

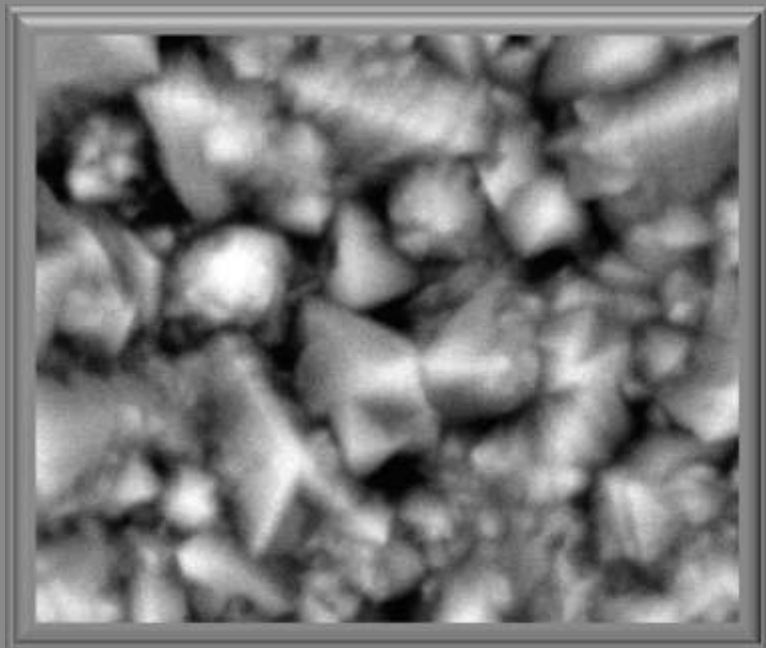


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Δομή και Ιδιότητες Κραμάτων
ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης
Νικελίου – Μαγγανίου και
Νικελίου – Σιδήρου – Μαγγανίου

Διπλωματική Εργασία

Σπουδαστής: Τερζόπουλος Αντύπας
Επιβλέπων: Πολυμένης Στυλιανός
Επίκουρος Καθηγητής



Αθήνα
31/10/2011



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Στυλιανό Πολυμένη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, υπεύθυνου αυτής της διπλωματικής, για την ανάθεση αυτής της ερευνητικής εργασίας και για την πολύτιμη υποστήριξη και καθοδήγηση που μου προσέφερε τόσο κατά το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής όσο και κατά την συγγραφή της.

Ευχαριστώ επίσης τον κ. Γρηγόριο Γρηγοριάδη για την καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά την πειραματική διαδικασία, τον κ. Χ. Τσάκαλο για την παροχή υποστήριξης σε ανάλωσιμα των πειραμάτων, τον κ. Π. Αστερίδη για την παροχή τεχνικής υποστήριξης στον ηλεκτρονικό εξοπλισμό της πειραματικής διάταξης, τους κ. Δημήτριο Βασιλακόπουλο, κ. Πέτρο Σχοινά, κ. Αντώνιο Καραντώνη, κ. Νικόλαο Παναγιώτου και κα Όλγα Παπαδοπούλου για την συνεργασία τους και την βοήθειά τους στην εκμάθηση χειρισμού συγκεκριμένων ερευνητικών διατάξεων του Τομέα ΙΙΙ, του Τομέα Ι και του οριζόντιου εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον πατέρα μου Ιερόθεο Α. Τερζόπουλο, στον θείο μου Μιχαήλ Α. Τερζόπουλο και στον ξάδερφό μου Αντύπα Μ. Τερζόπουλο, οι οποίοι επισκεύασαν ή κατασκεύασαν εκ νέου διάφορα φθαρμένα εξαρτήματα της πειραματικής διάταξης.

Τέλος θα ήθελα να κάνω ιδιαίτερη μνεία στην οικογένειά μου, τη γυναίκα μου Παρασκευή και τις δύο κόρες μου Θεοπούλα και Μαρία, για την αμέριστη συμπαράσταση και κατανόησή τους, τόσο κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας όσο και καθόλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της δομής και ορισμένων ιδιοτήτων των διμερών κραμάτων ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης νικελίου–μαγγανίου και των τριμερών κραμάτων ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης νικελίου–σιδήρου–μαγγανίου. Ιδιαίτερη σημασία δίδεται στον προσδιορισμό των συνθηκών ηλεκτραπόθεσης που οδηγούν σε παρασκευή κραμάτων με αυξημένη σκληρότητα και αντοχή στη διάβρωση.

Οι ηλεκτραποθέσεις κραμάτων Ni-Mn χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε εφαρμογές της μηχανικής, που απαιτούν γεωμετρική πιστότητα, αυξημένη μηχανική αντοχή και σκληρότητα όπως τα προστατευτικά επιχρίσματα, οι κινητήρες αεροσκαφών, οι καθοδικοί σωλήνες για οθόνες, οι μήτρες για την κατασκευή συμπαγών δίσκων (CD) και τα τρισδιάστατα στοιχεία μικροσυστημάτων.

Τα κράματα Ni-Fe-Mn παρουσιάζουν έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω των μηχανικών, θερμοφυσικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους. Έτσι έχουν καταστεί ελκυστικά υλικά για την κατασκευή επιφανειών με ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες (ηλεκτροεπικαλυμμένες κάθοδοι), την κατασκευή επιφανειών των στοιχείων που εκτίθενται σε φθορά και τριβή (π.χ. ένσφαιρων τριβέων), την επισκευή των φθαρμένων τμημάτων, τις επιστρώσεις συγκολλήσεων σιδήρου με μεγάλη διάρκεια ζωής και γενικά σε τεχνολογικές εφαρμογές με προστατευτικούς σκοπούς.

Κατά την πειραματική διαδικασία παρασκευάστηκαν τρεις σειρές 8 δοκιμίων σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (σε pH και πυκνότητας ρεύματος), με τρία δοκίμια για κάθε πειραματική συνθήκη. Στην πρώτη σειρά πραγματοποιήθηκε ηλεκτρολυτική εναπόθεση νικελίου (συνολικά 16 δοκίμια), στη δεύτερη σειρά ηλεκτρολυτική συναπόθεση νικελίου–μαγγανίου (συνολικά 24 δοκίμια) και στην τρίτη σειρά ηλεκτρολυτική συναπόθεση νικελίου–σιδήρου–μαγγανίου (συνολικά 24 δοκίμια). Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιήθηκε σε λουτρό Watts. Για την παρασκευή της δεύτερης σειράς των δοκιμίων, προστέθηκαν στο λουτρό Watts 8,9 g/L διϋδρικού χλωριούχου μαγγανίου, $MnCl_2 \cdot 2H_2O$. Για την παρασκευή της τρίτης σειράς των δοκιμίων, προστέθηκαν στο λουτρό Watts 40 g/L διϋδρικού χλωριούχου μαγγανίου, $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, και 13,9 g/L επταϋδρικού θεικού σιδήρου(II), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Το λουτρό διατηρήθηκε στη σταθερή θερμοκρασία των 50 °C και η εναπόθεση έγινε πάνω σε περιστρεφόμενα λεπτά φύλλα ορειχάλκου, με ταχύτητα περιστροφής 1200 rpm. Ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε έλασμα νικελίου.

Μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας, προσδιορίστηκε η ηλεκτρολυτική απόδοση της επιμετάλλωσης με μετρήσεις της μάζας των επιθεμάτων. Έπειτα, με τη μέθοδο φθορισμού των ακτίνων X (XRF) προσδιορίστηκε η ποσοτική σύσταση των δοκιμίων σε νικέλιο, σίδηρο και μαγγάνιο. Στη συνέχεια έγινε χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για να μελετηθεί η μικροδομή των επιθεμάτων. Από την ανάλυση με περίθλαση των ακτίνων X (XRD) προσδιορίστηκε η κρυσταλλική δομή των δοκιμίων. Επίσης

χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Vickers για τον προσδιορισμό της σκληρότητας των επιθεμάτων. Τέλος έγιναν μετρήσεις της αντίστασης πόλωσης των δοκιμίων, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για την αντοχή τους στη διάβρωση. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η απόδοση της επιμετάλλωσης παρουσιάζει ελάχιστο σε μικρές τιμές πυκνότητας ρεύματος και pH και μέγιστο σε μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος και pH.
- Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων της ακτινανάλυσης φθορισμού ακτίνων X των επιθεμάτων, διαπιστώθηκε ότι για τα διμερή κράματα το μαγγάνιο συναποτέθηκε με το νικέλιο ομαλά (μέγιστη συγκέντρωση Mn για pH=2 και πυκνότητα ρεύματος 40 A/dm^2), ενώ στα τριμερή ο σίδηρος συναποτέθηκε ανώμαλα και το μαγγάνιο συναποτέθηκε ομαλά με το νικέλιο (μέγιστη συγκέντρωση Fe για pH=4 και πυκνότητα ρεύματος 4 A/dm^2 , μέγιστη συγκέντρωση Mn για pH=2 και πυκνότητα ρεύματος 40 A/dm^2).
- Από την ανάλυση που προέκυψε μέσω της μεθόδου της περίθλασης των ακτινών X (XRD) και μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, προέκυψε ότι κρυσταλλική δομή παρουσίασαν μόνο τα διμερή κράματα συναπόθεσης Ni-Mn σε μέσες πυκνότητες ρεύματος ($1,5 \text{ A/m}^2$ και 4 A/m^2). Παρατηρήθηκε προτιμητέος προσανατολισμός των κρυσταλλιτών, από τη δυσαναλογία υψών που εμφανίστηκε στα φασματογραφήματα XRD. Η ηλεκτραπόθεση φαίνεται να είναι το καλύτερο μέσο για την παραγωγή άμορφων μετάλλων ή κραμάτων μετάλλων.
- Οι μέγιστες τιμές της σκληρότητας παρατηρήθηκαν σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος (40 A/dm^2) και στα διμερή και στα τριμερή κράματα, ενώ οι ελάχιστες για τα διμερή κράματα εμφανίστηκαν σε μέσες πυκνότητες ρεύματος (4 A/dm^2) και όχι σε μικρές ($0,4 \text{ A/dm}^2$), όπως συνέβη με τα τριμερή. Η είσοδος του μαγγανίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του καθαρού νικελίου αύξησε την σκληρότητα των αντίστοιχων διμερών επιθεμάτων. Η είσοδος του σιδήρου στο κρυσταλλικό πλέγμα των διμερών κραμάτων νικελίου–μαγγανίου αύξησε την σκληρότητα των αντίστοιχων δοκιμίων τριμερούς κράματος νικελίου–σιδήρου–μαγγανίου.
- Από τις μετρήσεις της αντίστασης πόλωσης προκύπτει ότι η αντίσταση στη διάβρωση των διμερών κραμάτων είναι κατά μία τάξη μεγέθους περίπου μεγαλύτερη από αυτή των τριμερών, λόγω της ύπαρξης σημαντικού ποσοστού σιδήρου στα τριμερή. Για pH=2 παρατηρήθηκε μέγιστη τιμή της αντίστασης πόλωσης σε πυκνότητα ρεύματος 4 A/dm^2 στα διμερή και $0,4 \text{ A/dm}^2$ στα τριμερή, ενώ για pH=4 η μέγιστη τιμή εμφανίστηκε σε πυκνότητα ρεύματος 4 A/dm^2 και στα διμερή και στα τριμερή κράματα. Μικρότερη τιμή στο pH οδήγησε σε παρασκευή δοκιμίων με μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση. Η είσοδος του μαγγανίου στο κρυσταλλικό

πλέγμα του καθαρού νικελίου αύξησε κατά πολύ την αντίσταση στη διάβρωση των αντίστοιχων διμερών επιθεμάτων. Αντίθετα, η είσοδος του σιδήρου στο κρυσταλλικό πλέγμα των διμερών κραμάτων νικελίου–μαγγανίου μείωσε δραματικά την αντίσταση στη διάβρωση των αντίστοιχων δοκιμίων τριμερούς κράματος νικελίου–σιδήρου–μαγγανίου, και μάλιστα σε επίπεδο κάτω από αυτό των δοκιμίων καθαρού νικελίου.

- Τα επιθέματα που παρασκευάστηκαν σε μεγάλες πυκνότητες ρεύματος (40 A/dm^2) εμφάνισαν ρωγμές.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	v
1. Εισαγωγή.....	1
1.1. Το πρόβλημα που εξετάζεται.....	1
1.2. Σημασία του προβλήματος.....	1
1.3. Βιβλιογραφική επισκόπηση (προηγούμενη εργασία στην επιστημονική περιοχή).....	1
1.4. Στόχοι της παρούσας εργασίας	3
1.5. Δομή της εργασίας (περίληψη των υπόλοιπων τμημάτων της εργασίας).....	3
2. Θεωρητικό μέρος	5
2.1. Επιμετάλλωση.....	5
2.1.1. Η φορτισμένη διεπιφάνεια ^{(6) (7)}	5
2.1.2. Ταχύτητα ηλεκτροδιακών δράσεων ^{(9) (10) (11)}	7
2.1.3. Ηλεκτροδιακή πόλωση και υπέρταση ^{(6) (12)}	7
2.1.4. Υπέρταση διάχυσης ^{(11) (12)}	8
2.1.5. Περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου ⁽¹³⁾	11
2.1.6. Ηλεκτροχημική απόδοση ^{(9) (14) (15)}	12
2.1.7. Το λουτρό του Watts ⁽¹⁶⁾	14
2.2. Σίδηρος (Fe) ^{(18) (19) (20) (21)}	16
2.2.1. Γενικές πληροφορίες και ιστορία του σιδήρου.....	16
2.2.2. Προέλευση	17
2.2.3. Εξαγωγή και καθαρισμός.....	17
2.2.4. Ιδιότητες σιδήρου	18

2.2.5.	Χημικές αντιδράσεις.....	22
2.2.6.	Χρήσεις και εφαρμογές	25
2.2.7.	Βιολογικός ρόλος του σιδήρου	26
2.3.	Νικέλιο (Ni) ⁽²²⁾ ⁽²³⁾ ⁽²⁴⁾	27
2.3.1.	Ιστορικό	27
2.3.2.	Προέλευση	27
2.3.3.	Εξαγωγή και καθαρισμός.....	28
2.3.4.	Ιδιότητες.....	28
2.3.5.	Χημικές αντιδράσεις.....	30
2.3.6.	Κύριες χρήσεις του νικελίου.....	32
2.3.7.	Επίδραση στο περιβάλλον	32
2.4.	Μαγγάνιο (Mn) ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾ ⁽²⁷⁾	33
2.4.1.	Ιστορία	33
2.4.2.	Εμφάνιση και παραγωγή.....	34
2.4.3.	Κύριες ιδιότητες.....	35
2.4.4.	Γενικές χημικές ιδιότητες των ενώσεων του Mn.....	37
2.4.5.	Εφαρμογές	39
2.4.6.	Ηλεκτροπόθεση του μαγγανίου	41
2.5.	Μαγνητικές ιδιότητες μετάλλων ⁽²⁸⁾	43
2.5.1.	Γενικά	43
2.5.2.	Διαμαγνητισμός	45
2.5.3.	Παραμαγνητισμός.....	45
2.5.4.	Σιδηρομαγνητισμός.....	46
2.6.	Κράματα ⁽²⁸⁾	46
2.6.1.	Γενικά	46
2.6.2.	Υπερκράματα.....	48

2.7.	Ηλεκτραπόθεση και ιδιότητες επιστρώσεων νικελίου-μαγγανίου. ⁽¹⁾	49
2.7.1.	Γενικά	49
2.7.2.	Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος	50
2.7.3.	Επίδραση προσμίξεων	51
2.7.4.	Επίδραση της παραμέτρου θ	52
2.7.5.	Προτεινόμενοι μηχανισμοί εναπόθεσης	53
2.8.	Θερμική σταθερότητα των ηλεκτροαποθέσεων Ni-Mn ⁽²⁾	54
2.8.1.	Γενικά	54
2.8.2.	Συμπεράσματα	55
2.9.	Η ηλεκτραπόθεση κραμάτων σιδήρου – νικελίου – μαγγανίου ⁽³⁾	57
2.9.1.	Εισαγωγή	57
2.9.2.	Αποτελέσματα	57
2.9.3.	Εφαρμογές των επιμεταλλωμένων κραμάτων	60
2.10.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) ^{(31) (32) (33)}	61
2.10.1.	Γενικά	61
2.10.2.	Αλληλεπιδράσεις Δέσμης - Δείγματος	62
2.10.3.	Οργανολογία.....	62
2.10.4.	Εφαρμογές	65
2.11.	Σκληρότητα ⁽²⁸⁾	65
2.11.1.	Γενικά	65
2.11.2.	Μέτρηση σκληρότητας κατά Brinell	66
2.11.3.	Μέτρηση σκληρότητας κατά Vickers.....	68
2.11.4.	Μέτρηση σκληρότητας κατά Rockwell.....	68
2.11.5.	Έλεγχος μικροσκληρότητας	69
2.11.6.	Γενικές παρατηρήσεις μετρήσεων σκληρότητας.....	69
2.12.	Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS) ⁽⁸⁾	70

2.12.1.	Γενικά	70
2.12.2.	Αρχή λειτουργίας της EIS.....	70
2.12.3.	Τεχνικές εφαρμογής της μεθόδου	71
2.12.4.	Ισοδύναμα κυκλώματα	72
2.12.5.	Εκφράσεις συνθέτης αντίστασης.....	74
2.13.	Μέθοδος γραμμικής πόλωσης ^{(35) (36) (37) (38) (39)}	76
2.13.1.	Γενικά	76
2.13.2.	Θεωρία ηλεκτροχημικής διάβρωσης της Γραμμικής Πόλωσης	78
2.13.3.	Εφαρμογή της μεθόδου LPR και παρατηρήσεις.....	79
2.14.	Ανάλυση με ακτίνες X ⁽⁴⁰⁾	82
2.14.1.	Αρχή λειτουργίας ακτίνων X.....	82
2.14.2.	Φύση των ακτίνων X	83
2.14.3.	Φάσμα των ακτίνων X.....	84
2.14.4.	XRF(φασματομετρία φθορισμού ακτινών X) ^{(41) (42) (43) (44) (45) (46)}	88
2.14.5.	XRD (φασματομετρία περίθλασης ακτινών X) ^{(47) (42) (43) (48) (49)}	93
3.	Πειραματικό μέρος.....	97
3.1.	Πειραματική διάταξη	97
3.2.	Παρασκευή λουτρού	98
3.3.	Προετοιμασία δισκίων	99
3.4.	Διεξαγωγή πειραμάτων	100
3.5.	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	100
3.5.1.	Γενικά	100
3.5.2.	Τύπος - δυνατότητες οργάνου	101
3.6.	Σκληρομετρία.....	102
3.7.	Περίθλαση με ακτίνες X (XRD)	103
3.7.1.	Επιλογή της λυχνίας.....	103

3.7.2.	Το φίλτρο	103
3.7.3.	Το δείγμα	104
3.8.	Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF)	104
3.9.	Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS).....	105
3.10.	Αντίσταση γραμμικής πόλωσης (LPR).....	105
4.	Αποτελέσματα.....	108
4.1.	Προσδιορισμός μάζας επιθέματος	108
4.2.	Προσδιορισμός της σύστασης των δοκιμίων με XRF ανάλυση	112
4.3.	Σκληρομέτρηση	115
4.4.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία.....	119
4.5.	Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (X-RayDiffraction, XRD)	136
4.6.	Αντίσταση γραμμικής πόλωσης.....	144
4.7.	Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης	149
4.7.1.	Διαγράμματα Nyquist	149
4.7.2.	Διαγράμματα Bode	152
4.7.3.	Αποτελέσματα	158
5.	Συμπεράσματα	159
5.1.	Απόδοση επιμετάλλωσης.....	159
5.2.	Σύσταση των δοκιμίων μέσω ανάλυσης XRF	163
5.3.	Σκληρότητα.....	165
5.4.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM).....	167
5.5.	Ανάλυση περίθλασης ακτινών X(XRD)	168
5.5.1.	Αποτελέσματα μετρήσεων.....	168
5.5.2.	Δυσκολίες που συνδέονται με τους προσδιορισμούς της δομής με την ανάλυση με ακτίνες X.....	168
5.6.	Αντοχή στη διάβρωση.....	170

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	173
-------------------	-----

1. Εισαγωγή

1.1. Το πρόβλημα που εξετάζεται

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την ηλεκτρολυτική συναπόθεση και παρασκευή διμερών κραμάτων νικελίου–μαγγανίου και τριμερών κραμάτων νικελίου–σιδήρου–μαγγανίου με τη χρήση ηλεκτρολυτικού λουτρού Watts, πάνω σε υπόστρωμα ορειχάλκου. Η διαφορετική σύσταση των κραμάτων (δοκιμίων) που προέκυψαν, οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες παρασκευής που επικρατούσαν κάθε φορά, τόσο στην τιμή του pH (pH=2 και pH=4) του ηλεκτρολυτικού λουτρού, όσο και στη πυκνότητα ρεύματος που διέρρεε το κύκλωμα ($J=40, 15, 4, 0.4 \text{ A/dm}^2$ για pH=2 ή $J=40, 4, 1.5, 0.4 \text{ A/dm}^2$ για pH=4).

Μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας, προσδιορίστηκε η ηλεκτρολυτική απόδοση της επιμετάλλωσης, η σύσταση των κραμάτων, η κρυσταλλική δομή των δοκιμίων και η σκληρότητα των επιθεμάτων. Μετρήθηκε η αντοχή των κραμάτων στη διάβρωση και μελετήθηκε η μικροδομή των επιθεμάτων.

1.2. Σημασία του προβλήματος

Στην επιστήμη και τεχνική των υλικών είναι πολύ σημαντική σε ερευνητικό επίπεδο η εύρεση νέων υλικών, αποδεκτών ως προς τις λειτουργίες που καλούνται να επιτελέσουν και ανθεκτικά ως προς τη φθορά στην αλληλεπίδρασή τους με το περιβάλλον. Σ' αυτή την κατηγορία εντάσσονται τα κράματα Ni-Mn και Ni-Fe-Mn, τα οποία χρησιμοποιούνται σε μία ευρεία γκάμα τεχνολογικών εφαρμογών.

Η μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των παραπάνω κραμάτων, σε σχέση με τη σύστασή τους από τα επιμέρους συστατικά τους και σε σχέση με τις συνθήκες παραγωγής τους, έχει μεγάλο ενδιαφέρον. Επιπλέον είναι εξίσου σημαντικός ο σωστός σχεδιασμός των διεργασιών παραγωγής των κραμάτων αυτών, ώστε να επιτυγχάνονται οι επιθυμητές ιδιότητες ενώ ταυτόχρονα αυτό να εξασφαλίζεται με το λιγότερο δυνατό κόστος.

1.3. Βιβλιογραφική επισκόπηση (προηγούμενη εργασία στην επιστημονική περιοχή)

Έχει ήδη διερευνηθεί η ηλεκτραπόθεση και η κατασκευή κράματος του νικελίου με μαγγάνιο ⁽¹⁾, υπό συνεχές και παλμικό ρεύμα. Έχουν προσδιοριστεί ορισμένες φυσικο-μηχανικές ιδιότητες των ηλεκτραποτιθεμένων στρωμάτων (σκληρότητα, εσωτερικές τάσεις και πλαστικότητα). Έχει διαπιστωθεί ότι η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος δεν επηρεάζει

το ποσό του μαγγανίου που περιέχεται στο κράμα, αλλά μεταβάλλει έντονα τις ιδιότητες των ηλεκτραποτιθεμένων στρωμάτων. Η συμπερίληψη του μαγγανίου, καθώς και η παρουσία του στον ηλεκτρολύτη, οδήγησε στην αύξηση της εσωτερικής τάσης και σκληρότητας των στρωμάτων νικελίου και ουσιαστική μείωση της πλαστικότητας. Με βάση τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν, έχουν προταθεί πιθανοί μηχανισμοί της ένταξης του μαγγανίου στα στρώματα του νικελίου.

Μελέτες έχουν διεξαχθεί επίσης για την επίδραση της προσθήκης του Mn στη δομική σταθερότητα της ηλεκτραπόθεσης του Ni σε σύγκριση με την εξέλιξη της μικροδομής των δειγμάτων Ni και Ni-Mn με παρόμοιες κρυσταλλογραφικές αρχικές διευθύνσεις⁽²⁾. Κατά την εναπόθεση, οι ηλεκτροθέσεις Ni-Mn είχαν μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών και σημαντικά υψηλότερη αντοχή διαρροής από τις ηλεκτροθέσεις Ni, σε συμφωνία με τη σχέση Hall-Petch. Επιπλέον, ηλεκτροθέσεις Ni-Mn εμφάνισαν μια θερμική σταθερότητα που υπερέβαινε σημαντικά εκείνη του καθαρού Ni. Πράγματι, το Ni-Mn διατηρούσε την υφή του, την λεπτόκοκκη μικροδομή του, και την αντοχή διαρροής σε θερμοκρασίες άνω των 500°C (για 1 ώρα ανόπτηση), και δεν επανακρυσταλλώνονταν έως τους 800°C. Αντίθετα, το καθαρό Ni με μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κόκκων και παρόμοια προτίμηση προσανατολισμού, έδειξε ανώμαλη ανάπτυξη κόκκων στους 300 °C και ανακρυστάλλωση στους 600°C. Η μελέτη αυτή διεξήχθη σε δύο διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας. Κάτω από 600°C, ο διαχωρισμός των ορίων των κόκκων εμφανίστηκε ως ένας αξιόπιστος μηχανισμός για τη θερμική σταθερότητα των ηλεκτροθέσεων Ni-Mn, ενώ η «αγκύρωση» των ορίων των κόκκων με καταβύθιση, συνέβαλε στη βελτίωση της μικροδομικής σταθερότητα του Ni-Mn πάνω από 600 °C.

Επιπρόσθετα, σε άλλη έρευνα που έχει διεξαχθεί⁽³⁾, έχουν παραχθεί συνεκτικές ηλεκτροθέσεις, πάχους μέχρι 150 μm, από ένα ευρύ φάσμα κραμάτων σιδήρου-νικελίου με καλά χαρακτηριστικά προσκόλλησης και αποδεκτές μηχανικές ιδιότητες, από ένα μίγμα θεικού-γλωριούχου-φθοριούχου ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτραποτιθέμενα κράματα περιείχαν μικρές ποσότητες μαγγανίου. Έχει διερευνηθεί η επίδραση της σύνθεσης του λουτρού και των διαφόρων παραμέτρων επιμετάλλωσης σχετικά με τη σύνθεση του κράματος, τη σκληρότητα και τη μικροδομή. Αναφέρονται ακόμη υπάρχουσες και πιθανές εφαρμογές των προαναφερθέντων ηλεκτραποτιθέμενων κραμάτων σιδήρου-νικελίου.

Η αντίδραση έκλυσης του υδρογόνου (hydrogen evolution reaction (HER)) έχει ερευνηθεί σε ηλεκτροεπικαλυμμένες καθόδους με Ni-Mn-Fe σε 30 w/o KOH στους 30 °C⁽⁴⁾. Κράματα Ni-Mn-Fe ηλεκτροαποτέθηκαν σε μαλακό χάλυβα ως λεπτή επίστρωση από θειικά λουτρά, με θεικό αμμώνιο ως πρόσθετο συστατικό. Μελετήθηκαν οι επιδράσεις της σύστασης του λουτρού και της πυκνότητας ρεύματος. Οι κάθοδοι ήταν προ-ηλεκτρολυμένοι σε πυκνότητα καθοδικού ρεύματος των 500 mA·cm⁻² για 30 λεπτά πριν καθοριστούν οι κινητικές παράμετροι της HER. Οι επιστρώσεις Ni-Mn-Fe από ηλεκτρολύτες πλούσιους σε Ni και σε πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος, εμφάνισαν βελτιωμένη δραστηριότητα προς την κατεύθυνση της HER σε 30 w/o KOH, εξαιτίας της σημαντικής αύξησης στην ανταλλαγή της πυκνότητας ρεύματος. Οι εξετάσεις της μικροδομής έδειξαν ότι η ανώτερη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα, εμφανίστηκε σε επιχρίσματα που λαμβάνονται σε

εναποθέσεις υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος. Τα επιχρίσματα, στα οποία συμβαίνει η δημιουργία των νανοκρυσταλλικών κόκκων και η ανάπτυξη κενών στις διασυνδέσεις των κόκκων, επιδεικνύουν τη μέγιστη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα, ως προς την HER.

Έχει πραγματοποιηθεί τέλος μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των κραμάτων σιδήρου–νικελίου–μαγγάνιου ⁽⁵⁾. Με την βοήθεια ημι-εμπειρικών υπολογισμών του γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών (linear combination of atomic orbitals (LCAO)) μελετήθηκε ο πλανητικός μαγνητισμός των κραμάτων του $(\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35})_{1-y}\text{Mn}_y$, για y από μηδέν έως 0,22 σε $T = 0 \text{ K}$, μη λαμβάνοντας υπόψη μόνο την εγκάρσια περιστροφή των συστατικών. Θεωρήθηκε ότι η μαγνητική συμπεριφορά είναι αρκετά πολύπλοκη σε τοπική κλίμακα. Εκτός από σιδηρομαγνητική συμπεριφορά, διαπιστώθηκαν επίσης μετασταθείς διαμορφώσεις τυχαίου προσανατολισμού του spin. Με την ίδια προσέγγιση, χρησιμοποιώντας έναν άμεσο αριθμητικό υπολογισμό από τον φορμαλισμό Kubo, χωρίς παραμέτρους προσαρμογής, μετατράπηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε μαγνητική.

1.4. Στόχοι της παρούσας εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να πραγματοποιηθεί μία εμπεριστατωμένη μελέτη που θα αφορά στα διμερή κράματα Ni-Mn καθώς και στα τριμερή κράματα Ni-Fe-Mn, που παράγονται μέσα από τη διαδικασία της ηλεκτραπόθεσης. Πιο συγκεκριμένα μελετάται η επίδραση των συνθηκών ηλεκτραπόθεσης (σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, θερμοκρασία του λουτρού, pH, πυκνότητα ρεύματος) στη σύσταση του σχηματιζόμενου κράματος, στη μικροδομή του και στις ιδιότητές του. Μέσα από αυτή τη μελέτη εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα τα οποία μπορούν να μας καθοδηγήσουν στην επιλογή των κατάλληλων συνθηκών της ηλεκτραπόθεσης ώστε να παράγουμε το ανάλογο κράμα, σύμφωνα με τις επιθυμητές ιδιότητες.

1.5. Δομή της εργασίας (περίληψη των υπόλοιπων τμημάτων της εργασίας)

Η εργασία αποτελείται από 5 κεφάλαια, τα οποία περιλαμβάνουν συνολικά 43 παραγράφους.

Στο πρώτο κεφάλαιο συμπεριλαμβάνονται εισαγωγικά στοιχεία της παρούσας εργασίας, τα οποία αφορούν στην περιγραφή του προβλήματος που εξετάζεται, στην ανάλυση της σημασίας του, στην βιβλιογραφική επισκόπηση του υπόψη προβλήματος, στην αναφορά των στόχων της παρούσας διπλωματικής και στην παράθεση της δομής της εργασίας.

Το δεύτερο κεφάλαιο αποτελεί το θεωρητικό μέρος της εργασίας, στο οποίο γίνεται αναφορά στην ηλεκτροχημεία, η οποία αποτελεί το υπόβαθρο της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, στις ιδιότητες των τριών στοιχείων (σιδήρου, νικελίου και μαγγάνιου), τα

οποία χρησιμοποιήθηκαν στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση και στις βασικές αρχές των μεθόδων, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των επιθεμάτων.

Το τρίτο κεφάλαιο αποτελεί το πειραματικό μέρος της εργασίας, στο οποίο γίνεται αναλυτική περιγραφή της παρασκευής των δοκιμίων καθώς και των πειραματικών μεθόδων μελέτης τους.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται η παράθεση των μετρήσεων που προέκυψαν από το πειραματικό μέρος, καθώς και η ανάλυση των αποτελεσμάτων ώστε να προκύψουν οι τιμές των προς εξέταση ιδιοτήτων.

Στο πέμπτο κεφάλαιο της εργασίας αναφέρονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την σύγκριση των τιμών των μετρούμενων ιδιοτήτων των διμερών και τριμερών κραμάτων και τη συσχέτισή τους με τις συνθήκες παρασκευής των δοκιμίων, τη σύστασή τους και την αντίστοιχη δομή που προέκυψε.

2. Θεωρητικό μέρος

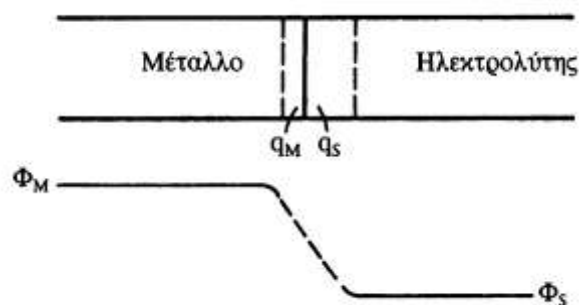
2.1. Επιμετάλλωση

2.1.1. Η φορτισμένη διεπιφάνεια ^{(6) (7)}

Κατά τη βύθιση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου σε έναν ηλεκτρολύτη, δημιουργείται μια ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια, η οποία ονομάζεται ηλεκτρική διπλοστοιβάδα. Έχουν αναπτυχθεί δύο θεωρίες για την εξήγηση της δημιουργίας της διπλοστοιβάδας. Σύμφωνα με την πρώτη θεωρία τα μέταλλα τείνουν να υποβαθμιστούν ενεργειακά οξειδούμενα προς μεταλλοκατιόντα, οπότε ιόντα του μεταλλικού πλέγματος μεταφέρονται στον ηλεκτρολύτη και συσσωρεύονται στο όριο της διεπιφάνειας, με αποτέλεσμα την εμφάνιση περίσσειας θετικού φορτίου Q_S στην πλευρά του διαλύματος, ίση με την περίσσεια ηλεκτρονίων στο μέταλλο, συνολικού φορτίου Q_M και αντίθετου φορτίου:

$$Q_S = -Q_M$$

Σύμφωνα με τη δεύτερη θεωρία, κατά τη βύθιση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου σε έναν ηλεκτρολύτη διαταράσσεται η ισορροπία και η ηλεκτρική ομοιογένειά του. Συνεπώς τα δίπολα του ηλεκτρολύτη προσανατολίζονται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη. Η απουσία ηλεκτρικής ουδετερότητας στο οριακό επίπεδο της φάσης του ηλεκτρολύτη προκαλεί την εμφάνιση φορτίου και στο όριο της φάσης του ηλεκτροδίου. Έτσι δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος της διεπιφάνειας, το οποίο επηρεάζει τα φορτισμένα σωματίδια και από τις δύο πλευρές, με αποτέλεσμα το ηλεκτρόδιο να δρα ως αγωγός, ημιαγωγός ή μονωτής, ανάλογα με τη φύση του. Στην περίπτωση του μεταλλικού ηλεκτροδίου τα κατιόντα μετακινούνται πολύ πιο δύσκολα από τα ηλεκτρόνια, τα οποία είναι δυνατόν να οδεύουν προς το όριο της φάσης του ηλεκτρολύτη, ανάλογα με την κατεύθυνση του πεδίου. Έτσι δημιουργείται ένα φορτίο Q_M στο μέταλλο, με ίσο και αντίθετο πρόσημο από το φορτίο Q_S του διαλύματος.

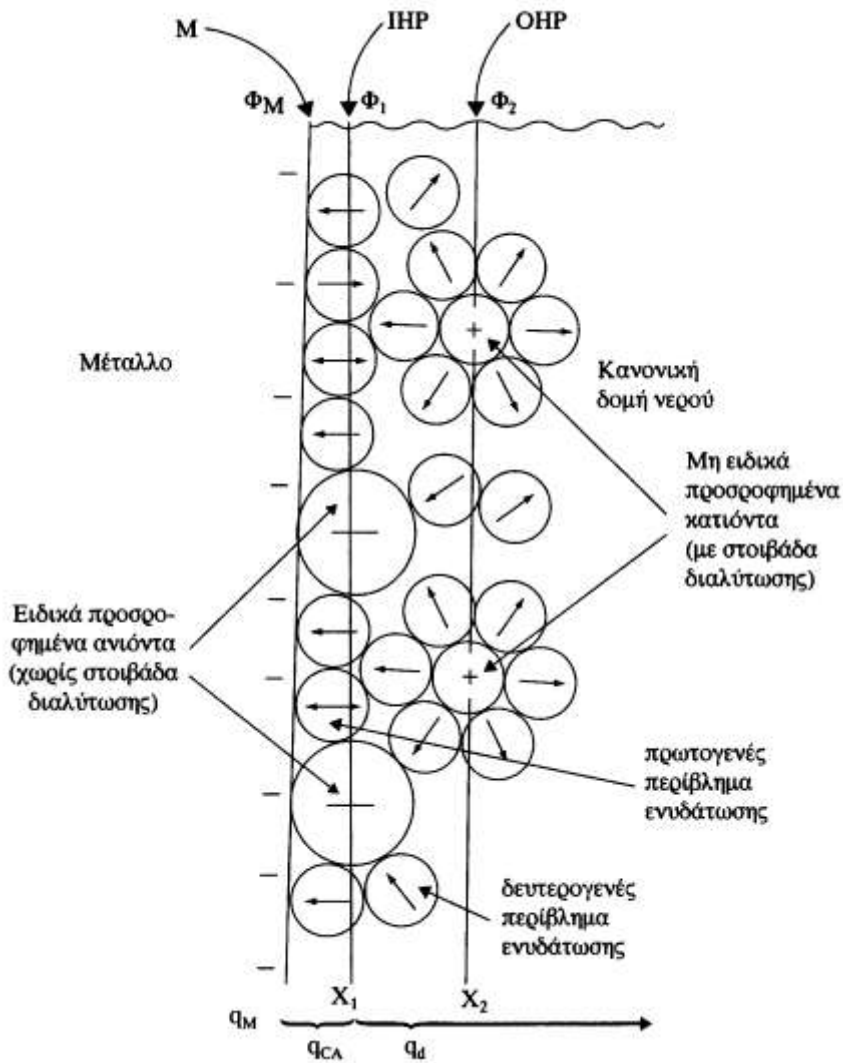


Εικόνα 2.1-1: Πορεία μεταβολής του δυναμικού στη διεπιφάνεια μετάλλου-ηλεκτρολύτη ⁽⁸⁾.

Τελικά η ηλεκτροδιαλυτική τάση του μετάλλου εξισώνεται με την ηλεκτροστατική έλξη του μετάλλου και των κατιόντων του και αποκαθίσταται ισορροπία με παράλληλη δημιουργία διαφοράς δυναμικού μεταξύ ελάσματος και κατιόντων στο διάλυμα. Η διαφορά δυναμικού στο διάλυμα είναι:

$$\Delta\Phi_{MS} = \Phi_M - \Phi_S$$

Όπου Φ_M το δυναμικό του μετάλλου και Φ_S το δυναμικό του διαλύματος (Εικόνα 2.1-1). Παρόλο που οι διαφορές δυναμικού κατά μήκος της διεπιφάνειας είναι μικρές (της τάξης του ενός Volt), το εύρος της διεπιφανειακής περιοχής είναι τόσο μικρό (περίπου 1nm) που η κλίση του δυναμικού είναι τεράστια (της τάξης των 10⁹ V/m).



Εικόνα 2.1-2: Σχηματική παράσταση της δομής μιας ηλεκτρικής διεπιφάνειας ⁽⁸⁾.

Ανάλογα με την πλευρά του διαλύματος η φορτισμένη στοιβάδα μπορεί να διακριθεί σε περισσότερες από μία περιοχές. Η μερική στοιβάδα που εφάπτεται στο

ηλεκτρόδιο αποτελείται από δίπολα του διαλύτη. Η περίσσεια φορτίου Q_M στο μέταλλο προκαλεί έναν προνομιακό προσανατολισμό των διπόλων. Η στοιβάδα αυτή περιέχει μερικές (μικρό αριθμό) μη διαλυτοποιημένων ανιόντων, που έχουν τη δυνατότητα να πλησιάζουν πιο κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, στην οποία συγκρατούνται με δυνάμεις Vander Waals. Ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων των ιόντων ονομάζεται εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP).

Η επόμενη στοιβάδα αποτελείται από τα πιο κοντινά στο ηλεκτρόδιο διαλυτοποιημένα ιόντα, τα γεωμετρικά σχήματα των οποίων ορίζουν το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP). Οι αλληλεπιδράσεις των διαλυτοποιημένων ιόντων με το φορτισμένο μέταλλο είναι αποκλειστικά ηλεκτροστατικής φύσης άρα είναι ανεξάρτητες από τις χημικές ιδιότητες των ιόντων. Τα ιόντα αυτά ονομάζονται όχι ειδικά προσροφημένα (Εικόνα 2.1-2).

2.1.2. Ταχύτητα ηλεκτροδιακών δράσεων ^{(9) (10) (11)}

Οι οξειδοαναγωγικές δράσεις που προκαλούνται κατά τη μεταφορά φορτίου μέσα από μια διεπιφάνεια διέπονται από τους νόμους του Faraday, για αυτό και ονομάζονται διεργασίες ρευμάτων Faraday. Είναι ετερογενείς ηλεκτροχημικές δράσεις των οποίων η ταχύτητα ορίζεται ως το ποσό της ουσίας που αντέδρασε ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου:

$$u\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right) = -\frac{\partial^2 n}{\partial S \partial t}$$

ή κάνοντας αντικατάσταση του $n = \frac{Q}{z \cdot F}$ από τη σχέση (vi) της § 2.1.6.

έχουμε:

$$u\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right) = -\frac{\partial^2 \left(\frac{Q}{z \cdot F}\right)}{\partial S \partial t} = -\frac{1}{z \cdot F} \cdot \frac{\partial^2 Q}{\partial S \partial t} = -\frac{1}{z \cdot F} \cdot \frac{\partial I}{\partial S} = -\frac{1}{z \cdot F} \cdot j$$

n : ο αριθμός των mol της ουσίας που αντέδρασε,

S : το εμβαδόν της ηλεκτροδιακής επιφάνειας,

j : η πυκνότητα ρεύματος.

Άρα η ταχύτητα μιας ηλεκτροχημικής δράσης είναι ανάλογη της πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο.

2.1.3. Ηλεκτροδιακή πόλωση και υπέρταση ^{(6) (12)}

Η ροή ρεύματος διαμέσου ενός ηλεκτρολυτικού κελιού συνεπάγεται τη μεταβολή των ηλεκτροδιακών δυναμικών. Αρχικά η μεταβολή αυτή αποδόθηκε στις ωμικές απώλειες της τάσης:

$$E_{ohm} = I \cdot R_s$$

Στη συνέχεια βρέθηκε πως η τάση λειτουργίας του ηλεκτροδίου E είναι:

$$E > E_{eq} + I \cdot R$$

Όπου E_{eq} το ηλεκτροδιακό δυναμικό απουσία ρεύματος.

Η διαφορά ΔE μεταξύ E και E_{eq} ονομάζεται ηλεκτροδιακή πόλωση ή απλώς πόλωση. Πόλωση λοιπόν είναι το φαινόμενο κατά το οποίο τα ηλεκτρόδια του ηλεκτρολυτικού κελιού γίνονται πόλοι γαλβανικού στοιχείου. Όταν είναι γνωστό το αίτιο της πόλωσης πιο δόκιμος είναι ο όρος υπέρταση η , δηλαδή:

$$\eta = \Delta E = E - E_{eq}$$

Η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει τη διπλοστοιβάδα είναι ίση με το άθροισμα των συνιστωσών της, της πυκνότητας ρεύματος οξείδωσης και της πυκνότητας ρεύματος αναγωγής:

$$j = j_{ox} + j_{red}$$

Στην κατάσταση ισορροπίας η πυκνότητα του ρεύματος j_{eq} ισούται με μηδέν:

$$j_{eq} = 0 \text{ οπότε } j_{ox} + j_{red} = 0 \text{ άρα } j_{ox} = |j_{red}|$$

Εκτός ισορροπίας θα ισχύει:

$$j_{ox} \neq j_{red} \neq 0$$

Όταν το ηλεκτρόδιο συνδεθεί με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής, θεωρείται ότι επιβάλλεται ένα καθοδικό ρεύμα στο ηλεκτρόδιο και η καθοδική υπέρταση θεωρείται πάντα αρνητική:

$$\eta_c = E - E_{eq} < 0, j_c = j_{ox} + j_{red} < 0 \text{ διότι } j_{ox} < |j_{red}|$$

Ενώ όταν το ηλεκτρόδιο συνδεθεί με τον θετικό πόλο μιας πηγής, θεωρείται ότι το ανοδικό ρεύμα και η ανοδική υπέρταση είναι πάντα θετικά:

$$\eta_a = E - E_{eq} > 0, j_a = j_{ox} + j_{red} > 0 \text{ διότι } j_{ox} > |j_{red}|$$

2.1.4. Υπέρταση διάχυσης ^{(11) (12)}

Η μεταφορά ιόντων ή μορίων προς μια ηλεκτροδιακή επιφάνεια όταν απουσιάζουν ενδιάμεσοι χημικοί μετασχηματισμοί πραγματοποιείται με τους εξής τρόπους:

α. **Διάχυση:** μεταφορά ιόντων ή μορίων υπό την επίδραση μιας βαθμίδας συγκέντρωσης, $-\frac{dC}{dx}$, ή πιο σωστά την επίδραση μιας βαθμίδας χημικού δυναμικού, $-\frac{d\mu}{dx}$.

β. **Ηλεκτρική αγωγή:** μεταφορά ιόντων υπό την επίδραση μιας βαθμίδας δυναμικού, $-\frac{d\Phi}{dx}$.

γ. **Ανάδευση:** μεταφορά ιόντων ή μορίων εξαιτίας της μηχανικής κίνησης του διαλύματος. Φυσική όταν οφείλεται σε βαθμίδα πυκνότητας $-\frac{dp}{dx}$, ή εξαναγκασμένη όταν το διάλυμα αναδεύεται μηχανικά ή το ηλεκτρόδιο περιστρέφεται.

Σε συστήματα χωρίς ανάδευση η ροή του υλικού ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου, J_D , είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης, οπότε η μεταφορά μάζας καθορίζεται από τον πρώτο νόμο του Fick:

$$J_D = D_{ox} \cdot \frac{\partial C_{ox}}{\partial x} \quad (i)$$

Όπου D_{ox} ο συντελεστής διάχυσης της οξειδωμένης μορφής.

Η χρονική μεταβολή C_{ox} δίνεται από τον 2^ο νόμο του Fick:

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \cdot \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial x^2} \quad (ii)$$

Το ρεύμα όμως στην περίπτωση αυτή είναι το φορτίο της διαχεόμενης μάζας ανά μονάδα επιφάνειας, οπότε:

$$I = -z \cdot F \cdot S \cdot J_D = -z \cdot F \cdot S \cdot D_{ox} \cdot \frac{\partial C_{ox}}{\partial x} \quad (iii)$$

Η επίλυση των σχέσεων (ii) και (iii) σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης και για τιμές E_{app} (εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση) τέτοιες ώστε $C_{ox}^{el} = \text{σταθερό}$, μας οδηγεί στην παρακάτω σχέση:

$$j = \frac{I}{S} = -\frac{z \cdot F \cdot \sqrt{D_{ox}} \cdot C_{ox}^b - C_{ox}^{el}}{\sqrt{t \cdot \pi}}$$

Ενώ για τιμές E_{app} τέτοιες ώστε $C_{ox}^{el} = 0$ οδηγεί στην εύρεση της οριακής πυκνότητας ρεύματος διάχυσης:

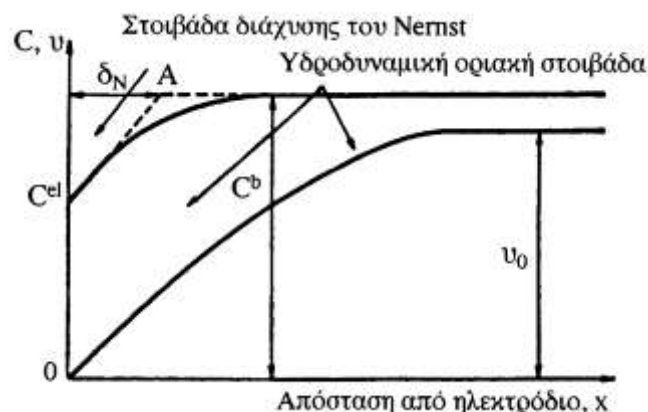
$$j = \frac{I}{S} = - \frac{z \cdot F \cdot \sqrt{D_{ox}} \cdot C_{ox}^b}{\sqrt{t \cdot \pi}} \quad (\text{iv})$$

Ο Nerst δέχτηκε πρώτος την ύπαρξη μιας στοιβάδας διάχυσης στην επιφάνεια και γύρω από το ηλεκτρόδιο, πάχους δ , η οποία ονομάστηκε στοιβάδα διάχυσης του Nerst και στο εσωτερικό της δεν υπάρχει καμία κίνηση του διαλύματος. Τα αντιδρώντα σωματίδια φέρονται στη στοιβάδα αυτή με ανάδευση, ενώ μέσα στη στοιβάδα η μεταφορά των ουσιών προς το ηλεκτρόδιο ελέγχεται αποκλειστικά από τη διάχυση. Έξω από τη στοιβάδα η διάχυση είναι αμελητέα και η συγκέντρωση των ηλεκτροδραστικών σωματιδίων διατηρείται σταθερή στην τιμή του C_{ox}^{el} λόγω ανάδευσης του διαλύματος. Επιπλέον, η συγκέντρωση των αντιδρώντων σωματιδίων μέσα στη στοιβάδα αυτή μεταβάλλεται γραμμικά με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο:

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial x} = \frac{C_{ox}^b - C_{ox}^{el}}{\delta_{ox}} \quad (\text{v})$$

Στη σχέση αυτή το δ_{ox} είναι το πάχος της στοιβάδας διάχυσης για την ουσία Ox και οι συγκεντρώσεις είναι συναρτήσεις της απόστασης x , όχι όμως και του χρόνου, γιατί σε διαλύματα που αναδεύονται επικρατούν συνθήκες μόνιμης κατάστασης.

Αξίζει να αναφέρουμε ότι σε μεγάλες αποστάσεις από τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη η τιμή της συγκέντρωσης πλησιάζει ασυμπτωτικά την τιμή που έχει στον κύριο όγκο του διαλύματος, δηλαδή C^b .



Εικόνα 2.1-3: Κατανομή της συγκέντρωσης και της ταχύτητας της ροής του υγρού ⁽⁸⁾.

Στην άμεση γειτονιά του ηλεκτροδίου υπάρχει μια λεπτή στοιβάδα διάχυσης δ_N , όπου εμφανίζεται η μέγιστη μεταβολή της συγκέντρωσης. Το πάχος της στοιβάδας διάχυσης του Nerst (δ_N) δεν μπορεί να οριστεί ακριβώς. Είναι ανάλογο των

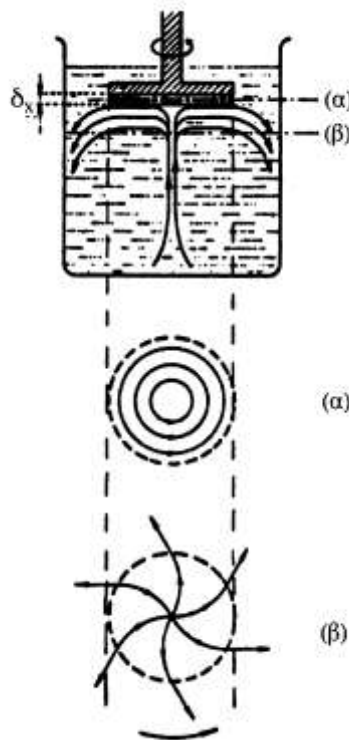
φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος, ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογο της ταχύτητας της εκβιασμένης ανάδευσης.

2.1.5. Περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου ⁽¹³⁾

Ένα σταθερό δυναμικό E_{app} επιβάλλεται με τη μέθοδο του περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου και καταγράφεται η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος διάχυσης ως προς τη γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας:

$$j_d = f(\omega^{1/2})$$

Το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου είναι ένα κυλινδρικό έλασμα πολύ μικρού πάχους (βυθισμένο στον ηλεκτρολύτη) που περιστρέφεται γύρω από έναν κατακόρυφο άξονα, ο οποίος διέρχεται από το κέντρο του ελάσματος. Έτσι μέσω της περιστροφής προκαλείται η αναρρόφηση του ηλεκτρολύτη από τον πυθμένα του ηλεκτρολυτικού κελιού προς το ηλεκτρόδιο. Με αυτόν τον τρόπο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζεται μια οριακή υδροδυναμική στοιβάδα (με πάχος δ_0) στην οποία ο ηλεκτρολύτης κινείται εφαπτομενικά και ακτινωτά από το κέντρο προς την περιφέρεια του ηλεκτροδίου. Η συγκέντρωση C_{ox}^b μέσα στην υδροδυναμική στοιβάδα παραμένει σταθερή.



Εικόνα 2.1-4: Περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου. ⁽⁸⁾
(α) στοιβάδα διάχυσης, (β) υδροδυναμική στοιβάδα

Ένα μικρό τμήμα της υδροδυναμικής στοιβάδας, προσαρτημένο στο υπό περιστροφή ηλεκτρόδιο, αποτελεί μια στοιβάδα διάχυσης, δ . Το πέρασμα από τη στοιβάδα διάχυσης στην υδροδυναμική στοιβάδα είναι συνεχές. Με την κατάλληλη επιλογή της ταχύτητας περιστροφής, ω , του ηλεκτροδίου είναι δυνατόν να καθοριστεί το πάχος, δ , της στοιβάδας διάχυσης. Επομένως η τιμή του οριακού ρεύματος διάχυσης j_d μπορεί να αναπαραχθεί και έτσι να ελεγχθεί η ταχύτητα μεταφοράς μάζας. Η τιμή του πάχους, δ , (θεωρώντας μία αβεβαιότητα της τάξης του 3% στην τιμή αυτή) μπορεί να δοθεί από τη σχέση:

$$\delta = 1.61 \cdot D_{ox}^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{-1/2} \quad (i)$$

όπου:

δ : πάχος της στοιβάδας διάχυσης του Nerst (cm)

D_{ox} : συντελεστής διάχυσης Ox ($cm^2 \cdot s^{-1}$)

ν : κινηματικό ιξώδες ηλεκτρολύτη [Poises/($g \cdot cm^{-3}$)]

ω : γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας (rad/s)

Για μία απλή ηλεκτροχημική αναγωγή $Ox + ze \leftrightarrow Red$ που ελέγχεται αποκλειστικά και μόνο από το φαινόμενο διάχυσης, η οριακή πυκνότητα ρεύματος, j_d , δίνεται από τη σχέση:

$$j_d = z \cdot F \cdot D_{ox} \cdot \left(\frac{C_{ox}^b}{\delta} \right) \quad (ii)$$

Από (i) και (ii) προκύπτει ότι:

$$j_d = 0.62 \cdot z \cdot F \cdot D_{ox}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot C_{ox}^b \quad (iii)$$

Με τη βοήθεια του γραφήματος της καμπύλης, $j_d = f(\omega^{1/2})$ και των παραπάνω εξισώσεων, μπορούμε να υπολογίσουμε τα μεγέθη δ , z , D_{ox} .

2.1.6. Ηλεκτροχημική απόδοση ^{(9) (14) (15)}

Επιμετάλλωση ονομάζεται η διαδικασία απόθεσης ενός μεταλλικού υποστρώματος σε ένα άλλο υπόστρωμα. Μέσω της επιμετάλλωσης επιδιώκεται η βελτίωση των ιδιοτήτων του υποστρώματος όπως:

- α. Βελτίωση της εμφάνισης
- β. Μείωση της τριβής
- γ. Αντοχή στη διάβρωση

δ. Αύξηση της σκληρότητας

Η επιμετάλλωση πραγματοποιείται είτε μέσω ηλεκτρόλυσης είτε μη ηλεκτρολυτικά. Παρακάτω αναφέρονται οι βασικές αρχές της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Στη συγκεκριμένη διεργασία το προς επιμετάλλωση δοκίμιο καθίσταται κάθοδος, συνδεδεμένο με μια πηγή συνεχούς ρεύματος σταθερής έντασης, ενώ ως άνοδο χρησιμοποιείται έλασμα, ή πλάκα, ή τεμάχια σε κλωβό μετάλλου, το οποίο πρόκειται να αποθεθεί ηλεκτρολυτικά στο αντικείμενο. Άνοδος και κάθοδος βυθίζονται σε κατάλληλο ηλεκτρολυτικό λουτρό και ο χρόνος διέλευσης του ρεύματος ηλεκτρόλυσης υπολογίζεται ανάλογα με το επιθυμητό πάχος της επιμετάλλωσης, σύμφωνα με τους νόμους του Faraday.

Η σχέση που συνδέει την μάζα, η οποία ανταλλάσσεται μεταξύ ηλεκτροδίου και διαλύματος, με το ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο διαρρέει το ηλεκτρόδιο, δίνεται από τους νόμους του Faraday (με ακρίβεια 0.5%).

Πρώτος νόμος του Faraday

Η μάζα που ανταλλάσσεται μεταξύ ηλεκτροδίου και διαλύματος, είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου, το οποίο διαρρέει το ηλεκτρόδιο:

$$m = a \cdot Q \quad (i)$$

Δεύτερος νόμος του Faraday

Αν διέλθει το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο μέσα από δύο διαφορετικά διαλύματα ή τμήματα ηλεκτρολυτών, τότε οι μάζες των στοιχείων που ανταλλάσσονται στην άνοδο ή στην κάθοδο είναι ανάλογες προς τα χημικά ισοδύναμα των στοιχείων:

$$\text{Αν } Q_1 = Q_2, \text{ τότε } \frac{m_1}{m_2} = \frac{XI_1}{XI_2}$$

Η σταθερά αναλογίας a της σχέσης (i) ονομάζεται **ηλεκτροχημικό ισοδύναμο** και αντιστοιχεί στη μάζα (g) η οποία απελευθερώνεται όταν μέσα από το δοχείο περάσει 1Coulomb. Το XI είναι ο λόγος της σχετικής ατομικής μάζας του ιόντος προς το σθένος του, δηλαδή:

$$XI = \frac{A_r}{z} \quad (iii)$$

Έχει παρατηρηθεί ότι, για να ελευθερωθεί μάζα ίση με ένα γραμμοϊσοδύναμο ή mol/z οποιουδήποτε στοιχείου στην άνοδο ή στην κάθοδο, πρέπει να διέλθει μέσα από το διάλυμα ή το τμήμα ηλεκτρολύτη μια σταθερή ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου, η οποία ονομάζεται σταθερά Faraday (F).

$$F = 96490 \pm 2.4 \text{ C}$$

Αυτό εξηγείται ως εξής: 1 mol ιόντος αποτελείται από N_A ιόντα (όπου $N_A=6.022 \cdot 10^{23}$) και κάθε ιόν έχει φορτίο $z \cdot e$, επομένως 1 mol ιόντων έχει φορτίο ίσο με $N_A \cdot z \cdot e$. Άρα, 1 γραμμοϊσοδύναμο ιόντος έχει φορτίο ίσο με $N_A \cdot z \cdot e / z = N_A \cdot e$ (Coulomb).

Έστω φορτίο Q (C) ότι ελευθερώνει m γραμμάρια ενός στοιχείου. Σύμφωνα με τα παραπάνω θα ισχύει:

$$\frac{Q}{F} = \frac{m}{XI} \Rightarrow m = \frac{XI}{F} \cdot Q \quad (\text{iv})$$

Από τις σχέσεις (i) και (iv) προκύπτει:

$$\alpha = \frac{XI^{(iii)}}{F} = \frac{A_r}{z \cdot F} \quad (\text{v})$$

Οπότε από τις σχέσεις (iii) και (iv) έχουμε:

$$m = \frac{A_r}{z \cdot F} \cdot Q \Rightarrow \frac{m}{A_r} = \frac{Q}{z \cdot F} \Rightarrow n = \frac{Q}{z \cdot F} \quad (\text{vi})$$

Από την τελευταία σχέση προκύπτει ο δεύτερος νόμος του Faraday.

Αν Q το φορτίο που αντιστοιχεί στη μάζα του ωφέλιμου προϊόντος και Q_o το ολικό φορτίο που πέρασε μέσα από το διάλυμα, τότε ορίζεται ως **ηλεκτροχημική απόδοση** ε_F ο λόγος:

$$\varepsilon_F = \frac{Q}{Q_o} \cdot 100\% \quad (\text{vii})$$

Αν Q', Q'', \dots είναι τα φορτία των παραπροϊόντων τότε ορίζεται ως **ηλεκτρική απόδοση α %** ο λόγος:

$$\alpha = \frac{Q + Q' + Q''}{Q_o} \cdot 100\% \quad (\text{viii})$$

Επειδή η ωμική αντίσταση του λουτρού καταναλώνει ένα μέρος του Q_o θα είναι προφανώς $\alpha < 100\%$.

2.1.7. Το λουτρό του Watts ⁽¹⁶⁾

Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά Watts αποτελούν τη βάση των περισσότερων σύγχρονων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων για τη βιομηχανική επιμετάλλωση. Η ευρεία χρήση τους οφείλεται στο ότι περιέχουν τη δυνατότητα εφαρμογής υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος, μειώνουν σημαντικά το χρόνο ολοκλήρωσης της επικάλυψης και αυξάνουν την απόδοση σε αποτιθέμενο μέταλλο. Οι μεταβλητές που επηρεάζουν τις ιδιότητες των

επιθεμάτων είναι η θερμοκρασία, η συγκέντρωση των κατιόντων νικελίου, η πυκνότητα ρεύματος, η ταχύτητα ανάδευσης και το pH. Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται και άλλα λουτρά, τα οποία ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα της επινικέλωσης ονομάζονται στιλπνά (bright), ημίστιλπνα (semibright) και σκληρά (hard). Τα παραπάνω λουτρά περιέχουν ένα ή περισσότερα από τα βασικά συστατικά του λουτρού Watts και ένα πρόσθετο συστατικό στο οποίο αποδίδεται η επιθυμητή ιδιότητα. Τα λουτρά του Watts περιέχουν χλωριούχο νικέλιο (II), βορικό οξύ και σε μεγάλη συγκέντρωση θειικό νικέλιο (II). Η σύνθεση του λουτρού Watts είναι η παρακάτω:

- α. Επταϋδρικό θειικό νικέλιο (II), $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 240-340g/L
- β. Εξαϋδρικό χλωριούχο νικέλιο (II), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 30-60g/L
- γ. Βορικό οξύ, H_3BO_3 :30-40g/L

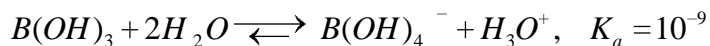
Το επταϋδρικό θειικό νικέλιο (II) είναι το κύριο συστατικό του λουτρού Watts. Έχει επιλεγεί γιατί είναι μη πτητικό, λίγο υγροσκοπικό, ευδιάλυτο, φθινό και βρίσκεται εύκολα στο εμπόριο. το ανιόν του άλατος, δηλαδή το θειικό ανιόν, είναι σταθερό, δεν ανάγεται στην κάθοδο και δεν οξειδώνεται στην άνοδο. Η αυξημένη συγκέντρωση του θειικού νικελίου (II) στο λουτρό έχει ως σκοπό την αύξηση της οριακής πυκνότητας του ρεύματος διάχυσης, ώστε να λαμβάνονται πιο ομοιόμορφα επιθέματα, καθώς και την ελάττωση της ωμικής αντίστασης του λουτρού, ώστε να ελαττώνονται οι ενεργειακές δαπάνες. Τα κατιόντα νικελίου (II) βρίσκονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε μορφή ένυδρων συμπλόκων $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$.

Χρησιμοποιείται το εξαϋδρικό ένυδρο άλας του χλωριούχου νικελίου (II), διότι αφενός βρίσκεται εύκολα στην αγορά και αφετέρου το άνυδρο άλας είναι αρκετά υγροσκοπικό επειδή αποτελείται από «διαρρέοντες» κρυστάλλους, δηλαδή ρευστοποιείται σε ταχύτατο χρονικό διάστημα λόγω απορρόφησης υγρασίας από το περιβάλλον. Η κύρια λειτουργία του ανιόντος του χλωρίου είναι η βελτίωση της διαλυτοποίησης της ανόδου, καθώς περιορίζει την ανοδική πόλωση, η οποία διαφορετικά θα μπορούσε να οδηγήσει σε παθητικοποίηση της ανόδου λόγω της επιφανειακής δημιουργίας μονοξειδίου του νικελίου (II).

Η κυριότερη από τις ευνοϊκές επιδράσεις στο επίθεμα από το ανιόν χλωρίου είναι η λεγόμενη «ικανότητα παρακολουθήσεως λεπτομερειών του υποστρώματος», η οποία είναι η ικανότητα του λουτρού να αποθέσει ομοιόμορφο ισοπαχές επίθεμα σε υπόστρωμα με ανώμαλη επιφάνεια. Η ικανότητα αυτή βελτιστοποιείται κατά κύριο λόγο σε χλωριούχα διαλύματα.

Στην κάθοδο δεν έχει αποδειχθεί σημαντική παρέμβαση των ανιόντων χλωρίου. Ωστόσο έχει αποδειχθεί από τον R. Piontelli ⁽¹⁷⁾ ότι η αντικατάσταση ενός μορίου νερού από ένα ανιόν χλωρίου στο εξαϋδρικό κατιόν νικελίου, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, προς σχηματισμό του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{+2}$, αυξάνει το ρεύμα ανταλλαγής, πράγμα που εξηγεί την ύπαρξη ατόμων χλωρίου σε ορισμένα επιθέματα νικελίου.

Το βορικό οξύ, H_3BO_3 , είναι ένα μονοβασικό πολύ ασθενές οξύ κατά Lewis, δηλαδή δεν είναι δότης πρωτονίων, αλλά δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων:



Λειτουργεί ως ρυθμιστικό του λουτρού επινικέλωσης, δηλαδή η κύρια λειτουργία του είναι να σταθεροποιεί το pH της καθοδικής στοιβάδας. Χωρίς τον ρυθμιστικό ρόλο του βορικού οξέως, τα επιθέματα τείνουν να είναι σκληρά, να παρουσιάζουν επιφανειακές ανωμαλίες και να σπάνε. Το βορικό οξύ προτιμάται επίσης, διότι δίνει λευκότερα επιθέματα, είναι μη πτητικό και σταθερό. Επίσης, η συγκέντρωσή του δεν επηρεάζει την δράση του λουτρού Watts.

2.2. Σίδηρος (Fe) ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾ ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾

2.2.1. Γενικές πληροφορίες και ιστορία του σιδήρου.

Ο σίδηρος είναι ένα μεταλλικό χημικό στοιχείο με το σύμβολο Fe και ατομικό αριθμό 26, ανήκει στην ομάδα 8 και στην περίοδο 4 του περιοδικού πίνακα. Ως εκ τούτου χαρακτηρίζεται ως μεταβατικό μέταλλο. Ο σίδηρος και τα κράματά του (χάλυβες) είναι μακράν τα πιο κοινά μέταλλα με σιδηρομαγνητικές ιδιότητες. Οι καθαρές επιφάνειες του σιδήρου είναι λαμπερές και στιλπνές, ενώ έχουν γκρίζο χρώμα, αλλά οξειδώνονται εύκολα στον αέρα, σχηματίζοντας μία κόκκινη ή καφέ επίστρωση οξειδίου του σιδήρου, τη γνωστή σκουριά. Ο κρύσταλλος του μαλακού σιδήρου είναι μαλακός (μαλακότερος από του αλουμινίου), με την προσθήκη όμως ουσιών, ενισχύεται σημαντικά η αντοχή του κράματος. Οι ιδιότητες λοιπόν του σιδήρου μπορούν να τροποποιηθούν από την κραματοποίησή του με διάφορα μέταλλα, καθώς και με ορισμένα μη μεταλλικά στοιχεία όπως ο άνθρακας. Έτσι παράγεται ατσάλι, το οποίο μπορεί να είναι και 1000 φορές σκληρότερο από τον καθαρό σίδηρο.

Ο σίδηρος είναι άφθονος στη φύση, όμως σπάνια βρίσκεται σε καθαρή μορφή, λόγω της ιδιότητάς του να οξειδώνεται γρήγορα με την παρουσία αέρα και υγρασίας. Για να διατηρηθεί η μεταλλική μορφή του σιδήρου, το οξυγόνο πρέπει να αφαιρεθεί από το φυσικό μέταλλευμα με χημική αγωγή. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι κατά κύριο λόγο, ο καθαρός σίδηρος λαμβάνεται από ένα φυσικό μέταλλευμα, τον αιματίτη (Fe_2O_3).

Οι πυρήνες των ατόμων του σιδήρου έχουν από τις υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης ανά πυρήνα (μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης έχει μόνο το ισότοπο του νικελίου ^{62}Ni). Βαρύτερα στοιχεία από το σίδηρο και το νικέλιο απαιτούν τεράστια ποσά ενέργειας για το σχηματισμό τους. Ο σίδηρος-56 (^{56}Fe) είναι το βαρύτερο σταθερό ισότοπο του σιδήρου. Ο σίδηρος στη μορφή Fe^{2+} (κατιόν σιδήρου) είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο που χρησιμοποιείται από σχεδόν όλους τους ζωντανούς οργανισμούς.

Ο σίδηρος που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ο άνθρωπος κατά τη διάρκεια της προϊστορίας, προήλθε από μετεωρίτες. Η διαδικασία χύτευσης του σιδήρου ξεκίνησε στις αρχές της δεύτερης χιλιετίας π.Χ. Αντικείμενα από επεξεργασμένο σίδηρο άρχισαν να κατασκευάζονται στην Ινδία από το 1800 π.Χ. Στην Ανατολή η χρήση επεξεργασμένου σιδήρου χρονολογείται από το 1500 π.Χ., στην Κίνα ο χυτοσίδηρος παρουσιάστηκε το 500 π.Χ., ενώ στην Ευρώπη παρουσιάστηκε πολύ αργότερα, κατά τον μεσαίωνα.

Καινοτόμες τεχνικές για την παραγωγή χάλυβα εφευρέθηκαν κυρίως κατά τον 17^ο και 18^ο αιώνα. Στη Βιομηχανική Επανάσταση επινοήθηκαν νέες μέθοδοι παραγωγής σιδήρου οι οποίες εφαρμόστηκαν αργότερα για την παραγωγή χάλυβα. Στα τέλη της δεκαετίας του 1850, ο Henry Bessemer επινόησε μία νέα διαδικασία παραγωγής χάλυβα: ένα αέριο ρεύμα περνούσε μέσα από λιωμένο χυτοσίδηρο με αποτέλεσμα την παραγωγή μαλακού χάλυβα. Αυτές οι τεχνικές παραγωγής σιδήρου έχουν πλέον εγκαταλειφθεί.

2.2.2. Προέλευση

Ο σίδηρος είναι το έκτο πιο άφθονο στοιχείο στο Σύμπαν. Αν και αποτελεί περίπου το 5% του φλοιού της γης, πιστεύεται ότι ο πυρήνας της γης αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από ένα κράμα σιδήρου και νικελίου που αποτελεί το 35% της μάζας της. Ο σίδηρος είναι κατά συνέπεια το πιο άφθονο στοιχείο στη γη, αλλά μόνο το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης. Οι περισσότερες από τις ενώσεις του σιδήρου στον φλοιό, βρίσκονται σε συνδυασμό με οξυγόνο (ορυκτά οξειδία του σιδήρου), όπως ο αιματίτης και ο μαγνητίτης.

Περίπου 1 στους 20 μετεωρίτες αποτελούνται από τα μοναδικά κράματα σιδήρου-νικελίου (teanite), ορυκτά περιεκτικότητας 35-80% σε σίδηρο και καμασίτες αντίστοιχης περιεκτικότητας 90-95%. Αν και σπάνιο, στους μετεωρίτες μπορούμε να συναντήσουμε τον σίδηρο στη φυσική μεταλλική του μορφή.

2.2.3. Εξαγωγή και καθαρισμός

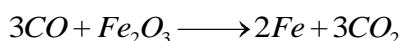
Η παραγωγή σιδήρου ή χάλυβα προϋποθέτει την παρασκευή χυτοσιδήρου. Η όλη διαδικασία γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, η παραγωγή του χυτοσιδήρου γίνεται σε υψικάμινους. Η παραγωγή σφυρήλατου σιδήρου ή χάλυβα από χυτοσίδηρο είναι μια αρκετά πιο πολύπλοκη διαδικασία.

Το 90% του συνόλου της εξόρυξης μεταλλευμάτων πραγματοποιείται για την εξόρυξη του σιδήρου. Στη βιομηχανία ο σίδηρος παράγεται από φυσικά μεταλλεύματα σιδήρου ως πρώτη ύλη, κυρίως από αιματίτη (Fe_2O_3) και μαγνητίτη (Fe_3O_4). Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι μια ενδόθερμη αντίδραση με τη χρήση άνθρακα σε μία υψικάμινο σε θερμοκρασίες περίπου 2000 °C. Στην υψικάμινο τοποθετείται το σιδηρομετάλλευμα και άνθρακας με τη μορφή του οπτάνθρακα, ενώ ασβεστόλιθος προστίθεται σε συνεχή ροή. Ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται για την αφαίρεση των προσμίξεων στο μετάλλευμα. Επιπλέον, ένα ρεύμα αέρα περνάει μέσα από την υψικάμινο.

Παρακάτω δίνεται η αντίδραση του άνθρακα με το οξυγόνο του αερίου ρεύματος που εισέρχεται στην κάμινο προς παραγωγή CO.

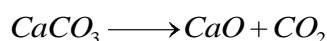


Το μονοξείδιο του άνθρακα συμμετέχει στην αντίδραση κατά την οποία το φυσικό μέταλλευμα παράγει καθαρό σίδηρο. Ακολούθως παρατίθεται η αντίδραση αιματίτη με μονοξείδιο του άνθρακα προς σχηματισμό σιδήρου:

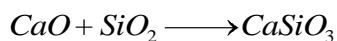


Η διαρκής ροή ασβεστόλιθου έχει στόχο την απομάκρυνση ακαθαρσιών, κυρίως άμμο, διοξείδιο του πυριτίου και άλλα πυριτικά άλατα. Το μίγμα που έχει ως σκοπό την απομάκρυνση ακαθαρσιών περιέχει εκτός από ασβεστόλιθο και δολομίτη (ασβεστοανθρακικό μαγνήσιο).

Στη θερμοκρασία της υψικαμίνου ο ασβεστόλιθος διασπάται σε μονοξείδιο του ασβεστίου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Στη συνέχεια το οξείδιο του ασβεστίου αντιδρά με διοξείδιο του πυριτίου προς το σχηματισμό σκωρίας.



Η σκωρία λιώνει λόγω των υψηλών θερμοκρασιών της καμίνου. Στο κάτω μέρος του φούρνου, η λιωμένη σκωρία «επιπλέει» πάνω στο λιωμένο σίδηρο, αφού ο τελευταίος έχει μεγαλύτερο ειδικό βάρος. Ειδικά ανοίγματα στο κάτω μέρος της καμίνου έχουν ως σκοπό την απομάκρυνση του σιδήρου και της σκωρίας σε δύο διαφορετικά ρεύματα. Ο λιωμένος σίδηρος έχει τη μορφή χυτοσίδηρου.

2.2.4. Ιδιότητες σιδήρου

Ο σίδηρος που συναντάμε στη φύση, περιέχει τέσσερα ισότοπα. με σύσταση: 5.845 % του ραδιενεργού ^{54}Fe , 91.754 % του σταθερού ισότοπου ^{56}Fe , 2.119 % του σταθερού ^{57}Fe , 0.282 % του σταθερού ^{58}Fe .

Η ανάπτυξη της φασματομετρίας μάζας ήταν καθοριστική για τον γρήγορο προσδιορισμό των πιο σταθερών ισότοπων του σιδήρου στη φύση. Τα δεδομένα που προέκυψαν, χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την κραματική σύσταση των μετεωριτών.

Το πιο άφθονο ισότοπο του σιδήρου ^{56}Fe έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την πυρηνική επιστήμη. Μια κοινή λανθασμένη αντίληψη είναι ότι ο ^{56}Fe είναι το σταθερότερο

ισότοπο και θα ήταν αδύνατο να εκτελέσει σχάση ή σύντηξη και να απελευθερώσει τεράστια ποσά ενέργειας. στην πραγματικότητα τα πιο σταθερά ισότοπα είναι ο ^{58}Fe και το ^{62}Ni .

Ο σίδηρος παρουσιάζει αρκετές αλλοτροπικές μορφές. Υπάρχουν τρεις αλλοτροπικοί τύποι σιδήρου, γνωστοί ως α , γ και δ σίδηροι. Όταν ψυχθεί ο λιωμένος σίδηρος σε θερμοκρασία $1538\text{ }^\circ\text{C}$, παίρνει την δ αλλοτροπική μορφή του, η οποία είναι κυβική χωροκεντρωμένη (bcc). Εάν ο σίδηρος ψυχθεί περαιτέρω, παρατηρούνται αλλαγές στην κρυσταλλική δομή του. Στους $1394\text{ }^\circ\text{C}$ παίρνει τη μορφή του γ σιδήρου ή ωστενίτη και έχει κυβική εδροκεντρωμένη μορφή (fcc). Στους $912\text{ }^\circ\text{C}$ η κρυσταλλική δομή γίνεται και πάλι κυβική χωροκεντρωμένη (bcc), με την αλλοτροπική μορφή σιδήρου α (φερρίτης). Σε θερμοκρασίες μικρότερες των $770\text{ }^\circ\text{C}$ (θερμοκρασία Curie) ο σίδηρος αρχίζει να αποκτά μαγνητικές ιδιότητες. Όταν ο σίδηρος βρίσκεται στη θερμοκρασία Curie δεν υπάρχει καμία αλλαγή στην κρυσταλλική δομή, αλλά υπάρχει μια αλλαγή στη δομή του πλέγματος (κάθε πλέγμα περιέχει άτομα σιδήρου με μία συγκεκριμένη ηλεκτρονική περιστροφή). Στον σίδηρο που δεν παρατηρούνται μαγνητικές ιδιότητες, όλα τα ηλεκτρονικά spin των ατόμων του στο πλέγμα έχουν την ίδια κατεύθυνση. Σε σίδηρο με μαγνητικές ιδιότητες, τα ηλεκτρονικά spin όλων των πλεγμάτων είναι ευθυγραμμισμένα ώστε να παρατηρούνται μαγνητικά φαινόμενα.

Οι χάλυβες, οι οποίοι είναι τα κράματα του σιδήρου με άλλα μέταλλα ή άνθρακα, αποτελούν το σημαντικότερο είδος κραμάτων. Υπάρχουν πολλοί τύποι χάλυβα με διαφορετικές ιδιότητες. Η παραγωγή καλής ποιότητας χάλυβα βασίζεται στην καλή κατανόηση των αλλοτροπικών μορφών σιδήρου.

Ο α σίδηρος (φερρίτης), είναι η πιο σταθερή μορφή του σιδήρου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Είναι ένα αρκετά μαλακό μέταλλο με μικρές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (0.021% κατά μάζα στους $910\text{ }^\circ\text{C}$).

