

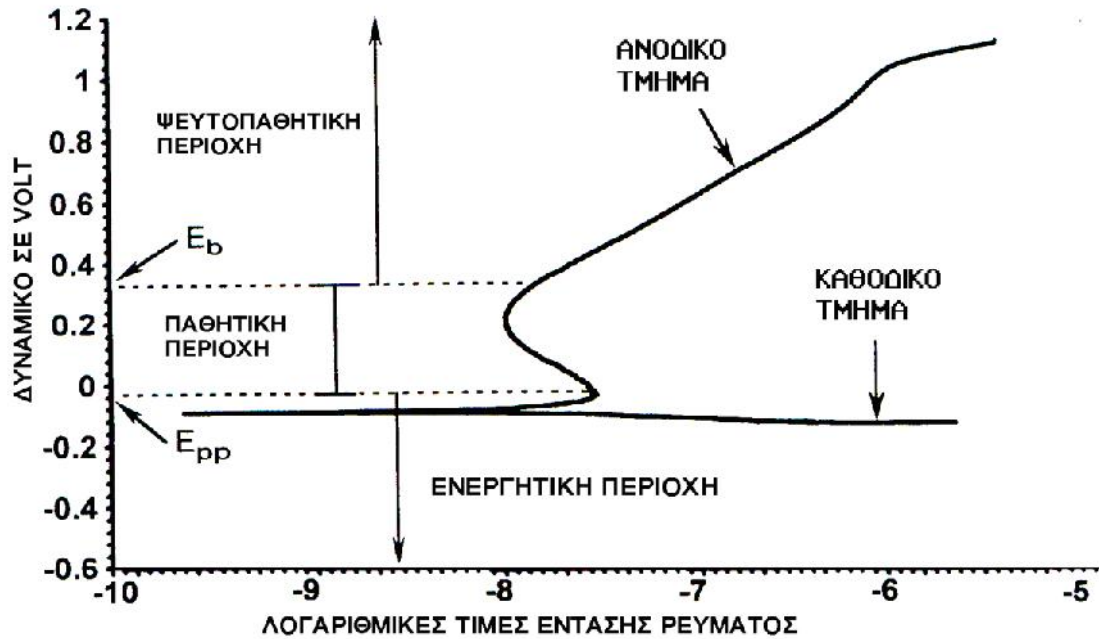
Κεφάλαιο 3^ο :

**Διαβρωτική Συμπεριφορά του κράματος
Ψευδαργύρου (Zn-10Al-1.5Cu)**

3.1 Εισαγωγή

Είναι πολύ σημαντικό σε όλα τα μέταλλα να μελετάται η συμπεριφορά αυτών σε συνθήκες διάβρωσης. Ό λόγος της μελέτης αυτής οφείλεται κυρίως στο ότι ανεξάρτητα από την εφαρμογή στην οποία θα προορίζεται ένα υλικό θα πρέπει να ελεγχθεί αν ανταπεξέρχεται στις περιβαλλοντικές συνθήκες και κυρίως στο φαινόμενο της διάβρωσης. Το φαινόμενο της διάβρωσης επιφέρει και οικονομικές απώλειες σε παγκόσμιο επίπεδο και γι' αυτό γίνεται προσπάθεια να περιοριστεί η έκτασή του.

Με τον όρο διάβρωση εννοούμε την προοδευτική αποσύνθεση των υλικών (των εδαφών, των πετρωμάτων, της λάσπης και άλλων υλικών όπως μετάλλων και πλαστικών) με την πάροδο του χρόνου υπό την επίδραση του περιβάλλοντος, υπό την επίδραση για παράδειγμα του ανέμου, του νερού, των πάγων ή ακόμη και των ζωντανών οργανισμών (βιοδιάβρωση), εξ' αιτίας χημικών αντιδράσεων. Κατά κύριο λόγο, ο όρος διάβρωση αναφέρεται σε μεταλλικά υλικά και κράματα μετάλλων και όχι για άλλα υλικά (π.χ. δε συνηθίζεται να αναφέρεται για τον τρόπο με τον οποίο το ξύλο διαβρώνεται).



Εικόνα 3.1.: Ποτενσιοδυναμική καμπύλη με ηλεκτρόδιο αναφοράς τον καλομέλινα (Vs SCE).

Στη εικόνα 3.1 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα ποτενσιοδυναμική διάβρωσης το οποίο επεξηγεί το κάθε κομμάτι της καμπύλης ξεχωριστά. Συγκεκριμένα στην καμπύλη παρατηρούμε τα ακόλουθα τμήματα:

- **Ανοδικό τμήμα :** Το ανοδικό αυτό κομμάτι της καμπύλης διαβρώνεται, λειτουργεί δηλαδή ως άνοδος (δότης ηλεκτρονίων).
- **Καθοδικό τμήμα :** Το δοκίμιο σε αυτό το κομμάτι λειτουργεί ως κάθοδος (δέκτης ηλεκτρονίων) και δεν διαβρώνεται.
- **Ενεργητική περιοχή :** Κατά αυτό το στάδιο το δοκίμιο διαβρώνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό. Η ένταση του ρεύματος αυξάνεται με την αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού.
- **Παθητική περιοχή :** Η ταχύτητα διάβρωσης του δοκίμιου στο κομμάτι αυτό της καμπύλης γίνεται αμελητέα. Η ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς έγκειται στο γεγονός ότι το ρεύμα διάβρωσης του μετάλλου μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον, π.χ. πυκνό διάλυμα οξέος , φθάνει σε πολύ υψηλές τιμές, με αποτέλεσμα το σχηματισμό στην επιφάνεια του, ενός στρώματος προϊόντων διάβρωσης που εμποδίζουν

την περαιτέρω διάλυση του μετάλλου. Με τρόπο αυτό το μέταλλο παθητικοποιείται και η παραμονή του πυκνό ή σε αραιό διάλυμα του οξέος δεν επιφέρει περαιτέρω διάβρωση. Η παθητική περιοχή χαρακτηρίζεται πάντα από την μείωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης με αντίστοιχη αύξηση της τάσης.

- Ψευτοπαθητική περιοχή : Σε αυτό το κομμάτι της καμπύλης το προστατευτικό στρώμα που έχει σχηματιστεί σπάει και η διάβρωση συνεχίζεται με αυξανόμενο ρυθμό (με την αύξηση δυναμικού αυξάνεται και το ρεύμα διάβρωσης).
- Δυναμικό παθητικοποίησης E_{pp} (primary passivation potential):για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από αυτή ο ρυθμός διάβρωσης είτε σταθεροποιείται είτε μειώνεται με αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού (αρχή της παθητικής περιοχής).
- Δυναμικό E_{br} : για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από αυτήν ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται με αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού (τέλος παθητικής περιοχής).
- Open circuit potential (OCP): είναι η τιμή εκείνη του δυναμικού για την οποία το προς διάβρωση δοκίμιο μετατρέπεται από κάθοδο σε άνοδο, αρχίζει δηλαδή το φαινόμενο της διάβρωσης. Η τιμή του OCP αρχικά μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου, όταν το δοκίμιο βυθιστεί στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Αυτό οφείλεται στο ότι χρειάζεται κάποιο χρονικό διάστημα προκειμένου να μεταβληθεί το προστατευτικό στρώμα του υλικού που έχει σχηματιστεί στις ατμοσφαιρικές συνθήκες και να σχηματιστεί καινούργιο που να ανταποκρίνεται στις καινούργιες συνθήκες. Ο χρόνος που χρειάζεται για να «προσαρμοστεί» το υλικό στις νέες συνθήκες σχηματίζοντας νέο προστατευτικό στρώμα καθορίζει την τιμή του OCP. Το χρονικό διάστημα είναι περίπου 20 λεπτά.

Η διάβρωση συμβαίνει συνεχώς στη φύση και τα αποτελέσματά της είναι ορατά σε μεταλλικές, και όχι μόνο, κατασκευές. Η βροχή, για παράδειγμα, μπορεί να "διαβρώσει" σιγά - σιγά ένα μαρμάρινο άγαλμα, που αυτό

συμβαίνει από τις διάφορες μικροποσότητες οξέων που περιέχονται στο νερό της βροχής, που αντιδρούν με ενώσεις του μαρμάρου σχηματίζοντας νέες ενώσεις σε μορφή σκόνης, γεγονός που συνεπάγει τη φθορά. Η πιο συνηθισμένη και γνωστή μορφή διάβρωσης είναι το σκούριασμα του σιδήρου που είναι αποτέλεσμα αντίδρασης του σιδήρου με το οξυγόνο του αέρα και της βροχής, όπου και εδώ η σκουριά παίρνει γρήγορα τη μορφή σκόνης. Ειδικά η λέξη σκουριά αναφέρεται σε σιδερένιες κατασκευές (δε συνηθίζεται για παράδειγμα να αναφέρεται για τον τρόπο με τον οποίο σκούριασε ένα χάλκινο σκεύος).

Η διάβρωση είναι ένα αυθόρμητο φαινόμενο, χημικής διεργασίας, και η φυσική του εξήγηση ανήκει στον επιστημονικό κλάδο της ηλεκτροχημείας. Κατά τη διάβρωση το μεταλλικό υλικό υπό την επίδραση του περιβάλλοντος χάνει ηλεκτρόνια, τα οποία δεσμεύονται (συνήθως) από το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Υπάρχει δηλαδή αύξηση του σθένους του μετάλλου κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση:



Το φαινόμενο είναι επιφανειακό, δηλαδή εντοπίζεται στην εκτεθειμένη προς το περιβάλλον επιφάνεια του μετάλλου. Υπάρχουν πολλά είδη και κατηγοριοποιήσεις διάβρωσης (ανάλογα με την επίδραση του περιβάλλοντος, του υλικού, αν το υλικό υφίσταται μηχανική καταπόνηση, κ.α.).

Περίπου τα τρία τέταρτα του ψευδαργύρου που χρησιμοποιείται κυρίως ως επίστρωση για την προστασία του σιδήρου και του χάλυβα από τη διάβρωση (γαλβανισμένο μέταλλο), ακόμα χρησιμοποιείται για την παρασκευή κραμάτων όπως μπρούντζος και ορείχαλκος, καθώς και ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ως βασικό στοιχείο στη χύτευση κραμάτων αλουμινίου. Το υπόλοιπο ένα τέταρτο καταναλώνεται ως ενώσεις του ψευδαργύρου, και έχει εφαρμογές στο καουτσούκ, στα χρωμάτων, και στις γεωργικές βιομηχανίες. Ο καθαρός ψευδάργυρος έχει μέτριες μηχανικές ιδιότητες, αλλά παρουσιάζει

μεγάλη αντοχή στη διάβρωση στον αέρα, λόγω της δημιουργίας οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) στην επιφάνειά του. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε οικοδομικές, ηλεκτρολογικές και άλλες εφαρμογές, αλλά και ως ' 'θυσιαζόμενο' ' ηλεκτρόδιο για την προστασία από τη διάβρωση στις μεταλλικές κατασκευές.

