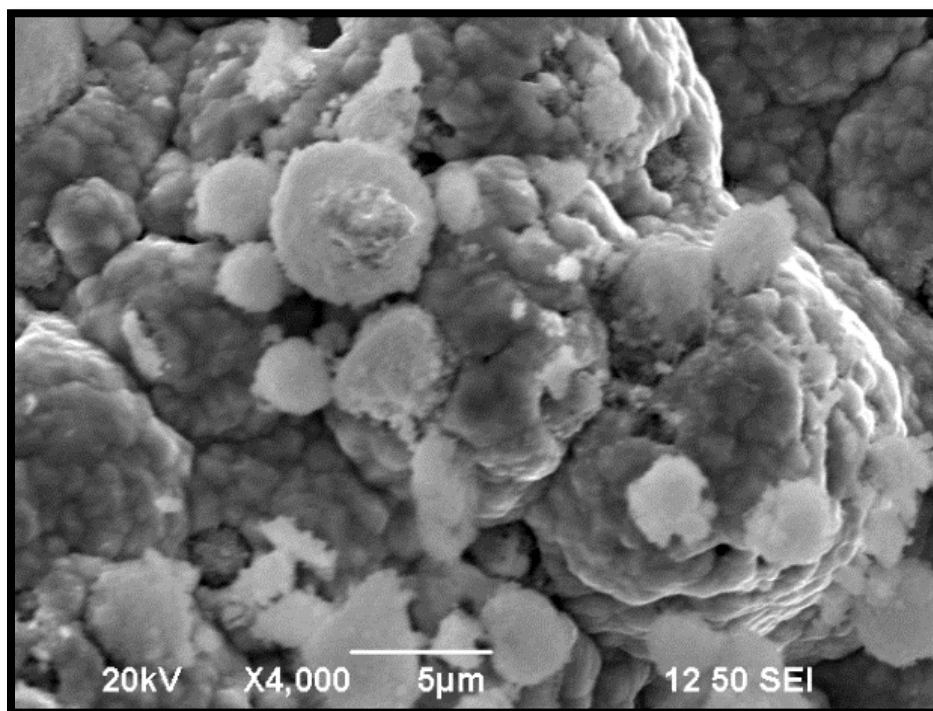




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΠΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Zn-Ni ΚΑΙ Zn-Ni/ZrO₂ ΜΕ ΚΑΙ ΧΩΡΙΣ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΒΟΥΤΙΝΟ-2-ΔΙΟΛΗΣ 1,4. ΜΕΛΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ



ΒΙΚΤΩΡΙΑ ΒΛΑΝΤΗ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΚΟΛΛΙΑ
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ

ΕΜΠ - ΜΑΡΤΙΟΣ 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας (ΕΓΧ), του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ σε συνεργασία με το Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας (ΕΝΤ) της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ. Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην διεκπεραίωσή της.

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην επιβλέπουσα της εργασίας αυτής, κυρία Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την υποστήριξη και καθοδήγηση με την οποία με περιέβαλε. Η επιτυχής ολοκλήρωση της εργασίας οφείλεται στην πολύτιμη ηθική και επιστημονική συμπαράστασή της, την παρότρυνση, υπομονή και τις συνεχείς υποδείξεις της σε όλο το διάστημα της συνεργασίας μας.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ κύριο Δημήτρη Παντελή και τον κύριο Κωνσταντίνο Κορδάτο, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για τη συμμετοχή τους στην Εξεταστική Επιτροπή της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες προς την κυρία Παναγιώτα Βασιλείου Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για τη διάθεση της διάταξης ηλεκτροχημικών μετρήσεων καθώς και την Υποψήφια Διδάκτορα κυρία Όλγα Παπαδοπούλου τόσο για τη συμβολή της στην εκπόνηση των ηλεκτροχημικών πειραμάτων διάβρωσης όσο και για τις πολύτιμες συμβουλές στην αξιολόγηση των ληφθέντων αποτελεσμάτων.

Ευχαριστώ θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ, κύριο Παναγιώτη Καρακίζη, για τη συμβολή του στις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*SEM*) καθώς και το προσωπικό του *SEM* της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, και ιδιαίτερα τον Δρ. κύριο Πέτρο Σχοινά, και τον Δρ. κύριο Παναγιώτη Παπανδρεόπουλο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την συνάδελφο μου διπλωματούχο της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ μου κυρία Μαρία Καλύβα για την άριστη συνεργασία μας και την Υποψήφια Διδάκτορα κυρία Κάρμεν Μυλωνάκου-Κουφουδάκη από το Εργαστήριο Οργανικής Χημείας ΕΜΠ για τη βοήθειά της στον προσδιορισμό της δομής των επικαλύψεων με την τεχνική ΧRD. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τις Υποψήφιες Διδάκτορες του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας κυρίες Χριστίνα Μιτζήθρα, Μυρτώ Δαρδαβίλα και Ελένη Ροσολύμου, για τις χρήσιμες συμβουλές και την πολύτιμη καθοδήγησή τους κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας καθώς και όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας για τη φιλικότητα και τις παρατηρήσεις τους.

Με εκτίμηση,

Βικτωρία Βλαντή

*Θα ήθελα να αφιερώσω τη διπλωματική μου στο Γιώργο,
στον πολυαγαπημένο μου νονό, Γιάννη και
στους θείους μου, Μαριαλένα και Γιώργο.*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας ήταν η ηλεκτρολυτική παρασκευή απλών και σύνθετων κραμάτων $Zn-Ni$ και $Zn-Ni/ZrO_2$ επί εργαλειοχάλυβα τύπου $O-6$ με και χωρίς τη παρουσία προσθέτου βουτινο-2-διόλης 1,4 στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η ηλεκτραπόθεση των κραμάτων πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί ημιβιομηχανικού τύπου με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (*Direct Current, DC*). Μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, όπως είναι: α) η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και ειδικότερα η αναλογία περιεχομένων ιόντων Zn^{2+}/Ni^{2+} , β) η συναπόθεση μικροσωματιδίων ζirkονίας για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας και γ) η παρουσία του προσθέτου βουτινοδιόλης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό τόσο στη δομή όσο και τις ιδιότητες (τραχύτητα και αντοχή στη διάβρωση) των σύνθετων επικαλύψεων.

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής, της μορφολογίας της επιφάνειας των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των τεχνικών XRD και SEM , αντίστοιχα. Με την τεχνική $SEM-EDAX$ προσδιορίστηκε η σύσταση της επιφάνειας των επικαλύψεων και εκτιμήθηκε το ποσοστό συναπόθεσης των μικροσωματιδίων ζirkονίας εντός της κραματικής μήτρας. Με τη μέθοδο προεκβολής ευθειών *Tafel* προσδιορίστηκε η συμπεριφορά των δοκιμίων σε διάβρωση. Τέλος, μετρήθηκε η τραχύτητα, εκφρασμένη από τις Ra τιμές, της επιφάνειας των επικαλύψεων.

Η πρωτοτυπία αυτής της εργασίας έγκειται στο γεγονός ότι, για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία πραγματοποιείται ηλεκτρολυτική παρασκευή απλών και σύνθετων επικαλύψεων $Zn-Ni$ από όξινο ηλεκτρολυτικό λουτρό παρουσία του προσθέτου βουτινο-2-διόλης 1,4, το οποίο είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο στη βιομηχανική πρακτική, κυρίως στην ηλεκτραπόθεση νικελίου, λόγω της στιλβωτικής και λειαντικής του δράσης, η οποία οδηγεί σε μικροκρυσταλλικές δομές.

Διαπιστώθηκε ότι η μεταβολή των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, η συναπόθεση των μικροσωματιδίων ZrO_2 εντός της κραματικής μήτρας και η παρουσία του προσθέτου στο λουτρό μεταβάλλουν τη δομή και κατά συνέπεια τις ιδιότητες των επικαλύψεων.

ABSTRACT

The purpose of this research was the production of simple and composite alloys *Zn-Ni* and *Zn-Ni/ZrO₂* with the technique of electrodeposition onto the type *O-6* tool steel with or without the presence of the organic additive, butin-2-diol 1,4 in the electrolytic bath. The deposition of the alloy took place into a semi-industrial type of electrolytic cell under the application of direct current (*DC*). The effect of the electrodeposition parameters to structural, morphological, and electrochemical properties of the surface of the electrodeposited were examined. In more detail, the content of the bath and in particular the Zn^{2+}/Ni^{2+} ratio, the codeposition percentage of *ZrO₂* microparticles so that composite materials can be produced and the presence of the organic additive butin-2-diol 1,4 in the bath, were studied, as well.

The characterization of the structure and the surface morphology of the alloys were achieved by using the XRD and *SEM* techniques. The determination of the composition of the alloys was achieved by the *SEM-EDAX* technique. The corrosion resistance was determined by using the *Tafel* method. The *Ra* values of the roughness of the specimens were also measured.

The originality of this research lies on the fact that, for the first time in the literature, simple and composite *Zn-Ni* and *Zn-Ni/ZrO₂* alloy coatings were produced onto *O-6* tool steel in acid bath with the presence of the organic additive butin-2-diol 1,4, which is widely used in the industrial practice, mainly in the electrodeposition of nickel, because of its polishing and abrasive effect, which leads to compact and microcrystalline structures.

It was found out that the variation of the electrolysis parameters, the codeposition of *ZrO₂* microparticles into the alloy matrix and the presence of butin-2-diol 1,4 in the electrolytic bath change the structure and consequently the properties of the electrocoatings.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	1
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ	1
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.2 Ο ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ	1
1.3 ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ	1
1.4 ΚΡΑΜΑΤΑ	2
1.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	4
ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ	4
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ	4
2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΛΟΥΤΡΟ	5
2.4 ΠΡΟΣΘΕΤΑ	6
2.5 ΑΝΟΔΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΑΘΟΔΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	7
2.6 ΕΠΙΨΕΥΔΑΡΓΥΡΩΣΗ	8
2.7 ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ	8
2.8 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-ΝΙΚΕΛΙΟΥ	9
2.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	12
ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	12
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
3.2 ΣΥΝΘΕΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ	13
3.3 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ	13
3.4 ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ	13
3.4.1 ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ <i>Zn-Ni</i>	14
3.4.2 ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ <i>Zn-Ni/ZrO₂</i>	14
3.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο	16
ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	16
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	16
4.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	16
4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	17

4.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	17
4.4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	18
4.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	18
4.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο	21
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	21
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	21
5.2 ΣΥΝΘΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΣΕ ΕΡΓΑΛΕΙΟΧΑΛΥΒΑ ΜΕ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΒΟΥΤΙΝΟΔΙΟΛΗΣ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΛΟΥΤΡΟ ..	21
5.3 ΚΟΠΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	22
5.4 ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	22
5.5 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ	23
5.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (X-RAY DIFFRACTION, XRD).....	26
5.6.1 Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.....	26
5.7 ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ	28
5.7.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΡΑΧΥΜΕΤΡΟΥ	28
5.8 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	29
5.8.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	29
5.8.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ.....	30
5.8.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο	32
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	32
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	32
6.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΜΙΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ EDAX.....	32
6.3 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ	57
6.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ TAFEL.....	65
6.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ	79
6.6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΑΧΟΥΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ.....	84
6.7 ΣΤΙΛΠΝΟΤΗΤΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ	86
6.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	87
6.9 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	88
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	89
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	91

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα μεταλλικά υλικά είναι ανόργανες ουσίες, αποτελούμενες από ένα ή περισσότερα μεταλλικά στοιχεία, που είναι δυνατόν να περιέχουν και προσμίξεις αμετάλλων.^[1]

1.2 Ο ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Το χημικό στοιχείο Ψευδάργυρος (*Zincum*), *Zn*, είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65.37 g/mol. Η πυκνότητα του είναι ίση με 7.14 g/cm³. Ανήκει στη 1^η σειρά των στοιχείων μετάβασης (μετάπτωσης) του Περιοδικού Πίνακα.^[2]

Ο ψευδάργυρος, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο και είναι λιγότερο πυκνό από το σίδηρο. Είναι σιλπνός, σκληρός, κρυσταλλικός και τρίβεται εύκολα. Είναι ηλεκτραρνητικότερο από το σίδηρο, αρκετά φθινό και παρέχει πολύ καλή αντιδιαβρωτική προστασία. Η επικάλυψη με ψευδάργυρο του σιδήρου και του χάλυβα με σκοπό τη προστασία τους από τη διάβρωση αποτελεί τη κύρια εφαρμογή του.

Ο θειικός ψευδάργυρος είναι ανόργανη χημική ένωση, και συγκεκριμένα άλας του ψευδαργύρου. Ο χημικός τύπος του είναι $ZnSO_4$. Σε κανονικές συνθήκες είναι άχρωμο στερεό, λευκή σκόνη, και αποτελεί συνηθισμένη πηγή ιόντων ψευδαργύρου. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ο *επταϋδρικός θειικός ψευδάργυρος, με χημικό τύπο $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, για την παρασκευή του λουτρού*. Η ένυδρη μορφή έχει πυκνότητα 2.072 g/cm³.^[3]

1.3 ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ

Το χημικό στοιχείο Νικέλιο, *Ni*, έχει ατομικό αριθμό 28 και ανήκει και αυτό στην πρώτη σειρά των στοιχείων μετάβασης του Περιοδικού Πίνακα. Έχει ατομικό βάρος 58.91 g/mol, ενώ η πυκνότητά του είναι 8.9 g/cm³.^[2]

Είναι αργυρόλευκο και πρόκειται για ελατό και όλκιμο μέταλλο, το οποίο δεν προσβάλλεται από το νερό και γενικά ανθίσταται στη διάβρωση.

Είναι σκληρότερος και ανθεκτικότερος του σιδήρου. Συνεπώς, οι παράγοντες που καθιστούν το νικέλιο και τα κράμματα του εμπορεύσιμα είναι η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητες που διαθέτει.^[4]

Για την παρασκευή του ηλεκτρολυτικού λουτρού που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε το *εξαϋδρικό θειικό νικέλιο*, το οποίο έχει τη μορφή κυανοπράσινων κρυστάλλων, με μοριακό βάρος 280.86 g/mol και πυκνότητα 1.948 g/cm³.

1.4 ΚΡΑΜΑΤΑ

Τα κράματα είναι στερεά μεταλλικής κατασκευής, που σχηματίζονται κατά την ανάμιξη δύο ή περισσότερων χημικών στοιχείων, το ένα τουλάχιστον από τα οποία είναι μέταλλο. Τα κράματα αποτελούνται συνήθως είτε από δύο ή περισσότερα μέταλλα (π.χ. ορείχαλκος *Cu-Zn*) είτε από ένα μέταλλο και ένα αμέταλλο (π.χ χάλυβες: κράματα *Fe-C*).^[4]

Η εσωτερική δομή των κραμάτων είναι πολυπλοκότερη αυτής των καθαρών μετάλλων καθώς οι δομικές μονάδες των πλεγμάτων τους είναι δύο ή περισσότερων διαφορετικών τύπων και επομένως έχουν διαφορετικά μεγέθη. Οι ιδιότητες τους διαφέρουν σημαντικά από αυτές των συστατικών τους μετάλλων.^[3]

Η μελέτη τη δομής των κραμάτων γίνεται με θερμική ανάλυση, μικροσκοπική ανάλυση, με περίθλαση ακτίνων-Χ ή με ειδικές μεθόδους. Συγκεκριμένα:

- Θερμική ανάλυση

Η μέθοδος της θερμικής ανάλυσης συνίσταται στην παρακολούθηση της μεταβολής της θερμοκρασίας με την πάροδο του χρόνου κατά τη θέρμανση ή ψύξη ενός υλικού.

- Η μικροσκοπική ανάλυση

Η μικροσκοπική ανάλυση συνίσταται στην εξέταση του υλικού σε μεταλλογραφικό (κατάλληλα προσαρμοσμένο για την παρατήρηση των μεταλλικών επιφανειών οπτικό μικροσκόπιο) ή ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Η μεταλλική επιφάνεια υποβάλλεται σε προεργασία λείανσης, καθορισμού κλπ. Με τον τρόπο αυτό αποκαλύπτονται οι κρυσταλλίτες (κόκκοι) του μεταλλικού στερεού και από το είδος και τη μορφή τους εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τη σύνθεση και τις ιδιότητες του.

- Η περίθλαση ακτίνων-Χ από την οποία εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τη δομή και τις ιδιότητες ενός κράματος.
- Ειδικές μέθοδοι (μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας, προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων, όπως σκληρότητα, τραχύτητα κλπ., χημική ανάλυση κ.ά.).^{[2][3]}

1.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Γιάννης Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, *“Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών”*, εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008.
- [2] William D. Callister, Jr., *“Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών”*, εκδόσεις Τζιόλα, 2004.
- [3] V. Ravindran, V.S. Muralidharan, *“Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy”*, Journal of Scientific and Industrial Research (2003) 62(07):718-722.
- [4] Νικόλαος Σπυρέλλης, *“Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων”*, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1997.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο

ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος επιμετάλλωση ή μεταλλική επικάλυψη αναφέρεται στη τεχνική επιφανειακής επεξεργασίας, η οποία αποσκοπεί στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια ενός άλλου υλικού. Το αρχικό υλικό, το οποίο υποβάλλεται στη διαδικασία της επιμετάλλωσης ονομάζεται υπόστρωμα ενώ το υλικό το οποίο αποτίθεται πάνω σε αυτό ονομάζεται επιφανειακό στρώμα. Με τη μέθοδο αυτή, επιτυγχάνεται η προστασία των υλικών από τη διάβρωση, η βελτίωση των ιδιοτήτων τους και η αποκατάσταση των διαστάσεων σε φθαρμένα υλικά. Όσον αφορά τη αντιδιαβρωτική ικανότητα που προσφέρουν οι επικάλυψεις, αυτή εξαρτάται από τη προκατεργασία της επιφάνειας του υποστρώματος, τη μέθοδο της επιμετάλλωσης, το είδος και από το πάχος του υποστρώματος.^{[3][6]}

Ανάλογα με τη μέθοδο της επιμετάλλωσης και του υλικού του υποστρώματος επιλέγεται κατάλληλη κατεργασία προετοιμασίας της επιφάνειας του υποστρώματος έτσι ώστε να επιτευχθεί καλή πρόσφυση μεταξύ του επιφανειακού στρώματος και του υπόστρωμα. Μεγάλη πρόσφυση επιτυγχάνεται όταν δημιουργηθεί μικτός κρύσταλλος ανάμεσα στα μέταλλα.^[7]

Οι ιδιότητες του επιμεταλλωμένου υλικού εξαρτώνται τόσο από τις ιδιότητες του υλικού του υποστρώματος και του υλικού της επικάλυψης όσο και από τη διεπιφάνεια που δημιουργείται μεταξύ αυτών και της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε.^{[3][7]}

2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε *ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση με απόθεση κράματος ψευδαργύρου-νικελίου* πάνω σε εργαλειοχάλυβα με ή χωρίς την παρουσία μικροσωματιδίων ζirkονίας και παρουσία ή απουσία προσθέτου στο λουτρό. Η ηλεκτρολυτική επικάλυψη αποτελεί μέθοδο επιμετάλλωσης, η οποία βασίζεται στο φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Η δημιουργία του επιφανειακού στρώματος γίνεται με τη καθοδική αποβολή του προς απόθεση υλικού, το οποίο περιέχεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων αποτελούν η επιψευδαργύρωση, η επινικέλωση, η επικασσιτέρωση και η επικαδμίσωση.^{[3][6]}

Η παρασκευή των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μετάλλων στηρίζεται στο νόμο του *Faraday*, σύμφωνα με τον οποίο το βάρος (m) του μετάλλου που αποτίθεται στην προς επικάλυψη επιφάνεια, εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος (I) που χρησιμοποιείται, το χρόνο ηλεκτραπόθεσης (t), τον αριθμό οξείδωσης (n), και το ατομικό βάρος (AB) του στοιχείου.^{[3][5][6]}

$$m = \frac{(AB) I t}{n F} \quad (2.1)$$

όπου AB : το ατομικό βάρος του στοιχείου που αποτίθεται

I : η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος, σε A

t : ο χρόνος που διαρκεί η επιμετάλλωση, σε s

n : ο αριθμός οξείδωσης του στοιχείου που αποτίθεται και

F : η σταθερά του Faraday (96.500 C/mol).

Με την παραπάνω σχέση υπολογίζεται η μάζα των στοιχείων που ελευθερώνονται από τα ηλεκτρόδια.

Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται στις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, ώστε να αποφεύγεται η συναπόθεση υδρογόνου το οποίο προκαλεί ψαθυροποίηση.^[5]

2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΛΟΥΤΡΟ

Κατά την ηλεκτρόλυση το ρεύμα διέρχεται από το διάλυμα ή το τήγμα του ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης είναι το μέσον που άγει το ρεύμα και διασπάται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιείται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις μπορεί να είναι όξινο, αλκαλικό ή σύνθετο.^{[3][8][9][11]}

➤ Όξινο λουτρό

Όξινα διαλύματα χρησιμοποιούνται στην επινικέλωση, επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση και επικασσιτέρωση. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάζονται από θειικά ή χλωριούχα άλατα του μετάλλου και αποτελούνται κυρίως από απλά ιόντα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, όπου πραγματοποιήθηκε επιμετάλλωση χάλυβα με ψευδάργυρο και νικέλιο, το διάλυμα του λουτρού ήταν όξινο με τιμή pH 2.5.

➤ Αλκαλικό λουτρό

Τέτοια διαλύματα είναι τα κυανιούχα και χρησιμοποιούνται στην επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση, επαργύρωση, επιχρύσωση, επικαδμίσωση κ.λ.π. Σε αντίθεση με τα όξινα διαλύματα, στα αλκαλικά περιέχονται πιο πολύπλοκα (σύμπλοκα) ιόντα και εφαρμόζονται χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος.

➤ Σύνθετο λουτρό

Το είδος αυτό των διαλυμάτων έχει αναπτυχθεί τελευταία και είναι όξινα ή ουδέτερα. Τα σύνθετα όξινα διαλύματα περιέχουν σουλφαμικά (sulfamate) για επιμετάλλωση Ni, Pb κ.α. φθοριοβορικά (fluborate) και φθοριοπυριτικά (fluosilicate) για επιμετάλλωση Sn, Pb, Ni, Zn και Cd. Τα σύνθετα ουδέτερα διαλύματα περιέχουν πυροφωσφορικά (pyrophosphate) για επιμετάλλωση κυρίως Cu και τελευταία για επιμετάλλωση Sn, Pb, Ni και Zn.^{[3][8][9][11]}

2.4 ΠΡΟΣΘΕΤΑ

Πρόσθετα ονομάζονται οι ουσίες εκείνες, οι οποίες προστιθέμενες, στα ηλεκτρολυτικά λουτρά επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων. Τα πρόσθετα είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις και ανάλογα με τη δράση τους διακρίνονται κυρίως σε:^[3]

❖ Λειαντικά

Οι λειαντικές ουσίες (levelling agents) περιορίζουν τις επιφανειακές ανωμαλίες της επικάλυψης καθώς και τα ίχνη μηχανικού καθαρισμού που έχει υποστεί το υπόστρωμα. Το πρόσθετο επικαλύπτει την επιφάνεια της καθόδου και προσροφάται κυρίως στις αιχμές και όχι στις εσοχές, ευνοώντας έτσι την απόθεση του μετάλλου στις εσοχές και καθιστώντας το απόθεμα λείο.

Η δράση των λειαντικών ουσιών επηρεάζεται όταν μεταβάλλονται οι παράμετροι της ηλεκτρόλυσης, όπως είναι η πυκνότητα του ρεύματος, το pH, η θερμοκρασία, η ανάδευση του λουτρού κλπ. Αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος μεώνει τη λειαντική ικανότητα των προσθέτων, ενώ η αύξηση του pH και της θερμοκρασίας του λουτρού ενισχύει τη δράση των λειαντικών ουσιών. Επίσης, όταν αυξάνεται η ταχύτητα ανάδευσης του λουτρού ευνοείται η παρασκευή λείων επικαλύψεων. Τα συνηθέστερα λειαντικά στην βιομηχανική εφαρμογή είναι η κουμαρίνη και οι ενώσεις ακετυλενικού τύπου, όπως η *βουτινο-2-διόλη 1,4* (butine-2-diol 1,4, *BD*) κ.ά. Μία τυπική συγκέντρωση προσθέτου είναι 0.1 g/L.

❖ Στιλβωτικά

Οι στιλβωτικές ουσίες (brightening agents) συμβάλλουν στην παρασκευή στιλπνών επικαλύψεων. Η στιλπνότητα είναι ένα οπτικό φαινόμενο, το οποίο συνδέεται με την ανάκλαση μέρος του προσπίπτοντος φωτός στη μεταλλική επιφάνεια. Η στιλπνότητα εξαρτάται από το μέγεθος των κρυσταλλινών του αποθέματος και τη δομή τους. Για να είναι επιτυχής η στιλβωτική δράση του προσθέτου θα πρέπει η επικάλυψη να έχει πάχος περίπου 25 μm.

Κατά σύμβαση, οι στιλβωτικές ουσίες διακρίνονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς. Οι πρωτογενείς δίνουν στιλπνές επικαλύψεις όταν το υπόστρωμα είναι λείο και όχι όταν το υπόστρωμα είναι τραχύ. Οι στιλβωτικές αυτές ουσίες χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες και επιτρέπουν την προσθήκη σε αυξημένη αναλογία των δευτερογενών στιλβωτικών ουσιών.

❖ Διάβρεκτες

Οι διαβρέκτες (wetting agents) είναι ουσίες οι οποίες προστίθενται στα ηλεκτρολυτικά λουτρά για να αποφευχθεί ο σχηματισμός βελονισμών στη μεταλλική επιφάνεια, λόγω της ταυτόχρονης απόθεσης του αερίου νικελίου.

Τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες και η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα κυμαίνεται από το 10^{-4} μέχρι 10^{-2} M.

Έχει αποδειχθεί ότι τα πρόσθετα επηρεάζουν τόσο τις φυσικές όσο και τις μηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων. Ο τρόπος δράσης τους δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως. Θεωρείται πολύ πιθανό να προσροφώνται ή να εσωκλείονται στην επικάλυψη. Στην περίπτωση ορισμένων στιλβωτικών πρόσθετων, έχει διαπιστωθεί ότι αυτά προσροφώνται εκλεκτικά στη μεταλλική επιφάνεια κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και μειώνουν το μέγεθος των κρυστάλλων του μετάλλου, δηλαδή το κάνουν να είναι μικροκρυσταλλικό και συνεπώς λείο και στιλπνό.^{[3][10][14]}

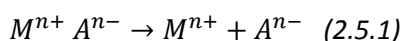
Στη παρούσα διπλωματική εργασία κατά τη παρασκευή ορισμένων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων προστέθηκε στο λουτρό βουτινο-2-διόλη 1,4 σε συγκεντρώσεις από 5, 10, 15 και 20 mmol/L. Η βουτινο-2-διόλη 1,4 (ή εν συντομία βουτινοδιόλη) είναι οργανικό πρόσθετο με μοριακό τύπο $C_4H_6O_2$. Είναι άχρωμη, ευδιάλυτη στο νερό και σε πολικούς οργανικούς διαλύτες. Χάριν του τριπλού δεσμού άνθρακα που διαθέτει στο μόριό της, χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερες ιδιότητες. Ειδικότερα, είναι ευρέως διαδεδομένη η χρήση της στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση νικελίου ως λειαντικό και στιλβωτικό πρόσθετο καθώς ως αναστολέας διάβρωσης.

Η παρουσία βουτινοδιόλης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, σε μικρές συγκεντρώσεις, έχει ως αποτέλεσμα η μικροδομή του αποθέματος που παράγεται να είναι πιο μικροκρυσταλλική καθώς και να βελτιώνεται η συμπεριφορά του σε συνθήκες διάβρωσης. Ωστόσο, η δράση της βουτινοδιόλης είναι ανταγωνιστική καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή της στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εμποδίζοντας την απόθεση του μετάλλου ή του κράματος στο υπόστρωμα.^[16]

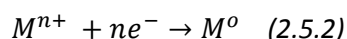
2.5 ΑΝΟΔΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΑΘΟΔΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η διάταξη στην οποία πραγματοποιείται η ηλεκτρόλυση ονομάζεται ηλεκτρολυτικό κελί, στο οποίο εξωτερικά κατάλληλη διαφορά δυναμικού. Μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί τοποθετείται το ηλεκτρολυτικό λουτρό, το οποίο είναι διάλυμα άλατος του μετάλλου που πρόκειται να αποθεθεί. Μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί τοποθετούνται τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Το ηλεκτρόδιο της καθόδου συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής ενώ το ηλεκτρόδιο της ανόδου με το θετικό πόλο.^{[3][8][12][13]}

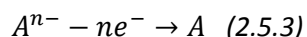
Κατά την ηλεκτρόλυση το άλας του μετάλλου δίσταται στο νερό και ελευθερώνονται ανιόντα και κατιόντα σύμφωνα με την αντίδραση:



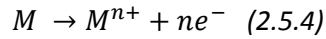
Τα ανιόντα και τα κατιόντα κινούνται ελεύθερα στο διάλυμα και έλκονται από το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο αντίστοιχα. Με την εφαρμογή τάσης στους πόλους τα κατιόντα μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολυτικού λουτρού στη κάθοδο όπου προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και ανάγονται σύμφωνα με την εξής αντίδραση:



Η αντίδραση (4.5.2) αποτελεί την ημιαντίδραση της αναγωγής. Με βάση την αντίδραση αυτή τα κατιόντα χάνουν το θετικό τους φορτίο και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα, τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους, με το νερό ή με τα ηλεκτρόδια. Τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών επικάθονται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Παράλληλα, τα ανιόντα μεταφέρονται μέσω του λουτρού προς την άνοδο, τα οποία οξειδώνονται σύμφωνα με την εξής αντίδραση:



Η αντίδραση (4.5.3) περιγράφει την ημιαντίδραση οξείδωσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις η άνοδος αποτελεί το προς απόθεση μέταλλο και το ρόλο της καθόδου έχει το προς επιμετάλλωση αντικείμενο. Στην παρούσα εργασία οι άνοδοι ήταν από ψευδάργυρο και ήταν δύο σε αριθμό, οι οποίες είχαν τοποθετηθεί εκατέρωθεν της καθόδου, που ήταν το δοκίμιο του εργαλειοχάλυβα Ο-6. Το μέταλλο της ανόδου διαλυτοποιείται και τα κατιόντα ελευθερώνονται μέσα στο λουτρό με βάση την αντίδραση:



Όπως προκύπτει από τις εξισώσεις των αντιδράσεων (4.5.3) και (4.5.4) η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα παραμένει σταθερή καθώς ο αριθμός των ιόντων μετάλλου που αποτίθεται στην κάθοδο και των ατόμων μετάλλου που διαλυτοποιούνται στην άνοδο είναι ίσος.

Για να πραγματοποιηθεί ο αποφορτισμός ενός ιόντος θα πρέπει να εφαρμοστεί κατάλληλη τάση, η οποία ονομάζεται τάση απόθεσης. Η τάση που απαιτείται εξαρτάται από το είδος του ιόντος. Εάν σε ένα διάλυμα υπάρχουν διαφορετικού είδους ιόντα, τα ιόντα που θα αποφορτιστούν πρώτα θα είναι εκείνα που έχουν τη χαμηλότερη τάση απόθεσης. Τα ιόντα που έχουν τάση απόθεσης μεγαλύτερη από την εφαρμοζόμενη τάση δεν θα αποφορτιστούν.^{[3][8][12][13]}

2.6 ΕΠΙΨΕΥΔΑΡΓΥΡΩΣΗ

Ο όρος επιψευδαργύρωση αναφέρεται στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση αντικειμένων με ψευδάργυρο. Η απόθεση του γίνεται κυρίως από αλκαλικά κυνιούχα ή από όξινα θειικά λουτρά. Ως ηλεκτρολυτικά λουτρά είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και διαλύματα πυροφωσφορικών ή φθοριοβορικών αλάτων. Το επιφανειακό στρώμα ψευδαργύρου που δημιουργείται κατά την επιψευδαργύρωση είναι συνήθως λείο, ομοιόμορφο και εμφανίζει πολύ καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα.^{[3][10][14]}

Κατά την επιψευδαργύρωση η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού δεν πρέπει να είναι πολύ υψηλή έτσι ώστε να αποφευχθεί η διάσπαση οργανικών προσθέτων και η επικάλυψη να μην είναι θαμπή. Ωστόσο, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας μειώνεται η καθοδική απόδοση του ρεύματος με αποτέλεσμα το πάχος της επικάλυψης να είναι μικρό.

Η επιψευδαργύρωση χρησιμοποιείται κυρίως στην επιμετάλλωση των χαλύβων και του σιδήρου με σκοπό την αντιδιαβρωτική προστασία τους. Στην περίπτωση της επιμετάλλωσης των χαλύβων προτιμάται το ηλεκτρολυτικό λουτρό να είναι όξινο θειικό καθώς εμφανίζει μικρότερη έκλυση υδρογόνου, το οποίο προκαλεί ψαθυροποίηση. Επίσης, η ταχύτητα της απόθεσης είναι μεγαλύτερη στα όξινα θειικά λουτρά και το κόστος λειτουργίας χαμηλό. Το pH του λουτρού ρυθμίζεται με προσθήκη θειϊκού οξέος. Η θερμοκρασία του λουτρού είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Η επικάλυψη που λαμβάνεται είναι λευκή και μεγαλοκρυσταλλική αλλά θαμπή.

Η παρουσία ακαθαρσιών δεν επηρεάζει σημαντικά την ομαλή λειτουργία των όξινων θειικών διαλυμάτων όταν οι χρησιμοποιούμενες πυκνότητες ρεύματος είναι χαμηλές. Όταν όμως εφαρμόζονται υψηλές πυκνότητες ρεύματος, οι μεταλλικές ακαθαρσίες πρέπει να απομακρύνονται και αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με κατεργασία με σκόνη ψευδαργύρου.

Τέλος, οι άνοδοι που χρησιμοποιούνται κατά την επιψευδαργύρωση αποτελούνται από χυτό καθαρό ψευδάργυρο και η αναλογία ανοδικής και καθοδικής επιφάνειας κυμαίνεται από 1:1 έως 2:1.^[3]

2.7 ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ

Το νικέλιο διακρίνεται για την ευκολία με την οποία αποτίθεται, την αντίσταση του στη διάβρωση, την αυξημένη σκληρότητα και τη μεγάλη ποικιλία των επικαλύψεων που δίνει με απλές μεταβολές των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης.^{[3][10][14][15]}

Η επινικέλωση χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της αισθητικής διαφόρων αντικειμένων, αντιδιαβρωτική προστασία, επισκευή των φθαρμένων εξαρτημάτων των μηχανών κ.ά. Συνήθως, η επινικέλωση γίνεται σε συνθήκες που οδηγούν σε στιλπνές επικαλύψεις. Βασικό πλεονέκτημα της επινικέλωσης αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθώς και η μεγάλη ποικιλία τύπων αποθεμάτων νικελίου που επιτυγχάνονται από αυτά. Στην ηλεκτρολυτική επινικέλωση έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία τα χλωριούχα, τα θειικά, τα τύπου Watts, τα θειικά-χλωριούχα, τα φθοριοβορικά και τα σουλφαμικά λουτρά και γίνεται συνεχής προσπάθεια βελτίωσης τους.

Κατά την επινικέλωση, ως άνοδοι χρησιμοποιούνται κυρίως πλάκες νικελίου, οι οποίες όμως παθητικοποιούνται εύκολα, με αποτέλεσμα να μην διαλύονται ομοιόμορφα. Η συμπεριφορά των ανόδων από νικέλιο βελτιώνεται όταν θερμανθούν σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία έτσι ώστε να μεταβληθεί η κολονοιδής κρυσταλλική δομή του μετάλλου. Επίσης, σε λουτρά από τα οποία παρασκευάζονται στιλπνές επικαλύψεις, χρησιμοποιούνται συνήθως άνοδοι οι οποίες περιέχουν μέχρι και 1.5% κοβάλτιο. Σε περιπτώσεις όπου εφαρμόζεται ψηλή τιμή πυκνότητας ανοδικού ρεύματος, οι άνοδοι διαλύονται ομοιόμορφα και μολύνουν ελάχιστα το λουτρό.

Προκειμένου να βελτιωθούν οι μακροσκοπικές ιδιότητες των επικαλύψεων, δηλαδή να παρασκευασθούν λείες και στιλπνές επιφάνειες, είναι απαραίτητη η προσθήκη στα ηλεκτρολυτικά λουτρά της επινικέλωσης ορισμένων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων, τα οποία είναι γνωστά ως πρόσθετα (*additives*). Στη βιομηχανική πρακτική χρησιμοποιούνται κυρίως οργανικά πρόσθετα, τα οποία ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το αποτέλεσμα που επιφέρουν, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2.4.

2.8 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Η ηλεκτρολυτική απόθεση κράματος ψευδαργύρου-νικελίου χρησιμοποιείται με σκοπό την αύξηση της αντοχής των προς επιμετάλλωση αντικειμένων στη διάβρωση. Το απόθεμα κράματος ψευδαργύρου-νικελίου εμφανίζει μεγαλύτερη αντοχή σε διάβρωση συγκριτικά με την αντοχή που εμφανίζει ο ψευδάργυρος μόνος του.

Κατά τους R. Rizwan και M. Mehmood, η ηλεκτρολυτική απόθεση του κράματος ψευδαργύρου-νικελίου δεν είναι ομοιογενής. Η απόθεση του νικελίου, ως ευγενέστερου μετάλλου, παρεμποδίζεται από την απόθεση του ψευδαργύρου. Όσον αφορά το ηλεκτρολυτικό λουτρό, που χρησιμοποιείται κατά τη απόθεση του κράματος, αυτό μπορεί να είναι είτε όξινο ή αλκαλικό μη κυανιούχο διάλυμα. Τα ασθενή όξινα διαλύματα σε συνδυασμό με την επιβολή υψηλής πυκνότητας ρεύματος αποδίδουν αποθέματα με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα νικελίου και μη ομοιόμορφη κατανομή νικελίου στην επιφάνεια. Αντίθετα, από αλκαλικά λουτρά, σε συνδυασμό με επιβολή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος, επιτυγχάνεται ομαλή απόθεση νικελίου σε υψηλότερα ποσοστά και με ομοιόμορφη επιφάνεια.^[17]

Κατά την ηλεκτραπόθεση κράματος ψευδαργύρου-νικελίου από θειικά διαλύματα, για ένα εύρος περιεκτικότητας ψευδαργύρου, τα αποθέματα είχαν σύνθετη δομή που αποκαλείται γ-φάση. Η γ-φάση δίνει μία λευκή-γκρι επιφανειακή όψη, παρουσιάζει υψηλότερες τιμές υπέρτασης συγκριτικά με τον καθαρό ψευδάργυρο, είναι ηλεκτραρνητικότερη σε σχέση με το σίδηρο και εμφανίζει εσωτερικές θλιπτικές τάσεις.

Τέλος, με πρόσφατη έρευνα που έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας ΕΜΠ κατέστη δυνατή η ηλεκτρολυτική παρασκευή κράματος $Zn-Ni$ επί υποστρώματος εργαλειοχάλυβα $O-6$ και $Zn-Ni/ZrO_2$

απουσία οργανικών προσθέτων στο λουτρό και επιτεύχθηκε η συναπόθεση μικροσωματιδίων ζιρκονίας στην κραματική μήτρα.^[18]

2.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [5] Δ.Ι. Παντελής, Δ. Τσιούρβα, “Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών Κατασκευών”, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2012.
- [6] Ken Osborne, “Electroplating” <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8G.pdf>
- [7] Helen H. Lou, Yinlun Huang, “Electroplating” <https://www.scribd.com/document/61112323/Electroplating>
- [8] R. Winand, in: M. Schlesinger *et al.*, (Eds), “Modern Electroplating”, 5th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 2010.
- [9] Morton Schwartz, “Deposition from Aqueous Solutions: An Overview” <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=901710DA0EE98528148E96ED08F72DE7?doi=10.1.1.547.8422&rep=rep1&type=pdf>
- [10] Zhi-feng Lin, Xiang-bo Li, Li-kun Xu, “Electrodeposition and Corrosion Behavior of Zinc-Nickel Films Obtained from Acid Solutions: Effects of TEOS as Additive”, *J. Electrochem. Sci.*, (2012) 7: 12507- 12517.
- [11] R. Winand, “Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys” <http://www2.bren.ucsb.edu/~dturney/port/papers/Modern%20Electroplating/10.pdf>
- [12] Αλέξανδρος Σώκος, “Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Κασσίτερου για Ηλεκτρομηχανολογικές Εφαρμογές”, Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ (2011).
- [13] Abner Brenner, “Electroplating, Basic Principles, Processes and Practice”, Elsevier, 2004.
- [14] B.N. Popov, Ken-Ming Yin, O. Velen and R.E. White, “Electrochemical Deposition of Zinc-Nickel Alloys in the Presence of Organic Additives”.
- [15] O. Hammami, L. Dhouibi, E. Triki, “Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution”, *Surface & Coatings Technology* (2009) 203(19):2863-2870.
- [16] <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/solalc/1,4-BUTYNEDIOL.htm>
- [17] R. Rizwan, M. Mehmood, “Deposition of Nanocrystalline Zinc-Nickel Alloys by D.C. Plating in Additive Free Chloride Bath”, *Materials Transactions*, (2007) 48(6): 1558-1565.
- [18] Μαρία Καλύβα, “Μελέτη ηλεκτραπόθεσης κράματος Zn-Ni σε εργαλειοχάλυβα 0-6 με προσθήκη σωματιδίων ZrO₂ και εκτίμηση επίδρασης στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και αντοχής σε διάβρωση”, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ (2016).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος σύνθετο υλικό αναφέρεται στο υλικό που αποτελείται από τουλάχιστον δύο μακροσκοπικά διακρινόμενα συστατικά, τα οποία συνδυάζονται μεταξύ τους με σκοπό την επίτευξη ειδικών ιδιοτήτων, που κανένα από τα συμμετέχοντα συστατικά δεν μπορεί να προσδώσει από μόνο του. Το ένα συστατικό αποτελεί το μέσο ενίσχυσης, το οποίο προσδίδει στο σύνθετο υλικό βελτιωμένες μηχανικές, κυρίως, ιδιότητες. Το δεύτερο συστατικό αποτελεί τη μήτρα και είναι συνήθως χαμηλής πυκνότητας και η παρουσία του στο σύνθετο υλικό εξασφαλίζει τη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του μέσου ενίσχυσης. Η ενίσχυση μπορεί να είναι με τη μορφή ινών, σωματιδίων ή στρωμάτων.^[18]

Τα σύνθετα υλικά με την ενίσχυση ινών είναι ευρέως διαδεδομένα καθώς οι ίνες είναι το πλέον συνηθέστερο πληρωτικό μέσο. Η ποικιλία αυτών των σύνθετων υλικών καθορίζεται από τη διάμετρο, τη γεωμετρία και τη κατανομή των ινών. Ο προσανατολισμός τους μπορεί να είναι κοινός ή οι ίνες να προσανατολίζονται προς διαφορετικές διευθύνσεις. Στα προηγμένα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ενισχυτικές ίνες από γυαλί, άνθρακα, πολυμερές ή φυσικά ορυκτά. Επίσης οι κεραμικές και οι μεταλλικές ίνες χρησιμοποιούνται στη παρασκευή προηγμένων σύνθετων υλικών.^{[19][20][21]}

Τα σύνθετα υλικά με εγκλείσματα υπό τη μορφή σωματιδίων, σφαιρικού σχήματος, είναι λιγότερο ανθεκτικά από τα σύνθετα με ενίσχυση ινών καθώς η συμβολή των σωματιδίων στην αντοχή του σύνθετου υλικού είναι μικρότερη αυτής των ινών. Ωστόσο, παρουσιάζουν καλύτερη αντοχή σε φθορά λόγω της παρουσίας των σκληρών σωματιδίων. Με βάση το μέγεθος των σωματιδίων που φέρουν ως ενίσχυση κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες, στα σύνθετα με ενίσχυση σωματιδίων μεγάλου μεγέθους και μικρού μεγέθους.^{[19][20][21]}

Τέλος, τα στρωματικά σύνθετα υλικά περιλαμβάνουν μια μεγάλη ποικιλία υλικών, τα οποία διατάσσονται σε διαδοχικές στρώσεις προκειμένου να συνθέσουν το τελικό προϊόν. Σε αυτή τη κατηγορία σύνθετων υλικών περιλαμβάνονται υλικά με μικρό και μεγάλο πάχος επιστρώματα, τα διμεταλλικά και τα πολυστρωματικά και τύπου «σάντουιτς» υλικά.

