

ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΓΑΛΒΑΝΙΣΜΟ

Παναγιώτα Σαρατσιώτη

ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΓΑΛΒΑΝΙΣΜΟ

Οι τεράστιες οικονομικές επιπτώσεις από κάθε μορφή διάβρωσης, αλλά και οι πολλές άλλες δυσάρεστες συνέπειες που επακολουθούν, επέβαλαν επιτακτικά την ανάγκη για ανάπτυξη μεθόδων και τεχνικών, τόσο για την πρόβλεψη και την εκτίμηση του διαβρωτικού κινδύνου όσο και για την αντιδιαβρωτική προστασία των μετάλλων.

Η αντιμετώπιση του προβλήματος της διάβρωσης συνίσταται στην επιλογή των κατάλληλων σε κάθε περίπτωση υλικών με γνώμονα όχι μόνο τα μηχανικά χαρακτηριστικά τους αλλά, και τη συμβατότητα της συμπεριφοράς και της αντοχής τους μέσα τους συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον που προορίζονται να λειτουργήσουν, στον περιορισμό των γενικών συνθηκών που προκαλούν ή επιτείνουν τη διάβρωση, και την αποτελεσματική και σωστή εφαρμογή της καταλληλότερης μεθόδου ή συνδυασμού μεθόδων προστασίας. Οι κυριότερες μέθοδοι προστασίας, που αποβλέπουν στη μείωση της ταχύτητας διάβρωσης μέσω μεταβολής των Θερμοδυναμικών ή/και των κινητικών στοιχείων της, είναι :

- ✚ τροποποιήσεις του μετάλλου
- ✚ τροποποιήσεις του περιβάλλοντος
- ✚ τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού υλικού-περιβάλλοντος
- ✚ τροποποιήσεις της παραγωγικής διεργασίας.

Στόχος της εργασίας είναι η προστασία με γαλβανισμό ή αλλιώς επιψευδαργύρωση. Στις επόμενες παραγράφους θα παρατεθούν γενικά στοιχεία για την επιψευδαργύρωση αφού πρώτα γίνει μια ιστορική αναδρομή.

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Ίσως η αρχαιότερη αναφορά στην επιψευδαργύρωση μπορεί να βρεθεί σε μια Βαβυλωνιακή επιγραφή του 3ου αιώνα, στην οποία αναφέρεται η χρήση του ψευδαργύρου ως μια φθηνή λύση για την προστασία του σιδήρου ή του χάλυβα. Παρά το γεγονός ότι έχουν βρεθεί αξιόλογες ποσότητες ψευδαργύρου σε αρχαιολογικά ευρήματα, καμία αναφορά του εν λόγω μετάλλου δεν εμφανίζεται σε αρχαίες Ελληνικές ή Ρωμαϊκές γραφές. Η πρώτη εμπορική πηγή ψευδαργύρου ήταν η Κίνα και η Ινδία. Τον 16^ο αιώνα εισάγονταν στην Ευρώπη μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου από την Κίνα και πέρασε σχεδόν ένας αιώνας μέχρι να αρχίσει η παραγωγή ψευδαργύρου σαν παραπρόϊόν στα μεταλλεία μολύβδου της κεντροανατολικής Ευρώπης. Η μεγάλη αντοχή του ψευδαργύρου στη διάβρωση δεν αξιοποιήθηκε για περίπου δύο αιώνες. Το 1741, ο Γάλλος χημικός Meloni για πρώτη φορά πραγματοποίησε πειράματα θερμής εμβάπτισης σε ψευδάργυρο. Η πρώτη ηλεκτροαπόθεση ψευδαργύρου έγινε Το

1800, την ίδια χρονιά που ο Alessandro Volta ανακάλυψε το βολταϊκό στοιχείο. Ο Γερμανός Johann Wilhelm Ritter χρησιμοποίησε την μπαταρία του Volta για να αποθέσει ψευδάργυρο σε ψευδάργυρο και χάλυβα.

Ο 19^ο αιώνας ήταν περίοδος αργής ανάπτυξης των μεθόδων επιψευδαργύρωσης και πολύ περιορισμένης εμπορικής χρήσης μέχρι και τα τελευταία χρόνια του αιώνα, οπότε και η γεννήτρια έγινε εμπορικά διαθέσιμη. Το 1805 μια αγγλική ευρεσιτεχνία αφορά μέθοδο επικάλυψης καρφιών και βιδών τοποθετώντας τα σε γαλβανική στήλη με ψευδάργυρο και θαλασσινό νερό. Οι πρώτες εμπορικές εφαρμογές της επιψευδαργύρωσης βασίστηκαν σε μία σειρά εφευρέσεων όπως η αναγνώριση της παρουσίας ηλεκτρικού ρεύματος από τους σπασμούς που προκαλεί στους μύες των βατράχων, η ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού, ηλεκτρικές στήλες για την τροφοδοσία δεξαμενών ηλεκτραπόθεσης, η αναγγελία των νόμων του Faraday κ.α.

Σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη αυτή διαδραμάτισε η κατασκευή μεγάλων πηγών ηλεκτρικής ενέργειας όπως το δυναμό και η ηλεκτρομηχανική γεννήτρια καθώς και η εύρεση κατάλληλων ιόντων που χρησιμοποιούνταν ως πηγές μετάλλου στην ηλεκτροχημική δράση. Πριν το 1830 οι επικαλύψεις χρησιμοποιούνταν για προστατευτικούς ή διακοσμητικούς λόγους αλλά όχι σε μεγάλη κλίμακα και σε μικρό εύρος μετάλλων και εφαρμογών. Οι πρώτες ευρεσιτεχνίες που αφορούν την ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση (ηλεκτρογαλβανισμός) εκδόθηκαν στο Wall (Αγγλία) το 1852 και περιγράφουν ένα όξινα διάλυμα για απόθεση ψευδαργύρου σε σίδηρο με χρήση βολταϊκών στοιχείων. Άλλες αγγλικές ευρεσιτεχνίες ακολούθησαν το 1854, ενώ το 1855 ο Watt κατοχύρωσε με ευρεσιτεχνία το πρώτο κυανιούχο αλκαλικό λουτρό ψευδαργύρου. Την ίδια περίοδο στην Σοβιετική Ένωση, και συγκεκριμένα το 1837, ο Jacobi ανακάλυψε ότι σε ένα κελί επιχάλκωσης, ο χαλκός αποτίθεται στην κάθοδο εάν χρησιμοποιείται θειικός χαλκός σαν ηλεκτρολύτης. Απομονώνοντας το χαλκό από την κάθοδο παρατήρησε, ότι ο χαλκός είχε μορφοποιηθεί ακριβώς στο σχήμα της καθόδου και έτσι κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ο χαλκός αποτίθεται υπό την επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος. Από το 1840 αρκετοί επιστήμονες στο Petersburg και στη Μόσχα ασχολήθηκαν με το θέμα της ηλεκτροαπόθεσης προσπαθώντας να επιλύσουν προβλήματα κυρίως τεχνικής φύσης. Μεγάλη σημασία δόθηκε στις επικαλύψεις με χρυσό ή ασήμι και κυρίως στην προσπάθεια δημιουργίας της κατάλληλης διάταξης που θα επικάλυπτε τα αντικείμενα σε όλες τους τις διαστάσεις. Η εξέλιξη της επιστήμης της ηλεκτροαπόθεσης στηρίχτηκε σε διαδοχικές ανακαλύψεις όπως η επιχρύσωση και επαργύρωση, η γαλβανοπλαστική, η χρήση μεταλλικών κυανιδίων για απόθεση μεταλλικών επιστρώσεων κ.α.

Μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1930, η πλειονότητα των επιψευδαργυρώσεων γινόταν με χρήση αδρανών όξινων διαλυμάτων που βασίζονταν στο Θειικό και στο χλωριούχο ψευδάργυρο, είτε σε συνδυασμούς τους. Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, τα όξινα διαλύματα τροποποιήθηκαν με χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων, όπως το βορικό οξύ και το χλωριούχο αμμώνιο. Επίσης την ίδια περίοδο άρχισε και η έρευνα για την προσθήκη οργανικών προσθέτων στα ηλεκτρολυτικά λουτρά, τα οποία άλλαζαν δραστικά τη κρυσταλλική δομή των αποθεμάτων. Μία τυπική σύνθεση λουτρού που χρησιμοποιήθηκε στις αρχές του 20ου αιώνα είναι η ακόλουθη:

Θειικός ψευδάργυρος 100g
Θειικό νάτριο 20g
Χλωριούχος ψευδάργυρος 5g
Βορικό οξύ 2.5g
Liquorice 25g
Νερό 500mL
Θερμοκρασία δωματίου
Πυκνότητα ρεύματος 0.5 Adm⁻²

Η παραπάνω σύνθεση αποτελεί πατέντα του A. Classen το 1906 ενώ παρόμοιας σύνθεσης λουτρά χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία εκείνη την περίοδο, τα οποία αποτυπώθηκαν σε επιστημονικά συγγράμματα της εποχής από τους L. Langbein και W. Pfanhausers αναδεικνύοντας την σπουδαιότητα των επιμεταλλώσεων ψευδαργύρου. Τα θειικά ηλεκτρολυτικά λουτρά συνέχισαν να είναι η κύρια πηγή αποθέσεων μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1930 λόγω του ότι ήταν οικονομικά, αποτελεσματικά, τα χημικά που χρειάζονταν ήταν εύκολη η προμήθειά τους ενώ μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και για θερμό γαλβανισμό με εμβάπτιση.

