

ΣΟΦΙΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΟΥ-ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ
ΦΥΣΙΚΟΥ

ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ
ΕΠΙ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΕΩΣ ΤΟΥ ΧΑΛΥΒΟΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑ

ΑΘΗΝΑΙ 1967

Ἡ παροῦσα διατριβὴ διεξήχθη εἰς τὰ Ἑρευνητικὰ Ἐργαστήρια τῆς Philips (Eindhoven, Holland) καὶ εἰς τὸ Ἐργαστήριον Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

Πρὸς τὴν προϋσταμένην τοῦ τμήματος Ἡλεκτροχημείας τῶν Ἑρευνητικῶν Ἐργαστηρίων τῆς Ἐταιρίας Philips Δρα δ. Clara de Minjer, ἐκφράζω τὰς θερμὰς μου εὐχαριστίας διὰ τὴν ἀνάθεσιν τοῦ θέματος καὶ τὴν ἐπίβλεψιν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἐκεῖ ἐκπονηθείσης ἐργασίας.

Ὅμοίως τὸν Διευθυντὴν τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας Καθηγητὴν κ. Θ. Γιαννακόπουλον εὐχαριστῶ θερμῶς διὰ τὴν ἐπίβλεψιν καὶ τὴν μετ' ἐνδιαφέροντος συμπαράστασίν του κατὰ τὴν ἐκπόνησιν τῆς παρούσης διατριβῆς.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

I. Γενικὸς χαρακτήρ τῶν ὀξειδικῶν στιβάδων μετάλλου

Ἡ ὀξειδωσις ὡς ἀνταλλαγὴ ἠλεκτρονίων.

Εἰς τὸ Περιοδικὸν Σύστημα τὰ ἀμέταλλα (ὀξυγόνον, φεῖον, χλώριον κ.λ.π.) εὐρίσκονται πρὸ τῶν ἀδρανῶν αερίων καὶ τὰ ἄτομά των εἶναι δέκται ἠλεκτρονίων. Ἐὰν ἓν ἄτομον ὀξυγόνου προσλάβῃ δύο ἐπὶ πλέον ἠλεκτρόνια ἀποκτᾷ δομὴν καὶ σταθερότητα παρομοίαν πρὸς τὴν τοῦ ἀτόμου ἑνὸς ἀδρανοῦς αερίου, ἂν καὶ διαφέρει ἀπὸ τὸ τελευταῖον κατὰ τὸ ὅτι φέρει ἀρνητικὸν φορτίον. Τὰ μέταλλα ἀντιθέτως ἔπονται εἰς τὸ Περιοδικὸν Σύστημα τῶν ἀδρανῶν αερίων καὶ εἶναι κυρίως δόται ἠλεκτρονίων. Οὕτω ἐὰν ἓν ἄτομον ὀξυγόνου καὶ ἓν ἄτομον δισθενοῦς τινὸς μετάλλου ἔλθουν εἰς ἐπαφήν, τὸ ὀξυγόνον προσλαμβάνει δύο ἠλεκτρόνια ἀπὸ τὸ μέταλλον καὶ ἡ ἔνωσις τοῦ ἰόντος O^{--} μετὰ τοῦ μεταλλικοῦ κατιόντος ἀκολουθεῖται ἀπὸ ἐλάττωσιν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας (ἀντίδρασις αὐθόρμητος).

Σπουδαιότης τῆς φυσικῆς διεργασίας εἰς τὴν ὀξειδωσιν.

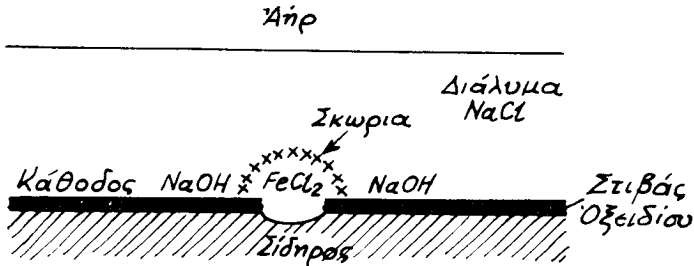
Ἡ ἔνωσις μετάλλου μὲ ὀξυγόνον φαίνεται ἐκ πρώτης ὄψεως νὰ ἀποτελῇ ἀπλοῦν παράδειγμα χημικῆς μεταβολῆς. Ἐν τούτοις ἡ μεταλλικὴ ὀξειδωσις ἔχει χαρακτηριστικὰ μὴ συναντώμενα γενικῶς εἰς συνήθεις ἀντιδράσεις. Ἡ ὀξειδικὴ στιβάς αὐξανομένη εἰς πᾶχος ἀπομονώνει ὅλον ἐν καὶ περισσότερον τὸ μέταλλον ἀπὸ τὸ ὀξυγόνον. Οὕτω ἡ ταχύτης ἀναπτύξεως τῆς στερεᾶς ὀξειδικῆς στιβάδος ἐλέγχεται συνήθως ἐκ τῆς δυνατότητος διελεύσεως διὰ μέσου ταύτης εἴτε τῶν μεταλλικῶν ἰόντων (πρὸς τὰ ἔξω), εἴτε τοῦ ὀξυγόνου (πρὸς τὰ ἔσω), ἥτοι διὰ φυσικῆς διεργασίας καὶ οὐχὶ διὰ χημικῆς ἀντιδράσεως. Ἡ διεργασία αὕτη διὰ μέσου τῆς στιβάδος ἐξαρτᾶται κυρίως ἐκ τῶν ἀτελειῶν τῆς δομῆς τοῦ πλέγματος τοῦ ὀξειδίου καὶ τῆς θερμοκρασίας. Οὕτω ἡ ὀξειδωσις μετάλλου ἐκτιθεμένου εἰς τὸν ἀέρα λαμβάνει χώραν ἀμέσως

εις ύψηλās θερμοκρασίας, ἔνθα τὰ θεωρούμενα σωματίδια εἶναι σχετικῶς εὐκίνητα. Εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν ἀντιθέτως ἢ στιβὰς τοῦ ὀξειδίου ἀπομονώνει τὸ μέταλλον ἀπὸ τὸν ἀέρα καὶ ἡ ταχύτης ὀξειδώσεως καθίσταται, εἰς ξηρὸν καὶ καθαρὸν ἀέρα, ἀμελητέα πρὶν ἀκόμη τὸ ὀξείδιον καταστῆ ὄρατόν.

II. Ἡλεκτροχημικὴ δρᾶσις ἄνευ ἐφαρμοζομένης Η.Ε.Δ.

Διάβρωσις εἰς ἀσυνέχειαν ὀξειδικῆς στιβάδος.

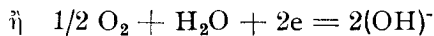
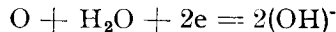
Θεωρήσωμεν τεμάχιον σιδήρου ἐπικαλυφθὲν μὲ παχὺ στρώμα ὀξειδίου του δια θερμάνσεως εἰς τὸν ἀέρα. (Σχ. 1). Ἐὰν ἔν μικρὸν μέρος τοῦ ὀξειδίου ἀποσπασθῆ, ἀποκαλύπτου οὔτω εἰς μικρὰν ἐπιφάνειαν τὸ μέταλλον καὶ βυ-



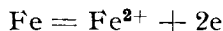
Σχ. 1. Διάβρωσις εἰς ἀσυνέχειαν ὀξειδικῆς στιβάδος ἐπὶ σιδήρου ἐντὸς διαλύματος γλωριούχου νατρίου.

θισθῆ τὸ δεῖγμα τοῦτο εἰς διάλυμα γλωριούχου νατρίου περιέχοντος ὀξυγόνον, θὰ διέλθῃ μεταξὺ τῆς στιβάδος τοῦ ὀξειδίου - ὡς καθόδου - καὶ τοῦ γυμνοῦ μετάλλου - ὡς ἀνόδου - ἠλεκτρικὸν ρεῦμα.

Ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος τούτου θὰ εἶναι μεγάλη μόνον ἔὰν προσάγεται ὀξυγόνον εἰς τὴν καθοδικὴν ἐπιφάνειαν. Εἰς ταύτην λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις.



Εἰς τὴν ἀνοδικὴν ἐπιφάνειαν ὁ σίδηρος εἰσέρχεται εἰς τὸ διάλυμα συνήθως ὑπὸ μορφὴν δισθενῶν ἰόντων συμφώνως πρὸς τὴν ἑξίσωσιν:



Ἐφ' ὅσον τὸ διάλυμα περιέχει ἰόντα νατρίου καὶ γλωρίου δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὅτι τὸ καθοδικὸν προϊὸν εἶναι NaOH τὸ δὲ ἀνοδικὸν FeCl₂, ἀμφότερα ἔλευθέρως διαλυτὰ καὶ ἐπομένως μὴ καταστέλλοντα τὴν ἀντίδρα-

σιν. Εἰς τὰ σημεῖα συναντήσεώς των ὅμως παρέχουν στερεὰ προϊόντα. Οὕτω καθιζάνει $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ἀρχικῶς, τὸ ὅποῖον ἐὰν ἡ ποσότης τοῦ ὀξυγόνου εἶναι ἐπαρκής, ὀξειδοῦται πρὸς τὴν γνωστὴν «κιτρίνην σκωρίαν» τοῦ τύπου $\text{FeO}(\text{OH})$ ἢ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ περιέχει δὲ ἐνσωματωμένον H_2O συνεπείᾳ ἴσως τριχοειδῶν φαινομένων ἢ προσροφήσεως. Ἐὰν ἡ ποσότης τοῦ ὀξυγόνου εἶναι περιορισμένη τὸ προϊόν δύναται νὰ συνίσταται ἀπὸ μέλανα ἀνυδρον μαγνητίτην, Fe_3O_4 .

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ ἠλεκτροχημικὴ διάβρωσις συνισταμένη εἰς ἔνωσιν σιδήρου καὶ ὀξυγόνου παρουσίᾳ ὕδατος πρὸς σχηματισμὸν ὀξειδίου ἢ ὕδροξειδίου, διαφέρει ἀπὸ τὴν ἀπλὴν ὀξείδωσιν κατὰ τὸ γεγονὸς ὅτι ὁ σίδηρος εἰσέρχεται εἰς τὸ διάλυμα εἰς θέσιν διάφορον τῆς θέσεως ἀναγωγῆς τοῦ ὀξυγόνου καὶ τέλος τὸ ὀξείδιον ἢ ὕδροξείδιον σχηματίζεται εἰς ἑτέραν θέσιν. Οὕτω τὸ στερεὸν προϊόν τῆς διαβρώσεως σχηματίζομενον εἰς θέσιν ἀπομακρυσμένην ἀπὸ τοῦ σημείου προσβολῆς, δὲν δύναται νὰ καταστείλῃ τὴν δρᾶσιν. Λόγω τοῦ γεγονότος τούτου ἡ ἠλεκτροχημικὴ διάβρωσις εἶναι συνήθως πολὺ περισσότερον ἐπικίνδυνος τῆς ἀπλῆς ὀξειδώσεως, εἰς τὴν ὁποίαν ἡ προστατευτικὴ στιβὰς τοῦ ὀξειδίου σχηματίζεται ἐπὶ τοῦ μετάλλου.

Ὡς ἤδη ἐλέχθη ἡ ἔντασις τοῦ διαρρέοντος ρεύματος ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὸ ποσὸν τοῦ εἰς τὴν κάθοδον ἀφικνουμένου ὀξυγόνου. Ἐὰν ἡ ἐπιφάνεια τῆς καθόδου εἶναι μεγάλη, τὸ ρεῦμα δύναται νὰ εἶναι ἀρκετὰ ἰσχυρόν. Τὸ διαβρωτικὸν φαινόμενον λαμβάνει χώραν ἐξ ὀλοκλήρου ἐπὶ τῆς ἀνόδου, δηλαδὴ τοῦ ἀκαλύπτου τμήματος τοῦ μετάλλου. Οὕτω ἡ προσβολὴ δύναται νὰ εἶναι λίαν ἐντατικὴ ὅταν τὸ ἐκτιθέμενον τμήμα τοῦ σιδήρου εἶναι μικρόν. Ἐντονος προσβολὴ συνήθως συνδέεται μὲ τὸν συνδυασμὸν μεγάλης καθόδου καὶ μικρᾶς ἀνόδου.

III. Γαλβανικὴ Διάβρωσις

Γενικά. Ἐντατικὴ διάβρωσις - ὑπερέχουσα τῆς ὡς ἄνω ἐκτεθείσης μὲ ἓν μόνον μέταλλον - συνήθως ἀπαντᾷ ὅταν «βασικὸν» μέταλλον εὐρίσκεται εἰς ἐπαφὴν μὲ ἕτερον περισσότερον εὐγενές ἀπ' εὐθείας (εἴτε μέσῳ ἑνὸς ἠλεκτρονικοῦ ἀγωγοῦ) κατὰ τὸ ἓν ἄκρον καὶ μέσῳ ἠλεκτρολυτικῆς γεφύρας κατὰ τὸ ἄλλον ἄκρον των. Τὸ ἀποτέλεσμα τῆς διατάξεως ταύτης εἶναι συνήθως ἡ ἐπιτάχυνσις τῆς διαβρώσεως τοῦ βασικοῦ μετάλλου καὶ ἡ ἐλάττωσις ἢ ἀκόμη καὶ ἡ ὀλοσχερῆς παρεμπόδισις τῆς προσβολῆς τοῦ εὐγενεστεροῦ. Τοιαύτη συμπεριφορὰ, ἣτις ἀπὸ καιροῦ εἶναι γνωστὴ, ἀποδίδεται γενικῶς εἰς τὴν δημιουργίαν ἑνὸς γαλβανικοῦ στοιχείου μὲ ἄνοδον τὸ βασικὸν μέταλλον. Βασικῶς ἡ ἐρμηνεία αὕτη εἶναι ὀρθή. Ἐν γαλβανικὸν στοιχεῖον (μὲ ἠλεκτρόδια ἐκ δύο διαφορετικῶν μετάλλων) παράγει συνήθως ρεύματα πολὺ ἰσχυρότερα

ἀπὸ ἓν στοιχεῖον μὲ ἠλεκτροδία ἐκ τοῦ αὐτοῦ μετάλλου ἀλλὰ μὲ διαφορετικὴν παροχὴν ὀξυγόνου εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ἑνὸς ἠλεκτροδίου. Ἐν τούτοις εἶναι δυνατὸν νὰ ἀνευρεθοῦν περιπτώσεις ἔνθα ἡ ἐπαφὴ μεταξὺ ἀνομοίων μετάλλων δὲν ἔχει προκαλέσει τόσον σοβαρὰς ζημίας ὅσον ἡ ἐπαφὴ μεταξὺ ὁμοίων μετάλλων.

Διμεταλλικὰ ζεύγη. Ἐκ μετρήσεων τῶν O. Bauer καὶ O. Vogel (1,2) ἐπὶ τῆς διαβρώσεως τῆς λαμβανούσης χώραν κατὰ τὸν συνδυασμὸν σιδήρου καὶ ἑνὸς δευτέρου μετάλλου συμπεραίνεται ὅτι ὁ σίδηρος προστατεύεται διὰ συνδέσεώς του μὲ βασικὸν μέταλλον, ἀντιθέτως δὲ διὰ συνδέσεως πρὸς εὐγενὲς μέταλλον ὑπόκειται εἰς σοβαρὰν διάβρωσιν. Ἐκ τοιούτων ἀποτελεσμάτων ἐθεωρήθη ἀρχικῶς ὅτι ἦτο δυνατὸν ἐκ τοῦ πίνακος τῶν κανονικῶν δυναμικῶν νὰ εὑρεθοῦν οἱ ἐπικίνδυνοι συνδυασμοί.

Ἡ ἠλεκτρογεωτρικὴ δύναμις γαλβανικοῦ στοιχείου δύναται νὰ ὑπολογισθῇ τῇ βοήθειᾳ τῶν κανονικῶν δυναμικῶν ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ἄφ' ἑνὸς μὲν ὅτι εἶναι γνωσταὶ αἱ ἐνεργότητες τῶν διαλυμάτων εἰς τὰ ὅποια βυθίζονται τὰ μέταλλα καὶ ἄφ' ἑτέρου ὅτι τὸ στοιχεῖον λειτουργεῖ ἀντιστρεπτικῶς, προϋποθέσεις συνήθως μὴ ἐκπληρούμεναι εἰς τὰς περιπτώσεις διαβρώσεως. Ἐπομένως ὁ πίναξ τῶν κανονικῶν δυναμικῶν εἶναι περιορισμένης ἀξίας. Τοῦτο ὠδήγησεν εἰς τὴν σκέψιν συντάξεως ἑτέρου πίνακος παρέχοντος δυναμικὰ ὑπὸ συνθήκας συναντωμένας εἰς τὴν πράξιν. Οὕτω ἐμετρήθησαν τὰ δυναμικὰ μετάλλων ἐμβαπτιζομένων εἰς θαλάσσιον ὕδωρ δεδομένου ὅτι τὸ τελευταῖον ἐμφανίζει συνθήκας ἐντόνου διαβρώσεως. Βάσει τοῦ ὡς ἄνω πίνακος συνδυασμὸς δύο μετάλλων θεωρεῖται ἐπικίνδυνος εἰς διάβρωσιν ἐὰν τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα τῶν δυναμικῶν τῶν μετάλλων τούτων τὸ λαμβανόμενον ἐκ τοῦ ὡς ἄνω πίνακος ὑπερβαίνει τὰ 0.25 V. Εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἡ χρῆσις καὶ τοῦ πίνακος τούτου ἀπεδείχθη ἀνεπαρκὴς καθ' ὅσον οὔτε συνθήκαι ἀντιστρεπτικότητος ἰσχύουν οὔτε τὰ γαλβανικὰ στοιχεῖα τὰ ὑποκείμενα εἰς διάβρωσιν εἶναι ἀπηλλαγμένα ὀξειδικῶν ἐπιθεμάτων κ.λ.π.

Ἐπομένως εἰς οὐδεμίαν περίπτωσιν ἡ ΗΕΔ μόνη, δύναται νὰ προσδιορισθῇ τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα. Τὸ ρεῦμα ἐλέγχεται κυρίως ὑπὸ τῆς πολώσεως ἢ δὲ ταχύτητος διαβρώσεως (ἣτις εἶναι ἀνάλογος τοῦ ρεύματος) δὲν εἶναι ἀπαραιτήτως ὑψηλὴ εἰς περιπτώσεις ἔνθα ἡ ΗΕΔ τοῦ στοιχείου εἶναι μεγάλη.

Γενικῶς ἡ ἔντασις τῆς διαβρώσεως λόγῳ γαλβανικῆς δράσεως ἐπηρεάζεται ὑπὸ τῶν ἑξῆς παραγόντων.

- 1) τὴν διαφορὰν δυναμικοῦ μεταξὺ τῶν μετάλλων τοῦ ζεύγους
- 2) τὴν ἀντίστασιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ κυκλώματος
- 3) τὴν πόλωσιν τοῦ στοιχείου.

1) **Διαφορὰ δυναμικοῦ.** Μέταλλον εἰς ἐπαφὴν μὲ ἠλεκτρολύτην ἐμφανίζει μὴ ἀντιστρεπτικὸν δυναμικὸν τὸ ὅποῖον δύναται νὰ μετρηθῇ, ὡς πρὸς ἓν ἠλεκτροδίου ἀναφορᾶς διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἀντισταθμίσεως, ἢ ἑτέρας τινὸς μὴ

ἐπιτρεπούσης τὴν διέλευσιν αἰσθητοῦ ρεύματος πρὸς ἀποφυγὴν πολώσεως. Ἐἴς τινας περιπτώσεις ἢ διαφορὰ δυναμικοῦ τοῦ πλήρους γαλβανικοῦ στοιχείου δύναται νὰ μετρηθῇ ἀπ' εὐθείας.

2) **Ἡλεκτρικὴ ἀντίστασις.** Ἡ ταχύτης διαβρώσεως τῆς ἀνόδου κατὰ τὴν γαλβανικὴν δρᾶσιν εἶναι εὐθέως ἀνάλογος πρὸς τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος τοῦ διαρρέοντος τὸ γαλβανικὸν κύκλωμα, συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Faraday.

Ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος I δίδεται ὑπὸ τοῦ νόμου τοῦ Ohm, $I = \frac{E}{R}$
 ἔνθα E τὸ δυναμικὸν τοῦ ἀνοικτοῦ κυκλώματος μείον τὸ ἄθροισμα τοῦ ἀνοδικοῦ καὶ καθοδικοῦ δυναμικοῦ πολώσεως εἰς Volts καὶ R ἡ ἀντίστασις εἰς Ohms τῶν ἐσωτερικῶν καὶ ἐξωτερικῶν κυκλωμάτων.

Εἶναι προφανὲς ὅτι ὅσον ὑψηλότερα εἶναι ἡ ἀντίστασις, προκαλουμένη ὑπὸ οἰασδήποτε αἰτίας, τόσον χαμηλότερα θὰ εἶναι ἡ γαλβανικὴ δρᾶσις. Ἐὰν δὲ τὸ ἐξωτερικὸν ρεῦμα διακοπῇ δι' εἰσαγωγῆς ἑνὸς τελείου μονωτοῦ, ὥστε ἡ ἀντίστασις νὰ γίνῃ ἄπειρος ἢ γαλβανικὴ δρᾶσις θὰ μηδενισθῇ. Διὸ τοῦτο ἡ γαλβανικὴ δρᾶσις εἶναι μεγαλυτέρα εἰς καλοὺς ἰοντικοὺς ἀγωγοὺς ὡς τὰ διαλύματα ὀξέων, βάσεων καὶ ἀλάτων (π. χ. θαλάσσιον ὕδωρ) παρὰ εἰς κακοὺς ἀγωγοὺς ὡς πόσιμον καὶ ἀπεσταγμένον ὕδωρ.

3) **Πόλωσις.** Ἐὰν ἓν μέταλλον ὑπόκειται εἰς ἀνοδικὴν προσβολήν, τὸ δυναμικὸν ἰσορροπίας του μετατίθεται πρὸς τὰς θετικὰς τιμὰς ἐὰν δὲν λιμβάνει χώραν ἐπ' αὐτοῦ καθοδικὴ ἀπόθεσις πρὸς ἀρνητικὰς τιμὰς. Αἱ μεταβολαὶ αὗται τῶν δυναμικῶν εἶναι γνωσταὶ ὡς ἀνοδικὴ καὶ καθοδικὴ πόλωσις ἀντιστοίχως. Ἀναλόγως τῆς φύσεως τοῦ μετάλλου καὶ τῶν συνθηκῶν, ἡ πόλωσις δύναται νὰ ὑπερισχῆ ἐπὶ τῆς ἀνόδου ἢ τῆς καθόδου ἢ νὰ εἶναι ἢ αὐτὴ ἐπ' ἀμφοτέρων. Ἐὰν οὐδὲν ἠλεκτροδίων ὑφίσταται πόλωσιν τὸ γαλβανικὸν ἀποτέλεσμα προσδιορίζεται ἐκ τῶν δυναμικῶν τῶν ἀνοικτῶν κυκλωμάτων καὶ τῆς ἀντιστάσεως τοῦ κυκλώματος.

Ἐἴδη πολώσεως. Ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ δυναμικοῦ τοῦ ἠλεκτροδίου ἀπὸ τὴν τιμὴν ἰσορροπίας ἢ ἠρεμίας λόγῳ τῆς διελεύσεως ρεύματος προκαλεῖται ἐκ τριῶν αἰτίων.

α) Πόλωσις ἐκ συγκεντρώσεως

Εἰς ἠλεκτροχημικὸν σύστημα τοῦ ὁποίου μιὰ φάσις συνίσταται ἀπὸ ἠλεκτρολυτικὸν διάλυμα (π.χ. γαλβανικὸν στοιχεῖον) εἰς τὴν μεταφορὰν τοῦ ρεύματος διὰ τῆς φάσεως τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ διαλύματος συμβάλλουν ἅπαντα τὰ ἰόντα κατὰ ποσοστὸν ἀνάλογον πρὸς τὸν ἀριθμὸν μεταφορᾶς των. Τοῦτο σημαίνει ὅτι διὰ δεδομένην ἔντασιν ρεύματος ἰόντα ἑνὸς εἴδους ὀδεύουν πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τὴν ὁποίαν ὀρίζουν τὸ φορτίον των καὶ τὸ πεδίου μὲ ταχύ-

τητα μεταφορᾶς μικροτέραν τῆς καθοριζομένης ὑπὸ τῆς ἐντάσεως ρεύματος, δεδομένου ὅτι, ὡς ἐλέχθη, ἡ τελευταία καθορίζεται ἀπὸ τὴν ταχύτητα μεταφορᾶς, λόγῳ τοῦ ἠλεκτροστατικού πεδίου, ἀπάντων τῶν ἐν τῷ διαλύματι ἰόντων. Ἡ ταχύτης ὅμως τῆς ἠλεκτροχημικῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν μεσεπιφανείαν διαλύματος — μετάλλου εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ὀλικὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος.

Εἶναι προφανὲς ὅτι ἡ μεταφερομένη ποσότης ἰόντων εἰς τὸν χῶρον ἀντιδράσεως, δι' ἠλεκτρικῆς ὁδεύσεως, εἶναι μικροτέρα τῆς καταναλισκομένης λόγῳ τῆς ἠλεκτροχημικῆς ἀντιδράσεως, μὲ ἀποτέλεσμα ἀφ' ἑνὸς τὴν μείωσιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος καὶ ἀφ' ἑτέρου τὴν μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἠλεκτροχημικῶς δραστικοῦ ἰόντος εἰς τοὺς χώρους ἀντιδράσεως. Τὸ τελευταῖον τοῦτο ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν πρόσθετον μεταφορὰν ἰόντων διὰ διαχύσεως τῆς ὁποίας ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος τῆς πτώσεως τῆς συγκεντρώσεως πρὸς τὴν θεωρουμένην κατεύθυνσιν. Ἐφ' ὅσον συνεχίζεται ἡ μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως εἰς τὰς μεσεπιφανείας συνεχίζεται καὶ ἡ μεταβολὴ τῆς πτώσεως τῆς συγκεντρώσεως καὶ ἐπομένως ἡ διὰ διαχύσεως μεταφορὰ. Τελικῶς ἐπιτυγχάνεται μία στάσιμος κατάστασις (ἐφ' ὅσον ἡ ὀλικὴ συγκέντρωσις τοῦ ἠλεκτρολύτου παραμένει πρακτικῶς σταθερὰ) ἀποδεικνυομένη διὰ τῆς σταθεροποιήσεως τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος λόγῳ τῆς ἐξισώσεως τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς (δι' ἠλεκτρικῆς ὁδεύσεως καὶ διαχύσεως) πρὸς τὴν ταχύτητα ἀντιδράσεως ἐπὶ τοῦ μεταλλικοῦ ἀγωγοῦ.

Ἡ ὡς ἄνω ταχύτης μεταφορᾶς λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν καὶ τῆς τυχὸν ταχύτητος μεταφορᾶς ἐκ κινήσεως (φυσικῆς ἢ ἐξηναγκασμένης) τοῦ διαλύματος πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς μεσεπιφανείας δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (3).

$$N_t = cU \frac{\partial \Phi}{\partial y} - D \frac{\partial c}{\partial y} + Vc$$

ἐνθα N_t = ἡ ὀλικὴ ταχύτης μεταφορᾶς, c = ἡ συγκέντρωσις τοῦ δεδομένου εἴδους, Φ = τὸ δυναμικόν, y = ἡ ἀπόστασις κατὰ τὴν διεύθυνσιν τῆς μεταφορᾶς, D = ὁ συντελεστὴς διαχύσεως, V = ἡ ταχύτης μετακινήσεως τοῦ ὑγροῦ κατὰ τὴν διεύθυνσιν τῆς μεταφορᾶς καὶ U = ἡ ἐδκινησία.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι εἰς ἓν γαλβανικὸν στοιχεῖον ἡ δίοδος ρεύματος εἶναι ἀναποφεύκτως συνδεδεμένη μὲ τὴν μεταβολὴν τῶν συγκεντρώσεων περὶ τὴν ἄνοδον καὶ κάθοδον. Δεδομένου ὅτι τὸ δυναμικὸν τοῦ ἡμιστοιχείου τούτου εἶναι συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεως c , εἶναι συγχρόνως ἀναπόφευκτος καὶ ἡ μεταβολὴ τοῦ δυναμικοῦ τούτου ἐν σχέσει πρὸς τὸ ἐν ἡρεμίᾳ (ἢ ἐν ἰσορροπία). Ἡ μετατόπισις αὕτη τοῦ δυναμικοῦ συνιστᾷ τὴν πόλωσιν (ἢ ὑπέρτασιν) συγκεντρώσεως. Ἡ τιμὴ ταύτης, ἐφ' ὅσον εἶναι γνωστὴ ἢ ἐπὶ τῆς μεσεπιφανείας συγκέντρωσις c_1 εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως :

$$\Delta E_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_i \gamma_i}{c_b \gamma_b}$$

ἐνθα $c_b = \eta$ μέση συγκέντρωση εις τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ ὑγροῦ καὶ γ_i, γ_b οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος ἀντιστοιχῶς, συναρτήσῃ δὲ τῆς πυκνότητος ρεύματος I ὑπὸ τῆς

$$\Delta E_c = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_L} \right)$$

ἐνθα $I_L = \eta$ μεγίστη τιμὴ πυκνότητος ρεύματος ἢ ὄρικὴ πυκνότης ρεύματος, ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν συνθήκην $c_i = 0$.