Ο καθαρός ψευδάργυρος ανάλογα σε τι περιβάλλον βρίσκεται έχει την ικανότητα να δημιουργεί ένα προστατευτικό στρώμα το οποίο δημιουργείται είτε από καρβίδια, είτε από οξείδια αλλά και κάποιες φορές από ένυδρα σουλφίδια. Μόλις δημιουργηθεί μία από τις παραπάνω ενώσεις τότε το φαινόμενο της διάβρωσης εμφανίζεται με λιγότερη ένταση. Γι' αυτό το λόγο αυτά τα δημιουργούμενα στρώματα χαρακτηρίζονται ως προστατευτικά στρώματα για την διάβρωση ενός μεταλλικού υποστρώματος. Μόνο ο αέρας αποτελεί το λιγότερο διαβρωτικό περιβάλλον για τον καθαρό ψευδάργυρο , σε θερμοκρασίες κάτω των 200°C το προστατευτικό αυτό στρώμα δημιουργείται με πάρα πολύ αργό ρυθμό.

Τα κράματα ψευδαργύρου-αλουμινίου χαρακτηρίζονται ως υπερπλαστικά υλικά τα οποία έχουν μελετηθεί τα τελευταία χρόνια [1]. Τα υπερπλαστικά υλικά είναι αυτά που παραμορφώνονται κατά 200%. Παρόλα αυτά η χαμηλή αντοχή σε διάβρωση ειδικά σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος περιορίζει τις πρακτικές εφαρμογές του. Συνεπώς αυτή του η συμπεριφορά αποτελεί ένα μέρος ενδιαφέροντος για την επιστημονική κοινότητα .

Κάποιοι ερευνητές βοήθησαν στην βελτίωση της απόδοσης κραμάτων ψευδαργύρου αλουμινίου προσθέτοντας και άλλα κραματικά στοιχεία. [2]. Το ευτηκτοειδές κράμα ψευδαργύρου –αλουμινίου βελτιώθηκε προσθέτοντας 2% χαλκό με την διεθνή ονομασία Zinalco. Αυτό το κράμα κυρίως χρησιμοποιήθηκε από την βιομηχανία σαν υποκατάστατο του ορείχαλκου και σε κάποιες ιδιαίτερες εφαρμογές ακόμα και ως αντικατάσταση του σιδήρου. Ο

χαλκός προστέθηκε γιατί βελτιώνει κυρίως της μηχανικές ιδιότητες αλλά και την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των κραμάτων αυτών [3].

Είναι απαραίτητο να υπολογίσουμε δύο βασικούς κανόνες για την χύτευση κραμάτων ψευδαργύρου - αλουμινίου, (α) το ποσοστό αλουμινίου που θα προστεθεί για να επιτευχθεί η επιθυμητή αντοχή χωρίς να χαθεί η ολκιμότητα του, και (β) η ελάχιστη απαιτούμενη αναλογία στοιχείων όπως ο μόλυβδος ή ο κασσίτερος, που μπορεί υπό άλλες συνθήκες να διαχωριστεί στα όρια των κόκκων έχοντας σχεδόν μηδενική διαλυτότητα στον ψευδάργυρο και αυτό να οδηγήσει σε περικρυσταλλική διάβρωση του κράματος υπό θερμοκρασία δωματίου [4].

Ο Παναγόπουλος και οι συνεργάτες του [5] μελέτησαν την αντιτριβική συμπεριφορά του καθαρού ψευδαργύρου σε διαλύματα που είχαν διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl (χλωριούχου νατρίου) αλλά και σε διαλύματα νερού. Διαπίστωσαν ότι η διαβρωτική επίδραση των διαλυμάτων αυτών οδήγησε σε μείωση του ρυθμού τριβής του ψευδαργύρου. Επιπρόσθετα παρατήρησαν ότι τα υδατικά διαλύματα που περιείχαν NaCl ήταν πιο δραστικά από το νερό μειώνοντας τον ρυθμό εκτριβής σε περιπτώσεις που το pH του διαλύματος ήταν κοντά στις αλκαλικές τιμές.

Ο Guerrero και οι συνεργάτες του [6] εξέτασαν την διαβρωτική συμπεριφορά του κράματος Zn-20Al-2Cu σε υδατικό διάλυμα NaCl. Οι ερευνητές αυτοί προετοίμασαν την επιφάνεια του παραπάνω κράματος με την βοήθεια μηχανικής στίλβωσης και ηλεκτρο-στίλβωση. Μετά από κάθε διάβρωση παρατήρησαν ότι υπήρχε μία διαφορά στην συγκέντρωση των ατόμων Al/Zn στο σχηματισμό οξειδίου στην επιφάνεια του κράματος.

Ο Rosalbino και οι συνεργάτες [7] του μελέτησαν την επίδραση σπάνιων μετάλλων στην διαβρωτική συμπεριφορά κραμάτων Zn-5Al Galfan σε υδατικά διαλύματα 0.1M Na₂SO₄. Επιπρόσθετα μελέτησαν και τα κράματα : Zn-5Al-1Ce, Zn-5Al-1Er και Zn-5Al-1Y με την χρήση διαφόρων ηλεκτροχημικών τεχνικών, όπως την μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης, της ποτενσιοδυναμικές καμπύλες καθώς και την εμπέδηση.

Ο Yildiz και οι συνεργάτες του [8] ασχολήθηκαν με την διαβρωτική συμπεριφορά κραμάτων με κύριο στοιχείο τον ψευδάργυρο σε υδατικά διαλύματα 1N HCl. Οι ερευνητές αυτοί παρατήρησαν ότι η διαβρωτική συμπεριφορά είναι άμεσα συνυφασμένη με την συγκέντρωση του αλουμινίου στο κράμα. Αυτό κυρίως οφείλεται στο γεγονός ότι το αλουμίνιο δημιουργεί ένα επιφανειακό οξειδίο το οποίο μειώνει τον ρυθμό διάβρωσης του κράματος.

Ο Osorio και οι συνεργάτες του [9] μελέτησαν την επίδραση της μικροδομής στην διαβρωτική συμπεριφορά κραμάτων Zn-Al. Παρατήρησαν τη επίδραση του δενδριτικού μετασχηματισμού κατά την διάβρωση του κράματος, καθώς και τον μηχανισμό και την κινητική της διαλυμένης ουσίας για την μετέπειτα κατανόηση του καθοδικού και ανοδικού ρυθμού αντίδρασης.

3.2 Πειραματική διαδικασία

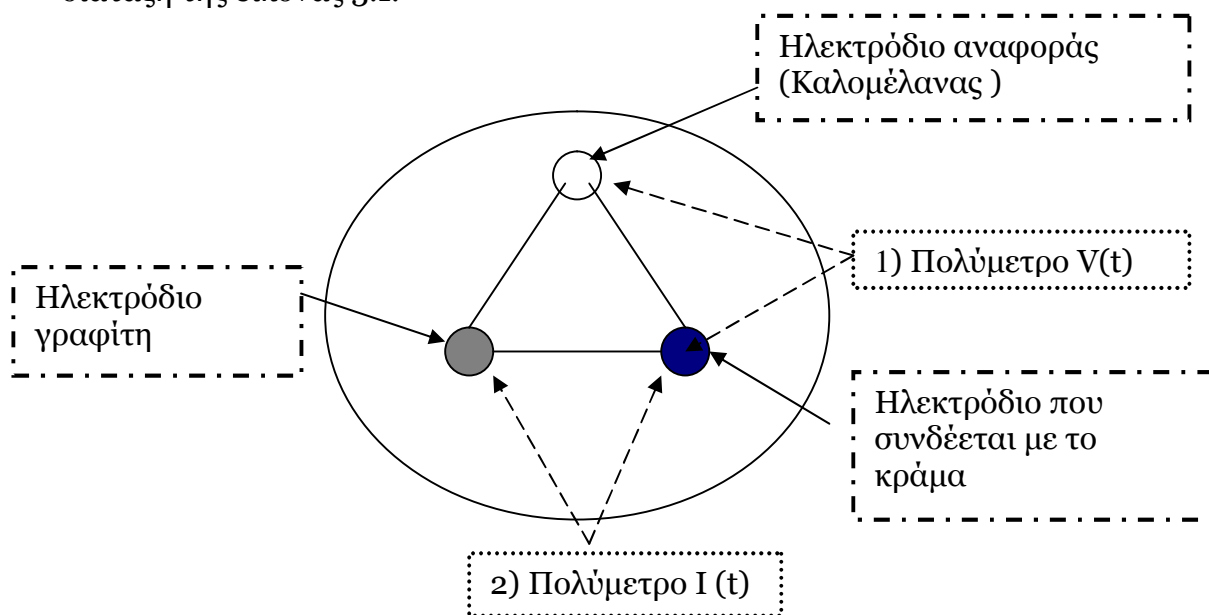
Για την μελέτη της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς του κράματος Zn-10Al-1.%Cu παρασκευάστηκαν δοκίμια σε σχήμα παραλληλογράμμου διαστάσεων (3 x 1 x 0,5cm³). Μετά την κοπή τους, τα δοκίμια υπέστησαν μηχανική λείανση με ειδικά λειαντικά χαρτιά(220- 2000 grit) καρβιδίου του πυριτίου(SiC) καθώς και στίλβωση με την χρήση αδαμαντόπαστας (1μm και

3μm). Η μέση τραχύτητα των δοκιμίων μετρήθηκε με την χρήση προφίλομέτρου τύπου TIME TR230 της VDH Technology και βρέθηκε να είναι προσεγγιστικά 0,9 μm. Η μέτρηση της τραχύτητας πριν από τα πειράματα διάβρωσης είναι ιδιαίτερα σημαντική γιατί η διάβρωση αποτελεί επιφανειακή ιδιότητα των μετάλλων και είναι απαραίτητη προϋπόθεση όλα τα δοκίμια να διαθέτουν παραπλήσια επιφανειακή τραχύτητα.

Στην συνέχεια τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε κλίβανο αδρανούς ατμόσφαιρας (Ar⁺) έτσι ώστε να υποστούν αποτατική ανόπτηση στους 200°C για δύο ώρες. Μετά το πέρας της ανόπτησης τα δοκίμια παρέμειναν στον κλίβανο αδρανούς ατμόσφαιρας έως ότου ο κλίβανος να φτάσει την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι η επιλογή της θερμοκρασίας ανόπτησης είναι χαμηλότερη της θερμοκρασίας ανακρυστάλλωσης του κράματος, για την αποφυγή μεταβολής της μικροδομής τους.

Για την διεξοδική μελέτη της διαβρωτικής συμπεριφοράς των δοκιμίων του κράματος Zn-10Al-1.5Cu πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μέτρησης του δυναμικού διάβρωσης (O.C.P.) και δοκιμές ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης. Ως διαβρωτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα NaCl (HCl-NaOH) διαφορετικών συγκεντρώσεων (1M, 0.3M και 0.003M). Οι δοκιμές ελεύθερης και ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν στις θερμοκρασίες των 7°C, 25 °C και 45 °C αντίστοιχα, έχοντας διατηρήσει σταθερό το pH του διαλύματος στο 5.5. Τα δοκίμια μονώθηκαν κατάλληλα με την χρήση εποξειδικής ρητίνης στην μία τους πλευρά αφήνοντας εκτεθειμένη από την άλλη πλευρά επιφάνεια εμβαδού 1 cm².

Η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης (O.C.P.) πραγματοποιήθηκε με την διάταξη της εικόνας 3.1.

