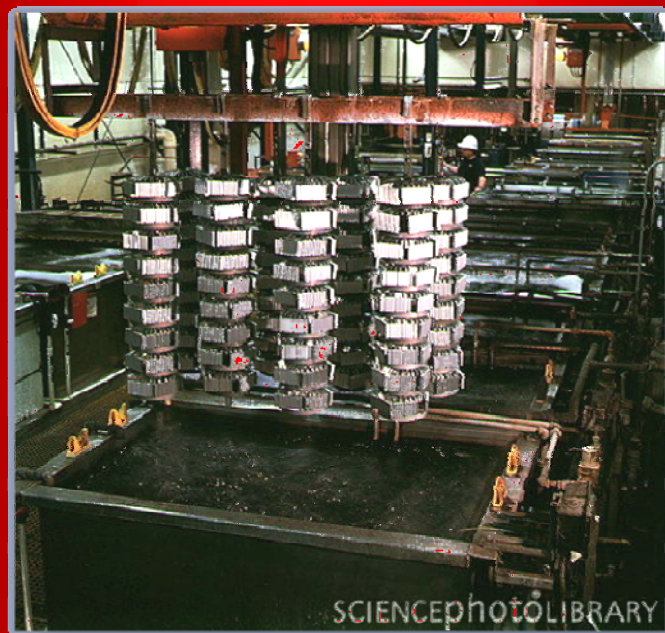




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*Δομή και ιδιότητες Κραμάτων
ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης
Νικελίου - Σιδήρου*



Σπουδαστής: Ζαννέτ Σάκερ
Επιβλέπων: Πολυμένης Στυλιανός
Επίκουρος καθηγητής

Αθήνα, Φεβρουάριος 2012

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 την πολύτιμη υποστήριξη και καθοδήγηση που μου προσέφερε τόσο κατά το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας όσο και κατά την συγγραφή της.

Ευχαριστώ επίσης τον κ. Γρηγόρη Γρηγοριάδη για την καθοδήγηση που μου πρόσφερε κατά την πειραματική διαδικασία, τον κ. Χ. Τσάκαλο για την παροχή υποστήριξης σε αναλώσιμα των πειραμάτων, τον κ. Π. Αστερίδη για την παροχή τεχνικής υποστήριξης στον ηλεκτρονικό εξοπλισμό της πειραματικής διάταξης, τους κ. Δημήτριο Βασιλακόπουλο, κ. Πέτρο Σχοινά και κ. Νικόλαο Παναγιώτου για την συνεργασία και την βοήθεια τους στην εκμάθηση χειρισμού συγκεκριμένων ερευνητικών διατάξεων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π..

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και ιδιαίτερα την μητέρα μου για την συμπαράσταση, υποστήριξη και την πολύτιμη βοήθεια της κατά την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κατά την τελευταία πενήνταετία, έχει παρουσιαστεί τόσο στον επιστημονικό όσο και στον βιομηχανικό χώρο, ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη βελτίωση των τεχνολογικών χαρακτηριστικών των μετάλλων και των κραμάτων τους. Έτσι, παρουσιάστηκε η ανάγκη για τη δημιουργία νέων υλικών, συμβατών με εφαρμογές που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν και ανθεκτικών στη φθορά κατά την αλληλεπίδρασή τους με το περιβάλλον. Η αναζήτηση αυτή οδήγησε στην παραγωγή διαφόρων επικαλύψεων, οι οποίες συνήθως εμφανίζουν σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με το καθαρό μέταλλο. Οι μεταλλικές επικαλύψεις, που παράγονται με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, αποτελούν μία κατηγορία υλικών με πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών και ευρεία βιομηχανική χρήση. Επιπλέον, οι σύνθετες μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις, οι οποίες στοχεύουν στην αναβάθμιση των ιδιοτήτων των μεταλλικών επιφανειών, βρίσκουν συνεχώς αυξανόμενη εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροναυπηγική, τη βιομηχανία παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και σκληρών δίσκων στους Η/Υ.

Η μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, 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 υλικών αυτών, ώστε να επιτυγχάνονται οι επιθυμητές ιδιότητες ενώ ταυτόχρονα αυτό να εξασφαλίζεται με το λιγότερο δυνατό κόστος.

Η παγκοσμίως διαδεδομένη χρήση των κραμάτων σιδήρου-νικελίου (γνωστά με την ονομασία Permalloy) σε μία πλειάδα εφαρμογών αποτελεί ένα μέτρο της λειτουργικής τους επάρκειας. Μέχρι τώρα, το Permalloy 80/20 (Ni-80% και Fe-20%) είναι το πιο διαδεδομένο ηλεκτροαποτιθέμενο υλικό σε μια πληθώρα χρήσεων.

Οι ηλεκτροαποθέσεις κραμάτων Ni-Fe παρουσιάζουν έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον 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 που εκτίθενται σε φθορά και τριβή, την επισκευή των φθαρμένων τμημάτων, τις επιστρώσεις συγκολλήσεων σιδήρου με μεγάλη διάρκεια ζωής ενώ χρησιμοποιούνται σε καθοδικούς σωλήνες για οθόνες, σε μήτρες για την κατασκευή συμπαγών δίσκων (CD), σκληρών δίσκων Η/Υ και στα τρισδιάστατα στοιχεία μικροσυστημάτων.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ηλεκτρολυτική παρασκευή και η μελέτη της δομής και ορισμένων ιδιοτήτων των διμερών κραμάτων ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης νικελίου-σιδήρου ώστε να διερευνηθούν τυχόν βελτιώσεις στη δομή και τις ιδιότητες των αποθεμάτων νικελίου μετά την

ηλεκτρολυτική κραματοποίηση τους με τον σίδηρο. 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 και τις ιδιότητες του. Μέσα από αυτή τη μελέτη εξάγονται 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. Ιδιαίτερη σημασία δίδεται στον προσδιορισμό των συνθηκών ηλεκτραπόθεσης που οδηγούν σε παρασκευή κραμάτων με αυξημένη σκληρότητα και αντοχή στη διάβρωση.

Κατά την πειραματική διαδικασία παρασκευάστηκαν συνολικά 24 επικαλυμμένα δοκίμια. Η επιμετάλλωση με κράματα νικελίου-σιδήρου πραγματοποιήθηκε σε λουτρό Watts, στο οποίο προστέθηκαν 13,9 g/L επταυδρικού θεικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), σε σταθερή θερμοκρασία 50 °C, σε λεπτά φύλλα ορείχαλκου σε στρεφόμενη κάθοδο στις 1200 rpm και με άνοδο από έλασμα νικελίου. Οι μεταβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ήταν το pH και η πυκνότητα ρεύματος (J), ενώ σταθερή παρέμεινε η παράμετρος της θερμοκρασίας του λουτρού και η ταχύτητα της στρεφόμενης καθόδου.

Μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας, μελετήθηκε η δομή και η μορφολογία της επιφάνειας των επιθεμάτων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) ενώ με περίθλαση ακτινών X (XRD) προσδιορίστηκε η κρυσταλλική δομή των δοκιμίων. Με τη μέθοδο φθορισμού ακτινών X (XRF) προσδιορίστηκε η ποσοτική απόδοση της ηλεκτρόλυσης, έγιναν μετρήσεις της σύνθετης αντίστασης (impedance) των δοκιμίων ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για την αντίσταση τους στη διάβρωση και, τέλος, προσδιορίστηκε η μικροσκληρότητα των επιθεμάτων με τη μέθοδο Vickers. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι μέγιστες τιμές της σκληρότητας εμφανίστηκαν σε πυκνότητες ρεύματος $1,5 \text{ A/dm}^2$ για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε $\text{pH} = 4$, ενώ για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε $\text{pH}=2$ η υψηλότερη τιμή σκληρότητας αντιστοιχεί σε πυκνότητα ρεύματος 15 A/dm^2 . Οι ελάχιστες τιμές σκληρότητας αντίθετα, παρουσιάζονται σε πυκνότητα ρεύματος $0,4 \text{ A/dm}^2$ για τα δοκίμια σε $\text{pH} = 4$ και σε πυκνότητα ρεύματος 4 A/dm^2 για τα δοκίμια σε $\text{pH} = 2$. Δοκίμια που παρουσιάζουν μορφολογικά μεγαλύτερη ανομοιομορφία κ μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών είναι σκληρότερα από τα δοκίμια με μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών και μεγαλύτερη ομοιομορφία. Επίσης άμορφα δοκίμια παρουσιάζουν μεγαλύτερη σκληρότητα.
- Από τις μετρήσεις αντίστασης πόλωσης προκύπτει ότι η αντίσταση στη διάβρωση των διμερών δοκιμίων είναι κατά μια τάξη μεγέθους μικρότερη από αυτή των καθαρών επιθεμάτων νικελίου, λόγω της ύπαρξης σημαντικού ποσοστού σιδήρου στα διμερή. Η είσοδος του λιγότερου ευγενούς σιδήρου στο κρυσταλλικό πλέγμα του καθαρού νικελίου μείωσε δραματικά την

αντίσταση στη διάβρωση των διμερών επιθεμάτων. Τέλος το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού δεν φαίνεται να επηρεάζει την αντίσταση στη διάβρωση των δοκιμίων.

- Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της ακτινανάλυσης φθορισμού ακτίνων Χ των επιθεμάτων, διαπιστώθηκε το φαινόμενο της ανώμαλης συναπόθεσης νικελίου και σιδήρου, σύμφωνα με το οποίο, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ευνοείται η εναπόθεση του λιγότερο ευγενούς μετάλλου δηλαδή του σιδήρου, ενώ εμποδίζεται η εναπόθεση του νικελίου. Η ποικιλία του τελικού κράματος σε σίδηρο οφείλεται σε παράγοντες όπως η πυκνότητα ρεύματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, η συγκέντρωση ανιόντων, το pH, και η ύπαρξη οξέων. Έτσι, ηλεκτρολυτικά λουτρά με περίπου 2% w/v περιεκτικότητα σε σίδηρο, στην πράξη δίνουν περιεκτικότητες από 10% έως 40% w/w σε σίδηρο. Παρουσιάζεται δε μέγιστο για πυκνότητα ρεύματος στην περιοχή των 4 A/dm².
- Από την ανάλυση μέσω της μεθόδου της περίθλασης των ακτίνων Χ (XRD) προέκυψε ότι κρυσταλλική δομή παρουσιάζουν τα κράματα συναπόθεσης Fe-Ni σε pH=4 και πυκνότητες ρεύματος 40, 4,0 και 1,5 A/dm², στα οποία η κρυσταλλική δομή είναι αδιαμφισβήτητη και προσανατολισμένη ενώ σε pH=2 και j=0,4 A/dm² υπάρχει κάποια κρυσταλλικότητα αλλά με αμφίβολο προσανατολισμό. Ο προτιμητέος προσανατολισμός των κρυσταλλιτών διαπιστώθηκε από τη δυσαναλογία υψών που εμφανίστηκε στα φασματογραφήματα XRD.
- Από τη μελέτη της μορφολογία της επιφάνειας των επιθεμάτων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), παρατηρείται η αξιοσημείωτη μορφή του δοκιμίου που παρασκευάστηκε σε pH=2 και j=0,4 A/dm², η οποία παρουσιάζει νανοδενδρίτες, υποσχόμενη εφαρμογές στα νανο-υλικά.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	ΣΕΛΙΔΑ
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ	9
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.2. ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ	10
1.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ	11
1.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	14
2.1. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ	14
2.2. ΝΟΜΟΙ ΤΟΥ FARADAY	16
2.3. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ	16
2.3.1. Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση	18
2.3.2. Ταχύτητα συνολικής ηλεκτροδιακτικής δράσης	20
2.3.3. Ηλεκτρολυτικά λουτρά	20
2.3.4. Παράμετροι της ηλεκτρολυτικής διεργασίας	21
2.4. Η ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΟΣΤΟΙΒΑΔΑ	22
2.5. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	24
2.6. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΞΑΝΑΓΚΑΣΜΕΝΗ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ-ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΔΙΣΚΟΥ	25
2.7. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ	29
2.8. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ	30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ	32
3.1. ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ	32
3.2. ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ- ΕΙΣΑΓΩΓΗ	39
3.3. ΛΟΥΤΡΟ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗΣ	41
3.4. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ	44
3.5. ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΕΠΙΘΕΜΑΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ	45
3.6. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΕΠΙΘΕΜΑΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ	46
3.7. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΕΜΦΑΝΙΖΟΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗ Ni-Fe	50
4.1. ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ	50
4.2. ΚΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ	51
4.3. Ο ΣΙΔΗΡΟΣ	54
4.4. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗ Ni-Fe	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	66
5.1. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	66
5.2. ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ-ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ	70
5.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΥΝΘΕΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ (IMPEDANCE)	72
5.4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ Χ (XRD-XRF)	75
Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΕΠΙΘΕΜΑΤΩΝ Ni-Fe	82
6.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗΣ	82
6.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΛΟΥΤΡΟΥ ΚΑΙ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	83
6.3. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni-Fe	84
6.4. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	85

6.5. ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΙΑ	86
6.6. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΥΝΘΕΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ	87
6.7. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (ΧRF)	87
6.8. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ Χ (ΧRD)	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	90
7.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΑΖΑΣ ΕΠΙΘΕΜΑΤΩΝ	90
7.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ	91
7.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (ΧRD)	100
7.4. ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ	108
7.5. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΥΝΘΕΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ	109
7.6. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΧRF ΑΝΑΛΥΣΗ	112
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	114
8.1. ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	114
8.2. ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ	115
8.3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	116
8.4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (ΧRD)	118
8.4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων	118
8.4.2 Δυσκολίες που συνδέονται με τους προσδιορισμούς της δομής με την ανάλυση με ακτίνες Χ.	118
8.5. ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕΣΩ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΧRF	119
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	122

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επιφάνεια των υλικών παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες και τη μηχανική τους συμπεριφορά. Τις τελευταίες δεκαετίες, με την πρόοδο των επιστημών στο πεδίο της Μηχανικής και ιδιαίτερα αυτών που ασχολούνται με την Τεχνολογία των Υλικών, έχουν αρχίσει να παράγονται νέοι τρόποι επικαλύψεων με καινούριες ιδιότητες, που δύναται να δώσουν απαντήσεις σε ποικίλα προβλήματα εφαρμογών. Παραδείγματα αυτών των επικαλύψεων αποτελούν οι κραματικές επικαλύψεις Ni-W, Zn-Ni, Ni-Co κ.α. Πολλές από τις επικαλύψεις αυτές έχουν ήδη βρει διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές λόγω των βελτιωμένων αντιτριβικών, μηχανικών, αντιδιαβρωτικών, ηλεκτρικών και μαγνητικών τους ιδιοτήτων σε σύγκριση με αντίστοιχες επικαλύψεις καθαρών μετάλλων.

Οι μεταλλικές επικαλύψεις που παράγονται με τη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης, αποτελούν μια κατηγορία υλικών με πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών και ευρεία βιομηχανική χρήση. Από την εποχή που ο Faraday διατύπωσε για πρώτη φορά τους βασικούς νόμους που διέπουν την ηλεκτρολυτική απόθεση των μετάλλων, η τεχνολογική πρόοδος και η συνεχής έρευνα στον τομέα αυτό, έχει επιτρέψει την απόθεση πολλών τύπων μεταλλικών επιστρωμάτων με διαφορετικές συστάσεις, δομές και ιδιότητες.

Ένας ευρέως διαδεδομένος τρόπος προστασίας και βελτίωσης των ιδιοτήτων των μετάλλων είναι η παραγωγή κραματικών επικαλύψεων με βάση το Νικέλιο, το Κοβάλτιο κ.α. Οι επικαλύψεις αυτές αναπτύσσονται συνήθως με τη μέθοδο θερμικής εμβάπτισης ή με τη μέθοδο της ηλεκτραπόθεσης (electrodeposition).

Έχει παρατηρηθεί ότι, οι κραματικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni – W, Ni-P, Co-Zn παρουσιάζουν καλύτερες μηχανικές και αντιτριβικές ιδιότητες εν συγκρίσει με τις επικαλύψεις του καθαρού Νικελίου και Κοβαλτίου.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, οδηγηθήκαμε στην παραγωγή επικαλύψεων βασισμένων σε μέταλλα της 8^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα (νικέλιο, σίδηρος). Αναπτύχθηκαν κραματικές επικαλύψεις Ni-Fe σε υπόστρωμα ορειχάλκου, με σκοπό τη μελέτη και σύγκριση της δομής και των ιδιοτήτων των επικαλυμμένων δοκιμίων σε σχέση με τα ηλεκτρολυτικά επιθέματα Νικελίου. Για το λόγο αυτό είναι σκόπιμο να αναφερθούμε στις μεθόδους των μεταλλικών επιμεταλλώσεων και κατόπιν στις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις και τις αρχές που τις διέπουν.

1.2 ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ

Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας, που έχει ως σκοπό την απόθεση ενός ή περισσότερων στρωμάτων μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την προστασία των υλικών από τη διάβρωση, τη φθορά και την τριβή και αποσκοπεί στην βελτίωση των ιδιοτήτων τους (σκληρότητα, στιλπνότητα, εξωτερική εμφάνιση κ.α.). Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκε μια νέα κατηγορία σύνθετων υλικών τα οποία έχουν μια περιοχή, συνήθως κοντά στην επιφάνεια τους, οι ιδιότητες της οποίας διαφέρουν σημαντικά από αυτές της υπόλοιπης μάζας τους και εξυπηρετούν τις χρήσεις για τις οποίες προορίζονται τα υλικά αυτά. Σε αυτά τα υλικά το επιφανειακό στρώμα αποτελεί την επικάλυψη που αποτίθεται, ενώ το επικαλυπτόμενο υλικό χαρακτηρίζεται ως υπόστρωμα. Το υπόστρωμα δε, υποβάλλεται σε μια προετοιμασία καθαρισμού και διαμόρφωσης της επιφάνειας ώστε να επιτευχθεί μια χωρίς ατέλειες επικάλυψη.

Τα περισσότερα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται στο σύγχρονο τεχνολογικό κόσμο, ανήκουν στην κατηγορία των σύνθετων υλικών με στρωματοειδή δομή. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των υλικών αυτών είναι, ότι το εξωτερικό (επιφανειακό) τους στρώμα, το οποίο και συνιστά την επικάλυψη, έχει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές της υπόλοιπης μάζας τους (υπόστρωμα).

Οι ιδιότητες των υλικών όμως, που έχουν υποβληθεί σε κατεργασία επιμετάλλωσης, δεν εξαρτώνται μόνο από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος και του υλικού επιμετάλλωσης, αλλά και από την μέθοδο επιμετάλλωσης και την επίδραση που ασκεί το υπόστρωμα στην επικάλυψη και αντίστροφα. Καθοριστικό ρόλο στην συμπεριφορά των μεταλλικών επικαλύψεων έχουν η δομή και οι ιδιότητες της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος. Είναι φανερό λοιπόν, ότι η επιτυχία μιας διαδικασίας επιμετάλλωσης συνδέεται άμεσα με την εξασφάλιση τέτοιων συνθηκών, ώστε να είναι ικανοποιητική η προσκόλληση του προς επικάλυψη μετάλλου στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Παρατίθεται πίνακας με ορισμένα τυπικά μέταλλα με εφαρμογή στις επιμεταλλώσεις.

Table 1. Uses and Typical Plating Metals

Property/Function/Application	Typical plating metals
decoration	chromium, copper, nickel, brass, bronze, gold, silver, platinum-group, zinc
corrosion resistance	nickel, chromium, electroless nickel, zinc, cadmium, copper and copper alloys, gold
wear, lubricity, hardness	chromium, electroless nickel, bronze, nickel, cadmium, metal composites
bearings	copper and bronze, silver and silver alloys, lead-tin
joining, soldering, brazing, electrical contact resistance, conductivity	nickel, electroless nickel, electroless copper, copper, cadmium, gold, silver, lead-tin, gold-tin, tin, cobalt
barrier coatings, antidiffusion, heat-treat, stop-off	nickel, cobalt, iron, copper, bronze, tin-nickel
electromagnetic shielding	copper, electroless copper, nickel or electroless nickel, zinc
paint/lacquer base, rubber bonding	zinc, tin, chromium, brass
manufacturing; electroforming	copper, nickel
manufacturing; electronic circuitry	electroless copper, copper, electroless nickel, nickel
dimensional buildup, salvage of worn parts	electroless gold, gold chromium, nickel, electroless nickel, iron

Πίνακας 1.

1.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ

Λόγω της αυξανόμενης ζήτησης στον τομέα της τεχνολογίας των επιμεταλλώσεων, έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων μεταλλικών επικαλύψεων, οι οποίες δύναται να ταξινομηθούν ως εξής:

Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις: συνίστανται στην επικάλυψη ενός υλικού από ένα μέταλλο ή κράμα μετάλλων, με τη βοήθεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Η επικάλυψη γίνεται κυρίως σε μεταλλικές επιφάνειες, οι οποίες έχουν υποστεί προηγουμένως κατάλληλη κατεργασία.

Επικαλύψεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων: κατά την διαδικασία αυτή το υπόστρωμα εμβάπτιζεται σε ένα υγρό για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα, στη συνέχεια εξέρχεται και στην επιφάνεια του υποστρώματος έχει σχηματιστεί το επίστρωμα. Σε μερικά συστήματα το υγρό εμβάπτισης βρίσκεται σε μια θερμοκρασία πολύ ανώτερη από αυτή του περιβάλλοντος. Η διαδικασία αυτή είναι η παλαιότερη μέθοδος επικάλυψης, που εφαρμόστηκε για την επικάλυψη του σιδήρου ή των χαλύβων με ψευδάργυρο (γαλβανισμός), με κασσίτερο (επικασσίτερωση), με μόλυβδο και με αλουμίνιο.

Επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους: αυτές συνίστανται στην πραγματοποίηση μιας απλής χημικής αντίδρασης ανάμεσα στο προς επιμετάλλωση μέταλλο και σε ένα άλλο μέταλλο, λιγότερο ηλεκτροθετικό από αυτό, το οποίο βρίσκεται υπό μορφή ιόντων σε υδατικό διάλυμα. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η επιχάλκωση του σιδήρου, η επινικέλωση, η επαργύρωση και η επιχρύωση λιγότερο ευγενών μετάλλων.

Επιμεταλλώσεις υπό κενό: Στην κατηγορία αυτή διακρίνουμε τις φυσικές τεχνικές, όπως η επιμετάλλωση με εξάχνωση υπό κενό και τις χημικές τεχνικές, κατά τις οποίες ένα στοιχείο εύκολης εξάχνωσης από το υλικό απόθεσης διασπάται θερμικά, πυρολύεται ή αντιδρά χημικά με άλλα αέρια ή ατμούς, με αποτέλεσμα το προϊόν των παραπάνω διεργασιών να αποτίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Επιμεταλλώσεις με ψεκασμό: Η τεχνική αυτή είναι από τις πλέον εύχρηστες για την απόθεση σκληρών επιστρωμάτων. Κατά την τεχνική αυτή το υλικό που πρόκειται να αποτεθεί, μεταφέρεται σε πολύ θερμή ζώνη, στην οποία τήκεται, και κατόπιν εκτοξεύεται στο υπόστρωμα, όπου και στερεοποιείται.

Η επιλογή μιας συγκεκριμένης μεθόδου επιμετάλλωσης είναι αποτέλεσμα της εκτίμησης μιας σειράς παραγόντων. Οι πιο σημαντικοί από αυτούς είναι:

- Η φύση του υλικού που πρόκειται να αποτεθεί.
- Η ταχύτητα πραγματοποίησης της απόθεσης.
- Οι περιορισμοί που επιβάλλονται από την φύση του υποστρώματος (για παράδειγμα η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί αυτό να πυρωθεί, χωρίς να υποστεί αλλοιώσεις).
- Η συνάφεια μεταξύ επικάλυψης και υποστρώματος.
- Το είδος του εξοπλισμού που απαιτεί η συγκεκριμένη μέθοδος, η ευκολία εξασφάλισης των απαιτούμενων πρώτων υλών (κυρίως εκείνων που συνιστούν το υλικό επικάλυψης) και το συνολικό κόστος της διαδικασίας.
- Θέματα που συνδέονται με την ασφάλεια της μεθόδου, την υγιεινή και το περιβάλλον.

1.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Οι μεταλλικές επικαλύψεις τυγχάνουν ιδιαίτερα μεγάλης εφαρμογής κυρίως στους ακόλουθους τομείς:

- Στην μηχανολογία, για την ανάπτυξη επιφανειών λίπανσης, για την πραγματοποίηση επικαλύψεων ανθεκτικών στην τριβή και τη φθορά, για την πρόσδωση μεγάλης σκληρότητας στην επιφάνεια κοπτικών εργαλείων κ.α..
- Στην ηλεκτροτεχνία και την ηλεκτρονική, για την κατασκευή αγωγών, ηλεκτρικών επαφών, αντιστάσεων, φωτοκύτταρων, φωτοανιχνευτών καθώς επίσης και υπεραγωγίμων υλικών.
- Στην χημική τεχνολογία, για την κατασκευή ανθεκτικών επικαλύψεων στη διάβρωση, πλακών ηλεκτρικών συσσωρευτών κ.α..

- Στην οπτική, για την κατασκευή ανακλαστικών επιφανειών σε διατάξεις ακτινών laser, και στην αρχιτεκτονική, για κατασκευή κατόπτρων αυτοκινήτων και οικιακής χρήσης, για την κατασκευή επιφανειών που απορροφούν εκλεκτικά ηλιακές ακτινοβολίες κ.α..
- Στην τεχνολογία τροφίμων και ειδικότερα στην κονσερβοποιία.
- Στις διακοσμητικές τέχνες, για βελτίωση της εξωτερικής επιφάνειας ενός αντικειμένου.
- Στην πυρηνική τεχνολογία.
- Στην βιοϊατρική τεχνολογία, για την κατασκευή τεχνικών βιοσυμβατών ανθρώπινων οργάνων, όπως καρδιακές βαλβίδες, ενδομυελικοί ράβδοι, καρφιά κλειδώματος κ.α..

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Στην ενότητα αυτή περιγράφονται οι βασικές αρχές της ηλεκτραπόθεσης η οποία ουσιαστικά ταυτίζεται με την τεχνική της ηλεκτρόλυσης εφ' όσον επιδιώκεται η απόθεση μεταλλικών κυρίως επικαλύψεων.