Σε θερμοκρασία $912\text{ }^\circ\text{C}$ και έως τους $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ο α -σίδηρος βρίσκεται σε φάση μετάβασης, από κυβική χωροκεντρωμένη δομή μεταπίπτει σε κυβική εδροκεντρωμένη και παίρνει τελικά την αλλοτροπική μορφή του γ -σιδήρου (ωστενίτης). Ο ωστενίτης είναι αρκετά μαλακός όπως ο φερρίτης, με την διαφορά ότι επιδέχεται μεγαλύτερη ποσότητα άνθρακα. Ο ωστενίτης χρησιμοποιείται για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα.

Στους ακόλουθους πίνακες παρατίθενται οι γενικές, οι ατομικές, οι φυσικές, οι χημικές και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του σιδήρου.

Πίνακας 2.2-1

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ατομική ακτίνα	126 p.μ.
Ομοιοπολική ακτίνα	132±3 pm (χαμηλή περιστροφή) 152±6 pm (υψηλή περιστροφή)

Πίνακας 2.2-2

ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Όνομα	Σίδηρος
Σύμβολο	Fe
Ατομικός Αριθμός	26
Ομάδα Περιοδικού Πίνακα	8
Περίοδος Περιοδικού Πίνακα	4
Κατηγορία Στοιχείου	Μέταλλο μεταβάσεως
Τυποποιημένο Μοριακό Βάρος	55.845(2) gr/mol
Διαμόρφωση Ηλεκτρονίων	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2, 8, 14, 2

Πίνακας 2.2-3

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Φάση	Στερεό
Πυκνότητα	7.874 g/cm ³
Σημείο τήξης	1811 °K, 1538 °C, 2800 °F
Σημείο βρασμού	3134 °K, 2862 °C, 5182 °F
Θερμότητα τήξης	13.81 kJ/mol
Θερμότητα εξάτμισης	340 kJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα	(25 °C) 25.10 J/(mol·°K)

Πίνακας 2.2-4

ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ηλεκτραρνητικότητα	1.83 (κλίμακα Pauling)
Ενέργειες ιονισμού	1 ^η : 762.5 kJ/mol 2 ^η : 1561.9 kJ/mol 3 ^η : 2957 kJ/mol

Πίνακας 2.2-5

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (1)	
Θερμική αγωγιμότητα	(300 °K) 80.4 W/(m·°K)
Θερμική διαστολή	(25 °C) 11.8 μm/(m·°K)
Αναλογία Poisson	0.29

Πίνακας 2.2-6

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (2)					
Κατάσταση	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$	S°	$C_p H$	$H^\circ_{298.15} - H^\circ_0$
Μονάδες	kJ/mol	kJ/mol	kJ/(mol·°K)	kJ/(mol·°K)	kJ/mol
Στερεός	0	0	27.3	25.1	4.256
Αέριος	414	371	180.38	25.68	6.851

Πίνακας 2.2-7

ΠΙΕΣΗ ΑΤΜΟΥ						
P/Pa	1	10	100	1000	10^4	10^5
T/°K	1728	1890	2091	2346	2679	3132

Οι μηχανικές ιδιότητες του σιδήρου και των κραμάτων του αξιολογούνται κατά παράδοση, με τη χρήση διάφορων τεχνικών, όπως οι δοκιμές Brinell, Rockwell, αντοχή σε εφελκυσμό και άλλα. Τα αποτελέσματα αυτών των τεχνικών επαληθεύονται μεταξύ τους σε τέτοιο βαθμό μάλιστα, ώστε εάν είναι γνωστή μια μηχανική ιδιότητα του σιδήρου, αρκεί για να υπολογιστούν και οι υπόλοιπες. Οι μετρήσεις δείχνουν ότι οι μηχανικές ιδιότητες του σιδήρου εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από την καθαρότητα του μετάλλου. Έρευνες έχουν δείξει, ότι ο καθαρός σίδηρος είναι πιο μαλακός από το αλουμίνιο. Η προσθήκη άνθρακα στο σίδηρο αυξάνει τη σκληρότητά του. Ο βιομηχανικός σίδηρος (καθαρότητα 99.99 %) έχει σκληρότητα Brinell 20-30.

Πίνακας 2.2-8

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Σκληρότητα Mohs	4
Σκληρότητα Vickers	680 MPa
Σκληρότητα Brinell	490 MPa

2.2.5. Χημικές αντιδράσεις

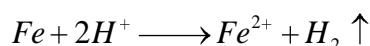
2.2.5.1. Οξειδωτικές καταστάσεις.

Οι σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις του Fe σε υδατικά διαλύματα είναι η Fe(II) και η Fe(III). Τα άλατα του Fe(II) και Fe(III) συμπεριφέρονται ως ήπια αναγωγικά και οξειδωτικά μέσα αντιστοίχως. Σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα (ισχυρά οξειδωτικά), οι ενώσεις του Fe οξειδώνονται προς τα ασταθή σιδηρικά ιόντα FeO_4^{2-} .

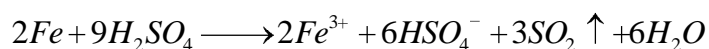
Διαλύματα των αλάτων του Fe(II) οξειδώνονται σταδιακά από το O_2 της ατμόσφαιρας προς τα αντίστοιχα άλατα του Fe(III). Το ίδιο ισχύει και για τα στερεά άλατα του Fe(II), τα οποία οξειδώνονται προς τα αντίστοιχα άλατα του Fe(III), αλλά σχετικά με βραδύ ρυθμό.

2.2.5.2. Διαλυτοποίηση του μετάλλου.

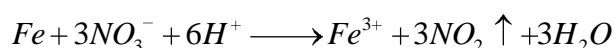
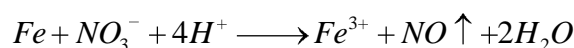
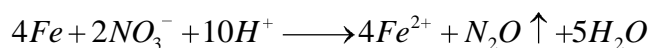
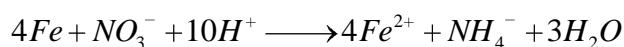
Ο Fe διαλύεται σε HCl ή αραιό H_2SO_4 με παραγωγή ιόντων Fe^{2+} :



Το πυκνό H_2SO_4 προσβάλλει τον Fe μόνο σε υψηλή θερμοκρασία.



Ο Fe δεν προσβάλλεται από π. H_2SO_4 περιεχόμενος σε παθητική κατάσταση (σχηματισμός επιφανειακού οξειδίου που αποτρέπει την περαιτέρω διάλυση του μετάλλου), ενώ προσβάλλεται εύκολα από αραιό HNO_3 παρέχοντας, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πυκνότητα του HNO_3 , Fe^{2+} , Fe^{3+} ή μίγμα και των δύο και σειρά προϊόντων αναγωγής του HNO_3 (όσο πιο αραιό είναι το HNO_3 , τόσο χαμηλότερη είναι η οξειδωτική κατάσταση των προϊόντων αναγωγής του) π.χ.:

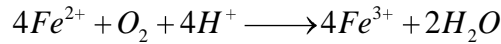


Ο Fe δεν προσβάλλεται από διαλύματα ισχυρών βάσεων.

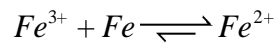
2.2.5.3. Σταθερότητα των διαλυμάτων.

Τα διαλύματα των αλάτων του Fe(II) και ιδιαίτερα του Fe(III), απαιτούν παρουσία περίσσειας οξέως, για να αποφευχθεί η υδρόλυσή τους.

Τα διαλύματα Fe^{2+} είναι πρακτικώς άχρωμα, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις εμφανίζουν ένα ανοικτό κυανοπράσινο χρώμα. Το ίδιο χρώμα έχουν και τα στερεά άλατα του Fe^{2+} . Τα διαλύματα του Fe^{2+} απορροφούν με βραδύ ρυθμό ατμοσφαιρικό οξυγόνο και οξειδώνονται προς Fe^{3+} :



και επομένως είναι σχεδόν αδύνατον να παρασκευαστούν διαλύματα αλάτων $Fe(II)$, τα οποία να μην περιέχουν, έστω και σε πολύ μικρή αναλογία, $Fe(III)$. Για να αποφευχθεί η συσσώρευση ιόντων Fe^{3+} (και εφόσον δεν ενδιαφέρει τόσο η σταθερότητα του διαλύματος σε συγκέντρωση ιόντων Fe^{2+}) συνήθως προστίθεται στις φιάλες μεταλλικός Fe , ο οποίος βοηθά σε κάποιο βαθμό την εκ νέου αναγωγή των ιόντων Fe^{3+} προς ιόντα Fe^{2+} :



Τα διαλύματα των αλάτων του Fe^{3+} , ο οποίος είναι πλήρως εφυδατωμένος ως $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, απαιτούν ισχυρώς όξινα διαλύματα για να περιοριστεί η υδρόλυσή τους. Αν και τα ιόντα $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ φαίνεται ότι δεν έχουν κάποιο χαρακτηριστικό χρώμα ή είναι ελαφρώς ιώδη, ωστόσο τα διαλύματά τους εμφανίζουν ένα κίτρινο έως καστανό χρώμα, το οποίο οφείλεται σε μερικώς υδρολυμένα ιόντα, όπως π.χ. το $[Fe(H_2O)_5HO]^{2+}$, ή σε ανιοντικά σύμπλοκα, όπως π.χ. το $[FeCl_4]^-$.

2.2.5.4. Σχηματισμός σύμπλοκων ιόντων.

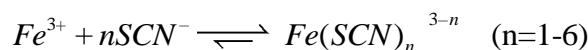
Τα ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με NH_3 , ή υδροσύμπλοκα με διαλύματα ισχυρών βάσεων (χαρακτηριστική διαφορά από τα ιόντα Al^{3+} και Cr^{3+}).

Τόσο τα ιόντα Fe^{2+} όσο και τα ιόντα Fe^{3+} σχηματίζουν σταθερότατα εξακυανوسیμπλοκα με ιόντα CN^- , γνωστά ως σιδηροκυανούχα ιόντα $[Fe(CN)_6]^{4-}$ και σιδηρικούανιούχα ιόντα $[Fe(CN)_6]^{3-}$ αντιστοίχως.

Τα ιόντα Fe^{3+} παρέχουν σταθερά άχρωμα σύμπλοκα με ιόντα F^- του τύπου $[FeF_n]^{3-n}$ ($n=1-4$). Έτσι, η παρουσία περίσσειας ιόντων F^- μπορεί να "καλύψει" (δηλ. να κρύψει) πολλές από τις χαρακτηριστικές αντιδράσεις των ιόντων Fe^{3+} .

Τα ιόντα Fe^{3+} παρέχουν μετρίως σταθερά κίτρινα σύμπλοκα με ιόντα Cl^- , του τύπου $[FeCl_n]^{3-n}$ ($n=1-4$). Έτσι, παρουσία περίσσειας HCl σχηματίζεται η ένωση $H[FeCl_4]$, κίτρινου χρώματος, που εκχυλίζεται εύκολα με διαιθυλαιθέρα.

Τα ιόντα Fe^{3+} παρέχουν χαρακτηριστικά έγχρωμα σύμπλοκα με βαθύ ερυθρό (αιματέρυθο) χρώμα με ιόντα SCN^- (θειοκυανικά ιόντα):

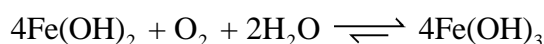
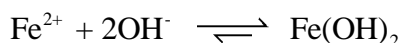
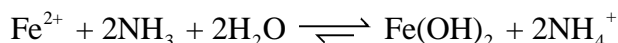


Η παραπάνω αντίδραση είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστική αντίδραση για τα ιόντα Fe^{3+} και επιτρέπει την ανίχνευση τους σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η ίδια αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντίστροφα και για την ανίχνευση θειοκυανικών ιόντων.

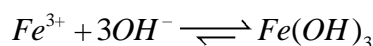
Αντίδραση με θειοκυανικά ιόντα δεν παρέχουν τα ιόντα Fe^{2+} και αυτό αποτελεί χαρακτηριστική διαφορά μεταξύ των ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} . Ωστόσο, επειδή λόγω οξειδωσης από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο τα διαλύματα Fe^{2+} πάντοτε περιέχουν, έστω και σε μικρή αναλογία, Fe^{3+} , αυτά αναμένεται να δώσουν μια ελαφριά ερυθρά χρώση με τα ιόντα SCN^- .

2.2.5.5. Ειδικά χαρακτηριστικά

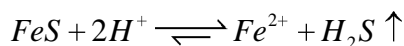
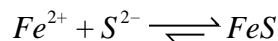
Τα ιόντα Fe^{2+} με NH_3 ή διαλύματα ισχυρών βάσεων, εφόσον είναι απαλλαγμένα από μικροποσότητες ιόντων Fe^{3+} , παρέχουν δυσδιάλυτο ελαφρώς πράσινο ίζημα από $Fe(OH)_2$, το οποίο όμως απορροφά ταχύτατα O_2 και μετατρέπεται σε καστανέρυθρο (χρώμα σκουριάς) $Fe(OH)_3$:



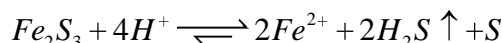
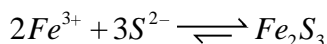
Τα ιόντα Fe^{3+} με NH_3 ή διαλύματα ισχυρών βάσεων παρέχουν καστανέρυθρο $Fe(OH)_3$:



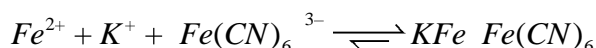
Τα ιόντα Fe^{2+} αντιδρούν με ιόντα S^{2-} παρέχοντας μαύρο ίζημα FeS , αδιάλυτο σε περίσσεια θειούχων, διαλυτό σε αραιά ισχυρά οξέα, ακόμη και σε διάλυμα CH_3COOH :



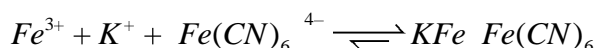
Τα ιόντα Fe^{3+} αντιδρούν με ιόντα S^{2-} παρέχοντας μαύρο ίζημα Fe_2S_3 , αδιάλυτο σε περίσσεια θειούχων, διαλυτό σε αραιά ισχυρά οξέα, ακόμη και σε διάλυμα CH_3COOH , διασπώμενο όμως προς Fe^{2+} και S :



Τα ιόντα Fe^{2+} με σιδηρικουανιούχα ιόντα παρέχουν ίζημα με βαθύ κυανό χρώμα, γνωστό ως "κυανού του Turnbull". Τα ιόντα Fe^{3+} με το ίδιο αντιδραστήριο παρέχουν μόνο μία καστανή χροιά (χαρακτηριστική διαφορά μεταξύ των Fe^{2+} και Fe^{3+}):

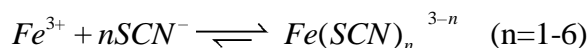


Ανάλογα, τα ιόντα Fe^{3+} με σιδηροκουανιούχα ιόντα παρέχουν ίζημα με βαθύ κυανό χρώμα, γνωστό ως "κυανού του Βερολίνου". Τα ιόντα Fe^{2+} με το ίδιο αντιδραστήριο παρέχουν μόνο λευκό ίζημα ή ελαφρώς γαλάζιο, λόγω της αναπόφευκτης παρουσίας μικρών ποσοτήτων ιόντων Fe^{3+} στο διάλυμα των ιόντων Fe^{2+} (χαρακτηριστική διαφορά μεταξύ των ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+}):

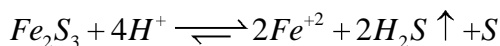
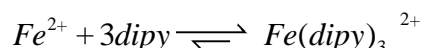
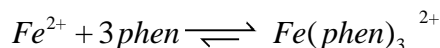


Μελέτες έδειξαν ότι τα αναφερόμενα στην παλαιά χημική βιβλιογραφία σύμπλοκα ως "κυανού του Turnbull", $KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$ και ως "κυανού του Βερολίνου", $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$, είναι στην ουσία η ίδια ένωση με τύπο $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$, η οποία ως σύμπλοκο τύπου "ανταλλαγής φορτίου" εμφανίζει εντονότερο χρώμα.

Τα ιόντα Fe^{3+} παρέχουν χαρακτηριστικά έγχρωμα σύμπλοκα με βαθύ ερυθρό (αιματέρυθρο) χρώμα με ιόντα SCN^- (θειοκυανικά ιόντα):



Τα ιόντα Fe^{2+} παρέχουν σύμπλοκα χαρακτηριστικού βαθέως ερυθρού χρώματος με οργανικά συμπλεκτικά αντιδραστήρια όπως είναι η 1,10-φαινανθρολίνη (phen) και το α,α'-διπυριδύλιο (dipy). Αντίθετα, τα ιόντα Fe^{3+} δεν παρέχουν σύμπλοκα χαρακτηριστικού χρώματος (παρέχουν ένα μόλις διακρινόμενο κυανό χρώμα):



2.2.6. Χρήσεις και εφαρμογές

Τα κράματα σιδήρου με άλλα μέταλλα ή αμέταλλα είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα σε πολλούς τομείς της ζωής. Η ποιότητα και η ποσότητα των διάφορων πρόσμικτων στοιχείων καθορίζει τις χρήσεις του τελικού κράματος. Χάλυβας, για παράδειγμα, είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα κράματα σιδήρου με άνθρακα και, σε ορισμένες περιπτώσεις, με άλλα στοιχεία. Το αμερικανικό Ινστιτούτο Σιδήρου και Χάλυβα αναγνωρίζει 27 συνήθη είδη χάλυβα. Τρία από αυτά έχουν οριστεί ως χάλυβες άνθρακα που μπορεί να περιέχουν, εκτός από άνθρακα, μικρές ποσότητες

του φωσφόρου ή του θείου. Οι υπόλοιποι 20 τύποι χάλυβα είναι κράματα σιδήρου με ένα ή περισσότερα από τα ακόλουθα στοιχεία: χρώμιο, μαγγάνιο, μολυβδαίνιο, νικέλιο, πυρίτιο και βανάδιο. Τέλος, τέσσερα είδη από ανοξείδωτους και πυρίμαχους χάλυβες περιέχουν κάποιο συνδυασμό χρωμίου, νικελίου, μαγγανίου και σιδήρου.

Οι χάλυβες χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλά είδη κατασκευών ενώ έχουν τουλάχιστον έξι φορές την αντοχή του κοινού σκυροδέματος και περίπου τρεις φορές την ισχύ των ειδικών μορφών υψηλής αντοχής σκυροδέματος. Ο συνδυασμός χάλυβα και σκυροδέματος, το οπλισμένο σκυρόδεμα, είναι ένα από τα ισχυρότερα οικοδομικά υλικά. Ο χάλυβας, εξαιτίας της υψηλής αντοχής του, χρησιμοποιείται στην κατασκευή μεγάλων μεταλλικών έργων όπως ουρανοξύστες και γέφυρες. Χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή οργάνων αυτοκινήτων, βαρέων μηχανημάτων, εξαρτημάτων μηχανών, εξαρτημάτων αεροπλάνων και πλοίων, σιδηροτροχιών και δομικών ράβδων.

Μεταλλουργοί έχουν εφεύρει επίσης ειδικά κράματα σιδήρου για να ανταποκρίνονται σε εξειδικευμένες ανάγκες. Τα κράματα του κοβαλτίου και του σιδήρου, με μαγνητικές ιδιότητες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή πολύ ισχυρών μαγνητών. Οι χάλυβες που περιέχουν το στοιχείο νιόβιο έχουν ασυνήθιστα μεγάλη αντοχή και έχουν χρησιμοποιηθεί, μεταξύ άλλων, στην κατασκευή πυρηνικών αντιδραστήρων. Οι χάλυβες που περιέχουν βολφράμιο είναι επίσης πολύ ισχυροί και έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή εργαλείων κοπής μετάλλων και τρυπανιών. Από τα κράματα σιδήρου με αλουμίνιο παράγεται ένα υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μαγνητικά κυκλώματα δεδομένου ότι μπορεί να χάσει και να επανακτήσει τις μαγνητικές του ιδιότητες πάρα πολύ γρήγορα. Ο μεταλλικός σίδηρος έχει επίσης και άλλες εφαρμογές. Οι φυσικές μαγνητικές του ιδιότητες τον καθιστούν κατάλληλο μόνιμο μαγνήτη ή ηλεκτρομαγνήτη. Επιπλέον χρησιμοποιείται σε πολλά είδη βαφών (π.χ. στο μελάνι εκτύπωσης) και στην παραγωγή λειαντικών.

2.2.7. Βιολογικός ρόλος του σιδήρου

Ο σίδηρος αποτελεί ένα από τα πλέον απαραίτητα θρεπτικά συστατικά, άρρηκτα συνδεδεμένο με τη σωστή λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού. Οι ανάγκες για σίδηρο είναι διαφορετικές για κάθε άτομο ενώ η έλλειψη του μπορεί να οδηγήσει σε σιδηροπενική αναιμία. Περίπου τα δύο τρίτα του σιδήρου του οργανισμού βρίσκονται στην αιμοσφαιρίνη, που αποτελεί την πρωτεΐνη των ερυθρών αιμοσφαιρίων και επιτρέπει την μεταφορά οξυγόνου από τους πνεύμονες στους ιστούς. Ακόμη, ο σίδηρος αποτελεί μέρος της μυοσφαιρίνης, η οποία βρίσκεται στους μύες και επιτρέπει την μεταφορά και αποθήκευση οξυγόνου στα μυϊκά κύτταρα.

Ο σίδηρος είναι απαραίτητο στοιχείο πολλών ορμονών, νευροδιαβιβαστών και πολλών άλλων ενζύμων με μεγάλη ποικιλία μεταβολικών λειτουργιών, όπως η σύνθεση του DNA. Υπάρχουν επίσης πρωτεΐνες που αποθηκεύουν το σίδηρο για μελλοντικές ανάγκες και τον μεταφέρουν στο αίμα.

Ο σίδηρος της διατροφής που προσλαμβάνεται και είναι διαθέσιμος για απορρόφηση από το έντερο, ανήκει σε δύο κατηγορίες στον αιμικό σίδηρο που περιέχεται στο κρέας και απορροφάται σε αρκετά σημαντικό βαθμό (έως και 25%) και στον μη αιμικό (ελεύθερο) σίδηρο που περιέχεται στα τρόφιμα φυτικής προέλευσης (λαχανικά, όσπρια, ξηροί καρποί) καθώς και στο γάλα και τα αυγά. Ο δεύτερος δεν απορροφάται σε ικανοποιητικό βαθμό (περίπου 5%). Συνδυάζοντας τα τρόφιμα αυτά με τρόφιμα πλούσια σε βιταμίνη C ή με μικρές ποσότητες κρέατος βελτιώνεται η απορρόφηση του σιδήρου.

Αν ο οργανισμός δεν προσλαμβάνει αρκετή ποσότητα σιδήρου μέσω της διατροφής, τα επίπεδα των αποθηκών σιδήρου στο σώμα μειώνονται και είναι δυνατόν να προκληθεί σιδηροπενική αναιμία, η οποία είναι η πιο διαδεδομένη ανεπάρκεια διατροφικού συστατικού σε παγκόσμιο επίπεδο.

Έρευνα, που έγινε από γιατρούς του Πανεπιστημίου της Πενσυλβάνιας, δείχνει ότι ο χαμηλός σίδηρος στον οργανισμό μπορεί να επηρεάζει αρνητικά τη μνήμη, την προσοχή, την ικανότητα συγκέντρωσης και άλλες διανοητικές λειτουργίες. Φαίνεται ότι η έλλειψη σιδήρου έχει αρνητικές συνέπειες στον εγκέφαλο επειδή παρεμβαίνει αρνητικά στο σύστημα των νευροδιαβιβαστών της ντοπαμίνης και της σεροτονίνης.

2.3. Νικέλιο (Ni) (22) (23) (24)

2.3.1. Ιστορικό

Από το 3500 π.Χ. έχει επισημανθεί ιστορικά η χρήση του νικελίου. Κινέζικα χειρόγραφα αναφέρουν ότι χρησιμοποιήθηκε στην Ανατολή μεταξύ του 1700 και 1400 π.Χ. Τα μεταλλεύματα νικελίου έμοιαζαν πολύ με τα μεταλλεύματα αργύρου με αποτέλεσμα οι άνθρωποι των παλιότερων εποχών να τα θεωρούν ταυτόσημα μη μπορώντας να τα ξεχωρίσουν. Έτσι η μελέτη και έρευνα του νικελίου ξεκινά αρκετά αργότερα και συγκεκριμένα τον 18ο αιώνα. Καταρχάς διαπιστώθηκε ότι ο πράσινος χρωματισμός του γυαλιού οφειλόταν στην παρουσία του νικελίου. Πρώτος το 1751 ο βαρόνος Axel Frederik Cronstedt στην προσπάθεια του να λάβει χαλκό από το ορυκτό του αρσενιούχου νικελίου, αντί αυτού έλαβε ένα άσπρο μέταλλο το οποίο ονόμασε νικέλιο. Αρκετά αργότερα το 1881 δημιουργήθηκε και το πρώτο νόμισμα καθαρού νικελίου.

2.3.2. Προέλευση

Το μεγαλύτερο μέρος του εξορυσσόμενου νικελίου προέρχεται από δύο τύπους κοιτασμάτων. Το πρώτο είναι λατερίτες όπου τα κύρια μεταλλεύματα είναι νικελιούχοι λιμονίτες: $\text{FeO} \cdot \text{NiO}(\text{OH})$ και γαρνιερίτες: υδρόξυ-πυριτικό νικελιομαγνήσιο, $\text{NiSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3(\text{OH})$. Το δεύτερο κοίτασμα είναι μαγματικά θειούχα μεταλλεύματα με κυρίαρχο τον πεντλαντίτη: $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$.

Στη περιοχή Sudbury στο Οντάριο του Καναδά, παράγεται περίπου το 30% της παγκόσμιας παραγωγής του νικελίου. Σύμφωνα με μία θεωρία η λεκάνη του Sudbury φαίνεται να έχει δημιουργηθεί από τη πτώση ενός μετεωρίτη στις αρχές της γεωλογικής ιστορίας της Γης. Στη Ρωσία υπάρχουν περίπου το 40% των γνωστών παγκόσμιων αποθεμάτων νικελίου στο Norilsk της Σιβηρίας. Η ρωσική εταιρεία εξόρυξης MMC Norilsk Nickel εξορύσσει το νικέλιο και το παλλάδιο, το οποίο υπάρχει ως πρόσμιξη, και τα διοχετεύει στη παγκόσμια κατανάλωση. Άλλα σημαντικά κοιτάσματα νικελίου έχουν βρεθεί στη Νέα Καληδονία, τη Γαλλία, την Αυστραλία, την Κούβα και την Ινδονησία. Πρόσφατα ανακαλύφθηκε ένα κοιτάσμα νικελίου στη δυτική Τουρκία το οποίο έχει αρχίσει να αξιοποιείται, δοθέντος ότι η τοποθεσία είναι ιδιαίτερα βολική για την ευρωπαϊκή χαλυβουργία. Η μοναδική τοποθεσία στις Ηνωμένες Πολιτείες, όπου εξορυσσόταν νικέλιο, ήταν το Riddle στο Όρεγκον. Το ορυχείο έκλεισε το 1987.

Με βάση τα γεωφυσικά στοιχεία, τα περισσότερα αποθέματα νικελίου στη Γη έχει τεκμηριωθεί ότι είναι συγκεντρωμένα στον πυρήνα της Γης σε μορφή μάγματος.

2.3.3. Εξαγωγή και καθαρισμός

Με τις συμβατικές συνθήκες φρύξης θειούχων και αρσενικούχων ορυκτών του νικελίου και αναγωγής του οξειδίου του νικελίου το νικέλιο εξάγεται από τα ορυκτά του με την μορφή ενός οξειδίου αποδίδοντας ένα μέταλλο καθαρότητας 95% και πάνω. Ο τελικός καθαρισμός πραγματοποιείται μέσω της αντίδρασης του νικελίου και του μονοξειδίου του άνθρακα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό καρβονυλίου του νικελίου. Αυτό το παραγόμενο αέριο μεταφέρεται σε έναν μεγάλο θάλαμο υψηλής θερμοκρασίας, όπου υπάρχουν δεκάδες χιλιάδες σωματίδια νικελίου διατηρούμενα σε σταθερή κίνηση. Το καρβονύλιο αποσυντίθεται σε καθαρό νικέλιο εναποτίθεται επάνω στα σφαιρίδια νικελίου. Το μονοξείδιο του άνθρακα που προκύπτει ανακυκλώνεται και χρησιμοποιείται εκ νέου για την ίδια διαδικασία. Οι μεγαλύτερες παραγωγές χώρες νικελίου στον κόσμο είναι κατά σειρά η Ρωσία, η Αυστραλία και ο Καναδάς.

2.3.4. Ιδιότητες

Στους παρακάτω πίνακες παραθέτουμε τις κύριες ιδιότητες του νικελίου, το κρυσταλλικό πλέγμα του οποίου είναι συνήθως εδροκεντρωμένο κυβικό και σπανίως εξαγωνικό.

Πίνακας 2.3-1

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ατομική ακτίνα	135 pm
Ομοιοπολική ακτίνα	121 pm
Ακτίνα Van der waals	163 pm

Πίνακας 2.3-2

ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Όνομα	Νικέλιο
Σύμβολο	Ni
Ατομικός Αριθμός	28
Ομάδα Περιοδικού Πίνακα	10
Περίοδος Περιοδικού Πίνακα	4
Κατηγορία Στοιχείου	Μέταλλο μεταβάσεως
Τυποποιημένο Μοριακό Βάρος	58.6934(4) gr/mol
Διαμόρφωση Ηλεκτρονίων	[Ar] 4s ² 3d ⁸
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2, 8, 16, 2

Πίνακας 2.3-3

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Φάση	Στερεό
χρώμα	Γκρίζο - λευκό μεταλλικό
Πυκνότητα	8.908 g/cm ³
Σημείο τήξης	1728K, 1455°C, 2651°F
Σημείο βρασμού	3186K, 2913 °C, 5275°F
Θερμότητα τήξης	17.48kJ/mol
Θερμότητα εξάτμισης	377.5kJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα	(25°C) 26.07 kJ/(mol K)

Πίνακας 2.3-4

ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ηλεκτραρνητικότητα	1.91 (κλίμακα Pauling)
Ενέργειες ιονισμού	1 ^η : 737.1 kJ/mol 2 ^η : 1753 kJ/mol 3 ^η : 3395 kJ/mol

Πίνακας 2.3-5

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (1)	
Θερμική αγωγιμότητα	(300K)90.9W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Θερμική διαστολή	(25°C)13.4 μm·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Αναλογία Poisson	0.31

Πίνακας 2.3-6

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (2)				
Κατάσταση	Δ _f H°	Δ _f G°	S°	C _p H
Μονάδες	kJ/mol	kJ/mol	kJ/(mol·°K)	kJ/(mol·°K)
Στερεός	0	0	29.9	26.1
Αέριο	430	385	182.08	23.36
Αέριο Ni ₂	628			

Πίνακας 2.3-7

ΠΙΕΣΗ ΑΤΜΟΥ						
P/Pa	1	10	100	1000	10 ⁴	10 ⁵
T/°K	1783	1950	2154	2410	2741	3184

Πίνακας 2.3-8

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Σκληρότητα Mohs	4.0
Σκληρότητα Vickers	700Mpa
Σκληρότητα Brinell	638 Mpa

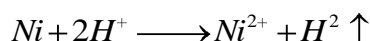
2.3.5. Χημικές αντιδράσεις

2.3.5.1. Οξειδωτικές καταστάσεις

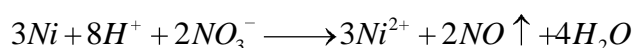
Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Ni σε υδατικά διαλύματα είναι η Ni(II).

2.3.5.2. Διαλυτοποίηση του μετάλλου

Το Ni διαλύεται αργά σε θερμό-αραιό HCl ή H₂SO₄.



Διαλύεται ταχύτερα σε αραιό HNO₃, ενώ δεν προσβάλλεται από το π. HNO₃:



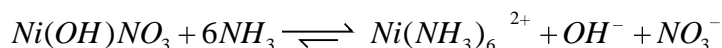
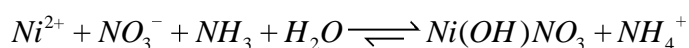
Το Ni δεν προσβάλλεται από διαλύματα ισχυρών βάσεων.

2.3.5.3. Σταθερότητα των διαλυμάτων του

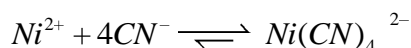
Τα διαλύματα των αλάτων του Ni είναι σταθερά. Ελαφριά οξίνιση είναι απαραίτητη για να αποφευχθεί η έστω και περιορισμένη υδρόλυση τους. Τα άλατα και τα διαλύματα του Ni²⁺ εμφανίζουν ένα πράσινο χρώμα.

2.3.5.4. Σχηματισμός συμπλοκών ιόντων

Τα ιόντα Ni²⁺ με NH₃ παρέχουν δυσδιάλυτα βασικά άλατα, τα οποία διαλύονται σε περίσσεια NH₃ με σχηματισμό αμμωνιοσυμπλόκων κυανού χρώματος.



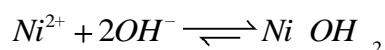
Τα ιόντα Ni²⁺ με ιόντα CN⁻ παρέχουν σταθερό σύμπλοκο ανοικτού κίτρινου χρώματος:



Τα ιόντα Ni²⁺ δεν παρέχουν υδροξυ-σύμπλοκα με περίσσεια ισχυρών βάσεων.

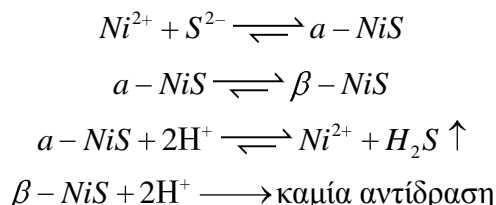
2.3.5.5. Ειδικά χαρακτηριστικά

Τα ιόντα Ni²⁺ με διαλύματα ισχυρών βάσεων παρέχουν δυσδιάλυτο κυανοπράσινο ίζημα από Ni(OH)₂, αδιάλυτο σε περίσσεια βάσης.

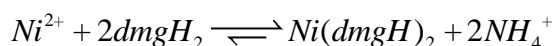


Τα ιόντα Ni²⁺ με ιόντα S²⁻ παρέχουν μαύρο ίζημα NiS (α-NiS), το οποίο εάν είναι πρόσφατο επαναδιαλύεται εύκολα σε περίσσεια ισχυρού οξέος. Για το λόγο αυτό το NiS δεν καθιζάνει από όξινα διαλύματα. Ίζημα NiS που έχει υποστεί παλαίωση

διαλύεται πολύ δυσκολότερα λόγω μετατροπής του στην πολυμερούς χαρακτήρα β-μορφή (β-NiS):



Από τις πλέον χαρακτηριστικές αντιδράσεις των ιόντων Ni είναι η αντίδραση τους σε ελαφρά αμμωνιακό διάλυμα με διμεθυλογλυοξίμη ($dmgH_2$), οπότε σχηματίζεται ερυθρό ίζημα συμπλόκου $Ni(dmgH)_2$.



Η διμεθυλογλυοξίμη είναι ένα από τα κλασικά οργανικά αναλυτικά αντιδραστήρια με εξαιρετική εκλεκτικότητα για το Ni(II). Εκτός από την ποιοτική ανίχνευση των ιόντων Ni^{2+} η διμεθυλογλυοξίμη χρησιμοποιείται για τον σταθμικό προσδιορισμό του Ni, το οποίο καταβυθίζεται από αμμωνιακά διαλύματα με περίσσεια αντιδραστηρίου και ζυγίζεται στη μορφή του συμπλόκου $Ni(dmgH)_2$.

2.3.6. Κύριες χρήσεις του νικελίου

- α) Χρησιμοποιείται εκτενώς στην κατασκευή νομισμάτων.
- β) Προστίθεται στο γυαλί δίνοντάς του πράσινο χρώμα.
- γ) Το κράμα χαλκού-νικελίου χρησιμοποιείται για κατασκευή σωληνώσεων των εγκαταστάσεων αφαλάτωσης.
- δ) Συχνά η επένδυση νικελίου χρησιμοποιείται ως προστατευτικό επίστρωμα άλλων μετάλλων.
- ε) Σε λεπτή κατάτμηση δρα καταλυτικά για την υδρογόνωση φυτικών ελαίων.
- στ) Είναι πολύτιμο για τα αντιδιαβρωτικά κράματα που σχηματίζει.
- ζ) Εφαρμόζεται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις και στην κατασκευή μπαταριών.

2.3.7. Επίδραση στο περιβάλλον

Το νικέλιο καταλήγει εύκολα στα επιφανειακά ύδατα όταν αποτελεί συστατικό υγρών αποβλήτων. Μεγάλο μέρος των ενώσεων νικελίου όταν απελευθερώνονται στο περιβάλλον προσροφούνται από συσσωματώματα ιζημάτων ή χώματος με αποτέλεσμα

να παραμένουν πάντα εκεί. Σε όξινο όμως έδαφος είναι πιο «ευκίνητο» και συχνά εκπλένεται προς υπόγεια νερά. Επίσης στον αέρα απελευθερώνεται από εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και αποτεφρωτήρες απορριμμάτων.

Σε μικρά ποσοστά αποτελεί ουσιαστικό διατροφικό στοιχείο για τα ζώα, είναι επικίνδυνο όμως όταν ξεπερνιούνται τα μέγιστα ανεκτά όρια, προκαλώντας δυνητικά καρκίνο στους οργανισμούς των ζώων. Δεν γνωρίζουμε το μέγεθος της συσσώρευσης του στα φυτά και τα ζώα, επομένως μας είναι άγνωστη η επιρροή του στη διατροφική αλυσίδα.

2.4. Μαγγάνιο (Mn) (25) (26) (27)

Το μαγγάνιο είναι ένα χημικό στοιχείο, που ορίζεται από το σύμβολο Mn. Έχει ατομικό αριθμό 25. Βρίσκεται ως ελεύθερο στοιχείο στη φύση (συχνά σε συνδυασμό με σίδηρο), και σε πολλά ορυκτά. Ως ελεύθερο στοιχείο, το μαγγάνιο είναι ένα μέταλλο με σημαντικές βιομηχανικές χρήσεις σε κράματα μετάλλων, ιδίως σε ανοξείδωτους χάλυβες.

Η φωσφάτωση με μαγγάνιο χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση της σκουριάς και την πρόληψη της διάβρωσης στον τομέα του χάλυβα. Ανάλογα με την κατάσταση οξειδωσής τους, τα ιόντα μαγγανίου έχουν διάφορα χρώματα και χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ως χρωστικές ουσίες. Τα υπερμαγγανικά αλκάλια και αλκαλικές γαίες είναι ισχυρά οξειδωτικά. Το διοξείδιο του μαγγανίου χρησιμοποιείται ως υλικό καθόδου (δέκτης ηλεκτρονίων) των διαθέσιμων απλών και αλκαλικών ξηρών στοιχείων και των μπαταριών.

Τα ιόντα μαγγανίου(II) λειτουργούν ως συμπάροντες για έναν αριθμό ενζύμων σε ανώτερους οργανισμούς, για τους οποίους έχουν ζωτική σημασία για την αποτοξίνωση του υπεροξειδίου των ελευθέρων ριζών. Το μαγγάνιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για όλους τους γνωστούς ζωντανούς οργανισμούς. Σε μεγαλύτερες ποσότητες, και προφανώς με πολύ μεγαλύτερη δραστηριότητα κατά την εισπνοή, το μαγγάνιο μπορεί να προκαλέσει σύνδρομο δηλητηρίασης στα θηλαστικά, με νευρολογικές βλάβες, οι οποίες μερικές φορές μπορεί να είναι αναντίστρεπτες.

2.4.1. Ιστορία

Η προέλευση του ονόματος του μαγγανίου είναι περίπλοκη. Στα αρχαία χρόνια, δύο μαύρα ορυκτά από την Μαγνησία, περιοχή που βρίσκεται και τώρα στη σύγχρονη Ελλάδα, καλούνταν Μάγνης, αλλά πιστευόνταν ότι διέφεραν ως προς το φύλο. Το αρσενικό μέταλλευμα Μάγνης έλκυε τον σίδηρο, και ήταν το σιδηρομέταλλευμα που ξέρουμε τώρα ως μαγνήτης ή μαγνητίτης, και το οποίο πιθανότατα μας έδωσε τον όρο μαγνήτη. Το θηλυκό μέταλλευμα Μάγνης δεν έλκυε τον σίδηρο, αλλά χρησιμοποιούνταν για να αποχρωματίσει το γυαλί. Αυτό το θηλυκό μέταλλευμα Μάγνης ονομάστηκε αργότερα μαγνησίας, γνωστός πλέον στη σύγχρονη εποχή ως πυρολουσίτης ή διοξείδιο του μαγγανίου. Ούτε το αυτό το ορυκτό ούτε το ίδιο το μαγγάνιο είναι μαγνητικά σώματα. Τον 16ο αιώνα, το διοξείδιο του μαγγανίου ονομαζόταν *manganesum* από υαλουργούς, πιθανώς ως αλλοίωση

και συνένωση των δύο λέξεων, δεδομένου ότι οι αλχημιστές και οι υαλοουργοί τελικά αναγκάστηκαν να διαχωρίσουν το *magnesia negra* (το μαύρο μετάλλευμα) από το *magnesia alba* (λευκό μετάλλευμα, επίσης από τη Μαγνησία, επίσης χρήσιμο στην υαλοουργία). Ο Michele Mercati ονόμασε το *magnesia negra* σε *manganesa*, και τέλος, το μέταλλο απομονώθηκε από το μετάλλευμά του και έγινε γνωστό ως μαγγάνιο. Το όνομα μαγνησία τελικά στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για να παραπέμπει μόνο στη λευκή *magnesia alba* (οξείδιο του μαγνησίου), που προέβλεπε το όνομα μαγγήσιο για το ελεύθερο στοιχείο, αν και πολύ αργότερα περιορίστηκε τελικά η χρήση του.

Σε μερικές από τις ζωγραφιές των σπηλαίων στο Lascaux της Γαλλίας χρησιμοποιήθηκαν χρωστικές ουσίες με βάση το μαγγάνιο. Ενώσεις μαγγανίου χρησιμοποιήθηκαν από την αιγυπτιακή και την ρωμαϊκή υαλοουργία για αφαίρεση χρώματος από το γυαλί ή για πρόσθεση χρώματος σε αυτό. Η χρήση του ως σαπούνη των υαλοργών συνεχίστηκε από το Μεσαίωνα μέχρι τη σύγχρονη εποχή και είναι εμφανής σε γυαλί του 14ου αιώνα από τη Βενετία.

Στις αρχές περίπου του 19ου αιώνα, το μαγγάνιο χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή χάλυβα και πολλά διπλώματα ευρεσιτεχνίας χορηγήθηκαν. Το 1816, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη μαγγανίου στο σίδηρο τον έκανε πιο σκληρό, χωρίς να τον καθιστά πλέον εύθραυστο. Το 1837, ο βρετανός ακαδημαϊκός James Couper παρατήρησε μία σύνδεση μεταξύ εκτεταμένης έκθεσης σε μαγγάνιο στα ορυχεία, με μια μορφή της νόσου Πάρκινσον. Το 1912, οι επιστρώσεις ηλεκτροχημικής μετατροπής από φωσφορικό μαγγάνιο για την προστασία των πυροβόλων όπλων κατά της σκουριάς και διάβρωσης, έχουν κατοχυρωθεί με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας στις Ηνωμένες Πολιτείες, και έχουν δει εκτεταμένη χρήση από τότε.

Η εφεύρεση του κελιού Leclanché το 1866 και η επακόλουθη βελτίωση των ξηρών στοιχείων (μπαταριών), που περιέχουν διοξείδιο του μαγγανίου ως καθοδικό αποπολωτή, αύξησε τη ζήτηση του διοξειδίου του μαγγανίου. Μέχρι την εισαγωγή της μπαταρίας νικελίου-καδμίου και των μπαταριών που περιέχουν λίθιο, οι περισσότεροι συσσωρευτές περιείχαν μαγγάνιο. Οι μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα και οι αλκαλικές κανονικά χρησιμοποιούν διοξείδιο του μαγγανίου βιομηχανικής παράγωγής, διότι το φυσικό διοξείδιο του μαγγανίου περιέχει προσμίξεις. Στον 20ο αιώνα, το διοξείδιο του μαγγανίου γνώρισε μεγάλη εμπορική χρήση ως το πρωτεύον καθοδικό υλικό για τα εμπορικά διαθέσιμα ξηρά κελιά και ξηρά στοιχεία, είτε αυτά είναι απλά (ψευδαργύρου-άνθρακα) είτε αλκαλικά.

2.4.2. Εμφάνιση και παραγωγή.

Το μαγγάνιο αποτελεί περίπου το 0,1% (1000 ppm) του φλοιού της γης, καθιστώντας το 12ο πιο άφθονο στοιχείο του φλοιού. Το έδαφος περιέχει 7-9000 ppm του μαγγανίου με ένα μέσο όρο 440 ppm. Το θαλασσινό νερό έχει μόνο 10 ppm μαγγανίου και η ατμόσφαιρα περιέχει $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Το μαγγάνιο εμφανίζεται κυρίως ως πυρολουσίτης (MnO_2), μαγγανίτης $\text{MnO}(\text{OH})$, ψιλομέλας $(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$, και σε μικρότερο βαθμό ως ροδοχροσίτης (MnCO_3).

Το πιο σημαντικό μέταλλευμα του μαγγανίου είναι ο πυρολουσίτης (MnO_2). Άλλα σημαντικά από οικονομικής πλευράς μεταλλεύματα μαγγανίου παρουσιάζουν συνήθως στενή χωρική σχέση με τα μεταλλεύματα σιδήρου. Οι χερσαίοι πόροι είναι μεγάλοι, αλλά ακανόνιστα κατανεμημένοι. Περίπου το 80% των γνωστών πόρων σε μαγγάνιο στον κόσμο βρίσκονται στην Νότια Αφρική, και άλλα σημαντικά κοιτάσματα μαγγανίου βρίσκονται στην Ουκρανία, στην Αυστραλία, στην Ινδία, στην Κίνα, στην Γκαμπόν και στη Βραζιλία. Το 1978 είχε εκτιμηθεί ότι 500 δισεκατομμύρια τόνοι οξειδίων (μικρή υπερυψωμένη περιοχή) μαγγανίου υπάρχουν στην το πυθμένα του ωκεανού. Προσπάθειες για εξεύρεση οικονομικώς βιώσιμων μεθόδων συγκομιδής των οξειδίων του μαγγανίου εγκαταλείφθηκαν στη δεκαετία του 1970.

Για την παραγωγή του σιδηρομαγγανίου, το μέταλλευμα του μαγγανίου αναμιγνύεται με σιδηρομέταλλευμα και άνθρακα και στη συνέχεια τοποθετείται είτε σε μια υψικάμνο είτε σε κάμνο βολταϊκού τόξου. Το σιδηρομαγγάνιο που προκύπτει έχει περιεκτικότητα σε μαγγάνιο από 30 έως 80%. Το καθαρό μαγγάνιο, το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων, παράγεται από την έκπλυση του μεταλλεύματος του μαγγανίου με θειικό οξύ και ακολούθως από μια ηλεκτρολυτική διαδικασία.

2.4.3. Κύριες ιδιότητες

2.4.3.1. Φυσικές ιδιότητες

Το μαγγάνιο είναι ένα ασημί-γκρι μέταλλο που μοιάζει με σίδηρο. Είναι σκληρό και πολύ εύθραυστο, είναι δύσκολο να τηχθεί, αλλά εύκολα οξειδώνεται. Το μέταλλο του μαγγανίου και τα κοινά του ιόντα είναι παραμαγνητικά.

2.4.3.2. Ισότοπα του μαγγανίου.

Το μαγγάνιο που συναντούμε στη φύση, αποτελείται από ένα σταθερό ισότοπο, το ^{55}Mn . Δεκαοκτώ ραδιοϊσότοπα έχουν χαρακτηριστεί με το πιο σταθερό να είναι το ^{53}Mn , με ένα χρόνο ημίσειας ζωής των 3,7 εκατομμυρίων χρόνων, το ^{54}Mn με ένα χρόνο ημίσειας ζωής των 312,3 ημερών, και το ^{52}Mn , με χρόνο ημιζωής 5,591 ημέρες. Όλα τα υπόλοιπα ραδιενεργά ισότοπα έχουν χρόνο ημιζωής που είναι λιγότερος από 3 ώρες και η πλειοψηφία αυτών έχουν χρόνο ημιζωής που είναι λιγότερος από 1 λεπτό. Το ατομικό βάρος των ισωτόπων του μαγγανίου κυμαίνεται από 46 u (^{46}Mn) έως 65 u (^{65}Mn).

2.4.3.3. Καταστάσεις οξείδωσης του μαγγανίου

Οι πιο συχνές καταστάσεις οξείδωσης του μαγγανίου είναι +2, +3, +4, +6 και +7, αν και παρατηρούνται καταστάσεις οξείδωσης από -3 έως +7. Η πιο σταθερή κατάσταση οξείδωσης για το μαγγάνιο είναι η +2, η οποία έχει ένα απαλό ροζ χρώμα. Η οξειδωτική κατάσταση +3 είναι γνωστή σε ενώσεις όπως το οξικό μαγγάνιο(III). Η κατάσταση οξείδωσης +5 μπορεί να επιτευχθεί εάν διοξείδιο του μαγγανίου διαλυθεί σε λιωμένο νιτρώδες νάτριο. Οι υπερμαγγανικές ενώσεις (οξειδωτική κατάσταση +7) είναι μοβ,

και μπορούν να δώσουν ένα βιολετί χρώμα. Το υπερμαγγανικό κάλιο, το υπερμαγγανικό νάτριο και το υπερμαγγανικό βάριο είναι όλα τα ισχυρά οξειδωτικά.

Πίνακας 2.4-1

0	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$
+1	$\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6\text{NO}]$
+2	MnCl_2
+3	MnF_3
+4	MnO_2
+5	Na_3MnO_4
+6	K_2MnO_4
+7	KMnO_4

Πίνακας 2.4-2

ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Όνομα	Μαγγάνιο
Σύμβολο	Mn
Ατομικός Αριθμός	25
Ομάδα Περιοδικού Πίνακα	7
Περίοδος Περιοδικού Πίνακα	4
Κατηγορία Στοιχείου	Μέταλλο μεταβάσεως
Τυποποιημένο Μοριακό Βάρος	54.938045(5) gr/mol
Διαμόρφωση Ηλεκτρονίων	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$
Ηλεκτρόνια ανά στοιβάδα	2, 8, 13, 2

Πίνακας 2.4-3

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ατομική ακτίνα	127 pm
Ομοιοπολική ακτίνα	139±5 pm (χαμηλή περιστροφή) 161±8 pm (υψηλή περιστροφή)

Πίνακας 2.4-4

ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Ηλεκτραρνητικότητα	1.55 (κλίμακα Pauling)
Ενέργειες ιονισμού	1 ^η : 717.3 kJ/mol 2 ^η : 1509.0 kJ/mol 3 ^η : 3248 kJ/mol

Πίνακας 2.4-5

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Φάση	Στερεό
Πυκνότητα	7.21 g/cm ³
Σημείο τήξης	1519 °K, 1246 °C, 2275 °F
Σημείο βρασμού	2334 °K, 2061 °C, 3742 °F
Θερμότητα τήξης	12.91 kJ/mol
Θερμότητα εξάτμισης	221 kJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα	(25 °C) 26.32 J/(mol·°K)

Πίνακας 2.4-6

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Θερμική αγωγιμότητα	(300 °K) 7.81 W/(m·°K)
Θερμική διαστολή	(25 °C) 21.7 μm/(m·°K)
Αναλογία Poisson	0.29

Πίνακας 2.4-7

ΠΙΕΣΗ ΑΤΜΟΥ						
P/Pa	1	10	100	1000	104	105
T/°K	1228	1347	1493	1691	1955	2333

2.4.4. Γενικές χημικές ιδιότητες των ενώσεων του Mn

2.4.4.1. Οξειδωτικές καταστάσεις

Η σταθερότερη οξειδωτική κατάσταση του Mn σε υδατικά διαλύματα είναι η Mn(II).

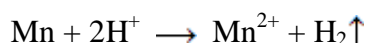
Σχετικά σταθερή σε υδατικά διαλύματα είναι και η οξειδωτική κατάσταση Mn(VII), με τη μορφή των οξειδωτικών υπερμαγγανικών ιόντων, MnO_4^- , εφόσον δεν υπάρχουν αναγωγικές ουσίες στο διάλυμα.

Η κατάσταση Mn(III) σταθεροποιείται μόνο υπό τη μορφή συμπλόκων (π.χ. με φωσφορικά ιόντα), ενώ η κατάσταση Mn(VI), υπό τη μορφή μαγγανικών ιόντων, MnO_4^{2-} , υφίσταται μόνο σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα και δεν είναι ιδιαίτερα σταθερή.

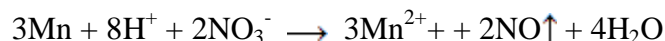
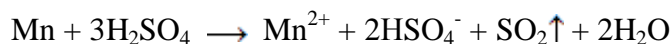
Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις, ως π.χ. η Mn(IV) είναι σταθερές στη μορφή στερεών ενώσεων, ως π.χ. το MnO₂.

2.4.4.2. Διαλυτοποίηση του μετάλλου

Το Mn, ως δραστικό μέταλλο (το δραστικότερο από τα μέταλλα της IIIης ομάδας) διαλύεται σε όλα τα αραιά ισχυρά οξέα καθώς επίσης και στο οξικό οξύ με έκλυση H₂:



Επίσης διαλύεται και σε οξειδωτικά οξέα, όπως το πυκνό-θερμό H₂SO₄ και το HNO₃ καταλήγοντας πάντοτε στην κατάσταση Mn(II):



Το Mn δεν προσβάλλεται από διαλύματα ισχυρών βάσεων.

2.4.4.3. Σταθερότητα των διαλυμάτων του

Τα διαλύματα των αλάτων του Mn(II) είναι σταθερά. Ελαφριά οξίνιση είναι απαραίτητη για να αποφευχθεί η έστω και περιορισμένη υδρόλυσή τους. Τα στερεά άλατα του Mn(II) έχουν ένα ελαφρύ ρόδινο χρώμα, όπως και τα πυκνά διαλύματά τους.

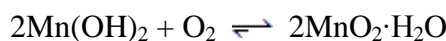
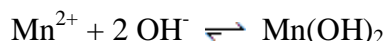
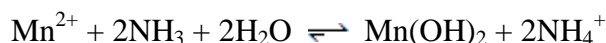
Τα διαλύματα των MnO₄⁻ είναι σχετικώς σταθερά σε ουδέτερα διαλύματα, απουσία ιχθών αναγωγικών ουσιών ή οργανικών ενώσεων και εφόσον προστατεύονται από το φως. Έχουν χαρακτηριστικό, εντονότατο ερυθροϊώδες χρώμα.

2.4.4.4. Σχηματισμός συμπλόκων ιόντων

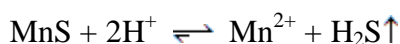
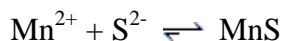
Τα ιόντα Mn²⁺ δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με NH₃ ή υδροξυ-σύμπλοκα με διαλύματα ισχυρών βάσεων.

2.4.4.5. Ειδικά χαρακτηριστικά

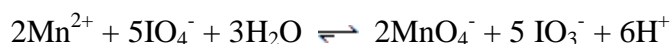
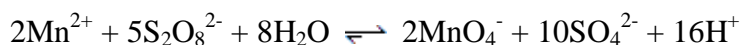
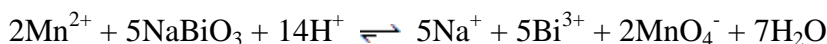
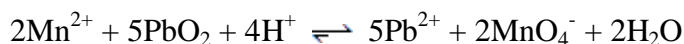
Τα ιόντα Mn²⁺ με NH₃ ή διαλύματα ισχυρών βάσεων παρέχουν δυσδιάλυτο λευκό ζελατινώδες ίζημα από Mn(OH)₂ το οποίο απορροφά ταχύτατα O₂ και οξειδώνεται τελικά προς καστανό MnO₂·H₂O:



Τα ιόντα Mn^{2+} αντιδρούν με ιόντα S^{2-} παρέχοντας σαρκόχρωμο ίζημα MnS , το πιο ευδιάλυτο από τα θειούχα άλατα των κατιόντων της IIIης ομάδας, αδιάλυτο σε περίσσεια θειούχων, διαλυτό σε αραιά ισχυρά οξέα, ακόμη όμως και σε διάλυμα CH_3COOH .



Η χαρακτηριστικότερη αντίδραση των ιόντων Mn^{2+} είναι η οξειδωσή τους σε ισχυρώς όξινα διαλύματα από ισχυρότατα οξειδωτικά αντιδραστήρια, όπως τα στερεά PbO_2 , $NaBiO_3$ ή διαλύματα υπερθεικών και υπεριωδικών αλάτων, προς τα εντόνως ερυθροϊώδη MnO_4^- :



2.4.5. Εφαρμογές

Το μαγγάνιο δεν έχει ικανοποιητικό υποκατάστατο στις μείζονες εφαρμογές του, οι οποίες σχετίζονται με τη μεταλλουργική χρήση κραμάτων. Σε ελάχιστονες εφαρμογές, (π.χ., φωσφάτωση με μαγγάνιο), ο ψευδάργυρος και ενίοτε το βανάδιο είναι βιώσιμα υποκατάστατα. Στην κατασκευή διαθέσιμων μπαταριών, απλών και αλκαλικών κελιών, η χρήση του μαγγανίου είναι πιθανό τελικά να αντικατασταθεί ως επί το πλείστον με την τεχνολογία των μπαταριών λιθίου.

2.4.5.1. Χάλυβας

Το μαγγάνιο είναι απαραίτητο στην παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, λόγω των αντιοξειδωτικών και άλλων ιδιοτήτων του στα κράματα. Η χαλυβουργία, συμπεριλαμβανομένης της συνιστώσας της που αφορά στην παραγωγή του σιδήρου, αποτελεί την πλειοψηφία της ζήτησης μαγγανίου, προς το παρόν σε μια περιοχή από 85% έως 90% της συνολικής ζήτησης. Μεταξύ διαφόρων άλλων χρήσεων, το μαγγάνιο αποτελεί βασικό συστατικό των σκευασμάτων χαμηλού κόστους από ανοξειδωτο χάλυβα.

Μικρές ποσότητες μαγγανίου βελτιώνουν τη λειτουργικότητα του χάλυβα σε υψηλές θερμοκρασίες, διότι σχηματίζει ένα υψηλό σουλφίδιο τήξης και, επομένως, εμποδίζει το σχηματισμό ενός υγρού σουλφιδίου του σιδήρου στα όρια κόκκων. Εάν η περιεκτικότητα σε μαγγάνιο φθάνει το 4%, η ευθραυστότητα του χάλυβα γίνεται κυρίαρχο στοιχείο. Η ευθραυστότητα μειώνεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μαγγανίου και φθάνει σε ένα αποδεκτό επίπεδο στο 8%. Χάλυβας που περιέχει 8 έως 15% μαγγάνιο έχει ψυχρή σκλήρυνση και μπορεί να αποκτήσει υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό μέχρι 863 MPa.

Χάλυβας με 12% μαγγάνιο χρησιμοποιήθηκε για τα βρετανικά χαλύβδινα κράνη. Αυτή η σύνθεση του χάλυβα ανακαλύφθηκε το 1882 από τον Robert Hadfield και είναι ακόμη γνωστό ως χάλυβας Hadfield.

2.4.5.2. Κράματα αλουμινίου

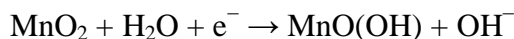
Η δεύτερη μεγάλη εφαρμογή για το μαγγάνιο είναι ως συστατικό κράματος για αλουμίνιο. Αλουμίνιο με περιεκτικότητα σε μαγγάνιο περίπου 1.5%, έχει αυξημένη αντίσταση κατά της διάβρωσης, η οποία οφείλεται στον σχηματισμό κόκκων απορρόφησης των προσμείξεων, οι οποίες θα οδηγούσαν σε γαλβανική διάβρωση.

2.4.5.3. Άλλες χρήσεις

Το τρικαρβονυλικό-μεθυλοκυκλοπενταδιένιο-μαγγάνιο (Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT or MCMT)) χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στην αμόλυβδη βενζίνη για να ενισχυθεί ο αριθμός οκτανίων και για να μειωθούν τα «χτυπήματα» του κινητήρα. Το μαγγάνιο σε αυτή την ασυνήθιστη οργανομεταλλική ένωση είναι σε κατάσταση οξειδωσης +1.

Το οξείδιο του μαγγανίου(IV) (διοξείδιο του μαγγανίου, MnO_2) χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο στην οργανική χημεία για την οξείδωση των βενζυλικών αλκοολών (π.χ. δίπλα σε ένα αρωματικό δακτύλιο). Το διοξείδιο του μαγγανίου έχει χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα για την εξουδετέρωση οξειδωτικά της πρασινωπής χροιάς στο γυαλί, η οποία προκαλείται από «μόλυνση» ιχνοποσότητας σιδήρου. Το MnO_2 χρησιμοποιείται επίσης στην κατασκευή οξυγόνου και χλωρίου, και στην ξήρανση μαύρων χρωμάτων. Σε ορισμένα παρασκευάσματα, είναι μία καφετί χρωστική ουσία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή βαφής και είναι ένα συστατικό του φυσικού ελαιόμαυρου.

Το οξείδιο του μαγγανίου(IV) είχε χρησιμοποιηθεί στον αρχικό τύπο των ξηρών στοιχείων μπαταρίας ως δέκτης ηλεκτρονίων από τον ψευδάργυρο, και είναι το μαυριδερό υλικό που βρίσκουμε, όταν ανοίξουμε ένα ξηρό στοιχείο τύπου άνθρακα-ψευδαργύρου. Το διοξείδιο του μαγγανίου μετατρέπεται σε οξείδιο-υδροξείδιο του μαγγανίου $MnO(OH)$ κατά την διάρκεια της εκφόρτισης, εμποδίζοντας τον σχηματισμό υδρογόνου στην άνοδο της μπαταρίας.



Οι ενώσεις του μαγγανίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες και για το χρωματισμό των κεραμικών και του γυαλιού. Το καφέ χρώμα των κεραμικών βασίζεται μερικές φορές σε ενώσεις μαγγανίου. Στην υαλοφυτική βιομηχανία οι ενώσεις μαγγανίου χρησιμοποιούνται για δύο λόγους. Το μαγγάνιο(III) αντιδρά με τον σίδηρο(II). Η αντίδραση προκαλεί ένα ισχυρό πράσινο χρώμα στο γυαλί λόγω της διαμόρφωσης του λιγότερο χρωματισμένου σιδήρου(III) και του ελαφρώς ροζ μαγγανίου(II), αντισταθμίζοντας το υπολειπόμενο χρώμα του σιδήρου(III). Μεγαλύτερες ποσότητες μαγγανίου χρησιμοποιούνται για την παραγωγή γυαλιού χρώματος ροζ.

2.4.5.4. Βιολογικός ρόλος

Το μαγγάνιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο σε όλες τις μορφές της ζωής. Οι κατηγορίες των ενζύμων που έχουν συμπαράγοντες μαγγανίου είναι πολύ ευρείες και περιλαμβάνουν οξειδοαναγωγάσες, τρανσφεράσες, υδρολάσες, λυάσες, ισομεράσες, λιγάσες, λεκτίνες, και ιντεγκρίνες. Το ανθρώπινο σώμα περιέχει περίπου 10 mg μαγγανίου, το οποίο αποθηκεύεται κυρίως στο ήπαρ και τα νεφρά. Στον ανθρώπινο εγκέφαλο το μαγγάνιο είναι ενωμένο με μεταλλοπρωτεΐνες μαγγανίου, κυρίως συνθετάση γλουταμίνης σε αστροκύτταρα.

Το μαγγάνιο είναι επίσης σημαντικό για την φωτοσυνθετική έκλυση οξυγόνου σε χλωροπλάστες στα φυτά. Για το λόγο αυτό, τα περισσότερα λιπάσματα φυτών ευρέος φάσματος περιέχουν μαγγάνιο.

2.4.5.5. Προφυλάξεις.

Οι ενώσεις μαγγανίου είναι λιγότερο τοξικές από εκείνες των άλλων διαδεδομένων μετάλλων όπως το νικέλιο και ο χαλκός. Ωστόσο, η έκθεση σε σκόνης και καπνούς μαγγανίου δεν πρέπει να υπερβαίνει το ανώτατο όριο της τιμής των 5 mg/m³, ακόμη και για μικρό χρονικό διάστημα λόγω του επιπέδου τοξικότητάς του. Η δηλητηρίαση από μαγγάνιο έχει συνδεθεί με μειωμένες κινητικές ικανότητες και ψυχιατρικές διαταραχές.

2.4.6. Ηλεκτραπόθεση του μαγγανίου

2.4.6.1. Γενικά

Το ηλεκτρολυτικό μαγγάνιο είναι πιο επιθυμητό από το μέταλλο που παράγεται από ξηρές αντιδράσεις, λόγω της υψηλότερης καθαρότητας του. Βρίσκει χρήση κυρίως στην κατασκευή κραμάτων. Οι επιστρώσεις του μαγγανίου έχουν κάποιες χρήσιμες ιδιότητες, όπως για παράδειγμα, υψηλή σκληρότητα.

Το μαγγάνιο μπορεί να υπάρχει σε τρεις ή τέσσερις αλλοτροπικές μορφές, δύο από τις οποίες μπορούν να ληφθούν με ηλεκτραπόθεση. Το μαγγάνιο που συνήθως λαμβάνεται με ηλεκτραπόθεση είναι σε μορφή άλφα η οποία είναι παρόμοια με το ηλεκτραποτιθέμενο χρώμιο σε σκληρότητα και ευθραυστότητα. Η τελευταία αυτή ιδιότητα αντιτίθεται στην εφαρμογή του μαγγανίου ως επιστρωση, και η σκληρότητα της εναπόθεσης δεν αποτελεί τη βάση για τις οποιασδήποτε χρήσεις.

Το μαγγάνιο, μπορεί να εναποτεθεί σε μία όγκιμη μορφή, ωστόσο απαιτείται ένα ειδικά καθαρό λουτρό. Αυτή η αλλοτροπική μορφή έχει ένα απλούστερο κρυσταλλικό πλέγμα από το άλφα μαγγάνιο. Διατηρώντας το σε θερμοκρασία δωματίου για μερικές ημέρες ή εβδομάδες, το όγκιμο (γάμμα) μαγγάνιο μετατρέπεται στην εύθραυστη άλφα μορφή. Αυτή η μετατροπή γίνεται πιο γρήγορα με τη θέρμανση. Οι επιστρώσεις του μαγγανίου, έχουν ορισμένες χρήσεις, μόνο όταν μπορεί να διατηρηθεί στην όγκιμη μορφή. Η μετατροπή της γάμμα μορφής σε άλφα, επιβραδύνεται ή εμποδίζεται από την παρουσία ορισμένων μετάλλων κράματος, όπως ο χαλκός, ο σίδηρος, το νικέλιο ή το κοβάλτιο. Μ'

αυτό τον τρόπο το μαγγάνιο μπορεί να καταστεί χρήσιμο ως επίστρωση μέσω της εναπόθεσής του ως κράμα.

Η κύρια χρήση των ηλεκτραποτιθέμενων επιστρώσεων του μαγγανίου ή των κραμάτων του είναι στα προστατευτικά επιστρώματα του χάλυβα ή άλλων μετάλλων. Ωστόσο, το μαγγάνιο έχει τρεις ιδιότητες που αποθαρρύνουν την χρήση του. Μία από αυτές είναι η ευθραυστότητα, η οποία έχει αναφερθεί στις προηγούμενες παραγράφους. Οι άλλες δύο ιδιότητες είναι η υψηλή χημική δραστηριότητα του μετάλλου και το βαθύ χρώμα των προϊόντων διάβρωσής του. Η αντιαισθητική εμφάνιση της τελευταίας, αποκλείει τη χρήση επικαλύψεων του μαγγανίου ή των κραμάτων του για διακοσμητικούς σκοπούς, αλλά δεν θα μπορούσε κατ' ανάγκη να αποτελέσει αποτρεπτικό παράγοντα για τους άλλους προστατευτικούς σκοπούς.

Η υψηλή χημική δραστηριότητα του μαγγανίου μπορεί να είναι τόσο πλεονέκτημα όσο και μειονέκτημα για την εφαρμογή του ως προστατευτική επικάλυψη. Το μαγγάνιο είναι ένα από τα λίγα κοινά μέταλλα που είναι αρκετά ενεργό για την προστασία του χάλυβα μέσα από μία θυσιαστική γαλβανική δράση. Τα άλλα μέταλλα είναι ο ψευδάργυρος και το κάδμιο. Ωστόσο, λόγω της δραστηριότητάς της, μια επίστρωση του μαγγανίου μπορεί να μην διαρκέσει πολύ καιρό, όταν βυθίζεται σε έναν ηλεκτρολύτη ή εκτίθενται σε συνθήκες εξωτερικού περιβάλλοντος. Η δραστηριότητα των ηλεκτραποθέσεων του μαγγανίου μπορεί να μειωθεί μέσα από μία επεξεργασία παθητικοποίησης, που περιλαμβάνει εμβάπτιση σε διάλυμα χρωμίου. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται σταθερότητα στον αέρα για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Για έκθεση σε συνθήκες εξωτερικού περιβάλλοντος είναι προτιμότερα κάποια άλλα μέσα για τη μείωση της δραστηριότητας της επικάλυψης, και ο στόχος αυτός μπορεί να επιτευχθεί με συναπόθεση του μαγγανίου με ένα πιο ευγενές μέταλλο.

2.4.6.2. Προβλήματα στην ηλεκτραπόθεση του μαγγανίου και των κραμάτων του

Η βασική δυσκολία στην εναπόθεση των κραμάτων μαγγανίου βρίσκεται στο πολύ αρνητικό (unpoble) πρότυπο ηλεκροδιακό δυναμικό του μετάλλου σε υδατικά διαλύματα. Το πρότυπο ηλεκροδιακό δυναμικό του είναι - 1.18 Volt πολύ πιο αρνητικό από αυτό του ψευδαργύρου (- 0.763 Volt) ή του χρωμίου (- 0,74 Volt) σε διαλύματα αλάτων. Το μαγγάνιο είναι το πιο ηλεκτραρνητικό μέταλλο που έχει ηλεκτραποτεθεί από υδατικό διάλυμα. Η εναπόθεση του μαγγανίου είναι σχετικά στο όριο της εναπόθεσης των ενεργών μετάλλων από υδατικό διάλυμα.

Παρά την υψηλή χημική δραστηριότητά του, η εναπόθεση του μαγγανίου σε εμπορική κλίμακα έχει επιτευχθεί με κατάλληλες ηλεκτρολυτικές διαδικασίες. Ωστόσο, η εναπόθεση σε εργαστηριακή κλίμακα είναι κάπως δύσκολο να επιτευχθεί, επειδή ο έλεγχος του pH και άλλων μεταβλητών είναι δύσκολο να διατηρηθεί σε μικρή κλίμακα.

Στην ηλεκτραπόθεση μαγγανίου είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν πολύ υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος από ό,τι χρησιμοποιούνται

στη συμβατική επιμετάλλωση του χαλκού ή του νικελίου, ώστε να επιτευχθεί μια μέτρια αποδοτικότητα του καθοδικού ρεύματος.

2.5. Μαγνητικές ιδιότητες μετάλλων ⁽²⁸⁾

2.5.1. Γενικά

Οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών οφείλονται στην ιδιοπεριστροφή των ηλεκτρονίων (spin) και στην τροχιακή τους κίνηση γύρω από τον πυρήνα (τροχιακά). Είναι γνωστό ότι η κίνηση ενός ηλεκτρικού φορτίου «γεννά» μαγνητικό πεδίο και έτσι τα ηλεκτρόνια είτε ιδιοπεριστρεφόμενα είτε περιφερόμενα γύρω από τον πυρήνα δημιουργούν μαγνητικά δίπολα, τα οποία αντιδρούν κάτω από την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, ακριβώς όπως τα ηλεκτρικά δίπολα κάτω από την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Η κίνηση ενός ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα του ατόμου δημιουργεί μία ενδογενή μαγνητική ροπή. Υπό την ύπαρξη κάποιου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, η συνιστώσα της τροχιακής μαγνητικής ροπής, παράλληλης στην ένταση του εξωτερικού πεδίου, είναι ίση προς m ($eh/(4\pi m_e)$), όπου m είναι ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός, h η σταθερά του Planck, m_e και e , η μάζα και το φορτίο του ηλεκτρονίου αντίστοιχα. Η ποσότητα m ($eh/(4\pi m_e)$), ονομάζεται μαγνητόνι του Bohr, μ_B .

Κάθε συμπληρωμένη εσωτερική ηλεκτρονιακή στιβάδα ή υποστιβάδα, δε συμβάλει μόνο στη συνολική τροχιακή μαγνητική ροπή του ατόμου, η οποία οφείλεται στα εξωτερικά τροχιακά που έχουν άθροισμα μαγνητικών κβαντικών αριθμών διάφορο του μηδενός.

Η περιστροφή ενός ηλεκτρονίου γύρω από τον εαυτό του (spin) γεννά επίσης μια μαγνητική ροπή, της οποίας η τιμή είναι ίση με $+\mu_B$ όταν το spin είναι $+1/2$ και $-\mu_B$ όταν το spin είναι $-1/2$. Η συνισταμένη μαγνητική ροπή του ατόμου είναι αποτέλεσμα της τροχιακής μαγνητικής ροπής και της μαγνητικής ροπής λόγω spin. Για παράδειγμα, σε άτομα όπως το Mg και το Ne, όπου όλα τα ηλεκτρόνια στιβάδων και υποστιβάδων είναι σε ζεύγη, η συνολική μαγνητική ροπή του ατόμου είναι ίση με το 0. Αντιθέτως, σε άτομα που υπάρχουν και μονήρη ηλεκτρόνια όπως το Na, η συνολική μαγνητική ροπή του ατόμου είναι διάφορη του μηδενός.

Η αντίδραση ενός υλικού, κάτω από τη επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου έντασης H , χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση μαγνητικής επαγωγής B , η οποία αναπαριστά την ένταση του μαγνητικού πεδίου στο εσωτερικό του υλικού λόγω της διευθέτησης των μαγνητικών ροπών των ατόμων του υλικού παράλληλα στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Η σχέση μεταξύ έντασης και μαγνητικής επαγωγής είναι:

$$B = \mu H \quad (1)$$

Ενώ για το κενό ισχύει:

$$B_0 = \mu_0 H \quad (2)$$

Όπου μ : η μαγνητική διαπερατότητα του μέσου και μ_0 : η μαγνητική διαπερατότητα του κενού

Η ένταση του μαγνητικού πεδίου H , μετράται σε A/m και η μαγνητική επαγωγή σε Tesla.

Το μαγνητικό πεδίο H που δημιουργείται στο εσωτερικό σωληνοειδούς μήκους l με N σπείρες και που διαρρέεται από ρεύμα έντασης I , δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$H = NI/l \quad (3)$$

Όταν στο εσωτερικό του σωληνοειδούς υπάρχει κάποιο μέσο, (στερεό, υγρό, αέριο), τότε το δημιουργούμενο μαγνητικό πεδίο έχει την ίδια ένταση, αλλά στο εσωτερικό του υλικό αλλάζει η μαγνητική επαγωγή. Η μαγνητική επαγωγή ισούται με το άθροισμα του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και της επαγόμενης μαγνητικής ροπής στο μέσο:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (4)$$

όπου M η μαγνήτιση του υλικού του μέσου και αναπαριστά τη μαγνητικά ροπή ανά μονάδα όγκου προσανατολισμένη στη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου H .

Για πολλά υλικά, η μαγνήτιση M συνδέεται με την ένταση H μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$M = \chi H \quad (5)$$

Όπου χ η μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού.

Η σχέση (4) σε συνδυασμό με την (5) μπορεί να γραφεί:

$$B = \mu_0(1 + \chi)H \quad (6)$$

Από τις (1) και (6) προκύπτει:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (7)$$

Η σχετική μαγνητική διαπερατότητα των υλικών δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\mu_r = \mu / \mu_0 = 1 + \chi \quad (8)$$

Σύμφωνα με την τιμή που παίρνει η σχετική μαγνητική διαπερατότητα τα υλικά χωρίζονται στις εξής τρεις κατηγορίες:

Διαμαγνητικά υλικά ($\mu_r \leq 1$)

Παραμαγνητικά υλικά ($\mu_r \geq 1$)

Σιδηρομαγνητικά υλικά ($\mu_r \gg 1$)

2.5.2. Διαμαγνητισμός

Κάτω από την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, το τροχιακά των ηλεκτρονίων τροποποιούνται, επειδή ένα ηλεκτρικό φορτίο σε κίνηση εντός μαγνητικού πεδίου αποκλίνει της πορείας του (νόμος Laplace). Η τροποποίηση αυτή των τροχιακών γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε το παραγόμενο μαγνητικό πεδίο αντιτίθεται στις μεταβολές του εξωτερικού πεδίου (νόμος Lenz). Κάτω από την επίδραση ενός μεταβαλλόμενου εξωτερικού πεδίου, οι επαγόμενες μαγνητικές ροπές τείνουν να εξαλείψουν τις μεταβολές αυτές. Αυτές οι μαγνητικές ροπές είναι αντιστρεπτές δηλαδή, δηλαδή εξαφανίζονται όταν μηδενισθεί το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Εν κατακλείδι, το εσωτερικό μαγνητικό πεδίο αντιτίθεται του εξωτερικού, και επομένως η σχετική διαπερατότητα είναι λίγο μικρότερη της μονάδας. Συνέπεια τούτου είναι η άπωση των διαμαγνητικών υλικών από κάποιο μόνιμο μαγνήτη.

Όλα τα υλικά επηρεάζονται επομένως από το φαινόμενο του διαμαγνητισμού, μια και αυτό οφείλεται στη παραμόρφωση των ατομικών τους τροχιακών υπό την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου. Για ένα μεγάλο όμως αριθμό υλικών, το φαινόμενο του διαμαγνητισμού κρύβεται πίσω δυνατότερα φαινόμενα όπως τον παραμαγνητισμό και τον σιδηρομαγνητισμό.

2.5.3. Παραμαγνητισμός

Η σχετική μαγνητική διαπερατότητα για πολλά υλικά είναι λίγο ανώτερη της μονάδας. Αυτά τα υλικά ονομάζονται παραμαγνητικά. Η μαγνητικής τους επιδεκτικότητα είναι λίγο μεγαλύτερη του 0 (10^{-6} έως 10^{-2}), επειδή η συνολική μαγνητική ροπή, που είναι το άθροισμα των τροχιακών ροπών και των ροπών λόγω spin, είναι διάφορη του 0.

Κάτω από την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H, αυτές οι στοιχειώδεις μαγνητικές ροπές τείνουν να παραλληλιστούν κατά την διεύθυνση και φορά του πεδίου H, με αποτέλεσμα την αύξηση, τοπικά, της έντασης του ασκούμενου μαγνητικού πεδίου. Τα παραμαγνητικά υλικά έλκονται ελαφρά από ένα μόνιμο μαγνήτη.

