



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΣΕ ΧΑΛΥΒΑ
ΤΟΡΠΙΛΟΣΩΛΗΝΑ ΜΕΣΩ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΥΠΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΣΠΙΝΘΗΡΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Φιλιππάκη Κωνσταντίνου

Επιβλέπων: Ευάγγελος Χριστοφόρου

Αθήνα

2017

Κωνσταντίνος Φιλιππάκης

© (2017) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Στην παρακάτω εργασία ερευνώνται τα αποτελέσματα μιας μεθόδου επίστρωσης του τύπου ηλεκτρικού σπινθήρα, όπου αντί να εναποτίθεται το υλικό του ηλεκτροδίου, το εκάστοτε ηλεκτρόδιο με 900V στα 1.4kHz δρα ως παροχή θερμότητας και επιτάχυνσης ώστε σκόρες χρωμίας και τιτανίας, και ζirkονίας και πυριτίας να εναποτεθούν σε περλιτικό-φερριτικό χάλυβα για χρήση σε τορπιλοσωλήνες. Ερευνάται αν η μέθοδος παράγει συνεχή επίστρωση για την εφαρμογή της στην ναυπηγική και συγκεκριμένα σε ναυπηγικούς μαλακούς χάλυβες, η οποία θα είναι ανθεκτική έναντι σε διάβρωση σε συνθήκες θαλασσινού νερού, το οποίο θα εξεταστεί μέσω της εφαρμογής ηλεκτροδιάβρωσης για την επιτάχυνση της λήψης αποτελεσμάτων, καθώς και μέτρηση μικροσκληρότητας της επιστρωμένης επιφάνειας. Οι δοκιμές έγιναν παράλληλα σε καθαρά δοκίμια, και σε δοκίμια τα οποία έχουν ήδη υποστεί διάβρωση, ώστε να κριθεί αν η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί και για επισκευή υποστρωμάτων πέρα από προστασία. Παρουσιάστηκαν προβλήματα αποκόλλησης και μη-συνεχούς επίστρωσης, καθώς και επιστρώσεις μικρού πάχους σε ίδιες δοκιμές παρά τις ίδιες συνθήκες καθ' αυτές.

Λέξεις Κλειδιά:

Μέθοδος ηλεκτρικού σπινθήρα, τορπιλοσωλήνες, φερριτικός, περλιτικός, ναυπηγικός, χάλυβας, ηλεκτροδιάβρωση, διάβρωση, επίστρωση οξειδίων

Abstract

The purpose of this thesis is to evaluate the results of a deposition method of the electrospark type, where instead of the electrode being melted and deposited on the surface, the electrode acts as a force for chromium (III) oxide and titania, as well as zirconia and silica powders to be deposited on soft pearlitic-ferritic steel, to be used on torpedo tubes. The coating, should it satisfy the requirements we set, will have naval uses, namely to be used on naval, soft steels. The tests include electrocorrosion which will speed up the corrosive effects of salt water on the surface of the sample, the use of SEM imaging to check the continuity of the coating and its thickness, as well as hardness measurements. The testing was performed simultaneously on samples that have simply been coated and samples which have been corroded artificially beforehand, in order to figure out whether the process can be performed for repairs, besides corrosion protection. Research showed potential delamination issues, non-continuous coating and thinner coatings during different applications of the same powder.

Keywords:

Electrospark, deposition, torpedo tube, ferritic, pearlitic, naval, steel, corrosion, electrocorrosion, oxide coating

Περιεχόμενα

<i>Πρόλογος</i>	6
ΜΕΡΟΣ Α' – Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	7
1. Μεταλλικές Επικαλύψεις – Επιμεταλλώσεις	8
1.1. Χάλυβας	8
1.1.1. Γενικά για τον Χάλυβα	8
1.1.2. Ανοξειδωτοι Χάλυβες	9
1.1.3. Χρήση στην Ναυπηγική	10
1.2. Επιμεταλλώσεις	11
1.2.1. Παλαιότερες επιστρώσεις – Χρόμιο-Κάδμιο	11
1.2.2. Μέθοδοι Επιμετάλλωσης	12
1.2.3. Electrospark Deposition	17
1.2.4. Κεραμικές Επικαλύψεις	22
2. Το φαινόμενο της Διάβρωσης	25
2.1. Ορισμός της έννοιας της Διάβρωσης	25
2.2. Μέταλλο σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα – Ταχύτητα Διάβρωσης	26
2.3. Διαφορετικές Σκοπιές	27
2.3.1. Θερμοδυναμική σκοπιά	27
2.3.2. Ηλεκτρονική σκοπιά	28
2.4. Ηλεκτροχημική και χημική παθητικότητα	29
2.5. Επιρροή στην ταχύτητα διάβρωσης	31
2.6. Είδη Διάβρωσης	32
2.6.1. Ομοιόμορφη Διάβρωση	32
2.6.2. Εντοπισμένη Διάβρωση	33
2.7. Ηλεκτροχημική Μέθοδος μελέτης της Διάβρωσης	34
ΜΕΡΟΣ Β' – Πειραματικό Μέρος	38
3. Πειραματική Διαδικασία - Electrospark Deposition (ESD)	39
3.1. Διάταξη του ESD	39
3.2. Προετοιμασία του δείγματος	41
3.3. Οι αλλαγές που κάναμε στην μέθοδο	41
3.4. Τεχνικά Χαρακτηριστικά και Επίστρωση	44
3.5. Μετρήσεις Μικροσκληρότητας	49
3.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	51
3.6.1. Λειτουργία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης	51
3.6.2. Εικόνες από το SEM	52
3.7. Αποτελέσματα Διάβρωσης	62

3.7.1. Η διάταξη και η μεθοδολογία	62
3.7.2. Διαγράμματα ηλεκτροδιάβρωσης και ανάλυση	63
Παράρτημα Α'	70
Παράρτημα Β'	72
Παράρτημα Γ'	75
Παράρτημα Δ'	77
<i>Υπόμνημα Εικόνων</i>	81
Βιβλιογραφία	83

Πρόλογος

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η χρήση μιας παραλλαγής της μεθόδου εναπόθεσης ηλεκτρικού σπινθήρα (electrospark deposition), για την επικάλυψη τορπιλοσωλήνων από χάλυβα, με δύο σκέλη έρευνας. Αρχικός στόχος είναι η ανανέωση του τρόπου επίστρωσης ώστε να έχει μειωμένο κόστος, να είναι πιο εύχρηστος, και να έχει πολύ λιγότερες έως καθόλου αρνητικές συνέπειες για τον χρήστη και το περιβάλλον σε σχέση με παλαιότερες μεθόδους και χρησιμοποιούμενα υλικά. Όταν ο παραπάνω στόχος επιτευχθεί, η επίστρωση που θα έχει δημιουργηθεί θα εξεταστεί ως προς την ποιότητα των φυσικών χαρακτηριστικών της καθώς και, σημαντικότερα, την αντοχή αυτής ενάντια στην διάβρωση από το θαλασσινό νερό, με την χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων για την επιτάχυνση λήψης αποτελεσμάτων.

Ευχαριστίες

Κατ' αρχάς, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, καθηγητή Ευάγγελο Χριστοφόρου, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του. Επίσης είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, Ιωάννη Ράπτη και Κωνσταντίνο Παρασκευαΐδη για την ανάγνωση της εργασίας και τις υποδείξεις που παρείχαν. Οφείλω επίσης ευχαριστίες στην Πολυξένη Βουρνά για τις οδηγίες της και την παροχή των αποτελεσμάτων διάβρωσης. Ευχαριστώ τους υποψήφιους διδάκτορες Σοφία Παπαδοπούλου, Ελένη Μαγγιώρου και Δημήτρη Τζαμουράνη για την παροχή εισόδου σε διάφορες λειτουργίες του Ε.Μ.Π. και την πολύτιμη βοήθεια τους στην χρήση τους. Ευχαριστώ τον Αριστείδη Αρβανίτη - Μεταλλουργό Μηχανικό, PhD – από το Κέντρο Δοκιμών Ερευνών και Προτύπων για τις μετρήσεις μικροσκληρότητας τις οποίες πραγματοποιήσαμε. Τέλος, ευχαριστώ την εταιρία Nomasico και τους αντιπροσώπους που με βοήθησαν στην διαδικασία επίστρωσης, καθώς και στην παροχή πληροφοριών για την μέθοδο, Στέλιο Μορέ, Κωνσταντίνο Καλκάνη, Δημήτρη Μπέλεση και Σπύρο Κουτρούμπα.

ΜΕΡΟΣ Α' – Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

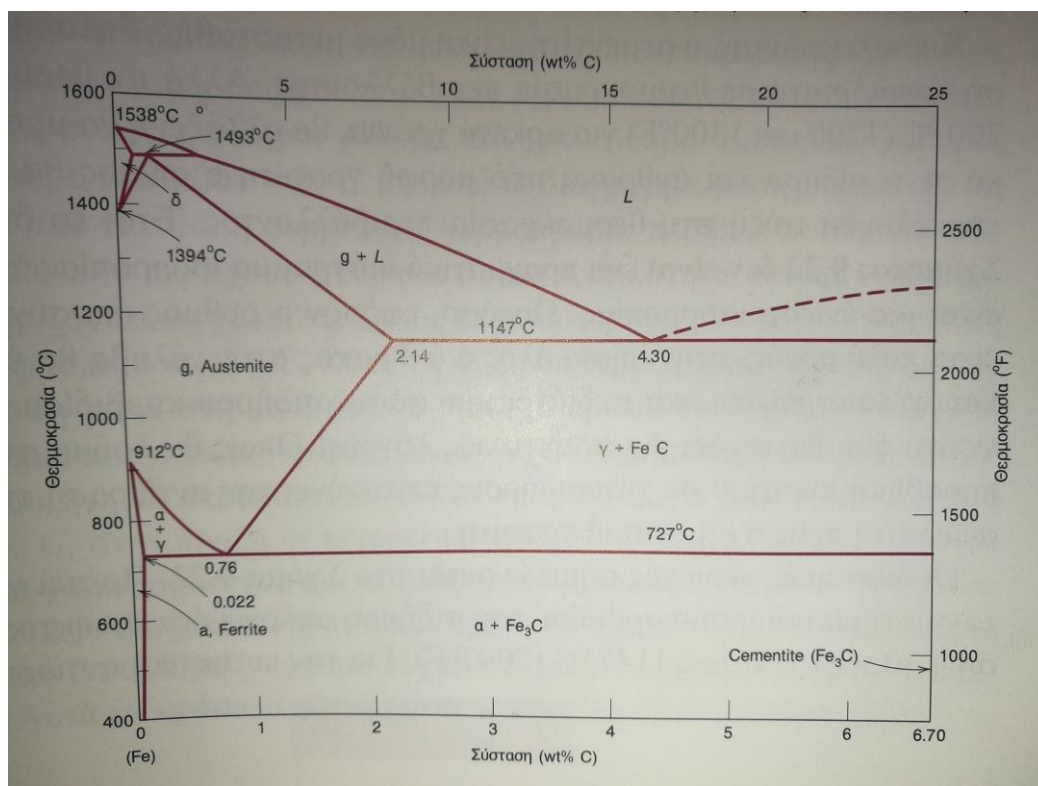
1. Μεταλλικές Επικαλύψεις – Επιμεταλλώσεις

1.1. Χάλυβας

1.1.1. Γενικά για τον Χάλυβα

Οι χάλυβες είναι κράματα σιδήρου-άνθρακα, τα οποία, προκειμένου να τους προσδοθούν ιδιότητες για να ανταπεξέλθουν σε διάφορες εφαρμογές, μπορεί να περιέχουν και συγκεντρώσεις κι άλλων κραματικών στοιχείων. Οι χάλυβες ανάλογα με την σύνθεσή τους και την κατεργασία που δέχονται μπορούν να υπάρξουν υπό πολλές μορφές, παραδείγματος χάρη, οι μηχανικές ιδιότητές τους εξαρτώνται άμεσα από την περιεκτικότητά τους σε άνθρακα. Οι κοινοί ανθρακούχοι χάλυβες ταξινομούνται ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε άνθρακα, και πιο συγκεκριμένα σε τύπους χαμηλής, μέσης, και υψηλής περιεκτικότητας. Ύστερα, υπάρχουν υποκατηγορίες οι οποίες χαρακτηρίζονται από τα άλλα κραματικά στοιχεία, όπως οι υψηλής κραμάτωσης χάλυβες.

Στην παρακάτω εικόνα βρίσκονται οι διάφορες μικροδομές χάλυβα οι οποίες σχηματίζονται στις κατάλληλες θερμοκρασίες και περιεκτικότητες.



Εικόνα 1: Διάγραμμα Φάσης σιδήρου-καρβιδίου. (Πηγή: Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, 5η έκδοση, σελ. 339, William D. Callister Jr.

Ο α-Φερρίτης κρυσταλλώνεται σε κυβική χωροκεντρωμένη δομή α-Fe με τον άνθρακα να καταλαμβάνει τις θέσεις παρεμβολής σε ποσοστό μέχρι 0,002% στους 727°C, και η σκληρότητα του κυμαίνεται από 70 έως 200 HV. Ο Ωστενίτης κρυσταλλώνεται σε κυβική εδροκεντρωμένη δομή με πολύ μεγαλύτερα ποσοστά άνθρακα από τον Φερρίτη, συγκεκριμένα μπορεί να φτάσει ως και 2,1% στους 1148°C. Ο δ-Φερρίτης κρυσταλλώνεται πάλι στο χωροκεντρωμένο κυβικό με άνθρακα 0,09% στους 1495 °C, περισσότερο από τον α-Φερρίτη κυρίως λόγω της διαστολής της κυψελίδας λόγω θερμοκρασίας. Κατά την μετάβαση ψύξης/θέρμανσης, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε κραματικά στοιχεία και τα θερμοκρασιακά εύρη επιτυγχάνονται διαφορετικά ποσοστά φάσεων. Συνήθως ο χάλυβας έχει εν μέρει περλιτική (φυλλόμορφος σεμεντίτης και φερρίτης) και εν μέρει ωστενιτική φάση. Υπάρχουν πολλοί συνδυασμοί φάσεων, καθώς η διαδικασία αυτή της μετάβασης εξαρτάται από την θερμοκρασία που θα επιτευχθεί και τον ρυθμό ψύξης, καθώς και από την συγκέντρωση στην οποία βρισκόμαστε.

1.1.2. Ανοξειδωτοι Χάλυβες

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες έχουν αξιοσημείωτες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, και χάρη σ'αυτές συναντώνται σε απαιτητικές εφαρμογές. Προκειμένου να επιτευχθεί ο ανοξειδωτος χαρακτήρας του χάλυβα, γίνεται προσθήκη κραματικών στοιχείων τα οποία αυξάνουν πολύ το κόστος του. Προκειμένου να γίνει συνδυασμός αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων με χαμηλό κόστος, η βιομηχανία έχει στραφεί στις επιστρώσεις. Ο χάλυβας που χρησιμοποιήθηκε δεν είναι ανοξειδωτος, και με βάση τα προαναφερθέντα ο στόχος της διπλωματικής είναι η επίστρωση με οξείδια για την επίτευξη της προστασίας σε κοινό ανθρακούχο χάλυβα. Το κύριο στοιχείο κραμάτωσής τους είναι το χρώμιο και συνήθως έχουν συγκέντρωση τουλάχιστον 11% Cr. Κατά την παρασκευή, η αντοχή τους μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με την προσθήκη νικελίου και μολυβδαινίου.

Οι ανοξειδωτοι χάλυβες διαιρούνται σε 3 επικρατέστερες κατηγορίες με βάση την κυρίαρχη φάση της μικροδομής - μαρτενσιτικοί, φερριτικοί, ή ωστενιτικοί. Προσθήκη κραματικών στοιχείων σε σημαντικές συγκεντρώσεις προκαλεί δραματικές αλλαγές στο διάγραμμα φάσης σιδήρου-άνθρακα. Για ωστενιτικούς ανοξειδωτους χάλυβες, το πεδίο φάσης του ωστενίτη εκτείνεται σε θερμοκρασίες δωματίου. Οι ωστενιτικοί και

οι φερριτικοί χάλυβες σκληροποιούνται και ισχυροποιούνται συνήθως με ψυχρή κατεργασία για να αποφευχθεί ο μετασχηματισμός των μικροδομών τους κατά την θέρμανση. Τόσο οι μαρτενσιτικοί όσο και οι φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες είναι μαγνητικοί, σε αντίθεση με τους ωστενιτικούς οι οποίοι μπορούν να γίνουν ελάχιστα μαγνητικοί μετά από εργοσκλήρυνση.

Με την κατάλληλη επεξεργασία, κάποιοι ανοξειδωτοι χάλυβες συχνά χρησιμοποιούνται σε ακραίες θερμοκρασίες λόγω της ανθεκτικότητάς τους στην οξείδωση που τους επιτρέπει να κρατήσουν την μηχανική τους ακεραιότητα, για παράδειγμα χάλυβες ερπυσμού και κρουγενικούς. Τέτοιοι χάλυβες χρησιμοποιούνται σε βραστήρες υψηλής θερμοκρασίας, φούρνους θερμικών κατεργασιών, αεροσκάφη, βλήματα, καθώς και μονάδες παραγωγής πυρηνικής ισχύος.

Με ένα ποσοστό 11% χρωμίου (εως 26% για πολύ απαιτητικά περιβάλλοντα), το χρώμιο του χάλυβα δημιουργεί ένα στρώμα παθητικοποίησης όταν εκτεθεί σε οξυγόνο. Το στρώμα αυτό δεν γίνεται αντιληπτό οπτικά πάνω στο μέταλλο, και το κάνει ανθεκτικό κατά του αέρα και του νερού. Αν το στρώμα φθαρεί, γρήγορα αναδημιουργείται όταν βρεθεί πάλι σε εκείνες τις συνθήκες που το προκάλεσαν. Όταν επιθυμούμε συγκόλληση ανοξειδωτων το στρώμα αφαιρείται.

Ο χάλυβας έχει ευρύ πεδίο χρήσης, από διακοσμητικές σε μνημεία, σε γέφυρες, σε αεροδρόμια, στα ιατρικά εργαλεία, σε όπλα, σε αυτοκίνητα, αεροσκάφη, και σε πλοία.

1.1.3. Χρήση στην Ναυπηγική

Στην ομάδα των ναυπηγικών χαλύβων βρίσκονται χάλυβες συνήθως μέσης αντοχής, με κυρίως φερριτική δομή, όπως ο χάλυβας των τορπιλοσωλήνων που πραγματεύεται η παρούσα διπλωματική. Εκτός από τον άνθρακα, αυτοί οι χάλυβες περιέχουν μαγγάνιο, νικέλιο, πυρίτιο, καθώς και φωσφόρο, όλα σε πολύ μικρά ποσοστά. Απαιτείται λόγω των παραπάνω εφαρμογών η συγκόλλησή τους να είναι εξαιρετική στις περισσότερες περιπτώσεις. Σε πολλές περιπτώσεις στην ναυπηγική χρησιμοποιούνται και πιο σκληροί χάλυβες μεγαλύτερης αντοχής, μιας και επιτρέπουν μείωση των παχών άρα και μείωση του βάρους των κατασκευών. Τέτοιοι χάλυβες συνήθως περιέχουν αλουμίνιο, νιόβιο, και βανάδιο, τα οποία βελτιώνουν τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Η μικροδομή τέτοιων ναυπηγικών χαλύβων αποτελείται συνήθως από φερριτική-περλιτική μήτρα με διάσπαρτο σεμεντίτη, όπου η περλιτική δομή είναι φυλλόμορφη εναλλαγή φερρίτη με σεμεντίτη. Σε κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας ενδέχεται η φερριτική δομή με μετατραπεί σε ωστενιτική.

Κατά την παρασκευή των ναυπηγικών χαλύβων υπάρχει το πρόβλημα της αντίδρασης του χάλυβα με το οξυγόνο του περιβάλλοντος, το οποίο αντιμετωπίζεται πλήρως ή μερικώς και χωρίζει τους χάλυβες σε περαιτέρω κατηγορίες:

- Καθησυχασμένος χάλυβας (killed steel), ο οποίος είναι πλήρως αποξειδωμένος και του οποίου η ομοιογενής δομή τον καθιστά κατάλληλο για παχιά ελάσματα. Η αποξείδωση γίνεται με προσθήκη πυριτίου ή αλουμινίου.
- Rimmed steel, ο οποίος είναι ελάχιστα αποξειδωμένος και παράγεται σε πάχη μέχρι μερικά millimeter. Στην ναυπηγική χρησιμοποιείται σε δευτερεύουσες κατασκευές.
- Ημικαθησυχασμένος χάλυβας (semikilled steel), στον οποίο γίνονται μικρότερες προσμίξεις απ'ότι στον καθησυχασμένο οπότε δεν αποξειδώνεται πλήρως. Είναι καλύτερης ποιότητας από τον rimmed, και λόγω του μικρότερου κόστους σε σχέση με τον καθησυχασμένο, είναι ο συνήθης χάλυβας στην ναυπηγική.

1.2.Επιμεταλλώσεις

Σε αυτήν την ενότητα θα γίνει μια αναφορά σε διάφορες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την, κυρίως επι τόπου, επιδιόρθωση σφαλμάτων από διαβρώσεις και κόπωση. Οι περισσότερες μέθοδοι θα αναφερθούν επιγραμματικά για πληρότητα, ενώ η μέθοδος που τελικά χρησιμοποιήσαμε θα αναπτυχθεί. Όλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για επιδιόρθωση αλλά και από την αρχική δημιουργία, η καθεμία με τα προτερήματα και τα μειονεκτήματά της.

1.2.1. Παλαιότερες επιστρώσεις – Χρώμιο-Κάδμιο

Για επιδιορθώσεις γινόταν, και γίνεται ακόμα, επιμετάλλωση με Κάδμιο και Χρώμιο, ωστόσο έχει αποδειχθεί πως αυτά τα δυο στοιχεία έχουν αρνητικές συνέπειες στο περιβάλλον, τα οικοσυστήματα, και τον άνθρωπο. (SS, et al., 2006)Αυτά και άλλα

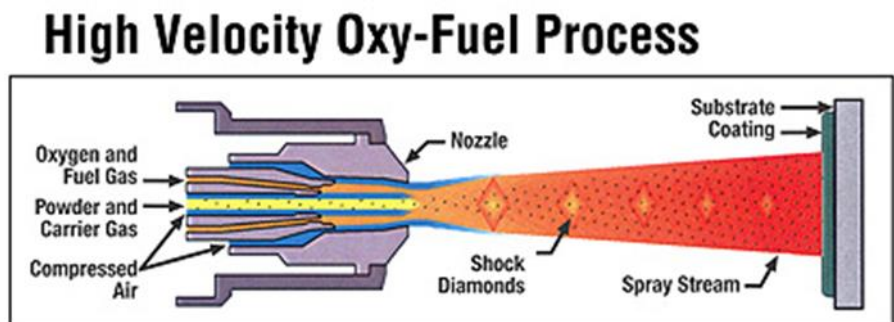
στοιχεία με μεγάλο βαθμό τοξικότητας είχαν μπει εδώ και πολλά χρόνια σε βιομηχανικές, γεωπονικές, ιατρικές, και τεχνολογικές εφαρμογές και υπάρχουν ανησυχίες για τα αποτελέσματα που επιφέρουν όπως ζημιά στα ανθρώπινα όργανα και καρκινογενέσεις, οπότε είναι ευρέως επιθυμητό να αντικατασταθούν. (Tchounwou, et al., 2014)

Για να είναι απορροφήσιμες από την αγορά οι επιστρώσεις οι οποίες εξερευνούνται, είναι απαραίτητο να είναι και αυτές έτοιμες για επιτόπου χρήση, να μην είναι ρυπαντικές και προσβάλλουν το περιβάλλον, να είναι απλές και συμβατές με το περιβάλλον στο οποίο θα χρησιμοποιούνται, όπως και για χρήση πάνω στις ήδη επιστρωμένες επιφάνειες Cr και Cd εν περιπτώσει. Ωστόσο πρέπει οι μέθοδοι να μπορούν να αντιμετωπίσουν πιθανά προβλήματα προσβολής του μετάλλου σε βάθος. Στόχος των μεθόδων είναι η γρήγορη επιδιόρθωση συνήθως μικρών ζημιών και η πρόληψή τους, με κινητά όργανα, και να μην υπάρχει κίνδυνος ευθραυστότητας ώστε να μειωθεί το ρίσκο και να γίνουν οι επιδιορθώσεις πιο αποδοτικές.

1.2.2. Μέθοδοι Επιμετάλλωσης

- Τα θερμικά spray είναι μια γενική κατηγορία η οποία περιλαμβάνει αρκετές μεθόδους, όπως HVOF (High Velocity Oxygen Fuel-spraying), το plasma spray, flame spray, και wire-arc spray. (Legg, 2001)
 - Το flame spray είναι η πιο απλή και μικρότερου κόστους μέθοδος από τις μεθόδους θερμικών spray που χρησιμοποιείται για σκληρή επίστρωση, όπου η σκόνη της εναπόθεσης εισέρχεται μέσω φλόγας οξυ-ακετυλενίου ή οξυ-υδρογονική. Συνήθως χρησιμοποιείται για υλικά χαμηλού σημείου τήξης όπως το αλουμίνιο και παράγει χαμηλής ποιότητας επιστρώσεις αλλά με πολύ καλές συνθήκες μπορεί να φτάσει την ποιότητα του arc spray.
 - Το plasma spray χρησιμοποιείται για σχεδόν όλα τα μέταλλα και τα κεραμικά και χρειάζεται ηλεκτρική ενέργεια, παροχή αερίου πλάσματος, και παροχή αερίου σκόνης εναπόθεσης. Σε γενικές γραμμές κάνει επίστρωση καλής ποιότητας, αραιότητας, και συγκόλλησης, ωστόσο είναι χειρότερη ποιότητα από το HVOF και δύσκολα τέτοια επίστρωση δεν θα έχει εσωτερικές τάσεις.

