο, εσωτερικά, γι' αυτό και έχουμε ένα εσωτερικό βραχυκυκλωμένο στοιχείο. Επομένως, στο γαλβανικό αυτό στοιχείο μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος της ηλεκτρόλυσης του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο το βάρος του οξειδίου που εναποτίθεται (παράγεται) δίνεται από:

$$\beta = I t M / n_e F'$$

όπου,  $\beta$  : βάρος οξειδίου που παράγεται, [g]

$I$  : ένταση του ρεύματος, [A]

t : χρόνος, [sec]

M : μοριακό βάρος του οξειδίου

$n_e$  : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοϊόν

F' : σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

Το βάρος του οξειδίου που εναποτίθεται στην επιφάνεια του μετάλλου δίνεται από την πιο πάνω σχέση, η χρονική εξέλιξη του πάχους των προϊόντων δίνεται στην συνέχεια. Κατά το πρωταρχικό στάδιο, στη περίπτωση ομοιόμορφης διάβρωσης, καλύπτεται πρώτα ολόκληρη η επιφάνεια με λιγομοριακό στρώμα προϊόντος διάβρωσης και μετά αρχίζει η αύξηση του πάχους του. Η αύξηση του πάχους του οξειδίου γίνεται από τη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου προς το διαβρωτικό περιβάλλον.

Έτσι, κατά το πρώτο στάδιο η χρονική εξέλιξη του πάχους των προϊόντων της διάβρωσης δίνεται από τον τύπο :

$$y^3 = Kt \quad , \text{για } y < 1000\text{\AA}$$

Στην συνέχεια, μετά το στάδιο αυτό, έχουμε την παραβολή εξάνθησης:

$$y^2 = Kt \quad , \text{για } y > 1000\text{\AA}$$

και η οποία προκύπτει με εφαρμογή του νόμου ηλεκτρόλυσης του Faraday, που δίνεται πιο πάνω, και που δίνει έτσι φυσική υπόσταση στην σταθερά K. Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση που η συνοχή του υλικού είναι μικρή και η αραίωση του στο εσωτερικό, εξαιτίας της διάβρωσης, δημιουργεί αξονική τρύπα. Η δημιουργία αξονικής τρύπας, όπως έχω αναφέρει και πιο πάνω, είναι συνέπεια της αυτοδιάχυσης των ιόντων του μετάλλου και της διάχυσης τους μέσα από το οξείδιο προς το διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα την αραίωση του εσωτερικού του μετάλλου και τελικά τη δημιουργία αξονικής τρύπας.

Στην περίπτωση που η συνοχή του μετάλλου ή κράματος είναι πολύ μεγάλη, τότε δεν σχηματίζεται αξονική τρύπα, αλλά χωρίς να αλλάζει ο μικροσκοπικός μηχανισμός του φαινομένου, η χρονική εξέλιξη του φαινομένου δίνεται από την πιο κάτω σχέση, που είναι η πρώτη εξίσωση διάχυσης, του Fick και η οποία είναι σπανιότερη από την παραβολή εξάνθησης:

$$y = Kt$$

Στις πιο πάνω εξισώσεις, που δίνουν τη χρονική εξέλιξη της διάβρωσης ανάλογα με την εκάστοτε περίπτωση, όπου :

$\gamma$  : πάχος προϊόντος διάβρωσης,

$K$  : σταθερά της ταχύτητας,

$t$  : χρόνος.

Η σταθερά της ταχύτητας  $K$ , στις πιο πάνω εξισώσεις, δίνεται από την σχέση:

$$K = 2 \cdot E_{\delta} \cdot \mu_{+}' \cdot \mu_{e}' \cdot u \cdot V_m / n_e \cdot F'$$

και εξαρτάται, επομένως και η ταχύτητα της αντίδρασης, από :

- Το δυναμικό διάβρωσης ( $E_{\delta}$ ) .
- Τους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του μετάλλου ( $\mu_{+}'$ ), και των ηλεκτρονίων ( $\mu_{e}'$ ) στο προϊόν διάβρωσης.
- Την ειδική αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του προϊόντος διάβρωσης ( $u$ ), επομένως και την ένταση διάβρωσης.
- Τον μοριακό όγκο του προϊόντος διάβρωσης ( $V_m$ ) .
- Το σθένος του μετάλλου ( $n_e$ ) .
- Τη θερμοκρασία κατά το νόμο Arrhenius που δίνεται από τη σχέση :

$$\log K = - (q^*/(2.3 R T)) + \log A$$

όπου:  $q^* = 18 \text{ Kcal/mol} = 76 \text{ KJ/mol}$ , η ενέργεια ενεργοποίησης,  $T$  : απόλυτη θερμοκρασία,  $R$  : σταθερά των αερίων και  $A$  : σταθερά

Επισημαίνεται ότι το  $K$  αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας, υπάρχουν όμως και ορισμένες περιπτώσεις όπου παρατηρείται ελάττωση με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί, με την αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα και αυτό υπερκαλύπτει την αύξηση του αριθμού των άτακτων ιόντων και της ευκινησίας τους.

- Την καθαρότητα ή όχι και από την πίεση (συγκέντρωση) του οξυγόνου ή άλλου διαβρωτικού αερίου. Στην περίπτωση όπου δεν έχουμε πίεση μιας ατμόσφαιρας, αντί του  $E_{\delta}$  στην σχέση που δίνει την σταθερά ταχύτητας,  $K$ , χρησιμοποιώ την σχέση :

$$E_{\delta} + (0,059/4) \cdot \log P_a$$

όπου  $P_a$ : μερική πίεση αερίου, όταν είναι σε μίγμα (αέρας) ή η πίεση του αερίου, όταν είναι καθαρό.

- Τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων (αταξιών δομής).

Ο μηχανισμός Wagner, που είναι πολύ γενικής ισχύος, ισχύει:

1. Για την αυθόρμητη διάβρωση, όταν σχηματίζεται στρώμα προϊόντος διάβρωσης, χωρίς ή με λίγη υγρασία, σε χαμηλές θερμοκρασίες.
2. Για την εκβιασμένη ομοιόμορφη διάβρωση με ηλεκτρικό ρεύμα ή με ψηλές θερμοκρασίες ή την εκβιασμένη χημική (έντονα οξειδωτικά μέσα), όταν σχηματίζεται στρώμα προϊόντος διάβρωσης.
3. Για την εκβιασμένη με ηλεκτρικό ρεύμα ομοιόμορφη διάβρωση, όταν γίνεται ομοιόμορφη διάλυση και η ταχύτητα ανοδικής διάλυσης του προϊόντος της διάβρωσης είναι ίση με την ταχύτητα σχηματισμού του ή όταν η ταχύτητα ανοδικής οξείδωσης είναι ίση με την ταχύτητα χημικής διάλυσης του προϊόντος διάβρωσης.
4. Για τη διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή αποτελεί εξέλιξη της ομοιόμορφης διάβρωσης.
5. Για την διάβρωση με βελονισμούς για γυμνό μέταλλο ή κράμα.
6. Για την διάβρωση με βελονισμούς για μέταλλο ή κράμα, επιμεταλλωμένο ή επιχρισμένο με βερνίκι ή χρώμα ή πλαστικό ή αντιδιαβρωτικό χρώμα ή αντιρρυπαντικό χρώμα.
7. Για την ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση με τη μορφή ανοδικής διάλυσης για την δημιουργία βελονισμών (ιδιαίτερα για κράματα αργιλίου).

Στην περίπτωση διάβρωσης με βελονισμούς, εξαιτίας της δημιουργίας κενών κάτω απ' τα ενεργά κέντρα, γίνεται ρήξη του προϊόντος διάβρωσης στην περίπτωση που έχουμε διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή αποτελεί εξέλιξη της ομοιόμορφης διάβρωσης, ή των επιστρωμάτων, στην περίπτωση που έχουμε, διάβρωση με βελονισμούς για μέταλλο ή κράμα, επιμεταλλωμένο ή επιχρισμένο με βερνίκι ή χρώμα ή πλαστικό ή αντιδιαβρωτικό χρώμα ή αντιρρυπαντικό χρώμα.

Η ταχύτερη όδευση των ιόντων μετάλλου στα σημεία ενεργών κέντρων δημιουργεί στο προϊόν της διάβρωσης και σε βάθος στο μέταλλο, ενεργό δρόμο.

➤ **Μηχανισμός χημικής διάλυσης**

Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται στην περίπτωση της ομοιόμορφης χημικής διαλυτικής προσβολής στερεών από υγρά και περιλαμβάνεται στον γενικό μηχανισμό των διαλύσεων σε υγρά, όπου το βραδύτερο στάδιο είναι είτε η διάχυση σε διάλυμα των ιόντων, ή των μορίων του διαβρωτικού μέσου προς την επιφάνεια του μετάλλου, είτε η διάχυση σε διάλυμα των προϊόντων της διάβρωσης προς το εσωτερικό του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Στην πρώτη περίπτωση ισχύει μια από τις εξισώσεις του Fick (ευθύγραμμη ή παραβολική) :

$$y = Kt \quad , \quad y^2 = Kt \quad ,$$

αντίστοιχα, ενώ στην δεύτερη περίπτωση ισχύει η σχέση :

$$y = e^{Kt} \quad \text{ή} \quad \log y = K't$$

όπου όμως εδώ,  $K=D$ , με  $D$  συντελεστής διάχυσης σε διάλυμα.

Η ενέργεια ενεργοποίησης και στις δύο περιπτώσεις είναι  $Q=6$  kcal/mol και η σταθερά της ταχύτητας  $K$ , είναι συνάρτηση του συντελεστή διάχυσης και της προηγούμενης στοιβάδας.

Και στον μηχανισμό της χημικής διάλυσης, υπάρχει δυναμικό διάβρωσης του προσβαλλόμενου μετάλλου του κράματος. Κατά συνέπεια συνυπάρχει σαν στάδιο η διάχυση των ιόντων του μετάλλου ή του κράματος σε στερεή κατάσταση, αλλά είναι ταχύτερη από την διάχυση των ιόντων στο διάλυμα, που είναι το βραδύτερο στάδιο της χημικής προσβολής. Επομένως στην περίπτωση αυτή, η τιμή του δυναμικού διάβρωσης δεν επηρεάζει το φαινόμενο με τον ίδιο τρόπο, που το επηρεάζει σε μια ηλεκτροχημική διάβρωση. Επηρεάζει όμως την διάχυση των ιόντων σε διάλυμα. Αυτό προκύπτει μονοσήμαντα από την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, που εδώ είναι μεγαλύτερη, παρά για ελεύθερη διάχυση, εξαιτίας των πεδησεων, που παρουσιάζονται κατά την επέμβαση του ηλεκτρικού ρεύματος. (Χάλαση ιοντικού νέφους, ηλεκτροφορητικό φαινόμενο).

Εάν από κάποια αιτία, σκόπιμα ή αυθόρμητα, η διάχυση των ιόντων στο διάλυμα επιταχυνθεί, ώστε να γίνεται γρηγορότερα από την όδευση των ιόντων του μετάλλου στο μέταλλο, τότε η διάβρωση από καθαρά χημικής φύσης μεταπίπτει σε ηλεκτροχημικής φύσης.

Ο μηχανισμός χημικής διάλυσης ισχύει : για την ομοιόμορφη χημική προσβολή και για διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή εξελίσσεται σε χημική .

➤ **Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου,**

Στην περίπτωση ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, πιστοποιούνται :

1. Στάδιο διάβρωσης με βελονισμούς (δημιουργίας εσοχής, βελονισμού, εγκοπής). Όταν δημιουργείται εσοχή, είτε από διάβρωση, είτε μηχανικά, θα πρέπει το μέταλλο ή το κράμα να έχει προδιάθεση για να πάθει διάβρωση με βελονισμούς.
2. Στάδιο εκκόλαψης (άγνωστου μηχανισμού). Μετά τη δημιουργία της εσοχής, υπάρχει ένα στάδιο εκκόλαψης, που κατά τη διάρκεια του η προώθηση της ρωγμής γίνεται πολύ αργά, αλλά σύγχρονα, στο εσωτερικό του μετάλλου πραγματοποιείται, κατά τρόπο που δεν έχει διευκρινιστεί αρκετά, η προετοιμασία του επόμενου σταδίου, που είναι η πολύ γρήγορη προώθηση της ρωγμής και η θραύση.
3. Στάδιο γρήγορης προώθησης της ρωγμής και ρήξη. Αν η εσοχή δημιουργηθεί από μηχανική κάκωση ή τεχνητά (εγκοπές), παρατηρούμε το στάδιο εκκόλαψης και τη γρήγορη προώθηση της ρωγμής και τη θραύση. Αν η εσοχή δημιουργηθεί από διάβρωση με βελονισμούς, παρατηρούμε το στάδιο δημιουργίας της εσοχής αυτής, την περίοδο εκκόλαψης και την γρήγορη προώθηση της ρωγμής και τη θραύση. Επισημαίνεται ότι, η περίοδος εκκόλαψης, όταν η εσοχή δημιουργείται από διάβρωση, είναι μικρότερη και η ταχύτητα προώθησης της ρωγμής, μεγαλύτερη.
4. Η ρήξη είναι περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική.
5. Γίνεται δεκτή η ύπαρξη ενεργού δρόμου:
  - i. Που προϋπάρχει και εκδηλώνεται, εξαιτίας της μηχανικής καταπόνησης (ισχύει συμπτωματικά σε μερικές περιπτώσεις και καλύπτεται από άλλους μηχανισμούς).
  - ii. Που δημιουργείται από τη μηχανική καταπόνηση (ισχύει συμπτωματικά σε μερικές περιπτώσεις και καλύπτεται από άλλους μηχανισμούς).
  - iii. Που δημιουργείται από ρόφηση και διάχυση ουσιών του διαβρωτικού περιβάλλοντος (ισχύει με βεβαιότητα για χάλυβες και μέταλλα ή κράματα, που το βραδύτερο στάδιο της προώθησης της ρωγμής είναι το ίδιο).
  - iv. Που δημιουργείται κατά το στάδιο διάβρωσης με βελονισμούς (δημιουργίας εσοχής, βελονισμού, εγκοπής) δηλ. κατά τη γρήγορη όδευση των κινητών άτακτων ιόντων, που προκαλούν αταξίες στα ακίνητα ιόντα (ισχύει με βεβαιότητα για κράματα αλουμινίου και μέταλλα ή κράματα, που βραδύτερο στάδιο της προώθησης της ρωγμής είναι το ίδιο).

6. Με την υγρασία τα ιόντα του μετάλλου υδρολύονται και μικραίνει το pH (δυνατό να εξελιχθεί σε χημική προσβολή).

Επισημαίνεται ότι για την αποκάλυψη που ακολουθείται εδώ, δεν μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει την ενέργεια ενεργοποίησης (που πάντως είναι δυνατό να υπολογιστεί) όπως στα άλλα δύο είδη διάβρωσης, όπου οι δράσεις (ηλεκτροχημικές ή χημικές ή φυσικές (διάχυση)) έχουν σαν αποτέλεσμα τη χημική αλλοίωση της επιφάνειας του μετάλλου, γιατί εδώ το αποτέλεσμα, η προώθηση της ρωγμής, είναι μηχανικό φαινόμενο.

#### ➤ Μηχανισμός εξάχνωσης

Ισχύει μόνο για τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση. Ως γνωστό, κατά την περιστροφή της έλικας του πλοίου ή των πτερυγίων αντλίας ή κατά τη στροβιλώδη ροή ρευστών σε σωλήνες, δημιουργείται υποπίεση, που οδηγεί σε εξάχνωση του μετάλλου και η ταχύτητα που μ' αυτή γίνεται η εξάχνωση, είναι μεγαλύτερη απ' την ταχύτητα οποιουδήποτε άλλου είδους διάβρωσης. Έτσι, το βραδύτερο στάδιο δεν μπορεί να έχει σχέση με ηλεκτροχημική ή χημική διάβρωση.

Η ταχύτητα εξάχνωσης εξαρτάται απ' τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων του μετάλλου ή του κράματος, απ' το μέγεθος της υποπίεσης, που δημιουργείται, απ' την τάση ατμών του μετάλλου και την επιφάνεια του.

## 4.2 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Για τα είδη των μηχανισμών Α,Β,Γ, παρουσιάζεται τόσο μεγαλύτερη επιτάχυνση της διάβρωσης, όσο πιο σύνθετο και διακυμαινόμενων συνθηκών είναι το διαβρωτικό περιβάλλον.

Η ταχύτητα της διάβρωσης επηρεάζεται από ηλεκτρικά ρεύματα (περιπατητικά, ηλεκτρισμός ατμόσφαιρας, ηλεκτρικές εκκενώσεις κ.λπ.).

Οι παραπάνω μηχανισμοί ισχύουν (σε γενικές γραμμές) και σε προ-ημιβιομηχανική ημιβιομηχανική και βιομηχανική κλίμακα· αλλά εναλλάσσονται μεταξύ τους και αλλάζει και η ταχύτητα τους, σε συνάρτηση με τμήμα της εγκατάστασης και την παραλλαγή των συνθηκών. Αυτό είναι εντονότερο όσο μεγαλώνει η κλίμακα.

## 5. ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

### 5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το βασικότερο χαρακτηριστικό του φαινομένου της διάβρωσης, είναι ο ιδιαίτερα τοποχρονικός και τοποχημικός χαρακτήρας του. Δηλαδή η ευαισθησία του, στις συνθήκες έκθεσης και στις εναλλαγές τους, την ποικιλία των μορφών του φαινομένου, καθώς και την ποικιλία των μεθόδων προστασίας και των συνθηκών που αυτές μπορούν να εφαρμοστούν.

Έτσι, στην περίπτωση που θέλουμε να προστατέψουμε από τη διάβρωση, μία εγκατάσταση η οποία αρχίζει τώρα να λειτουργεί, ή πιθανόν να λειτουργεί ήδη και η περίπτωση μοιάζει με αντίστοιχη, στην ίδια ή διαφορετική χώρα, δεν είναι δυνατή η εφαρμογή ούτε της ίδιας μεθόδου προστασίας, ακόμη και με τις ίδιες συνθήκες αλλά ούτε και ενδεχομένως, με διαφορετικές συνθήκες. Άρα σύμφωνα με όλα αυτά, συμπεραίνουμε ότι η προστασία από την διάβρωση δεν μπορεί να γίνει ούτε με συνταγές ούτε με μεταφορά γνώσεων από το εξωτερικό ή από παρόμοιες περιπτώσεις, χωρίς προσαρμογή.

Επιβάλλεται για κάθε περίπτωση η πραγματοποίηση μελέτης εργαστηριακής, προημιβιομηχανικής και βιομηχανικής κλίμακας (αν κριθεί απαραίτητο) μετά από συλλογή ποιοτικών και ποσοτικών στοιχείων *in situ*. Η μελέτη σε αυτές τις περιπτώσεις έχει όλα τα χαρακτηριστικά πρωτότυπης έρευνας.

Όλες οι παραπάνω διαδικασίες είναι αναγκαίο να γίνουν και αυτό γιατί αν και απαιτείται ο *in situ* έλεγχος, απαγορεύεται όμως η *in situ* μακροχρόνια δοκιμή μεθόδου ή των συνθηκών εφαρμογής της, πάνω στις ίδιες τις εγκαταστάσεις. Αυτό συμβαίνει γιατί υπάρχει ο κίνδυνος της γρήγορης ή ακόμη και ολικής καταστροφής της εγκατάστασης, από εφαρμογή μη κατάλληλης μεθόδου ή κατάλληλης, αλλά με λάθος συνθήκες.

Καταλαβαίνουμε ότι για να εφαρμόσουμε σε κάθε περίπτωση την κατάλληλη και με κατάλληλες συνθήκες μέθοδο προστασίας, απαιτείται η λεπτομερειακή γνώση της αποτελεσματικότητας αλλά και ιδιαίτερα των κινδύνων που μπορεί να έχει ως συνέπεια καθεμία από αυτές. Ακόμα απαιτείται η πολύ καλή γνώση της φυσικοχημείας, της μεθοδολογίας της έρευνας και την μεθοδολογία της εύρεσης του είδους της διάβρωσης και του μηχανισμού της. Τότε μόνο μπορούμε να προσπαθήσουμε να θέσουμε υπό έλεγχο το φαινόμενο και να το επιβραδύνουμε.



## 5.2 ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΤΟΥ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ

Υπάρχουν πάρα πολλοί παράγοντες που υπεισέρχονται στη μελέτη σχεδιασμού μιας κατασκευής και που θα πρέπει ενδεχομένως να λαμβάνονται υπόψη, αλλά ο παράγοντας της διάβρωσης πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη. Η αντιδιαβρωτική προστασία αρχίζει, κάνοντας τον κατάλληλο σχεδιασμό, μιας μεταλλικής κατασκευής. Έτσι με μικρές παρεμβάσεις στο σχεδιασμό των κατασκευών, μπορεί να περιορισθεί σημαντικά η διάβρωση των κατασκευών. Όμως πολλές κατασκευές φαίνεται σαν να έχουν σχεδιασθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να υποβοηθείται η διάβρωση αντί να εμποδίζεται.

Το πρώτο πράγμα που πρέπει να προσέξουμε, κατά το στάδιο του σχεδιασμού, είναι ο προσδιορισμός της διάρκειας ζωής της κατασκευής και στην συνέχεια, να επιλεγεί η μέθοδος προστασίας που θα χρησιμοποιηθεί. Στην περίπτωση που η μέθοδος προστασίας που θα επιλεγεί, έχει μικρότερη διάρκεια ζωής από την κατασκευή, θα πρέπει να προβλεφθεί, κατά το σχεδιασμό, τρόπος ανανέωσης της προστασίας. Θα πρέπει επίσης να γίνει πρόβλεψη κατά το σχεδιασμό ώστε να υπάρχει εύκολη πρόσβαση στα σημεία της εγκατάστασης που απαιτείται συχνή επιθεώρηση ή συντήρηση ή ακόμη και αντικατάσταση εξαρτημάτων.

Επίσης, κατά το στάδιο σχεδιασμού μιας κατασκευής, και πριν ακόμη εφαρμοστεί κάποια μέθοδος προστασίας, θα πρέπει να αποφεύγονται παράγοντες που επιταχύνουν τη διάβρωση, έτσι ώστε να μπορούμε να περιορίσουμε την διάβρωση όσο το δυνατόν περισσότερο. Σε προηγούμενο κεφάλαιο, είχαμε δει τους παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν και επιταχύνουν την διάβρωση. Λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους παράγοντες και παίρνοντας μέτρα κατά αυτών, ή και αποφεύγοντας τους, μπορούμε να περιορίσουμε τη διάβρωση.

Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν και επιταχύνουν την διάβρωση και που θα πρέπει να λάβουμε υπ' όψη μας, είναι οι παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης, καθώς και το περιβάλλον που αυτή θα λειτουργήσει. Οι παράγοντες αυτοί θα πρέπει να αποφεύγονται όταν θέλουμε να προστατέψουμε από τη διάβρωση μία εγκατάσταση, η οποία αρχίζει τώρα να λειτουργεί ή πιθανόν να λειτουργεί ήδη και είτε προβλέπεται προστασία είτε και αν ακόμη δεν προβλέπεται.

### 5.2.1 Παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης

Ανεξάρτητα από το είδος της διάβρωσης, το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος και το είδος του μηχανισμού, που ισχύει πριν, κατά, ή μετά, την κατασκευή ενός μηχανήματος ή μιας εγκατάστασης κ.λπ., από μέταλλα ή κράματα, ελέγχεται η ύπαρξη και ρυθμίζονται οι ακόλουθοι παράγοντες, που επιταχύνουν την διάβρωση. Ως προς τους παράγοντες, που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης, θα πρέπει να αποφεύγονται :

- **Αποφυγή γεωμετρικών μακροσκοπικών και μικροσκοπικών επιφανειακών ανωμαλιών, πλαστικών παραμορφώσεων, αταξιών δομής, εσωτερικών μηχανισμών τάσεων :** Πρέπει να αποφεύγονται όσο είναι αυτό δυνατό τα αιχμηρά άκρα, σε μηχανήματα και εγκαταστάσεις, για να αποφύγουμε έτσι μακροσκοπικές γεωμετρικές ανωμαλίες και την συγκέντρωση ηλεκτρικών δυναμικών γραμμών. Γι'αυτό θα πρέπει, τα άκρα αυτά, όπως και κάθε περατωτικό άκρο, να καταλήγουν σε καμπύλες και όχι σε γωνίες. Επιβάλλεται ακόμη για τους ίδιους λόγους και για την αποφυγή δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων, ο περιορισμός ή η εξάλειψη μικροσκοπικών επιφανειακών ανωμαλιών, πλαστικών παραμορφώσεων, εσωτερικών μηχανικών τάσεων γενικά, κάθε είδους αταξιών δομής από μηχανικές ή θερμικές κατεργασίες και γι'αυτό θα πρέπει να γίνεται ανόπτηση και ηλεκτρολυτική λείανση. Επίσης πρέπει να αποφεύγονται σχήματα (λ.χ. χαραγές), που μπορεί να κατακρατούν υγρά ή υγρασία.
- **Αποφυγή επαφής δύο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων.** Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την παρεμβολή κατάλληλου μονωτικού του ηλεκτρισμού όπως το λάστιχο, το πλαστικό, βερνίκι. Σε περίπτωση σωλήνων από διαφορετικά μέταλλα, να παρεμβάλλεται φλάντζα.
- **Αποφυγή επιφανειακής ανομοιογένειας.** Πρέπει να αποφύγουμε κάθε τοπική επιφανειακή ανομοιογένεια, που μπορεί ενδεχομένως να οφείλεται σε ορυκτέλαιο, σκόνη, κατακάθιση λάσπης ή ιζήματα κ.τ.λ.
- **Αποφυγή τριεπιφανειών.** Όπου έχουμε τριεπιφάνειες θα πρέπει να παρεμβάλλεται μονωτικό του ηλεκτρισμού (λάστιχο ή πλαστικό ή βερνίκι, ακόμη και κατάλληλα κατεργασμένο ξύλο).
- **Αποφυγή ελαστικών παραμορφώσεων.** Σε περίπτωση, που τμήμα μηχανής, κινείται περιστρέφεται κ.τ.λ. θα πρέπει, με κατάλληλο αξονισμό ή σχεδιασμό του, να ελαττωθούν όσο γίνεται, οι ελαστικές παραμορφώσεις.
- **Αποφυγή περιπατητικών ρευμάτων.** Πρέπει να αποφεύγονται, διαφυγές ηλεκτρικών ρευμάτων και για την καταπολέμησή τους, τα μηχανήματα και οι εγκαταστάσεις, πρέπει να γειώνονται. Γείωση επίσης απαιτείται και σε σωλήνες, που σε αυτούς κυκλοφορούν ρευστά με μεγάλη ταχύτητα, και για ένα άλλο λόγο, τα ρευστά και οι σωλήνες φορτίζονται ηλεκτρικά (δυναμικό ροής) και εκτός από τον κίνδυνο αυξημένης διάβρωσης, υπάρχει κίνδυνος έκρηξης, αν τα ρευστά είναι εύφλεκτα (πετρέλαιο, βενζίνη κ.τ.λ.)
- **Αποφυγή υψηλών θερμοκρασιών.** Επειδή η διάβρωση επιταχύνεται με υψηλές θερμοκρασίες, πρέπει να αποφεύγονται όπου και όσο είναι αυτό δυνατό.

- **Να λαμβάνεται υπόψη η διόγκωση κατά τη διάβρωση.** Ο τρόπος αντιμετώπισης της διόγκωσης (όπου αυτό δεν έχει ως συνέπεια την κακή συνάφεια του μετάλλου με το υλικό) είναι η παρεμβολή μεταξύ μετάλλου και υλικού, κάποιου υλικού που μπορεί να ρηγματωθεί, όπως είναι ο μόλυβδος ή το λάστιχο, που μπορεί να δεχθεί και να περιορίσει τις μηχανικές τάσεις από διόγκωση.

Στην περίπτωση που δεν μπορούμε να αποφύγουμε την ύπαρξη ορισμένων από τους παραπάνω παράγοντες, συνίσταται, ο όσο το δυνατό περιορισμός τους και ο εντοπισμός των σημείων της κατασκευής, όπου αυτά υπάρχουν, έτσι ώστε να ληφθούν επιπλέον προστατευτικά μέτρα.

### 5.2.2 Παράγοντες που επιδρούν στο περιβάλλον της διάβρωσης

Ως προς τους παράγοντες που επιδρούν στο περιβάλλον της διάβρωσης που αυτή θα λειτουργήσει, θα πρέπει να αποφεύγονται :

#### 1. Αποφυγή εναλλαγής του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Πρέπει να αποφεύγεται:

- Η εναλλασσόμενη διοχέτευση, με τους ίδιους σωλήνες, διαφορετικών υγρών.
- Η εκκένωση κυκλώματος κυκλοφορίας υγρού, κατά την αναστολή λειτουργίας του, εκτός αν αυτό επιβάλλεται για λόγους επισκευής του ίδιου του κυκλώματος.
- Η εκκένωση λεβήτων και η παραμονή τους αχρησιμοποίητων για μεγάλο χρονικό διάστημα.

#### 2. Αποφυγή παρουσίας διαλυμένου οξυγόνου αν πρόκειται για υγρό περιβάλλον.

Επιβάλλεται η απαέρωση για την απομάκρυνση του οξυγόνου κυρίως σε περιβάλλοντα όπου μπορούμε να επέμβουμε, όπως για περιορισμένο (τεχνητό) διαβρωτικό περιβάλλον (κλειστό κύκλωμα θέρμανσης ή ψύξης, χημικά μέσα) ή για περιορισμένο φυσικό (παροχέτευση πόσιμου νερού κ.τ.λ.). Σε ορισμένες περιπτώσεις το οξυγόνο δρα ανασταλτικά, όπως στην περίπτωση των χαλύβων και του τιτανίου, που τα παθητικοποιεί.

#### 3. Πρέπει να γίνεται ρύθμιση του pH στην περιοχή όπου το μέταλλο μετέχει περισσότερο.

Μπορούμε να επέμβουμε κυρίως σε περιορισμένο διαβρωτικό περιβάλλον (τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον), όπως στην περίπτωση κλειστού κυκλώματος θέρμανσης ή ψύξης, τότε πρέπει να προτιμάται αποσταγμένο νερό, επειδή έχει μικρή αγωγιμότητα. Όπου δεν μπορούμε να μικρύνουμε την αγωγιμότητα (χημικά μέσα), πρέπει αν αυτό δεν επηρεάζει την αριστοποίηση της δράσης να ρυθμιστεί το pH με ρυθμιστικά διαλύματα σε όρια, που δεν προκαλούν χημική προσβολή των παθητικών οξειδίων ή και του μετάλλου.

## 5.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

### 5.3.1 Γενικά

Η ευπάθεια των μετάλλων στην διάβρωση, είναι το σοβαρότερο μειονέκτημα τους, εν αντιθέσει με τα όσα πλεονεκτήματα που αυτά ενδεχομένως να παρουσιάζουν. Για την αντιμετώπιση της, χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι προστασίας, ανάλογα με την κάθε περίπτωση, λαμβάνοντας πάντα υπόψη, τον τοποχρονικό και τοποχημικό χαρακτήρα, του φαινομένου της διάβρωσης. Όπως έχω αναφέρει και πιο πάνω, πριν την εφαρμογή οποιασδήποτε μεθόδου προστασίας πρέπει πάντα να λαμβάνουμε υπόψη τους παράγοντες που επιταχύνουν την διάβρωση κατά το στάδιο σχεδιασμού μιας εγκατάστασης, και στην συνέχεια και αφού κρίνεται αναγκαίο, περνάμε, στα μέτρα προστασίας.

Βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή οποιασδήποτε μεθόδου προστασίας από τη διάβρωση είναι η εξακρίβωση του είδους της διάβρωσης και εξέταση με προσοχή των διαφόρων συνθηκών που επικρατούν στο διαβρωτικό περιβάλλον. Και πάλι δεν μπορούμε να έχουμε τέλεια προστασία, γιατί ο έλεγχος του φαινομένου είναι δύσκολη υπόθεση, μιάς και παρατηρείται συνήθως έντονη διακύμανση των συνθηκών της διάβρωσης καθώς επίσης και λόγω του τοποχημικού και τοποχρονικού χαρακτήρα της. Έτσι λαμβάνοντας υπόψη μας τα παραπάνω ακολουθούμε την παρακάτω πορεία, σε πρώτη τουλάχιστον φάση, στην περίπτωση που θέλουμε να προστατέψουμε μία εγκατάσταση ή κατασκευή :

- Επιλογή των κατάλληλων υλικών.
- Έλεγχος των ιδιοτήτων των υλικών, ως προς τη διάβρωση καθώς και του διαβρωτικού περιβάλλοντος με διάφορες μετρήσεις.
- Εξακρίβωση του είδους της διάβρωσης, που έπαθε ή πιθανόν να πάθει η εγκατάσταση.
- Άσκηση γενικής εποπτείας στην εγκατάσταση και περιορισμός ή εξάλειψη των γενικών συνθηκών που επιταχύνουν τη διάβρωση.
- Έλεγχος μετά την προηγούμενη επέμβαση ότι αυτή πράγματι οδήγησε σε περιορισμό της προδιάθεσης για διάβρωση.
- Εκλογή της κατάλληλης μεθόδου προστασίας με την βοήθεια των χαρακτηριστικών των διαφόρων μεθόδων προστασίας.
- Έλεγχος της ορθότητας της εκλογής του είδους της μεθόδου σε εργαστηριακή, προημιβιομηχανική και ημιβιομηχανική κλίμακα.
- Εντοπισμός των συνθηκών εφαρμογής της μεθόδου που επιλέχθηκε σε εργαστηριακή, προημιβιομηχανική και ημιβιομηχανική κλίμακα .

- Εφαρμογή της μεθόδου που επιλέχθηκε στην εγκατάσταση και άμεσος έλεγχος της ορθότητας και των αποτελεσμάτων λόγω της εφαρμογής της.

Έχει αποδειχθεί, με το μηχανισμό που έχει αποκαλυφθεί, με εξαίρεση τη μηχανική σπηλαιώδη διάβρωση και μερικές περιπτώσεις της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση (μετά το αρχικό στάδιο της δημιουργίας εσοχής), ότι το αίτιο της διάβρωσης είναι το αποκαθιστάμενο δυναμικό, ενισχυμένο από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργείται ανάμεσα στις μεταλλικές εγκαταστάσεις ή κατασκευές, που διαβρώνονται, και το διαβρωτικό περιβάλλον, με μέτρο της ταχύτητας διάβρωσης, την ένταση του ρεύματος διάβρωσης.

Έτσι με τις μεθόδους προστασίας, που επινοήθηκαν, επιδιώκεται η έμμεση, ή η άμεση ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης, ή και ελάττωση, της έντασης της διάβρωσης. Οι μέθοδοι αυτές είναι γενικοί και εφαρμόζονται σε όλα τα είδη διάβρωσης, εκτός από τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως και ειδικές, για κάθε είδος διάβρωσης που σε αυτές περιλαμβάνονται και οι περιπτώσεις αυτές και περιγράφονται πιο κάτω.

Τονίζεται ότι αν το μέταλλο δεν είναι προστατευμένο, η διάβρωση εξαρτάται ιδιαίτερα από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, ενώ αν είναι προστατευμένο, η διάβρωση εξαρτάται ιδιαίτερα από το παραπάνω γενικευμένο δυναμικό.

## 5.3.2 Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης

### 5.3.2.1 Άμεσες μέθοδοι καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης

Όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω το αίτιο της διάβρωσης είναι το αποκαθιστάμενο δυναμικό, ενισχυμένο από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργείται ανάμεσα στις μεταλλικές εγκαταστάσεις ή κατασκευές, που διαβρώνονται, και το διαβρωτικό περιβάλλον. Με τις άμεσες μεθόδους καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης, προσπαθούμε να καταπολεμήσουμε το δυναμικό διάβρωσης άμεσα, ελαττώνοντας το δυναμικό διάβρωσης των μετάλλων ή των κραμάτων, έτσι που αυτά να συμπεριφέρονται σαν να είχαν μικρότερη προδιάθεση για διάβρωση, στην περίπτωση βέβαια, που οι μέθοδοι εφαρμοστούν σωστά, και για αυτό η προστασία με τις άμεσες μεθόδους, είναι αρκετά αποτελεσματική. Στις άμεσες μεθόδους προστασίας από την διάβρωση, περιλαμβάνονται:

- **Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων**
- **Καθοδική προστασία**
  - α. **Καθοδική προστασία θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια.**

**β. Καθοδική προστασία από εξωτερική ηλεκτρική τάση.**

- **Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες.**
- **Καθοδική προστασία από ακίδες- δίοδους.**

Σύντομη περιγραφή των μεθόδων αυτών θα γίνει στην συνέχεια.

### **5.3.2.2 Έμμεσες μέθοδοι καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης**

Στις έμμεσες μεθόδους προστασίας από την διάβρωση, με καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης, περιλαμβάνεται μια σειρά επιφανειακών επεξεργασιών των μετάλλων και των κραμάτων, που οδηγούν στη δημιουργία πάνω τους επιστρωμάτων άλλων φυσικών ή χημικών ιδιοτήτων. Το δυναμικό διάβρωσης των επιστρωμάτων αυτών, είναι μικρότερο γιατί οι ουσίες είναι ευγενέστερες ή παθητικότερες. Γίνεται δηλαδή κάλυψη με ουσίες που έχουν προδιάθεση για διάβρωση μικρότερη από το αρχικό μέταλλο ή κράμα. Στις έμμεσες μεθόδους προστασίας από την διάβρωση, περιλαμβάνονται :

- **Εναζώτωση, φωσφάτωση, ενανθράκωση - Χρήση Laser και πλάσματος.**
- **Κάλυψη των χαλύβων με  $Fe_3O_4$  και των κραμάτων αλουμινίου με  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  .**
- **Ανοδική προστασία.**
- **Επιμεταλλώσεις.**

Σύντομη περιγραφή των τριών πρώτων μεθόδων θα γίνει στην συνέχεια, (κεφάλαιο 6) και ειδικότερη αναφορά, στις επιμεταλλώσεις στο 7<sup>ο</sup> κεφάλαιο.

### **5.3.3 Καταπολέμηση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης**

Στις μεθόδους αυτές η βασική ιδιότητα των ουσιών ή των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται είναι η αυξημένη ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζουν, με αποτέλεσμα, με την παρουσία τους στην επιφάνεια της κατασκευής, να έχουμε μείωση άμεσα, του ρεύματος διάβρωσης άρα και έμμεση, (σύμφωνα με τον νόμο του Ohm), ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης. Πρόκειται δηλαδή για ουσίες που έχουν, μονωτικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Βασικός παράγοντας της λειτουργίας μιας τέτοιας ουσίας είναι το πόσο καλά έχει προσφουθεί στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος, και επιπλέον οι καλές μηχανικές ιδιότητες της, πχ. αντοχή σε κρούση. Έτσι η επιφάνεια του μετάλλου πρέπει να έχει τέτοια τραχύτητα έτσι ώστε να επιτευχθεί η σωστή πρόσφυση της ουσίας. Η συνήθης προετοιμασία της επιφάνειας του μετάλλου είναι η ψηγματοβολή που ταυτόχρονα παρέχει και καθαρισμό της επιφάνειας. Οι βασικές κατηγορίες των ουσιών είναι:

- α. τα αντιδιαβρωτικά χρώματα**

## β. άλλες καλυπτικές ουσίες

Ο διαχωρισμός αυτός εξαρτάται από τη φύση των ουσιών αλλά βασικά από τον τρόπο με τον οποίο αυτές τοποθετούνται στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος. Έτσι στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ουσίες που μπορούν να τοποθετηθούν με επίχριση ή ψεκασμό, δηλαδή ουσίες υγρές, που στερεοποιούνται με πολυμερισμό ή διαλυτές σε διαλυτά μέσα. Οι τελευταίες δεν τοποθετούνται σε πολλαπλά στρώματα. Ενώ στη δεύτερη περίπτωση υπάγονται ουσίες που μπορούν να τοποθετηθούν μόνο ή και με συνέλαση ή με δημιουργία κενού. Πάντως ορισμένες ουσίες ανήκουν και στις δύο κατηγορίες. Ένα άλλο πλεονέκτημα αυτών των ουσιών είναι και η προστασία της επιφάνειας από προσβολή της, καθώς δρουν μονωτικά, δεν επιτρέπουν δηλαδή την επαφή της επιφάνειας του μετάλλου ή του κράματος με το διαβρωτικό περιβάλλον. Τέτοιες ουσίες (αντιδιαβρωτικά χρώματα και άλλες καλυπτικές ουσίες) είναι:

- Οργανικές ουσίες
  - I. Ελαστομερή - Φυσικό και συνθετικό λάστιχο κ.α.
  - II. Θερμοπλαστικά - Άσφαλτος και πίσσα κ.α.
  - III. Θερμοσκληρυνόμενα, Εποξικές ρητίνες κ.α.
- Ανόργανες ουσίες,  $Pb_3O_4$  (μίνιο) κ.α.

### 5.3.4 Σύνθετες Μέθοδοι

Οι σύνθετοι μέθοδοι αναφέρονται σε συνδυασμό των παραπάνω μεθόδων προστασίας. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι ο σωστός σχεδιασμός μιας σύνθετης μεθόδου προστασίας, που θα έχει λάβει υπόψη της το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, το είδος της διάβρωσης και το είδος του μηχανισμού της, θα οδηγήσει στη μέγιστη προστασία από τη διάβρωση. Ενδεικτικά αναφέρουμε την καθοδική προστασία με εξωτερική τάση που αναπροσαρμόζεται, μεταυτόχρονη χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων.

Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι υπάρχουν μέθοδοι προστασίας, οι οποίες εφαρμόζονται ανάλογα με τον μηχανισμό της διάβρωσης και το είδος της διάβρωσης που εμφανίζεται στην κατασκευή.

Στην συνέχεια γίνεται μια σύντομη περιγραφή των μεθόδων προστασίας που αναφέρθηκαν προηγουμένως χωρίς όμως να γίνεται εκτενής αναφορά.

## 5.4 ΑΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως κατά τις έμμεσες μεθόδους καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης, καλύπτεται η επιφάνεια των μετάλλων και των κραμάτων, με υλικά μικρότερου δυναμικού διάβρωσης, χωρίς όμως να μειωθεί το δυναμικό διάβρωσης των ιδίων των μετάλλων και των κραμάτων που προστατεύονται. Αποτέλεσμα των μεθόδων αυτών είναι βέβαια η σχετική καθυστέρηση της διάβρωσης, αλλά και κάποιες επιπτώσεις, όπως διάβρωση με βελονισμούς, ρήξη των επιστρωμάτων και εκδήλωση της αρχικής προδιάθεσης των μετάλλων ή των κραμάτων για διάβρωση και μάλιστα ενισχυμένης από το δυναμικό μετάλλου-επιστρώματος.

Με τις άμεσες μεθόδους καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης, ελαττώνεται το δυναμικό διάβρωσης των μετάλλων ή των κραμάτων, έτσι που αυτά συμπεριφέρονται σαν να είχαν μικρότερη προδιάθεση για διάβρωση, αν βέβαια οι μέθοδοι εφαρμοστούν σωστά, και για αυτό η προστασία με αυτές είναι αποτελεσματικότερη. Στις άμεσες μεθόδους προστασίας από την διάβρωση, περιλαμβάνονται :

### 5.4.1 Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων

Κατά τη μέθοδο αυτή τοποθετούνται πλάκες ανοδικότερου μετάλλου πάνω στη γυμνή επιφάνεια μιας κατασκευής. Επειδή απαιτείται τέλεια ηλεκτρική επαφή ανάμεσα στις πλάκες αυτές και στην επιφάνεια που προστατεύεται, η επιφάνεια πρέπει να έχει από πριν καθαριστεί και απολιπανθεί πάρα πολύ καλά.