Όσον αφορά το υλικό της μήτρας, τα σύνθετα υλικά κατατάσσονται σε σύνθετα υλικά οργανικής, μεταλλικής ή κεραμικής μήτρας.

3.2 ΣΥΝΘΕΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Οι οργανικές μήτρες μπορεί να είναι θερμοπλαστικές ή θερμοσκληρυνόμενες. Οι θερμοπλαστικές μήτρες είναι πολυμερή με γραμμικές αλυσίδες. Πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυστυρένιο (PS). Είναι ευρέως διαδεδομένες λόγω του χαμηλού τους κόστους. Ως μέσο ενίσχυσης χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο φθηνά υλικά, όπως ο αμίαντος, έτσι ώστε το τελικό προϊόν να είναι χαμηλής τιμής. Τα σύνθετα υλικά με θερμοσκληρυνόμενη μήτρα έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Τέτοιες μήτρες είναι οι πολυεστερικές ρητίνες που ενισχύονται με ίνες γυαλιού, οι εποξειδικές ρητίνες, οι οποίες έχουν θερμοκρασία λειτουργίας 200 °C και εμφανίζουν καλύτερες ιδιότητες από τις πολυεστερικές και οι φαινολικές ρητίνες, οι οποίες έχουν χαμηλή πλαστικότητα και μέτριες μηχανικές ιδιότητες, αλλά υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας που προσεγγίζει τους 400 °C.^[19]

3.3 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Η μήτρα αυτής της κατηγορίας σύνθετων υλικών παρασκευάζεται από ανόργανα στερεά που αποτελούνται από ενώσεις μεταλλικών και αμέταλλων στοιχείων και παρασκευάζονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι κυριότερες ιδιότητές τους είναι ότι είναι πυρίμαχα, δε διαβρώνονται και είναι αδρανή σε χημικά. Τα κεραμικά που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι τα SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, ZrO₂ και τα κεραμικά γυαλιά. Μεγάλη εφαρμογή βρίσκουν οι μήτρες άνθρακα. Με την εισαγωγή ενισχυτικού μέσου, δημιουργούνται ενδοεπιφάνειες που μειώνουν την ευθραυστότητα. Το βασικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζουν είναι η συνάφεια ινών-μήτρας και οφείλεται από διαφορές του συντελεστή γραμμικής διαστολής μεταξύ κεραμικής μήτρας και των συνήθων ενισχυτικών ινών. Βρίσκουν εφαρμογή ως μονωτικά υλικά καθώς έχουν χαμηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες έχουν μικρή αντοχή σε εφελκυσμό, είναι σκληρά, δύστηκτα, εύθραυστα και μη εύπλαστα.^{[19][20]}

3.4 ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας είναι τα υλικά των οποίων η μήτρα είναι από μέταλλα ή κράμα. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα είναι το μαγνήσιο, το αλουμίνιο και το τιτάνιο. Οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η παραγωγή τους, κυρίως η θερμική και η μηχανική καταπόνηση, επηρεάζουν τις ιδιότητες και τη μικροδομή των σύνθετων υλικών.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματά τους είναι η ολκιμότητα και η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου σε καταπονήσεις ασκούμενες σε διαφορετικές διευθύνσεις από αυτές του προσανατολισμού των ινών. Επίσης, επιτυγχάνεται βελτίωση της ακαμψίας και της αύξησης του μέτρου ελαστικότητας του σύνθετου. Η αυξημένη αντοχή στην προσβολή και διάβρωση από διαβρωτικό περιβάλλον, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, και η καλύτερη συγκολλησιμότητα αποτελούν επίσης πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας. Από την άλλη, τα βασικότερα μειονεκτήματά τους είναι ότι έχουν μεγάλο βάρος, υψηλό κόστος παραγωγής και πολυπλοκότητα κατασκευής και δυσκολία παρασκευής με συγκεκριμένες τεχνικές. Η δημιουργία εύθραυστων μεσομεταλλικών ενώσεων στη διεπιφάνεια μετάλλου-ίνας συμβάλλει στην αποκόλληση των ινών από τη μήτρα που οδηγεί στη ρωγμάτωση και τη θραύση των ινών.

Τα σύνθετα υλικά με μεταλλική μήτρα κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέσο ενίσχυσης που φέρουν. Η πρώτη κατηγορία αποτελεί τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με σωματίδια, τα οποία έχουν μέγεθος 1-40 μm και βρίσκονται σε ποσοστό 5-40% στη μήτρα. Η δεύτερη κατηγορία αποτελεί τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με μικροσωματίδια που έχουν μέγεθος μικρότερο από 1 μm και βρίσκονται ομοιόμορφα διεσπαρμένα στη μήτρα σε ποσοστό κατ' όγκο 1-15%. Τέλος, η τελευταία κατηγορία αποτελεί τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με ίνες, μήκους 0.1-250 μm που βρίσκονται σε ποσοστό κατ' όγκο έως και 70% στη μήτρα.^{[19][20][21]}

Οι επικρατέστερες μέθοδοι για να επιτευχθούν σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις είναι η διέλαση, η εμβάπτιση σε υγρή φάση, η χημική απόθεση από αέρια φάση, ο ψεκασμός τηγμένου μετάλλου και η ηλεκτρολυτική απόθεση. Η μέθοδος της *ηλεκτρολυτικής απόθεσης*, όπως θα αναπτυχθεί παρακάτω, χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας για την παρασκευή των σύνθετων επικαλύψεων μήτρας *Zn-Ni* με μικροσωματίδια ZrO_2 .

3.4.1 ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ *Zn-Ni*

Η σύνθετη ηλεκτρολυτική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου επί χάλυβα είναι ευρέως διαδεδομένη στη βιομηχανία των αυτοκινήτων. Η επιμετάλλωση με κράμα ψευδαργύρου-νικελίου συμβάλλει στη προστασία του υποστρώματος σε διάβρωση.^[22]

Η παρασκευή της σύνθετης επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου εμφανίζει πιο λεπτόκοκκη μικροδομή, όσο πιο μικρό είναι το ποσοστό του νικελίου στο κράμα. Επίσης, η συμπεριφορά σε διάβρωση του κράματος και η σκληρότητα του κράματος αυξάνεται, αυξανόμενου του ποσοστού του *Ni* στο κράμα.

3.4.2 ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ *Zn-Ni/ZrO₂*

Στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις πραγματοποιείται συναπόθεση αδρανών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων της. Οι ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση του μέσου ενίσχυσης με τη μεταλλική μήτρας καθώς και από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Συγκεκριμένα, στη σύνθετη ηλεκτρολυτική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου με συναπόθεση αδρανών μικροσωματιδίων ζirkονίας (ZrO_2), οξειδίου του ζirkοίου, μέσης διαμέτρου μικρότερης των 5 μm , επιτυγχάνεται αύξηση της αντίστασης σε διάβρωση, μείωση της τραχύτητας και πιο μικροκρυσταλλική δομή του κράματος.

Η μονοκλινής ζirkονία, μπαντελλεϊτής (*baddeleyite*), είναι ορυκτό οξείδιο του ζirkονίου με χημικό τύπο ZrO_2 , μοριακό βάρος 123.22 g/mol και συγκαταλέγεται στα προηγμένα κεραμικά υλικά. Πρόκειται για πυρίμαχο υλικό, το οποίο παρουσιάζει καλή αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και στη διάβρωση. Λόγω της ανθεκτικότητας που εμφανίζει σε συνθήκες διάβρωσης χρησιμοποιείται ως προστατευτική επικάλυψη. Επίσης, παρουσιάζει υψηλή πυκνότητα, δυσθραυστότητα, σκληρότητα, αντίσταση στη φθορά και στην τριβή. Τα οξείδια MgO , CaO και Y_2O_3 (υττρία) αποτελούν για τη ζirkονία σταθεροποιητές πλέγματος και η προσθήκη τους στο πλέγμα αυτής αποτρέπει τη ρωγμάτωση του κεραμικού. Η χρήση της για τη κατασκευή ιατρικών συσκευών βασίζεται στις καλές μηχανικές ιδιότητες της.

Η επιτυχής ενσωμάτωση των μικροσωματιδίων ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα ψευδαργύρου-νικελίου εξαρτάται από την υψηλή συγκέντρωση τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό καθώς και την ανάδευση αυτού κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Τα μικροσωματίδια της ζirkονίας είναι δυνατόν να συναποτίθενται μεμονωμένα στη μεταλλική μήτρα ή να δημιουργούν συσσωματώματα. Ο τρόπος συναπόθεσης του εξαρτάται από το είδος του επιβαλλόμενου ρεύματος, τη σύσταση της μεταλλικής μήτρας, τη ταχύτητα ανάδευσης κ.ά.^{[22][23][24]}

3.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [19] Δημήτρης Ι. Παντελής, "Μη μεταλλικά τεχνικά υλικά", εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008.
- [20] Schwartz M. M. Abou Krishna, "Electrochemical studies of Zinc-Nickel codeposition in sulphate bath", Applied Surface Science (2005) 252(4):1035-2041.
- [21] Soroor Ghaziof, Wei Gao, "Mechanical and Chemical Properties of Zn-Ni-Al₂O₃ Nanocomposite Coatings", World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering (2015) 9(8):997-1001.
- [22] G. Roventi, G. Giuliani, M. Pisani, T. Bellezze, "Electrodeposition of Zn-Ni-ZrO₂, Zn-Ni-Al₂O₃ and Zn-Ni-SiC Nanocomposite Coatings from an Alkaline Bath", Int. J. Electrochem. Sci., (2017) 12:663-678, doi: 10.20964/2017.01.40 Int.
- [23] Μ.Μ. Δαρδαβίλα, Ο. Μουσλή, Α. Αγγέλου και Κ. Κόλλια, "Ηλεκτρολυτική συναπόθεση Ni/νανο-ZrO₂ Ni/μικρο-ZrO₂ με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων: Δομή και ιδιότητες των συνθέτων", Πρακτικά 21ου Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας, Θεσσαλονίκη (8-12 Δεκεμβρίου 2011) (περίληψη, σε CD).
- [24] Ουρ. Μουσλή, "Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni με οξείδια μετάλλων", Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ (2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο

ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αλληλεπίδραση ενός υλικού, μεταλλικού ή μη, με το περιβάλλον του, που οδηγεί στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων του και της λειτουργίας ονομάζεται διάβρωση. Η αιτία της διάβρωσης των μεταλλικών υλικών οφείλεται στη τάση που έχουν να υποβαθμιστούν ενεργειακά.^{[5][25][26]}

Η διάβρωση εντοπίζεται στη διεπιφάνεια υλικού και διαβρωτικού περιβάλλοντος. Μέσω της διεπιφάνειας αυτής πραγματοποιείται μεταφορά μάζας και ενέργειας προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Ως επιφάνεια του υλικού νοείται η γεωμετρική επιφάνεια στην οποία ανήκουν και οι επιφανειακές ανωμαλίες, οι πόροι, τα ενεργά κέντρα και οι ενεργοί δρόμοι από αταξίες δομής. Αυτή η επιφάνεια είναι η έδρα των φαινομένων της διάβρωσης. Η αλλοίωση που επέρχεται στην επιφάνεια του υλικού οφείλεται στα προϊόντα διάβρωσης (οξειδία, υδροξείδια ή άλατα), τα οποία είτε συσσωρεύονται στην επιφάνεια καλύπτοντας την σε όλη της την έκταση ή τοπικά, είτε διαφεύγουν προς το διαβρωτικό περιβάλλον, χωρίς να αποκλείεται να συμβούν ταυτόχρονα και τα δύο.^{[5][25][26]}

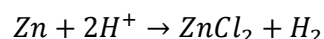
Η κατάσταση της αρχικής επιφάνειας του υλικού καθώς και το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελούν δύο βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν την εξέλιξη του φαινομένου. Η διάβρωση μπορεί να λάβει χώρα στον αέρα, στο θαλασσινό ή γλυκό νερό, μέσα ή πάνω στο έδαφος ή να οφείλεται στην παρουσία καυσαερίων ή θερμών αερίων.^{[5][25][26]}

4.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

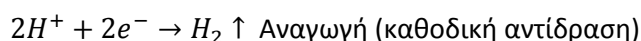
Ανάλογα με το διαβρωτικό περιβάλλον μπορεί να υπάρξει μεταβολή στην ταχύτητα διάβρωσης, το μηχανισμό, το είδος και τα αποτελέσματα της διάβρωσης. Σε κάθε περίπτωση η διάβρωση εμφανίζεται στη διεπιφάνεια μετάλλου/περιβάλλοντος. Επομένως, βασικός παράγοντας για την εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης είναι η κατάσταση της αρχικής επιφάνειας του μετάλλου. Η αύξηση της ανομοιογένειας της επιφάνειας οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας της διάβρωσης. Η ανομοιογένεια της επιφάνειας οφείλεται σε διαφοροποίηση της χημικής σύστασης και της δευτερεύουσας δομής (γεωμετρικές ατέλειες, αταξίες δομής) ή σε τοπικές αποθέσεις εξαιτίας του διαβρωτικού περιβάλλοντος, οδηγεί σε δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Άλλοι σημαντικοί παράγοντες του περιβάλλοντος που επηρεάζουν την ταχύτητα διάβρωσης είναι η θερμοκρασία, αύξηση της οποίας προκαλεί αύξηση της ταχύτητας των χημικών δράσεων, η ενεργή οξύτητα (pH), όσο απομακρύνεται από το ουδέτερο σημείο αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος και συνεπώς η αύξηση της ταχύτητας της διάβρωσης, η παρουσία οξυγόνου, η πολυπλοκότητα του περιβάλλοντος, η συγκέντρωση του διαβρωτικού περιβάλλοντος, οι μηχανικές τάσεις, η επαφή ανόμοιων μετάλλων κ.ά.^{[5][25][27]}

4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η διάβρωση των μετάλλων είναι μία ηλεκτροχημική διαδικασία καθώς είναι μία αντίδραση ανταλλαγής ηλεκτρονίων. Θα περιγραφεί η διάβρωση του ψευδαργύρου από υδροχλωρικό οξύ. Η προσβολή του ψευδαργύρου από το υδροχλωρικό οξύ περιγράφεται από τη παρακάτω αντίδραση:



Η παραπάνω αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να χωριστεί στις δύο ακόλουθες δύο ημιαντιδράσεις:



Κατά τη διάρκεια της διάβρωσης του ψευδαργύρου στο υδροχλωρικό οξύ, ο μεταλλικός ψευδάργυρος οξειδώνεται προς Zn^{2+} ελευθερώνοντας ταυτόχρονα δύο ηλεκτρόνια. Η ημιαντίδραση αυτή καλείται ανοδική καθώς οδηγεί σε αύξηση του σθένους του ψευδαργύρου από 0 σε +2. Τα ηλεκτρόνια προσλαμβάνονται από τα κατιόντα υδρογόνου και παράγεται μοριακό υδρογόνο, H_2 . Η αντίδραση αυτή ονομάζεται καθοδική αντίδραση καθώς το σθένος του υδρογόνου μειώνεται από +1 σε 0. Φορέας των κατιόντων ψευδαργύρου και υδρογόνου είναι το νερό και καλείται ηλεκτρολύτης. Οι αντιδράσεις της οξείδωσης και της αναγωγής γίνονται ταυτόχρονα και με τον ίδιο ρυθμό στην επιφάνεια του μετάλλου.

Η οξείδωση της επιφάνειας μπορεί να είναι ομοιόμορφη ή να είναι εντοπισμένη σε συγκεκριμένες περιοχές. Παρόλα αυτά η αρχή διατήρησης του φορτίου ισχύει και στις δύο περιπτώσεις.^[5]

4.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Οι μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση έχουν ως στόχο τον έλεγχο του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του υλικού που είναι εκτεθειμένο σε αυτό έτσι ώστε ο ρυθμός της διάβρωσης να μειωθεί ή να διατηρείται σε αποδεκτό επίπεδο. Διακρίνονται οι εξής μέθοδοι προστασίας:

- μέθοδοι επέμβασης στη μικροδομή ή τη σύσταση του υλικού
- μέθοδοι επέμβασης στο σύστημα, όπως είναι η καθοδική προστασία
- μέθοδοι επέμβασης στο διαβρωτικό περιβάλλον του υλικού, όπως είναι η προσθήκη ουσιών που επιβραδύνουν τη κινητική της διάβρωσης
- μέθοδοι επέμβασης στην επιφάνεια του υλικού (παθητική προστασία).

Τέλος, η εναζώτωση, η ενανθράκωση, η ανοδική προστασία και η *επιμετάλλωση* αποτελούν έμμεσες μεθόδους προστασίας από τη διάβρωση.^{[3][25][27][28]}

4.4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής εφαρμόστηκε η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης κράματος ψευδαργύρου-νικελίου πάνω σε εργαλειοχάλυβα τύπου O-6 και μελετήθηκε η συμπεριφορά του συστήματος σε συνθήκες ηλεκτροχημικής διάβρωσης. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα στο συγκεκριμένο αντικείμενο αφορούν σε μελέτη κραμάτων ψευδαργύρου-νικελίου που έχουν αποτεθεί τόσο σε χάλυβα χαμηλής συγκεντρώσεως σε άνθρακα όσο σε ανοξείδωτο με σκοπό την αύξηση της αντοχής του σε διάβρωση. Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση πραγματοποιήθηκε σε όξινο και αλκαλικό ηλεκτρολυτικό λουτρό αντίστοιχα.

Κατά τους H. A. Conrad και J. Cobertt, το κράμα ψευδαργύρου-νικελίου παρέχει καλύτερη αντίσταση σε διάβρωση, 3-4 φορές, από την επικάλυψη ψευδαργύρου και αυτό οφείλεται στο σχηματισμό της *γ-φάσης* ψευδαργύρου-νικελίου. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του νικελίου στο κράμα, μέχρι ποσοστό κατά βάρος 18%, τόσο αυξάνεται και η αντοχή σε διάβρωση. Ποσοστό πάνω του 18% κατά βάρος νικελίου στο κράμα προκαλεί μείωση ή απώλεια της αντίστασης σε διάβρωση σε περίπτωση επιφανειακής αλλοίωσης (π.χ. γρατζουνιά).^{[28][29]}

Σύμφωνα με τους R. Rizwan και M. Mehmood, η σκληρότητα του αποτιθέμενου κράματος *Zn-Ni*, με 10-20% κατά βάρος *Ni*, παρουσιάζει σκληρότητα 3-6 φορές μεγαλύτερη από την απλή επικάλυψη ψευδαργύρου. Επίσης, το ποσοστό του νικελίου επιδρά στο μέγεθος των κόκκων του αποτιθέμενου κράματος. Όσο μικρότερο είναι το ποσοστό του τόσο πιο λεπτόκοκκη είναι η επικάλυψη.^[25]

Τέλος, αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας από διάφορους ερευνητές, η συναπόθεση μικροσωματιδίων, όπως TiO_2 , SiC , ZrO_2 και Al_2O_3 , καθώς και η χρήση προσθέτων, όπως είναι η κουμαρίνη, το TEOS και το λαυριλοσουλφονικό νάτριο (*lauryl ether sulfate sodium salt*) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων της επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου, καθώς και της συμπεριφοράς της σε διάβρωση. Κατά τους Z. Lin και X. Li η παρουσία προσθέτου αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην ηλεκτροπόθεση με σκοπό να βελτιωθεί η μικροδομή και η μορφολογία του αποθέματος. Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων προσθέτου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό οδηγεί σε πιο λεπτόκοκκες δομές, πιο στυλνές και λείες επιφάνειες, σε αύξηση του πάχους του αποθέματος και συνεπώς σε αύξηση της αντίστασης σε διάβρωση του αποθέματος.^{[10][21][29][30][31][32]}

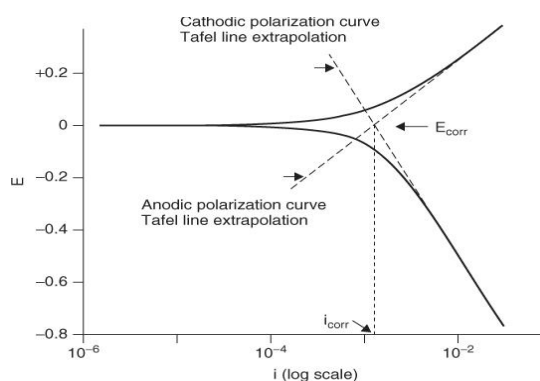
4.5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η αντοχή των μετάλλων σε όξινα υδατικά διαλύματα είναι δυνατόν να προσδιοριστεί με κατάλληλες μεθόδους. Με βάση τις μεθόδους αυτές υπολογίζεται το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} συναρτήσει του χρόνου, το οποίο δίνει πληροφορίες για τη διάβρωση των μετάλλων. Οι κύριες μέθοδοι μελέτης ηλεκτροχημικής διάβρωσης είναι οι καμπύλες πόλωσης μόνιμης κατάστασης και οι μεταβατικές καμπύλες πόλωσης. Στις μεταβατικές καμπύλες πόλωσης ανήκουν και οι *καμπύλες Tafel*, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της διάβρωσης των δοκιμίων σε αυτή τη διπλωματική εργασία, όπως περιγράφονται στο Κεφάλαιο 6.3.^{[5][25][27]}

Η μέθοδος προεκβολής ευθειών *Tafel* είναι καταστρεπτική και μέσω αυτής προσδιορίζεται ο ρυθμός διάβρωσης, το δυναμικό διάβρωσης καθώς και το ρεύμα διάβρωσης ενός υλικού. Δίνει αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας χρησιμοποιώντας δεδομένα ανοδικής και καθοδικής πόλωσης. Σε αυτή τη μέθοδο επιβάλλεται καθοδικό ρεύμα μέσω βοηθητικού ηλεκτροδίου. Το ρεύμα αυτό έχει τιμή ίση με τη διαφορά των ρευμάτων της αντίδρασης οξειδωσης και αναγωγής και μετράται με

αμπερόμετρο. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μετράται σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς μέσω κυκλώματος ποτενσιοστάτη, ο οποίος επιτρέπει την εφαρμογή σταθερού δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς και την ταυτόχρονη μέτρηση του ρεύματος που ρέει στο σύστημα.

Πριν ξεκινήσει η επιβολή του ρεύματος, η ένδειξη του βολτόμετρου αντιστοιχεί στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Με αυτό το τρόπο σχηματίζεται η καμπύλη πόλωσης σε συνεχή γραμμή. Σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα η μορφή της καμπύλης είναι μη γραμμική για χαμηλές τιμές ενώ σε υψηλότερες τιμές προσεγγίζει τη γραμμική. Στο ημιλογαριθμικό διάγραμμα δυναμικού E συναρτήσει του λογάριθμου της πυκνότητας του ρεύματος $\log i$ η περιοχή στην οποία η καμπύλη πόλωσης έχει γραμμική μορφή ονομάζεται περιοχή *Tafel*. Τυπική καμπύλη *Tafel* δίνεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Τυπική καμπύλη *Tafel*

Για να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης (*Corrosion Rate*) προεκβάλλεται η περιοχή *Tafel* μέχρι το δυναμικό διάβρωσης και εκφράζεται με την πυκνότητα του ρεύματος. Το ρεύμα οξειδωσης στο δυναμικό διάβρωσης ονομάζεται ρεύμα διάβρωσης i_{corr} και βρίσκεται από τη προέκταση της περιοχής *Tafel* στο E_{corr} . Καθώς όπως αναφέρθηκε ο ρυθμός διάβρωσης εκφράζεται με τη πυκνότητα του ρεύματος και δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Ρυθμός Διάβρωσης} = \frac{0.13 i_{corr} (EW)}{d} \quad (4.1)$$

όπου

i_{corr} : ρεύμα διάβρωσης (μA)

d : πυκνότητα μετάλλου (g/cm^3)

EW : ισοδύναμο βάρους εξεταζόμενου μετάλλου (g).

4.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [25]Θ. Σκουλικίδης, Π.Βασιλείου, "Διάβρωση και Προστασία Υλικών", εκδόσεις Συμείων, Αθήνα 2000.
- [26]Ν. Κουλουμπή, "Διάβρωση και Προστασία", εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1999.
- [27]N. Perez, "Electrochemistry and Corrosion Science", Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [28]Heidi A. Conrad, John R. Corbett and Teresa D. Golden, "Electrochemical Deposition of γ -Phase Zinc-Nickel Alloys from Alkaline Solution", ECS Transactions-The Electrochemical Society (2011) <http://ecst.ecsdl.org/content/33/30/85.abstract>
- [29] M. Sundar, A.V. Raajaraajan, A. Arun Prasath, V. Venkatram, Malathy Pushpavanam, G. Sheela, "Influence of Additives on the Electrodeposition of Zinc-Nickel-Iron Alloys", <http://www.electrochem.org/dl/ma/201/pdfs/0496.pdf>
- [30]E. P. Schmitz, S. Quinaia and J. Garcia, "Influence of Commercial Organic Additives on the Nickel Electroplating", Int. J. Electrochem. Sci., (2016) 11:983 – 997.
- [31] B. M.Praveen and T.V. Venkatesha, "Electrodeposition and Corrosion Resistance Properties of Zn-Ni/TiO₂ Nano Composite Coatings", International Journal of Electrochemistry, (2011) Article ID 261407doi:10.4061/2011/261407.
- [32]G. Roventi, G. Giuliani and M. Pisani, "Electrodeposition of Zn-Ni/ZrO₂, Zn-Ni/Al₂O₃ and Zn-Ni/SiC Nanocomposite Coatings from Alkaline Bath", Int. J. Electrochem. Sci., (2017) 12:663 – 678, doi: 10.20964/2017.01.40.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων σε δοκίμια εργαλειοχάλυβα τύπου O-6 με συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Ακόμα, παρουσιάζεται η απαιτούμενη προκατεργασία των δοκιμών, ο εξοπλισμός της πειραματικής διάταξης και οι μέθοδοι προσδιορισμού της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας των επικαλύψεων. Τέλος, παρουσιάζεται η μέθοδος μέτρησης της τραχύτητας επιφανειών ενώ η μέθοδος προεκβολής ευθειών *Tafel* για τον προσδιορισμό της αντοχής των δοκιμών σε συνθήκες διάβρωσης περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4.5.

5.2 ΣΥΝΘΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΣΕ ΕΡΓΑΛΕΙΟΧΑΛΥΒΑ ΜΕ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΒΟΥΤΙΝΟΔΙΟΛΗΣ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΛΟΥΤΡΟ

Στα πλαίσια εκπόνησης αυτής της διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν, με ηλεκτραπόθεση, επί εργαλειοχάλυβα τύπου O-6, επικαλύψεις κράματος ψευδαργύρου-νικελίου (Zn-Ni) με ή χωρίς τη παρουσία μικροσωματιδίων ζirkονίας (ZrO_2) και προσθέτου βουτινο-2-διόλης 1,4. Η ηλεκτρολυτική απόθεση του κράματος πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί ημιβιομηχανικού τύπου, με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (*Direct Current, DC*). Μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, όπως είναι: α) η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και ειδικότερα η αναλογία περιεχομένων ιόντων Zn^{2+}/Ni^{2+} , β) η συναπόθεση μικροσωματιδίων ζirkονίας για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας και γ) η παρουσία προσθέτου βουτινο-2-διόλης 1,4 (ή εν συντομία βουτινοδιόλης) σε συγκεντρώσεις 5, 10, 15 και 20 mmol/L στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, τόσο στη δομή όσο και τις ιδιότητες (τραχύτητα και αντοχή στη διάβρωση) των σύνθετων επικαλύψεων.

Οι εργαλειοχάλυβες είναι βιομηχανικά κράματα με μεγάλη αντοχή και αντίσταση σε τριβή και φθορά. Εμφανίζουν αυξημένη σκληρότητα που διατηρείται ως τη θερμοκρασία των 600 °C, αντοχή σε υψηλές τάσεις, θερμικούς αιφνιδιασμούς και έχουν καλή δυσθραυστότητα. Περιέχουν 0.6-1.4% C και διάφορα στοιχεία κραμάτωσης, τα οποία έχουν χημική συγγένεια με τον άνθρακα, όπως Cr, Mn, W και Si ανάλογα με τη χρήση που πρόκειται να έχουν. Έχουν εφαρμογή σε μετρητές σπειρώματος για κοχλίες, έκκεντρα, έδρανα, διαστολείς, άξονες, ράουλα, οδηγούς για μεταλλικές μπάρες σε μηχανές κατεργασίας, λεπίδες κοπής μέσω διάτμησης, τρυπάνια και μήτρες σε μηχανές σφυρηλάτησης. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια εργαλειοχάλυβα τύπου O-6. Η τυπική χημική σύσταση του εργαλειοχάλυβα τύπου O-6 δίνεται στον Πίνακα 5.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 5.1: Τυπική σύσταση εργαλειοχάλυβα τύπου O-6

Στοιχείο	Ποσοστό %
Cr	0.28
Mn	0.39
Fe	98.24
Ni	0.15
Cu	0.35
Mo	0.02
Sn	0.02
W	0.04
Si	0.39
P	0.07

Η πειραματικά προσδιοριζόμενη, με τη βοήθεια της τεχνικής SEM-EDAX, σύσταση του εργαλειοχάλυβα που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για την παρασκευή τόσο των απλών όσο και των σύνθετων επικαλύψεων δίνεται στο *Παράρτημα*.

5.3 ΚΟΠΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε επιμετάλλωση σε δέκα δοκίμια εργαλειοχάλυβα τύπου O-6. Στις επτά πρώτες επιμεταλλώσεις χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια εργαλειοχάλυβα που διέθεσε το Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ (*Παράρτημα: Σχήματα Π.1, Π.2, Π.6, Πίνακας Π.1*). Με τη χρήση της συσκευής UNitom-STRUERS του ίδιου Εργαστηρίου κόπηκε σειρά δοκιμίων εργαλειοχάλυβα παραλληλεπίπεδου σχήματος, διαστάσεων $8.68 \times 4.7 \times 0.7$ cm. Η επιλογή των συνθηκών κοπής έγινε με βάση το είδος και τη σκληρότητα του υλικού. Για τα υπόλοιπα τρία πειράματα χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια εργαλειοχάλυβα του ίδιου τύπου O-6 από το εμπόριο (*Παράρτημα: Σχήματα Π.3, Π.4, Π.5, Πίνακας Π.2*). Τα δοκίμια ήταν διαστάσεων $10 \times 5.6 \times 0.6$ cm. Για τη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε περαιτέρω κατάτμησή τους σε κυβικό σχήμα, διαστάσεων $1.85 \times 1.85 \times 0.7$ cm και $1.90 \times 1.90 \times 0.6$ cm, αντίστοιχα.

5.4 ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Η ποιότητα της επικάλυψης και η καλή πρόσφυση εξαρτώνται άμεσα από την κατάσταση της μεταλλικής επιφάνειας πριν την έναρξη της διαδικασίας. Καθώς στην επιφάνεια των υλικών είναι δυνατόν να βρίσκονται οξείδια, λιπαρές ουσίες και άλλων ειδών ακαθαρσίες, είναι πολύ σημαντικό αυτές να αφαιρεθούν ώστε να εξασφαλιστούν όσο το δυνατόν καλύτερες συνθήκες για καλή πρόσφυση. Αν οι ακαθαρσίες δεν απομακρυνθούν, παρεμβάλλονται ανάμεσα στη μεταλλική επιφάνεια και το αποτιθέμενο στρώμα, με αποτέλεσμα την εύκολη αποκόλλησή του, την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του και κατά συνέπεια την παρασκευή χαμηλότερης ποιότητας επικάλυψης. Τα δοκίμια του εργαλειοχάλυβα πριν επιμεταλλωθούν υπέστησαν αμμοβολή στο Μηχανουργείο της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ. Αν και η επιφάνεια των δοκιμίων ήταν αρκετά τραχιά δεν υποβλήθηκαν σε λείανση προκειμένου να διευκολυνθεί η καλή πρόσφυση του νικελίου στον εργαλειοχάλυβα. Στη συνέχεια έγινε έκπλυση των δοκιμίων με ακετόνη έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα ακαθαρσιών από την επιφάνεια. Σε κάθε δοκίμιο, πριν τη διαδικασία της επιμετάλλωσης, γινόταν καθαρισμός με απιονισμένο νερό.

5.5 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η παρασκευή των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων έγινε σε ηλεκτρολυτικό κελί ημβιομηχανικού τύπου, στο οποίο τοποθετήθηκε διάλυμα ηλεκτρολύτη 1500 mL, με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος. Η πηγή συνεχούς ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν γαλβανοστάτης της εταιρείας «XENON» PS 533, με ενσωματωμένο αμπερόμετρο και βολτόμετρο ψηφιακής ένδειξης (Σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1: Πειραματική διάταξη

Στον Πίνακα 5.2 δίνεται η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία της επιμετάλλωσης των δοκιμών No 1-6.

Πίνακας 5.2: Σύσταση βασικού ηλεκτρολυτικού διαλύματος δοκιμών No 1-6

1000 mL pH=2.5 20-25 °C $[Zn^{+2}]/[Ni^{+2}] = 1:3$		Δοκίμια No 1-6
ZnSO ₄ ·7 H ₂ O	57.50 g	
NiSO ₄ ·6 H ₂ O	157.50 g	
H ₃ BO ₃	9.30 g	
Na ₂ SO ₄	56.80 g	
H ₂ SO ₄	0.530 g	

Η σύσταση του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για την επιμετάλλωση των δοκιμών No 7-10 (Πίνακας 5.3) είναι η ακόλουθη:

Πίνακας 5.3: Σύσταση βασικού ηλεκτρολυτικού διαλύματος δοκιμίων Νο 7-10

1000 mL pH=2.5 20-25 °C $[Zn^{+2}]/[Ni^{+2}] = 1:4$		Δοκίμια No 7-10
ZnSO ₄ ·7 H ₂ O	57.5 g	
NiSO ₄ ·6 H ₂ O	210 g	
H ₃ BO ₃	9.3 g	
Na ₂ SO ₄	56.8 g	
H ₂ SO ₄	0.53 g	

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων επιμετάλλωσης ήταν απαραίτητη η παρασκευή 2000 mL διαλύματος ηλεκτρολύτη. Η διαδικασία παρασκευής δίνεται στο Σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2: Διάταξη παρασκευής ηλεκτρολυτικού λουτρού

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση του εργαλειοχάλυβα O-6 με κράμα ψευδαργύρου-νικελίου (Zn-Ni) με και χωρίς τη παρουσία μικροσωματιδίων ζιρκονίας (ZrO₂) καθώς και προσθέτου βουτινο-2-διόλης 1,4 πραγματοποιήθηκε στο ηλεκτρολυτικό κελί που περιγράφεται στο Σχήμα 5.3.

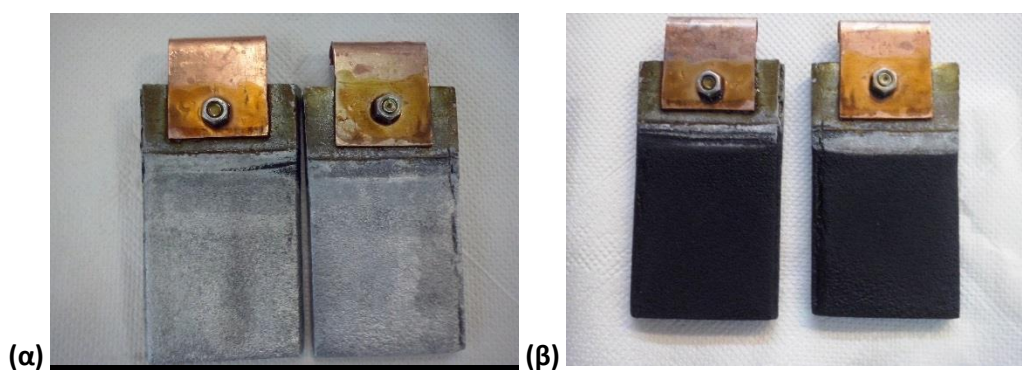


Σχήμα 5.3: Ηλεκτρολυτικό κελί

Η στάθμη του διαλύματος μέσα στο κελί είναι ρυθμισμένη έτσι ώστε να μην έρχεται ο ηλεκτρολύτης σε επαφή με τη σύνδεση των ηλεκτροδίων από χαλκό. Η επαφή χαλκού έχει κατάλληλα μονωθεί για να μη διαλύεται κατά την ηλεκτρόλυση. Μετά τη τοποθέτηση του διαλύματος ακολουθεί ρύθμιση του pH, με ψηφιακό πεχάμετρο, στη τιμή 2.5 σε θερμοκρασία 25 °C με χρήση διαλύματος H₂SO₄ 1 M

και ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση. Στη συνέχεια τοποθετείται το δοκίμιο του εργαλειοχάλυβα, το οποίο έχει ζυγιστεί πρώτα (κάθοδος), και στο τέλος οι άνοδοι ψευδαργύρου εκατέρωθεν της καθόδου όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3 Η συνολική επιφάνεια απόθεσης και των δύο τύπων δοκιμίων έχει εμβαδόν 62.69 cm^2 .

Οι άνοδοι αποτελούνται από καθαρό ψευδάργυρο (καθαρότητα 99.99%) και πριν από κάθε χρήση έχουν καθαριστεί επιμελώς με πυκνό διάλυμα HCl 1 M έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα οξείδια που δημιουργούνται στην επιφάνειά τους κυρίως κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης (Σχήμα 5.4). Οι άνοδοι και η κάθοδος πριν τοποθετηθούν στο ηλεκτρολυτικό κελί πλένονται καλά με απιονισμένο νερό και στεγνώνονται.



Σχήμα 5.4: Άνοδοι ψευδαργύρου (α) πριν και (β) μετά την ηλεκτρόλυση

Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία $25 \text{ }^\circ\text{C}$, σε ένταση ρεύματος 0.5 A και με ταχύτητα ανάδευσης του λουτρού ίση με 800 rpm για 4 h . Στα πειράματα που προστέθηκε βουτινο-2-διόλη $1,4 \text{ (BD)}$ εντός του λουτρού, με συγκέντρωση $5, 10, 15$ και 20 mmol/L , απαιτήθηκε, πριν την ηλεκτραπόθεση, ανάδυσή του για 2 h έτσι ώστε να διαλυθεί πλήρως το πρόσθετο.

Για την παρασκευή των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μήτρας Zn-Ni προστέθηκαν στο λουτρό 20 g από μικροσωματίδια ZrO_2 της εταιρείας Aldrich με μέση διάμετρο μικρότερη των $5 \text{ }\mu\text{m}$. Πριν τη χρήση, κάθε φορά, το διάλυμα αναδεύεται για αρκετή ώρα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ομογενοποίησή του.

Στον Πίνακα 5.4 που ακολουθεί συνοψίζονται οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής των δοκιμίων ενώ δίνεται και η μεταβολή της μάζας τους (Δm) πριν και μετά την ηλεκτραπόθεση, η οποία αφορά στη μάζα της ληφθείσας, κάθε φορά, επικάλυψης.

Πίνακας 5.4: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών ηλεκτραπόθεσης

<i>t</i> =4 h	<i>pH</i> = 2.5	Ω = 800 rpm	<i>I</i> = 0.5 A	<i>V</i> =1500 mL
Δοκίμιο	$[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$	ZrO ₂ (g)	Βουτινο-2-διόλη 1,4 (BD) (mmol/L)	Δm (g)
1	1:3	-	-	1.79
2		20	-	1.80
3			5	1.78
4			10	1.85
5			15	1.74
6			20	1.60
7	1:4		20	5
8		10		1.87
9		15		1.75
10		20		1.72

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.4 διαπιστώνεται ότι με τη αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου, μέχρι 10 mmol/L, στο λουτρό η μάζα της παρασκευασθείσας επικάλυψης αυξάνεται σταδιακά, ανεξάρτητα από την αναλογία Zn/Ni. Τα δοκίμια Νο 4 και Νο 8, τα οποία παρασκευάστηκαν σε λουτρό που περιείχε 10 mmol/L βουτινοδιόλης, παρουσίασαν τη μεγαλύτερη αύξηση μάζας. Μετά τα 10 mmol/L η μεταβολή της μάζας μειώνεται σταδιακά.

5.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (X-RAY DIFFRACTION, XRD)

5.6.1 Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

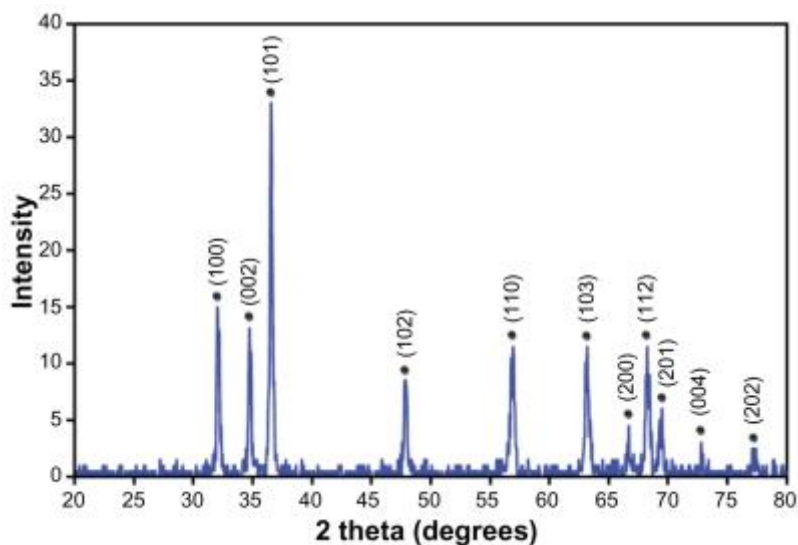
Αποτελεί μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδο ταυτοποίησης των κρυσταλλικών φάσεων των υλικών σε βιομηχανικό και ερευνητικό κλάδο. Είναι μη καταστρεπτική μέθοδος και μέσω αυτής της τεχνικής μελετάται η τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή των μορίων του υλικού. Η μελέτη της κρυσταλλικής διάταξης των ατόμων είναι μείζονος σημασίας καθώς καθορίζει τις ιδιότητες του υλικού.

Κατά τη διέλευση δέσμης ακτίνων-Χ μέσα από ένα κρύσταλλο, οι δομικές μονάδες του απορροφούν ένα μέρος της ενέργειας, που μεταφέρεται από αυτήν, και την επανεκπέμπουν προς όλες τις διευθύνσεις. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται περίθλαση των ακτίνων-Χ (*X-Ray Diffraction*). Λόγω της συμμετρίας, που χαρακτηρίζει ένα κρυσταλλικό πλέγμα, φαίνεται ότι σχηματίζεται από παράλληλα στρώματα, τα κρυσταλλικά επίπεδα. Τα κρυσταλλικά επίπεδα είναι χαρακτηριστικά για κάθε ένωση και παρέχουν ποιοτική ανάλυση του υλικού. Σ' ένα πλέγμα υπάρχουν πολλές ομάδες κρυσταλλικών επιπέδων, καθμία από τις οποίες διακρίνεται από την απόσταση (*d*) ανάμεσα σε δύο διαδοχικά παράλληλα επίπεδα. Η γωνία πρόσπτωσης (θ) της ακτινοβολίας συνδέεται με την απόσταση (*d*), για δεδομένο μήκος κύματος λ , με βάση το νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Σε δεδομένη γωνία θ η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας παρέχει ποιοτικές πληροφορίες για την ένωση. Στο Σχήμα 5.5 δίνεται ένα τυπικό ακτινογράφημα για το ψευδάργυρο. Η τεταγμένη παριστάνει την ένταση των κορυφών και η τετμημένη τη γωνία 2θ του γωνιόμετρου. Η

κανονικοποίηση της έντασης των κορυφών του φάσματος γίνεται αναλογικά με τη μεγαλύτερη κορυφή του φάσματος.



Σχήμα 5.5: Τυπικό διάγραμμα XRD ψευδαργύρου (Zn)

Η ταυτοποίηση του δείγματος γίνεται μέσω λογισμικών που διαθέτουν αποθηκευμένα φάσματα σε βάσεις δεδομένων. Με αυτό τον τρόπο, γίνεται σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα δεδομένα και έτσι προκύπτει η ταυτοποίηση του δείγματος.

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας ο προσδιορισμός της δομής των δοκιμίων με την τεχνική XRD πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ στο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ τύπου D-8 Advance της BRUKER με αντικάθοδο χαλκού (Cu K α) και ρυθμό σάρωσης: 0.1 °/s.