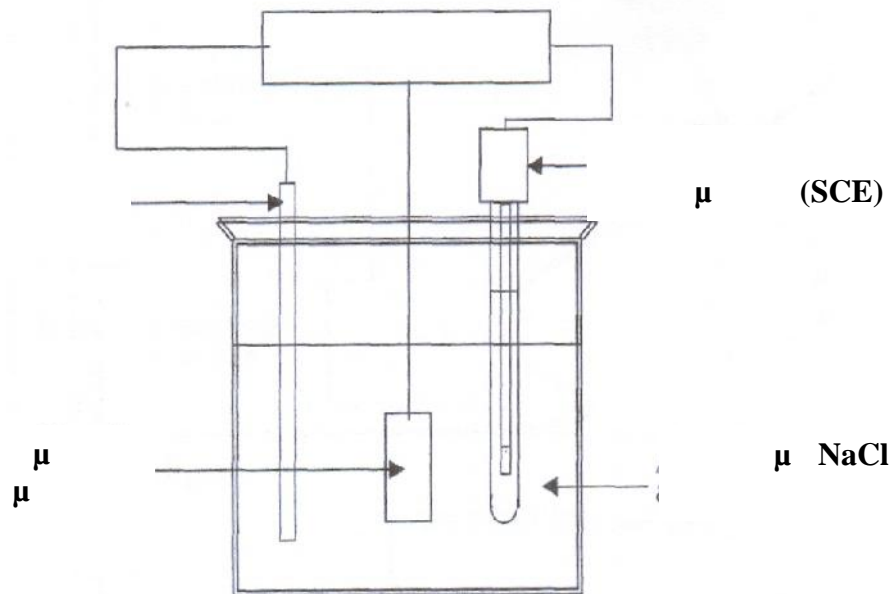


Εικόνα 3.1 : Διάταξη μέτρηση ανοιχτού δυναμικού διάβρωσης (O.C.P.).

Η διάταξη αυτή αποτελείται από το ηλεκτρόδιο της ανόδου που συνδέεται με το προς διάβρωση δοκίμιο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς που είναι ο καλομέλανας και το ηλεκτρόδιο της καθόδου που συνδέεται με το δείγμα γραφίτη. Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι η διάταξη αυτή πρέπει να σχηματίζει ισόπλευρο τρίγωνο καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος διάβρωσης για να εξασφαλίζεται ομογενές πεδίο.

Το ένα πολύμετρο συνδέεται μεταξύ του δείγματος μας (άνοδος) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (καλομέλανας) και καταγράφεται συνεχώς το δυναμικό διάβρωσης για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα. Αντίστοιχα το δεύτερο πολύμετρο συνδέεται μεταξύ του δείγματος μας (άνοδος) και του γραφίτη (κάθοδος) για την συνεχή καταγραφή του ρεύματος διάβρωσης σε προκαθορισμένο χρόνο.

Για την ποτενσιοδυναμική πόλωση των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη διάταξη που ονομάζεται και γαλβανικό κελί



Εικόνα 3.2. Πειραματική διάταξη ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης.

Αυτή η διάταξη αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια. Το ένα είναι το ηλεκτρόδιο που θα αποτελέσει την άνοδο (δοκίμιο που πρόκειται να διαβρωθεί), το δεύτερο είναι η κάθοδος (χρησιμοποιείται για να επιταχύνει την διάβρωση) και το τρίτο είναι το ηλεκτρόδιο αναφοράς (ηλεκτρόδιο καλομέλινα με δυναμικό $-241,5\text{mV}$). Με την βοήθεια του ποτενσιοστάτη καταγράφουμε την διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην άνοδο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, καθώς και το ρεύμα που δημιουργείται λόγω διαφοράς δυναμικού ανάμεσα σε άνοδο και κάθοδο. Τα δεδομένα επεξεργάζονται από ειδικά προγράμματα (softcorr III) στον υπολογιστή και σχηματίζεται μια ποτενσιοδυναμική καμπύλη.

Κατά τις δοκιμές της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης πραγματοποιήθηκε σάρωση του δυναμικού σε εύρος από -250 mV μέχρι $+1200\text{ mV}$ από το ανοικτό δυναμικό διάβρωσης, και ο ρυθμός σάρωσης του δυναμικού ήταν $0,2\text{ mV/sec}$. Η επιφάνεια των δοκιμίων που βρισκόταν εκτεθειμένη ήταν 1cm^2 . Πριν την έναρξη της διαδικασίας ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης τα δοκίμια του κράματος ψευδαργύρου εμβαπτίστηκαν στο διαβρωτικό διάλυμα για 30 λεπτά, προκειμένου να ισορροπήσει το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης στο διάλυμα και να αποκτήσει μια σχετικά σταθερή τιμή.

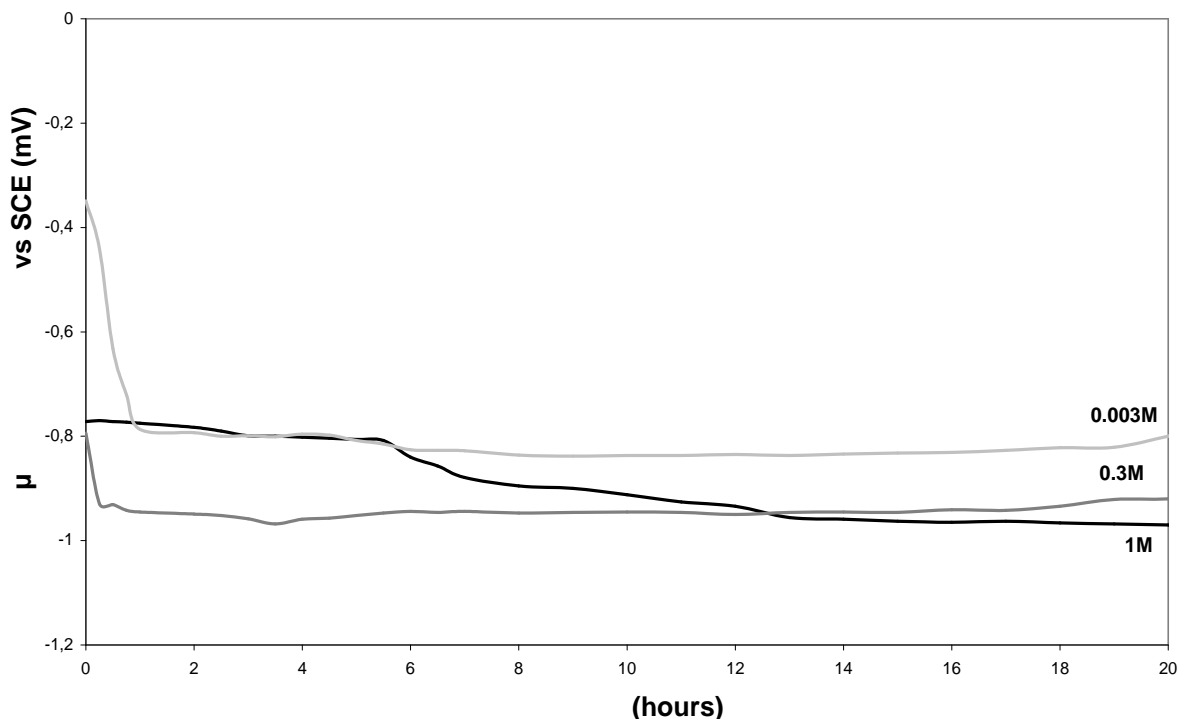
Τα προϊόντα διάβρωσης τακτοποιήθηκαν με την χρήση του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ D5000. Τέλος με την βοήθεια Μεταλλουργικού Μικροσκοπίου (MM) Zeiss και Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) Jeol 6100 που ήταν συνδεδεμένο με Μικροαναλυτή Στοιχείων (EDAX), μελετήθηκαν οι διαβρωμένες επιφάνειες των δοκιμών του κράματος. Η διαδικασία αυτή κρίθηκε αναγκαία προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τους μηχανισμούς διάβρωσης που έλαβαν χώρα κατά τα πειράματα διάβρωσης του κράματος .

Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι οι καμπύλες και τα πειραματικά δεδομένα που παρατίθενται ακολούθως αποτελούν τις μέσες τιμές 3 ανεξάρτητων πειραμάτων.

3.3. Αποτελέσματα και συζήτηση

3.3.1. Διαβρωτική συμπεριφορά του κράματος Zn-10Al-1.5Cu σε υδατικό διάλυμα NaCl διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Στην εικόνα 3.3 παρουσιάζονται οι καμπύλες του ανοιχτού δυναμικού διάβρωσης (O.C.P.) ως προς το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης του δοκιμίου του κράματος Zn-10Al-1.5Cu. Οι τρεις καμπύλες που παρατίθενται, αφορούν υδατικά διαλύματα χλωριούχου νατρίου διαφορετικών συγκεντρώσεων (1M, 0.3M και 0.003M) για σταθερό pH διαλύματος (5.5) .



Εικόνα 3.3: Ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης του κράματος Zn-10Al-1.5Cu ως προς το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα για διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl.

Όσον αφορά τη μορφή των καμπυλών του δυναμικού διάβρωσης και για τα τρία δοκίμια, αυτές έχουν παραπλήσιο σχήμα. Αρχικά παρατηρείται ελαφρά μεταβολή του δυναμικού διάβρωσης, λόγω του ότι υπάρχει έντονη κίνηση μεταξύ ηλεκτρονίων της ανόδου και ιόντων του ηλεκτρολύτη. Μετά από χρονικό διάστημα περίπου 6 ωρών η τιμή του δυναμικού διάβρωσης τείνει να σταθεροποιηθεί. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια μεταξύ των δοκιμίων και του ηλεκτρολύτη είναι πιθανόν να σχηματίζεται ένα στρώμα προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια των δοκιμίων, το οποίο αποτρέπει την περαιτέρω κίνηση ηλεκτρονίων - ιόντων.

Στην εικόνα 3.3 παρατηρείται ότι το δυναμικό διάβρωσης του δοκιμίου σε υδατικό διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης τοποθετείται σε αρνητικότερες

τιμές δυναμικού διάβρωσης συγκριτικά με τα αλλά δύο διαλύματα μικρότερης συγκέντρωσης. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην παρουσία περισσότερων χλωριόντων στο υδατικό διάλυμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση τα οποία και αυξάνουν των ρυθμό διάβρωσης του δοκιμίου.

