



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-  
ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΚΑΙ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΧΑΛΥΒΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

Επιβλέπων: Πέτρος Τσακίριδης

Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2024



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-  
ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΚΑΙ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΧΑΛΥΒΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

Επιβλέπων: Πέτρος Τσακιρίδης

Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

Πέτρος Τσακιρίδης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Σπυρίδων Παπαευθυμίου, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Γεώργιος Φούρλαρης, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2024



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η σύγκριση δύο διαφορετικών ηλεκτρολυτικών μεταλλικών επικαλύψεων σε υπόστρωμα χάλυβα. Η πρώτη ηλεκτρολυτική επικάλυψη είναι η επικαδμίσωση η οποία συνοδεύεται με επίστρωση χρωμικών αλάτων μέσω της διεργασίας χρωμικής μετατροπής (Chromate Conversion) ενώ η δεύτερη είναι η επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου (Zn-Ni).

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Τσακιρίδη Πέτρο για τη βοήθεια και την καθοδήγηση που προσέφερε στην παρούσα διπλωματική εργασία καθώς και για την διάρκεια της φοίτησης μου. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Δήμητρα Ιωαννίδου για την συνεισφορά της στην συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία Α.Ε. και ειδικότερα τον Δρ. Βασίλη Στεργίου για το θέμα που μου εμπιστεύθηκε να φέρω εις πέρας. Επίσης από την ΕΑΒ θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους του μηχανικούς και τους συναδέλφους που γνώρισα κατά την διάρκεια της πρακτικής μου άσκησης όσο και κατά την συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τα μαθήματα ζωής που μου δώσατε θα τα έχω πάντα μαζί μου και σας ευχαριστώ ιδιαιτέρως.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που μου συμπαραστάθηκαν κατά την διάρκεια συγγραφής της παρούσας διπλωματικής εργασίας και την αφιερώνω σε αυτούς, που δεν θα μπορούσε να είχε συγγραφεί χωρίς την στήριξη τους και ειδικότερα στον φίλο μου Γιάννη Μπούγκο, που χάθηκε άδικα λίγες μέρες πριν το τέλος της συγγραφής αυτής.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύγκριση δύο διαφορετικών ηλεκτρολυτικών μεταλλικών επικαλύψεων σε υπόστρωμα χάλυβα. Η πρώτη ηλεκτρολυτική επικάλυψη είναι η επικαδμίσωση η οποία συνοδεύεται με επίστρωση χρωμικών αλάτων μέσω της διεργασίας χρωμικής μετατροπής (Chromate Conversion) ενώ η δεύτερη είναι η επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου (Zn-Ni).

Για την παραγωγή των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκαν για το μιν κάδμιο βιομηχανικό ηλεκτρολυτικό λουτρό ενώ για την επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου εργαστηριακό ηλεκτρολυτικό κελί. Ο χρόνος της επικάλυψης καδμίου ήταν περίπου πέντε λεπτά ενώ η επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου διήρκεσε μία ώρα.

Οι επικαλύψεις που παρήχθησαν ήταν ομοιόμορφες και συμπαγείς, χωρίς πόρους ή άλλα σφάλματα στην διεπιφάνεια.

Κάνοντας χρήση των μεθόδων της Οπτικής Μικροσκοπίας (Light Optical Microscopy), της Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) και της Περίθλασης Ακτινών-X (X-Ray Diffraction), έγινε προσδιορισμός τόσο της δομής όσο και της χημικής σύστασης των παραγόμενων επικαλύψεων. Επιπροσθέτως ο υπολογισμός του πάχους των επικαλύψεων έγινε μέσω της μεθόδου SEM. Στην επικάλυψη καδμίου το πάχος υπολογίστηκε στα 12.5  $\mu\text{m}$  ενώ στην επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου το πάχος υπολογίστηκε στα 25  $\mu\text{m}$ .

Προκειμένου να συγκριθούν οι δύο επικαλύψεις, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, με σκοπό την εκτίμηση της συμπεριφοράς της εκάστοτε επικάλυψης σε διαβρωτικό περιβάλλον. Η αντοχή των δοκιμίων προς την διάβρωση έγινε σε διαβρωτικό περιβάλλον που περιείχε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3,5% w/v διαφορετικών pH (4,7 και 11) με την θερμοκρασία να είναι σταθερή και ίση με του περιβάλλοντος (25°C). Τα δοκίμια της επικαδμίσωσης είχαν θετικότερες τιμές δυναμικού διάβρωσης  $E_{\text{corr}}$ , με το ρεύμα διάβρωσης  $I_{\text{corr}}$  να είναι μικρότερο σε όλα τα pH. Η διάβρωση που παρατηρήθηκε μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης στην επιφάνεια των επικαλύψεων ήταν γενική, περικρυσταλλική καθώς και διάβρωση τύπου βελονισμών. Σε μερικές περιπτώσεις παρατηρήθηκε και απόθεση κρυστάλλων και σχηματισμός οξειδίων των υποστρωμάτων.

## ABSTRACT

The purpose of this thesis is to study and compare the properties of Zn-Ni electroplating and cadmium electroplating with chromate conversion in regards to corrosion resistance.

For the production of electrolytic cadmium coating an industrial bath was used while for the production of the zinc-nickel a laboratory electrolytic cell. The duration required for the cadmium plating on steel AISI 4130 was five minutes while the Zinc-Nickel electroplating duration on AISI 1010 steel was one hour. Both plated surfaces were continuous and solid, without pores or other defects at the interface.

Using the methods of Light Optical Microscopy (LOM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), as well as X-Ray Diffraction (XRD), the structure and chemical composition of the plated surfaces were assessed. Moreover, the thickness of the plated surfaces was calculated by micrographs obtained using Scanning Electron Microscopy. In the case of cadmium plating the thickness was calculated at 12.5 $\mu\text{m}$ , while in the case of zinc-nickel plating the thickness was calculated at 25 $\mu\text{m}$ .

Experimental investigations were carried out to compare the roughness and corrosion resistance of the plated surfaces. With regards to the corrosion resistance of the plated surfaces, samples were immersed in sodium chloride 3.5%w/v solutions of different pH (4,7 and 11) and room temperature (25°C). Potentiodynamic polarization technique was used to study the electrochemical behavior of specimens. From the results of the electrochemical studies, it is inferred that the corrosion potential,  $E_{\text{corr}}$ , of cadmium plated steel is higher compared to the zinc-nickel plated steel while the corrosion current  $I_{\text{corr}}$  of cadmium plated steel is lower compared to the Zinc-Nickel plated steel in all tested pH values. Moreover, the effect of corrosion on microstructural characteristics was studied through Scanning Electron Microscopy. Studies revealed general, intergranular and pitting corrosion and in some instances chloride crystals and oxides, that were attributed to the substrate, on the corroded surface.

## Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	iv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	v
ABSTRACT .....	vi
Πίνακας περιεχομένων .....	vii
Κατάλογος εικόνων .....	x
Κατάλογος πινάκων .....	xvi
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>xviii</b>
<b>2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>1</b>
<b>2.1. Μεταλλικές επικαλύψεις.....</b>	<b>1</b>
2.1.1. Μέθοδοι Μεταλλικών Επικαλύψεων.....	2
2.1.2. Κριτήρια επιλογής μεθόδου.....	3
2.1.3. Χρήσεις των μεταλλικών επικαλύψεων .....	4
<b>2.2. Ηλεκτρολυτική επικάλυψη.....</b>	<b>5</b>
2.2.1. Ηλεκτροχημική θεώρηση των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων.....	6
2.2.1.1. Δυναμικό Ηλεκτροδίου .....	7
2.2.1.2. Πόλωση Ηλεκτροδίων .....	12
2.2.1.3. Υπέρταση .....	14
2.2.1.4. Τάση κατά την ηλεκτρόλυση.....	15
2.2.2. Νόμοι και μεγέθη που περιγράφουν τις Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις .....	16
2.2.2.1. Νόμοι Faraday .....	16
2.2.2.2. Απόδοση Ρεύματος .....	17
2.2.2.3. Πάχος της Επικάλυψης .....	18
2.3. Κραματικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις .....	19
2.4. Εξοπλισμός που απαιτείται για τις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις .....	21
2.4.1. Ηλεκτρολυτικό λουτρό και πρόσθετες ουσίες.....	22
2.4.2. Μηχανολογικός και ηλεκτρολογικός εξοπλισμός .....	23

2.5.	Επικαδμίωση .....	25
2.5.1.	Ιδιότητες καδμίου.....	25
2.5.2.	Λουτρά επικαδμίωσης.....	27
2.5.3.	Τεχνικά χαρακτηριστικά των λουτρών επικαδμίωσης.....	32
2.5.4.	Χρωμική μετατροπή (Chromate Conversion) .....	34
2.5.5.	Κίνδυνοι σχετιζόμενοι με τη χρήση του λουτρού επικαδμίωσης .....	36
2.6.	Επιμετάλλωση ψευδαργύρου-νικελίου (Zn-Ni).....	38
2.6.1.	Γενικά στοιχεία για τον Ψευδάργυρο και το Νικέλιο .....	38
2.6.2.	Λουτρά επιψευδαργύρωσης.....	42
2.6.3.	Λουτρά επινικέλωσης.....	49
2.6.4.	Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις ψευδαργύρου-νικελίου.....	53
2.6.5.	Κίνδυνοι σχετιζόμενοι με τη χρήση του λουτρού ψευδαργύρου-νικελίου .....	63
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	65
3.1.	Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	65
3.2.	Περιγραφή υλικών .....	65
3.2.1.	Επιμετάλλωση δοκιμίων Cd-Chromate Conversion.....	66
3.2.2.	Επιμετάλλωση δοκιμίων Zn-Ni.....	70
3.3.	Εργαστηριακοί έλεγχοι .....	75
3.3.1.	Μεταλλογραφική προετοιμασία.....	75
3.3.2.	Οπτική μικροσκοπία .....	77
3.3.3.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	77
3.3.4.	Ηλεκτροχημική διάβρωση.....	81
3.3.5.	Περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD) .....	84
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	87
4.1.	Χαρακτηρισμός των δοκιμίων Cd-C.C. ....	87
4.2.	Χαρακτηρισμός των δοκιμίων Zn-Ni .....	94
4.3.	Ηλεκτροχημική Διάβρωση .....	101
4.3.1.	Δοκίμια καδμίου .....	101
4.3.2.	Δοκίμια ψευδαργύρου-νικελίου.....	104



4.3.3.	Ανάλυση μηχανισμών διάβρωσης.....	107
4.4.	Σύγκριση δοκιμίων διάβρωσης.....	114
4.4.1.	Σύγκριση δοκιμίων διάβρωσης σε pH 4.....	114
4.4.2.	Σύγκριση δοκιμίων διάβρωσης σε pH 7.....	120
4.4.3.	Σύγκριση δοκιμίων διάβρωσης σε pH 9.....	125
4.4.4.	Σύνοψη αποτελεσμάτων έναντι φαινομένων διάβρωσης.....	129
4.5.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης στα δοκίμια διάβρωσης.....	130
4.5.1.	Εξέταση του δοκιμίου Cd σε όξινες συνθήκες διάβρωσης.....	130
4.5.2.	Εξέταση του δοκιμίου Zn-Ni σε όξινες συνθήκες διάβρωσης.....	137
4.5.3.	Εξέταση του δοκιμίου Cd σε ουδέτερες συνθήκες διάβρωσης.....	148
4.5.4.	Εξέταση του δοκιμίου Zn-Ni σε ουδέτερες συνθήκες διάβρωσης.....	159
4.5.5.	Εξέταση του δοκιμίου Cd σε βασικές συνθήκες διάβρωσης.....	171
4.5.6.	Εξέταση του δοκιμίου Zn-Ni σε βασικές συνθήκες διάβρωσης.....	177
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	184
6.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	185

## Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Διάταξη ηλεκτροαπόθεσης αποτελούμενη από το ηλεκτρολυτικό κελί (Α), την άνοδο (Β), την κάθοδο (Γ), τον ηλεκτρολύτη (Δ) και το τροφοδοτικό ρεύματος (Ε).....	6
Εικόνα 2: Σχηματισμός της φορτισμένης διεπιφάνειας μεταξύ μετάλλου και διαλύματος [8].....	8
Εικόνα 3: Σχηματική παράσταση μιας ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας. Τα μικρά θετικά ιόντα τείνουν να διαλυτωθούν ενώ τα μεγάλα αρνητικά ιόντα δεν είναι διαλυτωμένα [3].....	12
Εικόνα 4: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα μιας ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας.....	14
Εικόνα 5: Εισαγωγή των δοκιμίων επικαδμίσωσης εντός του λουτρού επικαδμίσωσης.....	68
Εικόνα 6: Εξωτερική εμφάνιση των δοκιμίων επικαδμίσωσης αμέσως μετά το πέρας της επιμετάλλωσης.....	69
Εικόνα 7: Εξωτερική εμφάνιση των δοκιμίων επικαδμίσωσης μετά το πέρας της χρωμικής μετατροπής.....	70
Εικόνα 8: Εικόνα των δοκιμίων που προορίζονται για επιμετάλλωση Zn-Ni πριν την μόνωση της εξωτερικής επιφάνειας.....	71
Εικόνα 9: Δοκίμιο του χάλυβα AISI 1010 στο τελικό στάδιο προετοιμασίας πριν την εφαρμογή της επικάλυψης Zn-Ni.....	72
Εικόνα 10: Πειραματική διάταξη επιμετάλλωσης Zn-Ni.....	74
Εικόνα 11: Τελική εμφάνιση των επικαλύψεων Zn-Ni.....	75
Εικόνα 12: Τυπική διάταξη ενός Μικροσκοπίου Ηλεκτρονικής Σάρωσης.....	79
Εικόνα 13: Τυπική παρουσίαση ενός διαγράμματος Tafel.....	82
Εικόνα 14: Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.....	84
Εικόνα 15: Σχηματική αναπαράσταση της εξίσωσης Bragg.....	85
Εικόνα 16: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) δοκιμίου επικαδμίσωσης, όπου παρατηρείται η ανομοιομορφία στο πάχος της επικάλυψης.....	88
Εικόνα 17: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου από την επιφάνεια των δοκιμίων Cd.....	88
Εικόνα 18: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του πάχους της επικάλυψης Cd.....	89
Εικόνα 19: Διάγραμμα XRD των δοκιμίων Cd όπως λήφθηκαν έπειτα από τις εργαστηριακές διεργασίες.....	90
Εικόνα 20: Μικρογραφία προφίλ Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) δοκιμίου της επικάλυψης Cd.....	91
Εικόνα 21: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του δοκιμίου Cd μετά από την διάβρωση σε pH=4.....	92

Εικόνα 22:Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της επιφάνειας Cd .....	93
Εικόνα 23: Μικρογραφία top view μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της επικάλυψης Cd .....	94
Εικόνα 24: Μικρογραφία Οπτικού Μικροσκοπίου της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni .....	95
Εικόνα 25: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) δοκιμίου της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni .....	96
Εικόνα 26: Μικρογραφίες του δοκιμίου Zn-Ni που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του πάχους της κραματικής επικάλυψης .....	97
Εικόνα 27: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της κραματικής επιφάνειας .....	98
Εικόνα 28:Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της κραματικής επιφάνειας Zn-Ni.....	99
Εικόνα 29:Διάγραμμα XRD του δοκιμίου Zn-Ni .....	100
Εικόνα 30: Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων επικαδμίωσης με βάση το διαφορετικό pH του διαβρωτικού περιβάλλοντος.....	101
Εικόνα 31: Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni.....	104
Εικόνα 32: Διαγράμματα XRD των δοκιμίων Cd, όπως ελήφθησαν (AR) και μετά από τις μετρήσεις διάβρωσης σε κάθε ξεχωριστό pH .....	107
Εικόνα 33: Συγκριτική εικόνα των δοκιμίων διάβρωσης Zn-Ni.....	110
Εικόνα 34:Διάγραμμα XRD του διαβρωθέντος δοκιμίου Cd σε συνθήκες pH=4 .....	115
Εικόνα 35: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου Zn-Ni σε συνθήκες pH=4 .....	116
Εικόνα 36: Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων Cd και Zn-Ni σε συνθήκες pH=4 .....	116
Εικόνα 37:Διάγραμμα XRD του δοκιμίου διάβρωσης Cd σε συνθήκες διάβρωσης pH=7 .....	120
Εικόνα 38: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου διάβρωσης Zn-Ni σε συνθήκες διάβρωσης pH=7 .....	121
Εικόνα 39: Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων Cd και Zn-Ni σε συνθήκες pH=7 .....	121
Εικόνα 40: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου διάβρωσης Cd σε συνθήκες διάβρωσης pH=9 .....	125
Εικόνα 41: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου διάβρωσης Zn-Ni σε συνθήκες διάβρωσης pH=9 .....	126
Εικόνα 42: Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων Cd και Zn-Ni σε συνθήκες pH=9 .....	126
Εικόνα 43:Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του διαβρωμένου σε όξινες συνθήκες δοκιμίου Cd σε μεγέθυνση x25 μέσω SEM .....	131

Εικόνα 44:Σύγκριση της στοιχειακής σύστασης μεταξύ της διαβρωμένης και μη διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου επικαθμίωσης σε όξινες συνθήκες διάβρωσης με χρήση μικρογραφιών από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) και χρήση της στοιχειακής ανάλυσης EDS .....	132
Εικόνα 45: Μικρογραφία top view μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης SEM της επικάλυψης Cd και ένδειξη του σημείου στοιχειακής μέτρησης EDS εντός της μικρογραφίας ...	133
Εικόνα 46:Σημείο μέτρησης σκουρόχρωμης περιοχής εντός της διαβρωμένης επιφάνειας Cd. μέσω του συστήματος EDS του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) .....	134
Εικόνα 47:Μικρογραφία top view από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου Cd σε συνθήκες διάβρωσης με pH=4.....	135
Εικόνα 48: Μικρογραφία από Μικροσκόπιο Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) της σηματοδοτούμενης περιοχής εντός της μικρογραφίας .....	136
Εικόνα 49: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του διαβρωμένου δοκιμίου κραματικής επικάλυψης Zn-Ni σε pH=4 .....	138
Εικόνα 50: Μικρογραφία της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) της λευκής επιφάνειας της εικόνας 49 .....	139
Εικόνα 51: Μικρογραφία της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) διαβρωμένου τμήματος.....	140
Εικόνα 52: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni με διαφορετικού τύπου διαβρωτικά φαινόμενα.....	141
Εικόνα 53: Μικρογραφία της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) διαβρωμένου τμήματος της επικάλυψης .....	142
Εικόνα 54: Μικρογραφία Top View μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης σε όξινες συνθήκες της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni και ένδειξη του σημείου που διεξάγεται η στοιχειακή ανάλυση EDS.....	143
Εικόνα 55: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης κραματικής επιφάνειας Zn-Ni και ένδειξη του σημείου μέτρησης της στοιχειακής ανάλυσης EDS .....	144
Εικόνα 56: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni μετά από όξινες συνθήκες διάβρωσης.....	145
Εικόνα 57: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni και στοιχειακή ανάλυση δομής τύπου Cauliflower εντός αυτής.....	146
Εικόνα 58:Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) συμπαγούς κρυσταλλικής δομής που παρατηρήθηκε σε μικρογραφία top view μέσω SEM εντός της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni .....	147

Εικόνα 59: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του δοκιμίου Cd σε ουδέτερες συνθήκες διάβρωσης.....	148
Εικόνα 60: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) δύο διαφορετικών περιοχών της μικρογραφίας της.....	149
Εικόνα 61: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του διαβρωμένου σε ουδέτερες συνθήκες δοκιμίου της επικάλυψης Cd και στοιχειακή ανάλυση της σηματοδοτούμενης επιφάνειας με την μέθοδο EDS.....	150
Εικόνα 62: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης Cd και στοιχειακή ανάλυση (EDS) της σηματοδοτούμενης περιοχής εντός αυτής μέσω EDS.....	151
Εικόνα 63: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του δοκιμίου διάβρωσης σε ουδέτερες συνθήκες του δοκιμίου Cd.....	152
Εικόνα 64: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου Cd σε ουδέτερες συνθήκες διάβρωσης.....	153
Εικόνα 65: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS στο σηματοδοτούμενο σημείο της μικρογραφίας της εικόνας 64.....	154
Εικόνα 66: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της επιφάνειας διάβρωσης του δοκιμίου Cd σε ουδέτερες συνθήκες διάβρωσης.....	155
Εικόνα 67: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS της αριστερής μικρογραφίας της εικόνας 66.....	156
Εικόνα 68: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας Cd και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της μικρογραφίας της εικόνας 67.....	157
Εικόνα 69: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας Cd και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της μικρογραφίας της εικόνας 66.....	158
Εικόνα 70: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni σε ουδέτερες συνθήκες.....	159
Εικόνα 71: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης κραματικής επιφάνειας Zn-Ni και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της μικρογραφίας της εικόνας 70.....	160
Εικόνα 72: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης κραματικής επιφάνειας Zn-Ni και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της μικρογραφίας της Εικόνας 70.....	162
Εικόνα 73: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης κραματικής επιφάνειας Zn-Ni.....	163

Εικόνα 74:Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης κραματικής επιφάνειας Zn-Ni και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της διαβρωμένης επιφάνειας .....	164
Εικόνα 75: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της διαβρωμένης επιφάνειας της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni	165
Εικόνα 76: Μικρογραφίες top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni .....	166
Εικόνα 77:Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της διαβρωμένης επιφάνειας της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni	167
Εικόνα 78: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της διαβρωμένης κραματικής επιφάνειας Zn-Ni .....	168
Εικόνα 79: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS, στην εικονιζόμενη δομή τύπου Cauliflower της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni .....	169
Εικόνα 80: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) και στοιχειακή ανάλυση EDS, σε γειτονική περιοχή της Εικόνα 79.....	170
Εικόνα 81: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του διαβρωμένου δοκιμίου Cd σε βασικές συνθήκες διάβρωσης.....	172
Εικόνα 82:Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), και στοιχειακές αναλύσεις EDS στα εικονιζόμενα σημεία κάθε μικρογραφίας του διαβρωμένου δοκιμίου Cd-C.C. σε βασικές συνθήκες διάβρωσης .....	173
Εικόνα 83: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του διαβρωμένου δοκιμίου Cd σε βασικές συνθήκες διάβρωσης.....	174
Εικόνα 84: Μικρογραφίες top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) και στοιχειακές αναλύσεις (EDS) των 2 στρωμάτων της Εικόνα 83 του διαβρωμένου δοκιμίου Cd.....	175
Εικόνα 85: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του διαβρωμένου δοκιμίου Cd-C.C. σε βασικές συνθήκες διάβρωσης .....	176
Εικόνα 86: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του διαβρωμένου δοκιμίου της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni. σε βασικές συνθήκες διάβρωσης.....	177
Εικόνα 87: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni μετά από την διεξαγωγή διαβρωτικών φαινομένων σε βασικό περιβάλλον.....	179
Εικόνα 88: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) στην πρώτη μικροδομή της εικόνας 87.....	180

Εικόνα 89: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)και στοιχειακή ανάλυση (EDS) στην δεύτερη μικροδομή της εικόνας 87 .....	181
Εικόνα 90: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) στην τρίτη μικροδομή της εικόνας 87 .....	183

## Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1:Πρότυπα Δυναμικά Ηλεκτροδίων- Ηλεκτροχημική σειρά.....	9
Πίνακας 2: Συνολική απεικόνιση όλων των παραγόμενων μέσω ηλεκτρόλυσης κραματικών επικαλύψεων .....	21
Πίνακας 3: Ιδιότητες του μεταλλικού καδμίου .....	26
Πίνακας 4: : Τυπικές χημικές συστάσεις κυανιούχων λουτρών επικαδμίωσης.....	27
Πίνακας 5:Παράμετροι λειτουργίας που αντιστοιχούν στα λουτρά επικαδμίωσης του Πίνακας 4 .	28
Πίνακας 6: Χημική σύσταση και συνθήκες λειτουργίας του φθοριοβορικού λουτρού επικαδμίωσης .....	31
Πίνακας 7: Χημική σύσταση και συνθήκες λειτουργίας του σουλφαμικού λουτρού επικαδμίωσης	31
Πίνακας 8: Χημική σύσταση ανοδίου καδμίου.....	32
Πίνακας 9: Χημική σύσταση θεικού λουτρού επικαδμίωσης .....	33
Πίνακας 10: Ιδιότητες του μεταλλικού ψευδαργύρου.....	39
Πίνακας 11: Ιδιότητες του μεταλλικού νικελίου.....	41
Πίνακας 12: : Κυανιούχα λουτρά επιψευδαργύρωσης.....	42
Πίνακας 13: Τυπική χημική σύσταση αλκαλικού μη κυανιούχου λουτρού επιψευδαργύρωσης.....	45
Πίνακας 14: Όξινα λουτρά επιψευδαργύρωσης.....	46
Πίνακας 15: Χημική σύσταση του λουτρού Watts .....	50
Πίνακας 16: Χημικές συστάσεις λουτρών επινικέλωσης.....	50
Πίνακας 17: Χημικές συστάσεις της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης Zn-Ni.....	54
Πίνακας 18:Χημική σύσταση και παράμετροι λειτουργίας του λουτρού Zn-Ni των Roehl Dillon και του US Department of Energy .....	57
Πίνακας 19: Χημική σύσταση του λουτρού της Boeing.....	58
Πίνακας 20: Χημική σύσταση του λουτρού που μελέτησαν οι Conde et Al. ....	60
Πίνακας 21: Χημική σύσταση του λουτρού των Subbaiah et Al. ....	61
Πίνακας 22: Χημική σύσταση του χάλυβα AISI 4130 .....	65
Πίνακας 23: Χημική σύσταση του χάλυβα AISI 1010 .....	66
Πίνακας 24: Χημική σύσταση του λουτρού επικαδμίωσης που χρησιμοποιήθηκε .....	66
Πίνακας 25: Παράμετροι λειτουργίας του λουτρού επικαδμίωσης με βάση το υπόστρωμα .....	67
Πίνακας 26: Χημική σύσταση του λουτρού χρωμικής μετατροπής.....	69
Πίνακας 27: Χημική σύσταση του λουτρού που χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη Zn-Ni .....	73
Πίνακας 28: Διαστάσεις της επιφάνειας επιμετάλλωσης των δοκιμίων Zn-Ni.....	73
Πίνακας 29: Πίνακας τιμών δυναμικού διάβρωσης των σημείων OCP των δοκιμίων Cd. ....	102



Πίνακας 30: Πίνακας τιμών έντασης του ρεύματος διάβρωσης στο σημείο OCP των δοκιμίων Cd .....	102
Πίνακας 31: Πίνακας τιμών της κρίσιμης τιμής ρεύματος για τα δοκίμια Cd. ....	103
Πίνακας 32: Τιμές του δυναμικού παθητικοποίησης των δοκιμίων Cd.....	103
Πίνακας 33: Πίνακας τιμών δυναμικού διάβρωσης των σημείων OCP των δοκιμίων Zn-Ni .....	105
Πίνακας 34: Πίνακας τιμών έντασης του ρεύματος διάβρωσης στο σημείο OCP των δοκιμίων Zn-Ni .....	105
Πίνακας 35: Πίνακας τιμών δυναμικού παθητικοποίησης των δοκιμίων Zn-Ni .....	106
Πίνακας 36: Πίνακας τιμών του κρίσιμου ρεύματος των δοκιμίων Zn-Ni.....	106
Πίνακας 37: Τιμές των παραμέτρων διάβρωσης των δοκιμίων Cd και Zn-Ni σε συνθήκες pH=4	117
Πίνακας 38: Τιμές παραμέτρων διάβρωσης των δοκιμίων Cd και Zn-Ni σε συνθήκες pH=7 .....	122
Πίνακας 39: Τιμές παραμέτρων διάβρωσης των δοκιμίων Zn-Ni και Cd σε συνθήκες pH=9 .....	127
Πίνακας 40: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni μετά από την διάβρωση σε βασικές συνθήκες.....	178

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διάβρωση των υλικών δεν αποτελεί ένα άγνωστο φαινόμενο για τον άνθρωπο. Τα αποτελέσματα που μπορεί να έχει η διάβρωση σε όλα τα μεταλλικά αντικείμενα είναι εμφανή, με την σκουριά του σιδήρου να είναι το σύνηθες παράδειγμα.

Τα προϊόντα της μεταλλουργικής δραστηριότητας τα οποία είναι εκτεθειμένα στο περιβάλλον έχουν την τάση να επιστρέψουν στην αρχική τους κατάσταση. Το πιο εύκολο παράδειγμα συνιστά ο σίδηρος ο οποίος οξειδώνεται πολύ γρήγορα όταν είναι εκτεθειμένος στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Μια μέθοδος που ανέπτυξαν οι επιστήμονες για να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο της διάβρωσης αφορά τις μεταλλικές επικαλύψεις.

Οι επικαλύψεις χρησιμοποιούνται εδώ και αιώνες χωρίς όμως να είχαν γίνει αντιληπτές οι προστατευτικές τους ικανότητες ενάντια στην διάβρωση. Η πρώτη μορφή επικαλύψεων ήταν οι βαφές. Χημική ανάλυση που έγινε σε ζωγραφιές εντός σπηλαίων έδειξαν ότι τα χρώματα που υπήρχαν σε αυτές ήταν οξειδία διαφόρων μετάλλων, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το κόκκινο χρώμα να αποδίδεται στον αιματίτη. Κατά την διάρκεια του 18<sup>ου</sup> αιώνα χρησιμοποιήθηκαν ρητίνες και βερνίκια για την προστασία ενάντια στην διάβρωση και το 1840 υπάρχουν οι πρώτες αναφορές για την χρήση του ψευδαργύρου ως προστατευτικό στρώμα ενάντια της διάβρωσης [1].

Στην παρούσα εργασία συγκρίνονται δύο διαφορετικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις. Η πρώτη είναι η επικάλυψη καδμίου (επικαδμίωση), η οποία έχει αφήσει μεγάλο αποτύπωμα στην βιομηχανία εξαιτίας των πολλών πλεονεκτημάτων της. Η δεύτερη είναι η επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου, μια νέα επικάλυψη προς αντικατάσταση της επικαδμίωσης, η οποία δεν έχει δει ακόμα ευρεία χρήση στην βιομηχανία.

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1.Μεταλλικές επικαλύψεις

Ως επιμετάλλωση ορίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής κατεργασίας, που αποσκοπεί στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια ενός υλικού. Η διεργασία της επιμετάλλωσης στοχεύει στην βελτίωση των ιδιοτήτων του προς επικάλυψη υλικού, όπως η σκληρότητα, η στιλπνότητα και η τραχύτητα, την προστασία του υλικού από διαβρωτικούς παράγοντες, την αποκατάσταση φθαρμένων διαστάσεων και τέλος χρησιμοποιούνται και για λόγους αισθητικής μέσω της βελτίωσης της εμφάνισης του υλικού.

Στην περίπτωση των προϊόντων μιας επιμετάλλωσης, το επιφανειακό στρώμα συνιστά την επικάλυψη, ενώ το προς επικάλυψη υλικό ορίζεται ως το υπόστρωμα. Πριν την διεργασία επικάλυψης, η επιφάνεια του υποστρώματος θα πρέπει να καθαριστεί και προετοιμαστεί καταλλήλως για να δημιουργηθούν οι κατάλληλες παράμετροι για την επιτυχή προσκόλληση της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό και την προετοιμασία της επιφάνειας είναι εξαρτώμενες από το προς επικάλυψη μέταλλο αλλά και με την μέθοδο με την οποία θα διεξαχθεί η επικάλυψη.

Οι ιδιότητες των υλικών δεν εξαρτώνται μόνο από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος και της επικάλυψης. Η μέθοδος με την οποία θα επιλέξουμε να κάνουμε την μεταλλική επικάλυψη ενός υλικού έχει καθοριστικό ρόλο για τις ιδιότητες που προσφέρει η προαναφερόμενη. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τις ιδιότητες των μεταλλικών επικαλύψεων είναι η δομή της μεταλλικής επικάλυψης και η συνάφεια που κατέχει η διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος. Προφανώς, για να θεωρηθεί μια μεταλλική επικάλυψη επιτυχής, πέρα των προδιαγραφών που αυτή οφείλει να πληροί, η προσκόλληση της ίδιας με το υπόστρωμα θα πρέπει να είναι ικανοποιητική και είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την επιλεγόμενη μέθοδο μεταλλικής επικάλυψης [2].

### 2.1.1. Μέθοδοι Μεταλλικών Επικαλύψεων

Στον τομέα των μεταλλικών επικαλύψεων, συγκεκριμένα, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, χωρίς ωστόσο να υπάρχει ένας βασικός τρόπος ταξινόμησής τους. Οι κυριότερες διαφορές των μεταλλικών επικαλύψεων έγκειται κυρίως στον τρόπο διεξαγωγής τους. Οι κυριότερες μέθοδοι με τις οποίες διεξάγονται οι μεταλλικές επικαλύψεις είναι οι εξής:

- **Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις (Electroplating):** Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις διεξάγονται με την χρήση ηλεκτρικού ρεύματος για την επικάλυψη του υποστρώματος από ένα μέταλλο ή κράμα μετάλλου. Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις χρησιμοποιούν κατά κανόνα υδατικά διαλύματα που περιέχουν ευδιάλυτα άλατα των μετάλλων προς επικάλυψη. Χαρακτηριστικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις είναι αυτές του νικελίου, του χρωμίου και του καδμίου. [3]
- **Επικαλύψεις εν θερμώ (Hot Dipping):** Οι επικαλύψεις εν θερμώ συνιστούν την αρχαιότερη μέθοδο μεταλλικής επικάλυψης. Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται μέταλλα με χαμηλό σημείο τήξης, όπως ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος. Η μέθοδος σκοπεύει στην δημιουργία ενός στρώματος πάχους μερικών μm μέσω εμβάπτισής του υλικού σε τήγμα του μετάλλου με το οποίο γίνεται η επικάλυψη. Το πάχος της επικάλυψης εξαρτάται από την διάρκεια παραμονής του υλικού στο λουτρό τήγματος. [3]
- **Θερμικός Ψεκασμός (Thermal Spray):** Με την διεργασία του θερμικού ψεκασμού ορίζονται οι διεργασίες μεταλλικών επικαλύψεων κατά τις οποίες μια πηγή θερμότητας μετατρέπει μεταλλικά ή μη-μεταλλικά υλικά, μέσω ψεκασμού, σε τηγμένα ή ημιτηγμένα σωματίδια που εναποτίθενται σε κατάλληλα προετοιμασμένο υπόστρωμα. Το υλικό επικάλυψης θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου τήκεται είτε πλήρως είτε μερικώς, και εκτοξεύεται με μεγάλη ταχύτητα στο υπόστρωμα. Τα υλικά με τα οποία διεξάγεται η συγκεκριμένη μέθοδος έχουν μορφή σκόνης ή σύρματος και είναι κατά κανόνα κεραμικά, μεταλλοκεραμικά υλικά ή μέταλλα. Τα πιο χαρακτηριστικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται στην συγκεκριμένη μέθοδο αποτελούν το μολυβδαίνιο, το τιτάνιο, το χρώμιο και το βολφράμιο. Συνήθως, επίσης, είναι και η χρήση κραμάτων κοβαλτίου, σιδήρου και νικελίου [3] [4].
- **Φυσική Εναπόθεση Ατμών (PVD):** Κατά την μέθοδο της Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών η επικάλυψη διεξάγεται με μεταφορά ιόντων, ατόμων και μορίων στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος μέσω της συμπύκνωσης των ατμών του. Η επικάλυψη επίσης

διεξάγεται σε περιβάλλον κενού, όπου το υλικό επικάλυψης βρίσκεται σε συνθήκες υψηλής ενέργειας και εντροπίας, με αποτέλεσμα την διαφυγή σωματιδίων από την επιφάνεια του [3].

- **Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD):** Η Χημική Εναπόθεση Ατμών συνιστά μια διαδικασία σύνθεσης υλικών, κατά την οποία διεξάγεται μια χημική αντίδραση με στόχο την παραγωγή ενός στερεού προϊόντος πάνω ή κοντά στο υπόστρωμα. Συνιστά μια καθαρά χημική διαδικασία δημιουργίας λεπτών επικαλύψεων και απαιτούνται συνθήκες κενού για την αποφυγή απόθεσης ανεπιθύμητων στοιχείων. Κύρια διαφορά της CVD σε σχέση με την PVD είναι ότι η πρώτη απαιτεί συνθήκες χαμηλού κενού ενώ η δεύτερη συνθήκες υψηλού κενού [3].

### 2.1.2. Κριτήρια επιλογής μεθόδου

Η επιλογή μιας κατάλληλης μεθόδου για μια επιμετάλλωση είναι πολυπαραγοντική. Αρχικά, εξαρτάται από τις συνθήκες στις οποίες θα χρησιμοποιηθεί το υλικό προς επιμετάλλωση. Με βάση το περιβάλλον που θα είναι εκτεθειμένο το υλικό μας πρέπει να ληφθούν υπόψη οι εξής παράγοντες. Η ατμόσφαιρα, η θερμοκρασία, η διάβρωση και το φορτίο που θα εκτεθεί το υλικό αποτελούν τους κυριότερους περιβαλλοντικούς παράγοντες. Πιο συγκεκριμένα, η ατμόσφαιρα περιέχει οξυγόνο αλλά και υγρασία, δύο πολύ σημαντικοί παράγοντες που επιταχύνουν την διάβρωση μεταλλικών υλικών. Επίσης, μερικά μέταλλα έχουν την τάση να απορροφούν και αέρια από την ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα την αύξηση της ψαθυρότητάς τους. Η θερμοκρασία στην οποία θα είναι εκτεθειμένο το υλικό παίζει σημαντικό ρόλο εξαιτίας της τροποποίησης των μηχανικών ιδιοτήτων λόγω αλλαγών στην μικροδομή των υλικών. Τέλος, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και τα φορτία που θα εφαρμοστούν στην επικάλυψη [5].

Μία άλλη δέσμη παραμέτρων που πρέπει να ληφθούν υπόψη για την επιλογή της μεθόδου επικάλυψης αφορούν το υλικό επιμετάλλωσης. Ο πιο σημαντικός παράγοντας είναι η εξασφάλιση των πρώτων υλών για την διεξαγωγή της εκάστοτε μεθόδου. Στην συνέχεια, πρέπει να ληφθεί υπόψη η φύση του υλικού που πρόκειται να αποτεθεί. Ως παράδειγμα ένα μέταλλο μπορεί να μην έχει ένα ευδιάλυτο σε υδατικά διαλύματα άλας, ωστόσο να μπορεί να τηχθεί εύκολα και να χρησιμοποιηθεί είτε ως τήγμα ή ως σκόνη σε θερμικό ψεκάσμο.

Λαμβάνοντας την θερμοκρασία διεξαγωγής της επικάλυψης ως παράμετρο, θα πρέπει να εξασφαλιστεί θερμοκρασία κατάλληλη για να μην προκληθούν φθορές τόσο στο στρώμα της επικάλυψης όσο και στο υπόστρωμα. Άλλη παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η ταχύτητα με την οποία θα πρέπει να διεξαχθεί η απόθεση. Έπειτα, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη χημικοί παράγοντες όπως η συνάφεια του στρώματος επικάλυψης με το υπόστρωμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η επιχρωμίσωση χαλύβων αφού προηγουμένως έχει προηγηθεί επινικέλωση για να εξασφαλιστεί καλή πρόσφυση του στρώματος χρωμίου αλλά και βελτίωση στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες της επικάλυψης [6]. Στον ίδιο τομέα, μέγιστο ρόλο κατέχει ο καθαρισμός και προετοιμασία της επιφάνειας είτε με χημικές μεθόδους (pickling-degreasing) είτε με μηχανικές μεθόδους (αμμοβολή), καθώς η ύπαρξη υπολειμμάτων επηρεάζει αρνητικά την απόδοση της εκάστοτε μεθόδου. Άλλη παράμετρος συνιστά ο διαθέσιμος εξοπλισμός σε συνδυασμό με το συνολικό κόστος όλης της διεργασίας. Τέλος, πρέπει να εξεταστούν θέματα ασφαλείας της επιλεγόμενης μεθόδου τόσο για τους εργαζομένους όσο και για το περιβάλλον [2].

### 2.1.3. Χρήσεις των μεταλλικών επικαλύψεων

Οι μεταλλικές επικαλύψεις βλέπουν χρήση κυρίως σε αυτούς τους τεχνολογικούς τομείς:

- Στην Ηλεκτρονική, για την κατασκευή αγωγών, ηλεκτρικών επαφών, ηλεκτρικών αντιστάσεων και ηλεκτρομονωτικών υλικών, φωτοκυτάρρων, φωτοβολταϊκών στοιχείων, φωτοανιχνευτών και υπεραγωγίμων υλικών
- Στην Μηχανολογία, για την ανάπτυξη επιφανειών λίπανσης, για την πραγματοποίηση επικαλύψεων που είναι ανθεκτικές σε συνθήκες έντονης τριβής και φθοράς, για την πρόσδοση μεγάλης σκληρότητας σε επιφάνειες κοπτικών υλικών
- Στην Χημική μηχανική, για την προστασία υλικών από την διάβρωση, πλακών ηλεκτρικών συσσωρευτών, καταλυτών
- Στην Διακόσμηση υλικών, όπως δίσκους ρολογιών, σκελετών γυαλιών και κοσμηματοποιία
- Στην Οπτική, για την παραγωγή επιφανειών με ανακλαστικές ιδιότητες, που απαιτούνται για διατάξεις ακτινών λέιζερ ή στην αρχιτεκτονική, για την κατασκευή κατόπτρων αυτοκινήτων ή για οικιακή χρήση

- Άλλοι κλάδοι, όπως η Τεχνολογία Τροφίμων, πιο συγκεκριμένα η κονσερβοποιία, και η Πυρηνική Τεχνολογία για την επένδυση ή επικάλυψη πυρηνικών καυσίμων για την αποφυγή διάβρωσης των καυσίμων εντός του εντόνως διαβρωτικού περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται, με αποτέλεσμα την αποφυγή διαφυγής επικίνδυνου ραδιενεργού υλικού [2]

## 2.2. Ηλεκτρολυτική επικάλυψη

Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις συνιστούν την περίπτωση ηλεκτροχημικών στοιχείων, τα οποία απαιτούν την κατανάλωση ρεύματος για να είναι εφικτή η διεκπεραίωση τους. Όλες βασίζονται στο φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης αλλά και περιγράφονται και από ηλεκτροχημικούς νόμους τους οποίους θα παραθέσουμε και θα αναλύσουμε στην συνέχεια. Συνεπώς, η ηλεκτρολυτική επικάλυψη ορίζεται η τεχνική σύμφωνα με την οποία δημιουργείται ένα στρώμα από μέταλλα πάνω σε μια επιφάνεια, με την βοήθεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης [2] [7].

Επίσης, οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις συνιστούν την πιο διαδεδομένη μέθοδο βιομηχανικής επιμετάλλωσης και οι σημαντικότερες χρήσεις είναι οι εξής:

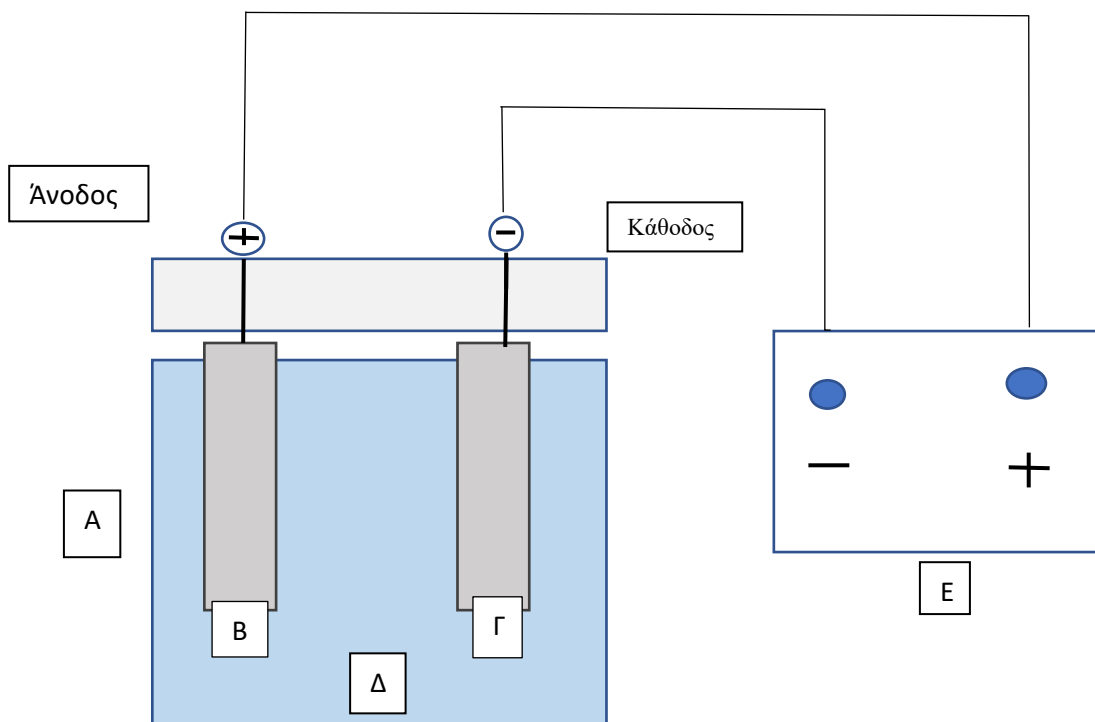
- i. Για διακοσμητικούς λόγους, με στόχο της βελτίωσης της εμφάνισης των προς επικάλυψη υλικών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα είδη οικιακής χρήσης, τα κοσμήματα και τα μεταλλικά έπιπλα.
- ii. Για λόγους προστασίας από χημικούς και μηχανικούς παράγοντες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η προστασία των υλικών ενάντια στην διάβρωση και φαινόμενα έντονης τριβής, όπως κατά την προσγείωση ενός αεροσκάφους
- iii. Για ειδικούς σκοπούς, που αποσκοπούν κυρίως στην μεταβολή συγκεκριμένων μηχανικών χαρακτηριστικών, όπως η σκληρότητα της επιφάνειας, ή ακόμα και στην αλλαγή ηλεκτρικών ή μαγνητικών ιδιοτήτων μιας επιφάνειας [2]

Οι πιο συνήθεις μέθοδοι ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων είναι η επιχάλκωση, η επιψευδαργύρωση, η επινικέλωση, η επικαδμίσωση, η επιχρωμίσωση και οι επικαλύψεις με ευγενή μέταλλα. Το κοινό χαρακτηριστικό όλων αυτών των μεθόδων έγκειται στον τρόπο και στα χημικά φαινόμενα που διεξάγονται κατά την διεκπεραίωση τους. Πιο συγκεκριμένα,

όλες οι προαναφερόμενες μέθοδοι βασίζονται στο φαινόμενο της Ηλεκτρόλυσης και σε φαινόμενα Ηλεκτροχημείας.

### 2.2.1. Ηλεκτροχημική θεώρηση των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων

Για να είναι εφικτή η ηλεκτρολυτική επικάλυψη μιας επιφάνειας θα χρειαστεί να κατασκευαστεί ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο. Ως ηλεκτροχημικό στοιχείο ορίζεται ένα σύστημα που αποτελείται από ηλεκτρόδια που είναι εμβαπτισμένα σε έναν ηλεκτρολύτη, όπου μια χημική αντίδραση είτε παράγει είτε καταναλώνει ηλεκτρικό ρεύμα. Το προς κατασκευή ηλεκτροχημικό στοιχείο θα υπάγεται στην κατηγορία των ηλεκτρολυτικών στοιχείων, δηλαδή θα απαιτεί μια εξωτερική πηγή ρεύματος για να διεκπεραιωθεί η διεργασία. Σχηματικά η διάταξη φαίνεται στην εικόνα 1.



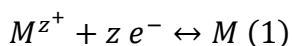
Εικόνα 1: Διάταξη ηλεκτροαπόθεσης αποτελούμενη από το ηλεκτρολυτικό κελί (A), την άνοδο (B), την κάθοδο (Γ), τον ηλεκτρολύτη (Δ) και το τροφοδοτικό ρεύματος (E)



Η παραπάνω διάταξη αποτελείται από το ηλεκτρολυτικό κελί (δοχείο), το οποίο περιέχει τον κατάλληλο ηλεκτρολύτη (λουτρό) και τα ηλεκτρόδια της ανόδου και καθόδου, τα οποία συνδέονται με την πηγή ρεύματος (τροφοδοτικό).

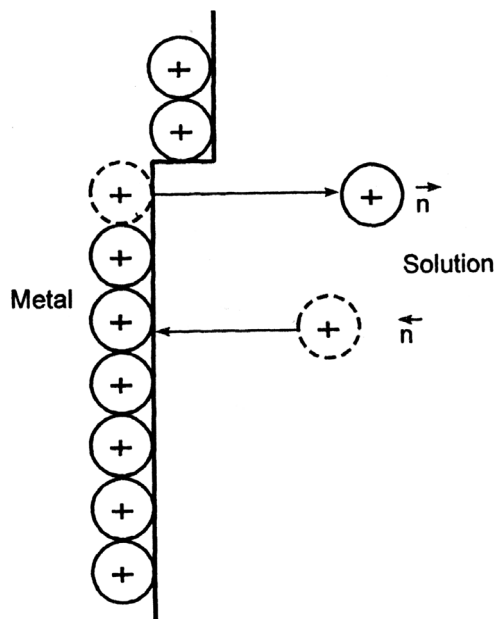
### 2.2.1.1. Δυναμικό Ηλεκτροδίου

Όταν ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο ενός μετάλλου  $M$  βυθίζεται εντός ενός διαλύματος που περιέχει ιόντα του ίδιου μετάλλου,  $M^{z+}$  (π.χ. διάλυμα που περιέχει το άλας  $MA$ ), θα διεξαχθεί μια ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του μετάλλου και των ιόντων του ηλεκτρολύτη. Η ανταλλαγή έχει ως συνέπεια την φόρτιση της διεπιφάνειας μεταξύ της επιφάνειας του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη. Η φορτισμένη διεπιφάνεια αυτή ονομάζεται ηλεκτρική διπλοστοιβάδα. Για την εξήγηση της δημιουργίας της διπλοστοιβάδας έχουν αναπτυχθεί πολλές θεωρίες. Μια εξ αυτών των θεωριών αναφέρει ότι τα μέταλλα τείνουν να υποβαθμιστούν ενεργειακά οξειδούμενα προς μεταλλοκατιόντα, οπότε μερικά ιόντα  $M^{z+}$  εισέρχονται εντός του διαλύματος από το κρυσταλλικό πλέγμα του ηλεκτροδίου και μερικά εξέρχονται από το ηλεκτρόδιο προς το διάλυμα. Αυτή η ανταλλαγή ιόντων συνοψίζεται στην παρακάτω αντίδραση:



Όπου  $z$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που απαιτούνται για την διεξαγωγή της αντίδρασης. Η αντίδραση από αριστερά προς τα δεξιά καταναλώνει ηλεκτρόνια και ονομάζεται αντίδραση αναγωγής ενώ με την αντίθετη φορά ονομάζεται αντίδραση οξείδωσης [8].

Η ύπαρξη των ιόντων  $M^{z+}$  προκαλεί την έλξη των ανιόντων  $A^{z-}$  ενώ ταυτόχρονα απωθεί τα ομοίως φορτισμένα ιόντα  $M^{z+}$ . Με την πάροδο του χρόνου η αντίδραση (1) έρχεται σε ισορροπία. Όταν η αντίδραση αυτή έρθει σε ισορροπία, η ποσότητα ιόντων που εισέρχονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του ηλεκτροδίου και εντός του υδατικού διαλύματος είναι ίση, προκαλώντας την δημιουργία μιας ενδιάμεσης φάσης. Σχηματικά η φάση αυτή φαίνεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2: Σχηματισμός της φορτισμένης διεπιφάνειας μεταξύ μετάλλου και διαλύματος [8]

Μια άλλη θεωρία αναφέρει ότι η βύθιση του ηλεκτροδίου εντός του ηλεκτρολύτη που βρίσκεται σε ισορροπία διαταράσσει την ισοτροπία και την ηλεκτρική ομοιογένεια του ηλεκτρολύτη στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα να δύναται να υπάρξει στην περιοχή αυτή ένας καθαρός προσανατολισμός των διπόλων του διαλύτη και μια περίσσεια φορτίου, είτε θετικού είτε αρνητικού, εξαιτίας της ύπαρξης άνισου αριθμού θετικών και αρνητικών φορτίων κατά μήκος κάθε νοητής κατακόρυφης στήλης του ηλεκτρολύτη παράλληλη στην επίπεδη επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό συνεπάγεται με το γεγονός ότι, στην οριακή φάση προς την μεριά του ηλεκτρολύτη δεν υπάρχει ηλεκτροουδετερότητα και ως αποτέλεσμα η φάση αυτή έχει φορτιστεί ηλεκτρικά. Σε αυτή την περίπτωση, θα ασκηθεί μια ηλεκτρική δύναμη ή ένα πεδίο κατά μήκος της διεπιφάνειας που επηρεάζει όλα τα φορτισμένα σωματίδια. Αφού το ηλεκτρόδιο αποτελείται και αυτό από φορτισμένα σωματίδια, θα υποστεί και αυτό τις ενέργειες που προκαλεί η ηλεκτρική δύναμη ή το πεδίο ανάλογα με την φύση του, δηλαδή αν πρόκειται για αγωγό ή ημιαγωγό ή μονωτή [9].

Στις περιπτώσεις που θα εξεταστούν, δηλαδή μεταλλικά ηλεκτρόδια (αγωγός), τα θετικά μεταλλικά ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος κινούνται. Ωστόσο, η κίνηση τους χαρακτηρίζεται από μεγάλη δυσκολία σε σχέση με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του, τα οποία μετακινούνται πιο εύκολα είτε προς το όριο της φάσης είτε μακριά από αυτό. Η φορά

κίνησης εξαρτάται από την κατεύθυνση του πεδίου. Με βάση αυτόν τον μηχανισμό δημιουργείται ένα φορτίο το οποίο επάγεται και στο μέταλλο και ονομάζεται  $\varphi_M$ . Το από επαγωγή φορτίο είναι ίσο και αντίθετο με το φορτίο του ορίου της φάσης από την πλευρά του ηλεκτρολύτη και ονομάζεται  $\varphi_S$ . Η διεπιφάνεια σαν σύνολο είναι ηλεκτρικά ουδέτερη Η φόρτιση αυτή και στις 2 πλευρές προκαλεί μια διαφορά δυναμικού  $\Delta\varphi (M,S)$ , ανάμεσα στα δυναμικά του μετάλλου  $\varphi_M$  και του διαλύματος  $\varphi_S$  :

$$\Delta\varphi (M,S) = \varphi_M - \varphi_S \quad (2)$$

Για να είναι εφικτός ο υπολογισμός της διαφοράς δυναμικού, θα πρέπει να συνδεθεί με ένα άλλο ηλεκτρόδιο έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα ηλεκτροχημικό κελί. Ως παράδειγμα αναφέρεται το ηλεκτροχημικό κελί Zn-Cu για την παραγωγή ενέργειας. Η αντίδραση αυτή ήταν αυθόρμητη δηλαδή δεν απαιτούσε την χρήση εξωτερικής πηγής ενέργειας ρεύματος για την διεξαγωγή της. Για να είναι εφικτός ο υπολογισμός όλων των δυναμικών ηλεκτροδίων ορίστηκε αυθαίρετα το δυναμικό αναγωγής του υδρογόνου στους 25 °C να είναι ίσο με 0V, το οποίο ονομάζεται “Πρότυπο Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου” (Π.Η.Υ.) ή στην Αγγλική ορολογία Standard Hydrogen Electrode (S.H.E). Το Π.Η.Υ. αποτελείται από επιπλατινωμένο (Pt) πλακίδιο, βυθισμένο σε διάλυμα με συγκέντρωση  $[H^+]$  ίση με την μονάδα, στο οποίο διοχετεύεται υδρογόνο πίεσης μιας ατμόσφαιρας. Έτσι, προκύπτουν τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής διαφόρων ηλεκτροδίων και αυτά παρατίθενται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1:Πρότυπα Δυναμικά Ηλεκτροδίων- Ηλεκτροχημική σειρά

Ηλεκτρόδιο	Ανηγμένη Μορφή	Οξειδωμένη Μορφή	Οξειδωτική δράση	Πρότυπο Δυναμικό Οξειδοαναγωγής $E_0$ (V)
Au/Au <sup>+</sup>	Au	Au <sup>+</sup>	Au ↔ Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+1.475
Au/Au <sup>3+</sup>	Au	Au <sup>3+</sup>	Au ↔ Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+1.36
Br/Br <sup>-</sup>	Br	Br <sup>-</sup>	2 Br <sup>-</sup> ↔ Br <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>	+1.20
Ir/Ir <sup>3+</sup>	Ir	Ir <sup>3+</sup>	Ir ↔ Ir <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+1.055
Pd/Pd <sup>2+</sup>	Pd	Pd <sup>2+</sup>	Pd ↔ Pd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+1.00
Ag/Ag <sup>2+</sup>	Ag	Ag <sup>2+</sup>	Ag ↔ Ag <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.83
Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Hg	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2 Hg ↔ Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.7990

Rh/Rh <sup>2+</sup>	Rh	Rh <sup>2+</sup>	Rh ↔ Rh <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.7986
Cu/Cu <sup>+</sup>	Cu	Cu <sup>+</sup>	Cu ↔ Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+0.60
S/S <sup>2-</sup>	S	S <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup> ↔ S + 2e <sup>-</sup>	+0.52
Co/Co <sup>3+</sup>	Co	Co <sup>3+</sup>	Co ↔ Co <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+0.48
Cu/Cu <sup>3+</sup>	Cu	Cu <sup>3+</sup>	Cu ↔ Cu <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+0.40
Cu/Cu <sup>2+</sup>	Cu	Cu <sup>2+</sup>	Cu ↔ Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.3441
Bi/Bi <sup>3+</sup>	Bi	Bi <sup>3+</sup>	Bi ↔ Bi <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+0.23
H <sub>2</sub> /H	H <sub>2</sub>	H	H <sub>2</sub> ↔ 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0.00
Sb/Sb <sup>3+</sup>	Sb	Sb <sup>3+</sup>	Sb ↔ Sb <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0.10
Pb/Pb <sup>2+</sup>	Pb	Pb <sup>2+</sup>	Pb ↔ Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.1264
Sn/Sn <sup>2+</sup>	Sn	Sn <sup>2+</sup>	Sn ↔ Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.1406
Ni/Ni <sup>2+</sup>	Ni	Ni <sup>2+</sup>	Ni ↔ Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.236
In/In <sup>+</sup>	In	In <sup>+</sup>	In ↔ In <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-0.25
Co/Co <sup>2+</sup>	Co	Co <sup>2+</sup>	Co ↔ Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.268
Cd/Cd <sup>2+</sup>	Cd	Cd <sup>2+</sup>	Cd ↔ Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.4021
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Fe	Fe <sup>2+</sup>	Fe ↔ Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.441
Cr/Cr <sup>3+</sup>	Cr	Cr <sup>3+</sup>	Cr ↔ Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0.5
Ga/Ga <sup>3+</sup>	Ga	Ga <sup>3+</sup>	Ga ↔ Ga <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0.52
Cr/Cr <sup>2+</sup>	Cr	Cr <sup>2+</sup>	Cr ↔ Cr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.6
Zn/Zn <sup>2+</sup>	Zn	Zn <sup>2+</sup>	Zn ↔ Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.76
Al/Al <sup>3+</sup>	Al	Al <sup>3+</sup>	Al ↔ Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1.69
Be/Be <sup>2+</sup>	Be	Be <sup>2+</sup>	Be ↔ Be <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1.70
Mg/Mg <sup>2+</sup>	Mg	Mg <sup>2+</sup>	Mg ↔ Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1.866
Na/Na <sup>+</sup>	Na	Na <sup>+</sup>	Na ↔ Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2.76146
Ca/Ca <sup>2+</sup>	Ca	Ca <sup>2+</sup>	Ca ↔ Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2.76146
K/K <sup>+</sup>	K	K <sup>+</sup>	K ↔ K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2.9241

Το δυναμικό E κάθε ηλεκτροδίου εξαρτάται από την ενεργότητα των μεταλλικών ιόντων εντός του διαλύματος και περιγράφεται από την εξίσωση του Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{z+}) \quad (3)$$

Όπου:

- i. R: Παγκόσμια σταθερά των αερίων ( $0.082 \frac{L \cdot atm}{mol \cdot K}$ )
- ii. T: Η απόλυτη θερμοκρασία (K)
- iii. Z: Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση
- iv. F: Η σταθερά του Faraday (96,500 C/mol)

Η ενεργότητα ενός ιόντος,  $a(M^{z+})$ , ορίζεται ως εξής:

$$a(M^{z+}) = \gamma * c(M^{z+}) \quad (4)$$

Όπου:

- i.  $c(M^{z+})$ : Η συγκέντρωση των ιόντων  $M^{z+}$  σε moles ανά λίτρο
- ii.  $\gamma(M^{z+})$ : Ο συντελεστής ενεργότητας των ιόντων  $M^{z+}$

Σε περίπτωση που η συγκέντρωση των ιόντων εντός του διαλύματος είναι χαμηλή, π.χ. 0.001M ή χαμηλότερη η ενεργότητα δύναται να αντικατασταθεί από την συγκέντρωση με μονάδες Moles/Liter. Ο συντελεστής ενεργότητας είναι ένα αδιάστατο μέγεθος και εξαρτάται από την συγκέντρωση όλων των ιόντων που είναι παρόντα εντός του υδατικού διαλύματος [9].

Τα πρότυπα δυναμικά ηλεκτροδίων υπολογίζονται σε πρότυπες συνθήκες, δηλαδή η ενεργότητα των ιόντων ισούται με την μονάδα. Εφόσον,  $\ln 1=0$  η αντίδραση (3) γίνεται:

$$E=E^0 \quad (5)$$

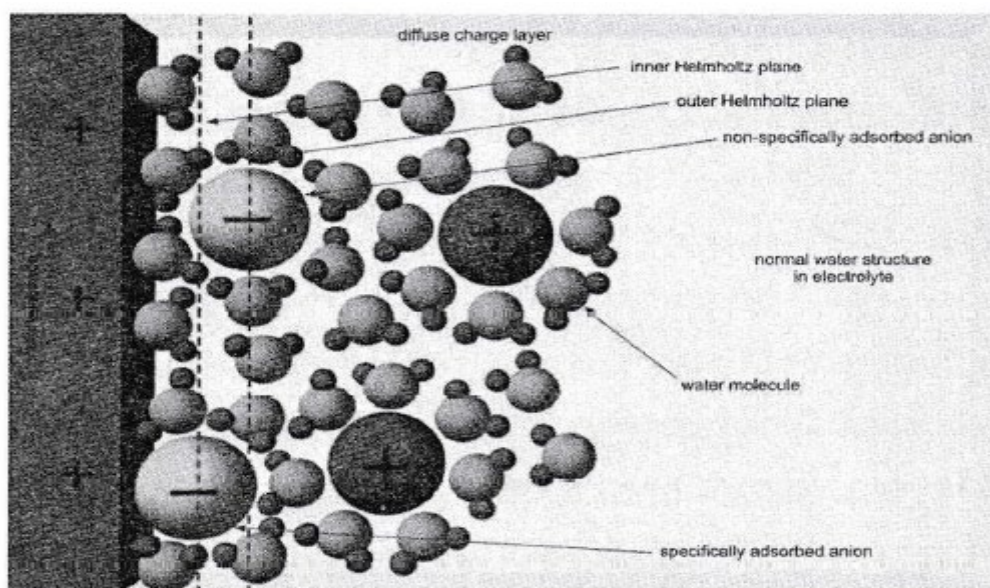
Όπου το  $E^0$  είναι το πρότυπο δυναμικό του ηλεκτροδίου  $M^{z+}/M$ .

Τα πρότυπα δυναμικά των ηλεκτροδίων αποτελούν ένα μέτρο της αναγωγικής τάσης των στοιχείων. Σε περίπτωση που αντιστραφούν οι ημι-αντιδράσεις αναγωγής προκύπτουν οι ημι-αντιδράσεις οξειδωσης και αντίστοιχα τα πρότυπα δυναμικά οξειδωσης, που είναι προφανώς ίσα και αντίθετα με τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής. Όσο πιο θετικό είναι το δυναμικό αναγωγής ενός στοιχείου τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση αυτού για αναγωγή, δηλαδή τόσο πιο έντονα προχωράει η ημι-αντίδραση αναγωγής προς τα δεξιά, και επομένως τόσο πιο έντονα οξειδωτικό σώμα είναι. Οπότε, συνοψίζοντας κάθε στοιχείο ανάγεται

οξειδώνοντας όλα τα στοιχεία που έχουν μικρότερο δυναμικό αναγωγής από το ίδιο, δηλαδή να βρίσκονται ψηλότερα στον Πίνακα 1, ενώ το ίδιο οξειδώνεται ανάγοντας όσα στοιχεία έχουν μεγαλύτερο δυναμικό. Σε περίπτωση που σε ένα ηλεκτρόδιο υπάρχει η δυνατότητα για περισσότερες από μια αναγωγικές ή οξειδωτικές αντιδράσεις, τότε πραγματοποιείται αυτή με το αντίστοιχα μεγαλύτερο αναγωγικό ή οξειδωτικό δυναμικό [3] [8].

### 2.2.1.2. Πόλωση Ηλεκτροδίων

Οι διαφορές δυναμικού κατά μήκος της διεπιφάνειας δεν είναι μεγάλες, κατά κανόνα έχουν διαφορές της τάξεως του 1V, ωστόσο λαμβάνοντας υπόψη το εύρος της διεπιφανειακής περιοχής, το οποίο κατά κανόνα είναι 10 Å, η ισχύς του πεδίου που προκύπτει είναι της τάξης των  $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Παρακάτω παρατίθεται η εικόνα 3 στην οποία απεικονίζεται η διεπιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου και του διαλύματος:



Εικόνα 3:Σχηματική παράσταση μιας ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας. Τα μικρά θετικά ιόντα τείνουν να διαλυτωθούν ενώ τα μεγάλα αρνητικά ιόντα δεν είναι διαλυτομένα [3]

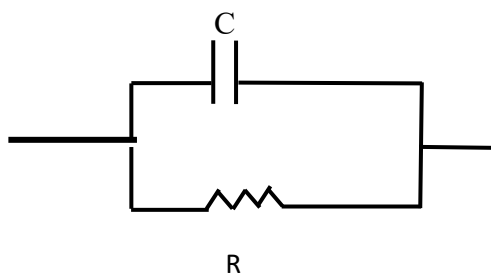
Στην εικόνα 3 η πρώτη ζώνη εξ αριστερών είναι η φορτισμένη επιφάνεια του ηλεκτροδίου που βρίσκεται εντός του ηλεκτρολύτη. Όταν το μέταλλο φορτίζεται με βάση την δεύτερη θεωρία που αναπτύχθηκε στην προηγούμενη ενότητα με μια πυκνότητα περίσσειας φορτίου

$q_m$ , τότε στην επιφάνεια του παρουσιάζεται είτε μια έλλειψη ( $q_m > 0$ ) είτε μια περίσσεια ( $q_m < 0$ ) ελεύθερων ηλεκτρονίων. Η πλευρά της διπλοστοιβάδας που ανήκει στο διάλυμα δύναται να διαιρεθεί σε περισσότερες στοιβάδες.

Όπως παρατηρείται και στην Εικόνα 3 η μερική στοιβάδα που είναι πλησιέστερη προς το ηλεκτρόδιο αποτελείται κυρίως από δίπολα νερού ή μόρια του διαλύτη σε περίπτωση μη υδατικού διαλύτη [10]. Η περίσσεια φορτίου στο μέταλλο προκαλεί έναν προνομιακό προσανατολισμό των διπόλων. Τα ανιόντα και κατιόντα αυτά δεν είναι διαλυτοποιημένα και επομένως έχουν την δυνατότητα να πλησιάσουν πιο κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου στην οποία συγκρατούνται μέσω δυνάμεων Van der Waals. Αυτό το φαινόμενο αναφέρεται ως ειδική προσρόφηση. Με τον όρο ειδική υποδεικνύεται ότι η προσρόφηση αυτή εξαρτάται κυρίως από την χημική φύση των ιόντων και όχι τόσο από το φορτίο τους και την φύση του υλικού του ηλεκτροδίου. Ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων των ιόντων αυτών ονομάζεται εσωτερικό επίπεδο Helmholtz IHP (Inner Helmholtz Plane) [9].

Η επόμενη ζώνη προς την μεριά του ηλεκτρολύτη αποτελείται από διαλυμένα ιόντα. Αντίστοιχα ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων των ιόντων αυτών ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz OHP (Outer Helmholtz Plane). Οι αλληλεπιδράσεις που διεξάγονται μεταξύ των ιόντων αυτών και του φορτισμένου μετάλλου είναι ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb, οπότε είναι ανεξάρτητες από τις χημικές ιδιότητες των ιόντων. Αυτά τα ιόντα ονομάζονται όχι ειδικά προσροφημένα. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός ηλεκτρικού ισοδύναμου που δρα ως πυκνωτής. Σε αντίθεση με τους πραγματικούς πυκνωτές, η χωρητικότητα του συγκεκριμένου πυκνωτή είναι εξαρτώμενη από το δυναμικό που εφαρμόζεται [9].

Η διεπιφάνεια του μετάλλου-διαλύματος δύναται να παρασταθεί ηλεκτρικά από ένα ισοδύναμο κύκλωμα ενός πυκνωτή χωρητικότητας  $C$ , που αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας, και μιας αντίστασης  $R$  σε παράλληλη σύνδεση. Το κύκλωμα αυτό φαίνεται στην εικόνα 4.



Εικόνα 4: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα μιας ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας

Οποιαδήποτε τροποποίηση της κατανομής των ηλεκτρικών φορτίων κατά μήκος της διεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος προκαλεί την εμφάνιση μεταβολών του δυναμικού κατά μήκος της διεπιφάνειας αυτής. Για να εξηγηθούν οι διαφορές μεταξύ της πολωμένης και μη-πολωμένης διεπιφάνειας συνήθως εξετάζονται δύο περιπτώσεις στο κύκλωμα που παρατέθηκε προηγουμένως στο σχήμα, όταν η αντίσταση  $R = \infty$  και όταν  $R = 0$ . Στην περίπτωση που η ωμική αντίσταση είναι πολύ μεγάλη ( $R \rightarrow \infty$ ), τότε ο πυκνωτής  $C$  φορτίζεται μέχρι μια τιμή ίση με την εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού από την πηγή. Σε αυτή την περίπτωση προκύπτει ένα ιδανικά πολωμένο ηλεκτρόδιο, στο οποίο η διαφορά δυναμικού συνδέεται με τη μεταβολή της κατανομής των φορτίων εντός της διεπιφάνειας. Σε περίπτωση που η ωμική αντίσταση είναι πολύ μικρή ( $R \rightarrow 0$ ) ο πυκνωτής δεν μπορεί να φορτιστεί καθώς η ροή του φορτίου διεξάγεται μέσω του κλάδου αμελητέας αντίστασης. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει ένα ιδανικά μη πολωμένο ηλεκτρόδιο, το οποίο χαρακτηρίζεται από τη μεταφορά φορτίου μέσα από τη διεπιφάνεια [9].

### 2.2.1.3. Υπέρταση

Ως υπέρταση ορίζεται η επιπλέον τάση, που πρέπει να εφαρμοστεί στα ηλεκτρόδια ενός ηλεκτρολυτικού στοιχείου, εξαιτίας του φαινομένου της μη αντιστρεπτής πόλωσης των ηλεκτροδίων, για να αρχίσει η ηλεκτρόλυση. Η τιμή της υπέρτασης είναι ίση με το δυναμικό του πυκνωτή που φαίνεται στο σχήμα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή της



υπέρτασης είναι η φύση και το είδος της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, η θερμοκρασία, η πυκνότητα του ρεύματος και η ύπαρξη ή όχι ανάδευσης στο διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της τιμής της υπέρτασης και ίδιο αποτέλεσμα έχει η μείωση της πυκνότητας του ρεύματος, ενώ η ανάδευση εντός του διαλύματος προκαλεί μείωση της τάσης αυτής λόγω της μείωσης του αριθμού των ιόντων που συγκεντρώνονται γύρω από τα ηλεκτρόδια [2] [3].

#### 2.2.1.4. Τάση κατά την ηλεκτρόλυση

Η Τάση κατά την ηλεκτρόλυση ορίζεται ως η ελάχιστη τάση που πρέπει να εφαρμοστεί έτσι ώστε να αρχίσει η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Όταν η διάταξη που απεικονίζεται στην εικόνα 1 διαρρέεται από ρεύμα, η εξωτερικά επιβαλλόμενη τάση μειώνεται εξαιτίας του φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων, το οποίο προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων γύρω από τα ηλεκτρόδια, και την δημιουργία αγώγιμων στρωμάτων στην επιφάνεια της ανόδου και της καθόδου που οδηγούν σε ωμική πτώση της τάσης ίση με  $I \cdot R$ .