5.7 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΑΧΕΟΜΕΝΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (EDAX)

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο επιτυγχάνονται μεγεθύνσεις πολύ μεγαλύτερες από αυτές, που παρέχουν τα άλλα οπτικά μικροσκόπια. Πράγματι, σύμφωνα με τους νόμους της οπτικής, ένα αντικείμενο μπορεί να παρατηρηθεί, εφόσον οι διαστάσεις του δεν είναι μικρότερες περίπου από το μισό του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Με ένα οπτικό μικροσκόπιο είναι ορατά αντικείμενα μεγέθους τουλάχιστον 200 nm. Με τις ακτίνες-Χ με μήκη κύματος 0.01-10 nm είναι δυνατό να επιτευχθούν μεγαλύτερες μεγεθύνσεις καθώς όμως, αυτές δεν μπορούν να εστιασθούν οι λαμβανόμενες εικόνες δεν έχουν την απαιτούμενη ευκρίνεια.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) ανήκει στις μεθόδους μελέτης της μικροδομής και μορφολογίας της επιφάνειας ενός υλικού. Η αρχή της λειτουργίας βασίζεται στη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Βασικό πλεονέκτημα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι ότι φτάνει σε μεγάλα επίπεδα μεγέθυνσης (έως και 500000 \times) και δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης. Η ικανότητα της εστίασης οφείλεται στην κυματική φύση του ηλεκτρονίου.

Η δέσμη των ηλεκτρονίων δίνει πληροφορίες σχετικά με τα άτομα των στοιχείων σαρώνοντας την προς ανάλυση επιφάνεια. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης παρατηρείται συσσώρευση ηλεκτρονίων

στην προς ανάλυση επιφάνεια. Τα άτομα των στοιχείων εκπέμπουν δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες-Χ. Καθώς αυτά αποτελούν χαρακτηριστικά του κάθε υλικού δίνουν πληροφορίες για τη σύσταση της εξεταζόμενης επιφάνειας. Η ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου είναι εφικτή λόγω της διασποράς των ακτίνων-Χ. Με τη χρήση ενός ανιχνευτή, ο οποίος βρίσκεται σε πολύ κοντινή απόσταση από το δείγμα, συλλέγεται η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το δείγμα. Κάθε ακτίνα-Χ που εντοπίζεται ενισχύεται και με βάση την ένταση της ακτινοβολίας γίνεται σύγκριση και ταξινόμηση του υλικού σύμφωνα με ήδη υπάρχοντα δεδομένα αποθηκευμένων πρότυπων δειγμάτων. Η μέθοδος προσδιορισμού της σύστασης των αποθεμάτων με χρήση φασματοσκοπίας διεχόμενης ενέργειας (EDAX) έχει αρκετά καλή ακρίβεια αφού το σφάλμα των μετρήσεων είναι μικρό της τάξης του $\pm 1-3\%$.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε ανάλυση των δοκιμίων μέσω των τεχνικών SEM-EDAX στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου JEOL JSM-6390 που διαθέτει το Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ καθώς και στο FEI QUANTA 200 που διαθέτει η Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

5.7 ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

Η τραχύτητα αποτελεί μέτρο της υφής μιας επιφάνειας και αποτελεί μακροσκοπική ιδιότητά της. Μία επιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί τραχιά ή ομαλή όταν οι κατακόρυφες αποκλίσεις της πραγματικής επιφάνειας από την ιδανική είναι μεγάλες ή μικρές, αντίστοιχα. Οι ανώμαλες επιφάνειες έχουν πιο υψηλούς συντελεστές τριβής και φθείρονται πιο γρήγορα σε σχέση με τις λείες.

Η τραχύτητα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του τρόπου αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον του. Αποτελεί κριτήριο απόδοσης ενός εξαρτήματος μηχανής, δεδομένου ότι ανωμαλίες στην επιφάνεια μπορούν να σχηματίζουν περιοχές πυρήνωσης για ρωγμές ή διάβρωση. Ωστόσο, μεγαλύτερη τραχύτητα συνεπάγεται και καλύτερη πρόσφυση. Τις περισσότερες φορές θεωρείται ανεπιθύμητη όμως είναι δαπανηρό και δύσκολο να ελεγχθεί κατά την κατασκευή ενός εξαρτήματος.

5.7.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΡΑΧΥΜΕΤΡΟΥ

Ένα διαμάντι, μία γραφίδα, διέρχεται από την επιφάνεια του δείγματος, της οποίας απαιτείται ο υπολογισμός της τραχύτητας και ένα πιεζοηλεκτρικό καταγράφει όλες τις κατακόρυφες κινήσεις. Οι κορυφές και οι κοιλάδες που καταγράφονται, μετατρέπονται σε μία γνωστή τιμή μιας δεδομένης παραμέτρου. Από τις παραμέτρους της τραχύτητας, η πιο εύκολη να μετρηθεί και η πιο αποτελεσματική στην μέτρηση της τραχύτητας της επιφάνειας είναι η παράμετρος R_a , που ουσιαστικά είναι ο αριθμητικός μέσος όρος της τραχύτητας.

Στην παρούσα εργασία η τραχύτητα του αρχικού δοκιμίου εργαλειοχάλυβα και των αποθεμάτων μετρήθηκε με ψηφιακή συσκευή μέτρησης τραχύτητας τύπου DIAVITE DT-100, του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Η ψηφιακή συσκευή διαθέτει ανιχνευτή τραχύτητας με ακίδα που μετακινείται πάνω στην επιφάνεια και εκτυπωτή (Σχήμα 5.6).



Σχήμα 5.6: Ψηφιακή συσκευή τραχυμέτρησης δοκιμίων

5.8 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Τα πειράματα διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

5.8.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Για την πραγματοποίηση των πειράματων διάβρωσης χρησιμοποιήθηκαν περίπου 200 mL διαλύματος χλωριούχου νατρίου (NaCl) 3.5 % w/w. Το διάλυμα του NaCl παρασκευάστηκε στο εργαστήριο και η συστασή του επιλέχθηκε να είναι τέτοια ώστε να προσομοιάζει τη σύσταση του θαλασσινού νερού.

Οι ιδιότητες του ηλεκτρολυτικού διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτροχημικές δοκιμές δίνονται στο Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5: Ιδιότητες ηλεκτρολυτικού διαλύματος NaCl

Υδατικό Διάλυμα NaCl		
% Συγκέντρωση κατά βάρος	Αγωγιμότητα (mS/cm)	Όγκος (mL)
3.5	52.20	200

Η ενεργή επιφάνεια κάθε δοκιμίου που υποβλήθηκε σε διάβρωση είχε διαστάσεις (Πίνακας 5.6):

Πίνακας 5.6: Διαστάσεις ενεργής επιφάνειας δοκιμίων

ΔΟΚΙΜΙΑ Νο 1-7		ΔΟΚΙΜΙΑ 8-10	
μήκος	4.50 cm	μήκος	5.90 cm
πλάτος	4.50 cm	πλάτος	3.60 cm
ύψος	0.70 cm	ύψος	0.60 cm

Επιλέχθηκαν αυτές οι διαστάσεις ενεργής επιφάνειας για τα δοκίμια έτσι ώστε η παράμετρος αυτή να είναι ίδια για όλα τα πειράματα διάβρωσης. Η συνολική ενεργή επιφάνεια που υποβλήθηκε στο πείραμα διάβρωσης ήταν : $A_{\text{συνολική}} = 46.80 \text{ cm}^2$.

Το υπόλοιπο μέρος της επιφάνειας του δοκιμίου που δεν «συμμετείχε» στο πείραμα της διάβρωσης, αφού επικαλύφθηκε με ενισχυμένο βερνίκι στη συνέχεια μονώθηκε κατάλληλα με ταινία (Σχήμα 5.7). Αυτό έγινε με σκοπό όλα τα δοκίμια να έχουν ίση ενεργή επιφάνεια στο πείραμα διάβρωσης. Δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στη μόνωση του κάτω μέρους του δοκιμίου, το οποίο επειδή είχε κοπεί προηγουμένως στο μηχανουργείο, δεν είχε πλέον επίστρωμα κράματος ψευδαργύρου-νικελίου, αλλά ήταν το υπόστρωμα του εργαλειοχάλυβα. Για το λόγο αυτό, αφού περάστηκε τρεις φορές με ενισχυμένο βερνίκι καλύφθηκε και αυτό με μαύρη μονωτική ταινία. Η ταινία ήταν απαραίτητη λόγω του ότι το βερνίκι ενώ έχει την ιδιότητα να απομονώνει και να προστατεύει την επιφάνεια από τη διάβρωση, υπάρχει πιθανότητα να χάσει ή να μειωθεί αυτή η ιδιότητά του όταν παραμένει μέσα στον ηλεκτρολύτη για αρκετή ώρα.



Σχήμα 5.7: Προετοιμασία επιφάνειας δοκιμίου πριν το πείραμα διάβρωσης

5.8.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ

Για τις ποτεσιοδυναμικές μετρήσεις (δοκιμές *Tafel*) χρησιμοποιήθηκε συσκευή ηλεκτροχημικής πόλωσης GAMRY CMS 100 και ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων, όπου το επιμεταλλωμένο δοκίμιο ήταν το στατικό ηλεκτρόδιο εργασίας (*WE*). Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (*RE*) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Ag/AgCl και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (*AE*) σύρμα πλατίνας (Σχήμα 5.8). Όλες οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε αεριζόμενο υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% w/w. Ο όγκος του ηλεκτρολύτη ήταν 200 mL. Η καταγραφή και επεξεργασία των μετρήσεων έγινε μέσω του αντίστοιχου εμπορικού λογισμικού CMS 100.

Το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl χρησιμοποιείται σε μετρήσεις που γίνονται συνήθως σε θαλασσινό νερό όπου το διαβρωτικό περιβάλλον περιέχει χλωριόντα, αλλά και σε μελέτες ημιστοιχείων που περιέχουν ως ηλεκτρολύτη υδροχλωρικό οξύ. Το πρότυπο δυναμικό του ηλεκτροδίου στους 25°C είναι 0.222V.



Σχήμα 5.8: Διάταξη πειράματος διάβρωσης

5.8.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

Ο προσδιορισμός της αντοχής των αποθεμάτων σε διάβρωση έγινε με τη μέθοδο προεκβολής ευθειών *Tafel*, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4.5.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

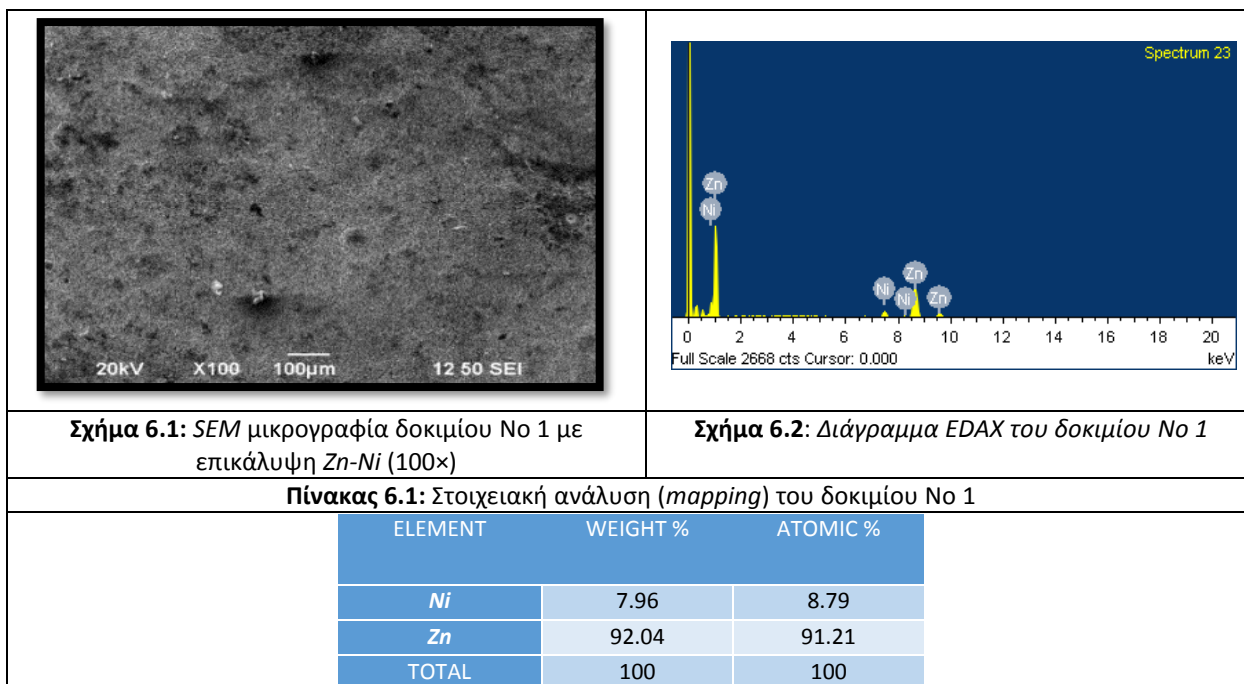
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στη μελέτη τόσο της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας όσο και των ιδιοτήτων αλλά και της συμπεριφοράς σε διάβρωση των παραγόμενων απλών και σύνθετων επικαλύψεων κράματος Zn-Ni με μικροσωματίδια ζirkονίας και με ή χωρίς προσθήκη βουτινοδιόλης.

6.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΜΙΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ EDAX

Εξετάστηκε η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμών με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Ελήφθησαν μικρογραφίες σε μεγέθυνση της επιφάνειας καθώς και σε κάθετες τομές των δοκιμών για τον υπολογισμό του μέσου πάχους της επιμετάλλωσης. Επιπλέον, έγινε στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια σάρωσης των δοκιμών (*mapping*) αλλά και σε μεμονωμένα σημεία (*spot analysis*) αυτής, ώστε να εκτιμηθεί τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά η χημική σύστασή της.

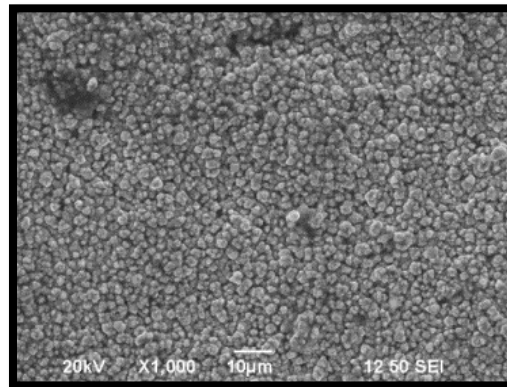
ΔΟΚΙΜΙΟ No 1 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3$)



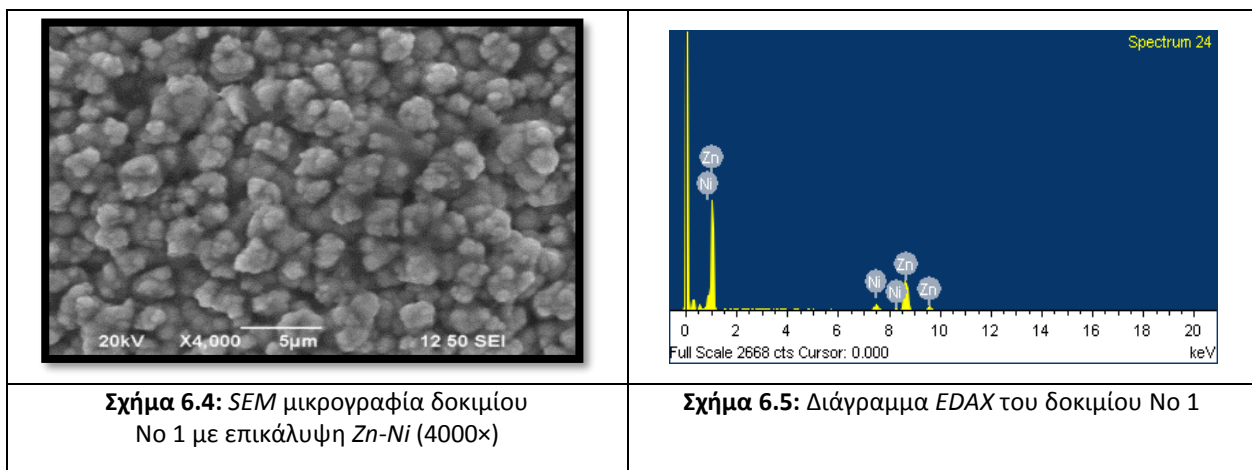
Στις SEM μικρογραφίες που περιγράφονται στα Σχήματα 6.1 και 6.3 δίνεται η μορφολογία της επιφάνειας του αποθέματος του δοκιμίου No 1 σε μεγέθυνση 100× και 1000×, αντίστοιχα. Η

στοιχειακή ανάλυση EDAX (Σχήμα 6.2) που πραγματοποιήθηκε στην επιφάνεια του δοκιμίου No 1, που περιγράφεται στο Σχήμα 6.1, και τα δεδομένα που συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1 έδειξαν ότι αυτή συνίσταται από τα στοιχεία *Zn* και *Ni* σε κατά βάρους ποσοστά περίπου 92.04% και 7.96 %, αντίστοιχα.

Στη SEM μικρογραφία του Σχήματος 6.3 η επιφάνεια χαρακτηρίζεται από παρόμοια κρυσταλλική υφή και μέγεθος κρυσταλλιτών, σαφή σαφή ένδειξη σχηματισμού κράματος μεταξύ των δύο μετάλλων, του τύπου Zn_xNi_y .



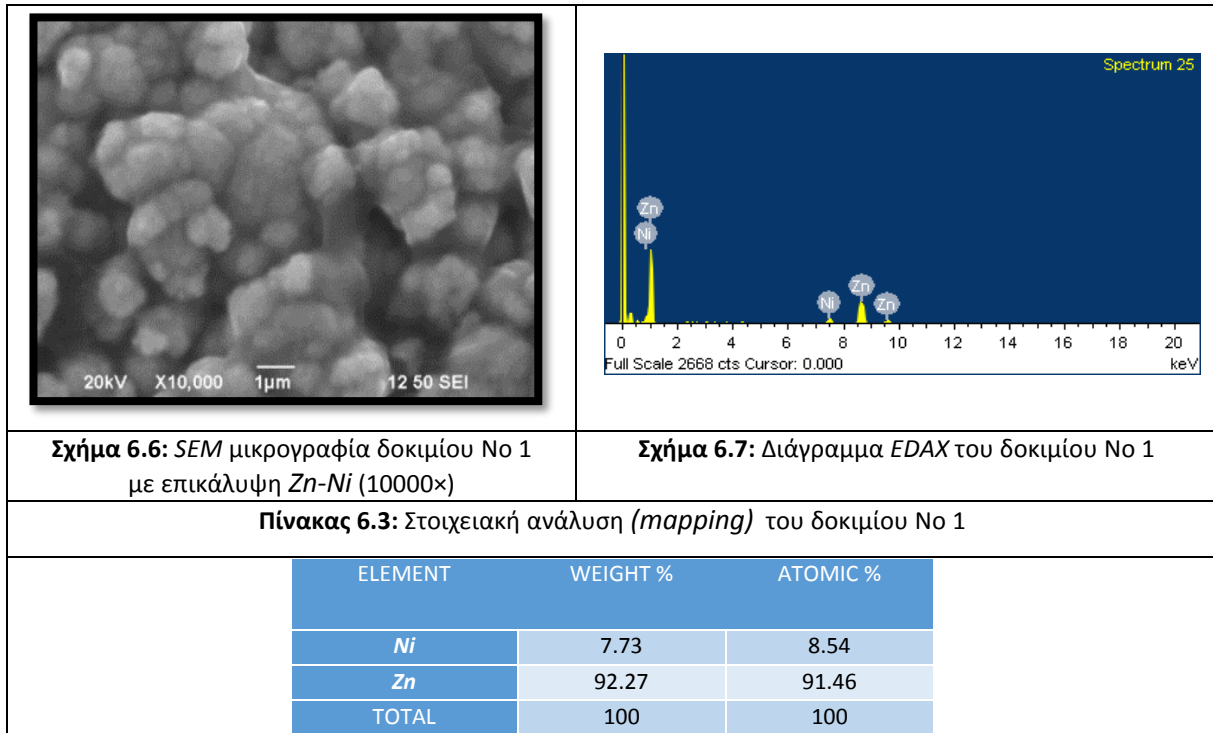
Σχήμα 6.3: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 1 με επικάλυψη Zn-Ni (1000×)



Πίνακας 6.2: Στοιχειακή ανάλυση (*mapping*) του δοκιμίου No 1

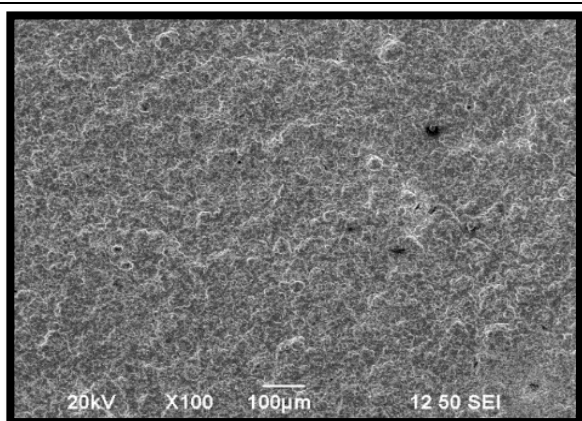
	ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %
	<i>Ni</i>	7.14	7.89
	<i>Zn</i>	92.86	92.11
	TOTAL	100	100

Στη SEM μικρογραφία που περιγράφεται στο Σχήμα 6.4 δίνεται η μορφολογία της επιφάνειας του αποθέματος του δοκιμίου No 1 σε μεγέθυνση 4000×. Εδώ διακρίνει κανείς την ομοιομορφία στο μέγεθος και την υφή των κρυστάλλων του κραματικού αποθέματος, ένδειξη της ομοιογένειας του σχηματιζόμενου κράματος ψευδαργύρου-νικελίου. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της SEM-EDAX ανάλυσης που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.5 και στον Πίνακα 6.2.

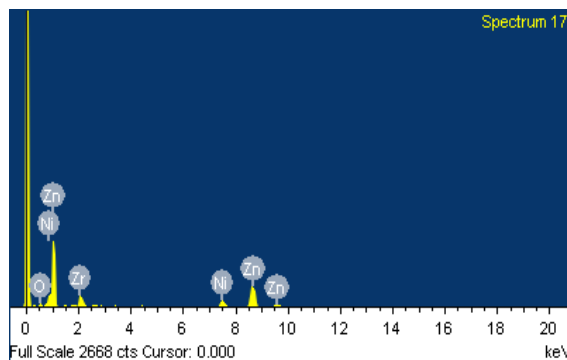


Στη SEM μικρογραφία που περιγράφεται στο Σχήμα 6.6 φαίνεται λεπτομέρεια της επιφάνειας του δοκιμίου No 1 σε μεγέθυνση 10000× ενώ στο Σχήμα 6.7 και στον Πίνακα 6.3 δίνονται τα στοιχεία της SEM-EDAX ανάλυσης.

ΔΟΚΙΜΙΟ No 2 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2$)



Σχήμα 6.8: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 2 με επικάλυψη Zn-Ni (100×)



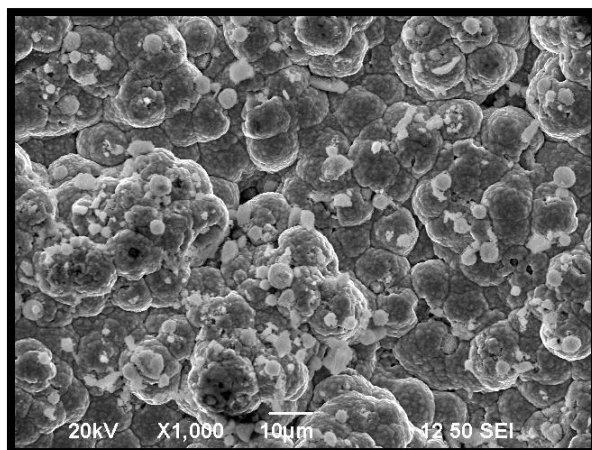
Σχήμα 6.9: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 2

Πίνακας 6.4 :Στοιχειακή ανάλυση (*mapping*) του δοκιμίου No 2

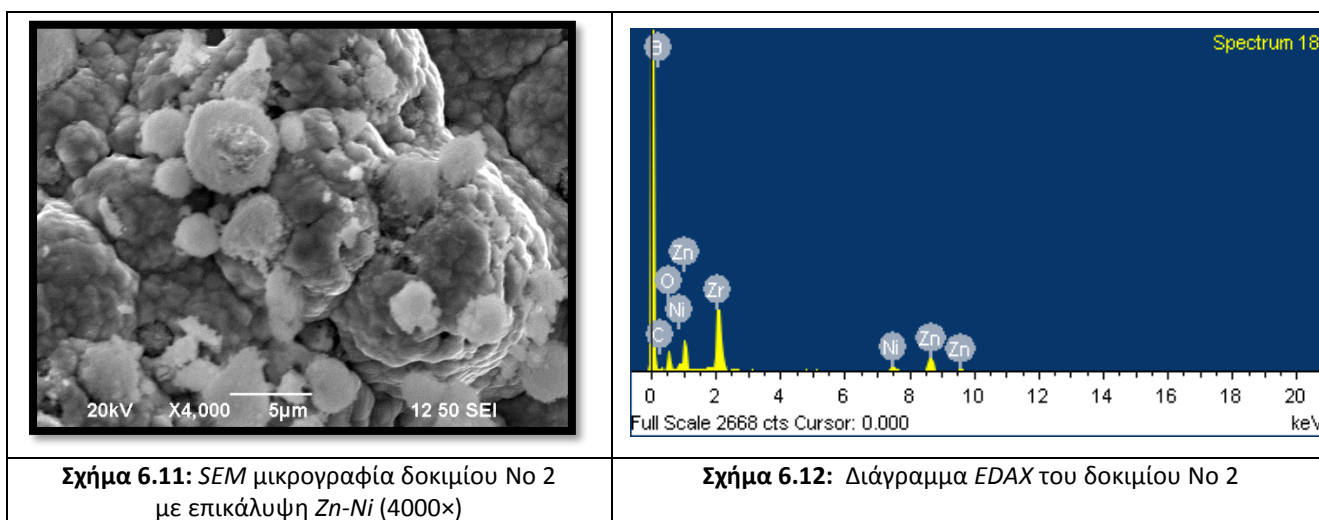
ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %
O	7.22	24.67
Ni	8.83	8.23
Zn	70.82	59.23
Zr	13.13	7.87
TOTAL	100	100

Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 6.8 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No 2, το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη κράματος Zn-Ni/ZrO₂ (100×). Η επιφάνεια του δοκιμίου No 2, όπως περιγράφεται από τη SEM μικρογραφία (Σχήμα 6.8) έχει διαφορετική δομή από αυτή του δοκιμίου No 1 (Σχήμα 6.1). Στο Σχήμα 6.10 περιγράφεται η μορφολογία της επιφάνειας της σύνθετης κραματικής επικάλυψης (1000×). Διαπιστώνει κανείς την παρουσία των συναποτιθέμενων σωματιδίων (λευκού χρώματος σφαιρίδια), τα οποία έχουν αποτεθεί επιλεκτικά στις έδρες των κρυστάλλων. Από τη σύγκριση των μικρογραφιών των Σχημάτων 6.3 (1000×) και 6.10 (1000×) που περιγράφουν τη μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων No 1 και 2 αντίστοιχα, διαπιστώνεται η διαφορετικότητα τόσο στη δομή της κραματικής μήτρας λόγω της συναπόθεσης των σωματιδίων μικροζιρκονίας εντός αυτής όσο και στο μέγεθος των κρυστάλλων.

Τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX (Σχήμα 6.9, Πίνακας 6.4) που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια της μικρογραφίας (Σχήμα 6.8) αποδεικνύουν την συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας αφού εμφανίζονται και κορυφές Zr και O στο σχετικό διάγραμμα. Στον Πίνακα του Σχήματος 6.2.13 δίνονται τα εκατοστιαία ποσοστά κατά βάρος των στοιχείων, όπου το ποσοστό 13.13% κ.β. του Zr είναι ιδιαίτερα υψηλό. Αποδεικνύεται λοιπόν, ότι στις συνθήκες που παρασκευάστηκε το δοκίμιο No 2, ευνοείται η ενσωμάτωση των μικροσωματιδίων ζιρκονίας στη μήτρα Zn-Ni. Αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι παρατηρείται αύξηση του ποσοστού κατά βάρους του νικελίου στο κράμα (κατά 1.5% περίπου) σε σχέση με το δοκίμιο No 1.



Σχήμα 6.10: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 2 με επικάλυψη Zn-Ni (1000x)



Σχήμα 6.11: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 2 με επικάλυψη Zn-Ni (4000x)

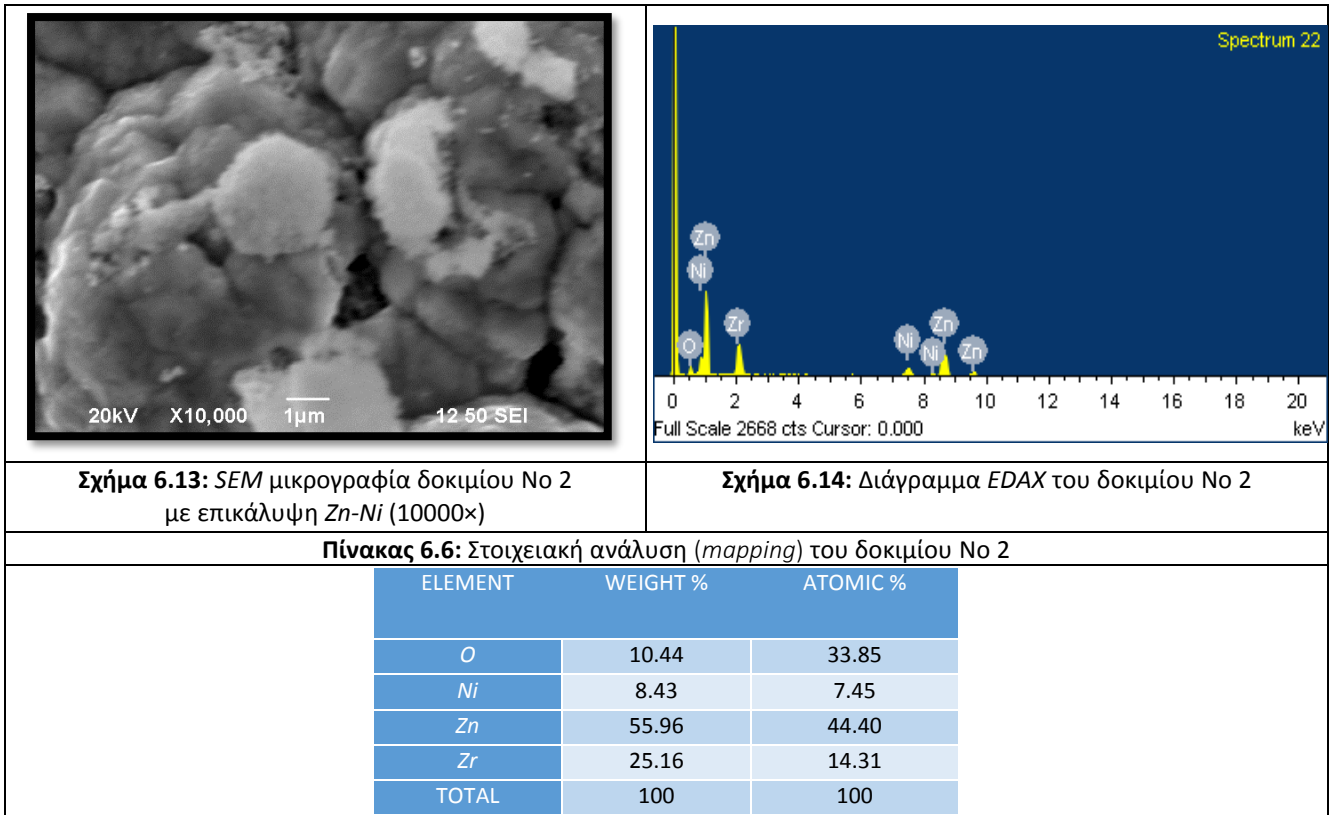
Σχήμα 6.12: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 2

Πίνακας 6.5: Στοιχειακή ανάλυση (*mapping*) του δοκιμίου No 2

ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %
O	10.44	52.98
Ni	8.43	2.18
Zn	55.96	10.51
Zr	22.16	34.33
TOTAL	100	100

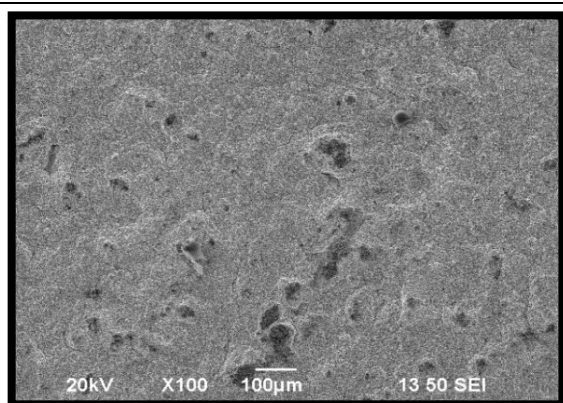
Η SEM μικρογραφία περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No 2 με επικάλυψη κράματος Zn-Ni/ZrO₂ (4000x) σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Η δομή της επικάλυψης φαίνεται ιδιαίτερα συμπαγής και μεγαλοκρυσταλλική, τύπου «cauliflower» (λευκοκράμβη). Οι ανοιχτόχρωμες κουκίδες αντιστοιχούν στα μικροσωματίδια ζirkονίας που έχουν συναποτεθεί στη κραματική μήτρα και όπως προαναφέρθηκε κυρίως στις έδρες και τα όρια των κρυστάλλων της. Διαπιστώνει κανείς τη σχετικά ομοιόμορφη διασπορά τους, καθώς και το ότι είναι, ως επί το πλείστον, σε μορφή μεμονωμένων σωματιδίων και δε δημιουργούν συσσωματώματα, παρόλο που δεν έχει προστεθεί διασπορέας στο ηλεκτρολυτικό λουτρό απόθεσης. Από τα δεδομένα της EDAX ανάλυσης που δίνονται στο Σχήμα 6.12 και στον Πίνακα 6.5 φαίνεται το υψηλό ποσοστό συναπόθεσης (%κ.β. Zr = 22.16) στην περιοχή της επιφάνειας που περιγράφεται στο Σχήμα 6.11. Και στην περίπτωση αυτή το ποσοστό του νικελίου

είναι ελαφρώς αυξημένο σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δεδομένα στο δοκίμιο No 1, το οποίο αφορά στο απλό κράμα Zn-Ni.

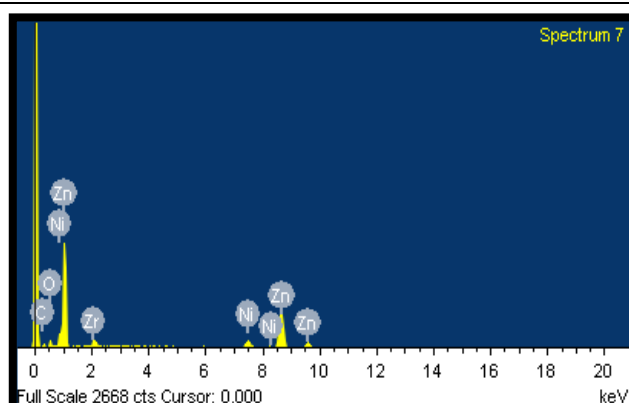


Το Σχήμα 6.13 δίνει λεπτομέρεια της επιφάνειας (10000×) του δοκιμίου No 2. Η EDAX ανάλυση επιβεβαιώνει και στην περιοχή αυτή της επιφάνειας το εξαιρετικά υψηλό ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων ZrO_2 που προσεγγίζει το 25.16% κ.β. ως προς το Zr (Σχήματα 6.14, Πίνακας 6.6).

ΔΟΚΙΜΙΟ No 3 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2 + 5mmol/L BD$)



Σχήμα 6.15: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni (100x)



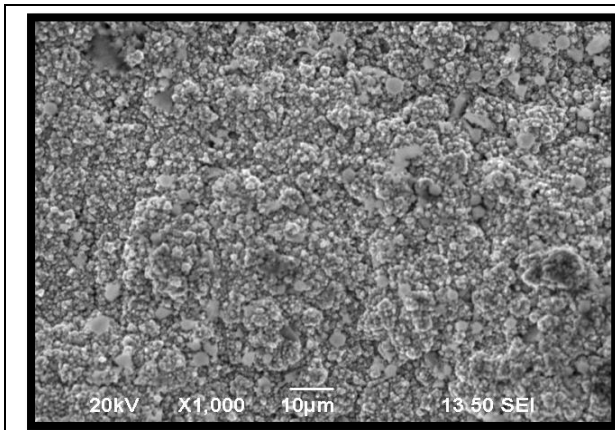
Σχήμα 6.16: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 3

Πίνακας 6.7: Στοιχειακή ανάλυση (*mapping*) του δοκιμίου No 3

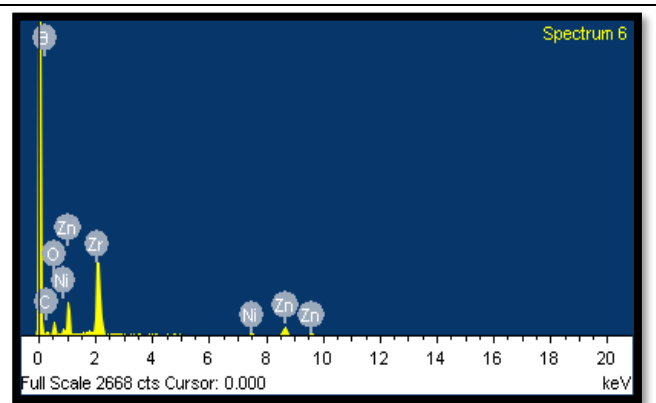
ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %
C	8.50	29.35
O	6.71	17.40
Ni	6.70	4.73
Zn	72.42	45.94
Zr	5.67	2.58
TOTAL	100	100

Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 6.15 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No 3, το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη κράματος Zn-Ni/ZrO₂ (100x) με προσθήκη 5 mmol/L βουτινοδιόλης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η επιφάνεια του δοκιμίου No 3, όπως περιγράφεται από τις SEM μικρογραφίες που παρατίθενται έχει τελείως διαφορετική δομή από την αντίστοιχη των δοκιμίων No 1 και 2. Στο δοκίμιο No 3 οι κρύσταλλοι της κραματικής μήτρας είναι σαφώς μικρότεροι γεγονός που αποδίδεται στην δράση της βουτινοδιόλης, η προσθήκη της οποίας -όπως είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία και επιβεβαιώνεται και εδώ- δημιουργεί σφάλματα κρυσταλλικής δομής και οδηγεί σε μικροκρυσταλλική δομή.

Από τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX (Σχήμα 6.16, Πίνακας 6.7) που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια της μικρογραφίας (Σχήμα 6.15) αποδεικνύεται η συνύπαρξη των στοιχείων Zn, Ni, Zr, O και C στην παρασκευασθείσα επικάλυψη, με το στοιχείο άνθρακα να οφείλεται την παρουσία του στο οργανικό πρόσθετο. Εδώ παρατηρεί κανείς (Πίνακας 6.7) ότι η προσθήκη της βουτινοδιόλης (% κ.β C =8.50), η οποία είναι γνωστό ότι εγκλείεται στα όρια των κρυστάλλων, περιορίζει σημαντικά το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων ZrO₂ στη κραματική μήτρα (% κ.β Zr =5.67), σε σύγκριση με τα δεδομένα του δοκιμίου No 2, και φαίνεται να δρα ανταγωνιστικά ως προς αυτά. Επίσης παρατηρείται και μείωση του ποσοστού του στοιχειακού νικελίου στην επικάλυψη αυτή.



Σχήμα 6.17 : SEM μικρογραφία δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni (1000×)



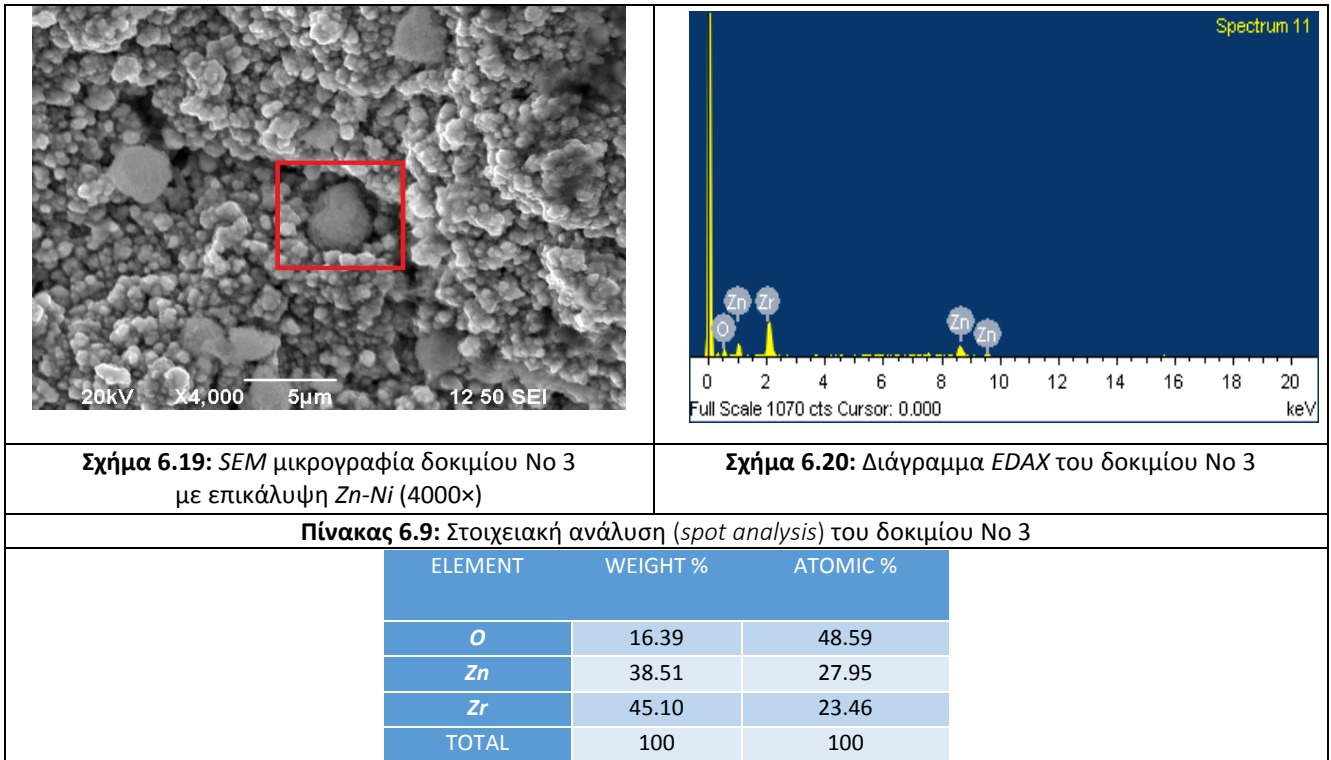
Σχήμα 6.18: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 3

Πίνακας 6.8: Στοιχειακή ανάλυση (*mapping*) του δοκιμίου No 3

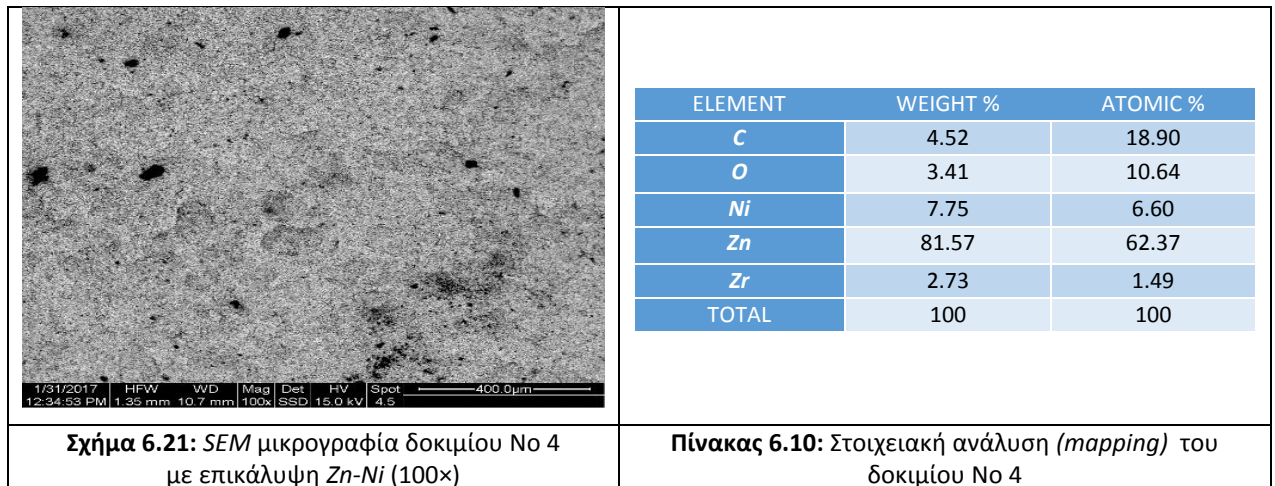
	ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %
	C	12.11	39.06
	O	5.12	12.40
	Ni	7.04	4.65
	Zn	69.83	41.39
	Zr	5.90	2.51
	TOTAL	100	100

Στη SEM μικρογραφία του Σχήματος 6.17 (1000×) φαίνεται η μικροκρυσταλλική δομή του σύνθετου αποθέματος και διακρίνονται ομοιόμοφα διασπαρμένα σε όλη την επιφάνεια τα σωματίδια ζirkονίας. Και στην περίπτωση αυτή (Σχήμα 6.18, Πίνακας 6.8) το ποσοστό του συναποτιθέμενων σωματιδίων είναι μειωμένο (% κ.β Zr = 5.90) ενώ έχει αυξηθεί το ποσοστό του εγκλεισμένου προσθέτου (% κ.β C = 12.11) στη κραματική μήτρα.