Από την αρχή του 20ου αιώνα η έρευνα είχε επικεντρωθεί στην εύρεση πρόσθετων που θα βελτίωναν την απόδοση της απόθεσης σε όξινα λουτρά ψευδαργύρου. Έχοντας δοκιμαστεί διάφορα στοιχεία χωρίς αποτέλεσμα, μία έρευνα το 1926 στη Μασαχουσέτη κατέληξε στο ότι ούτε η προσθήκη ζελατίνης στο λουτρό βελτιώνει τη δομή του αποθέματος παρόλο που τα αποτελέσματα, από ότι γνωρίζουμε εκ των υστέρων, θα ήταν διαφορετικά εάν είχε δοκιμαστεί η προσθήκη ζελατίνης στο κυανιούχο λουτρό ψευδαργύρου. Τελικώς, παρόλο που κανένα οργανικό πρόσθετο δεν επέφερε αξιόλογα αποτελέσματα ξεκίνησε μία έρευνα πάνω στη χρήση ετεροκυκλικών οργανικών προσθέτων που θα οδηγούσε στην εύρεση της λύσης του κυανιούχου λουτρού ψευδαργύρου.

Το πρόβλημα με τη χρήση χλωριούχων ή Θειικών λουτρών ψευδαργύρου που χρησιμοποιούνταν μέχρι το 1930 ήταν η μειωμένη ικανότητα απόθεσης που είχαν σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Για το λόγο αυτό επανεξετάστηκε

η τεχνολογία των αλκαλικών κυανιούχων ηλεκτρολυτών που ήταν γνωστή από Το 1855. Τελικά, η ιδανική λύση δόθηκε από τον C.H.Proctor το 1921 ο οποίος πρότεινε Το λουτρό της ακόλουθης σύνθεσης: Μεταλλικός ψευδάργυρος 22g/L, Κυανιούχο νάτριο 75g/l, Ανθρακικό νάτριο 30g/l Το οποίο με μικρές μετατροπές θα χρησιμοποιούνταν σε βιομηχανική κλίμακα για σχεδόν 50 χρόνια. Τα χρόνια μεταξύ 1935 και 1945 συχνά καλούνται ως η "χρυσή εποχή" των ηλεκτροαποθέσεων ψευδαργύρου όπου και αναπτύχθηκαν πολλές εναλλακτικές τεχνικές όπως η προσθήκη μολυβδαινίου στο λουτρό από τον Westbrook, η προσθήκη αρωματικών αλδευδών από τον Hoffman, η προσθήκη πολυβυνιλικών αλκοολών από τον Wegnuld καθώς και η κατασκευή της "'Hull κυψελίδας" από τον Richard O. Hull. Στην δεκαετία του '60 μία πατέντα των Korriun και Steeg οδήγησε στη χρήση αμμωνιακών λουτρών όπως το παρακάτω: Χλωριούχος ψευδάργυρος 15-50g/l, Χλωριούχο αμμώνιο 120-200g/l, Στιλβωτικοί φορείς 3.5-5°/ο κ.ό., Αρχικές στιλβωτικές ουσίες 0.1-0.5°/ο κ.ό., pH 5.2-6.2, ενώ στην δεκαετία του 50 δοκιμάστηκε χωρίς ιδιαίτερη επιτυχία η χρήση αλκαλικών λουτρών.

ΕΠΙΨΕΥΔΑΡΓΥΡΩΣΗ

Ο ψευδάργυρος είναι ένα, σκληρό, κρυσταλλικό, στιλπνό και ασπρογάλαζο μέταλλο, το οποίο τρίβεται εύκολα. Είναι το μέταλλο που χρησιμοποιείται, κυρίως, για την αντιδιαβρωτική προστασία του σιδήρου και του χάλυβα. Οξειδώνεται πιο εύκολα από το σίδηρο, είναι αρκετά φθηνός και παρέχει πολύ καλή αντιδιαβρωτική προστασία, ιδιαίτερα σε βιομηχανικό και αστικό περιβάλλον. Διαβρώνεται, όμως, εύκολα σε περιβάλλον με υψηλή υγρασία (σχετική υγρασία πάνω από 70°/ο) και στις περιπτώσεις αυτές αντικαθίσταται, συνήθως, από το κάδμιο.

Η ταχύτητα διάβρωσης των επιψευδαργυρώσεων σε βιομηχανικές περιοχές είναι περίπου 5.6 μm το χρόνο, σε αστικές περιοχές 1.5 μm το χρόνο, ενώ σε αγροτικές περιοχές 0.8μm το χρόνο. Το πάχος των επιψευδαργυρώσεων μεταβάλλεται, συνεπώς, ανάλογα με τη χρήση των αντικειμένων και το περιβάλλον στο οποίο εκτίθενται και κυμαίνεται από 5 έως 40 μm. Η αντοχή των επιψευδαργυρωμένων επιφανειών στη διάβρωση αυξάνεται σημαντικά αν παθητικοποιηθούν με εμβάπτιση σε χρωμικά ή φωσφορικά διαλύματα.

