

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

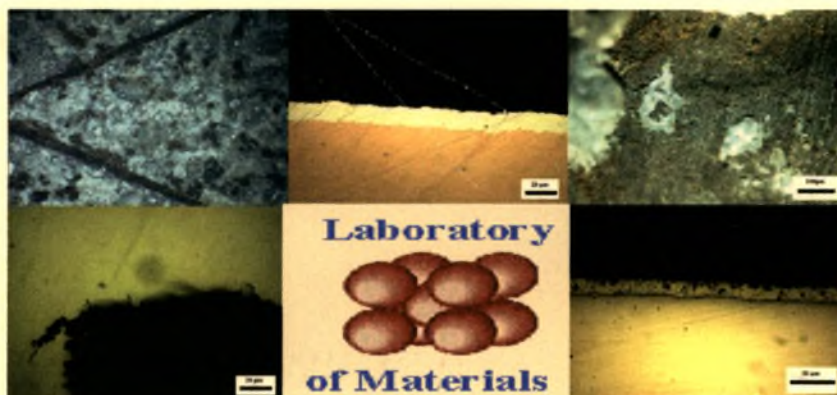
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

υπό

ΠΑΝΑΓΩΤΑ Α. ΑΝΤΩΝΙΟΥ



Επιβλέπων: Καθηγητής Γ.Ν Χαϊδεμενόπουλος

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των

απαιτήσεων για την απόκτηση του

Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας

Βόλος
Ιούνιος 2004



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 3946/1
Ημερ. Εισ.: 01-10-2004
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ
2004
ΠΑΝ

© 2004 Αντώνιος Παναγώτας

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής Δρ. Γρηγόρης Χαϊδεμενόπουλος
(Επιβλέπων) Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Γεώργιος Πετρόπουλος
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Χασιώτης
Διδάσκων ΠΔ 407/80, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Στους γονείς μου

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητή κ. Γρηγόρη Χαϊδεμενόπουλο, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, είμαι ευγνώμον στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, κκ. Γεώργιο Πετρόπουλο και Νικόλαο Χασιώτη για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Τον τελευταίο ιδιαίτερα για τις χρήσιμες συμβουλές του σε γενικά θέματα και το πολύ ευχάριστο κλίμα που δημιούργησε στο εργαστήριο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα κ. Άννα Ζερβάκη για την αμέριστη βοήθεια, κατανόηση και υπομονή που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου. Πολλά ευχαριστώ χρωστάω και στην υποψήφια διδάκτορα Ελένη Καμούτση τόσο για την άμεση βοήθειά της σε ό,τι κι αν χρειάστηκα, όσο και για την ηθική της συμπαράσταση.

Μέσα από την καρδιά μου θέλω να ευχαριστήσω την ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε. και τους ανθρώπους της, και ιδιαίτερα τον κύριο Χ. Κοντοκώστα, που ασχολήθηκαν μαζί μου και έκαναν ό,τι μπορούσαν ώστε να με βοηθήσουν στην διπλωματική μου εργασία. Τα δοκίμια που χρειάστηκα, οι πληροφορίες και η τεχνογνωσία που μου μετέδωσαν είχαν καταλυτική σημασία για την εργασία μου.

Ευχαριστώ τους φίλους και συναδέλφους μου Σπύρο Κολιοκότα και Κύρο Ανδρεαδάκη γιατί χωρίς αυτούς δεν ξέρω αν θα τα κατάφερνα. Τον δύσκολο αγώνα μέχρι εδώ τον έκαναν να μοιάζει ένα όμορφο ταξίδι. Η αλληλοϋποστήριξη, η βοήθεια και το ομαδικό πνεύμα που αναπτύξαμε τα πέντε αυτά χρόνια είχε καταλυτική σημασία για την επίτευξη του στόχου που μαζί θέσαμε.

Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμον στους γονείς μου, Αλέξανδρο και Πολυξένη Παναγώτα για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους, ηθική και οικονομική, όλα αυτά τα χρόνια. Αφιερώνω αυτή την εργασία στην μητέρα μου και στον πατέρα μου καθώς και στον αδερφό μου Γιάννη.

Αντώνης Παναγώτας

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΑΝΤΩΝΙΟΣ Α. ΠΑΝΑΓΩΤΑΣ

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, 2004

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Γρηγόρης Χαϊδεμενοπουλος, Καθηγητής Φυσικής
Μεταλλουργίας-Σχεδιασμού Κραμάτων & Σύγχρονων Κατεργασιών

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αυτή η διπλωματική εργασία ξεκίνησε με σκοπό την εμβάθυνση στην τεχνολογία των βιομηχανικών επιμεταλλώσεων και την ανάλυση των ιδιοτήτων και των εφαρμογών τους. Αρχικά αναλύονται ορισμένες επιμεταλλώσεις όπως η επιχάλκωση, η επικασσιτέρωση, η επαργύρωση και η επιψευδαργύρωση. Στη συνέχεια εξετάζεται η υδατική διάβρωση και η καθοδική προστασία. Τέλος, παρουσιάζονται δύο δοκιμές επιταχυνόμενης διάβρωσης με διαδοχικές εμβαπτίσεις με επιψευδαργυρωμένα δοκίμια και αναλύονται τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

1.1	Σκοπός της διπλωματικής.....	13
1.2	ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε.....	13
1.3	Οι επιμεταλλώσεις γενικά	14
1.4	Γαλβανικές εναποθέσεις.....	15

Κεφάλαιο 2 Χαρακτηριστικά είδη επιμεταλλώσεων

2.1	Εισαγωγή.....	17
2.2	Επιχάλκωση.....	17
	2.2.1 Γενικά.....	17
	2.2.2 Χαρακτηριστικά της επιχάλκωσης.....	18
2.3	Επικασσιτέρωση.....	21
	2.3.1 Γενικά.....	21
	2.3.2 Τύποι ηλεκτρολυτών.....	21
	2.3.3 Εφαρμογές.....	22
2.4	Επαργύρωση.....	23
	2.4.1 Γενικά.....	23
	2.4.2 Διαλύματα.....	23
2.5	Επιψευδαργύρωση.....	25
	2.5.1 Γενικά.....	25
	2.5.2 Διαλύματα.....	25
	2.5.3 Κυανιούχα διαλύματα.....	25
	2.5.4 Αλκαλικά μη κυανιούχα διαλύματα.....	26
	2.5.5 Όξινα διαλύματα.....	26
	2.5.6 Εφαρμογές.....	27

2.6	Μεταλλογραφίες Επιμεταλλώσεων.....	31
-----	------------------------------------	----

Κεφάλαιο 3 Υδατική διάβρωση – Καθοδική προστασία

3.1	Υδατική διάβρωση.....	38
3.1.1	Εισαγωγικές έννοιες.....	38
3.1.2	Ηλεκτρεγερτική σειρά.....	39
3.1.3	Συγκέντρωση και δυναμικό των στοιχείων.....	40
3.1.4	Οι καθοδικές αντιδράσεις – η πόλωση και τα επιφανειακά Films.....	41
3.1.5	Η γαλβανική σειρά.....	45
3.2	Καθοδική προστασία.....	48
3.2.1	Γενικά.....	48
3.2.2	Θεμελιώδεις αρχές της καθοδικής προστασίας.....	48
3.2.3	Καθοδική προστασία ψευδαργύρου.....	50

Κεφάλαιο 4 Ανάλυση ποιότητας και αντοχής της επιψευδαργύρωσης

4.1	Εισαγωγή.....	52
4.2	Περιγραφή δοκιμής επιταχυνόμενης διάβρωσης με διαδοχικές εμβαπτίσεις..	52
4.2.1	Σκοπός της δοκιμής.....	52
4.2.2	Περιγραφή λειτουργίας.....	52
4.2.3	Περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	53
4.2.4	Διάλυμα 5% NaCl.....	55
4.2.5	Συνθήκες αέρα.....	55
4.2.6	Καθαρισμός δοκιμίων.....	55
4.2.7	Μεθοδολογία.....	56
4.3	Επιψευδαργύρωση δοκιμίων.....	56
4.4	Περιγραφή δοκιμής επιταχυνόμενης διάβρωσης με διαδοχικές εμβαπτίσεις:	
	Πείραμα Νο1.....	58

4.5	Περιγραφή δοκιμής επιταχυνόμενης διάβρωσης με διαδοχικές εμβαπτίσεις:	
	Πείραμα Νο2.....	72
<u>Κεφάλαιο 5 Αποτελέσματα πειραμάτων</u>		
5.1	Μεταβολή βάρους δοκιμίων.....	90
5.2	Ανάλυση των δοκιμών.....	93
5.3	Δοκιμές επιταχυνόμενης διάβρωσης.....	94
<u>Κεφάλαιο 6 Συμπεράσματα</u>		
		95
	Βιβλιογραφία.....	96

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1	Εξοπλισμός της γαλβανικής εναπόθεσης μεταλλικών υλικών.....	16
Εικόνα 2.1	Δοκίμιο 1: Επιμετάλλωση Sn σε χάλυβα (Προσβολή με Nital 2%)...	32
Εικόνα 2.2	Δοκίμιο 1: Επιμετάλλωση Sn σε χάλυβα.....	32
Εικόνα 2.3	Δοκίμιο 2: Επιμετάλλωση Cu-Ag σε χάλυβα.....	33
Εικόνα 2.4	Δοκίμιο 3: Επιμετάλλωση Ag σε χαλκό.....	33
Εικόνα 2.5	Δοκίμιο 3: Επιμετάλλωση Ag σε χαλκό.....	34
Εικόνα 2.6	Δοκίμιο 4: Επιμετάλλωση Zn σε χάλυβα.....	34
Εικόνα 2.7	Δοκίμιο 4: Επιμετάλλωση Zn σε χάλυβα.....	35
Εικόνα 2.8	Δοκίμιο 5: Επιμετάλλωση Zn-Ιριδίζουσα σε χάλυβα.....	35
Εικόνα 2.9	Δοκίμιο 6: Επιμετάλλωση Zn σε χαλκό.....	36
Εικόνα 2.10	Δοκίμιο 6: Σφάλμα επιμετάλλωσης Zn σε χαλκό.....	36
Εικόνα 2.11	Δοκίμιο 7: Επιμετάλλωση Sn σε χαλκό.....	37
Εικόνα 3.1	Ηλεκτροχημικό στοιχείο. Ο αρνητικός πόλος είναι στην άνοδο.....	38
Εικόνα 3.2	Στοιχείο συγκέντρωσης ιόντων.....	41
Εικόνα 3.3	Γαλβανικό στοιχείο Fe-Cu –ρεύματα και αντιδράσεις.....	42
Εικόνα 3.4	Στοιχείο συγκέντρωσης οξυγόνου.....	44
Εικόνα 3.5	Πόλωση κατά την αναγωγή υδρογόνου στη διεπιφάνεια μετάλλου – ηλεκτρολύτη.....	44
Εικόνα 3.6	Πόλωση συγκέντρωσης κατά την αναγωγή υδρογόνου στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη.....	45
Εικόνα 3.7	A. Επικάλυψη καθοδική ως προς χάλυβα, B. Επικάλυψη ανοδική ως προς χάλυβα, C. Διάβρωση παρουσία καθοδικών μη μεταλλικών εγκλεισμάτων....	47 47 47
Εικόνα 3.8	Διάβρωση απλού χάλυβα.....	47

Εικόνα 3.9	α) Διάβρωση σιδήρου και Zn σε υδροχλωρικό οξύ.....	49
Εικόνα 3.9	β) Καθοδική προστασία του σιδήρου από το ψευδάργυρο σε υδροχλωρικό οξύ.....	49
Εικόνα 3.10	Άνοδοι Zn κάτω από ένα αλιευτικό.....	51
Εικόνα 4.1	Πειραματική διάταξη.....	53
Εικόνα 4.2	Τρόπος συγκράτησης δοκιμίων.....	54
Εικόνα 4.3	α) Ηλεκτρολογικός πίνακας	54
Εικόνα 4.3	β) Αντλίες μεταφοράς διαλύματος.....	54
Εικόνα 4.4	Επιμετάλλωση αρχικών δοκιμίων.....	57
Εικόνα 4.5	Φάσμα EDAX της επιψευδαργύρωσης με S.E.M.....	57
Εικόνα 4.6	Εγκατάσταση επιψευδαργύρωσης στην ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε.....	57
Εικόνα 4.7	Στερεοσκοπία δοκιμίου 1, Πείραμα 1.....	59
Εικόνα 4.8	Στερεοσκοπία δοκιμίου 3, Πείραμα 1.....	60
Εικόνα 4.9	Μεταλλογραφία δοκιμίου 3, Πείραμα 1.....	61
Εικόνα 4.10	Στερεοσκοπία δοκιμίου 4, Πείραμα 1.....	62
Εικόνα 4.11	Μεταλλογραφία δοκιμίου 4, Πείραμα 1	63
Εικόνα 4.12	Στερεοσκοπία δοκιμίου 5, Πείραμα 1.....	64
Εικόνα 4.13	Μεταλλογραφία δοκιμίου 5, Πείραμα 1.....	65
Εικόνα 4.14	Στερεοσκοπία δοκιμίου 6, Πείραμα 1.....	66
Εικόνα 4.15	Μεταλλογραφία δοκιμίου 6, Πείραμα 1.....	67
Εικόνα 4.16	Στερεοσκοπία δοκιμίου 7, Πείραμα 1.....	68
Εικόνα 4.17	Μεταλλογραφία δοκιμίου 7, Πείραμα 1.....	69
Εικόνα 4.18	Στερεοσκοπία δοκιμίου 8, Πείραμα 1.....	70
Εικόνα 4.19	Μεταλλογραφία δοκιμίου 8, Πείραμα 1.....	71
Εικόνα 4.20	Στερεοσκοπία δοκιμίου 1, Πείραμα 2.....	73

Εικόνα 4.21	Μεταλλογραφία δοκιμίου 1, Πείραμα 2.....	74
Εικόνα 4.22	Στερεοσκοπία δοκιμίου 2, Πείραμα 2.....	75
Εικόνα 4.23	Μεταλλογραφία δοκιμίου 2, Πείραμα 2.....	76
Εικόνα 4.24	Στερεοσκοπία δοκιμίου 3, Πείραμα 2.....	77
Εικόνα 4.25	Μεταλλογραφία δοκιμίου 3, Πείραμα 2.....	78
Εικόνα 4.26	Στερεοσκοπία δοκιμίου 4, Πείραμα 2.....	79
Εικόνα 4.27	Μεταλλογραφία δοκιμίου 4, Πείραμα 2.....	80
Εικόνα 4.28	Στερεοσκοπία δοκιμίου 5, Πείραμα 2.....	81
Εικόνα 4.29	Μεταλλογραφία δοκιμίου 5, Πείραμα 2.....	82
Εικόνα 4.30	Στερεοσκοπία δοκιμίου 6, Πείραμα 2.....	83
Εικόνα 4.31	Μεταλλογραφία δοκιμίου 6, Πείραμα 2.....	84
Εικόνα 4.32	Στερεοσκοπία δοκιμίου 7, Πείραμα 2.....	85
Εικόνα 4.33	Μεταλλογραφία δοκιμίου 7, Πείραμα 2.....	86
Εικόνα 4.34	α) Στερεοσκοπία δοκιμίου 8, Πείραμα 2.....	87
Εικόνα 4.34	β) Στερεοσκοπία δοκιμίου 8, Πείραμα 2.....	88
Εικόνα 4.35	Μεταλλογραφία δοκιμίου 8, Πείραμα 2.....	89

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε με σκοπό τη μελέτη σε βάθος των ιδιοτήτων και των εφαρμογών των βιομηχανικών επιμεταλλώσεων. Αρχικά παρουσιάζονται στοιχεία για κάποια βασικά είδη επιμεταλλώσεων όπως η επιχάλκωση, η επαργύρωση, η επικασσιτέρωση και η επιψευδαργύρωση, και αναλύονται οι ιδιότητες και οι εφαρμογές τους. Στη συνέχεια, στα πλαίσια της μελέτης της επιψευδαργύρωσης, παρουσιάζονται δύο δοκιμές επιταχυνόμενης διάβρωσης με διαδοχικές εμβαπτίσεις, γίνεται μελέτη με στερεοσκοπία και οπτική μικροσκοπία των δοκιμίων της επιταχυνόμενης διάβρωσης, αναλύεται η καθοδική διάβρωση του ψευδαργύρου και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα. Τα δοκίμια για τα παραπάνω πειράματα κατασκευάστηκαν σε συνεργασία με τη ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε.

1.2 ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε.

Η εταιρία ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε. ιδρύθηκε το 1973 ως Εταιρία Ηλεκτρολογικού Εξοπλισμού σε προϊόντα μέσης και χαμηλής τάσης στον τομέα διανομής ηλεκτρικής ενέργειας για την κάλυψη των αναγκών της Δημόσιας Επιχείρησης Ηλεκτρισμού (Δ.Ε.Η.). Διευρύνοντας την γκάμα των προϊόντων της, επεκτάθηκε και στην παραγωγή εξοπλισμού, και μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και σύνθετων ειδικών μεταλλικών κατασκευαστικών απαιτήσεων. Το εργοστάσιό της βρίσκεται στην Α' Βιομηχανική Περιοχή Βόλου, με άμεση οδική σιδηροδρομική και θαλάσσια εξυπηρέτηση. Η ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε. ελέγχει τα προϊόντα της σε δικά της εργαστήρια δοκιμών σύμφωνα με ευρωπαϊκούς και διεθνείς κανονισμούς και είναι πιστοποιημένη με το σύστημα διασφάλισης ISO 9001 : 2000. Πρόσφατα η ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε. επεκτείνοντας τις δραστηριότητες της στον εμπορικό τομέα ασχολείται και με αντιπροσωπείες και εμπορία διαφόρων τεχνικών ειδών, κυρίως ειδών ηλεκτρολογικού εξοπλισμού, εκμεταλλευόμενη την μακροχρόνια παρουσία της στην Ελλάδα.

Μερικά από τα προϊόντα της στα οποία εφαρμόζονται οι επιμεταλλώσεις είναι είτε προϊόντα σειράς, είτε ειδικές κατασκευές.

Προϊόντα σειράς:

- ◇ Πίνακες Μ.Τ. για Υ/Σ διανομής Δ.Ε.Η.
- ◇ Συνεπτυγμένοι υπαίθριοι Υ/Σ Μ.Τ./Χ.Τ (kiosk).
- ◇ Μετασχηματιστές μετρήσεως (Τάσεως-Εντάσεως).
- ◇ Ασφαλειοαποζευκτές και αποζευκτές για δίκτυα διανομής και μεταφοράς Μ.Τ.
- ◇ Αποζευκτές για δίκτυα διανομής 21 KV.
- ◇ Αλεξικέραυνα Χ.Τ. (Pillars) διαφόρων τύπων.

Ειδικές κατασκευές:

- ◇ Κατασκευή Στατόρων Γεννητριών υδροηλεκτρικών και θερμοηλεκτρικών Σταθμών παραγωγής ενέργειας (έως και 300MW).
- ◇ Κατασκευή πινάκων Μ.Τ. και Χ.Τ. υδροηλεκτρικών και θερμοηλεκτρικών Σταθμών παραγωγής ενέργειας.

1.3 ΟΙ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ ΓΕΝΙΚΑ

Η επιμετάλλωση είναι μια μηχανολογική εφαρμογή την οποία συναντούμε συνέχεια στην καθημερινή μας ζωή. Αυτό συμβαίνει γιατί εντός από τις μηχανολογικές της εφαρμογές που είναι πολύ σημαντικές χρησιμοποιείται και για διακοσμητικούς σκοπούς. Έτσι αν κοιτάξουμε γύρω μας θα παρατηρήσουμε ότι σχεδόν όλα τα μεταλλικά αντικείμενα που χρησιμοποιούμε έχουν υποστεί επιμετάλλωση. Η επιμετάλλωση, είναι η απόθεση ενός λεπτού στρώματος μετάλλου σε ένα άλλο μέταλλο με σκοπό τη διασφάλιση μιας επιφάνειας με ιδιότητες διαφορετικές από του μετάλλου βάσης. Η απόθεση του στρώματος μετάλλου γίνεται για διακοσμητικούς λόγους, για αντιδιαβρωτική προστασία, για κάλυψη, για χημική αδρανοποίηση, για αποφυγή της φθοράς λόγω τριβής, για να βελτιώσει ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες, για αύξηση της συγκολλησιμότητας, για αύξηση της γυαλάδας και τέλος για μείωση της τριβής. Ορισμένες μόνο εφαρμογές που μπορούμε να αναφέρουμε είναι οι προφυλακτικές των αυτοκινήτων, διακοσμητικά αντικείμενα, κοσμήματα, ηλεκτρικά κυκλώματα, μαγνητικοί δίσκοι αποθήκευσης για ηλεκτρονικούς υπολογιστές, έμβολα αυτοκινήτων και χιλιάδες ακόμα χρήσεις.

Σε όλες αυτές τις εφαρμογές χρησιμοποιούνται διάφορα μέταλλα ως επίστρωση ανάλογα με το σκοπό και τις ιδιότητες που θέλουμε να πετύχουμε. Μερικά και ίσως τα πιο διαδεδομένα είναι ο χαλκός, ο κασσίτερος, ο άργυρος και ο ψευδάργυρος. Ο χαλκός χρησιμοποιείται κυρίως σε ηλεκτρικές και ηλεκτρολογικές εφαρμογές καθώς και σε θερμικές συσκευές. Ο κασσίτερος παρέχει αντιδιαβρωτική προστασία και παράλληλα υγιεινή και ασφάλεια κυρίως στη βιομηχανία τροφίμων. Προσφέρει ακόμα αύξηση της συγκολλησιμότητας, ολκιμότητας και ελατότητας όπου εφαρμόζεται. Ο άργυρος χρησιμοποιείται για διακοσμητικούς λόγους καθώς και σε ηλεκτρονικά κυκλώματα. Τέλος, η επιψευδαργύρωση χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση. Για να γίνει κατανοητό το μέγεθος της αντιδιαβρωτικής αξίας που μπορεί να έχει ο ψευδάργυρος, μόνο το 1985 δαπανήθηκαν 167 δις \$ παγκοσμίως, λόγω της διάβρωσης. Οι ιδιότητες και οι εφαρμογές των παραπάνω επιμεταλλώσεων αναλύονται στη συνέχεια.

1.4 ΓΑΛΒΑΝΙΚΕΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ

Μία συνήθης και σημαντική διεργασία επίστρωσης είναι η γαλβανική επίστρωση σε μοναδικά ή διαδοχικά στρώματα. Οι γαλβανικές επιστρώσεις πραγματοποιούνται μέσω της ηλεκτρόλυσης υδατικών διαλυμάτων τα οποία περιέχουν ιόντα του μετάλλου - βάσης. Το επικαλυπτόμενο υλικό ή μηχανολογικό εξάρτημα αποτελεί την κάθοδο, η δε άνοδος μπορεί να κατασκευαστεί από ένα υλικό αδρανές για τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης (μη αναλώσιμη άνοδος). Στη δεύτερη περίπτωση (αναλώσιμη άνοδος) τα μεταλλικά ιόντα περνούν στο διάλυμα μέσω της κατανάλωσης της ανόδου με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος και αποφορτίζονται στην κάθοδο δημιουργώντας το προστατευτικό στρώμα της επικάλυψης. Μία σχηματική παρουσίαση του εξοπλισμού για την γαλβανική εναπόθεση παρουσιάζεται στο σχήμα. Η διάρκεια της διεργασίας εναπόθεσης t σε min δίδεται από την παρακάτω σχέση :

$$T = \frac{60 \cdot d \cdot \gamma}{K \cdot Dc \cdot Rc}$$

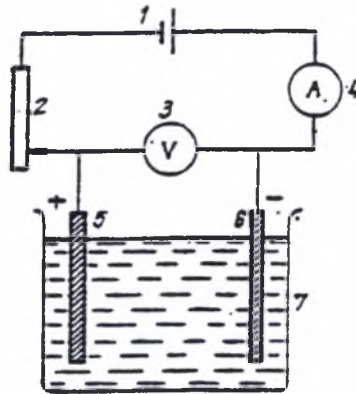
όπου:

d είναι το πάχος της επικάλυψης

γ , το ειδικό βάρος του μετάλλου της επικάλυψης (og / cm^3)

K το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο του μετάλλου επικάλυψης (ποσότητα του μετάλλου - ανά μονάδα ηλεκτρικού φορτίου) . g / Ah .

D_c η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος (A / cm^2).
και R_c ο συντελεστής απόδοσης του ηλεκτρικού ρεύματος.



Εικόνα 1.1 Εξοπλισμός της γαλβανικής εναπόθεσης μεταλλικών υλικών.

1. Πηγή συνεχούς ρεύματος
2. Μεταβλητή αντίσταση
3. Βολτόμετρο
4. Αμπερόμετρο
5. Άνοδος
6. Κάθοδος
7. Λεκάνη ηλεκτρόλυσης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΙΔΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται μερικές από τις πιο διαδεδομένες επιμεταλλώσεις που συναντούμε στην βιομηχανία. Η επιχάλκωση, η επιψευδαργύρωση, η επικασσιτέρωση και η επαργύρωση είναι επιστρώσεις που βρίσκουμε συνέχεια στην καθημερινότητά μας και η πρακτική τους αξία είναι αναμφισβήτητη. Στη συνέχεια παρουσιάζονται ορισμένες φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο που δείχνουν βιομηχανικές επιμεταλλώσεις. Τα δοκίμια που μελετήθηκαν, κατασκευάστηκαν από τη ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε. στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας.

2.2 ΕΠΙΧΑΛΚΩΣΗ

2.2.1 Γενικά

Οι επιμεταλλώσεις με χαλκό χρησιμοποιούνται για λειτουργικούς και διακοσμητικούς λόγους. Χρησιμοποιούνται ευρέως ως επικαλύψεις σε πολύπλοκα συστήματα σαν προστατευτικά και όταν είναι αναγκαίο εμποδίζουν την μεταφορά θερμότητας. Ακόμη συναντώνται στη γαλβανοπλαστική, προστατεύουν από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και εφαρμόζονται ως επικάλυψη σε ηλεκτρονικά κυκλώματα. Το πόσο λαμπερή είναι μια επιχάλκωση μπορεί να ρυθμιστεί με τεχνικές λείανσης αφού ο χαλκός είναι σχετικά μαλακό μέταλλο. Οι επιχάλκώσεις δρουν και ως μονωτικά στη μετάδοση θερμότητας. Ειδικά σε πολύπλοκα συστήματα, χάρη στην ιδιότητά τους να απορροφούν τις τάσεις που αναπτύσσονται όταν μέταλλα με διαφορετικές θερμικές ιδιότητες υφίστανται θερμικές μεταβολές ή όταν η επιμετάλλωση υφίσταται θερμικό σοκ. Ακόμη η εναπόθεση ενός μαλακού μετάλλου όπως ο χαλκός σε ένα μέταλλο βάσης μειώνει τη ρηγμάτωση λόγω διάβρωσης. Η επιχάλκωση χρησιμοποιείται και ως τελικό φινίρισμα για διακοσμητικούς λόγους αν και μερικές φορές χρησιμοποιείται μόνο όταν απαιτείται ανθεκτική και ελκυστική επιφάνεια. Ωστόσο ο χαλκός θαμπώνει και παραμορφώνεται ραγδαία όταν εκτίθεται

στον ατμοσφαιρικό αέρα και πρέπει να προστατεύεται για αυτό από ένα στρώμα καθαριστικού λούστρου ή από άλλο κατάλληλο τύπο αντιδιαβρωτικού.

Ο χαλκός μπορεί να εναποτεθεί είτε με ηλεκτρολυτικούς είτε με αυτακαταλυτικούς ηλεκτρολύτες όπως αλκάλια ή οξέα. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρολυτική επιχάλκωση είναι κυανιούχα και μη κυανιούχα, πυροφωσφορικά αλκάλια με σουλφίδια και φθοριούχα όξινα διαλύματα.

2.2.2 Χαρακτηριστικά της επιχάλκωσης

Διαφορές κατά τη διαδικασία προετοιμασίας της επιφάνειας του μετάλλου βάσης ή κατά τη διάρκεια της επιμετάλλωσης, έχουν σημαντική επίδραση στην ποιότητα της επιχάλκωσης. Αυτές οι διαφορές μπορούν να επηρεάσουν διαφορετικά τη πρόσφυση του χαλκού στο μέταλλο βάσης. Μπορούν ακόμη να επηρεάσουν τη γυαλάδα, το πορώδες, τη τραχύτητα, τη σκληρότητα, τη συγκολλησιμότητα και την επιπεδότητα της επίστρωσης.

Γυαλάδα: Οι λαμπερές επιχάλκώσεις διατηρούνται γενικά προσθέτοντας γυαλιστικά στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, αν και η στίλβωση της επιχάλκωσης δίνει μεγαλύτερη λάμψη. Η επιμετάλλωση που προέρχεται από διαλύματα ηλεκτρόλυσης υψηλής συγκέντρωσης κυανιούχων βελτιώνει πολύ τη γυαλάδα της επιφάνειας του χαλκού. Η στίλβωση του μετάλλου βάσης, πριν την επιμετάλλωσή του σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα που δεν περιέχει στίλβωτικό, έχει ως αποτέλεσμα μια λεία και μερικές φορές σχεδόν λαμπερή επιφάνεια. Αν όμως χρησιμοποιηθεί γυαλιστικό τότε έχουμε σίγουρα μια πολύ λαμπερή επιφάνεια. Το κόστος εργασίας πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν όταν επιλέγεται η στίλβωση σαν μέθοδος γυαλίσματος της επιφάνειας. Μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθούν βελτιωμένες μέθοδοι χύτευσης και τόνρευσης για μια καλύτερη επιφάνεια επιχάλκωσης.

Πρόσφυση: Η προσεκτική επιλογή της κατάλληλης επιφάνειας και η σωστή προετοιμασία αυτής πριν την επίστρωση είναι πολύ σημαντική για τη καλή πρόσφυση της επιμετάλλωσης στο μέταλλο βάσης. Γενικά όμως τα χυτά και άλλες πορώδεις επιφάνειες δίνουν κακής ποιότητας επιμεταλλώσεις σε σχέση με τις σφυρήλατες επιφάνειες.

Το είδος του υλικού που θα επιμεταλλωθεί με χαλκό αποτελεί άλλη μια σημαντική παράμετρο. Για κράματα με βάση το μαγνήσιο ή το αλουμίνιο που χυτεύονται υπό πίεση, το στρώμα ψευδαργύρου ανάμεσα στο μέταλλο βάσης και το χαλκό παίζει σημαντικό ρόλο. Για μια ομαλή επιφάνεια ανοξειδωτου χάλυβα ο

παράγοντας που επιδρά σημαντικά στην πρόσφυση είναι η ταχύτητα με την οποία εμβαπτίζεται ο χάλυβας στο διάλυμα. Μερικά γυαλιστικά και ειδικά οι οργανικές ουσίες, μπορεί να δράσουν ανασταλτικά στη σωστή πρόσφυση της επιμετάλλωσης.

Πορώδες: Ο βαθμός του πορώδους σε μία επιχάλκωση μπορεί να ελεγχθεί από το είδος του διαλύματος χαλκού που θα επιλεγεί, τη σύσταση και τον έλεγχο του ηλεκτρολύτη, το μέταλλο βάσης και την κατάσταση της επιφάνειας που θα επιμεταλλωθεί. Ο βαθμός του πορώδους στην επιφάνεια του μετάλλου που θα επιχάλκωθεί, επιβάλλει την τεχνική που χρειάζεται για να ελαχιστοποιηθεί το πορώδες της επιμετάλλωσης. Μια πορώδης όψη έχει μεγαλύτερη επιφάνεια λόγω των πόρων άρα απαιτείται υψηλή πυκνότητα για μια αποτελεσματική επιμετάλλωση.

Δημιουργία εξογκωμάτων (Blistering): Αυτό το φαινόμενο εμφανίζεται κυρίως όταν η επίστρωση εκτίθεται σε θερμότητα και το μέταλλο βάσης είναι ο ψευδάργυρος. Η δημιουργία εξογκώματος στην επιμετάλλωση μπορεί να συμβεί και σε εξαρτήματα που είναι φτιαγμένα από μαγνήσιο ή αλουμίνιο, σε οποιοδήποτε σχήμα, σαν αποτέλεσμα της κακής ποιότητας των χυτών, κακή προετοιμασία της επιφάνειας ή και τα δύο. Η δημιουργία εξογκωμάτων, σε επιχάλκωμένο από κυανιούχο διάλυμα ψευδάργυρο, όταν εκτίθεται σε θερμότητα, μπορεί να αποτραπεί μειώνοντας το PH του κυανιούχου διαλύματος από 12 έως 12,6 που κυμαίνεται σε 10 περίπου. Προσοχή πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι σε μια τέτοια τιμή PH δημιουργούνται δηλητηριώδη υδρογονούχα και κυανιούχα αέρια.