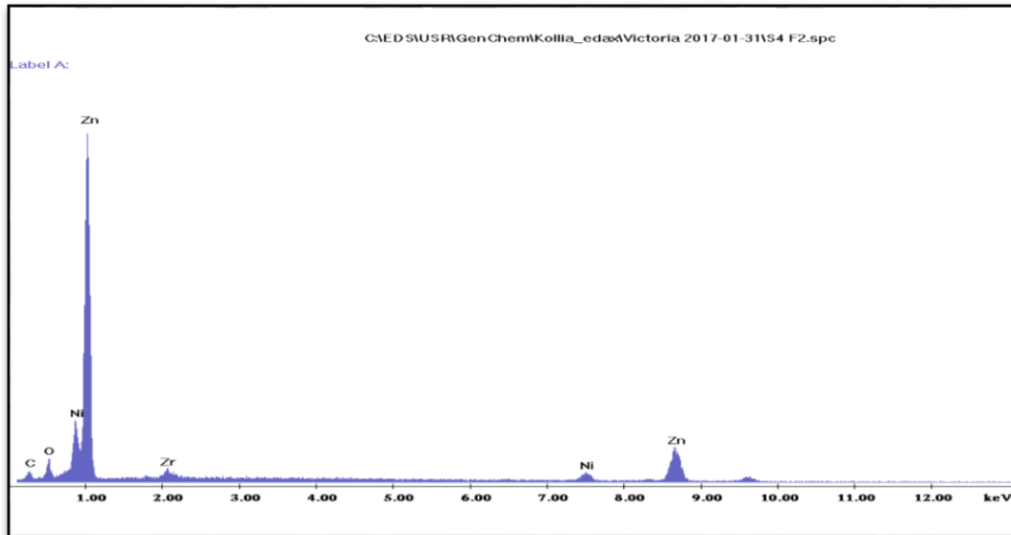
Στο Σχήμα 6.19 περιγράφεται η επιφάνεια του δοκιμίου No 3 (4000×) όπου διακρίνονται μονοδιασπαρμένα τα σωματίδια ζirkονίας, μέσης διαμέτρου μικρότερης των 5 µm. Η σημειακή ανάλυση EDAX (Σχήμα 6.20, Πίνακας 6.9) που έγινε σε ανοιχτόχρωμο σφαιρίδιο επιβεβαίωσε ότι πρόκειται για σωματίδιο ζirkονίας (% κ.β Zr = 45.10).



ΔΟΚΙΜΙΟ No 4 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2 + 10 mmol/L BD$)

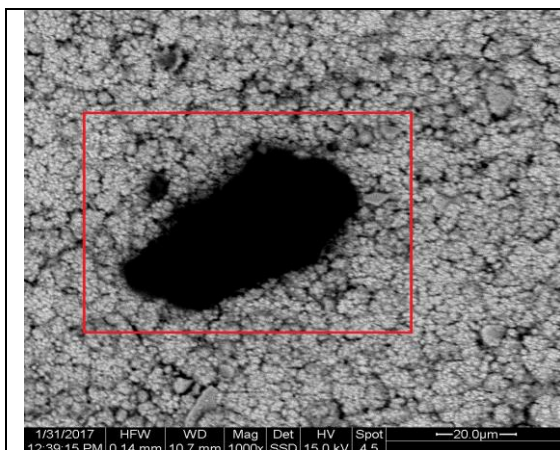


Στη SEM μικρογραφία του του Σχήματος 6.2.21 παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No 4 που αφορά σε σύνθετη επικάλυψη κράματος Zn-Ni/ZrO₂ (100×) με παρουσία 10 mmol/L βουτινοδιόλης. Διαπιστώνει κανείς τη μικροκρυσταλλική δομή του δοκιμίου ενώ διακρίνεται και τοπικά η παρουσία σκουρόχρωμων περιοχών. Από τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX (Σχήμα 6.22, Πίνακας 6.10) αποδεικνύεται η παρουσία τόσο των σωματιδίων μικροζirkονίας όσο και της βουτινοδιόλης στην κραματική μήτρα. Παρατηρείται όμως περαιτέρω μείωση του ποσοστού συναπόθεσης (% κ.β Zr = 2.73) με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου στο λουτρό από 5 στα 10 mmol/L, από τη σύγκριση των αντίστοιχων δεδομένων που προκύπτουν από το δοκίμιο No 3. Επιβεβαιώνεται ακόμα μία φορά η υπόθεση που αναπτύχθηκε προηγουμένως περί ανταγωνιστικής δράσης του προσθέτου έναντι των σωματιδίων ζirkονίας.



Σχήμα 6.22: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 4

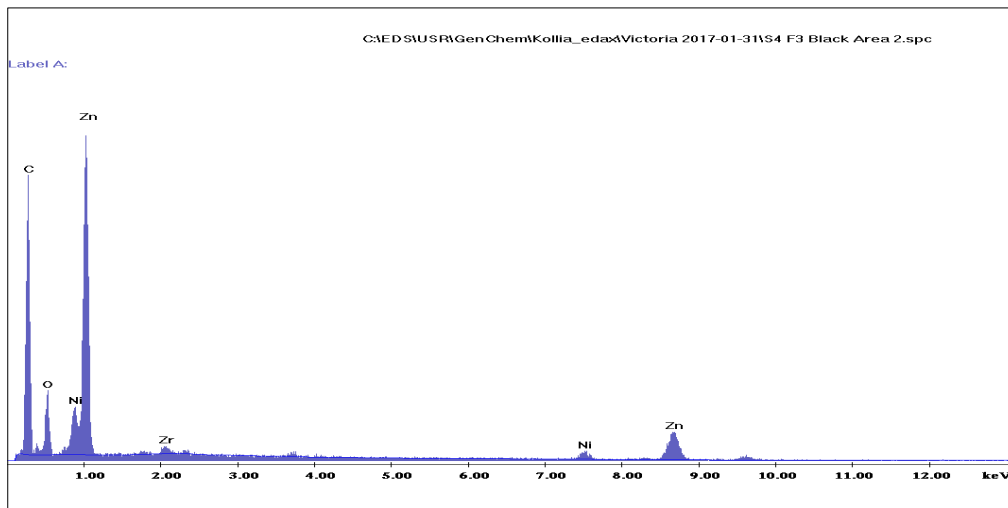
Όπως φαίνεται στη SEM μικρογραφία (Σχήματα 6.23) το κράμα εμφανίζει ιδιαίτερα μικροκρυσταλλική δομή τύπου “cauliflower”. Από τη σημειακή ανάλυση EDAX (Πίνακα 6.11, Σχήμα 6.24), η οποία πραγματοποιήθηκε στην σκουρόχρωμη περιοχή του Σχήματος 6.23 διαπιστώνεται η παρουσία εξαιρετικά υψηλού ποσοστού στοιχειακού άνθρακα (% κ.β C = 45.03), το οποίο κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στη βουτινοδιόλη που έχει προστεθεί στο διάλυμα. Επιβεβαιώνεται και εδώ η ριζική μείωση του ποσοστού της συναποτιθέμενης ζirkονίας (%κ.β. Zr = 1.21) τοπικά, η οποία οφείλεται στην αύξηση της ποσότητας της βουτινοδιόλης, η οποία έχει διπλασιαστεί σε σχέση με αυτή του δοκιμίου No 3. Αποδεικνύεται ότι η παρουσία της βουτινοδιόλης αναστέλλει την συναπόθεση της σωματιδίων ZrO₂ στη κραματική μήτρα ενώ ταυτόχρονα συμβάλλει στη μικροκρυσταλλικότητα του Zn-Ni.



Σχήμα 6.23: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 4 με επικάλυψη Zn-Ni (1000x)

ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %
C	45.03	75.24
O	8.26	10.36
Ni	4.49	1.54
Zn	41.01	12.59
Zr	1.21	0.27
TOTAL	100	100

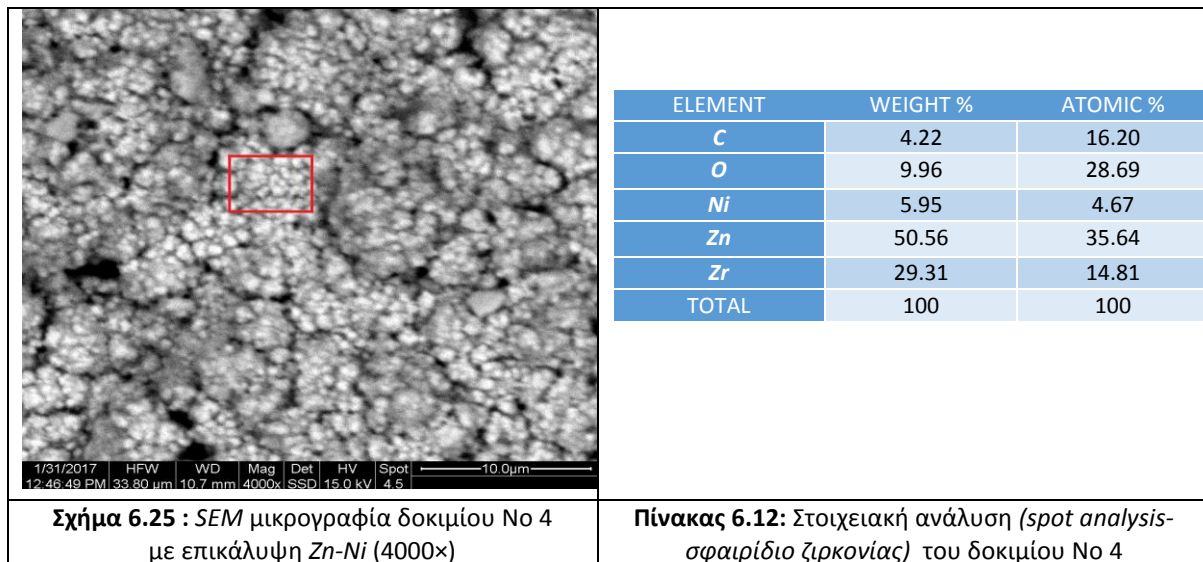
Πίνακας 6.11: Στοιχειακή ανάλυση (spot analysis) του δοκιμίου No 4



Σχήμα 6.24: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 4

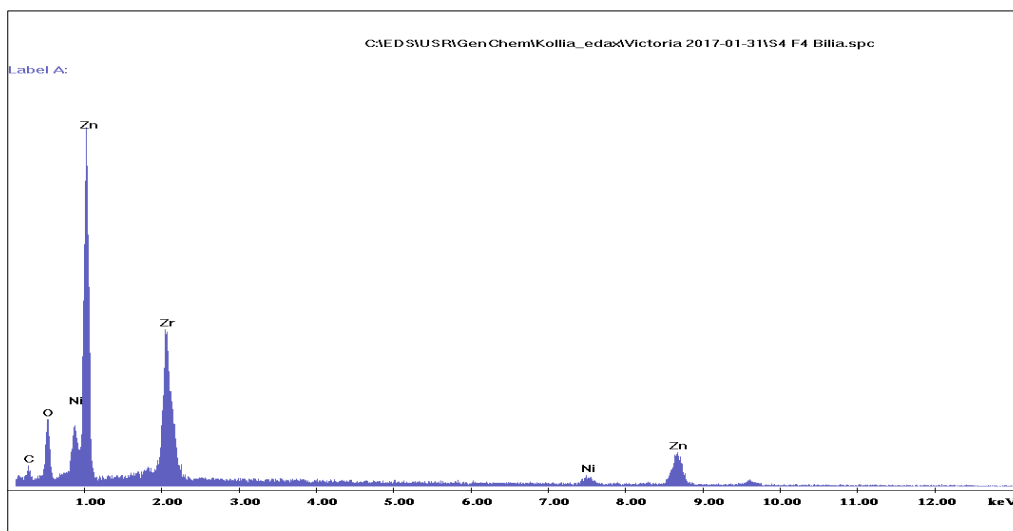
Στη SEM μικρογραφία (4000x) που ακολουθεί (Σχήμα 6.25) παρουσιάζεται η μικροδομή του κράματος και τα δεδομένα της στοιχειακής ημιποσοτικής ανάλυσης EDAX (Σχήμα 6.26, Πίνακας 6.12) που πραγματοποιήθηκε σε μία μικρή περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου που περιβάλλει ένα λευκόχρωμο σφαιρικό σωματίδιο, ταυτοποιούν την παρουσία των μικροσωματιδίων ζirkονίας εντός της κραματικής μήτρας. Συγκεκριμένα, το %κ.β. Zr, σε αυτή τη περιοχή, ισούται με 29.31.

Λεπτομέρεια της επιφάνειας (8000x) του δοκιμίου No 4 παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.27 όπου διακρίνονται τα σωματίδια ZrO_2 (ανοικτόχρωμες κουκίδες) διάσπαρτα στις έδρες των κρυστάλλων της κραματικής μήτρας.

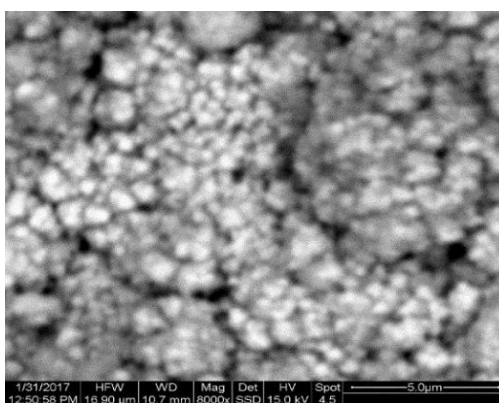


Σχήμα 6.25 : SEM μικρογραφία δοκιμίου No 4 με επικάλυψη Zn-Ni (4000x)

Πίνακας 6.12: Στοιχειακή ανάλυση (spot analysis-σφαιρίδιο ζirkονίας) του δοκιμίου No 4

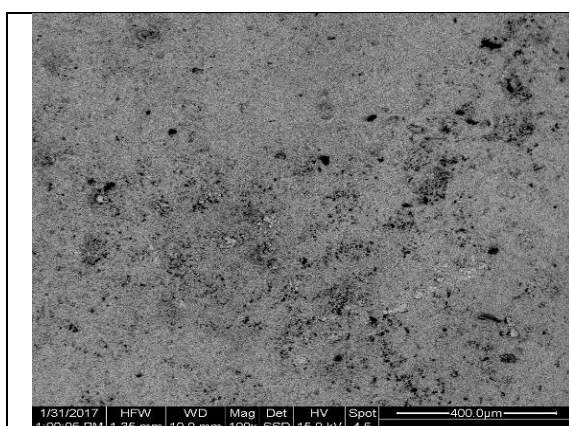


Σχήμα 6.26: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου Νο 4



Σχήμα 6.27: SEM μικρογραφία δοκιμίου Νο 4 με επικάλυψη Zn-Ni (8000x)

ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 5 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2 + 15mmol/L BD$)



Σχήμα 6.28: SEM μικρογραφία δοκιμίου Νο 5 με επικάλυψη Zn-Ni (100x)

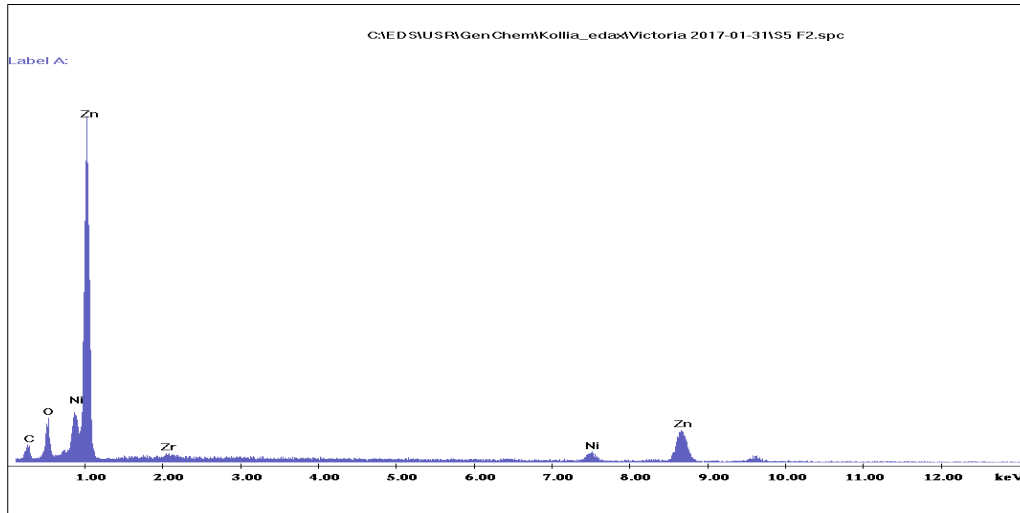
ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %
C	6.30	23.13
O	6.40	17.63
Ni	8.30	6.23
Zn	77.61	52.34
Zr	1.38	0.67
TOTAL	100	100

Πίνακας 6.13: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) του δοκιμίου Νο 5

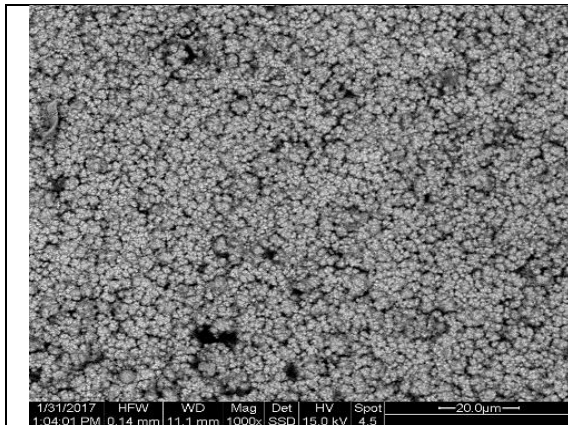
Στις SEM μικρογραφίες του στα Σχήματα 6.28, 6.30 και 6.32 παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 5, η οποία αφορά σε σύνθετη επικάλυψη κράματος Zn-Ni/ZrO₂ παρουσία 15 mmol/L βουτινοδιόλης, σε μεγεθύνσεις 100x, 1000x και 8000x, αντίστοιχα. Σε όλες τις

περιπτώσεις είναι εμφανής η μικροκρυσταλλική δομή του κράματος, όπως επίσης διακρίνεται η ύπαρξη σκουρόχρωμων περιοχών πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου, αριθμητικά εμφανώς αυξημένων ως προς το δοκίμιο No 4.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.29 και κυρίως στον Πίνακα 6.13 το επι τοις εκατό ποσοστό της συναποτιθέμενης ζirkονίας (%κ.β. Zr= 1.38) είναι μειωμένο και έχει σχεδόν υποδιπλασιαστεί, σε σχέση με αυτό (%κ.β. Zr= 2.73) που παρατηρήθηκε στο δοκίμιο No 4 (Πίνακας 6.10).



Σχήμα 6.29: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 5

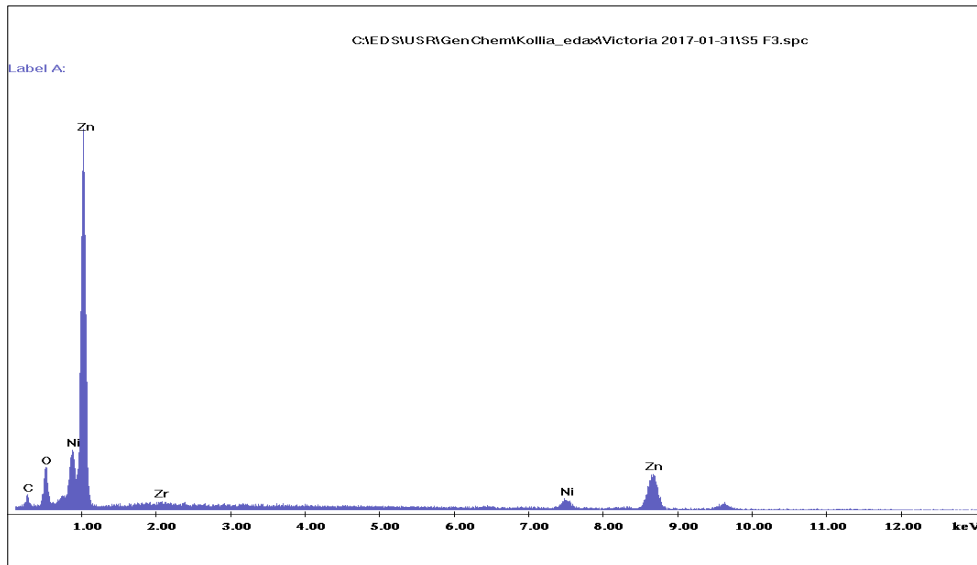


Σχήμα 6.30: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 5 με επικάλυψη Zn-Ni (1000x)

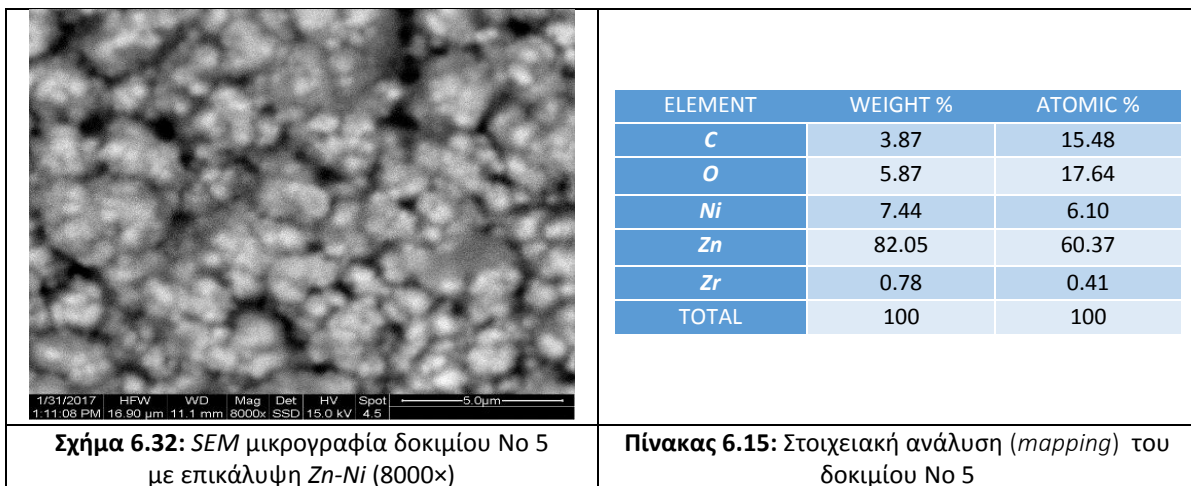
ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %
C	4.58	17.63
O	6.59	19.06
Ni	8.06	6.35
Zn	79.72	56.43
Zr	1.06	0.54
TOTAL	100	100

Πίνακας 6.14: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) του δοκιμίου No 5

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από τα δεδομένα EDAX που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.31 και Πίνακα 6.14 όπως επίσης στο Σχήμα 6.33 και Πίνακα 6.15. Η αύξηση της μεγέθυνσης της επιφάνειας επιβεβαιώνει το ιδιαίτερα μικρό ποσοστό συναποτιθέμενης ζirkονίας, μόλις 0.78 %κ.β. Zr, όσο περιορίζεται η περιοχή στην οποία πραγματοποιείται ημιοσοτική ανάλυση EDAX.

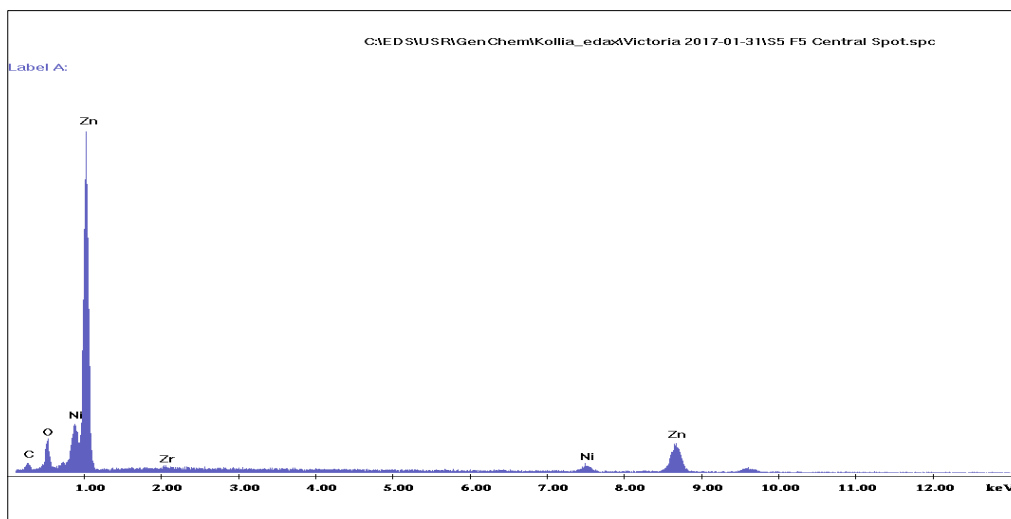


Σχήμα 6.31: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 5



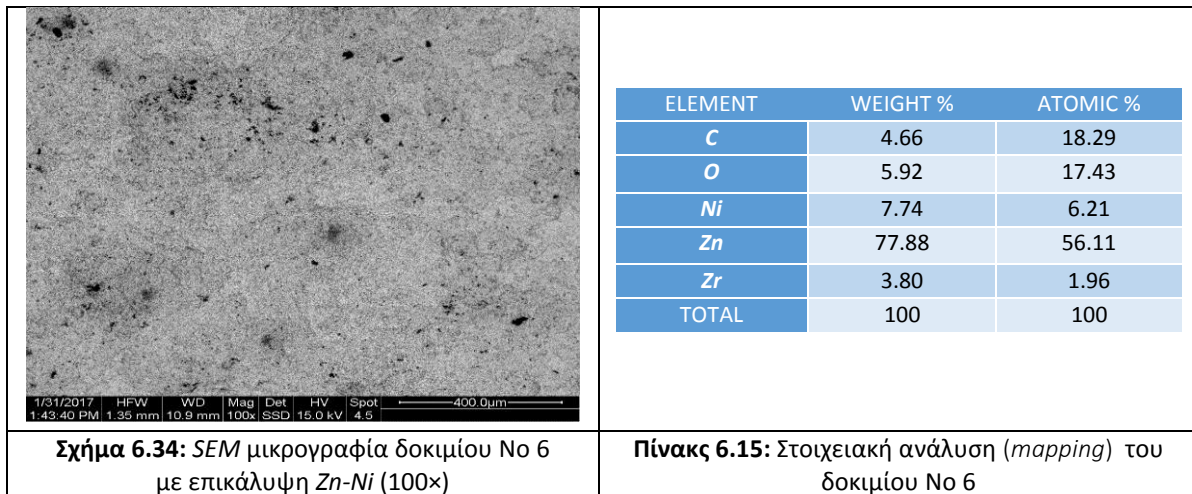
Σχήμα 6.32: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 5 με επικάλυψη Zn-Ni (8000x)

Πίνακας 6.15: Στοιχειακή ανάλυση (*mapping*) του δοκιμίου No 5



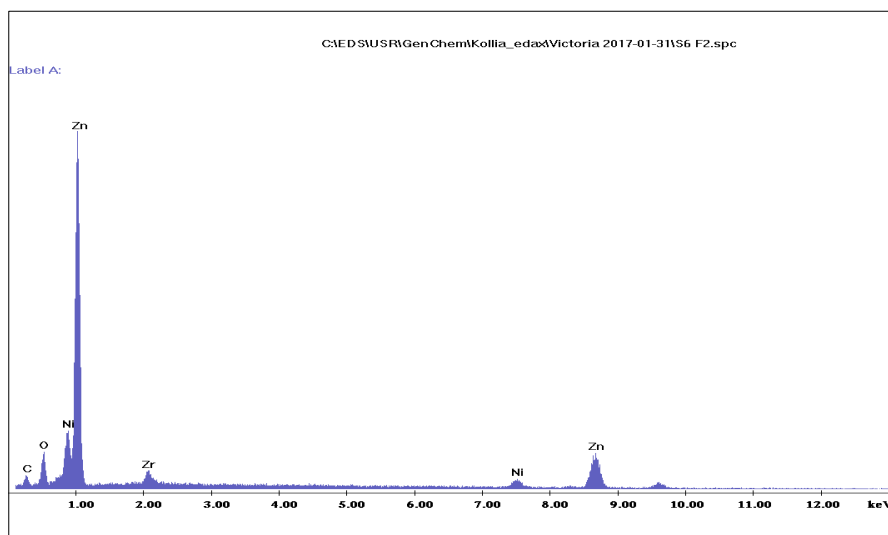
Σχήμα 6.33: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 5

ΔΟΚΙΜΙΟ No 6 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2 + 20 mmol/L BD$)

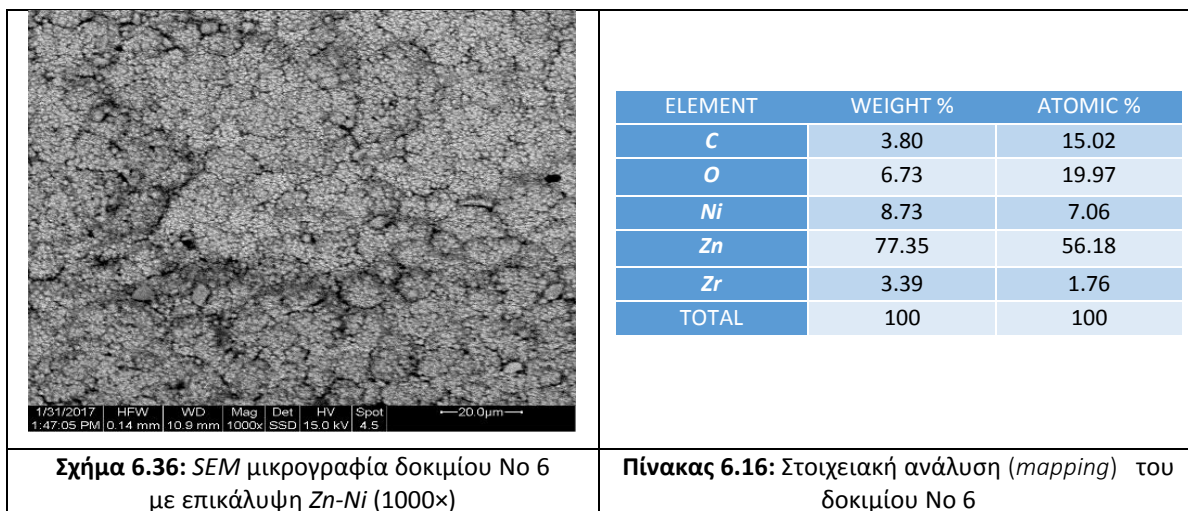


Στη SEM μικρογραφία που παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.34 φαίνεται η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No 6 που αφορά σε σύνθετη επικάλυψη κράματος Zn-Ni/ZrO₂ παρουσία 20 mmol/L βουτινοδιόλης στο λουτρό. Η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου αυτού προσομοιάζει με αυτήν του δοκιμίου No 5, δηλαδή περιέχει ανοιχτόχρωμες και σκουρόχρωμες περιοχές.

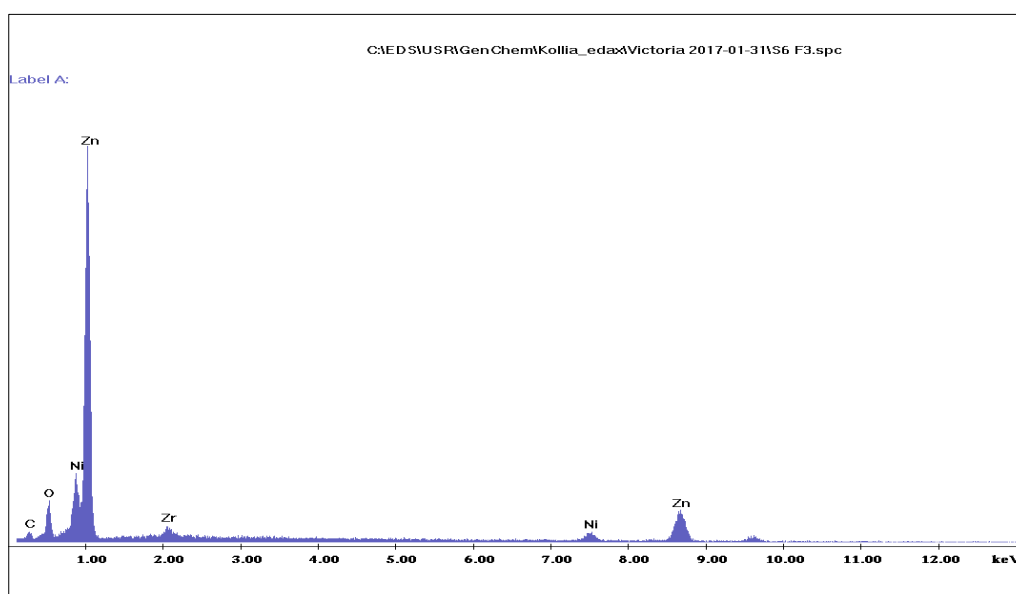
Από τα δεδομένα του Πίνακα 6.15 και του Σχήματος 6.35 προκύπτει ότι το επι τοις εκατό ποσοστό της ζirkονίας, εκφρασμένο ως %κ.β. Zr, που συναποτίθεται είναι αυξημένο (%κ.β. Zr=3.80) σε σχέση με τα δοκίμια No 4 (%κ.β. Zr=2.73) και No 5 (%κ.β. Zr= 1.38) στα οποία η συγκέντρωση της βουτινοδιόλης ήταν 10 και 15 mmol/L αντίστοιχα και σχεδόν τριπλασιάζεται σε σχέση με το ποσοστό ζirkονίας που εντοπίστηκε στο δοκίμιο No 5. Επίσης τα εκατοστιαία ποσοστά των στοιχείων άνθρακα, ψευδαργύρου και νικελίου κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα στα δοκίμια No 6 και 5.



Σχήμα 6.35: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 6

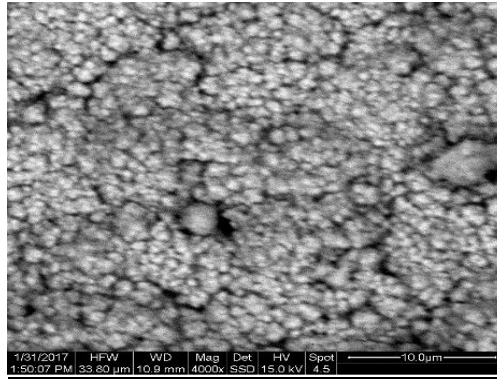


Στη παραπάνω SEM μικρογραφία (Σχήμα 6.36) είναι εμφανής η δομή τύπου “cauliflower” καθώς επίσης διαπιστώνει κανείς το πόσο συμπαγής και μικροκρυσταλλική είναι δομή του αποτιθέμενου κράματος.

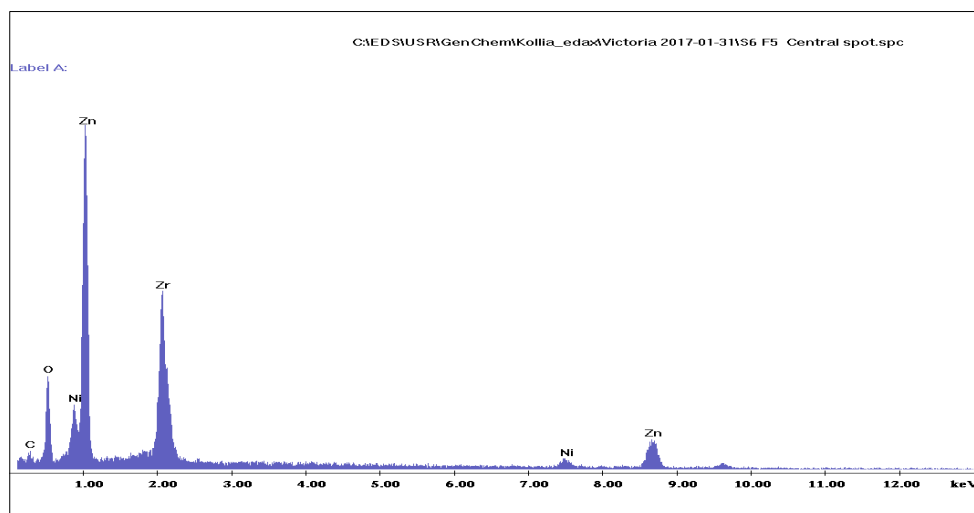
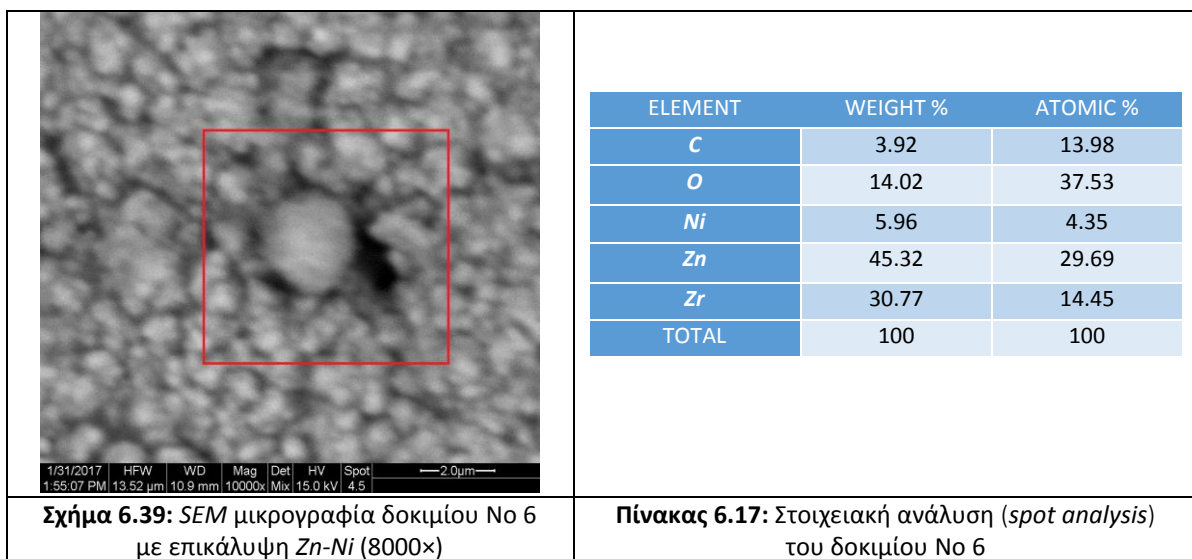


Σχήμα 6.37: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 6

Η συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας εντός της κραματικής μήτρας αποδεικνύεται από τα δεδομένα του Πίνακα 6.16 και του Σχήματος 6.37. Περαιτέρω απόδειξη αυτού αποτελεί η SEM μικρογραφία του Σχήματος 6.38 (4000×) όπου φαίνεται ο τρόπος που εγκλωβίζονται τα σωματίδια ζirkονίας μέσα στους κρυστάλλους της κραματικής μήτρας. Καλύτερη εικόνα έχει κανείς από τη παρατήρηση της μικρογραφίας του Σχήματος 6.39 (8000×) καθώς και από τα δεδομένα του Πίνακα 6.17 και του Σχήματος 6.40, όπου αποδεικνύεται ότι πρόκειται για σωματίδια ZrO_2 .

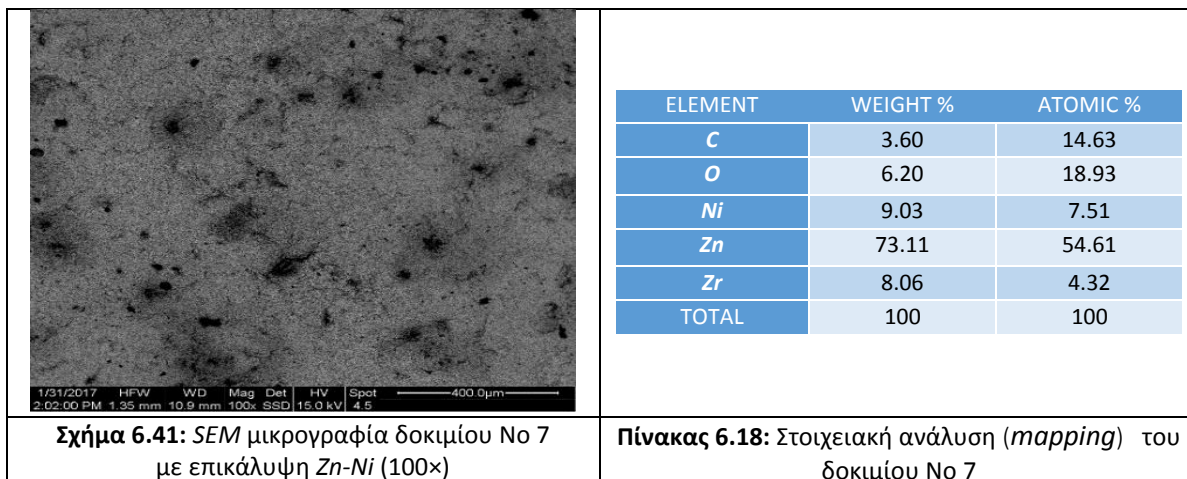


Σχήμα 6.38: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 6 με επικάλυψη Zn-Ni (4000x)

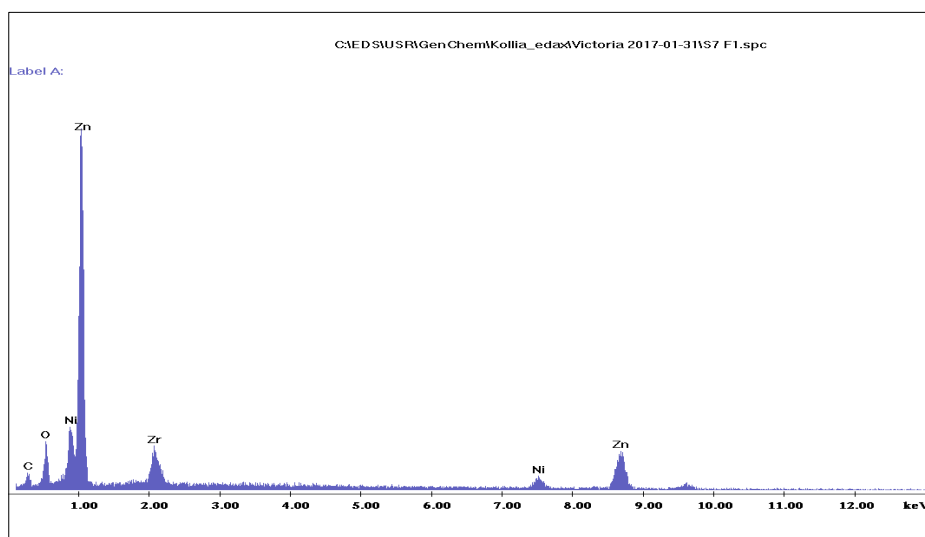


Σχήμα 6.40: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 6

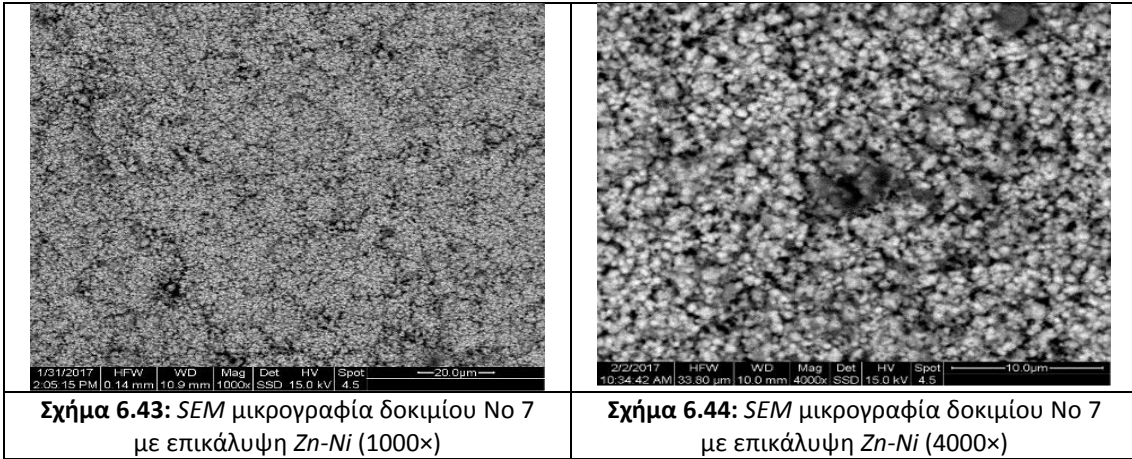
ΔΟΚΙΜΙΟ No 7 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:4 + 20g ZrO_2 + 5mmol/L BD$)



Το δοκίμιο No 7 αφορά σε σύνθετη επικάλυψη κράματος Zn-Ni/ZrO₂ με αναλογία $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:4$ και παρουσία 5 mmol/L βουτινοδιόλης στο λουτρό. Στη SEM μικρογραφία (Σχήμα 6.41, 100x) δίνεται η επιφάνεια του δοκιμίου στην επιφάνεια, η οποία χαρακτηρίζεται από σκουρόχρωμες και ανοιχτόχρωμες περιοχές. Από τα δεδομένα της ημιποσοτικής ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου και παρατίθενται στον Πίνακα 6.18 και Σχήμα 6.42 διαπιστώνεται ότι το εκατοστιαίο ποσοστό του νικελίου στο κράμα είναι αυξημένο και προσεγγίζει το 9.03%. Επίσης, το ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος της αποτιθέμενης ζιρκονίας στο κράμα, εκφρασμένο ως %κ.β. Zr, (%κ.β. Zr=8.06) είναι υψηλότερο σε σχέση με τα ποσοστά που παρατηρήθηκαν στα προηγούμενα δοκίμια που είχαν παρασκευαστεί παρουσία βουτινοδιόλης.