Όπως ο διαμαγνητισμός, έτσι και ο παραμαγνητισμός είναι ένα ασθενές φαινόμενο. Η επιδεκτικότητα (χ) των παραμαγνητικών σωμάτων μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία σύμφωνα με το νόμο Curie:

$$\chi = C(T - T_c)$$

Η σταθερά C ονομάζεται σταθερά Curie και η θερμοκρασία T_c ονομάζεται θερμοκρασία παραμαγνητισμού και είναι η θερμοκρασία εκείνη στην οποία η επιδεκτικότητα παίρνει τη μέγιστη τιμή της.

2.5.4. Σιδηρομαγνητισμός

Η επιδεκτικότητα (χ) διαφόρων στοιχείων του περιοδικού συστήματος (Fe, Co, Ni, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm) καθώς και πολλών κραμάτων και συστατικών είναι πολύ αυξημένη. Κατά συνέπεια, η σχετική μαγνητική τους διαπερατότητα είναι πολύ πάνω από τη μονάδα, σε θερμοκρασίες μικρότερες της κρίσιμης T_c , δηλαδή της θερμοκρασίας σιδηρομαγνητισμού Curie. Αυτά τα σιδηρομαγνητικά στοιχεία και συστατικά παρουσιάζουν αυθόρμητη μαγνήτιση.

Ο σιδηρομαγνητισμός είναι αποτέλεσμα της κίνησης του συνόλου των ατόμων, τα οποία προσανατολίζουν τις μαγνητικές τους ροές προς κοινή διεύθυνση. Τα σιδηρομαγνητικά υλικά έλκονται έντονα από μαγνήτη. Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τη θερμική κινητικότητα των ατόμων με αποτέλεσμα την καταστροφή της ευθυγράμμισης των μαγνητικών τους ροπών.

Μόλις η θερμοκρασία φτάσει την κρίσιμη τιμή T_c , οι μαγνητικές ροπές αποπροσανατολίζονται και παρατηρείται μετάβαση από το σιδηρομαγνητισμό στον παραμαγνητισμό.

2.6. Κράματα ⁽²⁸⁾

2.6.1. Γενικά

Το κράμα είναι αρχαία λέξη, που προέρχεται από το ρήμα κεράννυμι, ανακατεύω, αναμειγνύω. Έτσι, σημαίνει το ανακάτεμα, η ανάμειξη, αλλά χρησιμοποιείται συνήθως στη μεταλλουργία για να δηλώσει το προϊόν της διαδικασίας ανάμειξης, κυρίως μετάλλων ή μετάλλου με αμέταλλο.

Τα κράματα μετάλλων δημιουργούνται προκειμένου να συνδυαστούν ιδιότητες των βασικών συστατικών σε ένα νέο υλικό. Έτσι, για παράδειγμα, ο χάλυβας (κράμα σιδήρου με άνθρακα) είναι πιο σκληρός και ανθεκτικός από τον σίδηρο, ένα από τα βασικά συστατικά του. Βασικός λόγος, λοιπόν, παραγωγής κραμάτων είναι η βελτίωση σκληρότητας, αντοχής, βάρους, αντίστασης στη διάβρωση κ.λπ. των καθαρών (πρωτογενών) μετάλλων.

Ένα χαρακτηριστικό των κραμάτων, σε αντίθεση με τα πρωτογενή μέταλλα, είναι ότι δεν έχουν καθορισμένο σημείο τήξης, συγκεκριμένη θερμοκρασία δηλαδή, στην οποία λιώνουν. Σε αυτά υπάρχει ένα εύρος θερμοκρασιών, μέσα στο οποίο τα κράματα βρίσκονται μεταξύ στερεάς και υγρής κατάστασης.

Συνηθισμένες εφαρμογές κραμάτων απαντούν στα πολύτιμα μέταλλα, στις κατασκευές, στις οικοδομές, κ.λπ. Πολλά μέταλλα της αγοράς δεν είναι στην πραγματικότητα καθαρά μεταλλικά στοιχεία, αλλά κράματα. Για παράδειγμα, ο «χρυσός 14 καρατίων» είναι κράμα που περιέχει 14/24 (58,3% κ.β.) χρυσό. Παρομοίως ο άργυρος sterling περιέχει 92,5% κ.β. άργυρο και 7,5% κ.β. χαλκό. Ο εξευγενισμένος άργυρος (fine silver) είναι σχεδόν καθαρός άργυρος με το πολύ 0,1% κ.β. προσμίξεις από άλλα στοιχεία.

Η κατασκευή κραμάτων εμφανίζεται από την εποχή της εμφάνισης των μετάλλων εξ ανάγκης αφού αυτά τα πρωτογενή αυτούσια υλικά δεν ανταποκρίνονταν πάντα στις ανάγκες των ανθρώπων εκείνης της εποχής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα από την Εποχή του Χαλκού αποτελεί το κρατέρωμα ή μπρούντζος (κράμα χαλκού με κασσίτερο).

Τα πρώτα κράματα που κατασκευάστηκαν ήταν ασφαλώς περιορισμένα. Με τη ραγδαία όμως εξέλιξη της Χημείας η κατασκευή αυτών προόδευσε τόσο ώστε να αποτελεί σήμερα σπουδαίο κλάδο της βιομηχανίας. Παράλληλα με την πρόοδο των εφαρμογών της θερμοδυναμικής έγιναν γνωστές οι ιδιότητες των μετάλλων, ενώ εξίσου μεγάλη ώθηση στη κατασκευή κραμάτων έδωσαν η εξέλιξη της κρυσταλλογραφίας, της μικροσκοπίας, της φασματοσκοπίας κ.ά.

Η θερμοκρασία πλήρους τήξης ενός κράματος εξαρτάται από την σύνθεση του. Η κατασκευή κραμάτων γίνεται συνήθως με τήξη των μετάλλων που τα συνιστούν. Υφίστανται όμως και άλλοι μέθοδοι όπως με ηλεκτρόλυση π.χ. το κράμα χαλκού και ψευδαργύρου (ο γνωστός ορείχαλκος) παρασκευάζεται με ταυτόχρονη εναπόθεση των δύο μετάλλων από κυανιούχα διαλύματα αυτών με ηλεκτρόλυση ή ακόμη δι' αναγωγής ενός ή περισσοτέρων μετάλλων (όπως δι' αναγωγής ενώσεως βολφραμίου και σιδήρου σε ηλεκτρική κάμινο παράγονται κράματα αυτών). Μία ακόμη μέθοδος, πιο σύγχρονη, παραγωγής κραμάτων είναι η εφαρμογή πολύ ισχυρής πίεσης επί μίγματος σκόνης (κόνεως) μετάλλων.

Εν τούτοις κύριος τρόπος παραγωγής παραμένει η τήξη κατά την οποία επιδιώκεται όσο το δυνατόν ομοιόμορφη δημιουργία μίγματος χρησιμοποιώντας διάφορα συστήματα ανάμειξης. Μετά τη ψύξη του τήγματος των μετάλλων το παραγόμενο πλέον στερεό "κράμα" μπορεί να είναι «ομοιογενές» ή «ετερογενές».

Όταν το κράμα είναι «ομοιογενές» τούτο μπορεί να είναι:

- **Στερεό διάλυμα:** Σ' αυτή τη περίπτωση σχηματίζονται μικτοί κρύσταλλοι με την παρεμβολή ατόμων του ενός μετάλλου στα διάκενα του κρυσταλλικού πλέγματος του άλλου μετάλλου, ή και με την υποκατάσταση ορισμένων ατόμων του ενός μετάλλου με άτομα του άλλου.
- **Διαμεταλλική ένωση:** Σ' αυτή τη περίπτωση σχηματίζονται κρύσταλλοι χημικών ενώσεων που σχηματίζουν μεταξύ τους τα μέταλλα. Στις ενώσεις αυτές τα μέταλλα δεν ακολουθούν τους συνήθεις νόμους σθένους.

- **Στερεή διαμεταλλική ένωση:** Είναι ο συνδυασμός των δύο προηγούμενων όταν διαπιστώνεται περίσσεια του ενός εκ των συνιστούντων μετάλλων του κράματος.

Όταν όμως το κράμα είναι «**ετερογενές**» τότε παρουσιάζει χωριστές φάσεις που μπορεί να είναι:

- Από καθαρά μέταλλα.
- Από μία ή περισσότερες διαμεταλλικές ενώσεις και
- Από διαλύματα μετάλλων ή ενώσεων αυτών εντός μετάλλων.

Εκτός από την παραπάνω διάκριση των κραμάτων σε «ομοιογενή» ή «ετερογενή», αυτά χαρακτηρίζονται επίσης και ανάλογα με τον αριθμό των μετάλλων που τα συνθέτουν σε «διμερή», «τριμερή» ή «πολυμερή». Άλλη διάκριση είναι τα «ευτηκτικά» (που χαρακτηρίζονται εκείνα στα οποία η αναλογία των μετάλλων που τα συνθέτουν είναι τέτοια ώστε να παρουσιάζουν το χαμηλότερο δυνατό σημείο τήξης, από κάθε άλλη αναλογία) καθώς και τα «υπερελαφρά κράματα» (που είναι κράματα μαγνησίου με αργίλιο, ψευδάργυρο και άλλα μέταλλα). Ειδικότερα, τα κράματα του υδραργύρου ονομάζονται αμαλλάματα.

2.6.2. Υπερκράματα

Τα υπερκράματα είναι κράματα που περιέχουν μεγάλα ποσοστά κραματικών στοιχείων, για την επίτευξη συνδυασμού μεγάλης αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες (700-1000°C) και σε οξειδωτικές συνθήκες. Τα υπερκράματα λοιπόν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπό εξαιρετικά δυσμενής συνθήκες, όπως υψηλή θερμοκρασία, έντονα διαβρωτικό περιβάλλον (αέρας, καυσαέριο, χημικά υγρά, τηγμένα μέταλλα και άλατα κ.λ.π.), ενώ η φθορά τους, λόγω διάχυσης, χημικής αντίδρασης ή οξείδωσης, είναι η ελάχιστη δυνατή.

Οι κυριότερες κατηγορίες των υπερκραμάτων είναι οι εξής:

- Κράματα με βάση το σίδηρο και το νικέλιο
- Κράματα με βάση το νικέλιο
- Κράματα με βάση το κοβάλτιο

Όπως αναφέρθηκε, τα υπερκράματα παρουσιάζουν μεγάλη μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή μεγάλη αντοχή στον ερπυσμό. Αυτή η ιδιότητα τους οφείλεται:

- Στη σκλήρυνση της μεταλλικής μήτρας λόγω δημιουργίας στερεού διαλύματος, με την προσθήκη στοιχείων, όπως Cr, Mo, W (σε υψηλά ποσοστά).

- Στην παρουσία στην δομή των υπερκράματων διασκορπισμένων καρβιδίων, που σχηματίζονται από την παρουσία του άνθρακα.

Στην εμφάνιση πολύ λεπτών μεσομεταλλικών φάσεων σε διασπορά στη μήτρα. Πολλά από τα κράματα Ni και Ni-Fe, τα οποία περιέχουν Al και Ti, σχηματίζουν τις μεσομεταλλικές ενώσεις Ni₃Al και Ni₃Ti, κατά τη γήρανση. Αυτές οι ενώσεις ονομάζονται κατακρημνίσματα γ' και παρουσιάζουν υψηλή σκληρότητα καθώς έχουν συνάφεια με τη μήτρα καθώς κρυσταλλώνονται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα. Δεδομένου ότι η κρυσταλλική παράμετρος της φάσης γ' είναι ελαφρά διαφορετική από εκείνη της μήτρας, η παρουσία της στο κρυσταλλικό δίκτυο της τελευταίας επιφέρει την παραμόρφωση του, γεγονός που συντελεί στην αύξηση της αντοχής σε ερπυσμό.

Τα υπερκράματα βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή σε:

- Θερμαινόμενες ηλεκτρικές αντιστάσεις, όπου απαιτείται αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία, σε διάβρωση και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες.
- Βαλβίδες εξάτμισης μηχανών εσωτερικής καύσης, στις οποίες οι θερμοκρασίες λειτουργίας φτάνει τους 750°C. Εδώ απαιτείται αντοχή σε οξείδωση από τα καυσαέρια, σε φθορά και σε μηχανικές παραμορφώσεις.
- Βιομηχανικούς φούρνους, των οποίων η θερμοκρασία λειτουργίας, συχνά υπερβαίνει τους 1000°C. Εδώ απαιτείται αντοχή στην οξείδωση και σε θερμικούς αιφνιδιασμούς.
- Βιομηχανίες πετρελαίου, όπου το περιβάλλον είναι εξαιρετικά διαβρωτικό.
- Αεροναυπηγικές βιομηχανίες και ιδιαίτερα στους κινητήρες αεροστροβίλων, των οποίων η θερμοκρασία λειτουργίας αγγίζει τους 1050°C.

2.7. Ηλεκτραπόθεση και ιδιότητες επιστρώσεων νικελίου-μαγγανίου. ⁽¹⁾

2.7.1. Γενικά

Έχουν μελετηθεί οι διαδικασίες ηλεκτραπόθεσης και στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στο κύριο μέρος των ηλεκτρολυτών, καθώς και ο ρόλος κάποιων πιθανών δευτερογενών προϊόντων μετασχηματισμού. Αποδείχτηκε ότι τα εναποτιθέμενα στρώματα εμφάνισαν πολύ καλές φυσικομηχανικές ιδιότητες, αλλά η χρήση τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι περιορισμένη λόγω της εμφάνισης ευθραυστότητας που οφείλεται στο θείο.

Σε ορισμένες ανακοινώσεις αναφέρεται η συμπεριφορά των χυτευμάτων του νικελίου, που περιέχουν θείο, σε υψηλή θερμοκρασία και ο μηχανισμός μέσω του οποίου ορισμένες προσμείξεις, όπως π.χ. μαγγάνιο, μαγνήσιο και ασβέστιο, βελτιώνουν τα χαρακτηριστικά του μετάλλου. Οι συγγραφείς των ανακοινώσεων αυτών δέχονται ότι, όταν το μαγγάνιο προστίθεται στο λιωμένο μέταλλο σχηματίζει MnS με το θείο και αποτίθεται με τη μορφή διάσπαρτων σφαιριδίων κατά μήκος των συνόρων μεταξύ των κόκκων. Μετά από αυτή τη διαδικασία μικρές ποσότητες μαγγανίου μετατρέπουν το θείο, σε μια πολύ σταθερή θειούχο ένωση, η οποία είναι σχετικά αδιάλυτη τόσο στο υγρό όσο και στο στερεό νικέλιο και καθιζάνει ως λεπτά σωματίδια κατά μήκος των ορίων των κόκκων, χωρίς να παράγει βλαβερές συνέπειες.

Το ηλεκτραποτιθέμενο νικέλιο περιέχει περίπου τις ίδιες ποσότητες θείου, όπως το μεταλλουργικό νικέλιο (10-20 ppm), αλλά παρά την ομοιότητά του με το μεταλλουργικό νικέλιο, έχει κατά πολύ χαμηλότερη μηχανική αντοχή και πλαστικότητα σε θερμοκρασίες άνω των 400 °C. Υποστηρίζεται ότι το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη σημαντικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε μαγγάνιο στο χυτό νικέλιο (3500 ppm Mn στο χυτό νικέλιο έναντι λιγότερο από 5 ppm Mn στο ηλεκτραποτιθέμενο νικέλιο).

Για την επίλυση αυτού του προβλήματος είναι δύσκολη η πραγματοποίηση πειραμάτων με συναπόθεση του μαγγανίου και του νικελίου. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη μείωση του δυναμικού του Mn^{2+} (-1,18 V), ενώ για το Ni^{2+} η αντίστοιχη μείωση είναι -0,25 V. Ωστόσο, ορισμένοι ερευνητές είχαν τη δυνατότητα να εναποθέσουν επιχρίσματα νικελίου που περιείχαν μικρές ποσότητες (λιγότερο από 1%) του Mn. Επιστρώσεις Ni-Mn (1420 ppm σε Mn) δείχνουν πολύ καλύτερη μηχανική αντοχή και πλαστικότητα από το καθαρό νικέλιο με συναπόθεση θείου.

Άλλοι ερευνητές κατασκεύασαν επιστρώσεις Ni-Mn σε ηλεκτρολύτες που περιείχαν σακχαρίνη ($0,25 \text{ g l}^{-1}$) σε συνδυασμό με Mn. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι όσο αυξάνει η πυκνότητα του συνεχούς ρεύματος, τόσο αυξάνει η περιεκτικότητα της επικάλυψης σε Mn και S, ενώ βελτιώνεται και η σκληρότητά της. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα του μαγγανίου στο στρώμα είναι ανεξάρτητη του κατά πόσον εφαρμόζεται συνεχές ή παλμικό ρεύμα. Αυξάνει ραγδαία καθώς αυξάνει η στιγμιαία πυκνότητα (η μέση πυκνότητα ρεύματος στην περίπτωση της επιμετάλλωσης με παλμικό ρεύμα).

2.7.2. Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος

Δεδομένου ότι η εσωτερική τάση (σ) είναι ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά, όταν μεγάλου πάχους επιχρίσματα με λειτουργικές ιδιότητες έχουν αποθεθεί, έχει διερευνηθεί το πώς κάποια χαρακτηριστικά επηρεάζουν αυτή την ιδιότητα. Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του μαγγανίου σε ηλεκτρολύτες οδηγεί σε σημαντική αύξηση της τάσης εφελκυσμού σε σύγκριση με εκείνες που λαμβάνονται από νικέλιο με συμβατικούς θειικούς ηλεκτρολύτες. Ωστόσο, η σ είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην στιγμιαία πυκνότητα ρεύματος (ή στην μέση πυκνότητα ρεύματος)

Η χρήση του παλμικού ρεύματος για επιμετάλλωση επηρεάζει έντονα την εσωτερική τάση των στρωμάτων. Είναι δύσκολο να εξηγηθεί ο ρόλος του ποσού του μαγγανίου που εναποτίθεται. Είναι πολύ πιθανό στην περίπτωση αυτή οι δομικοί παράμετροι των ληφθέντων στρωμάτων (το μέγεθος των κρυσταλλιτών που διαμορφώνουν τα στρώματα) να επηρεάζουν σημαντικά την εσωτερική τάση. Η εσωτερική τάση είναι ανάλογη του πλάτους του παλμού της πυκνότητας του παλμικού ρεύματος. Για μεγάλη τιμή εσωτερικής τάσης το στρώμα εμφανίζει την πιο λεπτόκοκκη δομή.

Η παρουσία του μαγγανίου στον ηλεκτρολύτη αυξάνει την σκληρότητα των αποτιθέμενων στρωμάτων. Η αύξηση της πυκνότητας του συνεχούς ρεύματος οδηγεί επίσης στη βελτίωση της σκληρότητας. Οι χαμηλές τιμές της HV σε $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ εξαρτώνται από την πολύ χαμηλή περιεκτικότητα του μαγγανίου (0,02 - 0,05%). Όταν εφαρμόζεται παλμικό ρεύμα, η σχέση μεταξύ της σκληρότητας και της πυκνότητας ρεύματος εμφανίζει ένα πιο σύνθετο χαρακτήρα, με ανώτατη τιμή περίπου σε πυκνότητα ρεύματος $3,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

Σύμφωνα με τα αναμενόμενα, η εναπόθεση του Mn είναι αιτία επιδείνωσης της πλαστικότητας των υπό έρευνα στρωμάτων. Τα αποτελέσματα μετρήθηκαν με τη λεγόμενη δοκιμή *Welbung* για στρώσεις πάχους περίπου 50 μm που προέρχονται από συμβατικό θεικό ηλεκτρολύτη με νικέλιο είναι εντός του εύρους του 10-15%. Με παρουσία του Mn η μέγιστη τιμή είναι περίπου στο 6%. Ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος αποκτούν διαφορετικά χαρακτηριστικά, ανάλογα με τον τρόπο εναπόθεσης, δηλαδή αν είναι συνεχές ή παλμικό ρεύμα. Η πλαστικότητα αυξάνει κατά την εναπόθεση με συνεχές ρεύμα με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, ενώ η εναπόθεση με παλμικό ρεύμα συμβάλλει στην επίτευξη εύθραυστων στρωμάτων.

2.7.3. Επίδραση προσμίξεων

Η επίδραση των διαφόρων παραγόντων σχετικά με τη σύνθεση και τις ιδιότητες των εναποτιθέμενων στρωμάτων έχει ερευνηθεί μέσω της σταδιακής ανάλυσης παλινδρόμησης. Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για διάφορους λόγους. Είναι σε θέση να εξαλείφει τις σημαντικές παρεμβολές και να αναγνωρίζει τις αλληλεπιδράσεις των ανεξάρτητων μεταβλητών. Εκτός από τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί υπόψη και αφορούν την εναπόθεση του μαγγανίου και τις ιδιότητες του στρώματος, έχουν χρησιμοποιηθεί και συγκεντρωτικά δεδομένα που αφορούν στην εναπόθεση και άλλων προσμίξεων - S, C, O, H και N. Η συσχέτιση της πυκνότητας ρεύματος με το ποσό της εναπόθεσης του Mn καθορίζεται στατιστικά από τον τύπο:

$$C_{\text{Mn}} = -0,0659 + 0,0943D_k 2,68 \times 10^{-6} C_{\text{H}} C_{\text{S}}$$

όπου C_{Mn} , C_{H} και C_{S} είναι οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις Mn, H και S στο στρώμα και D_k είναι η εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος.

Όπως φαίνεται, η εξάρτηση αυτή συμπληρώνεται από την αλληλεπίδραση της εναπόθεσης των συνθέσεων του S και του H. Το μοντέλο αυτό έχει συντελεστή εμπιστοσύνης $R_{\text{sq}}=0,9616$. Ο συντελεστής D_k αυτού του μοντέλου είναι μεγαλύτερος από τον

αναμενόμενο, επειδή υπάρχουν λόγοι για να ληφθούν υπόψη και άλλοι, ουσιαστικά ισχυροί παράγοντες. Η σύγκριση των συντελεστών δείχνει προφανώς διαφορετικούς ρόλους της πυκνότητας ρεύματος και των ποσών ενσωμάτωσης του υδρογόνου και του θείου στο προϊόν.

Η απουσία των στατιστικών συσχετίσεων μεταξύ των ιδιοτήτων των στρωμάτων και των εξεταζόμενων παραμέτρων, δεν είναι κάτι μη αναμενόμενο, επειδή απουσιάζουν τα δεδομένα σχετικά με τα διαρθρωτικά χαρακτηριστικά των στρωμάτων. Η δομή και η τελειότητά της, η πυκνότητα εξάρθρωσης, η ετερογένεια μεταξύ των ορίων των κόκκων, το μέγεθος των κόκκων, κλπ., διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο για το σύστημα νικελίου.

Η παρουσία του Mn μπορεί να επηρεάσει άμεσα μέσω της εναπόθεσής του και μέσα από την παρουσία του στο κύριο μέρος του ηλεκτρολύτη, πιθανώς με την μεταβολή των ανοδικών και καθοδικών τιμών της πυκνότητας ρεύματος.

2.7.4. Επίδραση της παραμέτρου θ

Μια σημαντική παράμετρος της επιμετάλλωσης με παλμικό ρεύμα εφαρμόζεται για την εξασφάλιση την έρευνα των στρωμάτων είναι ο συντελεστής κάλυψης, θ , ο οποίος σχεδιάζεται ως τετμημένη των συντεταγμένων και ορίζεται από την εξίσωση:

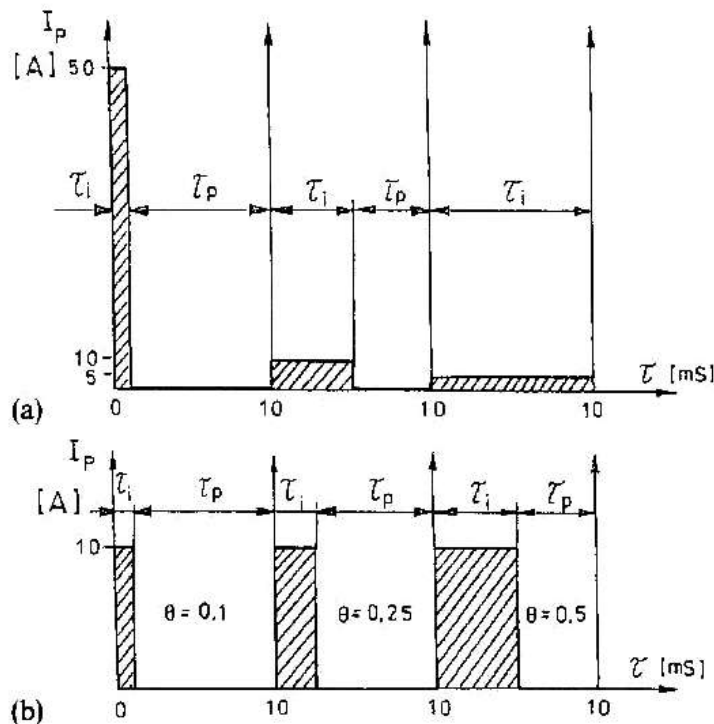
$$\theta = \frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_p}$$

όπου τ_i είναι η διάρκεια του παλμού και τ_p την παύση μεταξύ των παλμών.

Η εξάρτηση της εσωτερικής τάσης από το θ είναι περίπου η ίδια, αλλά η αύξηση σε χαμηλές τιμές θ γίνεται απότομη. Η μικροσκληρότητα αυξάνει με την αύξηση του θ και φτάνει στη μέγιστη τιμή για $\theta = 1$, HV = 388 kg mm⁻² (συνεχές ρεύμα εναπόθεσης).

Οι χαμηλότερες τιμές της μικροσκληρότητας των στρωμάτων και της εσωτερικής τάσης λαμβάνονται στο χαμηλότερο θ , δηλαδή κατά τη διάρκεια της μεγαλύτερης παύσης. Είναι δυνατόν να εξηγηθεί η παραπάνω σχέση μέσω της «διακοπτόμενης» ηλεκτρόλυσης. Κατά τη διάρκεια της παύσης, το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου επανενώνεται και εξατμίζεται ως αέριο. Η εναπόθεση του υδρογόνου στο στρώμα είναι μικρότερη, κατά συνέπεια, η εσωτερική τάση και η μικροσκληρότητα είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με αυτές που λαμβάνονται με συνεχές ρεύμα ηλεκτρόλυσης

Η περιεκτικότητα σε μαγγάνιο που εναποτίθεται αυξάνει με την αύξηση του θ , δηλαδή σε μικρότερες παύσεις. Όταν $\theta = 1$ (συνεχές ρεύμα) το ποσό του μαγγανίου φτάνει τη μέγιστη τιμή του 1,20%, το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων που διεξήχθησαν σε παλμικό ρεύμα.



Εικόνα 2.7-1: Τύποι ηλεκτραπόθεσης παλμικού ρεύματος.
(a) $Q = \text{constant}$, $I_p \neq \text{constant}$ (b) $I_p = \text{constant}$; $Q \neq \text{constant}$.

Τα παραπάνω συνοψίζονται στο ακόλουθο συμπέρασμα: η παύση εμποδίζει την εναπόθεση του μαγγανίου. Όταν η παύση σε ένα απλό κύκλο είναι μεγαλύτερη, η περιεκτικότητα σε μαγγάνιο είναι χαμηλότερη.

2.7.5. Προτεινόμενοι μηχανισμοί εναπόθεσης

Όπως είναι γνωστό, η αμοιβαία εναπόθεση των δύο μετάλλων προχωρά από κοντινά δυναμικά. Η μείωση του δυναμικού της αντίδρασης Ni^{2+}/Ni είναι $-0,25V$, ενώ αυτή της αντίδρασης Mn^{2+}/Mn είναι υψηλότερη, $-1,18V$. Ένας τρόπος για να έρθουν πιο κοντά μαζί τα δυναμικά είναι να μειωθεί η συγκέντρωση των πιο ευγενών μετάλλων. Η συγκέντρωση των ιόντων του νικελίου στον ηλεκτρολύτη είναι πολύ μεγαλύτερη και δεν παρουσιάζεται σύνθετος παράγοντας σχηματισμού. Καθίσταται σαφές ότι ο ηλεκτροχημικός έλεγχος της διαδικασίας αποκλείεται.

Ο αποκλεισμός της ηλεκτροχημικής διάχυσης ως πιθανό μηχανισμό που ελέγχει την παραπάνω δράση, οδηγεί σε μια άλλη εξήγηση. Η ισχυρή επίδραση της αύξησης της διάρκειας της παύσης, δηλαδή η απουσία του ηλεκτρικού πεδίου, παρεμποδίζει την εναπόθεση του μαγγανίου, έτσι ώστε η σημαντική εναπόθεση Mn σε υψηλότερους ρυθμούς ανάπτυξης υποδηλώνει μια αναλογία στην αύξηση μεγέθους των σύνθετων ηλεκτροχημικών επιχρισμάτων. Είναι γνωστό ότι ο ρυθμός ανάπτυξης της δεύτερης φάσης με την εναπόθεση

του μετάλλου και η σχέση με την μεταβολή της καθόδου, είναι πρωταρχικής σημασίας. Η εναπόθεση οξυγόνου στο στρώμα Ni-Mn δημιουργεί μορφή οξειδίων.

Η έκλυση του υδρογόνου από την αλληλεπίδραση με ένα ηλεκτρόνιο από το τελευταίο μη συμπληρωμένο τροχιακό του μετάλλου της ομάδας του σιδήρου, συμβάλει στην εναπόθεση του μαγγανίου. Ο καθοριστικός ρόλος της διάρκειας της παύσης είναι δύσκολο να εξηγηθεί.

2.8. Θερμική σταθερότητα των ηλεκτραποθέσεων Ni-Mn ⁽²⁾

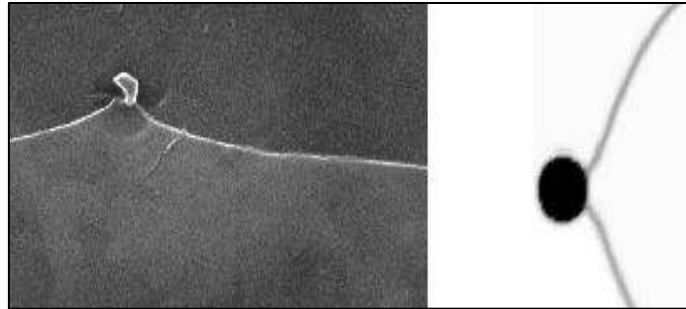
2.8.1. Γενικά

Οι ηλεκτραποθέσεις (electrodeposits (EDs)) Ni και κραμάτων Ni χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές καθιερωμένες και νέες εφαρμογές της μηχανικής, συμπεριλαμβανομένων των προστατευτικών επιχρισμάτων, των κινητήρων αεροσκαφών, των καθοδικών σωλήνων για οθόνες, των μητρών για την κατασκευή συμπαγών δίσκων (CD), και των τρισδιάστατων στοιχείων μικροσυστημάτων κατασκευασμένων χρησιμοποιώντας τη διαδικασία LIGA (Γερμανικό αρκτικόλεξο για τις λέξεις λιθογραφία, ηλεκτροδιαμόρφωση, και χύτευση). Σε πολλές από αυτές τις εφαρμογές, η θερμική σταθερότητα αποτελεί βασική μέριμνα. Για παράδειγμα, οι μήτρες των CD και DVD έχουν συστοιχίες κοιλωμάτων κλίμακας μικρομέτρου, που πρέπει να αναπαράγονται σε πλαστικά με υψηλή πιστότητα μέσω έγχυσης σε τυπικές θερμοκρασίες επεξεργασίας κοντά στους 200 °C. Εξαρτήματα μικροσυστημάτων που επίσης έχουν συνήθως χαρακτηριστικά μικρομέτρου και υπομικρόμετρου μπορεί να εμφανίσουν υψηλές θερμοκρασίες κατά τη συναρμολόγηση ή την λειτουργία τους. Για αυτές τις εφαρμογές, αλλαγές στη μικροδομή του Ni, όπως η ανακρυστάλλωση και η εκτράχυνση των κόκκων είναι επιζήμιες, δεδομένου ότι οδηγούν σε απώλεια της γεωμετρικής πιστότητας και σε μείωση της μηχανικής αντοχής και σκληρότητας.

Η έλλειψη της θερμικής σταθερότητας των ηλεκτρολυτικών μετάλλων απορρέει από την υψηλή πυκνότητα των δομικών ελαττωμάτων, τα οποία συχνά περιέχονται σε αυτά τα υλικά, συμπεριλαμβανομένων των εξαρθρώσεων και της υψηλής γωνίας των ορίων των κόκκων, τα οποία παρέχουν άφθονη κινητήρια δύναμη για ανακρυστάλλωση και μεγέθυνση κόκκων σε χαμηλές θερμοκρασίες ανόπτησης. Η θερμική σταθερότητα είναι ιδιαίτερα χαμηλή για νανοκρυσταλλικές ηλεκτραποθέσεις του Ni. Οι εν λόγω εναποθέσεις περιέχουν μια πολύ μεγάλη πυκνότητα ορίων των κόκκων, και δευτεροβάθμια ανακρυστάλλωση, ή ανώμαλη μεγέθυνση σε κόκκους, η οποία έχει παρατηρηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες των 100 °C, με την ταχεία ανάπτυξη των κόκκων που συνήθως αρχίζει στους ή κάτω από 300 °C. Ακόμη και χονδρόκοκκη ηλεκτραπόθεση, η οποία μπορεί να αναμένεται ότι θα είναι θερμικά σταθερή, συχνά περιέχει ένα σημαντικό ποσοστό νανοκρυστάλλων, και έχει επίσης παρατηρηθεί να μετατρέπονται στους ή κάτω από ~ 200 °C.

Έχει αναφερθεί στο παρελθόν ότι τα κράματα Ni-Mn που κατασκευάζονται με συναπόθεση του Ni και Mn, έχουν μια σημαντική αύξηση της αντοχής και της

σκληρότητας σε συνδυασμό με την πολύ μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με το Ni χωρίς Mn. Ωστόσο, αυτά τα κράματα ηλεκτραπόθεσης, είναι γνωστό ότι έχουν υψηλή παραμένουσα τάση, καθιστώντας αυτές τις εναποθέσεις κατάλληλες μόνο για λεπτές επιστρώσεις. Για να αποφευχθεί η υψηλή τάση που συνδέεται με την ενσωμάτωση του Mn κατά τις εναποθέσεις στο συνεχές ρεύμα, ένα σύστημα παλμού-επιμετάλλωσης έχει χρησιμοποιηθεί με σκοπό τη διαφοροποίηση της συγκέντρωσης Mn. Μια προκαταρκτική έρευνα για τη θερμική σταθερότητα του Ni-Mn με παλμό-επιμετάλλωσης αποκάλυψε ότι αυτό το κράμα διατηρεί πάνω από το 80% της αντοχής που απέκτησε μετά από 1 ώρα ανόπτηση στους 600 °C. Ο Abrahamson ανέφερε το 1962 ότι η έναρξη της ανακρυστάλλωσης του Ni με 0,5% Mn είναι ~100 °C υψηλότερη σε σύγκριση με καθαρό μεταλλουργικά Ni ⁽²⁹⁾. Ωστόσο, ο μηχανισμός μέσω του οποίου το Mn επηρεάζει επιπλέον την θερμική σταθερότητα δεν είναι σαφής, αν και διάφοροι μηχανισμοί είναι αξιόπιστοι, π.χ., ο διαχωρισμός των ορίων των κόκκων και η αγκίστρωση των ορίων των κόκκων με το σχηματισμό μιας δεύτερης φάσης.



Εικόνα 2.8-1: Αγκίστρωση των ορίων των κόκκων (φωτογραφία από SEM) ⁽³⁰⁾

2.8.2. Συμπεράσματα

Αποδεικνύεται ότι οι ηλεκτραποθέσεις Ni-Mn συμπεριφέρονται διαφορετικά από τις αντίστοιχες εναποθέσεις Ni. Η χαμηλή συγκέντρωση Mn (<0,5 wt.%), η οποία είναι απαραίτητη για τη δημιουργία ενός υλικού θερμικά σταθερού έως τους 700 °C, είναι αρκετά μοναδική. Σε θερμοκρασίες κάτω από 600 °C, ο διαχωρισμός των ορίων των κόκκων εμφανίζεται ως ένας πιθανός μηχανισμός που εξηγεί αυτή τη συμπεριφορά του κράματος, ενώ η παρουσία της δεύτερης φάσης συμβάλλει στη θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες άνω των 600 °C. Οι διάφοροι μηχανισμοί, που λειτουργούν στις δύο αυτές θερμοκρασιακές συνθήκες, καταδεικνύουν την πολυπλοκότητα του συστήματος Ni-Mn. Η συνέχιση της έρευνας με χρήση εργαλείων υψηλής χωρικής και συνθετικής ανάλυσης, όπως η ανάλυση ατομικής τομογραφίας (atom-probe tomography (APT)) σε συνδυασμό με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TEM, καθώς και οι θεωρητικές εκτιμήσεις, είναι απαραίτητες ώστε να διερευνηθεί περαιτέρω ο ρόλος του Mn σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας. Ειδικά συμπεράσματα της μελέτης των ηλεκτραποθέσεων Ni-Mn μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Οι ηλεκτραποθέσεις συνεχούς ρεύματος Ni και Ni-Mn χρησιμοποιώντας θειικούς ηλεκτρολύτες στα 3 mA/cm² έχουν έντονες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις <1 1 0> και μέσο μέγεθος

κόκκων των 81 ± 30 nm και 94 ± 15 nm. Οι ηλεκτραποθέσεις παλμικού ρεύματος Ni-Mn έχουν κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ με μικρότερο μέγεθος κόκκου της τάξης των 43 ± 7 nm.

- Η συναπόθεση Mn οδηγεί σε δομή με μικρότερους κόκκους και κατά συνέπεια εμφανίζει υψηλότερες τάσεις διαρροής, σε συμφωνία με τη σχέση Hall-Petch (η τάση διαρροής είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη ρίζα του μέσου μεγέθους των κόκκων). Δεν παρατηρείται σημαντική ενίσχυση του στερεού διαλύματος.
- Οι εναποθέσεις Ni σε πυκνότητα ρεύματος 3 mA/cm^2 εμφανίζουν μεγέθυνση και μαλάκωμα κόκκων για θερμοκρασίες ανόπτησης μεταξύ 200 και 300 °C. Κοντά στους 400 °C, παρατηρούνται σημαντική εκτράχυνση των κόκκων και ελάττωση της δύναμης διαρροής, που σχετίζονται με την ανακρυστάλωση. Οι τελικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις $\langle \bar{3}\ 1\ 0 \rangle$ παρατηρούνται για ανοπτήσεις στους 600 °C.
- Οι εναποθέσεις Ni-Mn τόσο σε συνεχές όσο και σε παλμικό ρεύμα παρουσιάζουν σημαντική θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με τις εναποθέσεις Ni. Οι εναποθέσεις που περιέχουν Mn διατηρούν την αντοχή και μία λεπτόκοκκο δομή μέχρι τους 500 °C. Ελάττωση στην αντοχή καθώς και μεγέθυνση των κόκκων παρατηρείται για ανοπτήσεις σε θερμοκρασίες άνω των 600 °C. Ανακρυστάλλωση εμφανίζεται στους 800 °C.
- Ο διαχωρισμός του C, του O, και του Mn παρατηρήθηκαν σε κάποια όρια των κόκκων μετά από ανόπτηση στους 600 και 700 °C. Αν και ο διαχωρισμός του C και του O δεν συμβάλλει στην θερμική σταθερότητα, ο διαχωρισμός του Mn είναι ένας πιθανός μηχανισμός που οδηγεί στη βελτίωση της θερμικής σταθερότητας των ηλεκτραποθέσεων Ni-Mn για ανόπτηση σε θερμοκρασίες κάτω των 600 °C.
- Μικρά ιζήματα, πλούσια σε Mn, μεγέθους νανομέτρου παρατηρήθηκαν μετά από ανόπτηση πάνω από 600 °C. Αυτές οι απροσδόκητες δεύτερες φάσεις περιλαμβάνουν Mn σε συγκέντρωση μεταξύ 16% και 22% και σημαντική συγκέντρωση O. Τα αποδεικτικά στοιχεία για την αγκίστρωση των ορίων των κόκκων υποδεικνύει ότι αυτά τα ιζήματα μπορούν να συνεισφέρουν στη θερμική σταθερότητα των εναποθέσεων Ni-Mn σε θερμοκρασίες άνω των 600 °C.

2.9. Η ηλεκτραπόθεση κραμάτων σιδήρου – νικελίου – μαγγανίου ⁽³⁾

2.9.1. Εισαγωγή

Η έρευνα για την ηλεκτραπόθεση κραμάτων σιδήρου-νικελίου που περιέχουν μικρές ποσότητες μαγγανίου, προέκυψε από μια αναζήτηση για μία βελτιωμένη επίστρωση συγκόλλησης μακράς διάρκειας σιδερένιων άκρων. Αυτές οι συγκολλήσεις συνήθως αποτελούνται από ένα πυρήνα από κράμα χαλκού και ένα πολυστρωματικό ηλεκτραπόθεμα, που αποτελείται από ένα εσωτερικό στρώμα του σιδήρου, μια ενδιάμεση επίστρωση νικελίου και ένα εξωτερικό στρώμα του χρωμίου. Για να μειωθεί η πολυπλοκότητα αυτού του τύπου της επίστρωσης, προτάθηκε ότι τα μεμονωμένα επιχρίσματα θα μπορούσαν να αντικατασταθούν από ένα ενιαίο ηλεκτραποτιθέμενο κράμα. Οι κύριες απαιτήσεις για μια τέτοια επιμετάλλωση είναι η υψηλή αντοχή στην οξειδωση και στην τριβή, όταν έρχεται σε επαφή με κράμα μολύβδου-κασσιτέρου, η κατάλληλη διαβρεχτικότητα της επιφάνειας από τέτοια κράματα και ένας συντελεστής θερμικής διαστολής κοντά με αυτόν της χάλκινης βάσης. Το τελευταίο χαρακτηριστικό είναι επιθυμητό, προκειμένου να μειωθεί η επίπτωση της θερμικής κόπωσης και αστοχίας του επιχρίσματος. Το κράμα σιδήρου-νικελίου φαίνεται να είναι ένα πολλά υποσχόμενο σύστημα για το σκοπό αυτό, λόγω της μεγάλης ποικιλίας του συντελεστή θερμικής διαστολής και των άλλων ιδιοτήτων ανάλογα με τη σύνθεσή του. Κρίθηκε σκόπιμο να ενσωματωθούν μικρές ποσότητες μαγγανίου κατά την ηλεκτραπόθεση του κράματος, προκειμένου να διατηρηθεί μια λεπτόκοκκη μικροδομή και να αυξηθεί η ανθεκτικότητα και η αντοχή του στην τριβή.

2.9.2. Αποτελέσματα

Μελετήθηκε ένας αριθμός παραμέτρων των επιμεταλλώσεων, προκειμένου να προσδιοριστούν οι επιπτώσεις τους στη σύνθεση του κράματος, τη σκληρότητα και τη μικροδομή του επιθέματος. Ο ρυθμός των επιμεταλλώσεων για όλα τα διαλύματα των επιμεταλλώσεων ήταν της τάξης των 30 έως 40 μm ανά ώρα για πυκνότητα καθοδικού ρεύματος 3 A/dm^2 και θερμοκρασία $60\pm 5^\circ\text{C}$. Το μέγιστο πάχος επιμετάλλωσης χωρίς ρωγμή ήταν της τάξης των 150 μm .

2.9.2.1. Σύνθεση λουτρού

Ο λόγος σιδήρου-νικελίου στο λουτρό μεταβαλλόταν σε ένα ευρύ φάσμα της σύνθεσης, ενώ το pH, η πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος και η θερμοκρασία λουτρού διατηρούνταν εν γένει σταθερά. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το λουτρό είχε χρησιμοποιηθεί χωρίς την προσθήκη χλωριούχου μαγγανίου. Η περιεκτικότητα σε νικέλιο των επιθεμάτων αυξάνεται σταδιακά μέχρι η συγκέντρωση των ιόντων νικελίου στο λουτρό να φτάσει στα επίπεδα του 20%. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις νικελίου στο λουτρό υπήρξε μια απότομη αύξηση του ποσοστού του νικελίου στα επιθέματα.

2.9.2.2. Θερμοκρασία λουτρού

Η επίδραση της θερμοκρασίας λουτρού για τις ιδιότητες της ηλεκτραπόθεσης μελετήθηκε διεξοδικά για κάποια διαλύματα σε ορισμένα κρίσιμα διαστήματα σύνθεσης. Η σχέση θερμοκρασίας λουτρού – σκληρότητας επιθεμάτων μεταβάλλονταν ανάλογα με την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος

Σε πυκνότητα καθοδικού ρεύματος 1 A/dm^2 , ελήφθησαν επιθέματα χωρίς ρωγμές σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 50°C - 90°C , ενώ η σκληρότητα αυξάνεται με τη θερμοκρασία από 268 V.H.N. σε 580 V.H.N. Σε μια πυκνότητα ρεύματος από 3 A/dm^2 , ελήφθησαν επιθέματα χωρίς ρωγμές στους 80°C , ενώ η σκληρότητα μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Κατά την ίδια πυκνότητα ρεύματος, η περιεκτικότητα σε νικέλιο του επιθέματος αυξάνεται με τη θερμοκρασία και κυμαίνεται από 7,5% σε 12,5%.

Υπήρξε μια σταθερή αύξηση της περιεκτικότητας σε νικέλιο με τη θερμοκρασία για τις υπό έρευνα πυκνότητες ρεύματος. Η περιεκτικότητα σε νικέλιο κυμαίνονταν από 19,4% στους 50°C έως 88,7% στους 90°C .

2.9.2.3. Πυκνότητα καθοδικού ρεύματος

Υπήρξε μια καθορισμένη ελάχιστη σκληρότητα για πυκνότητα ρεύματος 3 A/dm^2 και αυτό συνέπεσε με ένα ελάχιστο στην περιεκτικότητα σε νικέλιο.

2.9.2.4. Το pH του διαλύματος επιμετάλλωσης

Η σκληρότητα παρέμεινε σχετικά σταθερή σε χαμηλή πυκνότητα ρεύματος με την αύξηση του pH, ενώ σε πυκνότητα ρεύματος των 3 A/dm^2 υπήρξε μια σημαντική πτώση της σκληρότητας με την αύξηση του pH.

2.9.2.5. Επιθέματα χωρίς ρωγμή

Επιθέματα χωρίς ρωγμή ελήφθησαν σε όλο το εύρος του pH σε χαμηλή πυκνότητα ρεύματος, ενώ σε 3 A/dm^2 επιθέματα χωρίς ρωγμή παρήχθησαν σε pH πάνω από 3,5. Σε πυκνότητα καθοδικού ρεύματος 3 A/dm^2 , η περιεκτικότητα νικελίου των επιθεμάτων αυξήθηκε από περίπου 10%, με pH 3 έως 14%, με pH 4,5.

2.9.2.6. Η περιεκτικότητα των επιθεμάτων σε μαγγάνιο

Η περιεκτικότητα σε μαγγάνιο της ηλεκτραπόθεσης του κράματος ήταν γενικά της τάξης των μερικών χιλιοστών του % κατά βάρος, ενώ η υψηλότερη περιεκτικότητα ήταν 0,15%.

Για το λόγο αυτό, η περιεκτικότητα του λουτρού και των επιθεμάτων σε μαγγάνιο είχαν αγνοηθεί στα περισσότερα από τα παραπάνω πειράματα. Δεν εκπονήθηκε συστηματική μελέτη σχετικά με την επίδραση των παραμέτρων της επιμετάλλωσης πάνω στην περιεκτικότητα των επιθεμάτων σε μαγγάνιο και κάθε αποτέλεσμα

που λήφθηκε σε αυτόν τον τομέα έγινε συμπτωματικά κατά τις εργασίες για τα βασικά στοιχεία του συστήματος επιμετάλλωσης. Τα περισσότερα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συγκεντρώσεις μαγγανίου της τάξης των 6,5% ή 9,5% κατά βάρος της συνολικής περιεκτικότητας του λουτρού σε μέταλλα. Μεταβολές μεταξύ των δύο αυτών επιπέδων δεν είχε καμία πρακτική επίπτωση στην συγκέντρωση του μαγγανίου στο επίθεμα. Η επίδραση της συγκέντρωσης του μαγγανίου στο λουτρό σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στο επίθεμα έγινε πιο εμφανής σε ένα παράδειγμα όπου λουτρό περιεκτικότητας σε μαγγάνιο 23% οδήγησε σε ένα επίθεμα κράματος που περιείχε 0,15% μαγγάνιο. Αυτό ερχόταν σε έντονη αντίθεση με ένα λουτρό το οποίο περιείχε 6,5% μαγγάνιο και παρήγαγε ένα επίθεμα που περιέχει μόνο 0,008% μαγγάνιο με αντίστοιχες συνθήκες επιμετάλλωσης.

Το pH του λουτρού είχε σημαντική επίδραση στην περιεκτικότητα του επιθέματος σε μαγγάνιο. Αυτό αυξήθηκε από 0,002%, με pH 3,30 έως 0,061%, με pH 5,10. Η περιεκτικότητα του επιθέματος σε νικέλιο φαίνεται να συνδέεται με την περιεκτικότητά του σε μαγγάνιο. Υπήρχε μια αύξηση στην περιεκτικότητα του επιθέματος σε μαγγάνιο όταν αυξάνονταν η περιεκτικότητα σε νικέλιο.

2.9.2.7. Η μικροδομή ηλεκτραποτιθέμενου κράματος.

Ένας μεγάλος αριθμός των δειγμάτων εξετάστηκε με οπτικό μικροσκόπιο. Οι μικροδομές αυτές κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες, οι οποίες σε γενικές γραμμές είναι σύμφωνες με προηγούμενες εργασίες

- Στήλες ή ινώδεις δομές κάθετες προς το υπόστρωμα
- Τυχαία προσανατολισμένες ισοαξονικές δομές, των οποίων το μέγεθος του κόκκου είναι γενικά πολύ μικρό.
- Δομές διαδοχικών στρώσεων, με τα διαδοχικά στρώματα να κατευθύνονται παράλληλα με το υπόστρωμα
- Βελονοειδής δομές.
- Μικτές δομές

Οι παραπάνω τύποι δομών δεν περιορίζονται σε ηλεκτραποθέσεις κραμάτων, αλλά έχουν παρατηρηθεί σε ηλεκτραποθέσεις καθαρών μετάλλων. Η δομή διαδοχικών στρώσεων θεωρείται ως ο κυρίαρχος τύπος δομής στις ηλεκτραποθέσεις κραμάτων. Στο υπόψη σύστημα επιμετάλλωσης, η δομή των διαδοχικών στρώσεων ήταν κυρίαρχη σε περιεκτικότητα σε νικέλιο παραπάνω από 20% και περιορίζονταν κατά κανόνα στο λεπτυνόμενο άκρο του στελέχους των δειγμάτων, ενώ οι δομές στήλες εμφανίστηκαν σε όλες τις συνθέσεις των δοκιμών. Η παρουσία της σακχαρίνης στο λουτρό δεν φαίνεται να είχε καθοριστική επίδραση στη διαμόρφωση της δομής διαδοχικών στρώσεων, αφού εμφανίστηκε και σε δείγματα που παρασκευάστηκαν από διαλύματα που περιείχαν σακχαρίνη και σε αυτά που δεν είχαν ζαχαρίνη.

Το γεγονός ότι διαφορετικοί τύποι μικροδομής εμφανίστηκαν σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του δείγματος υποδηλώνει ότι ο σχηματισμός ενός συγκεκριμένου τύπου δομής εξαρτιόταν από παραμέτρους του λουτρού όπως η ανάδευση, καθώς και η κατανομή του πεδίου μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η φυσική δομή (π.χ. η δομή του κρυστάλλου) των επιθεμάτων δεν διερευνήθηκε με κάθε λεπτομέρεια. Ωστόσο, ένα κράμα που περιείχε 20% νικέλιο εξετάστηκε με θερμοδομετρία και τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το επιμεταλλωμένο κράμα αποτελούνταν από ένα μείγμα της α και γ φάσης.

2.9.3. Εφαρμογές των επιμεταλλωμένων κραμάτων.

Το ισχύον σύστημα επιμετάλλωσης εφαρμόστηκε ως επίστρωση μεγάλης διάρκειας ζωής για συγκόλληση άκρων σιδήρου. Για το σκοπό αυτό, τα δοκίμια από κράμα χαλκού ήταν επενδυμένα με στρώμα κράματος περίπου 100 μm πάχους και ένα εξωτερικό στρώμα χρωμίου από 1 έως 2 μm πάχος, ενώ η άκρη της επιφάνειας εργασίας κρατήθηκε απαλλαγμένη από χρώμιο προκειμένου να διαβραχεί με συγκόλληση κράματος μολύβδου-κασσιτέρου. Οι καλυμμένες επιφάνειες από κράματα, που περιείχαν 1% έως 2% και 10% έως 15% νικέλιο, ήταν οι κολλήσεις που εξετάστηκαν και τα αποτελέσματα έδειξαν ένα προσδόκιμο ζωής της τάξης των 50.000 δράσεων συγκόλλησης στις δύο κλίμακες σύνθεσης.

Το ηλεκτραποτιθέμενο κράμα μπορεί να είναι χρήσιμο σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, όπως στις επιφάνειες των εξαρτημάτων που εκτίθενται σε φθορά και τριβή, στις επιφάνειες των ένσφαιρων τριβών, για την επιδιόρθωση των φθαρμένων τμημάτων, γενικά σε προστατευτικούς σκοπούς. Ένα ελκυστικό χαρακτηριστικό του παρόντος συστήματος επιμετάλλωσης είναι η δυνατότητά του για την παραγωγή κραμάτων ενός ευρέος φάσματος ιδιοτήτων από ένα λουτρό με τη μεταβολή των παραμέτρων του λουτρού. Για παράδειγμα, ενώ από ένα λουτρό σε χαμηλές θερμοκρασίες παράγονται επιθέματα που περιέχουν περίπου 20% σε νικέλιο, είναι δυνατόν να παραχθεί επίθεμα με σχεδόν 90% σε νικέλιο με την αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού. Επομένως, θα ήταν δυνατόν να παραχθεί στρώμα επιμετάλλωσης στο οποίο η σύνθεση του κράματος σε νικέλιο να κυμαίνεται σχεδόν από 0% έως 100% πάνω από τη διατομή της επιφάνειας που επιμεταλλώνεται, απλώς και μόνο μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία λουτρού κατά τη διάρκεια της διαδικασίας επιμετάλλωσης. Ένα παρόμοιο αποτέλεσμα μπορεί να επιτευχθεί με τη διαφοροποίηση της πυκνότητας ρεύματος.

Σε γενικές γραμμές, τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με την θεωρία της επιμετάλλωσης κραμάτων που προτείνει ο Brenner⁽²⁷⁾. Η ανώμαλη συναπόθεση συμβαίνει μέχρι η περιεκτικότητα του λουτρού σε νικέλιο να φτάσει το 70% των συνολικών μετάλλων, δηλαδή ο λιγότερο ευγενής σίδηρος εναποτίθεται στο υπόστρωμα κατά προτίμηση από το νικέλιο. Ωστόσο, σε υψηλότερες περιεκτικότητες του λουτρού σε νικέλιο, η διαδικασία της συναπόθεσης φαίνεται να γίνεται ομαλά, δηλαδή το πιο ευγενές νικέλιο εναποτίθεται στο υπόστρωμα κατά προτίμηση από τον σίδηρο. Αυτή η δράση έχει μελετηθεί μόνο σε ένα σύνολο συνθηκών επιμετάλλωσης. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες ενδείξεις ότι η απόθεση γίνεται με ομαλό τρόπο σε χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος ή σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά συναπόθεσης του μαγγανίου στο εξεταζόμενο σύστημα

επιμετάλλωσης γίνεται ομαλά, δηλαδή τόσο το νικέλιο και ο σίδηρος εναποτίθενται κατά προτίμηση έναντι του μαγγανίου.

Συμπερασματικά μπορεί να αναφερθεί ότι το σύστημα επιμετάλλωσης σιδήρου-νικελίου-μαγγανίου χαρακτηρίζεται από ένα ευρύ φάσμα χρήσιμων φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων και προσφέρει, συνεπώς, μεγάλες δυνατότητες για εφαρμογές σε όλους τους τομείς της ηλεκτραπόθεσης καθώς ηλεκτρομορφοποίησης λόγω της ευκολίας με την οποία οι βαρείς εναποθέσεις μπορούν να παραχθούν από τις προαναφερθείσες διαδικασίες επιμετάλλωσης.

2.10. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) ⁽³¹⁾ ⁽³²⁾ ⁽³³⁾

2.10.1. Γενικά

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000X και σε διακριτική ικανότητα έως 0,2 μm. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10.000X. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

2.10.2. Αλληλεπιδράσεις Δέσμης - Δείγματος

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.

Η διείδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

- Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη
- Διάμετρο της δέσμης
- Ταχύτητα/Ενέργεια των ηλεκτρονίων
- Είδος του δείγματος

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται παρακάτω:

- Η φόρτιση είναι η συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα. Για να μην συμβαίνει αυτό, το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης.
- Η ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων
- Η μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων
- Η θέρμανση του δείγματος

2.10.3. Οργανολογία

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

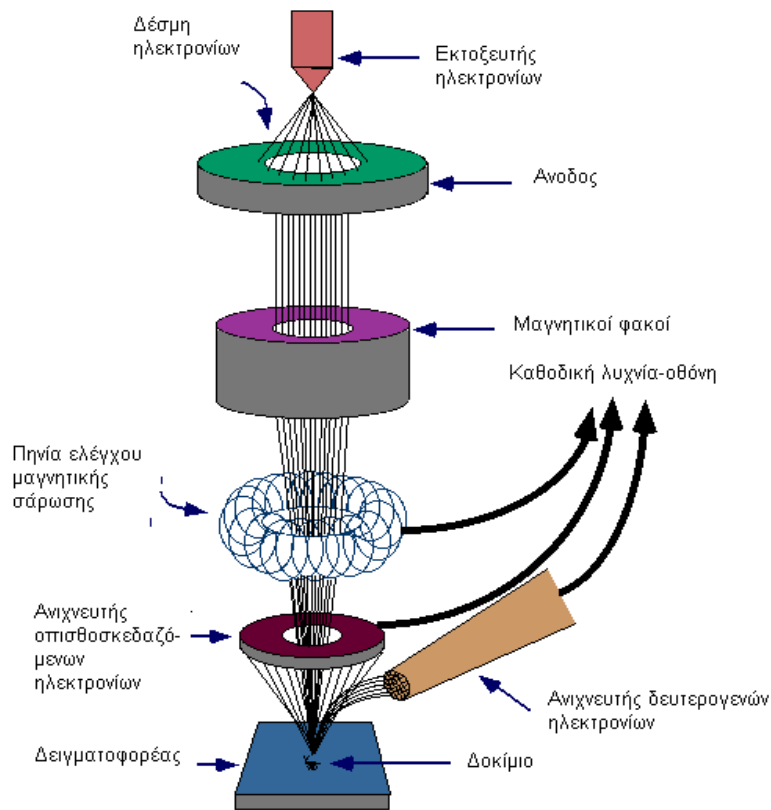
Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- Σχηματισμός μίας δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη

μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.

- Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.



Εικόνα 2.10-1: Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

2.10.3.1. Πηγή ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου (υπάρχουν και άλλα υλικά), το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική όπως και το κύκλωμα δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργεια τους.

Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος. Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση

του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει.

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής 100 μA . Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι. Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (Στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size).

Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Υπάρχουν δύο διαφορετικές συνθήκες εστίασης της δέσμης των ηλεκτρονίων: σε μικρή απόσταση εργασίας από το δείγμα και σε μεγαλύτερη. Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ίδιοι φακοί και με το ίδιο μέγεθος διαφράγματος. Όμως, καθώς μετακινείται το δείγμα μακριά από τους φακούς παρατηρούνται τα εξής:

- Η απόσταση εργασίας S αυξάνει
- Η απομεγέθυνση ελαττώνεται
- Το μέγεθος του σημείου αυξάνει
- Η γωνία απόκλισης α ελαττώνεται

Η ελάττωση της απομεγέθυνσης συμβαίνει όταν ελαττώνεται το ρεύμα των φακών, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους εστίασης f των φακών. Η ανάλυση του δείγματος ελαττώνεται με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή αυξάνεται το μέγεθος του σημείου. Αντίστροφα, το βάθος του πεδίου αυξάνει με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή η γωνία απόκλισης είναι μικρότερη.

2.10.3.2. Σύστημα κενού

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδικά τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των $2 \cdot 10^{-3} \text{Pa}$.

2.10.3.3. Σύστημα πληροφοριών

Το σύστημα πληροφοριών περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών

ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart-Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου - πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS).

2.10.4. Εφαρμογές

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μία μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χόματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίζουμε φάσεις. Ο συνδυασμός του SEM με το XRD χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, για το βάθος των ρηγμάτων, το μέγεθος της ζώνης στη σχισμή, και τον τρόπο δημιουργίας ρωγμών με σκοπό να καθοριστεί ένα ποσοτικό μοντέλο σκληρότητας της δομής.

Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματα του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της επικάλυψης και τη κινητική μελέτη των διεργασιών. Οι δομές των προστατευτικών επικαλυπτικών και η αποτελεσματικότητά τους ελέγχονται με τις εικόνες του SEM.

2.11. Σκληρότητα ⁽²⁸⁾

2.11.1. Γενικά

Στην ορυκτολογία, σκληρότητα κρυσταλλικού ορυκτού είναι αντίσταση του ορυκτού αυτού στη χάραξη του από άλλο σκληρότερο.

Για τη μέτρηση της σκληρότητας των ορυκτών, το 1812 ο Mohs πρότεινε μία δεκάβαθμη κλίμακα, στην οποία ο τάλκης έχει την τιμή μηδέν και το διαμάντι έχει την τιμή δέκα. Θεωρούμε ότι ένα υλικό είναι σκληρότερο από ένα άλλο, όταν το χαράζει και λιγότερο σκληρό, όταν χαράσσεται από αυτό. Ορυκτά με σκληρότητα ένα (1) και δύο (2) χαράσσονται με το νύχι, αυτά με σκληρότητα από ένα (1) ως πέντε (5) χαράσσονται με το μαχαίρι, ενώ ορυκτά από έξι (6) ως δέκα (10) χαράσσουν το γυαλί.

Στη φυσική μεταλλουργία ως σκληρότητα ενόν υλικού ορίζεται η αντίσταση που προβάλλει το υλικό αυτό, στην κάθετη διείσδυση ενός άλλου σώματος μεγαλύτερης σκληρότητας από αυτήν του εξεταζόμενου υλικού. Η σκληρότητα είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μικρότερη είναι η διείσδυση του σκληρού υλικού αναφοράς.

Συνήθως στις δοκιμές σκληρότητας εφαρμόζουμε σταθερή δύναμη σε μία αιχμή για καθορισμένο χρόνο. Το πηλίκο της δύναμης που χρησιμοποιήθηκε προς την επιφάνεια του αποτυπώματος που προκλήθηκε, μας δίνει το μέτρο της σκληρότητας.

Οι τιμές σκληρότητας χρησιμοποιούνται ως κριτήριο για την σύγκριση των υλικών μεταξύ τους, το σχεδιασμό μηχανικών και θερμικών κατεργασιών τους, τον έλεγχο της ποιότητας και τις τιμές άλλων ιδιοτήτων τους.

Η σκληρότητα δεν συνδέεται άμεσα με τις λοιπές μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού. Ωστόσο:

Το όριο διαρροής (σ_y) χαλύβων με μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα (C), συνδέεται με την σκληρότητα H με τη σχέση: $HB = 3,3 \sigma_{TS}$. Μία απλή μέτρηση της σκληρότητας μας επιτρέπει, λοιπόν, να εκτιμήσουμε το όριο διαρροής ενός τέτοιου χάλυβα, με εύκολο και άμεσο τρόπο.

Για ορισμένα κράματα έχει βρεθεί μία σχέση, η οποία επιτρέπει την εκτίμηση της μέγιστης αντοχής τους σε εφελκυσμό (σ_{TS}). Γνωρίζοντας την τιμή της σκληρότητας με ακρίβεια 5-10%.

Για τη μέτρηση της σκληρότητας χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, με διαφορετικό υλικό διεισδυτή, κλίμακα επιβαλλόμενων φορτίων και μετρούμενα μεγέθη. Οι κυριότερες μέθοδοι σκληρομέτρησης είναι οι Brinell, Vickers, Rockwell B και Rockwell C.

2.11.2. Μέτρηση σκληρότητας κατά Brinell

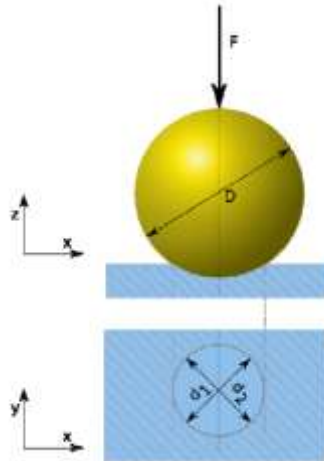
Στη μέθοδο αυτή ο διεισδυτής είναι σφαίρα από σκληρό χάλυβα ή από WC, με διάμετρο 5 έως δέκα mm. Η σφαίρα αυτή τοποθετείται στην λειασμένη επιφάνεια του δοκιμίου και εφαρμόζεται ένα φορτίο F, από 500 μέχρι 3000kg για καθορισμένο χρόνο 15sec. Μετά τη διείσδυση της, η σφαίρα δημιουργεί κοιλότητα διαμέτρου d.

Η σκληρότητα κατά Brinell σε Kg/mm^2 , υπολογίζεται από τη σχέση:

$$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

όπου : D (σε mm) η διάμετρος της σφαίρας και d (σε mm) η διάμετρος του αποτυπώματος (η τιμή του μέσου όρου δύο κάθετων μεταξύ τους διαμέτρων).

Η μέτρηση της σκληρότητας με αυτή τη μέθοδο είναι ταχύτατη, δεν απαιτεί ιδιαίτερη επιφανειακή προετοιμασία ή καταστροφή του εξεταζόμενου εξαρτήματος, ενώ ταυτόχρονα αποτελεί μια πρώτη εκτίμηση της αντοχής σε εφελκυσμό.



Εικόνα 2.11-1: Διεισδυτής Brinell και αποτύπωμα ⁽³⁴⁾.

Για την ορθή μέτρηση της σκληρότητας με τη μέθοδο αυτή, θα πρέπει να πληρούνται ορισμένες προδιαγραφές:

Λόγω του κινδύνου πλαστικής παραμόρφωσης του μεταλλικού διεισδυτή, η μέθοδος χρησιμοποιείται για μαλακά υλικά μέτρησης σκληρότητας.

Η επιλογή των τιμών επιβαλλόμενου φορτίου (F) - διαμέτρου διεισδυτή (D), πρέπει να γίνεται έτσι ώστε να μην βυθίζεται στο εξεταζόμενο υλικό, αλλά να προκαλεί τη δημιουργία αποτυπώματος σαφών ορίων. Έχει βρεθεί ότι για την ορθή μέτρηση της σκληρότητας θα πρέπει να ισχύει:

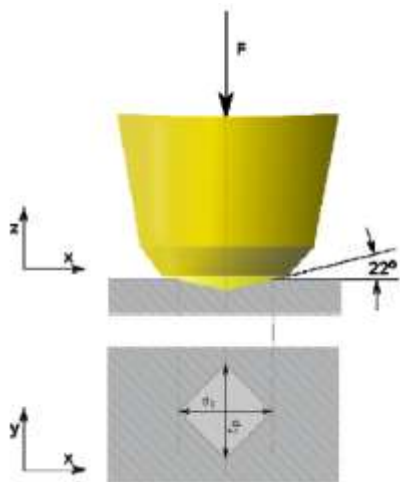
$$0,2D < d < 0,7D$$

Το πάχος του σκληρομετρούμενου δοκιμίου (S) θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να μην επηρεάζεται η σκληρομέτρηση από τη στήριξη του δοκιμίου. Έχει βρεθεί ότι ορθές μετρήσεις, το πάχος του δοκιμίου θα πρέπει να είναι τουλάχιστον δεκαπλάσιο από το βάθος της κοιλότητας του αποτυπώματος. έτσι η μέθοδος δεν ενδείκνυται για την σκληρομέτρηση λεπτών ελασμάτων.

Τα φορτία (F) που χρησιμοποιούνται, συνήθως είναι 125, 250, 500, 1000 και 3000 kg, ενώ η διάμετρος (D) του σφαιρικού διεισδυτή παίρνει συνήθως τις τιμές 1, 2, 5 και 10 mm. Οι επιτρεπόμενοι συνδυασμοί επιβαλλόμενου φορτίου - διαμέτρου διεισδυτή, γίνεται έτσι ώστε ο λόγος F/D^2 , να παίρνει ορισμένες τιμές σε ορισμένες περιοχές σκληρότητας. Η μέθοδος, δηλαδή απαιτεί να υπάρχει μία εκ των προτέρων εκτίμηση της σκληρότητας του υλικού.

2.11.3. Μέτρηση σκληρότητας κατά Vickers

Στη μέθοδο αυτή ο διεισδυτής είναι μία αδαμάντινη πυραμίδα τετραγωνικής βάσης, της οποίας η γωνία κορυφής είναι 136° .



Εικόνα 2.11-2: Δεισδυτής Vickers και αποτύπωμα⁽³⁴⁾.

Η σκληρότητα Vickers, για την κλίμακα από 5 έως 1000 Vicker, δίνεται σε Kg/mm^2 και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$HV = \frac{1,854F}{d^2}$$

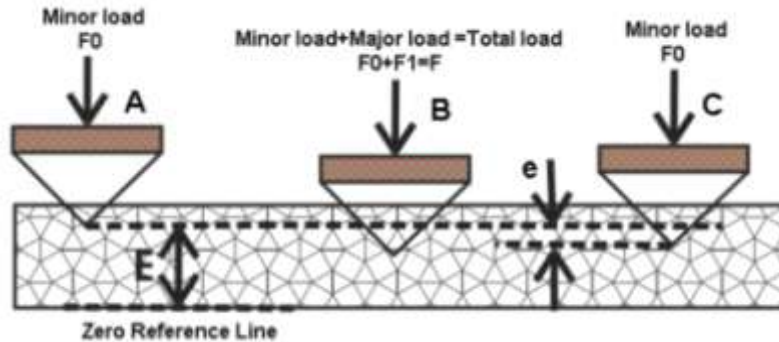
Όπου F η εφαρμοσμένη δύναμη (5-20Kg) για 15 sec και d η μέση τιμή των δύο διαγωνίων του αποτυπώματος.

Οι τιμές Brinell και Vickers σχεδόν συμπίπτουν μέχρι την τιμή 400. Για τιμές σκληρότητας υψηλότερες των 400, η μέθοδος Vickers είναι ακριβέστερη.

2.11.4. Μέτρηση σκληρότητας κατά Rockwell

Στη μέθοδο αυτή, ο διεισδυτής είναι άλλοτε σφαίρα και άλλοτε από διαμάντι με γωνία κορυφής 120° και σφαιρικό άκρο 0,2mm. Στην περίπτωση αυτή δεν μετράται η διάμετρος του αποτυπώματος, αλλά το βάθος του z, το οποίο μετατρέπεται σε σκληρότητα.

Εφαρμόζεται καταρχήν προφόρτιση (f), της τάξης των 10Kg, προκειμένου να αποφευχθούν λάθη οφειλόμενα σε ανωμαλίες της επιφάνειας του δοκιμίου. Κατόπιν επιβάλλεται πρόσθετο φορτίο (F) του οποίου η τιμή εξαρτάται από την κλίμακα Rockwell, στην οποία γίνεται η μέτρηση.



Εικόνα 2.11-3: Μέθοδος Rockwell

Στη συνέχεια μετρούνται τα βάθη h_1 και h_2 των κοιλοτήτων, οι οποίες δημιουργήθηκαν κατά την αποφόρτιση και την φόρτιση αντίστοιχα. Η σκληρότητα Rockwell, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$HR = \frac{K - z}{C}$$

Όπου K σταθερά ίση με 0,2, για κωνικό διεισδυτή και 0,26 για σφαιρικό. Όπου C σταθερά της κλίμακας Rockwell ($C=0,002$).

2.11.5. Έλεγχος μικροσκληρότητας

Όταν οι μετρήσεις σκληρότητας γίνονται με την εφαρμογή πολύ μικρών φορτίων, τις τάξης των μερικών δεκάδων γραμμαρίων (5-1000g), τότε αυτές καλούνται μικροσκληρομετρήσεις. Πρόκειται κυρίως για μετρήσεις με την μέθοδο Vickers.

Η μικροσκληρομέτρηση επιτρέπει τη μελέτη της σκληρότητας σε μία πολύ μικρή περιοχή του υλικού. Επιτρέπει, για παράδειγμα τον προσδιορισμό της σκληρότητας ενός κόκκου, διαμέτρου μερικών δεκάδων μικρομέτρων ή μιας πολύ λεπτής επιφάνειας. Τα μετρούμενα δοκίμια θα πρέπει να έχουν εξαιρετικά λείες επιφάνειες και για το σκοπό αυτό, υποβάλλονται σε κατάλληλη μεταλλογραφική προετοιμασία (λείανση και στίλβωση).

Ο προσδιορισμός της περιοχής μικροσκληρομέτρησης, καθώς επίσης και η μέτρηση των διαγωνίων του αποτυπώματος, γίνεται με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. Πρόκειται για μία μέθοδο με ευρεία εργαστηριακή εφαρμογή.

2.11.6. Γενικές παρατηρήσεις μετρήσεων σκληρότητας

Η σκληρότητα είναι πολύπλοκη ιδιότητα μη συνδεδεμένη με άλλα χαρακτηριστικά του μετάλλου ή του κράματος.

Ο χρόνος εφαρμογής του φορτίου F επί του διεισδυτή μεταβάλλει σημαντικά τις διαστάσεις του ίχνους, άρα πρέπει να προσδιορίζεται προσεκτικά.

Είναι απαραίτητο να γίνονται περισσότερες από μία μετρήσεις σε σημεία που να απέχουν το ένα από το άλλο τόσο, ώστε, αυτές να μην αλληλοεπηρεάζονται και λαμβάνεται ο μέσος όρος των μετρήσεων.

Εάν d είναι η διάμετρος ενός αποτυπώματος, τότε οι γειτονικές μετρήσεις θα πρέπει να γίνουν σε ικανή απόσταση, x , από αυτό ($x > 2d$), ώστε αυτές να μην επηρεάζονται από την προϋπάρχουσα πλαστική παραμόρφωση, λόγω σκληρομέτρησης.

Η κατάσταση της επιφάνειας του δοκιμίου παίζει σημαντικό ρόλο στη μέτρηση.

Η δοκιμή Brinell οδηγεί σε ίχνη σημαντικών διαστάσεων, άρα η επίδραση της επιφάνειας του δοκιμίου δεν είναι σημαντική.

Η δοκιμή Rockwell χρησιμοποιείται για μέτρηση μεταλλικών δοκιμίων οποιασδήποτε σκληρότητας. Το ίδιο ισχύει και για την δοκιμή Vickers.

2.12. Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS)⁽⁸⁾

2.12.1. Γενικά

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης αποτελεί τα τελευταία χρόνια μια από τις πλέον αξιόπιστες μη καταστροφικές μεθόδους μελέτης ηλεκτροχημικών φαινομένων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε μεγάλη ποικιλία συστημάτων γιατί επιπρόσθετα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε μικρές μεταβολές του υπό εξέταση συστήματος και παρέχει, σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους, τη δυνατότητα της απομόνωσης και κατά συνέπεια επιμέρους προσδιορισμού της συνεισφοράς των μεμονωμένων παραγόντων που επηρεάζουν ένα σύστημα κατά τη διάρκεια της εξέλιξης των διαφόρων φαινομένων.

2.12.2. Αρχή λειτουργίας της EIS

Η μέθοδος της EIS βασίζεται στην καταγραφή της απόκρισης του συστήματος σε μία μικρή εξωτερική διαταραχή (εναλλασσόμενη τάση) σε ένα προκαθορισμένο εύρος συχνοτήτων. Από τις τιμές της εναλλασσόμενης τάσης και του παραγόμενου ρεύματος υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση του συστήματος. Στο φάσμα συχνοτήτων της σύνθετης αντίστασης είναι αποτυπωμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες του συστήματος, οι οποίες αν ερμηνευτούν κατάλληλα παρέχουν συμπεράσματα για την εξέλιξη διαφόρων φαινομένων που παρουσιάζονται σε αυτό. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες ενός συστήματος καθορίζονται από την ιδιότητα του να αποθηκεύει και να μεταφέρει ρεύμα, δηλαδή από τη χωρητικότητα του την αγωγιμότητα του.

Αναλυτικότερα, η βασική αρχή λειτουργίας της EIS είναι η εξής: το υπό εξέταση δείγμα τοποθετείται σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, το οποίο παρέχει έναν υδατικό ηλεκτρολύτη και δύο ή τρία ηλεκτρόδια. Στο κελί εφαρμόζεται μία μικρού πλάτους ημιτονοειδής τάση $E=E_0\sin(\omega t+\Phi)$, ίδιας συχνότητας με τη διέγερση αλλά διαφορετικού πλάτους και φάσης.

Από τις τιμές των E και I υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση Z , ως εξής:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)}$$

Εκφράζοντας τα E και I σε μιγαδική μορφή,

$$E = E_0 e^{j\omega t} \quad \text{και} \quad I = I_0 e^{(j\omega t - \Phi)}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει η σχέση:

$$Z = \frac{E_0}{I_0} e^j = |Z|(\cos \Phi + j \sin \Phi) = Z' + jZ''$$

Όπου $|Z|$ το μέτρο της σύνθετης αντίστασης Z και Z' , Z'' το πραγματικό και το μιγαδικό μέρος του Z , για τα οποία ισχύει:

$$|Z| = \left[Z'^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad \text{και} \quad \Phi = \arctan(Z''/Z')$$

Επομένως η σύνθετη αντίσταση, Z , είναι μία άλλη ημιτονοειδής συνάρτηση που αποτελείται από το πραγματικό μέρος (δηλαδή από τον ωμικό όρο σε φάση με το σήμα εισόδου) και από το φανταστικό μέρος (δηλαδή από τον χωρητικό όρο με διαφορά φάσης 90° από το σήμα εισόδου).

2.12.3. Τεχνικές εφαρμογής της μεθόδου

Η πιο διαδεδομένη τεχνική είναι η τεχνική της συσχέτισης μεμονωμένου ημιτονοειδούς κύματος (single sine correlation). Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται σε συσκευές ανάλυσης απόκρισης συχνότητων και μετريέται η απόκριση του συστήματος για κάθε μεμονωμένη συχνότητα. Το πλήρες φάσμα συχνότητων παράγεται σαρώνοντας όλες τις επιθυμητές συχνότητες (συνήθως από 10^{-3} Hz μέχρι 10 kHz).