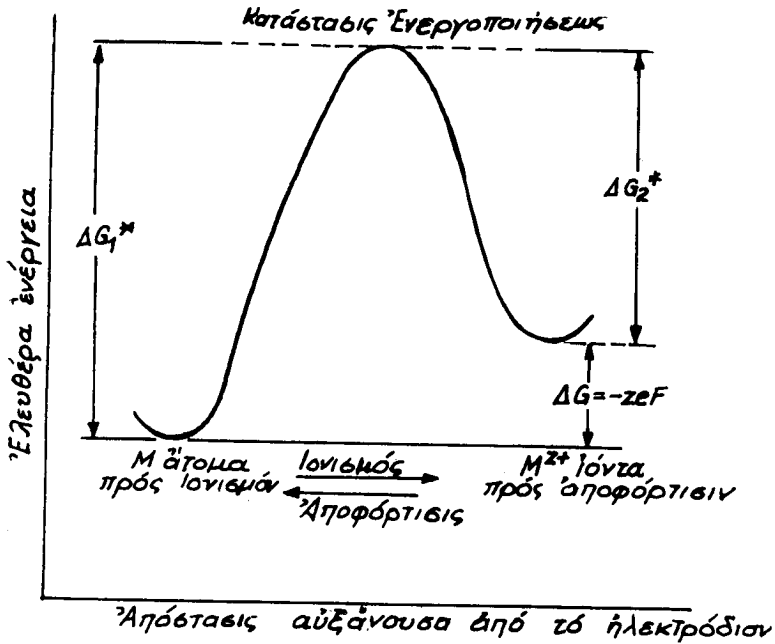
Εἰς τὴν διάβρωσιν ἢ πόλωσις ἐκ συγκεντρώσεως συνδέεται συνήθως μὲ τὴν κατανάλωσιν τοῦ ὀξυγόνου. Ἡ ταχύτης διαβρώσεως ἐλέγχεται ἐκ τῆς ταχύτητος μὲ τὴν ὁποίαν τὸ ὀξυγόνον ἐφοδιάζει τὴν καθοδικὴν ἀντίδρασιν. Οὕτω τὸ ρεῦμα τὸ ὀφειλόμενον εἰς τὴν καθοδικὴν ἀντίδρασιν τοῦ ὀξυγόνου οὐδέποτε δύναται νὰ ὑπερβῇ τὸ ρεῦμα τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ταχύτητα μὲ τὴν ὁποίαν τὸ ὀξυγόνον φθάνει εἰς τὴν κάθοδον διὰ διαχύσεως ἢ ἀναταράξεως.

β) Πόλωσις ἐνεργοποιήσεως

Ἴσορροπία. Ἐστω ἠλεκτρόδιον M , ἐπιφανείας ἴσης πρὸς τὴν μονάδα ἐν ἰσορροπία πρὸς τὰ κατιότα του M^{z+} εἰς διάλυμα. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὸ ἠλεκτρόδιον παραμένει εἰς ἓν χαρακτηριστικὸν δυναμικὸν ὡς πρὸς τὸ διάλυμα καὶ ὅτι ἡ ταχύτης μεταφορᾶς τῶν μεταλλικῶν ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα εἶναι ἴση πρὸς τὴν ταχύτητα ἀποθέσεως τῶν ἰόντων ἐκ τοῦ διαλύματος, ἦτοι τὸ ρεῦμα εἶναι μηδέν. Μόνον τὰ ἄτομα M τὰ ὁποῖα ἔχουν φθάσει εἰς ποσὸν ἐλευθέρως ἐνεργείας ὑπερβαῖνον τὸ ἐνεργειακὸν φράγμα ἰονίζονται, ἢ δὲ ταχύτης ἰονισμοῦ ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ὕψους τοῦ φράγματος τούτου. Ὅμοίως ἡ ταχύτης ἀποφορτίσεως τῶν M^{z+} προσδιορίζεται ἀπὸ τὸ ὕψος ἐτέρου ἐνεργειακοῦ φράγματος, διαφέροντος ἐν γένει ἀπὸ τὸ πρῶτον κατὰ τὸ ὕψος.

Μία εἰκὼν τῶν ἐνεργειακῶν φραγμάτων τὰ ὁποῖα πρέπει νὰ ὑπερηγηθοῦν εἰς τὴν ἄμεσον γειτονεῖαν τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἠλεκτροδίου δίδεται εἰς τὸ Σχ. 2, ἐνθα ὁ ἄξων τῶν τετμημένων παριστᾶ τὴν ἀπόστασιν ἀπὸ τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ἠλεκτροδίου. Κινήσεις ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ εἰς τὸ ἀνωτέρω σχῆμα παριστᾶ τὸν ἰονισμόν τῶν ἀτόμων M καὶ δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ μόνον δι' ὁδοῦ ἐπὶ τοῦ διαγράμματος «ἐλευθέρως ἐνεργείας — ἀποστάσεως» κειμένης ἐπὶ ἡ ὑπεράνω τῆς καμπύλης.

Ἡ ἀποφόρτισις τῶν M^{z+} ἰόντων παρίσταται διὰ κινήσεως ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερὰ ὑπεράνω τῆς ἐνεργειακῆς αἰχμῆς, ἢ ὁποῖα ἀντιστοιχεῖ εἰς μίαν κατάστασιν ἐνδιάμεσον μεταξὺ τῶν M καὶ M^{z+} ὡς πρὸς τὴν δομὴν. Ἡ κατάστασις αὕτη εἶναι γνωστὴ ὡς «κατάστασις ἐνεργοποιήσεως», ἀντιστοιχεῖ



Σχ. 2. Ένεργειακόν φράγμα δι' αντίστροπτην μεταβολήν ηλεκτροδίου.

δὲ εἰς ταύτην μία χαρακτηριστικὴ «ἐλευθέρᾳ ἐνεργείᾳ ἐνεργοποιήσεως», ΔG_1^* ἢ ΔG_2^* δι' ἐκάστην διεύθυνσιν τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ διαφορὰ μετὰξὺ τῶν δύο τούτων ἐλευθέρων ἐνεργειῶν ἐνεργοποιήσεως εἶναι ἡ ἐλευθέρᾳ ἐνεργείᾳ τῆς ἀντιδράσεως ΔG , ἡ ὁποία συνδέεται πρὸς τὸ ἀντιστρεπτὸν δυναμικὸν τοῦ ηλεκτροδίου, E , διὰ τῆς σχέσεως $\Delta G = -zeF$ ἔνθα F ἡ σταθερὰ Faraday καὶ z ὁ ἀριθμὸς τῶν ηλεκτρονίων τῶν ἀπαιτουμένων διὰ τὴν καθοδικὴν ἢ ἀνοδικὴν ἀντίδρασιν ηλεκτροδίου κατὰ τὴν συμπλήρωσιν μιᾶς στοιχειομετρικῆς ποσότητος τῆς συνολικῆς ἀντιδράσεως τοῦ στοιχείου.

Ἡ κατανομὴ ἐνεργείας μεταξὺ τῶν ἀντιδρώντων σωματιδίων διέπεται ὑπὸ τοῦ νόμου κατανομῆς Maxwell, κατὰ τὸν ὁποῖον ὁ ἀριθμὸς τῶν σωματιδίων n , μὲ ἐλευθέρᾳ ἐνεργείᾳ μεγαλυτέραν τῆς τιμῆς ΔG^* , συνδέεται μὲ τὸν ὀλικὸν ἀριθμὸν τῶν σωματιδίων n_i διὰ τῆς σχέσεως :

$$n = n_i e^{-\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right)}$$

ἔνθα R ἡ σταθερὰ τῶν ἀερίων καὶ T ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία. Ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι ὅλα τὰ σωματιδία μὲ τιμὴν ἐλευθέρᾳ ἐνεργείας μεγαλυτέραν τῆς ΔG_1^* (Σχ. 2) (δηλ. τὰ φθάνοντα εἰς τὴν κατάστασιν ἐνεργοποιήσεως) συμπληρώ-

νουν την αντίδρασιν των πρὸς τὸ τελικὸν προϊόν, τότε ἡ ταχύτης ἰονισμού, v_1 τῶν ἀτόμων M δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως :

$$v_1 = K_1 e^{-\left(\frac{\Delta G_1^*}{RT}\right)} \quad (1)$$

ἔνθα K_1 σταθερὰ ἐξαρτωμένη ἐκ τῶν ἐνεργοτήτων, τῆς θερμοκρασίας, καὶ τῆς φύσεως τοῦ μετάλλου. Ἡ ταχύτης, v_2 , τῆς ἀντιθέτου ἀντιδράσεως τῆς ἀποφορτίσεως τῶν M^{z+} ἰόντων δίδεται ὁμοίως ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$v_2 = K_2 e^{-\left(\frac{\Delta G_2^*}{RT}\right)} \quad (2)$$

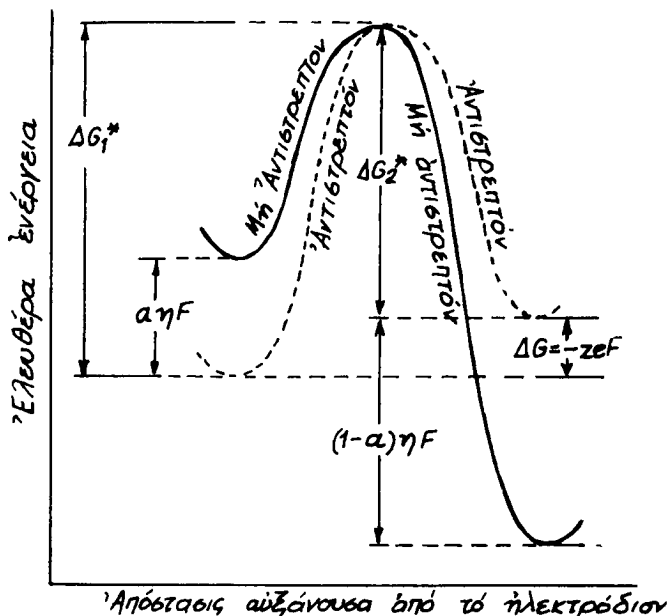
ἔνθα K_2 μία σταθερὰ ἀνάλογος τῆς K_1 καὶ ΔC_2^* ἡ κατάλληλος ἐλευθέρη ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως.

Ἐὰν τὸ σύστημα εὑρίσκειται εἰς ἰσορροπίαν ($v_1 = v_2$), ἐκ τῶν ἐξισώσεων (1), (2) καὶ τοῦ σχήμ. 2 ἔνθα $(\Delta G_1^* - \Delta G_2^*) = \Delta G$, ἔχομεν :

$$e^{-\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)} = e^{-\frac{zeF}{RT}} = \frac{K_1}{K_2} = \text{σταθ.} \quad (3)$$

ἐκ τῆς ὁποίας ἐμφαίνεται ὅτι μία ἀντιστρεπτή μεταβολὴ ἔχει ἓν χαρακτηριστικὸν δυναμικὸν ἠλεκτροδίου εἰς σταθερὰν θερμοκρασίαν, ἐνεργότητα κ.λ.π.

Μὴ ἀντιστρεπτή διεργασία. Κατ' αὐτὴν ἡ κατάστασις ἢ ἐμφανιζομένη πλησίον ἠλεκτροδίου ἔνθα μία συνολικὴ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ἀποδίδεται εἰς τὸ Σχ. 3 διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ἠλεκτρόδιον ἰονίζεται ταχύτερον ἀπ' ὅτι τὰ ἰόντα τοῦ ἀποφορτίζονται. Τοῦτο συμβαίνει π.χ. κατὰ τὴν ἀνοδικὴν διάλυσιν ἑνὸς μετάλλου. Ἐφ' ὅσον ἡ μεταβολὴ εἶναι τώρα μὴ ἀντιστρεπτή τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου ἀποκλίνει ἀπὸ τὴν ἀντιστρεπτὴν τιμὴν πρὸς τὴν θετικὴν φορὰν, κατὰ τὸ ποσοδὸν η , δηλ. τὴν πώλωσιν ἢ τὴν ὑπέρτασιν. Τὸ ἀποτέλεσμα τοῦ η εἶναι διττόν. Μέρος τοῦ η καθιστᾷ τὴν διάλυσιν τοῦ M περισσότερον ταχεῖαν, ἐνῶ τὸ ὑπόλοιπον ἐλαττώνει τὴν ταχύτητα ἀποφορτίσεως τῶν ἰόντων M^{z+} . Οὕτω ἡ ἐλευθέρη ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως διὰ τὴν διάλυσιν ἐλαττοῦται ἀπὸ τὴν τιμὴν ΔG_1^* εἰς τὴν τιμὴν $\Delta G_1^* - \alpha\eta F$, καὶ ἡ ἐλευθέρη ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως διὰ τὴν ἀποφόρτισιν αὐξάνει ἀπὸ τὴν τιμὴν ΔG_2^* εἰς τὴν $\Delta G_2^* + (1 - \alpha)\eta F$ ἔνθα α τὸ κλάσμα τῆς ὑπερτάσεως τὸ βοηθοῦν τὴν διάλυσιν τοῦ ἠλεκτροδίου. Ἐὰν ὑπὸ μὴ ἀντιστρεπτὰς συνθήκας αἱ ταχύτητες ἀντιδράσεως v_1 καὶ v_2 εἶναι ἀντιστοίχως v_1' καὶ v_2' ἔχομεν



Σχ. 3. Ένεργειακὸν φράγμα διὰ μὴ ἀντιστρεπτήν μεταβολήν ηλεκτροδίου.

$$v'_1 = K_1 e^{-\left(\frac{\Delta G_1^* - a\eta F}{RT}\right)} = v_1 e^{\frac{a\eta F}{RT}} \quad (4) \text{ καὶ}$$

$$v'_2 = K_2 e^{-\left(\frac{\Delta G_2^* + (1-a)\eta F}{RT}\right)} = v_2 e^{-\frac{(1-a)\eta F}{RT}} \quad (5)$$

Αἱ ταχύτητες « v » ἐκφραζόμεναι εἰς γραμμοῖσοδύναμα ἀνά μονάδα χρόνου καὶ ἐπιφανείας, δύναται νὰ ἀντικατασταθοῦν ὑπὸ τῶν ὄρων « $\frac{i}{F}$ » ἔνθα i ἡ πυκνότης ρεύματος καὶ F = σταθερὰ τοῦ Faraday. Οὕτω τὰ v_1' καὶ v_2' δύναται νὰ ἀντικατασταθοῦν ὑπὸ τῶν ἀντιστοιχῶν πυκνοτήτων ρευμάτων i_1 καὶ i_2 ἀμφότερα δὲ τὰ v_1, v_2 ὑπὸ τοῦ ρεύματος ἀνταλλαγῆς i_0 ἤτοι, τὸ ρεῦμα τὸ ρέον ἀνά μονάδα ἐπιφανείας τοῦ ηλεκτροδίου, εἰς ἐκάστην διεύθυνσιν, εἰς τὸ ἀντιστρεπτὸν δυναμικὸν (ἔνθα $\eta = 0$). Εἰς τὴν θεωρουμένην περίπτωσηί, ἡ πυκνότης ρεύματος ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν συνολικὴν ταχύτητα διαλύσεως τοῦ M , εἶναι ἡ παρατηρουμένη ἀνοδικὴ πυκνότης ρεύματος, ἡ ὁποία δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως.

$$i_a = i_1 - i_2 = i_0 e^{\frac{a\eta F}{RT}} - i_0 e^{-\frac{(1-a)\eta F}{RT}} \quad (6)$$

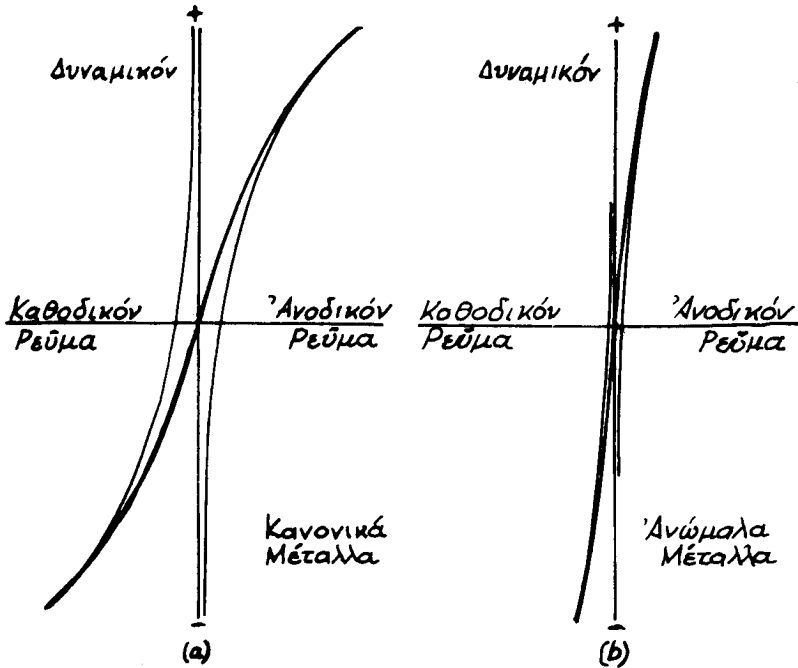
Ἐνάλογος ἀκριβῶς πρὸς τὸν ἀνωτέρω μηχανισμὸς ἐφαρμόζεται ὅταν λαμβάνει χώραν ἀποφόρτισις τῶν M^{z+} ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου M κατὰ μίαν καθοδικὴν ἀντίδρασιν. Ἐὰν τώρα τὸ α ληφθῇ ὡς τὸ κλάσμα τῆς υπερτάσεως, τὸ ὁποῖον βοηθεῖ τὴν ἀποφόρτισιν τῶν ἰόντων M^{z+} , ἡ παρατηρουμένη καθοδικὴ πυκνότης ρεύματος δίδεται ἐπίσης ὑπὸ τῆς ἐξίσωσως (6).

Οὕτω ἡ ἐξίσωσις (6) δύναται γενικῶς νὰ γραφῇ δι' ἀνοδικὴν ἢ καθοδικὴν μεταβολὴν ὡς

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha\eta F}{RT}} - i_0 e^{-\left[\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}\right]} \quad (6a)$$

ἐνθα τὸ i ἀντικαθίσταται ὑπὸ τοῦ i_a ἢ i_c δι' ἀνοδικὴν καὶ καθοδικὴν μεταβολὴν ἀντιστοίχως καὶ α τὸ κλάσμα τῆς υπερτάσεως τὸ βοηθοῦν τὴν διεύθυνσιν τῆς ἀντιδράσεως.

Εἰς τὸ Σχ. 4 ἀποδίδεται γραφικῶς τὸ δυναμικὸν ἔναντι τῆς ἀνοδικῆς καὶ καθοδικῆς πυκνότητος ρεύματος. Ἡ ἀνοδικὴ καὶ καθοδικὴ πυκνότης



Σχ. 4. Καμπύλαι πολώσεως (α) κανονικοῦ καὶ (β) ἀνωμάλου μετάλλου, διὰ συνθέσεως τῆς ἀνοδικῆς καὶ καθοδικῆς συνιστώσεως των (αἱ συνιστάμεναι καμπύλαι παρίστανται διὰ παχυτέρων γραμμῶν).

ρεύματος παρίσταται εἰς τὸ Σχ. 4 διὰ λεπτῶν καμπυλῶν, ἐνῶ ἡ συνολικὴ

πυκνότης ρεύματος, ή όποία ίσοῦται πρὸς τήν διαφορὰν τῶν ἀντιτιθεμένων (ἀνοδικῆς καί καθοδικῆς) συνιστωσῶν, παρίσταται διὰ παχέων καμπυλῶν.

Διακρίνονται δύο περιπτώσεις. Ἐπὶ κανονικῶν μετάλλων μικρὰ ἀπόκλισις τοῦ δυναμικοῦ ἀπὸ τήν τιμὴν ἰσορροπίας προκαλεῖ τήν διέλευσιν σημαντικοῦ ρεύματος, ἐνῶ ἐπὶ ἀνωμάλων μετάλλων ἀπαιτεῖται μεγαλύτερα ἀπόκλισις διὰ τὸ αὐτὸ ρεῦμα.

Κατὰ τήν κατασκευὴν τῶν διαγραμμάτων τούτων, χάριν ἀπλότητος, ἐτέθη $\alpha = (1 - a) = \frac{1}{2}$, οὕτω αἱ καμπύλαι ἐμφανίζονται συμμετρικαί ἐπὶ τήν ἀρχήν.

Εἰδικαί περιπτώσεις ὀδηγοῦν εἰς χρήσιμον ἀπλοποίησιν τῆς ἐξίσωσως (6α)

Περίπτωσης 1η. Ἡ μὴ ἀντιστρεπτότης τῆς μεταβολῆς τοῦ ἠλεκτροδίου εἶναι μικρά, ($\eta < 0,02$ V).

Οἱ ἐκθετικοὶ ὄροι εἰς τήν ἐξίσωσιν (6α) δύνανται νὰ ἀναπτυχθοῦν κατὰ προσέγγισιν συμφώνως πρὸς τήν σχέσιν $e^x = 1 + x$ καί τελικῶς :

$$i_a = \frac{i_o \eta F}{RT} = i_c \quad (7)$$

Οὕτω ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω συνθήκας τὸ ἀνοδικὸν καί καθοδικὸν ρεῦμα συνδέεται γραμμικῶς πρὸς τήν ὑπέρτασιν.

Περίπτωσης 2^α (Ἐξίσωσις Tafel). Ἡ μὴ ἀντιστρεπτότης τοῦ ἠλεκτροδίου εἶναι μεγάλη, ($\eta > 0,05$ V).

Ἡ ταχύτης ἀντιδράσεως τῆς διευθύνσεως πρὸς τήν ὁποίαν ἀντιτίθεται ἡ ὑπέρτασις ἐλαττοῦται σημαντικῶς καί καθίσταται ἀμελητέα. Οὕτω ὁ δεύτερος ὄρος τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξίσωσως (6α) δύνανται νὰ παραληφθῆ. Ἄρα

$$\eta = - \frac{2,303 RT}{\alpha F} \log i_o + \frac{2,303 RT}{\alpha F} \log i \quad (8)$$

$$\eta \quad \eta = b \log \frac{i}{i_o} \quad \text{ἐνθα } b = \frac{2,303 RT}{\alpha F}$$

$$\eta \quad \eta = a + b \log i \quad (9)$$

$$\text{ἐνθα } a = \frac{2,303 RT}{\alpha F} \log i_o = b \log i_o$$

Αἱ τιμαὶ τῶν a καί b εἶναι χαρακτηριστικαί δι' ἕκαστον ἠλεκτροδίου. Ἡ ἐξίσωσις (9) εἶναι γνωστὴ ὡς ἐξίσωσις τοῦ Tafel, ἡ δὲ γραφικὴ ἀπόδοσις τῆς $\eta = f(\log i)$ δίδει τήν καμπύλην τοῦ Tafel.

γ) Πόλωσις ἐξ ἀντιστάσεως.

Ἐὰν ἡ ἀνοδικὴ καί καθοδικὴ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν μόνον εἰς ὦρι-

σμένα σημεία ἐπὶ τῆς μεταλλικῆς ἐπιφανείας π.χ. εἰς τὰς κορυφὰς μερικῶν κρυστάλλων ἢ ὠμικῆ ἀντίστασις τῶν ὁδῶν πρὸς τὰ σημεία ταῦτα εἶναι ὑψηλὴ καὶ ἐμφανίζει σημαντικὴν πτώσιν τάσεως IR.

Ἡ πόλωσις αὕτη διαφέρει ἀπὸ τὴν πόλωσιν ἐνεργοποιήσεως καὶ συγκεντρώσεως κατὰ τὸ ὅτι εἶναι εὐθέως ἀνάλογος πρὸς τὸ ρεῦμα.

IV. Ταχύτης τῆς ὑγρᾶς διαβρώσεως

Πλήρως ἐμβαπτισθεὶς σίδηρος

Ἐπὶ μερικῶς βυθισθέντων δειγμάτων σιδήρου ἐντὸς διαλύματος NaCl ἢ KCl εἰς κατακόρυφον θέσιν (4) τὴν καθοδικὴν ἐπιφάνειαν ἀποτελεῖ ἡ ζώνη ἢ κειμένη ἀκριβῶς κάτωθεν τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ, ἔνθα τὸ ἀπαιτούμενον διὰ τὴν καθοδικὴν ἀντίδρασιν ὀξυγόνον ἀναπληροῦται ἀμέσως. Ἡ ἀνοδικὴ ἐπιφάνεια, ἔνθα τὸ μέταλλον προσβάλλεται, κεῖται χαμηλότερον.

Ἐπὶ μιᾶς ὀριζοντίας, πλήρως ἐμβαπτισθείσης ἐπιφανείας, οὐδὲν σημεῖον εὐνοεῖται ἰδιαίτερος ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἀναπλήρωσιν τοῦ ὀξυγόνου. Ἀνοδικὴ καὶ καθοδικὴ ἐπιφάνεια ἐναλλάσσονται μὲ τελικὸν ἀποτέλεσμα τὴν διάβρωσιν ὀλοκλήρου τῆς ἐπιφανείας.

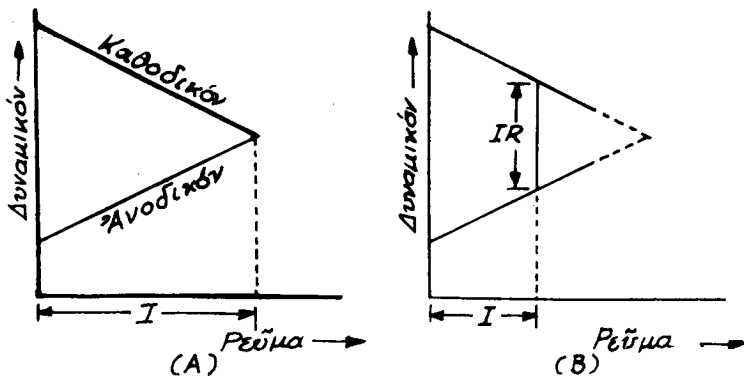
Ἄν καὶ τὸ ρεῦμα εἰς τὴν περιπτώσιν ταύτην εἶναι πολὺ μικρότερον ἀπὸ τὸ ρεῦμα κατὰ τὴν μερικὴν ἐμβάπτισιν, ὁ Noordhof (5) ἐπέτυχεν τὴν μέτρησίν του δι' εἰδικῆς διατάξεως μὲ κατάλληλον ἐνίσχυσιν. Οὕτω εὐρέθη ὅτι ἡ ὑπολογισθεῖσα ταχύτης διαβρώσεως εὐρίσκεται εἰς λογικὴν συμφωνίαν μὲ τὴν παρατηρουμένην. Εἰς τὰ ἀρχικὰ στάδια, ἔνθα μόνον ὠρισμένοι περιοχαὶ τῶν δειγμάτων ὑπέστησαν ὀρατὴν διάβρωσιν, διεπιστώθη ὅτι αὗται συνέπιπτον μὲ τὰς περιοχὰς αἱ ὁποῖαι ἐχαρκτηρίσθησαν ὡς ἀνοδικαὶ ὑπὸ τῶν ἠλεκτρικῶν μετρήσεων.

Πιστεύεται ὅτι εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἡ ἀνοδικὴ πολικότης ἐξαρτᾶται γενικῶς ἐκ τῆς φυσικῆς χαλαρότητος τῆς δομῆς μᾶλλον παρὰ ἐκ τῆς χημικῆς ἰδιομορφίας. Οὕτω εἰς τὸ διάλυμα εἰσέρχονται διὰ τῆς ἀνοδικῆς ἀντιδράσεως αἱ ὁμάδες ἀτόμων αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ ἀποχωρισθοῦν εὐκολώτερον. Ὅταν τὸ χαλαρὸν ὑλικὸν ἐπὶ μιᾶς μικρᾶς περιοχῆς ἐξαντληθῇ, ἡ ἀνοδικὴ δρᾶσις μετατίθεται εἰς ἑτέραν.