Η εξόγκωση της επιχάλκωσης στο αλουμίνιο και το μαγνήσιο, ειδικά κατά τη διάρκεια μιας συγκόλλησης ή υπερθέρμανσης κατά τη λειτουργία, προκαλείται λόγω κακής πρόσφυσης στη διεπιφάνεια. Μια καλή πρακτική είναι η ελεγχόμενη θέρμανση της επιμετάλλωσης έτσι ώστε να μην εμφανιστούν εξογκώματα μετά από μια μετέπειτα επιμετάλλωση ή κατά τη λειτουργία ενός εξαρτήματος.

Τραχύτητα: Η τραχύτητα των επιχάλκωσεων συχνά επηρεάζεται από άλλους παράγοντες που παρουσιάζονται κατά την ηλεκτρόλυση σαν αποτέλεσμα κακού καθαρισμού ή από τη μεταφορά μεταλλικού χαλκού στη κάθοδο ή σχηματισμού οξειδίων του χαλκού στην άνοδο. Η τραχύτητα της επικάλυψης μεγαλώνει όταν χρησιμοποιούνται ιωδιούχοι-κυανιούχοι ηλεκτρολύτες υψηλής συγκέντρωσης και αυτό μπορεί να αποφευχθεί με κατάλληλες διατάξεις.

Συγκολλησιμότητα: Η συγκολλησιμότητα της επικάλυψης είναι καλή όταν η επιφάνεια του χαλκού δεν περιέχει οξείδια, όταν το στρώμα χαλκού είναι αρκετά παχύ και όταν η πρόσφυση της επιχάλκωσης είναι υψηλή. Η απ' ευθείας συγκόλληση

του χαλκού δεν είναι ασυνήθιστη διαδικασία για εξαρτήματα που περιέχονται σε αεροστεγής συσκευασίες. Η συγκόλληση είναι μια διαδικασία ρουτίνας για τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα από μαγνήσιο ή αλουμίνιο που χρησιμοποιούνται για αεροπορικές εφαρμογές.

Σκληρότητα: Χωρίς τη χρήση άλλων πρόσθετων, οι κυανιούχοι ηλεκτρολύτες παράγουν σκληρότερες επιστρώσεις απ' ό,τι τα όξινα διαλύματα. Με τη χρήση άλλων προσθετικών η σκληρότητα του χαλκού που προέρχεται από οποιονδήποτε ηλεκτρολύτη μπορεί να αυξηθεί. Η σκληρότητα της επίστρωσης μπορεί να σχετιστεί με τους λεπτούς κόκκους, αλλά γενικότερα η σκληρότητα μπορεί να αυξηθεί επιτυγχάνοντας το κατάλληλο κρυσταλλικό προσανατολισμό.

Επιπεδότητα: Η επιπεδότητα έχει σημαντική επίδραση τόσο στην εμφάνιση της επιχάλκωσης όσο και στην εμφάνιση του τελικού προϊόντος, ακόμη κι όταν και άλλα μέταλλα έχουν αποτεθεί σε αυτό σαν επιστρώσεις. Συχνά, το μέταλλο βάσης δεν έχει την επιθυμητή τραχύτητα ώστε να έχουμε καλή επιφάνεια επιμετάλλωσης. Η επιφάνεια του μετάλλου βάσης μπορεί να βελτιωθεί μηχανικά ή χημικά πριν την επιμετάλλωση. Υπάρχουν όμως κάποιοι ηλεκτρολύτες χαλκού που μπορούν να δώσουν ομαλή επιφάνεια και κατά συνέπεια να μειώσουν το κόστος της στίλβωσης της επίστρωσης. Οι ποτασιούχοι-κυανιούχοι ηλεκτρολύτες υψηλής συγκέντρωσης παράγουν, κάτω από ορισμένες συνθήκες επιφάνεια εξαιρετικής επιπεδότητας.

Κόστος: Το κόστος της επιχάλκωσης επηρεάζεται πολύ από τον τύπο εγκατάστασης που χρησιμοποιείται. Σε μια μοντέρνα, αυτοματοποιημένη, πολλών φάσεων εγκατάσταση, το μεγαλύτερο κόστος αποτελούν τα γυαλιστικά και τα μέσα υγροποίησης. Σε μια διαδικασία με δεξαμενή το κόστος εργασίας είναι το πιο σημαντικό. Έτσι η αύξηση της πυκνότητας του διαλύματος μειώνει το κόστος της διαδικασίας αφού μειώνεται ο χρόνος επιμετάλλωσης. Για μια απλή επιχάλκωση το κόστος καθορίζεται κυρίως από το κόστος των ανόδων χαλκού.

2.3 ΕΠΙΚΑΣΣΙΤΕΡΩΣΗ

2.3.1 Γενικά

Ο κασσίτερος είναι ένα πολλαπλών εφαρμογών, μη τοξικό μέταλλο με χαμηλό σημείο τήξεως, με μετρήσιμες φυσικές ιδιότητες. Επιμεταλλώνεται εύκολα στα περισσότερα μέταλλα και σχηματίζει πολλά χρήσιμα ανόργανα και οργανικά παράγωγα, γιατί είναι επαμφοτερίζον. Έχει σημείο τήξεως τους 232 °C και σημείο βρασμού τους 2370 °C. Σε συνήθεις μεταλλουργικές εφαρμογές δεν υφίσταται εξάτμιση του υγρού κασσιτέρου. Ο κασσίτερος χρησιμοποιείται σε μια πλειάδα προϊόντων αλλά παρόλο ότι χρησιμοποιείται τόσο συχνά σε κάθε εφαρμογή εμφανίζεται σε μικρό ποσοστό. Πολλοί κατασκευαστές χρησιμοποιούν κασσίτερο αφού θεωρείται βασικό στοιχείο στις τηλεπικοινωνίες, τις μεταφορές, τις γεωργικές εργασίες, την παραγωγή τροφίμων και για διάφορες κατασκευές.

Ένα λεπτό στρώμα κασσιτέρου προσδίδει εξαιρετικές ιδιότητες όπως συγκολλησιμότητα, αγωγιμότητα, ομαλή επιφάνεια και αντίσταση στη διάβρωση και τη θαμπάδα. Σύμφωνα με αυτά τα ανθεκτικότερα μέταλλα που είναι απαραίτητα για τις μηχανικές τους ιδιότητες μπορούν να αναβαθμιστούν από τις ιδιότητες του κασσιτέρου στις επιφάνειές τους. Μια επικασσιτέρωση προσδίδει εξαιρετική προστασία στο χαλκό, στο νικέλιο και πολλά άλλα μη σιδηρούχα μέταλλα. Ο κασσίτερος προσδίδει καλή προστασία και στο σίδηρο. Όμως, επειδή ο κασσίτερος είναι καθοδικός προς το σίδηρο η επιμετάλλωση πρέπει να είναι συνεχής και χωρίς πόρους. Αυτή η απαίτηση δεν αφορά τις επικασσιτερώσεις που γίνονται για τη βιομηχανία τροφίμων αφού η απουσία οξυγόνου μέσα στα συσκευασμένα τρόφιμα αποτρέπει τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που οδηγούν σε διάβρωση. Οι επικασσιτερώσεις με μεγάλο πάχος και χωρίς πόρους εγγυώνται μια μακρόχρονη προστασία για κάθε εφαρμογή. Το απαιτούμενο πάχος της επικασσιτέρωσης εξαρτάται από το είδος της εφαρμογής.

2.3.2 Τύποι ηλεκτρολυτών

Αλκαλικοί ηλεκτρολύτες: Ο κασσίτερος μπορεί να εναποτεθεί είτε από αλκαλικά είτε από όξινα διαλύματα. Τα αλκαλικά διαλύματα συνήθως περιέχουν μόνο ένα μεταλλικό κασσιτερικό αλάτι και ένα υδροξείδιο για να πετύχουμε ικανοποιητικές επικαλύψεις. Χρησιμοποιούνται δεξαμενές που θερμαίνονται από βυθισμένους ηλεκτρικούς θερμαντές, σωλήνες ατμού ή εξωτερικούς θερμαντές

αερίου. Συντελεστές όπως η θερμοκρασία λειτουργίας, η πυκνότητα και η συγκέντρωση του διαλύματος, επηρεάζουν τον ρυθμό επιμετάλλωσης και την ποιότητά της και πρέπει να καθορίζονται προσεκτικά.

Όξινοι ηλεκτρολύτες: Διάφοροι όξινοι ηλεκτρολύτες είναι κατάλληλοι για επικασιτέρωση. Δυο απ' αυτούς, το σουλφίδιο του κασσιτέρου και ο φθοριούχος κασσίτερος είναι γενικά συστήματα που προσαρμόζονται σχεδόν σε κάθε εφαρμογή. Οι όξινοι ηλεκτρολύτες διαφέρουν από τους αλκαλικούς ουσιαστικά ως προς το είδος των ιόντων που εναποτίθενται. Ένα κασσιτερικό αλάτι, διαλυμένο σε υδατικό διάλυμα του οξέος που χρησιμοποιούμε, δεν δίνει μια ομαλή επιμετάλλωση με καλή πρόσφυση. Γι αυτό σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται πρόσθετα, όπως για παράδειγμα ζελατίνη.

2.3.3 Εφαρμογές

Η επικασιτέρωση χρησιμοποιείται συχνά στους ατσάλινους μύλους που παράγουν τενεκεδάκια για τρόφιμα. Μια λεπτή επίστρωση κασσιτέρου προστατεύει το μέταλλο μέσα στο τενεκεδάκι όσο αυτό είναι αεροστεγές κλεισμένο. Τη δεύτερη μεγαλύτερη χρήση της επικασιτέρωσης τη συναντούμε στην ηλεκτρονική βιομηχανία, όπου χρησιμοποιείται σε επιφάνειες που απαιτούν καλή συγκολλησιμότητα και αντιδιαβρωτική προστασία. Εδώ περιλαμβάνονται οι κεραίες τηλεόρασης και ραδιοφώνου, οθόνες ηλεκτρονικών υπολογιστών, ηλεκτρονικά τσιπ μεταλλικές ετικέτες και σύνδεσμοι, κατασκευές από μόλυβδο, τυποποιημένα κυκλώματα και χάλκινα καλώδια. Ακόμη, η επικασιτέρωση χρησιμοποιείται στον εξοπλισμό που έρχεται σε επαφή με τρόφιμα όπως τηγάνια, κόσκινα, ανοιχτήρια, και χερούλια καταρολικών. Γενικότερα η επικασιτέρωση προστατεύει τις επιφάνειες και τις καθιστά χρήσιμες σε εφαρμογές που σε άλλη περίπτωση θα ήταν άχρηστες.

2.4 ΕΠΑΡΓΥΡΩΣΗ

2.4.1 Γενικά

Η επαργύρωση, που αναπτύχθηκε αρχικά για χρήσεις σε καταρολικά και είδη κουζίνας γενικότερα, αποδείχθηκε χρήσιμη τόσο σε διακοσμητικές όσο και σε μηχανολογικές, ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές. Οι διακοσμητικές εφαρμογές της επαργύρωσης είναι ευρέως γνωστές (επάργυρα διακοσμητικά, μαχαιροπήρουνα κ.τ.λ.), όμως λιγότερο γνωστό είναι ότι το ασήμι αντικατέστησε τον χρυσό σε ηλεκτρονικές εφαρμογές. Η μεγαλύτερή του επιτυχία ήταν η ολοκληρωτική αντικατάσταση του χρυσού στα τυποποιημένα κυκλώματα, που υποστηρίζουν τη πλειοψηφία των ηλεκτρονικών τσιπ. Εδώ η ανάπτυξη των τεχνικών σύνδεσης αργύρου-σιλικόνης και οι ιδιότητες του αργύρου αντικατέστησαν ένα ακριβό μέταλλο χωρίς καθόλου μείωση της απόδοσης. Στις ηλεκτρικές συνδέσεις όπου η μακρόχρονη ακεραιότητα της επιφάνειας είναι πολύ σημαντική, ο άργυρος ήταν λιγότερο αποτελεσματικός από το χρυσό λόγω της τάσης του να σχηματίζει οξειδία και σουλφίδια στην επιφάνειά του και άρα την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης στην επαφή. Ο άργυρος χρησιμοποιείται σαν επίστρωση σε πολλές εφαρμογές. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμος όταν εφαρμόζεται σε φορτισμένες επιφάνειες που τρίβονται και δεν λιπαίνονται σωστά όπως για παράδειγμα σε αντλίες καυσίμου ή σε αεροτουρμπίνες.

2.4.2 Διαλύματα

Η πρώτη πατέντα που περιείχε την επιμετάλλωση, δόθηκε το 1840 και ανέφερε μια διαδικασία για την επίστρωση του αργύρου με κυανιούχο διάλυμα. Σήμερα ο άργυρος επιστρώνεται σχεδόν αποκλειστικά με κυανιούχα διαλύματα, παρόλη τη προσπάθεια να γίνει η μέθοδος με λιγότερο τοξικές ουσίες. Οι άνοδοι από καθαρό ασήμι είναι ευδιάλυτες στα κυανιούχα διαλύματα. Το ανθρακικό αλάτι είναι ένα φυσικό υποπροϊόν της ατμοσφαιρικής οξείδωσης του κυανίου, που προσδίδει στο διάλυμα επιπλέον αγωγιμότητα. Αυτό δημιουργείται όταν ετοιμάζουμε ένα νέο διάλυμα. Η συγκέντρωση του αργύρου διατηρείται σε κανονικά επίπεδα λόγω της διάλυσης της ανόδου, όμως περιστασιακά χρειάζεται να προσθέτουμε αλάτι του αργύρου, όπως κυανιούχο άργυρο (80% άργυρος) ή κυανιούχο άργυρο του καλίου (54% άργυρο).

Ο άργυρος είναι συνήθως χημικά πιο αδρανής από το μέταλλο στο οποίο επιμεταλλώνεται. Λόγω αυτού, έχει την τάση να σχηματίζει κάποιο είδος ιζήματος. Αυτά είναι κάποια προσκολλημένα φιλμ φτωχά σε άργυρο που σχηματίζονται χάρη σε μια χημική αντίδραση ανάμεσα στο μέταλλο βάσης και στα ιόντα του αργύρου πριν καν αρχίσει η διαδικασία της επιμετάλλωσης. Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου χρησιμοποιούνται ειδικά διαλύματα γνωστά ως «strikes».

Για επιμετάλλωση μεγάλης ταχύτητας και ακρίβειας όπως στα τυποποιημένα κυκλώματα ή στα ηλεκτρονικά εξαρτήματα, απαιτείται η χρήση διαλυμάτων υψηλής πυκνότητας και μικροί χρόνοι επιμετάλλωσης. Τα τυπικά πάχη σε τέτοιες εφαρμογές κυμαίνονται από 1,5 έως 5 μm και οι χρόνοι είναι μικρότεροι από 2 sec. Κάτω από τέτοιες συνθήκες τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως φωσφορικά ή νιτρικά άλατα και ως άνοδοι χρησιμοποιείται τιτάνιο με επίστρωση πλατίνας ή άνοδοι από νιόβιο.

2.5 ΕΠΙΨΕΥΔΑΡΓΥΡΩΣΗ

2.5.1 Γενικά

Ο ψευδάργυρος είναι ανοδικός ως προς το σίδηρο και το ατσάλι, άρα προσφέρει μεγαλύτερη προστασία όταν επιστρώνεται σε λεπτά φιλμ των 7-15 μm απ' ότι παρόμοιες σε πάχος καθοδικές επικαλύψεις όπως του νικελίου, εκτός ίσως από το κάδμιο που είναι λιγότερο ανοδικό στο σίδηρο και το ατσάλι και χρησιμοποιείται σε θαλάσσιο εξοπλισμό. Συγκρινόμενο με άλλα μέταλλα είναι σχετικά φθηνότερο και επιστρώνεται εύκολα σε σωλήνες, δεξαμενές ή επίπεδα φύλλα μετάλλου. Ο ψευδάργυρος προτιμάται συχνά για την επικάλυψη σιδερένιων ή ατσάλινων μερών για τη προστασία τους είτε από την ατμοσφαιρική είτε την εσωτερική τους διάβρωση. Η επιψευδαργύρωση έχει όψη θαμπή γκρι μετά την έκθεσή της στην ατμόσφαιρα. Η γυαλιστερή όψη της επιψευδαργύρωσης που επιτυγχάνεται με τη μετέπειτα επίστρωση χρωμίου ή με απλό λούστρο (ή και τα δύο), χρησιμοποιείται μερικές φορές και για διακόσμηση. Είναι βέβαια λιγότερο ανθεκτική από το χρωμιούχο νικέλιο αλλά πολλές φορές προσφέρει καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία και με πολύ μικρότερο κόστος.

2.5.2 Διαλύματα

Οι πιο διαδεδομένες επιψευδαργυρώσεις πραγματοποιούνται με διάφορες διατάξεις: με κυανιούχα διαλύματα, αλκαλικά μη κυανιούχα διαλύματα και όξινα χλωριούχα διαλύματα. Το 1970 ο πιο διαδεδομένος τρόπος επιψευδαργύρωσης γινόταν με συμβατικά κυανιούχα διαλύματα αλλά η εφαρμογή περιβαλλοντικών νόμων σε όλο τον κόσμο οδήγησε στην ανάπτυξη και χρήση άλλων διαδικασιών. Σήμερα η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι η επιψευδαργύρωση με όξινο χλωριούχο διάλυμα. Πάνω από τα μισά από τα ήδη υπάρχοντα συστήματα βασίζονται σε τέτοια διαλύματα ενώ τα περισσότερα νέα συστήματα την υιοθετούν.

2.5.3 Κυανιούχα διαλύματα

Τα κυανιούχα διαλύματα παρασκευάζονται από κυανιούχο ψευδάργυρο και οξειδίο του ιωδίου και μπορεί να είναι κανονικά κυανιούχα διαλύματα, ημικυανιούχα διαλύματα, υποκυανιούχα διαλύματα, μικροκυανιούχα διαλύματα, ανάλογα με τη σύστασή τους. Έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα άλλα διαλύματα αφού χρησιμοποιούνται από το 1940 άρα υπάρχει ο εξοπλισμός και η τεχνογνωσία για την

εφαρμογή τους. Ακόμη, μπορούν να καλύπτουν την επιφάνεια με ψευδάργυρο σε πολύ μικρές πυκνότητες σε οποιαδήποτε μορφολογία του μετάλλου βάσης. Είναι διαλύματα που προσαρμόζοντας τη σύστασή τους μπορούμε να πάρουμε μια ποικιλία επιστρώσεων. Έχουν όμως ένα βασικό μειονέκτημα, είναι τα πιο τοξικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία των επιμεταλλώσεων και αυτός ήταν ο λόγος που αντικαταστάθηκαν από λιγότερο κυανιούχα ή αλκαλικά μη κυανιούχα διαλύματα. Ένα άλλο μειονέκτημα που παρουσιάζουν είναι η χαμηλή αγωγιμότητα με αποτέλεσμα να επιβάλλεται μεγαλύτερη σπατάλη ενέργειας.

2.5.4 Αλκαλικά μη κυανιούχα διαλύματα

Αναπτύχθηκαν με σκοπό την αποφυγή της τοξικότητας των κυανιούχων διαλυμάτων. Χρησιμοποιούνται από το 15-20 % των συστημάτων επιμετάλλωσης. Τα αλκαλικά διαλύματα είναι φτηνά και παράγουν λαμπερές επιστρώσεις και μη κυανιούχα απόβλητα. Είναι πρακτικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται από εκατοντάδες χιλιάδες εγκαταστάσεις επιμετάλλωσης, παγκοσμίως.

2.5.5 Όξινα διαλύματα

Η συνεχιζόμενη ανάπτυξη των όξινων διαλυμάτων ψευδαργύρου που βασίζονται στον χλωριούχο ψευδάργυρο άρχισε το 1970. Σήμερα καλύπτουν το 40-50% όλων των συστημάτων επιμετάλλωσης και είναι τα ταχύτερα διαδεδομένα συστήματα σήμερα. Τα πλεονεκτήματά τους συνοψίζονται παρακάτω:

- ◇ Είναι τα μόνα διαλύματα που έχουν ικανότητα επιπεδότητας που συνδυάζεται με μια εξαιρετική, λαμπερή εμφάνιση της επιμετάλλωσης.
- ◇ Μπορούν να επιμεταλλώσουν χυτοσίδηρο, σφυρήλατο σίδηρο και μέρη από ανθρακονιτρίδια που δεν επιψευδαργυρώνονται από αλκαλικά διαλύματα.
- ◇ Έχουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα άρα βοηθούν στην εξοικονόμηση ενέργειας.
- ◇ Έχουν απόδοση που κυμαίνεται από 95-98 %.
- ◇ Τα απόβλητα που παράγονται είναι ελάχιστα και το PH τους κυμαίνεται από 8,5 έως 9.

Τα μειονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τα όξινα χλωριούχα διαλύματα είναι ότι:

- ◇ Ο όξινος χλωριούχος ηλεκτρολύτης είναι διαβρωτικός, έτσι όλος ο εξοπλισμός που έρχεται σε επαφή με το διάλυμα πρέπει να προστατεύεται με αντιδιαβρωτικά υλικά.
- ◇ Μπορεί να εγκλωβιστεί κάτω από την επιμετάλλωση διάλυμα, το οποίο είναι έντονα διαβρωτικό, και μπορεί να δημιουργήσει πρόβλημα στο τελικό προϊόν.

2.5.6 Εφαρμογές

Όταν υπάρχει υγρασία, ο ψευδάργυρος γίνεται ο παράγοντας που θυσιάζεται, όταν είναι σε επαφή με σίδηρο και άλλα μέταλλα που βρίσκονται κάτω από αυτόν στη γαλβανική σειρά. Η διάβρωση είναι πιο έντονη όταν ο ηλεκτρολύτης έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (θαλάσσιο περιβάλλον) και όταν ο λόγος επιφανείας του ψευδαργύρου σε άλλα μέταλλα είναι μικρός.

Πάχος επιμετάλλωσης: Ο χρόνος ζωής μιας επίστρωσης ψευδαργύρου στην ατμόσφαιρα είναι σχεδόν ανάλογη του πάχους της επιμετάλλωσης. Ο βαθμός διάβρωσης είναι ψηλότερος σε βιομηχανικό περιβάλλον, άμεσος σε θαλάσσιο περιβάλλον και μικρότερος σε γεωργικές περιοχές. Ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται ακόμη όταν υπάρχει συχνά δροσιά ή ομίχλη και η έκθεση σε αυτά είναι τέτοια ώστε η εξάτμιση να είναι αργή.

Συμπληρωματικές επιστρώσεις: Επειδή η διάβρωση είναι ραγδαία σε βιομηχανικό ή θαλάσσιο περιβάλλον, τα επιψευδαργυρωμένα εξαρτήματα που πρέπει να διατηρηθούν για πολλά χρόνια, συνήθως προστατεύονται από επιπλέον επιστρώσεις. Ένα ατσάλι με 5 μm επιψευδαργύρωση συχνά βάφεται για να διατηρηθεί σε εξωτερικές χρήσεις.

Σε κλειστούς χώρους χωρίς υγρασία ο ψευδάργυρος διαβρώνεται ελάχιστα. Μια επίστρωση της τάξης των 5μm μπορεί να προστατεύσει σε εσωτερικό χώρο, ένα ατσάλινο πλαίσιο για περισσότερο από 20 χρόνια. Η ατμοσφαιρική μόλυνση επιταχύνει τη διάβρωση του ψευδαργύρου σε περιπτώσεις που έχουμε συμπύκνωση στα ψυχρότερα μέρη των δομικών στοιχείων των κτιρίων. Σε λιγότερο από 10 χρόνια, 12,5 μm ψευδαργύρου θα έχουν διαλυθεί σε τέτοιες συνθήκες. Γι' αυτό, σε τέτοιες περιπτώσεις τοποθετείται προστατευτικό στρώμα μπογιάς.

Μια καλή επίστρωση, για ένα εξάρτημα μιας μηχανής γραφείου για παράδειγμα πρέπει να αντέξει την αποθήκευση, τη συναρμολόγηση και τη συντήρηση

και να κοστίζει λίγο. Αν επιψευδαργυρώσουμε τα γρανάζια, τα έγκεντρα και άλλα μέρη του μηχανισμού με επίστρωση από 3,8 έως 6,3 μm ικανοποιούμε αυτές τις απαιτήσεις.

Οι χρωμιούχες επιστρώσεις, βαμμένες ή όχι, είναι παγκοσμίως διαδεδομένες και αποτίθενται πάνω στα επιψευδαργυρωμένα μέρη και για εσωτερική και για εξωτερική χρήση, για να καθυστερούν τη διάβρωση όπου υπάρχει υγρασία όπως σε μια αποθήκη χωρίς θέρμανση. Τα χρωμιούχα φιλμ ελαχιστοποιούν τη θαμπάδα και τις δαχτυλιές και δίνουν μια πιο μόνιμη εμφάνιση απ' ότι ο ψευδάργυρος από μόνος του.

Σύνδεσμοι: Οι χαλύβδινοι σύνδεσμοι, όπως οι κοχλίες, τα περικόχλια, οι βίδες και οι ροδέλες, συχνά επιμεταλλώνονται για αντιδιαβρωτική προστασία και καλύτερη εμφάνιση. Αν ο σκοπός της επιμετάλλωσης είναι η προστασία από την ατμοσφαιρική διάβρωση, ο ψευδάργυρος είναι η οικονομικότερη λύση. Επιστρώσεις της τάξης των 7,5 μm μπορούν να προστατευτούν για 20 χρόνια ή και περισσότερο σε εφαρμογές σε κλειστούς χώρους χωρίς υγρασία. Δεν πρέπει όμως να χρησιμοποιούνται επιψευδαργυρωμένοι σύνδεσμοι σε εκτεθειμένα μέρη σε θαλάσσιο περιβάλλον. Οι ανοχές στις διαστάσεις των κοχλιών, περικοχλίων και άλλα, δεν επιτρέπουν επιστρώσεις μεγαλύτερες των 7,5 μm. Τα όρια του πάχους της επιμετάλλωσης στους συνδέσμους σύσφιξης καθορίζονται από τις διαστασεολογικές ανοχές, περιλαμβάνοντας και το είδος της συναρμογής, αλλά γενικά μεγάλες σε πάχος επιμεταλλώσεις πρέπει να αποφεύγονται. Σε περίπτωση που απαιτούνται μεγαλύτερα πάχη για λόγους αντιδιαβρωτικής προστασίας οι ανοχές πρέπει να προβλεφθούν σωστά από το κατασκευαστή ώστε να μην έχει πρόβλημα η κατασκευή. Αν αυτό δεν μπορεί να γίνει πρακτικά, η φωσφορίωση πριν τη συναρμολόγηση και το βάψιμο μετά θα αυξήσουν το όριο ζωής της κατασκευής. Ο χρόνος ζωής μη προστατευμένων επιψευδαργυρώσεων σε χάλυβα δίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Συνθήκες	Πάχος επιμετάλλωσης (μm)	Έτος συντήρησης
Ύπαιθρος	5	3
	13	7
	25	14
	38	20
	50	30
Θάλασσα	5	1
	13	3
	25	7
	38	10
	50	13
Βιομηχανικό Περιβάλλον	5	1
	13	2
	25	4
	38	7
	50	9
Έντονο βιομηχανικό περιβάλλον	5	0,5
	13	1
	25	3
	38	4
	50	6

Πίνακας 2.1 Χρόνος ζωής μη προστατευμένων επιψευδαργυρώσεων σε χάλυβα

Εμφάνιση: Η εμφάνιση μιας επιψευδαργύρωσης μπορεί να διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από μια άλλη αφού εξαρτάται από τη σύσταση του διαλύματος, την πυκνότητα, τη χρήση γυαλιστικών και την προ-επιμετάλλωσης επεξεργασία. Γενικά όμως η εμφάνιση της επιψευδαργύρωσης είναι λαμπερή και ασημένια και αν προέρχεται από όξινο χλωριούχο διάλυμα δεν ξεχωρίζει αρχικά από μια επίστρωση νικελίου.

Συνήθως όλες τις επιστρώσεις ψευδαργύρου ακολουθεί κάποιο είδος επιχρωμίωσης. Αυτό βελτιώνει την εμφάνιση και αυξάνει το χρόνο που θα λάμπει η επιφάνεια. Αυτό βελτιώνει την εμφάνιση και αυξάνει το χρόνο που θα λάμπει η

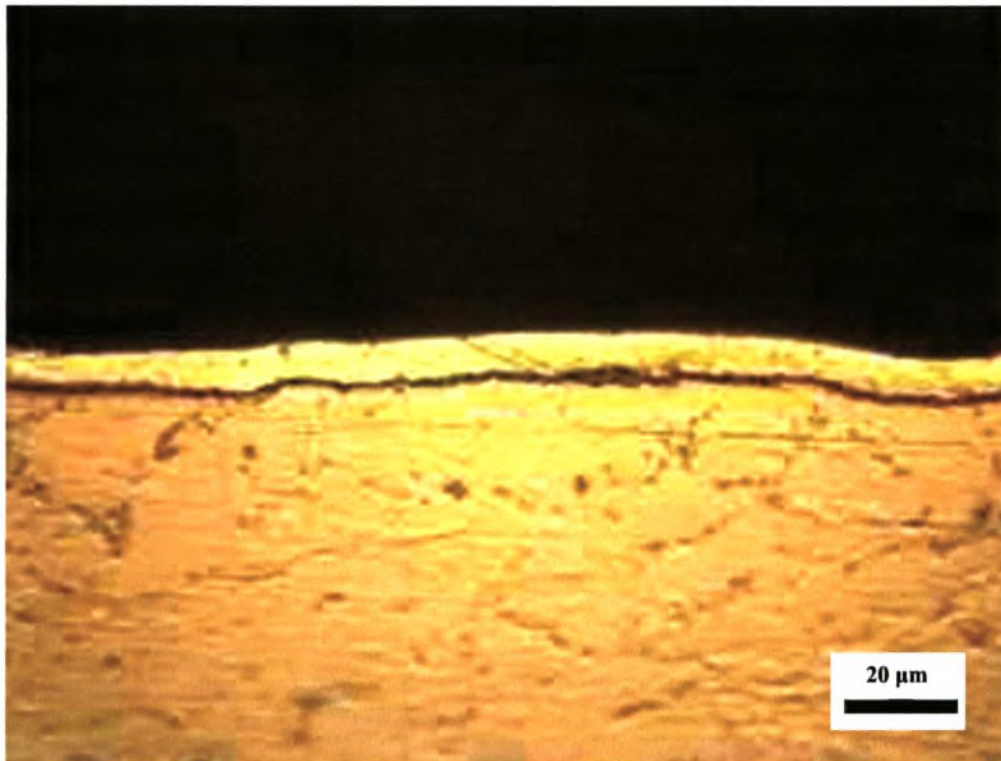
επιφάνεια. Το κόστος της επιχρωμίωσης είναι τόσο μικρό που έχει γίνει πρακτικά εφαρμόσιμο παγκοσμίως. Σήμερα οι λαμπερές επιστρώσεις ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος φτηνών εφαρμογών όπως παιδικά παιχνίδια, κλουβιά πουλιών, ποδήλατα και εργαλεία. Τα ράφια του ψυγείου είναι συνήθως επιψευδαργυρωμένα, χρωμιωμένα και λουστραρισμένα. Χωρίς τη προστασία του λούστρου ακόμη και ο χρωμιωμένος ψευδάργυρος θα διαβρωνόταν και θα θάμπωνε ακαριαία κατά τη χρήση. Όμως η βασική χρήση της επιψευδαργύρωσης γίνεται για λόγους αντιδιαβρωτικούς και όχι διακοσμητικούς.