Μία διαφορετική τεχνική λήψης μετρήσεων είναι η τεχνική FFT (Fast Fourier Transform - ταχύς μετασχηματισμός Fourier), κατά την οποία εφαρμόζεται ένα σύνθετο σήμα, το οποίο αποτελείται από το άθροισμα ενός τυχαίου αριθμού συχνότητων (λευκός θόρυβος) και μετριέται η απόκριση, η οποία αποτελεί το άθροισμα όλων των επιμέρους αποκρίσεων. Κατόπιν εφαρμόζεται ένας μετασχηματισμός Fourier, με τον οποίο το αποτέλεσμα μετατρέπεται σε φάσμα συχνότητων σύνθετης αντίστασης. Η τεχνική αυτή έχει

το πλεονέκτημα της ταχύτερης συλλογής δεδομένων, επειδή εφαρμόζεται μόνο ένα σήμα για όλο το φάσμα των συχνοτήτων και για μικρό, συγκριτικά χρονικό διάστημα. Το μειονέκτημα είναι ότι η παραγωγή πραγματικού λευκού θορύβου απαιτεί εξελιγμένα ηλεκτρονικά κυκλώματα και ότι η ανάλυση Fourier είναι δύσκολα υλοποιήσιμη και χρονοβόρα.

2.12.4. Ισοδύναμα κυκλώματα

Η μελέτη των διαφόρων συστημάτων πραγματοποιείται με μεγάλη ακρίβεια μέσω της διαμόρφωσης ισοδύναμων κυκλωμάτων τα στοιχεία των οποίων εξομοιώνουν τα μεμονωμένα ηλεκτροχημικά φαινόμενα και διεργασίες του υπό μελέτη συστήματος και επιτρέπουν τη μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων.

Μία από της παραδοχές που γίνονται για την εκτίμηση ενός φάσματος EIS είναι η γραμμική απόκριση του συστήματος, δηλαδή ότι η σχέση μεταξύ τάσης και ρεύματος είναι γραμμική και η σύνθετη αντίσταση είναι ανεξάρτητη του πλάτους του εφαρμοζομένου σημείου. Τα ηλεκτροχημικά συστήματα είναι σε μεγάλο βαθμό μη γραμμικά, κάτι που ενδεχομένως θα μείωνε σημαντικά την αξιοπιστία των μετρήσεων. Το γεγονός ότι τα πλάτη των σημάτων διέγερσης που επιλέγονται στις μετρήσεις EIS είναι πολύ χαμηλά (10-100 mV), βοηθάει στο να διατηρηθεί μία γραμμικότητα στο σύστημα, αφού σε τόσο μικρή περιοχή οι αποκλίσεις από τη γραμμική συμπεριφορά απόκρισης είναι μικρές.

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ηλεκτρική απόκριση ενός συστήματος είναι η επίδραση της γεωμετρίας του συστήματος στην κατανομή του ρεύματος. Σε απλά συστήματα μπορεί να θεωρηθεί ότι η κατανομή του ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων ακολουθεί το νόμο του Laplace. Σε πιο σύνθετες γεωμετρίες, όμως, εμφανίζονται αποκλίσεις, οι οποίες συνδέονται με το γεγονός ότι η κατανομή του ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης δεν είναι ανεξάρτητη της συχνότητας της διέγερσης.

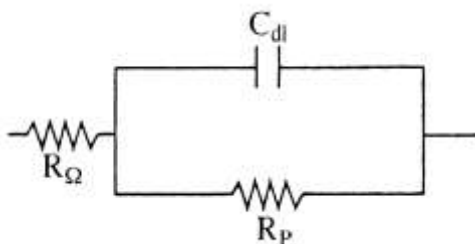
Τα ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα γενικά περιλαμβάνουν ιδανικά στοιχεία κυκλωμάτων όπως αντιστάσεις, πυκνωτές, στοιχεία αυτεπαγωγής κ.λ.π. τα στοιχεία αυτά περιγράφουν τα εξής φαινόμενα:

Η αντίσταση περιγράφει την αντίσταση που συναντούν οι φορείς του ρεύματος κατά τη διάρκεια μιας συγκεκριμένης διεργασίας, π.χ. η αντίσταση ροής των ιόντων διαμέσου μιας επικάλυψης ή η αντίσταση μεταφοράς φορτίου ανάμεσα στην ανοδική περιοχή (R_{Ω} : αντίσταση ηλεκτρολύτη, R_p : αντίσταση στη μεταφορά φορτίου μέσω της διπλοστοιβάδας).

Ο πυκνωτής περιγράφει την εμφάνιση επαγόμενων δίπολων ή τη συγκέντρωση φορτισμένων σωματιδίων σε περιοχές του συστήματος και εκφράζεται από τη χωρητικότητα του π.χ. η χωρητικότητα μιας επικάλυψης ή η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας (C_{dl}).

Το στοιχείο αυτεπαγωγής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της δημιουργίας επιφανειακών στρωμάτων, όπως, για παράδειγμα, την περίπτωση σχηματισμού παθητικού στρώματος στη μεταλλική επιφάνεια.

Τα στοιχεία, σταθερής φάσης και Warburg είναι κατανεμημένα στοιχεία και χρησιμοποιούνται το μεν πρώτο για να εκφράσει μη ιδανική διηλεκτρική συμπεριφορά, το δε δεύτερο για να εκφράσει περιπτώσεις ιδανικής ημιάπειρης διάχυσης.



Εικόνα 2.12-1: Παράσταση του απλούστερου ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος.

Η χρήση ιδανικών στοιχείων όπως αντιστάσεις, πυκνωτές ή αυτεπαγωγές σε ένα ισοδύναμο κύκλωμα δεν περιγράφει συνήθως επακριβώς τα φαινόμενα που εξελίσσονται σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα δεδομένου ότι τα πραγματικά συστήματα χαρακτηρίζονται συνήθως από υψηλό βαθμό ανομοιογένειας. Αυτό οδηγεί σε μία ισοδύναμη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη και σε κατανομή ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης που εξαρτάται από την εκάστοτε συχνότητα της διέγερσης. Ένας επιπλέον λόγος για την εμφάνιση της αδυναμίας αυτής είναι ότι τα πραγματικά στοιχεία δεν είναι σημειακά αλλά είναι κατανεμημένα και εκτείνονται σε μία συγκεκριμένη περιοχή στο χώρο. Συνεπώς, μία πραγματική αντίσταση εμπεριέχει και κάποια χωρητικότητα ή αυτεπαγωγή, οπότε η απόκριση παρουσιάζει υστέρηση ως προς την πηγή.

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού εμφανίστηκε στη διεθνή βιβλιογραφία ένας αριθμός από κατανεμημένα στοιχεία, από τα οποία αυτά που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα στην EIS είναι το στοιχείο σταθερής φάσης και το στοιχείο διάχυσης, όπως το στοιχείο Warburg.

Το πρώτο κατανεμημένο στοιχείο που προτάθηκε ήταν το **στοιχείο Warburg**, το οποίο περιγράφει την απόκριση, στην περίπτωση διάχυσης απείρου μήκους και εξάγεται από τη λύση του δεύτερου νόμου του Fick, για ημιάπειρη γραμμική διάχυση. Για διάχυση σε στρώμα πάχους 1 η έκφραση της σύνθετης αντίστασης Z_w του στοιχείου Warburg είναι η εξής:

$$Z_w = R_D \frac{\tanh \sqrt{js}}{\sqrt{js}}$$

Όπου R_D η αντίσταση διάχυσης, $s = \omega/D$, και D ο συντελεστής διάχυσης. Για $s \gg 3$ ο όρος $\tanh(js)^{1/2}$ τείνει στην μονάδα και το στοιχείο Warburg εκφράζεται ως:

$$Z_w = \frac{R_D}{\sqrt{js}}$$

Στην περίπτωση αυτή η γωνία φάσης είναι 45.

Το **στοιχείο σταθερής φάσης** αντικατοπτρίζει το βαθμό ανομοιογένειας των συστημάτων και επιτρέπει μια πιο λεπτομερειακή περιγραφή των φάσεων. Γενικά το ΣΣΦ αποτελεί μια ένδειξη της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης σε ένα σύστημα και ορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$Z = \frac{(i\omega)^{-n}}{Y_0}$$

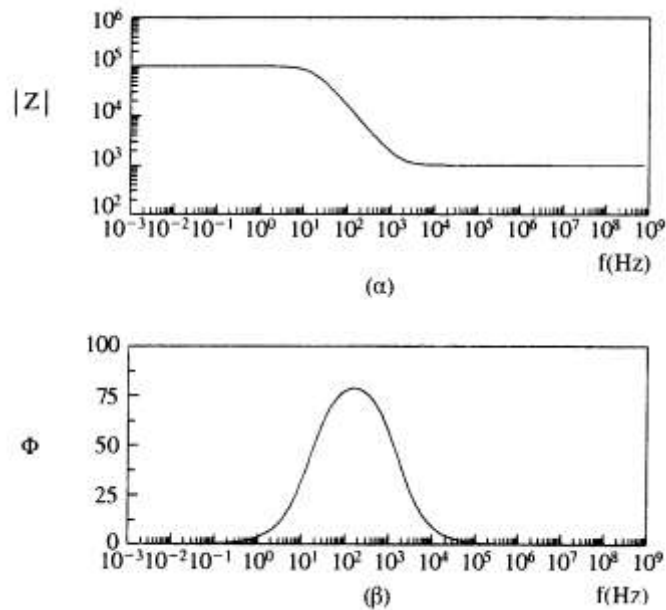
Όπου ω η γωνιακή συχνότητα, Y_0 το μέτρο του στοιχείου σταθερής φάσης, n ο εκθέτης του στοιχείου σταθερής φάσης, με $n = \alpha\pi/2$ όπου α είναι η σταθερά γωνία φάσης του ΣΣΦ σε rad.

2.12.5. Εκφράσεις συνθέτης αντίστασης

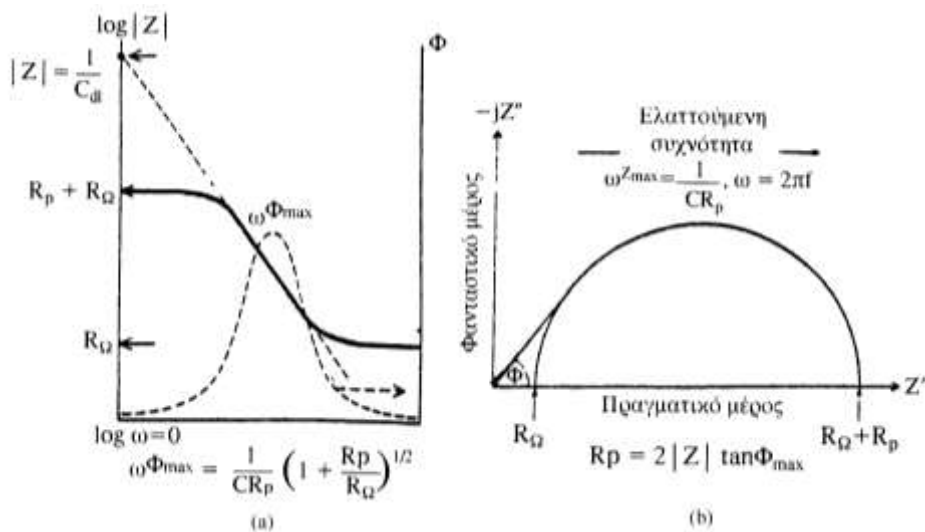
Υπάρχουν διάφοροι τρόποι εμφάνισης και παρουσίασης των δεδομένων της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης, ανάλογα με τις λεπτομέρειες που θέλει να καταδείξει και τα συμπεράσματα που θέλει να εξάγει ο κάθε ερευνητής. Οι τρόποι αυτοί συνίστανται αφ' ενός στο μετασχηματισμό των πρωτογενών δεδομένων σύνθετης αντίστασης, Z , και διαφοράς φάσης, Φ , σε άλλες συγγενής μιγαδικές ποσότητες, και αφ' ετέρου στο διαφορετικό γραφικό τρόπο παρουσίασης τους. Οι τέσσερις βασικές ποσότητες έκφρασης δεδομένων σύνθετης αντίστασης είναι, εκτός από τη σύνθετη αντίσταση Z , η σύνθετη αγωγιμότητα ή δεκτικότητα Y , η συνάρτηση μέτρου M και η διηλεκτρική διαπερατότητα ϵ .

Η πιο συνηθισμένη μορφή παρουσίασης είναι η χρήση διαγραμμάτων του Z . Το διάγραμμα Bode απεικονίζει το μέτρο της σύνθετης αντίστασης $|Z|$, συνήθως σε λογαριθμική κλίμακα, συναρτήσει της συχνότητας. Το διάγραμμα διαφοράς φάσης απεικονίζει τη διαφορά φάσης Φ σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων. Τα δύο αυτά διαγράμματα συνδυάζονται αρκετές φορές σε 'σαν και μοναδικό διάγραμμα με δύο κατακόρυφους άξονες, αριστερά το $|Z|$ και δεξιά το Φ . Το διάγραμμα cole-cole ή διάγραμμα Nyquist απεικονίζει το μιγαδικό μέρος της σύνθετης αντίστασης Z'' συναρτήσει του πραγματικού Z' .

Τα στοιχεία που συνθέτουν ένα ισοδύναμο κύκλωμα μπορούν να υπολογιστούν με δύο τρόπους: α) με γραφικό τρόπο απευθείας από τα διαγράμματα, καθώς και από διάφορες ημιεμπειρικές σχέσεις που έχουν κατά καιρούς παρουσιαστεί και β) με προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση ειδικών αλγορίθμων, μέθοδος ιδιαίτερα ανεπτυγμένη τα τελευταία χρόνια.



Εικόνα 2.12-2: Διαγράμματα Bode
(α) $\log Z = g_1(\log(f))$, (β) $\Phi = g_2(\log(f))$



Εικόνα 2.12-3: Υπολογισμός τιμών αντίστασης και χωρητικότητας από διαγράμματα
(α) μικτό διάγραμμα Bode, (β) διάγραμμα Cole-Cole (Nyquist)

Όταν τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από σχετικά απλά ισοδύναμα κυκλώματα, τα οποία περιέχουν ιδανικά στοιχεία όπως πυκνωτές και αντιστάσεις και παρουσιάζουν χαλαρώσεις που δεν καλύπτουν η μία την άλλη, ο υπολογισμός των στοιχείων μπορεί να γίνει γραφικά από τα διαγράμματα Bode και Cole-Cole. Το πλεονέκτημα της γραφικής μεθόδου υπολογισμού είναι ότι μπορεί να δώσει μια γρήγορη πρώτη εκτίμηση των τιμών των διαφόρων στοιχείων, κάτι που δεν καθιστά ιδιαίτερα εύχρηστη σε επί τόπου μετρήσεις την EIS. Αρνητικά στοιχεία είναι η μικρή ακρίβεια της μεθόδου και το γεγονός ότι

η αξιοπιστία μειώνεται σημαντικά όταν η απόκριση του εξεταζόμενου συστήματος είναι πολύπλοκη και όταν χρησιμοποιούνται σύνθετα ισοδύναμα κυκλώματα με κατανεμημένα στοιχεία όπως τα στοιχεία σταθερής φάσης.

2.13. Μέθοδος γραμμικής πόλωσης ^{(35) (36) (37) (38) (39)}

2.13.1. Γενικά

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι για τη διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης ανήκουν στην κατηγορία των επιταχυνόμενων εργαστηριακών δοκιμών. Κυρίως έχουν ως σκοπό τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της διεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος και εφαρμόζονται για τη διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης. Οι μέθοδοι αυτοί είναι είτε απλές είτε πιο σύνθετες.

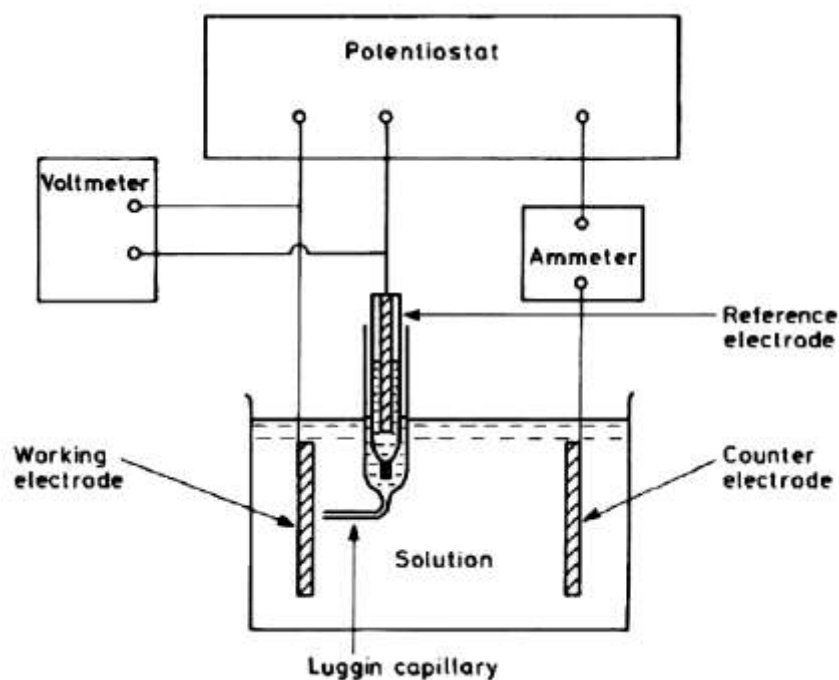
Ένα από τα βασικά μεγέθη που μετράται είναι το δυναμικό διάβρωσης, E_{corr} , και η μεταβολή του συναρτήσει του χρόνου. Η μέθοδος αυτή μας δίνει πληροφορίες για τη σχετική προδιάθεση των μετάλλων προς διάβρωση, καθώς και για τη διαμόρφωση και εν συνεχεία τη ρήξη του παθητικού στρώματος. Η πλειοψηφία των ηλεκτροχημικών μεθόδων στηρίζεται στη μετατόπιση ενός ηλεκτροδιακού συστήματος από την ισορροπία του και την καταγραφή της απόκρισής του. Αυτό κυρίως επιτυγχάνεται με την πόλωση του δοκιμίου, δηλαδή την επιβολή ενός δυναμικού μεταξύ των άκρων του δοκιμίου (ηλεκτρόδιο εργασίας) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου, με σκοπό με τη δημιουργία ανόδου ή/και καθόδου, ανάλογα με το προς μελέτη φαινόμενο κάθε φορά. Έτσι, λαμβάνονται καμπύλες πόλωσης ή μέσω ποτενσιοδυναμικών (επιβολή ενός συνεχώς μεταβαλλόμενου δυναμικού και μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος) ή μέσω εντασιοδυναμικών (επιβολή μιας συνεχώς μεταβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος και μέτρηση του δυναμικού) ή μέσω χρονοδυναμοστατικών και χρονοεντασιοστατικών (επιβάλλεται δυναμικό ή πυκνότητα ρεύματος και λαμβάνονται οι καμπύλες σε συνάρτηση με το χρόνο) μεθόδων.

Οι κυριότερες ηλεκτροχημικές μέθοδοι είναι οι ακόλουθες:

- Μεταβατικές καμπύλες πόλωσης:
 - ✓ Ποτενσιοδυναμικών καμπυλών πόλωσης:
 - Γραμμικής πόλωσης
 - Προεκβολής των ευθειών Tafel
 - ✓ Σύνθετης (μιγαδικής) αντίστασης
 - ✓ Κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωση
- Καμπύλες πόλωσης μόνιμης κατάστασης:

- ✓ Γαλβανοστατικές δοκιμές
- ✓ Ποτενσιοστατικές δοκιμές

Η μέτρηση του ρυθμού διάβρωσης με τη μέθοδο των καμπυλών πόλωσης, βασίζεται στη θεωρία του μικτού δυναμικού. Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη μέθοδο αυτή σε κάθε περίπτωση, αποτελείται από ένα κελί που περιέχει το διαβρωτικό διάλυμα και στο οποίο τοποθετείται το ηλεκτρόδιο του εξεταζόμενου μετάλλου (working electrode) και ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary ή counter electrode, συνήθως από λευκόχρυσο). Χρησιμοποιείται επίσης και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, π.χ. καλομέλινα) το οποίο για λόγους ακρίβειας της μέτρησης μπορεί να τοποθετηθεί σε ξεχωριστό δοχείο με ειδικό διάλυμα και η επαφή του με το διαβρωτικό διάλυμα του κελιού γίνεται με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο (γέφυρα). Μέρος της διάταξης αποτελεί και ένας ποτενσιοστάτης.



Εικόνα 2.13-1: Σχηματικό διάγραμμα διάταξης για τον καθορισμό των καμπυλών πόλωσης μετάλλου με τη χρήση ποτενσιοστάτη.

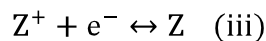
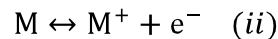
Σύμφωνα με τη θεωρία του μικτού δυναμικού, κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να χωριστεί σε δύο ή περισσότερες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, κατά τη διάρκεια των οποίων δεν έχουμε συγκέντρωση ηλεκτρικού φορτίου (η ηλεκτροχημική αντίδραση λαμβάνει χώρα απουσία οιασδήποτε εφαρμογής εξωτερικής τάσης). Σε ένα διαβρωνόμενο σύστημα, η οξείδωση του μετάλλου (διάβρωση) και η αναγωγή κάποιων στοιχείων στο διάλυμα λαμβάνει χώρα με τον ίδιο ρυθμό και έτσι το μετρούμενο ρεύμα στο δίκτυο είναι μηδέν.

$$i_{\text{MEASUR}} = i_{\text{O,M}} - i_{\text{R,Z}} = 0 \quad (i)$$

Όταν ένα μέταλλο ή κράμα έρχεται σε επαφή με ένα διάλυμα, θεωρείται η ύπαρξη ενός δυναμικού, το οποίο εξαρτάται από το ίδιο το μέταλλο και τη φύση του διαλύματος. Αυτό το δυναμικό «ανοιχτού κυκλώματος» (δεν εφαρμόζεται εξωτερικά δυναμικό στο κελί) αναφέρεται ως το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} . Το E_{corr} μετράται μέσω ποτενσιοστάτη. Είναι σημαντικό για την κατανόηση των διαβρωτικών φαινομένων, να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι τα ρεύματα οξείδωσης και αναγωγής είναι ίσα και όχι μηδέν. Δυστυχώς, μόνο το συνολικό ρεύμα είναι μετρήσιμο και αυτό είναι μηδέν σύμφωνα με την ανωτέρω εξίσωση.

2.13.2. Θεωρία ηλεκτροχημικής διάβρωσης της Γραμμικής Πόλωσης

Σύμφωνα με τους Stern και Geary σε ένα διαβρωνόμενο σύστημα, συνυπάρχουν δύο ηλεκτροχημικές αντιδράσεις:



όπου M είναι το διαβρωνόμενο μέταλλο και Z ένα στοιχείο του διαλύματος.

Δυναμικό ισορροπίας είναι το δυναμικό στο οποίο ο ρυθμός οξείδωσης του M είναι ίσος με τον ρυθμό αναγωγής του Z^+ . Το δυναμικό ισορροπίας των ζευγών στις εξισώσεις (ii) και (iii) ονομάζεται $E_{\text{EQ},M}$ και $E_{\text{EQ},Z}$, αντίστοιχα. Δεδομένου ότι το ρεύμα του δικτύου είναι η διαφορά μεταξύ του ρεύματος οξείδωσης και αναγωγής, το μετρούμενο ρεύμα με μια εξωτερική συσκευή θα είναι μηδέν.

$$\text{για } E = E_{\text{corr}} \quad i_{\text{MEASUR}} = i_{O,M} - i_{R,Z} = 0 \quad (iv)$$

$$\text{και } i_{\text{corr}} = i_{O,M} = i_{R,Z} \quad (v)$$

όπου:

$i_{O,M}$: ρεύμα οξείδωσης

$i_{R,Z}$: ρεύμα αναγωγής

Για να υπολογισθεί ο ρυθμός διάβρωσης, πρέπει να υπολογισθεί το ρεύμα της διάβρωσης i_{corr} .

Όταν σε ένα μεταλλικό δοκίμιο εφαρμόζεται δυναμικό από μια εξωτερική πηγή, όπως από έναν ποτενσιοστάτη, θα περάσει ρεύμα σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$i_{\text{MEASUR}} = i_{O,M} - i_{R,Z} \quad (vi)$$

Τα ανοδικά και τα καθοδικά ρεύματα ακολουθούν τις εξισώσεις Tafel:

$$n = \beta_a \cdot \log \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} \quad 10^{\frac{n}{\beta_a}} = \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} \quad (vii)$$

$$n = -\beta_c \cdot \log \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} \quad 10^{-\frac{n}{\beta_c}} = \frac{i_{O,M}}{i_{CORR}} \quad (viii)$$

όπου n είναι η διαφορά μεταξύ του εφαρμοζόμενου δυναμικού στο δοκίμιο και του δυναμικού διάβρωσης (υπέρταση).

Αντικατάσταση των (vii), (viii) στην (iv) δίνει:

$$i_{MEASUR} = i_{CORR} (10^{n/\beta_a} - 10^{-n/\beta_c}) \quad (ix)$$

Το 10^x μπορεί να προσεγγιστεί από την ακόλουθη δυναμοσειρά:

$$10^x = 1 + 2,3 \cdot x + \frac{2,3 \cdot x^2}{2!} + \dots + \frac{2,3 \cdot x^v}{v!} \quad (x)$$

Αν το x είναι μικρό, ο τρίτος και οι υπόλοιποι όροι, της σειράς μπορούν να αγνοηθούν χωρίς σημαντικό σφάλμα. Αντικαθιστώντας το x με n/β_a και με $-n/\beta_c$ έχουμε:

$$10^{n/\beta_a} = 1 + 2,3 \cdot n/\beta_a \quad (xi)$$

$$10^{-n/\beta_c} = 1 - 2,3 \cdot n/\beta_c \quad (xii)$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (xi) και (xii) στην (ix) έχουμε:

$$i_{MEASUR} = i_{CORR} \cdot \left(1 + 2,3 \cdot \frac{n}{\beta_a} - \left(1 - 2,3 \cdot \frac{n}{\beta_c} \right) \right)$$

$$i_{MEASUR} = 2,3 \cdot i_{CORR} \cdot n \cdot \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \cdot \beta_c}$$

$$\frac{n}{i_{MEASUR}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot i_{CORR}} \quad (xiii)$$

2.13.3. Εφαρμογή της μεθόδου LPR και παρατηρήσεις

Η ηλεκτροχημική τεχνική πολωτικής αντίστασης χρησιμοποιείται για να μετρήσει απόλυτους ρυθμούς διάβρωσης, εκφρασμένους σε milli-inches ανά έτος (mpy) ή σε mils ανά έτος (mmpry), όπου $1 \text{ mpy} = 0.0254 \text{ mmpry}$. Οι μονάδες αυτές αντιστοιχούν στο πάχος δοκίμιου που διαβρώνεται σε διάστημα ενός έτους. Μετρήσεις αντίστασης πόλωσης μπορούν να γίνουν πολύ γρήγορα, συνήθως σε λιγότερο από 10 λεπτά. Η αντίσταση πόλωσης (Polarization resistance, R_p) αναφέρεται επίσης και ως γραμμική πόλωση (Linear Polarization).

Οι μετρήσεις αντίστασης πόλωσης εφαρμόζονται σαρώνοντας ένα εύρος δυναμικού το οποίο είναι κοντά στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} . Το εύρος αυτού του δυναμικού είναι ± 25 mV γύρω από το E_{corr} . Το ρεύμα που προκύπτει σχεδιάζεται ως προς το δυναμικό.

Το ρεύμα διάβρωσης, i_{corr} , σχετίζεται με την παράγωγο του γραφήματος (Εικόνα 2.13-2) σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot i_{\text{corr}}} \quad (\text{xiv})$$

Όπου:

$\Delta E/\Delta I$: εφαπτόμενη γραφήματος αντίστασης πόλωσης (μονάδες αντίστασης)

β_a, β_c : ανοδική και καθοδική σταθερά Tafel αντίστοιχα, οι οποίες καθορίζονται από το γράφημα Tafel (Volts /decade of current)

i_{corr} : ρεύμα διάβρωσης (μA)

Άρα,

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (\text{xv})$$

Το i_{corr} σχετίζεται άμεσα με τον ρυθμό διάβρωσης μέσω της ακόλουθης ισότητας:

$$\text{Corrosion Rate} = \frac{0,13 \cdot I_{\text{corr}} \cdot (\text{E.W.})}{d}, \quad \text{σε mpy} \quad (\text{xvi})$$

όπου:

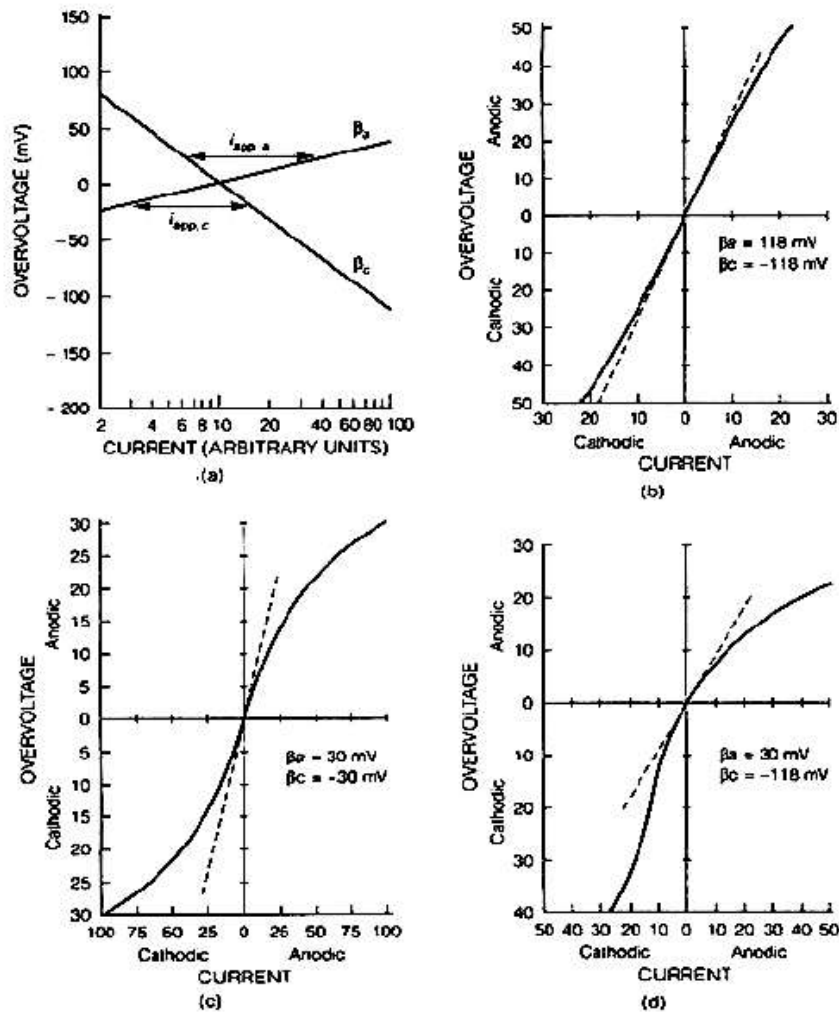
E.W.: ισοδύναμο βάρος του μετάλλου που εξετάζεται (gr)

d: πυκνότητα του μετάλλου (gr/cm^3)

I_{corr} : πυκνότητα ρεύματος ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Ολοκληρώνοντας με τη μέθοδο της γραμμικής πόλωσης πρέπει να τονίσουμε ορισμένα σημεία:

- Η εξίσωση (xiii) και η σχέση (xiv) ισχύουν όταν ο λόγος n/β είναι μικρός. Αυτό σημαίνει ότι το n πρέπει να είναι μικρό συγκρινόμενο με το β . Μια τυπική τιμή του β είναι 100 mV/decade. Στην περίπτωση αυτή η υπέρταση δε θα πρέπει να ξεπερνά τα 10 mV.



Εικόνα 2.13-3: Υποθετικές ανοδικές και καθοδικές καμπύλες πόλωσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη σχεδίαση προσομοιωμένων πειραματικών καμπυλών πόλωσης σε γραμμικές συντεταγμένες με χρήση των σταθερών Tafel β_a , β_c .

- Πρόκειται για μία μέθοδο όπου η μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης γίνεται με γρήγορο και μη καταστρεπτικό τρόπο, το οποίο επιτρέπει στο δοκίμιο να χρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις καθώς η επιφάνεια του δεν προλαβαίνει να αλλοιωθεί.
- Απαιτείται χαμηλή ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, προκειμένου κάθε φορά να αποκαθίσταται σχεδόν «μόνιμη κατάσταση» (μόνιμη κατάσταση έχουμε όταν το σύστημα μπορεί να διαρρέεται από ρεύμα και τα χαρακτηριστικά του να παραμένουν ανεξάρτητα του χρόνου).
- Για περισσότερο ακριβή αποτελέσματα οι σταθερές Tafel, β_a και β_c μπορούν να υπολογιστούν από ένα γράφημα Tafel. Για

γρηγορότερες μετρήσεις, οι τιμές των σταθερών Tafel μπορούν να εκτιμηθούν και οι συνηθέστερες τιμές που λαμβάνονται είναι 0,1 V/decade.

- Εάν τα β_a και β_c υποθεθούν 0.1 V/decade, ο υπολογιζόμενος ρυθμός διάβρωσης είναι σωστός.

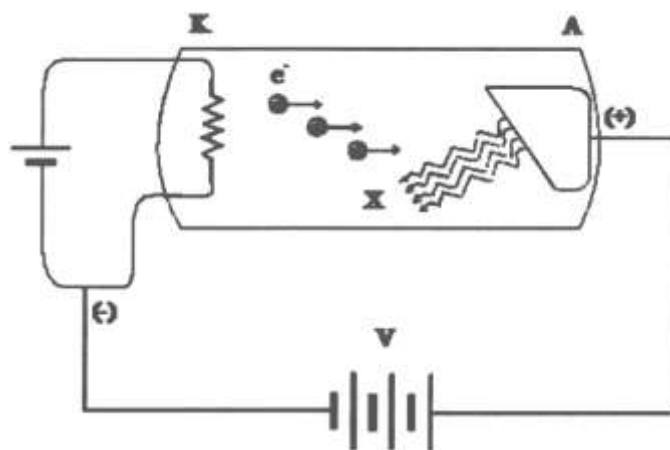
2.14. Ανάλυση με ακτίνες X ⁽⁴⁰⁾

2.14.1. Αρχή λειτουργίας ακτίνων X

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν από τον Γερμανό φυσικό W.Roentgen ενώ μελετούσε τις ιδιότητες των ηλεκτρονίων, τα οποία επιταχύνονται μέσα στο σωλήνα με αέριο χαμηλής πίεσης και προσπίπτουν σε μεταλλικό στόχο.

Η διάταξη, που χρησιμοποιήθηκε από τον W.Roentgen για την παραγωγή των ακτίνων X αποτελείται από ένα διαφανή κυλινδρικό σωλήνα υψηλού κενού, δηλαδή για σωλήνα που περιέχει αέριο σε πολύ χαμηλή πίεση (της τάξης των 10^{-7} atm) ώστε να περιορίζονται οι συγκρούσεις των επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων με τα μόρια του αερίου στο εσωτερικό του σωλήνα.

Στη μία βάση του κυλίνδρου είναι προσαρμοσμένη εσωτερικά μία θερμαινόμενη κάθοδος, K, από την οποία εκπέμπονται ηλεκτρόνια. Στην άλλη βάση του κυλίνδρου είναι προσαρμοσμένη εσωτερικά άνοδος, A, από σκληρό δύστηκτο μέταλλο (Εικόνα 2.14-1).



Εικόνα 2.14-1

Μεταξύ της θερμαινόμενης καθόδου, K, και της ανόδου, A, η οποία ονομάζεται και αντικάθοδος, εφαρμόζεται υψηλή τάση (αρκετών δεκάδων kV), λόγω της

οποίας επιταχύνονται τα ηλεκτρόνια, που εκπέμπονται από τη θερμαινόμενη κάθοδο, K, και προσπίπτουν στην άνοδο, A, με πολύ μεγάλη ταχύτητα (της τάξεως των 10^8 m/s).

Ο σωλήνας υψηλού κενού, στα άκρα του οποίου εφαρμόζεται η υψηλή τάση για την παραγωγή των ακτίνων X, ονομάζεται σωλήνας Coolidge.

Στην άνοδο αναπτύσσεται πολύ υψηλή θερμοκρασία, διότι ένα μέρος της κινητικής ενέργειας, K_e , της δέσμης των ηλεκτρονίων, που προσκρούουν σε αυτή, μετατρέπεται σε θερμότητα, Q. Έτσι το μέταλλο της ανόδου πρέπει να είναι δύστηκτο ώστε να μη λιώσει κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του σωλήνα Coolidge.

Η άνοδος της θερμοκρασίας, $\Delta\theta$, της ανόδου μπορεί να υπολογιστεί από τη θεμελιώδη σχέση της θερμιδομετρίας:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta\theta$$

όπου:

c = ειδική θερμοχωρητικότητα του μετάλλου της ανόδου

m = μάζα της ανόδου.

Η άνοδος εκπέμπει μια αόρατη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία είναι πολύ διεισδυτική και ονομάζεται ακτίνες X.

Αν E_x η ενέργεια των ακτίνων X, τότε σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας:

$$K_e = E_x + Q$$

Συντελεστής απόδοσης, α , της διάταξης παραγωγής των ακτίνων X (σωλήνα Coolidge), ονομάζεται ο λόγος της ωφέλιμης ισχύος, δηλαδή της ισχύος των ακτίνων X, P_x , προς την δαπανώμενη ισχύ, δηλαδή την ισχύ της δέσμης των ηλεκτρονίων, P_e :

$$\alpha = \frac{P_{\omega\phi}}{P_{\delta\alpha\pi}} = \frac{P_x}{P_e}$$

2.14.2. Φύση των ακτίνων X

Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι οι ακτίνες X είναι μία πολύ διεισδυτική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή αποτελείται από φωτόνια με πολύ μικρό μήκος κύματος. Συγκριτικά το μέσο μήκος κύματος των ακτίνων X, λ_x , είναι περίπου 10.000 φορές μικρότερο από το μέσο μήκος κύματος του ορατού, $\lambda_{\text{ορατό}}$.

$$\bar{\lambda}_x = 10^{-4} \cdot \bar{\lambda}_{\text{ορατό}}$$

2.14.3. Φάσμα των ακτίνων X

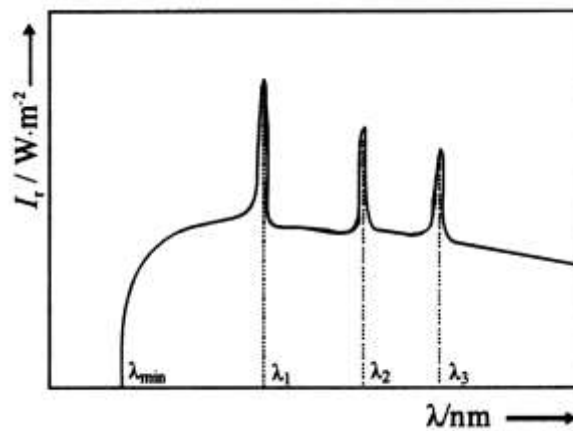
Το φάσμα των ακτίνων X είναι σύνθετο, δηλαδή αποτελείται από ένα συνεχές φάσμα, επάνω στο οποίο ορισμένες γραμμές εμφανίζονται πιο έντονα και αποτελούν ένα γραμμικό φάσμα.

Ένταση ακτινοβολίας (Intensity of radiation), I_r , ονομάζεται η ενέργεια, η οποία εκπέμπεται από μία πηγή ακτινοβολίας ανά μονάδα χρόνου και προσπίπτει σε κάθετη επιφάνεια δια της επιφάνειας αυτής:

$$I_r = \frac{\Delta E}{\Delta S \cdot \Delta t}$$

Μονάδα μέτρησης της έντασης της ακτινοβολίας, I_r , είναι το 1 Watt/m².

Αν γίνει ανάλυση της ακτινοβολίας X και μετρηθεί η ένταση της ακτινοβολίας για καθένα μήκος κύματος, θα προκύψει το διάγραμμα του παρακάτω σχήματος.



Εικόνα 2.14-2: Διάγραμμα του σύνθετου φάσματος των ακτίνων X

Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι το φάσμα των ακτίνων X είναι σύνθετο, δηλαδή αποτελείται από ένα συνεχές φάσμα, το οποίο ξεκινά από μία ελάχιστη τιμή μήκους κύματος, λ_{min} , και σαρώνει όλες τις τιμές του λ για ορισμένο εύρος, και από ένα γραμμικό φάσμα, το οποίο εμφανίζεται με τα μήκη κύματος λ_1 , λ_2 και λ_3 για τα οποία η ένταση της ακτινοβολίας, I_r , είναι πολύ μεγαλύτερη από τα υπόλοιπα μήκη κύματος.

Τόσο το γραμμικό όσο και το συνεχές φάσμα, τα οποία αποτελούν το σύνθετο φάσμα των ακτίνων X, οφείλονται σε διαφορετικές διεργασίες, οι οποίες πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της παραγωγής και εκπομπής των ακτίνων X λόγω σύγκρουσης των ηλεκτρονίων με τα άτομα του μετάλλου της ανόδου.

2.14.3.1. Γραμμικό φάσμα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα ηλεκτρόνια, τα οποία εκπέμπονται από τη θερμαινόμενη κάθοδο, K, (Εικόνα 2.14-1), επιταχύνονται από το ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο οφείλεται στην διαφορά δυναμικού, V, η οποία έχει εφαρμοστεί μεταξύ καθόδου, K, και ανόδου, A.

Λόγω της υψηλής τιμής (αρκετές δεκάδες kV) της τάσης αυτής V, τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα άτομα του υλικού της ανόδου με πολύ μεγάλη ταχύτητα και άρα πολύ μεγάλη κινητική ενέργεια. Εξαιτίας της σφοδρής αυτής σύγκρουσης τα άτομα του υλικού της ανόδου διεγείρονται με τον εξής τρόπο:

Ένα ηλεκτρόνιο από τις **εσωτερικές** στιβάδες του ατόμου του υλικού της ανόδου μεταπηδά σε μία ανώτερη επιτρεπόμενη τροχιά, στην οποία υπάρχει κενή θέση.

Η κενή θέση της **εσωτερικής** στιβάδας θα συμπληρωθεί από ένα ηλεκτρόνιο του ατόμου, το οποίο βρίσκεται σε μία στιβάδα υψηλότερης ενέργειας, οπότε θα γίνει εκπομπή ενός φωτονίου κατά τη διάρκεια του άλματος.

Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ μιας **εσωτερικής** στιβάδας και μιας εξωτερικής στιβάδας είναι πολύ μεγάλη (της τάξεως αρκετών keV) στα πολυηλεκτρονιακά άτομα, όπως αυτά των δυστήκτων μετάλλων, τα οποία χρησιμοποιούνται ως υλικά ανόδου. Κατά συνέπεια απαιτείται υψηλή ενέργεια ώστε σε ένα τέτοιο άτομο να πραγματοποιηθεί μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από **εσωτερική** στιβάδα σε εξωτερική. Για τον ίδιο ακριβώς λόγο θα έχει υψηλή ενέργεια και το φωτόνιο, το οποίο θα εκπεμφθεί κατά τη συμπλήρωση της κενής θέσης της **εσωτερικής** στιβάδας από ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στιβάδας.

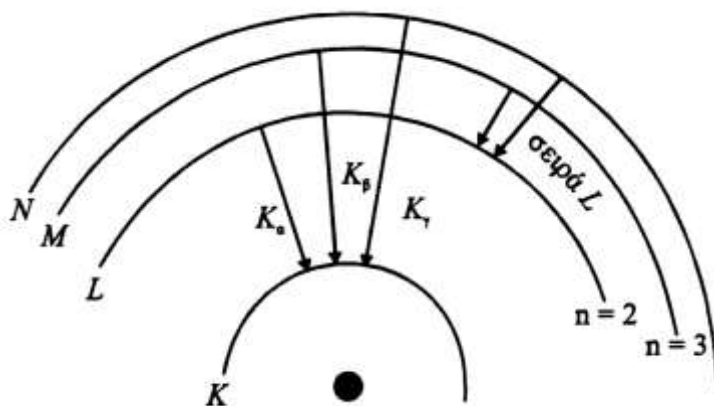
Όπως στο άτομο του υδρογόνου, H, έτσι και στα πολυηλεκτρονιακά άτομα οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες των ηλεκτρονίων έχουν αυστηρά καθορισμένες τιμές. Άρα κατά την συμπλήρωση της κενής θέσης σε **εσωτερική** στιβάδα από ηλεκτρόνιο εξωτερικής στιβάδας, τα άλματα που μπορεί να κάνει το ηλεκτρόνιο αυτό είναι σαφώς καθορισμένα και άρα η ενέργεια των φωτονίων, E_{φ} , που μπορεί να εκπέμψει είναι επίσης απολύτως καθορισμένη, διότι εξαρτάται από την τιμή της αρχικής και τελικής ενεργειακής στάθμης: $E_{\varphi} = E_{\text{αρχ}} - E_{\text{τελ}}$. Άρα και οι συχνότητες των φωτονίων, που μπορούν να εκπεμφθούν, είναι απολύτως καθορισμένες, διότι $E = hf$. Κατά συνέπεια το φάσμα των ακτίνων X, που εκπέμπεται λόγω διέγερσης και αποδιέγερσης των ατόμων του υλικού της ανόδου, είναι γραμμικό.

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι οι γραμμές του γραμμικού φάσματος των ακτίνων X **είναι χαρακτηριστικές του υλικού της ανόδου** και άρα θα μεταβληθούν μόνον αν αντικατασταθεί το υλικό της ανόδου.

Το γραμμικό φάσμα των ακτίνων X αποτελείται από πολλές γραμμές. Κάθε γραμμή, που προκύπτει από άλμα ηλεκτρονίου σε «οπή» της στιβάδας K

χαρακτηρίζεται K_α , K_β , K_γ κλπ., εφόσον το άλμα πραγματοποιήθηκε από τη στιβάδα L, M, N κλπ. αντίστοιχα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.14-3.

Αντίστοιχα προκύπτει η σειρά L_α , L_β , L_γ κλπ. για άλματα που καταλήγουν σε «οπή» της στιβάδας L κ.ο.κ.



Εικόνα 2.14-3: Απεικόνιση των αλμάτων των ηλεκτρονίων που αντιστοιχούν στη σειρά K και στη σειρά L των φασματικών γραμμών του γραμμικού φάσματος των ακτίνων X.

Όπως είναι γνωστό ο Henry G.I. Moseley κατάρτισε τη σύγχρονη εκδοχή του Περιοδικού Πίνακα ταξινομώντας τα στοιχεία με βάση τον ατομικό τους αριθμό (Z). Αυτό κατέστη δυνατό, διότι ο Moseley ανακάλυψε τον ατομικό αριθμό (Z) των στοιχείων μελετώντας τις συχνότητες των φασματικών γραμμών του γραμμικού φάσματος των ακτίνων X. Παρατήρησε, λοιπόν, ότι υπάρχει μία γραμμική σχέση που συνδέει τη συχνότητα (f) των φασματικών αυτών γραμμών με το τετράγωνο του ατομικού αριθμού (Z) των στοιχείων:

$$f = c(Z - s)^2$$

όπου: c , s = σταθερές εξαρτώμενες από το είδος του στοιχείου και της φασματικής γραμμής.

Συγκεκριμένα η σταθερά s έχει σχέση με τη θωράκιση (προάσπιση), την οποία υφίσταται κάθε ηλεκτρόνιο από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην ίδια ή σε κατώτερες στιβάδες.

Η παραπάνω σχέση απεικονίζεται στο γράφημα της εικόνας 2.14-4.

2.14.3.2. Συνεχές φάσμα

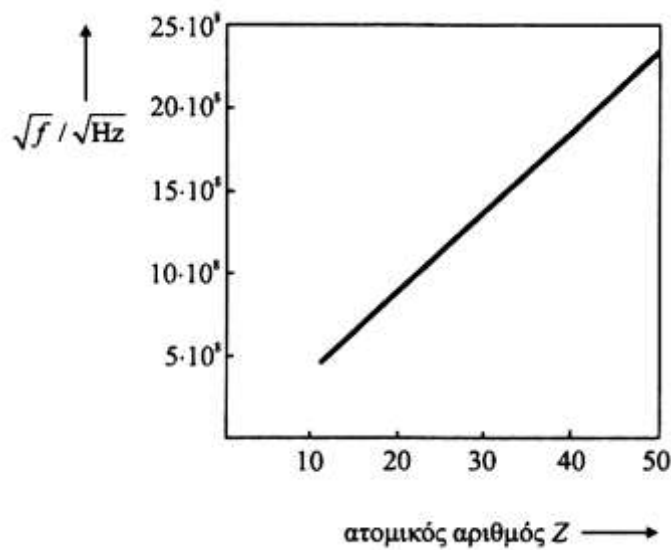
Κατά τη σύγκρουση ενός ηλεκτρονίου, που προέρχεται από τη θερμαινόμενη κάθοδο, με ένα άτομο του υλικού της ανόδου, το ηλεκτρόνιο-βολίδα επιβραδύνεται και χάνει κινητική ενέργεια:

$$\Delta K = K_{\alpha} - K_{\tau}$$

όπου:

K_{α} = η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου-βολίδα πριν την σύγκρουση.

K_{τ} = η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου-βολίδα μετά την σύγκρουση.



Εικόνα 2.14-4: Απεικόνιση της γραμμικής εξάρτησης της τετραγωνικής ρίζας της συχνότητας συγκεκριμένης φασματικής γραμμής του γραμμικού φάσματος των ακτίνων X από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου.

Σύμφωνα όμως με την ηλεκτρομαγνητική θεωρία του Maxwell κάθε ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο επιταχύνεται ή επιβραδύνεται, εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, δηλαδή εκπέμπει ένα φωτόνιο, του οποίου η ενέργεια, E_{ϕ} , είναι ίση με τη μεταβολή της κινητικής ενέργειας, ΔK , του ηλεκτρικού φορτίου. Άρα το ηλεκτρόνιο-βολίδα κατά την επιβράδυνση του λόγω σύγκρουσης του με άτομα του μεταλλικού στόχου, θα εκπέμπει φωτόνιο ενέργειας:

$$E_{\phi} = \Delta K = K_{\alpha} - K_{\tau}$$

Η αρχική κινητική ενέργεια, K_{α} , του ηλεκτρονίου-βολίδα εξαρτάται από την τάση, V , μεταξύ ανόδου και καθόδου (Εικόνα 2.15-1), διότι είναι ίση με τη δυναμική ηλεκτρική ενέργεια, U , που έχει δοθεί στο ηλεκτρόνιο-βολίδα από το ηλεκτρικό πεδίο τη στιγμή της εκκίνησης του από τη θερμαινόμενη κάθοδο:

$$K_{\alpha} = U = V \cdot q_e = V \cdot e$$

Όμως η τελική κινητική ενέργεια, K_t , του ηλεκτρονίου δεν είναι σταθερή και μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή στο διάστημα $0 < K_t < K_a$ ανάλογα με τον τρόπο της επιβράδυνσης του ηλεκτρονίου-βολίδας κατά την αλληλεπίδραση του με τα άτομα του υλικού της ανόδου.

Κατά συνέπεια η ενέργεια του φωτονίου, E_ϕ , που θα εκπέμψει το επιβραδυνόμενο ηλεκτρόνιο-βολίδα, δεν έχει σταθερή τιμή. Άρα και η συχνότητα, που αντιστοιχεί στην ενέργεια αυτή λόγω της σχέσης $E_\phi = hf$, δεν θα έχει σταθερή τιμή, οπότε το φάσμα εκπομπής των ακτίνων X λόγω επιβράδυνσης των ηλεκτρονίων-βολίδων κατά την σύγκρουση τους στην άνοδο θα είναι συνεχές.

Είναι γνωστό ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της καθόδου, τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από αυτή. Όμως αύξηση του αριθμού των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων από τη θερμαινόμενη κάθοδο συνεπάγεται αύξηση των συγκρούσεων στην άνοδο άρα αύξηση των εκπεμπόμενων φωτονίων από την άνοδο άρα αύξηση της έντασης, I_r , των εκπεμπόμενων ακτίνων X από την άνοδο.

2.14.4. XRF(φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X) ^{(41) (42) (43) (44) (45)} (46)

2.14.4.1.Γενικά

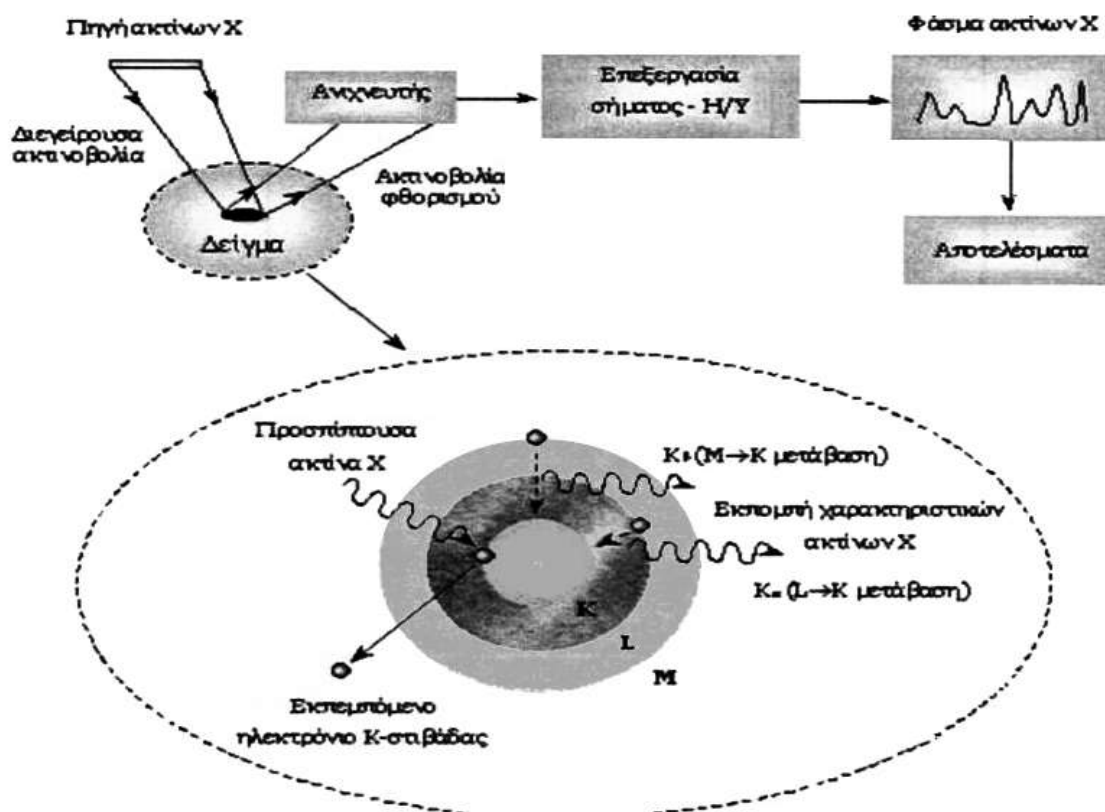
Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση περιβαλλοντικών, γεωλογικών, βιολογικών, βιομηχανικών και άλλων δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) και επαγωγικός συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICPS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ό,τι είναι μη καταστροφική, πολυστοιχειακή, ταχεία και εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων. Επιπλέον δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων, ενώ η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. Η βασική αδυναμία της είναι ότι δεν προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρύτερων από το φθόριο.

2.14.4.2.Βασική αρχή

Ο μηχανισμός φθορισμού ακτίνων X περιγράφεται στην Εικόνα 2.14-5. Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας διεγείρεται από προσπίπτουσα ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας. Κατά τη μετάπτωση του ατόμου στη βασική του κατάσταση, ηλεκτρόνιο ανώτερης ενεργειακής στάθμης καταλαμβάνει την κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας και η μετάβαση συνοδεύεται από την εκπομπή φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων X. Στο φάσμα ακτίνων X ενός ατόμου που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο

δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την ένταση τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημιποσοτική ή ποσοτική ανάλυση).

Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (Εικόνα 2.14-5) περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος.



Εικόνα 2.14-5: Αρχή λειτουργίας τυπικού οργάνου XRF

2.14.4.3. Πηγές πρωτογενούς ακτινοβολίας

Η πρωτογενής ακτινοβολία προέρχεται συνήθως από ραδιοϊσοτοπικές πηγές ή λυχνίες ακτίνων X. Η ενέργεια της πρωτογενούς ακτινοβολίας πρέπει να είναι υψηλότερη, αλλά γειτονική προς την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων των στιβάδων K και L στα υπό διέγερση άτομα.

Στην περίπτωση ραδιοϊσοτοπικών πηγών, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει συγκεκριμένη ενέργεια, με αποτέλεσμα κάθε ραδιενεργός πηγή να διεγείρει επιτυχώς ορισμένα μόνο στοιχεία (Πίνακας 2.14-1). Κατά συνέπεια, στις περισσότερες διατάξεις XRF χρησιμοποιούνται συνδυασμοί ραδιενεργών πηγών προκειμένου να αναλυθούν στοιχεία από ευρύ φάσμα του περιοδικού πίνακα.

Εναλλακτικά, για την ακτινοβόληση ενός δείγματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί το συνεχές φάσμα λυχνιών ακτίνων Χ. Αναλόγως με τα στοιχεία που πρόκειται να αναλυθούν, επιλέγεται το υλικό της ανόδου της λυχνίας (Πίνακας 2.14-2).

Πίνακας 2.14-1

Συνήθη ραδιοϊσότοπα για φασματοσκοπία XRF.				
Ισότοπο	Χρόνος ημιζωής	Ακτινοβολία	Ενέργεια (keV)	Διεγερόμενα στοιχεία
Fe-55	2.7 y	Mn K	5.9	Al-Cr
Co-57	270 d	Fe K	6.4	<Cf
		γ	14.4	
		γ	122	
Cd-109	1.3 y	Ag K	22.2	Ca-Tc
		γ	88	W-U
Am-241	470 y	Np L	14-21	Sn-Tm
		γ	26	

Πίνακας 2.14-2

Χαρακτηριστικά μερικών λυχνιών ακτίνων Χ.			
Υλικό ανόδου	Τάση ανόδου (kV)	Ρεύμα (mA)	Διεγερόμενα στοιχεία
Ca (ακτίνεςK)	8-10	0.1-1	P, S, Cl
Pd (ακτίνεςL)	3-5	0.1-1	P, S, Cl
Pd (ακτίνεςK)	35	0.1-1	K-Sn (ακτίνεςK), Cd-U (ακτίνες L)
Ti (ακτίνεςK)	10	0.1-1	Cl, K, Ca
Mo (ακτίνεςK)	30	0.1-1	K-Y (ακτίνεςK), Cd-U (ακτίνες L)
W	35	0.1-1	K-Sn (ακτίνεςK), Tb-U (ακτίνες L)
W	50	0.1-1	Zn-Ba (ακτίνεςK), Tb-U (ακτίνες L)

2.14.4.4. Ανιχνευτές ακτίνων Χ

Η ανίχνευση της δευτερογενούς ακτινοβολίας Χ γίνεται ως επί το πλείστον μέσω ανιχνευτών στερεάς κατάστασης (Πίνακας 2.14-3). Ανιχνευτές τύπου Si(Li) και HPGe, που λειτουργούν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, χρησιμοποιούνται κατά παράδοση λόγω της υψηλής διακριτικής τους ικανότητας.

Τα τελευταία χρόνια καθιερώθηκε επίσης η χρήση μικρού μεγέθους ημιαγωγών, όπως HgI₂, Si-PIN, Si-DRIFT και CdZnTe, οι οποίοι ψύχονται μέσω θερμοηλεκτρικών κυκλωμάτων (Peltier) σε θερμοκρασίες ~-30°C. Παρότι η διακριτική τους ικανότητα είναι εν γένει κατώτερη εκείνης των ανιχνευτών Si(Li) και HPGe, η ευκολία ψύξης

και οι μικρές διαστάσεις τους, τους καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικούς σε φορητές διατάξεις φασματοσκοπίας XRF.

Πίνακας 2.14-3

Χαρακτηριστικά επιδόσεων των συνηθέστερων ανιχνευτών ακτίνων X.					
	Si(Li)	HPGe	Si-PIN	CdZnTe	HgI₂
Διακριτική ικανότητα (eV) (FWHM στα 5.9 keV)	140	150	180	280	200
Ενεργειακή περιοχή (keV)	1-50	1-120	2-25	2-100	2-120
Ψύξη	Υγρό N ₂	Υγρό N ₂	Peltier	Peltier	Peltier

2.14.4.5. Βαθμονόμηση της διάταξης

Για ποσοτική μελέτη με τη μέθοδο XRF απαιτείται βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα, γνωστής περιεκτικότητας, στην περιοχή συγκεντρώσεων του υπό εξέταση δείγματος. Η ακρίβεια της βαθμονόμησης εξαρτάται ισχυρά από τη μορφολογία του δείγματος, η οποία πρέπει να συμπίπτει κατά το δυνατόν με εκείνη του προτύπου. Σημαντικό είναι επίσης να διατηρείται σταθερή γεωμετρία κατά την παρασκευή και τοποθέτηση των δειγμάτων στο σύστημα XRF.

Εναλλακτικά, ποσοτικές αναλύσεις μπορούν να γίνουν μέσω της μεθόδου Θεμελιωδών Παραμέτρων (Fundamental parameters technique), η οποία στηρίζεται σε θεωρητικούς υπολογισμούς που λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις της πρωτογενούς ακτινοβολίας με τα άτομα του δείγματος. Για τον ακριβή προσδιορισμό της περιεκτικότητας ενός δείγματος, είναι απαραίτητη η γνώση της ποιοτικής του σύστασης, ενώ για τον έλεγχο των θεωρητικών αλγορίθμων αρκεί η ανάλυση ενός μόνο προτύπου δείγματος.

2.14.4.6. Όρια ανίχνευσης

Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις που είναι δυνατόν να προσδιοριστούν μέσω της φασματοσκοπίας XRF, καθορίζονται τόσο από τα όρια ανίχνευσης του ανιχνευτικού συστήματος όσο και από τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου (π.χ. προετοιμασία του δείγματος, χρονική διάρκεια της μέτρησης κλπ.). Ανάλογα με το είδος του στοιχείου που προσδιορίζεται και τη μήτρα του δείγματος τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 10 και 100 ppm.

2.14.4.7. Προετοιμασία δειγμάτων

Οι μέθοδοι προετοιμασίας των δειγμάτων ποικίλουν ανάλογα με το είδος της μελέτης (επιτόπια ή επεμβατική). Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Δείγματα σε μορφή λεπτών κόκκων διαμορφώνονται συνήθως σε λεπτά δισκία με τη βοήθεια υδραυλικού πιεστηρίου. Η ξήρανση των δισκίων είναι απαραίτητη εφόσον το ποσοστό υγρασίας ανέρχεται σε 20%, λόγω των

αλλαγών που προκαλούνται στη μήτρα του δείγματος. Τα υγρά δείγματα τοποθετούνται σε διαφανή για τις ακτίνες-X δοχεία (πολυαιθυλενίου, Karton, Mylar κλπ.). Τα στερεά δείγματα είναι προτιμότερο να έχουν λεία επιφάνεια. Για αναλύσεις μεγαλύτερης ακρίβειας, τα δείγματα υποβάλλονται σε καύση με πυροφωσφορικά ή τετραβορικά άλατα

2.14.4.8. Δυνατότητες και εφαρμογές της XRF

Η μέθοδος XRF μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση στερεών και υγρών δειγμάτων, κρυσταλλικών και μη, όπως για την ανάλυση κραμάτων, μεταλλευμάτων, ορυκτών, πετρελαιοειδών, κεραμικών, χρωστικών υλών, βιολογικών και πλαστικών υλικών, σε μία κλίμακα συγκεντρώσεων από 100 μέχρι 10 ppm. Ιδίως ενδείκνυται η XRF σε περιπτώσεις, όπου η ανάλυση με φασματομετρία εκπομπής δίνει οπτικά φάσματα με πολλές φασματικές γραμμές (π.χ. U, σπάνιες γαίες). Σε οργανικά υλικά π.χ. σε πετρελαιοειδή το όριο ανίχνευσης για μερικά στοιχεία φθάνει και 0,01ppm., ενώ σε ορυκτά έχουμε μειωμένη ικανότητα ανίχνευσης (100-1000ppm). Γενικά όσο πιο ελαφριά είναι τα κύρια στοιχεία του δείγματος, τόσο καλύτερα μπορούν να αναλυθούν τα βαρύτερα στοιχεία του δείγματος σε περιεκτικότητα ιχνών. Γενικά το όριο ανίχνευσης με την XRF είναι μεγαλύτερο από το όριο ανίχνευσης με τις μεθόδους ατομικής εκπομπής ή ανόργανης φασματομετρίας μάζας.

Για τα ελαφριά στοιχεία προκύπτει μία μείωση της έντασης της ακτινοβολίας που οφείλεται ιδίως στην απορρόφηση της δευτερογενούς ακτινοβολίας φθορισμού από το δείγμα, τα παράθυρα και τον κρύσταλλο.

Για τις αναλύσεις ιχνοστοιχείων ενδείκνυται η XRF στις περιοχές υψηλής έντασης φθορισμού, που αντιστοιχεί στους ατομικούς αριθμούς $Z=20-55$ και $70-90$.

Μερικές από τις εφαρμογές της XRF στη βιομηχανική παραγωγή είναι οι εξής:

- Προσδιορισμός της σύστασης των τηγμάτων και των προσθέτων στην χαλυβουργία.
- Ανάλυση της φαρίνας και των προσθέτων στην τσιμεντοβιομηχανία.
- Έλεγχος παραγωγής και διαλογής στην βιομηχανία παραγωγής κραμάτων.
- Προσδιορισμός των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στις βιομηχανίες λιπασμάτων και ζωικών τροφών.
- Αναλύσεις των πρώτων υλών και τελικών προϊόντων στη μεταλλουργία και στα διυλιστήρια.

- Περιβαλλοντικές αναλύσεις (π.χ. ανάλυση αιωρούμενων σωματιδίων σε φίλτρα).

Επειδή οι μέθοδοι XRF δεν είναι καταστροφικές, μπορούν να εφαρμοσθούν επί τόπου με τη χρήση κινητών οργάνων σε πολύτιμα αντικείμενα, όπως πίνακες ζωγραφικής, αρχαιολογικά ευρήματα, εγκληματολογικά δείγματα κ.α.

2.14.5. XRD (φασματομετρία περίθλασης ακτινών X) ^{(47) (42) (43) (48) (49)}

2.14.5.1. Αρχές λειτουργίας του οργάνου

Η περίθλαση ακτινών X βοηθά στη μελέτη της δομής των στερεών και στη κατανόηση της διάταξης των ατόμων και των μορίων σε αυτά. Από την αξιοποίηση του φαινομένου της περίθλασης είναι δυνατή η ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής και των αποστάσεων των ατομικών επιπέδων των στερεών.

Όταν ένα κύμα συναντήσει μία σειρά από διατεταγμένα εμπόδια, περιθλάται με την προϋπόθεση ότι τα εμπόδια σκεδάζουν το κύμα και οι αποστάσεις μεταξύ τους είναι συγκρίσιμες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Η περίθλαση είναι το αποτέλεσμα μιας σχέσης μεταξύ των φάσεων δύο ή περισσοτέρων κυμάτων, τα οποία έχουν σκεδαστεί από τα εμπόδια.

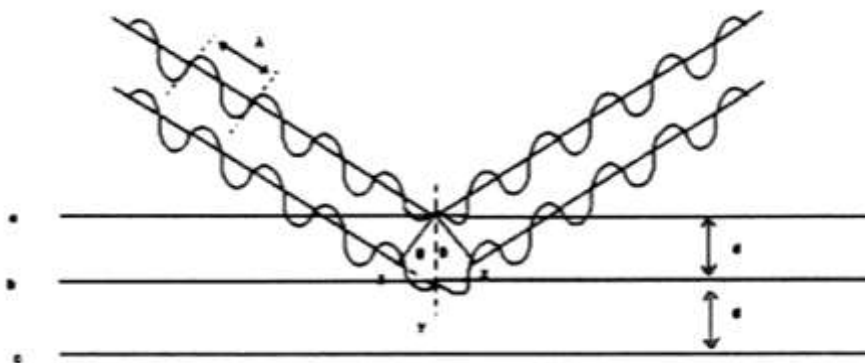
Η σχέση των φάσεων μεταξύ των κυμάτων είναι σημαντική και εξαρτάται από τη διαφορά στα μήκη της διαδρομής. Μία ακραία περίπτωση είναι η διαφορά των μηκών της διαδρομής να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Τα σκεδαζόμενα κύματα που προκύπτουν από την παρεμβολή των εμποδίων εξακολουθούν να είναι σε συμφωνία φάσης, με αποτέλεσμα να ενισχύονται αμοιβαία, μέσω ενισχυτικής συμβολής. Αυτή είναι μία ακραία περίπτωση του φαινομένου της περίθλασης, όπου η περιθλώμενη ακτίνα αποτελείται από μεγάλο αριθμό περιθλωμένων κυμάτων, τα οποία αμοιβαία ενισχύονται. Άλλη ακραία περίπτωση είναι όταν η διαφορά των μηκών διαδρομής είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μισού του μήκους κύματος, τότε τα κύματα είναι σε αντίθετη φάση και αλληλοαναιρούνται. Εκτός από αυτές τις δύο ακραίες περιπτώσεις, για ενδιάμεσες σχέσεις φάσεων υπάρχει μερική ενίσχυση.

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας και έχουν μικρά μήκη κύματος, συγκρίσιμες με τις αποστάσεις των ατόμων στα στερεά. Όταν μια δέσμη ακτινών X διεισδύσει στα στερεά θα σκεδαστεί από τα ηλεκτρόνια των ατόμων και των ιόντων που θα βρεθούν στην πορεία της όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.14-6.

Αν θεωρήσουμε μία παράλληλη, μονοχρωματική, και σε συμφωνία φάσης, δέσμη ακτινών X, η οποία προσπίπτει υπό γωνία θ πάνω σε δύο ατομικά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση a , θα πραγματοποιηθεί σκέδαση αυτών από τα άτομα και ενισχυτική συμβολή όταν επαληθευτεί η πιο κάτω εξίσωση:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n=1,2,3,\dots)$$

Η πιο πάνω εξίσωση είναι γνωστή ως νόμος του Bragg. Ο ακέραιος αριθμός n ονομάζεται τάξη ανάκλασης και μπορεί να είναι οποιοσδήποτε ακέραιος αριθμός αρκεί το ημίτονο να είναι μικρότερο της μονάδας. Με τη σχέση αυτή συσχετίζεται η απόσταση των ατομικών επιπέδων, το μήκος της ακτίνας X και η γωνία της περιθλώμενης ακτίνας. Στη περίπτωση μη ικανοποίησης της πιο πάνω εξίσωσης η περιθλώμενη ακτίνα θα είναι χαμηλής έντασης.



Εικόνα 2.14-6: Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X σε ατομικό επίπεδο.

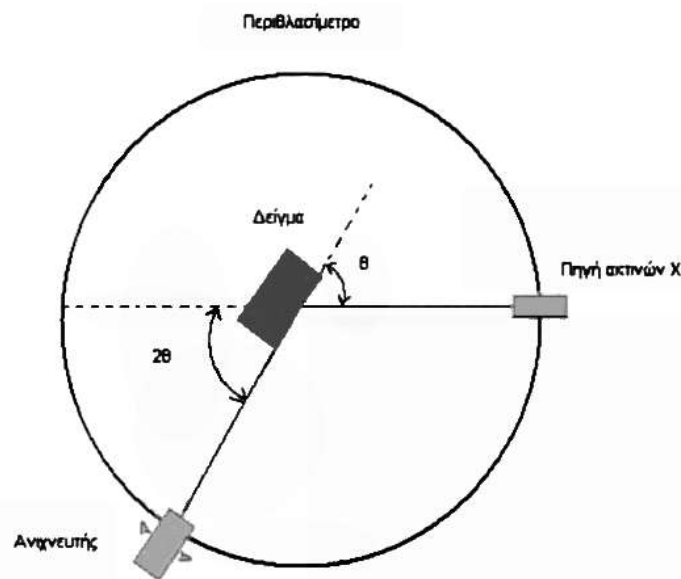
2.14.5.2. Διάταξη οργάνου

Το περιθλασίμετρο (Εικόνα 2.14-7) αποτελείται από την πηγή ακτίνων X , τον ανιχνευτή, τον φορέα του δείγματος και τον μονοχρωμάτορα. Η πηγή ακτίνων X , χρησιμοποιεί καθοδική λυχνία με κάθοδο από Cu , Co , Fe , Cr κ.α. Η άνοδος είναι συνήθως από νήμα W . Προκειμένου η ακτινοβολία να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος. Ο ανιχνευτής, ο οποίος είναι τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης ακτινοβολίας, είναι μετρητής σπινθήρων και συνίσταται από ένα κρύσταλλο NaI , ενεργοποιημένο με θάλιο. Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μια περιοχή και η σχέση των γωνιακών ταχυτήτων είναι 1:2, δηλαδή όταν το δείγμα βρίσκεται σε θέση θ , ο ανιχνευτής βρίσκεται σε θέση 2θ . το εκπεμπόμενο από τον ανιχνευτή και φωτοπολλαπλασιαστή σήμα καταγράφεται με επιλεγμένο τρόπο καταγραφής. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή και τα μετρούμενα φάσματα αναλύονται, λαμβάνοντας υπόψη και τις βάσεις δεδομένων που έχουν συγκροτηθεί.

2.14.5.3. Εφαρμογές του XRD

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD) είναι μία μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης με πολλές δυνατότητας εφαρμογής, τόσο στον ερευνητικό όσο και στο βιομηχανικό χώρο, δίνοντας λεπτομερείς πληροφορίες για τη δομική και τη χημική σύσταση των ενώσεων. Ειδικότερα επιτυγχάνονται:

- Ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) μεμονωμένων ή πολλαπλών κρυσταλλικών φάσεων σε ένα άγνωστο δείγμα.
- Ποσοτική ανάλυση γνωστών κρυσταλλικών φάσεων σ' ένα μίγμα.
- Κρυσταλλογραφία - εύρεση κρυσταλλικής δομής.
- Ανάλυση σε μη κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, όπως μεταβολές των κρυσταλλικών φάσεων με τη θερμοκρασία, πίεση ή στην αέρια φάση.
- Ανάλυση επιφανειών και λεπτών υμενίων.
- Ανάλυση υφής ενός υλικού.



Εικόνα 2.14-7: Απεικόνιση των βασικών τμημάτων περιθλασίμετρου ακτίνων X

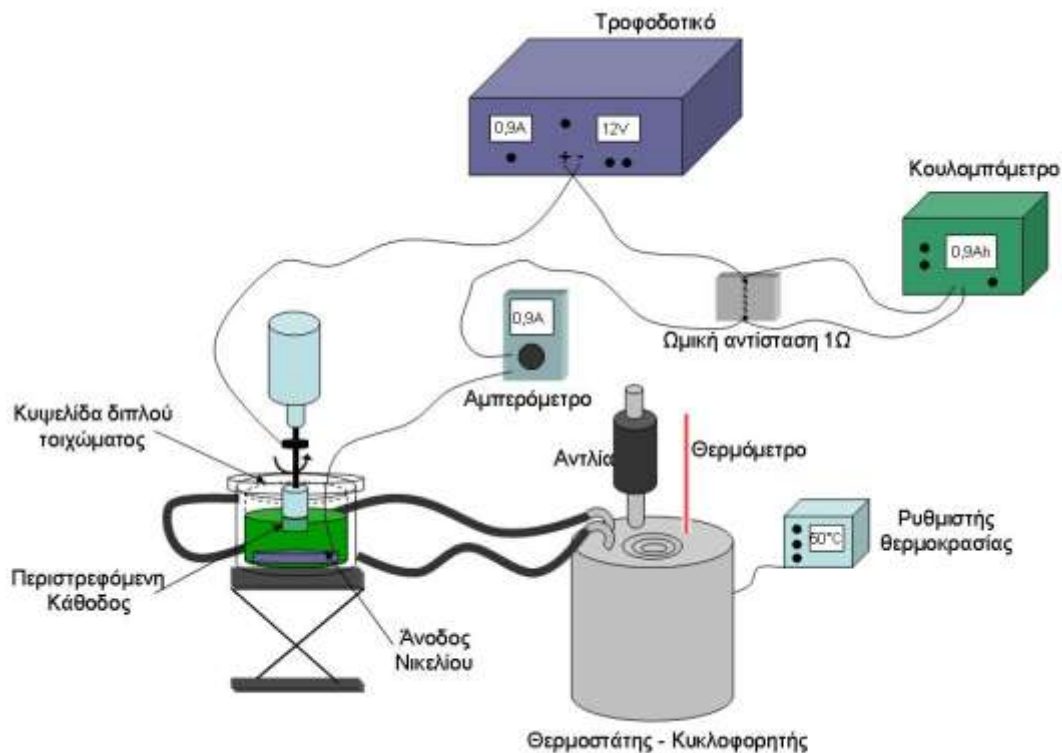
Ένα ευρύ φάσμα φυσικών ή βιομηχανικών υλικών, ανόργανης ή οργανικής φύσεως, μπορεί να χαρακτηριστεί με την XRD, όπως:

- Χημικά αντιδραστήρια
- Φαρμακευτικές ουσίες
- Σωματίδια της ατμόσφαιρας
- Αμίαντος

- Πετρώματα
- Αργιλοπυριτικά ορυκτά
- Ζεόλιθοι
- Πολυμερή
- Μέταλλα
- Τσιμέντο και δομικά υλικά
- Εγκληματολογικά ευρήματα
- Πιγμέντα

3. Πειραματικό μέρος

3.1. Πειραματική διάταξη



Εικόνα 3.1-1: Διάταξη επιμετάλλωσης.

Η παρασκευή των επιθεμάτων Ni, Ni-Mn και Ni-Mn-Fe έγινε μέσα σε ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts στο οποίο είχαν προστεθεί θεικό άλας σιδήρου και χλωριούχο άλας μαγγανίου σε ποσότητες πειραματικά προσδιορισμένες. Η πειραματική διάταξη της συσκευής απεικονίζεται στην παραπάνω Εικόνα 3.1-1. Συνοπτικά αυτή αποτελείται από:

- Τροφοδοτικό σταθερής έντασης (0-3 A).
- Ψηφιακό αμπερόμετρο ακριβείας τρίτου δεκαδικού ψηφίου.
- Ψηφιακό κουλομπόμετρο ακρίβειας τρίτου δεκαδικού ψηφίου, για τη μέτρηση του συνολικού φορτίου (Ah) που διέρρει το κύκλωμα σε κάθε διεξαγωγή πειράματος.
- Ωμική αντίσταση 1 Ω για παράλληλη σύνδεση του κουλομπόμετρου στο κύκλωμα.