Ο θερμός γαλβανισμός (εμβάπτιση σε τηγμένο μέταλλο) χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στη βιομηχανική παρασκευή κατασκευαστικών, βιομηχανικών και οικιακών υλικών, τα οποία χρειάζονται ισχυρή επίστρωση μετάλλου. Όταν, όμως, απαιτείται να καλυφθούν ενώσεις, συγκολλήσεις, ή λεπτές και μικρές κατασκευές - και ιδιαίτερα όπου υπάρχουν αυστηρές προδιαγραφές σχετικά με τις διαστάσεις- η ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα. Η επιψευδαργύρωση δίνει εύκολα

ομοιόμορφες αποθέσεις και δεν καλύπτει εσοχές ή τρύπες για βίδες κλπ. Σε μικρές κατασκευές, η ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους εφαρμογής της, σε σύγκριση με το θερμό γαλβανισμό.

Ο ψευδάργυρος αποτίθεται ηλεκτρολυτικά από αλκαλικά κυανιούχα ή από όξινα θειικά λουτρά. Ακόμα, ως ηλεκτρολυτικά λουτρά, μπορεί να χρησιμοποιηθούν και διαλύματα πυροφωσφορικών ή φθοριοβορικών αλάτων.

ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΜΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

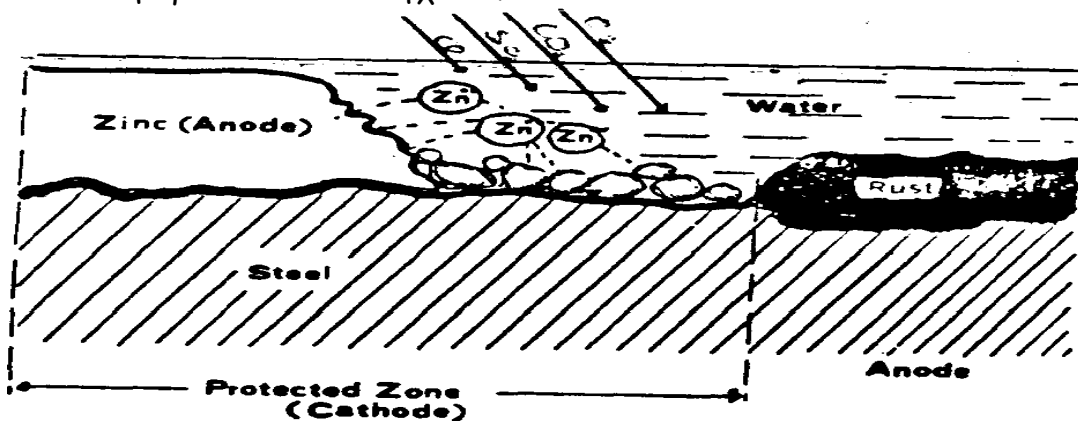
Περίπου Το 40% της παγκόσμιας κατανάλωσης ψευδαργύρου χρησιμοποιείται για την αντιδιαβρωτική προστασία του χάλυβα καθώς η συμπεριφορά της επιφάνειας του ψευδαργύρου παίζει σημαντικό ρόλο έναντι της φθοράς εξαιτίας των καιρικών συνθηκών. Χαρακτηριστική είναι η σχέση των ρυθμών διάβρωσης ψευδαργύρου και χάλυβα η οποία κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1/10 και 1/20. Η προστασία του χάλυβα αλλά και του σιδήρου με χρήση στρώματος ψευδαργύρου, βασίζεται σε δύο μηχανισμούς:

1) Τα στρώματα ψευδαργύρου σχηματίζουν ένα πολύ συμπαγές φράγμα στο οξυγόνο, την υγρασία και τους όξινους ρυπαντές της ατμόσφαιρας, εμποδίζοντας έτσι την άμεση επαφή τους με το χάλυβα (ή απλά το σίδηρο). Η χαμηλή ταχύτητα φθοράς του ψευδάργυρου εξαρτάται από το γρήγορο σχηματισμό αλάτων ψευδαργύρου ή άλλων ενώσεων στην επιφάνειά του ως αποτέλεσμα της αντίδρασής του με την ατμόσφαιρα. Μερικά από τα άλατα αυτά μπορεί να είναι διαλυτά στο νερό με αποτέλεσμα να απομακρύνονται με τη βροχή ή τη δρόσο, αλλά τα περισσότερα απ' αυτά είναι ουσιαστικά αδιάλυτα στο νερό και σχηματίζουν ένα προστατευτικό στρώμα επιβραδύνοντας έτσι την ταχύτητα διάβρωσης του χάλυβα.