Τα ανοδικότερα αυτά μέταλλα αποκτούν αυθόρμητα αρνητικό δυναμικό ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Αρνητικά ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον, είναι φορτισμένα αυθόρμητα και η κατασκευή από χάλυβα που πρόκειται να προστατευτεί. Το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο επειδή είναι ανοδικότερα από τον χάλυβα, φορτίζονται εντονότερα αρνητικά. Έτσι, ο χάλυβας φορτίζεται θετικά ως προς τα μέταλλα αυτά με αποτέλεσμα να επιβάλλεται από τα ανοδικότερα μέταλλα, στο χάλυβα αντίστροφο δυναμικό, από το δυναμικό διάβρωσης του, και το τελευταίο να ελαττώνεται. Ταυτόχρονα, εξαιτίας του γαλβανικού στοιχείου, που αναφέρθηκε, το ανοδικότερο μέταλλο οξειδώνεται και καταναλίσκεται περισσότερο, παρά αν ήταν μόνο του. Έτσι η διάρκεια της προστασίας συνεχίζεται, όσο υπάρχει το ανοδικό μέταλλο. Πριν λοιπόν την τέλεια κατανάλωση του πρέπει να προστεθεί νέο μέταλλο. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, είναι προφανές ότι το μέγεθος της ελάττωσης του δυναμικού διάβρωσης της κατασκευής που προστατεύεται,



εξαρτάται από το δυναμικό διάβρωσης ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον, από το είδος του ανοδικότερου μετάλλου και από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας κατασκευής.

Η μέθοδος εφαρμόζεται αποκλειστικά και μόνο σε ηλεκτροχημικής φύσης διάβρωση. Σε χημική διάβρωση, εξαιτίας της παρουσίας χημικών διαβρωτικών μέσων πραγματοποιείται τόσο γρήγορα η κατανάλωση των θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων, ώστε η μέθοδος είναι αντικονομική.

Η μέθοδος προστασίας με θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια μπορεί να εφαρμοστεί και για μη αγωγίμο διαβρωτικό περιβάλλον, και είναι αποτελεσματικότερη από τις μεθόδους επιστρωμάτων, γιατί ελαττώνει το ίδιο το δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου ή του κράματος που προστατεύεται, καθώς επίσης και γιατί το ποσόν των ηλεκτροδίων (όχι σε επιφάνεια, αλλά σε πάχος) που θυσιάζονται, είναι πολύ μεγαλύτερο από εκείνο των επιστρωμάτων και επόμενα, η προστασία διαρκεί περισσότερο χρόνο.

Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι με τη μέθοδο αυτή δεν μπορεί να μηδενιστεί το δυναμικό διάβρωσης και δεν μπορεί να αναπροσαρμοστεί το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ανάλογα με τη διακύμανση του δυναμικού διάβρωσης, που προέρχεται από την διακύμανση των ιδιοτήτων του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

#### 5.4.2 Καθοδική προστασία

Με τον όρο καθοδική προστασία εννοούμε την τεχνητή μετατροπή σε καθόδους, των μετάλλων που θέλουμε να προστατέψουμε και που στην αρχή ήταν άνοδοι. Κατά την μέθοδο αυτή φορτίζουμε αρνητικά την εγκατάσταση που θέλουμε να προστατέψουμε. Έτσι ενώ πριν η εγκατάσταση ήταν άνοδος γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή αρνητικός οξειδωτικός πόλος, αυτή γίνεται κάθοδος ηλεκτρολυτικού κελιού δηλαδή αρνητικός αναγωγικός πόλος. Αυτό σημαίνει ότι η εγκατάσταση εξακολουθεί να είναι αρνητικά φορτισμένη όπως και πριν την εφαρμογή της προστασίας αλλά η δράση αντιστρέφεται : έχει προδιάθεση να πάθει αναγωγή και όχι οξείδωση. Οπότε η μέθοδος αυτή δεν ελαττώνει μόνο το δυναμικό διάβρωσης αλλά και το αντιστρέφει.

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

##### ➤ Καθοδική προστασία με θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια:

Κατά τον τρόπο αυτό εφαρμογής της μεθόδου, χρησιμοποιούμε αναλώσιμα κομμάτια από μέταλλα που είναι πολύ ανοδικά και που τοποθετούνται σε κατάλληλα σημεία, ώστε να φθαρούν και να μεταβάλουν με τον τρόπο αυτό το μέταλλο που θέλουμε να προστατέψουμε, σε κάθοδο. Συγκεκριμένα τοποθετείται μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον

σειρά πλακών από μέταλλο ανοδικότερο από το προς προστασία μέταλλο. Οι πλάκες συνδέονται με την κατασκευή, χωριστά η κάθε μία, με τη βοήθεια εξωτερικά μονωμένων αγωγών και με την παρεμβολή αντίστασης.

Το ανοδικότερο μέταλλο φορτίζεται αρνητικότερα από την κατασκευή και τα ηλεκτρόνια ρέουν προς την εγκατάσταση και την μετατρέπουν σε αρνητικό πόλο ηλεκτρολυτικού κελιού, όπου πραγματοποιείται αναγωγή. Έτσι η εγκατάσταση προστατεύεται, ενώ το ανοδικότερο μέταλλο θυσιάζεται, εξαιτίας της απώλειας ηλεκτρονίων και της δημιουργίας διαλυτών ιόντων του μετάλλου.

➤ **Καθοδική προστασία από εξωτερική ηλεκτρική τάση.**

Κατά τον τρόπο αυτό της καθοδικής προστασίας, ο αρνητικός πόλος πηγής συνεχούς ρεύματος συνδέεται με τη βοήθεια μονωμένων εξωτερικά παράλληλων αγωγών, με την εγκατάσταση και ο θετικός πόλος με αδρανή παράλληλα ηλεκτρόδια, συνήθως από γραφίτη ή επιλευκοχρυσομένο τιτάνιο, που τοποθετούνται μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον. Ο μηχανισμός δράσης είναι ακριβώς ίδιος με αυτόν που περιγράφηκε παραπάνω.

Η εφαρμογή της μεθόδου και με τους δύο τρόπους, απαιτεί εξαιρετικά μεγάλη προσοχή, γιατί αν εφαρμοστεί με λανθασμένες συνθήκες, η αύξηση της καθοδικότητας της εγκατάστασης πάνω από ορισμένο όριο (*υπερπροστασία*) μεγαλώνει εξαιρετικά την ταχύτητα της διάβρωσης.

Η μέθοδος εφαρμόζεται και για ηλεκτροχημική και για χημική διάβρωση και μόνο εάν το διαβρωτικό περιβάλλον είναι σχετικά αγωγίμο.

Η καθοδική προστασία από εξωτερική ηλεκτρική τάση είναι αποτελεσματικότερη από όλες τις μεθόδους προστασίας, και ιδιαίτερα αν συνδυαστεί με την χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων.

Από τους δύο τρόπους εφαρμογής της καθοδικής προστασίας, ο δεύτερος (με εξωτερική τάση) είναι καλύτερος γιατί η αυτόματη αναπροσαρμογή της καθοδικής τάσης είναι πιο εύκολη και δεν χρειάζεται, όπως στον πρώτο τρόπο, η συχνή αντικατάσταση των ανόδων, γιατί αυτές είναι αδρανείς και δεν θυσιάζονται.

Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι, για την εφαρμογή της πρέπει να γίνει προηγουμένως λεπτομερειακή εργαστηριακή προ-ημιβιομηχανική διερεύνηση για τον καθορισμό των ορίων της καθοδικής τάσης και για μεγάλες διακυμάνσεις των ιδιοτήτων του διαβρωτικού περιβάλλοντος, ή καταλληλότητα της καθοδικής τάσης πετυχαίνεται με δαπανηρό τρόπο.

### 5.4.3 Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες.

Πρόκειται για μια νέα μέθοδο προστασίας από την διάβρωση, που ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων της καθοδικής προστασίας.

Στην μέθοδο αυτή, ενεργειακά αναβαθμισμένο οξειδίο του μαγνησίου (*S/MAC*) αναμειγμένο με κονία σκυροδέματος φορτίζει αρνητικά την κατασκευή (η ηλεκτρική επαφή γίνεται με την επαφή μεταξύ των κόκκων και την επαφή του με την εγκατάσταση). Κατά την λειτουργία της μεθόδου ελαττώνονται αταξίες και η μεταβολή του χημικού δυναμικού μετατρέπεται σε ηλεκτρικό έργο.

Η μέθοδος αυτή δεν εφαρμόζεται ακόμη, όμως τα πρόσφατα αποτελέσματα της από την εργαστηριακή εφαρμογή της ως αντιδιαβρωτικού χρώματος για τα πλοία προδικάζουν την ευρύτερη εφαρμογή τους.

### 5.4.4 Καθοδική προστασία από ακίδες-διόδους.

Πρόκειται και εδώ για μια νέα μέθοδο προστασίας από την διάβρωση, που ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων της καθοδικής προστασίας που βρίσκεται σε στάδιο προ-ημιβιομηχανική και ημιβιομηχανική κλίμακας.

Με τη μέθοδο αυτή γίνεται εκμετάλλευση του ατμοσφαιρικού ηλεκτρισμού. Έτσι δεν θυσιάζονται άνοδοι, ρεύμα ή αταξίες. Αποδείχθηκε ότι ανάμεσα σε ένα αλεξικέραυνο ή μεταλλική ακίδα, που συνδέεται με ένα μεταλλικό δοκίμιο και την ατμόσφαιρα, εναλλάσσεται ηλεκτρισμός, που ανάλογα με την κατεύθυνση του -έξοδος ηλεκτρονίων από την ακίδα ή είσοδος ηλεκτρονίων- μεγαλώνει ή μικραίνει την ταχύτητα της διάβρωσης του δοκιμίου αντίστοιχα. Το φαινόμενο εξαρτάται από τη σχετική φόρτιση γης-ατμόσφαιρας και είναι εποχιακό.

## 5.5 ΕΜΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

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

### 5.5.1 Εναζώτωση, φωσφάτωση, ενανθράκωση - Χρήση Laser και πλάσματος

Κατά την εναζώτωση γίνεται διοχέτευση ατμών αμμωνίας, στην επιφάνεια θερμού χάλυβα. Οι ατμοί αυτοί διασπώνται σε άζωτο και υδρογόνο με την καταλυτική επίδραση του σιδήρου και σχηματίζεται ένα στρώμα νιτριλίων. Τα νιτρίλια δεν είναι αγωγίμα, αλλά το δυναμικό διάβρωσης τους είναι μικρότερο από αυτό του μετάλλου και επομένως το στρώμα των νιτριλίων, είναι αυτό που παθαίνει την διάβρωση. Με τον τρόπο αυτό έχουμε μερική προστασία του μετάλλου.

Στην ίδια κατηγορία μεθόδων και για τους ίδιους λόγους ανήκουν και οι μέθοδοι ενανθράκωσης και φωσφάτωσης της μεταλλικής επιφάνειας.

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

### 5.5.2 Κάλυψη των χαλύβων με $Fe_3O_4$ και των κραμάτων αλουμινίου με $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

Πρόκειται για μια ειδική μέθοδο ειδικής έμμεσης καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης που αναφέρεται στη δημιουργία οξυγονούχων στρωμάτων στην επιφάνεια ορισμένων μετάλλων και κραμάτων.

Μεγάλη εφαρμογή έχει η δημιουργία επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου  $Fe_3O_4$ , στην επιφάνεια των χαλύβων και υδρίτη του τριοξειδίου του αργιλίου  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , στην επιφάνεια των κραμάτων αργιλίου.

Είναι γνωστό βέβαια ότι τα προαναφερθέντα οξείδια, παράγονται κατά την αυθόρμητη διάβρωση των αντίστοιχων κραμάτων, με τη διαφορά ότι κατά την αυθόρμητη αυτή παραγωγή των οξειδίων, οι συνθήκες είναι τυχαίες, πράγμα που οδηγεί στην παραγωγή οξειδίων με εσωτερικές μηχανικές τάσεις και με ενεργά κέντρα. Δηλαδή έχουμε προδιάθεση ρήξης και δημιουργίας εσοχών, καθώς και την πραγματοποίηση μη ομοιόμορφης διάβρωσης πράγμα που δεν επιθυμούμε.

Αν όμως τα οξείδια αυτά δημιουργηθούν με ανοδική οξειδωση, τότε μπορεί οι ιδιότητες τους να ικανοποιούν τους όρους που απαιτούνται για ένα επίστρωμα σε ότι αφορά την πρόσφυση, την καλή μηχανική αντοχή, την σκληρότητα και την έλλειψη πόρων και η διάβρωση είναι ομοιόμορφη.

Η δημιουργία επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου  $Fe_3O_4$  σε χάλυβες πραγματοποιείται ηλεκτρολυτικά ακόμη και στην έτοιμη κατασκευή, αν τοποθετηθεί μέσα σε αυτή κατάλληλο αλκαλικό διάλυμα : NaOH ή κύρια,

120 g/lit NaOH + 12 g/lit  $CH_2(OH)SO_2Na$  (Rhogalit), 15A/dm<sup>2</sup> , 40-60°C, εναλλασσόμενο ρεύμα ή τεχνητό θαλασσινό νερό.

Η δημιουργία των ηλεκτρολυτικών οξειδίων του αργιλίου γίνεται με ανοδική οξείδωση σε διάλυμα 15%  $H_2SO_4$ . Ενίσχυση της προστατευτικής ικανότητας προκύπτει με τη δημιουργία υδρίτη του οξειδίου με ατμισμό ή βρασμό σε νερό καθαρό, ή νερό που περιέχει 1% χλωριούχο κοβάλτιο ή νικέλιο .

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

Μια άλλη πρόσφατη μέθοδος είναι η “ηλεκτρολυτική βαφή”, που προστατεύει και χρωματίζει σύγχρονα την επιφάνεια του αλουμινίου. Πρόκειται για οξείδωση με εναλλασσόμενο ρεύμα, που δημιουργεί μικρού πάχους στρώμα  $\gamma_1-Al_2O_3$  , ενώ στους πόρους του αποτίθεται Sn, Ni κ.λπ. που τα άλατα τους προσθέτονται στο λουτρό ανοδικής οξείδωσης.

### 5.5.3 Ανοδική προστασία

Η ανοδική προστασία χρησιμοποιείται σε ειδικές περιπτώσεις όταν υπάρχει στο μέταλλο η τάση να δημιουργήσει προστατευτικό οξείδιο κάτω από ανοδικές συνθήκες. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή η εγκατάσταση που θέλουμε να προστατευθεί συνδέεται με τον θετικό πόλο πηγής συνεχούς ρεύματος με την βοήθεια ηλεκτροδίου αναφοράς, βοηθητικού ηλεκτροδίου και με την βοήθεια δυναμοστάτη. Η τιμή της τάσης που επιβάλλεται είναι τέτοια ώστε να δημιουργείται πάνω στην επιφάνεια της εγκατάστασης αμέσως οξείδιο του μετάλλου αν το οξείδιο αυτό με κάποιον τρόπο καταστραφεί και εμφανιστεί το γυμνό μέταλλο. Η ανοδική προστασία μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για αγωγίμο διαβρωτικό περιβάλλον, δηλαδή για χημική ιδιαίτερα όξινη διάβρωση και για κράματα όπως ειδικών χαλύβων, Ni, Pb, Ti σε συγκεκριμένα όμως περιβάλλοντα.

Η μέθοδος αυτή είναι η πιο επικίνδυνη από όλες τις μεθόδους προστασίας, γιατί αν τα όρια της τάσης που έχουν καθοριστεί, ξεφύγουν από τον έλεγχο του δυναμοστάτη, πραγματοποιείται εξαιρετικά μεγάλη επιτάχυνση της διάβρωσης, από ανοδική διάλυση του οξειδίου και του ίδιου του μετάλλου ή του κράματος

#### 5.5.4 Επιμεταλλώσεις

Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας η οποία αποβλέπει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου, άλλου μετάλλου που θέλουμε να προστατευθεί. Με τις μη ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις θα ασχοληθούμε εκτενέστερα σε κεφάλαιο που ακολουθεί.

## 6. ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΜΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ, ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

### 6.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η αποτελεσματικότερη και συνηθέστερη προστασία των μετάλλων και των κραμάτων από την διάβρωση γίνεται με επικάλυψη της επιφάνειας τους με ένα επίστρωμα ανθεκτικού υλικού. Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, ανάλογα με την στεγανότητα του επιστρώματος, το μέταλλο απομονώνεται από το διαβρωτικό περιβάλλον και το φαινόμενο της διάβρωσης ή παρεμποδίζεται ή αναστέλλεται πλήρως.

Σε ορισμένα μέταλλα, αυτό το προστατευτικό επίστρωμα σχηματίζεται από τα ίδια τα προϊόντα διάβρωσης. Όμως, πολύ σημαντικότερες είναι οι τεχνητές επικαλύψεις, οι οποίες διακρίνονται σε δύο γενικές κατηγορίες, τις μεταλλικές και τις μη μεταλλικές επικαλύψεις. Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα ανήκουν στις μη μεταλλικές επικαλύψεις και χρησιμοποιούνται ευρέως σαν μέθοδος προστασίας.

Η προστασία με μη μεταλλικά επιστρώματα, επιτυγχάνεται καταπολεμώντας την ένταση του ρεύματος διάβρωσης και άρα και την ταχύτητα διάβρωσης. Η ελάττωση του ρεύματος διάβρωσης οφείλεται στο γεγονός ότι, τα αντιδιαβρωτικά χρώματα και γενικά ουσίες τέτοιας μορφής, έχουν αυξημένη ηλεκτρική αντίσταση, κυρίως επειδή είναι μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι η παρουσία τους στην επιφάνεια της κατασκευής προκαλεί άμεσα την ελάττωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης. Επίσης, σύμφωνα με τον νόμο του Ohm, προκαλούν και έμμεση ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης. Ένα άλλο πλεονέκτημα αυτών των ουσιών είναι και η προστασία της επιφάνειας από προσβολή της, αφού καθώς δρουν μονωτικά, δεν επιτρέπουν την επαφή της επιφάνειας του μετάλλου ή του κράματος, με το διαβρωτικό περιβάλλον.

Ουσίες που παρουσιάζουν όλες τις πιο πάνω ιδιότητες είναι:

- Οργανικές ουσίες
  1. Ελαστομερή - Φυσικό και συνθετικό λάστιχο κ.α.
  2. Θερμοπλαστικά - Άσφαλτος και πίσσα κ.α.
  3. Θερμοσκληρυνόμενα. Εποξικές ρητίνες κ.α.
- Ανόργανες ουσίες  $Pb_3O_4$  (μίνιο) κ.α.

Βασικός παράγοντας της λειτουργίας των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και γενικά τέτοιων ουσιών, είναι το πόσο καλά έχουν προσφυθεί στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος. Έτσι η επιφάνεια του μετάλλου πρέπει να έχει τέτοια τραχύτητα έτσι ώστε να

επιτευχθεί η σωστή πρόσφυση της ουσίας. Η συνήθης προετοιμασία της επιφάνειας του μετάλλου είναι η ψηγματοβολή που ταυτόχρονα παρέχει και καθαρισμό της επιφάνειας.

## 6.2 ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα είναι από τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο για την προστασία των μετάλλων. Έχει υπολογιστεί ότι περίπου το 50% των μεταλλικών επιφανειών, που απαιτούν επιφάνεια χωρίς πόρους με καλή εμφάνιση και με προστατευτικές ιδιότητες, καλύπτονται με κάποιο είδος αντιδιαβρωτικού χρώματος και το 40% με πορώδη αντιδιαβρωτικά. Για τις υπόλοιπες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται άλλα επικαλυπτικά (επιμεταλώσεις, ανοδιώσεις κ.λ.π.). Ο ρόλος των μη μεταλλικών επιστρωμάτων, (που περιλαμβάνουν τα αντιδιαβρωτικά χρώματα), στην προστασία από τη διάβρωση, είναι να απομονώνουν το υπόστρωμα από την άμεση επαφή με το περιβάλλον ή να μονώνουν ηλεκτρικά ή θερμικά ή να ελαττώνουν το δυναμικό διάβρωσης ή να το αντιστρέφουν. Το πάχος του επιστρώματος μπορεί να είναι από λίγα εκατοστά της ίντσας μέχρι το 1/4 της ίντσας, ίσως και παραπάνω. Πάντως το πάχος συνήθως είναι μεταξύ 2 και 40 mils (χιλιοστά της ίντσας).

Κάθε κατηγορία αντιδιαβρωτικών χρωμάτων έχει ειδικές ιδιότητες, που εκπληρώνουν ένα ή περισσότερους από τους στόχους που αναφέρθηκαν προηγουμένως και το καθιστούν χρήσιμο για κάθε ειδική περίπτωση προστασίας.

### 6.2.1 Ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα και οι άλλες καλυπτικές ουσίες πρέπει να έχουν τις ίδιες ιδιότητες, που απαιτούνται για τα άλλα επιστρώματα, δηλαδή ορισμένο πάχος, ορισμένη συνάφεια και σκληρότητα, ορισμένο πορώδες κ.λ.π. Όμως η βασική ιδιότητα τους, είναι η αυξημένη ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζουν, με αποτέλεσμα, με την παρουσία τους στην επιφάνεια της κατασκευής, να έχουμε μείωση του ρεύματος διάβρωσης άρα και ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης.

Τονίζεται ότι, τα αντιδιαβρωτικά χρώματα, κύριος στόχος των οποίων είναι η προστασία από τη θαλάσσια διάβρωση, πρέπει να παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τις συνηθισμένες επικαλύψεις που συχνά χρησιμοποιούνται, όσον αφορά τη συνάφεια, την αντίσταση σε χημικά περιβάλλοντα και στις καιρικές συνθήκες, την υγρασία, τη συνεκτικότητα κ.α. Επίσης σε περιβάλλον αλάτων τα αντιδιαβρωτικά χρώματα, πρέπει να παρουσιάζουν αντίσταση στη μεταφορά ιόντων. Σημαντικό είναι επίσης να ακολουθούν τις συστολές και διαστολές της επιφάνειας πάνω στην οποία έχουν εφαρμοστεί. Όσον αφορά



το πορώδες, σε αντιδιαβρωτικά χρώματα με σκόνη μετάλλων, θα πρέπει αυτό να είναι αρκετό, ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ σκόνης και μετάλλου, που προστατεύεται μέσω του ηλεκτρολύτη και για να απομακρύνει τα προϊόντα της διάβρωσης. Το ίδιο ισχύει και για τα αντιρρυπαντικά χρώματα, για να υπάρχει η αντίστοιχη επαφή του αντιδιαβρωτικού χρώματος που είναι από κάτω, και για να διευκολύνεται η έκπλυση του αντιρρυπαντικού.

Οι πολυάριθμες απαιτήσεις που έχουμε, καθιστά αδύνατη την ύπαρξη ενός χρώματος, που να τις ικανοποιεί όλες, στο έπακρο. Επειδή είναι εξαιρετικά δύσκολη αν όχι αδύνατη η εκπλήρωση όλων αυτών των απαιτήσεων από ένα στρώμα επικάλυψης, χρειάζονται συνήθως δύο στρώματα, ένα πάνω από το μέταλλο (primer ή αστάρι, δες § 3.) και ένα πάνω από αυτό (τελικό στρώμα).

Στην συνέχεια αναλύονται διεξοδικότερα οι ιδιότητες των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων.

- **Πάχος** : Σαν μια πρώτη παρατήρηση πρέπει να αναφερθεί ότι η χρονική αντοχή ενός μετάλλου ή κράματος είναι ανάλογη του πάχους του αντιδιαβρωτικού χρώματος που το προστατεύει. Αυτό δικαιολογείται από την άποψη ότι μεγάλο πάχος καταναλώνεται μετά από μεγάλο χρόνο, καθώς και από το ότι κατά τη διάβρωση με βελονισμούς τα ιόντα του μετάλλου ή κράματος που προστατεύεται, έχουν να διατρέξουν μεγαλύτερη διαδρομή. Πρέπει ωστόσο να τονιστεί ότι μεγάλα πάχη αντιδιαβρωτικού χρώματος είναι σε μεγάλο βαθμό αντικοινομικά, ενώ δεν είναι δεδομένο αν το υπερβολικά μεγάλο πάχος έχει τη δυνατότητα να παρακολουθεί το μέταλλο σε όλη τη διάσταση του.
- **Πορώδες** : Μη πορώδη επιστρώματα δρουν ανασταλτικά στην άμεση επαφή μεταξύ διαβρωτικού περιβάλλοντος και προστατευόμενου μετάλλου, άρα περιορίζουν την διάβρωση. Ωστόσο, σε επιστρώματα με σκόνη μετάλλων, το πορώδες πρέπει να είναι αρκετό, ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ της σκόνης και του μετάλλου που προστατεύεται.
- **Συνάφεια** : Ονομάζουμε συνάφεια την όσο το δυνατόν ισχυρότερη πρόσφυση, μεταξύ του προστατευόμενου μετάλλου με το αντιδιαβρωτικό χρώμα και είναι σημαντική μιας και σε μεγάλο βαθμό καθορίζει την αντοχή του χρώματος σε αποφλοίωση. Όπου το επιτρέπουν οι μηχανικές ιδιότητες των αντιδιαβρωτικών, η συνάφεια μετράται σε  $\text{Kg/mm}^2$ , δηλαδή η δύναμη (F) για την αποφλοίωση κάθε τετραγωνικού χιλιοστού του αντιδιαβρωτικού χρώματος. Η τιμή αυτή κυμαίνεται μεταξύ του ορίου θραύσης του μετάλλου και του καλυπτικού υλικού.

Αν το αντιδιαβρωτικό χρώμα δεν προσφέρεται για τέτοιου είδους μετρήσεις εφαρμόζονται δύο άλλες μέθοδοι:

- Λυγισμός κατά 90° του ελάσματος (που είναι επικαλυμμένο με την ουσία).
- Μέτρηση της δύναμης (και αναγωγής της σε mm<sup>2</sup>) για τη διείδυση λεπτού ελάσματος, ανάμεσα στο στρώμα της καλυπτικής ουσίας και της επιφάνειας του μετάλλου.
- **Σκληρότητα** : Η έλλειψη ικανοποιητικής σκληρότητας είναι δυνατόν να οδηγήσει σε τραυματισμό και αποφλοίωση του αντιδιαβρωτικού χρώματος.
- **Συνοχή** : Η συνοχή ελέγχεται όπου είναι δυνατόν με έλξη ελάσματος, που φέρει το στρώμα της ουσίας και γίνεται έλεγχος της ρωγμάτωσης της. Ως μέτρο της συνοχής παίρνεται η δύναμη, για την οποία φάνηκαν οι ρωγματώσεις. Άλλη μέθοδος είναι να τοποθετηθεί η ουσία πάνω σε λάστιχο και να καταπονηθεί σε έλξη.
- **Αντίσταση στο νερό** : Είναι προφανές ότι η συνεχής έκθεση του συστήματος μετάλλου-επικάλυψης στο θαλασσινό νερό μπορεί να επιφέρει μείωση της συνάφειας ή της αντοχής της επικάλυψης με σχηματισμό φλυκταινών (Blistering) ή ρηγμάτωσης της (Cracking).
- **Χημική αντίσταση σε αλκαλικά διαλύματα** : Η χημική αντίσταση (ή χημική αντοχή) στα αλκαλικά διαλύματα, μπορεί να τεθεί υπό έλεγχο, μιας και τα αντιδιαβρωτικά χρώματα καθώς και οι άλλες καλυπτικές ουσίες συνδυάζονται με τη μέθοδο της καθοδικής προστασίας. Η αρνητική φόρτιση της προστατευόμενης εγκατάστασης έχει σαν συνέπεια τη δέσμευση ή και εξουδετέρωση υδροξονίων, έτσι που το περιβάλλον γίνεται αλκαλικό. Το περιβάλλον αυτό προσβάλλει χημικά τις ουσίες ή το φορέα τους και τις σαπωνοποιεί, με αποτέλεσμα το στρώμα να διαλυθεί ή να συρρικνωθεί ή να αποκτήσει φλύκταινες (έκλυση υδρογόνου).
- **Χαμηλή απορρόφησης υγρασίας** : Με την έκφραση χαμηλή απορρόφηση υγρασίας, εννοούμε την ποσότητα του νερού που παραμένει μεταξύ των μορίων της βασικής ρητίνης. Με την έκθεση της επικάλυψης στο θαλασσινό νερό, επέρχεται ισορροπία στην απορρόφηση υγρασίας, η οποία διατηρείται με την εξάτμιση του νερού όταν η επικάλυψη βρεθεί σε ξηρό περιβάλλον και με την απορρόφηση νερού όταν βρεθεί σε θαλασσινό. Τονίζεται ότι η απορρόφηση υγρασίας σε συνδυασμό με άλλους παράγοντες συμβάλλει στην δημιουργία και ανάπτυξη της διάβρωσης. Συνεπώς όσο χαμηλότερη είναι η απορρόφηση υγρασίας από την επικάλυψη τόσο πιο αποτελεσματική είναι η επικάλυψη για την προστασία του μετάλλου ή του κράματος.

Ιδιαίτερα για τα αντιδιαβρωτικά χρώματα που χρησιμοποιούνται για τα ύφαλα ναυπηγικών κατασκευών απαιτείται μηδενική απορρόφηση υγρασίας.

- **Ρυθμός μεταφοράς υγρασίας :** Στην προηγούμενη παράγραφο έγινε αναφορά για την απορρόφηση υγρασίας που εκφράζει το ποσό του νερού που διατηρείται μέσα στην επικάλυψη. Σαν ρυθμό μεταφοράς υγρασίας (P.M.Y.) ορίζουμε το ρυθμό με τον οποίο το νερό περνά μέσα από το φιλμ της επικάλυψης. Ο P.M.Y. είναι εξαιρετικά σημαντικό μέγεθος και καθορίζει την προστασία του μετάλλου ή του κράματος. Κάθε επικάλυψη έχει διαφορετικό P.M.Y. ενώ όσο μικρότερος είναι αυτός τόσο καλύτερη κρίνεται η επικάλυψη.
- **Αντίσταση στην ώσμωση :** Ονομάζουμε ώσμωση τη μεταφορά νερού διαμέσω ημιπερατής μεμβράνης από ένα διάλυμα μικρής συγκέντρωσης σε ένα διάλυμα μεγάλης συγκέντρωσης. Οι οργανικές επικαλύψεις συμπεριφέρονται σαν ημιδιαπερατές μεμβράνες. Όταν αυτές τοποθετηθούν σε επιφάνεια που έχει χλωριόντα ή άλλα ιόντα, αυτά υποβοηθούν το σχηματισμό διαλύματος μεγάλης συγκέντρωσης με αποτέλεσμα τη φλукταινοποίηση (Blistering) στις περιοχές αυτές από τη μεταφορά νερού προς τη διεπιφάνεια επικάλυψης-μετάλλου. Είναι προφανές ότι όσο μεγαλύτερο είναι το φαινόμενο της ώσμωσης, τόσο μειώνεται η διάρκεια ζωής και η αποτελεσματικότητα της επικάλυψης.
- **Αντίσταση στην ιοντική μεταφορά :** Κρίνεται απαραίτητη η αντίσταση στη μεταφορά ιόντων ( $Cl^-$ ,  $SO_4^-$ ,  $CO_4^{2-}$ ), τα οποία όταν περάσουν μέσα από το φιλμ, συμβάλλουν στη διάβρωση του μετάλλου ή κράματος που προστατεύει η επικάλυψη.
- **Αντίσταση στην ηλεκτροενδόσμωση :** Ονομάζουμε ηλεκτροενδόσμωση το φαινόμενο της μεταφοράς νερού διαμέσω μεμβράνης, κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος προς την κατεύθυνση του πόλου που έχει το ίδιο φορτίο προς τη μεμβράνη. Οι περισσότερες επικαλύψεις είναι αρνητικά φορτισμένες και οι μεταλλικές περιοχές γύρω από μια ασυνέχεια της επικάλυψης, είναι καθοδικές και περιέχουν περίσσεια ηλεκτρονίων. Με τη μεταφορά νερού στις περιοχές αυτές έχουμε σχηματισμό φλукταινών (Blisters).
- **Πυκνότητα του στρώματος :** Οι συνηθισμένες μέθοδοι ζύγισης χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της πυκνότητας του στρώματος του χρώματος, ενώ σε πορώδες φιλμ ο υπολογισμός είναι δύσκολος με τέτοιου είδους μεθόδους.
- **Συγκέντρωση όγκου πιγμέντου :** Ορίζουμε συγκέντρωση όγκου πιγμέντου (P.V.C.: Pigment Volume Concentration) το λόγο του όγκου του πιγμέντου στη μονάδα

όγκου ενός δοσμένου μίγματος πιγμέντου-φορέα (μόνο τα στερεά λαμβάνονται υπόψη) και εκφράζεται από τη σχέση:

$$P.V.C. = V_{\pi} / (V_{\pi} + V_{\phi})$$

όπου,  $V_{\pi}$  : ο όγκος του πιγμέντου, και  $V_{\phi}$  : ο όγκος του φορέα

Τονίζεται ότι είναι άμεση η εξάρτηση της συμπεριφοράς ενός αντιδιαβρωτικού χρώματος από το κρίσιμο C.P.V.C.

- **Εσωτερικές τάσεις** : Οι εσωτερικές τάσεις κυρίως συνδυάζονται με την πρόσφυση των επικαλύψεων. Μεγάλες εσωτερικές τάσεις συνδυάζονται σε εύθρυπτη επικάλυψη. Οι εσωτερικές τάσεις αναπτύσσονται κατά κύριο λόγο σαν αποτέλεσμα της ξήρανσης του φιλμ, όπου το πάχος του φιλμ ελαττώνεται καθώς στερεοποιείται. Διάφορες μέθοδοι, όπως μηχανικές και φωτοελαστικές, έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση των εσωτερικών τάσεων του στρώματος των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων.
- **Μηχανικές ιδιότητες** : Έχει αποδειχθεί από διάφορες έρευνες ότι οι μηχανικές ιδιότητες του φιλμ μεταβάλλονται καθώς μεταβάλλεται ο δείκτης P.V.C. (αυξάνουν καθώς το P.V.C. τείνει προς το C.P.V.C.). Εκτός από τις μηχανικές ιδιότητες του φιλμ, σημαντικές είναι και οι μηχανικές ιδιότητες του όλου συστήματος για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς της επικάλυψης αφού η συμπεριφορά μιας επικάλυψης επηρεάζεται από την αλληλεπίδραση του φιλμ με το μέταλλο που επικαλύπτεται. Οι πιο κοινές από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται είναι οι μετρήσεις σκληρότητας και αντοχής σε κρούση. Προσπάθειες έχουν γίνει και για τη συσχέτιση της σκληρότητας του φιλμ με τις ελαστικές ιδιότητες της επικάλυψης. Επειδή όμως είναι άμεση η επιρροή της σκληρότητας τόσο από το βάρος που εφαρμόζουμε όσο και από το ρυθμό εφαρμογής του βάρους αυτού, δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα καμία μέθοδος που να συσχετίζει την σκληρότητα του φιλμ με τις ελαστικές ιδιότητες της επικάλυψης. Για την σκληρότητα η δοκιμή χάραξης είναι η πιο σπουδαία και αρκετά διαδεδομένη στη βιομηχανία (χάραξη με ειδικό μολύβι υπό γωνία 45°). Τέλος η αντοχή σε κρούση μπορεί να συσχετιστεί με τις μηχανικές ιδιότητες της ενώ κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και στις δοκιμές κάμψης.
- **Οπτικές ερμηνείες της επικάλυψης** : Για την ερμηνεία των οπτικών ιδιοτήτων μιας επικάλυψης χρησιμοποιούνται, το χρώμα και η ανακλαστικότητα.

- **Ρεολογικές ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων :** Έχει βρεθεί πως οι ρεολογικές ιδιότητες των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων παίζουν αποφασιστικό ρόλο στην αποθήκευση, την εφαρμογή και το σχηματισμό του στρώματος ενός χρώματος. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η μελέτη του ιξώδους, κάτω από διάφορες συνθήκες.
- **Ιδιότητες πρόσφυσης των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων :** Η συμπεριφορά μιας επικάλυψης σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται από τις ιδιότητες πρόσφυσης της. Θεωρείται πως το φαινόμενο της πρόσφυσης συμβαίνει στη διεπιφάνεια επικάλυψης-μετάλλου και οφείλεται σε δυνάμεις που αναπτύσσονται εκεί. Για να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά ενός συγκεκριμένου συστήματος επικάλυψης μετάλλου θα πρέπει να γνωρίζουμε τη χημεία της επιφάνειας, τη χημεία του χρώματος, τις φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες του αντιδιαβρωτικού χρώματος κ.λ.π.
- **Ιδιότητες γήρανσης των επικαλύψεων :** Οι ιδιότητες γήρανσης μιας επικάλυψης συσχετίζονται τη συμπεριφορά της σε διάφορα περιβάλλοντα. Η μελέτη των ιδιοτήτων αυτών μας δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της ανθεκτικότητας της επιφάνειας. Υποβάθμιση των ιδιοτήτων των επικαλύψεων όταν αυτές βρίσκονται σε διάφορα περιβάλλοντα προκαλείται κυρίως λόγω της επίδρασης των ακόλουθων παραγόντων : ηλιακή ακτινοβολία (UV ακτινοβολία), θερμοκρασιακές αλλαγές, οξυγόνο ή άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας και υγρασία.

## 6.3 ΑΣΤΑΡΙΑ (PRIMING SYSTEMS)

### 6.3.1 Γενικά

Ο σκοπός των αρχικών επιστρωμάτων είναι να παρέχουν καλή πρόσφυση στα επιστρώματα που θα ακολουθήσουν και να συνεισφέρουν στην προστασία από την διάβρωση.

Κανένας από τους τύπους των επιστρωμάτων, δεν κατέχει από μόνος του όλες τις βασικές ιδιότητες που απαιτούνται για προστασία από τη διάβρωση. Παρ' όλα αυτά, συνδυασμοί δύο ή περισσότερων τύπων είναι δυνατόν, να δώσει ένα επικαλυπτικό σύστημα, το οποίο να πληροί όλες τις ιδανικές απαιτήσεις.

Πρέπει να τονίσουμε ότι ο μηχανισμός προστασίας από τη διάβρωση από ατμοσφαιρικές επιρροές, είναι αρκετά διαφορετικός από τον αντίστοιχο σε μεταλλικές κατασκευές

βυθισμένες στο νερό. Αυτό, είναι κάτι που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επιλογή αντιδιαβρωτικών συστημάτων.

Ένα τυπικό σύστημα χρώματος βασισμένο σε λάδια για χάλυβα εκτιθέμενο μόνο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, αποτελείται από ένα πρώτο στρώμα (primer coat), το οποίο περιέχει ενεργά χημικά εναντίον της σκουριάς, και έναν αριθμό τελικών επιστρωμάτων χρώματος (finishing coats of paint), καθένα από τα οποία έχει τις δικές του λειτουργίες στο συνολικό αντιδιαβρωτικό σύστημα.

Τα τελικά επιστρώματα δρουν σαν μια προχωρημένη γραμμή άμυνας, εναντίον των “εχθρών” : του νερού και του οξυγόνου. Όταν πρόκειται για χρώματα που περιέχουν λάδια, συμπεριλαμβανομένων και των αλκυδικών, τα τελικά επιστρώματα, κάτω από συνθήκες υγρασίας, επιτρέπουν στο νερό να εισέλθει στο συνδετικό υλικό (το φιλμ φουσκώνει). Κατά τη διάρκεια μεταγενέστερων ξηρών περιόδων, το νερό εγκαταλείπει το φιλμ του χρώματος. Παρ’ όλα αυτά, κατά τη διάρκεια παρατεταμένων περιόδων υψηλής υγρασίας, όλο και περισσότερο νερό απορροφάται και κινείται διαμέσου των τελικών επιστρωμάτων, με αποτέλεσμα να διεισδύει στο αρχικό επίστρωμα (priming coat), φθάνοντας στην μεταλλική επιφάνεια. Στο αρχικό επίστρωμα, το νερό διαλύει μέρος των ενεργών χημικών συστατικών αυτού. Όσο μεγαλύτερες είναι οι ποσότητες των συστατικών αυτών, τόσο πιο μεγάλη είναι η αποτελεσματικότητα και η προστατευτική ικανότητα του αρχικού επιστρώματος. Χωρίς όμως την παρουσία των τελικών επιστρωμάτων, τα οποία ελαχιστοποιούν την ποσότητα του νερού που εισέρχεται στο αρχικό επίστρωμα και καταναλώνει τις περιορισμένες ποσότητες των χημικών, η ενεργή διάρκεια ζωής του primer θα ήταν σημαντικά μικρότερη. Κάποια στιγμή, τα προστατευτικά χημικά συστατικά του primer θα εξαντληθούν. Τότε, η προστασία εξαρτάται πλέον αποκλειστικά στην αποτελεσματικότητα των τελικών επιστρωμάτων, τα οποία τελικά αποσυντίθενται, οπότε είναι απαραίτητη η πλήρης απομάκρυνση όλων των χρωμάτων έως το γυμνό μέταλλο, για την εφαρμογή ενός νέου προστατευτικού συστήματος.

Αντίθετα, κάτω από το νερό, βασιζόμαστε μόνο στην προστατευτική δράση των τελικών επιστρωμάτων, τα οποία καλούνται να φράξουν την είσοδο του νερού. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η πίσσα και η άσφαλτος, οι οποίες έχουν πολύ χαμηλή διαπερατότητα και που δεν διογκώνονται εύκολα, είναι τα πιο κατάλληλα συστατικά. Η έλλειψη αντίστασης στις υπεριώδεις ακτινοβολίες και το σκούρο χρώμα τους δεν έχουν καμιά συνέπεια, καθώς θα είναι αόρατες εκεί που θα βρίσκονται και δεν θα εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία. Είναι

επίσης συνηθισμένο να ενισχύονται τέτοια υποβρύχια επιστρώματα με πιγμέντα, τα οποία κάνουν τη διαδρομή μέσα από τα επιστρώματα πιο δύσκολη.

Τα primers που βασίζονται στα λάδια και τα περισσότερα αλκύδια, ιδιαίτερα αυτά που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λάδι, δεν είναι κατάλληλα για υποβρύχιες χρήσεις, διότι παρουσιάζουν έντονη διόγκωση εξαιτίας του νερού που διεισδύει σε αυτά, με άμεση επίδραση και στα άλλα επιστρώματα.