Σχήμα 6.42: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 7

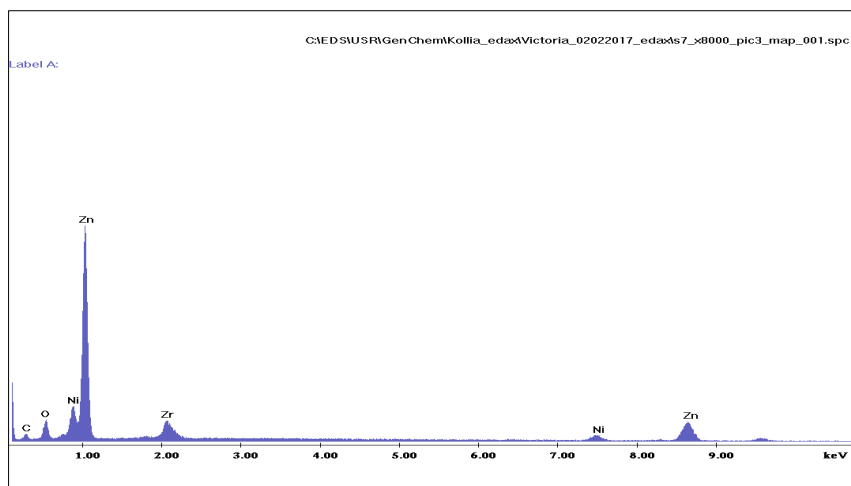


Στη SEM μικρογραφία του Σχήματος 6.43 διακρίνεται η ιδιαίτερα μικροκρυσταλλική δομή του κράματος. Επίσης στη SEM μικρογραφία του Σχήματος 6.44 τα σωματίδια της ζirkονίας (λευκού χρώματος σφαιρίδια) είναι διάσπαρτα σε όλη την επιφάνεια του κράματος και σε ορισμένες περιπτώσεις υπό τη μορφή συσσωματωμάτων.

Στη SEM μικρογραφία του Σχήματος 6.45 (8000×) φαίνεται σε λεπτομέρεια η μορφολογία της επιφάνειας της σύνθετης επικάλυψης Zn-Ni/ZrO₂. Διακρίνονται τυπικοί κρύσταλλοι της μεταλλικής μήτρας και τα σωματίδια να είναι ενσωματωμένα στα όρια και τις έδρες των κρυστάλλων.

Ο Πίνακας 6.19 και το Σχήμα 6.46 παρέχουν δεδομένα για τη στοιχειακή και εκατοστιαία σύσταση της περιοχής που υποδεικνύεται στο Σχήμα 6.45 (8000×). Επαληθεύεται η συναπόθεση υψηλών ποσοστών σωματιδίων ζirkονίας (%κ.β. Zr=8.45) στη μήτρα Zn-Ni, ενώ εμφανίζει πτωτική τάση το ποσοστό στοιχειακού νικελίου στο κράμα στην συγκεκριμένη περιοχή.

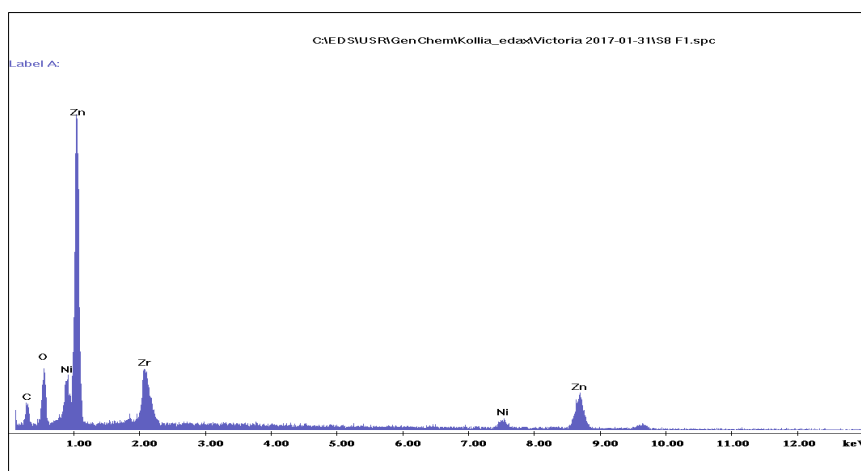
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ELEMENT</th> <th>WEIGHT %</th> <th>ATOMIC %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>4.16</td> <td>16.81</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>5.69</td> <td>17.26</td> </tr> <tr> <td>Ni</td> <td>5.86</td> <td>7.33</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>72.85</td> <td>54.11</td> </tr> <tr> <td>Zr</td> <td>8.45</td> <td>4.50</td> </tr> <tr> <td>TOTAL</td> <td>100</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>	ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %	C	4.16	16.81	O	5.69	17.26	Ni	5.86	7.33	Zn	72.85	54.11	Zr	8.45	4.50	TOTAL	100	100
ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %																				
C	4.16	16.81																				
O	5.69	17.26																				
Ni	5.86	7.33																				
Zn	72.85	54.11																				
Zr	8.45	4.50																				
TOTAL	100	100																				
<p>Σχήμα 6.45: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 7 με επικάλυψη Zn-Ni (8000×)</p>	<p>Πίνακας 6.19: Στοιχειακή ανάλυση (<i>mapping</i>) του δοκιμίου No 7</p>																					



Σχήμα 6.46: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 7

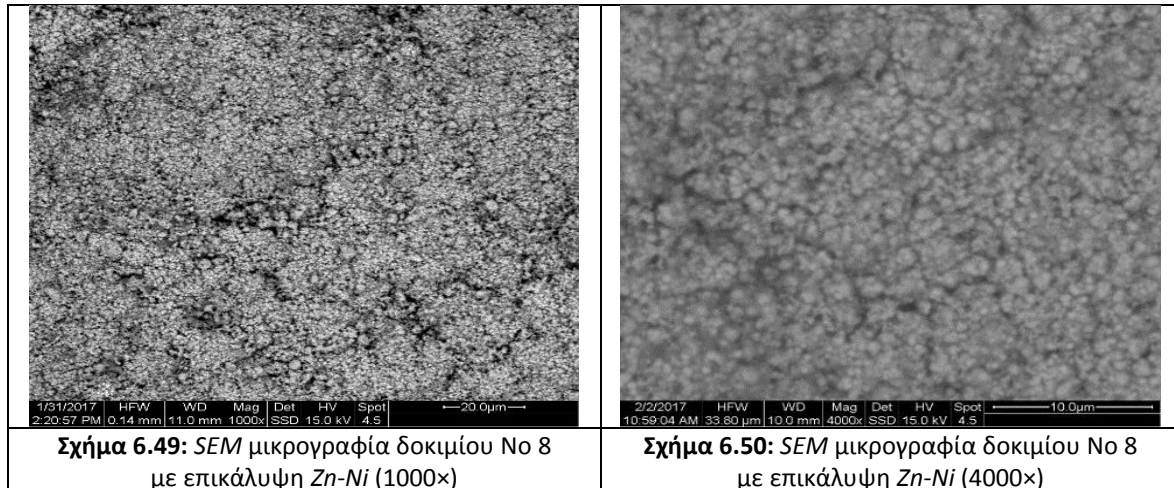
ΔΟΚΙΜΙΟ No 8 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:4 + 20g ZrO_2 + 10mmol/L BD$)

	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ELEMENT</th> <th>WEIGHT %</th> <th>ATOMIC %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>7.69</td> <td>26.49</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>8.61</td> <td>22.27</td> </tr> <tr> <td>Ni</td> <td>7.72</td> <td>5.44</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>63.15</td> <td>39.98</td> </tr> <tr> <td>Zr</td> <td>12.83</td> <td>5.82</td> </tr> <tr> <td>TOTAL</td> <td>100</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>		ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %	C	7.69	26.49	O	8.61	22.27	Ni	7.72	5.44	Zn	63.15	39.98	Zr	12.83	5.82	TOTAL	100	100
	ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %																				
C	7.69	26.49																					
O	8.61	22.27																					
Ni	7.72	5.44																					
Zn	63.15	39.98																					
Zr	12.83	5.82																					
TOTAL	100	100																					
<p>1/31/2017 HFW WD Mag Det HV Spot 2:17:32 PM 1.35 mm 10.9 mm 100x SSD 15.0 kV 4.5</p> <p>400 μm</p>	<p>Σχήμα 6.47: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 8 με επικάλυψη Zn-Ni (100×)</p>																						
<p>Πίνακας 6.20: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) του δοκιμίου No 8</p>																							



Σχήμα 6.48: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 8

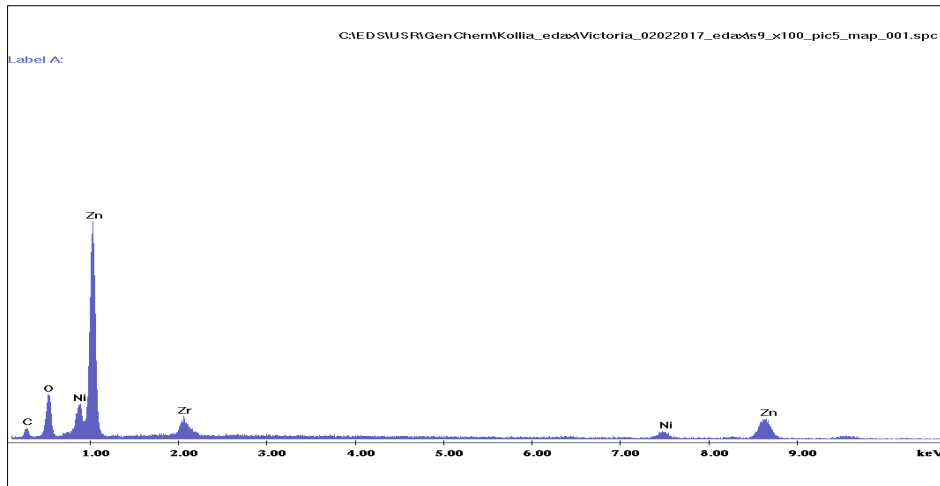
Στη SEM μικρογραφία του Σχήματος 6.47 παρουσιάζεται η μικροδομή της επιφάνειας σύνθετης επικάλυψης Zn-Ni/ZrO₂, που παρασκευάστηκε παρουσία 10 mmol/L βουτινοδιόλης στο λουτρό, και η οποία προσομοιάζει με αυτή του δοκιμίου No 7. Τα δεδομένα από την ημιποσοτική ανάλυση EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου συνοψίζονται στον Πίνακα 6.20 και το Σχήμα 6.48. Διαπιστώνεται ότι το επί τοις εκατό ποσοστό κατά βάρος της συναποτιθέμενης ζirkονίας παρουσιάζει σημαντική αύξηση και το %κ.β. Zr ανέρχεται στο 12.83. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι το ποσοστό αυτό είναι πενταπλάσιο του αντίστοιχου που μετρήθηκε στο δοκίμιο No 4 (%κ.β. Zr=2.73) και αφορά σε $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3$. Επίσης, ιδιαίτερα αυξημένο είναι το ποσοστό του στοιχειακού άνθρακα (%κ.β. C=7.69), διπλάσιο από αυτό που παρατηρήθηκε στο δοκίμιο No 7 (%κ.β. C =3.60).



Στις SEM μικρογραφίες (Σχήματα 6.49 και 6.50) φαίνεται η μικροδομή του κράματος σε μεγέθυνση 1000x και 4000x, αντίστοιχα και διακρίνεται η μικροκρυσταλλική δομή τύπου "cauliflower". Και εδώ, τα μικροσωματίδια ζirkονίας είναι διασκορπισμένα σε όλη την επιφάνεια του κράματος και τοπικά σχηματίζουν συσσωματώματα.

ΔΟΚΙΜΙΟ No 9 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:4 + 20g ZrO_2 + 15mmol/L BD$)

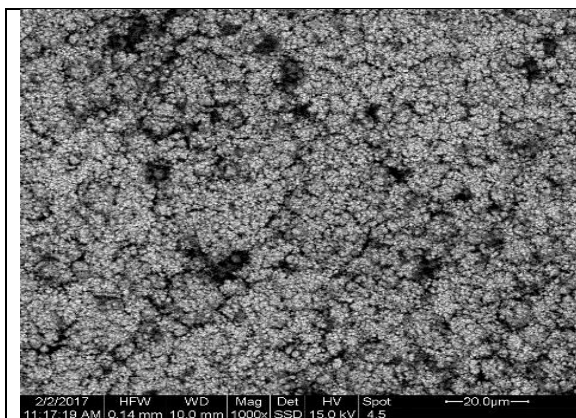
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ELEMENT</th> <th>WEIGHT %</th> <th>ATOMIC %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td> <td>5.72</td> <td>19.67</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>11.01</td> <td>28.39</td> </tr> <tr> <td>Ni</td> <td>9.53</td> <td>6.70</td> </tr> <tr> <td>Zn</td> <td>66.43</td> <td>41.94</td> </tr> <tr> <td>Zr</td> <td>7.31</td> <td>3.31</td> </tr> <tr> <td>TOTAL</td> <td>100</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>	ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %	C	5.72	19.67	O	11.01	28.39	Ni	9.53	6.70	Zn	66.43	41.94	Zr	7.31	3.31	TOTAL	100	100
ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %																				
C	5.72	19.67																				
O	11.01	28.39																				
Ni	9.53	6.70																				
Zn	66.43	41.94																				
Zr	7.31	3.31																				
TOTAL	100	100																				
<p>Σχήμα 6.51: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 9 με επικάλυψη Zn-Ni (100x)</p>	<p>Πίνακας 6.21: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) του δοκιμίου No 9</p>																					



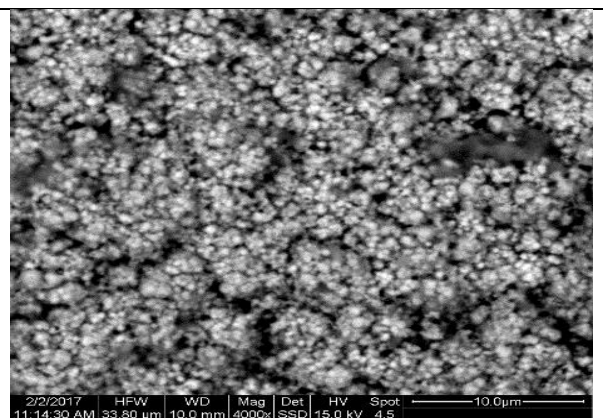
Σχήμα 6.52: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 9

Στη SEM μικρογραφία του στο Σχήμα 6.51 παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No 9 που αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂, η οποία παρασκευάστηκε παρουσία 15 mmol/L βουτινοδιόλης στο λουτρό. Η επιφάνεια του δοκιμίου είναι διαφορετική σε σχέση με την επιφάνεια του δοκιμίου No 8. Οι σκουρόχρωμες περιοχές είναι μεγαλύτερου μεγέθους και καλύπτουν σχεδόν τη μισή επιφάνεια της μικρογραφίας. Τα δεδομένα της EDAX ανάλυσης, τα οποία συνοψίζονται στον Πίνακα 6.21 και στο Σχήμα 6.52, δείχνουν ότι το επι τοις εκατό ποσοστό της αποτιθέμενης ζirkονίας είναι μικρότερο (%κ.β. Zr=7.31) από αυτό που παρατηρήθηκε στο προηγούμενο δοκίμιο (%κ.β. Zr=12.83). Παρ'όλα αυτά όμως το ποσοστό συναπόθεσης ζirkονίας είναι πενταπλάσιο από το αντίστοιχο του δοκιμίου No 5 (%κ.β. Zr=1.38), δηλαδή για $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3$. Το νικέλιο εξακολουθεί και παραμένει στο κράμα σε υψηλά επίπεδα (%κ.β. Ni=9.53).

Η μικροδομή του κράματος όπως φαίνεται στα Σχήματα 6.53 (1000×) και 6.54 (4000×) είναι λιγότερο συμπαγής και χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερου μεγέθους κρυστάλλους τύπου "cauliflower" από αυτούς που εμφανίζει το προηγούμενο δοκίμιο.



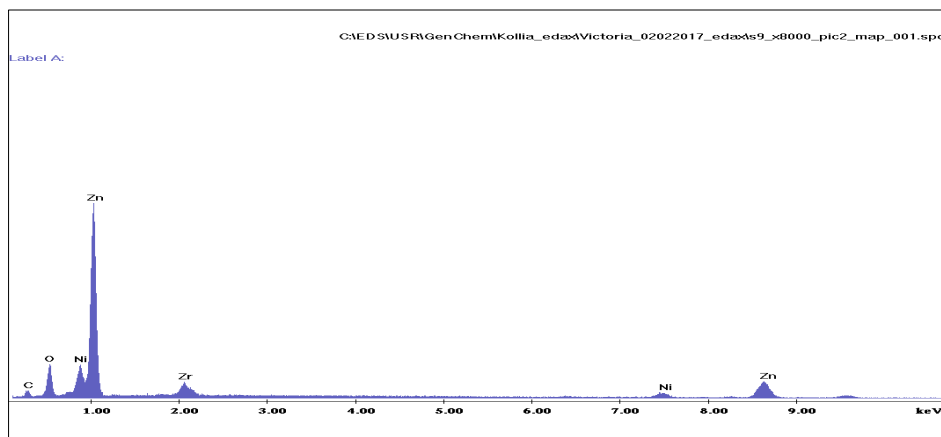
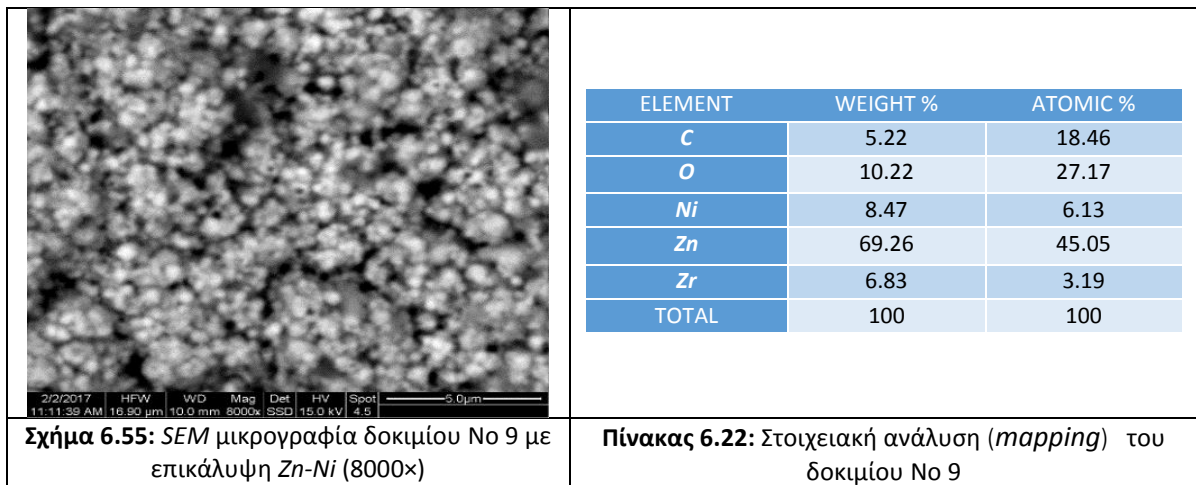
Σχήμα 6.53: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 9 με επικάλυψη Zn-Ni (1000×)



Σχήμα 6.54: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 9 με επικάλυψη Zn-Ni (4000×)

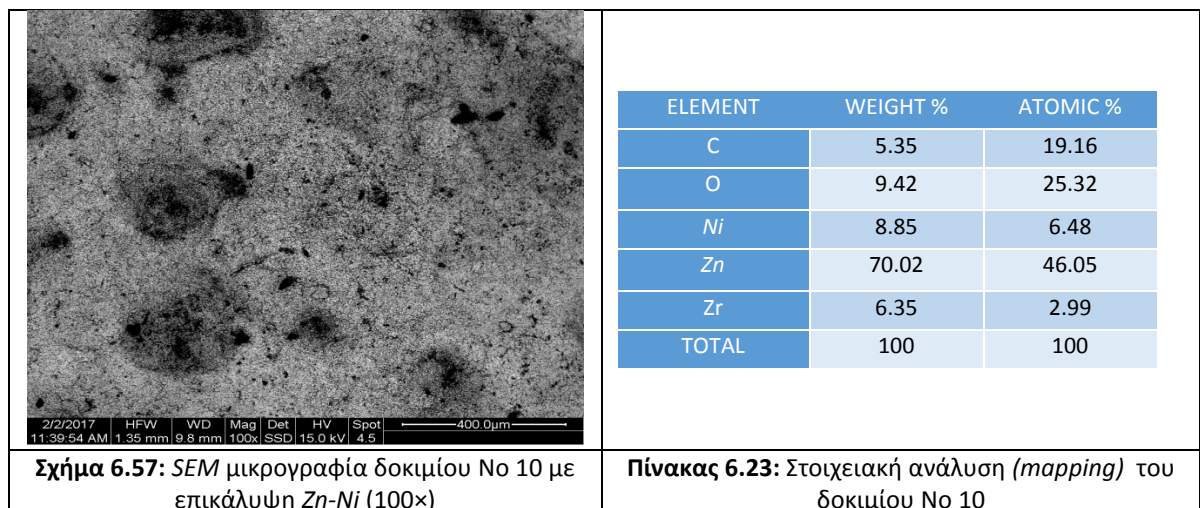
Σε λεπτομέρεια της επιφάνειας του δοκιμίου No 9 (Σχήμα 6.55) διακρίνονται τα μικροσωματίδια ζirkονίας διασπαρμένα ομοιόμορφα και ενσωματωμένα επιλεκτικά στις έδρες των κρυστάλλων του

κράματος. Τα EDAX δεδομένα στην περιοχή αυτή παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.22 και στο Σχήμα 6.56.

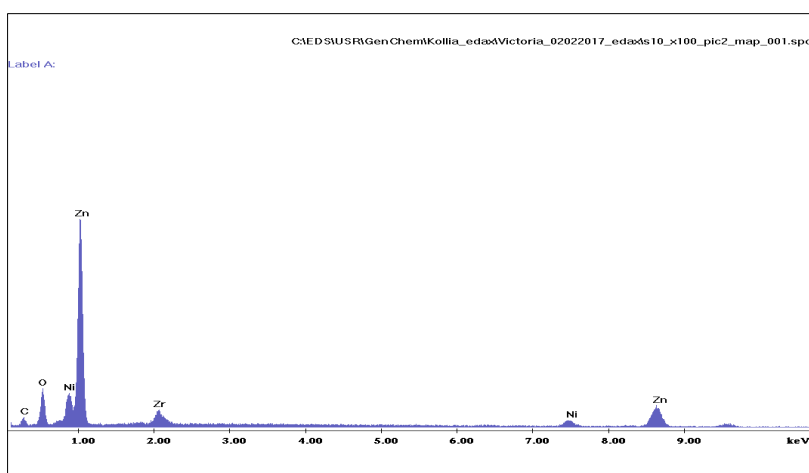


Σχήμα 6.56: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 9

ΔΟΚΙΜΙΟ No 10 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:4 + 20g ZrO_2 + 20 mmol/L BD$)

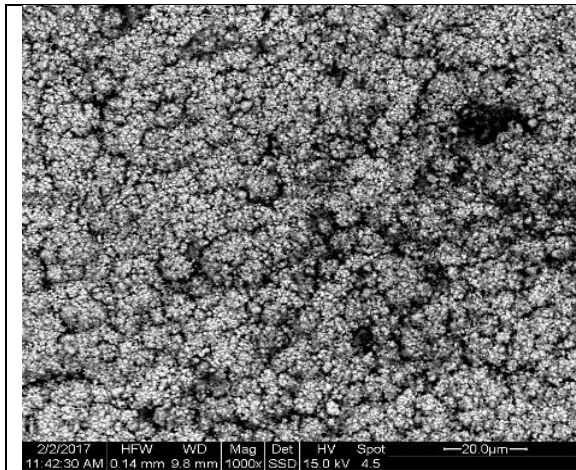


Στη SEM μικρογραφία του Σχήματος 6.57 παρουσιάζεται το ανάγλυφο της επιφάνειας του δοκιμίου No 10 που αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂, η οποία παρασκευάστηκε με προσθήκη 20 mmol/L βουτινοδιόλης στο λουτρό. Εδώ διαπιστώνει κανείς την παρουσία κρατήρων στην επιφάνεια του δοκιμίου εύρους περίπου 200 μm. Με βάση τα αποτελέσματα από την ημιποσοτική ανάλυση EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου που περιγράφεται στο Σχήμα 6.57 και συνοψίζονται στον Πίνακα 6.23 και Σχήμα 6.58 παρατηρείται ότι το ποσοστό της συναποτιθέμενης ζirkονίας είναι ελαφρώς μειωμένο (%κ.β. Zr=6.35) σε σχέση με το δοκίμιο No 9. Παρ'όλα αυτά, το ποσοστό αυτό είναι σχεδόν διπλάσιο του αντίστοιχου που μετρήθηκε στο δοκίμιο No 6 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3$). Τόσο ο στοιχειακός άνθρακας όσο και το στοιχειακό νικέλιο παραμένουν σε υψηλά ποσοστά.

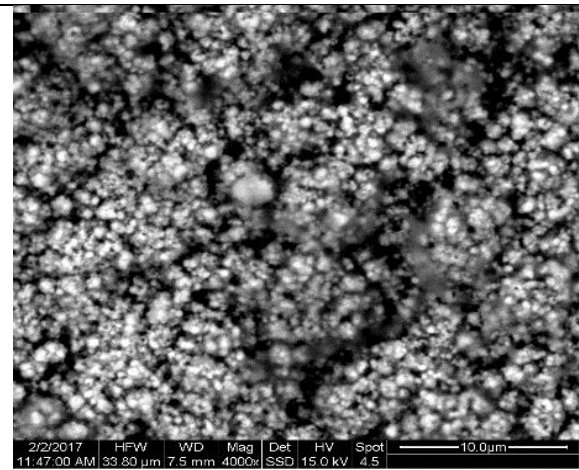


Σχήμα 6.58: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 10

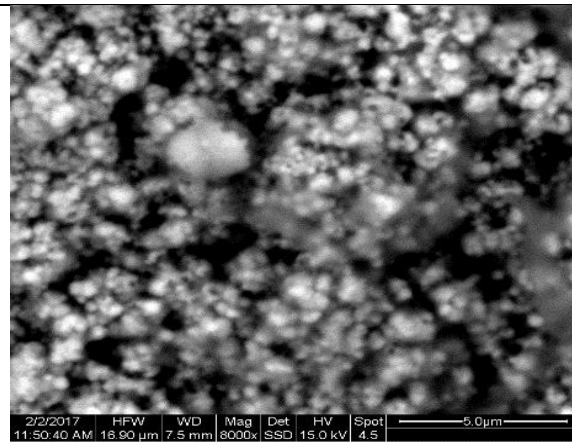
Τα Σχήματα 6.59 (1000×) και 6.60 (4000×) αφορούν σε λεπτομέρεια της επιφάνειας του δοκιμίου No 10. Είναι ευδιάκριτη η δομή του κράματος τύπου “cauliflower” ενώ διακρίνονται και εδώ τα μικροσωματίδια ζirkονίας διασπαρμένα ομοιόμορφα και ενσωματωμένα επιλεκτικά στις έδρες των κρυστάλλων του κράματος. Τα EDAX δεδομένα (Πίνακας 6.24, Σχήμα 6.62) που αφορούν στην περιοχή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.61, αποκαλύπτουν τη σύσταση της επικάλυψης.



Σχήμα 6.59: SEM μικρογραφία δοκιμίου Νο 10 με επικάλυψη Zn-Ni (1000x)



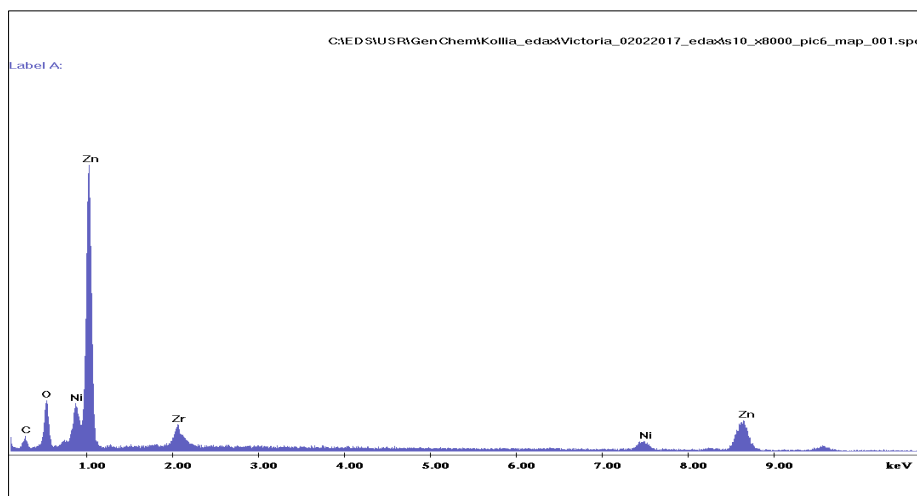
Σχήμα 6.60: SEM μικρογραφία δοκιμίου Νο 10 με επικάλυψη Zn-Ni (4000x)



Σχήμα 6.61: SEM μικρογραφία δοκιμίου Νο 10 με επικάλυψη Zn-Ni (8000x)

ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %
C	4.63	17.32
O	8.37	23.49
Ni	9.07	6.94
Zn	71.44	49.07
Zr	6.49	3.19
TOTAL	100	100

Πίνακας 6.24: Στοιχειακή ανάλυση (*mapping*) του δοκιμίου Νο 10

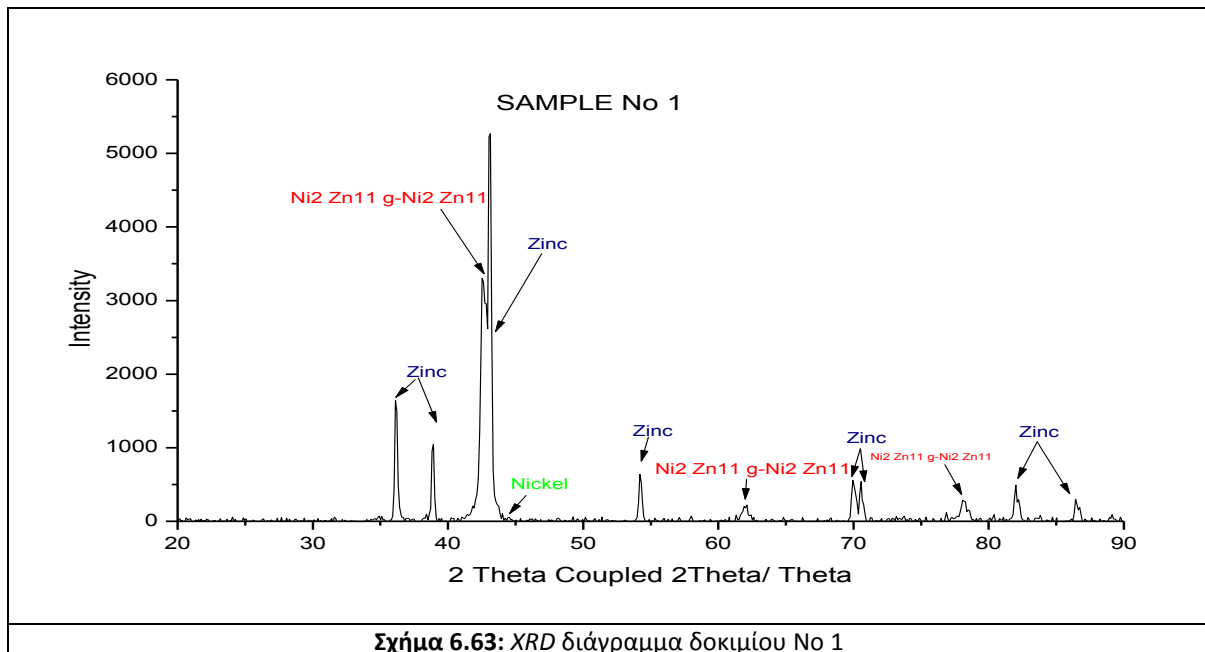


Σχήμα 6.62: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου Νο 10

6.3 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Μελετήθηκε η κρυσταλλική δομή της επιφάνειας της επικάλυψης των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την τεχνική ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD). Ελήφθησαν τα διαγράμματα ακτίνων-Χ όπου γίνεται ταυτοποίηση των κορυφών των χημικών στοιχείων ή συνδυασμού αυτών, τα οποία συνιστούν τις επικαλύψεις.

ΔΟΚΙΜΙΟ No 1 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:3)

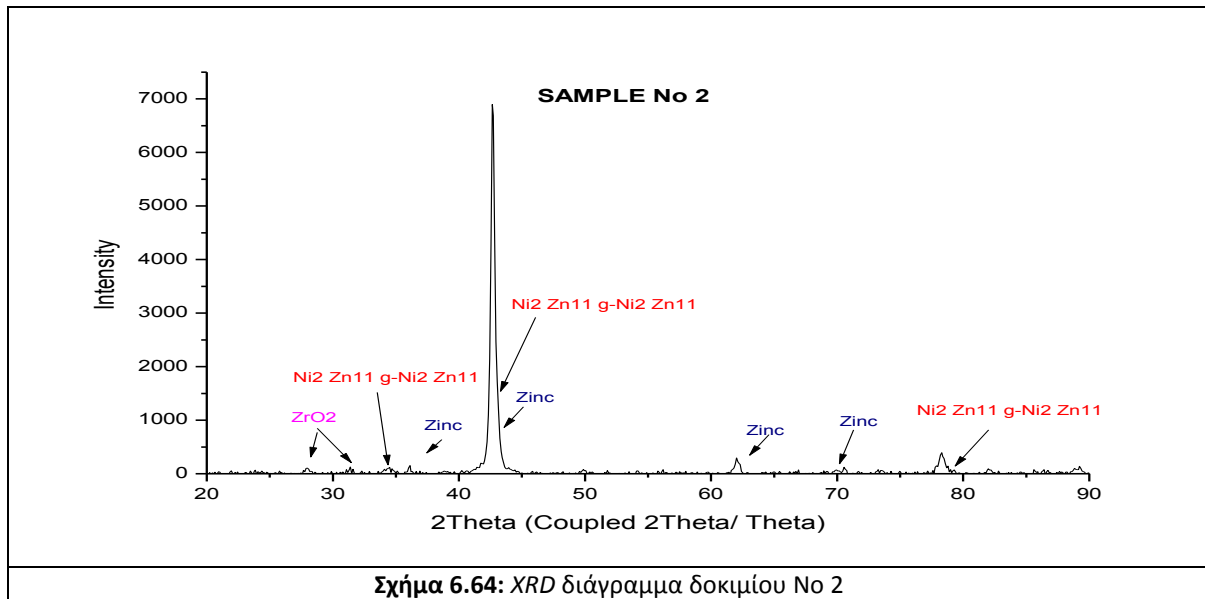


Σχήμα 6.63: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 1

Στο XRD διάγραμμα που δίνεται στο Σχήμα 6.63 περιγράφεται η κρυσταλλική δομή του δοκιμίου No 1. Εμφανίζονται με σαφήνεια οι τυπικές κορυφές του ψευδαργύρου καθώς και οι μεικτές κορυφές μεταξύ 2θ 43° και 44° (Πίνακας Π.3, Παράρτημα), οι οποίες αποδίδονται στο σχηματισμό μιας μορφής κράματος μεταξύ ψευδαργύρου και νικελίου ($Ni_2 Zn_{11} \gamma-Ni_2 Zn_{11}$).

Η κύρια κορυφή του ψευδαργύρου αντιστοιχεί στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (10.1) ($2\theta=43.23^\circ$) είναι ιδιαίτερα ενισχυμένη και δείχνει την πολύ καλή κρυστάλλωση του μετάλλου προς αυτή την κρυσταλλική διεύθυνση στο χώρο. Από τις τυπικές κορυφές του νικελίου εμφανίζεται μόνον αυτή που αντιστοιχεί περί τις 2θ 45° λόγω του χαμηλού ποσοστού του μετάλλου στο κράμα.

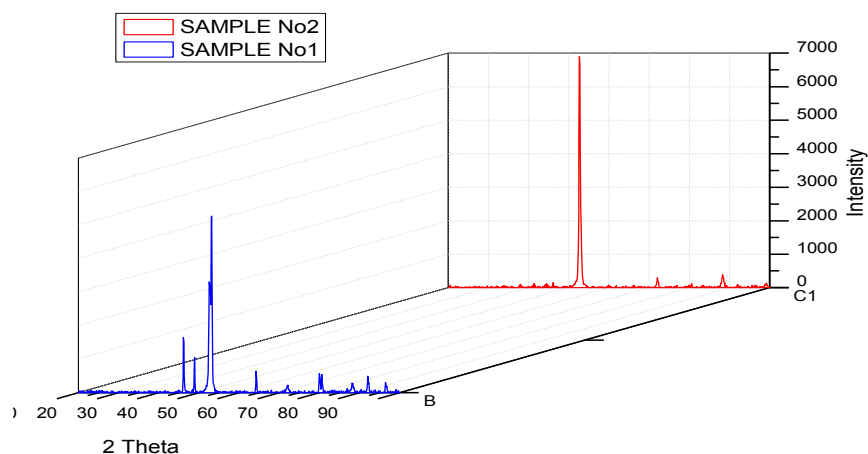
ΔΟΚΙΜΙΟ No 2 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2$)



Σχήμα 6.64: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 2

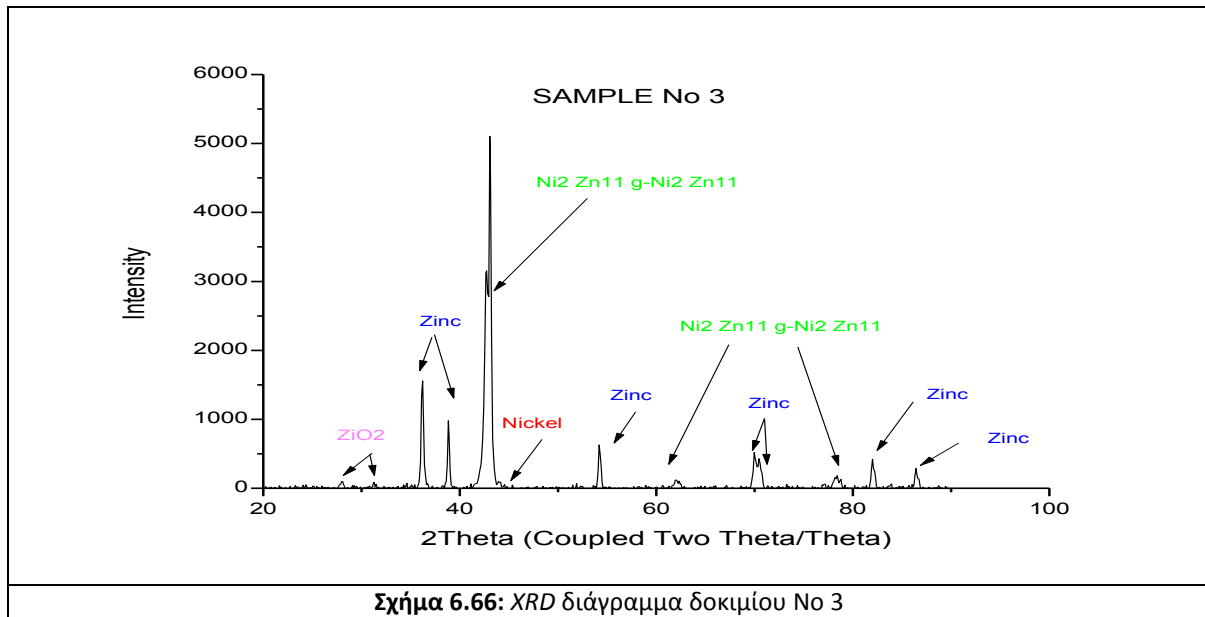
Στο XRD διάγραμμα του δοκιμίου No 2 (Σχήμα 6.64) διαπιστώνει κανείς την παρουσία τόσο του στοιχειακού ψευδαργύρου και νικελίου, όσο και το σχηματισμό μιας κραματικής μορφής των δύο αυτών μετάλλων. Παραμένει επικρατών προσανατολισμός ο (10.1) για τον ψευδάργυρο, όμως φαίνεται ότι ακολουθεί αυτή την κρυσταλλογραφική διεύθυνση μεγαλύτερο ποσοστό κρυσταλλιτών του μετάλλου. Διαπιστώνεται η παρουσία δύο νέων κορυφών σε 2θ 28° και 32° (Πίνακας Π.5, Παράρτημα), οι οποίες αντιστοιχούν στους προσανατολισμούς [11 $\bar{1}$] και [111] της μικροζιρκονίας, απόδειξη της συναπόθεσης των σωματιδίων στη κραματική μήτρα. Οι κορυφές του νικελίου δεν εντοπίζονται.

Συγκριτικό XRD διάγραμμα των δοκιμίων No 1 και No 2 δίνεται στο Σχήμα 6.65.