2) Ο δεύτερος μηχανισμός είναι η καθοδική προστασία της χαλύβδινης επιφάνειας που προσφέρεται μέσω της διάτρησης του προστατευτικού στρώματος του ψευδαργύρου. Όπως αναφέρθηκε, η διάβρωση των μετάλλων είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία μεταξύ δύο διαφορετικών περιοχών της επιφάνειας, οι οποίες συμπεριφέρονται ως άνοδος και ως κάθοδος αντίστοιχα. Ροή ηλεκτρονίων λαμβάνει χώρα μεταξύ τέτοιων περιοχών με αποτέλεσμα την αποσύνθεση της ανόδου και την προστασία της κάθόδου. Στην περίπτωση του στρώματος ψευδαργύρου πάνω στην επιφάνεια του χάλυβα, ο ψευδάργυρος αποτελεί την άνοδο που τείνει να διαλυτοποιηθεί όταν έρχεται σε επαφή με το νερό, ενώ η καθοδική επιφάνεια του χάλυβα προστατεύεται από τη διάβρωση

(κανόνας της Θυσιαζόμενης ανόδου). Αν η απόσταση μεταξύ της ανοδικής και της καθοδικής περιοχής υπερβαίνει μια συγκεκριμένη τιμή, τότε θα λάβει χώρα κανονική διάβρωση του χάλυβα.

Στο σχήμα 1 απεικονίζονται οι περιορισμοί στην προστατευτική δράση του ψευδαργύρου σε μια επιφάνεια χάλυβα. Τα ιόντα ψευδαργύρου σχηματίζουν προστατευτικά άλατα τα οποία γεμίζουν τους πόρους της χαλύβδινης επιφάνειας μέχρι μια ορισμένη απόσταση από την άνοδο ψευδαργύρου. Ο παραπάνω μηχανισμός παρουσιάζεται όταν ένα έλασμα γαλβανισμένου χάλυβα χαραχθεί με επεξεργασία με οξύ έτσι ώστε να σχηματιστεί ένας σταυρός εκτεθειμένου. Μετά από 10 μήνες φυσικής αποσάθρωσης, ο ψευδάργυρος προστατεύει τις στενές ζώνες χάλυβα αλλά στο κέντρο του σταυρού η καθοδική προστασία αποτυγχάνει.



Σχήμα 1. Καθοδική προστασία του χάλυβα



Weathered galvanized steel plate with cross engraved by etching

Είναι προφανές ότι στις χαλύβδινες επιφάνειες που καλύπτονται με ψευδάργυρο, η καθοδική προστασία θα εμποδίσει τη δημιουργία σκουριάς στο υπόστρωμα του χάλυβα σε αντίθεση με το τι μπορεί να συμβεί στο χάλυβα στην περίπτωση εφαρμογής οργανικών επιστρωμάτων με ελαττωματικές περιοχές. Η ροή των ηλεκτρονίων μεταξύ της ανόδου ψευδαργύρου και της καθόδου του χάλυβα θα οδηγήσει στη διάλυση του ψευδαργύρου μέχρι, τελικά, να χρησιμοποιηθεί όλος ο ψευδάργυρος και η προστατευτική δράση να σταματήσει. Το ποσό του ψευδαργύρου που έχει διαλυθεί είναι ανάλογο προς το ποσό του ρεύματος που έχει περάσει μεταξύ του ψευδαργύρου και του χάλυβα. Το ρεύμα

που μπορεί να περάσει, θα εξαρτηθεί από την ηλεκτρική αντίσταση του κυκλώματος και την επιφάνεια του εκτεθειμένου χάλυβα. Έτσι, όταν η διάβρωση αρχίζει σε ένα σημείο, υπάρχει περιορισμός ως προς το χρονικό διάστημα στο οποίο μπορεί να προσφερθεί προστασία.

Ο ψευδάργυρος είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και παρουσιάζει μικρή αντίσταση σε μια υπερβολική ροή ρεύματος (ηλεκτρονίων). Απ' την άλλη μεριά, επειδή το θαλασινό νερό είναι πολύ καλύτερος αγωγός από το γλυκό (πόσιμο) νερό, για να προσφερθεί μια μακροχρόνια προστασία μπορεί να είναι καταλληλότερο να χρησιμοποιηθεί ένα στρώμα χρώματος ψευδαργύρου που έχει σχετικά μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα, αντί μιας στρώσης μεταλλικού ψευδαργύρου. Αυτός είναι ο λόγος που τα πλούσια σε ψευδάργυρο πυριτικά επιστρώματα προτιμούνται στις παραθαλάσσιες κατασκευές.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΑΛΒΑΝΙΣΜΑΤΟΣ