2.1. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Ηλεκτρόλυση είναι το χημικό φαινόμενο που δημιουργείται όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη. Κατά την ηλεκτρόλυση ο ηλεκτρολύτης διασπάται.

Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται σε ένα δοχείο που ονομάζεται ηλεκτρολυτικό κελί. Στο δοχείο αυτό τοποθετείται το διάλυμα ή το τήγμα του ηλεκτρολύτη και βυθίζονται δύο ηλεκτρόδια (από μέταλλο ή γραφίτη) που ενώνονται με τους πόλους ηλεκτρικής πηγής.

Στη μάζα των διαλυμάτων ή των τηγμάτων των ηλεκτρολυτών υπάρχουν κατιόντα και ανιόντα ελεύθερα να κινηθούν. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο έλκει τα κατιόντα και το θετικό ηλεκτρόδιο τα ανιόντα.

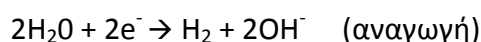
Όταν τα ανιόντα φτάσουν στο θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος), αποβάλλουν τα επιπλέον ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται, δηλαδή από αρνητικά φορτισμένα ιόντα μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα. Αυτή η μετατροπή είναι γνωστή ως οξείδωση. Αντίθετα, τα κατιόντα όταν φτάσουν στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και εξουδετερώνεται το φορτίο τους δηλαδή μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα από θετικά φορτισμένα ιόντα. Τα ουδέτερα άτομα που προκύπτουν είτε ενώνονται μεταξύ τους είτε αντιδρούν με το νερό ή ακόμα και με τα ίδια τα ηλεκτρόδια. Πρέπει να τονιστεί ότι, οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στην περιοχή γύρω από αυτά.

Έτσι, διάφορες ουσίες είναι δυνατόν να προσροφηθούν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων: όταν ηλεκτρολύονται αραιά οξέα στην επιφάνεια της καθόδου προσροφώνται άτομα υδρογόνου, που ενώνονται ανά δύο και σχηματίζουν μοριακό υδρογόνο. Με παρόμοιο μηχανισμό σχηματίζονται και οι ηλεκτρολυτικές μεταλλικές επικαλύψεις: τα μεταλλικά κατιόντα αποφορτίζονται στην κάθοδο, μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα και αυτά με τη σειρά τους ενώνονται και σχηματίζουν ένα συνεχές κρυσταλλικό πλέγμα, την μεταλλική επικάλυψη.

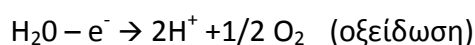
Πολλές φορές όμως οι ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις είναι πολυπλοκότερες. Κάθε ιόν για να οξειδωθεί αν είναι ανιόν ή να αναχθεί αν είναι κατιόν, απαιτεί ορισμένη τάση. Η τάση αυτή ανάλογα με το ιόν μπορεί να είναι μικρή ή μεγάλη και ονομάζεται τάση απόθεσης του ιόντος. Έτσι, σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα όπου υπάρχουν πχ περισσότερα από ένα κατιόντα, με την επιβολή τάσης έλκονται όλα

από την κάθοδο. Αποφορτίζονται όμως πρώτα εκείνα που έχουν μικρότερη τάση απόθεσης, ενώ δεν αποφορτίζονται εκείνα για τα οποία η τάση που ασκείται είναι μικρότερη από αυτή που χρειάζονται για να αναχθούν.

Εκτός όμως από τα ιόντα στην περιοχή γύρω από τα ηλεκτρόδια, υπάρχουν και μόρια νερού. Αυτά είναι δυνατόν να αναχθούν ή να οξειδωθούν σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



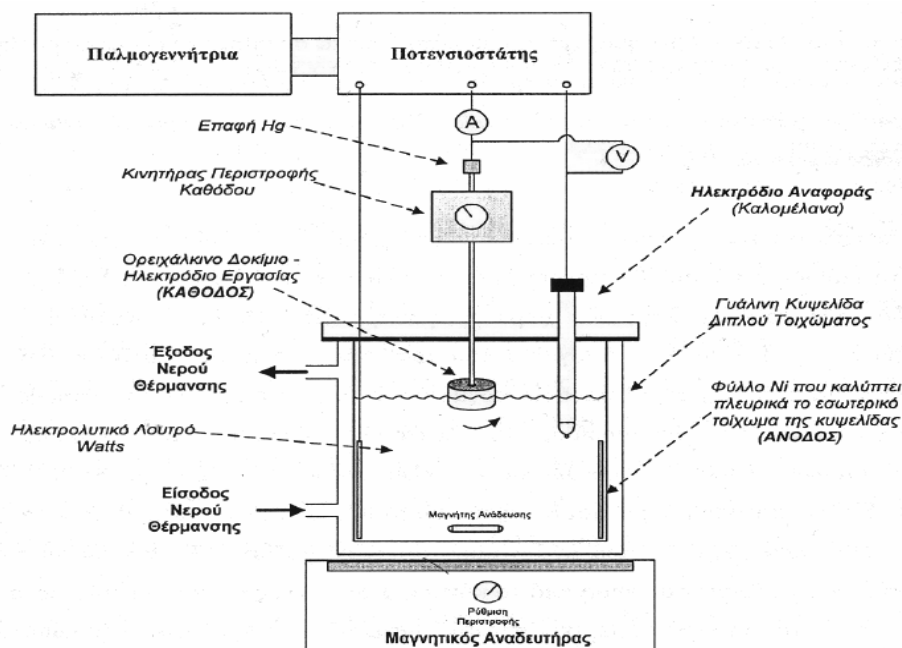
Δηλαδή δύο μόρια νερού προσλαμβάνουν δύο ηλεκτρόνια και παράγουν αέριο υδρογόνο και ιόντα υδροξυλίου.



Δηλαδή, ένα μόριο νερού δίνει ένα ηλεκτρόνιο και παράγεται αέριο οξυγόνο και ιόντα υδρογόνου.

Αν λοιπόν, η ηλεκτρική τάση που χρειάζονται τα ιόντα του διαλύματος για να αναχθούν ή να οξειδωθούν είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που χρειάζονται τα μόρια νερού, στη θέση τους ανάγονται ή οξειδώνονται κατ' αρχήν τα μόρια νερού.

Στην ειδική περίπτωση που τα ηλεκτρόδια δεν είναι κατασκευασμένα από αδρανές υλικό είναι δυνατόν να οξειδωθεί η άνοδος και σε αυτό το φαινόμενο βασίζεται ο ηλεκτρολυτικός μηχανισμός των μετάλλων και η ανοδίωση του αλουμινίου.



Σχήμα 1.

2.2. ΝΟΜΟΙ ΤΟΥ FARADAY

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε κάθε ηλεκτρόδιο του ηλεκτρολυτικού κελιού και στις οποίες ανταλλάσσεται μάζα μεταξύ του ηλεκτροδίου και του διαλύματος, υπακούουν στους νόμους του Faraday (1833) και έχουν ως εξής:

- **1^{ος} Νόμος του Faraday**

Η μάζα που ανταλλάσσεται μεταξύ ηλεκτροδίου και διαλύματος είναι ανάλογη με το ηλεκτρικό φορτίο που διαρρέει το ηλεκτρόδιο.

$$M = (A \cdot I \cdot t) / (N \cdot F)$$

Όπου:

A: Ατομικό βάρος

N: Φορτίο του ιόντος του στοιχείου

I: Ένταση ρεύματος

t: Χρόνος ηλεκτραπόθεσης

F: Σταθερά του Faraday (9650 Cb)

Η ποσότητα λοιπόν, των σωμάτων που αποτίθενται στην άνοδο ή στην κάθοδο είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη και η ένταση του ρεύματος και όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης.

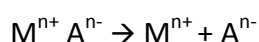
- **2^{ος} Νόμος του Faraday**

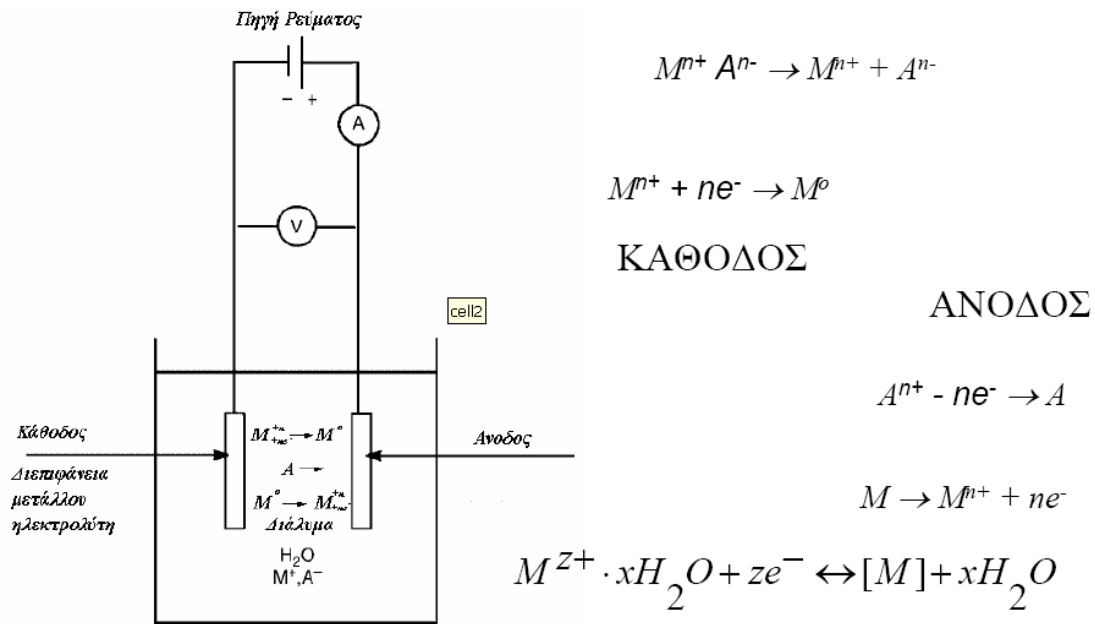
Αν το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο διέλθει μέσα από δύο διαφορετικά διαλύματα ή τήγματα ηλεκτρολυτών, οι μάζες των στοιχείων, που ανταλλάσσονται στην άνοδο ή την κάθοδο είναι ανάλογες προς τα χημικά ισοδύναμα των στοιχείων.

$$(\Delta_{m1}/\Delta_{m2}) = (X_{I1}/X_{I2}) = (K_1/K_2)$$

2.3. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Μια ηλεκτρολυτική διάταξη έχει ως βασικό εξοπλισμό ένα δοχείο (ηλεκτρολυτική κυψελίδα), το οποίο περιέχει τον κατάλληλο ηλεκτρολύτη ανάλογα με το είδος της επιμετάλλωσης που θα γίνει. Έτσι, το λουτρό είναι συνήθως υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου που πρόκειται να αποτεθεί. Το άλας διίσταται στο νερό και τελικά υπάρχει μέσα στην κυψελίδα με την μορφή των θετικών ιόντων (κατιόντα) μετάλλου M^{n+} και αρνητικών ιόντων (ανιόντα) A^{n-} .

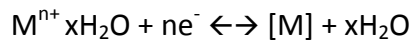




Σχήμα 2.

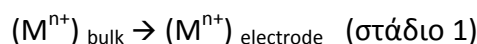
Όπως φαίνεται στο σχήμα 2 μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό της διάταξης είναι βυθισμένα τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι συνδεδεμένο με το θετικό πόλο και το ηλεκτρόδιο της καθόδου με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος. Η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος εξασφαλίζεται, δηλαδή κλείνει το κύκλωμα, με τα ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα.

Στην πραγματικότητα, η ηλεκτρολυτική απόθεση των μετάλλων δεν πρέπει να θεωρηθεί ως μια αντίδραση αποφόρτισης με μεταφορά ηλεκτρονίων από την μεταλλική επιφάνεια της καθόδου προς το μεταλλικό ιόν στο διάλυμα. Είναι η μετάβαση του ιόντος αυτού από τη φάση του διαλύματος σε μία άλλη (μέταλλο), όπου το φορτίο του ιόντος εξουδετερώνεται από το ηλεκτρονικό νέφος του μετάλλου. Η συνολική αναγωγική δράση, η οποία παριστάνεται από την αντίδραση:



Δεν αποτελεί μια απλή αντίδραση που ολοκληρώνεται σε ένα στάδιο. Αντίθετα, η πραγματοποίηση της γίνεται μέσα από μια αλληλουχία στοιχειωδών σταδίων, τα οποία αναλύονται ως εξής:

Αρχικά, τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα M^{n+} που βρίσκονται στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού λουτρού μεταφέρονται προς την περιοχή του καθοδικού ηλεκτροδίου. Προσεγγίζουν την εξωτερική στοιβάδα Helmholtz OHP, μέσω διάχυσης (στάδιο 1), όπου μπορούν να προσλάβουν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, μέχρι να μεταπέσουν σε κατάσταση μονοσθενών ιόντων M^+ (στάδιο 2):

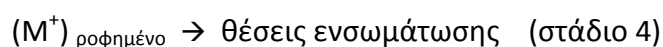




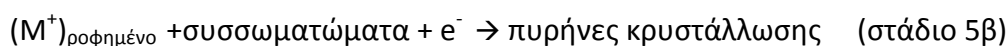
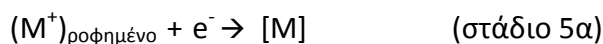
Τα ενυδατωμένα, μονοσθενή πλέον, μεταλλικά ιόντα M^{+} μεταφέρονται μέσω μιας σειράς διεργασιών, που καλούνται «φαινόμενα μεταφοράς φορτίου» στην καθοδική επιφάνεια όπου προσροφούνται. Στην κατάσταση αυτή, τα ιόντα μπορεί να παραμένουν μερικώς ενυδατωμένα ή μερικώς φορτισμένα (στάδιο 3):



Τα μεταλλικά ιόντα που έχουν προσροφηθεί στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, μέσω της επιφανειακής διάχυσης, καταλαμβάνουν μια τελική θέση ανάπτυξης στο μεταλλικό πλέγμα (στάδιο 4):



Τελικά, τα ιόντα ενσωματώνονται στο μεταλλικό πλέγμα:



2.3.1. Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση

Για την πραγματοποίηση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης πρέπει στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης να εφαρμοστεί τάση (U). Έχει αποδειχθεί ότι για να εκδηλωθεί το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης, η τάση που εφαρμόζουμε θα πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη μιας ορισμένης τιμής η οποία ονομάζεται τάση απόθεσης ή τάση διάσπασης (E). Επομένως, στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, το μέταλλο δεν μπορεί να αποτεθεί, όταν η τάση που εφαρμόζεται στην πηγή είναι μικρότερη από την τάση απόθεσης. Η τάση απόθεσης είναι διαφορετική για κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση.

Οι αιτίες της δημιουργίας υπερτάσεων στα ηλεκτρόδια είναι πολλές και ποικίλουν ανάλογα με τα ηλεκτροχημικά συστήματα. Μεταξύ των διαφόρων ειδών της υπέρτασης τα σημαντικότερα είναι τα εξής:

α) Υπέρταση μεταφοράς φορτίου (η_{act} ή η_{ct}) ή ηλεκτροχημική υπέρταση (η_e). Συνδέεται άμεσα με την ηλεκτροδιακή δράση και οφείλεται στη δυσκολία μεταφοράς φορτίου. Η μεταφορά φορτίου μπορεί να αναφέρεται είτε σε διαδικασία φόρτισης ή εκφόρτισης ενός ιόντος είτε σε οξειδοαναγωγική δράση με μεταφορά ηλεκτρονίων μέσα από τη διεπιφάνεια. Το είδος αυτό υπέρτασης απαιτεί την παροχή ορισμένου ποσού ενέργειας ενεργοποίησης για να γίνει δυνατή η υπέρβαση ενός ενεργειακού φράγματος προκειμένου να πραγματοποιηθεί ηλεκτροχημική δράση.

β) Υπέρταση διάχυσης (η_d). Όπως προαναφέρθηκε ένα από τα στάδια εξέλιξης μιας ηλεκτροχημικής δράσης είναι η μεταφορά των αντιδρώντων ή των προϊόντων προς ή από τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Όταν η μεταφορά αυτή πραγματοποιείται αργά, παρατηρείται μια τοπική κατανάλωση ή μια τοπική παραγωγή ηλεκτροδραστικών ειδών με συνέπεια η συγκέντρωσή τους στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη να έχει διαφορετική τιμή από εκείνη κάποιου σημείου σε άπειρη απόσταση από τη διεπιφάνεια, μέσα στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη. Όμως το ηλεκτροδιακό δυναμικό εξαρτάται από τη σύνθεση του διαλύματος κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Συνεπώς τοπικές μεταβολές της συγκέντρωσης μεταβάλλουν το δυναμικό, οπότε το ηλεκτρόδιο πολώνεται. Επομένως, υπό ορισμένες συνθήκες η μεταφορά από και προς το ηλεκτρόδιο είναι δυνατόν να επιβάλλει την ταχύτητά της στη συνολική ταχύτητα της ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Τότε εμφανίζεται το φαινόμενο της υπέρτασης διάχυσης που οφείλεται στην πεπερασμένη ταχύτητα διάχυσης των ηλεκτροδραστικών ειδών, όταν τα υπόλοιπα στάδια της ηλεκτροδιακής διεργασίας πραγματοποιούνται κατά αντιστρεπτό τρόπο.

γ) Υπέρταση αντίδρασης (η_r) ή χημική υπέρταση (η_{ch}). Το φαινόμενο της χημικής υπέρτασης παρατηρείται όταν τα στάδια της ηλεκτροδιακής διαδικασίας προχωρούν κατά αντιστρεπτό τρόπο εκτός από χημικές μεταβολές που πραγματοποιούνται στη γειτονία του ηλεκτροδίου.

Οι χημικές αυτές αντιδράσεις που μπορεί να εξελίσσονται ομογενώς είτε στο διάλυμα είτε στη ροφημένη στο ηλεκτρόδιο φάση και που ενδεχομένως προηγούνται ή έπονται της μεταφοράς φορτίου προκαλούν μεταβολή των συγκεντρώσεων στην άμεση γειτονία του ηλεκτροδίου.

δ) Υπέρταση φάσης (η_{ph}) ή υπέρταση κρυστάλλωσης (η_c). Παρατηρείται όταν βραδύτερο στάδιο είναι η ενσωμάτωση ατόμων ή ριζών μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός στερεού κατά τη διαδικασία της ηλεκτραπόθεσης ή αντίστροφα είναι η απομάκρυνση των επανοξειδούμενων ουσιών κατά τη διαδικασία της ηλεκτροδιάλυσης ή τέλος η μετατροπή μιας φάσης (λιγότερο σταθερή) σε μια άλλη (περισσότερο σταθερή).

ε) Υπέρταση πόλωσης (η_w). Εμφανίζεται σαν αποτέλεσμα ωμικής πτώσης του δυναμικού σε αυτό το ίδιο το ηλεκτρόδιο ανεξάρτητα από τις ωμικές απώλειες του δυναμικού μέσα στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη. Αιτία αυτού του είδους της υπέρτασης θεωρείται ο σχηματισμός ανθεκτικού στρώματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Τα είδη αυτά των υπερτάσεων συχνά ομαδοποιούνται σε κατηγορίες πολώσεων. Η υπέρταση μεταφοράς φορτίου με την υπέρταση φάσης ομαδοποιούνται στην κατηγορία της πόλωσης ενεργοποίησης και χαρακτηρίζονται από τη μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης ενώ οι μεταβολές της συγκέντρωσης στη γειτονία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι δευτερεύουσας σημασίας. Η υπέρταση διάχυσης με την υπέρταση αντίδρασης ομαδοποιούνται στην κατηγορία της πόλωσης συγκέντρωσης.

Σε μια γενική περίπτωση η απόκλιση της τιμής του πραγματικού δυναμικού λειτουργίας ενός ηλεκτροδίου από την τιμή της ισορροπίας του είναι αποτέλεσμα της πρόσθεσης όλων των τιμών των υπερτάσεων. Επομένως η απαιτούμενη, εξωτερικά εφαρμοζόμενη, τάση E_{app} , για την πραγματοποίηση μιας ηλεκτρολυτικής δράσης θα δίνεται στη γενική της μορφή από τη σχέση:

$$E_{app} = E_{eq} + n_e + n_d + n_r + n_{ph} + I \cdot R_s$$

Με αυτή την έννοια η ηλεκτροδιακή δράση θα μπορούσε να παρασταθεί από μια σύνθετη αντίσταση R που συντίθεται από σειρά μερικών συνθέτων αντιστάσεων που αντιπροσωπεύουν τα διάφορα είδη υπέρτασης.

2.3.2. Ταχύτητα συνολικής ηλεκτροδιακής δράσης

Η ταχύτητα μιας ηλεκτροδιακής δράσης είναι ανάλογη της πυκνότητας του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο. Η συνολική ταχύτητα της διαδικασίας της ηλεκτραπόθεσης καθορίζεται από την ταχύτητα του βραδύτερου σταδίου από τα παραπάνω στάδια, γεγονός που επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό και την ποιότητα του παραγόμενου μεταλλικού επιθέματος. Ο προσδιορισμός του σταδίου που καθορίζει την συνολική ταχύτητα της ηλεκτραπόθεσης συμβάλλει στην κατανόηση του συνολικού μηχανισμού του φαινομένου και επιτρέπει τον εξαρχής καθορισμό των κατάλληλων ηλεκτρολυτικών συνθηκών, ώστε τα αποθέματα που κατασκευάζονται να έχουν ελεγχόμενες και επιθυμητές ιδιότητες.

2.3.3. Ηλεκτρολυτικά λουτρά

Τα λουτρά που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις είναι τριών ειδών:

Όξινα διαλύματα: Αυτά τα διαλύματα χρησιμοποιούνται στην επινικέλωση, επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση και επικασσιτέρωση και παρασκευάζονται από θειϊκά ή χλωριούχα άλατα του μετάλλου. Τα διαλύματα αυτά αποτελούνται κυρίως από απλά ιόντα και σε αυτά μπορούν να εφαρμοστούν υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Επίσης χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις ρεύματος.

Αλκαλικά διαλύματα: Τέτοια διαλύματα είναι τα κυανιούχα και χρησιμοποιούνται στην επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση, επαργύρωση κλπ. Στα διαλύματα αυτά περιέχονται πιο πολύπλοκα (σύμπλοκα) ιόντα, σε σχέση με τα όξινα διαλύματα. Στα αλκαλικά διαλύματα εφαρμόζονται χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος και παρουσιάζουν μικρότερες αποδόσεις ρεύματος.

Σύνθετα διαλύματα: Τα διαλύματα αυτά διακρίνονται σε όξινα και ουδέτερα. Τα σύνθετα όξινα διαλύματα περιέχουν σουλφαμικά για επιμετάλλωση Ni, Pb, φθοριοβωρικά και φθοριοπυριτικά για επιμετάλλωση Sn, Pb, Ni, Zn και Cd.

Πολλές φορές στα ηλεκτρολυτικά λουτρά προστίθενται διάφορες ουσίες (πρόσθετα), με σκοπό να επηρεάσουν τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων. Τα

πρόσθετα είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις και ανάλογα με τη δράση τους διακρίνονται κυρίως σε λειαντικά, στιλβωτικά και διαβρέκτες οι οποίοι επηρεάζουν την επιφανειακή τάση του λουτρού και εμποδίζουν το σχηματισμό βελονισμών στις επικαλύψεις. Τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται σε μικρές αναλογικά ποσότητες (10^{-4} έως 10^{-2} M) και έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζουν τόσο τις φυσικές όσο και τις μηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων. Ο τρόπος με τον οποίο δρουν δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως. Θεωρείται πολύ πιθανόν να προσροφόνται ή να εσωκλείονται στην επικάλυψη. Στην περίπτωση κάποιων στιλβωτικών έχει διαπιστωθεί ότι προσροφόνται εκλεκτικά στην μεταλλική επιφάνεια κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και μειώνουν το μέγεθος των κρυστάλλων κάνοντας το μέταλλο μικροκρυσταλλικό και συνεπώς λείο.

Τέλος, η ανάδευση των λουτρών είναι απαραίτητη γιατί περιορίζει κατά πολύ το φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων. Οι κυριότεροι τρόποι ανάδευσης είναι: ανακυκλοφορία του λουτρού, κίνηση της καθόδου με τη βοήθεια ενός κινητήρα ή διαβίβαση αέρα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ενώ στην πράξη χρησιμοποιείται κάποιος συνδυασμός των παραπάνω.

2.3.4. Παράμετροι της ηλεκτρολυτικής διεργασίας

Οι βασικότερες παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης και επιδρούν στην κρυσταλλική οργάνωση, στη δομή, στην μορφολογία και τις ιδιότητες των επικαλύψεων είναι:

Συνθήκες ηλεκτρόλυσης

- Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού
- Θερμοκρασία ηλεκτρολυτικού λουτρού
- Ανάδευση λουτρού
- pH

Η ρύθμιση του pH στα ηλεκτρολυτικά λουτρά γίνεται με την προσθήκη των λεγόμενων ρυθμιστικών διαλυμάτων (Buffers). Αυτά είναι διαλύματα που δεν επιτρέπουν απότομες μεταβολές του pH κατά την διάρκεια μιας ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης. Περιέχουν συνήθως μικρές ποσότητες οξέων ή βάσεων. Έτσι κατά την ηλεκτρολυτική επινικέλωση στο λουτρό προστίθεται βορικό οξύ ως ρυθμιστικό. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η αύξηση του pH λόγω της αναγωγής των ιόντων υδρογόνου και κατά συνέπεια η δημιουργία ιζημάτων όπως του υδροξειδίου του νικελίου.

- Πρόσθετα (additives)
 1. Λειαντικά
 2. Στιλβωτικά
 3. Διαβρέκτες
- Ηλεκτρόδια

Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται διαλυτές άνοδοι οι οποίες είναι κατασκευασμένες από το ίδιο μέταλλο που πρόκειται να αποτεθεί στην κάθοδο. Έτσι, διατηρείται σταθερή η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό. Σπανιότερα χρησιμοποιούνται αδρανείς άνοδοι οι οποίες δεν διαλύονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Γενικά στη θέση της καθόδου χρησιμοποιούνται τα προς επιμετάλλωση αντικείμενα, και σε ορισμένες περιπτώσεις βοηθητικά ηλεκτρόδια.

