



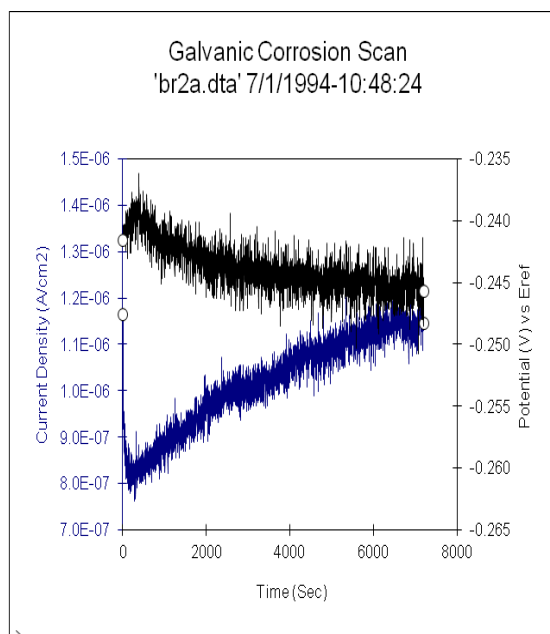
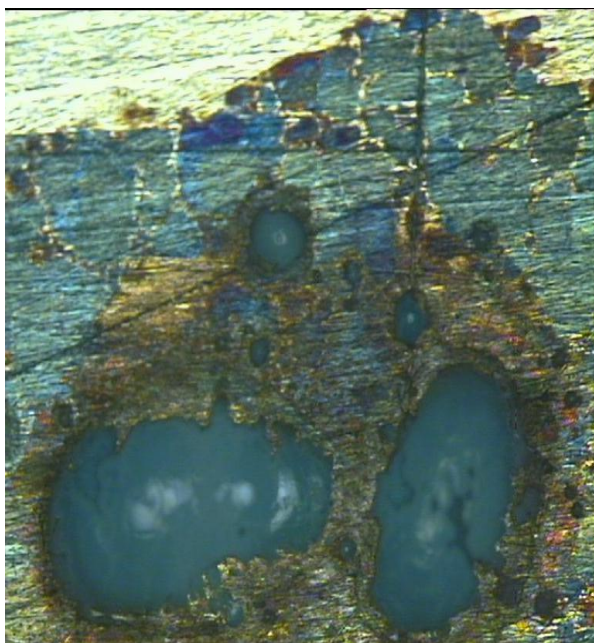
**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Τομέας Επιστήμης Και Τεχνικής των Υλικών
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Παναγιώτα Βασιλείου**

Διπλωματική Εργασία

***Μελέτη Γαλβανικής Διάβρωσης Αργύρου-Ορείχαλκου
και Προστασία με Ψευδάργυρο***

Βούρος Κωνσταντίνος



Δεκέμβριος 2011

.
. *Ο σκοπός μας είναι να εξελισσόμαστε συνειδητά και σκόπιμα*
. *προς μια πιο σοφή, πιο απελευθερωμένη και πιο φωτεινή κατάσταση*
. *ύπαρξης, να επιστρέψουμε στην Εδέμ , να συμφιλιωθούμε με το φίδι*
. *και να στήσουμε τους υπολογιστές μας ανάμεσα σε άγριες μηλιές.*

. *Κατά βάθος , όλοι ξέρουμε μάλλον ότι το πραγματικό μας έργο*
. *είναι κάποια μορφή μυστικιστικής εξέλιξης, μια συνένωση με την*
. *θεότητα, με την αγάπη. Όμως καταπιέζουμε δραστικά αυτή την ιδέα*
. *γιατί αν τη δεχτούμε θα πρέπει να αναγνωρίσουμε ότι οι πολιτικές μας*
. *παλινδρομήσεις, τα θρησκευτικά μας δόγματα, οι κοινωνικές μας*
. *φιλοδοξίες και τα οικονομικά μας τερτίπια δεν είναι απλώς*
. *αντιπαραγωγικά αλλά ασήμαντα. Η αποστολή μας είναι να*
. *αποβάλλουμε αυτές τις άσκοπες ενασχολήσεις και να επωμιστούμε*
. *πάλι το αρχέγονο φορτίο της ανεξάντλητης έκστασης. Ή αν δεν γίνεται*
. *αυτό, να χτυπήσουμε μια καλή πίτσα με λεπτή ζύμη και ένα ποτήρι*
. *δυνατή μπύρα.*

TOM POMΠΙΝΣ

ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και έχει ως σκοπό τη μελέτη της γαλβανικής διάβρωσης αργύρου-ορείχαλκου και προστασία με ψευδάργυρο. Περιλαμβάνει αναφορές σε θέματα που αφορούν το φαινόμενο της διάβρωσης, τις μεθόδους προστασίας που χρησιμοποιούνται για τον περιορισμό του καθώς και χρήσιμα και απαραίτητα στοιχεία για το θεωρητικό υπόβαθρο του πειραματικού μέρους που ακολουθεί. Το κύριο περιεχόμενο της εργασίας αυτής είναι η ποσοτικοποίηση της γαλβανικής επίδρασης του αργύρου στον ορείχαλκο στην πρώτη σειρά μετρήσεων, καθώς και η ποσοτικοποίηση της γαλβανικής επίδρασης του αργύρου στον ορείχαλκο με προστασία ψευδαργύρου στην δεύτερη σειρά μετρήσεων. Τα μέταλλα ήταν βυθισμένα σε διάλυμα 3,50% NaCl, τεχνητό θαλασσίνο νερό. Μετρήθηκε το φορτίο διάβρωσης ανά επιφάνεια του ορείχαλκου (C_b/cm^2) και υπολογίστηκε απώλεια βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm^2) και ο ρυθμός διάβρωσης, Corrosion Rate (CR), σε mm/year. Επίσης έγινε μελέτη της επιφάνειας με οπτικές και ηλεκτρονικές μεθόδους.

Σ' αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κα Παναγιώτα Βασιλείου καθώς και την Jelika Novakovich για την πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφεραν κατά την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την μητέρα μου, τα αδέρφια μου και την Έλενα Γιαννακοπούλου για την στήριξη, την αγάπη και την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΔΙΑΒΡΩΣΗ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ-ΓΕΝΙΚΑ	1
1.2 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	2
1.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	3
1.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	3
1.5 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	5
1.5.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	5
1.5.2 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΙΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ	5
1.6 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	6
1.6.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΑ ΑΙΤΙΑ ΠΟΥ ΤΗΝ ΠΡΟΚΑΛΟΥΝ	6
1.6.2 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗ ΜΟΡΦΗ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ.....	7
1.7 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΑ ΕΙΔΗ ΤΟΥ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	14
1.8 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	14
1.9 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.	17
1.9.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.	18
1.9.2 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	22
1.10 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

2.1 ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ.....24

2.1.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....24

2.1.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....25

2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.26

2.2.1 ΑΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....27

2.2.2 ΕΜΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....31

2.2.3 ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΑΣΗΣ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ Ή ΑΛΛΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....40

2.2.4 ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3- Ο ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ.....41

3.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ44

3.3 ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ46

3.3.1 ΟΡΕΙΧΑΛΚΟΣ47

3.3.2 ΜΠΡΟΥΤΖΟΣ51

3.3.3 ΑΛΟΥΜΙΝΟΥΧΟΣ ΜΠΡΟΥΤΖΟΣ.....51

3.3.4 ΚΡΑΜΑ ΧΑΛΚΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ51

3.3.5 ΚΡΑΜΑΤΑ ΥΨΗΛΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΧΑΛΚΟΥ	51
3.3.6 GUNMETALS.....	52
3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥ	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	53
4.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ	56
4.2.1 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ.....	57
4.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΑΡΓΥΡΟΣ

5.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	60
5.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΕΚΘΕΣΗ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	63
5.2.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	63
5.2.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ.....	63
5.2.3 ΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ	66
5.2.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ	70
5.2.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6- ΤΥΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	72
6.2 ΤΑΦΕΛ	72
6.3 RP/EC ΤΑΣΗ	73
6.4 ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΠΟΛΩΣΕΩΣ	73
6.5 ΚΥΚΛΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ.....	73
6.6 ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗ	74
6.7 ΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΙΚΗ	74
6.8 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	75
6.9 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	75
6.10 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	75
6.11 ΓΑΛΒΑΝΟΔΥΝΑΜΙΚΗ.....	76
6.12 ΓΑΛΒΑΝΟΣΤΑΤΙΚΗ	76
6.13 ΕΠΑΝΑΔΡΑΣΤΗΡΙΟΠΟΙΗΣΗ	77

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ CMS 100/105/300

7.1 ΣΥΜΒΑΣΕΙΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΑΣΗΣ.....	79
7.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ CMS 100	79
7.3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ CMS 105	79
7.3.1 ΚΟΙΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	80
7.3.2 ΕΙΔΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	84

7.3.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	91
7.4 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ CMS 300	93
7.4.1 ΚΟΙΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	93
7.4.2 ΕΙΔΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	94
7.4.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	95
7.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΔΕΣΕΙΣ ΤΩΝ ΚΑΛΩΔΙΩΝ ΤΟΥ ΚΕΛΙΟΥ	97
7.6 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΑΡΧΕΙΩΝ ΤΟΥ CMS 100/105/300	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

8.1 ΓΕΝΙΚΑ-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	101
8.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ..	101
8.3 1 ^H ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ : ΔΟΚΙΜΙΑ AG-BRASS	105
8.4 2 ^H ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ : ΔΟΚΙΜΙΑ AG-BRASS-ZN	127
8.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	147

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΔΙΑΒΡΩΣΗ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο άνθρωπος κατά τη διάρκεια της εξελικτικής του πορείας, επινοεί, εφευρίσκει και κατασκευάζει πράγματα. Στην προσπάθεια του αυτή, άρχισε να χρησιμοποιεί εργαλεία και όπλα. Οι αυξημένες ανάγκες του κατέστησαν ανεπαρκή τα αρχικά υλικά που χρησιμοποίησε, υλικά που βρίσκονταν σε αφθονία στο περιβάλλον που ζούσε, και τα οποία έβρισκε αυτούσια στην φύση. Τέτοια υλικά ήταν η πέτρα, το ξύλο και ο πυλός. Έτσι ο άνθρωπος ανακάλυψε και χρησιμοποίησε τα μέταλλα. Η χρήση των μετάλλων υπήρξε αναμφισβήτητα μια από τις σημαντικότερες στιγμές της δημιουργικής πορείας του ανθρώπου. Μέχρι και σήμερα τα μέταλλα και τα κράματα τους, χάρη στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, φυσικές και μηχανικές (αντοχή, σκληρότητα, εύκολη κατεργασία κ.λ.π.), αποτελούν τα βασικά δομικά υλικά και χρησιμοποιούνται σε κάθε τεχνητή κατασκευή που φτιάχνει ο άνθρωπος.

Τα πρώτα μέταλλα που ανακάλυψε και χρησιμοποίησε ο άνθρωπος ήταν ο χρυσός και ο χαλκός. Έπειτα έμαθε να αναμειγνύει τον χαλκό με τον κασσίτερο και έτσι έφτιαξε τον ορείχαλκο. Τα διάφορα ορυκτά σιδήρου στην συνέχεια, του δίνουν την δυνατότητα κατασκευής προηγμένων εργαλείων για πολλές χρήσεις, που θα ήταν σχεδόν αδύνατο να κατασκευασθούν από πρωτογενή υλικά. Η καθολική εξάπλωση και χρήση του σιδήρου έκανε τη διατήρηση σε όσο το δυνατόν καλύτερη κατάσταση των δημιουργημάτων αυτών σοβαρή υπόθεση και την μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης αναγκαία και επιτακτική.

Με την ευρεία έννοια, διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ ενός υλικού και του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των φυσικών, μηχανικών, ακόμη και των αισθητικών ιδιοτήτων του υλικού αυτού. Συγκεκριμένα η διάβρωση συνήθως σχετίζεται με την αλλαγή της κατάστασης οξειδωσης ενός μετάλλου.

Δεν υπάρχει μέταλλο και κράμα, που να μην διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στην φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία και να σχηματίζουν μαζί τους, ενώσεις, που όπως αποδεικνύεται είναι πιο σταθερές. Για το λόγο αυτό, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στη φύση αυτούσια, σε καθαρή μεταλλική μορφή δηλαδή, χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις. Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητες τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντίθετα, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων, κυρίως οξειδία, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά, εκτός από τα οξείδια, είναι τα θειούχα, τα θειικά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Τα μέταλλα λαμβάνονται σε μεταλλική μορφή μετά την αναγωγή (αφαίρεση του οξυγόνου) των ενώσεων αυτών. Τα ορυκτά στο έδαφος όπου και ανευρίσκονται είναι ανακατεμένα με γαιώδεις προσμίξεις (χώματα, άμμο, χαλίκια κ.λ.π.). Τα μείγματα αυτά των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις αποτελούν τα μεταλλεύματα. Με κατάλληλες φυσικοχημικές κατεργασίες, κυρίως με αναγωγή, στις οποίες απαιτείται ενέργεια τα μεταλλεύματα μετατρέπονται σε μέταλλα. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας και ελεύθερης ενέργειας μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν, δίνοντάς τους

έτσι μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια σε σχέση με την εσωτερική ενέργεια του αρχικού μεταλλεύματος.

Σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών, και είναι επομένως ενεργειακά αναβαθμισμένο υλικό σε σχέση με τις πρώτες ύλες του, αν αφεθεί ελεύθερο στο περιβάλλον, έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι συνήθως ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την τάση να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη απ' ό,τι τα καθαρά μέταλλα. Συγκεκριμένα υπάρχει η τάση να ενωθούν με το οξυγόνο και να μετατραπούν σε οξείδια ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας.

Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης.

1.2 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Η διάβρωση είναι ένα καταστροφικό φαινόμενο που παρατηρείται σε όλα σχεδόν τα μέταλλα και η αποτίμηση των καταστροφών από τη διάβρωση είναι, δυστυχώς πολύ μεγάλη.

Το κόστος της διάβρωσης στις Ηνωμένες Πολιτείες και σε άλλες βιομηχανικές χώρες εκτιμήθηκε ότι είναι της τάξης του 4% του ολικού εθνικού προϊόντος. Το κόστος αυτό αντιπροσωπεύει το κόστος αντικατάστασης των κατασκευών ή τμημάτων αυτών, καθώς και το κόστος της μεθόδου προστασίας σε διάβρωση. Οι άμεσες επιπτώσεις, όπως οι παραπάνω είναι σχετικά εύκολο να υπολογιστούν, σε αντίθεση με τις έμμεσες, οι οποίες περιλαμβάνουν το κόστος του κλεισίματος της επιχείρησης, της απώλειας υλικού ή της αποτελεσματικότητας του και της μόλυνσης. Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις η εξόρυξη μετάλλων που χρησιμοποιούνται για προστασία σε διάβρωση είναι δύσκολη ή ακριβή. Ακόμη πολλές φορές λόγω της τοποθεσίας των κύριων πηγών τους (π.χ. χώρες όπως η Νότια Αφρική ή η Σοβιετική Ένωση) δημιουργείται ανησυχία στις δυτικές χώρες σχετικά με τη διανομή των μετάλλων αυτών.

Σύμφωνα με μια μελέτη του Federal Highway Administration των Η.Π.Α. που έχει τον τίτλο “Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States”¹ που εκδόθηκε το 2002, έδειξε ότι το άμεσο κόστος σχετικά με την διάβρωση των μετάλλων αφορά σχεδόν όλους τους βιομηχανικούς τομείς. Επίσης εκτίμησε ότι για το έτος 1998, το συνολικό άμεσο κόστος λόγω της διάβρωσης στις Η.Π.Α. ανέρχεται στο ποσό των \$ 276 εκατομμυρίων.



Κατάρρευση διαβρωμένης γέφυρας
στο Οχάιο των Η.Π.Α. το 1967

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα για την εκτίμηση του κόστους της διάβρωσης στην εθνική οικονομία είναι οι:

- Μέθοδος Uhlig, που εστιάζει στις επιπτώσεις στην παραγωγή
- Μέθοδος Hoar, που εξετάζει κάθε βιομηχανικό τομέα λεπτομερώς και υπολογίζει το σύνολο από τις άμεσες απώλειες και τις δαπάνες για την πρόληψη της διάβρωσης
- -Μέθοδος In/Out, που συνυπολογίζει το έμμεσο κόστος της διάβρωσης και διαχωρίζει το κόστος διάβρωσης σε δύο κατηγορίες:
 - Το άμεσο κόστος, που αποτελείται από το κόστος σχεδιασμού, της παραγωγής και της κατασκευής (επιλογή υλικών, επίστρωμα, στεγανωτικές ουσίες, αναστολείς, καθοδική προστασία) συμπεριλαμβανομένου του κόστους εργασίας και του εξοπλισμού και το κόστος της διαχείρισης (επιθεώρηση, αποκατάσταση, επισκευή) και
 - Το έμμεσο κόστος, που περιλαμβάνει τις απώλειες στην παραγωγικότητα λόγω των διακοπών λειτουργίας, των καθυστερήσεων, των αποτυχιών, της προσφυγής στο δικαστήριο, και των φόρων του αυξημένου κόστους διάβρωσης.

1.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Έχουν διατυπωθεί κατά καιρούς διάφοροι ορισμοί της διάβρωσης, από διάφορους οργανισμούς, οι οποίοι δεν είναι και κατ' ανάγκη ταυτιζόμενοι μεταξύ τους.

Ο ορισμός της διάβρωσης κατά ISO όπως δίνεται από το ISO 8084 του 1986 είναι ο παρακάτω:

“Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του.”

Ένας από τους πληρέστερους είναι αυτός ο οποίος προέκυψε από συζητήσεις στα πλαίσια της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών και Διεθνών Συνεδρίων κατά τον οποίο:

“Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατ' επέκταση εκβεβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατ' επέκταση χημικής, κατ' επέκταση μηχανικής, κατ' επέκταση βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού”.

1.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η ηλεκτρολυτική διάβρωση αποτελείται από δύο τμηματικές διαδικασίες: μια ανοδική (οξειδωση) και μια καθοδική (αναγωγή) αντίδραση. Απουσία εξωτερικής τάσης, ο ρυθμός διάβρωσης της ανοδικής είναι ίσος με αυτόν της καθοδικής αντίδρασης και δεν υπάρχει ροή εξωτερικού ηλεκτρικού ρεύματος. Η απώλεια ποσότητας του μετάλλου, που αποτελεί τη συνήθη εκδήλωση της

διαβρωτικής διαδικασίας, είναι αποτέλεσμα της ανοδικής αντίδρασης που παρουσιάζεται με την αντίδραση (1).



Η παραπάνω αντίδραση αναπαριστά την οξειδωση του μετάλλου (M) από την ουδέτερη κατάστασή του (μηδενικό σθένος) σε μια οξειδωμένη της μορφής Mn^{+} με ταυτόχρονη αποβολή n moles ηλεκτρονίων (ne^{-}). Η ανοδική αντίδραση μπορεί να εκδηλωθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια ενός μετάλλου ή τοπικά σε μια συγκεκριμένη περιοχή. Αν το μεταλλικό ιόν αντιδράσει με το διάλυμα και σχηματιστεί ένα αδιάλυτο προϊόν, τότε τα προϊόντα της διάβρωσης μπορεί να συσσωρευτούν στην περιοχή της ανοδικής αντίδρασης.

Απουσία εφαρμοζόμενης τάσης, τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την ανοδική αντίδραση (1) καταναλώνονται από την καθοδική. Συνήθως η καθοδική αντίδραση είναι είτε αντίδραση έκλυσης υδρογόνου, είτε αναγωγής οξυγόνου. Στην αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (2) τα ιόντα υδρογόνου (H^{+}) προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και σχηματίζουν μόρια υδρογόνου (H_2).



Η αντίδραση αυτή συχνά αποτελεί την κύρια καθοδική αντίδραση σε συστήματα με χαμηλό pH. Η αντίδραση παραγωγής υδρογόνου μπορεί να προκαλέσει προβλήματα που σχετίζονται με την διάβρωση, αφού το ατομικό υδρογόνο μπορεί να εισχωρήσει στο μέταλλο προκαλώντας ψαθυροποίηση, ένα φαινόμενο που έχει ως αποτέλεσμα την ασυνέχεια των μηχανικών ιδιοτήτων και μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία.

Η καθοδική αντίδραση είναι η αντίδραση αναγωγής οξυγόνου, που περιγράφεται από τις εξισώσεις (3) και (4).



Οι αντιδράσεις αυτές αντιπροσωπεύουν τις ολικές αντιδράσεις σε οξειδωτικά και αλκαλικά διαλύματα και συνήθως είναι οι κύριες αντιδράσεις σε διαλύματα με ουδέτερο ή αλκαλικό pH. Για να ξεκινήσει η αντίδραση αυτή είναι απαραίτητη η παροχή οξυγόνου και ο ρυθμός της εξαρτάται από τη μεταφορά οξυγόνου στην μεταλλική επιφάνεια.

Οι εξισώσεις (2)-(4) αντιπροσωπεύουν τις ολικές αντιδράσεις, οι οποίες στην πραγματικότητα μπορεί να πραγματοποιηθούν με μια ακολουθία επιμέρους βημάτων. Η ακολουθία αυτή εξαρτάται από τη μεταλλική επιφάνεια και οδηγεί σε σημαντικά διαφορετικό ρυθμό των ολικών αντιδράσεων. Οι καθοδικές αντιδράσεις είναι σημαντικές στη διαδικασία της διάβρωσης, αφού πολλές μέθοδοι προστασίας βασίζονται στην τροποποίηση των αντιδράσεων αυτών. Πρέπει να σημειωθεί ότι παρόλο που συνδέονται με τη διαδικασία της διάβρωσης που συνήθως είναι ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο, είναι βασικές σε πολλές εφαρμογές, όπως για την αποθήκευση και παραγωγή ενέργειας.

1.5 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1.5.1. Γενικές Μακροσκοπικές Παρατηρήσεις

α. Οι τριεπιφάνειες μεγαλώνουν την διάβρωση π.χ. ίσαλος γραμμή πλοίου(χάλυβας-θαλασσινό νερό-αέρας).

β. Όσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος (π.χ. θαλασσινό νερό) τόσο μεγαλύτερη είναι και η διάβρωση.

γ. Κάθε ανομοιογένεια της επιφάνειας ενός μετάλλου ή κράματος αυξάνει την διάβρωση π.χ. στον πυθμένα δεξαμενής πετρελαιοφόρου όπου φορτώθηκε με έρμα και είχε καθίσει λάσπη, η διάβρωση ήταν μεγαλύτερη.

δ. Εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή διακύμανση των ιδιοτήτων (θερμοκρασία, αγωγιμότητα, pH, σύσταση) του ίδιου του περιβάλλοντος μεγαλώνουν τη διάβρωση. Τέτοια μπορεί να είναι η εναλλασσόμενη πλήρωση δεξαμενών με διαφορετικά υγρά, περιοδική εμβάπτιση μετάλλου στο νερό (εναλλαγή αέρα-νερού) μεταβαλλόμενες κλιματολογικές συνθήκες κ.λ.π.

ε. Το τοποχημικό της διάβρωσης, δηλαδή η ευαισθησία της διάβρωσης ως προς μακροσκοπικές και μικροσκοπικές τοπικές συνθήκες.

στ. Όταν τα προϊόντα της διάβρωσης παραμένουν στην επιφάνεια της διαβρωμένης επιφάνειας προκαλείται διόγκωση που οδηγεί σε ρήξη των γύρω τους υλικών, για παράδειγμα μέταλλα ή κράματα εγκιβωτισμένα μέσα σε υλικά (π.χ. σκυρόδεμα, μάρμαρο).

ζ. Τα ιόντα μετάλλων μπορούν να διαχυθούν μέσα από αγωγίμο ή μη αγωγίμο επίστρωμα προς το διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης πάνω σε μεταλλικά ή μη καλυπτικά επιστρώματα του μετάλλου ή του κράματος, που παθαίνει διάβρωση, δηλαδή χωρίς άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον (οξυγόνο, υγρασία).

η. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο η διάβρωση μεγαλώνει.

1.5.2. Μακροσκοπικές Παρατηρήσεις στις Βιομηχανικές Εγκαταστάσεις

α. Μακροσκοπικές και μικροσκοπικές γεωμετρικές ανωμαλίες διαβρώνονται εντονότερα.

β. Πλαστικές παραμορφώσεις ή πρόσθετες αταξίες δομής, που δημιουργήθηκαν με μηχανική ή θερμική κατεργασία χωρίς ανόπτηση, μεγαλώνουν τη διάβρωση.

γ. Ελαστικές παραμορφώσεις μεγαλώνουν την διάβρωση.

δ. Τα περιπατητικά ηλεκτρικά ρεύματα (δηλαδή τα ηλεκτρικά ρεύματα που κυκλοφορούν στο νερό, έξω από το υπάρχον κύκλωμα τους, λόγω διαφυγής) μεγαλώνουν τη διάβρωση, ιδιαίτερα στα σημεία που τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τις μεταλλικές επιφάνειες π.χ. έντονη διάβρωση εξωτερικών ελασμάτων του πλοίου κατά την αποκατάσταση εσωτερικών ελασμάτων δεξαμενών με χρήση ηλεκτροσυγκόλλησης.

ε. Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου είναι αποφασιστικός παράγοντας στην εξέλιξη της διάβρωσης. Αύξηση της περιεκτικότητας σε ένα διάλυμα αυξάνει συνήθως τη διαβρωτικότητα του διαλύματος. Επομένως νερό γλυκό ή θαλασσίνο, που δεν έχει απαερωθεί, μεγαλώνει περισσότερο τη διάβρωση.

στ. Όξινο διάλυμα μεγαλώνει τη διάβρωση. Αλκαλικό διάλυμα μικραίνει τη διάβρωση, μόνο αν συνυπάρχει υδρόλυση.

ζ. Αν δύο διαφορετικά μέταλλα ή ακόμη και τα ίδια (με διαφορετικό ποσοστό αταξιών δομής) ή κράματα (έστω και με τα ίδια συστατικά, αλλά διαφορετικής σύστασης ή δομής) βρίσκονται σε επαφή, τότε το ένα από αυτά διαβρώνεται περισσότερο (το ανοδικότερο από αυτά) και το άλλο λιγότερο απ' ό,τι αν βρισκόταν χωριστά στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον, λόγω δημιουργίας γαλβανικού στοιχείου.

1.6 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

1.6.1. Είδη διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν

α. Ηλεκτροχημική διάβρωση : Είναι το πιο διαδεδομένο είδος διάβρωσης. Χαρακτηριστικό της είναι η παρουσία δυναμικού μεταξύ μετάλλου και περιβάλλοντος και θέσεων πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου με διαφορετικό δυναμικό, όπου δημιουργούνται τοπικά γαλβανικά στοιχεία. Στην πρώτη περίπτωση η διαφορά δυναμικού οφείλεται στην προδιάθεση του μετάλλου να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Στην δεύτερη περίπτωση τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία μπορεί να προέρχονται από αταξίες δομής, ανωμαλίες κρυσταλλικού πλέγματος κ.λ.π. Χαρακτηριστικό της ηλεκτροχημικής πορείας της διάβρωσης είναι η μεταφορά των φορτίων (των ιόντων και των ηλεκτρονίων) διαμέσου της οριακής επιφάνειας του μετάλλου προς το διαβρωτικό περιβάλλον και η δημιουργία διαφοράς δυναμικού και ροής ρεύματος.

β. Χημική διάβρωση : Σε αυτό το είδος διάβρωσης υπάρχει προσβολή μετάλλου από χημική ένωση και αλλοίωση της επιφάνειας λόγω των χημικών αντιδράσεων. Το κύριο χαρακτηριστικό της μορφής αυτής είναι ότι η οξειδοαναγωγική δράση τελείται σε ένα κλειστό χημικό σύστημα και τα ηλεκτρόνια δεν οδεύουν μέσα στο μέταλλο.

γ. Μηχανική (φυσική) διάβρωση : Η μηχανική καταπόνηση προκαλεί φθορά στην επιφάνεια.

δ. Βιολογική διάβρωση : Δημιουργείται από την επίδραση μικροοργανισμών που προσκολλούνται στο μέταλλο και το διαβρώνουν με τις εκκρίσεις τους.

1.6.2. Είδη διάβρωσης ανάλογα με την μορφή εμφάνισης

α. Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General Corrosion)

Είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Χαρακτηρίζεται γενικά από χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωρά ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και περίπου ισοπαχούς στρώματος προϊόντος διάβρωσης ή μιας περίπου ομοιόμορφης διάλυσης της επιφάνειας. Τα προϊόντα διάβρωσης παραμένουν συνήθως πάνω στην ομοιόμορφα διαβρωμένη επιφάνεια αλλά μπορούν να αφαιρεθούν κάτω από την επίδραση της ταχύτητας, με μηχανική δράση ή άλλους μηχανισμούς.



Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση

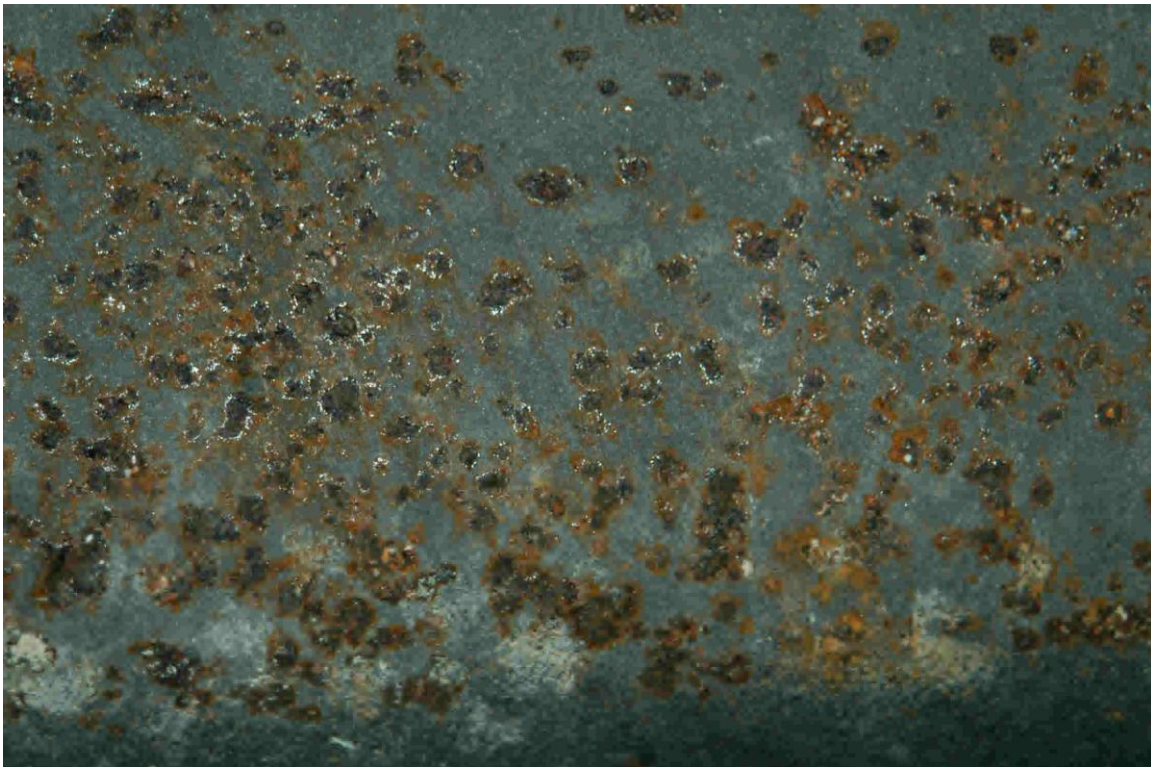
Η ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση διακρίνεται σε :

- Ομοιόμορφη, αυθόρμητη, ηλεκτροχημικής φύσης, με μορφή σχηματισμού στρώματος προϊόντος διάβρωσης
- Ομοιόμορφη, εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής φύσης, με μορφή σχηματισμού στρώματος προϊόντος διάβρωσης
- Ομοιόμορφη, εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής ή χημικής φύσης, με μορφή διάλυσης

β. Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting Corrosion)

Σε αυτό το είδος διάβρωσης παρουσιάζεται εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης, ακόμα και όταν το μέταλλο ή κράμα έχει καλυφθεί με προστατευτικό επίστρωμα, ή εκλεκτική τοπική διάλυση της επιφάνειας. Έστω κι αν η διάβρωση έχει σαν αρχικό στάδιο τον εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης, εξελίσσεται σε τοπική εκλεκτική διάλυση, δηλαδή τελικά σχηματίζονται εσοχές και κρατήρες.

Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη γιατί προκαλεί καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης ακόμα και για πολύ μικρό εκατοστιαίο ποσοστό απώλειας βάρους της κατασκευής. Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους είτε γιατί συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης. Το περιβάλλον που δημιουργεί κυρίως απώλειες από βελονισμούς είναι τα διαλύματα χλωριόντων.



Διάβρωση με βελονισμούς

Η διάβρωση με βελονισμούς διακρίνεται σε :

- Αυθόρμητη, χωρίς ή με λίγη υγρασία
- Αυθόρμητη, με παρουσία υγρασίας
- Εκβιασμένη

γ. Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)

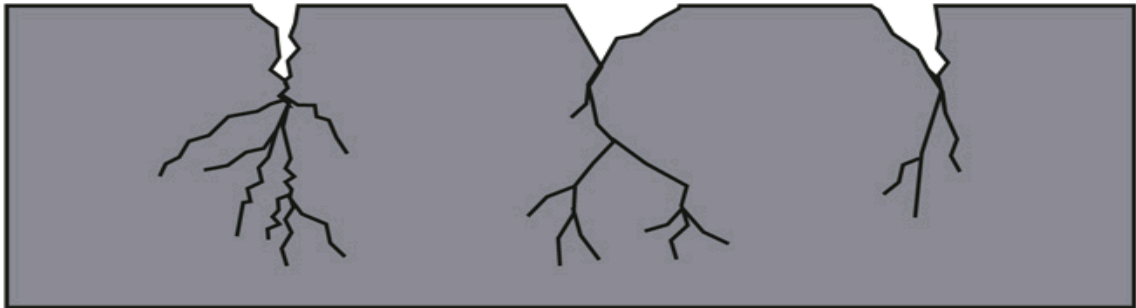
Είναι η συνδυασμένη δράση τοπικής διαβρωτικής προσβολής και εσωτερικών ή εξωτερικών μηχανικών τάσεων. Το αποτέλεσμα της είναι η δημιουργία λεπτών ρωγμών που προχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου κάθετα στη διεύθυνση της μηχανικής τάσης, ακολουθώντας περικρυσταλλικό ή ενδοκρυσταλλικό (ευθύ ή διακλαδιζόμενο) δρόμο.

Μπορεί να συμβεί ψαθυρή θραύση της κατασκευής για εφελκυστικό φορτίο μικρότερο του 10% του ορίου θραύσης του τμήματος αυτού.

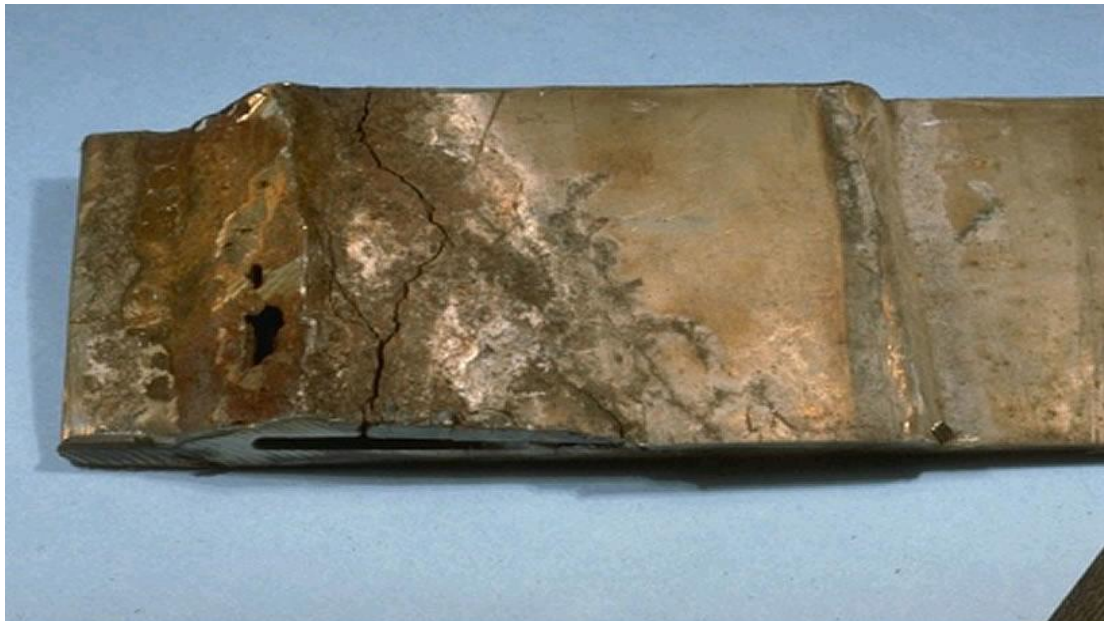
Να τονιστεί ότι το είδος αυτό της διάβρωσης είναι το πιο οδυνηρό και πιο επικίνδυνο για κρίσιμα εξαρτήματα μιας εγκατάστασης και οδηγεί σε εξαιρετικά μεγάλες καταστροφές, με αντίστοιχα μεγάλες οικονομικές επιπτώσεις, για μικρή απώλεια υλικού από διάβρωση.

Διακρίνεται στα εξής στάδια :

- Το στάδιο δημιουργίας εσοχής από διάβρωση με βελονισμούς
- Την περίοδο εκκόλαψης, κατά την διάρκεια της οποίας το βάθος της εσοχής δεν μεταβάλεται αισθητά
- Την περίοδο γρήγορης προώθησης της ρωγμής και της θραύσης



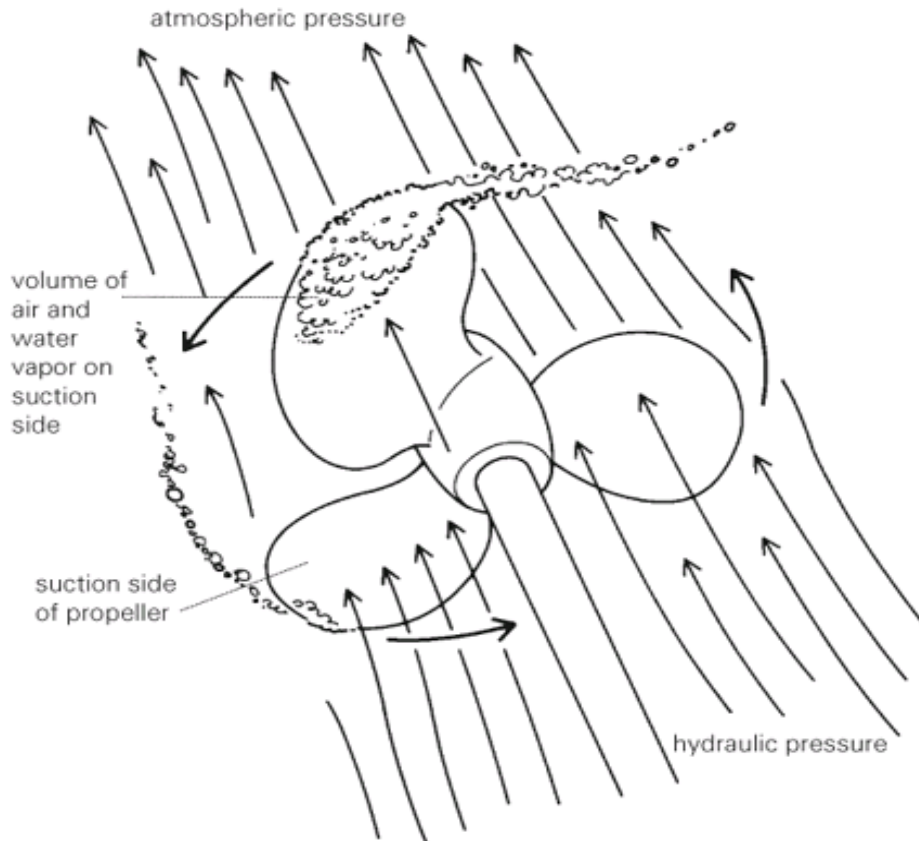
Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση



Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

δ. Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση (Cavitation erosion)

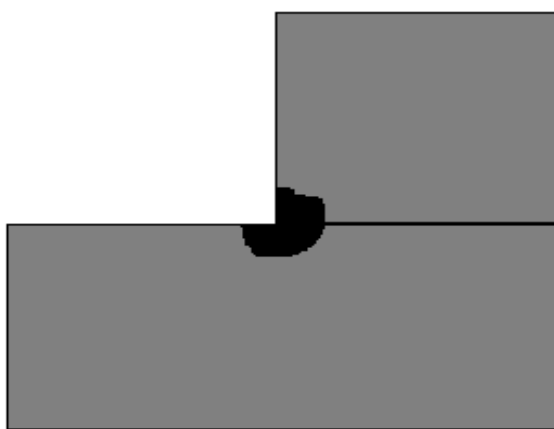
Είναι ένα καθαρά μηχανικό είδος διάβρωσης. Κατ' αυτό δημιουργούνται εσοχές, σπήλαια, κρατήρες από τοπική εξάχνωση υλικού, εξαιτίας δημιουργίας υποπίεσης. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται σε περιστρεφόμενα πτερύγια αντλιών, έλικες πλοίων και αεροπλάνων, οπότε δημιουργείται υποπίεση στα σημεία, (που υποδεικνύονται από τα βέλη στο παρακάτω σχήμα), με αποτέλεσμα την εκλεκτική εξάχνωση μετάλλου από τα ενεργά κέντρα. Μηχανική σπηλαιώδης διάβρωση πραγματοποιείται και κατά τη ροή των ρευστών σε σωλήνες.



Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση

ε. Διάβρωση χαραγής

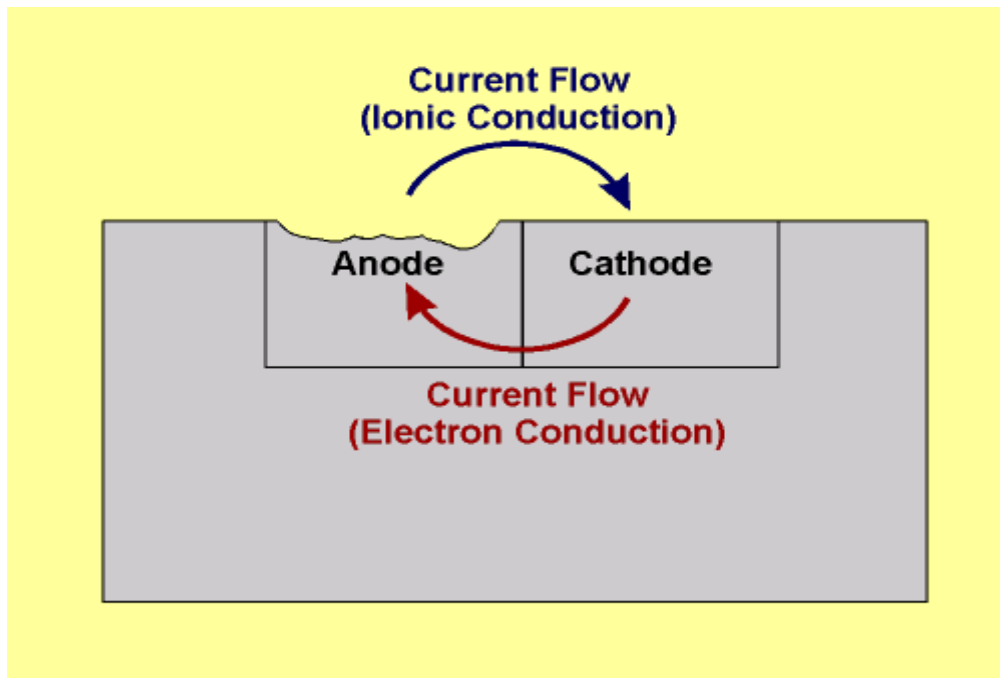
Εκδηλώνεται σε περιορισμένες ή έγκλειστες περιοχές και συχνά σχετίζεται με διαλύματα που περιέχουν ιόντα αλογόνου. Συνήθως το είδος αυτό της διάβρωσης πρωτοεμφανίζεται με την εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου στην περιορισμένη περιοχή. Για να συμβεί το φαινόμενο αυτό οι διαστάσεις της περιοχής θα πρέπει να είναι μικρότερες από 1 mm. Καθώς εξαντλείται το οξυγόνο μέσα στη ρωγμή, λόγω της καθοδικής αναγωγής οξυγόνου ενεργοποιείται η μεταλλική επιφάνεια μέσα στη ρωγμή και το ανοδικό ρεύμα εξισορροπείται από την καθοδική αναγωγή οξυγόνου από την γειτονική περιοχή της ρωγμής. Οι ακόλουθες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσα στη ρωγμή είναι οι ίδιες με αυτές που περιγράφηκαν στη διάβρωση με βελονισμούς. Τα ιόντα μεταφέρονται στη ρωγμή, όπου υδρολύονται για να σχηματίσουν υδροξύλια του μετάλλου και υδροχλωρικό οξύ. Σε ουδέτερα διαλύματα αλάτων το pH μέσα στη ρωγμή μπορεί να πέσει μέχρι να έχει τιμή 2.



Διάβρωση χαραγής

στ. Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση (Galvanic Corrosion)

Μεταξύ δύο σε επαφή ανόμοιων μετάλλων που βρίσκονται σε διαβρωτικό ή γενικά αγώγιμο περιβάλλον υφίσταται διαφορά δυναμικού που προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημα τους. Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερο ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου (άνοδος) και την ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του περισσότερο ανθεκτικού (κάθοδος). Αυτή η μορφή διάβρωσης επιτίθεται συνήθως στις συνδέσεις των μετάλλων, ή τις περιοχές όπου ένα κατασκευαστικό μέταλλο διαδέχεται από άλλο.



Γαλβανική/διμεταλλική διάβρωση

Για την έναρξη της γαλβανικής διάβρωσης θα πρέπει:

1. Τα μέταλλα πρέπει να είναι μακριά στη γαλβανική σειρά: Η γαλβανική ή ηλεκτροχημική σειρά ταξινομεί τα μέταλλα σύμφωνα με το δυναμικό τους, που μετριέται με το τυποποιημένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα, Standard Calomel Electrode (S.C.E.). Τα αποτελέσματα δίνονται σε μορφή διαγράμματος παρόμοιο με αυτό που ακολουθεί στην επόμενη σελίδα. Αυτό το διάγραμμα δείχνει ότι τα "ανοδικά" ή "λιγότερα ευγενή" μέταλλα, όπως το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο - είναι πιθανότερο να διαβρωθούν από εκείνα στο "καθοδικό" ή "ευγενές" τέλος της σειράς όπως ο χρυσός και ο γραφίτης. Το κρίσιμο σημείο είναι η διαφορά στη δυναμικό των δύο υλικών.

2. Τα μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή: Τα δύο διαφορετικά μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή το ένα με το άλλο, πράγμα που συμβαίνει αρκετά συχνά.

3. Η σύνδεση μετάλλων πρέπει να γεφυρωθεί από έναν ηλεκτρολύτη: Ένας ηλεκτρολύτης είναι απλά ένα ηλεκτρικά αγωγίμο ρευστό. Σχεδόν οποιοδήποτε ρευστό εμπίπτει σε αυτήν την κατηγορία, με το αποσταγμένο νερό ως εξαίρεση. Ακόμη και το νερό της βροχής είναι πιθανό να γίνει αρκετά αγωγίμο κάτω από την επίδραση των κοινών περιβαλλοντικών μολυσματικών παραγόντων. Εάν η αγωγιμότητα του υγρού είναι υψηλή (ένα κοινό παράδειγμα είναι θαλασσινό νερό) η γαλβανική διάβρωση του λιγότερο ευγενούς μετάλλου θα είναι εξαπλωμένη σε μια μεγαλύτερη περιοχή ενώ στα υγρά χαμηλής αγωγιμότητας η διάβρωση θα εντοπιστεί στην περιοχή του λιγότερο ευγενούς μετάλλου κοντά στη σύνδεση.

Metal Corroding	Contact Metal													
	Magnesium & alloys	Zinc & alloys	Aluminium & alloys	Cadmium	Steel-carbon	Cast iron	Stainless steels	Lead, tin and alloys	Nickel	Brasses, nickel silvers	Copper	Bronzes, cupro-nickels	Nickel copper alloys	Nickel-Chrome-Mo Alloys Titanium, silver, graphite Graphite, gold, platinum
Magnesium & alloys	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Zinc & alloys		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Aluminium & alloys			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Cadmium				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Steel-carbon				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Cast iron					X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Stainless steels					X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Lead, tin and alloys							X	X	X	X	X	X	X	X
Nickel									X	X	X	X	X	X
Brasses, nickel silvers						X	X	X	X	X	X	X	X	X
Copper							X	X	X	X	X	X	X	X
Bronzes, cupro-nickels											X	X	X	X
Nickel copper alloys													X	X
Nickel-Chrome-Mo Alloys Titanium, silver, graphite Graphite, gold, platinum														X

X = Galvanic Corrosion Risk



Γαλβανική διάβρωση

Η θέση και η εξέλιξη της διμεταλλικής διάβρωσης επηρεάζεται από :

- τη φύση και τη διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος
- την αγωγιμότητα του περιβάλλοντος : σε μεγάλες επιφάνειες σε επαφή με διάλυμα υψηλής αγωγιμότητας π.χ. θάλασσα, η προσβολή μπορεί να επεκταθεί σε μεγάλη απόσταση από την επαφή και έτσι να γίνει λιγότερο επικίνδυνη, ενώ σε μαλακό νερό και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες η προσβολή παρουσιάζεται κοντά στις συνδέσεις και είναι πιο επικίνδυνη γιατί φθάνει μέχρι και δημιουργία αυλακώσεων μεγάλου βάθους.

- το λόγο ανοδικής προς καθοδική επιφάνεια, με δυσμενέστερη την περίπτωση μικρής ανόδου προς μεγάλη κάθοδο. Αν για παράδειγμα μια μικρή επιφάνεια ανόδου (το λιγότερο ευγενές μέταλλο, όπως το αλουμίνιο) που ενώνεται με μια μεγάλη επιφάνεια καθόδου (το ευγενέστερο μέταλλο, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας) θα οδηγήσει σε μια υψηλή πυκνότητα ρεύματος στο αλουμίνιο, και ως εκ τούτου ένα υψηλό ποσοστό διάβρωσης. Αντιθέτως εάν η επιφάνεια της ανόδου είναι μεγάλη έναντι αυτής της καθόδου αυτό ελαττώνει τη διαβρωτική επίδραση, στις περισσότερες περιπτώσεις μέχρι το σημείο που κανένα πρόβλημα δεν εμφανίζεται.

- την υγρασία, που είναι καθοριστικός παράγοντας εμφάνισης και εξέλιξης της γαλβανικής διάβρωσης

1.7. ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΑ ΕΙΔΗ ΤΟΥ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

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

Διακρίνουμε τα παρακάτω είδη του διαβρωτικού περιβάλλοντος:

α. Διάβρωση στον ατμοσφαιρικό αέρα (ξηρός ή υγρός, καθαρός ή ρυπασμένος).

β. Διάβρωση πάνω ή μέσα στο έδαφος (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο).

γ. Διάβρωση στο γλυκό νερό μέσα, πάνω ή κοντά σε αυτό (καθαρό ή ρυπασμένο).

δ. Διάβρωση στο θαλασσίνο νερό μέσα, πάνω ή κοντά σε αυτό (καθαρό ή ρυπασμένο).

ε. Διάβρωση από καυσαέριο ή θερμά αέρια (ξηρά ή με παρουσία υγρασίας).

στ. Διάβρωση που συντελείται με χημικά μέσα.

ζ. Πυρηνική διάβρωση (σε ξηρή ή υγρή κατάσταση) και γενικότερη διάβρωση από ακτινοβολίες.

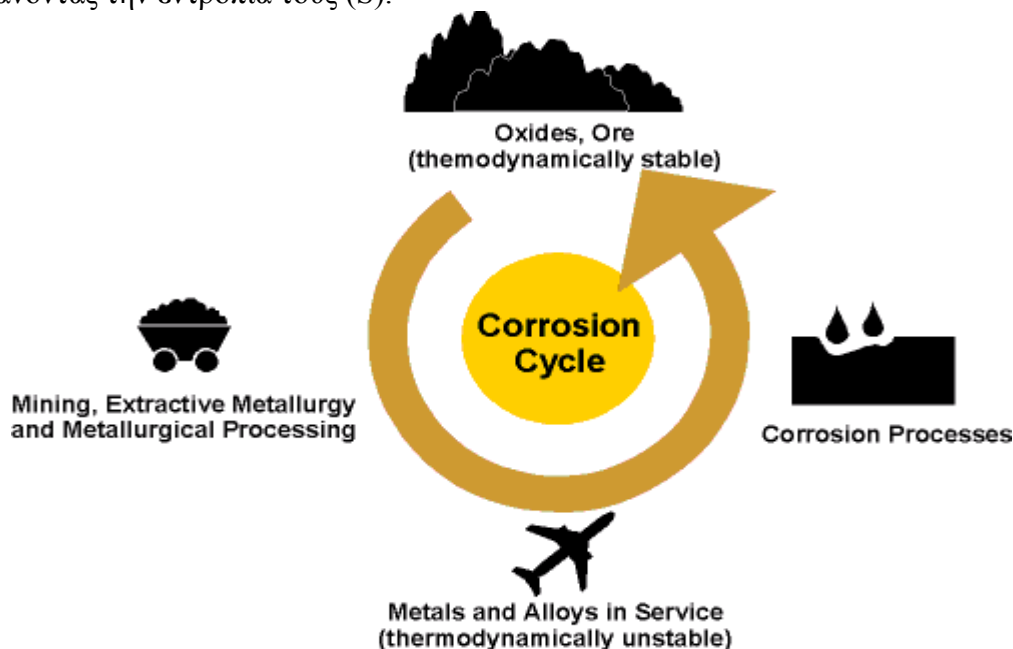
1.8 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Με τη θερμοδυναμική (μακροσκοπική) εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης, καθορίζονται τα αίτια της διάβρωσης, οι συνθήκες πραγματοποίησης της, οι μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν και η ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας που πραγματοποιείται κατά το φαινόμενο.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όλα σχεδόν τα μέταλλα, εκτός από τα ευγενή βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων και αποτελούν τα ορυκτά. Τα μεταλλεύματα, τα μείγματα δηλαδή των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις, είναι τα φυσικά προϊόντα από τα οποία

εξάγονται τα μέταλλα. Είναι επομένως η πρώτη ύλη για την παραγωγή των μετάλλων. Η μετατροπή των μεταλλευμάτων σε μέταλλα πραγματοποιείται με πρόσληψη ηλεκτρονίων και αφαίρεση του οξυγόνου. Η διαδικασία αυτή αποτελεί τη μεταλλουργία. Η μετατροπή αυτή όμως είναι πράξη αντίστροφη της αυθόρμητης και απαιτεί την δαπάνη ενέργειας. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔF) μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ($\Delta U = \Delta F + T \cdot \Delta S$), από την αρχική, εσωτερική ενέργεια του αρχικού μεταλλεύματος.

Επομένως τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους. Οπότε σύμφωνα με τον 2^ο θερμοδυναμικό νόμο, έχουν την προδιάθεση να υποβαθμιστούν ενεργειακά, και να επανέλθουν στη φυσιολογική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή όπου θα μετατραπούν σε χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης οξειδία ή και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Το ίδιο συμβαίνει και στα κράματα. Η προδιάθεση αυτή των μετάλλων για ενεργειακή υποβάθμιση γίνεται ελαττώνοντας, την ελεύθερη ενέργεια τους (F), ή την ελεύθερη ενθαλπία τους (G), ή το χημικό δυναμικό τους (μ), και αυξάνοντας την εντροπία τους (S).