- Το *wire-arc spray* εναποθέτει κράματα μέσω μονού ή διπλού καλωδίου, ενώ καινούργια καλώδια επιτρέπουν και κεραμικά. Τα τελευταία χρόνια η ποιότητά του ανεβαίνει ταχέως. Απαιτεί μόνο ηλεκτρική ενέργεια και αέριο για το όπλο, καθώς και έναν απλό εργαλείο που θα σπρώχνει το καλώδιο, οπότε εύκολα χρησιμοποιείται και για επιτόπου εργασία. Χρησιμοποιείται συνήθως για επιμετάλλωση γεφυρών, γραμμών τραίνου, ή ακόμα και τσιμέντου.
- Το *HVOF* δεν εφαρμόζεται εύκολα σε επιτόπου εφαρμογές επειδή χρησιμοποιεί μεγάλες ποσότητες αερίου, οι οποίες επιταχύνονται υπερηχητικά, οπότε κάνουν υπερβολικό θόρυβο. Παράγει επιστρώματα που αντέχουν εξαιρετικά καλά στην κόπωση, και έχουν την καλύτερη επικόλληση στο υπόστρωμα και με ελάχιστους πόρους.

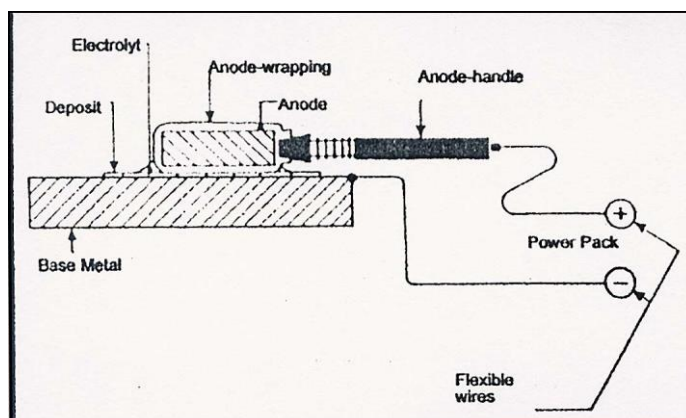


Εικόνα 2: HVOF Process - www.emcpl.in/HVOF.html

Αυτή η τεχνολογία επιτρέπει την επίστρωση με καρβίδια που φτιάχνουν σκληρές και πυκνές επικαλύψεις με δυνατούς δεσμούς. Έχουν χρησιμοποιηθεί για επιδιόρθωση υδροηλεκτρικών τουρμπινών, αλλά και για τοπική επιδιόρθωση πλοίων, λόγω του ελέγχου της διάβρωσης που προσφέρει. Οι επικαλύψεις με καρβίδια είναι γενικά πολύ σκληρές και δεν παθαίνουν εύκολα ζημιά, ωστόσο όταν φθαρούν η ζημιά θα είναι σοβαρή. Επίσης είναι πιθανό, λόγω της ψαθυρότητάς τους, όταν αρχίσουν να αποκολλώνται μπορεί η ρωγμή της διεπιφάνειας να προχωρήσει σε μεγάλη περιοχή χωρίς να φαίνεται από το εξωτερικό, οπότε θα χρειαστούν ειδικοί έλεγχοι για την εξερεύνηση της αποκόλλησης. Για να γίνει επιδιόρθωση με θερμικό spray απαιτείται γενικά αμμοβολή της περιοχής για να γίνει καλό δέσιμο με την επιφάνεια, ωστόσο οι καρβιδικές επικαλύψεις μπορεί να αναπτύξουν περαιτέρω ρωγμές στις οποίες θα

μείνουν σωματίδια τα οποία θα βάζουν τάσεις και θα προκαλούν κόπωση στο υλικό. Τέλος, μιας και κάθε επικάλυψη θέλει καλή σύνδεση με το υλικό του υποστρώματος, μπορεί να παρουσιαστεί πρόβλημα κατά την σύνδεση με την καρβιδική επικάλυψη. Ως ένα σημείο αυτές οι ανησυχίες παρουσιάζονται και στο Electrospark deposition (ESD), αλλά μιας και το ESD προκαλεί μεταλλουργικό δεσμό με το υπόστρωμα, τα προβλήματα είναι λιγότερο σοβαρά.

- Brush-plating (Legg, 2001) είναι μια μέθοδος για τοπική δημιουργία επικάλυψης από μέταλλα και κράματα σε αγωγίμα υλικά, η οποία θυμίζει πολύ το βάνιμο. Το εργαλείο και η διαδικασία θυμίζουν βούρτσα, εξ' ου και το όνομα brush-plating. Όπως αναπαρίσταται στην εικόνα, το μέταλλο του υποστρώματος είναι συνδεδεμένο με την κάθοδο, ενώ η άνοδος, η οποία συνήθως είναι ένα κομμάτι άνθρακα και τυλίγεται με ειδικό πανί ώστε να απορροφά και ελευθερώνει ηλεκτρολύτη με το υλικό της επίστρωσης, βρίσκεται στην κινητή 'βούρτσα'. Όταν η άνοδος τοποθετηθεί στο μέταλλο, κλείνει το κύκλωμα και κουνώντας την, γίνεται εναπόθεση στο μέρος του υποστρώματος.

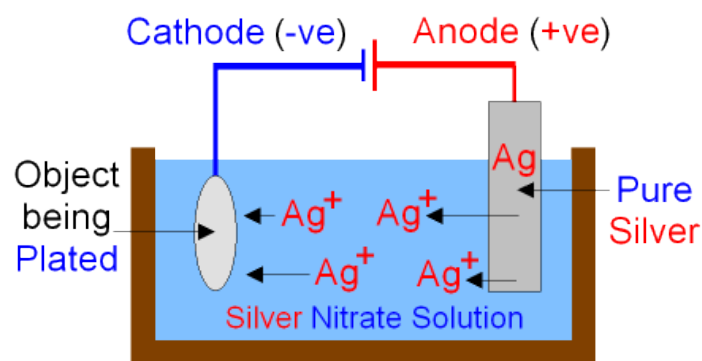


Εικόνα 3: Brush-plating - www.onderstal.nl/what_is_brushplating.htm

Το μικρό μέγεθος και η εύκολη μετακίνηση της συσκευής είναι ένα πολύ μεγάλο θετικό της μεθόδου, αφού επιτρέπει την επιτόπου επιδιόρθωση η οποία επιτρέπει μεγάλη ταχύτητα εφαρμογής. Στο μέταλλο εναποτίθεται επίστρωση σε λεπτά στρώματα τα οποία δεν χρειάζονται επεξεργασία μετά το τέλος της διαδικασίας, ωστόσο το μέγεθος της επίστρωσης είναι κατά μέσο όρο περίπου 0,7mm, και ενώ μεγάλο πάχος δεν είναι γενικά πρόβλημα, δεν συμφέρει οικονομικά. Επίσης, το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι

γενικά τοξικό, το οποίο κάνει την μέθοδο πιθανώς επιβλαβή για τον χειριστή και το περιβάλλον. (O.S.P.)

- Electroplating: Η ηλεκτρολυτική μέθοδος επιμετάλλωσης, όπου το υπόστρωμα λειτουργεί ως κάθοδος μέσα σε διάλυμα ηλεκτρολύτη το οποίο περιέχει μεταλλικά άλατα. Σαν άνοδο θα χρησιμοποιηθεί είτε το μέταλλο το οποίο θέλουμε να εναποθέσουμε, είτε μια αδρανή άνοδο αν το υλικό της επίστρωσης διαλυθεί μέσα στον ηλεκτρολύτη σαν μεταλλικό άλας. Το μεταλλικό επίστρωμα εφαρμόζεται ηλεκτρολυτικά και μπορεί να φτάσει ως και 1000 μm . Προφανής απαίτηση της μεθόδου είναι η επιφάνεια του υλικού να είναι αγωγίμη είτε εκ φύσεως είτε μετά από κατεργασία ώστε να γίνει αγωγίμη πριν την διαδικασία. Η μέθοδος έχει αρκετά στάδια προετοιμασίας για την διαδικασία, όπως καθαρισμό και ενεργοποίηση της επιφάνειας, μπορεί να περιλαμβάνει αρκετά βήματα επιμετάλλωσης, όπως και άλλα μετά την κατεργασία. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα είναι υγρά, ωστόσο σε σπάνιες περιπτώσεις λιωμένα άλατα ή ακόμα και συμπαγείς ηλεκτρολύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν. (Yli-Pentti, 2014)



Εικόνα 4: Παράδειγμα Electroplating με επίστρωση Ag (Πηγή: www.gcscience.com/ex33.htm)

Συνήθεις εφαρμογές αυτής της μεθόδου επιμετάλλωσης είναι για διακοσμητικές επιστρώσεις, επιστρώσεις κατά της διάβρωσης, επιστρώσεις αύξησης σκληρότητας και αντοχής στην φθορά, αύξηση αγωγιμότητας, επιδιορθώσεις φθοράς, και ούτω καθεξής.

- Physical Vapour Deposition (PVD): Η επικάλυψη με την μέθοδο PVD είναι μια τεχνική εναπόθεσης λεπτών στρωμάτων υλικού για να μειώσει την τριβή και την φθορά, ή για να δράσει ως προστασία κατά της διάχυσης. Η μέθοδος λειτουργεί παρέχοντας σε σωλήνα κενού, παραδείγματος χάρη, ιονισμένο τιτάνιο σε πλάσμα

ιονισμένου αργού και αζώτου, σε θερμοκρασία μεταξύ 350 και 450 °C ώστε το δημιουργούμενο TiN να εναποτίθεται στην επιφάνεια. Αλλάζοντας τα στοιχεία που παρέχονται αναλόγως αλλάζει και το επίστρωμα. Λόγω της λειτουργίας μέσα σε κενό υπάρχει αυτοπεριορισμός της ποσότητας επίστρωσης από την διαδικασία, και επειδή γίνεται ουσιαστικά με βολή, είναι δύσκολο να καλυφθούν βαθιές τρύπες της επιφάνειας. Η μέθοδος αυτή είναι κυρίως ερευνητική και δεν διατίθεται εύκολα για επιτόπου διόρθωση κάποιας κατασκευής. (Thornton, 1988)

- Chemical Vapour Deposition (CVD): Αυτή η μέθοδος χρειάζεται υψηλή θερμοκρασία (1000 °C) και κενό. Κατά την διαδικασία, τα στοιχεία επίστρωσης περνάνε πάνω από το δοκίμιο και αντιδρούν με αυτό. Η υψηλή θερμοκρασία που απαιτείται κάνει την λειτουργία της μεθόδου δυσκολότερη και δύσχρηστη, ωστόσο είναι υψηλής απόδοσης, και παράγει στερεά υψηλής ποιότητας, γι' αυτό χρησιμοποιείται κατά κόρον στην βιομηχανία των ημιαγωγών για την παραγωγή λεπτών υμενίων. Η μέθοδος CVD δεν διατίθεται για επιτόπου επιδιόρθωση. (Archer, 1979)

- Ion vapour deposition (IVD): Η IVD είναι μια μέθοδος επίστρωσης η οποία αναπτύχθηκε αρχικά για την επιμετάλλωση, ως αντικαταστάτης επιβλαβών επιστρώσεων (όπως του καδμίου). Σε αυτή τη μέθοδο απαιτείται κενό, μέσα στο οποίο το εξατμισμένο υλικό επίστρωσης ιονίζεται και εφαρμόζεται πάνω στην επιφάνεια. Η IVD είναι μια μέθοδος επίστρωσης με πολύ καλή σύνδεση με το υπόστρωμα, πυκνή μικροδομή, και πολύ ομοιογενή επίστρωση, ωστόσο δεν είναι εύκολα διαθέσιμη λόγω του κενού το οποίο χρειάζεται και λόγω περιορισμών στα υλικά τα οποία μπορεί να εναποθέσει, και έχει αρκετά μεγάλο κόστος. (Ipsen)

1.2.3. Electrosark Deposition

Όταν πρώτα εφαρμόστηκε το electrosark deposition δούλεψε αποκλειστικά με αγώγιμα υλικά, δηλαδή μέταλλα, κράματα, και καρβίδια. Χρησιμοποιεί την συγκόλληση με τόξο εκκένωσης σε πολύ μικρή κλίμακα μέσω μικρού ηλεκτροδίου. Μέσω του τόξου πραγματοποιείται ανταλλαγή μάζας μεταξύ του ηλεκτροδίου και του υποστρώματος λόγω της επαφής και της απότομης τοπικής αλλαγής θερμοκρασίας σε τεράστιες τιμές. Συγκεκριμένα, η μέγιστη θερμοκρασία του τόξου μπορεί να φτάσει από 5000 ως και 25000 K για 1-10μs, ενώ σε ελάχιστα χιλιοστά απόσταση, βρίσκεται θερμοκρασία δωματίου (Frangini, et al., 2001). Λόγω των τοπικών μεταβολών στην θερμοκρασία, η γύρω περιοχή δεν επηρεάζεται καθόλου και δεν προκαλούνται ζημιές ή αλλαγές στην δομή της. Η μέθοδος, λόγω της μικρής περιοχής εφαρμογής και του κόστους, δεν είναι ιδανική για εφαρμογή σε μεγάλες περιοχές, αλλά είναι άριστη για εντοπισμένες επιδιορθώσεις με πάχος μερικών μm έως mm, ανάλογα με το πάχος και την επικάλυψη που χρησιμοποιούμε.

Το σύστημα για τις αρχικές αυτές εφαρμογές μπορούσε εύκολα να γίνει μικρό και φορητό, με παροχή ενέργειας στα 120V και 15A. Το ηλεκτρόδιο έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα και εφαρμόζεται τάση. Για να μην γίνει επικόλληση του ηλεκτροδίου με την επιφάνεια, το ηλεκτρόδιο βρίσκεται συνεχώς σε κίνηση και περιστροφή ή δόνηση. Αν το υπόστρωμα είναι ευαίσθητο σε οξείδωση, το όργανο που κινεί το ηλεκτρόδιο (το οποίο μπορεί να είναι και χειροκίνητο) έχει παροχή ευγενούς αερίου όπως Ar για να προφυλάσσεται, ωστόσο λόγω των διαφορετικών συνθηκών που παρέχει μια ατμόσφαιρα Ar σε σχέση με τον αέρα, είναι απαραίτητες οι αλλαγές των παραμέτρων της μεθόδου.

Στο χειροκίνητο σύστημα, ο χειριστής του ηλεκτροδίου πρέπει να το κινεί συνεχώς εφαρμόζοντας παράλληλα πίεση. Ένα αυτοματοποιημένο σύστημα είναι πιο ασφαλές για την ομοιομορφία της επικάλυψης, καθώς η ταχύτητα της κίνησης, το φορτίο, και η δύναμη θα ελέγχονται με ακρίβεια. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θα υπάρχει βουητό και θα εκπέμπονται σπίθες οι οποίες μπορούν να θεωρηθούν σαν δείγμα πως το σύστημα λειτουργεί κανονικά.

Το ESD γενικά δεν δημιουργεί δυνατό θόρυβο, δεν εκπέμπει υπεριώδη ακτινοβολία, και δεν εκλύει κάποιο αέριο σε σημαντική ποσότητα, οπότε δεν χρειάζεται ειδικό περιβάλλον λειτουργίας, όπως απαγωγή αερίων, ή ιδιαίτερη προφύλαξη, όπως

ωτοασπίδες ή μάσκα. Ωστόσο, θα δημιουργηθεί σίγουρα σκόνη από τα λιωμένα σωματίδια, η οποία ανάλογα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την επίστρωση, αν παραδείγματος χάρη είναι τοξικά όπως ο ψευδάργυρος, ή το χρώμιο, θα χρειαστεί απορρόφησή τους καθώς και πιθανών μεταλλικών ατμών που μπορεί να δημιουργηθούν καθώς είναι τοξικά. (Legg, 2001)

Λίγα λόγια για το ιστορικό της μεθόδου

Αρχικές εκδοχές της διαδικασίας του Electrosark Deposition χρησιμοποιούνται εδώ και δεκαετίες και αναγνωρίζεται με διάφορα ονόματα, όπως σκλήρυνση με σπινθήρα και κραμάτωση με σπινθήρα. Πρώτη αναφορά έγινε από τον Rawdon στο Ινστιτούτο προτύπων και τεχνολογίας των Ηνωμένων πολιτειών στο 1924, όπου όταν χρησιμοποίησε ηλεκτρόδιο σιδήρου πάνω σε σίδηρο και το δείγμα έγινε πιο σκληρό, ενώ δείγματα χαλκού και νικελίου έμειναν στην ίδια σκληρότητα με την ίδια διαδικασία. Έδειξε ότι η αιτία αυτού του φαινομένου ήταν η ταχεία ψύξη που υφίσταται ο σίδηρος λόγω της οποίας δημιουργείται μαρτενσίτη. (Rawdon, et al., 1924)

Το 1957 ο Welsh προσπαθώντας να δείξει τα αποτελέσματα της θέρμανσης με τριβή σε επιφάνειες χάλυβα από θερμική δράση με σπινθήρα κατέληξε στο ίδιο φαινόμενο με τον Rawdon, ωστόσο πρόσθεσε πως στην διαδικασία είναι μεγάλης σημασίας η ατμόσφαιρα στην οποία γίνεται ο σπινθηρισμός (Welsh, 1957). Η απορρόφηση οξυγόνου και αζώτου επέφεραν μεγάλες αλλαγές στην τελική σκληρότητα της επιφάνειας. Σε επιφάνεια τιτανίου κάτω από λάδι ο σπινθηρισμός οδήγησε σε επιφάνεια με καρβίδια τιτανίου οπότε μια επιφάνεια τιτανίου, η οποία έχει κακή αντοχή στην κόπωση και στο γδάρισμα μετατράπηκε σε μια σκληρή, με ελάχιστη τριβή και ανθεκτική.

Πολλές εργασίες από την Σοβιετική Ένωση είχαν δημοσιεύσει αποτελέσματα για την εφαρμογή της ESD κυρίως για αντοχή στην φθορά σε διάφορα όργανα για την επιμήκυνση του χρόνου ζωής τους, όπως τρυπάνια, εργαλεία τόνων, σιδεροπρίονα, πτερύγια τουρμπινών, ζάντες οχημάτων και πολλά άλλα. Στον δυτικό κόσμο όμως η μέθοδος δεν είχε ευρεία χρήση. Το 1976, ο Johnson έκανε υποσχόμενα πειράματα για εφαρμογή της μεθόδου για υποστήριξη των εφαρμογών σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, αλλά ανέφερε πως χρειάζεται πολλή μελέτη πριν γίνει πλήρως δεκτή (Johnson, 1976). Από τότε βέβαια έχει γίνει εφαρμογή της μεθόδου σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, όπως

αναφέρεται στο άρθρο του 2010 από τους Chen et al, για την στεγανοποίηση βαλβίδας (Chen, 2010). Η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για σκλήρυνση αντικειμένων ώστε να αυξηθεί η διάρκεια ζωής τους, καθώς είναι ικανή να αυξήσει την αντίσταση στην φθορά (Ivanov, et al., 2010), αλλά λόγω της ευρύτητας του πεδίου χρήσης της, εμφανίστηκε και σε βιο-ιατρικές εφαρμογές όπου με ηλεκτρόδιο γραφίτη γινόταν εναπόθεση τιτανίου, με αποτέλεσμα την αντοχή ενάντια σε διάβρωση και κόπωση (Chang-bin, et al., 2010). Επίσης, σημαντική επιτυχία σημείωσε η μέθοδος κατά την επίστρωση WC92-Co8 σε κράμα τιτανίου, με αρκετά μεγάλο πάχος επίστρωσης και δραματική αύξηση της επίδοσης του υποστρώματος (Ruijun, et al., 2005).

Η μέθοδος ESD φαίνεται πολύ απλή, αλλά στην πραγματικότητα έχουν γίνει πολλές έρευνες που δείχνουν πόσο μεγάλη είναι η λίστα των παραμέτρων και των συνθηκών που επηρεάζουν και βελτιστοποιούν την διαδικασία ώστε τα επιστρώματα να εμφανίζουν αντοχή στις αυστηρές απαιτήσεις μεγάλης γκάμας εφαρμογών.

Αρχές κατά την μεταφορά υλικού στο ESD

Κατά την επαφή του ηλεκτροδίου με την επιφάνεια του υποστρώματος, η τάση στο ηλεκτρόδιο προκαλεί κατάρρευση του αερίου δημιουργώντας έτσι εκκένωση μεταξύ τους, η οποία σαν μικρή αστραπή αναπτύσσει μεγάλες αλλά εντοπισμένες αυξομειώσεις θερμοκρασίας. Αν και η ενέργειά της είναι μικρή, η πυκνότητα ενέργειας στα άκρα είναι εξαιρετικά υψηλή ώστε να λιώσει και να εξατμίσει το υλικό σε μόλις μερικά μικροδευτερόλεπτα, οπότε το υλικό μεταφέρεται λόγω της τάσης στην επιφάνεια με το λεγόμενο spray transfer, όπου τα σωματίδια, σε μορφή ατμού ή υγρού πλέον, ψεκάζονται στην περιοχή που πέφτει το τόξο. Μεγαλύτερη ενέργεια αναγκάζει την μεταφορά με πιο μεγάλα σωματίδια ή και σταγόνες. Σε αυτή την περίπτωση η επικάλυψη είναι λιγότερο ομοιόμορφη και με μεγαλύτερη τραχύτητα, οπότε προτιμάται συνήθως η μεταφορά με ψεκασμό κατά την μέθοδο. (Roger N. Johnson, 1986)

Λόγω της ταχείας θέρμανσης και ψύξης, το επίστρωμα δεν έχει την συνήθη μικροδομή κράματος, αλλά μια μορφή νανο-κόκκων ή άμορφη εκτός ισορροπίας, οπότε οι ιδιότητες του coating θα είναι διαφορετικές από του σκέτου μετάλλου, με ό,τι αποτελέσματα συνεπάγεται αυτή η συμπεριφορά. Πιο περίπλοκη περίπτωση είναι αυτή των κεραμο-μεταλλουργικών, εξαιτίας των διαφορετικών τιμών τήξης μεταξύ των συστατικών. Συγκεκριμένα, τα κεραμικά έχουν μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης ενώ το

μέταλλο (το οποίο συνήθως αναφέρεται και ως δεσμευτικό μέταλλο) λιώνει πιο γρήγορα.

Επειδή το coating εναποτίθεται λιωμένο, όταν ψύχεται μπορεί να δημιουργηθούν ρωγμές. Αυτό γίνεται διότι όταν είναι λιωμένο το επίστρωμα έχει διασταλεί και πιάνει μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας, οπότε όταν συσταλεί με την ψύξη μπορεί να δημιουργηθούν εσωτερικές τάσεις η οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε ρωγμές ή και αποκόλληση. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο τα επιστρώματα της μεθόδου ESD δεν έχουν μεγάλο πάχος και αυτό-περιορίζονται, αφού σε μεγαλύτερα πάχη αποτυγχάνουν. (Vishwakarma, και συν., 2014)

Παράμετροι λειτουργίας του ESD

Αυτές οι παράμετροι χωρίζονται σε 4 κατηγορίες: Ηλεκτροδίου και κίνησης, περιβάλλοντος, υποστρώματος, και ηλεκτρικές. (Roger N. Johnson, 1986)

Ηλεκτροδίου και κίνησης

- Υλικό ηλεκτροδίου – σύνθεση, πυκνότητα, και μικροδομή
- Γεωμετρία – γωνία επαφής, σχήμα ηλεκτροδίου
- Ταχύτητα κίνησης ηλεκτροδίου πάνω στην επιφάνεια
- Δύναμη πάνω στην επιφάνεια
- Αριθμός περασμάτων

Περιβάλλον

- Σύνθεση αέρα γύρω από την επαφή – περιβάλλοντος ή παροχή ευγενούς αερίου
- Ροή αερίου στην περιοχή
- Θερμοκρασία

Υπόστρωμα

- Υλικό – σύνθεση, πυκνότητα, μικροδομή
- Φινίρισμα επιφάνειας – ελεύθερες ρίζες, ύπαρξη οξειδίων, κ.τ.λ.
- Γεωμετρία επιφάνειας

Ηλεκτρικές

- Ενέργεια παλμού

- Συχνότητα παλμού
- Διάρκεια παλμού
- Εφαρμοζόμενη τάση
- Χωρητικότητα – ορίζει τους παλμούς

Συγκεντρωτικά τα πλεονεκτήματα της ESD

- Ελάχιστη θερμική επιρροή στο υπόστρωμα
- Γρήγορη στερεοποίηση επίστρωσης σε νανο-δομημένες άμορφες δομές
- Ελάχιστη ή καμία προετοιμασία της επιφάνειας για την διαδικασία καθώς και μετά την διαδικασία για άμεση εφαρμογή
- Χωρίς τοξικά απόβλητα ή (ανάλογα με τα υλικά) πολύ εύκολη προστασία από αυτά
- Εύκολα αυτοματοποιήσιμη
- Εύκολη διαδικασία με χαμηλό κόστος
- Εφαρμόσιμη στα περισσότερα μέταλλα και κράματα
- Εφαρμόσιμη σε πολλά σχήματα υποστρώματος

Αρνητικά μεθόδου σε σχέση με άλλες μεθόδους

- Μικρή ταχύτητα παραγωγής επίστρωσης – γραμμάρια ανά ώρα, μερικά τετραγωνικά εκατοστά επιφάνειας ανά λεπτό
- Τεχνική δυσκολία ελέγχου του κενού του σπινθήρα, δηλαδή της δύναμης στην επιφάνεια, μεταξύ ηλεκτροδίου και υποστρώματος το οποίο επηρεάζει τις ιδιότητες επίστρωσης

Ωστόσο, αυτοματοποίηση της διαδικασίας μπορεί να διορθώσει τα παραπάνω, όπως με την χρήση ενός CNC 3 αξόνων, και να έχουν αύξηση του ρυθμού παραγωγής και πιο ακριβή έλεγχο της δύναμης.