Χαρακτηριστικά ενισχυτικού μέσου

- Είδος ενισχυτικού μέσου (πχ σωματίδια SiC, WC, C κ.α.)
- Μέγεθος σωματιδίων
- Συγκέντρωση σωματιδίων
- Τρόπος αραίωσης των σωματιδίων στο λουτρό

Συνθήκες επιβαλλόμενης τάσης

- Πυκνότητα ρεύματος
- Τύπος ρεύματος (συνεχές (DC) ή παλμικό ρεύμα (PC))

Οι ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις πραγματοποιούνται κατά κανόνα υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος. Η εφαρμογή, όμως, τεχνικών παλμικού ρεύματος, συχνά οδηγεί στην παρασκευή περισσότερο ομοιογενών και λείων αποθεμάτων. Ας σημειωθεί, ότι σε χαμηλές συχνότητες παλμού η κατάσταση κατά την διάρκεια της φόρτισης σε καθεστώς PC έχει πολλές ομοιότητες με την περίπτωση του DC, ενώ σε υψηλές συχνότητες παλμού εμφανίζονται περιορισμοί που σχετίζονται με χωρικά φαινόμενα στην ηλεκτροχημική διπλοστιβάδα.

2.4. Η ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΟΣΤΟΙΒΑΔΑ

Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα ονομάζεται η ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια, η οποία δημιουργείται κατά τη βύθιση ενός ηλεκτροδίου σ' έναν ηλεκτρολύτη. Κατά μία θεώρηση τα μέταλλα τείνουν να υποβαθμιστούν ενεργειακά οξειδούμενα προς μεταλλοκατιόντα, οπότε ιόντα από το μεταλλικό πλέγμα μεταφέρονται στον ηλεκτρολύτη και συσσωρεύονται στο όριο της διεπιφάνειας δημιουργώντας προς την πλευρά του διαλύματος μια περίσσεια φορτίου, Q_s , ίση με την περίσσεια των ηλεκτρονίων που δημιουργήθηκε στο μέταλλο, αλλά αντιθέτου σημείου, Q_M , ($Q_s = -Q_M$).

Κατά μία άλλη θεώρηση η βύθιση του ηλεκτροδίου στο εσωτερικό ενός ηλεκτρολύτη διαταράσσει την ισορροπία και την ηλεκτρική ομογένεια του. Έτσι στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη επάγεται ένας προσανατολισμός των διπόλων του διαλύτη. Στο οριακό επίπεδο της φάσεως του ηλεκτρολύτη δεν

υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα, πράγμα που προκαλεί την εμφάνιση φορτίου και στο όριο της φάσεως του ηλεκτροδίου. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος της διεπιφάνειας, το οποίο επηρεάζει τα φορτισμένα σωματίδια και από τις δυο πλευρές της διεπιφάνειας και αναγκάζει το ηλεκτρόδιο να αντιδράσει ανάλογα με τη φύση του, δηλαδή ανάλογα αν είναι αγωγός, ημιαγωγός ή μονωτής.

Στην περίπτωση μεταλλικού ηλεκτροδίου, τα κατιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος κινούνται αλλά με μεγάλη δυσκολία σε σχέση με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του, τα οποία μετακινούνται εύκολα είτε προς το όριο της φάσης είτε μακριά από αυτό, ανάλογα με την κατεύθυνση του πεδίου. Έτσι αναπτύσσεται ένα φορτίο στο μέταλλο, Q_M , το οποίο είναι ίσο αλλά αντιθέτου σημείου με το φορτίο του διαλύματος Q_S .

Λόγω του διαχωρισμού των φορτίων αναπτύσσεται μια διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διεπιφάνειας, $\Delta\Phi_{MS} = \Phi_M - \Phi_S$, όπου Φ_M το δυναμικό του μετάλλου και Φ_S το δυναμικό του διαλύματος.

Οι τιμές $\Delta\Phi_{MS}$ είναι της τάξης του 1V. Επειδή το εύρος της διεπιφανειακής περιοχής είναι της τάξης του 1 nm, η κλίση του δυναμικού είναι τεράστια της τάξης των $10^9\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$.

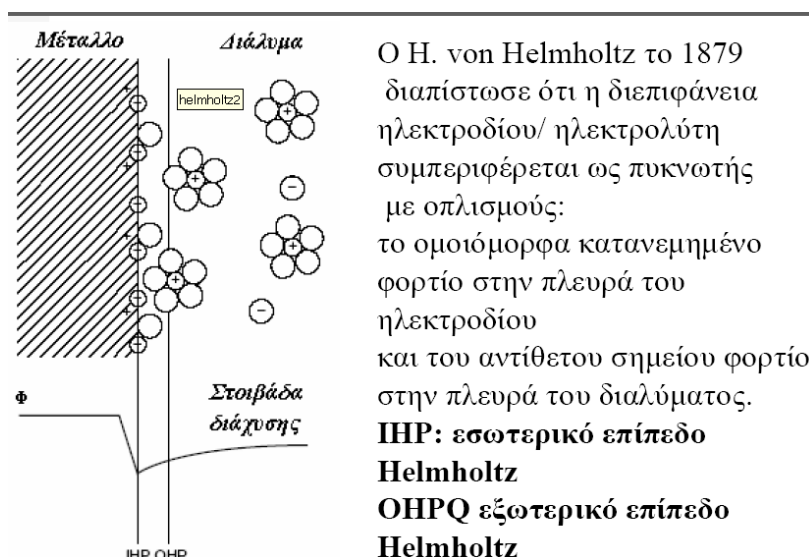
Από την πλευρά του διαλύματος η φορτισμένη στοιβάδα μπορεί να διακριθεί σε περισσότερες από μια περιοχές. Η μερική στοιβάδα, που εφάπτεται στο ηλεκτρόδιο αποτελείται από δίπολα του διαλύτη. Η περίσσεια φορτίου στο μέταλλο, Q_M , προκαλεί ένα προνομιακό προσανατολισμό των διπόλων. Η στοιβάδα αυτή περιέχει ορισμένες φορές μικρό αριθμό μη διαλυτωμένων ανιόντων, που έχουν τη δυνατότητα να πλησιάσουν πιο κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου στην οποία συγκρατούνται με δυνάμεις van der Waals (ειδική προσρόφηση). Ο όρος ειδική δείχνει ότι η προσρόφηση αυτή εξαρτάται κυρίως από τη χημική φύση των ιόντων και το υλικό του ηλεκτροδίου και όχι τόσο από το φορτίο τους. Τα κέντρα των ιόντων αυτών ορίζουν ένα επίπεδο που ονομάζεται εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (Inner Helmholtz plane, IHP).

Η επόμενη μερική στοιβάδα αποτελείται από τα πιο κοντινά στο ηλεκτρόδιο διαλυτωμένα ιόντα, τα κέντρα των οποίων ορίζουν ένα επίπεδο που ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (Outer Helmholtz plane, OHP). Οι αλληλεπιδράσεις των διαλυτωμένων ιόντων με το φορτισμένο μέταλλο είναι ηλεκτροστατικής φύσεως (Coulomb), άρα είναι ανεξάρτητες από τις χημικές ιδιότητες των ιόντων. Αυτά τα ιόντα ονομάζονται όχι ειδικά προσροφημένα.

Το μοντέλο περιγραφής του Helmholtz

Ένα απλουστευτικό ηλεκτρικό ισοδύναμο της φορτισμένης διπλοστοιβάδας είναι ένας πυκνωτής του οποίου η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας κυμαίνεται γενικά μεταξύ $0,1 - 0,4 \text{ Fm}^{-2}$ ανάλογα με την εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση.

Πρόκειται για το απλουστευτικό μοντέλο του Helmholtz, κατά το οποίο η επιφάνεια του ηλεκτροδίου αντιστοιχεί στη μια πλευρά του πυκνωτή, το OHP στην άλλη.



Σχήμα 3.

2.5. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Κατά την αντίδραση της ηλεκτραπόθεσης μετάλλου, η μεταφορά των μοριακών και ιοντικών ειδών από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος στην περιοχή της διπλοστοιβάδας μπορεί να εκτελεστεί με τους εξής τρόπους:

- **Μετάβαση λόγω μηχανικής κίνησης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος**

Είναι φαινόμενο μακροσκοπικό. Η μετάβαση των ιόντων ή των μορίων οφείλεται στην υδροδυναμική κίνηση του υγρού, η οποία μπορεί να είναι φυσική, όταν οφείλεται σε βαθμίδα πυκνότητας (dp/dx) ή εξαναγκασμένη εάν το ηλεκτρολυτικό διάλυμα δεν βρίσκεται σε ηρεμία ή σε στατική κατάσταση, αλλά επιδρά μηχανική εξωτερική δύναμη, δηλαδή, ανάδευση ή ροή του ίδιου διαλύματος ή περιστροφή του ηλεκτροδίου. Τότε τα σωματίδια του διαλύματος μεταφέρονται προς τα ηλεκτρόδια λόγω της κίνησης τους.

- **Μετανάστευση (ιοντική μεταφορά)**

Είναι φαινόμενο ηλεκτροστατικής φύσης. Τα ιόντα που βρίσκονται στον κύριο όγκο του διαλύματος, είναι ουσιαστικά ακίνητα, αφού στατιστικά η μέση θερμική τους μετατόπιση είναι μηδέν. Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και εξαιτίας της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού, τα φορτισμένα σωματίδια αποκτούν μια κατευθυνόμενη κίνηση προς τα ηλεκτρόδια και πάνω στις δυναμικές γραμμές του πεδίου, ανάλογα με το φορτίο τους. Στην προκειμένη περίπτωση η κινούσα δύναμη είναι η βαθμίδα δυναμικού ($d\Phi/dx$). Όταν τα ιόντα φτάσουν στην περιοχή της διπλοστοιβάδας, δεν μπορούν να πλησιάσουν στην επιφάνεια του μετάλλου σε απόσταση μικρότερη από το πάχος της εσωτερικής διπλοστοιβάδας, αλλά ούτε και να ανταλλάξουν ηλεκτρόνια με το ηλεκτρόδιο, εάν η εφαρμοζόμενη διάφορα δυναμικού για το συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό σύστημα είναι μικρότερη από μια ορισμένη τιμή. Η ιοντική μεταφορά δεν εφαρμόζεται σε ουδέτερα σωματίδια του διαλύματος.

- **Διάχυση**

Είναι ένα φαινόμενο κατά το οποίο παρατηρείται μεταφορά μάζας από μια περιοχή υψηλότερου δυναμικού σε περιοχή χαμηλότερου δυναμικού ή από περιοχή μεγαλύτερης σε περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης. Έτσι, όταν αρχίσει η απόθεση των μεταλλικών ιόντων στη κάθοδο, η συγκέντρωση τους στη διφασική περιοχή ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτη ελαττώνεται, οπότε πραγματοποιείται μεταφορά μάζας με διάχυση από τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου η συγκέντρωση των συστατικών του ηλεκτρολυτικού συστήματος είναι σταθερή. Επειδή η απόθεση των ιόντων συνεχίζεται με σταθερό ρυθμό, συνεχίζεται και η διάχυση προς τα ηλεκτρόδια, συμβάλλοντας έτσι μαζί με την ιοντική μεταφορά στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Η ομοιόμορφη προς όλες τις κατευθύνσεις θερμική κίνηση των σωματιδίων της ουσίας καθιστά ως πιθανότερη τελική κατάσταση του συστήματος την ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων.

Κατά την διεργασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, τα διάφορα χημικά είδη μεταφέρονται προς τα ηλεκτρόδια με έναν από τους παραπάνω τρόπους ή με συνδυασμό κάποιων ή όλων από αυτούς. Για παράδειγμα, κατά την απόθεση μετάλλου σε ποτενσιομετρικές συνθήκες, η μεταφορά γίνεται τόσο με διάχυση όσο και με μετάβαση λόγω εξαναγκασμένης ροής στην περίπτωση που το διάλυμα αναδεύεται. Αντίθετα, κατά την αντίστοιχη διεργασία με γαλβανοστατικές συνθήκες, η μεταφορά των χημικών ειδών προς τα ηλεκτρόδια πραγματοποιείται κι με τους τρεις παραπάνω τρόπους.

2.6. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΞΑΝΑΓΚΑΣΜΕΝΗ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ-ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΔΙΣΚΟΥ

Στη μελέτη των ηλεκτρολυτικών συστημάτων πολλές φορές γίνεται η παραδοχή, ότι κατά τη διεργασία της μεταφοράς μάζας η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται

ισόθερμα και χωρίς μηχανικές παρεμβάσεις, με αποτέλεσμα η διαδικασία να ελέγχεται κυρίως από την ιοντική μεταφορά σωματιδίων και τη διάχυση.

Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις το ηλεκτρικό διάλυμα δεν βρίσκεται σε ηρεμία ή σε στατική κατάσταση, αλλά επιβάλλεται εξωτερική μηχανική δύναμη, όπως για παράδειγμα ανάδευση ή ροή του ίδιου του διαλύματος. Τότε η μεταφορά μάζας των χημικών ειδών στον κύριο όγκο του διαλύματος πραγματοποιείται κυρίως μέσω μετάβασης, εξαιτίας της υδροδυναμικής κίνησης του υγρού σε συνδυασμό με την ιοντική μεταφορά, κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ στην άμεση περιοχή του ηλεκτροδίου η συγκέντρωση του ηλεκτροδραστικού συστατικού δεν καθορίζεται μόνο από τη διάχυση, αλλά και από τις συνθήκες που επιβάλλει εξαναγκασμένη ροή, δηλαδή πραγματοποιείται μεταφορά μάζας με εξαναγκασμένη διάχυση (convective diffusion).

Στην περίπτωση της διάχυσης με εξαναγκασμένη ροή, ισχύει ο 2ος νόμος του

Fick:
$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} - \frac{U(x)dC}{dx}$$
, όπου $U(x)$ η ταχύτητα μετακίνησης του διαλύματος στην κατεύθυνση της διάχυσης x . Ο πρώτος όρος στο δεξιό μέρος παριστάνει τη συνεισφορά της διάχυσης, ενώ ο δεύτερος τη συμμετοχή της εξαναγκασμένης ροής στο ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης.

Γενικά, στις περισσότερες εφαρμογές αποφεύγεται η χρήση ηλεκτρολυτικών συστημάτων σε στατική κατάσταση (μη αναδευόμενα διαλύματα), αφού τόσο σε ποτενσιοστατικές, όσο και σε γαλβανοστατικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης η αύξηση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης σε συνδυασμό με τη μείωση της πυκνότητας του ρεύματος έχει σημαντικές συνέπειες στην πρακτική της ηλεκτραπόθεσης των μετάλλων.

Έτσι, προκειμένου να διασφαλίζονται συνθήκες μόνιμης κατάστασης του ηλεκτρολυτικού συστήματος, ώστε να είναι δυνατή η μελέτη των ηλεκτροδιακών δράσεων που λαμβάνουν χώρα, για την ανάδευση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος χρησιμοποιείται συνήθως Ηλεκτρόδιο Περιστρεφόμενου Δίσκου (Rotating Disk Electrode-RDE).

Το ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου (RDE) αποτελείται από έναν κυκλικό δίσκο μεταλλικού υλικού, ο οποίος περιβάλλεται κυλινδρικά από μη αγώγιμο υλικό (τεφλόν, πολυαιθυλένιο). Ο κύλινδρος περιστρέφεται γύρω από τον κατακόρυφο άξονα του με τη βοήθεια κατάλληλου ηλεκτροκινητήρα. Η διατομή του κυλίνδρου είναι αρκετά μεγαλύτερη από την διατομή του δίσκου, έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται τα φαινόμενα παραμόρφωσης της υδροδυναμικής ροής στην περιφέρεια του δίσκου.

Σε ηλεκτρολυτικό σύστημα, όπου η υδροδυναμική κίνηση του διαλύματος επιτυγχάνεται με την περιστροφή του ηλεκτροδίου, η εξαναγκασμένη ροή αντιστοιχίζεται, υδροδυναμικά, με συνθήκες κυλινδρικής περιστροφής του

διαλύματος γύρω από άξονα κάθετο στο κέντρο της κυκλικής επιφάνειας του δίσκου. Υπό αυτές τις συνθήκες, όταν ένας στοιχειώδης όγκος του διαλύματος είναι σχετικά μακριά από τον περιστρεφόμενο δίσκο κινείται προς αυτόν κάθετα – στην κατεύθυνση, δηλαδή, του άξονα περιστροφής x – με γραμμική ταχύτητα $u(x)$.

Καθώς ο στοιχειώδης όγκος του διαλύματος πλησιάζει το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο, η κίνησή του μεταβάλλεται όλο και περισσότερο σε φυγόκεντρη και ταυτόχρονα περιστροφική, με συνιστώσες ταχύτητας $u(r)$ και $u(\theta)$ αντίστοιχα. Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου η περιστροφική συνιστώσα $u(\theta)$ έχει μέγιστη τιμή, ενώ η φυγόκεντρη $u(r)$ είναι μηδενική. Με την αύξηση της απόστασης από το ηλεκτρόδιο, η γραμμική ταχύτητα $u(x)$ τείνει σε μια μέγιστη οριακή, ενώ τόσο η $u(r)$ όσο και η $u(\theta)$ τείνουν να μηδενιστούν. Τελικά, η εξαναγκασμένη ροή του διαλύματος ενεργεί ουσιαστικά σε μια νοητή, παράλληλη με τον άξονα περιστροφής, κυλινδρική στιβάδα που λέγεται υδροδυναμική ή οριακή στιβάδα Prandtl και έχει πάχος δ_0 , το οποίο εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου.

Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η ροή ελαττώνεται απότομα και η ταχύτητα $u(x)$ γίνεται αμελητέα κοντά στην επιφάνεια του δίσκου, έτσι ώστε στη θέση αυτή το διάλυμα να θεωρείται ακίνητο. Σε αυτό το ακίνητο στρώμα η μεταφορά μάζας πραγματοποιείται μόνο μέσω διάχυσης. Ακριβώς έξω από το ακινητοποιημένο στρώμα του διαλύματος, η εξαναγκασμένη ροή είναι έντονη, ώστε η συγκέντρωση του ηλεκτροδραστικού συστατικού να διατηρείται σταθερή και ίση με τη συγκέντρωσή του στον κύριο όγκο του διαλύματος. Το παραπάνω πρότυπο διάχυσης λέγεται πρότυπο διάχυσης Nernst, ενώ το ακινητοποιημένο στρώμα του διαλύματος ονομάζεται στιβάδα διάχυσης Nernst (Nernst diffusion layer). Στη στιβάδα αυτή τελικά καταλήγει -κοντά στο ηλεκτρόδιο- η υδροδυναμική στιβάδα Prandtl, της οποίας το πάχος για υδατικά διαλύματα είναι περίπου δεκαπλάσιο του πάχους της στιβάδας διάχυσης Nernst ($\delta_0 \approx 10 \delta$). Στην πραγματικότητα, το διάλυμα στη στιβάδα διάχυσης δεν είναι ακίνητο, ενώ η $u(x)$ μεταβάλλεται μέσα σ' αυτή προοδευτικά ανάλογα με το x^2 και τελικά μηδενίζεται μόνο επάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Σύμφωνα με το πρότυπο διάχυσης Nernst, η ταχύτητα $u(x)$ εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου Ω , το κινηματικό ιξώδες ν και το τετράγωνο της απόστασης x από την επιφάνειά του:

$$u(x) = -0.51 \Omega^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{1}{3}} x^2$$

Επίσης το πάχος της στιβάδας διάχυσης του Nernst δίνεται από τη σχέση:

$$\delta = 1.61 \frac{\nu^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{3}}}{\omega^{\frac{1}{3}}}$$

Η κατανομή της συγκέντρωσης του ηλεκτροδραστικού συστατικού είναι τέτοια, ώστε σε πολύ μικρές αποστάσεις από τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη η συγκέντρωση αρχικά μεταβάλλεται γραμμικά, ενώ για μεγαλύτερες αποστάσεις η τιμή της συγκέντρωσης πλησιάζει ασυμπτωτικά την τιμή που έχει στον κύριο όγκο του διαλύματος. Η μέγιστη μεταβολή της συγκέντρωσης εμφανίζεται μέσα στη στιβάδα διάχυσης. Όσο δε αφορά στην ταχύτητα ροής του υγρού, αυτή μηδενίζεται επάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στη συνέχεια αυξάνεται, παρουσιάζοντας τη μέγιστη μεταβολή της μέσα στην υδροδυναμική στιβάδα.

Εξάλλου, όσον αφορά στην ηλεκτρονιακή μεταφορά στην προκειμένη περίπτωση, ο ρυθμός της αυξάνεται σε συνάρτηση με την απόκλιση του εφαρμοζόμενου ηλεκτροδιακού δυναμικού από την εκάστοτε τιμή ισορροπίας. Αντίθετα, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας εξαρτάται βασικά από τη διαφορά της συγκέντρωσης της ηλεκτρενεργής ουσίας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ($C_{\eta\lambda}$) και την τιμή της στο εξωτερικό όριο της στιβάδας διάχυσης, η οποία στην περίπτωση του RDE είναι ίση με την συγκέντρωση στον κύριο όγκο του διαλύματος (C_o). Η τιμή της διαφοράς $C_o - C_{\eta\lambda}$ ρυθμίζεται από τις συνθήκες ανάδευσης του λουτρού.

Όταν η έκταση της οξειδωσης ή της αναγωγής στην επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου είναι μικρή, οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των ηλεκτροδραστικών ουσιών δε διαφέρουν ουσιαστικά από τις συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος (έστω $C_{\eta\lambda} > 0,95C_o$). Τότε, η διεργασία ελέγχεται αποκλειστικά από τη μεταφορά φορτίου, ενώ οι συνθήκες μεταφοράς μάζας έχουν αμελητέα επίδραση.

Ωστόσο, σε μεγάλο εύρος συνθηκών ο έλεγχος της συνολικής ηλεκτροχημικής δράσης είναι μικτός, δηλαδή επιδρούν τόσο οι συνθήκες μεταφοράς μάζας, όσο και οι συνθήκες μεταφοράς φορτίου. Στην περίπτωση αυτή, οι συγκεντρώσεις των ηλεκτροδραστικών ειδών στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων μεταβάλλονται μεταξύ των τιμών $0,05C_o < C_{\eta\lambda} < 0,95C_o$ και η διατήρησή τους σε σταθερά επίπεδα εξαρτάται από τη διαδικασία μεταφοράς μάζας, αλλά επηρεάζεται και από την υπέρταση μεταφοράς φορτίου. Τελικά, θεωρείται ότι το συνολικά μετρούμενο ρεύμα κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία, προκύπτει κάθε φορά, ως συνδυασμός ενός όρου που σχετίζεται με την κινητική της ηλεκτρονιακής μεταφοράς ($I_{\text{μεταφ. φορτίου}}$) και ενός όρου που σχετίζεται με τη διάχυση ($I_{\text{διαχ.}}$), σύμφωνα με την εξίσωση:

$$(1/I) = (1/ I_{\text{μεταφ. φορτίου}}) + (1/ I_{\text{διαχ}})$$

Συμπερασματικά, πρέπει να αναφερθεί ότι το Ηλεκτρόδιο Περιστρεφόμενου Δίσκου αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο μελέτης των ηλεκτροδιακών δράσεων και τούτο οφείλεται στα εξής χαρακτηριστικά:

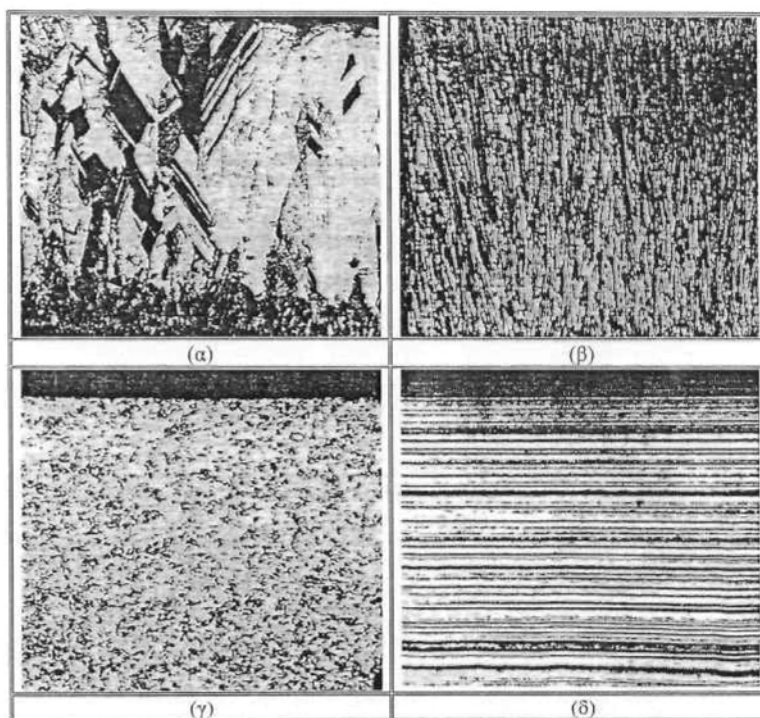
Η διάχυση του υλικού είναι ομοιόμορφη προς όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενώ το πάχος της στιβάδας διάχυσης Nernst είναι σταθερό και ανεξάρτητο του χρόνου σε όλη την επιφάνεια του δίσκου, εκτός από μια μικρή περιοχή στο χείλος

του. Τούτο όμως δεν εισάγει σημαντικό σφάλμα στην παραπάνω θεώρηση, εάν η διάμετρος του ηλεκτροδίου είναι μικρή σε σχέση με την ολική διάμετρο του δίσκου.

Οι υδροδυναμικές συνθήκες ανάδευσης που δημιουργούνται κατά την περιστροφή του RDE είναι συνάρτηση της ταχύτητας περιστροφής του ηλεκτροδίου και είναι απόλυτα ελεγχόμενες, αφού μπορούν εύκολα να ρυθμίζονται με μεταβολή της ταχύτητας περιστροφής του ηλεκτροδίου Ω .

2.7. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Η μικροκρυσταλλική δομή των μεταλλικών επικαλύψεων συνδέεται στενά με την τεχνική που ακολουθήθηκε κατά τον σχηματισμό της. Η δομή των περισσότερων μεταλλικών επικαλύψεων, που παράγονται με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης, χαρακτηρίζονται από την παρουσία κρυστάλλων που έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Αρχικά, η δομή της επικάλυψης ελέγχεται από τη δομή του υποστρώματος και παρουσιάζονται φαινόμενα, όπως η επίταξη και ο ψευδομορφισμός. Καθώς το πάχος της επικάλυψης αυξάνει, η δομή της επικάλυψης δεν ελέγχεται πλέον από τη δομή του υποστρώματος, αλλά αποκτά την κρυσταλλική δομή του μετάλλου ή της κραματικής φάσης που αποτίθεται.