2.6 ΜΕΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ

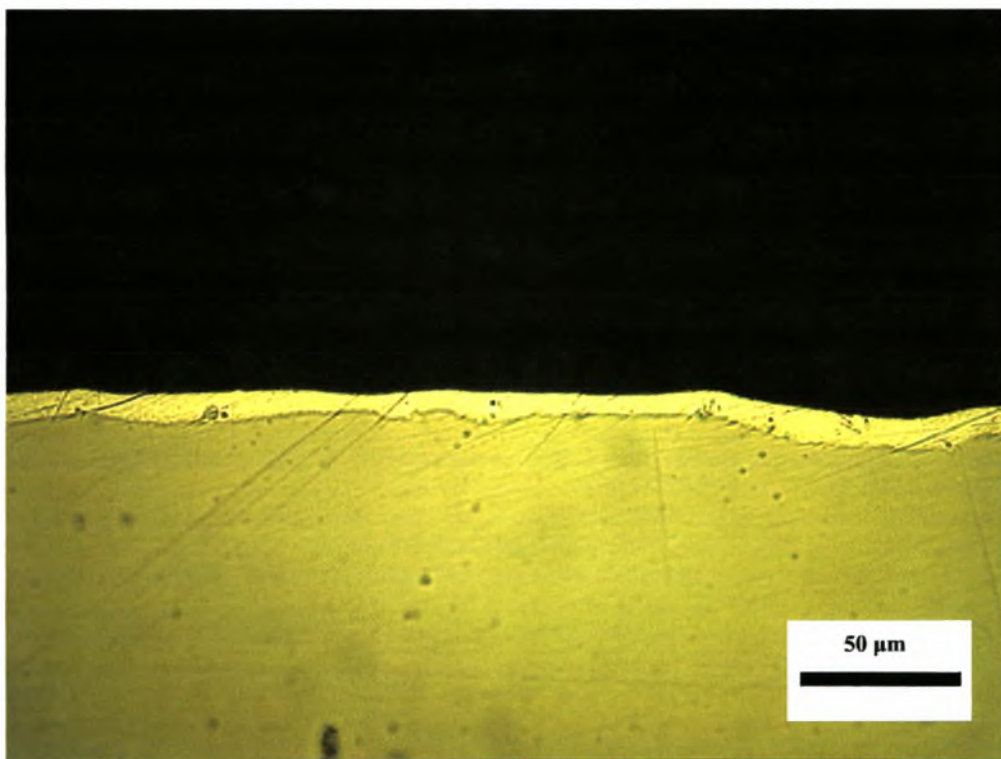
Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας έγιναν ορισμένες μεταλλογραφίες σε διάφορα επιμεταλλωμένα δοκίμια με σκοπό την παρατήρηση των ιδιοτήτων των επιστρώσεων όπως το πάχος της επιμετάλλωσης, την πρόσφυση, την επιπεδότητα, και το πορώδες. Τα δοκίμια κατασκευάστηκαν από τη ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε και μελετήθηκαν στο εργαστήριο υλικών. Τα δοκίμια κόπηκαν, εγκιβωτίστηκαν, στιλβώθηκαν και οι μεταλλογραφίες έγιναν σε οπτικό μικροσκόπιο. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μεταλλογραφίες των δοκιμίων.

Αρ. Δοκιμίου	Μέταλλο Βάσης	Επίστρωση	Χημική προσβολή
1	Fe	Sn	Nital 2%
2	Fe	Cu-Ag	–
3	Cu	Ag	–
4	Fe	Zn	–
5	Fe	Zn-Ιριδίζουσα	–
6	Cu	Zn	–
7	Cu	Sn	–

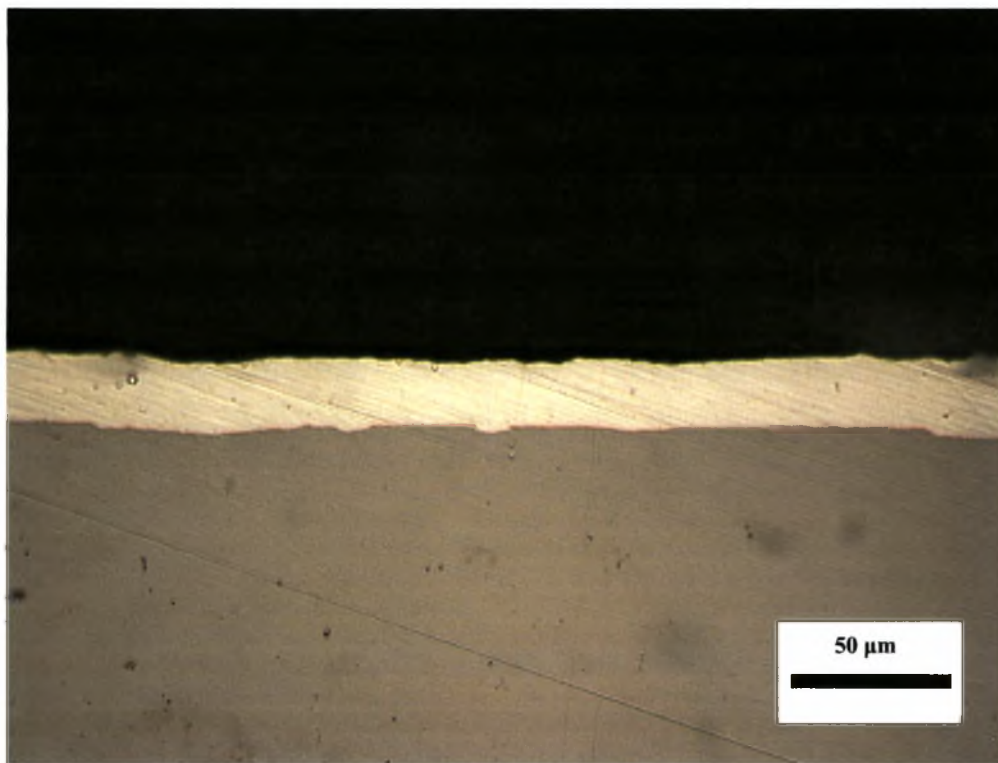
Πίνακας 2.2 Δοκίμια επιμεταλλώσεων



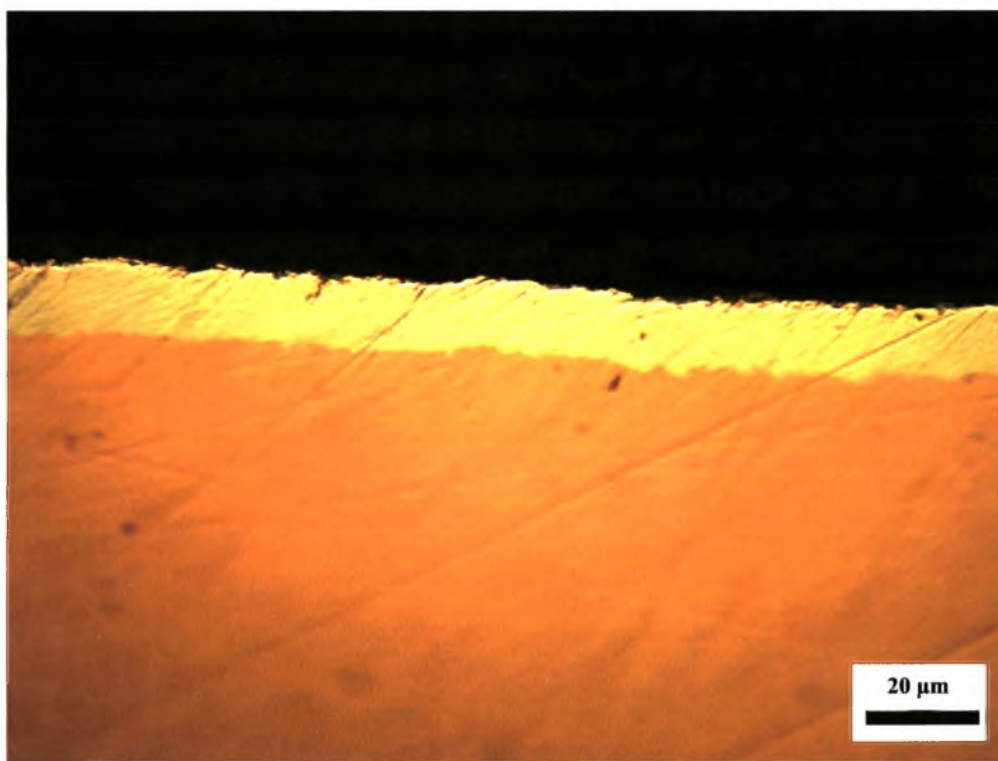
Εικόνα 2.1 Δοκίμιο 1: Επιμετάλλωση Sn σε χάλυβα (Προσβολή με Nitral 2%)



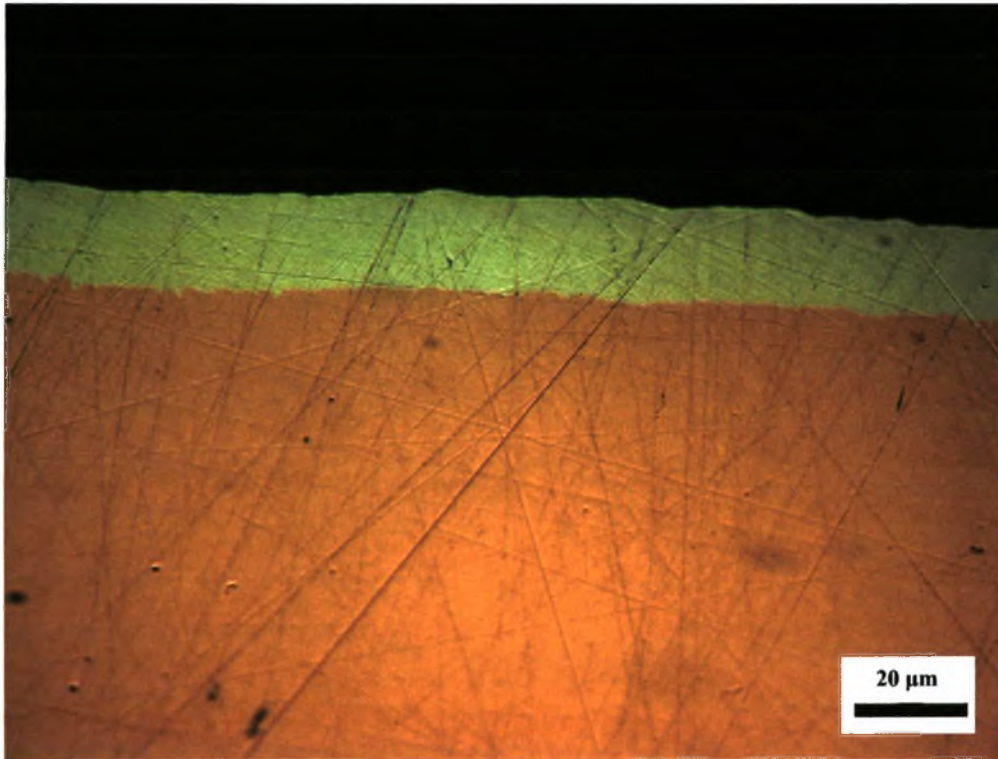
Εικόνα 2.2 Δοκίμιο 1: Επιμετάλλωση Sn σε χάλυβα



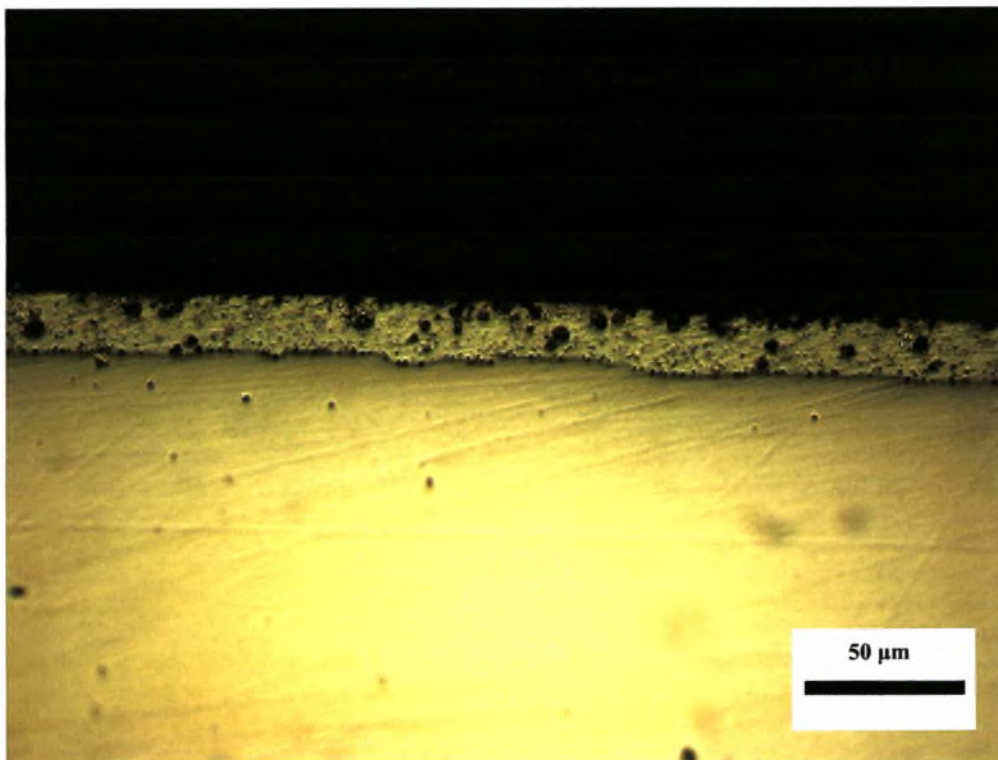
Εικόνα 2.3 Δοκίμιο 2: Επιμετάλλωση Cu-Ag σε χάλυβα



Εικόνα 2.4 Δοκίμιο 3: Επιμετάλλωση Ag σε χαλκό

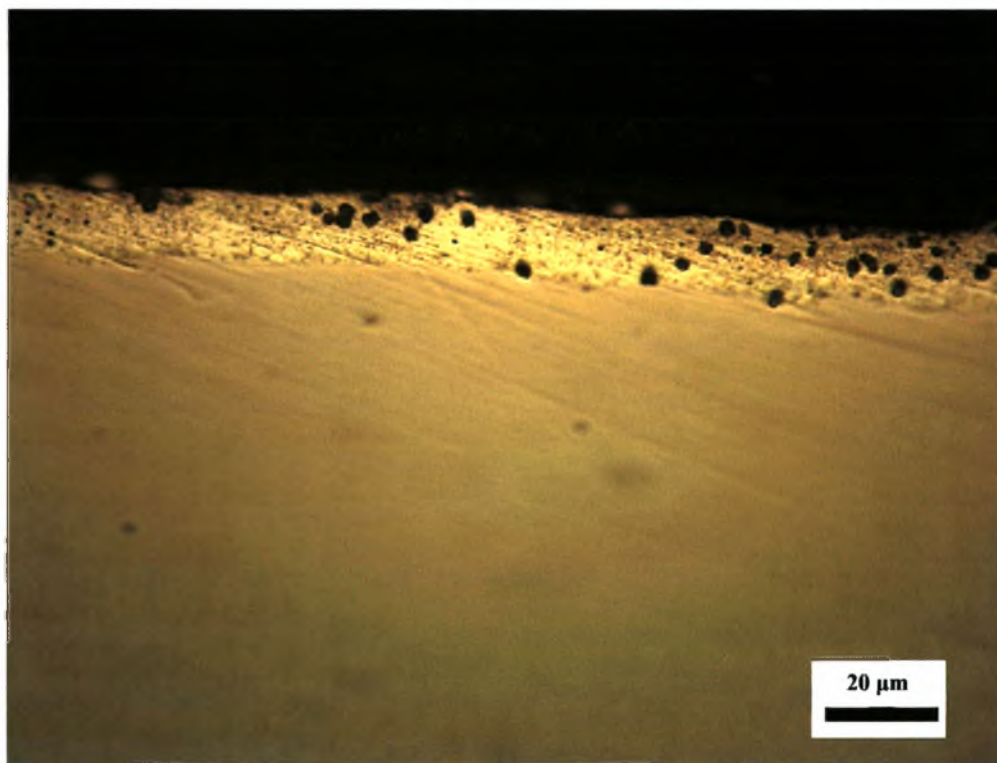


Εικόνα 2.5 Δοκίμιο 3: Επιμετάλλωση Ag σε χαλκό

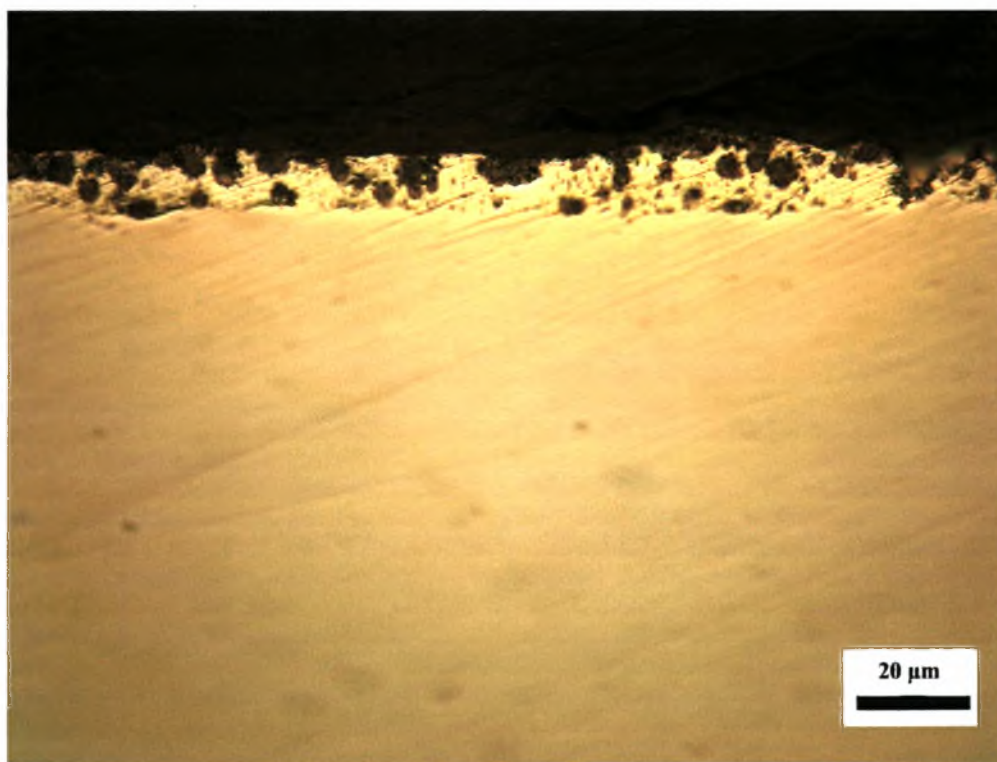


Εικόνα 2.6 Δοκίμιο 4: Επιμετάλλωση Zn σε χάλυβα

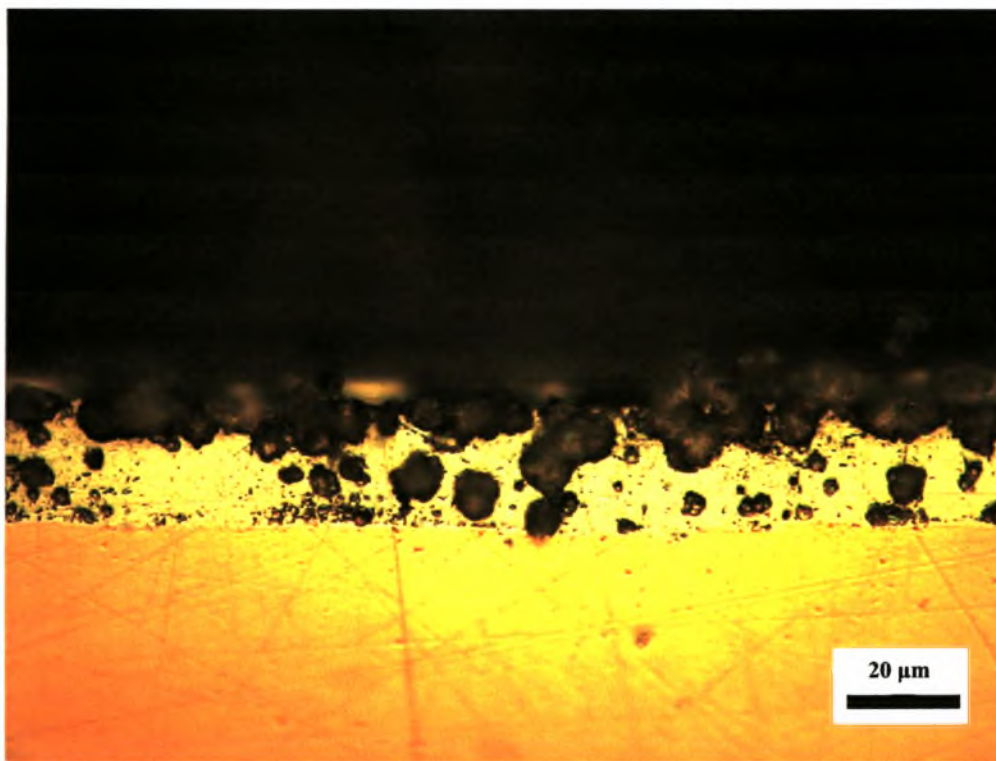




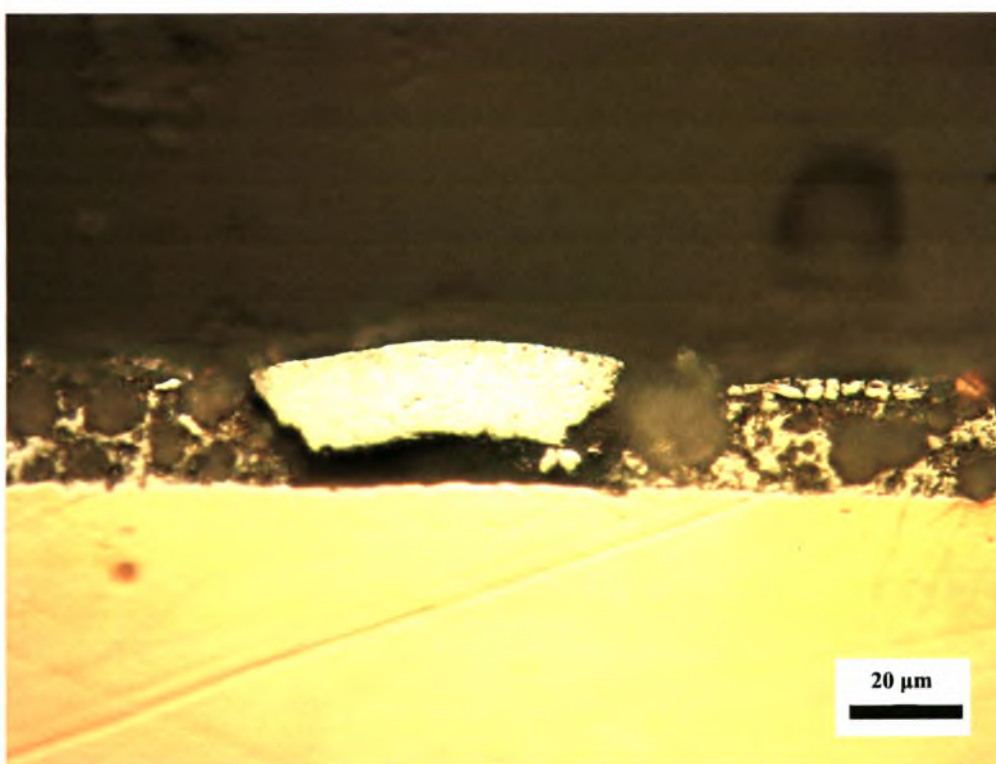
Εικόνα 2.7 Δοκίμιο 4: Επιμετάλλωση Zn σε χάλυβα



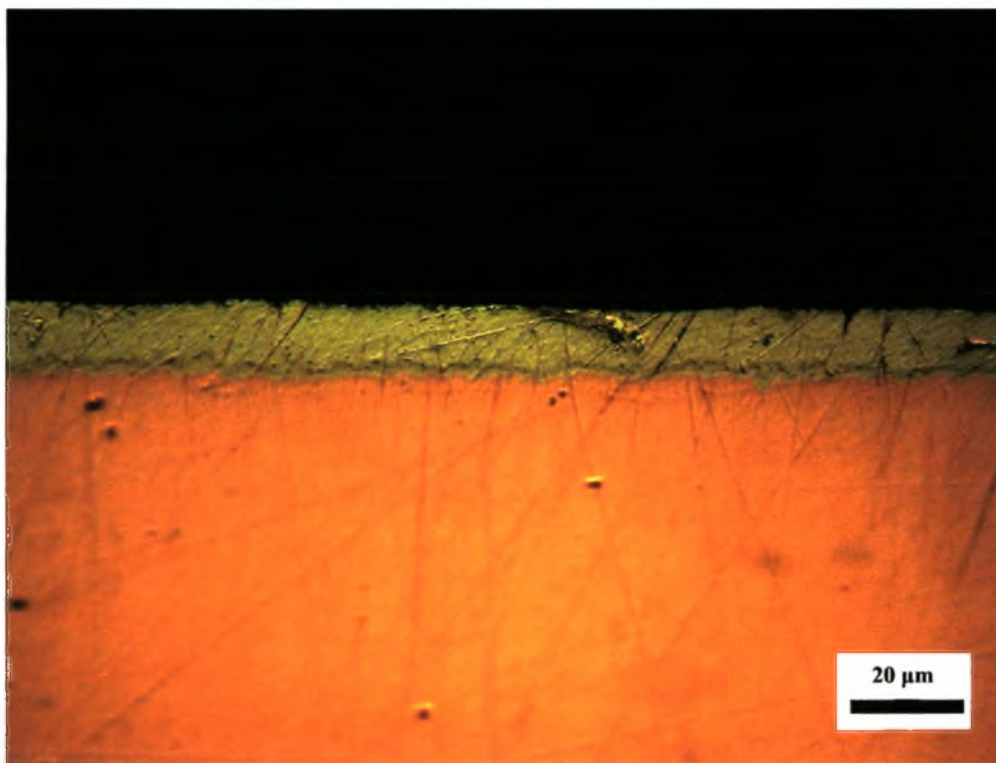
Εικόνα 2.8 Δοκίμιο 5: Επιμετάλλωση Zn-Ιριδίζουσα σε χάλυβα



Εικόνα 2.9 Δοκίμιο 6: Επιμετάλλωση Zn σε χαλκό



Εικόνα 2.10 Δοκίμιο 6: Αποφλοιοίωση επιμετάλλωσης Zn σε χαλκό



Εικόνα 2.11 Δοκίμιο 7: Επιμετάλλωση Sn σε χαλκό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

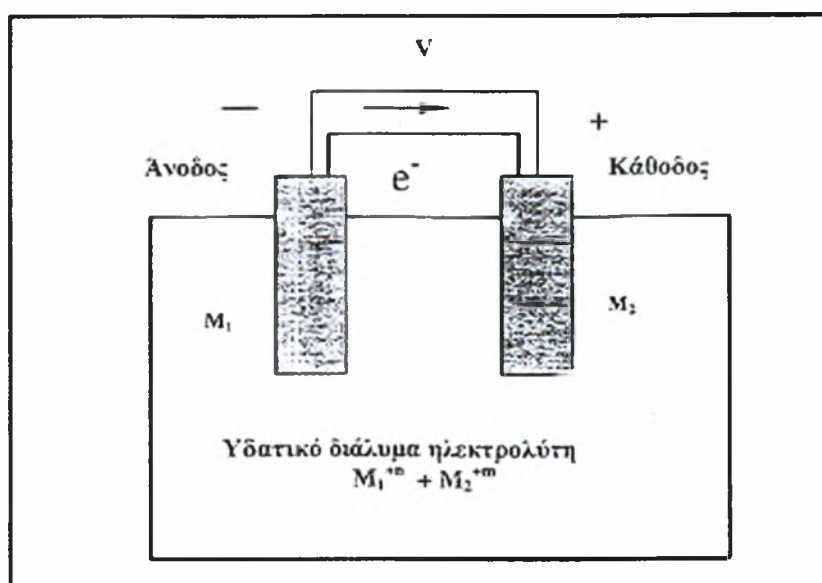
3 ΥΔΑΤΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ – ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

3.1 ΥΔΑΤΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

3.1.1 Εισαγωγικές έννοιες

Η υδατική διάβρωση λαμβάνει χώρα στα μεταλλικά υλικά όταν άτομα μετάλλων σχηματίζουν ιόντα σε υδατικό περιβάλλον. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει σε ανόμοια μέταλλα και στην περίπτωση κατά την οποία αποκατασταθεί η ηλεκτρική τους επαφή η διάβρωση που πραγματοποιείται είναι ηλεκτροχημική διάβρωση. Η έννοια 'ανόμοια' υποδηλώνει ότι υφίστανται διαφορές στη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας όταν ποσότητες ισοδύναμες από το κάθε μέταλλο (ηλεκτρόδιο) μετατρέπονται σε ιόντα και διαλύονται στο υδατικό τους περιβάλλον. Τέτοιες διαφορές οφείλονται στις συγκεντρώσεις των ιόντων στο περιβάλλον, τη δομή των μετάλλων τα επιφανειακά φιλμ και από άλλες αιτίες.

Εάν θεωρήσουμε το ηλεκτροχημικό στοιχείο του σχήματος 3.1 και ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



Εικόνα 3.1 Ηλεκτροχημικό στοιχείο. Ο αρνητικός πόλος είναι στην άνοδο

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας εξασφαλίζει το απαραίτητο έργο για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το M_1 στο M_2 ή μεταξύ των μετάλλων M_1 και M_2 αντίστοιχα λαμβάνει χώρα ένα δυναμικό που εξαρτάται από το μέγεθος της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας. Αν το στοιχείο είναι αντιστρεπτό, ολόκληρη η ποσότητα μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας και το ηλεκτρικό έργο είναι δυνατόν να εξισωθούν και συνεπώς ισχύει η σχέση:

$$\Delta F = -nEF$$

3.2

Στην εξίσωση 3.2 η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι σε Joule/mol και το δυναμικό μεταξύ των M_1 και M_2 σε Volt. Το αρνητικό πρόσημο στην σχέση 3.2 σημαίνει ότι το δυναμικό θα είναι θετικό όταν η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι αρνητική. Αυτή η παραδοχή ισχύει για την Αμερική ενώ για τα Ευρωπαϊκά δεδομένα ισχύουν αντίθετα σημεία. Η εξίσωση 3.2 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ποσοτήτων από ηλεκτρικές μετρήσεις σε αντιστρεπτά στοιχεία.

3.1.2 Ηλεκτρεγερτική σειρά

Σύμφωνα με τη παράγραφο 3.1.1 το δυναμικό μεταξύ της ανόδου M_1 , και της καθόδου M_2 (Σχήμα 3.1) είναι δυνατόν να θεωρηθεί ως το άθροισμα των δυναμικών των δύο ημιστοιχείων. Τέτοια δυναμικά ηλεκτροδίων μπορούν να προσδιορισθούν πειραματικά και παρατίθενται σε πίνακες (πίνακας 3.1). Η σειρά κατάταξης των δυναμικών των ηλεκτροδίων από διάφορα μεταλλικά υλικά λέγεται ηλεκτρεγερτική σειρά. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατόν να προσδιορισθεί το άθροισμα ή η διαφορά των δυναμικών των ηλεκτροδίων, δεν είναι όμως δυνατόν να υπολογισθούν τα δυναμικά για κάθε ένα από τα ηλεκτρόδια. Για τον προσδιορισμό των μεγεθών αυτών απαιτείται να προσδιορισθεί αυθαίρετα το δυναμικό σε ένα ημιστοιχείο που χρησιμοποιείται ως μέσο σύγκρισης για όλα τα ηλεκτρόδια. Με μία ανάλογη παραδοχή θεωρείται μηδέν το δυναμικό ιονισμού του υδρογόνου. Σύμφωνα με τη παραδοχή αυτή καταρτίστηκε ο πίνακας 3.1 της σειράς των ηλεκτρεγερτικών δυναμικών.

$\text{Na} = \text{Na}^+ + \text{e}^-$	+2.712	Ενεργό
$\text{Mg} = \text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^-$	+2.340	
$\text{Al} = \text{Al}^{+3} + 3\text{e}^-$	+1.670	
$\text{Zn} = \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	+0.762	
$\text{Cr} = \text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^-$	+0.710	
$\text{Fe} = \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$	+0.440	
$\text{Ni} = \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^-$	+0.250	
$\text{Sn} = \text{Sn}^{+2} + 2\text{e}^-$	+0.136	
$\text{Pb} = \text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^-$	+0.126	
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0.000	Πρότυπο δυναμικό αναφοράς
$\text{Cu} = \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$	-0.345	
$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	-0.522	
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	-0.800	
$\text{Pt} = \text{Pt}^{+2} + 2\text{e}^-$	-1.200	
$\text{Au} = \text{Au}^{+3} + 3\text{e}^-$	-1.420	
$\text{Au} = \text{Au}^+ + \text{e}^-$	-1.680	

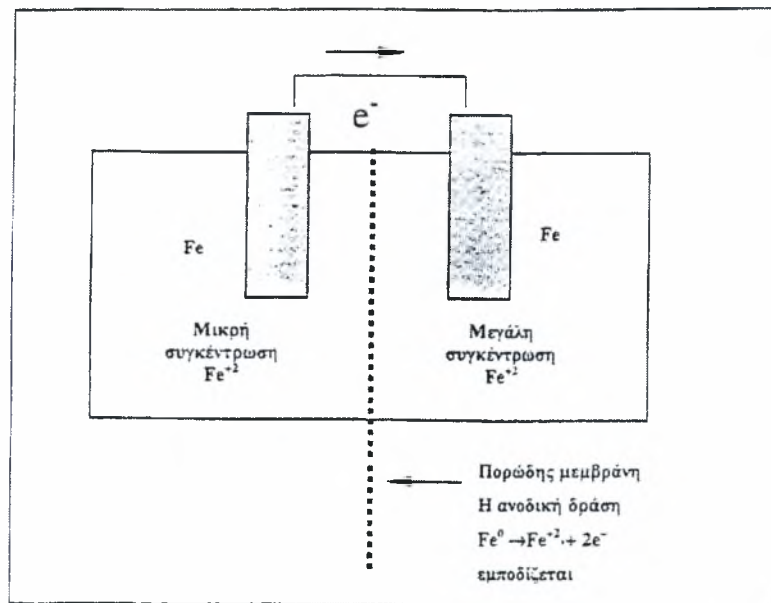
Πίνακας 3.1 Σειρά ηλεκτρεγερτικών δυναμικών (T=25°C)

3.1.3 Συγκέντρωση και δυναμικό των στοιχείων

Είναι γνωστό ότι η ελεύθερη ενέργεια ανά γραμμάριο σε όλα τα διαλύματα εξαρτάται από τη συγκέντρωση, επομένως η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας και το δυναμικό του ηλεκτροδίου εξαρτώνται από τη σύσταση του ηλεκτρολύτη.