- Θερμόμετρο, προκειμένου να ελέγχεται η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.
- Κυψελίδα, που περιέχει το ηλεκτρολυτικό λουτρό, κυλινδρικού σχήματος, διπλού τοιχώματος πάχους 2 cm και διαστάσεων (εσωτερικών): διάμετρος 13 cm, ύψος 12 cm. Μέσα στο διπλό τοίχωμα κυκλοφορεί νερό θερμοκρασίας 50°C.
- Θερμοστάτη - κυκλοφορητή, από τον οποίο γίνεται η τροφοδοσία του θερμού νερού στο διπλό τοίχωμα της κυψελίδας.
- Άνοδο αποτελούμενη από κυλινδρική πλάκα νικελίου διαμέτρου 7 cm, ύψους 15 mm, καθαρότητας 99.5 %. Για τη συναπόθεση μαγγανίου και σιδήρου, αναπληρώνονταν οι αντίστοιχες ποσότητες των αλάτων τους λόγω της απώλειας ποσότητας των ιόντων μαγγανίου και σιδήρου, που χάνεται μετά από τη διεξαγωγή ενός πειράματος. Ο υπολογισμός της αντίστοιχης ποσότητας αναπλήρωσης έγινε μετά από μέτρηση της αύξησης της μάζας του δοκιμίου και της αντίστοιχης στοιχειακής ανάλυσης με XRF. Στον πυθμένα της κυλινδρικής πλάκας έχει προσαρμοστεί με ηλεκτροκόλληση ένας μονωμένος μεταλλικός αγωγός. Η συνολική διάταξη πλάκας - αγωγού είναι κατάλληλα μονωμένη με πολυακρυλικό υλικό, ώστε το διάλυμα να μην έρχεται σε επαφή με τον μεταλλικό αγωγό, ο οποίος τροφοδοτεί την πλάκα με ηλεκτρικό ρεύμα. Μόνο η πάνω επιφάνεια της πλάκας έχει μείνει ακάλυπτη. Έτσι το διάλυμα δεν μολύνεται με ξένα μεταλλικά κατιόντα.
- Περιστρεφόμενη κάθοδος, από ορείχαλκο, κυλινδρικού σχήματος, προσαρμοσμένη στο περιστρεφόμενο στέλεχος ηλεκτρικού αναδευτήρα. Η ορειχάλκινη κάθοδος βρίσκεται μέσα σε μία θήκη από τεφλόν στην οποία τοποθετείται και το ορειχάλκινο δοκίμιο μας. Η ηλεκτρική επαφή γίνεται μέσω ψήκτρας γραφίτη εμπλουτισμένου με χαλκό. Η ελεύθερη επιφάνεια του προς επιμετάλλωση δοκιμίου, που έρχεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό λουτρό, είναι δίσκος ορείχαλκου διαμέτρου 30 mm και πάχους 0,6 mm.
- Ηλεκτρονικό pHμετρο, με συνδυασμένο ηλεκτρόδιο γυαλιού - Ag/AgCl, ακριβείας 0,02 μονάδων pH, για τον έλεγχο της μεταβολής της τιμής του pH του διαλύματος.

3.2. Παρασκευή λουτρού

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των επιθεμάτων νικελίου-μαγγανίου και νικελίου-σιδήρου-μαγγανίου είναι ένα διάλυμα Watts, το οποίο χρησιμοποιείται στις επιμεταλλώσεις, στο οποίο έχουν προστεθεί πειραματικά

προσδιορισμένες ποσότητες θεικών αλάτων μαγγανίου και σιδήρου. Το διάλυμα τελικά έχει την ακόλουθη σύσταση:

- 286 g/L εξασθρικό θεικό νικέλιο (II), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 35 g/L εξασθρικό χλωριούχο νικέλιο (II), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 40 g/L βορικό οξύ, H_3BO_3
- 8,1 g/L (για επιθέματα νικελίου-μαγγανίου) ή 40 g/L (για επιθέματα νικελίου-σιδήρου-μαγγανίου) διυδρικού χλωριούχου μαγγανίου (II), $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 13,9 g/L επταυδρικού θεικού σιδήρου(II) (για επιθέματα νικελίου-σιδήρου-μαγγανίου), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Τα διαλύματα αυτά στους 50°C έχουν pH περίπου 3,5 -3,8. Η ρύθμιση του pH γίνεται με KOH περιεκτικότητας 10 % κ.β. όταν επιθυμούμε το αρχικό pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού να είναι 4, ενώ για αρχικό pH=2 προστίθεται διάλυμα H_2SO_4 20 % κ.β.

Το διάλυμα παρασκευάζεται σε ποτήρι ζέσεως. Αφού ζυγιστούν όλες οι ποσότητες των ενώσεων και προστεθούν 500-600 ml απιονισμένου νερού, το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται πάνω σε συσκευή ανάδευσης με θέρμανση. Επίσης προστίθεται ένας μαγνητικός αναδευτήρας. Το διάλυμα θερμαίνεται στους 80 °C μέχρι να διαλυθούν όλες οι ενώσεις και το διάλυμα πάρει ένα καθαρό πράσινο χρώμα. Στη συνέχεια τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη ενός λίτρου και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Αφού κρυώσει σε ψυχρό λουτρό, προστίθεται πάλι νερό μέχρι τη χαραγή.

3.3. Προετοιμασία δισκίων

Το υπόστρωμα πάνω στο οποίο γίνεται η ηλεκτραπόθεση, είναι φύλλο ορείχαλκου πάχους 0.6 mm. Η επιλογή του ορείχαλκου, ως υποστρώματος, οφείλεται στην εύκολη κοπή του σε δίσκους και στην πολύ καλή πρόσφυση του επιθέματος επάνω σε αυτόν. Τα δοκίμια έχουν σχήμα κυκλικού δίσκου διαμέτρου 30 mm.

Αρχικά υποβάλλονται σε μηχανική επεξεργασία στη μέγγενη για να γίνουν τελείως επίπεδα και στη συνέχεια στον τροχό για να φύγουν τα γρέζια. Στο τέλος τρίβονται ελαφρώς με σμυριδόχαρτο για να απομακρυνθούν τα τυχόν υπάρχοντα οξειδία. Στη συνέχεια καθαρίζονται με διάλυμα HNO_3 20 % κ.β. για να περιοριστούν οι επιταξιακές ιδιότητες του υποστρώματος. Μετά την έκπλυση με HNO_3 γίνεται έκπλυση των δοκιμίων με αποσταγμένο νερό και διάλυμα ακετόνης, για την απομάκρυνση οργανικών λιπιδίων, κατόπιν ξήρανση και ζύγιση σε ηλεκτρονικό ζυγό Mettler, τύπου B6, ακρίβειας 0,1 mg, για τον προσδιορισμό του ακριβούς βάρους του ορειχάλκινου υποστρώματος πριν την ηλεκτραπόθεση.

Κατά τη διαδικασία της έκπλυσης ο χειρισμός των δοκιμίων έγινε με λαβίδα ώστε να μη τους μεταδοθούν λιπίδια και γενικώς ξένες ουσίες. Στη συνέχεια γίνεται πρόσδεση των δοκιμίων στη περιστρεφόμενη κάθοδο, για να αρχίσει η επικάλυψη τους. Μετά το πέρας της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας ακολουθεί δεύτερη ζύγιση για τον προσδιορισμό του βάρους του επιθέματος αφού το δοκίμιο εκπλυθεί με αποσταγμένο νερό και στεγνώσει.

3.4. Διεξαγωγή πειραμάτων

Αφού προσαρμοστεί το δοκίμιο στην κάθοδο, βυθίζεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, που βρίσκεται μέσα στην κυψελίδα. Στην συνέχεια ενεργοποιείται το κύκλωμα με ρεύμα λειτουργίας ελάχιστα mA. Με αυτή την ελάχιστη ένταση μετράται το pH και στη συνέχεια ρυθμίζεται η τιμή του με διαλύματα KOH και H₂SO₄ μέχρι το pH να γίνει 2 ή 4 (αναλόγως τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος) με απόκλιση $\pm 0,02$. Μέσα στο διπλό τοίχωμα της κυψελίδας κυκλοφορεί νερό 50 °C. Αφού ρυθμιστούν οι συνθήκες αρχικού pH εφαρμόζεται το κατάλληλο ρεύμα λειτουργίας και η ηλεκτρόλυση διαρκεί χρόνο t , καθορισμένο για κάθε πείραμα. Μόλις το πείραμα ολοκληρωθεί διακόπτεται η λειτουργία του κυκλώματος και ξαναμετράται το pH.

Τα πειράματα διεξάγονται σε δύο ομάδες ανάλογα με το αρχικό pH του λουτρού. Στην πρώτη ομάδα διεξάγονται τέσσερα πειράματα σε αρχικό pH=2, με ρεύμα λειτουργίας $I_1=2,462A$ στο πρώτο πείραμα, $I_2=0,923A$ στο δεύτερο, $I_3=0,246A$ στο τρίτο και $I_4=0,0246A$ στο τέταρτο, και διάρκεια ηλεκτρόλυσης $t_1=9min$, $t_2=27min$, $t_3=1h 33min$ και $t_4=23h$ αντίστοιχα. Στην δεύτερη ομάδα διεξάγονται τέσσερα πειράματα σε συνθήκη pH=4, με ρεύμα λειτουργίας $I_1=2,462A$ στο πρώτο πείραμα, $I_2=0,246A$ στο δεύτερο, $I_3=0,093A$ στο τρίτο και $I_4=0,0246A$ στο τέταρτο, για $t_1=7min$, $t_2=1h 12min$, $t_3=3h 22min$ και $t_4=13h 13min$. Κάθε αντίστοιχο πείραμα επαναλαμβάνεται 3 φορές.

Το λουτρό το αντικαθιστούμε κάθε φορά που διεξάγουμε από μία φορά και τα τέσσερα πειράματα μίας ομάδας.

Οι τιμές του pH και της έντασης του ρεύματος έχουν επιλεγεί ώστε να αντιστοιχούν σε συγκεκριμένους προσανατολισμούς των κρυσταλλιτών του νικελίου με βάση προηγούμενες εργασίες⁽⁵⁰⁾. Η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης έχει υπολογιστεί με βάση τον πρώτο νόμο του Faraday και την αναμενόμενη απόδοση ώστε το πάχος του δοκιμίου να υπερβαίνει τα 50 μm , τα οποία αποτελούν προαπαιτήση για την ακτινανάλυση.

3.5. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

3.5.1. Γενικά

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έχει το πλεονέκτημα ότι χρειάζεται ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος. Όμως, η προσεκτική προετοιμασία και η σωστή χρήση

του μικροσκοπίου έχουν ως αποτέλεσμα εικόνες υψηλής ποιότητας και αξιόπιστες φασματομετρικές πληροφορίες. Για να πάρουμε καλές εικόνες είναι απαραίτητο οι επιφάνειες να μην έχουν μολυνθεί, να υπάρχει αντίσταση του δείγματος στο υψηλό κενό και στην ηλεκτρονική ακτίνα, απουσία ηλεκτρικής φόρτισης και υψηλή παροχή ηλεκτρονίων.

Εάν κατά τη διάρκεια της μέτρησης η επιφάνεια είναι φορτισμένη, παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, πράγμα που φαίνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί ή με την χρήση ανιχνευτή για μη αγώγιμα υλικά σε περιβάλλον χαμηλού κενού, ή με την χρήση αγώγιμων επικαλυπτικών στρωμάτων. Το στρώμα πρέπει να είναι αρκετά παχύ ώστε να δημιουργεί ένα αγώγιμο μονοπάτι, αλλά και όσο γίνεται πιο λεπτό, για να αποφευχθεί η κάλυψη των λεπτομερειών. Συνήθως χρησιμοποιείται στρώμα από χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο.

3.5.2. Τύπος - δυνατότητες οργάνου

Το όργανο που χρησιμοποιήσαμε είναι το μοντέλο Quanta 200 της εταιρείας FEI συνδυασμένο με φασματόμετρο ακτίνων X ενεργειακής διασποράς-EDAX

Το συγκεκριμένο όργανο μπορεί να επιτύχει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 100.000X με διακριτική ικανότητα 6 nm.

Στο Quanta 200 χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου σαν πηγή ηλεκτρονίων και ανήκει στα σύγχρονα συστήματα τα οποία μπορούν να λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης όσον αφορά στον θάλαμο του δείγματος:

- Υψηλού κενού (High Vacuum $\approx 2e-3$ Pa)
- Χαμηλού κενού (Low Vacuum 3-12 Pa)
- Περιβάλλοντος (ESEM)

προκειμένου να αντιμετωπίζει ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία δείγματος.

Διαθέτει δύο δειγματοφορείς, έναν διαμέτρου 2 cm και έναν 5 cm των οποίων η κίνηση κατά τους x,y,z άξονες ελέγχεται ηλεκτρονικά.

Για κάθε έναν διαφορετικό τρόπο λειτουργίας κενού διαθέτει και τον κατάλληλο ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων, καθώς και έναν ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και έναν ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X.

Διαθέτει οθόνη τεσσάρων πλαισίων τα οποία παρακολουθούνται ταυτοχρόνως και σε κάθε πλαίσιο παρουσιάζονται ξεχωριστά:

- Η επιφάνεια του δείγματος από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων.
- Η κατανομή των φάσεων από τον ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.
- Μια μικτή εικόνα μορφολογίας και κατανομής φάσεων.
- «Ζωντανή» εικόνα από τον θάλαμο του δείγματος μέσω κάμερας.

Παράλληλα υπάρχει δεύτερος υπολογιστής με ξεχωριστή οθόνη στην οποία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ακτινανάλυσης. Υπάρχει η δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης σε ένα σημείο του δείγματος οπότε προκύπτουν φάσματα της κλασικής μορφής αλλά και η δυνατότητα ανάλυσης ευρύτερης περιοχής. Στην δεύτερη περίπτωση η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή των ακτίνων X που φθάνουν στον ανιχνευτή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κάθε σημείου παρουσιάζεται εν ήδη χάρτου κατανομής των διαφόρων στοιχείων.

Τα αποτελέσματα από την εξέταση των δειγμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρουσιάζονται με την μορφή εικόνων μορφολογίας επιφάνειας και κατανομής φάσεων καθώς επίσης και με τα χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων X είτε την απεικόνιση κατανομής των διαφόρων στοιχείων επί της επιφάνειας του δείγματος.

3.6. Σκληρομετρία

Το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήσαμε για την μικροσκληρότητα των επιθεμάτων νικελίου-μαγγανίου και νικελίου-σιδήρου-μαγγανίου ήταν το Leitz Wetzlar tester με έναν Vickers αδαμάντινο διεισδυτή. Το μικροσκληρόμετρο ρυθμίζεται ως εξής:

- Γίνεται επιλογή της δύναμης (Force) εφαρμογής από 0,5 έως 400 ponts.
- Καθορίζεται ο χρόνος εφαρμογής (time), ο οποίος επηρεάζει την καθαρότητα του αποτυπώματος.
- Επιλέγεται η κλίση, δηλαδή ο ρυθμός αύξησης της επιβαλλόμενης δύναμης (slope). Η κλίση θα πρέπει να είναι κατάλληλη ώστε να μη δημιουργηθεί κρατήρας στο υλικό.

Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται μέτρηση μικροσκληρότητας με την μέθοδο Vickers σε 8 δοκίμια νικελίου, 8 δοκίμια νικελίου-μαγγανίου και 8 δοκίμια νικελίου-σιδήρου-μαγγανίου. Οι μετρήσεις έγιναν ανά 5mm περίπου, κατά μήκος πάντα μιας διαμέτρου των δοκιμίων. Κατά τις μετρήσεις οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν (σε όλα τα δοκίμια) είχαν ρυθμιστεί ως εξής:

- Force: 100 ponts
- Time: 5 sec
- Slope: 80 pont/sec

3.7. Περίθλαση με ακτίνες X (XRD)

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια ανάλυσης των δοκιμίων νικελίου-μαγγανίου και νικελίου-σιδήρου-μαγγανίου είναι το D 5000 της SIEMENS. Η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων έγινε με H/Y και η αξιολόγηση τους με το λογισμικό DIFFRAC. A. T Search Program.

3.7.1. Επιλογή της λυχνίας

Η λυχνία χρησιμοποιείται ως πηγή ακτινοβολίας X χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Η λήψη ενός ικανοποιητικού διαγράμματος περίθλασης εξαρτάται κυρίως από τη χαρακτηριστική ακτινοβολία K_{α} . Η K_{α} αναφέρεται γιατί λόγω της έντασης της έχει μεγαλύτερη εφαρμογή. Αν η επιλογή της ακτινοβολίας δεν είναι σωστή μπορεί να προκληθούν φαινόμενα φθορισμού που υπεισέρχονται στο ακτινοδιάγραμμα και οδηγούν σε λανθασμένα συμπεράσματα. Φθορισμός προκαλείται όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει μήκος κύματος λίγο μικρότερο από το οριακό μήκος κύματος απορρόφησης των στοιχείων του δείγματος.

3.7.2. Το φίλτρο

Το φίλτρο χρησιμοποιείται για τον αυστηρό προσδιορισμό της ποιότητας και ποσότητας μονοχρωματικής ακτινοβολίας από την πηγή. Η αρχή λειτουργίας του είναι η ιδιότητα κάθε στοιχείου να απορροφά ακτινοβολίες με μήκος κύματος μεγαλύτερο του οριακού μήκους κύματος του απορρόφησης του στοιχείου.

Η εκλογή λειτουργίας του φίλτρου γίνεται ανάμεσα στη λειτουργία απλού φίλτρου, ισοσταθμικών φίλτρων ή κρυσταλλικού μονοχρωμάτορα. Τα απλά φίλτρα τοποθετούνται στο παράθυρο της λυχνίας και απορροφούν την ανεπιθύμητη ακτινοβολία της πηγής.

Τα φίλτρα ισοστάθμισης αποτελούνται από δύο φίλτρα παραπλήσιου οριακού μήκους κύματος απορρόφησης που επιλέγονται έτσι ώστε να είναι πάνω και κάτω από το επιθυμητό μήκος κύματος της λυχνίας. Η ισοστάθμιση των δύο φίλτρων γίνεται με ρύθμιση του πάχους του δεύτερου φίλτρου ώστε να απορροφάται ίδια K_{β} με το πρώτο φίλτρο. Στην περίπτωση χρήσης κρυσταλλικού μονοχρωμάτορα, ο διαχωρισμός της επιθυμητής ακτινοβολίας από τις υπόλοιπες γίνεται με τη χρήση μιας δέσμης που περιθλάται πάνω στον κρύσταλλο ως προσπίπτουσα ακτινοβολία.

3.7.3. Το δείγμα

Οι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη κατά την προετοιμασία του δείγματος είναι οι εξής:

- το πάχος του δείγματος
- ο αυτοπροσανατολισμός των κρυστάλλων
- το κατά πόσο η επιφάνεια είναι επίπεδη

Ο αυτοπροσανατολισμός των κρυστάλλων δημιουργεί πρόβλημα διαχωριστότητας της έντασης στα ακτινοδιαγράμματα και εντοπίζεται στη μορφή με την οποία μπαίνει το δείγμα στον υποδοχέα του οργάνου. Το πρόβλημα αυτό δεν έχει συγκεκριμένη λύση. Οι αποκλίσεις από την επίπεδη επιφάνεια του δείγματος οδηγούν στο «πλάτεμα» και τη μετατόπιση των αιχμών του ακτινοδιαγράμματος.

Με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X πραγματοποιήθηκε ανάλυση μιας σειράς δοκιμίων συναπόθεσης νικελίου-μαγγανίου και νικελίου-σιδήρου-μαγγανίου. Ο δειγματοφορέας του οργάνου είναι προορισμένος για δείγματα σε μορφή σκόνης. Τα υπόψη δείγματα ήταν μεταλλικοί κυκλικοί δίσκοι. Έτσι προσαρτήθηκαν στον δειγματοφορέα χρησιμοποιώντας λεπτή αυτοκόλλητη ταινία διπλής όψεως. Το εύρος των συχνοτήτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10 έως 120 μοίρες. Η διάρκεια της διαδικασίας για κάθε δοκίμιο ήταν περίπου 35 min.

3.8. Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF)

Τα ουσιώδη εξαρτήματα της διάταξης ενός φασματομέτρου για τη φασματοσκοπική ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X, είναι:

- η πηγή για την παραγωγή πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων X το δείγμα.
- δύο ευθυγραμμιστές, ένας πριν και ένας μετά τον κρύσταλλο.
- ο αναλυτής κρύσταλλος για την ανάλυση της εκπεμπόμενης από το δείγμα δευτερογενούς ακτινοβολίας.
- ο ενισχυτής.

Η πρωτογενής ακτινοβολία ακτίνων X, που παράγεται από την πηγή, εξερχόμενη προσπίπτει πάνω στο δείγμα και δημιουργεί τη χαρακτηριστική δευτερογενή ακτινοβολία ακτίνων X των στοιχείων του δείγματος. Κατόπιν διέρχεται η ακτινοβολία αυτή μέσω ενός ευθυγραμμιστή όπου γίνεται παράλληλη και πέφτει επάνω στον κρύσταλλο

αναλυτή, όπου περιθλάται και αναλύεται σε επιμέρους μήκη κύματος. Η περιθλώμενη ακτινοβολία οδηγείται κατόπιν μέσω ενός δευτέρου ευθυγραμμιστή στον ανιχνευτή, ο οποίος περιστρέφεται σε σχέση με τον κρύσταλλο με τη διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ , έτσι ώστε να μπορεί να ανιχνεύει τα επί μέρους μήκη κύματος που έχουν διαφορετική γωνιακή διασπορά. Στη συνέχεια η ακτινοβολία αυτή ενισχύεται και καταγράφεται.

3.9. Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS)

Η διάταξη αποτελείται από μια πηγή εναλλασσόμενης τάσης συνδεδεμένη με ένα ποτενσιοστάτη. Τρία ηλεκτρόδια συνδέουν την πηγή με το ηλεκτροχημικό κελί ώστε να προκύπτει κλειστό κύκλωμα.

Το ηλεκτροχημικό κελί περιέχει διάλυμα CASS (= Copper Accelerated Salt Solution). Το διάλυμα CASS δημιουργείται ως εξής: Σε ένα λίτρο νερού προσθέτουμε 50 g NaCl και 0,02 g CuCl₂, αναδεύουμε και προσθέτουμε σταγόνα - σταγόνα CH₃COOH έως ότου το pH αποκτήσει την τιμή 3,2. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιείται ειδικά σε δοκιμές διάβρωσης επικαλύψεων νικελίου και κραμάτων αυτού.

Το δοκίμιο είναι τοποθετημένο έτσι ώστε από τη μια μεριά να εφάπτεται με το ηλεκτρόδιο και από την άλλη (μέσω μιας μικρής οπής του κελιού) να έρχεται σε επαφή με το διάλυμα.

Με τη βοήθεια της πηγής τροφοδοτούμε στο κελί τάση της οποίας η συχνότητα κυμαίνεται από 0,01 ως 10000 Hz. Μετράμε το πηλίκο V/I όπου I το διαβρωτικό ρεύμα που προκύπτει από το σύστημα.

Η όλη διαδικασία συντονίζεται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, ο οποίος μας δίνει στο τέλος τα διαγράμματα της σύνθετης αντίστασης σε συνάρτηση με τη συχνότητα, $Z(\omega)$.

3.10. Αντίσταση γραμμικής πόλωσης (LPR)

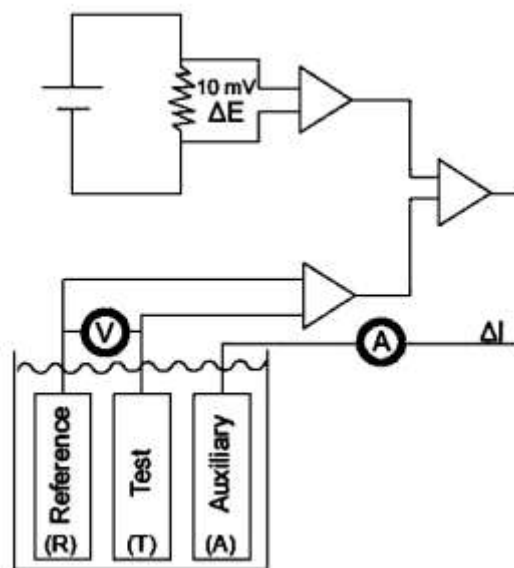
Για τη μέτρηση της αντίστασης πόλωσης χρησιμοποιήθηκε η ίδια διάταξη (ηλεκτρολυτικό λουτρό, ηλεκτροχημικό κελί με τρία ηλεκτρόδια, σύστημα παρακολούθησης) με αυτή της μέτρησης της σύνθετης αντίστασης, αλλά διαφορετικό λογισμικό.

Τα συστήματα παρακολούθησης της διάβρωσης μεταλλικών δειγμάτων έχουν ξεπεράσει σε μεγάλο βαθμό το πρόβλημα του σφάλματος της αντίστασης του διαλύματος με τη χρησιμοποίηση τριών ηλεκτροδίων μέτρησης. Με αυτή την τεχνική χρησιμοποιούνται χωριστά κυκλώματα για την μέτρηση των ΔI και ΔE . Το κύκλωμα στο οποίο η μέτρηση ΔE γίνεται έχει μια εξαιρετικά υψηλή εσωτερική αντίσταση, ως εκ τούτου η αντίσταση του

διαλύματος έχει αμελητέα επίπτωση στην τιμή της διαφοράς δυναμικού που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Η βάση αυτής της τεχνικής απεικονίζεται στην Εικόνα 3.11-1.

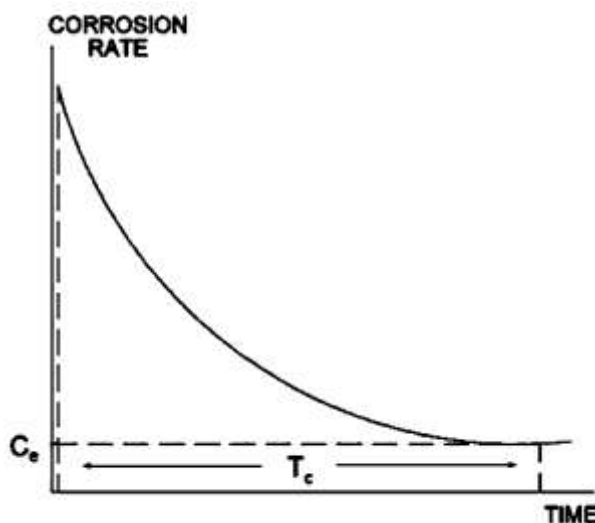
Όταν μια μέτρηση έχει πραγματοποιηθεί, το όργανο θα ακυρώσει αρχικά οποιοδήποτε υπόλειμμα διαφοράς δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς (R) και του ηλεκτροδίου εργασίας (T). Μετά απ' αυτό, θα πραγματοποιηθεί ροή ρεύματος από το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (A) προς το ηλεκτρόδιο εργασίας. Η ροή του ρεύματος, μεταξύ του βοηθητικού ηλεκτροδίου και του ηλεκτροδίου δοκιμής, θα αυξηθεί μέχρι το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας να μεταβληθεί κατά 10 mV σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ρεύμα (ΔI) που απαιτείται για την επίτευξη της μεταβολής του δυναμικού κατά 10 mV αλλαγή είναι ανάλογο με την ταχύτητα (ρυθμό) διάβρωσης του ηλεκτροδίου εργασίας.

Η τάση πόλωσης των 10 mV, που χρησιμοποιείται σ' αυτή την οργανολογία, έχει επιλεγεί σαφώς εντός των ορίων για τα οποία η γραμμική σχέση μεταξύ I_{CORR} και $\Delta E/\Delta I$ διατηρείται. Επιπρόσθετα, η τιμή είναι αρκετά μικρή ώστε να μην προκαλείται σημαντική ή μόνιμη διαταραχή της διαδικασίας διάβρωσης, έτσι ώστε οι επόμενες μετρήσεις να εξακολουθούν να ισχύουν.



Εικόνα 3.10-1

Οι μετρήσεις του ρυθμού διάβρωσης θα εμφανίσουν αρχικά ένα χαρακτηριστικό φθίνουσα πορεία, λόγω των επιπτώσεων της χωρητικότητας, που υπάρχει σε κάποιο βαθμό σε όλες τις διαβρωμένες επιφάνειες ηλεκτροδίων. Αυτή η φθίνουσα πορεία απεικονίζεται στο ακόλουθο σχήμα:



Εικόνα 3.10-2

Η πραγματική τιμή του ρυθμού διάβρωσης είναι η τιμή ισορροπίας (C_e) που σταθεροποιείται μετά από ένα χρονικό διάστημα T_c . Αυτή η χρονική καθυστέρηση ποικίλλει, ανάλογα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του συστήματος μέταλλου-περιβάλλοντος, μεταξύ περίπου 30 δευτερολέπτων έως και αρκετών ωρών. Δεδομένου ότι η φθίνουσα πορεία της είναι ασυμπτωτική, ακόμη και συστήματα με ακραία «αδράνεια χωρητικότητας» θα προσεγγίσουν την τιμή της ισορροπίας μέσα σε 15-20 λεπτά. Έτσι οι περισσότερες μετρήσεις μπορούν να ξεκινήσουν εντός 0,5 - 20 λεπτών.

4. Αποτελέσματα

4.1. Προσδιορισμός μάζας επιθέματος

Παρασκευάστηκαν συνολικά 12 δοκίμια ηλεκτρολυτικής απόθεσης νικελίου, 24 δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης νικελίου-μαγγανίου και 24 δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης νικελίου-σιδήρου- μαγγανίου.

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθεται, για κάθε δοκίμιο, η αρχική και η τελική μάζα, η αρχική και η τελική τιμή του pH (pH_1 και pH_2 αντίστοιχα) στο οποίο έγινε η επιμετάλλωση, ο χρόνος της επιμετάλλωσης καθώς, η ένταση I του ρεύματος που εφαρμόστηκε και η αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος. Η διαφορά μάζας συμβολίζεται Δm και είναι η μάζα του επιθέματος. Η διαφορά pH συμβολίζεται ΔpH . Τέλος το φορτίο που διέρρευσε το κύκλωμα κατά τη διάρκεια του πειράματος και μετρήθηκε από το κουλομπόμετρο, συμβολίζεται με Q .

Πίνακας 4.1-1: Δοκίμια ηλεκτρολυτικής απόθεσης νικελίου σε pH=2

Αριθμός Δοκίμιου	pH ₁	pH ₂	ΔpH	I(A)	J(A/dm ²)	χρόνος	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm(g)	Q(Ah)
C1	2,00	2,04	0,04	2,4620	40	9 min	4,4598	4,8388	0,3790	0,39933
C1''	2,03	2,05	0,02	2,4620	40	9 min	4,1700	4,5698	0,3998	0,39513
C2	2,00	2,14	0,14	0,9230	15	27 min	4,5375	4,9598	0,4223	0,43692
C2'	2,00	2,05	0,05	0,9230	15	27 min	4,5400	4,9568	0,4168	0,49037
C3	2,01	2,05	0,04	0,2460	4	1 h 33 min	4,5507	4,9338	0,3831	0,37582
C3'	2,02	2,04	0,02	0,2460	4	1 h 33 min	4,5865	4,9813	0,3948	0,45000
C4	2,00	2,06	0,06	0,0246	0,4	23 h	4,5005	4,8138	0,3133	0,38128
C4'	2,02	2,40	0,38	0,0246	0,4	23 h	4,6712	5,0418	0,3706	0,40683

Πίνακας 4.1-2: Δοκίμια ηλεκτρολυτικής απόθεσης νικελίου σε pH=4

Αριθμός Δοκίμιου	pH ₁	pH ₂	ΔpH	I(A)	J(A/dm ²)	χρόνος	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm(g)	Q(Ah)
C5	4,02	4,55	0,53	2,4620	40	7 min	4,5901	4,9040	0,3139	0,28744
C5''	4,02	4,35	0,33	2,4620	40	7 min	4,5843	4,8991	0,3148	0,28950
C6	4,01	4,33	0,32	0,2460	4	1 h 12 min	4,4232	4,7416	0,3184	0,29730
C6'	4,00	4,02	0,02	0,2460	4	1 h 12 min	4,5821	4,8963	0,3142	0,29241
C7	4,04	4,11	0,07	0,0930	1,5	3 h 22 min	4,7125	5,0858	0,3733	0,35475
C7'	4,02	4,02	0,00	0,0930	1,5	3 h 22 min	4,6175	4,9627	0,3452	0,32449
C8	4,01	4,19	0,18	0,0246	0,4	13 h 13 min	4,7380	5,2098	0,4718	0,46316
C8'	4,04	4,12	0,08	0,0246	0,4	13 h 13 min	4,7324	5,1472	0,4148	0,40914

Πίνακας 4.1-3: Δοκίμα ηλεκτρολυτικής απόθεσης νικελίου-μαγγανίου σε pH=2

Αριθμός Δείγματος	pH ₁	pH ₂	ΔpH	I(A)	J(A/dm ²)	χρόνος	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm(g)	Q(Ah)
C9	2,04	2,09	0,05	2,4620	40	9 min	4,4667	4,8685	0,4018	0,39085
C9'	2,02	2,05	0,03	2,4620	40	9 min	4,3542	4,7256	0,3714	0,37843
C9''	2,02	2,05	0,03	2,4620	40	9 min	4,5582	4,9536	0,3954	0,39786
C10	2,02	2,08	0,06	0,9230	15	27 min	4,6438	5,0653	0,4215	0,42177
C10'	2,01	2,06	0,05	0,9230	15	27 min	4,5993	5,0237	0,4244	0,41989
C10''	2,01	2,04	0,03	0,9230	15	27 min	4,4557	4,8785	0,4228	0,43686
C11	2,01	2,08	0,07	0,2460	4	1 h 33 min	4,4577	4,8453	0,3876	0,38168
C11'	2,00	2,04	0,04	0,2460	4	1 h 33 min	4,4132	4,7979	0,3847	0,38144
C11''	2,01	2,07	0,06	0,2460	4	1 h 33 min	4,5477	4,9365	0,3888	0,40399
C14	2,03	2,19	0,16	0,0246	0,4	23 h	4,5733	4,9669	0,3936	0,46030
C14'	2,03	2,44	0,41	0,0246	0,4	23 h	4,5956	5,1545	0,5589	0,61626
C14''	2,01	2,32	0,31	0,0246	0,4	23 h	4,5242	5,0042	0,4800	0,55030

Πίνακας 4.1-4: Δοκίμα ηλεκτρολυτικής απόθεσης νικελίου-μαγγανίου σε pH=4

Αριθμός Δείγματος	pH ₁	pH ₂	ΔpH	I(A)	J(A/dm ²)	χρόνος	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm(g)	Q(Ah)
C12	4,02	4,08	0,06	2,4620	40	7 min	4,5233	4,8192	0,2959	0,30833
C12'	4,01	4,03	0,02	2,4620	40	7 min	4,4765	4,7677	0,2912	0,30844
C12''	4,01	4,14	0,13	2,4620	40	7 min	4,5712	4,8688	0,2976	0,30835
C13	3,98	4,00	0,02	0,2460	4	1 h 12 min	4,7103	5,0243	0,3140	0,30486
C13'	4,03	4,04	0,01	0,2460	4	1 h 12 min	4,4079	4,7239	0,3160	0,30865
C13''	4,04	4,06	0,02	0,2460	4	1 h 12 min	4,2484	4,5618	0,3134	0,30953
C15	4,00	4,19	0,19	0,0930	1,5	3 h 22 min	4,5257	4,8410	0,3153	0,30715
C15'	4,00	4,17	0,17	0,0930	1,5	3 h 22 min	4,5755	4,8890	0,3135	0,30828
C15''	4,02	4,02	0,00	0,0930	1,5	3 h 22 min	4,5185	4,8285	0,3100	0,30794
C16	4,02	4,08	0,06	0,0246	0,4	13 h 13 min	4,4984	4,8113	0,3129	0,33775
C16'	4,01	4,10	0,09	0,0246	0,4	13 h 13 min	4,6645	4,9777	0,3132	0,32854
C16''	3,99	4,02	0,03	0,0246	0,4	13 h 13 min	4,6157	4,9222	0,3065	0,32987

Πίνακας 4.1-5: Δοκίμια ηλεκτρολυτικής απόθεσης νικελίου-σιδήρου-μαγγανίου σε pH=2

Αριθμός Δείγματος	pH ₁	pH ₂	ΔpH	I(A)	J(A/dm ²)	χρόνος	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm(g)	Q(Ah)
C17	2,00	2,13	0,13	2,4620	40	9 min	4,4180	4,7688	0,3508	0,37274
C17'	2,02	2,15	0,13	2,4620	40	9 min	4,4114	4,7711	0,3597	0,38784
C17''	2,00	2,18	0,18	2,4620	40	9 min	4,5625	4,9335	0,3710	0,38144
C18	2,01	2,05	0,04	0,9230	15	27 min	4,3137	4,7193	0,4056	0,41411
C18'	2,04	2,11	0,07	0,9230	15	27 min	4,5103	4,9251	0,4148	0,41286
C18''	2,02	2,08	0,06	0,9230	15	27 min	4,2177	4,6257	0,4080	0,41465
C19	2,03	2,29	0,26	0,2460	4	1 h 33 min	4,4801	4,8508	0,3707	0,37881
C19'	2,02	2,02	0,00	0,2460	4	1 h 33 min	4,2887	4,6618	0,3731	0,37574
C19''	2,00	2,15	0,15	0,2460	4	1 h 33 min	4,3734	4,7432	0,3698	0,37650
C20	1,99	2,90	0,91	0,0246	0,4	23 h	4,5781	5,1170	0,5389	0,60491
C20'	1,95	2,60	0,65	0,0246	0,4	23 h	4,3441	4,7551	0,4110	0,45942
C20''	2,03	2,96	0,93	0,0246	0,4	23 h	4,6107	5,3007	0,6900	0,70278

Πίνακας 4.1-6: Δοκίμια ηλεκτρολυτικής απόθεσης νικελίου-σιδήρου-μαγγανίου σε pH=4

Αριθμός Δείγματος	pH ₁	pH ₂	ΔpH	I(A)	J(A/dm ²)	χρόνος	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm(g)	Q(Ah)
C21	4,03	4,17	0,14	2,4620	40	7 min	4,5831	4,8900	0,3069	0,29441
C21'	3,98	4,04	0,06	2,4620	40	7 min	4,4897	4,7905	0,3008	0,29686
C21''	4,02	4,05	0,03	2,4620	40	7 min	4,3555	4,6564	0,3009	0,29394
C22	3,98	4,00	0,02	0,2460	4	1 h 12 min	4,4243	4,7308	0,3065	0,29157
C22'	4,01	4,03	0,02	0,2460	4	1 h 12 min	4,5910	4,8900	0,2990	0,29469
C22''	4,03	4,06	0,03	0,2460	4	1 h 12 min	4,4231	4,7306	0,3075	0,29300
C23	4,01	4,02	0,01	0,0930	1,5	3 h 22 min	4,5063	4,8216	0,3153	0,29670
C23'	4,02	4,04	0,02	0,0930	1,5	3 h 22 min	4,3826	4,7396	0,3570	0,33844
C23''	3,98	4,00	0,02	0,0930	1,5	3 h 22 min	4,1897	4,5740	0,3843	0,36912
C24	3,59	3,63	0,04	0,0246	0,4	13 h 13 min	4,1406	4,4934	0,3528	0,36128
C24'	4,02	4,03	0,01	0,0246	0,4	13 h 13 min	4,3228	4,7655	0,4427	0,42957
C24''	4,03	4,06	0,03	0,0246	0,4	13 h 13 min	4,1334	4,4969	0,3635	0,36467

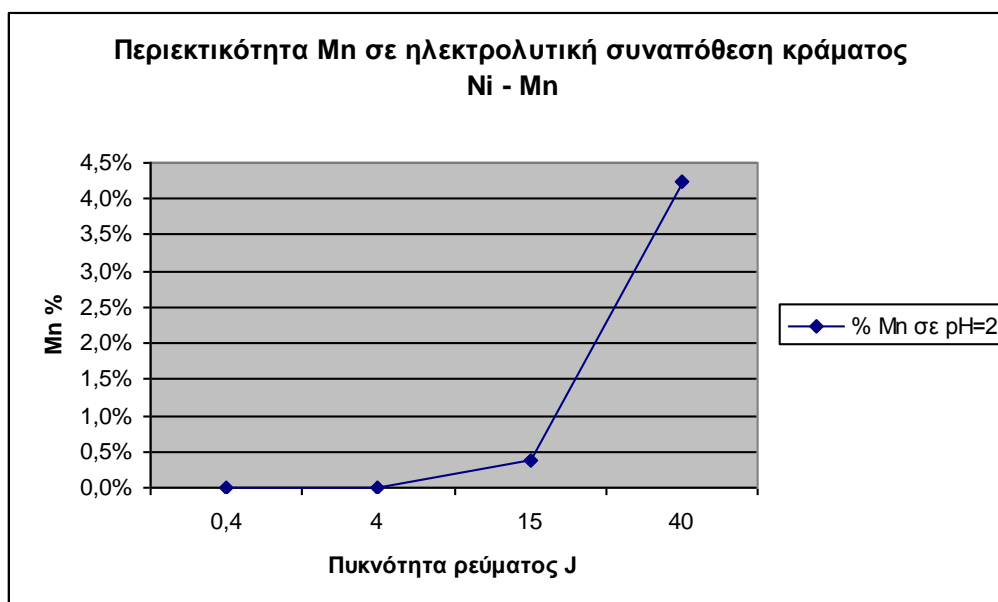
4.2. Προσδιορισμός της σύστασης των δοκιμίων με XRF ανάλυση

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζεται η % σύσταση των δοκιμίων κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση νικελίου-μαγγανίου, όπως αυτή προέκυψε μετά από την ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF).

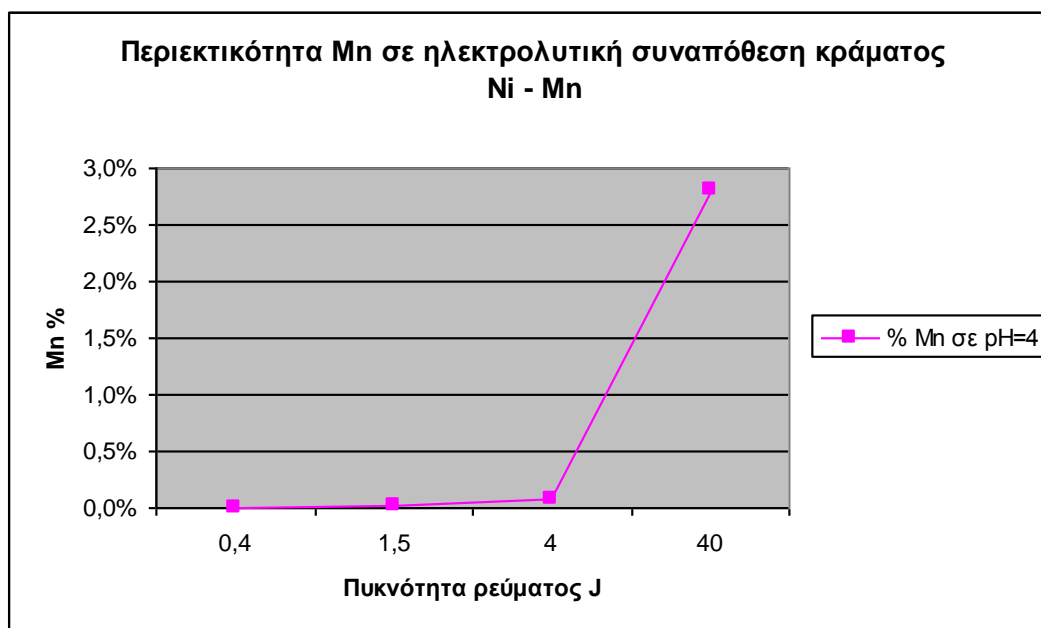
Πίνακας 4.2-1: Δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης νικελίου-μαγγανίου

Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	% Ni	% Mn	% Fe
C9	2	2,462	40	95,600%	4,250%	0,000%
C10	2	0,923	15	91,000%	0,375%	0,000%
C11	2	0,246	4	99,700%	0,009%	0,000%
C14	2	0,0246	0,4	99,000%	0,000%	0,000%
C12	4	2,462	40	97,000%	2,810%	0,000%
C13	4	0,246	4	99,500%	0,074%	0,000%
C15	4	0,093	1,5	99,600%	0,012%	0,000%
C16	4	0,0246	0,4	98,300%	0,000%	0,000%

Η μεταβολή της περιεκτικότητας του μαγγανίου στο κράμα Ni-Mn, το οποίο δημιουργείται μετά από κάθε ηλεκτρολυτική συναπόθεση, συναρτίζει της πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, φαίνεται στα ακόλουθα διαγράμματα.



Εικόνα 4.2-1



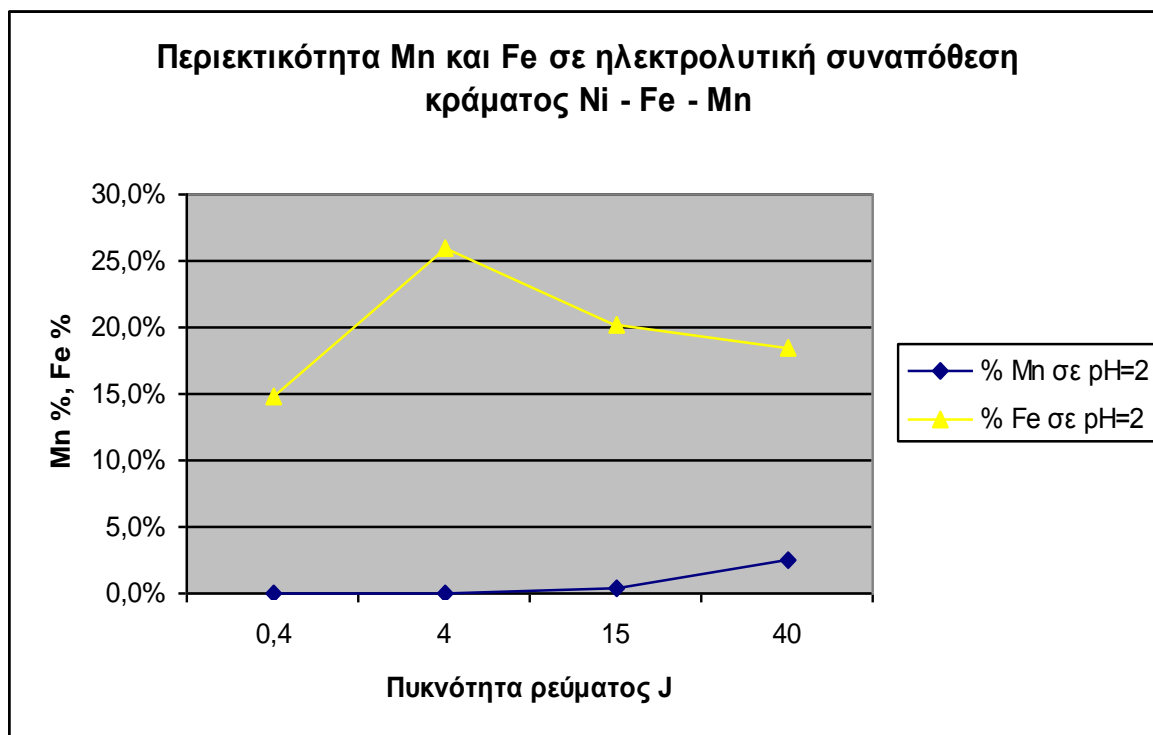
Εικόνα 4.2-2

Στον παρακάτω πίνακα, φαίνεται η % σύσταση των δοκιμίων κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση νικελίου-σιδήρου-μαγγανίου, μετά από την ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF).

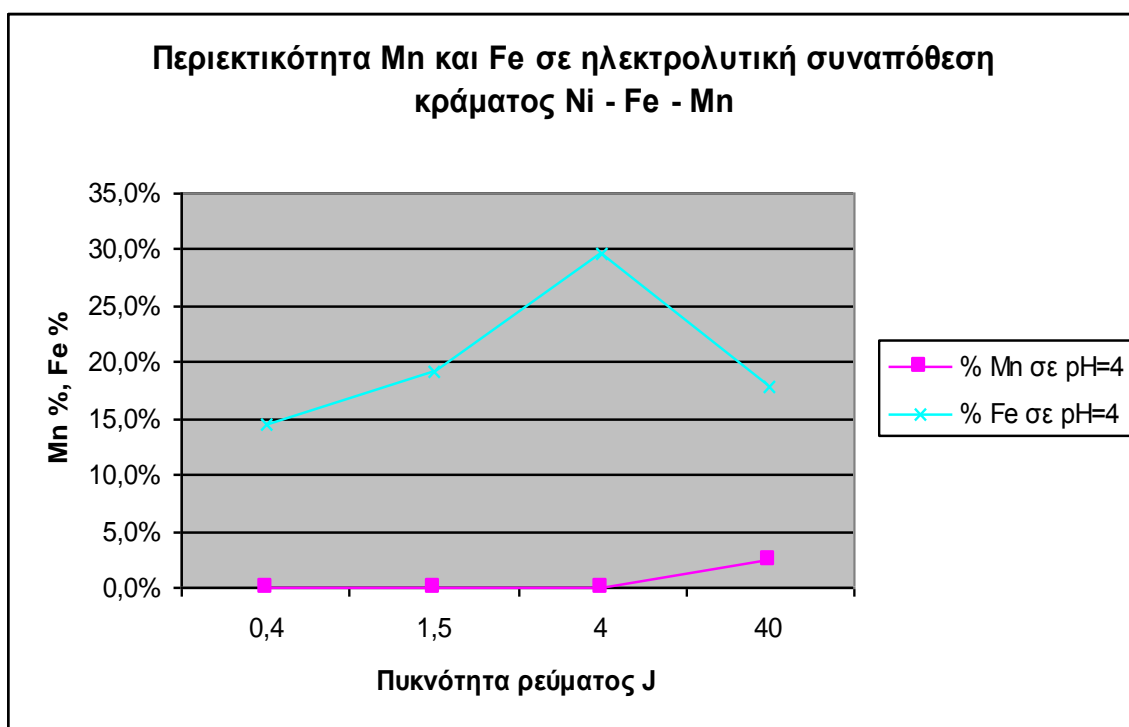
Πίνακας 4.2-2: Δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης νικελίου-σιδήρου-μαγγανίου

Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	% Ni	% Mn	% Fe
C17	2	2,462	40	78,400%	2,550%	18,500%
C18	2	0,923	15	79,200%	0,476%	20,200%
C19	2	0,246	4	73,700%	0,042%	25,900%
C20	2	0,0246	0,4	84,200%	0,010%	14,800%
C21	4	2,462	40	79,200%	2,410%	17,800%
C22	4	0,246	4	70,200%	0,031%	29,600%
C23	4	0,093	1,5	77,700%	0,011%	19,200%
C24	4	0,0246	0,4	84,300%	0,004%	14,500%

Η μεταβολή της περιεκτικότητας του μαγγανίου και του σιδήρου στο κράμα Ni-Fe-Mn, συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα.



Εικόνα 4.2-3



Εικόνα 4.2-4

4.3. Σκληρομέτρηση

Στους ακόλουθους πίνακες δίνονται οι τιμές της μέσης σκληρότητας κάθε δοκιμίου.

Πίνακας 4.3-1: Μέση σκληρότητα δοκιμίων Ni

Δοκίμια	pH	I(A)	J(A/dm ²)	ΜΕΣΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ (HV Kg/mm ²)
C1	2	2,462	40	745,8
C2	2	0,923	15	334,4
C3	2	0,246	4	272,6
C4	2	0,0246	0,4	502,4
C5	4	2,462	40	673,8
C6	4	0,246	4	318
C7	4	0,093	1,5	471
C8	4	0,0246	0,4	546,2

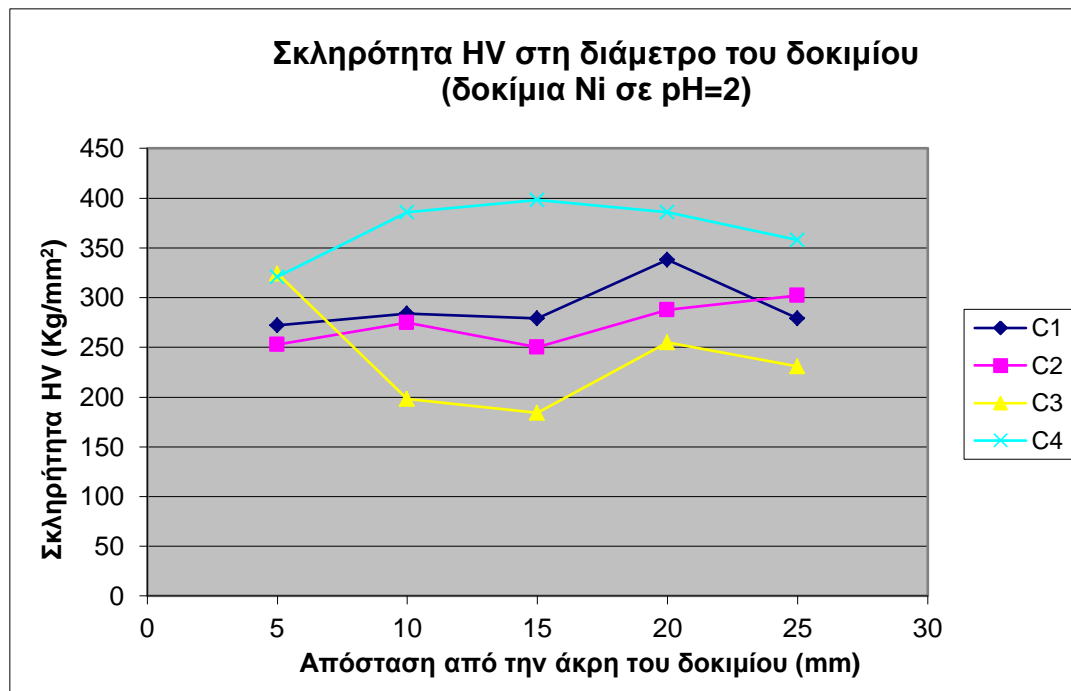
Πίνακας 4.3-2: Μέση σκληρότητα δοκιμίων Ni-Mn

Δοκίμια	pH	I(A)	J(A/dm ²)	ΜΕΣΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ (HV Kg/mm ²)
C9	2	2,462	40	745,8
C10	2	0,923	15	334,4
C11	2	0,246	4	272,6
C14	2	0,0246	0,4	502,4
C12	4	2,462	40	673,8
C13	4	0,246	4	318
C15	4	0,093	1,5	471
C16	4	0,0246	0,4	546,2

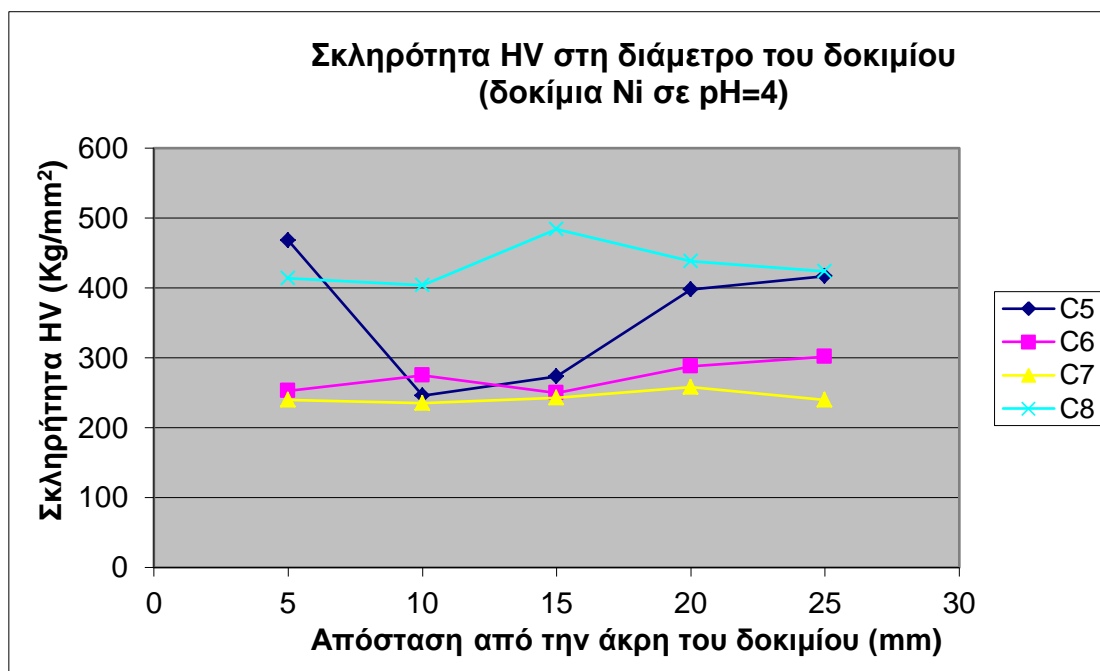
Πίνακας 4.3-3: Μέση σκληρότητα δοκιμίων Ni-Fe-Mn

Δοκίμια	pH	I(A)	J(A/dm ²)	ΜΕΣΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ (HV Kg/mm ²)
C17	2	2,462	40	981,8
C18	2	0,923	15	723
C19	2	0,246	4	653,4
C20	2	0,0246	0,4	653
C21	4	2,462	40	670,6
C22	4	0,246	4	655,2
C23	4	0,093	1,5	505,6
C24	4	0,0246	0,4	624

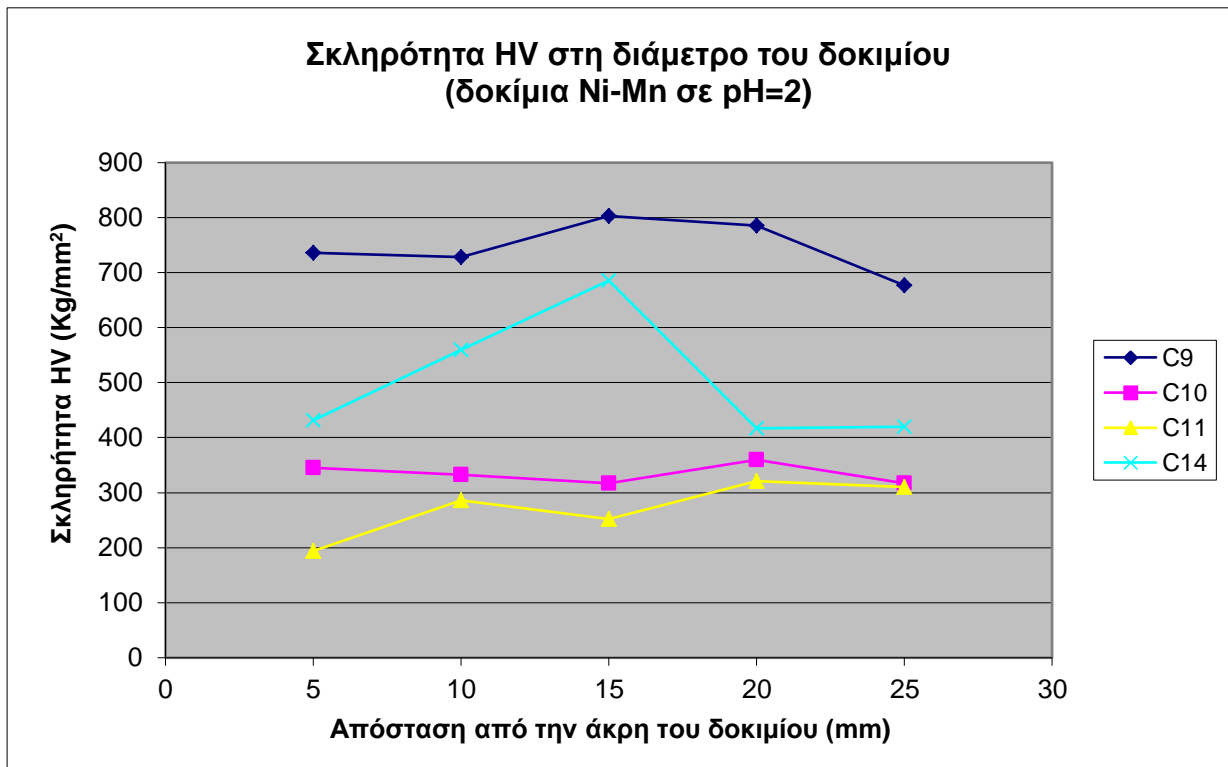
Επίσης δίνονται και τα διαγράμματα της σκληρότητας των δοκιμίων κατά μήκος μιας διαμέτρου του κάθε δοκιμίου.



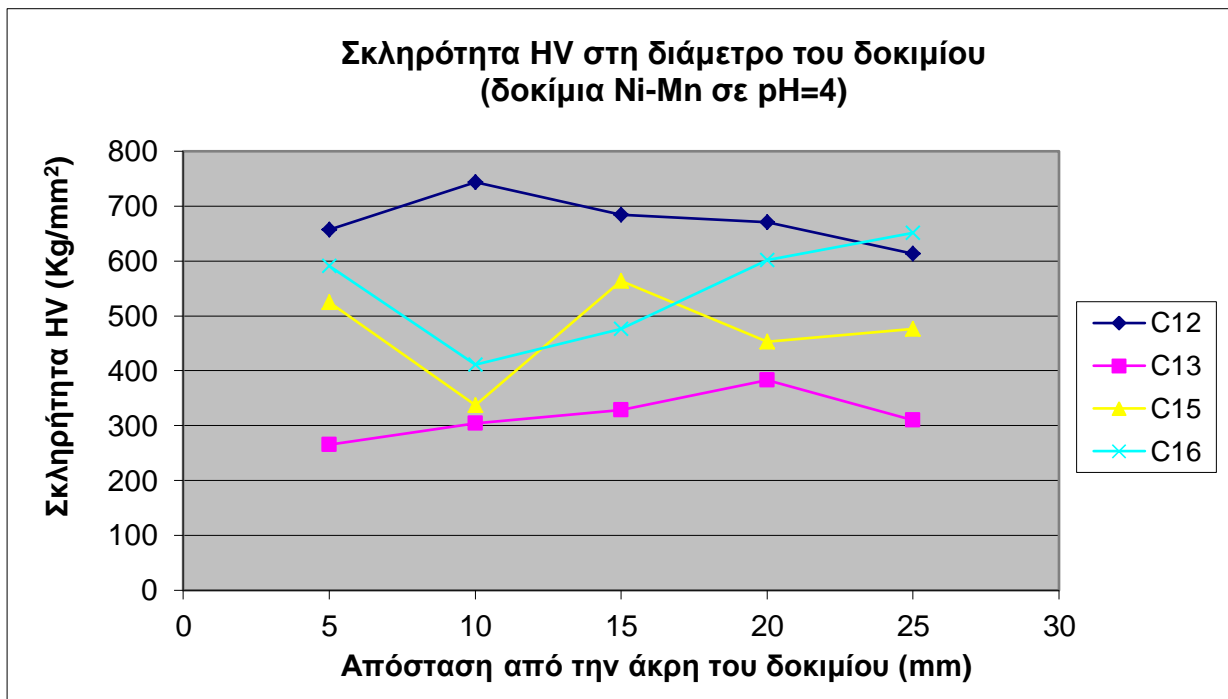
Εικόνα 4.3-1



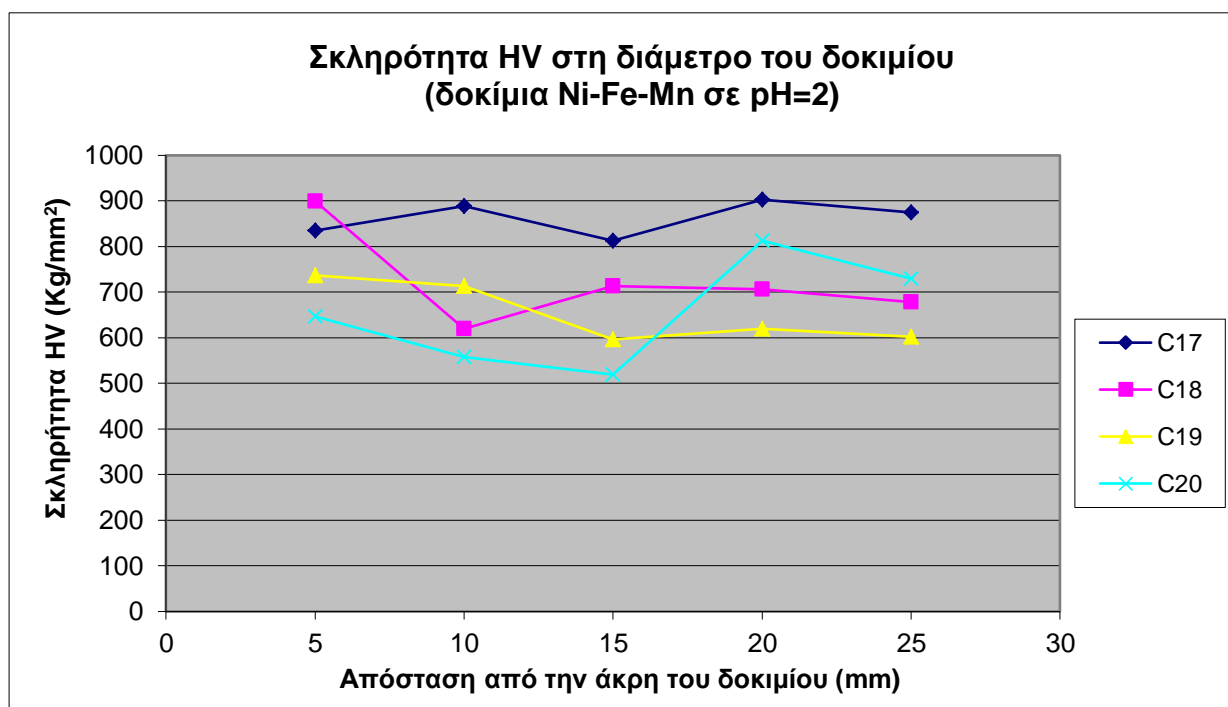
Εικόνα 4.3-2



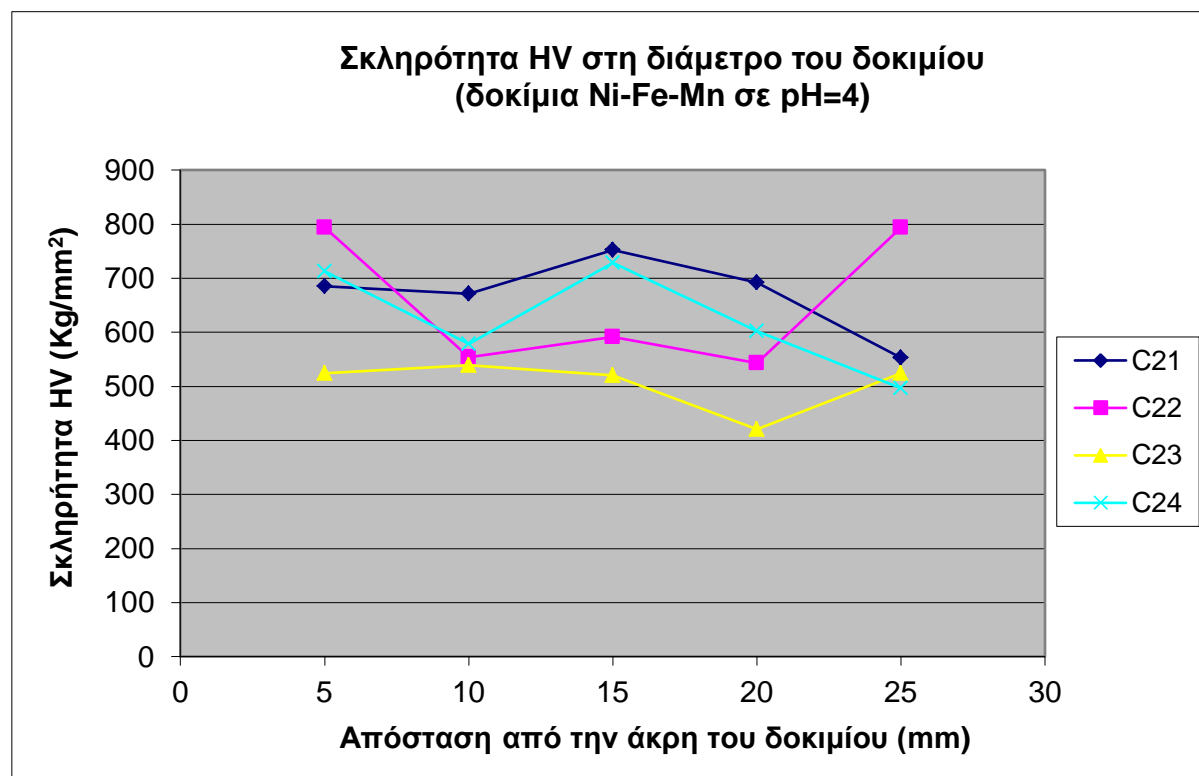
Εικόνα 4.3-3



Εικόνα 4.3-4



Εικόνα 4.3-5

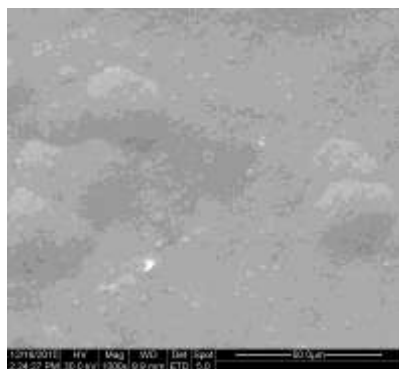


Εικόνα 4.3-6

4.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία

Ακολουθούν φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε μεγεθύνσεις X1000, X2500, X5000 και X10000. Από αυτές τις φωτογραφίες παίρνουμε πληροφορίες τόσο για το ανάγλυφο της επιφάνειας των δοκιμίων (sed), το μέγεθος και την μορφή των σχηματιζόμενων κόκκων (sed), όσο και για το σχηματισμό των διάφορων φάσεων στην επιφάνεια των δοκιμίων (bsed).