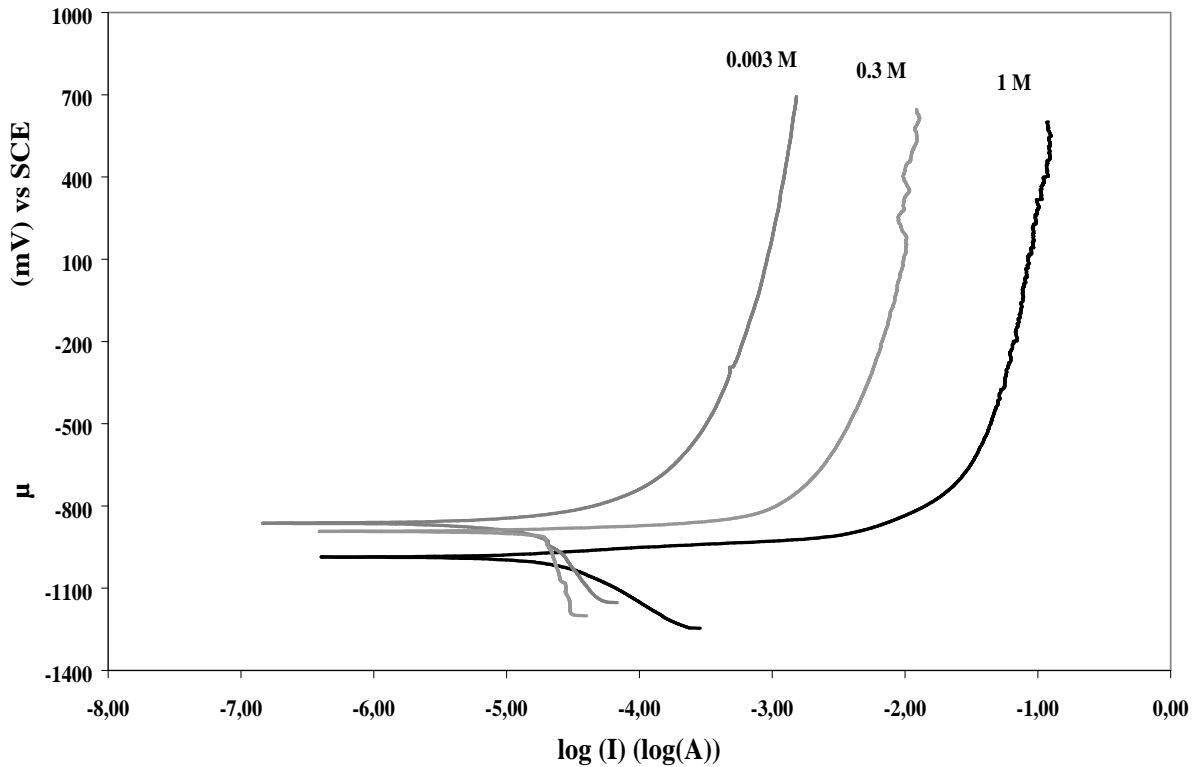
Για την αναλυτικότερη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης πραγματοποιήθηκε μελέτη της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης δοκιμίων του κράματος Zn-10Al-1.5Cu. Στην εικόνα 3.4, παρουσιάζονται οι ποτενσιοδυναμικές καμπύλες διάβρωσης ως προς ηλεκτρόδιο καλομέλινα (SCE) των δοκιμίων, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις των υδατικών διαλυμάτων και σε σταθερή θερμοκρασία 25 °C. Αναλύοντας τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης παρατηρείται εντονότερη διάβρωση στο δοκίμιο που βρίσκεται στο υδατικό διάλυμα 1M NaCl συγκριτικά με τα άλλα δοκίμια που βρίσκονται σε διαλύματα μικρότερης συγκέντρωσης. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να εξηγηθεί πιθανότητα λόγω του γεγονότος ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλύματος NaCl μπορεί να διαλύσει τοπικά ή γενικά ευκολότερα το προστατευτικό παθητικό στρώμα επί του κράματος ψευδαργύρου και συνεπώς να προκαλέσει μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης [10]. Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί στην ίδια εικόνα ότι το ρεύμα διάβρωσης αυξάνεται όταν μεταβάλλεται η συγκέντρωση του διαλύματος NaCl. Στις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης παρατηρείται ότι στην ανοδική περιοχή εμφανίζεται μικρο-βελλονοειδή διάβρωση. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται κυρίως στις καμπύλες που απευθύνονται στο υδατικό διάλυμα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις των χλωριόντων.

Σύμφωνα με την θεωρία του E. McCafferty, [14] τα χλωριόντα του διαβρωτικού διαλύματος προσροφούνται στο προστατευτικό στρώμα του οξειδίου του ψευδαργύρου που έχει σχηματισθεί στην επιφάνεια του κράματος ψευδαργύρου. Τα χλωριόντα εν συνεχεία διαχέονται μέχρι την διεπιφάνεια προστατευτικού στρώματος / κράματος ψευδαργύρου [15]. Οι επικρατέστερες θεωρίες συνηγορούν, ότι τα χλωριόντα διαχέονται μέσα από

εύκολες διόδους του προστατευτικού στρώματος όπως είναι τα όρια των κόκκων, οι συνεχείς πόροι κτλ. Ωστόσο, άλλοι ερευνητές [16,17] ισχυρίζονται ότι τα διαβρωτικά ιόντα κινούνται μέσα από ατομικές ελλείψεις οξυγόνου (solid-state diffusion) στο πλέγμα του προστατευτικού στρώματος ψευδαργύρου.

Σε συνέχεια του μηχανισμού του Mc Afferty ίσως ο επικρατέστερος, ο οποίος έχει αναπτυχθεί την τελευταία δεκαετία [18,19] υποθέτει, ότι τα χλωριόντα του διαβρωτικού διαλύματος διαχέονται μέσα από το προστατευτικό στρώμα του κράματος ψευδαργύρου και αντιδρούν με άλλα ιόντα στην διεπιφάνεια προστατευτικού στρώματος – κράματος ψευδαργύρου. Θεωρώντας ότι τα χλωριόντα διαχέονται μέσα από ατομικές ελλείψεις οξυγόνου στο πλέγμα του προστατευτικού στρώματος οξειδίου του ψευδαργύρου, πολύπλοκες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα [20]. Ο σχηματισμός μοριακού υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα την άσκηση υψηλών πιέσεων, που διαρρηγνύουν το προστατευτικό στρώμα σχηματίζοντας πόρους διάβρωσης.

Στην εικόνα 3.4 επίσης παρατηρείται ότι ο ρυθμός διάβρωσης του κράματος Zn-10Al-1.5Cu σχετίζεται άμεσα με την συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος. Γι' αυτό και το διάλυμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση διαβρώνει εντονότερα το δοκίμιο.

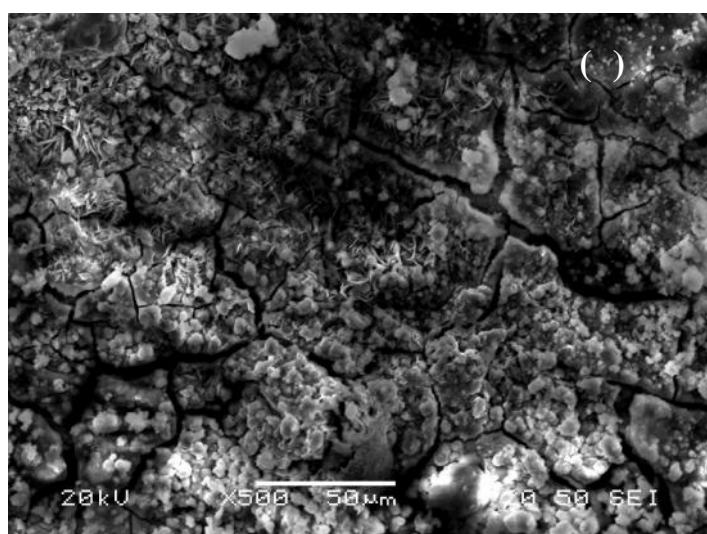


Εικόνα 3.4: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες διάβρωσης του κράματος Zn-10Al-1.5Cu σε διαλύματα τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl.

Είναι γνωστό, ότι η διάβρωση των υλικών πραγματοποιείται κυρίως με την διάχυση των ιόντων του διαβρωτικού μέσου (χλωριόντων κτλ.) μέσα από εύκολες διόδους (**easy paths**) όπως είναι τα όρια των κόκκων, καθώς και από επιφανειακές μικρο-ατέλειες. Τα όρια των κόκκων θεωρούνται εύκολοι δίοδοι (**easy paths**), κατά μήκος των οποίων κινούνται τα διαβρωτικά ιόντα του χλωρίου, από την επιφάνεια προς τις βαθύτερες στοιβάδες του κράματος ψευδαργύρου. Η μείωση του μεγέθους των κόκκων, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγαλύτερου αριθμού ορίων και υποορίων κόκκων. Το γεγονός αυτό φαίνεται από την αύξηση της κλίσης της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης, με αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού διάβρωσης ως προς καλομέλινα λόγω του σχηματισμού και της αύξησης του πάχους του στρώματος του οξειδίου του ψευδαργύρου. Ωστόσο, η αύξηση του επιβαλλόμενου πεδίου, σε συνδυασμό με την ύπαρξη των διαβρωτικών ιόντων του χλωρίου, οδηγούν στην καταστροφή του προστατευτικού στρώματος του ψευδαργύρου. Η τιμή της

τάσης για την οποία αυξάνεται απότομα η ένταση του ρεύματος, ορίζεται ως **δυναμικό διάσπασης του προστατευτικού στρώματος οξειδίου (breakdown potential)**. Τα κράματα ψευδαργύρου χαρακτηρίζονται έντονα από το φαινόμενο της αποψευδαργύρωσης σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Το φαινόμενο αυτό έχει την δυνατότητα να αφαιρεί άτομα ψευδαργύρου από την επιφάνεια του κράματος αφήνοντας μικροπόρους. Όσο ισχυρότερο είναι το διαβρωτικό μέσω τόσο πιο έντονο είναι και το φαινόμενο της αποψευδαργύρωσης. Στην δική μας περίπτωση οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση των χλωριόντων στο διάλυμα.

Το φαινόμενο της αποψευδαργύρωσης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ποσοστού του ψευδαργύρου στο κράμα και την αύξηση κυρίως του ποσοστού του αλουμινίου. Το αποτέλεσμα αυτό ταυτοποιήθηκε με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) καθώς και του μικροαναλυτή στοιχείων (EDAX). **(Εικόνα 3.5)**



(β)

Element	Weight%	Atomic%
O K	46.84	70.24
Al K	22.25	18.43
Zn K	30.90	11.34
Totals	100.00	

Εικόνα 3.5: (α) Διαβρωμένο δοκίμιο Zn-10Al-1.5Cu σε διάλυμα συγκέντρωσης 1M NaCl και θερμοκρασία 25°C από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (β) Πίνακας Ανάλυσης των στοιχείων.

Με βάση την παραπάνω εικόνα το ποσοστό του Al έχει σχεδόν διπλασιαστεί ενώ αντίθετα το ποσοστό του Zn έχει σχεδόν υποδιπλασιαστεί. Στην εικόνα 3.5 φαίνεται επιπλέον όλα τα είδη της διάβρωσης που λαμβάνουν χώρα σε αυτό το κράμα και για τις δεδομένες συνθήκες. Τα είδη της διάβρωσης που εμφανίζονται είναι : (α) η περικρυσταλλική διάβρωση (intergranular corrosion) που λαμβάνει χώρα περιμετρικά στα όρια των κόκκων. Η παρουσία ρωγμών οφείλεται στο γεγονός ότι το κράμα του Zn-10Al-1.5Cu χάνει την συνεκτική του ικανότητα. Στην περικρυσταλλική διάβρωση αν και η απώλεια υλικού είναι σχετικά μικρή, οι κρύσταλλοι χάνουν τη συνοχή τους με αποτέλεσμα την επιφανειακή αποσάθρωση του υλικού. Η ερμηνεία του φαινομένου στηρίζεται στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων, με αποτέλεσμα τα όρια των κόκκων να καθίστανται ανοδικά (διάλυση), ενώ το εσωτερικό των κόκκων να είναι καθοδικό. Τα γαλβανικά στοιχεία δημιουργούνται εξαιτίας διάφορων φάσεων που κατακρημνίζονται στα όρια των κόκκων . Οι φάσεις που κατακρημνίζονται έχουν διαφορετικό δυναμικό διάβρωσης με αποτέλεσμα την επιλεκτική διάβρωση αυτών. Η φάση $CuZn_4$ κατακρημνίζεται στα όρια των κόκκων και δημιουργεί τοπικά μικρο-γαλβανικά στοιχεία. Συνεπώς η ένωση αυτή εμφανίζει ανοδικότερη συμπεριφορά από την μητρική φάση και συντελεί στην έντονη τοπική διάβρωση του δοκιμίου.