Σχήμα 4. Δομές επικάλυψης που έχουν παραχθεί με την μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης: (α) κρύσταλλοι με μορφή στηλών, (β) ινώδης μορφή, (γ) λεπτόκοκκη δομή, (δ) δομή με ζώνες.

Χαρακτηριστικές δομές επικαλύψεων που έχουν παραχθεί με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης παρουσιάζονται στο σχήμα 4. Επικαλύψεις με κρυστάλλους σε

μορφή στηλών, σχήμα 4α, που προκύπτουν κατά την διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, παρουσιάζουν μικρότερη μηχανική αντοχή και σκληρότητα αλλά μεγαλύτερη ολκιμότητα και τραχύτητα. Η χρήση διαφόρων προσθέτων στο λουτρό της ηλεκτροαπόθεσης είναι δυνατόν να επιφέρει αλλαγές στον κρυσταλλικό ιστό της επικάλυψης, της μεταβολή του μεγέθους των κρυστάλλων και της τραχύτητας. Οι κρύσταλλοι με μορφή στηλών μπορεί να διατηρηθούν με μικρότερες διαστάσεις, οδηγώντας τελικά σε μία ινώδη μορφή, σχήμα 4β. Επίσης, μπορούν να σχηματισθούν επικαλύψεις με λεπτόκοκκη δομή, σχήμα 4γ, ή δομή με ζώνες σχήμα 4δ.

Η μορφή και το μέγεθος των κρυστάλλων της μεταλλικής επικάλυψης, εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες. Η αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων, επιφέρει αύξηση στο μέγεθος των κρυστάλλων, ενώ τα διάφορα πρόσθετα και η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, μειώνουν το μέγεθος των κρυστάλλων. Η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού απόθεσης και η έντονη ανάδευση, αυξάνουν το μέγεθος των κρυστάλλων, ενώ η πόλωση το μειώνει. Στο σχήμα 4 φαίνεται σχηματικά η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων ηλεκτροαπόθεσης στο μέγεθος κρυστάλλων μιας ηλεκτρολυτικής επικάλυψης.

2.8. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ

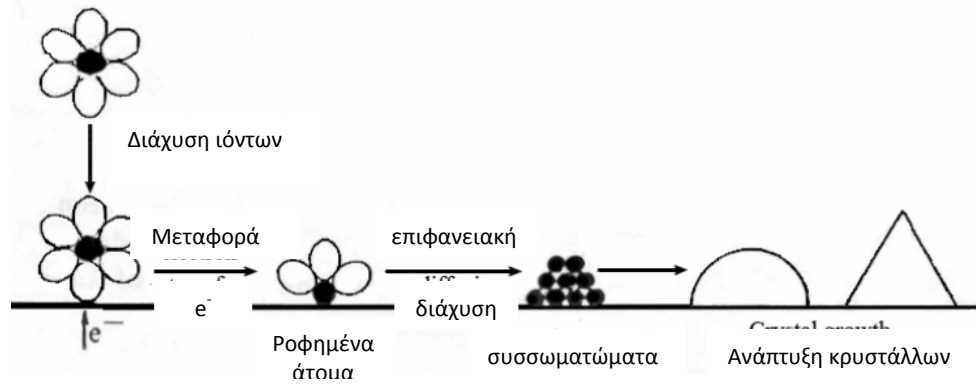
Ο μηχανισμός ηλεκτροκρυστάλλωσης είναι πολύ σημαντικός παράγοντας γιατί επηρεάζει τη δομή άρα και τις ιδιότητες της επικάλυψης.

Η διαδικασία ηλεκτροκρυστάλλωσης έχει ως εξής: τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα μεταφέρονται με διάχυση δια μέσω της στοιβάδας του Nernst στο εξωτερικό επίπεδο της διπλοστοιβάδας του Helmholtz. Έπειτα, πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο στα προσροφημένα ιόντα, μέχρι την αποφόρτιση τους. Ακολουθεί αποβολή της στοιβάδας ενυδάτωσης των μεταλλικών ιόντων και σχηματισμός προσροφημένων ατόμων (adatoms). Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα επιφανειακή διάχυση των προσροφημένων ατόμων στη μεταλλική επιφάνεια κι συσσωμάτωση τους σε αυτήν. Τα προσροφημένα άτομα ενσωματώνονται σε πλεγματικές θέσεις. Ευνοϊκές θέσεις για την ενσωμάτωση τους στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι οι διαταραχές και οι οπές στην επιφάνεια της καθόδου όπου ενσωματώνονται σε προϋπάρχοντες κρυστάλλους ή πυρήνες κρυστάλλωσης οι οποίοι σχηματίζονται με τυχαίο τρόπο από συσσωμάματα προσροφημένων ατόμων και οδηγούν στην ανάπτυξη νέων κρυστάλλων.

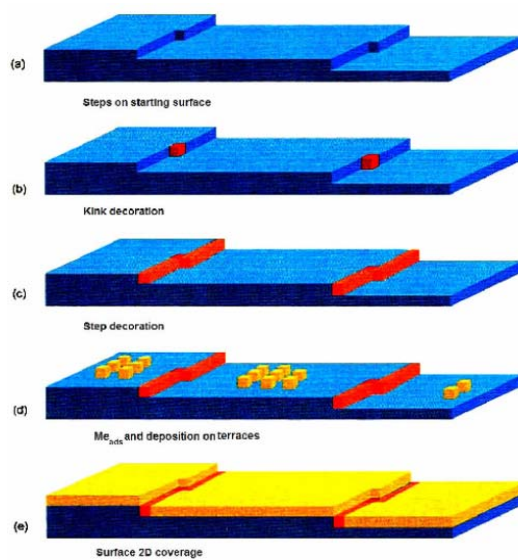
Η επιφανειακή διάχυση πραγματοποιείται εξαιτίας της βάρθρωσης της συγκέντρωσης των προσροφημένων ατόμων. Κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση συμβαίνουν ταυτόχρονα δυο διαδικασίες που δρουν ανταγωνιστικά, δηλαδή η ανάπτυξη προϋπαρχόντων κρυστάλλων και η πυρηνοποίηση νέων. Αυτές οι διαδικασίες επηρεάζονται από παράγοντες όπως ο ρυθμός επιφανειακής διάχυσης των προσροφημένων ατόμων και ο αριθμός τους.

Αναλυτικότερα χαμηλοί ρυθμοί επιφανειακής διάχυσης και μεγάλος αριθμός προσροφημένων ατόμων ευνοεί την πυρηνοποίηση νέων κρυστάλλων, ενώ υψηλοί ρυθμοί επιφανειακής διάχυσης και μικρός αριθμός προσροφημένων ατόμων ευνοεί την ανάπτυξη προϋπαρχόντων κρυστάλλων.

Παρακάτω φαίνεται σχηματικά η όλη διαδικασία.



Σχήμα 5



Έναρξη
ηλεκτρολυτικής
απόθεσης σε στάδια

25

Σχήμα 6.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

3.1. ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ

Ιστορικό

Το νικέλιο βρίσκεται στην 8b υποομάδα του περιοδικού πίνακα και είναι ένα από τα τρία σιδηρομαγνητικά μέταλλα (σίδηρος, κοβάλτιο, νικέλιο), τα οποία ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης.

Είναι το 11^ο ή 12^ο πιο διαδεδομένο στοιχείο στη φύση και το 24^ο στο φλοιό της γης. Είναι γνωστό από την προϊστορική περίοδο ως στοιχείο των μεταλλικών μετεωριτών σε ποσοστό 15%. Επίσης κράματα νικελίου-χαλκού, αποκαλούμενα raktong, χρησιμοποιήθηκαν στην Κίνα πάνω από 2000 χρόνια πριν. Εντούτοις η απομόνωση του καθαρού μετάλλου πραγματοποιήθηκε από τον A. F. Cronstedt (Σουηδία, 1751) μόλις πριν 200 χρόνια περίπου. Ονομασία γερμανικής προέλευσης: "nickel": διάβολος, αρχική ονομασία του μετάλλου: "kupfernickel": ο χαλκός του διαβόλου.

Προέλευση

Το νικέλιο υπάρχει στο στερεό φλοιό της γης σε ποσοστό 0,016% μέχρι 10 μίλια βάθος. Σε σχέση με τη διάδοσή του κατατάσσεται ως το 24^ο στοιχείο και το συνολικό ποσοστό του είναι μεγαλύτερο από του χαλκού, του ψευδαργύρου και του μολύβδου αθροιστικά. Ωστόσο υπάρχουν σχετικά λίγα γνωστά αποθέματα νικελίου για συμφέρουσα εκμετάλλευση. Τα μεταλλεύματά του χωρίζονται σε σουλφίδια, οξειδία, πυριτικά και αρσενικούχα άλατα.

Φυσικές ιδιότητες

Το νικέλιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο που μπορεί να αποκτήσει υψηλή στιλπνότητα. Μπορεί να σφυρηλατηθεί, είναι ελατό και όλκιμο, ισχυρά ανθεκτικό στη διάβρωση σε πολλά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Διατηρεί την αντοχή του σε υψηλές θερμοκρασίες και την ελατότητά του καθώς και την αντοχή του σε θερμοκρασίες κάτω του μηδενός. Οι κύριες φυσικές του ιδιότητες είναι οι εξής:

(α) Ατομικές ιδιότητες: Συμβολίζεται με Ni, έχει ατομικό αριθμό $Z= 28$ και σχετική ατομική μάζα $A_r = 58,71$.

Κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα με σταθερά $a = 0,35239 \pm 0,00003$ nm στους 25^ο C. Έχουν αναφερθεί και κρυσταλώσεις στο εξαγωνικό ($a = 0,265$ nm και $c = 0,433$ nm) καθώς και στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα αλλά είναι ασταθείς, οφειλόμενες μάλλον σε προσμίξεις, διότι με πύρωση μεταπίπτουν πάντα στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα.

Η θεωρητική πυκνότητα του νικελίου όπως προκύπτει από την κρυσταλλική δομή και ατομικές ιδιότητες είναι 8908 Kg/m³ στους 20^ο C, αλλά πρακτικά βρίσκεται μεταξύ 8900 – 8908 Kg/m³ ανάλογα με την καθαρότητα και την προκατεργασία του μετάλλου.

(β) Θερμικές ιδιότητες: Τα κανονικά σημεία τήξεως και βρασμού του νικελίου είναι $T_f^0 = 1453 \pm 1^0 \text{ C}$ και $T_b^0 = 2910^0 \text{ C}$ αντίστοιχα.

Η μέση τιμή της μολαρικής θερμοχωρητικότητας στη θερμοκρασιακή περιοχή $0^0 - 100^0 \text{ C}$ είναι $25 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Η κανονική μολαρική λανθάνουσα θερμότητα για τον μαγνητικό μετασχηματισμό στους 358^0 C είναι $0,58 \text{ kJ/mol}$ ενώ για την τήξη και εξάτμιση του μετάλλου είναι αντίστοιχα $17,16$ και $347,3 \text{ kJ/mol}$.

(γ) Ηλεκτρικές ιδιότητες: Η ειδική αντίσταση, ρ , ενός μετάλλου είναι ένας από τους πιο ευαίσθητους δείκτες της καθαρότητάς του και άρα οι διαφορετικές τιμές για το νικέλιο οφείλονται στη διαφορετική καθαρότητα των δειγμάτων αυτού. Οι τιμές της ειδικής αντίστασης στους 20^0 C για δείγματα καθαρότητας μεταξύ $99,99\%$ και περίπου $99,8\%$ κυμαίνονται από $6,8 \cdot 10^{-8}$ έως $9,9 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$.

(δ) Μαγνητικές ιδιότητες: Αν και το καθαρό νικέλιο χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για τις μαγνητικές του ιδιότητες, τα κράματά του που περιέχουν $10-20\% \text{ Ni}$, παρουσιάζουν έντονες σιδηρομαγνητικές ιδιότητες και αποτελούν το πιο διαδεδομένο υλικό για τις μαγνητικές διατάξεις.

(ε) Διάχυση: Η ταχύτητα διάχυσης ατόμων νικελίου σε πολυκρυσταλλικό νικέλιο εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων και από άλλες παραμέτρους σχετιζόμενες με την κατάσταση της επιφάνειας. Παρακάτω δίνεται η τιμή του συντελεστή διάχυσης, D , ατόμων νικελίου σε μονοκρύσταλλο νικελίου για τη θερμοκρασιακή περιοχή $850^0 - 1100^0 \text{ C}$.

$$D = 4,8 \cdot 10^3 \cdot \exp(E_a/RT) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

όπου η ενέργεια ενεργοποίησης E_a είναι 276 kJmol^{-1}

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

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ατομική ακτίνα	135 pm
Ομοιοπολική ακτίνα	121 pm
Ακτίνα Van der Waals	163 pm

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

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Φάση	Στερεό
Πυκνότητα	8,908 g/cm ³
Σημείο τήξης	1728K, 1455 °C, 2651°F
Σημείο βρασμού	3186K, 2913°C, 5275°F
Θερμότητα τήξης	17,48 kJ/mol
Θερμότητα εξάτμισης	377,5 kJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα	(25°C) 26,07 kJ/(mol·K)

ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ηλεκτραρνητικότητα	1.91 (Pauling)
Ενέργειες ιονισμού	1 ^η : 737,1kJ/mol 2 ^η : 1753kJ/mol 3 ^η : 3395 kJ/mol

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Θερμική αγωγιμότητα	(300°C) 90,9 W/(m·°K)
Θερμική διαστολή	(25°C) 13,4 μm/(m·°K)
Αναλογία Poisson	0,31

Κατάσταση	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$	S°	$C_p H$
Μονάδες	kJ/mol	kJ/mol	kJ/(mol·°K)	kJ/(mol·°K)
Στερεός	0	0	29,9	26,1
Αέριος	430	385	182,08	23,36
Αέριο Ni ₂	628			

ΠΙΕΣΗ ΑΤΜΟΥ

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

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Σκληρότητα Mohs	4
Σκληρότητα Vickers	700 MPa
Σκληρότητα Brinell	638 MPa

ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΩΣ ΠΡΟΣ Π.Η.Υ.

$$E^0 = -0,257 \text{ Volt}$$

ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

Εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (fcc)

Χημικές Ιδιότητες

Τα χημικά χαρακτηριστικά του μεταλλικού νικελίου, τα οποία είναι σημαντικά λόγω των πρακτικών εφαρμογών τους, είναι η υψηλή αντοχή του στην ατμοσφαιρική οξείδωση και στα καυστικά αλκάλια.

Στην υψηλή αντοχή του στην ατμοσφαιρική οξείδωση οφείλεται και η πρώτη βιομηχανική εφαρμογή του ως επίθεμα μέσω ηλεκτραπόθεσης σε άλλα μέταλλα, κυρίως το χάλυβα. Ο ρυθμός διάβρωσης του νικελίου από διαλύματα ή από αέρια εξαρτάται καταρχάς από την επιφανειακή επεξεργασία του μετάλλου διότι η πραγματική επιφάνεια μπορεί να είναι μεγαλύτερη από την φαινόμενη και η ψυχηλασία καθώς και οι προσμίξεις επηρεάζουν τη δραστικότητά του.

Ατμόσφαιρα: Ο ρυθμός και η φύση της οξείδωσης του εκτιθέμενου νικελίου στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από τις τοπικές συνθήκες και κυρίως από το ποσοστό της βιομηχανικής μόλυνσης. Αν και ο ρυθμός της διάβρωσης είναι χαμηλός το μέταλλο χάνει σταδιακά τη στιλπνότητά του και αποκτά επιφανειακό στρώμα προϊόντος

διάβρωσης, συνήθως από θειικά ιόντα, όταν εκτίθεται σε ατμόσφαιρα βιομηχανικών περιοχών με υψηλή περιεκτικότητα διοξείδιο του θείου, SO₂.

Μελέτες της εξωτερικής ατμοσφαιρικής διάβρωσης του καθαρού νικελίου για περισσότερα από 20 χρόνια δείχνουν ότι εξελίσσεται ομοιόμορφα χωρίς φαινόμενα διάβρωσης με βελονισμούς. Ο ρυθμός ανάπτυξης της διαφοροποιείται ανάλογα με την περιοχή έκθεσης του μετάλλου και είναι συνήθως χαμηλός σε αγροτικές και παραθαλάσσιες περιοχές ενώ είναι τουλάχιστον 100 φορές μεγαλύτερος στις βιομηχανικές. Η μέγιστη ταχύτητα διάβρωσης για χρονικό διάστημα 20 χρόνων είναι 5 m/χρόνο.

Νερό: Η αντίσταση του νικελίου στο αποσταγμένο και μη αποσταγμένο νερό είναι ιδιαίτερα υψηλή, ενώ στο θαλασσινό η ταχύτητα διάβρωσης είναι μικρότερη από 25 m/χρόνο αν και μερικές φορές οδηγεί σε διάβρωση με βελονισμούς.

Ανόργανα οξέα

Θειικό οξύ: Η ταχύτητα διάβρωσης του νικελίου από το θειικό οξύ εξαρτάται από τις συνθήκες αερισμού, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του οξέος. Σε κανονική θερμοκρασία είναι ίση με 50 μm/χρόνο για περιεκτικότητα οξέος 10%κ.β., όταν αυτό δεν αερίζεται, αλλά μπορεί να αυξηθεί σε πολλαπλάσια της παραπάνω τιμής, όταν το οξύ βρίσκεται σε συνθήκες έντονου αερισμού.

Υδροχλωρικό οξύ: αντίστοιχα σε συγκεντρώσεις του υδροχλωρικού οξέος χαμηλότερες από 10% κ.β. η ταχύτητα διάβρωσης σε κανονικές θερμοκρασίες είναι κάτω από 200μm/χρόνο, χωρίς την παρουσία αέρα αλλά αυξάνει σε 2000μm/χρόνο όταν το οξύ υφίσταται έντονο αερισμό.

Φωσφορικό οξύ: Στην περίπτωση του φωσφορικού οξέος η διάβρωση επηρεάζεται περισσότερο από τη θερμοκρασία σε σχέση με τη συγκέντρωση του οξέος. Σε διάλυμα το οποίο περιέχει 84% κ.β. P₂O₅ οι ταχύτητες διάβρωσης είναι ίσες με 330 μm/χρόνο και 1220 μm/χρόνο στους 60⁰ και 120⁰ C αντίστοιχα.

Νιτρικό οξύ: Το νικέλιο διαλύεται σε αραιό νιτρικό οξύ δίνοντας διάλυμα νιτρικού νικελίου ενώ σε πυκνό νιτρικό οξύ παθητικοποιείται. Εφόσον το διάλυμα του νιτρικού οξέος είναι μέχρι κανονικότητας 3,5 N, η ταχύτητα της διάλυσης του νικελίου είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της κανονικότητας.

Αέρια

Η αντίδραση των αερίων με νικέλιο επηρεάζεται ουσιαστικά από δυο παράγοντες (εκτός της φύσης του αερίου): τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητα του αερίου σε υδρατμούς. Σε συνήθεις θερμοκρασίες τόσο τα αέρια που περιέχουν υδρατμούς, όσο και εκείνα που δίνουν όξινα διαλύματα επιδρούν διαβρωτικά στο νικέλιο. Σ' αυτή την κατηγορία ανήκουν τα οξείδια του αζώτου, των αλογόνων και το διοξείδιο του θείου.

Οξυγόνο: Από τις αντιδράσεις του νικελίου με αέρια σε υψηλές θερμοκρασίες, η οξείδωση είναι η πιο σημαντική. Όταν το νικέλιο θερμαίνεται παρουσία οξυγόνου ή

αέρα σχηματίζεται στην επιφάνειά του ένα στρώμα οξειδίου του νικελίου, NiO, το οποίο ελέγχει στη συνέχεια το ρυθμό περαιτέρω οξείδωσης, δρα δηλαδή ως προστατευτικό στρώμα μεταξύ του μετάλλου και της ατμόσφαιρας.

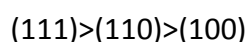
Ο μηχανισμός και το στάδιο ελέγχου σχηματισμού του οξειδίου σε θερμοκρασίες $<400^{\circ}\text{C}$ δεν έχει διερευνηθεί πλήρως, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες ακολουθεί ένα παραβολικό νόμο οπότε σύμφωνα με τη θεωρία του C. Wagner, η ταχύτητα της οξείδωσης ελέγχεται από τη διάχυση ιόντων και ηλεκτρονίων διαμέσου του προστατευτικού στρώματος του οξειδίου.

Το πάχος x του στρώματος αυτού σε χρόνο t δίνεται από τη σχέση:

$$x^2 = at$$

όπου a είναι σταθερά σε δοσμένη θερμοκρασία.

Μελέτες, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν από τον P.R. Norton σε μονοκρυστάλλους καθαρού νικελίου, έδειξαν ότι η ταχύτητα οξείδωσης από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο εξαρτάται από το κρυσταλλικό επίπεδο προσβολής και ελαττώνεται με την εξής σειρά:



Αέριες ενώσεις του θείου: Προκαλούν υψηλή διάβρωση και ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες πάνω από 6430°C , όπου είναι ευτηκτικό σημείο του μίγματος νικελίου και του σουλφιδίου του, Ni_3S_2 . Κάτω από αυτή τη θερμοκρασία η διάβρωση πραγματοποιείται λόγω διάχυσης με το σχηματισμό επιφανειακού στρώματος σουλφιδίων τα οποία ελέγχουν την εξέλιξη της ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο σχηματισμός του ευτηκτικού μίγματος έχει ως αποτέλεσμα την ολοκληρωτική διείσδυση του θείου και την ψαθυροποίηση του μετάλλου. Η προσβολή από αναγωγικά αέρια όπως το υδρόθειο είναι ακόμη πιο έντονη διότι δεν σχηματίζουν προστατευτικό στρώμα προϊόντος διάβρωσης, όπως τα οξειδωτικά αέρια.

Μονοξείδιο του άνθρακα και αέριοι υδρογονάνθρακες: Οι υδρογονάνθρακες καθώς και το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρούν σε υψηλές θερμοκρασίες με το νικέλιο οπότε πραγματοποιείται διάλυση του άνθρακα στο νικέλιο προς σχηματισμό καρβιδίου του νικελίου το οποίο όμως αποσυντίθεται κατά τη ψύξη και αποβάλλει αιθάλη σε κολλοειδή διασπορά. Σε μέτριες θερμοκρασίες, $50^{\circ} - 150^{\circ}\text{C}$, το μονοξείδιο του άνθρακα προσβάλλει το νικέλιο και σχηματίζεται $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Άζωτο: το άζωτο και η αμμωνία δεν αντιδρούν με το νικέλιο και δεν είναι γνωστά νιτρίδια του νικελίου.

Αλογόνα: Το νικέλιο είναι ανθεκτικό σε ξηρό χλώριο σε θερμοκρασίες μέχρι τους 500°C λόγω του σχηματισμού προστατευτικής επικάλυψης από χλωριούχο νικέλιο, NiCl_2 . Η ταχύτητα διάβρωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω σταδιακής καταστροφής του προστατευτικού επιστρώματος, καταλήγοντας σε μια ταχύτητα διείσδυσης 15 mm/χρόνο στους 650°C . Η διάβρωση, που προκαλείται από το φθόριο, έχει τα ίδια χαρακτηριστικά με εκείνη του χλωρίου. Το προστατευτικό επίστρωμα του

φθοριούχου νικελίου NiF_2 , διατηρείται μέχρι τους 540°C , οπότε αρχίζει σταδιακά να καταστρέφεται.

Υδρογόνο: Το υδρογόνο διαχέεται στο νικέλιο και διαλύεται σε ένα ποσοστό το οποίο εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση. Ο ρυθμός διάχυσης του υδρογόνου στο νικέλιο αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας και δίνεται από τη σχέση:

$$D = D_0 \exp(-b/T)$$

Όπου $D_0 = 1.07 \cdot 10^2 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ και $b = 5100\text{K}$, τα οποία αντιστοιχούν σε ενέργεια ενεργοποίησης 42kJ/mol .

Εφαρμογές

Οι παράγοντες, οι οποίοι συντελούν στην ευρεία χρήση του νικελίου είναι η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση, η πολύ καλή ελατότητα και ολκιμότητα, η καλή θερμική και η ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητες. Οι νικελιούχοι ανοξείδωτοι χάλυβες είναι ιδιαίτερα πολύτιμοι για τις υγιεινές τους ιδιότητες στα νοσοκομεία και τα μαγειρεία. Σε μερικές εφαρμογές όπως στις μηχανές αεροπλάνων τα κράματα νικελίου είναι απαραίτητα και αναντικατάστατα.

Η γνωστή παγκόσμια ετήσια παραγωγή αρχικών προϊόντων νικελίου, στην αρχή της 10ετίας, κυμαίνονταν περίπου σε 1240 κιλτόνους, 485 από τους οποίους στις χώρες της Ανατολικής Ευρώπης. Τα τελευταία χρόνια η παγκόσμια ετήσια παραγωγή έχει περιορισθεί στους 900 κιλτόνους περίπου.

Τα πρωτογενή προϊόντα του νικελίου χωρίζονται σε δυο κατηγορίες. Η κατηγορία I περιλαμβάνει πρωτογενή προϊόντα τα οποία περιέχουν τουλάχιστο 99,8% νικέλιο. Τα υπόλοιπα ανήκουν στην κατηγορία II. Σε αντίθεση με την πρώτη κατηγορία η περιεκτικότητα σε νικέλιο για τα προϊόντα της δεύτερης κατηγορίας είναι $< 99,8\%$.

Είναι αξιοσημείωτο ότι τα περισσότερα πρωτογενή προϊόντα του νικελίου έχουν συμπαγή μορφή. Ωστόσο μερικά παρέχονται ως σκόνη ή ως χημικές ενώσεις στις οποίες συμπεριλαμβάνονται τα σουλφίδια, τα χλωρίδια, τα καρβίδια και μια ειδική μορφή οξειδίου του νικελίου διαλυτή σε ασθενή οξέα.