Επομένως τα δυναμικά των ημιστοιχείων του πίνακα 3.1 έχουν ισχύ για μία καθορισμένη ως βάση, κανονική ιοντική συγκέντρωση ενός γραμμομορίου ιόντων ανά λίτρο διαλύματος. Στην περίπτωση κατά την οποία αυξηθεί στο διάλυμα η συγκέντρωση των ιόντων, τότε η αντίδραση θα τείνει προς τα αριστερά και κατά συνέπεια θα μειωθεί το δυναμικό. Η μεταβολή της συγκέντρωσης επηρεάζει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σε κάθε αντίδραση δηλαδή είναι δυνατό να κατασκευασθεί ένα στοιχείο χρησιμοποιώντας το ίδιο υλικό για την άνοδο και την

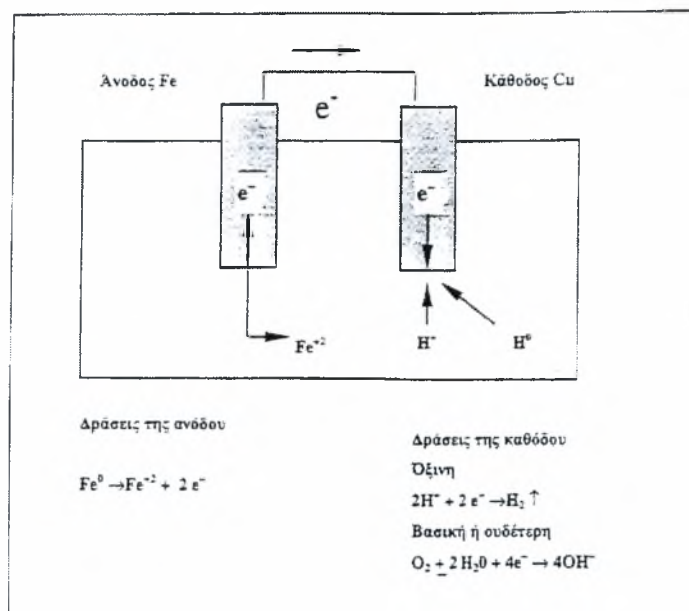
κάθοδο όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2. Στο στοιχείο αυτό το αριστερό ηλεκτρόδιο θα τείνει να διαλυθεί, διότι βρίσκεται σε μικρότερη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και κατά τον τρόπο αυτό γίνεται άνοδος.



Εικόνα 3.2 Στοιχείο συγκέντρωσης ιόντων

3.1.4 Οι καθοδικές αντιδράσεις – η πόλωση και τα επιφανειακά ‘Films’

Στην περίπτωση ενός στοιχείου συγκέντρωσης (Σχήμα 5.1), αν μεταβληθεί η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη κατά τρόπο ώστε να περιέχει μικρό αριθμό ιόντων M_2 , τότε θα είναι αδύνατη από ένα σημείο και μετά να πραγματοποιείται η αναγωγή των ιόντων M_2 με καθοδική αντίδραση. Είναι όμως δυνατόν να λαμβάνουν χώρα άλλες αντιδράσεις. Έστω ότι λαμβάνουμε την περίπτωση του στοιχείου όπως αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3 όπου η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού είναι μειωμένη και τείνει σε πάρα πολύ χαμηλά επίπεδα (σύμφωνα με τον πίνακα 3.1 ο σίδηρος είναι άνοδος για το χαλκό).

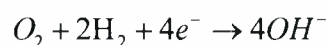


Εικόνα 3.3 Γαλβανικό στοιχείο Fe-Cu –ρεύματα και αντιδράσεις

Έχει διαπιστωθεί ότι η καθοδική αντίδραση εξαρτάται από την οξύτητα του διαλύματος. Στα όξινα διαλύματα, στην κάθοδο ανάγονται τα ιόντα του υδρογόνου, ενώ σε ουδέτερα ή βασικά διαλύματα δημιουργούνται υδροξύλια από νερό και το οξυγόνο το οποίο βρίσκεται διαλυμένο στο νερό.

Σε όξινα διαλύματα, τα ουδέτερα άτομα υδρογόνου, που δημιουργούνται από την αναγωγή ιόντων στην κάθοδο, σχηματίζουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μία επικάλυψη από ένα μονομοριακό στρώμα υδρογόνου και με αυτόν τον τρόπο προκαλείται η 'πόλωση' της καθόδου. Είναι προφανές ότι, στην περίπτωση αυτή το δυναμικό της καθόδου μειώνεται. Τα άτομα του υδρογόνου όμως είναι δυνατόν να σχηματίσουν πυρήνες, δηλαδή αέριο υδρογόνο, το οποίο διαφεύγει τελικά υπό μορφή φυσαλίδων και με τον τρόπο αυτό η πόλωση μειώνεται.

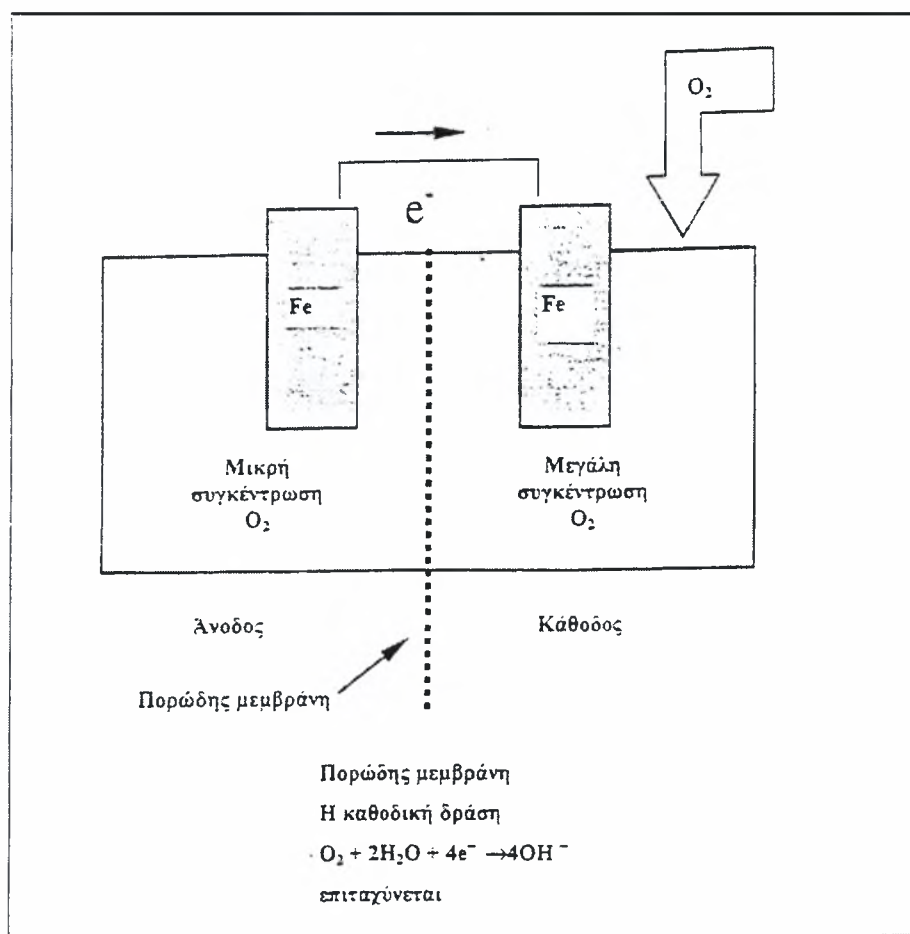
Από τα προηγούμενα, συνάγεται το συμπέρασμα ότι οι ιδιότητες της καθόδου αποτελούν σημαντικό παράγοντα στις αντιδράσεις της διαβρωτικής διεργασίας. Η καθοδική αντίδραση, όπως παρουσιάζεται από τη σχέση 3.3, σε ουδέτερα ή κυρίως σε βασικά διαλύματα εξαντλεί τη συγκέντρωση οξυγόνου στην επιφάνεια της καθόδου δημιουργώντας περίσσεια υδροξυλίων.



3.3

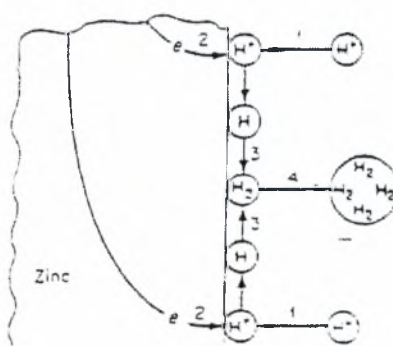
Σε γενικές γραμμές η πόλωση οποιουδήποτε τύπου περιορίζει τη ροή ρεύματος μέσα από το στοιχείο. Σε βασικά ή ουδέτερα διαλύματα, η μείωση της πόλωσης είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί με προσθήκη οξυγόνου στην περιοχή της καθόδου.

Έχοντας ως βάση τα προλεχθέντα είναι δυνατόν να κατασκευάσουμε ένα ουδέτερο τύπο ηλεκτροχημικού στοιχείου συγκέντρωσης όπως αυτό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4. Στην περίπτωση αυτή το δεξιό ηλεκτρόδιο του σιδήρου είναι η κάθοδος, διότι η μεγάλη συγκέντρωση του οξυγόνου επιταχύνει την αντίδραση 3.3. Ορισμένες φορές το ρεύμα του στοιχείου περιορίζεται άμεσα από την παρουσία 'films' που καλύπτουν τα ηλεκτρόδια και τα οποία είναι δυνατόν να έχουν δημιουργηθεί προ της κατασκευής του αντίστοιχου στοιχείου, ή που σχηματίζονται αμέσως μόλις το ηλεκτρόδιο έρθει σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη.

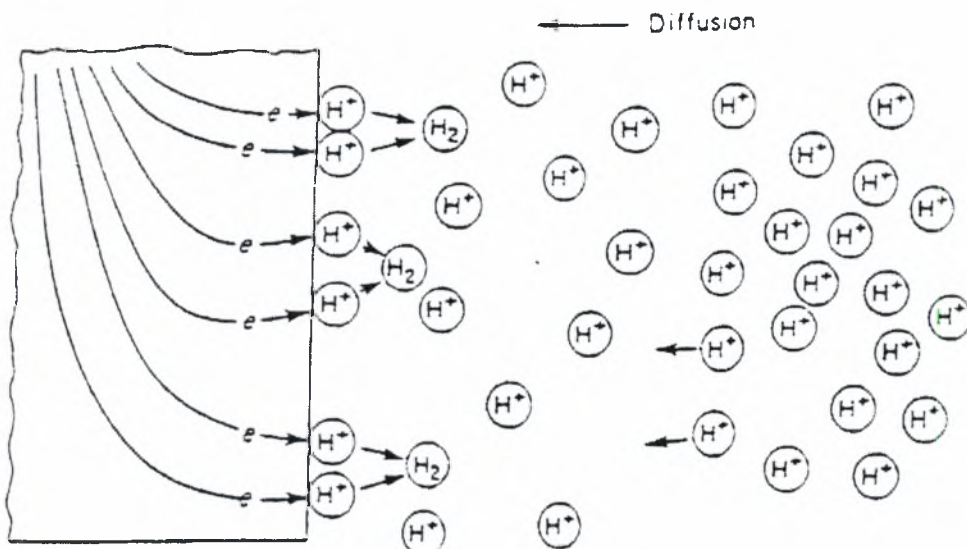


Εικόνα 3.4 Στοιχείο συγκέντρωσης οξυγόνου

Μηχανισμοί πόλωσης



Εικόνα 3.5 Πόλωση κατά την αναγωγή υδρογόνου στη διεπιφάνεια μετάλλου – ηλεκτρολύτη



Εικόνα 3.6 Πόλωση συγκέντρωσης κατά την αναγωγή υδρογόνου στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη.

3.1.5 Η γαλβανική σειρά

Όπως προαναφέρθηκε, το δυναμικό ενός στοιχείου συναρτάται όχι μόνο με το υλικό των ηλεκτροδίων, αλλά και με τον ηλεκτρολύτη επειδή υπάρχει η επίδραση της ιοντικής συγκέντρωσης και της πόλωσης. Εκτός της πρότυπης ηλεκτρεγερτικής σειράς (E.M.F. – πίνακας 3.1) είναι αρκετά χρήσιμο να υπάρχει και το δυναμικό διαφορών μετάλλων και σε άλλο περιβάλλον όπως αυτό του θαλασσινού νερού. Ο παρακάτω πίνακας 3.2 περιέχει τα δυναμικά αυτά σε θαλασσινό νερό και ονομάζεται ‘γαλβανική σειρά’. Επειδή ο πίνακας 3.2 έχει κυρίως πρακτική σημασία, δεν υπάρχουν αριθμητικά δεδομένα. Ο πίνακας αυτός μας πληροφορεί μόνο για το γεγονός ότι αν δυο υλικά από τον πίνακα σχηματίσουν στοιχείο με ηλεκτρολυτικό διάλυμα το θαλασσινό, τότε το υλικό που προηγείται στον πίνακα θα γίνει άνοδος και θα διαλυθεί σχηματίζοντας ιόντα, δηλαδή θα διαβρωθεί.

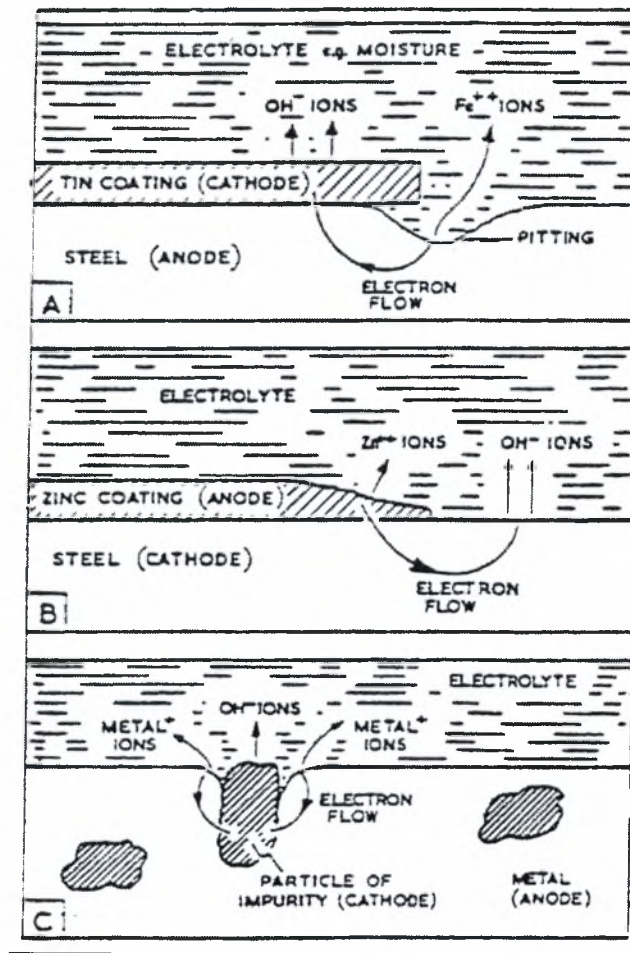
Πρέπει να τονισθεί ότι η γαλβανική σειρά μπορεί να είναι διαφορετική σε άλλο περιβάλλον δηλαδή σε άλλο διάλυμα. Άλλη μια πληροφορία η οποία εξάγεται από τη γαλβανική σειρά είναι ότι όσο πιο μακριά βρίσκονται δύο υλικά μεταξύ τους στον πίνακα τόσο πιο γρήγορα θα διαβρωθεί η άνοδος στην περίπτωση που σχηματίσουν μεταξύ τους στοιχείο.

1	Μαγνήσιο	21	Μπρούντζος Μαγγανίου
2	Κράματα μαγνησίου	22	Ναυτικός ορείχαλκος
3	Ψευδάργυρος	23	Νίκελ (ενεργό)
4	Γαλβανισμένος χάλυβας	24	Inconel
5	Γαλβανισμένος σφυρήλατος χάλυβας	25	Κίτρινος ορείχαλκος
6	Αλουμίνιο (52 SH, 4S, 3S, 2S, 53 S-T)	26	Ορείχαλκος ναυαρχείου
7	Acland	27	Μπρούντζος Αλουμινίου
8	Κάδμιο	28	Χαλκός
9	Αλουμίνιο (A 17 S-T, 17 S-T, 24 S-T)	29	Μπρούντζος πυριτίου
10	Χάλυβας καθησυχασμένος	30	Ambroc
11	Σφυρήλατος χάλυβας	31	70-30 Cu-Ni
12	Χυτοσίδηρος	32	Μπρούντζος G
13	Ni – Resist	33	Μπρούντζος M
14	13% Cr Stainless Steel 410 Ενεργό	34	Νίκελ (παθητικό)
15	50-50 Pb-Sn	35	Inconel (παθητικό)
16	18-8 Stainless Steel 304 Ενεργό	36	Μονέλ (Monel)
17	18-8-3 Stainless Steel 316 Ενεργό	37	18-8 Stainless Steel 304 (παθητικό)
18	Μόλυβδος	38	18-8-3 Stainless Steel 316 (παθητικό)
19	Κασσίτερος		
20	Μέταλλο Muntg		

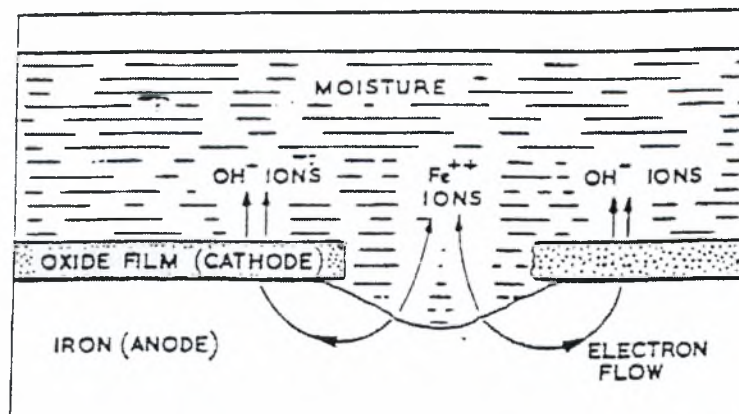
Πίνακας 3.2 Η γαλβανική σειρά σε θαλασσινό νερό

Πρέπει να τονισθεί ότι η γαλβανική σειρά μπορεί να είναι διαφορετική σε άλλο περιβάλλον δηλαδή σε άλλο διάλυμα. Άλλη μια πληροφορία η οποία εξάγεται από τη γαλβανική σειρά είναι ότι όσο πιο μακριά βρίσκονται δύο υλικά μεταξύ τους στον πίνακα τόσο πιο γρήγορα θα διαβρωθεί η άνοδος στην περίπτωση που σχηματίσουν μεταξύ τους στοιχείο.

Μηχανισμοί ηλεκτροχημικής διάβρωσης



Εικόνα 3.7 Α. Επικάλυψη καθοδική ως προς χάλυβα, Β. Επικάλυψη ανοδική ως προς χάλυβα, C. Διάβρωση παρουσία καθοδικών μη μεταλλικών εγκλεισμάτων



Εικόνα 3.8 Διάβρωση απλού χάλυβα. Η ηλεκτροχημική δράση λαμβάνει χώρα μεταξύ του σιδήρου και του οξειδίου του σιδήρου για το σχηματισμό $\text{Fe}(\text{OH})_3$

3.2 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

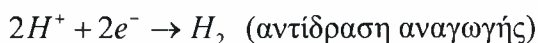
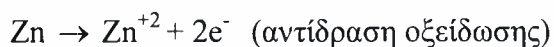
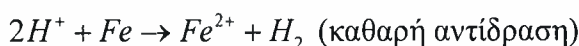
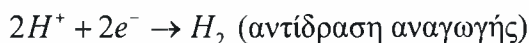
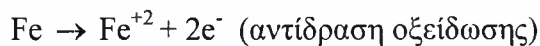
3.2.1 Γενικά

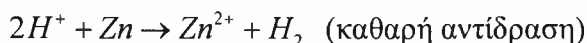
Η καθοδική προστασία είναι ένα ηλεκτροχημικό μέσο ελέγχου της διάβρωσης στο οποίο η αντίδραση οξείδωσης σε ένα γαλβανικό στοιχείο επικεντρώνεται στην άνοδο και καταστέλλει τη διάβρωση της καθόδου στο ίδιο στοιχείο. Η καθοδική προστασία διαφέρει από την ανοδική. Στη καθοδική, το προστατευόμενο αντικείμενο είναι η κάθοδος ενώ στην ανοδική η άνοδος. Η ανοδική προστασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε ένα περιορισμένο αριθμό κραμάτων σε συγκεκριμένο περιβάλλον ενώ η καθοδική μπορεί να εφαρμοστεί θεωρητικά σε κάθε μέταλλο. Πρακτικά, η καθοδική προστασία χρησιμοποιείται κυρίως στο χάλυβα. Η αποτελεσματικότητα της καθοδικής προστασίας επιτρέπει στο χάλυβα, που εμφανίζει μικρή αντίσταση στη διάβρωση να χρησιμοποιείται σε πολύ διαβρωτικό περιβάλλον όπως το θαλασσινό νερό, τα όξινα εδάφη και πολλά άλλα διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Η καθοδική προστασία προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Sir Humphrey Davy και μετά το 1930 διαδόθηκε ευρέως όταν χρησιμοποιήθηκε για την αντιδιαβρωτική προστασία των πετρελαιοαγωγών. Ουσιαστικά όλοι οι αγωγοί είναι καλυμμένοι από ένα καθοδικό προστατευτικό στρώμα σχεδιασμένο να αποτρέπει τη διάβρωση. Αυτός ο συνδυασμός της προστατευτικής επίστρωσης και της καθοδικής προστασίας χρησιμοποιείται σε όλες τις χαλύβδινες κατασκευές με εξαίρεση τις πλατφόρμες πετρελαίου στην ανοιχτή θάλασσα και κάποιες ενισχυμένες κατασκευές από μπετόν.

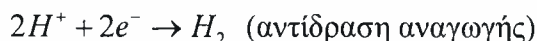
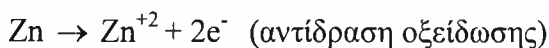
3.2.2 Θεμελιώδεις αρχές της καθοδικής προστασίας

Στον πίνακα 3.1 φαίνονται τα θεωρητικά ηλεκτροχημικά δυναμικά των καθαρών μετάλλων σε διαλύματα 1N των ιόντων τους. Η εικόνα 3.9 (α) δείχνει δύο μέταλλα, το ψευδάργυρο και το σίδηρο, που εμβαπτίζονται σε ένα οξύ. Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι:

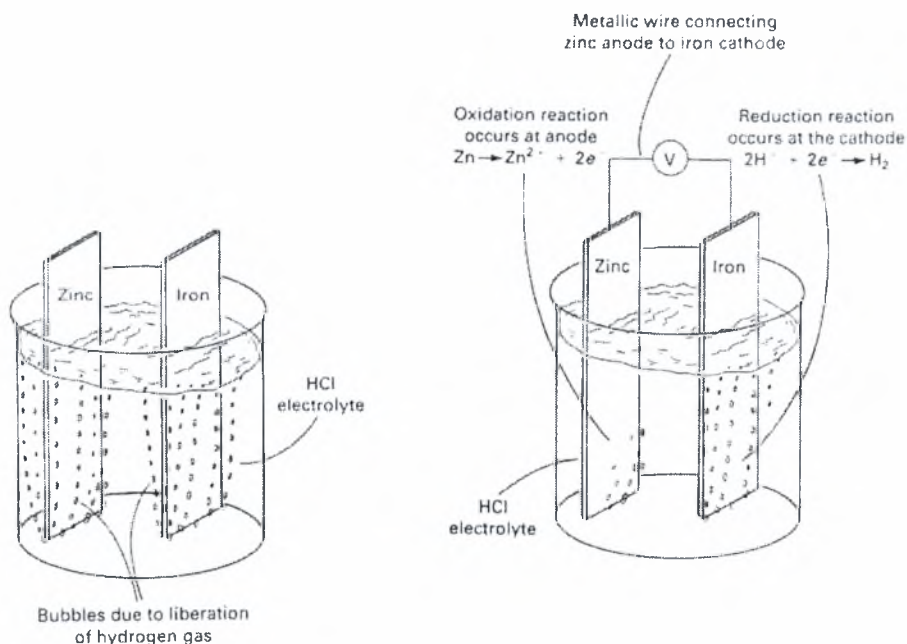




Τα μέταλλα, όχι μόνο διαβρώνονται, αλλά οι αντιδράσεις διάβρωσης είναι σε ισορροπία με μια όμοια αντίδραση που και στις δυο περιπτώσεις περιλαμβάνεται η απελευθέρωση υδρογόνου από το όξινο περιβάλλον. Οι δύο αντιδράσεις διάβρωσης είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους και προσδιορίζονται από την ικανότητα διάβρωσης του υδροχλωρικού οξέος στα δύο μέταλλα. Αν τα δύο μέταλλα βυθιστούν στο ίδιο οξύ και ενωθούν ηλεκτρικά (εικόνα 3.9 β) θα συμβούν οι παρακάτω αντιδράσεις για τον ψευδάργυρο:



Σχεδόν όλες οι αντιδράσεις οξειδωσης γίνονται στο ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου (άνοδος), όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.9 β), και σχεδόν όλες οι αντιδράσεις αναγωγής (απελευθέρωση H₂) επικεντρώνονται στο ηλεκτρόδιο του σιδήρου (κάθοδος). Η οξειδωση της ανόδου είναι πολύ γρηγορότερη από ότι στη περίπτωση της εικόνας 3.9 α). Την ίδια στιγμή η περισσότερη διάβρωση του χάλυβα της εικόνας 3.9 α) έχει σταματήσει στην εικόνα 3.9. β). Όπως φαίνεται σχηματικά, η άνοδος ψευδαργύρου στην δεύτερη εικόνα έχει χρησιμοποιηθεί για να προστατεύσει τη κάθοδο του σιδήρου της εικόνας 3.9 β).



Εικόνα 3.9 α) Διάβρωση σιδήρου και Zn σε υδροχλωρικό οξύ.

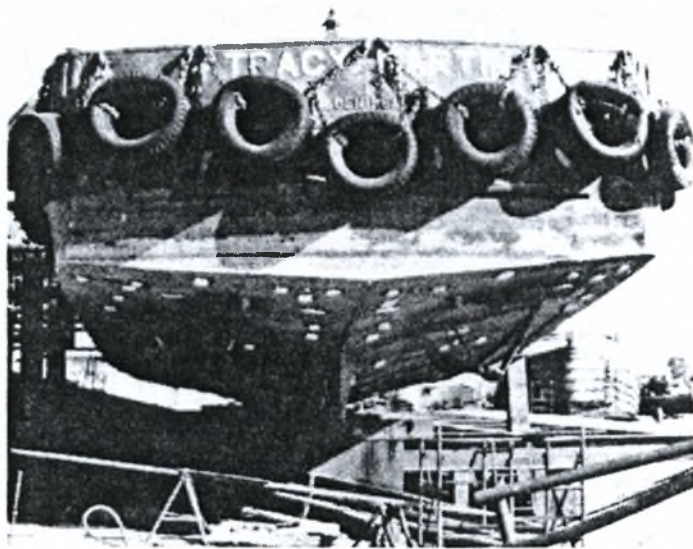
Εικόνα 3.9 β) Καθοδική προστασία του σιδήρου από το ψευδάργυρο σε υδροχλωρικό οξύ.

Φυσικά, ο σίδηρος μπορεί να συνεχίσει να διαβρώνεται λίγο· αυτό εξαρτάται από τα σχετικά μεγέθη των ηλεκτροδίων του ψευδάργυρου και του σιδήρου. Η αναγωγή του υδρογόνου μπορεί ακόμη να συνεχίζεται σε μικρό βαθμό στην άνοδο ψευδαργύρου. Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο που συμβαίνει η καθαρή αντίδραση οξείδωσης ενώ οι κάθοδοι είναι τα ηλεκτρόδια στα οποία συμβαίνει η αναγωγική αντίδραση. Με σωστό σχεδιασμό, ο ρυθμός οξείδωσης στη κάθοδο μηδενίζεται όταν φτάσει στο σημείο να γίνει αμελητέα. Αν αυτό συμβεί η καθοδική προστασία έχει επιτευχθεί.

Στα συστήματα καθοδικής προστασίας απαιτείται μία άνοδος, μία κάθοδος, ένα ηλεκτρικό κύκλωμα ανάμεσα στην άνοδο και τη κάθοδο και ένας ηλεκτρολύτης. Δηλαδή η καθοδική προστασία δεν λειτουργεί σε κατασκευές που εκτίθενται σε αέριο περιβάλλον. Ο αέρας είναι ένας φτωχός ηλεκτρολύτης και εμποδίζει τη ροή από την άνοδο στη κάθοδο.

3.2.3 Καθοδική προστασία ψευδαργύρου

Ειδικότερα ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται για την καθοδική προστασία σε γλυκό ή αλμυρό νερό. Είναι ιδανικός για προστασία σε πλοία που κινούνται μεταξύ θαλασσινού νερού και λιμανιών, και εκβολές ποταμών ή υφάλμυρα ύδατα. Στην εικόνα 3.10 φαίνονται άνοδοι ψευδαργύρου στην κάτω πλευρά ενός μικρού αλιευτικού σκάφους. Οι άνοδοι αλουμινίου μπορούν να παθητικοποιηθούν στα λιμάνια με αποτέλεσμα να μην λειτουργούν όταν επιστρέφουν στη θάλασσα. Οι άνοδοι ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ακόμη για τη προστασία των δεξαμενών εξισορρόπησης, των εναλακτών θερμότητας και πολλών μηχανικών μερών των πλοίων ή των παραθαλάσσιων βιομηχανικών εγκαταστάσεων.



Εικόνα 3.10 Άνοδοι Zn κάτω από ένα αλιευτικό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΝΤΟΧΗΣ ΤΗΣ ΕΠΙΨΕΥΔΑΡΓΥΡΩΣΗΣ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται μια αναλυτικότερη μελέτη της επιψευδαργύρωσης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές επιταχυνόμενης διάβρωσης με διαδοχικές εμβαπτίσεις σε δοκίμια που κατασκεύασε η ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε. για την πραγματοποίηση αυτών των πειραμάτων. Αρχικά αναλύονται οι προδιαγραφές των πειραμάτων, περιγράφεται η πειραματική διάταξη και στη συνέχεια αναλύεται η πραγματοποίηση των δοκιμών.