1.2.4. Κεραμικές Επικαλύψεις

Μηχανικές και Φυσικές Ιδιότητες των κεραμικών επιστρώσεων

Γενικά τα κεραμικά είναι μια τεράστια κατηγορία υλικών. Εγώ ασχολήθηκα με 4: ZrO₂ (Ζιρκονία), Cr₂O₃ (Χρωμία), SiO₂ (πυριτία), και TiO₂ (τιτανία), τα οποία έχουν παρόμοιες ή σε μεγάλο βαθμό ίδιες ιδιότητες. (TWI)

- Υψηλή όριο θραύσης (π.χ. για την ζιρκονία 6.5 to 8 MPam^{1/2})
- Υψηλή σκληρότητα
- Αντοχή στην κόπωση
- Καλή συμπεριφορά κατά την τριβή
- Μη-μαγνητική
- Ηλεκτρική μόνωση
- Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (για την ζιρκονία 2,5-3W/mK)
- Αντίσταση στην διάβρωση από οξικά και αλκαλικά διαλύματα
- Συντελεστής ελαστικότητας παρόμοιος με χάλυβα (για την ζιρκονία $\alpha=11 \cdot 10^{-6}/K$)
- Συντελεστής θερμικής διαστολής παρόμοιος με σίδηρο
- Πόροι στην δομή

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά Οξειδίων

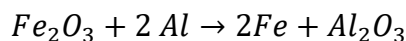
	ZrO ₂	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
Μοριακή μάζα (g/mol)	123.218	60.08	151.9904	79.866
Πυκνότητα (g/cm ³)	5.69	2.196	5.22	4.23
Θερμοκρασία Τήξης (K)	2988	1986	2703	2116
Θερμοκρασία Βρασμού (K)	4570	3220	4270	3245
Μαγνητική Επιδεκτικότητα (cm ⁻³ /mol)	x	-2.96E-05	1.96E-03	5.90E-06
Θερμική αγωγιμότητα (W/(m*K))	1.8	1.4	4.8	4.8
Ηλεκτρική αντίσταση (Ω*m) 25C	1.00E+14	1.00E+23	x	1.00E+11

Θερμίτες

Οι θερμίτες είναι μια πυροτεχνική σύνθεση, στην οποία όταν παρέχεται ενέργεια με μορφή θερμότητας, κρούσης, ή ηλεκτρισμού, υφίσταται εξώθερμη αντίδραση οξειδοαναγωγής. Οι περισσότερες συνθέσεις δεν είναι εκρηκτικές, αλλά μπορούν να προξενήσουν απότομη και ισχυρή έκλυση θερμότητας σε μικρές επιφάνειες. Η ενέργεια που απελευθερώνεται μπορεί να είναι πολύ μεγάλη, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εμπρηστικά όπλα. Οι συνθέσεις αποτελούνται από τα

λεγόμενα καύσιμα, όπως αλουμίνιο και τιτάνιο, και τα οξειδωτικά, όπως χρωμία (οξείδιο του χρωμίου), πυριτία (διοξείδιο του πυριτίου). (Dvoryankin, et al., 1982)

Παράδειγμα αντίδρασης θερμότη είναι όταν το στοιχειακό αλουμίνιο ανάγει το οξείδιο του σιδήρου, καθώς σχηματίζει πιο ισχυρούς δεσμούς με το οξυγόνο από τον σίδηρο, οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:



Τα αντιδρώντα συνήθως βρίσκονται σε μορφή σκόνης και αναμειγμένα με συνδετικό υλικό για να διατηρήσει το υλικό στερεό. Αν και τα αντιδρώντα είναι σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου, μόλις περάσουν ένα όριο το οποίο εξαρτάται από τα υλικά, πραγματοποιείται η αντίδραση. Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι αρχικά σε υγρή μορφή λόγω της θερμοκρασίας, αλλά η απαγωγή από το περιβάλλον επιτρέπει την γρήγορη ψύξη τους σε μικρές ποσότητες. Εφόσον στα αντιδρώντα θα υπάρχει κάποιο οξείδιο, δεν είναι απαραίτητο για την αντίδραση το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, οπότε η αντίδραση μπορεί να γίνει σε οποιοδήποτε περιβάλλον αν έχει παροχή ενέργειας, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και για υποβρύχιες συγκολλήσεις.

Η θερμότητα της αντίδρασης υπολογίζεται υποθέτοντας αδιαβατική αντίδραση ξεκινώντας από τους 298 K, με την αύξηση της θερμοκρασίας να υπολογίζεται με βάση την ειδική θερμότητα από τους 298 K ως την θερμοκρασία της αδιαβατικής αντίδρασης. Αν υπάρχουν μεταβάσεις φάσης σε αυτές τις θερμοκρασίες πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και η ενέργεια μετάβασης, ώστε να υπάρχει ένα ανώτατο όριο για την θερμοκρασία σε ιδανική περίπτωση χωρίς απώλειες ενέργειας. Όταν σε θερμική αντίδραση κατά την οποία πραγματοποιείται αλλαγή φάσης δεν λαμβάνουν υπ' όψιν την θερμότητα των μετασχηματισμών φάσης, οι υπολογισμοί θερμοκρασίας βγάζουν τεράστιες θερμοκρασίες, όπως του «παραδοσιακού» θερμότη $8Al + 3Fe_3O_4$ όπου υπολογίζεται περίπου στα 4057 K. Αντίθετα, σε περιπτώσεις στερεού-στερεού, στερεού-υγρού, και υγρού-αερίου με τις θερμότητες μετάβασης στον υπολογισμό, η θερμοκρασία ήταν 3135 K. (Fischer, et al., 1998)

Πίνακας 2: Θερμικά χαρακτηριστικά οξειδίων

Oxide	Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού (kcal/mole of O)	Θερμοκρασία αναφοράς κατά την εκκίνηση (K)	Θερμότης που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί μίξη (%)
Cr ₂ O ₃	-83,3	1155	80
SiO ₂	-96,2	1072	100
TiO ₂	-101,9	1163	70
ZrO ₂	122,2	1133	90

(J.D. Walton, et al., 1959)

2. Το φαινόμενο της Διάβρωσης

2.1. Ορισμός της έννοιας της Διάβρωσης

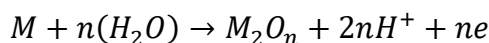
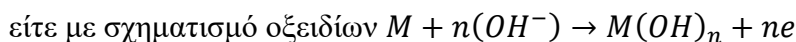
Όλα τα υλικά με την πάροδο του χρόνου εμφανίζουν φθορά και υποβαθμίζονται οι ιδιότητές τους. Το πόσο γρήγορα ή αργά θα γίνει αυτή η υποβάθμιση εξαρτάται από εσωτερικούς παράγοντες του υλικού και, φυσικά, το περιβάλλον στο οποίο υπάρχουν. Οι εσωτερικοί παράγοντες που επηρεάζουν την φθορά είναι, κυρίως, η δομή και μικροδομή τους και οι ατέλειες αυτών, οι οποίες προφανώς ελέγχονται και αλλάζουν με ότι κατεργασία υφίσταται το υλικό το οποίο μελετάται.

Παραδείγματα τέτοιων συμπεριφορών και εξάρτησης από την δομή εμφανίζονται συγκρίνοντας τα μέταλλα με τα πολυμερή. Η υγρασία δεν μπορεί να εισχωρήσει εύκολα σε μεταλλική δομή λόγω της συμπαγούς κρυσταλλικής τους δομής, ενώ τα πολυμερή συνήθως εμφανίζουν μικρο-πόρους και χαλαρή δομή, οπότε εισέρχεται υγρασία και επιφέρει αλλαγές στο μέγεθός τους. Η υγρασία όμως σε συνδυασμό με την ύπαρξη οξυγόνου στο περιβάλλον επηρεάζει αρνητικά την επιφάνεια των μετάλλων, όπως θα αναλύσω παρακάτω.

Η διάβρωση είναι η καταστροφή, φθορά ή γενική αχρήστευση ενός υλικού κατά την έκθεση σε περιβάλλοντα τα οποία το προσβάλλουν, δηλαδή προκαλείται από την φύση, αφού τα μέταλλα που συνθέτουμε τείνουν να επανέλθουν στην οξειδωμένη, φυσική μορφή τους. Ένα μέταλλο το οποίο δεν είναι μονωμένο και βρίσκεται στο περιβάλλον δεν είναι σταθερό και είναι ευαίσθητο στην διάβρωση αφού δεν βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με το περιβάλλον του. Ένα μέταλλο υπό διάβρωση χάνει μέρος της μάζας του αφού το προϊόν της διάβρωσης αποβάλλεται, η επιφάνεια του μετάλλου φθείρεται και μπορεί να αλλάξουν κάποιες ιδιότητές του, αφού οι δυνάμεις που ασκούνται στην επιφάνεια λόγω της φθοράς προχωρούν στο εσωτερικό. Η διάβρωση έχει διάφορους τρόπους να χαρακτηριστεί, με βάση το διαβρωτικό περιβάλλον, το υλικό υπό διάβρωση, την μορφολογία της προσβολής, τις ηλεκτροχημικές δράσεις μεταξύ υλικού και περιβάλλοντος, καθώς και την ύπαρξη τάσεων μέσα στο υλικό, ή εφαρμοζόμενες σε αυτό. (Υφαντής, 2005)

2.2.Μέταλλο σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα – Ταχύτητα Διάβρωσης

Ένα μέταλλο τοποθετημένο σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα εμφανίζει δυναμικό διαφορετικό από το δυναμικό ισορροπίας, και ενώ σε αυτό οι ταχύτητες οξειδωσης και αναγωγής είναι ίσες, όταν το δυναμικό είναι μεγαλύτερο, λαμβάνει τόπο οξειδωση. Η οξειδωση του μετάλλου γίνεται



Η ταχύτητα της διάβρωσης στην περίπτωση των διαλυτών ιόντων, μπορεί να εκφραστεί ως απώλεια μάζας συναρτήσει του χρόνου και της επιφάνειας, χρησιμοποιώντας την πυκνότητα ρεύματος εναλλαγής ηλεκτρονίων (όχι απλώς της έντασης, διότι μας ενδιαφέρει το μέγεθος της προσβαλλόμενης επιφάνειας), και τον πρώτο νόμο ηλεκτρόλυσης του Faraday: $Q = n * M * F$, όπου Q είναι το ηλεκτρικό φορτίο από τον ιονισμό M moles του υλικού. Η μεταβολή του φορτίου με τον χρόνο μας δίνει το ρεύμα:

$$I = \frac{dQ}{dt} = n * F * \frac{dM}{dt}$$

οπότε

$$i = \frac{I}{A} = n * F * J$$

όπου J είναι η ταχύτητα της απώλειας μάζας ανα μονάδα επιφάνειας.

Επίσης, η ταχύτητα της αντίδρασης, που είναι και ανάλογη προς το ρεύμα, είναι συνάρτηση της υπέρτασης (E-E_M), όπου E το δυναμικό που εφαρμόζεται και E_M το δυναμικό του μετάλλου. Όταν το δυναμικό ισορροπίας του διαλύματος είναι μεγαλύτερο του δυναμικού ισορροπίας του διαλύματος και το εφαρμοζόμενο δυναμικό βρίσκεται ανάμεσα τους, το διάλυμα, όντας αναγόμενο, καταναλώνει τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται από την οξείδωση του μετάλλου. Η ταχύτητα της διάβρωσης προφανώς περιορίζεται από αυτό, αφού η ταχύτητα οξειδωσης παράγει μόνο ηλεκτρόνια προς κατανάλωση από την αντίδραση της αναγωγής. Σε αυτή την περίπτωση το δυναμικό λέγεται δυναμικό διάβρωσης και συμβολίζεται E_{cor}.

Όταν το μέταλλο είναι ικανοποιητικά ομογενές, με μονοφασικά κράματα, ελάχιστες προσμίξεις, ελάχιστα δομικά σφάλματα και ήπια όρια κρυστάλλων, και το διαβρωτικό περιβάλλον είναι επίσης ομογενές, χωρίς τοπικές διαφορές θερμοκρασίας, συγκέντρωσης, ή πίεσης, μπορεί να πραγματοποιείται ομοιόμορφη προσβολή. Τα ανοδικά σημεία διάλυσης του μετάλλου και τα καθοδικά αναγωγής του διαλύματος δεν διαφοροποιούνται και η διάβρωση είναι γενική και εξελίσσεται ομοιόμορφα.

Υπάρχουν κάποια μέταλλα, όπως ο σίδηρος, το νικέλιο, το χρώμιο, και οι ανοξείδωτοι χάλυβες, τα οποία με κατάλληλα οξειδωτικά ή ανοδική πόλωση δημιουργούν προστατευτικό στρώμα αυθόρμητα, το οποίο αντιστέκεται στην διάβρωση και οδηγεί στην παθητικοποίηση του μετάλλου, ωστόσο, όταν η συγκέντρωση του οξειδωτικού διαλύματος δεν είναι ικανή να την διατηρήσει, ή τα οξείδια προσβάλλονται από δραστικά ανιόντα όπως τα αλογονούχα, η παθητικοποίηση παύει και το μέταλλο υπόκειται σε διάβρωση με βελονισμούς σημαντικού βάθους. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες, όπως αυτοί των οποίων την διάβρωση μελετάμε, αντέχουν στο θαλασσινό νερό (το οποίο έχει χλωριόντα) περίπου 2 μήνες πριν εμφανίσουν βελονισμούς. (Σπυρέλλης, 1992)

2.3. Διαφορετικές Σκοπιές

2.3.1. Θερμοδυναμική σκοπιά

Τα περισσότερα μέταλλα δεν βρίσκονται στην φύση ως στοιχεία αλλά ως ενώσεις όπως οξείδια, θειούχες ενώσεις, ή ανθρακικά άλατα. Η επεξεργασία αυτών των πρώτων υλών παράγει μέταλλα, τα οποία όμως είναι σε μετασταθή κατάσταση, και ‘προσπαθούν’ να έρθουν στην ισορροπία μέσω της διάβρωσης. Στον παρακάτω πίνακα είναι οι τιμές της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs κατά τον σχηματισμό οξειδίων για 4 μέταλλα.

Πίνακας 3: Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις σχηματισμού οξειδίων

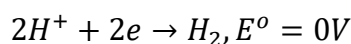
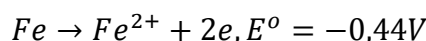
Οξειδοαναγωγική δράση	Οξείδιο	ΔG σε KJ/mol
$2Cu + 1/2O_2$	Cu_2O	-146
$Fe + 1/2O_2$	FeO	-245,1
$2Cr + 3/2O_2$	Cr_2O_3	-1058,1
$2Al + 3/2O_2$	Al_2O_3	1582,4

Η τιμή για το Αλουμίνιο σημαίνει πως έχει την μεγαλύτερη τάση να οξειδωθεί, ωστόσο, επειδή ενώνεται τόσο γρήγορα με το οξυγόνο, δημιουργείται εύκολα μια στοιβάδα οξειδίου που είναι πολύ συνεκτική με το μέταλλο και σταματά την περαιτέρω διάβρωση δηλαδή παθητικοποιεί το αλουμίνιο. Εν αντιθέσει, ο χαλκός έχει την μικρότερη τάση σχηματισμού οξειδίου, οπότε δεν διαβρώνεται εύκολα παρουσία οξυγόνου. Πράγματι είναι σταθερό, όμως παρουσία υδρατμών, διοξειδίου του άνθρακα ή του θείου, σχηματίζονται κατά περίπτωση άλατα ή υδροξύλια του χαλκού.

Αν 2 διαφορετικά μέταλλα συνδεθούν μεταξύ τους είτε απευθείας είτε με μεταλλικό αγωγό παρουσία ηλεκτρολυτικού διαλύματος, τότε το αγενέστερο μέταλλο διαλύεται, ενώ στο ευγενέστερο είτε ελευθερώνονται ηλεκτρόνια και δεσμεύονται από άλλη ουσία του συστήματος, είτε αποβάλλονται κατιόντα. (Υφαντής, 2005)

2.3.2. Ηλεκτρονική σκοπιά

Έστω Fe σε διάλυμα HCl



Αν γίνει δεκτό ότι η ταχύτητα των δυο δράσεων ελέγχεται από την μεταφορά φορτίου και πως η κινητική της κάθε μιας δράσης δεν επηρεάζεται από την άλλη, παίρνουμε τις εξισώσεις Butler – Volmer

$$I_{Fe} = I_{o,Fe} e^{\frac{\eta_{Fe}}{\beta_{\alpha,Fe}}} - I_{o,Fe} e^{\frac{\eta_{Fe}}{\beta_{\gamma,Fe}}} = i_{\alpha,Fe} + i_{\gamma,Fe}$$

$$I_H = I_{o,H} e^{\frac{\eta_H}{\beta_{\alpha,H}}} - I_{o,H} e^{\frac{\eta_H}{\beta_{\gamma,H}}} = i_{\alpha,H} + i_{\gamma,H}$$

Όπου $I_{o,Fe}$ & $I_{o,H}$ οι πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής των αντιστοίχων αντιδράσεων.

Ωστόσο, όταν βυθιστεί το μέταλλο στο HCl, ως αγωγός, όλη η επιφάνειά του θα βρεθεί σε κάποιο σταθερό δυναμικό, δηλαδή ο συνολικός αριθμός φορτίων που περνούν την διεπιφάνεια προς μια κατεύθυνση ισούται με τον αριθμό προς την άλλη κατεύθυνση, δηλαδή η ταχύτητα οξείδωσης θα ισούται με την ταχύτητα αναγωγής. Στο

διάγραμμα E-J (Evans), εμφανίζεται μια καμπύλη ανα δράση, η τομή τους μας δείχνει τις τιμές στις οποίες ταυτίζονται οι τιμές αναγωγής-οξειδωσης, οπότε για $E=E_{cor}$, $I = I_{Fe} + I_H = 0$ οπότε

$$i = \frac{i_{o,Fe} e^{E-E_{r,Fe}}}{\beta_{a,Fe}} - \frac{i_{o,H} e^{E-E_{r,H}}}{\beta_{c,H}} = i_{cor} \left(\frac{e^{\xi}}{\beta_{a,Fe}} - \frac{e^{-\xi}}{\beta_{c,H}} \right), \text{ με πόλωση } \xi = E - E_{cor}$$

η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, αφού δείχνει την ταχύτητα διάλυσης του σιδήρου.

Το $\xi=E-E_{cor}$ αναφέρεται ως πόλωση στην περίπτωση της διάβρωσης και αντικαθιστά την υπέρταση $\eta=E-E_r$ της περίπτωσης του απλού ηλεκτροδίου. (Κουλουμπή, 1994)

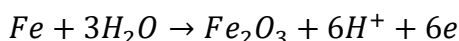
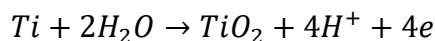
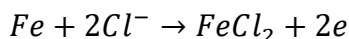
2.4. Ηλεκτροχημική και χημική παθητικότητα

Παθητικότητα ονομάζεται η κατάσταση ορισμένων μετάλλων και κραμάτων όταν κάτω από ορισμένες συνθήκες μετατρέπονται από διαλυτά σε αδιάλυτα, δηλαδή εμφανίζουν ταχύτητες διάβρωσης πολύ χαμηλότερες από εκείνες που προβλέπουν θερμοδυναμικά δεδομένα. Η παθητικοποίηση ενός μετάλλου ή κράματος μπορεί να προκληθεί είτε μέσω ανοδικής πόλωσης, είτε με βύθιση σε χημικό οξειδωτικό περιβάλλον. Το φαινόμενο μελετάται εύκολα επιβάλλοντας μια χρονικά μεταβαλλόμενη τάση και καταγράφοντας τις μεταβολές της έντασης ρεύματος.

Όσο ηλεκτραρνητικότερο το E_{pas} , ή όσο μικρότερο το I_{pas} , ή όσο ισχυρότερο το οξειδωτικό που χρησιμοποιείται, τόσο πιο εύκολα παθητικοποιείται το μέταλλο. Εξαρτάται λοιπόν άμεσα από την κινητική των οξειδωτικών και αναγωγικών δράσεων, με εξέχοντα ρόλο αυτόν της αναγωγής του οξυγόνου.

Ηλεκτρόδιο	E_o (V)
Cr/Cr ₂ O ₃	-0,6
Si/SiO ₂	-0,86
Zr/ZrO ₂	-1,43
Ti/TiO ₂	-0,86

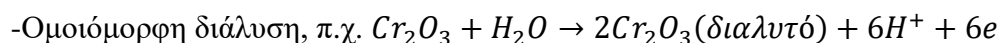
Η παθητικοποίηση εξηγείται με δυο τρόπους: 1) δημιουργία οξειδίου του μετάλλου ή άλλων ενώσεων, ή 2) δημιουργία χημοροφημένου στρώματος οξυγόνου.



Σύμφωνα με την θεωρία χημοροφημένου στρώματος, η παθητικοποίηση της ανόδου είναι δυνατόν να προέρχεται από την επιβράδυνση της αντίδρασης της ανοδικής διάλυσης που προκαλείται από προσρόφιση ατόμων οξυγόνου λόγω της αποφόρτισης υδροξυλιόντων σε δυναμικά ηλεκτραρνητικότερα εκείνων της έκλυσης οξυγόνου ή της δημιουργίας οξειδίων. Η παθητικοποίηση γίνεται είτε μέσω της δημιουργίας ενός μονομοριακού στρώματος στην επιφάνεια, είτε φράσσοντας τα περισσότερα ενεργά κέντρα της επιφάνειας, είτε επιβραδύνοντας την διάλυση ηλεκτροχημικά εξαιτίας της αλλαγής που προκαλούν στην τιμή της ανοδικής πόλωσης (δηλαδή ΔV δια μέσου της διεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος)

Για την εμφάνιση της υπερπαθητικής περιοχής φταίει ένα από τα τρία παρακάτω φαινόμενα:

-Έκλυση οξυγόνου από το νερό, η οποία παρατηρείται στο Fe, Cr, Ni μέσα σε H_2SO_4 οπότε αποπαθητικοποιείται είτε λόγω των παραγόμενων H^+ , είτε λόγω ειδικής αντίδρασης μεταξύ στρώματος και O_2 .



-Εντοπισμένη διάλυση (Pitting corrosion/βελονισμοί), το πιο ενοχλητικό από τα τρία και εμφανίζεται παρουσία διαβρωτικών ειδών όπως Cl^- , τα οποία αντιδρούν με το παθητικό επίστρωμα και δημιουργούν βελονισμούς και τοπική ανοδική προσβολή του μετάλλου. Ο βελονισμός εμφανίζεται κυρίως σε σημείο δομικών ατελειών.

Πίνακας 4: Δυναμικά βελονισμών σε $NaCl$ 0,1M στους 25οC

Μέταλλο	Δυναμικό (V)
Ανοξειδωτος Χάλυβας Fe-12% Cr	0,2
Ανοξειδωτος Χάλυβας Fe-12% Cr-8% Ni	0,26
Ανοξειδωτος Χάλυβας Fe-30% Cr	0,62
Cr	>1
Ti	~10

Όταν το παθητικό στρώμα καταστραφεί τοπικά, η διάλυση, η οποία συνδέεται με υψηλές τοπικές πυκνότητες ρεύματος, προκαλεί για λόγους ηλεκτρουδετερότητας τη συσσώρευση διαβρωτικών ανιόντων στην επιφάνεια, διευκολύνοντας τον βελονισμό και εμποδίζει την επαναπαθητικοποίηση. Γενικά όταν $E_{cor} > E_b$ εμφανίζεται αυθόρμητη διάβρωση με βελονισμούς. Όταν η καθοδική δράση είναι η αναγωγή του οξυγόνου, η αυθόρμητη διάβρωση με βελονισμούς είναι αδύνατη εάν $E_b > E_{eq,O_2}$ ενώ αν $E_b < E_{eq,O_2}$ υπάρχει κίνδυνος εμφάνισης της.

Διαγράμματα Pourbaix E-pH

Φτιάχνονται με θερμοδυναμικά δεδομένα, όχι κινητική, και δείχνουν εάν οι αντιδράσεις είναι θερμοδυναμικά δυνατές. Υποθέτουν επίσης πως η τιμή του pH είναι ενιαία, κάτι το οποίο δεν ισχύει. (Κουλουμπή, 1994)

2.5.Επιρροή στην ταχύτητα διάβρωσης

1) Θερμοκρασία

Αύξηση της ταχύτητας των χημικών δράσεων, συνήθως λόγω της επιρροής στην διάχυση και την διαλυτότητα του οξυγόνου (αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την διαλυτότητα επομένως και το i_{cor} και αυξάνει την διάχυση οπότε και το i_{cor}), το pH, την διαλυτότητα και χημικές μεταβολές των προστατευτικών στρωμάτων, την ρόφηση αναστολέων, το δυναμικό των γαλβανικών στοιχείων κτλ.

2) pH

διότι είτε μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά της καθοδικής δράσης, είτε γιατί μεταβάλλει την διαλυτότητα των μετάλλων/προστατευτικών οξειδίων. Γενικά, απομάκρυνση του pH από την ουδετερότητα, αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος που επιδρά στην ταχύτητα διάβρωσης.