Συνεπώς, λαμβάνοντας όλα τα προαναφερόμενα φαινόμενα η συνολική εξωτερική τάση που πρέπει να εφαρμοστεί μεταξύ της ανόδου και της καθόδου της ηλεκτρολυτικής διάταξης δίδεται από την εξής εξίσωση:

$$V = E + P + I \cdot R \quad (6)$$

Όπου:

- E: Το δυναμικό του στοιχείου που δημιουργείται στα ηλεκτρόδια. Αναφέρεται και ως “τάση απόθεσης” ή “τάση διάσπασης”
- P: Η πτώση της επιβαλλόμενης τάσης λόγω της πόλωσης των ηλεκτροδίων
- I: Το επιβαλλόμενο ρεύμα από την πηγή συνεχούς ρεύματος
- R: Η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού που επιβαρύνει την κινητικότητα των ιόντων που περιέχονται σε αυτό [3]

## 2.2.2. Νόμοι και μεγέθη που περιγράφουν τις Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις

### 2.2.2.1. Νόμοι Faraday

Οι νόμοι που περιγράφουν το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης διατυπώθηκαν από τον Faraday τον περασμένο αιώνα. Ο πρώτος νόμος του Faraday αναφέρει ότι κατά την διάρκεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης, οι ποσότητες των ουσιών που είτε παράγονται είτε καταναλώνονται είναι ανάλογες της ποσότητας του ηλεκτρισμού που διήλθε δια του ηλεκτρολύτη. Συνεπώς, αν το βάρος ενός προϊόντος ηλεκτρόλυσης ισούται με  $w$ , τότε ο πρώτος νόμος του Faraday εκφράζεται ως εξής: [3] [8]

$$w = Z * Q \quad (7)$$

Όπου  $Z$  είναι το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο και  $Q$  είναι η ποσότητα του ηλεκτρισμού που διήλθε μέσω του ηλεκτρολύτη. Εφόσον η ποσότητα του ηλεκτρισμού εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη ένταση του ρεύματος σε  $A$  και τον χρόνο  $t$  που απαιτήθηκε για την διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης τότε η προηγούμενη εξίσωση έχει ως εξής: [8]

$$Q = I * t \quad (8)$$

Συνεπώς η (7) λόγω της (8) γίνεται:

$$w = Z * I * t \quad (9)$$

Ο δεύτερος νόμος του Faraday αναφέρει ότι οι μάζες των διαφόρων ουσιών που απελευθερώνονται ή διαλύονται για δίοδο ίδιας ποσότητας ηλεκτρικού φορτίου μέσω του ηλεκτρολύτη είναι ανάλογες των χημικών ισοδυνάμων τους. Το γραμμοϊσοδύναμο ενός ιόντος ισούται με το πηλίκο του ατομικού του βάρους προς τον αριθμό οξειδώσεώς του. Από αυτόν τον νόμο προκύπτει επίσης και η σταθερά του Faraday που ισοδυναμεί με το φορτίο που πρέπει να διαπεράσει την ηλεκτρολυτική εγκατάσταση ώστε η μάζα που θα αποτεθεί στα ηλεκτρόδια από κάθε στοιχείο να ισούται με το γραμμοϊσοδύναμό του. Η τιμή αυτή είναι σταθερή για οποιαδήποτε διαδικασία ηλεκτρόλυσης και ισούται με  $F=96,500 \text{ Cb/mol}$  [3] [9].

Λαμβάνοντας υπόψη τους 2 αυτούς νόμους προκύπτει η σχέση με την οποία υπολογίζονται οι ποσότητες των μετάλλων ή των άλλων στοιχείων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια.

Η μάζα  $w$  του στοιχείου που αποτίθεται κατά την διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης είναι ίση με:

$$w = \frac{A * I * t}{n * F} \quad (10)$$

Όπου:

- $A$ : Ατομικό βάρος στοιχείου
- $n$ : Φορτίο του ιόντος του στοιχείου
- $I$ : Ένταση του ρεύματος
- $t$ : Χρόνος ηλεκτροαπόθεσης
- $F$ : Σταθερά του Faraday

#### 2.2.2.2. Απόδοση Ρεύματος

Κατά την διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης δύναται να διεξαχθούν και δευτερεύουσες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες καταναλώνουν ένα ποσοστό από το εφαρμοζόμενο ρεύμα. Ως παράδειγμα θα αναφερθεί κατά την διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης Χαλκού, με άλας Χαλκού τον Νιτρικό Χαλκό και ηλεκτρολύτη Νιτρικό οξύ, τρεις επιπλέον καθοδικές αντιδράσεις δύναται να διεξαχθούν, η απόθεση του Χαλκού από το διάλυμα ( ή αλλιώς η αναγωγή των ιόντων Χαλκού), και η αναγωγή τόσο των νιτρικών ιόντων όσο και των ιόντων υδρογόνου που βρίσκονται εντός του διαλύματος. Η αναγωγή των ιόντων του υδρογόνου είναι εμφανής μέσω του σχηματισμού φυσαλίδων αερίου υδρογόνου στην επιφάνεια της καθόδου [11].

Συνεπώς, η απόδοση ρεύματος  $CE$  ( Current Efficiency ) ορίζεται ως η ποσότητα των Coulomb που απαιτούνται για την εκάστοτε αντίδραση  $Q_j$  προς την ποσότητα των Coulomb που πέρασαν μέσα από το ηλεκτροχημικό στοιχείο  $Q_{total}$ . Δηλαδή:

$$CE = \frac{Q_j}{Q_{total}} \quad (11)$$

Μια άλλη εκδοχή της προαναφερόμενης εξίσωσης για τον υπολογισμό της απόδοσης ρεύματος είναι αν λάβουμε υπόψη το μέταλλο που αποτέθηκε  $w_j$  προς την θεωρητική ποσότητα μετάλλου προς απόθεση αν η απόδοση ρεύματος ήταν στο 100%  $w_{total}$  , δηλαδή:

$$CE = \frac{w_j}{w_{total}} \quad (12)$$

Οι δύο αυτές εξισώσεις είναι ισοδύναμες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τις ίδιες προϋποθέσεις [8].

### 2.2.2.3. Πάχος της Επικάλυψης

Το πάχος της επικάλυψης μπορεί να υπολογιστεί μέσω του όγκου της απόθεσης. Ο όγκος της επικάλυψης υπολογίζεται εύκολα δεδομένου ότι γνωρίζουμε το εμβαδό της περιοχής προς επικάλυψη  $a$  και το πάχος της επικάλυψης είναι ίσος με  $h$ , τότε εύκολα προκύπτει ότι  $h=V/a$ . Ωστόσο ο όγκος της επικάλυψης είναι σχετιζόμενος με το βάρος  $w$  της απόθεσης και την πυκνότητα  $d$  μέσω της σχέσης που ορίζει την πυκνότητα  $d=w/V$ . Συνεπώς προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$h = \frac{V}{a} = \frac{w}{a * d} \quad (13)$$

Στην περίπτωση που είναι επιθυμητός ο υπολογισμός του χρόνου επικάλυψης σε δευτερόλεπτα που απαιτείται για να σχηματιστεί το επιθυμητό πάχος επικάλυψης αρκεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση που προκύπτει από τους νόμους του Faraday οπότε προκύπτουν τα εξής:

$$h = \frac{w}{a * d} = \frac{A * I * t}{n * F} \xrightarrow{Z = \frac{A}{n * F}} h = \frac{Z * I * t}{a * d} \Leftrightarrow t = \frac{h * a * d}{Z * I} \text{ seconds} \quad (14)$$

Όπου:

- $h$ : Το πάχος της επικάλυψης
- $a$ : Το εμβαδόν της περιοχής προς επικάλυψη
- $d$ : Η πυκνότητα του μετάλλου
- $I$ : Η ένταση του ρεύματος
- $Z$ : Σταθερά όπου  $Z = \frac{A}{n * F}$  τα μεγέθη αυτά είναι ίδια με την εξίσωση (10)

Για την εκάστοτε επιμετάλλωση πλέον υπάρχουν τυποποιημένοι πίνακες που χρησιμοποιούνται ως αναφορά με βάση την πυκνότητα ρεύματος προς εφαρμογή και το επιθυμητό πάχος που απαιτείται.

### 2.3. Κραματικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις

Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις κραμάτων αναπτύχθηκαν παράλληλα με τις επιμεταλλώσεις ενός μεταλλικού στοιχείου. Οι πρώτες βιβλιογραφικές αναφορές για τις επικαλύψεις κραμάτων αφορούν τον μπρούντζο (κράμα Cu-Zn) το 1840. Όσον αφορά τις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μπρούντζου ο De Ruolz πιστώθηκε με την πρώτη πιστοποιημένη ηλεκτροαπόθεση του προαναφερόμενου κράματος το 1842 χρησιμοποιώντας ένα κυανιούχο μπάνιο που είναι αρκετά όμοιο με το σύγχρονο. Κατά την περίοδο 1850-1883 στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής κατατέθηκαν 120 πατέντες στον τομέα της ηλεκτροαπόθεσης εκ των οποίων οι 6 μόνο αφορούσαν κραματικές επικαλύψεις. Στην Βρετανία την αντίστοιχη περίοδο κατατέθηκαν αντίστοιχα 200 πατέντες εκ των οποίων οι 23 ήταν κραματικές αντίστοιχα. Μέχρι το 1900 η επιστήμη των κραματικών ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων ήταν κυρίως εμπειρική και οι γνώσεις γύρω από αυτές ήταν πολύ περιορισμένες καθώς δεν είχε διεξαχθεί έρευνα στον συγκεκριμένο τομέα. Από το 1900 και μετά πολλοί ερευνητές ασχολήθηκαν με τις κραματικές επικαλύψεις με τις πιο χαρακτηριστικές έρευνες να είναι αυτές των Höing στις επικαλύψεις μπρούντζου και του Haring στην απόθεση κραμάτων Pb-Sn [12]

Οι κραματικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις αναφέρονται σε καθοδικές διεργασίες απόθεσης κραμάτων, δηλαδή υλικών που κατέχουν μεταλλικές ιδιότητες και αποτελούνται από τουλάχιστον δύο χημικά στοιχεία, ένα εξ αυτών οφείλει να ανήκει στην ομάδα των μετάλλων. Ένα αξιοσημείωτο γεγονός είναι ότι η ταυτόχρονη απόθεση δύο ή περισσότερων μετάλλων στην κάθοδο δεν οδηγεί στον σχηματισμό κράματος απαραίτητα, διότι υπάρχει ενδεχόμενο η επικάλυψη να αποτελείται από ανεξάρτητους κρυστάλλους των μετάλλων. Το κράμα που προκύπτει δύναται να αποτελείται από διάφορες κραματικές φάσεις, όπως στερεά διαλύματα αντικατάστασης ή ενδομεταλλικές φάσεις [13].

Οι κραματικές επικαλύψεις ακολουθούν τις ίδιες αρχές που διέπουν την ηλεκτροαπόθεση ενός μετάλλου. Δηλαδή, η χρήση ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, το οποίο αποτελείται από άλατα των στοιχείων προς απόθεση, από τα οποία αποτελείται το κράμα, είναι απαραίτητη. Τα φαινόμενα και οι αρχές που περιγράφουν την ηλεκτροαπόθεση ενός μετάλλου παραμένουν ίδια, ωστόσο υπάρχουν μερικές διαφορές. Αρχικά, οι νόμοι του Faraday για τον υπολογισμό της μάζας που αποτίθεται δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν, διότι αφορούν την επικάλυψη αποκλειστικά ενός μεταλλικού ιόντος. Επίσης, δεν είναι εφικτή η χρήση του τύπου (14) για τον υπολογισμό του πάχους της επικάλυψης καθώς ο τύπος βάζει περιορισμό στον αριθμό των ιόντων που συμμετέχουν [13].

Στην σύγχρονη κοινωνία η ανάγκη για όλο και πιο εξελιγμένα υλικά μεγαλώνει με γεωμετρικό ρυθμό. Ο λόγος που οι κραματικές επικαλύψεις απέκτησαν τέτοιο ενδιαφέρον τόσο σε επιστημονικό πλαίσιο όσο και σε βιομηχανικό οφείλεται στις βελτιωμένες ιδιότητες που έχουν οι προαναφερόμενες σε σχέση με τις επικαλύψεις ενός μόνο μετάλλου. Με άλλα λόγια, οι κραματικές επικαλύψεις δύναται να έχουν ιδιότητες που οι επιμεταλλώσεις ενός μετάλλου δεν μπορούν να έχουν. Επίσης ένα άλλο πλεονέκτημα είναι η ευρεία επιλογή κραμάτων που μπορούν να επιμεταλλωθούν. Μέχρι σήμερα έχει αποδειχθεί ότι από τα 85 μέταλλα που υπάρχουν στον περιοδικό πίνακα, μόνο τα 35 μπορούν να χρησιμοποιηθούν για απόθεση μέσω υδατικών διαλυμάτων. Εξ αυτών των 35 μόνο τα 14 αποτίθενται εκτενώς τόσο για εμπορικούς όσο και τεχνολογικούς σκοπούς. Τα 14 στοιχεία αυτά είναι το χρώμιο (Cr), το μαγγάνιο (Mn), ο σίδηρος (Fe), το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co), ο χαλκός (Cu), το κάδμιο (Cd), ο χρυσός (Au), το ίνδιο (In), ο μόλυβδος (Pb), το ρόδιο (Rh), ο άργυρος (Ag), ο κασσίτερος (Sn) και ο ψευδάργυρος (Zn). Οι πιθανοί συνδυασμοί για την δημιουργία κραμάτων με δύο ή παραπάνω από τα προαναφερόμενα μέταλλα είναι πολύ μεγάλος. Όμως, εξαιτίας της πολυπλοκότητας της διαδικασίας ηλεκτροαπόθεσης κραμάτων, μόνο ένας μικρός αριθμός κραματικών επικαλύψεων έχει παραχθεί, περίπου στις εκατό δέκα επικαλύψεις. Από αυτές τις εκατό δέκα ελάχιστες έχουν καταφέρει να δουν χρήση στην βιομηχανία, με τις πιο γνωστές να είναι οι επικαλύψεις κασσιτέρου-ψευδαργύρου, ψευδαργύρου-χαλκού (η πρώτη επιτυχής κραματική επικάλυψη), χαλκού-κασσιτέρου (μπρούντζος), ψευδαργύρου-νικελίου, χρυσού-νικελίου και νικελίου-φωσφόρου. Παρά τις δυσκολίες που παρουσιάζουν οι ηλεκτροαποθέσεις κραμάτων, συγκριτικά με την ηλεκτροαπόθεση καθαρών μετάλλων, το ενδιαφέρον ερευνητών σε ακαδημαϊκό και βιομηχανικό επίπεδο είναι αδιαμφισβήτητο. Στην συνέχεια, παρατίθεται ο πίνακας 2

σύμφωνα με τον οποίο υπάρχουν οι συνδυασμοί των κραματικών επικαλύψεων που δύναται να δημιουργηθούν στα πλαίσια της αναλυόμενης διεργασίας [13].

Πίνακας 2: Συνολική απεικόνιση όλων των παραγόμενων μέσω ηλεκτρόλυσης κραματικών επικαλύψεων

## 2.4. Εξοπλισμός που απαιτείται για τις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις

Ο εξοπλισμός που απαιτείται για τις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις είναι πολύ απλός όπως φαίνεται και στην εικόνα 1. Τα ηλεκτρόδια αναλύθηκαν ήδη στο προηγούμενο κεφάλαιο συνεπώς, σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλυθεί ο λοιπός εξοπλισμός όπως τα είδη των ηλεκτρολυτικών λουτρών σε συνδυασμό με τις πρόσθετες ουσίες που απαιτούνται καθώς και το είδος του εξοπλισμού που απαιτείται για την δημιουργία μιας βιομηχανικής εγκατάστασης ηλεκτρολυτικής επικάλυψης.

#### 2.4.1. Ηλεκτρολυτικό λουτρό και πρόσθετες ουσίες

Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά κατηγοριοποιούνται σε 3 κατηγορίες:

- i. Όξινα διαλύματα: Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως στις επιμεταλλώσεις της επινικέλωσης, επιχάλκωσης, επιψευδαργύρωσης και επικασσιτέρωσης και παρασκευάζονται από θειικά ή χλωριούχα άλατα των προαναφερόμενων μετάλλων. Η όξινη επιχρωμίωση βασίζεται σε διαλύματα με χρωμικό οξύ. Τα διαλύματα αυτά χαρακτηρίζονται από τα απλά ιόντα που περιέχουν και τις υψηλές πυκνότητες ρεύματος που μπορούν να εφαρμοστούν σε αυτά. Τέλος, ένα άλλο χαρακτηριστικό τους (εκτός από την επιχρωμίωση) είναι οι υψηλές αποδόσεις ρεύματος.
- ii. Αλκαλικά διαλύματα: Τα αλκαλικά διαλύματα είναι τα κυανιούχα και χρησιμοποιούνται κυρίως στην επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση, επαργύρωση, επιχρυσωση και επικαδμίσωση. Τα διαλύματα αυτά χαρακτηρίζονται από σύμπλοκα ιόντα και εφαρμόζονται μικρότερες πυκνότητες ρεύματος σε αυτά. Σε αντίθεση με τα όξινα παρουσιάζουν μικρότερες αποδόσεις ρεύματος.
- iii. Σύνθετα διαλύματα: Τα διαλύματα αυτά έχουν αναπτυχθεί πρόσφατα και είναι είτε όξινα είτε ουδέτερα. Τα σύνθετα όξινα διαλύματα περιέχουν σουλφαμικά (sulphamate) ιόντα που χρησιμοποιούνται κυρίως για την επιμετάλλωση Ni ή Pb, φθοριοβορικά (fluoroborate) και φθοριοπυριτικά (fluosilicate) για επιμετάλλωση Sn, Ni και Cd. Τα σύνθετα ουδέτερα διαλύματα περιέχουν πυροφωσφορικά (pyrophosphate) για επιμετάλλωση κυρίως Cu και προσφάτως για επιμετάλλωση Sn, Zn, Pb και Ni. [2]

Για την εξασφάλιση σταθερής τιμής του pH εντός των ηλεκτρολυτικών λουτρών, ανάλογα με το είδος του λουτρού χρησιμοποιούνται αντίστοιχα ρυθμιστικά διαλύματα (Buffers). Ως ρυθμιστικό διάλυμα ορίζεται το διάλυμα που έχει την ικανότητα να ανθίσταται σε μεταβολές του pH όταν προστίθενται σε αυτό περιορισμένες ποσότητες οξέος ή βάσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ρυθμιστικού διαλύματος κατά την διάρκεια των επιμεταλλώσεων είναι το βορικό οξύ ( $H_3BO_3$ ) το οποίο χρησιμοποιείται στην επινικέλωση σε λουτρό Watts, το οποίο είναι όξινο (pH λειτουργίας 3.5-4.5). Η ύπαρξη του βορικού οξέος εξασφαλίζει την σταθεροποίηση της τιμής του pH, καθώς αυτό δύναται να αυξηθεί λόγω της αναγωγής των ιόντων υδρογόνου, που προκαλεί την δημιουργία ιζημάτων, όπως υδροξειδίου του νικελίου ( $Ni(OH)_2$ ) [3] [7] [11].



Ως πρόσθετες ουσίες ονομάζονται αυτές που όταν προστεθούν στα ηλεκτρολυτικά λουτρά επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων. Τα πρόσθετα είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις και ανάλογα με τον τρόπο επίδρασης διακρίνονται σε 3 κατηγορίες.

- a) Λειαντικά (Leveling agents), όταν βοηθούν ώστε η επικάλυψη να είναι ομοιόμορφη και λεία
- b) Στιλβωτικά (Brightening agents), όταν προστίθενται για να γίνει η επικάλυψη στιλπνή
- c) Διάβρεκτες (Wetting agents), οι οποίοι επηρεάζουν την επιφανειακή τάση του λουτρού και αποτρέπουν το σχηματισμό βελονισμών στις επικαλύψεις

Οι πρόσθετες ουσίες χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες και η συγκέντρωσή τους εντός διαλύματος είναι της τάξης από  $10^{-4}$  μέχρι  $10^{-2}$  M. Οι πρόσθετες ουσίες έχουν αποδειχθεί ότι επηρεάζουν τόσο τις φυσικές όσο και τις μηχανικές. Αυτό οφείλεται σε φαινόμενα προσρόφησης των προσθέτων εντός της περιοχής της καθόδου. Υπάρχουν δύο τύποι προσρόφησης, η χημική και η φυσική προσρόφηση. Στην περίπτωση χημικής προσρόφησης παρατηρούνται χημικές ελκτικές δυνάμεις που δρουν ανάμεσα στην επιφάνεια και το προσροφημένο μόριο μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Συνεπώς, υπάρχει χημική σύνδεση μεταξύ του υποστρώματος και του προσροφημένου μορίου μέσω μοιρασμένων ηλεκτρονίων ή/και μεταφερόμενων ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση φυσικής προσρόφησης, παρατηρείται επίδραση φυσικών δυνάμεων προσρόφησης, συνήθως δυνάμεις van der Waals ή ηλεκτροστατικές δυνάμεις, που δρουν ανάμεσα στο υπόστρωμα και στο προσροφημένο μόριο, συνεπώς δεν υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων ή κοινή χρήση ηλεκτρονίων [2] [8]. Για κάθε είδος προσθέτου έχουν γίνει έρευνες για τον τρόπο με τον οποίο αυτά επηρεάζουν την επικάλυψη [14] [15] [16] [17]. Στην περίπτωση στιλβωτικών προσθέτων, έχει διαπιστωθεί ότι αυτά προσροφώνται εκλεκτικά στη μεταλλική επιφάνεια κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και μειώνουν το μέγεθος των κρυστάλλων του μετάλλου. Η προαναφερόμενη μείωση έχει ως συνέπεια μια λεία και στιλπνή επιφάνεια [3].

#### **2.4.2. Μηχανολογικός και ηλεκτρολογικός εξοπλισμός**

Οι εγκαταστάσεις των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων περιλαμβάνουν τον γενικό και τον ειδικό εξοπλισμό. Κάθε είδος εξοπλισμού καλύπτει συγκεκριμένες ανάγκες. Στον γενικό εξοπλισμό υπάγονται οι δεξαμενές των ηλεκτρολυτικών λουτρών, τα συστήματα ψύξης ή

θέρμανσης των λουτρών, οι ανορθωτές, οι αντλίες και τα φίλτρα. Στον ειδικό εξοπλισμό υπάγονται τα συστήματα ή μηχανήματα απολίπανσης ατμών, τα συστήματα παραγωγής υπερήχων και τα δονητικά συστήματα. Στην συνέχεια, θα γίνει συνοπτική περιγραφή στα επιμέρους κομμάτια του γενικού εξοπλισμού, έτσι ώστε να καταστεί κατανοητή τεχνική της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης εντός βιομηχανικής κλίμακας.

Αρχικά, οι δεξαμενές αποτελούν το πιο βασικό μέρος του εξοπλισμού μιας εγκατάστασης ηλεκτρολυτικής επικάλυψης. Σε αυτές υπάρχουν κατάλληλα διαμορφωμένες υποδοχές για την τοποθέτηση ράβδων χαλκού για ανάρτηση των ανοδίων, ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν αντίστοιχες ράβδοι ανάρτησης για την τοποθέτηση των αντικειμένων προς επιμετάλλωση (κάθοδος). Επίσης στην δεξαμενή συνδέονται τα συστήματα ανάδευσης, θέρμανσης ή ψύξης, θερμομόνωσης, φιλτραρίσματος και εξαερισμού. Κατά κανόνα οι δεξαμενές είναι κατασκευασμένες από κοινό ή ανοξείδωτο χάλυβα με επένδυση από πλαστικά υλικά (PVC, PP, PVDF) ανάλογα με τα περιεχόμενα διαλύματα. Τέλος, τα στηρίγματα των ανόδων και της καθόδου είναι καταλλήλως μονωμένα.

Άλλο κομμάτι του γενικού εξοπλισμού αφορά τα συστήματα ανάδευσης. Η πιο σημαντική αιτία για την ύπαρξη ανάδευσης είναι ο περιορισμός του φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων. Οι συνηθέστερες μέθοδοι ανάδευσης είναι οι εξής:

- i. Ανακυκλοφορία του λουτρού: Μέσω αυτής της μεθόδου επιτυγχάνεται η ανάδευση σε συνδυασμό με το φιλτράρισμα του μπάνιου. Το διάλυμα διέρχεται μέσα από τα φίλτρα και διοχετεύεται κοντά στα ηλεκτρόδια. Αποτέλεσμα είναι ότι η συγκέντρωση των ιόντων του διαλύματος περί των ηλεκτροδίων δεν αυξάνεται σημαντικά
- ii. Κίνηση των καθόδων με τη βοήθεια ενός μηχανισμού
- iii. Διαβίβαση αέρα εντός του λουτρού. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται κατά κανόνα όταν η θερμοκρασία λειτουργίας είναι ίση με θερμοκρασία δωματίου. Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ο αέρας ως μέσο ανάδευσης θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το οξυγόνο του αέρα έχει την δυνατότητα να οξειδώσει ορισμένα από τα συστατικά του διαλύματος.

Στις περισσότερες περιπτώσεις η ανάδευση επιτυγχάνεται με συνδυασμό των προαναφερόμενων μεθόδων.

## 2.5. Επικαδμίωση

Το κάδμιο συνιστά ένα μέταλλο που έχει πολλές χρήσεις στην βιομηχανία. Σύμφωνα με την International Cadmium Association (ICdA), το κάδμιο χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή επαναφορτιζόμενων μπαταριών Ni-Cd, για την επίστρωση φωτοβολταϊκών στοιχείων σε συνδυασμό με το τελλούριο δημιουργώντας μια σταθερή ένωση ημιαγωγών, ως χρωστική, σε ανιχνευτές υπέρυθρων, στον τομέα των επικαλύψεων και σε πυρηνικούς αντιδραστήρες εξαιτίας της ικανότητας του να απορροφά νετρόνια. Οι επικαλύψεις καδμίου εφαρμόζονται σε κράματα χαλύβων, ορειχάλκου και αλουμινίου. Τα κυριότερα οφέλη της Επικαδμίωσης αποτελούν η εξαιρετική προστασία εναντίον της διάβρωσης, η χαμηλή τραχύτητα και η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα του και τέλος προσφέρει ένα κατάλληλο υπόστρωμα για βαφές. Τα δευτερεύοντα οφέλη της επικάλυψης αυτής έγκειται στην καθοδική προστασία που προσφέρει στον χάλυβα (Πίνακας 1) και επίσης στην γαλβανική συμβατότητα με κράματα αλουμινίου και ανοξειδωτων χαλύβων, στην αντίσταση που έχει για την ψαθυροποίηση υδρογόνου μέσω των λουτρών επιμετάλλωσης, την υψηλή του ευκαμπτότητα σε σύγκριση με άλλες μεταλλικές επικαλύψεις, όπως ο ψευδάργυρος που χρησιμοποιείται σαν υποκατάστατο, και η καλύτερη επαφή με το υπόστρωμα [2] [18]. Για την περαιτέρω βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων, η επικαδμίωση συνοδεύεται με μια εμβάπτιση των αντικειμένων σε όξινα διαλύματα εξασθενούς χρωμίου. Η επίστρωση χρωμικών αλάτων προκαλεί παθητικοποίηση της επιμετάλλωσης και επιβραδύνει τη διάβρωσή της. Η παθητικοποίηση κρίνεται απαραίτητη όταν τα εξαρτήματα πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα, όπως θαλασσινό νερό ή ατμοσφαιρικές συνθήκες με υψηλή υγρασία. Η προαναφερόμενη διεργασία είναι γνωστή ως Chromate Conversion [2].

### 2.5.1. Ιδιότητες καδμίου

Στην συνέχεια παρατίθενται οι γενικές, ατομικές, φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες του καδμίου [19].

Πίνακας 3: Ιδιότητες του μεταλλικού καδμίου

ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Όνομα	Κάδμιο
Σύμβολο	Cd
Ατομικός αριθμός	48
Ομάδα περιοδικού πίνακα	12
Περίοδος περιοδικού πίνακα	5
Κατηγορία στοιχείου	Μέταλλο μεταβάσεως
Ατομικό βάρος	112.4 g* $\text{mol}^{-1}$
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Kr] 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2,8,18,18,2
ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ατομική ακτίνα	161 pm
Ακτίνα Van der Waals	158 pm
ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Φάση	Στερεό
Πυκνότητα	8.65 g/cm <sup>3</sup>
Σημείο τήξεως	594.22 K / 321.07 °C / 609.93 °F
Σημείο βρασμού	1040 K / 767 °C / 1413 °F
Θερμική αγωγιμότητα	96 W/mK
ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ηλεκτραρνητικότητα κατά Pauling	1.69
Ενέργεια ιονισμού	1 <sup>η</sup> : 867.8 kJ/mol 2 <sup>η</sup> : 1,631.4 kJ/mol
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	1.4 * 10 <sup>7</sup> S/m

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Σκληρότητα Mohs	2
Σκληρότητα Brinell	203
Συντελεστής Young	50 GPa
Συντελεστής διάτμησης	19 GPa
Σύστημα κρυστάλλωσης	Απλό εξαγωνικό

### 2.5.2. Λουτρά επικαδμίωσης

Όπως αναφέρθηκε ήδη τα λουτρά της επικαδμίωσης χρησιμοποιούνται κυρίως για την απόθεση μικρών επιστρώσεων, συνήθως μικρότερες των 25μm σε πάχος, με σκοπό την προστασία χαλύβων ή άλλων κραμάτων από φαινόμενα διάβρωσης. Τα περισσότερα λουτρά επικαδμίωσης σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούν αποκλειστικά κυανιούχα υδατικά διαλύματα. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάζονται μέσω της διάλυσης του οξειδίου του καδμίου (CdO) εντός ενός υδατικού διαλύματος κυανιούχου νατρίου (NaCN). Το κυανιούχο νάτριο προτιμάται καθώς προσφέρει την κατάλληλη αγωγιμότητα αλλά επίσης καθιστά εφικτή την διάβρωση των ανοδίων του καδμίου. Σύμφωνα με την American Society for Metals (ASM), οι προτεινόμενες χημικές συστάσεις των κυανιούχων λουτρών είναι οι παρακάτω [20].

Πίνακας 4: : Τυπικές χημικές συστάσεις κυανιούχων λουτρών επικαδμίωσης

Διάλυμα	Αναλογία $\frac{NaCN_{total}}{Cd}$	Χημική ένωση				
		CdO	Cd M.C.	NaCN	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1	4:1	23 g/L	19.8 g/L	78.6 g/L	14.4 g/L	30-75 g/L
2	7:1	23 g/L	19.8 g/L	139 g/L	14.4 g/L	30-45 g/L
3	5:1	26 g/L	23.1 g/L	116 g/L	16.6 g/L	30-60 g/L

Πίνακας 5: Παράμετροι λειτουργίας που αντιστοιχούν στα λουτρά επικαθμίωσης του πίνακα 4

Αριθμός διαλύματος	Πυκνότητα ρεύματος				Θερμοκρασία λειτουργίας	
	Εύρος		Μέσος όρος			
	A/m <sup>2</sup>	A/ft <sup>2</sup>	A/m <sup>2</sup>	A/ft <sup>2</sup>	°C	°F
1	55-650	5-60	270	25	27-32	80-90
2	110-860	10-80	270	25	27-32	80-90
3	55-970	5-90	380	35	24-29	75-85

Η επιλογή κατάλληλου λουτρού εξαρτάται από τα αποτελέσματα, τις ιδιότητες που επιδιώκονται να αποδοθούν στο υπόστρωμα μέσω της επικαθμίωσης αλλά εξαρτάται επίσης και από το υλικό από το οποίο αποτελείται το υπόστρωμα. Σε περίπτωση που αποκλειστικός σκοπός της επικαθμίωσης είναι η προστασία του υποστρώματος και το εξάρτημα δεν έχει εσοχές, τότε το διάλυμα #1 συνίσταται. Σε περίπτωση που η επικαθμίωση θα διεξαχθεί σε εξαρτήματα με βαθιές εσοχές και απαιτείται μια λαμπερή και ομοιόμορφη επικάλυψη τότε συνίσταται το διάλυμα #2. Τέλος, σε περίπτωση που απαιτείται γυαλιστερή επικαθμίωση τότε συνίσταται το διάλυμα #3. Επίσης, για την αποφυγή ανομοιόμορφης επικάλυψης από κυανιούχα λουτρά, η χρήση ανάδευσης και ψύξης των λουτρών απαιτούνται σε περίπτωση μεγάλης πυκνότητας ρεύματος ενώ η προτεινόμενη πυκνότητα ρεύματος για ομοιόμορφη επικάλυψη είναι στα 215 A/m<sup>2</sup>. Η χρήση πρόσθετων ουσιών δεν είναι απαραίτητη, καθώς οι επικαλύψεις καδμίου είναι στιλπνές. Ωστόσο, δύναται να χρησιμοποιηθούν στιλβωτικές ουσίες για την βελτίωση της ομοιομορφίας σε εξαρτήματα που δεν έχουν ομοιόμορφο σχήμα [20].

Πέρα της επικίνδυνης φύσης των κυανιούχων διαλυμάτων, υπάρχει κίνδυνος αποτυχίας της επικάλυψης λόγω διάχυσης ατόμων υδρογόνου εντός του μεταλλικού πλέγματος χαλύβδινων επιφανειών. Αυτό οφείλεται στην ταυτόχρονη αποφόρτιση τόσο των ιόντων του καδμίου όσο και ιόντων υδρογόνου στην επιφάνεια της καθόδου. Τα αποφορτισμένα ιόντα υδρογόνου είτε ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας αέριο υδρογόνο είτε απορροφούνται

από την κάθοδο, δηλαδή τη χαλύβδινη επιφάνεια. Τα κυανιούχα ιόντα έχουν παρατηρηθεί ότι επιβραδύνουν τον σχηματισμό αερίου υδρογόνου, συνεπώς ευνοώντας την διάχυση ατόμων υδρογόνου στο μέταλλο. Για να αντιμετωπιστεί το συγκεκριμένο φαινόμενο θα πρέπει να γίνουν τα εξής βήματα τόσο πριν την διαδικασία επικαδμίωσης όσο και κατά την διάρκεια αυτής. Αρχικά, θα πρέπει να διεξάγεται σε μεγάλες πυκνότητες ρεύματος και για μικρό χρονικό διάστημα. Αποτέλεσμα είναι ότι οι επιφάνειες που επικαδμιώνονται, καλύπτονται με ένα λεπτό και πορώδες στρώμα καδμίου. Στην συνέχεια, τυχόν υδρογόνο που έχει προσροφηθεί εντός της επιφάνειας εκροφάται με θέρμανση, π.χ. στους 196 °C για τουλάχιστον 2 ώρες. Το μειονέκτημα αυτού του βήματος είναι ότι τα λεπτά και πορώδη στρώματα καδμίου προσφέρουν χαμηλότερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Στην συνέχεια, η επικαδμίωση θα πρέπει να διεξάγεται από διαλύματα που έχουν υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου και ταυτόχρονα χαμηλές συγκεντρώσεις ελεύθερων κυανιούχων ιόντων. Κατά κανόνα στα συγκεκριμένα διαλύματα η απόδοση ρεύματος είναι 100% και διεξάγεται απόθεση αποκλειστικά μεταλλικού καδμίου. Η σύνθεση των συγκεκριμένων διαλυμάτων πρέπει να ελέγχεται συχνά και μέσω προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου εμποδίζεται η εκφόρτιση ιόντων υδρογόνου. Τέλος πριν την επικαδμίωση, οι επιφάνειες δύναται να καλυφθούν με λεπτό στρώμα μετάλλου που εμποδίζει την απορρόφηση των ατόμων υδρογόνου. Τα πιο συνήθη υποστρώματα αποτελούν το νικέλιο ή στρώματα πυροφωσφορικού χαλκού [2].

Πάντως, ανεξαρτήτως της μεθόδου επικαδμίωσης, η θέρμανση χαλύβδινων αντικειμένων συνίσταται έτσι ώστε να απομακρυνθεί το υδρογόνο που διείσδυσε στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η θερμοκρασία θέρμανσης είναι στους 190 με 210 °C και ανάλογα με το είδος του χάλυβα εξαρτάται και η διάρκεια της θερμικής διεργασίας. Οι χάλυβες που έχουν αντοχή σε τάσεις ελκυσμού από 1,000 έως 1,150 N/mm<sup>2</sup> ή αντίστοιχα 145,037.738 έως 166,793.398 psi συνίσταται να θερμαίνονται για 2 έως 8 ώρες ανάλογα του πάχους της επικαδμίωσης ενώ οι χάλυβες με μεγαλύτερες αντοχές, δηλαδή από 1.150 έως 1.400 N/mm<sup>2</sup> ή αντίστοιχα από 166.793.398 έως 203.052.833 psi, πρέπει να θερμαίνονται για τουλάχιστον 24 ώρες. Χάλυβες μικρότερης αντοχής από 1,000 N/mm<sup>2</sup> δεν υποβάλλονται σε θερμική διεργασία [2] [21].

Στα κυανιούχα διαλύματα γίνεται χρήση πρόσθετων ουσιών που προσδίδουν στις επικαλύψεις μεγαλύτερη στιλπνότητα. Τα πρόσθετα αυτά είναι συνήθως οργανικές ενώσεις,

όπως η λακτόζη, η ζελατίνη, αλκοόλες, κετόνες, αλδεϋδες, η δεξτρίνη, η ηλιοτροπίνη, η κουμαρίνη και μερικά θειώδη οξέα. Ωστόσο μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μέταλλα όπως το νικέλιο, το κοβάλτιο και το μολυβδένιο. Το κυριότερο πλεονέκτημα των οργανικών προσθέτων έναντι των μεταλλικών έγκειται στο γεγονός ότι δεν απαιτείται ιδιαίτερος έλεγχος της συγκέντρωσής τους εντός του λουτρού καθώς υδρολύονται κατά την διάρκεια λειτουργίας του λουτρού. Από τα μεταλλικά πρόσθετα χρησιμοποιείται κυρίως το νικέλιο [2] [21].

Στα πρόσφατα χρόνια, η ανάγκη για περιορισμό της περιβαλλοντικής μόλυνσης οδήγησε στον περιορισμό βλαπτικών ουσιών τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο. Ένα από αυτά τα στοιχεία είναι το κυάνιο. Συνεπώς, με αφορμή την μείωση του περιβαλλοντικού κόστους, η έρευνα για την ανάπτυξη και τυποποίηση λουτρών επικαδμίσωσης χωρίς την χρήση κυανιούχων διαλυμάτων επισπεύσθηκε. Τα μη κυανιούχα λουτρά επικαδμίσωσης χαρακτηρίζονται από χαμηλή ευθραυστότητα υδρογόνου (Hydrogen Embrittlement) και χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη σκληρών χαλύβων. Τόσο τα φθοριοβορικά όσο και τα σουλφαμικά λουτρά χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία και υπάρχουν δεδομένα για αυτά. Το φθοριοβορικό λουτρό χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση καθόδου, καλή σταθερότητα και μικρή πιθανότητα για την παραγωγή ευθραυστότητας υδρογόνου. Οι πυκνότητες ρεύματος των φθοριοβορικών λουτρών είναι υψηλές και λαμβάνουν τιμές από 325 έως 650 A/m<sup>2</sup> ή αντίστοιχα από 30 έως 60 A/ft<sup>2</sup> και η θερμοκρασία λειτουργίας είναι από 21 έως 38 °C (70 έως 100 °F). Τέλος, το σημαντικότερο πλεονέκτημα των φθοριοβορικών λουτρών είναι ότι η απόδοση ρεύματος είναι σχεδόν 100% εξαιτίας της μεγάλης πυκνότητας ρεύματος που πρέπει να εφαρμοστεί. Τα κυριότερα μειονεκτήματα των φθοριοβορικών λουτρών είναι η αδυναμία τους για την παραγωγή ομοιόμορφων επικαλύψεων σε εξαρτήματα με ανομοιόμορφα σχήματα, η μικρότερη αγωγιμότητα τους συγκριτικά με τα κυανιούχα διαλύματα και ότι οι άνοδοι καδμίου που θα χρησιμοποιηθούν πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας. Τα σουλφαμικά λουτρά προκύπτουν κατά την αντίδραση του ανθρακικού καδμίου υψηλής καθαρότητας με σουλφαμικό οξύ υπό συνθήκες που αποτρέπουν την υδρόλυση. Η χημική σύσταση και οι συνθήκες λειτουργίας των προαναφερθέντων λουτρών φαίνεται στους παρακάτω πίνακες [2]:



Πίνακας 6: Χημική σύσταση και συνθήκες λειτουργίας του φθοριοβορικού λουτρού επικαδμίωσης

$\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$	240 g/L
$\text{NH}_4\text{BF}_4$	90 g/L
$\text{H}_3\text{BO}_3$	Αρκετό
Στιλβωτικό	1 g/L
Θερμοκρασία	20-30 °C
Πυκνότητα ρεύματος	220-650 A/dm <sup>2</sup>
pH	3.0
Ανοδική απόδοση ρεύματος	100%

Πίνακας 7: Χημική σύσταση και συνθήκες λειτουργίας του σουλφαμικού λουτρού επικαδμίωσης

$\text{Cd}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	315 g/L
$\text{H}_3\text{BO}_3$	30 g/L
Θερμοκρασία	25°C
pH	3.7

Στην περίπτωση των σουλφαμικών λουτρών η χρήση προσθέτων γίνεται στην μορφή συνδυασμένων διαλυμάτων από οργανικές ενώσεις. Τα πιο χαρακτηριστικά διαλύματα αποτελούν η πυροζολόνη T (1.5 g/L) σε συνδυασμό με θειο-διγλυκόλη (32 ml/L) ή αντίστοιχα η κατεχόλη (2.0 g/L) μαζί με β-ναφθόλη (1.0 g/L). [2]

Τα ανόδια που χρησιμοποιούνται στην επικαδμίωση οφείλουν να έχουν υψηλή καθαρότητα και ελάχιστες ακαθαρσίες. Μια συνηθισμένη χημική σύσταση ενός ανοδίου είναι η εξής: [20]

Πίνακας 8: Χημική σύσταση ανοδίου καδμίου

Στοιχείο	Χημική σύσταση, %
Cd	99.95-99.97
Pb	0.008-0.03
Fe	0.005-0.008
Cu	0.002-0.01
As	0-0.001
Zn	0-0.001

### 2.5.3. Τεχνικά χαρακτηριστικά των λουτρών επικαδμίωσης

Στην βιομηχανία τα κυανιούχα λουτρά επικαδμίωσης έχουν κυριαρχήσει οφείλοντας στις εξαιρετικές ιδιότητες που έχουν στην δημιουργία πυκνών επικαλύψεων, με καλές λεπτόκοκκες διαστάσεις και στιλπνές επιφάνειες. Επιπλέον, ένας άλλος λόγος έγκειται στην ευκολία με την οποία μπορούν να ελεγχθούν οι συγκεκριμένες επικαλύψεις σε αυτά τα διαλύματα αλλά και στην ιδιότητα τους να παρέχουν ομοιόμορφο πάχος επικάλυψης σε μη συμμετρικές ή δύσκολες γεωμετρικά επιφάνειες. Ωστόσο, παρά των όποιων πλεονεκτημάτων προσφέρουν τα συγκεκριμένα διαλύματα, τα διαλύματα αυτά μπορούν να αποτελέσουν έναν πολύ σημαντικό κίνδυνο για την υγεία στο προσωπικό που απασχολείται στην συγκεκριμένη επικάλυψη, ειδικά όταν τα μέτρα ασφαλείας δεν τηρούνται. Ο μεγαλύτερος κίνδυνος που μπορεί να προκύψει είναι η δημιουργία αερίου υδροκυανίου σε περίπτωση που κάποιο οξύ έρθει σε επαφή με την δεξαμενή που περιέχει το κυανιούχο διάλυμα. Υπάρχουν και άλλοι κίνδυνοι που θα αναλυθούν σε επόμενο κεφάλαιο για τους κινδύνους που μπορεί να έχει τόσο το κάδμιο όσο και το χρώμιο στον ανθρώπινο οργανισμό. Οι προαναφερόμενοι λόγοι οδήγησαν την έρευνα για την εύρεση νέων διαλυμάτων που έχουν την δυνατότητα να υποκαταστήσουν την χρήση των κυανιούχων διαλυμάτων [22]

Τα φθοριοβωρικά λουτρά χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη τάση για ψαθυροποίηση υδρογόνου (Hydrogen Embrittlement) όταν χρησιμοποιούνται σε χάλυβες υψηλής αντοχής. Ωστόσο, το φθοριοβωρικό λουτρό είναι έντονα διαβρωτικό και δεν μπορεί να επικαλύψει

ομοιόμορφα μη συμμετρικές επιφάνειες. Συνεπώς, το φθοριοβορικό λουτρό δεν μπορεί να θεωρηθεί αποδεκτή λύση καθώς δεν μπορεί να καλύψει πολλές από τις σύγχρονες βιομηχανικές απαιτήσεις [22].

Στην συνέχεια, περαιτέρω έρευνα διεξήχθη σε δύο όξινα θειικά διαλύματα και ενός αλκαλικού μπάνιου από την Boeing Aircraft Corporation. Από τα δύο όξινα διαλύματα ένα εξ αυτών απορρίφθηκε εξαιτίας κακών αποτελεσμάτων και χαμηλής απόδοσης καθόδου. Το δεύτερο όξινο διάλυμα, το οποίο λειτουργούσε σε πολύ χαμηλές τιμές pH ( $\text{pH} \approx 0.5$ ) είχε ελλείψεις καθώς η ποσότητα του καδμίου εντός του λουτρού αυξήθηκε πάνω από το επιθυμητό, εξαιτίας διάλυσης του ανοδίου καδμίου κατά τις περιόδους μη λειτουργίας του μπάνιου, και τα επικαλυπτόμενα εξαρτήματα είχαν μολυνθεί. Το αλκαλικό διάλυμα δούλεψε σε εύρος pH από 7 έως 9 και έδωσε καλά αποτελέσματα. Ωστόσο, η υψηλή συγκέντρωση αλάτων αμμωνίου εντός του λουτρού ( $\geq 1.5\text{M}$ ) απέτρεψαν την καθίζηση του καδμίου και άλλων μετάλλων, με αποτέλεσμα κατά την επεξεργασία τους ως υγρά απόβλητα τα μέταλλα αυτά να εισαχθούν στο απόβλητο. Για να αντιμετωπιστεί η αυξημένη συγκέντρωση ιόντων αμμωνίου, θα πρέπει να εφαρμοστεί μια μέθοδος συμπλοκοποίησης των ιόντων αυτών με EDTA που είναι εξίσου προβληματική. Το τελικό αποτέλεσμα της συγκεκριμένης έρευνας κατέληξε ότι το θειικό λουτρό με τις βέλτιστες ιδιότητες ήταν το παρακάτω σύμφωνα με την Boeing [22].

Πίνακας 9: Χημική σύσταση θειικού λουτρού επικαδμίωσης

3 $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	80 g/L
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	40 g/L
$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	10 g/L
2-Mercaptothiazoline (MTA)	0.08 g/L
Dicyanobis 2, 2'- bipyridine Iron II (DcbPyI)	0.04 g/L
Allyl-2-thiourea (ATU) $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$	0.3 g/L
pH	5.8
Temperature	31 °C

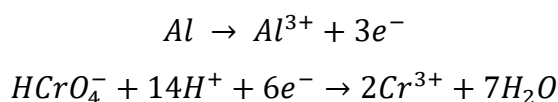
Τα αποθέματα καδμίου που προκύπτουν από τα σουλφαμικά λουτρά είναι λευκά και χονδρόκοκκα. Συνεπώς, σε σχέση με τα υπόλοιπα είναι πιο πυκνά και με μικρότερο πορώδες. Ωστόσο, το μεγάλο μέγεθος των κόκκων σε μερικές εφαρμογές μπορεί να αποδειχτεί βλαβερό, οπότε για να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων αλλά και να αυξηθεί η στυλπνότητα της επίστρωσης καδμίου χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις όπως αυτές που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα [2].

#### **2.5.4. Χρωμική μετατροπή (Chromate Conversion)**

Η διάβρωση της επικάλυψης καδμίου δύναται να επιβραδυνθεί μέσω της εφαρμογής μιας συμπληρωματικής επικάλυψης χημικής μετατροπής χρωμικού τύπου. Οι επιστρώσεις αυτές σχηματίζονται πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες ως το αποτέλεσμα της χημικής προσβολής που προκύπτει όταν ένα μέταλλο τοποθετείται εντός ή ψεκάζεται με ένα υδατικό διάλυμα χρωμικού οξέος, χρωμικών αλάτων, όπως πχ το χρωμικό κάλιο ή νάτριο ή αντίστοιχα διχρωμικού καλίου ή νατρίου. Η χημική προσβολή αυτή προκαλεί την διάλυση της εξωτερικής επιφάνειας και τον σχηματισμό ενός προστατευτικού επιστρώματος που περιέχει περίπλοκα σύμπλοκα χρωμίου [20].

Πολλά μέταλλα αλλά και επιστρώσεις που προκύπτουν ως προϊόν διεργασίας ηλεκτροαπόθεσης δύναται να υποβληθούν στην συγκεκριμένη διεργασία, τα πιο χαρακτηριστικά επιστρώματα που μπορούν να υποβληθούν είναι ο ψευδάργυρος, το κάδμιο, το μαγνήσιο και το αλουμίνιο. Οι επιστρώσεις χημικής μετατροπής χρωμικού τύπου χρησιμοποιούνται κυρίως για την βελτίωση της αντίστασης στην διάβρωση του υποστρώματος. Οι περισσότερες επιστρώσεις χρωμικής μετατροπής διαλύονται σε υδατικά περιβάλλοντα με αργό ρυθμό, με αποτέλεσμα να έχουν περιορισμένη χρήση σε αυτές τις συνθήκες. Ωστόσο, παρέχουν άριστη προστασία σε περιβάλλοντα με υψηλή υγρασία και σε θαλάσσιες ατμόσφαιρες. Η προστασία που παρέχει αυξάνεται με την αύξηση του πάχους της επίστρωσης μέχρι ενός σημείου. Μετά από αυτό το σημείο η προστατευτική φύση της συγκεκριμένης επίστρωσης μειώνεται εξαιτίας του σχηματισμού πορώδους επίστρωσης που δεν έχει καλή προσκόλληση στο υπόστρωμα. Ένα άλλο πλεονέκτημα των συγκεκριμένων επιστρώσεων είναι ότι προσφέρουν υπόστρωμα χωρίς πόρους, που τις κάνει κατάλληλες για την εφαρμογή όλων των βαφών που έχουν καλή μοριακή πρόσφυση [20].

Οι χρωμικές επικαλύψεις που προκύπτουν από την συγκεκριμένη μέθοδο, καλούνται να προστατέψουν τα πιο δραστικά μέταλλα στον περιοδικό πίνακα, π.χ. αλουμίνιο, μαγνήσιο, κάδμιο και ψευδάργυρο, από την διάβρωση. Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του πίνακα 1 που αναφέρονται τα πρότυπα δυναμικά ηλεκτροδίων, παρατηρείται ότι τα προαναφερόμενα μέταλλα έχουν μεγάλο αρνητικό πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου για την διάλυση τους, συνεπώς εύκολα θα θεωρούσε κανείς ότι σε περίπτωση που αυτά τα μέταλλα τοποθετούνταν εντός υδατικού διαλύματος, αυτά θα διαλύονταν. Στην πραγματικότητα τα συγκεκριμένα μέταλλα, όταν εκτίθενται σε νερό ή στον ατμοσφαιρικό αέρα, σχηματίζουν μια επίστρωση ένυδρου οξειδίου του συγκεκριμένου μετάλλου το οποίο συνιστά ένα μικρό προστατευτικό στρώμα από περαιτέρω οξείδωση. Οι διεργασίες χημικής μετατροπής χρωμικών εκμεταλλεύονται αυτή την δράση των επιφανειών. Κάνοντας χρήση ενός ισχυρού οξειδωτικού παράγοντα, όπως το χρωμικό οξύ  $H_2CrO_4$ , μια οξειδοαναγωγική αντίδραση διεξάγεται σε όξινο pH ( $pH \approx 2$ ) σύμφωνα με την οποία το εξασθενές χρώμιο, είτε στην μορφή του  $CrO_2^{2-}$  ή  $HCrO_4^-$  ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο ενώ το μέταλλο της επιφάνειας οξειδώνεται. Ενδεικτικά παρατίθενται οι αντιδράσεις που διεξάγονται στην περίπτωση του αλουμινίου [20]



Η υψηλή προστασία που προσφέρουν οι συγκεκριμένες μετατροπές οφείλεται στην ύπαρξη ιόντων τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου. Βιβλιογραφικές αναφορές δείχνουν ότι και οι δύο μορφές αυτών των ιόντων είναι όντως παρόντες [23] [24] [25] [26]. Το τρισθενές χρώμιο εικάζεται ότι είναι παρόν με την μορφή αδιάλυτου ένυδρου οξειδίου ενώ το εξασθενές χρώμιο αναλαμβάνει έναν ρόλο επιδιόρθωσης της επίστρωσης σε περίπτωση που υποστεί διάβρωση από διαβρωτικά μέσα όπως ιόντα χλωρίου. Το εξασθενές χρώμιο τότε ανάγεται κατά την διάρκεια των διαβρωτικών φαινομένων, ενώ ταυτόχρονα παράγεται μια αδιάλυτη τρισθενής ένωση χρωμίου που τελειώνει το διαβρωτικό φαινόμενο [20].

Στην περίπτωση που η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται σε υποστρώματα ηλεκτρολυτικής επικάλυψης καδμίου, τότε η χρωμική μετατροπή εφαρμόζεται μετά από οποιαδήποτε θερμική διεργασία (π.χ. αποτατική ανόπτηση ή ψήσιμο) υποστούν τα εξαρτήματα, καθώς τα οφέλη της θα καταστραφούν εξαιτίας των αυξημένων θερμοκρασιών. Επίσης, η χρωμική μετατροπή δύναται να χρησιμοποιηθεί και για την ενίσχυση του δεσμού

μεταξύ του υποστρώματος καδμίου και της εφαρμοζόμενης μπογιάς, σε περίπτωση που χρησιμοποιείται, αλλά και για την παροχή προστασίας έναντι διαβρωτικών φαινομένων σε περίπτωση που υπάρχουν κενά στην επίστρωση βαφής.

### **2.5.5. Κίνδυνοι σχετιζόμενοι με τη χρήση του λουτρού επικαδμίωσης**

Παρά των πλεονεκτημάτων που προσφέρει η επικαδμίωση στους τομείς που εφαρμόζεται, υπάρχουν πάρα πολλά μειονεκτήματα στην χρήση αυτού του μετάλλου αλλά και κίνδυνοι για την υγεία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος. Στην Ε.Ε. υπάρχει ήδη νομοθεσία που επιβάλλει περιορισμούς στην ποσότητα καδμίου αλλά και εξασθενούς χρωμίου που δύναται να περιέχουν διάφορα υλικά ή οχήματα (0.01% κ.β. κάδμιο σε ομογενή υλικά). Πέρα από ειδικές εφαρμογές η χρήση καδμίου και χρωμίου οφείλει να περιοριστεί εξαιτίας των κινδύνων και προβλημάτων που χαρακτηρίζουν τα συγκεκριμένα μέταλλα [27]. Το κάδμιο επίσης έχει αναγνωριστεί από την International Agency for Research on Cancer (IARC) ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο για τον άνθρωπο το 1993 [28].

Στο περιβάλλον εμφανίζεται φυσικά ως ρύπος που προκύπτει από γεωργικές και βιομηχανικές πηγές. Η κύρια έκθεση στο κάδμιο προκύπτει μέσω της πέψης μολυσμένου φαγητού και νερού, όσον αφορά στον τομέα της γεωργίας, ενώ σε επίπεδο βιομηχανίας μέσω της εισπνοής αναθυμιάσεων [28] και το κάπνισμα τσιγάρων [29] και σπανίως μέσω δερματικής προσρόφησης [30]. Το κάδμιο συσσωρεύεται στα φυτά και στα ζώα με μια μεγάλη περίοδο ημιζωής περίπου 25-30 χρόνων. Τα φυτά εκτίθενται στο κάδμιο μέσω του ποτίσματος με νερό που είναι μολυσμένο με κάδμιο. Τα πιο χαρακτηριστικά τρόφιμα με τα οποία δύναται να προσληφθεί το κάδμιο είναι οι πατάτες, το ρύζι και το σιτάρι. Τα φυτά αυτά αλλά και τα ζώα μπορούν να συσσωρεύσουν το κάδμιο είτε από μολυσμένο έδαφος είτε από μολυσμένο νερό, το οποίο μετά αυτό μεταφέρεται στον άνθρωπο μέσω της κατανάλωσης αυτών των τροφίμων [31] [32].

Λαμβάνοντας υπόψη επιδημιολογικά δεδομένα και μελέτες σε συνδυασμό με την ανακοίνωση της IARC για της καρκινογενείς ιδιότητες του καδμίου, η έκθεση στο κάδμιο τόσο σε επαγγελματική αλλά και περιβαλλοντική διάσταση δύναται να συσχετιστεί με διάφορους τύπους καρκίνου, όπως του μαστού, του πνεύμονα, του ρινοφάρυγγα, του

παγκρέατος και των νεφρών [29]. Πέρα των καρκίνων που προκαλούνται είναι συνδεδεμένο και με άλλες ασθένειες ή αυξημένες πιθανότητες εμφάνισης συγκεκριμένων ασθενειών όπως η οστεοπόρωση [30], σωληναριακή πρωτεϊνουρία [33], ασθένειες των πνευμόνων που είναι συνδεδεμένες με το κάπνισμα [34]. Το Κάδμιο επίσης έχει πολλές τοξικές επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό, όπως την καρκινογένεση, που αναφέρθηκε ήδη, την νευροτοξικότητα [33], την νεφροτοξικότητα [35], την ηπατοτοξικότητα [36] και τοξικότητα του αναπαραγωγικού συστήματος [37]. Σύμφωνα με μελέτες που διεξήχθησαν, το κάδμιο αποτίθεται κυρίως στα νεφρά και το συκώτι, γεγονός που καθιστά τα συγκεκριμένα όργανα πολύ ευαίσθητα σε αυτό το μέταλλο [30] [38]. Επίσης, εργαζόμενοι σε βιομηχανίες που βρίσκονται εκτεθειμένοι σε αναθυμιάσεις αερίων βαρειών μετάλλων, όπως το κάδμιο, είναι σε υψηλό κίνδυνο εμφάνισης συνδρόμου οξείας αναπνευστικής δυσχέρειας (Acute Respiratory Distress Syndrome) [39]. Σύμφωνα με μια μελέτη, ο ανθρώπινος πνεύμονας απορροφά το 40-60% του καδμίου που βρίσκεται εντός του καπνού των τσιγάρων [40]. Ενδεικτικά ο μέσος μη καπνιστής άνθρωπος ηλικίας 50 ετών έχει συσσωρεύσει εντός του σώματός του περί τα 15 mg καδμίου, ενώ ένας αντίστοιχης ηλικίας καπνιστής έχει συσσωρεύσει περί τα 30 mg καδμίου. Συνήθως οι καπνιστές έχουν περίπου 4 με 5 φορές παραπάνω επίπεδα καδμίου εντός του οργανισμού τους [40]. Επειδή και η διατροφή ενός ανθρώπου παίζει σημαντικό ρόλο, αναλογιζόμενοι την συσσώρευση του καδμίου κυρίως στο συκώτι και στα νεφρά, η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει νομοθεσία για την μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση καδμίου ανά κιλό τροφής. Η σχετική νομοθεσία παρατίθεται εδώ [41] σε συνδυασμό με μια μελέτη που αναλύει σε μεγαλύτερο βάθος τους κινδύνους από την αυξημένη πρόσληψη καδμίου στον άνθρωπο [42].

Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την πιο πρόσφατη νομοθεσία της έθεσε περιορισμούς στην έκθεση που δύναται να έχουν οι εργαζόμενοι που ασχολούνται με υλικά αναγνωρισμένα ως καρκινογόνα ή μεταλλαξιογόνα [43]. Ανάμεσα σε αυτά τα υλικά περιλαμβάνονται και το κάδμιο αλλά και ενώσεις καδμίου, όπως το υδροξείδιο του καδμίου και το νιτρικό κάδμιο ενδεικτικά, ως χημικές ουσίες υψηλού κινδύνου. Πιο συγκεκριμένα, ο στόχος για τις εκπομπές του καδμίου είναι 0.001 mg/m<sup>3</sup> σε βραχυπρόθεσμο πλαίσιο. Ωστόσο, για να υπάρξει μια ομαλή μετάβαση σε αυτόν τον στόχο ορίζεται μια μεταβατική περίοδος ίση με 8 χρόνια, όπου το μέγιστο επιτρεπτό όριο είναι τα 0.004 mg/m<sup>3</sup>. Επιπροσθέτως, θεσπίζεται και ρυθμιστικό πλαίσιο όπου οι εργαζόμενοι θα υποβάλλονται σε βιολογικές εξετάσεις όπου η μέγιστη επιτρεπτή τιμή είναι τα 0.002 mg Cd/g κρεατινίνης εντός δείγματος ούρων.

Σύμφωνα με αυτά τα όρια, σε θεωρητικό επίπεδο, οι εργαζόμενοι θα είναι προστατευμένοι από την συστηματική τοξικότητα που προκαλεί το κάδμιο, που επηρεάζει κυρίως τα νεφρά και τα οστά.

## 2.6. Επιμετάλλωση ψευδαργύρου-νικελίου (Zn-Ni)

Τα τελευταία χρόνια τόσο σε επιστημονικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο οι ανάγκες για υλικά με καλύτερες ιδιότητες με όσο μικρότερο περιβαλλοντολογικό αλλά και υλικό κόστος έχουν αποκτήσει υψηλό ενδιαφέρον. Στον τομέα των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων η ανάγκη αυτή οδήγησε στην παραγωγή διαφόρων κραματικών επικαλύψεων για την αντικατάσταση των καθαρών μεταλλικών επικαλύψεων διότι παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι κραματικές επικαλύψεις Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co, Cu-Ni κ.α. Αρκετές από τις επικαλύψεις αυτές έχουν αποκτήσει ερευνητικό ενδιαφέρον τόσο σε ερευνητικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Στην περίπτωση της επικάλυψης Zn-Ni, αυτή η επικάλυψη ερευνάται καθώς δύναται να αντικαταστήσει την Επικαδμίωση ως διεργασία, καθώς το κάδμιο υπάγεται σε περιορισμούς εξαιτίας της τοξικής του φύσης και των επικίνδυνων διαλυμάτων για τον άνθρωπο και το περιβάλλον που απαιτούνται για την διεξαγωγή της Επικαδμίωσης.

### 2.6.1. Γενικά στοιχεία για τον Ψευδάργυρο και το Νικέλιο

Στην σύγχρονη βιομηχανία, ο ψευδάργυρος συνιστά το τέταρτο κατά σειρά ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μέταλλο. Η κυριότερη χρήση του ψευδαργύρου συσχετίζεται κυρίως με τις αντιδιαβρωτικές του δράσεις. Οι αντιδιαβρωτικές δράσεις του ψευδαργύρου οφείλονται στο γεγονός ότι είναι ανοδικότερος σε σχέση με τον σίδηρο (Fe) και κατά επέκταση, προσδίδει μεγαλύτερη προστασία όταν επιστρώνεται σε λεπτές στρώσεις της τάξεως των 7-15μm, σε σύγκριση με άλλες επικαλύψεις όπως του χαλκού ή του κασσιτέρου. Στην σύγχρονη βιομηχανία περίπου το 40-50% της παγκόσμιας κατανάλωσης Zn [3] [44].

Ο ψευδάργυρος είναι ένα αργυρόχρουν ή τεφρόλευκο μέταλλο με χαμηλή θερμοκρασία τήξης και ζέσης. Ο καθαρός ψευδάργυρος ως ορυκτό έχει σκληρότητα 2.5 στην κλίμακα



Mohs. Το καθαρό μέταλλο έχει χαμηλές αντοχές σε ερπυσμό, συνεπώς δεν κρίνεται κατάλληλο για χρήση σε συνθήκες που υπάρχουν μηχανικές τάσεις. Σε θερμοκρασία 100 °C ο Zn είναι μαλακός και ελατός, ενώ στους 200°C γίνεται εύθραυστος και εύθρυπτος. Στην συνέχεια, στον πίνακα 10 παρατίθενται οι γενικές, ατομικές, φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες του ψευδαργύρου [44] [45] [46] .

Πίνακας 10: Ιδιότητες του μεταλλικού ψευδαργύρου

ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Σύμβολο	Zn
Ατομικός αριθμός	30
Ομάδα περιοδικού πίνακα	12
Περίοδος περιοδικού πίνακα	4
Κατηγορία στοιχείου	Μέταλλο μεταβάσεως
Ατομικό βάρος	65.37 g*mol <sup>-1</sup>
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2,8,18,2
ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ατομική ακτίνα	142 pm
Ακτίνα Van der Waals	139 pm
ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Φάση (στους 25°C)	Στερεό
Πυκνότητα (στους 25°C)	7.14 g*cm <sup>-3</sup>
Σημείο τήξεως	692.5 K /419.5 °C/ 787.1 °F
Σημείο βρασμού	1180 K /907°C/ 1664.6 °F
Θερμική αγωγιμότητα (στους 20°C)	113 W/m*K
ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ηλεκτραρνητικότητα κατά Pauling	1.65

Ενέργεια Ιονισμού	1 <sup>η</sup> : 906.4 kJ*mol <sup>-1</sup>
	2 <sup>η</sup> : 1733 kJ*mol <sup>-1</sup>
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (στους 20°C)	1.69* 10 <sup>7</sup> S/m
<b>ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	
Σκληρότητα Mohs	2.5
Σκληρότητα Vickers	30
Συντελεστής Young	90 GPa
Συντελεστής διάτμησης	35 GPa
Σύστημα κρυστάλλωσης	Εξαγωνικό μέγιστης πυκνότητας (hcp)

Ο ψευδάργυρος στην περίπτωση των επιμεταλλώσεων, όπως φαίνεται και στον πίνακα 1, χρησιμοποιείται επειδή είναι ανοδικός σε σύγκριση με τον σίδηρο και τον χάλυβα. Συνεπώς, προσφέρει περισσότερη προστασία σε αυτά τα υλικά όταν εφαρμόζεται σε μικρές επιστρώσεις πάχους 7-15 μm συγκριτικά με άλλες επικαλύψεις αντίστοιχου πάχους, όπως το νικέλιο και άλλες καθοδικές επικαλύψεις. Εξάιρεση αποτελεί το κάδμιο το οποίο προσφέρει πιο αποδοτική προστασία σε περιβάλλοντα με υγρασία.

Το νικέλιο ως χημικό στοιχείο κατατάσσεται στην 8b υποομάδα του περιοδικού πίνακα και είναι ένα από τα τρία σιδηρομαγνητικά μέταλλα (σίδηρος, κοβάλτιο και νικέλιο) που ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης. Το νικέλιο είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο που μπορεί να αποκτήσει υψηλή στιλπνότητα. Κατέχει την ιδιότητα να σφυρηλατηθεί, είναι όλκιμο και ελατό και επίσης αποτελεί σημαντικό κραματικό στοιχείο των ανοξειδωτών χαλύβων διότι είναι ισχυρά ανθεκτικό στην διάβρωση σε πολλά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Οι αντοχές του διατηρούνται τόσο σε υψηλές και θερμοκρασίες υπό του μηδενός, ενώ διατηρεί την ελατότητα του μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες [13] [47].

Στην συνέχεια, στον πίνακα 11, παρατίθενται οι γενικές, ατομικές, φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες του νικελίου [13] [47].

Πίνακας 11: Ιδιότητες του μεταλλικού νικελίου

ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Σύμβολο	Ni
Ατομικός αριθμός	28
Ομάδα περιοδικού πίνακα	10
Περίοδος περιοδικού πίνακα	4
Κατηγορία στοιχείου	Μέταλλο μεταβάσεως
Ατομικό βάρος	58.69 g* $\text{mol}^{-1}$
Διαμόρφωση ηλεκτρονίων	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2,8,16,2
ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ατομική ακτίνα	135 pm
Ακτίνα Van der Waals	163 pm
ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Φάση (στους 25°C)	Στερεό
Πυκνότητα (στους 25°C)	8.908 g* $\text{cm}^{-3}$
Σημείο τήξεως	1728 K /1455 °C/ 2651 °F
Σημείο βρασμού	3186K /2913°C/ 5275 °F
Θερμική αγωγιμότητα (στους 20°C)	97.5 W/m*K
ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ηλεκτραρνητικότητα κατά Pauling	1.91
Ενέργεια Ιονισμού	1 <sup>η</sup> : 737.1 kJ* $\text{mol}^{-1}$
	2 <sup>η</sup> : 1753 kJ* $\text{mol}^{-1}$
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (στους 20°C)	1.43* 10 <sup>7</sup> S/m

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Σκληρότητα Mohs	4
Σκληρότητα Vickers	700 MPa
Συντελεστής Young	190 GPa
Συντελεστής διάτμησης	72 GPa
Σύστημα κρυστάλλωσης	Εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (FCC)

### 2.6.2. Λουτρά επιψευδαργύρωσης

Τα λουτρά της ηλεκτρολυτικής επιψευδαργύρωσης είναι δύο ειδών και διαχωρίζονται με κριτήριο το pH λειτουργίας σε αλκαλικά και όξινα. Τα αλκαλικά λουτρά επιψευδαργύρωσης χωρίζονται στα κυανιούχα και στα μη κυανιούχα λουτρά. Τα λουτρά που χρησιμοποιούν κυανιούχα άλατα έχουν αντίστοιχους κινδύνους όπως και τα κυανιούχα λουτρά της επικαδμίωσης, π.χ. έκλυση αερίου υδροκυανίου [2]. Τα κυανιούχα λουτρά της επιψευδαργύρωσης υποδιαιρούνται σε 4 κατηγορίες με κριτήριο διαλογής την ποσότητα του κυανίου που έχουν εντός του λουτρού. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι εξής: Κανονικά κυανιούχα λουτρά (α), μέσα ή μισής-ισχύος κυανιούχα λουτρά (β), λουτρά χαμηλής περιεκτικότητας σε κυάνιο (γ) και λουτρά μικροκυανιούχου ψευδαργύρου (δ). Στον πίνακα 12 φαίνονται οι χημικές συστάσεις αυτών και οι παράμετροι λειτουργίας τους [20].

Πίνακας 12: : Κυανιούχα λουτρά επιψευδαργύρωσης

Χημική ένωση	(α)		(β)		(γ)		(δ)	
	Βέλτιστο	Εύρος	Βέλτιστο	Εύρος	Βέλτιστο	Εύρος	Βέλτιστο	Εύρος
	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
Zn(CN) <sub>2</sub>	61	54-86	30	27-34	9.4	7.5-14	**	**
NaCN	42	30-41	20	15-28	7.5	6.0-15.0	1.0	0.75-1.0
NaOH	79	68-105	75	60-90	65	52-75	75	60-75

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15	15-60	15	15-60	15	15-60	-	-
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	2	2-3	2	2-3	-	-	-	-
Brightener	*	1-4	*	1-4	*	1-4	*	1-5
Παράμετρος λειτουργίας								
	Βέλτιστο	Εύρος	Βέλτιστο	Εύρος	Βέλτιστο	Εύρος	Βέλτιστο	Εύρος
Ratio NaCN/Zn	2.75	2.0- 3.0	2.6	2.0- 3.0	1.0	1.0	-	-
Temperature	29°C	21- 40°C	29°C	21- 40°C	27°C	21- 35°C	27°C	21- 35°C

\*: Όπως αναφέρει η αντίστοιχη προδιαγραφή για τις ανάγκες που προορίζεται το προϊόν

\*\* : Διαλύεται ποσότητα ψευδαργύρου από ανόδια ψευδαργύρου εντός του διαλύματος μέχρι να λάβει την απαραίτητη συγκέντρωση μεταλλικού ψευδαργύρου.

Η πυκνότητα ρεύματος που εφαρμόζεται στην κάθοδο κυμαίνεται από 0.002 μέχρι 25 A/dm<sup>2</sup>, ενώ η εφαρμοζόμενη τάση σε βιομηχανική κλίμακα είναι από 3 μέχρι 25 Volt. Ως ανόδια χρησιμοποιούνται σφαίρες χυτού ψευδαργύρου εντός χαλύβδινων καλαθιών. Το σφαιρικό σχήμα εξασφαλίζει την μέγιστη επιφάνεια διατομής και την πλήρη διάλυση των ανόδων, ενώ ταυτόχρονα διευκολύνει την συντήρησή τους [20] [44].

Στα αλκαλικά λουτρά κυανιδίων ως πρόσθετες ουσίες χρησιμοποιούνται κυρίως οργανικές ενώσεις, όπως αρωματικές αλδεΐδες και πολυβινυλικές αλκοόλες, για την βελτίωση της στιλπνότητας των επικαλύψεων. Η χρήση μεταλλικών στιλβωτικών ουσιών που βασίζονται στο νικέλιο ή στο μολυβδαίνιο πλέον δεν χρησιμοποιούνται εμπορικά σε λουτρά επιψευδαργύρωσης, διότι η συγκέντρωσή τους εντός της απόθεσης είναι κρίσιμη. Η καλή λειτουργία του λουτρού επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων, τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία χαλκού σε συγκεντρώσεις άνω των 75ppm μειώνει τη στιλπνότητα των αποθεμάτων. Ο χαλκός απομακρύνεται με κατεργασία με σκόνη ψευδαργύρου για 2-4 ώρες. Η παρουσία χρωμίου σε συγκεντρώσεις ανώτερες των 5 ppm επηρεάζει την στιλπνότητα ενώ ταυτόχρονα προκαλεί και φυσαλίδες. Το χρώμιο αφαιρείται από το λουτρό με προσθήκη σκόνης ψευδαργύρου για 10-12 ώρες και στην συνέχεια διεξάγεται διήθηση του λουτρού. Η

παρουσία του σιδήρου εντός του διαλύματος, ο οποίος βρίσκεται αποκλειστικά με τη μορφή σιδηροκυανιούχων ιόντων, όχι μόνο δεν επηρεάζει την ομαλή λειτουργία του λουτρού, αλλά αντιθέτως, αυξάνει τη στιλπνότητα των αποθεμάτων. Τα ανθρακικά ιόντα που υπάρχουν εντός διαλύματος απομακρύνονται με ψύξη του διαλύματος ή με καταβύθιση με οξείδιο του ασβεστίου [2] [20].

Σημαντικό παράγοντα για την βέλτιστη απόδοση του λουτρού κατέχει η αναλογία μεταξύ κυανιούχου νατρίου και ψευδαργύρου, η οποία οφείλει να βρίσκεται μεταξύ των τιμών 2.5 και 3.0. Η αναλογία αυτή, επίσης, επηρεάζει και την θερμοκρασία λειτουργίας του λουτρού και όσο αυξάνει η αναλογία αυτή τόσο αυξάνεται και η θερμοκρασία. Σε περίπτωση που η αναλογία NaCN/Zn είναι πολύ χαμηλή, τότε παρατηρείται μείωση στην στιλπνότητα των αποθεμάτων. Σε περίπτωση που η αναλογία NaCN/Zn αυξηθεί πέρα του προβλεπόμενου, τότε ευνοείται η παραγωγή αερίου υδρογόνου, με αποτέλεσμα χαμηλές καθοδικές αποδόσεις και αποθέσεις με μικρότερο πάχος. Η περιεκτικότητα του λουτρού σε καυστικό νάτριο είτε με χαμηλότερη είτε με μεγαλύτερη ποσότητα επηρεάζει αρνητικά την στιλπνότητα της επικάλυψης. Η θερμοκρασία δεν πρέπει να είναι υψηλότερη της προβλεπόμενης, διότι τα οργανικά πρόσθετα σε υψηλές θερμοκρασίες διασπώνται, θαμπώνοντας την επικάλυψη. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες προκαλούν μείωση στην καθοδική απόδοση του ρεύματος, με αποτέλεσμα την μείωση του πάχους των αποθέσεων [2].