### 6.3.2 Απαιτούμενες ιδιότητες των αρχικών επιστρωμάτων

Το πρώτο στρώμα που εφαρμόζεται στο μέταλλο, το λεγόμενο primer, πρέπει να επιλέγεται συνετά, με βάση το βαθμό επεξεργασίας της προς επικάλυψης επιφάνειας, τον τύπο του τελικού επιστρώματος/επιστρωμάτων, καθώς και άλλους παράγοντες. Ένα ικανοποιητικό primer για χρήση ως μέρος ενός προστατευτικού συστήματος, πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες :

- Ικανότητα να “καταπνίγει” και να επιβραδύνει οποιεσδήποτε “διαβρωτικές” αντιδράσεις του βασικού μετάλλου στις γεωμετρικές ατέλειες της επιφάνειας, στα εκτεθειμένα σημεία ή κάτω από το συνεχές φιλμ.
- Καλή, συνεχής μεταλλική πρόσφυση σε επιφάνειες, οι οποίες δεν έχουν υποστεί καλή επεξεργασία-ανοχή για επιφανειακές ακαθαρσίες, ξένα σώματα, σκουριά, άλατα κ.λ.π.
- Αντοχή στην αποφλοίωση και στην αστοχία λόγω φλукταινών στα ραγίσματα και στις οπές.
- Καλό δέσιμο και συνοχή με τα τελικά επιστρώματα που εφαρμόζονται πάνω από αυτό, για την αποφυγή διάβρωσης κάτω από το φιλμ, για όσο το δυνατό μεγαλύτερο διάστημα.
- Καλή αντοχή στην υγρασία και στις καιρικές συνθήκες, για να παρέχει ικανοποιητική προστασία στο μέταλλο, ακόμη και αν το μέταλλο προσωρινά προστατεύεται μόνο από το primer.
- Γενική χημική αντίσταση, αν είναι δυνατό, με αυτή των τελικών επιστρωμάτων, έτσι ώστε το όλο προστατευτικό σύστημα να μην είναι ευαίσθητο σε έντονη χημική έκθεση.
- Να εφαρμόζεται εύκολα στις μεταλλικές επιφάνειες.
- Να στεγνώνει σχετικά γρήγορα.

## 6.4 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΥ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Στο σημείο αυτό αναλύονται οι παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος. Η σπουδαιότητα κάθε παράγοντα διαφέρει ανάλογα με την εφαρμογή. Παρ'όλα αυτά, όσον αφορά τις περισσότερες εφαρμογές, οι παράγοντες έχουν καταγραφεί σε φθίνουσα σειρά προτεραιότητας.

### 6.4.1 Παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος

- **Απαιτήσεις περιβάλλοντος :** Είναι σχεδόν προφανές ότι διαφορετικά περιβάλλοντα απαιτούν διαφορετικά επιχρίσματα. Υπάρχουν όμως και πολλά περιβάλλοντα, τα οποία είναι τόσο επιβαρυμένα, ώστε να είναι αδύνατη η προστασία με κάποιο χρώμα. Ως τέτοια περιβάλλοντα θεωρούνται όσα προκαλούν ρυθμούς διάβρωσης μεγαλύτερους από 50 mpy (milliinch per year). Σε αυτά τα επιβαρυμένα περιβάλλοντα απαιτείται η χρήση ιδιαίτερα ανθεκτικών καλυπτικών ουσιών με ειδική σύσταση χρησιμοποιώντας συνθετικές ρητίνες ως συνδετικό υλικό. Σε λιγότερο επιβαρυμένα περιβάλλοντα μπορούν να γίνουν οι κατάλληλες προσαρμογές ως προς τον τύπο του επιστρώματος, την προετοιμασία της επιφάνειας και τη βαφή.
- **Αναμενόμενη διάρκεια ζωής του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος :** Μεγάλης σημασίας είναι και η διάρκεια της προστασίας που παρέχει το χρώμα. Στην περίπτωση που έχει αποφασιστεί η μέθοδος προστασίας με αντιδιαβρωτικό χρώμα, είναι επιθυμητό να επιλεγεί αυτό με την όσο το δυνατό μεγαλύτερη διάρκεια. Όμως αν η διάρκεια της προστασίας δεν είναι το κυρίως ζητούμενο (κάτι που συμβαίνει συχνότερα από όσο θα μπορούσε κανείς να φανταστεί), μπορούν να επιλεγούν φθηνότερα χρώματα.
- **Κόστος :** Ο συνυπολογισμός του είναι προφανής αλλά συχνά δε λαμβάνεται υπόψη. Οι απαιτούμενες διεργασίες για τη βαφή περιλαμβάνουν και την προετοιμασία της επιφάνειας. Αυτές οι δύο βασικές διεργασίες (προετοιμασία της επιφάνειας και βαφή) γίνονται καλύτερα και φθηνότερα όταν πραγματοποιούνται σε ειδικούς εργοστασιακούς χώρους ή αναλαμβάνονται από ειδικά εξοπλισμένες ομάδες τεχνικών.

Για διαβρωτικά περιβάλλοντα η προετοιμασία της επιφάνειας φθάνει το 50% του συνολικού κόστους βαφής. Το κόστος του χρώματος έχει συνήθως μικρή συμμετοχή στο συνολικό κόστος.



- **Καταλληλότητα προετοιμασίας της επιφάνειας και των μέσων εφαρμογής του χρώματος :** Σε ορισμένα περιβάλλοντα δεν είναι δυνατή η χρήση ορισμένων τεχνικών βαφής ή προετοιμασίας της επιφάνειας. Για παράδειγμα πολλές εταιρείες δεν επιτρέπουν τον καθαρισμό με ψηγματοβολή σε ανοιχτό χώρο στον οποίο συνήθως υπάρχουν πολλές ηλεκτροκίνητες μηχανές. Ακόμα όταν απαιτείται η χρήση ειδικών μηχανημάτων ορισμένες μέθοδοι καθαρισμού και βαφής μπορούν να εφαρμοστούν μόνο σε συγκεκριμένες εγκαταστάσεις (π.χ. χημικός καθαρισμός, ηλεκτροστατική βαφή).
- **Ασφάλεια :** Οι συνηθισμένες απαιτήσεις ασφαλείας περιλαμβάνουν : αερισμό του χώρου, απομάκρυνση των διαλυτών από το χώρο βαφής, κατάλληλη και ασφαλής πρόσβαση στο προς βαφή αντικείμενο κ.λ.π. Πάντως ανάλογα με την περίπτωση πρέπει να έχουν προβλεφθεί και επιπρόσθετα μέτρα ασφαλείας. Για παράδειγμα, πολλοί εργάτες που εργάζονται σε χαλύβδινες κατασκευές (ψηλά κτίρια, γέφυρες) δυσκολεύονται (είναι επικίνδυνο) να περπατούν πάνω σε βαμμένο χάλυβα γιατί είναι γλιστερός. Σε αυτή την περίπτωση είναι προτιμότερο να είναι βαμμένος ο χάλυβας με επίστρωμα πλούσιο σε ψευδάργυρο.
- **Ευκολία συντήρησης και επιδιόρθωση :** Πολλά επικαλυπτικά που προσφέρουν καλή και μεγάλης διάρκειας προστασία (π.χ. Zinc Rich Epoxy) είναι αρκετά δύσκολο να αντικατασταθούν σε περίπτωση φθοράς ή τοπικής αστοχίας.
- **Διακόσμηση και αισθητική :** Συνήθως το χρώμα, η στιλπνότητα και η γενική εμφάνιση του επιχρίσματος είναι μικρής σημασίας από την άποψη της προστασίας από τη διάβρωση. Παρ' όλα αυτά πολλά από τα αντιδιαβρωτικά χρώματα που είναι διαθέσιμα είναι ταυτόχρονα και αισθητικά ελκυστικά (π.χ. αλειφατική ουρεθάνη). Η αντιδιαβρωτική ικανότητα αυτών των χρωμάτων είναι περίπου η ίδια με αυτήν που έχουν π.χ. ορισμένα εποξικά των οποίων το κόστος είναι περίπου το μισό. Όμως η μεγάλη διαφορά στο αισθητικό αποτέλεσμα έχει οδηγήσει στην ευρύτατη χρήση τους, π.χ. της ουρεθάνης, (αυτοκίνητα, αεροπλάνα, δεξαμενές νερού και καυσίμων και σε πολλές κατασκευές οι οποίες είναι εκτεθειμένες σε κοινή θέα και η εξωτερική εμφάνιση τους είναι σημαντική).

## 6.5 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Κύριος στόχος ενός αντιδιαβρωτικού χρώματος πέρα από τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες είναι να πληροί και μια σειρά από άλλες προϋποθέσεις όπως αντοχή στις καιρικές

συνθήκες (γήρανση), σκληρότητα, καλή συνάφεια με το υπόστρωμα, αντοχή στους μικροοργανισμούς και στο χρόνο και τελικά να είναι και αισθητικά αποδεκτό.

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα, που πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις γενικά, είναι αυτά που μονώνουν το μέταλλο από το περιβάλλον (μη πορώδη), το μονώνουν ηλεκτρικά και θερμικά από την υγρασία, αυτά που ελαττώνουν το δυναμικό με δίπολα μόρια και που περιέχουν μέσα υλικά που θυσιάζονται γαλβανοστατικά για να προστατέψουν το υπόστρωμα, και τελικά χρώματα με συνδυασμό δράσεων. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνονται οι τρόποι δράσης των χρωμάτων αυτών.

### 6.5.1 Έμμεσες δράσεις : Μόνωση

Οι προϋποθέσεις τις οποίες πρέπει να πληρούν τα αντιδιαβρωτικά χρώματα για μονώσουν το περιβάλλον είναι :

- να έχουν αντοχή στο νερό (να μην το απορροφούν)
- να έχουν αμελητέο συντελεστή μεταφοράς υδρατμών και συστατικών του διαβρωτικού περιβάλλοντος
- να μην ευνοούν την όσμωση και την ηλεκτροενδόσμωση
- να έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα
- **Αποκλεισμός μεταφοράς μάζας :** Αρχικά υπήρχε η σκέψη να μονωθεί η επιφάνεια του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον δηλαδή να αποκλεισθεί η μεταφορά μάζας (διαβρωτικές ουσίες) από το περιβάλλον στο μέταλλο και αντίστροφα. Για το λόγο αυτό όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα χρώματα που χρησιμοποιούνται με αυτόν τον τρόπο πρέπει να είναι μη πορώδη.

Τα χρώματα επιπλέον πρέπει να τηρούν και ένα ακόμη βασικό όρο, να είναι υδρόφοβα. Τα επιστρώματα αυτά έχουν μικρό χρόνο προστασίας και η παραμικρή ποσότητα νερού καταστρέφει την πρόσφυση τους (δημιουργία φλукταινών λόγω της ηλεκτρόλυσης του νερού και της παραγωγής αερίων).

- **Μόνωση από το νερό και την υγρασία :** Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά ενός χρώματος μπορεί να αυξηθεί με την χρησιμοποίηση επιφανειακά ενεργών ουσιών, οι οποίες μεγαλώνουν τη διαβροχή της επιφάνειας από το χρώμα και έτσι μεγαλώνει η προστασία και το χρώμα γίνεται υδρόφοβο ενώ ταυτόχρονα γίνεται ευκολόχρηστο και πιο φτηνό. Για να υπάρχει πρόσφυση του χρώματος σε επιφάνειες κάτω από το νερό, θα πρέπει αυτό να είναι υδρόφιλο.

- **Θερμική μόνωση :** Η θερμοκρασία είναι ο βασικότερος παράγοντας που επηρεάζει τη διαπερατότητα ενός στρώματος. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε επιτάχυνση της διάλυσης, ενώ ταυτόχρονα προκαλεί διαστολή των πόρων του επιστρώματος. Αν το διαβρωτικό περιβάλλον έχει θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος, θα πρέπει τα διάφορα στρώματα να μονώνουν θερμικά το μέταλλο από το περιβάλλον.

### 6.5.2 Παθητικοποίηση

Είναι γνωστό ότι ο χάλυβας αντιδρά από μόνος του στη διάβρωση σχηματίζοντας ένα παθητικό στρώμα οξειδίου το οποίο δρα προστατευτικά.

Έτσι, μια κατηγορία χρωμάτων βοηθά σε αυτή την παθητικοποίηση, επιταχύνοντας αρχικά το σχηματισμό του παθητικού στρώματος και καθορίζοντας τις συνθήκες σχηματισμού του, δηλαδή την ταχύτητα του, ώστε το στρώμα αυτό να έχει καλή πρόσφυση στην επιφάνεια και να είναι συνεκτικό, αντί να σχηματίζεται με τις τυχαίες συνθήκες, που επιβάλλει το διαβρωτικό περιβάλλον.

Οι τρόποι με τους οποίους δρουν τα χρώματα αυτά είναι δύο:

- **Έμμεσος τρόπος : αλκαλοποίηση :** Σύμφωνα με το θερμοδυναμικό διάγραμμα του Pourbaix (E-pH) στην περιοχή του pH 7-9 ο χάλυβας παθητικοποιείται. Για αυτό το λόγο έχουν παρασκευαστεί χρώματα, που η κύρια δράση των πιγμέντων τους είναι η δημιουργία αυτού του αλκαλικού περιβάλλοντος. Τέτοιες ουσίες είναι το ZnO, η ερυθρά ιλύς κ.α.
- **Άμεσος τρόπος : οξείδωση** Στην περίπτωση αυτή τα πιγμέντα προκαλούν με την οξειδωτική τους δράση τη δημιουργία παθητικού επιστρώματος και λέγονται ανοδικοί παθητικοποιητές. Τέτοιες ουσίες είναι π.χ. ZnCrO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, φωσφορικά άλατα κ.α.

### 6.5.3 Ελάττωση δυναμικού διάβρωσης

Είναι γνωστό ότι η ταχύτητα διάβρωσης άμεσα εξαρτάται από το δυναμικό διάβρωσης. Με βάση αυτό κατασκευάστηκαν αντιδιαβρωτικά χρώματα με κύριο στόχο την ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης. Αυτά χωρίζονται ως εξής:

- **Δίπολα μόρια :** Μερικά αντιδιαβρωτικά χρώματα δρουν με διπολικότητα των μορίων τους. Τα χρώματα αυτά επιδρούν με το θετικό τους τμήμα και ελαττώνουν το δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου και με τη βοήθεια των οξειδίων που είναι ημιαγωγοί. Η άμεση επαφή τους με την καθαρή επιφάνεια του μετάλλου δεν είναι απαραίτητη,

αλλά έχουν την ικανότητα να προστατεύουν τις ήδη σκουριασμένες επιφάνειες από τις οποίες έχουν απομακρυνθεί τα στρώματα των μη συνεκτικών οξειδίων (η επιφάνεια ωστόσο δεν έχει πλήρως καθαριστεί).

- **Θυσιαζόμενες αταξίες :** Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα χρώματα που δρουν θυσιάζοντας φυσικές (θηραϊκή γη), ή τεχνικές (SIMAC) αταξίες τους. Η θηραϊκή γη (που περιέχει μεγάλη ποσότητα SiO<sub>2</sub>) είναι ηφαιστειογενούς προέλευσης και κατά τον σχηματισμό της έχει μεγάλο αριθμό παγωμένων αταξιών δομής.

Το SIMAC είναι τεχνητό προϊόν που παράγεται από την απότομη ψύξη (από τους 1000°C) του MgO οπότε και αυτό έχει μεγάλο αριθμό παγωμένων αταξιών δομής.

Τα υλικά αυτά εξαιτίας της ύπαρξης των παγωμένων αταξιών δομής είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα και για το λόγο αυτό ανοδικότερα του χάλυβα. Αν χρησιμοποιηθούν σαν πιγμέντα στα αντιδιαβρωτικά χρώματα ελαττώνουν ή / και αντιστρέφουν το δυναμικό διάβρωσης των χαλύβων με αποτέλεσμα να παρέχουν προστασία σε αυτούς. Βέβαια θα πρέπει ο φορέας των χρωμάτων αυτών να είναι σχετικά πορώδης, έτσι ώστε να διευκολύνεται η διακίνηση των ιόντων του διαβρωτικού περιβάλλοντος (π.χ. θαλασσινού νερού).

- **Θυσιαζόμενες μεταλλικές σκόνες :** Πρόκειται περί χρωμάτων, που σαν πιγμέντα χρησιμοποιούν σκόνες ψευδαργύρου, αλουμινίου ή μαγνησίου. Και τα τρία αυτά μέταλλα είναι ανοδικότερα του χάλυβα και χρησιμοποιούνται με μορφή πλακών ώστε να επιβάλλουν, θυσιάζόμενα, καθοδική προστασία στο χάλυβα. Αντιπροσωπευτικότερο είδος των χρωμάτων αυτών είναι το Zinc Rich Epoxy με 90% περιεκτικότητα ψευδαργύρου.

#### 6.5.4 Ελάττωση έντασης ρεύματος

Εκτός από το δυναμικό διάβρωσης, η ταχύτητα διάβρωσης εξαρτάται και από την ειδική αγωγιμότητα των προϊόντων διάβρωσης και από την μικτή αγωγιμότητα κάθε προστατευτικού επιστρώματος που παρεμβάλλεται ανάμεσα στη μεταλλική επιφάνεια και στο διαβρωτικό περιβάλλον. Συνεπώς η ταχύτητα διάβρωσης εξαρτάται από την ηλεκτρική αντίσταση του επιστρώματος. Η τελευταία επηρεάζει την ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Έτσι κατασκευάστηκαν αντιδιαβρωτικά χρώματα με κύρια ιδιότητα τη μεγάλη ηλεκτρική τους αντίσταση, ενώ ο κύριος τρόπος δράσης τους είναι η ελάττωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης. Τέτοιου είδους δράση έχουν όλα τα πολυμερή, που χρησιμοποιούνται σαν μονωτικά του ηλεκτρισμού. Αλλά έχουν σχεδιασθεί τέτοιου είδους

χρώματα, που περιέχουν ουσίες, σαν φορείς (πολυμερή) ή σαν προσμίξεις (φυλλώδης μίκα), που επιβάλλουν μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση.

### **6.5.5 Συνδυασμένη δράση**

Είναι προφανές πως ανάλογα με το μηχανισμό της διάβρωσης, το είδος και την ένταση του διαβρωτικού περιβάλλοντος, την αξία της κατασκευής που πρόκειται να προστατεύσουμε και άλλους επιμέρους παράγοντες, κάνουμε την εκλογή του αντιδιαβρωτικού χρώματος (αφού λάβουμε υπόψη μας και τους παράγοντες που έχουμε προαναφέρει σε προηγούμενη παράγραφο). Δεν είναι απίθανο ένα τέτοιο χρώμα να συνδυάζει περισσότερες από τις παραπάνω ιδιότητες οπότε να δρα συνδυαστικά. Προσοχή χρειάζεται στα κριτήρια με βάση τα οποία θα γίνει η επιλογή ενός συγκεκριμένου αντιδιαβρωτικού χρώματος έτσι ώστε αυτά να μην είναι μόνο τεχνικά αλλά και οικονομικά (κόστος σχεδίασης, παρασκευής, βαφής και συντήρησης του χρώματος).

## **6.6 ΑΝΤΟΧΗ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΕ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ**

Η τοπική ή ολική καταστροφή του στρώματος της μπογιάς οφείλεται σε ορισμένα αίτια, που μπορούν να εξαλειφθούν θεωρητικά.

Αποσύνθεση του στρώματος του χρώματος μπορεί να οφείλεται στη διάβρωση του άμεσου περιβάλλοντος, αλλά συχνά οφείλεται σε απλή οξείδωση και στην επίδραση του άμεσου ηλιακού φωτός (είναι γνωστό το ξεθώριασμα των χρωμάτων από τις υπεριώδεις ακτίνες). Η υγρασία μπορεί να προκαλέσει αρχικά διόγκωση και μετά φλύκταινες (blisters), όταν προχωράει η διάβρωση. Το σκίσιμο του στρώματος μπορεί να οφείλεται σε αυτές τις αιτίες αλλά μπορεί να οφείλεται επίσης και σε κακή πρόσφυση και στη γήρανση των χρωμάτων, που βασίζονται στα ξηραίνόμενα λάδια, και έτσι μειώνεται η ελαστικότητα τους και σκίζονται. Βασικά, όταν δημιουργούνται προϊόντα διάβρωσης στη διεπιφάνεια μετάλλου-επιστρώματος, δημιουργούνται επιθέσεις προϊόντων διάβρωσης στα καθοδικά κέντρα και οπές και επομένως υποπίεση στα ανοδικά και βελονισμοί, έτσι το αποτέλεσμα είναι να σκιστεί το επίστρωμα.

Ένας σημαντικός παράγοντας είναι η προετοιμασία της επιφάνειας για βάψιμο, που πρέπει να είναι χωρίς καθόλου οξείδια, ώστε να υπάρχει η μεγαλύτερη δυνατή ηλεκτρική επαφή μεταξύ υποστρώματος και πιγμέντου αφ' ενός και εξάλειψη των ενεργών κέντρων αφ' ετέρου. Επίσης η ξήρανση για ορισμένα χρώματα πρέπει να γίνεται σε ξηρή

ατμόσφαιρα, αλλιώς παρουσιάζονται φλύκταινες σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Γενικά τα επιστρώματα από αντιδιαβρωτικά χρώματα επιφέρουν μια καθυστέρηση στη διάβρωση. Πάντως τα χρώματα αυτά επιτρέπουν την όδευση των ιόντων του διαβρωτικού περιβάλλοντος γιατί είναι πορώδη ή ιόντων του μετάλλου από τους πόρους και λόγω της διάχυσης τους κατά Wagner. Όταν το μέταλλο φτάσει στη διεπιφάνεια επιστρώματος-αέρα, με βελονισμό, αδειάζει υλικό στα ενεργά κέντρα μετάλλου-επιστρώματος και δημιουργούνται σπηλαιώσεις, με αποτέλεσμα να σχίζει το επίστρωμα και μετά να ακολουθεί η αποφλοιώση του. Κατόπιν, τοπικά η διάβρωση προχωρά με μεγαλύτερη ταχύτητα, παρά αν δεν υπήρχε καθόλου χρώμα, λόγω της συγκέντρωσης των δυναμικών γραμμών στους υπάρχοντες βελονισμούς.

## **6.7 ΕΙΔΙΚΟΤΕΡΗ ΑΝΑΦΟΡΑ ΣΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ**

### **6.7.1 Γενικά**

Η ρύπανση της γάστρας των πλοίων, είναι το σύνολο της ύλης, οργανικής και ανόργανης, η οποία με την πάροδο του χρόνου προσκολλάται στα ύφαλα του σκάφους.

Οι οργανισμοί, που ρυπαίνουν τα ύφαλα, είναι κυρίως οι βάλανοι, τα πολύζωα, σερπουλίδες, ασκίδια, σπόγγοι φύκια κ.λ.π. Οι οργανισμοί αυτοί, όπως φυτικοί και ζωικοί μικροοργανισμοί, κολλάνε στα πλοία, κυρίως όταν αυτά είναι ελλιμενισμένα, δηλαδή όταν δεν ταξιδεύουν. Η προσκόλληση αυτή, εκτός από το να μεγαλώνει τη διάβρωση εξαιτίας των εκκρίσεων των οργανισμών αυτών κατά την ανταλλαγή της ύλης τους και της ανομοιογένειας που δημιουργούν, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία τραχιάς επιφάνειας της γάστρας, που προκαλεί επιβράδυνση του πλοίου και γι' αυτό πρέπει να καταπολεμάται. Η αύξηση λόγω της ρυπάνσεως, της υποδύναμης πρόωσης, για επίτευξη ορισμένης ταχύτητας μέσα σε ένα έτος, είναι της τάξεως των 24% (που ισοδυναμεί με ελάττωση της ταχύτητας κατά 8% περίπου για σταθερή υποδύναμη).

### **6.7.2 Απαιτήσεις θαλάσσιων επικαλυπτικών**

Το θαλάσσιο περιβάλλον συγκεντρώνει πολλά διαβρωτικά στοιχεία όπως αλατόνερο, υγρασία, υπεριώδη ακτινοβολία κ.λ.π. Επιπλέον η παρουσία μικροοργανισμών που δημιουργεί αποθέσεις στις διάφορες επιφάνειες, καθώς και η παρουσία χημικών ουσιών σε μολυσμένα νερά περιπλέκει το πρόβλημα.

Τα θαλάσσια επικαλυπτικά μπορούν να ορισθούν σαν προστατευτικά μέσα για κατασκευές που λειτουργούν μέσα ή επάνω στη θάλασσα, όπως πλοία, εξέδρες,

σημαντήρες κ.λ.π. Ειδικά για τα πλοία, το επικαλυπτικό πρέπει να προστατεύει από τη διάβρωση, σε πολλές όμως περιπτώσεις απαιτείται και η επικάλυψη για την πρόληψη αποθέσεων από φύκη και, όστρακα. Η περιοχή που παρουσιάζει τα εντονότερα προβλήματα από πλευράς προστασίας είναι τα ύφαλα του πλοίου, αλλά και τα υπόλοιπα σημεία εμφανίζουν ιδιαίτερες δυσκολίες σε σχέση με άλλες περιπτώσεις εφαρμογής επικαλυπτικών. Επί πλέον, τα χαρακτηριστικά του επικαλυπτικού που αναφέρονται στον απαιτούμενο χρόνο για ξήρανση παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον δεδομένου ότι, είναι πάντοτε επιθυμητή η ελάχιστη καθυστέρηση του πλοίου για εργασίες συντήρησης.

Συνολικά, ένα θαλάσσιο επικαλυπτικό πρέπει να παρουσιάζει τις ακόλουθες ιδιότητες :

- Μεγάλη αντοχή στη διάβρωση.
- Ευχέρεια εφαρμογής με πινέλο, κύλινδρο ή πιστόλι.
- Καλή αντοχή σε τριβή.
- Γρήγορη ξήρανση.
- Χαμηλή διαπερατότητα υγρασίας.
- Καλή συνάφεια με προϋπάρχουσες επιστρώσεις.
- Χαμηλό κόστος.
- Δυνατότητα εφαρμογής σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.
- Σημείο ανάφλεξης άνω των 27°C.
- Έλλειψη τοξικότητας.

### 6.7.3 Υφαλοχρώματα

Τα υφαλοχρώματα πρέπει να επιτελούν δύο βασικές λειτουργίες. Να προστατεύουν τις επιφάνειες όπου εφαρμόζονται από τη διάβρωση (αντιδιαβρωτικά υφαλοχρώματα), καθώς και από τις αποθέσεις φυκών και μικροοργανισμών (αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα). Συνήθως δεν είναι δυνατός ο συνδυασμός και των δύο δράσεων από ένα τύπο επικαλυπτικού. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα αντιρρυπαντικά χρώματα περιέχουν τοξικά πρόσθετα (π.χ. ενώσεις χαλκού) τα οποία μπορούν να επιταχύνουν τη διάβρωση όταν έλθουν σε επαφή με το χάλυβα. Έτσι απαιτείται πρώτα η εφαρμογή του αντιδιαβρωτικού υφαλοχρώματος, το οποίο δρα και σαν προστατευτικό της επιφάνειας από τα πρόσθετα του αντιρρυπαντικού.

### 6.7.4 Αντιδιαβρωτικά υφαλοχρώματα

Η αντιδιαβρωτική προστασία ενός χαλύβδινου αντικειμένου που είναι εμβαπτισμένο στο θαλάσσιο νερό, μπορεί να βασισθεί στη χρησιμοποίηση ενός επικαλυπτικού που σχηματίζει

ένα υμένα πλήρως αδιαπέραστο από το νερό αφήνοντας πάντα κάποια ποσά νερού να διαχέονται μέσω του υμένα. Έτσι, τα οργανικά επικαλυπτικά μπορούν να λειτουργήσουν σαν ένα μονωτικό στρώμα που περιορίζει σημαντικά τη διαπερατότητα του νερού. Ουσιαστικότερη βεβαίως μέθοδος για την προστασία των υφάλων του πλοίου είναι καθοδική προστασία με τη χρησιμοποίηση ηλεκτρικής τάσης ή ηλεκτροδίων από μέταλλο ανοδικότερο του χάλυβα.

Άλλη μέθοδος για την αντιδιαβρωτική προστασία είναι η χρησιμοποίηση χρωστικών οι οποίες σε ορισμένους τύπους επικαλυπτικών παρεμποδίζουν την αντιδιαβρωτική δράση. Για να λειτουργήσουν αυτές οι χρωστικές πρέπει το πολυμερές που τις συνδέει να είναι αρκετά πορώδες και να επιτρέπει τη διέλευση του θαλάσσιου νερού ώστε να σχηματίζονται κατάλληλα ιόντα που επιβραδύνουν τη διάβρωση. Έτσι, στην επιλογή ενός επικαλυπτικού εμφανίζονται δύο δυνατότητες : η χρήση ενός έντονα στεγανωτικού μέσου ή ενός επικαλυπτικού που περιέχει αντιδιαβρωτικές χρωστικές.

Συμπερασματικά, για την αναστολή της διάβρωσης σε χαλύβδινες επιφάνειες εμβαπτισμένες σε θαλάσσιο νερό πρέπει να ακολουθούν ένα ή περισσότερα από τα ακόλουθα βήματα.

1. Εξάλειψη σημείων ανάπτυξης τάσης (απομάκρυνση οξειδίων με ψηγματοβολή).
2. Χρησιμοποίηση θαλάσσιου επικαλυπτικού υψηλής στεγανότητας.
3. Χρησιμοποίηση επικαλυπτικού με αντιδιαβρωτικές χρωστικές.
4. Εφαρμογή καθοδικής προστασίας (ρεύμα ή ηλεκτρόδια).

### 6.7.5 Αντιρρυπαντικά επικαλυπτικά

Η δημιουργία αποθέσεων σε ένα σκάφος πρέπει να αποφεύγεται διότι η παρουσία τους επηρεάζει :

1. Την κατανάλωση καυσίμων λόγω οπισθέλκουσας.
2. Την ανάπτυξη ταχύτητας λόγω της ανώμαλης επιφάνειας.
3. Την αντοχή σε διάβρωση, δεδομένου ότι οι αποθέσεις μπορούν να προκαλέσουν ζημιά στο αντιδιαβρωτικό επίστρωμα.

Τα αντιρρυπαντικά μπορούν να ταξινομηθούν σε επικαλυπτικά διάλυσης και επικαλυπτικά επαφής. Τα πρώτα χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε εμπορικά σκάφη λόγω του σχετικά χαμηλού τους κόστους και κυρίως δρουν με την αργή διάλυση των συστατικών τους από το θαλάσσιο νερό και την τοπική δημιουργία δηλητηριώδους περιβάλλοντος.



Τα επικαλυπτικά επαφής βασίζονται στην ενσωμάτωση υψηλών ποσοτήτων υψηλών τοξικών συστατικών. Ο χρόνος ζωής τους είναι περίπου τριπλάσιος από των επικαλυπτικών διάλυσης και το κόστος τους είναι γενικά υψηλότερο, γι'αυτό χρησιμοποιούνται, κατά κανόνα, σε πολεμικά σκάφη. Σημειώνεται τέλος, ότι σε ορισμένες κατηγορίες πλοίων δεν είναι απαραίτητη η εφαρμογή αντιρρυπαντικού επικαλυπτικού. Στα δεξαμενόπλοια π.χ. εφαρμόζεται μόνο αντιδιαβρωτικό επικαλυπτικό δεδομένου ότι η παραμονή τους σε λιμάνια για την εκφόρτωση διαρκεί το πολύ σαράντα ώρες και οι αποθέσεις δεν αναπτύσσονται σε σημαντικό βαθμό μέσα σε αυτή τη μικρή χρονική περίοδο.

#### **6.7.6 Επικαλυπτικά για τα υπόλοιπα σημεία του πλοίου**

Εκτός από τα ύφαλα και τα υπόλοιπα μέρη του ενός πλοίου παρουσιάζουν ειδικές απαιτήσεις, που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή των αντίστοιχων επικαλυπτικών. Η περιοχή που βρίσκεται επάνω από την ίσαλο γραμμή δέχεται την επίδραση του νερού, του αέρα και της ηλιακής ακτινοβολίας καθώς και την έντονη καταπόνηση από την τριβή του νερού. Οι απαιτήσεις λοιπόν ενός επικαλυπτικού πρέπει να βασίζονται στα παραπάνω στοιχεία. Για την περιοχή αυτή δεν απαιτείται προστασία με αντιρρυπαντικό. Τα επικαλυπτικά, τέλος, του καταστρώματος δεν είναι αντικείμενο τόσο σχολαστικής επιλογής όπως τα προηγούμενα υλικά. Χρειάζεται όμως κάποια προσοχή ώστε το επικαλυπτικό να εμφανίζει υψηλή αντοχή έναντι των καιρικών συνθηκών και να μην παρουσιάζει ολισθηρή επιφάνεια.

## 7. ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ

### 7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μέθοδος της μη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης είναι μια σχετικά νέα μέθοδος που χρησιμοποιείται τα τελευταία 70 χρόνια. Ο όρος αυτός χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τους Brenner και Riddel (1946) για να περιγράψει τη τεχνική κατά την οποία επιτυγχάνεται επιμετάλλωση ενός υλικού με Νικέλιο ή Κοβάλτιο χωρίς την παρουσία συνδέσεων εξωτερικών πηγών ηλεκτρικής ενέργειας. Στην τεχνική αυτή, το προς επικάλυψη τεμάχιο εμβάπτιζεται σε ένα λουτρό με τις κατάλληλες ιδιότητες και κάτω από ειδικές συνθήκες το χημικό στοιχείο ή η χημική ένωση που έχουμε επιλέξει να παίξει το ρόλο του επιστρώματος εναποτίθεται στην επιφάνεια, του προς επικάλυψη, τεμαχίου.

Η τεχνική αυτή θεωρείται από πολλούς πρωτοποριακή διότι μπορούμε να επιτύχουμε ένα επιθυμητό πάχος επίστρωσης το οποίο θα είναι συνεχές σε όλη τη επιφάνεια της επιμετάλλωσης χωρίς να παίζει κάποιο σημαντικό ρόλο η πολυπλοκότητα της γεωμετρίας του προς επιμετάλλωση τεμαχίου. Η συνέχεια αυτή του πάχους οφείλεται στο ότι δεν έχουμε παρουσία ηλεκτρικού ρεύματος και έτσι δεν παρουσιάζονται διακυμάνσεις στην πυκνότητα του ρεύματος λόγω διαφορών στη γεωμετρία του τεμαχίου. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι τεμάχια που θα ήταν αδύνατο να προστατευθούν με κάποιο τρόπο από την διάβρωση λόγω πολυπλοκότητας στην γεωμετρία τους (βαλβίδες, κοχλίες, περικόχλια, εσωτερικά επιφανειών αγωγών και άλλων σύνθετων εξαρτημάτων) πλέον με αυτόν τον τρόπο μπορούν να προστατευθούν και δη με ένα πολύ αποτελεσματικό τρόπο.

### 7.2 ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗΣ

Οι μέθοδοι των μη ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων είναι χημικές ή φυσικές και βασίζονται στη πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης. Οι χημικές αυτές διεργασίες μπορούν να διαιρεθούν σε επιμεταλλώσεις με χημική αντικατάσταση ή εμβάπτιση, επιμεταλλώσεις εξ επαφής και σε επιμεταλλώσεις με χημική αναγωγή (αυτοκαταλυόμενες ή μη).

Οι μέθοδοι των μη ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων μπορούν να διαιρεθούν σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Μη Καταλυτικές
- Καταλυτικές (Αυτοκαταλυόμενες)

και με τη σειρά τους οι Μη Καταλυτικές διαιρούνται σε:

- Αντικατάστασης ( Απλής Εμβάπτισης, Εξ επαφής)
- Μη καταλυτικής Αναγωγής.

Όλες οι μέθοδοι της μη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, εκτός από τις αυτοκαταλυόμενες, παρουσιάζουν για διαφορετικούς λόγους η καθεμία, ένα ανώτατο όριο στο πάχος αποθέματος που μπορούν να πετύχουν. Ο περιορισμός αυτός στο όριο του πάχους αποθέματος περιορίζει την χρησιμοποίηση των μεθόδων αυτών για την παραγωγή επικαλύψεων περισσότερο για διακοσμητικούς σκοπούς ή ως προαπόθεση για μετέπειτα επεξεργασία (βαφή, ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση), παρά για προστασία από την διάβρωση.

## **7.2.1 Μη Καταλυτικές Μέθοδοι**

### **7.2.1.1 Επιμετάλλωση αντικατάστασης ή εμβάπτισης**

Σε αυτό το είδος των επιμεταλλώσεων το μεταλλικό επίστρωμα προκύπτει με αντίδραση αντικατάστασης του μετάλλου του υποστρώματος από ένα άλλο μέταλλο. Το προς επιμετάλλωση τεμάχιο εμβαπτίζεται σε διάλυμα μετάλλου το οποίο έχει υψηλότερο δυναμικό (είναι ευγενέστερο) από το μέταλλο του επιστρώματος, και έτσι επιτυγχάνεται η αναγωγή του μετάλλου που βρίσκεται στο διάλυμα και η απόθεσή του στο υπόστρωμα.

Η διαφορά ηλεκτρωνητικότητας των μετάλλων επιστρώματος-υποστρώματος είναι αυτά που καθορίζουν την ταχύτητα της αντίδρασης. Αν τα δυναμικά τους διαφέρουν πολύ, η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη και το απόθεμα είναι πορώδες. Η αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του αποτιθέμενου μετάλλου μειώνουν τη διαφορά των δυναμικών των μετάλλων. Κατά τη διάρκεια αυτού του είδους της επιμετάλλωσης το διάλυμα πρέπει να αναδύεται και το pH του να ρυθμίζεται κατάλληλα.

### **7.2.1.2 Επιμετάλλωση εξ επαφής**

Σε αυτή την μέθοδο όπως και στην προηγούμενη η απόθεση του μεταλλικού επιστρώματος επιτυγχάνεται με αντίδραση αντικατάστασης με το μέταλλο του υποστρώματος. Αυτό που διαφέρει σε αυτήν την μέθοδο σε σχέση με την προηγούμενη είναι ότι η διαφορά στο δυναμικό μεταξύ των δύο μετάλλων είναι μικρότερη. Το προς επιμετάλλωση τεμάχιο συνδέεται με ένα μέταλλο χαμηλότερου δυναμικού με αποτέλεσμα το δυναμικό της συνολικής κατασκευής να είναι αρκετά αρνητικό και να επιτρέπει την αναγωγή και την απόθεση λιγότερο ευγενών μετάλλων.

Με αυτού του είδους την επιμετάλλωση μπορούν να παραχθούν αποθέματα μεγαλύτερου πάχους σε μικρότερο χρόνο. Η απόθεση του μεταλλικού επιστρώματος σταματά όταν το μέταλλο του υποστρώματος καλυφθεί τελείως από το αποτιθέμενο μέταλλο. Όταν το αποτιθέμενο μέταλλο είναι πορώδες, η απόθεση διαρκεί περισσότερο, όμως η επιφάνεια που λαμβάνεται δεν είναι λεία.

### 7.2.1.3 Επιμετάλλωση με μη καταλυτική αναγωγή

Με αυτή τη μέθοδο επιμετάλλωσης και πάλι η εναπόθεση του μετάλλου στηρίζεται στη μέθοδο της αντικατάστασης, όμως παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες μεθόδους και ειδικότερα σε αυτές που βασίζονται σε αυτοκαταλυόμενες αναγωγικές αντιδράσεις. Τα μειονεκτήματα αυτά είναι τα εξής:

- Η απόθεση του επιστρώματος σταματά όταν το αντικείμενο καλυφθεί τελείως από το αποτιθέμενο μέταλλο.
- Τα μεταλλικά ιόντα του διαλύματος συνεχίζουν να ανάγονται και αφού σταματήσει η απόθεση του αντικειμένου.
- Η απόθεση γίνεται εκτός από το αντικείμενο και σε όλα τα μέρη που είναι σε επαφή με το λουτρό.

Η μορφή του αποτιθέμενου μετάλλου καθορίζεται από τις συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση αναγωγής των μεταλλικών ιόντων. Όταν η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη, αυτό επιτυγχάνεται όταν στο διάλυμα προστίθενται ισχυρά αναγωγικά μέσα, σχηματίζονται πορώδη αποθέματα. Όταν η αντίδραση γίνεται με αργό ρυθμό, η απόθεση σχηματίζει ένα λεπτό στρώμα σε όλες τις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με το λουτρό. Όταν το πάχος του επιστρώματος φτάσει μια ορισμένη τιμή, το μέταλλο σταματά να εναποτίθεται και απλά καταβυθίζεται.

### 7.2.2 Αυτοκαταλυόμενης αναγωγής

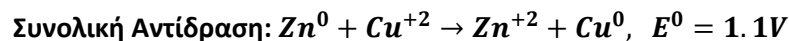
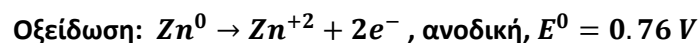
Οι επιμεταλλώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από την εκλεκτική αναγωγή των μεταλλικών ιόντων, η οποία λαμβάνει χώρα μόνο στην επιφάνεια του προς επιμετάλλωση αντικειμένου. Τα αποθέματα που λαμβάνονται εμφανίζουν αρκετά πλεονεκτήματα όπως ότι είναι συμπαγή και χωρίς πόρους και ότι καλύπτουν το αντικείμενο ανεξάρτητα από το σχήμα του.

Επίσης με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνονται αποθέσεις με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά όπως είναι η αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρει η επινικέλωση με λουτρά με υποφωσφορώδες. Διεξοδική αναφορά σε αυτό το είδος επιμετάλλωση γίνεται παρακάτω.

## 7.3 ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ

### 7.3.1 Βασικές Αρχές Μη Ηλεκτρολυτικής Επιπινικέλωσης

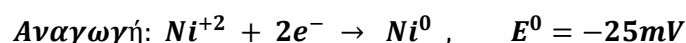
Η χημική απόθεση ενός μετάλλου από ένα υδατικό διάλυμα άλατός του, ακολουθεί έναν ηλεκτροχημικό μηχανισμό, όπου συνυπάρχουν ταυτόχρονα αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής οι οποίες συνεισφέρουν στην μεταφορά των ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων. Η οξείδωση ενός υποστρώματος χαρακτηρίζεται από την απώλεια ηλεκτρονίων ενώ η αναγωγή από την πρόσληψη ηλεκτρονίων. Η πιο απλή μορφή μιας χημικής εναπόθεσης είναι η αντίδραση αντικατάστασης του μετάλλου. Για παράδειγμα, όταν μεταλλικός ψευδάργυρος βρεθεί σε λουτρό θειικού χαλκού, άτομα ψευδαργύρου (λιγότερο ευγενές) διαλύονται στο λουτρό και αντικαθίστανται από άτομα χαλκού που υπάρχουν στο διάλυμα. Οι δύο αυτές αντιδράσεις μπορούν να παρουσιασθούν ως ακολούθως:

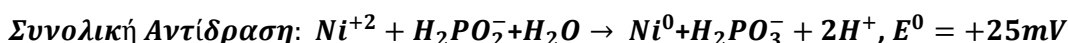
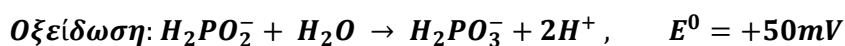


Όταν η αντίδραση ξεκινήσει, πάνω στην επιφάνεια του ψευδαργύρου παρατηρείται ένα μωσαϊκό από ανοδικές και καθοδικές περιοχές. Η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου η επιφάνεια του ψευδαργύρου αντικατασταθεί με χαλκό σχεδόν εξ ολοκλήρου. Στο σημείο αυτό, η οξείδωση του ψευδαργύρου σταματά, και η εναπόθεση του χαλκού συνεχίζει. Η χημική εναπόθεση δίνει οριακά πάχη επιμετάλλωσης 1-3 μm.