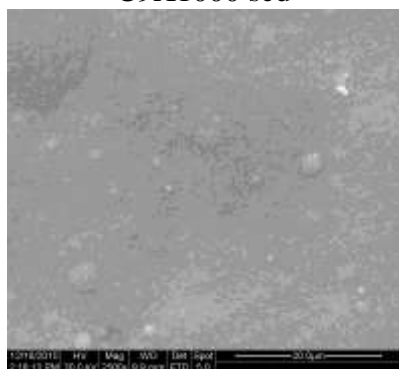
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C9
(κράμα Ni-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=2, J=40 A/dm²)



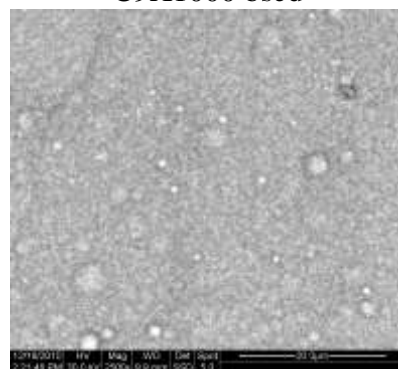
C9X1000 sed



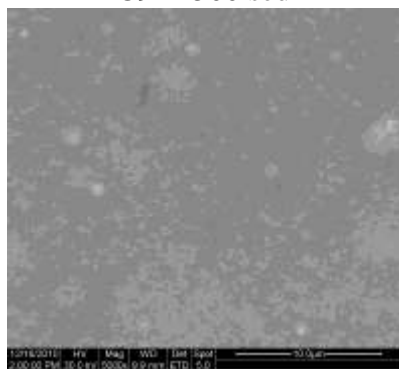
C9X1000 bsd



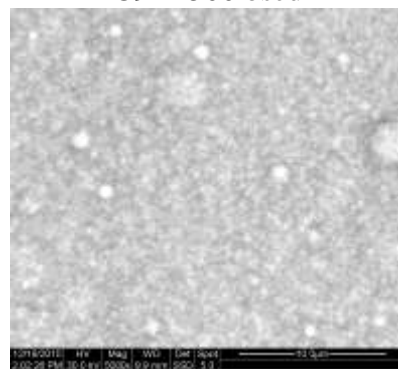
C9X2500 sed



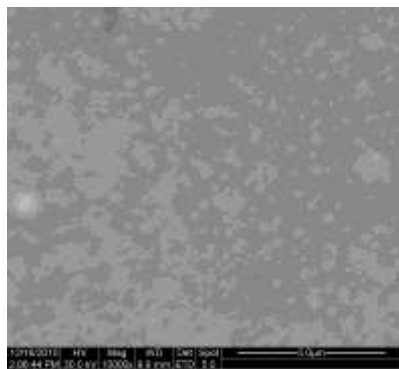
C9X2500 bsd



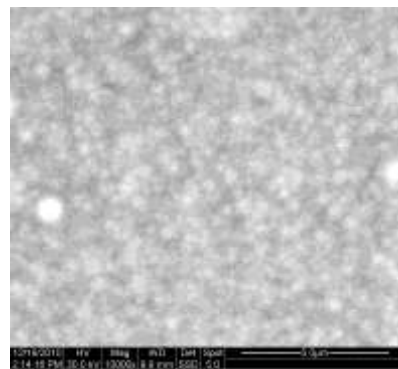
C9X5000 sed



C9X5000 bsd

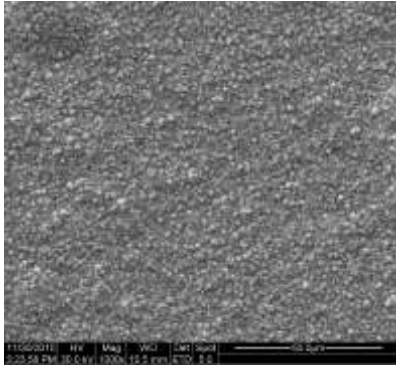


C9X10000 sed

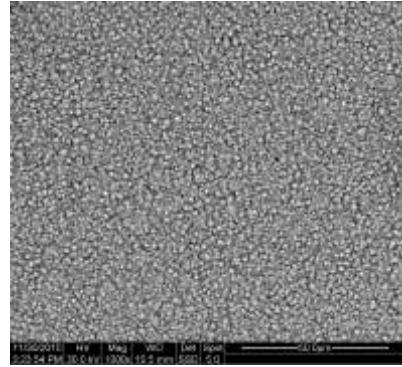


C9X10000 bsd

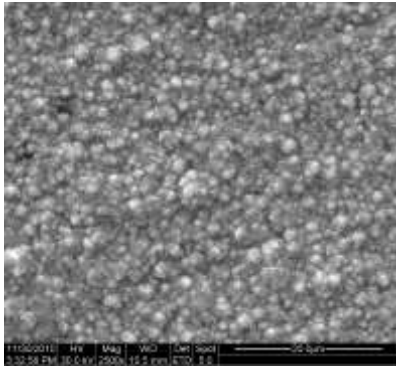
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C10
 (κράμα Ni-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=2, J=15 A/dm²)



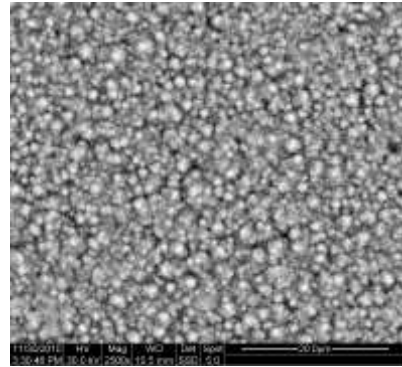
C10X1000 sed



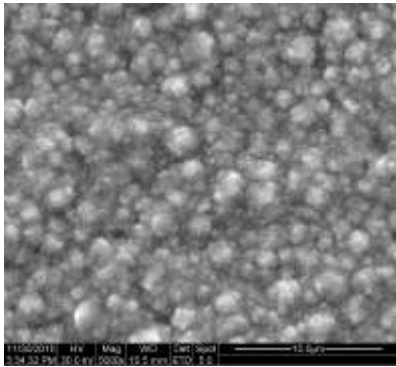
C10X1000 bsd



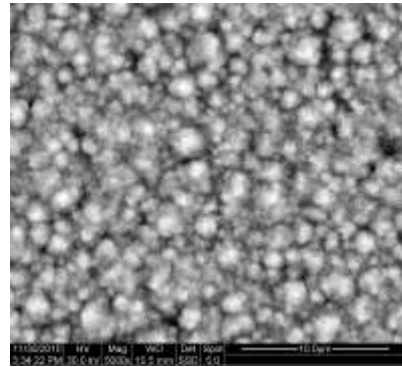
C10X2500 sed



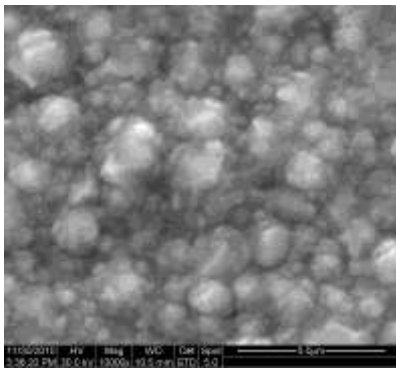
C10X2500 bsd



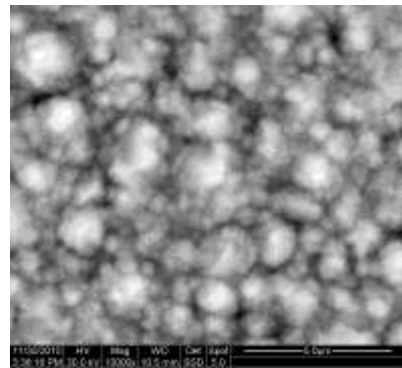
C10X5000 sed



C10X5000 bsd

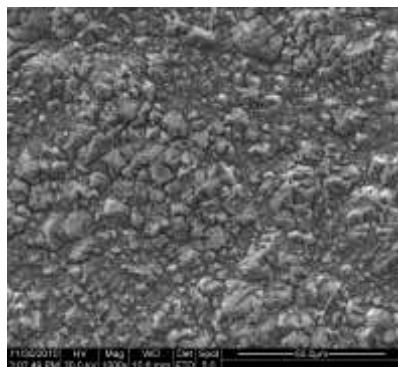


C10X10000 sed

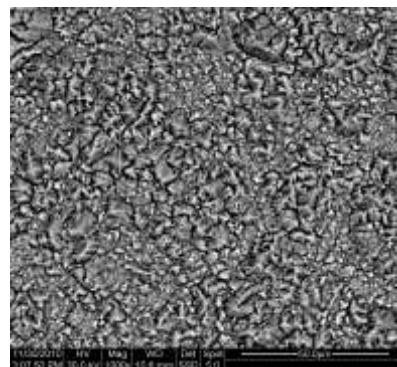


C10X10000 bsd

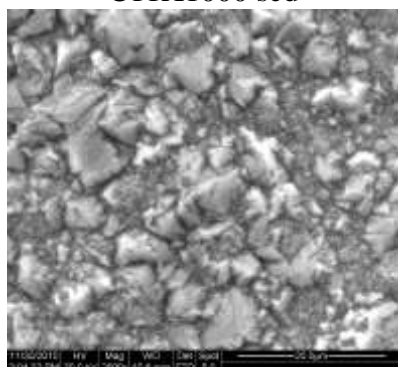
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C11
(κράμα Ni-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=2, J=4 A/dm²)



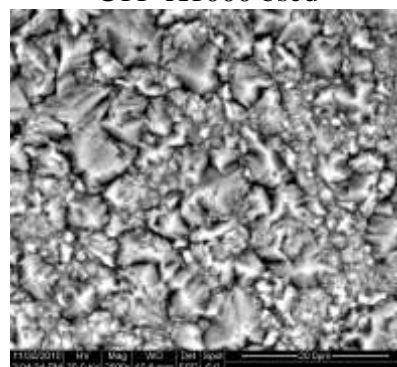
C11X1000 sed



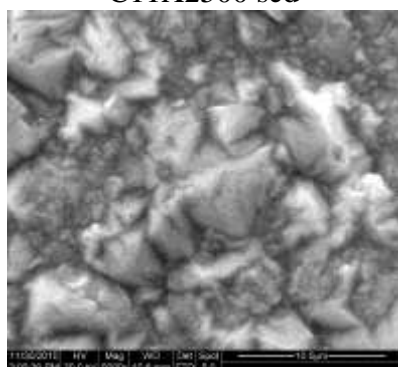
C11 X1000 bsd



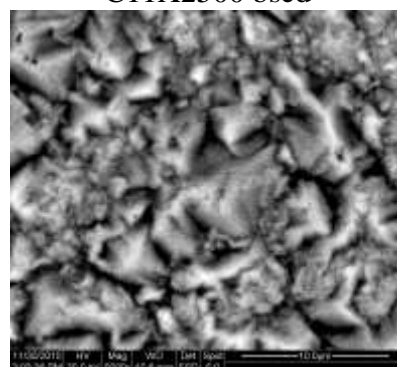
C11X2500 sed



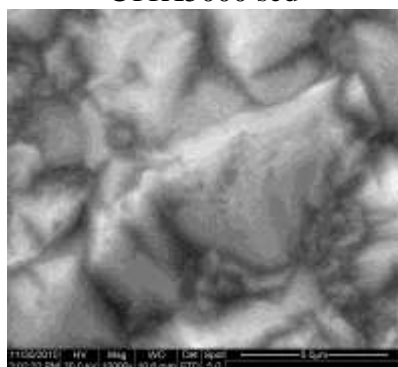
C11X2500 bsd



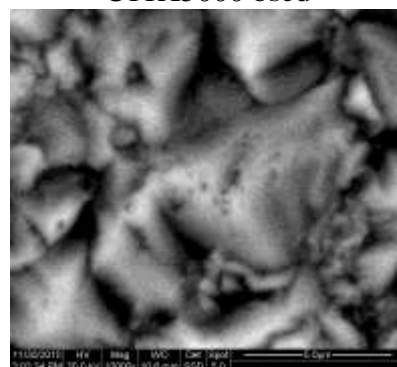
C11X5000 sed



C11X5000 bsd

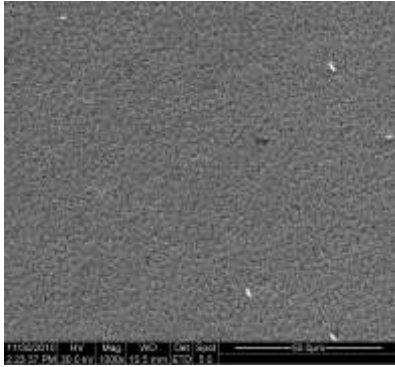


C11X10000 sed

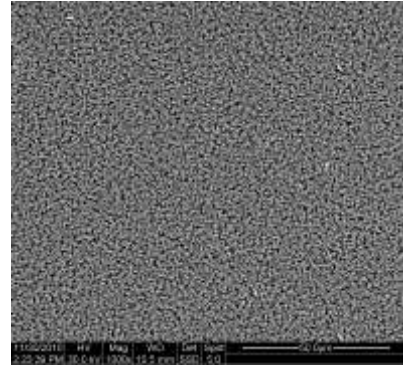


C11X10000 bsd

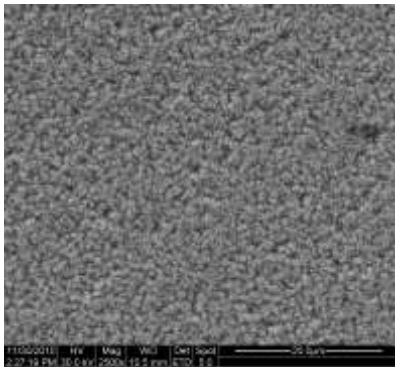
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C14
(κράμα Ni-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=2, J=0,4 A/dm²)



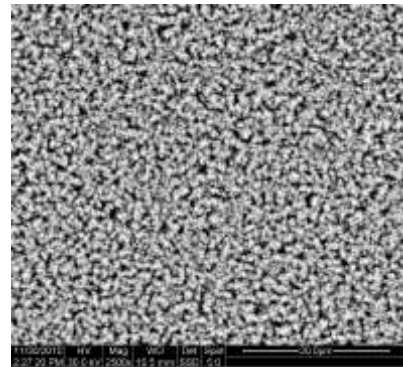
C14X1000 sed



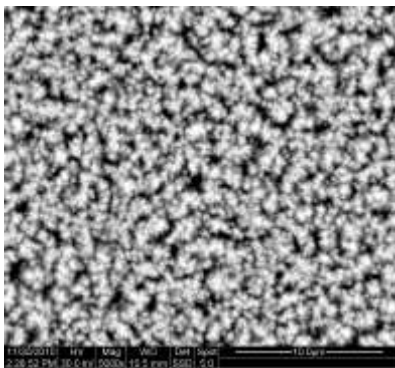
C14X1000 bsd



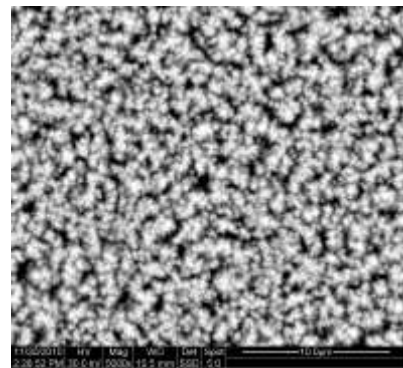
C14X2500 sed



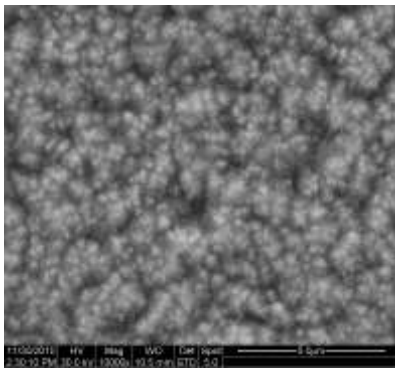
C14X2500 bsd



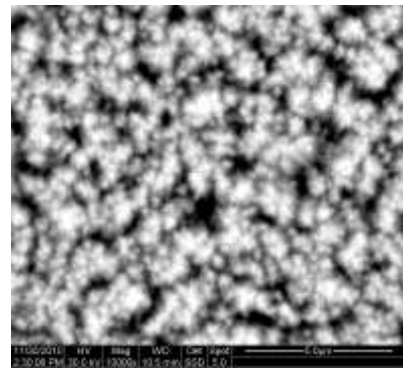
C14X5000 sed



C14X5000 bsd

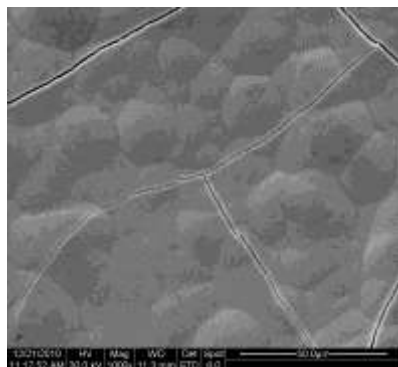


C14X10000 sed

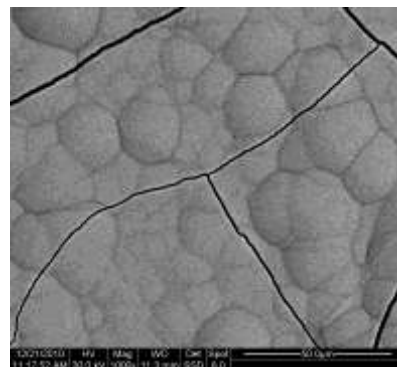


C14X10000 bsd

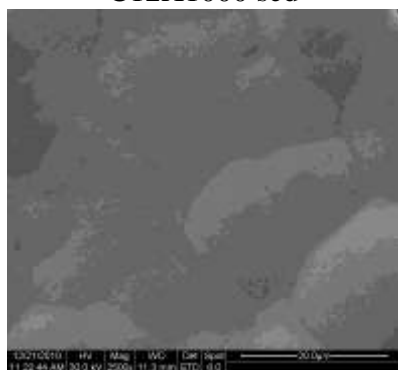
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C12
(κράμα Ni-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=4, J=40 A/dm²)



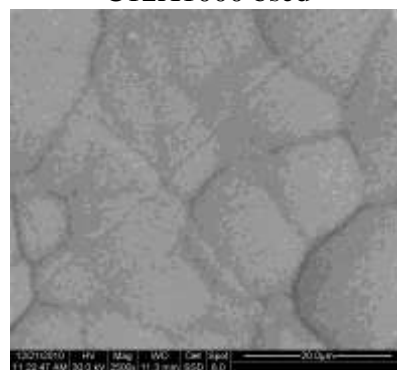
C12X1000 sed



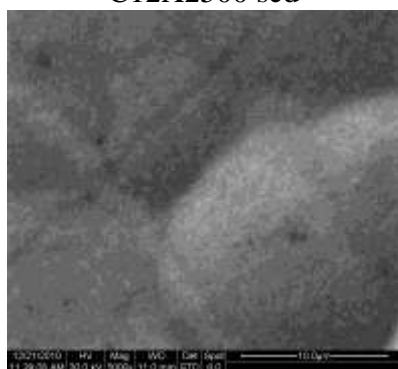
C12X1000 bsd



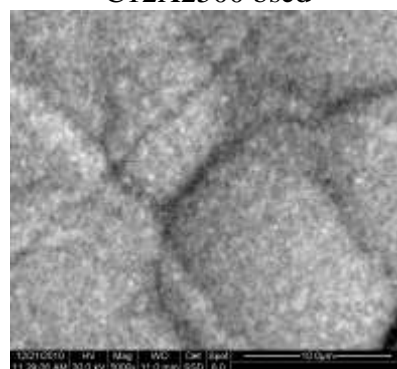
C12X2500 sed



C12X2500 bsd



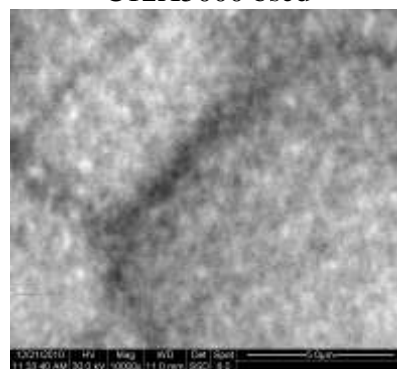
C12X5000 sed



C12X5000 bsd

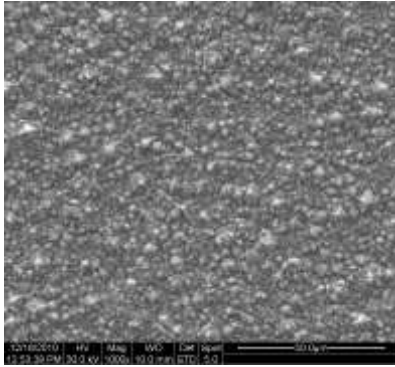


C12X10000 sed

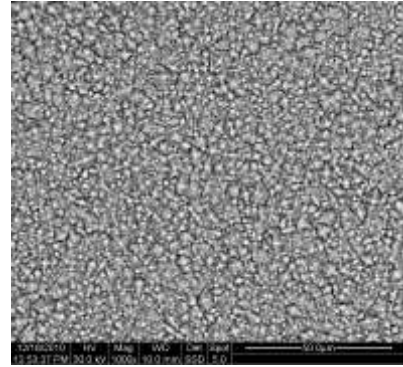


C12X10000 bsd

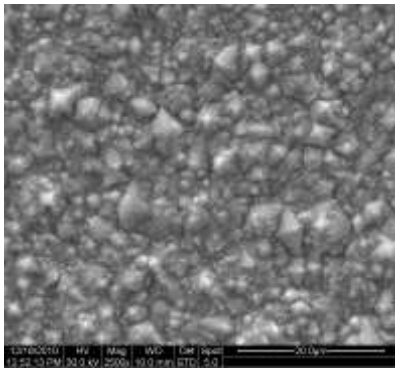
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C13
(κράμα Ni-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=4, J=4 A/dm²)



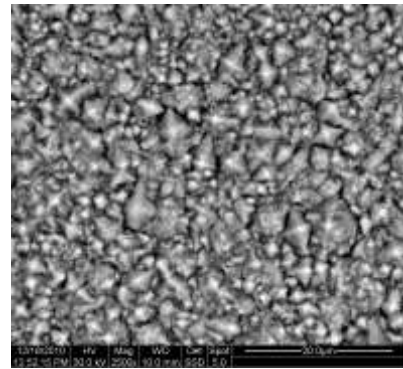
C13X1000 sed



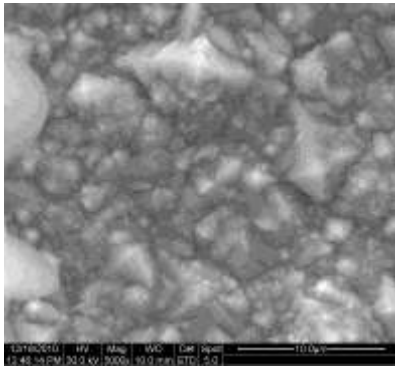
C13X1000 bsd



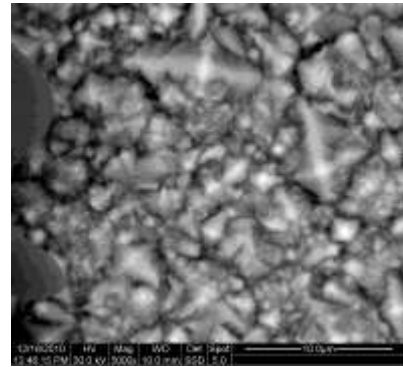
C13X2500 sed



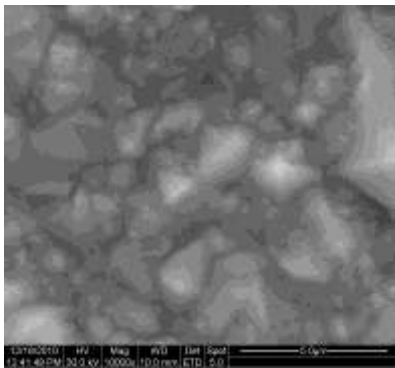
C13X2500 bsd



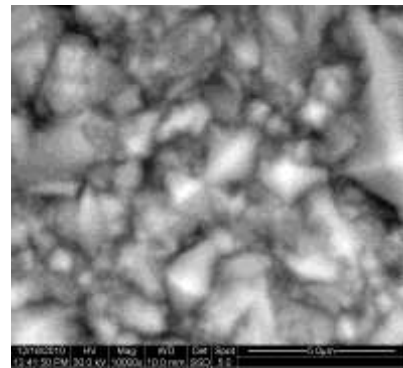
C13X5000 sed



C13X5000 bsd

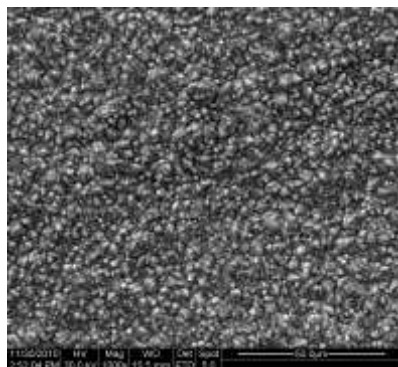


C13X10000 sed

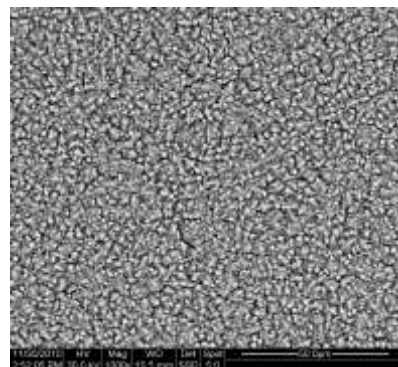


C13X10000 bsd

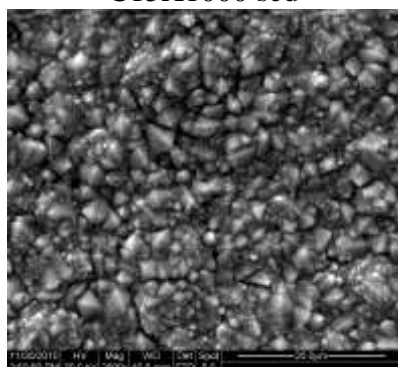
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C15
(κράμα Ni-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=4, J=1,5 A/dm²)



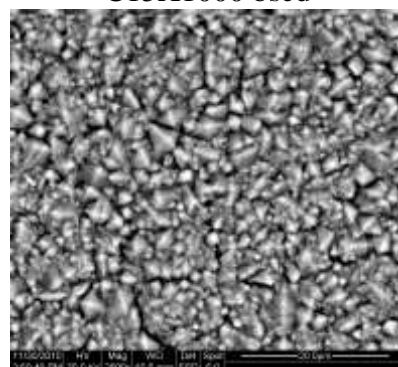
C15X1000 sed



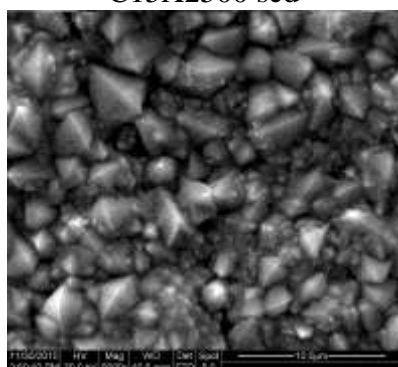
C15X1000 bsd



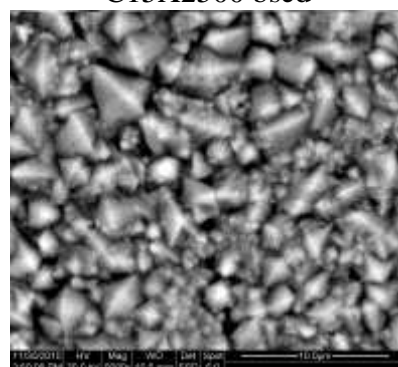
C15X2500 sed



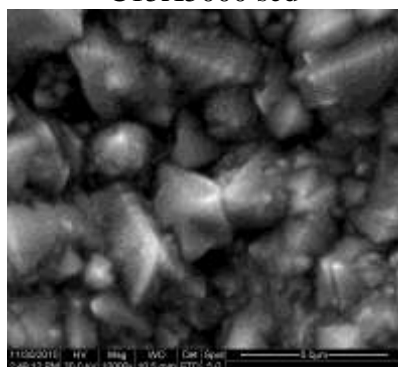
C15X2500 bsd



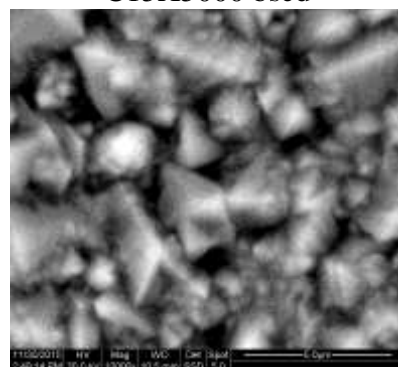
C15X5000 sed



C15X5000 bsd

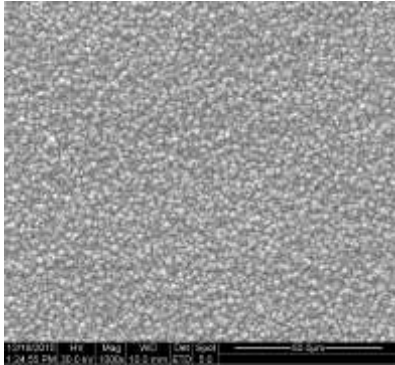


C15X10000 sed

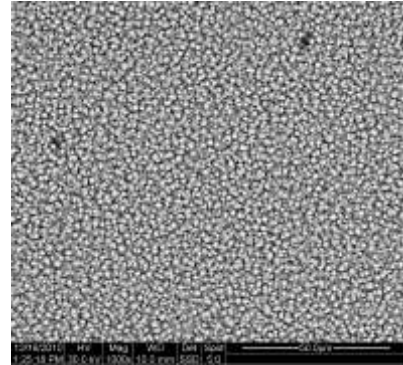


C15X10000 bsd

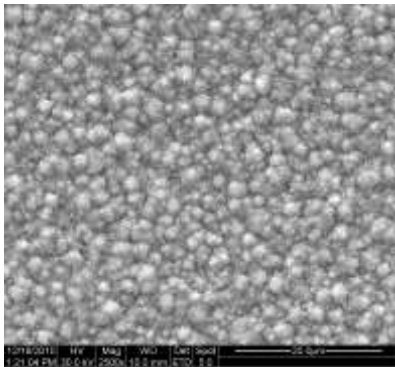
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C16
(κράμα Ni-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=4, J=0,4 A/dm²)



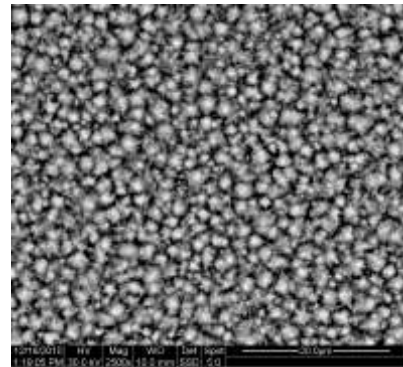
C16X1000 sed



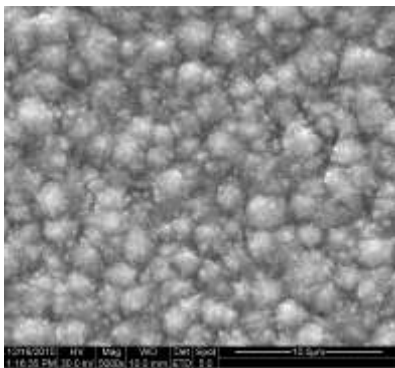
C16X1000 bsd



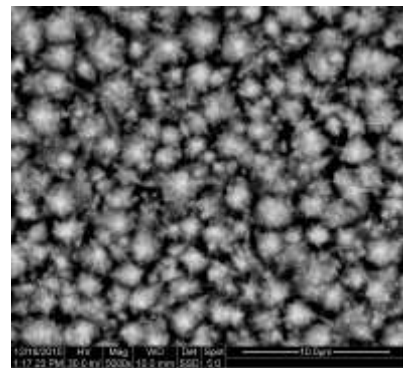
C16X2500 sed



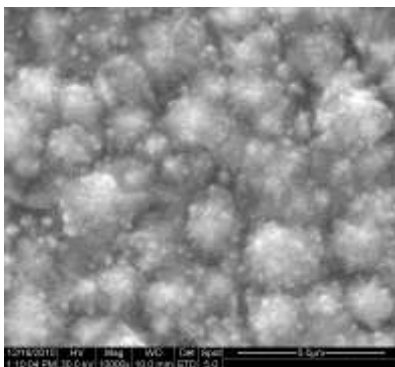
C16X2500 bsd



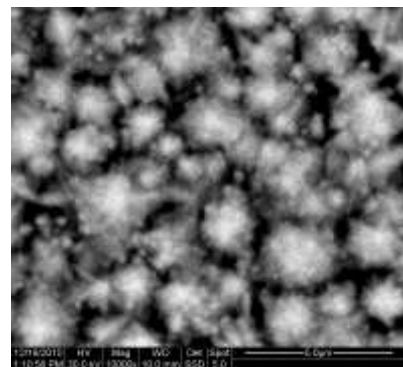
C16X5000 sed



C16X5000 bsd



C16X10000 sed

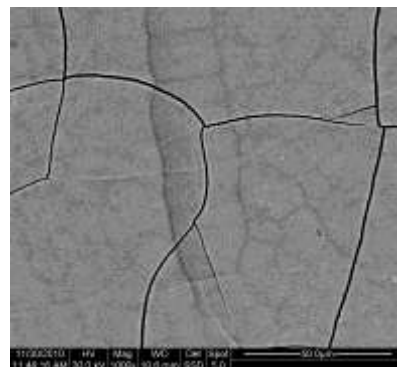


C16X10000 bsd

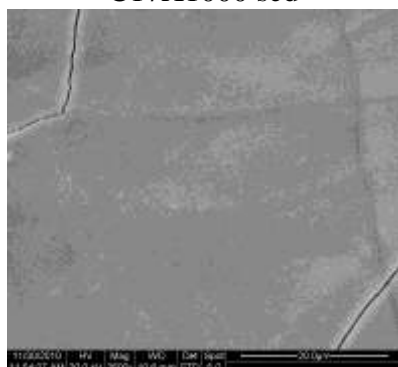
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C17
(κράμα Ni-Fe-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=2, J=40 A/dm²)



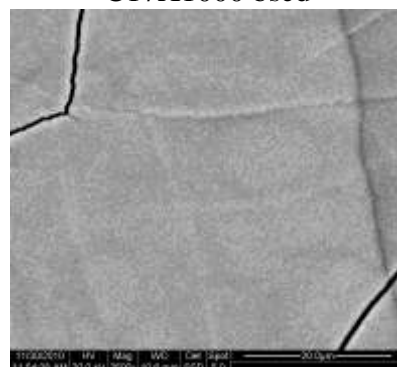
C17X1000 sed



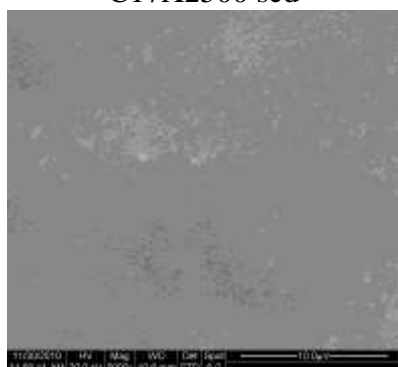
C17X1000 bsd



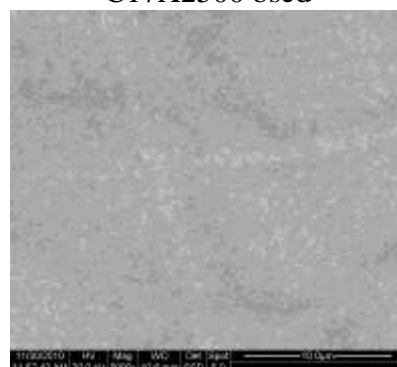
C17X2500 sed



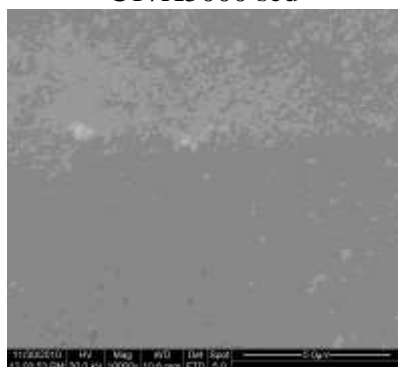
C17X2500 bsd



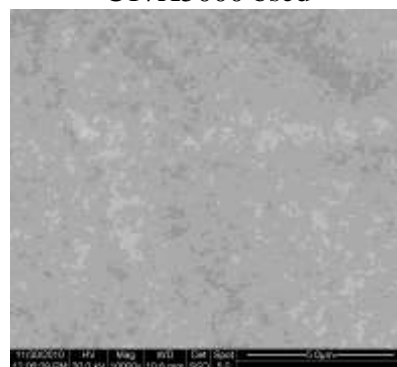
C17X5000 sed



C17X5000 bsd

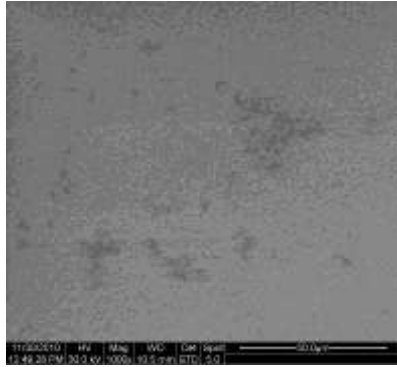


C17X10000 sed

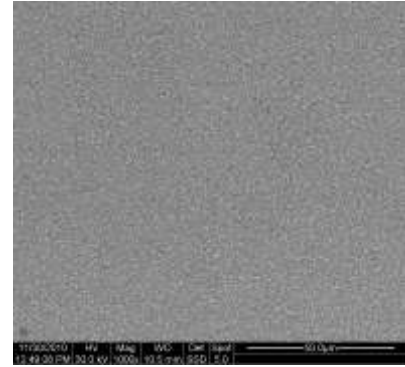


C17X10000 bsd

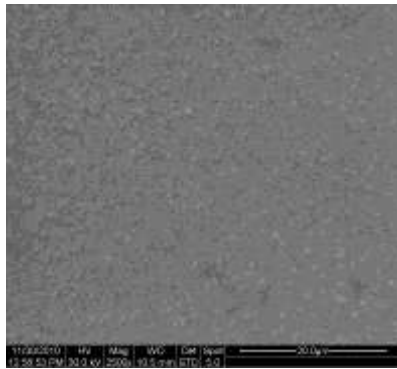
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C18
(κράμα Ni-Fe-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=2, J=15 A/dm²)



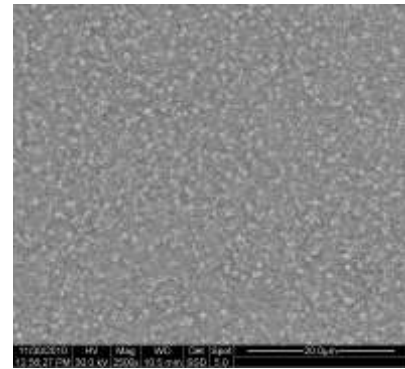
C18X1000 sed



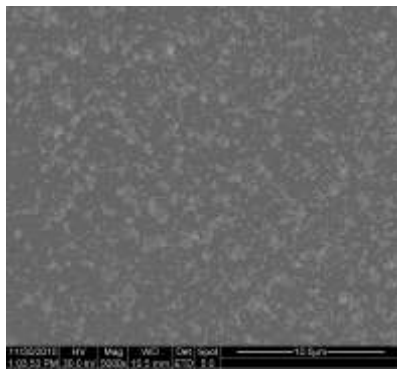
C18X1000 bsd



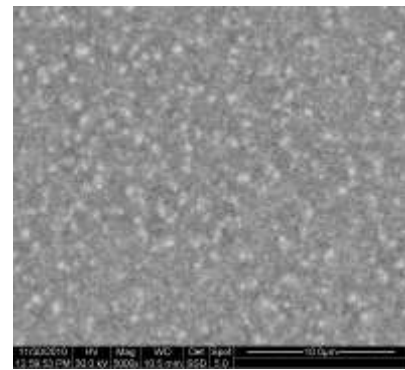
C18X2500 sed



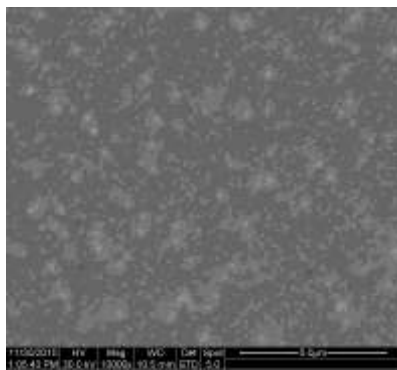
C18X2500 bsd



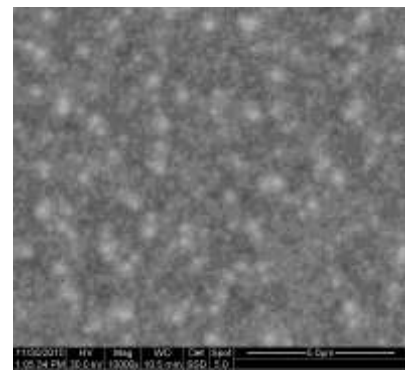
C18X5000 sed



C18X5000 bsd

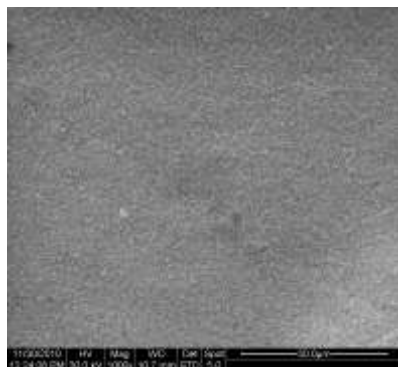


C18X10000 sed

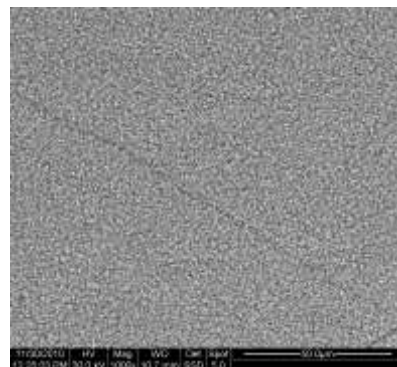


C18X10000 bsd

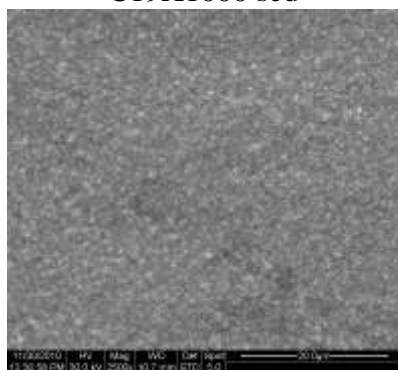
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C19
(κράμα Ni-Fe-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=2, J=4 A/dm²)



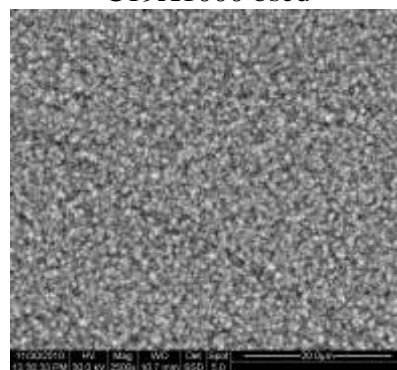
C19X1000 sed



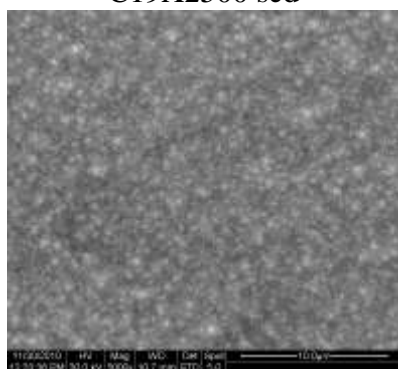
C19X1000 bsd



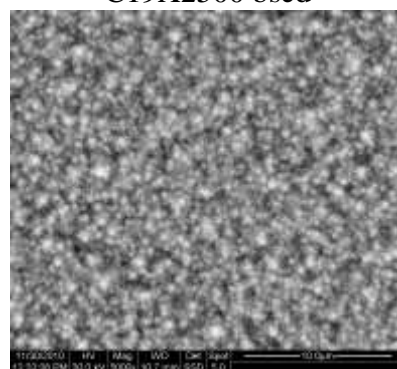
C19X2500 sed



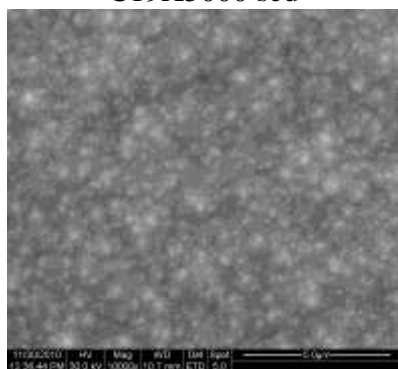
C19X2500 bsd



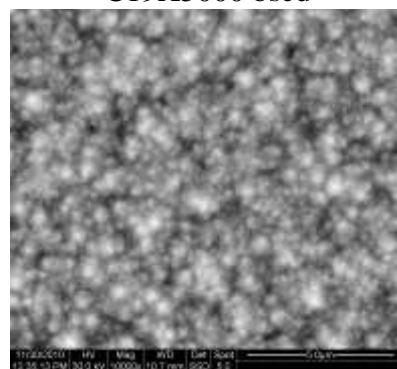
C19X5000 sed



C19X5000 bsd

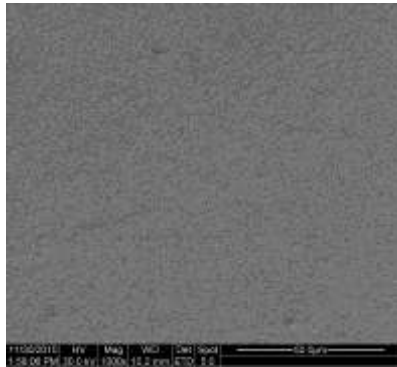


C19X10000 sed

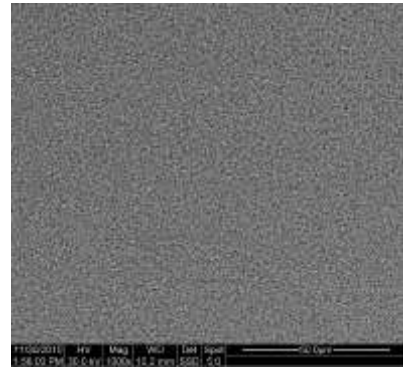


C19X10000 bsd

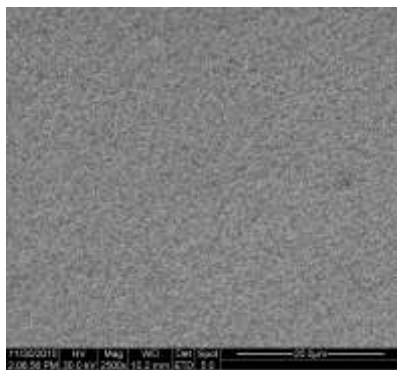
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C20
(κράμα Ni-Fe-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=2, J=0,4 A/dm²)



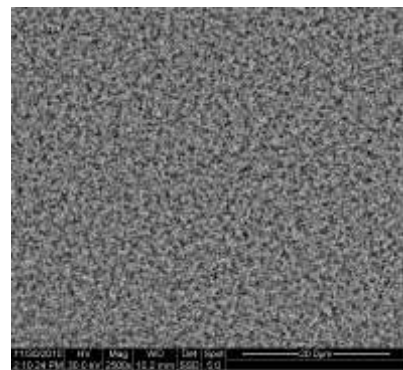
C20X1000 sed



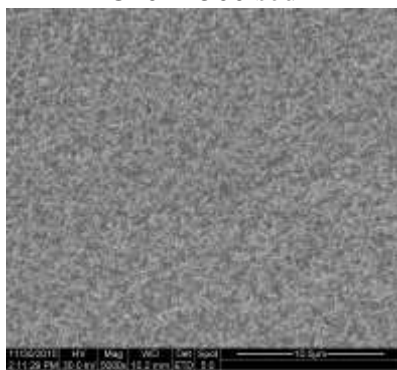
C20X1000 bsd



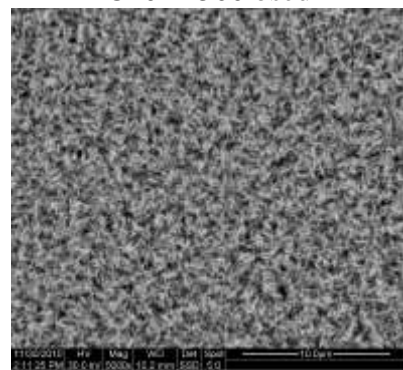
C20X2500 sed



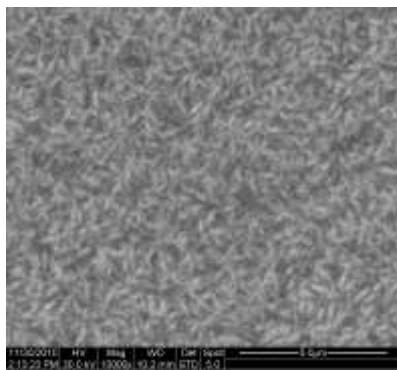
C20X2500 bsd



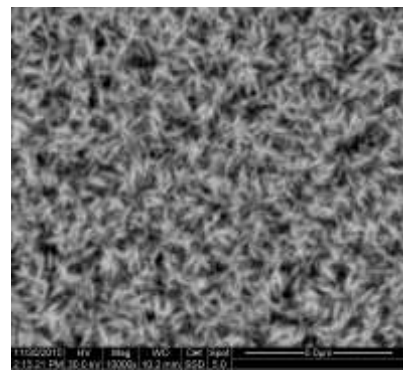
C20X5000 sed



C20X5000 bsd

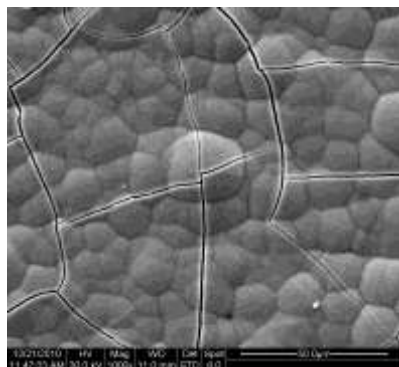


C20X10000 sed

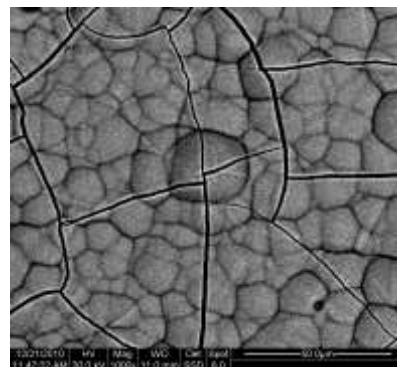


C20X10000 bsd

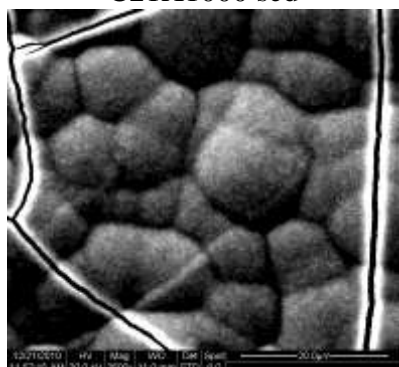
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C21
(κράμα Ni-Fe-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=4, J=40 A/dm²)



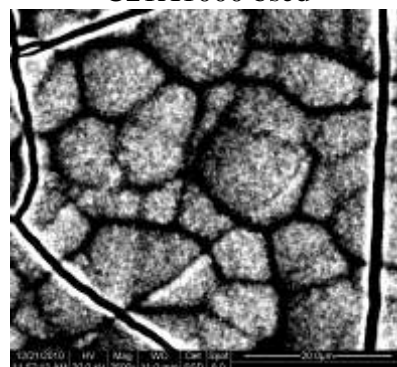
C21X1000 sed



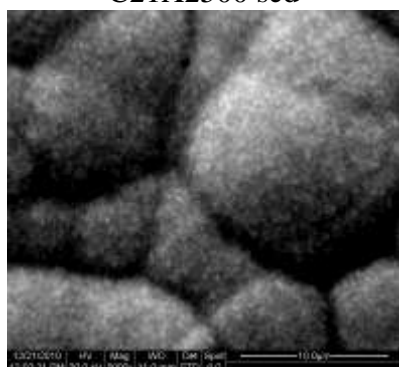
C21X1000 bsd



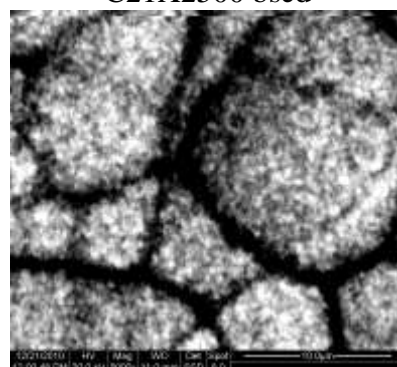
C21X2500 sed



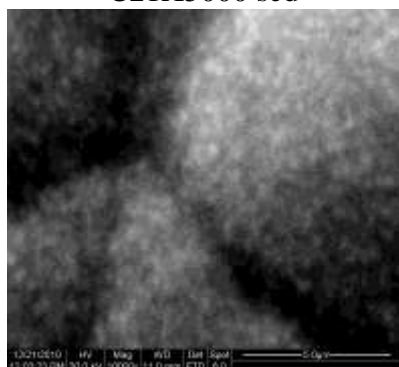
C21X2500 bsd



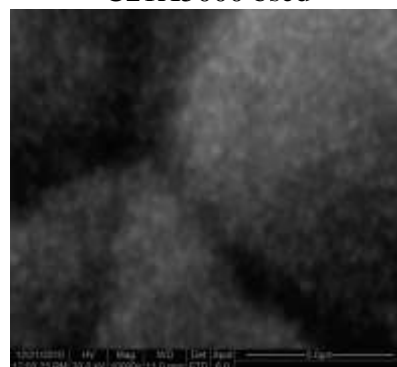
C21X5000 sed



C21X5000 bsd

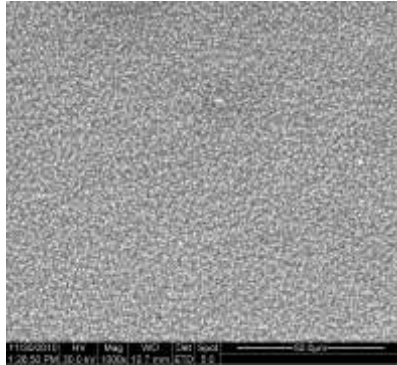


C21X10000 sed

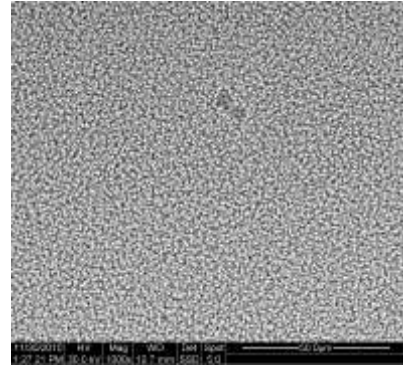


C21X10000 bsd

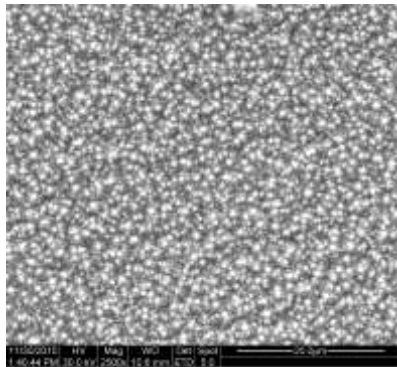
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C22
 (κράμα Ni-Fe-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=4, J=4 A/dm²)



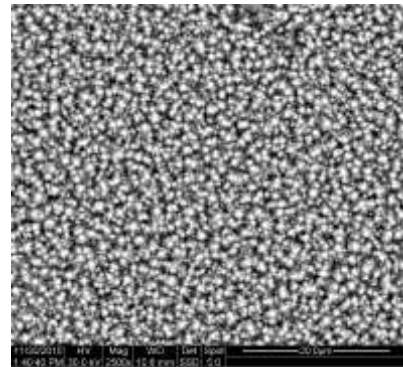
C22X1000 sed



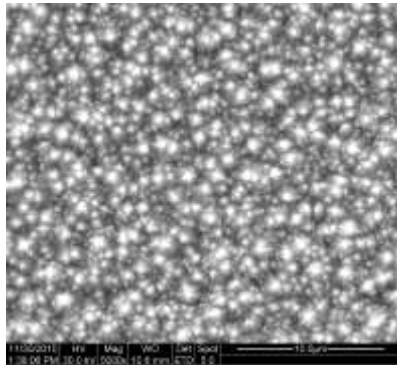
C22X1000 bsd



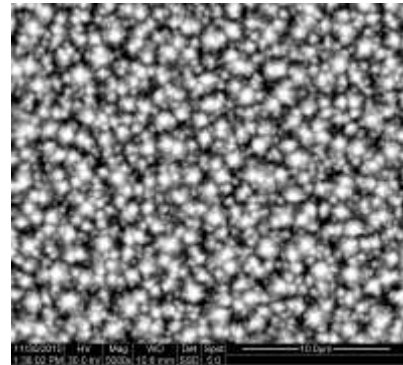
C22X2500 sed



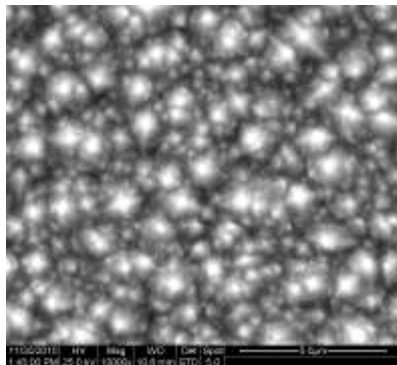
C22X2500 bsd



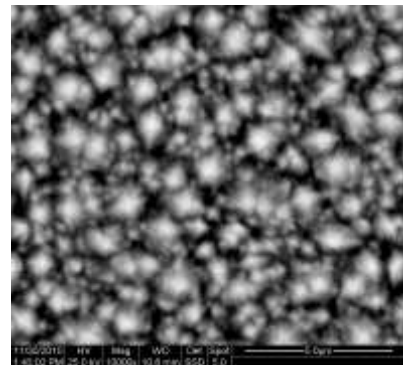
C22X5000 sed



C22X5000 bsd

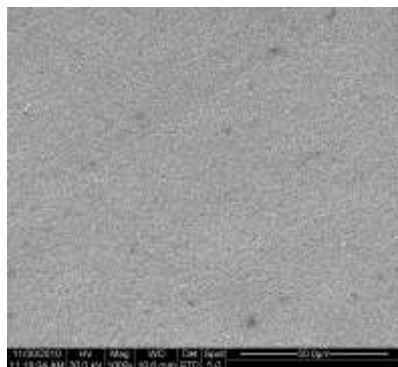


C22X10000 sed

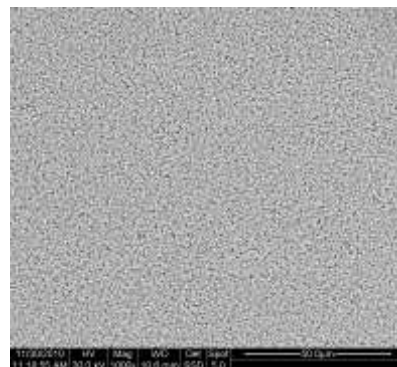


C22X10000 bsd

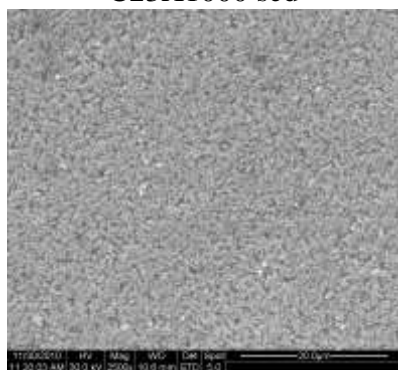
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C23
(κράμα Ni-Fe-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=4, $J=1,5 \text{ A/dm}^2$)



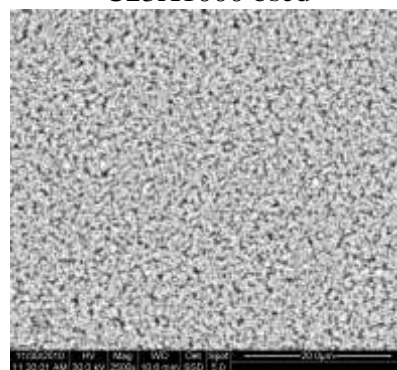
C23X1000 sed



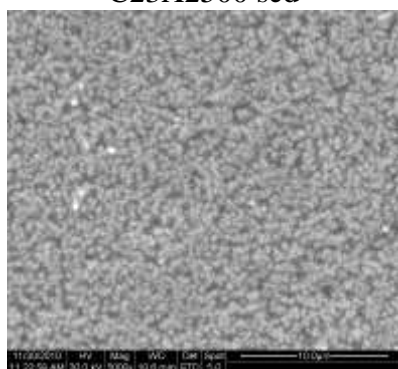
C23X1000 bsd



C23X2500 sed



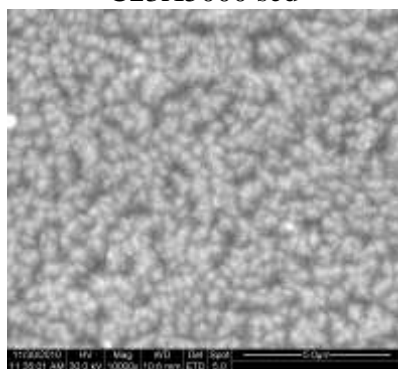
C23X2500 bsd



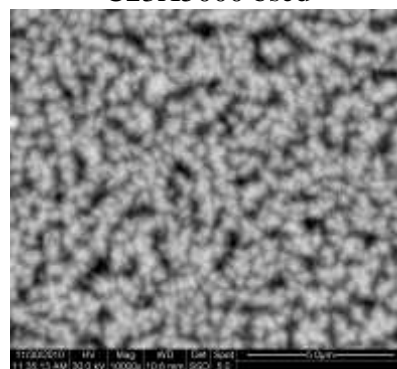
C23X5000 sed



C23X5000 bsd

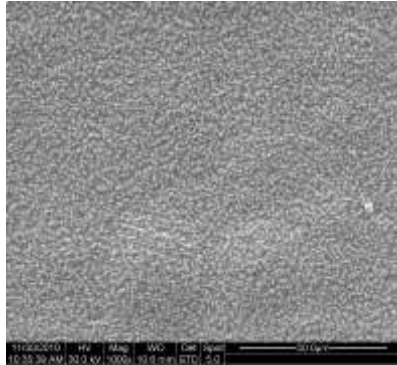


C23X10000 sed

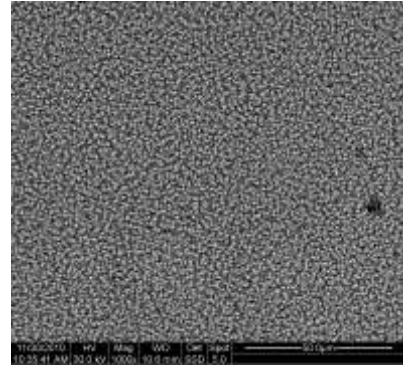


C23X10000 bsd

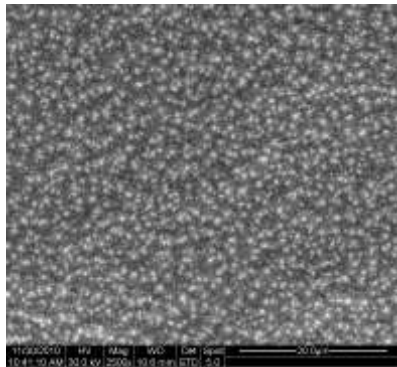
Φωτογραφίες από SEM του δοκιμίου C24
(κράμα Ni-Fe-Mn με συνθήκες παρασκευής: pH=4, J=0,4 A/dm²)



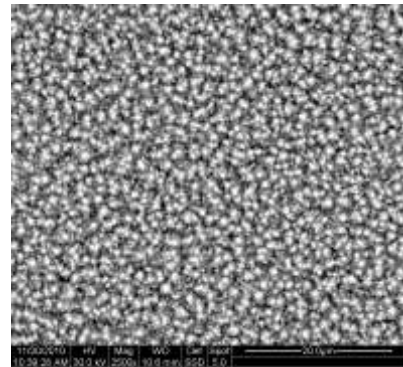
C24X1000 sed



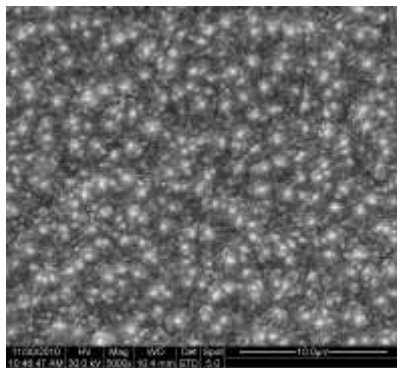
C24X1000 bsd



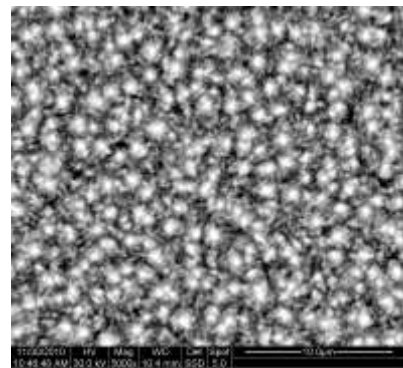
C24X2500 sed



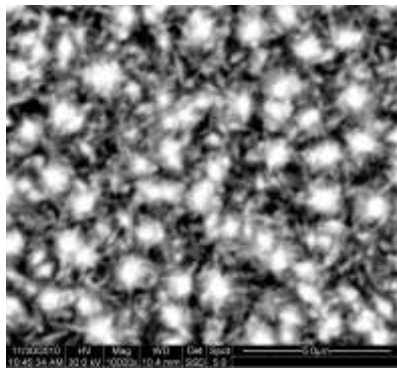
C24X2500 bsd



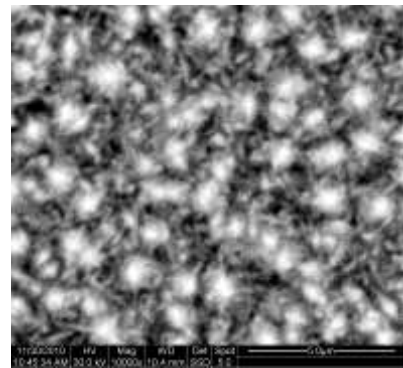
C24X5000 sed



C24X5000 bsd



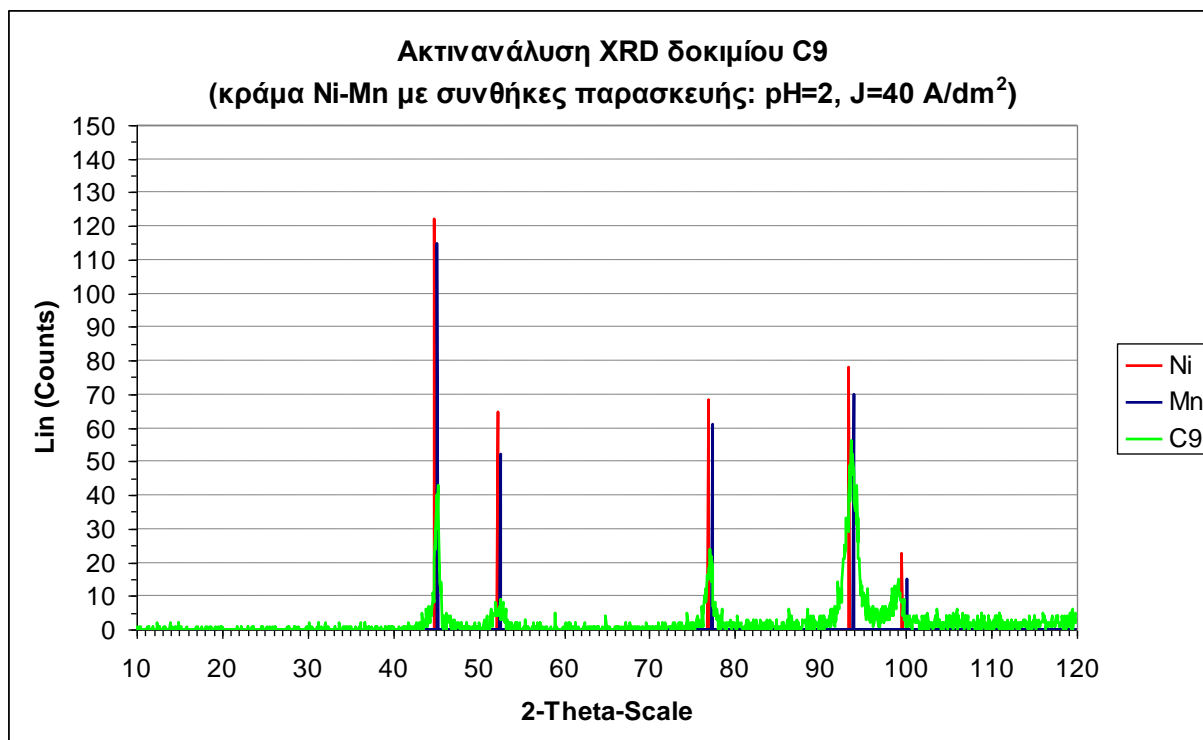
C24X10000 sed



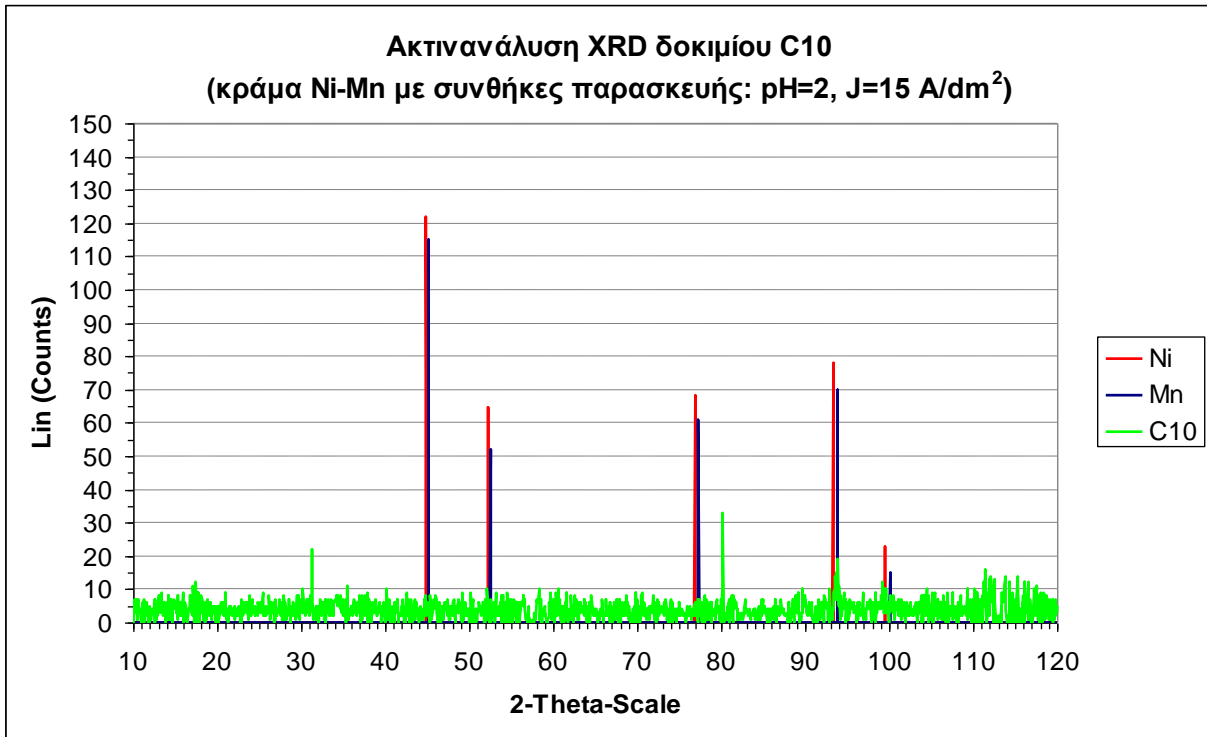
C24X10000 bsd

4.5. Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)

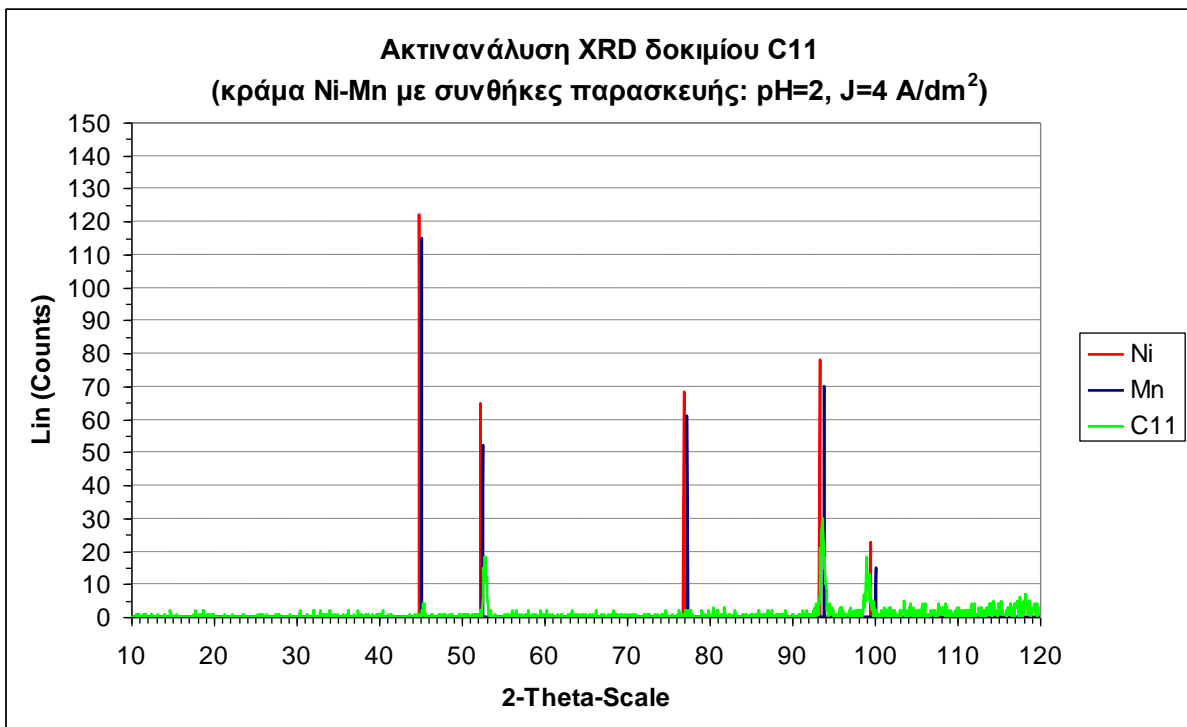
Στις εικόνες που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα φασματογραφήματα που προέκυψαν από την ανάλυση των δοκιμίων Ni-Mn και Ni-Fe-Mn με τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων X (XRD).