Σχήμα 6.65: Συγκριτικό XRD διάγραμμα δοκιμίων No 1 και No 2

ΔΟΚΙΜΙΟ No 3 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:3 + 20g ZrO₂ + 5 mmol/L BD)

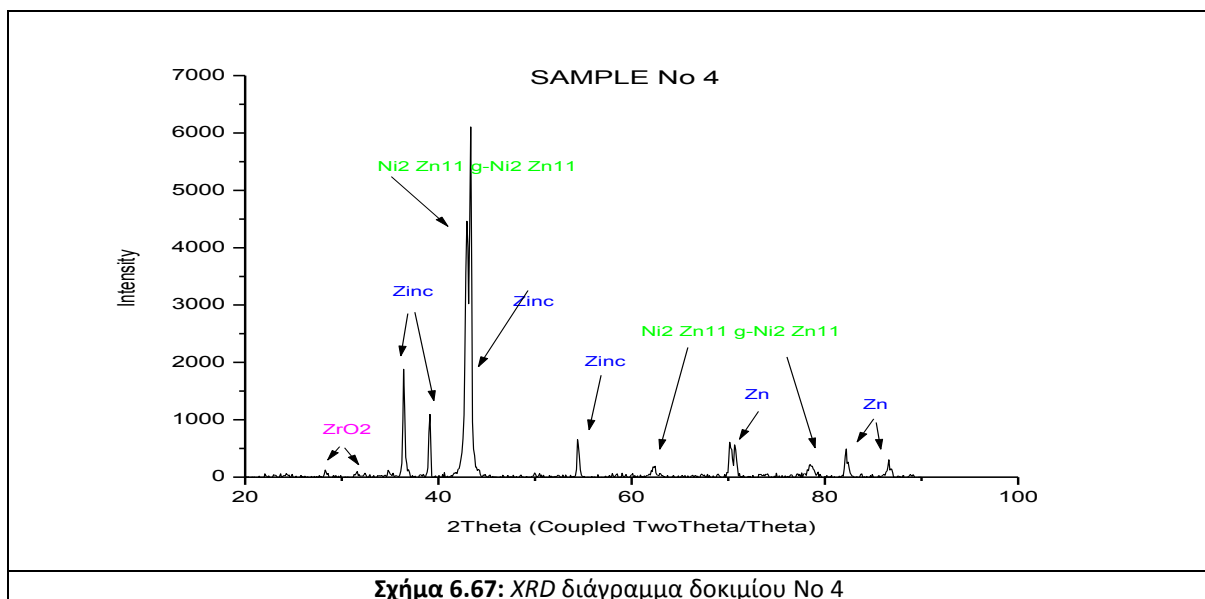


Σχήμα 6.66: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 3

Στο XRD διάγραμμα του δοκιμίου No 3 (Σχήμα 6.66) επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός κράματος Zn-Ni καθώς και η παρουσία στοιχειακού ψευδαργύρου και νικελίου. Παραμένει επικρατών προσανατολισμός ο (10.1) για τον ψευδάργυρο, όμως φαίνεται ότι ακολουθεί αυτή την κρυσταλλογραφική διεύθυνση μικρότερο ποσοστό κρυσταλλιτών του μετάλλου.

Διαπιστώνεται η παρουσία ζirkονίας σε 2θ 28° και 32°, οι οποίες αντιστοιχούν στους προσανατολισμούς [11 $\bar{1}$] και [111], αντίστοιχα. Από τις τυπικές κορυφές του νικελίου εμφανίζεται και εδώ η κορυφή που αντιστοιχεί στις 2θ 44°.

ΔΟΚΙΜΙΟ No 4 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:3 + 20g ZrO₂ + 10 mmol/L BD)

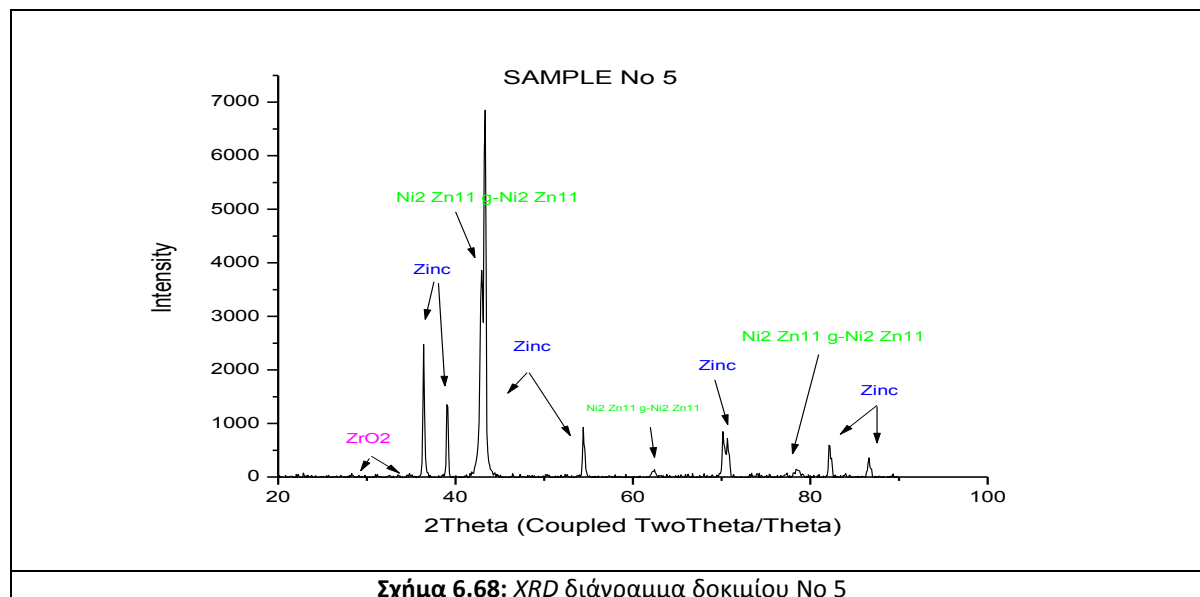


Σχήμα 6.67: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 4

Στο XRD διάγραμμα του δοκιμίου No 4 (Σχήμα 6.67) και στην περίπτωση αυτή εμφανίζονται οι κορυφές του ψευδαργύρου με επικρατούντα προσανατολισμό τον (10.1). Οι κορυφές του ωστόσο είναι ασθενέστερες από αυτές που παρατηρήθηκαν στο δοκίμιο No 3.

Και σε αυτή τη περίπτωση δεν εντοπίζονται κορυφές νικελίου. Τέλος, εντοπίζονται οι τυπικές κορυφές της μικροζιρκονίας, γεγονός που αποδεικνύει και εδώ την επιτυχή συναπόθεση των σωματιδίων στην κραματική μήτρα.

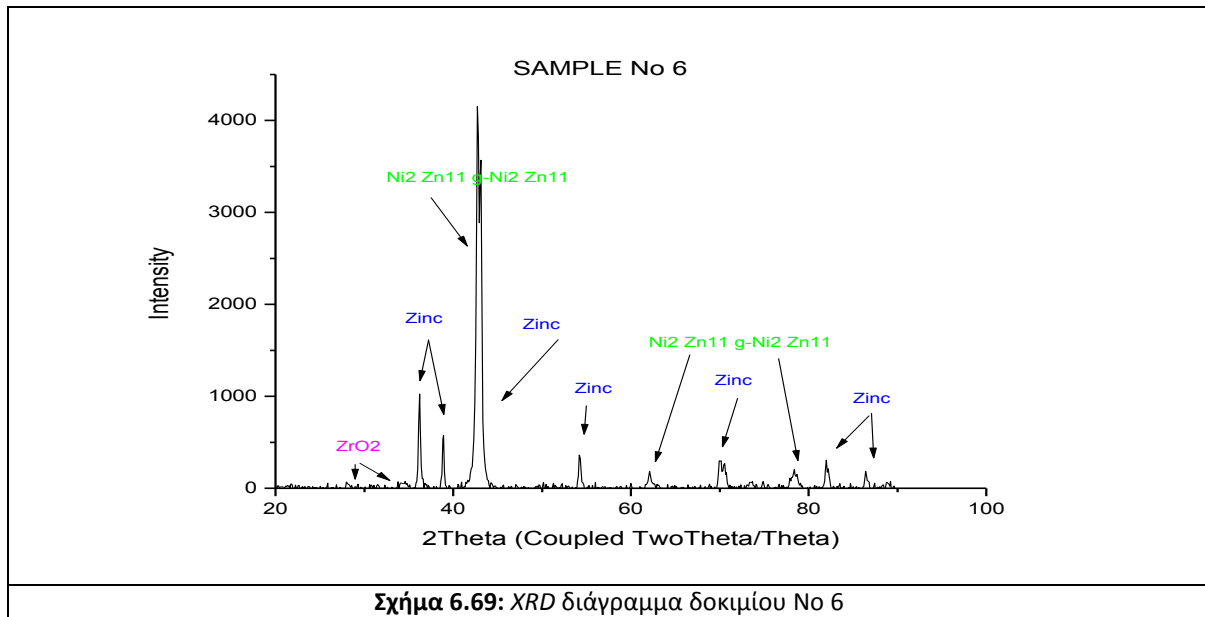
ΔΟΚΙΜΙΟ No 5 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2 + 15 mmol/L BD$)



Στο XRD διάγραμμα του δοκιμίου No 5 (Σχήμα 6.68) και στην περίπτωση αυτή εμφανίζονται οι κορυφές του ψευδαργύρου και της κραματικής μορφής $Ni_2 Zn_{11} \gamma-Ni_2 Zn_{11}$. Οι κορυφές του ψευδαργύρου εμφανίζουν μεγαλύτερη ένταση (κυρίως αυτές με προσανατολισμό 0.02 και 10.0 για $2\theta = 36^\circ$ και 39° , αντίστοιχα) από αυτές που παρατηρήθηκαν στο δοκίμιο No 3.

Και σε αυτή τη περίπτωση δεν εντοπίζονται κορυφές νικελίου. Τέλος, εντοπίζονται οι τυπικές κορυφές της μικροζιρκονίας η οποία έχει συναποτεθεί, οι οποίες όμως είναι εμφανώς ασθενέστερες. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με τα SEM-EDAX δεδομένα του δοκιμίου αυτού (Πίνακας 6.13) όπου παρατηρείται σημαντική μείωση στο ποσοστό συναποτιθέμενης μικροζιρκονίας στο κράμα.

ΔΟΚΙΜΙΟ No 6 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2 + 20 mmol/L BD$)

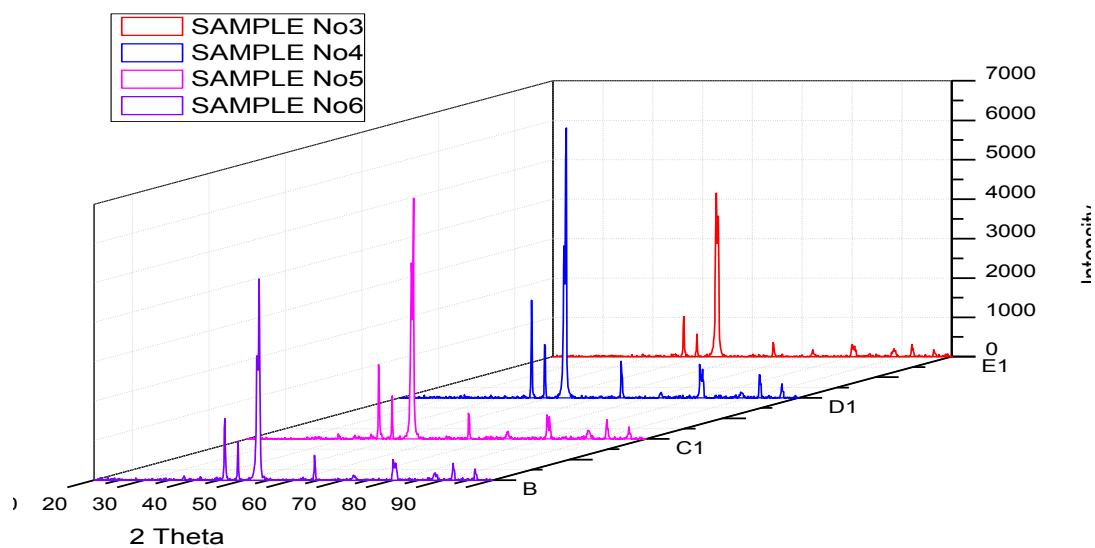


Σχήμα 6.69: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 6

Στο XRD διάγραμμα του δοκιμίου No 6 (Σχήμα 6.69) και στην περίπτωση αυτή εμφανίζονται οι κορυφές του ψευδαργύρου και της κραματικής μορφής $Ni_2 Zn_{11} \gamma-Ni_2 Zn_{11}$. Οι κορυφές τους εμφανίζονται με μειωμένη ένταση σε σχέση με αυτές που παρατηρήθηκαν στο δοκίμιο No 5.

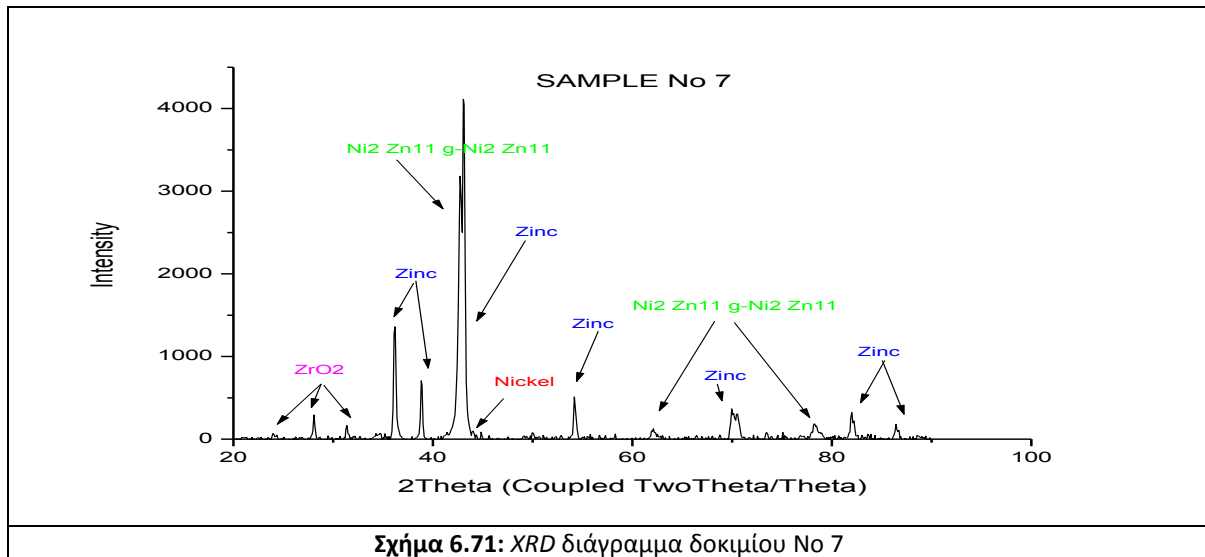
Και σε αυτή τη περίπτωση δεν εντοπίζονται κορυφές νικελίου. Τέλος, εντοπίζονται οι τυπικές κορυφές της μικροζirkονίας η οποία έχει συναποτεθεί, οι οποίες είναι ακόμα πιο ασθενείς σε σχέση με το δοκίμιο No 5.

Στο Σχήμα 6.70 δίνεται συγκεντρωτικό διάγραμμα των δοκιμίων No 3 έως No 6. Παρατηρείται ότι στο δοκίμιο No 4, αυτό που παράχθηκε με 5 mmol/L βουτινοδιόλης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οι κρύσταλλοι του ψευδαργύρου και της κραματικής μορφής εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ένταση.



Σχήμα 6.70: Συγκεντρωτικό XRD διάγραμμα δοκιμίων No 3 -6

ΔΟΚΙΜΙΟ No 7 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:4 + 20g ZrO₂ + 5 mmol/L BD)

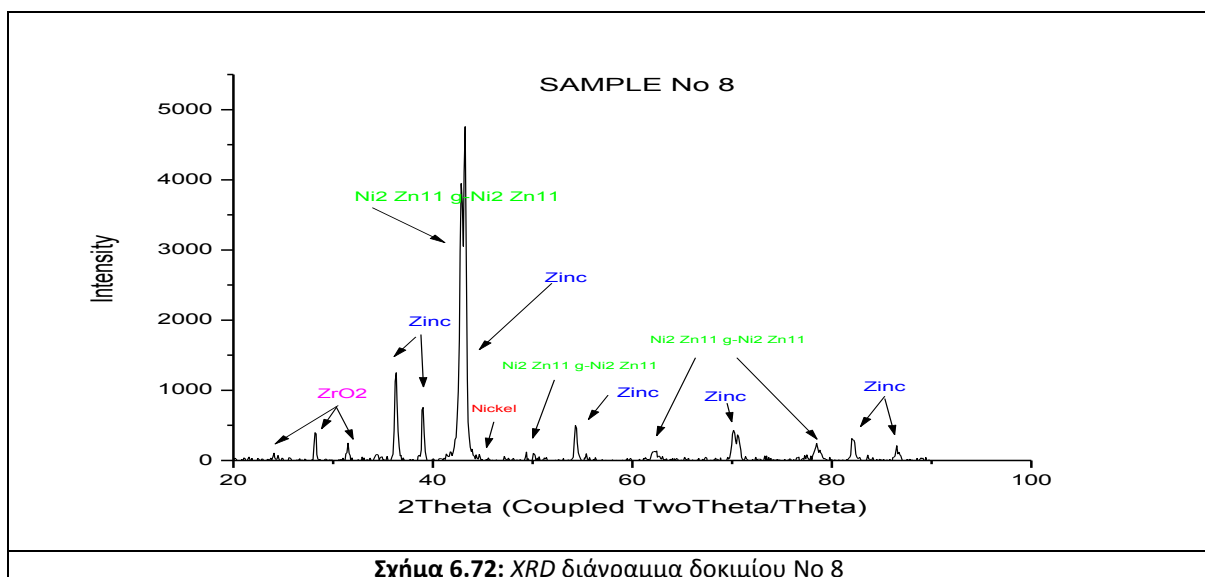


Σχήμα 6.71: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 7

Στο XRD διάγραμμα του δοκιμίου No 7 (Σχήμα 6.71) διαπιστώνεται η παρουσία τόσο του στοιχειακού ψευδαργύρου και νικελίου, όσο και ο σχηματισμός μιας κραματικής μορφής των δύο αυτών μετάλλων, η οποία είναι ίδια με αυτή που παρατηρήθηκε και σε όλα τα προηγούμενα δοκίμια. Παραμένει επικρατών προσανατολισμός ο (10.1) για τον ψευδάργυρο, όμως φαίνεται ότι ακολουθεί αυτή την κρυσταλλογραφική διεύθυνση μικρότερο ποσοστό κρυστάλλων του μετάλλου καθώς η ένταση της κορυφής είναι χαμηλή.

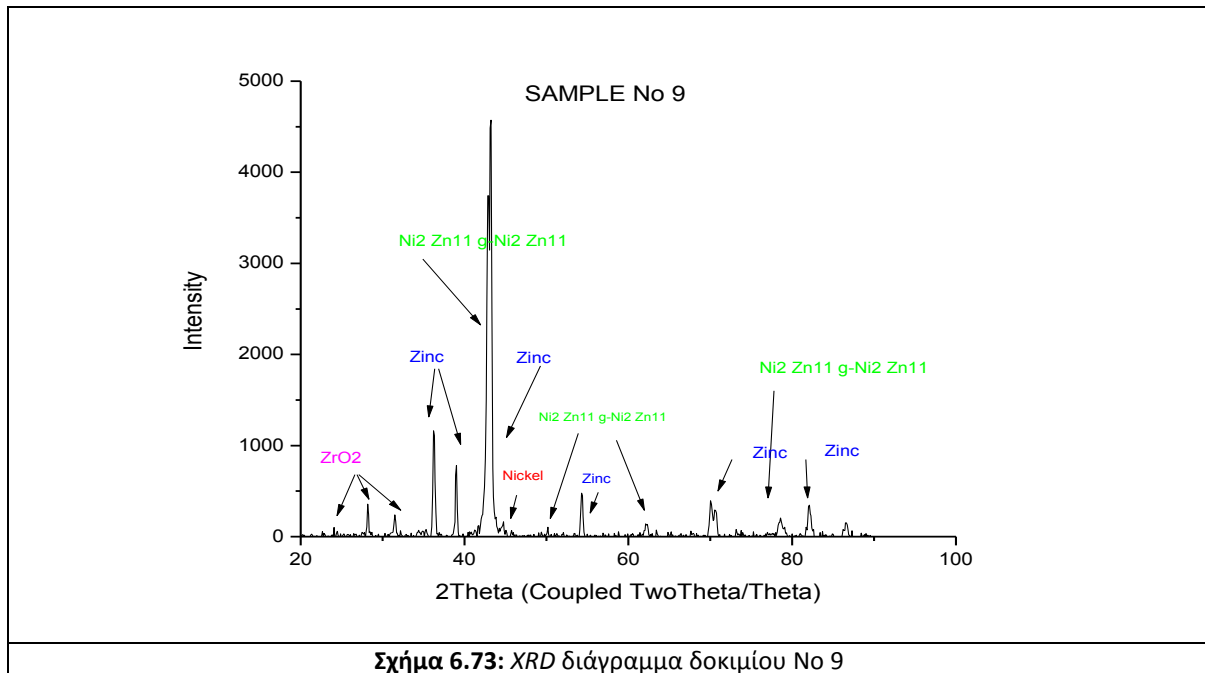
Διαπιστώνεται η παρουσία των δύο κορυφών σε 2θ 28° και 32°, οι οποίες αντιστοιχούν στους προσανατολισμούς [11 $\bar{1}$] και [111] της μικροζirkονίας. Σε αυτό το δοκίμιο οι κορυφές ZrO₂ είναι αρκετά έντονες γεγονός που αποδίδεται στο υψηλό ποσοστό συναπόθεσης (%κ.β. Zr = 8.06) που εκτιμήθηκε με την τεχνική SEM-EDAX (Πίνακας 6.18). Σε 2θ 45° εντοπίζεται μία κορυφή νικελίου.

ΔΟΚΙΜΙΟ No 8 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:4 + 20g ZrO₂ + 10 mmol/L BD)



Σχήμα 6.72: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 8

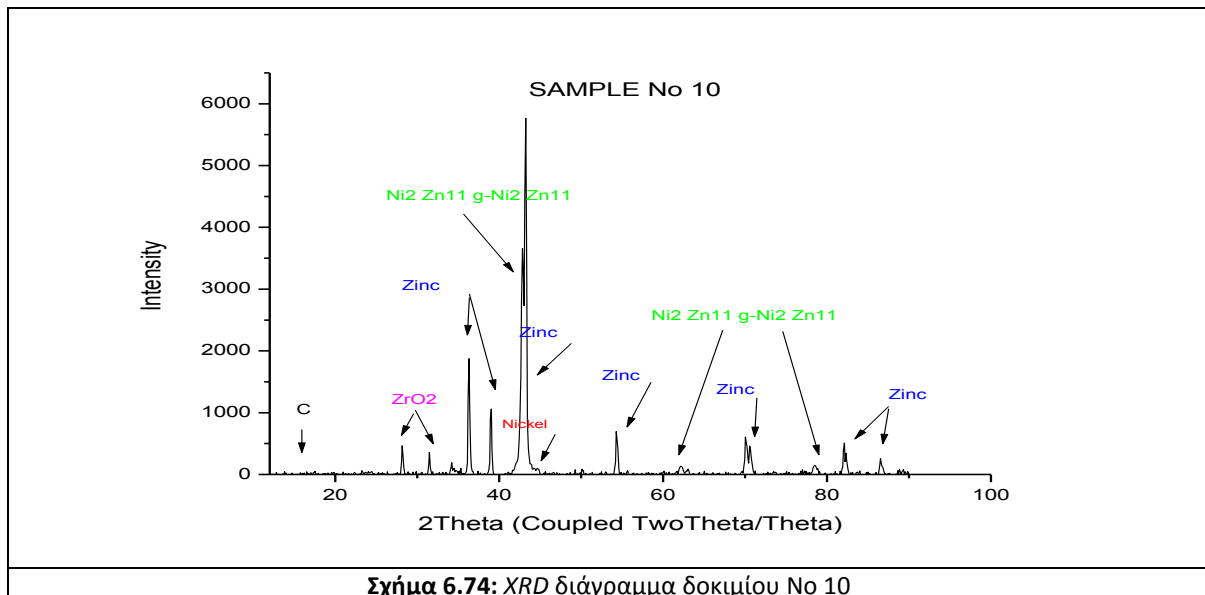
ΔΟΚΙΜΙΟ No 9 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:4 + 20g ZrO₂ + 15 mmol/L BD)



Σχήμα 6.73: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 9

Τα XRD διαγράμματα των δοκιμίων No 8 και No 9 (Σχήμα 6.72 και 6.73, αντίστοιχα) δεν παρουσιάζουν κάποια ιδιαίτερη διαφορά από το αντίστοιχο του δοκιμίου No 7.

ΔΟΚΙΜΙΟ No 10 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:4 + 20g ZrO₂ + 20 mmol/L BD)



Σχήμα 6.74: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 10

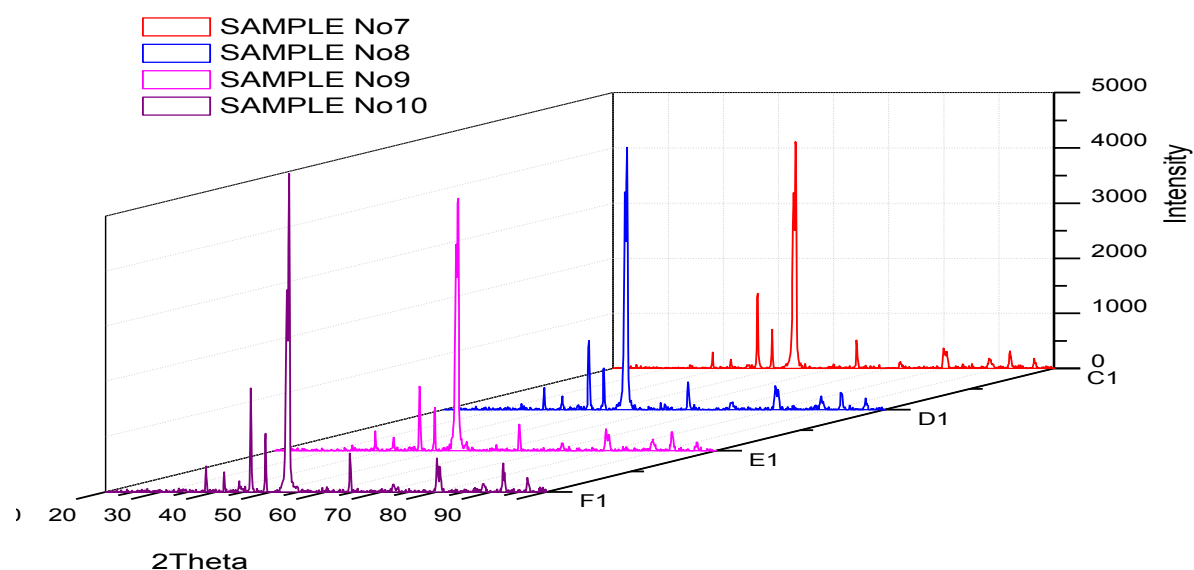
Στο XRD διάγραμμα του δοκιμίου No 10 (Σχήμα 6.74) διαπιστώνεται η παρουσία τόσο του στοιχειακού ψευδαργύρου και νικελίου, όσο και το σχηματισμό μιας κραματικής μορφής των δύο αυτών μετάλλων, η οποία είναι ίδια με αυτή που παρατηρήθηκε και σε όλα τα προηγούμενα δοκίμια.

Παραμένει επικρατών προσανατολισμός ο (10.1) για τον ψευδάργυρο, όμως φαίνεται ότι ακολουθεί αυτή την κρυσταλλογραφική διεύθυνση μεγαλύτερο ποσοστό κρυσταλλιτών του μετάλλου καθώς η ένταση της κορυφής είναι η υψηλότερη που παρατηρείται από όλα τα δοκίμια με σύσταση κράματος (Zn-Ni 1:4).

Επίσης, διαπιστώνεται η παρουσία των δύο κορυφών σε 2θ 28° και 32° , οι οποίες αντιστοιχούν όπως έχει αναφερθεί στους προσανατολισμούς [11 $\bar{1}$] και [111] της μικροζirkονίας. Σε αυτό το δοκίμιο οι κορυφές της μικροζirkονίας είναι κάπως πιο ασθενείς από αυτές που εμφανίζονται από το δοκίμιο No 7 έως το δοκίμιο No 9.

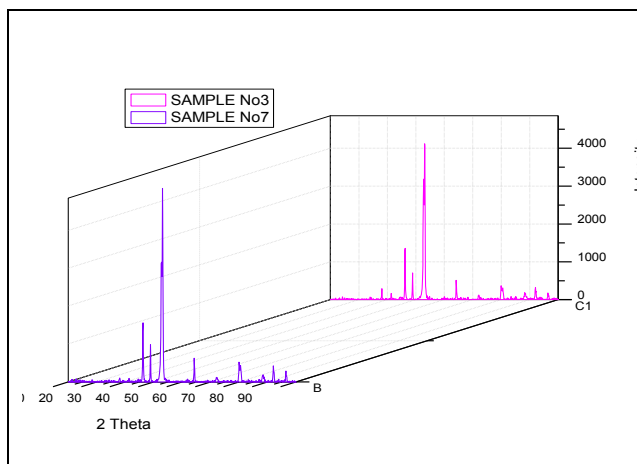
Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι στα διαγράμματα XRD των δοκιμίων No 5 και No 6 καθώς και των δοκιμίων No 9 και No 10, δηλαδή τα δοκίμια που παράχθηκαν με παρουσία 15 και 20 mmol/l βουτινοδιόλης, παρουσιάζονται μικρές κορυφές στην περιοχή γωνιών 2θ $10^\circ - 20^\circ$. Οι οργανικές ενώσεις εμφανίζουν κορυφές σε αυτό το εύρος γωνιών, ωστόσο δεν ήταν δυνατή η ταυτοποίηση της βουτινοδιόλης καθώς δεν περιλαμβάνεται στη data base της βιβλιοθήκης του προγράμματος EVA.

Τέλος, από τη μελέτη των XRD διαγραμμάτων των παρασκευασθέντων δοκιμίων αποδεικνύεται η δημιουργία κράματος Zn-Ni στις συνθήκες ηλεκρόλυσης που επιλέγησαν. Επίσης, διαπιστώνεται ότι μέσα στην κραματική μήτρα Zn-Ni που σχηματίζεται έχουν ενσωματωθεί επιτυχώς τα μικροσωματίδια ZrO_2 , δηλαδή έχουν παρασκευαστεί σύνθετες επικαλύψεις του τύπου Zn-Ni/ ZrO_2 επί του εργαλειοχάλυβα O-6.

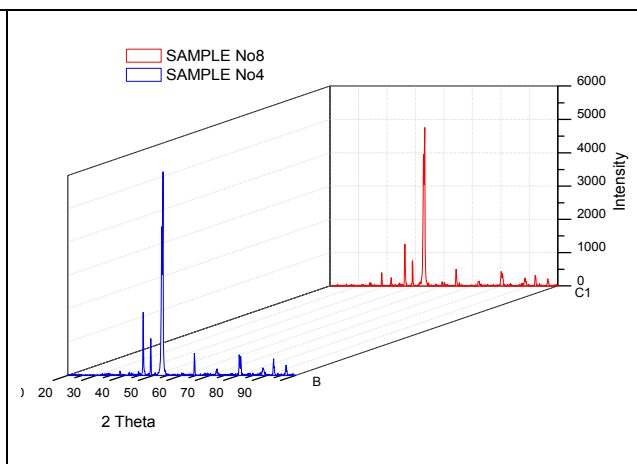


Σχήμα 6.75: Συγκεντρωτικό διάγραμμα XRD δοκιμίων No 7-10

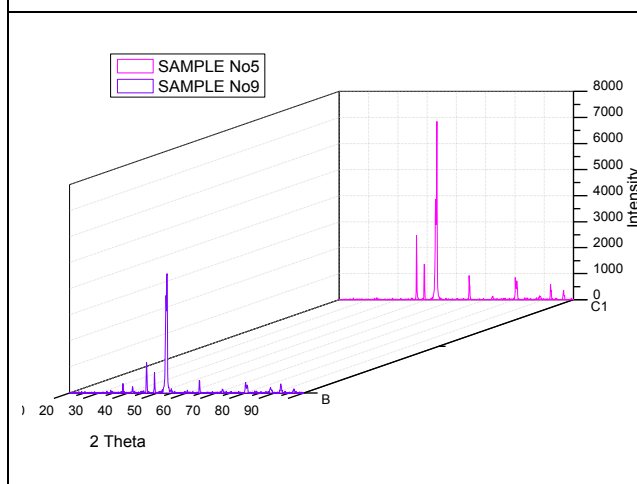
Από το συγκεντρωτικό XRD διάγραμμα (Σχήμα 6.75) διαπιστώνεται ότι το δοκίμιο No 10, δηλαδή αυτό που παρασκευάστηκε σε λουτρό που περιείχε 20 mmol/L βουτινοδιόλης, οι κρύσταλλοι του ψευδαργύρου, της κραματικής μορφής Zn-Ni και της μικροζirkονίας εμφανίζουν τη σχετικά μεγαλύτερη ένταση.



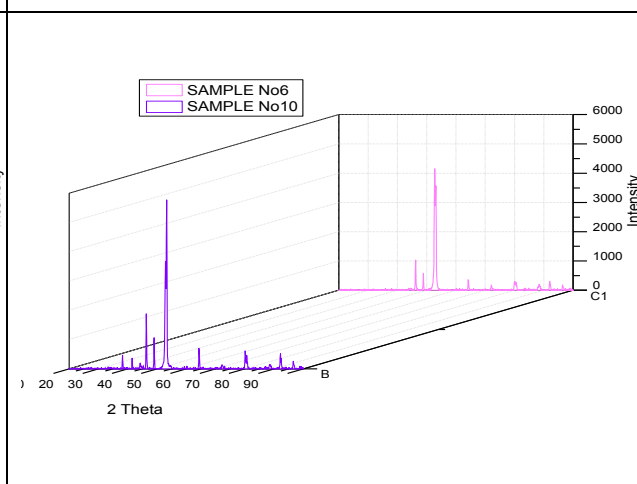
Σχήμα 6.76: Συγκριτικό XRD διάγραμμα δοκιμών No 3, 7



Σχήμα 6.77: Συγκριτικό XRD διάγραμμα δοκιμών No 4, 8



Σχήμα 6.78: Συγκριτικό XRD διάγραμμα δοκιμών No 5, 9



Σχήμα 6.79: Συγκριτικό XRD διάγραμμα δοκιμών No 6, 10

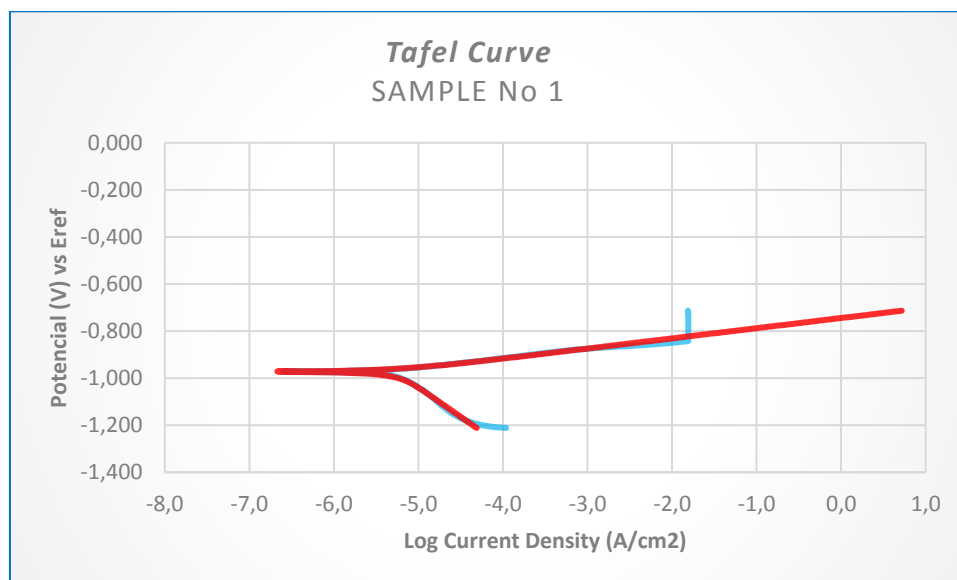
Στα Σχήματα 6.76-6.79 δίνονται τα συγκριτικά XRD διαγράμματα των δοκιμών που παρασκευάστηκαν σε ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιείχε την ίδια συγκέντρωση βουτινοδιόλης. Τα δοκίμια No 4 και No 5, δηλαδή αυτά που παρασκευάστηκαν σε λουτρό με $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3$ με προσθήκη βουτινοδιόλης 10 και 15 mmol/L αντίστοιχα, παρουσιάζουν κρυσταλλίτες μεγαλύτερης έντασης σε σχέση με τα αντίστοιχα δοκίμια No 8 και No 9. Επίσης, διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια No 7 και No 10, δηλαδή αυτά που παρασκευάστηκαν σε λουτρό με $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:4$ και παρουσία βουτινοδιόλης 5 έως 20 mmol/L αντίστοιχα, παρουσιάζουν μεγαλύτερης έντασης κρυσταλλίτες σε σχέση με τα αντίστοιχα δοκίμια No 3 και No 6.

6.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ TAFEL

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται τα διαγράμματα της μεθόδου προεκβολής ευθειών *Tafel* από τη μελέτη συμπεριφοράς σε διάβρωση των παρασκευασθέντων δοκιμών και των δοκιμών εργαλειοχάλυβα. Ακολουθούν τα Σχήματα 6.80-6.89 όπου απεικονίζονται τα διαγράμματα των καμπυλών *Tafel* για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά. Στα Σχήματα 6.90-6.91 δίνονται τα διαγράμματα των καμπυλών *Tafel* των δοκιμών εργαλειοχάλυβα. Τέλος, δίνονται συγκεντρωτικά τόσο τα ημιλογαριθμικά διαγράμματα των καμπυλών *Tafel* όσο και τα γραμμικά των δοκιμών που έχουν ίδια σύσταση κράματος μαζί με την καμπύλη *Tafel* του υποστρώματος τους σε αντιπαραβολή (Σχήματα 6.92-6.99).

Σχετικά με τη μορφή των καμπυλών *Tafel* παρατηρεί κανείς ότι η καμπύλη αποτελείται από ένα, σχεδόν, ευθύγραμμο τμήμα το οποίο χωρίζεται σε δύο κλάδους. Ο άνω κλάδος αποτελεί την ανοδική αντίδραση, ενώ ο κάτω κλάδος, την καθοδική. Από το διάγραμμα αυτό υπολογίζεται το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} αλλά και η πυκνότητα ρεύματος i_{corr} , τα οποία προσδιορίζουν τη συμπεριφορά του δοκιμίου σε διαβρωτικές συνθήκες.

ΔΟΚΙΜΙΟ No 1 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:3)



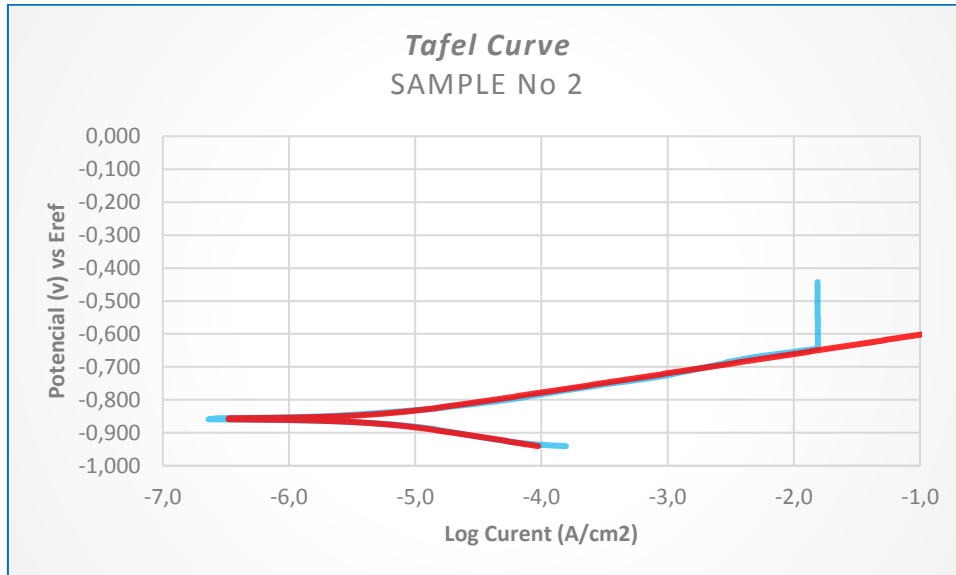
Σχήμα 6.80: Καμπύλη *Tafel* δοκιμίου No 1

Στο Σχήμα 6.80 παρουσιάζεται η καμπύλη *Tafel* του δοκιμίου No 1. Προκειμένου να υπολογιστεί το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} αλλά και η πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} , χαράχτηκαν ευθείες εφαπτόμενες στους δύο κλάδους, και το σημείο τομής τους, με την προέκταση του ευθύγραμμου τμήματος, δίνει ένα σημείο. Οι συντεταγμένες του σημείου αυτού, δίνουν τις τιμές των i_{corr} και E_{corr} για το δοκίμιο που μελετάται. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.80 το E_{corr} είναι ίσο με -972.1 mV ενώ το i_{corr} ίσο με 5.42×10^{-3} mA/cm². Ο ρυθμός διάβρωσης (*Corrosion Rate*), για το συγκεκριμένο δοκίμιο είναι ίσο με 7.90×10^{-2} mm/year.

Το ευθύγραμμο τμήμα που εμφανίζεται στον άνω κλάδο της καμπύλης αντιστοιχεί στη περιοχή παθητικοποίησης. Το δυναμικό στο σημείο που ξεκινά αυτό το τμήμα της καμπύλης ονομάζεται δυναμικό παθητικοποίησης (*critical potencial*). Από το σημείο αυτό, δηλαδή, ξεκινά η παθητικοποίηση της επιφάνειας εξαιτίας του σχηματισμού οξειδίων. Η περιοχή παθητικοποίησης

μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη νικελίου στο κράμα ή στο συνδυασμό ψευδαργύρου- νικελίου, καθώς ο ψευδάργυρος δεν εμφανίζει περιοχή παθητικοποίησης.

ΔΟΚΙΜΙΟ No 2 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:3 + 20g ZrO₂)

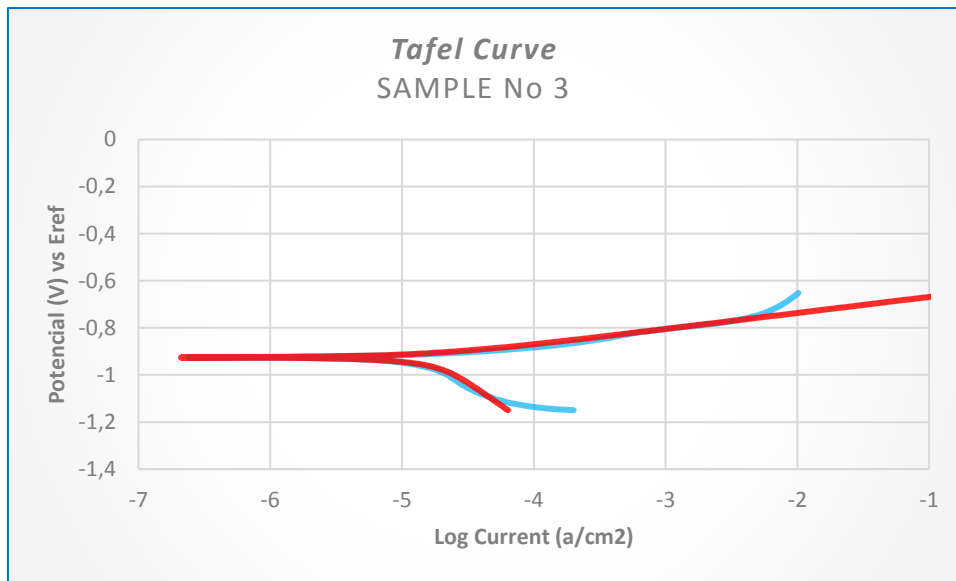


Σχήμα 6.81: Καμπύλη *Tafel* δοκιμίου No 2

Στο Σχήμα 6.81 παρουσιάζεται η καμπύλη *Tafel* του δοκιμίου No 2. Το δυναμικό διάβρωσης που δίνεται είναι ίσο με -857.5 mV ενώ η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης είναι ίση με $4.3 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$. Ο ρυθμός διάβρωσης για το συγκεκριμένο δοκίμιο είναι ίσο με $5 \times 10^{-2} \text{ mm/year}$.

Το ρεύμα διάβρωσης αυτού του δοκιμίου είναι μικρότερο σε σχέση με του δοκιμίου No 1. Συνεπώς, το δοκίμιο No 2 δίνει καλύτερη συμπεριφορά σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, καθώς η κινητική της διάβρωσης είναι βραδύτερη.