Παράγοντες καθορίζοντες τὸ ρεῦμα διαβρώσεως

Γραφικὴ μέθοδος. Ἐὰν ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος διαβρώσεως ἰσοῦτο μὲ τὸ πηλίκον τῆς ΗΕΔ, διὰ τῆς ἀντιστάσεως τοῦ στοιχείου, ἡ διάβρωσις τῶν μετάλλων θὰ ἦτο πολὺ ταχύτερα τῆς πραγματικῶς λαμβανούσης χώραν. Εἰς τὴν πραγματικότητα τὸ ρεῦμα ἐλαττοῦται σημαντικῶς διὰ τῆς πολώ-

σεως. Κατὰ τὴν διέλευσιν ρεύματος μεταξὺ μετάλλου καὶ ὑγροῦ τὸ δυναμικὸν μετατίθεται κατὰ τοιαύτην διεύθυνσιν, ὥστε αἱ συνθῆκαι νὰ καταστοῦν ὀλιγώτερον εὐνοϊκαὶ διὰ τὴν διέλευσιν τοῦ ρεύματος. Οὕτω ἐὰν μεταξὺ τῶν τῶν ἀνοδικῶν καὶ καθοδικῶν ἐπιφανειῶν ἑνὸς δείγματος διέρχεται ρεῦμα, τὰ δυναμικὰ τούτων πλησιάζουν ἄλληλα, τῆς διαφορᾶς δυναμικοῦ ἐλαττωμένης οὕτως ὥστε νὰ δημιουργηθῇ μία ὠρισμένη τιμὴ ρεύματος ἢ ὁποία οὐδέποτε δύναται νὰ γίνῃ μεγαλύτερα, ὅσον χαμηλὴ καὶ ἂν εἶναι ἡ ἀντίστασις. Ἡ τιμὴ αὕτη τοῦ ρεύματος ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν τομὴν τῶν δύο καμπυλῶν πολώσεως (Σχ. 5 (A)). Κατὰ τὴν διάβρωσιν εἰς πυκνὰ διαλύματα ἀλά-



Σχ. 5. Παράγοντες καθορίζοντες τὸ ρεῦμα διάβρωσεως (A) ὅταν ἡ ἀντίστασις δύναται νὰ παραμεληθῇ, (B) ὅταν ἡ ἀντίστασις εἶναι ἐκτιμητέα.

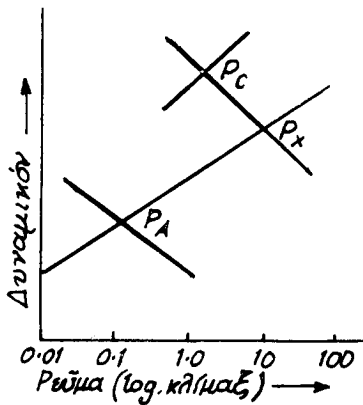
των ἢ ἀγωγιμότης εἶναι γενικῶς ὑψηλὴ, οὕτως ὥστε νὰ δύναται νὰ ληφθῇ ἡ τομὴ τῶν καμπυλῶν ὡς τιμὴ τοῦ ρεύματος διάβρωσεως.

Ἡ διαίρεσις δὲ τούτου διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τοῦ Faraday παρέχει τὴν ταχύτητα διάβρωσεως εἰς γραμμοῖσοδύναμα ἀνὰ δευτερόλεπτον.

Ἡ πυκνότης ρεύματος (καὶ οὐχὶ τὸ ρεῦμα) προσδιορίζει τὴν πόλωσιν. Οὕτω διὰ νὰ προεῖπωμεν τὴν ταχύτητα διάβρωσεως πρέπει νὰ γνωρίζωμεν, πλὴν τῶν ἐξισώσεων τῶν δύο καμπυλῶν πολώσεως καὶ τὰς ἀντιστοίχους ἐπιφανείας τῶν ἀνοδικῶν καὶ καθοδικῶν περιεχῶν. Τοῦτο δὲν εἶναι πάντοτε ἐπιτεύξιμον, ἀλλὰ ἡ γραφικὴ μέθοδος εἶναι χρήσιμος καὶ ὅταν ἀκόμη ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ταχύτητος διάβρωσεως εἶναι ἀδύνατος. Τὰ ἀκολουθοῦντα ἐπιχειρήματα εἶναι ἀνεξάρτητα τῆς μορφῆς τῶν καμπυλῶν πολώσεως αἱ ὁποῖαι ὡς ἐκ τούτου χάριν ἀπλότητος παρίστανται εἰς τὰ διαγράμματα ὡς εὐθεῖαι. Εἰς ἀραιὰ διαλύματα ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ πρέπει νὰ ἔχη ἀξιοσημείωτον τιμὴν διὰ νὰ προκαλῇ ρεῦμα διάβρωσεως ἐπὶ τῆς (σημαντικῆς) ἀντιστάσεως τοῦ ὑγροῦ ἀγωγοῦ. Τὸ ρεῦμα διάβρωσεως δὲν θὰ εἶναι πλέον ἢ προβολὴ τοῦ σημείου τομῆς, ἀλλὰ θὰ λάβῃ τοιαύτην τιμὴν I ἥτις θὰ διδῇ (Σχ 5 (B)) το-

μὴν μεταξὺ τῶν δύο καμπυλῶν διαβρώσεως ἴσην πρὸς IR, ἔνθα R ἡ ἀντίστασις τοῦ κυκλώματος — κυρίως τοῦ ὑγροῦ τμήματος — ἐφ' ὅσον ἡ ἀντίστασις τοῦ μετάλλου δύναται γενικῶς νὰ παραμεληθῇ. Οὕτω ἡ τομὴ αὕτη παριστᾷ μίαν διαφορὰν δυναμικοῦ ἀκριβῶς ἐπαρκῆ διὰ τὴν ὄδουσιν ρεύματος I διὰ τῆς ἀντιστάσεως R.

Οἱ Stern καὶ Geary (6, 7) κατεσκεύασαν διαγράμματα διὰ συνθήκας κατὰ τὰς ὁποίας ἡ $e = f(\log I)$ δίδει εὐθείας γραμμὰς (Σχ. 6). Ἐχρησιμοποίησαν ἡμιλογαριθμικὸν χάρτην καὶ ἐμελέτησαν τοὺς παράγοντας τοὺς καθορίζοντας τὰ τελικὰ δυναμικὰ εἰς τὰς ἀνοδικὰς καὶ καθοδικὰς περιοχὰς ἐπὶ ἑνὸς διαβρουμένου δείγματος. Τὸ δυναμικὸν εἰς τὴν κυρίως ἀνοδικὴν περιοχὴν,



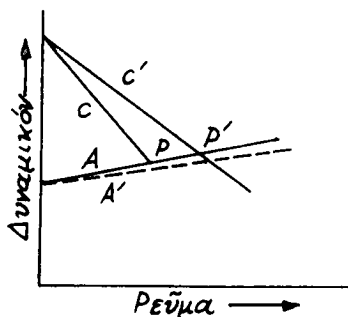
Σχ. 6. Γραφικὴ κατασκευὴ διὰ τὸν καθορισμὸν τοῦ ρεύματος διαβρώσεως καὶ δυναμικοῦ διαβρώσεως.

ὅταν δὲν διέρχεται ρεῦμα δι' αὐτῆς καὶ τῆς κυρίως καθοδικῆς τοιαύτης, καθορίζεται διὰ τῆς συνθήκης ὅτι δύο ἴσαι καὶ ἀντίθετοι ἀντιδράσεις ($M \rightarrow M^{++}$ καὶ $M^{++} \rightarrow M$, δι' ἓν δισθενὲς μέταλλον) λαμβάνουν χώραν ὑπὸ ἴσας ταχύτητας. Οὕτω τὸ δυναμικὸν θὰ εἶναι ἡ τομὴ (P_A) τῶν δύο εὐθειῶν τῶν παριστωσῶν (ἐπὶ μιᾷς λογαριθμικῆς κλίμακος) τὰ δύο ταῦτα ἀντίθετα ρεύματα. Ἡ τιμὴ τοῦ ρεύματος ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὸ σημεῖον τομῆς εἶναι τὸ ρεῦμα ἀνταλλαγῆς. Ὁμοίως τὸ δυναμικὸν εἰς τὴν κυρίως καθοδικὴν περιοχὴν, ἐὰν δὲν διέρχεται ρεῦμα μεταξὺ τῶν ἀνοδικῶν καὶ καθοδικῶν περιοχῶν θὰ εἶναι ἡ τομὴ (P_C) τῶν δύο ἄλλων εὐθειῶν (παριστωσῶν πιθανῶς τὰς $O_2 \rightarrow OH^-$ καὶ $OH^- \rightarrow O_2$ ἀντιστοιχῶς). Ἐδῶ τὸ ρεῦμα ἀνταλλαγῆς ἔχει διαφορετικὴν τιμὴν ἀπὸ τὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς (P_A). Ἐὰν φαντασθῶμεν ὅτι αἱ ἀνοδικαὶ καὶ καθοδικαὶ περιοχαὶ συναντῶνται, ὥστε ἡ διάβρωσις νὰ εἶναι δυνατὴ (μὲ τὴν ἀνοδικὴν ἀντίδρασιν $M \rightarrow M^{++}$ καὶ τὴν καθοδικὴν $O_2 \rightarrow OH^-$) εὐρίσκομεν τὸ ρεῦμα διαβρώσεως διὰ προεκτάσεως

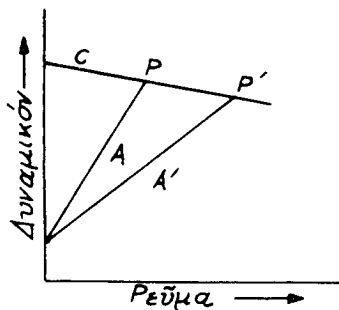
τῆς εὐθείας τῆς παριστώσης τὴν $M \rightarrow M^{++}$ πέραν τοῦ P_A καὶ τῆς παριστώσης τὴν $O_2 \rightarrow OH^-$ πέραν τοῦ P_C μέχρι τοῦ σημείου τομῆς P_X . Ἡ τεταμημένη τοῦ P_X παριστᾷ (ἐπὶ τῆς λογαριθμικῆς κλίμακος) τὸ ρεῦμα διαβρώσεως, ἐκ τοῦ ὁποίου προκύπτει εὐκόλως ἡ ταχύτης διαβρώσεως.

Καθοδικὸς καὶ ἀνοδικὸς ἔλεγχος.

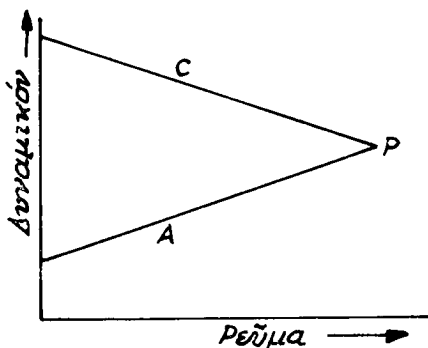
Θεωρήσωμεν, χάριν ἀπλότητος, περίπτωσιν καθ' ἣν ἡ ἀντίστασις εἶναι χαμηλὴ, ὥστε τὸ σημεῖον τομῆς νὰ καθορίζῃ τὴν ταχύτητα διαβρώσεως. Ἐὰν ἡ καθοδικὴ καμπύλη εἶναι περισσότερον ἀπότομος ἀπὸ τὴν ἀνοδικὴν (Σχ. 7, I) εἶναι προφανές ὅτι παράγων ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς ἀνοδικῆς ἀντιδράσεως (π.χ. ἐλαττώνων τὴν κλίσιν τῆς ἀνοδικῆς καμπύλης ἀκόμη καὶ εἰς τὸ ἥμισυ,



(I) Καθοδικὸς ἔλεγχος



(II) Ἀνοδικὸς ἔλεγχος



(III) Μικτὸς ἔλεγχος (ἀνοδικὸς καὶ καθοδικὸς)

Σχ. 7. Γραφικὴ κατασκευὴ δεικνύουσα (I) καθοδικόν, (II) ἀνοδικόν καὶ (III) μικτὸν ἔλεγχον.

δίδων τὴν A' ἀντὶ τῆς A) θὰ μετακινήσῃ ἐλάχιστον τὸ σημεῖον τομῆς καὶ ἐπομένως δὲν θὰ μεταβάλλῃ οὐσιωδῶς τὴν ταχύτητα διαβρώσεως. Ἀντιθέτως,

παράγων επιδρῶν ἐπὶ τῆς καθοδικῆς ἀντιδράσεως (ἐλαττώνων τὴν κλίσην τῆς καθοδικῆς καμπύλης) θὰ μεταθέσῃ σοβαρῶς τὸ σημεῖον τομῆς καὶ θὰ ἀυξήσῃ οὕτω τὴν ταχύτητα διαβρώσεως (ἀπὸ τὸ σημεῖον P εἰς τὸ σημεῖον P'). Ἡ περιπτώσις αὕτη ἔνθα ἡ ταχύτης διαβρώσεως ἐπηρεάζεται ἐκ γεγονότων συμβαινόντων εἰς τὴν κάθοδον ἀλλὰ ἐλάχιστα ἐκ τῶν λαμβανόντων χώραν εἰς τὴν ἀνοδον, ὀνομάζεται **καθοδικὸς ἔλεγχος**. Παράδειγμα ἀποτελεῖ ἡ διάβρωσις σιδήρου εἰς πυκνὸν διάλυμα KCl ἔνθα ὡς ἦδη ἐλέχθη ἡ ταχύτης διαβρώσεως ἐξαρτᾶται κυρίως ἐκ τῆς ταχύτητος ἀφίξεως τοῦ ὀξυγόνου. Ἐν τούτοις εἶναι λανθασμένη ἡ ἄποψις, ὅτι ἡ φύσις τῆς ἀνοδικῆς ἀντιδράσεως δὲν ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς ταχύτητος διαβρώσεως ἀκόμη καὶ ὅταν ἡ καμπύλη τῆς δὲν εἶναι ἀπότομος.

Ἐὰν ἡ ἀνοδικὴ καμπύλη εἶναι περισσότερον ἀπότομος ἀπὸ τὴν καθοδικήν, τότε οἱ παράγοντες οἱ βοηθοῦντες τὴν ἀνοδικὴν ἀντίδρασιν θὰ ἀυξάνουν σημαντικῶς τὴν ταχύτητα διαβρώσεως. Ἀντιθέτως οἱ βοηθοῦντες τὴν καθοδικὴν τοιαύτην δὲν θὰ ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς ταχύτητος διαβρώσεως. Ἡ περίπτωση αὕτη καλεῖται **ἀνοδικὸς ἔλεγχος** (Σχ. 7, II). Τέλος εἰς περιπτώσεις ἔνθα αἱ κλίσεις τῶν καμπυλῶν εἶναι τοῦ αὐτοῦ μεγέθους, ἔχομεν τὸν μικτὸν ἔλεγχον (ἀνοδικὸν καὶ καθοδικὸν) (Σχ. 7, III).

Ταχύτης διαβρώσεως. Εἰς τὰ ἀνωτέρω σχήματα αἱ καθοδικαὶ καὶ ἀνοδικαὶ καμπύλαι πολώσεως χάριν ἀπλότητος παρίστανται δι' εὐθειῶν, μολονότι σπανίως συμβαίνει τοῦτο. Ἐὰν γνωρίζωμεν τὰς ἐξισώσεις τῶν καμπυλῶν, εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ταχύτητα διαβρώσεως, δεχόμενοι ἀμελητέαν τὴν ἀντίστασιν τοῦ ὑδροῦ, ὁπότε τὸ σημεῖον τομῆς καθορίζει τὸ διερχόμενον ρεῦμα. Ἐὰν ἡ καθοδικὴ ἀντίδρασις εἶναι ἔκλυσις ὑδρογόνου, τότε αἱ καθοδικαὶ καὶ ἀνοδικαὶ ἀντιδράσεις ὑπακούουν εἰς τὴν ἐξίσωσιν Tafel. Ἄλλ' ἔὰν ἡ καθοδικὴ ἀντίδρασις εἶναι ἀναγωγὴ ὀξυγόνου, ἐνδεχομένως ἡ πόλωσις ἐκ συγκεντρώσεως ἐλέγχει τὸ καθοδικὸν ρεῦμα, τὸ ὅποιον δύναται νὰ καταστή ἀνεξάρτητον τοῦ δυναμικοῦ, ἔὰν τὸ ὀξυγόνον εὐθὺς ὡς ἀφιχθῆ καταναλίσκεται.

V. Συνοπτικὴ σύγκρισις καταστάσεως ἰσορροπίας καὶ διαβρώσεως

α) Ἴσορροπία συστήματος μετάλλου - διαλύματος

i) Τὸ δυναμικὸν τοῦ μετάλλου δὲν μεταβάλλεται μετὰ τοῦ χρόνου.

ii) Ἡ τιμὴ αὕτη e τοῦ δυναμικοῦ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ ἀντιστρεπτόν δυναμικὸν τοῦ μετάλλου καὶ ἔὰν ἡ ἐνεργότης τῶν ἰόντων εἶναι γνωστὴ, τὸ e δύναται νὰ ὑπολογισθῆ τῇ βοηθείᾳ τοῦ τύπου τοῦ Nernst.

iii) Ἡ τιμὴ τοῦ e εἶναι τοιαύτη ὥστε αἱ μόναι δυναταὶ ἀντιδράσεις νὰ εἶναι αἱ τῆς διαλύσεως καὶ ἀποφορτίσεως τῶν ἰόντων τοῦ μετάλλου.

iv) Ὡς ἐκ τούτου τὸ αὐτὸ εἶδος καὶ ποσὸν ἰόντων διασχίζει τὴν μεσεπιφανείαν μετάλλου - διαλύματος κατ' ἀντιθέτους διευθύνσεις. Ἐὰν τὰ ρεύματα τὰ ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὴν ἀποφόρτισιν ἢ σχηματισμὸν ἰόντων ἀνὰ sec καὶ μονάδα ἐπιφανείας τοῦ μετάλλου συμβολισθοῦν ὑπὸ τῶν \overleftarrow{i}_1 καὶ \overrightarrow{i}_1 ἀντιστοιχῶς, εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας ἰσχύει ἡ σχέσις $\overleftarrow{i}_1 = \overrightarrow{i}_1 = i_0$ ἔνθα i_0 ἡ ἀντιστρεπτὴ πυκνότης ρεύματος ἰοντικῆς ἀνταλλαγῆς.

v) Ἡ χημικὴ σύστασις καὶ τὸ βάρους τοῦ μετάλλου δὲν μεταβάλλονται μετὰ τοῦ χρόνου ($\Delta m = 0$).

vi) Ἡ σύνθεσις τοῦ διαλύματος παραμένει σταθερὰ ($\Delta c = 0$).

β) Διάβρωση

i) Τὸ δυναμικὸν τοῦ μετάλλου δὲν μεταβάλλεται αἰσθητῶς μετὰ τοῦ χρόνου καὶ δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς σταθερόν.

ii) Ἡ τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ e_c εἶναι γενικῶς διάφορος τοῦ ἀντιστρεπτοῦ δυναμικοῦ τοῦ μετάλλου καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν δύναται νὰ ὑπολογισθῇ τῇ βοηθειᾷ τοῦ τύπου τοῦ Nernst.

iii) Ἡ τιμὴ τοῦ e_c εἶναι τοιαύτη, ὥστε ἐκτὸς τῆς διαλύσεως τῶν μεταλλικῶν ἰόντων καὶ τῆς ἀποφορτίσεώς των ἐκ τοῦ διαλύματος, λαμβάνει χώραν καὶ ἑτέρα, τουλάχιστον μία, καθοδικὴ ἠλεκτροχημικὴ ἀντίδρασις (ὡς ἐκλύσις ὕδρογόνου ἢ ἀναγωγὴ ὀξυγόνου).

iv) Οὔτω διὰ τῆς μεσεπιφανείας μετάλλου - διαλύματος ἐκτὸς τῶν μεταλλικῶν ἰόντων διέρχονται καὶ ἄλλα φορτισμένα σωματίδια ὡς π.χ. ἰόντα ὕδρογόνου. Συνεπῶς τὸ e_c θὰ εἶναι σταθερὸν ἐὰν τὸ συνολικὸν φορτίον τὸ διερχόμενον διὰ τῆς μεσεπιφανείας κατὰ τὴν μίαν διεύθυνσιν εἶναι ἴσον πρὸς τὸ συνολικὸν φορτίον τὸ διερχόμενον κατὰ τὴν ἀντίθετον διεύθυνσιν.

$$\overleftarrow{i}_1 + \overleftarrow{i}_2 = \overrightarrow{i}_1 + \overrightarrow{i}_2$$

ἔνθα \overleftarrow{i}_2 καὶ \overrightarrow{i}_2 ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὰς πυκνότητας ρεύματος ἀποφορτίσεως καὶ ἰονισμοῦ ἀντιστοιχῶς π.χ. τοῦ ὕδρογόνου. Ἡ ταχύτης διαβρώσεως i_c θὰ δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$i_c = \overrightarrow{i}_1 - \overleftarrow{i}_1 = \overleftarrow{i}_2 - \overrightarrow{i}_2$$

v) Τὸ βάρους, καὶ εἰς τινὰς περιπτώσεις ἡ χημικὴ σύστασις τοῦ ἠλεκτροδίου, μεταβάλλονται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς διαβρώσεως ($\Delta m \neq 0$).

vi) Ἡ σύνθεσις τοῦ διαλύματος δύναται νὰ μεταβληθῇ κατ' ἀρχὴν

($\Delta c \neq 0$) μολονότι εις πολλὰς περιπτώσεις ἡ μεταβολὴ δὲν εἶναι σημαντικὴ.

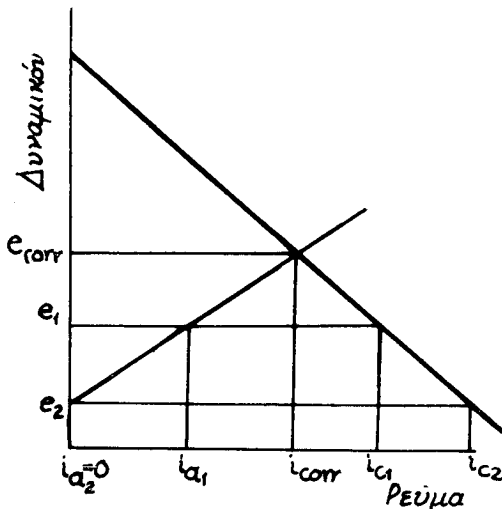
VI. Καθοδικὴ προστασία (8,9)

Ἄρχή. Διὰ τῆς καθοδικῆς προστασίας ἐμποδίζεται ἡ διάβρωσις μετάλλου τινος ἐντὸς ὑγροῦ. Εἰς ταύτην ἀπαιτοῦνται α) τὸ πρὸς προστασίαν μέταλλον (κάθοδος) β) ἐν βοηθητικὸν ἠλεκτρόδιον (ἄνοδος) γ) ἠλεκτρολυτικὴ ἐπαφὴ μεταξὺ τῶν δύο μετάλλων καὶ δ) πηγὴ συνεχοῦς ρεύματος.

Οὕτω τὰ δύο ἠλεκτρόδια α,β, βυθίζονται ἐντὸς ἠλεκτρολύτου γ καὶ συνδέονται ἐξωτερικῶς πρὸς πηγὴν συνεχοῦς ρεύματος δ. Τὸ ρεῦμα δύναται νὰ καταστήσῃ τὸ πρὸς προστασίαν ἠλεκτρόδιον κάθοδον καὶ νὰ μεταφέρῃ τὰς ἀνοδικὰς ἀντιδράσεις ἐπὶ τοῦ βοηθητικοῦ ἠλεκτροδίου. Ἡ πηγὴ τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος δύναται νὰ εἶναι ἐξωτερικὴ (συσσωρευτῆς) ἢ γαλβανικὴ διὰ συνδέσεως, ὡς ἤδη ἐλέχθη, τοῦ πρὸς προστασίαν μετάλλου μετὰ βοηθητικοῦ τινος ἠλεκτροδίου περισσότερον βασικοῦ ἀποτελοῦντος τὴν ἄνοδον. (Sacrificial Protection). Ὡς ἄνοδος συνήθως χρησιμοποιεῖται Mg ἢ Zn.

Ἡλεκτροχημικὴ θεωρία.

Ὡς ἤδη ἐλέχθη, τὸ ρεῦμα διαβρώσεως (i_{corr}) καὶ τὸ δυναμικὸν διαβρώσεως (e_{corr}) καθορίζονται ἀπὸ τὸ σημεῖον τομῆς τῆς ἀνοδικῆς καὶ καθοδικῆς καμπύλης πολώσεως (Σχ. 8). Ἐὰν τὸ πρὸς προστασίαν ἠλεκτρόδιον πολωθῇ ὡς κάθοδος εἰς περισσότερον ἀρνητικὸν (ἐνεργὸν) δυναμικόν, e_1 , αἱ καμπύ-



Σχ. 8. Γραφικὴ παράστασις καθοδικῆς προστασίας (σχηματικῆ).

λαι πολώσεως δεικνύουν ὅτι τὸ μὲν καθοδικὸν ρεῦμα θὰ εἶναι i_c , τὸ δὲ ἀνοδικὸν (ἰσοδύναμον πρὸς τὴν ταχύτητα διαβρώσεως) θὰ εἶναι i_a . Τὸ παρεχόμενον διὰ τοῦ βοηθητικοῦ ἠλεκτροδίου ρεῦμα θὰ εἶναι $(i_c - i_a)$. Οὕτω ἐπιτυγχάνεται μερική προστασία διότι τὸ ρεῦμα διαβρώσεως ἐλαττοῦται ἀπὸ τὴν τιμὴν i_{corr} εἰς τὴν τιμὴν i_a .

Ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ σχήματος διὰ νὰ ἐπιτευχθῇ πλήρης προστασία, τὸ μέταλλον πρέπει νὰ πολωθῇ εἰς τὸ δυναμικὸν (ἀνοικτοῦ κυκλώματος) τῆς ἀνόδου, e_2 . Εἰς τὴν πλήρη προστασίαν τὸ ἀνοδικὸν ρεῦμα εἶναι μηδέν, τὸ δὲ ρεῦμα τὸ ἀπαιτούμενον ἐκ τοῦ βοηθητικοῦ ἠλεκτροδίου διὰ τὴν ἐπίτευξίν της, i_{c_2} .

VII. Διαλυτοὶ παρεμποδισταὶ

Ἡ ἠλεκτροχημικὴ διάβρωσις συνήθως εἶναι σοβαρά, ὡς ἤδη ἐλέγχθη, εἰς περιπτώσεις ἔνθα τὰ ἀνοδικὰ καὶ καθοδικὰ προϊόντα εἶναι ἐλευθέρως διαλυτά. Ἐὰν ἔντων προϊόντων εἶναι ἐλάχιστα διαλυτὸν εἶναι πιθανὸν ἢ προσβολὴ νὰ εἶναι μικρότερα. Τοῦτο ἀποδεικνύεται ἀπὸ ἀπλᾶ πειράματα διαβρώσεως κατὰ τὴν τοποθέτησιν κεχωρισμένων σταγόνων ἐκ διαφόρων διαλυμάτων ἐπὶ ὀριζοντίου, λείας καὶ μηχανικῶς καθαρισθείσης ἐπιφανείας χάλυβος (4). Τὰ διαλύματα ἅτινα ἐχρησιμοποιήθησαν ἦσαν $N/10$ KCl , K_2SO_4 , KNO_3 , $ZnSO_4$, καὶ τινὰ ἄλλα καθὼς καὶ ἀπεσταγμένον ὕδωρ. Ἐκ τῶν διαλυμάτων τούτων τὰ τρία πρῶτα ἅτινα δίδουν διαλυτὰ ἀνοδικὰ καὶ καθοδικὰ προϊόντα προεκάλεσαν ἰσχυροτέραν διάβρωσιν τῆς τοῦ ἀπεσταγμένου ὕδατος ἐκ τοῦ ὁποίου τὰ διαλύματα εἶχον παρασκευασθῆ. Ἀντιθέτως τὸ διάλυμα τοῦ $ZnSO_4$ προεκάλεσε μικροτέραν διάβρωσιν τῆς τοῦ ἀπεσταγμένου ὕδατος (10). Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἀναμένεται ἔν ἐλάχιστα διαλυτὸν καθοδικὸν προϊόν, ὕδροξείδιον τοῦ ψευδαργύρου ἢ ὀξειδίου. Πράγματι ὀλόκληρος ἡ ἐπιφάνεια, ἰδίως ἢ περιφερειακὴ ζώνη καλύπτεται ὑπὸ ἐνὸς στρώματος χρώματος φαιοῦ, περιέχοντος σίδηρον καὶ ψευδάργυρον. Τοῦτο πιθανῶς νὰ ἐσχηματίσθῃ διὰ μερικῆς ἀντιδράσεως τοῦ ὀξειδίου τοῦ ψευδαργύρου μετὰ τῶν ἀλάτων τοῦ σιδήρου τῶν προερχομένων ἐκ τῆς βραδείας ἀνοδικῆς ἀντιδράσεως. Οὕτω σχηματίζεται ἐπιφάνεια ἐπὶ τῆς ὁποίας ἡ καθοδικὴ ἀντίδρασις δυσκόλως λαμβάνει χώραν, διότι τὸ παχὺ στῶμα τοῦ ὕδροξείδιου τοῦ ψευδαργύρου εἶναι κακὸς ἄγωγος ἠλεκτρονίων καὶ ἀποκλείει τὰ κάτωθεν τούτου καθοδικὰ σημεῖα τοῦ μετάλλου ἀπὸ τὸ ὀξυγόνον.