4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΚΙΜΗΣ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΔΙΑΔΟΧΙΚΕΣ ΕΜΒΑΠΤΙΣΕΙΣ

4.2.1 Σκοπός της δοκιμής

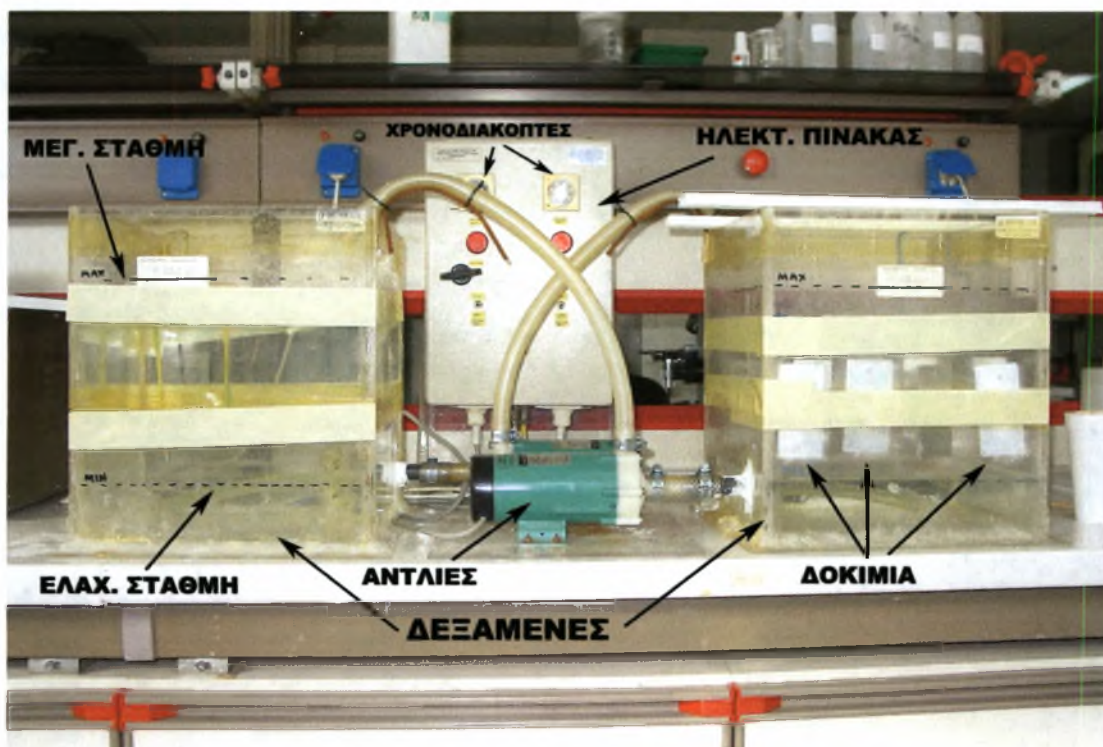
Η δοκιμή επιταχυνόμενης διάβρωσης με διαδοχικές εμβαπτίσεις (Alternate Immersion Test), χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της αντοχής των μεταλλικών υλικών σε διάβρωση. Εφαρμόζεται κυρίως για κράματα αλουμινίου και χάλυβα αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλα μέταλλα. Προσομοιάζει πραγματικά διαβρωτικά περιβάλλοντα και αποτελεί δείκτη ποιότητας της επιμετάλλωσης. Στη δική μας περίπτωση χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας της επιψευδαργύρωσης, σε δοκίμια από St 37, σε θαλάσσιο περιβάλλον. Οι παραπάνω δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη προδιαγραφή ASTM G 44-94.

4.2.2 Περιγραφή λειτουργίας

Η δοκιμή επιταχυνόμενης διάβρωσης χρησιμοποιεί ένα κύκλο διάβρωσης που διαρκεί μια ώρα και περιλαμβάνει μια δεκάλεπτη περίοδο όπου τα δοκίμια εμβαπτίζονται σε διάλυμα 5% NaCl και μια περίοδο πενήντα λεπτών όπου τα δοκίμια αφήνονται να στεγνώσουν στον αέρα. Αυτός ο κύκλος μπορεί να συνεχιστεί από 20 έως 90 ημέρες ανάλογα με το υλικό, τις συνθήκες, τη περιεκτικότητα του διαλύματος και το pH του.

4.2.3 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

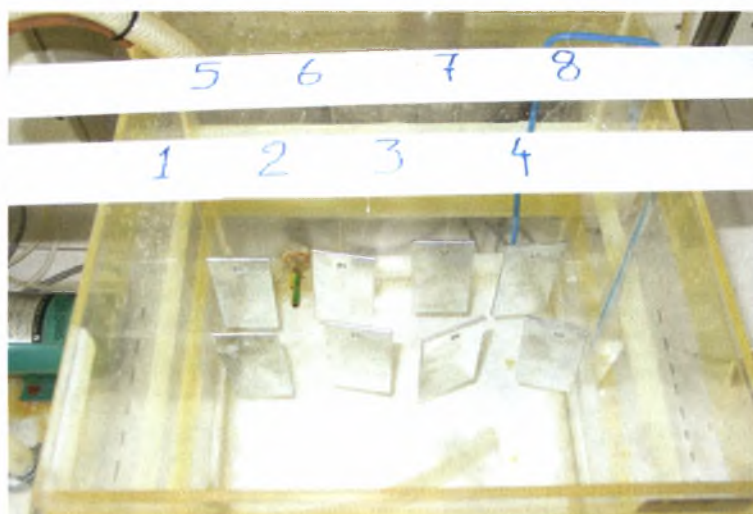
Η πειραματική διάταξη αποτελείται από δυο δεξαμενές χωρητικότητας 30 λίτρων η κάθε μία. Οι δεξαμενές έχουν διαστάσεις 310x360x310 mm και είναι κατασκευασμένες από Plexiglas ώστε να μην δημιουργούν οι ίδιες προϊόντα διάβρωσης που θα επηρεάσουν το πείραμα. Ακόμη υπάρχουν όπως φαίνεται και στη φωτογραφία, δύο αντλίες που αδειάζουν και γεμίζουν τις δεξαμενές με εναλλαγή. Σε ένα ηλεκτρολογικό πίνακα υπάρχουν δύο χρονοδιακόπτες που ρυθμίζουν το χρόνο λειτουργίας της κάθε αντλίας και διακόπτες που βάζουν σε λειτουργία το σύστημα. Έτσι η δεξαμενή που περιέχει τα δοκίμια μένει γεμάτη για 10 λεπτά ενώ μετά γεμίζει η άλλη για 50 λεπτά έτσι ώστε να πραγματοποιείται ο κύκλος διάβρωσης. Το άδειασμα ή το γέμισμα των δεξαμενών γίνεται σε διάστημα λιγότερο των 2 λεπτών από τη στιγμή που τα δοκίμια καλύπτονται ή απομακρύνονται από το νερό. Ειδικές διατάξεις εμποδίζουν την υπερχειλίση των δεξαμενών και αφήνουν μια ελάχιστη στάθμη διαλύματος ώστε να μην εισέρχεται αέρας στις αντλίες κατά τη λειτουργία τους.



Εικόνα 4.1 Πειραματική διάταξη

Τα δοκίμια συγκρατούνται στη μία δεξαμενή από μη μεταλλικά στηρίγματα τα οποία:

- ◇ Δεν εμποδίζουν την επαφή των δοκιμίων με το διάλυμα
- ◇ Δεν εμποδίζουν τη ροή του αέρα ώστε να αργούν να στεγνώσουν τα δοκίμια.
- ◇ Δεν διατηρούν σταγόνες διαλύματος πάνω στα δοκίμια
- ◇ Δεν φέρνουν σε επαφή δύο δοκίμια.



Εικόνα 4.2 Τρόπος συγκράτησης δοκιμίων

Τέλος μέρος της διάταξης αποτελεί και το πεχάμετρο με το οποίο ελέγχουμε καθημερινά το ΡΗ του διαλύματος. Το πεχάμετρο είναι ένα CONSORT C832 το οποίο πριν αρχίσει το πείραμα πρέπει να ρυθμιστεί ώστε να λειτουργεί σωστά σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή του.



Εικόνα 4.3 α) Ηλεκτρολογικός πίνακας διαλύματος



Εικόνα 4.3 β) Αντλίες μεταφοράς

4.2.4 Διάλυμα 5% NaCl

Το διάλυμα παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας αποσταγμένο νερό, στο οποίο αναμιγνύουμε καθαρό NaCl ώστε τελικά να αποκτήσει περιεκτικότητα 5% κ.β. $\pm 0,1\%$. Το PH του διαλύματος πρέπει να κυμαίνεται από 6,4 έως 7,2 γι' αυτό το λόγο μετριέται κάθε μέρα ώστε να διατηρείται σε αυτά τα επίπεδα. Όταν το PH είναι υψηλότερο προσθέτουμε HCl έως ότου κατέβει στα επιθυμητά επίπεδα. Εάν είναι κάτω από 6,4 τότε προσθέτουμε διάλυμα NaOH. Η σχέση μεταξύ της επιφάνειας των δοκιμίων και της ποσότητας του διαλύματος είναι 32 ml/cm^2 . Με δεδομένες τις διαστάσεις των 8 δοκιμίων που χρησιμοποιήσαμε για κάθε πείραμα, η ποσότητα του διαλύματος στη δεξαμενή είναι 27,9 lt. Κατά περιόδους επιβάλλεται να συμπληρώνεται το νερό που χάνεται λόγω εξάτμισης.

4.2.5 Συνθήκες αέρα

Η θερμοκρασία του αέρα πρέπει να διατηρείται στους $27 \pm 1^\circ \text{C}$ καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής και η οποία μετριέται με θερμόμετρο υδραργύρου και ελέγχεται με σύστημα κλιματισμού. Η υγρασία του αέρα θα πρέπει να κυμαίνεται γύρω στο $45 \pm 10\%$.

4.2.6 Καθαρισμός δοκιμίων

Πριν την εφαρμογή των πειραμάτων, τα δοκίμια πρέπει να καθαριστούν σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM G1 για να απομακρυνθούν τυχόν λιπαντικά ή ακαθαρσίες που θα επηρεάσουν τα πειράματα. Το ίδιο πρέπει να γίνει και μόλις απομακρύνουμε το κάθε δοκίμιο από το πείραμα για να σταματήσει η διάβρωση και να καθαριστούν από τα άλατα που έχουν σχηματιστεί. Ειδικά για την επιψευδαργύρωση εφαρμόζεται μια ξεχωριστή διαδικασία όπως αυτή καθορίζεται από τη προδιαγραφή. Αρχικά τοποθετούμε το δοκίμιο για 5 λεπτά σε ένα διάλυμα που περιέχει 150 ml NH_4OH και 850 ml H_2O . Μετά σε 50 gr CrO_3 προσθέτουμε νερό μέχρι το διάλυμα να γίνει 1000 ml. Θερμαίνουμε το διάλυμα και αφού βράσει προσθέτουμε 10 gr AgNO_3 . Ενώ βράζει το διάλυμα τοποθετούμε το δοκίμιο για 15 με 20 δευτερόλεπτα και μετά ξεπλένουμε με νερό. Μετά την εφαρμογή των παραπάνω το δοκίμιο έχει απαλλαχθεί από τα προϊόντα της διάβρωσης και τα άλατα.

4.2.7 Μεθοδολογία

Πριν ξεκινήσει το πείραμα πρέπει να ετοιμαστεί το διάλυμα 5% NaCl και να γεμίσουμε μ' αυτό τις δεξαμενές, αφού πρώτα καθαριστούν καλά. Στη συνέχεια πρέπει να μετρηθεί το PH του διαλύματος και να ρυθμιστεί αν είναι αναγκαίο ώστε να βρίσκεται στα επιθυμητά όρια. Στη συνέχεια πρέπει να ρυθμιστούν οι χρονοδιακόπτες στους σωστούς χρόνους. Τα δοκίμια καθαρίζονται σύμφωνα με τη προδιαγραφή ASTM G1, ζυγίζονται και τοποθετούνται στη δεξαμενή. Αφού ξεκινήσει το πείραμα, κάθε ημέρα πρέπει να γίνεται έλεγχος του PH και ρύθμισή του, αναπλήρωση του νερού, έλεγχος της θερμοκρασίας, παρατήρηση των δοκιμίων και σημείωση σχολίων, έλεγχος των χρόνων παραμονής του διαλύματος στις δεξαμενές. Κάθε εβδομάδα θα ήταν χρήσιμο να ανανεώνεται το διάλυμα. Κάθε δοκίμιο όταν αφαιρεθεί από το πείραμα, καθαρίζεται σύμφωνα με τη προδιαγραφή, ζυγίζεται και αρχειοθετείται. Σημειώνεται η μέρα και ώρα που βγήκε από τη διαδικασία και προχωράμε στη στερεοσκοπία και οπτική μικροσκοπία αφού κοπούν, εγκιβωτιστούν και στιλβωθούν τα δοκίμια.

4.3 ΕΠΙΨΕΥΔΑΡΓΥΡΩΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

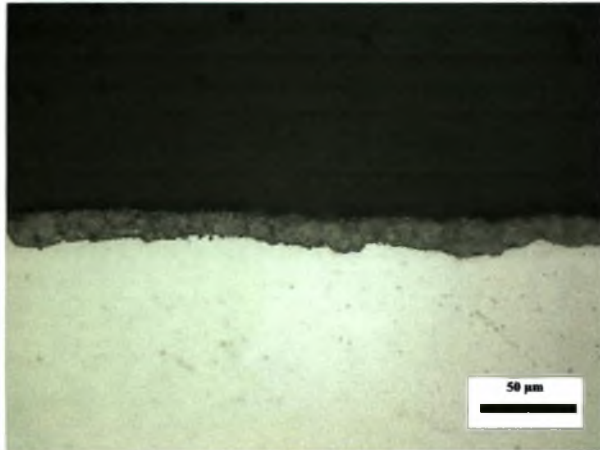
Τα δοκίμια είναι από χάλυβα St 37 με επιμετάλλωση ψευδαργύρου. Έχουν διαστάσεις 100x50x3 mm άρα συνολική επιφάνεια 109 cm². Η επιμετάλλωση έχει πάχος από 8 έως 12 μm ίσως και παραπάνω σε ορισμένα σημεία και πραγματοποιήθηκε από τη ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε. Το διάλυμα του λουτρού επιψευδαργυρώσεως είναι όξινο. Το λουτρό έχει περιεκτικότητα, ανά 100 lt διαλύματος, 30 kg αλάτι όξινου επιψευδαργύρωσης, 5 kg βασικό πρόσθημα και 300 kg στιλβωτικού. Η θερμοκρασία λειτουργίας του λουτρού κυμαίνεται από 15-30 °C. Η πυκνότητα του ρεύματος είναι 4 A/Dm² και η τάση λειτουργίας 3-5 V.

Παρασκευή όξινου διαλύματος: Γεμίζουμε τη δεξαμενή περίπου μέχρι τα 2/3 του ύψους της με ζεστό νερό θερμοκρασίας 50-60 °C. Στη συνέχεια διαλύουμε τα άλατα με προσεκτική ανάδευση και αφήνουμε το διάλυμα να κρυώσει. Μετά προσθέτουμε το βασικό πρόσθημα και το στιλβωτικό. Για ένα σταθερό μάνιο και για επικάλυψη ενός μικρού απαιτείται 1 min. Για επικάλυψη μ μικρών σε επιφάνεια A (m²) και με ρεύμα I απαιτείται χρόνος σε min:

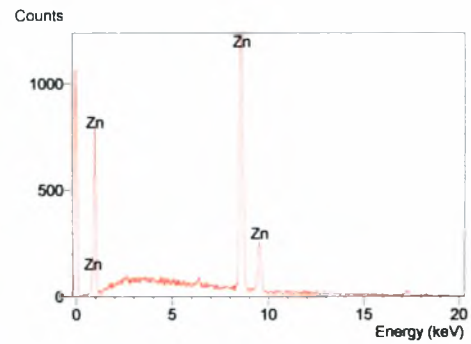
$$t = \frac{A \cdot \mu \cdot 420}{I}$$

Ο έλεγχος της συνθέσεως των συστατικών του μάνιου είναι απαραίτητος και πρέπει να γίνεται συστηματικά. Το PH πρέπει να είναι 5,8 και ελέγχεται συνεχώς

γιατί μετά τη συνεχή λειτουργία 2-3 ημερών ανεβαίνει. Για να το μειώσουμε πρέπει να προσθέσουμε HCl. Αν κατά λάθος μειωθεί πολύ τότε προσθέτουμε υγρή αμμωνία.



Εικόνα 4.4 Επιμετάλλωση αρχικών δοκιμίων



Εικόνα 4.5 Φάσμα EDAX της επιψευδαργύρωσης με S.E.M.



Εικόνα 4.6 Εγκατάσταση επιψευδαργύρωσης στην ΣΤΑΛΚΟ Α.Β.Ε.

4.4 ΔΟΚΙΜΗ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΔΙΑΔΟΧΙΚΕΣ

ΕΜΒΑΠΤΙΣΕΙΣ

Πείραμα Νο 1

(Σύμφωνα με τη προδιαγραφή ASTM G44)

Γενικά χαρακτηριστικά

Ημερ/νία Έναρξης: 19/01/2004

Ημερ/νία Λήξης: 27/02/2004

Αρ. Δοκιμίων: 8 (100x50x3mm)

Είδος Επιμετάλλωσης: Zn Ψευδάργυρος

Πάχος Επιμετάλλωσης: 15μm

Μέταλλο Βάσης: Χάλυβας St 37

Ποσότητα δ/τος στη δεξαμενή: 27,9 lt

Περιεκτικότητα δ/τος: 5 % NaCl

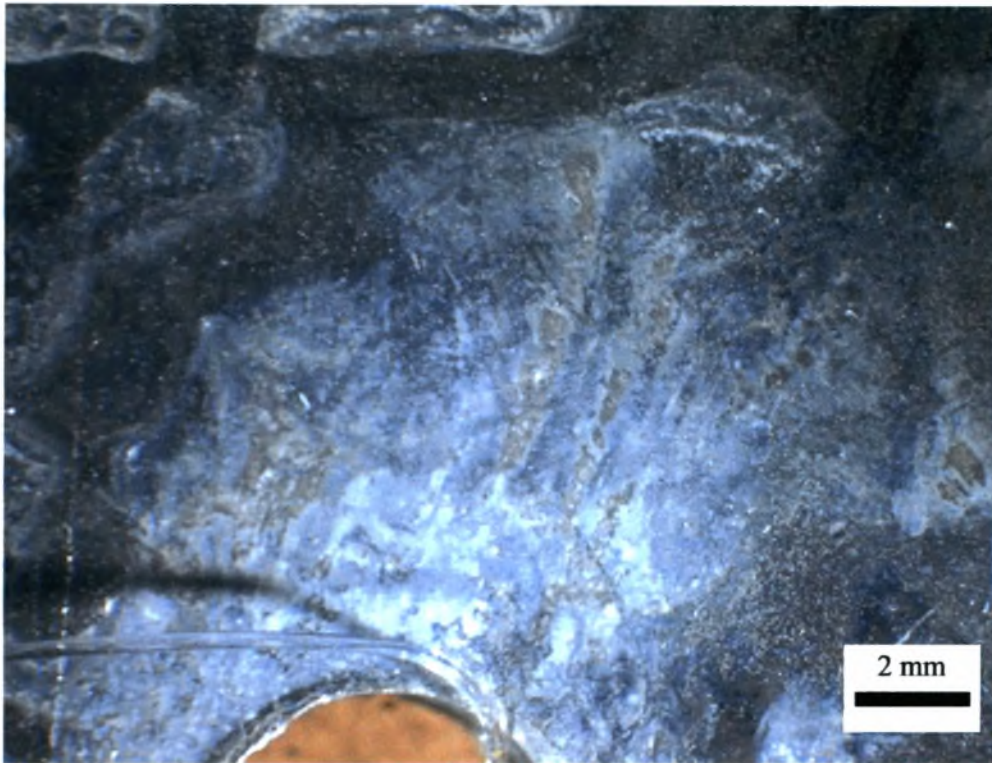
PH δ/τος: 6,4 έως 7.2

Δοκίμιο 1

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 24/01

Ημέρα: 5^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.7 Είναι εμφανές ότι το μεγαλύτερο μέρος της επίστρωσης παραμένει αναλοίωτο. Οι κηλίδες στο σχήμα δηλώνουν τη μείωση του πάχους της επιμετάλλωσης μετά από 5 μέρες.

Μεταλλογραφία:

Δεν είναι διαθέσιμη λόγω τεχνικών προβλημάτων

Παρατηρήσεις: Μια καθυστέρηση στη παραλαβή των χημικών καθαρισμού δεν μας επέτρεψε να μελετήσουμε τα δύο πρώτα δοκίμια.

Δοκίμιο 2

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 31/01

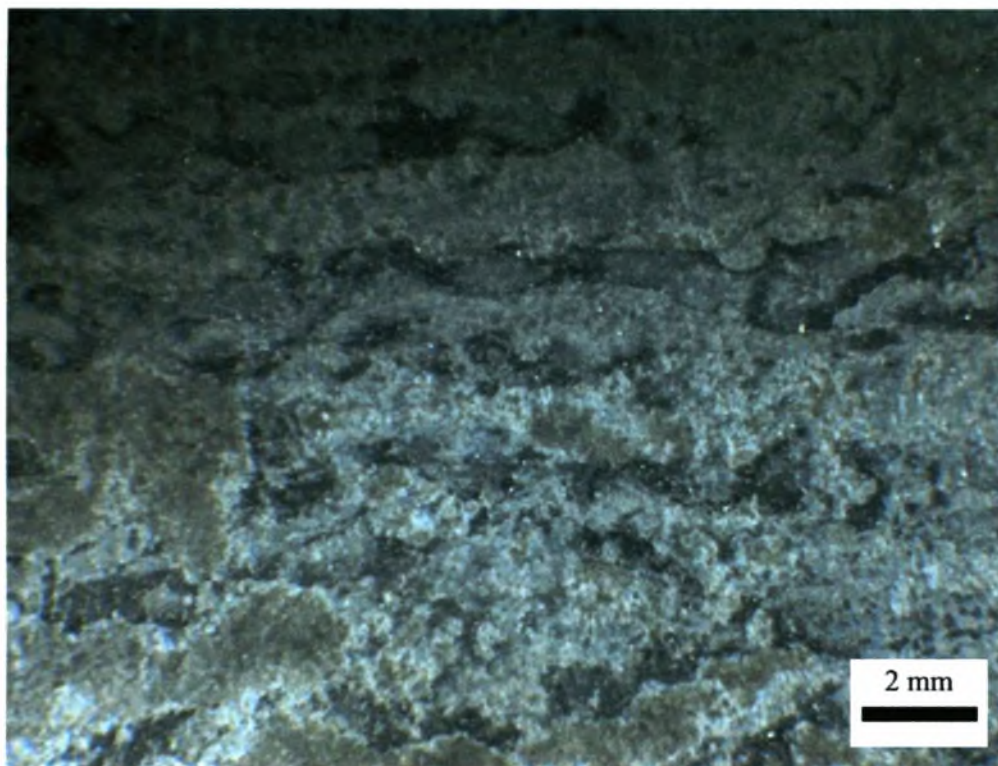
Ημέρα: 12^η

Δοκίμιο 3

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 02/02

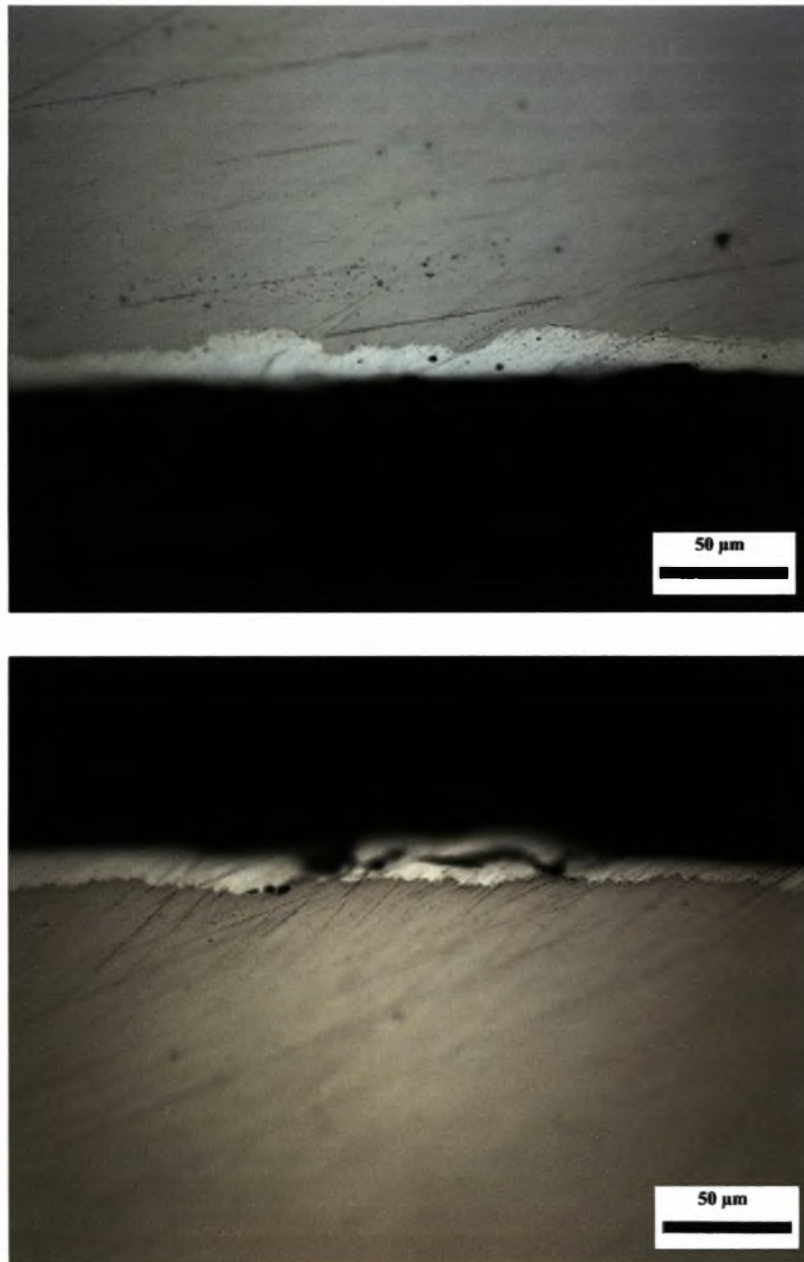
Ημέρα: 14^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.8 Όπως φαίνεται και στη φωτογραφία είναι εμφανές ότι αρκετά μικρό μέρος της επιμετάλλωσης έχει υποχωρήσει. Υπάρχουν περιοχές όπου ο ψευδάργυρος είναι αναλλοίωτος και οι καφετί περιοχές όπου έχει αρχίσει να εμφανίζεται ο χάλυβας.

Μεταλλογραφία:



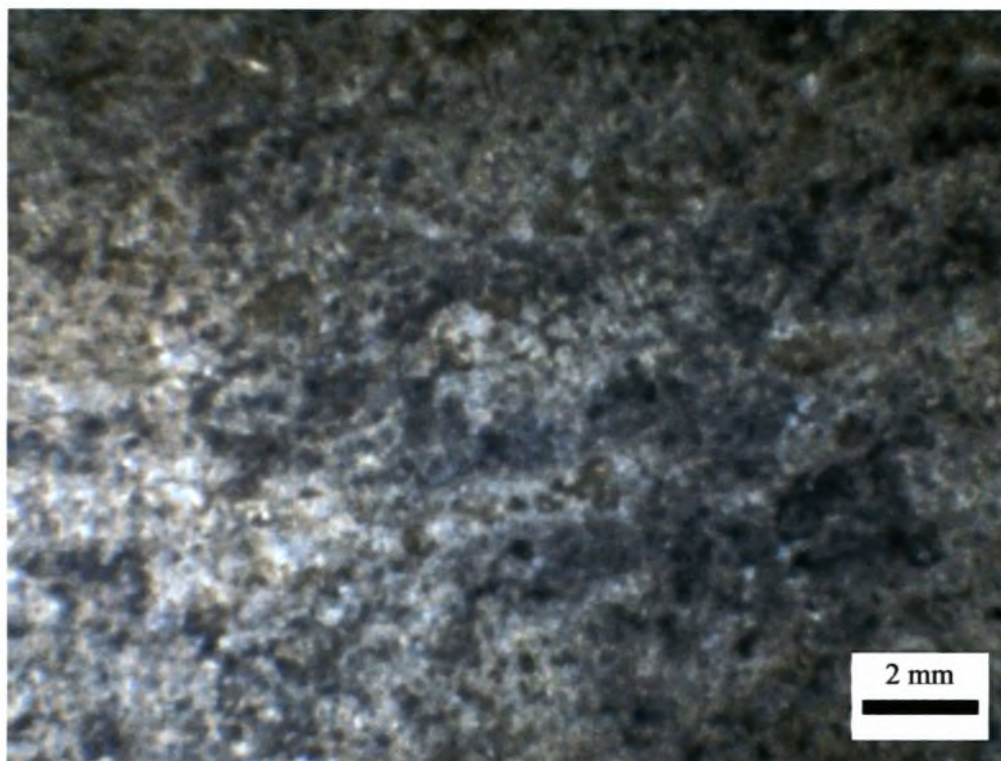
Εικόνα 4.9 Σχεδόν σε όλο το δοκίμιο έχουμε μείωση του πάχους της επιμετάλλωσης. Στα μικρότερα σημεία μετρήθηκε γύρω στα 10μm. Όπως φαίνεται και στη φωτογραφία διαπιστώθηκαν και πολύ λίγες ρωγμές στην επιμεταλλοποίηση.

Δοκίμιο 4

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 10/02

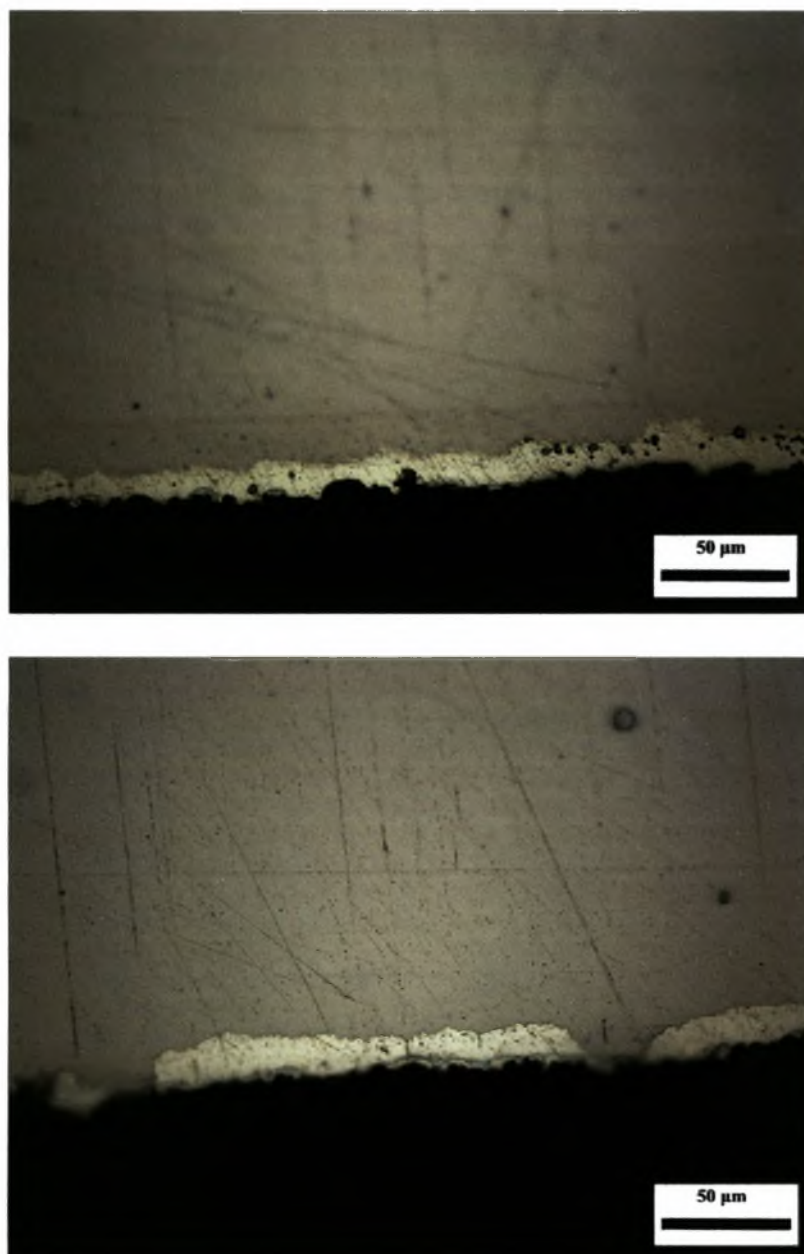
Ημέρα: 22^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.10 Μετά από 22 μέρες πειράματος πολύ λίγα σημεία εμφανίζουν αντοχή στη διάβρωση. Σχεδόν σε όλο το δοκίμιο η επιμετάλλωση έχει μειωθεί και σε κάποια σημεία έχει αποκαλυφθεί και ο χάλυβας.