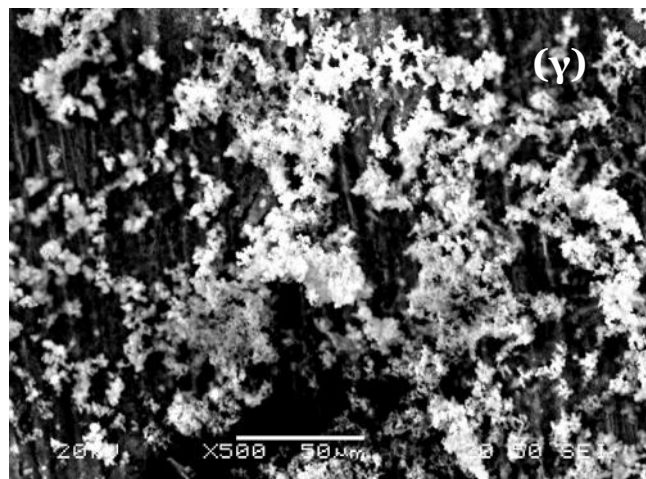
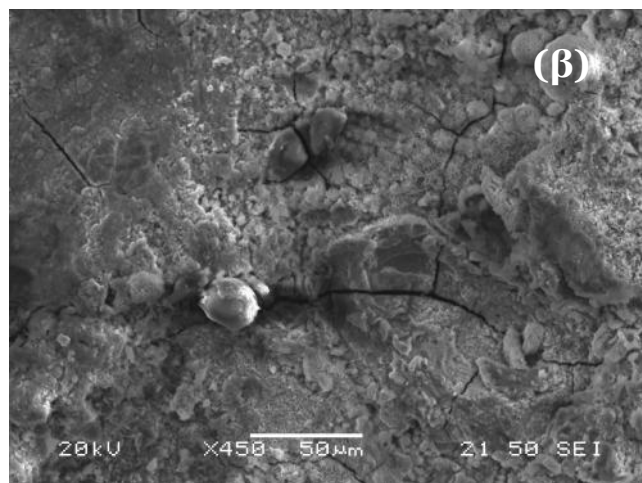
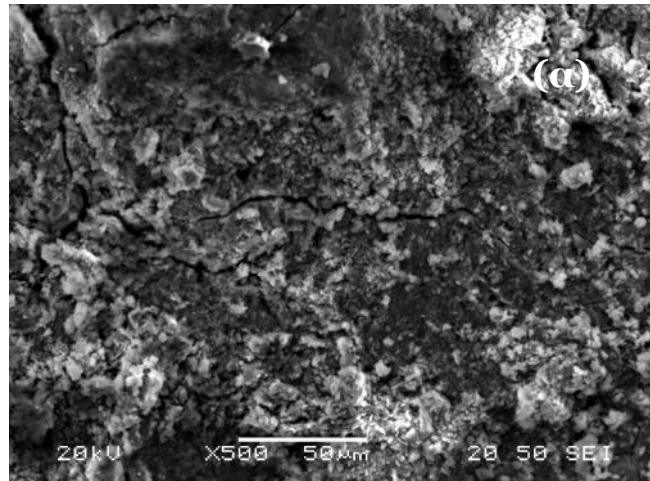
Η χημική σύνθεση του κράματος, οι συνθήκες χύτευσης και οι θερμικές κατεργασίες (ανόπτηση) είναι οι κρίσιμοι παράγοντες για την αντιμετώπιση αυτής της μορφής διάβρωσης στα κράματα. (β) την τοπική διάβρωση (localized corrosion) όταν η προσβολή είναι εντοπισμένη σε ορισμένες περιοχές της επιφάνειας δηλαδή υπάρχουν διαφορετικές ταχύτητες διάβρωσης στην επιφάνεια. Η βελονοειδής διάβρωση είναι μια μορφή διάβρωσης που έχουμε τον σχηματισμό βελόνων (Pits) . Η βελονοειδής διάβρωση δημιουργείται από τα διαβρωτικά ιόντα (halide ions) στην περίπτωση μας τα διαβρωτικά ιόντα είναι τα χλωρίδια του διαλύματος . Ο σχηματισμός αυτού του είδους της διάβρωσης γίνεται ως εξής: αρχικά απορροφώνται χλωρίδια στην επιφάνεια του κράματος και συγκεκριμένα στο προστατευτικό οξειδίο του ψευδαργύρου. Στη συνέχεια πραγματοποιείται

χημική αντίδραση των χλωριόντων με τα ιόντα του ψευδαργύρου και σχηματίζεται το σύμπλοκο $Zn(OH)Cl_2$. Τέλος απομακρύνονται τα προϊόντα σχηματισμού της παραπάνω αντίδρασης και σχηματίζεται το προστατευτικό οξείδιο. Το οξείδιο αυτό αδυνατεί να προστατεύσει το υλικό και τελικά σχηματίζει μια μικρή οπή στην επιφάνεια του κράματός μας.

Στην εικόνα 3.6α μπορεί κανείς να διακρίνει ότι η διάβρωση του κράματος σε διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης (1M) εμφανίζει έντονες ρωγματώσεις στην επιφάνεια του σχηματισμένου οξειδίου. Οι ρωγμές αυτές οφείλονται πιθανότατα στην παρουσία μηχανικών τάσεων που ξεπερνούν την μέγιστη αντοχή του υλικού (UTS). Στην επιφανειακή μεταλλογραφία της εικόνας 3.6β διακρίνονται και εκεί ρωγματώσεις αλλά σε λιγότερο βαθμό λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης του διαβρωτικού περιβάλλοντος (0.3M). Αντίθετα στην εικόνα 3.6γ αυτό που διακρίνεται είναι μόνο το σχηματισμένο οξείδιο της επιφάνειας χωρίς την παρουσία ρωγμών. Η συγκέντρωση του διαβρωτικού αυτού διαλύματος είναι αισθητά μικρότερη (0.003M) γεγονός που εξηγεί την μη εμφάνιση ρωγμών στην επιφάνεια του οξειδίου.

Από την μορφολογία των διαβρωμένων επιφανειών (έντονος σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης), της δενδριτικές ρωγμές καθώς και από την μορφολογία των ποτενσιοδυναμικών διαγραμμάτων θα μπορούσε να λεχθεί, ότι ο κύριος μηχανισμός διάβρωσης είναι αυτός της διάλυσης και εναπόθεσης (dissolution-precipitation corrosion mechanism) των προϊόντων διάβρωσης.

Για την ταυτοποίηση των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των δοκιμίων του κράματος Zn-10Al-1.5Cu πραγματοποιήθηκαν σημειακές χημικές αναλύσεις με την βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης και του Μικροαναλυτή στοιχείων (EDAX) τα οποία παρατίθενται στον επόμενο πίνακα της εικόνας 3.7.



Εικόνα 3.6: Επιφανειακή μεταλλογραφία διαβρωμένων δοκιμίων κράματος Zn-10Al-1.5Cu (α) διάλυμα 1M NaCl (β) διάλυμα 0.3M NaCl και (γ) διάλυμα 0.003M NaCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($T = 25^{\circ}\text{C}$).

Στοιχείο	%κ.β.
O K	69.00
Al K	2.87
Zn K	28.13
Totals	100.00

(α) 1M NaCl

Στοιχείο	%κ.β.
O K	40.65
Al K	2.30
Zn K	55.83
Totals	100.00

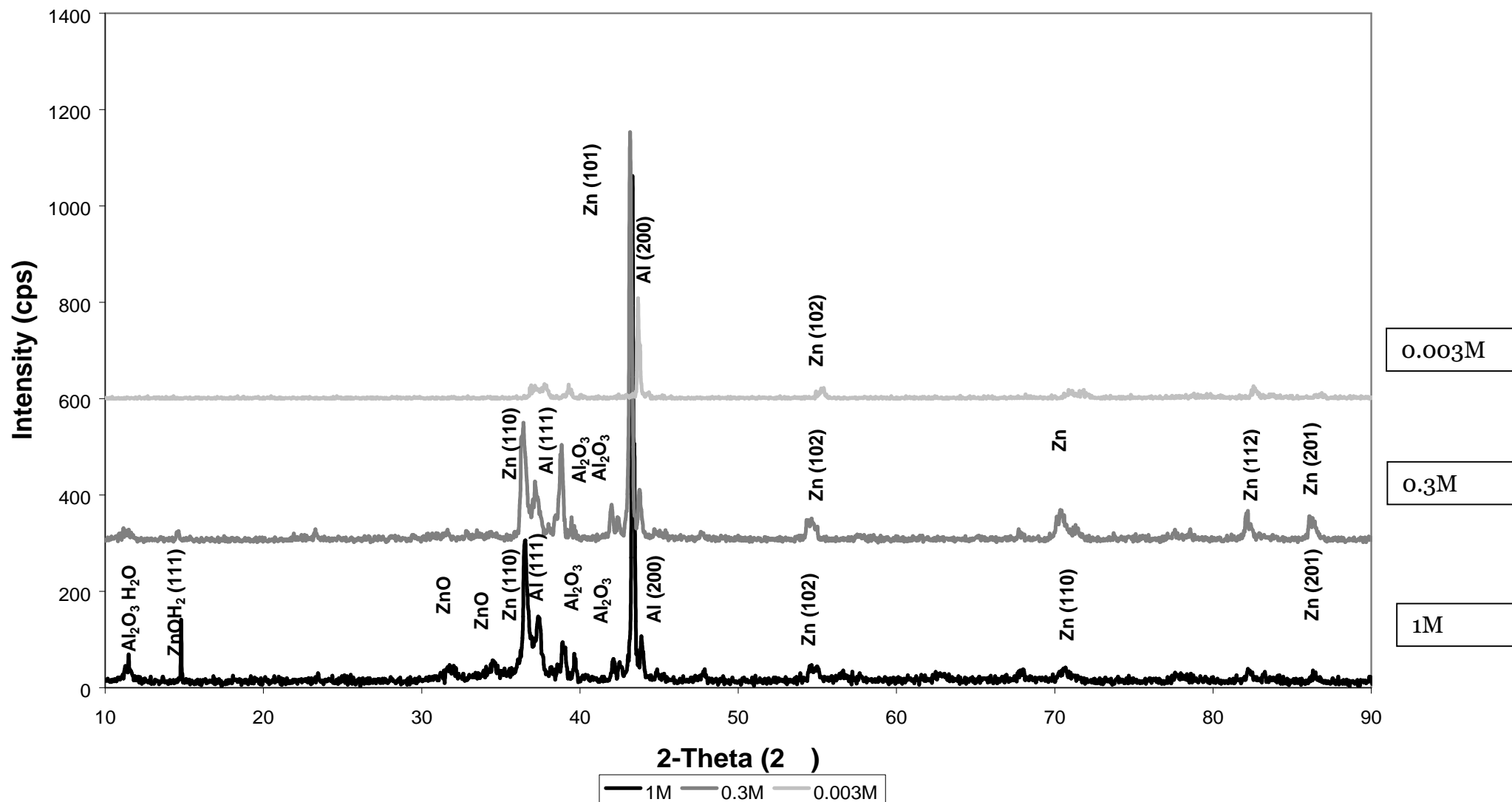
(β) 0.3M NaCl

Στοιχείο	%κ.β.
O K	35.27
Al K	3.31
Zn K	69.55
Totals	100.00

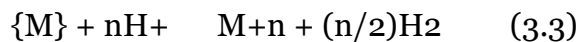
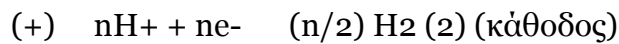
(γ) 0.003M NaCl

Εικόνα 3.7 : Πίνακες σημειακών αναλύσεων των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια των δοκιμίων του κράματος Zn-10Al-1.5Cu (α)1M διάλυμα NaCl (β)0.3M διάλυμα NaCl (γ) 0.003M NaCl .