Κατηγορίαι παρεμποδιστῶν. Οἱ παρεμποδισταὶ δύνανται νὰ διακριθοῦν εἰς τοὺς «καθοδικούς παρεμποδιστάς» οἵτινες ἐπεμβαίνουν εἰς τὴν καθοδικὴν ἀντίδρασιν καὶ τοὺς «ἀνοδικούς παρεμποδιστάς» οἵτινες ἐπιβραδύνουν τὴν ἀνοδικὴν τοιαύτην. Ἡ διάκρισις αὕτη ἐθεωρεῖτο λίαν σοβαρὰ διότι

ἐπιστεύετο ὅτι οἱ καθοδικοί παρεμποδισταὶ ἂν καὶ ὀλιγώτερον ἀποδοτικοὶ τῶν ἀνοδικῶν τοιούτων, ἦσαν «ἀσφαλεῖς» κατὰ τὸ ὅτι δὲν ἐνετόπιζον καὶ συνεπῶς δὲν ἐνέτεινον τὴν προσβολήν. Οὕτω ἐπεξητήθησαν μέθοδοι διακρίσεως τῶν παρεμποδιστῶν εἰς ἀνοδικούς καὶ καθοδικούς.

Σήμερον ἡ γνώμη περὶ παρεμποδίσεως τῆς καθοδικῆς ἀντιδράσεως δὲν ἐπικρατεῖ καὶ οἱ ὀνομαζόμενοι καθοδικοί παρεμποδισταὶ πιστεύεται ὅτι ἀπλῶς αὐξάνουν τὴν ἀντίστασιν τοῦ δρόμου τοῦ συνδέοντος τὰς ἀνόδους μὲ τὰς καθόδους (11).

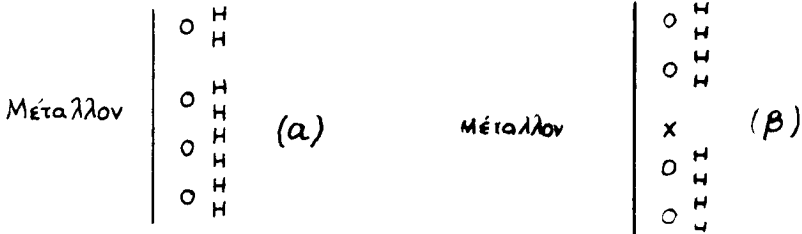
Μηχανισμὸς παρεμποδίσεως διαβρώσεως παρουσίᾳ ὀξυγόνου. Ἐπεδείχθη ὅτι τεμάχιον σιδήρου περιστρεφόμενον ἐντὸς ὕδατος περιέχοντος ὀξυγόνου ὑφίσταται μικροτέραν διάβρωσιν ἀπὸ ἐκείνην τὴν ὁποίαν θὰ ὑφίστατο ὑπὸ στασίμους συνθήκας. Γενικῶς ἡ συμπεριφορὰ τοῦ δείγματος θὰ ἐξαρτηθῆ κυρίως ἀπὸ τὰ εὐαίσθητα σημεῖα του (σημεῖα ἔνθα τὰ ἄτομα εἶναι ἀρκετὰ ἀπομεμακρυσμένα μεταξύ των). Οὕτω ἐὰν ἡ προσέλευσις τοῦ ὀξυγόνου εἰς τὰ σημεῖα ταῦτα εἶναι τοιαύτη ὥστε τὸ χαλαρᾶς δομῆς ὑλικὸν νὰ μετατρέπεται εἰς ὀξειδίου δι' οἰουδήποτε μηχανισμοῦ πολὺ ταχύτερον ἀπὸ ὅτι τὰ ἰόντα θὰ εἰσήρχοντο εἰς τὸ διάλυμα, ἡ διάβρωσις εἶναι πιθανὸν νὰ παρεμποδισθῆ. Ἐὰν ἐν τούτοις ἡ ταχύτης προσελεύσεως τοῦ ὀξυγόνου εἶναι μικρὰ ὥστε νὰ μὴ ἐμποδίζῃ τὴν εἴσοδον τῶν κατιόντων τοῦ σιδήρου εἰς τὸ διάλυμα, τότε ἡ κατάστασις μὲ τὴν παροχὴν τοῦ ὀξυγόνου θὰ εἶναι πολὺ χειρότερα, διότι τὸ ὀξυγόνον καταναλίσκον ἠλεκτρόνια διὰ τὴν καθοδικὴν ἀντίδρασιν θὰ ἐπιταχύνῃ τὴν εἴσοδον τῶν μεταλλικῶν ἰόντων εἰς τὸ ἀνοδικὸν σημεῖον.

Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὀξυγόνου ἡ ἀπαιτουμένη διὰ τὴν παρεμπόδισιν τῆς διαβρώσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν OH^- . Οὕτω ἐξ ἐρευνῶν (12) προέκυψεν ὅτι ἡ αὔξησις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ὀξυγόνου εἰς ὕδωρ ὠρισμένου pH προεκάλεσεν αὔξησιν τῆς ταχύτητος διαβρώσεως μέχρι ἐνὸς μεγίστου καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐλάττωσιν. Ὅσον δὲ τὸ pH εἶναι ὑψηλότερον τὸ μέγιστον τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ὀξυγόνου ἀντιστοιχεῖ εἰς μικροτέραν τιμὴν.

Ἐπίδρασις τοῦ ἀνιόντος εἰς τὴν παρεμπόδισιν τῆς διαβρώσεως. Ἐὰν καὶ τὸ προστατευτικὸν στρώμα τὸ παραγόμενον ὑπὸ τῶν παρεμποδιστῶν εἶναι συνήθως ὀξειδίου, τὸ κύριον ἀνιὸν ἔχει μεγάλην ἐπίδρασιν εἰς τὴν διάβρωσιν καὶ τὴν παρεμπόδισιν τῆς. Οὕτω ἡ παρεμπόδισις τῆς διαβρώσεως εἶναι δύσκολος παρουσίᾳ τῶν χλωριούχων, ἐνῶ εἶναι συνήθως εὐκολωτέρα παρουσίᾳ ἀνιόντων σχηματιζόντων ἐλάχιστα διαλυτὰ ἄλατα μετὰ τοῦ μετάλλου.

Ἐστω ὅτι ἔχομεν ἐν τεμάχιον μετάλλου ἐμβυθισμένον εἰς ἀραιὸν ὕδατικὸν διάλυμα ἄλατος. Ἡ πλειονότης τῶν σωματιδίων εἶναι μόρια ὕδατος, ἄνευ φορτίου ἐν τῷ συνόλῳ, κινούμενα τυχαίως ἀκόμη καὶ ὅταν διέρχεται ρεῦμα διαβρώσεως μετὰ ἀνοδικῶν καὶ καθοδικῶν περιοχῶν. Ἐν τούτοις ἐὰν ἐν μόριον κατὰ τὴν περιπλάνησίν του ἔλθῃ πλησίον τῆς ἀνόδου, λόγῳ τῆς πολικότητός του θὰ προσανατολισθῆ εἰς τὸ πεδίου οὕτως ὥστε τὸ ὀξυ-

γόνον να είναι πλησιεστέρα πρὸς τὸ μέταλλον ἀπὸ ὅτι τὸ ὑδρογόνον ἐμφανίζον τὴν εἰκόνα (α). Ἡ προσηρτημένη αὕτη στιβάς τῶν μορίων τοῦ ὕδατος εἶναι σχεδὸν πλήρης εἰς πολὺ ἀραιὰ διαλύματα. Ἐὰν ὅμως παρίστανται ἀνιόντα εἰς αἰσθητὴν συγκέντρωσιν ταῦτα μετακινοῦνται πρὸς τὴν ἄνοδον καὶ δεδομένου ὅτι κέκτηνται ἀρνητικὸν φορτίον τείνουσι νὰ ἀντικαταστήσουσι τὰ μόρια τοῦ ὕδατος. Ἐὰν συμβολίσωμεν μὲ X τὸ ἀνίον, ἢ προκύπτουσα εἰκὼν εἶναι ὡς εἰς (β).



Εἰς περίπτωσιν συνήθους μετάλλου ἀνίον X, τὸ ὁποῖον ἔχει φθάσει εἰς ἓν ἀνοδικὸν σημεῖον τῆς μεταλλικῆς ἐπιφανείας, δὲν δύναται νὰ μετακινήθῃ περαιτέρω. Ἡ μεταφορὰ τοῦ φορτίου διὰ τῆς ἐπιφανείας ὡς ἐκ τούτου νὰ συντελεσθῇ διὰ τῶν μεταλλικῶν κατιόντων κινουμένων ἀντιθέτως. Ἄλλ' ἐδῶ ὑπάρχουσι δύο δυνατότητες.

α) Τὸ μέταλλον νὰ δύναται νὰ εἰσέλθῃ εἰς τὸ διάλυμα ὡς ἐφρυδατωμένα κατιόντα, δίδον εἰς τὴν πραγματικότητα διαλυτὸν ἄλας. Ἄπαξ καὶ συμβῆ τοῦτο ἡ ἀντίδρασις συνεχίζεται καὶ τὸ μέταλλον ὑπόκειται εἰς διάβρωσιν.

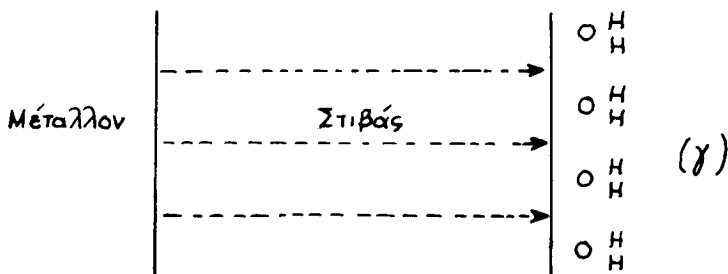
β) Τὰ κατιόντα τοῦ μετάλλου νὰ δύναται νὰ κινήθωσι πρὸς τὰ ἔξω εἰς θέσεις μεταξὺ τῶν ἀτόμων τοῦ ὀξυγόνου ἀντικαθιστῶντα ἀντίστοιχον ἀριθμὸν ὑδρογονιόντων ἀπὸ τὰ μόρια τοῦ ὕδατος. Τοῦτο προκαλεῖ τὴν μεταφορὰν τῆς αὐτῆς ποσότητος ἡλεκτρισμοῦ, ἀλλὰ ἐπὶ τοῦ μετάλλου ἐγκαταλείπεται στερεὸν ὀξειδίου ἢ ὑδροξειδίου. Ὅταν σχηματισθῇ πλήρης στιβάς ἐξ ὀξειδίου ἢ ὑδροξειδίου, νέα μόρια ὕδατος προσαρτῶνται καὶ σχηματίζεται οὕτω δευτέρα στιβάς ὀξειδίου ἢ ὑδροξειδίου. Τοῦτο συνεχίζεται μέχρις ὅτου ἡ στιβάς ἀποκτήσῃ ἀρκετὸν πάχος καὶ δὲν ἐπιτρέπει πλέον τὴν κίνησιν τῶν κατιόντων πρὸς τὰ ἔξω.

Εἰς σημεῖα ἔνθα ἡ δομὴ τῆς ὀξειδικῆς στιβάδος παρουσιάζει ἀτελείας (λόγῳ ἀτελειῶν τῆς δομῆς τοῦ μετάλλου πιθανόν) θὰ ἀναπτυχθῇ τελικῶς αὕτη περισσότερον ἐμφανίζουσα κηλίδας καὶ ἐγχρώμους δακτυλίους, ἐνῶ εἰς ἄλλα σημεῖα παραμένει ἀόρατος.

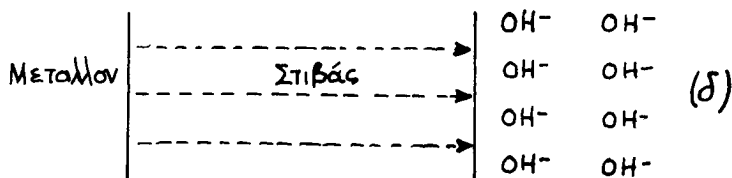
Θεωρήσωμεν δισθενὲς τι μέταλλον. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἕκαστον ἰὸν M^{++} θὰ ἀντικαταστήσῃ δύο ὑδρογονιόντα ἀνήκοντα εἰς προσανατολισμένα

μόρια ύδατος κατά την έξοδόν του μέσω της οξειδικῆς στιβάδος. Ἐὰν μὲν τὰ ὑδρογονιόντα ταῦτα ἀνήκουν εἰς τὸ αὐτὸ μόριον ὕδατος, ἐποικοδομεῖται στιβάς ἐξ οξειδίου, ἐὰν δὲ εἰς δύο διαφορετικὰ τοιαῦτα, δέον νὰ ἀναμένωμεν ὑδροξείδιον. Τὸ πείραμα ὑποστηρίζει γενικῶς τὸν σχηματισμὸν ἀνύδρου οξειδίου. Τοῦτο αὐξάνει εἰς πάχος διὰ τῆς ὀδεύσεως τῶν κατιόντων διὰ μέσου τῆς στιβάδος πρὸς τὰ ἔξω, εἰς θέσεις μεταξὺ τῶν ἰόντων δευγόνου ὡς σημειοῦται διὰ τῶν βελῶν εἰς (γ).

Ἐὰν τὸ διάλυμα εἶναι ἀλκαλικὸν ἢ προσηρημένη στιβάς ἀποτελεῖται ἐξ



ὑδροξυλιόντων, εἶναι δὲ αὕτη περισσότερον πλήρης (δ) (λόγω τοῦ ἀρνητικοῦ φορτίου τῶν OH^-) ἀπὸ τὴν ἐκ μορίων ὕδατος, ἥτις σχηματίζεται εἰς περιπτώσιν σχεδὸν οὐδετέρων διαλυμάτων. Οὕτω ἡ ἀπομάκρυνσις τῶν ὑδρογονιόντων ἀπὸ τὰ πλησίον τοῦ μετάλλου ὑδροξυλιόντα ἐγκαταλείπει ἰόντα δευ-



γόνου O^{--} (τὰ ὁποῖα μετὰ τῶν κατιόντων M^{++} εἰς τὰ ἐνδιάμεσα σημεῖα δίδουν ἓν νέον στρώμα ἐξ οξειδίου), ἐνῶ πᾶν ἐκδιωχὲν ὑδρογονιὸν ἐνώνεται περαιτέρω μὲ ἓν ὑδροξυλιὸν πρὸς σχηματισμὸν ὕδατος. Ἡ ἐποικοδόμησις τῆς οξειδικῆς στιβάδος θὰ συνεχισθῇ μέχρις ὅτου αὕτη καταστῆ ἐπαρκῶς προστατευτικὴ καὶ ἐμποδίζει οὕτω τὴν περαιτέρω πρὸς τὰ ἔξω κίνησιν τῶν κατιόντων.

Παρατηροῦμεν οὕτω ὅτι, ἐνῶ ἡ ἀντικατάστασις τῶν H^+ τῶν μορίων ὕδατος δύναται νὰ προκαλέσῃ τὸν σχηματισμὸν οξειδικῆς ἢ ὑδροξειδικῆς στιβάδος, ἡ ἀντικατάστασις τούτων εἰς μίαν στήλην ἐξ ὑδροξυλιόντων ὀδηγῇ εἰς τὸν σχηματισμὸν οξειδικῆς στιβάδος μόνον. Αἱ ἀλκαλικαὶ συνθῆκαι ἐπομένως εὐνοοῦν περισσότερον τὴν παρεμπόδισιν τῆς διαβρώσεως, ἐφ' ὅσον αἱ

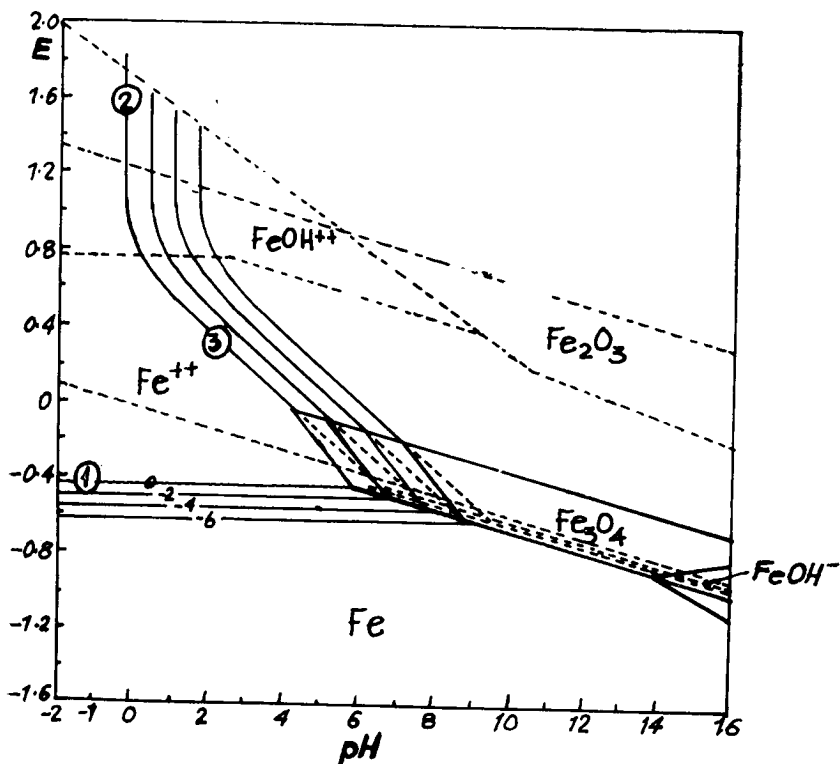
ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας σχηματιζόμενα ὀξειδωτικά σιτιβάδες εἶναι γενικῶς περισσότερον προστατευτικά τῶν ὑδροξειδικῶν.

Ἡ μειωμένη διαλυτότης τῆς οὐσίας, ἐκ τῆς ὁποίας ἀποτελεῖται ἡ σιτιβάς, εἰς ἀλκαλικά διαλύματα εἶναι ἐπίσης εἰς σοβαρὸς παράγων.

VIII. Θερμοδυναμικὴ καὶ κινητικὴ μελέτη

Διαγράμματα τοῦ Pourbaix. Μία σοβαρὰ ἐπίτευξις τῶν τελευταίων ἐτῶν εἶναι ἡ κατασκευὴ διαγραμμάτων μετὰ ἄξονας συντεταγμένων τὸ pH καὶ τὸ δυναμικόν. Τὰ διαγράμματα ταῦτα παριστοῦν τὰς διαφόρους χημικὰς καὶ ἠλεκτροχημικὰς ἰσορροπίας αἱ ὁποῖαι ἐπιδρῶν εἰς τὴν μεταλλικὴν διάβρωσιν. Αἱ καμπύλαι διαιροῦν τὸ διάγραμμα εἰς περιοχὰς ἐντὸς τῶν ὁποίων δύναται νὰ ἐπικρατῇ ἀπροσβλητότης (immunity), διάβρωσις ἢ παθητικότητα (passivity).

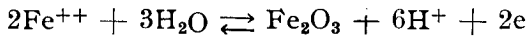
Αἱ καμπύλαι αὗται ὀφείλονται εἰς τὸν M. Pourbaix (Σχ. 9). Σήμερον



Σχ. 9. Διάγραμμα Pourbaix διὰ τὸν σίδηρον εἰς 25° C.

ἔχουν κατασκευασθῆ αὐται διὰ τὰ σπουδαιότερα μέταλλα καὶ παρέχουν συν-
οπτικῶς καὶ σαφῶς πολλὰς πληροφορίας.

Ἐκάστη καμπύλη εἰς τὸ διάγραμμα Pourbaix παριστᾷ συνθήκας ἰσορροπίας. Αἱ ὀριζόντιαι γραμμαὶ παριστοῦν ἰσορροπίαν ἀντιδράσεως παρεχούσης ἠλεκτρόνια ἀλλ' οὐχὶ ὑδρογονιόντα (H^+) ἢ ὑδροξυλιόντα (OH^-). Τὰ κατακόρυφα τμήματα παριστοῦν ἰσορροπίαν παρέχουσαν H^+ ἢ OH^- ἀλλ' οὐχὶ ἠλεκτρόνια. Καμπύλη μὲ κλίσιν τινά, παριστᾷ ἰσορροπίαν παρέχουσαν H^+ ἢ OH^- καθὼς καὶ ἠλεκτρόνια. Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ Pourbaix (Σχ. 9) ἡ ὁμάς τῶν καμπυλῶν ⁽¹⁾ δίδει τὰ δυναμικὰ ἰσορροπίας τῆς ἀντιδράσεως τοῦ ἠλεκτροδίου $Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + 2e$ διὰ ἐνεργότητος ἰόντιος δισθενοῦς σιδήρου $10^0, 10^{-2}, 10^{-4}, 10^{-6} N$, συμφώνως πρὸς τὸν ἀριθμὸν τὸν χαρακτηρίζοντα τὴν καμπύλην 0-2-4-6. Αὐται ἀπέχουν μεταξύ των κατὰ 59mV. Αἱ κατακόρυφοι [ὁμάς ⁽²⁾] παριστοῦν τὴν ὑδρόλυσιν τῶν τρισθενῶν ἰόντων $Fe: Fe^{+++} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{++} + H^+$ ἐνῶ ἡ ὁμάς ⁽³⁾ τῶν κεκλιμένων καμπυλῶν παριστᾷ τὴν ἰσορροπίαν μεταξύ τῶν δισθενῶν ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα καὶ τοῦ στερεοῦ Fe_2O_3 .



Εἶναι προφανεῖς ὅτι διὰ δεδομένην ἐνεργότητα εἰς τὴν περιοχὴν τὴν κειμένην κάτωθεν τῆς ἀντιστοιχοῦ καμπύλης ⁽¹⁾ ἢ διάβρωσις εἶναι ἀδύνατος. Οὕτω δυνάμεθα νὰ χαρακτηρίσωμεν τὴν περιοχὴν ταύτην ὡς περιοχὴν ἀπροσβλητότητας. Ὅμοιως εἰς δυναμικὰ ἀντιστοιχοῦντα ἄνωθεν τῶν ὀριζοντίων καμπυλῶν (εἴτε ταῦτα προεκλήθησαν ἐκ φυσικῶν συνθηκῶν εἴτε δι' ἐφαρμογῆς ἑξωτερικῆς ΗΕΔ), ἡ μεταβολὴ $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$ εἶναι βέβαιον ὅτι θὰ λάβῃ χώραν καὶ οὕτω δυνάμεθα νὰ χαρακτηρίσωμεν τὴν περιοχὴν ταύτην ὡς περιοχὴν «διαβρώσεως».

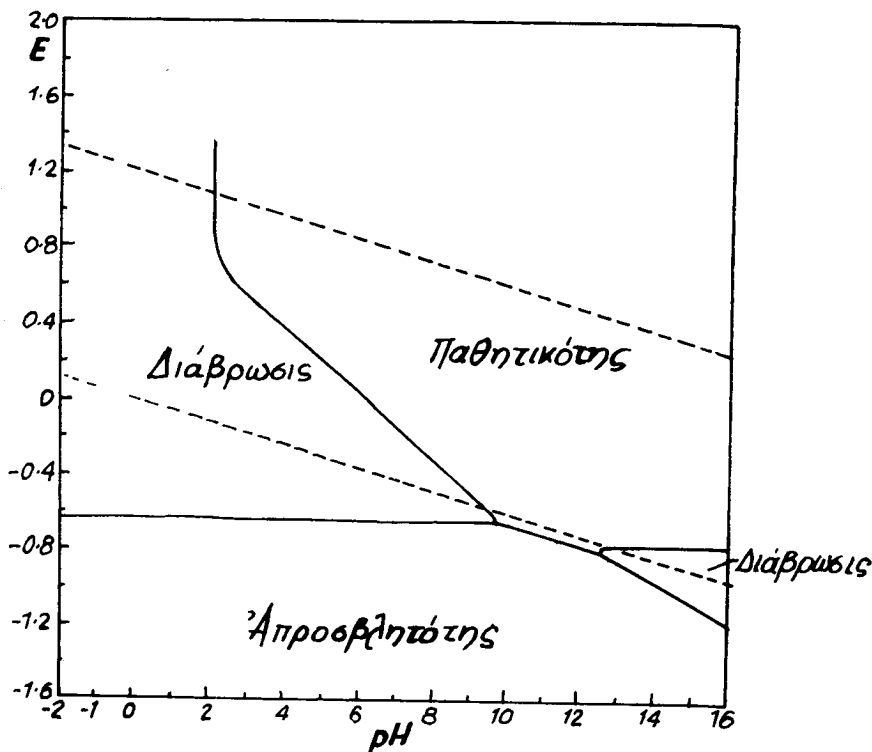
Δεξιὰ τῶν κεκλιμένων καμπυλῶν ⁽³⁾ εἶναι δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς ἐνὸς στερεοῦ προϊόντος διαβρώσεως. Ἡ μεταβολὴ $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$ παραμένει δυνατὴ λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας, μόλις ὅμως παραχθῆ στιβὰς ἐπὶ τῆς μεταλλικῆς ἐπιφανείας, ἡ εἴσοδος τοῦ σιδήρου εἰς τὸ διάλυμα μᾶλλον ἐμποδίζεται, ἐπιτυγχανομένης οὕτω τῆς περιοχῆς παθητικότητος.

Οὕτω δυνάμεθα εὐκόλως νὰ διαιρέσωμεν ὅλην τὴν ἐπιφάνειαν εἰς τρεῖς περιοχὰς «ἀπροσβλητότητας», «διαβρώσεως» καὶ «παθητικότητος» καὶ διὰ συγχορεύσεως τῶν καμπυλῶν (αἱ ὁποῖαι κεῖνται πλησίον ἀλλήλων) τῶν ἀντιστοιχοῦσῶν εἰς διαφόρους ἐνεργότητας, λαμβάνομεν τὸ ἀπλοποιημένον διάγραμμα τοῦ (Σχ. 10).

Παρατηροῦμεν ὅτι ὑπάρχουν περισσότεραι τῆς μιᾶς περιοχαὶ σημειούμεναι διὰ τῆς λέξεως «διάβρωσις». Οὕτω ἡ μικρὰ περιοχὴ διαβρώσεως εἰς τὸ

δεξιόν άκρον παριστᾶ τόν σχηματισμόν ἁλάτων μὲ σύμπλοκα ἀνιόντα $(\text{FeO}_2)^{-}$, $(\text{FeO}_2)^{-}$.

Δέον νὰ σημειωθῆ ὅτι αἱ περιοχαὶ «παθητικότητος» παριστοῦν ἕνα τύπον προστασίας ἐντελῶς διάφορον ἐκείνου ὃ ὁποῖος ἀπαντᾷ εἰς τὰς πε-



Σχ. 10. Ἀπλοποιημένον διάγραμμα Pourbaix διὰ τόν σίδηρον.

ριοχὰς «ἀπροσβλητότης». Εἰς τὴν τελευταίαν (ἐὰν τὰ κατιόντα τοῦ μετάλλου εὑρίσκονται εἰς κατάλληλον συγκέντρωσιν) ἡ διάβρωσις εἶναι **ἀδύνατος** διὰ λόγους **ἐνεργείας**, ἐνῶ εἰς τὴν περιοχὴν «παθητικότητος», ἡ διάβρωσις ἐμποδίζεται διὰ λόγους **γεωμετρίας**, διότι ἅπαξ καὶ σχηματισθῆ στιβὰς ἐξ οὐσίας μὲ καταλλήλους φυσικὰς ιδιότητας, ἡ ταχύτης διαβρώσεως καθίσταται ἀμελητέα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἐρευνᾶται ἡ διάβρωσις τοῦ χάλυβος εἰς διαβρωτικὸν ὕδατικὸν διάλυμα γλωριούχου νατρίου 3 %.

Πρὸς τοῦτο προσδιορίζεται ἡ περιοχὴ ἐμφανίσεως σκωρίας α) ἐπὶ δειγμάτων χάλυβος μερικῶς ἐπιχρισμένων διὰ βαφῆς ψευδαργύρου καὶ β) ἐπὶ δειγμάτων χάλυβος μετὰ προηγουμένην σύζευξιν πρὸς ψευδάργυρον, τόσον εἰς διάλυμα NaCl 3 %, ὅσον καὶ εἰς διάλυμα 3 % NaCl, 0.02m NaHCO₃ (pH = 8.1). Εἰς τὴν δευτέραν περίπτωσιν ἐμετρήθη τὸ δυναμικὸν τοῦ χάλυβος καθὼς καὶ τὸ διαρρέον τὸ στοιχεῖον ρεῦμα, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς συζεύξεώς του πρὸς τὸν ψευδάργυρον, συναρτήσει τοῦ χρόνου.