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

Η χημική εναπόθεση του νικελίου με υποφωσφορώδες ικανοποιεί τα κριτήρια του δυναμικού οξείδωσης και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού, χωρίς να αλλάζει τη μάζα του υποστρώματος:





Αυτή η αντίδραση δεν αναπαριστά την πραγματική αντίδραση της μη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, αφού η απόθεση συνοδεύεται από έκλυση υδρογόνου.

### 7.3.2 Συστατικά λουτρού μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης

Η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση «electroless nickel plating, EN στο εξής» 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 οι φυσικές ιδιότητες μιας EN επικάλυψης εξαρτώνται από τη σύνθεσή 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 τα εξής:

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

#### 7.3.2.1 Πηγή ιόντων νικελίου

Η προτιμώμενη πηγή ιόντων νικελίου είναι το θειικό νικέλιο. Άλατα νικελίου όπως, το χλωριούχο νικέλιο και το οξικό νικέλιο, έχουν περιορισμένες εφαρμογές. Το ιόν χλωρίου δρα επιβλαβώς όταν το EN λουτρό χρησιμοποιείται για την απόθεση σε αλουμίνιο, ή όταν το EN απόθεμα χρησιμοποιείται ως προστατευτικό στρώμα σιδηρούχων κραμάτων σε διαβρωτικές εφαρμογές. 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 μπορούν να εμφανιστούν από τη χρήση του οξικού νικελίου αντισταθμίζονται από το σχετικά υψηλότερο κόστος, σε σχέση με το κόστος του θειικού νικελίου. Η ιδανική πηγή ιόντων νικελίου είναι το άλας του νικελίου με υποφωσφορώδες οξύ,  $Ni(H_2PO_2)_2$ . 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.

### 7.3.2.2 Αναγωγικοί παράγοντες

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

- Υποφωσφορώδες νάτριο  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$
- Βοροϋδρίδιο του νατρίου  $NaBH_4$
- Διμεθυλαμινο-βοράνιο (DMAB)  $(CH_3)_2NHBH_3$
- Υδραζίνη  $N_2H_4 \cdot H_2O$

Η δομή των τεσσάρων αναγωγικών παραγόντων είναι παρόμοια εφόσον, ο καθένας έχει από δύο ή περισσότερα ενεργά υδρογόνα και η αναγωγή του νικελίου είναι αποτέλεσμα της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του αναγωγικού παράγοντα .

Με έναν πολύ απλουστευμένο τρόπο, η μη ηλεκτρολυτική απόθεση του νικελίου, μπορεί να θεωρηθεί ως το άθροισμα δύο χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί. Από τη μία λαμβάνει χώρα μία ημιαντίδραση οξείδωσης που απελευθερώνει ηλεκτρόνια και από την άλλη μία ημιαντίδραση αναγωγής του νικελίου που απελευθερώνει ηλεκτρόνια.

Από θεωρητική αλλά και πρακτική άποψη, είναι αναγκαία, η εις βάθος κατανόηση των μηχανισμών, που ελέγχουν την ΕΝ. Η γνώση των μηχανισμών της αντίδρασης ενός αναγωγικού παράγοντα με τα ιόντα νικελίου μπορεί να οδηγήσει στην επίλυση μιας σειράς προβλημάτων- ανάπτυξη μεθόδων για την αύξηση του ρυθμού απόθεσης, ενίσχυση της αποτελεσματικότητας του υποφωσφορώδους και ρύθμιση της περιεκτικότητας του αποθέματος σε φώσφορο ή βόριο. Πρέπει να δοθεί έμφαση στην κατανόηση της εξέλιξης της αντίδρασης, ιδίως όσον αφορά στην αναγωγή του φωσφόρου ή του βορίου, εφόσον ο συνυπολογισμός του φωσφόρου ή του βορίου στα αντίστοιχα κράματα νικελίου καθορίζει τις ιδιότητες κάθε κράματος. Ορισμένα χαρακτηριστικά της διαδικασίας που οι μηχανισμοί αυτοί καλούνται να εξηγήσουν είναι τα εξής:

- Η αναγωγή του νικελίου συνοδεύεται πάντα από έκλυση υδρογόνου
- Το απόθεμα δεν είναι καθαρό νικέλιο, αλλά περιέχει φώσφορο, βόριο ή άζωτο, ανάλογα με το αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιείται
- Η αντίδραση απόθεσης πραγματοποιείται μόνο στην επιφάνεια ορισμένων μετάλλων, αλλά πρέπει επίσης να λαμβάνει χώρα και στην επιφάνεια του αποτιθέμενου μετάλλου
- Τα ιόντα υδρογόνου αποτελούν το παραπροϊόν της αντίδρασης αναγωγής

- Η χρησιμοποίηση του αναγωγικού παράγοντα για την απόθεση μετάλλου περιορίζεται κάτω από το εκατό τοις εκατό
- Το μοριακό κλάσμα του αποτιθέμενου νικελίου προς τον καταναλισκόμενο αναγωγικό παράγοντα είναι συνήθως μικρότερο ή ίσο με 1.

### 7.3.2.3 Συμπλοκοποιητές

Τα πρόσθετα που αναφέρονται ως συμπλοκοποιητές στα διαλύματα της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης είναι, με δύο εξαιρέσεις, οργανικά οξέα ή άλατά τους. Οι δύο εξαιρέσεις είναι το πυροφωσφορικό ανιόν, το οποίο προστίθεται συνήθως σε αλκαλικά EN διαλύματα σαν ρυθμιστής του pH.

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.
- Μειώνουν την συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων νικελίου.

Οι συμπλοκοποιητές, επηρεάζουν επίσης την αντίδραση απόθεσης και επομένως το λαμβανόμενο απόθεμα νικελίου.

### 7.3.2.4 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. Επιπλέον πρέπει να εξασφαλίζεται η συμβατότητα του χρησιμοποιούμενου σταθεροποιητή με την συγκεκριμένη διεργασία, για την αποφυγή καταστολής της καταλυτικής δραστηριότητας μέσω της αλληλεπίδρασής του με κάποιο άλλο πρόσθετο που υπάρχει στο διάλυμα. Επιπροσθέτως όταν χρησιμοποιούνται δύο ή και



περισσότεροι 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.

## **7.4 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΕΩΝ**

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

### **7.4.1 Δομή μη ηλεκτρολυτικών νικελίων**

Κατά την μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση λαμβάνουμε ένα μετασταθές υπερκορεσμένο κράμα. Σε συνθήκες περιβάλλοντος δεν έχουμε διαλυτότητα στερεού φωσφόρου στο νικέλιο. Επομένως, σε συνθήκες ισορροπίας τα κράματα αποτελούνται από καθαρό νικέλιο και την μεσομεταλλική ένωση Ni<sub>3</sub>P.

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

Το νικέλιο κρυσταλλώνεται στην κυβική εδροκεντρωμένη δομή f.c.c., στην οποία κάθε άτομο γειτονεύει με άλλα 12 άτομα. Ο εγκλωβισμός του φωσφόρου καθιστά αδύνατη την

διεύρυνση αυτής της διάταξης ατόμων σε μεγαλύτερες επιφάνειες. Ο όγκος του υλικού μέσα στον οποίο μπορεί να διατηρηθεί η f.c.c. δομή ονομάζεται κόκκος. Στο μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο, το μέγεθος των κόκκων είναι πολύ μικρό. Αν η δομή f.c.c. δεν μπορεί να διατηρηθεί τότε το υλικό θεωρείται άμορφο.

Τα ελαφρώς κραματωμένα αποθέματα μη ηλεκτρολυτικού νικελίου είναι μικροκρυσταλλικά, δηλαδή αποτελούνται από πολλούς μικρούς κόκκους. Συγκεκριμένα, έχουν προσδιοριστεί τιμές κοντά στα 6 nm. Αποθέματα με ποσοστό περιεχόμενου φωσφόρου μεγαλύτερο του 7% είναι μικροκρυσταλλικά ενώ για μεγαλύτερα ποσοστά του στοιχείου κραμάτωσης μπορούν να θεωρηθούν άμορφα.

Η δομή όπως έχει παρατηρηθεί από οπτικό ή μεταλλογραφικό μικροσκόπιο παρουσιάζεται σε ζώνες (banded) ή φολιδωτή (lamellar). Αυτή η δομή αποδίδεται στις στοιχειακές διαφοροποιήσεις σε σχέση με το πάχος του αποθέματος. Η αιτία αυτών των διαφοροποιήσεων οφείλεται στην διακύμανση του pH του λουτρού κοντά στην επιφάνεια της απόθεσης. Αυτές οι διακυμάνσεις έχουν ως αποτέλεσμα την διαφοροποίηση στο ποσοστό του περιεχόμενου φωσφόρου και προέρχονται από την έκλυση υδρογόνου, η οποία οδηγεί σε τοπική αύξηση της τιμής του pH μέχρι την ομογενοποίησή του εξαιτίας της ανάδευσης του λουτρού.

Ενδιάμεσες διεργασίες κατά το σχηματισμό των μεσομεταλλικών ενώσεων μπορεί να οδηγήσουν και σε σκλήρυνση λόγω γήρανσης. Σωματίδια μεσομεταλλικών ενώσεων σχηματοποιούνται όταν αρκετά άτομα διαχέονται σε μία συγκεκριμένη περιοχή ώστε να επιτευχθεί η σωστή στοιχειομετρική σύσταση σε έναν αρκετά μεγάλο όγκο του υλικού και να αναπτυχθούν όρια γύρω απ' αυτόν. Πριν ο όγκος του υλικού φτάσει αυτό το κρίσιμο μέγεθος, η διευθέτηση των ατόμων του και της περιβάλλουσας μήτρας πρέπει να παραμείνει συνεχής.

Αυτή η συνύπαρξη περιοχών με διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τάσεων που σκληραίνουν το κράμα.

#### **7.4.2 Μηχανικές ιδιότητες**

Είναι προφανές ότι το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο είναι σκληρό αλλά σχετικά ψαθυρό υλικό. Σε περίπτωση επιβολής τάσεων, εξαιτίας των μικροκρυσταλλικών και άμορφων δομών του, η παραμόρφωση είναι περισσότερο ελαστική έως τη θραύση. Οι μηχανικές ιδιότητες των μη ηλεκτρολυτικών επιστρωμάτων νικελίου παρουσιάζονται παρακάτω:

- **Μέτρο ελαστικότητας:** εμφανίζει μέγιστο στο ενδιάμεσο εύρος συγκεντρώσεων φωσφόρου. Χαρακτηριστικό είναι ότι για ένα κράμα συγκεντρώσεως 9% το μέτρο ελαστικότητας είναι 50-70 GPa.
- **Αντοχή σε εφελκυσμό:** για τα μικροκρυσταλλικά κράματα χαμηλής συγκεντρώσεως η αντοχή σε εφελκυσμό είναι μικρότερη από ότι στα άμορφα. Για σύσταση 9% φωσφόρου η αντοχή σε εφελκυσμό είναι περίπου 950 Mpa.

Σε κατάσταση επίπεδης εντατικής παραμόρφωσης όλα τα απόθεματα είναι ψαθυρά.

- **Σκληρότητα:** Σε κατάσταση επίπεδης εντατικής παραμόρφωσης η σκληρότητα των αποθεμάτων είναι 500-600 kg/mm<sup>2</sup>. Έχει παρατηρηθεί μια βαθμιαία μείωση της σκληρότητας με την αύξηση του αποθέματος σε συγκέντρωση φωσφόρου. Επίσης έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι με διαδικασία γήρανσης για συγκεκριμένη χρονική διάρκεια και σε συγκεκριμένη θερμοκρασία μπορεί να επιτευχθεί σκληρότητα μέχρι και 900-1000 HV.

## 7.5 ΕΣΩΤΕΡΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Οι εσωτερικές τάσεις που αναπτύσσονται στα αποθέματα μπορούν να διαχωριστούν σε εξωγενείς και ενδογενείς. Εξωγενείς ονομάζονται οι τάσεις που οφείλονται κατά κύριο λόγο στην διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής ανάμεσα στο υπόστρωμα και στο αποτιθέμενο νικέλιο. Καθώς η επινικέλωση λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, δημιουργούνται διαφορές κατά τη συστολή όταν τα επινικελωμένα δείγματα αφήνονται να επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Αν δεν υπάρχει απώλεια σε συνάφεια, τότε αναπτύσσονται εφελκυστικές τάσεις στο συστατικό με τον μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής διαστολής, ενώ το άλλο είναι σε κατάσταση θλίψης.

Ενδογενείς τάσεις αναπτύσσονται εξαιτίας της διεργασίας απόθεσης. Σε γενικές γραμμές, το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο δεν αποτίθεται αρχικά ως διευρυμένα επίπεδα ατόμων, αλλά ως μεμονωμένα σωματίδια που έχουν την εμφάνιση «νησιών». Το πάχος του επιστρώματος μεγαλώνει περισσότερο μέσω του σχηματισμού και της συνένωσης των σωματιδίων, παρά εξαιτίας της δημιουργίας και επέκτασης στρωμάτων. Όταν τα σωματίδια αυτά συνενώνονται εξαιτίας των επιφανειακών τάσεων, πριν τα διαστήματα μεταξύ τους συμπληρωθούν από το μέταλλο που αποτίθεται, αναπτύσσονται εφελκυστικές τάσεις. Επαναδιάταξη των ατόμων μπορεί να λάβει χώρα σε ένα επίπεδο της επιφάνειας, καθώς αυτό καλύπτεται λόγω της συνεχούς εναπόθεσης ή κατά την ανόπτηση, έτσι ώστε να αλλάξουν οι ενδοατομικές αποστάσεις. Στην περίπτωση που η ενδοατομική απόσταση

μειώνεται, οι τάσεις που αναπτύσσονται είναι εφελκυστικές. Θλιπτικές τάσεις αναπτύσσονται στην περίπτωση που συναποτιθέμενα αέρια, όπως το υδρογόνο, διαχέονται στα μικροκενά και τα διευρύνουν.

## 7.6 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Σε αυτή την ενότητα θα περιγραφούν οι βασικές φυσικές ιδιότητες του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου οι οποίες είναι οι εξής:

- **Πυκνότητα:** εξαρτάται από τις ενδοατομικές αποστάσεις και από το πορώδες. Όταν το ποσοστό συγκέντρωσης φωσφόρου αυξάνεται, παρατηρείται μία γραμμική μείωση της πυκνότητας. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι το κρυσταλλικό υλικό έχει μεγαλύτερη πυκνότητα απ' ότι το άμορφο. Οι τιμές κυμαίνονται στα 8-8,6 g/cm<sup>3</sup>
- **Ηλεκτρική αντίσταση:** είναι μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτρικά αποτιθέμενων, αυτό συμβαίνει γιατί τα στοιχεία κραμάτωσης αυξάνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επίσης, καθώς οι αποκλίσεις από την κανονική κρυσταλλική δομή αυξάνουν την ηλεκτρική αντίσταση, τα άμορφα αποθέματα παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές. Οι τιμές της ηλεκτρικής αντίστασης είναι περίπου 30-110 μOhm\*cm με την ψηλότερη τιμή να αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε φώσφορο.
- **Θερμική αγωγιμότητα:** Η θερμική αγωγιμότητα είναι ανάλογη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.
- **Μαγνητικές ιδιότητες:** εξαρτώνται από το αν είναι κρυσταλλικά ή άμορφα. Τα κρυσταλλικά αποθέματα είναι σιδηρομαγνητικά, ενώ τα άμορφα είναι μη μαγνητικά.
- **Συγκολλητότητα:** όλα τα επιστρώματα είναι συγκολλητά, αρκεί οι συνθήκες συγκόλλησης να ταιριάζουν με την κατάσταση του συγκεκριμένου επιστρώματος. Το χαμηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο μπορεί να συγκολληθεί ευκολότερα αμέσως μετά την επιμετάλλωση από το υψηλής περιεκτικότητας. Το πλεονέκτημα αυτό αναιρείται μετά από 24 ώρες, που η ευκολία στη συγκόλληση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του παθητικού στρώματος που σχηματίζεται στην επιφάνεια του επιστρώματος.

## 7.7 ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Τα επιστρώματα νικελίου χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε μηχανικές εφαρμογές, παρέχοντας προστασία σε κοινές μεταλλικές επιφάνειες που εκτίθενται σε διαβρωτικό

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

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την αντοχή στη 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 τη χρήση του λουτρού επινικέλωσης.
- Οι περεταίρω 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 συνέχεια και συνάφεια του επιστρώματος. Γενικά, τα ηλεκτρολυτικά και μη επιστρώματα με το ίδιο ποσοστό φωσφόρου έχουν γενικά την ίδια συμπεριφορά ενάντια στη διάβρωση.

## **7.8 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

### **7.8.1 Αεροναυπηγική βιομηχανία**

Η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση χρησιμοποιείται κυρίως στις μηχανές των αεροσκαφών. Οι έλικες της τουρμπίνας ή του συμπιεστή καλύπτονται με μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο για την προστασία από το διαβρωτικό περιβάλλον στο οποίο εκτίθενται.

Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται κατά κόρον στην αεροναυπηγική και η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση του προσδίδει πρόσθετα χαρακτηριστικά όπως, σκληρότητα , αντοχή στην φθορά, αντίσταση στην διάβρωση και ικανότητα συγκόλλησης.

### **7.8.2 Αυτοκινητοβιομηχανία**

Η βιομηχανία αυτοκινήτων προσανατολίζεται στη χρήση μιγμάτων αλκοόλης- βενζίνης, ως καύσιμα. Η χρήση αλκοόλης εκτός από κάποια προβλήματα λειτουργίας, δημιουργεί και προβλήματα διάβρωσης. Σε πολλές χώρες όπου η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως καύσιμο, μερικά μέρη της μηχανής όπως το καρμπυρατέρ, τα συστήματα διανομής καυσίμου και οι αντλίες καυσίμων καλύπτονται με μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο για την αποφυγή της διάβρωσης. Μερικοί κατασκευαστές χρησιμοποιούν μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο/Teflon για την κάλυψη των στροφαλοφόρων αξόνων. Τέλος η χρήση της μεθόδου γίνεται και για τους κινητήρες Wankel.

## 8. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

### 8.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η βιομηχανική επικάλυψη των επιφανειών πρέπει να είναι μια διαδικασία επαναλήψιμη, η οποία να οδηγεί σε παραγωγή προϊόντων σταθερής ποιότητας. Για τον έλεγχο της ποιότητας των επικαλύψεων έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, με τις οποίες προσδιορίζονται οι κυριότερες ιδιότητες των αποθεμάτων, όπως, το πάχος, η ομοιομορφία της επικάλυψης, η αντίσταση στη διάβρωση, η πρόσφυση, η εμφάνιση, οι μηχανικές ιδιότητες κ.λπ.

### 8.2 ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΤΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Το πάχος είναι μια από τις βασικότερες ιδιότητες για το χαρακτηρισμό της ποιότητας μιας μεταλλικής επικάλυψης. Εκφράζεται από ένα αριθμό (συνήθως σε  $\mu\text{m}$ ), ο οποίος φυσικά πρέπει να παραμένει ο ίδιος ανεξάρτητα από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του. Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του πάχους της επικάλυψης εξαρτάται από τις διαστάσεις των προς μέτρηση επιφανειών, οι οποίες συνήθως ταξινομούνται σε :

- Επιφάνειες με εμβαδόν από  $1\text{ cm}^2$  έως και  $1\text{ m}^2$
  - Επιφάνειες με εμβαδόν μικρότερο από  $1\text{ cm}^2$
  - Επιφάνειες με εμβαδόν μεγαλύτερο από  $1\text{ m}^2$
1. **Επιφάνειες με εμβαδόν από  $1\text{ cm}^2$  έως και  $1\text{ m}^2$**  : Στην περίπτωση αυτή το πάχος της επικάλυψης καθορίζεται από το τοπικό ελάχιστο πάχος. Τοπικό πάχος είναι το πάχος της επικάλυψης σε μια καθορισμένη περιοχή, με εμβαδόν της τάξης του  $1\text{ cm}^2$ . Ο προσδιορισμός του μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους πιο κάτω τρόπους :
    - i. Με μια μοναδική μέτρηση, εάν η προς μέτρηση επιφάνεια είναι ίση ή μεγαλύτερη του  $1\text{ cm}^2$ .
    - ii. Από τη μέση αλγεβρική τιμή δέκα μετρήσεων κατά μήκος ενός ευθύγραμμου τμήματος ( $1\text{-}2\text{ cm}$ ) πάνω στην επιφάνεια μέτρησης.
    - iii. Με μια μοναδική μέτρηση, εάν η διάμετρος της επιφάνειας μέτρησης είναι μεγαλύτερη από  $5\text{ mm}$ .

- iv. Από τη μέση αλγεβρική τιμή δύο μετρήσεων (κατανεμημένες μέσα σε μια επιφάνεια  $1 \text{ cm}^2$ ), εάν η διάμετρος της επιφάνειας μέτρησης είναι από 3-5mm.

Ελάχιστο πάχος είναι το τοπικό πάχος, το οποίο προσδιορίζεται στην περιοχή εκείνη όπου η επικάλυψη είναι λεπτότερη. Η περιοχή αυτή πρέπει να επιλέγεται με ιδιαίτερη προσοχή έτσι ώστε η επικάλυψη να παρουσιάζει πράγματι το ελάχιστο πάχος.

2. **Επιφάνειες με εμβαδόν μικρότερο από  $1 \text{ cm}^2$**  : Στις επιφάνειες αυτές προσδιορίζεται συνήθως το μέσο πάχος ως το πηλίκο του ολικού όγκου του αποτεθέντος μετάλλου προς το εμβαδόν της επικαλυμμένης επιφάνειας.
3. **Επιφάνειες με εμβαδόν μεγαλύτερο από  $1 \text{ m}^2$**  Και εδώ, όπως στην περίπτωση (α), προσδιορίζεται κυρίως το τοπικό πάχος. Η διαφορά είναι ότι η περιοχή που επιλέγεται για τη μέτρηση του πάχους, πρέπει να είναι μεγαλύτερη από  $1 \text{ cm}^2$ , π.χ. της τάξης του  $1 \text{ dm}^2$ .

### 8.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ

Οι μέθοδοι προσδιορισμού του πάχους των μεταλλικών επικαλύψεων ομαδοποιούνται στις εξής τρεις κατηγορίες :

- Τις μετρικές, οι οποίες αφορούν σε μετρήσεις είτε άμεσες είτε πάνω σε μικρογραφική τομή της επικάλυψης.
- Τις μεθόδους εκείνες κατά τις οποίες διαλυτοποιείται χημικά ή ανοδικά η επικάλυψη και ο προσδιορισμός του πάχους γίνεται ή σταθμικά (μέτρηση του βάρους του διαλυθέντος μετάλλου) ή αεριομετρικά (προσδιορισμός του όγκου των εκλυόμενων αερίων), ή μετράται ο απαιτούμενος χρόνος διάλυσης σε ένα διαλυτικό μέσο ή προσδιορίζεται η ποσότητα του διαλυτικού μέσου που καταναλώθηκε.
- Τις φυσικές μεθόδους, οι οποίες δεν καταστρέφουν την επικάλυψη και επιτρέπουν τον προσδιορισμό του πάχους μέσω των μαγνητικών, ηλεκτρικών, ηλεκτρονικών ή άλλων φυσικών ιδιοτήτων της επικάλυψης.

Οι κυριότερες μέθοδοι προσδιορισμού του πάχους είναι :

- **Άμεση μέτρηση του πάχους** : Είναι μέθοδος απλή και αξιόπιστη μόνον όταν η επικάλυψη είναι μεγάλου πάχους. Η μέτρηση πραγματοποιείται πριν και μετά την απόθεση ή πριν και μετά τη διάλυση της απόθεσης και από τη διαφορά προσδιορίζεται



το πάχος της επικάλυψης. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κυρίως σε επικαλύψεις σκληρού χρωμίου και νικελίου μεγάλου πάχους.

- **Μικρογραφική τομή :** Η μέθοδος αυτή συνίσταται στη μικρογραφική εξέταση μιας καθέτου τομής της επικάλυψης και του υποστρώματος. Το δείγμα περιβάλλεται από πλαστικό υλικό ή άλλο μέταλλο, λειαινεται μηχανικά και η τομή προσβάλλεται κατάλληλα με χημικά αντιδραστήρια ώστε να εμφανισθεί οπτική διαφορά μεταξύ της επικάλυψης και του υποστρώματος. Η μέτρηση του πάχους της επικάλυψης γίνεται σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, με μεγέθυνση από 500-600 φορές συνήθως.
- **Διάλυση της επικάλυψης και σταθμικός προσδιορισμός του πάχους :** Διαλυτοποιείται με χημικά μέσα το μέταλλο το οποίο έχει αποτεθεί πάνω σε ορισμένη επιφάνεια (S). Ζυγίζεται το αντικείμενο πριν και μετά την διάλυση του αποθέματος και το πάχος του (e) υπολογίζεται από τη σχέση :

$$e = m / s \cdot d$$

όπου m : διαφορά μάζας, d : μάζα κατ' όγκο του μετάλλου της επικάλυψης.

- **Διάλυση της επικάλυψης και αεριομετρικός προσδιορισμός του πάχους :** Διαλυτοποιείται χημικά το μέταλλο της επικάλυψης, συλλέγονται τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης και από τον όγκο τους υπολογίζεται η ποσότητα του διαλυμένου μετάλλου.
- **Χημική διάλυση και προσδιορισμός του πάχους από το χρόνο διάλυσης :** Η διάλυση του μετάλλου της επικάλυψης επιτυγχάνεται με τη συνεχή προσθήκη ενός αντιδραστήριου, το οποίο ρίπτεται σε σταγόνες με καθορισμένη ταχύτητα, π.χ. στις επικαλύψεις νικελίου προστίθεται μια σταγόνα ανά min, στις επικαλύψεις καδμίου και ψευδαργύρου η ταχύτητα προσθήκης του αντιδραστήριου είναι 100 σταγόνες ανά min κ.ο.κ. Το πάχος υπολογίζεται από το χρόνο που απαιτείται μέχρι την εμφάνιση του υποστρώματος.
- **Ανοδική διάλυση και προσδιορισμός του πάχους από το χρόνο διάλυσης :** Η μέθοδος αυτή συνίσταται στη μέτρηση του χρόνου που διαρκεί η διάλυση του μετάλλου της επικάλυψης όταν αυτή τοποθετείται ως άνοδος ενός ηλεκτρολυτικού κυκλώματος. Τόσο το ηλεκτρολυτικό όσο και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης επιλέγονται ανάλογα με το μέταλλο της επικάλυψης. Η αποκάλυψη του υποστρώματος γίνεται αντιληπτή από τη μεταβολή του δυναμικού που παρατηρείται. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στον προσδιορισμό του πάχους επικαλύψεων νικελίου, χαλκού και χρωμίου.

- **Μαγνητικός προσδιορισμός του πάχους :** Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί μόνον όταν το μέταλλο της επικάλυψης είναι παραμαγνητικό και το μέταλλο-βάση μαγνητικό. Κατ' αυτήν, μετράται η δύναμη με την οποία έλκεται μια μαγνητική ράβδος, η οποία τοποθετείται πάνω στην επικάλυψη. Η τιμή της δύναμης αυτής εξαρτάται από το πάχος της επικάλυψης και κατά συνέπεια επιτρέπει τον προσδιορισμό του. Χρησιμοποιείται συνήθως για τον προσδιορισμό του πάχους επικαλύψεων νικελίου, χαλκού, ψευδαργύρου, καδμίου και κασσιτέρου πάνω σε χάλυβα.
- **Ηλεκτρικός προσδιορισμός του πάχους :** Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη διαφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του μετάλλου της επικάλυψης και του μετάλλου του υποστρώματος. Επιτρέπει τη μέτρηση του πάχους των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου, χαλκού, ψευδαργύρου, καδμίου και αργύρου πάνω σε χάλυβα, νικελίου, χαλκού και αργύρου πάνω σε ορείχαλκο, χρωμίου πάνω σε αλουμίνιο κ.α. Επίσης, επιτρέπει την ακριβή μέτρηση του πάχους του οξειδίου του αλουμινίου και των κραμάτων του, καθώς και τη μέτρηση του πάχους των επικαλύψεων πάνω σε κοίλες επιφάνειες.
- **Ηλεκτρονικός προσδιορισμός του πάχους :** Η μέθοδος αυτή ανακαλύφθηκε πρόσφατα και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του πάχους πολύ λεπτών επικαλύψεων. Συνίσταται στην εκπομπή ακτινών X από την επιφάνεια της επικάλυψης με ανάκλαση των ακτινών β και στη μέτρηση της έντασης των ακτινών αυτών, η οποία μεταβάλλεται συναρτησί του πάχους του μετάλλου της επικάλυψης. Χρησιμοποιείται σε επικαλύψεις καδμίου, κασσιτέρου, αργύρου πάνω σε χάλυβα, και νικελίου, χαλκού, χρωμίου, καδμίου, ψευδαργύρου, μόλυβδου και αργύρου πάνω σε κράματα αλουμινίου.

## 8.4 ΕΛΕΓΧΟΣ ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΙΑΣ ΜΙΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Η ομοιομορφία των μεταλλικών επικαλύψεων εν γένει ελέγχεται με την μερική διάλυση της επικάλυψης, η οποία προκαλεί την εμφάνιση του υποστρώματος στα πλέον ευαίσθητα σημεία. Έτσι, αποκαλύπτονται όλες οι ασυνέχειες της επικάλυψης, οι οποίες οφείλονται στην παρουσία πόρων, περιοχών λεπτής απόθεσης και σφαλμάτων δομής του μετάλλου της επικάλυψης. Για τον προσδιορισμό της ομοιομορφίας των επικαλύψεων χρησιμοποιούνται οι παρακάτω μέθοδοι :

1. **Ανίχνευση ιόντων σιδήρου με σιδηροκυανιούχα άλατα :** Επιτρέπει τον γρήγορο έλεγχο της ομοιομορφίας της επιφάνειας, των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου και νικελίου-χρωμίου καθώς και των μη ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου τα

οποία έχουν αποθεθεί πάνω σε κράματα σιδήρου (υπόστρωμα). Χρησιμοποιείται είτε πηκτή άγαρ-άγαρ είτε υγροσκοπικό χαρτί διαποτισμένο με σιδηροκυανιούχο κάλλιο. Στα σημεία όπου υπάρχουν πόροι ή άλλες ασυνέχειες της επικάλυψης, ο σίδηρος διαλύεται και σχηματίζεται σιδηροκυανιούχος σίδηρος ο οποίος έχει έντονο μπλε χρώμα.

2. **Μέθοδος του θερμού αεριζόμενου νερού** : Χρησιμοποιείται στα ηλεκτρολυτικά αποθέματα νικελίου πάνω σε κράματα σιδήρου και συνίσταται στην εμβάπτιση της επικαλυπτόμενης επιφάνειας για μια ώρα μέσα σε αεριζόμενο νερό, θερμοκρασίας 95°C. Η ομοιομορφία της επικάλυψης ελέγχεται, ύστερα από ξήρανση της επιφάνειας και δύο ώρες περίπου παραμονής, με την εμφάνιση του γνωστού κόκκινο-καφέ χρώματος της σκουριάς του σιδήρου στα σημεία όπου υπάρχουν πόροι.

## 8.5 ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η ικανότητα των μεταλλικών επικαλύψεων να ανθίστανται στη διάβρωση ελέγχεται με απόλυτη βεβαιότητα μόνον ύστερα από, παρατήρηση της συμπεριφοράς τους κατά τη χρήση τους. Η διάρκεια ζωής όμως μιας μεταλλικής επικάλυψης μετράται με έτη και φυσικά ο προσδιορισμός της αντοχής της στην διάβρωση δεν μπορεί να γίνει μετά την παρέλευση μερικών ετών. Αντίθετα, η αντοχή των επικαλύψεων στα διάφορα διαβρωτικά μέσα και σε διάφορες συνθήκες χρήσης αποτελούν κύριο χαρακτηριστικό της ποιότητας τους και πρέπει να είναι γνωστή εξ' αρχής. Για το λόγο αυτό, έχουν επιλεγεί οι μέθοδοι της "επιταχυνόμενης διάβρωσης" κατά τις οποίες ελέγχεται η συμπεριφορά της επικάλυψης σε συνθήκες ανάλογες με τις πραγματικές συνθήκες, οι οποίες όμως επιταχύνουν το φαινόμενο της διάβρωσης κατά τρόπο ώστε να είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα για την αντοχή των επικαλύψεων σε μικρά σχετικώς χρονικά διαστήματα.

Συνήθως, χρησιμοποιούνται οι παρακάτω μέθοδοι επιταχυνόμενης διάβρωσης:

1. **Έκθεσης της επικάλυψης σε αλατονέφωση** : Η διάβρωση της επικάλυψης από τον ατμοσφαιρικό είναι ένα ηλεκτροχημικό φαινόμενο του οποίου ο μηχανισμός μοιάζει με τη λειτουργία του ηλεκτρικού στοιχείου. Η μεγάλη πυκνότητα και υψηλής θερμοκρασίας ομίχλη άλατος, αποτελεί ένα δραστικό διαβρωτικό περιβάλλον, το οποίο δημιουργεί γαλβανικά στοιχεία πάνω στη μεταλλική επιφάνεια και επιταχύνει έτσι την καταστροφή της λόγω διάβρωσης. Συνήθως χρησιμοποιείται ομίχλη άλατος συγκέντρωσης 5 και 20% κ.ο.κ. στη θερμοκρασία των 35°C. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για τον έλεγχο της αντοχής στην διάβρωση των ηλεκτρολυτικών

επικαλύψεων νικελίου και νικελίου-χαλκού, οι οποίες έχουν αποτεθεί πάνω σε σιδηρούχα υλικά.

Ως διαβρωτικό μέσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης αλατονέφωση στην οποία έχει προστεθεί είτε οξικό οξύ (1 ml/l) είτε χλωριούχος χαλκός (0.3 g/l) στη θερμοκρασία 50°C.

**2. Μέθοδος Corrodkote :** Χρησιμοποιείται κυρίως για τον έλεγχο της αντοχής στη διάβρωση των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου μεγάλου πάχους (30-40 μm). Η μέθοδος αυτή συνίσταται στην επάλειψη της επινικελωμένης επιφάνειας με ένα διαβρωτικό μίγμα, το οποίο αποτελείται από νιτρικό χαλκό, χλωριούχο σίδηρο δισθενή και χλωριούχο αμμώνιο. Στην συνέχεια η επιφάνεια εκτίθεται σε υγρό κλίβανο για 20 ώρες και στη θερμοκρασία των 38°C περίπου.

Τέλος, στη βιβλιογραφία, αναφέρεται και η μέθοδος της έκθεσης της μεταλλικής επικάλυψης σε κορεσμένη ατμόσφαιρα υδρατμών καθώς και η μέθοδος της εναλλάξ εμβάπτισης-ανάδυσης της επικάλυψης σε διάλυμα άλατος κάθε 2 ώρες.

## 8.6 ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ ΜΙΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Η πρόσφυση είναι μια ιδιότητα η οποία θα έπρεπε να ελέγχεται σε κάθε σημείο της μεταλλικής επικάλυψης χωρίς φυσικά να την καταστρέφει. Όμως, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην πρακτική καταστρέφουν εν μέρει τις επικαλύψεις. Κατά τον προσδιορισμό της πρόσφυσης πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εξής:

- Η πρόσφυση είναι μια φυσική ποσότητα η οποία δύσκολα προσδιορίζεται ποσοτικά και μεταβάλλεται ανάλογα με την ποιότητα της επικάλυψης. Στις βιομηχανικές εφαρμογές, ο προσδιορισμός της πρόσφυσης είναι απόλυτος : ή το απόθεμα έχει καλή πρόσφυση και δεν αποκολλάται ή το απόθεμα δεν έχει καλή πρόσφυση και ξεφλουδίζει εύκολα.
- Η επικάλυψη δεν αποκολλάται μόνο λόγω κακής πρόσφυσης αλλά στην αρχόμενη διάβρωση του επιστρώματος, που σταδιακά προκαλεί την αποκόλληση της επικάλυψης.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συνήθως για τον ποσοτικό προσδιορισμό της πρόσφυσης μιας επικάλυψης είναι όλες καταστροφικές για την επικάλυψη και περιγράφονται παρακάτω :

**α. Μέθοδος κάμψης της επικάλυψης :** Κατ' αυτήν η επικαλυμμένη επιφάνεια τυλίγεται γύρω από κυλινδρικές ράβδους καθορισμένης ακτίνας. Η πρόσφυση προσδιορίζεται από την ακτίνα της ράβδου, στην οποία η επικάλυψη αποκολλάται. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως σε επικαλύψεις οι οποίες πραγματοποιούνται με γαλβανισμό εν θερμώ.

**β. Μέθοδος χάραξης :** Πραγματοποιείται, με κατάλληλο όργανο, κατάτμηση της επικάλυψης σε τετράγωνα. Το μέγεθος των τετραγώνων ποικίλλει ανάλογα με το πάχος της επικάλυψης. Σε επικαλύψεις καλής πρόσφυσης δεν πρέπει να εμφανίζεται αποκόλληση.

**γ. Μέθοδος καταστροφής της επικάλυψης με λίμα :** Λιμάρεται πλάγια η επικάλυψη μέχρι να εμφανισθεί το υπόστρωμα. Σε επικαλύψεις καλής πρόσφυσης δεν πρέπει να εμφανίζεται ούτε αποκόλληση ούτε σπάσιμο της επικάλυψης.

**δ. Μέθοδος εισαγωγής καρφιού :** Εισάγεται ένα καρφί καθορισμένου σχήματος στην επικάλυψη μέχρις ορισμένου βάθους και παρατηρείται η δημιουργία ρωγμών και αποκολλήσεων.

## 8.7 ΕΛΕΓΧΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΜΙΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Με τον όρο “σκληρότητα” μιας μεταλλικής επικάλυψης εκφράζεται η ολική αντίσταση που προβάλλει η ύλη σε κάθε προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης της επιφάνειάς της. Η σκληρότητα αποτελεί μια μηχανική ιδιότητα των μεταλλικών επικαλύψεων και η μέτρηση της πραγματοποιείται κατά προσέγγιση στην επιφάνεια του μετάλλου.

Η παραμόρφωση της επιφάνειας επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους όπως με :

- Μηχανική τριβή
- Διείσδυση
- Κοπή και δημιουργίας ρωγμής
- Δημιουργία αποτυπώματος με τη βοήθεια ειδικών εισαγωγέων, οι οποίοι αποτελούνται συνήθως από ιδιαίτερα σκληρά μέταλλα.

Η μέτρηση της σκληρότητας των υλικών έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές και έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της. Ο Γερμανός ορυκτολόγος F. Mohs (1832) προτείνει την πρώτη εμπειρική κλίμακα σκληρότητας (κλίμακα Mohs) που περιλαμβάνει μια σειρά δέκα ορυκτών, τα οποία αντιστοιχούν σε σκληρότητα (HM) από το 1 έως το 10 (το 1 αντιστοιχεί στην τάλκη και το 10 στο διαμάντι).

Όμως, η μέθοδος Mohs χαρακτηρίζεται ανεπαρκής για τον ευκρινή διαχωρισμό μετάλλων με παραπλήσια σκληρότητα και αντικαθιστάται σύντομα από διάφορες άλλες τεχνικές (μέθοδοι Brinell, Knoop, Rockwell και Vickers), οι οποίες βασίζονται κυρίως στην παραμόρφωση της επιφάνειας με τη δημιουργία αποτυπώματος.

Με τη τεχνική δημιουργίας αποτυπώματος, επιτυγχάνεται η μόνιμη παραμόρφωση της μεταλλικής επιφάνειας με τη διείδυση ενός εισαγωγέα καθορισμένου γεωμετρικού σχήματος : σφαιρικού (μέθοδος Brinell), κωνικού (μέθοδος Rockwell), πυραμιδικού με τετραγωνική βάση (μέθοδος Vickers), ή με ρομβική βάση (μέθοδος Knoop). Ο προσδιορισμός του βάθους διείδυσης του “εισαγωγέα” διευκολύνεται από οπτικά μικροσκόπια, τα οποία φέρουν ειδικές διατάξεις για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης δύναμης που πρέπει να εφαρμοστεί, προκειμένου να παραχθεί αποτύπωμα με σαφές περίγραμμα.

Στις περιπτώσεις αυτές, η σκληρότητα (H) ορίζεται από το λόγο της δύναμης-πίεσης (P) που ασκεί ο εισαγωγέας προς το εμβαδόν της επιφάνειας του αποτυπώματος (M). Αν η P μετρείται σε kp και η M σε mm<sup>2</sup> η σκληρότητα υπολογίζεται από τον τύπο:

$$H = P / M \quad [\text{kp/mm}^2]$$

## 8.8 ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΙΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Η τραχύτητα είναι μια μηχανική ιδιότητα η οποία προσδιορίζει κυρίως μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας, αποτελεί βασικό κριτήριο της ποιότητας των επικαλύψεων και επηρεάζεται από τις χημικές ή μηχανικές κατεργασίες τις οποίες υφίσταται η επικάλυψη.

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 μέτρηση της τραχύτητας των επιφανειών γίνεται συνήθως με ειδικές συσκευές οι οποίες ονομάζονται τραχύμετρα. Το τραχύμετρο αποτελείται κυρίως από μία ακίδα η οποία σύρεται στη μεταλλική επιφάνεια και ένα καταγραφέα ο οποίος αποτυπώνει το “προφίλ” της επιφάνειας.

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

Η τραχύτητα των επικαλύψεων 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 καθένα από τα πέντε βήματα ( $l_c$ ), δηλαδή:

$$R_z = (z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5)/5$$

- **Μέγιστη τραχύτητα ( $R_t$ )** είναι η μέγιστη απόκλιση ( $l_c$ ), 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 μια γραμμή αναφοράς, κατά τη μέτρηση του ( $l_t$ ), δηλαδή:

$$R_a = (1/l_t) \int_0^{l_t} |y| \cdot dx$$

Η τραχύτητα των μεταλλικών επικαλύψεων εκφράζεται συνήθως από την τιμή  $R_a$ , η οποία θεωρείται και η πλέον αξιόπιστη.

# Πειραματικό Μέρος

---

## Περίληψη

---

Η διπλωματική αυτή είχε ως στόχο την μελέτη των μη ηλεκτρολυτικών επιανελώσεων με την προσθήκη κεραμικών κόνεων. Η κύρια μελέτη αφορά την αντίσταση των αποθεμάτων στη διάβρωση.

Η πειραματική διαδικασία είχε ως εξής:

- Μηχανική λείανση των δοκιμίων
- Προετοιμασία των δοκιμίων (χημικοί καθαρισμοί, ζύγιση)
- Επιμετάλλωση των δοκιμίων
- Μέτρηση πάχους επιμετάλλωσης
- Μέτρηση τραχύτητας
- Μέτρηση σκληρότητας
- Φωτογράφιση στο οπτικό μικροσκόπιο- ESM
- Περιθλασιόμετρο ακτινών X- XRD
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο- SEM
- Υπολογισμός ρυθμού διάβρωσης με τη μέθοδο Tafel.