Ο κύκλος της διάβρωσης

Σύμφωνα με την θεωρία του Wagner, μεταξύ μετάλλου ή κράματος και διαβρωτικού περιβάλλοντος, δημιουργείται αυτόματα γαλβανικό στοιχείο, με πόλους το μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Αφού στο μέταλλο ή στο κράμα γίνονται οξειδώσεις, αυτό θα αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή την άνοδο του -οξειδωση-, και το διαβρωτικό περιβάλλον θα αποτελεί τον θετικό πόλο του, δηλαδή την κάθοδο του, -αναγωγή-.

Τα δυναμικά που δημιουργούνται, αν μετρηθούν σε συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία στον αέρα και σε ακραίες εργαστηριακές συνθήκες φασματοσκοπικής καθαριότητας των μετάλλων, μετά από ανόπτησή τους και ηλεκτρολυτική λείανση της επιφάνειάς τους δηλαδή χωρίς πολλές αταξίες δομής (ενεργά κέντρα), κυμαίνονται για τα διάφορα μέταλλα μεταξύ 250 – 350 mV ενώ χωρίς τις παραπάνω συνθήκες μεταξύ 320 – 450 mV .

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

- α. Από πρόσμιξη ανοδικότερου μετάλλου.
- β. Από πρόσμιξη καθοδικότερου ή παθητικότερου μετάλλου ή από μη μεταλλική ακαθαρσία.
- γ. Από γεωμετρικές αταξίες δομής.
- δ. Από ενδόκοκες αταξίες δομής.
- ε. Από διαφορικό αερισμό (εύκολη ή όχι, πρόσβαση του διαλυμένου οξυγόνου).

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

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

Αν λοιπόν εξετασθούν για τα μέταλλα οι δράσεις αρχικά και στην συνέχεια υπολογιστεί η μεταβολή του ολικού χημικού δυναμικού $\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ}$ για πίεση μίας ατμόσφαιρας (1 atm) και για θερμοκρασία 25°C , χωρίς υγρασία, τότε :

$$\left. \begin{array}{l} 2M^I + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow M_2O \Rightarrow \Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ} = \mu_{M_2O}^{\circ} - \left(2\mu_{M^I}^{\circ} + \frac{1}{2}\mu_{O_2}^{\circ}\right) \\ M^{II} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MO \Rightarrow \Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ} = \mu_{MO}^{\circ} - \left(\mu_{M^{II}}^{\circ} + \frac{1}{2}\mu_{O_2}^{\circ}\right) \\ 2M^{III} + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow M_2O_3 \Rightarrow \Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ} = \mu_{M_2O_3}^{\circ} - \left(3\mu_{M^{III}}^{\circ} + \frac{3}{2}\mu_{O_2}^{\circ}\right) \end{array} \right\}$$

Όπου :

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

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

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

μ_M° : πρότυπο χημικό δυναμικό του μετάλλου

Διαπιστώνεται ότι για όλα τα μέταλλα και τα κράματα $\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ} < 0$, επιβεβαιώνοντας τα προαναφερθέντα. Δηλαδή για όλα τα μέταλλα και τα κράματα υπάρχουν θερμοδυναμικά επιτρεπτές συνθήκες για την έναρξη της διάβρωσης σε συνηθισμένη πίεση (1 atm) και θερμοκρασία (25°C), ή και κάτω από αυτή και χωρίς υγρασία.

Το $\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ}$ υπολογίζεται από τη σχέση :

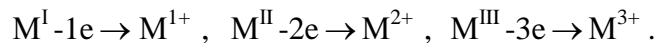
$$\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ} = -E_0 \mathbf{n}_e \mathbf{F}'$$

όπου E_0 : το κανονικό δυναμικό ενός ημιστοιχείου, που αποτελείται από το μέταλλο και κανονικό διάλυμα ιόντων του σε θερμοκρασία 25°C.

n_e : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοϊόν,

F' : σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

Η τιμή του κανονικού ($C=1$, $t=25^\circ\text{C}$) δυναμικού των μετάλλων και των κραμάτων καθορίζει την προδιάθεσή τους για διάβρωση. Τα δυναμικά του πίνακα της ηλεκτροδιακής σειράς των μετάλλων είναι και τα δυναμικά διάβρωσής τους αφού σε αυτόν εξετάζεται η δράση :



Ασφαλώς κάθε μέταλλο και κράμα έχει διαφορετική προδιάθεση για διάβρωση στις ίδιες συνθήκες. Αυτό βέβαια εξαρτάται απ' την τιμή του $\Delta\mu_{ox}^o$ ή και του $\Delta\mu_{ox}^o$ κατά τον σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης. Όσο η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή, (γιατί για όλα τα μέταλλα το $\Delta\mu_{ox}^o$ είναι αρνητικό), τόσο μεγαλύτερη η προδιάθεσή του για διάβρωση.

Σε περίπτωση που τα μέταλλα είναι εμβαπτισμένα σε διαφορετικής συγκέντρωσης διάλυμα τους, ή για θερμοκρασίες διαφορετικές από τους 25°C, τότε το δυναμικό διάβρωσης υπολογίζεται από το νόμο του Nernst :

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

απ' όπου βγαίνει το συγκριτικό συμπέρασμα για τη μεγαλύτερη προδιάθεση για διάβρωση ανάμεσα στα δύο μέταλλα.

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

1.9 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης καθορίζει τα αίτια της διάβρωσης, τις συνθήκες πραγματοποίησης της, τις μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν και την ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας κατ' αυτή, δεν εξετάζει όμως την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται καθώς και ποιός μηχανισμός ακολουθείται, κατά την μετάβαση από μια κατάσταση στην άλλη.

Η κινητική της διάβρωσης αποκαλύπτει τον μικροσκοπικό μηχανισμό της δηλαδή το βραδύτερο στάδιο της, το οποίο επιβάλλει την ταχύτητα του και τις συνθήκες πραγματοποίησης του σε όλο το φαινόμενο. Συγχρόνως αποκαλύπτονται νέες μακροσκοπικές συνθήκες που επηρεάζουν την διάβρωση.

1.9.1. Μηχανισμοί της διάβρωσης

Οι μηχανισμοί που ακολουθούνται κατά τη διάβρωση των μετάλλων είναι γενικά ιδιαίτερα πολύπλοκοι και εξακολουθούν και σήμερα να αποτελούν αντικείμενο πολλών ερευνητικών προσπαθειών.

Η θεωρία Wagner και η θεωρία αταξίας διευκόλυναν στην ενοποίηση ομάδων δράσης της διάβρωσης, εξαιρουμένων δυο περιπτώσεων, την σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση και την ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.

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

A. Μηχανισμός κατά Wagner .

B. Μηχανισμός χημικής διάλυσης.

Γ. Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου (για τις περιπτώσεις ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση).

Δ. Μηχανισμός εξάχνωσης (για την σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση).

A. Μηχανισμός κατά Wagner

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

Το παραπάνω γαλβανικό στοιχείο που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον είναι εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο και τα ιόντα του μετάλλου, ακολουθώντας τους νόμους των γαλβανικών στοιχείων, οδεύουν προς το διαβρωτικό περιβάλλον και σχηματίζοντας προϊόντα διάβρωσης, από τη διεπιφάνεια μετάλλου-προϊόντος διάβρωσης προς το διαβρωτικό περιβάλλον .Προς την ίδια κατεύθυνση οδεύει ισοδύναμος αριθμός ηλεκτρονίων. Επομένως, στο γαλβανικό αυτό στοιχείο μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος της ηλεκτρόλυσης του Faraday σύμφωνα με τον οποίο το βάρος του οξειδίου που εναποτίθεται (παράγεται) δίνεται από τη σχέση:

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

όπου, β : βάρος οξειδίου που παράγεται, [gr]

I : ένταση του ρεύματος, [A]

t : χρόνος, [sec]

M : μοριακό βάρος του οξειδίου

n_e : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοίον

F' : σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

Κατά το πρωταρχικό στάδιο, στην περίπτωση ομοιόμορφης διάβρωσης αρχικά καλύπτεται όλη η επιφάνεια από λιγομοριακό στρώμα προϊόντος διάβρωσης και μετά αρχίζει

η αύξηση του πάχους του. Κατά το στάδιο αυτό και μέχρι πάχους **1000Å**, η χρονική εξέλιξη του πάχους των προϊόντων της διάβρωσης δίνεται από τον τύπο :

$$y^3 = Kt,$$

όπου, y : πάχος προϊόντος διάβρωσης,
 K : σταθερά της ταχύτητας,
 t : χρόνος.

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

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

Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση που η συνοχή του υλικού είναι μικρή και η αραίωση του στο εσωτερικό, εξαιτίας της διάβρωσης, δημιουργεί αξονική τρύπα. Η δημιουργία αξονικής τρύπας είναι συνέπεια της αυτοδιάχυσης των ιόντων του μετάλλου και της διάχυσης τους μέσα από το οξειδίο προς το διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα την αραίωση του εσωτερικού του μετάλλου και τελικά τη δημιουργία αξονικής τρύπας.

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

$$y = Kt$$

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

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

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

α. Το δυναμικό διάβρωσης (E_{δ}) .

β. Τους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του μετάλλου (μ_{+}'), και των ηλεκτρονίων (μ_{e}') στο προϊόν διάβρωσης.

γ. Την ειδική αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του προϊόντος διάβρωσης (u), επομένως και την ένταση διάβρωσης.

δ. Τον μοριακό όγκο του προϊόντος διάβρωσης (V_m) .

ε. Το σθένος του μετάλλου (n_e) .

στ. Τη θερμοκρασία κατά το νόμο Arrhenius που δίνεται από τη σχέση :

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

όπου: $q^* = 18 \text{ Kcal/mol} = 76 \text{ KJ/mol}$, η ενέργεια ενεργοποίησης,

T : απόλυτη θερμοκρασία,

R : σταθερά των αερίων και

A : σταθερά

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

ζ. Την καθαρότητα ή όχι και από την πίεση (συγκέντρωση) του οξυγόνου ή άλλου διαβρωτικού αερίου. Στην περίπτωση όπου δεν έχουμε πίεση μιας ατμόσφαιρας, αντί του E_8 στην σχέση που δίνει την σταθερά ταχύτητας, K , χρησιμοποιώ την σχέση :

$$E_8 + (0,059/4) \cdot \log P_a$$

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

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

Ο μηχανισμός Wagner είναι πολύ γενικής ισχύος και ισχύει για όλες τις ηλεκτροχημικές και ορισμένες περιπτώσεις ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης διαβρώσεις.

B. Μηχανισμός χημικής διάλυσης

Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται στην περίπτωση της ομοιόμορφης χημικής διαλυτικής προσβολής στερεών από υγρά. Στην εν λόγω περίπτωση ισχύει ο γενικός μηχανισμός των διαλύσεων σε υγρά, όπου το βραδύτερο στάδιο είναι, είτε η διάχυση σε διάλυμα των ιόντων, ή των μορίων του διαβρωτικού μέσου προς την επιφάνεια του μετάλλου, οπότε ισχύει μια από τις εξισώσεις του Fick (ευθύγραμμη ή παραβολική), είτε η διάχυση σε διάλυμα των προϊόντων της διάβρωσης προς το εσωτερικό του διαβρωτικού περιβάλλοντος, οπότε ισχύει η σχέση $y = e^{-Kt}$.

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

Και στον μηχανισμό της χημικής διάλυσης, υπάρχει δυναμικό διάβρωσης του προσβαλλόμενου μετάλλου του κράματος. Κατά συνέπεια συνυπάρχει σαν στάδιο η διάχυση των ιόντων του μετάλλου ή του κράματος σε στερεή κατάσταση, αλλά είναι ταχύτερη από την διάχυση των ιόντων στο διάλυμα, που είναι το βραδύτερο στάδιο της χημικής προσβολής. Επομένως στην περίπτωση αυτή, η τιμή του δυναμικού διάβρωσης δεν επηρεάζει το φαινόμενο με τον ίδιο τρόπο, που το επηρεάζει σε μια ηλεκτροχημική διάβρωση. Επηρεάζει όμως την διάχυση των ιόντων σε διάλυμα. Έτσι, η καθαρά χημική προσβολή επηρεάζεται ακόμα και από το ηλεκτρικό ρεύμα.

Μάλιστα, αν η διάχυση των ιόντων στο διάλυμα γίνει, σκόπιμα ή αυθόρμητα, τόσο γρήγορη, ώστε η όδευση των ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση να γίνει το βραδύτερο στάδιο, τότε η διάβρωση από καθαρά χημικής φύσης μετατρέπεται σε ηλεκτροχημικής φύσης.

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

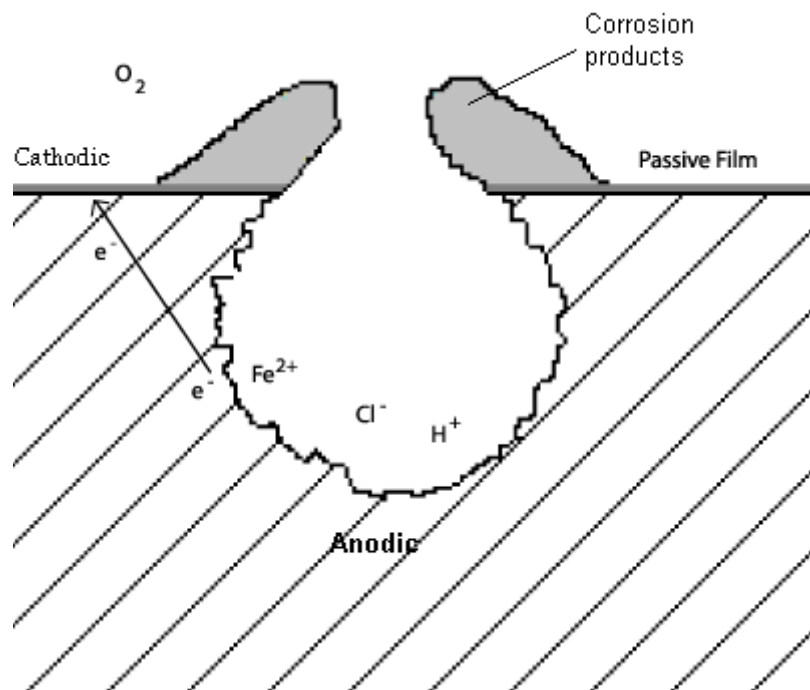
Γ. Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου

Για την περίπτωση αυτή δεν είναι δυνατό να αναφερθεί κάποιος μηχανισμός διότι εκείνοι που έχουν προταθεί είτε δεν ισχύουν γενικά, είτε ισχύουν για ορισμένες μόνο περιπτώσεις.

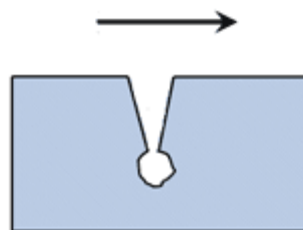
Αν δημιουργηθεί εσοχή σε τμήμα μηχανής ή εγκατάστασης, από διάβρωση με βελονισμούς ή από μηχανική κάκωση και αν το τμήμα αυτό καταπονείται μηχανικά έστω και με εσωτερικές μηχανικές τάσεις, μπορεί να παρουσιαστεί θραύση ακόμη και με φορτίο μικρότερο του 10% του φορτίου θραύσης.

Η παρουσία διαβρωτικού περιβάλλοντος επιταχύνει το φαινόμενο χωρίς να του αλλάζει τον χαρακτήρα του καθαρά μηχανικού φαινομένου. Αν το φορτίο είναι πολύ μικρότερο του 10% του φορτίου θραύσης τότε υφίσταται μόνο ηλεκτροχημική διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, που το φορτίο την επιταχύνει χωρίς να φτάνει σε θραύση, εκτός αν ελαττωθεί η διατομή.

Υπάρχει χαρακτηριστική διαφορά μεταξύ της εσοχής που έχει δημιουργηθεί από διάβρωση με βελονισμούς, χωρίς και με μηχανική καταπόνηση : Η πρώτη είναι μικρού βάθους και με πλατιά χείλη και αυτό συνεχίζεται σε όλο το βάθος της προώθησης της, ενώ η δεύτερη είναι μεγάλου βάθους, με στενά χείλη και αυτό συνεχίζεται μέχρι την αρχή της θραύσης.



Διαφορά μορφής εσοχής που δημιουργήθηκε με βελονισμούς χωρίς(επάνω) και με μηχανική καταπόνηση (κάτω)



Αυτό συμβαίνει γιατί η μερική παθητικοποίηση των τοιχωμάτων είναι πολύ εντονότερη στην περίπτωση της δημιουργίας εσοχής με σύγχρονη μηχανική καταπόνηση. Η μερική αυτή παθητικοποίηση πραγματοποιείται γιατί ο πυθμένας της εσοχής είναι ανοδικότερος από τα τοιχώματα και γιατί είναι μόνιμα ενεργό κέντρο, λόγω δημιουργίας ενεργού δρόμου από την βίαιη όδευση των ιόντων του μετάλλου. Η σημαντικά μεγάλη συγκέντρωση τάσεων στον πυθμένα της εσοχής έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη αύξηση των αταξιών δομής από πλαστικές ή και ελαστικές παραμορφώσεις οπότε γίνεται πολύ περισσότερο ανοδικός.

Δ. Μηχανισμός εξάχνωσης

Ισχύει μόνο για τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση. Το βραδύτερο στάδιο δεν μπορεί να έχει σχέση με ηλεκτροχημική ή χημική διάβρωση. Η υποπίεση προκαλεί την εξάχνωση του μετάλλου και η ταχύτητα εξάχνωσης είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα οποιουδήποτε άλλου είδους διάβρωσης.

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

1.9.2. Γενικά συμπεράσματα

Για τα τρία πρώτα είδη των μηχανισμών, (μηχανισμός κατά Wagner, μηχανισμός χημικής διάλυσης και μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου), η ταχύτητα της διάβρωσης μεγαλώνει, όσο πιο σύνθετο και μεταβαλλόμενο είναι το διαβρωτικό περιβάλλον.

Επίσης η ταχύτητα της διάβρωσης επηρεάζεται από ηλεκτρικά ρεύματα.

Οι μηχανισμοί αυτοί ισχύουν και σε προ ημιβιομηχανική, ημιβιομηχανική και βιομηχανική κλίμακα και η ταχύτητά τους μεταβάλλεται ανάλογα με τις συνθήκες. Το φαινόμενο είναι εντονότερο με την αύξηση μεγέθους.

1.10. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Λόγω του τοποχημικού και τοποχρονικού χαρακτήρα του φαινομένου της διάβρωσης κρίνεται απαραίτητη μια σειρά τοπικών μετρήσεων των ιδιοτήτων του περιβάλλοντος ώστε να γίνει η βέλτιστη επιλογή για την εκάστοτε μέθοδο προστασίας.

(I). Ιδιότητες του μετάλλου ή του κράματος

A. Έμμεσες μέθοδοι

- 1). Δυναμικό διάβρωσης
- 2). Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης
- 3). Ένταση του ρεύματος ή της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης
- 4). Χρονική εξέλιξη του ρεύματος ή της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης
- 5). Ηλεκτροχημική σύνθετη μιγαδική αντίσταση
- 6). Δυναμοστατικές και εντασιοστατικές καμπύλες πόλωσης
- 7). Διαγράμματα Pourbaix
- 8). Αριθμός και ένταση ενεργών κέντρων :

- α. Έξω ηλεκτρόνια
- β. Μέθοδοι δεικτών
- γ. Μέτρηση του δυναμικού τοπικών γαλβανικών στοιχείων
- δ. Ηλεκτρογραφία
- ε. Υγροί κρύσταλλοι
- στ. Ρόφηση ραδιενεργών
- ζ. Ραδιογραφία νετρονίων (NDT : Neutron Detection)
- η. Ακουστικές εκπομπές (AE : Acoustic Emission)
- θ. Υπέρηχοι (UT : Ultrasonic Examination)
- ι. Δινορεύματα (Eddy currents)

B. Άμεσες μέθοδοι

- 1). Μέτρηση της απώλειας υλικού
- 2). Μέτρηση της αύξησης του βάρους του δοκιμίου
- 3). Μέτρηση του οξυγόνου που καταναλώνεται (ή άλλου διαβρωτικού αερίου)
- 4). Μέτρηση του πάχους του προϊόντος διάβρωσης :
 - α. Μαγνητική μέθοδος
 - β. Μαγνητική διαπερατότητα
 - γ. Πολωτικό ή κοινό μικροσκόπιο
 - δ. Μεταλλογραφικό ή ηλεκτρονικό μικροσκόπιο
 - ε. Ηλεκτρική αντίσταση (αγωγιμότητα)
 - στ. Γαμμαγραφία
 - ζ. Αυτοραδιογραφία
 - η. Απορρόφηση ακτίνων X
 - θ. Εκπομπή ακτίνων X (EPMA)

(II). Ιδιότητες του διαβρωτικού περιβάλλοντος

- 1). Θερμοκρασία
- 2). pH
- 3). Αγωγιμότητα
- 4). Περιεκτικότητα
- 5). Κολλοειδή
- 6). Μηχανικά αιωρούμενες ουσίες
- 7). Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Το φαινόμενο της διάβρωσης έχει διερευνηθεί με πληρότητα από κάθε άποψη και έτσι γνωρίζουμε τους μηχανισμούς στα διάφορα είδη διάβρωσης. Όμως δεδομένου του δεύτερου θερμοδυναμικού αξιώματος, είναι αδύνατο να εξαλειφθεί το φαινόμενο της διάβρωσης, όποιο μέτρο προστασίας και αν εφαρμοσθεί. Οπότε, ρεαλιστικός στόχος είναι η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη καθυστέρηση της εμφάνισης του και η επιβράδυνση της εξέλιξης του όταν ήδη έχει εμφανιστεί.

Κάθε περίπτωση διάβρωσης αποτελεί ένα ιδιαίτερο πρόβλημα. Η μεταφορά γνώσεων και πείρας από άλλες ίδιες ή παρόμοιες περιπτώσεις, στην ίδια ή σε διαφορετική περιοχή, είναι μεν επιθυμητή και αναγκαία, πρέπει όμως να γίνεται με προσοχή και ασφαλώς με την κατάλληλη προσαρμογή.

Πρέπει να τονιστεί ότι λανθασμένη μέθοδος προστασίας, ή σωστή, που εφαρμόζεται όμως υπό λανθασμένες συνθήκες, μπορεί να οδηγήσει σε επιτάχυνση του φαινομένου.

2.1 ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ

Υπάρχουν πάρα πολλοί παράγοντες που υπεισέρχονται στη μελέτη σχεδιασμού μιας κατασκευής και που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τη αποτελεσματική πρόληψη από τη διάβρωση. Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν και επιταχύνουν την διάβρωση και που θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας, είναι οι παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης, καθώς και το περιβάλλον που αυτή θα λειτουργήσει. Οι παράγοντες αυτοί θα πρέπει να αποφεύγονται όταν θέλουμε να προστατέψουμε από τη διάβρωση μία εγκατάσταση, η οποία αρχίζει τώρα να λειτουργεί ή πιθανόν να λειτουργεί ήδη και είτε προβλέπεται προστασία είτε και αν ακόμη δεν προβλέπεται.

2.1.1. Παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης

Ως προς τους παράγοντες, που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης, θα πρέπει να αποφεύγονται ή όσο είναι δυνατόν να περιορίζονται:

α. Γεωμετρικές μακροσκοπικές και μικροσκοπικές επιφανειακές ανωμαλίες, πλαστικές παραμορφώσεις, αταξίες δομής, εσωτερικοί μηχανισμοί τάσεων : Πρέπει να αποφεύγονται όσο είναι αυτό δυνατό τα αιχμηρά άκρα, σε μηχανήματα και εγκαταστάσεις, δηλαδή οι γεωμετρικές ανωμαλίες λόγω συγκέντρωσης ηλεκτρικών δυναμικών γραμμών. Γι' αυτό θα

πρέπει, τα άκρα αυτά, όπως και κάθε περατωτικό άκρο, να καταλήγουν σε καμπύλες και όχι σε γωνίες. Επιβάλλεται ακόμη η αποφυγή δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων, ο περιορισμός ή η εξάλειψη μικροσκοπικών επιφανειακών ανωμαλιών, πλαστικών παραμορφώσεων, εσωτερικών μηχανικών τάσεων γενικά, κάθε είδους αταξιών δομής από μηχανικές ή θερμικές κατεργασίες και γι' αυτό θα πρέπει να γίνεται ανόπτηση και ηλεκτρολυτική λείανση. Επίσης πρέπει να αποφεύγονται σχηματισμοί (λ.χ. χαραγές), που μπορεί να κατακρατούν υγρά ή υγρασία.

β. Επαφή δύο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων : Επιτυγχάνεται με την παρεμβολή κατάλληλου μονωτικού του ηλεκτρισμού όπως το λάστιχο, το πλαστικό, βερνίκι. Σε περίπτωση σωλήνων από διαφορετικά μέταλλα, να παρεμβάλλεται φλάντζα.

γ. Επιφανειακή ανομοιογένεια : Πρέπει να αποφεύγεται κάθε τοπική επιφανειακή ανομοιογένεια, που μπορεί ενδεχομένως να οφείλεται σε ορυκτέλαιο, σκόνη, κατακάθιση λάσπης ή ιζήματα κ.τ.λ.

δ. Τριεπιφάνειες : Όπου έχουμε τριεπιφάνειες θα πρέπει να παρεμβάλλεται μονωτικό του ηλεκτρισμού (λάστιχο ή πλαστικό ή βερνίκι, ακόμη και κατάλληλα κατεργασμένο ξύλο).

ε. Ελαστικές παραμορφώσεις : Σε περίπτωση, που τμήμα μηχανής, κινείται περιστρέφεται κ.τ.λ. θα πρέπει, με κατάλληλο αξονισμό ή σχεδιασμό του, να ελαττωθούν όσο γίνεται, οι ελαστικές παραμορφώσεις.

στ. Περιπατητικά ρεύματα : Πρέπει να αποφεύγονται, διαφυγές ηλεκτρικών ρευμάτων και για την καταπολέμησή τους, τα μηχανήματα και οι εγκαταστάσεις, πρέπει να γειώνονται. Γείωση επίσης απαιτείται και σε σωλήνες, που σε αυτούς κυκλοφορούν ρευστά με μεγάλη ταχύτητα, και για ένα άλλο λόγο, τα ρευστά και οι σωλήνες φορτίζονται ηλεκτρικά (δυναμικό ροής) και εκτός από τον κίνδυνο αυξημένης διάβρωσης, υπάρχει κίνδυνος έκρηξης, αν τα ρευστά είναι εύφλεκτα (πετρέλαιο, βενζίνη κ.τ.λ.)

ζ. Υψηλές θερμοκρασίες : Πρέπει να αποφεύγονται όσο είναι δυνατό λόγω επιτάχυνσης της διάβρωσης με αύξηση της θερμοκρασίας.

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

2.1.2. Παράγοντες που επιδρούν στο περιβάλλον της διάβρωσης

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

α. Εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Πρέπει να αποφεύγεται:

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

β. Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου (όταν πρόκειται για υγρό περιβάλλον).

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

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

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

2.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή οποιασδήποτε μεθόδου προστασίας από τη διάβρωση είναι η εξακρίβωση του είδους της διάβρωσης και εξέταση με προσοχή των διαφόρων συνθηκών που επικρατούν στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Λαμβάνοντας υπόψη μας την έντονη διακύμανση των συνθηκών διάβρωσης, για την προστασία μιας κατασκευής ή μιας εγκατάστασης, σε πρώτη φάση ακολουθούμε την εξής πορεία :

- α.** Να επιλεγθούν τα κατάλληλα υλικά.
- β.** Να γίνει έλεγχος των ιδιοτήτων των υλικών, ως προς την διάβρωση, με διάφορες μετρήσεις.
- γ.** Να διαγνωστεί το είδος της διάβρωσης που έπαθε, (ή πιθανόν να πάθει), η κατασκευή ή η εγκατάσταση.
- δ.** Άσκηση γενικής εποπτείας στην κατασκευή ή την εγκατάσταση με ταυτόχρονο περιορισμό ή εξάλειψη των συνθηκών που επιταχύνουν την διάβρωση.
- ε.** Να γίνει έλεγχος, μετά τις παραπάνω ενέργειες, αν έχει επιτευχθεί περιορισμός της διάβρωσης.
- στ.** Να γίνει εκλογή της κατάλληλης μεθόδου προστασίας με την βοήθεια των παραπάνω και των χαρακτηριστικών των διαφόρων μεθόδων προστασίας.
- ζ.** Να γίνει έλεγχος για την ορθότητα της επιλογής της μεθόδου, σε εργαστηριακή, προ ημιβιομηχανική και ημιβιομηχανική κλίμακα.

η. Να εντοπιστούν οι συνθήκες εφαρμογής της μεθόδου που επιλέχθηκε σε εργαστηριακή, προ ημιβιομηχανική και ημιβιομηχανική κλίμακα.

θ. Εφαρμογή της μεθόδου που επιλέχθηκε, στην κατασκευή ή την εγκατάσταση και έλεγχος για την ορθότητα της επιλογής και των αποτελεσμάτων εφαρμογής της.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, με εξαίρεση τη μηχανική σπηλαιώδη διάβρωση και μερικές περιπτώσεις της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση (μετά το αρχικό στάδιο της δημιουργίας εσοχής), ότι το αίτιο της διάβρωσης είναι το αποκαθιστόμενο δυναμικό, ενισχυμένο από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργείται ανάμεσα στις μεταλλικές εγκαταστάσεις ή κατασκευές, που διαβρώνονται, και το διαβρωτικό περιβάλλον, με μέτρο της ταχύτητας διάβρωσης, την ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Αν το μέταλλο δεν είναι προστατευμένο, η διάβρωση εξαρτάται ιδιαίτερα από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, ενώ αν είναι προστατευμένο, η διάβρωση εξαρτάται ιδιαίτερα από το παραπάνω δυναμικό. Έτσι οι μέθοδοι προστασίας, που επινοήθηκαν, επιδιώκουν την έμμεση, ή άμεση ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης, ή και ελάττωση, της έντασης της διάβρωσης.

2.2.1. Άμεσες μέθοδοι καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης

Με τις άμεσες μεθόδους ελαττώνεται το δυναμικό διάβρωσης των μετάλλων ή των κραμάτων, ώστε να συμπεριφέρονται σαν να είχαν μικρότερη προδιάθεση για διάβρωση. Στις άμεσες μεθόδους προστασίας από την διάβρωση, περιλαμβάνονται:

A. Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων

B. Καθοδική προστασία

- i. Καθοδική προστασία θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια.**
- ii. Καθοδική προστασία από εξωτερική ηλεκτρική τάση.**

Γ. Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες.

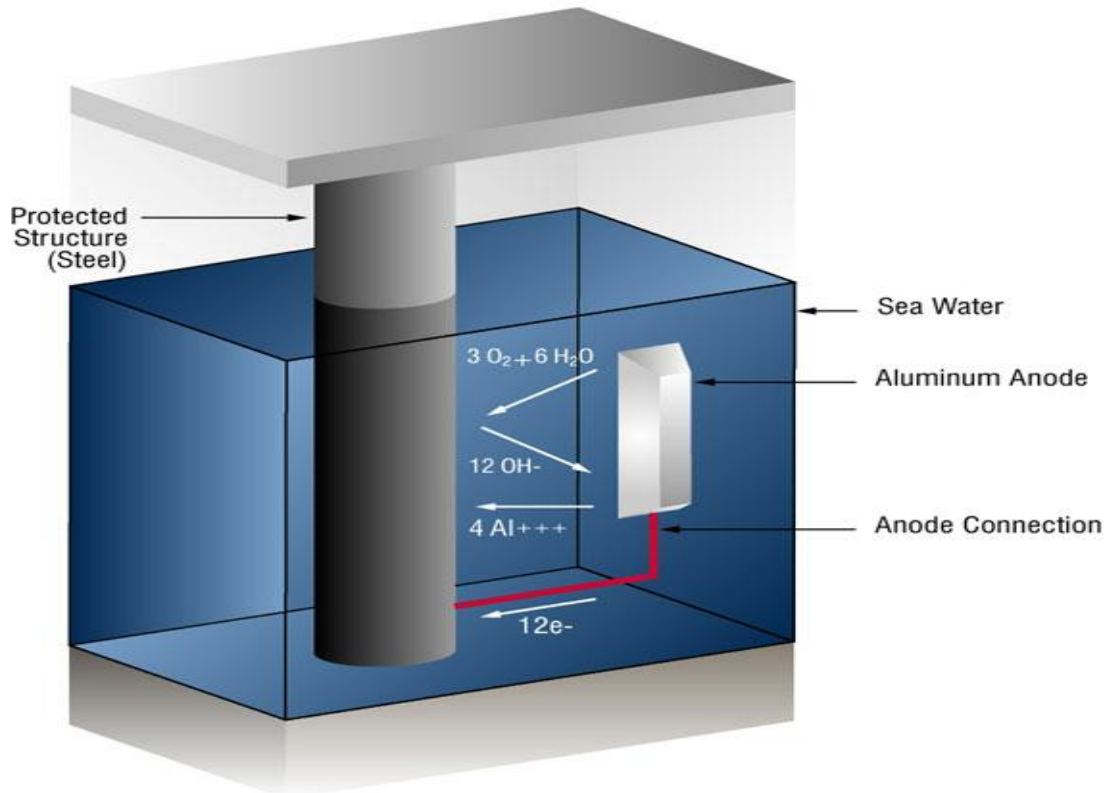
Δ. Καθοδική προστασία από ακίδες-διόδους.

A. Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων

Κατά τη μέθοδο αυτή τοποθετούνται πλάκες ανοδικότερου μετάλλου πάνω στη γυμνή επιφάνεια μιας κατασκευής. Η επιφάνεια πρέπει να έχει από πριν καθαριστεί και απολιπανθεί πάρα πολύ καλά για την επίτευξη τέλειας ηλεκτρικής επαφής. Τα ανοδικότερα αυτά μέταλλα αποκτούν αυθόρμητα αρνητικό δυναμικό ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Αρνητικά ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον, είναι φορτισμένα αυθόρμητα και η κατασκευή από χάλυβα που πρόκειται να προστατευτεί. Το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο επειδή είναι ανοδικότερα από τον χάλυβα, φορτίζονται εντονότερα αρνητικά. Έτσι, ο χάλυβας φορτίζεται θετικά ως προς τα μέταλλα αυτά με αποτέλεσμα να επιβάλλεται από τα ανοδικότερα μέταλλα, στο χάλυβα αντίστροφο δυναμικό, από το δυναμικό διάβρωσης του, και το τελευταίο να

ελαττώνεται. Ταυτόχρονα, εξαιτίας του γαλβανικού στοιχείου, που αναφέρθηκε, το ανοδικότερο μέταλλο οξειδώνεται και καταναλίσκεται περισσότερο, παρά αν ήταν μόνο του. Έτσι η διάρκεια της προστασίας συνεχίζεται, όσο υπάρχει το ανοδικό μέταλλο. Πριν λοιπόν την τέλεια κατανάλωση του πρέπει να προστεθεί νέο μέταλλο.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, είναι προφανές ότι το μέγεθος της ελάττωσης του δυναμικού διάβρωσης της κατασκευής που προστατεύεται, εξαρτάται από το δυναμικό διάβρωσης ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον, από το είδος του ανοδικότερου μετάλλου και από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας κατασκευής.



Θυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο Αλουμινίου σε θαλάσσιο περιβάλλον

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

Η μέθοδος εφαρμόζεται μόνο σε ηλεκτροχημικής φύσης διάβρωση. Αυτό συμβαίνει γιατί στη χημική διάβρωση, λόγω της παρουσίας χημικών διαβρωτικών μέσων, τα θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια καταναλώνονται τόσο γρήγορα ώστε να καθιστούν την μέθοδο αντικοινομική.

B. Καθοδική προστασία

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

i. Καθοδική προστασία θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια:

Κατά τον τρόπο αυτό εφαρμογής της μεθόδου, χρησιμοποιούμε αναλώσιμα κομμάτια από μέταλλα που είναι πολύ ανοδικά και που τοποθετούνται σε κατάλληλα σημεία, ώστε να φθαρούν και να μεταβάλουν με τον τρόπο αυτό το μέταλλο που θέλουμε να προστατέψουμε, σε κάθοδο. Συγκεκριμένα τοποθετείται μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον σειρά πλακών από μέταλλο ανοδικότερο από το προς προστασία μέταλλο. Οι πλάκες συνδέονται με την κατασκευή, χωριστά η κάθε μία, με τη βοήθεια εξωτερικά μονωμένων αγωγών και με την παρεμβολή αντίστασης.



Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια σε πηδάλιο πλοίου

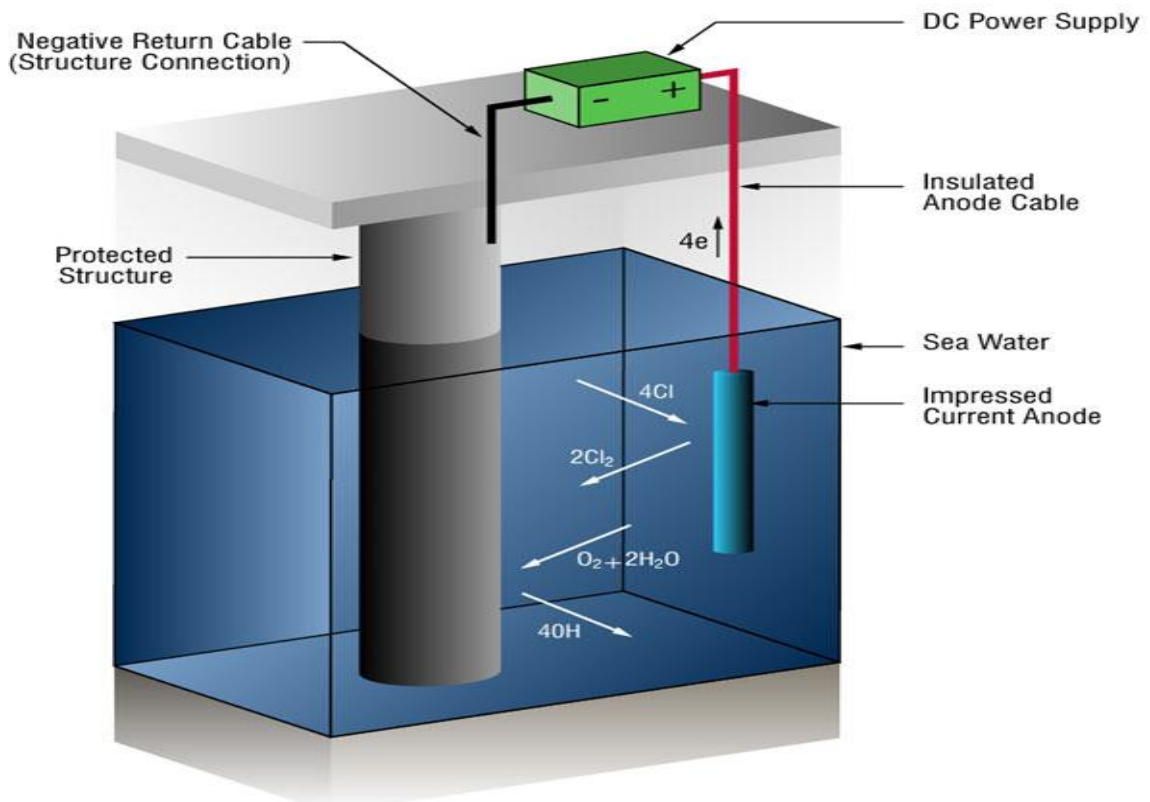
Το ανοδικότερο μέταλλο φορτίζεται αρνητικότερα από την κατασκευή και τα ηλεκτρόνια ρέουν προς την κατασκευή και την μετατρέπουν σε αρνητικό πόλο ηλεκτρολυτικού κελιού, όπου πραγματοποιείται αναγωγή. Έτσι η κατασκευή προστατεύεται ενώ το ανοδικότερο μέταλλο θυσιάζεται λόγω της απώλειας ηλεκτρονίων.

ii. Καθοδική προστασία από εξωτερική ηλεκτρική τάση.

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

Η εφαρμογή της μεθόδου και με τους δύο τρόπους, απαιτεί εξαιρετικά μεγάλη προσοχή, γιατί αν εφαρμοστεί κάτω από λανθασμένες συνθήκες, η αύξηση της καθοδικότητας της εγκατάστασης πάνω από ορισμένο όριο (υπερπροστασία) μεγαλώνει εξαιρετικά την ταχύτητα της διάβρωσης. Η καθοδική προστασία από εξωτερική ηλεκτρική τάση είναι αποτελεσματικότερη από όλες τις μεθόδους προστασίας, και ιδιαίτερα αν συνδυαστεί με την χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων. Από τους δύο τρόπους εφαρμογής της καθοδικής προστασίας, ο δεύτερος (με εξωτερική τάση) είναι καλύτερος γιατί η αυτόματη αναπροσαρμογή της καθοδικής τάσης είναι πιο εύκολη και δεν χρειάζεται, όπως στον πρώτο τρόπο, η συχνή αντικατάσταση των ανόδων, γιατί αυτές είναι αδρανείς και δεν θυσιάζονται.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι για μεγάλες διακυμάνσεις των ιδιοτήτων του διαβρωτικού περιβάλλοντος, η επιβολή της κατάλληλης καθοδικής τάσης κρίνεται δαπανηρή. Επίσης για τον καθορισμό των ορίων της καθοδικής τάσης απαιτείται προηγουμένως λεπτομερής διερεύνηση.



Καθοδική προστασία με επιβολή εξωτερικής ηλεκτρικής τάσης σε θαλάσσιο περιβάλλον

Γ. Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες.

Πρόκειται για μια νέα μέθοδο προστασίας από την διάβρωση, που ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων της καθοδικής προστασίας. Στην μέθοδο αυτή, ενεργειακά αναβαθμισμένο οξείδιο του μαγνησίου (SIMAC) αναμειγμένο με κονία σκυροδέματος φορτίζει αρνητικά την κατασκευή (η ηλεκτρική επαφή γίνεται με την επαφή μεταξύ των κόκκων και την επαφή του με την εγκατάσταση). Κατά την λειτουργία της μεθόδου ελαττώνονται αταξίες και η μεταβολή του χημικού δυναμικού μετατρέπεται σε ηλεκτρικό έργο.

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

Δ. Καθοδική προστασία από ακίδες-διόδους.

Πρόκειται και εδώ για μια νέα μέθοδο προστασίας από την διάβρωση, που ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων της καθοδικής προστασίας που βρίσκεται σε στάδιο προημιβιομηχανικής και ημιβιομηχανική κλίμακας. Με τη μέθοδο αυτή γίνεται εκμετάλλευση του ατμοσφαιρικού ηλεκτρισμού. Έτσι δεν θυσιάζονται άνοδοι, ρεύμα ή αταξίες. Ανάμεσα σε ένα αλεξικέραυνο ή μια μεταλλική ακίδα, που συνδέεται με ένα μεταλλικό δοκίμιο και την ατμόσφαιρα, ανταλλάσσεται ηλεκτρισμός, που ανάλογα με την κατεύθυνση του (είσοδος ή έξοδος ηλεκτρονίων από την ακίδα), μικραίνει ή μεγαλώνει την ταχύτητα της διάβρωσης του δοκιμίου αντίστοιχα.

2.2.2. Έμμεσες μέθοδοι καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης

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

A. Εναζώτηση, φωσφάτωση, ενανθράκωση - Χρήση Laser και πλάσματος.

B. Κάλυψη των χαλύβων με Fe_3O_4 και των κραμάτων αλουμινίου με $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

Γ. Ανοδική προστασία.

Δ. Επιμεταλλώσεις.

A. Εναζώτηση, φωσφάτωση, ενανθράκωση - Χρήση Laser και πλάσματος

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

Στην ίδια κατηγορία μεθόδων και για τους ίδιους λόγους ανήκουν και οι μέθοδοι ενανθράκωσης και φωσφάτωσης της μεταλλικής επιφάνειας. Τελευταία χρησιμοποιείται ένας αριθμός ουσιών (Al_2O_3 , SiO_2 κ.ά.) που με την βοήθεια θερμικών ακτινών Laser επικαλύπτουν τα μέταλλα. Επίσης με ιόντα και άτομα ευγενέστερων ή παθητικότερων μετάλλων με τη μορφή πλάσματος δημιουργείται επιφανειακή κραματοποίηση.

B. Κάλυψη των χαλύβων με Fe_3O_4 και των κραμάτων αλουμινίου με $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

Πρόκειται για μια ειδική μέθοδο ειδικής έμμεσης καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης που αναφέρεται στη δημιουργία οξυγονούχων στρωμάτων στην επιφάνεια ορισμένων μετάλλων και κραμάτων. Μεγάλη εφαρμογή έχει η δημιουργία επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου Fe_3O_4 , στην επιφάνεια των χαλύβων και υδρίτη του τριοξειδίου του αργιλίου $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, στην επιφάνεια των κραμάτων αργιλίου.

Είναι γνωστό βέβαια ότι τα προαναφερθέντα οξειδία, παράγονται κατά την αυθόρμητη διάβρωση των αντίστοιχων κραμάτων, με τη διαφορά ότι κατά την αυθόρμητη αυτή παραγωγή των οξειδίων, οι συνθήκες είναι τυχαίες, πράγμα που οδηγεί στην παραγωγή οξειδίων με εσωτερικές μηχανικές τάσεις και με ενεργά κέντρα. Αν όμως τα οξειδία αυτά δημιουργηθούν με ανοδική οξείδωση, τότε μπορεί οι ιδιότητες τους να ικανοποιούν τους όρους που απαιτούνται για ένα επίστρωμα σε ότι αφορά την πρόσφυση, την καλή μηχανική αντοχή, την σκληρότητα και την έλλειψη πόρων και η διάβρωση είναι ομοιόμορφη.

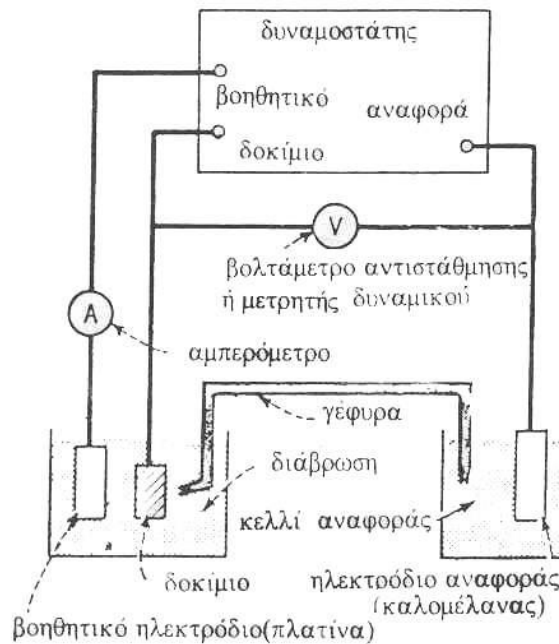
Τα τελευταία χρόνια αντί για ανοδική οξείδωση στο αλουμίνιο, και στον χάλυβα, χρησιμοποιείται ηλεκτροστατική βαφή. Τα αντικείμενα για προστασία και βαφή φορτίζονται θετικά και πραγματοποιείται εκνέφωση πολυμερών που τα σωματίδια τους είναι αρνητικά φορτισμένα.

Επίσης και η ηλεκτρολυτική βαφή είναι μια ακόμα πρόσφατη μέθοδος, που ταυτόχρονα και προστατεύει και χρωματίζει την επιφάνεια του αλουμινίου. Σε αυτή τη μέθοδο πραγματοποιείται οξείδωση με εναλλασσόμενο ρεύμα και δημιουργεί ένα στρώμα μικρού πάχους $\gamma_1-Al_2O_3$, ενώ στους πόρους του αποτίθεται Sn, Ni κ.λ.π., που τα άλατά τους προσθέτονται στο λουτρό ανοδικής οξείδωσης.

Γ. Ανοδική προστασία

Η ανοδική προστασία χρησιμοποιείται σε ειδικές περιπτώσεις όταν υπάρχει στο μέταλλο η τάση να δημιουργήσει προστατευτικό οξείδιο κάτω από ανοδικές συνθήκες. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή η εγκατάσταση που θέλουμε να προστατευθεί συνδέεται με τον θετικό πόλο πηγής

συνεχούς ρεύματος με την βοήθεια ηλεκτροδίου αναφοράς, βοηθητικού ηλεκτροδίου και με την βοήθεια δυναμοστάτη. Η τιμή της τάσης που επιβάλλεται είναι τέτοια ώστε να δημιουργείται πάνω στην επιφάνεια της εγκατάστασης αμέσως οξειδίο του μετάλλου αν το οξειδίο αυτό με κάποιον τρόπο καταστραφεί και εμφανιστεί το γυμνό μέταλλο. Η ανοδική προστασία μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για αγώγιμο διαβρωτικό περιβάλλον, δηλαδή για χημική ιδιαίτερα όξινη διάβρωση και για κράματα όπως ειδικών χαλύβων, Ni, Pb, Ti σε συγκεκριμένα όμως περιβάλλοντα.



Δυναμοστάτης

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

Δ. Επιμεταλλώσεις

Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας η οποία αποβλέπει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου, άλλου μετάλλου που θέλουμε να προστατευθεί.

Το δυναμικό διάβρωσης των επιστρωμάτων αυτών είναι μικρότερο γιατί οι ουσίες είναι ευγενέστερες ή παθητικότερες. Δηλαδή γίνεται κάλυψη της επιφάνειάς τους με ένα επιστρώμα ανθεκτικού υλικού που έχει μικρότερη προδιάθεση για διάβρωση από το αρχικό μέταλλο ή κράμα. Ανάλογα με την στεγανότητα του επιστρώματος, το μέταλλο απομονώνεται από το

διαβρωτικό περιβάλλον και η εμφάνιση του φαινομένου της διάβρωσης παρεμποδίζεται ή ακόμα αναστέλλεται πλήρως.

Η αντιδιαβρωτική δράση των μεταλλικών επικαλύψεων συνίσταται αφ'ενός για την προστασία του βασικού μετάλλου και αφ'ετέρου για την μείωση της ταχύτητας διάβρωσης. Εξαρτάται δε, από την ηλεκτροχημική σχέση του βασικού μετάλλου με το μέταλλο επικάλυψης. Το στρώμα μετάλλου ή κράματος που εναποτίθεται είναι λιγότερο ανοδικό δηλαδή χαμηλότερα στην ηλεκτροδιακή σειρά, ή είναι ψηλότερα στη σειρά αυτή αλλά παθητικότερο από το μέταλλο που θέλουμε να προστατευθεί. Έτσι σε άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον δεν βρίσκεται το μέταλλο που θέλουμε να προστατευθεί αλλά το μέταλλο μικρότερου δυναμικού διάβρωσης.

Για την αποτελεσματικότερη αντιδιαβρωτική προστασία με την μέθοδο των επιμεταλλώσεων, επιδιώκεται :

- Η μεταλλική επικάλυψη να έχει μεγαλύτερη μηχανική και χημική ανθεκτικότητα από αυτή του βασικού μετάλλου.
- Το μέταλλο της επικάλυψης να είναι λιγότερο ευγενές ώστε να μην επιταχύνει τη διάβρωση του μετάλλου σε τυχόν εκτεθειμένα σημεία, αφού έτσι θα παρέχεται γαλβανική προστασία των σημείων αυτών.
- Να επιτυγχάνεται ομοιόμορφο πάχος επίστρωσης, ώστε να μην κινδυνεύσουν με προσβολή περιοχές με μικρότερο πάχος.
- Να επιτυγχάνεται καλή πρόσφυση του επικαλυπτικού στρώματος με το βασικό μέταλλο. Για να συμβεί αυτό, απαραίτητη προϋπόθεση είναι ο σχολαστικός καθαρισμός της επιφάνειας του βασικού μετάλλου πριν την επιμετάλλωση.
- Να υπάρχει δυνατότητα εύκολης απόθεσης του επικαλυπτικού στρώματος πάνω στο βασικό μέταλλο.
- Η καλή εξωτερική εμφάνιση είναι σημαντική, ειδικά όταν πρόκειται για την κατασκευή διακοσμητικών αντικειμένων.

Η απόθεση του μεταλλικού επιστρώματος γίνεται :

- **Ηλεκτρολυτικά**
- **Με χημικούς τρόπους**

I. Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις

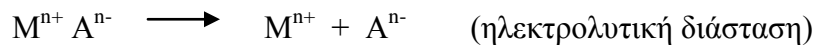
Λέγοντας ηλεκτρολυτική επικάλυψη εννοούμε την τεχνική με την οποία δημιουργείται ένα στρώμα από μέταλλα πάνω σε μια επιφάνεια , με τη βοήθεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Οι επιφάνειες πάνω στις οποίες γίνεται η επικάλυψη είναι κυρίως μεταλλικές και πριν χρησιμοποιηθούν έχουν υποστεί κατάλληλη επεξεργασία.

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος βιομηχανικής επιμετάλλωσης και χρησιμοποιείται κυρίως:

- Για διακοσμητικούς λόγους, με σκοπό τη βελτίωση της εμφάνισης με επικάλυψη διάφορων μεταλλικών αντικειμένων, όπως είναι οι λαμαρίνες, οι προφυλακτήρες αυτοκινήτων, τα μεταλλικά έπιπλα, τα σκεύη οικιακής χρήσης, τα κοσμήματα κ.α.
- Για την προστασία των μεταλλικών αντικειμένων από διάφορες χημικές δράσεις (οξειδωση της επιφάνειας τους) και μηχανικές δράσεις όπως είναι η τριβή που αναπτύσσεται μεταξύ των εξαρτημάτων ηλεκτρικών συσκευών, πολεμικού υλικού κ.α.
- Για ειδικούς σκοπούς, όπως το να αποκτήσουν οι επιφάνειες ορισμένες μηχανικές ιδιότητες (σκληρότητα, στιλπνότητα), ηλεκτρικές ή μαγνητικές ιδιότητες κ.α.

Χαρακτηριστικές περιπτώσεις ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων είναι η επιχάλκωση, η επιψευδαργύρωση, η επινικέλωση, η επιχρωμίωση, η επικασσιτέρωση, η επικαδμίσωση, οι επικαλύψεις με ευγενή μέταλλα κλπ.

Μια διάταξη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης από υδατικό διάλυμα ,αποτελείται από ένα δοχείο (ηλεκτρολυτική κυψελίδα) το οποίο περιέχει το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό λουτρό (μπάνιο), ανάλογα κάθε φορά με το είδος της επιμετάλλωσης που θα γίνει. Το λουτρό, συνήθως, είναι υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου που πρόκειται να αποθεθεί. Έτσι, το άλας δίσταται στο νερό και βρίσκεται μέσα στην κυψελίδα με τη μορφή ιόντων (κατιόντα) μετάλλου M^{n+} και αρνητικών ιόντων (ανιόντα) μετάλλου A^{n-} .



Μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι βυθισμένα τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Το ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι συνδεδεμένο με τον αρνητικό πόλο και το ηλεκτρόδιο της ανόδου με τον θετικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος. Η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος εξασφαλίζεται, δηλαδή το κύκλωμα κλείνει, με τα ιόντα που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα.



Ηλεκτρολυτικό λουτρό

Όταν εφαρμόζεται μια τάση στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης τα ιόντα του μετάλλου M^{n+} μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολυτικού λουτρού προς την κάθοδο. Εκεί, προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται (ανάγονται). Δηλαδή, παίρνουν (n) ηλεκτρόνια, χάνουν το θετικό φορτίο τους και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα μετάλλου (M):



Έτσι, τα μεταλλικά άτομα αποτίθενται στην επιφάνεια της καθόδου και την επικαλύπτουν.