Ἐν συνεχείᾳ ἐρευνᾶται ἡ ἐπίδρασις τῆς παρουσίας ZnCl₂ ἐντὸς τῶν ἀνωτέρω διαβρωτικῶν διαλυμάτων, τόσον ἐπὶ τῆς ἀπωλείας βάρους τῶν δειγμάτων, ὅσον καὶ τοῦ χρόνου ἐμφανίσεως σκωρίας ἐπ' αὐτῶν.

Πρὸς διευκρίνισιν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ δξυγόνου ἐπὶ τῆς διαβρώσεως διεξήχθησαν πειράματα μὲ διάφορον ἐλευθέραν ἐπιφάνειαν διαβρωτικοῦ διαλύματος, ὡς καὶ μὲ διάφορον ὕψος διαβρωτικοῦ διαλύματος ὑπεράνω τοῦ δείγματος.

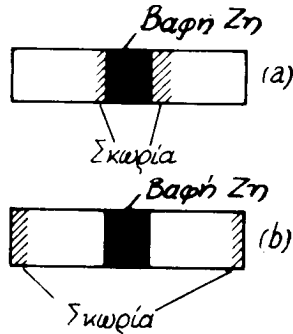
Ἐν συνεχείᾳ διεξήχθησαν πειράματα καθοδικῆς ἐπεξεργασίας τοῦ χάλυβος παρουσίᾳ ZnCl₂, πρὸς διαπίστωσιν τυχόν συνεχίσεως τῆς προστασίας τούτου καὶ μετὰ τὴν διακοπὴν τῆς καθοδικῆς ἐπεξεργασίας.

Τέλος προσδιορίζεται ἡ ταχύτης διαβρώσεως τοῦ χάλυβος ἐντὸς διαβρωτικῶν διαλυμάτων, περιεχόντων ZnCl₂ καὶ μῆ, ὑπὸ σταθερὸν pH.

I. Εἰσαγωγὴ

Ἐὰν δείγματα ἐκ μαλακοῦ χάλυβος, μερικῶς κεκαλυμμένα ὑπὸ βαφῆς ψευδαργύρου, βυθισθοῦν εἰς διάλυμα α) NaCl 3 % καὶ β) NaCl 3 %, 0.02m NaHCO₃ (pH = 8.1) ὁ τρόπος ἐμφανίσεως σκωρίας ἐπὶ τούτων, μετὰ τὴν παῦσιν τῆς προστατευτικῆς δράσεως τῆς βαφῆς ψευδαργύρου, εἶναι διά-

φορος. * Ούτω, ἐὰν τὰ δείγματα ἐντὸς τοῦ διαλύματος εὐρίσκονται ὑπὸ ἐλαφρὰν κλίσιν ὡς πρὸς τὸ ὀριζόντιον ἐπίπεδον μὲ τὸ ἀριστερὸν ἄκρον ὑψηλότερον, ἢ ἐμφάνισις τούτων τὴν ἐπομένην ἡμέραν εἶναι ἢ ἀκόλουθος: (Σχ. 11)



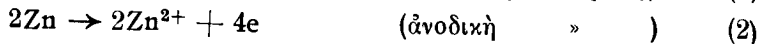
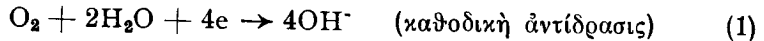
Σχ. 11. Περιοχὴ ἐμφανίσεως σκωρίας ἐπὶ χάλυβος.

a) ἐντὸς διαλύματος 3% NaCl καὶ

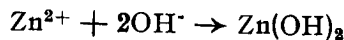
b) ἐντὸς διαλύματος 3% NaCl, 0.02 m NaHCO₃.

α) εἰς τὸ διάλυμα NaCl 3%, ἢ σκωρία ἐμφανίζεται πλησίον τῆς βαφῆς ψευδαργύρου, β) εἰς τὸ διάλυμα NaCl 3%, 0.02 m NaHCO₃ (pH = 8.1) ἐμφανίζεται ἀντιθέτως μακρὰν τῆς βαφῆς ψευδαργύρου.

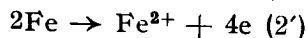
Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς προστατευτικῆς δράσεως τοῦ ψευδαργύρου λαμβάνουν χώραν αἱ ἀντιδράσεις:



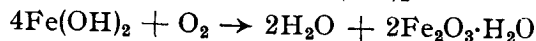
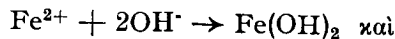
ἀκολουθοῦμένη ὑπὸ τῆς



Μετὰ τὴν παῦσιν τῆς προστατευτικῆς δράσεως τοῦ ψευδαργύρου ὁμως ἡ ἀνοδικὴ ἀντίδρασις (2) ἀντικαθίσταται ὑπὸ τῆς



ἀκολουθοῦμένη ὑπὸ τῆς



* Παρατήρησις ὀφειλομένη εἰς Dr. C. H. de Minjer, Philips Nat. Lab Eindhoven, Holland. Ὁ Dr. C. A. Lobry de Bruyn τὴν μὴ ἐμφάνισιν σκωρίας πλησίον τῆς βαφῆς ψευδαργύρου ἀπέδωκεν εἰς τὸν σχηματισμὸν προστατευτικῆς στιβίδος ἐκ τῶν προϊόντων διαβρώσεως.

II. Χρησιμοποιηθέντα διαλύματα, χάλυψ, μονωτικά κλπ.

1) Τα ἔκ χάλυβος δείγματα ἦσαν λωρίδες (διαστάσεων $9 \times 2 \times 0.1$ cm) τύπου St 37 (Philips No 41), ὁ ὁποῖος περιέχει 0.1% ἄνθρακος περίπου. Ταῦτα πρὸ τῆς χρήσεως των ἐκαθαρίζοντο μὲ CaCO_3 καὶ MgO , ἐπλένοντο μὲ ρέον καὶ ἀπεσταγμένον ὕδωρ, ἐστεγνώνοντο διὰ διηθητικοῦ χάρτου καὶ τελικῶς ἀπεμακρύνοντο τὰ λίπη διὰ τριχλωροαιθυλενίου.

Ἄπαντα τὰ διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων ἄλατα ἦσαν καθαρότητος P.A.

Ἐχρησιμοποιήθησαν τὰ ἀκόλουθα διαλύματα :

α) NaCl 30 gr/l, μὴ ρυθμιστικὸν

β) NaCl 30 gr/l, NaHCO_3 0.02m ἑλαφρῶς ρυθμιστικὸν (pH = 8.1)

Ἐχρησιμοποιήθησαν δύο βαφαὶ ψευδαργύρου (Sikkens):

A. Περιεκτικότητος 50% Zn κατ' ὄγκον

B. » 60% Zn » »

Τὰ τμήματα τῶν δειγμάτων τὰ ὁποῖα ἔπρεπε νὰ μονωθοῦν καθὼς ἐπίσης καὶ τὰ σημεῖα συγκολλήσεως διὰ τὴν σύνδεσιν τοῦ δείγματος εἰς κύκλωμα ἐχρίοντο διὰ χλωριωμένου καουτσούκ (Chlorrubber Paint).

Τὰ δοχεῖα τὰ ὁποῖα περιεῖχον 85 ml διαβρωτικοῦ διαλύματος ἦσαν σχήματος κυλινδρικοῦ, διαμέτρου 9.7 cm καὶ ὕψους 1.5 cm (δοχεῖα Petri).

Τὰ δείγματα ἐτοποθετοῦντο ἐντὸς τῶν ἀνωτέρω δοχείων μὲ τὸ ἓν ἄκρον των ἐπὶ τεμαχίου ὑαλίνης συμπαγοῦς ράβδου, διαμέτρου 6 mm.

Τὸ δυναμικὸν ἔμετρεῖτο ἢ κατεγράφετο ἐναντι κεκορεσμένου ἠλεκτροδίου καλομέλανος καὶ ὡς τοιοῦτον ἀναφέρεται καὶ εἰς ἅπαντα τὰ διαγράμματα τῆς παρουσίας διατριβῆς.

III. Χρησιμοποιηθεῖσαι συσκευαὶ

1) Ἡλεκτρονικὸν βολτόμετρον Philips, τύπου GM 6020.

2) pH-μετρον μετὰ ἠλεκτροδίου ὑάλου Philips τύπου PR 9403.

3) Μετρητὴν ρεύματος πρακτικῶς μηδενικῆς ἀντιστάσεως διὰ τὴν μέτρησιν ρεύματος μεταξὺ δύο ἠλεκτροδίων κατὰ τὴν βραχυκύκλωσιν των. Τὰ ὄργανον τοῦτο κατεσκευάσθη εἰς τὰ Ἔργαστήρια τῆς Philips ὑπὸ τοῦ κ. Reynders καὶ ἀποτελεῖται ἐξ ἑνὸς μαγνητικοῦ ἐνισχυτοῦ μὲ λίαν σταθερὸν σημεῖον μηδενός. Ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ μεταξὺ τῶν δύο ἠλεκτροδίων εἶναι μικροτέρα τῶν 15 μV .

4) Μιλλιαμπερόμετρον.

5) Potensio-stat Wenking, τύπου GITR.

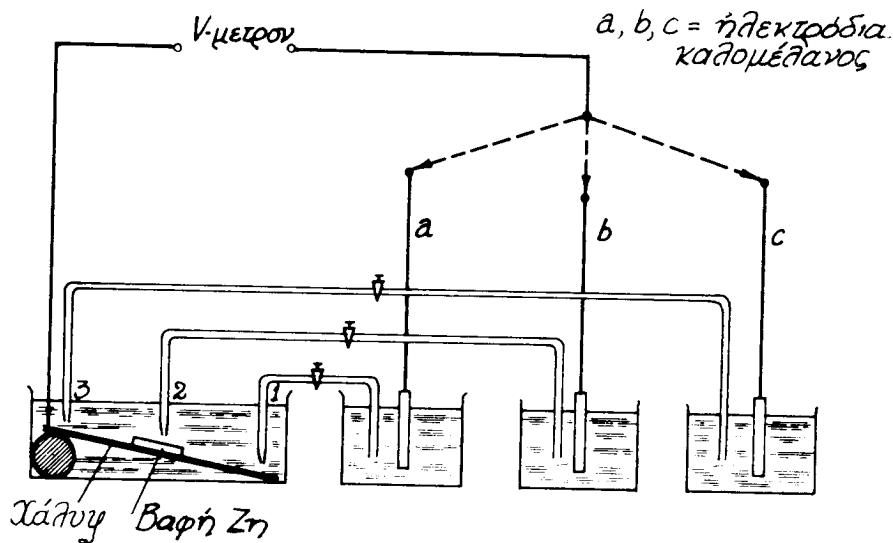
6) Δύο καταγραφείς Philips, τύπου PR 2200 A/2IB και τύπου PR 2252 A/00.

7) pH-Stat Radiometer Titrator, τύπου TTT/C, Titrigraph τύπου SBR2C.

IV . Πειράματα

A. Με βαφήν ψευδαργύρου (13).

Δείγμα χάλυβος καλυφθὲν με βαφήν ψευδαργύρου Β εἰς πλάτος 1 cm περί τὸ μέσον ἐτέθη ἐντὸς διαλύματος NaCl 3% με τὴν καλυφθεῖσαν ἐπιφάνειαν πρὸς τὰ ἄνω (Σχ. 12).



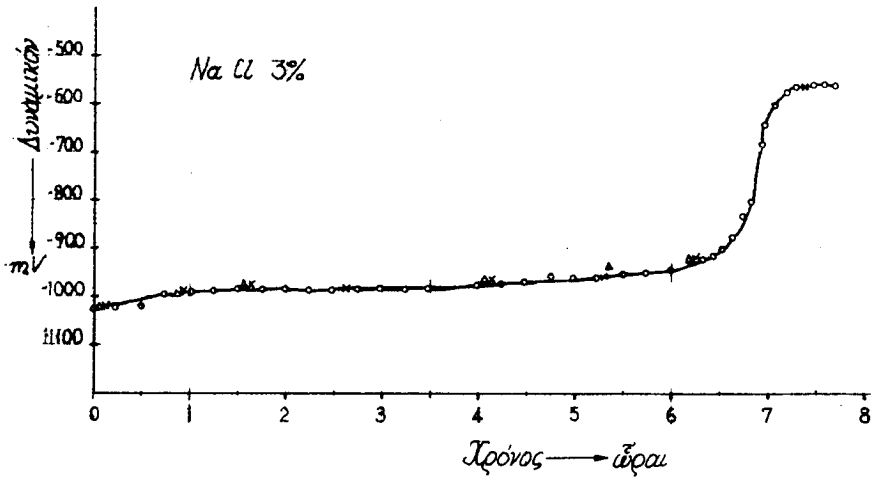
Σχ. 12. Διάταξις χρησιμοποιηθεῖσα διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ δυναμικοῦ τοῦ χάλυβος.

Τὸ δείγμα συνεδέθη πρὸς ἠλεκτρονικὸν βολτόμετρον ἐφωδιασμένον με καταγραφέα.

Τὸ ἡλεκτρόδιον καλομέλανος ἠδύνατο νὰ συνδεθῆ διαδοχικῶς με τρία διαφορετικὰ σημεῖα ὑπεράνω τοῦ δείγματος, μέσω τριῶν ἠλεκτρολυτικῶν γεφυρῶν καὶ συγκεκριμένως (Σχ. 12):

1. Ὑπεράνω τοῦ χαμηλοτέρου σημείου τοῦ δείγματος.
2. Ὑπεράνω τῆς βαφῆς ψευδαργύρου.
3. Ὑπεράνω τοῦ ὑψηλοτέρου σημείου τοῦ δείγματος.

Ἐκ τῆς ὑπὸ τοῦ καταγραφέως ληφθείσης καμπύλης «δυναμικοῦ - χρόνου» συνάγεται ὅτι (Σχ. 13).



Σχ. 13. Καμπύλη «δυναμικοῦ - χρόνου».

- x Ὑπεράνω τοῦ χαμηλοτέρου σημείου τοῦ δείγματος,
- o Ὑπεράνω τῆς βαφῆς τοῦ ψευδαργύρου.
- Δ Ὑπεράνω τοῦ ὑψηλοτέρου σημείου τοῦ δείγματος.

α) Τὸ δυναμικὸν εἶναι τὸ αὐτὸ καὶ εἰς τὰ τρία σημεία (μὲ διακύμαν-
σιν ± 5 mV).

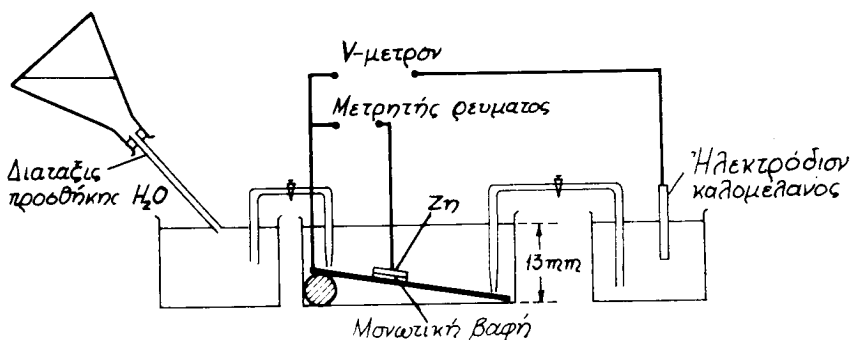
β) Τὸ δυναμικὸν παραμένει σχεδὸν σταθερὸν εἰς τὴν τιμὴν τῶν -1000 mV ἐπὶ ἑπτὰ περίπου ὥρας, ἀκολούθως δὲ αὐξάνει εἰς τὴν τιμὴν -560 mV καὶ παραμένει ἐν συνεχείᾳ σταθερὸν (14). Ἡ αὐξησης τοῦ δυναμικοῦ λαμβάνει χώραν τὴν στιγμὴν κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ ψευδάργυρος παύει νὰ δρᾷ προστατευ-
τικῶς ἐπὶ τοῦ δείγματος. Αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις ἀναφέρονται εἰς τὴν εἰσαγωγὴν τοῦ πειραματικοῦ μέρους.

B. Πειράματα μὲ ψευδάργυρον (15).

Λεδομένου ὅτι ἡ βαφὴ ψευδαργύρου περιέχει ὀργανικὰς οὐσίας καθιστώ-
σας τὸ πρόβλημα περισσότερον πολὺπλοκον, εἰς τὰ ἀκόλουθα πειράματα ἐχρη-
σιμοποιήθη ἔλασμα καθαροῦ ψευδαργύρου πάχους 1 mm μὲ τὴν ἐν ἐπαφῇ
πρὸς τὸ δεῖγμα ἐπιφάνειαν μονωθεῖσαν διὰ χλωριωμένον καουτσούκ καὶ κα-
λύπτου ἐπιφάνειαν μικροτέραν ἀπὸ ἐκείνην εἰς τὴν περίπτωσιν βαφῆς ψευ-
δαργύρου.

Ὁ χάλυψ καὶ ὁ ψευδάργυρος συνεδέθησαν μέσῳ ἀγωγῶν ἐκ σιδήρου πρὸς

τὸ ἠλεκτρονικὸν βολτόμετρον καὶ τὸν μετρητὴν ρεύματος μηδενικῆς ἀντιστάσεως, ἐφωδιασμένα μὲ καταγραφεῖς (Σχ. 14).



Σχ. 14. Διάταξις μετρήσεως δυναμικοῦ καὶ ρεύματος κατὰ τὴν σύζευξιν τοῦ χάλυβος πρὸς ψευδάργυρον.

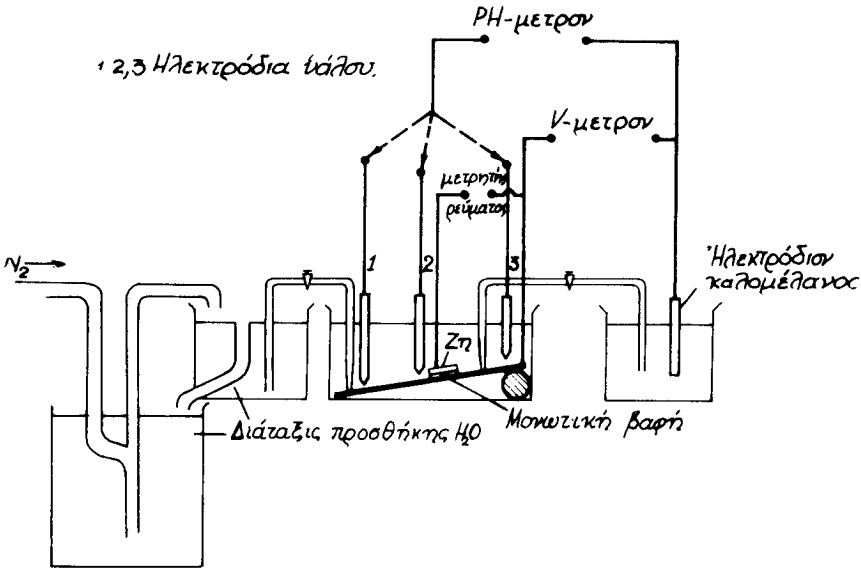
Τὰ χρησιμοποιηθέντα διαβρωτικὰ διαλύματα, αἱ διαστάσεις τοῦ ψευδαργύρου καθὼς καὶ ἡ διάρκεια τοῦ πειράματος μέχρι τῆς στιγμῆς τῆς ἀπομακρύνσεως τοῦ ψευδαργύρου ἐμφαίνονται εἰς τὸν πίνακα I.

Π Ι Ν Α Κ Ε Ι

A/A Πειραμ.	Διαβρωτικὸν διάλυμα	Διαστάσεις τοῦ Zn εἰς cm ²	Διάρκεια εἰς ὥρας
1	3 % NaCl	1,5 × 0,9	5,5
2	3 % NaCl	0,7 × 0,7	54
3	3 % NaCl, 0.02m NaHCO ₃	0,7 × 0,7	258
4	3 % NaCl	0,7 × 0,7	376

Εἰς τὰ πειράματα μακρῆς διαρκείας 3, 4 ἦτο ἀπαραίτητος ἡ συμπλήρωσις τοῦ διαλύματος δι' ὕδατος μέχρι τῆς ἀρχικῆς στάθμης λόγῳ ἐξατμίσεως τοῦ διαλύματος. Πρὸς τοῦτο εἰς τὸ πείραμα 3 ἐχρησιμοποιήθη ἡ ἀπλῆ μέθοδος ἡ ἀποδοδομένη εἰς τὸ σχῆμα 14. Εἰς τὸ πείραμα 4 τῆς σειρᾶς ταύτης, ὡς καὶ εἰς ὅλα τὰ ἐν συνεχείᾳ ἀνάλογα, ἐχρησιμοποιήθη ἡ ὁμαλότερον λειτουργοῦσα διάταξις τοῦ σχήματος 15. Εἰς τὸ ὑπ' ἀριθμ. 4 πείραμα διαρκείας 16 περίπου ἡμερῶν ἐμετρήθη πρὸς τούτους καὶ τὸ pH εἰς τρία διαφορετικὰ σημεῖα (θέσεις 1, 2, 3 τοῦ Σχ. 15').

Συνήθη ἠλεκτρόδια ὑάλου δὲν ἦτο δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθοῦν, διότι λόγῳ τοῦ μεγέθους των ἐπηρεάζουν τὸ πείραμα. Ἐπεχειρήθη ἡ κατασκευὴ

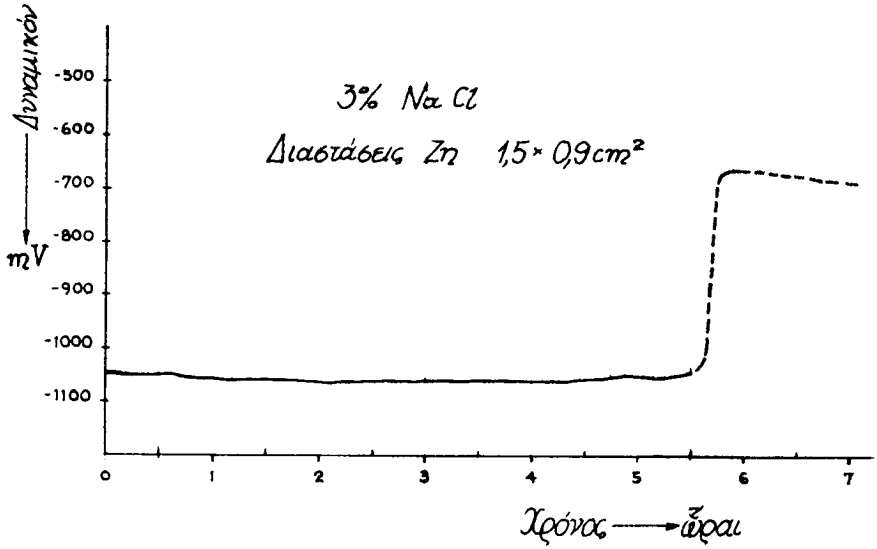


Σχ. 15. Διάταξις μετρήσεως δυναμικού, ρεύματος, pH κατά την σύζευξιν του χάλυβος πρὸς ψευδάργυρον.

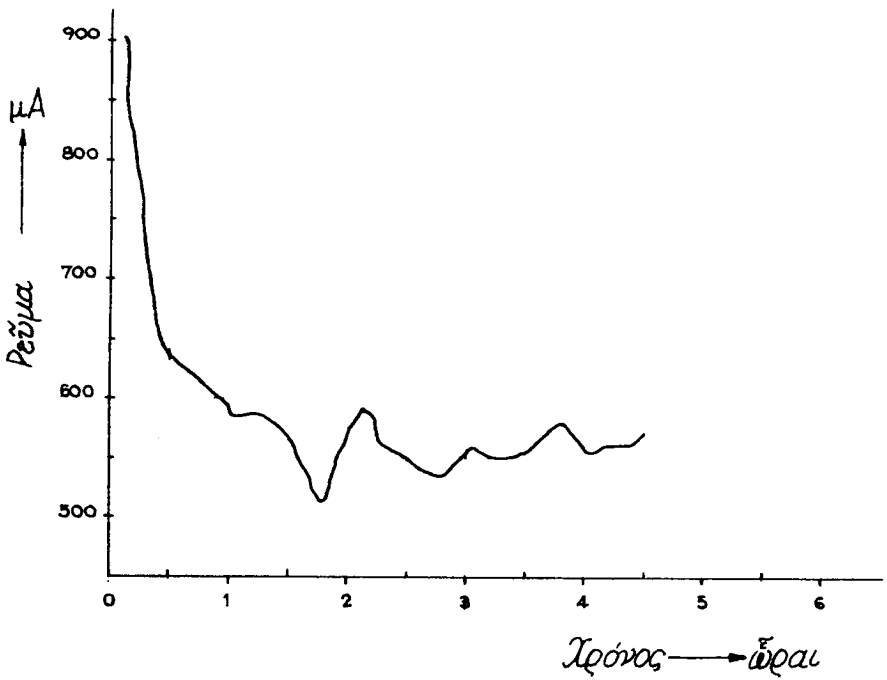
ἤλεκτροδιῶν λίαν μικρῶν διαστάσεων. Μολονότι ἐπελέγησαν μεταξύ πολλῶν πρὸς τοῦτο κατασκευασθέντων τὰ πλέον κατάλληλα, ἐν τούτοις τὰ ἀποτελέσματα μόνον συγκριτικὴν σημασίαν δύνανται νὰ ἔχουν. Οὕτω εὐρέθη ὅτι ἡ τιμὴ τοῦ pH ἦτο μικροτέρα εἰς τὸ μέσον (ὑπεράνω τοῦ ψευδαργύρου) ἀπὸ ὅτι εἰς τὰ ἄκρα (ὑπεράνω τοῦ χάλυβος). Εἰς τὸ σημεῖον 3 ὑπεράνω τοῦ χάλυβος τὸ pH ἦτο ἐλάχιστον ὑψηλότερον ἀπὸ ὅτι εἰς τὸ σημεῖον 1.

Καθαρὸς ψευδάργυρος προστατεύει τὸν χάλυβα διὰ πολὺ μεγαλύτερον χρονικὸν διάστημα παρὰ βαφὴ ψευδαργύρου εἰς ἐπιφάνειαν τοῦ αὐτοῦ μεγέθους. Τοῦτο πιθανῶς ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἡ βαφὴ ψευδαργύρου περιέχει καὶ ἄλλας ἐνώσεις καὶ ἐπομένως ἡ ἐπιφάνεια αὐτῆς ἐξαντλεῖται εἰς ψευδάργυρον ταχέως.

Ἐπειδὴ διὰ τὴν πλήρη κατανάλωσιν τοῦ ψευδαργύρου θὰ ἀπαιτεῖτο πολὺ μεγάλη χρονικὴ διάρκεια, ὁ ψευδάργυρος ἀπεμακρύνετο μετὰ ἀπὸ ὀρισμένον χρόνον καὶ μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσίν του κατεγράφετο μόνον τὸ δυναμικόν. Αἱ καμπύλαι δυναμικοῦ-χρόνου καὶ ρεύματος-χρόνου ἀποδίδονται εἰς τὰ Σχ. 16 (α) (β) - 19 (α) (β).

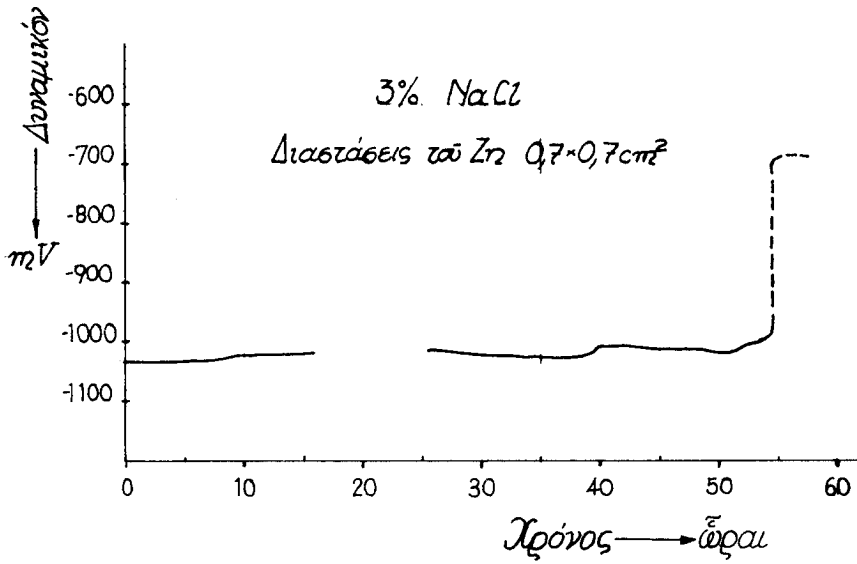


(a)

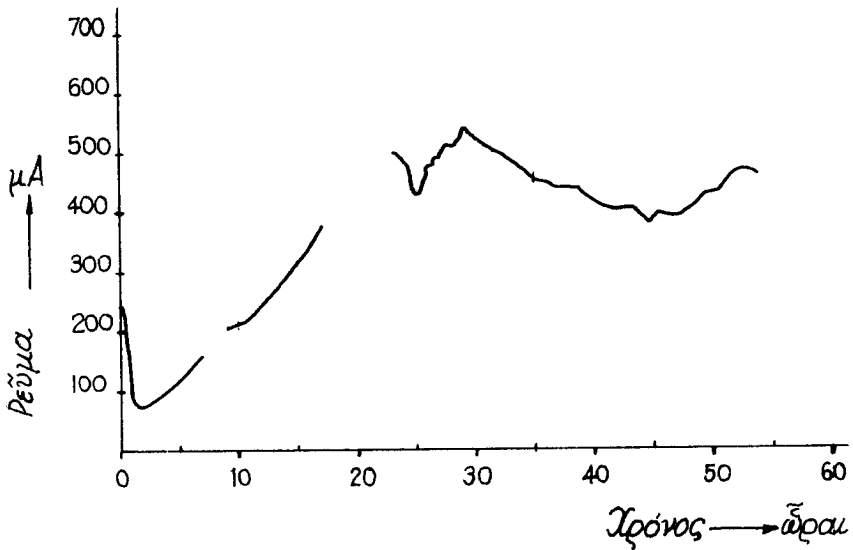


(b)

Σχ. 16. Καμπύλαι α) δυναμικού - χρόνου και β) ρεύματος - χρόνου
διά ζεύγος χάλυβος - ψευδαργύρου.