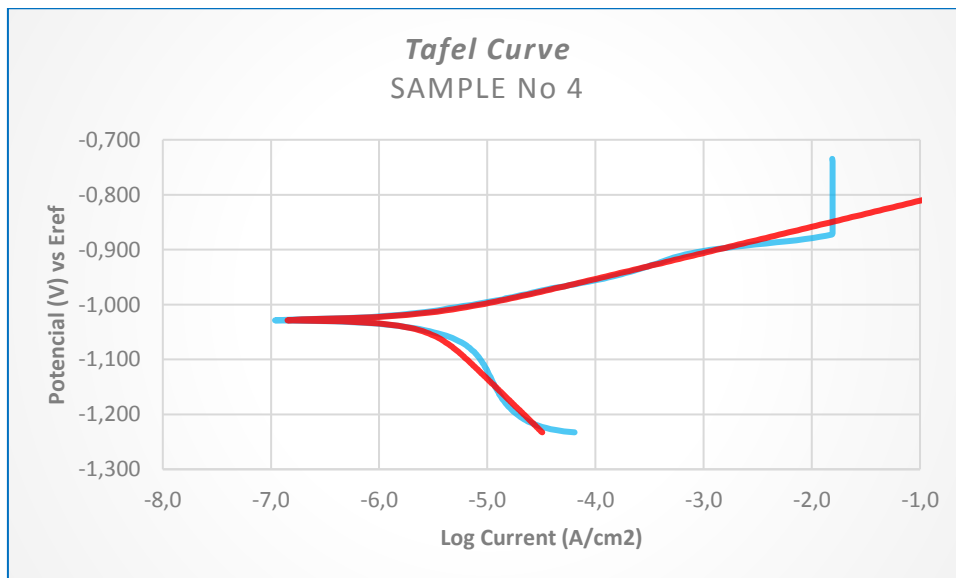
ΔΟΚΙΜΙΟ No 3 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:3 + 20g ZrO₂ + 5 mmol/L BD)



Σχήμα 6.82: Καμπύλη *Tafel* δοκιμίου No 3

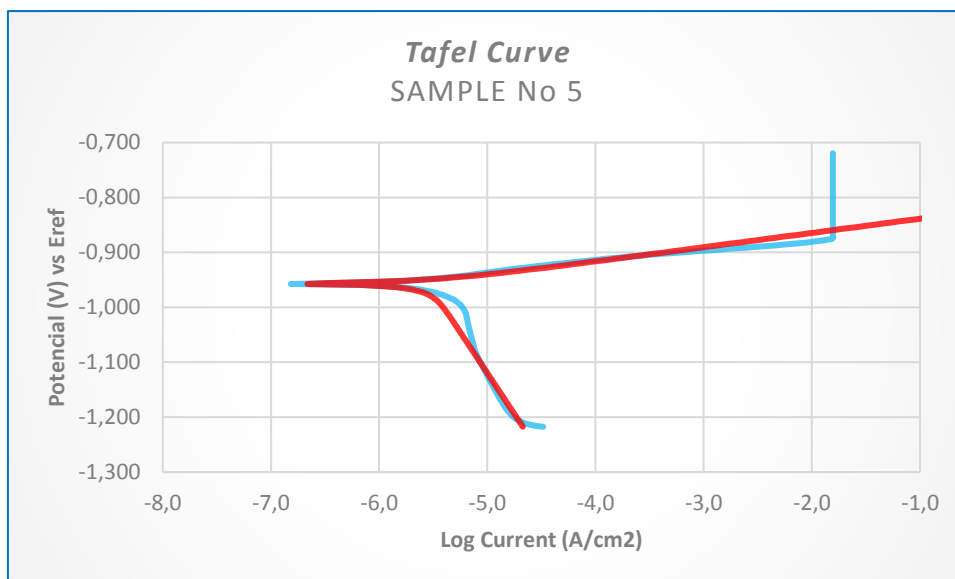
Στο Σχήμα 6.82 παρουσιάζεται η καμπύλη *Tafel* του δοκιμίου No 3. Το δυναμικό διάβρωσης, E_{corr} , του δοκιμίου είναι ίσο με -925.4 mV ενώ η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης, i_{corr} , μετρήθηκε ίση με 1.68×10^{-2} mA/cm². Ο ρυθμός διάβρωσης για το συγκεκριμένο δοκίμιο είναι ίσο με 2×10^{-1} mm/year.

ΔΟΚΙΜΙΟ No 4 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:3 + 20g ZrO₂ + 10 mmol/L BD)



Σχήμα 6.83: Καμπύλη *Tafel* δοκιμίου No 4

ΔΟΚΙΜΙΟ No 5 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:3 + 20g ZrO₂ + 15 mmol/L BD)

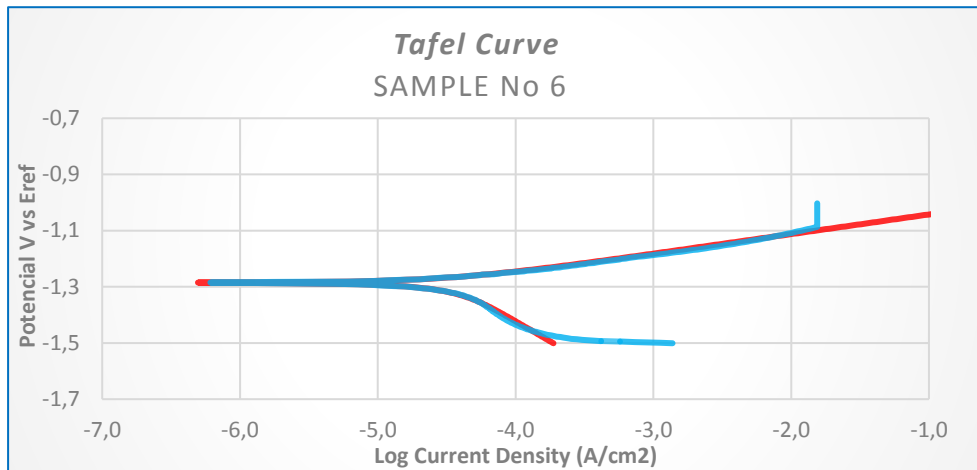


Σχήμα 6.84: Καμπύλη *Tafel* δοκιμίου No 5

Τα Σχήματα 6.83 και 6.84 δίνονται οι καμπύλες *Tafel* των δοκιμίων No 4 και No 5, αντίστοιχα. Το δυναμικό διάβρωσης είναι ίσο με -1027 mV και η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης 2.8×10^{-3} mA/cm² για το δοκίμιο No 4. Για το δοκίμιο No 5 το δυναμικό διάβρωσης μετρήθηκε ίσο με -956.7 mV ενώ η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης είναι ίση με 2.8×10^{-2} mA/cm² για το δοκίμιο No 5.

Παρατηρεί κανείς ότι τα δοκίμια No 4 και No 5 δίνουν παρόμοιες τιμές δυναμικού διάβρωσης καθώς και πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης, γεγονός που δείχνει ότι η αντίστασή τους σε διάβρωση είναι παρόμοια αν και διαφέρουν ως προς τη σύσταση της επικάλυψης που φέρουν καθώς το δοκίμιο No 5 έχει παραχθεί σε λουτρό με 5 mmol/L περισσότερη βουτινοδιόλη. Τέλος, η τιμή του ρυθμού διάβρωσης (*Corrosion Rate*) και για τα δύο δοκίμια είναι ίση με 3.3×10^{-2} mm/year. Η μικρή μείωση του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων No 4 και No 5, σε σχέση με το δοκίμιο No 3, θα μπορούσε να συνδέεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού, η οποία όπως αποδείχθηκε ανωτέρω, οδηγεί σε πιο συμπαγείς και μικροκρυσταλλικές δομές.

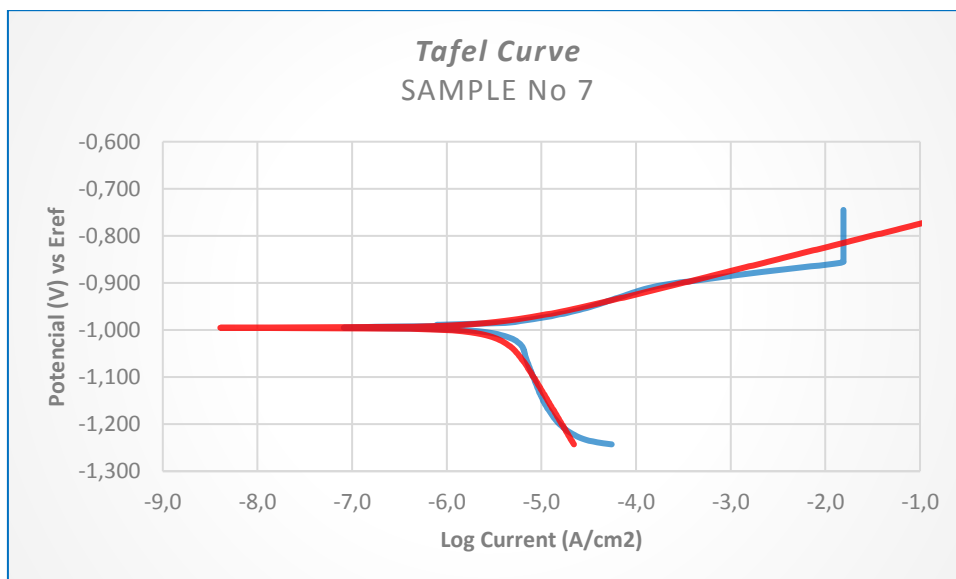
ΔΟΚΙΜΙΟ No 6 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:3 + 20g ZrO₂ + 20 mmol/L BD)



Σχήμα 6.85: Καμπύλη *Tafel* δοκιμίου No 6

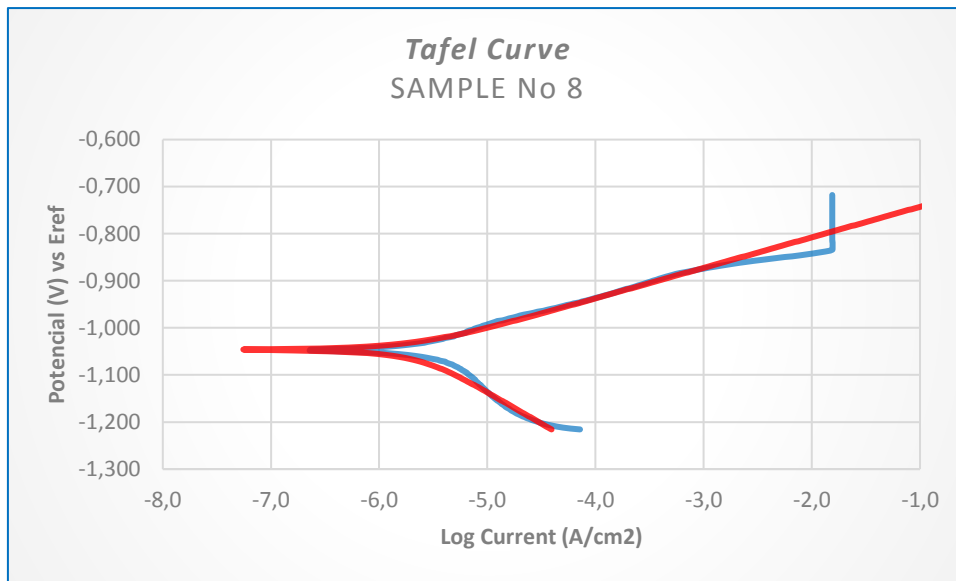
Στο Σχήμα 6.85 δίνεται η καμπύλη *Tafel* του δοκιμίου No 6. Το δυναμικό διάβρωσης, E_{corr} , μετρήθηκε ίσο με -1200 mV και η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης, i_{corr} , ίση με 3×10^{-3} mA/cm². Ο ρυθμός διάβρωσης του δοκιμίου είναι ίσος με 8×10^{-2} mm/year.

ΔΟΚΙΜΙΟ No 7 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:4 + 20g ZrO₂ + 5 mmol/L BD)



Σχήμα 6.86: Καμπύλη *Tafel* δοκιμίου No 7

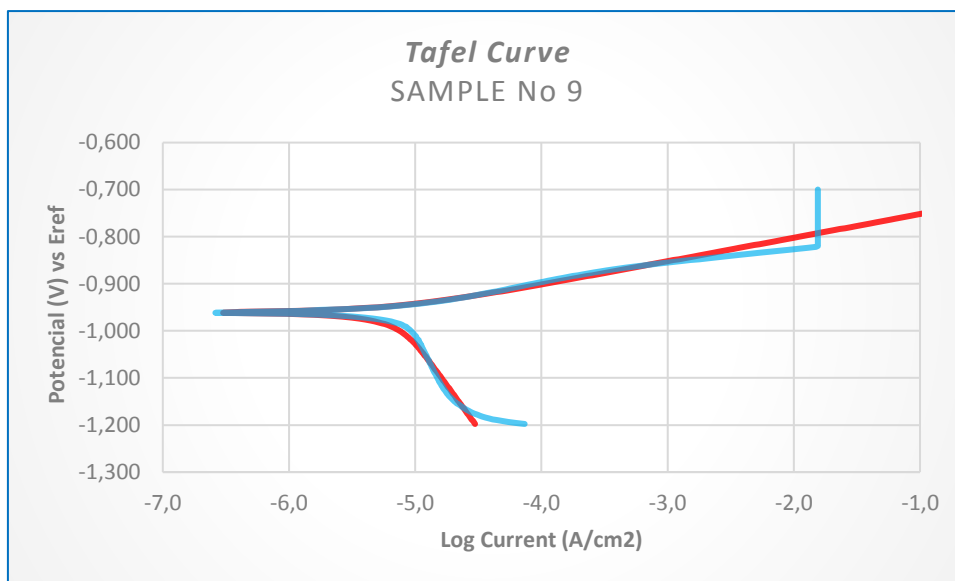
ΔΟΚΙΜΙΟ No 8 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:4 + 20g ZrO₂ + 10 mmol/L BD)



Σχήμα 6.87: Καμπύλη *Tafel* δοκιμίου No 8

Οι καμπύλες *Tafel* των δοκιμίων No 7 και No 8 δίνονται στα Σχήματα 6.86 και 6.87. Το δυναμικό διάβρωσης, E_{corr} , μετρήθηκε ίσο με -995 mV και η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, i_{corr} , ίση με 4×10^{-3} mA/cm² για το δοκίμιο No 7. Για το δοκίμιο No 8 το δυναμικό διάβρωσης είναι ίσο με -1046 mV και το ρεύμα διάβρωσης ίσο με 2×10^{-3} mA/cm². Διαπιστώνει κανείς ότι το δοκίμιο No 8 παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά στη διάβρωση σε σχέση με το δοκίμιο No 7 που έχει παρασκευασθεί σε λουτρό με τη μισή ποσότητα βουτινοδιόλης σε σχέση με το δοκίμιο No 8. Τέλος, ο ρυθμός διάβρωσης που υπολογίστηκε για τα δύο αυτά δοκίμια είναι ίσο με $4,5 \times 10^{-2}$ mm/year για το δοκίμιο No 7 και 2×10^{-2} mm/year για το δοκίμιο No 8.

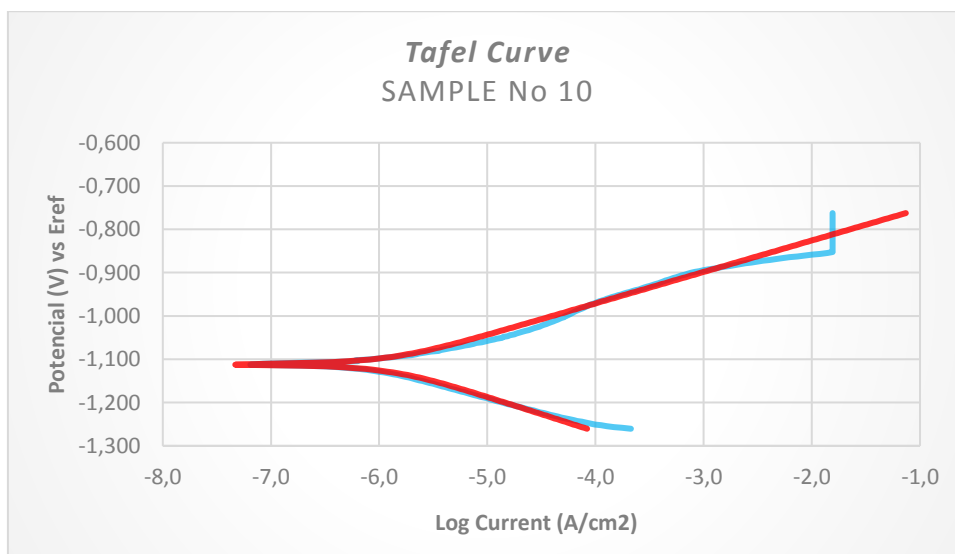
ΔΟΚΙΜΙΟ No 9 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1:4 + 20g ZrO₂ + 15 mmol/L BD)



Σχήμα 6.88: Καμπύλη *Tafel* δοκιμίου No 9

Στο Σχήμα 6.88 παρατίθεται η καμπύλη *Tafel* του δοκιμίου No 9. Το δυναμικό διάβρωσης του δοκιμίου είναι ίσο με -960.9 mV και το ρεύμα διάβρωσης ίσο με 7×10^{-3} mA/cm². Η πυκνότητα ρεύματος είναι μεγαλύτερη, γεγονός που υποδεικνύει ότι η κινητική της διάβρωσης είναι ταχύτερη. Επίσης, ο ρυθμός διάβρωσης που υπολογίστηκε για αυτό το δοκίμιο είναι ίσο με 6.4×10^{-2} mm/year. Στο δοκίμιο αυτό, ο ρυθμός διάβρωσης είναι αρκετά αυξημένος, σχεδόν ο τριπλάσιος, από του δοκιμίου No 8.

ΔΟΚΙΜΙΟ No 10 ([Zn²⁺]/[Ni²⁺] = 1: + 20g ZrO₂ + 20 mmol/L BD)

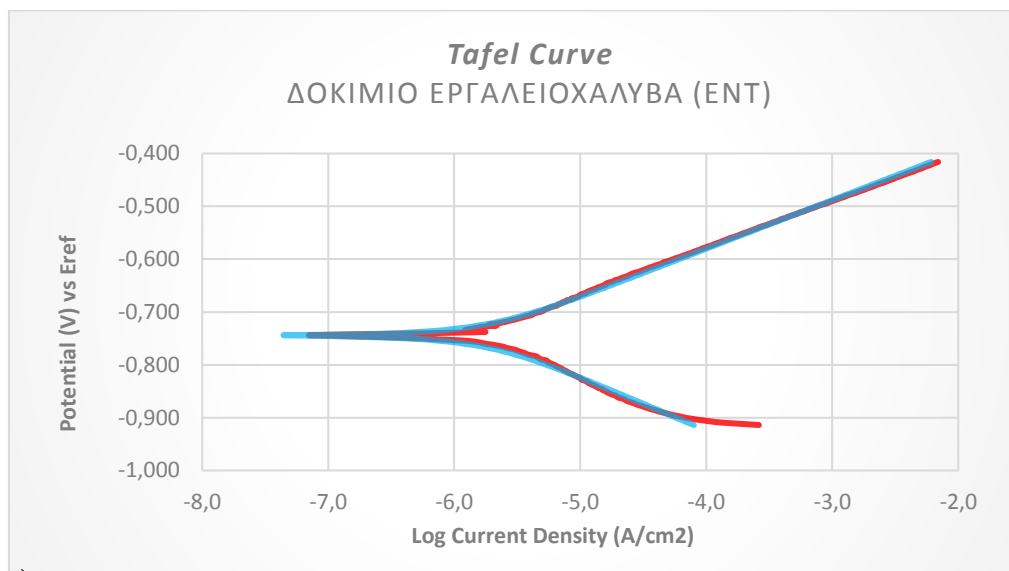


Σχήμα 6.89: Καμπύλη *Tafel* δοκιμίου No 10

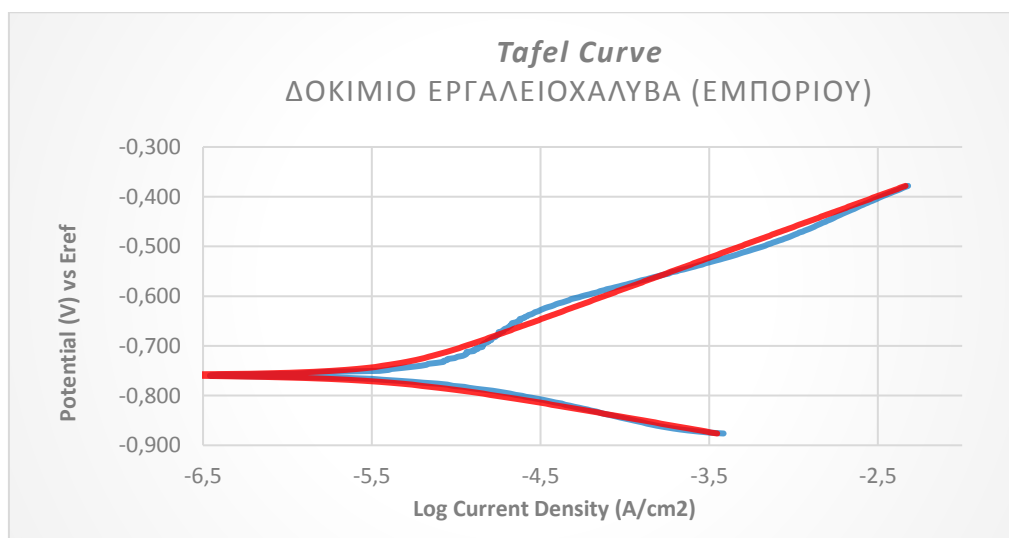
Στο Σχήμα 6.89 δίνεται η καμπύλη *Tafel* του δοκιμίου No 10. Το δυναμικό διάβρωσης του δοκιμίου είναι ίσο με -1118 mV και το ρεύμα διάβρωσης ίσο με 1.5×10^{-3} mA/cm². Ο ρυθμός διάβρωσης

μετρήθηκε ίσος με 1.2×10^{-2} mm/year. Συνεπώς, το δοκίμιο Νο 10 εμφανίζει τον χαμηλότερο ρυθμό διάβρωσης από όλα τα δοκίμια που μελετήθηκαν.

Στη συνέχεια, δίνονται οι καμπύλες *Tafel* των δοκιμών εργαλειοχάλυβα O-6 που χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα.



Σχήμα 6.90: Καμπύλη *Tafel* δοκιμίου εργαλειοχάλυβα (ENT)



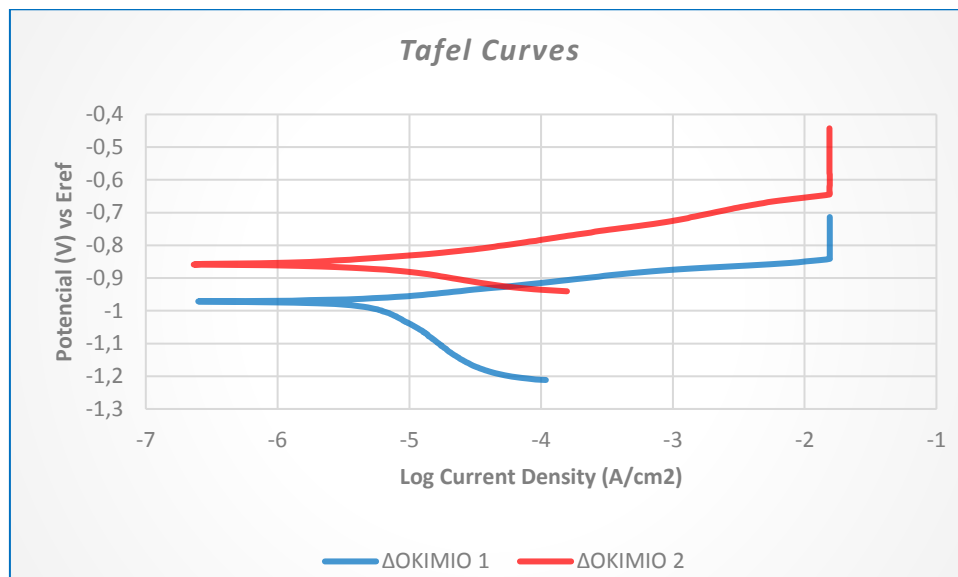
Σχήμα 6.91: Καμπύλη *Tafel* δοκιμίου εργαλειοχάλυβα

Στα Σχήματα 6.90 και 6.91 δίνονται οι καμπύλες *Tafel* των δοκιμών εργαλειοχάλυβα. Για το δοκίμιο εργαλειοχάλυβα που διέθεσε το Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ (Σχήμα 6.90) το δυναμικό διάβρωσης είναι ίσο με -744.6 mV και το ρεύμα διάβρωσης ίσο με 1.6×10^{-3} mA/cm² ενώ ο ρυθμός διάβρωσής του μετρήθηκε ίσος με 2×10^{-3} mm/year. Το δοκίμιο εργαλειοχάλυβα του εμπορίου (Σχήμα 6.91) εμφανίζει δυναμικό διάβρωσης ίσο με -759 mV και ρεύμα διάβρωσης ίσο με 3.9×10^{-3} mA/cm². Ο ρυθμός διάβρωσης του είναι ίσος με 4×10^{-3} mm/year. Διαπιστώνει κανείς ότι ο ρυθμός διάβρωσης είναι χαμηλότερος στο δοκίμιο εργαλειοχάλυβα ENT.

Από το Διάγραμμα «Γαλβανική σειρά των μετάλλων και των κραμάτων σε θαλασσινό νερό» (Παράρτημα) διαπιστώνεται ότι ο κοινός χάλυβας εμφανίζει μικρότερη τάση διάβρωσης σε σχέση με το ψευδάργυρο. Για αυτό το λόγο σε πολλές ναυπηγικές κατασκευές χρησιμοποιείται ο ψευδάργυρος ως θυσιαζόμενη άνοδος με σκοπό να προστατευθεί ο χάλυβας. Επομένως, είναι λογικό τα δοκίμια του εργαλειοχάλυβα να εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με τα παρασκευασθέντα.

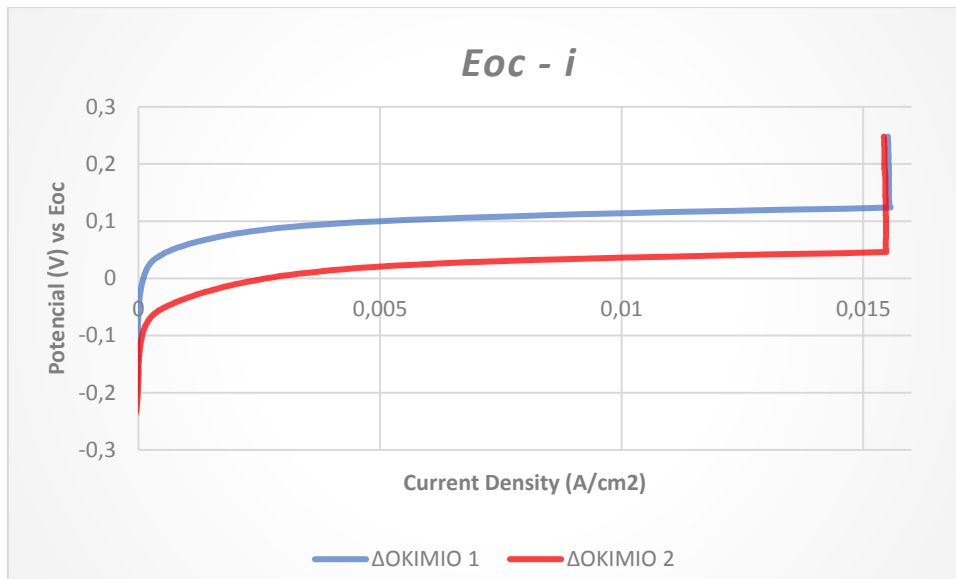
Προκειμένου να διαπιστωθεί το ποιο από τα παρασκευασθέντα δοκίμια εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά σε συνθήκες διάβρωσης ακολουθούν συγκριτικά διαγράμματα με τις καμπύλες των δοκιμών σε αντιπαραβολή.

Στο Σχήμα 6.92 δίνονται οι καμπύλες *Tafel* ($E - \log i$), που δίνονται σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα, των δοκιμών No 1 και No 2. Καθώς το δοκίμιο No 2 έχει θετικότερο δυναμικό διάβρωσης σε σχέση με το δοκίμιο No 1, θεωρείται ότι έχει καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Συνεπώς, η συναπόθεση των σωματιδίων μικροζirkονίας στο κράμα *Zn-Ni* φαίνεται ότι συμβάλει στην αύξηση της αντίστασης σε διάβρωση της επικάλυψης.

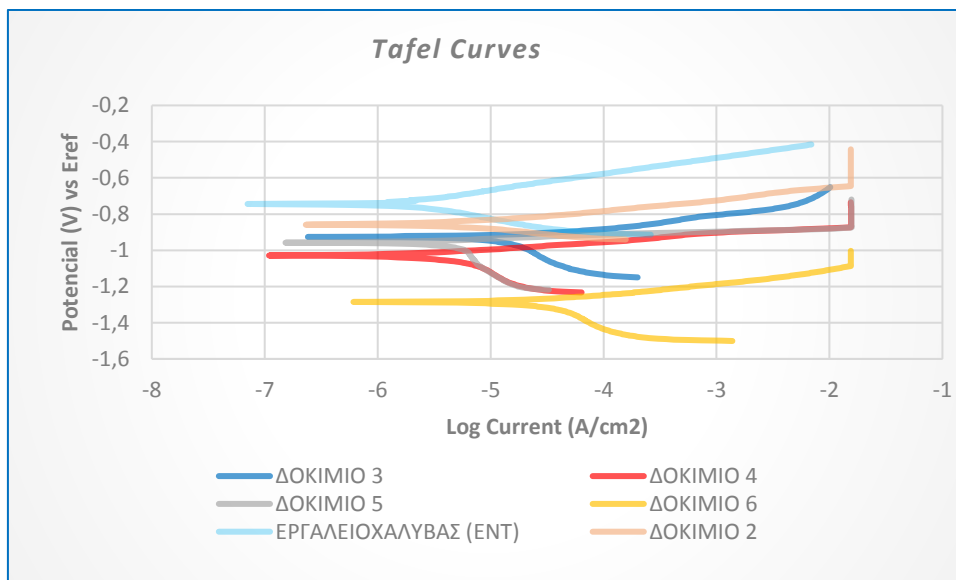


Σχήμα 6.92: Συγκριτικό διάγραμμα καμπυλών *Tafel* παρασκευασθέντων δοκιμών No 1 και 2

Ωστόσο, συγκρίνοντας τις καμπύλες *Tafel* ($E - i$), που δίνονται σε γραμμικό διάγραμμα, των δοκιμών No 1 και No 2 (Σχήμα 6.93) διαπιστώνεται ότι το δοκίμιο No 1 εμφανίζει μεγαλύτερη καθυστέρηση στην έναρξη της διάβρωσης σε σχέση με το δοκίμιο No 2.



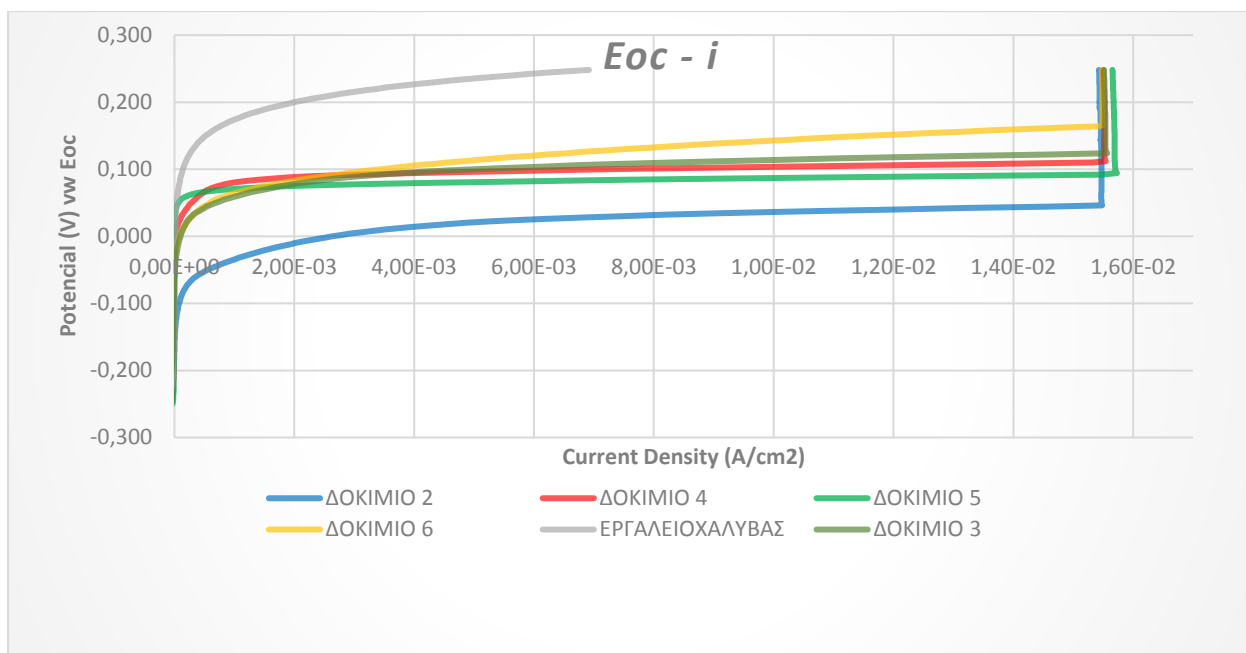
Σχήμα 6.93: Συγκριτικό διάγραμμα καμπύλων *Tafel* παρασκευασθέντων δοκιμίων No 1 και 2



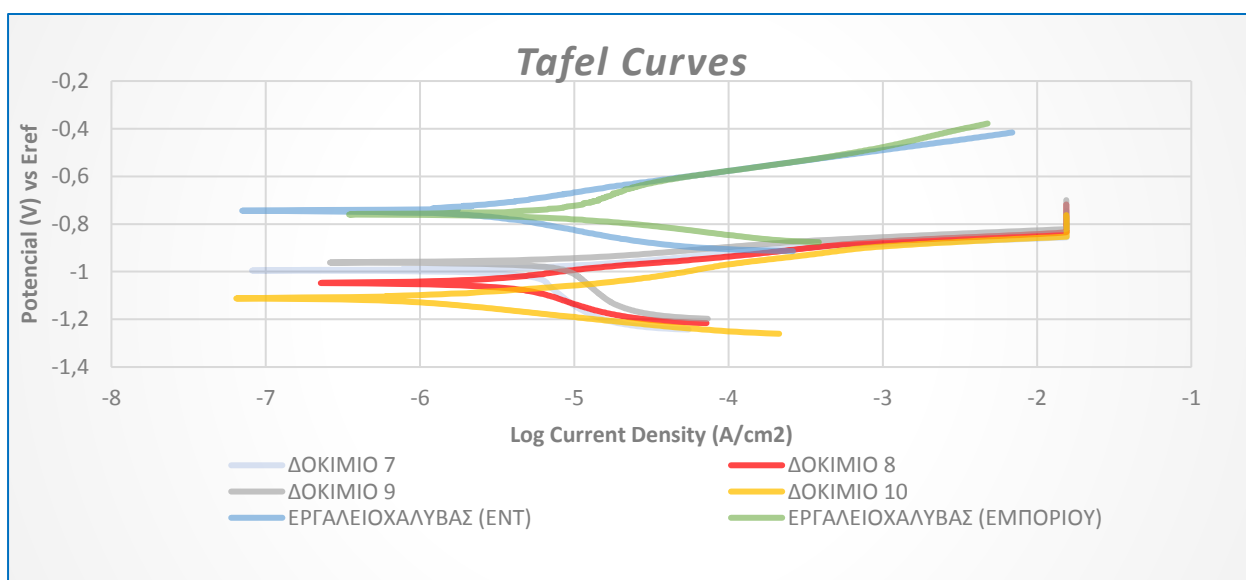
Σχήμα 6.94: Συγκεντρωτικό διάγραμμα καμπύλων *Tafel* παρασκευασθέντων δοκιμίων No 2-6

Στο Σχήμα 6.94 δίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα καμπυλών *Tafel* των δοκιμίων που έχουν παρασκευαστεί σε λουτρό με $[Zn^{+2}]/[Ni^{+2}]$ 1:3 παρουσία μικροσωματιδίων ζirkονίας. Διαπιστώνεται ότι το δοκίμιο No 2 που παρασκευάστηκε σε ηλεκτρολυτικό λουτρό χωρίς τη προσθήκη βουτινοδιόλης εμφανίζει τη καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά, καθώς έχει το θετικότερο δυναμικό. Συγκρίνοντας τα δοκίμια, που παρασκευάστηκαν σε ηλεκτρολυτικό λουτρό παρουσία βουτινοδιόλης, προκύπτει ότι το δοκίμιο No 3 (5mmol/L βουτινοδιόλη στο λουτρό) εμφανίζει καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση από τα άλλα δοκίμια.

Στο Σχήμα 6.95 δίνεται για τα ίδια δοκίμια το συγκεντρωτικό διάγραμμα των καμπυλών *Tafel*. Διαπιστώνει κανείς ότι το δοκίμιο No 5, δηλαδή αυτό που παρασκευάστηκε σε λουτρό παρουσία 15 mmol/L βουτινοδιόλη, εμφανίζει τη μεγαλύτερη καθυστέρηση στην έναρξη της διάβρωσης καθώς έχει τη θετικότερη τιμή δυναμικού.



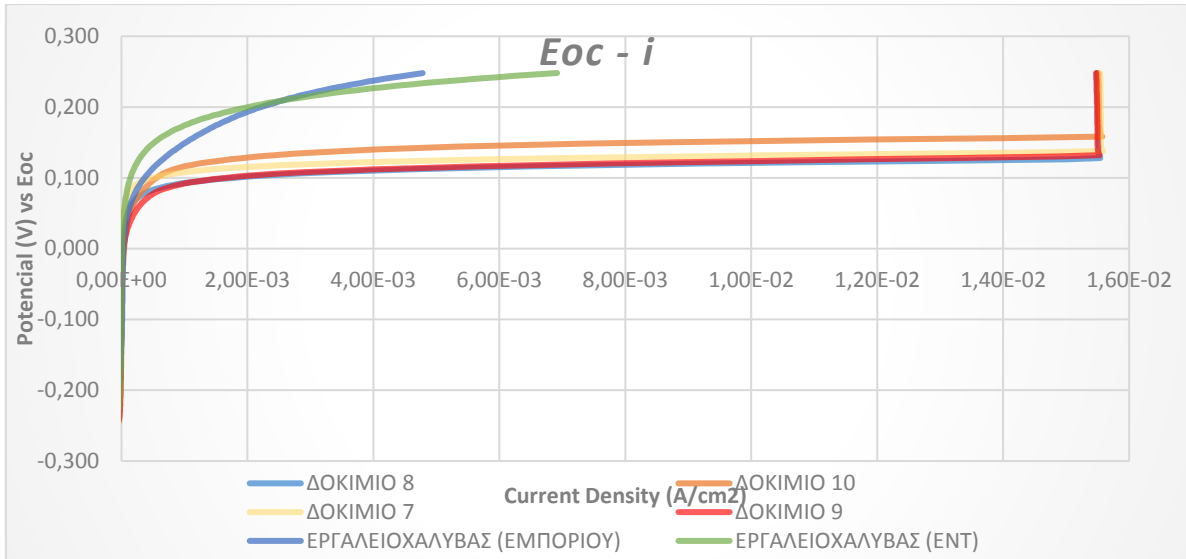
Σχήμα 6.95: Συγκεντρωτικό διάγραμμα γραμμικών καμπύλων Tafel παρασκευασθέντων δοκιμών No 2-6



Σχήμα 6.96: Συγκεντρωτικό διάγραμμα καμπύλων Tafel παρασκευασθέντων δοκιμών No 7-10

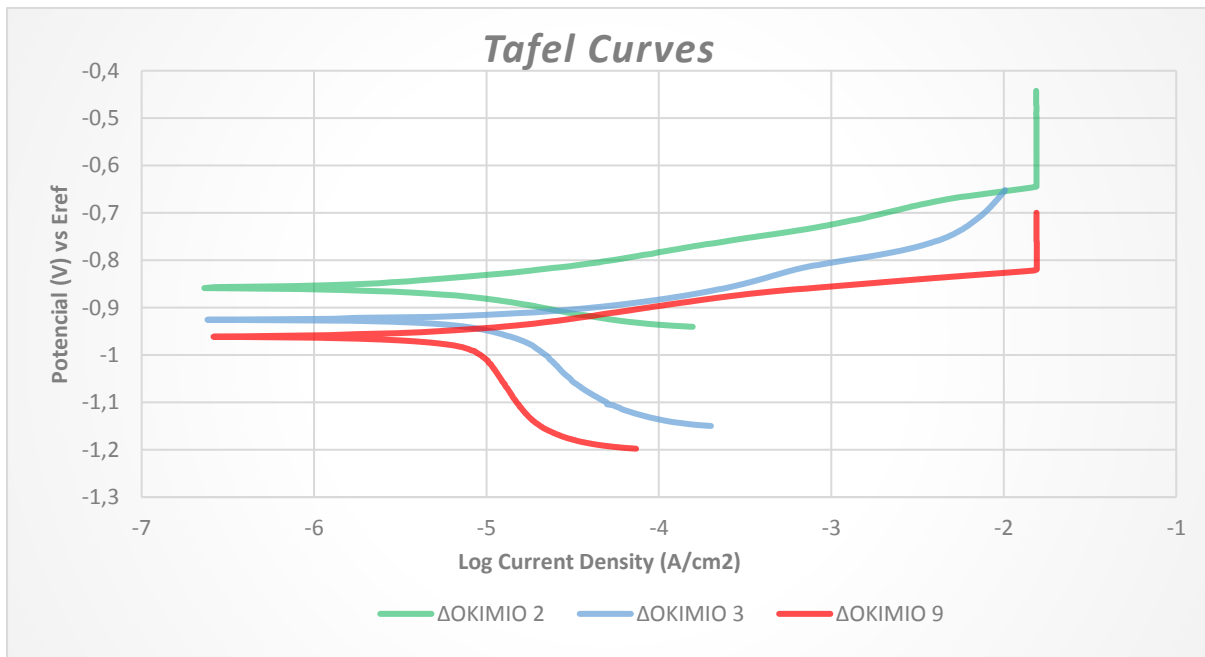
Στο Σχήμα 6.96 δίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα καμπυλών *Tafel* των δοκιμών που έχουν παρασκευαστεί σε λουτρό με $[Zn^{+2}]/[Ni^{+2}] = 1:4$. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα, το δοκίμιο No 9 εμφανίζει τη καλύτερη συμπεριφορά στη διάβρωση, καθώς έχει το θετικότερο δυναμικό και τη μικρότερη πυκνότητα ρεύματος.

Το συγκεντρωτικό διάγραμμα των ίδιων δοκιμών με τις καμπύλες *Tafel* δίνεται στο Σχήμα 6.97. Διαπιστώνεται ότι το δοκίμιο No 7 εμφανίζει τη μεγαλύτερη καθυστέρηση όσον αφορά στην έναρξη της διάβρωσης και συνεπώς εμφανίζει τη καλύτερη συμπεριφορά βάσει αυτού του κριτηρίου.