# 1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΟΡΓΑΝΩΝ

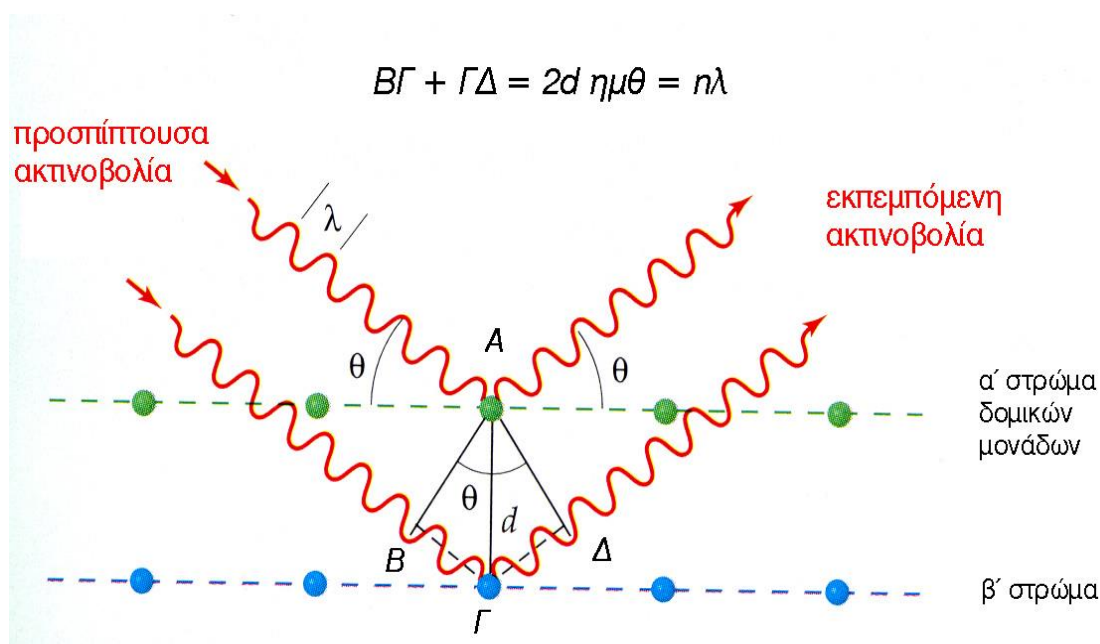
## 1.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ - XRD

### 1.1.1 Αρχή λειτουργίας

Η περίθλαση με ακτίνες Χ είναι μια τεχνική ανάλυσης με πολλές εφαρμογές στη μελέτη κρυσταλλικών στερεών, π.χ. μετάλλων ή ιοντικών ενώσεων. Ένας κρύσταλλος συγκροτείται από άτομα, μόρια ή ιόντα, τοποθετημένων σε μικρές αποστάσεις μεταξύ τους, σύμφωνα με μια τέλεια γεωμετρική διάταξη. Τα εξαιρετικά αυτά μικρά εμπόδια που σχηματίζονται από τις δομικές αυτές μονάδες της ύλης προκαλούν την περίθλαση των ακτίνων Χ.

Όταν μια δέσμη ακτίνων- Χ προσκρούει στα άτομα ενός σώματος, η αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης προκαλεί δύο φαινόμενα: τη σκέδαση ακτίνων-Χ και το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, δηλαδή το φαινόμενο εκπομπής ηλεκτρονίων από την επιφάνεια ενός μετάλλου όταν αυτό εκτίθεται στο φως. Με τον όρο σκέδαση εννοούμε την αλλαγή διεύθυνσης των ακτίνων-Χ. Το φαινόμενο της σκέδασης, χωρίς αλλαγή του μήκους κύματος αποτελεί τη βάση για την περίθλαση των ακτίνων-Χ.

Τα μήκη κύματος των ακτίνων-Χ 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-Χ. Στο σχήμα, φαίνεται ότι η δέσμη των ακτίνων-Χ, 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-Χ (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.

Οι δομικοί λίθοι σε ένα κρύσταλλο μπορούν να θεωρηθούν ότι ανήκουν σε οικογένειες παραλλήλων επιπέδων (επίπεδα Bragg), τα οποία βρίσκονται σε ορισμένη απόσταση μεταξύ τους. Προκειμένου οι δευτερογενείς πηγές φωτός που εκπέμπονται από τον κρύσταλλο να είναι σε φάση μεταξύ τους, θα πρέπει η διαφορά των διαδρομών τους, σύμφωνα με το νόμο του Bragg να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.

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

όπου,

$\lambda$  : το μήκος κύματος της δέσμης των ακτίνων Χ, που είναι γνωστό και εξαρτάται από το στοιχείο της καθόδου.

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

$\theta$  : είναι η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης της ακτίνας Χ σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα, την οποία ορίζουμε εμείς αφού ελέγχουμε τον ρυθμό περιστροφής του δείγματος.

$d$  : είναι το ζητούμενο, και είναι οι αποστάσεις των διαφορετικών ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου.

Η εφαρμογή της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων-Χ στον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλινών 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  $\theta$  δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία-Χ, η οποία περιθλάται, οπότε προσπίπτει σε συγκεκριμένα κάθε φορά οικογένεια παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία ενός συνόλου κώνων, με κεντρικό άξονα την προσπίπτουσα ακτινοβολία-Χ και ημιγωνία  $2\theta$ , 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 ακτίνων συναρτήσει της γωνίας  $\theta$ , 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.

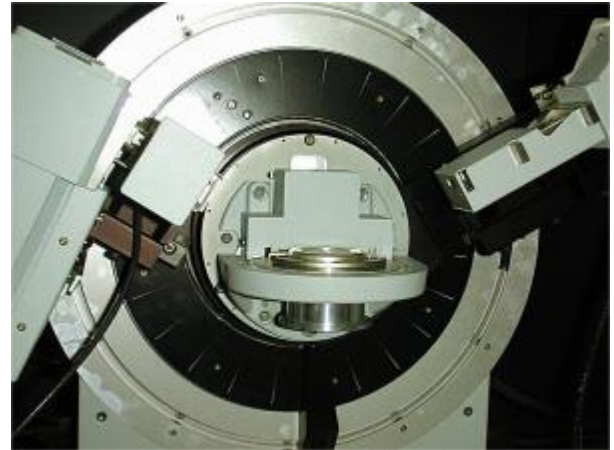
Η ανάλυση ενός προσανατολισμένου αποθέματος νικελίου από περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ δίνει ένα διάγραμμα DS που αποτελείται από ένα φάσμα γραμμών, των οποίων οι εντάσεις δεν εμφανίζουν τη θεωρητικά προβλεπόμενη αναλογία  $I_d / I_d^0$  του πρότυπου δοκιμίου σκόνης νικελίου, επομένως δεν οδηγούν απ' ευθείας 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 :  $R_d - I_d / I_d^0$ , όπου  $I_d$  οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων αποθεμάτων και οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών που περιθλώνται στις ίδιες συνθήκες μέτρησης από ένα πρότυπο δοκίμιο σκόνης νικελίου τυχαία προσανατολισμένο.

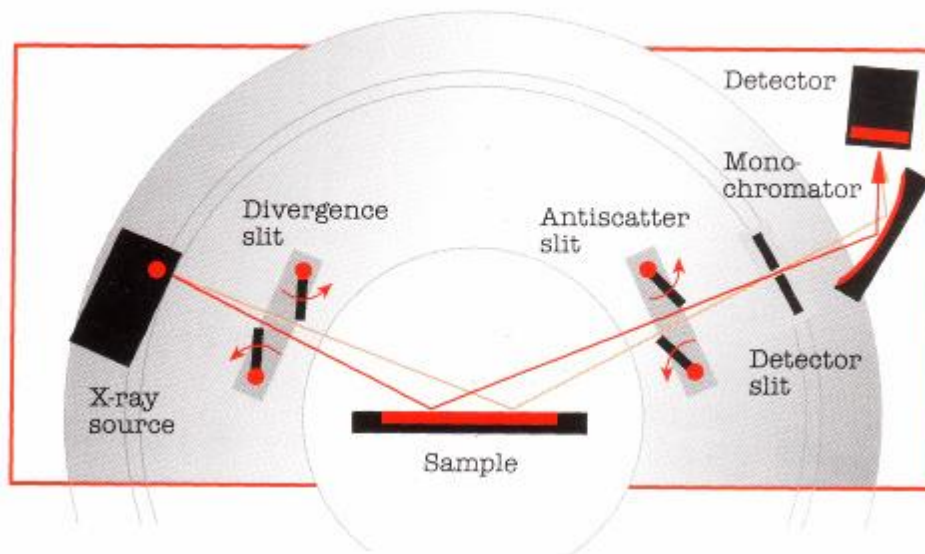
Από το διάγραμμα αναφοράς ενός πρότυπου δοκιμίου σκόνης νικελίου με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό και διαστάσεις της ίδιας τάξης μεγέθους με τους κρυσταλλίτες του αποθέματος, προσδιορίζεται για κάθε γραμμή  $d$  η ένταση  $I_d^0$ .



Εικόνα 1: Γενική άποψη περιθλασίμετρου



Εικόνα 2: Κοντινή άποψη περιθλασίμετρου



Εικόνα 3: Συνήθης γεωμετρία περίθλασης ακτίνων X από επίπεδο δείγμα

## 1.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

### 1.2.1 Αρχή λειτουργίας

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό.

Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

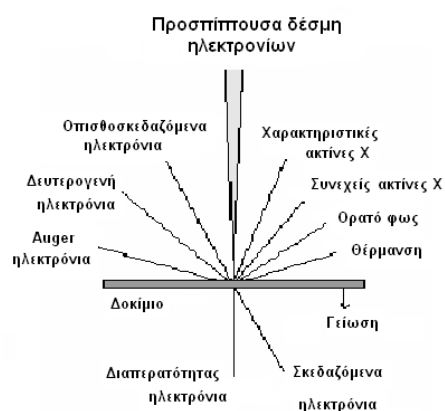
Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται *όγκος αλληλεπίδρασης*.

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

- Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
  - Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

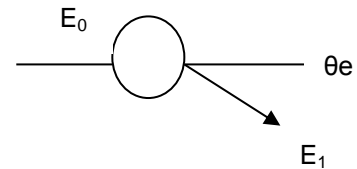
Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στο σχήμα 2 και περιλαμβάνουν:



1) Φόρτιση (Charging) Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγώγιμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)

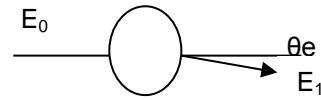
## 2) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

(Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας)



## 3) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

(Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας)



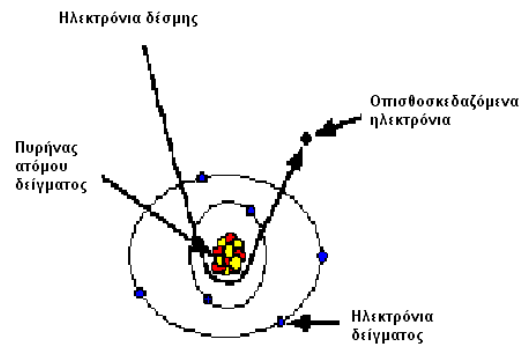
## 4) Θέρμανση του δείγματος

### Ελαστική σκέδαση

- ▶ Ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Elastically scattered primary electrons) τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα.
- ▶ Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με ενέργεια 30 KeV φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία  $180^\circ$  λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα.

Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι  $\sim 6\%$  ενώ για τα βαρύτερα  $\sim 50\%$ . Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Έτσι έχουμε πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος.



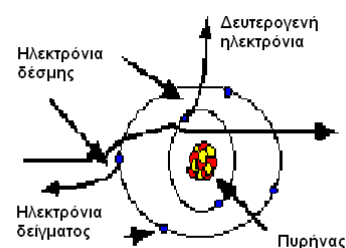
## Ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενων

Η ανίχνευση γίνεται χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτή τον ημιαγωγό στερεάς κατάστασης (solid state semiconductor) σχήματος donut, ο οποίος είναι προσαρμοσμένος στην έξοδο της κολώνας. Μετρώνται οι κύττοι των ηλεκτρονίων στον ανιχνευτή οι οποίοι μετατρέπονται σε ένταση των ψηφίδων και εμφανίζονται στον σωλήνα σχηματίζοντας την εικόνα.

## Μη ελαστική σκέδαση

- ▶ Μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Inelastically scattered electrons), τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα
- ▶ Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons, SE)
- ▶ Δευτερογενή ηλεκτρόνια

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. (Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή).



Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Γι'αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται με δύο κυρίως μηχανισμούς

- Καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια
- Καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια

Ο δεύτερος μηχανισμός είναι δέκα φορές πιο πιθανός από τον πρώτο. Επομένως είναι αναμενόμενο να υπάρχει μεγαλύτερη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων εκεί που είναι μεγάλη και η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Γι'αυτό οι εικόνες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων δεν διαφέρουν πολύ.

## Ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων

Η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται με την βοήθεια ενός «συλλέκτη» που δεν είναι άλλο από ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό (+100V) που βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή και έλκει τα αρνητικά ηλεκτρόνια τα οποία μετρώνται από τους κύττους που παράγουν στον ανιχνευτή. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων επηρεάζει την φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την δέσμη ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

### 1.2.2 Οργανολογία

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

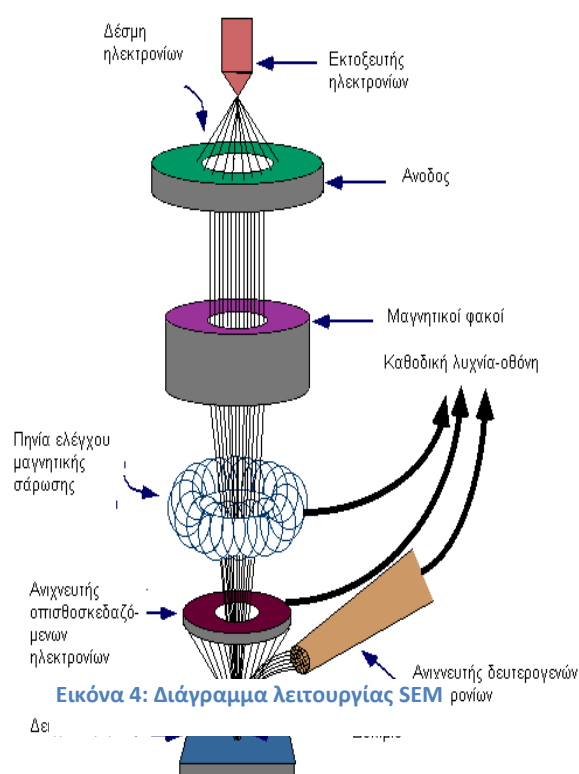
Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

### Πηγή ηλεκτρονίων

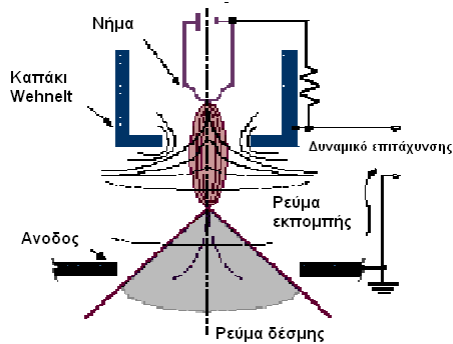
Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου (υπάρχουν και άλλα υλικά), το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος.





Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική όπως και το κύκλωμα δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους.

Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται

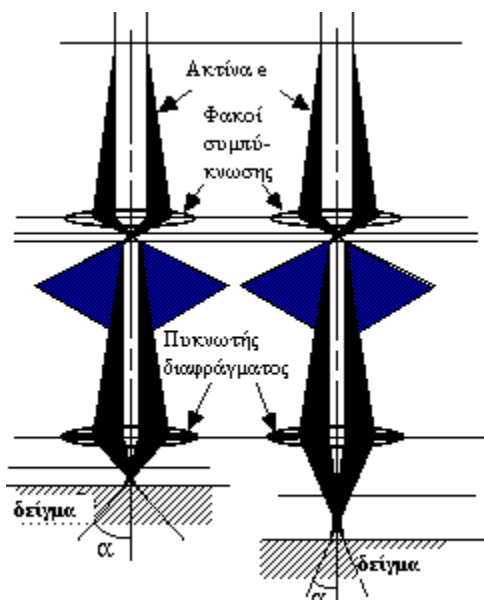


πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει.

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current – 100  $\mu$ A). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπίκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (Στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size).

Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια



του δείγματος. Τα παρακάτω σχήματα παρουσιάζουν δύο διαφορετικές συνθήκες εστίασης της δέσμης των ηλεκτρονίων: σε μικρή απόσταση εργασίας από το δείγμα (αριστερά) και σε μεγαλύτερη (δεξιά). Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ίδιοι φακοί και με το ίδιο μέγεθος διαφράγματος. Όμως, καθώς

μετακινείται το δείγμα μακριά από τους φακούς παρατηρούνται τα εξής:

- Η απόσταση εργασίας  $S$  αυξάνει
- Η απομεγέθυνση ελαττώνεται
- Το μέγεθος του σημείου αυξάνει
- Η γωνία απόκλισης  $\alpha$  ελαττώνεται

Η ελάττωση της απομεγέθυνσης συμβαίνει όταν ελαττώνεται το ρεύμα των φακών, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους εστίασης  $f$  των φακών. Η ανάλυση του δείγματος ελαττώνεται με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή αυξάνεται το μέγεθος του σημείου. Αντίστροφα, το βάθος του πεδίου αυξάνει με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή η γωνία απόκλισης είναι μικρότερη.

### Σύστημα κενού

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδικά τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa.

### Σύστημα πληροφοριών

Περιλαμβάνει τους διαφόρους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector, GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS).

### Εφαρμογές

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μία μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε

ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίζουμε φάσεις. Ο συνδυασμός του SEM με το XRD χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, για το βάθος των ρηγμάτων, το μέγεθος της ζώνης στη σχισμή, και τον τρόπο δημιουργίας ρωγμών με σκοπό να καθοριστεί ένα ποσοτικό μοντέλο σκληρότητας της δομής.

Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματα του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της επικάλυψης και τη κινητική μελέτη των διεργασιών. Οι δομές των προστατευτικών επικαλυπτικών και η αποτελεσματικότητά τους ελέγχονται με τις εικόνες του SEM.

### **Τύπος – δυνατότητες οργάνου**

Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το μοντέλο Quanta 200 της εταιρείας FEI συνδυασμένο με φασματόμετρο ακτίνων X ενεργειακής διασποράς-EDAX.

Το Quanta 200 επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 100,000x με διακριτική ικανότητα 6 nm.

Το Quanta 200 χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου σαν πηγή ηλεκτρονίων και ανήκει στα σύγχρονα συστήματα τα οποία μπορούν να λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης όσον αφορά στον θάλαμο του δείγματος :

- Υψηλού κενού (High Vacuum  $\approx 2 \cdot 10^{-3}$  Pa)
- Χαμηλού κενού (Low Vacuum 3-12 Pa)
- Περιβάλλοντος (ESEM, Environmental Scanning Electron Microscopy)

προκειμένου να αντιμετωπίζει ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων –από αγώγιμα υλικά έως βιολογικά δείγματα- χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία δείγματος.

Διαθέτει δύο δειγματοφορείς, έναν διαμέτρου 2cm και έναν 5cm των οποίων η κίνηση κατά τους x,y,z άξονες ελέγχεται ηλεκτρονικά.

Διαθέτει τρεις διαφορετικούς ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων (έναν για κάθε διαφορετικό τρόπο λειτουργίας κενού): Everhart – Thornley (ETD), Large Field Detector (LFD), Gaseous Electron Detector (GED), έναν ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων Solid State Electron Detector (SSED) καθώς και ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX).

Διαθέτει οθόνη τεσσάρων πλαισίων τα οποία παρακολουθούνται ταυτόχρονα και σε κάθε πλαίσιο παρουσιάζονται ξεχωριστά:

- η επιφάνεια του δείγματος από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων
- η κατανομή των φάσεων από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων
- μία μεικτή εικόνα μορφολογίας και κατανομής φάσεων
- «ζωντανή» εικόνα από τον θάλαμο του δείγματος μέσω κάμερας

Παράλληλα υπάρχει δεύτερος υπολογιστής με ξεχωριστή οθόνη στην οποία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ακτινανάλυσης με το λογισμικό EDAX Genesis. Υπάρχει η δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης σε ένα σημείο του δείγματος οπότε προκύπτουν φάσματα της κλασικής μορφής αλλά και η δυνατότητα ανάλυσης ευρύτερης περιοχής. Στην δεύτερη περίπτωση η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή των ακτίνων X που φθάνουν στον ανιχνευτή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κάθε σημείου παρουσιάζεται εν είδει χάρτου κατανομής των διαφόρων στοιχείων.

Τα αποτελέσματα από την εξέταση των δειγμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρουσιάζονται με την μορφή εικόνων μορφολογίας επιφανείας και κατανομής φάσεων καθώς επίσης και με τα χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων X είτε την απεικόνιση κατανομής των διαφόρων στοιχείων επί της επιφανείας του δείγματος.

## **1.3 ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΡΥΘΜΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ TAFEL**

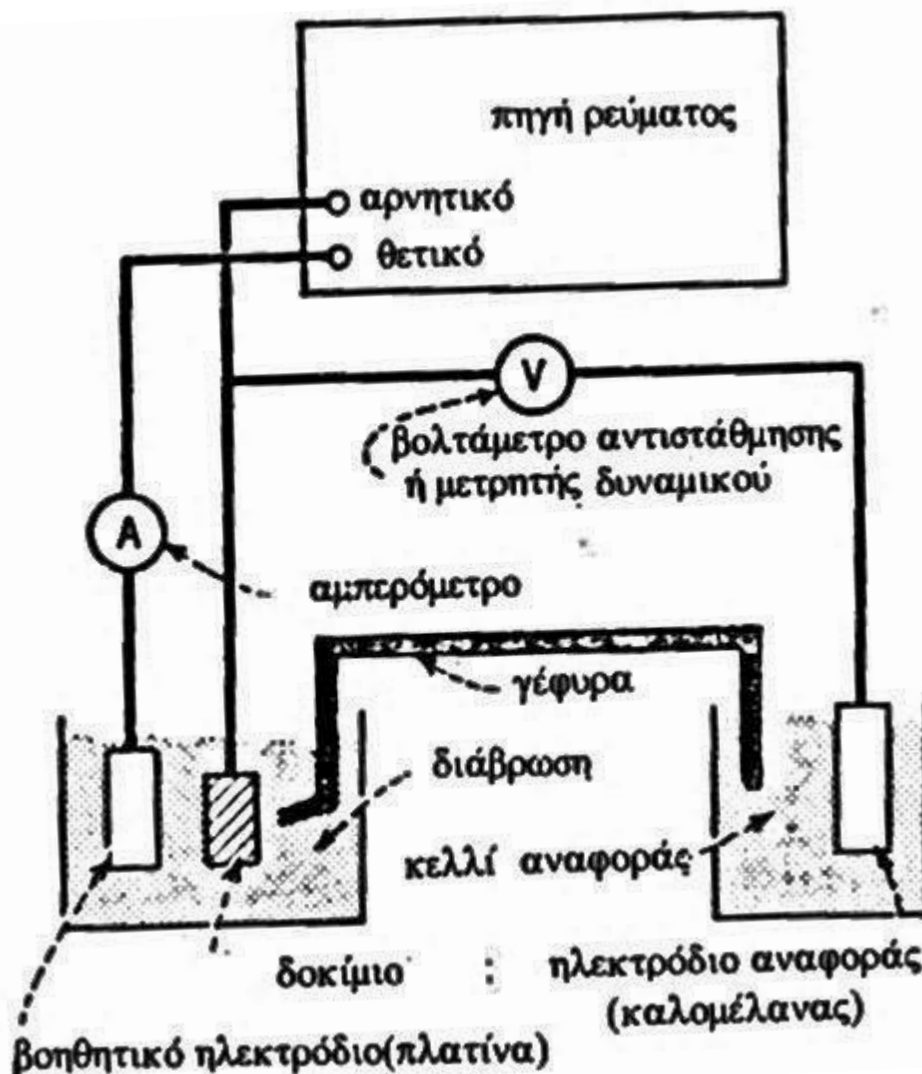
### **1.3.1 Γενικά**

Προκειμένου να γίνει μία μακροχρόνια πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης ενός υλικού, επινοήθηκε η μέθοδος των δυναμοστατικών- εντασιοστατικών καμπυλών πόλωσης. Η δυνατότητα αυτή παρέχεται με «ανοδική φόρτιση» του δοκιμίου, που επιταχύνει τη διάβρωση και σε σύντομο χρόνο προκύπτουν συμπεράσματα για μακροχρόνια έκθεση. Σύγχρονα με τις καμπύλες αυτές με «καθοδική φόρτιση» προκύπτουν δεδομένα για τη συμπεριφορά δοκιμίων σε «καθοδική φόρτιση», ενώ με ανοδική και καθοδική συνήθως φόρτιση μπορούν να προκύψουν στοιχεία για την ταχύτητα διάβρωσης. Παρά το γεγονός ότι οι μέθοδοι αυτές είναι σχετικά ακριβέστερες και καλύπτουν πρόβλεψη για μεγαλύτερο χρόνο απ' ότι άλλες μέθοδοι, δεν αποδίδουν την πραγματικότητα, ούτε ως προς την πρόβλεψη διαβρωτικότητας ούτε ως προς την ταχύτητα διάβρωσης, που από τον τρόπο

που προκύπτει ονομάζεται «ηλεκτροχημική ταχύτητα διάβρωσης», είναι όμως ένα σημαντικό εργαλείο που βοηθά την σύγκριση της διαβρωτικότητας διαφορετικών δοκιμίων.

### 1.3.2 Διάταξη Οργάνων

Η διάταξη για τη λήψη των καμπυλών φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



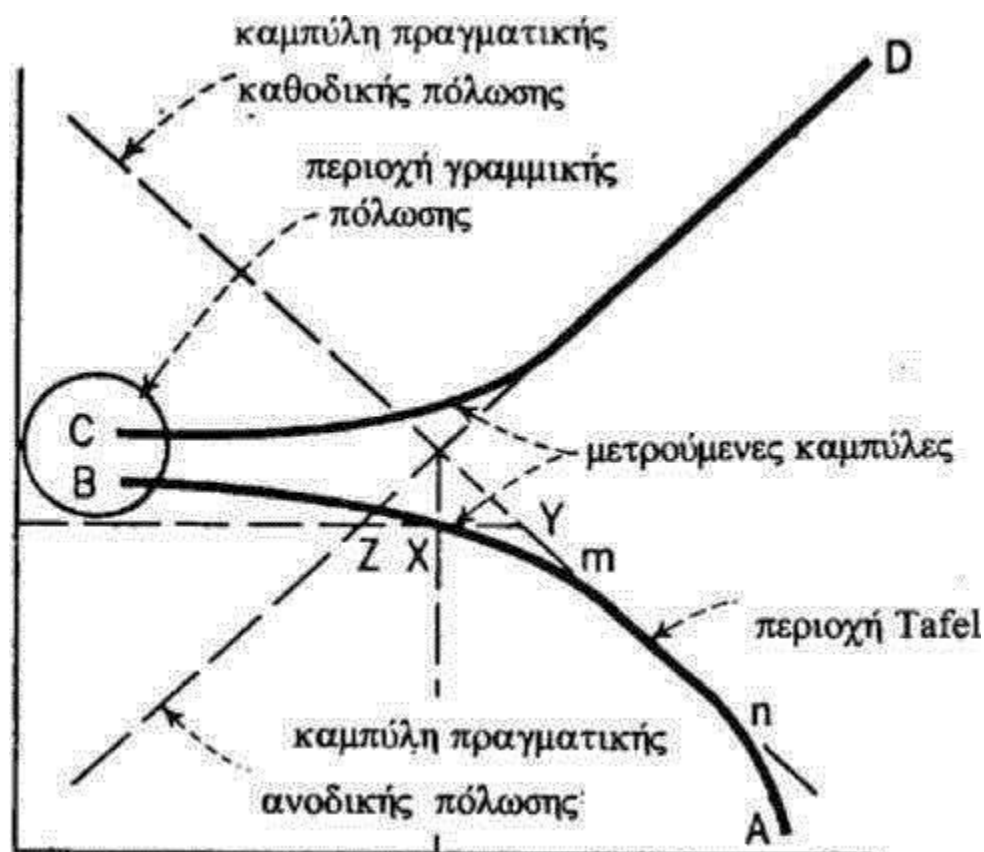
Το δοκίμιο του μετάλλου τοποθετείται σε δοχείο με το υγρό διαβρωτικό περιβάλλον. Στο ίδιο τοποθετείται ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο συνήθως από λευκόχρυσο. Σε ένα άλλο δοχείο τοποθετείται ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, είτε κορεσμένου καλομέλανα, είτε χλωριούχου αργύρου είτε ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Αν το ηλεκτρόδιο είναι κορεσμένου καλομέλανα (αυτό χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία) τότε το δοχείο περιέχει διάλυμα χλωριούχου καλίου. Τα δύο δοχεία συνδέονται μεταξύ τους με ηλεκτρικό σύνδεσμο ή με γέφυρα άλατος. Με το όλο ηλεκτρικό κύκλωμα και με τη βοήθεια του ποτενσιοστάτη μπορούμε να επιβάλλουμε διάφορες σταθερές τάσεις μεταξύ δοκιμίου και ηλεκτροδίου

αναφοράς και να μετράμε τις αντίστοιχες εντάσεις ρεύματος, που περνάνε από το κύκλωμα δοκιμίου- βοηθητικού ηλεκτροδίου ή να επιβάλλουμε διάφορες σταθερές εντάσεις μεταξύ δοκιμίου και βοηθητικού ηλεκτροδίου και να μετράμε τις αντίστοιχες τάσεις μεταξύ δοκιμίου και ηλεκτροδίου αναφοράς.

### 1.3.3 Μορφή καμπυλών- Συμπεράσματα

Με τη διάταξη που περιγράφηκε παραπάνω και κάποιον κατάλληλο ποτενσιομετρητή μπορούμε να πάρουμε τις λεγόμενες δυναμοκινητικές ή εντασιοκινητικές καμπύλες πόλωσης. Πρόκειται για καμπύλες όπου η μεταβολή της τάσης ή της έντασης (ανάλογα το είδος των καμπυλών) γίνεται αυτόματα σύμφωνα με πρόγραμμα, που καθορίζουμε εμείς. Με τη μέθοδο αυτή τα σφάλματα είναι μικρότερα, η αναπαραγωγή καλύτερη και τα συμπεράσματα κοντινότερα στην πραγματικότητα.

Από τον τρόπο λήψης αυτών των καμπυλών δικαιολογείται και ο χαρακτηρισμός τους ως καμπυλών πόλωσης. Γιατί το δοκίμιο φορτίζεται θετικά ή αρνητικά, γίνεται δηλαδή είτε εντονότερος πόλος γαλβανικού στοιχείου είτε πόλος κελιού ηλεκτρόλυσης.



Στο παραπάνω σχέδιο φαίνονται οι πειραματικές και οι πραγματικές καμπύλες πόλωσης ενός υλικού. Στο σημείο τομής των καμπυλών βρίσκεται το δυναμικό διάβρωσης και η

ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Ανεξάρτητα από τη δυνατότητα, που προσφέρουν τέτοιες καμπύλες για τη σύγκριση της διαβρωτικότητας διαφόρων μετάλλων και κραμάτων, με αυτές μπορεί κάποιος να υπολογίσει την απώλεια υλικού σε ορισμένο χρονικό διάστημα, δηλαδή την ηλεκτροχημική ταχύτητα διάβρωσης. Για το σκοπό αυτό αρκεί η καθοδική φόρτιση του δοκιμίου ξεκινώντας από το δυναμικό διάβρωσης, ακολουθώντας τις δύο παρακάτω μεθόδους :

- **Μέθοδος Tafel** : βασίζεται στο γεγονός ότι μακριά από το δυναμικό διάβρωσης ισχύει πολυωνυμική σχέση πρώτης τάξης (γραμμική) μεταξύ δυναμικών και λογαρίθμου της έντασης διάβρωσης, δηλαδή οι θεωρητικές καμπύλες πόλωσης ταυτίζονται με τις πειραματικές, οπότε με προέκτασή τους βρίσκεται η ένταση του ρεύματος διάβρωσης.
- **Μέθοδος γραμμικής πόλωσης** : με τη μέθοδο αυτή η ένταση του ρεύματος διάβρωσης δίνεται από τη σχέση:

$$i_{\text{διαβρ.}} = \left[ \frac{B_a \cdot B_c}{2.3 \cdot (B_a + B_c)} \right] \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

όπου,  $B_a$  και  $B_c$  οι κλίσεις των ευθειών Tafel, ανοδική και καθοδική αντίστοιχα,  $E$  η πόλωση και  $I$  το εφαρμοζόμενο ρεύμα.

## 2. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΕΝ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ

### 2.1 ΛΕΙΑΝΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν 10 κυλινδρικά δοκίμια χάλυβα grade A. Η επιφάνεια των δοκιμίων ήταν 20 cm<sup>2</sup>. Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας ήταν η λείανση των δοκιμίων στον λειαντικό δίσκο με λειαντικά χαρτιά καρβιδίων του πυριτίου (SiC). Η διαδικασία της λείανσης ξεκίνησε με χαρτί P120 και σταδιακά έφτασε σε χαρτί P1000. Η σειρά P περιγράφει το πόσοι κόκκοι καρβιδίων του πυριτίου χωράνε σε συγκεκριμένο εμβαδόν, δηλαδή όσο ο αριθμός μεγαλώνει τόσο πιο λεπτόκοκκα γίνονται τα καρβίδια, άρα στο τέλος της διαδικασίας τα δοκίμια αποκτούν ένα πολύ καλό φινίρισμα.

### 2.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Μετά τη λείανση των δοκιμίων ακολουθήθηκε μία διαδικασία που αφορούσε όλα τα τεμάχια και αυτή ήταν η εξής:

- **Έκπλυση με απιονισμένο νερό** : Η έκπλυση γινόταν κάθε φορά που ξεκινούσε μία διαδικασία και ο σκοπός ήταν ο καθαρισμός της επιφάνειας από ακαθαρσίες.
- **Στέγνωμα με εργαστηριακό στεγνωτήρα**: Το στέγνωμα των δοκιμίων γινόταν κάθε φορά που γινόταν έκπλυση με απιονισμένο νερό.
- **Αλκαλικός Καθαρισμός** : Στα δοκίμια έγινε αλκαλικός καθαρισμός με σκοπό τον καθαρισμό των δοκιμίων από έλαια και λιπαρές ουσίες.
- **Ζύγιση** : Έγινε ζύγιση του κάθε δοκιμίου ξεχωριστά σε εργαστηριακό ζυγό ακριβείας με σκοπό την καταγραφή του πάχους επινικέλωσης μέσα από τον τύπο:

$$T_h = \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot A}$$

όπου:  $T_h$  το ζητούμενο πάχος επινικέλωσης,  $m_2$  και  $m_1$  οι μάζες των δοκιμίων πριν και μετά την επινικέλωση αντίστοιχα,  $\rho=8 \text{ g/cm}^3$  η πυκνότητα των αποθεμάτων και  $A=20 \text{ cm}^2$  η επιφάνεια που υπέστη επινικέλωση.

- **Διαδικασία Αποξείδωσης (pickling)** : Εμβάπτιση των δοκιμίων σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέως 15% v/v. Με τον τρόπο αυτό διαλύονται τυχόν οξείδια που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια και ενεργοποιείται η επιφάνεια για να ξεκινήσει η επιμετάλλωση.



## 2.3 ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΑ (ΕΝ) ΛΟΥΤΡΑ

### 2.3.1 Περιγραφή διαλυμάτων και συστατικών

Το **1 λίτρο** του βασικού διαλύματος του EN λουτρού, περιείχε τα παρακάτω συστατικά:

- **21 g Θεϊκό Νικέλιο (NiSO<sub>4</sub>)** : Το θεϊκό νικέλιο είναι η πηγή ιόντων νικελίου του διαλύματος
- **3 mL Προπιονικό οξύ (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH)** : Έχει το ρόλο του συμπλοκοποιητή και του ρυθμιστή pH του διαλύματος
- **23 mL Γαλακτικό οξύ (CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH)** : Έχει το ρόλο του συμπλοκοποιητή και του ρυθμιστή pH του διαλύματος
- **24 g Υποφωσφορώδες Νάτριο (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)** : Είναι ο αναγωγικός παράγων του διαλύματος
- **2,5 mL Κατιόντα Μολύβδου (Pb<sup>2+</sup>)** : Είναι ο σταθεροποιητής του διαλύματος, δηλαδή το στοιχείο που αποτρέπει την δημιουργία ιζήματος
- **10 g / 100 mL Καυστικό Νάτριο (NaOH)** : Ρυθμιστής pH του διαλύματος

Εκτός από το βασικό διάλυμα στα λουτρά χρησιμοποιήθηκαν και τα παρακάτω κεραμικά με σύσταση που θα δηλωθεί παρακάτω:

- **Οξειδίο του Τιτανίου ή Τιτανία (TiO<sub>2</sub>)**
- **Οξειδίο του Δημητρίου (CeO<sub>2</sub>)**
- **Νανοτιτανία (TiO<sub>2</sub>- nano)**

Εκτός από τα παραπάνω υλικά σε μερικά δοκίμια χρησιμοποιήθηκε και η τασιενεργή ουσία **Tween 20 (T<sub>20</sub>)**. Οι τασιενεργές ουσίες χρησιμοποιούνται συχνά σε κολλοειδή συστήματα με σκοπό τη βελτίωση της ομοιογένειας, της σταθερότητας και της προσροφητικής ικανότητας. Με μόρια τα οποία αποτελούνται από υδρόφοβα – υδρόφιλα μέρη χαρακτηρίζονται ως επιφανειακά ενεργές ουσίες. Η μοναδική τους τάση να συσσωρεύονται σε επιφάνειες ή διεπιφάνειες επιφέρει τη μείωση της επιφανειακής ή διεπιφανειακής ελεύθερης ενέργειας αυτών των ορίων. Το αποτέλεσμα είναι η καλύτερη διαβροχή από το υγρό της επιφάνειας του στερεού με το οποίο βρίσκεται σε επαφή, εξ ου και ο χαρακτηρισμός τους ως διαβρέχτες. Επιπρόσθετα, ο ρόλος ως παράγοντες διασποράς, τους αποδίδεται λόγω του ότι μπορούν να αποτρέψουν την εντοπισμένη σε μεμονωμένα σημεία απόθεση σωματιδίων στην EN μήτρα, η οποία θα επέφερε λιγότερο επιθυμητές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες. Ανάλογα με το φορτίο που φέρουν όταν ιοντίζονται, οι τασιενεργές ουσίες μπορούν να χαρακτηριστούν ως ανιονικές, κατιονικές

και επαμφοτερίζουσες. Αν δεν ιοντίζονται, τότε ονομάζονται μη ιονικές. Ένα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα τασιενεργά είναι το Tween 20 (T20, Polyoxyethylene (20) sorbitan monoaurate), το οποίο λόγω της σχετικά μεγάλης τιμής υδρόφιλης – λιπόφιλης ισορροπίας (HLB), της τάξης του 16.7, θεωρείται ιδανικό για χρήση σε EN λουτρά. Η τιμή HLB, η οποία υπολογίζεται με βάση το μοριακό βάρος, καθορίζει τη διαλυτότητα της ουσίας στο νερό. Ουσίες με υψηλές τέτοιες τιμές είναι ευδιάλυτες στο νερό και άρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστατικό ενός EN λουτρού, καθώς αυτό είναι υδατικό.

Κατά τη διάρκεια των επιμεταλλώσεων το βασικό διάλυμα (χρειάστηκε να φτιαχτούν 2 φορές) είχε pH 4,52 το πρώτο και 4,70 το δεύτερο.

### 2.3.2 Διαδικασία επιμετάλλωσης

Μετά την προετοιμασία των δοκιμίων, σε εργαστηριακό ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν τα διαλύματα που παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα και θερμάνθηκαν σε ειδικό μηχάνημα θέρμανσης με νερό στους 90°C.

Κωδική Ονομασία Δοκιμίου	Διάλυμα Λουτρού
<b>M<sub>0</sub></b>	Δεν έγινε επιμετάλλωση
<b>M<sub>1</sub></b>	200 mL 30 αρχικό
<b>M<sub>2</sub>C</b>	200 mL 30 αρχικό + 400 mg TiO <sub>2</sub>
<b>M<sub>3</sub>C</b>	200 mL 30 αρχικό + 400 mg CeO <sub>2</sub>
<b>M<sub>4</sub>C</b>	200 mL 30 αρχικό + 100 mg TiO <sub>2</sub> + 100 mg CeO <sub>2</sub>
<b>M<sub>5</sub>C</b>	200 mL 30 αρχικό + 400 mg TiO <sub>2</sub> - nano
<b>M<sub>6</sub>C</b>	200 mL 30 αρχικό + 400 mg TiO <sub>2</sub> + T <sub>20</sub>
<b>M<sub>7</sub>C</b>	200 mL 30 αρχικό + 400 mg CeO <sub>2</sub> + T <sub>20</sub>
<b>M<sub>8</sub>C</b>	200 mL 30 αρχικό + 200 mg TiO <sub>2</sub> + 200 mg CeO <sub>2</sub> + T <sub>20</sub>
<b>M<sub>9</sub>C</b>	200 mL 30 αρχικό + 400 mg TiO <sub>2</sub> - nano + T <sub>20</sub>

Πίνακας 1: Ονομασία δοκιμίων και περιγραφή διαλυμάτων

Στα λουτρά που περιείχαν κεραμικές σκόνες έγινε μηχανική ανάδευση για μισή ώρα και ανάδευση υπερήχων για μισή ώρα επίσης με σκοπό την καλύτερη διαβροχή των κεραμικών σωματιδίων από το διάλυμα.

Όταν το διάλυμα έφτασε την θερμοκρασία των 90°C, εισήχθησαν τα δοκίμια και παρέμειναν στο διάλυμα για 2 ώρες. Ο ρυθμιστής της θερμοκρασίας κρατούσε την

θερμοκρασία σταθερή στους 90°C και υπήρχε συνεχής μηχανική ανάδευση κατά τη διάρκεια των επινικελώσεων.

### 2.3.3 Αποτελέσματα

Αφού τελείωσε η διαδικασία της επινικέλωσης τα δοκίμια πλύθηκαν και ζυγίστηκαν στο ζυγό ακριβείας. Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα είναι τα εξής:

Δοκίμιο	$m_1$ (μάζα πριν την επινικέλωση) σε g.	$m_2$ (μάζα μετά την επινικέλωση) σε g.
<b>M<sub>1</sub></b>	55,3499	55,6365
<b>M<sub>2</sub>C</b>	55,4165	55,6890
<b>M<sub>3</sub>C</b>	55,2051	55,4231
<b>M<sub>4</sub>C</b>	50,7189	50,9659
<b>M<sub>5</sub>C</b>	55,2098	55,3482
<b>M<sub>6</sub>C</b>	54,7653	55,0085
<b>M<sub>7</sub>C</b>	55,2363	55,4542
<b>M<sub>8</sub>C</b>	55,4445	55,7075
<b>M<sub>9</sub>C</b>	55,9503	55,2133

Δοκίμιο	Πάχος Επινικέλωσης $T_h$ (μm)
<b>M<sub>1</sub></b>	18
<b>M<sub>2</sub>C</b>	17
<b>M<sub>3</sub>C</b>	14
<b>M<sub>4</sub>C</b>	15
<b>M<sub>5</sub>C</b>	9
<b>M<sub>6</sub>C</b>	15
<b>M<sub>7</sub>C</b>	14
<b>M<sub>8</sub>C</b>	16
<b>M<sub>9</sub>C</b>	16

Σχεδόν σε όλα τα δοκίμια το πάχος του αποθέματος έχει σταθερή τιμή. Οπτικά δεν φαίνεται να έχουν κάποιο ελάττωμα. Οι διαφορές που είναι ορατές είναι ότι το M<sub>1</sub> δοκίμιο παρουσιάζει μία μεταλλική λάμψη ενώ τα υπόλοιπα παρουσιάζουν ένα πιο ματ υπόλευκο αποτέλεσμα.