Η δεύτερη κατηγορία αλκαλικών λουτρών επιψευδαργύρωσης χρησιμοποιεί μη κυανιούχα διαλύματα. Περίπου το 15-20% της παραγωγής επιψευδαργυρωμένων προϊόντων παράγονται από αυτή την κατηγορία λουτρών. Τα συγκεκριμένα λουτρά παρήχθησαν ως μια προσπάθεια για την παραγωγή ενός σχετικά μη-τοξικού ηλεκτρολύτη ψευδαργύρου χωρίς την χρήση κυανίου. Τα αλκαλικά λουτρά επιψευδαργύρωσης χωρίς κυάνιο επηρεάζονται από τις πρόσθετες ουσίες σε μεγαλύτερο βαθμό συγκριτικά με τα κυανιούχα, διότι η επικάλυψη ψευδαργύρου μπορεί να αποτελείται από 0.3-0.5 wt% σε C. Ενδεικτικά η ποσότητα αυτή είναι δεκαπλάσια συγκριτικά με τα κυανιούχα. Στην συνέχεια, παρατίθεται, στον Πίνακα 13, μια τυπική χημική σύσταση και συνθήκες λειτουργίας για ένα μη κυανιούχο αλκαλικό λουτρό επιψευδαργύρωσης [20].

Πίνακας 13: Τυπική χημική σύσταση αλκαλικού μη κυανιούχου λουτρού επιψευδαργύρωσης

Χημική σύσταση	Βέλτιστο	Εύρος
	g/L	g/L
Προετοιμασία		
ZnO	9.4	7.5-21
NaOH	65	65-90
Proprietary additive	*	3-5
Ανάλυση		
Μεταλλικός Zn	7.5	6.0-17.0
NaOH	75.0	75-112
Θερμοκρασία	27°C	21-35°C

Οι εφαρμοζόμενες πυκνότητες ρεύματος εξαρτώνται από τον τρόπο με τον οποίο διεξάγεται η επιμετάλλωση. Οι συνηθισμένες τιμές για την πυκνότητα ρεύματος είναι από 2.0 μέχρι 4.0 A/dm<sup>2</sup>. Από τα κυριότερα πλεονεκτήματα των λουτρών επιψευδαργύρωσης που φαίνονται στον πίνακα 13 είναι ότι είναι φθηνά τόσο στην προετοιμασία όσο και στην συντήρησή τους. Για την παρασκευή λειτουργικών αποθεμάτων, η χρήση πολυμερών εποξυαμινών κρίνεται απαραίτητη [20].

Τα όξινα λουτρά επιψευδαργύρωσης αποτελούν την δεύτερη μεγάλη κατηγορία λουτρών για την διεργασία της επιψευδαργύρωσης. Από τις πρώτες εφαρμογές τους την δεκαετία του 1970 μέχρι και σήμερα έχουν σημειωθεί πολλές βελτιώσεις και τροποποιήσεις στην τεχνολογία της επιψευδαργύρωσης. Τα όξινα λουτρά επιψευδαργύρωσης συνιστούν το 40-50% όλων των λουτρών επιψευδαργύρωσης στις περισσότερες αναπτυγμένες χώρες και είναι από τα πιο αναπτυσσόμενα λουτρά παγκοσμίως. Τα όξινα λουτρά χωρίζονται σε 3 κατηγορίες ανάλογα με το είδος των ιόντων που χρησιμοποιούνται. Οι κατηγορίες αυτές είναι τα χλωριούχα (i,ii,iii) , τα φθοριοβορικά (iv) και τα θειικά (v). Στον Πίνακα 14 φαίνονται οι τυπικές χημικές συστάσεις και συνθήκες λειτουργίας των όξινων λουτρών επιψευδαργύρωσης [2] [20].

Πίνακας 14: Όξινα λουτρά επιψευδαργύρωσης

Χλωριούχο λουτρό (I)					
Χημική ένωση			Παράμετρος λειτουργίας		
	Βέλτιστο	Εύρος		Βέλτιστο	Εύρος
ZnCl <sub>2</sub>	18 g/L	15-25 g/L	Θερμοκρασία	24°C	21-27°C
NH <sub>4</sub> Cl	120 g/L	100-150 g/L	Πυκνότητα ρεύματος καθόδου	-	0.3-1.0 A/dm <sup>2</sup>
Carrier Brightener (*)	4 vol%	3-5	Τάση	-	4-12 V
Primary Brightener(*)	0.25%	0.1-0.3%	pH	5.6	5.5-5.8
Χλωριούχο λουτρό (II)					
Χημική ένωση			Παράμετρος λειτουργίας		
	Βέλτιστο	Εύρος		Βέλτιστο	Εύρος
ZnCl <sub>2</sub>	71 g/L	62-85 g/L	Θερμοκρασία	27°C	21-35 °C
KCl	207 g/L	186-225 g/L	Πυκνότητα ρεύματος καθόδου	-	2.0-4 A/dm <sup>2</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	34 g/L	30-38 g/L	Τάση	-	1-5 V
Carrier Brightener (*)	4%	4-5%	pH	5.2	4.8-5.8
Primary Brightener (*)	0.25%	0.1-0.3%	-	-	-
Χλωριούχο λουτρό (III)					
Χημική ένωση			Παράμετρος λειτουργίας		
	Βέλτιστο	Εύρος		Βέλτιστο	Εύρος
ZnCl <sub>2</sub>	34 g/L	31-40 g/L	Θερμοκρασία	27°C	25-35 °C



NH <sub>4</sub> Cl	30 g/L	25-35 g/L	Πυκνότητα ρεύματος καθόδου	-	0.3-1.0 A/dm <sup>2</sup>
KCl	120 g/L	100-140 g/L	Τάση	-	4-12 V
Carrier Brightener (*)	4%	3-5%	pH	5.0	4.8-5.3
Primary Brightener (*)	0.2%	0.1-0.3%			
Φθοριοβορικό λουτρό (iv)					
Χημική σύσταση			Παράμετρος λειτουργίας		
Zn	65-105 g/L		Θερμοκρασία	25 °C	
Zn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	225-375 g/L		pH	3.5-4	
NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	30-45 g/L		Πυκνότητα ρεύματος	20-60 A/dm <sup>2</sup>	
Πρόσθετες ουσίες	(**)		-	-	
Θεικό λουτρό					
Χημική σύσταση			Παράμετρος λειτουργίας		
Zn	135		Θερμοκρασία	30-52 °C	
ZnSO <sub>4</sub>	375		pH	3-4	
NH <sub>4</sub> Cl	7.5-22.5		Πυκνότητα ρεύματος	10-60 A/dm <sup>2</sup>	
Πρόσθετες ουσίες	(***)		-	-	

(\*\*) Ως πρόσθετες ουσίες στα φθοριοβορικά λουτρά χρησιμοποιούνται η γλυκόριζα ή διάλυμα δεξτρόζης. Ωστόσο, η ακριβής χημική σύσταση ορίζεται από τον κατασκευαστή. [2]

(\*\*\*) Ως πρόσθετες ουσίες στα θειικά λουτρά χρησιμοποιούνται η δεξτρίνη, η γλυκόριζα και η γλυκόζη. Ωστόσο, η ακριβής χημική σύσταση ορίζεται από τον κατασκευαστή. [2]

Τα όξινα λουτρά επιψευδαργύρωσης ως πρόσθετες ουσίες χρησιμοποιούν δύο ειδών οργανικών προσθέτων, τους διαβρέκτες και τα στιλβωτικά. Οι διαβρέκτες χρησιμοποιούνται για την διαλυτοποίηση των στιλβωτικών ουσιών. Όπως και στα αλκαλικά λουτρά, ως άνοδοι χρησιμοποιούνται σφαίρες ή ράβδοι ψευδαργύρου τοποθετημένες ωστόσο εντός δοχείων κατασκευασμένων από τιτάνιο. Χρονικά αναπτύχθηκαν πρώτα τα χλωριούχα λουτρά με  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (i) και ήταν συμβατά με υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Όμως, η παρουσία ιόντων αμμωνίου προκαλούσε την δημιουργία συμπλόκων ενώσεων του Ni και του Cu στα απόβλητα, με αποτέλεσμα στην επεξεργασία αυτών να απαιτείται χλωρίωση, η οποία είναι δαπανηρή, πριν την ασφαλή τους διάθεση στο περιβάλλον [44].

Για την αντιμετώπιση του συγκεκριμένου προβλήματος αναπτύχθηκαν λουτρά με βάση το KCl (ii). Η χρήση του KCl επέτρεψε την αύξηση της θερμοκρασίας κατά  $5-10^\circ\text{C}$  ενώ τα αποθέματα ήταν περισσότερο στιλπνά. Όμως, λαμβάνοντας υπόψη τις χημικές συστάσεις αυτών των λουτρών από τον πίνακα 14, παρατηρείται ότι οι ποσότητες των χημικών που χρησιμοποιούνται είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με την προηγούμενη κατηγορία, έχοντας ως άμεση συνέπεια την αύξηση του κόστους λειτουργίας. Ως μέτρο για την μείωση του κόστους λειτουργίας των λουτρών της κατηγορίας (ii) αναπτύχθηκαν λουτρά με βάση τόσο το  $\text{NH}_4\text{Cl}$  όσο και το KCl (iii). Τα λουτρά της κατηγορίας (iii) συνδυάζουν τα εκάστοτε πλεονεκτήματα του κάθε λουτρού ενώ ταυτόχρονα έχουν μικρότερο κόστος λειτουργίας, δίδοντας στην βιομηχανία των επιμεταλλώσεων ένα πρακτικό σύστημα ηλεκτρολυτικής επιψευδαργύρωσης που είναι και οικονομικά βιώσιμο. Για τα λουτρά χλωριδίων, η επιλογή των προσθέτων είναι κρίσιμης σημασίας, διότι επηρεάζουν λειτουργικές παραμέτρους των λουτρών, π.χ. πυκνότητα ρεύματος. Η απουσία υδροδυναμικού ελέγχου και των οργανικών προσθέτων, δυνητικά μπορεί να προκαλέσει την αστοχία της επικάλυψης εξαιτίας κακής πρόσφυσης με το υπόστρωμα λόγω σφαλμάτων όπως ο σχηματισμός δενδριτών ή κοκκωδών αποθεμάτων [44].

Τα όξινα θειικά λουτρά χρησιμοποιήθηκαν κυρίως για την ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση αντικειμένων με σταθερό σχήμα για το χρονικό διάστημα 1920-1950. Οι παραγόμενες αποθέσεις ήταν θαμπές και κατά επέκταση δεν κρίθηκαν κατάλληλες για διακοσμητική χρήση. Κατά επέκταση, η χρήση τους περιορίστηκε σημαντικά. Στα συγκεκριμένα λουτρά η απόθεση ψευδαργύρου σημειώνεται με μικρότερη έκλυση

υδρογόνου σε σχέση με τα κυανιούχα και ως συνέπεια, χρησιμοποιήθηκαν κυρίως για την επίστρωση χαλύβδινων εξαρτημάτων.

### 2.6.3. Λουτρά επινικέλωσης

Οι πρώτες προσπάθειες για την ηλεκτρολυτική επινικέλωση διεξήχθησαν εμπειρικά και επιτεύχθηκαν με βάση διάφορες “συνταγές” που παρήγαγαν αποθέματα ανάλογα με τις απαιτούμενες εφαρμογές. Ιστορικά οι πρώτες επικαλύψεις με νικέλιο αποσκοπούσαν στην παραγωγή λεπτών διακοσμητικών επιστρώσεων μεταλλικών επιφανειών. Τα πρώτα αποτελέσματα, δυστυχώς δεν ήταν ικανοποιητικά, διότι τα αποθέματα είναι εύθραυστα και αποκολλόνταν εύκολα από το υπόστρωμα, λόγω στην χρήση διαλυμάτων με μη καθαρά άλατα ως ηλεκτρολυτικά λουτρά. Η πρώτη επιτυχής ηλεκτρολυτική επινικέλωση αποδίδεται στον R. Böttger το 1843, ο οποίος έκανε χρήση ηλεκτρολυτικού λουτρού βασιζόμενος σε διάλυμα εναμμώνιου θεικού νικελίου. Στην συνέχεια, ο E. Weston το 1878, προτείνει την προσθήκη βορικού οξέος στα λουτρά της επινικέλωσης, έτσι ώστε να διατηρηθεί σταθερό το pH του διαλύματος και την αποφυγή καταβύθισης υδροξειδίου του νικελίου. Το επόμενο βήμα στην ανάπτυξη των λουτρών επινικέλωσης έγινε από τον R. Springer το 1900 με την προσθήκη ιόντων χλωρίου για την αντιμετώπιση της παθητικοποίησης των ανοδίων εντός του διαλύματος. Η βασικότερη πρόοδος στα λουτρά επινικέλωσης πραγματοποιείται το 1916 από τον O.P. Watts, ο οποίος πρότεινε ως ηλεκτρολυτικό λουτρό ένα διάλυμα που επιτρέπει την σημαντική μείωση του χρόνου παρασκευής των αποθεμάτων, την χρήση υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος και έχει αυξημένη απόδοση σε αποτιθέμενο μέταλλο. Το διάλυμα αυτό αποτελούταν από ιόντα χλωρίου, βορικό οξύ και σε μεγάλη συγκέντρωση ένυδρο θεικό νικέλιο και ονομάστηκε “λουτρό του Watts” [48].

Η προαναφερόμενη κατηγορία λουτρού αποτελεί ακόμα και σήμερα τη βάση της πλειονότητας των σύγχρονων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων σε βιομηχανικό πλαίσιο, Η χημική σύσταση του “λουτρού του Watts” δίδεται στον πίνακα 15 [11].

Πίνακας 15: Χημική σύσταση του λουτρού Watts

Λουτρό Watts	
Συστατικό	
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	240-300 g/L
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	30-90 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30-4 g/L
Παράμετρος Λειτουργίας	
Θερμοκρασία	40-60 °C
pH	3.5-4.5
Καθοδική πυκνότητα ρεύματος	2-7 A/dm <sup>2</sup>

Άλλες κατηγορίες λουτρών για την επιτυχή ηλεκτρολυτική επινικέλωση αποτελούν και τα χλωριούχα, φθοριοβορικά, τα θειικά, τα θειικά-χλωριούχα και τα σουλφαμικά. Ανάλογα με τις συνθήκες στις οποίες απαιτούνται, χρησιμοποιείται και αντίστοιχο διάλυμα, π.χ. σε περίπτωση που τα αποθέματα νικελίου χρησιμοποιηθούν για την προστασία του υποστρώματος σε υψηλές θερμοκρασίες, τότε επιλέγονται τα σουλφαμικά ή τα λουτρά τύπου Watts, ενώ αν υπάρχουν θερμοκρασιακές μεταβολές, τότε προτιμώνται τα θειικά-χλωριούχα λουτρά [2].

Στην συνέχεια, παρατίθενται ο πίνακας 16 με τις χημικές συστάσεις των προαναφερόμενων λουτρών [20].

Πίνακας 16: Χημικές συστάσεις λουτρών επινικέλωσης

Σουλφαμικά λουτρά	
Χημική σύσταση	
Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	300-450 g/L
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0-30 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30-45 g/L

Παράμετρος Λειτουργίας	
Θερμοκρασία	32-60 °C
pH	3.5-5.0
Καθοδική πυκνότητα ρεύματος	0.5-30 A/dm <sup>2</sup>
Φθοριοβορικά λουτρά	
Χημική σύσταση	
Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	225-300 g/L
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0-15 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	15-30 g/L
Παράμετρος λειτουργίας	
Θερμοκρασία	38-70 °C
pH	2.5-4
Καθοδική πυκνότητα ρεύματος	3-30 A/dm <sup>2</sup>
Χλωριούχα λουτρά	
Χημική σύσταση	
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	225-300 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30-35 g/L
Παράμετρος λειτουργίας	
Θερμοκρασία	50-70 °C
pH	1-4
Καθοδική πυκνότητα ρεύματος	2.5-10 A/dm <sup>2</sup>
Θειικά λουτρά	
Χημική σύσταση	
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	225-410 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30-45 g/L

Παράμετρος λειτουργίας	
Θερμοκρασία	38-70 °C
pH	1.5-4
Καθοδική πυκνότητα ρεύματος	1-10 A/dm <sup>2</sup>
Θειικά-Χλωριούχα λουτρά	
Χημική σύσταση	
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	150-225 g/L
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	120-225 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30-45 g/L
Παράμετρος λειτουργίας	
Θερμοκρασία	43-52 °C
pH	1.5-2.5
Καθοδική πυκνότητα ρεύματος	2.5-15A/dm <sup>2</sup>

Ως ανόδιο χρησιμοποιείται συνήθως καθαρό νικέλιο σε διάφορα σχήματα (ροζέτες, πλακίδια, σφαίρες) μέσα σε καλάθια τιτανίου ή ράβδοι νικελίου. Στα περισσότερα λουτρά ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης η κύρια πηγή ιόντων νικελίου είναι το ένυδρο θειικό νικέλιο, με το χλωριούχο νικέλιο να κατέχει συμπληρωματικό ρόλο. Το χλωριούχο νικέλιο διευκολύνει την διάβρωση των ανοδίων και την αγωγιμότητα εντός του διαλύματος, έχοντας ως συνέπεια μειωμένες απαιτήσεις σε τάση. Επιπλέον, το χλωριούχο νικέλιο εξασφαλίζει ομοιόμορφο πάχος στην επικάλυψη. Παρά τα θετικά της συγκεκριμένης χημικής ένωσης, το χλωριούχο νικέλιο σε περίπτωση που βρίσκεται σε περίσσεια προσδίδει στο διάλυμα διαβρωτικό χαρακτήρα και αυξάνει τις παραμένουσες τάσεις των αποθεμάτων. Οι παραμένουσες τάσεις δημιουργούνται από τις δυνάμεις που προκύπτουν κατά την διάρκεια της ηλεκτροκρυστάλλωσης και/ή την συναπόθεση ακαθαρσιών, όπως υδρογόνο ή θείο ή άλλα στοιχεία [2] [11] [20].

#### 2.6.4. Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις ψευδαργύρου-νικελίου

Παλαιότερα, οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις καδμίου πληρούσαν πλήρως τα κριτήρια της βιομηχανίας ως μια άρτια επικάλυψη με πολλές χρήσεις και ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, μεταξύ των οποίων ήταν η προστασία από την διάβρωση που προσέδιδαν στους χάλυβες και των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Παρά το γεγονός αυτό, οι κίνδυνοι που συνοδεύονται με αυτό το μέταλλο και τα λουτρά με τα οποία διεξάγεται η συγκεκριμένη επιμετάλλωση είναι μεγαλύτεροι από το όφελος που προσδίδει. Αποτέλεσμα ήταν, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.5.5, ο περιορισμός τόσο του καδμίου όσο και του εξασθενούς χρωμίου. Συνεπώς, η έρευνα για την ανάπτυξη επικαλύψεων, είτε κραματικών είτε μεταλλικών, ξεκίνησε. Η ανάπτυξη των λουτρών της επιψευδαργύρωσης ακολούθησε την ίδια αρχή με την επικαδμίωση, καθώς ο ψευδάργυρος προσφέρει καλύτερη προστασία έναντι της διάβρωσης όντας ο ίδιος ηλεκτραρνητικότερος του σιδήρου. Ωστόσο, ένα από τα μειονεκτήματα της επιψευδαργύρωσης ήταν η πιο γρήγορη φύσεως γαλβανική διάβρωση σε σχέση με την επικαδμίωση. Κατά επέκταση, για να αντιμετωπιστεί το προαναφερόμενο πρόβλημα, οι επικαλύψεις αυτές είχαν μεγαλύτερο πάχος. Το μεγαλύτερο πάχος προξένησε επιπλέον προβλήματα, καθώς θα έπρεπε να ληφθεί υπόψη σε όποια εξαρτήματα εφαρμοζόταν και σε μερικές περιπτώσεις ο ανασχεδιασμός ολόκληρων εξαρτημάτων ή και κατασκευών. Για την βελτίωση των χαρακτηριστικών της διάβρωσης, δηλαδή να δίνει μεγαλύτερη διάρκεια προστασίας, προτάθηκε η σκέψη για χρήση κράματος ψευδαργύρου αντί για μεταλλικό ψευδάργυρο. Οι περισσότερες έρευνες γύρω από τα κράματα του ψευδαργύρου έγιναν από τους Ευρωπαίους και τους Ιάπωνες στις αρχές του 1970, όντας οι πρώτες δυνάμεις που περιορίσαν την χρήση του καδμίου [49].

Μέχρι το 1963 η βιβλιογραφία για την συγκεκριμένη επικάλυψη καλύπτεται από τον Brenner στον δεύτερο τόμο των συγγραμμάτων του περί ηλεκτρολυτικών κραματικών επικαλύψεων. Σύμφωνα με τον Brenner, οι περισσότερες πληροφορίες γύρω από την κραματική επικάλυψη Zn-Ni έγκεινται σε πατέντες. Οι πρώτες χρήσεις της συγκεκριμένης κραματικής επικάλυψης γίνονταν αρχικά σε τήγματα των προαναφερόμενων μετάλλων που διεξαγόταν διαδοχικά η μια επίστρωση πάνω στην προηγούμενη. Η κραματική επικάλυψη δημιουργούταν μέσω φαινομένων διάχυσης ανάμεσα στις επιστρώσεις ψευδαργύρου και νικελίου αντίστοιχα, με την μέθοδο αυτή να είναι γνωστή ως Corronizing. Η εμπορική χρήση της επικάλυψης αυτής αποτέλεσε έναυσμα για την διερεύνηση αν η επικάλυψη αυτή

μπορούσε να διεξαχθεί ηλεκτρολυτικώς, καθώς και οι ιδιότητες που θα είχε η επικάλυψη αυτή [50].

Το Π.Δ.Η. του Zn είναι  $E^0_{Zn} = -0.76$  Volt, το οποίο είναι λιγότερο ευγενές κατά αρκετά δέκατα του Volt συγκρινόμενο με τα μέταλλα που ανήκουν στην ομάδα του σιδήρου, ανάμεσα στα οποία ανήκει και το Ni, όπου  $E^0_{Ni} = -0.25$  Volt. Τα υπόλοιπα μέταλλα που ανήκουν στην ομάδα του σιδήρου είναι ο Fe και το Co. Συνεπώς, το γεγονός ότι ο Ψευδάργυρος αποτίθεται εύκολα μαζί με αυτά τα μέταλλα και σε μεγαλύτερα ποσοστό συνιστά για τους ερευνητές μια αρχική έκπληξη. Βασιζόμενοι σε αυτή την παράδοξη ιδιαιτερότητα, οι περισσότερες μελέτες έγιναν με όξινα λουτρά, τα οποία περιείχαν απλά άλατα των μετάλλων, ενώ ελάχιστη έρευνα διεξήχθη με πιο πολύπλοκα ιόντα. Τα λουτρά που χρησιμοποιήθηκαν για τις πρώτες έρευνες ήταν εύκολα στην προετοιμασία και η χημική τους σύσταση ήταν απλή. Στον πίνακα 17 παρατίθενται οι χημικές συστάσεις των λουτρών αυτών [50].

Πίνακας 17: Χημικές συστάσεις της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης Zn-Ni

Χλωριούχα(i)			
Χημική σύσταση			
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O		300 g/L	
ZnCl <sub>2</sub>		155 g/L	
Παράμετρος λειτουργίας			
Πυκνότητα ρεύματος	0.5 A/dm <sup>2</sup>	Πυκνότητα ρεύματος	5 A/dm <sup>2</sup>
Θερμοκρασία	75 °C	Θερμοκρασία	75 °C
pH	2.3	pH	2.3
%Zn		%Zn	
Λουτρό	Απόθεμα	Λουτρό	Απόθεμα
50	8	50	75
Χλωριούχα-Θευικά			
Χημική σύσταση			
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O		240 g/L	



ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	260 g/L
CH <sub>3</sub> COOH	30 mL
Παράμετρος λειτουργίας	
Πυκνότητα ρεύματος	32 A/dm <sup>2</sup>
Θερμοκρασία	50 °C
pH	1.5-2.5
%Zn	
Λουτρό	Απόθεμα
50	85
Θεικά (i)	
Χημική σύσταση	
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	47g/L
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	20 g/L
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	22 g/L
Παράμετρος λειτουργίας	
Πυκνότητα ρεύματος	0.5-4.0 A/dm <sup>2</sup>
Θερμοκρασία	25 °C
pH	-
% Zn	
Λουτρό	Απόθεμα
32	96
Θεικά (ii)	
Χημική σύσταση	
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	70 g/L
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	72 g/L
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	30 g/L
Παράμετρος λειτουργίας	

Πυκνότητα ρεύματος		1.0-2.0 A/dm <sup>2</sup>			
Θερμοκρασία		80 °C			
pH		Acid 0.01N			
% Zn					
Λουτρό		Απόθεμα			
52		5-70			
Θεικά (iii)					
Χημική σύσταση					
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O		280 g/L			
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O		287 g/L			
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		30 g/L			
Παράμετρος λειτουργίας					
Πυκνότητα ρεύματος		2.0 A/dm <sup>2</sup>			
Θερμοκρασία		18-75 °C			
pH		1.5-3.5			
% Zn					
Λουτρό		Απόθεμα			
52		-			
Σουλφαμικά					
Χημική σύσταση					
Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Metallic Ni conc 29.3 g/L			
Zn(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Metallic Zn conc 32.7 g/L			
CH <sub>3</sub> COONa		16 g/L			
Παράμετρος λειτουργίας					
Πυκνότητ α ρεύματος	2.3 A/dm <sup>2</sup>	Πυκνότητα ρεύματος	2.3 A/dm <sup>2</sup>	Πυκνότητα ρεύματος	2.3 A/dm <sup>2</sup>

Θερμοκρασία	25 °C	Θερμοκρασία	25 °C	Θερμοκρασία	25 °C
pH	5.0	pH	3.1	pH	2.2
%Zn					
Λουτρό	Απόθεμα	Λουτρό	Απόθεμα	Λουτρό	Απόθεμα
53	93	53	92	53	13

Μέχρι το 1977 δεν σημειώθηκαν περαιτέρω εξελίξεις στην συγκεκριμένη επικάλυψη μέχρις ότου οι Roehl και Dillon κατέθεσαν αίτηση για πατέντα το 1971, η οποία είχε ως βάση την πατέντα του Roehl που κατατέθηκε το 1969 [51] [52]. Τα αποτελέσματα που είχαν οι μελέτες που διεξήχθησαν για την κατάθεση των προαναφερόμενων πατεντών αλλά και η χρήση της επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου για την προστασία κραμάτων ουρανίου εντός εργαστηριακών συνθηκών, έδωσαν νέο ενδιαφέρον για περαιτέρω έρευνα στην συγκεκριμένη επικάλυψη. Τα στοιχεία των συγκεκριμένων ερευνών έδειξαν ότι η κραματική αναλογία 92%Zn-8%Ni ήταν τρεις με τέσσερις φορές πιο ανθεκτική σε σχέση με τον ηλεκτρολυτικά ή τον εν θερμώ αποτιθέμενο ψευδάργυρο. Η δοκιμή με την οποία έγινε η διάβρωση ήταν σε υδάτινο περιβάλλον με άλατα καθώς προηγούμενες έρευνες έδειξαν ότι το κάδμιο ήταν ανώτερο σε σύγκριση με τον ψευδάργυρο [53]. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στην πατέντα των Roehl και Dillon και στην προαναφερόμενη έρευνα από το υπουργείο ενέργειας των ΗΠΑ παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 18: Χημική σύσταση και παράμετροι λειτουργίας του λουτρού Zn-Ni των Roehl Dillon και του US Department of Energy

Roehl Dillon Patent		US Department of Energy	
Χημική σύσταση		Χημική σύσταση	
ZnCl <sub>2</sub>	137 g/L	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	266 g/L
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	149.5 g/L	Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	190 ml/L
CH <sub>3</sub> COOH	2.2% v/v	SLS	0.375 g/L
Παράμετρος λειτουργίας		Παράμετρος λειτουργίας	
pH	4.25	pH	5

Πυκνότητα ρεύματος	5.38 A/dm <sup>2</sup>		
Θερμοκρασία	54.4 °C/130°F		

Στην περίπτωση της μελέτης του υπουργείου ενέργειας η πυκνότητα ρεύματος μαζί με την θερμοκρασία ήταν μεταβλητές παράμετροι με το pH να παραμένει σταθερό. Τα τελικά αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η κραματική επιμετάλλωση είναι εξίσου αποτελεσματική στην προστασία έναντι της διάβρωσης όσο και το κάδμιο. Τέλος, η συγκεκριμένη μελέτη αναφέρει ότι αντί του σουλφαμικού νικελίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το θειικό αλλά τα εύρη για την χημική σύσταση του λουτρού για να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι άγνωστα με τα μέχρι τότε δεδομένα και ότι επιπλέον έρευνα θα πρέπει να διεξαχθεί [53].

Τα επόμενα ερευνητικά βήματα για την ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση Zn-Ni έγιναν χρονικά στην ίδια περίοδο, όπου η Boeing και η NASA εξέδωσαν πατέντα και μια τεχνική αναφορά αντίστοιχα. Η πατέντα της Boeing παρουσίασε μια μέθοδο σύμφωνα με την οποία, η επικάλυψη είναι ανθεκτική στην διάβρωση συνοδευόμενη με χαμηλή ψαθυροποίηση υδρογόνου. Η κραματική επιστροφή Zn-Ni αποτελείται από ένα όξινο υδατικό διάλυμα που περιέχει, ψευδάργυρο, νικέλιο, έναν ηλεκτρολύτη υπό μορφή αμμωνιούχου άλατος και μια πολυοξυαλκυλιωμένη μη ιονική επιφανειοδραστική ουσία (polyoxyalkylated nonionic surfactant). Το λουτρό αυτό μπορεί να περιέχει και μια ανιονική επιφανειοδραστική ουσία, έναν ρυθμιστή pH, λ.χ. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, και στιλβωτική ουσία. Οι χημικές συστάσεις του λουτρού αυτού, η χημική σύσταση της παραγόμενης ηλεκτρολυτικής επικάλυψης και οι παράμετροι λειτουργίας παρατίθενται στον πίνακα 19 [54].

Πίνακας 19: Χημική σύσταση του λουτρού της Boeing

Κραματική σύσταση		
	Εύρος	Βέλτιστη
Zn (%wt)	80-94	86-88
Ni (%wt)	6-20	12-14

Χημική σύσταση			
	Εύρος	Προτιμητέα	Βέλτιστη
Zn	3.0-75 g/L	6.0-30 g/L	7.5-10.5 g/L
Ni	3.0-75 g/L	3.0-30 g/L	16.5-21 g/L
Ni/Zn Ratio	0.4-4.0	0.8-3.0	1.7-2.3
Acid Anion (Cl)	15-200 g/L	120-200 g/L	128-146 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1.0-κορεσμό g/L	15-25 g/L	18-22 g/L
Μη ιονική επιφανειοδραστική ουσία	0.5-20 g/L	-	1.8-3.4 g/L
Ανιονική επιφανειοδραστική ουσία	0.2-7.5 g/L	-	0.6-1.2 g/L
NH <sub>4</sub>	3.0-100 g/L	50-90 g/L	50-60 g/L
Παράμετροι λειτουργίας			
	Εύρος	Προτιμητέα	Βέλτιστο
pH	3.0-7.0	5.5-6.5	6.2-6.45
Θερμοκρασία	15-45 °C	16-32 °C	18-29 °C
Πυκνότητα Ρεύματος	0.05-200 A/dm <sup>2</sup>	1.0-12 A/dm <sup>2</sup>	2.0-3.5 A/dm <sup>2</sup>

Τα αποτελέσματα των ερευνών που έκανε η Boeing με τις παραμέτρους του προαναφερόμενου πίνακα έδειξαν ότι η ηλεκτρολυτική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου που παράχθηκε κατέχει άριστες αντοχές έναντι διαβρωτικών φαινομένων στα εξαρτήματα του χάλυβα που εφαρμόστηκε αλλά και μετά από ψήσιμο (baking) έχει χαρακτηριστικά χαμηλής ψαθυροποίησης υδρογόνου.

Η NASA το 1995 δημοσίευσε μια αναφορά με δυνητικούς αντικαταστάτες της επικαδμίωσης και ανάμεσα εξ αυτών ήταν και η έρευνα που έγινε μέσω της Boeing για την

πατέντα της. Η NASA διεξήγαγε περαιτέρω ελέγχους στην συγκεκριμένη κραματική επιμετάλλωση πέρα της διάβρωσης, όπως πρόσφυση, αντοχή σε εφελκυστικές τάσεις και ηλεκτρικής αντίστασης. Ο έλεγχος διάβρωσης διεξήχθη σύμφωνα με το πρότυπο ASTM B117 τόσο σε δοκίμια επικαδμώσεως όσο και ηλεκτρολυτικής επικάλυψης Zn-Ni. Η κραματική επικάλυψη Zn-Ni πέρασε τον έλεγχο των 96 ωρών σε διαβρωτικό περιβάλλον άλατος, με τα δεδομένα να δείχνουν ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για 1100 με 1200 ώρες πριν την δημιουργία κόκκινης σκωρίας [55].

Στον έλεγχο πρόσφυσης υπήρξαν προβλήματα σε διάφορα υποστρώματα. Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή είναι σε χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης. Η προετοιμασία του υποστρώματος περιείχε διεργασίες καθαρισμού όπως, απολίπανση, αποξείδωση, αλκαλικός καθαρισμός και όξινος καθαρισμός. Στην επιμετάλλωση ανοξειδωτων χαλύβων θα πρέπει πρώτα να γίνει χημική προσβολή νικελίου (nickel strike) έτσι ώστε το υπόστρωμα να είναι κατάλληλο προς επιμετάλλωση. Ο έλεγχος πρόσφυσης έγινε σε δοκίμια χάλυβα. Τα δοκίμια του χάλυβα στην συνέχεια υποβλήθηκαν σε κάμψη μέχρι θραύσεως των δοκιμίων. Αφού τα δοκίμια έσπασαν, ελέγχθηκαν για τυχόν ελαττώματα όπως αποκόλληση της επιμετάλλωσης. Όλα τα δοκίμια της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni ήταν επιτυχής στον συγκεκριμένο έλεγχο [55].

Σύγχρονες έρευνες που έχουν γίνει γύρω από την κραματική επικάλυψη Zn-Ni έχουν δείξει ότι μπορεί να αντικαταστήσει την επικαδμώση ως διεργασία. Το 2010 οι Conde et al. μελέτησαν την αντοχή στην διάβρωση της επικάλυψης Zn-Ni σε χάλυβες υψηλής αντοχής. Επειδή η προαναφερόμενη κατηγορία χαλύβων είναι ευάλωτη σε φαινόμενα ψαθυροποίησης υδρογόνου, η κραματική επικάλυψη διεξήχθη με βασικά λουτρά. Η χρήση βασικών ή ουδέτερων λουτρών μειώνει τον κίνδυνο της ευθραυστότητας υδρογόνου για τους χάλυβες υψηλών αντοχών. Η χημική σύσταση του λουτρού δίδεται στον πίνακα 20 [56].

Πίνακας 20: Χημική σύσταση του λουτρού που μελέτησαν οι Conde et Al.

ZnO	13 g/L
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	4.5 g/L
NaOH	150 g/L

DETA	3.5 g/L
------	---------

Η επικάλυψη διεξήχθη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, κάνοντας χρήση ανάδευσης με πυκνότητες ρεύματος από 15-35 mA/cm<sup>2</sup>. Το pH του λουτρού ήταν 13.6. Ως ανόδιο χρησιμοποιήθηκε πλάκα νικελίου και για τον έλεγχο της διάβρωσης έγινε χρήση διαλύματος NaCl 3.56%wt. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας έδειξαν ότι η βέλτιστη αντοχή στην διάβρωση παρέχεται όταν η επίστρωση αποτελείται από μια φάση με πυκνότερη μορφολογία. Οι συνθήκες που επιτεύχθηκαν αυτά τα αποτελέσματα ήταν 15 mA/cm<sup>2</sup> για την τιμή της πυκνότητας ρεύματος και για 800 rpm ανάδευση, διότι η πυκνότητα ρεύματος σε συνδυασμό με την ανάδευση επηρεάζουν την συγκέντρωση νικελίου εντός της κραματικής επιμετάλλωσης. [56]

Το 2011 οι Subbaiah et al. έκαναν χρήση όξινου λουτρού για την ανάπτυξη ηλεκτρολυτικής επικάλυψης Zn-Ni και την αντίσταση στην διάβρωση των παραγόμενων επικαλύψεων. Το λουτρό παρατίθεται στον πίνακα 21 [57].

Πίνακας 21: Χημική σύσταση του λουτρού των Subbaiah et Al.

Χημική σύσταση	
ZnO	15 g/L
NiCl <sub>2</sub>	60 g/L
NH <sub>4</sub> Cl	150 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20 g/L
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> (citric acid)	10 g/L
Thiamine Hydrochloride	2 g/L
Παράμετρος λειτουργίας	
pH	3
Θερμοκρασία	30 °C

Οι ηλεκτρολυτικά παραγόμενες επικαλύψεις Zn-Ni παράγουν κυρίως 3 φάσεις, τις α, γ και η. Η φάση α συνιστά ένα στερεό διάλυμα ψευδαργύρου εντός του νικελίου με διαλυτότητα μέχρι και 30% σε Zn. Η φάση η είναι στερεό διάλυμα νικελίου εντός του ψευδαργύρου, με διαλυτότητα νικελίου λιγότερη από 1%. Η φάση γ αποτελεί την κυριότητα των παραγόμενων επικαλύψεων που ερευνώνται όπου το περιεχόμενο σε νικέλιο είναι 12-15%wt, οφειλόμενη κυρίως στην πυκνή της μορφολογία και ότι η χημική σύσταση της συγκεκριμένης φάσης παραμένει σταθερή, πιο συγκεκριμένα έχει χημικό τύπο Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> [57].

Τέλος, το 2018 δημοσιεύθηκε ένα άρθρο, στο οποίο ερευνώνται περαιτέρω οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Zn-Ni στις αντοχές έναντι της διάβρωσης. Η αντίσταση έναντι στην διάβρωση εξαρτάται από την χημική σύσταση της επικάλυψης, των περιεχόμενων φάσεων και τέλος του μεγέθους των κόκκων. Κατά κανόνα η αύξηση της περιεκτικότητας του Ni εντός της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης αυξάνει και την αντίσταση έναντι φαινομένων γαλβανικής διάβρωσης μέχρι ενός σημείου. Επικαλύψεις με ποσοστά σε Ni άνω του 15% γρήγορα γίνονται πιο ευγενείς σε σύγκριση με το υπόστρωμα ενώ ταυτόχρονα, υψηλή περιεκτικότητα σε Ni μπορεί να αυξήσει τις παραμένουσες τάσεις, έχοντας ως αποτέλεσμα την δημιουργία ρωγμών. Τα βέλτιστα αποτελέσματα έναντι της διάβρωσης παρατηρήθηκαν όταν η κραματική επικάλυψη είναι μονοφασική χωρίς προσμίξεις άλλων φάσεων. Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Zn-Ni μπορούν να παραχθούν από όξινα, βασικά, ουδέτερα και κυανιούχα ή μη-κυανιούχα βασικά λουτρά. Τα όξινα λουτρά χαρακτηρίζονται από υψηλή απόδοση ρεύματος και γρηγορότερη ταχύτητα επικάλυψης, ωστόσο δεν μπορούν να προσδώσουν ομοιόμορφο πάχος επικάλυψης και το περιεχόμενο σε νικέλιο είναι χαμηλό, της τάξης του 5-10%wt. Η ηλεκτροαπόθεση Zn-Ni όταν διεξάγεται σε όξινα λουτρά χαρακτηρίζεται από αναγωγή του υδρογόνου, προκαλώντας φαινόμενα ψαθυροποίησης υδρογόνου, ειδικά σε χάλυβες υψηλής αντοχής. Οι χάλυβες υψηλής αντοχής μπορούν να επιμεταλλωθούν σε ένα βασικό λουτρό, λύνοντας το προαναφερόμενο πρόβλημα και παράγοντας επικαλύψεις με μεγαλύτερο περιεχόμενο σε νικέλιο. Όμως, τα βασικά λουτρά λειτουργούν σε χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος, καθιστώντας την διεργασία της επιμετάλλωσης περισσότερο χρονοβόρα [58] [59].



### 2.6.5. Κίνδυνοι σχετιζόμενοι με τη χρήση του λουτρού ψευδαργύρου-νικελίου

Ο ψευδάργυρος συνιστά ένα μέταλλο που συμμετέχει σε αρκετές βιολογικές δράσεις τόσο του ανθρώπου όσο και του περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα, στον ανθρώπινο οργανισμό περιέχονται 2-3 γραμμάρια, καθιστώντας τον ψευδάργυρο το δεύτερο σε αφθονία μεταβατικό μέταλλο μετά τον σίδηρο και το δεύτερο σε αφθονία δισθενές κατιόν μετά το ασβέστιο. Συνεπώς, οι προαναφερόμενες δράσεις του ψευδαργύρου τον καθιστούν ως ένα απαραίτητο μέταλλο για την εξασφάλιση της υγείας του ανθρώπου. Κατά επέκταση, οι υγειονομικοί και περιβαλλοντικοί κανονισμοί που ασχολούνται με τον ψευδάργυρο είναι ελαστικότεροι σε σύγκριση με άλλα μέταλλα και χημικές ενώσεις. Σύμφωνα με το CDC, δεν υπάρχουν διεθνείς κανονισμοί ή οδηγίες που να περιορίζουν τον ψευδάργυρο και τα παράγωγά του, πέρα από συστάσεις για ποσότητες ημερήσιας πρόσληψης [60] [61] [62] [63].

Το νικέλιο ως μέταλλο έχει πολλές χρήσεις στην βιομηχανία, οφειλόμενες στις μοναδικές ιδιότητες που έχει. Με την αυξανόμενη σημασία που προσδίδεται σε αυτό το μέταλλο τόσο σε βιομηχανικό όσο και εμπορικό πλαίσιο, οι ανάγκες για την εξόρυξη και εκμετάλλευση του συγκεκριμένου μετάλλου αντίστοιχα έχουν αυξηθεί εκθετικά. Χαρακτηριστικές βιομηχανικές εφαρμογές του νικελίου αποτελούν τα ηλεκτρονικά, οι επιμεταλλώσεις, οι χρωστικές ύλες και οι ανοξείδωτοι χάλυβες. Κατά επέκταση, αντίστοιχα αυξάνονται και οι ρύποι και οι επιπτώσεις που προκαλούνται στο περιβάλλον από την βιομηχανική χρήση και εκμετάλλευση του προαναφερθέντος μετάλλου. Το νικέλιο και οι νικελιούχες ενώσεις εμπεριέχονται στον φλοιό της Γης, όντας το 24<sup>ο</sup> σε περιεκτικότητα στοιχείο. Χρησιμοποιείται σε πολλές σημαντικές βιολογικές δράσεις του περιβάλλοντος, συμβάλλοντας στην ανάπτυξη των φυτών, ζώων και μικροβίων που περιέχονται στο έδαφος ή στο νερό [64].

Οι πηγές περιβαλλοντικής μόλυνσης που οφείλονται στο νικέλιο περιλαμβάνουν τις προαναφερόμενες βιομηχανικές χρήσεις, όπως και την παραγωγή και επεξεργασία του νικελίου και των προϊόντων νικελίου, την ανακύκλωση προϊόντων που περιέχουν νικέλιο αλλά και ύδατα που περιέχουν νικέλιο σε αυξημένες ποσότητες. Το νικέλιο, επιπλέον, βρίσκεται στο έδαφος με χημικές ενώσεις που είτε είναι διαλυτές είτε σε αδιάλυτες μορφές, λ.χ. σουλφίδια. Τέλος, ανάλογα με το είδος της επιμόλυνσης νικελίου, δύναται να εντοπιστεί

και στην ατμόσφαιρα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα φυσικής αέριας επιμόλυνσης νικελίου αποτελούν οι πυρκαγιές σε δασικές εκτάσεις και τα ηφαίστεια. Όσον αφορά ανθρωπογενείς επιμολύνσεις, το νικέλιο εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα με την μορφή οξειδίων ή σουλφιδίων κυρίως, λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων που εμπεριέχουν νικέλιο [64] [65] [66] .

Η εργασιακή έκθεση στο νικέλιο αφορά κυρίως εργαζόμενους που απασχολούνται στις βιομηχανίες των εξορύξεων, της μεταλλουργίας, της παραγωγής κραμάτων, των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων και των συγκολλήσεων. Οι επιδημιολογικές μελέτες δείχνουν την ένδειξη αυξημένου κινδύνου των καρκίνων του ανώτερου και κατώτερου αναπνευστικού σε εργαζόμενους στις προαναφερόμενες βιομηχανίες [67] [68] [69].

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει περιορίσει ήδη από το 2006 την χρήση του νικελίου λόγω των κινδύνων που προκύπτουν από την έκθεση των ανθρώπων σε αυτό [70]. Για πιο εξειδικευμένες πληροφορίες για το νικέλιο και τις ενώσεις του νικελίου, σύμφωνα με την European Chemicals Agency (ECHA) το μεταλλικό νικέλιο κατηγοριοποιείται ως δυνητικά καρκινογόνο, ενώ τα σύμπλοκά του κατηγοριοποιούνται ως καρκινογόνες ουσίες [71]. Επιπλέον, η IARC το 1990 κατηγοριοποίησε όλες τις ενώσεις του νικελίου, πέρα του μεταλλικού νικελίου, ως καρκινογόνες ουσίες στους ανθρώπους [64]. Τέλος, η χρήση του νικελίου σε κοσμήματα αλλά και σε νομίσματα απαγορεύτηκε ή περιορίστηκε σημαντικά, λόγω της αναγνώρισης αλλεργιογόνων ιδιοτήτων που έχει το νικέλιο. Πιο συγκεκριμένα, η αλλεργία στο νικέλιο είναι αναγνωρισμένη, διότι επηρεάζει περίπου το 10-30% του γυναικείου πληθυσμού και το 1-3% του ανδρικού πληθυσμού προκαλώντας δερματίτιδα ή σε πιο ακραίες περιπτώσεις αλλεργικό σύνδρομο νικελίου το οποίο έχει ως συμπτώματα πονοκεφάλους, ναυτία και κόπωση [72] [73]. Περισσότερες πληροφορίες για την τοξικότητα του νικελίου έχουν δημοσιευθεί από το CDC και παρατίθενται εδώ [74].

## 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Η πειραματική διαδικασία έχει ως στόχο τη μελέτη της συμπεριφοράς ως προς τη διάβρωση των μεταλλικών επικαλύψεων καδμίου με χρωμική μετατροπή (chromate conversion) και της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου. Στην περίπτωση της επικαδμίωσης ετοιμάστηκαν, σε συνεργασία με την ΕΑΒ, δοκίμια επικαδμιωμένου χάλυβα AISI 4130 τα οποία κόπηκαν σε τρία (3) τεμάχια εντός του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών ενώ στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης Zn-Ni ετοιμάστηκαν τρία (3) δοκίμια χάλυβα AISI 1010 χωρίς επιπλέον διεργασίες. Τα δοκίμια επικαδμίωσης τοποθετήθηκαν εντός του λουτρού για περίπου 5 λεπτά και στην συνέχεια έγινε εμβάπτιση των δοκιμίων σε λουτρό χρωμικής μετατροπής για περίπου 15-20 δευτερόλεπτα έτσι ώστε να επιτευχθεί η παθητικοποίηση της επικάλυψης καδμίου. Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν στην κραματική επικάλυψη Zn-Ni τοποθετήθηκαν εντός του λουτρού για μια ώρα. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

### 3.2. Περιγραφή υλικών

Οι χάλυβες που χρησιμοποιήθηκαν για τις επιμεταλλώσεις είναι ο μικροκραματωμένος χάλυβας AISI 4130 στην περίπτωση της επικαδμίωσης και ο κοινός ανθρακούχος χάλυβας AISI 1010 στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης ψευδαργύρου-νικελίου (Zn-Ni). Οι χημικές συστάσεις των παραπάνω χαλύβων περιλαμβάνονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 22: Χημική σύσταση του χάλυβα AISI 4130

%wt	Fe	Cr	Mn	C	Si	Mo	S	P
AISI	97.03-	0.8-	0.40-	0.280-	0.15-	0.15-	0.040	0.035
4130	98.22	1.10	0.60	0.330	0.30	0.25		

Πίνακας 23: Χημική σύσταση του χάλυβα AISI 1010

%wt	Fe	Mn	S	P	C
AISI 1010	99.18-99.62	0.30-0.60	≤0.050	≤0.040	0.080-0.13

### 3.2.1. Επιμετάλλωση δοκιμίων Cd-Chromate Conversion

Τα δοκίμια επικαδμίωσης ετοιμάστηκαν και επιμεταλλώθηκαν σύμφωνα με την “προδιαγραφή διεργασίας επικαδμίωσης” της Ελληνικής Αεροπορικής Βιομηχανίας. Τα δοκίμια προς επιμετάλλωση είχαν διαστάσεις 1x4 cm. Το πρώτο βήμα είναι η αμμοβολή των δοκιμίων για την αφαίρεση οξειδίων και εξωτερικών ακαθαρσιών. Στην συνέχεια ακολουθεί ο καθαρισμός των δοκιμίων από τυχόν επιφανειακές ακαθαρσίες με ακετόνη. Έπειτα, τα δοκίμια τοποθετούνται εντός διαλύματος υδροχλωρικού οξέος για ενεργοποίηση της επιφάνειας του χάλυβα (etching). Μετά τον καθαρισμό με το υδροχλωρικό οξύ πρέπει να γίνει εξουδετέρωση αυτού με αλκαλικό καθαρισμό διότι σε περίπτωση που υπάρχει υπόλειμμα υδροχλωρικού οξέος πάνω στην επιφάνεια αυτό θα αντιδράσει κατά την εισαγωγή του στο κυανιούχο λουτρό, προκαλώντας την δημιουργία αερίου υδροκυανίου. Ο αλκαλικός καθαρισμός διεξάγεται με αλκαλικό διάλυμα (pH περίπου 10) για περίπου 10 λεπτά. Έπειτα, τα δοκίμια ξεπλένονται καλά σε δεξαμενή νερού για περίπου 5 λεπτά στεγνώνονται και τοποθετούνται εντός του λουτρού καδμίου. Αφού διεξαχθεί η επικαδμίωση των δοκιμίων αυτά καθαρίζονται με νερό και μεταφέρονται στην δεξαμενή χρωμικής μετατροπής έτσι ώστε να παθητικοποιηθεί η επιφάνεια. Τέλος ξεπλένονται σε νερό θερμοκρασίας 70°C και στεγνώνονται.

Σύμφωνα με την προδιαγραφή της EAB, η χημική σύσταση και οι συνθήκες λειτουργίας του λουτρού επικαδμίωσης είναι οι εξής:

Πίνακας 24: Χημική σύσταση του λουτρού επικαδμίωσης που χρησιμοποιήθηκε

NaCN	200 g/L
CdO	60 g/L
NaOH	20 g/L

Πίνακας 25: Παράμετροι λειτουργίας του λουτρού επικαδμίσωσης με βάση το υπόστρωμα

Θερμοκρασία	20-30 °C	
Πυκνότητα ρεύματος	Χάλυβες έως 180,000 psi, κράματα χαλκού	1.5-2.5 A/dm <sup>2</sup>
	Ανοξειδωτοι χάλυβες	1.5-2.5 A/dm <sup>2</sup>
	Χάλυβες άνω των 180,000 psi	5-7 A/dm <sup>2</sup>

Η δεξαμενή είναι κατασκευασμένη από μαλακό χάλυβα και επενδυμένη με PVC. Επίσης, η δεξαμενή είναι εφοδιασμένη με θερμαντικά στοιχεία που ελέγχονται με θερμοστάτη, αντλιοφίλτρο επανακυκλοφορίας, εξάτμιση χείλους και είναι γειωμένη. Η ανάδευση εντός του συγκεκριμένου λουτρού πρέπει να γίνεται με μηχανικούς τρόπους, καθώς δεν επιτρέπεται καμία αναταραχή αέρα εντός του λουτρού, διότι ο αέρας οξειδώνει τα κυανικά άλατα. Σε περίπτωση που η ανάδευση είναι απαραίτητη, αυτή διεξάγεται με κίνηση της καθόδου. Για την παροχή ρεύματος απαιτείται ανορθωτής με επαρκή ισχύ ώστε να παρέχει 8 A/dm<sup>2</sup> στα 14 Volt.

Τα δοκίμια καδμίου τοποθετήθηκαν εντός του λουτρού για περίπου 5 λεπτά και η εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος ήταν στα 25 A. Μαζί με τα δοκίμια τοποθετήθηκε και μια μεταλλική πλάκα, όπως φαίνεται στην εικόνα 5. Η πλάκα αυτή παίζει τον ρόλο υποκλοπής ρεύματος (κοινώς “κλέφτης”) έτσι ώστε να μειώνεται το ρεύμα στα δοκίμια.



Εικόνα 5: Εισαγωγή των δοκιμίων επικαδμίωσης εντός του λουτρού επικαδμίωσης

Τα δοκίμια όπως και η μεταλλική πλάκα συνδέονται στην μεσαία ράβδο που συνιστά την κάθοδο, ενώ οι εξωτερικές ράβδοι συνιστούν τις ανόδους. Η επιμετάλλωση καδμίου διεξάγεται και στις δύο πλευρές των δοκιμίων. Στις εξωτερικές ράβδους τοποθετούνται οι άνοδοι οι οποίες αποτελούνται από καθαρό κάδμιο. Αφού περάσουν τα 5 λεπτά, τα δοκίμια αφαιρούνται από τις ράβδους χαλκού και ξεπλένονται στην διπλανή δεξαμενή με νερό.

Για να θεωρηθεί επιτυχής η διεργασία επιμετάλλωσης καδμίου, τα δοκίμια ελέγχονται αμέσως μετά το πέρας της επικαδμίωσης. Η επιφάνεια της επιμετάλλωσης καδμίου οφείλει να είναι λεία, με καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα, ομοιόμορφη και χωρίς ελαττώματα, όπως φυσαλίδες, λάκκους, ή καψίματα. Επίσης, θα πρέπει να υπάρχει απουσία σφαλμάτων που οφείλονται σε κακή ρύθμιση του εξοπλισμού, όπως υπερβολικά κονιορτοποιημένη ή σκούρα επιμετάλλωση, ή σφάλματα που οφείλονται στην μόλυνση του λουτρού. Το χρώμα της επιμετάλλωσης καδμίου ποικίλει από μη στιλπνό γκρι έως λευκό του πάγου. Τα δοκίμια μετά το πέρας της επικαδμίωσης είχαν την παρακάτω εμφάνιση (Εικόνα 6).



Εικόνα 6: Εξωτερική εμφάνιση των δοκιμών επικαδμίωσης αμέσως μετά το πέρας της επιμετάλλωσης

Το τελευταίο βήμα για την παραγωγή των δοκιμών είναι η εμφάνισή τους στο διάλυμα διχρωμικού νατρίου, με στόχο την παθητικοποίηση της επιφάνειας. Αφού έχει προηγηθεί ο καθαρισμός των δοκιμών με νερό τα δοκίμια εισάγονται στο διάλυμα διχρωμικού νατρίου, μέχρι να αποκτήσουν χαρακτηριστικό κίτρινο/χρυσοαφί χρώμα. Η εμφάνιση αυτή δεν απαιτεί την χρήση ρεύματος, καθώς αποσκοπεί απλά στην τοποθέτηση ενός στρώματος χρωμικού άλατος πάνω στην επιφάνεια του καδμίου. Η χημική σύσταση του μπάνιου αλλά και οι παράμετροι λειτουργίας δίδονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 26: Χημική σύσταση του λουτρού χρωμικής μετατροπής

Χημική σύσταση	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	200 g/L
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	6-8 ml/L
	Απιονισμένο νερό	
Θερμοκρασία	20-30°C	
pH	0.6-1.0	

Το αποτέλεσμα της παθητικοποίησης χρωμίου σε συνδυασμό με το επιθυμητό χρώμα φαίνεται στην εικόνα 7.



Εικόνα 7: Εξωτερική εμφάνιση των δοκιμίων επικαδμίσωσης μετά το πέρας της χρωμικής μετατροπής

### 3.2.2. Επιμετάλλωση δοκιμίων Zn-Ni

Τα δοκίμια Zn-Ni ετοιμάστηκαν εντός του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας. Από τον χάλυβα κόπηκαν τρία (3) δοκίμια πάχους 2 εκατοστών. Η κοπή των δοκιμίων έγινε με χρήση δισκοτόμου. Πριν την υποβολή των δοκιμίων στην διαδικασία επιμετάλλωσης, τα δοκίμια καθαρίστηκαν κάνοντας χρήση λειαντικού χαρτιού που αποτελούνταν από κόκκους καρβιδίου του πυριτίου (SiC). Τα λειαντικά χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα #220, #400 και #800. Οι αριθμοί στο εκάστοτε λειαντικό χαρτί αντιπροσωπεύουν το σύνολο των κόκκων καρβιδίου του πυριτίου ανά τετραγωνική ίντσα. Ο καθαρισμός με λειαντικό χαρτί αποσκοπεί στην αφαίρεση επιφανειακών οξειδίων που έχουν σχηματιστεί, καθώς ο χάλυβας AISI 1010 δεν είναι ανοξειδωτός συνεπώς όταν εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα οξειδώνεται με ταχύτατους ρυθμούς. Η διάρκεια του καθαρισμού ήταν περίπου στα 5 λεπτά και έγινε με χρήση μηχανήματος με περιστρεφόμενο δίσκο, στον οποίο τοποθετούνταν το



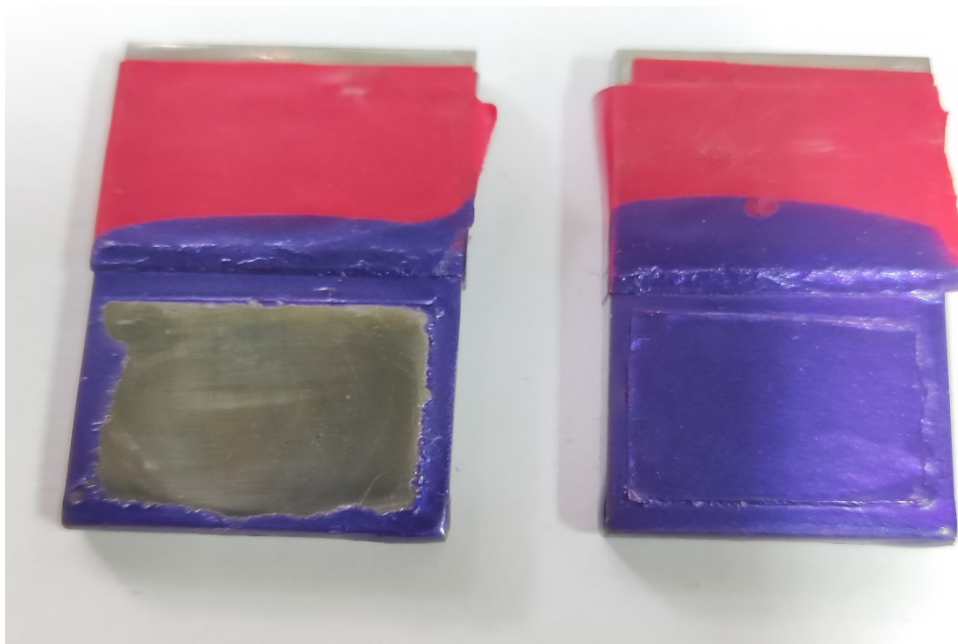
λειαντικό χαρτί. Στην συνέχεια τα δοκίμια καθαρίστηκαν με νερό και αιθανόλη και έπειτα προστέθηκε μονωτικό υλικό. Η μόνωση των δοκιμίων έγινε με την χρήση μολυβδοταινίας και βερνικιού. Τα δοκίμια αρχικά καλύφθηκαν αρχικά με μολυβδοταινία στην περιοχή που θα γινόταν η επιμετάλλωση και στο σημείο που θα εφάρμοζε το ρεύμα πάνω στο δοκίμιο.

Μετά το πέρας της επικάλυψης με μολυβδοταινία τα δοκίμια είχαν την παρακάτω εμφάνιση (Εικόνα 8).



Εικόνα 8: Εικόνα των δοκιμίων που προορίζονται για επιμετάλλωση Zn-Ni πριν την μόνωση της εξωτερικής επιφάνειας

Οι τετράγωνες επιφάνειες στην άνω μεριά των δοκιμίων είναι οι περιοχές στις οποίες μετά την εφαρμογή του βερνικιού έγινε η επιμετάλλωση. Οι διαστάσεις της περιοχής επικάλυψης ορίστηκαν ως 1.5x1.5 cm. Μετά την εφαρμογή της μολυβδοταινίας, τα δοκίμια εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα από βερνίκι. Η χρήση του βερνικιού έγινε διότι όταν αυτό στεγνώνει δρα ως μονωτικός παράγοντας. Άλλο υλικό που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί είναι το κερί, το οποίο χρησιμοποιείται σε αρκετές βιομηχανίες. Τα δοκίμια μετά την εμβάπτιση τους στο βερνίκι είχαν αυτή την παρακάτω εμφάνιση (Εικόνα 9).



Εικόνα 9: Δοκίμιο του χάλυβα AISI 1010 στο τελικό στάδιο προετοιμασία πριν την εφαρμογή της επικάλυψης Zn-Ni

Τέλος, μετά την διεξαγωγή της εκάστοτε διεργασίας επικάλυψης Zn-Ni, το ανόδιο νικελίου που χρησιμοποιήθηκε καθαριζόταν με χρήση λειαντικού χαρτιού.

Η κραματική επικάλυψη Zn-Ni όπως έχει αναφερθεί ήδη βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο ακόμα. Συνεπώς δεν υφίστανται, τυποποιημένες διεργασίες ή προδιαγραφές διεργασιών. Συνεπώς, βασιζόμενοι στο θεωρητικό κομμάτι των επικαλύψεων αυτών οι επιλεγόμενες παράμετροι αλλά και η χημική σύσταση του λουτρού για την κραματική επικάλυψη Zn-Ni φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 27: Χημική σύσταση του λουτρού που χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη Zn-Ni

NiCl <sub>2</sub>	35 g/L
ZnCl <sub>2</sub>	70 g/L
KCl	150 g/L
NH <sub>4</sub> Cl	55 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30 g/L
Ζαχαρίνη	10 g/L
Ζελατίνη	5 g/L
Λαουρυλοθειικό Νάτριο (SLS)	0.2 g/L
Πυκνότητα ρεύματος	25 mA/cm <sup>2</sup>
Θερμοκρασία λειτουργίας	40-50 °C
Ανάδευση	Μαγνήτης

Ο χρόνος παραμονής των δοκιμίων εντός του λουτρού ήταν μια ώρα. Το διάλυμα παράχθηκε εντός του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών με χρήση απιονισμένου νερού.

Πριν από κάθε διεργασία το εμβαδόν των δοκιμίων υπολογίζεται έτσι ώστε να ρυθμιστεί καταλλήλως η εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος. Τα εμβαδά των δοκιμίων μαζί με την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 28: Διαστάσεις της επιφάνειας επιμετάλλωσης των δοκιμίων Zn-Ni

Δοκίμιο	Εμβαδόν	Πυκνότητα ρεύματος	Τάση Ρεύματος
A	2 cm <sup>2</sup>	50 mA/cm <sup>2</sup>	1.016 Volt
B	2.25 cm <sup>2</sup>	56.25 mA/cm <sup>2</sup>	1.144 Volt
Γ	2.56 cm <sup>2</sup>	64 mA/cm <sup>2</sup>	1.189 Volt

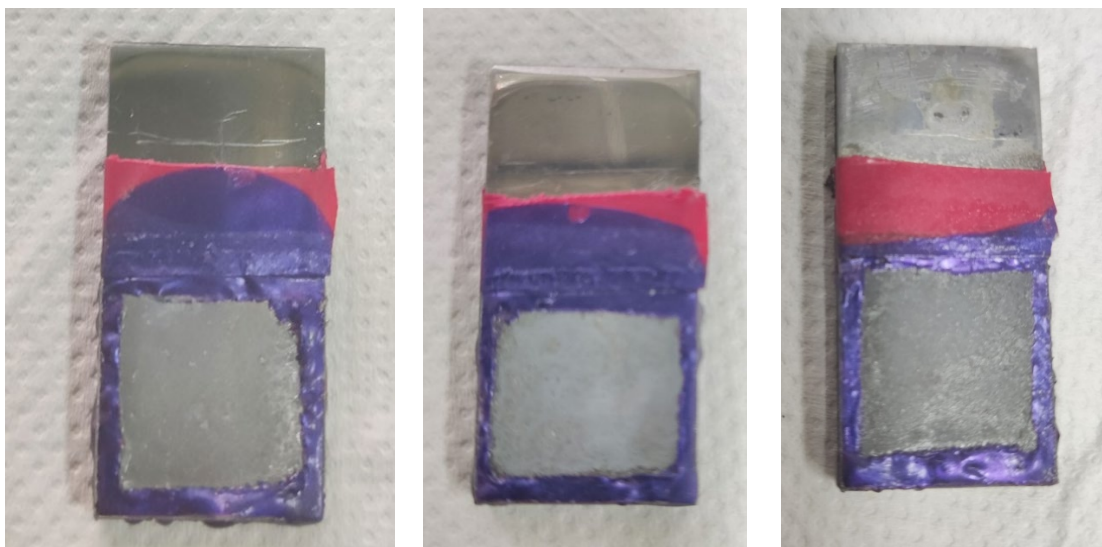
Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης Zn-Ni φαίνεται στην εικόνα 10.



Εικόνα 10: Πειραματική διάταξη επιμετάλλωσης Zn-Ni

Στην εικόνα αυτή φαίνεται το θερμομόμετρο με το οποίο γίνεται η μέτρηση της θερμοκρασίας του διαλύματος πριν την έναρξη της επιμετάλλωσης, το τροφοδοτικό που δουλεύει ως η πηγή συνεχόμενου ρεύματος και το διάλυμα που βρίσκεται εντός ενός ποτηριού ζέσεως.

Η τελική εμφάνιση των δοκιμίων μετά το πέρας των διεξαχθέντων επικαλύψεων είναι η παρακάτω:



Εικόνα 11: Τελική εμφάνιση των επικαλύψεων Zn-Ni

### 3.3. Εργαστηριακοί έλεγχοι

Οι επικαλύψεις Zn-Ni και Cd υποβλήθηκαν σε ελέγχους αντοχής στην διάβρωση μέσω δοκιμών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Προηγουμένως τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε ελέγχους από οπτικό μικροσκόπιο αλλά και μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης. Ο σκοπός των εργαστηριακών ελέγχων είναι η μελέτη και σύγκριση της συμπεριφοράς των παραγόμενων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων αναφορικά την συμπεριφορά τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Η επικαδμίωση σε συνδυασμό με την χρωμική μετατροπή που διεξήχθη προσφέρει μια επικάλυψη με βέλτιστες ιδιότητες έναντι φαινομένων διάβρωσης. Κατ' επέκταση, θα πρέπει οι επικαλύψεις Zn-Ni να έχουν παρόμοιες ή και καλύτερες ιδιότητες σε περίπτωση που τελικά κληθούν να αντικαταστήσουν ως διεργασία την επικαδμίωση. Τέλος, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε περιθλασιμετρία ακτινών X πριν και μετά την διεξαγωγή της ηλεκτροχημικής διάβρωσης, για να γίνει εφικτή η ποιοτική ανάλυση τόσο των παραγόμενων επικαλύψεων, όσο και των προϊόντων διάβρωσης.

#### 3.3.1. Μεταλλογραφική προετοιμασία

Για να καταστεί εφικτή η παρατήρηση των δοκιμίων στα μικροσκόπια, πρέπει αρχικά τα δοκίμια να προετοιμαστούν καταλλήλως. Ένα δοκίμιο από κάθε διεργασία επιλέχθηκε για

την τοποθέτηση του σε κατάλληλο καλούπι έτσι ώστε να τοποθετηθεί στο οπτικό μικροσκόπιο και στην συνέχεια στο μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης. Αρχικά, τα δοκίμια προς εγκιβωτισμό χωρίζονται σε κομμάτια πάχους 3mm. Η κοπή των δοκιμίων έγινε με χρήση μικροτόμου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον εγκιβωτισμό των δοκιμίων ήταν η εξής. Ως υλικό για τον εγκιβωτισμό των δοκιμίων επιλέχθηκε η ρητίνη. Άλλο υλικό που δύναται να δράσουν σαν υποκαταστάτης της ρητίνης αποτελεί ο βακελίτης ή άλλα θερμοπηκτικά πλαστικά. Στην συνέχεια, τα δοκίμια πάχους 3mm τοποθετούνται εντός ενός δοχείου, το οποίο έχει επικαλυφθεί με βαζελίνη. Έπειτα τοποθετείται εντός του δοχείου 45ml ρητίνης και 6.3ml σκληρυντή. Η βαζελίνη τοποθετείται για την πιο εύκολη αφαίρεση των εγκιβωτισμένων δοκιμίων από το δοχείο. Τέλος, εφαρμόζεται αργή ανάδευση στο δοχείο για την αποφυγή παγίδευσης αέρα από την ατμόσφαιρα.

Τα δοκίμια αφού εξαχθούν από τα καλούπια υποβάλλονται σε λείανση και στίλβωση. Η διεργασία της λείανσης εκτελείται με κατάλληλα λειαντικά μηχανήματα με περιστρεφόμενο οριζόντιο δίσκο που εφαρμόζεται προοδευτικά λειαντικά χαρτιά με μειωμένο μέγεθος κόκκων. Η εφαρμογή του χαρτιού με μειωμένο μέγεθος κόκκων απαλείφει τις χαραγές του προηγούμενου χαρτιού, με αποτέλεσμα την παραγωγή μιας επίπεδης και στιλπνής επιφάνειας. Κατά την διάρκεια της διεργασίας αυτής μεγάλο ρόλο κατέχει η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου, διότι οι υψηλές ταχύτητες μπορούν να καταστρέψουν την επιπεδότητα της επιφάνειας. Τα λειαντικά χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διεργασία ήταν μεγέθους #800, #1200 και #2000. Ο χρόνος λείανσης σε κάθε χαρτί ήταν 5 λεπτά [75].

Μετά την διεργασία της λείανσης θα πρέπει τα δοκίμια να υποβληθούν στην διεργασία της στίλβωσης. Η στίλβωση συνιστά μια μέθοδο βελτίωσης της ποιότητας της επιφάνειας του υλικού που διεξάγεται μετά το πέρας της λείανσης. Κατά την διεργασία της στίλβωσης αντί για υαλόχαρτο πάνω στον δίσκο, χρησιμοποιείται κατάλληλο πανί, πάνω στο οποίο έχει απλωθεί αδαμαντόπαστα. Οι πάστες που χρησιμοποιήθηκαν έχουν μέγεθος κόκκων 3 και 6μm. Ως μέσο ψύξης χρησιμοποιήθηκε οινόπνευμα. Η ταχύτητα περιστροφής της τράπεζας ήταν στις 150 rpm, ενώ ο χρόνος διεξαγωγής της στίλβωσης για κάθε αδαμαντόπαστα ήταν 5 λεπτά. Για τον καθαρισμό των επιφανειών των δοκιμίων μετά το πέρας της στίλβωσης χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη και νερό. Μετά την στίλβωση με την αδαμαντόπαστα χρησιμοποιήθηκε colloidal silica (50nm) στις 100 rpm για 10 λεπτά [75] [76].

Μετά το πέρας της διεργασίας της στίλβωσης τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε χημική προσβολή με διάλυμα Nital 4%. Ο χρόνος παραμονής των δοκιμίων στο διάλυμα Nital ήταν περίπου 5 sec, ενώ έπειτα τα δοκίμια ξεπλύθηκαν με αιθανόλη και νερό.

### 3.3.2. Οπτική μικροσκοπία

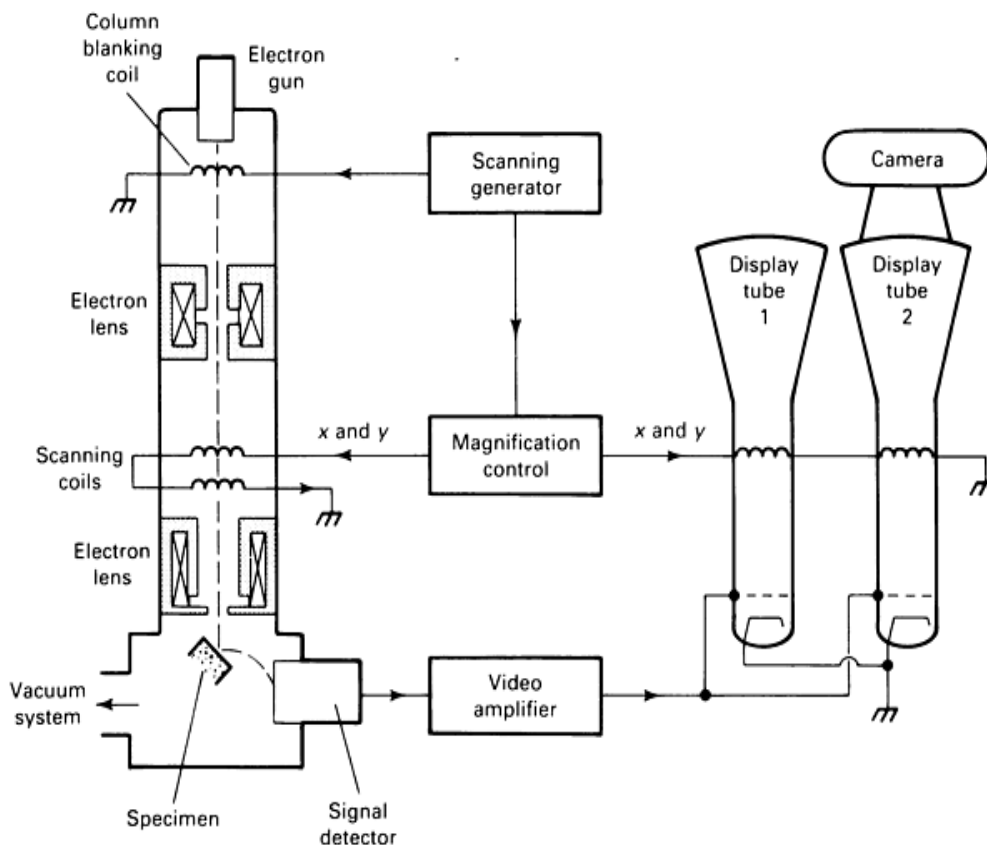
Η οπτική μικροσκοπία συνιστά ένα εργαλείο με το οποίο είναι εφικτή η παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια του φωτός. Ανάλογα με τις ανάγκες, η παρατήρηση μπορεί να διεξαχθεί είτε με ανακλώμενο φως είτε μέσω του διερχόμενου φωτός. Ένα οπτικό μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής μέρη: την πηγή του φωτός, τον συγκεντρωτικό φακό, έναν προσοφθάλμιο φακό και την τράπεζα που τοποθετείται το αντικείμενο προς παρατήρηση. Το αντικείμενο προς παρατήρηση τοποθετείται πολύ κοντά σε έναν συγκλίνοντα φακό (τον αντικειμενικό φακό) ο οποίος μεγεθύνει το αντικείμενο, και σχηματίζει ένα πραγματικό είδωλό του. Στην συνέχεια, ο προσοφθάλμιος φακός, μεγεθύνει περαιτέρω την εικόνα που προκύπτει από τον αντικειμενικό φακό., σχηματίζοντας ένα φανταστικό είδωλο σε μια απόσταση από το μάτι, ανάμεσα της ελάχιστης και της μέγιστης ευκρινούς οράσεως. Ο παρατηρητής βλέπει την εικόνα που παράγεται από τον δεύτερο φακό. Η εστίαση της εικόνας προσαρμόζεται με μετακίνηση ολόκληρου του οπτικού συστήματος σε σχέση με το αντικείμενο παρατήρησης, μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή εστίαση για ευκρινείς παρατηρήσεις [77]. Το μοντέλο του οπτικού μικροσκοπίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Olympus BX41M.