3) Συγκέντρωση διαβρωτικού

4) Ταχύτητα κίνησης του διαβρωτικού περιβάλλοντος

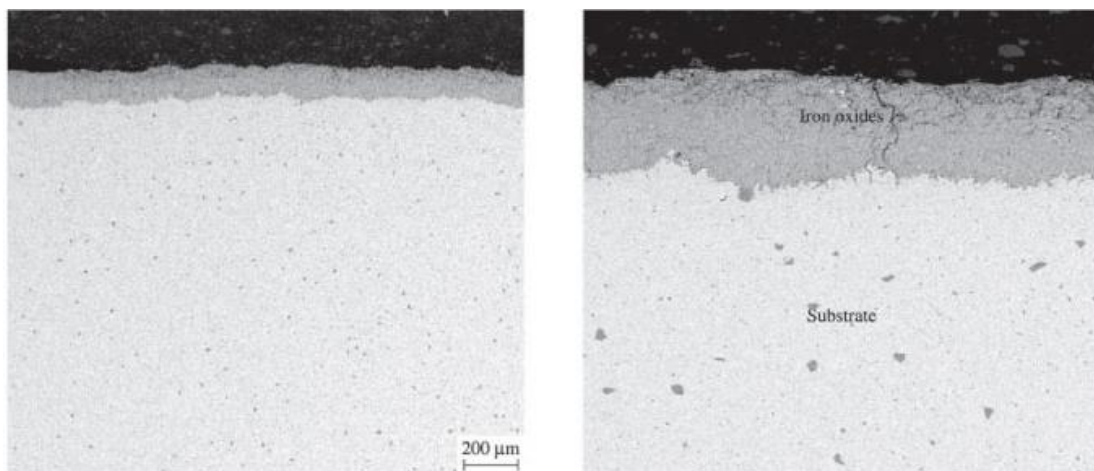
- 5) Πολυπλοκότητα του περιβάλλοντος / ταυτόχρονες καθοδικές δράσεις
- 6) Επαφή ανόμοιων μετάλλων
- 7) Ανομοιογένεια της επιφάνειας
- 8) Πλαστικές παραμορφώσεις λόγω μηχανικών ή θερμικών κατεργασιών χωρίς ανόπτηση
- 9) Μηχανικές τάσεις

(Κουλουμπή, 1994)

2.6.Είδη Διάβρωσης

2.6.1. Ομοιόμορφη Διάβρωση

Στην πράξη η διάβρωση εμφανίζεται με ταυτόχρονη οξείδωση και αναγωγή. Στην ομοιόμορφη διάβρωση είναι ίσες επιφάνειες που έχουν αναχθεί και οξειδωθεί, οπότε η ισότητα των ρευμάτων γίνεται ισότητα πυκνοτήτων ρεύματος, τυπικό για καθαρά μέταλλα. Εμφανίζεται στο σύνολο ή το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας και παράγει ισόπαχο προϊόν διάβρωσης όταν το μέταλλο είναι σε επαφή με οξύ ή διάλυμα και προκαλεί λεπτύνση του υλικού, π.χ. ο χάλυβας σε διάλυμα H_2SO_4 .

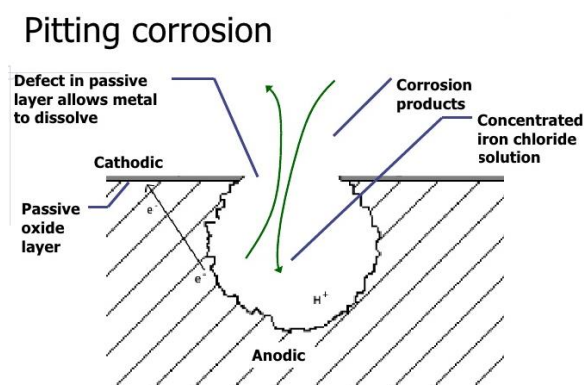


Εικόνα 5: Ομοιόμορφη διάβρωση - www.scielo.br

2.6.2. Εντοπισμένη Διάβρωση

Αν οι αντιδράσεις είναι διαχωρισμένες τοπικά, δηλαδή διακρίνονται σαφώς, πρόκειται για εντοπισμένη διάβρωση, οπότε το ρεύμα μεταφέρει τα ηλεκτρόνια από τις ανοδικές περιοχές στις καθοδικές. Αυτό είναι πιο σύνηθες σε μέταλλα τεχνικής καθαρότητας τα οποία είναι πιο χαμηλής σταθερότητας λόγω της έλλειψης προσμίξεων. Προφανώς η εντοπισμένη διάβρωση δημιουργεί πολύ πιο σημαντικά προβλήματα από την ομοιόμορφη. Οι βελονισμοί διακρίνονται δύσκολα είτε λόγω μεγέθους είτε λόγω κάλυψής τους από το προϊόν της διάβρωσης, και λόγω της ανομοιογένειάς τους δεν είναι δυνατόν να μετρηθεί ποσοτικά η έκτασή τους και δεν μπορεί να προβλεφθεί το φαινόμενο. Συνήθως οι βελονισμοί εμφανίζονται αρχικά ακολουθώντας την βαρύτητα περισσότερο (δηλαδή στο οριζόντιο επίπεδο παρά στο κατακόρυφο) και απαιτούν μεγάλο χρόνο επώασης πριν γίνουν ορατοί, αλλά όταν μπουν στο μέταλλο το υποσκάπτουν ταχύτατα. Το φαινόμενο εμφανίζεται σε περιβάλλον με χλωριόντα με μεγαλύτερη συχνότητα, όπως το θαλάσσιο νερό. Βελονισμοί εμφανίζονται σε σημεία ευπάθειας του υλικού, όπως κάτω από ακαθαρσίες, σε ξένες εγκλείσεις στο μέταλλο, κάτω από θαλάσσιες αναπτύξεις, και όπου το μέταλλο επιτρέπει τη συγκέντρωση ακαθαρσιών και κατακρημνισμάτων.

Τα πιο ευπαθή μέταλλα σε αυτό το είδος διάβρωσης είναι μέταλλα που προστατεύονται με λεπτά στρώματα οξειδίων όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας, ο χαλκός και άλλα μέταλλα. Οι κοινοί χάλυβες, ενώ προσβάλλονται πιο εύκολα ομοιόμορφα, έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε διάβρωση με βελονισμούς, ωστόσο οι ανοξείδωτοι έχουν τρόπους αντίστασης στους βελονισμούς με διάφορες μεταλλουργικές και μηχανικές κατεργασίες όπως κραμματοποίηση. (Κουλουμπή, 1994)



Εικόνα 6: Διάβρωση με βελονισμούς - www.rijkerspt.nl

2.7. Ηλεκτροχημική Μέθοδος μελέτης της Διάβρωσης

Το θαλασσινό νερό ισοδυναμεί προσεγγιστικά με διάλυμα NaCl 3,5% w/v, ωστόσο έχει σημαντικά στοιχεία που το χαρακτηρίζουν, όπως η αλμυρότητα, η περιεκτικότητα του σε χλωριόντα, το πλήθος οργανικών και ανόργανων μορίων τα οποία δημιουργούν σύμπλοκα, τα οποία ακόμα και σε πολύ μικρές ποσότητες επηρεάζουν σημαντικά το ποσό της διάβρωσης, αλλά και οι βιολογικοί οργανισμοί μέσα του. Εξαιρετική επιρροή στα μέταλλα ασκούν και το περιεχόμενο σε οξυγόνο, η ταχύτητα του νερού, η θερμοκρασία και άλλοι μεταλλουργικοί παράγοντες ανάλογα με την επιφάνεια του μετάλλου.

Η αντοχή των ανοξειδωτων χαλύβων εξαρτάται κυρίως από την αυτοανανέωση του στρώματος οξειδίων το οποίο το παθητικοποιεί. Η ανανέωση του στρώματος εξαρτάται από την περίσσεια του οξυγόνου, π.χ. στις ρωγμές όπου το οξυγόνο είναι ανεπαρκές εμφανίζεται διάβρωση με σχισμές.

Για την δοκιμή της αντοχής ενός υλικού απέναντι στην διάβρωση, μπορούν να γίνουν δοκιμές που επιταχύνουν την διαδικασία, ενισχύοντας τους παράγοντες της διάβρωσης, π.χ. με αύξηση θερμοκρασίας, προσθήκη οξειδωτικού, εφαρμογή ανοδικού ρεύματος. Εν προκειμένω, θα χρησιμοποιηθεί ανοδικό ρεύμα για την επιτάχυνση και ελαφρώς αλκαλικό περιβάλλον για την προσομοίωση του θαλασσινού νερού (το θαλασσινό νερό έχει γενικά pH από 7,5 έως 8,4).

Είναι απαραίτητο να λαμβάνουμε υπόψη τον παράγοντα της επιτάχυνσης κατά την εκτίμηση των αποτελεσμάτων διότι η προσαρμογή τους σε κανονικές συνθήκες δεν είναι πάντα σωστή, οπότε συγκρίνονται με άλλα field tests χωρίς εφαρμογή επιτάχυνσης. Προφανώς δεν λαμβάνονται υπόψη διαβρώσεις των δοκιμίων σε μη-μονωμένα άκρα ή άλλα σημεία τα οποία δεν θα βρίσκαμε σε φυσικές συνθήκες. Επιταχυνόμενες συνθήκες δημιουργούνται με ηλεκτροχημικές μεθόδους, μεθόδους βύθισης, θαλάμους αλατονέφωσης, και κλιματιστικούς θαλάμους. Εμείς θα χρησιμοποιήσουμε ηλεκτροχημικές μεθόδους.

Ηλεκτροχημική μέθοδος

Με τις ηλεκτροχημικές μεθόδους λαμβάνονται μετρήσεις των ηλεκτρικών ιδιοτήτων στην διεπιφάνεια διαλύματος-δοκιμίου, για την διεύρυνση του μηχανισμού της διάβρωσης και την παρακολούθηση και τον έλεγχο της στην πράξη.

- Επιτρέπουν τη μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης με γρήγορο και όχι καταστρεπτικό τρόπο.
- Σε ιδανικές συνθήκες μπορούν να μετρήσουν με εξαιρετική ακρίβεια την ταχύτητα διάβρωσης.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης κατασκευές με αδυναμία μετακίνησης, οι οποίες δεν μπορούν να μελετηθούν με την μέθοδο απώλειας βάρους.

Υπάρχουν τέσσερις κύριες εφαρμογές της ηλεκτροχημικής μεθόδου: Δυναμικό διάβρωσης και χρονική εξέλιξή του, καμπύλες πόλωσης, κουλομετρία, σύνθετη αντίσταση, ωστόσο οι δυο πρώτες είναι οι κύριες. Η δεύτερη είναι αυτή που θα χρησιμοποιήσουμε.

A) Δυναμικό διάβρωσης και χρονική εξέλιξή του:

Είναι μια ποιοτική μέθοδος, η οποία δεν δείχνει τίποτα για την ταχύτητα διάβρωσης I_{cor} , αλλά δίνει πληροφορίες για την προδιάθεση για την εξέλιξη της διάβρωσης, ποιο μέταλλο θα είναι ανοδικό σε περίπτωση γαλβανικής σύνδεσης, ή και για την επίδραση μικρών ετερογενειών στο μέταλλο.

B) Καμπύλες πόλωσης

Οι καμπύλες πόλωσης $I=f(E)$ γράφονται είτε εντασιοστατικά, όπου ένα ορισμένο ποσό ρεύματος περνά από ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο στο ηλεκτρόδιο εργασίας και μετράται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς κάποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς, είτε δυναμοστατικά όπου εφαρμόζεται σταθερό δυναμικό στα ηλεκτρόδια και μετράται η αλλαγή της έντασης ρεύματος, είτε δυναμοδυναμικά όπου το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται συνεχώς και καταγράφεται το αντίστοιχο ρεύμα. Μια καμπύλη δυναμοδυναμικής σάρωσης μπορεί να μας ενημερώσει:

-Για τη δυνατότητα του μετάλλου να παθητικοποιηθεί αυθόρμητα σε ορισμένο περιβάλλον

-Την περιοχή δυναμικού στην οποία το δοκίμιο παραμένει παθητικό, την ταχύτητα (ρεύμα) διάβρωσης στην παθητική περιοχή

-Την πιθανότητα έντονων βελονισμών (στην υπερπαθητική ζώνη)

-Την πιθανότητα εμφάνισης διάβρωσης σε σχισμές όταν το μέταλλο διαβρώνεται ταυτόχρονα στην παθητική και ενεργή περιοχή σε διάφορα σημεία του.

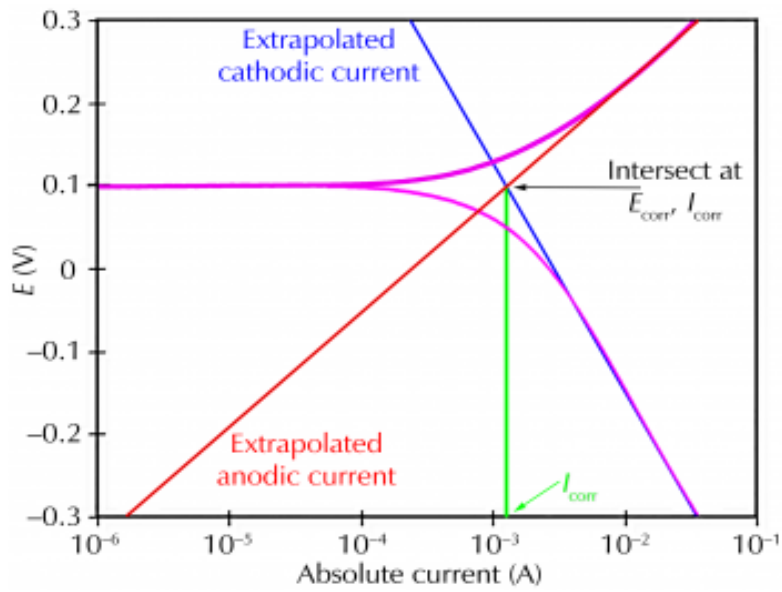
Στις καμπύλες πόλωσης για την λήψη των ταχυτήτων διάβρωσης χρησιμοποιείται η τεχνική γραμμικής πόλωσης, καθώς και η τεχνική προεκβολής του Tafel η οποία χρησιμοποιήθηκε. Σε αυτήν, το μέταλλο πολώνεται τουλάχιστον 300mV ανοδικά και καθοδικά από το δυναμικό διάβρωσης E_{cor} και καταγράφεται το ρεύμα σε λογαριθμική κλίμακα. Η μεταβολή του δυναμικού γίνεται με πολύ αργά και μικρά βήματα (~0,1-1mV/sec) ώστε να αποκαθίσταται σχεδόν κάθε φορά η μόνιμη κατάσταση. Για μικρές αποκλίσεις από το E_{cor} η καμπύλη δεν είναι γραμμική, για διαφορές όμως 50-10mV από το E_{cor} γίνεται γραμμική συνάρτηση μεταξύ του δυναμικού και του λογαρίθμου της πυκνότητας ρεύματος. Η προέκταση των δυο ευθειών (για αρνητικό και θετικό δυναμικό) μέχρι το δυναμικό E_{cor} επιτρέπει τον προσδιορισμό του i_{cor} .

$$\frac{di}{d\xi}_{\xi=0} = i_{cor} \left(\frac{1}{\beta\alpha} + \frac{1}{\beta\gamma} \right)$$

$$R_P = \frac{dE}{di} = \frac{d\xi}{di} = \frac{1}{i_{cor}} \frac{\beta\alpha\beta\gamma}{\beta\alpha + \beta\gamma}$$

$$R_P = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{2,3i_{cor}} \frac{\beta\alpha\beta\gamma}{\beta\alpha + \beta\gamma}$$

Το ρεύμα διάβρωσης συσχετίζεται άμεσα με την ταχύτητα διάβρωσης εκφρασμένη σαν απώλεια βάρους ανά χρόνο και ανά επιφάνεια του μετάλλου.



Εικόνα 7: Παράδειγμα διαγράμματος διάθρωσης - www.gamry.com

Η παραπάνω τεχνική είναι πολύ γρήγορη, με ακρίβεια ίση με αυτήν της απώλειας μάζας. (Κουλουμπή, 1994)

ΜΕΡΟΣ Β' – Πειραματικό Μέρος

3. Πειραματική Διαδικασία - Electrospark Deposition (ESD)

3.1. Διάταξη του ESD

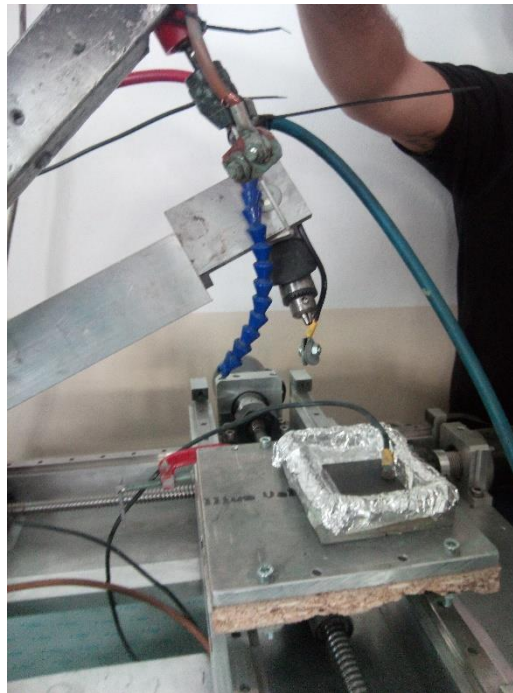
Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτή που βρίσκεται στην εταιρία Nomasico. Αποτελείται από ένα σύστημα παροχής ενέργειας δικής τους κατασκευής, το σύστημα ελέγχου της θέσης του δείγματος στους δυο οριζόντιους άξονες, και το σύστημα το οποίο κρατάει και περιστρέφει το ηλεκτρόδιο. Λόγω έλλειψης ελέγχου του τρίτου άξονα, η ρύθμιση της δύναμης την οποία εφάρμοζε το ηλεκτρόδιο στην επιφάνεια έγινε χειροκίνητα τοποθετώντας το ηλεκτρόδιο πάνω σε μικρή ζυγαριά ακριβείας -ίδιου πάχους με τα δείγματα χάλυβα- και ρυθμίζοντας τα αντίβαρα για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα στα γραμμάρια.



Εικόνα 8: Παροχή ενέργειας του συστήματος



Εικόνα 9: Σύστημα ελέγχου κίνησης ηλεκτροδίου



Εικόνα 10: Holder ηλεκτροδίου και δείγματος

Η εικόνα 7 είναι την παροχή ενέργειας, ενώ η εικόνα 8 είναι το σύστημα ελέγχου του μηχανισμού κίνησης των αξόνων.

Η εικόνα 9 είναι του μηχανισμού ελέγχου των αξόνων και το ηλεκτρόδιο, καθώς και το σύστημα παροχής αερίου, το οποίο όμως δεν χρησιμοποιούμε λόγω των αλλαγών οι οποίες εφαρμόστηκαν στη μέθοδο. Το εργαλείο το οποίο κρατάει το ηλεκτρόδιο έχει τη δυνατότητα περιστροφής του ηλεκτροδίου.

3.2. Προετοιμασία του δείγματος

Τα δείγματα χάλυβα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν δεν χρειάζονταν ειδική προετοιμασία, ένα από τα σημαντικά χαρακτηριστικά της μεθόδου. Μικροκοπή πραγματοποιήθηκε σε εργαστήριο των Μεταλλειολόγων Μηχανικών για την μελέτη του χάλυβα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, ενώ η κοπή των πλακών σε μικρότερα πλακίδια για την επικάλυψη έγινε στο κτίριο Μηχανολόγων Μηχανικών.



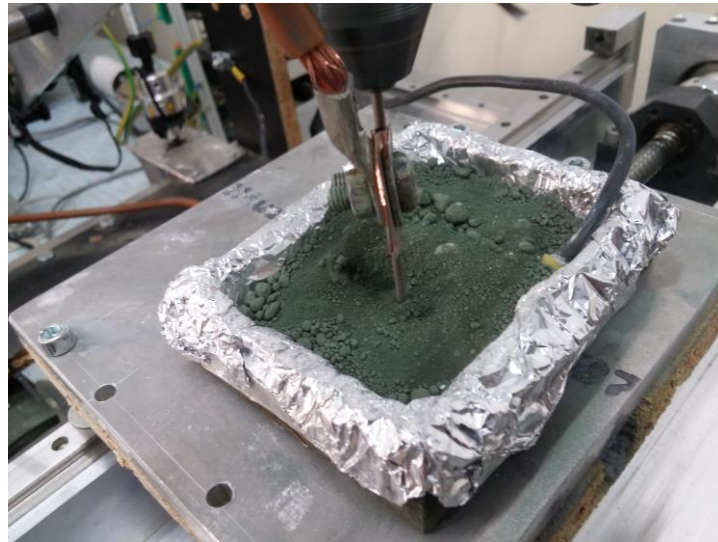
Εικόνα 11: Μηχάνημα μικροτομής δείγματος

3.3. Οι αλλαγές που κάναμε στην μέθοδο

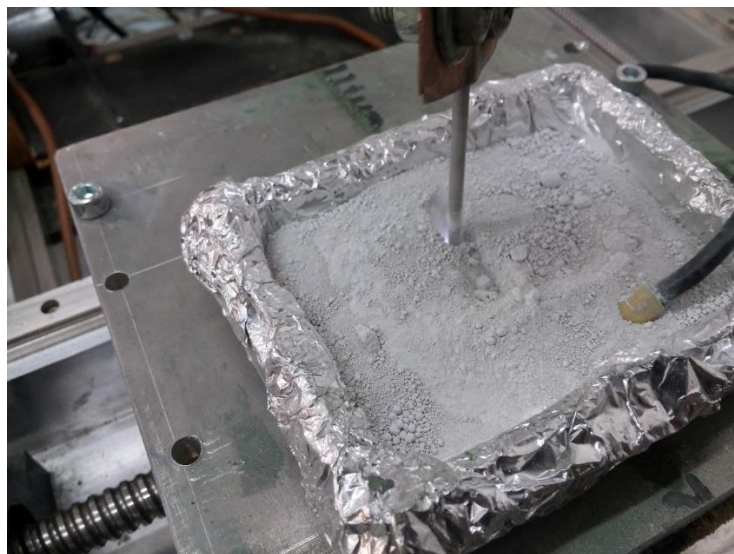
Η συνήθης μορφή της μεθόδου, απαιτούσε εφαρμογή αρκετής δύναμης από το ηλεκτρόδιο στην επιφάνεια υπό επίστρωση, και το υλικό της επίστρωσης προερχόταν από το ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτρόδιο μετακινούνταν στην επιφάνεια και περιστρεφόταν για να μην κολλήσει καθώς εναποτίθετο υλικό, ενώ παράλληλα υπήρχε παροχή χημικά ανενεργού αερίου. Σε αντίθεση με τις θερμοκρασίες του συνηθισμένου ESD, οι θερμοκρασίες σε αυτήν την μέθοδο βρίσκονται περίπου στα 2000 – 2500 K.

Η έρευνά μου σε συνδυασμό με την τρέχουσα έρευνα της Nomasico προτείνει την χρήση του ηλεκτροδίου μόνο για την ιδιότητα του να παράγει σπινθήρα σε μικρή κλίμακα. Το κουτί της εικόνας 9 είναι αυτό στο οποίο τοποθετείται το δείγμα και γεμίζεται με τις σκόρες των υλικών που πρόκειται να επιστρωθούν, όπως στην εικόνα 11. Ο σπινθήρας του ηλεκτροδίου ιονίζει αυτές τις σκόρες, όπως στην εικόνα 12, οι οποίες λόγω του δυναμικού κολλάνε στο υπόστρωμα με τη μορφή σταγόνας σε υγρή φάση η οποία ψύχεται και παραμένει στην επιφάνεια με μεταλλουργικό δεσμό με το υπόστρωμα. Στον μεταλλουργικό δεσμό το υλικό με το οποίο επιστρώνουμε δένεται με τους κόκκους του υλικού και διαχέεται μέσα σε αυτούς, με αποτέλεσμα ο δεσμός να

είναι δυνατός. Με αυτή την αλλαγή το ηλεκτρόδιο δεν καταναλώνεται, και δεν χρειάζεται παροχή αερίου, αφού η πούδρα κάθε περίπτωσης σταματά την πρόοδο του οξυγόνου στην περιοχή της επίστρωσης όταν δεν χρειάζεται, κάνοντας λοιπόν τη μέθοδο πιο φθηνή. (Abramchuk, et al.)



Εικόνα 12: Επικάλυψη με πούδρα $Cr_2O_3-TiO_2-C$



Εικόνα 13: Επικάλυψη με πούδρα ZrO_2-SiO_2 εν ώρα λειτουργίας

Πολλές φορές, ανάλογα με το υπόστρωμα στο οποίο εφαρμόζεται η μέθοδος, χρειάζεται χειροκίνητη μετακίνηση του ηλεκτροδίου στην επιφάνεια, που κάνει τη μέθοδο πιο χρονοβόρα και πιθανότατα το επίστρωμα λιγότερο ομοιογενές. Εμείς χρησιμοποιήσαμε μερική αυτοματοποίηση PLC (μόνο στους οριζόντιους άξονες και μικρότερης ακρίβειας) που κυριολεκτικά ελευθερώνει τα χέρια μας, καθώς χρειάζεται λιγότερη επίβλεψη, σιγουρεύει την ομοιογένεια του επιστρώματος, και λιγοστεύει τον χρόνο ανά πέρασμα του ηλεκτροδίου. Με διάταξη και CNC περισσότερων αξόνων, η αυτοματοποίηση γίνεται εύκολη για κάθε σχήμα υποστρώματος.