Μεταλλογραφία:



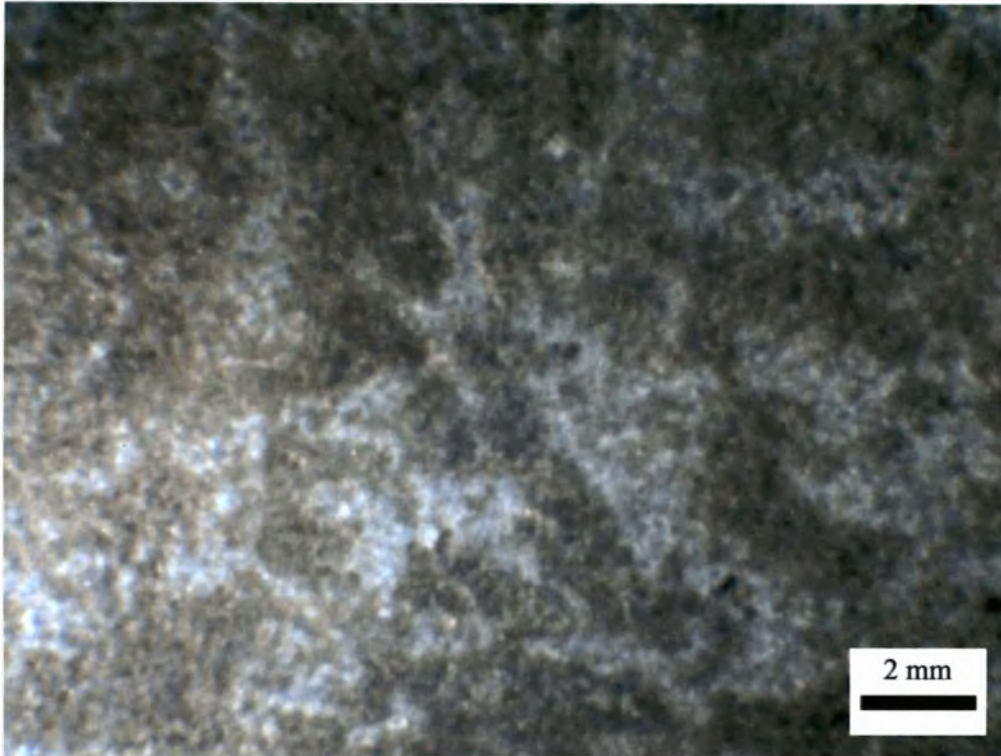
Εικόνα 4.11 Η μεταλλογραφία του τέταρτου δοκιμίου έδειξε δύο βασικά στοιχεία. Σε αρκετά σημεία υπάρχουν ακάλυπτα μέρη χάλυβα όπως φαίνεται και στη φωτογραφία. Ακόμη σχεδόν όλη η επιμετάλλωση έχει τραχιά όψη αποτέλεσμα της γαλβανικής διάβρωσης.

Δοκίμιο 5

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 13/02

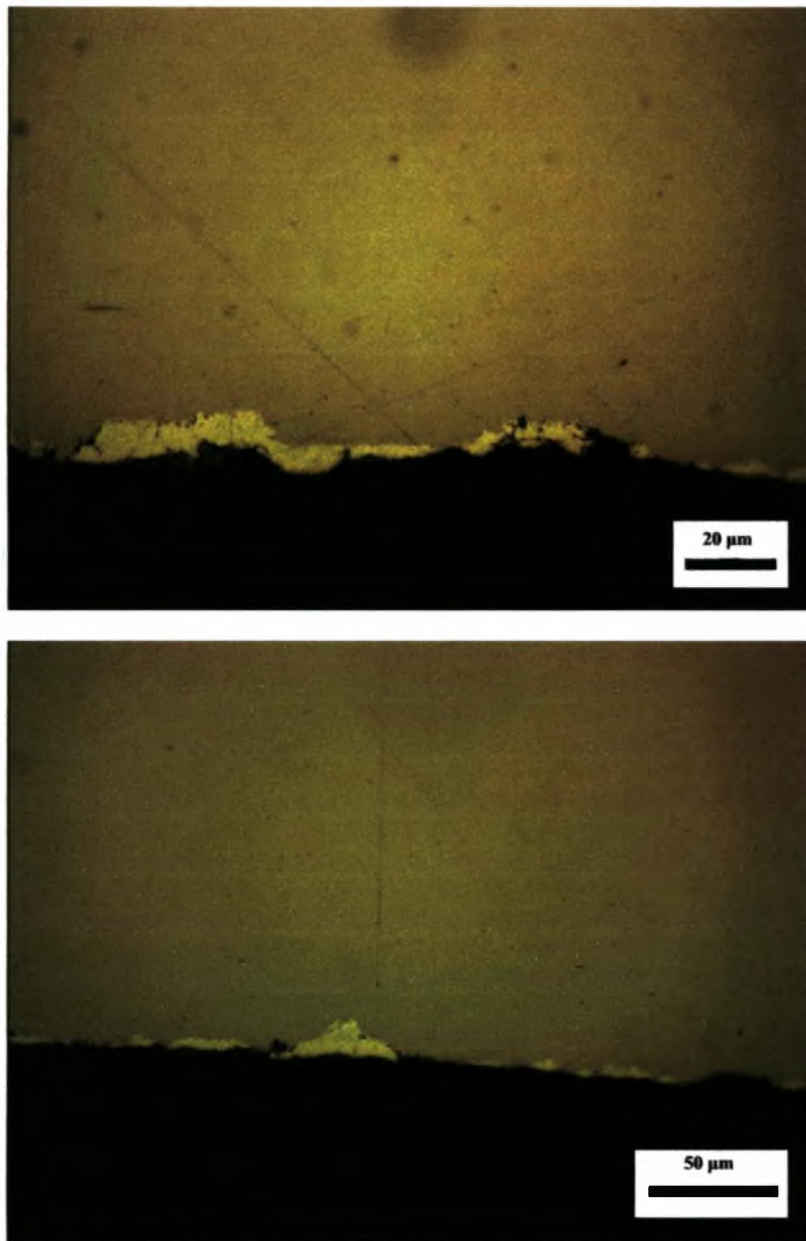
Ημέρα: 25^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.12 Εδώ μπορούμε να επισημάνουμε την απουσία του μεταλλικού χρώματος από όλη την επιφάνεια του δοκιμίου πράγμα που σημαίνει ότι όλη η επίστρωση έχει υποχωρήσει. Με θαλασσί χρώμα διακρίνονται τα υπολείμματα του ψευδαργύρου.

Μεταλλογραφία:



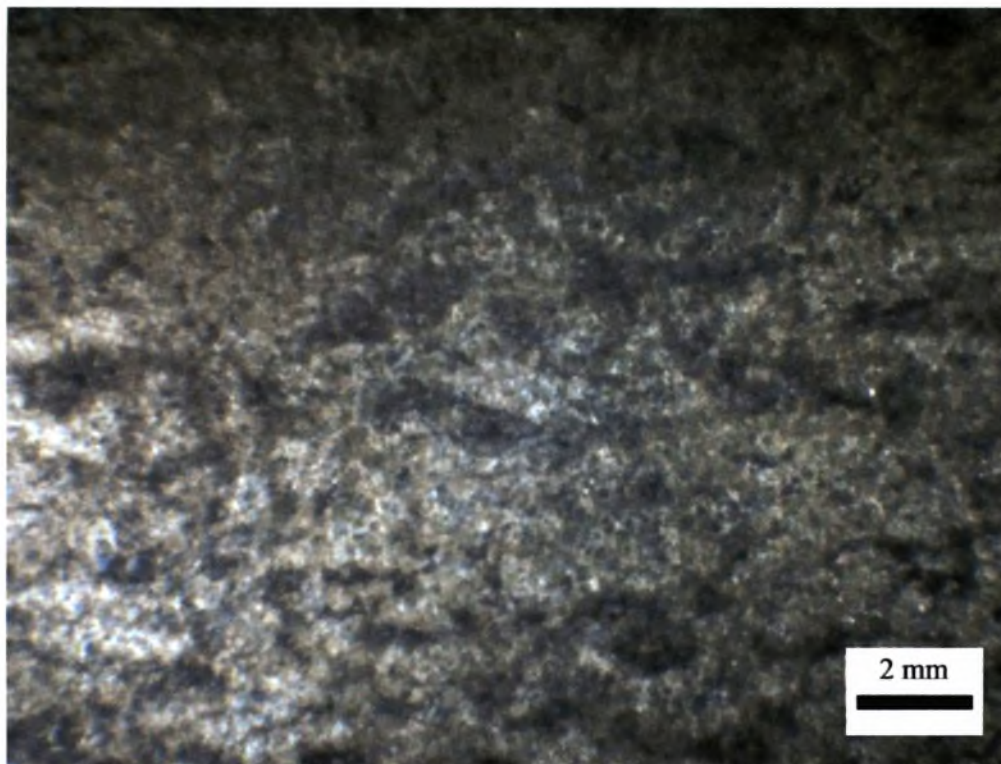
Εικόνα 4.13 Η μεταλλογραφία έρχεται να επιβεβαιώσει τα παραπάνω. Το πάχος της επιμετάλλωσης κυμαίνεται από 0-8 μm και υπάρχουν μεγάλες επιφάνειες χάλυβα που παραμένουν ακάλυπτες αλλά όμως δεν παρουσιάζουν διάβρωση. Αυτό συμβαίνει λόγω της γαλβανικής διάβρωσης που αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Δοκίμιο 6

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 17/02

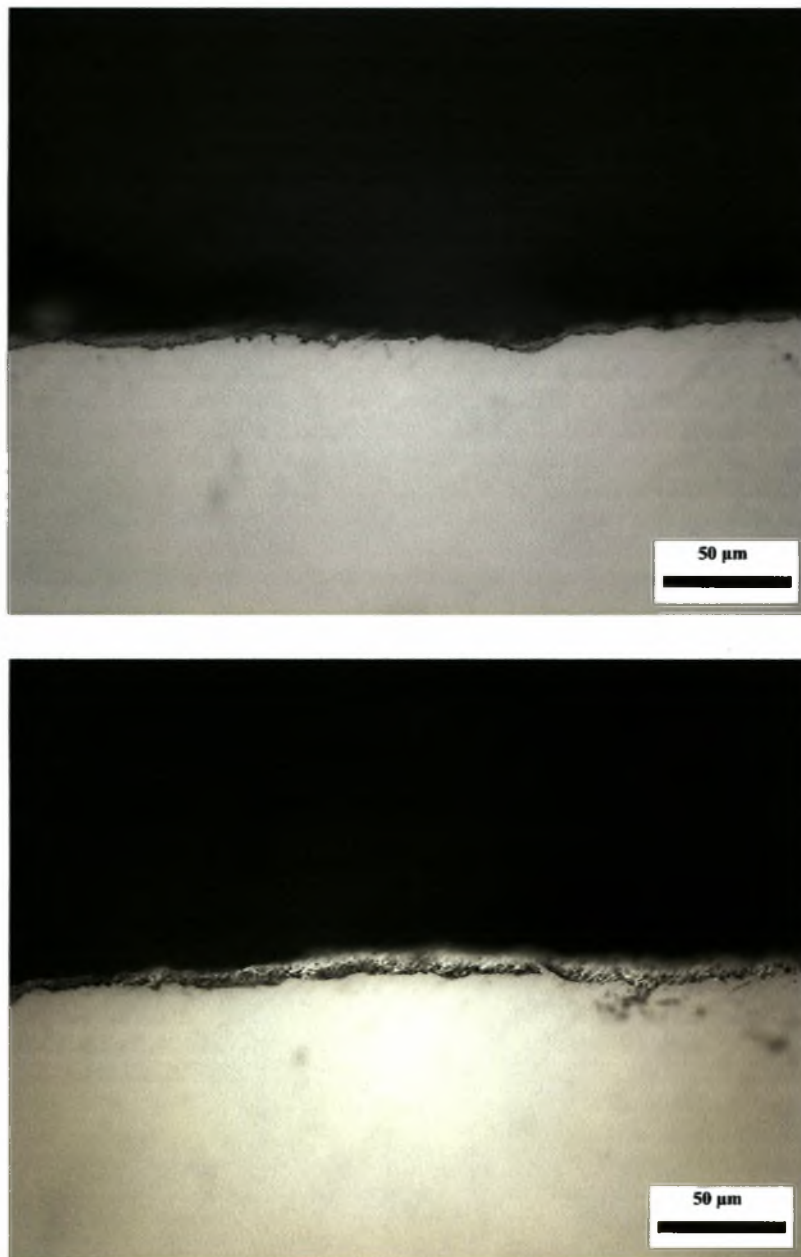
Ημέρα: 29^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.14 Οι περιοχές με καφετί σκούρο χρώμα υποδηλώνουν τα πρώτα σημάδια διάβρωσης του χάλυβα. Ο ψευδάργυρος έχει υποχωρήσει σε πολύ μεγάλο μέρος του δοκιμίου.

Μεταλλογραφία:



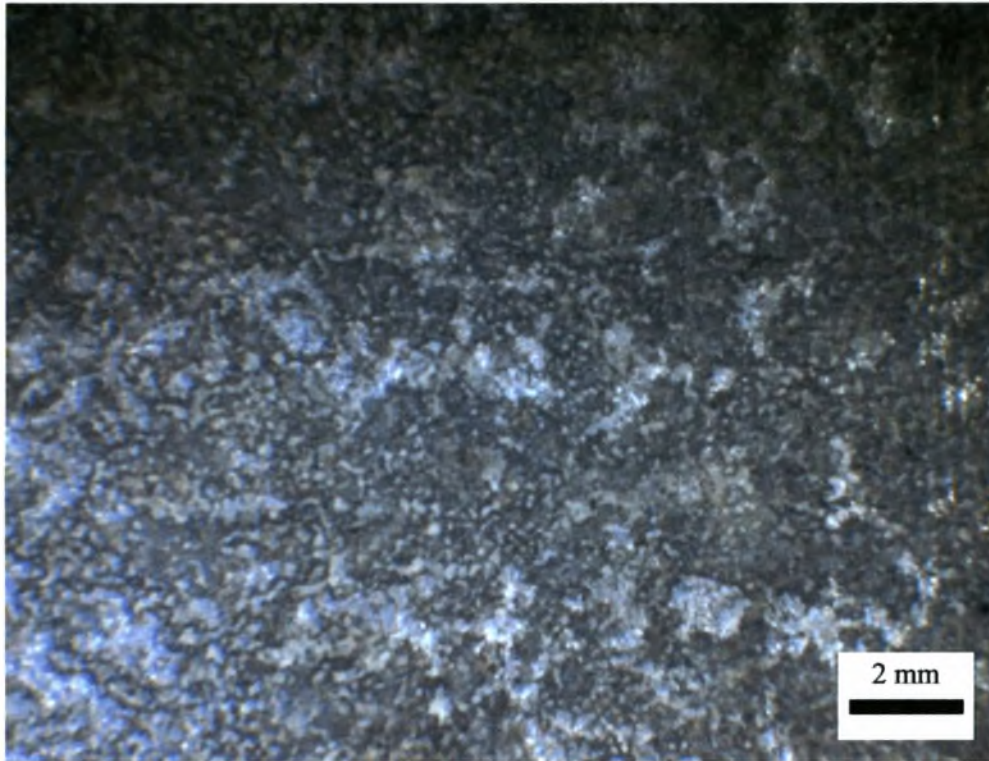
Εικόνα 4.15 Η εναπομένουσα επιμετάλλωση έχει πάχος 0-5 μm και έχουμε τα πρώτα σημάδια διάβρωσης του χάλυβα.

Δοκίμιο 7

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 24/02

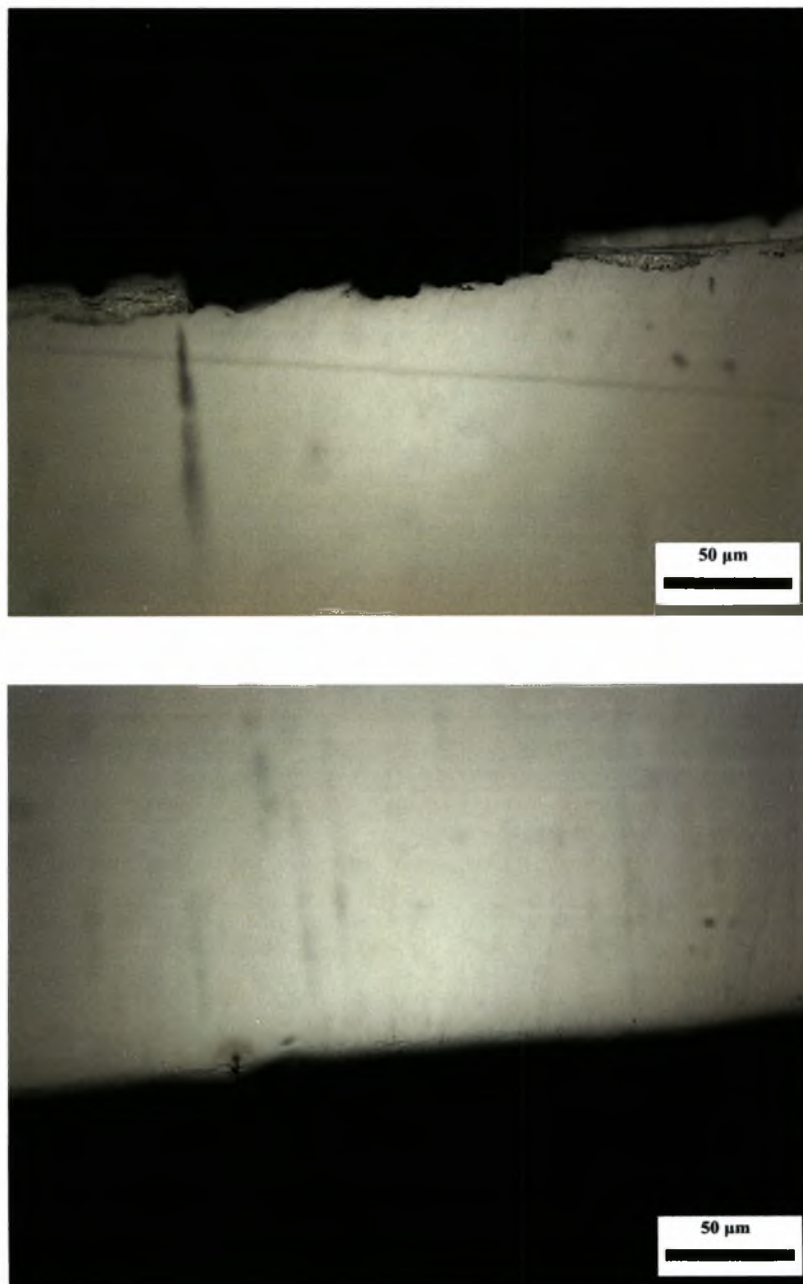
Ημέρα: 36^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.16 Στο δοκίμιο 7 είναι πλέον εμφανές ότι έχει παραμείνει ελάχιστος ψευδάργυρος στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Μεταλλογραφία:



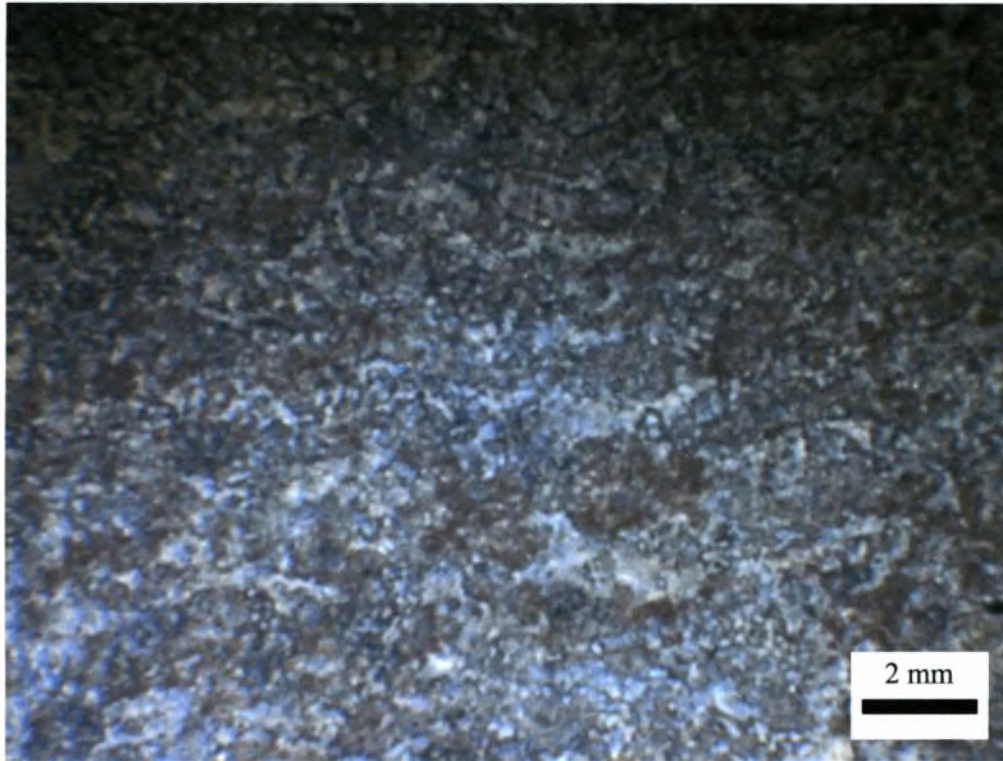
Εικόνα 4.17 Στις παραπάνω μεταλλογραφίες διακρίνεται καθαρά η αποφλοίωση του χάλυβα καθώς και μεγάλα μέρη της επιφάνειας του δοκιμίου που δεν έχουν καθόλου επίστρωση.

Δοκίμιο 8

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 27/02

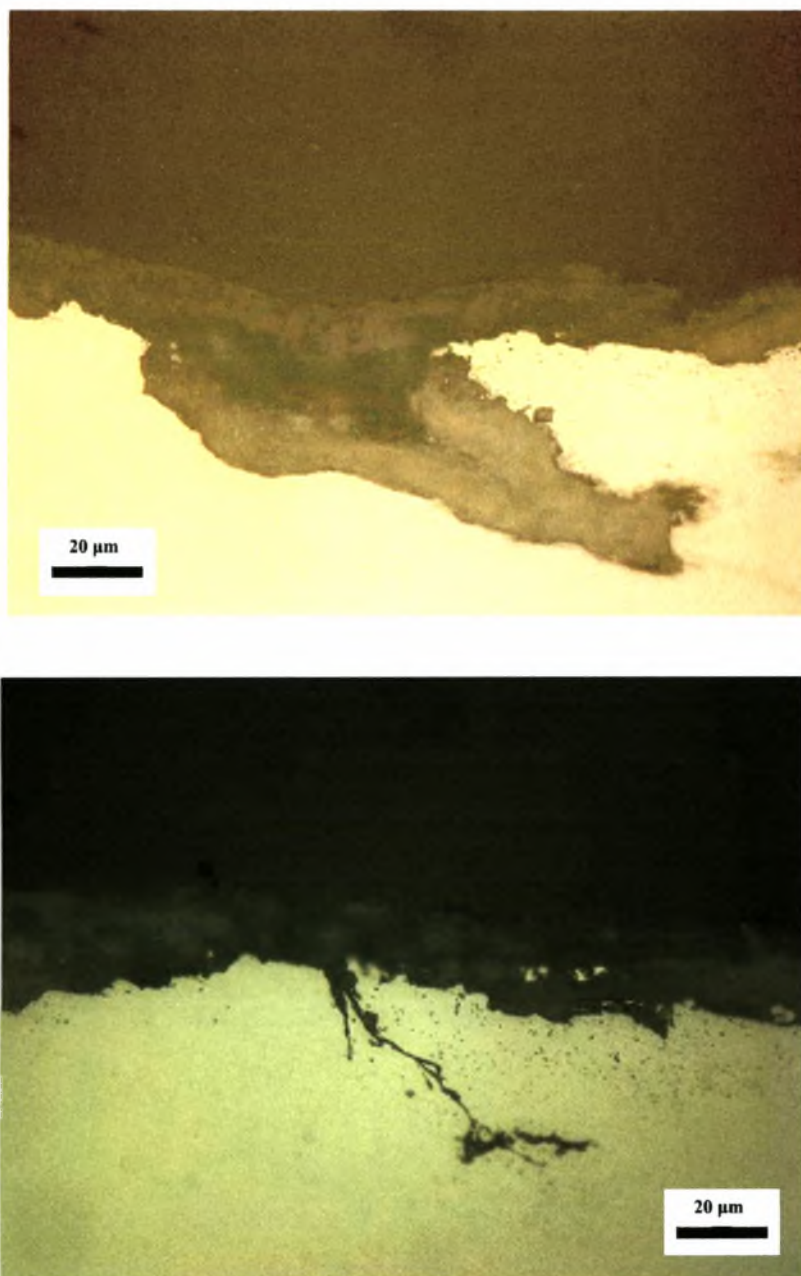
Ημέρα: 40^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.18 Στις περιοχές με το κοκκινωπό χρώμα μπορούμε να διακρίνουμε τα προϊόντα της διάβρωσης. Με θαλασσί χρώμα διακρίνεται η ελάχιστη επιμετάλλωση που έχει παραμείνει αναλλοίωτη.

Μεταλλογραφία:



Εικόνα 4.19 Μετά από 40 ημέρες και αφού ο ψευδάργυρος που προστάτευε το χάλυβα εξαφανίστηκε, έχουμε σημάδια έντονης διάβρωσης. Φαίνεται καθαρά ότι έχουμε αποφλοιώση του χάλυβα με εμφάνιση ρωγμής στον χάλυβα.

4.5 ΔΟΚΙΜΗ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΔΙΑΔΟΧΙΚΕΣ ΕΜΒΑΠΤΙΣΕΙΣ

Πείραμα Νο 2

(Σύμφωνα με τη προδιαγραφή ASTM G44)

Γενικά χαρακτηριστικά

Ημερ/νία Έναρξης: 16/03/2004

Ημερ/νία Λήξης: 03/04/2004

Αρ. Δοκιμίων: 8 (100x50x3mm)

Είδος Επιμετάλλωσης: Zn Ψευδάργυρος

Πάχος Επιμετάλλωσης: 15μm

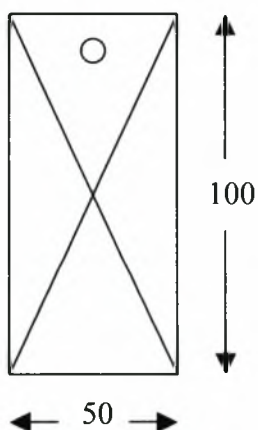
Μέταλλο Βάσης: Χάλυβας St 37

Ποσότητα δ/τος στη δεξαμενή: 27,9 lt

Περιεκτικότητα δ/τος: 5 % NaCl

PH δ/τος: 6,4 έως 7.2

Παρατηρήσεις: Τα δοκίμια χαράχθηκαν σε σχήμα X και από τις δύο πλευρές, με εργαλείο τόννου από σκληρομέταλλο, όπως φαίνεται στο παρακάτω σκαρίφημα.

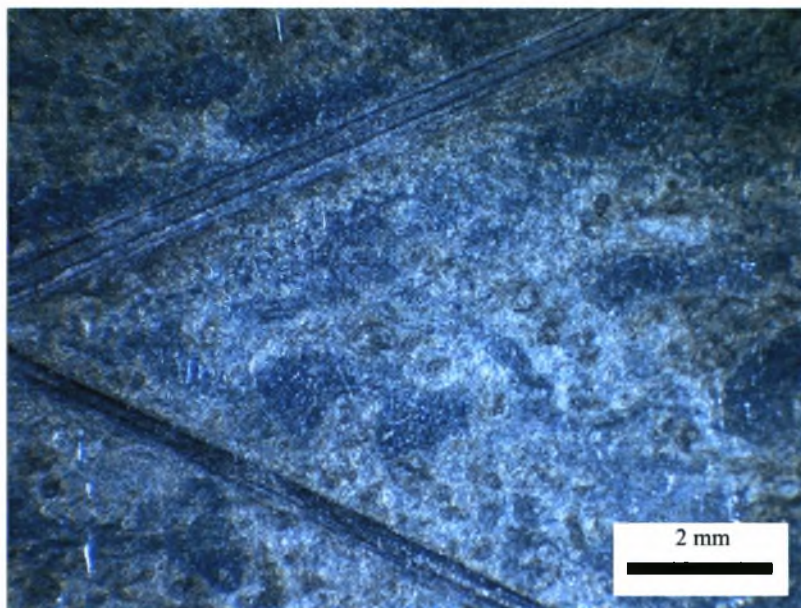
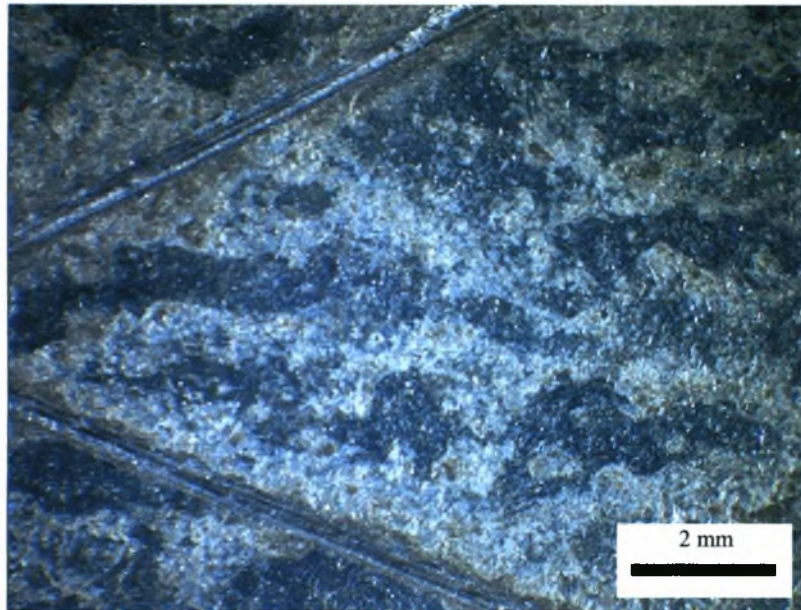


Δοκίμιο 1

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 19/03

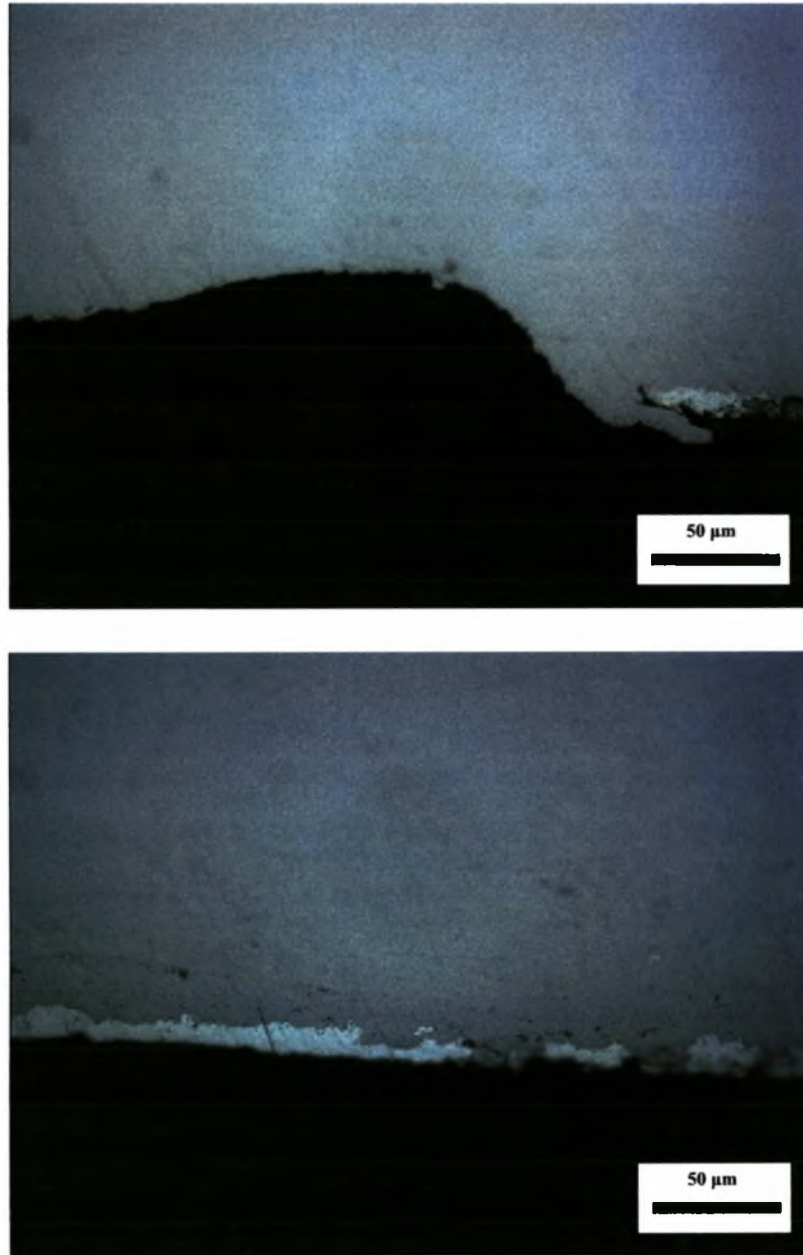
Ημέρα: 3^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.20 Από την τρίτη κιάλας μέρα η επίστρωση έχει αρχίσει να υποχωρεί. Με ανοιχτό χρώμα φαίνονται οι περιοχές του ψευδαργύρου που έχουν αρχίσει να διαβρώνονται. Παρατηρούμε ακόμα ότι οι χαραγές παραμένουν αναλλοίωτες.