Από την άλλη μεριά, τα ανιόντα An^{-} του άλατος κινούνται, λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου προς την άνοδο. Εκεί, αποδίδουν τα (n) ηλεκτρόνια που τους περισσεύουν και αποφορτίζονται (οξειδώνονται). Δηλαδή, μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα (A):



Όμως, στις περισσότερες ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, η άνοδος αποτελείται από το μέταλλο M, το οποίο πρόκειται να αποθεθεί. Στην περίπτωση αυτή, είναι δυνατόν, εκτός από την οξείδωση των ανιόντων A^{n-} να εκδηλωθεί και οξείδωση του μετάλλου M προς την άνοδο. Το μέταλλο μετατρέπεται σε κατιόντα M^{n+} και περνάει στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, δηλαδή το μέταλλο διαλυτοποιείται:



Επομένως, σε ορισμένο αριθμό ιόντων μετάλλου M^{n+} που αποφορτίζονται και αποτίθενται στην κάθοδο, αντιστοιχεί ίσος αριθμός ιόντων μετάλλου M που οξειδώνονται και διαλυτοποιούνται στην άνοδο, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου να παραμένει σταθερή στην επιθυμητή κάθε φορά τιμή.

II. Επιμεταλλώσεις με χημικούς τρόπους

Ο όρος μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (electroless plating), περιγράφει μεθόδους απόθεσης μετάλλων και κραμάτων μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Ως επί το πλείστον όμως, ο όρος, χημική επιμετάλλωση, είναι ο πιο ακριβής που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, ώστε να καταδείξει τους διάφορους τρόπους απόθεσης μετάλλου χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος από εξωτερική πηγή. Στην πράξη όμως, ο όρος μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, όπως επισημαίνεται από τον Abner Brenner, κατέληξε να ταυτίζεται με αυτόν της αυτοκαταλυόμενης επιμετάλλωσης. Σ' αυτή τη διεργασία, η χημική αντίδραση πραγματοποιείται σε επιλεγμένες επιφάνειες, παρέχοντας τα μέσα για την παραγωγή ομοιόμορφων επικαλύψεων με μοναδικές ιδιότητες σε πληθώρα υποστρωμάτων.

Οι μεταλλικές επιφάνειες μπορούν να επιμεταλλωθούν με την εφαρμογή διάφορων φυσικών ή χημικών μεθόδων χωρίς τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος. Οι μέθοδοι αυτές ονομάζονται χημικές και βασίζονται στην πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης, σύμφωνα με την οποία κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες:

a) Επιμεταλλώσεις, όπου το μεταλλικό στρώμα προκύπτει από αντίδραση αντικατάστασης του μετάλλου του υποστρώματος από ένα άλλο

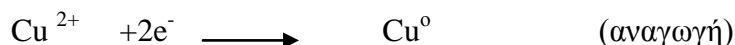
➤ **Με εμφάνιση :**

Η μεταλλική επιφάνεια βυθίζεται σε διάλυμα μετάλλου ευγενέστερου από το μέταλλο του υποστρώματος με αποτέλεσμα την αναγωγή του μετάλλου που βρίσκεται στο διάλυμα και την απόθεση του στο υπόστρωμα.

Γενικά, ένα μέταλλο μπορεί να αναχθεί από οποιοδήποτε άλλο που παρουσιάζει μικρότερο δυναμικό. Αυτό σημαίνει ότι αν μεταλλική επιφάνεια από ψευδάργυρο ($E^\circ_{\text{Zn}} = -0,76\text{V}$) βυθιστεί σε διάλυμα ιόντων χαλκού Cu^{2+} ($E^\circ_{\text{Cu}} = +0,34\text{V}$) μέρος του ψευδαργύρου διαλύεται:



Ενώ στην επιφάνεια αποτίθεται χαλκός:



Ο χαλκός είναι ευγενέστερο μέταλλο από τον ψευδάργυρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η αλγεβρική διαφορά των δυο δυναμικών (δηλαδή όσο μεγαλύτερη η απόσταση τους στον πίνακα) τόσο ζωηρότερη θα είναι η πραγματοποιούμενη αντίδραση.

Αυτή είναι η βασική αρχή των επιμεταλλώσεων με εμφάνιση. Πρέπει όμως να τονιστεί ότι τα δυναμικά των μετάλλων που εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα ισχύουν στις κανονικές συνθήκες που αναφέρθηκαν. Όταν η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του διαλύματος μεταβάλλονται, ή όταν το μέταλλο περιέχεται στο διάλυμα με τη μορφή συμπλόκου, τα δυναμικά μεταβάλλονται και η σειρά των μετάλλων μπορεί να αντιστραφεί.

Στην πράξη, οι συνθήκες υπό τις οποίες αποτίθεται το ευγενέστερο μέταλλο ρυθμίζονται έτσι ώστε τα λαμβανόμενα αποθέματα να είναι συμπαγή και να επικολλώνται καλά στη μεταλλική επιφάνεια. Αν τα δυναμικά του αποτιθέμενου ευγενούς μετάλλου και του μετάλλου της βάσης διαφέρουν πολύ, η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη και λαμβάνονται αποθέματα πορώδη. Η διαφορά των δυναμικών των μετάλλων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του διαλύματος του αποτιθέμενου μετάλλου. Κατά την απόθεση, το διάλυμα πρέπει να αναδεύεται και το pH του να ρυθμίζεται κατάλληλα.

Η εμφάνιση μπορεί να επιβραδυνθεί εάν το αποτιθέμενο μέταλλο βρίσκεται στο διάλυμα με τη μορφή συμπλόκου, με την προϋπόθεση βέβαια ότι το σύμπλοκο δεν είναι τόσο σταθερό ώστε να αναιρεί πλήρως την απόθεση του μετάλλου.

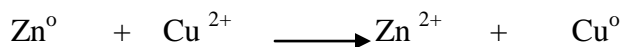
Ηλεκτροδιακή Αντίδραση		E° (Volt)	
Au ⁺ + e ⁻	⇌	Au	+ 1,68
Pt ⁺² + 2e ⁻	⇌	Pt	+ 1,20
Hg ⁺² + 2e ⁻	⇌	Hg	+ 0,85
Pd ⁺² + 2e ⁻	⇌	Pd	+ 0,83
Ag ⁺ + e ⁻	⇌	Ag	+ 0,80
Cu ⁺² + 2e ⁻	⇌	Cu	+ 0,34
H ⁺ + e ⁻	⇌	H	0,0
Pb ⁺² + 2e ⁻	⇌	Pb	- 0,13
Sn ⁺² + 2e ⁻	⇌	Sn	- 0,14
Ni ⁺² + 2e ⁻	⇌	Ni	- 0,25
Co ⁺² + 2e ⁻	⇌	Co	- 0,27
Cd ⁺² + 2e ⁻	⇌	Cd	- 0,40
Fe ⁺² + 2e ⁻	⇌	Fe	- 0,44
Cr ⁺³ + 3e ⁻	⇌	Cr	- 0,71
Al ⁺³ + 3e ⁻	⇌	Al	- 1,67
Pi ⁺² + 2e ⁻	⇌	Pi	- 1,75
Mg ⁺² + 2e ⁻	⇌	Mg	- 2,34
Ca ⁺² + 2e ⁻	⇌	Ca	- 2,87
K ⁺ + e ⁻	⇌	K	- 2,92
Li ⁺ + e ⁻	⇌	Li	- 3,01

Ηλεκτροδιακά δυναμικά των μετάλλων μετρημένα σε κανονικές συνθήκες (πίεση 1 atm, θερμοκρασία 25 °C, συγκέντρωση ηλεκτρολυτικού διαλύματος 1M) δηλ. τα κανονικά ή πρότυπα δυναμικά που συμβολίζονται με E_M⁰.

➤ Εξ'επαφής :

Είναι δυνατόν η επικάλυψη να γίνει και με μέταλλο λιγότερο ευγενές από το μέταλλο του υποστρώματος. Στην περίπτωση αυτή, το προς επιμετάλλωση αντικείμενο, συνδέεται με ένα μέταλλο χαμηλού δυναμικού, με αποτέλεσμα το δυναμικό της συνολικής κατασκευής να γίνεται αρκετά αρνητικό και να επιτρέπει την αναγωγή και απόθεση λιγότερο ευγενών μετάλλων.

Αυτή η μέθοδος ανακαλύφθηκε από τον H. Bessemer το 1831. Στις επιμεταλλώσεις με απλή εμβάπτιση το μέταλλο της επιφάνειας διαλύεται και αντικαθίσταται από το αποτιθέμενο μέταλλο:



Αντίθετα στις επιμεταλλώσεις επαφής, το μέταλλο της επιφάνειας δεν διαλύεται. Το υπόστρωμα είναι συνδεδεμένο με μέταλλο μικρότερου δυναμικού κατά την εμβάπτιση του στο διάλυμα του αποτιθέμενου μετάλλου. Το μέταλλο με το οποίο έχει συνδεθεί το αντικείμενο είναι εκείνο που διαλύεται, ενώ καλύπτονται τόσο το αντικείμενο όσο και το θυσιαζόμενο μέταλλο.

Οι επιμεταλλώσεις επαφής παρέχουν αποθέματα μεγαλύτερου πάχους σε μικρότερο χρόνο από τις επιμεταλλώσεις με απλή εμβάπτιση. Το βασικό τους όμως πλεονέκτημα είναι ότι, με τον τρόπο αυτό, επιτυγχάνονται αποθέσεις που είναι αδύνατες με την απλή εμβάπτιση. Έτσι, αν χαλύβδινη επιφάνεια βυθιστεί σε θερμό διάλυμα κασσιτερικού νατρίου, ο κασσίτερος

δεν αποτίθεται. Αν όμως η επιφάνεια συνδεθεί με ψευδάργυρο ή αργίλιο, τότε ο κασσίτερος αρχίζει να αποτίθεται.

Η θέση και η επιφάνεια του μετάλλου που συνδέεται με το προς επιμετάλλωση αντικείμενο καθορίζουν την κατανομή και το πάχος του αποθέματος. Η απόθεση του μετάλλου στο αντικείμενο σταματά όταν το μέταλλο επαφής καλυφθεί τελείως από το αποτιθέμενο μέταλλο. Αν το απόθεμα στο θυσιαζόμενο μέταλλο είναι πορώδες, τότε η απόθεση διαρκεί περισσότερο, αλλά η επιφάνεια που λαμβάνεται δεν είναι λεία.

b) Επιμεταλλώσεις, όπου το μεταλλικό στρώμα προκύπτει κατά την αναγωγή μεταλλικών ιόντων με την προσθήκη στο λουτρό αναγωγικών ενώσεων.

➤ **Αυτοκαταλυόμενες:**

Η αντίδραση αναγωγής καταλύεται (δηλαδή επιταχύνεται) από το μέταλλο ή κράμα που αποτίθεται. Οι επιμεταλλώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από την εκλεκτική αναγωγή των μεταλλικών ιόντων, η οποία λαμβάνει χώρα μόνο στην επιφάνεια του προς επιμετάλλωση αντικειμένου. Το σχηματιζόμενο απόθεμα καταλύει την αντίδραση αναγωγής. Τα αποθέματα που λαμβάνονται εμφανίζουν αρκετά πλεονεκτήματα: καλύπτουν ομοιόμορφα το αντικείμενο ανεξάρτητα από το σχήμα του, είναι συμπαγή και χωρίς πόρους.

➤ **Μη καταλυόμενες:**

Η αντίδραση αναγωγής δεν καταλύεται από το αποτιθέμενο μέταλλο.

Οι επιμεταλλώσεις αυτού του είδους παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα σε σχέση με εκείνες που βασίζονται σε αυτοκαταλυόμενες αναγωγικές αντιδράσεις:

- Η απόθεση σταματά αμέσως μόλις το αντικείμενο καλυφθεί από το αποτιθέμενο μέταλλο.
- Τα μεταλλικά ιόντα του διαλύματος συνεχίζουν να ανάγονται και αφού σταματήσει η απόθεση στο αντικείμενο.
- Απόθεση επιτυγχάνεται όχι μόνον στο προς επιμετάλλωση αντικείμενο αλλά και σε οτιδήποτε υπάρχει στο λουτρό, π.χ. στα τοιχώματα του δοχείου.

Οι συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση αναγωγής των μεταλλικών ιόντων του διαλύματος καθορίζουν και τη μορφή του παραγόμενου μετάλλου. Όταν στο διάλυμα προστίθενται ισχυρά αναγωγικά μέσα, η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη και σχηματίζονται πορώδη αποθέματα, το χρώμα τους εξαρτάται από το είδος του μετάλλου και το μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων. Όταν η αντίδραση γίνεται με αργό ρυθμό, το μέταλλο αποτίθεται σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα σε όλες τις επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με το διάλυμα. Μόλις το πάχος του σχηματιζόμενου στρώματος φτάσει σε ορισμένη τιμή, το μέταλλο παύει να αποτίθεται και απλώς καταβυθίζεται.

2.2.3. Καταπολέμηση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης με αντιδιαβρωτικά χρώματα ή άλλες επικαλυπτικές ουσίες

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

- α.** τα αντιδιαβρωτικά χρώματα
- β.** άλλες καλυπτικές ουσίες

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

Τέτοιες ουσίες (αντιδιαβρωτικά χρώματα και άλλες καλυπτικές ουσίες) είναι:

α. Οργανικές ουσίες

- i. Ελαστομερή - Φυσικό και συνθετικό λάστιχο κ.α.
- ii. Θερμοπλαστικά - Άσφαλτος και πίσσα κ.α.
- iii. Θερμοσκληρυνόμενα- Εποξυδικές ρητίνες κ.α.

β. Ανόργανες ουσίες Pb_3O_4 (μίνιο) κ.α.

2.2.4. Σύνθετες μέθοδοι

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

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ο ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ

3.1. ΓΕΝΙΚΑ

Ο χαλκός είναι μέταλλο με κοκκινωπό χρώμα που αποκτά εξαιρετική λάμψη με το στίλβωμα. Έχει σύμβολο Cu, ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,546. Λιώνει σε θερμοκρασία 1084,6 C° και έχει ειδικό βάρος 8,92 . Είναι ιδιαίτερα όλκιμος και ελατός.

Ο χαλκός συναντιέται στην φύση αυτοφυής και γι' αυτό ήταν γνωστός από τα παλιά χρόνια ή με την μορφή των ενώσεων υποξειδίου του χαλκού ή του υδροανθρακικού χαλκού. Η χρησιμοποίηση του χαλκού στην φυσική του κατάσταση ήταν γνωστή στον άνθρωπο από την 6^η χιλιετηρίδα π.Χ. Η εποχή του χαλκού αρχίζει από την 4^η χιλιετηρίδα π.Χ. όταν στην Πρόσω Ασία, στις Ινδίες, στην Αίγυπτο, στην Κρήτη και σε άλλες περιοχές κατόρθωσαν να χωρίσουν τον χαλκό λιώνοντας το μέταλλευμα.

Τα χάλκινα εργαλεία, τα μικρά μαχαίρια, τα πελέκια, οι ακροαιχμές για τα ακόντια, τα αγκίστρια για το ψάρεμα, οι βελόνες, τα εργαλεία για την επεξεργασία του ξύλου, ήταν ασύγκριτα πιο πρακτικά από τα λίθινα εργαλεία. Ένα χάλκινο εργαλείο μπορούσε να φτιαχτεί συντομότερα και πολύ ευκολότερα. Ένα σπασμένο λίθινο εργαλείο δεν επιδεχόταν διόρθωση, ενώ το χάλκινο μπορούσε να ξαναχυθεί.

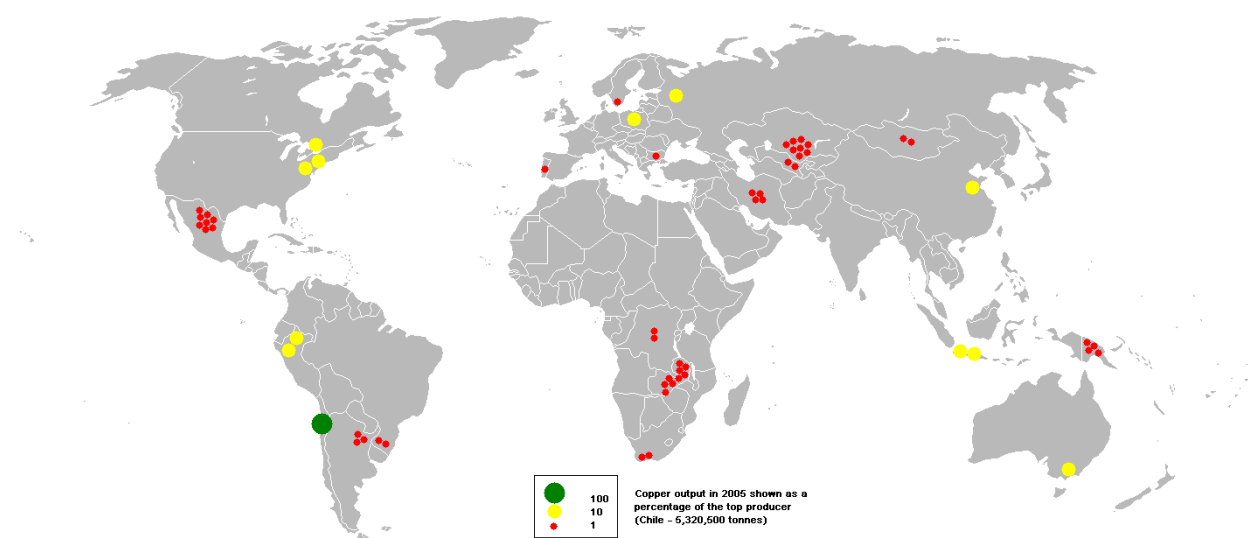
Αργότερα, ο χαλκός είναι ένα υλικό το οποίο χρησιμοποιήθηκε πάρα πολύ από τους Έλληνες και τους Ρωμαίους σε κράματα με τον κασσίτερο (μπρούντζο). Έχει μεγάλη παράδοση ως αρχιτεκτονικό υλικό.

Στις μέρες μας χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο σε διάφορες εφαρμογές όπως χαλκοσωλήνες, προπέλες, για την κατασκευή λεβήτων, αποστακτήρων, διακοσμητικά αντικείμενα, οικιακά σκεύη κ.α. Η μεγάλη του ηλεκτρική αγωγιμότητα τον κάνει εύχρηστο σε κατασκευές ηλεκτρικών αγωγών πολλών ειδών. Έτσι μεγάλο ποσοστό του χαλκού χρησιμοποιείται εκτεθειμένο σε ατμοσφαιρική διάβρωση σε διάφορες κλιματολογικές συνθήκες στον κόσμο.

Ο χαλκός από την φύση του διαθέτει μεγάλη αντοχή απέναντι στην διάβρωση. Η συμπεριφορά του αυτή τον έχει καταστήσει ως ένα από τα πιο διαδεδομένα υλικά κυρίως όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον. Στην πράξη ο χαλκός προσβάλλεται εύκολα από οξειδωτικά οξέα,θειϊούχα άλατα, αμμωνία και από ενώσεις αμμωνίας και θείου κυρίως κατά την χρήση του σε ρυπασμένα περιβάλλοντα. Ωστόσο η αντοχή του σε οργανικές ουσίες, που μπορεί να βρίσκονται στο περιβάλλον του, είναι αρκετά καλή.

Η χρήση του χαλκού σε βιομηχανικό όσο και σε αστικό επίπεδο είναι συνεχώς αυξανόμενη. Στη συνεχόμενη αυτή αύξηση της ζήτησης για χαλκό, καθοριστικό ρόλο έπαιξε η ανακάλυψη νέων εφαρμογών του χαλκού όσο και η αντικατάσταση άλλων υλικών με χαλκό όπως στις σωληνώσεις υδροδότησης των σπιτιών.

Οι κυριότερες χώρες εξόρυξης και παραγωγής χαλκού είναι : η Χιλή, οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, η πρώην Σοβιετική ένωση, η Ινδονησία, το Περού, ο Καναδάς και η Ζάμπια. Το 2005 η Χιλή ήταν πρώτη χώρα σε εξόρυξη χαλκού (με τουλάχιστον το 33% της ετήσιας παγκόσμιας ποσότητας εξόρυξης), ακολουθούμενη από τις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, την Ινδονησία και το Περού.



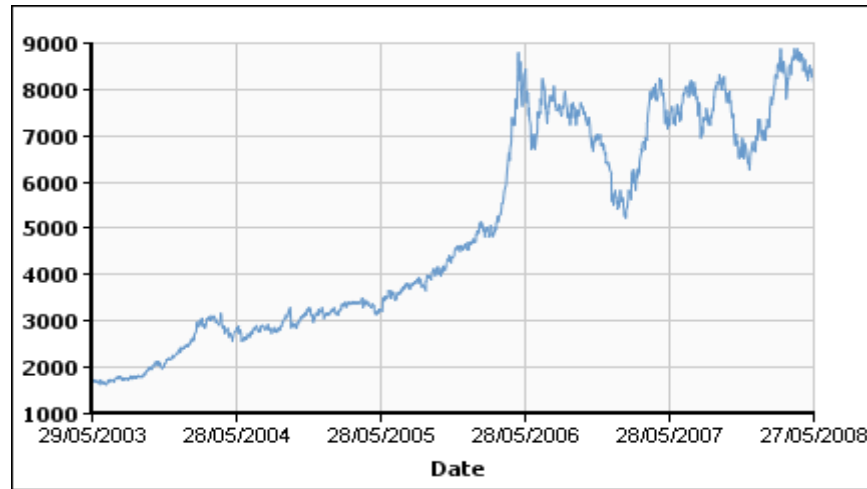
Κύριες χώρες εξόρυξης χαλκού το έτος 2005

Ο χαλκός χρησιμοποιείται εδώ και τουλάχιστον 10000 χρόνια, όμως παραπάνω από το 95% των αποθεμάτων χαλκού έχουν εξορυχθεί από το 1900 μ.Χ. και μετά. Διάφορες μελέτες εκτιμούν ότι τα διαθέσιμα αποθέματα εξορύξιμου χαλκού θα τελειώσουν τα επόμενα 25-60 χρόνια, ανάλογα με τον ρυθμό εξόρυξης.

Στις μέρες μας κύρια πηγή χαλκού είναι η ανακύκλωση(ανακυκλωμένος χαλκός). Ο χαλκός είναι 100% ανακυκλώσιμος χωρίς να χάνει καθόλου την ποιότητα του είτε βρίσκεται σε πρώτη μορφή είτε σε κατασκευασμένο προϊόν. Ο χαλκός είναι το τρίτο πιο ανακυκλώσιμο μέταλλο μετά τον σίδηρο και το αλουμίνιο. Εκτιμάται ότι το 80% του χαλκού που έχει εξορυχθεί χρησιμοποιείται ακόμα μέχρι σήμερα.

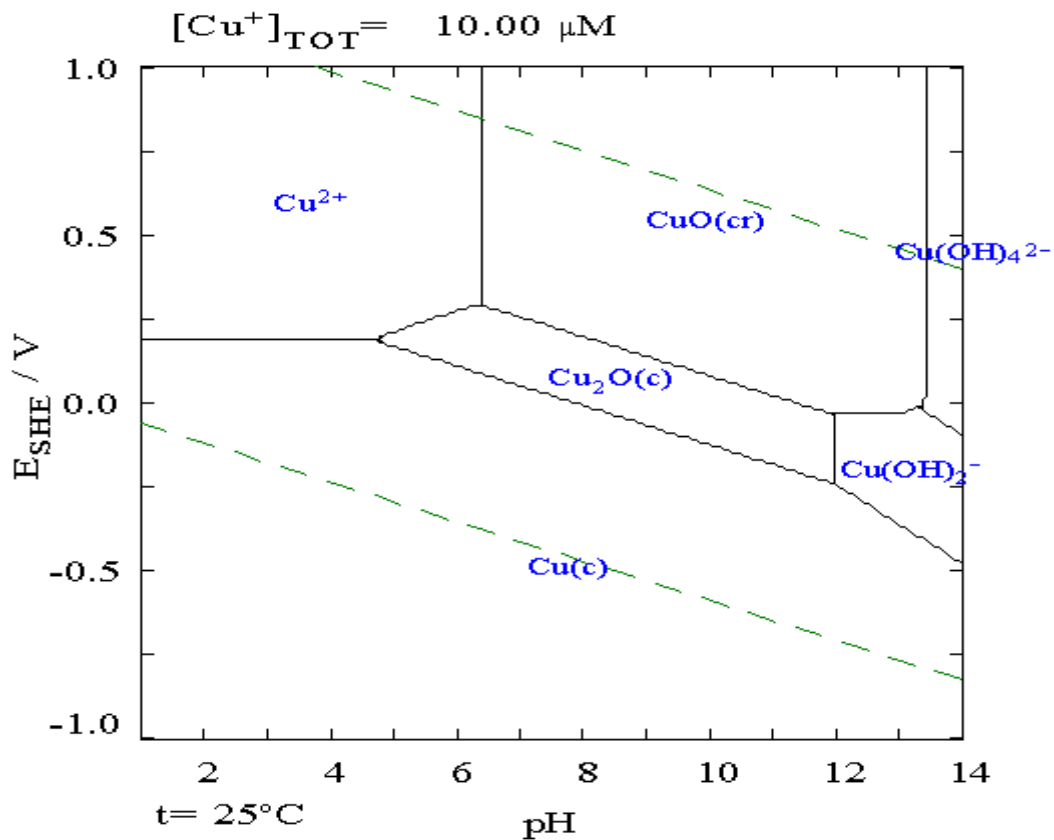
Η τιμή του χαλκού, λόγω της μεγάλης ζήτησης από την μία και της συνεχιζόμενης ελάττωσης των αποθεμάτων από την άλλη, υπερεξαπλάσιαστηκε την επταετία 1999-2006. Από τις χαμηλότερες τιμές του χαλκού τον Ιούνιο του 1999, (1,32 \$ / kg), εκτοξεύθηκε στα 8,27 \$ /kg τον Μάιο του 2006. Από τον Φεβρουάριο του 2009 όμως, η μείωση της ζήτησης του χαλκού και η απότομη πτώση στις τιμές των αγαθών, έριξαν την τιμή του χαλκού στα 3,32 \$ /kg.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η διακύμανση της τιμής του χαλκού την εξαετία 2003-2008 σε δολάρια Η.Π.Α. \$ ανά τόνο χαλκού.



Διακύμανση της τιμής του χαλκού σε USD \$/ton την περίοδο 2003-2008

Ο χαλκός είναι γενικά σταθερός στο νερό αφού είναι και ευγενές μέταλλο, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα Rourbaix E-pH



Διάγραμμα δυναμικού $E_{SHE}/V - pH$

3.2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Το επίστρωμα των προϊόντων διάβρωσης, η λεγόμενη πατίνα του χαλκού, έχει μάλλον περίπλοκη σύσταση που κυμαίνεται από περιοχή σε περιοχή όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα :

Αντικείμενο	Χρόνος σε έκθεση (έτη)	Χώρα	Τύπος ατμόσφαιρας			
			Αγροτικό	Αστικό ή Βιομηχανικό	Θαλάσσιο	Μικτό Αστικό και Θαλάσσιο
Χάλκινες οροφές, Χάλκινος αγωγός σε θαλάσσια ατμόσφαιρα	12-300 13	Αγγλία	1. SO_4^{-2} 2. CO_3^{-2}	1. SO_4^{-2} 2. CO_3^{-2} 3. Cl^-	1. Cl^- 2. CO_3^{-2} 3. SO_4^{-2}	1. SO_4^{-2} 2. CO_3^{-2} , Cl^-
Χάλκινη οροφή σε εκκλησία-το νησί του Guernsey	33	Αγγλία			1. Cl^- 2. CO_3^{-2} 3. SO_4^{-2}	
Χάλκινη οροφή	16-78	Η.Π.Α.				1. SO_4^{-2} 2. CO_3^{-2} , Cl^-
Χάλκινα δοκίμια	20	Η.Π.Α.	1. SO_4^{-2} , Cl^- 2. CO_3^{-2}	1. CO_3^{-2} 2. SO_4^{-2}	1. Cl^- 2. SO_4^{-2} 3. CO_3^{-2}	
Χάλκινοι αγωγοί για τρένα		Ιαπωνία	1. NO_3^- 2. CO_3^{-2}	1. SO_4^{-2} 2. CO_3^{-2}	1. Cl^- 2. CO_3^{-2}	
Υλικά με βάση το χαλκό	7	Σουηδία	1. SO_4^{-2} 2. NO_3^- 3. CO_3^{-2}	1. SO_4^{-2} 2. CO_3^{-2}	1. Cl^- 2. SO_4^{-2}	
Υλικά με βάση το χαλκό	16	Αγγλία		1. SO_4^{-2} 2. Cl^- , CO_3^{-2}	1. Cl^- 2. SO_4^{-2}	

Βασικά άλατα του χαλκού στην πράσινη πατίνα του σε διάφορα περιβάλλοντα

Τα κύρια στοιχεία είναι γενικά Cu_2O και ένα ή περισσότερα βασικά άλατα του χαλκού:

- Βασικό θειϊκό άλας : $Cu(OH)_{1.5}(SO_4)_{0.25}$, $Cu(OH)_{1.33}(SO_4)_{0.33}$
- Βασικό χλωριούχο : $Cu(OH)_{1.5}Cl_{0.5}$
- Βασικό ανθρακικό : $CuOH(CO_3)_{0.5}$, $Cu(OH)_{1.33}(CO_3)_{0.33}$, $Cu(OH)_{0.67}(CO_3)_{0.67}$
- Βασικό νιτρικό : $Cu(OH)_{1.5}(NO_3)_{0.5}$

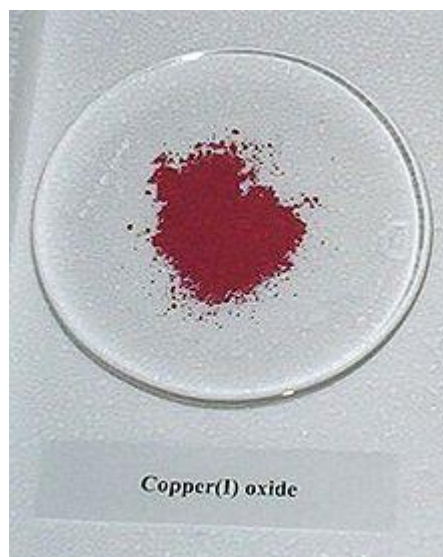
Σε ευνοϊκές συνθήκες ο χαλκός παρουσιάζει την γνωστή πράσινη μπλε πατίνα. Μετά από 6-12 μήνες η επιφάνεια παίρνει ένα ομοιόμορφο σκούρο καφέ χρώμα. Η επιφάνεια μπορεί να μείνει σε αυτήν την κατάσταση για πολλά έτη. Μετά από 5-10 έτη παρουσιάζεται η πράσινη πατίνα σε κεκλιμένες επιφάνειες σε αστικά και θαλάσσια περιβάλλοντα. Οι κάθετες επιφάνειες μένουν για περισσότερο διάστημα μαύρες γιατί ο χρόνος που παραμένουν υγρές είναι λιγότερος. Οι επιφάνειες που βλέπουν την θάλασσα εμφανίζουν την πράσινη πατίνα πιο γρήγορα λόγω των χλωριόντων των ανέμων.

Σε μη ρυπασμένο περιβάλλον η πράσινη πατίνα παίρνει πολύ καιρό να σχηματιστεί γιατί δεν υπάρχουν αρκετά ανιόντα για τη δημιουργία βασικών αλάτων του χαλκού. Αν μάλιστα, η θερμοκρασία είναι χαμηλή και οι συνθήκες έκθεσης πολύ ξηρές, μπορεί και να μην δημιουργηθεί καθόλου.

Η πράσινη πατίνα μπορεί να μην δημιουργηθεί κάτω από όξινες συνθήκες και σε αυτή την περίπτωση τα προϊόντα διάβρωσης είναι ευδιάλυτα και ξεπλένονται. Έτσι το ποσοστό των προϊόντων της διάβρωσης της επιφάνειας που ξεπλένονται από την βροχή είναι μεγαλύτερο σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές που έχουν μεγάλο ποσοστό ρύπανσης από οξείδια του θείου (SO_x). Τέτοιου είδους περιβάλλον μπορεί να δημιουργήσει μπλε κηλίδες ή ρυάκια πάνω στο μάρμαρο ή την πέτρα, γι' αυτό το νερό που ρέει από χάλκινες επιφάνειες πρέπει με κατάλληλο σχεδιασμό να απομακρύνεται.

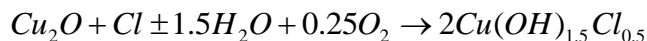
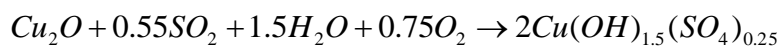
Σε αστικό περιβάλλον κυριαρχούν τα βασικά θειικά άλατα και σε θαλάσσιο περιβάλλον τα βασικά χλωριούχα άλατα. Προκαλεί έκπληξη το γεγονός ότι στην πράξη εμφανίζεται και βασικό ανθρακικό άλας, αν και θερμοδυναμικά δεν ευνοείται η δημιουργία του γιατί όταν υπάρχει H_2CO_3 στο φιλμ του νερού, είναι μόνο 10^{-5} mol/l, όταν ισορροπεί στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η παρουσία βασικού νιτρικού χαλκού έχει εντοπισθεί αρκετές φορές και δείχνει την παρουσία νιτρικών στο περιβάλλον.

Τα προϊόντα διάβρωσης που γενικά δημιουργούνται είναι Cu_2O και CuO .



Σκόνη οξειδίου του χαλκού

Τα οξείδια του χαλκού αντιδρούν μάλλον αργά με τα ιόντα και τις ενώσεις του περιβάλλοντος, όπως SO_x , Cl^- , CO_2 και NO_x με την δημιουργία βασικών αλάτων, αν το pH της υγρασίας της επιφάνειας είναι αρκετά υψηλό :



Η παρουσία των προϊόντων της διάβρωσης προστατεύει μερικά την επιφάνεια.

Για τον χαλκό σε διάφορους τύπους περιβάλλοντος έχουν μετρηθεί οι εξής ρυθμοί διάβρωσης όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα :

Περιβάλλον	Ρυθμοί διάβρωσης (μm / έτος)
Αγροτικό	<1
Αστικό και βιομηχανικό	1-3
Θαλάσσιο	1-2

Ρυθμοί διάβρωσης του χαλκού

Η απώλεια βάρους είναι σχεδόν η ίδια για χαλκούς μικρής κραμάτωσης, για μπρούντζους, νικέλια, άργυρο και κασσιτερούχους μπρούντζους. Η μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων από την γενική διάβρωση είναι γενικά μικρή, συνήθως μικρότερη από 5% σε UTS και λιγότερη από 10% σε επιμήκυνση.

Για ψευδαργυρούχους μπρούντζους με μεγάλο ποσοστό ψευδαργύρου σημειώνονται μεγαλύτερες αλλαγές λόγω της αποψευδαργυροποίησης.

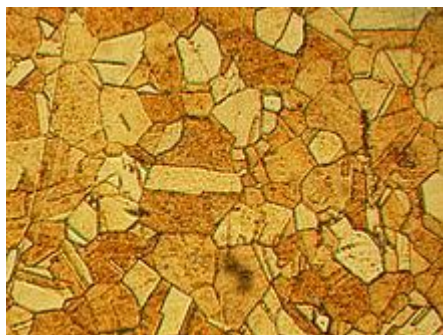
3.3. ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ

Οι κυριότερες κατηγορίες κραμάτων του χαλκού είναι οι εξής :

- α. Ορείχαλκος (Cu-Zn)**
- β. Μπρούτζος (Cu-Sn)**
- γ. Αλουμινούχος μπρούτζος (Cu-Al)**
- δ. Κράμα χαλκού νικελίου (Cu-Ni)**
- ε. Κράματα υψηλής περιεκτικότητας χαλκού**
- στ. Gunmetals (Cu-Sn-Zn)**

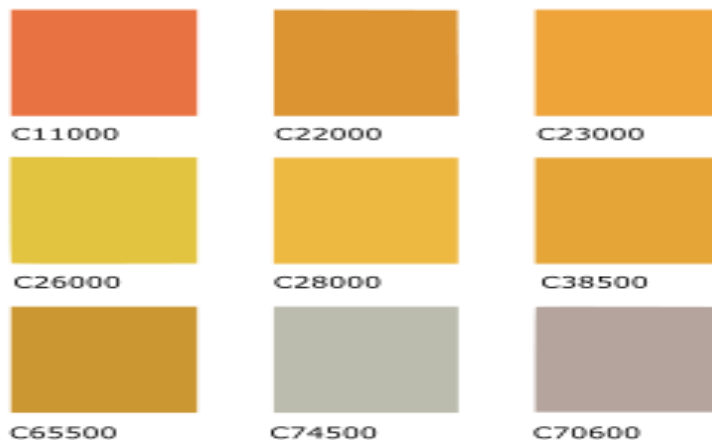
3.3.1. Ορείχαλκος (Cu-Zn)

Ο ορείχαλκος (Brass) είναι κράμα χαλκού ψευδαργύρου που χρησιμοποιείται από την ελληνιστική εποχή μέχρι τις ημέρες μας σε πάρα πολλές εφαρμογές και αποτελεί το πιο διαδεδομένο κράμα του χαλκού.



Μικροδομή του ορείχαλκου (μεγένθυση x 400)

Η περιεκτικότητα του ορείχαλκου σε ψευδάργυρο καθορίζει και τις ιδιότητες του μετάλλου. Το χρώμα του ορείχαλκου αλλάζει επίσης αναλόγως με την περιεκτικότητά του σε ψευδάργυρο. Όταν η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο είναι χαμηλή, ο ορείχαλκος έχει ένα καφεκόκκινο χρώμα που πλησιάζει το κεραμιδί χρώμα του χαλκού. Για περιεκτικότητα σε Zn περίπου 30% κ.β., ο ορείχαλκος έχει το χρώμα του χρυσού, αλλά, για ακόμα πιο υψηλή περιεκτικότητα σε Zn, το χρώμα του γίνεται και πάλι καφεκόκκινο.



Τα κράματα του χαλκού παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία χρωμάτων.

C11000: Χαλκός Cu 99,9%.

C22000: Εμπορικός μπρούντζος, 90% (Cu 90%, Zn 10%).

C23000: Ερυθρός ορείχαλκος, 85% (Cu 85%, Zn 15%).

C26000: Ορείχαλκος καλύκων, 70% (Cu 70%, Zn 30%).

C28000: Μέταλλο Muntz, 60% (Cu 60%, Zn 40%).

C38500: Αρχιτεκτονικός μπρούντζος (Cu 57%, Pb 3%, Zn 40%).

C65500 Μπρούντζος υψηλού πυριτίου A (Cu 97%, Si 3%).

C74500: «Αργυρος» νικελίου 65-10 (Cu 65%, Ni 10%, Zn 25%).

C70600: Χαλκονικέλιο (Cu 90%, Ni 10%).

Ο ορείχαλκος συγγέεται πολύ συχνά με τον μπρούντζο ή κρατέρωμα, που είναι κατά βάση κράμα χαλκού–κασσίτερου. Στα ελληνικά, ο όρος *μπρούντζος* ή *μπρούτζος* χρησιμοποιείται συχνά αδιακρίτως για ορείχαλκους και για κρατερώματα. Αλλά η ίδια σύγχυση υπάρχει και στα αγγλικά, όπου το κρατέρωμα αποκαλείται *bronze* και ο ορείχαλκος αποκαλείται *brass*. Για παράδειγμα, ο «εμπορικός μπρούντζος» και ο «μπρούντζος κοσμηματοποιίας» δεν είναι κρατερώματα αλλά ορείχαλκοι. Το «αρχιτεκτονικό κρατέρωμα» (αγγλ., *architectural bronze*) είναι επίσης ορείχαλκος με 40% κ.β. Zn και 3% κ.β. Pb. Αντιθέτως, ένα κρατέρωμα υψηλής αντοχής (10–14% κ.β. Sn, 2–3% κ.β. Zn, 0–0,8% κ.β. P), το οποίο χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν για την κατασκευή πυροβόλων όπλων, ονομάζεται συχνά στα αγγλικά «ερυθρός ορείχαλκος» (*red brass*) δημιουργώντας έτσι σύγχυση με τον κοινό ερυθρό ορείχαλκο, που περιέχει 15% κ.β. Zn.

Η σύγχυση ανάμεσα στον ορείχαλκο και τον μπρούντζο ή κρατέρωμα οφείλεται στο γεγονός ότι οι μεταλλουργοί διακρίνουν τα δύο μεταλλικά υλικά όχι τόσο με βάση την σύσταση, αλλά περισσότερο με βάση το χρώμα. Γενικότερα στην αγορά, ορείχαλκοι αποκαλούνται τα κράματα χαλκού με χρυσοκίτρινο χρώμα, ενώ μπρούντζοι ή κρατερώματα αποκαλούνται τα κράματα χαλκού με καφεκόκκινο χρώμα.

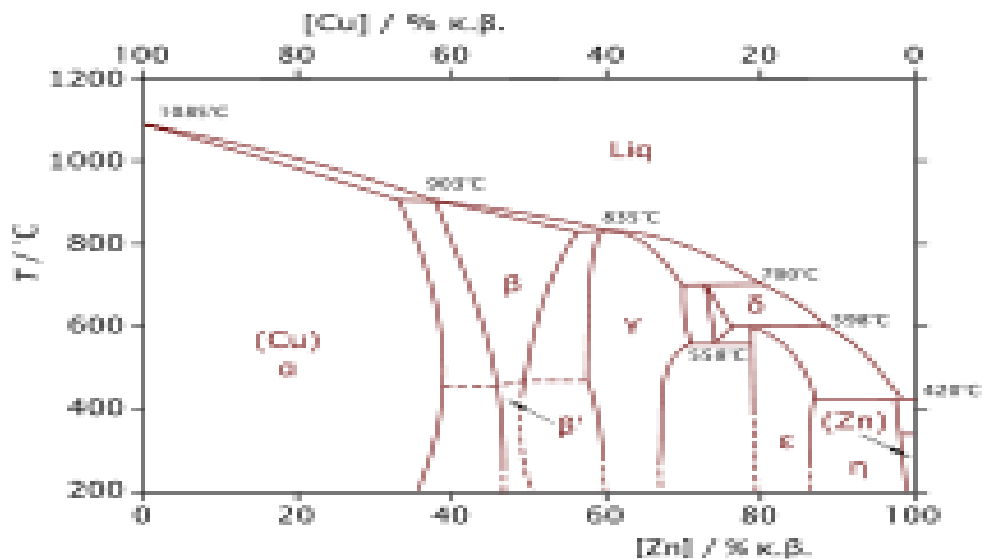
Ο ορείχαλκος χρησιμοποιείται σε πάρα πολλές εφαρμογές: στην παραγωγή βαλβίδων και τριβείων (ρουλεμάν), στην παραγωγή σωλήνων χωρίς ραφή και άλλων εξαρτημάτων ύδρευσης, στην κατασκευή όπλων και εξαρτημάτων μηχανών, στην κατασκευή πνευστών μουσικών οργάνων, κ.ά. Οι πιο κοινοί ορείχαλκοι είναι οι εξής:

- *ορείχαλκος επιχρύσωσης* (*gilding 95%*): Zn = 5,0% κ.β.
- *εμπορικός μπρούντζος* (*commercial bronze*): Zn = 10,0% κ.β.
- *μπρούντζος κοσμηματοποιίας* (*jewelery bronze*): Zn = 12,5% κ.β.
- *ερυθρός ορείχαλκος* (*red brass*): Zn = 15,0% κ.β.
- *ορείχαλκος καλύκων* (*cartridge brass*): Zn = 30,0% κ.β.
- *μέταλλο Muntz* (*Muntz metal*): Zn = 40,0% κ.β.

Ορείχαλκοι με περιεκτικότητα σε Zn > 15% κ.β., όταν βρεθούν σε στάσιμα όξινα νερά, παθαίνουν διάβρωση με *αποψευδαργύρωση*: ο περιεχόμενος ψευδάργυρος διαλύεται και το παραμένον μέταλλο γίνεται πορώδες και εύθραυστο. Ο ορείχαλκος επίσης παθαίνει εργοδιάβρωση όταν βρίσκεται υπό μηχανική καταπόνηση σε περιβάλλον που περιέχει αμμωνία, αμίνες ή υδράργυρο.

Ανάλογα με την μεταλλουργική δομή του διακρίνεται σε τρεις κύριες κατηγορίες :

- i.** Μονοφασικός α-ορείχαλκος με εώς και 27% περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο (Zn)
- ii.** Διφασικός α-β-ορείχαλκος με 37.5% περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο (Zn)
- iii.** Μονοφασικός β-ορείχαλκος με 46% περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο (Zn)



Το διάγραμμα φάσεων Cu–Zn (ορείχαλκος)

3.3.1.1. Α-Ορείχαλκος

Η αντοχή τους αυξάνει με την αύξηση του ψευδαργύρου στο κράμα και μπορούν να σκληρυνθούν με ψυχρή κατεργασία.

Τα κράματα που χρησιμοποιούνται περισσότερο στη ναυπηγική είναι δυο :

- 70 Cu 29 Zn 1 Sn : Ορείχαλκος ναυαρχείου
- 76 Cu 22 Zn 2 Al : Ορείχαλκος αλουμινίου

Όλοι οι α-ορείχαλκοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε καθαρό θαλασσινό νερό, όμως λόγω της αποψευδαργυροποίησης του μετάλλου που πραγματοποιείται, είναι απαραίτητη η προσθήκη μικρής αναλογίας αρσενικού σε ποσοστό 0,02%-0,05% , ώστε να εμποδιστεί αυτό το φαινόμενο.

Στις περιπτώσεις που υπάρχει ροή θαλασσινού νερού και επομένως κίνδυνος σπηλαιώδους διάβρωσης, ενδείκνυται η χρήση του ορείχαλκου αλουμινίου.

Ο ορείχαλκος ναυαρχείου έχει πλέον αντικατασταθεί με πιο σύγχρονα υλικά που χρησιμοποιούνται για τους σύγχρονους ναυτικούς συμπυκνωτές. Όμως χρησιμοποιείται ακόμη σε συμπυκνωτές γλυκού νερού, δεδομένου ότι περιέχει αρσενικό ώστε να εμποδιστεί η αποψευδαργυροποίηση.

Ο ορείχαλκος αλουμινίου αναπτύχθηκε για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αστοχίας από μηχανική διάβρωση που παρουσίασε ο ορείχαλκος ναυαρχείου όταν ρευστό με μεγάλη ταχύτητα έπεφτε στην επιφάνεια του. Η προσθήκη αλουμινίου έχει ως αποτέλεσμα ένα μέρος του σχηματιζόμενου διαβρωτικού στρώματος να αποτελείται από οξείδιο του αλουμινίου, Al_2O_3 , το οποίο αυξάνει σημαντικά την αντοχή του κράματος σε σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση στο

θαλασσινό νερό. Για την αποφυγή της αποψευδαργυροποίησης του μετάλλου προστίθεται αρσενικό σε ποσοστό 0,02%-0.1% .

Ο ορείχαλκος αλουμινίου έχει την καλύτερη αντοχή σε διάβρωση σε θαλάσσιο περιβάλλον από όλους τους α-ορείχαλκους , ενώ μπορεί να ανταπεξέλθει σε ταχύτητες ροής θαλασσινού νερού έως και 3m/sec. Πάντως η χρήση του σε ρυπασμένο θαλάσσιο περιβάλλον, για μεγάλο χρονικό διάστημα, δεν συνίσταται.

Ο ορείχαλκος αλουμινίου χρησιμοποιείται συνήθως σε ναυτικούς συμπτυκνωτές, εναλλάκτες θερμότητας και σε εγκαταστάσεις αφαλάτωσης.

3.3.1.2. A-B-Ορείχαλκος

Οι α-β-ορείχαλκοι είναι κυρίως θερμικά κατεργάσιμα κράματα. Συχνά εκτός από τον ψευδάργυρο, που βρίσκεται σε αναλογία τουλάχιστον στο 37% του κράματος, προστίθενται και άλλα στοιχεία όπως αλουμίνιο, μαγγάνιο και σίδηρος με σκοπό την αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό. Έτσι παράγονται ορείχαλκοι υψηλής εφελκυστικής αντοχής (high tensile brasses), οι οποίοι μπορούν να κατεργαστούν θερμικά ή με χύτευση.

Το πιο σημαντικό πρόβλημα στους α-β-ορείχαλκους είναι η αποψευδαργυροποίηση.

Γενικά, κράματα όπως το Muntz metal (60% Cu – 40% Zn) και ο ναυτικός ορείχαλκος, (naval brass), που είναι στην ουσία Muntz metal, με την προσθήκη 0.75% κασσίτερου (Sn), θεωρούνται ακατάλληλα για χρήση σε θαλάσσιο περιβάλλον.

Ο ναυτικός ορείχαλκος χρησιμοποιείται στις σωληνώσεις συμπτυκνωτών, ενώ το πρόβλημα της αποψευδαργυροποίησης αντιμετωπίζεται με κατάλληλη αύξηση του πάχους.

Ο μαγγανιούχος ορείχαλκος είναι και αυτός υψηλής αντοχής με βασική σύνθεση 60% Cu – 40% Zn , με την αναλογία αυτή να εξαρτάται από τις προσθήκες σε μικρές ποσότητες άλλων στοιχείων βελτιώνοντας έτσι τις μηχανικές του ιδιότητες, χωρίς όμως απαραίτητα να βελτιώνουν και την αντοχή του σε διάβρωση. Τέτοια στοιχεία είναι το μαγγάνιο, το νικέλιο, ο κασσίτερος, ο σίδηρος και το αλουμίνιο.

Για χρήση σε θαλάσσιο νερό είναι σκόπιμο να επιλεγθούν τέτοιες συνθέσεις κραμάτων ώστε να μην εμφανίζεται το φαινόμενο της αποψευδαργυροποίησης.

Αν και οι ορείχαλκοι υψηλής αντοχής παρουσιάζουν το πρόβλημα της αποψευδαργυροποίησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κατασκευαστικό υλικό ελίκων, γιατί οι υψηλές ταχύτητες ροής που παρουσιάζονται γύρω από την έλικα δεν βοηθούν στην επέκταση του φαινομένου.

3.3.1.3. B-Ορείχαλκος

Στα κράματα αυτά ο χαλκός και ο ψευδάργυρος βρίσκονται στην ίδια αναλογία (50% Cu – 50% Zn). Σε θαλάσσιο περιβάλλον εμφανίζουν ταχεία αποψευδαργυροποίηση και θεωρούνται ακατάλληλα για ναυπηγική χρήση.

3.3.2. Μπρούτζος (Cu-Sn)

Αρχικά η ονομασία μπρούτζος (Bronze) αντιπροσώπευε κράματα χαλκού – κασσίτερου. Σήμερα η ορολογία είναι κάπως ασαφής. Ο ορείχαλκος συχνά καλείται μαγγανιούχος μπρούτζος, ενώ κράματα χαλκού που περιέχουν συγχρόνως ψευδάργυρο και κασσίτερο ονομάζονται gunmetals παρ'όλο που σε ορισμένα μέρη του κόσμου καλούνται μπρούτζος. Πάντως η ονομασία δεν έχει πρωτεύουσα σημασία αφού οι κατασκευαστές γνωρίζουν την σύνθεση και τις ιδιότητες των κραμάτων που πρόκειται να χρησιμοποιήσουν.

Το κράμα χαλκού – κασσίτερου χρησιμοποιείται σε χυτή μορφή και τροποποιείται με την προσθήκη ψευδαργύρου, νικελίου και μολύβδου.

Ο μπρούτζος και οι παραλλαγές του χρησιμοποιούνται σε αντλίες, βαλβίδες, οδοντωτούς τροχούς κ.α. Κύριο χαρακτηριστικό τους η καλή αντοχή σε διάβρωση από μικροοργανισμούς (biofouling).

3.3.3. Αλουμινούχος μπρούτζος (Cu-Al)

Είναι μπρούτζος με περιεκτικότητα σε αλουμίνιο 5% - 12% .Κύριο χαρακτηριστικό του η εξαιρετική αντοχή που παρουσιάζει στην σπληαϊώδη μηχανική διάβρωση.

Η αντιδιαβρωτική τους ικανότητα σε θειικά διαλύματα και σε οξειδώσεις υψηλών θερμοκρασιών καθιστά τα κράματα αυτά κατάλληλα για περιπτώσεις όπου επικρατούν τέτοιες συνθήκες λειτουργίας όπως στους ανεμιστήρες αδρανών αερίων σε πετρελαιοφόρα πλοία.

Το αλουμίνιο, όπως είναι γνωστό, έχει την ικανότητα να δημιουργεί ένα λεπτό στρώμα οξειδίου με καλή πρόσφυση στην επιφάνεια, το οποίο είναι πολύ προστατευτικό για το μέταλλο ή κράμα και επαναδημιουργείται όταν καταστρέφεται. Εκεί οφείλεται η πολύ καλή αντοχή του αλουμινούχου μπρούτζου στην διάβρωση. Επίσης το στρώμα αυτό δεν υπόκειται σε τοπική ρήξη με την παρουσία χλωριόντων, επομένως τα κράματα αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες ναυπηγικές όπως άξονες, προπέλες και πηδάλια πλοίων, Στρόβιλοι αντλιών, βαλβίδες κ.α.

3.3.4. Κράμα χαλκού νικελίου (Cu-Ni)

Έχει περιεκτικότητα 30% σε νικέλιο (Ni) και παρουσιάζει την καλύτερη αντοχή σε διάβρωση σε υδάτινο περιβάλλον από τα υπόλοιπα κράματα του χαλκού. Λόγω του χαμηλότερου κόστους χρησιμοποιείται περισσότερο το κράμα με περιεκτικότητα 10% σε νικέλιο. Επίσης έχει υψηλή αντοχή σε διαλύματα οξέων . Χρησιμοποιείται ευρέως σε εναλλάκτες θερμότητας ατμού.

3.3.5. Κράματα υψηλής περιεκτικότητας χαλκού

Η περιεκτικότητα τους σε χαλκό κειμένεται σε ποσοστό πάνω από 96% .Τα κράματα αυτά έχουν άριστη αντοχή στην θαλάσσια διάβρωση, όμως διαβρώνονται εύκολα σε υψηλές ταχύτητες ροής του νερού.

Χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλεκτρολογικές εφαρμογές όπου απαιτούνται συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και αντοχή σε ατμοσφαιρική διάβρωση.

3.3.6. Gunmetals (Cu-Sn-Zn)

Τα gunmetals είναι κράματα χαλκού-κασσίτερου-ψευδάργυρου με προσθήκες μολύβδου. Ο μολύβδος προστίθεται με σκοπό να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά χύτευσης. Συχνά τα gunmetals καλούνται G-μπρούτζος (G-bronze) ή κόκκινος ορείχαλκος (red brass).

Το gunmetal ναυαρχείου (Admiralty gunmetal) με σύσταση 88% χαλκού, 10% κασσίτερου και 2% ψευδάργυρο (88Cu-10Sn-2Zn) υπερέχει σε χρήση σε θαλάσσιο περιβάλλον έναντι των άλλων κραμάτων της κατηγορίας του. Συνήθως για χρήση σε θαλάσσιο περιβάλλον προτιμάται η επιλογή ενός gunmetal με περιεκτικότητα κασσίτερου πάνω από 5%, με μια μικρή προσθήκη σε μολύβδο.

Τα gunmetals χρησιμοποιούνται ευρέως σε αντλίες και βαλβίδες λόγω της αντιδιαβρωτικής τους ικανότητας.

3.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥ

Γενικά η χρήση του χαλκού και των κραμάτων του μπορεί να ταξινομηθεί στις ακόλουθες κύριες κατηγορίες, στις οποίες και εμφανίζει εξαιρετικά αποτελέσματα :

- **Ηλεκτρολογικές εγκαταστάσεις**, λόγω της μικρής αντίστασης στο ρεύμα, όπως : ηλεκτρικά καλώδια, ηλεκτρικοί πίνακες κ.α.
- **Ναυπηγικές και γενικά κατασκευές ή εγκαταστάσεις σε θαλάσσιο περιβάλλον**, όπως : προπέλες, εναλλάκτες θερμότητας, βαλβίδες, εγκαταστάσεις αφαλάτωσης νερού κ.α.
- **Εφαρμογές όπου απαιτείται αντιδιαβρωτική αντοχή σε ατμοσφαιρική διάβρωση**, όπως : οροφές, διακοσμητικά στοιχεία κ.α.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

4.1. ΓΕΝΙΚΑ

Το χημικό στοιχείο ψευδάργυρος είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 , ατομικό βάρος 65,38 και ειδικό βάρος $7,14 \text{ gr/cm}^3$. Έχει θερμοκρασία τήξης $419,58 \text{ C}^\circ$ και θερμοκρασία βρασμού 907 C° . Το σύμβολό του είναι **Zn**. Είναι γνωστός επίσης και ως *σίγκος* (από το γερμανικό *zink*).