## 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

### 3.1 ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ

#### 3.1.1 Γενικά

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 (Ra) των δοκιμών παραμένουν σχεδόν 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.

#### 3.1.2 Αποτελέσματα- Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα από την μέτρηση της τραχύτητας δίνονται στους παρακάτω πίνακες:

a/a	$M_1$			$M_{2c}$			$M_{3c}$		
	Ra	Rt	Rz	Ra	Rt	Rz	Ra	Rt	Rz
1	0,54	3,6	2,4	0,32	4	1,8	0,11	2,1	1,3
2	0,33	2,3	1,6	0,23	4,1	2	0,1	1,4	1
3	0,17	2	0,8	0,25	3,2	1,7	0,12	1,8	1,1
4	0,53	5,1	3	0,26	3,2	2	0,13	1,7	1,1
5	0,44	5,9	2,3	0,24	3,2	1,9	0,16	2	1,5
6	0,17	2,1	0,9	0,19	2,7	1,6	0,12	2	1,3
7	0,43	3,1	1,7	0,23	2,2	1,7	0,15	2	1,3
8	0,28	2,4	1,3	0,22	3,2	1,8	0,14	1,6	1,2
9	0,4	3,7	1,6	0,34	2,4	1,8	0,12	1,9	1,2
10	0,54	3,3	2,2	0,3	7,3	2,8	0,12	1,9	1,3
average	<b>0,4</b>	3,4	1,8	<b>0,3</b>	3,6	1,9	<b>0,1</b>	1,8	1,2
sd	<b>0,1</b>	1,2	0,6	<b>0,1</b>	1,4	0,3	<b>0,02</b>	0,2	0,1

a/a	M <sub>4c</sub>			M <sub>5c</sub>			M <sub>6c</sub>		
	Ra	Rt	Rz	Ra	Rt	Rz	Ra	Rt	Rz
1	0,23	4,1	2,1	0,54	6,5	3	0,74	9	5,5
2	0,19	2,6	1,9	0,71	5,5	3,6	0,33	5,3	3,5
3	0,26	3,6	2,6	0,25	3,6	1,7	0,67	5,2	4,3
4	0,23	3,6	2,7	0,26	3,2	1,9	0,63	7,6	4,4
5	0,36	3,8	2,6	0,55	6,8	3,5	0,58	6,5	3,6
6	0,25	2,9	2,4	0,17	3,1	1,6	0,46	5,9	4
7	0,21	2,3	1,4	0,16	2,6	1,4	0,77	8,3	5,9
8	0,16	1,9	1,3	0,49	4,9	2,5	0,92	9,9	6,3
9	0,23	2,1	1,7	0,63	11,4	4,6	0,91	7,6	6,5
10	0,17	1,9	1,4	0,38	3,4	2,2	0,56	7,4	4,5
<b>average</b>	<b>0,2</b>	2,9	2,0	<b>0,4</b>	5,1	2,6	<b>0,7</b>	7,3	4,9
<b>sd</b>	<b>0,1</b>	0,8	0,5	<b>0,2</b>	2,5	1,0	<b>0,2</b>	1,5	1,1

a/a	M <sub>7c</sub>			M <sub>8c</sub>			M <sub>9c</sub>		
	Ra	Rt	Rz	Ra	Rt	Rz	Ra	Rt	Rz
1	0,16	1,7	1,3	0,25	2,2	1,8	0,72	5,5	3,2
2	0,13	2,1	1,3	0,16	2,3	1,7	0,58	11	4,3
3	0,22	3,1	1,6	0,17	2,7	1,8	0,24	3	1,7
4	0,28	4,4	2,1	0,24	3,2	1,9	0,76	7	4,2
5	0,15	1,9	1,3	0,24	3,2	2	0,61	4	2,8
6	0,15	3	1,4	0,21	3,8	2,2	0,84	7,6	4,9
7	0,16	1,8	1,4	0,18	3	2,5	0,49	6,7	2,9
8	0,14	2	1,3	0,19	2,4	1,8	0,45	4,4	2,6
9	0,14	1,6	1,2	0,21	2,5	1,6	0,71	10,3	4,6
10	0,14	1,5	1,1	0,19	2,8	1,7	0,81	12,4	5,1
<b>average</b>	<b>0,2</b>	2,3	1,4	<b>0,2</b>	2,8	1,9	<b>0,6</b>	7,1	3,6
<b>sd</b>	<b>0,1</b>	0,9	0,3	<b>0,03</b>	0,5	0,3	<b>0,2</b>	3,0	1,1

Η λείανση του υποστρώματος οδηγεί σε μια ιδιαίτερα χαμηλή τιμή μέσης τραχύτητας (0,1 μm). Καθώς η ίδια προετοιμασία του υποστρώματος ακολουθήθηκε για όλα τα δοκίμια, μπορεί να εξαχθεί ως συμπέρασμα ότι οι διαφορετικές τιμές μέσης τραχύτητας των δοκιμών οφείλονται στη διαφορετική επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων. Τα δοκίμια M<sub>6c</sub> και M<sub>9c</sub> φαίνονται να ξεφεύγουν από το μέσο όρο. Ένα συμπέρασμα που μπορούμε να βγάλουμε από την μέτρηση της τραχύτητας είναι πως η τασιενεργή ουσία που χρησιμοποιήθηκε έκανε μεν καλή διασπορά όμως στα δοκίμια M<sub>6c</sub> και M<sub>9c</sub> δεν φαίνεται να συνεργάστηκε με τις κεραμικές σκόνες. Τις χαμηλότερες τιμές τραχύτητας παρουσιάζουν τα δοκίμια M<sub>3c</sub> και M<sub>7c</sub> που και τα δύο περιέχουν δημητρία στην ίδια ποσότητα και

ειδικότερα στο δεύτερο που έχει και την χαμηλότερη τιμή δείχνει ότι η τασιενεργή ουσία κατάφερε να κάνει αυτό για το οποίο προορίστηκε.

## 3.2 ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ

### 3.2.1 Γενικά

Για την μέτρηση της μικροσκληρότητας εφαρμόστηκε η μέθοδος Vickers με γεωμετρία ακίδας (ορθογωνική πυραμίδα). Η πίεση που εφαρμόστηκε στα δοκίμια με αποθέματα άνω των 13 μm ήταν 110 Pa ενώ σε αυτά με μικρότερο πάχος εφαρμόστηκε πίεση 67 Pa, αυτό εφαρμόστηκε διότι στα λεπτά αποθέματα υπήρχε ο κίνδυνος η ακίδα να περάσει στο υπόστρωμα και να υπάρχει κάποια λάθος μέτρηση. Οι μετρήσεις είναι σε μονάδες HV και είναι οι ακόλουθες:

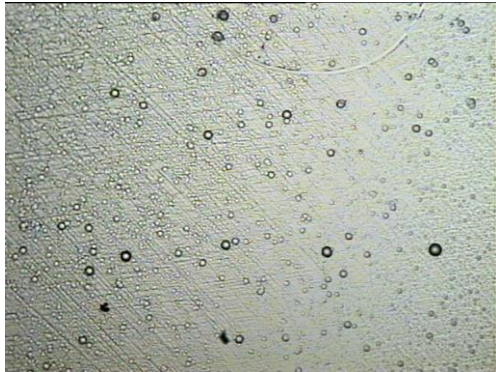
a/a	M <sub>1</sub>	M <sub>2c</sub>	M <sub>3c</sub>	M <sub>4c</sub>	M <sub>5c</sub>	M <sub>6c</sub>	M <sub>7c</sub>	M <sub>8c</sub>	M <sub>9c</sub>	Χάλυβας
1	626	703	697	675	626	874	675	717	836	303
2	650	702	734	723	674	712	647	785	845	275
3	675	696	640	695	532	791	671	761	753	324
4	615	703	617	739	569	747	657	753	685	287
5	682	695	641	731	632	707	610	746	690	315
6	682	702	648	754	650	759	650	702	696	290
7	650	709	656	731	567	723	604	739	811	301
average	654	701	662	721	607	759	645	743	759	299
standart deviation	25	4	37	25	48	54	26	26	66	16

### 3.2.2 Συμπεράσματα

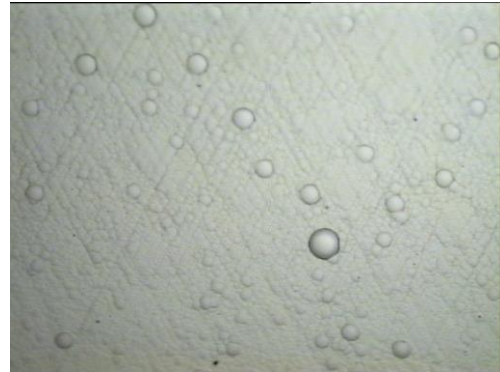
Είναι φανερό από τις μετρήσεις ότι τα αποθέματα αύξησαν την σκληρότητα πάρα πολύ σε σχέση με το δοκίμιο χάλυβα. Αυτό οφείλεται καταρχήν στο ότι το νικέλιο είναι ένα υλικό με αυξημένη σκληρότητα. Σε συνδυασμό όμως με τα κεραμικά στοιχεία που ενσωματώθηκαν αποδίδεται στο υπόστρωμα μια πολύ καλή σκληρότητα. Τη μεγαλύτερη τιμή σκληρότητας την παρουσιάζει το δοκίμιο M9c. Η τασιενεργή ουσία βοήθησε στην καλύτερη ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων με αποτέλεσμα αυτά να μπορούν να αποτελέσουν αποτελεσματικό φράγμα στην κίνηση των αταξιών της κρυσταλλικής δομής. Γεγονός όμως είναι πως σε κάποια δοκίμια με κεραμικά στοιχεία η σκληρότητα είναι μικρότερη από την αναμενόμενη, αυτό μπορεί να οφείλεται στη σχετικά ασθενή σύνδεση κεραμικών- μήτρας που μάλιστα είναι μηχανικής φύσης.

### 3.3 ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ (ESM)

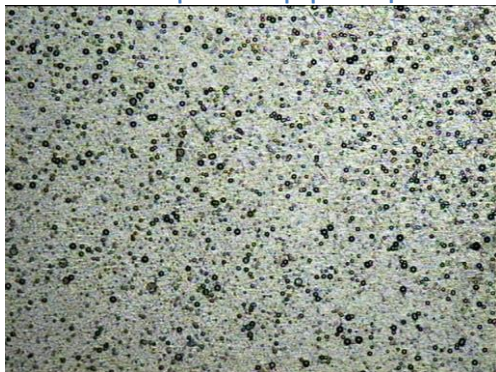
#### 3.3.1 Φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο



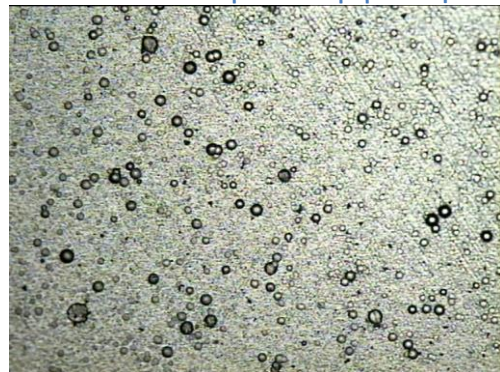
Εικόνα 1: Το δοκίμιο M1 σε μεγέθυνση X200



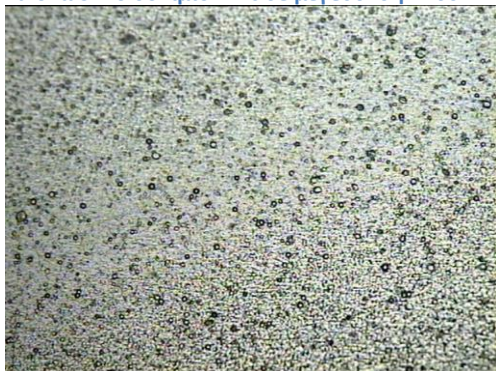
Εικόνα 2: Το δοκίμιο M1 σε μεγέθυνση X500



Εικόνα 3: Το δοκίμιο M2c σε μεγέθυνση X100



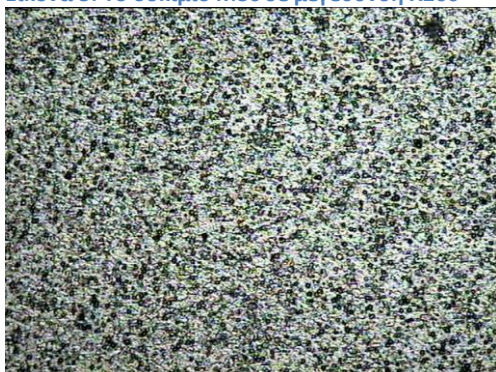
Εικόνα 4: Το δοκίμιο M2c σε μεγέθυνση X200



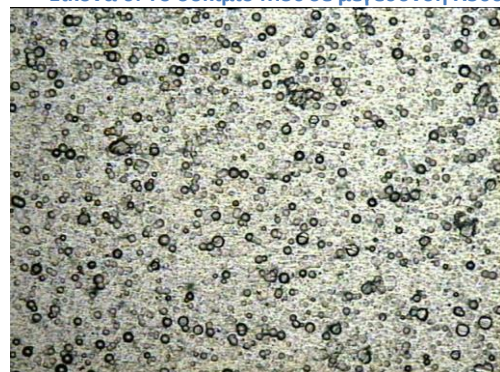
Εικόνα 5: Το δοκίμιο M3c σε μεγέθυνση X200



Εικόνα 6: Το δοκίμιο M3c σε μεγέθυνση X500



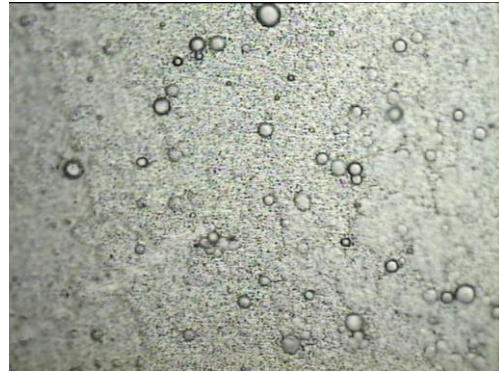
Εικόνα 7: Το δοκίμιο M4c σε μεγέθυνση X100



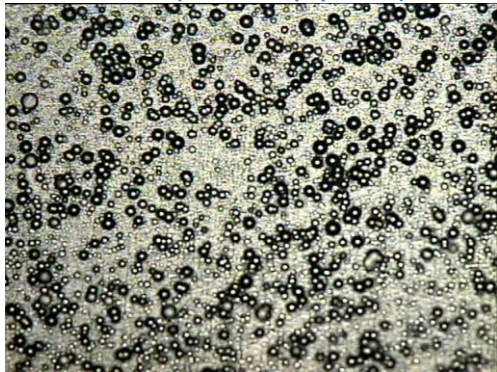
Εικόνα 8: Το δοκίμιο M4c σε μεγέθυνση X200



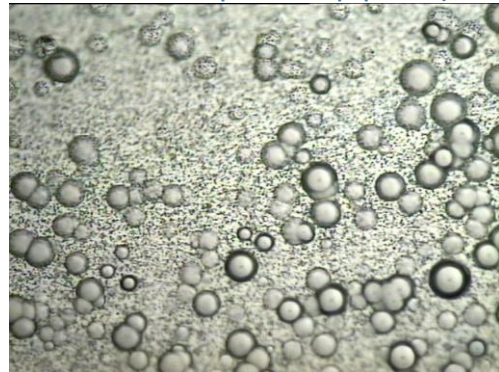
Εικόνα 9: Το δοκίμιο M5c σε μεγέθυνση X100



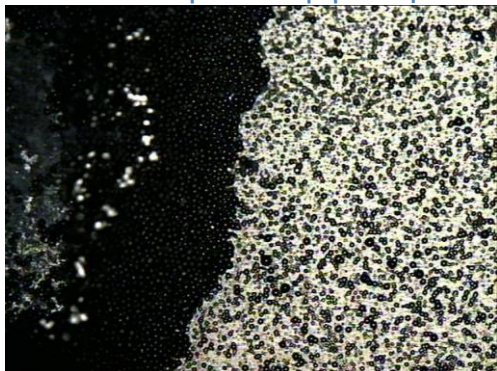
Εικόνα 10: Το δοκίμιο M5c σε μεγέθυνση X500



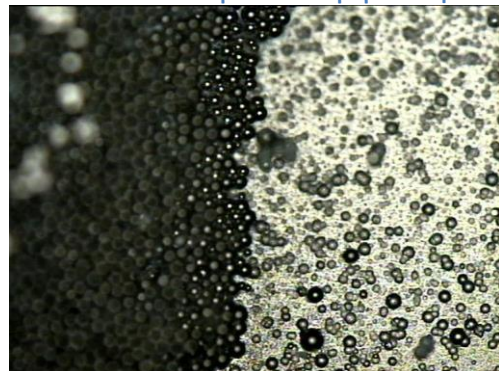
Εικόνα 11: Το δοκίμιο M6c σε μεγέθυνση X200



Εικόνα 12: Το δοκίμιο M6c σε μεγέθυνση X500



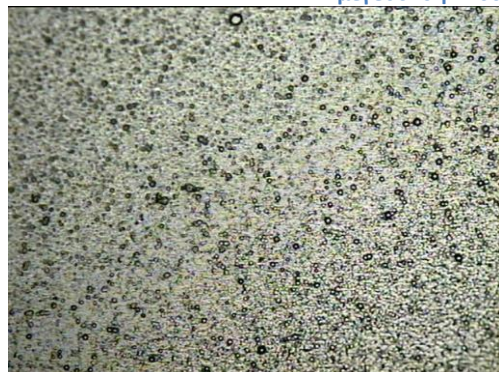
Εικόνα 13: Το δοκίμιο M6c με την χαρακτηριστική μορφή συσσωματώματος στην άκρη του σε μεγέθυνση X100



Εικόνα 14: Το δοκίμιο M6c με την χαρακτηριστική μορφή συσσωματώματος στην άκρη του σε μεγέθυνση X200



Εικόνα 15: Το δοκίμιο M7c σε μεγέθυνση X100

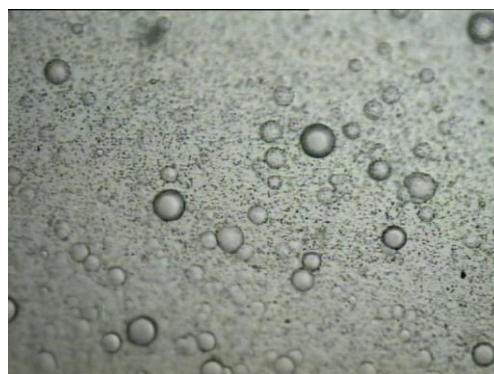


Εικόνα 16: Το δοκίμιο M7c σε μεγέθυνση X200

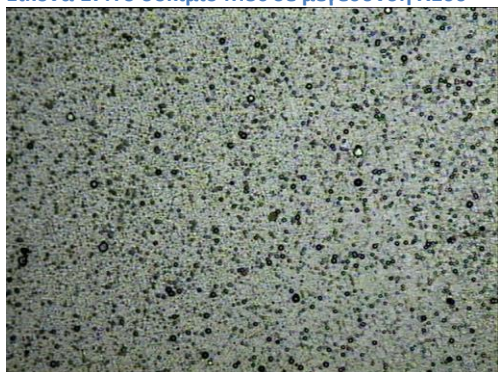




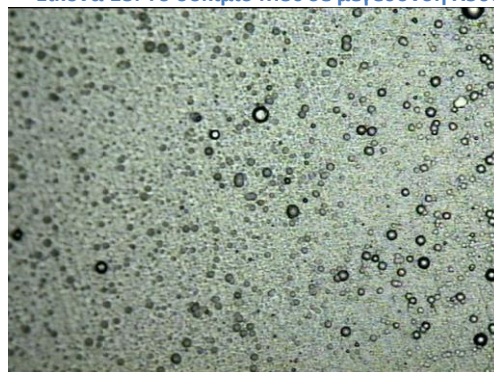
Εικόνα 17: Το δοκίμιο M8c σε μεγέθυνση X100



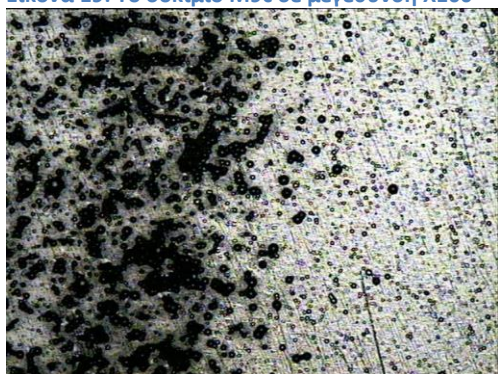
Εικόνα 18: Το δοκίμιο M8c σε μεγέθυνση X500



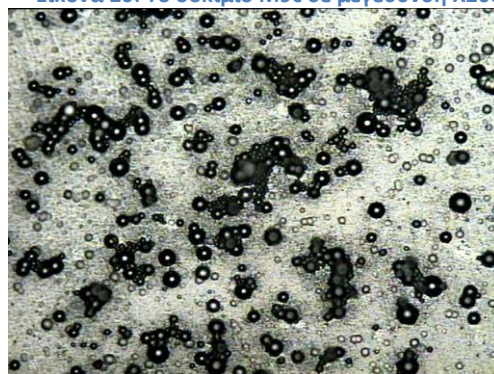
Εικόνα 19: Το δοκίμιο M9c σε μεγέθυνση X100



Εικόνα 20: Το δοκίμιο M9c σε μεγέθυνση X200



Εικόνα 21: Το δοκίμιο M9c με την χαρακτηριστική μορφή συσσωματώματος στην άκρη του σε μεγέθυνση X100

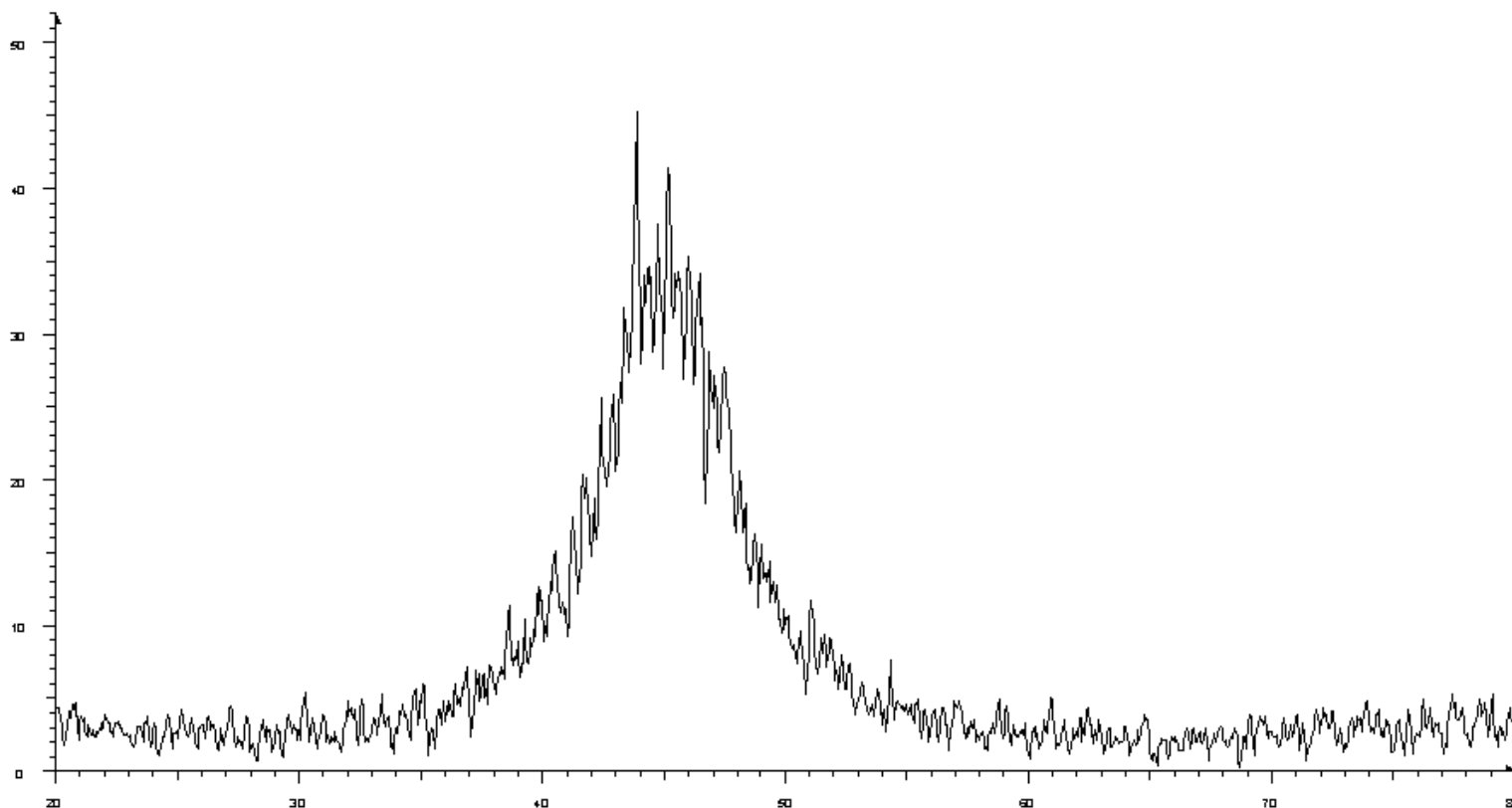


Εικόνα 22: Το δοκίμιο M9c με την χαρακτηριστική μορφή συσσωματώματος στην άκρη του σε μεγέθυνση X200

### 3.3.2 Συμπεράσματα

Όλες οι φωτογραφίες από το οπτικό μικροσκόπιο δείχνουν παρόμοια μορφολογία των επικελεύσεων σε όλα τα δοκίμια. Γενικά, όπου χρησιμοποιήθηκε τασιενεργή ουσία φαίνεται να έχει γίνει καλύτερη διασπορά των κεραμικών στην επιφάνεια. Μπορεί κάποιος να διακρίνει εύκολα σε αυτές τις φωτογραφίες τον σχηματισμός κόμβων (nodules), τυπικό χαρακτηριστικό των EN επιμεταλλώσεων. Τα σημεία τα οποία είναι μαύρα είναι μικρότερα και πιο πυκνά nodules.

### 3.4 XRD Ανάλυση- Συμπεράσματα

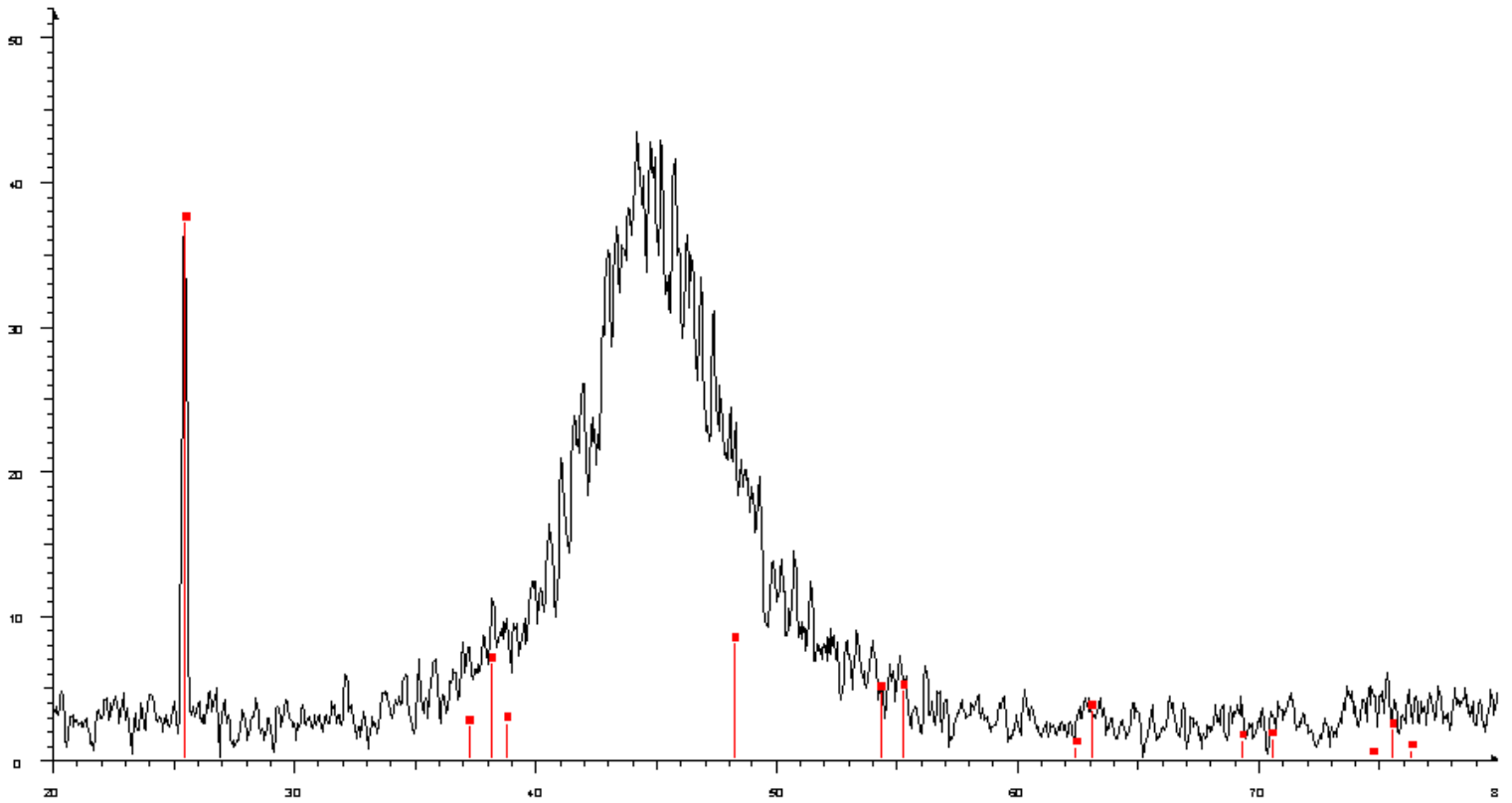


Εικόνα 1: Χαρακτηριστική μορφή απλής EN επινικέλωσης

Αυτή είναι η χαρακτηριστική μορφή που παρουσιάζει το δοκίμιο που έχει υποστεί απλή EN επινικέλωση, με μία πεπλατυσμένη κορυφή από  $38^{\circ}$ - $54^{\circ}$ . Η πλάτυνση της κορυφής οφείλεται στο ότι η επινικέλωση είναι άμορφη (δεν έχει δηλαδή κρυσταλλική δομή) λόγω του μεγάλου ποσοστού ενσωμάτωσης του φωσφόρου.

Γενικά όπως παρατηρείται και παρακάτω η προσθήκη κεραμικών ενώσεων δεν αλλάζει τη μορφολογία των αποθεμάτων καθώς αυτά παραμένουν άμορφα. Οι κορυφές της νανοτιτανίας παρουσιάζουν μικρότερη ένταση από αυτές της τιτανίας. Αυτό συνήθως είναι ενδεικτικό μικρότερης ενσωμάτωσης, παρόλο που από το SEM δεν προκύπτει κάτι τέτοιο

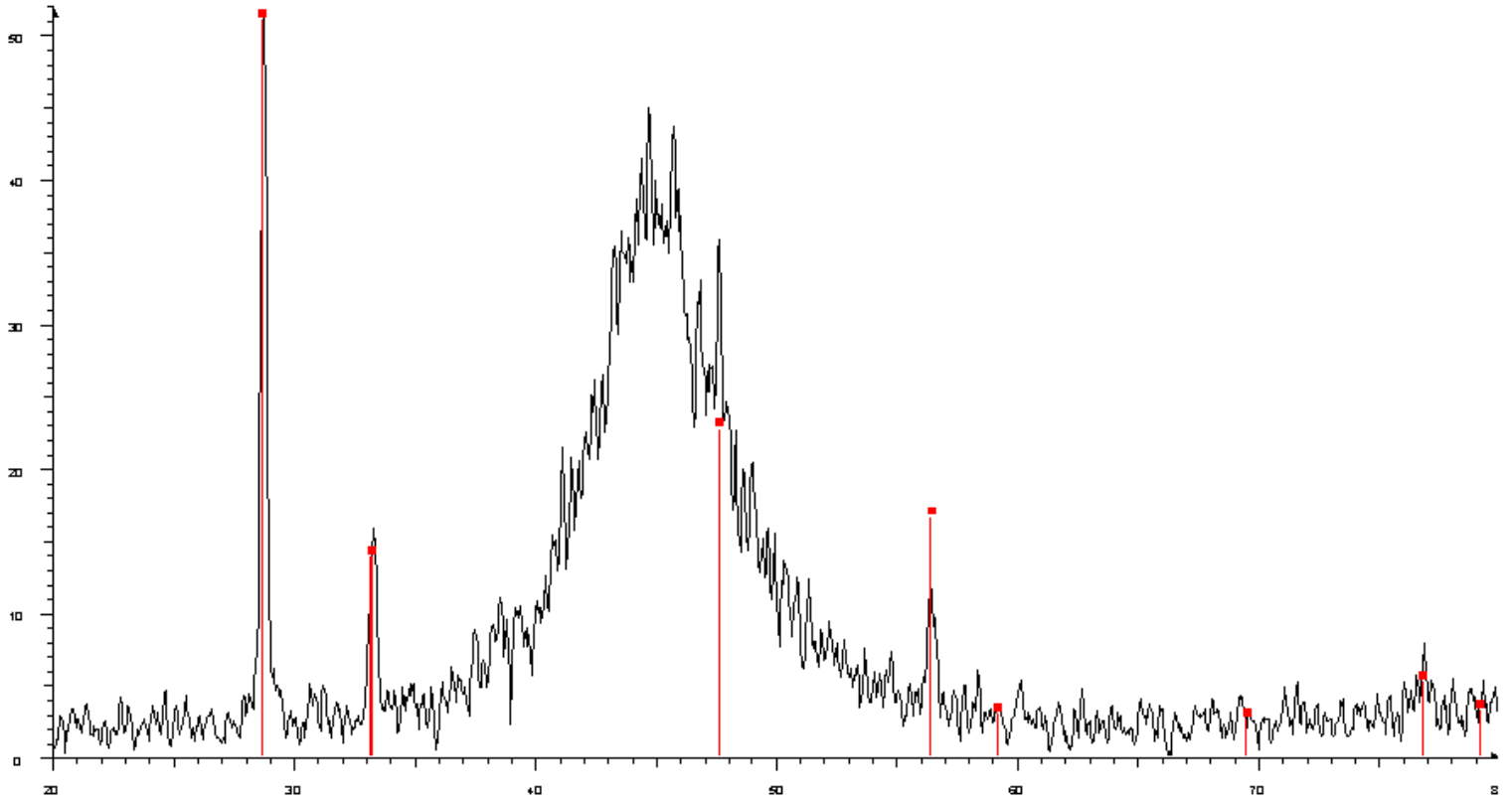
## M2c



Εικόνα 2: Χαρακτηριστική EN επικέλυση με προσθήκη Τιτανίας

Στο δεύτερο δοκίμιο φαίνεται καθαρά πως έχει ενσωματωθεί η Τιτανία στο απόθεμα, αφού με κόκκινο φαίνονται οι κορυφές που παρουσιάζει η Τιτανία. Χαρακτηριστική είναι η οξεία κορυφή στις  $26^\circ$ .

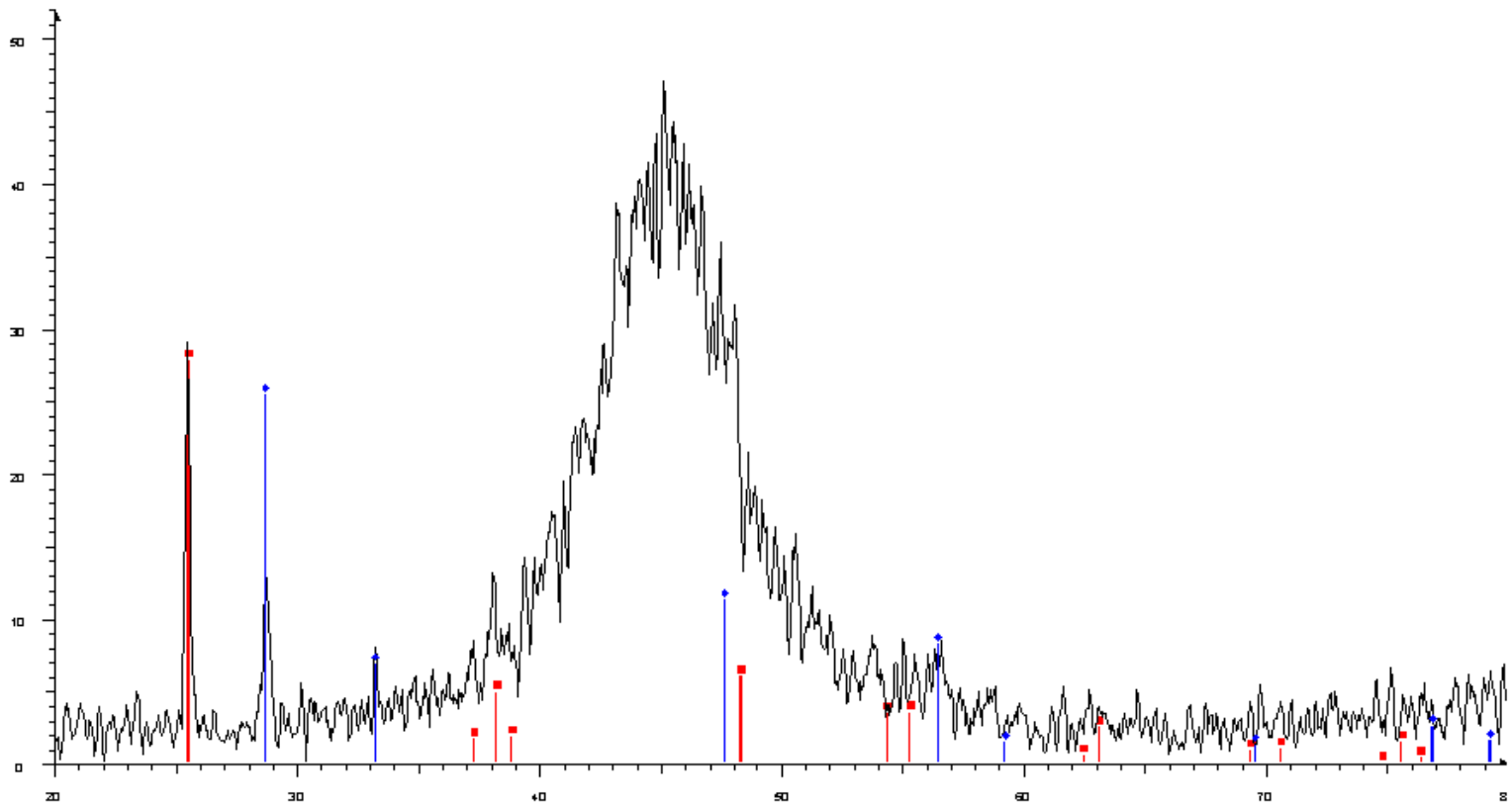
### M3c



Εικόνα 3: EN επικέλυση με προσθήκη Δημητριάς

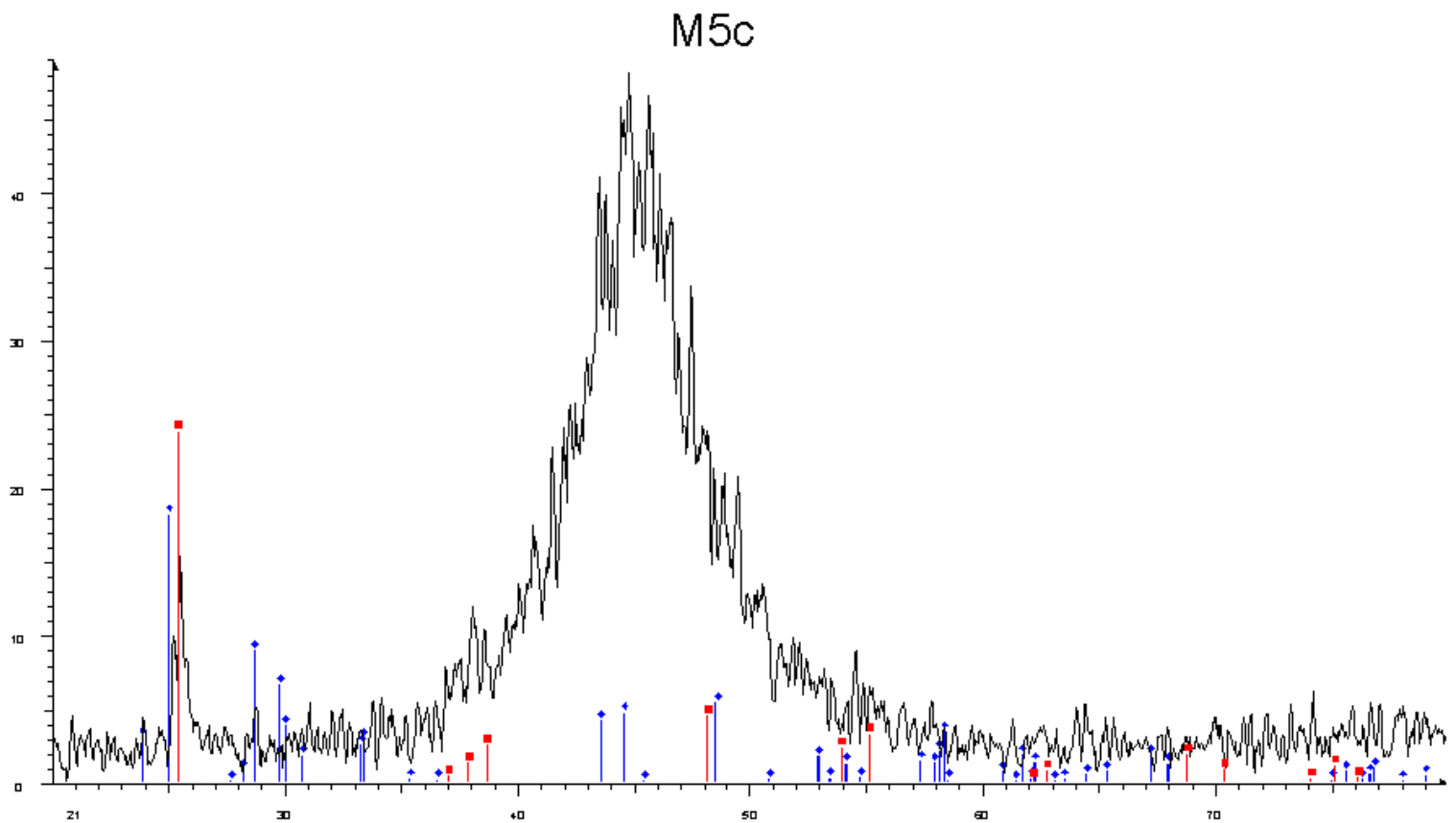
Σε αυτό το δοκίμιο φαίνονται οι βασικές κορυφές της Δημητριάς στις  $29^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $48^\circ$  και  $56^\circ$ . Χαρακτηριστικό είναι πως στην πεπλατυσμένη κορυφή έχει προστεθεί μία οξεία ακμή στις  $48^\circ$  και αυτό οφείλεται στην κορυφή που δίνει εκεί η Δημητριά.