### 3.3.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope-SEM) αποτελεί ένα όργανο παρατήρησης επιφανειών, το οποίο μπορεί να συνοδεύεται και από κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης, για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων τμημάτων του υπό παρατήρηση δοκιμίου. Η μέθοδος υπάγεται στην ηλεκτρονική οπτική, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως στον χαρακτηρισμό μικροδομών μεταλλικών υλικών [75] [78].

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης βασίζεται περίπου στις ίδιες αρχές λειτουργίας όπως και το οπτικό μικροσκόπιο, με την βασική διαφορά ότι το οπτικό μικροσκόπιο κάνει χρήση φωτός, ενώ το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για να εξετάσει λεπτομερώς τα αντικείμενα. Η τάση λειτουργίας του οργάνου είναι στο εύρος των 15 με 25 kV για μεταλλουργικούς σκοπούς αλλά δύναται να λειτουργήσει μέχρι και τα 50 kV. Τα βασικά δομικά μέρη του SEM είναι η στήλη παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων (electron gun/source), το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων που αποτελείται από μαγνητικούς φακούς, ο θάλαμος τοποθέτησης του δείγματος (specimen chamber), το σύστημα υψηλού κενού υπό το οποίο λειτουργεί η ηλεκτρονική διάταξη και τα ηλεκτρονικά συστήματα συγκέντρωσης και επεξεργασίας των πληροφοριών. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται στο ανώτερο μέρος του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε συνθήκες κενού, ως αποτέλεσμα της θέρμανσης ενός λεπτού νήματος βολφραμίου που βρίσκεται εντός της διάταξης. Ως αντικαταστάτης του βολφραμίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί νήμα εξαβορικού λανθανίου, το οποίο κατέχει καλύτερη δυνατότητα απεικόνισης. Η παραγόμενη δέσμη ηλεκτρονίων στην συνέχεια ακολουθεί μια κατακόρυφη πορεία, μέσω της οπτικής στήλης του μικροσκοπίου, όπου με τη βοήθεια των ηλεκτρομαγνητικών φακών εστιάζεται στο παρατηρούμενο δείγμα. Η δέσμη αυτή διέρχεται από ζεύγη πηνίων σάρωσης και εκτρέπεται οριζοντίως και καθέτως, σαρώνοντας την προς μελέτη επιφάνεια [75] [78]. Η διάταξη απεικονίζεται στην εικόνα 12.





Εικόνα 12: Τυπική διάταξη ενός Μικροσκοπίου Ηλεκτρονικής Σάρωσης

Τα ηλεκτρόνια έχουν την δυνατότητα να εστιάσουν όπως και τα φωτεινά κύματα, εξαιτίας της κυματικής τους φύσεως, σε μικρές επιφάνειες, όπως π.χ. ένας κόκκος του προς μελέτη δείγματος. Κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με τα άτομα της επιφάνειας του δείγματος, παράγονται δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Τα προαναφερόμενα ηλεκτρόνια σε συνδυασμό με τις ακτίνες X μετατρέπονται σε οπτικό σήμα που μπορεί να ληφθεί και να επεξεργαστεί από το σύστημα.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προκύπτουν ως συνέπεια της ανελαστικής σύγκρουσης των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα της επιφανειακής στοιβάδας, με αποτέλεσμα μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια να φύγουν από το άτομο. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν χαμηλή ενέργεια (50 eV) και εκπέμπονται από μικρό βάθος της επιφάνειας. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος [75].

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια παράγονται από τις ελαστικές συγκρούσεις ανάμεσα στα επιφανειακά άτομα και τα πρωτογενή ηλεκτρόνια με ενέργειες από 5 έως και 50 eV. Η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό της επιφάνειας. Επίσης, δίνουν πρόσθετες πληροφορίες για την σύσταση μέσω της αντίθεσης πεδίου που είναι συσχετιζόμενη με το μέσο ατομικό αριθμό, καθώς για τα ελαφρά στοιχεία περίπου το 6% των ηλεκτρονίων οπισθοσκεδάζεται ενώ για τα βαρύτερα στοιχεία περίπου το 50% των ηλεκτρονίων οπισθοσκεδάζεται [75].

Επιπλέον, το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης κατέχει την δυνατότητα Στοιχειακής μικροανάλυσης με Φασματομέτρο Ακτίνων X. Κατά την λειτουργία αυτής της ανάλυσης χρησιμοποιείται ένας ανιχνευτής πυριτίου (Si) με πρόσμιξη λιθίου (Li), ο οποίος συλλέγει και μεταφέρει τις ακτίνες X σε έναν αναλυτή, όπου οι ακτίνες X εισάγονται σε έναν φασματογράφο διασποράς ενέργειας. Οι πληροφορίες αυτές επεξεργάζονται κατάλληλα από έναν μικροϋπολογιστή και στην συνέχεια, εμφανίζονται στην οθόνη παρέχοντας ποιοτική και ημιποσοτική ανάλυση της σύνθεσης. Εξαιτίας της παρεμβολής που δημιουργεί το Βηρύλλιο (Be) μπροστά από τον ανιχνευτή, καθίσταται αδύνατη η ανάλυση στοιχείων με ατομικό αριθμό μικρότερο του 11 (Na). [78]

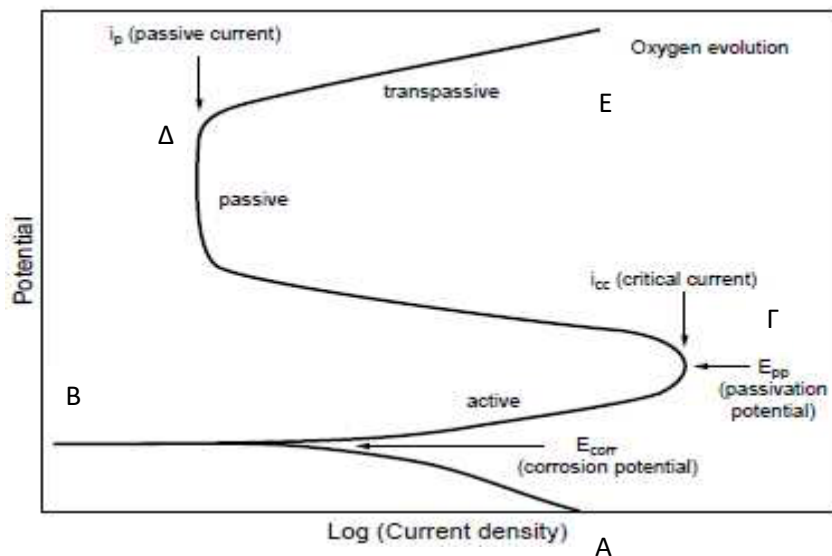
Στα πλαίσια της πειραματικής εργασίας, λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM 6380-LV (επιταχυνόμενη τάση 20kV) φωτογραφίες δευτερογενών (SEI) και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES), οι οποίες παρείχαν πληροφορίες για την χημική σύσταση, την κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία των μελετώμενων επιφανειών και συνέστησαν ανεκτίμητο εργαλείο για την μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων έναντι φαινομένων διάβρωσης στις διαφορετικές συνθήκες αλλά και για τα προϊόντα των φαινομένων αυτών. Επιπλέον, μέσω της μικροανάλυσης ακτίνων X (EDS, Energy Dispersive System) ήταν εφικτή η ποσοτική και ποιοτική σύσταση των στοιχείων που περιέχονταν στις μελετώμενες μικροδομές. Οι προαναφερόμενες στοιχειακές αναλύσεις έγιναν με το προσαρμοσμένο σύστημα μικροανάλυσης INCA X-Sight της Oxford Instruments.

### 3.3.4. Ηλεκτροχημική διάβρωση

Τα πειράματα για την μελέτη της διάβρωσης διεξήχθησαν με τη μέθοδο της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης εντός υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου (NaCl) περιεκτικότητας 3.5%w/v, το οποίο περιέχει ίση ποσότητα ιόντων νατρίου ( $\text{Na}^+$ ) και χλωρίου ( $\text{Cl}^-$ ), τυχαία κατανεμημένων. Η μέθοδος της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης συνιστά μια τεχνική σύμφωνα με την οποία το ηλεκτρόδιο υφίσταται μια γραμμική και αργή σάρωση δυναμικού, η οποία μετράται ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται η τιμή του ρεύματος που επάγεται σε κάθε τιμή δυναμικού. Το υδατικό διάλυμα τοποθετήθηκε εντός ποτηριού ζέσεως. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με μεταβλητή συνθήκη το pH του διαλύματος, το οποίο ήταν 4, 7 και 9. Το προαναφερόμενο διάλυμα κατέχει παρόμοια περιεκτικότητα σε NaCl με το θαλασσίνο νερό και χρησιμοποιείται κυρίως εντός εργαστηριακών συνθηκών για την προσομοίωση φαινομένων διάβρωσης.

Από τις προαναφερόμενες μετρήσεις λαμβάνεται η γραφική παράσταση  $E=f(|\log i|)$ , μέσω της οποίας γίνεται ο προσδιορισμός των παραμέτρων που εκφράζουν την διάβρωση ενός υλικού εντός του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Οι προσδιοριζόμενες παράμετροι είναι το δυναμικό διάβρωσης  $E_{\text{corr}}$ , η τιμή του ανοδικού και καθοδικού ρεύματος που είναι το ρεύμα διάβρωσης (Corrosion current density) και οι κλίσεις του ανοδικού ( $b_a$ ) και καθοδικού τμήματος ( $b_c$ ) [79].

Τα διαγράμματα αυτά ονομάζονται διαγράμματα Tafel και έχουν την εξής δομή:

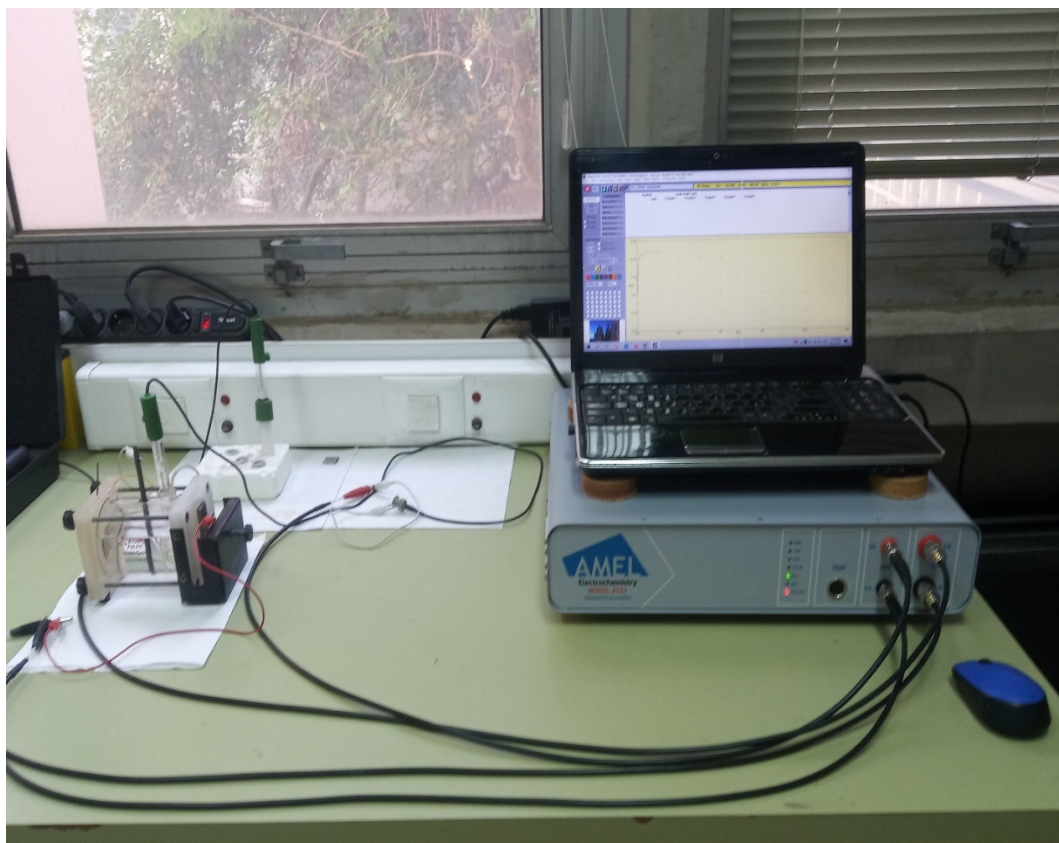


Εικόνα 13: Τυπική παρουσίαση ενός διαγράμματος Tafel

Οι καμπύλες γραμμές (observed polarization plot) προσδιορίζουν το συνολικό ρεύμα, δηλαδή το άθροισμα του ανοδικού και καθοδικού ρεύματος, το οποίο υπολογίζεται κατά την διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού με τον ποτενσιοστάτη. Στην αρχή της καμπύλης γραμμής (σημείο A πάνω στην εικόνα 13), εντοπίζεται το καθοδικό τμήμα της καμπύλης, στο οποίο διεξάγονται οι αντιδράσεις αναγωγής. Στο σχήμα της εικόνας 13 το καθοδικό τμήμα αποτελείται από την καμπύλη γραμμή AB. Το επόμενο σημαντικό σημείο του παραπάνω διαγράμματος είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ή Open Circuit Potential OCP (σημείο B), που δημιουργείται αυθόρμητα από το ηλεκτρόδιο, εξαιτίας της ανάγκης προσαρμογής στις συνθήκες του ηλεκτρολύτη, λόγω της απουσίας εξωτερικού ρεύματος. Στην περίπτωση μονού ηλεκτροδίου, το σημείο OCP δείχνει το δυναμικό ισορροπίας του. Εντός συστήματος που διεξάγονται φαινόμενα διάβρωσης, στο οποίο διεξάγονται αντιδράσεις στη διεπιφάνεια του υλικού με τον ηλεκτρολύτη, το σημείο OCP ταυτίζεται με το δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$ , το οποίο λαμβάνει τιμές μεταξύ των δυναμικών ισορροπίας των μερικών αντιδράσεων του ηλεκτροδίου. Ουσιαστικά στο σημείο OCP τα παραγόμενα ηλεκτρόνια των οξειδωτικών αντιδράσεων καταναλώνονται από τις αντιδράσεις αναγωγής στην επιφάνεια του μετάλλου. Το σημείο αυτό στην εικόνα 13 συμβολίζεται με το  $E_{corr}$  (corrosion potential). Μετά από το σημείο OCP παρατηρούνται δυναμικά τα οποία είναι μεγαλύτερα του δυναμικού διάβρωσης και κατά επέκταση διεξάγεται διάβρωση της μεταλλικής επιφάνειας του δοκιμίου, το οποίο εκφράζεται μέσω της καμπύλης ΒΓ. Αυτή η ζώνη σηματοδοτείται επίσης και από την αύξηση της έντασης του ρεύματος, που συνάδει

με την διεξαγωγή φαινομένων διάβρωσης. Στην συνέχεια, σημαντικό σημείο αποτελεί η χρονική στιγμή, όπου η τιμή του ρεύματος μεγιστοποιείται. Το σημείο αυτό ορίζεται ως το δυναμικό παθητικοποίησης  $E_{pp}$  (passivation potential), ενώ η τιμή του ρεύματος λαμβάνει την μέγιστη τιμή της  $i_{cc}$  (critical current). Αφού η τιμή του ρεύματος μεγιστοποιηθεί παρατηρείται παθητικοποίηση της επιφάνειας, με αποτέλεσμα η διεξαγόμενη διάβρωση να σταματήσει. Η διάβρωση της εξωτερικής επιφάνειας προκαλεί την δημιουργία επίστρωσης οξειδίων, τα οποία δρουν σαν εμπόδια μεταξύ του υποστρώματος και του διαβρωτικού περιβάλλοντος, προστατεύοντας την επιφάνεια του μετάλλου, και το τμήμα της καμπύλης που αντιπροσωπεύει αυτό το στάδιο είναι το ΓΔ. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το αλουμίνιο, το οποίο έχει υψηλή χημική συγγένεια με το οξυγόνο, με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός λεπτού προστατευτικού φιλμ από  $Al_2O_3$ , το οποίο προστατεύει το υπόστρωμα από περαιτέρω οξείδωση. Ο ρυθμός διάβρωσης σε αυτό το στάδιο αντιστοιχεί στην παθητική πυκνότητα ρεύματος  $i_p$  (passive current) και είναι χαμηλή παρά την αύξηση στο δυναμικό. Τέλος, το τελικό στάδιο ορίζεται στο ανώτατο σημείο της παθητικής γραμμής, σημείο Δ της εικόνας 13, όπου εντοπίζεται η μεταπαθητική περιοχή (transpassive), στην οποία διεξάγεται διάρρηξη του στρώματος οξειδίων, με αποτέλεσμα την αύξηση της έντασης του ρεύματος και την επανέναρξη των διαβρωτικών φαινομένων. [79] [80]

Τα προς εξέταση δοκίμια τοποθετήθηκαν εντός του διαλύματος και στη συνέχεια έγινε έναρξη του προγράμματος. Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε είναι ο Potentiostat/Galvanostat Model 263A (EG&G, Princeton Applied Research, ακρίβειας  $\pm 5$  nA) και ο ρυθμός σάρωσης ορίστηκε στο 1mV/sec. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των μετρήσεων ηλεκτροχημικής διάβρωσης είναι η παρακάτω:



Εικόνα 14: Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων

### 3.3.5. Περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD)

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτινών X ( X-ray diffraction, XRD) αποτελεί μια μέθοδο ανάλυσης ιδιοτήτων υλικών, όπως η ποιοτική σύσταση, η κρυσταλλική δομή, η υφή σε στερεά ή και υγρά δείγματα σε μερικές περιπτώσεις. Η ταυτοποίηση των περιεχόμενων φάσεων επιτυγχάνεται μέσω της σύγκρισης του διαγράμματος περίθλασης ακτινών X του εξεταζόμενου δείγματος με διαγράμματα γνωστών ενώσεων που προέρχονται από βάσεις δεδομένων. Στις σύγχρονες μέρες υπάρχει πληθώρα σχετικών βάσεων δεδομένων όπως αυτή της ASTM (American Society for Testing Materials), της ICDD (International Centre of Diffraction Data) και της JCPDS( Joint Committee on Powder Diffraction Standards library), να αποτελούν τις πιο γνωστές. Η διεξαγόμενη περίθλαση είναι ύψιστης σημασίας καθώς κάθε κρυσταλλική ένωση έχει μοναδικό φάσμα περίθλασης [77] [81] [82] [83] [84]

Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται μέσω της μεθόδου XRD δίνουν πληροφορίες για την ποιοτική και ποσοτική σύσταση των περιεχόμενων φάσεων ή προσμίξεων εντός του δείγματος, για την μικροδομή του υλικού, συμπεριλαμβανομένων και ιδιοτήτων, όπως το μέγεθος των κρυστάλλων, προτιμητέο προσανατολισμό αλλά και τις παραμένουσες τάσεις εντός πολυκρυσταλλικών υλικών [83].

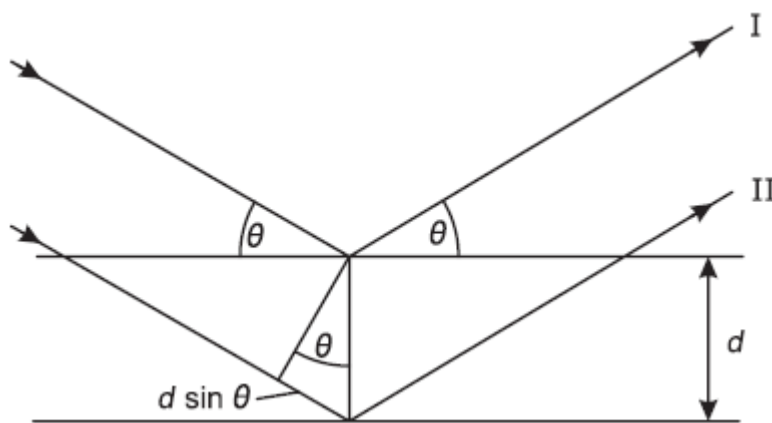
Η μέθοδος XRD βασίζεται στις ακτίνες X. Οι ακτίνες X συνιστούν μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκη κύματος από 1Å ή 0.1nm μέχρι 1nm. Κατά την διάρκεια εισχώρησης της ακτίνας X εντός του δοκιμίου προς μελέτη, ένα τμήμα αυτής της ακτινοβολίας σκεδάζεται προς όλες τις διευθύνσεις εξαιτίας των ηλεκτρονίων που αντιστοιχούν σε κάθε άτομο ή ιόν εντός της πορείας αυτής. Το προαναφερόμενο φαινόμενο ισχύει και για μεγάλους κρυστάλλους και για κρυσταλλικές σκόρες. Οι αποστάσεις  $d$  ανάμεσα των δικτυωτών επιπέδων ενός κρυσταλλικού πλέγματος δίδονται από την εξίσωση του Bragg [77] [83]:

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

Όπου:

- $n$ , ακέραιος αριθμός
- $\lambda$ , μήκος κύματος της ακτινοβολίας X που υπολογίζεται από την εξίσωση του Planck
- $\theta$ , η γωνία περίθλασης

Σχηματικά η εξίσωση του Bragg φαίνεται στην εικόνα 15 [83].



Εικόνα 15: Σχηματική αναπαράσταση της εξίσωσης Bragg

Τα υλικά που υποβάλλονται στην διεργασία XRD συνήθως είναι είτε σε μορφή σκόνης είτε με την μορφή πολυκρυσταλλικού δείγματος, το οποίο αποτελείται από πολλά λεπτά και τυχαία προσανατολισμένα σωματίδια που εκτίθενται στην ακτινοβολία X. Η ακτινοβολία X που χρησιμοποιείται είναι μονοχρωματικής φύσεως και παράγεται από κρυστάλλους LiF, NaCl, CuSO<sub>4</sub>, toraz, EDDT και ADP. Η διάταξη χρησιμοποιεί ένα περιθλασίμετρο για τον καθορισμό της γωνίας υπό τις οποίες διεξάγεται η περίθλαση εντός του δοκιμίου. Το δείγμα προς εξέταση S έχοντας μορφή επίπεδου δίσκου τοποθετείται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να είναι εφικτή η περιστροφή του γύρω από τον άξονα O, ο οποίος είναι κάθετος στο επίπεδο της σελίδας. Η μονοχρωματική ακτινοβολία X παράγεται στο σημείο T και οι εντάσεις των περιθλώμενων ακτινών X και ο μετρητής βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Ο μετρητής τοποθετείται πάνω σε κινητή βάση που μπορεί επίσης να περιστρέφεται γύρω από τον άξονα O. Η γωνιακή θέση του δοκιμίου συναρτήσει του  $2\theta$  καταγράφεται σε μια κλίμακα με υποδιαιρέσεις. Η βάση και το δείγμα S είναι μηχανικά συζευγμένα, έτσι ώστε όταν το δείγμα περιστρέφεται κατά μια γωνία  $\theta$ , τότε ο μετρητής περιστρέφεται κατά  $2\theta$ . Μέσω της προαναφερόμενης σύζευξης, η γωνία πρόσπτωσης με την γωνία περίθλασης διατηρούνται ίσες μεταξύ τους. Κατά την μετακίνηση του μετρητή έχοντας σταθερή γωνιακή ταχύτητα, ένας καταγραφέας κατοχυρώνει αυτόματα την ένταση της περιθλώμενης δέσμης συναρτήσει του  $2\theta$ . Η γωνία  $2\theta$  ορίζεται ως η γωνία περίθλασης και υπολογίζεται πειραματικώς. Το μηχάνημα με το οποίο διεξήχθησαν οι μετρήσεις XRD ήταν το Bruker D8-Focus και το βήμα ήταν 0.03 μοίρες. Κατά την διάρκεια των μετρήσεων, λαμβάνονται οι κορυφές υψηλής έντασης, που προκύπτουν όταν ικανοποιείται η εξίσωση του Bragg για την περίθλαση από κάποιο κρυσταλλογραφικό πεδίο [81] [84].

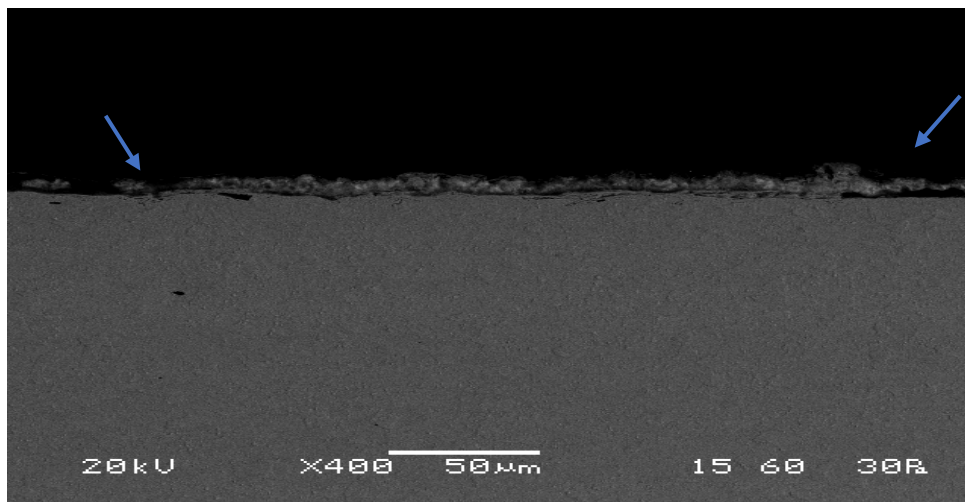


## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

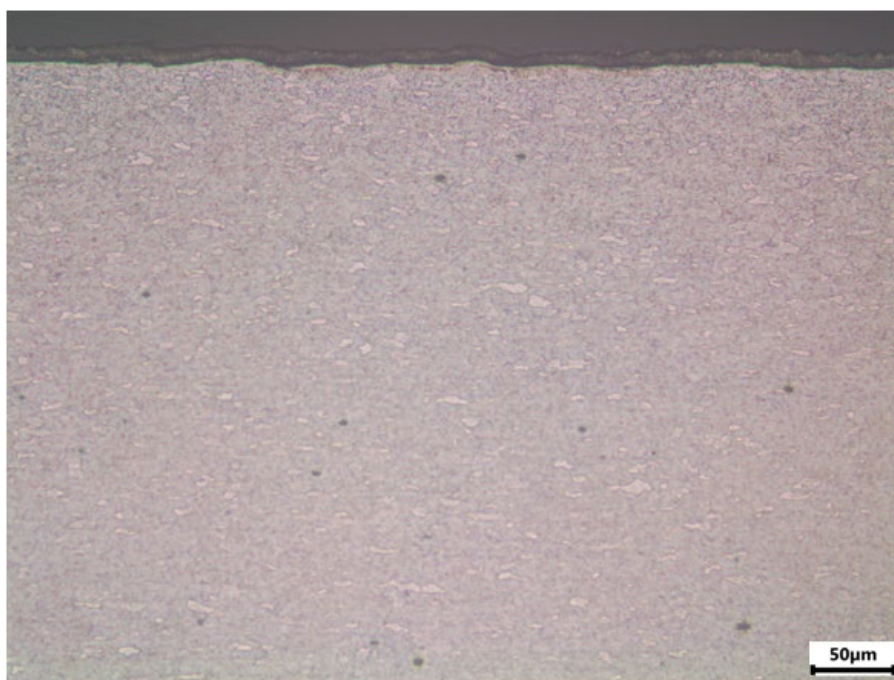
Στην ενότητα που ακολουθεί θα παρατεθούν τα αποτελέσματα των προαναφερόμενων εργαστηριακών ελέγχων και θα γίνει εκτίμηση της καταλληλότητας της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης Zn-Ni ως αντικαταστάτη της επικαδμώσης και χρωμικής μετατροπής. Αρχικά, όμως, θα πρέπει να γίνει ένας αρχικός χαρακτηρισμός και πιστοποίηση ότι οι διαδικασίες που διεξήχθησαν ήταν επιτυχείς.

### 4.1. Χαρακτηρισμός των δοκιμίων Cd-C.C.

Τα δοκίμια επικαδμώσης κατασκευάστηκαν εντός βιομηχανικών συνθηκών. Συνεπώς, δεν μπορεί να αποκλειστούν σφάλματα τα οποία καλύπτονται από μιας μικρότερης κλίμακας επιμετάλλωσης εντός εργαστηριακών συνθηκών. Η πρώτη παράμετρος που εξετάστηκε είναι ο οπτικός έλεγχος των δοκιμίων σύμφωνα με την προδιαγραφή επικαδμώσης της EAB όπου διεξήχθησαν οι διεργασίες της επικαδμώσης και της χρωμικής μετατροπής (ο σχετικός έλεγχος έγινε στο κεφάλαιο 3.2.1). Στην συνέχεια, μέσω εικόνων από οπτικά και ηλεκτρονικής σάρωσης μικροσκόπια καθίσταται εφικτή η εκτίμηση του πάχους και η χημική σύσταση της επικάλυψης. Τέλος, μέσω δεδομένων από την μέθοδο XRD καθίσταται εφικτή η ποιοτική ανάλυση της χημικής σύστασης που λήφθηκε από το SEM.



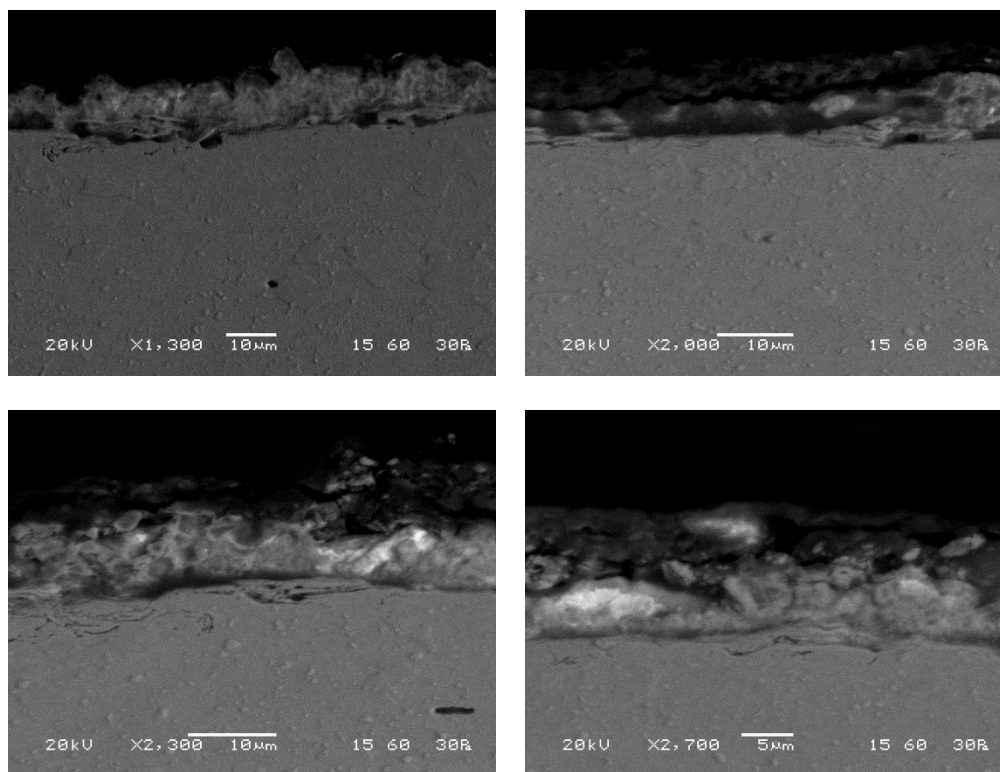
Εικόνα 16: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) δοκιμίου επικαδμίωσης, όπου παρατηρείται η ανομοιομορφία στο πάχος της επικάλυψης



Εικόνα 17: Μικρογραφία οπτικού μικροσκοπίου από την επιφάνεια των δοκιμών Cd

Η πρώτη παρατήρηση που είναι εμφανής, έγκειται στο πάχος της επικάλυψης, το οποίο είναι χαρακτηριστικά ανομοιόμορφο. Στο οπτικό μικροσκόπιο φαίνεται ότι το πάχος είναι ενιαίο, ωστόσο, όπως θα φανεί παρακάτω σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις από το SEM, υπάρχουν διακυμάνσεις. Η επίστρωση καδμίου ακολουθεί την μορφολογία του υποστρώματος, όπως φαίνεται και στην εικόνα 17 με απουσία σφαλμάτων όπως ρωγμές.

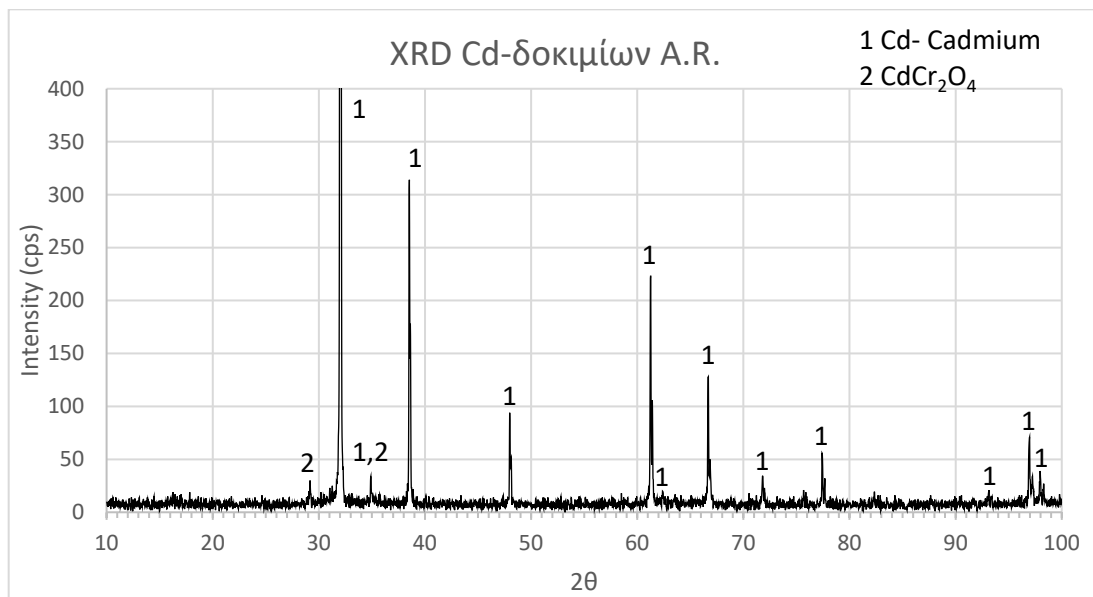
Ο προσδιορισμός του πάχους διεξήχθη με μικρογραφίες μεγαλύτερης μεγέθυνσης. Υπόψη πρέπει να ληφθεί και το ανομοιόμορφο πάχος αυτής, συνεπώς μια μέση τιμή θα πρέπει να υπολογιστεί. Στην συνέχεια παρατίθενται οι εικόνες με τις οποίες έγινε ο σχετικός υπολογισμός.



Εικόνα 18: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του πάχους της επικάλυψης Cd

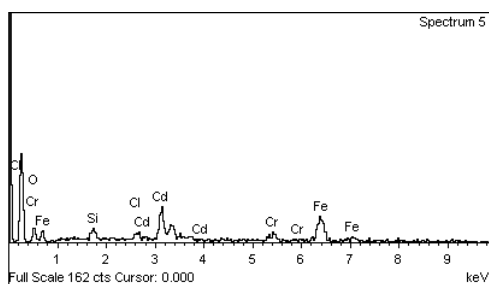
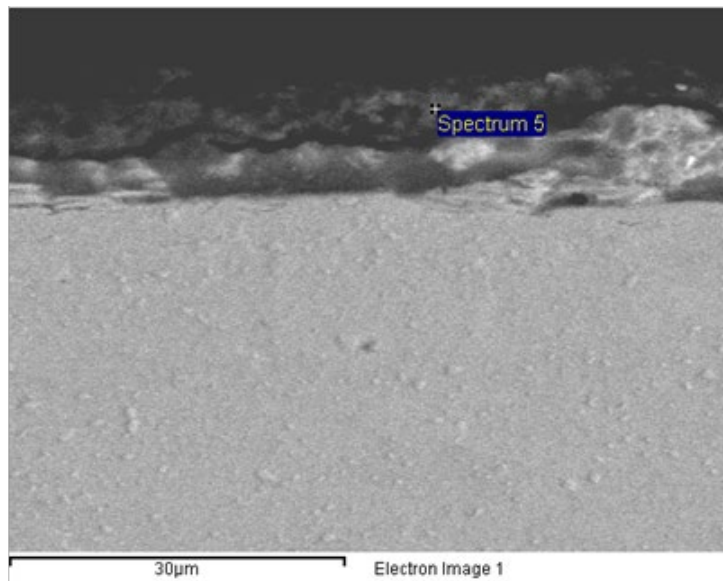
Λαμβάνοντας υπόψη τις μετρήσεις, προκύπτει ότι το μέσο πάχος της επικάλυψης είναι περίπου ίσο με 12.5µm. Σε κάθε μικρογραφία της εικόνας 18, μέσω του προγράμματος “Απόκομμα και σχέδιο” των Windows, οι μετρήσεις διεξήχθησαν ως εξής. Αρχικά, υπολογίζοντας πόσο μήκος έχει ο χάρακας σε κάθε μικρογραφία καταγράφεται το μήκος του με βάση την κλίμακα που έχει η κάθε μικρογραφία. Στην συνέχεια, διεξήχθησαν 5 μετρήσεις σε κάθε μικρογραφία και υπολογίστηκε ο μέσος όρος των τιμών. Τέλος, το πάχος από κάθε μικρογραφία αθροίστηκε και μετά διαιρέθηκε με το πλήθος των μικρογραφιών για να προκύψει ο τελικός μέσος όρος και κατά επέκταση το τελικό πάχος της επικάλυψης.

Η ανάλυση διεξήχθη μέσω της μεθόδου XRD. Τα σχετικά αποτελέσματα δίδονται από το παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 19: Διάγραμμα XRD των δοκιμίων Cd όπως λήφθηκαν έπειτα από τις εργαστηριακές διεργασίες

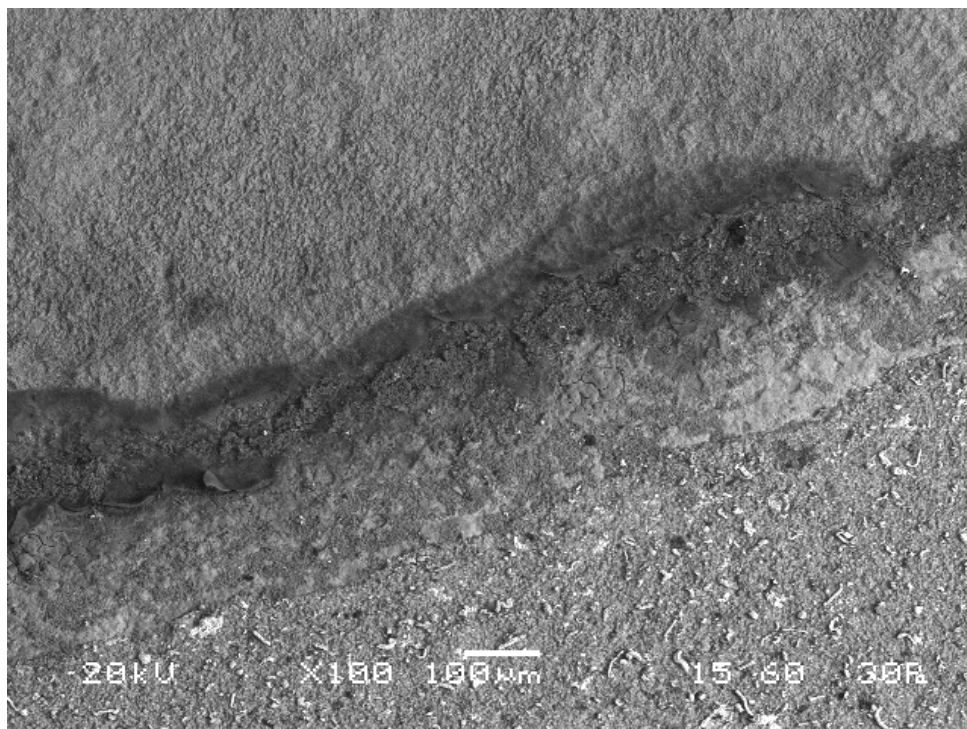
Όπως φαίνεται και από την εικόνα 19, η χημική σύσταση των δοκιμίων αυτών δίνει ως αποτέλεσμα μεταλλικό Cd και  $CdCr_2O_4$ , η οποία προκύπτει από την χημική προσβολή της επικαθμίσωσης εξαιτίας της χρωμικής μετατροπής στην οποία υφίσταται. Η στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας αυτής διεξήχθη με το SEM μέσω της μεθόδου EDS και τα αποτελέσματα αυτής είναι τα παρακάτω.



Element	Weight%	Atomic%
O K	23.35	55.67
Si K	3.52	4.78
Cl K	2.75	2.96
Cr K	4.65	3.42
Fe K	31.61	21.59
Cd L	34.12	11.58

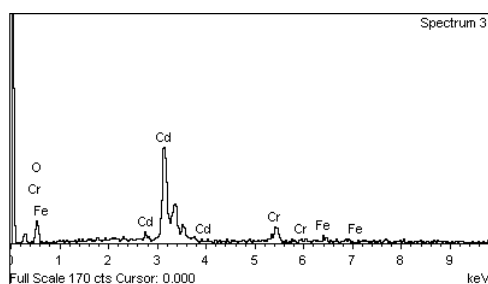
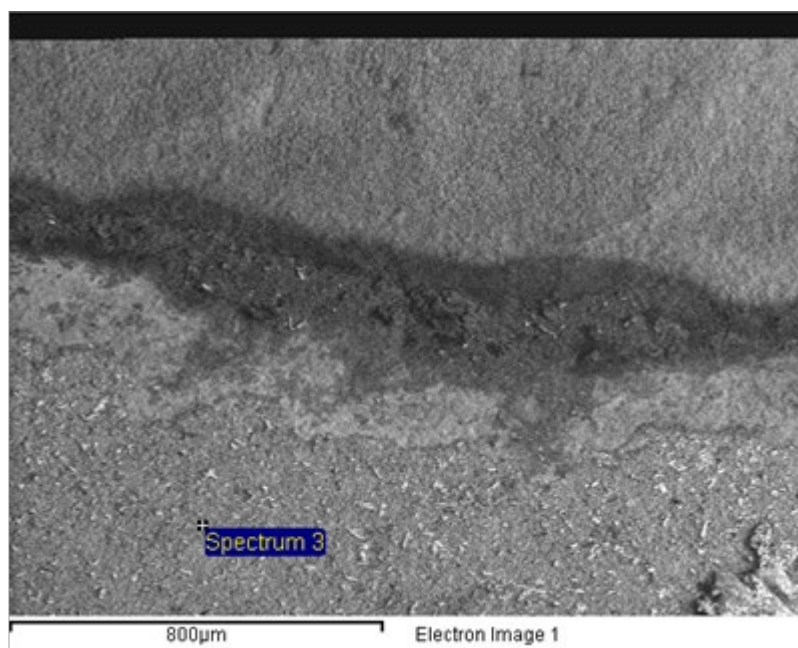
Εικόνα 20: Μικρογραφία προφίλ Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) δοκιμίου της επικάλυψης Cd

Στη μικρογραφία της εικόνας 21 παρατίθεται η επιφανειακή μορφολογία των δοκιμίων καδμίου. Η συγκεκριμένη παράγραφος αναλύει το μη διαβρωμένο τμήμα της επικάλυψης.



Εικόνα 21: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του δοκιμίου Cd μετά από την διάβρωση σε pH=4

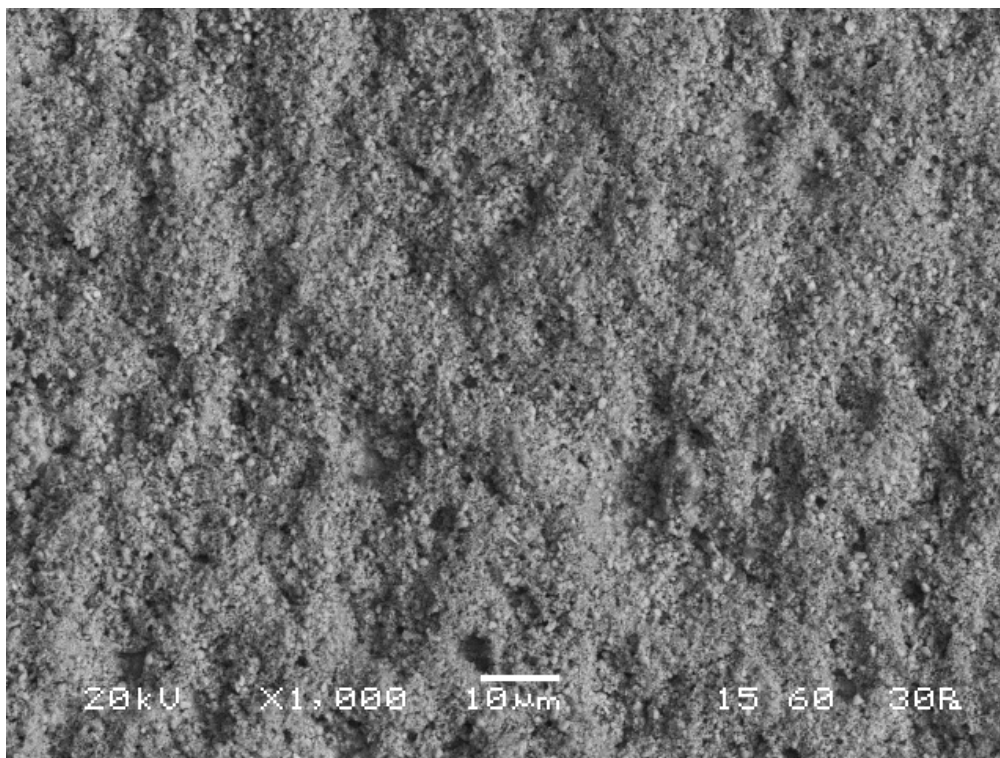
Στην μικρογραφία της εικόνας 21 το κατώτερο τμήμα της αποτελεί το μη διαβρωθέν τμήμα της επικάλυψης. Όπως φαίνεται, η επιφάνεια είναι ανομοιογενής και μικροκρυσταλλική. Μετρήσεις που έγιναν με την μέθοδο EDS σε αυτά τα τμήματα της επικάλυψης δίνουν τα παρακάτω αποτελέσματα.



Element	Weight%	Atomic%
O	33.55	75.45
Cr	6.98	4.83
Fe	2.10	1.35
Cd	57.37	18.37

Εικόνα 22: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της επιφάνειας Cd

Η ύπαρξη οξυγόνου δεν υποδηλώνει απαραίτητα κάποιο προϊόν διάβρωσης, καθώς λαμβάνοντας υπόψη την ποιοτική χημική σύσταση των δοκιμών καδμίου, στην επιμεταλλωμένη επιφάνεια υπάρχει η χημική ένωση  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$ , που συνιστά το προϊόν της χρωμικής μετατροπής στην οποία υποβλήθηκαν τα δοκίμια. Με την υπάρχουσα ανάλυση, η επικάλυψη είναι συνεκτική χωρίς σφάλματα, όπως κενά ανάμεσα στους κόκκους. Στην μικρογραφία X1000 που παρατίθεται στην συνέχεια η προηγούμενη παρατήρηση επιβεβαιώνεται.



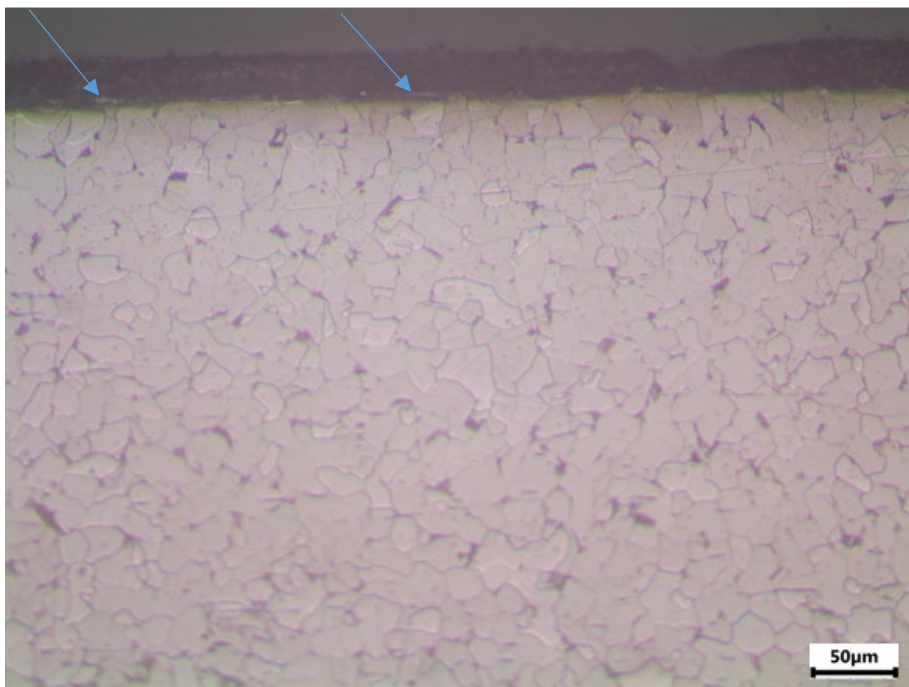
Εικόνα 23: Μικρογραφία top view μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της επικάλυψης Cd

Εντός της μικρογραφίας αυτής φαίνεται ότι υπάρχει ομοιογένεια της επιφάνειας, καθώς η διεργασία της χρωμικής μετατροπής δεν τροποποιεί το κρυσταλλικό πλέγμα της παραγόμενης επικαδμώσεως, αλλά κάνει προσθήκη χρωμικών ιόντων εντός αυτής.

#### 4.2. Χαρακτηρισμός των δοκιμίων Zn-Ni

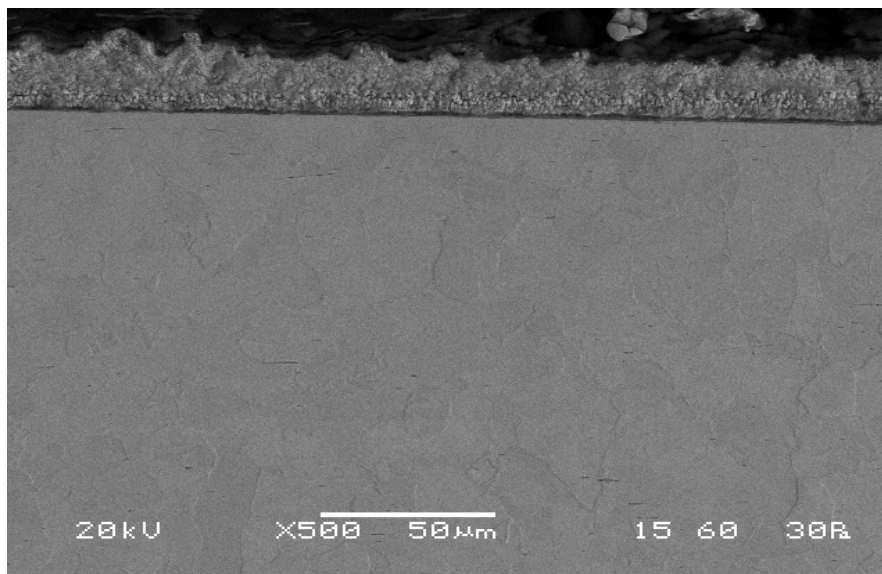
Τα δοκίμια της κραματικής επιμετάλλωσης Zn-Ni κατασκευάστηκαν εντός εργαστηριακών συνθηκών. Ο οπτικός έλεγχος των δοκιμίων αναλύθηκε στο κεφάλαιο 3.2.2, όπου διαπιστώθηκε η ποιότητα των επικαλύψεων αμέσως μετά την παραγωγή τους. Το επόμενο βήμα για τον χαρακτηρισμό των κραματικών επικαλύψεων Zn-Ni είναι η παρατήρηση της επιμεταλλωμένης επιφάνειας με τις μεθόδους της οπτικής μικροσκοπίας, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και μέσω της μεθόδου XRD, ο προσδιορισμός των φάσεων που υπάρχουν εντός της επιφάνειας. Ως πρώτο βήμα για τον χαρακτηρισμό ορίστηκε η οπτική μικροσκοπία, τα αποτελέσματα της οποίας παρατίθενται στην συνέχεια.





Εικόνα 24: Μικρογραφία Οπτικού Μικροσκοπίου της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni

Όπως φαίνεται στην εικόνα 24 η επικάλυψη έχει ομοιόμορφο, κατά κανόνα, πάχος με μικρές διακυμάνσεις. Ελαττώματα φαίνεται να υπάρχουν και στην διεπιφάνεια μεταξύ της επιμετάλλωσης και του υποστρώματος, καθώς φαίνονται περιοχές όπου υπάρχουν κενά και αυτές σηματοδοτούνται στην εικόνα 24 με βέλη. Συνεπώς, η πρόσφυση της επικάλυψης δυνητικά είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με την επικάλυψη Cd. Από την εικόνα 24, επίσης, παρατηρείται ότι υπάρχουν μεγαλύτερες διακυμάνσεις στο ανώτερο τμήμα της επιφάνειας, οι οποίες δεν είναι εμφανείς στην επικάλυψη Cd, υποδεικνύοντας ότι η επιφάνεια είναι πιο τραχιά. Επιπλέον, η επικάλυψη Zn-Ni ακολουθεί την μορφολογία του υποστρώματος, κοινό χαρακτηριστικό και των δύο υπό μελέτη επικαλύψεων. Στην συνέχεια παρατίθεται εικόνα από SEM.

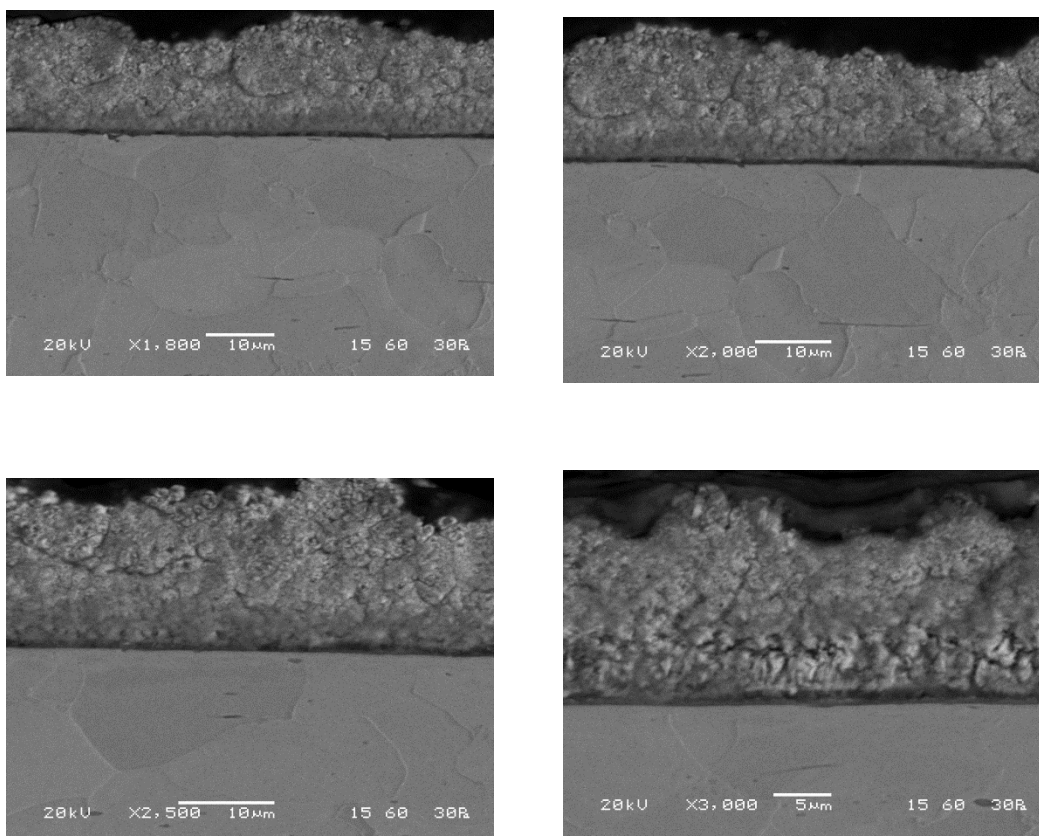


Εικόνα 25: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) δοκιμίου της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni

Από την εικόνα 25 λαμβάνονται οι εξής πληροφορίες. Αρχικά, οι επικαλύψεις Zn-Ni αποτελούνται από μικρορωγμές διαμέσου του πάχους της επικάλυψης. Οι ρωγμές αυτές αποτελούν κύριο χαρακτηριστικό αναγνώρισης της διαμεταλλικής φάσης  $\gamma$  Zn-Ni, με χημικό τύπο  $Ni_5Zn_{21}$ . Οι παρατηρούμενες μικρορωγμές οφείλονται στις υψηλές παραμένουσες τάσεις που αποδίδονται στην φάση  $\gamma$ . Ο βαθμός ρωγμής και το στάδιο κατά το οποίο διεξάγονται αυτές οι ρωγμές κατά την διαδικασία ηλεκτροαπόθεσης δεν είναι ακόμα γνωστά σύμφωνα με τους Wilcox et al. [85]. Οι υψηλές τάσεις δημιουργούν θέμα για την πρόσφυση των επιφανειών στο υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν και με άλλες έρευνες [67], όπου μέσω της διεργασίας της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης οι φάσεις  $\beta$  (NiZn) και  $\delta$  ( $Ni_{13}Zn_{22}$ ) δεν έχουν παραχθεί από αυτές, ενώ η περιεχόμενη φάση  $\gamma$  επιβεβαιώνεται από [86].

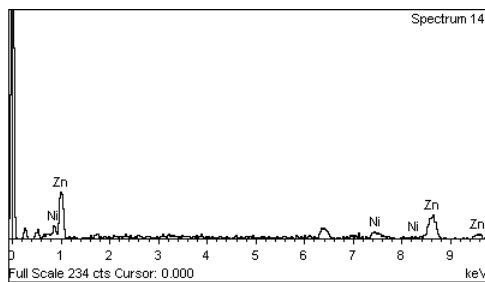
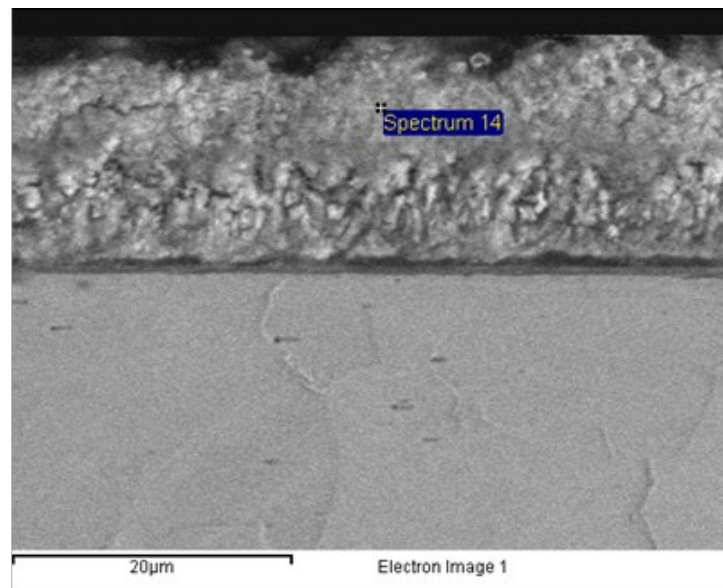
Οι μετρήσεις χημικής σύστασης που έγιναν επίσης μέσω του SEM έδειξαν ότι το περιεχόμενο σε νικέλιο είναι της τάξεως του 11.25%w/w, περαιτέρω επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη της διαμεταλλικής φάσης  $\gamma$ . Η χημική φάση  $\gamma$  έχει τιμές πυκνότητας σε νικέλιο από 10-14%. Τα αποτελέσματα αυτά επίσης συνάδουν και με την έρευνα των Conde et al. για την ίδια τιμή πυκνότητας ρεύματος [56].

Το πάχος της παραγόμενης επικάλυψης Zn-Ni υπολογίστηκε επίσης μέσω μικρογραφιών από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Κάνοντας χρήση των παρακάτω εικόνων, έγινε ο υπολογισμός του πάχους της επικάλυψης και ισούται με περίπου 25 $\mu$ m. Η διαδικασία υπολογισμού του πάχους έγινε με αντίστοιχο τρόπο όπως και με την επικάλυψη Cd-C.C.



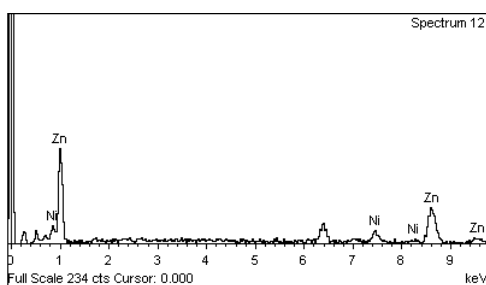
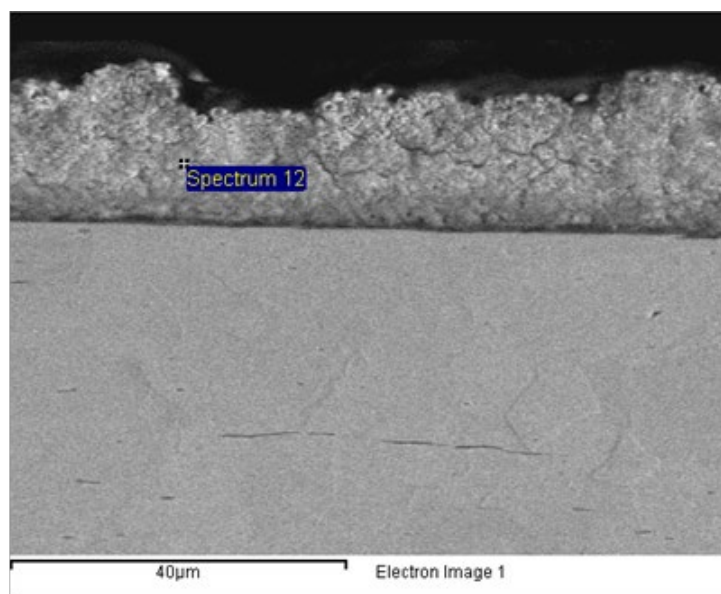
Εικόνα 26: Μικρογραφίες του δοκιμίου Zn-Ni που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του πάχους της κραματικής επικάλυψης

Επίσης, παρατηρώντας τις εικόνες με μεγαλύτερη μεγέθυνση είναι εμφανής η ύπαρξη 2 μεταλλικών φάσεων στην επικάλυψη Zn-Ni. Η πρώτη φάση είναι στο κατώτερο τμήμα της επικάλυψης, η οποία έχει μεγαλύτερο μέγεθος κρυστάλλων, ενώ η δεύτερη φάση, που βρίσκεται στο ανώτερο τμήμα της επικάλυψης, κατέχει μικρότερο μέγεθος κρυστάλλων. Από τις μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης του SEM λαμβάνονται οι παρακάτω πληροφορίες.



Element	Weight%	Atomic%
Ni	6.97	7.70
Zn	93.03	92.30

Εικόνα 27: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της κραματικής επιφάνειας



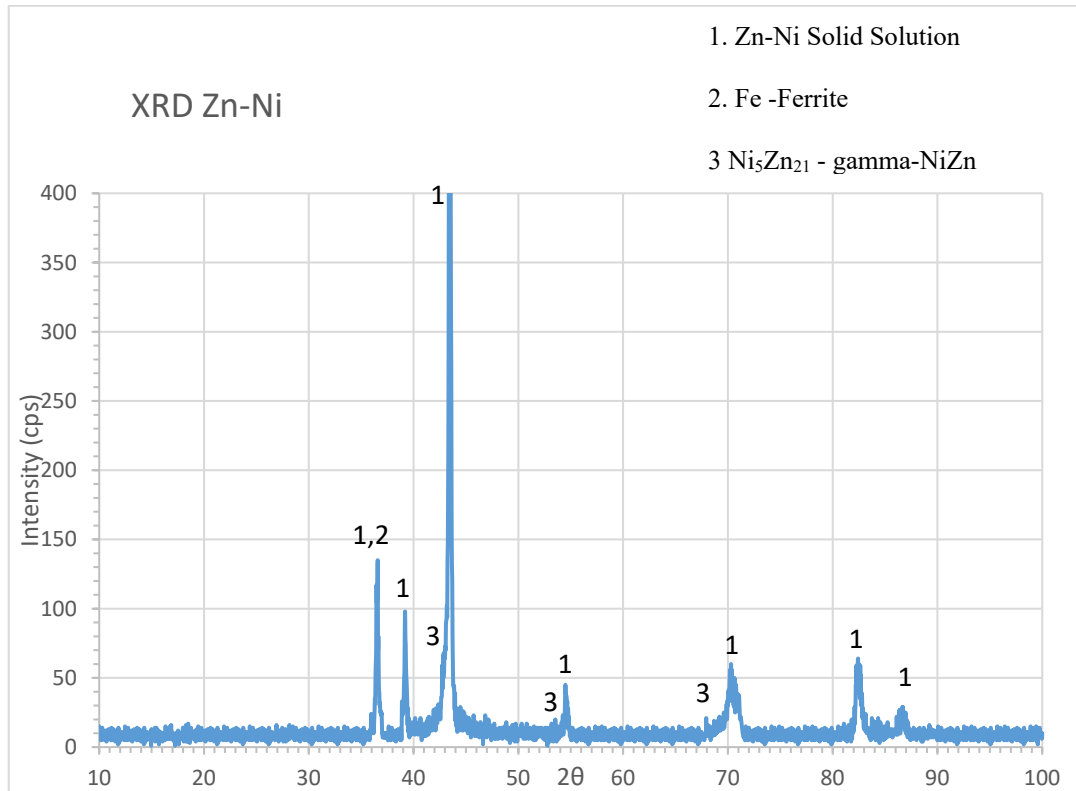
Element	Weight%	Atomic%
Ni	12.91	14.17
Zn	87.09	85.83

Εικόνα 28: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της κραματικής επιφάνειας Zn-Ni

Λαμβάνοντας υπόψη τις μετρήσεις των εικόνων 27 και 28, η προηγούμενη παρατήρηση επιβεβαιώνεται. Συνεπώς, κατά τα πρώτα στάδια της διαδικασίας επιμετάλλωσης Zn-Ni, αποτίθεται πρώτα η φάση με μεγαλύτερα ποσοστά σε Νικέλιο, και κατά την διάρκεια της επιμετάλλωσης, η περιεκτικότητα σε Νικέλιο αρχίζει και φθίνει. Δεδομένου ότι η κραματική επιμετάλλωση Zn-Ni αποτελεί μια εξαίρεση στον κανόνα, όπου ο λιγότερο ευγενής ψευδάργυρος αποτίθεται κυρίως οφειλόμενη στην αύξηση του pH στην διεπιφάνεια μεταξύ υποστρώματος και κραματικής επικάλυψης [87]. Δηλαδή σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος ευνοείται η απόθεση Ψευδαργύρου και όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται και το ποσοστό σε Νικέλιο [88]. Αυτό συνάδει και με τα πειραματικά δεδομένα, καθώς κατά την διάρκεια της επιμετάλλωσης η ένταση του ρεύματος μειωνόταν, οφειλόμενη στην μείωση των ελεύθερων ιόντων εντός του διαλύματος που επάγεται μείωση

της αγωγιμότητας. Οπότε η μειωμένη τιμή πυκνότητας ρεύματος έδρασε μειονεκτικά στην περιεκτικότητα σε Νικέλιο.

Τα δεδομένα της μεθόδου XRD παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 29: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου Zn-Ni

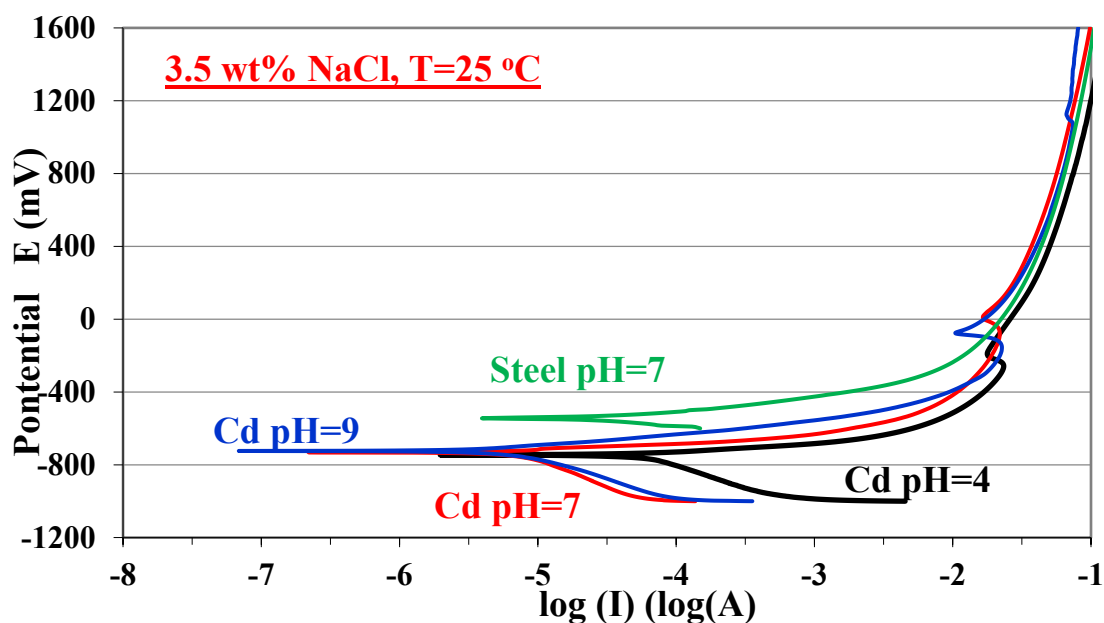
Ο αναγνωριζόμενος από την μέθοδο XRD φερρίτης αποδίδεται στο υπόστρωμα.

### 4.3. Ηλεκτροχημική Διάβρωση

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο πραγματοποιείται η ανάλυση και σύγκριση των δεδομένων της ηλεκτροχημικής διάβρωσης των δοκιμίων Zn-Ni και Cd.

#### 4.3.1. Δοκίμια καδμίου

Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζονται οι καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων Cd, οι οποίες λήφθηκαν από μετρήσεις σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5%w/v, σε pH 4, 7 και 9. Επιπλέον στις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης λήφθηκε και μέτρηση για χάλυβα, καθιστώντας εφικτή την σύγκριση των διαγραμμάτων της επικάλυψης καδμίου με το υπόστρωμα. Η θερμοκρασία στην οποία διεξήχθησαν οι μετρήσεις ήταν 25<sup>0</sup> C.