Στη γενική διαδικασία γαλβάνισματος, τα τμήματα π.χ. του χάλυβα απολιπαίνονται σε αλκαλικό διάλυμα και εκπλύνονται σε ζεστό και κρύο νερό. Η σκουριά και τα άλατα απομακρύνονται με βύθιση σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 14% /ο, που ακολουθείται από έκπλυση με νερό. Στη συνέχεια, τα τμήματα του μετάλλου εμβαπτίζονται σε υδατικό διάλυμα συνεχούς ροής που περιέχει χλωριούχο ψευδάργυρο και χλωριούχο αμμώνιο, και σε μερικές περιπτώσεις φθοριούχο νάτριο και/ή χλωριούχο κάλιο, νικέλιο ή δημήτριο. Σχηματίζεται λεπτό στρώμα, ξηραίνεται στους 75-120°C και εξασφαλίζει την επιφάνεια του χάλυβα από ρυπαντές έτσι ώστε να δημιουργηθούν όσο το δυνατό καλύτερες συνθήκες ύγρανσης κατά τη διάρκεια της μετέπειτα βύθισης σε τηγμένο ψευδάργυρο.

➤ Γαλβάνισμα με βύθιση εν θερμώ (hot-dip galvanising)

Το γαλβάνισμα με βύθιση εν θερμώ είναι μια σχετικά απλή διαδικασία κατά την οποία ο χάλυβας βυθίζεται σε λουτρό τετηγμένου ψευδαργύρου θερμοκρασίας 420 - 450 °C. Διακρίνονται δύο διαφορετικές διαδικασίες γαλβάνισματος εν θερμώ, οι οποίες δημιουργούν διαφορετικές επιφάνειες ψευδαργύρου. Αυτές είναι:

- γαλβάνισμα κατά παρτίδα (στρώμα ψευδαργύρου πάχους 50-150 μm).
- γαλβάνισμα συνεχούς ταινίας(στρώμα ψευδαργύρου πάχους 10-30 μm).

Στην **πρώτη διαδικασία**, τα χαλύβδινα αντικείμενα, ξεχωριστά ή ανά ομάδες, βυθίζονται σε λουτρό τηγμένου ψευδαργύρου. Η βύθιση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός στρώματος ψευδαργύρου, το οποίο προκαλεί το σχηματισμό ενός μεγαλύτερου ή μικρότερου ποσού κράματος ψευδαργύρου-

σιδήρου. Η στρώση ψευδαργύρου που πρόσκειται στην επιφάνεια του χάλυβα έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σίδηρο, συνήθως 30 %περίπου. Η μεσαία στρώση περιέχει 6-12 % σίδηρο και η πάνω στρώση είναι καθαρός ψευδάργυρος. Η εξωτερική στρώση έχει συνήθως μια στιλπνή, λαμπερή διακοσμητική εμφάνιση.

Επειδή πολλές φορές το οξυγόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας παγιδεύονται στον τηγμένο χάλυβα σχηματίζοντας οπές στη μεταλλική μήτρα, προστίθεται πυρίτιο (κατά τη διάρκεια του γαλβανίσματος) με τη μορφή σιδηροπυριτίου με σκοπό την αποφυγή των ατελειών, την απόκτηση τηγμένου χάλυβα χωρίς αέρια και την αποξείδωση.

Η **δεύτερη διαδικασία**, του συνεχούς γαλβανίσματος εν θερμώ, παράγει ένα αρκετά διαφορετικό επίστρωμα ψευδαργύρου. Στην περίπτωση αυτή ο χάλυβας με τη μορφή μιας συνεχούς ταινίας ή σύρματος καθαρίζεται από τα έλαια, τη σκόνη και τη σκουριά με θέρμανση σε κλίβανο. Στο πρώτο στάδιο όλοι οι οργανικοί ρυπαντές καίγονται με οξείδωση στους 500 °C περίπου. Η επιφάνεια οξειδώνεται σε μορφή οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου. Στη συνέχεια η ταινία περνάει σε μια ζώνη αναγωγής (και ταυτόχρονα ψύξης) όπου εισάγεται υδρογόνο σε θερμοκρασία 900 °C περίπου έτσι ώστε να προκύψει μια καθαρή χαλύβδινη επιφάνεια. Κατά τη διάρκεια της ψύξης μπορεί να λάβει χώρα μερική επανοξείδωση, αλλά αυτή εμποδίζεται από τη ροή αζώτου.

Το ολικό πάχος του στρώματος γαλβανίσματος εξαρτάται από:

- (α) τον τύπο και την επιφανειακή σκληρότητα του υποστρώματος του χάλυβα.
- (β) τη σύνθεση της επιφάνειας του χάλυβα.
- (γ) το χρόνο βύθισης.
- (δ) τη θερμοκρασία γαλβανίσματος.
- (ε) τον όγκο του χαλύβδινου τμήματος.