Ο ψευδάργυρος, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Είναι κάπως λιγότερο πυκνό από το σίδηρο και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου.

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατός μεταξύ 100 και 150 C° . Άνω των 210 C° , το μέταλλο γίνεται εύθραυστο πάλι και μπορεί να καταστραφεί με ένα χτύπημα. Ο ψευδάργυρος είναι ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Για μέταλλο, ο ψευδάργυρος έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης ($\sim 420 \text{ C}^\circ$) και βρασμού ($\sim 900 \text{ C}^\circ$). Το σημείο τήξης του είναι το χαμηλότερο όλων των στοιχείων μετάπτωσης εκτός από τον υδράργυρο και το κάδμιο.

Πολλά κράματα περιέχουν ψευδάργυρο, συμπεριλαμβανομένου του ορείχαλκου, ένα κράμα ψευδάργυρου και χαλκού. Άλλα μέταλλα που είναι γνωστό ότι σχηματίζουν κράματα με τον ψευδάργυρο είναι το αργίλιο, το αντιμόνιο, το βισμούθιο, ο χρυσός, ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο άργυρος, ο κασσίτερος, το μαγνήσιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, το τελλούριο και το νάτριο. Ενώ ούτε ο ψευδάργυρος ούτε το ζιρκόνιο δεν είναι σιδηρομαγνητικά μέταλλα, το κράμα τους ZrZn_2 παρουσιάζει σιδηρομαγνητισμό κάτω από -238 C° .

Ο ψευδάργυρος διαλύεται γρήγορα σε αραιό θειϊκό και υδροχλωρικό οξύ. Σε ισχυρή θέρμανση στον αέρα καίγεται με λευκοκύανη φωτεινότετη φλόγα και εκλύεται σε λεπτούς καπνούς το οξειδίο του ψευδαργύρου, που τελικά καταπίπτει σε λευκές νιφάδες.



Ψευδάργυρος καίγεται στον αέρα

Ο ψευδάργυρος αποτελεί περίπου 75 ppm της επιφάνειας της γης, κάνοντάς τον το 24ο αφθονότερο στοιχείο σε αυτή. Το χώμα περιέχει 5-770 ppm ψευδάργυρου με έναν μέσο όρο 64

ppm. Το νερό της θάλασσας έχει μόνο 30 ppb ψευδαργύρου και η ατμόσφαιρα περιέχει 0.1-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Στα μεταλλεύματα το στοιχείο βρίσκεται κανονικά σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα όπως ο χαλκός και ο μόλυβδος. Ο ψευδάργυρος έχει χαμηλή έλξη με το οξυγόνο και “προτιμά” να ενωθεί με το θείο σε εξαιρετικά αδιάλυτα σουλφίδια. Ο σφαλερίτης, που είναι μια μορφή σουλφιδίων του ψευδάργυρου, είναι το ορυκτό του μετάλλου αυτού στο οποίο υπάρχει ο ψευδάργυρος σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, καθώς περιέχει ψευδάργυρο σε ποσοστό 60-62%.



Σφαλερίτης (ZnS)

Άλλα μεταλλεύματα, από τα οποία εξάγεται ο ψευδάργυρος περιλαμβάνουν το σμιθσονίτη (ανθρακικός ψευδάργυρος ZnCO_3) και τον ημιμορφίτη (πυριτικό άλας ψευδάργυρου). Αυτά τα δύο μεταλλεύματα διαμορφώθηκαν ως αποτέλεσμα διαδικασιών διάβρωσης σε σουλφίδια ψευδάργυρου στα αρχέγονα χρόνια.

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο στοιχείο για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής. Έχει εκτιμηθεί ότι 3000 από τις εκατοντάδες χιλιάδες πρωτεΐνες του ανθρώπινου σώματος, περιέχουν ψευδάργυρο. Επιπρόσθετα, υπάρχουν πάνω από 12 τύποι κυττάρων στο ανθρώπινο σώμα που περιέχουν ιόντα ψευδαργύρου, ο ρόλος των οποίων, στη φαρμακευτική και την υγεία, μελετάται συστηματικά τα τελευταία χρόνια. Τα εγκεφαλικά κύτταρα των θηλαστικών περιέχουν ψευδάργυρο, καθώς επίσης οι σιελογόνοι αδένες, ο προστάτης, το ανοσοποιητικό σύστημα και το έντερο.

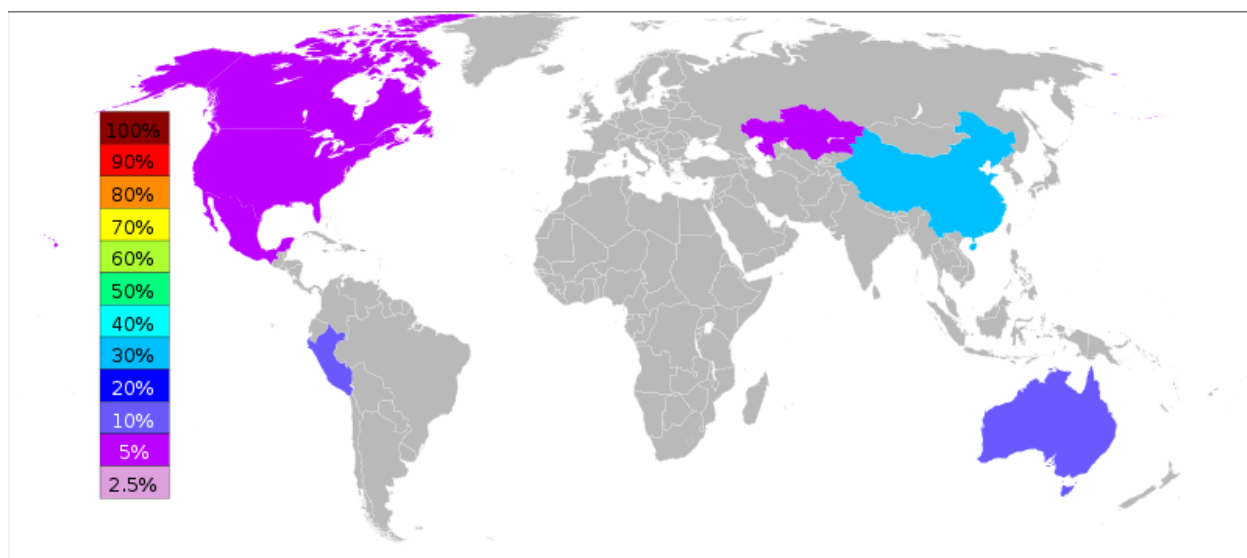
Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί, επίσης, να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου. Από την άλλη, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, και ακόμα και για τα σπονδυλωτά ψάρια. Το Μοντέλο Δραστηριότητας Ελεύθερου Ιόντος (Free Ion Activity Model, FIAM), που είναι πολύ καθιερωμένο στη βιβλιογραφία, δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων θανατώνουν μερικούς οργανισμούς.

Το να καταπιεί κάποιος ένα αμερικανικό νόμισμα του ενός cent (98% ψευδάργυρος) μπορεί επίσης να προκαλέσει βλάβη στη γράμμωση του στομαχιού λόγω της υψηλής διαλυτότητας του ψευδαργύρου στο όξινο γαστρικό υγρό.

Η παραγωγή για τα σουλφιδικά μεταλλεύματα ψευδάργυρου παράγει μεγάλα ποσά διοξειδίου του θείου (SO_2) και καδμίου (Cd) σε αέρια μορφή. Η σκουριά των χυτηρίων και άλλα υπολείμματα της διαδικασίας περιέχουν επίσης σημαντικές ποσότητες βαριών μετάλλων. Περίπου 1.1 εκατομμύρια (1 εκατομμύριο = 1.000.000 τόνοι) μεταλλικού ψευδάργυρου και 130 εκατομμύρια (1 εκατομμύριο = 1.000 τόνοι) μόλυβδου εξήχθησαν και τήχθηκαν στις βελγικές πόλεις

La Calamine και Plombières μεταξύ 1806 και 1882. Τα απόβλητα προηγούμενων διαδικασιών μεταλλείας αφήνουν στο περιβάλλον σημαντικά ποσά ψευδάργυρου και καδμίου, και, κατά συνέπεια, ο πυθμένας του ποταμού Geul περιέχει σημαντικές ποσότητες βαριών μετάλλων. Περίπου δύο χιλιάδες χρόνια πριν, εκπομπές ψευδάργυρου από τη μεταλλεία και το λιώσιμο των μεταλλευμάτων για το διαχωρισμό τους παρείχαν συνολικά 10 κιλτοτόνους ετησίως. Αφού αυξήθηκε 10 φορές από το 1850, οι εκπομπές ψευδάργυρου αυξήθηκαν σε 3.4 μεγατόνους το χρόνο στη δεκαετία του '80 και μειώθηκαν σε 2.7 μεγατόνους στη δεκαετία του '90, αν και μια μελέτη του 2005 της αρκτικής τροπόσφαιρας διαπίστωσε ότι οι συγκεντρώσεις εκεί δεν απεικόνιζαν τη μείωση. Οι ανθρωπογενείς και φυσικές εκπομπές εμφανίζονται σε μια αναλογία 20 προς 1 αντίστοιχα.

Ο ψευδάργυρος είναι το τέταρτο πιο κοινό μέταλλο σε χρήση, μετά τον σίδηρο, το αλουμίνιο και τον χαλκό. Η μεγαλύτερη εταιρία παραγωγής ψευδαργύρου είναι η Nyrstar, μια συγγώνευση της Αυστραλιανής OZ Minerals και της βέλγικης Umicore. Το 70% του ψευδάργυρου που βρίσκεται σε χρήση προέρχεται από εξόρυξη, ενώ το 30% από ανακύκλωση. Οι κυριότερες χώρες εξόρυξης ψευδαργύρου είναι η Κίνα, το Περού και η Αυστραλία.



Χώρες που παράγουν ψευδάργυρο σε % επί της συνολικής παγκόσμιας ετήσιας παραγωγής το 2006

Το έτος 2009 πρώτη χώρα σε παραγωγή ψευδαργύρου ήταν η Κίνα με 2875000 tn και ακολούθησαν το Περού με 1439000 tn , η Αυστραλία με 1279000 tn , οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής με 735000 tn και ο Καναδάς με παραγωγή 695000 tn.

Ο εμπορικός καθαρός ψευδάργυρος, γνωστός και ως SHG (Special High Grade), έχει καθαρότητα 99,995%.

Ο ψευδάργυρος συνήθως χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας. Η επικάλυψη με ψευδάργυρο, που χρησιμοποιείται στο σίδηρο ή το χάλυβα για να προστατεύσει τα μέταλλα από τη διάβρωση, είναι η πιο γνωστή μορφή που χρησιμοποιείται ο ψευδάργυρος κατά αυτόν τον τρόπο. Το 2006 στις Ηνωμένες Πολιτείες, το 56% (773 κιλτοτόνοι) του μεταλλικού ψευδάργυρου χρησιμοποιήθηκε για αυτού του είδους την επικάλυψη, ενώ παγκοσμίως το 47% χρησιμοποιήθηκε για αυτόν το λόγο.

4.2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

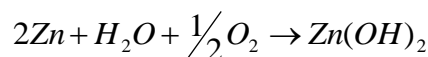
Ο ίδιος ο ψευδάργυρος δεν έχει καθόλου αντοχή στην διάβρωση, όμως το οξείδιο του τον παθητικοποιεί οπότε και αποκτά αντοχή στην διάβρωση. Ο ψευδάργυρος έχει μεγαλύτερη αντοχή στην διάβρωση από τον ανθρακούχο χάλυβα και χρησιμοποιείται ευρέως ως επίστρωμα ή για τον γαλβανισμό σιδηρομεταλλικών προϊόντων. Η ατμοσφαιρική διάβρωση του ψευδαργύρου επηρεάζεται πολύ από την διάρκεια παρουσίας υγρασίας και από την παρουσία στην ατμόσφαιρα ουσιών όπως τα CO_2 , SO_x , και Cl^- . Κατά την έκθεση του ψευδαργύρου τα προϊόντα της διάβρωσης εμφανίζονται με την μορφή δύο τύπων χλωριούχων θειϊκών υδροξειδικών αλάτων. Οι περιβαλλοντολογικές συνθήκες επηρεάζουν ή και καθορίζουν τον τύπο του άλατος του ψευδαργύρου που θα δημιουργηθεί. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η αντοχή σε διάβρωση του ψευδάργυρου σε διάφορα περιβάλλοντα.

Αντοχή σε διάβρωση του ψευδάργυρου σε διάφορα περιβάλλοντα	
Αντέχει σε :	Δεν αντέχει σε :
Όξινα διαλύματα	Σε οποιοδήποτε συνηθισμένο οργανικό ή ανόργανο οξύ
Αλκαλικά διαλύματα pH<12	pH>12
Διαλύματα αλάτων Na_2CrO_4 , $Na_4B_2O_7$, Na_2SiO_3 , $(NaPO_3)_6$	Διαλύματα αλάτων με αέρα γενικά Νιτρώδη
Αέρια N_2 , CO_2 , CO , N_2O , ξηρό Cl_2 , ξηρό NH_3	Υγρό Cl_2 , Υγρό C_2H_2

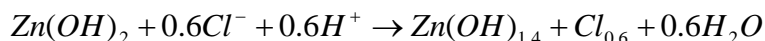
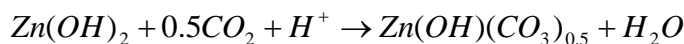
Αντοχή σε διάβρωση του ψευδάργυρου σε διάφορα περιβάλλοντα

Τα προϊόντα διάβρωσης που βρίσκονται στον ψευδάργυρο που είναι εκτεθειμένος στην ατμόσφαιρα είναι γενικά : ZnO , $ZnCO_3$, $\epsilon-Zn(OH)_2$, $\beta-Zn(OH)_2$, $ZnOH(CO_3)_{0.5}$, $Zn(OH)_{1.2}(CO_3)_{0.4}$ και $Zn(OH)_{1.5}(CO_3)_{0.25}$.

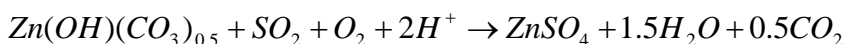
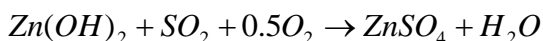
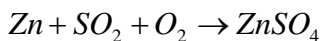
Σε υγρή εξωτερική ατμόσφαιρα ο ψευδάργυρος οξειδώνεται με την δημιουργία $Zn(OH)_2$:



Αυτή η αντίδραση είναι ηλεκτροχημικής φύσης και σ' αυτήν πραγματοποιείται καθοδική αναγωγή του οξυγόνου και ανοδική οξείδωση του ψευδαργύρου. Το παραγόμενο $Zn(OH)_2$ αντιδρά με τα υπάρχοντα συστατικά της ατμόσφαιρας, όπως τα CO_2 , SO_x , και Cl^- παράγοντας έτσι τα αντίστοιχα αλκαλικά άλατα ψευδαργύρου στην διεπιφάνεια υδροξειδίου-ατμόσφαιρας, για αρκετά υψηλές τιμές του pH :

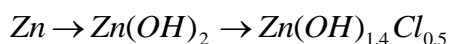


Τα δημιουργούμενα $Zn(OH)_2$ και τα αλκαλικά άλατα του ψευδαργύρου, η λεγόμενη πατίνα του ψευδαργύρου, προστατεύουν από περαιτέρω διάβρωση. Αν η παρουσία SO_x σε ρυπασμένη ατμόσφαιρα μειώσει τις τιμές του pH, τότε δεν παράγονται $Zn(OH)_2$ ή αλκαλικά άλατα, και αν έχουν ήδη παραχθεί τότε διαλύονται, είτε μόνιμα είτε παροδικά:



Το $ZnSO_4$ διαλύεται με την παρουσία νερού οπότε μπορεί να αποπλυθεί από την βροχή και φυσικά τότε δεν υπάρχει προστασία της επιφάνειας του μετάλλου με αποτέλεσμα ο ρυθμός διάβρωσης να είναι πολύ γρήγορος. Επίσης τα προστατευτικά επιστρώματα μπορεί να καταστραφούν και από μηχανικές αιτίες π.χ. κάποιο ξύσιμο.

Ειδικότερα για την διάβρωση του ψευδαργύρου σε καθαρά θαλάσσιο περιβάλλον, ο ψευδάργυρος διαβρώνεται ακολουθώντας την εξής οδό :



Η παρουσία ιόντων χλωρίου και θείου στην επιφάνεια αποπαθητικοποιεί τα επιφανειακά στρώματα που έχουν δημιουργηθεί. Συνεπώς εμφανίζονται συνθήκες προώθησης της διάβρωσης με την δημιουργία βελονισμών.

Ενώ μικρές ποσότητες από άλλα στοιχεία στα κράματα του ψευδαργύρου δεν έχουν βελτιώσει την αντοχή σε διάβρωση, οι αυξημένες προσθήκες αλουμινίου δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Για παράδειγμα κράμα ψευδαργύρου με αναλογία 55% Al και 1,6% Si έχει παρουσιάσει δύο με έξι φορές καλύτερη αντοχή σε διάβρωση από τον ψευδάργυρο σε επίστρωση χάλυβα.

4.2.1. Περιβαλλοντικοί παράγοντες

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι αντιδράσεις στην επιφάνεια του ψευδαργύρου σε διάφορα περιβάλλοντα :

Αγροτικό περιβάλλον	$Zn \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn(OH)(CO_3)_{0.5}$
Αστικό ή Βιομηχανικό περιβάλλον	$Zn \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn(OH)(CO_3)_{0.5}$ $Zn \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn(OH)_{1.5}(SO_4)_{0.25}$ $Zn \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn(OH)_{1.5}(SO_4)_{0.25} \rightarrow ZnSO_4$
Θαλάσσιο περιβάλλον	$Zn \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn(OH)_{1.4}Cl_{0.5}$

Αντιδράσεις στην επιφάνεια του ψευδαργύρου σε διάφορα περιβάλλοντα

Στον παρακάτω πίνακα για τους διάφορους τύπους περιβάλλοντος παρουσιάζονται οι συνηθέστεροι ρυθμοί διάβρωσης :

Περιβάλλον	Ρυθμός διάβρωσης , μm/έτος
Αγροτικό	0,2-2
Αστικό και Βιομηχανικό	2-16
Θαλάσσιο	0.5-8

Ρυθμοί διάβρωσης του ψευδαργύρου σε διάφορα περιβάλλοντα

Στην περίπτωση της διάβρωσης της επιφάνειας με βελονισμούς το βάθος των βελονισμών θεωρείται ότι έχει σχεδόν γραμμική σχέση σε συνάρτηση με την εξέλιξη του φαινομένου στο χρόνο σε αγροτικά και αστικά περιβάλλοντα, τουλάχιστον σε ότι αφορά την εξωτερικά εκτιθέμενη επιφάνεια. Οι εσωτερικές επιφάνειες στο αστικό περιβάλλον και οι εσωτερικές και εξωτερικές στο θαλάσσιο περιβάλλον ακολουθούν τον νόμο :

$$y=k t^n$$

όπου, y η διάβρωση, t ο χρόνος και n σταθερά που παίρνει τιμές ανάλογα με τις συνθήκες έκθεσης.

Γενικά η διάβρωση είναι μεγαλύτερη στις εξωτερικές επιφάνειες από τις εσωτερικές.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται ο χρόνος που απαιτείται για να προχωρήσει η διάβρωση σε βάθος 0,025 mm από την εξωτερική επιφάνεια, σε διάφορα περιβάλλοντα:

Περιβάλλον	Έτη για να προχωρήσει η διάβρωση 0,025 mm
Περιβάλλον με ημιξηρασία	100+
Αγροτικό	22
Νοτιοδυτική παραλία Η.Π.Α.	14
Έντονα Βιομηχανικό και Θαλάσσιο	4,6
Πολύ Βιομηχανικό	3,4

Ρυθμοί διάβρωσης του ψευδαργύρου σε διάφορα περιβάλλοντα

Γενικά η διάβρωση ψευδαργύρου εξαρτάται από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες στην αρχή της έκθεσης της επιφάνειας. Αυξημένη υγρασία ή συνεχής βροχή τις πρώτες μέρες της έκθεσης οδηγούν σε μεγαλύτερους ρυθμούς διάβρωσης από την περίπτωση τις πρώτες μέρες της έκθεσης να επικρατεί ξηρασία.

4.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ο ψευδάργυρος, έχοντας σταθερό ηλεκτροδιακό δυναμικό (-0.76 V), χρησιμοποιείται ως υλικό ανόδων για τις μπαταρίες. (το λίθιο που είναι περισσότερο δραστικό χρησιμοποιείται για τις ανόδους στις μπαταρίες λιθίου). Ο κοιονιοποιημένος ψευδάργυρος χρησιμοποιείται κατά αυτόν τον τρόπο στις αλκαλικές μπαταρίες και τα φύλλα του μεταλλικού ψευδαργύρου διαμορφώνουν τις περιπτώσεις για την άνοδο και λειτουργούν ως άνοδοι στις μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα.

Η γαλβανισμένη λαμαρίνα χρησιμοποιείται ευρέως εδώ και πολλά χρόνια. Έχει ρυθμό διάβρωσης μόνο 0,5-1 μm/έτος. Η αυξανόμενη όμως ρύπανση της ατμόσφαιρας με παρουσία SO₂ προκάλεσε αύξηση της διάβρωσης του γαλβανίσματος και σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές και ο ρυθμός διάβρωσης έφτασε σε 5 μm/έτος, με αποτέλεσμα οι γαλβανισμένες λαμαρίνες να μην κρατούν πολύ. Λύση στο πρόβλημα έδωσε η βαφή με αντιδιαβρωτικά χρώματα.



Παραγωγή γαλβανισμένης λαμαρίνας

Επίσης όπως είπαμε και στην αρχή ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ευρέως ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας σε μεταλλικές επικαλύψεις.

Η έκθεση στο περιβάλλον δημιουργεί μια άσπρη σκόνη που είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου και ανθρακικά άλατα του ψευδαργύρου. Η παρουσία μονωτικού υλικού υποβοηθάει την διάβρωση γιατί τότε δεν υπάρχει αρκετός αέρας στην περιοχή ώστε να δημιουργηθούν παθητικά στρώματα. Γενικά όμως ο ψευδάργυρος θυσιάζεται υπέρ του σιδήρου σε περιοχές που υπάρχουν σχισμές ή όπου έχει μείνει ελεύθερη η επιφάνεια του σιδήρου προστατεύεται από τον γειτονικό ψευδάργυρο για αποστάσεις 1-3 mm περίπου.

Το πιο καλό επίστρωμα θεωρείται το κράμα Zn - 55% Al - 1,6% Si ειδικά για την προστασία ανθρακούχου χάλυβα. Στο εμπόριο κυκλοφορεί με τα ονόματα Galvalume, Aluzink και Zinkalum.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΡΓΥΡΟΣ

5.1. ΓΕΝΙΚΑ

Ο Άργυρος ή ασήμι είναι μέταλλο με σύμβολο **Ag** (λατινικά *argentum*, από την Ινδοευρωπαϊκή ρίζα **arg-* για το "λευκό" ή το "λαμπερό"). Έχει ατομικό αριθμό 47, το ειδικό του βάρος είναι $10,49 \text{ g/cm}^3$, έχει σημείο τήξης τους $961,78 \text{ C}^\circ$ και σημείο βρασμού τους 2162 C° . Είναι μαλακό, λευκό, λαμπερό μέταλλο μετάπτωσης και έχει την υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από κάθε μέταλλο.



Κρύσταλλοι αυτοφυούς αργύρου

Ο άργυρος έχει από παλιά εκτιμηθεί ως ένα πολύτιμο μέταλλο. Τα αρχαία νομίσματα ήταν συνήθως αργυρά. Τα αργυρωρυχεία της Κύπρου, της Σαρδηνίας, της Μικράς Ασίας και κυρίως του Λαυρίου έδιναν τεράστια έσοδα στην Αθηναϊκή Πολιτεία. Με τα έσοδα του αργυρωρυχείου του Λαυρίου ο Θεμιστοκλής κατασκεύασε τον μεγάλο αθηναϊκό στόλο που νίκησε τους Πέρσες στην ναυμαχία της Σαλαμίνας.

Σήμερα χρησιμοποιείται για να κατασκευασθούν στολίδια, κοσμήματα, ακριβά μαχαιροπίρουνα σκεύη τραπεζιού, μαχαιροπίρουνα (εξ' ου και ο όρος *ασημικά*), και νομίσματα.

Επίσης ο άργυρος χρησιμοποιείται σε ηλεκτρικές επαφές και αγωγούς, σε καθρέπτες και στην κατάλυση χημικών αντιδράσεων. Οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται στο φωτογραφικό φιλμ και το αραιό διάλυμα νιτρικού αργύρου και άλλες ενώσεις του αργύρου χρησιμοποιούνται ως απολυμαντικά και μικροβιοκτόνα. Ενώ πολλές ιατρικές αντιμικροβιακές χρήσεις του αργύρου έχουν αντικατασταθεί από αντιβιοτικά, η περαιτέρω έρευνα για κλινικές προοπτικές συνεχίζει.

Ο άργυρος είναι πολύ όλκιμος και ελατός (ελάχιστα σκληρότερος από τον χρυσό). Μπορούμε να τον κάνουμε λεπτότατα φύλλα πάχους ως 0,00025 mm , ενώ από ένα μόνο γραμμάριο αργύρου μπορούμε να κατασκευάσουμε σύρμα μήκους 2000 m . Είναι μονοσθενές μέταλλο με μια λαμπρή λευκή μεταλλική στιλπνότητα που μπορεί να δεχθεί υψηλό βαθμό στίλβωσης. Έχει την υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από όλα τα μέταλλα, ακόμη και από τον χαλκό, αλλά το μεγαλύτερο κόστος και η τάση να θαμπώνει έχουν αποτρέψει την ευρεία χρήση του στη θέση του χαλκού ως αγωγού του ηλεκτρισμού. Παρόλα αυτά, 13.540 τόνοι χρησιμοποιήθηκαν στους ηλεκτρομαγνήτες που χρησιμοποιούνται για τον εμπλουτισμό ουρανίου κατά τον Δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο (κυρίως εξαιτίας της έλλειψης χαλκού κατά την διάρκεια του πολέμου). Άλλη μια σημαντική εξαίρεση είναι στα καλώδια μεταφοράς ηλεκτρικών σημάτων στα ηχεία συστημάτων υψηλής πιστότητας (HiFi), καθώς και στην επαργύρωση των χάλκινων αγωγών που χρησιμοποιούνται στα πηνία υψηλής συχνότητας.



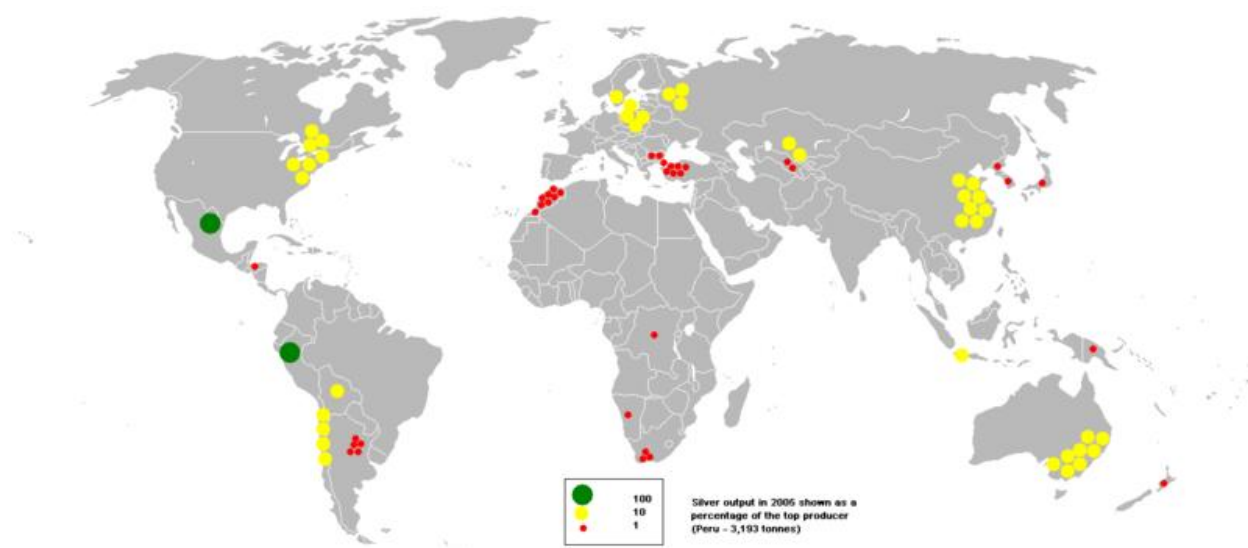
Ράβδος αργύρου 1000 oz (~30 kg)

Μεταξύ των μετάλλων, ο καθαρός άργυρος έχει την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα (το αμέταλλο διαμάντι και το υπερρευστό ήλιο II έχουν υψηλότερη) και μια από τις μεγαλύτερες τιμές σε οπτική ανακλαστικότητα. (Το αλουμίνιο ελάχιστα υπερβαίνει τον άργυρο σε μέρη του του ορατού φάσματος, και ο άργυρος εμφανίζει χαμηλή ανακλαστικότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία. Ο άργυρος επίσης έχει την χαμηλότερη ηλεκτρική αντίσταση από κάθε μέταλλο. Τα αλογονίδια του αργύρου είναι φωτοευαίσθητο και είναι γνωστά για την ικανότητα τους να αναπαράγουν μια κρυμμένη εικόνα η οποία μπορεί αργότερα να εμφανισθεί χημικά.

Ο άργυρος είναι σταθερός στον καθαρό αέρα και το νερό, αλλά θαμπώνει όταν εκτίθεται σε αέρα ή νερό που περιέχει όζον ή υδρόθειο για να δημιουργηθεί ένα μαύρο στρώμα θεικού αργύρου το οποίο μπορεί να αποκαθαρθεί με αραιό υδροχλωρικό οξύ. Ο πιο κοινός αριθμός οξείδωσης του αργύρου είναι +1 (για παράδειγμα, ο νιτρικός άργυρος: AgNO_3), επιπροσθέτως, ενώσεις με +2 (για παράδειγμα, ο φθοριούχος άργυρος(II): AgF_2) και λιγότερο κοινές ενώσεις με +3 (πχ, το τετραφθοριδοαργεντικό κάλιο: $\text{K}[\text{AgF}_4]$) είναι γνωστές.

Ο άργυρος διαλύεται εύκολα σε νιτρικό οξύ HNO_3 για να παραχθεί νιτρικός άργυρος AgNO_3 , ένα διάφανο κρυσταλλικό στερεό που είναι φωτοευαίσθητο και εύκολα διαλύσιμο στο νερό. Ο νιτρικός άργυρος χρησιμοποιείται ως το αρχικό σημείο για την σύνθεση πολλών άλλων ενώσεων του αργύρου, όπως ένα αντισηπτικό, και ως κίτρινη βαφή στο χρωματιστό γυαλί.

Το μέταλλο βρίσκεται στην καθαρή, ελεύθερη μορφή του (αυτοφύης άργυρος), ως ένα κράμα με χρυσό και άλλα μέταλλα, και σε ορυκτά όπως ο αργεντίτης (Ag_2S) και ο χλωροαργίτης ($AgCl$). Ο περισσότερος άργυρος παράγεται ως παραπροϊόν επεξεργασίας ορυκτών του χαλκού, του χρυσού, του μολύβδου και του ψευδαργύρου. Οι κυριότερες χώρες εξόρυξης/παραγωγής αργύρου είναι το Περού, το Μεξικό, η Κίνα, η Αυστραλία, η Χιλή, η Πολωνία και η Σερβία. Το Περού και το Μεξικό είναι οι πρώτες χώρες στην εξόρυξη/παραγωγή αργύρου και αυτό συμβαίνει από το 1546 μ.Χ. και μετά.



Κύριες χώρες εξόρυξης/παραγωγής αργύρου το έτος 2005

Τα ορυχεία με την μεγαλύτερη εξόρυξη/παραγωγή αργύρου είναι :

- Τα Proano και Fresnillo στο Μεξικό
- Το Cannington στο Queensland της Αυστραλίας
- Το Uchucchacua στο Περού
- Το Dukat στην Ρωσία
- Το Greens Creek στην Αλάσκα

Ο άργυρος για εμπορική χρήση είναι τουλάχιστον 99,9% καθαρός, ενώ υπάρχουν διαθέσιμες καθαρότητες αργύρου που ξεπερνούν το 99,999% .

Ο άργυρος κάποτε πωλείτο στο 1/6 με 1/12 της τιμής του χρυσού. Όμως από τότε που ανακαλύφθηκαν μεγάλα αποθέματα αργύρου στην Αμερική (Περού, Μεξικό και Η.Π.Α.), η τιμή του αργύρου έπεσε σημαντικά. Ενδεικτικά τον Οκτώβριο του 2008 ο άργυρος πωλείτο στο 1/75 της τιμής του χρυσού .Τα τελευταία 100 χρόνια η τιμή του αργύρου και ο λόγος της τιμής χρυσού/αργύρου έχουν επηρεαστεί σημαντικά από τον ανταγωνισμό βιομηχανικών και αποθεματικών απαιτήσεων. Το 1980 ο άργυρος έφτασε στην υψηλότερη τιμή του στα 49,45 \$ / ουγγιά(T.O.). Τον Δεκέμβριο του 2001 η τιμή έπεσε στα 4,15 \$/T.O. , για να ανέβει ξανά τον Μάιο του 2006 στα 15,21 \$/T.O. Τον Μάρτιο του 2008 η τιμή του αργύρου έφτασε στα 21,34 \$/T.O.

5.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΕΚΘΕΣΗ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

5.2.1. Εισαγωγή

Στην ενότητα που ακολουθεί θα παρουσιαστούν τα φυσικά και χημικά φαινόμενα που είναι υπεύθυνα για την ατμοσφαιρική διάβρωση του αργύρου.

Ο κύριος ατμοσφαιρικός παράγοντας για την διάβρωση του αργύρου, είναι η παρουσία χημικών ενώσεων όπως το H_2S , CO_2 , particulate chloride, και πιθανόν το HC και δρουν σε συνθήκες υψηλής υγρασίας. Η παρουσία του gaseous hydrogen peroxide επιταχύνει την διάβρωση του αργύρου.

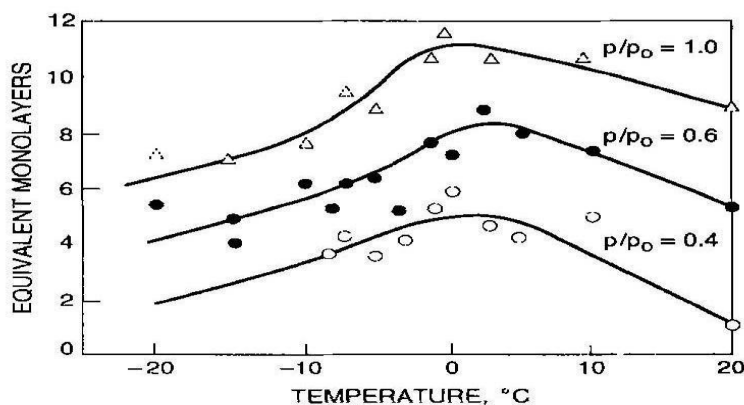
Όπως είδαμε και παραπάνω ο άργυρος έχει μεγάλη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Εύκολα σχηματίζει κράματα και πολλά από τα κράματα αυτά έχουν καλές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες. Συνεπακόλουθο αυτών των χαρακτηριστικών είναι ότι ο άργυρος και τα κράματά του εκτίθενται συχνά στον ατμοσφαιρικό αέρα σε διάφορες χρήσεις όπως ηλεκτρονικές συσκευές, μπαταρίες, κράματα για οδοντιατρική χρήση, κοσμήματα και διακοσμητικά αντικείμενα.

Σε εξωτερικό περιβάλλον η χρήση του αργύρου και των κραμάτων του είναι πιο σπάνια, αν και στο εξωτερικό περιβάλλον η διάβρωση του αργύρου προχωρά με μικρότερη ταχύτητα από την διάβρωση σε εσωτερικό περιβάλλον.

Αν και η γνώση που έχει αποκτηθεί για την συμπεριφορά του αργύρου και των κραμάτων του σε εσωτερικά και εξωτερικά περιβάλλοντα είναι σημαντική, η κατανοήση της χημικής διαδικασίας της διάβρωσης του αργύρου παραμένει στοιχειώδης.

5.2.2. Διάβρωση του αργύρου σε συνθήκες περιβάλλοντος

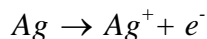
Η διάβρωση του αργύρου στην ατμόσφαιρα πραγματοποιείται μόνο με την παρουσία υγρασίας. Η ποσότητα της υγρασίας που απορροφάται στην επιφάνεια του αργύρου και δημιουργεί ένα λεπτό στρώμα οξειδίου, εξαρτάται από την σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας. Η απορρόφηση ατμών νερού από την επιφάνεια του αργύρου εξαρτάται και από την θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί :



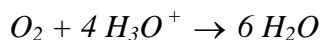
The variation of sorbed water on silver as a function of temperature for $p/p_0 = 0.4, 0.6,$ and 1.0 .

Επίσης σε περιβάλλοντα με χαμηλότερη υγρασία η ποσότητα του προσροφούμενου νερού θα είναι μικρότερη. Συνεχείς μελέτες αποδεικνύουν ότι η διάβρωση του αργύρου είναι μεγαλύτερη σε περιβάλλοντα που αυξάνεται η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας.

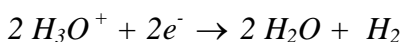
Το βήμα οξειδωσης για την διάλυση του αργύρου αποτυπώνεται από την σχέση :



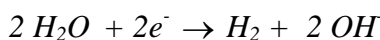
Αυτή η αντίδραση ισορροπείται σε όξινο περιβάλλον :



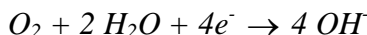
και



ενώ σε ουδέτερο περιβάλλον, που είναι μάλλον σπάνια περίπτωση για την έκθεση του αργύρου στην ατμόσφαιρα :



και



Αφού η συνήθης χρήση του αργύρου παρατηρείται κυρίως σε εσωτερικά περιβάλλοντα, τυπικές συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που είναι παρόντα σε τέτοια περιβάλλοντα λαμβάνονται για να προσδιορισθεί η πιθανή απόθεση και συγκέντρωση των προϊόντων διάβρωσης σε λεπτά στρώματα στην επιφάνεια του αργύρου.

Στον πίνακα που ακολουθεί οι αντίστοιχες τυπικές τιμές για διάβρωση του αργύρου σε εσωτερικά περιβάλλοντα.

Στην τέταρτη στήλη του παρακάτω πίνακα παρατηρούμε κάποιες ενδιαφέρουσες πληροφορίες για τις συγκεντρώσεις κάποιων αερίων στο λεπτό στρώμα που δημιουργείται στην επιφάνεια του αργύρου. Ενώσεις του θείου και του χλωρίου έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις αφού μετά την ισορροπία που δημιουργείται διαλύονται στην ατμόσφαιρα. Αντίθετα με την άφθονη παρουσία O_2 ενώσεις όπως H_2O_2 , HNO_3 , $HCHO$ και κάποια οργανικά οξέα παρουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις.

Characteristics of gases potentially involved in the indoor atmospheric corrosion of silver.

Species	Typical indoor Conc. (ppb) ^B	H ^C	Equil. soln. Conc. (μM) ^D	v _{wsp} (cm/s)	Dep. rate, ng/(cm ² · s)
O ₂	2.1 (8)	1.7 (-3)	3.6 (2)	—	—
O ₃	18	1.8 (-2)	3.2 (4)	0.036	1.3 (-3)
H ₂ O ₂	5	2.4 (5)	1.2 (3)	0.07	5.0 (-4)
H ₂ S	0.3	1.5 (-1)	4.5 (-5)	0.03	1.3 (-5)
COS	0.6	3.7 (-2)	2.2 (-5)	0.01	1.5 (-5)
SO ₂	30	1.4	4.2 (-2)	0.05	4.0 (-3)
HCl	0.4	2.0 (1)	8.0 (-3)	0.04	2.4 (-5)
Cl ₂	0	6.2 (-2)	0	—	—
NH ₃	10	1.0 (1)	1.0 (-1)	0.05	3.5 (-4)
NO ₂	4	7.0 (-3)	2.8 (-5)	0.006	4.6 (-5)
HNO ₃	3	9.1 (4)	2.7 (2)	0.07	5.5 (-4)
CO ₂	6.0 (5)	3.4 (-2)	2.0 (1)	—	—
HCHO	10	1.4 (4)	1.4 (2)	0.005	6.3 (-5)
HCOOH	20	3.7 (3)	7.4 (1)	0.006	2.3 (-4)
CH ₃ COOH	20	8.8 (3)	8.8 (1)	0.005	2.5 (-4)

^A The notation 2.1 (8) indicates 2.1 × 10⁸.

^B ppb = parts per billion by volume.

^C Henry's law constant, M/atm.

^D J_{ic} expected solution concentration at equilibrium is the product of the typical indoor concentration and Henry's law solubility.

Σε εσωτερικά περιβάλλοντα επιπροσθέτως με την εναπόθεση αερίων στην επιφάνεια του αργύρου, πραγματοποιείται και εναπόθεση ιόντων, όπως ανιόντα Cl⁻, SO₄⁻² και NO₃⁻. Επίσης παρόντες είναι σε μικρές ποσότητες οργανικές ενώσεις και H₂S. Όταν η εξωτερική επιφάνεια του αργύρου είναι υγρή, η εναπόθεση μορίων αυξάνεται. Με την αύξηση της υγρασίας αυξάνονται και οι συγκεντρώσεις αλάτων όπως το (NH₄)₂SO₄.

Σε αντίθεση με τα αέρια όπου μετά την επίτευξη ισορροπίας επιπλέον εναπόθεση δεν συμβαίνει αφού διαλύονται στην ατμόσφαιρα, η εναπόθεση μορίων και ιόντων στην επιφάνεια του αργύρου μπορεί να συνεχιστεί.

Λαμβάνοντας τυπικές συγκεντρώσεις ιόντων σε εσωτερικά περιβάλλοντα, προσδιορίζονται πιθανές εναποθέσεις και συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του αργύρου για τα ανιόντα Cl⁻, SO₄⁻² και NO₃⁻. Τυπικές τιμές και εκτιμώμενες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί :

**Rates of deposition to surfaces
of inorganic ions in indoor atmospheric particles.**

Species	Fine particle	v _{wsp} (cm/s)	Coarse particle	v _{Jcp} (cm/s)	Dep. rate (ng/(cm ² · s))
	Conc. (ng/m ³)		Conc. (ng/cm ³)		
Cl ⁻	4	0.005	4	0.2	1.0 (-6)
SO ₄ ⁻²	720	0.005	25	0.2	8.6 (-6)
NO ₃	12	0.08	14	0.2	3.8 (-6)

Concentration and deposition data

The deposition rate is computed by adding the products of the concentrations and deposition velocities for the fine and coarse particle ions.

5.2.3. Χημικοί μηχανισμοί της διάβρωσης του αργύρου

Σε πρώτο στάδιο οι μελέτες για την ατμοσφαιρική διάβρωση του αργύρου έγιναν για να προσδιορισθούν τα πιθανά προϊόντα διάβρωσης. Ιόντα ή μόρια που ανιχνεύθηκαν ή θεωρήθηκαν ως πιθανοί συμμετέχοντες στον μηχανισμό διάβρωσης, μελετήθηκαν και για πιθανά συστατικά ορυκτών του αργύρου. Για κάποιες από τις ενώσεις αυτές δεν ήταν γνωστό ότι δημιουργούνται φυσικά μέσα από γεωχημικές διαδικασίες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα :

Silver-containing minerals and other crystalline substances with possible relevance to the corrosion of silver.

Substance ^A	Hey index no. ^B	Crystal system	Formula	K_{sp} ^D	Detection ^F
Metal Oxides:					
Silver	1,3	cub.	Ag		
Silver oxide	^c	mon.	Ag ₂ O		
Silver oxide	c	cub.	Ag ₂ O	2.6×10^{-12}	(26, 46t)
Sulfides, Sulfite, and Sulfates:					
Acanthite	3.2.1	mon.	Ag ₂ S	6.0×10^{-50}	(6, 8, 26, 39t, 46)
Argentite	^c 3.2.1	cub.	Ag ₂ S		
Silver sulfite	^c	mon.	Ag ₂ SO ₃	1.5×10^{-14}	(46t)
Silver sulfate	^c	orth.	Ag ₂ SO ₄	1.6×10^{-22}	(46t)
Silver thiosulfate	^c	tet.	Ag ₂ S ₂ O ₃	5.0×10^{-2}	
Chloride and Nitrate:					
Chlorargyrite (ocargyrite)	3.3.1	cub.	AgCl	1.8×10^{-10}	(6, 8, 39t, 46t)
Silver nitrate	^c	orth.	AgNO ₃	1.6×10^{-1}	(39t, 46t)
Carbonates and Organics:					
Silver carbonate	^c	mon.	α-Ag ₂ CO ₃	8.1×10^{-12}	
Silver carbonate	^c	hex.	β-Ag ₂ CO ₃		
Silver carbonate	^c	hex.	γ-Ag ₂ CO ₃		
Silver acetate	^c	—	AgCO ₂ CH ₃	4.4×10^{-3}	
Silver formate	^c	mon.	AgCO ₂ H	3.5×10^{-11}	
Silver oxalate	^c	—	Ag ₂ (COO) ₂		

^A This table was compiled by collating reasonably well-characterized entries

^B Hey

^C Indicates that compound has not been reported as a mineral or that Hey index number has not been published.

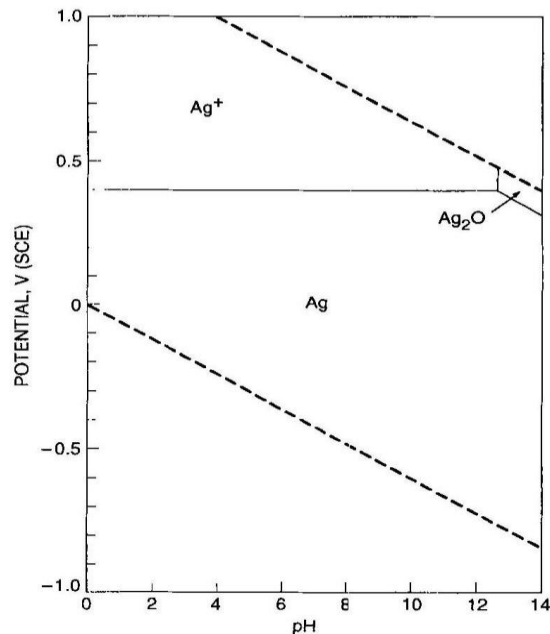
^D Solubility products

^F All detections refer to indoor exposures, as described further in the cited references. A "t" following the reference number indicates that the anion was found in the silver corrosion layer but the presence of the specific crystalline silver mineral was not confirmed.

Στα κράματα του αργύρου δημιουργούνται προϊόντα διάβρωσης από τα πιο δραστικά μεταλλικά συστατικά του κράματος. Στην περίπτωση του 90Ag/10Cu το κύριο προϊόν διάβρωσης είναι το Cu₂S . Όταν ο άργυρος σχηματίζει κράματα με τον χρυσό το κύριο προϊόν διάβρωσης είναι το Ag₂S . Το στρώμα προϊόντων διάβρωσης στα κράματα Ag/Zn περιέχει Ag₂S , ZnO και ZnS . Στα κράματα Ag/Pd εμφανίζονται στα προϊόντα διάβρωσης Ag₂S σε περιβάλλοντα πλούσια σε θείο και PdCl₂ ή AgCl σε περιβάλλοντα πλούσια σε χλώριο.

Το γεγονός ότι ο άργυρος είναι ένα ευγενές μέταλλο φαίνεται και στο διάγραμμα ισορροπίας δυναμικού- pH για το σύστημα Ag-H₂O στους 25°C και συγκέντρωσης Ag 1μM που ακολουθεί.

Αντίθετα με πολλά μέταλλα ο άργυρος χωρίς την παρουσία υγρασίας δεν σχηματίζει κάποιο οξείδιο στην επιφάνειά του στις συνήθεις θερμοκρασίες και πιέσεις. Σε συνθήκες υγρασίας το Ag₂O είναι σταθερό μόνο σε μια μικρή περιοχή του διαγράμματος σε υψηλές τιμές pH και με την παρουσία ισχυρών οξειδωτικών ουσιών.



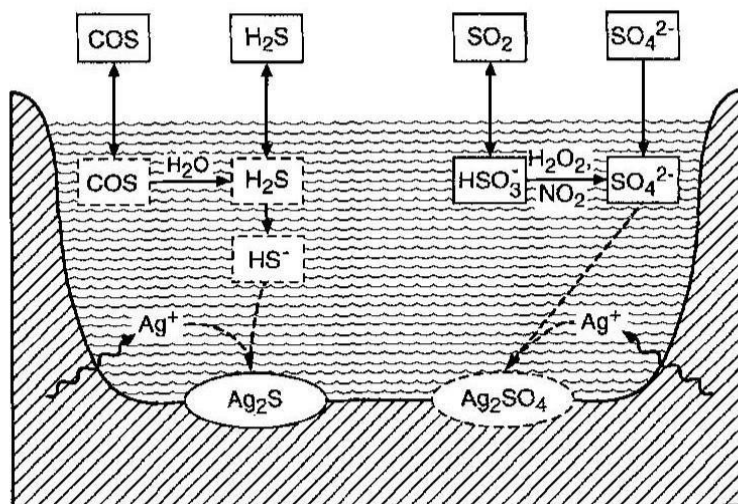
Potential-pH equilibrium diagram for the system Ag-H₂O at 25°C, computed for a dissolved silver concentration of 1 μM. The dashed lines indicate the limiting conditions within which water is stable

Το άφθονο CO₂ που υπάρχει στην ατμόσφαιρα διαλύεται στο υδρόφιλο λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του αργύρου δημιουργώντας έτσι ασθενείς όξινες συνθήκες. Το Ag₂O είναι διαλυτό, εντούτοις κρυσταλλικό Ag₂O εμφανίζεται μόνο σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα.

➤ Ενώσεις του θείου

Αφού το κύριο προϊόν διάβρωσης που εμφανίζεται στο λεπτό στρώμα πάνω από την επιφάνεια του αργύρου είναι ο αργεντίτης (Ag₂S), πολλές εργαστηριακές μελέτες πραγματοποιήθηκαν για να προσδιορίσουν την διαδικασία και την ταχύτητα προσβολής του H₂S στον Ag. Ανάλογες μελέτες έγιναν και για άλλες ενώσεις του θείου όπως COS και οργανικές ενώσεις του θείου. Από αυτές τις ενώσεις H₂S και COS έχουν κατά περιπτώσεις ανιχνευθεί σε εσωτερικά περιβάλλοντα. Αντίθετα οι οργανικές ενώσεις του θείου δεν έχουν παρατηρηθεί σε εσωτερικά περιβάλλοντα όμως μπορούν να εμφανισθούν αν υπάρχει κοντά ισχυρή παρουσία στο εξωτερικό περιβάλλον. Η διάβρωση του αργύρου σε αυτά τα πειράματα μετρήθηκε με διαφορετικές μεθόδους όπως για παράδειγμα με την μέτρηση του βάρους που αυξήθηκε κατά την εξέλιξη της διάβρωσης ή και από την μέτρηση του πάχους του στρώματος των προϊόντων της διάβρωσης στην επιφάνεια του αργύρου.

Κάποιες από τις πιθανές αντιδράσεις διάβρωσης για τις ενώσεις του θείου παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα. Ο σχηματισμός ενώσεων του αργύρου με το θείο σχετίζονται με την παρουσία ενώσεων του θείου στα εσωτερικά περιβάλλοντα.



Παρατηρώντας την σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας ατμοσφαιρικής διάβρωσης του αργύρου, η ατμόσφαιρα είναι στην κορυφή του σχήματος, ενώ ένα στρώμα νερού βρίσκεται πάνω από την επιφάνεια του διαβρωμένου μετάλλου. Οι κυματιστές γραμμές δείχνουν ότι ιόντα Ag^+ διαχέονται στο υδατικό διάλυμα από την επιφάνεια του αργύρου. Οι ενώσεις που βρίσκονται στα παραλληλόγραμμα κουτιά είναι συστατικές του διαλύματος, ενώ αυτές στα οβάλ κουτιά είναι ιζήματα. Τα κουτιά παραλληλόγραμμα και οβάλ με διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις ενώσεις που δεν έχουν επιβεβαιωθεί στα εργαστηριακά πειράματα. Αντίθετα η διαδικασία διάβρωσης που έχει επιβεβαιωθεί εργαστηριακά παρουσιάζεται με τα βέλη συνεχούς γραμμής, ενώ με διακεκομμένα βέλη εμφανίζεται η διαδικασία διάβρωσης που ο μηχανισμός της παραμένει ανεπιβεβαίωτος.

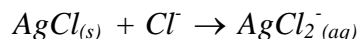
Έχει επιβεβαιωθεί ότι ο άργυρος είναι περισσότερο ευάλωτος στην παρουσία H_2S και COS και λιγότερο στην παρουσία SO_2 . Ag_2SO_4 μπορεί να σχηματιστεί μετά από επαφή με SO_2 σε περιβάλλον με υγρασία αλλά με συγκεντρώσεις SO_2 δύο με τρεις φορές μεγαλύτερες απ' ό,τι σε συνήθη περιβάλλοντα.

➤ Ενώσεις του χλωρίου

Στις περισσότερες εργαστηριακές μελέτες που έχουν γίνει για την διάβρωση του αργύρου με ενώσεις του χλωρίου, χρησιμοποιήθηκε Cl_2 παρά το γεγονός ότι το αέριο Cl_2 σχεδόν δεν συναντάται στην ατμόσφαιρα. Πάντως οι ερευνητές συμφωνούν ότι ο άργυρος είναι ευάλωτος στην παρουσία μοριακού χλωρίου.

Κάποιες μελέτες με HCl , ένα σύνθετο αέριο της ατμόσφαιρας, έδειξαν ότι ο άργυρος έχει μια μέτρια ευαισθησία σε αέριο HCl , παρουσία υγρασίας. Το ίδιο ισχύει και για τα κράματα Ag/Pd .

Μόλις το χλώριο εισέλθει στο υδρόφιλο στρώμα στην επιφάνεια του αργύρου, είτε μέσω του αερίου HCl είτε μέσα από την εναπόθεση άλλων αερίων που περιέχουν χλώριο, μπορεί να σχηματιστεί ένα στερεό προϊόν από την υγροποίηση του AgCl . Εναλλακτικά το ιόν Cl^- μπορεί να απορροφηθεί στην επιφάνεια του αργύρου και να σχηματίσει AgCl_2^- με την εξάτμιση του υδρόφιλου στρώματος :



➤ Ενώσεις του αζώτου

Έχει ανιχνευθεί AgNO_3 στο στρώμα προϊόντων διάβρωσης του αργύρου, αν και υπάρχει μια αβεβαιότητα για το αν προέρχεται από ιόντα NO_3^- ή NO_2^- . Η μόνη σημαντική πηγή στην ατμόσφαιρα για τα δυο αυτά ιόντα είναι το NO_2 το οποίο όμως είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό και σε εργαστηριακά πειράματα έχει δείξει αδρανές ως προς τον άργυρο. Το νιτρικό οξύ (HNO_3) είναι η κύρια αέρια μορφή που διαλύεται στο υδρόφιλο στρώμα ενώ ιόντα NO_3^- εισέρχονται στο διάλυμα και από άλλες ενώσεις. Έτσι η συγκέντρωση ιόντων NO_3^- προερχόμενα κυρίως από αέριο HNO_3 θα είναι μεγαλύτερη όταν στην επιφάνεια του αργύρου υπάρχει υγρασία.