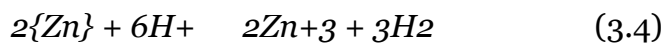
Στην εικόνα 3.7 παρουσιάζονται πίνακες σημειακών αναλύσεων των προϊόντων διάβρωσης. Σε αυτούς τους πίνακες παρατηρείται αύξηση του ποσοστού του ψευδαργύρου όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαβρωτικού διαλύματος. Σημαντικό ρόλο στη παραπάνω παρατήρηση διαδραματίζει και το φαινόμενο της αποψευδαργύρωσης το οποίο εμφανίζεται εντονότερο σε διαβρωτικά περιβάλλοντα μεγάλων συγκεντρώσεων(1M).



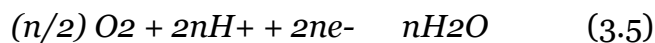
Εικόνα 3.8 : Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X από την ποτενοδυναμικά διαβρωμένη επιφάνεια του κράματος Zn-10Al-1.5Cu για συγκεντρώσεις διαλυμάτων 1M, 0.3M και 0.003M NaCl αντίστοιχα για σταθερή θερμοκρασία 25°C.



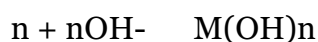
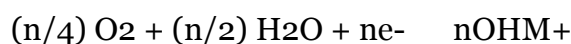
Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση (3.3) θα μπορούσε να δοθεί η αντίδραση διάβρωσης του ψευδαργύρου :



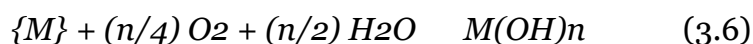
Δύο άτομα ψευδαργύρου δίνουν τα τρία ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στοιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) και μετατρέπονται σε ιόντα Zn^{2+} . Τα ιόντα υδρογόνου H^+ , προσλαμβάνουν τα έξι ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται και σχηματίζουν τρία άτομα υδρογόνου. Αν το διάλυμα περιέχει διαλυμένο οξυγόνο, ναι μεν η ανοδική αντίδραση παραμένει η ίδια, αλλά η καθοδική αντίδραση μετασχηματίζεται ως ακολούθως:



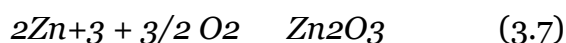
Τέλος στην περίπτωση που το διάλυμα είναι ουδέτερο ($\text{pH}=7$) τότε η διαδικασία της διάβρωσης του μετάλλου θα αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια:

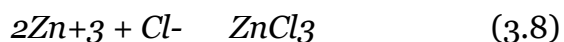


Η συνολική αντίδραση θα δίνεται από το άθροισμα των τριών επιμέρους αντιδράσεων που την απαρτίζουν :



Ωστόσο, η ύπαρξη διαλυτοποιημένου οξυγόνου και ιόντων χλωρίου στο διαβρωτικό διάλυμα, οδηγεί στην πραγματοποίηση των ακόλουθων αντιδράσεων:



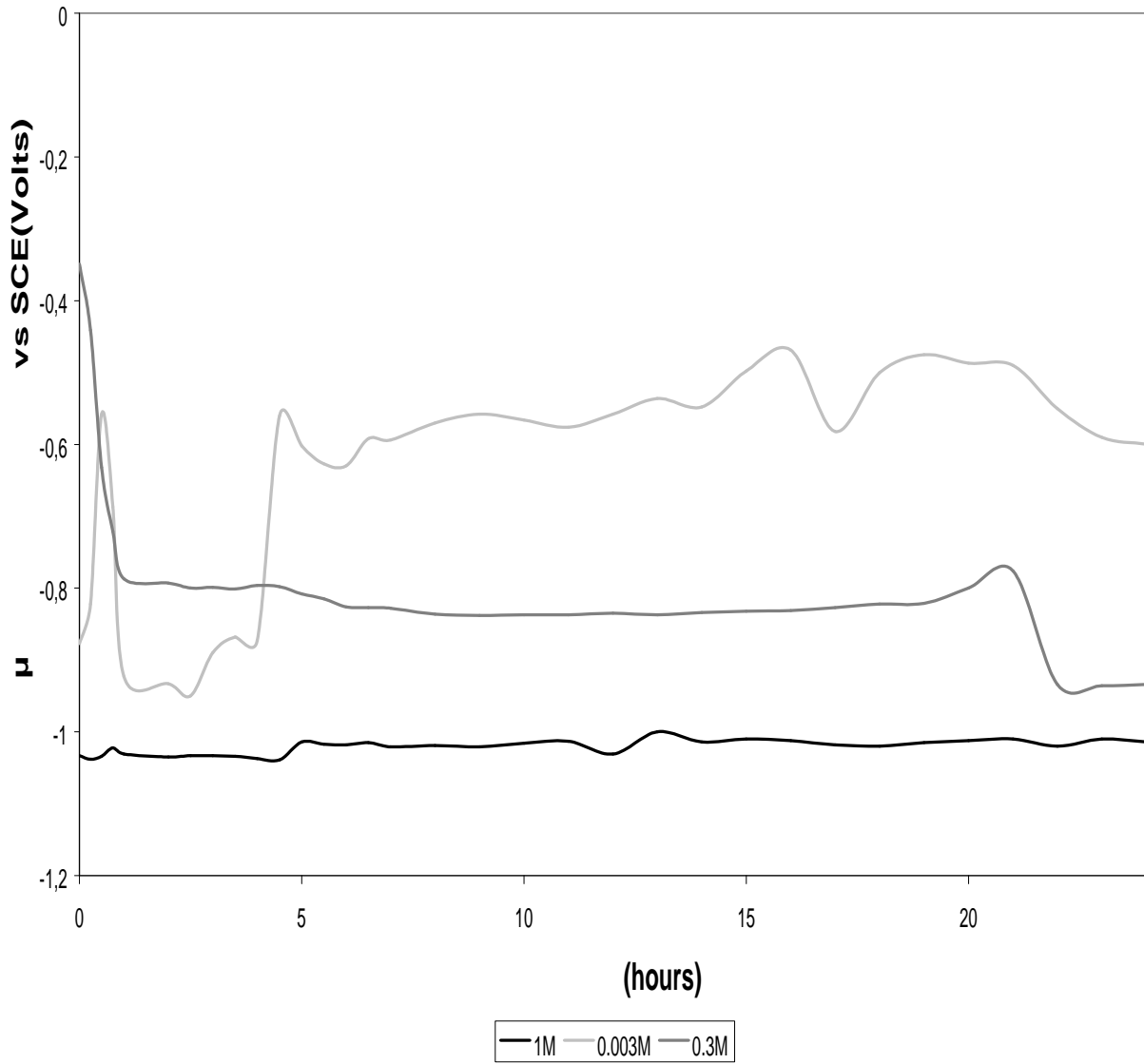


Άρα, ο σχηματισμός των προϊόντων διάβρωσης στη επιφάνεια του κράματος αλουμινίου καθορίζεται από των συνδυασμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (3.6), (3.7) και (3.8).

3.3.2. Διαβρωτική συμπεριφορά του κράματος Zn-10Al-1.5Cu σε υδατικό διάλυμα NaCl με σταθερή συγκέντρωση και μεταβαλλόμενη θερμοκρασία διαλύματος .

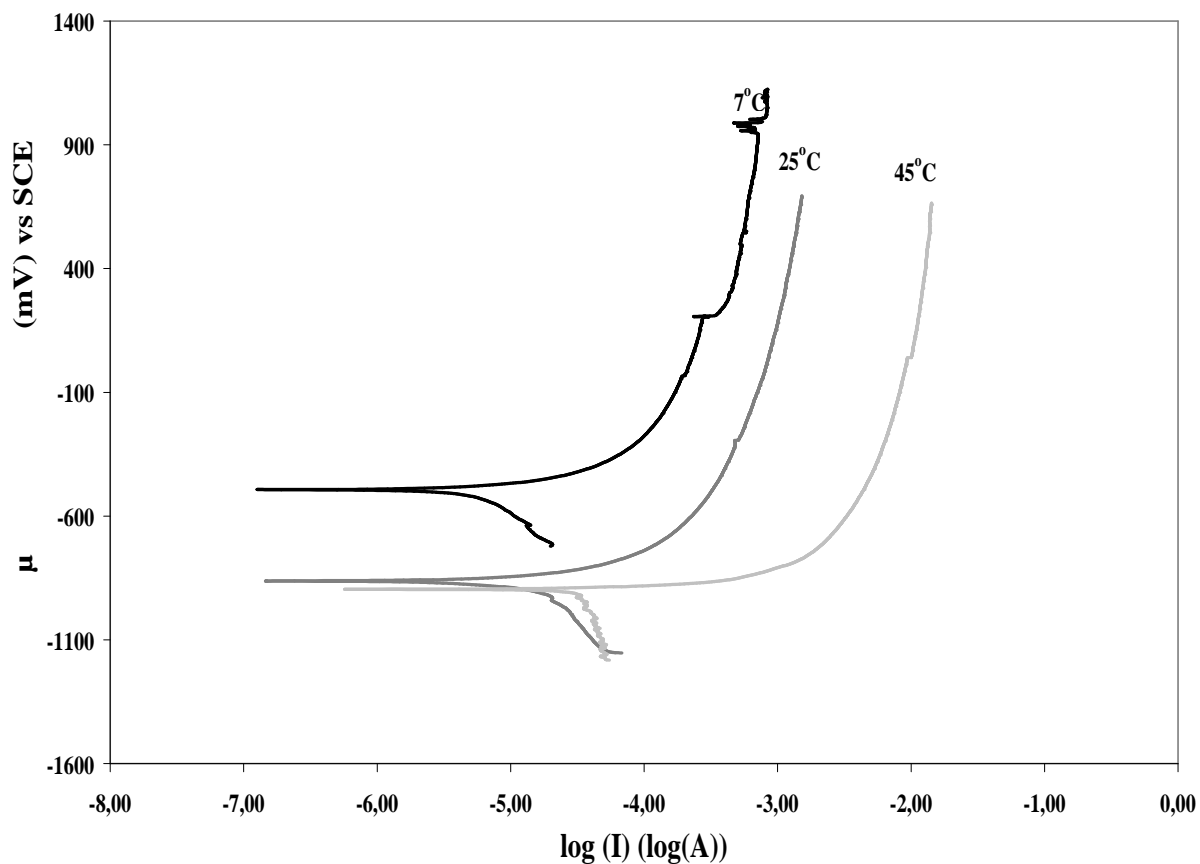
Στην εικόνα 3.9 παρουσιάζονται οι καμπύλες του ανοιχτού δυναμικού διάβρωσης (O.C.P.) ως προς το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα σε συνάρτηση με το χρόνο εμβάπτισης του δοκιμίου του κράματος Zn-10Al-1.5Cu. Οι τρεις καμπύλες αναφέρονται σε θερμοκρασία διαλύματος NaCl 45°C σταθερού pH (5.5) .