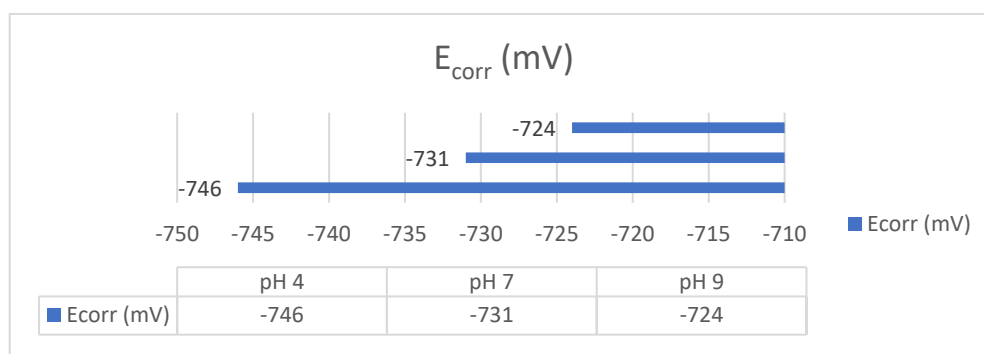


Εικόνα 30: Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων επικαδμίωσης με βάση το διαφορετικό pH του διαβρωτικού περιβάλλοντος

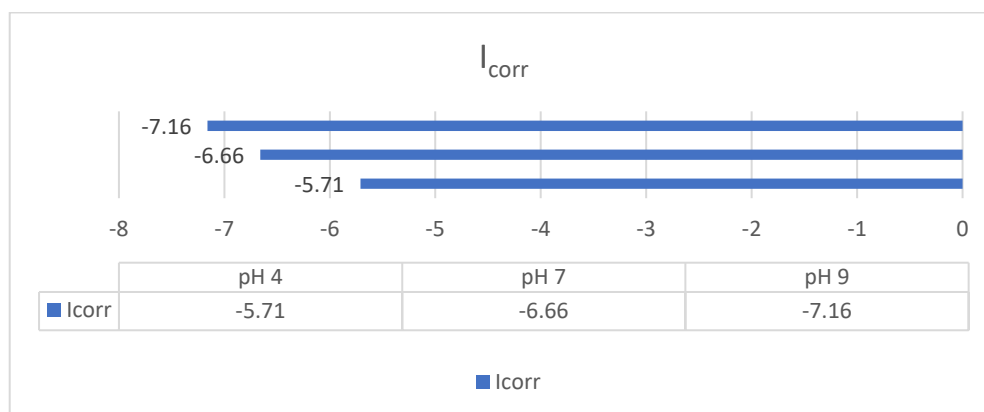
Η αρχική παρατήρηση που διεξάγεται στην εικόνα 30 είναι η ανοδική προστασία που προσφέρει η επιμετάλλωση καδμίου στο υπόστρωμα του χάλυβα, δεδομένου ότι τα σημεία OCP και των 3 δοκιμίων είναι χαμηλότερα του χάλυβα. Στην συνέχεια παρατηρείται η μείωση της αντίστασης της επικάλυψης έναντι φαινομένων διάβρωσης με την μείωση του

pH. Η παρατήρηση αυτή διαπιστώθηκε μέσω της μεταβολής της τιμής  $E_{corr}$  σε μικρότερες τιμές ( $E_{corr_{pH4}} < E_{corr_{pH7}} < E_{corr_{pH9}}$ ) και από τις τιμές έντασης του ρεύματος  $I_{corr}$  που είναι μεγαλύτερες όσο μικρότερο είναι και το pH στο οποίο διεξάγεται η διάβρωση ( $I_{corr4} > I_{corr7} > I_{corr9}$ ). Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτές τις παρατηρήσεις είναι συνδεδεμένα με τις συνθήκες διάβρωσης που βρίσκονται αυτά τα δοκίμια. Πιο συγκεκριμένα το δοκίμιο που βρίσκεται εντός όξινου περιβάλλοντος είναι στις εντονότερες συνθήκες διάβρωσης, καθώς έχει το μικρότερο δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$  εκ των τριών δοκιμίων ενώ ταυτόχρονα έχει το μεγαλύτερο ρεύμα διάβρωσης  $I_{corr}$  αντίστοιχα. Εν αντιθέσει, το δοκίμιο σε βασικές συνθήκες διάβρωσης έχει τις ηπιότερες συνθήκες διάβρωσης έχοντας το μεγαλύτερο δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$  εκ των τριών δοκιμίων ενώ ταυτόχρονα έχει το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης  $I_{corr}$  αντίστοιχα. Οπότε εκ των 3 δοκιμίων αυτό που αναμένεται να έχει τις χειρότερες συνθήκες διάβρωσης είναι το δοκίμιο εντός όξινων συνθηκών διάβρωσης. Πιο αναλυτικά, οι τιμές των παραμέτρων  $E_{corr}$  και  $I_{corr}$  δίδονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 29: Πίνακας τιμών δυναμικού διάβρωσης των σημείων OCP των δοκιμίων Cd.



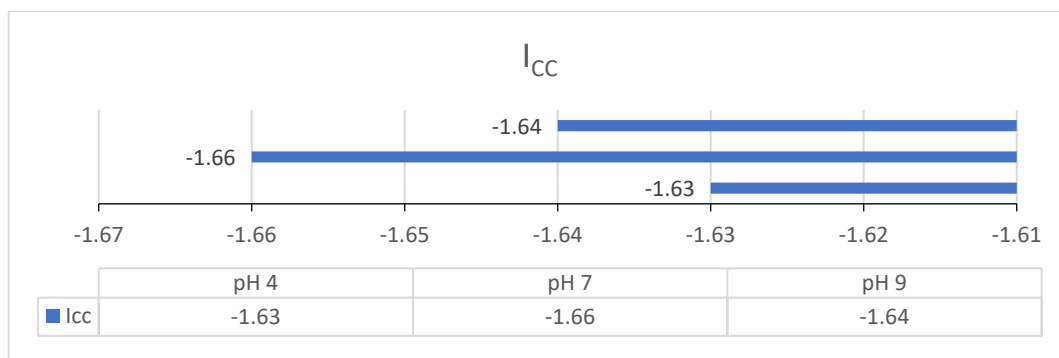
Πίνακας 30: Πίνακας τιμών έντασης του ρεύματος διάβρωσης στο σημείο OCP των δοκιμίων Cd



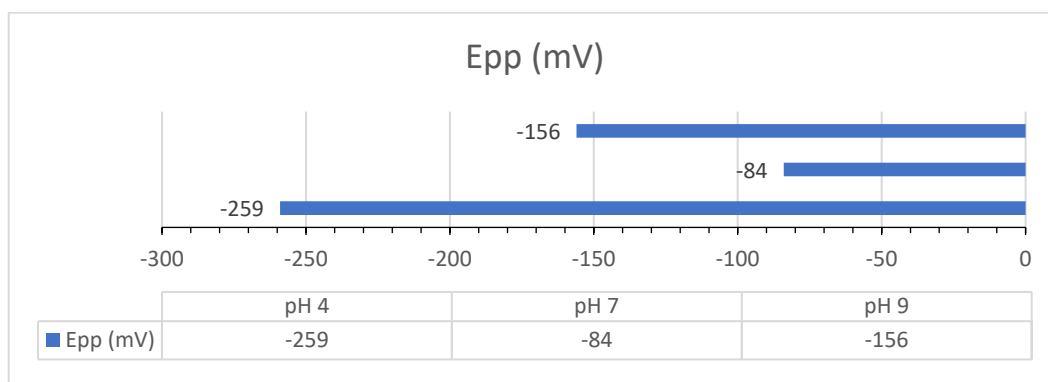


Ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων επικαθμίσωσης ερμηνεύεται μέσω της κλίσης που κατέχει το ανοδικό τμήμα της καμπύλης. Μέσω παρατήρησης των διαγραμμάτων της εικόνας 30 παρατηρείται ότι το δοκίμιο που βρίσκεται σε όξινες συνθήκες pH έχει μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης, ακολουθούμενο από το δοκίμιο σε βασικές συνθήκες pH και τέλος το δοκίμιο σε ουδέτερες συνθήκες pH να έχει τον αργότερο ρυθμό διάβρωσης. Κατά την παρατήρηση των διαγραμμάτων της εικόνας 30 διεξάγεται και διεργασία παθητικοποίησης της διαβρωμένης επιφάνειας. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται και στις 3 τιμές pH. Στο σημείο όπου το φαινόμενο παθητικοποίησης της επιφάνειας ξεκινά ισχύει ότι η τιμή της έντασης του ρεύματος μεγιστοποιείται και ισούται με το  $I_{cc}$ . Σε αντιστοιχία παρατίθεται το δυναμικό παθητικοποίησης  $E_{pp}$ . Το δυναμικό παθητικοποίησης  $E_{pp}$  των επιφανειών των δοκιμίων και οι τιμές του  $I_{cc}$  παρατίθεται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 31: Πίνακας τιμών της κρίσιμης τιμής ρεύματος για τα δοκίμια Cd.



Πίνακας 32: Τιμές του δυναμικού παθητικοποίησης των δοκιμίων Cd.

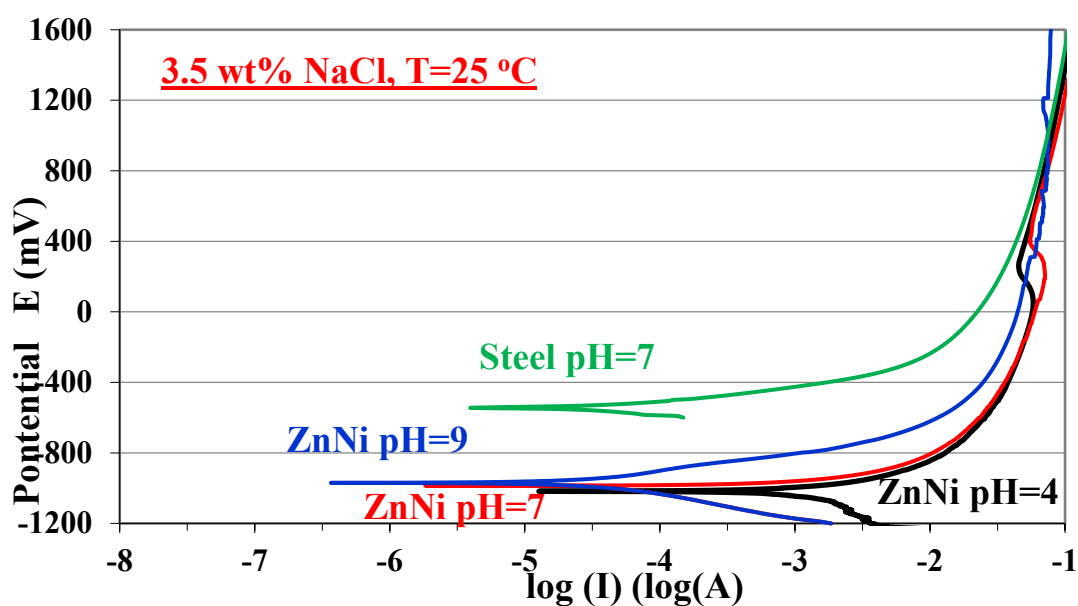


Στην προαναφερόμενη παθητικοποίηση συμβάλει επίσης η διεργασία της χρωμικής μετατροπής που διεξήχθη στα δοκίμια. Εντός του πλέγματος της επιμετάλλωσης καδμίου υπάρχουν ιόντα τόσο τρισθενούς όσο και εξασθενούς χρωμίου, τα οποία συμβάλλουν στην “επιδιόρθωση” της επικάλυψης αυτής. Δηλαδή, δημιουργείται ένα γαλβανικό κελί, το οποίο

έχει ως ρεύμα καθόδου τον χάλυβα και ως θυσιαζόμενη άνοδο την επικαδμιωμένη επιφάνεια. Το προϊόν του πρώτου σταδίου διάβρωσης αποτελεί το CdO. Ταυτόχρονα, τα περιεχόμενα χρωμικά ιόντα που βρίσκονται εντός του κρυσταλλικού πλέγματος της επικάλυψης, θα αναχθούν επιδιορθώνοντας την επιφάνεια του καδμίου. Ο μηχανισμός δράσης των χρωμικών ιόντων έχει αναλυθεί στην ενότητα 2.5.4.. Στην συνέχεια, παρατηρείται διάρρηξη της επιδιορθωμένης επιφάνειας, όπου παρατηρείται αποκόλληση της επιμετάλλωσης, σηματοδοτώντας την έναρξη των φαινομένων διάβρωσης του υποστρώματος.

#### 4.3.2. Δοκίμια ψευδαργύρου-νικελίου

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζονται οι καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, των δοκιμίων Zn-Ni, οι οποίες λήφθηκαν από μετρήσεις σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% w/v, σε pH 4,7 και 9. Αντίστοιχα παρατίθεται και η καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης του χάλυβα. Η θερμοκρασία στην οποία διεξήχθησαν οι μετρήσεις ήταν 25°C.

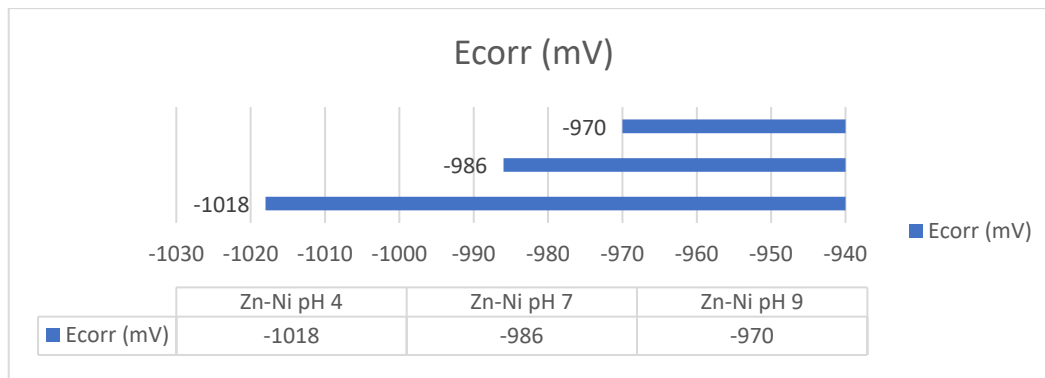


Εικόνα 31: Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων της κραμακτικής επικάλυψης Zn-Ni

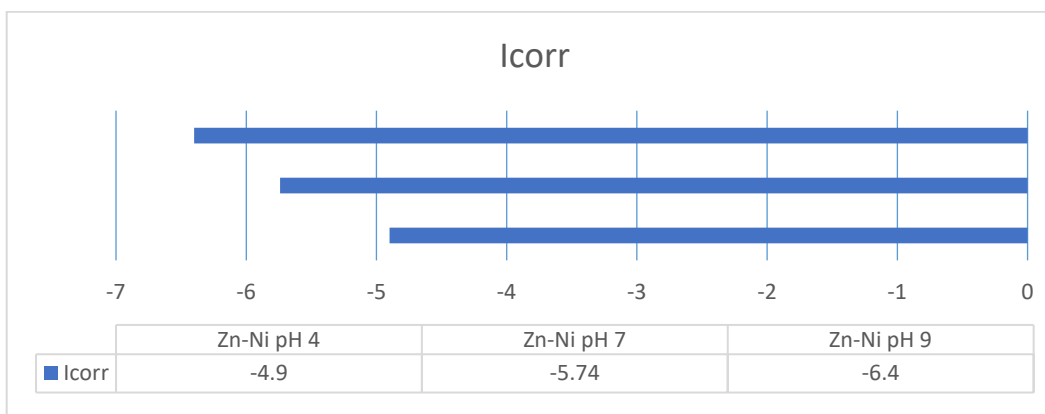
Αρχικά παρατηρείται μείωση της αντίστασης σε διάβρωση με την μείωση του pH, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται μέσω της μετατόπισης του δυναμικού διάβρωσης  $E_{corr}$  σε μικρότερες τιμές και του ρεύματος διάβρωσης  $I_{corr}$  σε μεγαλύτερες τιμές, όπως φαίνεται και

στο προηγούμενο διάγραμμα. Οι τιμές των παραμέτρων  $E_{corr}$  και  $I_{corr}$  δίδονται αναλυτικά στα παρακάτω διαγράμματα:

Πίνακας 33: Πίνακας τιμών δυναμικού διάβρωσης των σημείων OCP των δοκιμίων Zn-Ni

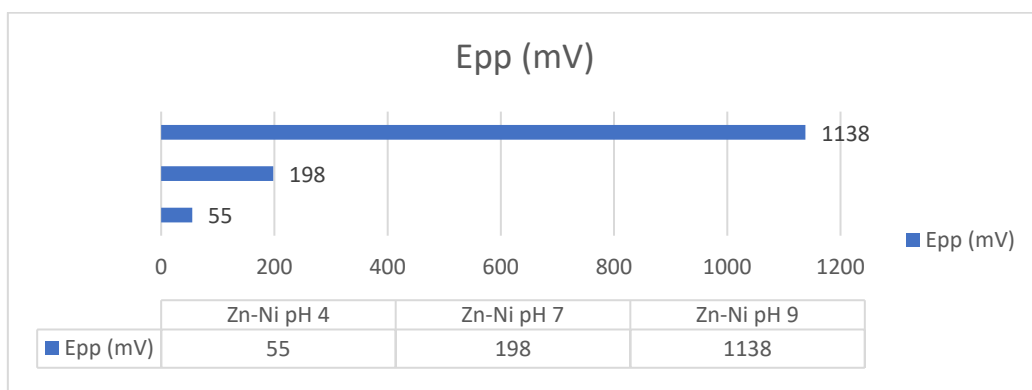


Πίνακας 34: Πίνακας τιμών έντασης του ρεύματος διάβρωσης στο σημείο OCP των δοκιμίων Zn-Ni

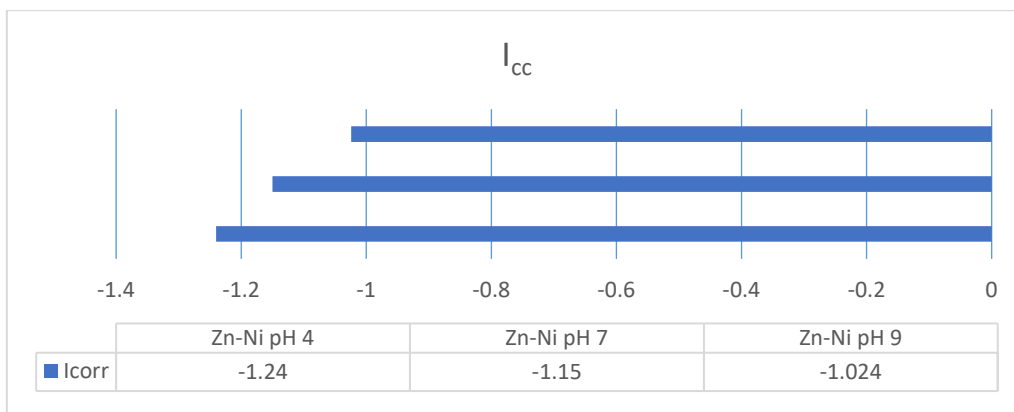


Και στα 3 δοκίμια της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου παρατηρείται παθητικοποίηση της επιφάνειας, αντίστοιχη με αυτή των δοκιμίων καδμίου. Συνεπώς, προκύπτει η δημιουργία ενός προστατευτικού επιστρώματος οξειδίων, η οποία προσφέρει παθητική προστασία, και στην συνέχεια έπεται διάρρηξη του επιστρώματος, με επανέναρξη των φαινομένων διάβρωσης. Αξιοσημείωτη είναι η συμπεριφορά του δοκιμίου που βρίσκεται σε βασικές συνθήκες, καθώς υπάρχουν διακυμάνσεις οι οποίες δεν παρατηρούνται στα υπόλοιπα δοκίμια τόσο της κραματικής επικάλυψης, όσο και της επικαδμίωσης. Τα δυναμικά παθητικοποίησης των δοκιμίων ψευδαργύρου νικελίου μαζί με τις τιμές του κρίσιμου ρεύματος δίδονται στα παρακάτω διαγράμματα.

Πίνακας 35: Πίνακας τιμών δυναμικού παθητικοποίησης των δοκιμίων Zn-Ni



Πίνακας 36: Πίνακας τιμών του κρίσιμου ρεύματος των δοκιμίων Zn-Ni



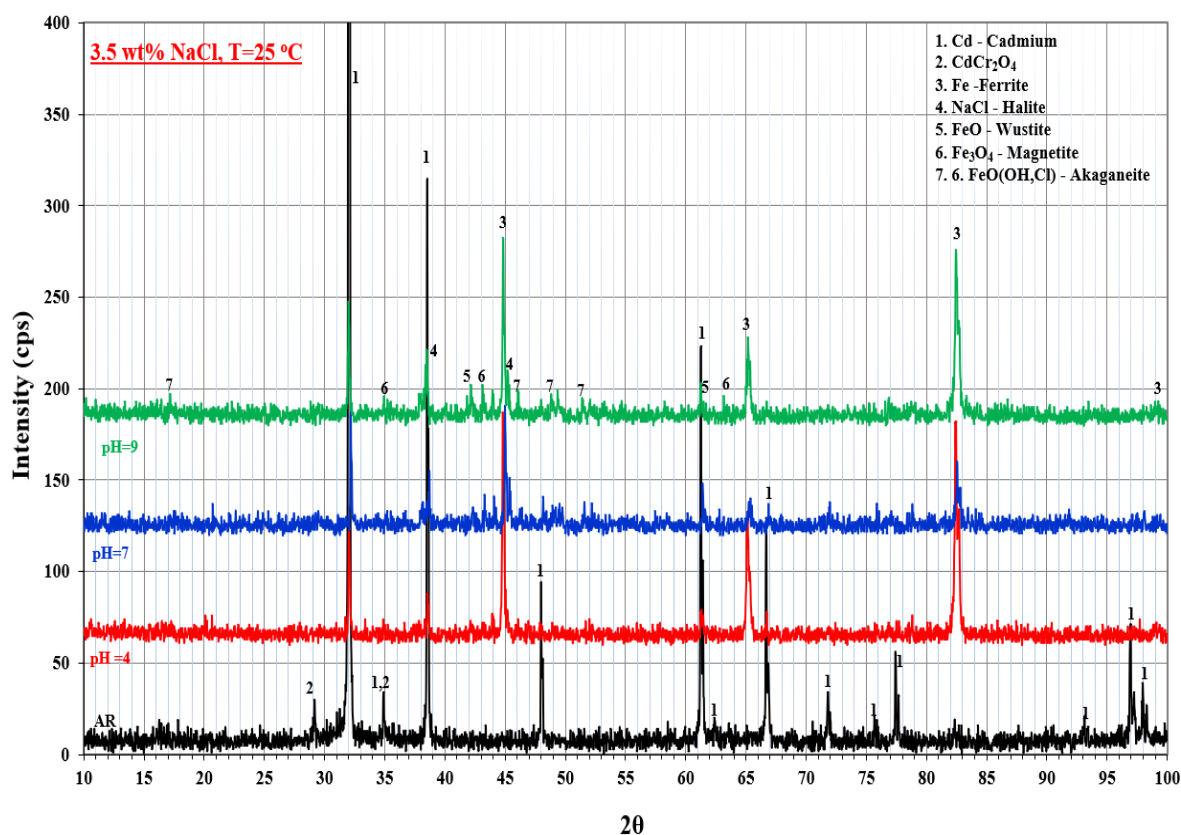
Από τα παραπάνω δεδομένα παρατηρείται ότι το δοκίμιο που βρίσκεται σε όξινης συνθήκες παθητικοποιείται σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού ακολουθούμενο από το δοκίμιο σε ουδέτερο περιβάλλον και τρίτον το δοκίμιο σε βασικές συνθήκες.

Επιπλέον, ο μειωμένος ρυθμός διάβρωσης των κραματικών επικαλύψεων ψευδαργύρου νικελίου μπορεί να αποδοθεί στην απόθεση των προϊόντων διάβρωσης του ψευδαργύρου στις μικρορωγμές που χαρακτηρίζει την φάση γ. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας ζώνης που είναι πλούσια σε ενώσεις όπως  $Zn(OH)_2$ , εντός του κρυσταλλικού πλέγματος του μη διαβρωθέντος νικελίου [89]. Ο μηχανισμός διάβρωσης των δοκιμίων αναλύεται στο επόμενο κεφάλαιο.

### 4.3.3. Ανάλυση μηχανισμών διάβρωσης

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα γίνει η ανάλυση των μηχανισμών διάβρωσης των δοκιμίων διάβρωσης και των 2 επικαλύψεων με βάση τα προϊόντα διάβρωσης που δίδονται από τα διαγράμματα XRD. Η συνοπτική παρουσίαση των διαγραμμάτων XRD θα γίνει σε αυτή την ενότητα με την επιμέρους ανάλυση του εκάστοτε διαγράμματος στις διαφορετικές συνθήκες pH σε επόμενα κεφάλαια.

Για τα δοκίμια Cd-C.C. παρατίθενται τα εξής δεδομένα:

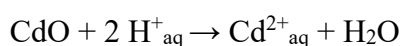


Εικόνα 32: Διαγράμματα XRD των δοκιμίων Cd, όπως ελήφθησαν (AR) και μετά από τις μετρήσεις διάβρωσης σε κάθε ξεχωριστό pH

Από τα δεδομένα της εικόνας 32, λαμβάνονται δεδομένα για την ποιοτική χημική σύσταση όλων των δοκιμίων Cd-C.C.. Η γραμμή AR, αφορά το μη διαβρωμένο δοκίμιο και αναλύθηκε στην ενότητα 4.1. Πιο συγκεκριμένα, τα προϊόντα διάβρωσης συνιστούν ο βουστίτης, ο μαγνητίτης και ο ακαγανίτης, τα οποία όλα είναι προϊόντα διάβρωσης του

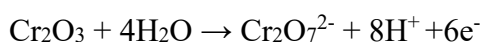
σιδήρου. Ο ακαγανίτης συνιστά ένα οξυϋδροξείδιο του σιδήρου, το οποίο αποτελεί προϊόν αντίδρασης του σιδήρου με χλωριούχα περιβάλλοντα [90]. Τα ιόντα του χλωριούχου νατρίου διεξάγουν προσβολή της επιφάνειας του υποστρώματος με αποτέλεσμα την διάβρωση του. Η παροχή ιόντων οξυγόνου για την δημιουργία του ακαγανείτη γίνεται μέσω του υδατικού διαλύματος. Η προσβολή της επιφάνειας από το υδατικό διάλυμα παρατηρείται μέσω της ύπαρξης του NaCl στο διάγραμμα XRD της Εικόνα 32.

Ο μηχανισμός της διάβρωσης που διεξάγεται ερμηνεύεται μέσω ηλεκτροχημικών φαινομένων. Ο μηχανισμός διάβρωσης του καδμίου εντός του υδατικού διαλύματος εκφράζεται από τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις, σύμφωνα με τους Reda et al [91].



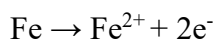
Η πρώτη αντίδραση περιγράφει την δημιουργία του παθητικού επιστρώματος του οξειδίου του καδμίου ενώ η δεύτερη αντίδραση περιγράφει την λύση αυτού. Ταυτόχρονα, ωστόσο, ως ανασταλτικός παράγοντας της λύσεως του επιστρώματος του οξειδίου του καδμίου τα χρωμικά ιόντα παρέχουν ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα την καθυστέρηση της λύσεως του στρώματος CdO.

Το χρώμιο εντός του κρυσταλλικού πλέγματος της επικαδμίωσης λειτουργεί ως άνοδος, προσφέροντας ηλεκτρόνια στο κάδμιο, μειώνοντας τον ρυθμό διάβρωσής του. Η επίστρωση χρωμίου οξειδώνεται, με αποτέλεσμα την φθορά και την τελική λύση της, μέσω της παρακάτω χημικής αντίδρασης, σύμφωνα με τους Sato et al. [92].

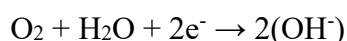


Συνοπτικά, η προς μελέτη επιφάνεια των δοκιμίων Cd-C.C. διαβρώνεται σε οξείδια του καδμίου και χρωμίου. Τα ιόντα χρωμίου παρέχουν προστασία μέσω διάβρωσης των ίδιων και επιδιόρθωσης της επιφάνειας της επικαδμίωσης. Στην συνέχεια, αφού καταναλωθεί ολόκληρη η ποσότητα του χρωμίου και σχηματιστούν οξείδια του καδμίου, τότε προκύπτει το στάδιο που το υπόστρωμα του χάλυβα 4130 προστατεύεται μέσω των οξειδίων του

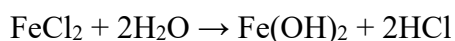
καδμίου. Όταν η επίστρωση των οξειδίων αυτών διαρρηχθεί, τότε αρχίζει η αποκόλληση αυτής της επίστρωσης και η έκθεση του χάλυβα 4130 στο διάλυμα NaCl. Η παρουσία των ιόντων χλωρίου εντός του διαλύματος επιταχύνει με γρήγορους ρυθμούς την διεξαγόμενη διάβρωση. Ο μηχανισμός προσβολής του χάλυβα αρχίζει με την λύση της επίστρωσης των οξειδίων και την διάβρωση του ίδιου μέσω της παρακάτω ανοδικής αντίδρασης, μέσω της οποίας παρατηρούνται οι πρώτες περιοχές διάβρωσης:



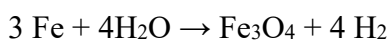
Η παραπάνω ανοδική αντίδραση αποτελεί την αντίδραση διάλυσης του σιδήρου και διεξάγεται μέσω αυτοκαταλυτικών μηχανισμών. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια αυτής της διάλυσης, μετακινούνται στην καθοδική επιφάνεια, σύμφωνα με την παρακάτω καθοδική αντίδραση:



Λαμβάνοντας υπόψη την ανοδική και καθοδική διεξαγόμενη αντίδραση, τα θετικά ιόντα σιδήρου έλκουν τα αρνητικά ιόντα του χλωρίου, περαιτέρω ενισχύοντας την οξειδωτική συμπεριφορά του διαλύματος σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις [93]:

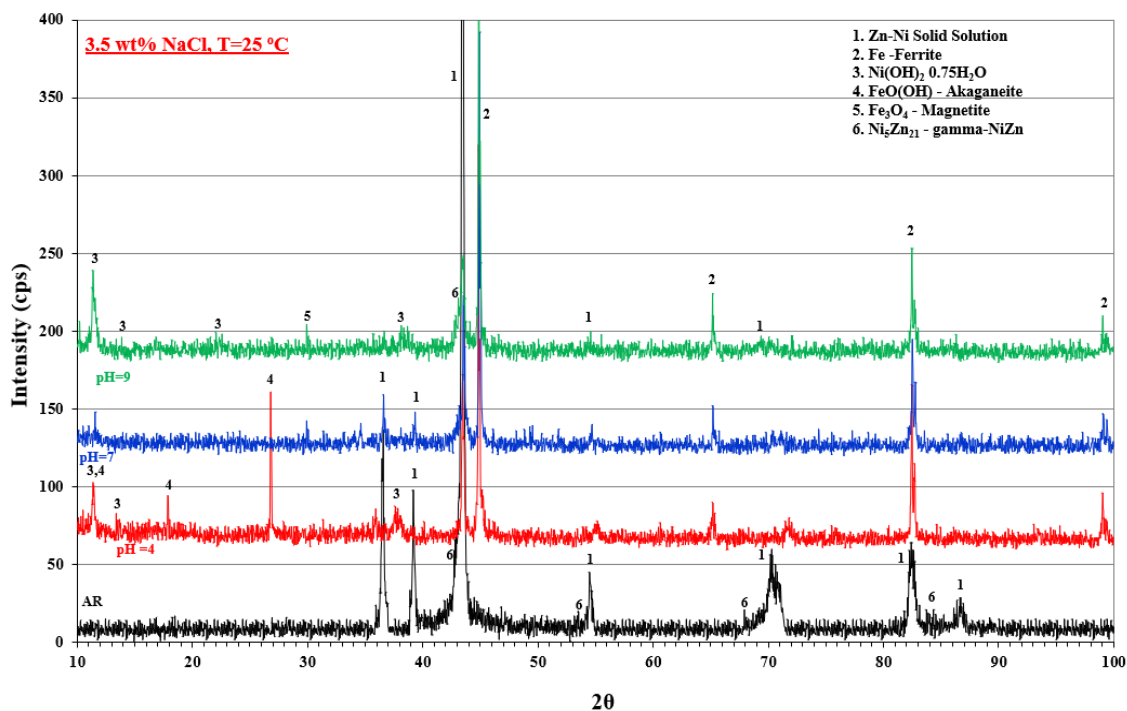


Ο μαγνητίτης δύναται να σχηματιστεί σε ανοξικές καταστάσεις, δηλαδή δεν υπάρχει διαλυμένο οξυγόνο εντός του διαλύματος που να προέρχεται από την ατμόσφαιρα. Η αντίδραση σχηματισμού του μαγνητίτη αποτελείται από την οξείδωση 3 ιόντων σιδήρου, ένα δισθενές και δύο τρισθενή, με την αναγωγή τεσσάρων μορίων νερού σε υδρογόνο. Ως χημική αντίδραση εκφράζεται ως εξής:



Ο παραγόμενος μαγνητίτης συνήθως δημιουργείται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Μερικές φορές όμως μπορεί να προκύψει έμμεσα ως προϊόν οξείδωσης διασθενών ιόντων σιδήρου σε χαμηλές συνθήκες ροής οξυγόνου, σύμφωνα με τους Refait et al. [94]

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα δεδομένα διάβρωσης όλων των δοκιμίων της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni.

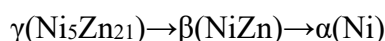


Εικόνα 33: Συγκριτική εικόνα των δοκιμίων διάβρωσης Zn-Ni

Από την εικόνα 33 λαμβάνονται πληροφορίες για τα προϊόντα διάβρωσης των δοκιμίων της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου. Σε αντίθεση με τις επικαλύψεις καδμίου, στα διαβρωμένα δοκίμια παρατηρείται ότι υπάρχουν ακόμα φάσεις, που δεν αποτελούν προϊόντα διάβρωσης. Αυτό αποτελεί μια ισχυρή ένδειξη των ισχυρών αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου. Προϊόντα διάβρωσης, όπως ο ακαγανείτης και ο μαγνητίτης είναι αναμενόμενα, σύμφωνα με τους μηχανισμούς που αναλύθηκαν προηγουμένως. Τα πιο σημαντικά ευρήματα αποτελούν οι φάσεις που εντοπίζονται σε βασικές συνθήκες, διότι δεν αναγνωρίζονται προϊόντα διάβρωσης, πέρα από ελάχιστη ποσότητα μαγνητίτη.



Ο μηχανισμός διάβρωσης των κραματικών επικαλύψεων ψευδαργύρου-νικελίου είναι περίπλοκος. Σύμφωνα με τους Byk et al., ο μηχανισμός διάβρωσης των κραματικών επικαλύψεων εξαρτάται κυρίως από τις περιεχόμενες φάσεις που έχει η κραματική επικάλυψη και την περιεκτικότητα σε νικέλιο της επικάλυψης, με την διαμεταλλική φάση  $\gamma$  ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ) να κατέχει τις βέλτιστες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες [95]. Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρουν και οι Chouia et al. [96] και Bajat et al. [97]. Οι Lambert et al. ανέλυσαν τον μηχανισμό διάβρωσης για την φάση  $\gamma$  που περιέχεται στις κραματικές επικαλύψεις ψευδαργύρου-νικελίου. Αναλυτικότερα, κατά την έναρξη των φαινομένων διάβρωσης η κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου δρα ως θυσιαζόμενη άνοδος για το υπόστρωμα του χάλυβα, ωστόσο η επίστρωση αυτή δεν είναι τόσο ενεργή σε σύγκριση με μη κραματωμένη επίστρωση ψευδαργύρου. Κατά την διεξαγωγή των φαινομένων διάβρωσης, ο ψευδάργυρος αρχίζει να διαλύεται από την κραματική επικάλυψη. Καθώς διεξάγεται η αποψευδαργύρωση της επικάλυψης, δημιουργούνται εφελκυστικές τάσεις, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός δικτύου λεπτών ρωγμών που επεκτείνονται στο χαλύβδινο υπόστρωμα. Ως συνέπεια της αποψευδαργύρωσης, η εναπομένουσα επικάλυψη γίνεται πιο ευγενής, παρατηρείται εναπόθεση προϊόντων διάβρωσης του ψευδαργύρου, με αποτέλεσμα η επικάλυψη να μετατραπεί σε ένα λιγότερο γαλβανικά προστατευτικό υλικό, που περιέχει μια ραγισμένη μεταλλική φάση πλούσια σε νικέλιο και προϊόντα διάβρωσης του ψευδαργύρου [98]. Ο μηχανισμός διάβρωσης ως προς τις περιεχόμενες φάσεις είναι ο εξής:



Σύμφωνα με τους Kwon et al., η ποσότητα του νικελίου εντός των κραματικών επικαλύψεων ψευδαργύρου-νικελίου αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την προστασία έναντι της διάβρωσης. Η φάση με τις καλύτερες ιδιότητες εναντίον της διάβρωσης βρέθηκε ότι είναι η  $\gamma$  ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ), με περιεχόμενη ποσότητα νικελίου της τάξεως του 10-15%wt.. Η αύξηση σε νικέλιο πέρα αυτής της τιμής επηρεάζει αρνητικά άλλους παράγοντες της επικάλυψης, όπως σχηματισμό μικρορωγμών εντός της επικάλυψης ή μείωση της ολκιμότητας των επικαλυμμένων υποστρωμάτων [99]. Όσον αφορά τη διάβρωση, τα κράματα με περιεκτικότητα σε νικέλιο άνω του 15% καθίστανται ευγενέστερα σε σχέση με το υπόστρωμα, λόγω της εμπλουτισμένης σε νικέλιο επιφάνειας, που οφείλεται στην σταδιακή αποψευδαργύρωση. Ο μηχανισμός αυτός αποδίδεται σύμφωνα με τους Wilcox και Gabe σε

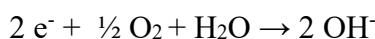
μια διεργασία αποψευδαργύρωσης της επικάλυψης, με αποτέλεσμα την δημιουργία μιας επιφάνειας που είναι πλούσια σε νικέλιο [85].

Η διαδικασία αποψευδαργύρωσης των κραμάτων που περιέχουν ψευδάργυρο δεν είναι άγνωστη. Η αποψευδαργύρωση αποτελεί μια μορφή τοπικής διάβρωσης, σύμφωνα με την οποία ο περιεχόμενος ψευδάργυρος εντός του κράματος είτε διαβρώνεται πρώτος είτε μέσω διάλυσης του υλικού της μήτρας του κράματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο μπρούντζος (κράμα Cu-Zn), όπου ο περιεχόμενος ψευδάργυρος αφαιρείται προτιμητέα. [79]

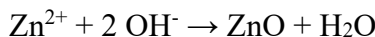
Στην παρουσία των χλωριούχων ιόντων του διαλύματος NaCl 3.5 wt%, ο μηχανισμός διάβρωσης του ψευδαργύρου είναι ο εξής. Αρχικά, ο ψευδάργυρος οξειδώνεται σύμφωνα με την εξής ανοδική αντίδραση [100]:



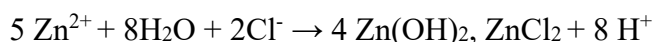
Τα ηλεκτρόνια της προηγούμενης αντίδρασης αντιδρούν με το νερό και το διαλυμένο οξυγόνο εντός αυτού, παράγοντας υδροξυλία σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [100]:



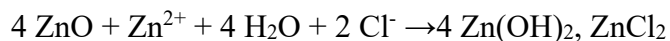
Αποτέλεσμα της αντίδρασης των παραγόμενων υδροξυλίων και των ιόντων του δισθενή ψευδαργύρου είναι η δημιουργία του παθητικού στρώματος του ZnO, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [100]:



Έπειτα, όσα ιόντα ψευδαργύρου δεν καταναλώνονται στην αντίδραση ZnO, τότε, παρουσία των χλωριούχων ιόντων ακολουθεί η επόμενη αντίδραση, η οποία προηγείται της δημιουργίας του υδροξειδίου του ψευδαργύρου [100]:

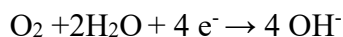


Τέλος η λύση της επίστρωσης του ZnO δύναται να διαβρωθεί περαιτέρω για την δημιουργία Zn(OH)<sub>2</sub>, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [100]:



Η διεξαγόμενη αποψευδαργύρωση προκαλεί ταχύτατη υποβάθμιση τόσο των μηχανικών ιδιοτήτων της επικάλυψης, όσο και των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των αποθεμάτων, ως συνέπεια της επιφανειακής τράχυνσης, των ρωγμών και αύξηση του πορώδους. Ωστόσο, στην περίπτωση της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου, τα προϊόντα διάβρωσης του ψευδαργύρου πληρούν τις μικρορωγμές που υπάρχουν εντός της επικάλυψης. Όπως αναφέρουν αρχικά οι Wilcox και Gabe, το νικέλιο κατέχει ρόλο που καθυστερεί την αφυδάτωση του Zn(OH)<sub>2</sub> σε ZnO [85]. Σύμφωνα με τους Kozaderon et al., τα προϊόντα διάβρωσης του διαλυμένου ψευδαργύρου αποτελούν ο σιμονκολήτης Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O και σε μικρές ποσότητες υδροζινκίτης 2ZnCO<sub>3</sub>·3Zn(OH)<sub>2</sub> [101]. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε νικέλιο στις ζώνες που παρατηρείται αποψευδαργυροποίηση, δύναται να βελτιώσει τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, καθώς καθυστερεί την υδρόλυση των προϊόντων διάβρωσης του ψευδαργύρου.

Ο μηχανισμός διάβρωσης του νικελίου εντός των κραματικών επικαλύψεων Zn-Ni ακολουθεί τον παρακάτω μηχανισμό. Αρχικά, διεξάγονται καθοδικές αντιδράσεις στις εμπλουτισμένες σε νικέλιο ζώνες, που προκύπτουν από την διαδικασία της αποψευδαργύρωσης. Οι καθοδικές αντιδράσεις αυτές σύμφωνα με τους ABD EL-LATEEF et al. είναι οι εξής [102]:



Τα παραγόμενα υδροξείδια στην συνέχεια αντιδρούν με το νικέλιο της επικάλυψης σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις, σύμφωνα με τον Abd El Aal [103]:



και/ή



Ο σχηματισμός των ενώσεων  $\text{HNiO}_2^-$  και  $\text{NiO}$  δύναται να θεωρηθεί ως η χρονική στιγμή, όπου η διαδικασία διάλυσης αρχίζει. Οι αντιδράσεις αυτές διεξάγονται μέχρι η ενεργή διάλυση του νικελίου να κατασταλεί. Το δεύτερο στάδιο διάβρωσης του νικελίου αφορά την διάβρωση του παθητικού επιστρώματος από το  $\text{NiO}$ . Πιο συγκεκριμένα, η χημική αντίδραση που διεξάγεται, βασίζεται σε μια από τις 2 παρακάτω αντιδράσεις, σύμφωνα με τους Sato et al. είναι η εξής [92]:



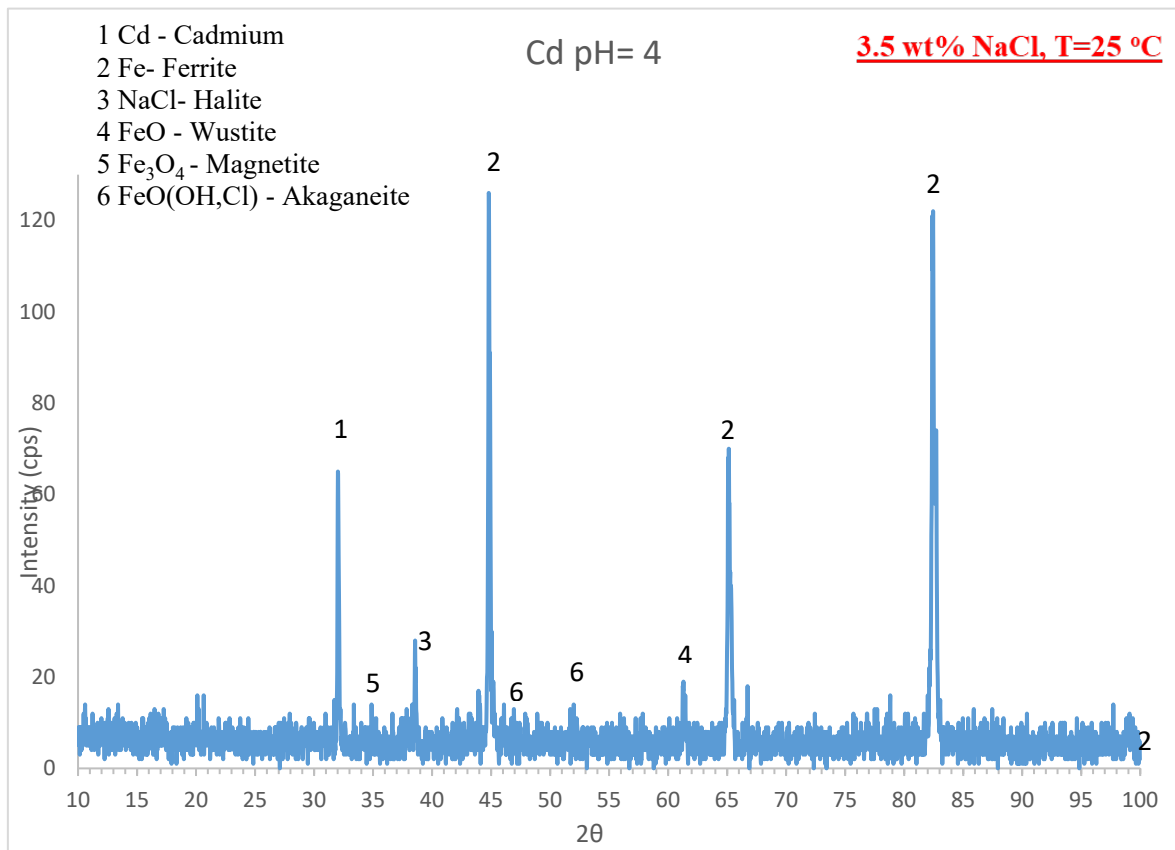
#### 4.4. Σύγκριση δοκιμίων διάβρωσης

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής θα γίνει η σύγκριση των δεδομένων διάβρωσης, για την διαπίστωση της καταλληλότητας των κραματικών επικαλύψεων Zn-Ni ως αντικαταστάτη της επικάλυψης Cd.

##### 4.4.1. Σύγκριση δοκιμίων διάβρωσης σε pH 4

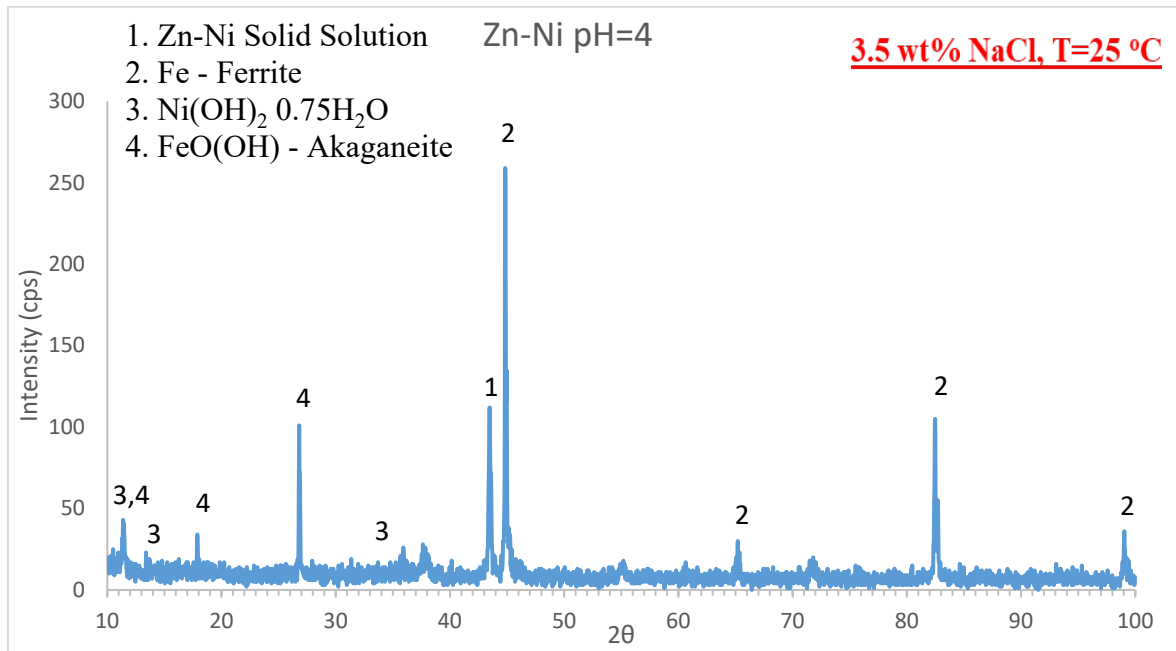
Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα αναλυθεί η συμπεριφορά και η σύγκριση των δοκιμίων Cd-C.C. και Zn-Ni σε συνθήκες διάβρωσης με pH=4.

Για τα δοκίμια του καδμίου παρατίθεται αρχικά το διάγραμμα XRD, σύμφωνα με το οποίο θα γίνει η ποιοτική ανάλυση της χημικής σύστασης του δοκιμίου επικαδμίωσης.



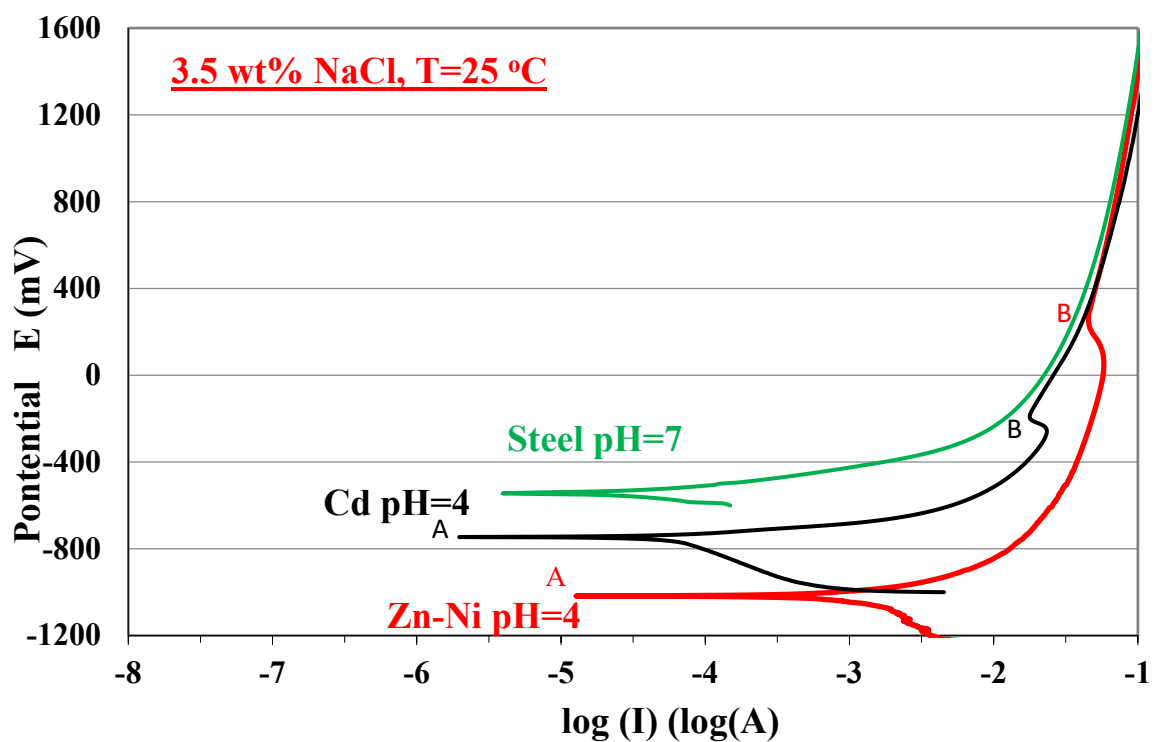
Εικόνα 34: Διάγραμμα XRD του διαβρωθέντος δοκιμίου Cd σε συνθήκες pH=4

Στην συνέχεια, παρατίθεται το διάγραμμα XRD του δοκιμίου διάβρωσης Zn-Ni σε συνθήκες pH=4.



Εικόνα 35: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου Zn-Ni σε συνθήκες pH=4

Έπειτα παρατίθεται το διάγραμμα της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων Cd και Zn-Ni σε συνθήκες pH=4



Εικόνα 36: Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων Cd και Zn-Ni σε συνθήκες pH=4

Τέλος παρατίθεται ο πίνακας 37 όπου παρατίθενται συνοπτικά τα δυναμικά έναρξης της διάβρωσης και παθητικοποίησης των εκάστοτε δοκιμίων, μαζί με τις αντίστοιχες τιμές έντασης του ρεύματος σε λογαριθμική κλίμακα.

Πίνακας 37: Τιμές των παραμέτρων διάβρωσης των δοκιμίων Cd και Zn-Ni σε συνθήκες pH=4

Παράμετρος	Zn-Ni	Cd-C.C.
$E_{\text{corr}}$ (mV)	-1018	-746
$I_{\text{corr}}$	-4.9	-5.71
$E_{\text{pp}}$ (mV)	55	-259
$I_{\text{cc}}$	-1.24	-1.63

Αρχικά, θα διεξαχθεί σύγκριση των συνθηκών διάβρωσης που ισχύουν για τα εκάστοτε δοκίμια. Στην συνέχεια, θα συγκριθούν τα προϊόντα μετά το πέρας των φαινομένων διάβρωσης και τέλος, θα διεξαχθεί σχολιασμός για τις κινητικές παραμέτρους της διάβρωσης.

Το πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι και οι δύο επικαλύψεις προσφέρουν ανοδική προστασία στο υπόστρωμα του χάλυβα, καθώς τα δυναμικά έναρξης της διάβρωσης είναι πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με το αντίστοιχο δυναμικό του χάλυβα. Οι συνθήκες διάβρωσης στα δοκίμια της κραματικής επικάλυψης φαίνεται να είναι πιο έντονες, λόγω της χαμηλότερης θέσης του σημείου OCP του δοκιμίου ψευδαργύρου-νικελίου σε σχέση με του επικαδμιωμένου δοκιμίου.

Με βάση τα δεδομένα της εικόνας 36, οι δύο επικαλύψεις συμπεριφέρονται διαφορετικά έναντι των φαινομένων διάβρωσης. Η επικάλυψη καδμίου φαίνεται να κατέχει καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες συγκρινόμενη με την κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου. Αυτό ερμηνεύεται τόσο από την εικόνα 36 όσο και τα δεδομένα του πίνακα 37 μέσω των παραμέτρων  $E_{\text{corr}}$  και  $I_{\text{corr}}$ , με το δοκίμιο επικαδμίου να έχει μεγαλύτερο δυναμικό διάβρωσης (-746 mV έναντι -1018 mV αντίστοιχα) και μικρότερο ρεύμα διάβρωσης (-5.71 έναντι -4.9 αντίστοιχα). Η διαφορά στο δυναμικό διάβρωσης είναι της τάξεως των 272 mV. Οπότε, λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα αυτά το πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι οι κραματικές επικαλύψεις ψευδαργύρου-νικελίου έχουν

μεγαλύτερη τάση να διαβρωθούν σε σχέση με τις επικαλύψεις επικαδμίου, με αποτέλεσμα να κατέχουν καλύτερη καθοδική προστασία στο χαλύβδινο υπόστρωμα.

Επιπλέον, και τα δύο δοκίμια παθητικοποιούνται εξαιτίας οξείδωσης των μετάλλων που προστατεύουν τα χαλύβδινα υποστρώματα των δοκιμίων. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.3.3, τα προϊόντα οξείδωσης των επικαλύψεων προστατεύουν μέχρι την λύση αυτών τα υποστρώματα. Η παθητικοποίηση του επικαδμιωμένου δοκιμίου γίνεται σε μικρότερη τιμή δυναμικού έναντι του δοκιμίου της κραματικής επικάλυψης με ταυτόχρονα χαμηλότερη τιμή έντασης ρεύματος. Οι τιμές των παραμέτρων παθητικοποίησης των δοκιμίων παρατίθενται στον πίνακα 37, και το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι οι κραματικές επικαλύψεις παρέχουν καλύτερη ενεργή προστασία έναντι των φαινομένων διάβρωσης. Η ανοδική προστασία που προσφέρει η κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου έχει μεγαλύτερο δυναμικό παθητικοποίησης και μεγαλύτερη τιμή έντασης ρεύματος σε σύγκριση με του καδμίου.

Ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων μπορεί να σχολιαστεί μέσω της κλίσης της καμπύλης για το τμήμα AB κάθε δοκιμίου της εικόνας 36. Ο ρυθμός διάβρωσης του δοκιμίου της κραματικής επιμετάλλωσης είναι πιο γρήγορος, καθώς η καμπύλη είναι κατέχει μεγαλύτερη κλίση στο τμήμα AB.

Έπειτα, όπως αναφέρθηκε στις ενότητες 4.3.1 και 4.3.2 τα δοκίμια έχουν περιοχές που παθητικοποιούνται, με τις αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων παθητικοποίησης να είναι στους πίνακες 32 και 35. Συγκρίνοντας τα δυναμικά αυτά παρατηρείται ότι τα προϊόντα οξείδωσης της κραματικής επικάλυψης κατέχουν καλύτερες ιδιότητες, καθώς ο ρυθμός διάβρωσης τους είναι μικρότερος σε αντίθεση με τα δοκίμια του καδμίου.

Τέλος, με βάση τα δεδομένα των εικόνων 34 και 35, θα αναλυθούν για τα προϊόντα διάβρωσης και την σοβαρότητα των φαινομένων διάβρωσης στα υποστρώματα. Στο δοκίμιο επικαδμίου παρατηρούνται 3 προϊόντα διάβρωσης, τα οποία είναι ο βουστίτης, ο μαγνητίτης και ο ακαγανίτης, ενώ στο δοκίμιο της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου εντοπίζεται μόνο ένα προϊόν διάβρωσης, ο ακαγανίτης. Επιπλέον, στο δοκίμιο επικαδμίου βρέθηκε και αλίτης (NaCl), το οποίο συνεπάγεται ότι σε κάποιο σημείο

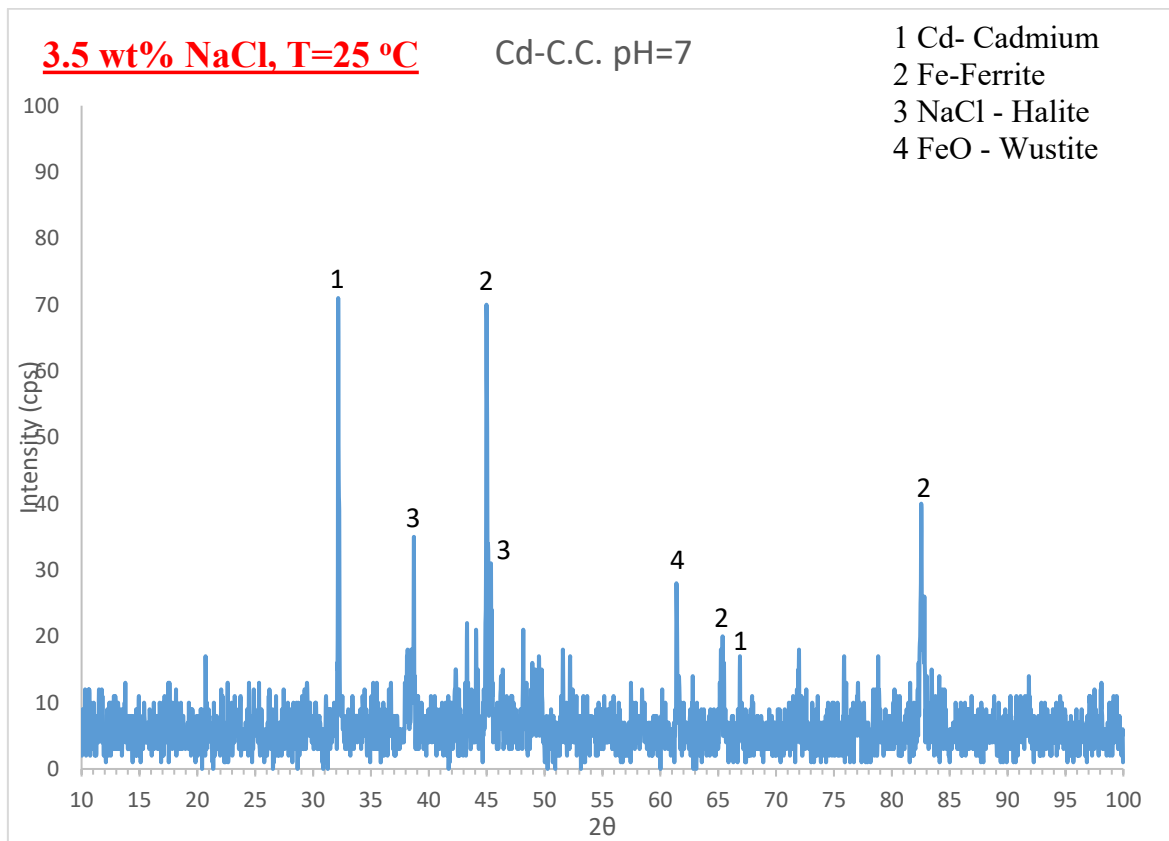


διεξήχθη προσβολή του χάλυβα 4130 από το περιβάλλον διάβρωσης. Ο φερρίτης που εντοπίζεται και στα 2 δοκίμια είναι αναμενόμενος, όντας μέρος του υποστρώματος. Η απουσία των αρχικών ενώσεων ή η μείωση των ποσοτήτων αυτών ερμηνεύεται ποσοτικά από τα ύψη των κορυφών των διαγραμμάτων XRD. Στο δοκίμιο επικαδμίωσης, το περιεχόμενο κάδμιο έχει μειωθεί αισθητά, δίδοντας μόνο μια κορυφή στο διάγραμμα της εικόνας 34 σε αντίθεση με τις 13 κορυφές που δίνει στην εικόνα 32. Επιπροσθέτως, απουσιάζει και η χημική ένωση  $CdCr_2O_4$ , υποδεικνύοντας την διάρρηξη της επιμετάλλωσης, με άμεση συνέπεια την λύση των παραγόμενων οξειδίων που προστάτευαν το υπόστρωμα και την έκθεση του υποστρώματος στο διαβρωτικό περιβάλλον. Ο ακαγανίτης, όπως αναφέρθηκε είναι χαρακτηριστικό προϊόν διάβρωσης χαλύβων που είναι εκτεθειμένοι σε περιβάλλοντα υψηλά σε χλωριούχα ιόντα, ενώ ο μαγνητίτης αποτελεί το τελικό στάδιο οξείδωσης του σιδήρου. Η ύπαρξη φερρίτη στο διάγραμμα XRD συνεπάγεται με το γεγονός ότι η διάβρωση που διεξήχθη στο υπόστρωμα δεν είναι ομοιόμορφη, το οποίο αποτελεί ένα λογικό συμπέρασμα, εξαιτίας του ανομοιόμορφου πάχους της επικάλυψης. Για το δοκίμιο της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου, παρατηρείται ότι υπάρχει μόνο ένα προϊόν διάβρωσης, το οποίο συσχετίζεται με το υπόστρωμα, το οποίο είναι ο ακαγανίτης. Επιπλέον, παρατηρούνται προϊόντα διάβρωσης του υποστρώματος, πιο συγκεκριμένα η χημική ένωση  $Ni(OH)_2 \cdot 0.75H_2O$ . Έπειτα, από την μέθοδο XRD αναγνωρίζονται και μερικές ποσότητες στερεού διαλύματος ψευδαργύρου-νικελίου, που συνεπάγεται αντίστοιχα μη ομοιόμορφη διάβρωση, που οφείλεται στο ανομοιόμορφο πάχος της επικάλυψης.

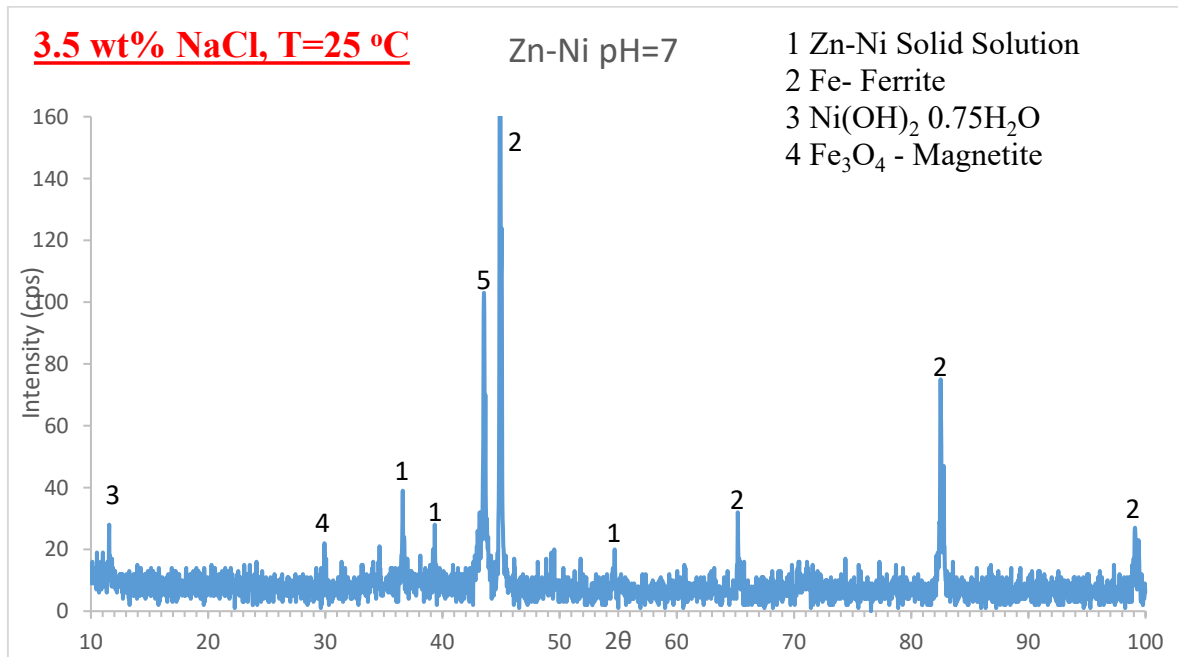
Υπόψη επίσης για τα διαφορετικά προϊόντα διάβρωσης θα πρέπει να ληφθεί και το πάχος της επικάλυψης των δύο επικαλύψεων. Η επικάλυψη καδμίου έχει πάχος 12.5μm όπως υπολογίστηκε στην ενότητα 4.1 ενώ το πάχος της επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου είναι στα 25μm, όπως υπολογίστηκε στην ενότητα 4.2. Παρά τις διαφορές στα πάχη, η κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου ενώ κατέχει πιο έντονες συνθήκες διάβρωσης σε σχέση με το δοκίμιο επικαδμίωσης, χαρακτηρίζεται από λιγότερα προϊόντα διάβρωσης και ποιοτικά αλλά και ποσοτικά, υποδεικνύοντας ότι κατέχει καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στο συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον.

#### 4.4.2. Σύγκριση δοκιμίων διάβρωσης σε pH 7

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα αναλυθεί η συμπεριφορά και η σύγκριση των δοκιμίων Cd-C.C. και Zn-Ni σε συνθήκες διάβρωσης με pH=7. Αρχικά, παρατίθενται τα διαγράμματα XRD και των δύο δοκιμίων σε συνθήκες διάβρωσης με pH=7.

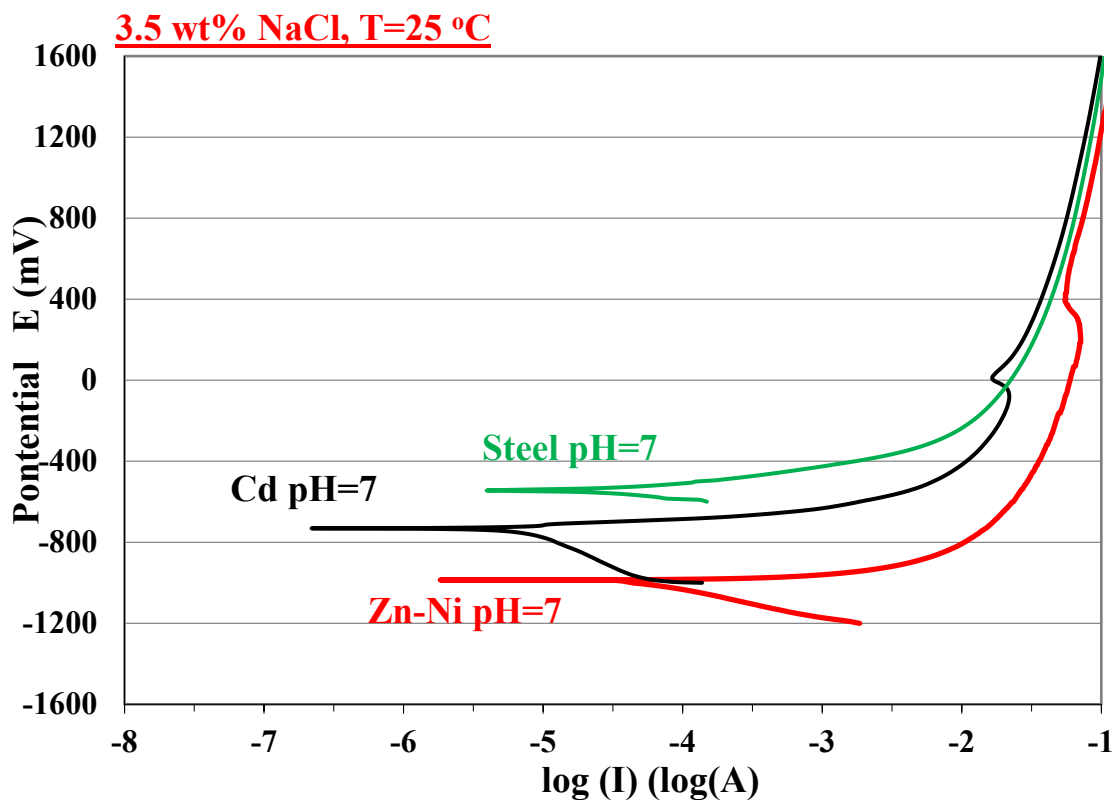


Εικόνα 37: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου διάβρωσης Cd σε συνθήκες διάβρωσης pH=7



Εικόνα 38: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου διάβρωσης Zn-Ni σε συνθήκες διάβρωσης pH=7

Έπειτα παρατίθεται το διάγραμμα με τις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων σε συνθήκες pH=7.



Εικόνα 39: Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων Cd και Zn-Ni σε συνθήκες pH=7

Τέλος παρατίθεται ο πίνακας 38, όπου παρουσιάζονται συνοπτικά τα δυναμικά έναρξης της διάβρωσης και παθητικοποίησης των εκάστοτε δοκιμίων, μαζί με τις αντίστοιχες τιμές έντασης του ρεύματος σε λογαριθμική κλίμακα.

Πίνακας 38: Τιμές παραμέτρων διάβρωσης των δοκιμίων Cd και Zn-Ni σε συνθήκες pH=7

Παράμετρος	Zn-Ni	Cd-C.C.
$E_{corr}$ (mV)	-986	-731
$I_{corr}$ [ $\log(I)$ ]	-5.74	-6.66
$E_{pp}$ (mV)	198	-84
$I_{cc}$ [ $\log(I)$ ]	-1.15	-1.64

Αρχικά, θα διεξαχθεί σύγκριση των συνθηκών διάβρωσης που ισχύουν για τα εκάστοτε δοκίμια. Στην συνέχεια, θα συγκριθούν τα προϊόντα μετά το πέρας των φαινομένων διάβρωσης και τέλος, θα διεξαχθεί σχολιασμός για τις κινητικές παραμέτρους της διάβρωσης.

Από τα διαγράμματα της εικόνας 39 προκύπτει το συμπέρασμα ότι και σε ουδέτερες συνθήκες pH οι επικαλύψεις προσφέρουν ανοδική προστασία στο υπόστρωμα του χάλυβα. Κοινό χαρακτηριστικό των φαινομένων διάβρωσης σε ουδέτερο pH με αυτό του όξινου pH αφορά τα σημεία OCP των δύο επικαλύψεων, όπου το σημείο OCP της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου είναι χαμηλότερα συγκρινόμενο με το σημείο OCP της επικαδμίουσης. Το χαμηλότερο σημείο OCP υποδεικνύει ότι τα φαινόμενα διάβρωσης στην περίπτωση της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου είναι εντονότερα. Η διαφορά στο δυναμικό ανάμεσα στις δύο επικαλύψεις είναι της τάξεως των 255mV, όπως προκύπτει από τα δεδομένα του πίνακα 38. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι ότι και σε ουδέτερο pH, η κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου παρέχει καλύτερη καθοδική προστασία στο χαλύβδινο υπόστρωμα εν αντιθέσει με την επικαδμίουση που έχει μικρότερη τάση προς διάβρωση.

Επιπλέον, εμφανής είναι η διαφορά στην συμπεριφορά έναντι των φαινομένων διάβρωσης και στο ουδέτερο pH. Και οι 2 επικαλύψεις παρουσιάζουν προϊόντα διάβρωσης τα οποία παρέχουν καθοδική προστασία στο υπόστρωμα του χάλυβα. Δηλαδή προκύπτει ο

σχηματισμός κατά την διάρκεια των φαινομένων διάβρωσης ενός γαλβανικού κελιού, όπου οι εκάστοτε επικαλύψεις δρουν ως θυσιαζόμενες άνοδοι παρέχοντας ηλεκτρόνια στο υπόστρωμα, με αποτέλεσμα την διάβρωσή τους, και το υπόστρωμα του χάλυβα ως κάθοδος απορροφώντας ηλεκτρόνια και κατά επέκταση αποτρέποντας την διάβρωσή του υποστρώματος. Από την εικόνα 39, επιπλέον μπορεί ξανά να γίνει ποιοτικός χαρακτηρισμός ως προς τον ρυθμό διάβρωσης μέσω της κλίσης των εκάστοτε καμπυλών, όπου ξανά παρατηρείται ότι η κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου έχει μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης.

Τα σχηματιζόμενα οξειδία κατά την διάρκεια των φαινομένων διάβρωσης παθητικοποιούνται, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα της εικόνας 39 και τα σημεία που διεξάγεται αυτή η παθητικοποίηση αναφέρονται στον πίνακα 38. Τα σχηματιζόμενα οξειδία παρέχουν προστασία στο υπόστρωμα του χάλυβα μέχρι την λύση αυτών, όπου τότε το υπόστρωμα εκτίθεται στο διαβρωτικό περιβάλλον. Μέσω της σύγκρισης των παραμέτρων παθητικοποίησης των δοκιμίων, τα οξειδία της κραματικής επικάλυψης παρέχουν καλύτερη προστασία, εξαιτίας της υψηλότερης τιμής του δυναμικού και της χαμηλότερης τιμής ρεύματος. Αντίστοιχα δεδομένα για τον ρυθμό διάβρωσης των παραγόμενων οξειδίων λαμβάνονται μέσω της κλίσης της καμπύλης αυτών, όπου παρατηρείται ότι τα οξειδία της διάβρωσης του καδμίου έχουν μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης έναντι αυτών της κραματικής οξειδωσης ψευδαργύρου-νικελίου. Συνεπώς, οι κραματικές επικαλύψεις και στην περίπτωση του ουδέτερου pH, μετά την λύση των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζονται, κατέχουν καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες.