Κάποιες εργαστηριακές μελέτες ασχολήθηκαν με την επίδραση σε διάβρωση του NO_2 στον άργυρο και οι περισσότερες έδειξαν ότι η έκθεση Ag σε NO_2 δεν αποτελεί διαβρωτικό παράγοντα. Σε κάποια άλλη μελέτη χρησιμοποιήθηκε αέρια αμμωνία (NH_3) και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο άργυρος διαβρώνεται ελαφρά παρουσία αέριας αμμωνίας.

➤ Οργανικές ενώσεις

Η επίδραση των οργανικών ενώσεων στην διάβρωση του αργύρου δεν έχει μελετηθεί εκτενώς, παρά το γεγονός ότι κατασκευαστικά υλικά και αντικείμενα σε εσωτερικούς χώρους παράγουν υψηλές συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων, αρωματικών ενώσεων, αλογονανθράκων, αλδεϋδών και άλλων οργανικών ενώσεων.

Ο άργυρος γενικά δεν είναι ευαίσθητος στην παρουσία οργανικών οξέων και δεν έχει αναφερθεί κάποια αλληλεπίδραση με τις συνήθεις σε εσωτερικά περιβάλλοντα οργανικές ενώσεις.

➤ Φωτοδιάβρωση

Πολλά κρυσταλλικά υλικά απορροφούν το φως και η ενέργεια αυτή που απορροφάται οδηγεί σε χημικές αντιδράσεις που αλλιώς δεν θα γινόντουσαν. Στην περίπτωση του αργύρου και των προϊόντων διάβρωσης του είναι πιθανό το φαινόμενο αυτό να συνεισφέρει στην συνολική διάβρωση.

Η απορρόφηση του φωτός από τον μεταλλικό άργυρο συμβαίνει στην περιοχή των 4 eV παράλληλα με μήκος κύματος περίπου 320 nm, κάτω από τα όρια της συνήθους εσωτερικού περιβάλλοντος ακτινοβολίας. Για τον Ag_2S το φάσμα απορρόφησης είναι σημαντικά μεγαλύτερο, καλύπτοντας πεδία ακτινοβολιών και σε εσωτερικά και σε εξωτερικά περιβάλλοντα. Στην περίπτωση του AgCl τα όρια απορρόφησης είναι περίπου στα 440 nm αν και ουσιαστικά σημαντική απορρόφηση συμβαίνει μετά τα 380 nm .

Αρκετές μελέτες έδειξαν ότι τα αποτελέσματα της φωτοδιάβρωσης είναι ουσιαστικά: Η ακτινοβολία αυξάνει κατά 10% την διάβρωση Ag σε διάλυμα $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Η διάβρωση του αργύρου από ιώδιο και ιωδιούχες ενώσεις αυξάνεται από την απορρόφηση φωτός στο στρώμα ιωδιούχου αργύρου (AgI) που σχηματίζεται στην επιφάνεια του αργύρου. Η διάβρωση του αργύρου από ενώσεις του θείου τριπλασιάστηκε σε εργαστηριακά πειράματα ακτινοβολίας στο φως, ενώ η διάβρωση από οργανικές ενώσεις του θείου αυξάνεται με την έκθεση στο φως για μήκη κύματος μικρότερα των 390 nm.

5.2.4. Χαρακτηριστικά της διάβρωσης του αργύρου

Οι ρυθμοί διάβρωσης του αργύρου σε ατμοσφαιρική έκθεση δεν έχουν μελετηθεί ενδελεχώς. Κάποια διαθέσιμα στοιχεία παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί και αναφέρονται στην αύξηση βάρους που προκλήθηκε από την διαδικασία διάβρωσης.

Atmospheric corrosion rates for silver.

Locale	Number of sites	Median value (ng/(cm ² · hr))	Range (ng/(cm ² · hr))
Indoor	57	310	5-730
Marine	1	97	—
Urban	11	82	67-192
Industrial	4	410	80-1270

Για αστικά, βιομηχανικά και θαλάσσια περιβάλλοντα οι ρυθμοί διάβρωσης του αργύρου είναι συγκρίσιμοι με αυτούς του αλουμινίου και του σιδήρου, μικρότεροι με αυτούς του ψευδαργύρου ενώ είναι σημαντικά μικρότεροι από τους αντίστοιχους ρυθμούς διάβρωσης του χάλυβα. Σε εσωτερικά περιβάλλοντα επιτυγχάνονται μικρότεροι ρυθμοί διάβρωσης όταν υπάρχει έλεγχος της υγρασίας και φιλτράρισμα του αέρα. Πάντως τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα δείχνουν ότι η διάβρωση του αργύρου πραγματοποιείται ταχύτερα σε εσωτερικά περιβάλλοντα από ότι σε εξωτερικά, με μόνη εξαίρεση το έντονα βιομηχανικό περιβάλλον. Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με την συνήθη συμπεριφορά όλων των άλλων μετάλλων των οποίων οι ρυθμοί διάβρωσης έχουν προσδιοριστεί και είναι μεγαλύτεροι σε εξωτερικά περιβάλλοντα.

Ο άργυρος όταν διαβρώνεται δημιουργεί ένα λεπτό στρώμα το οποίο συνήθως δεν είναι ομοιόμορφο. Οι εργαστηριακές μελέτες έδειξαν την ύπαρξη βελονισμών ή και ρωγμών στα στρώματα αυτά των προϊόντων διάβρωσης. Όταν προϊόν διάβρωσης είναι ο Ag₂S κάποιες φορές το στρώμα αποκολλείται από την επιφάνεια του αργύρου και κάποιες φορές όχι.

Αντίθετα με τα πειράματα στο εργαστήριο, στην έκθεση του αργύρου σε εσωτερικά περιβάλλοντα το στρώμα των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζεται προσκολλείται καλά στην επιφάνεια του αργύρου.

5.2.5. Συμπεράσματα

Στα συνήθη περιβάλλοντα ο άργυρος σχηματίζει ένα λεπτό στρώμα με προϊόντα διάβρωσης αποτελούμενο κυρίως από Ag₂S ή και AgCl σε περιβάλλοντα με υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου.

Τα κράματα του αργύρου συμπεριφέρονται όπως το ίδιο το μέταλλο, εκτός αν κάποιο συστατικό του κράματος είναι πιο δραστικό από τον άργυρο.

Αντίθετα με πολλά άλλα μέταλλα στο στρώμα των προϊόντων διάβρωσης του αργύρου δεν περιέχονται ιόντα όπως τα CO_3^{-2} , SO_4^{-2} και NO_3^- . Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των διαφόρων ενώσεων μαζί με την διαλυτότητα τους εξηγούν την παρουσία ή την απουσία τους από τα προϊόντα διάβρωσης.

Αν και οι τυπικές συγκεντρώσεις των στοιχείων ή ενώσεων που προκαλούν διάβρωση στον άργυρο είναι χαμηλές στα περισσότερα περιβάλλοντα, είναι επαρκείς για να ξεκινήσουν τον σχηματισμό του λεπτού στρώματος (film) πάνω στην επιφάνεια του αργύρου, δηλαδή να ξεκινήσουν την διαδικασία διάβρωσης.

Συνεπώς η προστασία και η συχνή συντήρηση της εξωτερικής επιφάνειας του αργύρου είναι επιβεβλημένες ώστε να περιορισθεί η υποβάθμιση και καταστροφή της επιφάνειας του μετάλλου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΤΥΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το κεφάλαιο αυτό περιγράφει τις τυποποιημένες τεχνικές, που χρησιμοποιούνται ευρέως, για τη μέτρηση της διάβρωσης. Κάθε περιγραφή περιλαμβάνει μία σύντομη ανασκόπηση της τεχνικής και της χρήσης της, καθώς και πληροφορίες για την ποιότητα αυτής και των αποτελεσμάτων της.

Οι τεχνικές που περιγράφονται είναι οι παρακάτω:

- Tafel
- Rp/Ec τάση
- Αντίσταση πολώσεως
- Κυκλική πόλωση
- Ποτενσιοδυναμική
- Ποτενσιοστατική
- Δυναμικό διάβρωσης
- Διάγραμμα συμπεριφοράς διάβρωσης
- Γαλβανική διάβρωση
- Γαλβανοδυναμική
- Γαλβανοστατική
- Επαναδραστηριοποίηση

6.2. TAFEL

Η τεχνική Tafel χρησιμοποιείται για την ακριβή εκτίμηση του ρυθμού διάβρωσης ενός μεταλλικού δείγματος μέσα σ' ένα διάλυμα.

Το ρεύμα κελιού μετράται κατά τη διάρκεια σάρωσης του δυναμικού. Η σάρωση τυπικά είναι από -250 μέχρι +250 mV σε σχέση με το E_{oc} . Με προσαρμογή των δεδομένων στην εξίσωση Stern-Geary εκτιμάται το I_{corr} , το οποίο με τη σειρά του χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης.

Το αποτέλεσμα της τεχνικής είναι μία γραφική παράσταση του λογαριθμικού ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού. Η ανάλυση της καμπύλης οδηγεί στα ακόλουθα:

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

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

6.3. Rp/Ep ΤΑΣΗ

Με την τεχνική αυτή δύναται να παρακολουθούνται οι μεταβολές του ρυθμού διάβρωσης ενός μεταλλικού δείγματος συναρτήσει του χρόνου.

Λαμβάνεται μία σειρά από μετρήσεις της αντιστάσεως πολώσεως σε σταθερά διαστήματα χρόνου. Τα αποτελέσματα είναι πολύ χρήσιμα για τη μελέτη των μετάλλων ή της προστασίας των επιβραδυντών και για on-line παρακολούθηση.

6.4. ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΠΟΛΩΣΕΩΣ

Η τεχνική της αντίστασης πολώσεως χρησιμοποιείται για μία γρήγορη εκτίμηση του ρυθμού διάβρωσης ενός μετάλλου μέσα σ' ένα διάλυμα.

Το ρεύμα κελιού μετράται κατά τη διάρκεια σάρωσης μιας πολύ μικρής περιοχής του δυναμικού. Η σάρωση τυπικά είναι από -20 μέχρι +20 mV σε σχέση με το E_{oc} . Πέρα από το πεδίο αυτό, η καμπύλη ρεύμα - τάση θεωρείται ότι είναι ευθεία. Με γραμμική προσαρμογή των δεδομένων δύναται η εκτίμηση της αντίστασης πολώσεως R_p , η οποία χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του I_{corr} και του ρυθμού διάβρωσης.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι :

- Το πείραμα της αντίστασης πολώσεως εκτελείται πολύ γρήγορα.
- Η ανίχνευση δεν πολώνει αισθητά το δείγμα. Το γεγονός αυτό ελαχιστοποιεί τις μεταβολές στην επιφάνεια του δείγματος που προξενούνται μόνες τους από τη δοκιμή. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για μακροχρόνια παρακολούθηση.

Αντίστοιχα τα κυριότερα μειονεκτήματα είναι :

- Ο υπολογισμός του ρυθμού διάβρωσης απαιτεί τις κινητικές παραμέτρους (συντελεστές Beta) οι οποίες πρέπει να εκτιμηθούν από κάποια άλλη τεχνική π.χ. Tafel.
- Ο ρυθμός διάβρωσης που υπολογίζεται με την τεχνική της αντίστασης πολώσεως είναι χαρακτηριστικά λιγότερο ακριβής από εκείνον που υπολογίζεται με την τεχνική Tafel.

Το αποτέλεσμα της τεχνικής είναι μία γραφική παράσταση του λογαριθμικού ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού. Η ανάλυση της καμπύλης οδηγεί στα ακόλουθα:

- Δυναμικό Διάβρωσης
- Ρεύμα και Ρυθμός Διάβρωσης

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

6.5. ΚΥΚΛΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ

Η τεχνική της κυκλικής πόλωσης χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί ποιοτικά η τάση ενός μετάλλου να διαβρωθεί με βελονισμούς, σ' ένα διαβρωτικό περιβάλλον.

Η τεχνική βασίζεται σε μία αργή γραμμική σάρωση του δυναμικού του μετάλλου. Η αρχική σάρωση είναι προς τα ανοδικά δυναμικά. Όταν το μετρούμενο ρεύμα φθάσει σ' ένα καθορισμένο επίπεδο, η διεύθυνση της σάρωσης αντιστρέφεται και μία καθοδική εξελισσόμενη σάρωση συμβαίνει.

Το αποτέλεσμα της τεχνικής είναι μία γραφική παράσταση του λογαριθμικού ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού. Η προς τα εμπρός και η αντεστραμμένη σάρωση δείχνονται στο ίδιο σχέδιο. Σημαντικές υστερήσεις μεταξύ των σαρώσεων είναι μία ένδειξη σχηματισμού διαβρώσεως με βελονισμούς.

Τα πειράματα κυκλικής πολώσεως χρησιμοποιούνται για την παροχή ποιοτικών πληροφοριών για το ρυθμό διάβρωσης.

6.6. ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Η τεχνική της ποτενσιοστατικής δεν έχει ένα μόνο σκοπό. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη του σχηματισμού ή της κατάρρευσης του λεπτού παθητικού στρώματος, τη μέτρηση του βελονισμού με τη βοήθεια των μετρήσεων του ηλεκτροχημικού θορύβου, ή μόνο για την ηλεκτροχημική προκατεργασία ενός δείγματος.

Το ποτενσιοστατικό πείραμα αποτελείται από μία σειρά μετρήσεων του ρεύματος στο μεταλλικό δείγμα που εφαρμόζεται σταθερή τάση.

Το αποτέλεσμα της τεχνικής είναι μία γραφική παράσταση του λογαριθμικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου. Η ανάλυση της καμπύλης οδηγεί στα ακόλουθα :

- Ρυθμό σχηματισμού λεπτού επιστρώματος.
- Μηχανιστικές πληροφορίες
- Φάσμα θορύβου

Τα πειράματα κυκλικής πολώσεως χρησιμοποιούνται για την παροχή ποσοτικών πληροφοριών.

Με ολοκλήρωση της συνάρτησης του ρεύματος ως προς το χρόνο υπολογίζετε το φορτίο. Αυτό ισχύει όταν εξετάζεται η παθητικοποίηση. Μερικές απλές υποθέσεις σχετικά με την αποτελεσματικότητα του ρεύματος και τη σύνθεση του λεπτού στρώματος επιτρέπει αλλαγές φορτίου στο πάχος του λεπτού επιστρώματος.

6.7. ΠΟΤΕΝΣΙΟΣΤΑΤΙΚΗ

Η τεχνική της ποτενσιοστατικής δεν έχει ένα μόνο σκοπό. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη του σχηματισμού ή της κατάρρευσης του λεπτού παθητικού στρώματος, τη μέτρηση του βελονισμού με τη βοήθεια των μετρήσεων του ηλεκτροχημικού θορύβου, ή μόνο για την ηλεκτροχημική προκατεργασία ενός δείγματος.

Το ποτενσιοστατικό πείραμα αποτελείται από μία σειρά μετρήσεων του ρεύματος στο μεταλλικό δείγμα που εφαρμόζεται σταθερή τάση.

Το αποτέλεσμα της τεχνικής είναι μία γραφική παράσταση του λογαριθμικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου. Η ανάλυση της καμπύλης οδηγεί στα ακόλουθα:

- Ρυθμό σχηματισμού λεπτού επιστρώματος.
- Μηχανιστικές πληροφορίες
- Φάσμα θορύβου

Τα πειράματα κυκλικής πολώσεως χρησιμοποιούνται για την παροχή ποσοτικών πληροφοριών.

Με ολοκλήρωση της συνάρτησης του ρεύματος ως προς το χρόνο υπολογίζετε το φορτίο. Αυτό ισχύει όταν εξετάζεται η παθητικοποίηση. Μερικές απλές υποθέσεις σχετικά με την αποτελεσματικότητα του ρεύματος και τη σύνθεση του λεπτού στρώματος επιτρέπει αλλαγές φορτίου στο πάχος του λεπτού επιστρώματος.

6.8. ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η τεχνική του δυναμικού διάβρωσης είναι η πιο απλή και η μόνη στην οποία δεν εμφανίζεται ροή ρεύματος μέσα από το δείγμα.

Σε αυτήν απλώς μετράται το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, E_{oc} του δείγματος καθώς αυτό μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου.

Τα πειράματα δυναμικού διάβρωσης χρησιμοποιούνται για την παροχή ποσοτικών πληροφοριών.

6.9. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η τεχνική του διαγράμματος συμπεριφοράς της διάβρωσης (CBD) χρησιμοποιείται για την εξέταση της καθολικής συμπεριφοράς της διάβρωσης σ' ένα σύστημα.

Είναι περίπλοκη τεχνική που αποκτά δεδομένα κατά τη διάρκεια τριών σαρώσεων του δυναμικού.

Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής σε σχέση με τις άλλες, είναι η γενικότητά της. Θα δουλέψει και με αυτογενή παθητικοποιημένα συστήματα που είναι δύσκολο να μελετηθούν διαφορετικά καθώς επίσης και με τα περισσότερα παραδοσιακά συστήματα.

Το αποτέλεσμα της τεχνικής αυτής είναι μία γραφική παράσταση του λογαριθμικού ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού. Η ανάλυση της καμπύλης οδηγεί στα ακόλουθα:

- Δυναμικό Διάβρωσης
- Μία εκτίμηση του ρεύματος διάβρωσης
- Περιοχή Δυναμικού για παθητικοποίηση
- Μηχανιστικές πληροφορίες

Τα πειράματα δυναμικού διάβρωσης χρησιμοποιούνται για την παροχή ποιοτικών πληροφοριών.

6.10. ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η τεχνική της γαλβανικής διάβρωσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα όταν δύο διαφορετικά μέταλλα, βυθισμένα στο ίδιο διάλυμα, συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους.

Το ένα από τα δύο μέταλλα γίνεται κάθοδος και το άλλο άνοδος. Ο ρυθμός διάβρωσης της

ανόδου επιταχύνεται, αντίθετα με το ρυθμό διάβρωσης της καθόδου που ελαττώνεται.

Η παθητικοποιημένη καθοδική προστασία πλεονεκτεί της αντίδρασης της γαλβανικής διάβρωσης διότι η πρώτη προστατεύει ένα μέταλλο συνδέοντάς το με μία θυσιαζόμενη άνοδο. Επίσης, η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτέλεση εργαστηριακών μελετών της διαδικασίας της προστασίας.

Το όργανο που χρησιμοποιείται στις μετρήσεις γαλβανικής διάβρωσης καλείται Αμπερόμετρο Μηδενικής Αντίστασης (ZRA). Αυτό συνδέει τα δύο μέταλλα, σα να ήταν συνδεδεμένα με ένα σύρμα, ενώ ταυτόχρονα μετράει το ρεύμα μεταξύ των δύο.

Το αποτέλεσμα της τεχνικής είναι μία γραφική παράσταση του λογαριθμικού ρεύματος και δυναμικού συναρτήσεως του χρόνου. Η ανάλυση της καμπύλης οδηγεί στα ακόλουθα:

- Έκταση του προβλήματος σύνδεσης
- Πρόβλεψη αποτελεσματικότητας σχεδίου καθοδικής προστασίας

Τα πειράματα δυναμικού διάβρωσης χρησιμοποιούνται για την παροχή ποιοτικών πληροφοριών.

6.11. ΓΑΛΒΑΝΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Η τεχνική της γαλβανοδυναμικής χρησιμοποιείται για την παραγωγή καμπύλων του ρεύματος συναρτήσεως της τάσης κάτω από γαλβανοστατικό έλεγχο και, ακόμα, δεδομένων παρόμοιων μ' εκείνα των Tafel και πόλωσης.

Η απόκτηση των δεδομένων πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια μιας γραμμικής σάρωσης του ρεύματος που σπρώχνεται μέσω ενός μεταλλικού δείγματος. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης, το δυναμικό του δείγματος καταγράφεται.

Η γαλβανοδυναμική τεχνική έχει πλεονεκτήματα ταχύτητας έναντι της ποτενσιοστατικής τεχνικής. Για παράδειγμα, σε μία ανίχνευση που περιλαμβάνει μία παθητικοποιημένη περιοχή η γαλβανοδυναμική ανίχνευση μεταβαίνει γρήγορα πάνω από την παθητικοποιημένη περιοχή. Η περιοχή δυναμικού για παθητικοποίηση είναι φανερή από την καμπύλη, αλλά το επίπεδο του παθητικού ρεύματος δεν είναι διαθέσιμο. Εξαρτώμενη από τις ανάγκες μας, η γρήγορη ανίχνευση ενδέχεται να είναι ή όχι χρήσιμη.

Το αποτέλεσμα της τεχνικής είναι μία γραφική παράσταση του λογαριθμικού ρεύματος συναρτήσεως του δυναμικού. Η ανάλυση της καμπύλης οδηγεί στα ακόλουθα:

- Δυναμικό Διάβρωσης
- Ρεύμα Διάβρωσης
- Κρίσιμο ρεύμα παθητικοποίησης
- Μηχανιστικές πληροφορίες

Τα πειράματα γαλβανοδυναμικής χρησιμοποιούνται για την παροχή ποιοτικών και ποσοτικών πληροφοριών.

6.12. ΓΑΛΒΑΝΟΣΤΑΤΙΚΗ

Η τεχνική της γαλβανοστατικής δεν έχει ένα μόνο σκοπό. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη του σχηματισμού ή της κατάρρευσης του λεπτού παθητικού επιστρώματος, τη μέτρηση του βελονισμού με τη βοήθεια των μετρήσεων του ηλεκτροχημικού θορύβου, ή μόνο για την ηλεκτροχημική προκατεργασία ενός δείγματος.

Το γαλβανοστατικό πείραμα αποτελείται από μία σειρά μετρήσεων του δυναμικού στο μεταλλικό δείγμα που διαπερνάται από σταθερό ρεύμα.

Το αποτέλεσμα της τεχνικής είναι μία γραφική παράσταση του λογαριθμικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου. Η ανάλυση της καμπύλης οδηγεί στα ακόλουθα:

- Ρυθμό σχηματισμού λεπτού στρώματος.
- Μηχανιστικές πληροφορίες
- Φάσμα θορύβου

Τα πειράματα γαλβανοστατικής χρησιμοποιούνται για την παροχή ποσοτικών πληροφοριών. Η πρωτεύουσα χρήση των πακέτων ανάλυσης είναι η δημιουργία γραφημάτων και η σύγκριση καμπυλών.

6.13. ΕΠΑΝΑΔΡΑΣΤΗΡΙΟΠΟΙΗΣΗ

Η τεχνική της επαναδραστηριοποίησης είναι περισσότερο ορθά γνωστή με το όνομα Ηλεκτροχημική Ποτενσιοκινητική Επαναδραστηριοποίηση, EPR. Χρησιμοποιείται για να εκτιμήσει την ευαισθητοποίηση στο ενδοκοκκώδη ράγισμα λόγω διάβρωσης υπό τάση σε ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα. Η ευαισθητοποίηση είναι το αποτέλεσμα της κατακρήμνισης καρβιδίου στα σύνορα των κόκκων σε πραγματικά θερμές περιοχές κοντά στις συγκολλήσεις.

Η κατακρήμνιση καρβιδίου έχει ως αποτέλεσμα υπερβολικό φορτίο που καταγράφεται κατά τη διάρκεια μιας καθοδικής σε σταθερή πορεία ανίχνευσης ενός παθητικοποιημένου δείγματος. Το μέγιστο ρεύμα που παρατηρείται στην καθοδική σάρωση διαιρεμένο με το εμβαδό της επιφάνειας δείγματος είναι η ποσοτική μέτρηση του βαθμού ευαισθητοποίησης. Για περισσότερο ακριβή αποτελέσματα, το μέγιστο ρεύμα κανονικοποιείται στις περιοχές των συνόρων των κόκκων που βρέθηκαν μικροσκοπικά.

Η δοκιμή EPR δύο βρόχων μπορεί να πραγματοποιηθεί εγκαθιστώντας σωστά ένα πείραμα κυκλικής πολώσεως. Η δοκιμή EPR ενός βρόχου μπορεί να εκτελεστεί με κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων στην τεχνική της επαναδραστηριοποίησης. Επιλέγουμε ίσα δυναμικά ενεργοποίησης και παθητικοποίησης, και επιλέγουμε είτε το χρόνο ενεργοποίησης είτε το χρόνο παθητικοποίησης ίσο με το μηδέν.

Τα πειράματα δυναμικού διάβρωσης χρησιμοποιούνται για την παροχή ποσοτικών πληροφοριών ευαισθητοποίησης.

Οι τεχνικές που περιγράφηκαν παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα :

Τεχνική	Μέθοδος ελέγχου	Καμπύλη αποτελεσμάτων	Χαρακτηριστική χρήση
Tafel	Σάρωση E	I vs E	Μέτρηση ρυθμού διάβρωσης
Rp / Ec Τάση	Πολλαπλή Σάρωση E	Rp και Ec vs Time	Απαγορευτικές μελέτες, Ανάλυση χρονικής εξάρτησης
Αντίσταση Πολώσεως	Σάρωση E	I vs E	Μέτρηση ρυθμού ταχείας διάβρωσης
Κυκλική Πόλωση	Σάρωση E	I vs E	Μελέτη παθητικοποίησης, Διάβρωση με βελονισμούς
Ποτενσιοδυναμική	Σάρωση E	I vs E	Μηχανικές μελέτες, παθητικοποίηση
Ποτενσιοστατική	Σταθερό ή Βηματικό E	I vs Time	Γενικής χρήσεως, παθητικοποίηση
Δυναμικό Διάβρωσης	Ανοικτό Κύκλωμα	E vs Time	Γενικής χρήσεως
Διάγραμμα Συμπεριφοράς Διάβρωσης	Σάρωση E	I vs E	Μηχανικές μελέτες
Γαλβανική Διάβρωση	ZRA	I and E vs Time	Διάβρωση ζεύγους μετάλλων, μελέτη ανοδικής προστασίας
Γαλβανοδυναμική	Σάρωση I	E vs I	Γενικής χρήσεως
Γαλβανοστατική	Σταθερό ή Βηματικό I	E vs Time	Γενικής χρήσεως
Επαναδραστηριοποίηση	Σάρωση E	I vs E	Μέτρηση ευαισθητοποίησης συγκολλήσεων

Τυποποιημένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μέτρηση της διάβρωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ CMS 100/105/300

7.1. Συμβάσεις ρεύματος και τάσης

Στις κλασσικές τεχνικές του CMS100 ακολουθούμε για το ρεύμα τη σύμβαση που ισχύει στη διάβρωση δηλαδή θετικά ρεύματα είναι ανοδικά ως αποτέλεσμα οξειδωσης του δείγματος μετάλλου στη δοκιμή.

Στο CMS100, το δυναμικό ισορροπίας του μετάλλου απουσία ηλεκτρικών συνδέσεων καλείται Δυναμικό Ανοικτού Κυκλώματος E_{oc} . Επιφυλάσσουμε τον όρο Δυναμικό Διάβρωσης, E_{corr} , για το δυναμικό στο οποίο δεν έχουμε ρεύμα όπως καθορίζεται από ένα αριθμητικό fit στο διάγραμμα του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού. Σε ιδανική περίπτωση, οι τιμές E_{oc} και E_{corr} θα είναι ίδιες. Ένας λόγος που τα δύο δυναμικά διαφέρουν είναι οι αλλαγές στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια της σύρωσης.

Στο CMS100, όλα τα δυναμικά καθορίζονται ή αναφέρονται σαν το δυναμικό του εν λειτουργία ηλεκτροδίου σε σχέση είτε με το ηλεκτρόδιο αναφοράς είτε το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Το πρώτο χαρακτηρίζεται ως " E vs E_{ref} " και το δεύτερο ως " E vs E_{oc} ". Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούμε για να μετατρέψουμε τη μία μορφή του δυναμικού στην άλλη είναι:

$$E \text{ vs } E_{oc} = (E \text{ vs } E_{ref}) - E_{oc}$$

$$E \text{ vs } E_{ref} = (E \text{ vs } E_{oc}) + E_{oc}$$

Όσο πιο θετικό ένα δυναμικό, τόσο πιο ανοδικό είναι. Περισσότερο ανοδικά δυναμικά επιταχύνουν την οξειδωση σε ένα δείγμα μετάλλου.

7.2. Εισαγωγή στο CMS 100

Το CMS 100 είναι μια παραθυρική εφαρμογή που τρέχει κάτω από το περιβάλλον γραφικών των Windows της Microsoft. Επιπλέον είναι η βάση για όλα τα προγράμματα της Gamry Instruments που τρέχουν κάτω από το ίδιο περιβάλλον.

7.3. Εισαγωγή στο CMS 105

Το CMS105 προσφέρει ένα σύνολο μοντέρνων εργαλείων για δοκιμές ηλεκτροχημικής διάβρωσης υπό συνεχές ρεύμα. Παρέχει ένα μοναδικό συνδυασμό προσαρμοστικότητας, ισχύος και ευκολίας χρήσεως. Επίσης, τρέχει κάτω από το CMS100.

Το CMS 105 δίνει όλες τις κλασσικές, συνήθεις τυποποιημένες δοκιμές ηλεκτροχημικής διάβρωσης. Αλλά όταν μία συνήθης δοκιμή δεν είναι αρκετή μπορούμε να δημιουργήσουμε νέες δοκιμές χρησιμοποιώντας τη γλώσσα προγραμματισμού ExplainTM

script. Ο χειρισμός και η απεικόνιση των (στοιχείων) δεδομένων και αποτελεσμάτων γίνεται από το Microsoft Excel με τη χρήση μακροεντολών (macros).

Όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο οι τυποποιημένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται ευρέως και συμπεριλαμβάνονται στο CMS 105 για την μέτρηση της διάβρωσης, είναι οι εξής :

- Tafel
- Rp/Εc τάση
- Αντίσταση πολώσεως
- Κυκλική πόλωση
- Ποτενσιοδυναμική
- Ποτενσιοστατική
- Δυναμικό διάβρωσης
- Διάγραμμα συμπεριφοράς διάβρωσης
- Γαλβανική διάβρωση
- Γαλβανοδυναμική
- Γαλβανοστατική
- Επαναδραστηριοποίηση

7.3.1. Κοινές παράμετροι εγκατάστασης

Παρακάτω δίνεται για κάθε κοινή παράμετρο μία σύντομη περιγραφή της χρήσης της.

◆ **Pstat**

Η παράμετρος `Pstat` επιλέγει τον PC3 ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη που θα εκτελέσει το πείραμα.

◆ **Identifier**

Η παράμετρος `Identifier` είναι μία σειρά χαρακτήρων που χρησιμοποιείται για δύο σκοπούς. Πρώτον, χρησιμοποιείται ως μία ταυτότητα για ένα πείραμα που εκτελείται. Η παράμετρος γράφεται στο αρχείο δεδομένων και έτσι μπορεί με τη σειρά της να χρησιμοποιηθεί από μία βάση δεδομένων για την αναγνώριση του είδους του πειράματος. Δεύτερον, χρησιμοποιείται ακόμα και ως τίτλος για τη γραφική παράσταση των δεδομένων σε πραγματικό χρόνο και τα γραφήματα στα πακέτα ανάλυσης δεδομένων.

Το όνομα της παραμέτρου συνήθως προέρχεται από το όνομα της τεχνικής.

Το μήκος της σειράς περιορίζεται στους 80 χαρακτήρες.

◆ **Output**

Η παράμετρος `Output` είναι η πλήρης διεύθυνση και το όνομα του αρχείου στο οποίο γράφονται τα δεδομένα.

Το προεπιλεγμένο όνομα του αρχείου δεδομένων είναι μία συντομογραφία του ονόματος της τεχνικής με προέκταση “.DAT”. Συνιστάται η χρήση της προέκτασης “.DAT” διότι τα πακέτα ανάλυσης δεδομένων θεωρούν ότι όλα τα αρχεία δεδομένων έχουν αυτήν την προέκταση.

◆ Notes

Το κουμπί `Notes` επιτρέπει την εισαγωγή αρκετών γραμμών κειμένου (400 χαρακτήρες) που περιγράφουν το πείραμα. Μία τυπική χρήση αυτού είναι να καταγράφει τις συνθήκες του πειράματος για ένα σύνολο δεδομένων.

◆ Sample Area

Η παράμετρος `Sample Area` είναι το εμβαδόν της επιφάνειας του δοκιμίου (σε cm^2) που εκτίθεται στο διάλυμα και επομένως είναι διαθέσιμο να διαβρωθεί.

Το CMS105/300 χρησιμοποιεί την παράμετρο αυτή για τον υπολογισμό της πυκνότητας ρεύματος και του ρυθμού διάβρωσης. Σε περίπτωση που δεν κρίνεται απαραίτητη η εισαγωγή του εμβαδού, συνιστάται να λαμβάνεται η παράμετρος στην προεπιλεγμένη τιμή του 1.00 cm^2 .

Παρατήρηση : Δεν εισάγεται ποτέ η τιμή μηδέν.

◆ Density

Η παράμετρος `Density` είναι η πυκνότητα του μεταλλικού δοκιμίου σε grams/cm^3 . Το CMS105/300 χρησιμοποιεί την παράμετρο αυτή για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης. Παραλείπεται αν ο απόλυτος ρυθμός διάβρωσης δεν ενδιαφέρει.

◆ Equivalent Weight

Η παράμετρος `Equivalent Weight` είναι η θεωρητική μάζα του μετάλλου που θα χαθεί από το δοκίμιο μετά από ένα Faraday φορτίου που θα έχει περάσει. Ένα Faraday φορτίου ισοδυναμεί με τον αριθμό Avogadro ηλεκτρονίων. Για να υπολογιστεί το ισοδύναμο βάρος ενός κράματος χρειάζεται να είναι γνωστά:

- α) η σύνθεση του μεταλλικού δοκιμίου εκφρασμένη σε κλάσματα mole
- β) τα ατομικά βάρη καθενός των συστατικών του κράματος και
- γ) ο αριθμός των ηλεκτρονίων, n , που χάνονται από το καθένα συστατικό του δοκιμίου καθώς αυτό οξειδώνεται.

Το CMS105/300 χρησιμοποιεί την παράμετρο αυτή για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης. Παραλείπεται αν ο απόλυτος ρυθμός διάβρωσης δεν ενδιαφέρει.

Τα παραπάνω ισχύουν, υπό την προϋπόθεση ότι το δοκίμιο οξειδώνεται χωρίς να αλλάζει η σύνθεσή του. Αυτό δε συμβαίνει πάντα. Αν λαμβάνει χώρα στο σύστημα επιλεκτική αποκρυσταλλοποίηση, ο καλύτερος τρόπος να υπολογισθεί το ισοδύναμο βάρος είναι να μετρηθεί η συγκέντρωση των προϊόντων διάβρωσης στο διάλυμα.

◆ Conditioning E

Η παράμετρος `Conditioning E` χρησιμοποιείται για την προετοιμασία της επιφάνειας των μεταλλικών δοκιμίων. Αυτή μπορεί να ρυθμιστεί έτσι ώστε να αφαιρείτε ένα στρώμα οξείδωσης από το δοκίμιο ή να αναπτύσσεται ένα σε αυτό. Η ρύθμιση γίνεται ποτενσιοστατικά για μία δοσμένη χρονική στιγμή.

Η παράμετρος αυτή είναι το δυναμικό που εφαρμόζεται στο μεταλλικό δοκίμιο αμέσως μετά την έναρξη του πειράματος. Λαμβάνει τιμές από -8 μέχρι +8 volts με ανάλυση $1/4 \text{ mV}$.

Επίσης, αναφέρεται πάντα ως “vs Eref”, επειδή το δυναμικό του ανοικτού κυκλώματος δε θα μετρηθεί μέχρι την ολοκλήρωση της προετοιμασίας.

◆ **Conditioning Time**

Η παράμετρος `Conditioning Time` είναι το χρονικό διάστημα για το οποίο εφαρμόζεται στο μεταλλικό δοκίμιο δυναμικό ίσο με την τιμή της παραμέτρου `Conditioning E`.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα. Το μικρότερο χρονικό διάστημα είναι ένα δευτερόλεπτο και το μεγαλύτερο 400.000 δευτερόλεπτα.

◆ **Delay Time**

Η φάση της αρχικής καθυστέρησης του πειράματος χρησιμοποιείται για να σταθεροποιηθεί η τάση του ανοικτού κυκλώματος πριν την έναρξη της σάρωσης του δυναμικού.

Η παράμετρος `Delay Time` είναι ο χρόνος που θα καθυστερήσει το πείραμα να πάρει την πρώτη μέτρηση. Η καθυστέρηση ενδέχεται να σταματήσει πριν το πέρας του χρόνου καθυστέρησης αν το κριτήριο σταθερότητας για το E_{oc} ικανοποιηθεί.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα. Ο ελάχιστος χρόνος είναι ένα δευτερόλεπτο και ο μέγιστος 400.000 δευτερόλεπτα.

◆ **Delay Stability**

Σε πολλές περιπτώσεις δεν είναι επιθυμητό, το πείραμα να καθυστερήσει κατά ένα σταθερό χρονικό διάστημα αλλά μέχρι το E_{oc} σταματήσει να μεταβάλλεται.

Η παράμετρος `Delay Stability` επιτρέπει να τεθεί ένας ρυθμός μεταβολής που πιστεύεται ότι αντιπροσωπεύει ένα σταθερό E_{oc} .

Αν η απόλυτη τιμή του ρυθμού μεταβολής πέσει κάτω από την παράμετρο αυτή, η αρχική καθυστέρηση τερματίζει αμέσως, αγνοώντας την παράμετρο `Delay Time`. Μία τιμή της παραμέτρου αυτής ίση με μηδέν εξασφαλίζει μία καθυστέρηση ίση με την τιμή της παραμέτρου `Delay Time`.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα mV/sec. Μία τυπική τιμή είναι τα 0.05 mV/sec. Το μέγιστο όριο αυτής είναι τα 8 volts/sec, πολύ πάνω από το πεδίο των ουσιαστικών σταθεροτήτων σε ένα πραγματικό κελί. Το δε κάτω όριο καθορίζεται με βάση την υπομονή. Σταθερότης 0.01 mV/sec σημαίνει ότι μεταβολή κατά 1 mV παίρνει 100 δευτερόλεπτα.

◆ **IR Comp**

Ο ποτενσιοστάτης Gamry Instruments PC3, όπως όλα τα σύγχρονα ηλεκτροχημικά όργανα, είναι ένας ποτενσιοστάτης με τρία ηλεκτρόδια. Μετράει και ελέγχει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ενός μη ηλεκτροφόρου ηλεκτροδίου αναφοράς και ενός από τα δύο ηλεκτροφόρα ηλεκτρόδια (ηλεκτρόδια εν λειτουργία). Η πτώση δυναμικού κοντά στο άλλο ηλεκτροφόρο ηλεκτρόδιο (counter ηλεκτρόδιο) δεν έχει σημασία όταν χρησιμοποιείται ένας ποτενσιοστάτης με τρία ηλεκτρόδια.

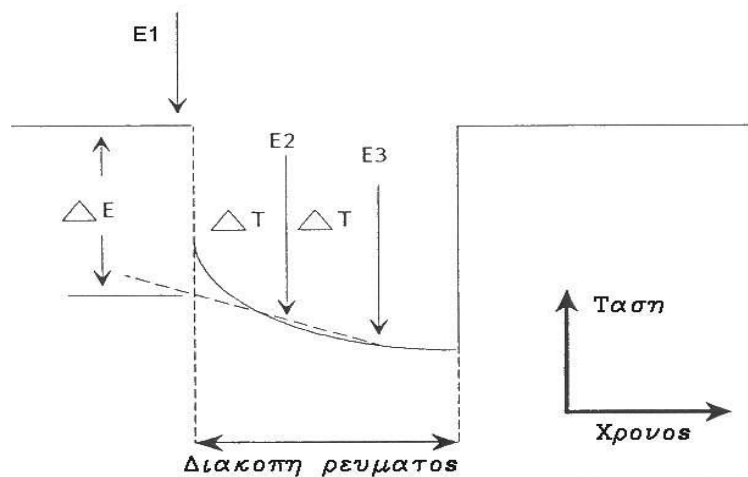
Η προσεκτική τοποθέτηση του ηλεκτροδίου αναφοράς μπορεί να αναπληρώσει κάποια πτώση IR που προκύπτει από το ρεύμα κελιού I , που διαρρέει μέσω της αντίστασης R του διαλύματος. Μπορούμε να λάβουμε υπ' όψιν ότι το ηλεκτρόδιο αναφοράς δειγματολογεί το δυναμικό κάπου κατά μήκος της αντίστασης του διαλύματος. Όσο πιο κοντά βρίσκεται στο ηλεκτρόδιο λειτουργίας τόσο η μέτρηση του δυναμικού είναι απαλλαγμένη από σφάλματα IR. Όμως τέλεια IR αποκατάσταση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί στην πράξη μέσω της τοποθέτησης του ηλεκτροδίου αναφοράς εξαιτίας του καθορισμένου φυσικού μεγέθους του

ηλεκτροδίου. Το τμήμα της αντίστασης κελιού που παραμένει μετά την τοποθέτηση του ηλεκτροδίου αναφοράς καλείται μη αποκαταστημένη αντίσταση R_u .

Το CMS105 χρησιμοποιεί IR αποκατάσταση διακοπής ρεύματος για να διορθώσει δυναμικά λάθη μη αποκατεστημένης αντίστασης. Στην τεχνική διακοπής ρεύματος, το ρεύμα κελιού κλείνει περιοδικά για ένα σύντομο χρονικό διάστημα. Με δίχως ρεύμα μέσω της αντίστασης του διαλύματος η πτώση IR εξαφανίζεται. Η πτώση του δυναμικού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου διατηρείται σταθερή σε μία γρήγορη χρονική κλιμάκωση. Η διαφορά στο δυναμικό με ροή ή όχι ηλεκτρικού ρεύματος χωρίς είναι μία μέτρηση μιας μη αποκαταστημένης πτώσης IR.

Το CMS105 κάνει μία μέτρηση διακοπής ρεύματος αμέσως μετά από κάθε απόκτηση δεδομένου. Κατά την παρούσα στιγμή λαμβάνει τρεις ενδείξεις δυναμικού: E1 πριν το ρεύμα κλείσει, και E2 και E3, ενώ αυτό είναι κλειστό(Σχήμα 1). Συνήθως, οι δύο τελευταίες χρησιμοποιούνται για να παρεκτείνουν τη διαφορά δυναμικού, ΔE , πίσω στην ακριβή στιγμή όταν το ρεύμα είχε διακοπεί. Η εκλογή του κατάλληλου χρόνου για τη διακοπή εξαρτάται από το ρεύμα κελιού. Ο χρόνος διακοπής είναι 40 microseconds πάνω από τα υψηλότερα όρια του ρεύματος. Στα χαμηλότερα όρια του ρεύματος, η διακοπή διαρκεί περισσότερο.

Σε μεθόδους ελεγχόμενου δυναμικού, το εφαρμοζόμενο δυναμικό μπορεί να διορθωθεί δυναμικά από τα μετρούμενα σφάλματα IR με έναν από αρκετούς τρόπους. Στον απλούστερο από αυτούς, το σφάλμα IR από το προηγούμενο σημείο χρησιμοποιείται ως μία διόρθωση στο εφαρμοζόμενο δυναμικό. Για παράδειγμα, αν επιθυμούμε δυναμικό 1 volt απαλλαγμένο από IR σφάλματα και το μετρούμενο IR σφάλμα είναι 0.2 volts, το CMS 100 θα εφαρμόσει 1.2 volts. Η διόρθωση είναι πάντα ένα βήμα πίσω, καθώς το IR σφάλμα από το ένα σημείο χρησιμοποιείται για να διορθώσει το εφαρμοζόμενο δυναμικό στο επόμενο σημείο. Υπάρχουν ακόμα περισσότερο περίπλοκες μέθοδοι οπισθοδρομήσεις που διατίθενται μέσω τροποποίησης του λογισμικού.



Σχήμα 1

Ως προεπιλογή, στις μεθόδους ελεγχόμενου δυναμικού, το σφάλμα δυναμικού μετρούμενο μέσω διακοπής του ρεύματος χρησιμοποιείται για να διορθώσουμε το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Στις μεθόδους ελεγχόμενου ρεύματος δεν απαιτείται διόρθωση. Αν επιλεγεί η αποκατάσταση IR, το μετρούμενο σφάλμα IR αφαιρείται από το μετρούμενο δυναμικό. Όλα τα δυναμικά που αναφέρονται είναι επομένως απαλλαγμένα από σφάλμα IR.

7.3.2. Ειδικές παράμετροι εγκατάστασης

Στην συνέχεια παρουσιάζονται σύντομες περιγραφές των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται για κάθε τεχνική :

➤ **Tafel - Αντίσταση Πολώσεως - Ποτενσιοδυναμική**

◆ **Initial E**

Η παράμετρος `Initial E` ορίζει το σημείο εκκίνησης της σάρωσης του δυναμικού κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων.

Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 10 volts με ανάλυση 1/8 mV.

◆ **Final E**

Η παράμετρος `Final E` ορίζει το σημείο κατάληξης της σάρωσης του δυναμικού κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων. Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 10 volts με ανάλυση 1/8 mV.

Το πεδίο σάρωσης, που ορίζεται από την απόλυτη τιμή της διαφοράς του `Final E` μείον του `Initial E`, πρέπει να είναι μικρότερο των 8 volts.

◆ **Scan Rate**

Η παράμετρος `Scan Rate` ορίζει την ταχύτητα της σάρωσης του δυναμικού κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα mV/sec. Ένα πρακτικό όριο του ρυθμού σάρωσης είναι 100 mV/sec. Μεγαλύτεροι ρυθμοί σάρωσης θα οδηγήσουν σε καταγραφή ανακριβών δεδομένων.

◆ **Sample Period**

Η παράμετρος `Sample Period` καθορίζει το χρονικό διαστήματα που μεσολαβεί κατά την απόκτηση δύο διαδοχικών σημείων δεδομένων και βοηθάει στον καθορισμό του Μεγέθους Βήματος και του Αριθμού των Σημείων.

Επίσης, ρυθμίζει το μήκος του βήματος ενώ το ύψος αυτού εξαρτάται από αυτήν και την παράμετρο `Scan Rate`. Το Μέγεθος Βήματος και ο αριθμός των σημείων της καμπύλης δεδομένων υπολογίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\text{Μέγεθος Βήματος} = \text{`Scan Rate`} * \text{`Sample Period'}$$

$$\text{Αριθμός σημείων} = \text{Πεδίο Σάρωσης} / \text{Μέγεθος Βήματος}$$

Ο αριθμός των σημείων δεδομένων πρέπει να είναι το πολύ ίσος με 4096.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα. Η μικρότερη τιμή της είναι 0,1 δευτερόλεπτα και η μεγαλύτερη 600 δευτερόλεπτα.

➤ **Κλίση Rp/Ec**

◆ **Repeat Time**

Η παράμετρος `Repeat Time` είναι ο χρόνος μεταξύ κάθε δοκιμής στο κελί. Δίνεται σε λεπτά, είτε σε ακέραιη είτε σε δεκαδική μορφή.

Η τιμή της παραμέτρου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το χρόνο που απαιτείται να τρέξει μία απλή δοκιμασία.

◆ **Total Time**

Η παράμετρος `Total Time` καθορίζει τη συνολική διάρκεια της εκτέλεσης του πειράματος. Δίνεται σε ώρες, είτε σε ακέραιη είτε σε δεκαδική μορφή.

➤ **Κυκλική Πόλωση**

◆ **Initial E**

Η παράμετρος `Initial E` ορίζει το σημείο εκκίνησης της σάρωσης του δυναμικού κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων.

◆ **Final E**

Η παράμετρος `Final E` ορίζει το σημείο κατάληξης της σάρωσης του δυναμικού κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων. Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 10 volts με ανάλυση 1/8 mV.

Το πεδίο σάρωσης, που ορίζεται από την απόλυτη τιμή της διαφοράς του `Final E` μείον του `Initial E`, πρέπει να είναι μικρότερο των 8 volts.

◆ **Forward Scan**

Η παράμετρος `Forward Scan` ορίζει την ταχύτητα της σάρωσης του δυναμικού κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα mV/sec. Ένα πρακτικό όριο του ρυθμού σάρωσης είναι 100 mV/sec. Μεγαλύτεροι ρυθμοί σάρωσης θα οδηγήσουν σε καταγραφή ανακριβών δεδομένων.

◆ **Apex E**

Η παράμετρος `Apex E` ορίζει τη μία από τις δύο συνθήκες που θα αντιστρέψουν τη σάρωση του δυναμικού.

Η σάρωση θα αντιστραφεί όταν το δυναμικό γίνει μεγαλύτερο από την τιμή της παραμέτρου αυτής, υπό την προϋπόθεση ότι το ρεύμα είναι μικρότερο από την τιμή της `Apex I`. Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 10 volts με ανάλυση 1/8 mV.

◆ **Reverse Scan**

Η παράμετρος `Reverse Scan` ορίζει την ταχύτητα της σάρωσης του δυναμικού κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων ακολουθώντας αντίστροφη σάρωση.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα mV/sec. Ένα πρακτικό όριο του ρυθμού σάρωσης είναι 100 mV/sec. Μεγαλύτεροι ρυθμοί σάρωσης θα οδηγήσουν σε καταγραφή ανακριβών δεδομένων.

◆ **Apex I**

Η παράμετρος `Apex I` ορίζει τη δεύτερη συνθήκη που θα αντιστρέψει τη σάρωση του δυναμικού.

Η σάρωση θα αντιστραφεί μόλις η απόλυτη τιμή του ρεύματος γίνει μεγαλύτερη από την τιμή της παραμέτρου. Αν απαιτείται η αντιστροφή να συμβαίνει πάντα λόγω δυναμικού παρά λόγω ρεύματος, εισάγεται στην παράμετρο η τιμή των 350 mA.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα milliamps (mA). Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι από 0 μέχρι 300 mA.

➤ Ποτενσιοστατική

◆ **Initial E**

Η παράμετρος `Initial E` ορίζει το σημείο εκκίνησης της σάρωσης του δυναμικού κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων.

◆ **Final E**

Η παράμετρος `Final E` ορίζει το σημείο κατάληξης της σάρωσης του δυναμικού κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων. Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 10 volts με ανάλυση 1/8 mV.

Το πεδίο σάρωσης, που ορίζεται από την απόλυτη τιμή της διαφοράς του `Final E` μείον του `Initial E`, πρέπει να είναι μικρότερο των 8 volts.

◆ **Initial Time**

Η παράμετρος `Initial Time` καθορίζει το χρονικό διάστημα που το δυναμικό έχει τιμή ίση με εκείνη της παραμέτρου `Initial E`. Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα.

◆ **Final Time**

Η παράμετρος `Final Time` καθορίζει το χρονικό διάστημα που το δυναμικό έχει τιμή ίση με εκείνη της παραμέτρου `Final E`. Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα.

◆ **Sample Period**

Η παράμετρος `Sample Period` καθορίζει το χρονικό διαστήματα που μεσολαβεί κατά την απόκτηση δύο διαδοχικών σημείων δεδομένων.

Αυτή βοηθάει στον υπολογισμό του αριθμού των σημείων της καμπύλης δεδομένων που δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Αριθμός σημείων} = (\text{`Initial Time`} + \text{`Final Time'}) / \text{`Sample Period'}$$

Ο αριθμός των σημείων δεδομένων πρέπει να είναι το πολύ ίσος με 4096.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα. Η μικρότερη τιμή της είναι 0,1 δευτερόλεπτα και η μεγαλύτερη 600 δευτερόλεπτα.

◆ **Limit Current**

Η παράμετρος `Limit Current` χρησιμοποιείται για την αποτροπή υπερβολικών ρευμάτων κελιού. Αν η απόλυτη τιμή του ρεύματος τείνει να υπερβεί την τιμή της παραμέτρου αυτής, η απόκτηση δεδομένων στο τρέχον βήμα θα σταματήσει πρόωρα.

➤ Γαλβανοδυναμική

◆ Initial I

Η παράμετρος `Initial I` καθορίζει το σημείο εκκίνησης της σάρωσης του ρεύματος κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων. Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 300 mA.

◆ Final I

Η παράμετρος `Final I` καθορίζει το σημείο κατάληξης της σάρωσης του ρεύματος κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων. Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 300 mA.

◆ Scan Rate

Η παράμετρος `Scan Rate` ορίζει την ταχύτητα της σάρωσης του ρεύματος κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα mA/sec. Ένα πρακτικό όριο του ρυθμού σάρωσης είναι περίπου το 10% του συνολικού πεδίου ρεύματος ανά δευτερόλεπτο. Μεγαλύτεροι ρυθμοί σάρωσης θα οδηγήσουν σε καταγραφή ανακριβών δεδομένων.

◆ Sample Period

Η παράμετρος `Sample Period` καθορίζει το χρονικό διαστήματα που μεσολαβεί κατά την απόκτηση δύο διαδοχικών σημείων δεδομένων και βοηθάει στον καθορισμό του Μεγέθους Βήματος και του Αριθμού των Σημείων.

Επίσης, ρυθμίζει το μήκος του βήματος ενώ το ύψος αυτού εξαρτάται από αυτήν και την παράμετρο `Scan Rate`. Το Μέγεθος Βήματος και ο αριθμός των σημείων της καμπύλης δεδομένων υπολογίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\text{Μέγεθος Βήματος} = \text{`Scan Rate`} * \text{`Sample Period'}$$

$$\text{Αριθμός σημείων} = \text{Πεδίο Σάρωσης} / \text{Μέγεθος Βήματος}$$

Ο αριθμός των σημείων δεδομένων πρέπει να είναι το πολύ ίσος με 4096.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα. Η μικρότερη τιμή της είναι 0,1 δευτερόλεπτα και η μεγαλύτερη 600 δευτερόλεπτα.

➤ Γαλβανοστατική

◆ Initial I

Η παράμετρος `Initial I` καθορίζει το σημείο εκκίνησης της σάρωσης του ρεύματος κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων. Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 300 mA.

◆ Final I

Η παράμετρος `Final I` καθορίζει το σημείο κατάληξης της σάρωσης του ρεύματος κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων. Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 300 mA.

◆ Sample Period

Η παράμετρος `Sample Period` καθορίζει το χρονικό διαστήματα που μεσολαβεί κατά την απόκτηση δύο διαδοχικών σημείων δεδομένων.

Αυτή βοηθάει στον υπολογισμό του αριθμού των σημείων της καμπύλης δεδομένων που δίνεται από την παρακάτω σχέση:

Αριθμός σημείων = (``Initial Time`` + ``Final Time``) / ``Sample Period``

Ο αριθμός των σημείων δεδομένων πρέπει να είναι το πολύ ίσος με 4096.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα. Η μικρότερη τιμή της είναι 0,1 δευτερόλεπτα και η μεγαλύτερη 600 δευτερόλεπτα.

◆ **Initial Time**

Η παράμετρος ``Initial Time`` καθορίζει το χρονικό διάστημα που το ρεύμα έχει τιμή ίση με εκείνη της παραμέτρου ``Initial I``. Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα.

◆ **Final Time**

Η παράμετρος ``Final Time`` καθορίζει το χρονικό διάστημα που το ρεύμα έχει τιμή ίση με εκείνη της παραμέτρου ``Final I``. Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα.

➤ **Δυναμικό Διάβρωσης**

◆ **Total Time**

Η παράμετρος ``Total Time`` καθορίζει τη συνολική διάρκεια της εκτέλεσης του πειράματος. Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα.

◆ **Sample Period**

Η παράμετρος ``Sample Period`` καθορίζει το χρονικό διαστήμα που μεσολαβεί κατά την απόκτηση δύο διαδοχικών σημείων δεδομένων.

Αυτή βοηθάει στον υπολογισμό του Αριθμού των Σημείων της καμπύλης δεδομένων που δίνεται από την παρακάτω σχέση:

Αριθμός σημείων = ``Total Time`` / ``Sample Period``

Ο αριθμός των σημείων δεδομένων πρέπει να είναι το πολύ ίσος με 4096.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα. Η μικρότερη τιμή της είναι 0,1 δευτερόλεπτα και η μεγαλύτερη 600 δευτερόλεπτα.

◆ **Stability**

Σε πολλές περιπτώσεις, απαιτείται η συνεχής μέτρηση του E_{oc} έως ότου αυτό σταματήσει να μεταβάλλεται.