Zn-10Al-1.5Cu- T=45°C -pH=5.5



Εικόνα 3.9: Καμπύλες ανοιχτού δυναμικού διάβρωσης του κράματος Zn-10Al-1.5Cu για θερμοκρασία 45°C και συγκεντρώσεις διαλυμάτων 1M, 0.3M και 0.003M NaCl

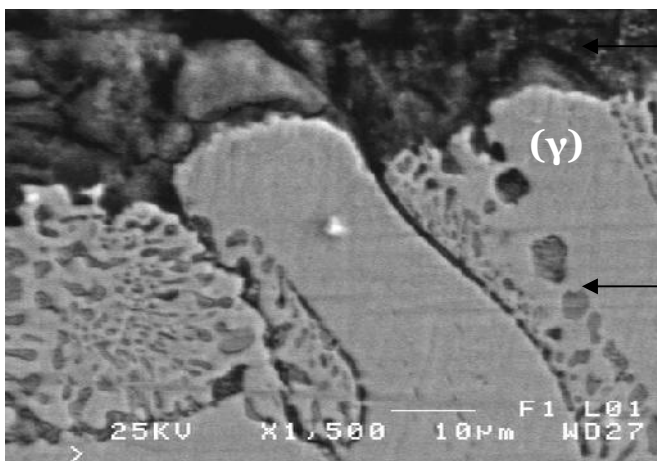
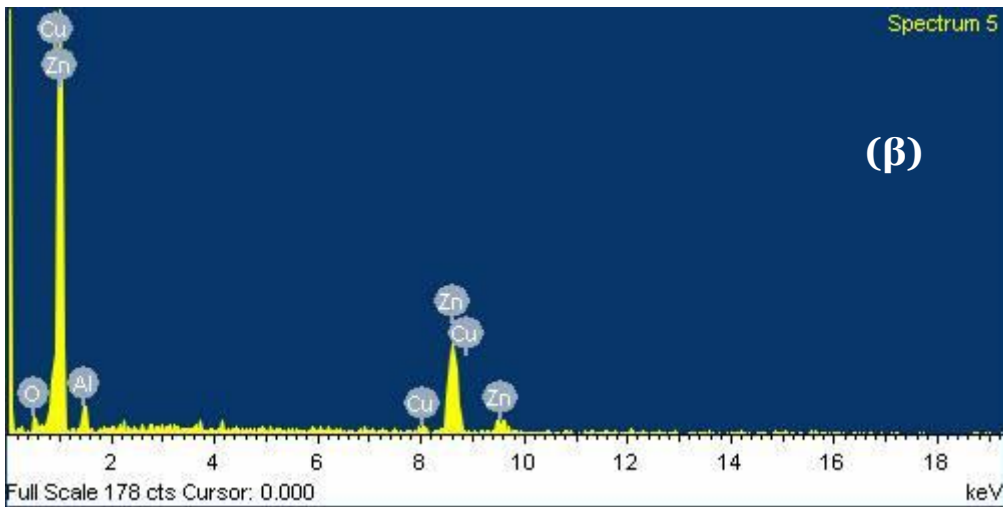
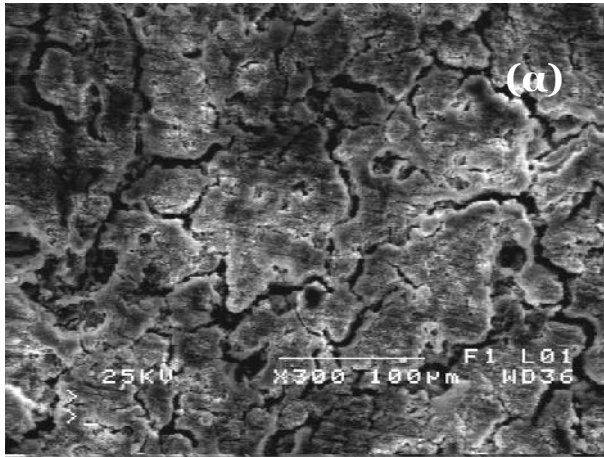
Το πείραμα ελεύθερης διάβρωσης πραγματοποιήθηκε και για τις θερμοκρασίες των 25° C και 7° C αλλά ενδεικτικά παρατίθεται η συμπεριφορά των δοκιμίων στους 45° C. Η συμπεριφορά των δοκιμίων και για τις τρεις θερμοκρασίες εμφάνισαν την ίδια τάση ως προς το φαινόμενο της διάβρωσης. Ακολούθως αποφασίστηκε να μελετηθεί η συμπεριφορά των δοκιμίων υπό ποτενσιοδυναμική διάβρωση για τις παραπάνω θερμοκρασίες. Σύμφωνα με το παραπάνω το δοκίμιο που βρίσκεται σε διαβρωτικό περιβάλλον μικρότερης συγκέντρωσης (0.003M) διαβρώνεται περισσότερο συγκριτικά με το δοκίμιο που διαβρώνεται σε διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην υψηλή θερμοκρασία που επηρεάζει της συνθήκες διάβρωσης. Η παραπάνω συμπεριφορά πιθανότατα να οφείλεται σε δύο βασικούς λόγους : (α) στην μεταβολή της κινητικότητας των χλωριόντων του διαλύματος και (β) στην καταστροφή του επιφανειακού οξειδίου που έχει σχηματιστεί.



Εικόνα 3.10 : Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες διάβρωσης του κράματος Zn-10Al-1.5Cu σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.3M NaCl και θερμοκρασίας 7 °C, 25 °C και 45 °C.

Στην εικόνα 3.10 παρατίθενται οι καμπύλες ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης σε υδατικό διάλυμα NaCl υπό διαφορετικές θερμοκρασίες διαλύματος. Σύμφωνα με την παραπάνω εικόνα το δοκίμιο που διαβρώνεται σε διάλυμα θερμοκρασίας 7 °C έχει θετικότερο δυναμικό διάβρωσης σε σχέση με τις άλλες δυο θερμοκρασίες των 25 °C και 45 °C [11]. Αντίθετα οι καμπύλες διάβρωσης δείχνουν καθαρά ότι το ρεύμα διάβρωσης των δοκιμίων είναι μεγαλύτερο για τα δοκίμια που διαβρώνονται σε θερμοκρασία 45°C και μικρότερο σε θερμοκρασία 7°C. Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το δοκίμιο που διαβρώνεται σε θερμοκρασία διαλύματος 45°C έχει ηλεκτροαρνητικότερο δυναμικό διάβρωσης και μεγαλύτερο ρεύμα διάβρωσης. Αυτό το γεγονός πιθανότατα μπορεί να εξηγηθεί με την

ισχυρότερη πρόσφυση και σε συνδυασμό με τα ιόντα χλωρίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του δοκιμίου στην παραπάνω θερμοκρασία. Συνεπώς, η μεγαλύτερη αλληλεπίδραση των χλωριόντων με την στερεή φάση οδηγεί στην μεγαλύτερη διάβρωση της μητρικής φάσης του μετάλλου. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο ότι τα χλωριόντα του διαλύματος έχουν μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης και σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία διαπερνά το οξείδιο της επιφάνειας.