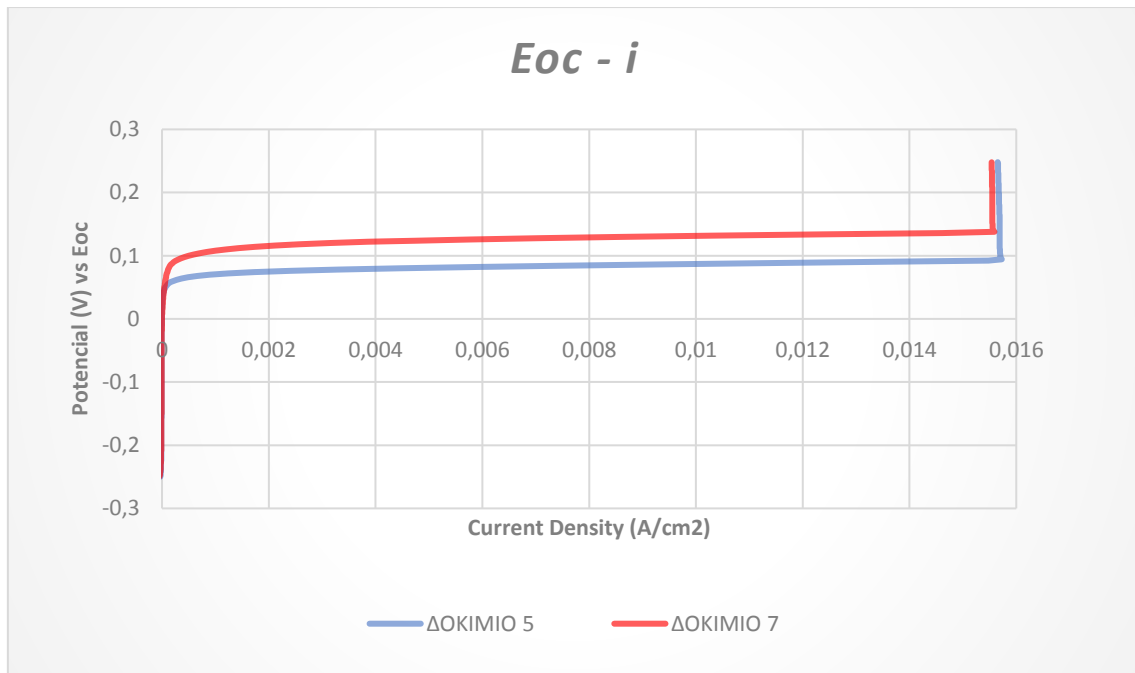


Σχήμα 6.97: Συγκεντρωτικό διάγραμμα καμπυλών *Tafel* παρασκευασθέντων δοκιμών

Στο Σχήμα 6.98 δίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα των καμπυλών *Tafel* των δοκιμών που εμφάνισαν την καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά σε διάβρωση, όπως προέκυψε από τις παραπάνω συγκρίσεις, δηλαδή των δοκιμών No 2, No 3 και No 9. Προκύπτει ότι το δοκίμιο No 2 παρουσιάζει τη καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά καθώς το δυναμικό διάβρωσης του είναι θετικότερο από το δυναμικό των δοκιμών No 3 και No 9. Συνεπώς διαπιστώνεται ότι η παρουσία της βουτινοδιόλης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό δεν προσέδωσε στην επικάλυψη μεγαλύτερη αντίσταση σε διάβρωση.



Σχήμα 6.98: Συγκεντρωτικό διάγραμμα καμπυλών *Tafel* δοκιμών No 2, 3 και 9



Σχήμα 6.99: Συγκεντρωτικό διάγραμμα καμπυλών *Tafel* δοκιμίων No 5 και 7

Τέλος, δίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα των γραμμικών καμπυλών *Tafel* των δοκιμίων που εμφανίζουν τη μεγαλύτερη καθυστέρηση στην έναρξη της διάβρωσης, δηλαδή των δοκιμίων No 5 και No 7 (Σχήμα 6.99). Διαπιστώνεται ότι το δοκίμιο No 5 εμφανίζει ελαφρά μεγαλύτερη καθυστέρηση στην έναρξη της διάβρωσης σε σχέση με το δοκίμιο No 7.

6.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ

Στην παράγραφο αυτή, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού της τραχύτητας των παρασκευασθέντων δοκιμίων. Στους Πίνακες που ακολουθούν εκτίθενται αναλυτικά οι μετρήσεις τραχύτητας εκφρασμένες από τις Ra , Rz , $Rmax$ τιμές (σε μm) για τα επιμεταλλωμένα δοκίμια καθώς και για το αρχικό δοκίμιο εργαλειοχάλυβα. Με δεδομένο ότι, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η τιμή Ra είναι η πιο αντιπροσωπευτική τιμή για τον προσδιορισμό της τραχύτητας επιφανειών, η σύγκριση των μετρήσεων θα γίνει ως προς αυτή την παράμετρο. Για μεγαλύτερη ακρίβεια αποτελεσμάτων, σε κάθε δοκίμιο, πραγματοποιήθηκε σειρά μετρήσεων και όσες μετρήσεις απέκλιναν, απορρίφθηκαν και δε λήφθηκαν υπόψη στον υπολογισμό της μέσης τιμής της παραμέτρου Ra .

ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 1 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3$)

Πίνακας 6.28: Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίου Νο 1

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax	
1 ^η	16.9	2.60	26.1	
2 ^η	15.8	2.81	21.00	
3 ^η	13.2	2.05	15.7	
4 ^η	12.7	2.26	19.5	
			Ra	2.43

Πίνακας 6.29: Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας υποστρώματος (O-6, ENT)

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax
1 ^η	25.8	4.24	36.8
2 ^η	22.5	4.09	29.4
3 ^η	26.6	4.48	31
		Ra	4.27

ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 2 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2$)

Πίνακας 6.30: Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίου Νο 2

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax	
1 ^η	29.8	3.17	37.5	
2 ^η	19.6	3.40	25.2	
3 ^η	19.3	3.61	25.6	
4 ^η	19.8	3.13	25.3	
5 ^η	20.9	3.17	26.2	
			Ra	3.30

Πίνακας 6.25: Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας υποστρώματος (O-6, ENT)

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax
1 ^η	27.7	5.18	33.7
2 ^η	29.3	5.10	36
3 ^η	28.7	5.07	32.1
		Ra	5.12

ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 3 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2 + 5 \text{ mmol/L BD}$)**Πίνακας 6.26:** Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίου Νο 3

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax	
1 ^η	23.5	3.84	26.6	
2 ^η	22	3.82	31.8	
3 ^η	23.8	3.70	27.2	
4 ^η	22.7	3.67	31.5	
5 ^η	20.6	3.78	26.5	
6 ^η	20.5	3.82	27.5	
			Ra	3.77

Πίνακας 6.27: Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας υποστρώματος (O-6, ENT)

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax
1 ^η	29.3	5.14	37.4
2 ^η	30.8	5.86	39.3
3 ^η	29.3	5.17	35.1
		Ra	5.39

ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 4 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2 + 10 \text{ mmol/L BD}$)**Πίνακας 6.28:** Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίου Νο 4

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax	
1 ^η	21.8	3.53	32.4	
2 ^η	20.8	3.71	24.7	
3 ^η	18.5	3.52	22.4	
4 ^η	19.2	3.87	23.2	
5 ^η	21.1	3.16	26.8	
6 ^η	22.7	3.79	25.8	
			Ra	3.60

Πίνακας 6.29: Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας υποστρώματος (O-6, ENT)

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax
1 ^η	28.1	5.24	35
2 ^η	29.8	5.13	36
3 ^η	30.6	5.50	35.1
4 ^η	28.2	5.49	30.9
		Ra	5.34

ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 5 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2 + 15 mmol/L BD$)**Πίνακας 6.30:** Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίου Νο 5

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax	
1 ^η	15.9	2.88	20.7	
2 ^η	14.7	2.48	17.6	
3 ^η	18.3	2.86	20.1	
4 ^η	16.9	2.79	18.6	
5 ^η	16.2	2.95	17.8	
6 ^η	18.8	2.91	24.7	2.81
			Ra	2.81

Πίνακας 6.31: Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας υποστρώματος (O-6, ENT)

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax
1 ^η	29.3	5.14	37.4
2 ^η	27.7	5.18	33.7
3 ^η	29.3	5.17	35.2
4 ^η	30.8	5.86	39.3
		Ra	5.34

ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 6 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2 + 20 mmol/L BD$)**Πίνακας 6.32:** Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίου Νο 6

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax	
1 ^η	24.8	4.68	35.2	
2 ^η	21.4	4.02	29.5	
3 ^η	27.4	4.87	36.5	
4 ^η	21.4	3.98	25.7	
5 ^η	20.9	3.91	25.8	
6 ^η	23.2	4.64	27	
			Ra	4.35

Πίνακας 6.33: Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας υποστρώματος (O-6, ENT)

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax
1 ^η	29.9	5.86	37.8
2 ^η	26.7	5.42	34
3 ^η	28.2	5.38	39.6
4 ^η	27.6	5.71	32.8
		Ra	5.59

ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 7 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3 + 20g ZrO_2 + 5 \text{ mmol/L BD}$)**Πίνακας 6.34:** Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίου Νο 7

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax	
1 ^η	25.5	4.78	29.9	
2 ^η	27.7	4.28	32.0	
3 ^η	25	5.0	37.1	
4 ^η	26.2	4.97	38.1	
5 ^η	23.5	4.10	30.1	
6 ^η	26	4.69	31.6	
			Ra	4.64

Πίνακας 6.35: Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας υποστρώματος (O-6, ENT)

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax
1 ^η	28.7	5.31	34.2
2 ^η	27.6	5.22	35.2
3 ^η	30.0	5.52	35.6
4 ^η	29.4	5.33	34.4
		Ra	5.35

ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 8 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:4 + 20g ZrO_2 + 10 \text{ mmol/L BD}$)**Πίνακας 6.36:** Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίου Νο 8

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax	
1 ^η	31.9	6.04	39.4	
2 ^η	24.5	6.27	36.8	
3 ^η	35.5	6.27	45.4	
4 ^η	28	6.36	31.2	
5 ^η	35.8	6.60	43.6	
6 ^η	26.1	6.84	31.2	
			Ra	6.40

Πίνακας 6.37: Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας υποστρώματος (O-6, εμπορίου)

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax
1 ^η	32.5	7.07	40.6
2 ^η	34.4	7.38	42.9
3 ^η	35.4	7.46	44.3
4 ^η	33.1	7.03	44.6
		Ra	7.24

ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 9 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:4 + 20g ZrO_2 + 15 mmol/L BD$)**Πίνακας 6.38:** Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίου Νο 9

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax	
1 ^η	25.6	5.07	34.6	
2 ^η	28.8	4.13	38.9	
3 ^η	23.8	4.74	26.6	
4 ^η	21.3	4.98	29	
5 ^η	23.5	4.68	30.1	
6 ^η	22.6	4.63	32.8	
			Ra	4.71

Πίνακας 6.39: Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας υποστρώματος (O-6, εμπορίου)

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax
1 ^η	33.6	6.85	38.8
2 ^η	35.2	6.19	45
3 ^η	33.4	6.69	43.3
		Ra	6.47

ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 10 ($[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:4 + 20g ZrO_2 + 20 mmol/L BD$)**Πίνακας 6.40:** Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίου Νο 10

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax	
1 ^η	24.9	4.87	28.3	
2 ^η	26.8	4.17	36.8	
3 ^η	25.4	5.11	33.6	
4 ^η	26.3	4.64	38.9	
5 ^η	22.8	5.03	33.0	
6 ^η	23.1	4.70	30.3	
			Ra	4.75

Πίνακας 6.41: Μετρήσεις τραχύτητας επιφάνειας υποστρώματος (O-6, εμπορίου)

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	Rz	Ra	Rmax
1 ^η	36	6.45	45.3
2 ^η	34.2	6.71	44.0
3 ^η	31.3	6.82	39.4
		Ra	6.66

Στη συνέχεια (Πίνακας 6.42) δίνεται συγκεντρωτικός Πίνακας με τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Πίνακας 6.42: Συγκεντρωτικός πίνακας μετρήσεων τραχύτητας

ΔΟΚΙΜΙΟ	ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ (Ra τιμές, μm)	ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ (Ra τιμές, μm)
1	4.27	2.43
2	5.12	3.30
3	5.39	3.77
4	5.34	3.60
5	5.34	2.81
6	5.59	4.35
7	5.35	4.64
8	7.24	6.40
9	6.47	4.71
10	6.66	4.75

Όπως προκύπτει από τις μετρήσεις όλα τα δοκίμια μετά την επικάλυψη του κράματος, είτε απλού είτε σύνθετου, εμφανίζουν μείωση της τραχύτητας της επιφάνειάς τους, σε σχέση με τα αντίστοιχα υποστρώματα (εργαλειοχάλυβας O-6). Η μεγαλύτερη μείωση στην τιμή της τραχύτητας, δηλαδή πριν και μετά την επικάλυψη, παρουσιάστηκε στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με προσθήκη 15mmol/L βουτινοδιόλης στο λουτρό, δηλαδή τα δοκίμια No 5 και No 9.

6.6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΑΧΟΥΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Ο υπολογισμός της αναμενόμενης τιμής πάχους της επικάλυψης, σύμφωνα με τον νόμο του Faraday, είναι:

$$m = \frac{It(AB)}{nF} \quad (6.1)$$

όπου I : η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος σε A

t : ο χρόνος της ηλεκτροαπόθεσης σε s

(AB) : το ατομικό βάρος του στοιχείου που αποτίθεται

n : ο αριθμός οξειδωσης του στοιχείου

και F είναι η σταθερά του Faraday που είναι ίση με 96.500 C/mol.

Ως στοιχείο κραμάτωσης θεωρείται ο ψευδάργυρος καθώς βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στο κράμα. Το ατομικό βάρος του ψευδαργύρου είναι ίσο με 65.38 και ο αριθμός οξειδωσης του είναι ίσος με 2. Η ένταση του ρεύματος που εφαρμόστηκε κατά την ηλεκτροαπόθεση ήταν ίδια για όλα τα δοκίμια και ίση με 0.5 A για χρόνο 4 h. Επομένως, από τη παραπάνω σχέση προκύπτει ότι η μάζα που θα έπρεπε να έχει αποτεθεί είναι ίση με:

$$m = \frac{0.5 \cdot 14400 \cdot 65.38}{2 \cdot 96.500} g = 2.43 g$$

Γνωρίζοντας τη μάζα που αποτίθεται κατά την ηλεκτροπόθεση καθώς και την πυκνότητα του ψευδαργύρου, που είναι ίση με 7.14 g/cm^3 , μπορεί να υπολογιστεί το πάχος της επικάλυψης ως εξής:

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho} \quad (6.2)$$

όπου ο όγκος V είναι ίσος με το γινόμενο της $A_{\text{επικάλυψης}}$ με το πάχος αυτής.

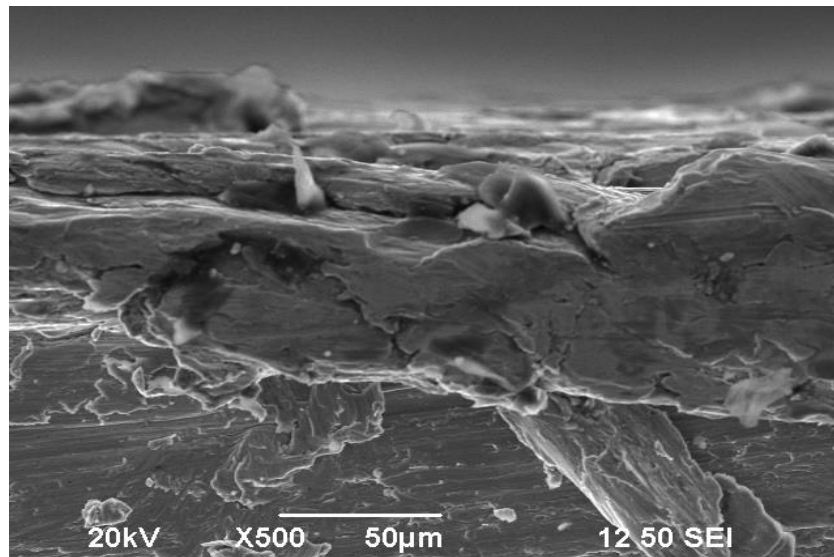
Άρα

$$V = A_{\text{επικάλυψης}} h \quad (6.3)$$

Από τη Σχέση 6.2 προκύπτει η αναμενόμενη τιμή πάχους της επικάλυψης, καθώς το εμβαδόν της επιφάνειας της επικάλυψης είναι ίσο με 62.69 cm^2 .

$$h = \frac{V}{A_{\text{επικάλυψης}}} = \frac{m}{\rho A_{\text{επικάλυψης}}} = 0.0054 \text{ cm} = 54 \mu\text{m}$$

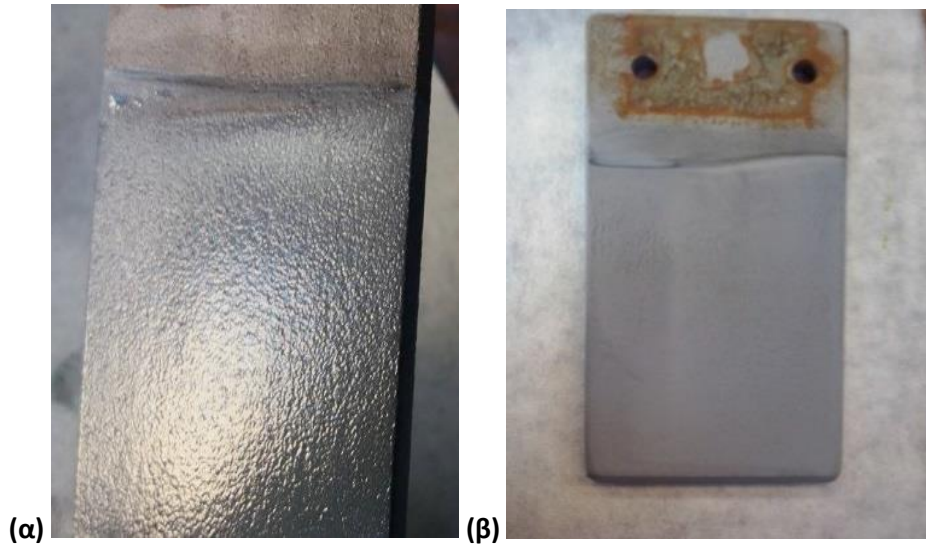
Ενδεικτικά, στο Σχήμα 6.100, παρατίθεται η SEM μικρογραφία της κάθετης τομής του δοκιμίου No 3. Διακρίνεται το υπόστρωμα (εργαλειοχάλυβας) και η παρασκευασθείσα επικάλυψη, η οποία φαίνεται να έχει αρκετά καλή συνοχή και πρόσφυση επ' αυτού. Από τη μικρογραφία αυτή μπορεί να εκτιμηθεί η μέση τιμή του πραγματικού πάχους της επικάλυψης, που επιτεύχθηκε, το οποίο κυμαίνεται από 50 έως 60 μm .



Σχήμα 6.100: SEM μικρογραφία (κάθετη τομή) δοκιμίου No 3

6.7 ΣΤΙΛΠΝΟΤΗΤΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι τα δοκίμια No 9 και No 10, δηλαδή αυτά που παρασκευάστηκαν σε λουτρό με $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:4$ και παρουσία 15 και 20 mmol/L βουτινοδιόλης αντίστοιχα, παρουσιάζουν την πιο στιλπνή επιφάνεια σε σχέση με τα άλλα δοκίμια. Αυτό οφείλεται στην παρουσία της βουτινοδιόλης στο λουτρό, η οποία προσδίδει αυτή την ιδιότητα σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Στο Σχήμα 6.101 (α) φαίνεται η επιφάνεια του δοκιμίου No 10 ενώ στο Σχήμα No 6.101 (β) η επιφάνεια του δοκιμίου No 7.



Σχήμα 6.101: α) Επιφάνεια δοκιμίου No 10 και β) Επιφάνεια δοκιμίου No 7

6.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν, με την τεχνική της ηλεκτροπόθεσης, επί εργαλειοχάλυβα τύπου O-6, επικαλύψεις κράματος Zn-Ni και Zn-Ni/ZrO₂ απουσία και παρουσία προσθέτου βουτινο-2-διόλης 1,4 στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η ηλεκτρολυτική απόθεση του κράματος πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί ημιβιομηχανικού τύπου, με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (*Direct Current, DC*). Συνολικά παρασκευάστηκαν δέκα δοκίμια μέσου πάχους επικάλυψης 50-60 μm. Μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, όπως είναι: α) η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και ειδικότερα η αναλογία περιεχομένων ιόντων Zn²⁺/Ni²⁺, β) η συναπόθεση μικροσωματιδίων ζirkονίας για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας και γ) η παρουσία προσθέτου βουτινο-2-διόλης 1,4 σε συγκεντρώσεις 5, 10, 15 και 20 mmol/L στο ηλεκτρολυτικό λουτρό τόσο στη δομή όσο και τις ιδιότητες (τραχύτητα και αντοχή σε διάβρωση) των σύνθετων επικαλύψεων.

Όσον αφορά στη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των επικαλύψεων, με τη βοήθεια της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-Χ, από τα XRD διαγράμματα όλων των παρασκευασθέντων δοκιμίων επιβεβαιώθηκε αφενός η δημιουργία ενός τύπου κράματος Zn-Ni και αφετέρου η παρουσία της γ-φάσης αυτού, διαπίστωση η οποία έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τη σχετική βιβλιογραφία. Επίσης αποδείχθηκε ότι μέσα στο κράμα Zn-Ni που δημιουργείται έχουν ενσωματωθεί τα μικροσωματίδια ZrO₂, από την ανίχνευση στα σχετικά XRD διαγράμματα των τυπικών κορυφών της ζirkονίας (δοκίμια No 2 έως 10), δηλαδή έχουν παρασκευαστεί επιτυχώς σύνθετες επικαλύψεις του τύπου Zn-Ni/ZrO₂. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στα δοκίμια, τα οποία είχαν παρασκευαστεί με αυξημένη συγκέντρωση βουτινο-2-διόλης 1,4 στο λουτρό, τα αντίστοιχα XRD διαγράμματα εμφάνισαν και τυπικές κορυφές που αντιστοιχούν σε οργανικές ενώσεις.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και πραγματοποιήθηκε μελέτη της σύστασής της με την τεχνική SEM-EDAX. Ελήφθησαν μικρογραφίες σε μεγέθυνση της επιφάνειας καθώς και σε κάθετες τομές των δέκα δοκιμίων. Επιπρόσθετα, έγινε στοιχειακή ανάλυση με τη τεχνική EDAX στην επιφάνεια σάρωσης των δοκιμίων (*mapping*) αλλά και σε μεμονωμένα σημεία (*spot analysis*) αυτής, ώστε να εκτιμηθεί τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά η χημική σύστασή τους. Διαπιστώθηκε πως έχει πραγματοποιηθεί συμπαγής και ομοιογενής απόθεση, σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος (εργαλειοχάλυβας), κράματος ψευδαργύρου-νικελίου καθώς επίσης κατέστη επιτυχής η συναπόθεση μικροσωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας. Ακόμη, παρατηρήθηκε η επίδραση της βουτινοδιόλης στο μέγεθος των κόκκων των σύνθετων επικαλύψεων. Η μικροδομή των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν σε λουτρό που περιείχε βουτινο-2-διόλη 1,4 ήταν πιο μικροκρυσταλλική. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι στα δοκίμια, που παρασκευάστηκαν σε λουτρό με $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:4$ παρουσία βουτινοδιόλης στο λουτρό, το εκατοστιαίο ποσοστό της συναποτιθέμενης ζirkονίας, εκφρασμένο ως %κ.β. Zr, είναι υψηλότερο σε σχέση με τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε λουτρό $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:3$ παρουσία βουτινοδιόλης στο λουτρό. Συγκεκριμένα, στο δοκίμιο No 8 το εκατοστιαίο ποσοστό συναποτιθέμενης ZrO₂ στη κραματική μήτρα, εκφρασμένο ως %κ.β. Zr, είναι 12.83. Ωστόσο, παραπλήσιο ποσοστό εμφάνισε και το δοκίμιο No 2 (%κ.β. Zr=13.13), το οποίο παρασκευάστηκε σε λουτρό απουσία προσθέτου. Σε όλες όμως τις περιπτώσεις τα σωματίδια ζirkονίας ήταν ομοιόμορφα διασπαρμένα στη κραματική μήτρα, απουσία διασπορέα στο ηλεκτρολυτικό (*dispersant*) λουτρό και είχαν αποτεθεί επιλεκτικά στις έδρες και τα όρια των κρυστάλλων.

Οι μετρήσεις τραχύτητας του υποστρώματος, των απλών Zn-Ni καθώς και των σύνθετων αποθεμάτων Zn-Ni/ZrO₂ πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια ψηφιακού τραχυμέτρου. Ελήφθησαν οι *Ra*, *Rz*, *Rmax* τιμές (σε μm) σε διάφορα σημεία των δοκιμών και η τραχύτητα εκφράστηκε μέσω των τιμών της αντιπροσωπευτικής παραμέτρου *Ra*. Διαπιστώθηκε μείωση της τιμής *Ra* της τραχύτητας όλων των δοκιμών μετά την ηλεκτροπόθεση, γεγονός που ήταν αναμενόμενο καθώς η επικάλυψη έχει πιο λεία επιφάνεια. Τη μεγαλύτερη μείωση τραχύτητας εμφάνισαν τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε λουτρό παρουσία 15 mmol/L βουτινοδιόλης.

Από τα διαγράμματα των καμπυλών *Tafel*, για κάθε δοκίμιο χωριστά, υπολογίστηκε το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} και η πυκνότητα ρεύματος i_{corr} , μεγέθη τα οποία προσδιορίζουν τη συμπεριφορά της επικάλυψης σε διαβρωτικές συνθήκες. Από τις μετρήσεις προέκυψε ότι η παρουσία βουτινοδιόλης στο λουτρό δεν προσδίδει στην επικάλυψη μεγαλύτερη αντίσταση σε διάβρωση, καθώς το δοκίμιο που εμφανίζει καλύτερη συμπεριφορά σε ηλεκτροχημική διάβρωση είναι το No 2 με το δυναμικό διάβρωσής του ($E_{corr} = -857.5$ mV) να είναι το θετικότερο έναντι από των υπολοίπων δοκιμών. Επίσης από τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των γραμμικών καμπυλών *Tafel* διαπιστώθηκε ότι, η έναρξη της ανοδικής διάλυσης, στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε λουτρό παρουσία βουτινοδιόλης, εμφανίζει μεγαλύτερη καθυστέρηση σε σχέση με αυτά που παρασκευάστηκαν σε λουτρό απουσία προσθέτου. Το δοκίμιο No 5 εμφανίζει τη μεγαλύτερη καθυστέρηση στην έναρξη του φαινομένου διάβρωσης, καθώς η τιμή δυναμικού, για την οποία ξεκινάει η ανοδική διάλυση, είναι η θετικότερη. Ο ρυθμός διάβρωσης που μετρήθηκε με τη μέθοδο *Tafel* για κάθε δοκίμιο αφορά σε συνθήκες επιταχυνόμενης διάβρωσης και δεν μπορεί να αποτελέσει ασφαλές κριτήριο για την εξαγωγή τελικού συμπεράσματος, αποτελεί μία τάση εκδήλωσης του φαινομένου.

Τέλος, παρατηρήθηκε ότι οι επιφάνειες των δοκιμών No 9 και No 10, δηλαδή αυτά που παράχθηκαν σε λουτρό $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1:4$ παρουσία 15 και 20 mmol/L βουτινοδιόλης, αντίστοιχα, και με συναπόθεση αδρανών σωματιδίων ζirkονίας, εμφανίζουν στυλπνότητα. Αυτή η ιδιότητα σχετίζεται με την παρουσία υψηλής ποσότητας βουτινοδιόλης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

6.9 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάπτυξης και προσδιορισμού ιδιοτήτων επικαλύψεων Zn-Ni και Zn-Ni/ZrO₂ επί εργαλειοχάλυβα τύπου O-6 παρουσία και απουσία προσθέτου, βουτινο-2-διόλης 1,4, στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Σκοπός της έρευνας αυτής είναι η βελτίωση των ιδιοτήτων και της αντοχής σε διάβρωση των επικαλύψεων. Περαιτέρω διερεύνηση προτείνεται μελλοντικά να πραγματοποιηθεί προς τις κατευθύνσεις:

- της συναπόθεσης άλλων τύπων αδρανών σωματιδίων ή συνδυασμού αυτών, π.χ. τιτανία, αλούμινα, ανθρακοπυρίτιο, κ.ά., για την παρασκευή συνθέτων κραματικών επικαλύψεων,
- της μελέτης της επίδρασης που ασκούν οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης, όπως π.χ. η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, η παρουσία κατάλληλων διασπορέων αδρανών σωματιδίων, η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, το pH του λουτρού, η εφαρμογή ενός ρεύματος περιοδικά μεταβαλλόμενου με το χρόνο (π.χ. παλμικό ρεύμα, pulse current),
- της συστηματικής μελέτη της αντοχής των επικαλύψεων σε διάβρωση, αντοχή τριβή κ.ά.

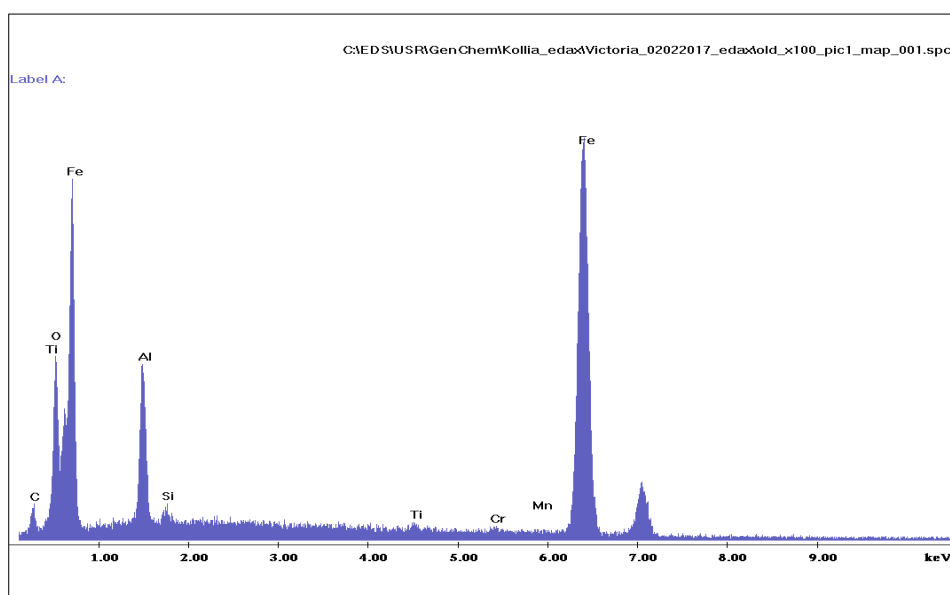
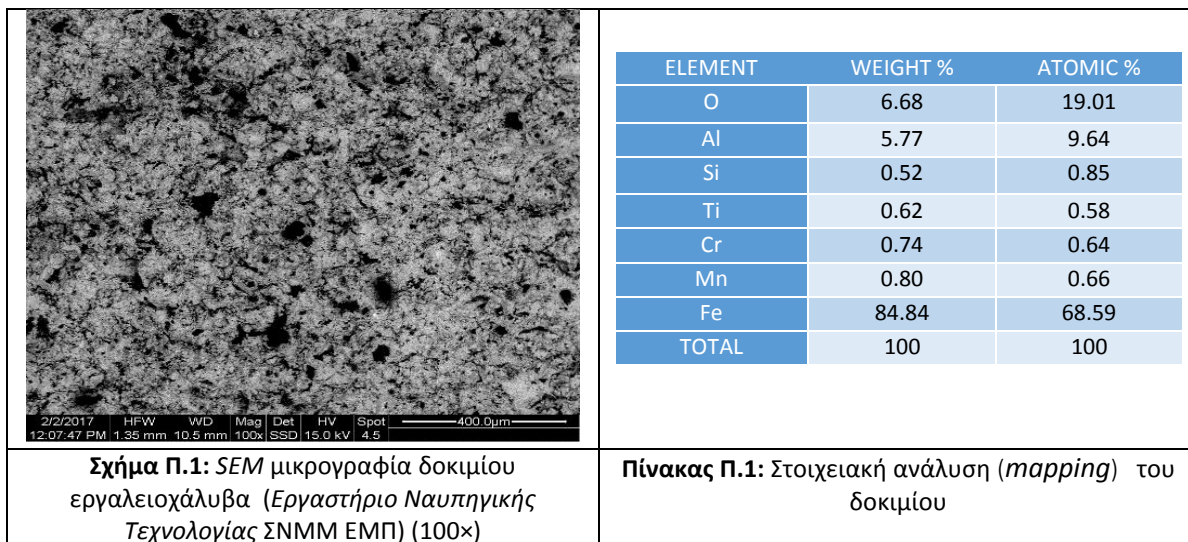
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Γιάννης Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, “Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών”, εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008.
- [2] William D. Callister, Jr., “Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών”, εκδόσεις Τζιόλα, 2004.
- [3] V. Ravindran, V.S. Muralidharan, “Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy”, Journal of Scientific and Industrial Research (2003) 62(07):718-722.
- [4] Νικόλαος Σπυρέλλης, “Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων”, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1997.
- [5] Δ.Ι. Παντελής, Δ. Τσιούρβα, “Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών Κατασκευών”, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2012.
- [6] Ken Osborne, “Electroplating” <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8G.pdf>
- [7] Helen H. Lou, Yinlun Huang, “Electroplating” <https://www.scribd.com/document/61112323/Electroplating>
- [8] R. Winand, in: M. Schlesinger et al., (Eds), “Modern Electroplating”, 5th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 2010.
- [9] Morton Schwartz, “Deposition from Aqueous Solutions: An Overview” <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=901710DA0EE98528148E96ED08F72DE7?doi=10.1.1.547.8422&rep=rep1&type=pdf>
- [10] Zhi-feng Lin, Xiang-bo Li, Li-kun Xu, “Electrodeposition and Corrosion Behavior of Zinc-Nickel Films Obtained from Acid Solutions: Effects of TEOS as Additive”, J. Electrochem. Sci., (2012) 7: 12507- 12517.
- [11] R. Winand, “Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys” <http://www2.bren.ucsb.edu/~dturney/port/papers/Modern%20Electroplating/10.pdf>
- [12] Αλέξανδρος Σώκος, “Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Κασσίτερου για Ηλεκτρομηχανολογικές Εφαρμογές”, Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ (2011).
- [13] Abner Brenner, “Electroplating, Basic Principles, Processes and Practice”, Elsevier, 2004.
- [14] B.N. Popov, Ken-Ming Yin, O. Velen and R.E. White, “Electrochemical Deposition of Zinc-Nickel Alloys in the Presence of Organic Additives”.
- [15] O. Hammami, L. Dhouibi, E. Triki, “Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution”, Surface & Coatings Technology (2009) 203(19):2863-2870.
- [16] <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/solalc/1,4-BUTYNE DIOL.htm>
- [17] R. Rizwan, M. Mehmood, “Deposition of Nanocrystalline Zinc-Nickel Alloys by D.C. Plating in Additive Free Chloride Bath”, Materials Transactions, (2007) 48(6): 1558-1565.
- [18] Μαρία Καλύβα, “Μελέτη ηλεκτροπόθεσης κράματος Zn-Ni σε εργαλειοχάλυβα O-6 με προσθήκη σωματιδίων ZrO₂ και εκτίμηση επίδρασης στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και αντοχής σε διάβρωση”, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ (2016).

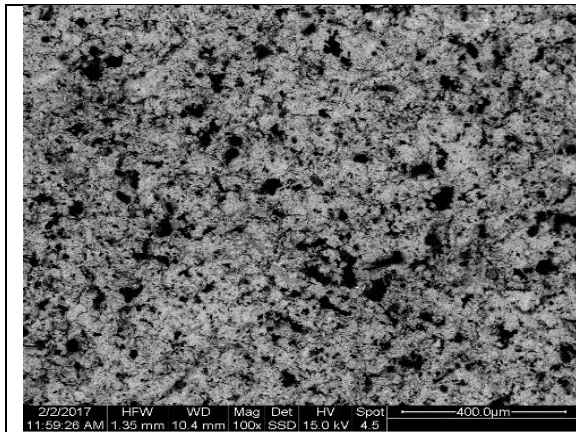
- [19] Δημήτρης Ι. Παντελής, "Μη μεταλλικά τεχνικά υλικά", εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008.
- [20] Schwartz M. M. Abou Krishna, "Electrochemical studies of Zinc-Nickel codeposition in sulphate bath", Applied Surface Science (2005) 252(4):1035-2041.
- [21] Soroor Ghaziof, Wei Gao, "Mechanical and Chemical Properties of Zn-Ni-Al₂O₃ Nanocomposite Coatings", World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering (2015) 9(8):997-1001.
- [22] G. Roventi, G. Giuliani, M. Pisani, T. Bellezze, "Electrodeposition of Zn-Ni-ZrO₂, Zn-Ni-Al₂O₃ and Zn-Ni-SiC Nanocomposite Coatings from an Alkaline Bath", Int. J. Electrochem. Sci., (2017) 12:663–678, doi: 10.20964/2017.01.40 Int.
- [23] Μ.Μ. Δαρδαβίλα, Ο. Μουσλή, Α. Αγγέλου και Κ. Κόλλια, "Ηλεκτρολυτική συναπόθεση Ni/νανο-ZrO₂ Ni/μικρο-ZrO₂ με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων: Δομή και ιδιότητες των συνθέτων", Πρακτικά 21ου Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας, Θεσσαλονίκη (8-12 Δεκεμβρίου 2011) (περίληψη, σε CD).
- [24] Ουρ. Μουσλή, "Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni με οξείδια μετάλλων", Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ (2011).
- [25] Θ. Σκουλικίδης, Π.Βασιλείου, "Διάβρωση και Προστασία Υλικών", εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2000.
- [26] Ν. Κουλουμπή, "Διάβρωση και Προστασία", εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1999.
- [27] Ν. Perez, "Electrochemistry and Corrosion Science", Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [28] Heidi A. Conrad, John R. Corbett and Teresa D. Golden, "Electrochemical Deposition of γ-Phase Zinc-Nickel Alloys from Alkaline Solution", ECS Transactions-The Electrochemical Society (2011) <http://ecst.ecsdl.org/content/33/30/85.abstract>
- [29] M. Sundar, A.V. Raajaraajan, A. Arun Prasath, V. Venkatram, Malathy Pushpavanam, G. Sheela, "Influence of Additives on the Electrodeposition of Zinc-Nickel-Iron Alloys", <http://www.electrochem.org/dl/ma/201/pdfs/0496.pdf>
- [30] E. P. Schmitz, S. Quinaia and J. Garcia, "Influence of Commercial Organic Additives on the Nickel Electroplating", Int. J. Electrochem. Sci., (2016) 11:983 – 997.
- [31] B. M.Praveen and T.V. Venkatesha, "Electrodeposition and Corrosion Resistance Properties of Zn-Ni/TiO₂ Nano Composite Coatings", International Journal of Electrochemistry, (2011) Article ID 261407doi:10.4061/2011/261407.
- [32] G. Roventi, G. Giuliani and M. Pisani, "Electrodeposition of Zn-Ni/ZrO₂, Zn-Ni/Al₂O₃ and Zn-Ni/SiC Nanocomposite Coatings from Alkaline Bath", Int. J. Electrochem. Sci., (2017) 12:663 – 678, doi: 10.20964/2017.01.40.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΕΡΓΑΛΕΙΟΧΑΛΥΒΑΣ ΤΥΠΟΥ O-6



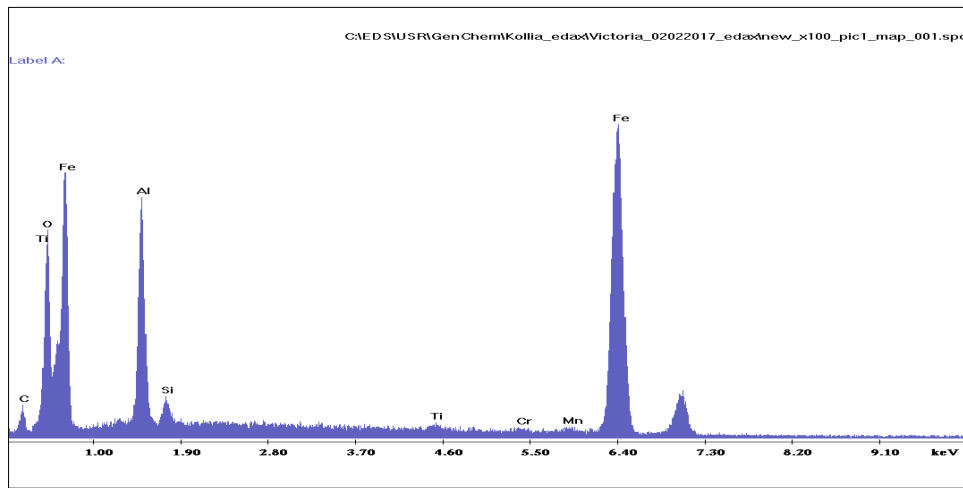
Σχήμα Π.2: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου εργαλειοχάλυβα ENT



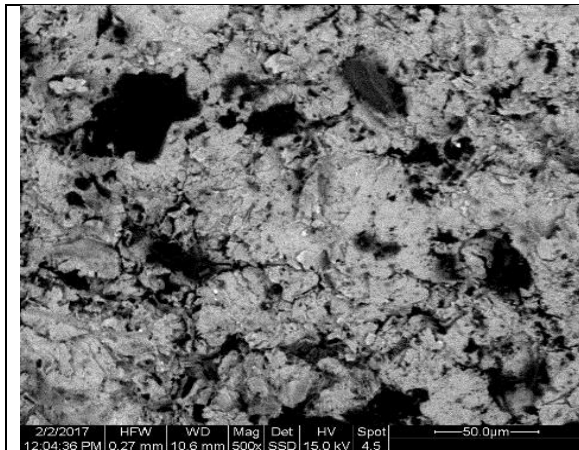
Σχήμα Π.3: SEM μικρογραφία δοκιμίου εργαλειοχάλυβα εμπορίου (100x)

ELEMENT	WEIGHT %	ATOMIC %
O	9.23	24.06
Al	9.06	14.00
Si	1.12	1.65
Ti	0.72	0.61
Cr	0.65	0.53
Mn	1.22	0.92
Fe	77.96	58.19
TOTAL	100	100

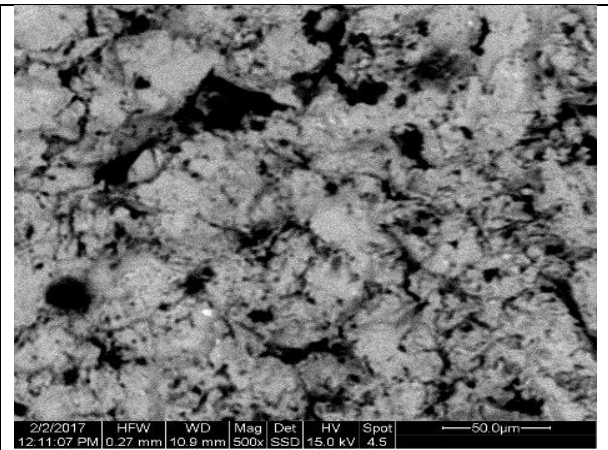
Πίνακας Π.2: Στοιχειακή ανάλυση (*mapping*) του δοκιμίου



Σχήμα Π.4 Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου εργαλειοχάλυβα εμπορίου



Σχήμα Π.5: SEM μικρογραφία δοκιμίου εργαλειοχάλυβα εμπορίου (500x)



Σχήμα Π.6: SEM μικρογραφία δοκιμίου εργαλειοχάλυβα (Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας ΣΝΜΜ ΕΜΠ) (500x)

Πίνακας Π.3: Ανηγμένες εντάσεις των γραμμών περίθλασης του Zn
(πρότυπο JCPDS #4-0831)

<i>hk.l</i>	$d_{hk.l}$ (Å)	2θ (°)	$I_{P(hk.l)}$	<i>hk.l</i>	$d_{hk.l}$ (Å)	2θ (°)	$I_{P(hk.l)}$
00.2	2.473	36.291	53	10.4	1.0901	89.909	3
10.0	2.308	39.000	40	20.2	1.0456	94.891	5
10.1	2.091	43.235	100	20.3	0.9454	109.149	8
10.2	1.687	54.338	28	10.5	0.9093	115.820	6
10.3	1.342	70.054	25	11.4	0.9064	116.390	11
11.0	1.332	70.660	21	21.0	0.8722	124.046	5
00.4	1.237	77.023	2	21.1	0.8589	127.498	9
11.2	1.1729	82.099	23	20.4	0.8437	131.857	2
20.0	1.1538	83.767	5	00.6	0.8245	138.227	1
20.1	1.1236	86.547	17	21.2	0.8225	138.958	9

Πίνακας Π.4: Θεωρητικές εντάσεις των οκτώ πρώτων γραμμών σκόνης Ni

<i>hkl</i>	d_{hkl}	ϑ_{hkl}	I_{hkl} / I_{hkl}^0
111	2.0388	22.252	100
200	1.7617	25.922	42
220	1.2461	38.183	21
311	1.0625	46.47	20
222	1.0171	49.22	7
400	0.881	60.961	4
331	0.8084	72.327	14
420	0.788	77.816	15

Πίνακας Π.5: Πειραματικές εντάσεις των τριών πρώτων κορυφών περίθλασης ακτίνων-Χ μικρο-ζιρκονίας

μικρο-ZrO ₂		
<i>hkl</i>	<i>d_{hkl}</i>	<i>θ_{hkl}</i>
[11 $\bar{1}$]	3.155	14.130
[111]	2.833	15.780
[002]	2.615	17.136

Διάγραμμα: Διάγραμμα γαλβανικών σειρών των μετάλλων και των κραμάτων σε θαλασσινό νερό