Η διαδικασία φαίνεται στις παρακάτω βιντεοσκοπήσεις μικρής διάρκειας:

Cr₂O₃-TiO₂-C powder: <https://youtu.be/aEXHJvDjIJ8>

ZrO₂-SiO₂ powder: <https://youtu.be/XfK29LgTS7E>

3.4. Τεχνικά Χαρακτηριστικά και Επίστρωση

Οι πούδρες τις οποίες χρησιμοποιούμε είναι οι εξής και στις παρακάτω αναλογίες-ποσότητες αντίστοιχα:

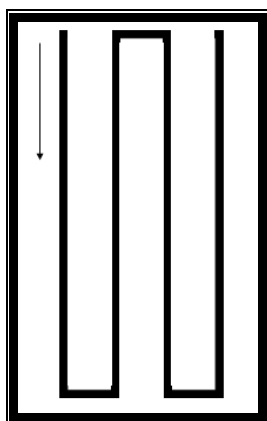
Πίνακας 5: Αναλογίες Οξειδίων στο μείγμα

Πούδρα 1		Πούδρα 2		
ZrO ₂	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	C
67%	33%	55g	45g	20g

Στις πούδρες κατά την ανάμειξή τους προστέθηκαν χλωριούχο νάτριο (NaCl) και αμμωνία (NH₃) σαν διαλύτες, αφού δεν μένουν στην δομή και βοηθούν στις αντιδράσεις, σε ποσότητες 12g και 8g, αντιστοίχως.

Διαλέξαμε ζirkονία ZrO₂ και χρωμία Cr₂O₃ λόγω των καλών ιδιοτήτων που εμφανίζουν στις επιστρώσεις ενάντια στη διάβρωση. Η πυριτία SiO₂ επιλέχθηκε για τις ιδιότητες ηλεκτρικής αντίστασής της και η τιτανία TiO₂ για τη σκληρότητα που προσφέρει. Και το χρώμιο και ο άνθρακας διαχέονται μέσα στη μήτρα του υλικού για ισχυροποίηση με ενανθράκωση, και προσθέτουν συμπεριφορά ανοξειδώτου χάλυβα. Η προσθήκη άνθρακα συγκεκριμένα μπορεί να προκαλέσει τροποποίηση της φάσης σε μαρτενσιτική ή μπενιτική, οι οποίες είναι πιο σκληρές αλλά λιγότερο όλκιμες. Ο χάλυβας μας, ο οποίος επιβεβαιώνεται στο παράρτημα μέσω SEM πως είναι φερριτικός-περλιτικός low-carbon steel, αλλάζει ελαφρώς την δομή του με την προσθήκη άνθρακα σε ωστενιτικό με κυβική δομή και εμφανίζει κάποιες ωστενιτικές ιδιότητες.

Για την πούδρα 1 χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο αλουμινίου (Al) και για την πούδρα 2 ηλεκτρόδιο τιτανίου (Ti) πάχους 3,2mm έκαστος. Όπως αναφέρεται παραπάνω, τα ηλεκτρόδια δεν αναμένεται να καταστραφούν κατά τη διαδικασία, κατά την οποία κινούνται ομόρροπα με την κίνηση της πλάκας. Το PLC της βάσης χρησιμοποιούσε βηματικά motor με ελάχιστη περιστροφή 1,8°, οπότε το ηλεκτρόδιο έκανε σε σχέση με την επιφάνεια την κίνηση της εικόνας 13.



Εικόνα 14: Κίνηση ηλεκτροδίου πάνω στην επιφάνεια

Η παλμική τάση που παρέχεται στο ηλεκτρόδιο έχει συχνότητα 1,4KHz και πλάτος 900V. Γενικά, ηλεκτρόδια διαφορετικού υλικού χρειάζονται διαφορετικές τάσεις λόγω της ειδικής αγωγιμότητας των διαφορετικών υλικών, ωστόσο στα 900V λειτουργούν επαρκώς και τα δυο. Για να μετρηθεί η δύναμη που εφαρμόζει το ηλεκτρόδιο στην επιφάνεια, τοποθετήθηκε μικρή ζυγαριά ακριβείας στην θέση του πλακιδίου στο οποίο γίνεται η επίστρωση και ρυθμίστηκε η διάταξη με αντίβαρα ώστε να δείχνει 100g.

Σε συνδυασμό με τις διαβρώσεις οι οποίες θα αναπτυχθούν στο επόμενο κομμάτι της εργασίας, παρήγαμε 12 επιστρωμένα δοκίμια, 6 με την κάθε πούδρα. Σε 3 δοκίμια (ανα πούδρα) έγινε κατευθείαν επίστρωση και ερευνήσαμε τη διάβρωσή τους και στα άλλα 3 (ανά πούδρα) διαβρώσαμε πρώτα και ύστερα κάναμε την επίστρωση. Αυτή η διαφοροποίηση έγινε για να διαπιστωθεί αν η μέθοδος είναι εφαρμόσιμη και για διόρθωση ήδη διαβρωμένης επιφάνειας ή μόνο για πρόληψη της διάβρωσης. Χρησιμοποιώντας έρευνα της Nomasico πάνω στο θέμα αποφασίστηκε η επίστρωση θα έχει τα μέγιστα αποτελέσματα με 6 περάσματα ανα δείγμα. Μετά από τα 6 περάσματα είτε το επίστρωμα γινόταν τραχύ είτε μειωνόταν τόσο η αγωγιμότητα του δείγματος ώστε να μην δημιουργείται σπινθήρας και να μην γίνεται εναπόθεση.

Παρατηρήσαμε δυο πιθανές πηγές σφάλματος κατά την διαδικασία.

- 1) Κατά την περιστροφή του ηλεκτροδίου, το ηλεκτρόδιο έχανε μάζα στην περιοχή της επαφής το οποίο μπορεί να μας αλλάξει το διερχόμενο ρεύμα από το ηλεκτρόδιο, αφού αλλάζει την αντίσταση του.

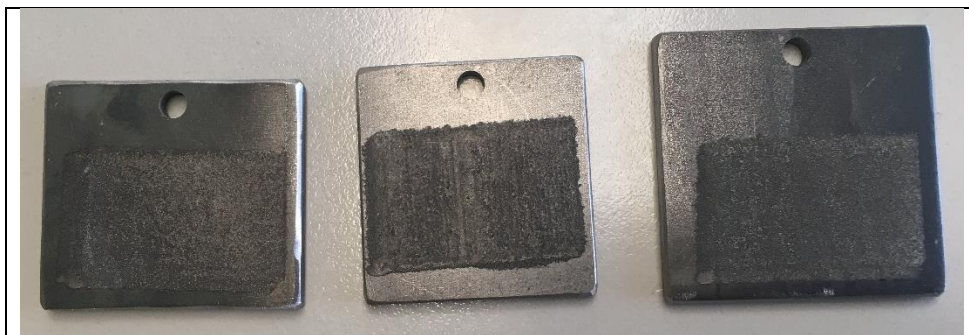
- 2) Παρουσιάστηκε πέτρωμα των οξειδίων της πούδρας πάνω στο ηλεκτρόδιο σαν κεραμική επίστρωση, το οποίο προκαλεί μόνωση του άκρου του ηλεκτροδίου. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος δοκιμάσαμε να τριφθεί η επιφάνειά του με γυαλόχαρτο για να αφαιρεθεί η επίστρωση, ή και να κοπεί το κομμάτι στο οποίο έχει γίνει η επίστρωση. Το ηλεκτρόδιο έχει απώλειες και με τις δυο περιπτώσεις. Με την δεύτερη να είναι μεγαλύτερες, ωστόσο καλύτερα αποτελέσματα για την επίστρωση στον χάλυβα είχαμε κόβοντας το κομμάτι.

Στα δείγματα επίστρωσης της πρώτης πούδρας (ZrO_2-SiO_2) παρουσιάστηκαν κάποια προβλήματα. Για να ξεχωρίζουμε τα δείγματα τους δόθηκαν οι ονομασίες Si I έως Si IV.

- Στο Si I σταμάτησε η διάταξη στην μέση κάποιου περάσματος, δεν δημιούργησε κάποιο οφθαλμοφανές πρόβλημα, αλλά σε επίπεδο μικροδομής μπορεί να εμφάνιζε σφάλμα ή σημείο για να διεισδύσει η διάβρωση.
- Στο Si III ο σπινθήρας από το ηλεκτρόδιο στο δοκίμιο ήταν σχεδόν ανύπαρκτος. Μεταξύ δευτέρου και τρίτου περάσματος αφαιρέσαμε πούδρα πάνω από το δείγμα, ενώ μεταξύ τέταρτου και πέμπτου περάσματος καθαρίσαμε το ηλεκτρόδιο με γυαλόχαρτο, ενώ παράλληλα καθαρίσαμε το μέταλλο το οποίο κράταγε και παρείχε την τάση στο ηλεκτρόδιο για καλυφθεί κάθε πηγή προβλήματος. Καθ'όλη τη διαδικασία επεμβαίναμε με κατσαβίδι, ακουμπώντας το στο ηλεκτρόδιο και στο αλουμινόχαρτο της βάσης του δείγματος, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία και διατήρηση του σπινθήρα πάνω στην επίστρωση για λίγα δευτερόλεπτα τη φορά. Εν τέλει, το Si III δεν το μελετήσαμε περαιτέρω και αντικαταστάθηκε από το Si III'.
- Με το ηλεκτρόδιο αλουμινίου αντιμετωπίσαμε αρκετά προβλήματα. Είναι πιο μαλακό από το ηλεκτρόδιο τιτανίου και καταστρεφόταν από το holder στα σημεία επαφής, το οποίο σημαίνει πως μικραίνει η διάμετρός του και αυξάνει η αντίστασή του. Στο Si III' όπου αλλάξαμε το ηλεκτρόδιο είχαμε οφθαλμοφανώς καλύτερα αποτελέσματα ως προς την ομοιογένεια της επίστρωσης, ακόμα και σε σχέση με το Si I και το Si II αφού το ηλεκτρόδιό τους είχε ξαναχρησιμοποιηθεί.

- Το Si IV χρησιμοποίησε την συνέχεια του ηλεκτροδίου του Si III' αλλά με λιγότερη επιτυχία καθώς το ηλεκτρόδιο ήδη από το δεύτερο πέρασμα εμφάνιζε πρόβλημα και το αλλάξαμε και το κόβαμε κάθε δυο περάσματα με μερική βελτίωση.

Στις αντίστοιχες επιστρώσεις $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-C}$ καθώς και σε όλες τις επιστρώσεις μετά από διάβρωση δεν δημιουργήθηκαν παρόμοια προβλήματα, αφού αντιμετωπίστηκαν κατά κύριο λόγο πριν εμφανιστούν.



Εικόνα 15: Φωτογραφία Δοκιμών $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

I Si	II Si	III' Si
------	-------	---------



Εικόνα 16: Φωτογραφία Δειγμάτων $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-C}$

I Cr	II Cr	III Cr
------	-------	--------

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζω τις μετρήσεις πάχους των δειγμάτων σε mm όπως της λάβαμε αμέσως μετά την επίστρωση. Η μέτρηση έγινε με παχύμετρο, το οποίο αν και ακριβές δεν είναι και ο καλύτερος τρόπος μέτρησης, γι' αυτό ελήφθησαν

και εικόνες SEM τομής για να αποφανθούμε για το πάχος τους, οι οποίες παρατίθενται παρακάτω.

Πίνακας 6: Σύγκριση πάχους πριν και μετά την επίστρωση για τις πούδρες 1 & 2

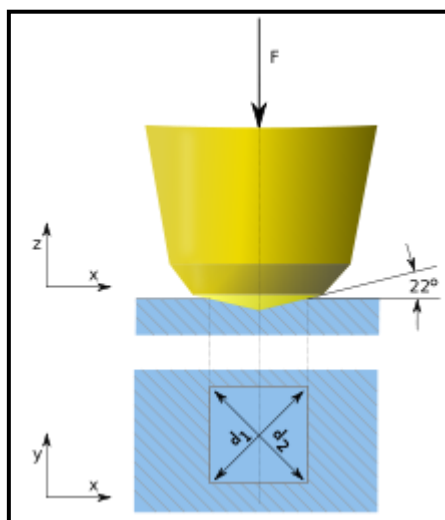
Μέτρηση Πάχους Δειγμάτων	Πούδρα 1 (mm)		Σύγκριση (mm)	Πούδρα 2 (mm)		Σύγκριση (mm)
Δείγμα 1	4.9861	5.0115	0.0254	4.9995	5.01	0.0105
Δείγμα 2	5.0007	5.0380	0.0373	4.9925	4.9904	-0.0021
Δείγμα 3'	4.9753	5.0368	0.0615	4.9883	4.9875	-0.0008
Δείγμα 4	4.9879	5.0427	0.0548			

Πίνακας 7: Σύγκριση πάχους πριν και μετά για τις πούδρες 1' & 2' (εφαρμογή πούδρας μετά διαβρώσεως)

Μέτρηση Πάχους Δειγμάτων	Πούδρα 1' (mm)		Σύγκριση (mm)	Πούδρα 2' (mm)		Σύγκριση (mm)
Δείγμα 1	5.0008	4.9932	-0.0076	4.9940	5.0065	0.0071
Δείγμα 2	4.9878	4.9800	-0.0078	5.0010	5.0472	0.0462
Δείγμα 3	4.9916	4.9951	0.0035	4.9897	4.9940	0.0043

3.5. Μετρήσεις Μικροσκληρότητας

Με τη βοήθεια του Κέντρου Δοκιμών Ερευνών και Προτύπων (ΚΔΕΠ) έγινε έλεγχος της σκληρότητας της επίστρωσης με το μηχάνημα Duramin της Struers. Το μηχάνημα χρησιμοποιεί την μέθοδο Vickers, κατά την οποία ένας εντυπωτής σε σχήμα πυραμίδας χτυπάει την επιφάνεια του δείγματος. Ύστερα, μετρώντας τα μεγέθη των εντυπώσεων που αφήνονται στο δείγμα, και συγκρίνοντας τα με πρότυπα γίνεται λήψη μέτρησης μικρο-σκληρότητας στην κλίμακα Vickers.



Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση λήψης μετρήσεων με την μέθοδο Vickers (Πηγή: https://en.wikipedia.org/wiki/Vickers_hardness_test)

Οι πούδρες 1 και 2 είναι οι απλές επιστρώσεις ενώ οι πούδρες 1' και 2' είναι αυτές που επιστρώθηκαν πάνω στο διαβρωμένο υπόστρωμα. Το HV# δίπλα στα ονόματα των στηλών δείχνουν το βάρος που εφαρμόστηκε στο δείγμα για την μέτρηση. Μικρότερο βάρος σημαίνει μικρότερη ακρίβεια στη μέτρηση, ωστόσο ήταν αναγκαία η πτώση στην ακρίβεια, επειδή η επίστρωση ήταν πολύ λεπτή, οπότε αν εφαρμόζαμε μεγάλη δύναμη την τρύπαγε και βρίσκαμε την σκληρότητα του χάλυβα. Συγκεκριμένα, η επίστρωση έπρεπε να είναι 2,5 φορές πάνω από το μέγεθος της διαγωνίου του αποτυπώματος.

Ενώ γενικά η διαδικασία είναι αυτόματη, λόγω της τραχύτητας του δείγματος υπήρχαν περιοχές που εμφανίζονταν πιο σκοτεινές με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει μέτρηση του μεγέθους του αποτυπώματος ώστε να ληφθεί μέτρηση, οπότε οι μετρήσεις έγιναν χειροκίνητα. Πήραμε 8 μετρήσεις για τις επιστρώσεις και 6 για τον χάλυβα, οι οποίες παρατίθενται παρακάτω με μέσους όρους και σφάλματα.

Πίνακας 8: Σκληρότητες επιστρώσεων πούδρας 1 & 2

	Πούδρα 1 (HV0,3)	Πούδρα 2 (HV0,1)
	900	461
	500	508
	590	480
	550	400
	630	420
	640	300
	617	330
	640	360
M.O.	633,4±41,9	407.4±26,1

Πίνακας 9: Σκληρότητες επιστρώσεων πούδρας 1' & 2'

	Πούδρα 1' (HV0,1)	Πούδρα 2' (HV0,1)
	563	539
	360	353
	432	437
	455	344
	404	520
	385	546
	600	443
	620	467
M.O.	477,4±36,1	456.1±27,7

Πίνακας 10: Σκληρότητα δοκιμίου χάλυβα

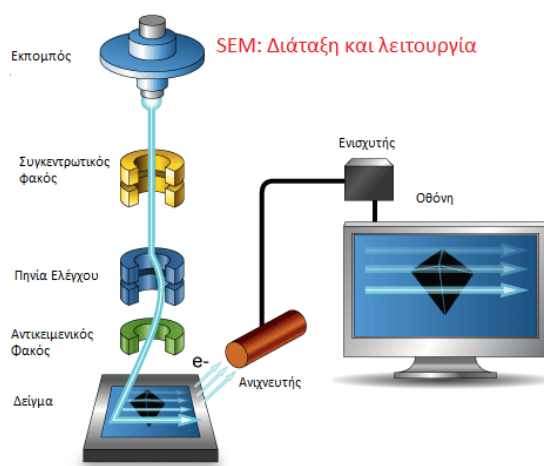
Χάλυβας (HV0,5)						M.O.
189,6	196,3	101,8	189,4	191,0	191,6	176,6±14,9

Εξαιρετικής σημασίας είναι πως, ακόμα και με αρκετά μεγάλα περιθώρια λάθους, η σκληρότητα των επιστρώσεων είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτήν του χάλυβα.

3.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

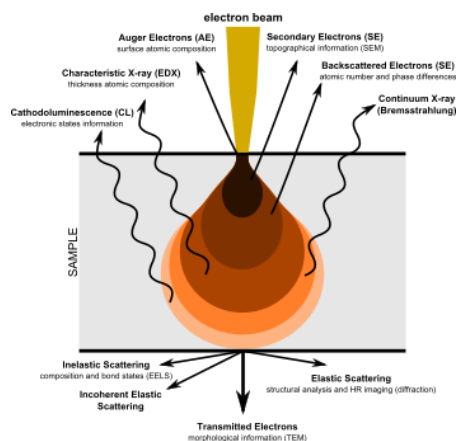
3.6.1. Λειτουργία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

Χρησιμοποιήσαμε το Scanning Electron Microscope (SEM) για να ελεγχθεί η μορφολογία της επίστρωσής μας σε επίπεδο μικρομέτρων. Σε ένα SEM, εκπέμπεται θερμιοικά μια δέσμη ηλεκτρονίων από μια κάθοδο βολφραμίου, με ενέργεια 0,2keV έως 40keV. Αυτή η δέσμη συγκεντρώνεται και κατευθύνεται από δυο συγκεντρωτικούς φακούς, ώστε να έχει διάμετρο 0,4 έως 5 νανόμετρα. Η δέσμη περνά από πηνία ελέγχου και αντανακλαστικές πλάκες μέσα στη στήλη και περνά από έναν τελικό φακό, ο οποίος μετακινεί τη δέσμη στους άξονες της επιφάνειας του δείγματος.



Εικόνα 18: Διάταξη SEM - www.ammr.org.au

Όταν η αρχική δέσμη αλληλεπιδρά με το δείγμα, τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια από την επαναλαμβανόμενη τυχαία σκέδαση και απορρόφηση μέσα σε μια περιοχή σε σχήμα σταγόνας μέσα στον όγκο του δείγματος, η οποία εκτείνεται έως μερικά μικρόμετρα μέσα στο δείγμα. Επίσης, σε αντίθεση με τα οπτικά μικροσκόπια και τα TEM, στο SEM η μεγέθυνση δεν είναι συναρτήσεως της δύναμης του αντικειμενικού φακού.



Εικόνα 19: Διεπίδραση ηλεκτρονίων στο δείγμα υπο μελέτη - Wikipedia: Scanning Electron Microscope

Η συνήθης λειτουργία λήψης εικόνας μαζεύει δευτερεύοντα ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας που εκτοξεύονται από την Κ στιβάδα των ατόμων του δείγματος λόγω ανελαστικών σκεδάσεων με τα ηλεκτρόνια της δέσμης. Λόγω της μικρής τους ενέργειας, αυτά τα ηλεκτρόνια είναι μερικών νανομέτρων μέσα στην επιφάνεια του δείγματος και αναγνωρίζονται από έναν ανιχνευτή συστήματος σπινθηρισμού-φωτοπολλαπλασιαστή.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την αρχική ηλεκτρονική δέσμη είναι υψηλής ενέργειας, και είτε ανακλώνται είτε οπισθοσχεδάζονται λόγω δυναμικού με ελαστικές σκεδάσεις. Τα βαριά στοιχεία (με μεγάλο δηλαδή ατομικό αριθμό) οπισθοσκεδάζουν με μεγαλύτερη ένταση από τα ελαφριά, φαίνονται πιο φωτεινά στην εικόνα οπότε μπορούν να ξεχωρίσουν περιοχές με διαφορετικά στοιχεία.

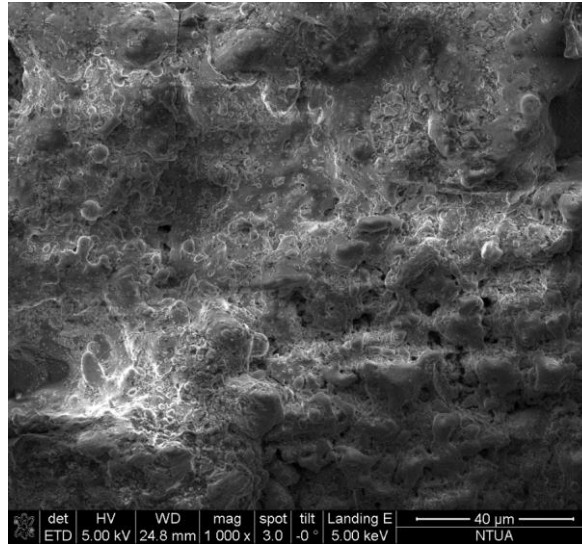
3.6.2. Εικόνες από το SEM

Οι εικόνες που ακολουθούν είναι επιφανειακές για μια ποιοτική εκτίμηση για την τραχύτητα και το πορώδες του υλικού της επιφάνειας, αλλά και εικόνες τομής για να μετρηθεί το πάχος της εναπόθεσης οι οποίες απαιτούν προετοιμασία η οποία θα αναφερθεί παρακάτω. Εικόνες για κάποια από τα δείγματα παραλείπονται σε αυτό το κεφάλαιο και θα γίνει παράθεσή τους στο παράρτημα.

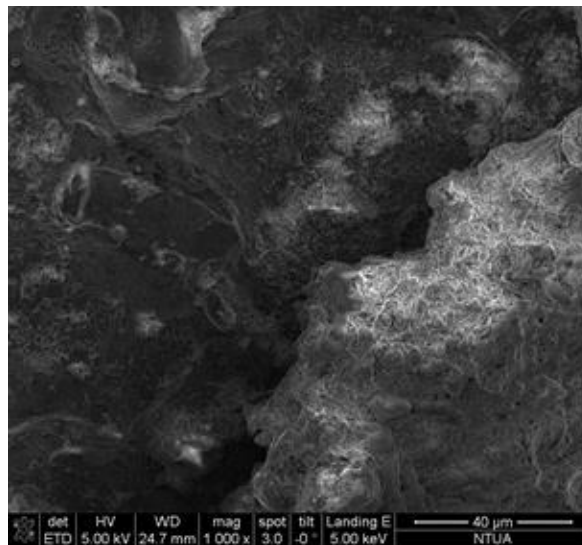
3.6.2.1. Εικόνες επιφάνειας

1) Πούδρα 1 χωρίς διάβρωση

Si I



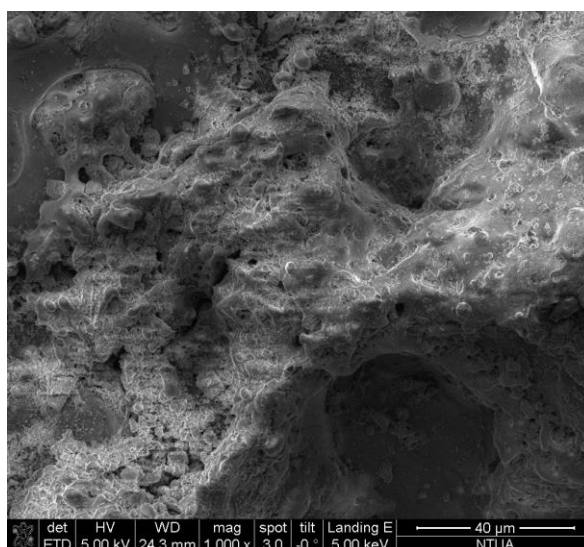
Εικόνα 20: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Si I (1)



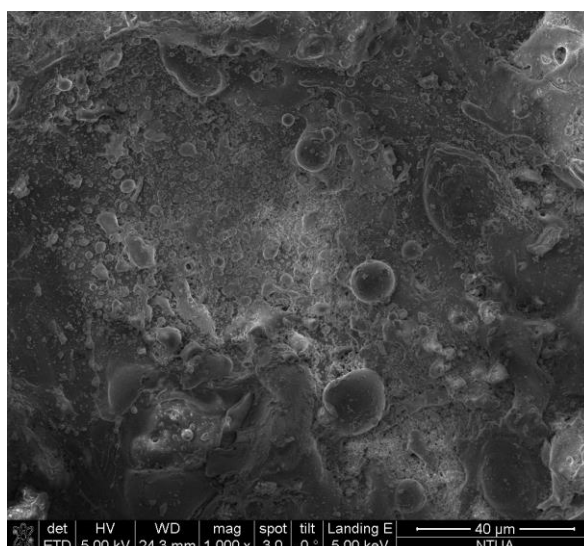
Εικόνα 21: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Si I (2)

Στις παραπάνω εικόνες παρατηρείται πως το δείγμα «Si I» έχει αρκετά μεγάλη ανομοιογένεια από σημείο σε σημείο. Το επίστρωμα δείχνει αρκετά πορώδες, λογικό εφόσον η επίστρωση είναι κεραμική, και καθώς παρατηρείται μεταφορά μάζας με κηλίδες (εξ' ου και το σχέδιο πιτσιλιών στην επιφάνεια) . Ανησυχητικό είναι το πώς στην πρώτη εικόνα εμφανίζονται ρωγμές που δημιουργήθηκαν κατά την ψύξη του στρώματος μετά την εναπόθεση.