Περισσότερο από το 80% του πρωτογενούς νικελίου καταναλώνεται σε 3.000 διαφορετικά κράματα χαλύβων και μη σιδηρούχα κράματα. Το 60% του πρωτογενούς νικελίου χρησιμοποιείται σε ανοξείδωτους χάλυβες.

Η περιεκτικότητα σε νικέλιο των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων κυμαίνεται από 5% έως 25% με μέσο όρο περίπου 10%. Οι εμπορικές χρήσεις τους περιλαμβάνουν εξοπλισμό για την επεξεργασία τροφίμων και χημικών, κατασκευαστικό εξοπλισμό και αρχιτεκτονικές εφαρμογές. Τα κράματα χάλυβα χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μεγάλων μηχανημάτων, οπλισμών, εργαλείων καθώς και συσκευών υψηλής θερμοκρασίας όπως οι αεροστρόβιλοι.

Τα μη σιδηρούχα κράματα του νικελίου στα οποία περιλαμβάνονται και τα κράματα νικελίου-χαλκού βρίσκουν εφαρμογές στην κατασκευή πλοίων και ως υλικά για την αντιμετώπιση φαινομένων διάβρωσης από ανόργανα οξέα και αλκαλικά διαλύματα.

Περίπου 10% του πρωτογενούς νικελίου χρησιμοποιείται στην επιμετάλλωση ποσοστό το οποίο εξισορροπείται από την κατανάλωση νικελίου στα χυτήρια και σε άλλες χρήσεις όπως τα χημικά, οι καταλύτες, οι μπαταρίες, οι βέργες συγκόλλησης, η νομισματοκοπία, τα ηλεκτρονικά, οι χρωστικές ύλες για την παραγωγή σμάλτων, γυαλιών, κεραμικών και τα μελάνια εκτύπωσης.



Σχήμα7.

3.2. ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νικέλιο, ως μέταλλο επικάλυψης, συναντάται σε πάρα πολλές εφαρμογές και η ευρεία χρήση του έχει αποδοθεί στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του. Το νικέλιο διακρίνεται για την ευκολία με την οποία αποτίθεται, την αντίσταση του στη διάβρωση, την αυξημένη σκληρότητα και την μεγάλη ποικιλία επικαλύψεων (είτε απλών είτε σύνθετων) που δίνει με απλές μεταβολές των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης.

Η ηλεκτρολυτική επινικέλωση αποτελεί αντικείμενο συστηματικής ερευνητικής μελέτης κατά τις τρεις τελευταίες δεκαετίες, λόγω των εκτεταμένων εφαρμογών της. Ωστόσο, η αρχική της εφαρμογή ξεκινάει τουλάχιστον διακόσια χρόνια πριν, στηριζόμενη τότε κυρίως στις γνώσεις των εμπειροτεχνών γαλβανοπλαστών.

Οι αρχικές ερευνητικές προσπάθειες βασίστηκαν σχεδόν αποκλειστικά σε πειραματικά δεδομένα, τα οποία προέκυψαν από την παρασκευή ηλεκτρολυτικών επιθεμάτων νικελίου, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Τα επιθέματα αυτά χαρακτηρίζονταν από πολύ καλές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες, γεγονός που είχε ως αποτέλεσμα η επινικέλωση με τη χρήση συνεχούς ρεύματος να αποτελέσει την σχεδόν αποκλειστική βιομηχανική μέθοδο παρασκευής μεταλλικών επικαλύψεων.

Συνήθως, η επινικέλωση γίνεται σε συνθήκες που οδηγούν σε στιλπνές επικαλύψεις και βασικό πλεονέκτημα της αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να

χρησιμοποιηθούν καθώς και η μεγάλη ποικιλία τύπων επιθεμάτων νικελίου που επιτυγχάνονται από αυτά.

Το νικέλιο είναι ένα σχετικά ακριβό υλικό και έχουν γίνει προσπάθειες ώστε να μειωθεί κατά το δυνατό η κατανάλωση του. Για τον ίδιο λόγο, έχει επιχειρηθεί η υποκατάσταση του, ολικά ή μερικά, από άλλα μέταλλα. Ο προσεκτικός έλεγχος και οι συχνές αναλύσεις και διορθώσεις των λουτρών μειώνουν σημαντικά την απώλεια σε νικέλιο.

Τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν στα ηλεκτρολυτικά επιθέματα του νικελίου αρχίζουν να αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία 150 χρόνια. Κατά την διάρκεια της περιόδου αυτής επιδιώκεται να διευκρινισθεί ο μηχανισμός της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου και να βελτιωθούν οι φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των επιθεμάτων. Έτσι, κατά την προσπάθεια αυτή αναπτύσσονται διάφορες απόψεις και θεωρίες.

Στην αρχή του 19ου αιώνα παρασκευάζονται οι πρώτες λεπτές επικαλύψεις νικελίου για την διακόσμηση των μεταλλικών επιφανειών από τους γαλβανοπλάστες. Οι προσπάθειες αυτές για ηλεκτρολυτική επινικέλωση χαρακτηρίζονται σαν εμπειρικές και επιτεύχθηκαν με βάση διάφορες "συνταγές". Τα επιθέματα αυτά δεν είναι ικανοποιητικά, επειδή είναι εύθραυστά και αποκολλώνται από το υπόστρωμα, γεγονός το οποίο οφείλεται στην χρήση διαλυμάτων ακάθαρτων αλάτων, ως ηλεκτρολυτικών λουτρών.

Στον R.Böttger (1843) αποδίδεται η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια παρασκευής ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου. Στις ηλεκτρολυτικές αυτές επικαλύψεις, ο R.Böttger χρησιμοποίησε για ηλεκτρολυτικό λουτρό διάλυμα εναμμώνιου θεικού νικελίου.

Το 1878 ο E.Weston πρότεινε την προσθήκη βορικού οξέος στα ηλεκτρολυτικά λουτρά του νικελίου, προκειμένου κατά την ηλεκτρόλυση να διατηρηθεί το pH του διαλύματος σταθερό και να αποφευχθεί η καταβύθιση υδροξειδίου του νικελίου. Το 1900 ο R.Springer εισάγει ιόντα χλωρίου στο διάλυμα.

Η βασικότερη όμως πρόοδος πραγματοποιείται το 1916 από τον O.P.Watts, ο οποίος προτείνει σαν ηλεκτρολυτικό λουτρό ένα διάλυμα που επιτρέπει τη σημαντική μείωση του χρόνου παρασκευής των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου, δίνει τη δυνατότητα εφαρμογής υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης σε αποτιθέμενο μέταλλο. Το διάλυμα αυτό περιέχει ιόντα χλωρίου, βορικό οξύ και σε μεγάλη συγκέντρωση ένυδρο θεικό νικέλιο. Το "λουτρό του Watts", όπως συνηθίζεται να λέγεται, αποτελεί ακόμα και σήμερα τη βάση των περισσότερων σύγχρονων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων για την βιομηχανική επινικέλωση. Τα επιθέματα τα οποία παρασκευάζονται από λουτρά αυτής της μορφής, είναι θαμπά.

Τέλος, κατά την δεκαετία του '60, εμφανίζονται οι πρώτες οργανωμένες απόπειρες ερμηνείας του φαινομένου της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου τόσο απουσία οργανικών προσθέτων όσο και παρουσία οργανικών προσθέτων όπως αρυλοσουλφιδίων και ακετυλενικών αλκοολών. Επίσης, την ίδια περίοδο,

καταβάλλεται ιδιαίτερη προσπάθεια για την διευκρίνιση του μηχανισμού των αντιδράσεων, οι οποίες εκδηλώνονται στην περιοχή του καταλύτη.

3.3. ΛΟΥΤΡΟ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗΣ

Προϋπόθεση για την εμπειριστατωμένη μελέτη τη επινικέλωσης αποτελεί η κατανόηση της χημείας του λουτρού Watts και της επίδρασης των συνθηκών στις ιδιότητες των επιθεμάτων που λαμβάνονται από ένα τέτοιο λουτρό. Βεβαίως, στην βιομηχανία χρησιμοποιούνται και άλλα λουτρά χαρακτηριζόμενα ως σιλπνά, ημίσιλπνα, σκληρά κλπ. Όλα όμως περιέχουν ένα ή περισσότερα από τα βασικά συστατικά του λουτρού. Τα λουτρά Watts που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι πιο πυκνά από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν καταρχάς ώστε να επιτυγχάνονται μεγαλύτερες ταχύτητες απόθεσης και καλύτερης ποιότητας επιθέματα. Η σύνθεση του λουτρού Watts κυμαίνεται μεταξύ των παρακάτω ορίων:

Επταυδρικό θειϊκό νικέλιο ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : 240-340 g/L

Εξαυδρικό χλωριούχο νικέλιο ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 30-60 g/L

Βορικό οξύ (H_3BO_3) : 30-40 g/L

Επταυδρικό θειϊκό νικέλιο: Είναι το κύριο συστατικό του λουτρού. Έχει επιλεγθεί, διότι είναι μη πτητικό, μη υγροσκοπικό, ευδιάλυτο, το πιο φθινό και εύκολα βρίσκεται στο εμπόριο. Το ανιόν του άλατος είναι σταθερό, δεν ανάγεται στην κάθοδο και δεν οξειδώνεται στην άνοδο. Η αυξημένη συγκέντρωση του θειϊκού νικελίου στο λουτρό, η οποία χρησιμοποιείται τελευταία, έχει ως σκοπό την αύξηση της οριακής πυκνότητας ρεύματος διάχυσης οπότε λαμβάνονται πιο ομοιόμορφα επιθέματα, καθώς και την ελάττωση της ωμικής αντίστασης του λουτρού, οπότε ελαττώνονται οι ενεργειακές δαπάνες. Τα κατιόντα του νικελίου βρίσκονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε μορφή ένυδρων συμπλόκων.

Εξαυδρικό χλωριούχο νικέλιο: Χρησιμοποιείται το εξαυδρικό άλας, διότι αφενός βρίσκεται εύκολα στην αγορά, αφετέρου το άνυδρο άλας είναι εξαιρετικά υγροσκοπικό αποτελούμενο από διαρρέοντες κρυστάλλους, δηλαδή ρευστοποιείται σε ταχύτατο χρονικό διάστημα λόγω απορρόφησης υγρασίας, από το περιβάλλον. Ο ρόλος του ανιόντος χλωρίου είναι σημαντικός στην επινικέλωση. Καταρχάς χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο νάτριο, το οποίο στην συνέχεια αντικαταστήθηκε από χλωριούχο νικέλιο για να απλοποιηθεί η σύσταση του διαλύματος και διότι τα επιθέματα αποκτούσαν μεγαλύτερες εσωτερικές τάσεις που αποδόθηκαν στην ύπαρξη κατιόντων νατρίου στο επίθεμα. Η εσωτερική τάση των επιθεμάτων εκδηλωνόταν με μηχανική παραμόρφωση του υποστρώματος και του επιθέματος, συνήθως κάμψη.

Η κύρια λειτουργία του ανιόντος χλωρίου είναι η βελτίωση της διαλυτοποίησης της ανόδου, διότι περιορίζει την ανοδική πόλωση, η οποία αλλιώς θα οδηγούσε σε παθητικοποίηση της ανόδου λόγω δημιουργίας μονοξειδίου του νικελίου, NiO , επιφανειακά. Τέλος, το ανιόν χλωρίου αυξάνει την αγωγιμότητα του λουτρού και έχει ορισμένες ευνοϊκές επιδράσεις στο επίθεμα.

Βορικό οξύ: Το βορικό οξύ είναι ένα μονοβασικό, πολύ ασθενές οξύ, δηλαδή δεν είναι δότης πρωτονίων αλλά δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων. Λειτουργεί ως ρυθμιστικό του pH της καθοδικής στιβάδας. Χωρίς αυτόν τον ρυθμιστικό παράγοντα τα επιθέματα τείνουν να είναι σκληρά, να σπάνε και να παρουσιάζουν επιφανειακές ανωμαλίες. Η ρυθμιστική του ικανότητα εμφανίζεται για pH μεταξύ 5 και 6. Σε ορισμένα βιομηχανικά λουτρά επινικέλωσης ειδικών χρήσεων χρησιμοποιούνται και άλλα ρυθμιστικά, αλλά το βορικό οξύ γενικά προτιμάται διότι είναι σταθερό, μη πτητικό και δίνει λευκότερα επιθέματα. Η συγκέντρωση του δεν επηρεάζει τη δράση του το λουτρού Watts. Τέλος, θεωρείται ότι το βορικό οξύ εμποδίζει γενικότερα την παθητικοποίηση της καθόδου κατά την αναγωγή των κατιόντων του νικελίου και επιπλέον ρυθμίζει σε όξινα επίπεδα το pH του καθολύτη ώστε να αποφεύγεται κατά το δυνατόν ο σχηματισμός υδροξειδίου του νικελίου ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), το οποίο παρεμποδίζει την απόθεση νικελίου.

Παρατίθεται πίνακας με τα ηλεκτρολυτικά λουτρά επινικέλωσης

Δουτρά τύπου Watts	Δουτρά υψηλής Πιερακτικότητας σε νικέλιο (Woods Nickel)	Δουτρά σουλφωμικού νικελίου	Δουτρά φθοριοβορικού νικελίου	Δουτρά πυροφωσφορικών αλάτων
Δυνατότητα εφαρμογής υψηλών πιών πιεσόμετρων ρεόμετρος, ελάτωση χρόνου παρασκευής, ανήμενη απόδοση σε αποθέματα μέταλλο. Κατάλληλα για Παρασκευή λαίων σπινετιών. Αποθέματα με χαμηλή σκληρότητα και όριο θρωσής, υψηλή ολεμότητα	Υψηλή αγνωμότητα λουτρού, ομοιομορφη διάρωση αιώδου, αποθέματα λαία, παραουαίχρον βελουομοί που εξαμελίζονται με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου. Απατούντα υψηλή πιεσότητα ρεόμετρος. Τα λουτρά είναι ανθεκτικά σε οξείδωση σιδήρου.	Υψηλά ρεόμενα, αλή σιτάωση λουτρού, σκολία ελάτωση, καλή αγνωμότητα. Εποαλύψει χωρίς ενωπερσές τάσεις, αήμεση ολεμότητα, ανθεκτικά στη φθορά. Παρασκευη επωαλύμεων μεγάλου πάχους.	Φθοριοβορικό νικέλιο 300g/l 75g/l 4-38g/l 30g/l 2-3,5 38-77°C 2,2-5,5 A/dm ²	Εν γεία καλά αποθέματα, εμφανίζον σκολία στην διαλυτοπότηση της αιώδου
Θετικό νικέλιο Χλωριούχο νικέλιο Βορικό οξύ pH Θερμοκρασία Πυκνότητα ρεύματος 2-11 A/dm ²	~110g/l Νικέλιο Υδροχλωρικό οξύ Θερμοκρασία Πυκ. Ρεύματος Καθοδική απόδοση ~7,5g/l ~80°C ~5,5A/dm ² ~85%	Φθοριοβορικό νικέλιο Μικέλιο Φθοριοβορικό οξύ Βορικό οξύ pH Θερμοκρασία Πυκ. Ρεύματος	Φθοριοβορικό νικέλιο Φθοριοβορικό οξύ Βορικό οξύ pH Θερμοκρασία Πυκ. Ρεύματος 2,2-5,5	3Δ. Νιέλιο Πυροφωσφορικό Καρ. Αμμώνιο pH Θερμ. Αν. Πυκ. Ρεόμ. Καθ. Πυκ. Ρεόμ. Δυναμικό Καθ. Απόδοση Αν. Απόδοση 118,9 234,8 33,3 9,5 60°C 8 A/dm ² 6 A/dm ² 1,3-2,6 ~90% 97%

Πίνακας 2.

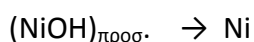
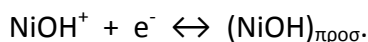
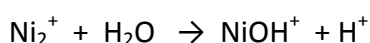
3.4. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Οι γνώμες των ερευνητών σχετικά με τα στάδια του μηχανισμού ηλεκτραπόθεσης του νικελίου δεν έχουν ακόμα ταυτιστεί. Οι πρώτες σε βάθος μελέτες του μηχανισμού ηλεκτραπόθεσης παραδέχονται ότι το μεταλλικό ιόν πριν αποθεθεί και γίνει άτομο μετάλλου περνάει τα εξής στάδια:

1. Το ενυδατωμένο μεταλλικό ιόν, στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη μεταναστεύει για την κάθοδο, κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού ρεύματος, όπως και με αναγωγή και με διάχυση.
2. Στην καθοδική επιφάνεια το ενυδατωμένο μεταλλικό ιόν εισέρχεται στη διπλοστοιβάδα διάχυσης και κατόπιν στη διπλοστοιβάδα Helmholtz, όπου αφυδατώνεται προοδευτικά.
3. Το μοριακά ενυδατωμένο κατιόν κατευθύνεται σ' ένα σημείο του υποστρώματος ενεργειακά κατάλληλο, όπου εκφορτίζεται και αφυδατώνεται εντελώς και ενσωματώνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Οι πιθανοί μηχανισμοί για την απόθεση του νικελίου είναι οι εξής:

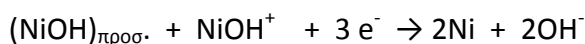
Μηχανισμός 1



Δηλ. το NiOH είναι ενδιάμεσο που προσροφάται στην κάθοδο.

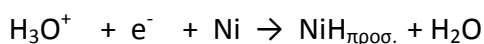
Μηχανισμός 2

Ο Wiart προτείνει την πιο κάτω συνολική τριηλεκτρονική αντίδραση:



Μηχανισμός 3

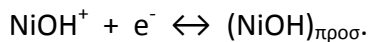
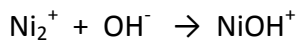
Ο Slizys προτείνει τον εξής:



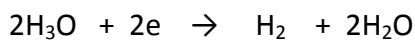
Με αυτή την αντίδραση εξηγείται η αύξηση του pH στην περιοχή της καθόδου που μπορεί να φθάσει τις 7 ή 8 μονάδες και αυξάνεται με αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος.

Μηχανισμός 4

Ο Harris προτείνει τις εξής αντιδράσεις:



Η απόθεση νικελίου συνοδεύεται γενικά από μικρή ή μεγάλη έκλυση υδρογόνου που προέρχεται από την αναγωγή των ιόντων H_3O^+ που υπάρχουν στα όξινα λουτρά. Η έκλυση του υδρογόνου έχει πολύ μεγάλη σημασία και μπορεί να εμποδίσει την αύξηση του pH στο καθοδικό φιλμ. Σε όξινα διαλύματα η αντίδραση βάσης της οποίας εκλύεται το υδρογόνο είναι:



Η διείσδυση του υδρογόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου γίνεται με πρόσληψη ηλεκτρονίων από τα υδροξόνια H_3O^+ προς σχηματισμό ατόμων υδρογόνου, που καταλαμβάνουν κενά σημεία της επιφάνειας. Το υδρογόνο που παγιδεύεται στο υπόστρωμα δημιουργεί στο επίθεμα βελονισμούς τόσο πιο πολλούς όσο το πάχος του επιθέματος αυξάνει και ακόμα περισσότερους όταν έχουμε μεγάλες αποδόσεις. Δύσκολα μπορούμε να διακρίνουμε αν οι μηχανισμοί αναγωγής των ιόντων H_3O^+ και Ni_2^+ ακολουθούν κοινούς ή ανεξάρτητους μηχανισμούς.

3.5. ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΕΠΙΘΕΜΑΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Η μελέτη της δομής των ηλεκτρολυτικών επιθεμάτων νικελίου καθυστέρησε σχεδόν ογδόντα χρόνια από την ημέρα που κατασκευάστηκε το πρώτο ικανοποιητικό επίθεμα από τον R.Böttger. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η μελέτη της δομής τους συναρτάται άμεσα από την ανακάλυψη και την εξέλιξη των ακτίνων X και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Έτσι μόλις το 1924, δηλαδή μετά από την ανακάλυψη των ακτίνων X, δημοσιεύτηκε η πρώτη ερευνητική εργασία από τους R. Glicker και E. Kaurp σχετικά με ένα σημαντικό γνώρισμα στη δομή των ηλεκτρολυτικών επιθεμάτων ορισμένων μετάλλων και ειδικότερα του νικελίου: οι κρυσταλλίτες των επιθεμάτων του δεν είναι τυχαία προσανατολισμένοι, αλλά είναι έτσι οργανωμένοι ώστε να συνιστούν μια ίνα, ο άξονας της οποίας τείνει να είναι κάθετος στο επίπεδο απόθεσης. Η ιδιαίτερη αυτή οργάνωση των κρυσταλλιτών στο ηλεκτρολυτικό επίθεμα ονομάζεται συνυφή. Ο άξονας της ίνας, στη οποία είναι οργανωμένοι οι κρυσταλλίτες, συμπίπτει με έναν από τους κρυσταλλογραφικούς άξονες των κρυσταλλιτών, κοινό για όλους τους κρυσταλλίτες της ίδιας ίνας, και ονομάζεται άξονας συνυφής.

Η συνυφή της ίνας μπορεί να εκφραστεί με δύο τρόπους, οι οποίοι είναι αυστηρά ισοδύναμοι αρκεί να οριστούν σωστά:

- Οι κρυσταλλίτες, οι οποίοι αποτελούν το εναποτεθέν μέταλλο τείνουν να διαταχθούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν έναν κρυσταλλογραφικό άξονα[u v w], κοινό για όλους τους κρυσταλλίτες, κάθετο στην επιφάνεια του επιθέματος, δηλαδή παράλληλο προς το ηλεκτρικό πεδίο.

- Οι κρυσταλλίτες τείνουν να διαταχθούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν έναν κρυσταλλογραφικό επίπεδο (h k l), παράλληλο στην επιφάνεια του επιθέματος.

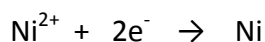
Ο τρόπος ανάπτυξης των κρυσταλλιτών σ' ένα ηλεκτρολυτικό επίθεμα ενός μετάλλου τελικά εξαρτάται μόνο από τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης.

Στα πρώτα στάδια ωστόσο της κρυστάλλωσης, ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών του επιθέματος καθορίζεται επίσης από την κρυσταλλική δομή του υποστρώματος. Η ανάπτυξη σ' αυτή την περίπτωση ονομάζεται επιταξιακή. Το πάχος, στο οποίο επιτελείται αυτή η επιταξιακή επιρροή, εξαρτάται από τη φύση του υποστρώματος και τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης και μπορεί κάτω από βέλτιστες συνθήκες να φτάσει μέχρι πάχους μερικών δεκάδων μμ.

Στη συνέχεια παρατηρείται μια προοδευτική αναδιοργάνωση της συνυφής σε μια μεταβατική φάση, η οποία χαρακτηρίζεται από τον ανταγωνισμό μεταξύ της επιταξιακής επίδρασης και των συνθηκών ηλεκτρόλυσης. Μέσα σ' αυτή την ενδιάμεση φάση οι κρυσταλλίτες του επιθέματος έχουν τις πιο μικρές διαστάσεις. Το επίθεμα αυξάνεται ύστερα ακολουθώντας τον σταθερό ρυθμό, κατά τον οποίο ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών καθορίζεται αποκλειστικά από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, ανεξάρτητα από τη φύση του υποστρώματος. Για να επιτευχθεί γρήγορα η σταθερή αυτή κατάσταση ανάπτυξης, πρέπει να περιοριστεί η επιταξιακή επιρροή του καθοδικού υποστρώματος. Η πιο απλή μέθοδος είναι να γίνει μια πολύ λεπτή λείανση στο μεταλλικό υπόστρωμα.

3.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΕΠΙΘΕΜΑΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Κατά τη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου παρεμβαίνουν έντονα φαινόμενα παρεμπόδισης της διαρκώς αναγεννώμενης μεταλλικής επιφάνειας. Τα μέταλλα της ομάδας του σιδήρου, στα οποία ανήκει το νικέλιο, εμφανίζουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα διαφόρων χημικών ειδών όπως $\text{Ni}(\text{OH})_2$, μοριακού υδρογόνου ή ατομικού υδρογόνου τα οποία υπάρχουν ή σχηματίζονται στην επιφάνεια μετάλλου -ηλεκτρολύτη όπου εξελίσσεται η αναγωγή των μεταλλικών κατιόντων κατά το σχήμα:



Η συστηματική μελέτη της δομής των ηλεκτρολυτικών επιθεμάτων νικελίου με τη βοήθεια των διαγραμμάτων περίθλασης των ακτίνων X και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και διείσδυσης απέδειξε ότι αυτά είναι πολυκρυσταλλικά και προσανατολισμένα. Οι κρυσταλλίτες δηλαδή του επιθέματος τείνουν να διαταχθούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε να διαθέτουν ένα κρυσταλλογραφικό άξονα (άξονας συνυφής) κάθετο στο επίπεδο απόθεσης.

Ο προσανατολισμός αυτός των επιθεμάτων εξαρτάται από τους παράγοντες της ηλεκτρόλυσης όπως η πυκνότητα ρεύματος, η ανάδευση, η θερμοκρασία, το pH και τα πρόσθετα.

Πυκνότητα ρεύματος

Καλύτερα επιθέματα λαμβάνονται σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Συνήθως μετά από ορισμένη πυκνότητα ρεύματος, οριακή πυκνότητα ρεύματος J_{op} , τα επιθέματα είτε σπάζουν είτε δεν έχουν καλή πρόσφυση. Πολλές φορές σε τιμές λίγο μεγαλύτερες της οριακής πυκνότητας ρεύματος παράγονται σπογγώδη ή κονιοειδή επιθέματα που μάλλον περιέχουν υδροξείδια ή βασικά άλατα.

Πιστεύεται ότι η οριακή τιμή της J εξαρτάται από την τιμή του pH έτσι για μεγάλα pH: $J_{op} = 50 \text{ A/dm}^2$ ενώ για μικρές τιμές pH: $J_{op} = 0.1 \text{ A/dm}^2$ και από τη σύσταση του λουτρού αλλά κυρίως από τη φύση των ανιόντων που φαίνεται τελικά να διέπουν το μηχανισμό της απόθεσης.

Ανάδευση

Η ανάδευση του λουτρού φέρνει νέες ποσότητες ιόντων στην κάθοδο, ελαττώνει το πάχος του καθοδικού φιλμ και έτσι διευκολύνει την τοποθέτηση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια της καθόδου. Η ανάδευση σε εργαστηριακή κλίμακα επιτυγχάνεται με περιστρεφόμενη κάθοδο ή με μηχανική ανάδευση.