Τέλος, με βάση τα δεδομένα των διαγραμμάτων XRD από τις εικόνες 37 και 38, λαμβάνονται πληροφορίες για την χημική σύσταση των επιφανειών μετά την διεξαγωγή των φαινομένων διάβρωσης. Για το δοκίμιο επικαδμίου παρατηρούνται λιγότερα προϊόντα διάβρωσης στο ουδέτερο pH σε αντίθεση με το όξινο pH. Αυτό ισχύει και στην περίπτωση του δοκιμίου της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου. Για το επικαδμωμένο δοκίμιο συγκεκριμένα, το μοναδικό προϊόν διάβρωσης που αναγνωρίζεται από την μέθοδο XRD είναι ο βουσίτης, ενώ ο αναγνωριζόμενος αλίτης αποδίδεται στο υδατικό διάλυμα NaCl στο οποίο διεξάγονται οι μετρήσεις διάβρωσης. Εμφανής είναι η απουσία του χρωμίου, αποτέλεσμα που συνάδει με την ρήξη του στρώματος οξειδίων που σχηματίζονται κατά την διάρκεια των φαινομένων διάβρωσης. Επιπλέον πληροφορίες αντλούνται και για

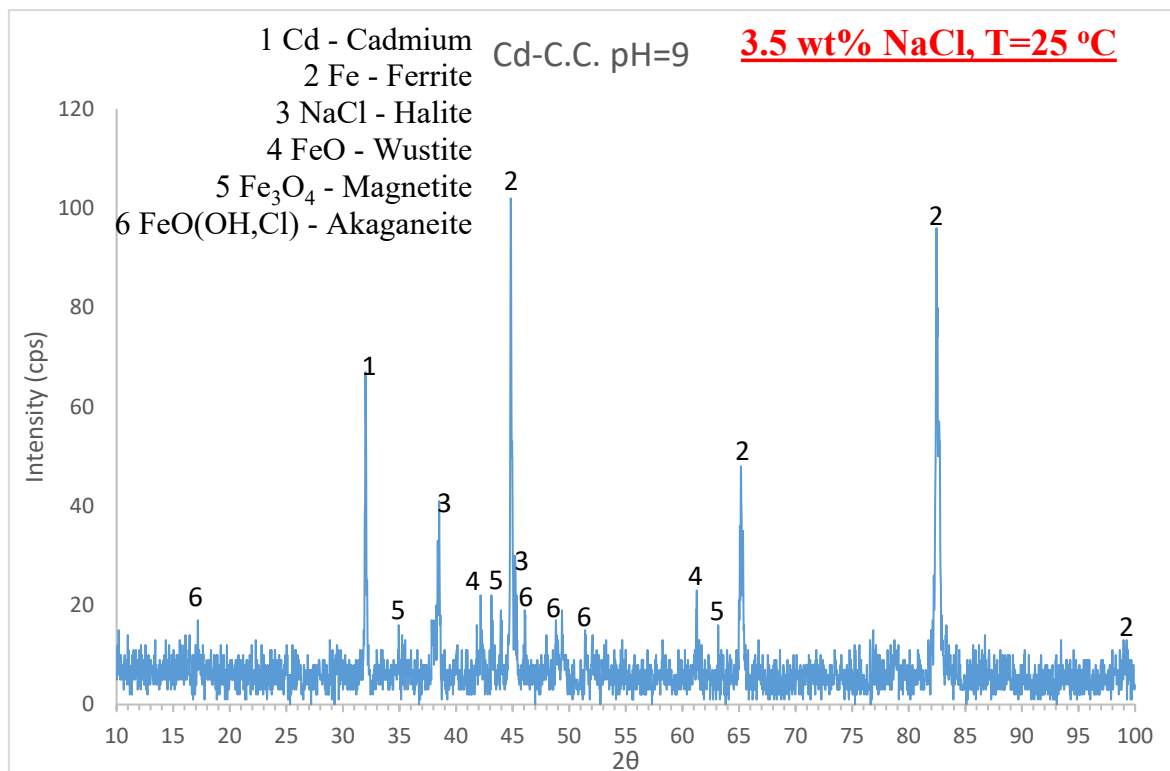
την ποσότητα των προϊόντων μέσω του ύψους των κορυφών στο διάγραμμα XRD και όπως φαίνεται η ποσότητα του περιεχόμενου βουστιτίτη είναι χαμηλή. Ο βουστιτίτης επειδή αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν διάβρωσης του σιδήρου, καθώς ο σίδηρος βρίσκεται στην μορφή  $Fe^{2+}$ , συνεπάγεται με το γεγονός ότι η διάβρωση του δοκιμίου ήταν ηπιότερη σε σύγκριση με το αντίστοιχο δοκίμιο στο όξινο pH. Η σχετική παρατήρηση μπορεί να επιβεβαιωθεί και μέσω της ποσότητας του περιεχόμενου καδμίου ενώ η παρουσία του καδμίου είναι θετική, καθώς συνεπάγεται με το γεγονός ότι η επικάλυψη προσφέρει ακόμα καθοδική προστασία στο υπόστρωμα μετά το πέρας των μετρήσεων. Έπειτα, ακολουθεί ο σχολιασμός του διαγράμματος XRD του δοκιμίου της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου. Το πιο σημαντικό εύρημα στο διάγραμμα XRD αποτελεί η ύπαρξη και του στερεού διαλύματος ψευδαργύρου-νικελίου αλλά και η φάση  $\gamma Ni_5Zn_{21}$ . Συνεπώς, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι τα διεξαγόμενα φαινόμενα διάβρωσης ήταν χαμηλότερης έντασης και ότι η κραματική επικάλυψη προστάτευσε σε μεγάλο βαθμό το υπόστρωμα του χάλυβα AISI 1010. Ο σχηματιζόμενος μαγνητίτης αποτελεί τελικό προϊόν διάβρωσης του σιδήρου που συνεπάγεται ότι σε κάποιο σημείο της επικάλυψης παρατηρείται διάρρηξη της νωρίτερα σε σύγκριση με άλλα σημεία. Έπειτα το αναγνωριζόμενο υδροξείδιο του νικελίου προσφέρει παθητική προστασία στο υπόστρωμα του χάλυβα, ως ένα στρώμα που εμποδίζει την έκθεση του χάλυβα στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η αποψευδαργύρωση που χαρακτηρίζει την διάβρωση των κραμάτων του ψευδαργύρου δεν φαίνεται να είναι τόσο έντονη σε σύγκριση με το δοκίμιο διάβρωσης στο  $pH=4$ , διότι εντοπίζεται ακόμα ποσότητα της  $\gamma$  φάσης των κραμάτων ψευδαργύρου-νικελίου.

Συνοψίζοντας τις παραπάνω παρατηρήσεις, η σύγκριση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων στο ουδέτερο pH διάβρωσης είναι πιο πολυπαραγοντική. Αρχικά, ως προς τις τιμές των δυναμικών διάβρωσης το δοκίμιο καδμίου κατέχει πλεονεκτική θέση κατέχοντας μεγαλύτερο δυναμικό διάβρωσης ενώ ταυτόχρονα έχει και μικρότερη τιμή έντασης ρεύματος. Στον τομέα της παθητικοποίησης, η κραματική επικάλυψη κατέχει πλεονεκτική θέση με αντίστοιχη αιτιολογία. Κατά επέκταση, το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι ότι η κραματική επικάλυψη προσφέρει καλύτερη καθοδική προστασία στο υπόστρωμα του χάλυβα.

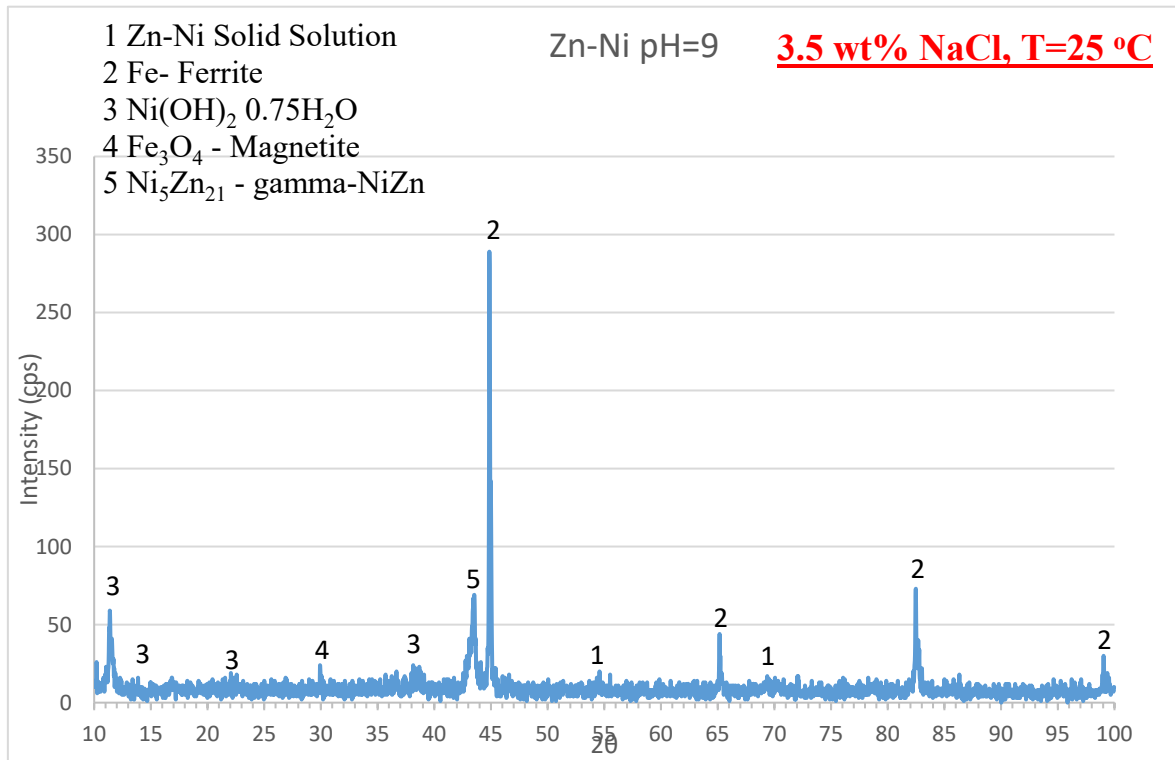
#### 4.4.3. Σύγκριση δοκιμίων διάβρωσης σε pH 9

Τέλος, στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα διεξαχθεί η τελευταία σύγκριση των δοκιμίων Cd-C.C. και Zn-Ni που αφορά τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των προαναφερθέντων επικαλύψεων έναντι φαινομένων διάβρωσης σε συνθήκες pH=9.

Αρχικά παρατίθενται τα διαγράμματα XRD των δοκιμίων, σύμφωνα με τα οποία θα γίνει η ποιοτική ανάλυση της χημικής σύστασης των προϊόντων διάβρωσης.

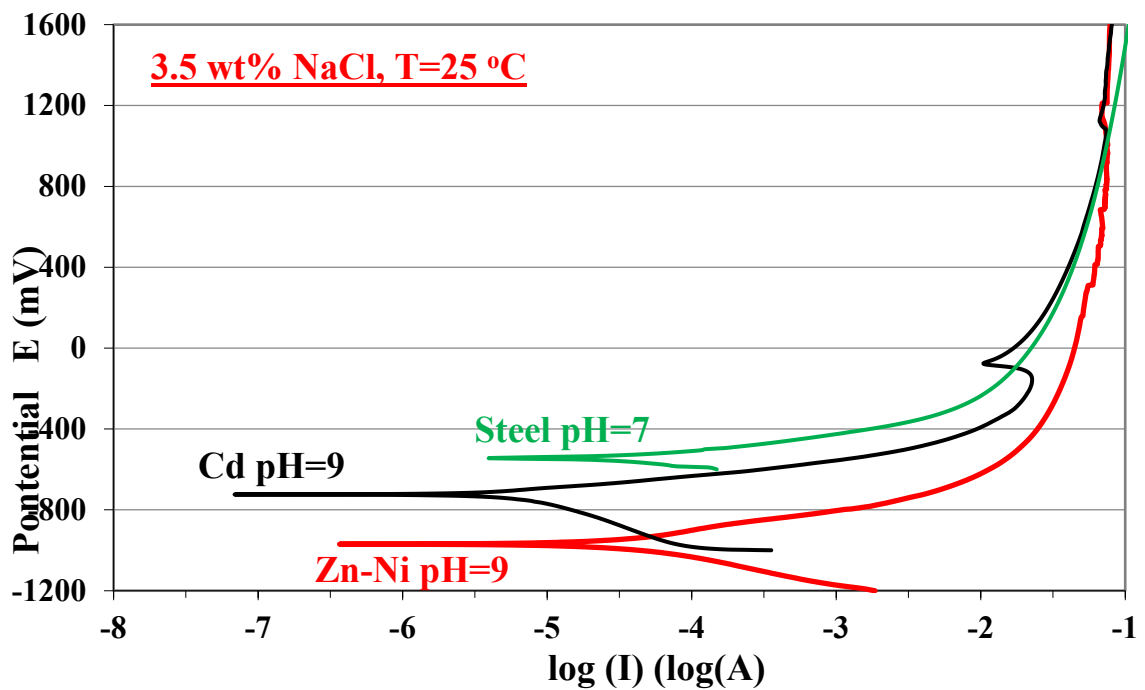


Εικόνα 40: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου διάβρωσης Cd σε συνθήκες διάβρωσης pH=9



Εικόνα 41: Διάγραμμα XRD του δοκιμίου διάβρωσης Zn-Ni σε συνθήκες διάβρωσης pH=9

Τέλος, παρατίθεται το διάγραμμα με τις καμπύλες της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων Cd-C.C. και Zn-Ni για συνθήκες διάβρωσης με pH=9.



Εικόνα 42: Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων Cd και Zn-Ni σε συνθήκες pH=9



Τέλος, παρατίθεται ο πίνακας 39, στον οποίο παρουσιάζονται συνοπτικά τα δυναμικά έναρξης της διάβρωσης και παθητικοποίησης των εκάστοτε δοκιμίων, μαζί με τις αντίστοιχες τιμές έντασης του ρεύματος σε λογαριθμική κλίμακα.

Πίνακας 39: Τιμές παραμέτρων διάβρωσης των δοκιμίων Zn-Ni και Cd σε συνθήκες pH=9

Παράμετρος	Zn-Ni	Cd-C.C.
$E_{corr}$ (mV)	-970	-724
$I_{corr}$	-6.4	-7.16
$E_{pp}$ (mV)	1138	-156
$I_{cc}$	-1.024	-1.64

Αντίστοιχα, το πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει είναι η ανοδική προστασία που προσφέρουν και οι δύο επικαλύψεις στο υπόστρωμα του χάλυβα, εξαιτίας της θέσης των καμπυλών διάβρωσης, που βρίσκονται σε χαμηλότερο σημείο σε σύγκριση με την καμπύλη του χάλυβα. Όπως και στις προηγούμενες συνθήκες διάβρωσης, το σημείο OCP της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου είναι σε χαμηλότερη θέση σε σύγκριση με του καδμίου, όπως αποδίδεται και από τα δεδομένα του πίνακα 39, όπως και από την εικόνα 42, υποδηλώνοντας εντονότερες συνθήκες διάβρωσης για το δοκίμιο της κραματικής επικάλυψης.

Με βάση τα δεδομένα της εικόνας 42, οι δύο επικαλύψεις έχουν διαφορετική συμπεριφορά τόσο μεταξύ τους όσο και σε σύγκριση με τα υπόλοιπα pH που μελετήθηκαν προηγουμένως. Η διαφορά στα δυναμικά που ξεκινάνε τα φαινόμενα διάβρωσης (σημεία OCP) είναι της τάξεως των 246mV, με το δοκίμιο της κραματικής επικάλυψης να έχει το χαμηλότερο δυναμικό, ενώ το υψηλότερο ρεύμα διάβρωσης έχει αντίστοιχα το δοκίμιο της κραματικής με την διαφορά σε λογαριθμική κλίμακα να είναι της τάξεως των 0,76 μονάδων. Όπως και στις προηγούμενες διαβρώσεις, οι κραματικές επικαλύψεις έχουν μεγαλύτερη τάση προς διάβρωση με αποτέλεσμα και στο βασικό pH να προσδίδουν καλύτερη καθοδική προστασία στο χαλύβδινο υπόστρωμα.

Με αφορμή την διεξαγόμενη διάβρωση των επικαλύψεων, παρατηρείται η παραγωγή οξειδίων των μετάλλων των εκάστοτε επικαλύψεων, τα οποία προστατεύουν τα

υποστρώματα με παθητικό τρόπο. Ο μηχανισμός σχηματισμού και διάβρωσης των ξεχωριστών επικαλύψεων αναλύθηκε ξεχωριστά στην ενότητα 4.3.3. Οι συνθήκες παθητικοποίησης για το δοκίμιο της επικαδμίωσης αναφέρονται στον πίνακα 39, ωστόσο η συμπεριφορά του δοκιμίου της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου είναι πολύ διαφορετική σε σύγκριση, τόσο με το δοκίμιο της επικαδμίωσης όσο και με τα υπόλοιπα δοκίμια. Οι συνεχείς διακυμάνσεις στην τιμή της τάσης του ρεύματος υποδεικνύουν ότι στην συγκεκριμένη επικάλυψη διεξάγονται φαινόμενα αυτοεπιδιόρθωσης. Επιπλέον, το δοκίμιο επικαδμίωσης έχει και μια δεύτερη περιοχή παθητικοποίησης, οι συντεταγμένες του οποίου στο διάγραμμα είναι (-1,1305, 1065). Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη τους μηχανισμούς διάβρωσης, το πιο πιθανό στρώμα που ξεκίνησε να διαβρώνεται εκείνη την στιγμή είναι το προστατευτικό υπόστρωμα των οξειδίων που σχηματίστηκαν από την διάβρωση του υποστρώματος. Δηλαδή, δεν υφίσταται μόνο διάρρηξη της προστατευτικής επιφάνειας της επικαδμίωσης και της χρωμικής μετατροπής αλλά και διάρρηξη του στρώματος των οξειδίων της ήδη διαβρωμένης επιφάνειας του υποστρώματος του χάλυβα. Αντίστοιχη εικόνα μπορεί να παρατηρηθεί και για το δοκίμιο της κραματικής επικάλυψης στην περιοχή που διεξάγεται η αντίστοιχη διάβρωση του υποστρώματος, δηλαδή περίπου στο τμήμα όπου παρατηρούνται τιμές δυναμικού 1200mV.

Ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων ερμηνεύεται ποιοτικά μέσω της κλίσης της καμπύλης στο ανοδικό τμήμα της. Όπως φαίνεται και από τις προηγούμενες πειραματικές μετρήσεις, ο ρυθμός διάβρωσης της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου φαίνεται μεγαλύτερος, εξαιτίας της μεγαλύτερης κλίσης της καμπύλης.

Τέλος, με βάση τα δεδομένα των διαγραμμάτων XRD που δίδονται από τις εικόνες 40 και 41 λαμβάνονται πληροφορίες για την χημική σύσταση των προϊόντων διάβρωσης των δοκιμίων. Για την περίπτωση του δοκιμίου της επικαδμίωσης τα δεδομένα υποδηλώνουν πλήρη διάρρηξη της επιφάνειας και έντονα διαβρωτικά φαινόμενα κυρίως στο υπόστρωμα, εξαιτίας της παρουσίας 3 χημικών ενώσεων που σχετίζονται με φαινόμενα διάβρωσης του υποστρώματος του χάλυβα. Ο ακατανίτης που αναγνωρίζεται είναι προσβεβλημένος και από χλωριούχα ιόντα, υποδηλώνοντας την χημική προσβολή του διαβρωτικού περιβάλλοντος στο υπόστρωμα του χάλυβα. Συνεπώς, το διαβρωτικό περιβάλλον ήταν ιδιαίτερα επιβλαβές στην επικαδμιωμένη επιφάνεια. Επιπλέον, με το ύψος των κορυφών μπορεί να γίνει και ποσοτική ανάλυση των προϊόντων. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 41

ποσότητα του καδμίου είναι αρκετά μειωμένη, αποδίδοντας μόνο μια κορυφή σε σύγκριση με το διάγραμμα XRD του αρχικού δοκιμίου. Ο ακατανίτης και ο μαγνητίτης φαίνεται να είναι τα κύρια προϊόντα διάβρωσης με αποτέλεσμα η επιφάνεια να είναι πλήρως διαβρωμένη. Σε πλήρη αντίθεση το δοκίμιο της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου κατέχει εντελώς διαφορετικά προϊόντα διάβρωσης. Παρά τις εντονότερες, θεωρητικά, συνθήκες διάβρωσης στα δοκίμια της κραματικής επικάλυψης, η επικάλυψη αναγνωρίζεται τόσο στην  $\gamma$  φάση όσο και ως στερεό διάλυμα ψευδαργύρου-νικελίου. Επιπλέον, μέσω της μεθόδου XRD, αναγνωρίζεται μόνο ένα προϊόν διάβρωσης, το οποίο είναι ο μαγνητίτης. Το υδροξείδιο του νικελίου αναγνωρίζεται σε χαμηλές ποσότητες που σημαίνει ότι μια αντίστοιχη δεύτερη παθητικοποίηση οξειδίων δεν υφίσταται στην περίπτωση της κραματικής επικάλυψης. Κατά επέκταση το υπόστρωμα του χάλυβα, πέρα από κάποια τοπική διάβρωση στο υπόστρωμα που μπορεί να οφείλεται σε χαμηλότερο πάχος της κραματικής επικάλυψης, είναι προστατευμένο από το διαβρωτικό περιβάλλον.

#### 4.4.4. Σύνοψη αποτελεσμάτων έναντι φαινομένων διάβρωσης

Στην παρούσα ενότητα θα διεξαχθεί μια ανακεφαλαίωση των φαινομένων διάβρωσης, με βάση τα δεδομένα που παρατίθενται στα προηγούμενα κεφάλαια. Αποκλειστικά με κριτήριο αξιολόγησης τις τιμές των παραμέτρων  $E_{corr}$  και  $I_{corr}$ , η ανωτερότητα των επιμεταλλώσεων καδμίου με χρωμική μετατροπή είναι εμφανής. Σε όλα τα διαβρωτικά περιβάλλοντα που μελετήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσης εργασίας, οι επικαλύψεις καδμίου στο πρώτο στάδιο διάβρωσης φαίνεται να έχει ανώτερες ιδιότητες. Ωστόσο, στο ενεργό τμήμα της επικάλυψης οι κραματικές επικαλύψεις ψευδαργύρου-νικελίου φαίνεται να είναι ανώτερες εξαιτίας της πιο αργής παθητικοποίησης των δοκιμίων. Οι κραματικές επικαλύψεις έχουν θετικότερες τιμές δυναμικού παθητικοποίησης  $E_{pp}$  με ταυτόχρονα θετικότερη τιμή έντασης κρίσιμου ρεύματος  $I_{cc}$  σε όλα τα μελετώμενα pH. Ειδικά στην περίπτωση pH=9 παρατηρείται επιπλέον οξείδωση της ήδη διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου επικαδμίωσης ενώ στην περίπτωση της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου παρατηρείται ανώμαλη συμπεριφορά της επιφάνειας σε υψηλές τιμές τάσης ρεύματος. Αντίστοιχη παρατήρηση δεν διεξάγεται σε άλλα δοκίμια. Τέλος, μέσω των διαγραμμάτων XRD διεξάγεται ποιοτικός έλεγχος των επικαλύψεων και ο προσδιορισμός των χημικών ενώσεων από τις οποίες αποτελείται το εκάστοτε δοκίμιο μετά την διάβρωσή του. Οι επικαλύψεις καδμίου με χρωμική μετατροπή παρουσιάζουν περισσότερα προϊόντα

διάβρωσης σε σύγκριση με την κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου. Η απόθεση αλίτη αποτελεί σημαντική παράμετρο για την ένταση των διαβρωτικών φαινομένων. Τα δοκίμια της επικαδμίσωσης έχουν προσβληθεί και έχει διεξαχθεί απόθεση αλίτη στην επιφάνεια τους, ενώ στην περίπτωση της κραματικής επικάλυψης αυτή η παρατήρηση δεν ισχύει. Συνοψίζοντας τις παραπάνω παρατηρήσεις οι κραματικές επικαλύψεις ψευδαργύρου-νικελίου φαίνεται να κατέχουν καλύτερης ποιότητας ανοδική προστασία, παρά το γεγονός ότι οι παράμετροι  $E_{\text{corr}}$  και  $I_{\text{corr}}$  υποδεικνύουν ότι η επικαδμίσωση σε συνδυασμό με την χρωμική μετατροπή κατέχουν καλύτερες ιδιότητες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην φύση των παραγόμενων προϊόντων διάβρωσης της εκάστοτε επικάλυψης.

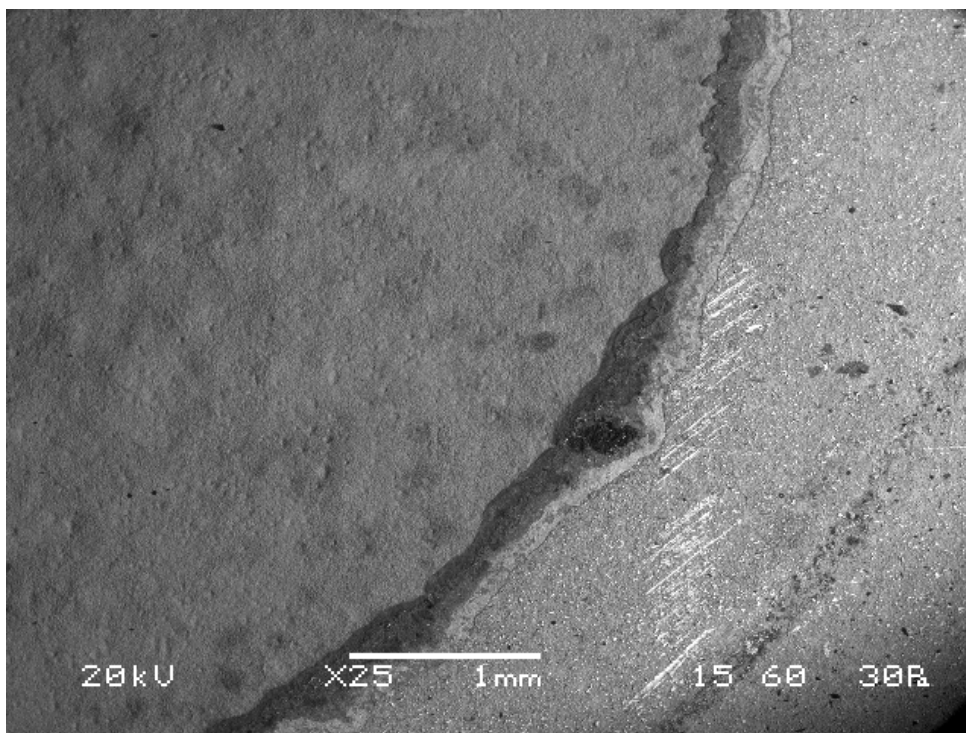
#### 4.5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης στα δοκίμια διάβρωσης

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται αντιπροσωπευτικές μικρογραφίες των δοκιμίων μετά τους πειραματικούς ελέγχους της διάβρωσης. Στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι η οπτική παρουσίαση των προϊόντων διάβρωσης των δοκιμίων, που αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 4.4, καθώς και η επίδραση που είχε το διαβρωτικό περιβάλλον 3.5%wt NaCl τόσο στις επικαλύψεις Cd-C.C., όσο και στην κραματική επικάλυψη Zn-Ni, αλλά και στο υπόστρωμα, και τι μορφής είναι η διάβρωση που διεξήχθη. Η παρούσα ανάλυση θα αρχίσει με φωτογραφίες μικρότερης μεγέθυνσης, στις οποίες θα ληφθεί μια πρώτη εικόνα του τρόπου με τον οποίο διαβρώθηκαν τα δοκίμια και τελικά με εικόνες μεγαλύτερης μεγέθυνσης θα εστιαστούν περιοχές ιδιαίτερου ενδιαφέροντος.

##### 4.5.1. Εξέταση του δοκιμίου Cd σε όξινης συνθήκες διάβρωσης

Η πρώτη μικρογραφία που παρατίθεται αποσκοπεί στην παρουσίαση της γενικής εικόνας που είχε το διαβρωτικό περιβάλλον πάνω στην επικάλυψη, σε αρχικό στάδιο, και στο υπόστρωμα του χάλυβα. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4.4.1, το δοκίμιο καδμίου έχει οξειδωθεί τόσο στην επικάλυψη όσο και στο υπόστρωμα. Το επόμενο στάδιο που θα διεξαχθεί σε αυτό το κεφάλαιο είναι ο προσδιορισμός της έντασης των φαινομένων διάβρωσης. Το πρώτο βήμα που θα διεξαχθεί είναι η παρατήρηση των δοκιμίων σε μικρές μεγεθύνσεις και το δεύτερο βήμα είναι η εμβάθυνση σε περιοχές ενδιαφέροντος. Συνεπώς,

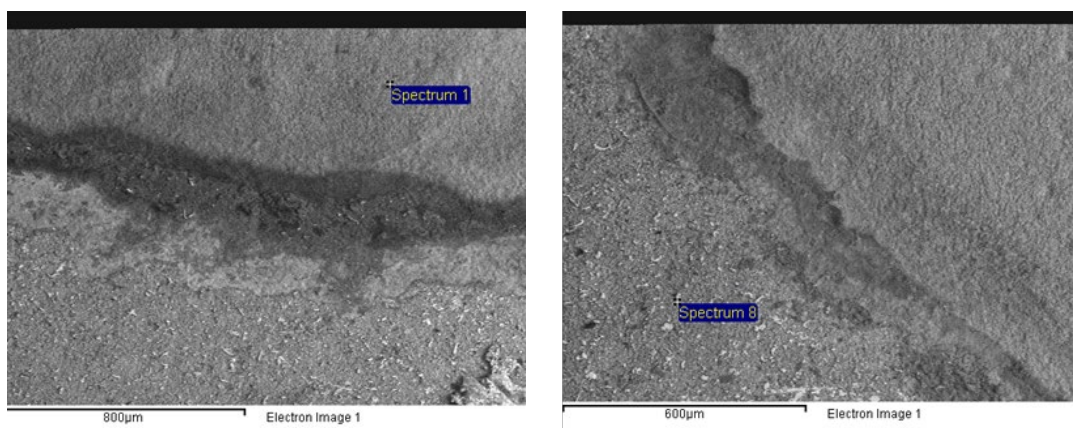
παρατίθεται μικρογραφία της επιφάνειας του δοκιμίου επικαδμίωσης στο όξινο περιβάλλον διάβρωσης:



Εικόνα 43: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του διαβρωμένου σε όξινες συνθήκες δοκιμίου Cd σε μεγέθυνση x25 μέσω SEM

Η πρώτη παρατήρηση που διεξάγεται μέσω της εικόνας 43 είναι η αποκόλληση της επικαδμιωμένης επιφάνειας. Η υψομετρική διαφορά ανάμεσα στις διαβρωμένες και μη διαβρωμένες περιοχές καθίσταται εμφανής μεταξύ του αριστερού και δεξιού τμήματος της εικόνας, που αντιπροσωπεύουν το διαβρωθέν και μη διαβρωθέν τμήμα αντιστοίχως. Συνεπώς, η παρατήρηση που έγινε στο κεφάλαιο 4.4.1 περί διάρρηξης της επικάλυψης καθίσταται ορθή. Η διαβρωμένη επιφάνεια χαρακτηρίζεται και από φυσαλίδες, οι οποίες μπορεί να είναι υδρογόνο, που προέκυψε κατά την διάβρωση των χρωμικών ιόντων. Η διαβρωμένη επιφάνεια φαίνεται να είναι πιο λεία σε σύγκριση με την επικαδμιωμένη επιφάνεια, ωστόσο μπορεί να αποδοθεί στο υπόστρωμα, που είχε λειανθεί προηγουμένως μέσω αμμοβολής. Τέλος, η διαβρωμένη επιφάνεια κατέχει πιο γκρίζα απόχρωση σε σχέση με την μη διαβρωμένη επιφάνεια, παρατήρηση που θα αποτελέσει οδηγό στην συγκεκριμένη σύγκριση.

Στην συνέχεια, παρατίθενται στοιχειακές αναλύσεις μεταξύ της διαβρωμένης και μη επιφάνειας, σε συνδυασμό με την περιοχή μέτρησης.



Στοιχειακή ανάλυση EDS στη διαβρωμένη επιφάνεια

Element	Weight%	Atomic%
Cl	0.17	0.28
Cr	3.89	4.18
Mn	1.22	1.25
Fe	93.68	93.78
Cd	1.04	0.52

Στοιχειακή ανάλυση EDS στη μη διαβρωμένη επιφάνεια

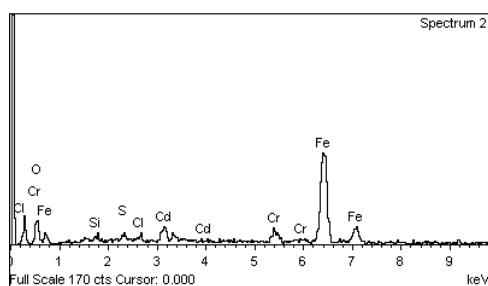
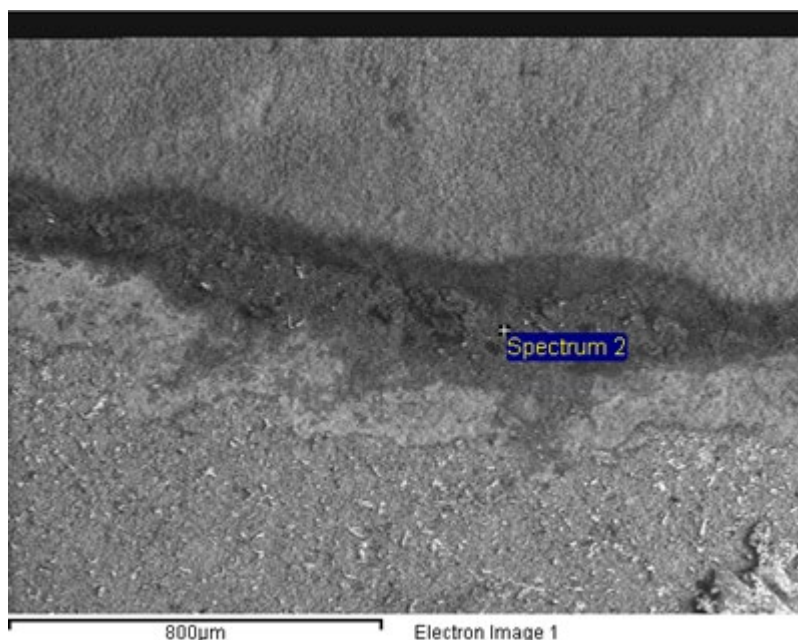
Element	Weight%	Atomic%
O	23.32	62.27
Cr	16.16	13.28
Fe	3.76	2.87
Cd	56.77	21.58

Εικόνα 44: Σύγκριση της στοιχειακής σύστασης μεταξύ της διαβρωμένης και μη διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου επικαδμίωσης σε όξινες συνθήκες διάβρωσης με χρήση μικρογραφιών από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) και χρήση της στοιχειακής ανάλυσης EDS

Η ανάλυση της επιφάνειας του μη διαβρωμένου δοκιμίου επικαδμίωσης έγινε στο κεφάλαιο 4.1, συνεπώς οι παρατηρήσεις σύγκρισης θα διεξαχθούν με βάση τα συμπεράσματα αυτού του κεφαλαίου. Όπως αναφέρθηκε ήδη η μείωση του χρωμίου στην διαβρωμένη επιφάνεια, υποδεικνύει την διάρρηξη των προστατευτικών οξειδίων που αναφέρθηκε προηγουμένως. Οπότε το οξείδια αυτά όντως έδρασαν σαν θυσιαζόμενη άνοδος, προστατεύοντας το χαλύβδινο υπόστρωμα. Έπειτα, η ύπαρξη ιόντων χλωρίου επιβεβαιώνουν την προσβολή της επιφάνειας από το διαβρωτικό περιβάλλον, Ωστόσο δεν παρατηρείται ανιχνεύσιμο

οξυγόνο, το οποίο συνιστά καλή ένδειξη ότι το υπόστρωμα του σιδήρου στην μελετώμενη περιοχή δεν έχει διαβρωθεί. Επιπλέον, η ανίχνευση μαγγανίου, το οποίο αποτελεί στοιχείο του χάλυβα AISI 4130, υποδεικνύει την διάρρηξη της επιφάνειας της επικαδμίωσης. Η σημαντικότερη παρατήρηση σε γενική εικόνα είναι η έλλειψη του οξυγόνου.

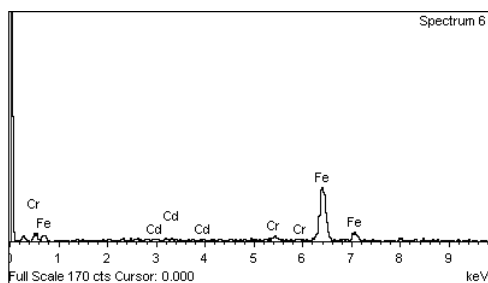
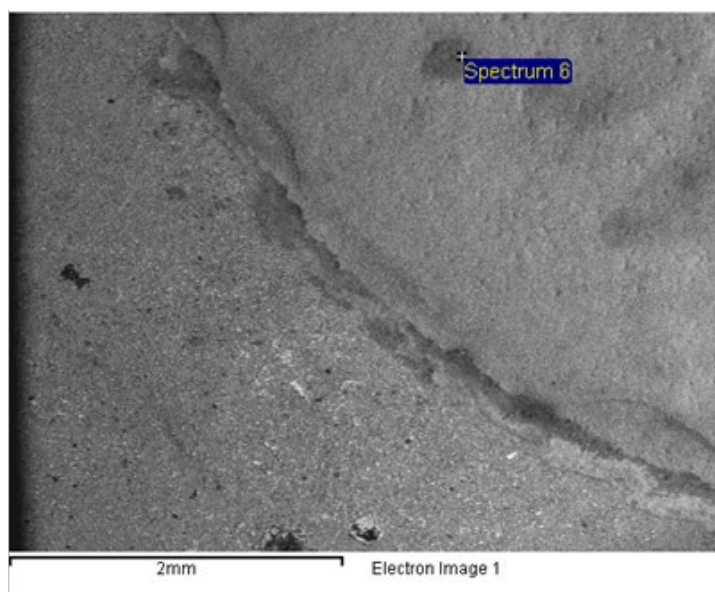
Στην συνέχεια παρατίθεται στοιχειακή ανάλυση της διεπιφάνειας μεταξύ του μη διαβρωμένου τμήματος και του διαβρωμένου τμήματος της επικάλυψης.



Element	Weight%	Atomic%
O	12.33	33.28
Si	1.00	1.53
S	1.38	1.86
Cl	1.24	1.51
Cr	4.77	3.96
Fe	70.41	54.45
Cd	8.88	3.41

Εικόνα 45: Μικρογραφία top view μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης SEM της επικάλυψης Cd και ένδειξη του σημείου στοιχειακής μέτρησης EDS εντός της μικρογραφίας

Από τα δεδομένα της εικόνας 45 η διεπιφάνεια φαίνεται και αυτή να είναι διαβρωμένη, καθώς έχει προσβληθεί από ιόντα χλωρίου. Επιπλέον, παρατηρείται και αλλαγή στο χρώμα της απεικόνισης, καθώς κατέχει μια πιο γκριζα απόχρωση, συγκρινόμενη με την μη διαβρωμένη επιφάνεια. Όπως και προηγουμένως με το μαγγάνιο, το αναγνωριζόμενο θείο αποδίδεται στο υπόστρωμα του χάλυβα. Η ποιότητα της επιφάνειας προφανώς έχει υποβαθμιστεί, διότι η ποσότητα του σιδήρου που αναγνωρίζεται είναι μεγάλη, ενώ των μετάλλων προστασίας, δηλαδή το κάδμιο και το χρώμιο είναι μειωμένη. Όσον αφορά τον μηχανισμό διάβρωσης, παρατηρείται ότι κατά μήκος της διεπιφάνειας, από την μη διαβρωμένη προς την διαβρωμένη, το πάχος φθίνει, υποδεικνύοντας την διάλυση της προστατευτικής επίστρωσης οξειδίων των μετάλλων που συμμετείχαν στην επικαδμίωση. Στην συνέχεια, παρατίθεται η στοιχειακή ανάλυση ενός σημείου που κατέχει πιο σκουρόχρωμη απόχρωση εντός της διαβρωμένης επιφάνειας.



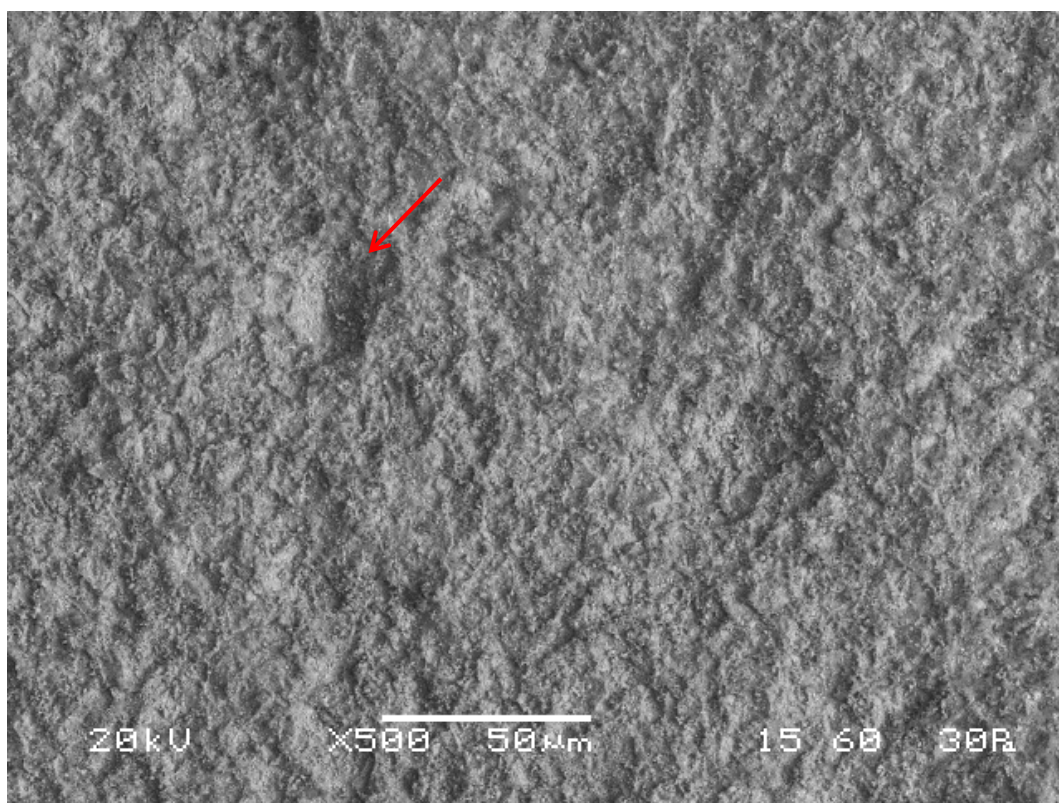
Element	Weight%	Atomic%
Cr	3.28	3.52
Fe	96.41	96.33
Cd	0.31	0.15

Εικόνα 46: Σημείο μέτρησης σκουρόχρωμης περιοχής εντός της διαβρωμένης επιφάνειας Cd. μέσω του συστήματος EDS του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)



Λαμβάνοντας υπόψη την στοιχειακή ανάλυση της εικόνας 46, η απουσία του χλωρίου αλλά και του οξυγόνου είναι αισθητή. Συνεπώς, οι σκούρες περιοχές αποτελούν μη διαβρωμένες περιοχές εντός της διαβρωμένης επιφάνειας ή περιοχές στις οποίες η επιμετάλλωση καδμίου άντεξε το διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε διακύμανση στο πάχος της επιμετάλλωσης.

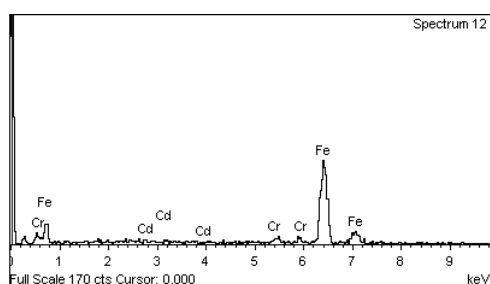
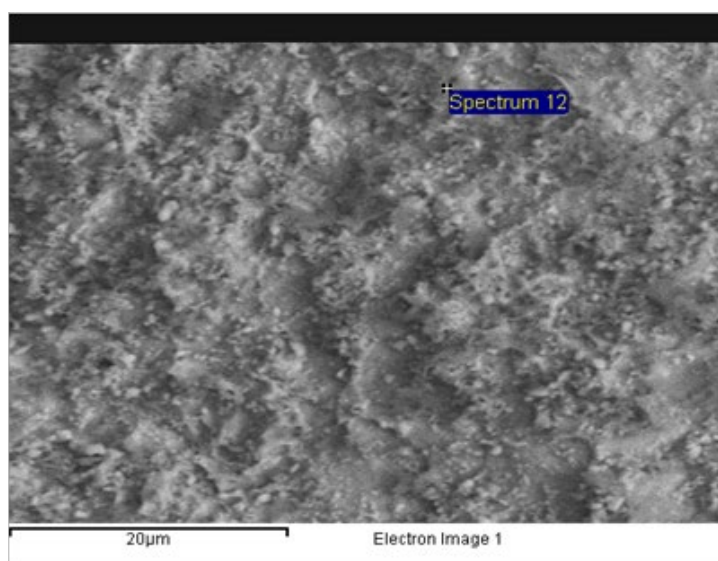
Επόμενο στάδιο είναι ο έλεγχος σε μεγαλύτερη μεγέθυνση της διαβρωμένης επιφάνειας. Η εικόνα που λαμβάνεται από το SEM είναι η εξής:



Εικόνα 47:Μικρογραφία top view από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου Cd σε συνθήκες διάβρωσης με pH=4

Η διαφορά μεταξύ διαβρωμένης και μη διαβρωμένης επιφάνειας είναι εμφανής. Αρχικά, οι λευκοί κρύσταλλοι που υπήρχαν στην μη διαβρωμένη επιφάνεια δεν εμφανίζονται, υποδεικνύοντας ότι στο συγκεκριμένο σημείο υπάρχει αποχρωμίωση της επιφάνειας. Δηλαδή, τα χρωμικά ιόντα οξειδώθηκαν πλήρως και πιθανώς παρατηρείται λύση του προστατευτικού στρώματος των οξειδίων. Στην συνέχεια, οι φουσκάλες που

παρατηρήθηκαν προηγουμένως φαίνονται σε μεγαλύτερο μέγεθος, ενδεικτικά σηματοδοτείται μια από αυτές στην εικόνα 47. Οι φουσκάλες πιθανώς αποτελούνται από υδρογόνο, το οποίο απελευθερώνεται κατά την διαδικασία οξείδωσης είτε των χρωμικών ιόντων είτε των ιόντων καδμίου. Ένα μειονέκτημα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έγκειται στην αδυναμία ανίχνευσης του υδρογόνου εντός σημείων μετρήσεων. Επόμενο βήμα αποτελεί η χημική ανάλυση μέσω του SEM, της απεικονιζόμενης επιφάνειας.



Element	Weight%	Atomic%
Cr	3.47	3.75
Fe	94.7	95.33
Cd	1.83	0.92

Εικόνα 48: Μικρογραφία από Μικροσκόπιο Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) της σηματοδοτούμενης περιοχής εντός της μικρογραφίας

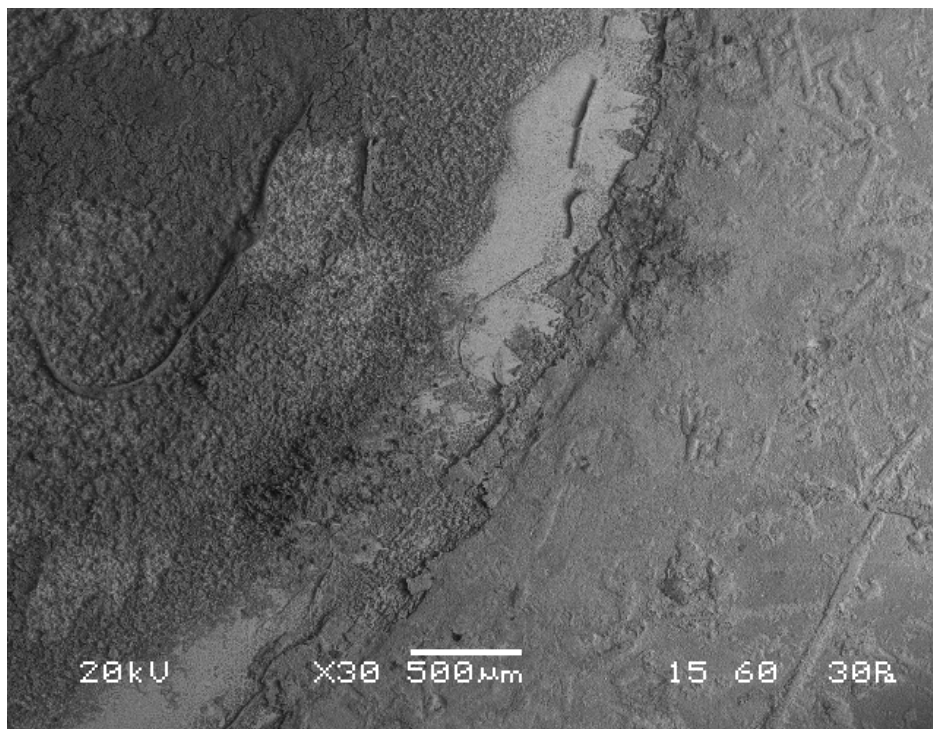
Τα δεδομένα της εικόνας 48 αποδίδουν μια εικόνα στην οποία τα φαινόμενα διάβρωσης είναι λιγότερο έντονα συγκρινόμενα με άλλες περιοχές. Το πιο σημαντικό δεδομένο που επιβεβαιώνει την παραπάνω παρατήρηση έγκειται στην απουσία ιόντων χλωρίου και

οξυγόνου. Επιπλέον, μέσω της μεθόδου XRD που λαμβάνονται μέσω της εικόνας 34, ένα ασφαλές συμπέρασμα για τον περιεχόμενο σίδηρο είναι ότι ανήκει στο υπόστρωμα του χάλυβα AISI 4130. Ένα μεγάλο μειονέκτημα της μεθόδου SEM έγκειται στο γεγονός ότι οι χημικές αναλύσεις που διεξάγονται είναι σημειακές, Συνεπώς, το γεγονός ότι δεν εντοπίζονται προϊόντα διάβρωσης δεν συνεπάγεται την ανυπαρξία προϊόντων διάβρωσης.

Με βάση τις μικρογραφίες που λήφθηκαν μέσω του SEM, ο χαρακτηρισμός των διαβρωμένων επιφανειών δεν είναι ολοκληρωμένος, διότι στις περιοχές μέτρησης δεν βρέθηκαν προϊόντα διάβρωσης. Παρά την έλλειψη αυτών των προϊόντων, παρατηρείται κατανάλωση της επικάλυψης καδμίου, ούσα θυσιαζόμενη άνοδος, η μέθοδος XRD δίνει πιο εύστοχα αποτελέσματα ως προς τις περιεχόμενες χημικές ενώσεις. Συνεπώς, ο προσδιορισμός φαινομένων διάβρωσης θα διεξαχθεί με βάση τις υπόλοιπες δοκιμές διάβρωσης στα δοκίμια επικαδμίωσης.

#### **4.5.2. Εξέταση του δοκιμίου Zn-Ni σε όξινη συνθήκη διάβρωσης**

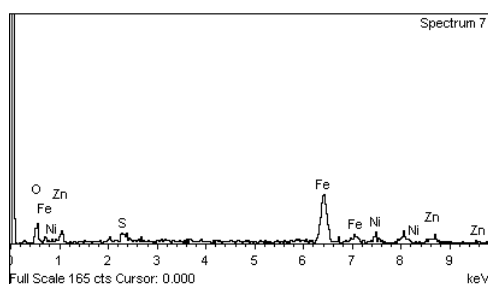
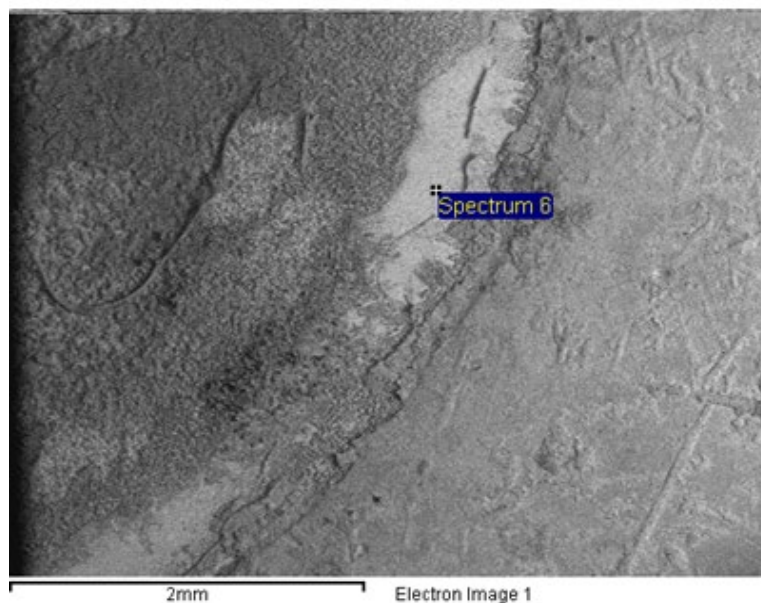
Τα δοκίμια της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου νικελίου συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο σε σύγκριση με τα δοκίμια της επικάλυψης Cd-C.C., όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 4.3.2. Στο παρόν κεφάλαιο θα διεξαχθεί σύγκριση μεταξύ της διαβρωμένης και μη διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου. Αρχικά, παρατίθεται μικρογραφία σε μικρή μεγέθυνση της επιφάνειας έτσι ώστε να γίνει μια αρχική εκτίμηση των φαινομένων της διάβρωσης.



Εικόνα 49: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του διαβρωμένου δοκιμίου κραματικής επικάλυψης Zn-Ni σε pH=4

Όπως φαίνεται και από την εικόνα 49, και στην περίπτωση της κραματικής επικάλυψης παρατηρείται διάρρηξη της επικάλυψης. Επιπλέον, παρατηρείται και αποκόλληση αυτής, με μερικά σημεία να αφήνουν το υπόστρωμα πλήρως εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον, ενώ σε άλλα σημεία η επικάλυψη φαίνεται να προστατεύει το υπόστρωμα. Η διάβρωση φαίνεται να είναι εντονότερη στην κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου σε σύγκριση με την αντίστοιχη εικόνα που κατείχε το δοκίμιο επικαδμίσωσης σε ίδιες συνθήκες διάβρωσης. Επιπλέον, οι ρωγμές που παρατηρούνται εντός της επικάλυψης τόσο στο διαβρωμένο τμήμα της όσο και στο μη διαβρωμένο δυνητικά αποδίδονται στην περιεχόμενη φάση  $\gamma$  ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ) που αναγνωρίστηκε από την μέθοδο XRD και κατά την ανάλυση του κεφαλαίου 4.2. Στην συνέχεια, παρατίθεται επιπλέον μικρογραφίες και στοιχειακές αναλύσεις περιοχών της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου.

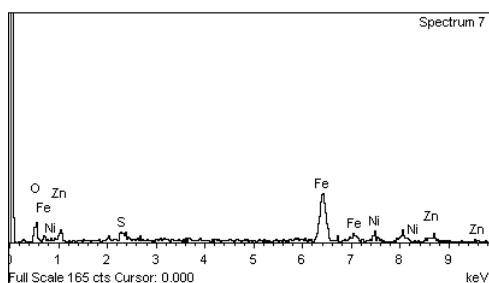
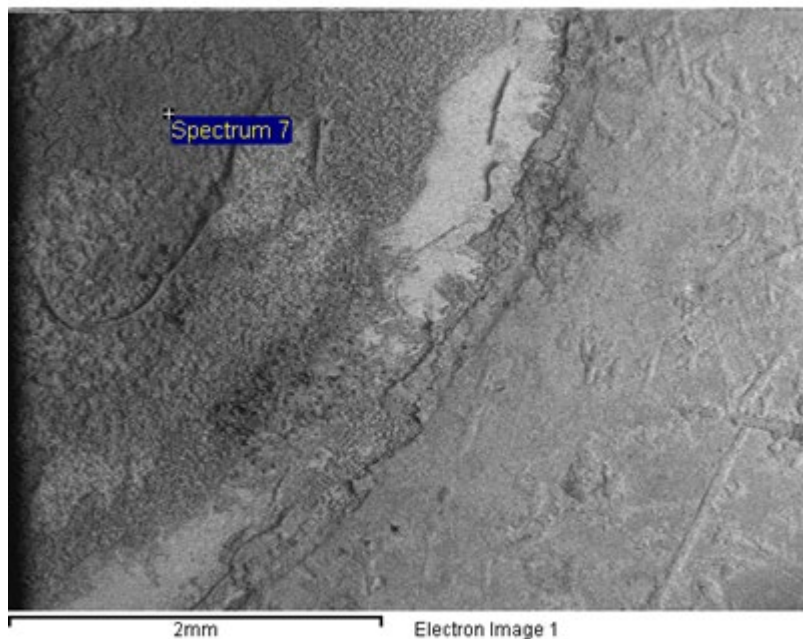
Η πρώτη περιοχή ενδιαφέροντος αποτελεί η πλήρως λευκή επιφάνεια, εντός της διαβρωμένης περιοχής. Σύμφωνα με την μέθοδο SEM, λαμβάνονται οι εξής πληροφορίες.



Element	Weight%	Atomic%
Fe	100	100

Εικόνα 50: Μικρογραφία της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) της λευκής επιφάνειας της εικόνας 49

Από τα δεδομένα που λαμβάνονται παρατηρείται ότι η λευκή περιοχή αποτελείται από 100% σίδηρο. Συνεπώς, καθώς υπάρχει απουσία οξυγόνου και χλωριδίων ένα ασφαλές συμπέρασμα αποτελεί ότι το υπόστρωμα δεν διαβρώθηκε ενώ ταυτόχρονα απουσιάζουν τα μέταλλα της κραματικής επικάλυψης. Στην συνέχεια, παρατίθεται μέτρηση που έγινε στην περιοχή κοντά στις ρωγμές που εικάζεται ότι η φάση γ των κραματικών επικαλύψεων εντοπίζεται ακόμα.

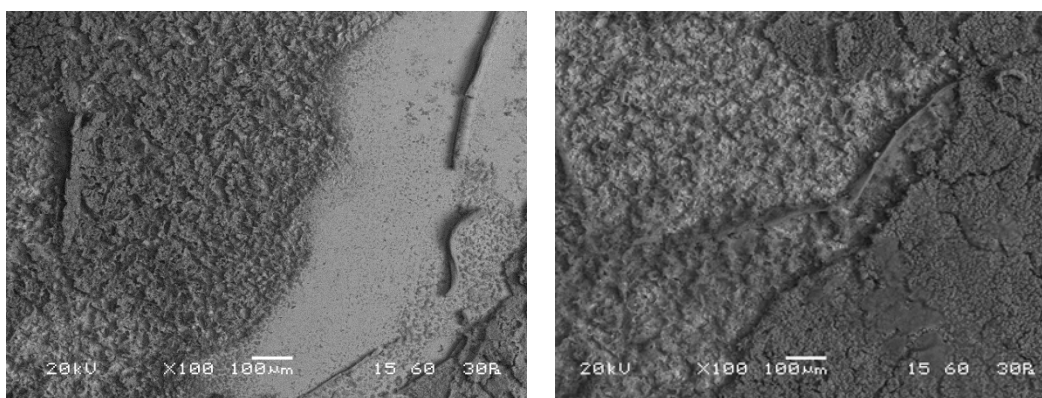


Element	Weight%	Atomic%
O	16.49	41.10
S	2.16	2.68
Fe	57.45	41.03
Ni	8.73	5.93
Zn	15.18	9.26

Εικόνα 51: Μικρογραφία της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) διαβρωμένου τμήματος

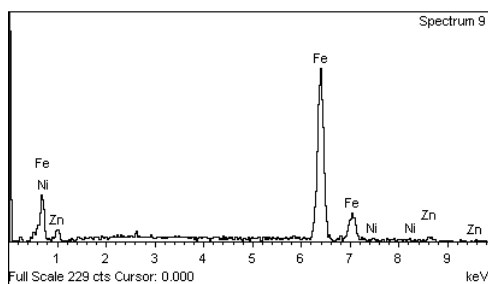
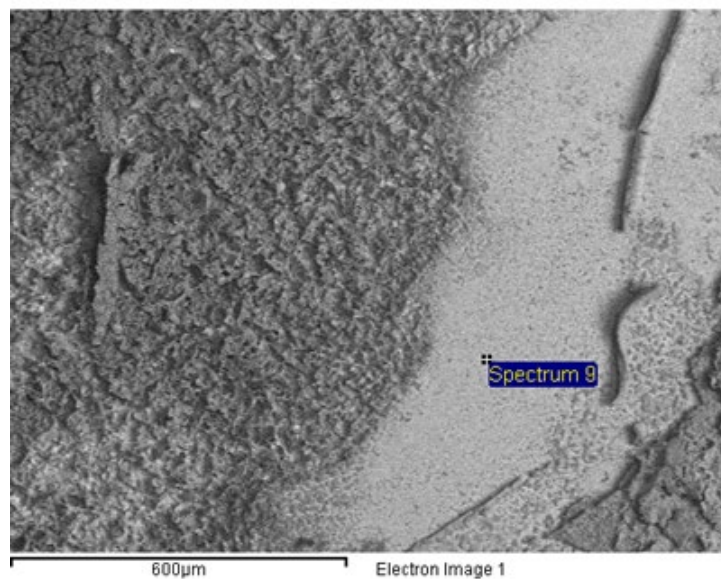
Ο προσδιορισμός των ενώσεων θα διεξαχθεί σε συνδυασμό με τα δεδομένα του διαγράμματος XRD, για το δοκίμιο διάβρωσης της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου σε όξινες συνθήκες. Το εντοπιζόμενο οξυγόνο μπορεί να αποδοθεί σε 2 χημικές ενώσεις, το ένυδρο υδροξείδιο του νικελίου  $[\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}]$  ή στον ακαγανίτη,

σύμφωνα με τα δεδομένα της εικόνας 51. Ωστόσο, δεδομένου ότι ο ακαγανίτης αποτελεί προϊόν διάβρωσης που οφείλεται στην προσβολή του χάλυβα από χλωριούχα διαβρωτικά περιβάλλοντα, και στην συγκεκριμένη θέση δεν εντοπίζεται χλώριο, πιθανώς το εντοπιζόμενο οξυγόνο αποδίδεται στο υδροξείδιο του νικελίου. Άλλη ένωση στην οποία θα μπορούσε να αποδοθεί θα ήταν ίσως το οξείδιο του ψευδαργύρου, το οποίο είναι αδιάλυτο στο νερό. Στο κεφάλαιο 4.3.3 αναλύθηκε ο μηχανισμός διάβρωσης των κραματικών επικαλύψεων, οπότε η κατακρήμνιση σχηματιζόμενων οξειδίων του ψευδαργύρου εντός των ρωγμών της φάσης γ των κραματικών επικαλύψεων ψευδαργύρου-νικελίου δεν μπορεί να αποκλειστεί. Στην συνέχεια, παρατίθεται εικόνες σε μεγαλύτερη μεγέθυνση για τον προσδιορισμό επιπλέον φαινομένων.



Εικόνα 52: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni με διαφορετικού τύπου διαβρωτικά φαινόμενα

Συγκρίνοντας τις μικρογραφίες της εικόνας 52, παρατηρούνται 2 πολύ διαφορετικές επιφάνειες τόσο στην μορφολογία τους, όσο και στα προϊόντα διάβρωσης. Κοινό χαρακτηριστικό των 2 μικρογραφιών αποτελούν οι ρωγμές που παρατηρούνται στην επικάλυψη, οι οποίες σηματοδοτούνται με βέλη. Αποκόλληση των ανώτερων διαβρωμένων αποθεμάτων παρατηρείται και στην κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου, με την ίδια αρχή που παρατηρείται αποκόλληση και στο δοκίμιο επικαδμίωσης. Τα διαβρωμένα αποθέματα σε αυτή τη μεγέθυνση φαίνονται να είναι πιο τραχιά σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μικρογραφίες του δοκιμίου επικαδμίωσης. Επόμενο βήμα αποτελεί η χημική ανάλυση των επιφανειών μέσω του EDS σε συνδυασμό με το διάγραμμα XRD, με σκοπό τον προσδιορισμό των φαινομένων διάβρωσης.



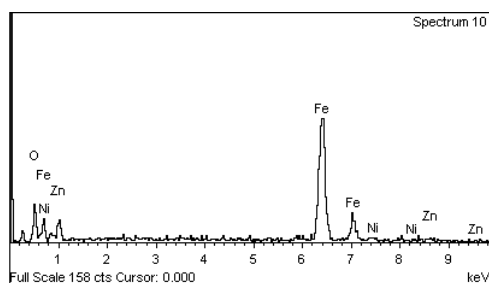
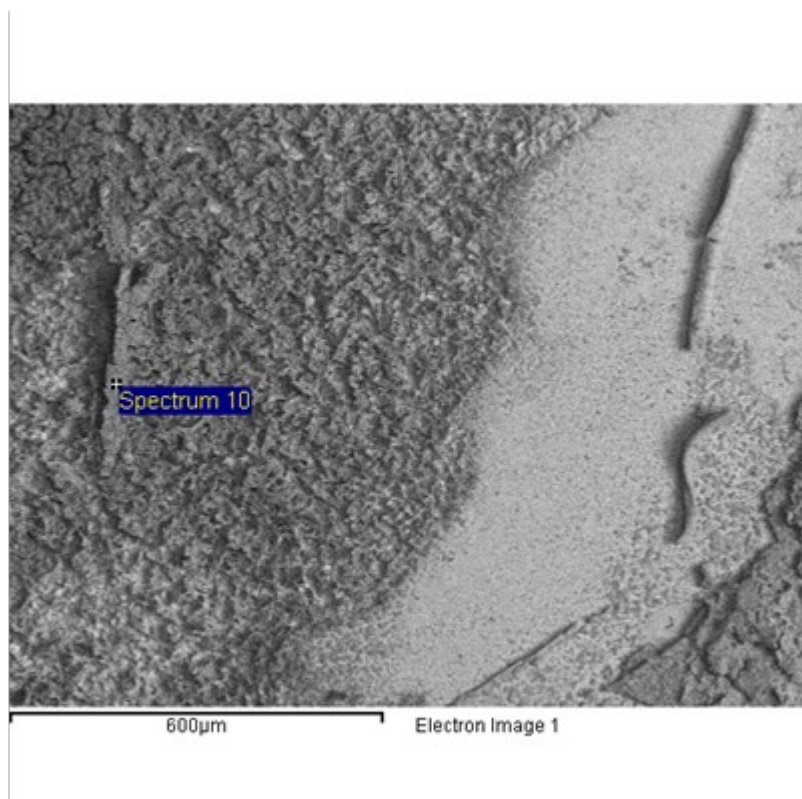
Element	Weight%	Atomic%
Fe	95.63	96.19
Ni	0.59	0.57
Zn	3.78	3.25

Εικόνα 53: Μικρογραφία της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) διαβρωμένου τμήματος της επικάλυψης

Στην λευκή περιοχή της εικόνας 53 τα αναγνωριζόμενα χημικά στοιχεία αποτελούν ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και ο σίδηρος. Χαρακτηριστική είναι η απουσία ιόντων χλωρίου και οξυγόνου, υποδεικνύοντας ότι η περιοχή αυτή προστατεύεται ακόμα από την κραματική επικάλυψη. Οι ποσότητες αυτών των ενώσεων είναι μειωμένες σε σύγκριση με την αρχική χημική σύσταση της κραματικής επικάλυψης, εξαιτίας της διεξαγόμενης διάβρωσης αυτής. Ο αναγνωριζόμενος σίδηρος σχετίζεται με την παρουσία φερρίτη στο υπόστρωμα του χάλυβα. Επιπλέον, με βάση το διάγραμμα XRD το νικέλιο και ο περιεχόμενος ψευδάργυρος μπορούν να αποτελούνται από την α φάση, δηλαδή το στερεό διάλυμα ψευδαργύρου-νικελίου.



Έπειτα παρατίθεται η στοιχειακή ανάλυση στην άλλη μικρογραφία της εικόνας 52.



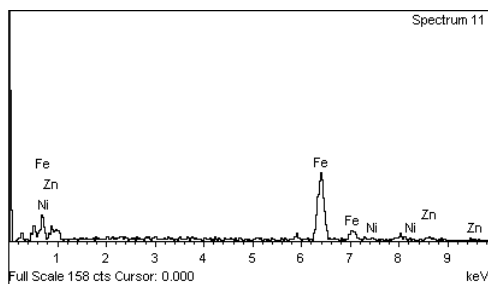
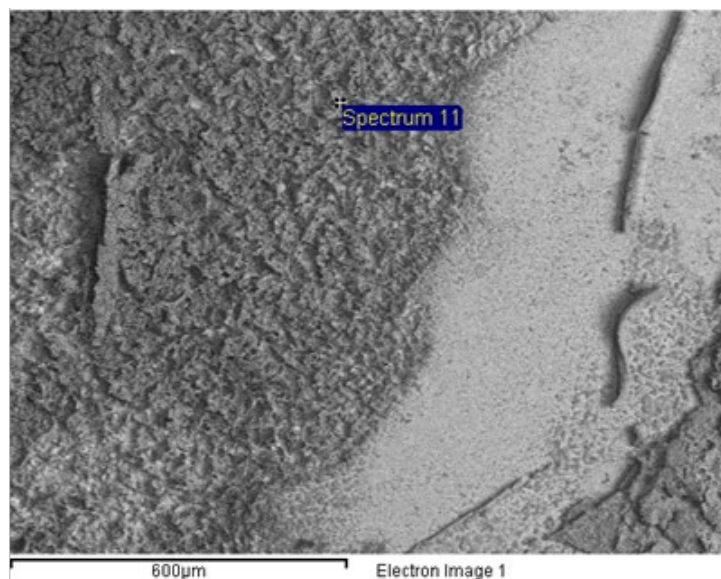
Element	Weight%	Atomic%
Fe	84.28	86.04
Ni	2.45	2.38
Zn	13.27	11.58

Εικόνα 54: Μικρογραφία Top View μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης σε όξινες συνθήκες της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni και ένδειξη του σημείου που διεξάγεται η στοιχειακή ανάλυση EDS

Η σκούρα περιοχή της εικόνας 54 είναι πλουσιότερη σε ψευδάργυρο και νικέλιο. Κοινό χαρακτηριστικό με την λευκή περιοχή είναι η απουσία χλωριδίων και οξυγόνου. Συνεπώς, και σε αυτή την περίπτωση το υπόστρωμα προστατεύεται από το στρώμα της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου νικελίου. Το νικέλιο ανιχνεύεται σε μεγαλύτερη ποσότητα, συμπέρασμα που μπορεί να υποδηλώνει μια περιοχή που εμπλουτίζεται σε αυτό, λόγω της

αποψευδαργύρωσης που διεξάγεται κατά την διάρκεια της διάβρωσης. Η αυξημένη περιεκτικότητα σε νικέλιο και ψευδάργυρο καθιστά δυνητικά την σκούρα περιοχή πιο τραχιά σε σύγκριση με την λευκή περιοχή.

Επόμενη περιοχή ενδιαφέροντος αποτελεί η αριστερή μεριά που παρατηρείται στις 2 προηγούμενες μικρογραφίες.



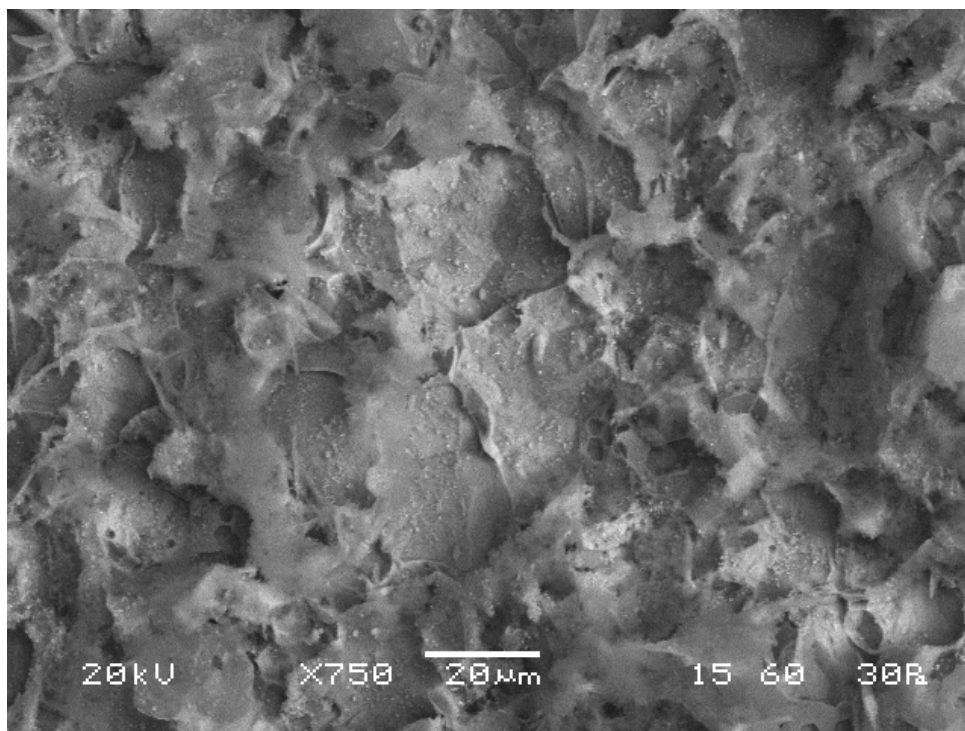
Element	Weight%	Atomic%
O	12.06	32.56
Fe	81.10	62.72
Ni	2.74	2.01
Zn	4.10	2.71

Εικόνα 55: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης κραματικής επιφάνειας Zn-Ni και ένδειξη του σημείου μέτρησης της στοιχειακής ανάλυσης EDS

Η ύπαρξη οξυγόνου υποδηλώνει την ύπαρξη προϊόντος διάβρωσης. Δεδομένου ότι εντοπίζεται και νικέλιο και ψευδάργυρος, το περιεχόμενο οξυγόνο αποδίδεται πιθανώς σε

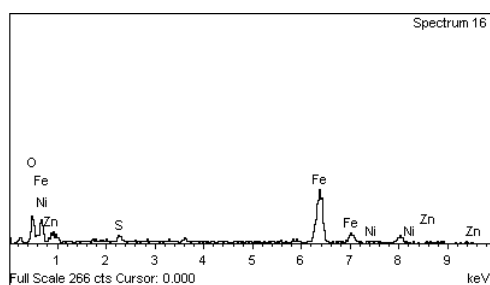
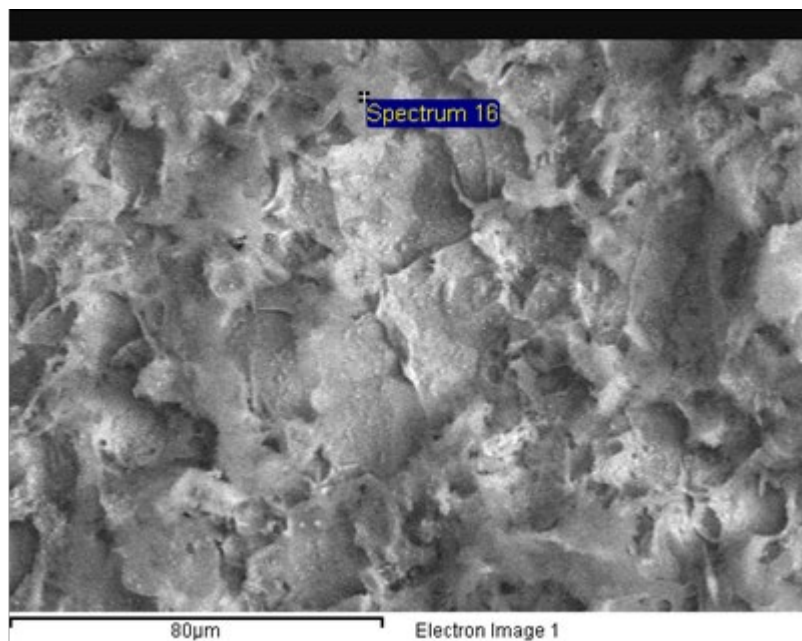
κάποιο προϊόν διάβρωσης αυτών των 2 μετάλλων. Ο αναγνωριζόμενος σίδηρος δεν αποκλείεται να έχει οξειδωθεί και να είναι με την μορφή του ακαγανίτη.