Si IV



Εικόνα 22: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Si IV (1)

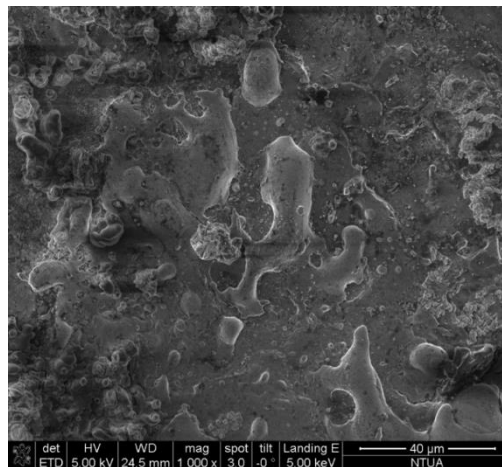


Εικόνα 23: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Si IV (2)

Ειδικά στη δεύτερη εικόνα του Si IV εμφανίζεται πολύ έντονα πως η μεταφορά του υλικού και επικόλλησή του στο υπόστρωμα γίνεται με μεγάλη ενέργεια με την μορφή σταγόνων, δηλαδή το λεγόμενο globular transfer, όπως αναφέρεται και παραπάνω σαν σχέδιο με πιτσιλιές. Με μικρότερη ενέργεια πιθανώς να ήταν πιο ομοιόμορφη και συμπαγής η δομή του επιστρώματος, το οποίο εν προκειμένω εμφανίζει μεγαλύτερο πορώδες.

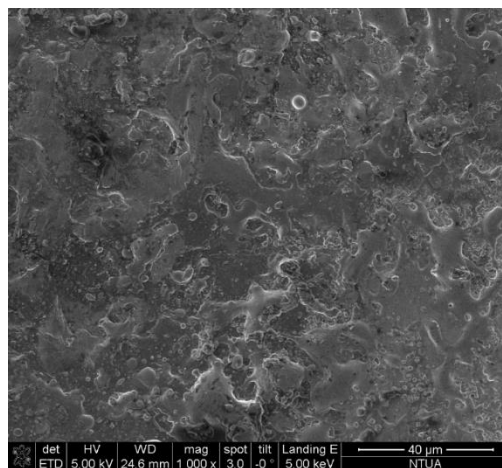
2) Πούδρα 2 χωρίς διάβρωση

Cr I



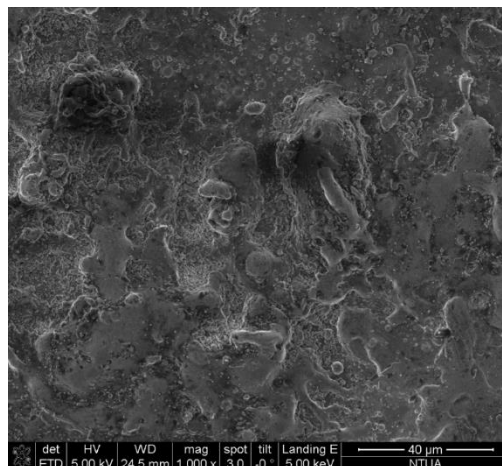
Εικόνα 24: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Cr I

Cr II



Εικόνα 25: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Cr II

Cr III

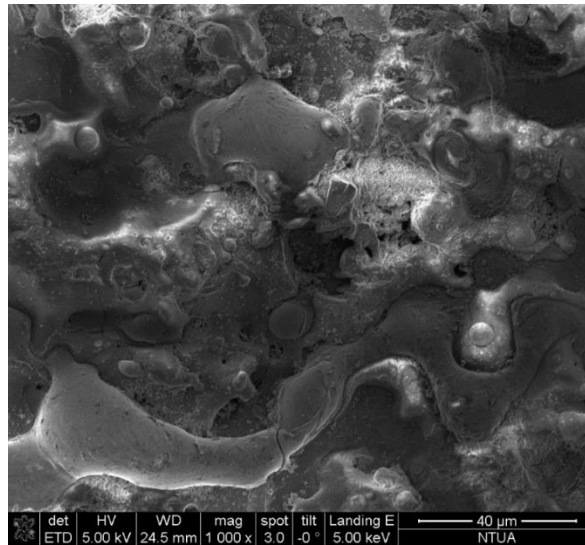


Εικόνα 26: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Cr III

Τα δείγματα της 2^{ης} πούδρας δείχνουν πολύ μεγαλύτερη ομοιομορφία από αυτά της 1^{ης} και λιγότερη τραχύτητα. Στο 1^ο δείγμα της δεύτερης πούδρας εμφανίζεται πάλι αρκετά έντονα το globular transfer, αλλά στις υπόλοιπες δεν δείχνει το ίδιο έντονο. Σημαντική είναι η έλλειψη ρωγμών σε αυτά τα δοκίμια, δείγμα της καλύτερης σύνδεσης και διείσδυσης της χρωμίας και του άνθρακα στο υπόστρωμα χάλυβα σε σχέση με το μείγμα πυριτίας - ζιρκονίας.

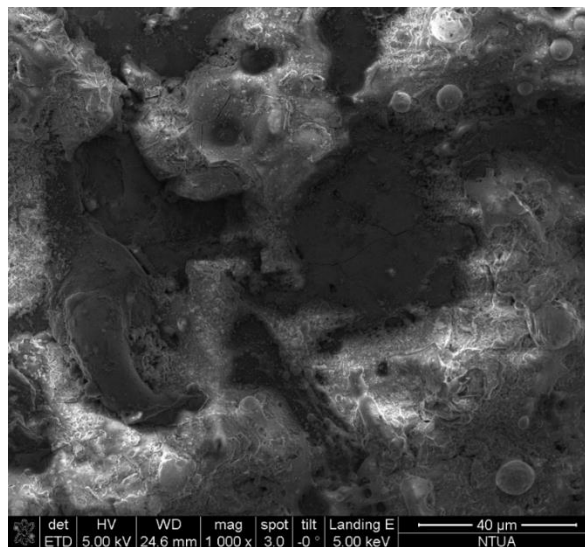
3) Πούδρα 1 με διάβρωση πριν την εφαρμογή

Zr I



Εικόνα 27: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Zr I

Zr III

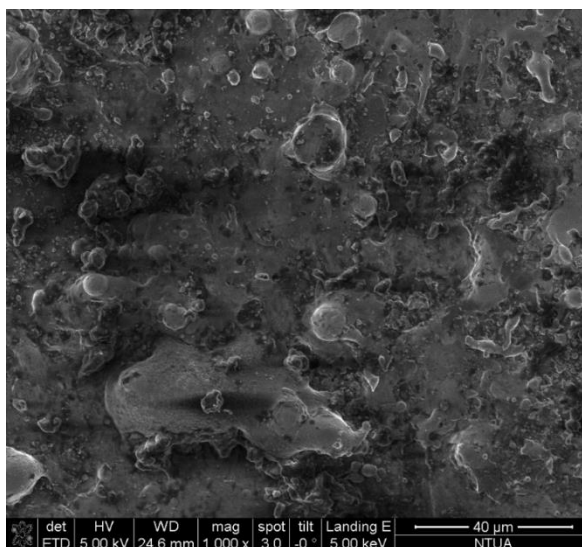


Εικόνα 28: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Zr III

Στα δείγματα που επιστρώθηκαν με την πούδρα 1 μετά από τη διάβρωσή τους για επιδιόρθωση παρατηρείται περισσότερο το globular transfer και αρκετές περισσότερες ρωγμές, αλλά οι επιφάνειες είναι πιο ομοιόμορφες από τις δοκιμές χωρίς διάβρωση.

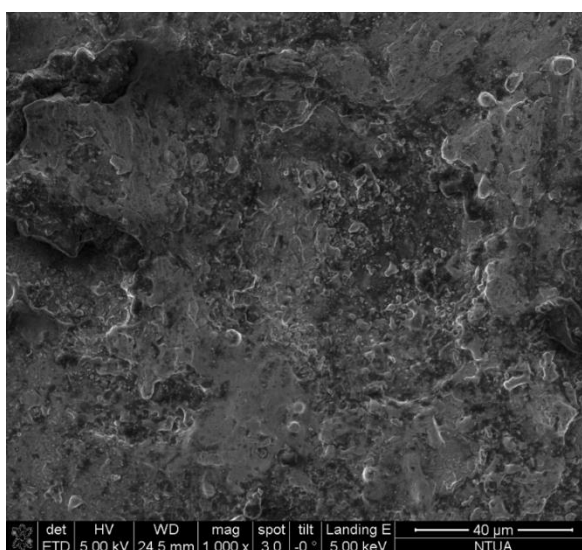
4) Πούδρα 2 με διάβρωση πριν την εφαρμογή

Cr I'



Εικόνα 29: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Cr I'

Cr III'



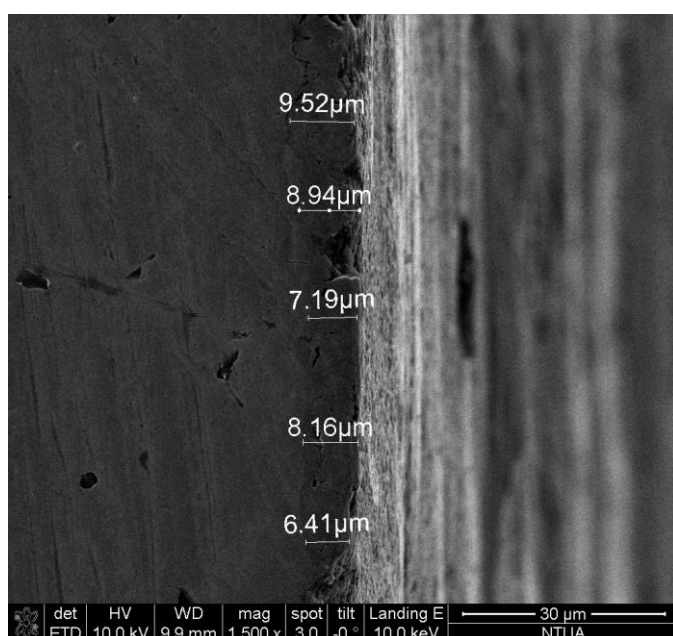
Εικόνα 30: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Cr III'

Η επίστρωση της δεύτερης πούδρας εμφανίζει και πάλι καλύτερη ομοιογένεια, το Cr I' εμφανίζει περισσότερο το globular transfer από το Cr III', και τα δυο φαίνονται να εμφανίζουν μικρότερη τραχύτητα από τα δείγματα της 1^{ης} πούδρας, αλλά προφανώς χρειάζεται περαιτέρω μελέτη για ακριβή αποτελέσματα τραχύτητας.

3.6.2.2. Εικόνες τομής (cross-section)

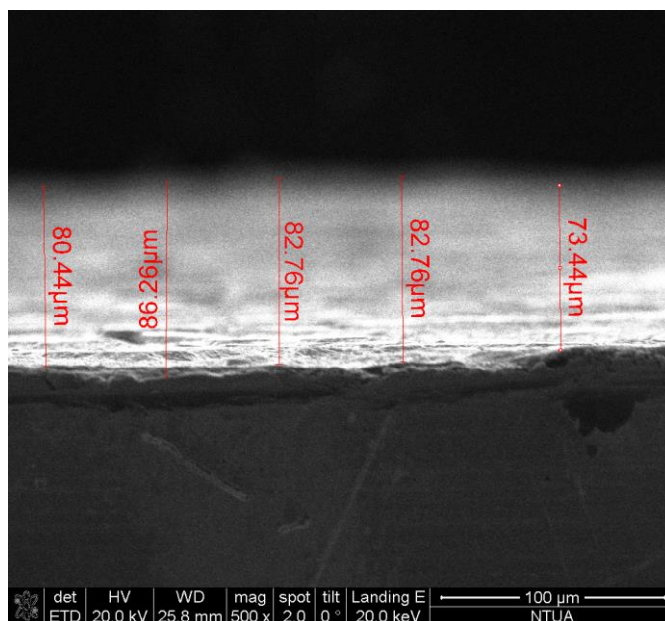
Η προετοιμασία των δειγμάτων για την λήψη των εικόνων τομής πραγματοποιήθηκε στο Κ.Δ.Ε.Π.. Συγκεκριμένα, για τη σωστή τους προετοιμασία, μετά από την κοπή τους με το Unitom-5 της Struers, χρειάστηκε εγκιβωτισμός των δειγμάτων με το Labo-press-3 της Struers, καθώς και λείανση και στίλβωση με τα Roto-force-4 και Rotorol-35 της Struers με τους δίσκους λείανσης και τις αδαμαντόπαστες που απαιτεί σε κάθε επίπεδο της η διαδικασία, με τελικό στάδιο την χημική προσβολή της επιφάνειας που λειάναμε (λεπτομέρειες για τις παραπάνω διαδικασίες στο παράρτημα).

Η τομή και λήψη εικόνων cross section είναι απαραίτητες για την επιβεβαίωση της ποιότητας της επικάλυψης, καθώς αποκαλύπτει το πάχος της και την αν έχει πραγματοποιηθεί σωστά ο μεταλλουργικός δεσμός της με την επιφάνεια. Πρόβλημα στις φωτογραφίες τομής είναι πως τα με την τομή και τη λείανση μπορεί το δείγμα να υποστεί αποκόλληση, όπως και έγινε σε κάποια. Επίσης, λόγω συσσώρευσης φορτίου κατά τη χρήση του SEM επειδή το δείγμα ήταν στην ρητίνη, οι εικόνες ήταν θολές, καθώς τα συσσωρευμένα ηλεκτρόνια απωθούσαν αυτά της δέσμης. Όταν η ρητίνη αφαιρέθηκε, η εικόνα καθάρισε, ωστόσο στις εικόνες φαίνεται πλέον και η επιφάνεια του δείγματος, το οποίο αν και δεν είναι πρόβλημα, έδωσε την λάθος ιδέα και μετρήθηκε σαν μέρος της επίστρωσης, οπότε κάποιες από τις παρακάτω εικόνες έχουν πάνω τους λάθος γραμμές μέτρησης πάχους.



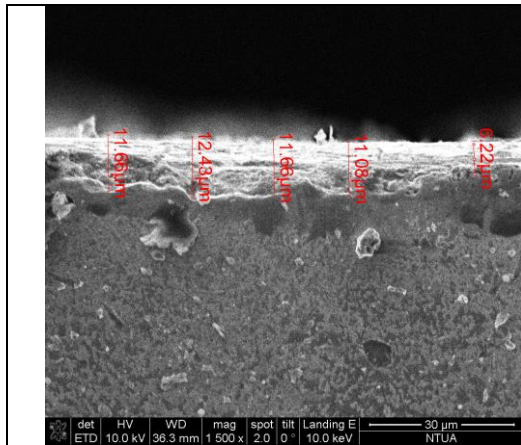
Εικόνα 31: Cross section SEM - Πούδρα ZrO₂-SiO₂ χωρίς διάβρωση

Η εικόνα 29 είναι του πρώτου δείγματος, και παρατηρείται πως ξεχωρίζει το μέρος του δείγματος που είναι επίστρωση, αφού είναι πιο σκοτεινό και ποιο είναι το μέταλλο βάσης. Με μέσο πάχος 8,04 μm , η επίστρωση δεν είναι όση περιμέναμε, αλλά δεν είναι απαραίτητα κακή. Παρατηρείται επίσης μερική διάχυση του υλικού της επίστρωσης στο υπόστρωμα όπως φαίνεται από την σταδιακή αλλαγή του χρώματος στην εικόνα, καθώς και καλή σύνδεση των δυο, χωρίς αποκολλήσεις.

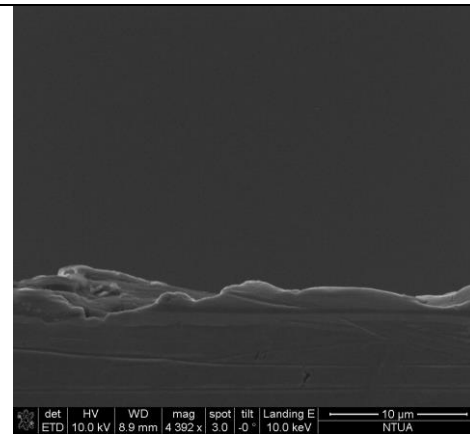


Εικόνα 32: Cross section SEM - Πούδρα $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ χωρίς διάβρωση (2)

Στην εικόνα 30, αγνοώντας τις κόκκινες μετρήσεις, σε μικρότερη μεγέθυνση της επίστρωσης, έχει μέσο όρο πάχους 14,25 μm , αλλά παρατηρείται πολύ μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των διάφορων σημείων της επίστρωσης (τα πάχη είναι 12,5/20/15/7,5/16,25 μm).

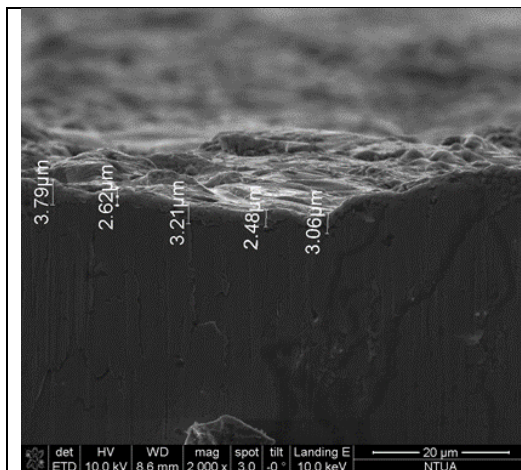


Εικόνα 33: Cross section SEM - Πούδρα ZrO₂-SiO₂ μετά διαβρώσεως

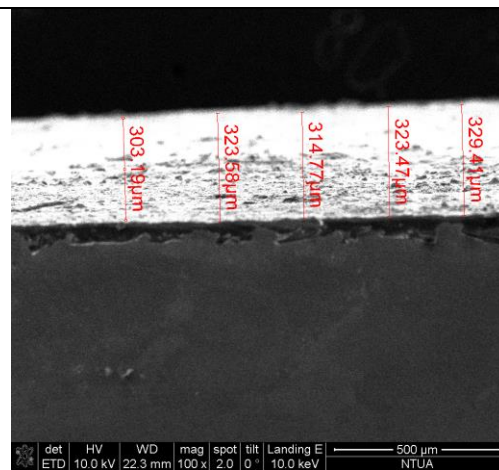


Εικόνα 34: Cross section SEM - Πούδρα ZrO₂-SiO₂ μετά διαβρώσεως (2)

Στις εικόνες 31 και 32 παρατηρείται πως και το άλλο δείγμα της πρώτης πούδρας δεν αντιμετώπισε προβλήματα σύνδεσης ή αποκολλήσεως, ωστόσο το πάχος της επίστρωσης είναι ακόμα μικρότερο από την προηγούμενη περίπτωση. Αυτό μπορεί να σημαίνει πως η διάβρωση που εφαρμόσαμε στο δοκίμιο πριν την επίστρωση μπορεί να είχε αφήσει στην επιφάνεια του μετάλλου οξειδία τα οποία δυσχέραιναν την μεταφορά φορτίων κατά την εφαρμογή της μεθόδου, οπότε σταμάτησε η επίστρωση σε προηγούμενο επίπεδο από το 6^ο ως το οποίο προβλεπόταν η επίστρωση.



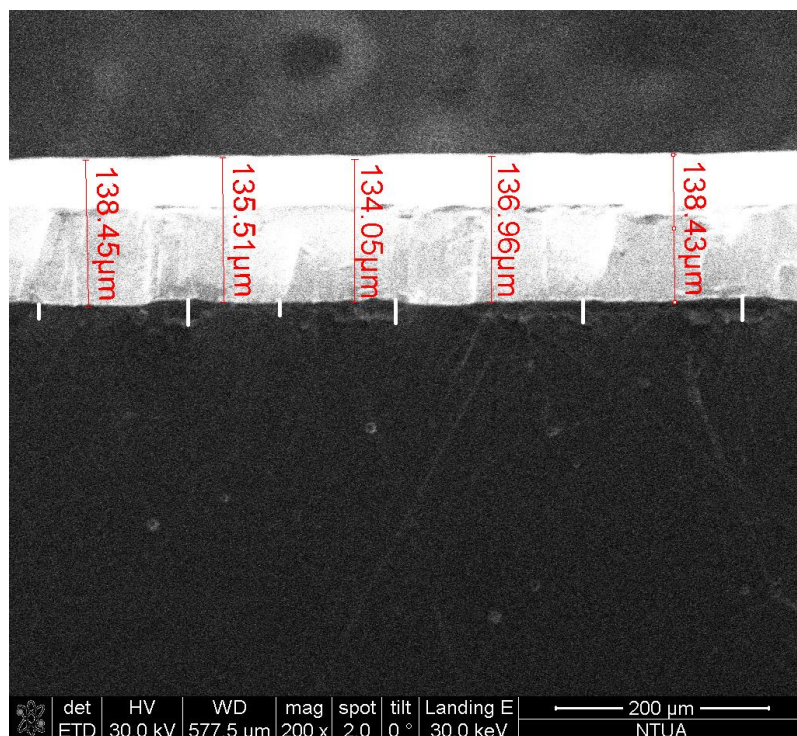
Εικόνα 35: Cross section SEM - Πούδρα Cr₂O₃-TiO₂-C μετά διαβρώσεως



Εικόνα 36: Cross section SEM - Πούδρα Cr₂O₃-TiO₂-C μετά διαβρώσεως (2)

Στις παραπάνω εικόνες (33-34) παρατηρείται πως η επίστρωση της 2^{ης} πούδρας δεν είναι εξίσου καλή με αυτήν της 1^{ης} σε αυτό το δείγμα. Το μέσο πάχος της επίστρωσης είναι 3.03 μm, και σε άλλο σημείο του ίδιου δείγματος σε μικρότερη μεγέθυνση (εικόνα

34) παρατηρείται πως το δείγμα έχει υποστεί αποκόλληση, η οποία μπορεί να οφείλεται είτε στη διαδικασία της επίστρωσης, είτε στη λείανση.



Εικόνα 37: Cross section SEM - Πούδρα Cr₂O₃-TiO₂-C πριν την διάβρωση - λειασμένο

Η εικόνα 35 είναι μια δοκιμή που έγινε σε δείγμα της πούδρας 2 χωρίς διάβρωση, συγκεκριμένα, όταν πραγματοποιήθηκε η λείανση της τομής, πραγματοποιήθηκε και ελάχιστη λείανση και της επίστρωσης με χονδρόκοκκους δίσκους γυαλόχαρτου SiC. Στόχος αυτής της δοκιμής δεν ήταν η λείανση αλλά η τριβή με την επιφάνεια και τα αποτελέσματά της στην επίστρωση. Παρατηρείται πως ακόμα και μετά από την τριβή το πάχος της επίστρωσης είναι περίπου 23,08μm (αγνοώντας της κόκκινες γραμμές και μετρώντας τις άσπρες, τα πάχη ήταν 27,69/15,39/27,69/18,46/24,62/24,61). Η δοκιμή ήταν επιτυχής, αφού παρ' όλη την τριβή με το γυαλόχαρτο δεν υπήρξε αποκόλληση της επίστρωσης και ως προς το πάχος αυτού του δείγματος, ήταν από τα καλύτερα αφού ακόμα και μετά την τριβή είχε το μεγαλύτερο πάχος.

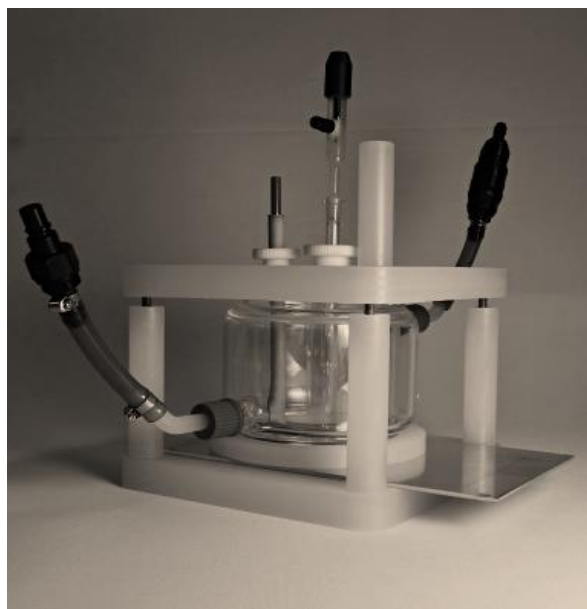
3.7. Αποτελέσματα Διάβρωσης

3.7.1. Η διάταξη και η μεθοδολογία

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων της αντίστασης στην διάβρωση χρησιμοποιήθηκε η έρευνα και η πειραματική διάταξη και διαδικασία της Πολυξένης Βουρνά και Ευάγγελου Χριστοφόρου του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Ε.Μ.Π..

Όπως ανέφερα παραπάνω, με την πάροδο του χρόνου τα μέταλλα αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον τους, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε ριζικές αλλαγές στις ιδιότητες του. Η αλληλεπίδραση γίνεται μέσω οξειδωσης κατά την οποία το μέταλλο χάνει ηλεκτρόνια, και αναγωγής κατά την οποία το μέταλλο παίρνει ηλεκτρόνια. Υπάρχουν ωστόσο πιο ανοδικά στοιχεία, όπως το Fe που είναι κατά μεγάλο ποσοστό το μέταλλο βάσης και το Cr το οποίο χρησιμοποιήσαμε σαν επίστρωση, τα οποία *παρουσιάζουν αρνητικό πρότυπο δυναμικό διάβρωσης* και είναι πιο ενεργά έναντι της διάβρωσης.

Παρατίθεται εικόνα της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της διάβρωσης.