Πρέπει πάντα να φροντίζουμε να μην έχουμε τυρβώδη ροή, που θα οδηγούσε σε μη λείο επίθεμα (σχηματισμός δενδριτών).

Σημαντική είναι επίσης η επίδραση της ανάδευσης στην εμφάνιση και στην ανάπτυξη των αξόνων συνυφής.

Θερμοκρασία

Στα λουτρά Watts οι υψηλότερες επιτρεπτές θερμοκρασίες απόθεσης είναι της τάξης $50 - 70^\circ \text{C}$ γιατί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες εμφανίζεται το πρόβλημα εξάτμισης του ηλεκτρολύτη και κατά συνέπεια της συμπύκνωσης του ενώ οι χαμηλότερες επιτρεπτές είναι της τάξης $25 - 30^\circ \text{C}$ γιατί σε χαμηλότερες δεν διαλύεται το H_3BO_3 και δημιουργείται έντονη παρεμβολή του υδρογόνου στην ηλεκτροκρυστάλλωση του Ni.

Γενικά καλύτερα επιθέματα τόσο στη δομή όσο και στις ιδιότητες τους λαμβάνονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε:

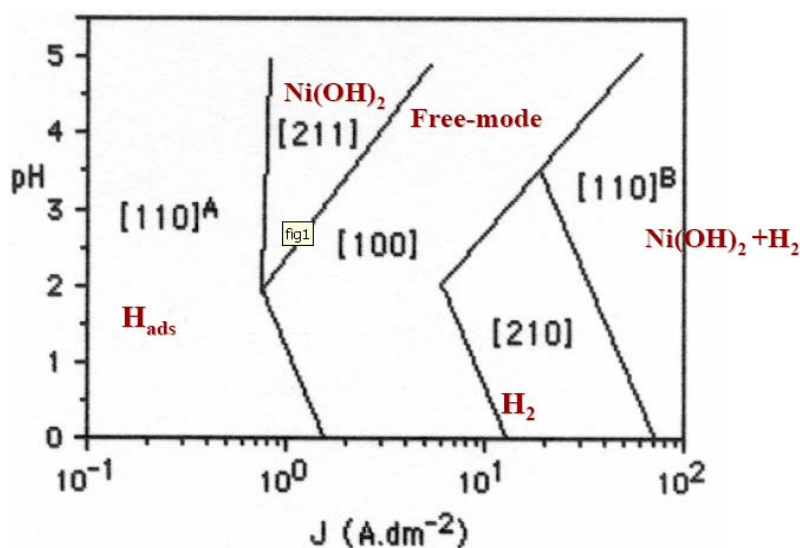
- Αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και στη δημιουργία λιγότερο σκληρών επιθεμάτων. Αυτό συμβαίνει γιατί σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνεται η διαλυτότητα και η διάσταση του άλατος οπότε αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος που έχει ως συνέπεια τη μείωση της πόλωσης και είναι δυνατές μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος.

- Μείωση της τάσης δημιουργίας δενδριτών επειδή οι υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν τις κινητικότητες των ιόντων, ελαττώνουν το ιξώδες του λουτρού και έτσι το καθοδικό φιλμ δημιουργείται πιο εύκολα.
- Δημιουργία πιο ανθεκτικών επιθεμάτων λόγω της μικρότερης απορρόφησης υδρογόνου.

ρΗ

Η σημασία του ρΗ στην ηλεκραπόθεση είναι τεράστια γιατί επηρεάζει τόσο τη διαμόρφωση των αξόνων συνυφής και την οργάνωσή τους όσο και τις μηχανικές ιδιότητες του επιθέματος, γιατί καθορίζει τη φύση και την κατανομή των εγκλείστων στο επίθεμα.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 8 για $\text{pH} > 2.5$ εμφανίζεται ο άξονας $[211]$. Αντίθετα ο άξονας $[110]^A$ δεν εξαρτάται από την τιμή του ρΗ και εμφανίζεται για όλο το εύρος των τιμών του ρΗ από 0.5 – 5. Για τον $[100]$ το ρΗ του διαλύματος έχει μεγάλη σημασία γιατί ευνοείται ο σχηματισμός και η οργάνωσή του για ψηλότερες τιμές του ρΗ ενώ για τις τιμές $\text{pH} \leq 1.5$ το υδρογόνο που παράγεται στην κάθοδο παρεμποδίζει την ανάπτυξή του. Αντίθετα ο $[210]$ εμφανίζεται σε μικρά ρΗ. Τέλος ο $[110]^B$ όπως και ο $[110]^A$ είναι ανεξάρτητος από την τιμή του ρΗ.



Σχήμα 8. Διαδοχή αξόνων συνυφής σε σχέση με την εφαρμοζόμενη τάση και το ρΗ

Πρόσθετα

Άλλος παράγοντας που επηρεάζει την ηλεκτροκρυστάλλωση, τους άξονες συνυφής και τις ιδιότητες του επιθέματος είναι τα πρόσθετα που η επίδρασή τους είναι σημαντική ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις τους (millimoles) στον ηλεκτρολύτη. Η

παρουσία τους μπορεί να οδηγήσει σε επιθέματα διαφορετικής κρυστάλλωσης, γυαλιστερά, διαφορετικής αντοχής στη διάβρωση κ.λπ.

Γενικά η δράση των πρόσθετων είναι παρεμποδιστική και είναι ηλεκτροχημική όταν επηρεάζει το μηχανισμό της καθοδικής αντίδρασης ενώ όταν επηρεάζει τη μορφολογία του επιθέματος είναι μορφολογική. Η παρεμποδιστική αυτή δράση των προσθέτων και των προϊόντων αποσύνθεσής τους οφείλεται στο ότι καταλαμβάνουν τα ενεργά κέντρα (προς απόθεση) στην επιφάνεια της καθόδου.

Η χημική δράση των οργανικών ενώσεων εξαρτάται από τη δομή του μορίου τους.

3.7. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΕΜΦΑΝΙΖΟΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ

- **Τραχύτητα**

Η τραχύτητα μιας επικάλυψης νικελίου μπορεί γενικά να μειωθεί με απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών με συνεχή διήθηση, διατήρηση πολύ χαμηλού επιπέδου ακαθαρσιών, χρήση λείου υποστρώματος, καλή ανάδευση στο λουτρό.

- **Εμφάνιση Βελονισμών**

Οι βελονισμοί που παρατηρούνται στις επικαλύψεις νικελίου προκαλούνται από το αέριο υδρογόνο που ελευθερώνεται κατά την ηλεκτρόλυση. Γενικά, γι αυτό μπορεί να ευθύνεται η χαμηλή συγκέντρωση διαβρέκτη ή η υψηλή πυκνότητα ρεύματος. Επίσης, πρέπει να αποφεύγονται οι απότομες μεταβολές του pH και της θερμοκρασίας του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

- **Χαμηλή ολκιμότητα**

Η έλλειψη ολκιμότητας μπορεί να οφείλεται στο χαμηλό pH, στη χρήση υπερβολικής ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου που χρησιμοποιείται ως διαβρέκτης, στη μικρή ποσότητα βορικού οξέως, ή στη μόλυνση του λουτρού από οργανικές ουσίες και στη χρήση υπερβολικής ποσότητας στιλβωτικών ουσιών.

- **Θαμπή επικάλυψη**

Μπορεί να προκληθεί από κακή ρύθμιση του pH, της συγκέντρωσης στιλβωτικών και της θερμοκρασίας του λουτρού. Επίσης, δημιουργείται από οργανικές και μεταλλικές ακαθαρσίες, όπως από χαλκό, ψευδάργυρο, κάδμιο, οι οποίες απομακρύνονται με καταβύθιση-διήθηση.

- **Μαυρισμένες επικαλύψεις**

Οφείλονται σε υψηλή περιεκτικότητα του λουτρού σε μεταλλικές ακαθαρσίες, ή σε αραιό ηλεκτρολυτικό διάλυμα σε συνδυασμό με χαμηλή πυκνότητα ρεύματος και πολύ υψηλές τιμές pH.

- **Κακή πρόσφυση**

Οφείλεται κυρίως σε διακοπές του ρεύματος, στην παρουσία μολύβδου, χρωμίου ή οργανικών ακαθαρσιών, αλλά περισσότερο στην ακατάλληλη επεξεργασία του υποστρώματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΣΥΝΑΠΟΘΕΗ Ni-Fe

4.1. ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

Σύνθετα υλικά

Η εξέλιξη της τεχνολογίας οδήγησε την επιστήμη των υλικών στην έρευνα και την ανάπτυξη νέων υλικών, τα οποία μπορούν να ανταποκριθούν στις αυξημένες απαιτήσεις που επιβάλλουν οι νέες τεχνολογικές εφαρμογές. Μια κατηγορία προηγμένων υλικών είναι τα σύνθετα υλικά, τα υλικά δηλαδή που προκύπτουν από το συνδυασμό δύο ή περισσότερων μικρο- ή μακρο- συστατικών, τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη χημική τους σύσταση, ενώ στις συνθήκες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως χημικά αδρανή και μη αναμίξιμα. Τα υλικά αυτά συνδυάζουν τις ιδιότητες των συστατικών που τα απαρτίζουν με σκοπό τη σύνθεση ενός υλικού με βελτιωμένες τριβολογικές, οπτικές, χημικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες.

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται συνήθως από δύο φάσεις:

- τη μήτρα (matrix), η οποία μπορεί να είναι είτε μέταλλο, είτε κεραμικό είτε πολυμερές.
- και το ενισχυτικό υλικό, το οποίο μπορεί να είναι είτε μέταλλο, είτε πολυμερές είτε κεραμικό. Το ενισχυτικό υλικό μπορεί να είναι σε μορφή κόκκων (particulate), ινών (fibrous), ή να αποτελείται από στρώματα (laminar).

Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι παρασκευής σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων σε βιομηχανική κλίμακα, με εφαρμογή διαφορετικής τεχνολογίας ανάλογα με τη χρήση που προορίζεται το κάθε υλικό. Η ευελιξία όμως της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης ως μέθοδος παρασκευής σύνθετων επιθεμάτων και τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει έναντι των άλλων μεθόδων την κατατάσσει σε πολύ ανταγωνιστική θέση σε σχέση με τις άλλες βιομηχανικές μεθόδους παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων.

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση, μπορεί να συνδυαστεί και με άλλες τεχνικές που αφορούν κυρίως στην προκατεργασία του ενισχυτικού μέσου πριν την εισαγωγή του στο λουτρό με σκοπό τη βελτίωση της συναπόθεσης και των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού.

Η πρώτη απόπειρα ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης έγινε από τους C.G. Fink και J.D. Prince, όταν το 1928 με συναπόθεση σωματιδίων γραφίτη σε μεταλλική μήτρα χαλκού, επιτυγχάνουν την παραγωγή αυτολιπαινόμενων επικαλύψεων χαλκού. Η προσπάθεια αυτή δεν είχε την αναμενόμενη αποδοχή και έτσι η επόμενη αναφορά σύνθετης ηλεκτρολυτικής επικάλυψης είναι το 1962 όταν ο Spenceley, πρότεινε το σύστημα Ni/SiC με σκοπό την βελτίωση των τριβολογικών ιδιοτήτων του μετάλλου. Ουσιαστικά το πρώτο σύνθετο υλικό μεταλλικής μήτρας που χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη βιομηχανία είναι το σύστημα Al/SiC το οποίο παρασκευάστηκε το 1983 και χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή μηχανικών μερών μηχανών ντίζελ.

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση σε μεταλλική μήτρα παρουσιάζει συνεχώς αυξανόμενο επιστημονικό αλλά και βιομηχανικό ενδιαφέρον λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει έναντι των άλλων τεχνικών συναπόθεσης. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι :

- οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες εφαρμογής της μεθόδου,
- το χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας,
- η δυνατότητα παραγωγής μεγάλου πλήθους σύνθετων επικαλύψεων, επιλέγοντας διαφορετικούς τύπους ενισχυτικού μέσου,
- η δυνατότητα επιλογής ελεγχόμενων συνθηκών, οι οποίες επιτρέπουν την παρασκευή αποθεμάτων με συγκεκριμένη κρυσταλλική οργάνωση και κατ' επέκταση καθορισμένες ιδιότητες,
- η παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων ελεγχόμενου πάχους, ακόμα και σε επιφάνειες με πολύπλοκο σχήμα, αλλά και σύνθετων πολυστρωματικών επικαλύψεων και επικαλύψεων κραματικής μήτρας.

4.2. ΚΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

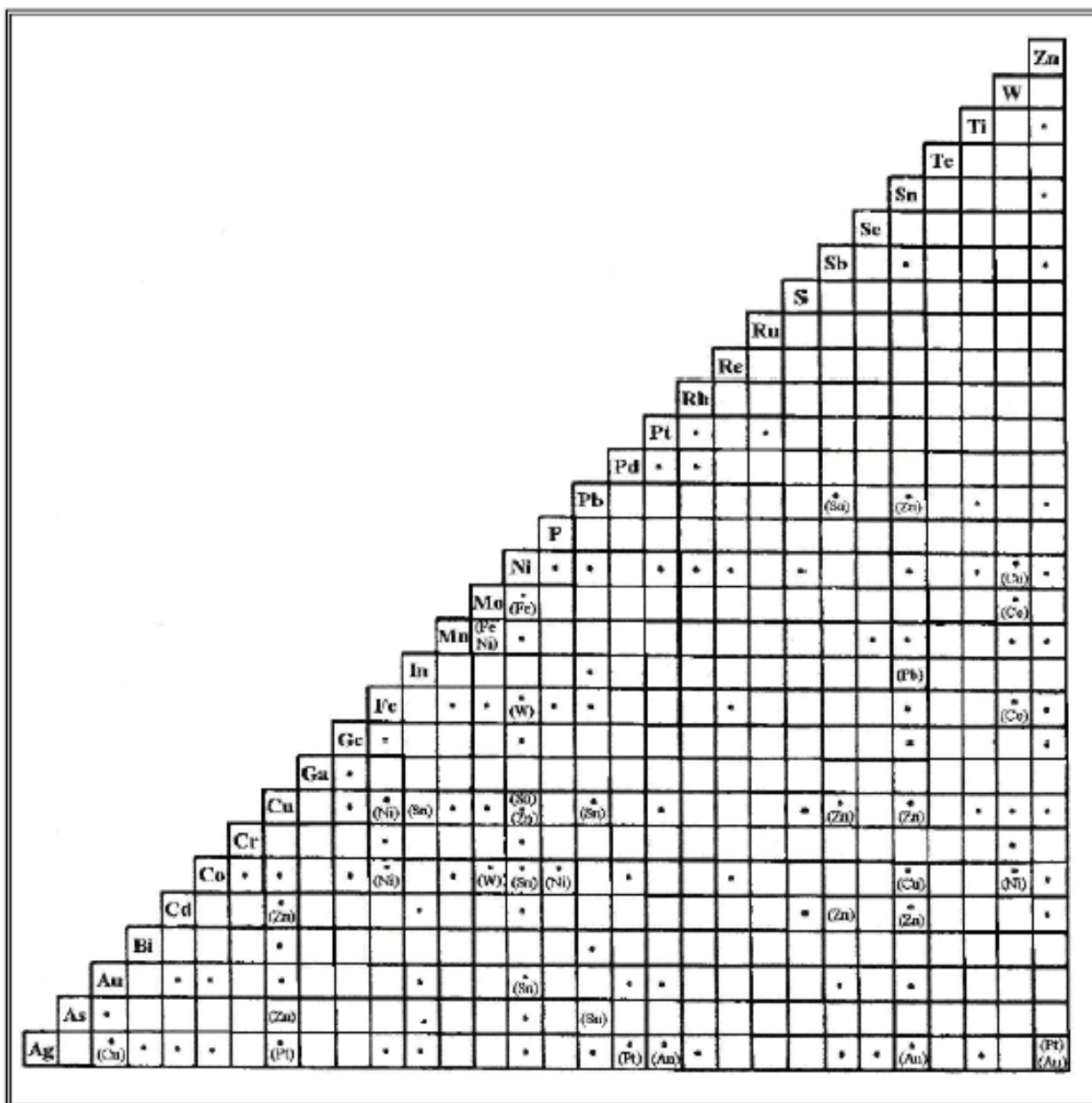
Οι κραματικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις αναφέρονται σε καθοδικές αποθέσεις κραμάτων, δηλαδή υλικών, που έχουν μεταλλικές ιδιότητες και αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά στοιχεία, από τα οποία ένα τουλάχιστον είναι μέταλλο. Η ταυτόχρονη απόθεση δύο ή περισσότερων μετάλλων στην κάθοδο δεν οδηγεί απαραίτητα σε σχηματισμό κράματος, εφόσον είναι δυνατόν οι επικαλύψεις να αποτελούνται και από ανεξάρτητους κρυστάλλους των δύο μετάλλων. Το κράμα που σχηματίζεται μπορεί να αποτελείται από διάφορες κραματικές φάσεις, όπως στερεά διαλύματα αντικατάστασης ή ενδομεταλλικές φάσεις.

Η παραγωγή ηλεκτρολυτικών κραματικών επικαλύψεων μπορεί να επιτευχθεί με βάση τις αρχές της ηλεκτροαπόθεσης, χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το οποίο περιέχει άλατα των στοιχείων, που αποτελούν το κράμα. Η ηλεκτρολυτική απόθεση κραμάτων σε μεταλλικά υποστρώματα απαιτεί αυστηρό και συνεχή έλεγχο των συνθηκών της ηλεκτροαπόθεσης (πυκνότητα ρεύματος απόθεσης, θερμοκρασία και pH λουτρού), ενώ σε πολλές περιπτώσεις είναι αναγκαία η χρήση ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων με πολύπλοκη χημική σύσταση.

Μέχρι σήμερα έχει βρεθεί ότι, μόνο τα 35 από τα 85 μεταλλικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να αποτεθούν από υδατικά διαλύματα. Από αυτά, μόνο τα 14 αποτίθενται εκτενώς για εμπορικούς και τεχνολογικούς σκοπούς. Αυτά είναι το χρώμιο (Cr), το μαγγάνιο (Mn), ο σίδηρος (Fe), το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co), ο χαλκός (Cu), το κάδμιο (Cd), ο χρυσός (Au), το ίνδιο (In), ο μόλυβδος (Pb), το ρόδιο (Rh), ο άργυρος (Ag), ο κασσίτερος (Sn) και ο ψευδάργυρος (Zn). Ο αριθμός των πιθανών συνδυασμών δύο ή περισσότερων από τα πιο πάνω μέταλλα που θα μπορούσαν να δημιουργήσουν κραματική επικάλυψη είναι πολύ μεγάλος. Ωστόσο, λόγω της πολυπλοκότητας της διαδικασίας ηλεκτροαπόθεσης κραμάτων, μόνο ένας μικρός αριθμός (περίπου εκατό δέκα) κραματικών επικαλύψεων έχει μέχρι σήμερα παραχθεί. Από αυτές τις εκατόν δέκα κραματικές επικαλύψεις, μόνο μερικές έχουν καταστεί εμπορικά εκμεταλλεύσιμες. Μεταξύ αυτών βρίσκονται οι κραματικές επικαλύψεις κασσιτέρου-

ψευδαργύρου, ψευδαργύρου-σιδήρου, χρυσού-νικελίου, χαλκού-ψευδαργύρου και χαλκού-κασσιτέρου.

Παρά τη δυσκολία που παρουσιάζει η ηλεκτροαπόθεση κραματικών επικαλύψεων, σε σχέση με την ηλεκτροαπόθεση καθαρών μετάλλων, οι ηλεκτρολυτικές κραματικές επικαλύψεις έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον ερευνητών στα πανεπιστήμια και στη βιομηχανία κατά την τελευταία εικοσαετία. Αυτό οφείλεται στις καλύτερες ιδιότητες, που παρουσιάζουν συνήθως οι κραματικές επικαλύψεις, σε σύγκριση με τις επικαλύψεις καθαρών μετάλλων.



Σχήμα 9. Τα κράματα που μπορούν να δημιουργηθούν από δύο στοιχεία σημειώνονται με μία τελεία (·) στη τομή της κάθετου με την οριζόντια στήλη. Τα στοιχεία, τα οποία βρίσκονται μέσα σε παρενθέσεις υποδηλώνουν τη δυνατότητα δημιουργίας κραματικών επικαλύψεων με περισσότερα από δύο στοιχεία.

Οι ηλεκτρολυτικές κραματικές επικαλύψεις έχουν μακροσκοπικά ομοιόμορφη δομή. Μικροσκοπικά όμως, οι επικαλύψεις αυτές είναι δυνατό να αποτελούνται από

διάφορες φάσεις όπως, στερεά διαλύματα ή ενδομεταλλικές φάσεις. Η δομή των ηλεκτρολυτικών κραματικών επικαλύψεων μοιάζει με αυτήν των κραμάτων, που παρασκευάζονται με τήξη, αφού συνήθως αποτελούνται από τις ίδιες φάσεις. Ωστόσο, οι ηλεκτρολυτικές κραματικές επικαλύψεις δεν ακολουθούν πάντοτε τα διαγράμματα φάσεων θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αυτό συμβαίνει διότι, κατά την διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης επικρατούν κυρίως φαινόμενα ηλεκτροκινητικής και ηλεκτροκρυστάλλωσης, έναντι των φαινομένων της θερμοδυναμικής.

Το μέγεθος των κόκκων των ηλεκτρολυτικών κραματικών επικαλύψεων είναι συνήθως μικρότερο από αυτό των αντίστοιχων κραμάτων, που παράγονται με τήξη. Οι κόκκοι των ηλεκτρολυτικών κραματικών επικαλύψεων είναι συνήθως αδύνατο να παρατηρηθούν με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. Συχνά το μέγεθος τους υπολογίζεται με τη βοήθεια της μεθόδου περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ή με χρήση της μεθόδου της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Επίσης, σπάνιο φαινόμενο για τις ηλεκτρολυτικές κραματικές επικαλύψεις είναι η διάκριση και η αναγνώριση των φάσεων που απαρτίζουν την επικάλυψη με μεθόδους οπτικής μικροσκοπίας. Η αναγνώριση των φάσεων αυτών, καθώς και των κρυσταλλικών τους δομών γίνεται κυρίως με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-X (XRD).

Οι ηλεκτρολυτικές κραματικές επικαλύψεις έχουν συνήθως καλύτερες μηχανικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες επικαλύψεις των καθαρών μετάλλων, που αποτελούν το κράμα. Στο πιο πάνω φαινόμενο οφείλεται η μεγάλη συγκέντρωση ενδιαφέροντος για τις κραματικές επικαλύψεις τόσο σε ερευνητικό όσο και βιομηχανικό επίπεδο. Οι κραματικές επικαλύψεις παρουσιάζουν συνήθως μεγαλύτερη σκληρότητα από τη σκληρότητα των καθαρών μετάλλων. Τα ανωτέρω φαινόμενα είναι πιθανόν να οφείλονται στη λεπτόκοκκη δομή, που παρουσιάζουν οι επικαλύψεις αυτές και στην παρουσία στερεών διαλυμάτων ή σκληρών ενδομεταλλικών φάσεων στη δομή των ηλεκτρολυτικών κραματικών επικαλύψεων.

Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι, οι ηλεκτρολυτικές κραματικές επικαλύψεις παρουσιάζουν συνήθως μεγαλύτερη μηχανική αντοχή σε σύγκριση, τόσο με τις επικαλύψεις των καθαρών μετάλλων που σχηματίζουν το κράμα, όσο και με το αντίστοιχο κράμα που παράγεται με τήξη. Το φαινόμενο αυτό είναι πιθανόν να οφείλεται στη λεπτόκοκκη δομή των ηλεκτρολυτικών κραματικών επικαλύψεων, καθώς και στην παρουσία στερεών διαλυμάτων στη δομή των κραματικών επικαλύψεων. Ωστόσο, οι κραματικές αυτές επικαλύψεις παρουσιάζουν συνήθως μικρότερη ολκιμότητα σε σχέση με τις επικαλύψεις των καθαρών μετάλλων.

Μία από τις πλέον σημαντικές ιδιότητες που εμφανίζουν οι κραματικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις είναι η σχετικά υψηλή αντοχή τους στη διάβρωση. Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των κραματικών επικαλύψεων είναι συνήθως καλύτερη από αυτήν των επικαλύψεων των καθαρών μετάλλων που σχηματίζουν το κράμα. Μερικές κραματικές επικαλύψεις παρουσιάζουν έντονο τεχνολογικό ενδιαφέρον καθώς μπορούν να προσφέρουν πολύ καλή προστασία από τη διάβρωση σε διάφορα μεταλλικά υποστρώματα. Σημαντικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας κραματικών επικαλύψεων αποτελούν οι κραματικές επικαλύψεις ψευδαργύρου-σιδήρου, ψευδαργύρου-νικελίου, ψευδαργύρου-κασσιτέρου, ψευδαργύρου-κοβαλτίου,

νικελίου-βολφραμίου, νικελίου-φωσφόρου, νικελίου-μολυβδαινίου, κοβαλτίου-βολφραμίου, μολύβδου-κασσιτέρου, καδμίου-ψευδαργύρου και καδμίου-κασσιτέρου.

4.3. Ο ΣΙΔΗΡΟΣ

Ιστορικό

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 κράματα του (χάλυβες) είναι μακράν τα πιο κοινά μέταλλα με σιδηρομαγνητικές ιδιότητες. Οι καθαρές επιφάνειες του σιδήρου είναι λαμπερές και στιλπνές, ενώ έχουν γκριζο χρώμα, αλλά οξειδώνονται εύκολα στον αέρα, σχηματίζοντας μια κόκκινη ή καφέ επίστρωση οξειδίου του σιδήρου, τη γνωστή σκουριά. Ο κρύσταλλος του μαλακού σιδήρου είναι μαλακός (μαλακότερος από του αλουμινίου), με την προσθήκη ουσιών όμως, ενισχύεται σημαντικά η αντοχή του κράματος. Οι ιδιότητες λοιπόν του σιδήρου μπορούν να τροποποιηθούν από την κραματοποίηση 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 ιδιότητας του να οξειδώνεται γρήγορα με τη παρουσία αέρα και υγρασίας. Για να διατηρηθεί η μεταλλική του μορφή το οξυγόνο πρέπει να αφαιρεθεί από το φυσικό μέταλλευμα με χημική αναγωγή.