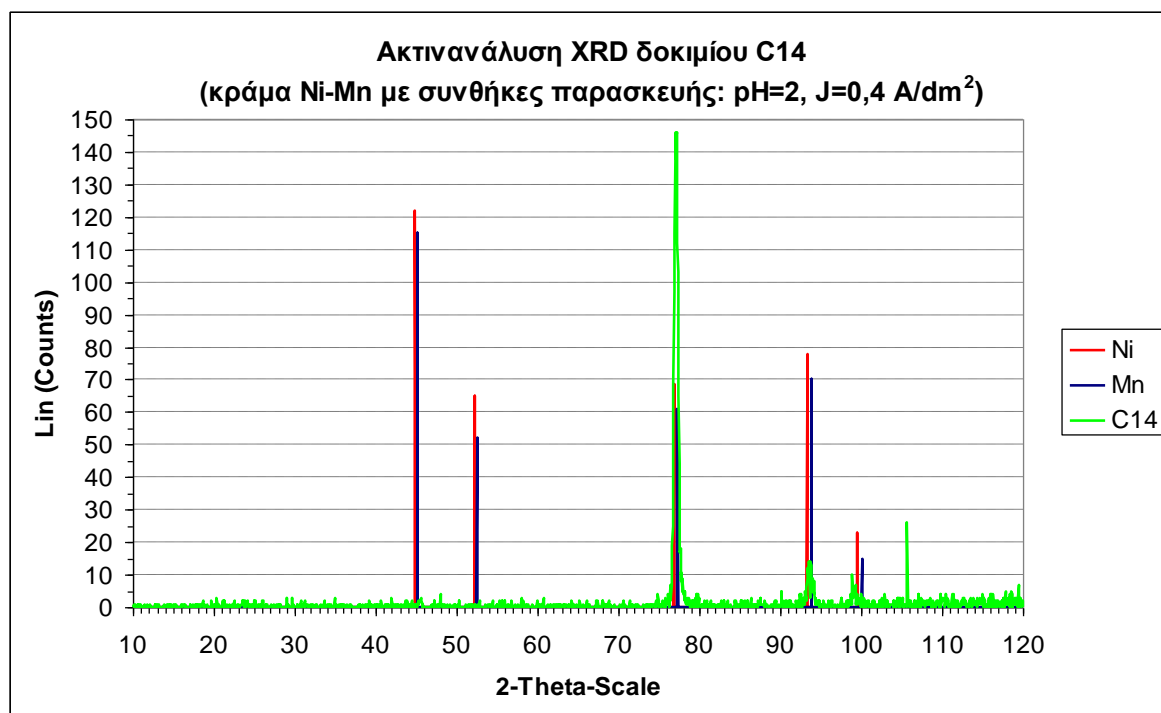
Εικόνα 4.5-1



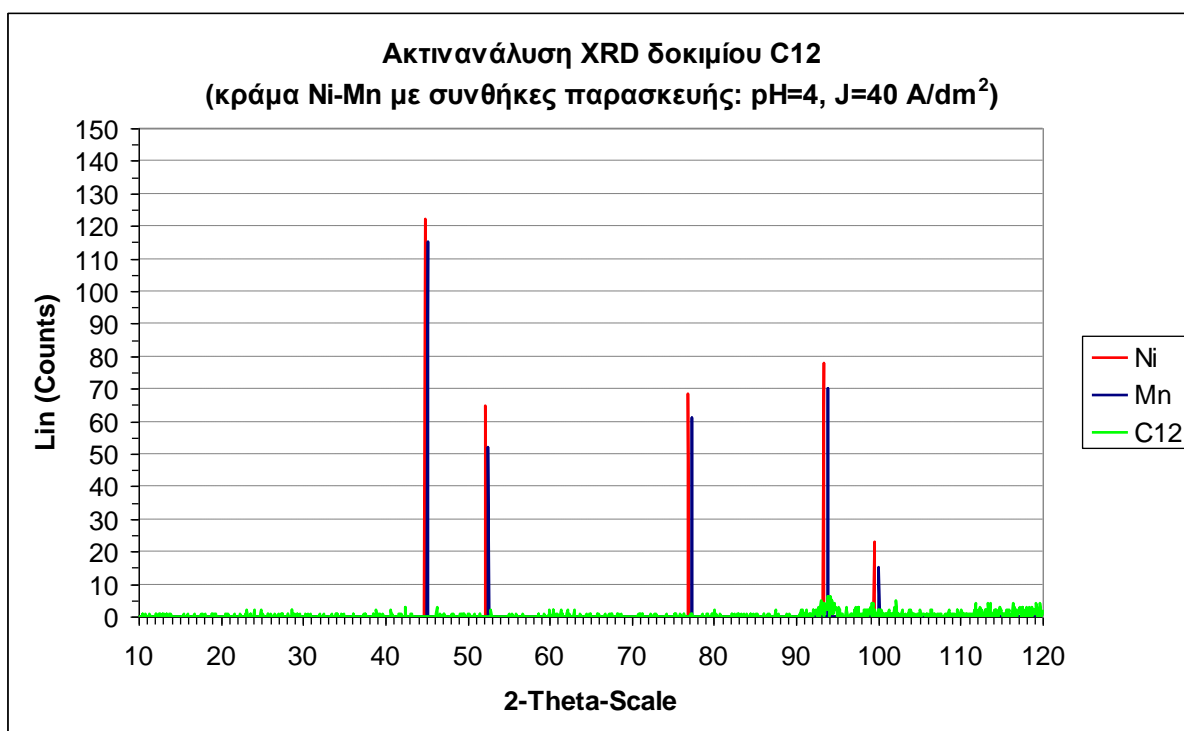
Εικόνα 4.5-2



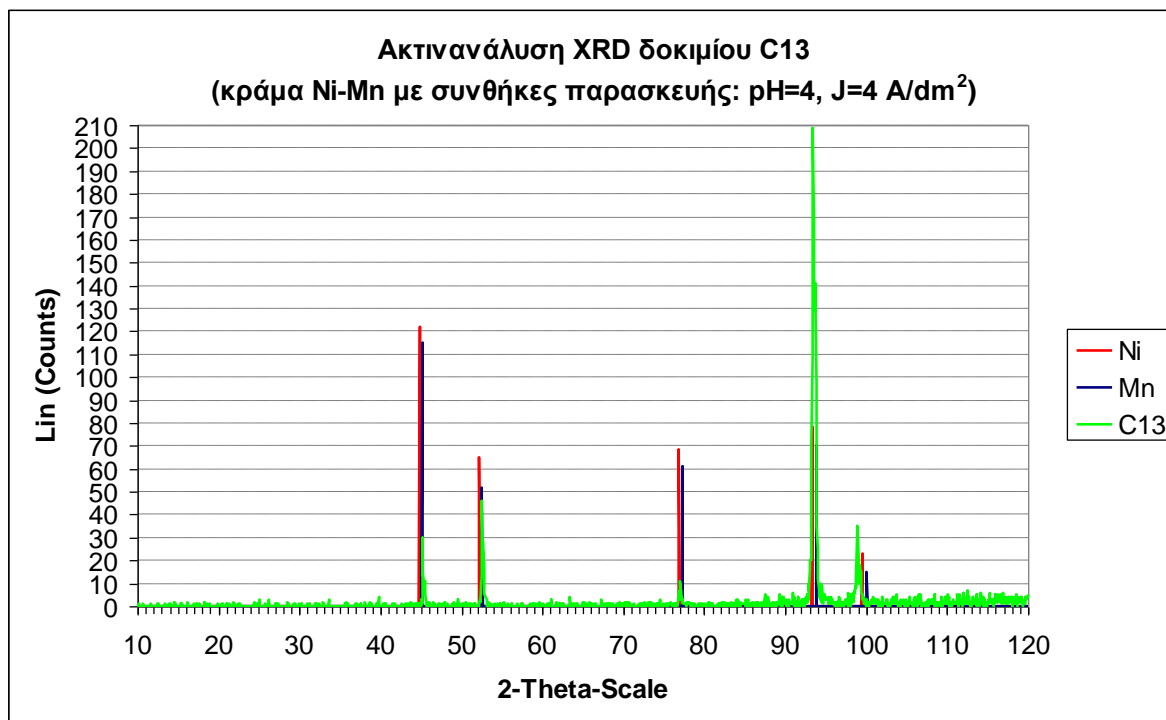
Εικόνα 4.5-3



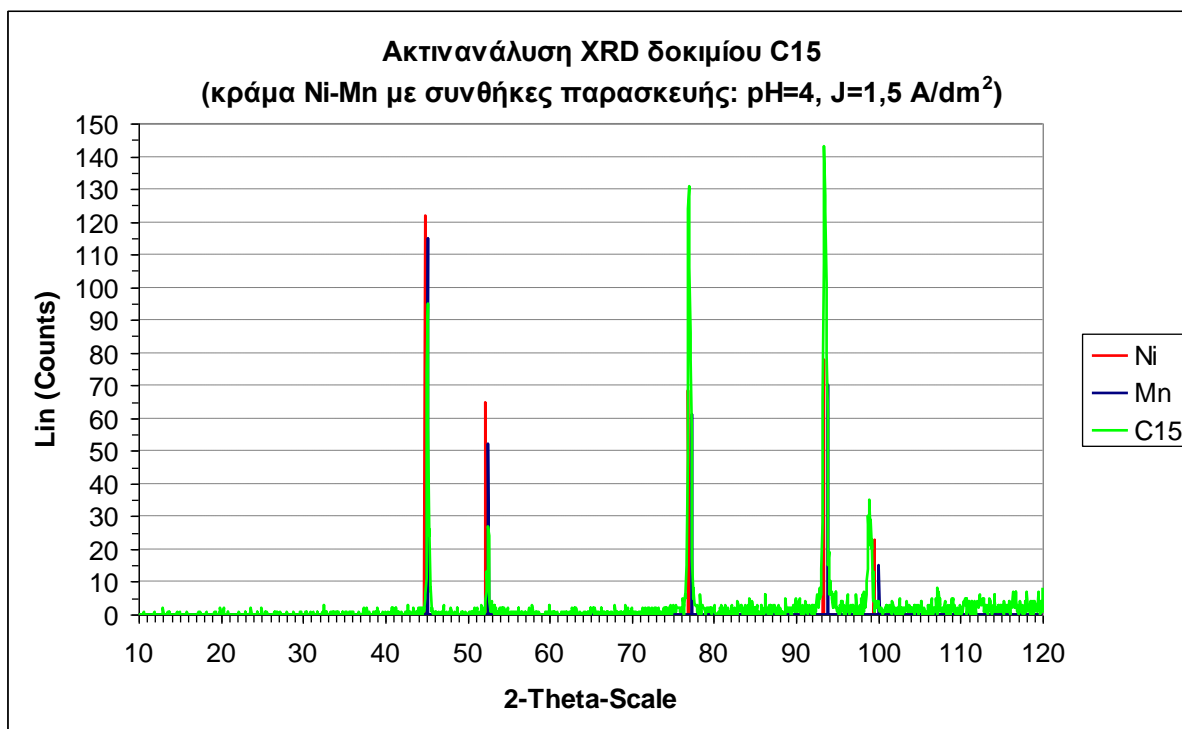
Εικόνα 4.5-4



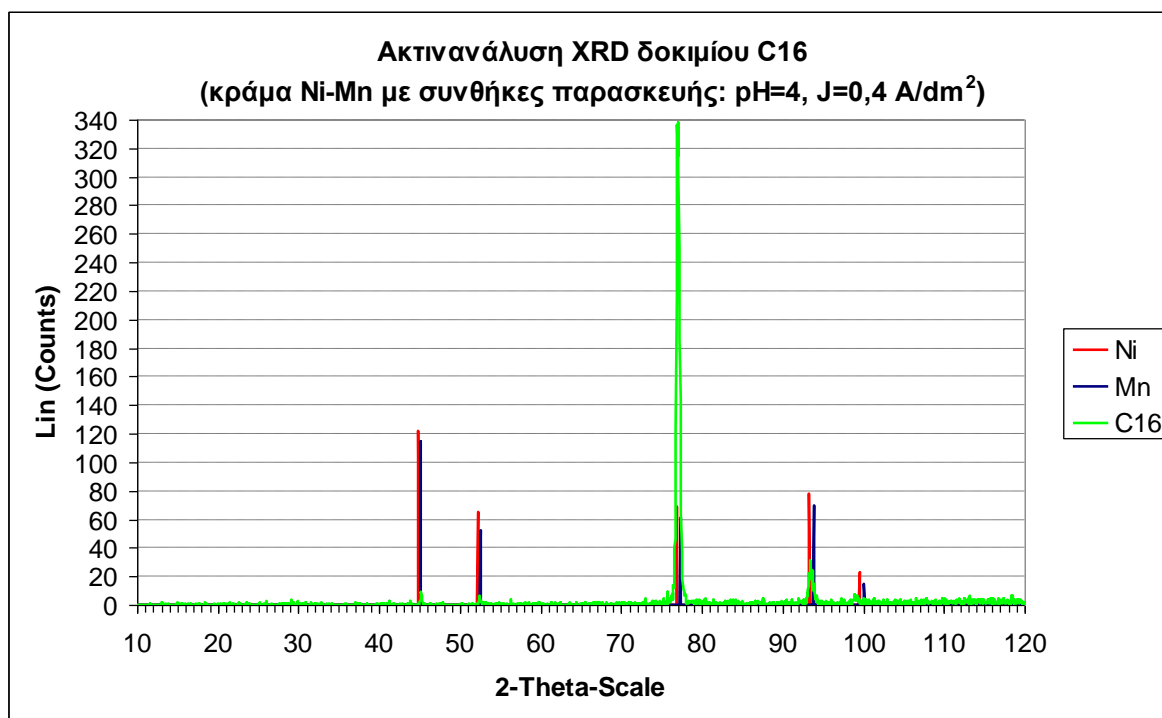
Εικόνα 4.5-5



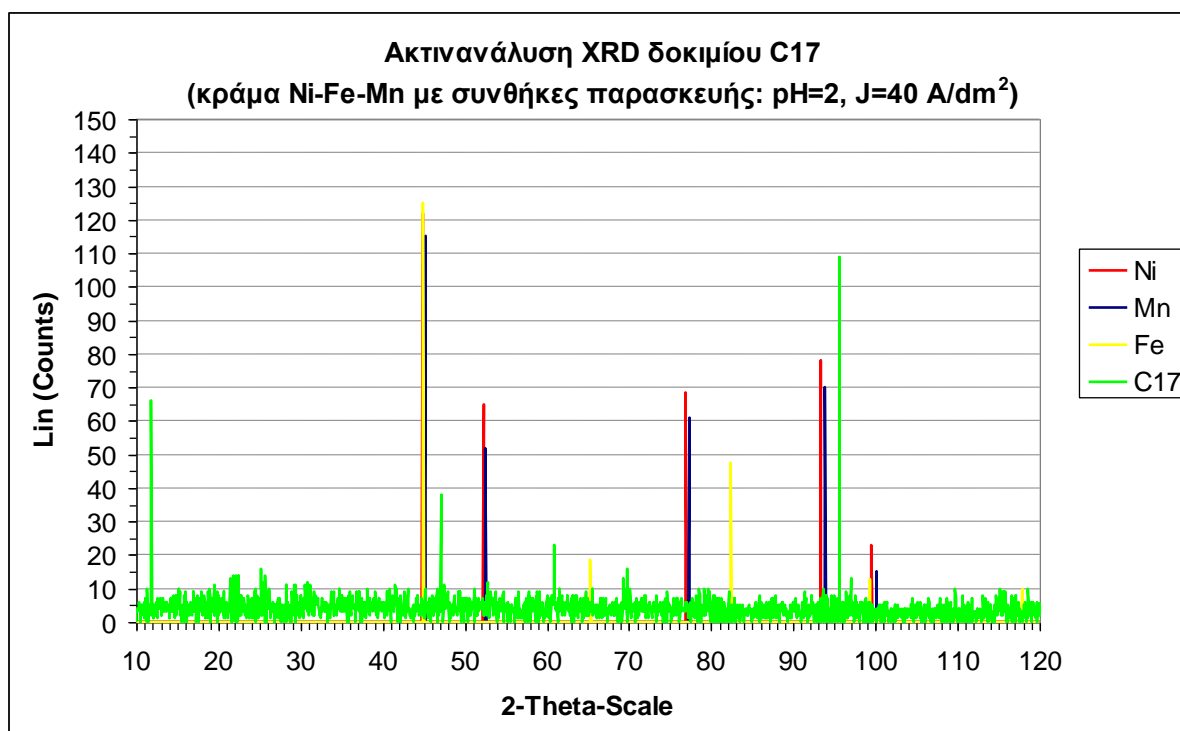
Εικόνα 4.5-6



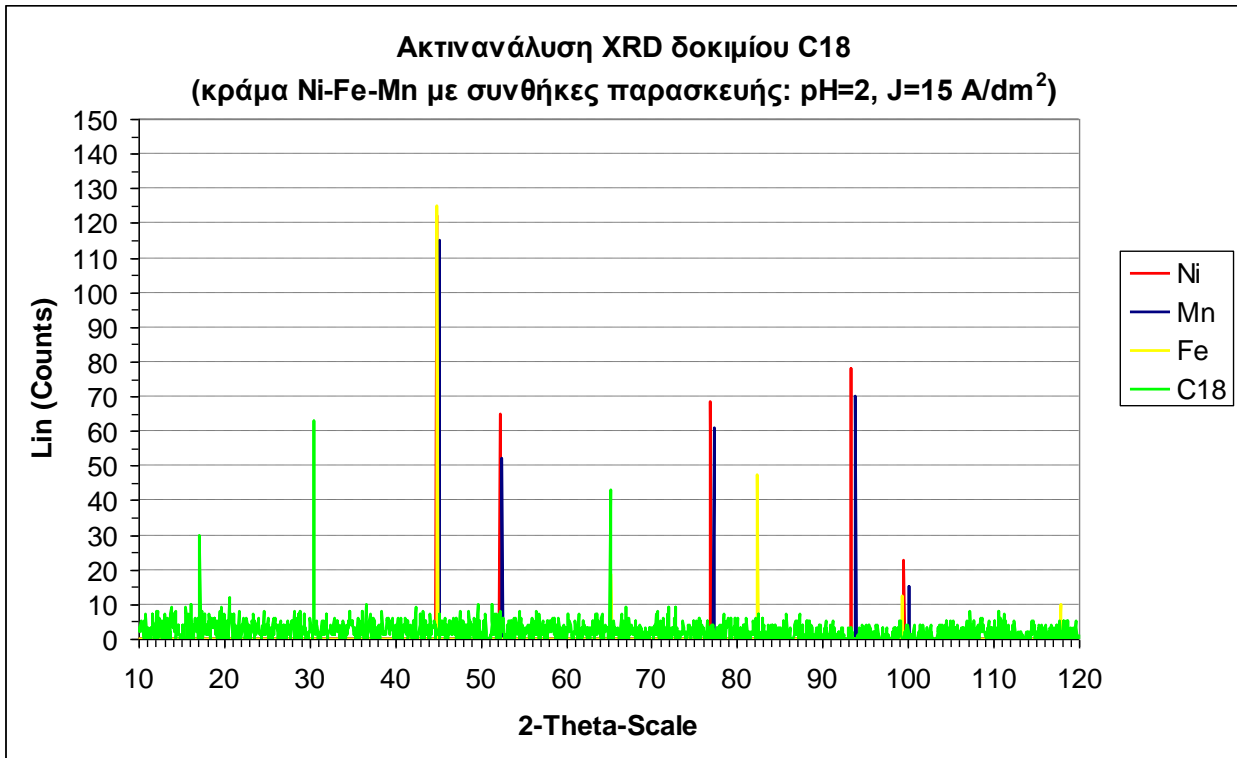
Εικόνα 4.5-7



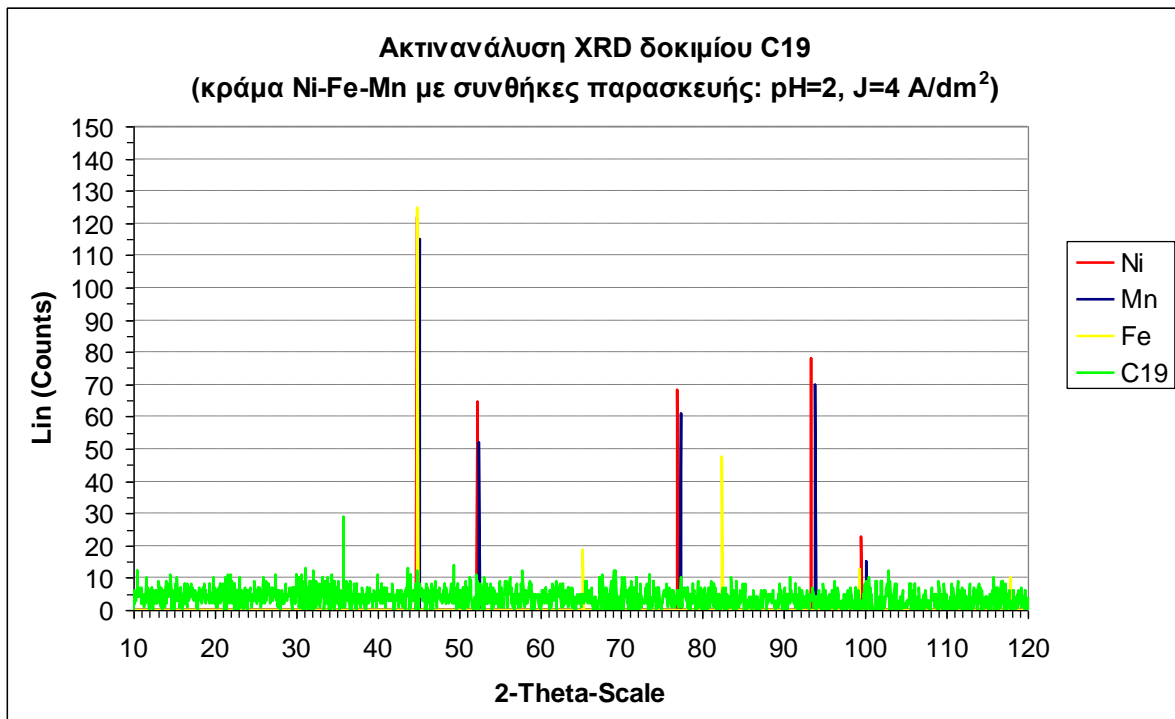
Εικόνα 4.5-8



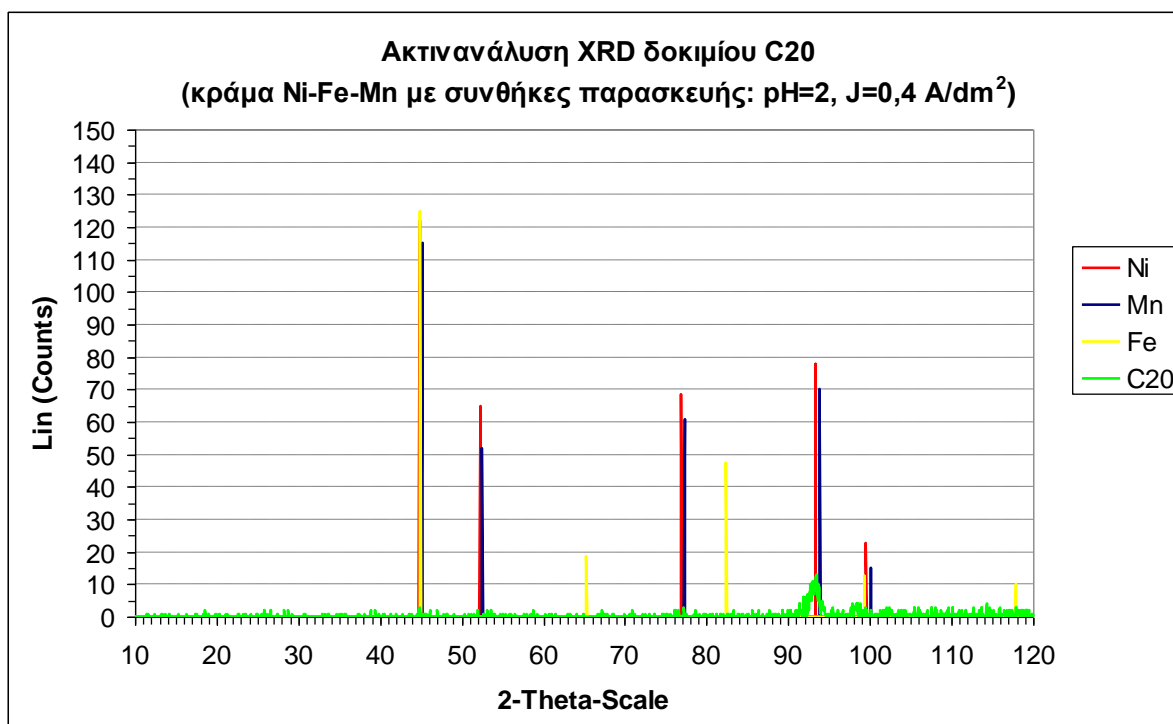
Εικόνα 4.5-9



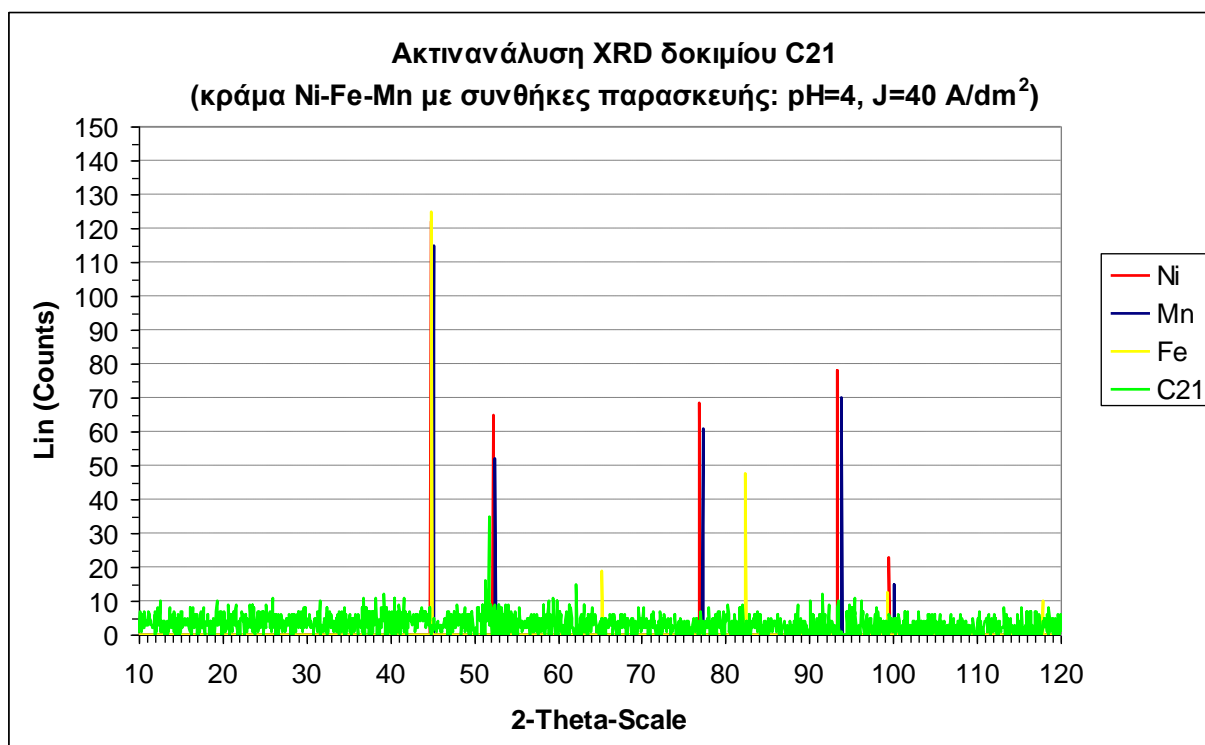
Εικόνα 4.5-10



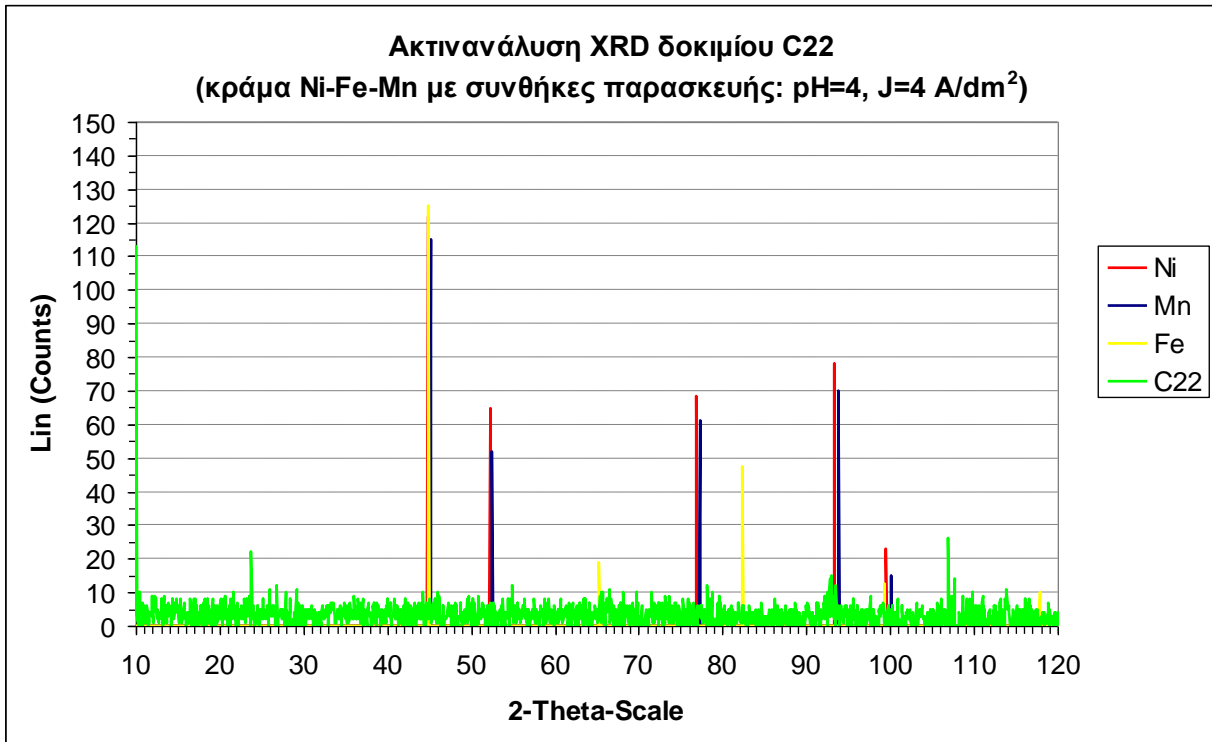
Εικόνα 4.5-11



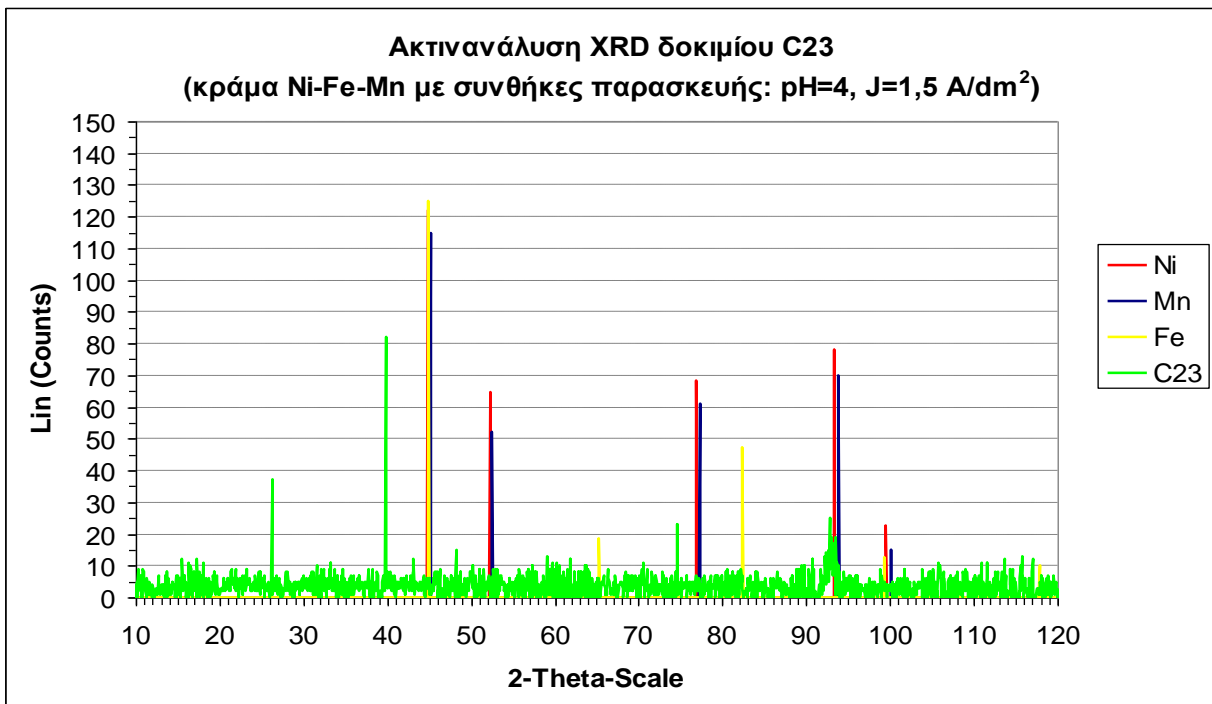
Εικόνα 4.5-12



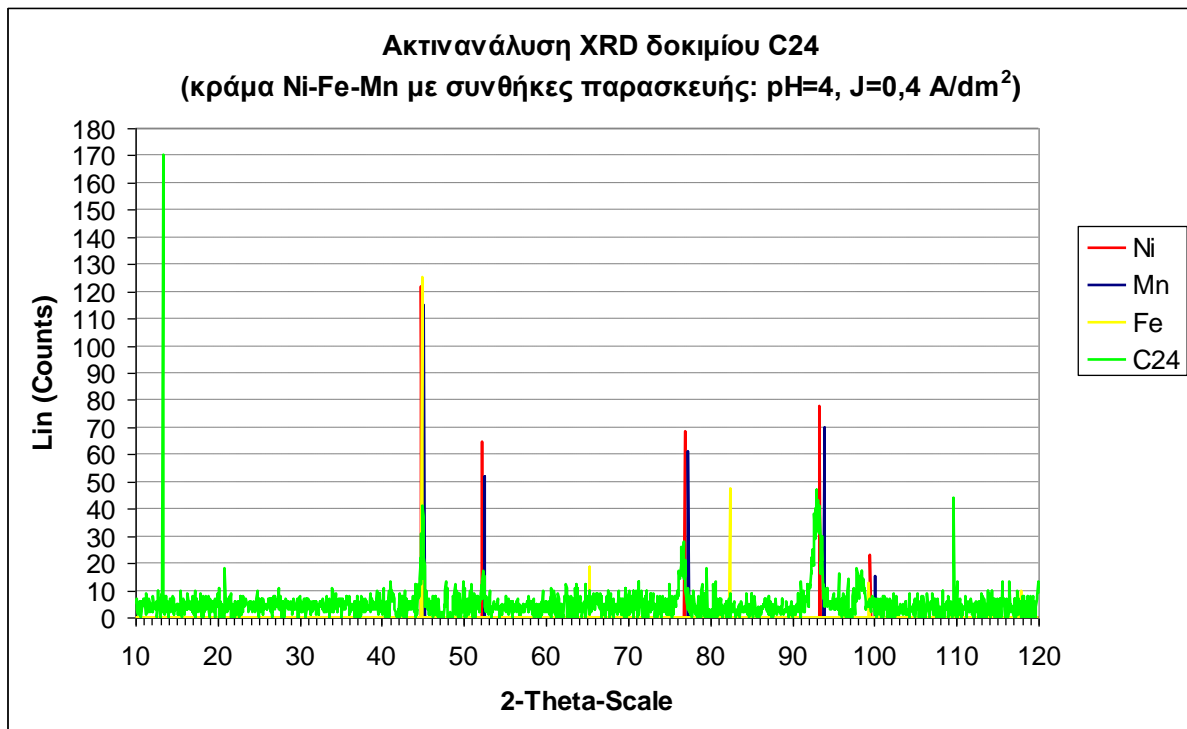
Εικόνα 4.5-13



Εικόνα 4.5-14



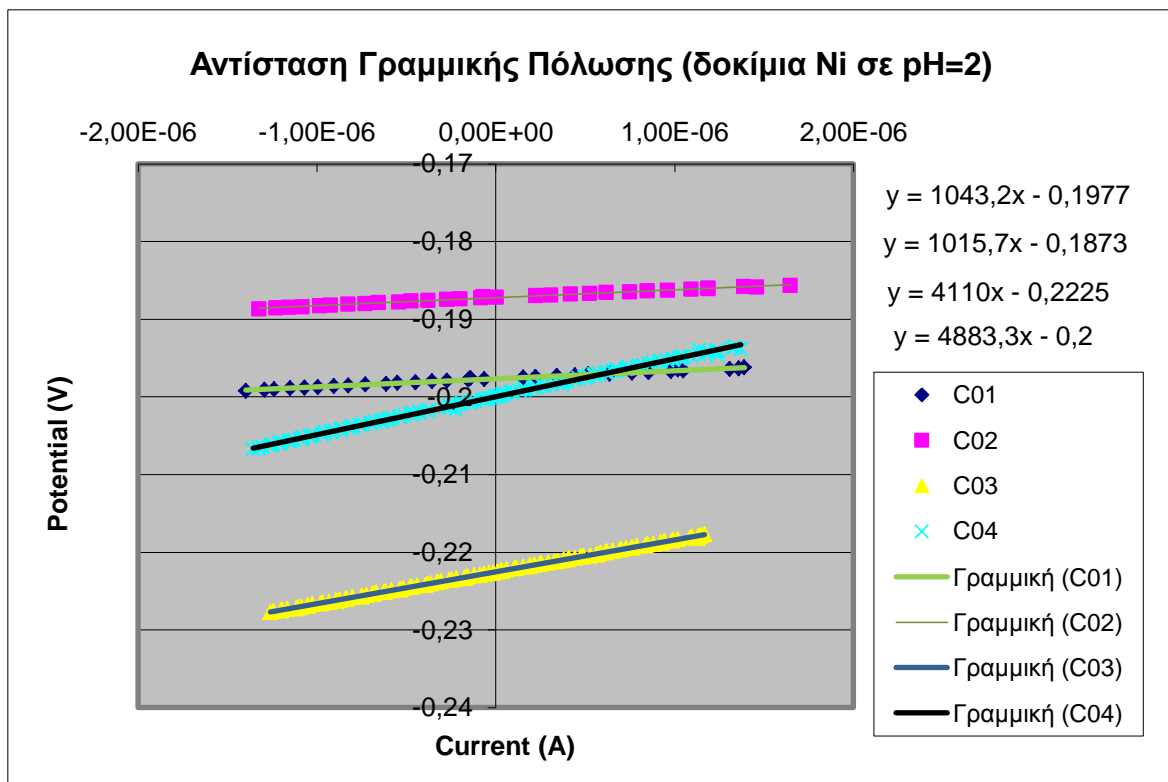
Εικόνα 4.5-15



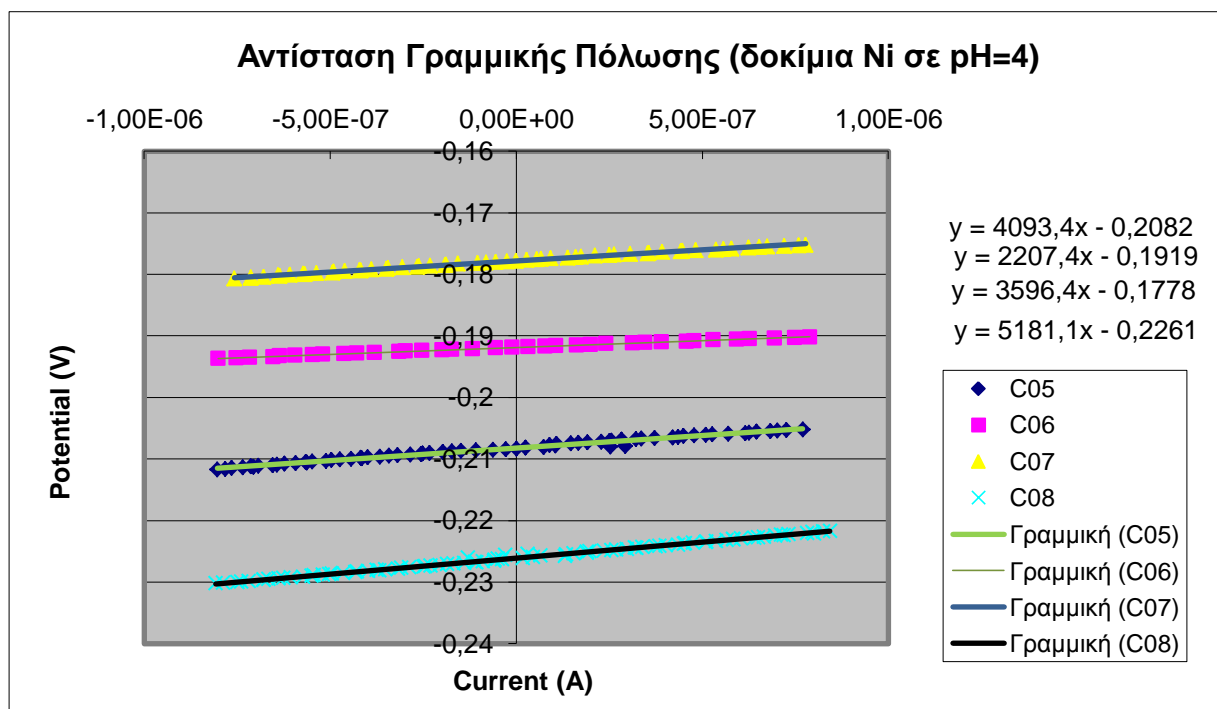
Εικόνα 4.5-16

4.6. Αντίσταση γραμμικής πόλωσης

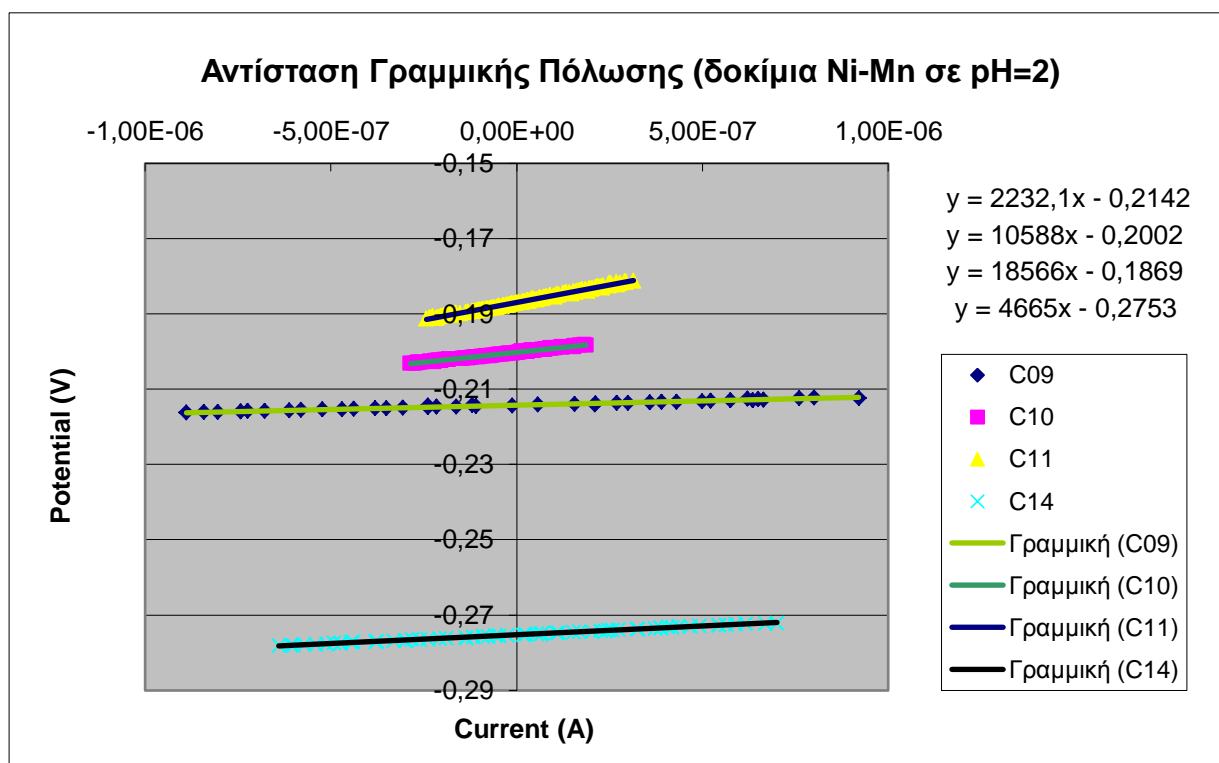
Ακολουθώς παρατίθενται τα διαγράμματα, τα οποία προέκυψαν με τη μέθοδο της αντίστασης γραμμικής πόλωσης (LPR) για κάθε δοκίμιο. Από την κλίση της παρεμβλλόμενης ευθείας, υπολογίζεται η αντίσταση πόλωσης του κάθε δοκιμίου, αφού η εφαπτομένη της ευθείας είναι ίση με V/I . Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, επιλέχθηκαν τα σημεία που βρίσκονταν κοντά στο μηδέν της έντασης I για κάθε δοκίμιο, έτσι ώστε η σχέση τάσης – έντασης να είναι γραμμική, σύμφωνα με όσα αναφέρονται στο θεωρητικό κομμάτι.



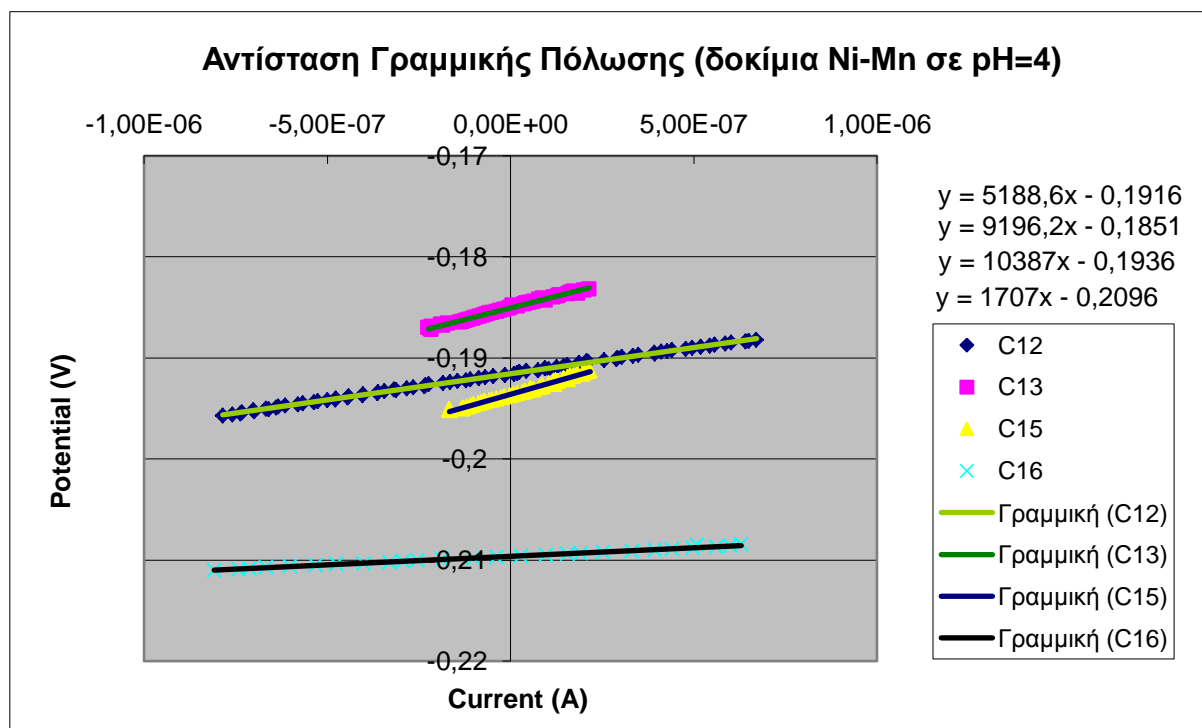
Εικόνα 4.6-1



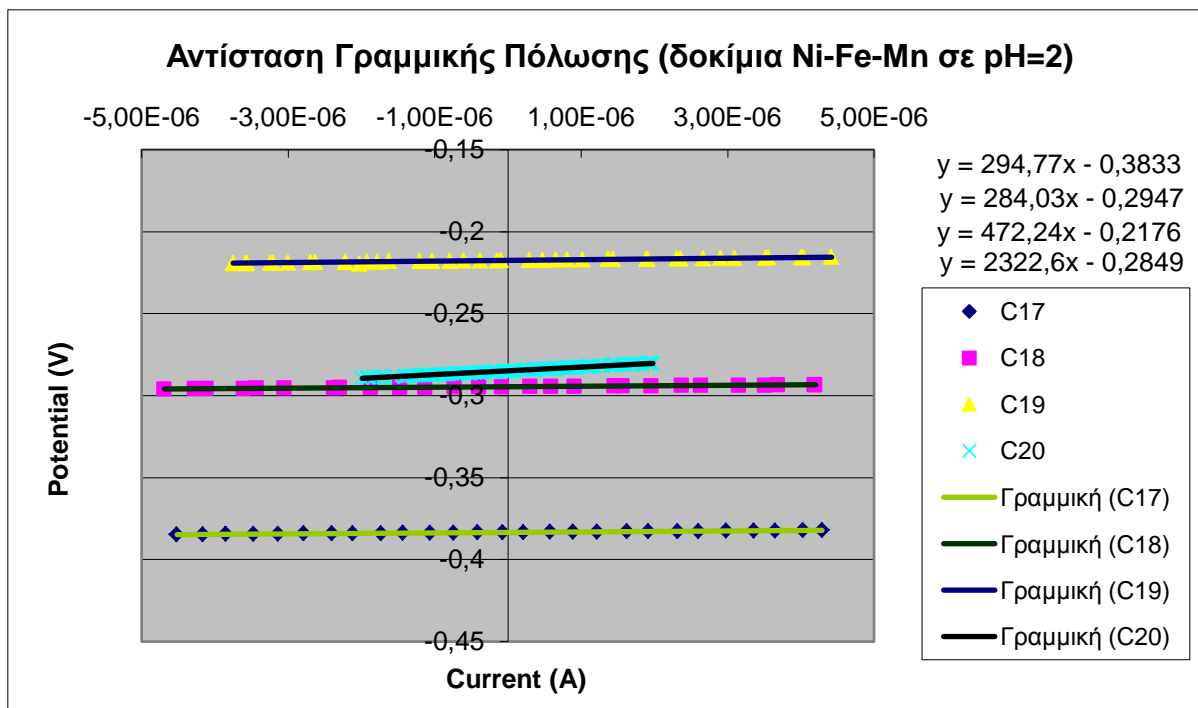
Εικόνα 4.6-2



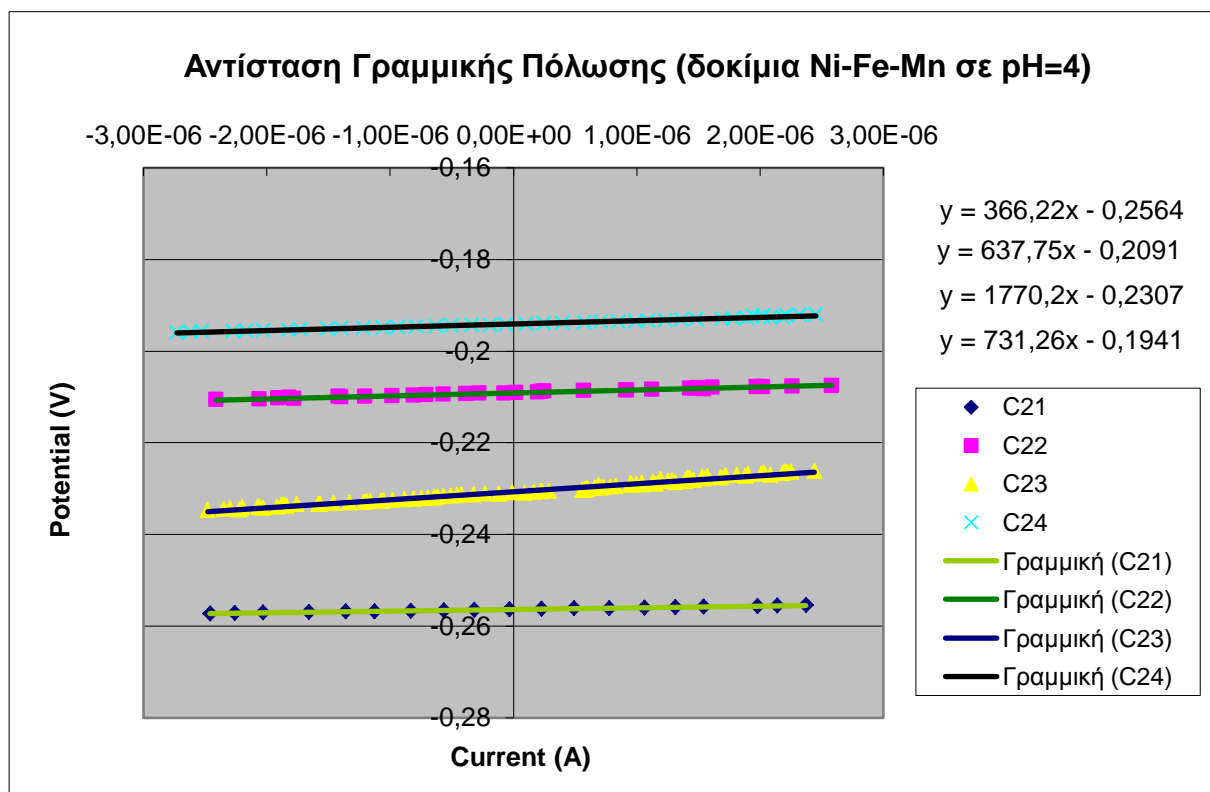
Εικόνα 4.6-3



Εικόνα 4.6-4



Εικόνα 4.6-5



Εικόνα 4.6-6

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον υπολογισμό της αντίστασης γραμμικής πόλωσης, από την εφαπτομένη της γραμμικής εξίσωσης παρεμβολής των πειραματικών σημείων, συνοψίζονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 4.6-1: Δοκίμια Ni

Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	PR _{LPR} (Ω)
C1	2	2,462	40	1043
C2	2	0,923	15	1015
C3	2	0,246	4	4110
C4	2	0,0246	0,4	4883
C5	4	2,462	40	4093
C6	4	0,246	4	2207
C7	4	0,093	1,5	3596
C8	4	0,0246	0,4	5181

Πίνακας 4.6-2: Δοκίμια Ni-Mn

Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	PR _{LPR} (Ω)
C9	2	2,462	40	2232
C10	2	0,923	15	10588
C11	2	0,246	4	18566
C14	2	0,0246	0,4	4665
C12	4	2,462	40	5188
C13	4	0,246	4	9196
C15	4	0,093	1,5	10387
C16	4	0,0246	0,4	1707

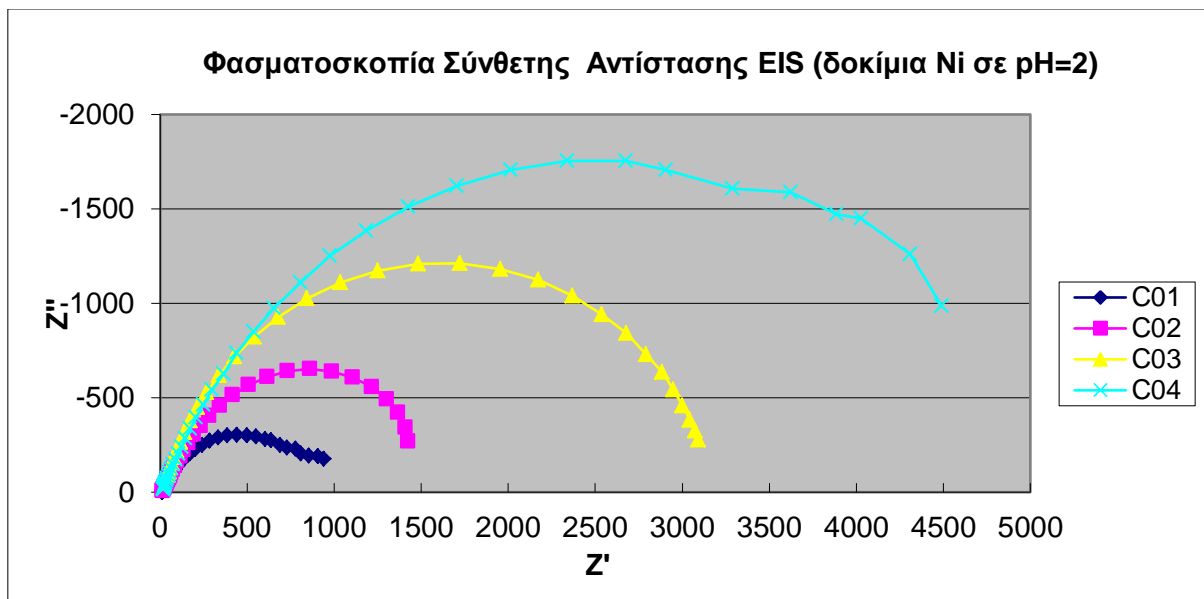
Πίνακας 4.6-3: Δοκίμια Ni-Fe-Mn

Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	PR _{LPR} (Ω)
C17	2	2,462	40	295
C18	2	0,923	15	284
C19	2	0,246	4	472
C20	2	0,0246	0,4	2322
C21	4	2,462	40	366
C22	4	0,246	4	637
C23	4	0,093	1,5	1770
C24	4	0,0246	0,4	731

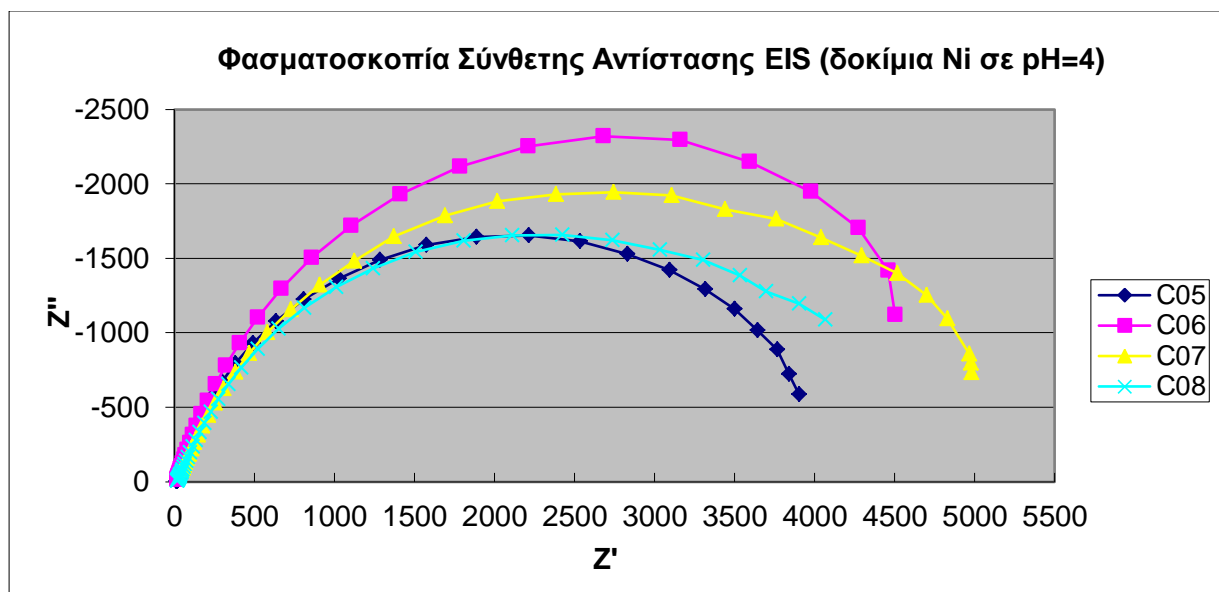
4.7. Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα Nyquist και Bode για όλα τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής φασματομετρίας σύνθετης αντίστασης.