Τέλος, παρατίθενται μικρογραφίες σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, με σκοπό τον προσδιορισμό της διάβρωσης σε επίπεδο κρυστάλλων.



Εικόνα 56: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni μετά από όξινη συνθήκη διάβρωσης

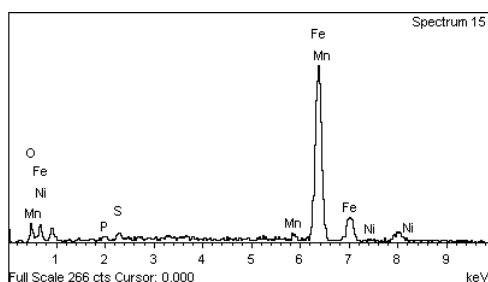
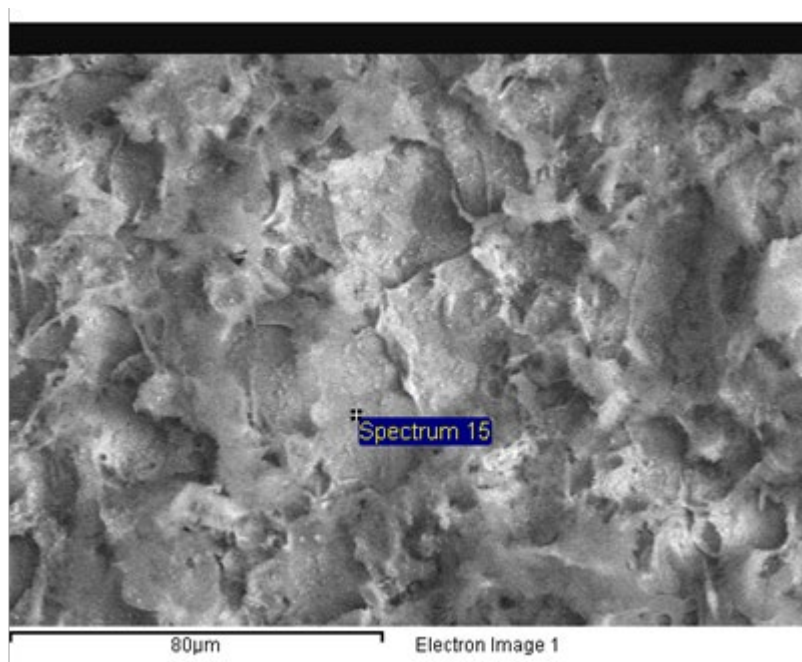
Στην εικόνα 56 καθίσταται εφικτός ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων των φαινομένων διάβρωσης σε επίπεδο κρυστάλλων. Αρχικά, παρατηρούνται διάφορες μορφολογίες τύπου Cauliflower με πιο λευκή απόχρωση, ενώ με πιο γκρίζα απόχρωση αποτελούνται από μεγάλους συμπαγείς κρυστάλλους. Μέσω των χημικών αναλύσεων που διεξάγονται μέσω του SEM προκύπτουν οι εξής πληροφορίες:



Element	Weight%	Atomic%
O	20.58	47.15
Si	2.15	2.46
Fe	72.47	47.56
Ni	2.25	1.40
Zn	2.55	1.43

Εικόνα 57: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni και στοιχειακή ανάλυση δομής τύπου Cauliflower εντός αυτής

Οι κρύσταλλοι με την δομή τύπου Cauliflower έχουν χημική σύσταση που αποτελείται κυρίως από σίδηρο και οξυγόνο, με επιπλέον στοιχεία το νικέλιο και τον ψευδάργυρο. Οι χαμηλές ποσότητες των τελευταίων δύο στοιχείων υποδεικνύουν ότι έχουν διαβρωθεί πλήρως, ενώ πιθανώς και το υπόστρωμα του χάλυβα να έχει διαβρωθεί. Δηλαδή οι περιεχόμενες χημικές ενώσεις πιθανώς είναι το ZnO, Ni(OH)<sub>2</sub> και ο ακαγανίτης. Έπειτα, παρατίθεται η χημική ανάλυση των συμπαγών κρυστάλλων.



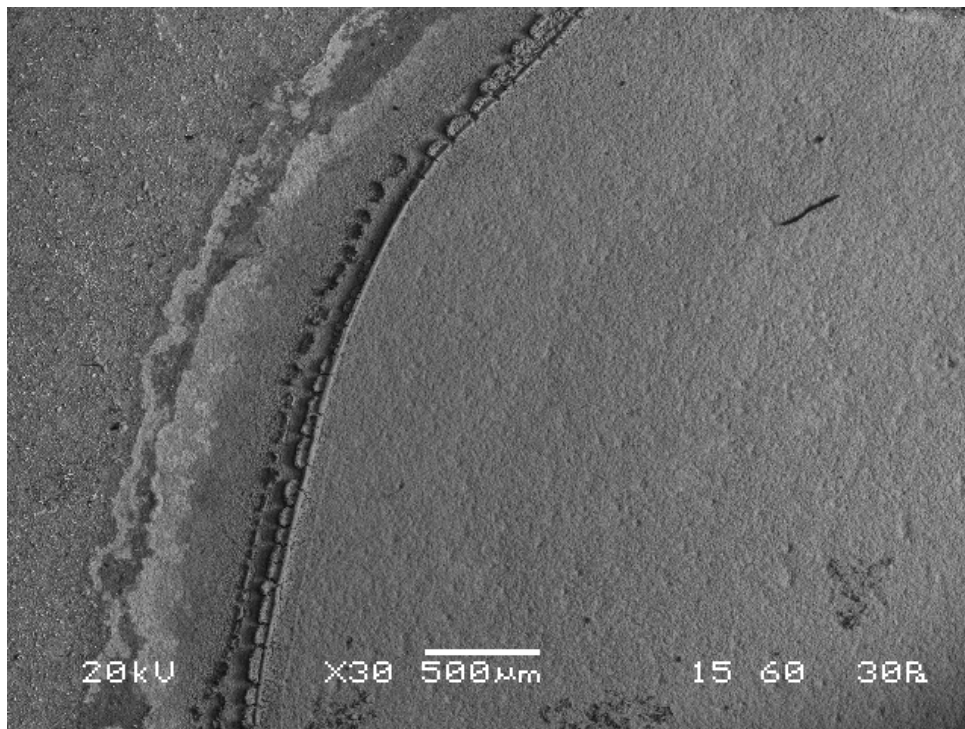
Element	Weight%	Atomic%
O	5.06	15.49
P	0.64	1.01
S	1.30	1.99
Mn	2.12	1.89
Fe	90.34	79.18
Ni	0.53	0.44

Εικόνα 58: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) συμπαγούς κρυσταλλικής δομής που παρατηρήθηκε σε μικρογραφία top view μέσω SEM εντός της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni

Με βάση τα στοιχεία της εικόνας 58 και την χημική σύσταση του χάλυβα AISI 1010 από τον πίνακα 23 ένα ασφαλές συμπέρασμα καθίσταται ότι διεξάγεται μια μέτρηση πάνω σε ένα μη διαβρωμένο τμήμα του υποστρώματος του χάλυβα. Ο χάλυβας AISI 1010 κατέχει φερριτική δομή, οπότε εικάζεται ότι η μέτρηση διεξήχθη σε έναν κόκκο αυτού. Το περιεχόμενο νικέλιο βρίσκεται στην μορφή του υδροξειδίου του παρέχοντας καθοδική προστασία.

#### 4.5.3. Εξέταση του δοκιμίου Cd σε ουδέτερες συνθήκες διάβρωσης

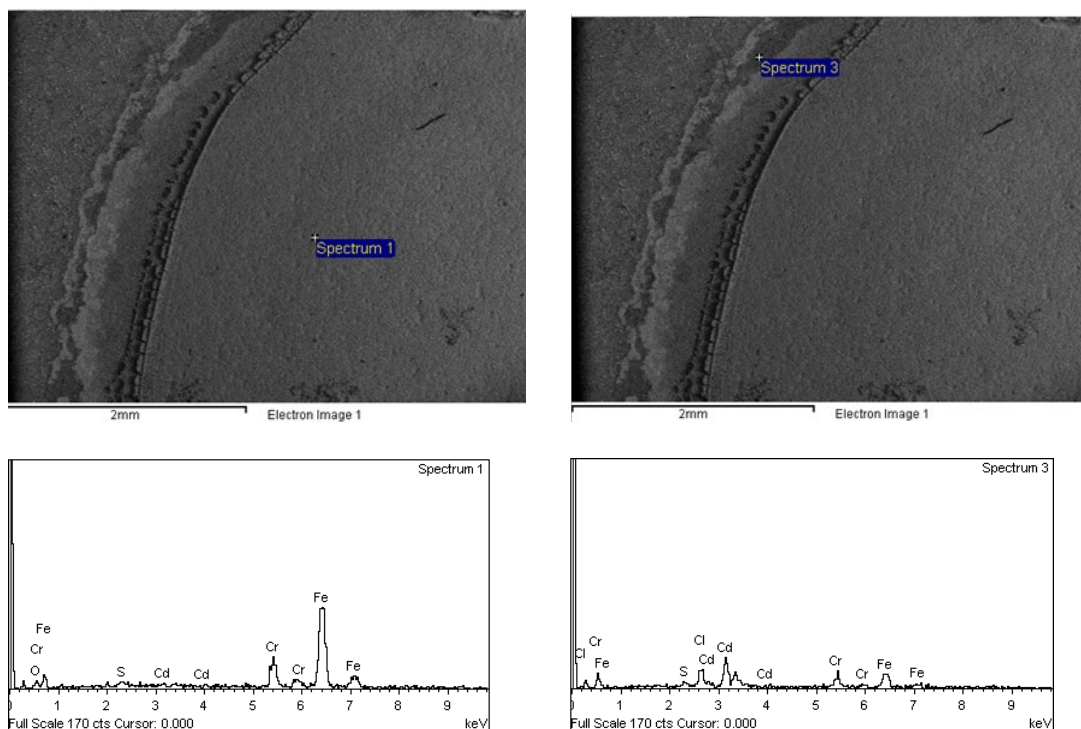
Στο παρόν κεφάλαιο θα διεξαχθεί η ανάλυση των φαινομένων διάβρωσης σε ουδέτερες συνθήκες του δοκιμίου επικαδμίωσης. Ακολουθώντας αντίστοιχη δομή με τα προηγούμενα κεφάλαια έπονται μικρογραφίες της διαβρωμένης επιφάνειας:



Εικόνα 59: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του δοκιμίου Cd σε ουδέτερες συνθήκες διάβρωσης

Από την μικρογραφία της εικόνας 59 η διάβρωση φαίνεται να είναι ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια. Επιπλέον παρατηρούνται κάποιες φυσαλίδες εντός της διαβρωμένης περιοχής.

Στην συνέχεια παρατίθενται αναλύσεις που διεξάγονται σε διάφορα σημεία της συγκεκριμένης μικρογραφίας:



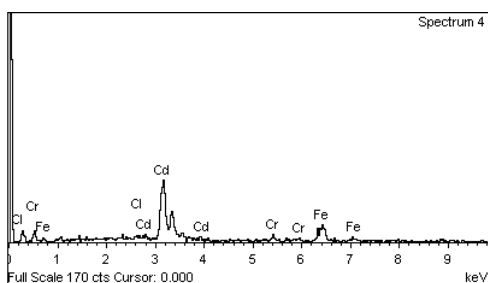
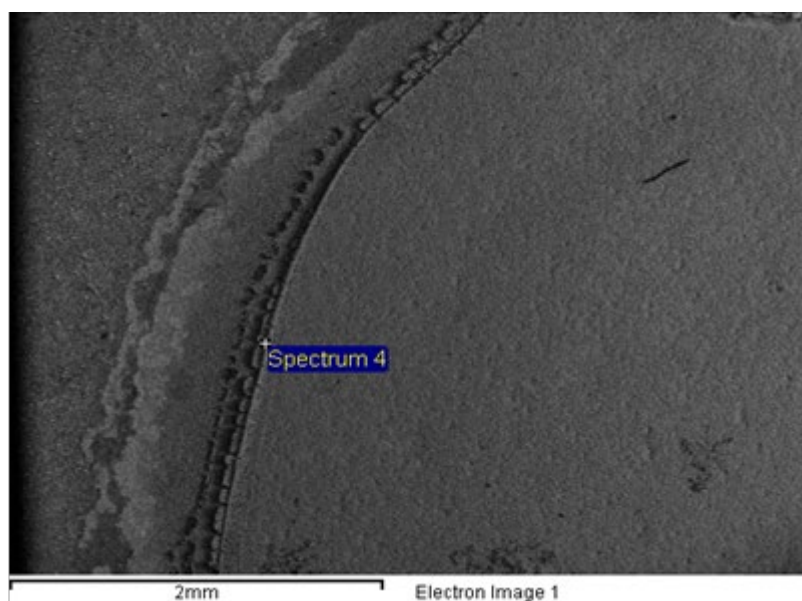
Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
O	2.87	9.35	O	36.95	75.81
S	0.07	0.11	S	1.24	1.27
Cr	14.21	14.23	Cr	12.65	7.99
Fe	80.85	75.39	Fe	1.93	1.13
Cd	2.00	0.93	Cd	47.24	13.80

Εικόνα 60: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) δύο διαφορετικών περιοχών της μικρογραφίας της

Από τις παραπάνω αναλύσεις αντλείται το συμπέρασμα ότι όσο πιο κάτω από την ζώνη διάβρωσης διεξάγεται η μέτρηση, η ποσότητα του καδμίου μειώνεται και αντίστοιχα προάγονται τα φαινόμενα διάβρωσης. Οι υψηλές περιεκτικότητες σε οξυγόνο στην δεξιά περιοχή ανάλυσης αποδίδονται στα προστατευτικά οξειδία του καδμίου και του χρωμίου. Η κατανάλωση και διάλυση αυτών των οξειδίων είναι εμφανής, οφειλόμενη στις μειωμένες τιμές περιεκτικότητας, με εξαίρεση του χρωμίου. Η παράδοξη αυτή συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται στον τρόπο διεξαγωγής της χρωμικής μετατροπής, η οποία έγινε με χειροκίνητη

εμβάπτιση των δοκιμίων, με αποτέλεσμα αυτή η περιοχή να βρίσκεται για περισσότερο χρόνο εντός του διαλύματος και να προσβληθεί σε μεγαλύτερο βαθμό από το διάλυμα.

Στην συνέχεια παρατίθεται η στοιχειακή ανάλυση του διαρρηγμένου τμήματος της επικάλυψης.



Element	Weight%	Atomic%
Cl	1.43	3.60
Cr	5.93	10.19
Fe	15.56	24.90
Cd	77.09	61.31

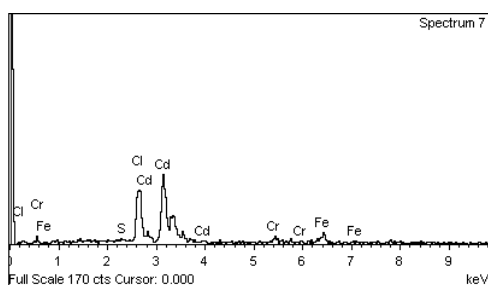
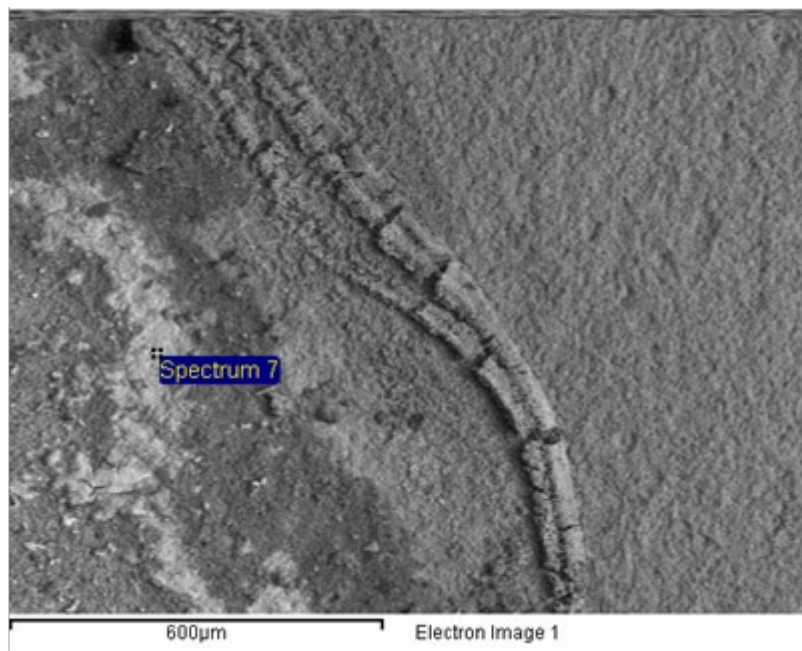
Εικόνα 61: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του διαβρωμένου σε ουδέτερες συνθήκες δοκίμιο της επικάλυψης Cd και στοιχειακή ανάλυση της σηματοδοτούμενης επιφάνειας με την μέθοδο EDS

Από τα δεδομένα της εικόνας 61 τα αναγνωριζόμενα ιόντα χλωρίου υποδηλώνουν την διεξαγωγή διαβρωτικών φαινομένων σε αυτή την περιοχή. Ωστόσο η συγκέντρωσή τους



είναι σε μικρό βαθμό, ενώ το περιεχόμενο κάδμιο είναι σε πολύ υψηλά ποσοστά. Συνεπώς, το υπόστρωμα του χάλυβα είναι πλήρως προστατευμένο τοπικά.

Η επόμενη μικρογραφία λαμβάνει μετρήσεις δίπλα σε μια περιοχή που παρατηρείται μια μορφολογία στην επικάλυψη, με υψηλή λευκή απόχρωση, η οποία πιθανώς συνιστά είτε προϊόν διάβρωσης ή απόθεση αλίτη.

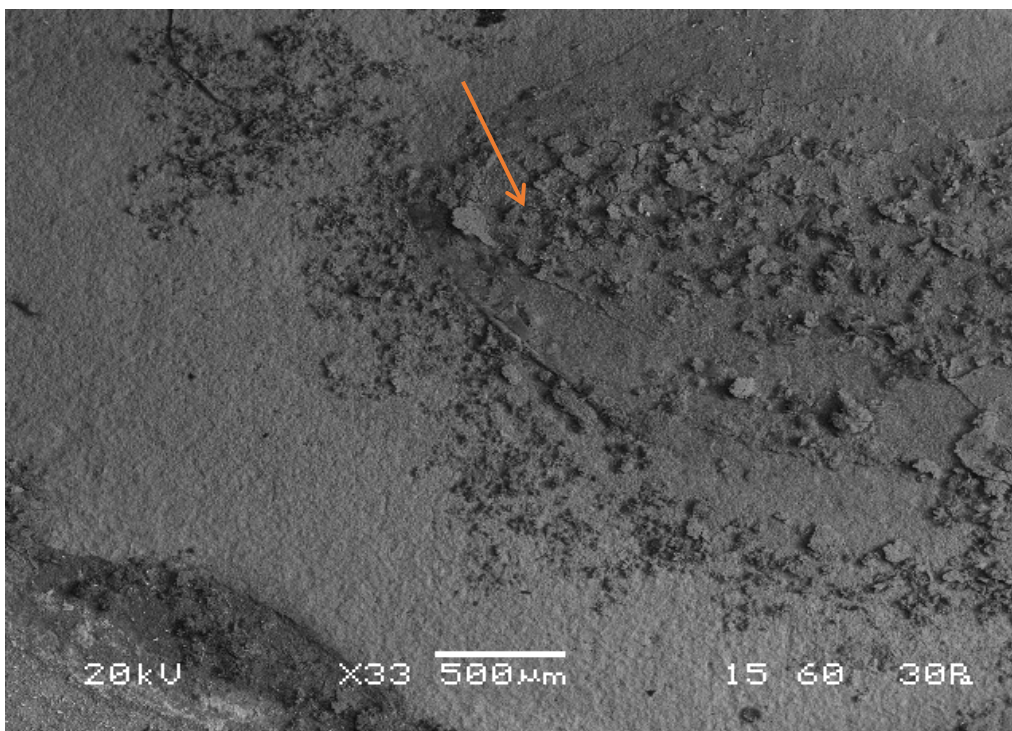


Element	Weight%	Atomic%
S	0.63	1.38
Cl	20.72	41.23
Cr	3.85	5.22
Fe	8.23	10.40
Cd	66.57	41.77

Εικόνα 62: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης Cd και στοιχειακή ανάλυση (EDS) της σηματοδοτούμενης περιοχής εντός αυτής μέσω EDS

Το υψηλό ποσοστό χλωριούχων ιόντων αποτελεί σημαντικό παράγοντα ότι τα φαινόμενα διάβρωσης ήταν πολύ εντονότερα στην περιοχή μέτρησης. Άλλη ερμηνεία για το υψηλό ποσοστό θα μπορούσε να είναι και απόθεση από το διάλυμα διάβρωσης κρυστάλλων αλίτη στην επιφάνεια επικαθμίσωσης. Αυτή η διαπίστωση επιβεβαιώνεται μέσω και του σχετικού διαγράμματος XRD (Εικόνα 37) , όπου ανιχνεύεται αλίτης σε αρκετά σημεία με μεγάλες τιμές έντασης. Επιπλέον, ο σίδηρος ανιχνεύεται σε μικρές ποσότητες στην συγκεκριμένη περιοχή, αποτελώντας επιπλέον διαπίστωση για την απόθεση αλίτη στην επιφάνεια. Δηλαδή, ο σίδηρος δεν βρίσκεται με την μορφή κάποιου οξειδίου (βουσίτη), αλλά με την φάση του φερρίτη.

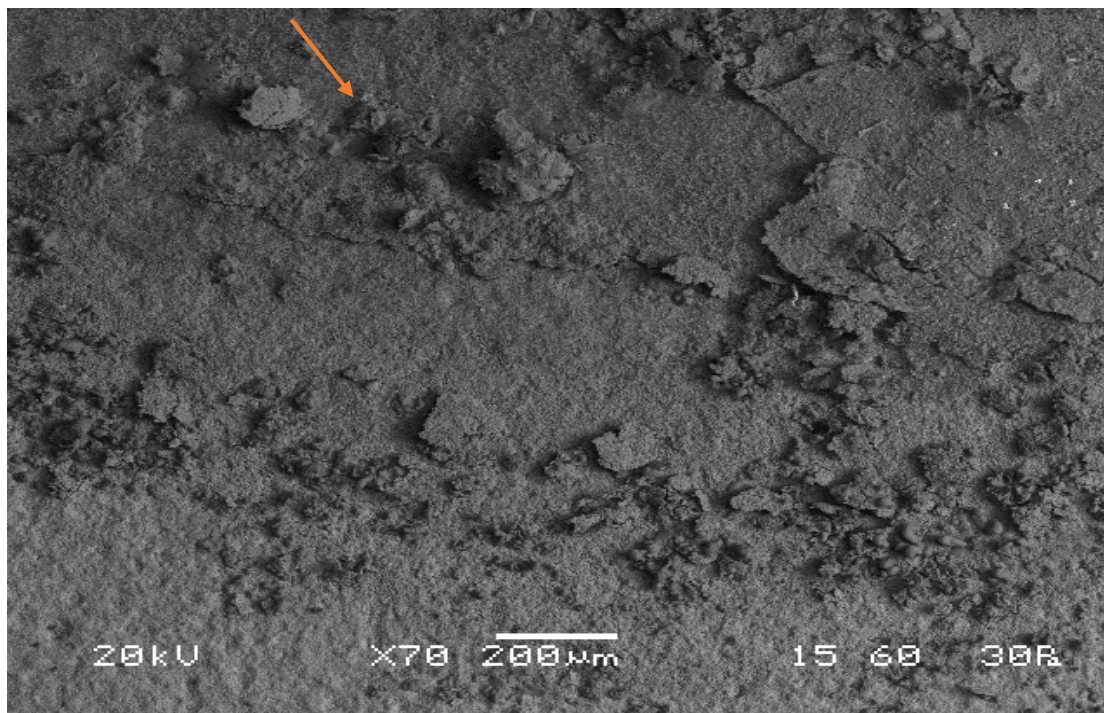
Μια επιπλέον μικρογραφία σε χαμηλή μεγέθυνση παρατίθεται διότι προσδίδει μια πολύ διαφορετική εικόνα για τα φαινόμενα διάβρωσης.



Εικόνα 63: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του δοκιμίου διάβρωσης σε ουδέτερες συνθήκες του δοκιμίου Cd

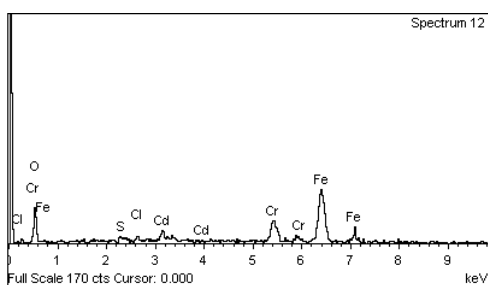
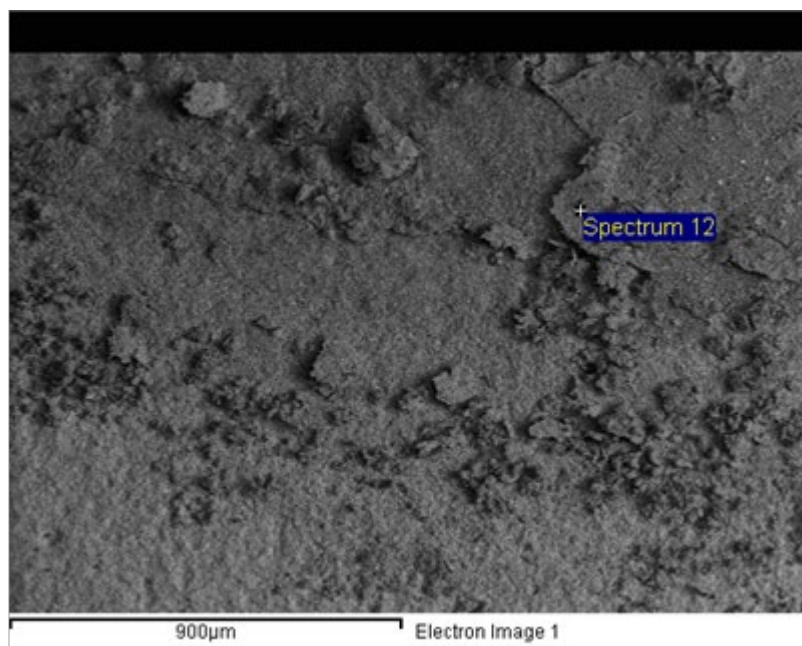
Η επικάλυψη που απεικονίζεται στην εικόνα 63 δείχνει μια επικάλυψη με περιοχές που παρατηρείται υποβάθμιση των επιφανειακών ιδιοτήτων της επικάλυψης σε σύγκριση με την διαβρωμένη επιφάνεια της εικόνας 63. Αυτό οφείλεται στην πιο τραχιά, όπως απεικονίζεται λόγω των παραγόμενων κρυστάλλων, κατώτερη επίστρωση της επιφάνειας. Οι κρύσταλλοι

αυτοί ερευνώνται περαιτέρω στην συνέχεια. Επιπλέον στην δεξιά μεριά της εικόνας 63, παρατηρείται και αποκόλληση τμήματος της επικάλυψης σε σχέση με το κατώτερο στρώμα. Αντίστοιχοι κρύσταλλοι παρατηρούνται και στην επόμενη μικρογραφία.



Εικόνα 64: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας του δοκιμίου Cd σε ουδέτερες συνθήκες διάβρωσης

Στην μικρογραφία της εικόνας 64 η προαναφερόμενη αποκόλληση παρατηρείται πιο έντονα ειδικά στην δεξιά μεριά αυτής. Συνεπώς, δεδομένου ότι το δεξί τμήμα της επικάλυψης διατηρεί καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα, το πιο ορθό συμπέρασμα είναι ότι η επιφάνεια αποκολλήθηκε εν μέρει από το υπόστρωμα, υποδεικνύοντας ότι τα φαινόμενα διάβρωσης τοπικά ήταν πιο ισχυρά, ενώ το δεξί τμήμα διατηρεί ακόμα τις μηχανικές του ιδιότητες, κατέχοντας καλή πρόσφυση με αυτό. Λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου σημείου διάβρωσης, αποτελεί ορθή παρατήρηση ότι η διάβρωση οφείλεται σε γαλβανικές συνθήκες, δηλαδή της δημιουργίας γαλβανικού κελιού με άνοδο την προστατευτική επικάλυψη και το υπόστρωμα να δρα ως την κάθοδο. Η επόμενη αναλύσιμη επιφάνεια βρίσκεται στο δεξί τμήμα της μικρογραφίας της εικόνας 64.

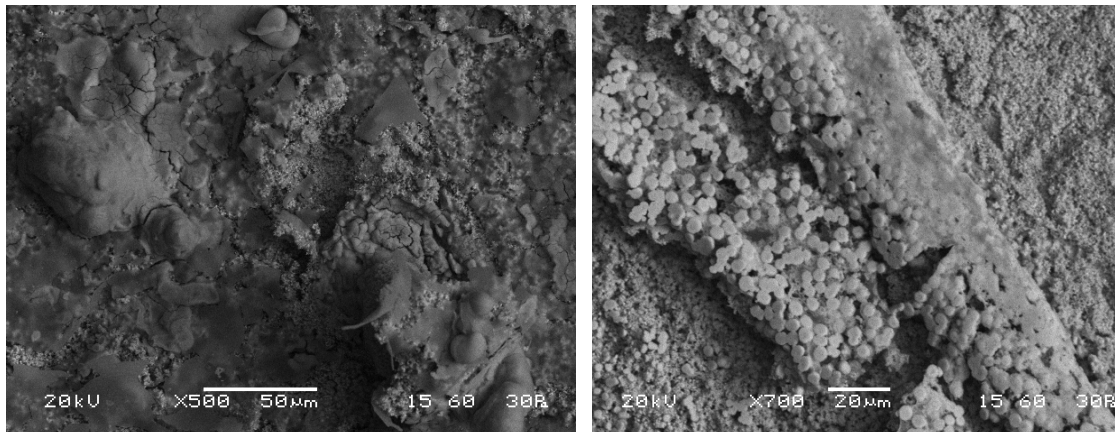


Element	Weight%	Atomic%
O	19.52	46.42
S	0.88	1.04
Cl	1.99	2.14
Cr	13.60	9.95
Fe	54.75	37.31
Cd	9.26	3.13

Εικόνα 65: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS στο σηματοδοτούμενο σημείο της μικρογραφίας της εικόνας 64

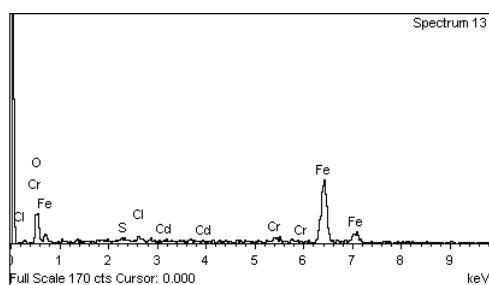
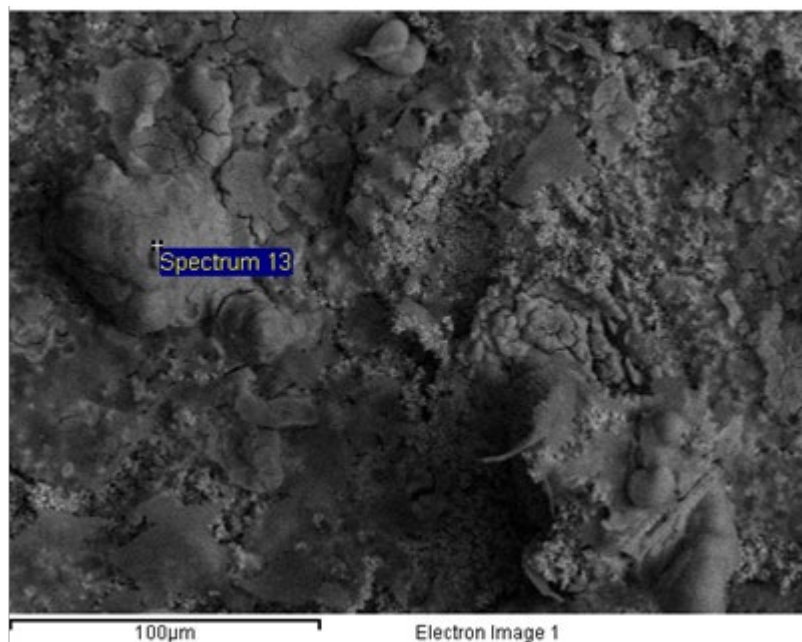
Η στοιχειακή ανάλυση στο υποδεικνυόμενο σημείο επιβεβαιώνει την διάβρωση της επικάλυψης, τόσο μέσω της ύπαρξης ιόντων χλωρίου αλλά και οξυγόνου. Το περιεχόμενο κάδμιο και χρώμιο προστατεύουν το εκτεθειμένο υπόστρωμα, διότι ο σίδηρος αποτελεί το μεγαλύτερο σε μάζα αναγνωριζόμενο χημικό στοιχείο. Το πρόβλημα είναι ότι δεν μπορεί να διευκρινιστεί αν ο σίδηρος εντοπίζεται με την μορφή του βουσίτη ή του φερρίτη. Η πιο ορθή υπόθεση είναι ότι ο σίδηρος εντοπίζεται με την φάση του φερρίτη, οφειλόμενη στις ποσότητες καδμίου και χρωμίου που αναγνωρίζονται. Τα οξείδια του καδμίου και χρωμίου παρέχουν καθοδική προστασία στο υπόστρωμα.

Στην συνέχεια, θα αναλυθεί η διεξαγόμενη διάβρωση σε μεγαλύτερες συνθήκες μεγέθυνσης. Η ανάλυση αυτή αποσκοπεί στον προσδιορισμό του είδους της διάβρωσης.



Εικόνα 66: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της επιφάνειας διάβρωσης του δοκιμίου Cd σε ουδέτερες συνθήκες διάβρωσης

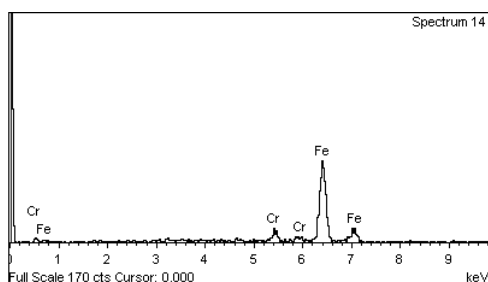
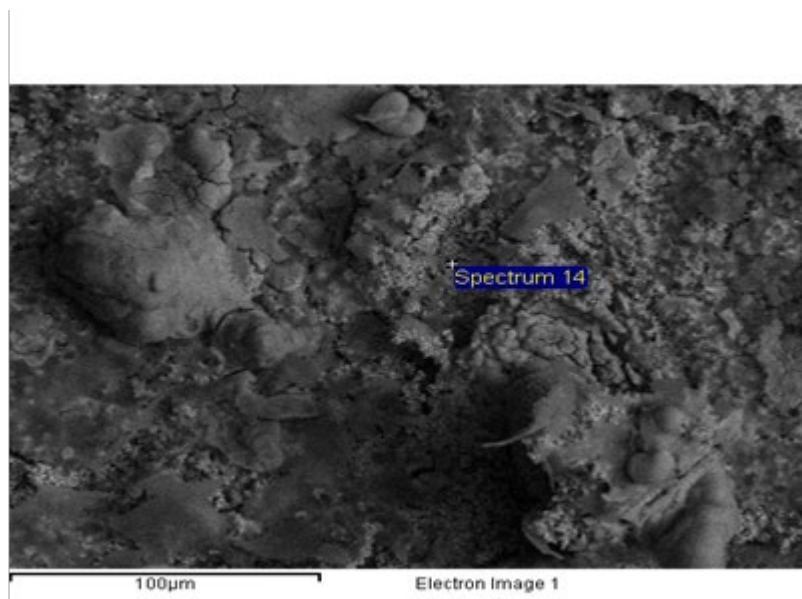
Η διεξαγόμενη διάβρωση φαίνεται να είναι περικρυσταλλική που χαρακτηρίζεται μέσω της δημιουργίας ρωγμών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στην μικρογραφία x500 φαίνονται τέτοιες περιοχές. Στην δεξιά μικρογραφία οι κρύσταλλοι έχουν εντελώς διαφορετική μορφολογία και κατέχουν πιο λευκή απόχρωση σε σύγκριση με τα προϊόντα διάβρωσης της μικρογραφίας x500, υποδεικνύοντας την κατοχή διαφορετικής χημικής σύστασης. Στην συνέχεια, παρατίθενται οι χημικές αναλύσεις αυτών των μικρογραφιών.



Element	Weight%	Atomic%
O	22.41	49.80
S	0.56	0.62
Cl	2.00	2.00
Cr	2.46	1.68
Fe	71.67	45.61
Cd	0.90	0.28

Εικόνα 67: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS της αριστερής μικρογραφίας της εικόνας 66

Το συμπέρασμα που προκύπτει από τα δεδομένα της εικόνας 67 είναι ότι ο κρύσταλλος πιθανώς αποτελείται από βουσίτη κυρίως. Αυτό εξηγείται μέσω της χαμηλής συγκέντρωσης και του καδμίου και του χρωμίου, τα οποία βρίσκονται κυρίως στις οξειδωμένες τους μορφές. Η προσβολή της επιφάνειας από χλώριο επιβεβαιώνει επίσης την ύπαρξη βουσίτη. Το αναγνωριζόμενο θείο αποδίδεται στο υπόστρωμα του χάλυβα AISI 4130. Για την επιβεβαίωση της γαλβανικής διάβρωσης διεξήχθη μια επιπλέον μέτρηση σε περιοχή κοντά στην εικόνα 67.

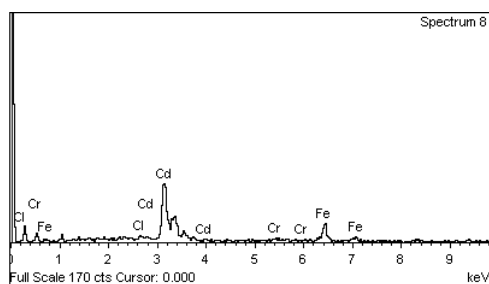
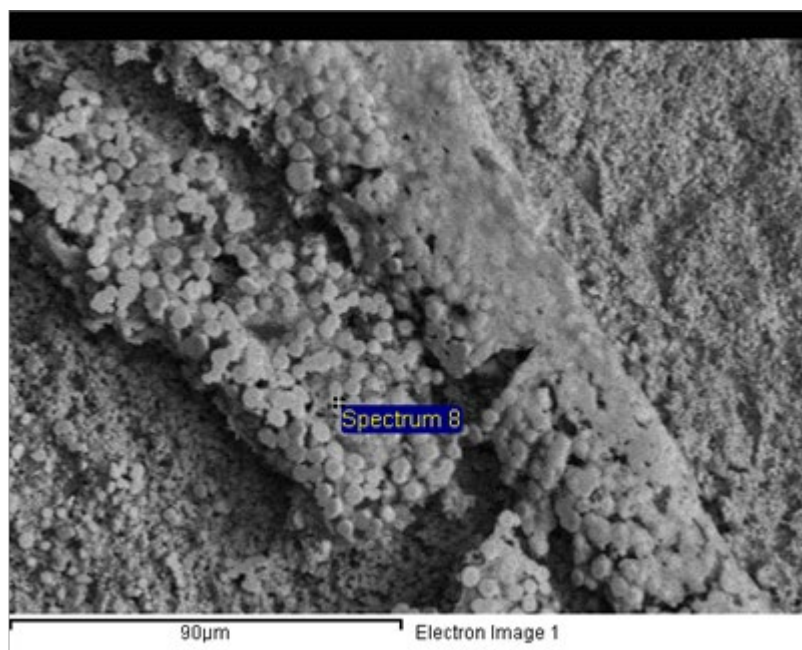


Element	Weight%	Atomic%
Cr	5.59	5.98
Fe	94.41	94.02

Εικόνα 68: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας Cd και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της μικρογραφίας της εικόνας 67

Από την σύγκριση των δεδομένων των εικόνων 67 και 68, η ύπαρξη γαλβανικής διάβρωσης επιβεβαιώνεται. Στην περιοχή της εικόνας 68, ανιχνεύεται χρώμιο απουσία και χλωριούχων ιόντων και απουσία οξυγόνου. Η απουσία χημικών στοιχείων που σχετίζονται με την διάβρωση της επιφάνειας υποδεικνύει ότι υπάρχει ακόμα ένα τμήμα της επιμετάλλωσης που προσδίδει ανοδική προστασία στο υπόστρωμα.

Στην συνέχεια αναλύεται η δεύτερη μικρογραφία της εικόνας 66.



Element	Weight%	Atomic%
Cl	1.49	3.82
Cr	2.87	5.01
Fe	16.99	27.62
Cd	78.66	63.55

Εικόνα 69: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας Cd και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της μικρογραφίας της εικόνας 66

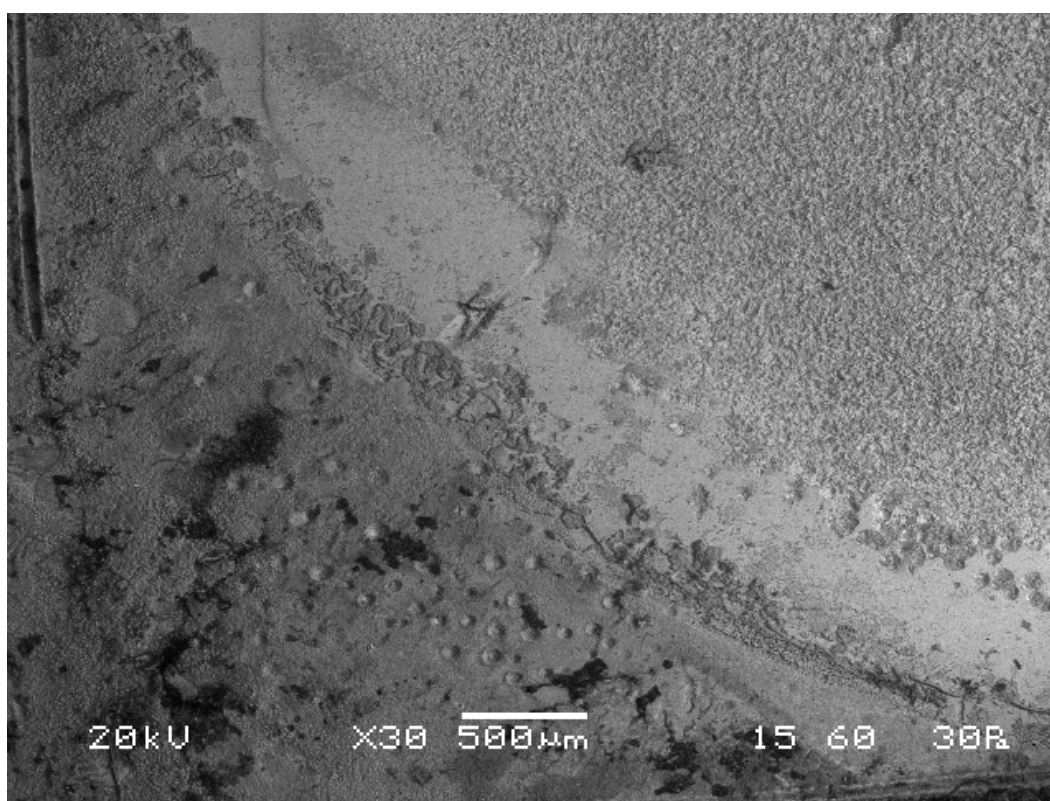
Η υψηλή συγκέντρωση των μετάλλων προστασίας αποτελεί σημαντικό παράγοντα στον προσδιορισμό των περιεχόμενων φάσεων. Το πρώτο συμπέρασμα είναι ότι η παρατηρούμενη επιφάνεια είναι ελεύθερη από προϊόντα διάβρωσης του υποστρώματος. Το δεύτερο συμπέρασμα έγκειται στην μορφή της διάβρωσης, η οποία είναι κυρίως περικρυσταλλική. Ένας επιπλέον λόγος για την περικρυσταλλική διάβρωση έγκειται στις διαφορές ανάμεσα στους κρυστάλλους και την συμπαγή κρυσταλλική μορφή που βρίσκεται



στο κέντρο της εικόνας 69. Η προσβολή της επιφάνειας από τα ιόντα χλωρίου υποδεικνύει την διεξαγωγή φαινομένων διάβρωσης στο στρώμα της επιμετάλλωσης καδμίου.

#### 4.5.4. Εξέταση του δοκιμίου Zn-Ni σε ουδέτερες συνθήκες διάβρωσης

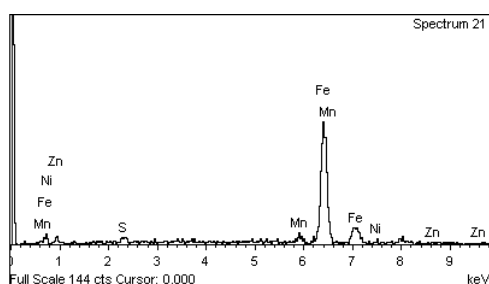
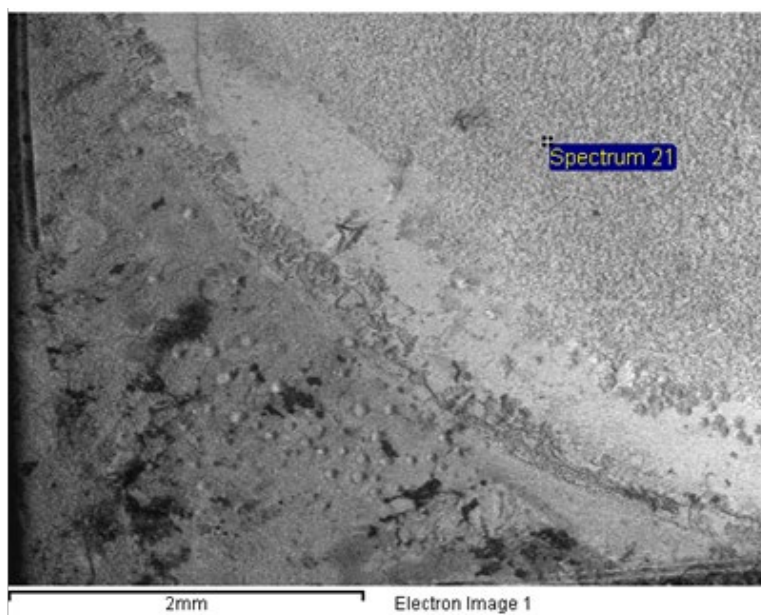
Στο παρόν κεφάλαιο θα διεξαχθεί η ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου σε ουδέτερες συνθήκες διάβρωσης. Η δομή που ακολουθείται είναι αντίστοιχη των προηγούμενων κεφαλαίων.



Εικόνα 70: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni σε ουδέτερες συνθήκες

Η διαβρωμένη επιφάνεια παρουσιάζει διαφόρων τύπων ζημιές. Αρχικά, παρατηρούνται φυσαλίδες σε διάφορα τμήματα της επικάλυψης, υποδεικνύοντας πιθανή έκλυση αερίου υδρογόνου, που παράγεται από τις αντιδράσεις διάβρωσης που αναλύθηκαν στην ενότητα 4.3.3. Επιπλέον, παρατηρείται διάρρηξη της επικάλυψης, καθιστώντας το υπόστρωμα του χάλυβα εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον σε σημεία που κατέχουν πιο λευκή απόχρωση. Περιοχές που βρίσκονται εκτεθειμένες στο διαβρωτικό περιβάλλον είχαν πιο

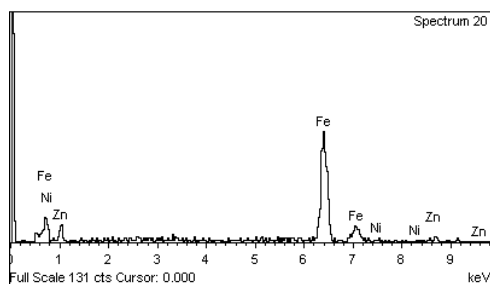
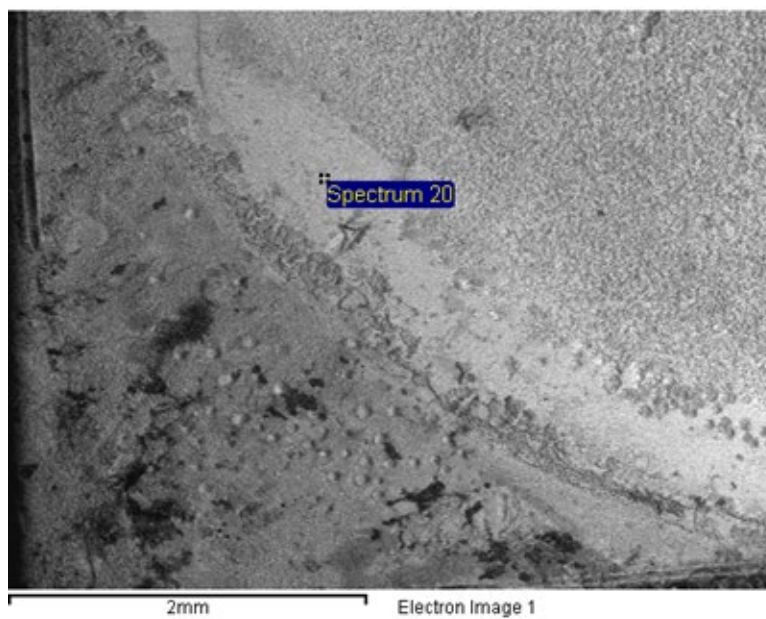
έντονα διαβρωτικά φαινόμενα, που μπορεί να αποδοθούν σε ανόμοιο πάχος της επικάλυψης. Φαινόμενα διάβρωσης είναι εμφανή στην επικάλυψη και στο υπόστρωμα. Επιπλέον, από την μικρογραφία μικρής μεγέθυνσης παρατηρούνται και μικρορωγμές στο διαβρωμένο τμήμα της επικάλυψης, το είδος της διάβρωσης αυτής απαιτεί μεγαλύτερη μεγέθυνση για τον προσδιορισμό. Ωστόσο, η επικάλυψη φαίνεται να έχει ακόμα καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα. Το επόμενο βήμα είναι ο αρχικός προσδιορισμός μέσω μετρήσεων από το SEM για τον χημικό προσδιορισμό των προϊόντων που απεικονίζονται στην παραπάνω μικρογραφία και τον προσδιορισμό της έντασης των φαινομένων διάβρωσης.



Element	Weight%	Atomic%
S	0.96	1.66
Mn	3.83	3.87
Fe	94.64	93.96
Ni	0.30	0.28
Zn	0.27	0.23

Εικόνα 71: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης κραματικής επιφάνειας Zn-Ni και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της μικρογραφίας της εικόνας 70

Η επιφάνεια στην θέση μέτρησης της εικόνας 71 προστατεύεται ακόμα από την προστατευτική επικάλυψη. Η ύπαρξη φαινομένων διάβρωσης για την κραματική επικάλυψη είναι αδιαμφισβήτητη, εξαιτίας σφαλμάτων στην επικάλυψη, όπως οι φυσαλίδες που παρατηρούνται στην ευρύτερη περιοχή αλλά και την μειωμένη περιεκτικότητα στα συστατικά της κραματικής επικάλυψης. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι στο συγκεκριμένο σημείο παρατηρείται η φάση  $\gamma$  ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ ), εξαιτίας της απουσίας ιόντων χλωρίου και ιόντων οξυγόνου. Ωστόσο δεν αποκλείεται η ύπαρξη προστατευτικών οξειδίων ή υδροξειδίων του νικελίου ή του ψευδαργύρου, καθώς μπορεί να έχουν κατακρημνιστεί ανάμεσα στις μικρορωγμές που αποτελούν χαρακτηριστικό αναγνώρισης της  $\gamma$  φάσης. Οπότε, τοπικά δεν παρατηρούνται φαινόμενα διάβρωσης του υποστρώματος. Κατά επέκταση, ο αναγνωριζόμενος σίδηρος αποδίδεται στον αναγνωριζόμενο φερρίτη, από το διάγραμμα XRD, συνεπώς τοπικά δεν παρατηρούνται προϊόντα διάβρωσης στην συγκεκριμένη περιοχή.

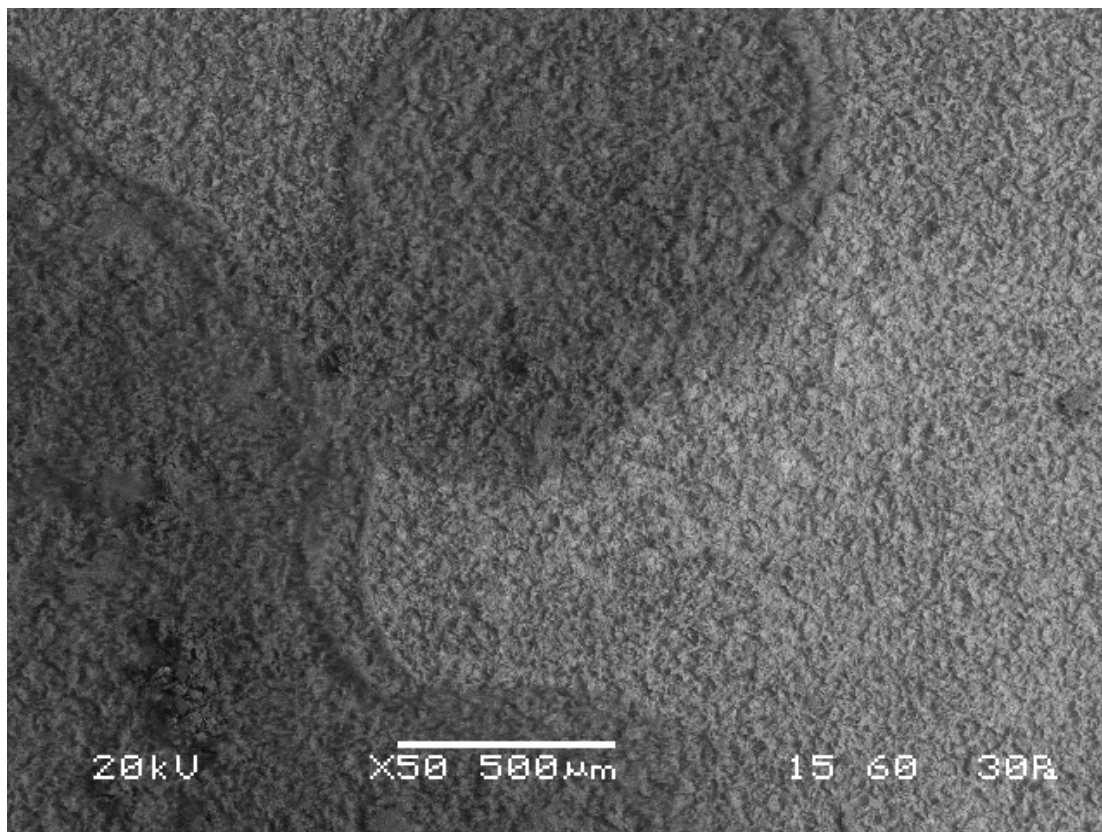


Element	Weight%	Atomic%
Fe	94.28	94.98
Ni	0.93	0.89
Zn	4.76	4.12

Εικόνα 72: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης κραματικής επιφάνειας Zn-Ni και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της μικρογραφίας της εικόνας 70

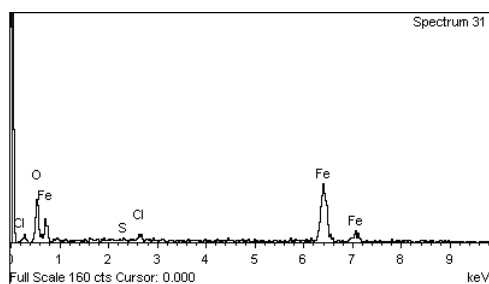
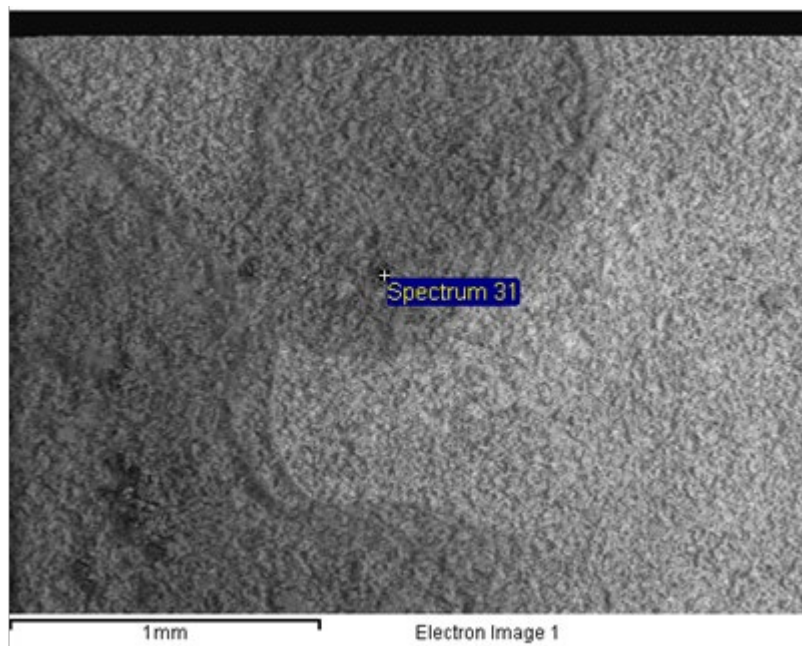
Από τα δεδομένα της εικόνας 72 οι ποσότητες των μετάλλων της κραματικής επικάλυψης είναι αυξημένες σε σύγκριση με την περιοχή μέτρησης της εικόνας 71. Η έλλειψη σε χημικά στοιχεία που σχετίζονται με τα διαβρωτικά φαινόμενα είναι εμφανής, οπότε η διεξαγόμενη διάβρωση τοπικά ήταν πιο ασθενής. Η διεξαχθείσα διάβρωση φαίνεται να κατέχει ομοιόμορφο κυκλικό σχήμα σε περιοχές με αντίστοιχη απόχρωση. Η διαφορά αυτή μπορεί να έγκειται στο ανομοιόμορφο πάχος της επικάλυψης.

Στην συνέχεια, θα διεξαχθεί ανάλυση των φαινομένων διάβρωσης σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις.



Εικόνα 73: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης κραματικής επιφάνειας Zn-Ni

Από την εικόνα 73, παρατηρούνται 2 διαφορετικές περιοχές διάβρωσης. Μια με πιο σκούρα απόχρωση στο SEM και μια με γκριζα απόχρωση. Η περιοχή με την σκούρα απόχρωση φαίνεται να είναι πιο διαβρωμένη, εξαιτίας της υψομετρικής διαφοράς μεταξύ των 2 περιοχών, με την σκούρα να βρίσκεται “χαμηλότερα” σε σύγκριση με την γκριζα. Λαμβάνοντας υπόψη την πιθανή διεξαγωγή φαινομένων διάβρωσης με μορφή βελονισμών, μια τέτοια παρατήρηση καθίσταται ορθή. Στην συνέχεια, παρατίθεται στοιχειακές αναλύσεις που έγιναν μέσω της μεθόδου EDS, στην συγκεκριμένη περιοχή ενδιαφέροντος.

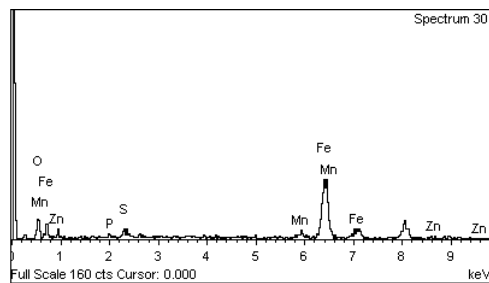
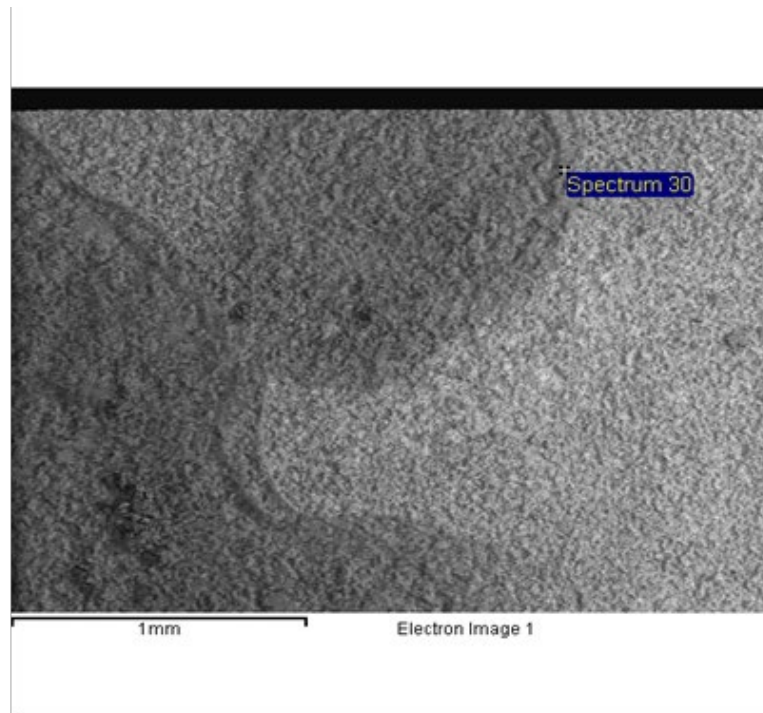


Element	Weight%	Atomic%
O	30.40	59.75
S	1.09	1.07
Cl	1.87	1.66
Fe	66.63	37.52

Εικόνα 74: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης κραματικής επιφάνειας Zn-Ni και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της διαβρωμένης επιφάνειας

Λαμβάνοντας υπόψη την χημική σύσταση της εικόνας 74 και τα δεδομένα του διαγράμματος XRD από την εικόνα 37 προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα. Η απουσία του προστατευτικού στρώματος της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου είναι εμφανής, καθώς δεν αναγνωρίζονται από το SEM. Συνεπώς, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η επιφάνεια αυτή αποτελεί προϊόν διάβρωσης του υποστρώματος, δηλαδή του χάλυβα AISI 1010. Σύμφωνα με το διάγραμμα XRD, οι περιεχόμενες φάσεις εντός της σκούρας περιοχής πιθανώς αποτελούνται από μαγνητίτη και φερρίτη. Η απουσία χημικών ενώσεων, όπως το υδροξείδιο του νικελίου, υποδεικνύουν την λύση και των προϊόντων διάβρωσης της

προστατευτικής επικάλυψης. Η μικρή ποσότητα ιόντων χλωρίου επιβεβαιώνει περαιτέρω την προσβολή της επιφάνειας από το διαβρωτικό περιβάλλον.



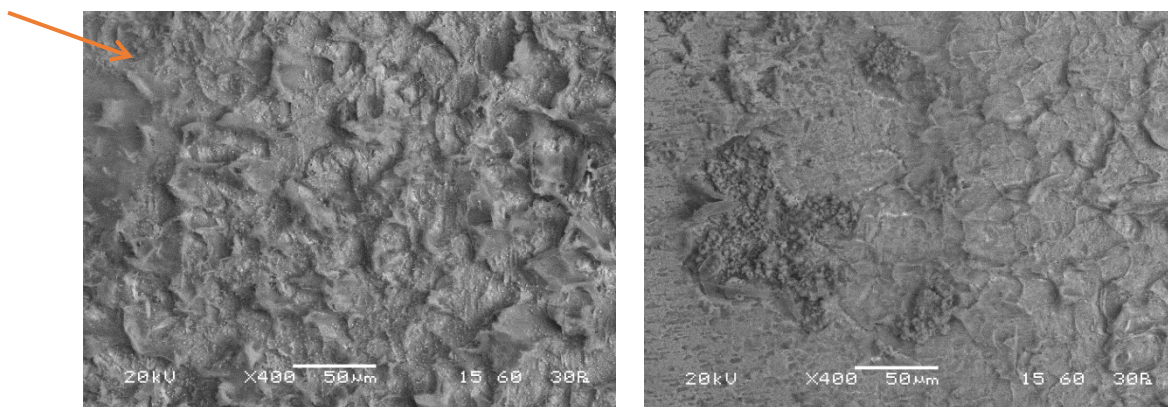
Element	Weight%	Atomic%
O	16.15	39.75
P	0.50	0.64
S	2.10	2.58
Mn	3.50	2.51
Fe	74.76	52.72
Zn	3.00	1.80

Εικόνα 75: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της διαβρωμένης επιφάνειας της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni

Εν αντιθέσει με τα συμπεράσματα της σκούρας επιφάνειας, η γκρίζα επιφάνεια φαίνεται να προστατεύεται μέχρι ενός βαθμού από την επικάλυψη. Η συγκεκριμένη παρατήρηση προκύπτει από την ανίχνευση μικρών ποσοτήτων ψευδαργύρου στο σημείο μέτρησης. Επιπλέον, δεν ανιχνεύονται ιόντα χλωρίου στο συγκεκριμένο σημείο, υποδεικνύοντας ότι

τα φαινόμενα διάβρωσης είναι λιγότερο έντονα τοπικά σε αυτό το σημείο. Η διαφορά στην ένταση των διαβρωτικών φαινομένων μπορεί να οφείλεται σε ανομοιόμορφο πάχος της επικάλυψης. Χημικά στοιχεία όπως ο Φώσφορος, το Θείο και το Μαγγάνιο που αποδίδονται στον χάλυβα AISI 1010 βρίσκονται σε μεγαλύτερες συστάσεις από ότι περιέχονται στο πλέγμα του (Πίνακας 23). Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα τοπικής διάλυσης και διάχυσης των στοιχείων αυτών εξαιτίας της διεξαγόμενης διάβρωσης.

Έπειτα, παρατίθενται μικρογραφίες μεγαλύτερης μεγέθυνσης για τον προσδιορισμό της διάβρωσης σε μικρότερες κλίμακες.

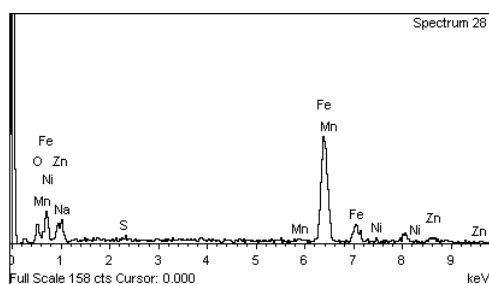
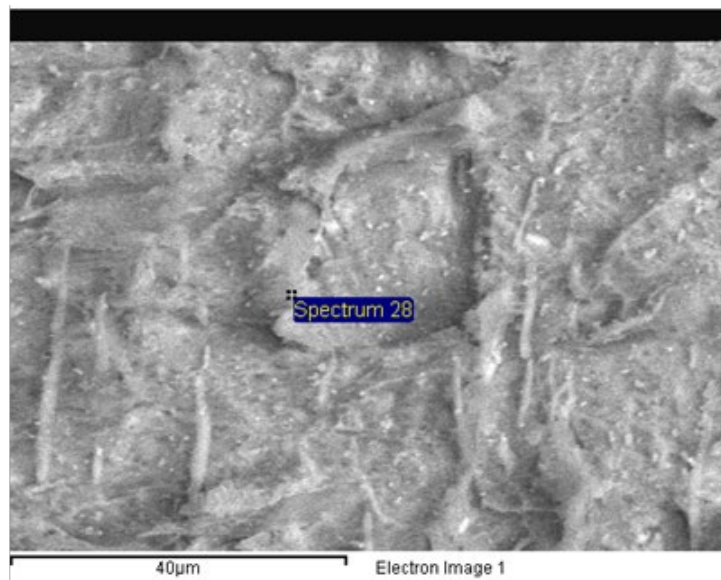


Εικόνα 76: Μικρογραφίες top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni

Η παρατήρηση των δύο μικρογραφιών της εικόνας 76 αποδίδουν δυο διαφορετικών τύπων διαβρώσεις στις εκάστοτε επιφάνειες. Στην αριστερή μικρογραφία φαίνεται η διεξαγωγή προσβολής της επιφάνειας και απόθεση κρυστάλλων. Η ύπαρξη ή όχι προϊόντων διάβρωσης στην συγκεκριμένη μικρογραφία θα διεξαχθεί μέσω σχετικής χημικής ανάλυσης. Οι αποχρώσεις των δομών και στις δύο μικρογραφίες φαίνεται να είναι η ίδια, κατά επέκταση η χημική τους σύσταση εικάζεται ότι είναι η ίδια ή αντίστοιχη. Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι πιο έντονη στην αριστερή μικρογραφία, εξαιτίας της ύπαρξης επιπλέον ρωγμών σε σύγκριση με την δεξιά. Σε πλήρη αντίθεση, στην δεξιά μικρογραφία φαίνεται να υπάρχει είτε δυνητική διάρρηξη της επιφάνειας είτε απόθεση κάποιου υλικού με δομή τύπου



cauliflower. Αντίστοιχες δομές παρατηρήθηκαν και στο όξινο δοκίμιο διάβρωσης. Επόμενο βήμα είναι η χημική ανάλυση των αντίστοιχων δομών ενδιαφέροντος, για τον προσδιορισμό των προϊόντων διάβρωσης.

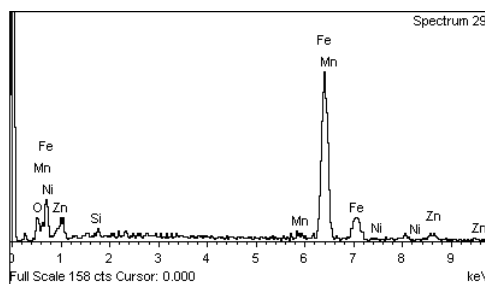
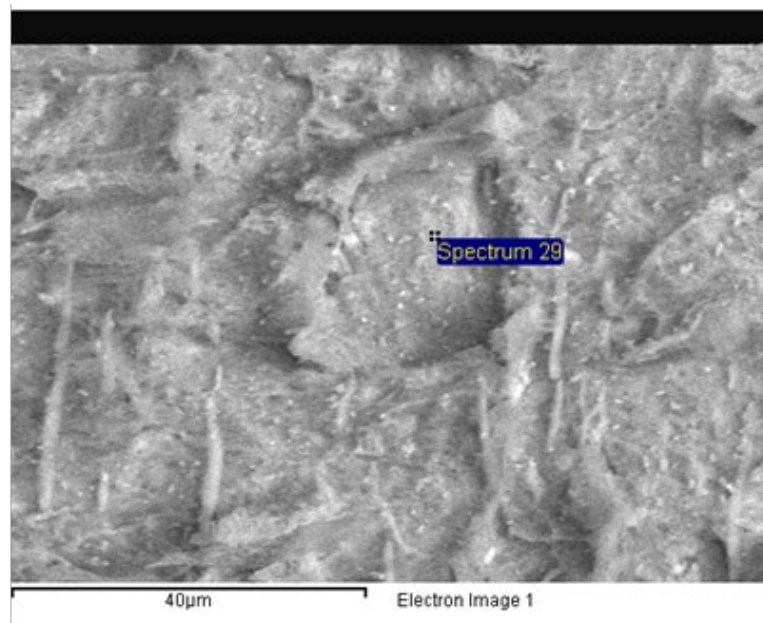


Element	Weight%	Atomic%
O	8.71	24.31
Na	3.35	6.51
S	0.21	0.29
Mn	1.40	1.13
Fe	75.18	60.10
Ni	0.56	0.42
Zn	10.59	7.23

Εικόνα 77: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της διαβρωμένης επιφάνειας της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni

Από τα δεδομένα της εικόνας 77 προκύπτει το συμπέρασμα ότι η απεικονιζόμενη μικρογραφία δεν περιέχει προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου, εξαιτίας, κυρίως, της υψηλής περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο και χαμηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο που αναγνωρίζονται από την ανάλυση του EDS. Επιπροσθέτως, η ανίχνευση νατρίου αποτελεί ένδειξη ότι η

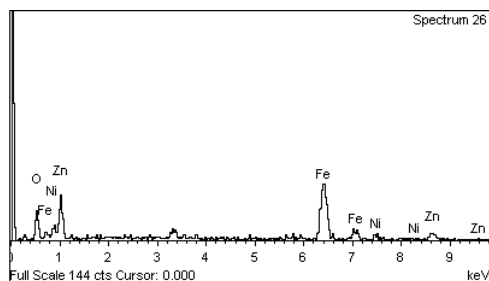
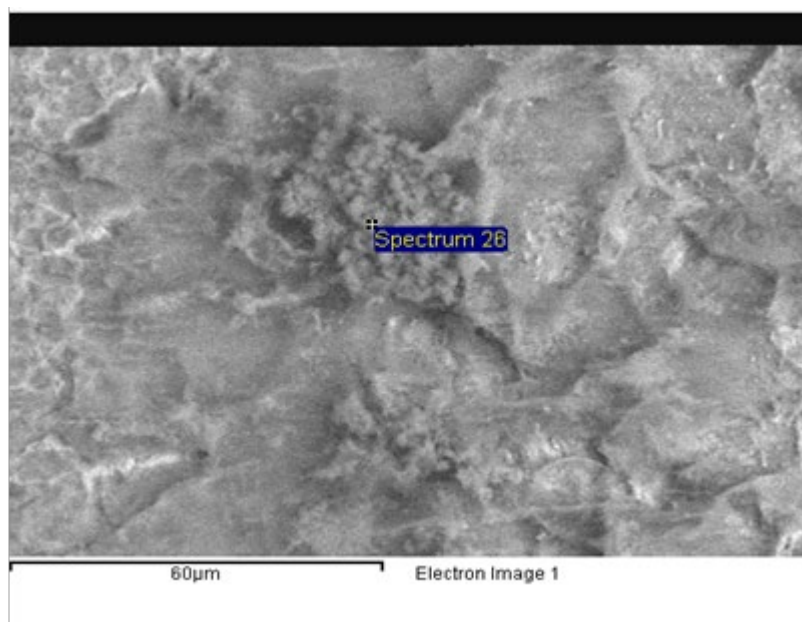
επιφάνεια προσβλήθηκε από το διαβρωτικό περιβάλλον και μάλιστα παρατηρείται και απόθεση αλίτη σε αυτό το σημείο. Η πιο λευκή απόχρωση είναι ενδεικτική της ύπαρξης του αλίτη σε συνδυασμό με την κυβική δομή που φαίνεται να έχει ο κρύσταλλος στην συγκεκριμένη περιοχή. Ο αναγνωρισμένος ψευδάργυρος και νικέλιο, πιθανώς, βρίσκονται με την μορφή οξειδίων για την περίπτωση του ψευδαργύρου ή υδροξειδίων στην περίπτωση του νικελίου, ωστόσο δεν αποκλείεται να βρίσκονται με την μορφή στερεού διαλύματος, δηλαδή στην η φάση Zn-Ni.