Οι πυρήνες των ατόμων του σιδήρου έχουν από τις υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης ανά πυρήνα (μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης έχει μόνο το ισότοπο του νικελίου). Βαρύτερα στοιχεία από το σίδηρο και το νικέλιο απαιτούν τεράστια ποσά ενέργειας για το σχηματισμό τους. Ο σίδηρος ^{56}Fe είναι το βαρύτερο σταθερό ισότοπο του σιδήρου. Ο σίδηρος στη μορφή Fe^{2+} είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για όλους σχεδόν τους ζωντανούς οργανισμούς. Ο σίδηρος που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ο άνθρωπος κατά τη διάρκεια της προϊστορίας, προήλθε από μετεωρίτες. Η διαδικασία χύτευσης του 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 πολύ αργότερα, κατά τον μεσαίωνα.

Καινοτόμες τεχνικές για την παραγωγή χάλυβα εφευρέθηκαν κυρίως κατά τον 17^ο και 18^ο αιώνα. Στην 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 μια 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.

Προέλευση

Ο σίδηρος είναι το έκτο 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 του. Ο σίδηρος είναι κατά συνέπεια το πιο άφθονο στοιχείο στη γη άλλα μόνο το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης. Οι περισσότερες από τις ενώσεις του σιδήρου στον φλοιό, βρίσκονται σε συνδυασμό με οξυγόνο, όπως ο αιματίτης και ο μαγνητίτης.

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

Φυσικές Ιδιότητες

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 και 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 εκτελεστεί 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 °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 °C παίρνει τη μορφή του γ σιδήρου ή ωστενίτη και έχει κυβική εδροκεντρωμένη μορφή (fcc). Στους 912 °C η κρυσταλλική δομή γίνεται και πάλι κυβική χωροκεντρωμένη (bcc), με την αλλοτροπική μορφή α (φερρίτης). Σε θερμοκρασίες μικρότερες των 770 °C (θερμοκρασία Curie) ο σίδηρος αρχίζει να αποκτά μαγνητικές ιδιότητες. Όταν ο σίδηρος βρίσκεται σε θερμοκρασία Curie δεν υπάρχει καμία αλλαγή στη κρυσταλλική δομή, αλλά υπάρχει μια αλλαγή στη δομή του πλέγματος (κάθε πλέγμα περιέχει άτομα σιδήρου με μια συγκεκριμένη ηλεκτρονική περιστροφή). Στον σίδηρο που δεν παρατηρούνται μαγνητικές ιδιότητες, όλα τα ηλεκτρόνια spin των ατόμων του στο πλέγμα έχουν την ίδια κατεύθυνση. Σε σίδηρο με μαγνητικές ιδιότητες, τα ηλεκτρόνια 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 °C).

Σε θερμοκρασία 912 °C και έως τους 1400 °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 τη 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.

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ατομική ακτίνα	126 pm
Ομοιοπολική ακτίνα	132±3 pm(χαμηλή περιστροφή) 152±6 pm (υψηλή περιστροφή)

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

ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Φάση	Στερεό
Πυκνότητα	7,874 g/cm ³
Σημείο τήξης	1811 ^o K, 1538 ^o C, 288 ^o F
Σημείο βρασμού	3134 ^o K, 2862 ^o C, 5182 ^o F
Θερμότητα τήξης	13,81 kJ/mol
Θερμότητα εξάτμισης	340 kJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα	(25 ^o C) 25,10 kJ/(mol· ^o K)

ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ηλεκτραρνητικότητα	1.83 (Pauling)
Ενέργειες ιονισμού	1 ^η : 762,5 kJ/mol 2 ^η : 1561,9 kJ/mol 3 ^η : 2957 kJ/mol

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Θερμική αγωγιμότητα	(300 ^o K) 80,4 W/(m· ^o K)
Θερμική διαστολή	(25 ^o C) 11,8 μm/(m· ^o K)
Αναλογία Poisson	0,29

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· ^o K)	kJ/(mol· ^o K)	kJ/mol
Στερεός	0	0	27,3	25,1	4,256
Αέριος	414	371	180,38	25,68	6,851

ΠΙΕΣΗ ΑΤΜΟΥ

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

Οι μηχανικές ιδιότητες του σιδήρου και των κραμάτων του αξιολογούνται κατά παράδοση, με τη χρήση διαφόρων 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 σκληρότητα του. Ο βιομηχανικός σίδηρος (καθαρότητα 99,99%) έχει σκληρότητα Brinell 20-30.

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Σκληρότητα Mohs	4
Σκληρότητα Vickers	680 MPa
Σκληρότητα Brinell	490 MPa

ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΩΣ ΠΡΟΣ Π.Η.Υ.

$$E^0 = -0,441 \text{ Volt}$$

ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ

Χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (bcc)

Χημικές ιδιότητες

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, οξειδώνουν τις ενώσεις του Fe προς τα ασταθή σιδηρικά ανιόντα, FeO_4^{2-} .

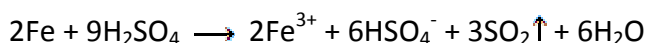
Διαλύματα των αλάτων του Fe(II) οξειδώνονται σταδιακά από το O_2 της ατμόσφαιρας προς τα αντίστοιχα άλατα του Fe(III). Το ίδιο ισχύει και για τα στερεά άλατα του Fe(II), τα οποία οξειδώνονται προς τα αντίστοιχα άλατα του Fe(III), αλλά με σχετικά βραδύ ρυθμό.

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.ΗΝΟ₃ περιερχόμενος σε παθητική κατάσταση (σχηματισμός επιφανειακού οξειδίου που αποτρέπει την περαιτέρω διάλυση του μετάλλου), ενώ προσβάλλεται εύκολα από αραιό ΗΝΟ₃ παρέχοντας, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πυκνότητα του ΗΝΟ₃, Fe²⁺, Fe³⁺ ή μίγμα και των δύο και σειρά προϊόντων αναγωγής του ΗΝΟ₃ (όσο αραιότερο είναι το ΗΝΟ₃, τόσο χαμηλότερη είναι η οξειδωτική κατάσταση των προϊόντων αναγωγής του) π.χ.

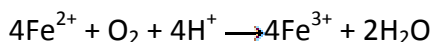


Ο Fe δεν προσβάλλεται από διαλύματα ισχυρών βάσεων.

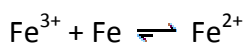
Σταθερότητα των διαλυμάτων του

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

Τα διαλύματα ιόντων Fe²⁺ είναι πρακτικώς άχρωμα, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις εμφανίζουν ένα ανοικτό κυανοπράσινο χρώμα. Το ίδιο χρώμα έχουν και τα στερεά άλατα του Fe²⁺. Τα διαλύματα του Fe²⁺ απορροφούν με βραδύ ρυθμό ατμοσφαιρικό οξυγόνο και οξειδώνονται προς Fe³⁺:



και επομένως είναι σχεδόν αδύνατον να παρασκευαστούν διαλύματα αλάτων Fe(II), που να μην περιέχουν, έστω και σε πολύ μικρή αναλογία, Fe(III). Για να αποφευχθεί ο συσώρευση ιόντων Fe³⁺ (και εφόσον δεν ενδιαφέρει τόσο η σταθερότητα του διαλύματος σε συγκέντρωση ιόντων Fe²⁺) συνήθως προστίθεται στις φιάλες μεταλλικός Fe, που βοηθά σε κάποιο βαθμό την εκ νέου αναγωγή των ιόντων Fe³⁺ προς ιόντα Fe²⁺:



Τα διαλύματα των αλάτων του Fe³⁺, που στα διαλύματα είναι πλήρως ενυδατωμένα ως [Fe(H₂O)₆]³⁺, απαιτούν ισχυρώς όξινα διαλύματα για να περιοριστεί η υδρόλυσή τους. Αν και τα ιόντα [Fe(H₂O)₆]³⁺ φαίνεται ότι δεν έχουν κάποιο χαρακτηριστικό χρώμα ή είναι ελαφρώς ιώδη, ωστόσο τα διαλύματά τους εμφανίζουν ένα κίτρινο έως καστανό χρώμα, που οφείλεται σε μερικές υδρολυμένα ιόντα, όπως π.χ. το [Fe(H₂O)₅OH]²⁺, ή σε ανιοντικά σύμπλοκα, ως π.χ. το [FeCl₄]⁻.

Σχηματισμός συμπλόκων ιόντων

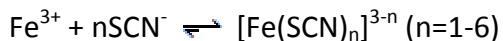
Τα ιόντα Fe²⁺ και Fe³⁺ δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με NH₃ ή υδροξυσύμπλοκα με διαλύματα ισχυρών βάσεων (χαρακτηριστική διαφορά από τα ιόντα Al³⁺ και Cr³⁺).

Τόσο τα ιόντα Fe²⁺ όσο και τα ιόντα Fe³⁺ σχηματίζουν σταθερότατα εξακυανοσύμπλοκα με ιόντα CN⁻, γνωστά ως σιδηροκυανιούχα, [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 $[\text{FeF}_n]^{3-n}$ ($n=1-6$). 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 $[\text{FeCl}_n]^{3-n}$ ($n=1-4$). Έτσι, παρουσία περίσσειας HCl σχηματίζεται η ένωση $\text{H}[\text{FeCl}_4]$ κίτρινου χρώματος που εκχυλίζεται εύκολα με διαιθυλαιθέρα.

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

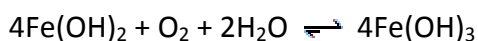


Η παραπάνω αντίδραση είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστική αντίδραση για τα ιόντα Fe^{3+} και επιτρέπει την ανίχνευσή τους σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η ίδια αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντίστροφα και για την ανίχνευση θειοκυανικών ιόντων.

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^- .

Ειδικά χαρακτηριστικά

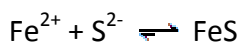
Τα ιόντα Fe^{2+} με NH_3 ή διαλύματα ισχυρών βάσεων, εφόσον είναι απαλλαγμένα από μικροποσότητες ιόντων Fe^{3+} , παρέχουν δυσδιάλυτο ελαφρώς πράσινο ίζημα από $\text{Fe}(\text{OH})_2$, το οποίο όμως απορροφά ταχύτατα O_2 και μετατρέπεται σε καστανέρυθρο (χρώμα σκουριάς) $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



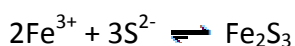
Τα ιόντα Fe^{3+} με NH_3 ή διαλύματα ισχυρών βάσεων παρέχουν καστανέρυθρο $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

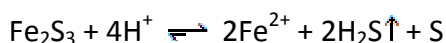


Τα ιόντα Fe^{2+} αντιδρούν με ιόντα S^{2-} παρέχοντας μαύρο ίζημα FeS , αδιάλυτο σε περίσσεια θειούχων, διαλυτό σε αραιά ισχυρά οξέα, ακόμη και σε διάλυμα CH_3COOH :

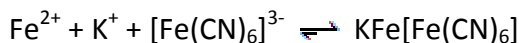


Τα ιόντα Fe^{3+} αντιδρούν με ιόντα S^{2-} παρέχοντας μαύρο ίζημα Fe_2S_3 , αδιάλυτο σε περίσσεια θειούχων, διαλυτό σε αραιά ισχυρά οξέα, ακόμη και σε διάλυμα CH_3COOH , διασπώμενο όμως προς Fe^{2+} και S :

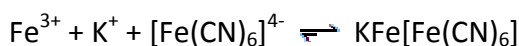




Τα ιόντα Fe^{2+} με σιδηρικούανιούχα ιόντα παρέχουν ίζημα με βαθύ κυανό χρώμα, γνωστό ως "κυανού του Turnbull". Τα ιόντα Fe^{3+} με το ίδιο αντιδραστήριο παρέχουν μόνο μία καστανή χροιά (χαρακτηριστική διαφορά μεταξύ των Fe^{2+} και Fe^{3+}):



Ανάλογα, τα ιόντα Fe^{3+} με σιδηροκυανιούχα 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", $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ και ως "κυανού του Βερολίνου", $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, είναι στην ουσία η ίδια ένωση με τύπο $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, η οποία ως σύμπλοκο τύπου "ανταλλαγής φορτίου" εμφανίζει εντονότατο χρώμα.

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



Τυπικές αντιδράσεις Fe(II) και Fe(III)

1. Ιόντα S^{2-}

$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{FeS}$ / Τα ιόντα Fe^{2+} με ιόντα S^{2-} παρέχουν μαύρο ίζημα FeS

$\text{FeS} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ / ...που διαλύεται εύκολα σε αραιά οξέα.

$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{S}_3$ / Τα ιόντα Fe^{3+} με ιόντα S^{2-} παρέχουν μαύρο ίζημα Fe_2S_3

$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{S}$ / το οποίο διαλύεται σε οξέα και μέρος του εκλυόμενου H_2S ανάγει τα ιόντα Fe^{3+} προς Fe^{2+} .

2. Ιόντα OH^-

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$ / Τα ιόντα Fe^{2+} με διαλύματα ισχυρών βάσεων παρέχουν δυσδιάλυτο ελαφρώς πράσινο ίζημα από $\text{Fe}(\text{OH})_2$,

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ / το οποίο όμως απορροφά ταχύτατα ατμοσφαιρικό O_2 και μετατρέπεται σε καστανέρυθρο $\text{Fe}(\text{OH})_3$

$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3$ / Αντίστοιχα, τα ιόντα Fe^{3+} παρέχουν απ' ευθείας καστανέρυθρο ίζημα $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Εφαρμογές

Τα κράματα σιδήρου με άλλα μέταλλα ή αμέταλλα είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα σε πολλούς τομείς της ζωής. Η ποιότητα και η ποσότητα των διαφόρων προσμκτών 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. Τα αμερικάνικο 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 ανοξειδωτους 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 οχημάτων, εξαρτημάτων μηχανών εξαρτημάτων αεροπλάνων και πλοίων, σιδηροτροχιών και δομικών ράβδων.

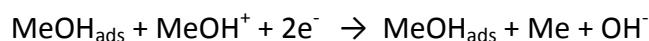
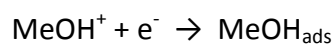
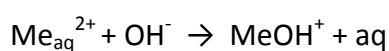
Μεταλλουργοί έχουν εφεύρει επίσης ειδικά κράματα σιδήρου για να ανταποκρίνονται σε εξειδικευμένες ανάγκες. Τα κράματα του κοβαλτίου και του σιδήρου, με μαγνητικές ιδιότητες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή πολύ ισχυρών μαγνητών. Οι χάλυβες που περιέχουν το στοιχείο νιόβιο έχουν ασυνήθιστα 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 υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μαγνητικά κυκλώματα δεδομένου ότι μπορεί να χάσει και να αποκτήσει 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 και στην παραγωγή λειαντικών.

4.4. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗ Ni-Fe

Η παγκοσμίως διαδεδομένη χρήση των κραμάτων σιδήρου-νικελίου (γνωστά με την ονομασία Permalloy) σε μία πλειάδα εφαρμογών αποτελεί ένα μέτρο της λειτουργικής τους επάρκειας. Χάρη στην δυνατότητα αντικατάστασης έως 35% του νικελίου από σίδηρο τα κράματα αυτά μπορούν να κατασκευαστούν με κόστος πολύ χαμηλότερο από αυτό του καθαρού νικελίου. Μέχρι τώρα, το Permalloy 80/20 (Ni-80% και Fe-20%) είναι το πιο διαδεδομένο ηλεκτροαποτιθέμενο υλικό σε μια πληθώρα χρήσεων. Γενικά, στην πράξη συναντώνται κράματα των οποίων το ποσοστιαίο περιεχόμενο σε νικέλιο είναι κοντά στο 80%, στο 50%, ή στην περιοχή μεταξύ 30-40%.

Πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές παρουσιάζει η μέθοδος της ηλεκτροαπόθεσης καθώς δίνει τη δυνατότητα για φιλμ με πάχος μεγαλύτερο από 5μm, δίνει μεγάλους ρυθμούς εναπόθεσης, ενώ προτιμάται λόγω χαμηλού κόστους εξοπλισμού και συμβατότητας με τεχνικές ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

Η ταυτόχρονη ηλεκτραπόθεση σιδήρου και νικελίου παρουσιάζει **το φαινόμενο της ανώμαλης συναπόθεσης**. Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ευνοείται η εναπόθεση του λιγότερο ευγενούς μετάλλου δηλαδή του σιδήρου, ενώ εμποδίζεται η εναπόθεση του νικελίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι μερικές πυκνότητες ρεύματος, και κατά συνέπεια οι ρυθμοί εναπόθεσης, συγκρινόμενοι με τους αντίστοιχους ρυθμούς με τους οποίους θα εναποτίθεντο το κάθε μέταλλο ξεχωριστά. Σε σχέση με την ανώμαλη συναπόθεση Ni-Fe η άποψη που επικρατεί βιβλιογραφικά είναι αυτή που διατυπώθηκε από τους Heusler και Gaiser οι οποίοι πρότειναν τον ακόλουθο ενιαίο μηχανισμό για όλα τα μέταλλα της ομάδας του σιδήρου:



Το καθοριστικό στάδιο στο 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 ενός περισσότερο ευγενούς μετάλλου, όπως το NiOH^+ .

Η σύσταση και οι ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών κραμάτων σιδήρου-νικελίου εξαρτώνται σημαντικά από τη σύσταση των ηλεκτρολυτικών λουτρών καθώς και από τις συνθήκες της απόθεσης. Η αλληλεξάρτηση ανάμεσα στα εναποτιθέμενα συστατικά δεν έχει έως τώρα γίνει πλήρως κατανοητή. Η πιο αποδεκτή και διαδεδομένη θεωρία που αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1960 από τους Dahms και Croll ισχυρίζεται ότι η ανώμαλη συναπόθεση εμφανίζεται όταν το επιφανειακό pH είναι αρκετά υψηλό ώστε να προκαλείται ο σχηματισμός υδροξειδίου του σιδήρου που απορροφάται επιλεκτικά στο ηλεκτρόδιο της καθόδου εμποδίζοντας την απόθεση ιόντων νικελίου.

Λόγω έλλειψης βιβλιογραφίας για το συγκεκριμένο θέμα, τα περισσότερα από τα συμπεράσματα που σε αυτή την παράγραφο αναφέρονται, προέρχονται από εκτενείς αναφορές σε πειράματα που έχουν διεξαχθεί κυρίως από βιομηχανικούς οργανισμούς και ερευνητικούς φορείς. Σύμφωνα με τις αναφορές αυτές, το φαινόμενο της ανώμαλης συναπόθεσης επιδρά πάντα σε κάποιο βαθμό, έστω μικρό, κατά την διάρκεια ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων με κράματα σιδήρου-νικελίου. Αυτό είναι προφανές αν αναλογιστεί κανείς ότι λουτρά που θεωρητικά αναμένεται να δώσουν κράμα με 1.9% περιεκτικότητα σε σίδηρο (λαμβάνοντας υπόψη την σύσταση και τους μεμονωμένους ρυθμούς εναπόθεσης), στην πράξη δίνουν περιεκτικότητες από 5 έως 20% σε σίδηρο. Η ποικιλία αυτή του τελικού κράματος σε σίδηρο οφείλεται σε παράγοντες όπως η πυκνότητα ρεύματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, η συγκέντρωση ανιόντων, το pH, και την ύπαρξη οξέων .

Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι το περιεχόμενο ενός κράματος Fe-Ni σε σίδηρο πάντα μειώνεται όταν αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος. Σε αυτή την περίπτωση, αυξάνεται η καθοδική επάρκεια, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η έκλυση υδρογόνου.

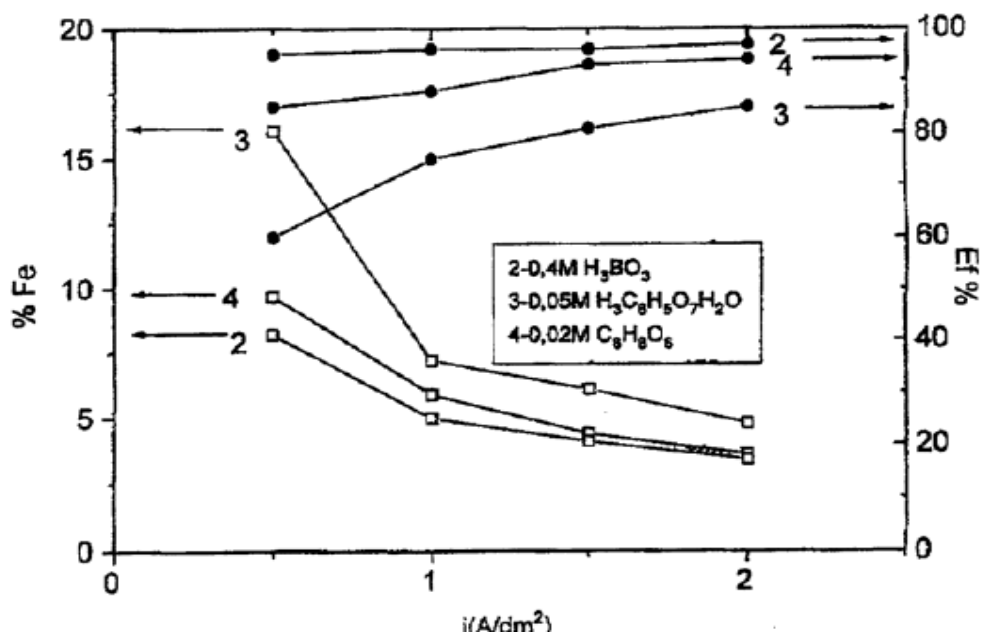
Κατά συνέπεια ευνοείται η απόθεση νικελίου ενώ ταυτόχρονα εμποδίζεται η απόθεση σιδήρου.

Η ύπαρξη ιόντων Cl^- ευνοεί τη δημιουργία επιθεμάτων με αυξημένη περιεκτικότητα σε σίδηρο και χαμηλότερη καθοδική επάρκεια. Από πειραματικά δεδομένα επίσης φαίνεται ότι ύπαρξη ιόντων χλωρίου μειώνει τις καθοδικές υπερτάσεις. Γενικά, φαίνεται ότι τα ιόντα χλωρίου αποτελούν καταλυτικό παράγοντα για την εναπόθεση, σχηματίζοντας κατά κάποιο τρόπο μία «ιοντική γέφυρα» ανάμεσα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και του ιόντος που αποφορτίζεται. Αντίθετα, τα ιόντα SO_4^{2-} φαίνεται να δρουν με διαφορετικό τρόπο, δίνοντας επιθέματα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο.

Ο ρόλος του βορικού οξέως, κυρίως σε διαλύματα που βασίζονται σε λουτρά τύπου Watts, είναι πως εμποδίζει τον σχηματισμό φιλμ υδροξειδίων με επιλεκτική απορρόφηση, είτε με τοπική ρύθμιση. Η παρουσία βορικού οξέως φαίνεται να οδηγεί σε επιθέματα με χαμηλότερες περιεκτικότητες σε σίδηρο και μεγαλύτερη καθοδική επάρκεια. Πολλοί ερευνητές ισχυρίζονται ότι το βορικό οξύ δρα σαν μεμβράνη που επιλεκτικά επιτρέπει το πέρασμα ιόντων νικελίου, ενώ εμποδίζει τα ιόντα σιδήρου.

Τέλος, η περιεκτικότητα του επιθέματος σε σίδηρο φαίνεται να είναι φθίνουσα συνάρτηση της τιμής του pH, αντίθετα από την καθοδική επάρκεια. Χαμηλή τιμή του pH ευνοεί τη συγκέντρωση ιόντων H^+ στην περιοχή του ηλεκτροδίου καθόδου, μειώνοντας την ωφέλιμη πυκνότητα ρεύματος και προκαλώντας την ανάπτυξη φιλμ υδροξειδίων.

Στο σχήμα 10 φαίνεται η εξάρτηση της περιεκτικότητας σε σίδηρο και της καθοδικής επάρκειας από την πυκνότητα ρεύματος. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι τιμές διαφόρων ιδιοτήτων για ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις σιδήρου-νικελίου πάχους 1 μm .



Σχήμα 10.

Properties	Ni ₈₁ Fe ₁₉	New Ni ₇₉ Fe ₂₁	NiFeP
H_c (A/m)	72	152	144
B_s (T)	1.0	1.1	1.2
μ (at 1 MHz)	2000	1300	–
H_k (as-plated) (A/m)	400	800	–
Stability of heating (°C)	300	–	250
ρ ($\mu\Omega$ cm)	28	60	170
$\lambda_s \times 10^{-6}$ (–)	+1.0	–	+8
Structure	fcc	fcc	amorphous

Πίνακας 3.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

5.1. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

5.1.1. Γενικά

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μια 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, κ.λπ.) 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 φωτός, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόδια 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 διείσδυσης.

5.1.2. 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 διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δυο τελευταίες.

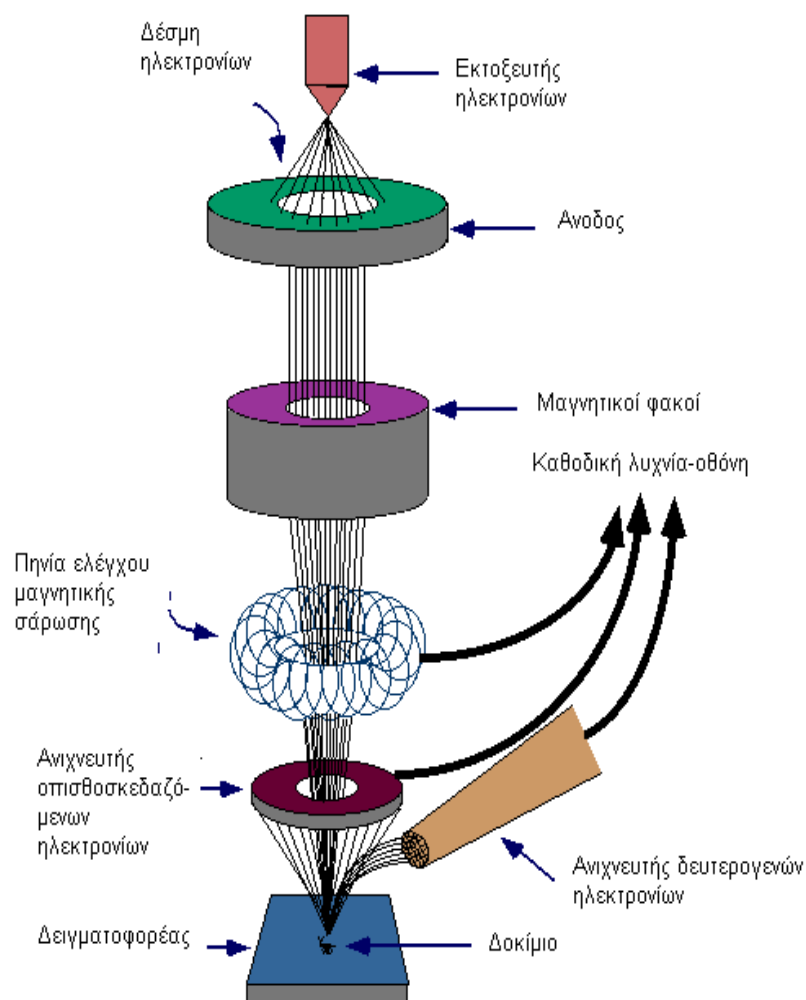
- Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στη δέσμη.
- Διάμετρο της δέσμης
- Ταχύτητα/Ενέργεια των ηλεκτρονίων
- Είδος του δείγματος

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 μη συμβαίνει αυτό, το δείγμα θα πρέπει να είναι αγώγιμο και συνδεδεμένο με γείωση να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης.
- Η ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων
- Η μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων
- Η θέρμανση του δείγματος

5.1.3. 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.