με σημαντικότερες παραμέτρους τις δύο πρώτες.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η σύνθεση και τα γενικά χαρακτηριστικά των στρωμάτων γαλβανίσματος στο σύστημα, όπως λαμβάνονται με τη διαδικασία του γαλβανίσματος εν θερμώ:

Τύπος στρώματος	Ολική σύνθεση του	:		
	η-Ψευδάργυρος	ζ-κράμα	δ-κράμα	γ-κράμα
Στοιχειομετρική σύνθεση	Zn	Zn ₁₃ Fe	Zn ₇ Fe	Zn ₂₁ ,Fe ₅
Ποσοστά σιδήρου:	-	5.8-6.2	7-12	21-28
Κρυσταλλική δομή	εξαγωνική	μονοκλινή		κυβική
πάχος στρώματος (μm)	8-12	10-25	30-4	00.1- 0.2
Ευκαμψία (flexibility)	καλή	φτωχή	φτωχή	φτωχή
Σκληρότητα Αντίσταση εκτριβής	υψηλή	πολύ υψηλή	πολύ υψηλή	πολύ υψηλή

Όταν αποξειδωμένοι χάλυβες υπόκεινται σε γαλβάνισμα εν θερμώ, το στρώμα ήτα συχνά μετατρέπεται (ολοκληρωτικά ή τμηματικά) σε στρώμα ζήτα. Σε γαλβανισμένο χάλυβα συνεχούς ταινίας (φύλλα, ελάσματα, σωλήνες) τα στρώματα ζήτα και δέλτα δεν υπάρχουν και το γάμμα στρώμα είναι παρά πολύ λεπτό (<0,1μm).

Τέλος όταν τάσεις και καταπονήσεις λαμβάνουν χώρα ως αποτέλεσμα γρήγορης ψύξης και/ή εξωτερικών δυνάμεων, το στρώμα του κράματος δέλτα μπορεί να εμφανίσει μικρές ρωγμές. Οι επικαλύψεις με λεπτό στρώμα δέλτα είναι λιγότερο επιδεκτικές στη βλάβη απ'ότι αυτές με πυκνά στρώματα δέλτα. Αν οι ρωγμές διαδίδονται στην επιφάνεια της επικάλυψης, συνιστάται η εφαρμογή ενός πληρωτικού πριν την εφαρμογή κάποιου οργανικού επιστρώματος.

Όσον αφορά στα καλύτερα αποτελέσματα σε συνδυασμό με οργανικά επιστρώματα λαμβάνονται όταν το πάχος του στρώματος ψευδαργύρου είναι τουλάχιστον 15 μm, με προτιμητέα τιμή αυτή των 20 μm, έτσι ώστε να παρέχεται μακροχρόνια αντιδιαβρωτική προστασία ακόμα κι όταν το χρώμα

που έχει εφαρμοστεί, καταστραφεί με την παροδο του χρόνου (τμηματικά ή και στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας). Πολύ λεπτά στρώματα ψευδαργύρου της τάξης των 2 - 10 μm, όπως αυτά που λαμβάνονται από ηλεκτραπόθεση (επιψευδαργύρωση σε διάλυμα άλατος ψευδαργύρου), είναι ανεπαρκή για συνδυασμό με οργανικά επιστρώματα (οι συνδυασμοί αυτοί προορίζονται για τουλάχιστον 15χρονη παροχή προστασίας από τη διάβρωση).

> Γαλβάνισμα με ηλεκτραπόθεση (electroplating)

Η ηλεκτραπόθεση είναι μια σημαντική διαδικασία γαλβανίσματος κατά την οποία ένα στρώμα ψευδαργύρου αποτίθεται ηλεκτροχημικά σε μια επιφάνεια χάλυβα. Τα τμήματα που πρόκειται να επιστρωθούν, πρέπει πρώτα να απολιπανθούν και να προκατεργασθούν με καθαρισμό δι' οξέος έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια καθαρή και λεία επιφάνεια. Στο λουτρό ηλεκτραπόθεσης ο χάλυβας σποτελεί την κάθοδο και ένα έλασμα ή μια ράβδος ψευδαργύρου την άνοδο. Σύμφωνα με τη διαδικασία, το λουτρό περιέχει ένα όξινο ή αλκαλικό υδατικό διάλυμα αλάτων ψευδαργύρου. Κάτω από κατάλληλες συνθήκες τάσης και ρεύματος, ένα συμπαγές μη κραματοποιημένο στρώμα ψευδαργύρου θα αποτεθεί (στο χάλυβα) με πάχος που κυμαίνεται από 2.5 μέχρι 15 μm.