Μεταλλογραφία:



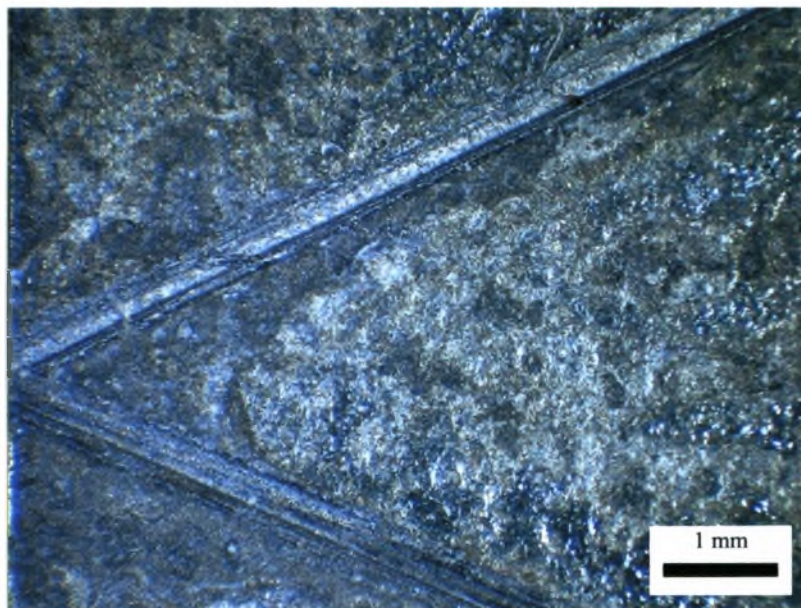
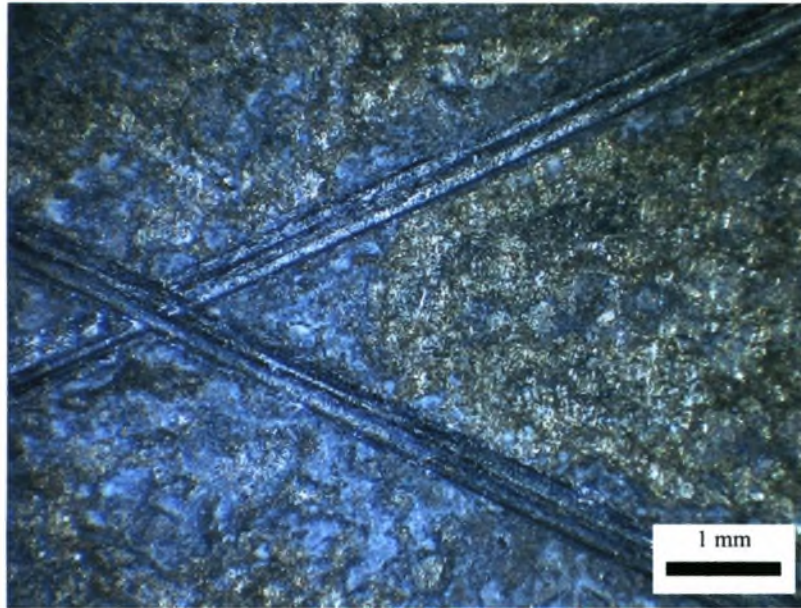
Εικόνα 4.21 Στην πάνω φωτογραφία φαίνεται η χαραγή του δοκιμίου. Είναι εμφανές ότι παρόλο που ο χάλυβας είναι εκτεθειμένος δεν έχει επηρεαστεί από το διάλυμα. Αυτό είναι αποτέλεσμα της γαλβανικής διάβρωσης που έχει αρχίσει να προσβάλλει το Zn όπως φαίνεται στη κάτω φωτογραφία.

Δοκίμιο 2

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 22/03

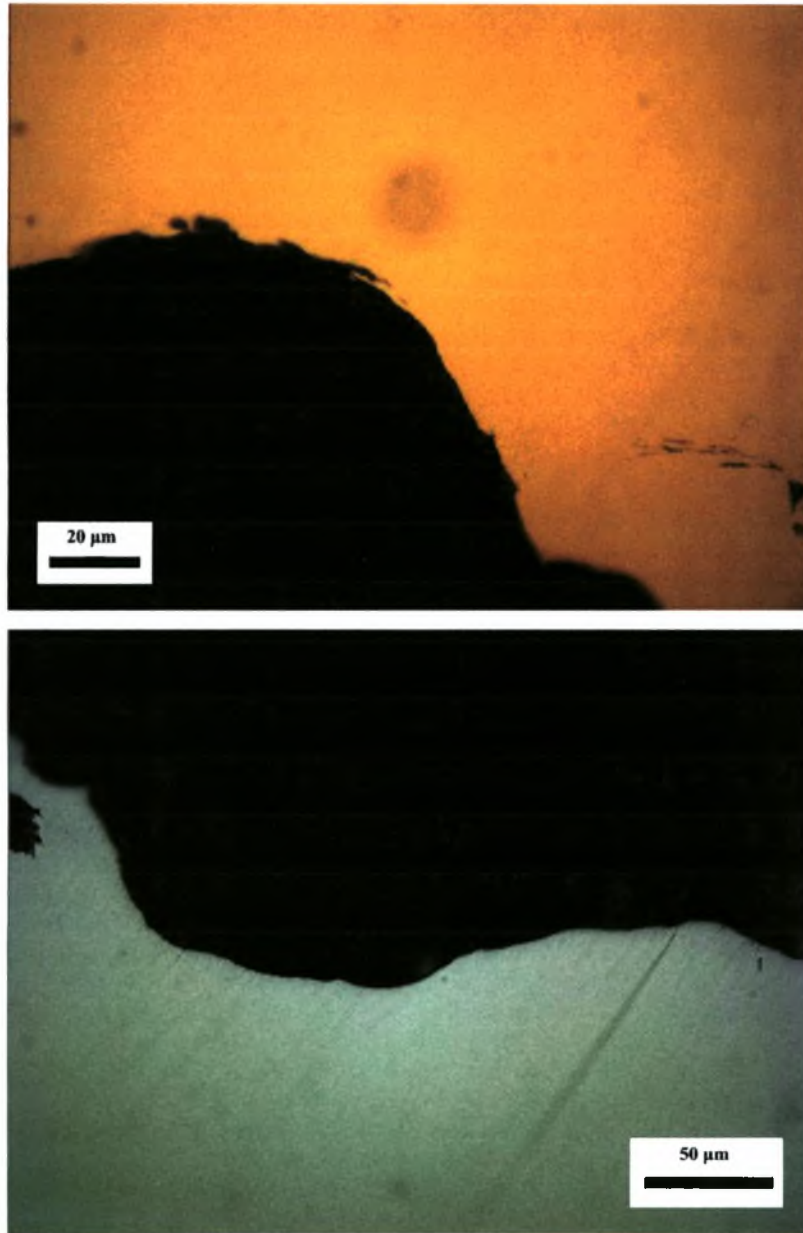
Ημέρα: 6^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.22 Μετά από 6 ημέρες πειράματος βλέπουμε και στις δύο πλευρές ότι η επίστρωση βάλλεται ιδιαίτερα στην περιοχή κοντά στις χαραγές, ενώ οι τελευταίες δεν εμφανίζουν ακόμη κανένα εμφανές σημάδι διάβρωσης.

Μεταλλογραφία:



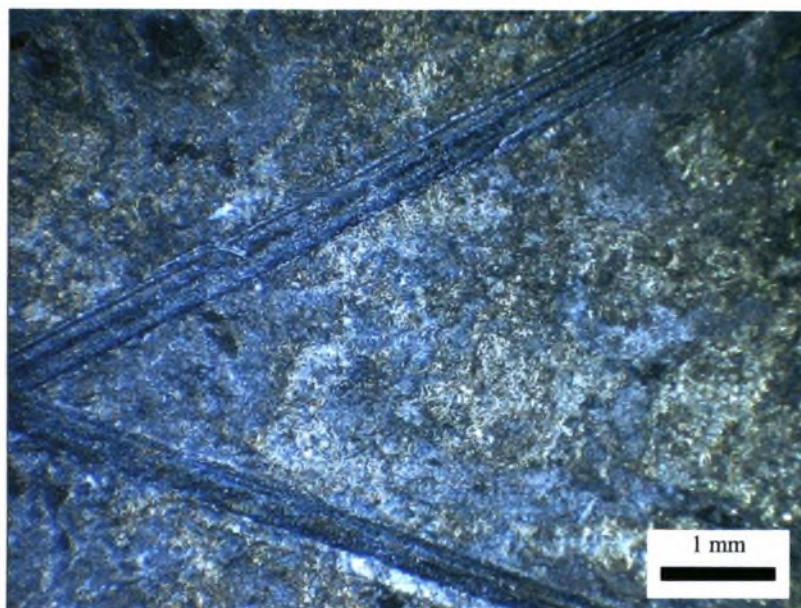
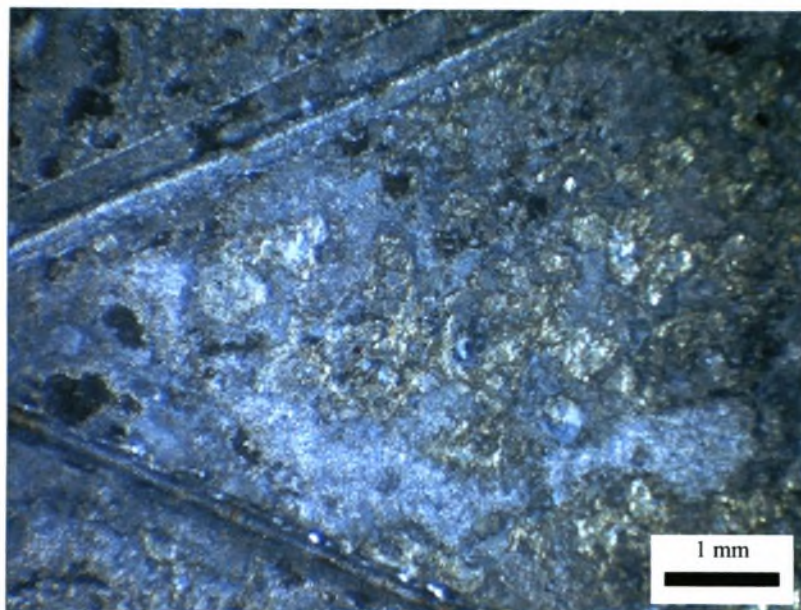
Εικόνα 4.23 Οι μεταλλογραφίες στην περιοχή των χαραγών έδειξαν κάποιες πρώτες μικρές ενδείξεις διάβρωσης-αποφλοιώσης ιδιαίτερα στην πάνω φωτογραφία.

Δοκίμιο 3

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 24/03

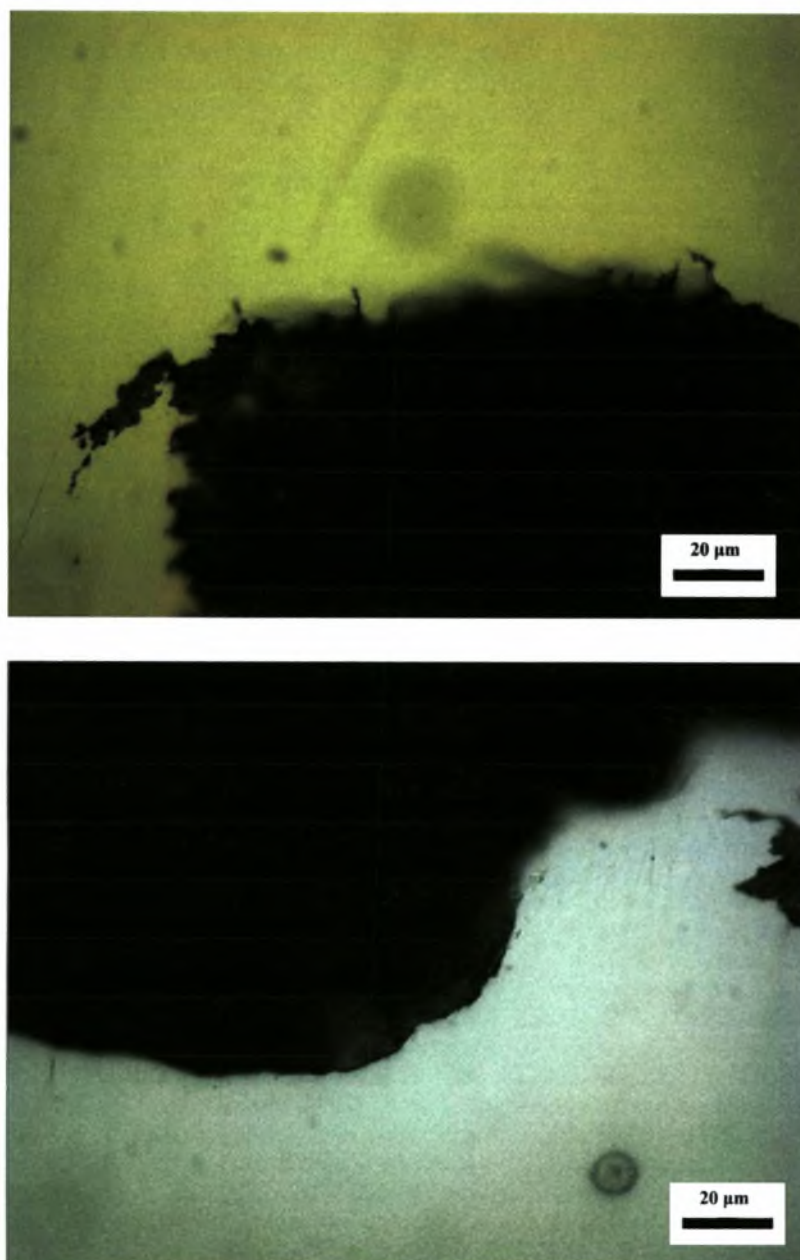
Ημέρα: 8^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.24 Σε 8 μόνο ημέρες σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου έχουμε εντονότατη αποφλοίωση της επιψευδαργύρωσης, ενώ όπως φαίνεται ιδιαίτερα στην πάνω φωτογραφία έχουμε τα πρώτα σημάδια διάβρωσης του χάλυβα.

Μεταλλογραφία:



Εικόνα 4.25 Η μεταλλογραφία επιβεβαιώνει τις ενδείξεις της στερεοσκοπίας. Στην πρώτη εικόνα διακρίνεται καθαρά η ρωγμή διάβρωσης που προχωρά στον χάλυβα, ενώ παράλληλα αναπτύσσονται και άλλες στη χαραγή του δοκιμίου. Η χαραγή έχει υποστεί αποφλοιώση στην επιφάνειά της.

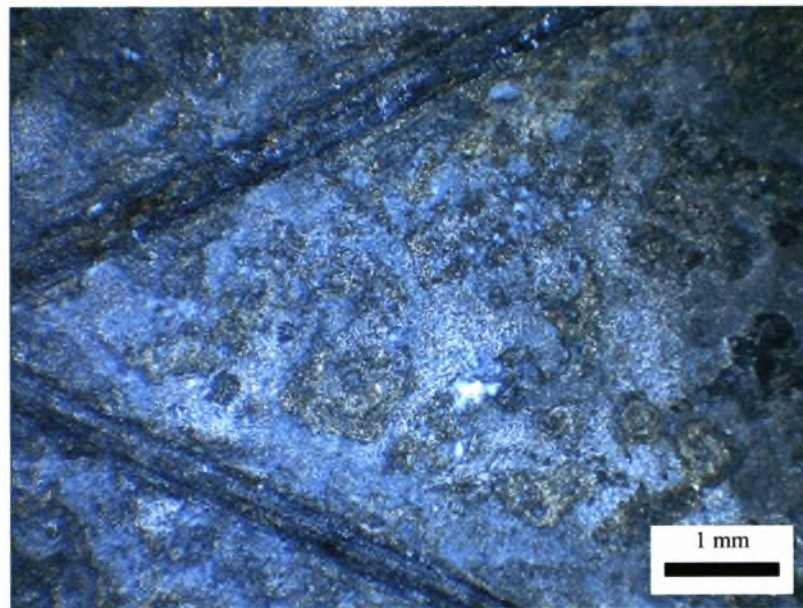
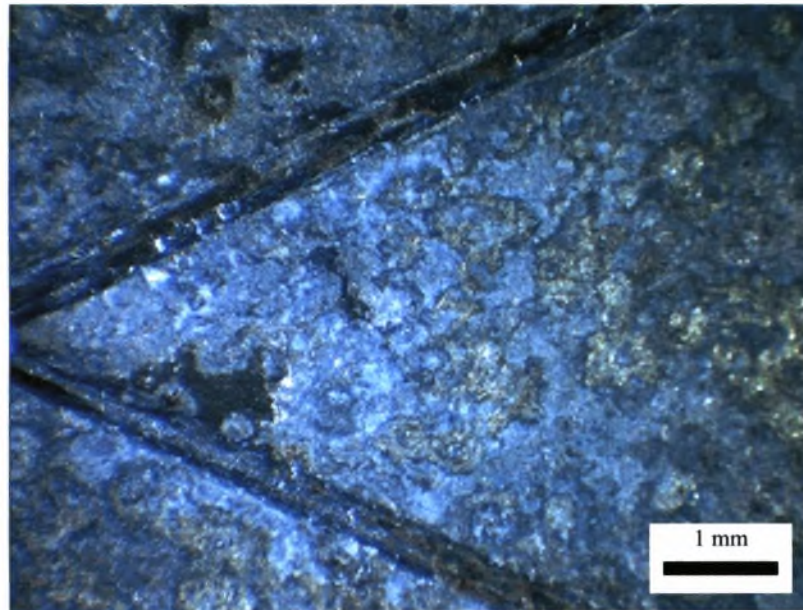
Παρατηρήσεις: Η μελέτη του δοκιμίου έδειξε σαφή μείωση της επιμετάλλωσης σε όλο το μήκος του.

Δοκίμιο 4

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 26/03

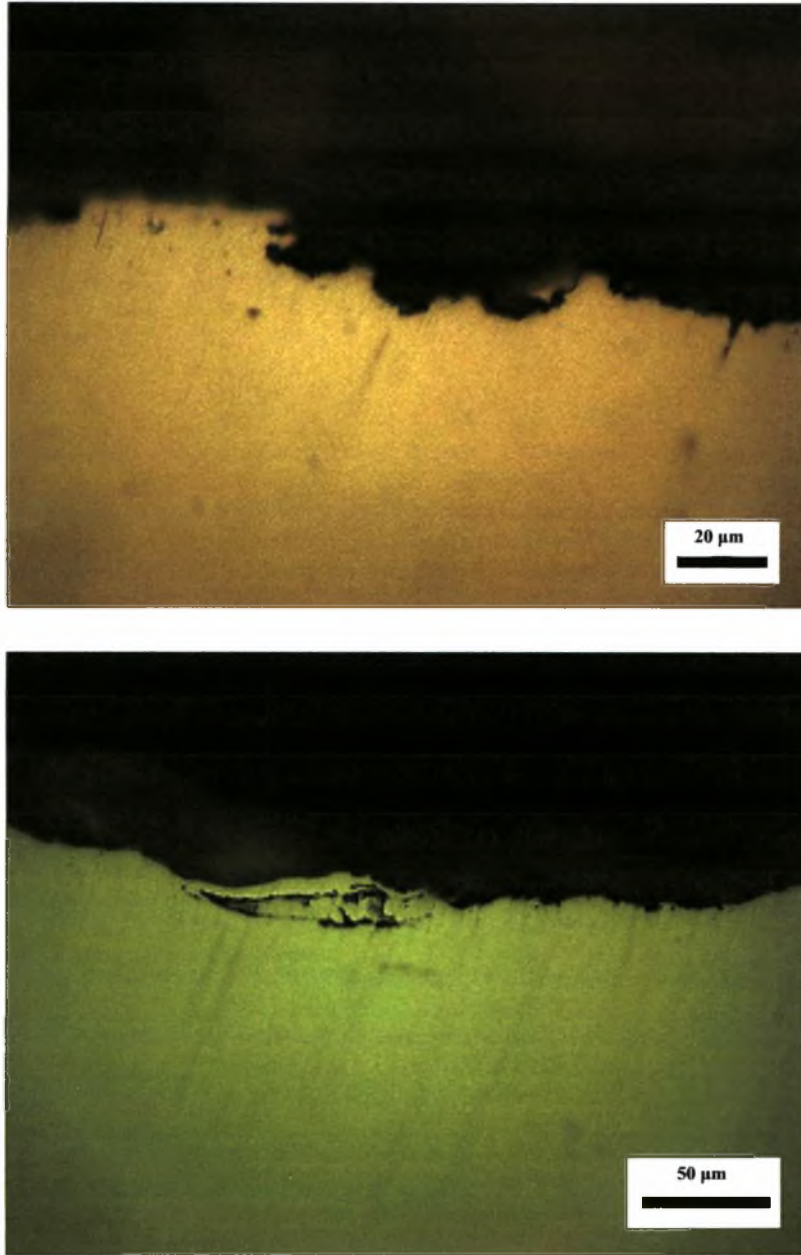
Ημέρα: 10^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.26 Οι κοκκινωπές περιοχές μέσα στη χαρακιά δείχνουν καθαρά τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται στο χάλυβα. Η επιμετάλλωση έχει μείνει σε πολύ μικρό ποσοστό.

Μεταλλογραφία:



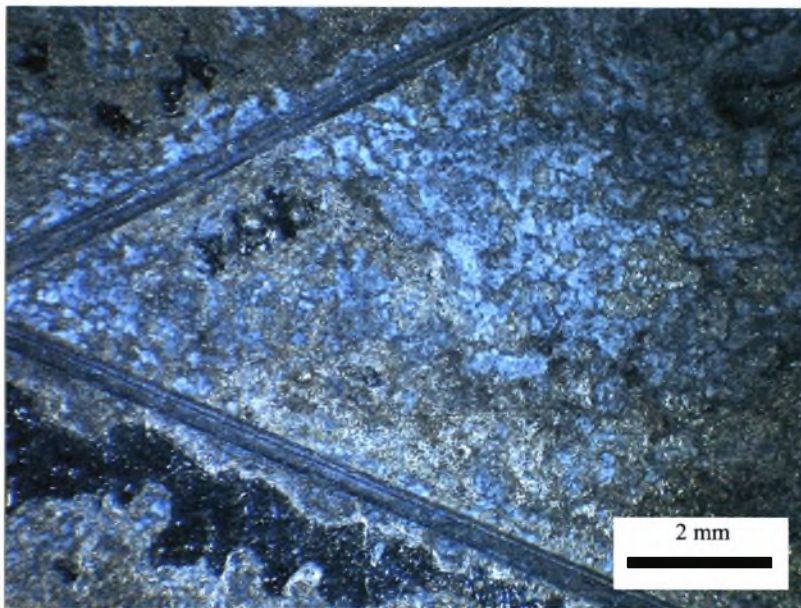
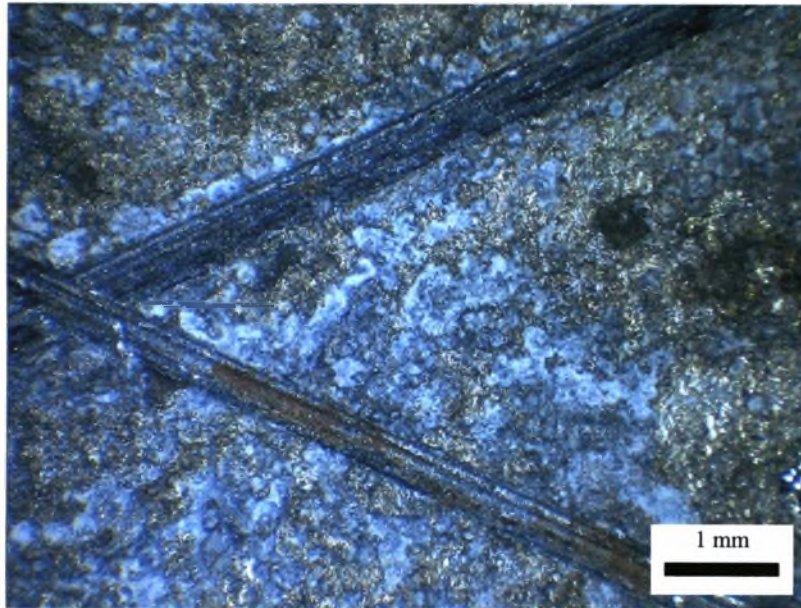
Εικόνα 4.27 Κάνοντας τομή στη χαραγή βλέπουμε ότι όντως έχει προχωρήσει η αποφλοίωση και η περικρυσταλική διάβρωση του χάλυβα ενώ ο ψευδάργυρος έχει εξαφανιστεί σε πολύ μεγάλο ποσοστό.

Δοκίμιο 5

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 28/03

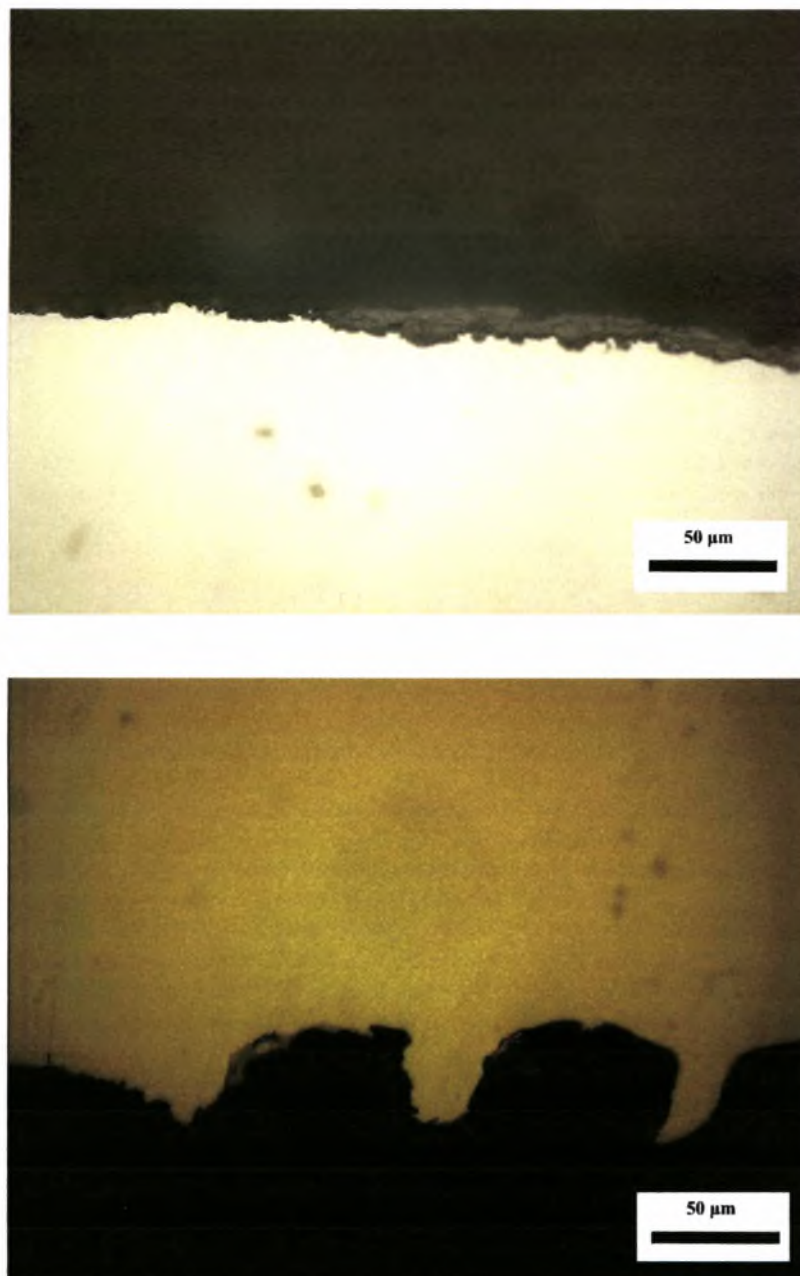
Ημέρα: 12^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.28 Ο ψευδάργυρος δεν μπορεί πλέον να προσφέρει την αντιδιαβρωτική προστασία με αποτέλεσμα ο εκτεθειμένος χάλυβας στις χαρακιές να έχει διαβρωθεί ενώ η επιψευδαργύρωση έχει υποχωρήσει αρκετά.

Μεταλλογραφία:



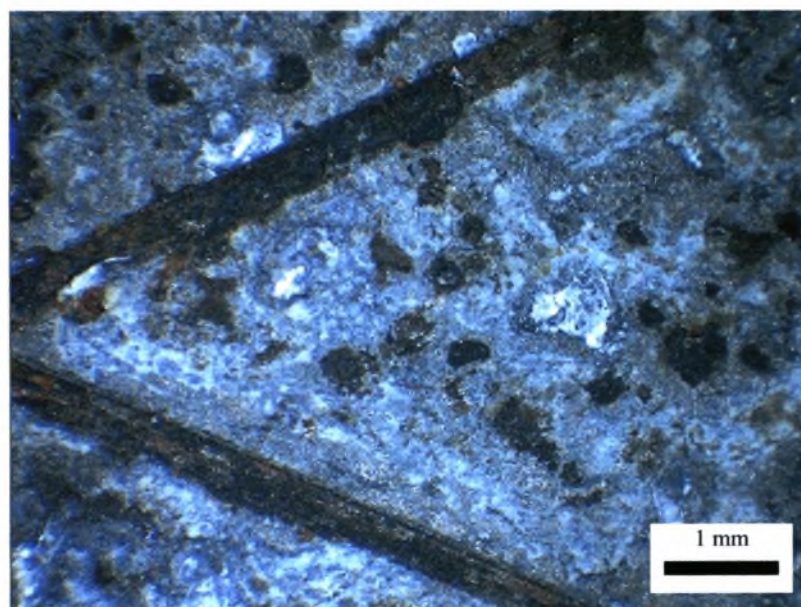
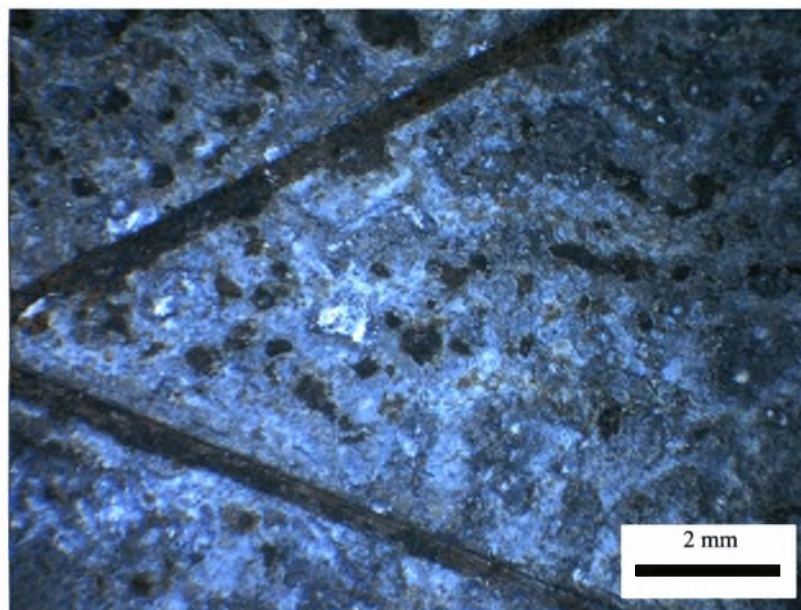
Εικόνα 4.29 Στην πρώτη φωτογραφία διακρίνονται κάποια υπολείμματα επιμετάλλωσης ενώ στην δεύτερη διακρίνονται τα ίχνη των δύο χαραγών του δοκιμίου.

Δοκίμιο 6

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 30/03

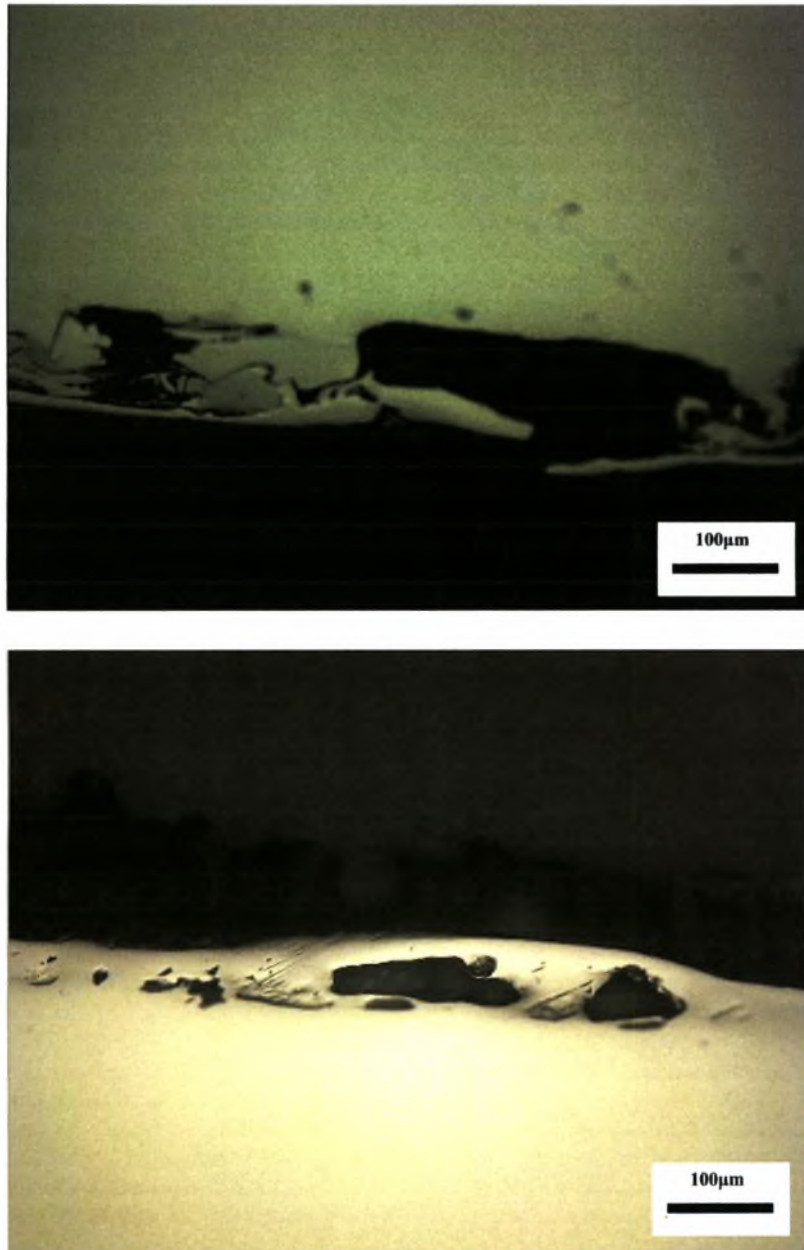
Ημέρα: 14^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.30 Σχεδόν σε όλο το μήκος των χαραγών, με κοκκινωπό χρώμα, φαίνονται τα προϊόντα της διάβρωσης του χάλυβα. Ακόμη διακρίνουμε ότι και σε όλο το μήκος του δοκιμίου εμφανίζονται σημάδια αποφλοιώσεως.