Η παράμετρος ``Stability`` επιτρέπει να τεθεί ένας ρυθμός μεταβολής που πιστεύεται ότι αντιπροσωπεύει ένα σταθερό E_{oc} .

Αν η απόλυτη τιμή του ρυθμού μεταβολής πέσει κάτω από την παράμετρο αυτή, το πείραμα Δυναμικού Διάβρωσης τερματίζει αμέσως, αγνοώντας την παράμετρο ``Total Time``. Μία τιμή της παραμέτρου αυτής ίση με μηδέν αποτρέπει τον έλεγχο ευστάθειας.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα mV/sec. Μία τυπική τιμή είναι τα 0.05 mV/sec. Το μέν πάνω όριο αυτής είναι τα 8 volts/sec, πολύ πάνω από το πεδίο των ουσιαστικών σταθεροτήτων σε ένα πραγματικό κελί. Το δε κάτω όριο καθορίζεται με βάση την υπομονή. Σταθερότης 0.01 mV/sec σημαίνει ότι μεταβολή κατά 1 mV παίρνει 100 δευτερόλεπτα.

➤ Επαναδραστηριοποίηση

◆ **Activation Time**

Η παράμετρος `Activation Time` καθορίζει το χρονικό διάστημα που το δοκίμιο ενεργοποιείται. Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα.

◆ **Activation E**

Η παράμετρος `Activation E` ορίζει το δυναμικό του ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια που αυτό είναι ενεργοποιημένο. Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 10 volts με ανάλυση 1/8 mV.

◆ **Passivation Time**

Η παράμετρος `Passivation Time` καθορίζει το χρονικό διάστημα που το δοκίμιο παθητικοποιείται. Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα.

◆ **Activation E**

Η παράμετρος `Activation E` ορίζει το δυναμικό του δοκιμίου κατά τη διάρκεια που αυτό παθητικοποιείται. Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 10 volts με ανάλυση 1/8 mV.

◆ **Scan Rate**

Η παράμετρος `Scan Rate` ορίζει την ταχύτητα της σάρωσης του δυναμικού κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα mV/sec. Ένα πρακτικό όριο του ρυθμού σάρωσης είναι 100 mV/sec. Μεγαλύτεροι ρυθμοί σάρωσης θα οδηγήσουν σε καταγραφή ανακριβών δεδομένων.

◆ **Sample Period**

Η παράμετρος `Sample Period` καθορίζει το χρονικό διαστήματα που μεσολαβεί κατά την απόκτηση δύο διαδοχικών σημείων δεδομένων και βοηθάει στον καθορισμό του Μεγέθους Βήματος και του Αριθμού των Σημείων.

Επίσης, ρυθμίζει το μήκος του βήματος ενώ το ύψος αυτού εξαρτάται από αυτήν και την παράμετρο `Scan Rate`. Το Μέγεθος Βήματος και ο αριθμός των σημείων της καμπύλης δεδομένων υπολογίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\text{Μέγεθος Βήματος} = \text{`Scan Rate`} * \text{`Sample Period'}$$

$$\text{Αριθμός σημείων} = \text{Πεδίο Σάρωσης} / \text{Μέγεθος Βήματος}$$

Ο αριθμός των σημείων δεδομένων πρέπει να είναι το πολύ ίσος με 4096.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα. Η μικρότερη τιμή της είναι 0,1 δευτερόλεπτα και η μεγαλύτερη 600 δευτερόλεπτα.

➤ Διάγραμμα Συμπεριφοράς Διάβρωσης

◆ **Initial E**

Η παράμετρος `Initial E` ορίζει το σημείο αφετηρίας για την πρώτη σάρωση του δυναμικού, κατά τη διάρκεια της απόκτησης των δεδομένων, η τιμή της οποίας προκαλεί τη ροή καθοδικού ρεύματος περίπου 10 mA. Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 10 volts με ανάλυση 1/8 mV.

◆ **Apex E**

Η παράμετρος `Apex E` ορίζει τη μία από τις δύο συνθήκες που θα αντιστρέψουν τη σάρωση του δυναμικού.

Η σάρωση θα αντιστραφεί όταν το δυναμικό γίνει μεγαλύτερο από την τιμή της παραμέτρου αυτής, υπό την προϋπόθεση ότι το ρεύμα είναι μικρότερο από την τιμή της `Apex Γ`. Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι +/- 10 volts με ανάλυση 1/8 mV.

◆ **Apex I**

Η παράμετρος `Apex Γ` ορίζει τη δεύτερη συνθήκη που θα αντιστρέψει τη σάρωση του δυναμικού.

Η σάρωση θα αντιστραφεί μόλις η απόλυτη τιμή του ρεύματος γίνει μεγαλύτερη από την τιμή της παραμέτρου αυτής, υπό την προϋπόθεση ότι, ταυτόχρονα και το δυναμικό θα είναι μεγαλύτερο της τιμής της παραμέτρου `Threshold E`.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα milliamps (mA). Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι από 0 μέχρι 300 mA.

◆ **Threshold E**

Η παράμετρος `Threshold E` είναι το δυναμικό για το οποίο επιτρέπεται ο έλεγχος της παραμέτρου `Apex Γ` για αντιστροφή της σάρωσης.

Όταν το δυναμικό του κελιού είναι μικρότερο από την τιμή της παραμέτρου αυτής, τότε ο έλεγχος της `Apex Γ` δεν πραγματοποιείται. Το αντίθετο συμβαίνει, όταν αυτό είναι μεγαλύτερο.

Η επιτρεπόμενη περιοχή είναι τα +/- 10 volts με ανάλυση 1/8 mV.

◆ **Relaxation Time**

Η παράμετρος `Relaxation Time` είναι ο χρόνος που το δοκίμιο κρατείται σε ανοικτό κύκλωμα μεταξύ δύο σαρωμάτων.

Η ύφεση ενδέχεται να σταματήσει πριν το πέρας του χρόνου αν το κριτήριο ευστάθειας ικανοποιηθεί.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα. Ο μικρότερος χρόνος είναι ένα δευτερόλεπτο και ο μεγαλύτερος 4.000 δευτερόλεπτα.

➤ **Γαλβανική Διάβρωση**

◆ **Run Time**

Η παράμετρος `Run Time` καθορίζει το χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια του οποίου θα παίρνονται μετρήσεις. Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα.

◆ **Sample Period**

Η παράμετρος `Sample Period` καθορίζει το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί κατά την απόκτηση δύο διαδοχικών σημείων δεδομένων.

Αυτή βοηθάει στον υπολογισμό του Αριθμού των Σημείων της καμπύλης δεδομένων που δίνεται από την παρακάτω σχέση:

Αριθμός σημείων = `Run Time` / `Sample Period`

Ο αριθμός των σημείων δεδομένων πρέπει να είναι το πολύ ίσος με 4096.

Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα δευτερόλεπτα. Η μικρότερη τιμή της είναι 0,1

δευτερόλεπτα και η μεγαλύτερη 600 δευτερόλεπτα.

♦ **Limit Current**

Η παράμετρος `Limit Current` χρησιμοποιείται για την αποτροπή υπερβολικών ρευμάτων κελιού. Αν η απόλυτη τιμή του ρεύματος τείνει να υπερβεί την τιμή της παραμέτρου αυτής, η απόκτηση δεδομένων στο τρέχων βήμα θα σταματήσει πρόωρα.

7.3.3. Ανάλυση δεδομένων

Το CMS105 παρέχει ένα σύνολο εργαλείων ανάλυσης εγκατεστημένα στο Excel της Microsoft. Αυτά τα εργαλεία χρησιμοποιούνται για την ανάλυση των δεδομένων, την παρουσίαση γραφημάτων και τη δημιουργία αναφορών.

Τα εργαλεία ανάλυσης δεν είναι άλλα από τις γνωστές μακροεντολές που κάνουν χρήση των πολύ ισχυρών χαρακτηριστικών του Excel για χειρισμό των δεδομένων και τη δημιουργία γραφημάτων.

Τα εργαλεία ανάλυσης είναι συγκεντρωμένα στα πακέτα ανάλυσης, καθένα κατάλληλο για την παραγωγή και/ή την ανάλυση ενός ιδιαίτερου τύπου γραφήματος. Τα πακέτα ανάλυσης είναι σχεδιασμένα να διαβάζουν τα αρχεία δεδομένων που δημιουργήθηκαν από το CMS105 κατά τη διάρκεια εκτέλεσής του σε πραγματικό χρόνο.

Κάθε πακέτο ανάλυσης περιέχει όλες τις συναρτήσεις που απαιτούνται για τη δημιουργία και την ανάλυση ενός συγκεκριμένου είδους γραφήματος. Δεν υπάρχει μία προς μία αντιστοιχία μεταξύ των πειραματικών τεχνικών και των πακέτων ανάλυσης του CMS105.

Ένας πλήρης κατάλογος με τα τυποποιημένα πακέτα ανάλυσης δεδομένων παρουσιάζεται στον πίνακα που ακολουθεί στην επόμενη σελίδα.

Ανάλυση	Χρήση
I vs V	Ανάλυση της καμπύλης I vs V που παράγεται με τεχνικές σάρωσης του δυναμικού.
V vs I	Ανάλυση της καμπύλης V vs I που παράγεται με τεχνικές σάρωσης του ρεύματος.
Σύγκριση IV	Σύγκριση μέχρι 8 καμπυλών I vs V.
I vs T	Ανάλυση της καμπύλης I vs T. Τα δεδομένα καταγράφονται είτε με σταθερό ή βηματικό δυναμικό είτε με σάρωση αυτού.
Σύγκριση IT	Σύγκριση μέχρι 8 καμπυλών I vs T.
V vs T	Ανάλυση της καμπύλης V vs T. Τα δεδομένα καταγράφονται είτε με σταθερό ή βηματικό ρεύμα είτε με σάρωση αυτού.
Σύγκριση VT	Σύγκριση μέχρι 8 καμπυλών V vs T.
Αντίσταση Πολώσεως	Παρόμοια με I vs V αλλά βελτιστοποιημένη για υπολογισμούς αντίστασης πολώσεως.
Συμπεριφορά Διάβρωσης	Ανάλυση του αποτελέσματος ενός πειράματος 'Διάγραμμα Συμπεριφοράς Διάβρωσης'.
Γαλβανική Διάβρωση	Ανάλυση της καμπύλης I & E vs T από πείραμα γαλβανικής διάβρωσης.
Επαναδραστηριοποίηση	Ανάλυση των δεδομένων από πειράματα Ποτενσιοκινητικής Επαναδραστηριοποίησης.
Κλίση Rp/Ec	Ανάλυση δεδομένων Αντίστασης Πολώσεως vs T.
Σύγκριση Rp/Ec	Σύγκριση δεδομένων Αντίστασης Πολώσεως vs T.

Πακέτα Ανάλυσης Δεδομένων του CMS105

7.4. Εισαγωγή στο CMS 300

Τα πειράματα Φάσματος Ηλεκτροχημικής Σύνθετης Αντίστασης (Φ.Η.Σ.Α.) εκτελούνται με τη χρήση ενός ποτενσιοστάτη. Η ηλεκτρονική αυτή συσκευή εφαρμόζει, μέσω ενός καλωδίου χρώματος μπλε, ένα συνεχές δυναμικό και μία μικρή υπέρθετη εναλλασσόμενη διέγερση αυτού στο βυθισμένο σε διάλυμα ηλεκτρόδιο εργασίας (μεταλλικό δοκίμιο). Στο ίδιο ηλεκτρόδιο συνδέεται ακόμη ένα καλώδιο, πράσινου χρώματος, που μεταφέρει το ρεύμα. Στον ποτενσιοστάτη συνδέονται και δύο άλλα ηλεκτρόδια που είναι επίσης βυθισμένα στο ίδιο διάλυμα. Το ένα από αυτά καλείται βοηθητικό ηλεκτρόδιο, συνδέεται μέσω καλωδίου κόκκινου χρώματος, και είναι συνήθως γραφίτης ή ένα αδρανή μέταλλο (π.χ. πλατίνα) μεγάλης επιφάνειας. Το άλλο, καλείται ηλεκτρόδιο αναφοράς, συνδέεται μέσω καλωδίου άσπρου χρώματος και χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ηλεκτροχημικού δυναμικού του δοκιμίου. Το διάλυμα με τα τρία ηλεκτρόδια αναφέρονται συλλογικά ως ηλεκτροχημικό κελί.

Το CMS300 προσφέρει ένα πλήρη σύνολο εργαλείων για τη φασματοσκοπία της ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης.

Όπως σ' όλα τα σύγχρονα συστήματα μέτρησης ΦΗΣΑ, το CMS300 χρησιμοποιεί Η/Υ για την αυτόματη απόκτηση και ανάλυση των δεδομένων.

Το CMS300 εκτιμά τη σύνθετη αντίσταση σε συχνότητες από 10μHz έως 5kHz χωρίς επιπλέον εξοπλισμό. Οι μετατροπείς, D/A και A/D, του ποτενσιοστάτη χρησιμοποιούνται για να εφαρμόζουν ένα ημιτονοειδές σήμα στο κελί και να μετρούν την απόκριση αυτού. Με την πρόσθεση ενός εξωτερικού αναλυτή το πεδίο συχνοτήτων μπορεί να επεκταθεί μέχρι 100kHz.

7.4.1. Κοινές παράμετροι εγκατάστασης

Για τις παραμέτρους :

- ◆ Pstat
- ◆ Identifier
- ◆ Output
- ◆ Notes
- ◆ Sample Area
- ◆ Density
- ◆ Equivalent Weight
- ◆ Conditioning E
- ◆ Conditionig Time
- ◆ Delay Time
- ◆ Delay Stability

ισχύουν όλα όσα αναφέρονται στην προηγούμενη παράγραφο 7.3.1. για τις κοινές παραμέτρους εγκατάστασης του CMS 105.

7.4.2. Ειδικές παράμετροι εγκατάστασης

Στην συνέχεια παρουσιάζονται σύντομες περιγραφές των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται :

◆ **Initial Freq.**

Η παράμετρος `Initial Freq.` ορίζει το σημείο εκκινήσεως για τη σάρωση της συχνότητας κατά τη διάρκεια της απόκτησης δεδομένων.

Η συχνότητα εισάγεται σε Hertz. Η επιτρεπόμενη περιοχή τιμών είναι από 10μHz μέχρι 5kHz.

◆ **Final Freq.**

Η παράμετρος `Final Freq.` ορίζει το σημείο τερματισμού για τη σάρωση της συχνότητας κατά τη διάρκεια της απόκτησης δεδομένων. Η συχνότητα εισάγεται σε Hertz. Η επιτρεπόμενη περιοχή τιμών είναι από 10μHz μέχρι 5kHz.

◆ **Points/decade**

Η παράμετρος `Points/decade` καθορίζει την πυκνότητα των δεδομένων στο φάσμα της σύνθετης αντίστασης. Τα δεδομένα τοποθετούνται λογαριθμικά και ο αριθμός των σημείων σε κάθε δεκάδα στη συχνότητα είναι ακριβώς ίσος με Points/decade.

Οι παραπάνω τρεις παράμετροι χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του συνολικού αριθμού των καταγραφέντων σημείων στο φάσμα. Παρακάτω δίνονται οι απαραίτητες σχέσεις.

Ακτίνα σάρωσης = $\log(\text{Initial Freq.}) - \log(\text{Final Freq.})$

Εκτιμώμενος αριθμός σημείων = $1.5 + \text{`Ακτίνα σάρωσης`} * \text{`Points/decade`}$

Αριθμός σημείων = Ακέραιο μέρος (Εκτιμώμενος αριθμός σημείων)

◆ **AC Voltage**

Η παράμετρος `AC Voltage` καθορίζει το πλάτος του εναλλασσόμενου σήματος δυναμικού που εφαρμόζεται στο κελί. Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα rms (root mean square) millivolts και παίρνει τιμές μεταξύ 1mV και 700 mV RMS.. Για να μετατραπεί η εισηγμένη τιμή σε peak to peak τιμή, πολλαπλασιάζεται με $2\sqrt{2}$ (που είναι περίπου 2.83).

◆ **DC Voltage**

Η παράμετρος `DC Voltage` καθορίζει το σταθερό δυναμικό που εφαρμόζεται στο κελί καθ' όλη τη διάρκεια της σάρωσης της συχνότητας. Η παράμετρος αυτή εισάγεται σε volts. Η επιτρεπόμενη ακτίνα είναι +/- 10 volts με ανάλυση των 1/8 mV. Η τάση εισάγεται είτε ως απόλυτη, συναρτήσει του Eref, είτε σε σχέση με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος.

◆ **Estimated Z**

Η παράμετρος `Estimated Z` είναι μία εκτίμηση της σύνθετης αντίστασης του κελιού στην τιμή της παραμέτρου `Initial Freq.`. Χρησιμοποιείται για τον περιορισμό του αριθμού των επαναλήψεων πριν την απόκτηση του πρώτου σημείου στο φάσμα της σύνθετης αντίστασης. Οι μονάδες της παραμέτρου αυτής είναι τα Ohms. Η τιμή της σύνθετης αντίστασης πρέπει να είναι μεταξύ του 0.01 Ω και 10^{12} Ω.

7.4.3. Ανάλυση δεδομένων

Το CMS300 προσφέρει ένα μοντέρνο σύνολο εργαλείων ανάλυσης τα οποία τρέχουν κάτω από το Microsoft Excel. Τα εργαλεία αυτά χρησιμοποιούνται για την ανάλυση δεδομένων, τη γραφική παρουσίαση αυτών και τη δημιουργία αναφορών. Προσφέρει ένα μοναδικό συνδυασμό προσαρμοστικότητας, ισχύος, ικανότητας ανάλυσης και ευκολίας χρήσεως.

Η ανάλυση στο CMS300 περιλαμβάνει ένα βελτιωμένο πολύπλοκο μη γραμμικό αλγόριθμο ελαχίστων τετραγώνων. Χρησιμοποιείται για την προσαρμογή του ισοδύναμου ηλεκτρικού μοντέλου στο φάσμα της ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης. Ένας αριθμός τυποποιημένων μοντέλων ηλεκτρικών κυκλωμάτων προσφέρονται με το CMS300.

Το CMS300 παρέχει επιπλέον έναν συντάκτη μοντέλων ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία ή τροποποίηση μοντέλων κυκλωμάτων.

Το αρχείο δεδομένων από ένα πείραμα μέτρησης Φ.Η.Σ.Α. θα αναλυθεί από τα πακέτα ανάλυσης δεδομένων 'EIS Curve' και 'Compare EIS', που το CMS300 παρέχει.

Το πρώτο, πραγματεύεται το φάσμα της σύνθετης αντίστασης και χρησιμοποιείται για τη δημιουργία της καμπύλης προσαρμογής και γενικά των γραφημάτων. Τα δεδομένα της σύνθετης αντίστασης προσαρμόζονται σε ένα ισοδύναμο μοντέλο, με αποτέλεσμα να εκτιμούνται οι παράμετροι αυτού.

Το δεύτερο, επιτρέπει την οπτική σύγκριση αρκετών καμπυλών φασμάτων σύνθετης αντίστασης. Σε αυτό το πακέτο δεν πραγματοποιούνται αριθμητικοί υπολογισμοί.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται περιγραφές τυποποιημένων μοντέλων ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων που χρησιμοποιούνται ευρέως στο CMS300 .

Τίτλος	Όνομα αρχείου	Περιγραφή
Randles	RANDLES.MDL	Απλό κελί Randles Χρησιμοποιείται για γυμνό μέταλλο σε διάλυμα.
Diffusion Model	OTCWAR.MDL	Μία σταθερά χρόνου Warburg Ένα στοιχείο Warburg μοντελοποιεί τη διαδικασία διάχυσης.
Depressed Nyquist	CPE.MDL	Στοιχείο σταθεράς φάσης Χρησιμοποιείται όταν το Διάγραμμα Nyquist δεν είναι ένα τέλειο ημικύκλιο.
Coated Rebar	REBAR.MDL	Επικαλυμμένος ή παθητικοποιημένος οπλισμός σκυροδέματος (χρησιμοποιείται το RANDLES.MDL αν ο οπλισμός δεν έχει παθητικοποιηθεί)
Paint	PAINT.MDL	Βαμμένο Μέταλλο: Περιλαμβάνει πόρους και πιθανόν φλύκταινες ως ελαττώματα.

Περιγραφές τυποποιημένων μοντέλων που χρησιμοποιούνται ευρέως στο CMS300

Στον επόμενο πίνακα στην σελίδα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι παράμετροι για κάθε τυποποιημένο μοντέλο ισοδυνάμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων που χρησιμοποιούνται ευρέως στο CMS300 .

Όνομα αρχείου	Παρά-μετρος	Περιγραφή	Μονάδες	Πεδίο
RANGLES.MDL	Rs	Μη αντισταθμισμένη Αντίσταση διαλύματος	Ohms	$0 \rightarrow \infty$
	Cdl	Χωρητικότητα Διπλοστοιβάδας	Farads	$0 \rightarrow \infty$
	Rp	Αντίσταση Πολώσεως	Ohms	$0 \rightarrow \infty$
OTCWAR.MDL	Rs	Μη αντισταθμισμένη Αντίσταση διαλύματος	Ohms	$0 \rightarrow \infty$
	Cpe	Χαρακτηριστική τιμή Σ.Σ.Φ.	Farads ⁻¹	$0 \rightarrow \infty$
	α	Εκθέτης Σ.Σ.Φ.		$-1 \rightarrow +1$
	Rp	Αντίσταση πολώσεως	Ohms	$0 \rightarrow \infty$
CPE.MDL	Wid	Αντίσταση Warburg	$\Omega \text{ sec}^{-1/2}$	$0 \rightarrow \infty$
	Rs	Μη αντισταθμισμένη Αντίσταση διαλύματος	Ohms	$0 \rightarrow \infty$
REBAR.MDL	Rp	Αντίσταση πολώσεως	Ohms	$0 \rightarrow \infty$
	Cpe	Χαρακτηριστική τιμή Σ.Σ.Φ.	Farads ⁻¹	$0 \rightarrow \infty$
	α	Εκθέτης Σ.Σ.Φ.		$-1 \rightarrow +1$
REBAR.MDL	Rs	Μη αντισταθμισμένη Αντίσταση διαλύματος	Ohms	$0 \rightarrow \infty$
	Cco	Χωρητικότητα επιστρώματος	Farads	$0 \rightarrow \infty$
	Rpo	Αντίσταση πόρων	Ohms	$0 \rightarrow \infty$
	Rp	Αντίσταση πολώσεως κάτω από τους πόρους	Ohms	$0 \rightarrow \infty$
	Cdl	Χωρητικότητα Διπλοστοιβάδας	Farads	$0 \rightarrow \infty$
PAINT.MDL	Rs	Μη αντισταθμισμένη Αντίσταση διαλύματος	Ohms	$0 \rightarrow \infty$
	Cco	Χωρητικότητα επιστρώματος	Farads	$0 \rightarrow \infty$
	Rpo	Αντίσταση πόρων	Ohms	$0 \rightarrow \infty$
	Rp	Αντίσταση πολώσεως κάτω από τους πόρους	Ohms	$0 \rightarrow \infty$
	Cdl	Χωρητικότητα Διπλοστοιβάδας	Farads	$0 \rightarrow \infty$

7.5. Ηλεκτρονική συσκευή μετρήσεων και συνδέσεις των καλωδίων του κελιού

Για την απόκτηση των μετρήσεων εκτός από το λογισμικό μέρος (CMS100/105/300) απαιτείται και η ηλεκτρονική συσκευή που θα κάνει αυτές τις μετρήσεις. Αυτή είναι η “PC3/750 Ποτενσιοστάτης - Γαλβανοστάτης -Αμπερόμετρο Μηδενικής Αντίστασης (ZRA)” της Gamry Instruments, Inc. που αποτελείται από δύο κάρτες επέκτασης, η μία από τις οποίες συνδέεται με τη βοήθεια ενός ή δύο καλωδίων - ανάλογα με το πείραμα, με το κελί.

Στη μία κάρτα επέκτασης, γνωστή ως PC3 Floating Card, συνδέεται ένα καλώδιο, γνωστό ως κελιού, η ελεύθερη άκρη του οποίου καταλήγει σε τέσσερα βύσματα τύπου banana και σε έναν υποδοχέα βύσματος τύπου pin.

Ο επόμενος πίνακας προσδιορίζει κάθε ακροδέκτη (βύσμα) του καλωδίου.

Χρώμα	Τύπος	Όνομα	Κανονική Σύνδεση
Μπλε	Banana Plug	Αισθητήριο Εργασίας	Συνδέεται με το Ηλεκτρόδιο Εργασίας
Πράσινο	Banana Plug	Ηλεκτρόδιο Εργασίας	Συνδέεται με το Ηλεκτρόδιο Εργασίας
Άσπρο	Pin Jack	Αισθητήριο Αναφοράς	Συνδέεται με το Ηλεκτρόδιο Αναφοράς
Κόκκινο	Banana Plug	Ηλεκτρόδιο Μετρήσεως	Συνδέεται με το Ηλεκτρόδιο Μετρήσεως
Μαύρο	Banana Plug	Γείωση	Μένει ανοικτό ή συνδέεται σε κλωβό Faraday

Ακροδέκτες του Καλωδίου Κελιού

Στην ίδια κάρτα, συνδέεται και ακόμη ένα καλώδιο, γνωστό ως βοηθητικό, η ελεύθερη άκρη του οποίου καταλήγει σε ένα βύσμα τύπου banana και σε έναν υποδοχέα βύσματος τύπου pin.

Να σημειωθεί ότι σε Μετρήσεις Γαλβανικής Διάβρωσης (Μετρήσεις ZRA) χρησιμοποιούνται διαφορετικές συνδέσεις καλωδίου κελιού και ακόμη ότι το βοηθητικό A/D καλώδιο απαιτείται μόνο για πειράματα Γαλβανικής Διάβρωσης και για βαθμονόμηση του συστήματος.

Συνδέονται ο μπλε και ο πράσινος ακροδέκτης στο ηλεκτρόδιο εργασίας που δεν είναι άλλο από το δοκίμιο που διαβρώνεται. Ο μπλε ακροδέκτης αισθάνεται (μετρά) την τάση στο ηλεκτρόδιο εργασίας ενώ η σύνδεση με τον πράσινο μεταφέρει το ρεύμα του κελιού. Η τάση του ηλεκτροδίου εργασίας μπορεί να είναι το πολύ 1.5 volts πάνω από το γειωμένο κύκλωμα.

Συνδέεται ο άσπρος ακροδέκτης στο ηλεκτρόδιο αναφοράς του κελιού, που είναι ένα SCE ή Ag/AgCl ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το μετρούμενο δυναμικό κελιού είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του μπλε και του άσπρου ακροδέκτη του κελιού.

Συνδέεται ο κόκκινος ακροδέκτης στο ηλεκτρόδιο μετρήσεως ή βοηθητικό. Το ηλεκτρόδιο μετρήσεως είναι συνήθως ένα μεγάλο αδρανή μέταλλο ή ηλεκτρόδιο από γραφίτη.

Ο μαύρος ακροδέκτης είναι η γείωση για τα αναλογικά κυκλώματα του PC3/750. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο ακροδέκτης αυτός θα πρέπει να αφήνεται αποσυνδεδεμένος στην άκρη του κελιού.

Αν το κελί είναι ένα τυπικό γυάλινο κελί εργαστηρίου τότε όλα τα ηλεκτρόδια είναι απομονωμένα από το γήινο έδαφος. Σε αυτήν την περίπτωση, δύναται να ελαττωθεί ο θόρυβος στα δεδομένα γειώνοντας το μαύρο ακροδέκτη του κελιού.

Θέλει προσοχή στο γεγονός αν κάποιο ηλεκτρόδιο είναι γειωμένο, τότε ο μαύρος ακροδέκτης δεν πρέπει να γειωθεί.

Όταν μετρούνται πολύ μικρά ρεύματα, ενδέχεται να διαπιστωθεί ότι ένα μέταλλο που περιβάλλει εντελώς το κελί (ένας κλωβός Faraday) θα μειώσει σημαντικά το θόρυβο του ρεύματος σε αυτό. Αυτός ο κλωβός Faraday πρέπει να συνδεθεί με το μαύρο ακροδέκτη.

➤ Μετρήσεις Γαλβανικής Διάβρωσης

Σε μετρήσεις γαλβανικής διάβρωσης (Μετρήσεις ZRA) χρησιμοποιούνται, όπως ειπώθηκε παραπάνω, διαφορετικές συνδέσεις καλωδίου κελιού.

Αυτές οι συνδέσεις παρουσιάζονται στους δύο πίνακες που ακολουθούν :

Συνδέσεις του καλωδίου κελιού για Γαλβανική Διάβρωση			
Χρώμα	Τύπος	Όνομα	Κανονική Σύνδεση
Μπλε	Banana Plug	Αισθητήριο Εργασίας	Συνδέεται με το μεταλλικό δοκίμιο #1
Πράσινο	Banana Plug	Ηλεκτρόδιο Εργασίας	Συνδέεται με το μεταλλικό δοκίμιο #1
Άσπρο	Pin Jack	Αισθητήριο Αναφοράς	Συνδέεται με το μεταλλικό δοκίμιο #2
Κόκκινο	Banana Plug	Ηλεκτρόδιο Μετρήσεως	Συνδέεται με το μεταλλικό δοκίμιο #2
Μαύρο	Banana Plug	Γείωση	Μένει ανοικτό ή συνδέεται σε κλωβό Faraday

Συνδέσεις του βοηθητικού A/D καλωδίου για Γαλβανική Διάβρωση			
Χρώμα	Τύπος	Όνομα	Κανονική Σύνδεση
Μπλε	Banana Plug	Aux A/D - in	Συνδέεται με το μεταλλικό δοκίμιο #1
Άσπρο	Pin Jack	Aux A/D +in	Συνδέεται με το ηλεκτρόδιο αναφοράς

➤ **Μετρήσεις σε μεμβρανικά κελιά**

Το PC3/750 μπορεί να χρησιμοποιηθεί με μεμβρανικά κελιά. Σε αυτό το είδος κελιού, μία μεμβράνη χωρίζει δύο ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Χρησιμοποιούνται δύο ηλεκτρόδια αναφοράς - ένα σε κάθε ηλεκτρολύτη. Κάθε ηλεκτρολύτης ακόμη περιέχει ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο (μετρήσεως). Το PC3/750 ρυθμίζει (ελέγχει) το δυναμικό στις δύο πλευρές της μεμβράνης.

Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει τις συνδέσεις σε ένα μεμβρανικό κελί.

Συνδέσεις του καλωδίου κελιού για μεμβρανικό κελί			
Χρώμα	Τύπος	Όνομα	Κανονική Σύνδεση
Μπλε	Banana Plug	Αισθητήριο Εργασίας	Συνδέεται με το ηλεκτρόδιο αναφοράς #1
Πράσινο	Banana Plug	Ηλεκτρόδιο Εργασίας	Συνδέεται με το βοηθητικό ηλεκτρόδιο #1
Άσπρο	Pin Jack	Αισθητήριο Αναφοράς	Συνδέεται με το ηλεκτρόδιο αναφοράς #2
Κόκκινο	Banana Plug	Ηλεκτρόδιο Μετρήσεως	Συνδέεται με το βοηθητικό ηλεκτρόδιο #2
Μαύρο	Banana Plug	Γείωση	Μένει ανοικτό ή συνδέεται σε κλωβό Faraday

7.6. Περιγραφή των αρχείων του CMS100/105/300

Οι τιμές των παραμέτρων αποθηκεύονται σε αρχεία που έχουν προέκταση “.SET”.

Τα πειράματα είναι γραμμένα σε γλώσσα προγραμματισμού Explain και αποθηκεύονται σαν ASCII αρχεία κειμένου με προέκταση ονόματος “.EXP”.

Τα πειράματα του CMS100/105/300 παράγουν δύο ειδών ASCII αρχεία κειμένου.

Το πρώτο, είναι το αρχείο δεδομένων, με προέκταση “.DAT”. Αυτό συνήθως περιέχει:

- Τη μέρα και την ώρα της εκτέλεσης του πειράματος
- Τις πειραματικές παραμέτρους του πειράματος
- Κάθε εισηγμένη σημείωση ως μέρος της εκτέλεσης του προγράμματος
- Τις καμπύλες δεδομένων

Το δεύτερο, είναι το αρχείο αποτελεσμάτων, με προέκταση “.RSL”. Αυτό περιέχει τα αποτελέσματα κάθε υπολογισμού που έγινε στα πειραματικά δεδομένα. Το σχήμα του είναι οροθετημένο, οι φόρμες των πεδίων τους ελεύθερες, κατάλληλες για μεταβίβαση σε πρόγραμμα βάσης δεδομένων.

Τα πακέτα ανάλυσης είναι μακροεντολές του Excel με προέκταση “.XLM”.

Κάθε πακέτο ανάλυσης χρειάζεται το αντίστοιχο πρότυπο αρχείο με προέκταση “.XLT”.

Τα αρχεία των ισοδυνάμων ηλεκτρικών μοντέλων αποθηκεύονται με προέκταση “.MDL”.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

8.1 ΓΕΝΙΚΑ-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Πολλές φορές ολόκληρες κατασκευές και εγκαταστάσεις από διάφορα μέταλλα και κράματα εκτίθενται σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα, χωρίς καμία προστασία, με αποτέλεσμα την εκδήλωση σημαντικότητας διάβρωσης σε σχετικά μικρά χρονικά διαστήματα. Πρέπει, λοιπόν, με κάποιο τρόπο η ταχύτητα του φαινομένου της διάβρωσης να ελαττωθεί και η διάρκεια ζωής της κατασκευής να επιμηκυνθεί όσο το δυνατό περισσότερο.

Στο εργαστήριο, προσπαθούμε να εξομοιώσουμε τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας στις οποίες προορίζεται να λειτουργήσει μια εγκατάσταση ή μια κατασκευή. Με τα αποτελέσματα που παίρνουμε από τα πειράματα προσπαθούμε να συλλέξουμε πληροφορίες για τον τρόπο με τον οποίο διαβρώνονται τα διάφορα υλικά με απώτερο σκοπό μας να επιβραδύνουμε στο ελάχιστο την διαδικασία της διάβρωσης. Αυτό δεν είναι πάντα δυνατό γιατί το περιβάλλον στο οποίο εκτίθεται η κατασκευή διαφέρει από αυτό του εργαστηρίου με αποτέλεσμα πολλές φορές να βγάζουμε και λανθασμένα αποτελέσματα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία το ενδιαφέρον μας επικεντρώθηκε στη μελέτη της γαλβανικής διάβρωσης δοκιμών **αργύρου-ορείχαλκου**, στο πρώτο στάδιο των πειραμάτων και δοκιμών **αργύρου-ορείχαλκου-ψευδάργυρου** στο δεύτερο στάδιο. Τα πειράματα που έγιναν με το πρόγραμμα CMS100 σκοπό είχαν να προσδιορίσουν, για συνθήκες μηδενικής ροής, την διάβρωση που παθαίνουν τα υλικά αυτά όταν βρίσκονται βυθισμένα σε διάλυμα 3,50% NaCl.

8.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

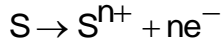
Το CMS100 είναι ένα πρόγραμμα που μας επιτρέπει να παρακολουθήσουμε την πορεία μιας ηλεκτροχημικής διάβρωσης καθώς και να την μετρήσουμε. Τρέχει μέσα από τα Microsoft Windows, ενώ η επεξεργασία των αποτελεσμάτων της εκάστοτε διάβρωσης γίνεται μέσα από το Microsoft Excel. Στην περίπτωση της γαλβανικής διάβρωσης που μας απασχολεί, το πρόγραμμα μελετά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν όταν διαφορετικά μέταλλα είναι βυθισμένα στο ίδιο διάλυμα. Το όργανο που χρησιμοποιείται στις μετρήσεις της γαλβανικής διάβρωσης ονομάζεται Zero Resistance Ammeter (ZRA). Συνδέει τα δυο μέταλλα σαν να ήταν συνδεδεμένα με καλώδιο και ταυτόχρονα μετρά το ρεύμα μεταξύ τους. Επίσης μετρά και την τάση των δυο μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (ηλεκτρόδιο από καλομέλινα). Τα αποτελέσματα του παραπάνω πειράματος εμφανίζονται σε μια γραφική παράσταση του ρεύματος και της τάσης ως προς τον χρόνο.

Στη συνέχεια τα παραπάνω αποτελέσματα αναλύονται με το πρόγραμμα που παρέχεται μαζί με το CMS100, το Galvanic corrosion analysis packages και τελικά παίρνουμε σαν αποτέλεσμα του πειράματος το συνολικό φορτίο σε Cb/cm^2 .

➤ Υπολογισμός του Ρυθμού Διάβρωσης

Παρακάτω δίδεται ο τρόπος από το φορτίο που έχει μετρηθεί να ληφθεί ο ρυθμός διάβρωσης.

Υποθέτουμε μία αντίδραση διάβρωσης που περιέχει ένα χημικό στοιχείο, S:



Η ροή ρεύματος συνδέεται με τη μάζα μέσω του νόμου του Faraday :

$$Q_s = n_e F M_s$$

όπου,

Q_s είναι το φορτίο σε Cb, αποτέλεσμα από την αντίδραση του στοιχείου S,

n_e είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται ανά μόριο ή άτομο του S,

F είναι η σταθερά του Faraday ίση με 96486,7 Cb/mole,

M_s είναι ο αριθμός των moles του στοιχείου S που αντιδρούν.

Το φορτίο που έχει μετρηθεί, με την βοήθεια του νόμου του Faraday, μας δίνει τελικά την απώλεια βάρους ανά τετραγωνικό εκατοστό ($\Delta\beta/cm^2$), χρησιμοποιώντας τον τύπο :

$$\beta = \frac{q \cdot MB}{n_e \cdot F}$$

όπου,

β είναι η απώλεια βάρους σε gr/cm^2 ,

q είναι το φορτίο που έχει μετρηθεί σε Cb/cm²,

MB είναι ισοδύναμο βάρους του κράματος σε gr/mole,

$n_e = 2$, για τις υπό μελέτη ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Στις περιπτώσεις όπου η διάβρωση συμβαίνει ομοιόμορφα κατά μήκος της μεταλλικής επιφάνειας, ο ρυθμός διάβρωσης μπορεί να υπολογιστεί σε μονάδες πάχους ανά χρόνο. Η μετατροπή από την απώλεια βάρους στον ρυθμό διάβρωσης (CR) γίνεται απ' ευθείας :

$$CR(mm/year) = \frac{\beta(gr/cm^2) \times 3650}{t(days) \times d(gr/cm^3)}$$

όπου,

CR είναι ο ρυθμός διάβρωσης (Corrosion Rate),

β είναι η απώλεια βάρους σε gr/cm^2 ,

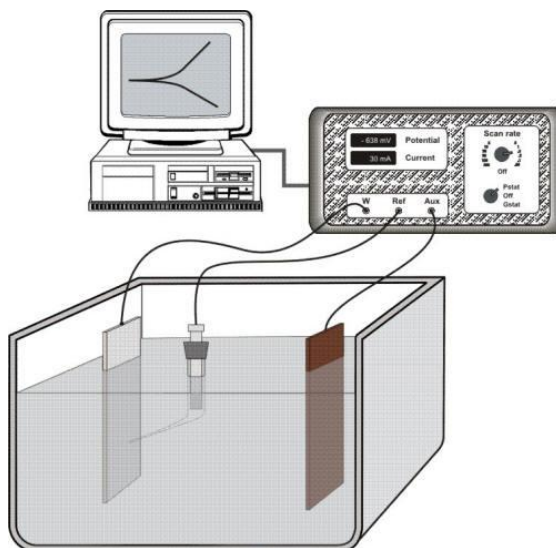
t είναι ο χρόνος έκθεσης του δοκιμίου, στα πειράματα μας $t=2/24$

d είναι η πυκνότητα του ορείχαλκου.

Παρατήρηση: Ο υπολογισμός αυτός υποτιμά το πρόβλημα όταν συμβαίνει τοπική διάβρωση.

Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτροχημικό κελί (δοχείο) σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα NaCl 3,5 % κ.β. Για τα 5 lt απιονισμένου νερού που τοποθετήθηκαν στο δοχείο, προστέθηκαν 175 gr NaCl.

Η διάταξη φαίνεται στο παρακάτω σχήμα :



Όταν τα δοκίμια αργύρου και ορείχαλκου βυθιστούν στο διάλυμα ξεκινά η διαδικασία του πειράματος. Επιλέχθηκε μια αρχική φάση καθυστέρησης του πειράματος πέντε λεπτών, έτσι ώστε να σταθεροποιηθεί η τάση ανοικτού κυκλώματος πριν να γίνει η σάρωση της τάσης (Delay ON, 300 sec). Οι μετρήσεις του ρεύματος και της τάσης λαμβάνονται κάθε δυο δευτερόλεπτα (Sample time 2 sec), για τις δυο ώρες συνολικά που τρέχει το πείραμα (Run time 7200 sec).

Για τον υπολογισμό του φορτίου το πρόγραμμα χρειάζεται την πυκνότητα και το ισοδύναμο βάρος του δοκιμίου του ορείχαλκου. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ορείχαλκος C26000 (Ορείχαλκος καλύκων, Cu 70%, Zn 30%).

Η πυκνότητα του ορείχαλκου C26000 είναι $d=8,425 \text{ gr/cm}^3$.

Υπολογίστηκε και το ισοδύναμο βάρος :

$$I.B.κράματος = 0,70 \cdot X.I_{Cu} + 0,30 \cdot X.I_{Zn}$$

$$X.I_{Cu} = \frac{AB_{Cu}}{2} = \frac{63,55}{2}$$

$$X.I_{Zn} = \frac{AB_{Zn}}{2} = \frac{65,39}{2}$$

$$\Rightarrow I.B.κράματος = 32,033 \text{ gr / mole}$$

Επίσης, για τον υπολογισμό του φορτίου το πρόγραμμα χρειάζεται και την επιφάνεια του δοκιμίου του ορείχαλκου, που είναι βυθισμένη κάτω από το νερό.

➤ Καθαρισμός δοκιμίων

Πριν την χρησιμοποίηση των δοκιμίων σε πειραματικές διατάξεις πρέπει να προηγηθεί ο καθαρισμός τους, μια βασικότερη διαδικασία που έγινε ως ακολούθως :

- Για τον καθαρισμό των δοκιμίων ορείχαλκου χρησιμοποιήθηκε η εξής μέθοδος:

Αρχικά τα δοκίμια τρίβονται με μεταλλικό σύρμα (275 grid) και πλένονται με αλκαλικό σαπυνοδιάλυμα για την απομάκρυνση των λιπαρών ουσιών. Έπειτα ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και τέλος πλένονται με ακετόνη για να φύγει το νερό και να στεγνώσουν τα δοκίμια πιο γρήγορα.

- Για τον καθαρισμό των δοκιμίων αργύρου χρησιμοποιήθηκε η εξής μέθοδος:

Αρχικά τα δοκίμια πλένονται με αλκαλικό σαπυνοδιάλυμα για την απομάκρυνση των λιπαρών ουσιών. Έπειτα ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και τέλος πλένονται με ακετόνη για να φύγει το νερό και να στεγνώσουν τα δοκίμια πιο γρήγορα.

8.3. 1^η ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ : ΔΟΚΙΜΙΑ Ag-Brass

Πραγματοποιήθηκαν δέκα πειράματα με διαφορετικές αναλογίες επιφανειών των δοκιμίων αργύρου και ορείχαλκου.

Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η διαβρωτική επίδραση του αργύρου στον ορείχαλκο όταν η αναλογία των επιφανειών τους ήταν :

- 10 Brass / 1 Ag Πείραμα 1^ο , σχήμα 1
- 10 Brass / 3 Ag Πείραμα 2^ο , σχήμα 2α
- 10 Brass / 3 Ag Πείραμα 3^ο , σχήμα 2β
- 10 Brass / 3 Ag Πείραμα 4^ο , σχήμα 2γ
- 2 Brass / 1 Ag Πείραμα 5^ο , σχήμα 3α
- 2 Brass / 1 Ag Πείραμα 6^ο , σχήμα 3β
- 2 Brass / 1 Ag Πείραμα 7^ο , σχήμα 3γ
- 2 Brass / 1 Ag Πείραμα 8^ο , σχήμα 3δ
- 1 Brass / 1 Ag Πείραμα 9^ο , σχήμα 4α
- 1 Brass / 1 Ag Πείραμα 10^ο , σχήμα 4β

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της τάσης, του ρεύματος και του φορτίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 που ακολουθεί.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών της απώλειας βάρους β και του ρυθμού διάβρωσης CR του ορείχαλκου, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 που ακολουθεί.

Στην συνέχεια παρατίθενται οι καμπύλες και φωτογραφίες των δοκιμίων του ορείχαλκου από μικροσκόπιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.

a/a	Brass (cm ²)	Ag (cm ²)	Λόγος επιφάν.	Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (mV)	V _{max} (mV)
1	20,06	2,00	10/1	2,153x10 ⁻³	2,043x10 ⁻⁷	3,810x10 ⁻⁷	-258,1	-242,6
2	13,275	4,00	3,33/1	7,717x10 ⁻³	7,865x10 ⁻⁷	1,276x10 ⁻⁶	-259,2	-249,4
3	13,275	4,00	3,33/1	4,683x10 ⁻³	4,556x10 ⁻⁷	7,921x10 ⁻⁷	-252,2	-239,9
4	13,275	4,00	3,33/1	4,453x10 ⁻³	-1,536x10 ⁻⁷	1,431x10 ⁻⁶	-261,6	-234,1
5	8,00	4,00	2/1	7,342x10 ⁻³	7,605x10 ⁻⁷	1,229x10 ⁻⁶	-250,8	-236,2
6	8,00	4,00	2/1	8,726x10 ⁻³	-8,328x10 ⁻⁸	2,822x10 ⁻⁶	-253,3	-243,7
7	8,00	4,00	2/1	3,907x10 ⁻³	5,875x10 ⁻⁸	1,359x10 ⁻⁶	-256,4	-244,4
8	8,00	4,00	2/1	-1,177x10 ⁻³	-1,170x10 ⁻⁶	-6,222x10 ⁻⁸	-258,3	-229,1
9	4,50	4,50	1/1	1,728x10 ⁻²	6,453x10 ⁻⁷	3,155x10 ⁻⁶	-255,0	-241,0
10	4,50	4,50	1/1	1,605x10 ⁻²	1,816x10 ⁻⁶	2,839x10 ⁻⁶	-252,0	-230,9

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.

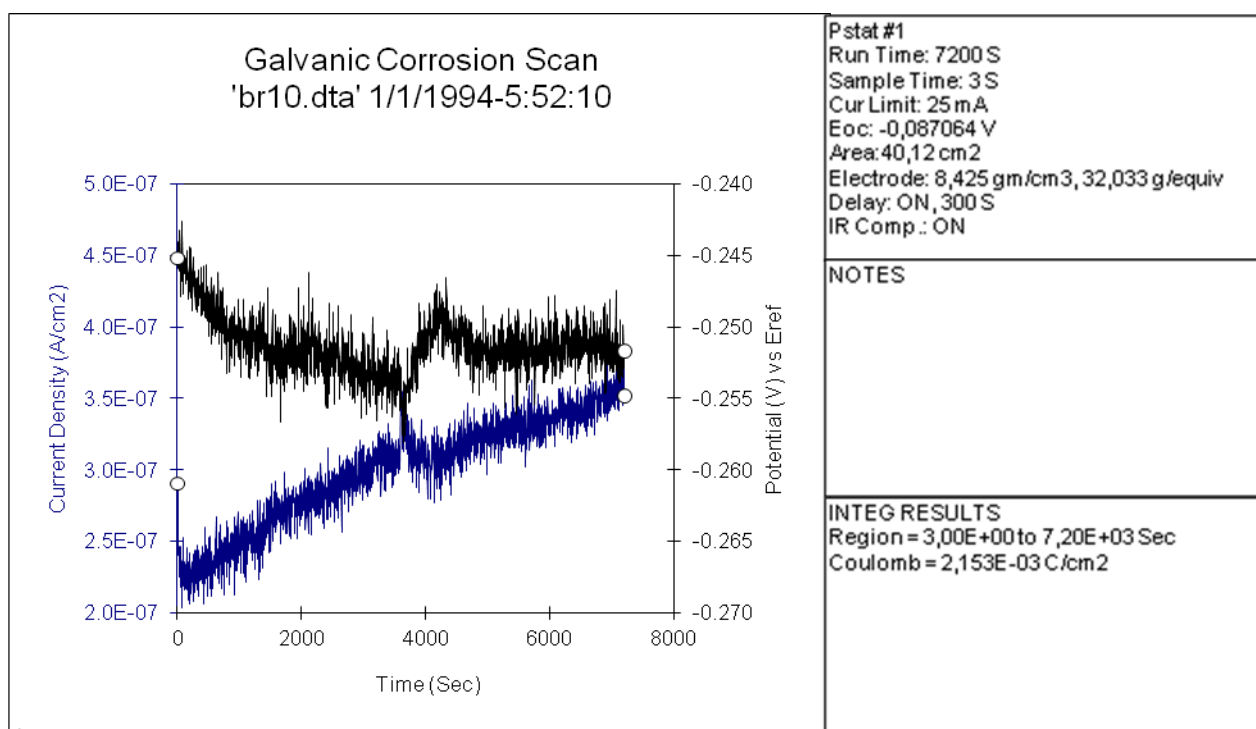
a/a	Brass (cm ²)	Ag (cm ²)	Λόγος επιφάν.	Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	β (gr/cm ²)	CR (mm/year)
1	20,06	2,00	10/1	2,153x10 ⁻³	3,5739x10 ⁻⁷	0,001858
2	13,275	4,00	3,33/1	7,717x10 ⁻³	12,8100x10 ⁻⁷	0,006660
3	13,275	4,00	3,33/1	4,683x10 ⁻³	7,7736x10 ⁻⁷	0,004041
4	13,275	4,00	3,33/1	4,453x10 ⁻³	7,3918x10 ⁻⁷	0,003843
5	8,00	4,00	2/1	7,342x10 ⁻³	12,1875x10 ⁻⁷	0,006336
6	8,00	4,00	2/1	8,726x10 ⁻³	14,4849x10 ⁻⁷	0,007530
7	8,00	4,00	2/1	3,907x10 ⁻³	6,4855x10 ⁻⁷	0,003372
8	8,00	4,00	2/1	-1,177x10 ⁻³	*	*
9	4,50	4,50	1/1	1,728x10 ⁻²	28,6843x10 ⁻⁷	0,014912
10	4,50	4,50	1/1	1,605x10 ⁻²	26,6425x10 ⁻⁷	0,013851

* Πραγματοποιήθηκε αντιστροφή πολικότητας

Παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι σε αναλογία η επιφάνεια του αργύρου, τόσο αυξάνεται το φορτίο διάβρωσης και ο ρυθμός διάβρωσης του ορείχαλκου. Αυτό συμβαίνει γιατί αλλάζει ο λόγος ανόδου / κάθοδος : Ο άργυρος λειτουργεί ως κάθοδος και αυξάνοντας την επιφάνεια του διαβρώνεται περισσότερο η άνοδος, δηλαδή ο ορείχαλκος.

α/α	1
Λόγος Επιφάνειας	10 Brass / 1 Ag

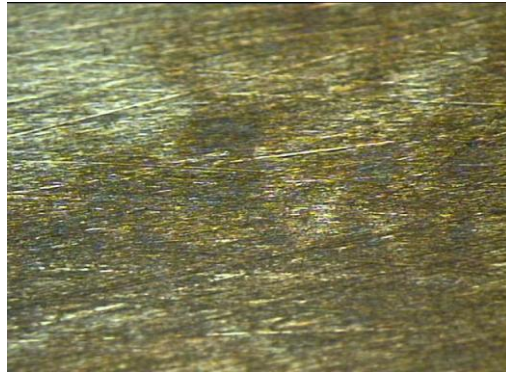
Brass		Ag		Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (mV)	V _{max} (mV)
Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)					
5,90x3,40	20,06	2,00x1,00	2,00	2,153x10⁻³	2,043x10⁻⁷	3,81x10⁻⁷	-258,1	-242,6



Σχήμα 1

Γραφική απεικόνιση της τάσης των δυο μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(1^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 10 Brass / 1 Ag).



(x100)



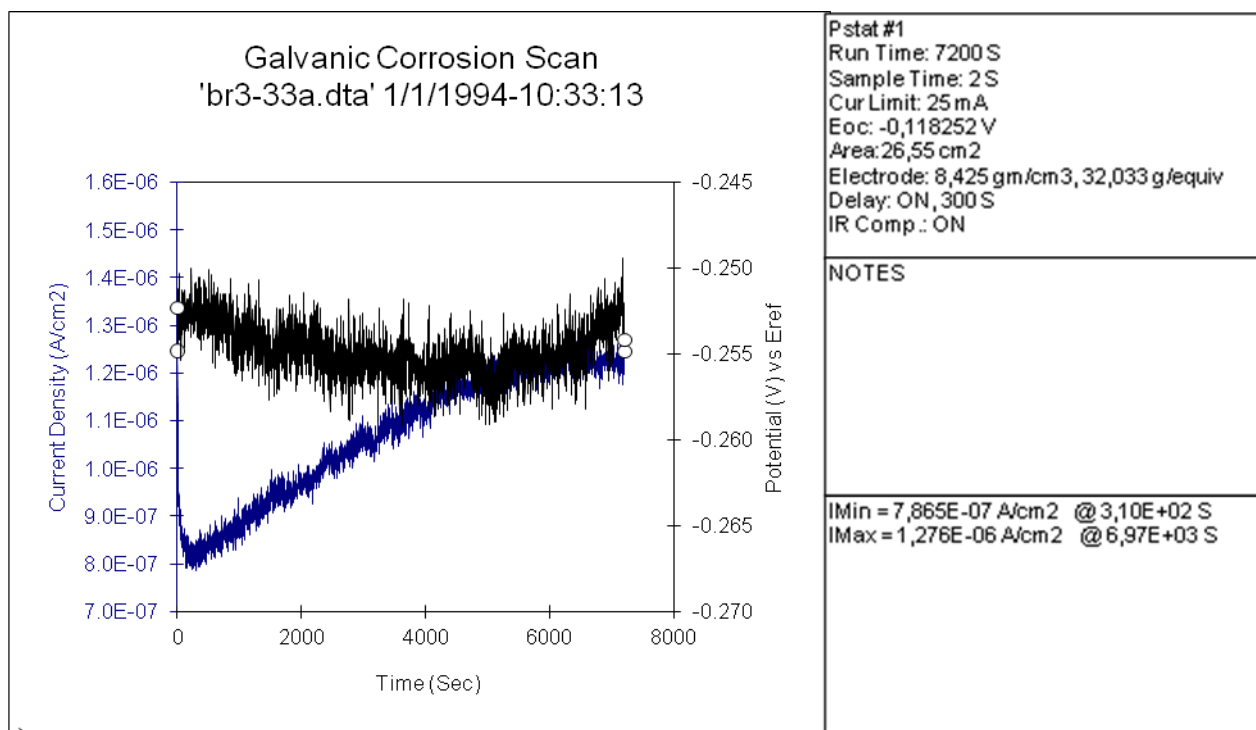
(x200)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού.

α/α	2
Λόγος Επιφάνειας	3,33 Brass / 1 Ag

Brass		Ag		Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (mV)	V _{max} (mV)
Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)					
5,90x2,25	13,275	2,00x2,00	4,00	7,717x10⁻³	7,865x10⁻⁷	1,276x10⁻⁶	-259,2	-249,4

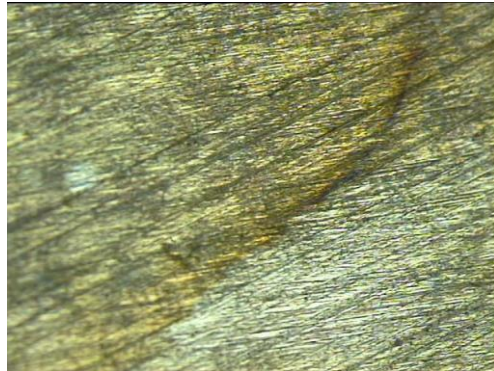
Η πυκνότητα φορτίου έχει τριπλασιασθεί σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα (Πείραμα 1: $2,153 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$ ενώ Πείραμα 2: $7,717 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$). Αναμενόμενο αφού αναλογία της επιφάνειας του αργύρου τριπλασιάστηκε.