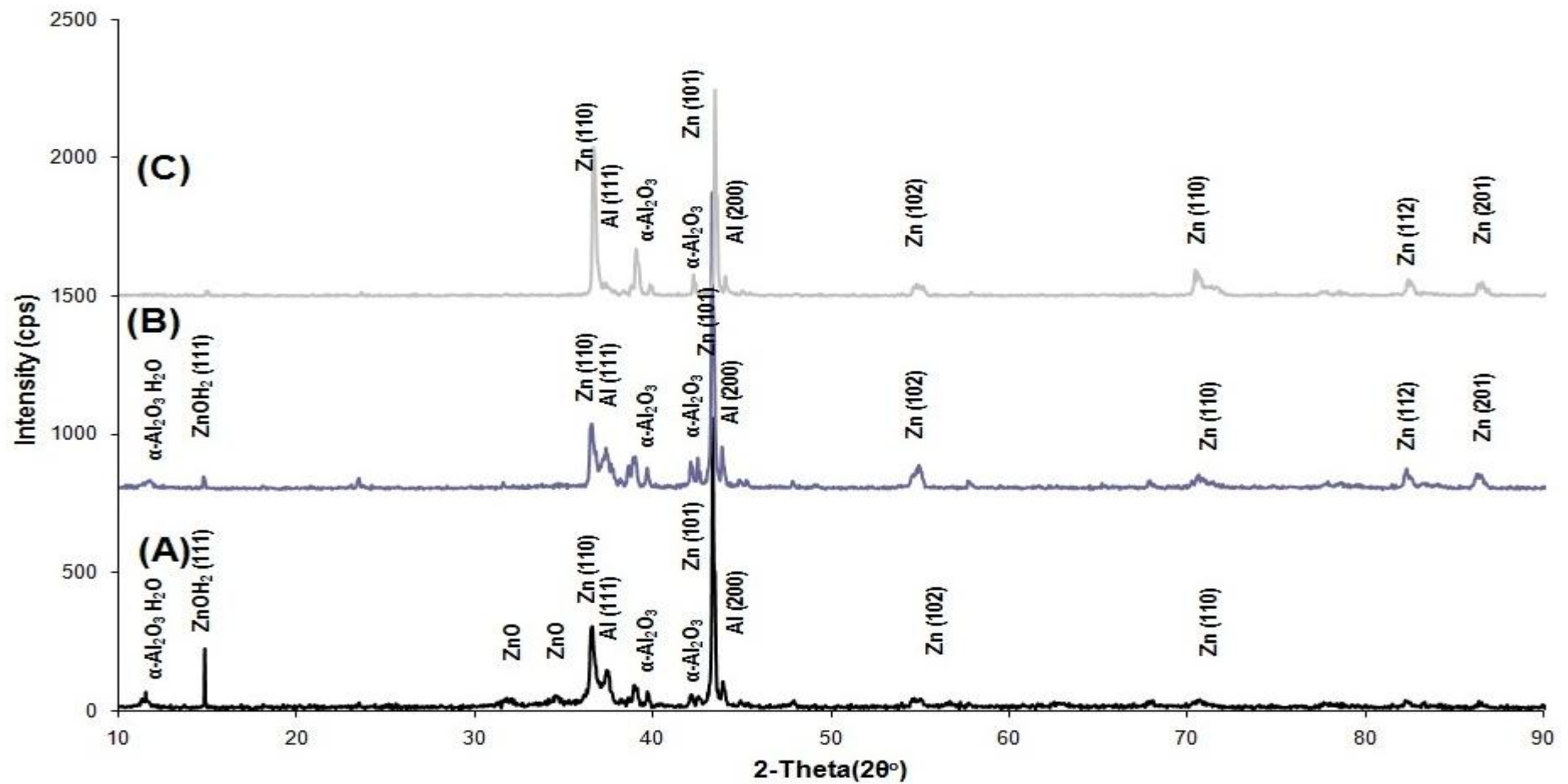
**Προϊόν
Διάβρωσης**

Κράμα

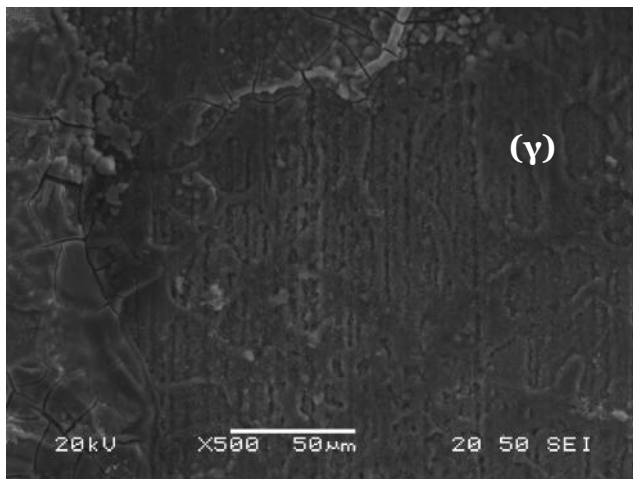
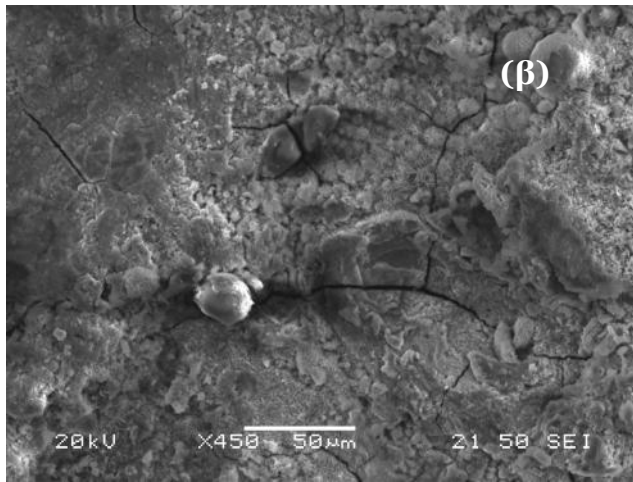
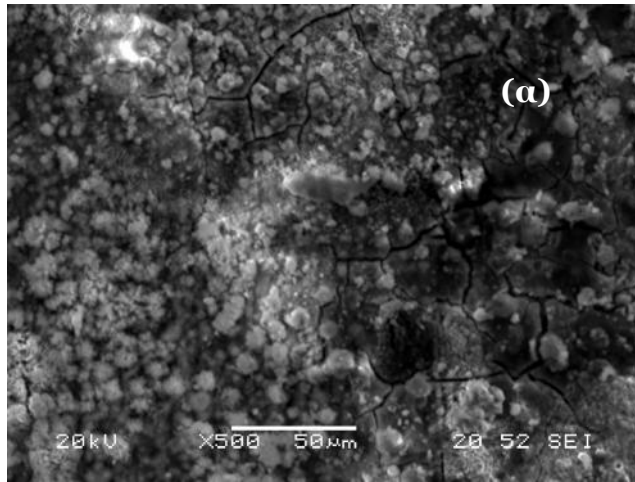
Εικόνα 3.11: (α) Δομή ποτενσιodynamικά διαβρωμένης επιφάνειας κράματος Zn-10Al-1.5Cu σε 0.3M NaCl σε 25°C θερμοκρασία, (β) Μικροανάλυση στοιχείων της (α), και (γ) Εγκάρσια τομή του διαβρωμένου δοκιμίου.

Στην Εικόνα 3.11 (α) παρατηρείται το δοκίμιο να διαβρώνεται κυρίως περικρυσταλλικά και δημιουργούνται αρκετές ρωγμές στα όρια των κόκκων. Στο ίδιο σημείο της εικόνα αυτή πραγματοποιήθηκε ανάλυση με την χρήση του μικροναλυτή στοιχείων και παρατηρήθηκε απώλεια του ποσοστού του Zn στη επιφάνεια του δοκιμίου συγκριτικά με το αρχικό μας κράμα(εικόνα 3.11β). Βρέθηκε λοιπόν ότι το περιεχόμενο των στοιχείων ήταν 11%w.t Zn, 24%w.t Al, 3% w.t Cu and 60%w.t O. Η έντονη απώλεια του Zn στην επιφάνεια του δοκιμίου πιθανότατα να οφείλεται στο φαινόμενο της αποψευδαργύρωσης το ποίο εξηγήθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο [13]. Στην εικόνα 3.11 γ παρατηρείται ότι η ρωγμή ξεκινάει από την επιφάνεια του προϊόντος διάβρωσης (Zn και $ZnCl_2$) και συνεχίζει περικρυσταλλικά στα όρια των κόκκων των επιφανειακών στοιβάδων του κράματος Zn-10Al-1.5Cu .Αυτού του είδους η περικρυσταλλική διάβρωση πιστεύεται ότι επιδρά έντονα λόγω της παρουσίας των κατακρημνισμάτων γύρω από τους κόκκους.

Τα διαγράμματα των ακτίνων-X της εικόνας 3.12 του διαβρωμένου κράματος Zn-10Al-1.5Cu σε διαφορετικές θερμοκρασίες διαλυμάτων εμφάνισαν δύο διαφορετικά οξείδια, το στερεό διάλυμα του Zn (43°) και την μετασταθή φάση του Al ($43,5^\circ$). Σε αυτά τα ακτινοδιαγράμματα είναι εμφανή τα οξείδια του αλουμινίου (Al_2O_3) και του ψευδαργύρου (ZnO). Ειδικότερα σε θερμοκρασίες των $45^\circ C$ και $25^\circ C$ εμφανίστηκε και το $ZnOH_2$ του οποίου η εμφάνιση δικαιολογείται ειδικά για τους $45^\circ C$ με βάση το διάγραμμα Pourbaix. Οι κορυφές που αντιπροσωπεύουν την ύπαρξη του οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3) συγκριτικά με αυτές του οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) είναι υψηλότερες και αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο φαινόμενο της αποψευδαργύρωσης που παρατηρήθηκε.



Εικόνα 3.12 : Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X από την ποτενσιοδυναμικά διαβρωμένη επιφάνεια του κράματος Zn-10Al-1.5Cu για θερμοκρασίες διαλύματος (α) 45° C, (β) 25° C και (γ) 7° C NaCl και συγκέντρωση διαλύματος 0.3M .



Εικόνα 3.13: Μικροδομή επιφάνειας διαβρωμένου κράματος Zn-10Al-1.5Cu από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωση για συγκέντρωση διαλύματος 0.3M NaCl και θερμοκρασίες (α) 7° C, (β) 25°C και (γ) 45° C.

Στην εικόνα 3.13 εμφανίζεται η μικροδομή της επιφάνειας των δοκιμίων μετά την ποτενοσιοδυναμική διάβρωση για θερμοκρασίες των 7° C , 25° C και 45° C. Με μια πρώτη παρατήρηση διακρίνεται η διαφορά στην επιφάνεια των δοκιμίων. Ειδικότερα στην περίπτωση των 45° C εμφανίζεται ένα ενιαίο στρώμα οξειδίου που αποτελείται από οξείδιο του ψευδαργύρου αλλά και οξείδιο του αλουμινίου. Για την πιστοποίηση αυτού πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις με την βοήθεια του μικροαναλυτή στοιχείων (EDAX) οι οποίες παρατίθενται ακολούθως. Η εμφάνιση των ρωγμών σε όλες τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων όφειλεται στην ανάπτυξη υψηλών τάσεων που ξεπερνούν το όριο διαρροής.

45°C

Element	Weight %	Atomic %	Compound	Formula
Al K	13.23	15.98	25.00	Al ₂ O ₃
Zn K	60.25	30.03	75.00	ZnO
O	26.51	53.99		
Totals	100.00			

25°C

Element	Weight%	Atomic%
O K	30.27	59.66
Al K	8.75	8.7
Zn K	60.99	31.63
Totals	100.00	

7°C

Element	Weight %	Atomic %	Compound	Formula
Al K	21.8	23.45	9.35	Al ₂ O ₃
Zn K	62.6	41.83	56.94	ZnO
O	15.60	34.71		
Totals	100.00			

3.4 Συμπεράσματα

1. Με την αύξηση της θερμοκρασίας του υδατικού λουτρού NaCl παρατηρείται αύξηση και του ρυθμού διάβρωσης του κράματος Zn-10Al-1.5Cu, λόγω της αύξησης της κινητική της αντίδρασης που πραγματοποιείται στην διεπιφάνεια του υλικού.
2. Αντίστοιχα όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος αυξάνεται επίσης και ο ρυθμός διάβρωσης λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης χλωριόντων στο διάλυμα.
3. Η ύπαρξη του οξειδίου του ψευδαργύρου καθώς και της αλούμινας εμφανίζεται έντονα στις 'ακραίες' συνθήκες θερμοκρασίας αλλά και συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος.
4. Η επιβεβαίωση των παραπάνω οξειδίων πραγματοποιήθηκε με την χρήση ακτίνων-X και Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Ειδικότερα με την χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης υπήρξε η δυνατότητα να διακριθούν και οι διαφορετικές δομές των παραπάνω οξειδίων. Συγκεκριμένα το οξείδιο του ψευδαργύρου εμφανίζεται με την μορφή 'βελόνων'.
5. Η περικρυσταλλική διάβρωση που εμφανίζεται κατά την διάρκεια των πειραμάτων διάβρωσης πιστοποιείται και με την κάθετη τομή όπου και διακρίνεται το βάθος διείσδυσης του φαινομένου αυτού.
6. Δεν παρατηρήθηκαν περιοχές παθητικοποίησης στις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες διάβρωσης. Αντιθέτως, παρατηρήθηκε διάβρωση του κράματος καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων, κυρίως με την μορφή βελονοειδούς διάβρωσης.
7. μ μ μ :
- μ μ .

3.5 Αναφορές.

- [1]. I. I. Novikov, Mater. Sci. For., Vol 170-172, ed. T.G. Langdon, pp 3-12
- [2]. H. Mitsuji, K. Eiichiro, M. Matsuo, J. Mater. Soc. Japan, 41 (1977) 481
- [3]. J. Elizalde-Torres, E.P. Zironi, G. Torres-Villasenor, L.S. Cota, L.Banos, J. Rickards, J.M. Saniger, Mater. Lett. , 26(1996) 41
- [4]. Swapan Kumas Das, Dipak Kumas Bhattacharya, Eng. Fail. Anal., 10 (2003) 639
- [5]. C.N. Panagopoulos, V.D. Papachristos, Am. El Amoush, Surf. & Coat. Techn., 89 (1997) 151
- [6]. R. Guerrero, M.H. Farias, L. Cota-Araiza, Appl.Surf. Sci., 195 (2002) p.137.
- [7]. F. Rosalbino, E. Angelini, D. Maccio, A. Saccone, S. Delfino, Electrochim. Acta, 52(2007) p.7107.
- [8]. A.K. Yildiz, M. Kaplan, Bull. Mater. Sci., 27 (2004) p.341.
- [9] Wislei Riuper Osorio, Celia Marina Freire, Amauri Garcia, J. of Alloys Comp., 397 (2005), 179
- [10]. E.E. Abd el Aal, Corr. Sci., 46 (2000) p.37
- [11]. V. Ashworth, D. Fairhust, Corr. Sci., 15(1975) p.669
- [12]. M.M Ahmed, Portug Elect. Act., 24 (2006) p.1.
- [13]. M.M. Kuperman, H.E. Troiani, App. Surf. Sci., 148 (1999) p.56
- [14]. E. McCafferty, Corros. Sci 37 (1995) 481-492
- [15]. V.A. Marichev, Electrochim. Acta 53 (2008) 6304–6316
- [16]. Metals Handbook 9th Edition, Corrosion, Vol 13, ASM, USA, 1979, p.67-68
- [17]. Metals Handbook 9th Edition, Corrosion, Vol 13, ASM, USA, 1979, p.112-113
- [18]. E. McCafferty, Corros. Sci 45 (2003) 1421-1438
- [19]. E. McCafferty, Corros. Sci 37 (1995) 481-492
- [20]. C.B. Bargeron, R.C. Benson, J. Electrochem. Soc. 127 (1995) 2528-2530