Μεταλλογραφία:



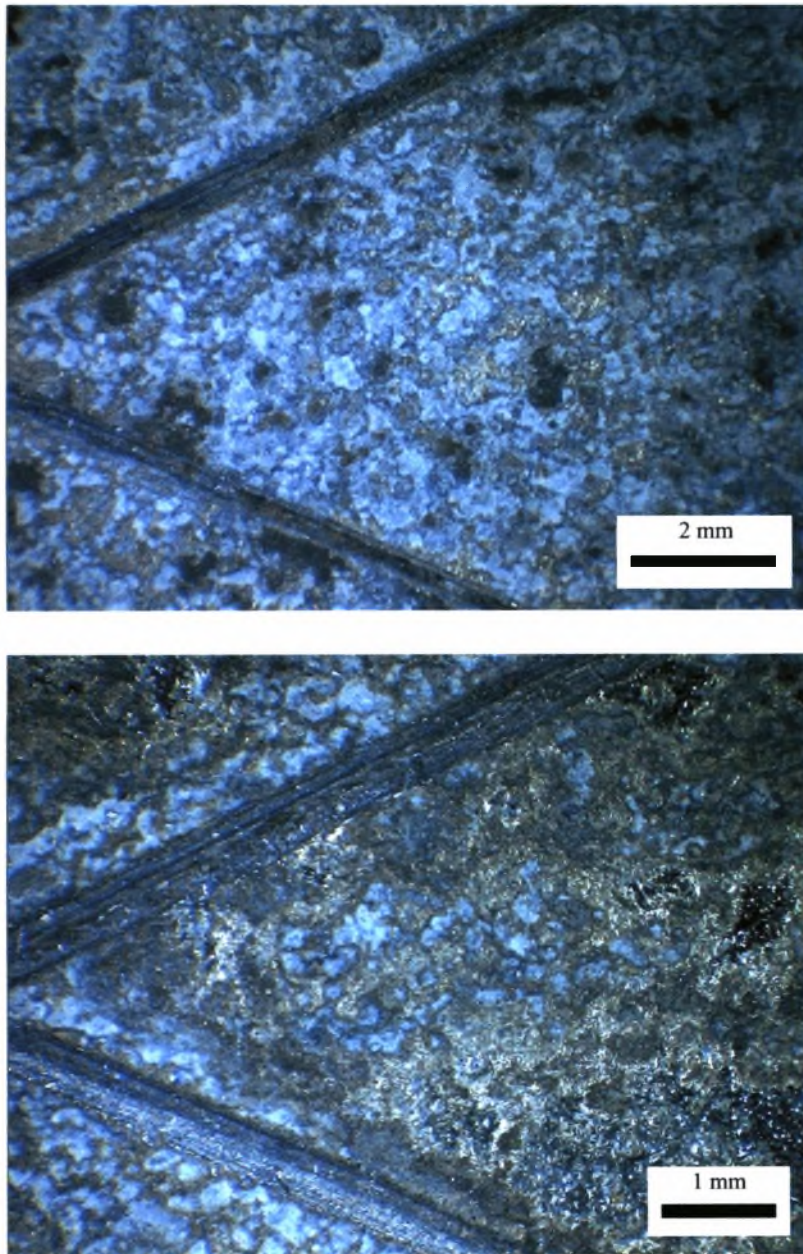
Εικόνα 4.31 Πάνω διακρίνουμε την αποφλοιώση του χάλυβα λόγω διάβρωσης ενώ κάτω φαίνονται οι σπηλαιώσεις που έχουν σχηματιστεί στο χάλυβα.

Δοκίμιο 7

Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 01/04

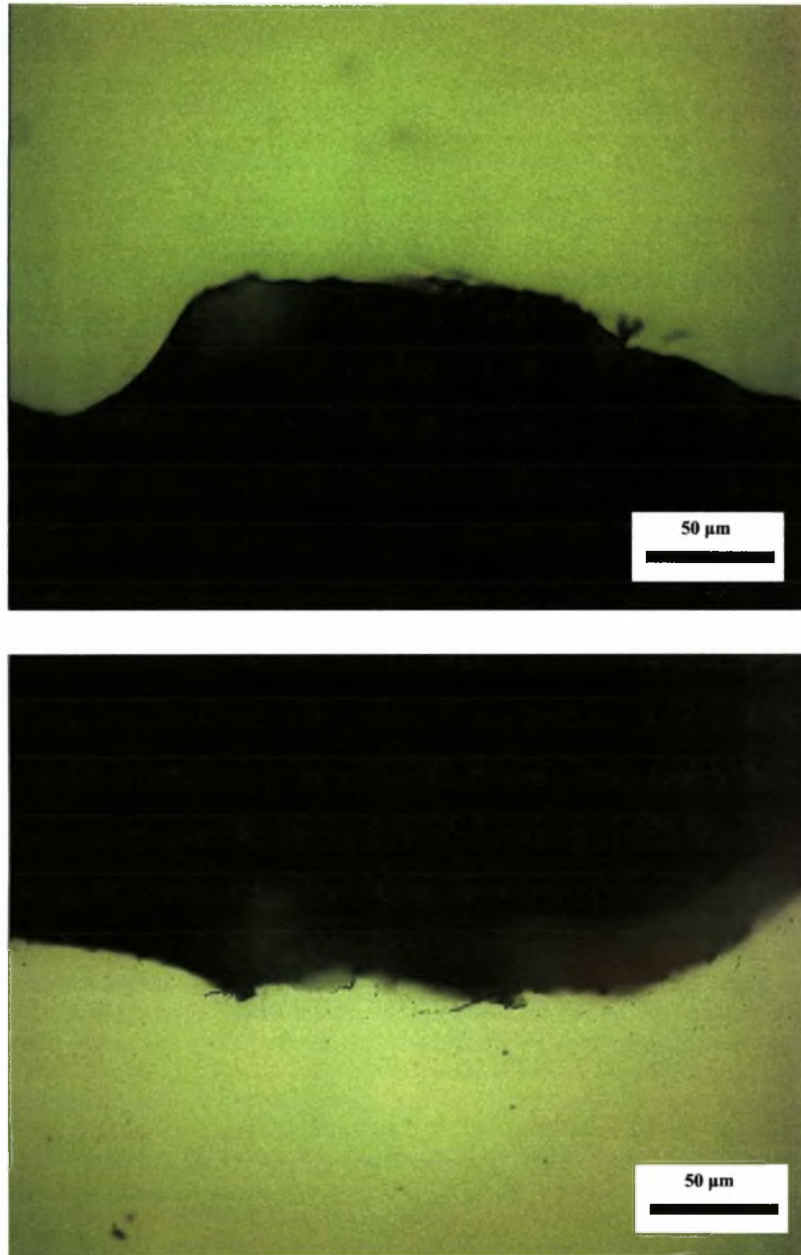
Ημέρα: 16^η

Στερεοσκοπία:



Εικόνα 4.32 Οι μεταλλογραφίες στις δύο πλευρές του δοκιμίου στην περιοχή των χαραγών. Προϊόντα διάβρωσης στις χαραγές και στην υπόλοιπη επιφάνεια του δοκιμίου.

Μεταλλογραφία:



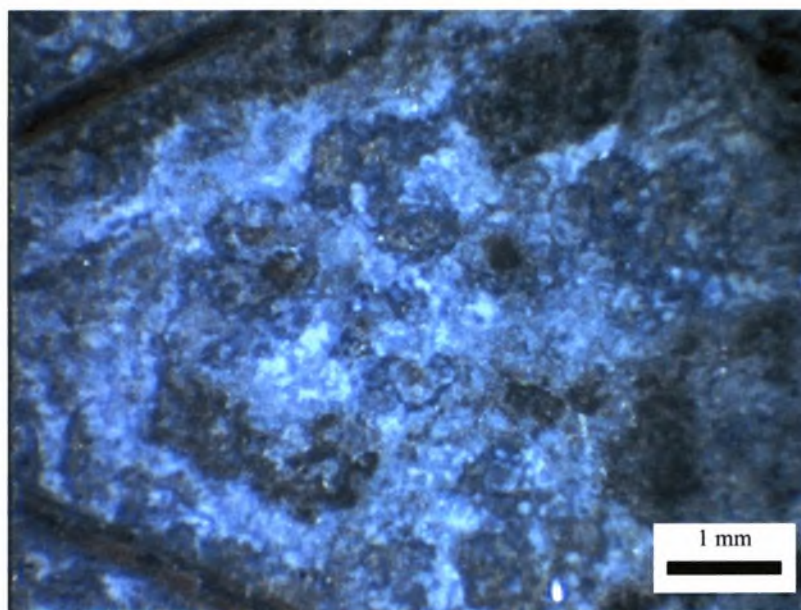
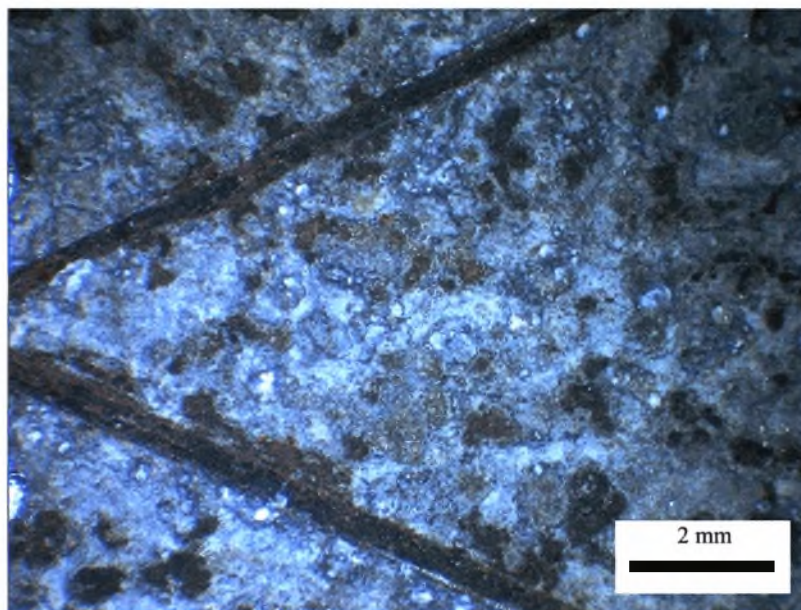
Εικόνα 4.33 Οι μεταλλογραφίες στις χαραγές δείχνουν την αρχή της διάβρωσης.

Δοκίμιο 8

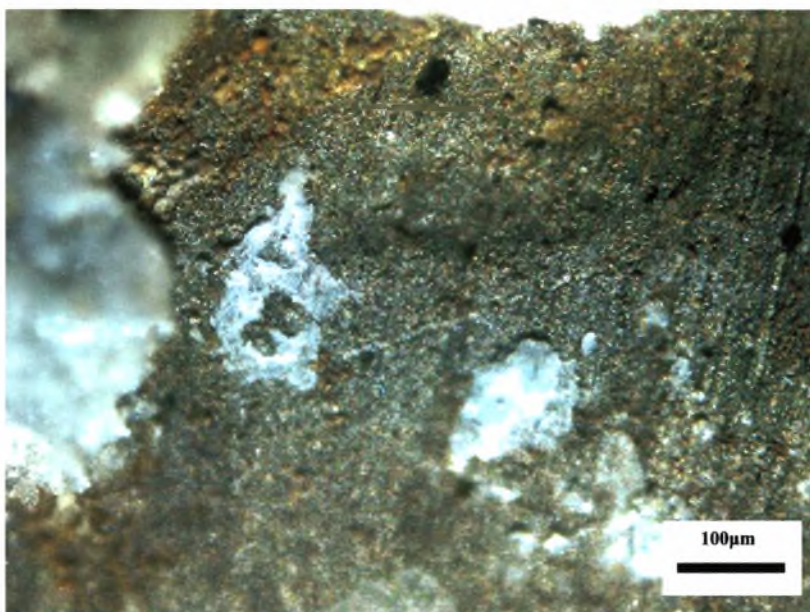
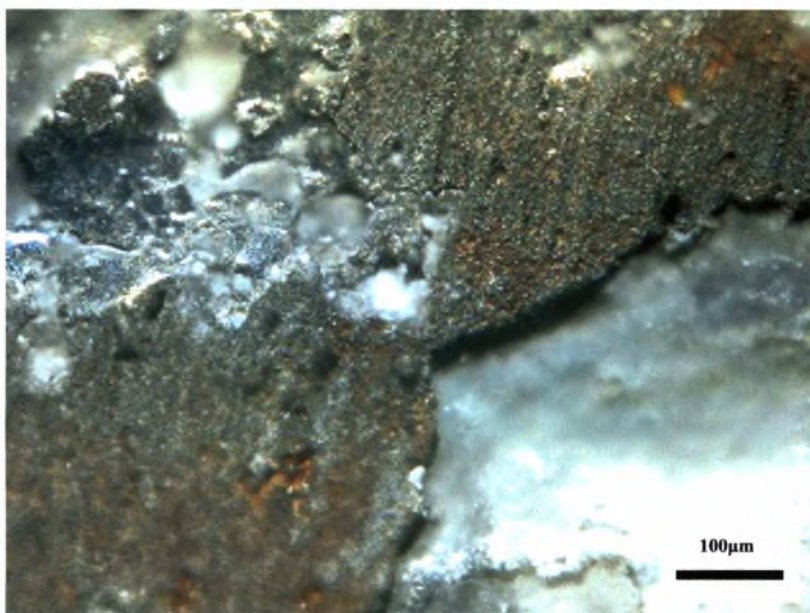
Ημερ/νία που αφαιρέθηκε: 03/04

Ημέρα: 18^η

Στερεοσκοπία:

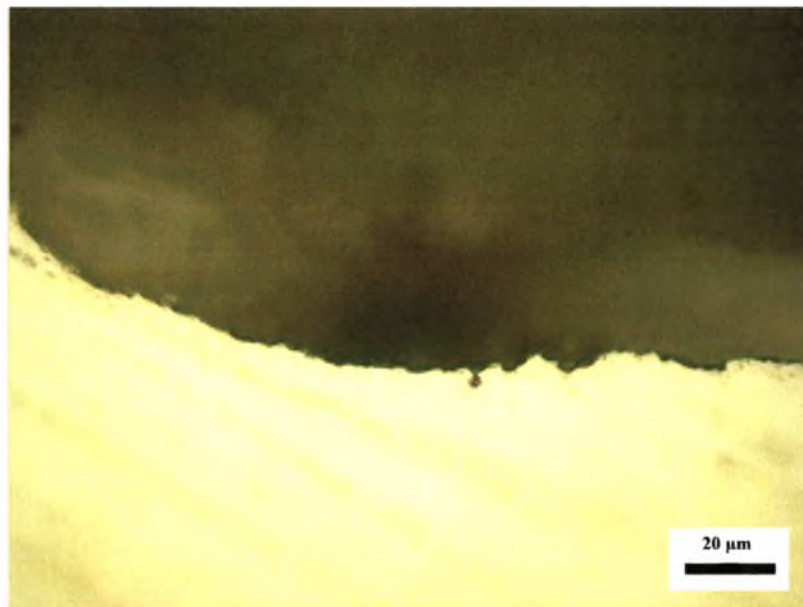
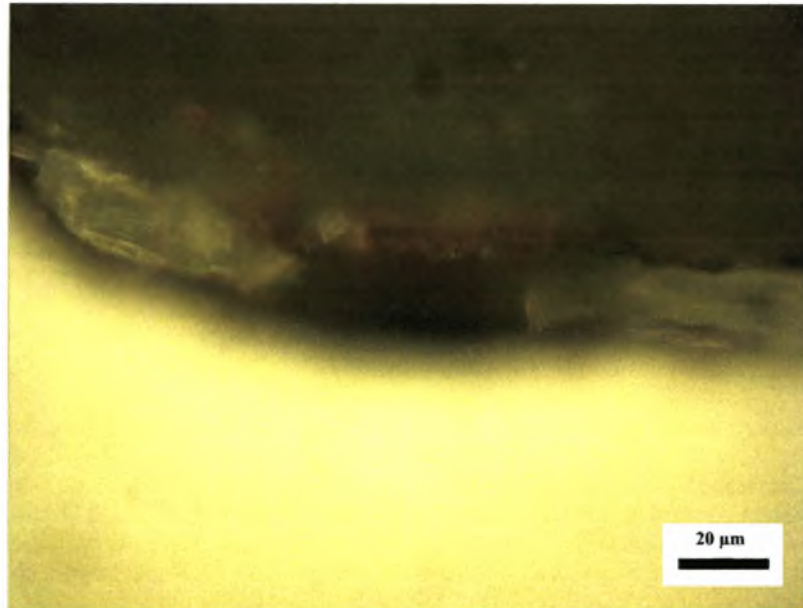


Εικόνα 4.34 α) Μετά από 18 μέρες σε δοκιμή επιταχυνόμενης διάβρωσης την επιφάνεια του δοκιμίου την χαρακτηρίζει η καταστροφή της επιμετάλλωσης και η έντονη διάβρωση του χάλυβα.



Εικόνα 4.34 β) Σε μεγάλη μεγέθυνση, μπορούμε να δούμε τα υπολείμματα του ψευδαργύρου, τη διαβρωμένη επιφάνεια του χάλυβα καθώς και τα προϊόντα της οξείδωσης στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Μεταλλογραφία:



Εικόνα 4.35 Στην πρώτη φωτογραφία μπορεί κανείς να διακρίνει τα προϊόντα της οξείδωσης πάνω στην επιφάνεια του χάλυβα και στη δεύτερη διακρίνεται η αποφλοιώση του χάλυβα στη χαραγή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

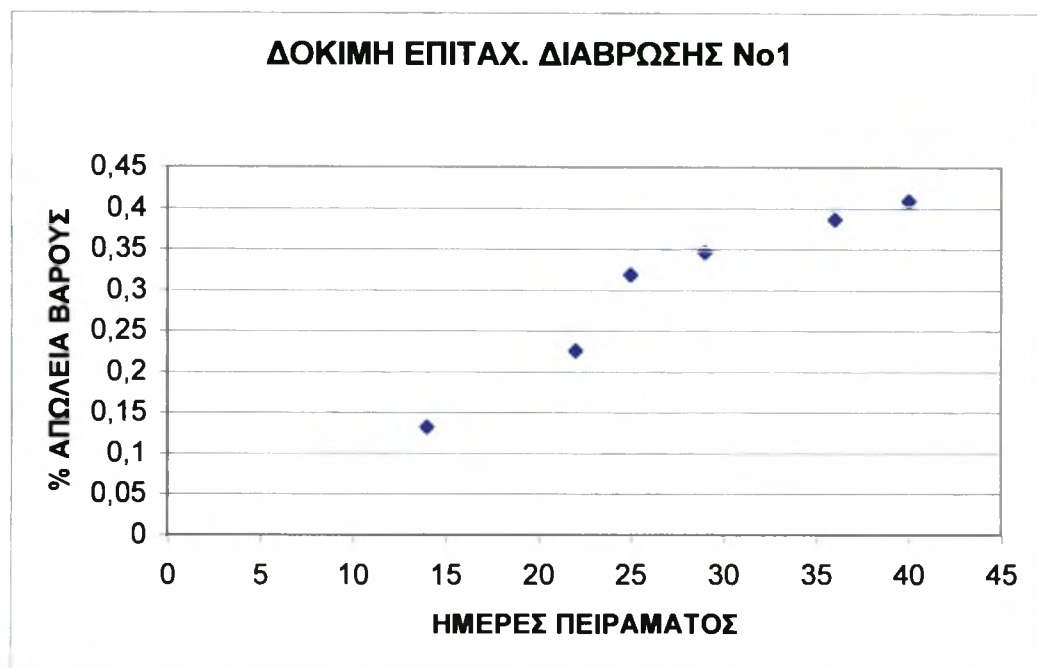
5.1 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Ένα χαρακτηριστικό της διάβρωσης των δοκιμίων είναι η απώλεια βάρους που προκαλεί η μεταφορά ανιόντων ψευδαργύρου και σιδήρου από την επιφάνειά τους προς το διάλυμα. Ο βαθμός διάβρωσης είναι άμεσα συνδεδεμένος με τη μεταβολή του βάρους των δοκιμίων. Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας με τη μεταβολή βάρους των δοκιμίων της πρώτης δοκιμής επιταχυνόμενης διάβρωσης με διαδοχικές εμβαπτίσεις.

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΣΤΗ ΔΟΚΙΜΗ Νο 1				
ΔΟΚΙΜΙΟ	ΗΜΕΡΑ	ΑΡΧ. ΒΑΡΟΣ (gr)	ΤΕΛ. ΒΑΡΟΣ (gr)	% ΑΠΩΛΕΙΑ
1	5	106,72	-	-
2	12	108,86	-	-
3	14	105,67	105,53	0,132
4	22	105,99	105,75	0,226
5	25	106,30	105,96	0,319
6	29	109,70	109,32	0,346
7	36	111,31	110,88	0,386
8	40	104,97	104,54	0,409

Πίνακας 5.1 Μεταβολή βάρους των δοκιμίων στη δοκιμή Νο 1

Ακολουθεί η γραφική απεικόνιση των παραπάνω μετρήσεων



Σχήμα 5.1 Μεταβολή βάρους των δοκιμίων στη δοκιμή Νο 1

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας με τη μεταβολή βάρους των δοκιμίων της δεύτερης δοκιμής επιταχυνόμενης διάβρωσης με διαδοχικές εμβαπτίσεις με χαραγές στα δοκίμια.

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΒΑΡΟΥΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΣΤΗ ΔΟΚΙΜΗ Νο 2				
ΔΟΚΙΜΙΟ	ΗΜΕΡΑ	ΑΡΧ. ΒΑΡΟΣ (gr)	ΤΕΛ. ΒΑΡΟΣ (gr)	% ΑΠΩΛΕΙΑ
1	3	112,16	112,06	0,089
2	6	110,95	110,72	0,207
3	8	105,71	105,38	0,312
4	10	110,36	110,01	0,317
5	12	112,03	111,66	0,330
6	14	109,34	108,96	0,341
7	16	110,99	110,63	0,324
8	18	112,27	111,77	0,445

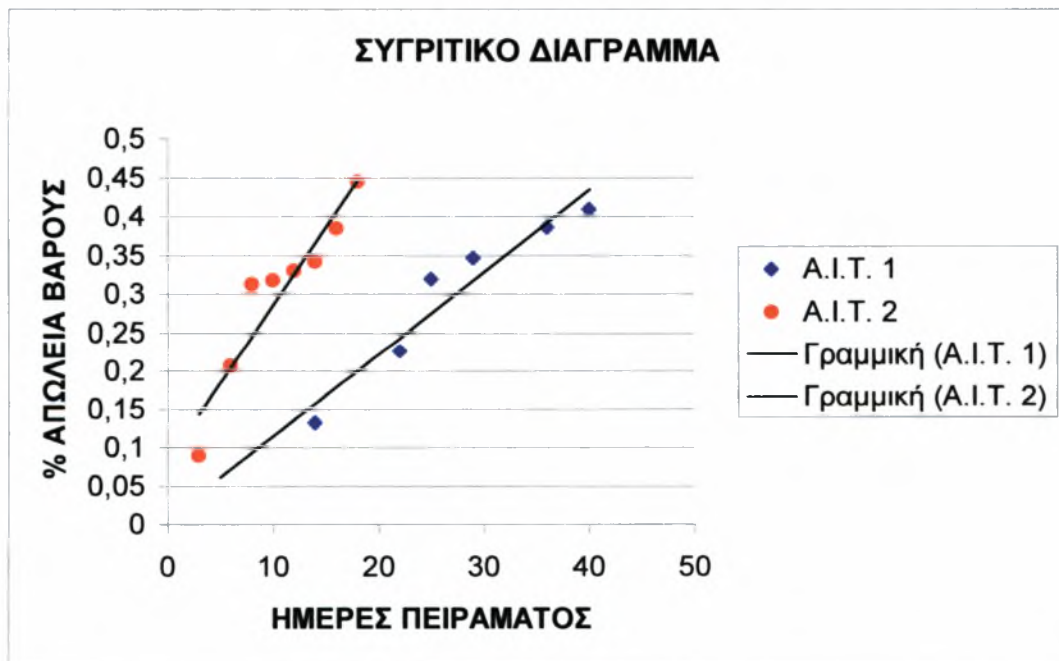
Πίνακας 5.2 Μεταβολή βάρους των δοκιμίων στη δοκιμή Νο 2

Ακολουθεί η γραφική απεικόνιση των παραπάνω μετρήσεων



Σχήμα 5.2 Μεταβολή βάρους των δοκιμίων στη δοκιμή Νο 2

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η γραφική απεικόνιση της μεταβολής βάρους των δοκιμίων των δύο πειραμάτων σε κοινό διάγραμμα.



Σχήμα 5.3 Συγκριτικό διάγραμμα

5.2 Ανάλυση των δοκιμών

Από τις οπτικές παρατηρήσεις, την στερεοσκοπική ανάλυση, τις μεταλλογραφίες και τα διαγράμματα απώλειας βάρους των δοκιμών των πειραμάτων μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ◇ Από την κλίση της γραμμής τάσης στα δύο πειράματα (σχήμα 5.3) συμπεραίνουμε ότι η χάραξη των δοκιμών στο δεύτερο τεστ είχε ως αποτέλεσμα την σημαντικά επίσπευση της διαβρωτικής διαδικασίας.
- ◇ Ενώ στο πρώτο τεστ (σχήμα 5.1) το όγδοο δοκίμιο είχε απώλεια βάρους 0,409 % σε 40 ημέρες, στη δοκιμή με τις χαραγές (σχήμα 5.2) το όγδοο δοκίμιο έχασε το 0,445 % σε μόλις 18 ημέρες, δηλαδή λιγότερες από τις μισές.
- ◇ Την 14^η μέρα το τρίτο δοκίμιο του πρώτου πειράματος είχε χάσει το 0,132 % του βάρους του (σχήμα 5.1), ενώ το έκτο δοκίμιο του δεύτερου πειράματος την 14^η μέρα είχε χάσει 0,341 % δηλαδή περίπου τρεις φορές περισσότερο βάρος (σχήμα 5.2).
- ◇ Δεδομένου ότι οι συνθήκες και το διάλυμα ήταν όμοια και στα δύο πειράματα, τα παραπάνω δείχνουν ότι οι χαραγές έκαναν τη διάβρωση περίπου δύο φορές εντονότερη.
- ◇ Τέλος, φαίνεται ότι εάν ο χάλυβας μείνει εκτεθειμένος τότε η γαλβανική διάβρωση επιταχύνεται ραγδαία. Κάτι τέτοιο φαίνεται και στο διάγραμμα του πρώτου πειράματος (σχήμα 5.1) όπου γύρω στις 25 ημέρες έχουμε μια αύξηση του ρυθμού απώλειας βάρους. Αυτό δηλώνει ότι έχει αρχίσει η αποφλοιώση της επιψευδαργύρωσης και κατά συνέπεια η διάβρωση επιταχύνεται.

5.3 Δοκιμές επιταχυνόμενης διάβρωσης

Οι δύο δοκιμές έλαβαν χώρα στο χώρο του εργαστηρίου του πανεπιστημίου στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Οι δοκιμές αυτές διακρίνονται από τα εξής χαρακτηριστικά:

- ◇ Είναι σχετικά χρονοβόρες αφού διήρκεσαν 18 και 40 ημέρες αντίστοιχα.
- ◇ Απαιτούν διαρκή παρακολούθηση και επιμέλεια ώστε να διατηρούνται σταθερές οι συνθήκες τους.
- ◇ Χρειάζεται ο κατάλληλος εξοπλισμός (πειραματική διάταξη, χημικές ουσίες, πεχάμετρο, στερεοσκόπιο, οπτικό μικροσκόπιο), πράγμα που επιβαρύνει το κόστος τους.
- ◇ Μπορούν να προκύψουν αξιόπιστα αποτελέσματα και μπορεί να γίνει πολύ καλή προσομοίωση του θαλάσσιου διαβρωτικού περιβάλλοντος.
- ◇ Δίνουν τη δυνατότητα χαρακτηρισμού μιας επιμετάλλωσης ή οποιουδήποτε μετάλλου θέλουμε να ελέγξουμε ως προς τη διαβρωτική του συμπεριφορά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ◇ Οι επιμεταλλώσεις έχουν μεγάλη σημασία σε βιομηχανική και σε καθημερινή κλίμακα και η βελτίωση της ποιότητας, του κόστους και της εφαρμοσιμότητας των επιστρώσεων είναι πολύ σημαντική.
- ◇ Η ανάλυση των ιδιοτήτων των επιμεταλλώσεων και κυρίως η αντίσταση στη διάβρωση, μπορεί να γίνει με τη διεξαγωγή αξιόπιστων δοκιμών επιταχυνόμενης διάβρωσης με διαδοχικές εμβαπτίσεις γνωστές ως Alternate Immersion Tests.
- ◇ Μετά τη εκπόνηση δύο τέτοιων δοκιμών σε δοκίμια επιψευδαργυρωμένου χάλυβα, βλέπουμε ότι ο ψευδάργυρος προσδίδει στην επιφάνεια του χάλυβα σημαντική αντιδιαβρωτική προστασία.
- ◇ Τα αποτελέσματα της υδατικής διάβρωσης στο χάλυβα, όπως είναι η αποφλοίωση, η ρηγμάτωση, περικρυσταλλική διάβρωση και άλλα, μειώνονται σε μεγάλο βαθμό με την επιψευδαργύρωση.
- ◇ Ακόμη κι όταν υπάρχουν εκτεθειμένες επιφάνειες του χάλυβα στο αντιδιαβρωτικό περιβάλλον, ο ψευδάργυρος, λόγω της καθοδικής προστασίας που προσφέρει, προφυλάσσει το χάλυβα από τη διάβρωση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ◇ ASM Handbook, Vol 13, Corrosion, ASM International, 1987, Joseph Mazia, Mazia Tech-Com Services, Inc. David S. Lashmore, National Bureau of Standards, *Electroplated Coatings*.
- ◇ ASM Handbook, Vol 5, Surface Engineering, ASM International, 1994, L.M. Weisenberger and B.J. Durkin, MacDermind, Inc. *Copper Plating*.
- ◇ ASM Handbook, Vol 5, Surface Engineering, ASM International, 1994, A. Sato, Lea Ronal Inc. *Zinc Plating*
- ◇ ASM Handbook, Vol 5, Surface Engineering, ASM International, 1994, Arthur J.Killmeyer, Tin Information Center of North America, *Tin Plating*.
- ◇ ASM Handbook, Vol 5, Surface Engineering, ASM International, 1994, Alan Blair, AT&T Bell Laboratories, *Silver Plating*.
- ◇ ASM Handbook, Vol 5, Surface Engineering, ASM International, 1994, Herman A. Jehn and Andreaw Zielonka, Research Institute for Precious Metals Chemistry, *Corrosion Testing*.
- ◇ ASTM Designation: G 1 – 90, *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*.
- ◇ ASTM Designation: G 44 – 94, *Standard Practice for Evaluating Stress Corrosion Cracking Resistance of Metals and Alloy By Alternate Immersion in 3.5% Sodium Chloride Solution*.
- ◇ ASM Handbook, Vol 13, Corrosion, ASM International, 1987, Robert H. Heidersbach, Metallurgical Engineering Department, California Polytechnic State University, *Cathodic Protection*.
- ◇ Ν.Δ. Χασιώτης, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, 1999-2000, *Διάβρωση Μετάλλων και κραμάτων*.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000074022