Για επίστρωση σε χάλυβα με μορφή ταινίας ή σύρματος ακολουθείται η όξινη διαδικασία σε ελαφρά ανυψωμένες θερμοκρασίες. Τα περισσότερα από τα επιψευδαργυρωμένα με ηλεκτρισμό ελάσματα παθητικοποιούνται μετά το λουτρό του ψευδαργύρου. Η παθητικοποίηση γίνεται με φωσφάτωση ή χρωμικοποίηση. Για τα μικρά τμήματα χάλυβα προτιμάται η διαδικασία της ηλεκτραπόθεσης σε έλικτρα, κατά την οποία τα χαλύβδινα τμήματα τοποθετούνται σε ένα περιστρεφόμενο κύλινδρο έτσι ώστε από τη μεταξύ τους επαφή να γίνονται κάθοδοι και ένα βυθισμένο έλασμα ή ράβδος αποτελεί την άνοδο. Ομοιόμορφα επιστρώματα αποκτούνται με αυτόν τον τρόπο ακόμα και στην περίπτωση αντικειμένων ακανόνιστων σχήματος.

> Γαλβάνισμα με ψεκασμό ψευδαργύρου (metal spraying with zinc)

Μεγάλα χαλύβδινα αντικείμενα, όπως τμήματα γέφυρας, γερανού κ.λ.π., δεν μπορούν να βυθιστούν σε λουτρό ψευδαργύρου εξαιτίας του μεγέθους τους. Αυτά τα αντικείμενα πρέπει να επιστρωθούν είτε με ψεκασμό μεταλλικού ψευδαργύρου είτε με εφαρμογή οργανικών επιστρωμάτων πλούσιων σε ψευδάργυρο.

Η πρώτη από τις δύο αυτές μεθόδους περιλαμβάνει τη χρήση ενός ειδικά σχεδιασμένου πιστολιού ψεκασμού από το οποίο λεπτά σταγονίδια τηγμένου ψευδαργύρου εκτοξεύονται προς μια επιφάνεια χάλυβα που έχει εκτραχυνθεί.

Συνήθως η θερμοκρασία εκτόξευσης του τηγμένου ψευδαργύρου είναι 3000°C και επιτυγχάνεται με φλόγα που προέρχεται από καύση μίγματος οξυγόνου και ακετυλενίου ή καύσιμου αερίου.

Ακόμα και σ' αυτή την υψηλή θερμοκρασία, η θερμοχωρητικότητα των σταγόνων ψευδάργυρου είναι ανεπαρκής για να προκαλέσει τήξη της επιφάνειας του χάλυβα και δεν σχηματίζεται κράμα Zn-Fe.

Κατά το πέρασμα τους από την ατμόσφαιρα, οι σταγόνες ψευδαργύρου (διαμέτρου 10-100 μm) περιβάλλονται από μια λεπτή στρώση οξειδίου του ψευδαργύρου. Η πρόσκρουση των σταγόνων στο χάλυβα έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπασή τους και ο τηγμένος ψευδάργυρος σχηματίζει ένα στρώμα που αποτελείται από ψευδάργυρο, οξείδιο του ψευδαργύρου και μικρές φυσαλίδες αέρα. Τα στρώματα αυτά έχουν πάχος 50-250 μm, αλλά συνήθως εφαρμόζονται στο πάχος των 100 μm. Επίσης, περιέχουν περίπου 35 %φυσαλίδες ή πόρους, δηλαδή είναι στρώματα πορώδη.

Η πορώδης φύση των στρωμάτων που σχηματίζονται με ψεκασμό ψευδαργύρου, ενεργοποιεί την αντίδραση μεταξύ του μετάλλου και του οξυγόνου, της υγρασίας και των όξινων ρυπαντών της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της έκθεσης. Στην πράξη πρέπει να σφραγίζονται αυτοί οι πόροι με εφαρμογή ενός ασταριού (wash or etch primer) ή ενός ειδικού στρώματος ασταριού από βινύλιο και αλουμίνιο.

Εκτός από τις γνωστές από χρόνια μεθόδους γαλβανίσματος έχουν εισαχθεί και δύο νέες μέθοδοι, η μέθοδος Galvalume και η μέθοδος Galvan που και οι δύο βασίζονται στα λουτρά ψευδαργύρου - αλουμινίου. Η πρώτη μέθοδος χρησιμοποιεί σύσταση λουτρού : ψευδάργυρος 43.5%, αλουμίνιο 55% και πυρίτιο 1.5%, ενώ η δεύτερη μέθοδος χρησιμοποιεί 95%ψευδάργυρο και 5% αλουμίνιο. Οι μέθοδοι Galvalume και Galfan παρέχουν χρονικά πολύ καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία απ' ότι οι άλλες μέθοδοι γαλβανίσματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ❖ Προστασία από τη διάβρωση γαλβανισμένων πυλώνων της ΔΕΗ με χρήση οργανικών επιστρωμάτων, Διπλωματική εργασία, Μάνη Σοφία, Αθήνα 1997
- ❖ Ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση με παλμικό ρεύμα, Διπλωματική εργασία Παναγιώτη Νικολάου, Αθήνα 2002