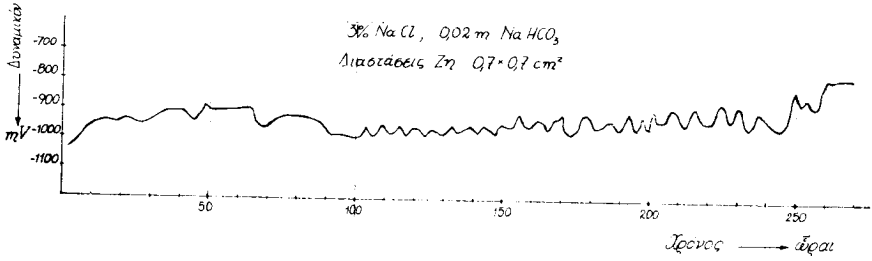


(α)

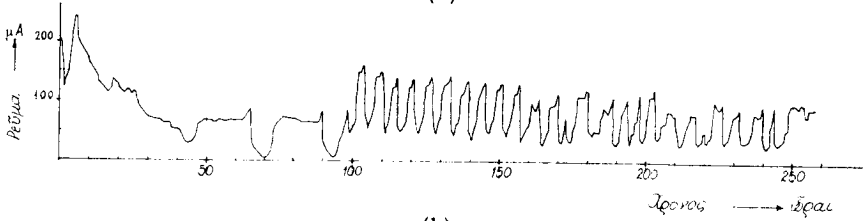


(β)

Σχ. 17. Καμπύλαι α) δυναμικοῦ - χρόνου καὶ β) ρεύματος - χρόνου διὰ τὸ ζεύγος γάλυβος - ψευδαργύρου.

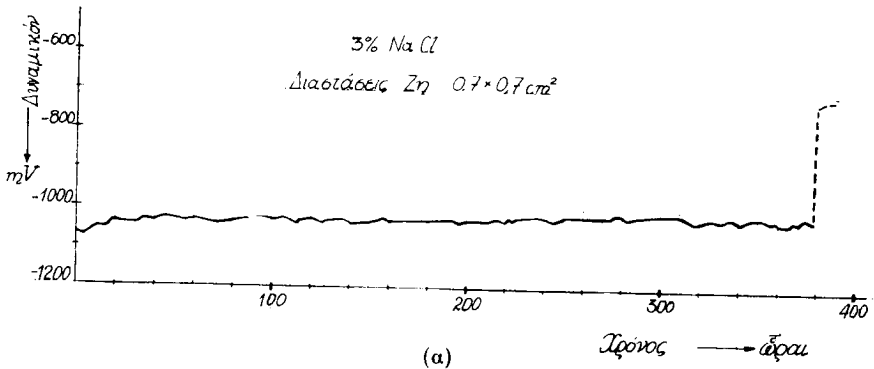


(α)

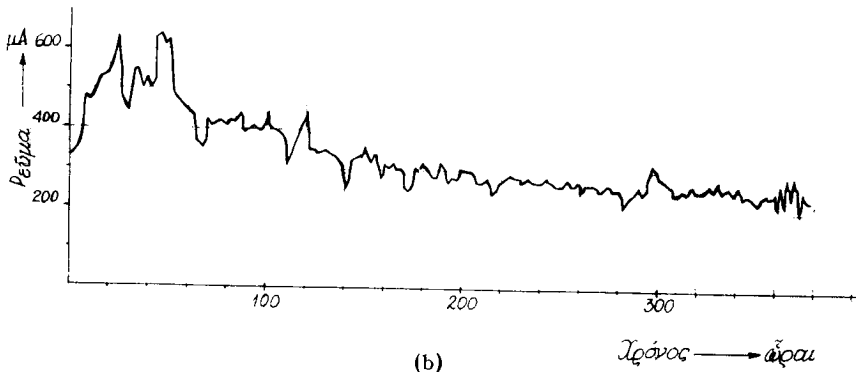


(β)

Σχ. 18. Καμπύλαι α) δυναμικού - χρόνου και β) ρεύματος - χρόνου
 διά τὸ ζεύγος χάλυβος - ψευδαργύρου.



(α)



(β)

Σχ. 19. Καμπύλαι α) δυναμικού - χρόνου και β) ρεύματος - χρόνου
 διά τὸ ζεύγος χάλυβος - ψευδαργύρου.

Συμπεράσματα :

α) Ἐκ τῶν καμπυλῶν δυναμικοῦ- χρόνου προκύπτει ὅτι τὸ δυναμικὸν εἶναι σχεδὸν σταθερὸν (-1000 ἕως -1060 mV) πρὸ τῆς ἀπομακρύνσεως τοῦ ψευδαργύρου καὶ αὐξάνει εἰς τὴν τιμὴν (-620 ἕως -710 mV) μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσίν του. Ἐξαίρεσιν ἀποτελεῖ ἡ καμπύλη τοῦ Σχ. 18(α), λόγῳ τῆς χρησιμοποίησης πρὸς συμπλήρωσιν τῆς στάθμης τῆς μὴ ἀκριβοῦς διατάξεως τοῦ Σχ. 14.

β) Εἰς τὰς καμπύλας ρεύματος - χρόνου τὸ ρεῦμα παρουσιάζει διακύμανσιν πιθανὸν λόγῳ δονήσεων τῆς τραπέζης ἐργασίας καὶ κατὰ συνέπειαν ταχύτερας ἀναπληρώσεως τοῦ ὀξυγόνου εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ χάλυβος.

γ) Τὰ δείγματα δὲν ἐνεφάνισαν σκωρίαν πρὸ τῆς ἀπομακρύνσεως τοῦ ψευδαργύρου. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσίν του ἐνεφανίσθη σκωρία μακρὰν τῆς περιοχῆς, ἔνθα ἦτο ὁ ψευδάργυρος, καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις, ἴτοι τόσον εἰς τὴν περίπτωσιν χρησιμοποίησης NaCl 3%, ὅσον καὶ εἰς NaCl 3%, 0.02m NaHCO₃. Τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ρυθμιστικοῦ διαλύματος συμφωνοῦν μὲ τὰ τῶν προηγούμενων πειραμάτων, εἰς τὰ ὁποῖα ἐχρησιμοποιήθη βαρὴ ψευδαργύρου.

C. Πειράματα μὲ ZnCl₂

Εἰς τὰ πειράματα μὲ βαφὴν ψευδαργύρου καὶ καθαρὸν ψευδάργυρον πιθανὸν τὰ προϊόντα διαβρώσεως τοῦ ψευδαργύρου εἰς τὸ διάλυμα νὰ ἐσχημάτιζον προστατευτικὴν στιβάδα ἐπὶ τοῦ χάλυβος. Οὕτω ἐδοκιμάσθη ἡ ἐπίδρασις τοῦ ZnCl₂ εἰς ρυθμιστικὰ καὶ μὴ ρυθμιστικὰ διαλύματα ἀντὶ τῆς βαφῆς τῶν δειγμάτων. Ὁ τρόπος ἐμφάνισεως τῆς σκωρίας ἐπὶ δειγμάτων βυθισθέντων ἐντὸς ρυθμιστικῶν καὶ μὴ ρυθμιστικῶν διαλυμάτων ZnCl₂ (συγκεντρώσεως $7.4 \cdot 10^{-7}$ ἕως $1.1 \cdot 10^{-3}m$) δὲν ἦτο ἀναπαραγωγίμος. Προσδιορίσθη ἡ χρονικὴ διάρκεια κατὰ τὴν ὁποίαν δὲν ἐμφανίζεται σκωρία, καθὼς ἐπίσης καὶ ἡ ἀπώλεια βάρους τῶν δειγμάτων.

1. Ἐπίδρασις τοῦ ZnCl₂ ἐπὶ τοῦ παρερχομένου χρόνου μέχρις ἐμφάνισεως σκωρίας ἐπὶ τῶν δειγμάτων.

Ἀπουσία ZnCl₂ τὰ δείγματα ἐμφανίζουν σκωρίαν ἐντὸς 5 λεπτῶν εἰς ἀμφότερα τὰ διαλύματα (ρυθμιστικὰ καὶ μὴ ρυθμιστικὰ), ἐνῶ παρουσία ZnCl₂ ἡ σκωρία ἐμφανίζεται τουλάχιστον 30 λεπτὰ ἀργότερον.

2. Ἐπίδρασις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ZnCl₂ ἐπὶ τῆς ἀπωλείας βάρους τῶν δειγμάτων.

Διὰ προσδιορισμοῦ τῆς ἀπωλείας βάρους τῶν δειγμάτων ἐκ χάλυβος (ἐντὸς 51 ὥρῶν) εἰς ρυθμιστικὰ καὶ μὴ ρυθμιστικὰ διαλύματα περιέχοντα ZnCl₂ εἰς διαφορετικὰς συγκεντρώσεις καθὼς καὶ ἄνευ ZnCl₂ προκύπτει ὅτι

ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ συγκέντρωσις τοῦ $ZnCl_2$, τόσον μικροτέρα εἶναι ἡ ἀπώλεια βάρους Πιν. II.

ΠΙΝΑΞ II

Συγκέντρωσις $ZnCl_2$ m	Ἀπώλεια βάρους εἰς ρυθμιστικὸν mg*	Ἀπώλεια βάρους εἰς μὴ ρυθμιστικὸν mg*
0	18,5	15
10^{-3}	16,3	12,6
10^{-2}	3	8,9

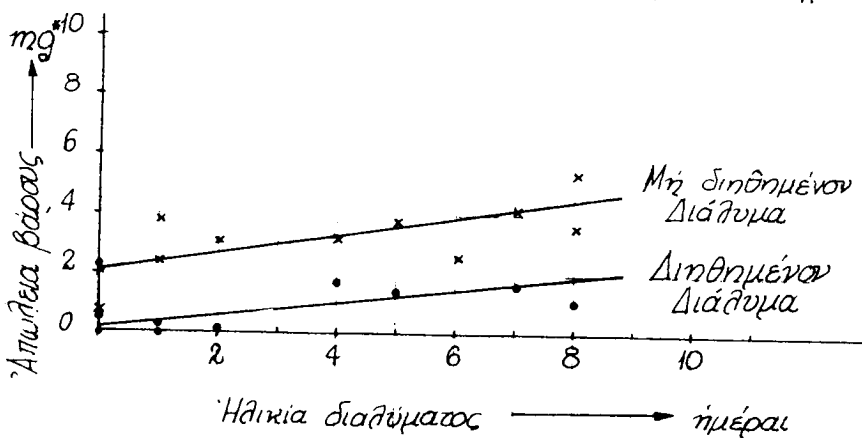
3. Ἐπίδρασις τῆς ἡλικίας τοῦ περιέχοντος $ZnCl_2$ διαλύματος.

α) Ἐπὶ τοῦ χρόνου ἐμφανίσεως σκωρίας ἐπὶ τῶν δειγμάτων.

Παρατηρήθη ὅτι ὅσον παλαιότερον εἶναι τὸ διάλυμα, τόσον ἐνωρίτερον τὰ δείγματα ἐμφανίζουν σκωρίαν, ἰδίως εἰς τὸ ρυθμιστικὸν διάλυμα. Ἡ συγκέντρωσις τοῦ χρησιμοποιηθέντος διαλύματος εἰς $ZnCl_2$ ἦτο 0.01m. Εἰς τὴν συγκέντρωσιν ταύτην ἐμφανίζεται λευκὸν ἴζημα ἐξ ὑδροξειδίου τοῦ ψευδαργύρου, ὡς ἐκ τούτου ἐγένοντο πειράματα καὶ μὲ διηθημένα διαλύματα.

β) Ἐπὶ τῆς ἀπωλείας βάρους τῶν δειγμάτων.

Ἐχρησιμοποιήθησαν τὰ αὐτὰ διαλύματα ὡς καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν α. Εἰς τὸ Σχ. 20 ἀποδίδεται ἡ σχέσις μεταξὺ ἀπωλείας βάρους τῶν δειγμάτων



Σχ. 20. Καμπύλαι ἀπωλείας βάρους - παλαιώσεως διαλύματος.

(έντος 20 ὥρων) καὶ τῆς ἡλικίας τοῦ διαλύματος, τόσον διὰ διηθημένον ὅσον καὶ μὴ διηθημένον ρυθμιστικὸν διάλυμα. Μολονότι ἡ διάρκεια τῶν πειραμάτων ἦτο βραχεῖα καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀπώλεια βάρους μικρά, παρατηρεῖται ὅτι :

i) ὅσον παλαιότερον εἶναι τὸ διάλυμα, τόσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ ἀπώλεια βάρους καὶ

ii) ἡ ἀπώλεια βάρους εἰς διηθημένον διάλυμα εἶναι μικρότερα τῆς ἀπωλείας βάρους εἰς μὴ διηθημένον διάλυμα τῆς αὐτῆς ἡλικίας.

γ) **Ἐπὶ τοῦ pH τοῦ διαλύματος.**

Παρατηρεῖται ὅτι μετὰ ἀρχικὴν ἑλαφρὰν μείωσιν τὸ pH τοῦ διαλύματος σταθεροποιεῖται μετὰ παρέλευσιν μιᾶς ἡμέρας.

δ) **Ἐπὶ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ Zn.**

Παρασκευάσθησαν τρία διαλύματα (3 % NaCl, 0.02 m NaHCO₃, 0.01 m ZnCl₂) εἰς διαφορετικὰς ἡμέρας. Ταῦτα διηθήθησαν τὴν ἡμέραν καθ' ἣν παρασκευάσθη τὸ τελευταῖον καὶ ἐν συνεχείᾳ προσδιωρίσθη ἡ συγκέντρωσις των εἰς Zn.

Παρατηρεῖται ὅτι ὅσον παλαιότερον εἶναι τὸ διάλυμα, τόσον χαμηλότερα εἶναι ἡ συγκέντρωσις εἰς Zn. Οὕτω ἡ συγκέντρωσις ψευδαργύρου ἐμειώθη ἀπὸ $8.8 \cdot 10^{-3} \text{m}$ εἰς $2.5 \cdot 10^{-3} \text{m}$ μετὰ παρέλευσιν 12 ἡμερῶν. Πιν. III. Ἐπο-

ΠΙΝΑΞ III

Ἡλικία διαλύματος εἰς ἡμέρας	Συγκέντρωσις Zn εἰς $m \cdot 10^{-3}$
0	8.8
4	5.3
12	2.5

μένως ἡ ἐπίδρασις τῆς ἡλικίας τοῦ διαλύματος ἐπὶ τοῦ χρόνου ἐμφανίσεως σκωρίας καὶ τῆς ἀπωλείας βάρους τῶν δειγμάτων δύναται νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὴν χαμηλότεραν συγκεντρώσιν τοῦ ψευδαργύρου εἰς παλαιὰ διαλύματα.

4. Ἐπίδρασις τοῦ μεγέθους τῆς ἐλευθέρου ἐπιφανείας τοῦ διαλύματος ἐπὶ τῆς ἀπωλείας βάρους.

Ἡ μεταφορὰ τοῦ ὀξυγόνου ἀπὸ τὸν ἀέρα πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ δείγματος γίνεται διὰ δύο βαθμίδων.

α) Τὴν μεταφορὰν τοῦ ὀξυγόνου διὰ μέσου τῆς μεσεπιφανείας ἀέρος — ὑγροῦ καὶ β) τὴν μεταφορὰν τοῦ ὀξυγόνου διὰ μέσου τοῦ διαλύματος πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ δείγματος.

Ἡ περισσότερον βραδεῖα ἐκ τῶν δύο τούτων βαθμίδων θὰ προσδιορίσῃ τὴν ταχύτητα διαβρώσεως. Ἐὰν ἡ βαθμὶς α εἶναι ἢ προσδιορίζουσα τὴν ταχύτητα διαβρώσεως βαθμὶς, τότε τὸ μέγεθος τῆς ἐλευθέρου ἐπιφανείας τοῦ διαλύματος πρέπει νὰ ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς ἀπωλείας βάρους τῶν δειγμάτων. Οὕτω ἐγένοντο πειράματα καὶ μὲ μερικῶς ἀνοικτὰ καὶ τελείως κεκαλυμμένα δοχεῖα. Τὸ ὕψος τοῦ διαβρωτικοῦ διαλύματος ὑπεράνω τῶν δειγμάτων εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἦτο 16mm (μετρούμενον ὡς εἰς Σχ. 14). Ἐχρησιμοποιήθησαν τὰ διαλύματα :

α) 3% NaCl, 0.02m NaHCO₃ β) 3% NaCl, 0.02m NaHCO₃, 0.01m ZnCl₂ καὶ γ) 3% NaCl, 0.02m NaHCO₃, 0.01m ZnCl₂ (διηθημένον).

Τὰ διαλύματα τὰ περιέχοντα ZnCl₂ ἦσαν ἡλικίας 4 ἡμερῶν.

Δι' ἕκαστον διάλυμα (α,β,γ,) καὶ ἔμβαδὸν (ἀνοικτὰ, μερικῶς ἀνοικτὰ καὶ κεκαλυμμένα δοχεῖα) ἔλαβον χώραν τρία πειράματα διαρκείας 44.5 — 66.75 καὶ 89 ὥρῶν.

Ἐμετρήθη τὸ pH εἰς τὴν ἀρχὴν καὶ τὸ τέλος τῶν πειραμάτων.

Αἱ μετρήσεις ἐμφαίνονται εἰς τὸν πίνακα IV.

Ἐχαράχθησαν αἱ καμπύλαι «ἀπωλείας βάρους - διαρκείας πειράματος». Αἱ καμπύλαι δι' ἕκαστον διάλυμα, αἱ ἀντιστοιχοῦσαι εἰς πειράματα μὲ ἀνοικτὰ, μερικῶς ἀνοικτὰ καὶ τελείως κεκαλυμμένα δοχεῖα, ἀποδίδονται εἰς τὴν αὐτὴν σελίδα πρὸς σύγκρισιν (Σχ. 21,22(α)(β))

Συμπεράσματα :

Ἐκ τῶν καμπυλῶν «ἀπωλείας βάρους - διαρκείας πειράματος» προκύπτουν ὅτι :

α) Διὰ διάλυμα ἄνευ ZnCl₂ ἡ ἀπώλεια βάρους αὐξάνει μὲ τὸ μέγεθος τῆς ἐλευθέρου ἐπιφανείας τοῦ διαλύματος.

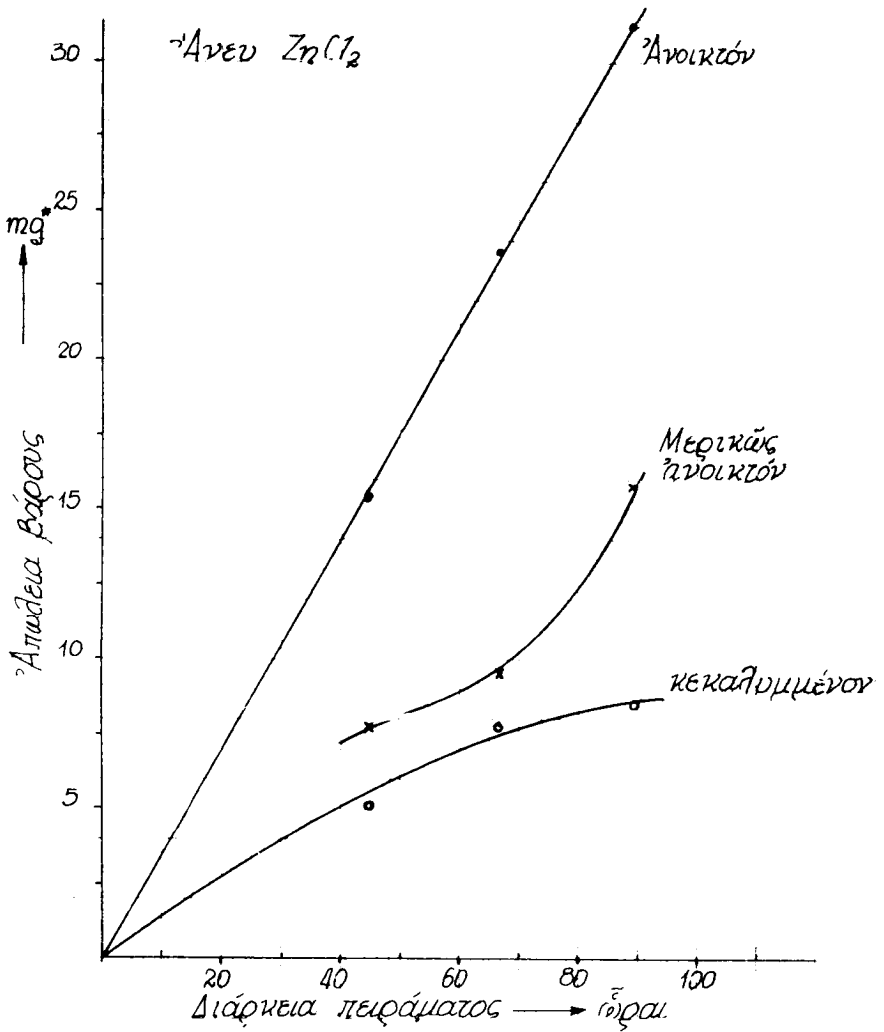
β) Διὰ διάλυμα περιέχον ZnCl₂ (διηθημένον καὶ μὴ) αἱ ὡς ἄνω καμπύλαι σχεδὸν συμπίπτουν. Ἡ εἰς τὸ διαρκείας 89 ὥρῶν πείραμα (μὴ διηθημένον διάλυμα) παρατηρουμένη ἀπόκλισις πιθανὸν νὰ ὀφείλεται εἰς τὴν ἐξάτμισιν τοῦ διαλύματος καὶ κατὰ συνέπειαν ἐλάττωσιν τοῦ ὕψους τῆς στήλης τοῦ διαλύματος (16).

Οὕτω δύναται νὰ ἐξαχθῇ γενικῶς τὸ συμπέρασμα ὅτι εἰς διάλυμα ἄνευ

ΠΙΝΑΞ ΙV

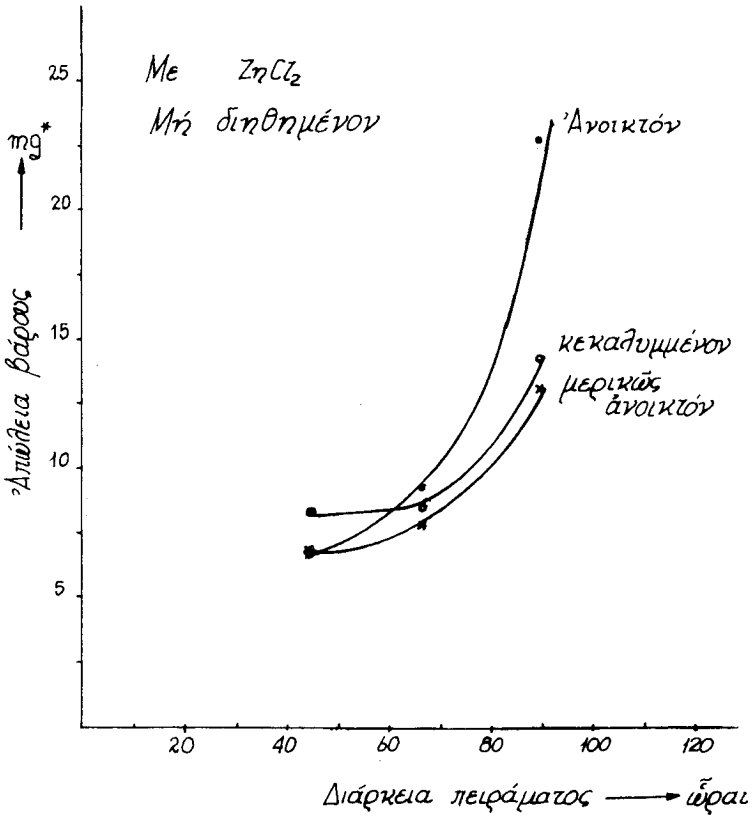
Διάσκησις :	44,5 ώραι		66,75 ώραι		89 ώραι	
	*Ανευ ZnCl ₂	Με ZnCl ₂ Μή διαθθ.	*Ανευ ZnCl ₂	Με ZnCl ₂ Μή διαθθ.	*Ανευ ZnCl ₂	Με ZnCl ₂ Μή διαθθ.
Δοχεῖον	8,1	6,54	8,1	6,58	8,1	6,88
*Ανοικτὸν	15,3	6,7	23,6	9,2	31,2	22,8
Μερικὸς ἀνοικτὸν	9,05	7,62	9,1	7,85	9,25	9,25
Μερικὸς ἀνοικτὸν	7,6	6,8	9,5	7,8	15,8	13,0
Κεκαλυμ- μένον	8,82	7,16	8,9	7,6	9,10	9,05
Απόλειμα βάρους εἰς mg	5,0	8,2	7,8	8,5	8,5	14,2
Τελ. pH	8,25	6,54	8,65	6,90	8,30	6,88
*Αρχικὸν pH		7,02				
Απόλειμα βάρους εἰς mg		0				
Τελ. pH		7,72				
Απόλειμα βάρους εἰς mg		1,5				
Τελ. pH		7,24				
Απόλειμα βάρους εἰς mg		2,1				
Τελ. pH		7,00				

$ZnCl_2$ τὸ μέγεθος τῆς ἐλευθέρου ἐπιφανείας ἐπηρεάζει τὴν ταχύτητα διαβρώ-

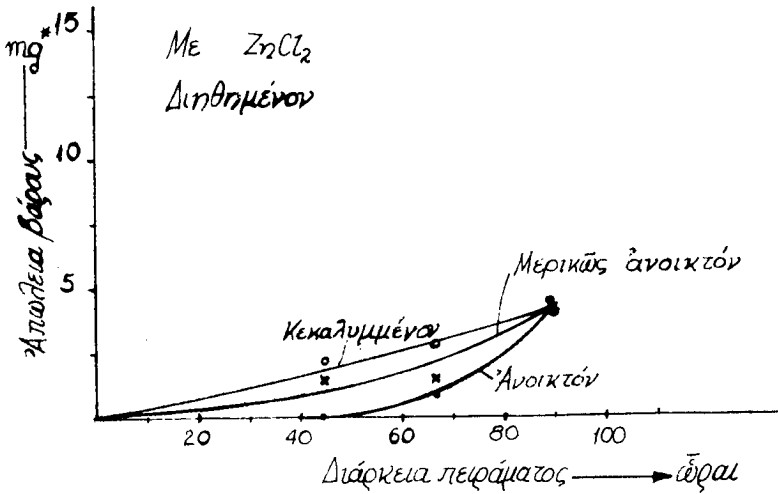


Σχ. 21. Καμπύλαι «ἀπωλείας βάρους - χρόνου» εἰς διάλυμα ἄνευ $ZnCl_2$.

σεως, ἀντιθέτως εἰς διάλυμα περιέχον $ZnCl_2$ (διηθημένον ἢ μὴ) δὲν παρατηρεῖται ἐμφανῆς τοιαύτη ἐπίδρασις.