## M4c



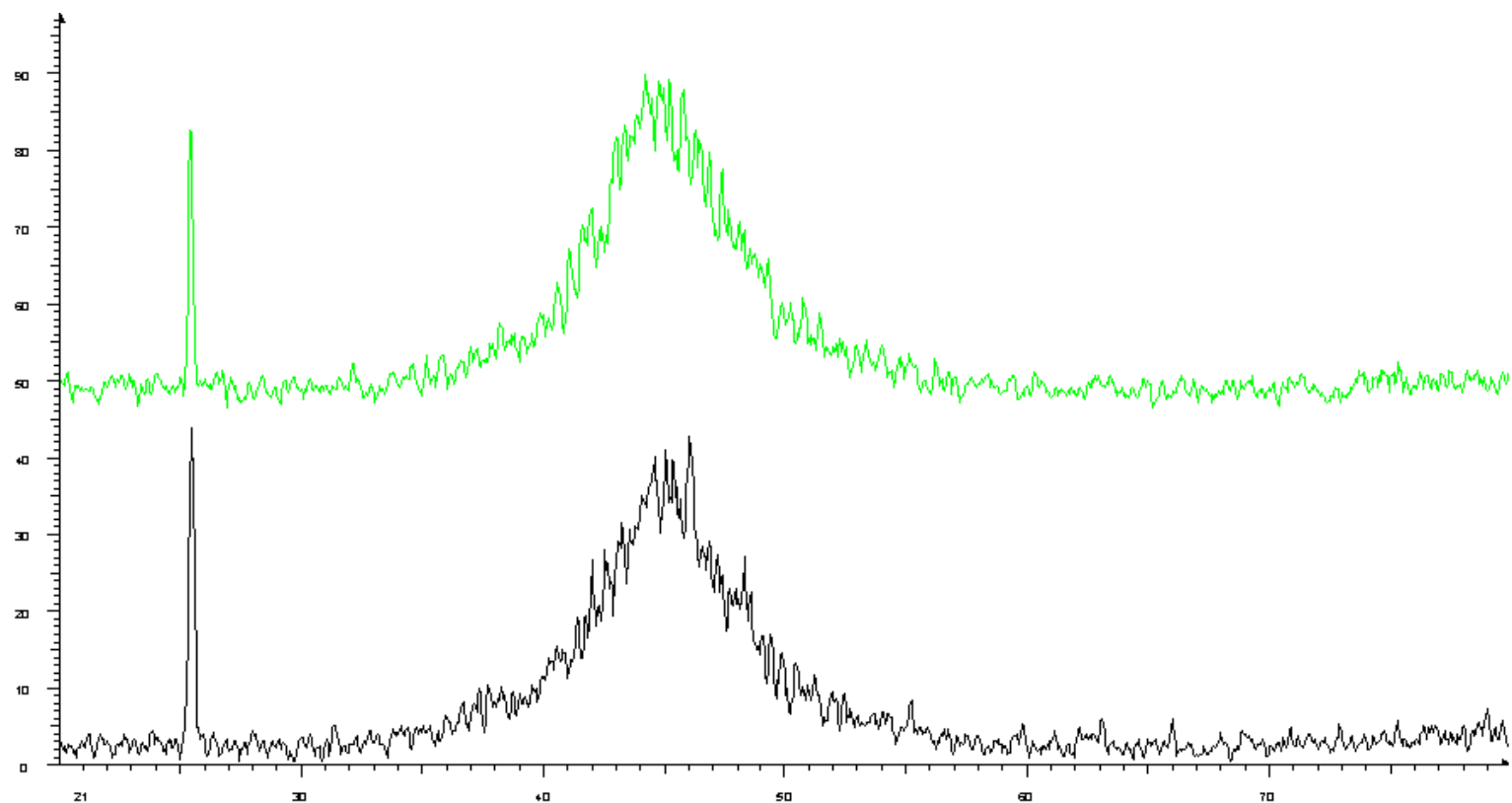
Εικόνα 4: EN επινικέλωση με προσθήκη Τιτανίας και Δημητριάς

Με μπλε χρώμα δίνονται οι κορυφές της Δημητριάς και με κόκκινο οι κορυφές της Τιτανίας. Και σε αυτό το δοκίμιο βλέπουμε πλήρη ενσωμάτωση των κεραμικών προσθηκών.

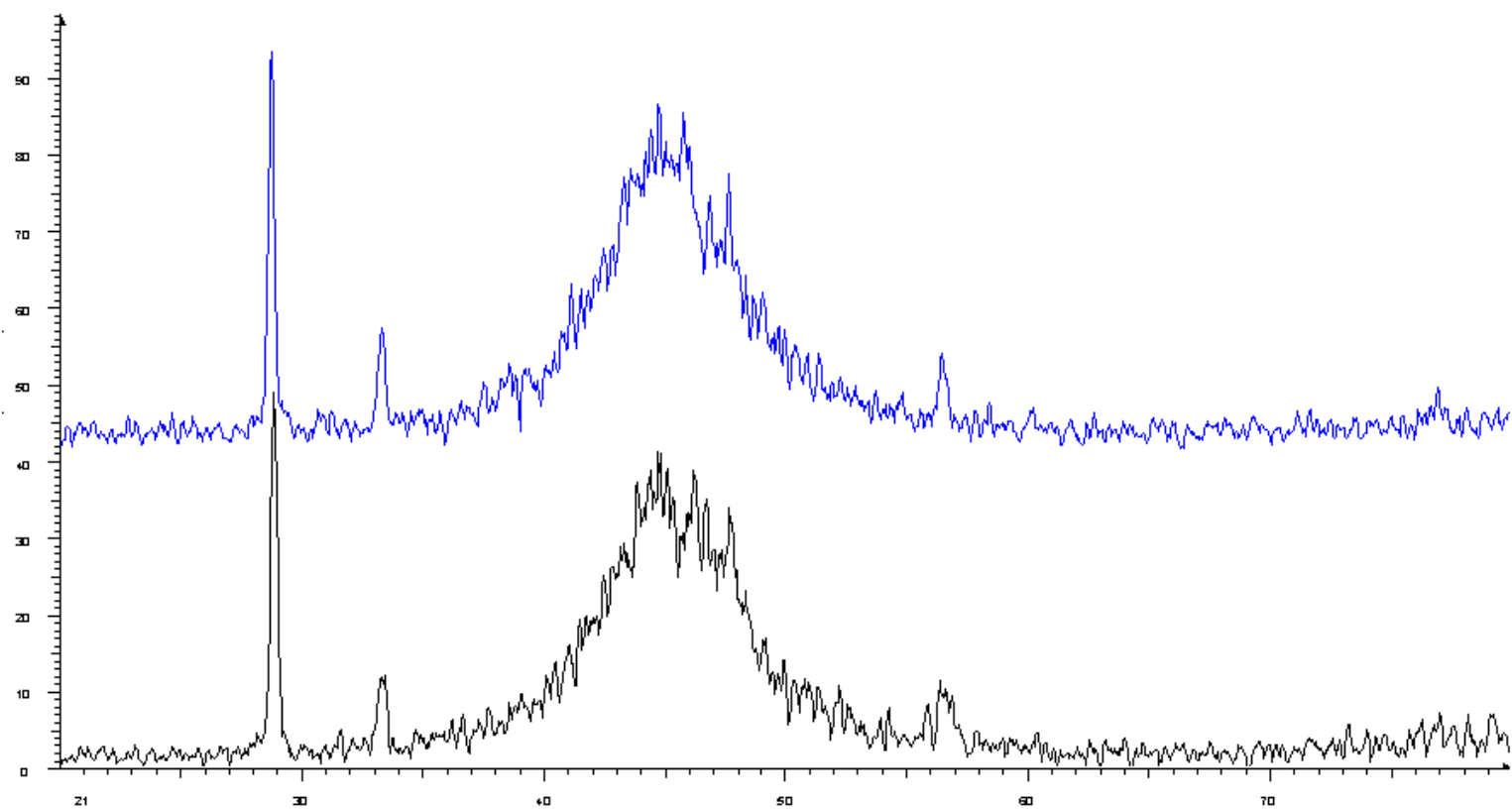


Εικόνα 5: EN επινέκλωση με προσθήκη Νανοτιτανίας

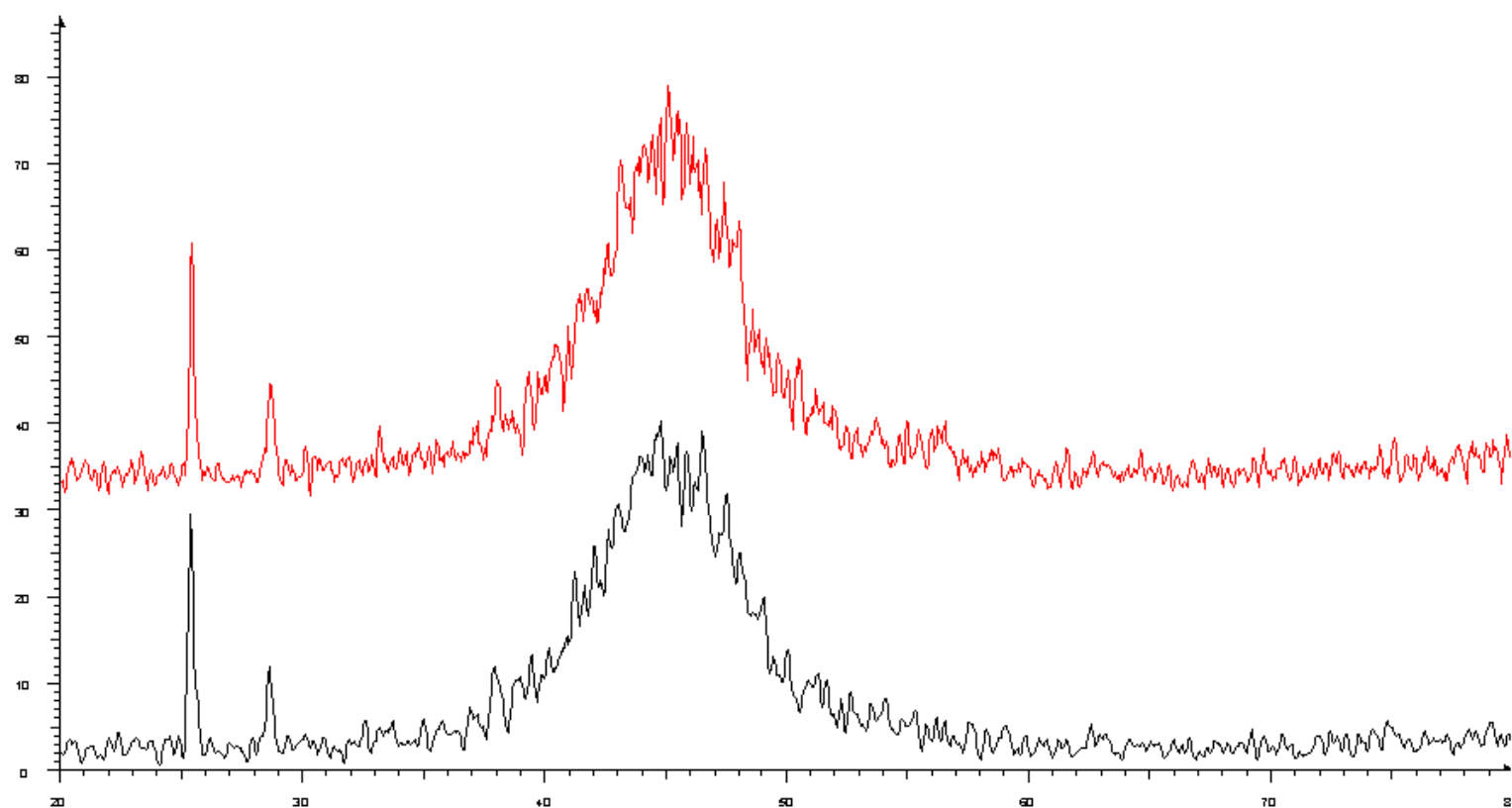
Σε αυτό το δοκίμιο χρησιμοποιήθηκε ως προσθήκη Νανοτιτανία. Οι μπλε και οι κόκκινες κορυφές αφορούν την Τιτανία όμως δείχνουν ότι η προσθήκη ενσωματώθηκε αλλά έχουμε δύο μορφές κρυστάλλωσης. Η μπλε κορυφές συμβολίζουν τη κλασική μορφή του ρουτιλίου και οι κόκκινες την μορφή που ονομάζεται anatase.



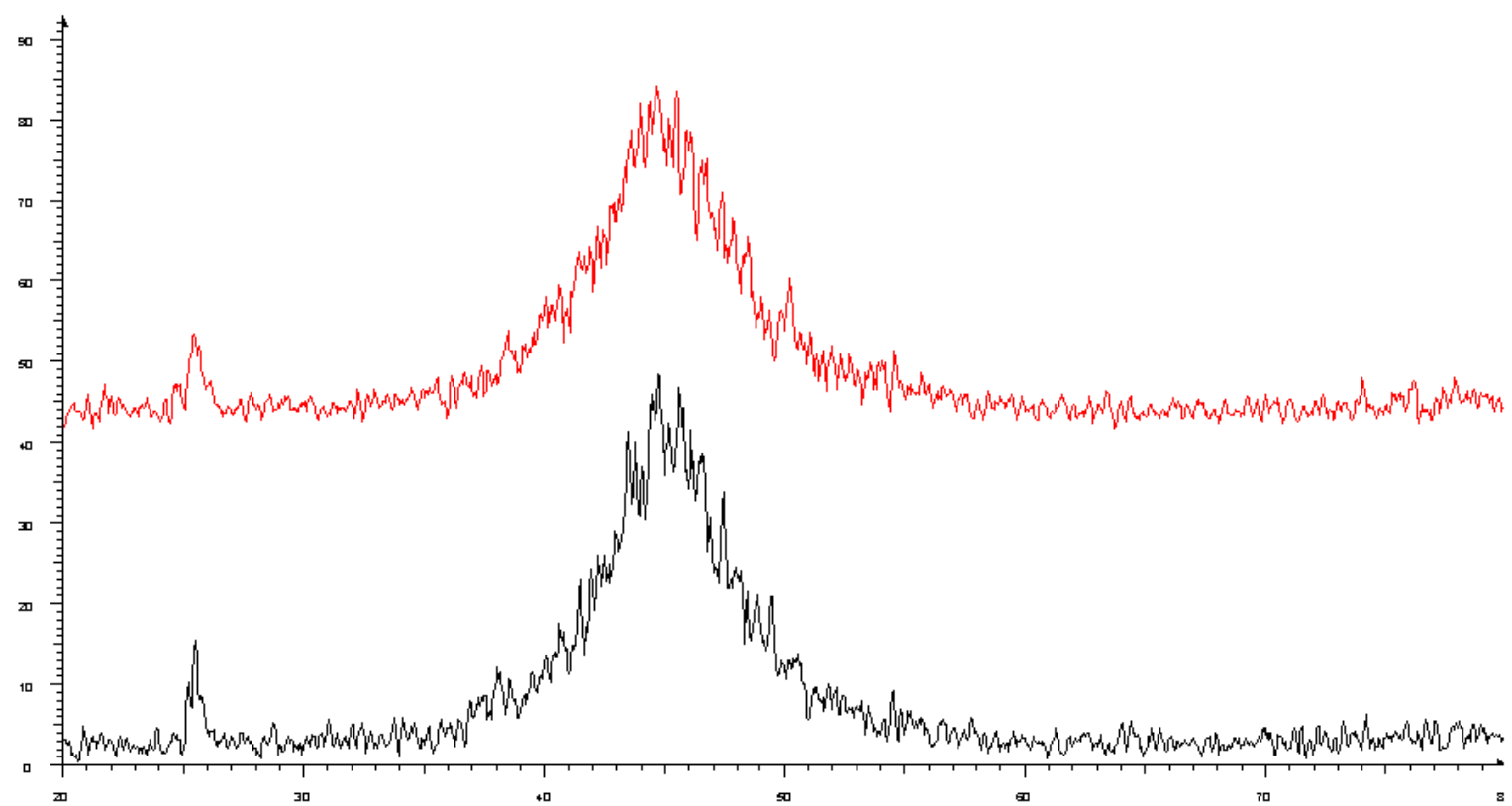
Εικόνα 6: Με πράσινο το δοκίμιο M2c και με μαύρο το M6c



Εικόνα 7: Με μπλε το δοκίμιο M3c και με μαύρο το M7c



Εικόνα 8: Με κόκκινο το δοκίμιο M4c και με μαύρο το M8c

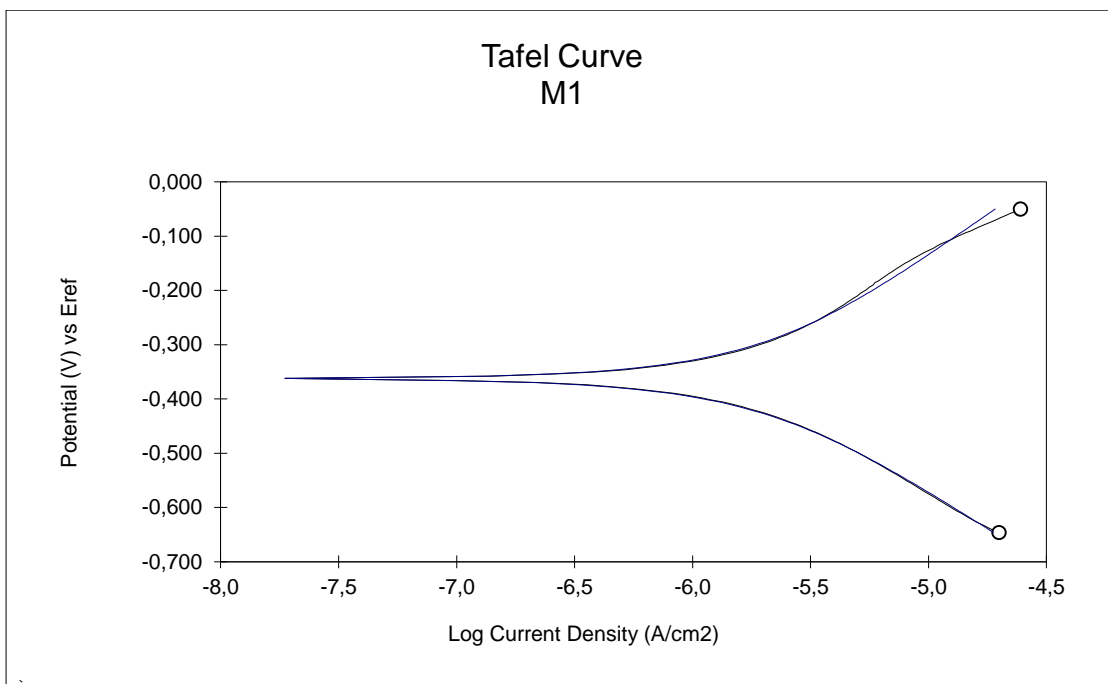
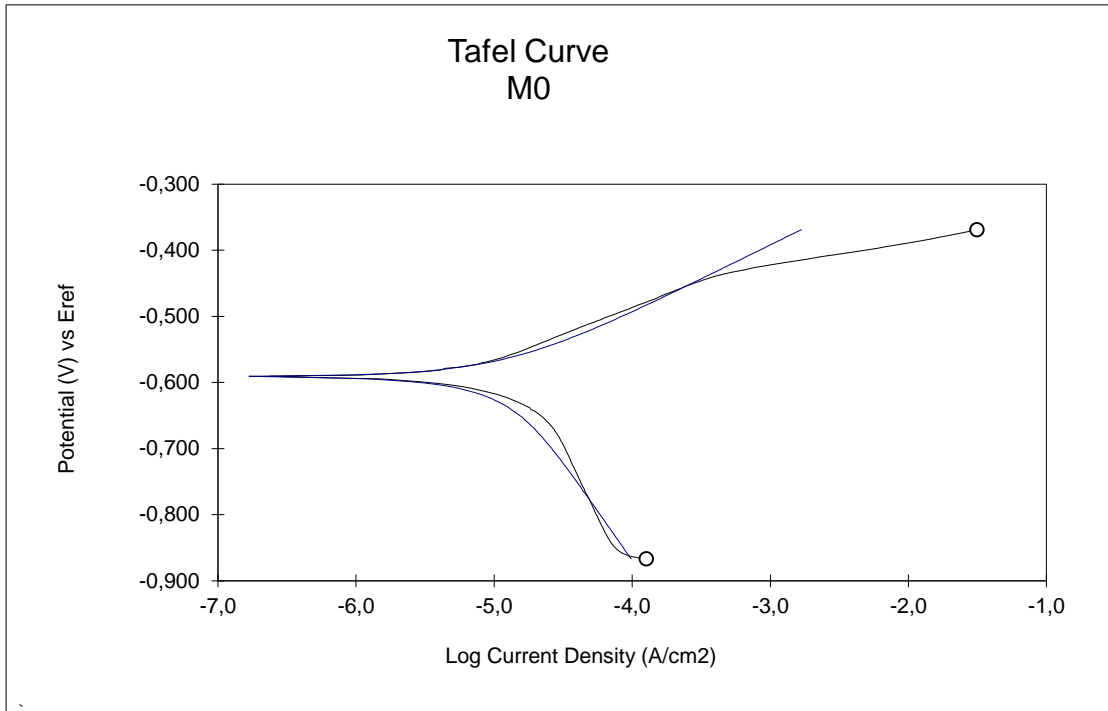


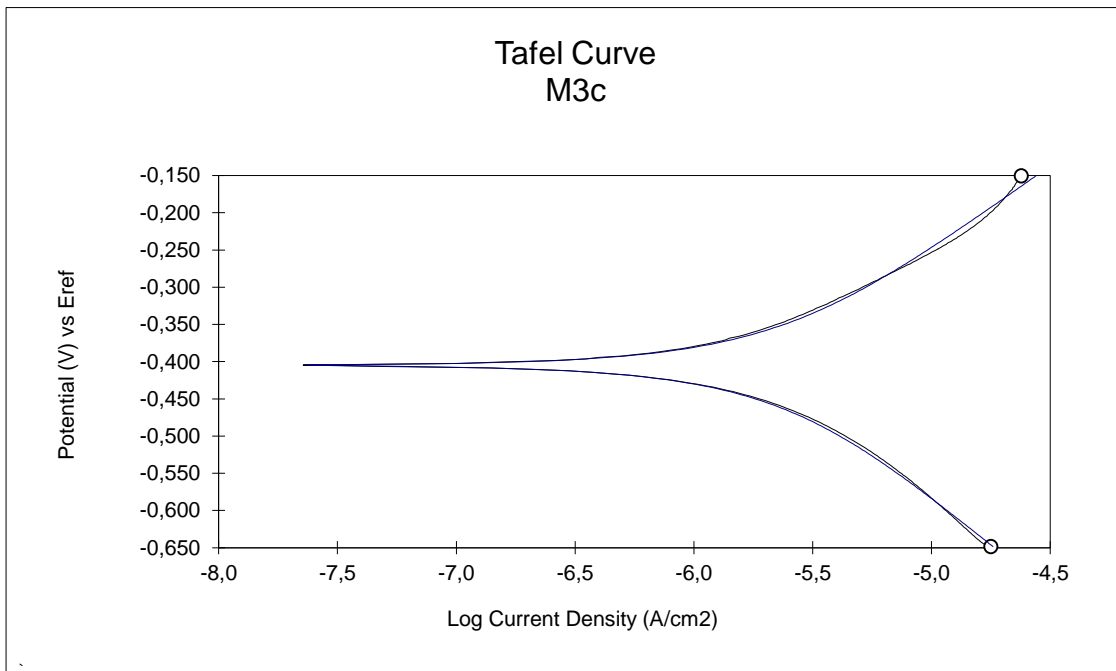
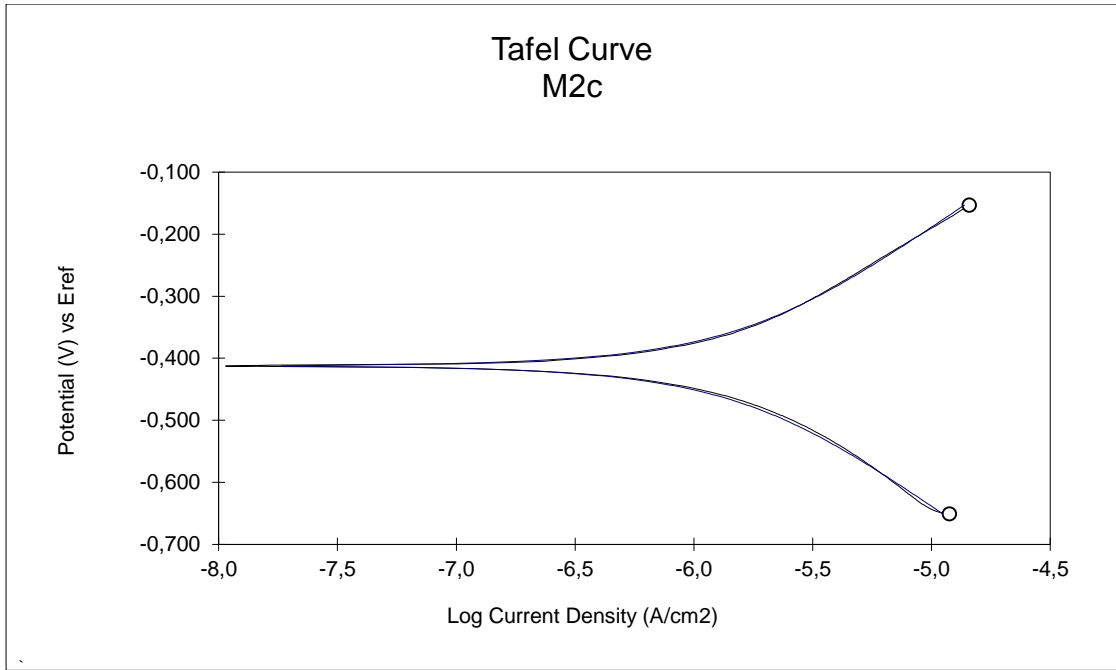
Εικόνα 9: Με κόκκινο το M5c και με μαύρο το M9c

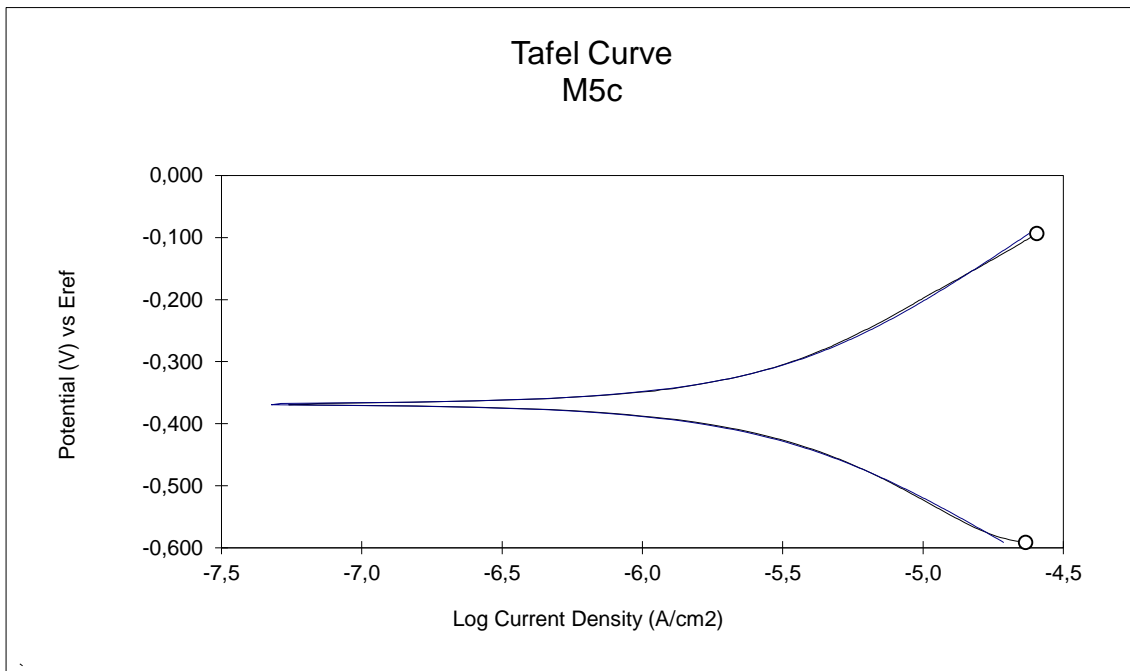
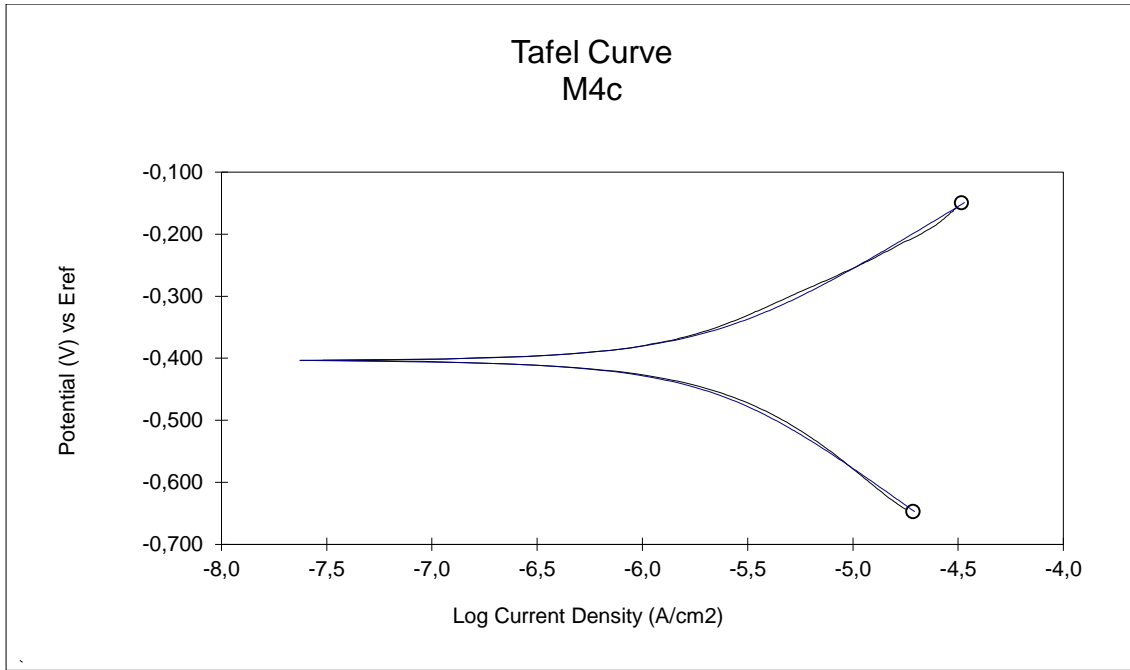


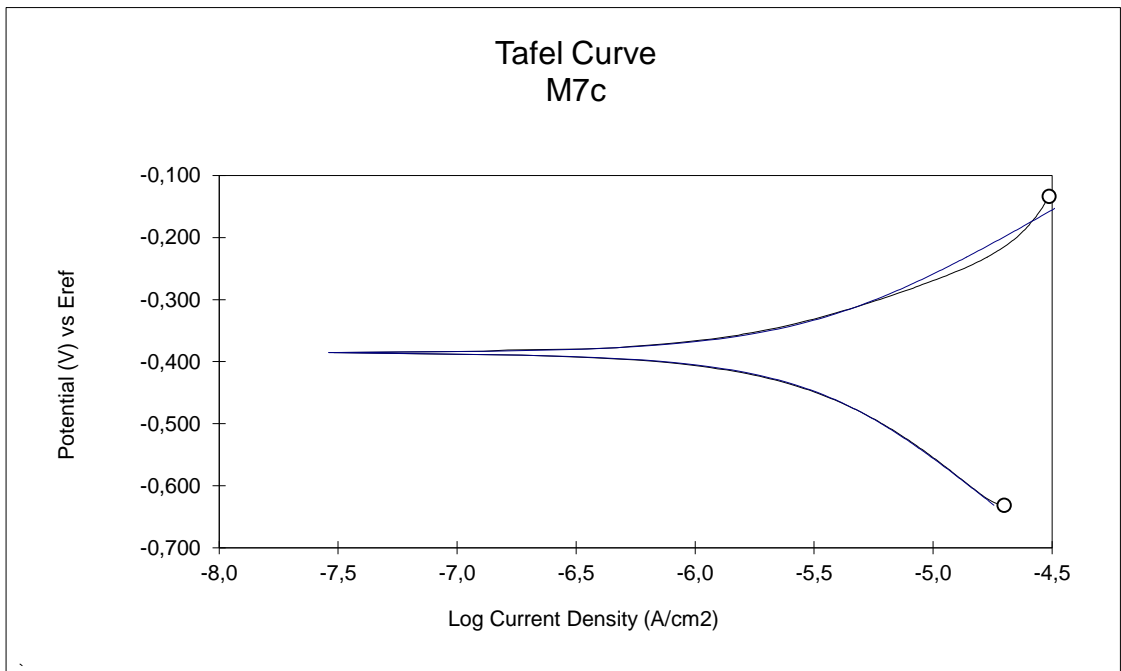
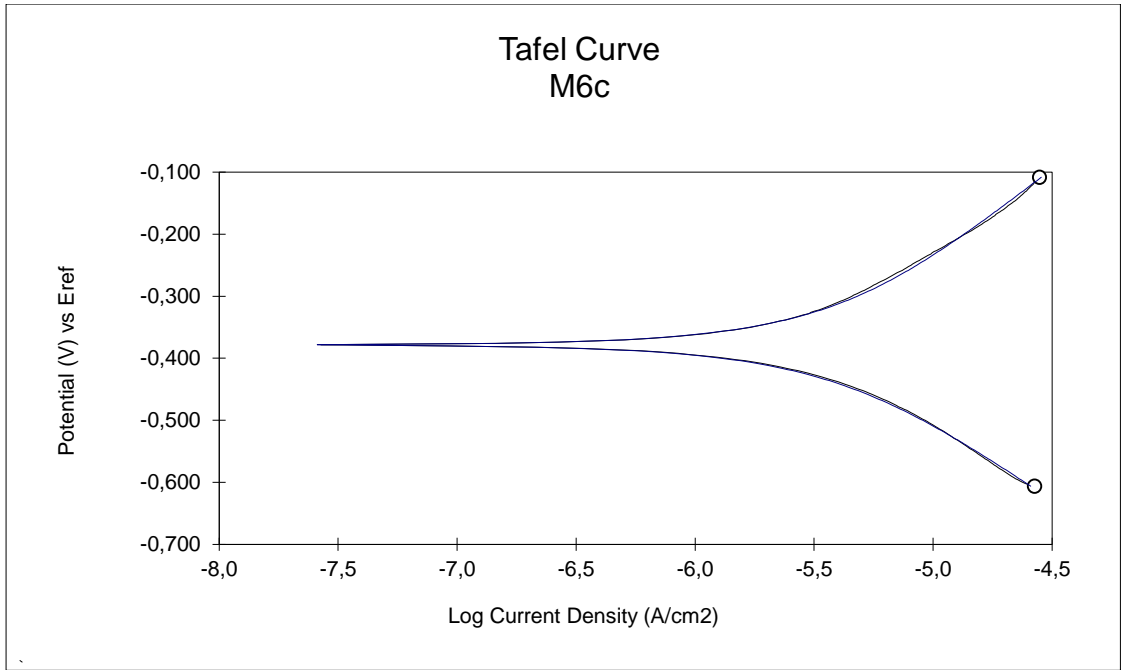
### 3.5 ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ- TAFEL

#### 3.5.1 Πειραματικές Καμπύλες Γραμμικής Πόλωσης- Καμπύλες Tafel

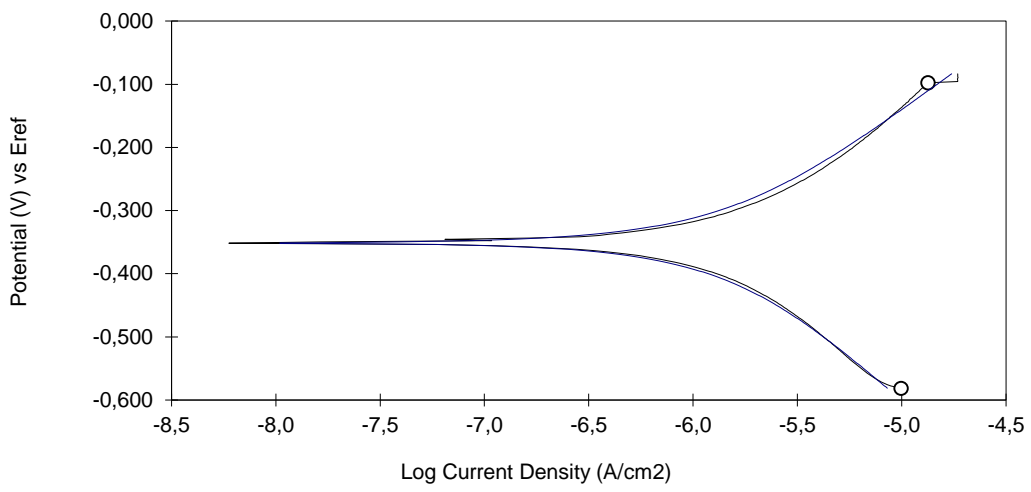




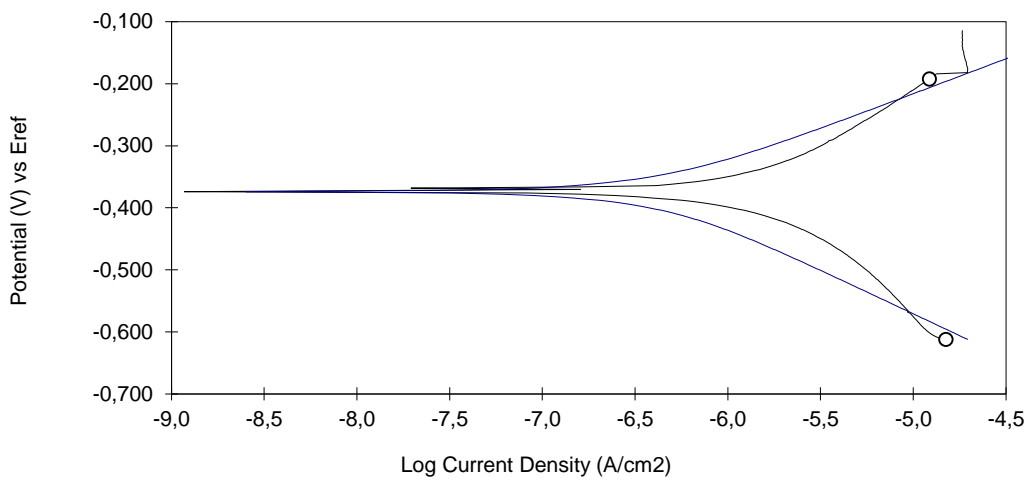




Tafel Curve  
M8c



Tafel Curve  
M9c



### 3.5.2 Συγκεντρωτικός Πίνακας

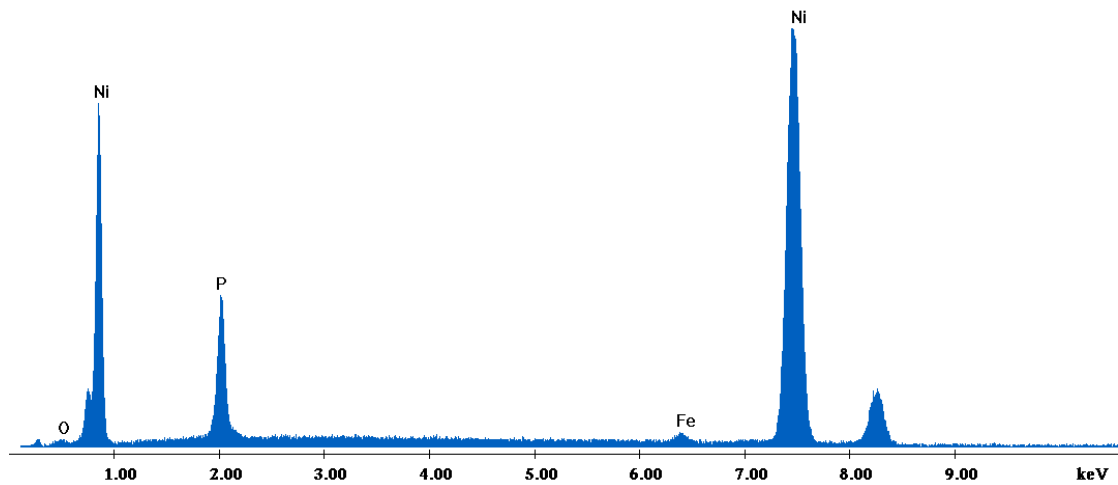
δοκίμιο	I <sub>cor.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>cor.</sub> (mVolts)	R <sub>p</sub> (Ω*cm <sup>2</sup> )	Cor. Rate (mm/yr)
M0	12	-591	2835	0,134
M1	2	-363	34340	0,021
M2C	2	-412	39470	0,015
M3C	2	-405	24840	0,021
M4C	2	-404	24160	0,02
M5C	3	-369	20160	0,032
M6C	4	-379	16810	0,036
M7C	3	-386	18700	0,031
M8C	1	-351	41190	0,014
M9C	1	-374	67820	0,004

### 3.5.3 Συμπεράσματα

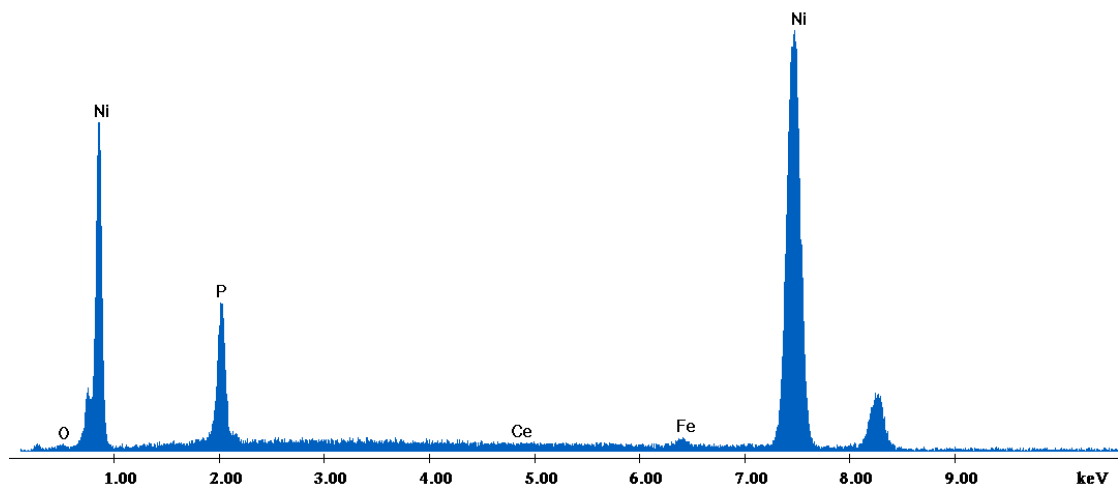
Από τα διαγράμματα Tafel και από τον συγκεντρωτικό πίνακα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι με το απόθεμα που δημιουργήσαμε έχουμε πετύχει ένα πολύ καλό επίπεδο προστασίας ενάντια στη διάβρωση. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι έχουμε πετύχει ευγενέστερη επιφάνεια και για το λόγο αυτό το δυναμικό διάβρωσης έχει ανέβει. Επίσης το επίστρωμα έχει ρίξει κατά πολύ το ρεύμα διάβρωσης και έχει αυξήσει για μία τάξη την αντίσταση του. Τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με την διάβρωση έχουν δώσει τα δοκίμια M9c, M8c και M2c. Φαίνεται και εδώ πως η τασιενεργή ουσία βοήθησε στην καλύτερη ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων δημιουργώντας ένα αποτελεσματικό φράγμα απέναντι στη διάβρωση. Και σε αυτή τη δοκιμή, το δοκίμιο M9c έχει τα καλύτερα αποτελέσματα. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι οι μη ηλεκτρολυτικές επινικελώσεις και ειδικότερα αυτές με την προσθήκη κεραμικών σωματιδίων δημιουργούν μια ισχυρή προστασία ενάντια στη διάβρωση.