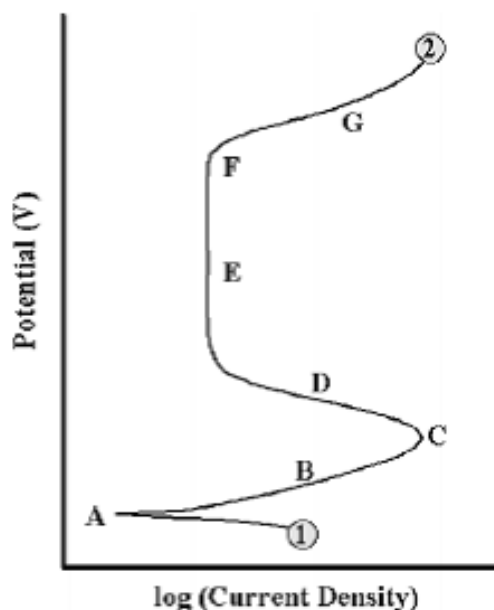
Εικόνα 38: Διάταξη μετρήσεων ηλεκτροδιάβρωσης - ips-jaissle.de

Συνοπτικά για τη λειτουργία της αναφέρεται πώς καθώς το ρεύμα πολώσεως αυξάνεται, μετράται η μεταβολή των δυναμικών ανόδου και καθόδου ως προς το

πρότυπο χημικό δυναμικό αναφοράς και εξάγονται από τα δεδομένα οι λεγόμενες καμπύλες πόλωσης. Από αυτές τις καμπύλες παρατηρούνται οι μεταβολές των τάσεων ανόδου και καθόδου για τα αντίστοιχα ρεύματα. Παρατηρείται επίσης η παθητικοποίηση μετά από κάποιο χρόνο λόγω του στρώματος των προϊόντων διάβρωσης που κατακάθονται πάνω στο μέταλλο.

3.7.2. Διαγράμματα ηλεκτροδιάβρωσης και ανάλυση

Στην ποτενσιοδυναμική διάβρωση το ρεύμα αναπαριστά το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης στην άνοδο ή αναγωγής στην κάθοδο και εκφράζεται είτε ως το ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας, είτε ως πυκνότητα ρεύματος. Μία τυπική καμπύλη I – V ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης παρουσιάζεται στο Εικόνα 37. Όπως φαίνεται η διαδικασία ξεκινά από το σημείο 1 και ολοκληρώνεται στο σημείο 2.

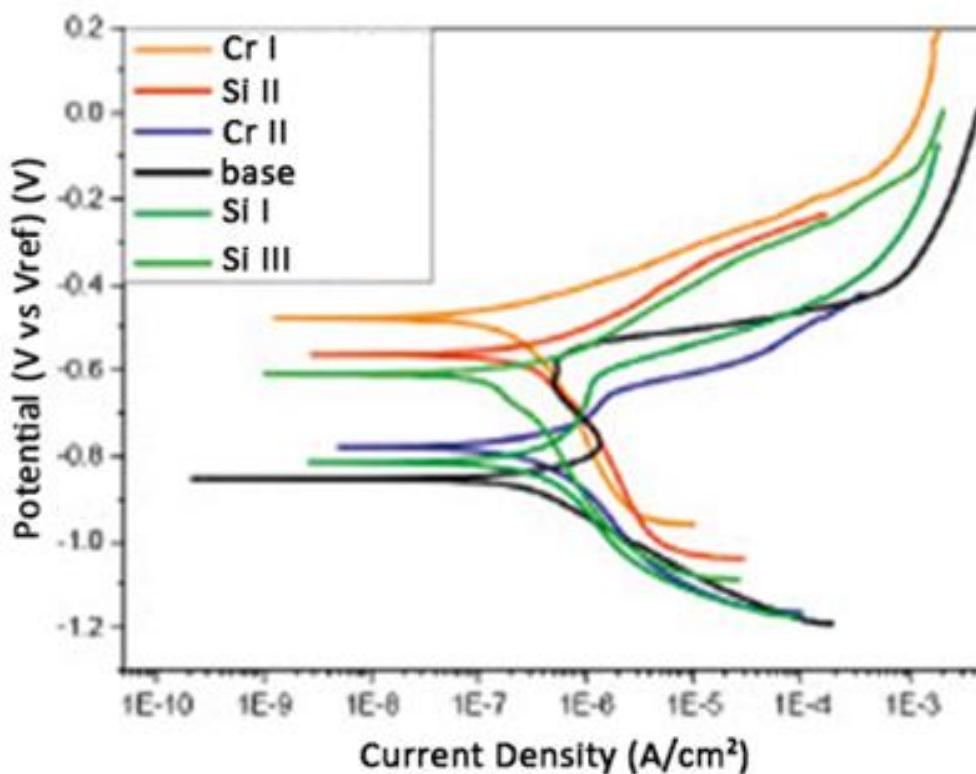


Εικόνα 39:Θεωρητική καμπύλη ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης

Τα χαρακτηριστικά σημεία στην καμπύλη είναι:

- **Το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP)**, που βρίσκεται στο σημείο A. Σε αυτό το δυναμικό το δείγμα βρίσκεται σε ηλεκτρική ουδετερότητα και συνεπώς το ρεύμα διάβρωσης είναι κοντά στο μηδέν.
- **Το καθοδικό τμήμα**, η καμπύλη για δυναμικά μικρότερα από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP). Σε αυτές τις περιοχές δυναμικού το προς διάβρωση δοκίμιο είναι αρνητικά φορτισμένο και πραγματοποιούνται αντιδράσεις αναγωγής. Ακόμη γίνεται εισδοχή κατιόντων υδρογόνου (H⁺) σε αυτό.
- **Το ανοδικό τμήμα**, η καμπύλη για δυναμικά μεγαλύτερα από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP). Σε αυτές τις περιοχές του δυναμικού, το προς διάβρωση δοκίμιο είναι θετικά φορτισμένο και πραγματοποιείται αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου. Στο ανοδικό τμήμα της καμπύλης μπορούμε να διακρίνουμε:
 - Την περιοχή AB: σε αυτήν την περιοχή η τιμή του ρεύματος αυξάνει απότομα για μικρή αύξηση της τιμής του δυναμικού. Συνεπώς, λαμβάνει χώρα έντονη διάβρωση του μετάλλου.
 - Το σημείο C: το σημείο αυτό είναι γνωστό ως δυναμικό παθητικοποίησης και καθώς το δυναμικό αυξάνεται, η πυκνότητα του ρεύματος μειώνεται
 - Σημείο D μέχρι να φτάσει σε μια χαμηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος
 - Παθητική περιοχή – περιοχή E. Αυτό ερμηνεύεται ως εξής: το ρεύμα διάβρωσης του μετάλλου μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον, φτάνει σε πολύ υψηλές τιμές με αποτέλεσμα να δημιουργείται στην επιφάνεια του μετάλλου ένα στρώμα προϊόντων διάβρωσης (οξειδίων), το οποίο εμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση του μετάλλου και έτσι το μέταλλο παθητικοποιείται. Αν το στρώμα αυτό καταστραφεί, τότε η διάβρωση του μετάλλου συνεχίζεται.
 - Σημείο F: Μόλις το δυναμικό φτάσει το σημείο F, το οποίο ονομάζεται και δυναμικό διάσπασης, το εφαρμοζόμενο ρεύμα αυξάνεται ραγδαία (περιοχή G). Αυτή η αύξηση μπορεί να οφείλεται στην τοπική ή και ολική διάσπαση των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του μετάλλου, που ως εκείνο το σημείο δρούσαν προστατευτικά. (Grilli, et al., 2010) (Enos, 1997)

Η περιοχή στην οποία έγινε η διάβρωση ήταν τετραγωνική, ανάμεσα στα 1.5 και 2 cm. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, το διάλυμα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η διάβρωση ήταν ελαφρώς βασικό με την προσθήκη NaCl για να αναδημιουργηθούν οι συνθήκες στο περιβάλλον που μας ενδιαφέρει η αντίσταση στην διάβρωση, δηλαδή το θαλασσινό νερό. Στα παρακάτω διαγράμματα, παρατίθενται τα αποτελέσματα των μελετών διαβρώσεων όπως εξήχθησαν από το Origin.

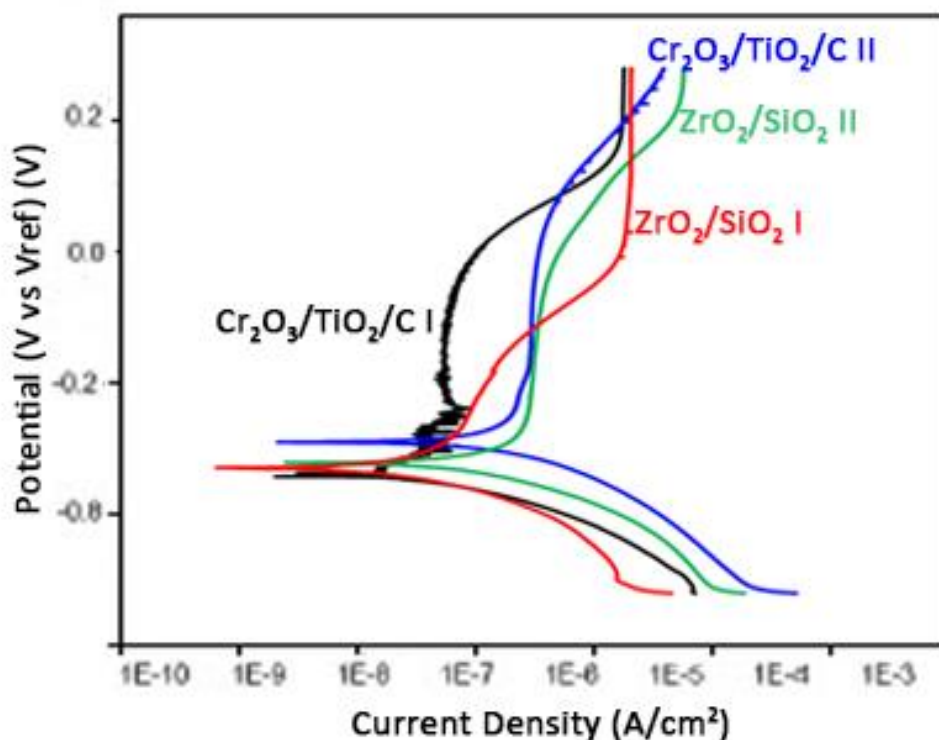


Εικόνα 40: Αποτελέσματα διαβρώσεων δειγμάτων απλής επίστρωσης

Πίνακας 11: Μετρήσεις διάβρωσης δειγμάτων απλής επίστρωσης

	Ρεύμα διάβρωσης (10^{-7} A)	Δυναμικό διάβρωσης (mV)
Μέταλλο	1,20	-807
Βάσης		
Cr I	5,75	-479
Cr II	5,67	-778
Si I	6,70	-815
Si II	3,10	-554
Si III	4,71	-612

Το μέταλλο βάσης παρατηρείται παθητικοποίηση, η οποία καθυστερεί την διάβρωση, ωστόσο οι επικαλύψεις, ενώ δεν δείχνουν να παθητικοποιούνται, φέρουν περισσότερη αντίσταση στην διάβρωση, καθώς απαιτούν μεγαλύτερο δυναμικό για να αρχίσει η διάβρωση, με εξαιρετικά παραδείγματα αυτού τα δείγματα Cr I και Si II όπως βλέπουμε στην εικόνα 38. Γενικότερα, σε αυτά τα διαγράμματα όσο μεγαλύτερο δυναμικό και όσο μικρότερο ρεύμα, τόσο καλύτερη η αντίσταση στην διάβρωση.



Εικόνα 41: Αποτελέσματα διαβρώσεων δειγμάτων επιδιόρθωσης μετά απο διάβρωση.

Πίνακας 12: Μετρήσεις διάβρωσης δειγμάτων επιδιόρθωσης μετά απο διάβρωση

	Ρεύμα διάβρωσης (10^{-7} A)	Δυναμικό διάβρωσης (mV)
Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ /C I	5,4	-700
Cr ₂ O ₃ /TiO ₂ /C II	13,0	-470
ZrO ₂ /SiO ₂ I	8,4	-603
ZrO ₂ /SiO ₂ II	30,0	-574

Η δεύτερη αυτή σειρά δειγμάτων έδειξε και αυτή καλύτερα αποτελέσματα αντίστασης στη διάβρωση όπως τα προηγούμενα, ωστόσο σημαντικό είναι πως τα δείγματα αυτά δείχνουν να έχουν και κάποια στοιχεία παθητικοποίησης όπως παρατηρούμε κυρίως στην μαύρη, την μπλε και την πράσινη σειρά δεδομένων καθώς η αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης (ρεύματος) μένει σχεδόν σταθερή κατά την αύξηση το δυναμικού. Οι απότομες αλλαγές που παρατηρούνται στην μαύρη καμπύλη είναι είτε σφάλμα συστήματος είτε πιο μαζικό σπάσιμο και δημιουργία οξειδίων από τις συνήθεις παθητικές συμπεριφορές.

3.8. Συμπεράσματα & Προοπτικές Περαιτέρω Έρευνας

Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκε περλιτικός - φερριτικός χάλυβας ναυπηγικών χρήσεων, ο οποίος επικαλύφθηκε με μια ειδικά προσαρμοσμένη μέθοδο electrospray deposition με σκοπό την επιτόπου χρήση και χαμηλότερο κόστος λειτουργίας, με κύριο σκοπό την ανάπτυξη της αντίστασης στην διάβρωση. Οι διάφορες εργασίες πραγματοποιήθηκαν με τη συνεργασία της εταιρίας Nomastico, της σχολής Μεταλλειολόγων Μηχανικών, Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, καθώς και του Κέντρου Δοκιμών Ερευνών και Προτύπων.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται επιγραμματικά τα συμπεράσματα στα οποία καταλήξαμε.

Οι επιστρώσεις που δημιουργήσαμε εν γένει δείχνουν να έχουν καλή συνοχή με το μεταλλικό υπόστρωμα. Τα δείγματα στα οποία υπήρξε αποκόλληση ήταν η πλειονότητα και ήταν υπό την επιρροή άλλων παραγόντων. Ο μεταλλουργικός δεσμός επιστρώματος-υποστρώματος πιθανόν να είχε γίνει πιο δυνατός αν τα αρχικά δοκίμια είχαν υποστεί έστω μερική λείανση, καθώς το μέταλλο είχε στην επιφάνεια τα εγγενή του οξειδία τα οποία δυσχεραίνουν τη διάβαση του σπινθήρα κατά τη διαδικασία. Επίσης, μια πλήρης αυτοματοποιημένη διαδικασία θα εξάλειφε τυχόν σφάλματα χρήστη όπως παρατηρήθηκαν με την ημι-αυτοματοποίηση.

Το πάχος των επιστρώσεων ήταν ικανοποιητικό σε πολλές περιπτώσεις, αλλά κάποια δείγματα δεν ήταν επιτυχημένα σε αυτό τον τομέα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι χρησιμοποιήσαμε ίδια τάση και για τα δυο ηλεκτρόδια/πούδρες, σε πέτρωμα της σκόνης πάνω στο ηλεκτρόδιο ανάμεσα στα περάσματα του ηλεκτροδίου, απόρροια των οποίων είναι λιγότερη ενέργεια από την απαιτούμενη για την σωστή επικόλληση της σκόνης στο υπόστρωμα.

Οι επιστρώσεις ήταν μικρού πορώδους, ενώ οι ρωγμές που παρατηρήθηκαν σε κάποια από τα δείγματα καθιστούν αναγκαία τη μέτρηση stress της επιφάνειας σε περαιτέρω έρευνα της μεθόδου. Σε αρκετά από τα δείγματα εμφανίστηκε έντονα το φαινόμενο της μεταφοράς μάζας με σταγόνες, με το αντίστοιχο σχέδιο πιτσιλιών στην επιφάνεια, το οποίο είναι ένδειξη πως καλύτερα αποτελέσματα θα είχαν επιτευχθεί είτε

με αλλαγή των ρυθμίσεων τάσης/ρεύματος που εφαρμόζουμε, είτε με περισσότερο συνεχή παροχή ενέργειας, για να επιτευχθεί μετακίνηση μάζας σαν spray, το οποίο θα έφτιαχνε πιο ομοιόμορφο και λείο επίστρωμα. (American Welding Society) Σημαντική είναι επίσης η αύξηση της μικροσκληρότητας των δειγμάτων σε σχέση με τον απλό χάλυβα.

Οι επιστρώσεις μας φέρουν πολύ καλή αντίσταση στη διάβρωση σε σχέση με τον απλό χάλυβα. Τα οξείδια όπως βλέπουμε στις φωτογραφίες τομής καλύπτουν τα κενά και ατέλειες του μετάλλου κατά την επίστρωση και «αγκαλιάζουν» την επιφάνεια εμποδίζοντας την εκκίνηση της διάβρωσης σε αυτά τα πιο ευπαθή σημεία, κάτι που παρατηρείται και στα διαγράμματα καθώς θα εμφανιζόταν σαν βελονισμός με αύξηση του ρεύματος με την αύξηση της τάσης. Παθητικοποίηση μπορεί να μην εμφανίζεται στα δείγματα, ωστόσο η αύξηση της αντίστασης στη διάβρωση είναι προφανής. Η αρκετά μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των δειγμάτων οφείλεται κυρίως στον ανθρώπινο παράγοντα και στα αποτελέσματα μιας αυτοματοποιημένης διαδικασίας θα εξαλειφθεί αυτό το εύρος αποτελεσμάτων.

Εν κατακλείδι, η προσαρμοσμένη μέθοδος την οποία χρησιμοποιήσαμε δείχνει να έχει σημαντικά αποτελέσματα για την δημιουργία αντιδιαβρωτικών επιστρωμάτων για χρήση σε θαλάσσια περιβάλλοντα σε σχέση με το as-is μέταλλο, με μικρότερο κόστος από τις υπόλοιπες μεθόδους, ενώ δεν μπορεί να τονιστεί αρκετά η αναγκαιότητα για αυτοματοποίησή της για τη λήψη των άριστων αποτελεσμάτων της μεθόδου σε κάθε χρήση.

Παράρτημα Α'

Μετρήσεις Μικροσκληρότητας από το Κ.Δ.Ε.Π.

<u>Δοκ 2</u>	100%	<u>Δοκ 1</u>	<u>Δοκ 4</u>	<u>Δοκ 3</u> ΤΟΜΗ
1) 539.		1) 563.	1) 461	300
2) 353		2) 360	2) 508	182
3) 344		3) 432.	3) 480	221
4) 520.		4) 455.	4) 400	211
5) 546.		5) 404.	5) 420	215
6) 443		6) 385	6) 300	205
7) 467		7) 600	7) 330	206
8) 434.		8) 620	8) 360	230

HV 0.1 ↑

<u>Δοκ 3</u>	300p.
693	900
	500
	590
	550
	630
	640
	617
	640

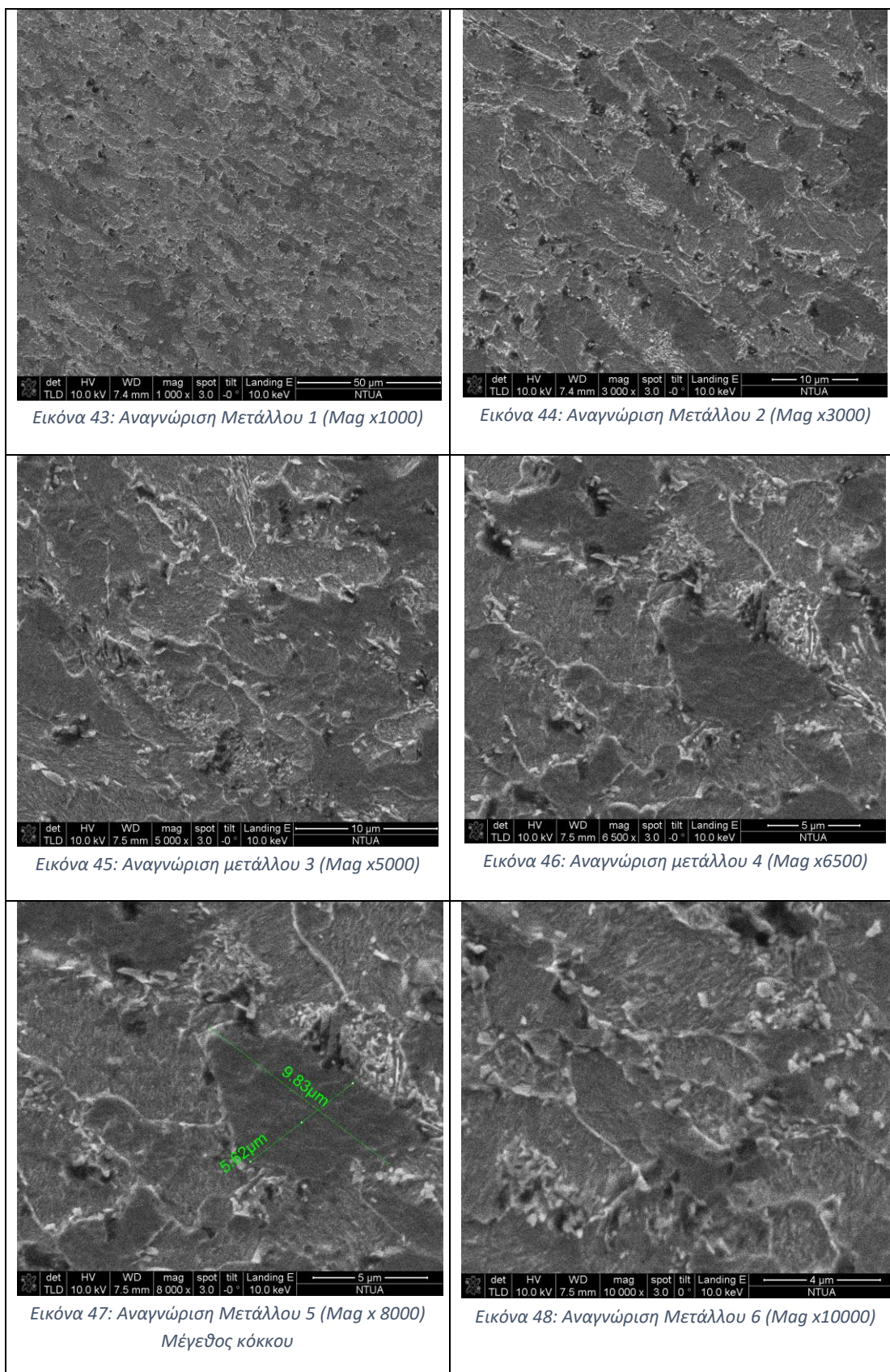
→ HV 0.3

Εικόνα 42: Μετρήσεις μικροσκληρότητας από Κ.Δ.Ε.Π.

Παράρτημα Β'

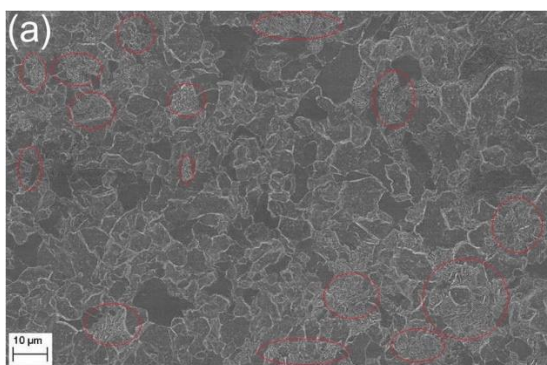
Αναγνώριση μετάλλου βάσης

Εικόνες επιφάνειας μετάλλου από το SEM



Για την επιβεβαίωση της σύστασης του μετάλλου πραγματοποιήθηκε αναζήτηση για εικόνες SEM φερριτικού περλιτικού χάλυβα. Στις φωτογραφίες που έχουμε στην προηγούμενη σελίδα βλέπουμε μια άμορφη φάση, η οποία είναι ο φερρίτης όπως στην εικόνα 45 όπου μετρήθηκε ένας κόκκος φερρίτη τυπικού μεγέθους, και την φάση περλίτη η οποία είναι πιο «ανάστατη» με τις λαμέλες σεμεντίτη.

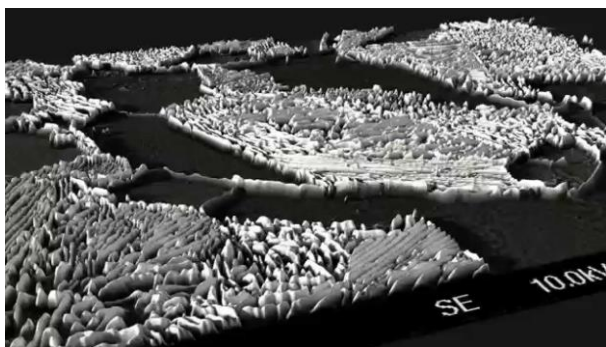
Από το άρθρο του A. Rahnama και R.S. Qin για εξέλιξη της μικροδομής φερριτικού-περλιτικού χάλυβα έλαβα την παρακάτω εικόνα για την μικροδομή του χάλυβα, η οποία φέρει την μεγαλύτερη ομοιότητα με τις δικιές μας.



Εικόνα 49: Φερριτική-Περλιτική δομή χάλυβα 0.14% από το άρθρο: *Electropulse-induced microstructural evolution in a ferritic-pearlitic 0.14% C steel*

Διαφορές προφανώς υπάρχουν λόγω της διαφοράς ποσοστού περλιτικής φάσης μέσα στην φερριτική, καθώς και οξείδωσης που υπέστη η επιφάνεια μας μεταξύ της λείανσης και της λήψης εικόνας SEM.