Σχήμα 2α

Γραφική απεικόνιση της τάσης των δυο μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(2^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 10 Brass / 3 Ag).



(x100)



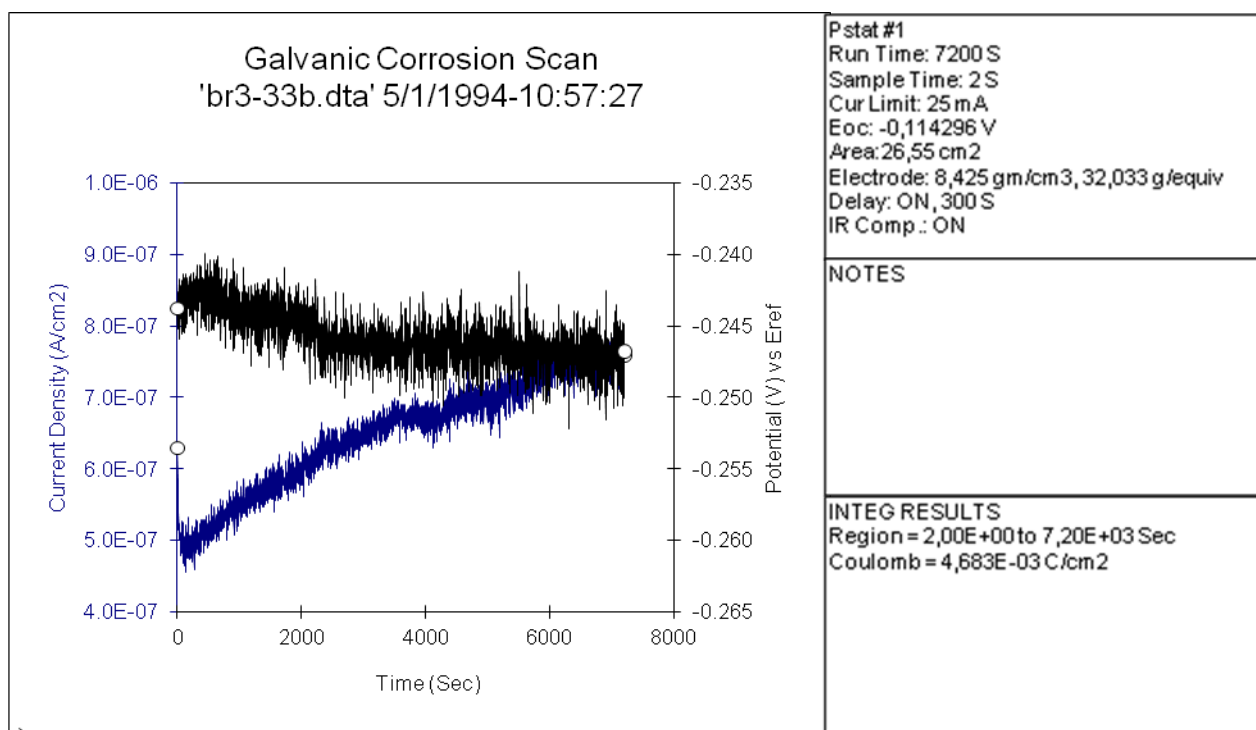
(x200)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού.

α/α	3
Λόγος Επιφάνειας	3,33 Brass / 1 Ag

Brass		Ag		Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (mV)	V _{max} (mV)
Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)					
5,90x2,25	13,275	2,00x2,00	4,00	4,683x10⁻³	4,556x10⁻⁷	7,921x10⁻⁷	-252,2	-239,9

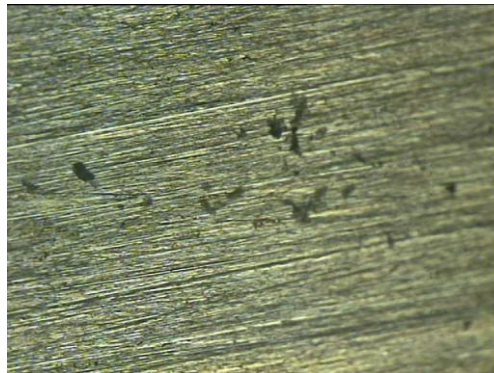
Αν και η αναλογία των επιφανειών είναι η ίδια στο Πείραμα 2 και στο Πείραμα 3 δεν υπάρχει σαφής επαναληψιμότητα. Η πυκνότητα φορτίου έχει μειωθεί σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα (Πείραμα 2: $7,717 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$ ενώ Πείραμα 3: $4,683 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$). Το γεγονός αυτό είναι φυσικό καθώς η συμπεριφορά των επιφανειών των μετάλλων δεν είναι πάντα η ίδια.



Σχήμα 2β

Γραφική απεικόνιση της τάσης των δυο μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(3^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 10 Brass / 3 Ag).



(x100)



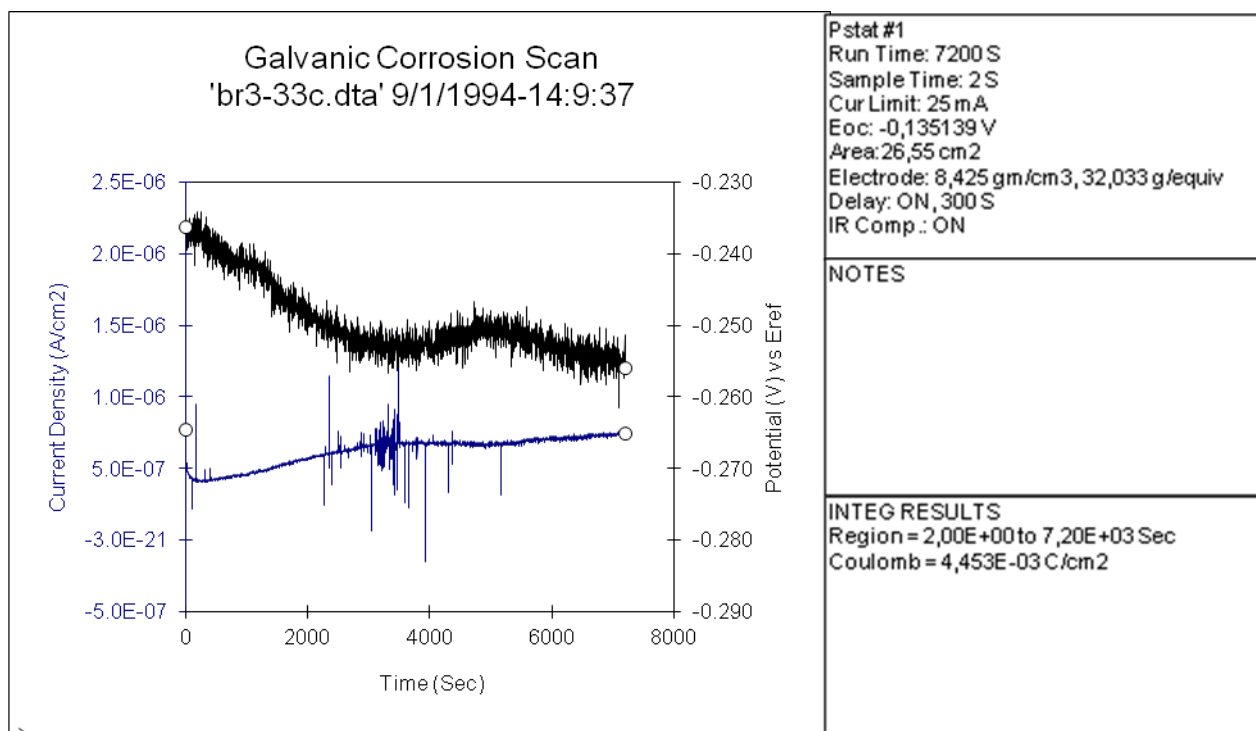
(x200)

Παρατηρούμε περιοχές τοπικής διάβρωσης του ορείχαλκου (διάβρωση με βελονισμούς).

α/α	4
Λόγος Επιφάνειας	3,33 Brass / 1 Ag

Brass		Ag		Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (mV)	V _{max} (mV)
Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)					
5,90x2,25	13,275	2,00x2,00	4,00	4,453x10⁻³	-1,536x10⁻⁷	1,431x10⁻⁶	-261,6	-234,1

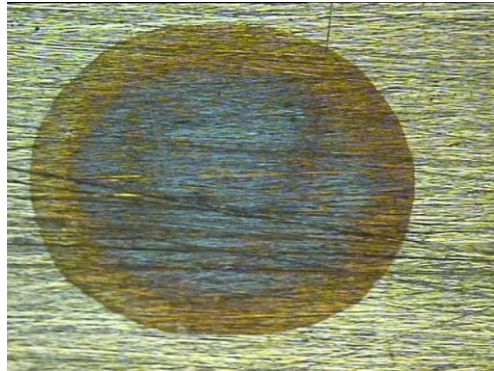
Αν και η αναλογία των επιφανειών είναι η ίδια στο Πείραμα 2 και στο Πείραμα 4 δεν υπάρχει σαφής επαναληψιμότητα. Η πυκνότητα φορτίου έχει μειωθεί σε σχέση με το δεύτερο πείραμα (Πείραμα 2: $7,717 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$ ενώ Πείραμα 4: $4,453 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$). Το γεγονός αυτό είναι φυσικό καθώς η συμπεριφορά των επιφανειών των μετάλλων δεν είναι πάντα η ίδια. Αντίθετα, σε σχέση με το τρίτο πείραμα η πυκνότητα φορτίου είναι σχεδόν ίδια (Πείραμα 3: $4,683 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$ ενώ Πείραμα 4: $4,453 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$).



Σχήμα 2γ

Γραφική απεικόνιση της τάσης των δυο μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(4^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 10 Brass / 3 Ag).



(x100)



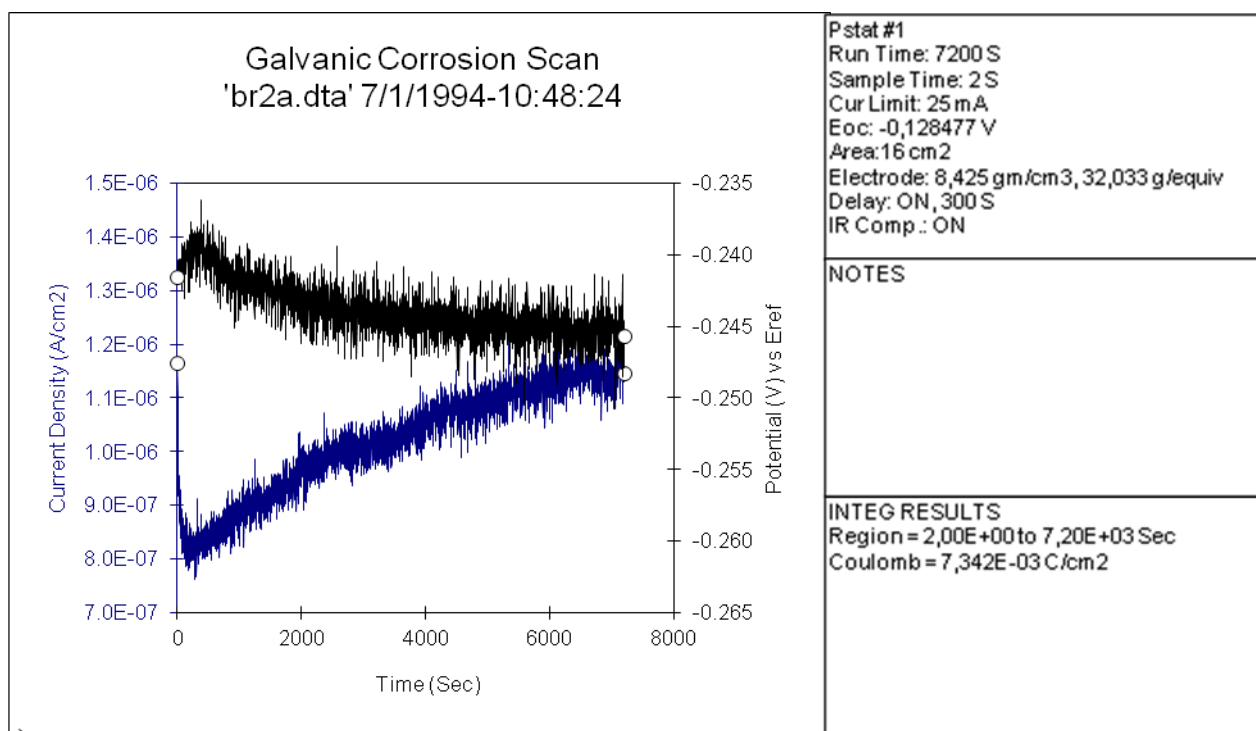
(x500)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού. Επίσης στην περιοχή όπου έμεινε ο γυμνός χαλκός η διάβρωση προχώρησε σχηματίζοντας $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (είναι η περιοχή με γκρι-βιολετί χρώμα).

α/α	5
Λόγος Επιφάνειας	2 Brass / 1 Ag

Brass		Ag		Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (mV)	V _{max} (mV)
Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)					
5,80x1,38	8,00	2,00x2,00	4,00	7,342x10⁻³	7,605x10⁻⁷	1,229x10⁻⁶	-250,8	-236,2

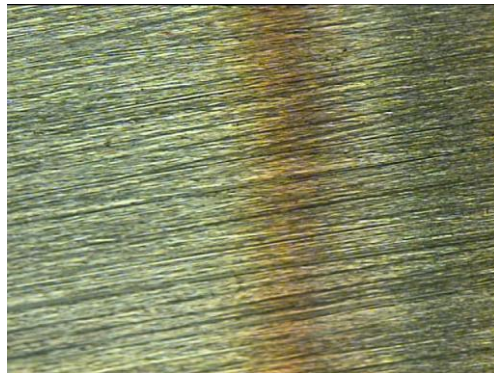
Η πυκνότητα φορτίου έχει αυξηθεί σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα (Πείραμα 3: $4,683 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$ και Πείραμα 4: $4,453 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$ ενώ Πείραμα 5: $7,342 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$). Αναμενόμενο αφού αναλογία της επιφάνειας του αργύρου αυξήθηκε.



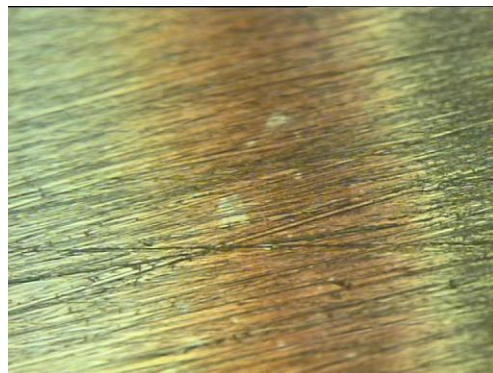
Σχήμα 3α

Γραφική απεικόνιση της τάσης των δυο μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(5^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 2 Brass / 1 Ag).



(x100)



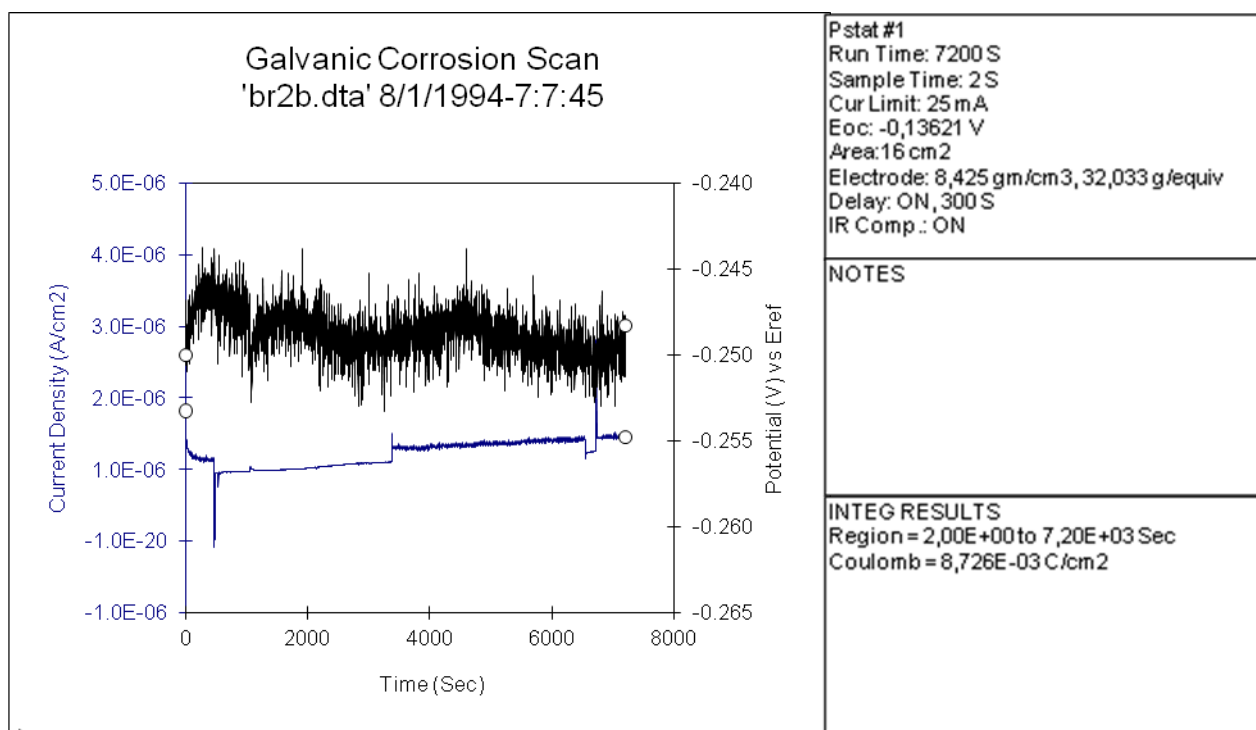
(x200)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού.

α/α	6
Λόγος Επιφάνειας	2 Brass / 1 Ag

Brass		Ag		Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (mV)	V _{max} (mV)
Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)					
5,80x1,38	8,00	2,00x2,00	4,00	8,726x10⁻³	-8,328x10⁻⁸	2,822x10⁻⁶	-253,3	-243,7

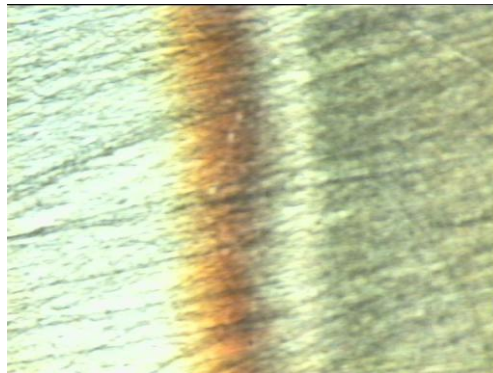
Αν και η αναλογία των επιφανειών είναι η ίδια στο Πείραμα 5 και στο Πείραμα 6 υπάρχει μια μικρή απόκλιση. Η πυκνότητα φορτίου έχει αυξηθεί λίγο σε σχέση με το πέμπτο πείραμα (Πείραμα 5: $7,342 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$ ενώ Πείραμα 6: $8,726 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$). Το γεγονός αυτό είναι φυσικό καθώς η συμπεριφορά των επιφανειών των μετάλλων δεν είναι πάντα η ίδια.



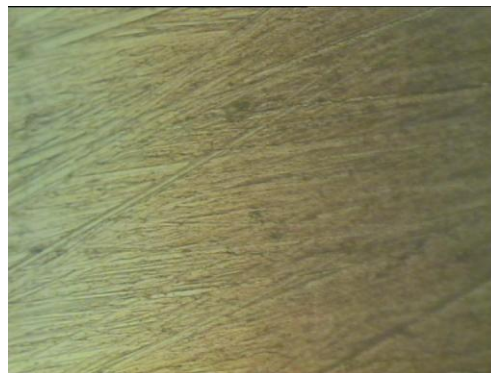
Σχήμα 3β

Γραφική απεικόνιση της τάσης των δυο μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(6^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 2 Brass / 1 Ag).



(x100)



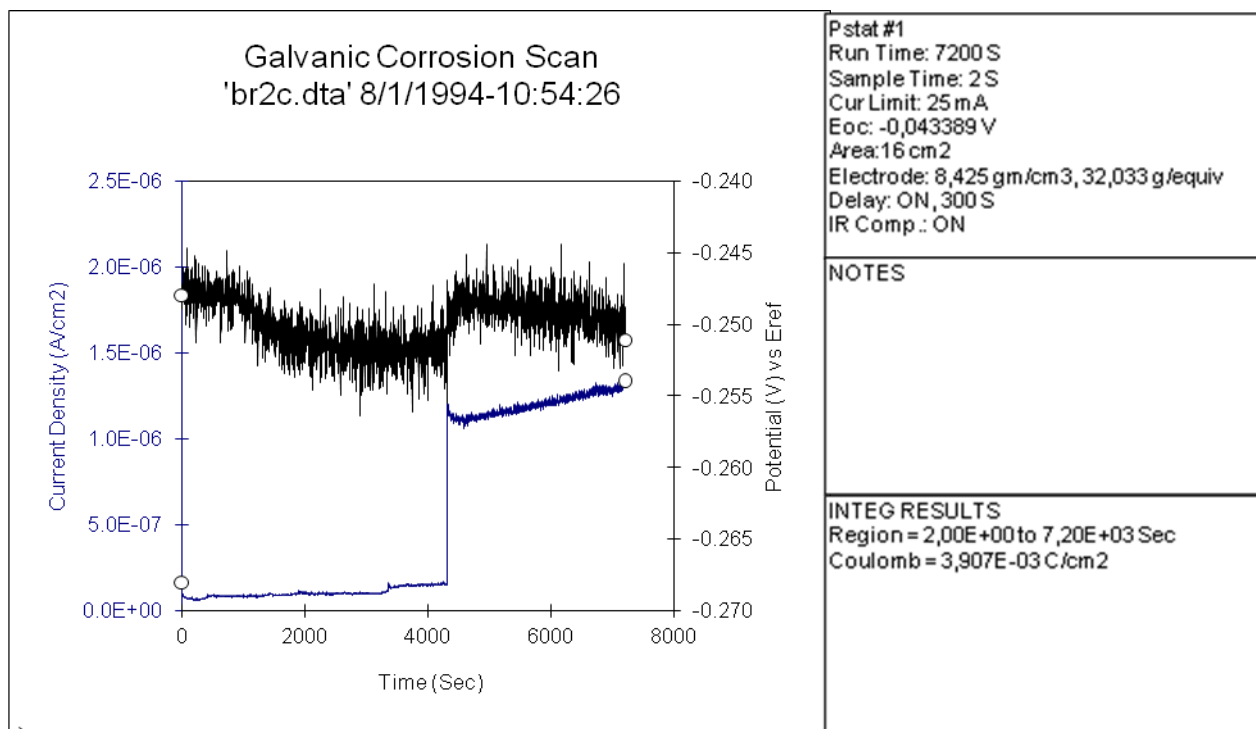
(x500)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού.

α/α	7
Λόγος Επιφάνειας	2 Brass / 1 Ag

Brass		Ag		Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (mV)	V _{max} (mV)
Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)					
5,80x1,38	8,00	2,00x2,00	4,00	3,907x10⁻³	5,875x10⁻⁸	1,359x10⁻⁶	-256,4	-244,4

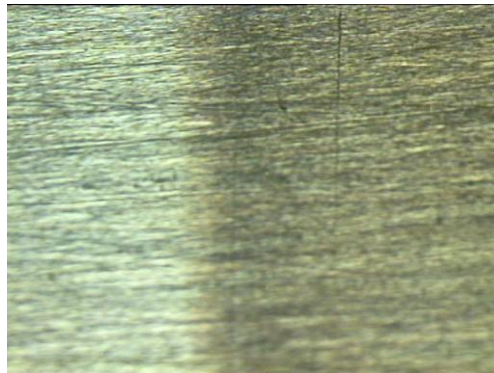
Αν και η αναλογία των επιφανειών είναι η ίδια στο Πείραμα 5, στο Πείραμα 6 και στο Πείραμα 7, εδώ υπάρχει μια σημαντική απόκλιση. Η πυκνότητα φορτίου έχει σχεδόν υποδιπλασιαστεί σε σχέση με το πέμπτο και έκτο πείραμα (Πείραμα 5: $7,342 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$, Πείραμα 6: $8,726 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$ ενώ Πείραμα 7: $3,907 \times 10^{-3} \text{ Cb/cm}^2$). Αυτό οφείλεται στο γεγονός (όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3γ) ότι από την αρχή της εκτέλεσης του πειράματος και για περίπου 4400 sec, η πυκνότητα ρεύματος είναι πολύ μικρή, πιθανότατα λόγω μη καλής επαφής, κάτι που μείωσε και την πυκνότητα φορτίου.



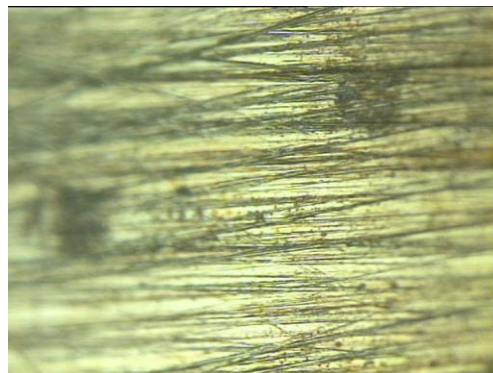
Σχήμα 3γ

Γραφική απεικόνιση της τάσης των δυο μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(7^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 2 Brass / 1 Ag).



(x100)



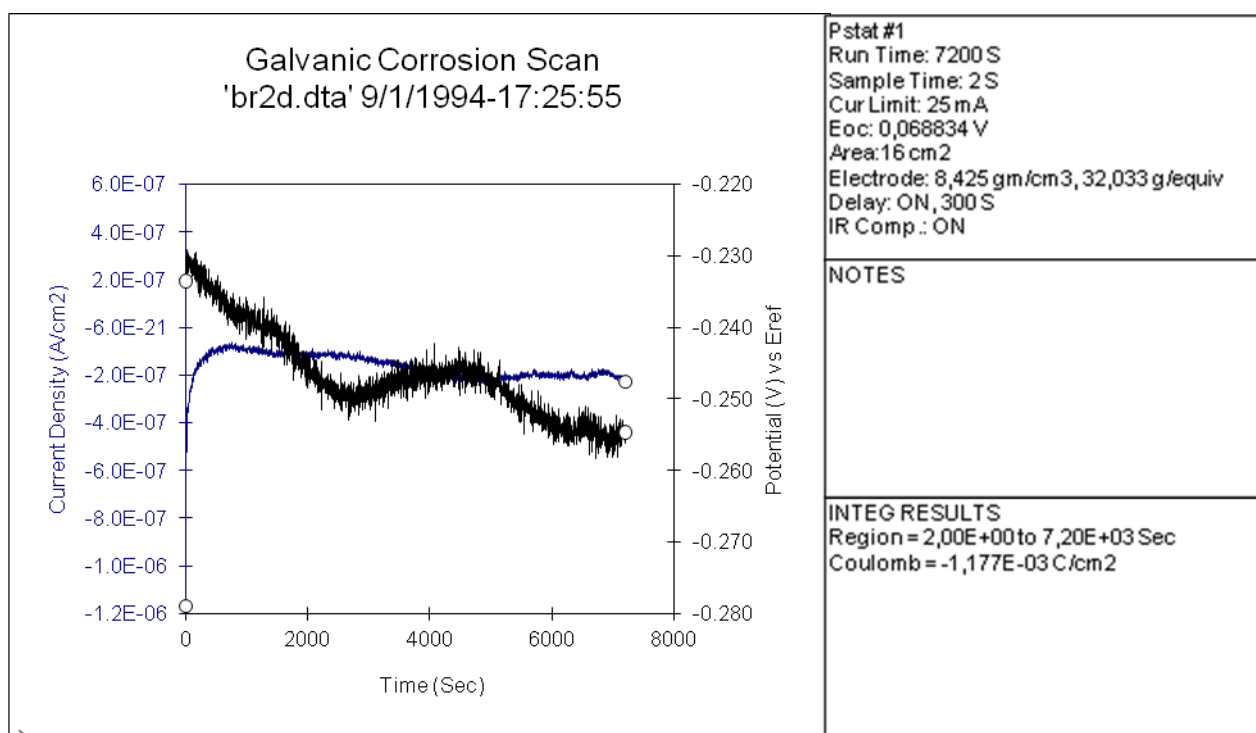
(x200)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού (1^η φωτογραφία). Επίσης παρατηρούμε στην δεύτερη φωτογραφία περιοχές τοπικής διάβρωσης του ορείχαλκου (διάβρωση με βελονισμούς).

α/α	8
Λόγος Επιφάνειας	2 Brass / 1 Ag

Brass		Ag		Ποκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (mV)	V _{max} (mV)
Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνει α Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)					
5,80x1,38	8,00	2,00x2,00	4,00	-1,177x10⁻³	-1,170x10⁻⁶	-6,222x10⁻⁸	-258,3	-229,1

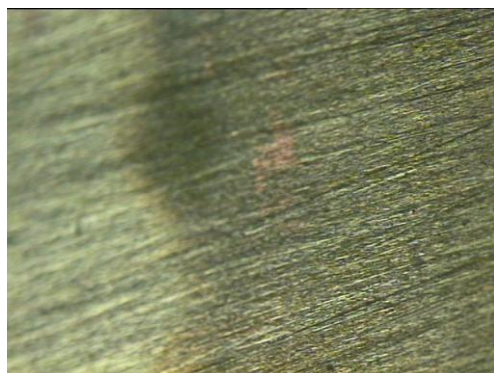
Σε αυτό το πείραμα παρατηρήθηκε αντιστροφή πολικότητας. Προφανώς υπήρχε κάποιο πρόβλημα στο κύκλωμα. Συμπεράσματα για την πυκνότητα φορτίου δεν μπορούν να ληφθούν.



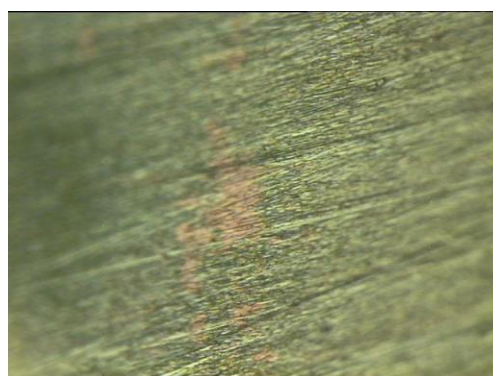
Σχήμα 3δ

Γραφική απεικόνιση της τάσης των δυο μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(8^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 2 Brass / 1 Ag).



(x100)



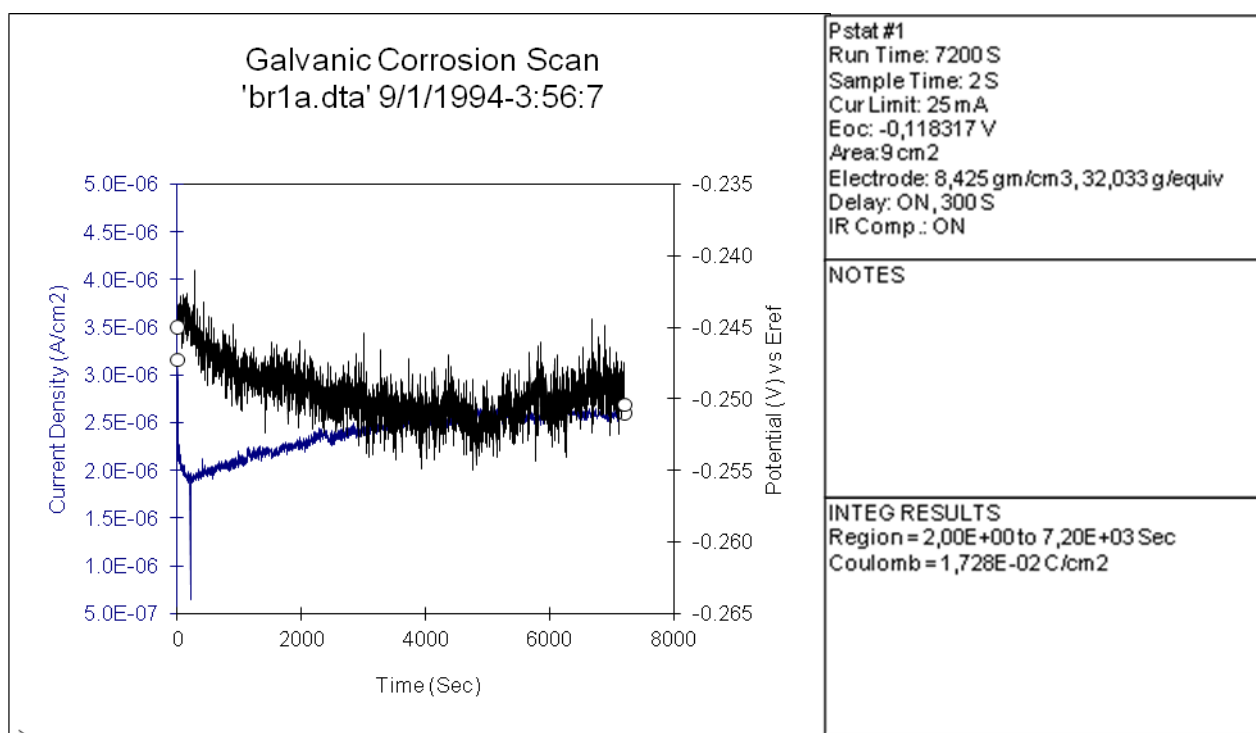
(x200)

Σε αυτό το πείραμα παρατηρήθηκε αντιστροφή πολικότητας, και η διάβρωση του δοκιμίου του ορείχαλκου εμφανίζεται μειωμένη σε σχέση με τα υπόλοιπα πειράματα, και συμβαίνει κυρίως στην τριεπιφάνεια μετάλλου-διαλύματος-ατμόσφαιρας. Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού.

α/α	9
Λόγος Επιφάνειας	1 Brass / 1 Ag

Brass		Ag		Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (mV)	V _{max} (mV)
Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)					
2,90x1,55	4,50	2,00x2,25	4,50	1,728x10⁻²	6,453x10⁻⁷	3,155x10⁻⁶	-255,0	-241,0

Στο ένατο και δέκατο πείραμα έχουμε την μεγαλύτερη αναλογία της επιφάνειας του αργύρου. Αναμενόμενο και η πυκνότητα φορτίου να έχει αυξηθεί σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα.



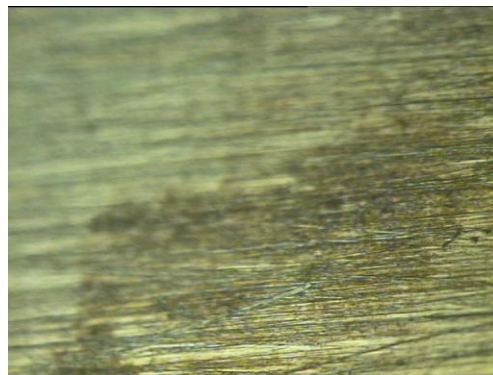
Σχήμα 4α

Γραφική απεικόνιση της τάσης των δυο μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(9^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 1 Brass / 1 Ag).



(x100)



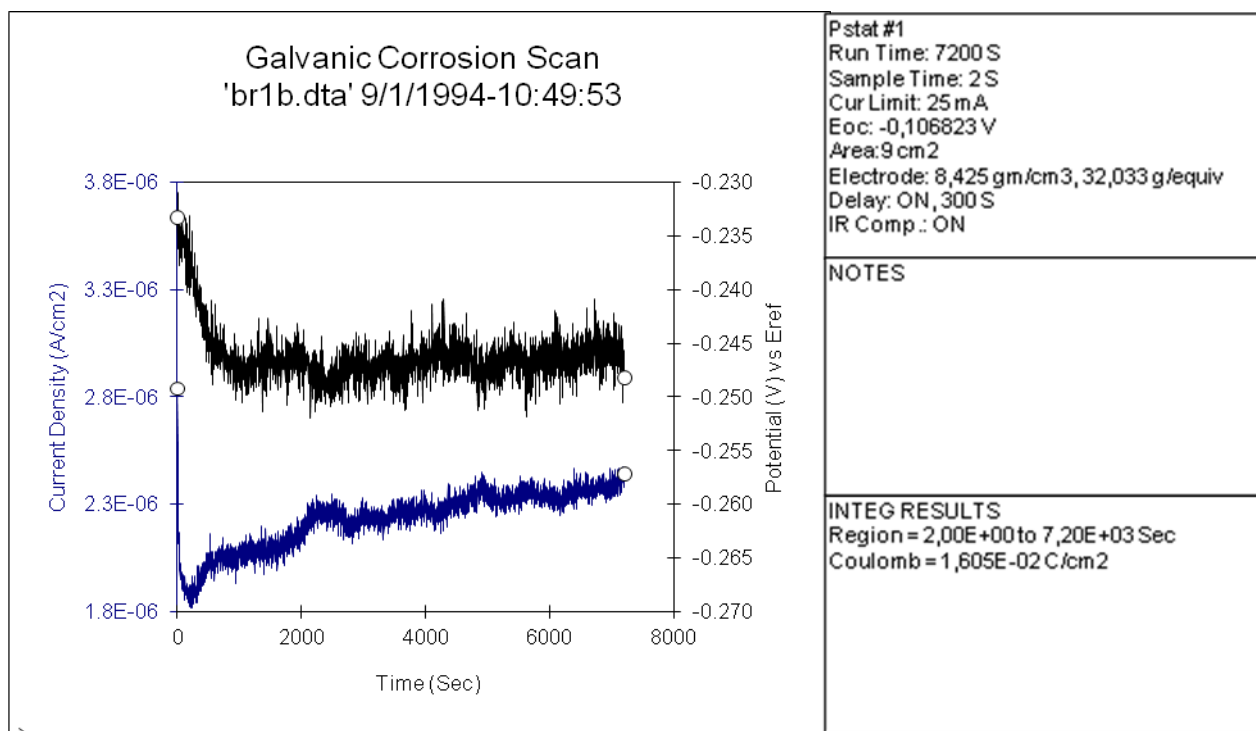
(x200)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού. Επίσης παρατηρούμε στην πρώτη φωτογραφία περιοχές τοπικής διάβρωσης του ορείχαλκου (διάβρωση με βελονισμούς).

α/α	10
Λόγος Επιφάνειας	1 Brass / 1 Ag

Brass		Ag		Ποκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (mV)	V _{max} (mV)
Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)					
2,90x1,55	4,50	2,00x2,25	4,50	1,605x10⁻²	1,816x10⁻⁶	2,839x10⁻⁶	-252,0	-230,9

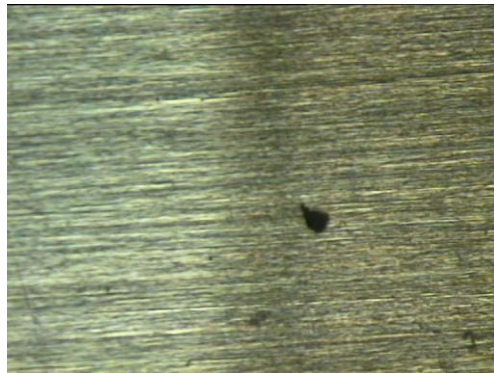
Σε σχέση με το ένατο πείραμα η πυκνότητα φορτίου έχει μια πολύ μικρή απόκλιση (Πείραμα 9: $1,728 \times 10^{-2} \text{ Cb/cm}^2$ ενώ Πείραμα 10: $1,605 \times 10^{-2} \text{ Cb/cm}^2$).



Σχήμα 4β

Γραφική απεικόνιση της τάσης των δυο μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(10^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 1 Brass / 1 Ag).



(x100)



(x200)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού. Επίσης παρατηρούμε περιοχές τοπικής διάβρωσης του ορείχαλκου (διάβρωση με βελονισμούς).

8.4. 2^η ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ : ΔΟΚΙΜΙΑ Ag-Brass-Zn

Στην δεύτερη σειρά μετρήσεων τα δοκίμια ψευδάργυρου και ορείχαλκου ενώθηκαν ηλεκτρικά με γέφυρα.

Αρχικά μετρήθηκε το βάρος του δοκιμίου του ψευδαργύρου ώστε να υπολογιστεί η απώλεια βάρους, άρα και υλικού του δοκιμίου όταν βγει από το λουτρό. Μετά την απομάκρυνση του από το λουτρό μετρήθηκε το βάρος του δοκιμίου πρώτα χωρίς την απομάκρυνση του ZnO που είχε δημιουργηθεί ως προϊόν διάβρωσης και έπειτα αφού είχε αφαιρεθεί το ZnO, για να προσδιορισθεί η ολική απώλεια βάρους και υλικού.

Πραγματοποιήθηκαν δέκα πειράματα με διαφορετικές αναλογίες επιφανειών των δοκιμίων αργύρου, ψευδάργυρου και ορείχαλκου, καθώς και με διαφορετικό χρόνο προπαραμονής των δοκιμίων στο λουτρό.

Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η διαβρωτική επίδραση του αργύρου στον ορείχαλκο και στον ψευδάργυρο όταν η αναλογία των επιφανειών τους ήταν :

- 2,83 Zn/3,33 Brass/1 Ag Πείραμα 11^ο , σχήμα 5
- 1,67 Zn/3,33 Brass/1 Ag Πείραμα 12^ο , σχήμα 6α
- 1,67 Zn/3,33 Brass/1 Ag Πείραμα 13^ο , σχήμα 6β
Με χρόνο προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό 24 h
- 1,67 Zn/3,33 Brass/1 Ag Πείραμα 14^ο , σχήμα 6γ
Με χρόνο προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό 48 h
- 1 Zn / 2 Brass / 1 Ag Πείραμα 15^ο , σχήμα 7α
- 1 Zn / 2 Brass / 1 Ag Πείραμα 16^ο , σχήμα 7β
Με χρόνο προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό 72 h
- 0,5 Zn / 1 Brass / 1 Ag Πείραμα 17^ο , σχήμα 8α
- 0,5 Zn / 1 Brass / 1 Ag Πείραμα 18^ο , σχήμα 8β
Με χρόνο προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό 24 h
- 5 Zn / 10 Brass / 1 Ag Πείραμα 19^ο , σχήμα 9α
- 5 Zn / 10 Brass / 1 Ag Πείραμα 20^ο , σχήμα 9β
Με χρόνο προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό 48 h

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της τάσης, του ρεύματος και του φορτίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 που ακολουθεί.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.

Zn (cm ²)	Brass (cm ²)	Ag (cm ²)	Λόγος επιφάν.	Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (V)	V _{max} (V)
9,375	13,275	4,00	2,83/3,33/1	2,358x10 ⁻¹	-1,201x10 ⁻⁴	9,409x10 ⁻⁵	-1,0024	-1,0011
6,638	13,275	4,00	1,66/3,33/1	8,463x10 ⁻¹	-1,222x10 ⁻²	1,287x10 ⁻²	-1,1300	-0,9652
6,638	13,275	4,00	1,66/3,33/1	3,348x10 ⁻¹	-6,365x10 ⁻⁶	3,080x10 ⁻⁴	-1,0409	-1,0292
6,638	13,275	4,00	1,66/3,33/1	3,605x10 ⁻¹	4,389x10 ⁻⁵	8,370x10 ⁻⁵	-1,0376	-1,0251
4,00	8,00	4,00	1/2/1	6,709x10 ⁻¹	8,036x10 ⁻⁵	1,228x10 ⁻⁴	-1,0260	-1,0023
4,00	8,00	4,00	1/2/1	6,714x10 ⁻¹	5,128x10 ⁻⁵	1,433x10 ⁻⁴	-1,0313	-1,0215
2,25	4,50	4,50	0,50/1/1	1,042	-1,250x10 ⁻⁴	2,778x10 ⁻⁴	-1,0273	-0,9965
2,25	4,50	4,50	0,50/1/1	1,300	-1,459x10 ⁻⁴	2,896x10 ⁻⁴	-1,0211	-1,0084
10,00	20,00	2,00	5/10/1	1,576x10 ⁻¹	-1,833x10 ⁻⁵	4,772x10 ⁻⁵	-1,0228	-1,0048
10,00	20,00	2,00	5/10/1	2,185x10 ⁻¹	2,671x10 ⁻⁵	4,618x10 ⁻⁵	-1,0257	-1,0167

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών της απώλειας βάρους β και του ρυθμού διάβρωσης CR του ορείχαλκου, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 που ακολουθεί.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.

a/a	Zn (cm ²)	Brass (cm ²)	Ag (cm ²)	Λόγος επιφάν.	Χρόνος προπ. (h)	Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	β (gr/cm ²)	CR (mm/year)
11	9,375	13,275	4,00	2,83/3,33/1	0	2,358x10 ⁻¹	3,9142x10 ⁻⁵	0,203492
12	6,638	13,275	4,00	1,67/3,33/1	0	8,463x10 ⁻¹	14,0483x10 ⁻⁵	0,730345
13	6,638	13,275	4,00	1,67/3,33/1	24	3,348x10 ⁻¹	5,5576x10 ⁻⁵	0,288929
14	6,638	13,275	4,00	1,67/3,33/1	48	3,605x10 ⁻¹	5,9842x10 ⁻⁵	0,311107
15	4,00	8,00	4,00	1/2/1	0	6,709x10 ⁻¹	11,1367x10 ⁻⁵	0,578976
16	4,00	8,00	4,00	1/2/1	72	6,714x10 ⁻¹	11,1450x10 ⁻⁵	0,579408
17	2,25	4,50	4,50	0,50/1/1	0	1,042	17,2969x10 ⁻⁵	0,899233
18	2,25	4,50	4,50	0,50/1/1	24	1,300	21,5796x10 ⁻⁵	1,121883
19	10,00	20,00	2,00	5/10/1	0	1,576x10 ⁻¹	2,6161x10 ⁻⁵	0,136006
20	10,00	20,00	2,00	5/10/1	48	2,185x10 ⁻¹	3,6270x10 ⁻⁵	0,188561

Αρχικά βλέπουμε ότι η πυκνότητα φορτίου έχει αυξηθεί σχεδόν 100 φορές περισσότερο σε σχέση με την πρώτη σειρά πειραμάτων (1-10). Αυτό συμβαίνει γιατί ο ψευδάργυρος είναι πολύ ανοδικός, οπότε και σημειώνεται αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και της πυκνότητας φορτίου.

Παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι σε αναλογία η επιφάνεια του αργύρου, τόσο αυξάνεται το φορτίο διάβρωσης και ο ρυθμός διάβρωσης του ορείχαλκου. Αυτό συμβαίνει γιατί αλλάζει ο λόγος ανόδου / κάθοδο : Ο άργυρος λειτουργεί ως κάθοδος και αυξάνοντας την επιφάνεια του διαβρώνεται περισσότερο η άνοδος, δηλαδή ο ορείχαλκος.

Επίσης παρατηρούμε ότι όσο μικρότερη είναι σε αναλογία η επιφάνεια του ψευδάργυρου, τόσο αυξάνεται το φορτίο διάβρωσης και ο ρυθμός διάβρωσης του ορείχαλκου. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την προστασία του ορείχαλκου με ταυτόχρονη σημαντική διάβρωση και απώλεια υλικού στα δοκίμια του ψευδαργύρου, όπως δείχνουν και οι μετρήσεις βάρους.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του βάρους του δοκιμίου του ψευδαργύρου παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 που ακολουθεί.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.

Zn (cm ²)	Brass (cm ²)	Ag (cm ²)	Λόγος επιφανειών	Χρόνος προπαραμονής (h)	Βάρος Zn πριν (gr)	Βάρος Zn μετά, με ZnO (gr)	Βάρος Zn * μετά, χωρίς ZnO (gr)	Απώλεια (gr)
6,638	13,275	4,00	1,66/3,33/1	48	5,0740	4,7867	4,6512	0,4228
4,00	8,00	4,00	1/2/1	72	5,0822	4,7482	4,7116	0,3706
2,25	4,50	4,50	0,50/1/1	24	2,7907	2,7079	2,6907	0,1000
10,00	20,00	2,00	5/10/1	48	5,4031	5,1880	5,1344	0,2687

* Το ZnO αφαιρέθηκε με εμβάπτιση του δοκιμίου του ψευδαργύρου σε πυκνό 25% υδατικό διάλυμα αμμωνίας (NH₄OH).

Στην συνέχεια παρατίθενται οι καμπύλες και φωτογραφίες των δοκιμίων του ορείχαλκου από μικροσκόπιο.

Σε ξεχωριστή ενότητα παρατίθενται και φωτογραφίες των δοκιμίων του ορείχαλκου και του ψευδαργύρου από φωτογραφική μηχανή.

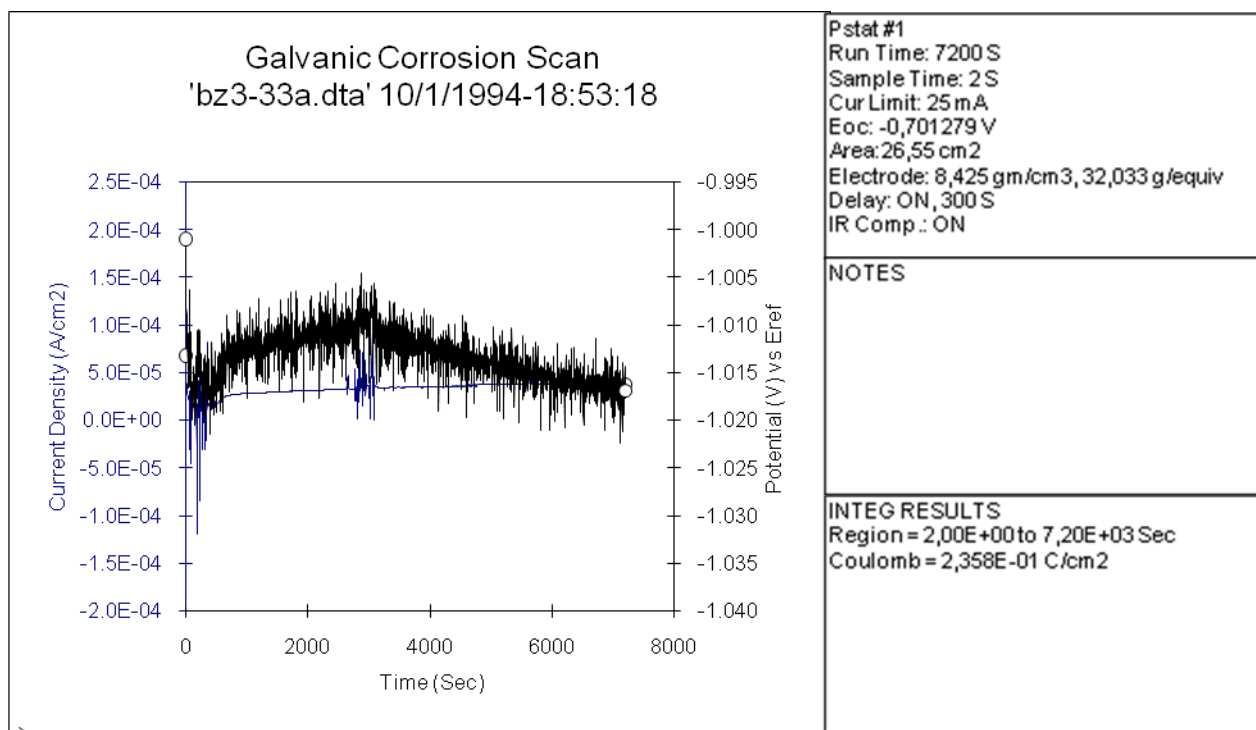
α/α	11
Λόγος Επιφάνειας	2,83 Zn / 3,33 Brass / 1 Ag

Χρόνος προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό	0 h
--	------------

Zn		Brass		Ag	
Διαστάσεις Zn (cm)	Επιφάνεια Zn (cm ²)	Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)
3,75x2,50	9,375	5,90x2,25	13,275	2,00x2,00	4,00

Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (V)	V _{max} (V)
2,358x10 ⁻¹	-1,201x10 ⁻⁴	9,409x10 ⁻⁵	-1,0224	-1,0011

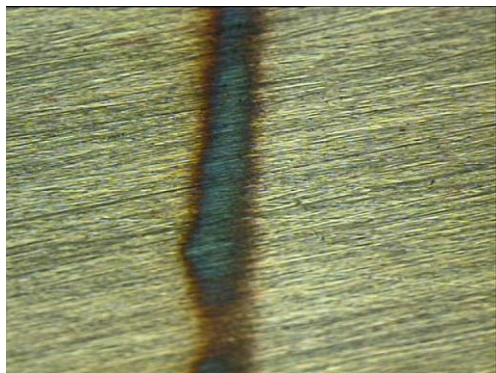
Βάρος δοκιμίου Zn πριν	(δεν μετρήθηκε)
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (με ZnO)	(δεν μετρήθηκε)
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (χωρίς ZnO)	(δεν μετρήθηκε)



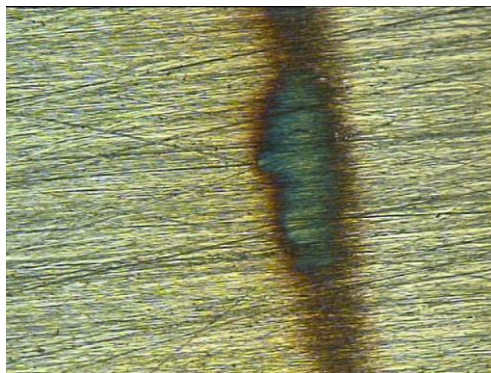
Σχήμα 5

Γραφική απεικόνιση της τάσης των μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

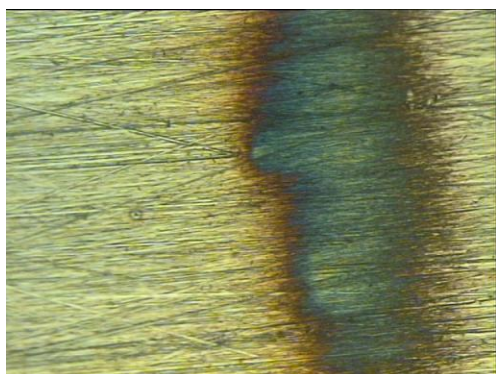
Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(11^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 2,83 Zn/3,33 Brass/1 Ag).



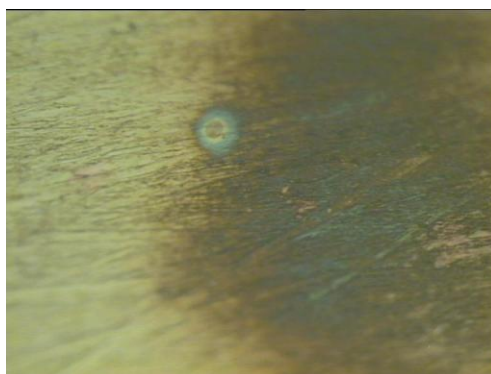
(x100)



(x100)



(x200)



(x500)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού. Επίσης στην περιοχή όπου έμεινε ο γυμνός χαλκός η διάβρωση προχώρησε σχηματίζοντας οξείδιο του χαλκού (II) CuO (είναι η περιοχή με μαύρο χρώμα).