## 3.6 SEM

### 3.6.1 Ανάλυση διαγραμμάτων SEM



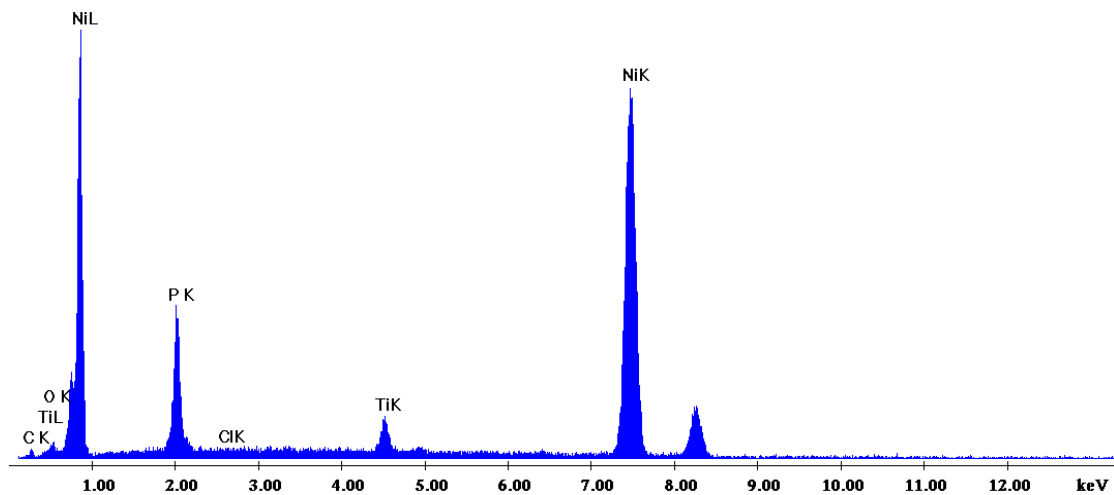
Εικόνα 1: Δοκίμιο M1c σε ανάλυση X100, α' μέτρηση



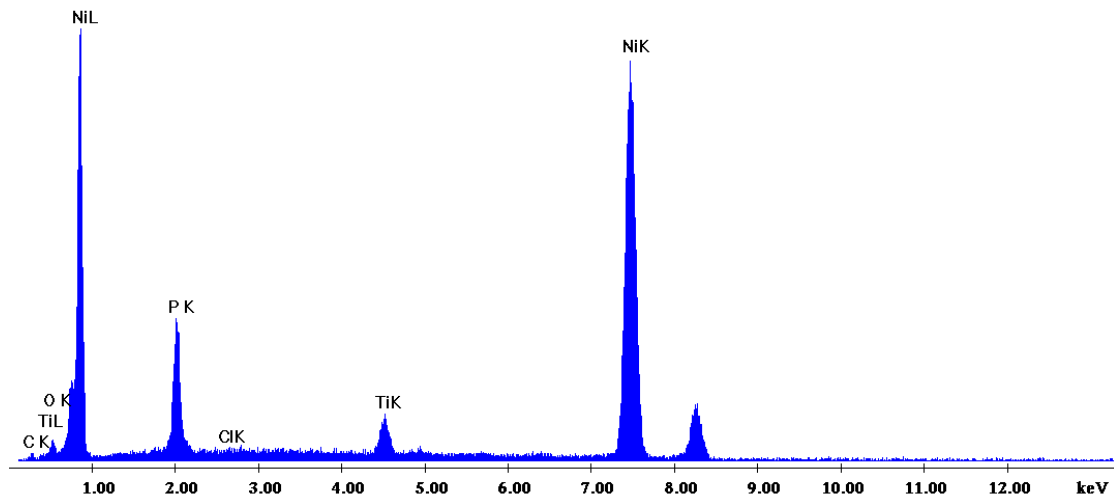
Εικόνα 2: Δοκίμιο M1c σε ανάλυση X100, β' μέτρηση

M1C(a)			M1c(b)			M1c (average)		
Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
C	-	-	C	-	-	C	-	-
O	0,75	2,45	O	0,86	2,79	O	0,805	2,62
P	11,99	20,19	P	12,02	20,14	P	12,005	20,165
Cl	-	-	Cl	-	-	Cl	-	-
Ti	-	-	Ti	-	-	Ti	-	-
Ni	85,96	76,32	Ni	86,23	76,24	Ni	86,095	76,28
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Πίνακας 1: Πίνακες με τη σύσταση του αποθέματος του M1c στην α' μέτρηση, β' μέτρηση και μέσο όρο αυτών. Η σύσταση δίνεται σε ποσοστό κατά βάρος και σε ποσοστό ατόμων



Εικόνα 3: Δοκίμιο M2c σε ανάλυση X100, α' μέτρηση

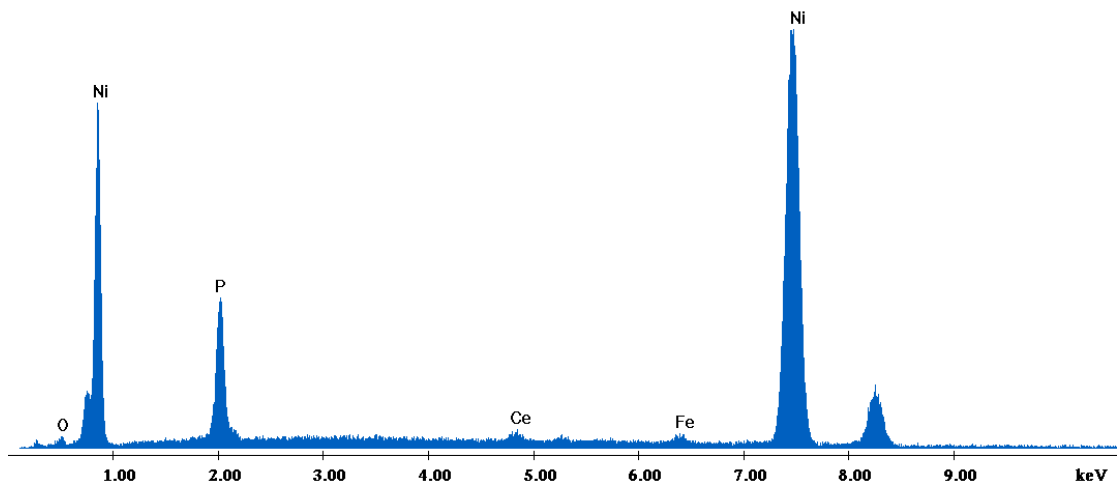


Εικόνα 4: Δοκίμιο M2c σε ανάλυση X100, β' μέτρηση

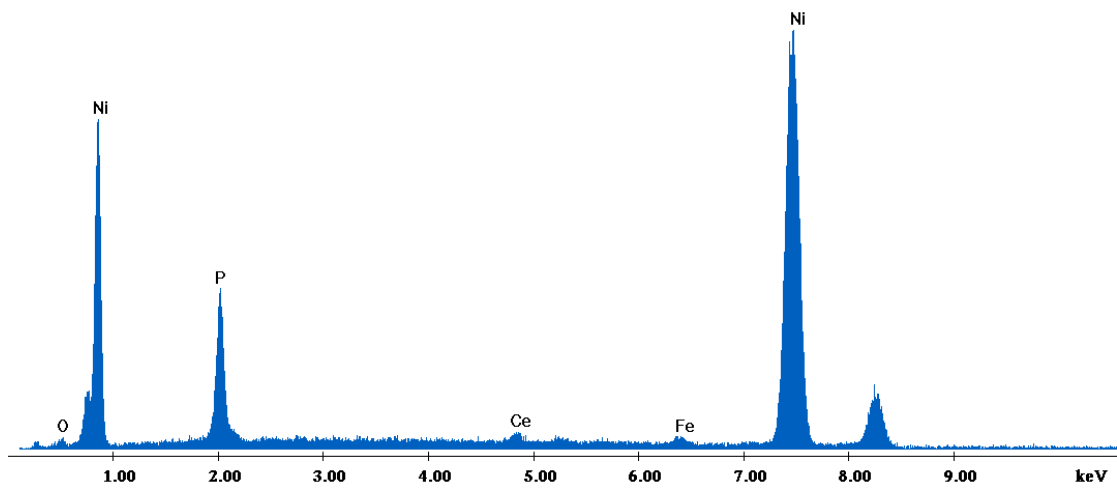
M2C(a)			M2c(b)			M2c (average)		
Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
C	3,72	13,74	C	2,47	9,37	C	3,095	11,555
O	2,57	7,14	O	3,13	8,93	O	2,85	8,035
P	11,39	16,33	P	11,1	16,34	P	11,245	16,335
Cl	0,14	0,17	Cl	0,24	0,31	Cl	0,19	0,24
Ti	2,79	2,59	Ti	3,07	2,92	Ti	2,93	2,755
Ni	79,39	60,03	Ni	79,99	62,13	Ni	79,69	61,08
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Πίνακας 2: Πίνακες με τη σύσταση του αποθέματος του M2c στην α' μέτρηση, β' μέτρηση και μέσο όρο αυτών. Η σύσταση δίνεται σε ποσοστό κατά βάρος και σε ποσοστό ατόμων





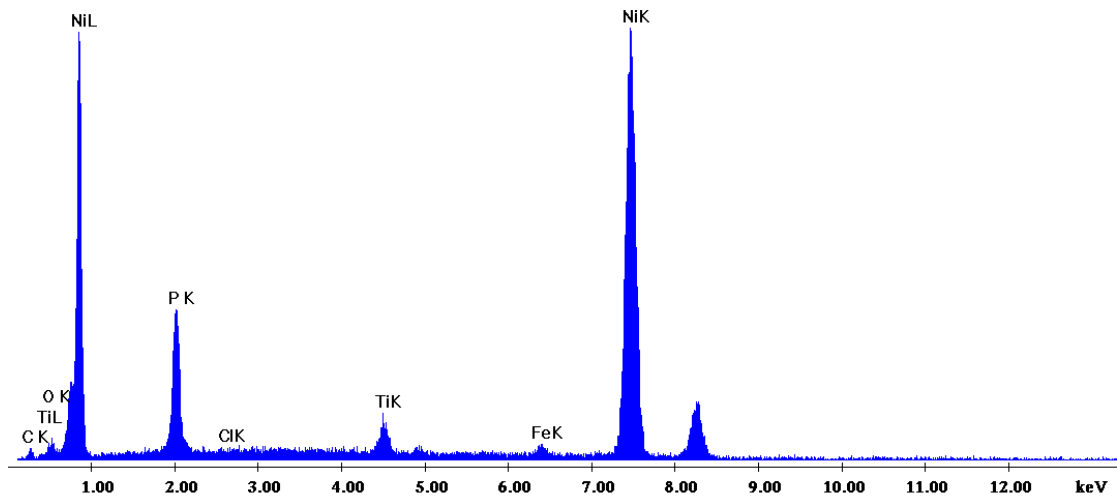
Εικόνα 5: Δοκίμιο M3c σε ανάλυση X100, α' μέτρηση



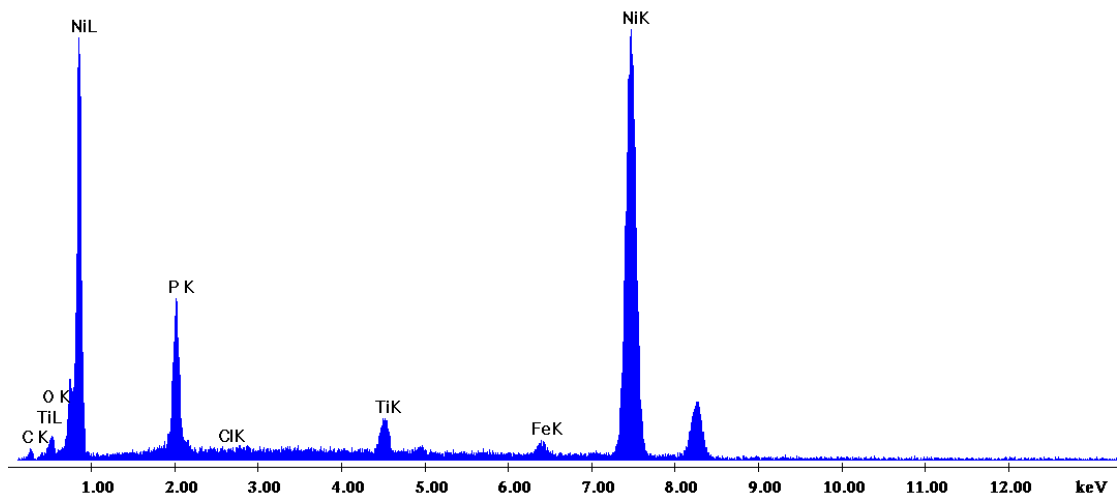
Εικόνα 6: Δοκίμιο M3c σε ανάλυση X100, β' μέτρηση

M3c(a)			M3c(b)			M3c(average)		
Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
C	-	-	C	-	-	C	-	-
O	1,4	4,54	O	1,39	4,50	O	1,395	4,52
P	11,9	19,93	P	12,27	20,49	P	12,085	20,21
Ce	2,15	0,8	Ce	2,16	0,8	Ce	2,155	0,8
Ti	-	-	Ti	-	-	Ti	-	-
Fe	0,9	0,83	Fe	0,81	0,75	Fe	0,855	0,79
Ni	83,65	73,9	Ni	83,38	73,47	Ni	83,515	73,685
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Πίνακας 3: Πίνακες με τη σύσταση του αποθέματος του M5c στην α' μέτρηση, β' μέτρηση και μέσο όρο αυτών. Η σύσταση δίνεται σε ποσοστό κατά βάρος και σε ποσοστό ατόμων



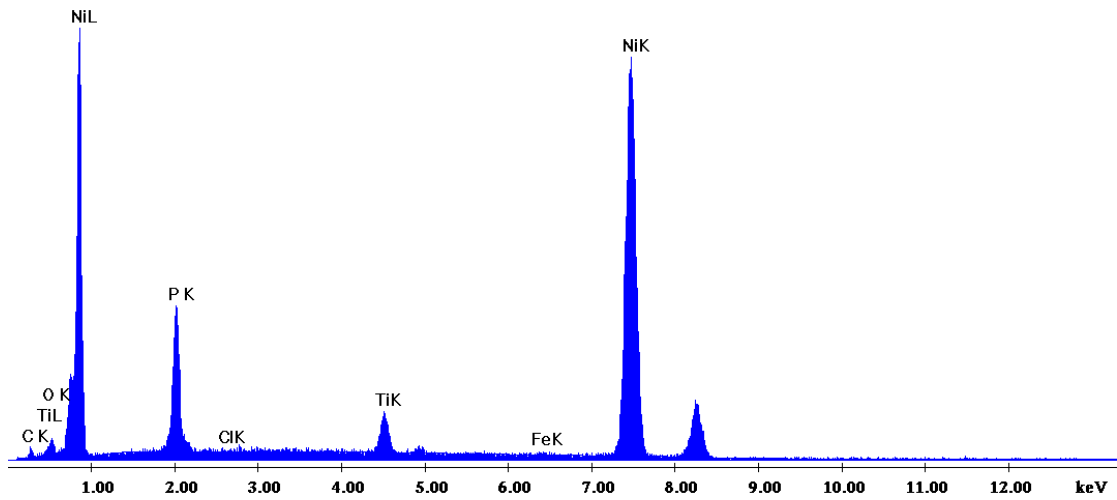
Εικόνα 7: Δοκίμιο M5c σε ανάλυση X100, α' μέτρηση



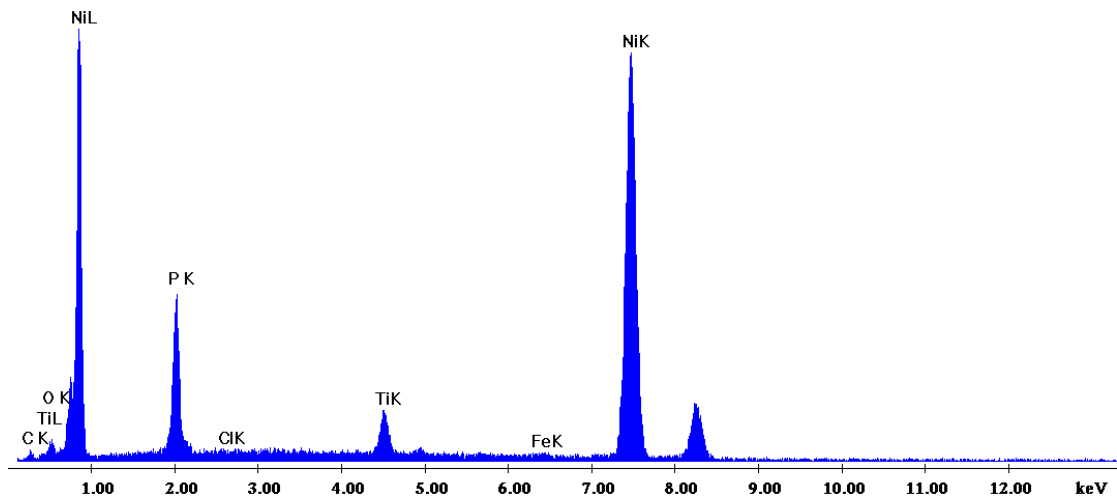
Εικόνα 8: Δοκίμιο M5c σε ανάλυση X100, β' μέτρηση

M5c(a)			M5c(b)			M5c(average)		
Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
C	4,13	15,04	C	3,87	14,05	C	4	14,545
O	2,69	7,36	O	3,58	9,77	O	3,135	8,565
P	11,23	15,88	P	10,34	14,55	P	10,785	15,215
Cl	0,26	0,33	Cl	0,08	0,1	Cl	0,17	0,215
Ti	2,45	2,24	Ti	2,72	2,48	Ti	2,585	2,36
Fe	1,16	0,91	Fe	1,39	1,09	Fe	1,275	1
Ni	78,09	58,25	Ni	78,02	57,96	Ni	78,055	58,105
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Πίνακας 4: Πίνακες με τη σύσταση του αποθέματος του M5c στην α' μέτρηση, β' μέτρηση και μέσο όρο αυτών. Η σύσταση δίνεται σε ποσοστό κατά βάρους και σε ποσοστό ατόμων



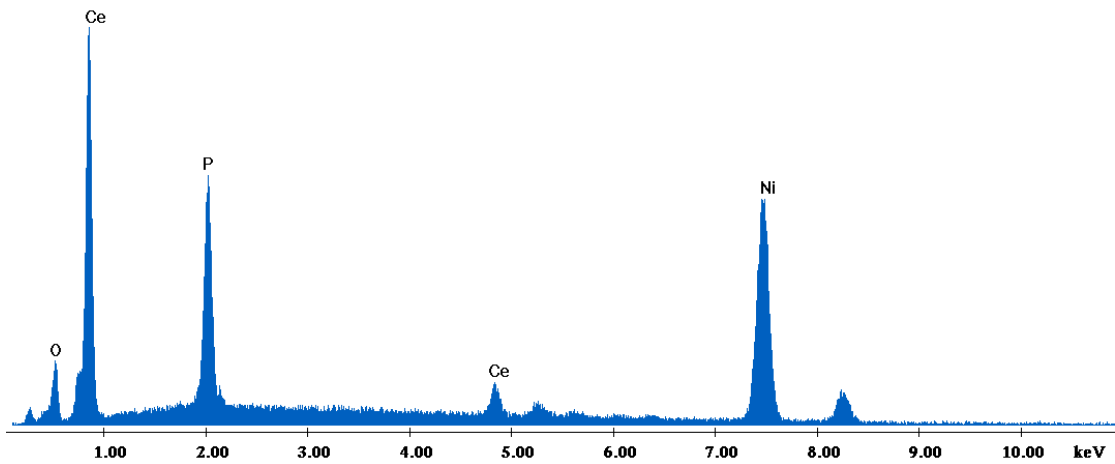
Εικόνα 9: Δοκίμο M6c σε ανάλυση X100, α' μέτρηση



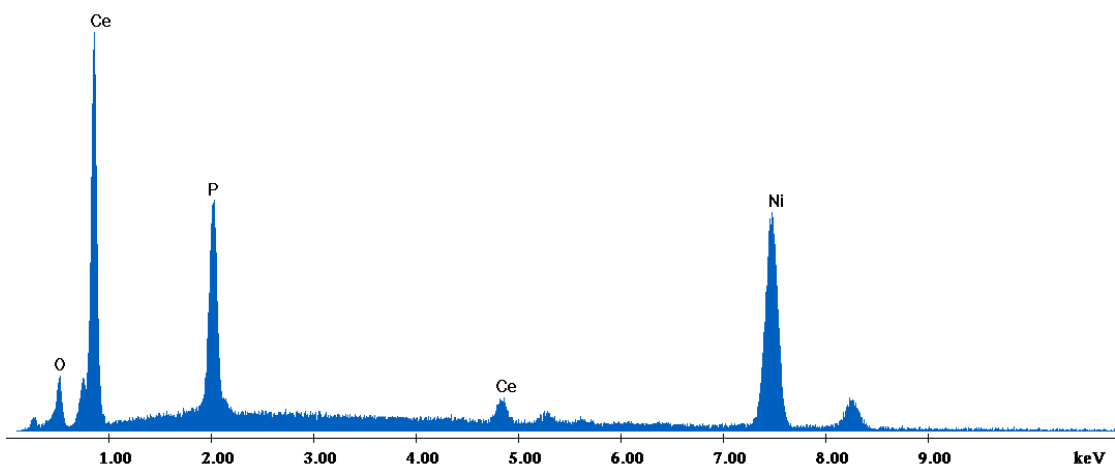
Εικόνα 10: Δοκίμο M6c σε ανάλυση X100, β' μέτρηση

M6c(a)			M6c(b)			M6c(average)		
Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
C	4,55	16,19	C	3,07	11,43	C	3,81	13,81
O	3,32	8,88	O	3,05	8,52	O	3,185	8,7
P	11,17	15,41	P	11,71	16,89	P	11,44	16,15
Cl	0,14	0,16	Cl	0,12	0,15	Cl	0,13	0,155
Ti	3,18	2,84	Ti	3,34	3,11	Ti	3,26	2,975
Fe	0,4	0,31	Fe	0,5	0,4	Fe	0,45	0,355
Ni	77,24	56,22	Ni	78,21	59,5	Ni	77,725	57,86
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Πίνακας5: Πίνακες με τη σύσταση του αποθέματος του M6c στην α' μέτρηση, β' μέτρηση και μέσο όρο αυτών. Η σύσταση δίνεται σε ποσοστό κατά βάρος και σε ποσοστό ατόμων



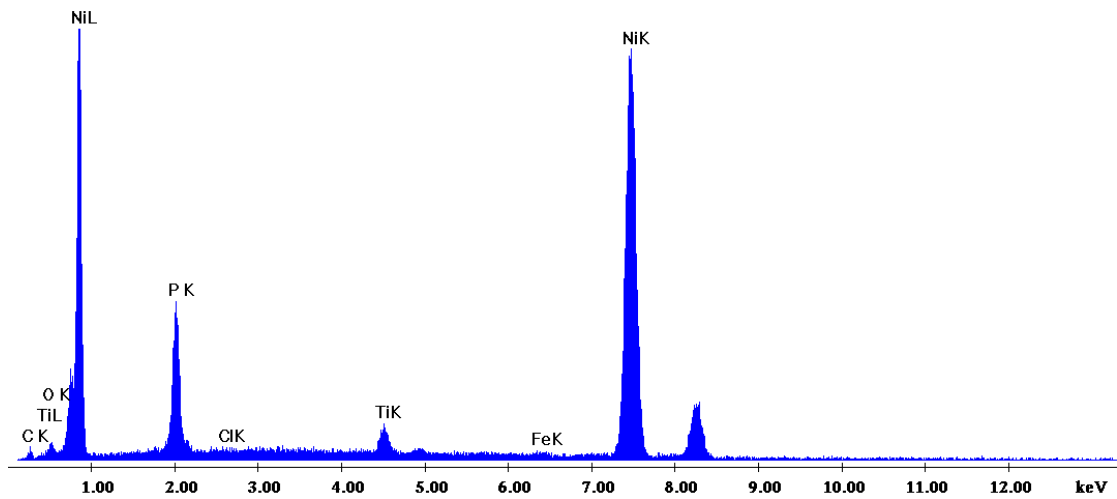
Εικόνα 11: : Δοκίμο M7c σε ανάλυση X100, α' μέτρηση



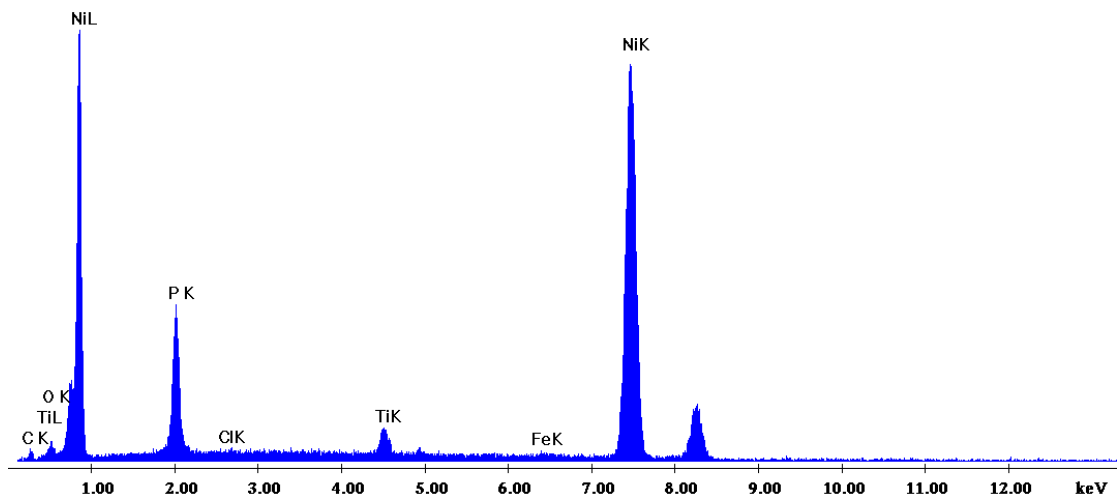
Εικόνα 12: : Δοκίμο M7c σε ανάλυση X100, β' μέτρηση

M7c(a)			M7c(b)			M7c(average)		
Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
C	-	-	C	-	-	C	-	-
O	2,52	8,40	O	2,36	7,80	O	2,44	8,1
P	8,94	15,42	P	9,40	16,06	P	9,17	15,74
Ce	8,27	3,15	Ce	6,57	2,48	Ce	7,42	2,815
Ti	-	-	Ti	-	-	Ti	-	-
Fe	-	-	Fe	-	-	Fe	-	-
Ni	80,27	73,03	Ni	81,68	73,66	Ni	80,975	73,345
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Πίνακας 6: Πίνακες με τη σύσταση του αποθέματος του M9c στην α' μέτρηση, β' μέτρηση και μέσο όρο αυτών. Η σύσταση δίνεται σε ποσοστό κατά βάρος και σε ποσοστό ατόμων



Εικόνα 13: Δοκίμο M9c σε ανάλυση X100, α' μέτρηση



Εικόνα 14: Δοκίμο M9c σε ανάλυση X100, β' μέτρηση

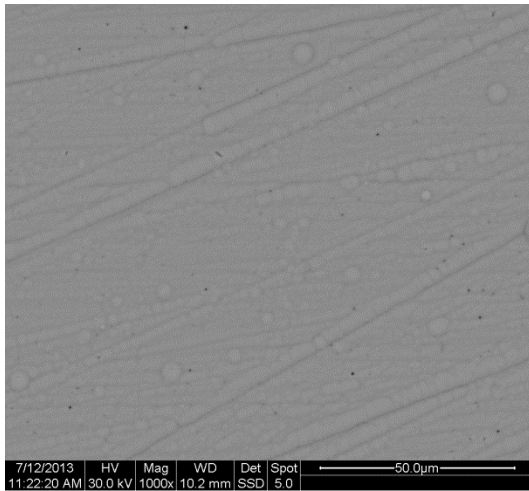
M9c(a)			M9c(b)			M9c(average)		
Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %
C	3,58	13,27	C	3,63	13,43	C	3,605	13,35
O	2,68	7,45	O	2,69	7,47	O	2,685	7,46
P	11,51	16,53	P	11,34	16,28	P	11,425	16,405
Cl	0,18	0,23	Cl	0,16	0,21	Cl	0,17	0,22
Ti	2,22	2,06	Ti	2,26	2,09	Ti	2,24	2,075
Fe	0,43	0,34	Fe	0,46	0,37	Fe	0,445	0,355
Ni	79,39	60,13	Ni	79,46	60,16	Ni	79,425	60,145
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Πίνακας 7: Πίνακες με τη σύσταση του αποθέματος του M9c στην α' μέτρηση, β' μέτρηση και μέσο όρο αυτών. Η σύσταση δίνεται σε ποσοστό κατά βάρος και σε ποσοστό ατόμων

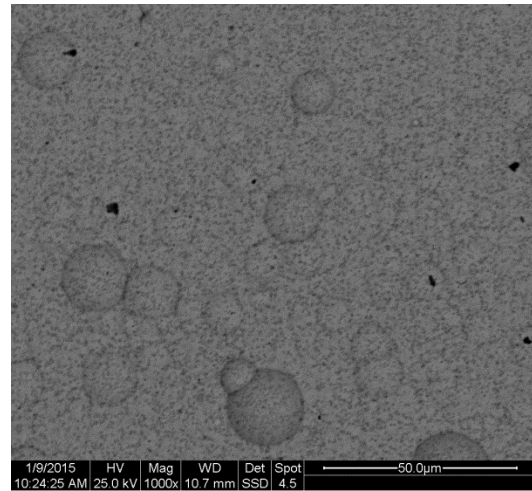
### Συγκεντρωτικός Πίνακας

δοκίμιο:	M1c	M2c	M3c	M5c	M6c	M7c	M9c
στοιχείο	Wt %						
Ni	86,095	79,69	83,515	78,055	77,725	80,975	79,425
Fe	-	-	0,855	1,275	0,45	-	0,445
Ti	-	2,93	-	2,585	3,26	-	2,24
Ce	-	-	2,155	-	-	7,42	-
O	0,805	2,85	1,395	3,135	3,185	2,44	2,685
P	12,005	11,245	12,85	10,785	11,44	9,17	11,425

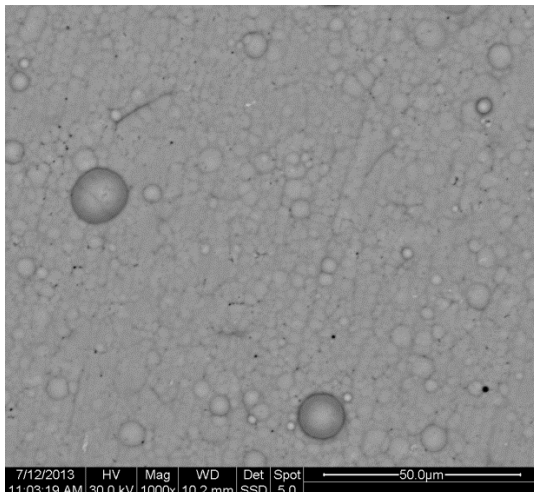
### 3.6.2 Φωτογραφίες SEM



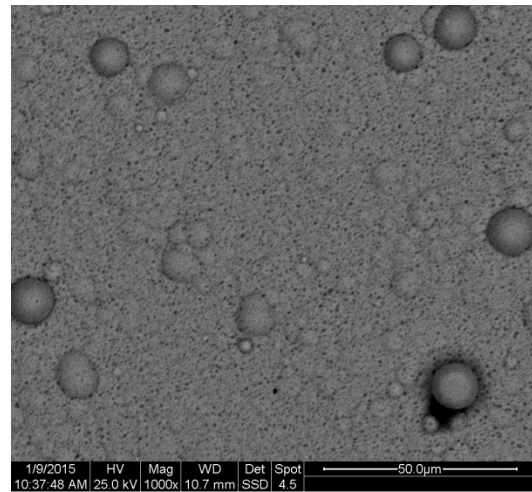
Εικόνα 1: Δοκίμο M1, φωτογραφία bsed σε μεγέθυνση X1000



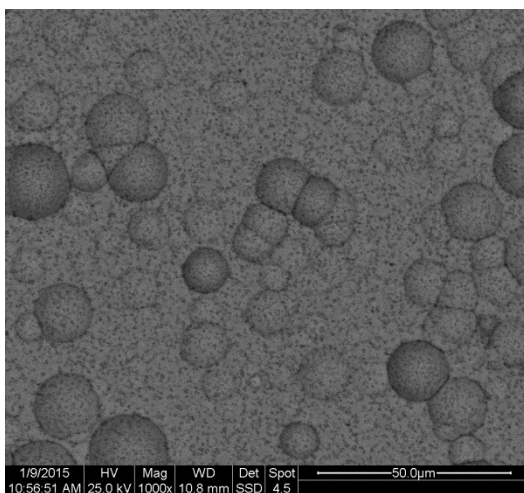
Εικόνα 2: Δοκίμο M2c, φωτογραφία bsed σε μεγέθυνση X1000



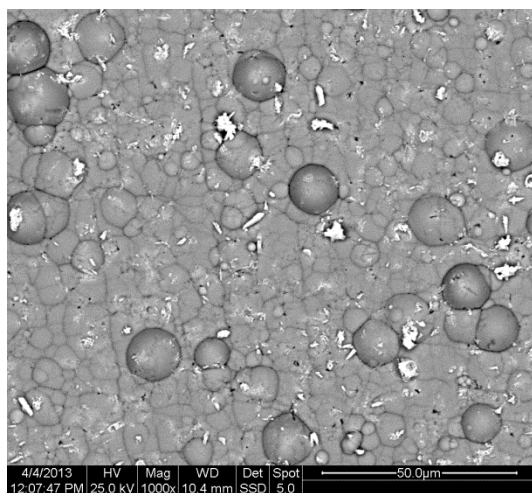
Εικόνα 3: Δοκίμο M3c, φωτογραφία bsed σε μεγέθυνση X1000



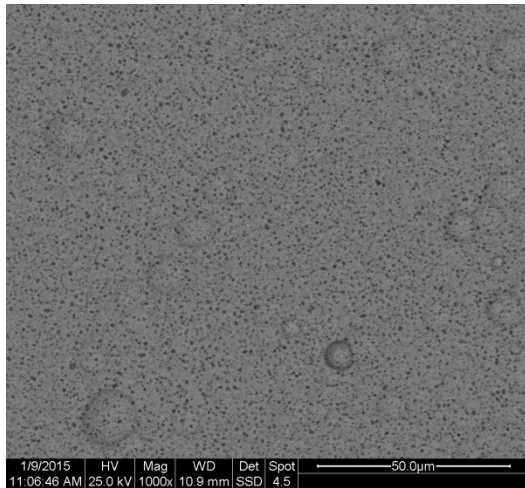
Εικόνα 4: Δοκίμο M5c, φωτογραφία bsed σε μεγέθυνση X1000



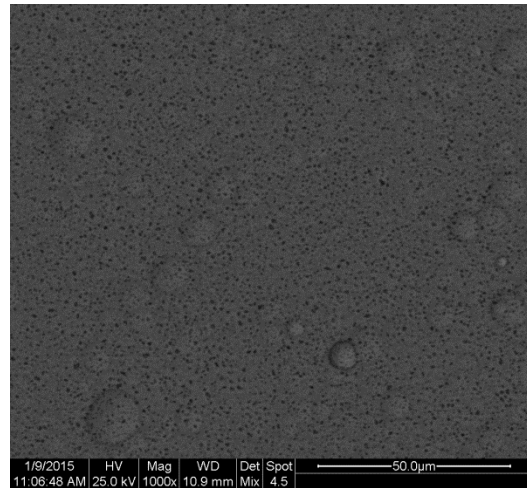
Εικόνα 5: Δοκίμο M6c, φωτογραφία bsed σε μεγέθυνση X1000



Εικόνα 6: Δοκίμο M7c, φωτογραφία bsed σε μεγέθυνση X1000



Εικόνα 7: Δοκίμιο M9c, φωτογραφία bse-detected σε μεγέθυνση X1000



Εικόνα 8: Δοκίμιο M9c, φωτογραφία mixed σε μεγέθυνση X1000

### 3.6.3 Συμπεράσματα

Και σε αυτήν την περίπτωση το δοκίμιο M9c παρουσιάζει την πιο ομοιόμορφη επιφάνεια, που οφείλεται στην καλύτερη ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων λόγω της προσθήκης τασιενεργού ουσίας. Κατά την διεξαγωγή του SEM παρατηρήσαμε εκτός από την αναμενόμενη μορφολογία, και κάποια στοιχεία διαμοιρασμένα στην επιφάνεια (τα μαύρα άμορφα στίγματα). Κατά την ανάλυση βρήκαμε και μικρό ποσοστό σιδήρου στα δοκίμια. Αυτά κατά μία άποψη θα μπορούσαν να είναι οξειδία του σιδήρου που έχουν βγει στην επιφάνεια λόγω του φαινομένου της διάχυσης, αφού από την δημιουργία του αποθέματος έως την SEM ανάλυση τα δοκίμια έμειναν αποθηκευμένα για περίπου 1,5 χρόνο. Όμως επειδή τα αποτελέσματα του Tafel για τις τιμές των  $E_{corr}$  και  $I_{corr}$  είναι πολύ καλά, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι επικαλύψεις δεν έχουν ελαττώματα. Αν είχαν σκάσει και είχαν βγει στην επιφάνεια προϊόντα διάβρωσης, τα αποτελέσματα του Tafel θα ήταν πολύ κοντά στο σκέτο χάλυβα και ενδεχομένως χειρότερα (=αρνητικότερο  $E_{corr}$ , μεγαλύτερο  $I_{corr}$  και  $CorrRate$ ) λόγω της δημιουργίας γαλβανικών στοιχείων πάνω στο μέταλλο που θα επιτάχυναν τη διάβρωση. Τα γαλβανικά στοιχεία, σε γενικές γραμμές, θα δημιουργούνταν μεταξύ της επίστρωσης και του χάλυβα ή των προϊόντων διάβρωσής του αν ήταν εκτεθειμένος/α στο διαβρωτικό περιβάλλον λόγω ελαττωμάτων στην επικάλυψη. Τέλος πρέπει να προστεθεί πως το SEM ανιχνεύει τα στοιχεία του υποστρώματος, αν το πάχος του αποθέματος είναι μικρό. Τελικά καταλήγουμε ότι ο σίδηρος που ανιχνεύθηκε είναι το μέταλλο υποστρώματος, αφού η επικάλυψη είναι σχετικά λεπτή.

Όσο για το χλώριο που ανιχνεύθηκε, το ποσοστό του είναι τόσο μικρό που ανήκει στα περιθώρια σφάλματος του οργάνου.



## 4. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Γενικά με την πειραματική διαδικασία, αποδείχθηκε πως με την μέθοδο μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης με ή χωρίς τη προσθήκη σωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί μία πάρα πολύ καλή προστασία ενάντια στη διάβρωση. Τα αποθέματα δείχνουν να έχουν πολύ καλές φυσικές ιδιότητες όπως τραχύτητα και σκληρότητα.

Την καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση αλλά και τη μεγαλύτερη σκληρότητα παρουσιάζει το δοκίμιο M9c. Φαίνεται ότι το μικρό μέγεθος των κεραμικών σωματιδίων τιτανίας (νανοσωματίδια) επέτρεψε στην τασιενεργή ουσία να βοηθήσει στην ενσωμάτωσή τους δημιουργώντας ένα πιο συμπαγές και ομοιόμορφο απόθεμα, το οποίο δρα αποτελεσματικά ως φράγμα σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Προτείνεται περαιτέρω έρευνα για τη βελτιστοποίηση των συστατικών του λουτρού και κυρίως των ποσοτήτων των νανοσωματιδίων και του τασιενεργού αλλά και του ρυθμού ανάδευσης, έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή διαβροχή των σωματιδίων από το λουτρό και ενσωμάτωσή τους στο EN απόθεμα.

Τέλος για εφαρμογές στη ναυπηγική, η συγκεκριμένη διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε επιμέρους στοιχεία όπως, σωληνώσεις, κοχλίες, περικόχλια κ.α. Για τη χρησιμοποίησή στις γάστρες των πλοίων, δηλαδή σε ελάσματα, ενώ η διαδικασία έχει όλα τα στοιχεία που μπορούν να την κάνουν ιδανική, υπάρχει πρόβλημα στο ότι δεν υπάρχει ακόμη εξοπλισμός που να μπορεί να εξυπηρετήσει τα μεγέθη που υπάρχουν στη ναυπηγική βιομηχανία και τέλος η αγορά των πρώτων υλών αλλά και των υλικών για κατασκευή εξοπλισμού είναι πολύ ακριβή.

## Βιβλιογραφία

- Ahmad, Z. (2006). *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Elsevier Scienc & Technology Books.
- Baboian, R. (2005). *Corrosion Tests and Standarts: Application and Interpretation*. Baltimore: ASTM International.
- Phillipe, S. (2007). *Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals*. USA: CRC Press.
- Pierre, R. (2000). *Handbook of Corrosion Engineering*. USA: McGraw-Hill.
- Βασιλείου Π., Κόλλια Κ., Σαμαρά Κ. (2005). *Μη Ηλεκτρολυτικές Επιμεταλλώσεις (Από το Α έως το Ν)*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Βασιλείου Π., Σκουλικίδης Θ. (2007). *Διάβρωση και Προστασία Υλικών*. Αθήνα: ΣΥΜΕΩΝ.
- Γεωργιζά Ε., Novakovic J., Βασιλείου Π., *Μελέτη μη Ηλεκτρολυτικών Επιμεταλλώσεων Ni-P με πρόσθετα μικροσωματίδια CeO<sub>2</sub>*. Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.
- Χατζηθεωδόρου Η., (2006). *Μέθοδοι Ανάλυσης στην Ορυκτολογία*.
- Παπάζογλου Ι., (1995). *Ναυπηγική Τεχνολογία*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Μονάδα Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD). Ιωάννινα.
- Κουή Μ., Λ. Θ. (n.d.). *Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ*. Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.
- Παντελής Δ., Τ. Θ. (2006). *Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών Κατασκευών*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Πουλιέζος, Σ. (2013). *Διπλωματική Εργασία: "Μελέτη μη Ηλεκτρολυτικής Επινικέλωσης Χάλυβα"*. Αθήνα: ΕΜΠ.
- Χρυσουλάκης Γ., Π. Δ. (2008). *Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*. Αθήνα: Παπασωτηρίου.