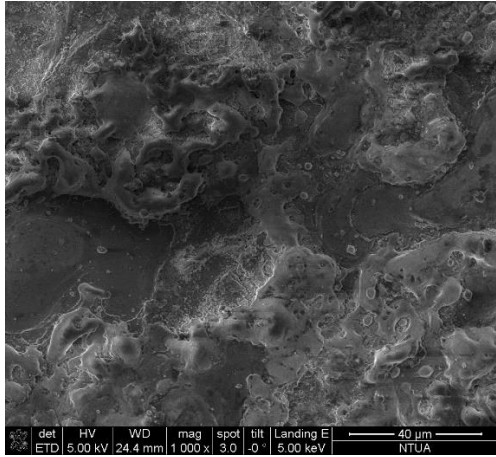
Επίσης στο παρακάτω βίντεο αναπαράστασης της δομής σε 3D, με τη χρήση του προγράμματος Blender στο youtube <https://youtu.be/qvEsuBpII2k> , βλέπουμε και την παρακάτω εικόνα. Το βίντεο δημιουργήθηκε από το Steel Department (IEHK) και το Central Facility for Electron Microscopy (GFE) στο RWTH Aachen University.



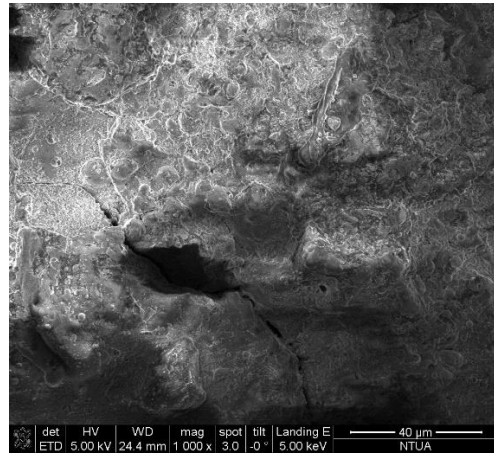
Εικόνα 50: Ferrite-Pearlite Micro-Landscape (Using Blender)

Παράρτημα Γ'

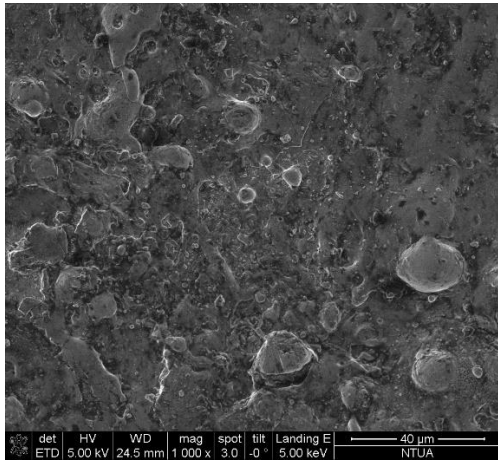
Εικόνες λοιπών δειγμάτων



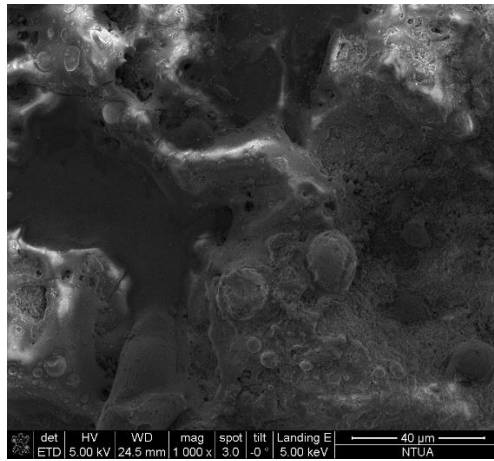
Si II εικόνα επιφάνειας



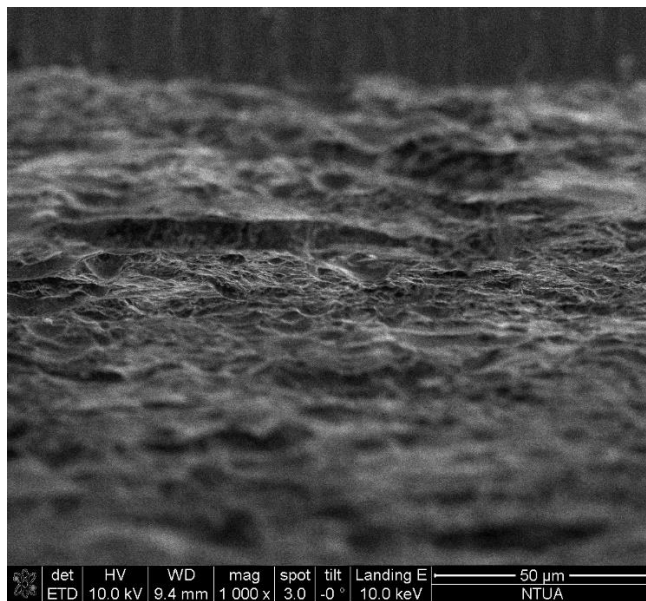
Si III' Εικόνα επιφάνειας



Cr II'



Zr II Εικόνα επιφάνειας



Εικόνα επιφάνειας δείγματος της πούδρας 2

Παράρτημα Δ'

Λείανση – Εγκιβωτισμός

Κοπή δοκιμίων: Με στόχο τον προσδιορισμό και την ταυτοποίηση των μικροδομικών χαρακτηριστικών της μικροδομής τους, τα δοκίμια είχαν κοπεί σε παραλληλεπίπεδα δείγματα σε μικροτόμο με παροχή νερού ώστε να περιοριστούν τα θερμικά φαινόμενα.

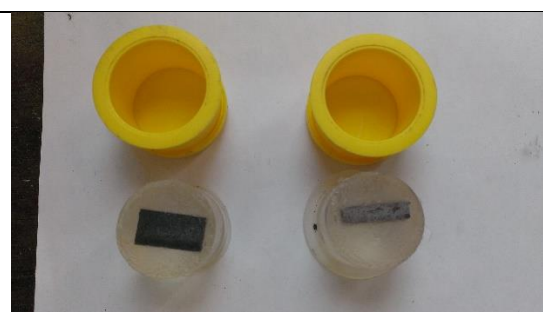


Εικόνα 51: Κομμένο δείγμα απο μικροτόμο

Εγκιβωτισμός: Για τον εγκιβωτισμό των υπό εξέταση δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ρητίνη τύπου ClaroCit Powder, ενώ ο σκληρυντής ήταν τύπου ClaroCit Liquid. Σύμφωνα με τις οδηγίες της Struers η αναλογία σκληρυντή - ρητίνης ήταν περίπου 2ml σκληρυντή ανά 15ml ρητίνης. Για τη σωστή μέτρηση του όγκου χρησιμοποιήθηκαν οι κατάλληλοι δοσομετρικοί σωλήνες που υπήρχαν μέσα στη συσκευασία και για την ανάμειξή του, το μίγμα αναδεύτηκε για 2min προσεκτικά για την αποφυγή σχηματισμού φυσαλίδων. Παράλληλα, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο κέντρο πρότυπων κυλινδρικών καλουπιών της Struers και στη συνέχεια συμπληρώθηκε το μίγμα σκληρυντή – ρητίνης.



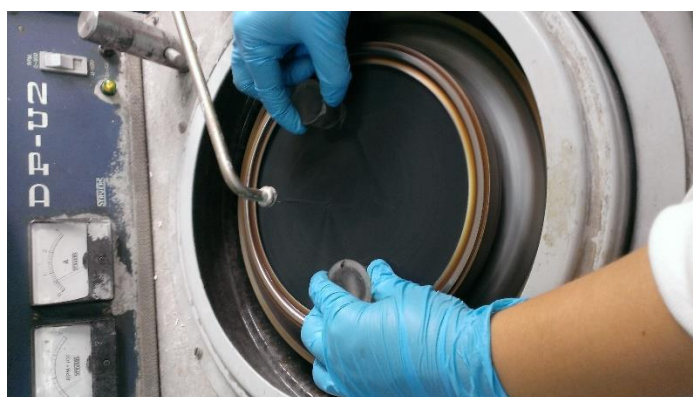
Εικόνα 52: Ρητίνη και σκληρυντής



Εικόνα 53: Εγκιβωτισμένα δείγματα

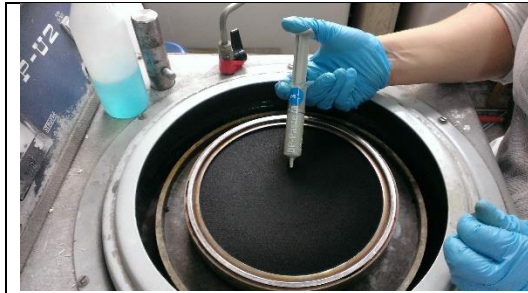
Λείανση: Η κλίμακα Mose είναι η κλίμακα σύγκρισης σκληρότητας υλικών σε σχέση με το διαμάντι. Οι χάλυβες σε αυτήν την κλίμακα είναι περίπου 6-7, οπότε για την λείανση των δειγμάτων χάλυβα θέλει δίσκους SiC (γυαλόχαρτο) Smirnex της Struers. Η λείανση των δειγμάτων έγινε χειροκίνητα πάνω στον περιστρεφόμενο δίσκο λειαντικής συσκευής, ενώ ταυτόχρονα κατά τη λείανση χρησιμοποιείται νερό, τόσο για την ψύξη του δοκιμίου, όσο και για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων της λείανσης.

Χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά καρβιδίου του πυριτίου, ονομαστικής πυκνότητας κόκκων 400 (χονδρόκοκκο το οποίο ‘τρώει’ πολύ από την επιφάνεια), 800, 1000, 1200, 2000 (λεπτόκοκκο το οποίο επαναφέρει τη ζημιά που προκαλεί το χονδρόκοκκο) grit (κόκκοι SiC/in2). Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην πίεση του δοκιμίου πάνω στο περιστρεφόμενο λειαντικό χαρτί, καθώς χρειαζόνταν να είναι ομοιόμορφη και όσο αυτό ήταν δυνατό, ισοκατανεμημένη σε όλη την επιφάνειά του. Πριν τη χρήση του επόμενου χαρτιού, το δοκίμιο ξεπλενόταν για να καθαριστεί από τυχόν ακαθαρσίες. Σε κάθε στάδιο λείανσης, όπου αλλάζει το λειαντικό χαρτί, η λείανση πραγματοποιούνταν σε κατεύθυνση κάθετη προς την κατεύθυνση της προηγούμενης.



Εικόνα 54: Λείανση

Στίλβωση: Τη λείανση ακολούθησε η στίλβωση των δειγμάτων με σκοπό την εξάλειψη των ιχνών (γραμμές) από τη μηχανική λείανση προκειμένου η επιφάνεια των δοκιμίων να γίνει λεία και στιλπνή. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε αντικατάσταση των χαρτιών καρβιδίου του πυριτίου από κατάλληλο τσόχινο ύφασμα αντίστοιχο κάθε φορά της αδαμαντόπαστας που χρησιμοποιούνταν. Η στίλβωση πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια με αδαμαντόπαστα DP-plus μεγέθους σωματιδίων 3μm και στη συνέχεια DP-NAP 1μm. Σε όλη τη διάρκεια της στίλβωσης συμπληρώνονταν στην επιφάνεια του τσόχινου υφάσματος λιπαντικό για την ψύξη των δοκιμίων. Με το πέρας κάθε βήματος το δείγμα ξεπλένονταν με τρεχούμενο νερό, καθαρίζονταν με βαμβάκι, στη συνέχεια με αιθανόλη και τέλος ξηραίνονταν σε ρεύμα θερμού αέρα.



Εικόνα 55: Εφαρμογή αδαμαντόπαστας



Εικόνα 56: Τσόχινο ύφασμα στίλβωσης

Χημική προσβολή: Για να είναι ορατά τα όρια των κόκκων του υπό εξέταση πολυκρυσταλλικού υλικού, ώστε να είναι δυνατή η αποκάλυψη της μικροδομής του, η παρατήρηση της μορφολογίας των κόκκων στην επιφάνειά του και η εκτίμηση του μέσου μεγέθους των κόκκων που το αποτελούν, είναι απαραίτητη η επιλεκτική διάβρωση προσβολή των ορίων των κόκκων (etching). Ουσιαστικά, η επιφάνεια του δείγματος διαβρέχεται από ένα ισχυρά όξινο διάλυμα για ένα σύντομο χρονικό διάστημα. Συγκεκριμένα, η χημική προσβολή της επιφάνειας του δείγματος γίνεται με διάλυμα νιτρικού οξέος 2% και αιθανόλης 98% σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ακολουθεί έκπλυση του δείγματος με αιθανόλη.

Υπόμνημα Εικόνων

Εικόνα 1: Διάγραμμα Φάσης σιδήρου-καρβιδίου. (Πηγή: Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, 5η έκδοση, σελ. 339, William D. Callister Jr.	8
Εικόνα 2: HVOF Process - www.emcpl.in/HVOF.html	13
Εικόνα 3: Brush-plating - www.onderstal.nl/what_is_brushplating.htm	14
Εικόνα 4: Παράδειγμα Electroplating με επίστρωση Ag (Πηγή: www.gcsescience.com/ex33.htm)	15
Εικόνα 5: Ομοιόμορφη διάβρωση - www.scielo.br	32
Εικόνα 6: Διάβρωση με βελονισμούς - www.rijkerspt.nl	33
Εικόνα 7: Παράδειγμα διαγράμματος διάβρωσης - www.gamry.com	37
Εικόνα 8: Παροχή ενέργειας του συστήματος.....	39
Εικόνα 9: Σύστημα ελέγχου κίνησης ηλεκτροδίου	40
Εικόνα 10: Holder ηλεκτροδίου και δείγματος.....	40
Εικόνα 11: Μηχάνημα μικροτομής δείγματος.....	41
Εικόνα 12: Επικάλυψη με πούδρα Cr ₂ O ₃ -TiO ₂ -C.....	42
Εικόνα 13: Επικάλυψη με πούδρα ZrO ₂ -SiO ₂ εν ώρα λειτουργίας	42
Εικόνα 14: Κίνηση ηλεκτροδίου πάνω στην επιφάνεια.....	45
Εικόνα 15: Φωτογραφία Δοκιμών ZrO ₂ -SiO ₂	47
Εικόνα 16: Φωτογραφία Δειγμάτων Cr ₂ O ₃ -TiO ₂ -C.....	47
Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση λήψης μετρήσεων με την μέθοδο Vickers (Πηγή: https://en.wikipedia.org/wiki/Vickers_hardness_test)	49
Εικόνα 18: Διάταξη SEM - www.ammr.org.au	51
Εικόνα 19: Διείδυση ηλεκτρονίων στο δείγμα υπο μελέτη - Wikipedia: Scanning Electron Microscope	52
Εικόνα 20: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Si I (1)	53
Εικόνα 21: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Si I (2)	53
Εικόνα 22: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Si IV (1).....	54
Εικόνα 23: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Si IV (2).....	54
Εικόνα 24: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Cr I.....	55
Εικόνα 25: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Cr II.....	55
Εικόνα 26: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Cr III.....	55
Εικόνα 27: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Zr I.....	56
Εικόνα 28: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Zr III.....	56
Εικόνα 29: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Cr I'.....	57
Εικόνα 30: Εικόνα επιφάνειας δείγματος Cr III'	57
Εικόνα 31: Cross section SEM - Πούδρα ZrO ₂ -SiO ₂ χωρίς διάβρωση.....	58
Εικόνα 32: Cross section SEM - Πούδρα ZrO ₂ -SiO ₂ χωρίς διάβρωση (2).....	59
Εικόνα 33: Cross section SEM - Πούδρα ZrO ₂ -SiO ₂ μετά διαβρώσεως	60
Εικόνα 34: Cross section SEM - Πούδρα ZrO ₂ -SiO ₂ μετά διαβρώσεως (2).....	60
Εικόνα 35: Cross section SEM - Πούδρα Cr ₂ O ₃ -TiO ₂ -C μετά διαβρώσεως.....	60
Εικόνα 36: Cross section SEM - Πούδρα Cr ₂ O ₃ -TiO ₂ -C μετά διαβρώσεως (2)	60
Εικόνα 37: Cross section SEM - Πούδρα Cr ₂ O ₃ -TiO ₂ -C πριν την διάβρωση - λειασμένο.....	61
Εικόνα 38: Διάταξη μετρήσεων ηλεκτροδιάβρωσης - ips-jaisle.de	62
Εικόνα 39: Θεωρητική καμπύλη ποτενοδυναμικής διάβρωσης	63
Εικόνα 40: Αποτελέσματα διαβρώσεων δειγμάτων απλής επίστρωσης	65
Εικόνα 41: Αποτελέσματα διαβρώσεων δειγμάτων επιδιόρθωσης μετά απο διάβρωση.....	66

Εικόνα 42: Μετρήσεις μικροσκληρότητας απο Κ.Δ.Ε.Π.	71
Εικόνα 43: Αναγνώριση Μετάλλου 1 (Mag x1000).....	73
Εικόνα 44: Αναγνώριση Μετάλλου 2 (Mag x3000).....	73
Εικόνα 45: Αναγνώριση μετάλλου 3 (Mag x5000).....	73
Εικόνα 46: Αναγνώριση μετάλλου 4 (Mag x6500).....	73
Εικόνα 47: Αναγνώριση Μετάλλου 5 (Mag x 8000) Μέγεθος κόκκου.....	73
Εικόνα 48: Αναγνώριση Μετάλλου 6 (Mag x10000).....	73
Εικόνα 49: Φερριτική-Περλιτική δομή χάλυβα 0.14% απο το άρθρο: Electropulse-induced microstructural evolution in a ferritic–pearlitic 0.14% C steel.....	74
Εικόνα 50: Ferrite-Pearlite Micro-Landscape (Using Blender).....	74
Εικόνα 51: Κομμένο δείγμα απο μικροτόμο	78
Εικόνα 52:Ρητίνη και σκληρυντής.....	78
Εικόνα 53: Εγκιβωτισμένα δείγματα.....	78
Εικόνα 54: Λείανση	79
Εικόνα 55: Εφαρμογή αδαμαντόπαστας	80
Εικόνα 56: Τσόχινο ύφασμα στίλβωσης	80

Βιβλιογραφία

Abramchuk A. P. [et al.] Antifriction coatings on aluminum and its alloys formed by electric spark alloying from powder materials [Article] // POWDER METALLURGICAL MATERIALS, PARTS, AND COATINGS.

American Welding Society 7 Causes of Spatter and How to Eliminate It [Online] // Welding Answers. - <http://weldinganswers.com/7-causes-of-spatter-and-how-to-eliminate-them/>.

Archer N.J. Chemical vapour deposition [Journal]. - [s.l.] : Physics in Technology, 1979. - Vol. 10.

ASM Handbook Corrosion [Journal]. - [s.l.] : ASM International, 1987. - Vol. 13.

Brown E. Allen, Sheldon Gary L. and Bayoumi Abdel E. A parametric study of improving tool life by electrospark deposition [Journal]. - 1990.

Burakov Viktor S. [et al.] Synthesis of tungsten carbide nanopowder via submerged discharge method [Journal]. - [s.l.] : Springer Science+Business Media, 2007.

Callister William D. Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών [Book]. - [s.l.] : Α. Τζιόλα & Υιοί Α.Ε., 2008.

Chang-bin Tang [et al.] Electro-spark alloying using graphite electrode on titanium alloy surface for biomedical applications [Journal]. - [s.l.] : Elsevier B.V., 2010.

Chen C.J. Characteristics of electrospark deposition Stellite 6 alloy on 316L sealed valve used in nuclear power plant [Journal]. - [s.l.] : Materials Science and Technology, 2010. - Vol. 26.

Dvoryankin A. V., Strunina A. G. and Merzhanov A. G. Trends in the Spin Combustion of Thermites [Journal]. - [s.l.] : Chernogolovka. Translated from Fizika Goreniya i Vzryva, 1982. - Vol. 18.

Enos David G. The potentiodynamic Polarization Scan [Journal]. - [s.l.] : Center of Electrochemical Science & Engineering, University of Virginia, 1997.

Evans Ulick Richardson An introduction to metallic corrosion [Journal]. - [s.l.] : Edward Arnold Ltd. , 1981.

Feret Frank R., Hamouche Hafida and Boissonneault Yves Spectral interference in x-ray fluorescence analysis of common materials [Journal]. - [s.l.] : International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis, 2003. - Vol. 46.

Fischer S. H. and Grubelich M.C. Theoretical Energy release of Thermites, intermetallics, and combustible metals. [Journal]. - Albuquerque : Sandia National Laboratories, 1998.

Frangini S. and A.Masci An overview of the Electrospark deposition process for aluminization of MCFC bipolar plates [Conference]. - Rome, Italy : [s.n.], 2005.

Frangini S., Masci A. and Bartolomeo A. Di Cr₇C₃-based cermet coating deposited on stainless steel by electrospark process: structural characteristics and corrosion behavior [Article] // Surface and Coatings Technology. - 2001. - Elsevier.

Grilli R [et al.] Corrosion Science [Book]. - 2010.

Ion Vapor Deposition (IVD) [Online] // CORROSIONPEDIA. - <https://www.corrosionpedia.com/definition/1517/ion-vapor-deposition-ivd>.

Ipsen Applications of Ion Vapor Deposition (IVD) Aluminum Coatings [Online] // AZO Materials. - <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8463>.

ISSF - International Stainless Steel Forum The Stainless Steel Family.

Ivanov V.I. and Burumkulov F. Kh. Hardening of Objects and the Increase of their lifetime by the Electrospark Method: The object Classification and the Specific Features of the Technology [Article] // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. - [s.l.] : Allerton Press, Inc., 2010. - Vol. 46.

J.D. Walton Jr. and Poulos N.E. Cermets From Thermite Reactions [Journal]. - Atlanta, Georgia : Engineering Experiment Station, Georgia Institute of Technology, 1959.

Jirapure S.C. and Borade A.B. Naval Corrosion--Causes and Prevention [Journal]. - [s.l.] : International Journal of Engineering Sciences & Research Technology, 2014.

Johnson R.N. Proceedings of the International Conference on Liquid-Metal Technology in Energy Production [Conference]. - [s.l.] : US-ERDA, 1976.

Kharlamov Evgeny [et al.] Peculiarities of the Superhard Metallurgical Coatings Formation by Thermoreactive Electrospark Strengthening Method [Journal].

Krushenko G.G. and Vasilenko Z.A. Increasing the wear resistance of D1 alloy by electrospark alloying using ultradisperse powders of chemical compounds [Journal]. - [s.l.] : Welding International, 1995.

Legg Keith Field Repair of Chrome and Cadmium Replacements [Report]. - 2001.

Levashov E. A. [et al.] About the Method of Thermoreactive Electrospark Surface strengthening [Journal]. - [s.l.] : Journal of Materials Synthesis and Processing, 1999. - Vol. 7.

Mikhailiyuk A. I. and Gitlevich A. E. Application of Graphite in Electrospark Technologies [Journal]. - [s.l.] : Elektronnaya Obrabotka Materialov, 2010.

Miller Timothy [et al.] Structurally different interfaces between electrospark-deposited titanium carbonitride and tungsten carbide films on steel [Journal]. - [s.l.] : Elsevier B.V., 2014.

N.M. Chigrinova and S.I. Lavyhin Influence of the intensity of electromechanical impact on mass transfer of powder anodes at electrospark coating formation [Journal].

Natarajan Prof. K. A. Lecture 10: Polarization Techniques – Corrosion Rate Determination // Course Title: Advances in Corrosion Engineering.

O.S.P. What exactly is brush-plating? [Online]. - http://www.onderstal.nl/what_is_brushplating.htm.

Pine Research Instrumentation Linear Polarization Resistance and Corrosion Rate [Report].

Rawdon H.S, Krinitsky A. I. and Finkeldey W.H. Types of apparatus used in testing the corrodibility of metals [Report]. - [s.l.] : Proc A.S.T.M., 1924.

Roger N. Johnson G.L. Sheldon Advances in the Electrospark deposition process [Journal]. - [s.l.] : J. Vac. Sci. Technol. A, 1986. - Vol. 4.

Ruijun Wang, Yiyu Qian and Jun Liu Interface behavior study of WC92–Co8 coating produced by electrospark deposition [Article] // Applied Surface Science. - [s.l.] : Elsevier, 2005. - 1-4 : Vol. 240.

SS Sarma [et al.] Effect of cadmium and chromium toxicity on the demography and population growth of *Brachionus calyciflorus* and *Brachionus patulus* (Rotifera). [Journal]. - [s.l.] : J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng., 2006.

Tchounwou Paul B [et al.] Heavy Metals Toxicity and the Environment [Journal]. - 2014.

Thornton J. Physical vapor deposition. [Journal]. - [s.l.] : Noyes Publications, 1988.

TWI Why use ceramic coatings? [Online] // The Welding Institute. - <http://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/material-faqs/faq-why-use-ceramic-coatings/>.

Vishwakarma K.R., Ojo O.A. and Richards N.L. Nano-size solidification microconstituents in electro-spark deposited Ni-base superalloy [Journal]. - [s.l.] : Philosophical Magazine Letters, 2014. - Vol. 95.

Welsh N.C. Frictional heating and its influence on the wear of steel [Journal]. - [s.l.] : Journal of Applied Physics, 1957. - Vol. 28.

Yli-Pentti Arto Electroplating and Electroless Plating [Book Section] // Comprehensive Materials Processing / book auth. Hashmi M.S.J.. - Vantaa, Finland : Elsevier, 2014. - Vol. 4.

Κουλουμπή Νίκη Διάβρωση και προστασία [Book]. - Αθήνα : Ε.Μ.Π., 1994.

Σπυρέλλης Ν. Ειδικά Κεφάλαια Χημείας : Σημειώσεις για τη Διάβρωση των Μετάλλων [Book]. - Αθήνα : Ε.Μ.Π., 1992.

Υφαντής Δημήτριος Κ Υλικά : Διάβρωση και Προστασία [Book]. - Αθήνα : Ε.Μ.Π., 2005.