α/α	12
Λόγος Επιφάνειας	1,67 Zn / 3,33 Brass / 1 Ag

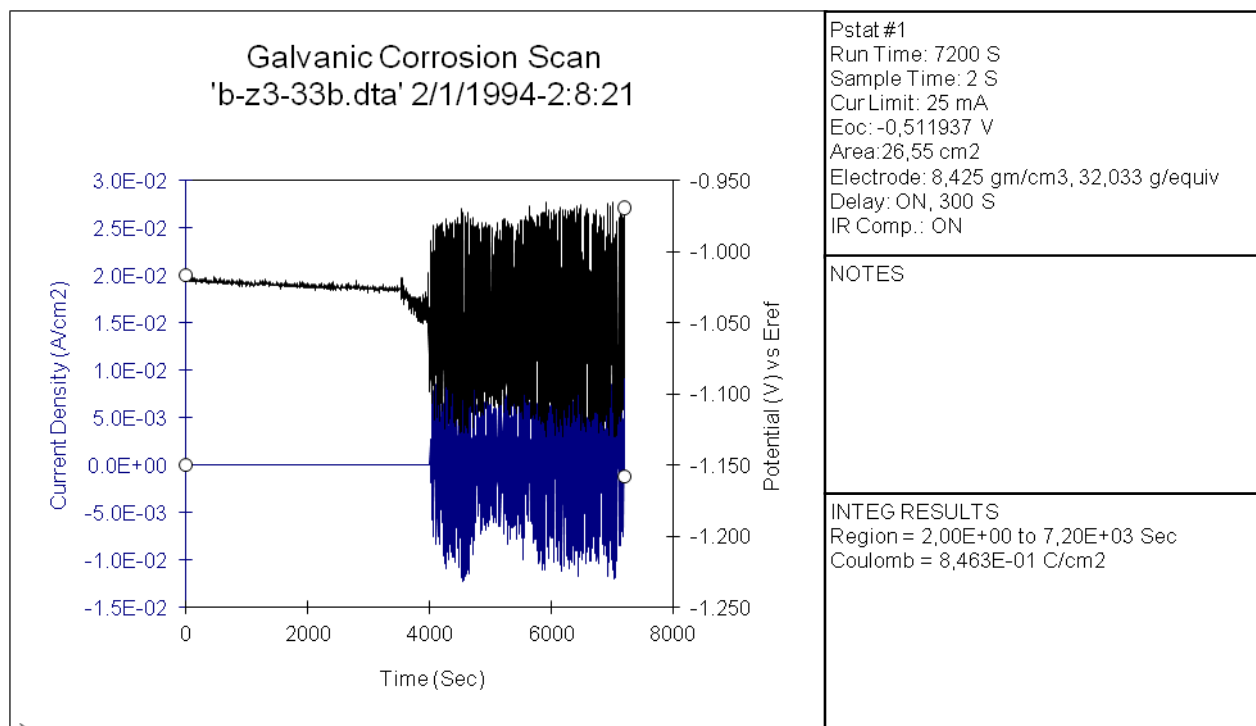
Χρόνος προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό	0 h
--	------------

Zn		Brass		Ag	
Διαστάσεις Zn (cm)	Επιφάνεια Zn (cm ²)	Διαστάσεις Brass(cm)	Διαστάσεις Brass (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)
3,75x1,77	6,638	5,90x2,25	3,75x1,77	6,638	5,90x2,25

Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (V)	V _{max} (V)
8,463x10 ⁻¹	-1,222x10 ⁻²	1,287x10 ⁻²	-1,1300	-0,9652

Βάρος δοκιμίου Zn πριν	5,0740 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (με ZnO)	(δεν μετρήθηκε-παρέμεινε στο λουτρό)
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (χωρίς ZnO)	(δεν μετρήθηκε-παρέμεινε στο λουτρό)

Παρατηρούμε σε σχέση με το Πείραμα 11, ότι ενώ μειώθηκε σε αναλογία η επιφάνεια του ψευδάργυρου, αυξήθηκε η πυκνότητα φορτίου. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 6α κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης του πειράματος και περίπου στα 4000 sec, η επαφή σταμάτησε να λειτουργεί, πιθανότατα από τα πολλά προϊόντα διάβρωσης.



Σχήμα 6α

Γραφική απεικόνιση της τάσης των μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

α/α	13
Λόγος Επιφάνειας	1,67 Zn / 3,33 Brass / 1 Ag

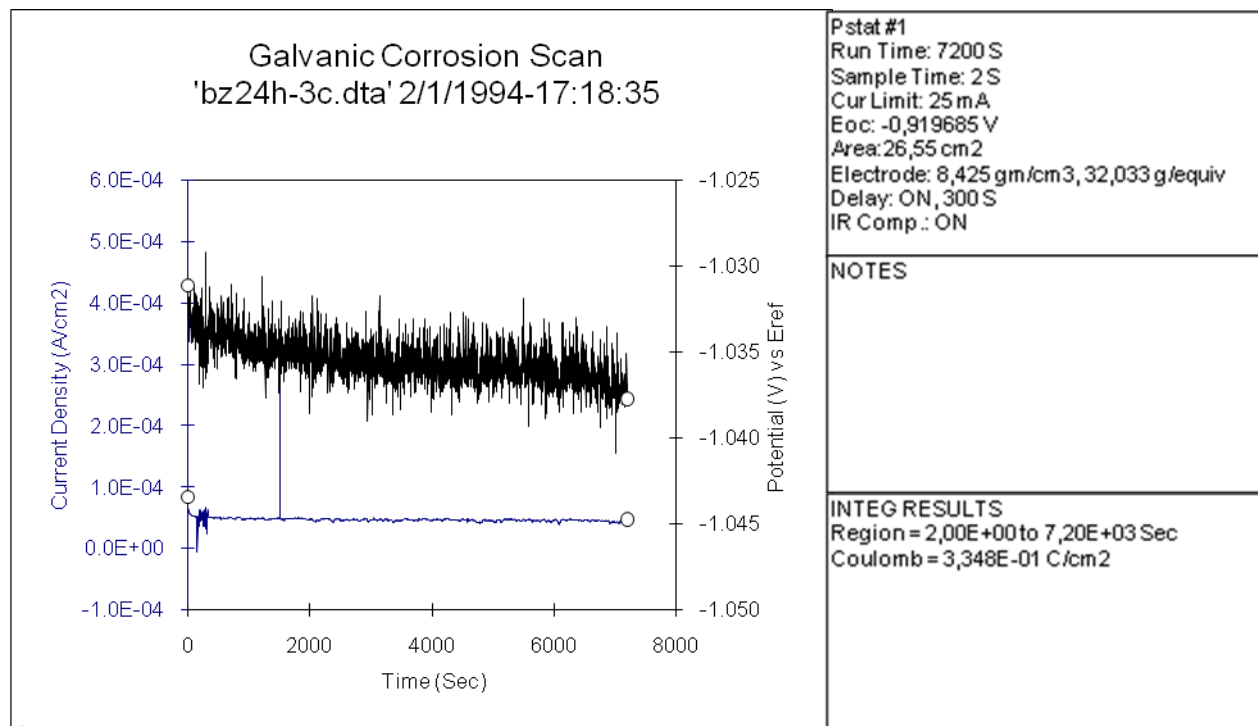
Χρόνος προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό	24 h
--	-------------

Zn		Brass		Ag	
Διαστάσεις Zn (cm)	Επιφάνεια Zn (cm ²)	Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)
3,75x1,77	6,638	5,90x2,25	13,275	2,00x2,00	4,00

Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (V)	V _{max} (V)
3,348x10 ⁻¹	-6,365x10 ⁻⁶	3,080x10 ⁻⁴	-1,0409	-1,0292

Βάρος δοκιμίου Zn πριν	5,0740 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (με ZnO)	(δεν μετρήθηκε-παρέμεινε στο λουτρό)
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (χωρίς ZnO)	(δεν μετρήθηκε-παρέμεινε στο λουτρό)

Αν και η αναλογία των επιφανειών είναι η ίδια στο Πείραμα 12 και στο Πείραμα 13 δεν υπάρχει σαφής επαναληψιμότητα. Η πυκνότητα φορτίου έχει μειωθεί σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα (Πείραμα 12: 8,463x10⁻¹ Cb/cm² ενώ Πείραμα 13: 3,348x10⁻¹ Cb/cm²). Το γεγονός αυτό είναι φυσικό καθώς η συμπεριφορά των επιφανειών των μετάλλων δεν είναι πάντα η ίδια.



Σχήμα 6β

Γραφική απεικόνιση της τάσης των μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

α/α	14
Λόγος Επιφάνειας	1,67 Zn / 3,33 Brass / 1 Ag

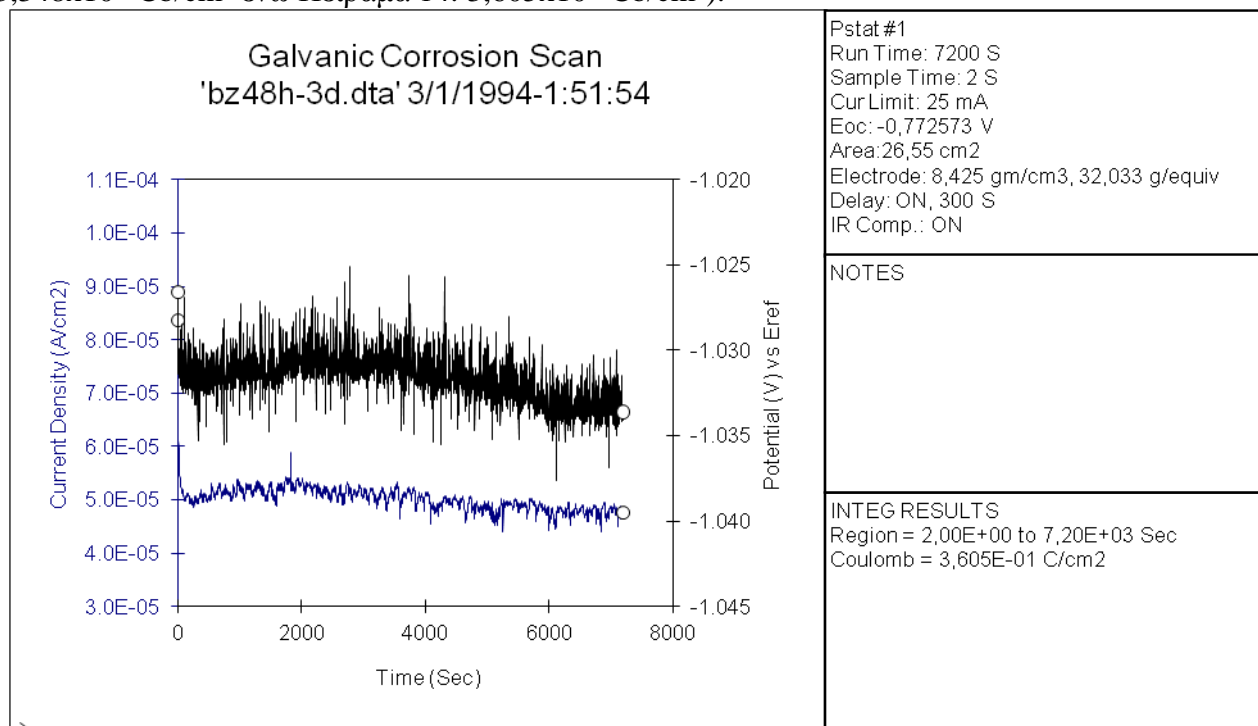
Χρόνος προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό	48 h
--	-------------

Zn		Brass		Ag	
Διαστάσεις Zn (cm)	Επιφάνεια Zn (cm ²)	Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)
3,75x1,77	6,638	5,90x2,25	13,275	2,00x2,00	4,00

Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (V)	V _{max} (V)
3,605x10 ⁻¹	4,389x10 ⁻⁵	8,370x10 ⁻⁵	-1,0376	-1,0251

Βάρος δοκιμίου Zn πριν	5,0740 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (με ZnO)	4,7867 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (χωρίς ZnO)	4,6512 gr

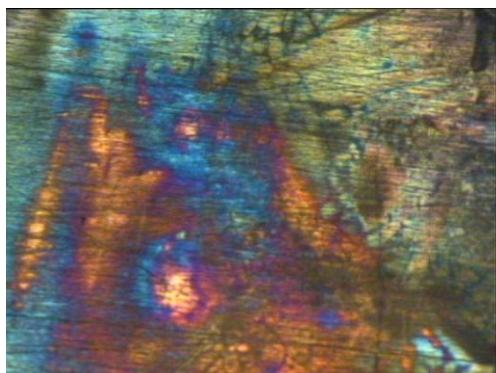
Αν και η αναλογία των επιφανειών είναι η ίδια στα Πειράματα 12 και 14 δεν υπάρχει σαφής επαναληψιμότητα. Η πυκνότητα φορτίου έχει μειωθεί σε σχέση με το δωδέκατο πείραμα (Πείραμα 12: 8,463x10⁻¹ Cb/cm² ενώ Πείραμα 14: 3,605x10⁻¹ Cb/cm²). Το γεγονός αυτό είναι φυσικό καθώς η συμπεριφορά των επιφανειών των μετάλλων δεν είναι πάντα η ίδια. Αντίθετα, σε σχέση με το δέκατοτρίτο πείραμα η πυκνότητα φορτίου είναι σχεδόν ίδια (Πείραμα 13: 3,348x10⁻¹ Cb/cm² ενώ Πείραμα 14: 3,605x10⁻¹ Cb/cm²).



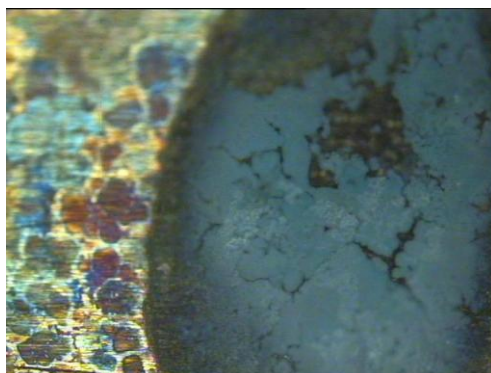
Σχήμα 6γ

Γραφική απεικόνιση της τάσης των μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(14^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 1,67 Zn/3,33 Brass/1 Ag).



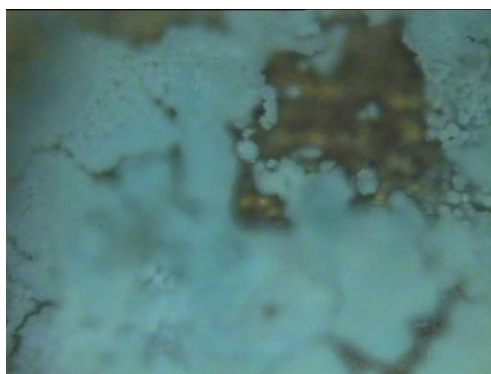
(x100)



(x100)



(x100)



(x200)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού. Επίσης στην περιοχή όπου έμεινε ο γυμνός χαλκός η διάβρωση προχώρησε σχηματίζοντας οξείδιο του χαλκού Cu_2O (είναι η περιοχή με κόκκινο χρώμα) και οξείδιο του χαλκού (II) CuO (είναι η περιοχή με μαύρο χρώμα), χλωρίδια του χαλκού : άνυδρο CuCl_2 (είναι η περιοχή με καφέ-κίτρινο χρώμα) και διένυδρο $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (είναι η περιοχή με μπλε-πράσινο χρώμα) και $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (είναι η περιοχή με γκρι-βιολετί χρώμα).

Ακόμα παρατηρούμε τα σχηματισμένα, οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO (λευκό χρώμα) και υδροξείδιο του ψευδαργύρου $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (λευκό χρώμα).

α/α	15
Λόγος Επιφάνειας	1 Zn / 2 Brass / 1 Ag

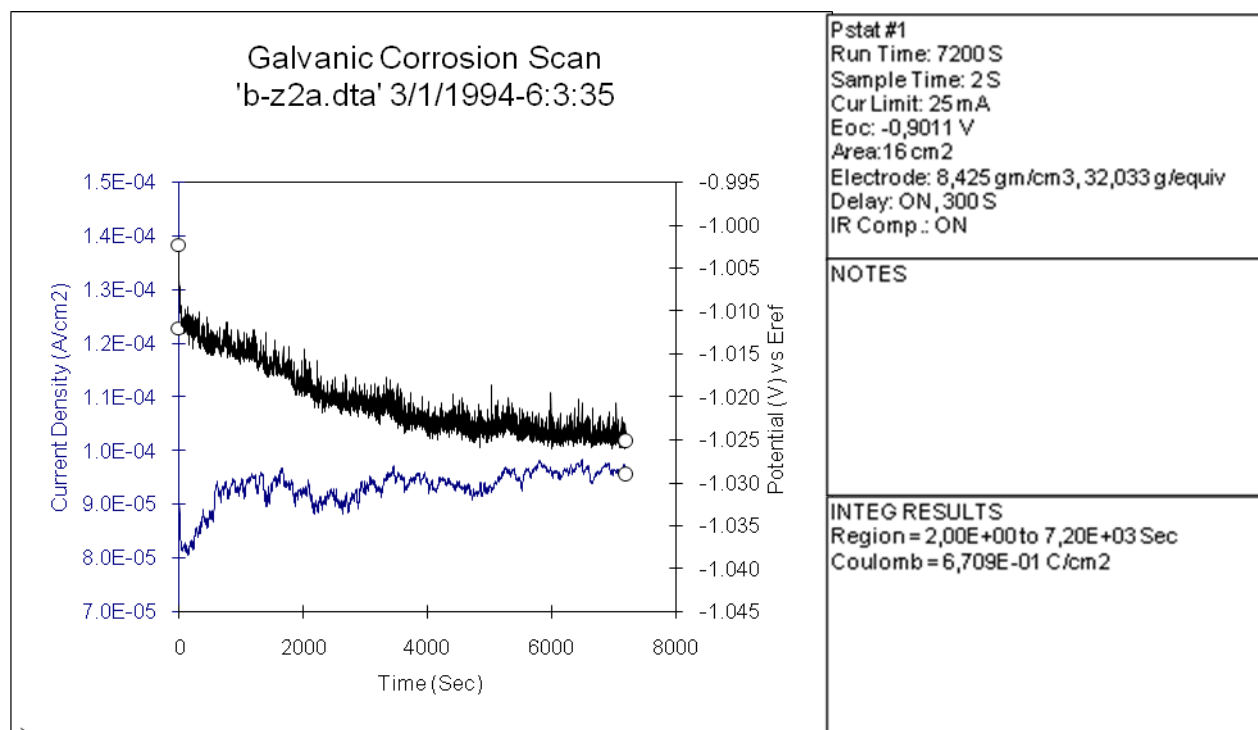
Χρόνος προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό	0 h
--	------------

Zn		Brass		Ag	
Διαστάσεις Zn (cm)	Επιφάνεια Zn (cm ²)	Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)
3,75x1,07	4,00	5,90x1,35	8,00	2,00x2,00	4,00

Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (V)	V _{max} (V)
6,709x10 ⁻¹	8,036x10 ⁻⁵	1,228x10 ⁻⁴	-1,0260	-1,0023

Βάρος δοκιμίου Zn πριν	5,0822 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (με ZnO)	(δεν μετρήθηκε-παρέμεινε στο λουτρό)
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (χωρίς ZnO)	(δεν μετρήθηκε-παρέμεινε στο λουτρό)

Στα πειράματα 15 και 16 έχουμε αύξηση της αναλογίας της επιφάνειας του αργύρου. Αναμενόμενο και η πυκνότητα φορτίου να έχει αυξηθεί σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα.



Σχήμα 7α

Γραφική απεικόνιση της τάσης των μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

α/α	16
Λόγος Επιφάνειας	1 Zn / 2 Brass / 1 Ag

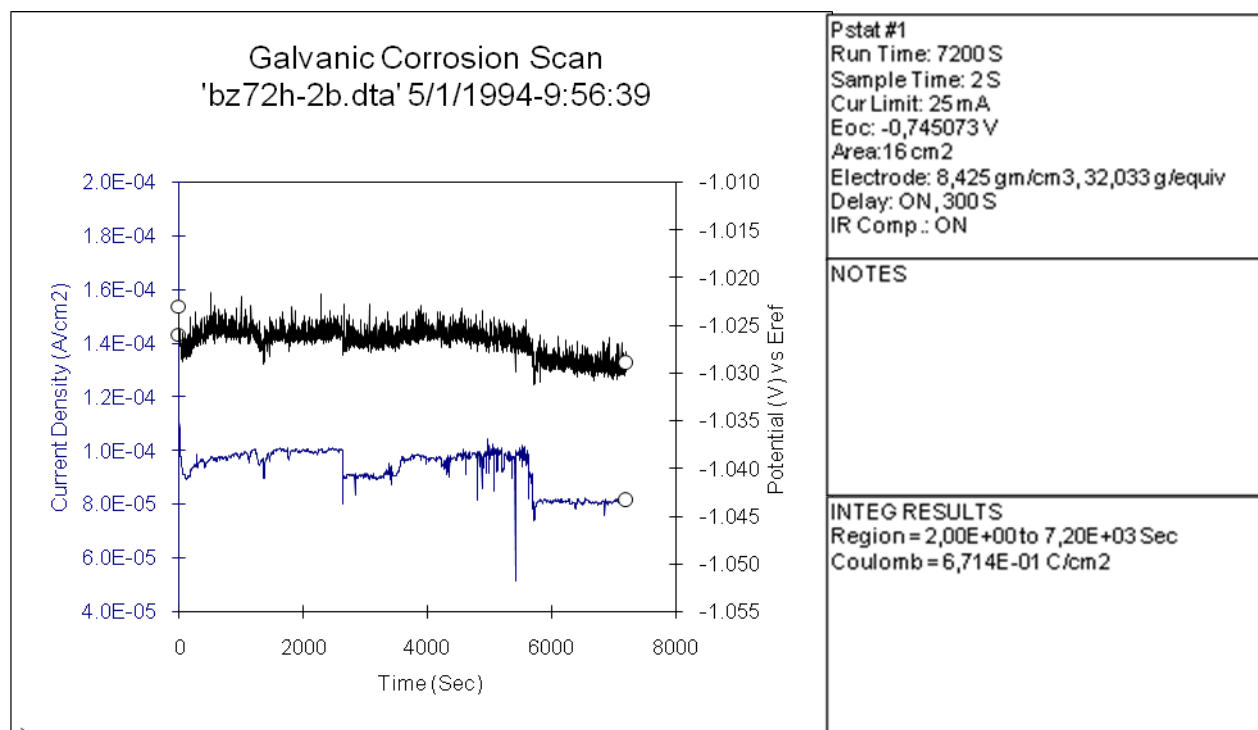
Χρόνος προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό	72 h
--	-------------

Zn		Brass		Ag	
Διαστάσεις Zn (cm)	Επιφάνεια Zn (cm ²)	Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)
3,75x1,07	4,00	5,90x1,35	8,00	2,00x2,00	4,00

Πυκνότητα φορτίου (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (V)	V _{max} (V)
6,714x10 ⁻¹	5,128x10 ⁻⁵	1,433x10 ⁻⁴	-1,0313	-1,0215

Βάρος δοκιμίου Zn πριν	5,0822 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (με ZnO)	4,7482 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (χωρίς ZnO)	4,7116 gr

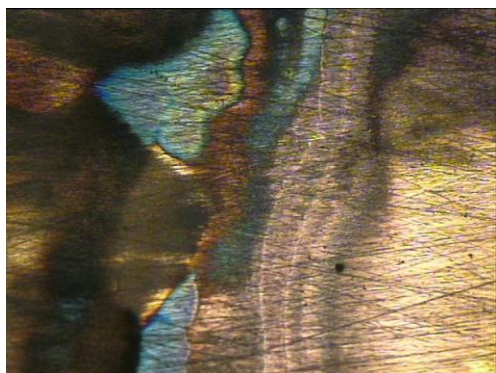
Η αναλογία των επιφανειών είναι η ίδια στα Πειράματα 15 και 16 και η πυκνότητα φορτίου είναι σχεδόν ίδια (Πείραμα 15: 6,709⁻¹ Cb/cm² ενώ Πείραμα 16: 6,714x10⁻¹ Cb/cm²).



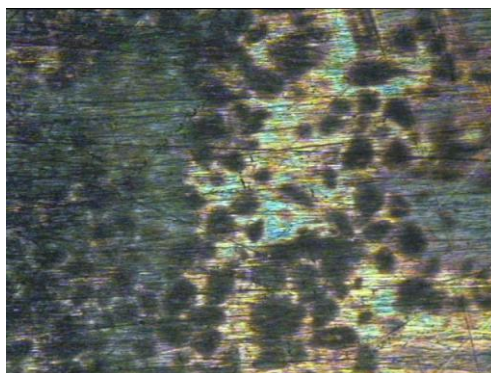
Σχήμα 7β

Γραφική απεικόνιση της τάσης των μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

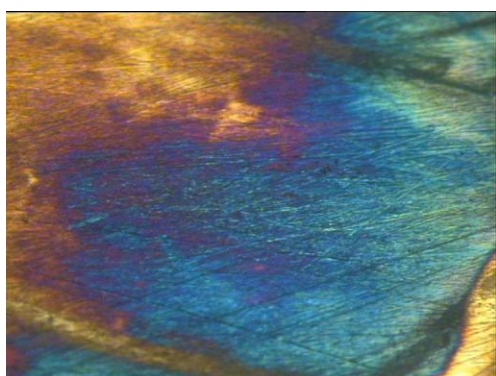
Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό.(16^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 1 Zn/ 2 Brass/ 1 Ag).



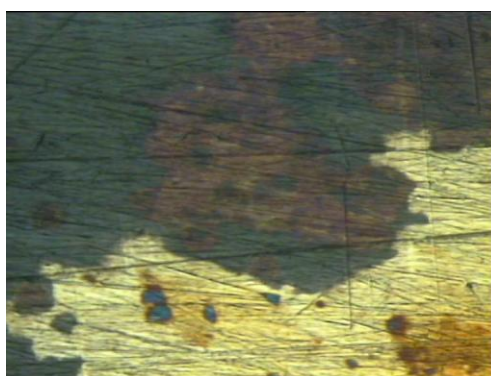
(x100)



(x100)



(x200)



(x200)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού. Επίσης στην περιοχή όπου έμεινε ο γυμνός χαλκός η διάβρωση προχώρησε σχηματίζοντας οξειδίο του χαλκού Cu_2O (είναι η περιοχή με κόκκινο χρώμα) και οξειδίο του χαλκού (II) CuO (είναι η περιοχή με μαύρο χρώμα), χλωρίδια του χαλκού : άνυδρο CuCl_2 (είναι η περιοχή με καφέ-κίτρινο χρώμα) και διένυδρο $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (είναι η περιοχή με μπλε-πράσινο χρώμα) και $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (είναι η περιοχή με γκρι-βιολετί χρώμα).

α/α	17
Λόγος Επιφάνειας	0,5 Zn / 1 Brass / 1 Ag

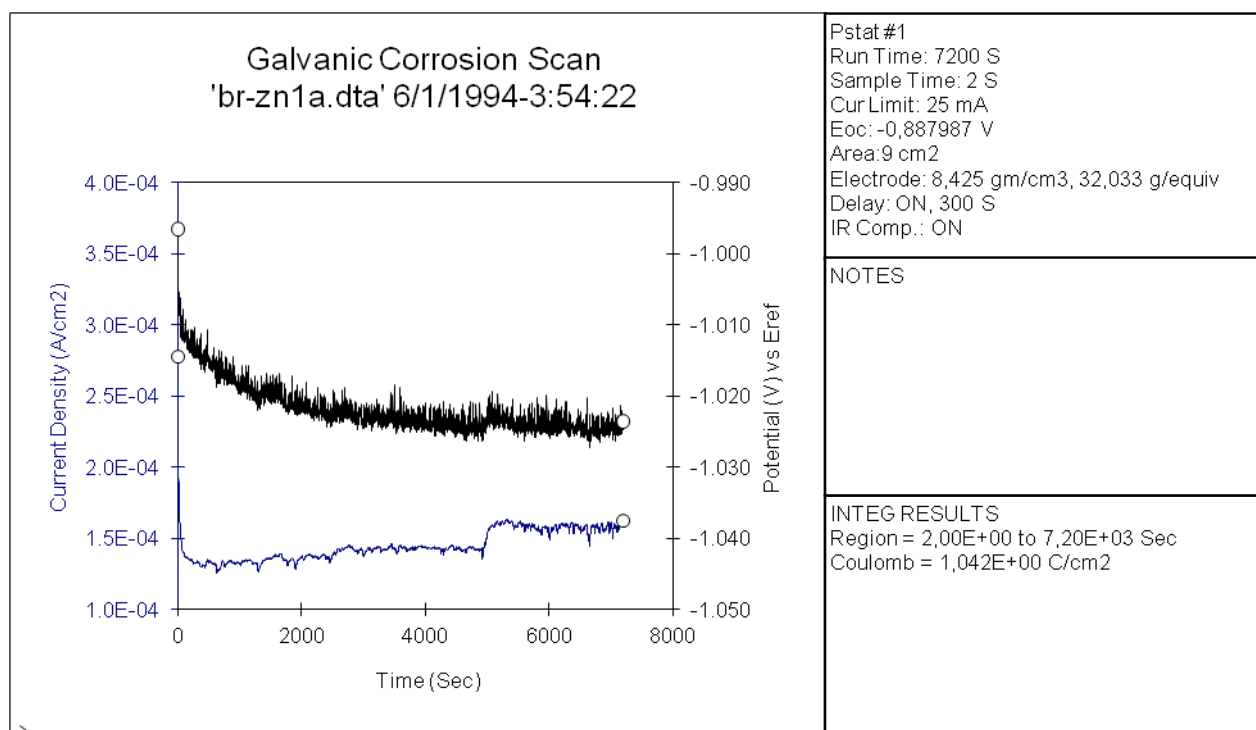
Χρόνος προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό	0 h
--	------------

Zn		Brass		Ag	
Διαστάσεις Zn (cm)	Επιφάνεια Zn (cm ²)	Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)
2,00x1,13	2,25	2,90x1,55	4,50	2,00x2,25	4,50

Πυκνότητα Ρεύματος (Cb/cm²)	I_{min} (A/cm²)	I_{max} (A/cm²)	V_{min} (V)	V_{max} (V)
1,042	-1,250x10 ⁻⁴	2,778x10 ⁻⁴	-1,0273	-0,9965

Βάρος δοκιμίου Zn πριν	2,7907 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (με ZnO)	(δεν μετρήθηκε-παρέμεινε στο λουτρό)
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (χωρίς ZnO)	(δεν μετρήθηκε-παρέμεινε στο λουτρό)

Στα πειράματα 17 και 18 έχουμε την μεγαλύτερη αναλογία της επιφάνειας του αργύρου. Αναμενόμενο και η πυκνότητα φορτίου να έχει αυξηθεί σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα.



Σχήμα 8α

Γραφική απεικόνιση της τάσης των μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

α/α	18
Λόγος Επιφάνειας	0,5 Zn / 1 Brass / 1 Ag

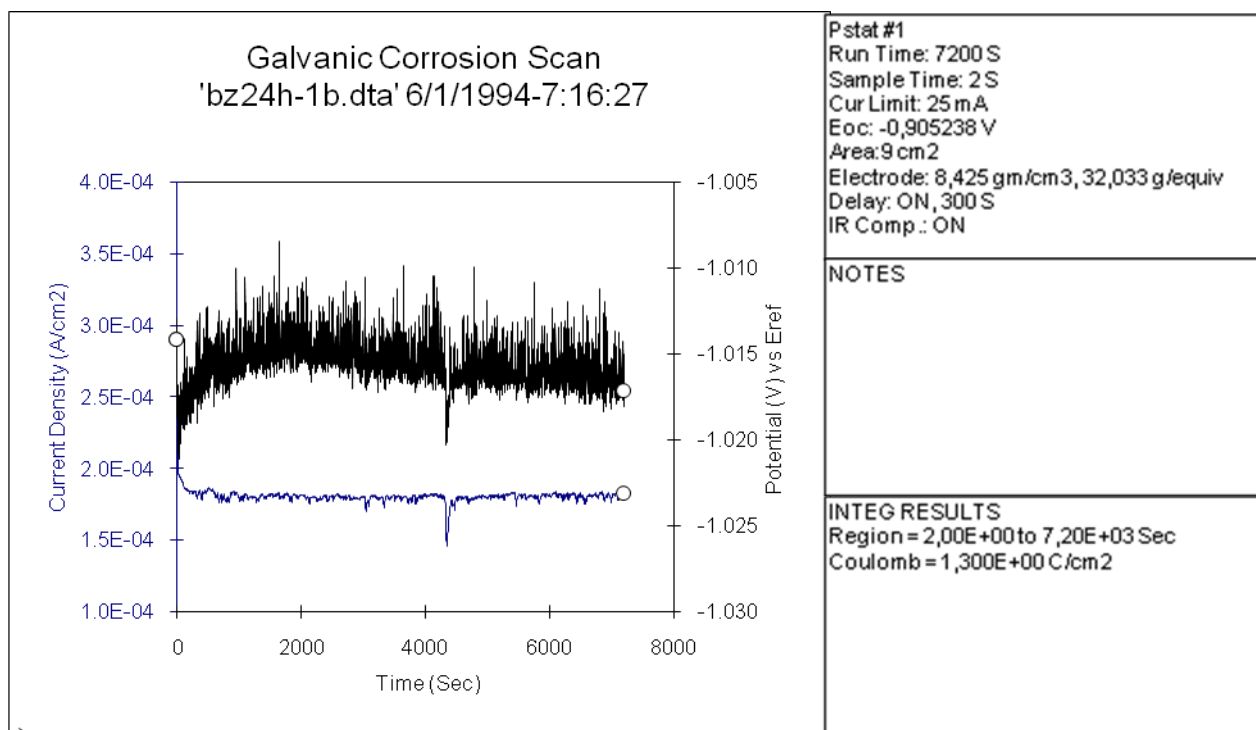
Χρόνος προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό	24 h
--	-------------

Zn		Brass		Ag	
Διαστάσεις Zn (cm)	Επιφάνεια Zn (cm ²)	Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)
2,00x1,13	2,25	2,90x1,55	4,50	2,00x2,25	4,50

Πυκνότητα Ρεύματος (Cb/cm ²)	I _{min} (A/cm ²)	I _{max} (A/cm ²)	V _{min} (V)	V _{max} (V)
1,300	-1,459x10 ⁻⁴	2,896x10 ⁻⁴	-1,0211	-1,0084

Βάρος δοκιμίου Zn πριν	2,7907 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (με ZnO)	2,7079 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (χωρίς ZnO)	2,6907 gr

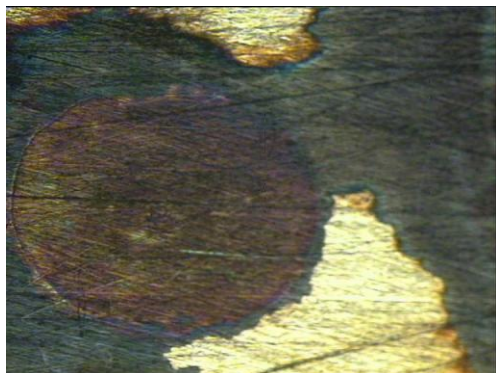
Σε σχέση με το Πείραμα 17 η πυκνότητα φορτίου έχει μια απόκλιση (Πείραμα 9: 1,042 Cb/cm² ενώ Πείραμα 18: 1,300 Cb/cm²). Το γεγονός αυτό είναι φυσικό καθώς η συμπεριφορά των επιφανειών των μετάλλων δεν είναι πάντα η ίδια.



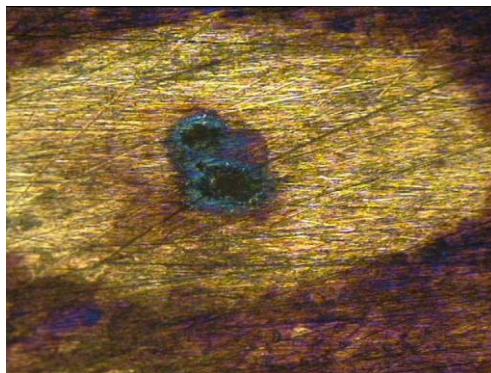
Σχήμα 8β

Γραφική απεικόνιση της τάσης των μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

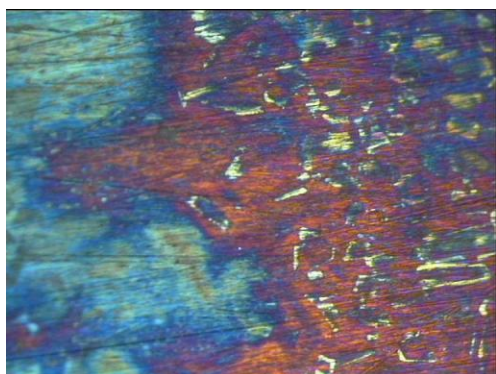
Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό. (18^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 0,50 Zn/ 1 Brass/ 1 Ag).



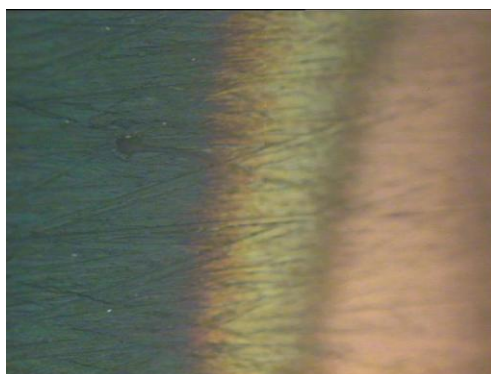
(x100)



(x100)



(x200)



(x500)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού. Επίσης στην περιοχή όπου έμεινε ο γυμνός χαλκός η διάβρωση προχώρησε σχηματίζοντας οξείδιο του χαλκού Cu_2O (είναι η περιοχή με κόκκινο χρώμα) και οξείδιο του χαλκού (II) CuO (είναι η περιοχή με μαύρο χρώμα), χλωρίδια του χαλκού : άνυδρο CuCl_2 (είναι η περιοχή με καφέ-κίτρινο χρώμα) και διένυδρο $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (είναι η περιοχή με μπλε-πράσινο χρώμα) και $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (είναι η περιοχή με γκρι-βιολετί χρώμα).

α/α	19
Λόγος Επιφάνειας	5 Zn / 10 Brass / 1 Ag

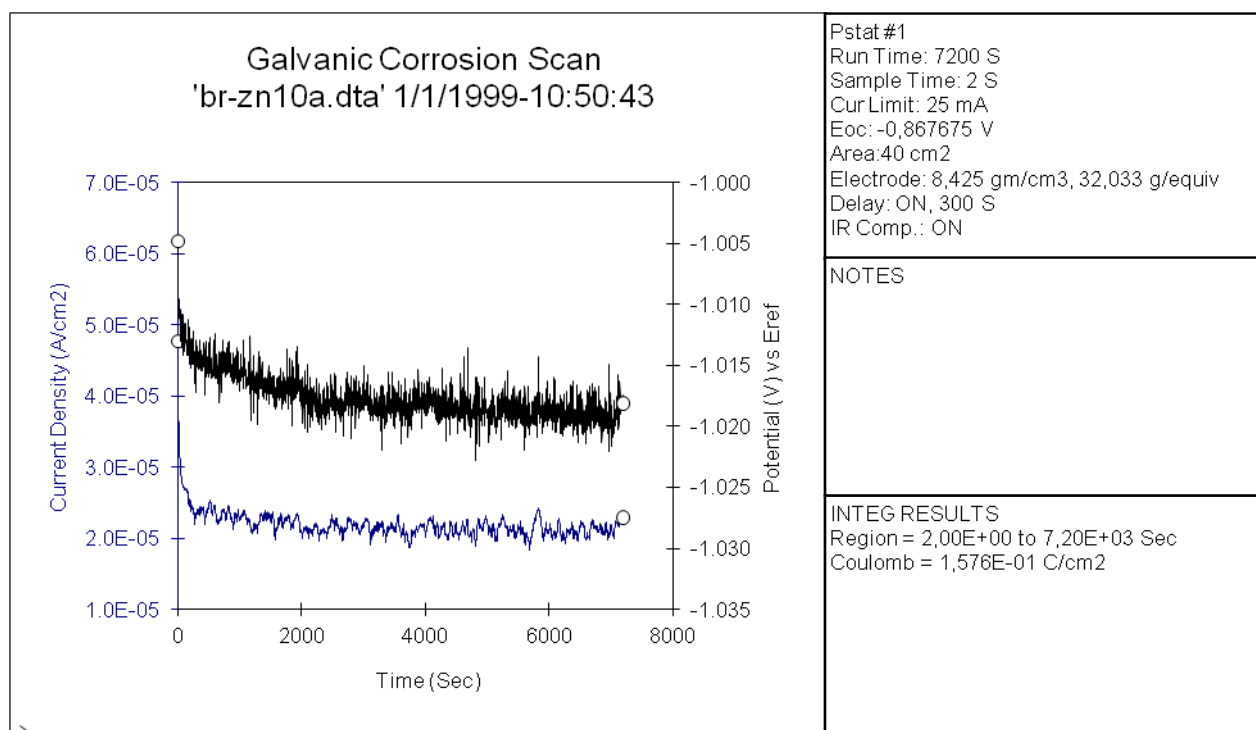
Χρόνος προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό	0 h
--	------------

Zn		Brass		Ag	
Διαστάσεις Zn (cm)	Επιφάνεια Zn (cm ²)	Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)
3,85x2,60	10,00	6,05x3,30	20,00	2,00x1,00	2,00

Ποκνότητα Ρεύματος (Cb/cm²)	I_{min} (A/cm²)	I_{max} (A/cm²)	V_{min} (V)	V_{max} (V)
1,576x10 ⁻¹	-1,833x10 ⁻⁵	4,772x10 ⁻⁵	-1,0228	-1,0048

Βάρος δοκιμίου Zn πριν	5,4031 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (με ZnO)	(δεν μετρήθηκε-παρέμεινε στο λουτρό)
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (χωρίς ZnO)	(δεν μετρήθηκε-παρέμεινε στο λουτρό)

Στα πειράματα 19 και 20 έχουμε την μικρότερη αναλογία της επιφάνειας του αργύρου. Αναμενόμενο και η πυκνότητα φορτίου να έχει τις μικρότερες τιμές σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα.



Σχήμα 9α

Γραφική απεικόνιση της τάσης των μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

α/α	20
Λόγος Επιφάνειας	5 Zn / 10 Brass / 1 Ag

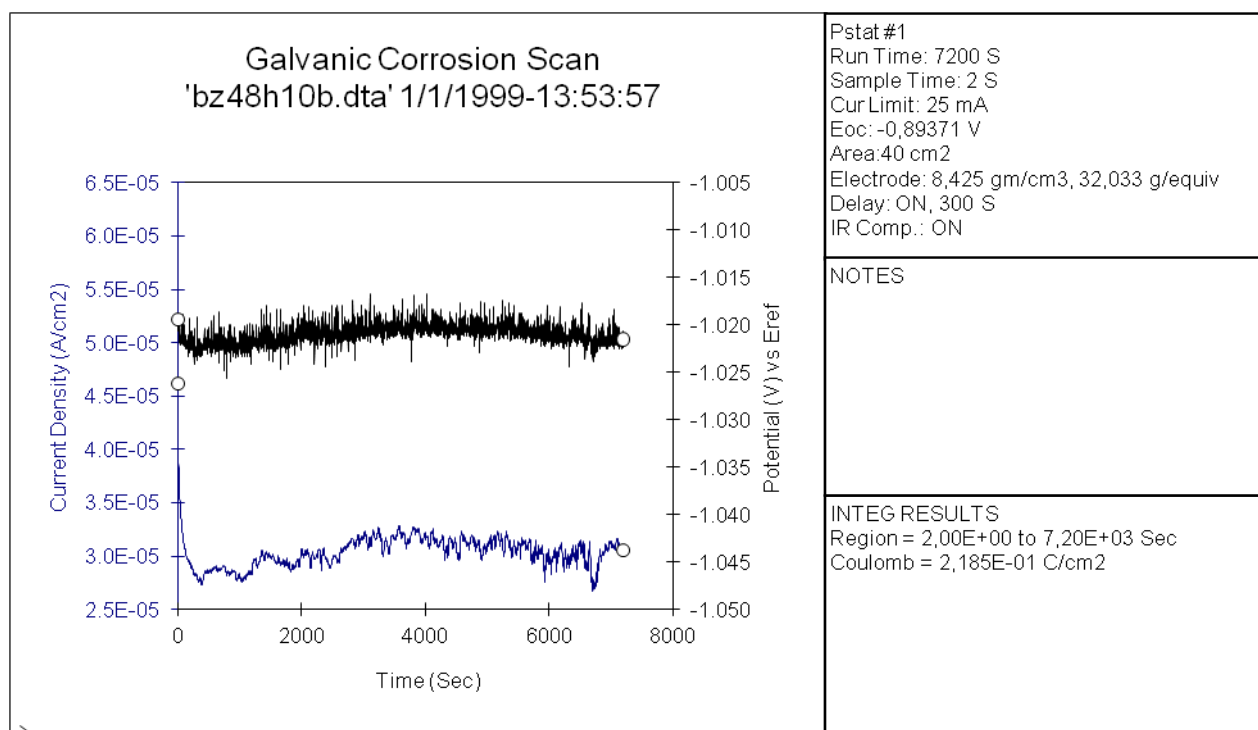
Χρόνος προ-παραμονής δοκιμίων στο λουτρό	48 h
--	-------------

Zn		Brass		Ag	
Διαστάσεις Zn (cm)	Επιφάνεια Zn (cm ²)	Διαστάσεις Brass(cm)	Επιφάνεια Brass (cm ²)	Διαστάσεις Ag (cm)	Επιφάνεια Ag (cm ²)
3,85x2,60	10,00	6,05x3,30	20,00	2,00x1,00	2,00

Ποκνότητα Ρεύματος (Cb/cm²)	I_{min} (A/cm²)	I_{max} (A/cm²)	V_{min} (V)	V_{max} (V)
2,185x10 ⁻¹	2,671x10 ⁻⁵	4,618x10 ⁻⁵	-1,0257	-1,0167

Βάρος δοκιμίου Zn πριν	5,4031 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (με ZnO)	5,1880 gr
Βάρος δοκιμίου Zn μετά (χωρίς ZnO)	5,1344 gr

Σε σχέση με το Πείραμα 19 η ποκνότητα φορτίου έχει μια απόκλιση (Πείραμα 19: 1,576x10⁻¹ Cb/cm² ενώ Πείραμα 18: 2,185x10⁻¹ Cb/cm²). Το γεγονός αυτό είναι φυσικό καθώς η συμπεριφορά των επιφανειών των μετάλλων δεν είναι πάντα η ίδια.

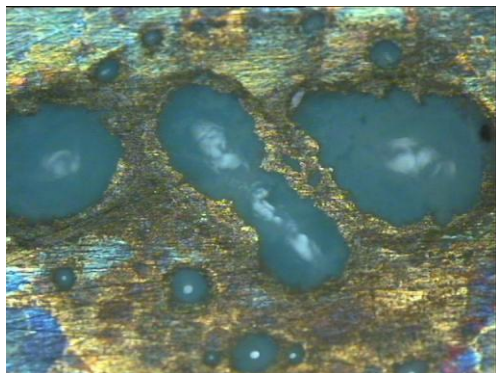


Σχήμα 9β

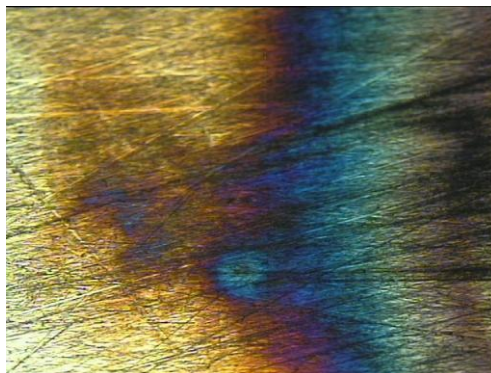
Γραφική απεικόνιση της τάσης των μετάλλων σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (πάνω καμπύλη) και του ρεύματος μεταξύ τους (κάτω καμπύλη)

και

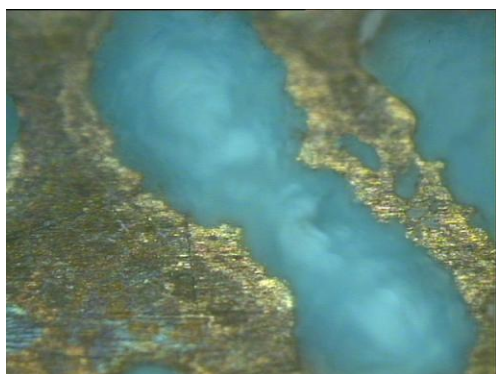
Φωτογραφίες από μικροσκόπιο του δοκιμίου του ορείχαλκου μετά την έξοδό του από το ηλεκτρολυτικό λουτρό. (20^ο πείραμα- Λόγος Επιφάνειας : 5 Zn/ 10 Brass/ 1 Ag).



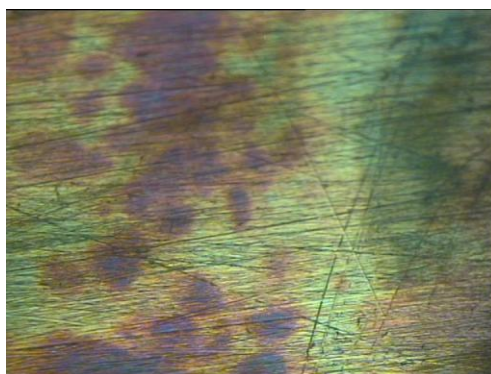
(x100)



(x100)



(x200)

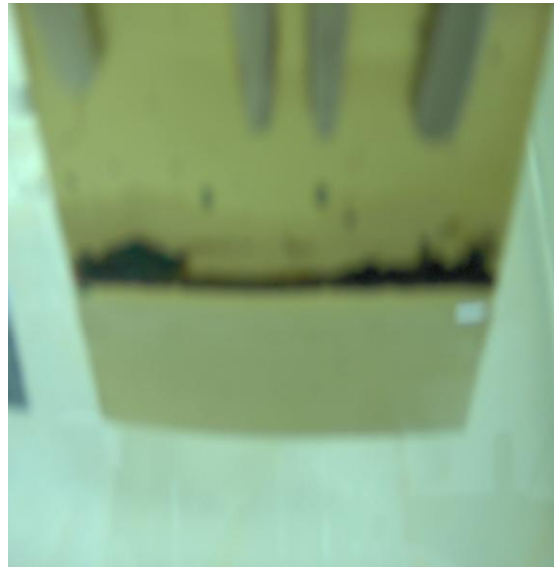


(x200)

Παρατηρούμε τις περιοχές αποψευδαργύρωσης του ορείχαλκου: είναι οι περιοχές με κοκκινωπό χρώμα λόγω της απομάκρυνσης μορίων ψευδαργύρου χάνεται το χρυσό χρώμα του ορείχαλκου και εμφανίζεται το κόκκινο του χαλκού. Επίσης στην περιοχή όπου έμεινε ο γυμνός χαλκός η διάβρωση προχώρησε σχηματίζοντας οξειδίο του χαλκού Cu_2O (είναι η περιοχή με κόκκινο χρώμα) και οξειδίο του χαλκού (II) CuO (είναι η περιοχή με μαύρο χρώμα), χλωρίδια του χαλκού : άνυδρο CuCl_2 (είναι η περιοχή με καφέ-κίτρινο χρώμα) και διένυδρο $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (είναι η περιοχή με μπλε-πράσινο χρώμα) και $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (είναι η περιοχή με γκρι-βιολετί χρώμα).

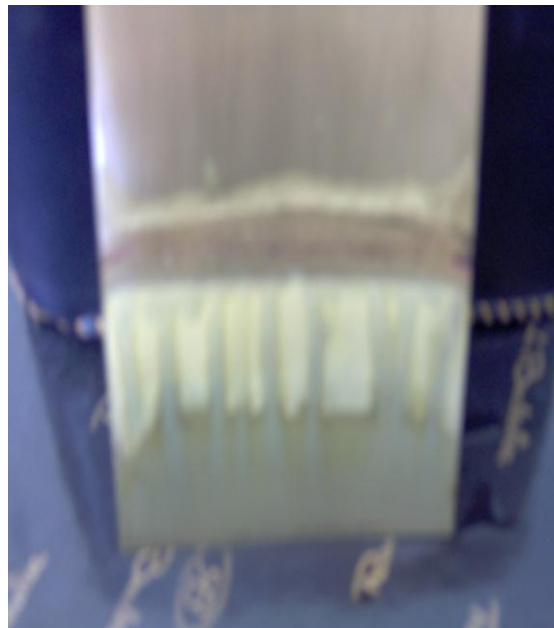
Ακόμα παρατηρούμε τα σχηματισμένα, οξειδίο του ψευδαργύρου ZnO (λευκό χρώμα) και υδροξείδιο του ψευδαργύρου $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (λευκό χρώμα).

➤ Φωτογραφίες των δοκιμίων του ορείχαλκου από φωτογραφική μηχανή



Με γυμνό μάτι είναι εμφανές ότι η μεγαλύτερη διάβρωση και υποβάθμιση της επιφάνειας του ορείχαλκου συμβαίνει στην περιοχή της τριεπιφάνειας μέταλλου-διαλύματος-ατμόσφαιρας.

➤ Φωτογραφίες των δοκιμίων του ορείχαλκου από φωτογραφική μηχανή



Με γυμνό μάτι είναι εμφανής η διάβρωση του ψευδαργύρου, σχηματίζοντας ZnO και $Zn(OH)_2$ στην επιφάνεια του. Κυρίως συμβαίνει στην περιοχή της τριεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος-ατμόσφαιρας.

8.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

➤ 1^η ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

- Στην 1^η σειρά μετρήσεων παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι σε αναλογία η επιφάνεια του αργύρου, τόσο αυξάνεται το φορτίο διάβρωσης και ο ρυθμός διάβρωσης του ορείχαλκου. Αυτό συμβαίνει γιατί αλλάζει ο λόγος ανόδου / κάθοδο : Ο άργυρος λειτουργεί ως κάθοδος και αυξάνοντας την επιφάνεια του διαβρώνεται περισσότερο η άνοδος, δηλαδή ο ορείχαλκος.
- Η διάβρωση κυρίως συμβαίνει στην περιοχή της τριεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος-ατμόσφαιρας.

➤ 2^η ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

- Στην 2^η σειρά μετρήσεων ισχύει το ίδιο : όσο μεγαλύτερη είναι σε αναλογία η επιφάνεια του αργύρου, τόσο αυξάνεται το φορτίο διάβρωσης και ο ρυθμός διάβρωσης του ορείχαλκου.
- Επίσης παρατηρούμε ότι όσο μικρότερη είναι σε αναλογία η επιφάνεια του ψευδάργυρου, τόσο αυξάνεται το φορτίο διάβρωσης και ο ρυθμός διάβρωσης του ορείχαλκου. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την προστασία του ορείχαλκου με ταυτόχρονη σημαντική διάβρωση και απώλεια υλικού στα δοκίμια του ψευδαργύρου με κύριο προϊόν διάβρωσης το οξείδιο του ψευδαργύρου.
- Η διάβρωση κυρίως συμβαίνει στην περιοχή της τριεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος-ατμόσφαιρας.
- Τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται στην επιφάνεια του ορείχαλκου είναι οξείδιο του χαλκού Cu_2O (είναι οι περιοχές με κόκκινο χρώμα) και οξείδιο του χαλκού (II) CuO (είναι οι περιοχές με μαύρο χρώμα), χλωρίδια του χαλκού : άνυδρο CuCl_2 (είναι οι περιοχές με καφέ-κίτρινο χρώμα) και διένυδρο $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (είναι οι περιοχές με μπλε-πράσινο χρώμα) και $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (είναι οι περιοχές με γκρι-βιολετί χρώμα). Επίσης σχηματίζεται και οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO (λευκό χρώμα).
- Τα κύρια προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται στην επιφάνεια του ψευδαργύρου είναι το οξείδιο του, ZnO (λευκό χρώμα), και το υδροξείδιο του, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (επίσης λευκό χρώμα).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ*, Θ.Σκουλικίδης-Π.Βασιλείου
Εκδόσεις Συμεών, Β' Έκδοση Αθήνα 2000
2. *ΥΛΙΚΑ: ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ* , Δ. Κ. Υφαντής, Πανεπιστημιακές
Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα 2003
3. *Η ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΕΚ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΕΩΣ*
Κωνσταντίνου Α.Καγκαράκη, Ε.Μ.Π, Αθήνα 1971
4. *ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ*, Νίκη Κουλουμπή, Ε.Μ.Π , Αθήνα 1994
5. *CORROSION OF METALS*, C.W. Borgmann – C.P. Larrable
6. *CORROSION MECHANISMS FOR SILVER EXPOSED TO THE ATMOSPHERE*,
T.E. Graedel
7. <http://www.corossion-doctors.org>
8. <http://www.corrosionsource.com>
9. <http://www.corrosionist.com>
10. <http://en.wikipedia.org>
11. <http://electrochem.cwru.edu>
12. <http://www.materialsengineer.com>
13. <http://www.corrosioncost.com>
14. <http://www.azom.com>