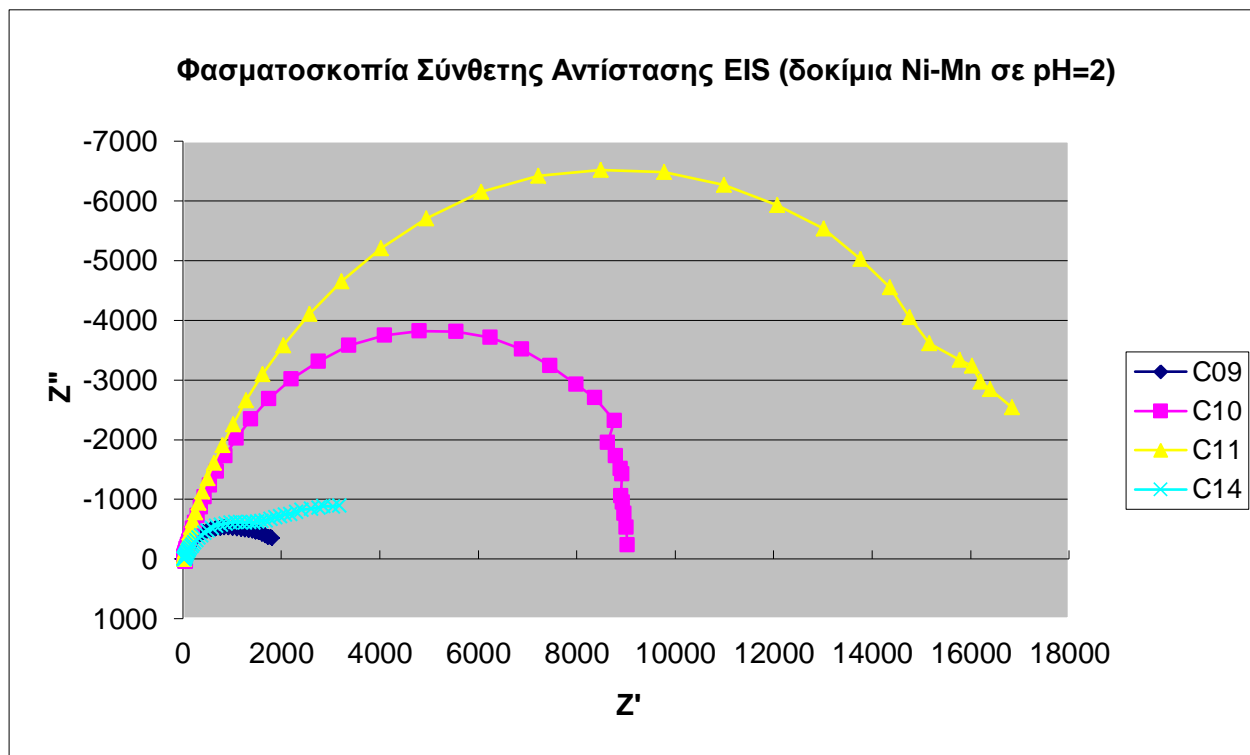
4.7.1. Διαγράμματα Nyquist



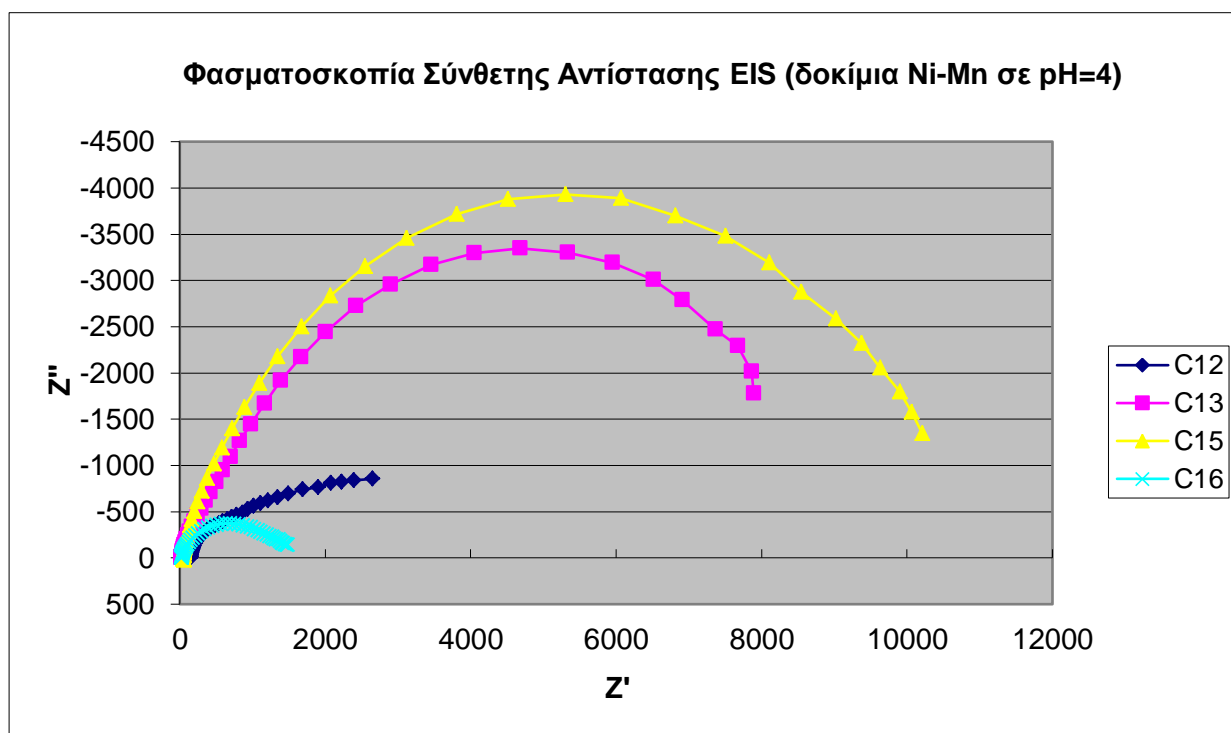
Εικόνα 4.7-1



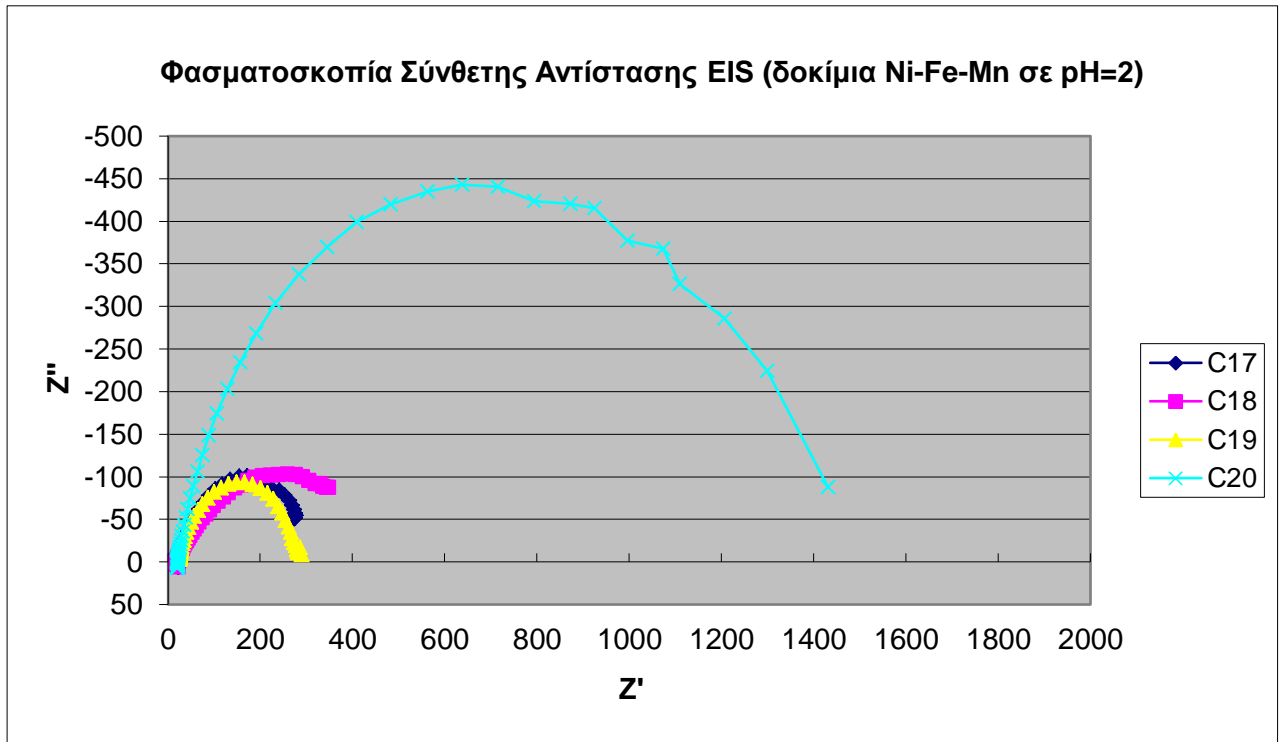
Εικόνα 4.7-2



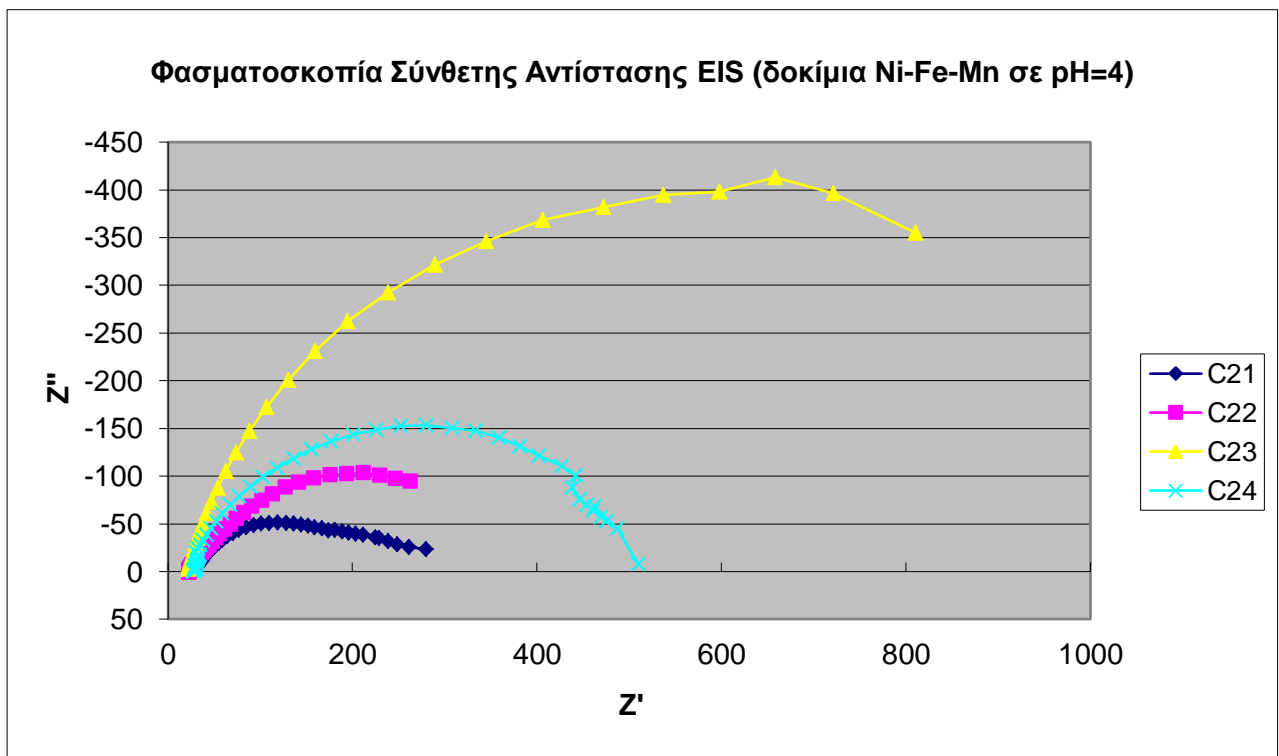
Εικόνα 4.7-3



Εικόνα 4.7-4

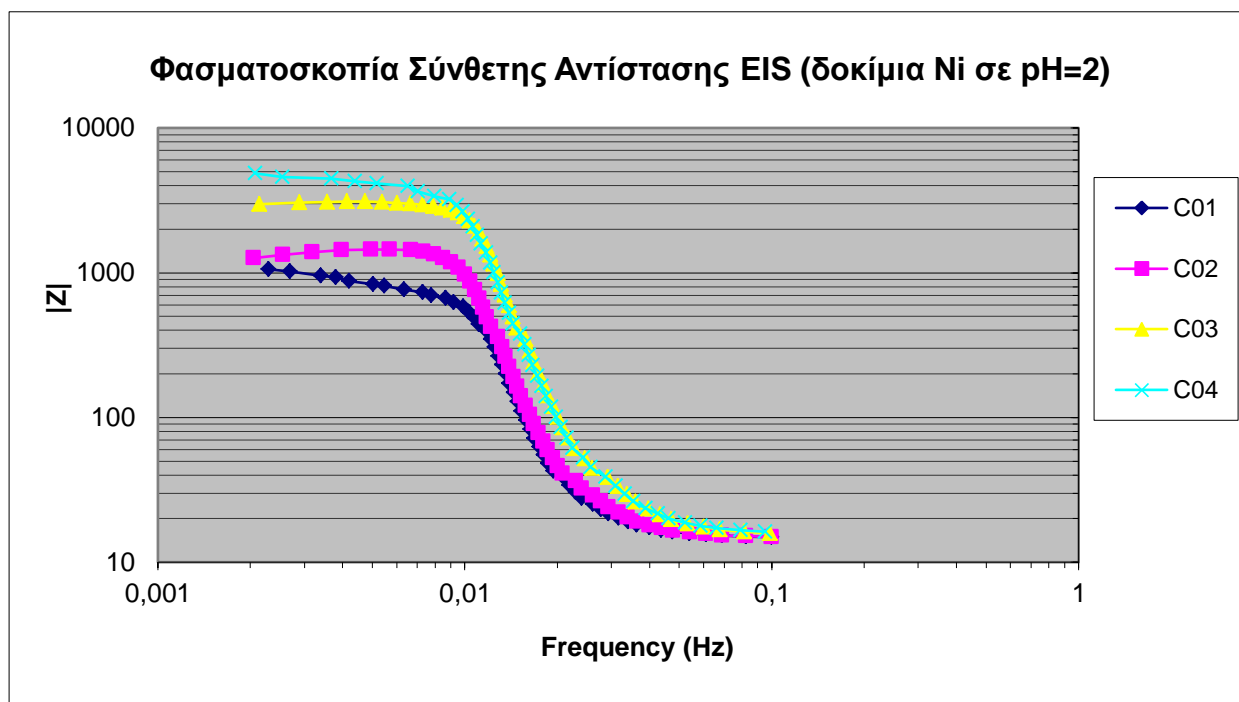


Εικόνα 4.7-5

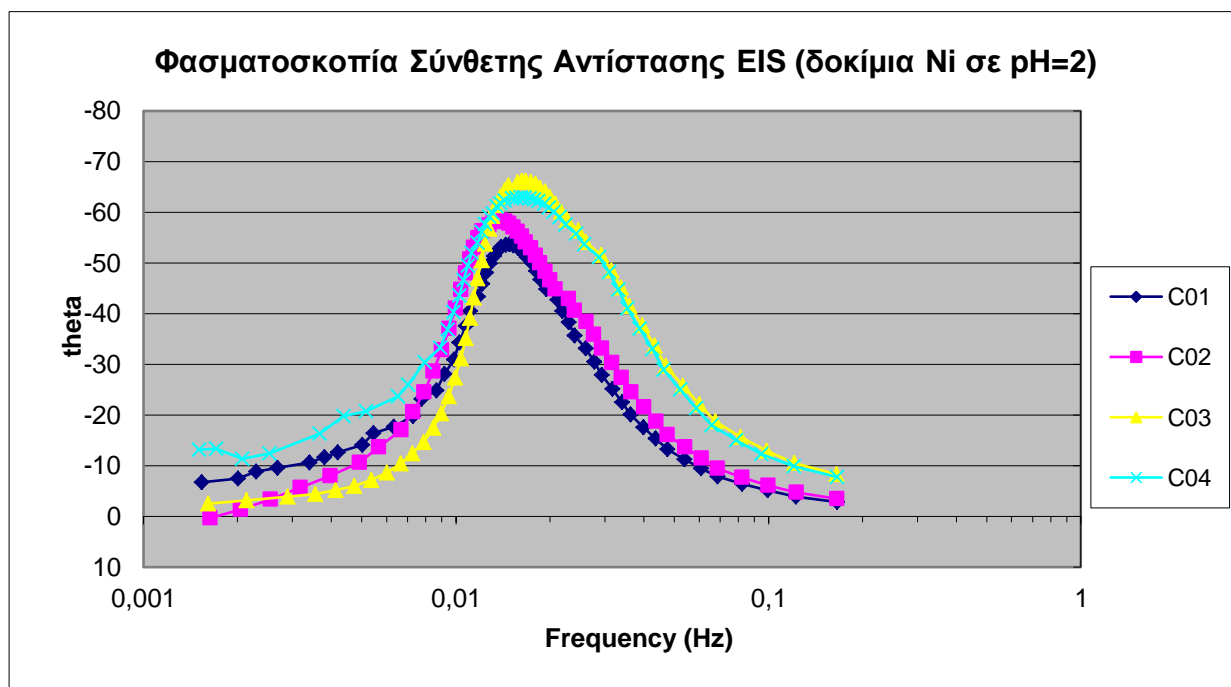


Εικόνα 4.7-6

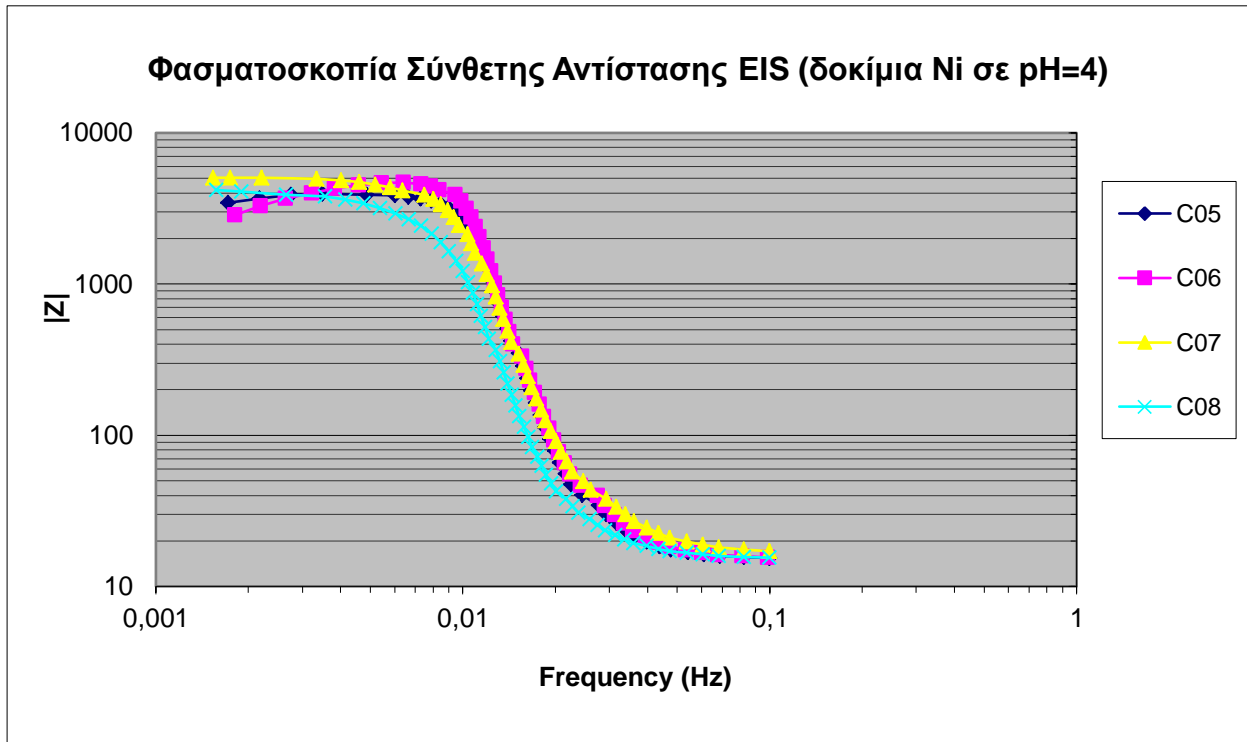
4.7.2. Διαγράμματα Bode



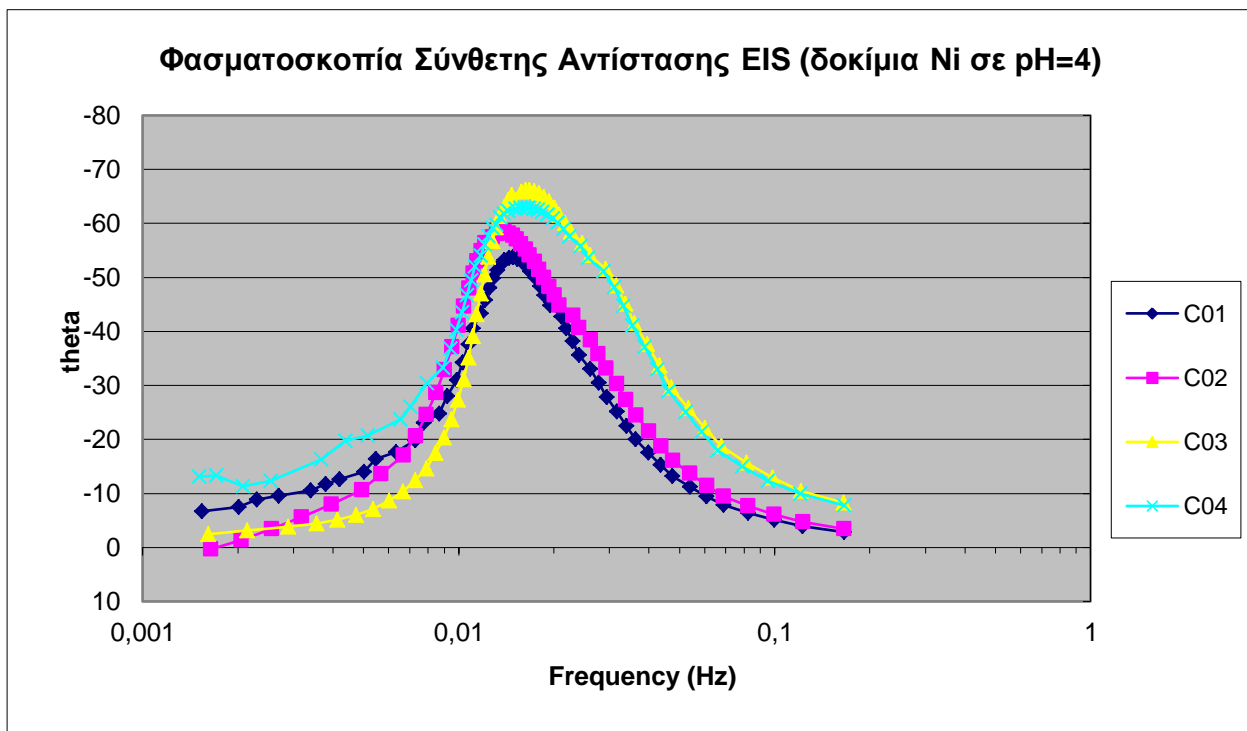
Εικόνα 4.7-7



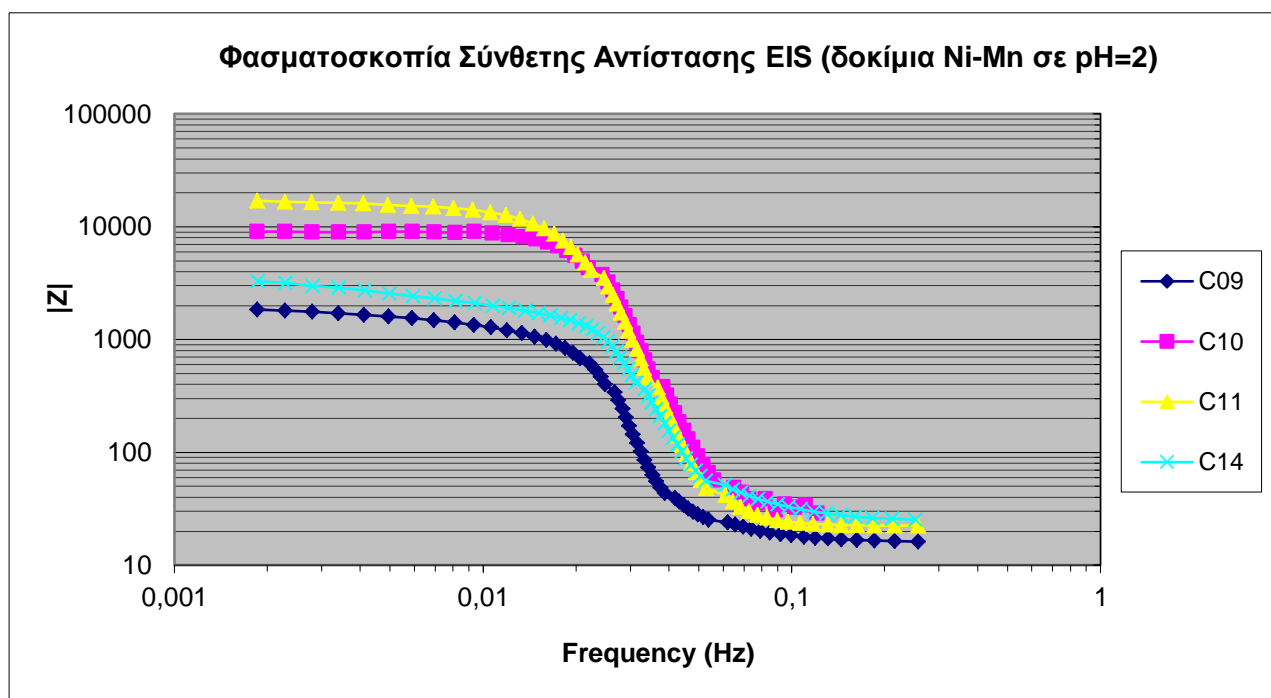
Εικόνα 4.7-8



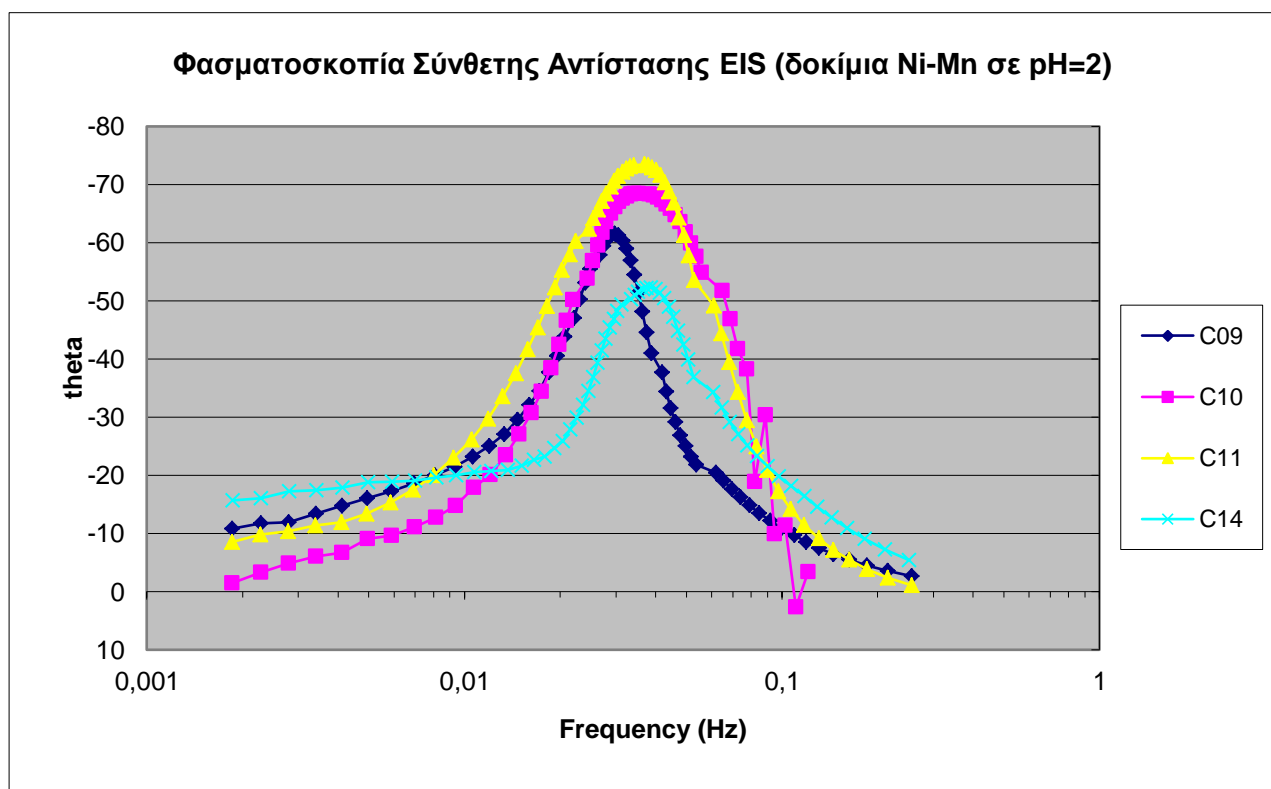
Εικόνα 4.7-9



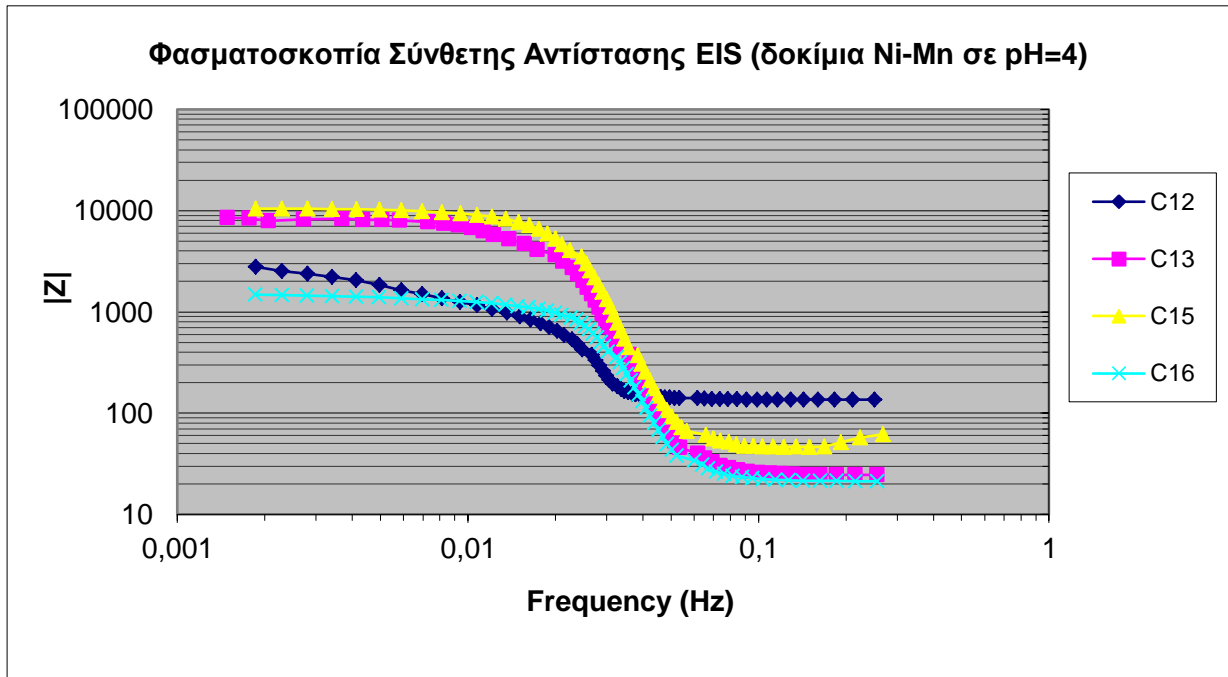
Εικόνα 4.7-10



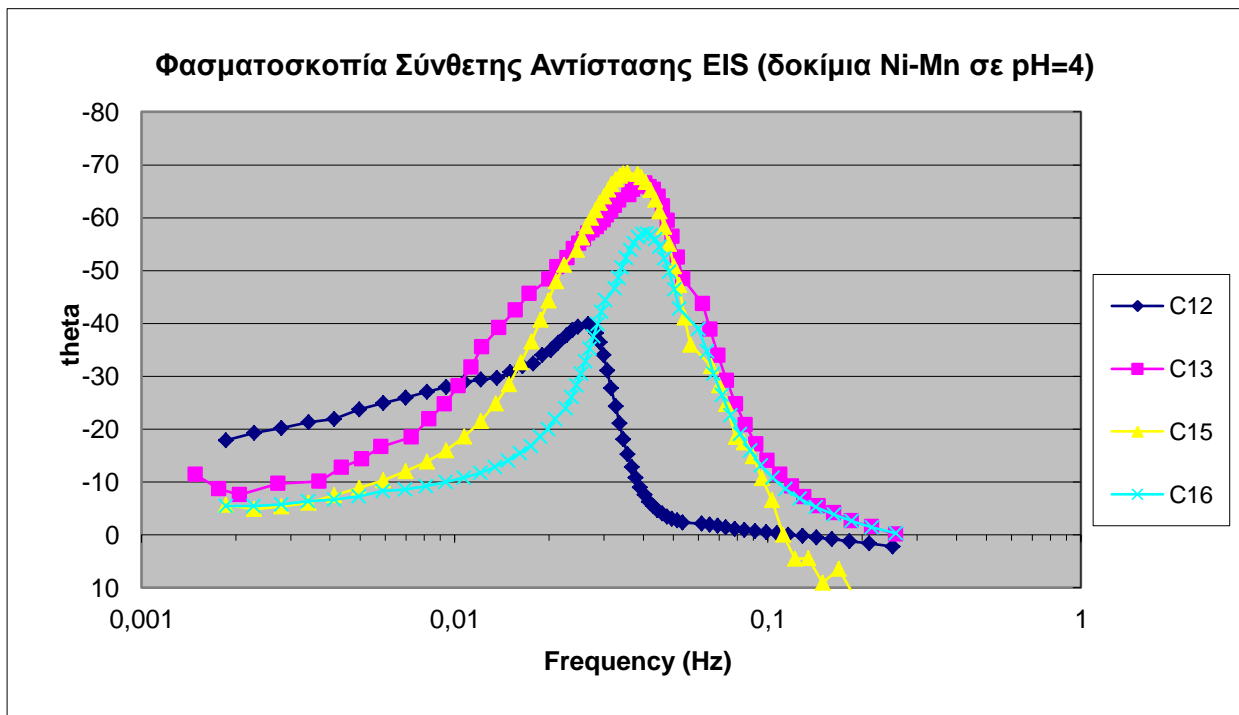
Εικόνα 4.7-11



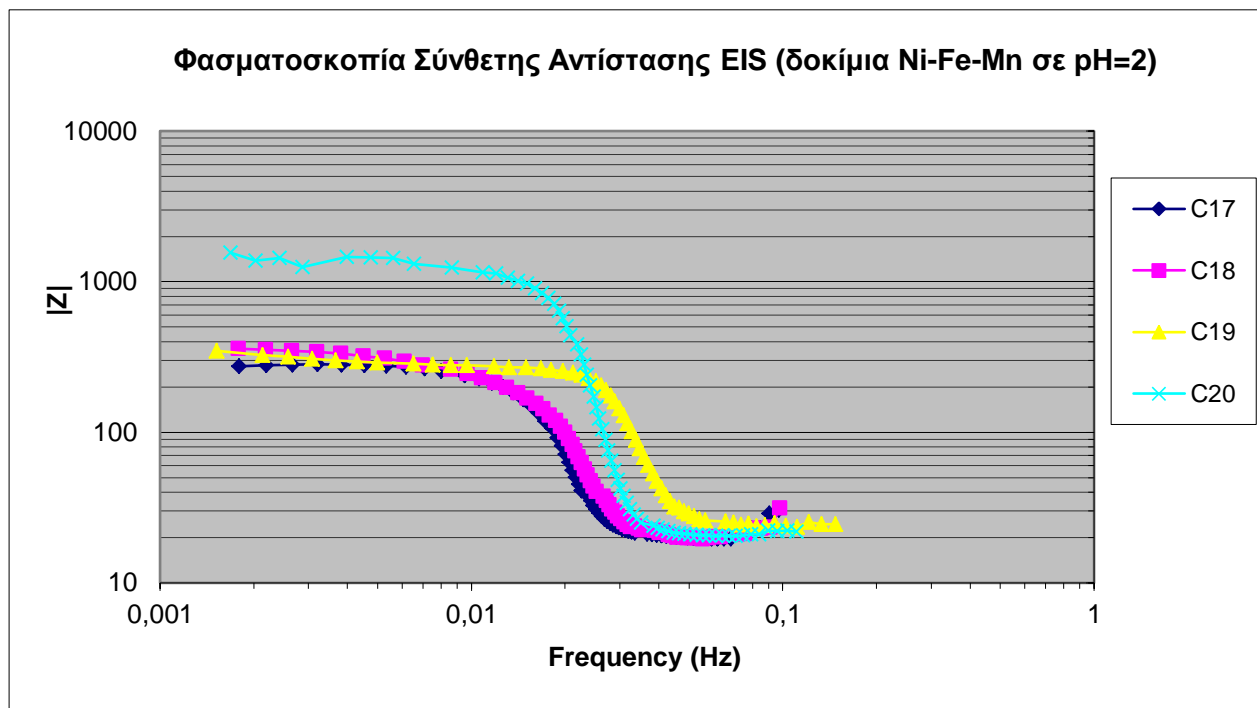
Εικόνα 4.7-12



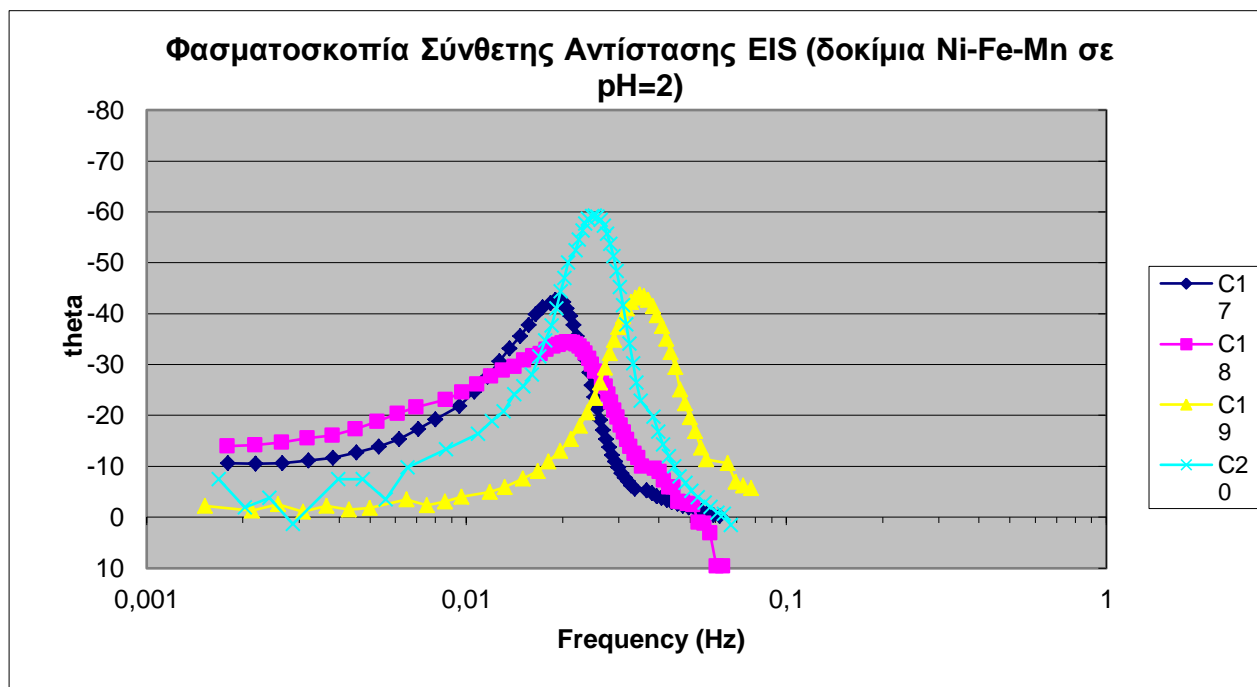
Εικόνα 4.7-13



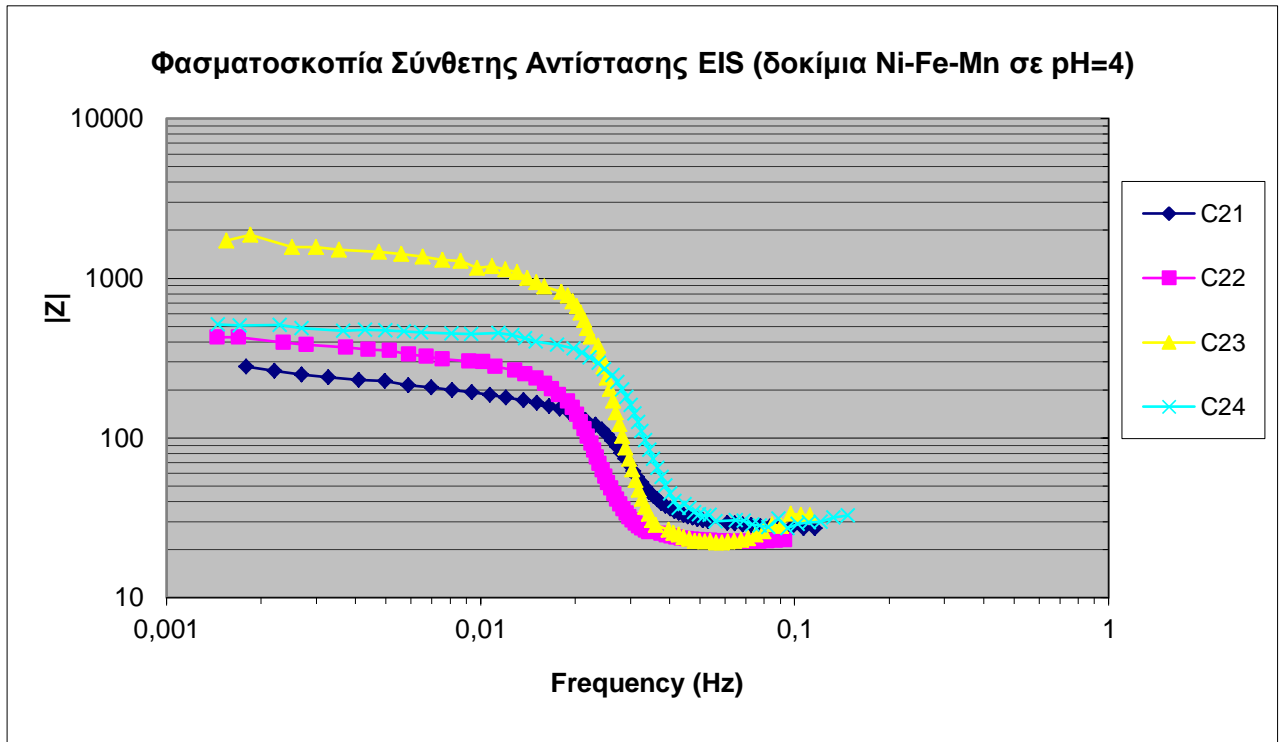
Εικόνα 4.7-14



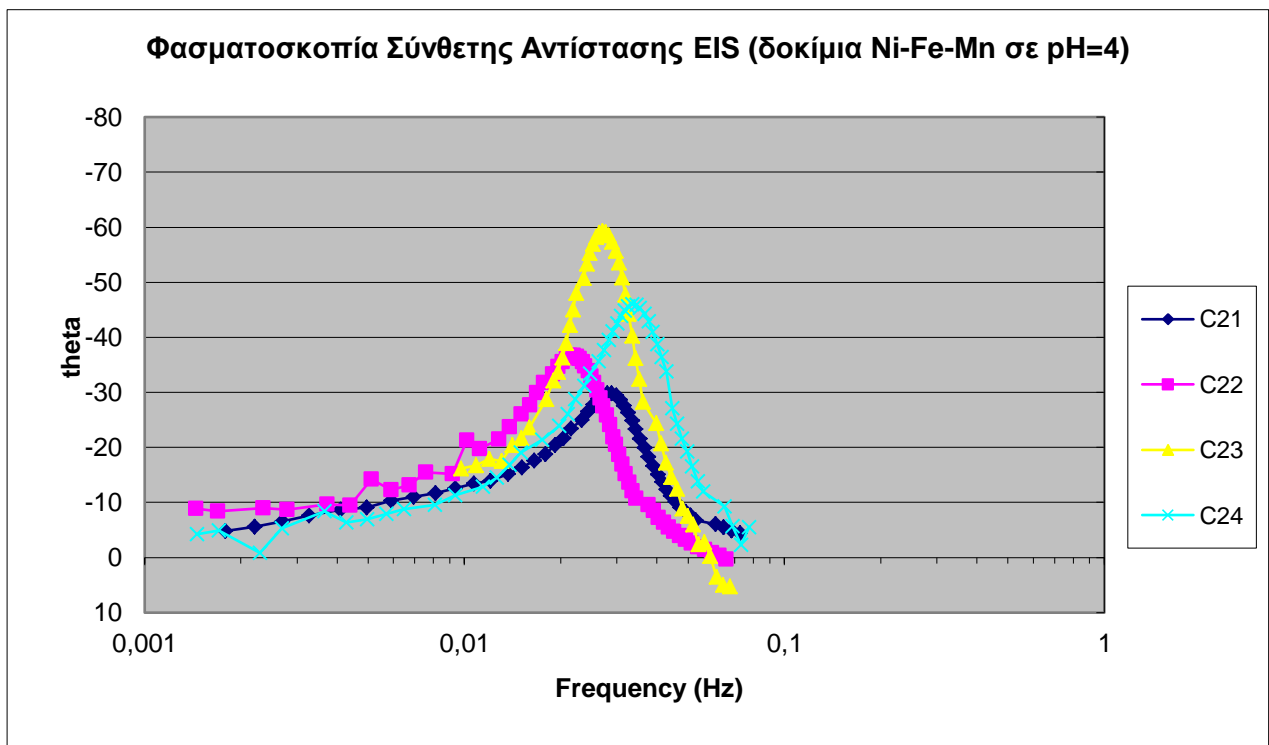
Εικόνα 4.7-15



Εικόνα 4.7-16



Εικόνα 4.7-17



Εικόνα 4.7-18

4.7.3. Αποτελέσματα

Χρησιμοποιούμε κατά βάση τα διαγράμματα Bode του μέτρου της σύνθετης αντίστασης z . Η τομή του επάνω οριζόντιου τμήματος του διαγράμματος με τον άξονα z μας δίνει την τιμή της συνολικής αντίστασης (αντίσταση διαλύματος R_{ω} + αντίσταση πόλωσης του δοκιμίου PR). Η τομή του κάτω οριζόντιου τμήματος του διαγράμματος με τον άξονα z μας δίνει την τιμή της αντίστασης του διαλύματος R_{ω} . Με αυτό τον τρόπο υπολογίζουμε προσεγγιστικά την τιμή της αντίστασης πόλωσης του κάθε δοκιμίου PR.

Πίνακας 4.7-1

Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	R _ω + PR _{EIS} (Ω)	R _ω (Ω)	PR _{EIS} (Ω)
C1	2	2,462	40	1000	15	985
C2	2	0,923	15	1300	15	1285
C3	2	0,246	4	3200	15	3185
C4	2	0,0246	0,4	5000	16	4984
C5	4	2,462	40	4000	16	3984
C6	4	0,246	4	2700	16	2684
C7	4	0,093	1,5	4500	16	4484
C8	4	0,0246	0,4	4000	16	3984

Πίνακας 4.7-2

Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	R _ω + PR _{EIS} (Ω)	R _ω (Ω)	PR _{EIS} (Ω)
C9	2	2,462	40	1900	20	1880
C10	2	0,923	15	9000	25	8975
C11	2	0,246	4	18000	20	17980
C14	2	0,0246	0,4	4000	25	3975
C12	4	2,462	40	4000	130	3870
C13	4	0,246	4	8000	25	7975
C15	4	0,093	1,5	10000	45	9955
C16	4	0,0246	0,4	1600	20	1580

Πίνακας 4.7-3

Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	R _ω + PR _{EIS} (Ω)	R _ω (Ω)	PR _{EIS} (Ω)
C17	2	2,462	40	300	10	290
C18	2	0,923	15	320	10	310
C19	2	0,246	4	380	15	365
C20	2	0,0246	0,4	1800	12	1788
C21	4	2,462	40	310	20	290
C22	4	0,246	4	500	25	475
C23	4	0,093	1,5	2000	20	1980
C24	4	0,0246	0,4	600	30	570

5. Συμπεράσματα

5.1. Απόδοση επιμετάλλωσης

Έχει καταγραφεί η μάζα των επιθεμάτων, Δm , στους πίνακες της παραγράφου 4.1.. Από τον προσδιορισμό της σύστασης των επιθεμάτων, που φαίνεται στους πίνακες της παραγράφου 4.2., γνωρίζουμε και την επιμέρους μάζα του κάθε συστατικού του επιθέματος, ως γινόμενο $a \cdot \Delta m$. Επομένως ο δεύτερος νόμος του Faraday μετατρέπεται ως εξής:

$$Q = Q_i = Q_{Ni} + Q_{Fe} + Q_{Mn}$$

$$= \frac{z_{Ni} \cdot F \cdot \Delta m \cdot a_{Ni}}{Ar_{Ni}} + \frac{z_{Fe} \cdot F \cdot \Delta m \cdot a_{Fe}}{Ar_{Fe}} + \frac{z_{Mn} \cdot F \cdot \Delta m \cdot a_{Mn}}{Ar_{Mn}}$$

Με αυτό τον τρόπο υπολογίζεται το φορτίο στο οποίο αντιστοιχεί η μάζα του κάθε επιθέματος. Επιπλέον, για κάθε δοκίμιο μετρήθηκε από το κουλομπόμετρο το πραγματικό φορτίο Q_0 που διέρρηε κάθε φορά το κύκλωμα (πίνακες 4.1-1 έως 4.1-6). Έτσι υπολογίστηκε η μέση απόδοση, a , της επιμετάλλωσης για κάθε επίθεμα:

Πίνακας 5.1-1

Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	a	ΔpH
C1	2	2,462	40	89,516%	0,03
C2	2	0,923	15	82,924%	0,10
C3	2	0,246	4	86,585%	0,03
C4	2	0,0246	0,4	79,096%	0,22
C5	4	2,462	40	99,492%	0,43
C6	4	0,246	4	97,942%	0,17
C7	4	0,093	1,5	96,601%	0,04
C8	4	0,0246	0,4	92,784%	0,13

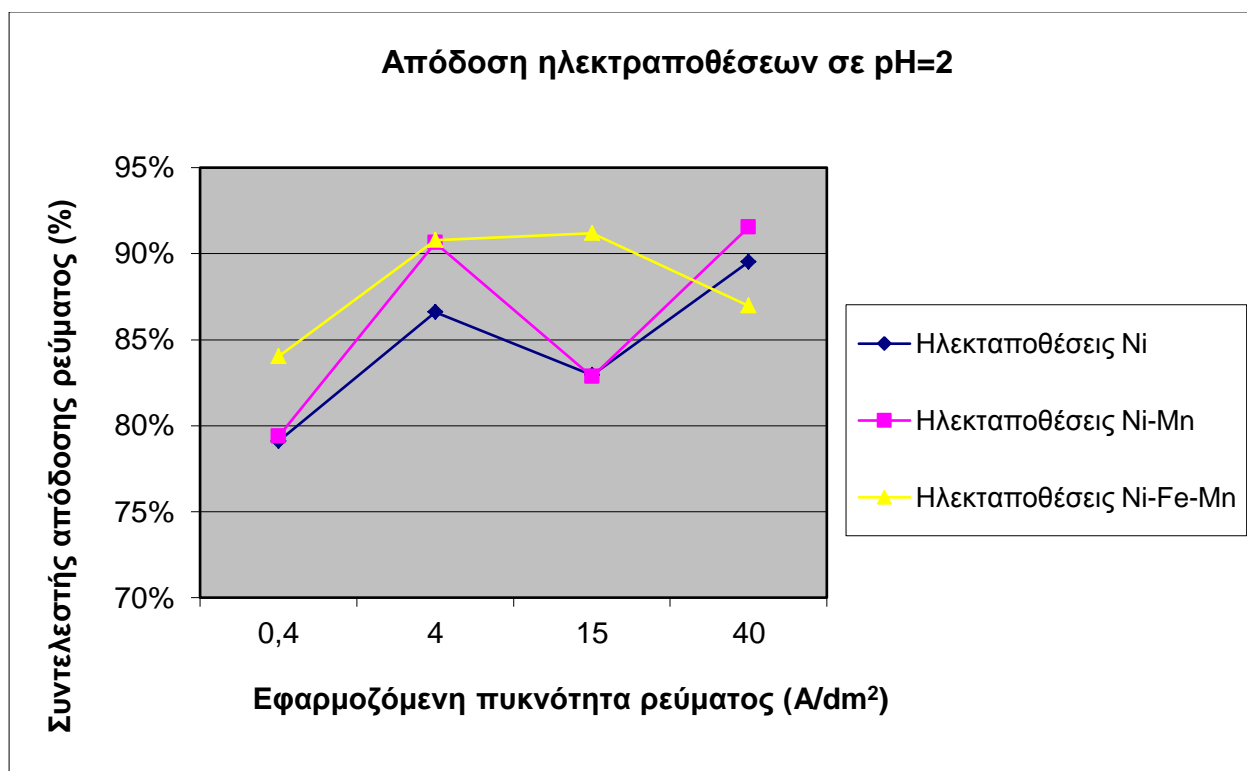
Πίνακας 5.1-2

Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	a	ΔpH
C9	2	2,462	40	91,529%	0,04
C10	2	0,923	15	82,835%	0,05
C11	2	0,246	4	90,624%	0,06
C14	2	0,0246	0,4	79,368%	0,29
C12	4	2,462	40	87,314%	0,07
C13	4	0,246	4	92,925%	0,02
C15	4	0,093	1,5	92,468%	0,12
C16	4	0,0246	0,4	84,031%	0,06

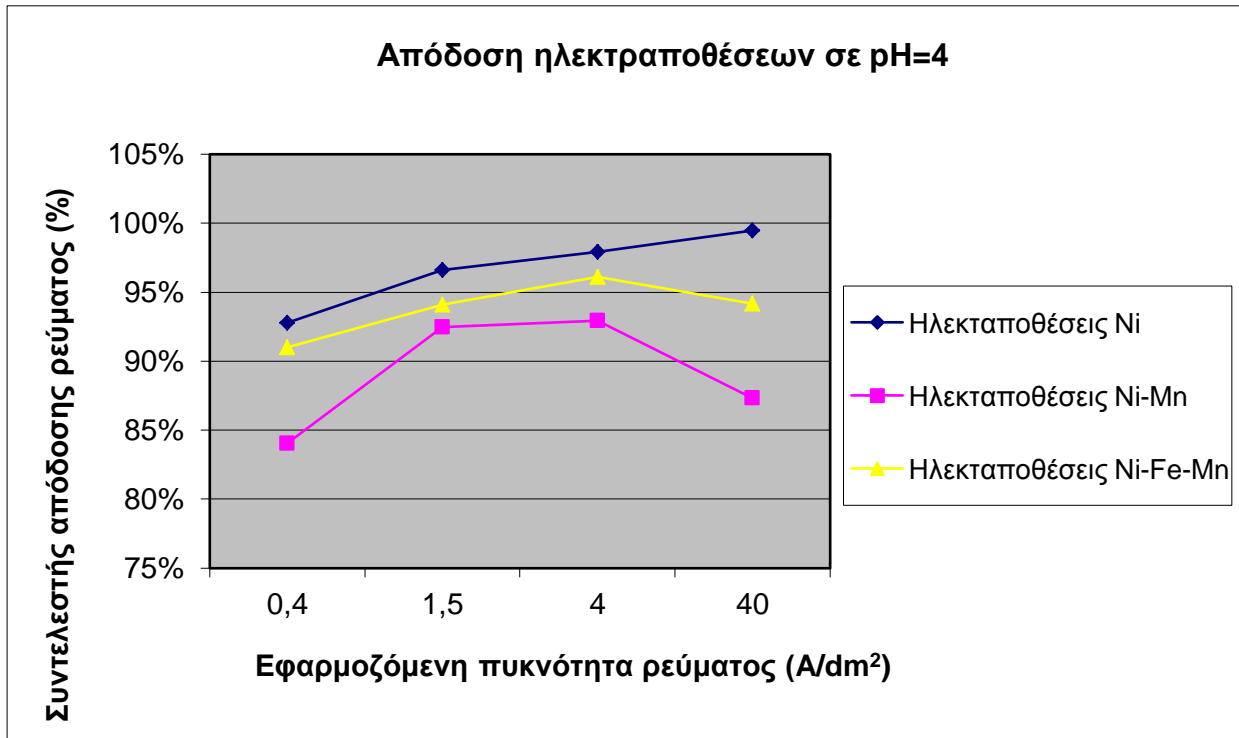
Πίνακας 5.1-3

Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	a	ΔpH
C17	2	2,462	40	86,964%	0,15
C18	2	0,923	15	91,183%	0,06
C19	2	0,246	4	90,768%	0,14
C20	2	0,0246	0,4	84,024%	0,83
C21	4	2,462	40	94,174%	0,08
C22	4	0,246	4	96,091%	0,02
C23	4	0,093	1,5	94,106%	0,02
C24	4	0,0246	0,4	91,005%	0,03

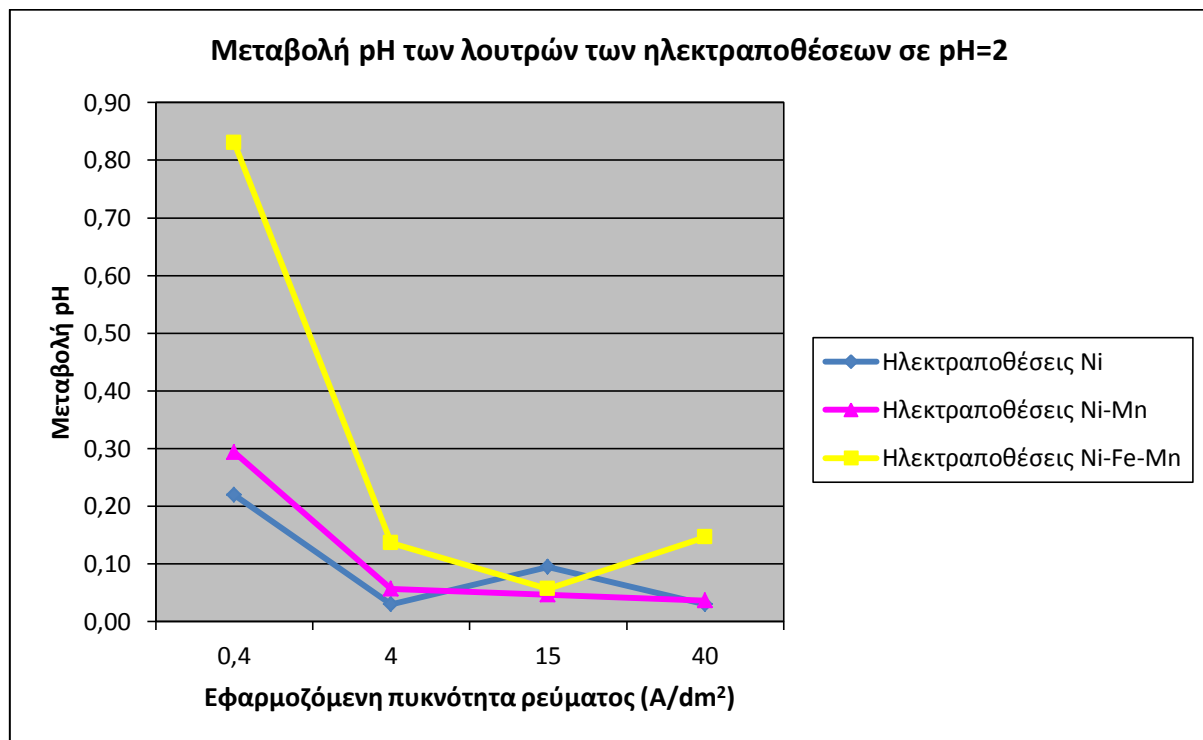
Τα αποτελέσματα των παραπάνω πινάκων απεικονίζονται στα ακόλουθα διαγράμματα, ώστε να μπορούμε να εξάγουμε ευκολότερα συμπεράσματα:



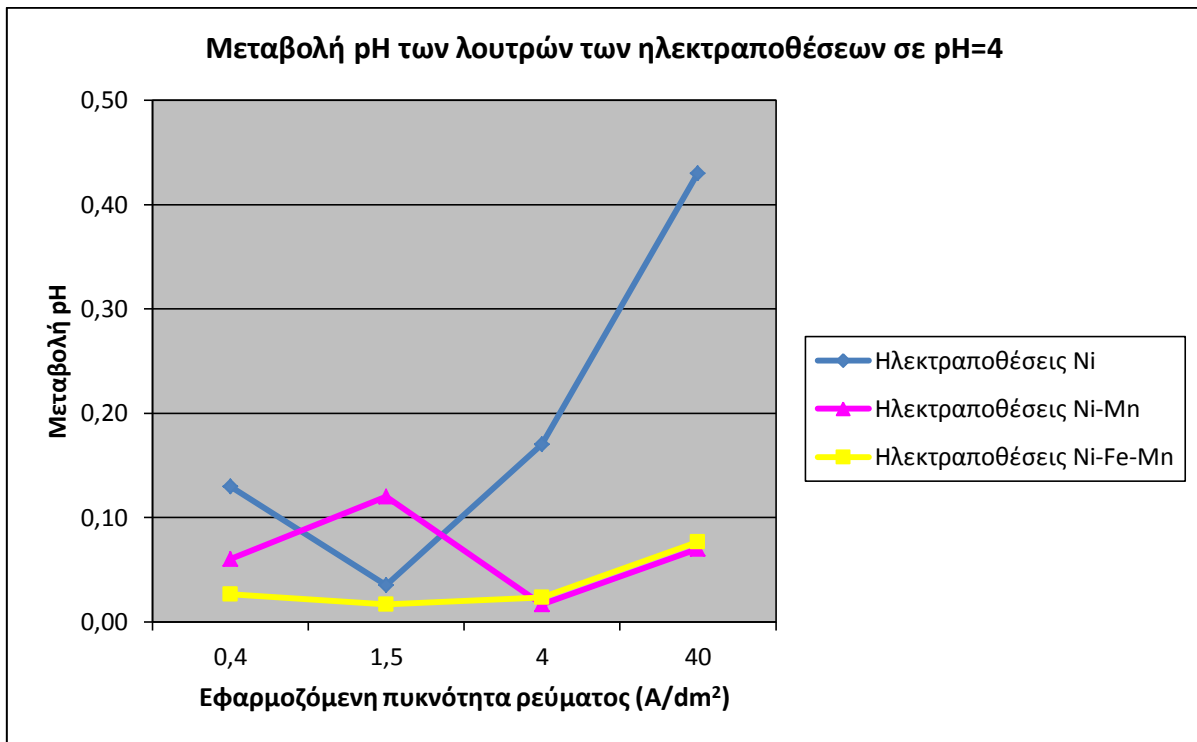
Εικόνα 5.1-1



Εικόνα 5.1-2

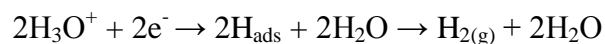


Εικόνα 5.1-3



Εικόνα 5.1-4

Οι ελάχιστες τιμές στην απόδοση παρατηρήθηκαν στην πολύ χαμηλή πυκνότητα ρεύματος ($j=0,4 \text{ A/dm}^2$) τόσο σε $\text{pH}=2$ όσο και σε $\text{pH}=4$. Τούτο αποδίδεται στο ότι σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος εννοείται η αποφόρτιση των οξονίων του διαλύματος, H_3O^+ , (κυρίως σε $\text{pH}=2$ αλλά και σε $\text{pH}=4$) καταρχάς σε προσροφημένο ατομικό υδρογόνο, H_{ads} , το οποίο στη συνέχεια εκροφάται προς μοριακό υδρογόνο, $\text{H}_{2(\text{g})}$, σύμφωνα με την παρασιτική ημιαντίδραση⁽⁵⁰⁾:

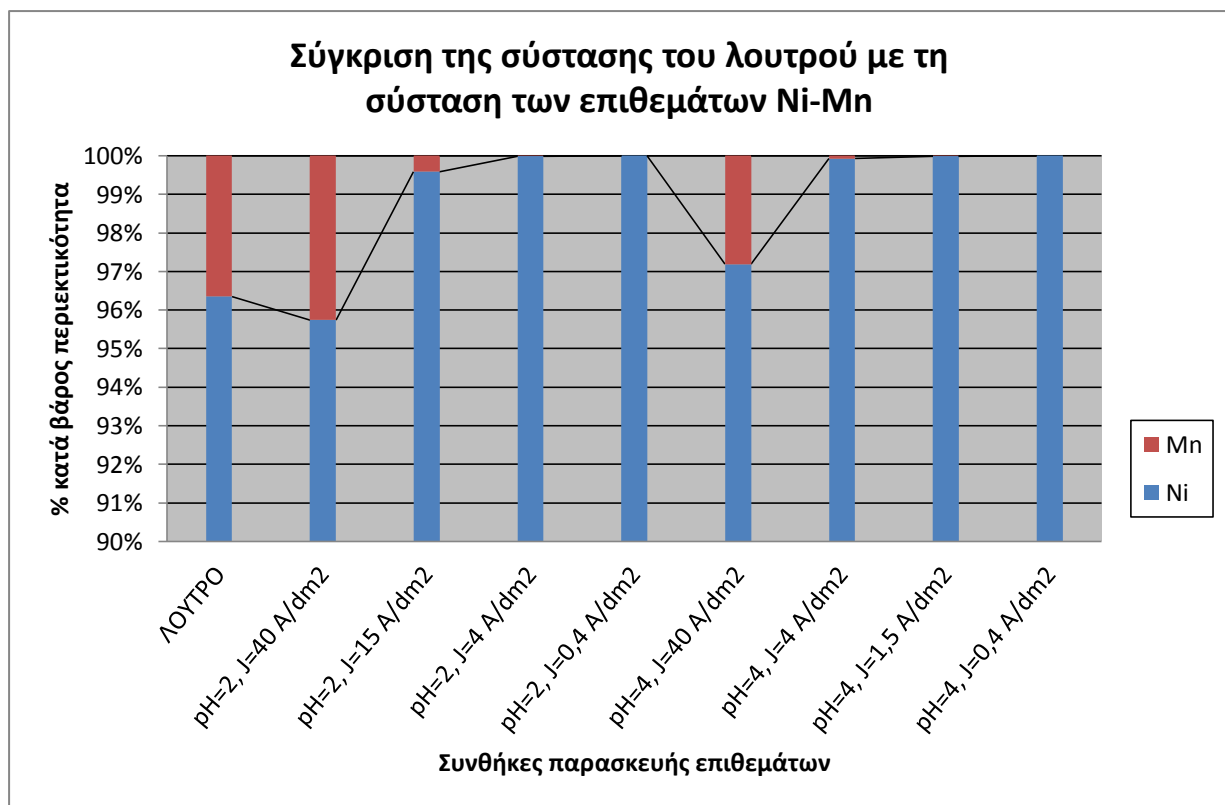


Στην παραπάνω ημιαντίδραση, με την οποία έχουμε αύξηση του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, όπως φαίνεται και από τα παραπάνω διαγράμματα, αποδίδεται⁽⁵¹⁾ και ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών των μετάλλων κατά τον άξονα $[110]\text{A}$ και ως εκ τούτου η κακή οργάνωση των κρυσταλλιτών και η κακή υφή του επιθέματος⁽⁵²⁾.

Από τη μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων προκύπτει ότι σε $\text{pH}=2$ η απόδοση της επιμετάλλωσης κυμαίνεται από 80% έως 90%, ενώ σε $\text{pH}=4$ η απόδοση της επιμετάλλωσης κυμαίνεται από 85% έως 100%. Επιπλέον μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι για $\text{pH}=2$ τόσο η εισαγωγή Mn όσο και η εισαγωγή Fe στο ηλεκτρολυτικό λουτρό αυξάνει την απόδοση της επιμετάλλωσης. Για $\text{pH}=4$ όμως, η εισαγωγή Mn στο ηλεκτρολυτικό λουτρό μειώνει την απόδοση της επιμετάλλωσης, ενώ η μετέπειτα εισαγωγή Fe αυξάνει την απόδοση της επιμετάλλωσης.

5.2. Σύσταση των δοκιμίων μέσω ανάλυσης XRF

Από την παράγραφο 3.2. βλέπουμε ότι για την παρασκευή των επιθεμάτων Ni-Mn χρησιμοποιήθηκε λουτρό με σύσταση σε Ni 96% κατά βάρος επί του συνόλου των μετάλλων στο λουτρό, και Mn 4%. Επειδή η συγκέντρωση του Ni (ευγενές μέταλλο) είναι πολύ υψηλή, δεν αναμένουμε ανώμαλη συναπόθεση. Αυτό επαληθεύεται και από τα αποτελέσματα της σύστασης των επιθεμάτων, όπως αυτά παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα. Παρατηρείται λοιπόν μια ομαλή συναπόθεση, με το Ni ως το πιο ευγενές μέταλλο, να ευνοείται κατά την συναπόθεση και να επιτυγχάνονται δοκίμια με περιεκτικότητα αντίστοιχη με εκείνη του ηλεκτρολυτικού λουτρού, μόνο για πυκνότητα ρεύματος της τάξης των 40 A/m^2 . Το τελευταίο επιβεβαιώνει το συμπέρασμα της παραγράφου 2.9.3., σύμφωνα με το οποίο οι υψηλές πυκνότητες ρεύματος ευνοούν ανώμαλες ηλεκτραποθέσεις. Επιπλέον σε πολύ χαμηλές πυκνότητες ρεύματος ($0,4\text{ A/m}^2$) δεν ήταν δυνατή η συναπόθεση του Mn στο επίθεμα.

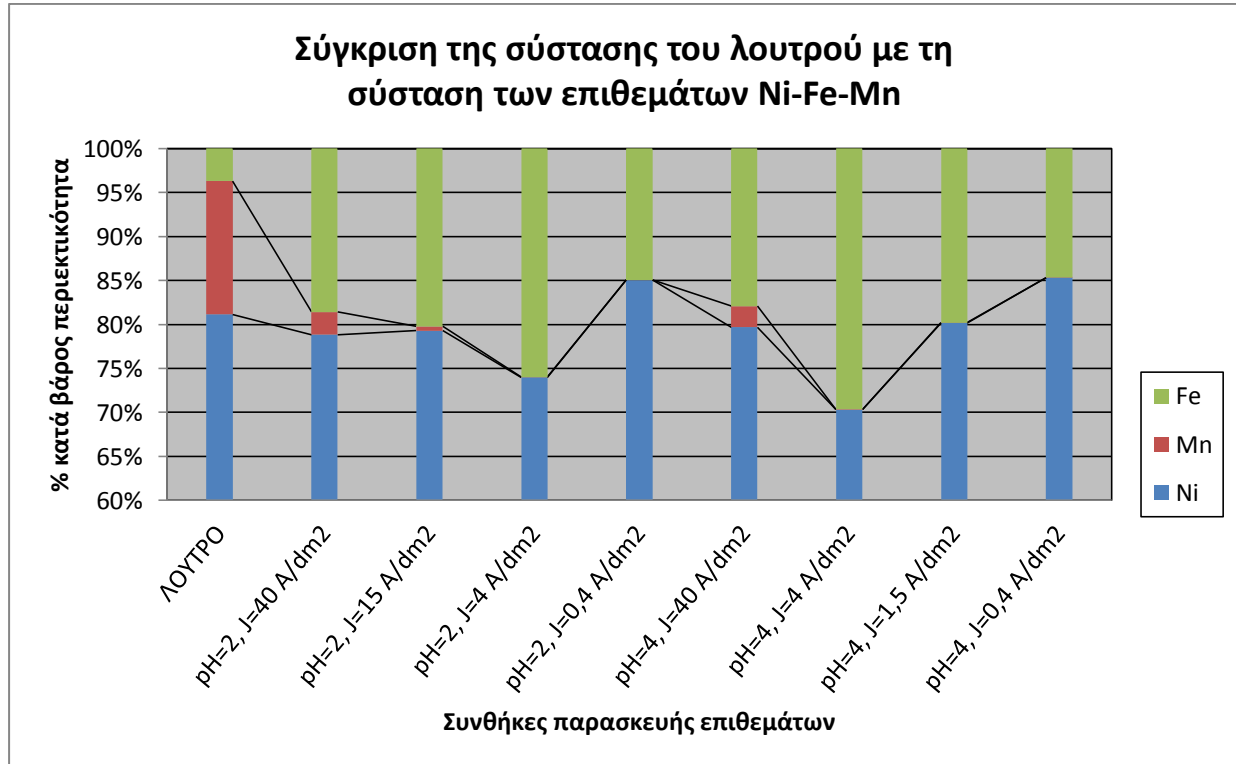


Εικόνα 5.2-1

Αντίστοιχα το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των επιθεμάτων Ni-Fe-Mn είχε % κατά βάρος σύσταση επί του συνόλου των μετάλλων 81% σε Ni 15% σε Mn και 4% σε Fe. Παρατηρούμε να συμβαίνει ανώμαλη συναπόθεση του σιδήρου (δηλαδή ο λιγότερο ευγενής σίδηρος από το νικέλιο, εναποτίθεται στο υπόστρωμα κατά προτίμηση) σε όλες τις συνθήκες παρασκευής των επιθεμάτων, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο διάγραμμα.

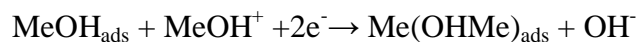
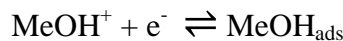
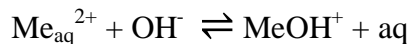
Μέγιστο ανώμαλης συναπόθεσης παρουσιάζεται σε πυκνότητα ρεύματος 4 A/m^2 τόσο για $\text{pH}=2$ όσο και για $\text{pH}=4$, κατά την οποία η περιεκτικότητα των επιθεμάτων σε σίδηρο είναι 6-7 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη περιεκτικότητα στο λουτρό.

Η συμπεριφορά συναπόθεσης του μαγγανίου σε όλες τις συνθήκες παρασκευής των επιθεμάτων γίνεται ομαλά, δηλαδή τόσο το νικέλιο και ο σίδηρος εναποτίθενται κατά προτίμηση έναντι του μαγγανίου, που είναι το λιγότερο ευγενές μέταλλο.



Εικόνα 5.2-2

Το φαινόμενο της ανώμαλης ηλεκτραπόθεσης έχει μελετηθεί σε διμερή κράματα συναπόθεσης⁽⁵³⁾. Η ευρύτερη αποδεκτή ερμηνεία για τα διμερή κράματα συναπόθεσης έχει προταθεί από τους K.E.Heusler και L.Geiser⁽⁵⁴⁾ με τη μορφή του εξής μηχανισμού;



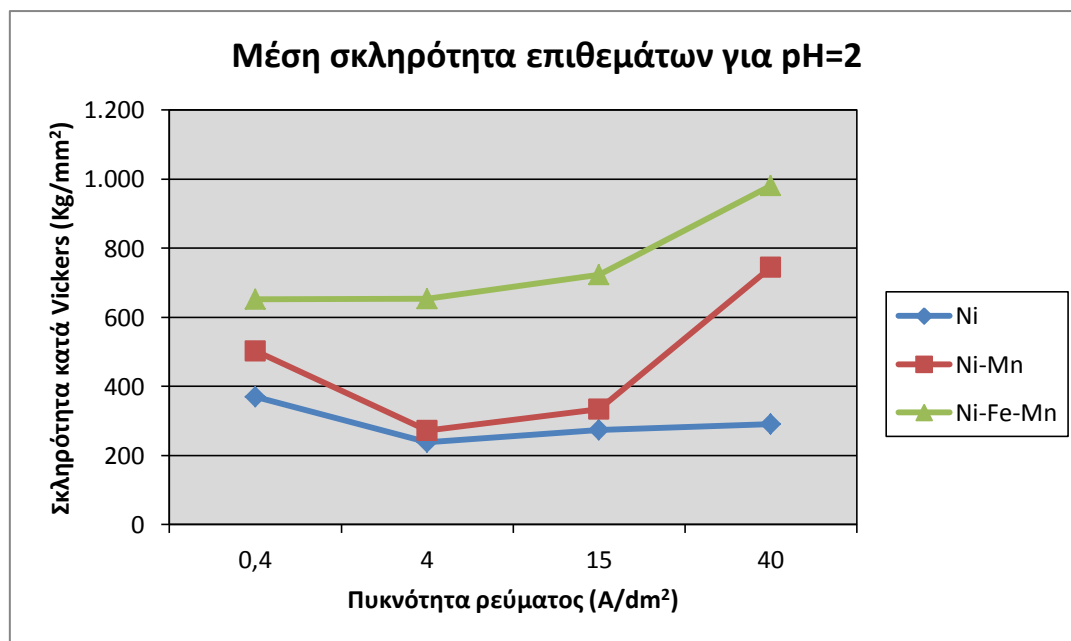
Το καθοριστικό στάδιο στον παραπάνω μηχανισμό είναι το δεύτερο, όπου η προσροφητική ικανότητα ενός κατιόντος υδροξειδίου μετάλλου λιγότερο ευγενούς όπως το FeOH^+ , είναι μεγαλύτερη από εκείνη ενός κατιόντος υδροξειδίου περισσότερο ευγενούς μετάλλου, όπως το NiOH^+ .

Για τα τριμερή κράματα συναπόθεσης υπάρχει μία προσπάθεια ερμηνείας από τους Y.Zhuang και E.J.Podlaha⁽⁵⁵⁾ η οποία βασίζεται στις αντίστροφες κλίσεις της εξίσωσης Tafel.

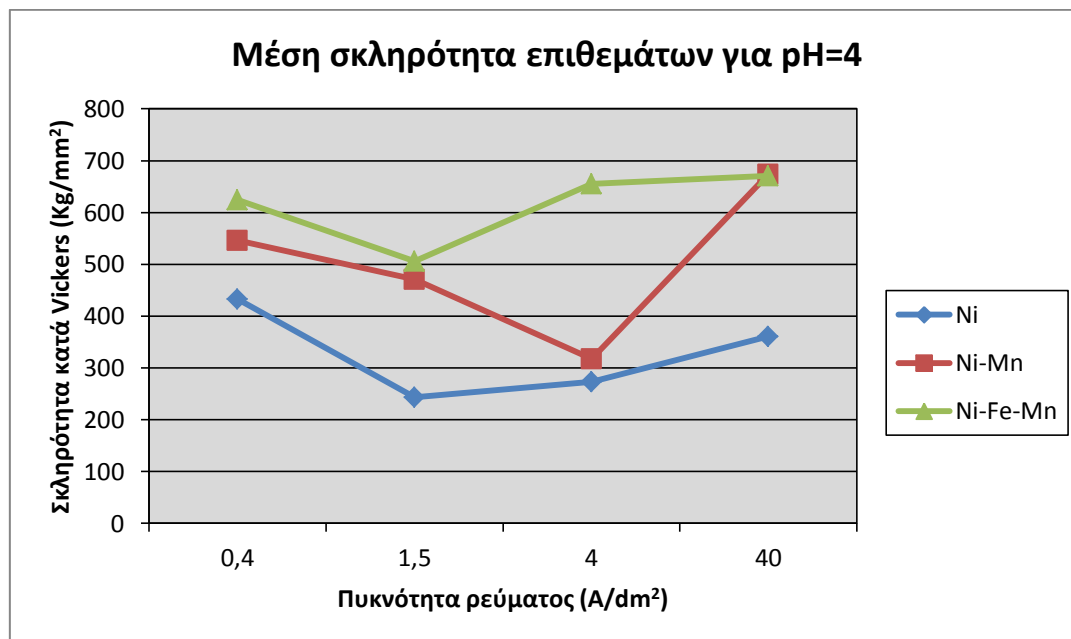
5.3. Σκληρότητα

Σε καθαρή κατάσταση το λιγότερο σκληρό από τα τρία μέταλλα, τα οποία κραματοποιήθηκαν είναι το μαγγάνιο (204 Mpa) με μεγάλη διαφορά από τα άλλα δύο κατά σειρά: νικέλιο (700 Mpa) και σίδηρος (680 Mpa). Η περιεκτικότητα των δοκιμίων σε μαγγάνιο δεν ξεπερνά το 4,25% κ.β. και επομένως θα αναμένονταν η προσθήκη μαγγανίου να μην επηρεάζει σημαντικά την σκληρότητα των δοκιμίων.

Από τους πίνακες 4.3-1, 4.3-2 και 4.3-3 συνοψίζουμε τα αποτελέσματα από την μέση τιμή της σκληρότητας του κάθε δοκιμίου στα παρακάτω διαγράμματα:



Εικόνα 5.3-1



Εικόνα 5.3-2

Από τη μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων συμπεραίνουμε ότι οι υψηλότερες τιμές της σκληρότητας των δοκιμίων μετρήθηκαν σε πυκνότητα ρεύματος $J=40 \text{ A/dm}^2$, τόσο σε pH=2 όσο και σε pH=4 και στα διμερή αλλά και στα τριμερή κράματα. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μεγάλη ανομοιομορφία των δοκιμίων, τα οποία είχαν σ' αυτές τις συνθήκες παραγωγής, αρκετές επιφανειακές ανωμαλίες και ρωγμές, όπως άλλωστε φαίνεται και από τις φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM στην παράγραφο 4.4.

Αντίστοιχα οι μικρότερες τιμές σκληρότητας μετρήθηκαν σε πυκνότητα ρεύματος $J=4 \text{ A/dm}^2$ τόσο σε pH=2 όσο και σε pH=4, για τα διμερή κράματα Ni-Mn. Το ελάχιστο στις τιμές της σκληρότητας συνέπεσε με την εμφάνιση κρυσταλλικής δομής των αντίστοιχων επιθεμάτων.

Παρατηρούμε επίσης ότι οι σκληρότητες των δοκιμίων, που παρασκευάστηκαν σε pH=2, είναι υψηλότερες από εκείνες των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν σε pH=4. Τούτο αποδίδεται στο ότι το υψηλότερο pH ευνοεί κινητικά ⁽⁵⁶⁾ την απόθεση των μετάλλων.

Τέλος, η είσοδος του Mn στο μεταλλικό πλέγμα του Ni αυξάνει τη σκληρότητα των δοκιμίων. Έτσι, τα διμερή κράματα εμφανίζονται πιο σκληρά από αυτά που περιέχουν μόνο Ni. Επιπλέον η είσοδος του Fe στο μεταλλικό πλέγμα των διμερών κραμάτων αυξάνει ακόμα περισσότερο τη σκληρότητά τους. Δηλαδή, σε σχέση με τα διμερή κράματα απόθεσης (Ni-Mn) οι μετρηθείσες τιμές σκληρότητας είναι σαφώς υψηλότερες στα τριμερή (Ni-Fe-Mn). Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στη μεγαλύτερη ανομοιομορφία των επιθεμάτων ⁽⁵³⁾.

5.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM)

Από τις φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM της παραγράφου 4.4. κατηγοριοποιούνται οι εμφανιζόμενες δομές των κόκκων των δοκιμών των διμερών (Ni-Mn) και τριμερών (Ni-Fe-Mn) κραμάτων ηλεκτραπόθεσης στις ακόλουθες τέσσερις κατηγορίες:

Πίνακας 5.4-1

Μεγεθύνσεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM				
Δοκίμια	Sed X 1.000	Sed X 2.500	Sed X 5.000	Sed X 10.000
C9, C10, C14, C16, C18, C19, C22, C23, C24				
C11, C13, C15				
C20				
C12, C17, C21				

- Οι σφαιρικές δομές των κόκκων, οι οποίες φαίνεται να κυριαρχούν στα περισσότερα δοκίμια, εμφανίστηκαν και στα διμερή και στα τριμερή κράματα. Στα διμερή κράματα παρατηρήθηκαν για pH=2 σε πυκνότητες ρεύματος 15 A/dm² και 0,4 A/dm² και για pH=4 και σε πυκνότητα ρεύματος 0,4 A/dm². Στα τριμερή κράματα παρατηρήθηκαν για pH=2 σε πυκνότητες

ρεύματος 15 A/dm^2 και 4 A/dm^2 και για $\text{pH}=4$ και σε πυκνότητες ρεύματος 4 A/dm^2 , $1,5 \text{ A/dm}^2$ και $0,4 \text{ A/dm}^2$.

- Κρυσταλλικές δομές κόκκων, των οποίων το μέγεθος του κόκκου είναι γενικά μικρό ($2\mu\text{m}$ περίπου), εμφανίστηκαν μόνο στα διμερή κράματα για $\text{pH}=2$ και σε πυκνότητα ρεύματος 4 A/dm^2 και για $\text{pH}=4$ και σε πυκνότητα ρεύματος 4 A/dm^2 και $1,5 \text{ A/dm}^2$.
- «Βελονοειδής» δομή των κόκκων παρατηρήθηκε μόνο σε τριμερές κράμα για $\text{pH}=2$ σε πυκνότητα ρεύματος $0,4 \text{ A/dm}^2$.
- Σε πυκνότητα ρεύματος 40 A/dm^2 , ανεξαρτήτως pH και διμερών ή τριμερών κραμάτων, τα περισσότερα δοκίμια εμφάνισαν ρωγμές.

5.5. Ανάλυση περίθλασης ακτινών Χ(XRD)

5.5.1. Αποτελέσματα μετρήσεων

Μελετώντας τα διαγράμματα της παραγράφου 4.5. γίνεται αντιληπτό ότι η πλειονότητα των διμερών και τριμερών κραμάτων που προέκυψαν, είναι άμορφα. Η ύπαρξη πολύ μικρού αριθμού counts (0-50 στα περισσότερα φασματογραφήματα) είναι και ο βασικός λόγος που ισχυροποιεί το παραπάνω συμπέρασμα.

Κρυσταλλικότητα με σχετικά υπολογίσιμο αριθμό counts εμφάνισαν μόνο τα διμερή κράματα που παρασκευάστηκαν σε $\text{pH}=2$ και πυκνότητα ρεύματος $0,4$ και σε $\text{pH}=4$ και πυκνότητα ρεύματος $0,4$, $1,5$ και 4 A/dm^2 . Οι κορυφές που εμφανίζονται στα φασματογραφήματα συμπίπτουν με τις γωνίες περίθλασης του νικελίου, που κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα. Σε συνδυασμό με την πολύ μεγάλη περιεκτικότητα του νικελίου στα υπόψη κράματα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το νικέλιο συμπαρασέρνει το μαγγάνιο σε κρυστάλλωση στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, παρόλο που το μαγγάνιο κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα.

5.5.2. Δυσκολίες που συνδέονται με τους προσδιορισμούς της δομής με την ανάλυση με ακτίνες Χ^{(27) (57)}

Οι ακτίνες Χ είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την κατανόηση της δομής, αλλά πρέπει να αναγνωριστεί ότι έχουν ορισμένους περιορισμούς. Δεν είναι ένα ευαίσθητο μέσο ανίχνευσης των συστατικών σε ένα μείγμα. Συνήθως, ένα στοιχείο πρέπει να υπάρχει σε ένα μείγμα σε ποσοστό τουλάχιστον 5% ώστε το πρότυπο περίθλασής του να γίνεται διακριτό αρκετά και να αναγνωρίζεται από τα πρότυπα των άλλων ουσιών. Έτσι, η αναγνώριση των μικρών περιεκτικότητας στοιχείων μίας φάσης, μέσα στην οποία υπάρχει μια μεγάλη ποσότητα ενός άλλου στοιχείου, μπορεί να μην είναι δυνατή, και η καθιέρωση των ορίων της σύστασης μιας φάσης με ανάλυση με ακτίνες Χ μπορεί να γίνει μόνο κατά προσέγγιση και

πρέπει να συμπληρωθεί από άλλους τύπους παρατηρήσεων, όπως η μικροσκοπική εξέταση και η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Αυτοί οι περιορισμοί στη χρήση των ακτίνων X για τη μελέτη της δομής, εφαρμόζονται τόσο σε θερμικά κράματα όσο και σε ηλεκτραποτιθέμενα κράματα. Ωστόσο, η ανάλυση με ακτίνες X των ηλεκτραποτιθέμενων κραμάτων παρεμποδίζεται από ορισμένες πρόσθετες δυσκολίες που δεν εμφανίζονται στα θερμικά κράματα. Τα φασματογραφήματα των ηλεκτραποτιθέμενων κραμάτων είναι συνήθως ακανόνιστα, κάτι που καθιστά δύσκολη την ακριβή μέτρηση των παραμέτρων του κρυσταλλικού πλέγματος. Η διασπορά των γραμμών στο πρότυπο περίθλασης μπορεί να έχει διάφορες προελεύσεις:

- ανομοιογένειες στη σύνθεση του κράματος
- παραμόρφωση πλέγματος, λόγω των εσωτερικών τάσεων
- το μικρό μέγεθος κόκκου.

Δύο ή περισσότεροι από αυτούς τους παράγοντες θα μπορούσαν να λειτουργούν ταυτόχρονα. Επιπλέον, το παραπάνω φαινόμενο μπορεί να είναι αποτέλεσμα των εγκλεισμάτων του υδρογόνου και άλλων ακαθαρσιών.

Η ηλεκτραπόθεση φαίνεται να είναι το καλύτερο μέσο για την παραγωγή άμορφων μετάλλων ή κραμάτων μετάλλων, δεδομένου ότι δεν μπορούν να ληφθούν από τις απλές μεταλλουργικές διαδικασίες, όπως ψυχρές διεργασίες.

Τέλος, ένα υπαρκτό πρόβλημα κατά την ανάλυση δειγμάτων με ακτίνες – X είναι η ύπαρξη προτιμητέου προσανατολισμού των κόκκων ενός δείγματος. Για να υπάρχουν συνθήκες καλών μετρήσεων αλλά και αξιόπιστης ανάλυσης τους πρέπει ο προσανατολισμός των κόκκων στο δείγμα να είναι τυχαίος. Πρέπει σε ιδανικές συνθήκες να υπάρχει ίσος αριθμός κόκκων προσανατολισμένος σε κάθε κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Τότε και μόνον τότε θα συλλεχτούν οι κατάλληλες πληροφορίες, ώστε η ανάλυση η ποιοτική αλλά κυρίως η ποσοτική του δείγματος να είναι ακριβής. Η κατανομή όμως του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών μέσα στα δείγματα ηλεκτραπόθεσης δεν είναι τυχαία. Υπάρχουν ή δημιουργούνται συνθήκες για προτιμητέες διευθύνσεις προσανατολισμού των κρυσταλλιτών. Έτσι μερικές κορυφές στο διάγραμμα περίθλασης είναι ενδεχόμενο να μην εμφανίζονται και κατά συνέπεια να μην γίνεται υπολογισμός για τα αντίστοιχα επίπεδα από τα οποία προέκυψαν αυτές οι κορυφές. Υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες ο προτιμητέος προσανατολισμός μπορεί να τροποποιήσει πλήρως την μορφή ενός διαγράμματος περίθλασης και καταστήσει πολύ δύσκολη έως αδύνατη την ερμηνεία του.

Ο προτιμητέος προσανατολισμός (preferred orientation) των κρυσταλλιτών σε πολυκρυσταλλικά υλικά αναφέρεται και ως δομή υφής (texture). Ο προτιμητέος προσανατολισμός γίνεται εμφανής με την σύγκριση του πρότυπου διαγράμματος που δίνει κάποιο υλικό με εκείνο στο οποίο φαίνονται διαφοροποιήσεις. Από τη μελέτη των φασματογραφημάτων των δοκιμίων που παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα, εμφανίζονται μία ή

περισσότερες ανακλάσεις με διαφορετικό ύψος μεγίστων από ότι τα αντίστοιχα μέγιστα του προτύπου διαγράμματος του νικελίου. Η δυσαναλογία υψών, συνηγορεί στην ύπαρξη προτιμητέου προσανατολισμού. Με βεβαιότητα μπορεί κανείς να αναφερθεί σε προτιμητέο προσανατολισμό και να προχωρήσει σε ασφαλή συμπεράσματα για τη μορφή και την έκταση της δομής της υφής με περισσότερο πολύπλοκα και χρονοβόρα στη λήψη τους διαγράμματα και ανάλυση της δομής με τη γνωστή διεθνώς μέθοδο των pole figures.

5.6. Αντοχή στη διάβρωση

Η αντίσταση πόλωσης που εμφάνισαν τα δοκίμια, και η οποία μετρήθηκε με δύο διαφορετικούς τρόπους, ουσιαστικά αντικατοπτρίζει την αντοχή των δοκιμίων στη διάβρωση. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν τόσο με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (EIS) όσο με τη μέθοδο της αντίστασης γραμμικής πόλωσης (LPR), παρατίθεται στους ακόλουθους πίνακες:

Πίνακας 5.6-1

Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	PR _{EIS} (Ω)	PR _{LPR} (Ω)	ΔR%
C1	2	2,462	40	985	1043	5,56%
C2	2	0,923	15	1285	1015	-26,60%
C3	2	0,246	4	3185	4110	22,51%
C4	2	0,0246	0,4	4984	4883	-2,07%
C5	4	2,462	40	3984	4093	2,66%
C6	4	0,246	4	2684	2207	-21,61%
C7	4	0,093	1,5	4484	3596	-24,69%
C8	4	0,0246	0,4	3984	5181	23,10%

Πίνακας 5.6-2

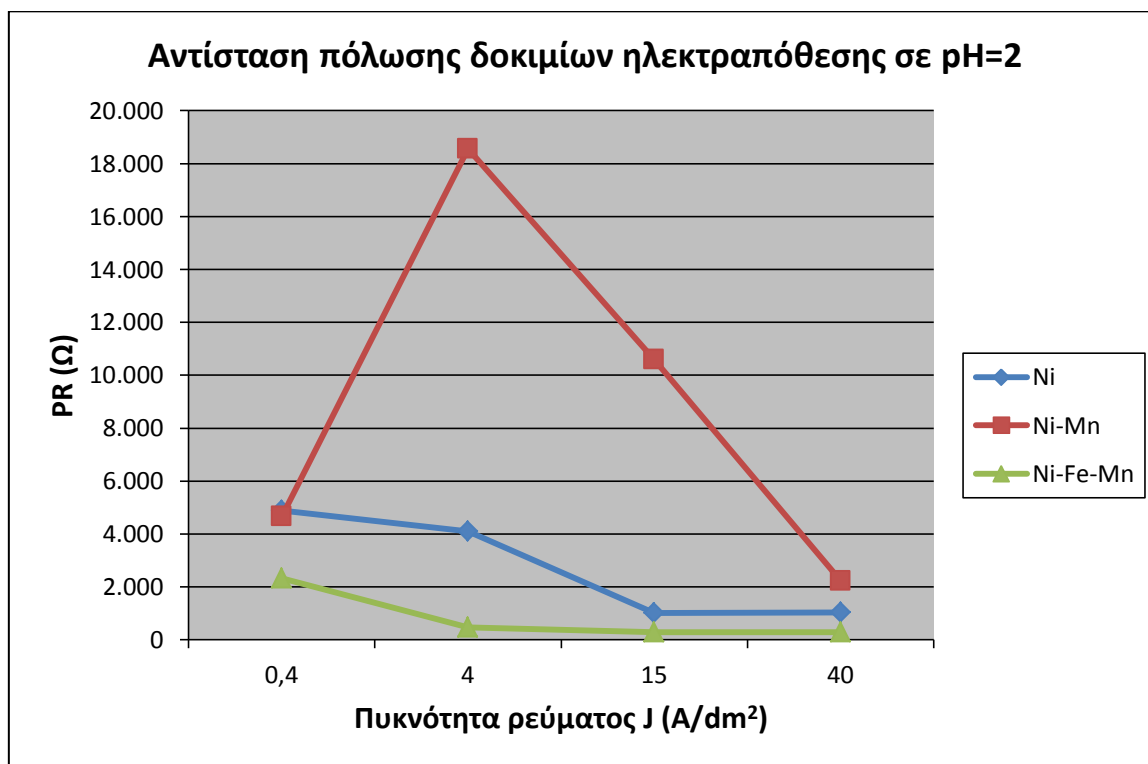
Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	PR _{EIS} (Ω)	PR _{LPR} (Ω)	ΔR%
C9	2	2,462	40	1880	2232	15,77%
C10	2	0,923	15	8975	10588	15,23%
C11	2	0,246	4	17980	18566	3,16%
C14	2	0,0246	0,4	3975	4665	14,79%
C12	4	2,462	40	3870	5188	25,40%
C13	4	0,246	4	7975	9196	13,28%
C15	4	0,093	1,5	9955	10387	4,16%
C16	4	0,0246	0,4	1580	1707	7,44%

Πίνακας 5.6-3

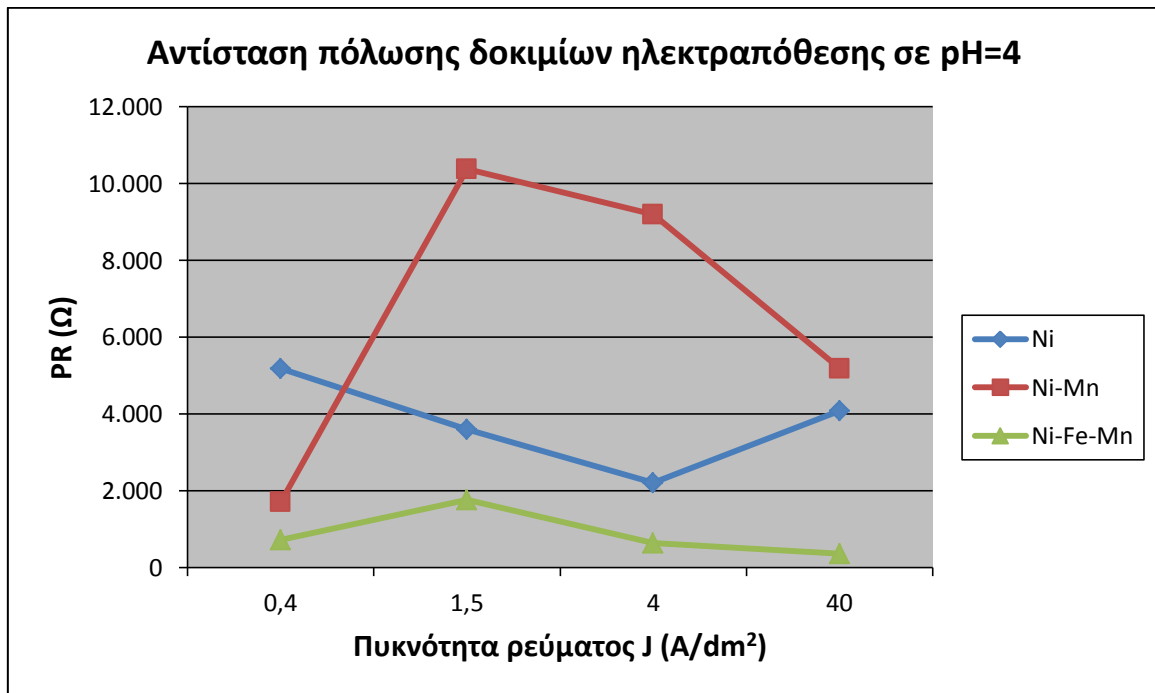
Δοκίμιο	pH	I(A)	J(A/dm ²)	PR _{EIS} (Ω)	PR _{LPR} (Ω)	ΔR%
C17	2	2,462	40	290	295	1,69%
C18	2	0,923	15	310	284	-9,15%
C19	2	0,246	4	365	472	22,67%
C20	2	0,0246	0,4	1788	2322	23,00%
C21	4	2,462	40	290	366	20,77%
C22	4	0,246	4	475	637	25,43%
C23	4	0,093	1,5	1980	1770	-11,86%
C24	4	0,0246	0,4	570	731	22,02%

Συγκρίνοντας το ποσοστό υποεκτίμησης ή υπερεκτίμησης της αντίστασης πόλωσης (ΔΡ%) από τη μέθοδο EIS σε σχέση με τη μέθοδο LPR, παρατηρούμε ότι αυτό κυμαίνεται από 1,5-25% περίπου. Θεωρούμε ως πιο αξιόπιστη μέθοδο την LPR από την EIS, διότι η πρώτη στηρίζεται σε παρεμβολή ευθείας μεταξύ των πειραματικών σημείων με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, ενώ η δεύτερη σε προεκβολή ευθείας των πειραματικών σημείων και μάλιστα σε διάγραμμα διπλής λογαριθμικής κλίμακας.

Τα αποτελέσματα της αντίστασης πόλωσης όλων των δοκιμίων με τη μέθοδο LPR συνοψίζονται στους ακόλουθους πίνακες.



Εικόνα 5.6-1



Εικόνα 5.6-2

Από τη μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η είσοδος του Mn στο μεταλλικό πλέγμα του Ni αυξάνει πάρα πολύ την αντίσταση πόλωσης των δοκιμίων σε σχέση με τα αντίστοιχα που περιέχουν μόνο νικέλιο. Ιδιαίτερα μεγάλες τιμές αντοχής στη διάβρωση παρουσιάζονται σε μέσες πυκνότητες ρεύματος 1,5 και 4 A/dm² τόσο σε pH=2 όσο και σε pH=4. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην πολύ μικρή περιεκτικότητα του Mn στο κράμα με το Ni (0,001-0,1%), με το οποίο πρέπει να δημιουργεί μια παθητικοποιημένη φάση.
- Η είσοδος του Fe στο μεταλλικό πλέγμα των αντίστοιχων διμερών κραμάτων Ni-Mn μειώνει δραματικά την αντοχή των τριμερών δοκιμίων, σε επίπεδο χαμηλότερο και από εκείνο των αντίστοιχων δοκιμίων που περιέχουν μόνο νικέλιο. Κάτι τέτοιο πιθανώς να οφείλεται στη σχετικά αυξημένη περιεκτικότητα (15-30%) των δοκιμίων στον λιγότερο ευγενή Fe σε σχέση με το Ni, γεγονός που καθιστά τα δοκίμια πολύ ευάλωτα στη διάβρωση.
- Τα δοκίμια που παρήχθησαν σε pH=2 εμφάνισαν μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση σε σχέση με αντίστοιχα σε pH=4, ιδιαίτερα στα διμερή κράματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **N. Atanassov, V. Mitreva.** Electrodeposition and properties of nickel-manganese layers. *Surface and Coatings Technology*. 1996, 78, pp. 144-149.
2. **G.R.Perger.** The electrodeposition of iron-nickel alloys containing small amounts of manganese. *Electrodeposition and Surface Treatment*. 1973/74, 2, pp. 369-379.
3. **A.Paintner et al.** Numerical studies of the magnetism of Fe-Ni-Mn alloys in the Invar region. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1996, 154, pp. 107-118.
4. **A.A.Talin et al.** Thermal stability of Ni-Mn electrodeposits. *Acta Materialia*. 2006, Vol. 54, pp. 1935-1947.
5. **A.Stephen et al.** Hydrogen discharge on electrodeposited Ni-Mn-Fe coatings in 30 w/o KOH. *International journal of Hydrogen Energy*. 1999, 24, pp. 1059-1066.
6. **J.Besson.** *Precis de Thermodynamique & Cinetique Electrochimiques* Ellipses. 1984.
7. **R.Greef, R.Peat, D.Pletcher, J.Robinson.** Instrumental Methods in Electrochemistry. *Ellis Horwood* . 1985.
8. **N.Κουλουμπή.** *Ηλεκτροχημεία*. s.l. : Εκδόσεις Συμεών, 2002.
9. **Dr.Crow.** *Principles and Applications of Electrochemistry*. 3rd. s.l. : Chapman & Hall, 1988.
10. **N.Κουλουμπτή, Γ.Χρυσουλάκης.** *Θεωρητική Ηλεκτροχημεία*. s.l. : Εκδόσεις Συμεών, 1992.
11. **V.Kubason, S.Zaretsky.** *Introduction to Electrochemistry*. s.l. : Mir Publ, 1987.
12. **I.A.Μούτζης, Δ.Π.Σαζού.** *Ηλεκτροχημεία*. s.l. : Εκδόσεις Ζήτη, 1993.
13. **N.Κουλουμπη.** *Ηλεκτροχημική Κινητική Ηλεκτροδιακών Δράσεων*. s.l. : E.M.Π., 1984.
14. **J.O.M.Bockris, A.K.N.Reddy.** *Modern Electrochemistry*. 1977, Vol. 2.
15. **Θ.Σκουλικίδης.** *Φυσικοχημεία ΙΙΒ*. Έκδοση. s.l. : E.M.Π., 1984.
16. **O.P.Watts.** *Trans Am Electrochem*. 1913. Vols. Soc 29-30 .
17. *Electrochemica Metallorum*. **R.Piontelli**. 1966.

18. www.chem.uoa.gr/quali/quali_c03_fe.htm.
19. en.wikipedia.org/wiki/Iron.
20. science.jrank.org/pages/3689/Iron-How-we-use-iron.html.
21. [www.medlook.net/article, asp? item _id=1 772](http://www.medlook.net/article.asp?item_id=1772).
22. www.chem.uoa.gr/quali/quali_c03_ni.htm.
23. en.wikipedia.org/wiki/Nickel.
24. www.nickelinstitute.org/index.cfm?ci_id=12232&la_id=J.
25. en.wikipedia.org/wiki/Manganese.
26. www.chem.uoa.gr/quali/quali_c03_mn.htm.
27. **Brenner, A.** *Electrodeposition of Alloys*. New York : Academic Press, 1963.
28. **Γ.Χρυσουλάκης, Δ.Παντέλης.** *Επιστήμη και Τεχνική των Μεταλλικών Υλικών*. σ.λ. : Εκδ. Παπασωτηρίου, 1996.
29. **Abrahamson, EP.** *Trans Metall*. 1962. pp. 224-727.
30. <http://nele.studentenweb.org/research/?subject=PFM>.
31. www.chemeng.ntua.gr/main.php?course_details&course=45.
32. en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.
33. serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html.
34. <http://ikaros.teipir.gr/phyche/Subjects/Routoulas/Petyl/%D0%C5%D4%D5%CB%20-%20%C1%D3%CA%C7%D3%C7%201%20%20%D3%CA%CB%C7%D1%CF%D4%C7%D4%C1.pdf>.
35. **Θ.Σκουλικίδης, Π.Βασιλείου.** *Διάβρωση και Προστασία Υλικών*. Αθήνα : 1994, Συμείων.
36. **Ν. Κουλουμπή, Γ. Χρυσουλάκης.** *Θεωρητική Ηλεκτροχημεία*. Αθήνα : Συμείων, 1992. 2η έκδοση.
37. *ASTM G59-97 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*.
38. **Fontana, M.G.** *Corrosion Engineering*. σ.λ. : Mc Graw Hill, 1985. 3rd ed.

39. **T.Hemmingsen, H.Hovdan, P. Sanni, N.O.Aagotnes.** *The influence of electrolyte reduction potential on weld corrosion*, . s.l. : Electrochimica Acta, 2002. 47.
40. **Σ.Πολυμένης.** *Φυσικοχημεία II.* s.l. : ΕΜΠ, 2008.
41. *omega.physics.uoi.gr/xrf/greek/schedule.htm.*
42. **Πετροπούλου, Μ.Όξενκουν.** *Φασματομετρικές Μέθοδοι Ανάλυσης.* s.l. : Εκδόσεις Συμμετρία, 2006.
43. **B.Beckhoff, B.Kanngieber, N.Langhoff, R.Wedell, H.Wolff.** *Handbook of Practical X-Ray Fluorencence Analysis.* s.l. : Springer, 2006.
44. **E.P.Bertin.** *Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis.* s.l. : Kluwer Academic/Plenum Publishers.
45. **V.E.Buhrke, R.Jenkins, D.K.Smith.** *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for XRF and XRD Analysis.* s.l. : Wiley, 1998.
46. **R.E.Van Grieken, A.A.Markowicz.** *Handbook of X-Ray Spectrometry.* 2nd ed. New York : Marcel Dekker Inc, 2002.
47. *en.wikipedia.org/wiki/X-ray_scattering_techniques.*
48. **L.V.Azaroff, R.Kaplow, N. Kato, R.J.Weiss, A.J.C.Wilson, R.A.Young.** *X-ray diffraction.* s.l. : McGraw-Hill , 1974.
49. **O.Glatter, O.Kratky.** *Small Angle X-ray Scattering.* s.l. : Academic Press, 1982.
50. **Σ.Πολυμένης.** *Ηλεκτρολυτικά Επιθέματα Νικελίου - Δευτερεύουσα Δομή και Ιδιότητες.* s.l. : ΕΜΠ, 1998.
51. *Scripta Metallurgica.* **J.Amblard, G. Maurin et al.** 16, 1982.
52. *Surf. Technol.* **J.Amblard, M. Froment, N.Spyrellis.** 5, 1997.
53. 7^ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ. **Σ.Πολυμένης, Γ.Γρηγοριάδης, Κ.Λαζάρου.** ΠΑΤΡΑ : s.n., 3-5-ΙΟΥΝΙΟΥ 2009.
54. **K.E.Heusler, L. Geiser.** *Electrochem. Acta.* 1968. 13.
55. *Electrochem.Soc.* **J.Podlaha, Y.Zhuang and E.** 2000, pp. 2231-2236. 147 .
56. *Electrochem. Acta.* **K.E.Heusler, L.Geiser.** 1968. 13.
57. *http://users.auth.gr/okoutris/Themata-Simeiwseis/Kormou/Domi/Voutsas-Stergioudis/domi.doc.*

58. **Rocchini, Gabriele.** A contribution to the understanding of the linear polarization method. *Corrocin Science*. 1992, 33, pp. 1593-1606.
59. **Σ.Πολυμένης.** *Ηλεκτρολυτικά Επιθέματα Νικελίου, Δευτερεύουσα Δομή και Ιδιότητες*. s.l. : ΕΜΠ, 1998.
60. **R. V. SKOLD, T. E. LARSON.** *Corrosion* . 1957. 13.
61. **E.J.SIMMONS.** *Corrosion*. 1955. 11.
62. **C. W. WAGNER, W. TRAUD.** *Z. Electrochem.* 1938. 44.
63. **M. STERN, A. L. GEARY,.** *J. electrochem.* 1957. 56 .
64. **J. A. V. BUTLER, G. ARMSTRONG.** *J. chem.* 1934.
65. **G. ROCCHINI, G. PERBONI.** *Corrosion* 88. St. Louis, Missouri : s.n., 1988. 105.
66. **K. F. BONHOEFFER, W. JENA.** *Z. Electrochem.* 1951. 55.