Element	Weight%	Atomic%
O	6.83	20.35
Si	0.97	1.65
Mn	1.57	1.37
Fe	85.07	72.57
Ni	0.17	0.14
Zn	5.38	3.92

Εικόνα 78: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS, στο εικονιζόμενο σημείο της διαβρωμένης κραματικής επιφάνειας Zn-Ni

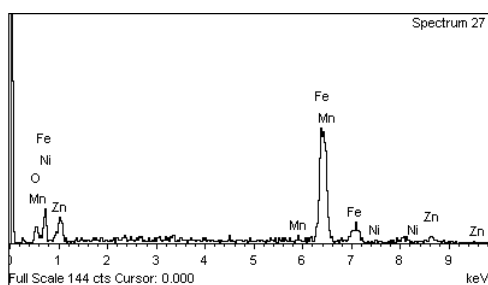
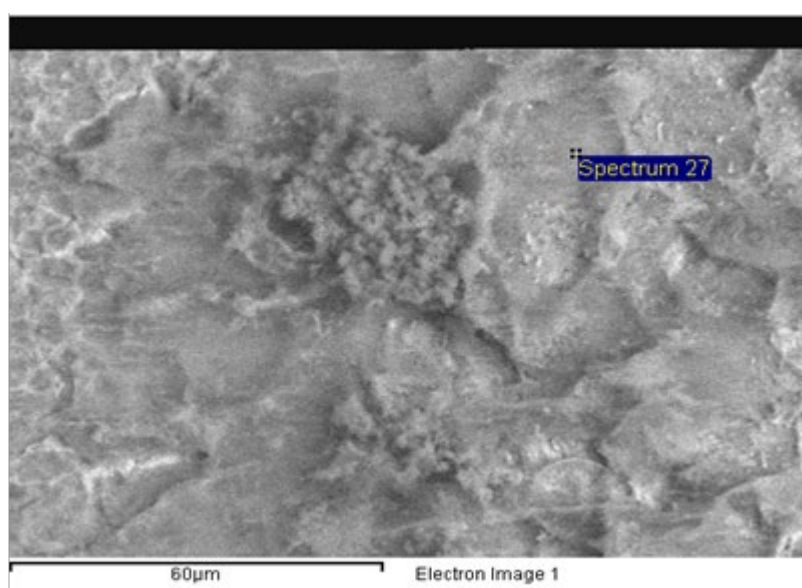
Ο γειτονικός κρύσταλλος της εικόνας 78 αποδίδει μια πολύ διαφορετική εικόνα σε σχέση με την προηγούμενη μορφολογία. Αρχικά, οι περιεκτικότητες στον ψευδάργυρο και στο νικέλιο είναι κατά πολύ μειωμένες, υποδεικνύοντας ότι υπάρχουν διαφορετικές ενώσεις και προϊόντα διάβρωσης. Όπως και στην προηγούμενη ανάλυση, το υπόστρωμα είναι εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον εξαιτίας της αναγνώρισης στοιχείων που σχετίζονται με το υπόστρωμα. Το περιεχόμενο οξυγόνο είναι σε περίπου ίδια συγκέντρωση με την τελευταία περιοχή μέτρησης, οπότε πιθανώς αποδίδεται στις ίδιες χημικές ενώσεις, δηλαδή στα οξείδια και υδροξείδια των μετάλλων προστασίας. Ο σίδηρος είναι σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, οπότε και αυτός αποδίδεται στον αναγνωριζόμενο από την μέθοδο XRD φερρίτη.



Element	Weight%	Atomic%
O	17.09	42.69
Fe	60.50	43.29
Ni	4.68	3.19
Zn	17.72	10.83

Εικόνα 79: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση EDS, στην εικονιζόμενη δομή τύπου Cauliflower της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni

Η εικόνα 79 απεικονίζει μια χαρακτηριστική δομή τύπου Cauliflower. Αντίστοιχες δομές παρατηρήθηκαν και στο δοκίμιο διάβρωσης σε όξινες συνθήκες. Η χημική σύσταση που λαμβάνεται από τα δεδομένα της εικόνας 79 δίνει τα εξής συμπεράσματα. Αρχικά, οι υψηλές τιμές συγκέντρωσης του νικελίου και του ψευδαργύρου οδηγούν στο συμπέρασμα ότι αποτελούν κομμάτι της κραματικής επικάλυψης. Συνεπώς, το υπόστρωμα του χάλυβα είναι προστατευμένο από το διαβρωτικό περιβάλλον. Οπότε, τα προϊόντα διάβρωσης στην συγκεκριμένη περιοχή αποτελούνται αποκλειστικά από την κραματική επικάλυψη. Ο τύπος διάβρωσης είναι περικρυσταλλικός, εξαιτίας των ρωγμών που φαίνονται ανάμεσα στους ξεχωριστούς κρυστάλλους.



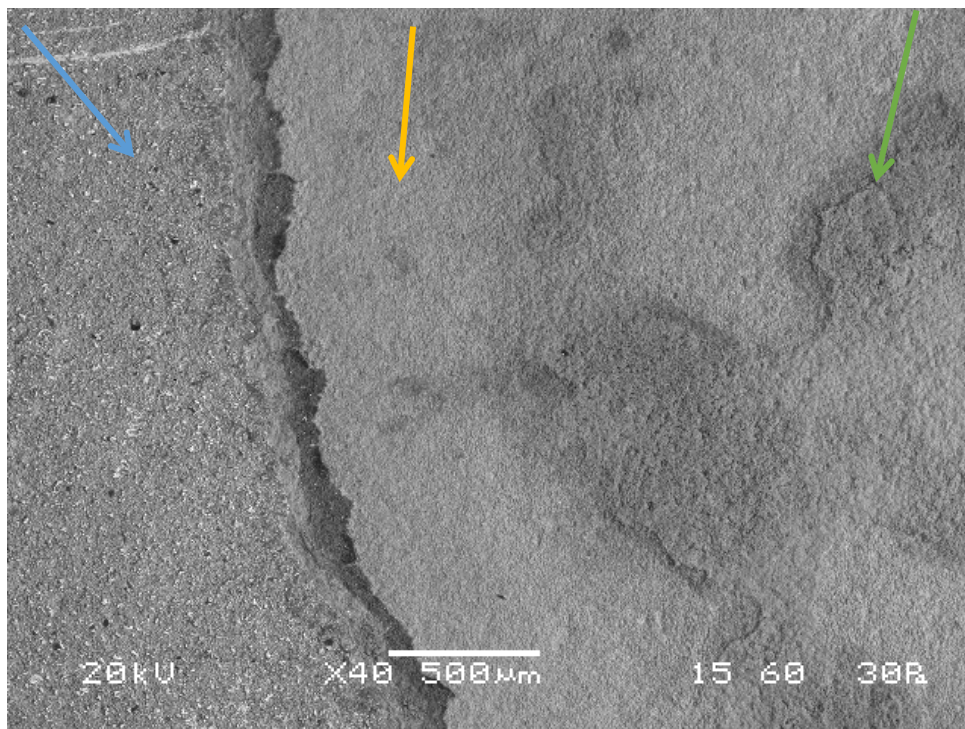
Element	Weight%	Atomic%
O	6.88	20.68
Mn	2.00	1.75
Fe	83.49	71.90
Ni	0.77	0.63
Zn	6.86	5.04

Εικόνα 80: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) και στοιχειακή ανάλυση EDS, σε γειτονική περιοχή της εικόνας 79

Η κρυσταλλική δομή της εικόνας 80 σε συνδυασμό με την χημική σύσταση αυτής, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ίσως αποτελείται από φερρίτη ή από βουσίτη. Αυτό οφείλεται αρχικά στην χημική σύσταση της περιοχής μέτρησης, η οποία αποτελείται κυρίως από σίδηρο. Δεδομένου ότι δεν αναγνωρίζεται κάποιο άλλο προϊόν διάβρωσης του σιδήρου, η πιθανότητα η συγκεκριμένη δομή να αποδίδεται στον μαγνητίτη είναι πολύ μικρή, εξαιτίας της παρουσία των μετάλλων της κραματικής επικάλυψης. Άλλες χημικές ενώσεις που μπορούν να αποδοθούν στο συγκεκριμένο κομμάτι είναι είτε υδροξείδιο του νικελίου είτε το αδιάλυτο υδροξείδιο του ψευδαργύρου, τα οποία προστατεύουν με παθητικό τρόπο το υπόστρωμα του χάλυβα.

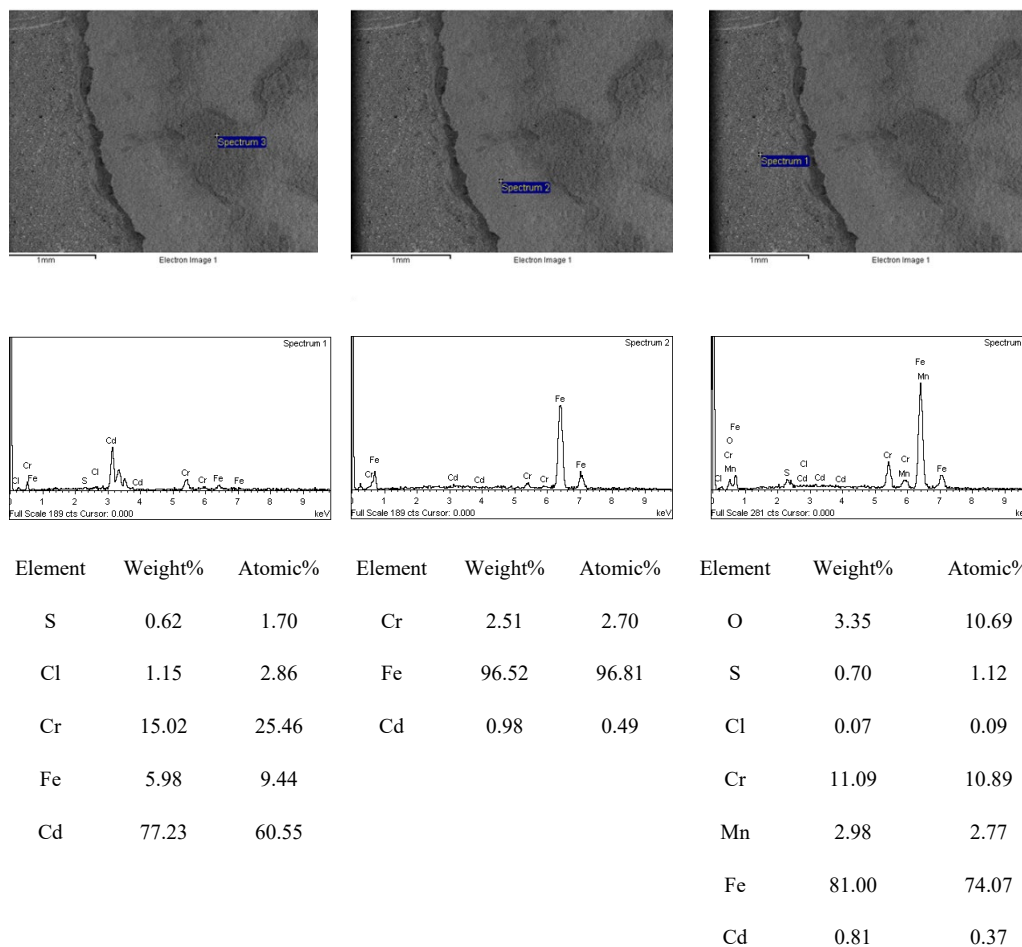
#### **4.5.5. Εξέταση του δοκιμίου Cd σε βασικές συνθήκες διάβρωσης**

Στο παρόν κεφάλαιο θα διεξαχθεί η ανάλυση της επιφάνειας του δοκιμίου επικαδμίωσης μετά από έκθεση σε βασικό διαβρωτικό περιβάλλον. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.4.3, τα δοκίμια της επικαδμίωσης υπέστησαν έντονες διαβρωτικές δράσεις, μέχρι και διαλυτοποίηση του στρώματος των οξειδίων του υποστρώματος. Ακολουθώντας αντίστοιχη δομή με τα προηγούμενα κεφάλαια, παρατίθενται μικρογραφίες για την μελέτη της επίδρασης των διαβρωτικών φαινομένων στην επικάλυψη καδμίου.



Εικόνα 81: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του διαβρωμένου δοκιμίου Cd σε βασικές συνθήκες διάβρωσης

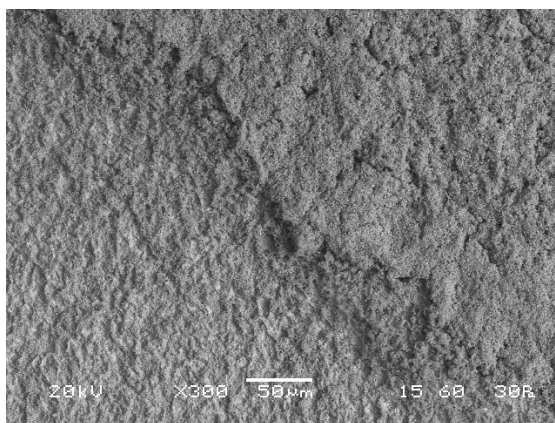
Στην μικρογραφία της εικόνας 81 φαίνεται η ύπαρξη τριών ξεχωριστών στρωμάτων. Το πρώτο είναι η μη διαβρωμένη επιφάνεια του δοκιμίου που φαίνεται στην αριστερή μεριά της μικρογραφίας. Το δεύτερο στρώμα αποτελείται από την γκρίζα επιφάνεια, η οποία πιθανώς αποτελείται από οξείδια του καδμίου και χρωμίου, που αποτελούν παθητικό στρώμα. Τέλος, το πιο γκρίζο στρώμα που βρίσκεται στην μέση δεξιά μεριά, το οποίο σύμφωνα με την ανάλυση που έγινε αποτελείται από οξείδια του υποστρώματος. Κάθε ξεχωριστό στρώμα σηματοδοτείται από το μπλε, κίτρινο και πράσινο βέλος αντίστοιχα. Τα διαβρωτικά φαινόμενα διεξήχθησαν κυρίως μέσω τοπικών φαινομένων διάβρωσης βελονισμών, η ένταση των οποίων εξαιτίας του ανόμοιου βάθους της διάβρωσης αποδίδεται σε διακύμανση του προστατευτικού στρώματος της επικάλυψης. Επιπλέον, αποκόλληση μεγάλου τμήματος της επικάλυψης είναι εμφανής. Η τραχύτητα της επιφάνειας παρά την διεξαγωγή της διάβρωσης φαίνεται να μην έχει αλλοιωθεί. Στην συνέχεια, παρατίθενται χημικές αναλύσεις τμημάτων της μικρογραφίας, με σκοπό τον προσδιορισμό των διεξαγόμενων φαινομένων διάβρωσης και η ερμηνεία όποιων διαφορών προκύψουν.



Εικόνα 82:Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), και στοιχειακές αναλύσεις EDS στα εικονιζόμενα σημεία κάθε μικρογραφίας του διαβρωμένου δοκιμίου Cd-C.C. σε βασικές συνθήκες διάβρωσης

Από τα δεδομένα της εικόνας 82, λαμβάνονται τρεις διαφορετικές χημικές συστάσεις επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη τριών διαφορετικών στρωμάτων. Στο πρώτο στρώμα, το οποίο συνιστά το μη διαβρωμένο τμήμα της επικάλυψης η παρουσία ιόντων χλωρίου αποδίδεται σε πιθανή μόλυνση του λουτρού, καθώς το συγκεκριμένο τμήμα της επικάλυψης δεν ήρθε σε επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον. Στην συνέχεια, στο δεύτερο στρώμα οι τιμές συγκέντρωσης τόσο του καδμίου όσο και του χρωμίου είναι αισθητά μειωμένες. Ωστόσο, δεδομένου ότι ανιχνεύονται τα συγκεκριμένα μέταλλα, το χαλύβδινο υπόστρωμα παραμένει μη διαβρωμένο, εξαιτίας της καθοδικής προστασίας που προσφέρουν το κάδμιο και το χρώμιο. Οι μειωμένες ποσότητες είναι ενδεικτικές της διάλυσης των προστατευτικών οξειδίων αυτών των μετάλλων, με συνεπακόλουθη αποκόλληση από το χαλύβδινο

υπόστρωμα. Τέλος, στην τρίτη περιοχή, οι αυξημένες ποσότητες χρωμίου μπορεί να οφείλονται σε κατακρήμνιση δυσδιάλυτων προϊόντων του χρωμίου στο πλέγμα. Αντίστοιχα παρατηρείται περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του καδμίου αλλά, στο συγκεκριμένο στρώμα, ανιχνεύονται και ιόντα χλωρίου, τα οποία προάγουν την διεξαγωγή των φαινομένων διάβρωσης. Πέρα από τα ιόντα χλωρίου, ανιχνεύονται και μέταλλα που σχετίζονται με το υπόστρωμα του χάλυβα, περαιτέρω επιβεβαιώνοντας το συμπέρασμα περί 3 ξεχωριστών στρωμάτων. Το αναγνωριζόμενο οξυγόνο αποδίδεται στα κατακρημνιζόμενα οξείδια του χρωμίου και καδμίου. Συνεπώς, μακροσκοπικά η διάβρωση που παρατηρείται στο δοκίμιο επικαδμίωσης είναι με μορφή βελονισμών. Στην συνέχεια, παρατίθενται μικρογραφίες μεγαλύτερης μεγέθυνσης, με στόχο τον προσδιορισμό των διαβρωτικών φαινομένων σε μικρότερη κλίμακα.

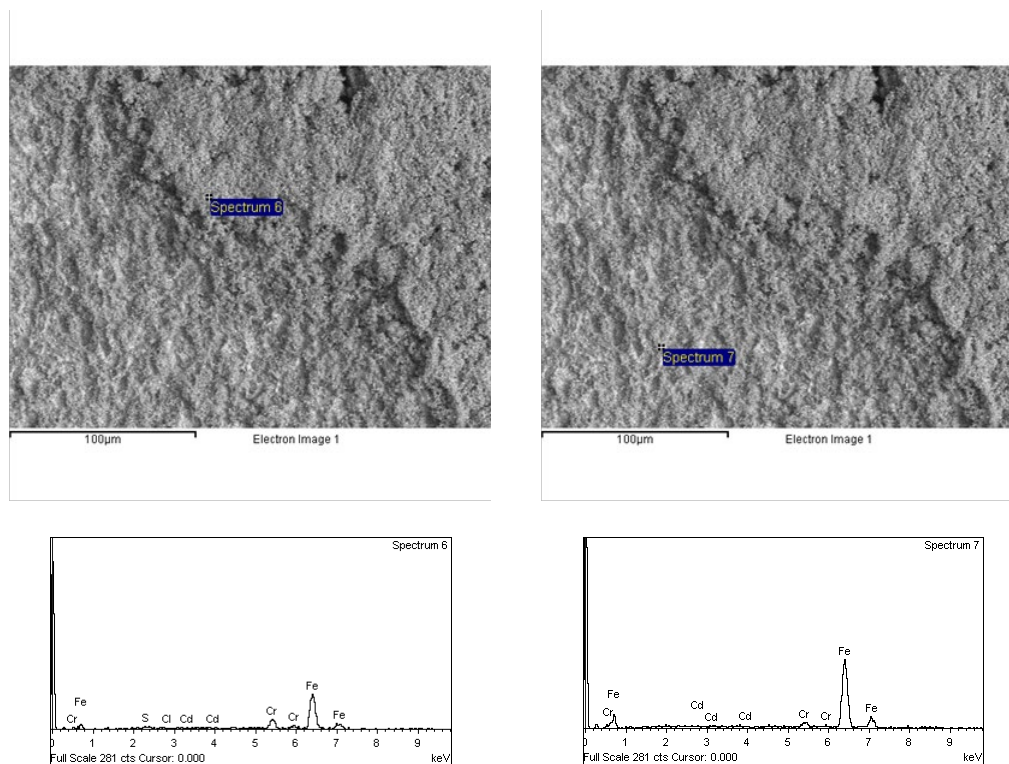


Εικόνα 83: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του διαβρωμένου δοκιμίου Cd σε βασικές συνθήκες διάβρωσης

Από την μικρογραφία της εικόνας 83, η διάβρωση είναι εμφανής, καθώς παρατηρούνται δύο ξεχωριστά στρώματα με υψομετρική διαφορά μεταξύ τους. Ο τύπος της διάβρωσης αυτός φαίνεται να είναι ομοιόμορφος, καθώς σε όλη την περιοχή της συγκεκριμένης μικρογραφίας παρατηρούνται παρόμοιες κρυσταλλικές μορφές.

Έπειτα παρατίθενται στοιχειακές αναλύσεις που έγιναν στα δύο διαφορετικά αυτά στρώματα μέσω της μεθόδου EDS.





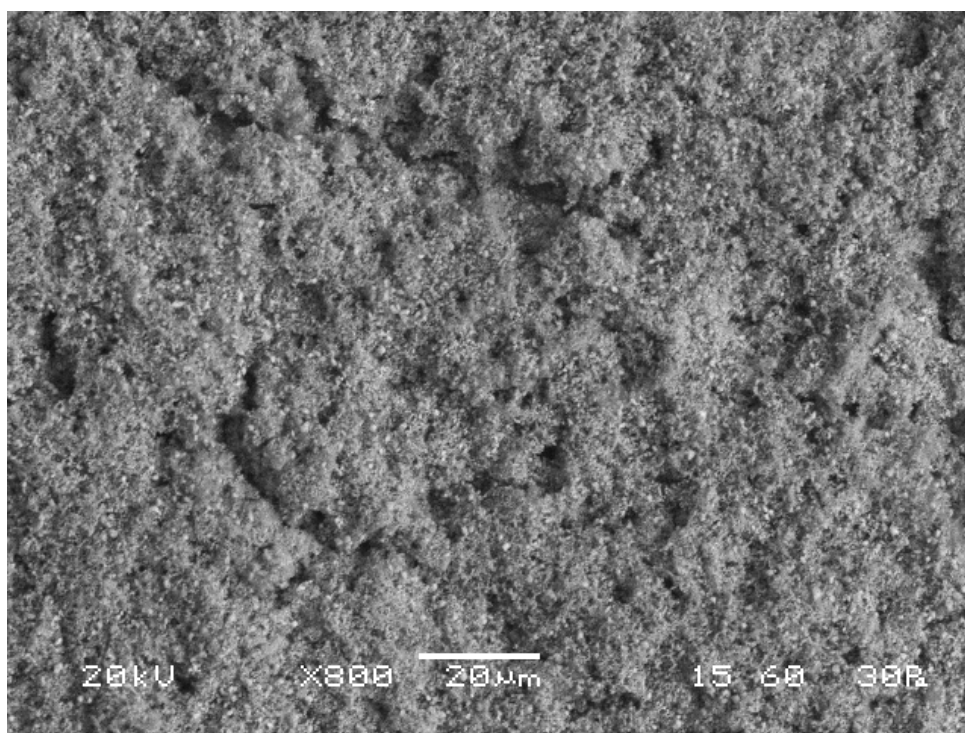
Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
S	0.69	1.20	Cr	3.39	3.64
Cl	0.36	0.56	Fe	95.69	95.90
Cr	13.28	14.12	Cd	0.46	0.46
Fe	84.36	83.49			
Cd	1.30	0.64			

Εικόνα 84: Μικρογραφίες top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) και στοιχειακές αναλύσεις (EDS) των 2 στρωμάτων της Εικόνα 83 του διαβρωμένου δοκιμίου Cd

Τα δεδομένα της εικόνας 84 επιβεβαιώνουν τις ξεχωριστές χημικές συστάσεις των 2 διαφορετικών στρωμάτων. Συνεπώς, η διάβρωση βελονισμών επιβεβαιώνεται περαιτέρω και από τις χημικές συστάσεις. Στο στρώμα που βρίσκεται χαμηλότερα, δηλαδή το αριστερό τμήμα της εικόνας 84 η χημική σύσταση περιλαμβάνει ιόντα χλωρίου, τα οποία ενισχύουν τοπικά τα διεξαγόμενα φαινόμενα διάβρωσης. Το αναγνωριζόμενο θείο αποδίδεται στο υπόστρωμα του χάλυβα. Συγκρίνοντας τις χημικές συστάσεις, η περιεκτικότητα στα

μέταλλα προστασίας της κατώτερης επιφάνειας είναι αισθητά υψηλότερη, υποδεικνύοντας κατακρήμνιση τμήματος της επικάλυψης ως ίζημα. Η μέτρηση στο δεξιό τμήμα της εικόνας 84 αποτελείται κυρίως από σίδηρο και δεδομένου ότι η απουσία οξυγόνου είναι χαρακτηριστική στο σημείο μέτρησης, αποδίδεται και αυτός στο υπόστρωμα. Στο δεξί τμήμα οι περιεκτικότητες σε χρώμιο και κάδμιο είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με το αριστερό τμήμα.

Τέλος παρατίθενται μικρογραφίες μεγαλύτερης μεγέθυνσης για τον προσδιορισμό των διαβρωτικών φαινομένων σε μεγαλύτερη κλίμακα.

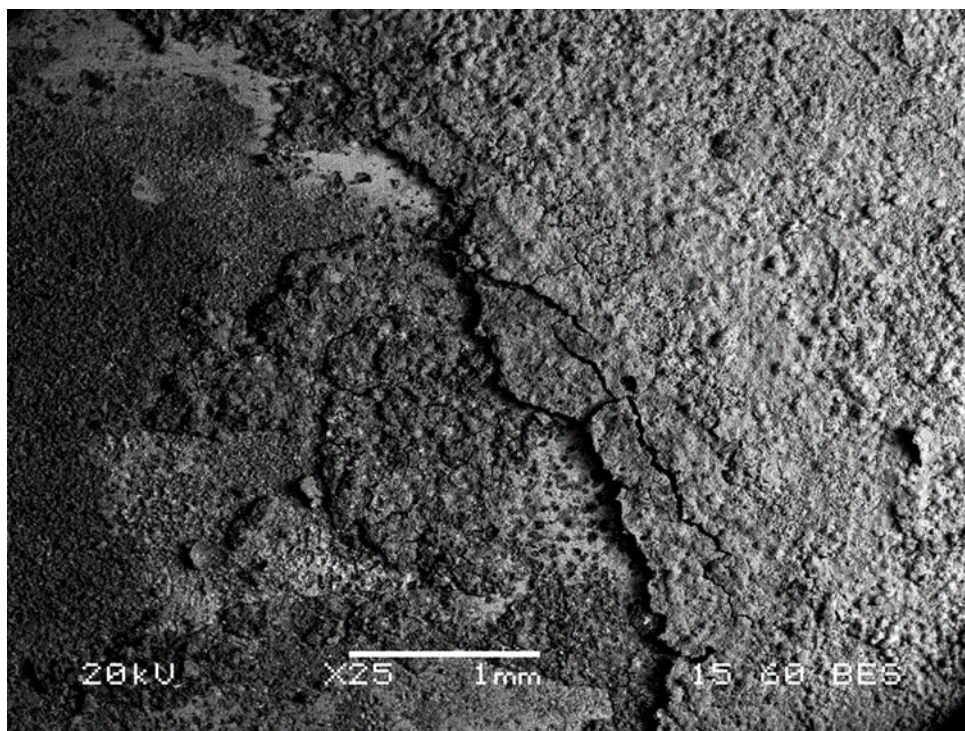


Εικόνα 85: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) του διαβρωμένου δοκιμίου Cd-C.C. σε βασικές συνθήκες διάβρωσης

Η διάβρωση στην μικρογραφία της εικόνας 85 υπάγεται στην διάβρωση γενικού τύπου και φαίνεται να είναι ομοιόμορφη χωρίς άλλα είδη διάβρωσης να παρατηρούνται. Η κρυσταλλική δομή της διαβρωμένης επιφάνειας φαίνεται ομοιόμορφη χωρίς αποθέσεις ή αποκολλήσεις υλικών.

#### 4.5.6. Εξέταση του δοκιμίου Zn-Ni σε βασικές συνθήκες διάβρωσης

Η κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.4.3 είχε ασταθή συμπεριφορά μετά από την έναρξη των διαβρωτικών φαινομένων. Σκοπός της παρούσας ενότητας είναι η εξέταση της επιφάνειας μετά από την διεξαγωγή των διαβρωτικών φαινομένων και σε περίπτωση που καταστεί εφικτό, να εξηγηθεί αυτή η συμπεριφορά. Όπως και προηγουμένως, παρατίθεται μικρογραφία της διαβρωμένης επιφάνειας σε μικρή μεγέθυνση με σκοπό τον αρχικό προσδιορισμό σε μεγάλο κλίμακα των φαινομένων διάβρωσης και στην συνέχεια, προσδιορισμό των φαινομένων διάβρωσης σε μικρό κλίμακα μέσω μικρογραφιών μεγαλύτερων μεγεθύνσεων.

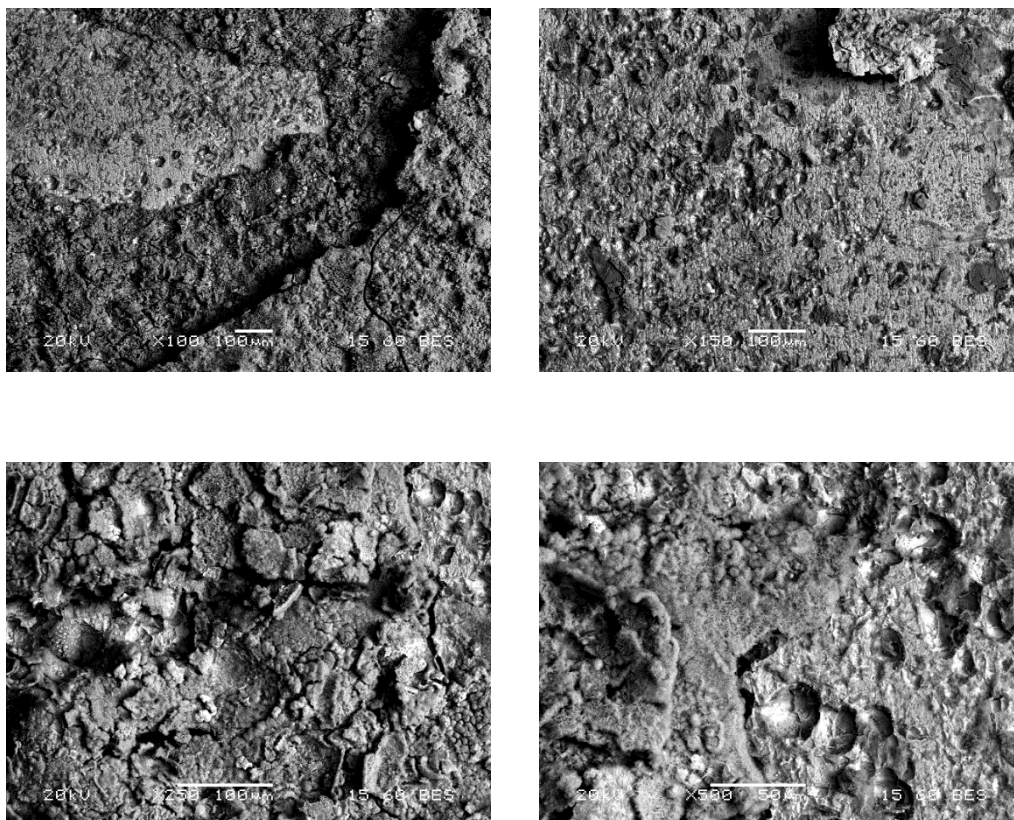


Εικόνα 86: Μικρογραφία top view Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) του διαβρωμένου δοκιμίου της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni σε βασικές συνθήκες διάβρωσης

Τόσο στο διαβρωμένο όσο και στο μη διαβρωμένο τμήμα της επικάλυψης παρατηρούνται φυσαλίδες. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι διάβρωση τύπου Hydrogen Blistering, δηλαδή σχηματισμός φυσαλίδων που περιέχουν αέριο υδρογόνο, ως παραπροϊόν των διαβρωτικών αντιδράσεων. Επίσης, παρατηρούνται ρωγμές στην επικάλυψη, οι οποίες συνοδεύονται και με απώλεια πρόσφυσης της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Οι κραματικές επικαλύψεις

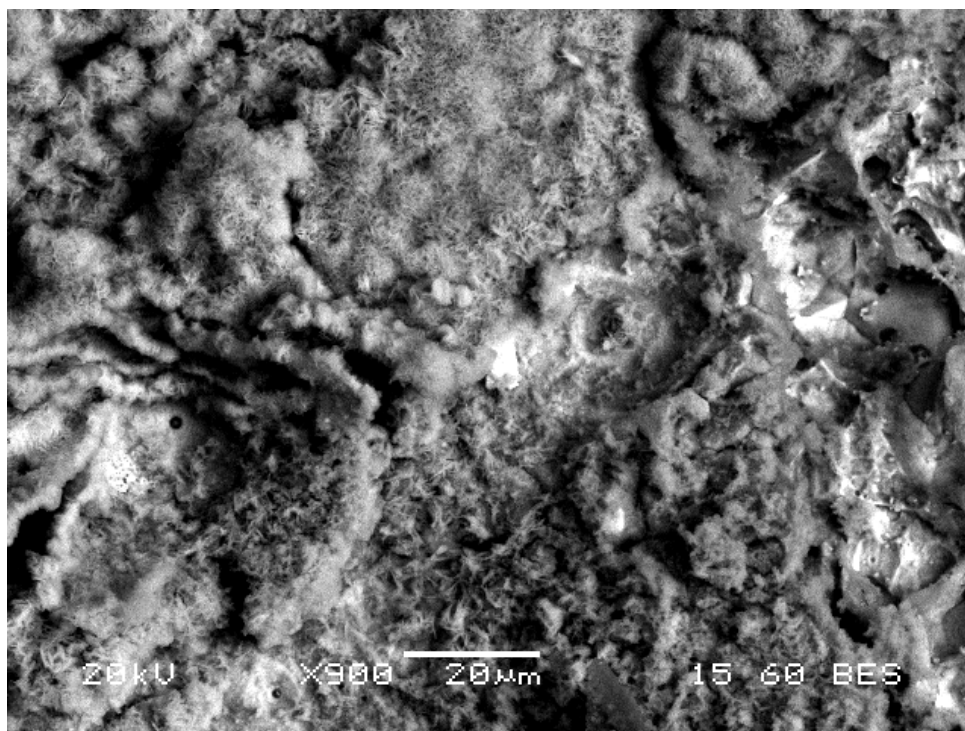
ψευδαργύρου-νικελίου, ειδικά αυτές που περιέχουν την  $\gamma$  φάση, χαρακτηρίζονται από μικρορωγμές, οι οποίες κατά επέκταση αποδίδουν υψηλές παραμένουσες τάσεις, καθιστώντας τις επικαλύψεις αυτές ιδιαίτερα ευάλωτες σε ψαθυροποίηση υδρογόνου. Δεδομένου ότι δεν διενεργήθηκε διεργασία αποτατικής ανόπτησης, με σκοπό την απομάκρυνση του υδρογόνου και την μείωση των παραμενουσών τάσεων, η διάβρωση αυτού του τύπου είναι αναμενόμενη. Παρατηρούνται ανομοιομορφίες στην περιοχή της διάβρωσης, καθώς σε κάποιες περιοχές το υπόστρωμα φαίνεται να είναι εκτεθειμένο ενώ σε άλλες περιοχές η επικάλυψη παρέχει καθοδική προστασία. Οι περιοχές εντός της διαβρωμένης περιοχής που το υπόστρωμα είναι εκτεθειμένο κατέχουν πιο ανοιχτή γκριζα απόχρωση. Δεδομένου ότι η επικάλυψη καλύπτει το μεγαλύτερο κομμάτι της περιοχής διάβρωσης, η κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου φαίνεται να κατέχει καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στο συγκεκριμένο pH. Έπειτα, παρατίθενται επιπλέον μικρογραφίες για τον προσδιορισμό φαινομένων διάβρωσης σε μακροσκοπικό επίπεδο.

Πίνακας 40: Μικρογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni μετά από την διάβρωση σε βασικές συνθήκες



Από τις μικρογραφίες του πίνακα 40 παρατηρούνται κυρίως δύο τύπων διαβρωτικά φαινόμενα. Τα διαβρωτικά φαινόμενα παρατηρούνται κυρίως μέσω βελονισμών που υφίσταται η επικάλυψη και ρωγμών που παρατηρούνται σε αυτή. Ωστόσο, στην μικρογραφία μεγέθυνσης X250 παρατηρούνται και φαινόμενα περικρυσταλλικού τύπου διάβρωσης. Χημικές αναλύσεις θα πρέπει να διεξαχθούν στις ρωγμές, για να αποκλειστεί το ενδεχόμενο αυτές να αποτελούνται από την φάση  $\gamma$   $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ , η οποία έχει ως κύριο χαρακτηριστικό αναγνώρισης στην μικροσκοπία τις μικρορωγμές που αναφέρθηκαν στην ενότητα 4.2. Υψομετρικές διαφορές ανάμεσα στα διάφορα στρώματα παρατηρούνται σε όλες τις μικρογραφίες υποδεικνύοντας την διάβρωση με βελονισμούς.

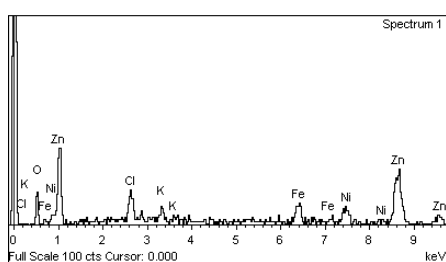
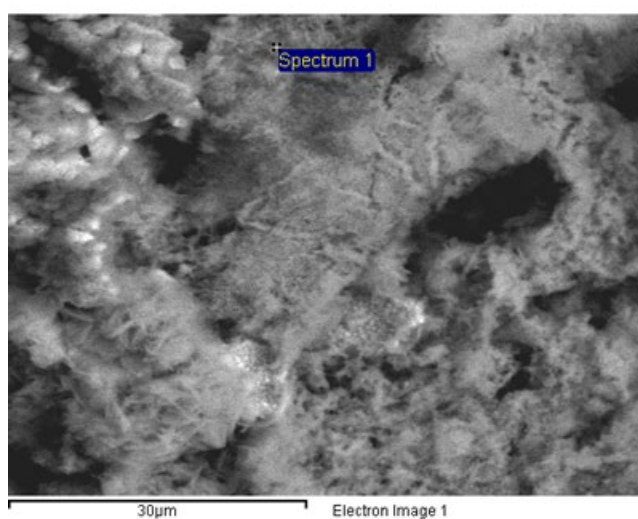
Στην συνέχεια παρατίθενται επιπλέον μικρογραφίες μεγαλύτερης μεγέθυνσης για την μελέτη της διαβρωμένης επιφάνειας.



Εικόνα 87: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) της κραματικής επικάλυψης Zn-Ni μετά από την διεξαγωγή διαβρωτικών φαινομένων σε βασικό περιβάλλον

Στην μικρογραφία της εικόνας 87 παρατηρούνται αρκετές ξεχωριστές μορφολογίες ( πχ δομές τύπου Cauliflower) , οι οποίες έχουν παρατηρηθεί και στους προηγούμενους

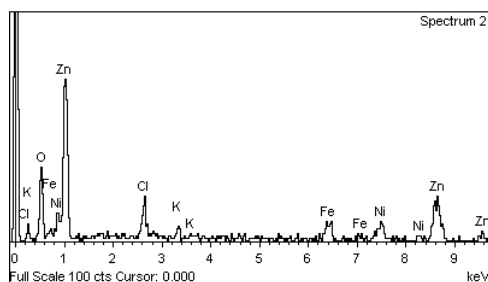
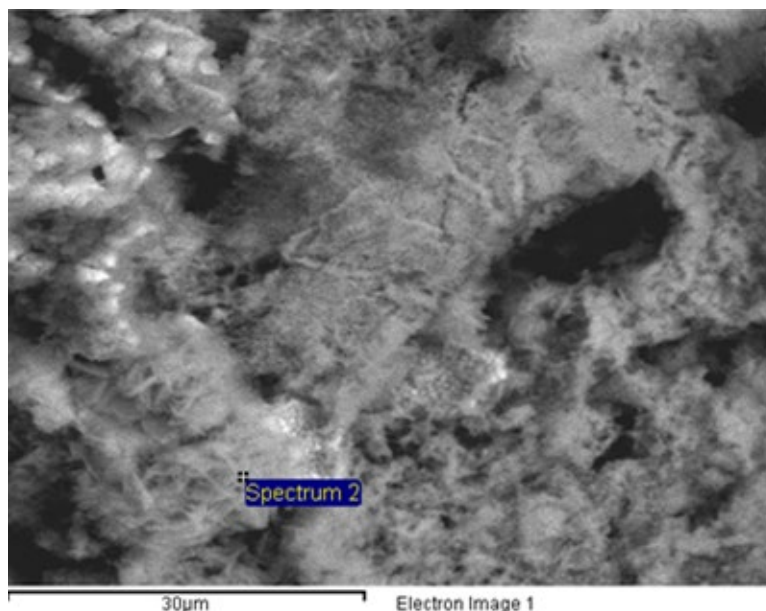
ελέγχους. Στην συνέχεια, παρατηρούνται συμπαγείς γκριζοί κρύσταλλοι με οπές πάνω στο πλέγμα τους, χαρακτηριστικό φαινόμενο της διάβρωσης με μορφής βελονισμών που αναφέρθηκε προηγουμένως. Τέλος, παρατηρούνται κρυσταλλικές δομές που προσομοιάζουν συσσωμάτωμα με αντίστοιχη περικρυσταλλικού τύπου, όπως φαίνεται, διάβρωσης. Τα συσσωματώματα αυτά μπορεί να είναι τα αδιάλυτα οξειδία του ψευδαργύρου και του νικελίου, τα οποία αποτίθενται στις ρωγμές της φάσης γ. Περαιτέρω στοιχειακές αναλύσεις στις εκάστοτε μορφολογίες ακολουθούν παρακάτω.



Element	Weight%	Atomic%
O	13.30	36.3
Cl	5.75	7.09
K	2.40	2.68
Fe	6.61	5.18
Ni	7.99	5.95
Zn	63.94	42.75

Εικόνα 88: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) στην πρώτη μικροδομή της εικόνας 87

Στην περιοχή μέτρησης αναγνωρίζεται σε υψηλές περιεκτικότητες τόσο ο ψευδάργυρος όσο και το νικέλιο, ενώ χαμηλή είναι η περιεκτικότητα του αναγνωριζόμενου σιδήρου. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη και την αναγνώριση του χλωρίου και του καλίου, το οποίο πιθανώς έχει αναγνωριστεί λανθασμένα καθώς το περιβάλλον διάβρωσης δεν περιείχε ιόντα καλίου. Η απόθεση χλωριούχων ιόντων προάγει τοπικά την διάβρωση σε αυτή την περιοχή, ωστόσο η επιφάνεια προστατεύεται τόσο από την κραματική επικάλυψη όσο και από τα προϊόντα διάβρωσης αυτής. Το αναγνωριζόμενο οξυγόνο, συνεπώς, αποδίδεται στα προϊόντα διάβρωσης της κραματικής επικάλυψης και αποτελούνται είτε από υδροξείδιο του νικελίου ή του ψευδαργύρου είτε οξείδια των δύο προαναφερόμενων μετάλλων.

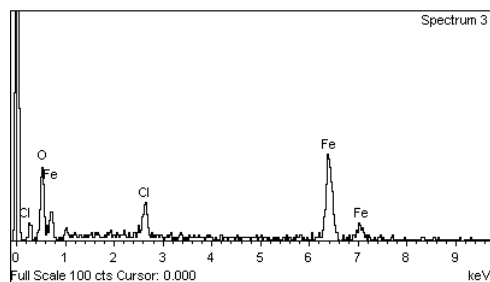
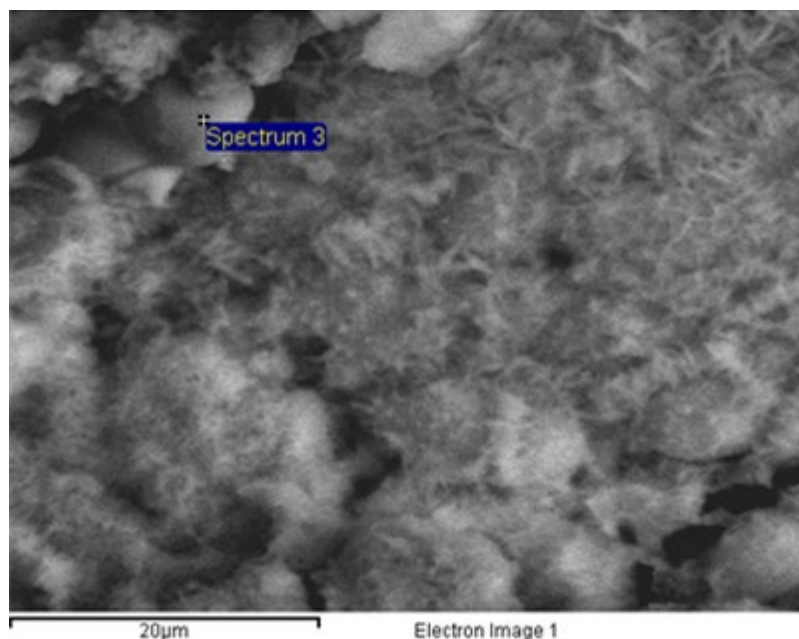


Element	Weight%	Atomic%
O	28.38	59.20
Cl	5.99	5.64
K	1.81	1.55
Fe	6.60	3.94
Ni	7.97	4.53
Zn	49.26	25.15

Εικόνα 89: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) στην δεύτερη μικροδομή της εικόνας 87

Η δεύτερη δομή που παρατηρείται στην εικόνα 89 αποτελείται κυρίως από ψευδάργυρο και οξυγόνο. Το νικέλιο σε σύγκριση με την προηγούμενη δομή είναι παρόμοιας σύστασης, ωστόσο η διαφορά στις δύο δομές έγκειται στους βελονισμούς που παρατηρούνται σε αυτή την περιοχή. Οι βελονισμοί είναι εντονότεροι ενώ αντίστοιχου τύπου διάβρωση παρατηρείται και σε αυτή την περιοχή μέτρησης. Η μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης οξυγόνου μπορεί να ερμηνευτεί μέσω δύο ξεχωριστών φαινομένων. Το πρώτο φαινόμενο έγκειται στο γεγονός ότι η διάβρωση ήταν εντονότερη στην συγκεκριμένη περιοχή είτε σε καθίζηση των προϊόντων διάβρωσης της κραματικής επικάλυψης εντός των μικρορωγμών της φάσης γ της κραματικής επικάλυψης. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο αυτών φαινομένων έγκειται στην εξής λεπτομέρεια που αφορά την χημική σύσταση ως ενώσεων που περιέχονται. Λαμβάνοντας υπόψη την αποψευδαργύρωση που χαρακτηρίζει τον μηχανισμό διάβρωσης των συγκεκριμένων επικαλύψεων, το πιο πιθανό συμπέρασμα είναι ότι αποτελείται κυρίως από οξείδια ή υδροξείδια των μετάλλων της κραματικής επικάλυψης τα οποία παρέχουν παθητικού τύπου προστασίας.





Element	Weight%	Atomic%
O	32.56	61.18
Cl	8.12	6.88
Fe	59.33	31.94

Εικόνα 90: Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BES) και στοιχειακή ανάλυση (EDS) στην τρίτη μικροδομή της εικόνας 87

Η τρίτη αναγνωριζόμενη δομή εντός της μικρογραφίας αποτελείται αποκλειστικά από προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου. Η αναγνώριση ιόντων χλωρίου και η απουσία των μετάλλων της κραματικής επικάλυψης δείχνουν ότι τοπικά τα φαινόμενα διάβρωσης ήταν έντονα στην συγκεκριμένη περιοχή. Αυτό δύναται να αποδοθεί σε ανομοιομορφία του πάχους της επικάλυψης. Επιπλέον, μέσω του διαγράμματος XRD για το δοκίμιο σε βασικές συνθήκες διάβρωσης αναγνωρίζεται ως προϊόν διάβρωσης ο μαγνητίτης. Συνεπώς, η τρίτη δομή αποτελείται από μαγνητίτη.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η ηλεκτρολυτική επικάλυψη καδμίου ήταν ομοιόμορφη και συμπαγής, χωρίς σφάλματα όπως ρωγμές ή πόρους. Ωστόσο, η κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου, χαρακτηρίζεται από μικρορωγμές που οφείλονται στο κρυσταλλικό της πλέγμα.
- Η πρόσφυση και των δύο επικαλύψεων στην επιφάνεια του εκάστοτε υποστρώματος είναι ικανοποιητική.
- Η συμπεριφορά των δύο επικαλύψεων εναντίων των διαβρωτικών φαινομένων είναι πολύ διαφορετική και αποδίδεται σε μεγάλο βαθμό στην χημική σύσταση των προϊόντων διάβρωσης. Ο τύπος της διεξαγόμενης διάβρωσης ήταν γενικός ενώ σε μερικές περιοχές παρατηρείται περικρυσταλλικού τύπου διάβρωση και διάβρωση με βελονισμούς.
- Η ένταση των διαβρωτικών φαινομένων στις περιπτώσεις του όξινου pH φαίνεται να είναι πιο έντονη απ' ό τι στην περίπτωση ουδέτερου pH. Αυτή η παρατήρηση οφείλεται τόσο στα προϊόντα διάβρωσης των δύο επικαλύψεων όσο και στις μικρογραφίες που λήφθηκαν μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.
- Στην περίπτωση της διάβρωσης σε βασικό περιβάλλον, η επικάλυψη καδμίου με χρωμική μετατροπή διαβρώνεται σε 3 ξεχωριστά στάδια, ενώ η κραματική επικάλυψη ψευδαργύρου-νικελίου κατέχει ανώμαλη συμπεριφορά. Η παθητικοποίηση της κραματικής επικάλυψης ψευδαργύρου-νικελίου σε βασικό περιβάλλον διάβρωσης έχει την μεγαλύτερη απόκλιση σε σύγκριση με όλες τις υπόλοιπες μετρήσεις.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Charles G. Munger, Louis D. Vincent, Ph.D., *Corrosion Prevention by Protective Coatings*, 3rd ed., NACE International, 2014.
- [2] Σπυρέλλης Νικόλαος, Αικατερίνη Ι. Χαραλάμπους, Κωνσταντίνα Κόλλια, Ελένη Δ. Μάλλιου, *Τεχνολογία επιμεταλλώσεων*, Αθήνα: Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, 1997.
- [3] Τσακνρίδης , Πέτρος;, *Βασικές Αρχές Τεχνολογίας Επιφανειών*, Αθήνα: Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, 2021.
- [4] Katica Šimunović, «Thermal Spraying».
- [5] Dobrzański, L.A.; J. Madejski;, «Prototype of an expert system for selection of coatings for metals,» *Journal of Materials Processing Technology*, τόμ. 175, αρ. 1, pp. 163-172, 1 June 2006.
- [6] Department of Defense, «Chromium plating, Low Embrittlement, Electrodeposition,» [Ηλεκτρονικό]. Available: [http://everyseom/MIL-STD/MIL-STD-1500-1599/MIL-STD-1501F\\_34841/](http://everyseom/MIL-STD/MIL-STD-1500-1599/MIL-STD-1501F_34841/). [Πρόσβαση 30 3 2023].
- [7] Ebbing, Darell D.; Gammon, Steven D.;; *Γενική Χημεία*, 6 επιμ., Αθήνα: Εκδοτικός οίκος Τραυλός, 2011.
- [8] M. Schlesinger και M. Paunovic, *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [9] Κουλουμπή, Νίκη, *Θεωρητική Ηλεκτροχημεία*, 2 επιμ., Αθήνα: Εκδόσεις Συμεών, 1990.
- [10] Wojciech Simka, Dagmara Puszczczyk, Ginter Nawrat,;; "Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 23, pp. 5307-5319, 30 September 2009.
- [11] Nickel Institute, *Nickel Plating Handbook*, Nickel Institute, 2014.
- [12] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, τόμ. 1, New York: Academic Press, 1963.
- [13] Ζ. Σ. Σάκερ, «Δομή και ιδιότητες κραμάτων ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης Ni-Fe,» 23 Απρίλιος 2012. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/6077>. [Πρόσβαση 29 Δεκέμβριος 2023].

- [14] J. O. Dukovic και C. W. Tobias, «Simulation of Leveling in Electrodeposition,» *Journal of the Electrochemical Society*, τόμ. 137, αρ. 12, Δεκέμβριος 1990.
- [15] C. Madore και D. Landolt, «Blocking Inhibitors in Cathodic Leveling: II. Experimental Investigation,» *Journal of The Electrochemical Society*, τόμ. 143, αρ. 12, Δεκέμβριος 1996.
- [16] R. Weil και R. Paquin, «The Relationship between Brightness and Structure in Electroplated Nickel,» *Journal of The Electrochemical Society*, Φεβρουάριος 1960.
- [17] L. Oniciu και L. Mureşan , «Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition,» *Reviews of Applied Electrochemistry* 29, τόμ. 21, pp. 565-574, Ιούλιος 1991.
- [18] International Cadmium Association, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.cadmium.org/>. [Πρόσβαση 29 Δεκεμβρίου 2023].
- [19] «Ιδιότητες καδμίου,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://periodictable.com/Elements/048/data.html>. [Πρόσβαση 29 Δεκέμβριος 2023].
- [20] ASM International, *Metals Handbook Volume 5 - Surface Engineering*, 10 επιμ., ASM International, 1994.
- [21] E.A.B. A.E., *Επιμετάλλωση καδμίου Προδιαγραφή διεργασιών*.
- [22] F. Pearlstein και V. Agarwala, «Noncyanide cadmium plating baths,» Warminster, PA, 1991.
- [23] P. L. Hagans και C. M. Haas, «Influence of Metallurgy on the Protective Mechanism of Chromium-Based Conversion Coatings on Aluminum-Copper Alloys,» *Surface and Interface Analysis*, τόμ. 21, αρ. 2, pp. 65-78, February 1994.
- [24] T. Drozda και E. Maleczki, «A radioanalytical study of the chromate conversion coating formed on aluminium,» *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, τόμ. 95, pp. 339-349, 1 September 1985.
- [25] K. Asami, M. Oki, G. Thompson, G. Wood και V. Ashworth, «Composition of the near surface regions of conversion coated aluminium,» *Electrochimica Acta*, τόμ. 32, αρ. 2, pp. 337-343, 1987.

- [26] M. Kendig, A. Davenport και H. Isaacs, «The mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from x-ray absorption near edge spectroscopy (Xanes),» *Corrosion Science*, τόμ. 34, αρ. 1, pp. 41-49, 1993.
- [27] European Parliament, «DIRECTIVE 2011/65/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL,» European Union, 2011.
- [28] IARC, Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry, τόμ. 58, Lyon France, 1993.
- [29] P. Richter, O. Faroon και R. S. Pappas, «Cadmium and Cadmium/Zinc Ratios and Tobacco-Related Morbidities,» *International Journal of Environmental Research and Public Health*, τόμ. 14, αρ. 10, 29 Σεπτέμβριος 2017.
- [30] G. Genchi, M. S. Sinicropi, G. Lauria, A. Carocci και A. Catalano, «The Effects of Cadmium Toxicity,» *International Journal of Environmental Research and Public Health*, τόμ. 11, 2020.
- [31] H. R. Schaefer, S. Dennis και S. Fitzpatrick, «Cadmium: Mitigation strategies to reduce dietary exposure,» *Journal of Food Science*, τόμ. 85, αρ. 2, pp. 260-267, 7 Φεβρουάριος 2020.
- [32] K. Kim, M. M. Melough, T. M. Vance, H. Noh, S. I. Koo και O. K. Chun, «Dietary Cadmium Intake and Sources in the US,» *Nutrients*, τόμ. 11, αρ. 1, 20 Δεκέμβρης 2018.
- [33] J. F. Gonçalves, V. L. Dressler, C. E. Assmann, V. M. M. Morsch και M. R. C. Schetinger, «Chapter Three - Cadmium neurotoxicity: From its analytical aspects to neuronal impairment,» 1 επιμ., τόμ. 5, M. Aschner και L. G. Costa, Επιμ., Academic Press, 2021, pp. 81-113.
- [34] K. Ganguly, B. Levänen, L. Palmberg, A. Åkesson και A. Lindén, «Cadmium in tobacco smokers: a neglected link to lung disease?,» *European Respiratory Review*, τόμ. 27, αρ. 147, 31 Μάρτιος 2018.
- [35] N. Johri, G. Jacquillet και R. Unwin, «Heavy metal poisoning: the effects of cadmium on the kidney,» *Biometals*, τόμ. 23, αρ. 5, 1 Οκτώβριος 2010.
- [36] M. Andjelkovic, A. Buha Djordjevic, E. Antonijevic, B. Antonijevic, M. Stanic, J. Kotur-Stevuljevic, V. Spasojevic-Kalimanovska, M. Jovanovic, N. Boricic, D. Wallace και Z. Bulat,

«Toxic Effect of Acute Cadmium and Lead Exposure in Rat Blood, Liver, and Kidney,» *International Journal of Environmental Research and Public Health*, τόμ. 16, αρ. 2, 2019.

- [37] A. Rani, A. Kumar and A. Lal, "Cellular mechanisms of cadmium-induced toxicity: a review," *International Journal of Environmental Health Research*, vol. 24, no. 4, pp. 378-399, 4 Ιούλιος 2014.
- [38] M. R. Rahimzadeh, M. R. Rahimzadeh, K. Sohrab και A.-a. Moghadamnia, «Cadmium toxicity and treatment: An update,» τόμ. 8, αρ. 3, pp. 135-145, 2017.
- [39] J. Y. Barbee και T. S. Prince, «Acute respiratory distress syndrome in a welder exposed to metal fumes,» *South Med Journal*, τόμ. 92, αρ. 5, pp. 510-512, Μάιος 1999.
- [40] J. Godt, F. Scheidig, C. Grosse-Siestrup, V. Esche, P. Brandenburg, A. Reich και D. A. Groneberg, «The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health,» *Journal of Occupational Medicine and Technology*, τόμ. 1, αρ. 1, 10 Σεπτέμβριος 2006.
- [41] European Union, «Commission Regulation (EU) 2021/1323 of 10 August 2021 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in certain,» 10 Αύγουστος 2021. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32021R1323>. [Πρόσβαση 30 Δεκέμβριος 2023].
- [42] European Food Safety Authority (EFSA), «Cadmium in food - Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain,» *EFSA Journal*, τόμ. 7, αρ. 3, pp. 1-139, 1 Μάρτιος 2009.
- [43] European Union, «DIRECTIVE (EU) 2019/983 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 5 June 2019 amending Directive 2004/37/EC on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens or mutagens at work,» *Official Journal of the European Union*, 20 Ιούνιος 2016.
- [44] Δ. Π. Βασιλακόπουλος, «ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ ΟΞΙΝΑ ΘΕΙΙΚΑ ΛΟΥΤΡΑ,» Αθήνα, 2016.
- [45] AZO Materials, «Zinc and its Uses,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=749>. [Πρόσβαση 30 Δεκέμβριος 2023].
- [46] Mindat, «The mineralogy of Zinc,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.mindat.org/element/Zinc>. [Πρόσβαση 30 Δεκέμβριος 2023].

- [47] AZO Materials, «Nickel (Ni)- Properties, Applications,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=617>. [Πρόσβαση 30 Δεκέμβρης 2023 ].
- [48] Κ. Κόλλια, ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΜΕΤΑΒΑΛΛΟΜΕΝΗΣ ΦΟΡΑΣ, Αθήνα, 1990.
- [49] B. Chatterjee, «Zinc alloy plating - General Considerations,» *Jahrbuch Oberflächen technik*, τόμ. 61, 1 Ιανουάριος 2005.
- [50] A. Brenner, Electrodeposition of alloys: principles and practice, τόμ. 2, New York: Academic Press, 1963.
- [51] «Electroplating a ductile Zinc-Nickel alloy onto strip steel». United States Ευρεσιτεχνία US Patent 3,420,754, 7 January 1969.
- [52] E. J. Roehl, R. H. Dillon και W. H. Dillon, «Electroplating a ductile Zinc-Nickler alloy onto strip steel». Trumbull County Ohio Ευρεσιτεχνία US Patent 3,558,442, 26 January 1971.
- [53] Dini, J. W.; Johnson, H. R. Us Department of Energy Office of Scientific and Technical Information, «Electrodeposition of zinc--nickel alloys coatings,» σε *Conference: Workshop on alternatives for cadmium electroplating in metal finishing, Gaithersburg, MD, USA, 4 Oct 1977*, United States, 1977.
- [54] Hsu, Grace F.; Colonel, Richard C.; Boeing Co, «Zinc-nickel electroplated article and method for producing the same,» 7 Ιούλιος 1984.
- [55] Nelson, Mary J.; Groshart, Earl C.; Boeing Defense & Space Group, «Cadmium Plating Replacements,» 1995.
- [56] A. Conde, M. Arenas και J. de Damborenea, «Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel,» *Corrosion Science*, τόμ. 53, αρ. 4, pp. 1489-1497, 1 Απρίλιος 2011.
- [57] Y. Subbaiah, V. Kaje και A. Chitharanjan Hegde, «Development of anti-corrosive multi-layered coatings of zinc-nickel alloy,» *Anti-Corrosion Methods and Materials*, τόμ. 58, αρ. 2, pp. 84-89, 1 Ιανουάριος 2011.
- [58] S. Fashu και R. Khan, «Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni (-X) alloys for corrosion protection of steel,» *Anti-Corrosion Methods and Materials*, τόμ. 66, 29 Νοέμβριος 2018.

- [59] T. J. Tuaweri και R. Gumus, «Zn-Ni Electrodeposition for Enhanced Corrosion Performance,» *International Journal of Materials Science and Application*, τόμ. 2, αρ. 6, pp. 221-227, January 2013.
- [60] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), «Toxicological Profile for Zinc,» 2005.
- [61] National Institute of Health, «Zinc Fact sheet for Health Professionals».
- [62] J. Nriagu, «Zinc Toxicity in Humans,» 2009.
- [63] C. T. Chasapis, P.-S. A. Ntoupa, C. A. Spilopoulou και M. E. Stefanidou, «Recent aspects of the effects of zinc on human health,» *Archives of Toxicology*, τόμ. 94, αρ. 5, pp. 1443-1460, 1 Μάιος 2020.
- [64] E. Denkhaus και K. Salnikow, «Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity,» *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, τόμ. 42, αρ. 1, pp. 35-56, 1 Απρίλιος 2002.
- [65] E. Merian, «Introduction on environmental chemistry and global cycles of chromium, nickel, cobalt beryllium, arsenic, cadmium and selenium, and their derivatives,» *Toxicological & Environmental Chemistry*, τόμ. 8, αρ. 1, pp. 9-38, 1 Μάιος 1984.
- [66] S. Buxton, E. Garman, K. E. Heim, T. Lyons-Darden, C. E. Schlekot, M. D. Taylor και A. R. Oller, «Concise Review of Nickel Human Health Toxicology and Ecotoxicology,» *Inorganics*, τόμ. 7, αρ. 7, 12 Ιούλιος 2019.
- [67] F. Elkhatabi, M. Sarret και C. Müller, «Chemical and phase compositions of zinc + nickel alloys determined by stripping techniques,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, τόμ. 404, αρ. 1, pp. 45-53, 7 Μάρτιος 1996.
- [68] T. K. Grimsrud και A. Andersen, «Unrecognized risks of nickel-related respiratory cancer among Canadian electrolysis workers,» *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, τόμ. 38, αρ. 6, pp. 503-515, Νοέμβριος 2012.
- [69] K. Magnus, A. Andersen και A. C. Høgetveit, «Cancer of respiratory organs among workers at a nickel refinery in Norway,» *International Journal of Cancer*, τόμ. 30, αρ. 6, pp. 681-685, 15 Δεκέμβριος 1982.
- [70] European Union, «REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL,» European Union, 2006.



- [71] European Chemicals Agency (ECHA), «Nickel Properties,» 2008.
- [72] J. P. Thyssen, D. J. Gawkrödger, I. R. White, A. Julander, T. Menné και C. Lidén, «Coin exposure may cause allergic nickel dermatitis: a review,» *Contact Dermatitis*, τόμ. 68, αρ. 1, pp. 3-14, Ιανουάριος 2013.
- [73] Cleveland Clinic, «Nickel Allergy,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://my.clevelandclinic.org/health/diseases/17842-nickel-allergy>. [Πρόσβαση 30 Δεκέμβριος 2023].
- [74] Agency for Toxic Substances and Disease Registry , «Toxicological Profile for Nickel,» 2023.
- [75] Γ. Κ. Τριανταφυλλίδης, Μεταλλογνωσία, 3η επιμ., Εκδόσεις Τζιόλα, 2016.
- [76] Β. Α. Ανδριανάκη, «Θερμοκρασιακοί αιφνιδιασμοί σε επικαλυμμένο χάλυβα,» 8 Αύγουστος 2011.
- [77] Σ. Γ. Σαββίδης, Βασικές αρχές και εφαρμογές ορυκτολογίας, Κοζάνη: Εκδόσεις "S.G.S.", 2014.
- [78] ASM International, ASM Handbook Volume 9 Metallography and Microstructures, 9 επιμ., ASM International, 1986.
- [79] Pierre R. Roberge, Corrosion Engineering Principles and Practice, New York: McGraw-Hill , 2008.
- [80] Edward McCafferty, Introduction to Corrosion Science, New York: Springer, 2010.
- [81] W. D. Callister και D. G. Rethwisch, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 9 επιμ., Εκδόσεις Τζιόλα, 2021.
- [82] K. Hayat, A. S. Yeramilli, A. D'oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito και G. S. Patience, «Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD,» *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, τόμ. 98, αρ. 6, pp. 1255-1266, Ιούνιος 2020.
- [83] M. Ermrich και D. Opper, «XRD for the analyst Getting acquainted with the principles,» 2011.
- [84] Ν. Τζαμτζής-Πιλάλης, Αναλυτική Χημεία Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Αθήνα: Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, 2009.
- [85] G. D. Wilcox και D. R. Gabe, «Electrodeposited zinc alloy coatings,» *Corrosion Science*, τόμ. 35, αρ. 5, pp. 1251-1258, 1 Ιανουαρίου 1993.

- [86] K. R. Sriraman, «Characterization of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings as a replacement for electrodeposited Zn and Cd coatings,» 18 Μάρτιος 2022.
- [87] K. K. Maniam και S. Paul, «Progress in Electrodeposition of Zinc and Zinc Nickel Alloys Using Ionic Liquid,» *Applied Sciences*, τόμ. 10, αρ. 15, 31 Ιουλίου 2020.
- [88] G. Barceló, E. García, M. Sarret, C. Müller και J. Pregonas, «Characterization of zinc–nickel alloys obtained from an industrial chloride bath,» *Journal of applied electrochemistry*, τόμ. 28, αρ. 10, pp. 1113-1120, 1 Οκτωβρίου 1998.
- [89] D. Wright, N. Gage και B. Wilson, «Zinc-Nickel Electroplate As a Replacement for Cadmium on High-Strength Steels,» 1988.
- [90] C. Rémaizilles και P. Refait, «On the formation of  $\beta$ -FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments,» *Corrosion Science*, τόμ. 49, αρ. 2, pp. 844-857, 1 Φεβρουαρίου 2007.
- [91] Y. Reda, A. El-Shamy και A. K. Eessaa, «Effect of hydrogen embrittlement on the microstructures of electroplated steel alloy 4130,» *Ain Shams Engineering Journal*, τόμ. 9, αρ. 4, pp. 2973-2982, 1 Δεκεμβρίου 2018.
- [92] N. Sato και G. Okamoto, «Electrochemical Passivation of Metals,» σε *Electrochemical Materials Science*, 4 επιμ., J. O. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager και R. E. White, Επιμ., Boston, MA, Springer US, 1981, pp. 193-245.
- [93] Y. Reda, A. El-Shamy, K. Zodhy και A. K. Eessaa, «Instrument of chloride ions on the pitting corrosion of electroplated steel alloy 4130,» *Ain Shams Engineering Journal*, τόμ. 11, αρ. 1, pp. 191-199, 1 Μαρτίου 2020.
- [94] P. Refait, A.-M. Grolleau, M. Jeannin, C. Rémaizilles και R. Sabot, «Corrosion of Carbon Steel in Marine Environments: Role of the Corrosion Product Layer,» *Corrosion and Materials Degradation*, τόμ. 1, αρ. 1, pp. 198-218, 2020.
- [95] T. Byk, T. Gaevskaya και L. Tsybulskaya, «Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings,» *Surface and Coatings Technology*, τόμ. 202, αρ. 24, pp. 5817-5823, 15 Αυγούστου 2008.

- [96] F. Chouia, A. Chala, L. Abdelghani και T. Sahraoui, «Morphology and corrosion behavior of Zn-Ni layers electrodeposited on low alloy carbon steel substrate,» *Annales De Chimie-science Des Materiaux*, τόμ. 45, αρ. 3, pp. 225-230, Ιούνιος 2021.
- [97] J. B. Bajat, A. B. Petrović και M. D. Maksimović, «Electrochemical deposition and characterization of zinc-nickel alloys deposited by direct and reverse current,» *Journal of the Serbian Chemical Society*, τόμ. 70, αρ. 12, pp. 1427-1439, 2005.
- [98] M. Lambert , R. Hart και H. Townsend, «Corrosion Mechanism of Zn-Ni Alloy Electrodeposited Coatings,» *SAE Transactions*, τόμ. 92, pp. 1153-1159, 1983.
- [99] M. Kwon , D.-h. Jo, S. H. Cho, H. T. Kim, J.-T. Park και J. M. Park, «Characterization of the influence of Ni content on the corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni alloy coatings,» *Surface and Coatings Technology*, τόμ. 288, pp. 163-170, 25 Φεβρουαρίου 2016.
- [100] M. Bernard, A. H.-L. Goff και N. Phillips, «In Situ Raman Study of the Corrosion of Zinc-Coated Steel in the Presence of Chloride,» *Journal of The Electrochemical Society*, τόμ. 142, αρ. 7, pp. 2162-2167, 1 Ιουλίου 1995.
- [101] O. Kozaderov, J. Światowska, D. Dragoie, D. Burliaev και P. Volovitch, «Effect of Cr(III) passivation layer on surface modifications of zinc-nickel coatings in chloride solutions,» *Journal of Solid State Electrochemistry*, τόμ. 25, αρ. 4, pp. 1161-1173, 1 Απριλίου 2021.
- [102] H. M. ABD EL-LATEEF, A.-R. EL-SAYED και H. S. MOHRAN, «Role of Ni content in improvement of corrosion resistance of Zn–Ni alloy in 3.5% NaCl solution. Part I: Polarization and impedance studies,» *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, τόμ. 25, αρ. 8, pp. 2807-2816, 1 Αυγούστου 2015.
- [103] E. Abd El Aal, «Breakdown of passive film on nickel in borate solutions containing halide anions,» *Corrosion Science*, τόμ. 45, αρ. 4, pp. 759-7559, 1 Απριλίου 2003.
- [104] A. M. K. El Safty, A. M. Samir, M. K. Mekkawy και M. M. Fouad, «Genotoxic Effects Due to Exposure to Chromium and Nickel Among Electroplating Workers,» *International Journal of Toxicology*, τόμ. 37, αρ. 3, pp. 234-240, 1 Μάιος 2018.
- [105] Γ. Π. Χαραλαμπίδης , Γενική κοιτασματολογία.
- [106] L. Lee, «Sliding wear and fretting behaviour of electrodeposited  $\gamma$ -phase zinc-nickel coatings as a replacement for electrodeposited cadmium coatings,» Montreal, 2017.

- [107] S. Jahanmir και N. Suh, «Surface topography and integrity effects on sliding wear,» *Wear*, τόμ. 44, αρ. 1, pp. 87-99, 1 Αυγούστου 1977.
- [108] B. Bhushan, J. N. Israelachvili και U. Landman, «Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale,» *Nature*, τόμ. 374, αρ. 6523, pp. 607-616, 1 Απριλίου 1995.