(a)



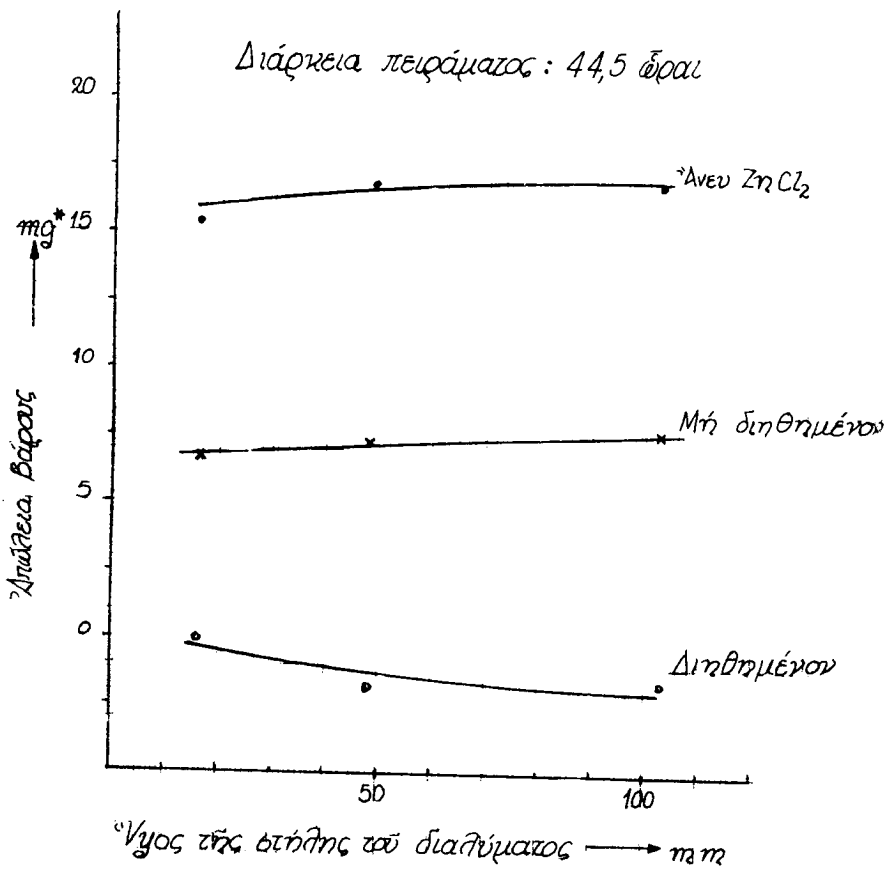
(b)

Σχ. 22. Καμπύλαι «άπωλειας βάρους - χρόνου» εις διάλυμα περιέχον $ZnCl_2$.
α) Μή διηθημένον, β) διηθημένον.

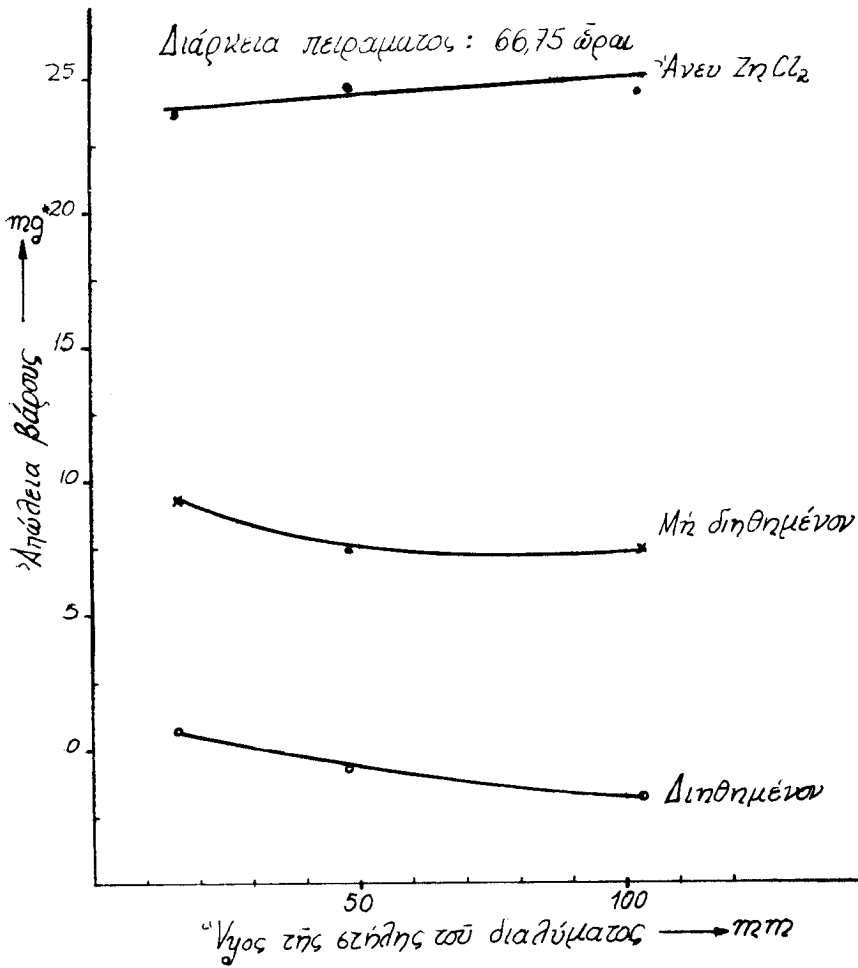
5. Ἐπίδρασις τοῦ ὕψους τῆς στήλης τοῦ διαλύματος ἐπὶ τῆς ἀπωλείας βάρους.

Εἰς ὅλα τὰ προηγούμενα πειράματα (πλὴν εἰς τὰ τῆς παρ. 4) τὸ ὕψος τῆς στήλης τοῦ διαλύματος ὑπεράνω τοῦ δείγματος ἦτο 13mm μετρούμενον ἀπὸ τὸ χαμηλότερον σημεῖον τοῦ δείγματος μέχρι τῆς ἐλευθέρως ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ (Σχ. 14). Ὡς ἤδη ἐλέχθη (παρ. 4) εἶναι δυνατὸν ἢ διάχυσις τοῦ ὀξυγόνου νὰ προσδιορίζῃ τὴν ταχύτητα διαβρώσεως. Πρὸς τοῦτο διεξήχθησαν πειράματα μὲ διαφορετικὸν ὕψος διαβρωτικοῦ διαλύματος ὑπεράνω τοῦ δείγματος. Τὰ διαφορετικὰ ὕψη ἦσαν 16·48·103 mm.

Τὰ χρησιμοποιηθέντα διαλύματα ἦσαν τὰ αὐτὰ ὡς τὰ τῆς παρ. 4. Δι'



Σχ. 23. Καμπύλαι «ἀπωλείας βάρους - ὕψους τῆς στήλης τοῦ διαλύματος» εἰς χρόνον 44,5 ὥρων.



Σχ. 24. Καμπύλαι ἀπωλείας βάρους - ὕψους τῆς στήλης τοῦ διαλύματος εἰς χρόνον 66,75 ὥρων.

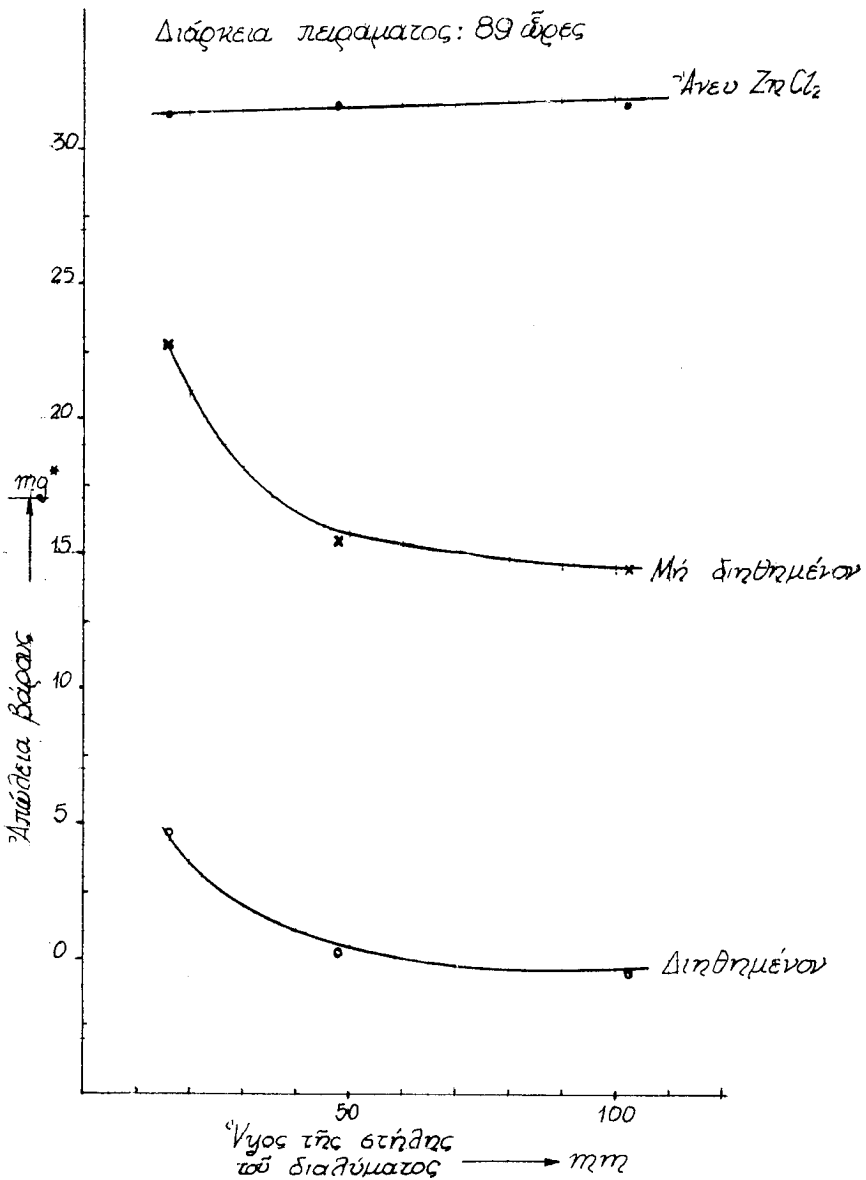
Ἐκαστον διάλυμα καὶ ὕψος διεξήχθησαν τρία πειράματα διαρκείας 44,5 - 66,75 - 89 ὥρων.

Ἐμετρήθη τὸ pH εἰς τὴν ἀρχὴν καὶ τὸ τέλος τῶν πειραμάτων.

Ἐπεχειρήθη κατ' ἀρχὰς ὁ προσδιορισμὸς τοῦ χρόνου ἐμφάνισης σκωρίας ἀπὸ τὴν στιγμὴν τῆς ἐμβαπίσεως τῶν δειγμάτων εἰς τὸ διάλυμα. Λόγω τοῦ μεγαλυτέρου ὕψους τῆς στήλης τοῦ διαλύματος τοῦτο δὲν ἦτο εὐχερές. Οὕτω ἀναφέρονται μόνον αἱ ἀπώλειαι βάρους. Τὰ ἀποτελέσματα ἐμφαίνονται εἰς τὸν πίνακα V. Αἱ μικραὶ ἀρνητικαὶ τιμαὶ ἀπωλειῶν βάρους εἰς τὸν πίνακα

ΠΙΝΑΞ V

Διάμετρος: mm	44,5 ώρες				66,75 ώρες				89 ώρες	
	*Ανευ ZnCl ₂	Με ZnCl ₂		*Ανευ ZnCl ₂	Με ZnCl ₂		*Ανευ ZnCl ₂	Με ZnCl ₂		
		Μη δηθθ.	δηθθ.		Μη δηθθ.	δηθθ.		Μη δηθθ.	δηθθ.	
16	8,1	6,54	7,02	8,1	6,58	7,12	8,1	6,88	—	—
48	15,3	6,7	0	23,6	9,2	0,8	31,2	22,8	4,6	4,6
	9,05	7,62	7,72	9,1	7,85	7,88	9,25	9,25	7,95	7,95
103	16,9	7,3	-1,9	24,7	7,3	-0,8	31,4	15,3	0,1	0,1
	8,83	7,10	7,32	8,83	7,35	7,48	9,00	8,9	7,58	7,58
	16,9	7,7	-1,7	24,4	7,4	-1,8	31,5	14,3	-0,6	-0,6
	8,69	6,86	7,14	8,68	7,22	7,3	8,85	8,5	7,45	7,45



Σχ. 25. Καμπύλαι «απώλειας βάρους - ύψους της στήλης τῶ διαλύματος» εἰς χρόνον 89 ὡρῶν.

Ἦ πρέπει νὰ ἀποδοθοῦν εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἀπομάκρυνσις τῶν προϊόντων διαβρώσεως δὲν ἦτο πλήρης.

Εἰς τὰ Σχ. 23 - 25 ἀποδίδονται αἱ ἀπώλειαι βάρους συναρτήσεσι τοῦ ὕψους διὰ τὰ τρία διαλύματα καὶ τὰς ἀνωτέρω διαρκείας πειράματος. Αἱ καμπύλαι πειραμάτων τῆς αὐτῆς διαρκείας ἀποδίδονται ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ σχήματος πρὸς σύγκρισιν.

Συμπεράσματα.

α) Διὰ διάλυμα ἄνευ $ZnCl_2$ ἐκ τῶν καμπυλῶν τῶν σχημάτων 23 - 25 προκύπτει ὅτι τὸ ὕψος τῆς στήλης τοῦ ὑγροῦ ὑπεράνω τοῦ χάλυβος δὲν ἐπηρεάζει τὴν ταχύτητα διαβρώσεως εἰς τὴν μελετηθεῖσαν περιοχὴν (16 - 103mm).

β) Διὰ διάλυμα περιέχον $ZnCl_2$ (διηθημένον καὶ μὴ) ἐκ τῶν ἀνωτέρω καμπυλῶν προκύπτει ὅτι ἡ ἀπώλεια βάρους εἰς περίπτωσιν διηθημένου διαλύματος εἶναι πάντοτε μικρότερα τῆς ἀντιστοιχούσης εἰς μὴ διηθημένον διάλυμα, ἢ μορφή ὅμως τῶν καμπυλῶν εἶναι ἡ αὐτὴ εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις.

Εἰς τὸ Σχ. 23 δὲν παρατηρεῖται ἐπίδρασις τοῦ ὕψους, ἐνῶ εἰς τὸ Σχ. 24 παρατηρεῖται τοιαύτη μεταξὺ 16 - 48 mm, οὔσαι περισσότερον ἐμφανῆς εἰς τὸ μεγαλύτερας διαρκείας πείραμα (Σχ. 25). Πρέπει νὰ ἀναφερθῇ ὅτι ἡ στάθμη τοῦ διαλύματος δὲν ἦτο σταθερὰ λόγω ἐξατμίσεως. Ἡ ἐξάτμισις αὕτη δυνατὸν νὰ ἐπηρέασεν τὰ ἀποτελέσματα πειραμάτων μεγαλύτερας διαρκείας καὶ ἰδίως τὴν περίπτωσιν ὕψους 16 mm (16, 17).

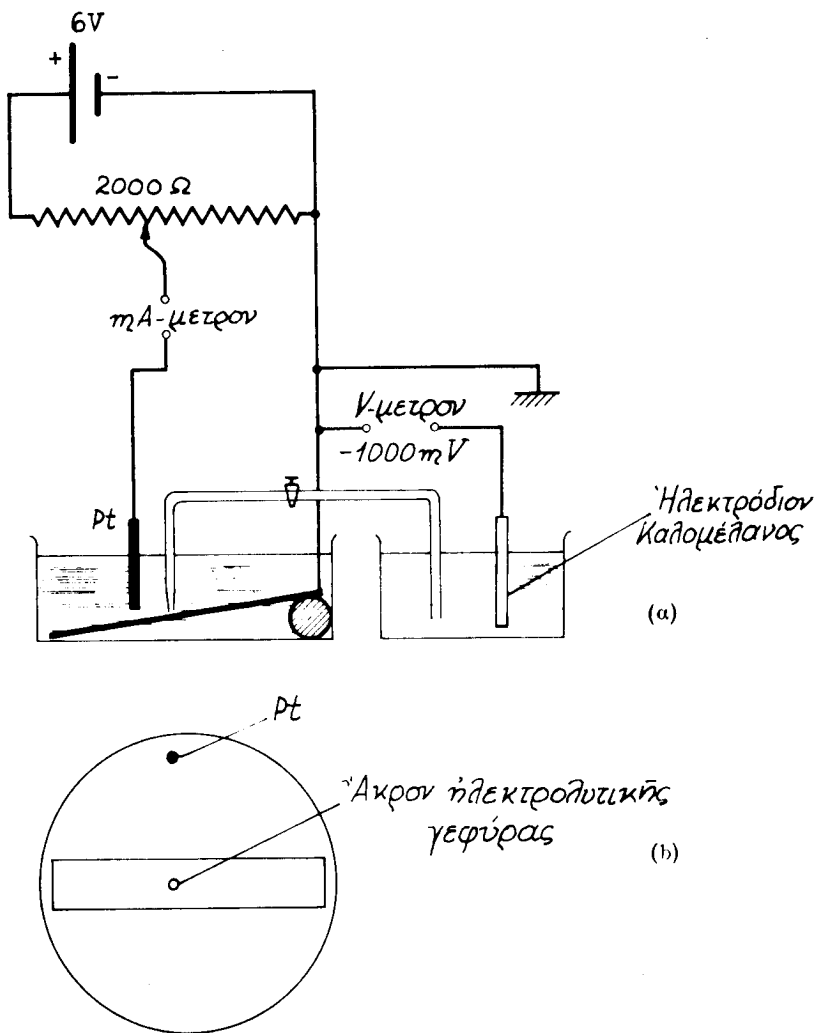
Ἐκ τῶν ἀνωτέρω παρατηρήσεων προκύπτει ὅτι διὰ διάλυμα ἄνευ $ZnCl_2$ τὸ μέγεθος τῆς ἐλευθέρως ἐπιφανείας τοῦ διαλύματος ἔχει μεγαλύτεραν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ταχύτητος διαβρώσεως ἀπὸ τὸ ὕψος τῆς στήλης τοῦ ὑγροῦ (εἰς τὴν ἐρευνηθεῖσαν περιοχὴν ὕψους).

Οὕτω τὸ στάδιον τῆς μεταφορᾶς τοῦ ὀξυγόνου διὰ μέσου τῆς μεσεπιφανείας διαλύματος - ἀέρος φαίνεται νὰ εἶναι τὸ προσδιορίζον τὴν ταχύτητα διαβρώσεως εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην.

Διὰ διάλυμα περιέχον $ZnCl_2$ (διηθημένον καὶ μὴ) οὐδὲν ἐκ τῶν δύο τούτων σταδίων φαίνεται νὰ εἶναι τὸ προσδιορίζον τὴν ταχύτητα διαβρώσεως. Πιθανὸν ἕτερος παράγων περισσότερον βραδύς τῶν ἀνωτέρω (π.χ. σπιτὰς ἐπὶ τοῦ χάλυβος ἢ μικρότερα διαλυτότης τοῦ ὀξυγόνου εἰς διάλυμα περιέχον $ZnCl_2$ κλπ.) νὰ προσδιορίζῃ τὴν ταχύτητα διαβρώσεως.

D Πειράματα καθοδικῆς ἐπεξεργασίας παρουσίᾳ $ZnCl_2$

Εἰς τὰ πειράματα τοῦ κεφ. Β. τὸ δυναμικὸν τοῦ καθοδικῶς προστατευομένου χάλυβος ἦτο - 1000 mV περίπου, μετὰ δὲ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ψευδαργύρου τὸ δυναμικὸν ἀνήρχετο εἰς - 600 ἕως - 700 mV, ἐνῶ ὁ χάλυψ ἐξηκολούθη νὰ προστατεύεται μερικῶς, πιθανῶς λόγω ὑπάρξεως ἐπ' αὐτοῦ σπι-



Σχ. 26. α) Διάταξις χρησιμοποιηθεῖσα διὰ τὴν καθοδικὴν ἐπεξεργασίαν τοῦ χάλυβος.
 β) Κάτοψις τοῦ δοχείου μετὰ τοῦ δείγματος.

βάδος τινὸς καθοδικῶς σχηματισθείσης ἐκ τῶν προϊόντων διαβρώσεως τοῦ ψευδαργύρου κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος.

Οὕτω ἐὰν τὸ δυναμικὸν τοῦ χάλυβος διατηρεῖτο εἰς -1000 mV καὶ προσετίθειτο $ZnCl_2$ ἐντὸς τοῦ διαβρωτικοῦ διαλύματος, θὰ ἔπρεπε ἴσως νὰ σχηματισθῇ ἐπὶ τοῦ χάλυβος προστατευτικὴ στιβάς, ὥστε καὶ μετὰ τὴν διακο-

πὴν τῆς καθοδικῆς ἐπεξεργασίας, τὸ δείγμα νὰ μὴ ἐμφανίζῃ σκωρίαν τόσον ἐνωρίς, ὅσον δείγμα ἄνευ τῆς ἀνωτέρω ἐπεξεργασίας.

Πρὸς τοῦτο διεξήχθησαν πειράματα εἰς τὰ ὁποῖα τὸ δυναμικὸν τοῦ γά-
λυβος διετηρεῖτο εἰς - 1000 mV, δι' ἑνὸς συσσωρευτοῦ καὶ μιᾶς ρυθμιστικῆς
ἀντιστάσεως (Σχ. 26), εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ μὴ ρυθμιστικοῦ διαλύματος
(τὸ ρεῦμα ἔμετρεῖτο δι' ἑνὸς mA - μέτρου) καὶ δι' ἠλεκτρονικοῦ ποτενσιοστά-
του ἐφωδιασμένου διὰ καταγραφῆς διὰ τὴν καταγραφὴν τοῦ ρεύματος εἰς
τὴν περίπτωσιν τοῦ ρυθμιστικοῦ διαλύματος. Ὡς ἄνοδος ἐχρησιμοποιήθη
ἔλασμα λευκοχρῶσου.

Ἐμετρεῖτο ὁ χρόνος ἐμφάνσεως σκωρίας μετὰ τὴν διακοπὴν τοῦ ἔξω-
τερικοῦ κυκλώματος. Πρὸς σύγκρισιν ἐσημειοῦτο καὶ ὁ χρόνος ἐμφάνσεως
σκωρίας εἰς δείγμα τὸ ὁποῖον ἐβυθίζετο τὴν στιγμὴν τῆς διακοπῆς τοῦ ρεύ-
ματος εἰς ὅμοιον διαβρωτικὸν διάλυμα (τυφλόν).

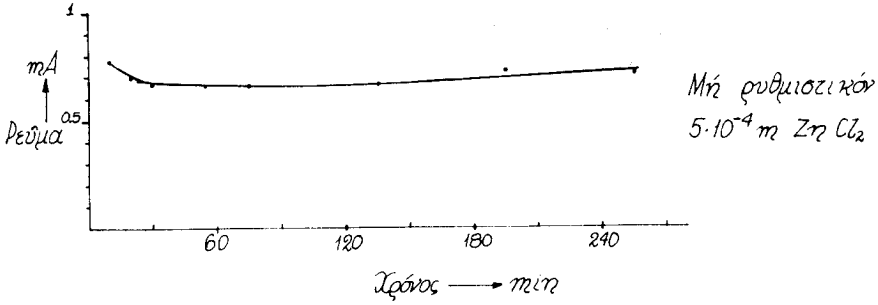
Τὰ πειράματα διεξήχθησαν τόσον εἰς ρυθμιστικὸν ὅσον καὶ μὴ ρυθμι-
στικὸν διάλυμα.

1) Μὴ ρυθμιστικὸν διάλυμα.

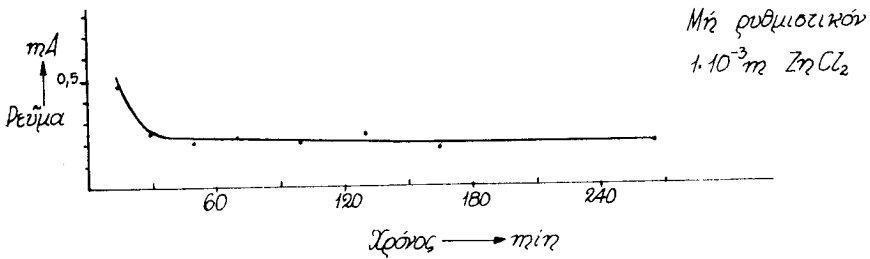
Μὲ τὸ διαβρωτικὸν μὴ ρυθμιστικὸν διάλυμα διεξήχθησαν πειράματα μὲ
συγκεντρώσεις $ZnCl_2$, 0.0005 - 0.001 - 0.01 m. Τὰ ἀποτελέσματα ἀναγρά-
φονται εἰς τὸν πίνακα VI ἐκ τοῦ ὁποῖου προκύπτει ὅτι ἡ καθοδικὴ ἐπεξερ-

ΠΙΝΑΞ VI Μὴ ρυθμιστικὸν διάλυμα.

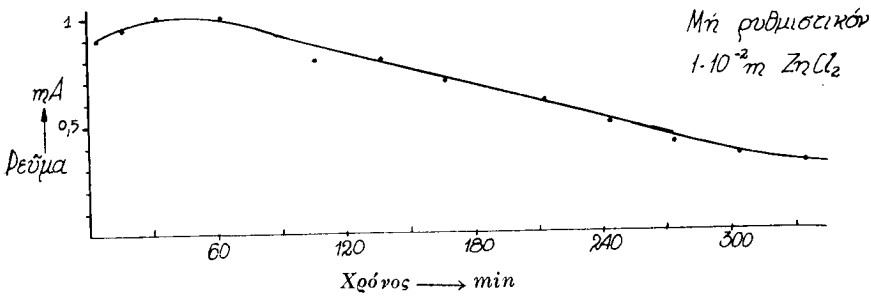
A/A Πειράματος	Συγκέντρωσις τοῦ $ZnCl_2$ εἰς mol/l	Διάρκεια καθοδικῆς ἐπεξεργασίας εἰς min	Χρόνος ἐμφάνσεως σκωρίας εἰς min	Χρόνος ἐμφάνσεως σκωρίας ἐπὶ τοῦ τυφλοῦ εἰς min
1	$5 \cdot 10^{-4}$	95	75	75
2	»	152	30	30
3*	»	260	40	40
4	$1 \cdot 10^{-3}$	90	150	—
5	»	90	50	65
6	»	250	50	—
7	»	260	30	—
8*	»	265	165	60
9	$1 \cdot 10^{-2}$	105	60	120
10	»	172	90	80
11	»	180	40	70
12*	»	333	42	150



(a)



(b)



(c)

Σχ. 27. Καμπύλαι «ρεύματος - χρόνου» διά μη ρυθμιστικόν διάλυμα συγκεντρώσεως εις ZnCl_2 α) $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, β) $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ καί γ) $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$.

γασία δὲν ἐπηρεάζει τὸν χρόνον ἐμφανίσεως σκωρίας ἀκόμη καὶ ὅταν ἡ διάρκεια ταύτης εἶναι 5 ὥρων.

Ἡ ἡλικία τοῦ διαλύματος εἰς τὰ ἀνωτέρω πειράματα δὲν ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν. Ὡς ἤδη ἐλέχθη αὕτη ἔχει ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ χρόνου ἐμφανίσεως σκωρίας.

Παραθέτομεν ἐνταῦθα ἐνδεικτικῶς μόνον τρεῖς καμπύλας ρεύματος - χρόνου (Σχ. 27 α, β, γ) ληφθείσας κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς καθοδικῆς ἐπεξεργα-

σίας και αντίστοιχούσας εις τὰ δι' ἀστερίσκου σημειούμενα πειράματα τοῦ πίνακος VI.

Ἐκ τῶν καμπυλῶν προκύπτει :

α) Διὰ διάλυμα συγκεντρώσεως 0.0005 m $ZnCl_2$ (Σχ. 27α) ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος εἶναι μεταξύ 0.60-0.70 mA, σταθεροποιηθεῖσα εἰς τὴν τιμὴν ταύτην πρὸ τῆς παρελεύσεως ἡμισείας ὥρας.

β) Διὰ διάλυμα συγκεντρώσεως 0.001m $ZnCl_2$ (Σχ. 27b) ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος εἶναι 0.20m A περίπου, σταθεροποιηθεῖσα πρὸ τῆς παρελεύσεως μιᾶς ὥρας.

γ) Διὰ διάλυμα συγκεντρώσεως 0.01m $ZnCl_2$ (Σχ. 27c) ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος δὲν ἐσταθεροποιήθη καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος (5 ὥραι).

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ συγκέντρωσις τοῦ $ZnCl_2$, τὸ ρεῦμα εἶναι ἀφ' ἑνὸς μικρότερον καὶ ἀφ' ἑτέρου σταθεροποιεῖται ἀργότερον.

2) Ρυθμιστικὸν διάλυμα.

Μὲ τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω διαδικασίαν ἐχρησιμοποιήθη ρυθμιστικὸν διαβρωτικὸν διάλυμα 3% NaCl, 0.02m $NaHCO_3$, 0.01m $ZnCl_2$, διηθημένον καὶ μὴ.

Ἐγένετο χρῆσις τῆς διατάξεως προσθήκης ὕδατος τοῦ Σχ. 15. Ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν ἡ ἡλικία τοῦ περιέχοντος $ZnCl_2$ διαλύματος καὶ διεξήχθησαν πειράματα τυφλά. Τέλος τὰ πειράματα ἔλαβον χώραν μὲ ὕψος στήλης διαβρωτικοῦ διαλύματος 13-48-103mm. Τὰ ἀποτελέσματα ἀναγράφονται εἰς τὸν Πίνακα VII. Αἱ καμπύλαι ρεύματος-χρόνου αἱ ἀντιστοιχοῦσαι εἰς τὰ δι' ἀστερίσκου σημειούμενα πειράματα τοῦ πίνακος VII ἀποδίδονται εἰς τὰ σχήματα 28 (α) (β) (c) — 29 (α) (β) (c).

Συμπεράσματα.

Ἐκ τῶν ἀναγεγραφομένων εἰς τὸν Πίνακα VII ἀποτελεσμάτων προκίπτουν τὰ ἀκόλουθα :

α) Ἐπίδρασις τῆς ἡλικίας τοῦ διαλύματος.

i) Εἰς περίπτωσιν μὴ διηθημένον διάλυμα καὶ ὕψους στήλης 13mm ἡ ἡλικία τοῦ διαλύματος ἐπηρεάζει τὸ ρεῦμα, εἶναι δὲ τοῦτο μεγαλύτερον διὰ παλαιότερον διάλυμα.

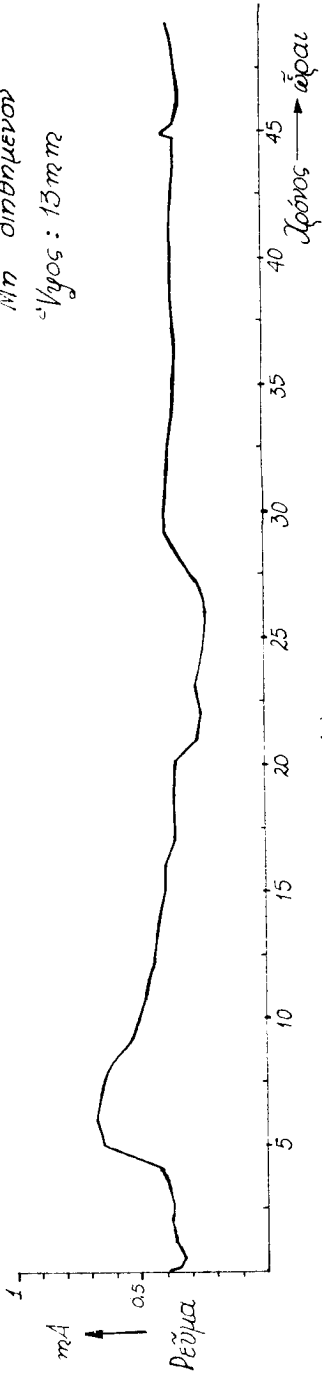
ii) Εἰς περίπτωσιν διηθημένον διάλυμα δὲν παρατηρεῖται ἐπίδρασις τῆς ἡλικίας τοῦ διαλύματος ἐπὶ τοῦ ρεύματος.

β) Ἐπίδρασις τοῦ ὕψους τῆς στήλης τοῦ διαλύματος.

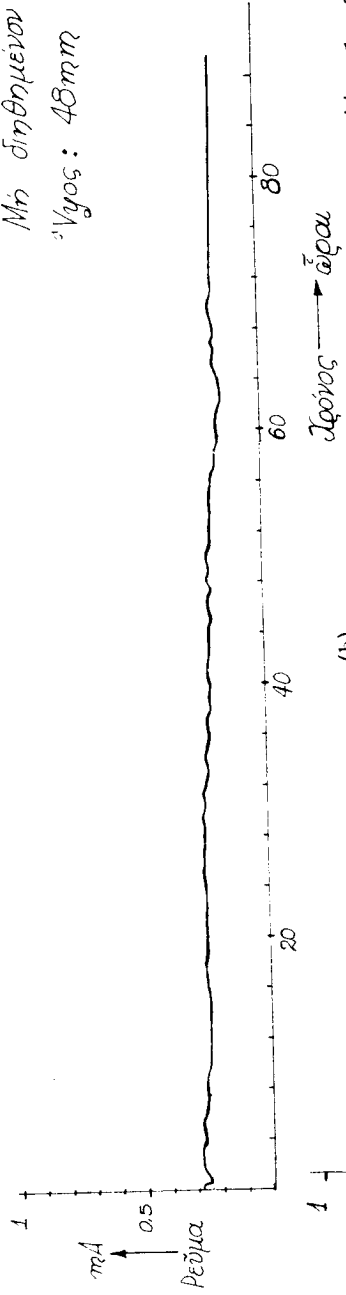
Δι' ἀμφοτέρω τὰ διαλύματα, διηθημένον καὶ μὴ, ἐὰν τὸ ὕψος αὐξηθῇ

Μη διηθημένον

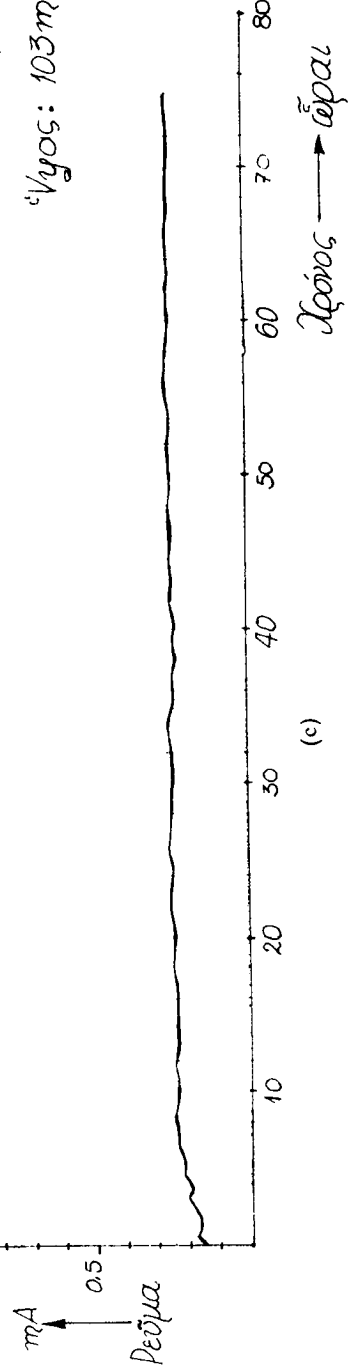
Ύψος: 13 mm



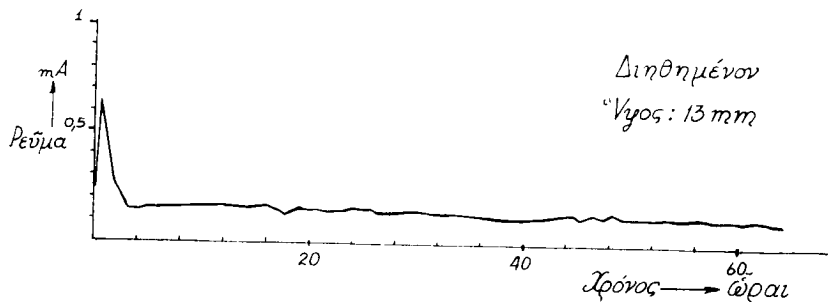
Μη διηθημένον
Ύψος: 48 mm



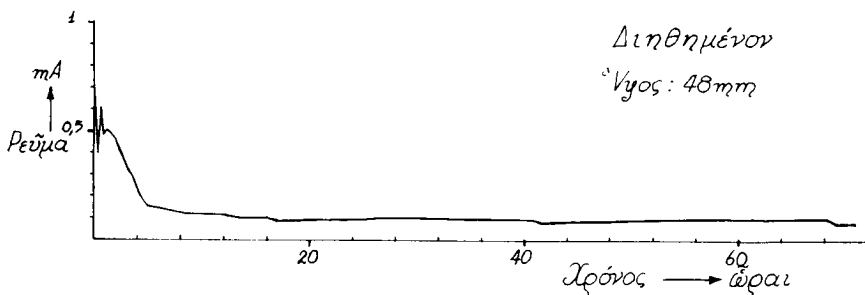
Μη διηθημένον
Ύψος: 103 mm



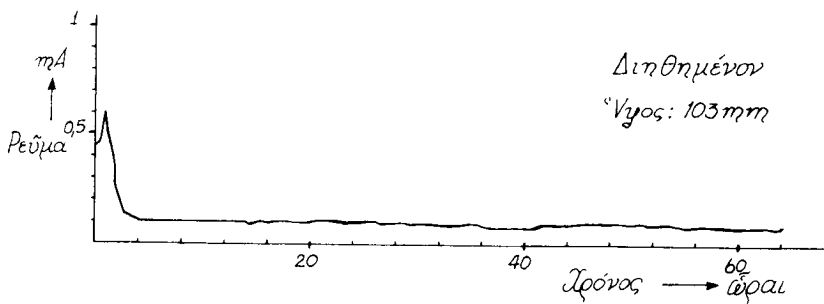
Σχ. 28. Καμπύλαι «ρεύματος - χρόνου» διά μη διηθημένον ρυθμιστικόν διάλυμα ύψους α) 13 β) 48 και γ) 103 mm.



(α)



(β)



(γ)

Σχ. 29. Καμπύλαι «ρεύματος - χρόνου» διά διηθημένον διάλυμα ύψους
α) 13 β) 48 και γ) 103 mm.

ἀπὸ 13 εἰς 48 mm τὸ ρεῦμα ἐλαττοῦται, διὰ τῆς περαιτέρω ὅμως ἀξήσεως τοῦ ὕψους εἰς 103 mm ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος παραμένει ἀμετάβλητος.

γ) Ἐπίδρασις τῆς διηθήσεως.

Εἰς τὴν περίπτωσιν διηθημένου διαλύματος τὸ ρεῦμα, ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ ρεῦμα εἰς περίπτωσιν μὴ διηθημένου διαλύματος, προκίπτει ὅτι :

ΠΙΝΑΞ VII Ρυθμιστικὸν Διάλυμα

Α/Α Πειράμ.	Διάλυμα		Ύψος εἰς mm	Διάρκεια καθοδικῆς ἐπεξεργασίας εἰς ὥρας	Χρόνος ἐμφανίσεως σκωρίας εἰς min	Χρόνος ἐμφανίσεως σκωρίας ἐπὶ τοῦ τυφλοῦ εἰς min	Ρεῦμα εἰς mA
	Ἡλικία εἰς ἡμέρας	Διηθημένον ἢ μὴ					
1		Μὴ διηθημ.	13	3,4	27	87	
2		»	13	4,2	27	120	
3		»	13	5,2	80	140	
4	Πρόσφατον	»	13	18,2	150	150	0,20
5	»	»	13	18,6	270	120	
6	1 ἡμ.	»	13	44,75	—	165	
7	1 »	»	13	70,3	40	130	
8*	3 »	»	13	49,2	30	—	0,35
9	5 »	»	13	24	30	105	0,50
10	Πρόσφατ.	»	48	18,5	155	—	0,20
11	»	»	48	19	140	130	»
12	1 ἡμ.	»	48	67,4	20	—	»
13*	3 »	»	48	89,25	—	—	»
14	5 »	»	48	24,3	30	—	»
15*	3 »	»	103	74,5	—	—	»
16	Πρόσφατ.	Διηθημένον	13	22,5	225	100	0,15—0,20
17	4 ἡμ.	»	13	42,1	140	140	»
18*	4 »	»	13	64	120	—	»
19	5 »	»	13	18	30	90	»
20	Πρόσφατ.	»	48	22,7	15	125	0,10
21*	4 ἡμ.	»	48	71	150	—	»
22	5 »	»	48	18	—	—	»
23*	4 »	»	103	68,3	—	—	»

i) εἶναι μικρότερον ii) σταθεροποιεῖται ἐνωρίτερον iii) εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς ἡλικίας τοῦ διαλύματος καὶ iv) εἰς τὴν ἀρχὴν τοῦ πειράματος ἔχει τιμὴν τριπλασίαν τῆς σταθερᾶς τοιαύτης.

δ) Ἐπίδρασις τῆς καθοδικῆς ἐπεξεργασίας ἐπὶ τοῦ χρόνου ἐμφανίσεως σκωρίας.

Τὰ πειράματα δὲν παρέχουν ἔνδειξιν σαφῆ περὶ σχηματισμοῦ προστατευτικῆς τινὸς στιβάδος ἐπὶ τοῦ χάλυβος διὰ τῆς καθοδικῆς ἐπεξεργασίας, παρουσία $ZnCl_2$.

Ε. Πειράματα μετὰ pH - στάτου.

Ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῶν πινάκων IV καὶ V ἡ τιμὴ τοῦ pH ἦτο διάφορος εἰς τὰ διάφορα πειράματα. Οὕτω ἀπεφασίσθη ἡ διεξαγωγή πειραμάτων ὑπὸ σταθερῶν pH. Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον ἐχρησιμοποιήθη pH - στάτης ἐφωδιασμένος μετὰ καταγραφέα ἐπὶ τῆς ταινίας τοῦ ὁποίου κατεγράφετο τὸ ποσοῦν τοῦ καταναλισκομένου ὀξέος ἢ βάσεως διὰ τὴν διατήρησιν τῆς σταθερότητος τοῦ pH.

Λόγω τῆς ἀναγκαιότητος τῆς ἀναδέυσεως τὰ πειράματα ταῦτα διεξήχθησαν, ὡς ἐμφαίνεται καὶ εἰς τὸ Σχ. 30, κατὰ τρόπον διάφορον τῶν προηγουμένων. Ἄηρ ἀπηλλαγμένος CO₂ εἰσήρχετο μέσω ὑαλίνου ἠθμοῦ ἐντὸς τοῦ διαβρωτικοῦ διαλύματος. Διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς ἀπομακρύνσεως τοῦ CO₂ μετὰ τὴν διὰ τοῦ περιέχοντος CaO + NaOH σωλῆνος δίοδον τοῦ ἀέρος, παρενεβλήθη δοχεῖον μετὰ ἀσβέστιον ὕδωρ, παραπλευρῶς δὲ τούτου κωνικὴ φιάλη μετὰ ἀπεσταγμένον ὕδωρ διὰ τὴν κατακράτησιν τυχόν παρασυρομένου ὑπὸ τοῦ ρεύματος τοῦ ἀέρος διαλύματος. Ἐπίσης παρενεβλήθη κωνικὴ φιάλη ὡς φιάλη ἀσφαλείας καθὼς καὶ συσκευή πρὸς προστασίαν ἔναντι τυχόν ὑπερπίεσεως.

Τὸ κυρίως δοχεῖον ἐκαλύπτετο δι' ἐσφυρισμένον πώματος φέροντος δύο ὀπὸς κλειομένας ἐπίσης δι' ἐσφυρισμένων πωμάτων, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ μὲν πρῶτον ἔφερεν ἄγκιστρον διὰ τὴν ἀνάρτησιν τοῦ δείγματος, διὰ δὲ τοῦ δευτέρου διήρχετο τριχοειδὴς σωλὴν χρησιμεύων διὰ τὴν προσθήκην ὀξέος ἢ βάσεως πρὸς διατήρησιν σταθερᾶς τιμῆς pH. Τέλος δύο πρόσθετα ἀνοίγματα ἐχρησίμευον ὡς ὑποδοχαὶ τῶν ἠλεκτροδίων ὑάλου καὶ καλομέλανος.

Χρησιμοποιηθέντα διαλύματα :

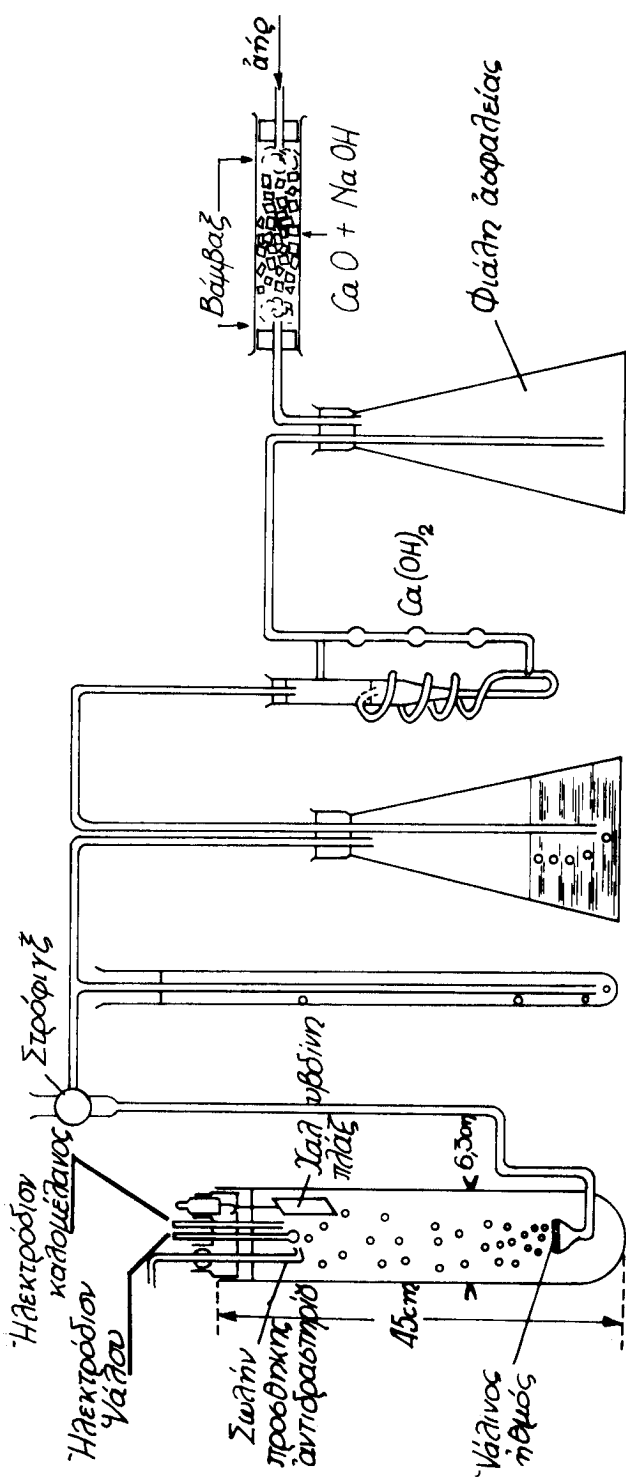
α) 3 % NaCl (pH = 8.1) β) 3 % NaCl μετὰ προσθήκην μερικῶν σταγόνων ἐξ 1m ZnCl₂ μέχρις ἐμφανίσεως ἰζήματος (pH = 8.1) γ) i) 3 % NaCl, 0.0075m ZnCl₂ (pH = 6.5) καὶ ii) 3 % NaCl, 0.0189m ZnCl₂ (pH = 6.5).

Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις ἐντὸς τοῦ διαλύματος ὑπῆρχεν ἴζημα εἰς τὴν ἀρχὴν τοῦ πειράματος, ἀλλὰ κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος τὸ διάλυμα καθίστατο διαγνές. Αἱ ὡς ἄνω συγκεντρώσεις εἶναι αἱ τελικαί.

Τὸ διάλυμα 3 % NaCl πρὸ τῆς χρησιμοποίησεώς του ἐβράζετο διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ CO₂, μετὰ τὴν ἐλπίδα ὅτι θὰ ἦτο δυνατὸν ἐκ τοῦ καταναλισκομένου ποσοῦ ὀξέος ἢ βάσεως κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος νὰ προσδιορισθῇ ἡ ταχύτης διαβρώσεως. Τοῦτο ὅμως δὲν ἐπετεύχθη διότι τὸ pH μετεβάλλετο ἤδη πρὸ τῆς εἰσαγωγῆς τοῦ δείγματος ἐντὸς τοῦ διαλύματος.

Τὰ ἀποτελέσματα ἐμφαίνονται εἰς τὸν πίνακα VIII.

Εἰς τὰ τρία πρῶτα πειράματα 1, 2, 3 τοῦ πίνακος VIII διὰ τὴν διατήρησιν τοῦ pH εἰς τὴν τιμὴν 8.1 προσετίθετο κατὰ μὲν τὰ πρῶτα 15' 0.02m



Σχ. 30. Διάταξις χρησιμοπονηθεϊσα διὰ την διεξαγωγην πειραμάτων υπό σταθερόν pH.

ΠΙΝΑΞ VIII

A/A Πειρ.	Διάλυμα	Διάρκεια εις ώρας	Απώλεια βάρους εις mg*	Απώλεια βάρους ανά ώραν εις mg*/ώραν	pH
1	3 % NaCl	5,55	25,5	4,6	8,1
2	»	5,62	27,2	4,8	8,1
3	»	6,3	30,8	4,9	8,1
4	3 % NaCl ZnCl ₂	5,6	6,7	1,2	8,1
5	»	3,6	1,3	0,4	8,1
6	»	3,2	2,9	0,9	8,1
7	»	6,5	4	0,6	8,1
8	»	6,35	5,4	0,85	8,1
9	3 % NaCl	6,0	29,1	4,85	6,5
10	»	7,2	33,7	4,7	6,5
11	3 % NaCl, 0,0075m ZnCl ₂	5,3	1,7	0,3	6,5
12	3 % NaCl, 0,0189m ZnCl ₂	6,25	4,7	0,75	6,5

HCl, εν συνεχεία δὲ 0.02m NaOH. Εἰς τὰ ἐπόμενα 5 πειράματα 4, 5, 6, 7, 8 διὰ τὴν διατήρησιν τοῦ pH εἰς τὴν τιμὴν 8.1 προσετίθειτο 0.1m NaOH. Τέλος εἰς τὰ τελευταῖα πειράματα διὰ τὴν διατήρησιν τῆς τιμῆς τοῦ pH εἰς τὴν τιμὴν 6.5 προσετίθειτο 0.1m HCl. Τὰ προζυγισθέντα δείγματα ἐξυγίζοντο καὶ εἰς τὸ τέλος τοῦ πειράματος διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἀπωλείας βάρους ἀνὰ ὥραν.

Συμπεράσματα.

1) Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ πίνακος VIII προκύπτει ὅτι ἡ ἀπώλεια βάρους εἰς διάλυμα περιέχον ZnCl₂ εἶναι πολὺ μικροτέρα τῆς ἀντιστοίχου ἄνευ ZnCl₂ τοῦ αὐτοῦ ὄμως pH.

2) Ἡ ἀπώλεια βάρους ἀνὰ ὥραν εἶναι ἡ αὐτή, περίπου 4.8mg*/h, δι' ἀμφοτέρωτα τὰ διαλύματα 3 % NaCl (pH = 8.1) καὶ 3 % NaCl (pH = 6.5).

3) Εἰς τὴν περίπτωσιν διαβρωτικῶν διαλύματος περιέχοντος ZnCl₂ αἱ ἀπώλεια βάρους εἶναι πολὺ μικρὰ εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις (pH = 8.1 καὶ pH = 6.5), εἶναι δὲ τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Εἰς τὴν παροῦσαν διατριβὴν ἐρευνᾶται ἡ ἐπίδρασις τοῦ Zn ὡς καὶ τῶν προϊόντων διαβρώσεως τούτου ἐπὶ μαλακοῦ χάλυβος 37, εἰς διάλυμα α) NaCl 3 % καὶ β) NaCl 3 %, 0.02m NaHCO₃.

Τὰ πειράματα ἔλαβον χώραν :

α) Μὲ λωρίδας ἐκ χάλυβος κεκαλυμμένας μερικῶς διὰ βαφῆς περιεχούσης Zn.

β) Μὲ λωρίδας ἐκ χάλυβος συνεζευγμένας μὲ καθαρὸν Zn.

γ) Μὲ λωρίδας ἐκ χάλυβος ἐντὸς διαβρωτικοῦ διαλύματος περιέχοντος ZnCl₂.

δ) Μὲ λωρίδας ἐκ χάλυβος ὡς καθόδους ἐντὸς διαβρωτικοῦ διαλύματος περιέχοντος ZnCl₂ καὶ

ε) Ὡς εἰς γ ὑπὸ σταθερὸν pH.

Ἐὰν εἰς διαβρωτικὸν διάλυμα NaCl 3 % ἢ NaCl 3 %, 0.02m NaHCO₃ περιέχεται ZnCl₂

α) ἡ ταχύτης διαβρώσεως τοῦ μαλακοῦ χάλυβος ἐλαττοῦται καὶ

β) ἡ ἐμφάνισις σκωρίας ἐπὶ τούτου καθυστερεῖ.

Καθοδικὴ ἐπεξεργασία τοῦ χάλυβος ἐντὸς διαβρωτικοῦ διαλύματος περιέχοντος ZnCl₂ δὲν ἀπέδειξεν ἐπίδρασιν ἐπὶ τοῦ χρόνου ἐμφανίσεως σκωρίας.

Ἐφ' ὅσον τὰ πειράματα ὑπὸ σταθερὸν pH ἔλαβον χώραν διὰ διοχετεύσεως ἀέρος ἐντὸς τοῦ διαλύματος, συμπεραίνομεν ὅτι ἡ προστασία τοῦ χάλυβος διὰ προσθήκης ZnCl₂ εἰς τὸ διάλυμα δὲν ὀφείλεται εἰς παρεμπόδισιν τῆς διελεύσεως τοῦ ὀξυγόνου διὰ τῆς μεσεπιφανείας (διάλυμα - ἀήρ) ἢ εἰς τὴν ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητος διαχύσεως τοῦ O₂ διὰ μέσου τοῦ διαλύματος ἢ εἰς διάφορον τιμὴν τοῦ pH λόγω τῆς παρουσίας τοῦ ZnCl₂.

Οὕτω ἡ πλέον πιθανὴ ἐξήγησις τῆς ἐπιδράσεως τῶν προϊόντων διαβρώσεως τοῦ Zn εἶναι ὁ σχηματισμὸς προστατευτικῆς στιβάνδος ἐπὶ τοῦ χάλυβος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ulick R. Evans «An Introduction to Metallic Corrosion», E. Arnold, London (1963).

U. R. Evans «The Corrosion and Oxidation of Metals», E. Arnold, London (1961).

Clifford A. Hampel «The Encyclopedia of Electrochemistry», Reinhold Publishing Corporation, New York (1964).

Edmund C. Potter «Electrochemistry. Principles and Applications», Cleaver - Hume Press Ltd. London (1956).

L. L. Shreir «Corrosion» Vol. I, II, J. Wiley and Sons, Inc, New York (1963).

Frank N. Speller «Corrosion: Causes and prevention» McGraw - Hill Book Company, Inc. (1951).

M. Pourbaix «Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions», Trans. J. N. Agar, Edward Arnold, London (1949).

L. I. Antropov «Kinetics of Electrode Processes and Null Points of Metals» Council of Scientific and Ind. Research, New Delhi (1960).

«Corrosion and protection of Metals» Lectures, Iliffe, London (1965).

- 1) U. R. Evans «The Corrosion and Oxidation of Metals» E. Arnold, London, 188, (1961).
- 2) M. S. Pryor and D. S. Keir, J. Electrochem. Soc. **104**, 269, (1957).
- 3) C. W. Tobias, M. Eisenberg and C. R. Wilke, J. Electrochem. Soc. **99**, 359 C (1952).
- 4) U. R. Evans, J. Electrochem. Soc. **103**, 73, (1956).
- 5) G. S. Noordhof, Corrosion, **7**, 238, (1951) η U. R. Evans «The Corrosion and Oxidation of Metals» E. Arnold, London, 865, (1961).
- 6) M. Stern and A. L. Geary, J. Electrochem. Soc, **104**, 56, (1957).
- 7) M. Stern, J. Electrochem. Soc. **104**, 645, (1957).
- 8) C. Wagner, J. Electrochem. Soc. **99**, 1, (1952).

- 9) R. B. Mears and R. H. Brown, *Trans. Electrochem. Soc.* **74**, 519, (1938).
- 10) R. S. Thornhill, *Ind. Eng. Chem.* **37**, 706, (1945).
- 11) H. B. Jonassen, *Corrosion*, **15**, 375t (1958).
- 12) H. H. Uhlig, D. N. Triadis and M. Stern, *J. Electrochem. Soc.* **102**, 59, (1955).
- 13) Zn - rich paint I, *Anou. Paint Varnish Prod.* **54**, (4), 35 - 41 (1964).
- 14) T. K. Ross and J. Lingard, *Trans Inst. Metal Finishing*, **40**, Pt 4, 186 - 90, (1963).
- 15) W. J. Schwerdtfeger and Raul J. Manuele, *Corrosion*, **19**, 59t - 68t (1963).
- 16) G. D. Bengough, A. R. Lee and F. Wormwell «Introduction to Metallic Corrosion» 97, (1963).
- 17) G. D. Bengough, J. M. Stuart and A. R. Lee «The Corrosion and Oxidation of Metals» 96, 795, (1961).

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

Θεωρητικὸν μέρος	Σελίς	7
Πειραματικὸν μέρος	»	33
Περίληψις	»	65
Βιβλιογραφία	»	67

Τυπογραφικαὶ Ἔργασια
ΓΕΡΑΣΙΜΟΥ Α. ΓΕΩΡΓΙΑΔΗ
Βαλτετσίου 62 — Τηλ. 624.692
Ἀθήναι — Ἐξάρχεια