Σχήμα 11. Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- Σχηματισμός μιας 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 μια 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.

5.1.3.1. 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 ενέργειά 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 το σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει.

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στη 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 τη 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.

5.1.3.2. Σύστημα κενού

Κατά την χρήση του SEM η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και να 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 $2 \cdot 10^{-3}$ Pa.

5.1.3.3. Σύστημα πληροφοριών

Το σύστημα πληροφοριών περιλαμβάνει τους διαφόρους 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 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).

5.1.4. 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 μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κ.λπ. 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 πλεονεκτήματά 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.

5.2. ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ-ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ

5.2.1. Γενικά

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

Για τη μέτρηση της σκληρότητας των ορυκτών, το 1812 ο Mohs πρότεινε μια 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) έως πέντε (5) χαράσσονται με το μαχαίρι, ενώ ορυκτά από έξι (6) έως δέκα (10) χαράσσουν το γυαλί.

Στη φυσική μεταλλουργία ως σκληρότητα ενός 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 μια 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 τη 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 τη σκληρότητα H με τη σχέση $HB = 3,3 \sigma_{TS}$. Μια 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 μια 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.

5.2.2. Μέτρηση σκληρότητας κατά Vickers

Στη μέθοδο αυτή ο διεισδυτής είναι μια αδαμάντινη πυραμίδα τετραγωνικής βάσης, της οποίας η γωνία είναι 1360.

Η σκληρότητα Vickers, για την κλίμακα από 5 έως 1000 Vickers, 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 δυο 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.

5.2.3. Έλεγχος μικροσκληρότητας

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

Η μικροσκληρομέτρηση επιτρέπει τη μελέτη της σκληρότητας σε μια 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 μια μέθοδο με ευρεία εργαστηριακή εφαρμογή.

5.2.4. 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 απαραίτητα να γίνονται περισσότερες από μια 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 τη δοκιμή Vickers.

5.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΥΝΘΕΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ (IMPEDANCE)

5.3.1. 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.

5.3.2 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου

Η μέθοδος της βασίζεται στην καταγραφή της απόκρισης του συστήματος σε μια 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 ιδιότητά του να αποθηκεύει και να μεταφέρει ρεύμα, δηλαδή από τη χωρητικότητά του την αγωγιμότητά του.

Αναλυτικότερα, η βασική αρχή λειτουργίας της είναι η εξής: το υπό εξέταση δείγμα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, το οποίο παρέχει έναν υδατικό ηλεκτρολύτη και δυο ή τρία ηλεκτρόδια. Στο κελί εφαρμόζεται 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:

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

Εκφράζοντας τα E και I σε μιγαδική μορφή,

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

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει η σχέση:

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

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

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

Επομένως η σύνθετη αντίσταση, Z , είναι μια 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 το χωρητικό όρο με διαφορά φάσης 90° από το σήμα εισόδου).

5.3.3. 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 συχνοτήτων και μετριέται η απόκριση του συστήματος για κάθε μεμονωμένη συχνότητα. Το πλήρες φάσμα συχνοτήτων παράγεται σαρώνοντας όλες τις επιθυμητές συχνότητες (συνήθως από 10^{-3} Hz μέχρι 10 kHz).

Μια διαφορετική τεχνική λήψης μετρήσεων είναι η τεχνική FFG (Fast Fourier Transform – ταχύς μετασχηματισμός Fourier), κατά την οποία εφαρμόζεται ένα σύνθετο σήμα, το οποίο αποτελείται από το άθροισμα ενός τυχαίου αριθμού συχνοτήτων (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 συχνοτήτων σύνθετης αντίστασης. Η τεχνική αυτή έχει το πλεονέκτημα της ταχύτητας 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.

5.3.4. Εκφράσεις σύνθετης αντίστασης

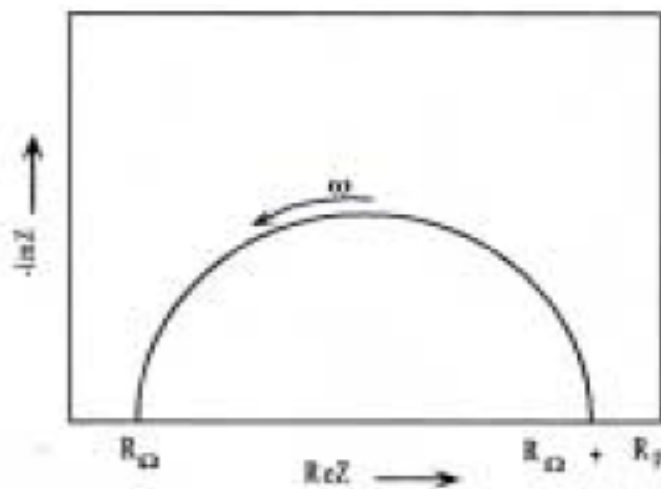
Υπάρχουν διάφοροι τρόποι εμφάνισης και παρουσίασης των δεδομένων της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης, ανάλογα με τις λεπτομέρειες που θέλει να καταδείξει και τα συμπεράσματα που θέλει να εξαγάγει ο κάθε ερευνητής. Οι τρόποι αυτοί συνίστανται αφ' ενός στο μετασχηματισμό των πρωτογενών δεδομένων σύνθετης αντίστασης, Z , και διαφοράς φάσης, Φ , σε άλλες συγγενής μιγαδικές ποσότητες, και αφ' ετέρου στο διαφορετικό γραφικό τρόπο παρουσίασής 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 δυο αυτά διαγράμματα συνδυάζονται αρκετές φορές σε ένα και μοναδικό διάγραμμα με δυο 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' .

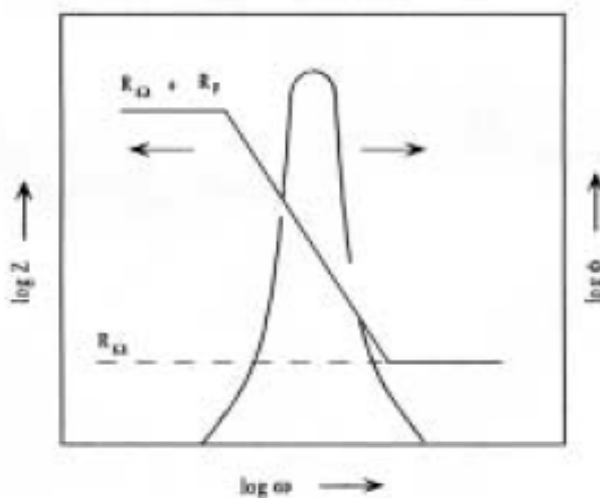
Τα στοιχεία που συνθέτουν ένα ισοδύναμο κύκλωμα μπορούν να υπολογιστούν με δυο τρόπους: α) με γραφικό τρόπο απευθείας από τα διαγράμματα, καθώς και από διάφορες ημιεμπειρικές σχέσεις που έχουν κατά καιρούς παρουσιαστεί και β) με

προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση ειδικών αλγορίθμων, μέθοδος ιδιαίτερα ανεπτυγμένη τα τελευταία χρόνια.

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 μια 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. 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 κατανομημένα στοιχεία όπως τα στοιχεία σταθερής φάσης.



Σχήμα 12. Τυπικό διάγραμμα Nyquist διάθρωσης μετάλλου σε ηλεκτρολύτη μοντελοποίησης.



Σχήμα 13. Τυπικά διαγράμματα Bode συστήματος διάθρωσης που αποτελείται από δύο αντιστάσεις και πυκνωτή

5.4 ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ Χ (XRD-XRF)

5. 4.1. XRF (φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ)

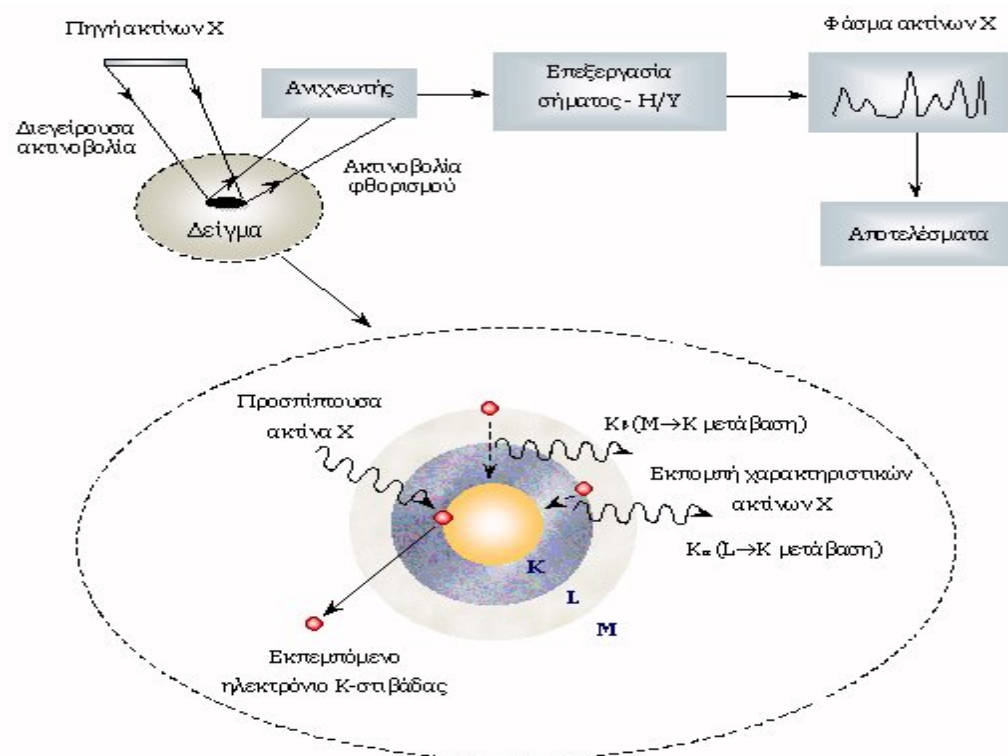
5.4.1.1. Γενικά

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 ότι 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.

5.4.1.2. Βασική αρχή

Ο μηχανισμός φθορισμού ακτίνων Χ περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα. 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 τη εκπομπή φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων Χ. Στο φάσμα ακτίνων Χ 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 έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημιποσοτική ή ποσοτική ανάλυση).

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



Σχήμα 1: Η αρχή λειτουργίας και η τυπική διάταξη φασματοσκοπίας XRF

5.4.1.3. Πηγές πρωτογενούς ακτινοβολίας

Η πρωτογενής ακτινοβολία προέρχεται συνήθως από ραδιοϊσοτοπικές πηγές ή λυχνίες ακτίνων Χ. Η ενέργεια της πρωτογενούς ακτινοβολίας πρέπει να είναι υψηλότερη, αλλά γειτονική προς την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων των στιβάδων Κ και L των υπό διεγερση ατόμων.

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

Εναλλακτικά, για την ακτινοβολήση 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.

5.4.1.4. Ανιχνευτές ακτίνων Χ

Η ανίχνευση της δευτερογενούς ακτινοβολίας Χ γίνεται ως επί το πλείστον μέσω ανιχνευτών στερεάς κατάστασης. 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.

5.4.1.5. 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.

5.4.1.6. 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-Χ δοχεία (πολυαιθυλενίου, Karton, Mylar, κ.λπ.). Τα στερεά δείγματα είναι προτιμότερο να έχουν λεία επιφάνεια. Για αναλύσεις μεγαλύτερης ακρίβειας, τα δείγματα υποβάλλονται σε καύση με πυροφωσφορικά ή τετραβορικά άλατα.

5.4.1.7. Δυνατότητες και εφαρμογές των 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 μια κλίμακα συγκεντρώσεων από 100 μέχρι 10 ppm. Ιδίως ενδείκνυται 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 μια 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 πρόσθετων 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 εφαρμοστούν επί τόπου με τη χρήση κινητών οργάνων σε πολύτιμα αντικείμενα, όπως πίνακες ζωγραφικής, αρχαιολογικά ευρήματα, εγκληματολογικά δείγματα κ.α.

5.4.2. XRD (φασματομετρία περίθλασης ακτινών X)

5.4.2.1. 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 μια 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 δυο ή περισσότερων 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. Μια 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 είναι σε συμφωνία φάσης, με αποτέλεσμα να ενισχύονται αμοιβαία, μέσω ενισχυτικής συμβολής. Αυτή είναι μια ακραία περίπτωση του φαινομένου της περίθλασης, όπου η περιθλώμενη ακτίνα αποτελείται από μεγάλο αριθμό περιθλώμενων 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

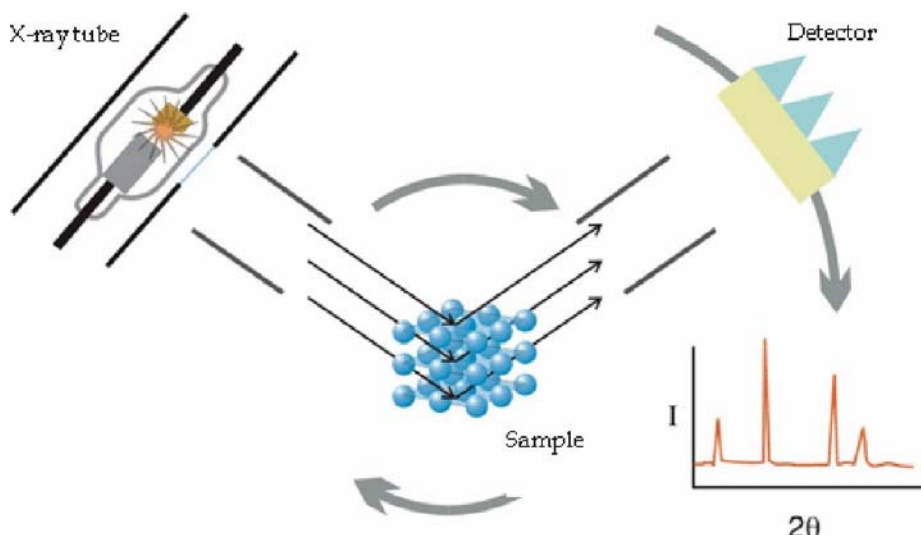
είναι σε αντίθετη φάση και αλληλοαναιρούνται. Εκτός από αυτές τις δυο ακραίες περιπτώσεις, για ενδιάμεσες σχέσεις φάσεων υπάρχει μερική ενίσχυση.

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας και έχουν μικρά μήκη κύματος, συγκρίσιμες με τις αποστάσεις των ατόμων στα στερεά. Όταν μια δέσμη ακτίνων X διεισδύσει στα στερεά θα σκεδαστεί από τα ηλεκτρόνια των ατόμων και των ιόντων που θα βρεθούν στην πορεία της όπως φαίνεται στο Σχήμα 15.

Αν θεωρήσουμε μια παράλληλη, μονοχρωματική, και σε συμφωνία φάσης, δέσμη ακτίνων X, η οποία προσπίπτει υπό γωνία θ πάνω σε δυο 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. Στην περίπτωση μη ικανοποίησης της πιο πάνω εξίσωσης η περιθλώμενη ακτίνα θα είναι χαμηλής έντασης.



Σχήμα 15. Διάγραμμα λειτουργίας περίθλασης ακτίνων X

5.4.2.2. Διάταξη οργάνου

Το περιθλασίμετρο 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.

5.4.2.3. Εφαρμογές του XRD

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης με πολλές δυνατότητες 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 δείγμα
- 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

Ένα ευρύ φάσμα φυσικών ή βιομηχανικών υλικών, ανόργανης ή οργανικής φύσεως, μπορεί να χαρακτηρισθεί 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

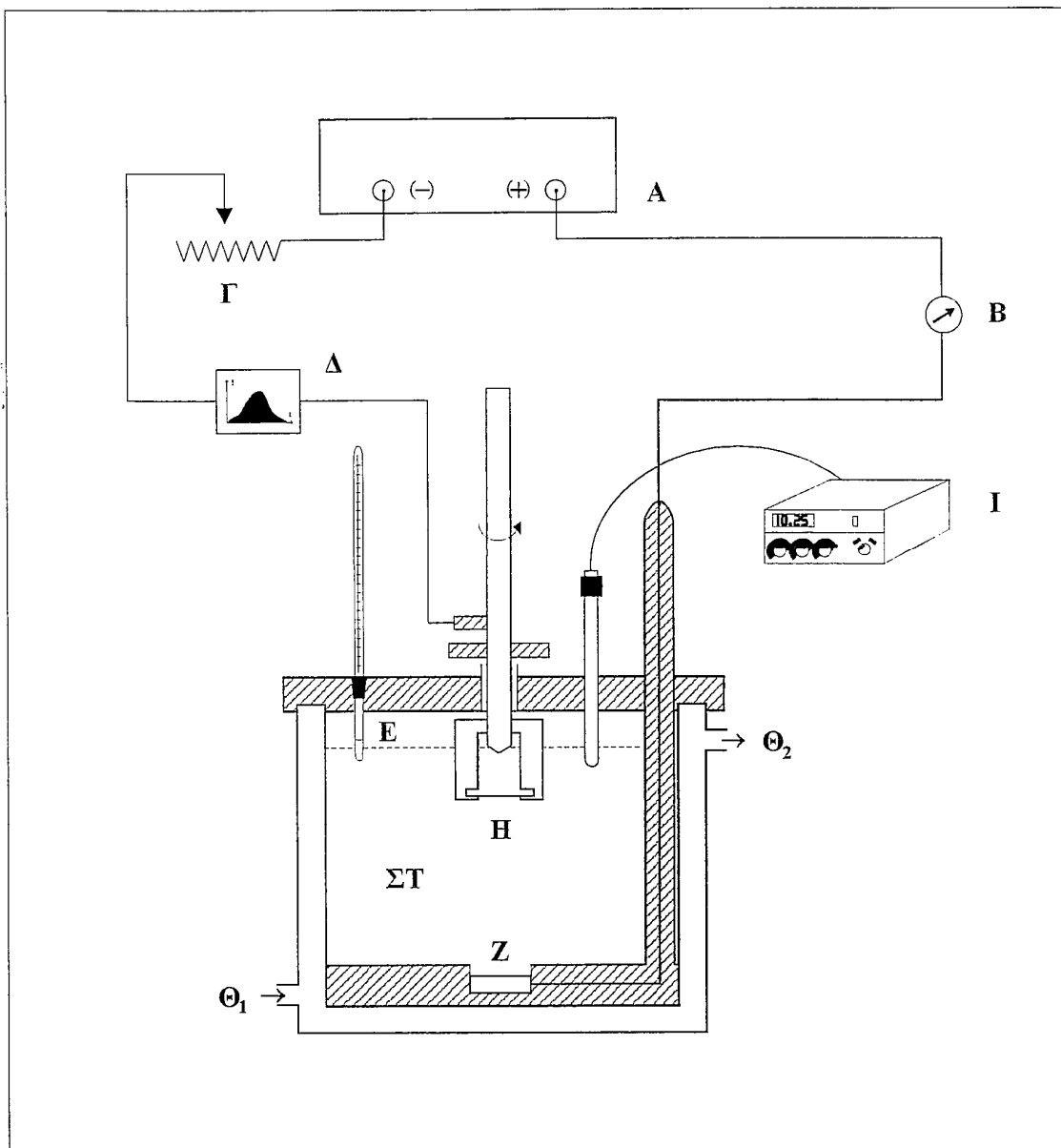
Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΕΠΙΘΕΜΑΤΩΝ Ni-Fe

6.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗΣ

Για την παρασκευή των ηλεκτρολυτικών επιθεμάτων Ni-Fe χρησιμοποιήθηκε η διάταξη του σχήματος. Η διάταξη περιλαμβάνει τα εξής μέρη:

- Τροφοδοτικό σταθερής έντασης, (Α), της Philips, τύπου PE 1213, το οποίο παρέχει ρεύμα σταθερής έντασης με ακρίβεια 0,1% σε μια περιοχή εντάσεων από 0 έως 10 A.
- Ψηφιακό αμπερόμετρο ακριβείας, (Β), της Philips, τύπου PM 2517, για την μέτρηση του ρεύματος τροφοδοσίας με ακρίβεια 0,1%.
- Ρυθμιστική αντίσταση, (Γ), της Ets. Ch. Suter, η οποία χρησιμοποιείται ως ροοστάτης για την ευκολότερη ρύθμιση του ρεύματος.
- Θερμόμετρο, (Ε), για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.
- Κυψελίδα, που περιέχει το ηλεκτρολυτικό λουτρό, (ΣΤ). Αυτή έχει κυλινδρικό σχήμα και διπλό τοίχωμα μέσα από το οποίο κυκλοφορεί νερό σταθερής θερμοκρασίας 50 °C . Η εισαγωγή του νερού γίνεται από την είσοδο, Θ1, και η εξαγωγή του από την έξοδο Θ2. Η τροφοδοσία του νερού γίνεται από θερμοστάτη-κυκλοφορητή Lauda, τύπου S/15/12, ακρίβειας 0,1°C.
- Άνοδο, (Ζ), η οποία αποτελείται από την κυλινδρική πλάκα νικελίου καθαρότητας 99,5%.
- Περιστρεφόμενη κάθοδο από τεφλόν και ορείχαλκο σε κυλινδρικό σχήμα, (Η). Η κάθοδος είναι προσαρμοσμένη στο περιστροφικό στέλεχος του ηλεκτρικού αναδευτήρα της Heidolph τύπου RZR50. Η ταχύτητα περιστροφής ρυθμίστηκε σταθερά στις 1200 rpm. Η ταχύτητα περιστροφής έχει επιλεγεί ως η μέγιστη επιτρεπόμενη δυνατή, ώστε να μην προκαλούνται δονήσεις στη διάταξη.
- pH-μετρο (Ι) για τον έλεγχο του pH του διαλύματος.



Σχήμα 16. Διάταξη ηλεκτρόλυσης με περιστρεφόμενη κάθοδο. Α: Τροφοδοτικό σταθερής έντασης, Β: Ψηφιακό αμπερόμετρο, Γ: Ροοστάτης, Δ: Ολοκληρωτής της έντασης ρεύματος, Ε: Θερμόμετρο, ΣΤ: Ηλεκτρολυτικό λουτρό, Ζ: Άνοδος νικελίου, Η: Περιστρεφόμενη κάθοδος, Θ₁ : Εισαγωγή νερού, Θ₂: Εξαγωγή νερού, Ι: pH-μετρο.

6.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΛΟΥΤΡΟΥ ΚΑΙ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα διάλυμα Watts, στο οποίο προστέθηκε επταυδρικό θεικό σίδηρο ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) και είχε την ακόλουθη χημική σύσταση:

Χημική ένωση	Λουτρό συγκέντρωσης (g/L)
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	35
H_3BO_3	40
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	13,9

Το διάλυμα αυτό στους 50 °C έχει $\text{pH} \approx 3,4$. Αύξηση της τιμής αυτής επιτυγχάνεται με προσθήκη σταγόνων KOH 10% κ.β. ενώ ελάττωση με προσθήκη H_2SO_4 20% κ.β..

Προτιμήθηκε το διάλυμα KOH , διότι τόσο το NaOH όσο και η NH_3 , αν προστεθούν σε διάλυμα Watts, δίνουν επιθέματα με ασυνήθιστα υψηλή σκληρότητα. Θεωρείται ότι λόγω του μικρού μεγέθους τους, τα ιόντα Na^+ και NH_4^+ παρεισφύουν στην κρυσταλλική δομή του επιθέματος και το καθιστούν ασυνήθιστα σκληρό. Το ιόν K^+ λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους δεν παρουσιάζει το φαινόμενο αυτό.

Η ποσότητα του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ επελέγη σκόπιμα να είναι σημαντικά μικρότερη από εκείνη των αλάτων νικελίου λόγω της ανώμαλης συναπόθεσης του νικελίου με το σίδηρο και προσδιορίστηκε πειραματικά ώστε τα ηλεκτρολυτικά επιθέματα να εμφανίζουν επί το πλείστον μικρότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο έναντι του νικελίου.

Μετά την παρασκευή 4 δοκιμίων γινόταν αλλαγή του λουτρού για να αποφεύγονται σφάλματα από τυχόν αλλοίωσή του λόγω της εισόδου ξένων ουσιών. Τέλος, μετά από κάθε ηλεκτρόλυση γινόταν διόρθωση στην ποσότητα του $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ στο λουτρό.

Το υπόστρωμα πάνω στο οποίο γινόταν η ηλεκτραπόθεση, ήταν φύλλο ορείχαλκου πάχους 0,5 mm. Η επιλογή του ορείχαλκου, ως υποστρώματος, οφείλεται στην εύκολη κοπή του σε δίσκους καθώς και στην πολύ καλή πρόσφυση του επιθέματος επάνω σε αυτόν. Τα δοκίμια κόπηκαν σε σχήμα κυκλικού δίσκου διαμέτρου 29 mm. Αρχικά καθαρίστηκαν με διάλυμα HNO_3 30% κ.β. για να απομακρυνθούν τα τυχόν υπάρχοντα οξειδία. Στη συνέχεια γινόταν έκπλυση με απιονισμένου νερό και διάλυμα ακετόνης, κατόπιν ξήρανση και ζύγιση σε ηλεκτρονικό ζυγό τύπου Mettler, ακριβείας 0,1% mg, για τον προσδιορισμό του ακριβούς βάρους του ορειχάλκινου υποστρώματος πριν από την ηλεκτραπόθεση νικελίου-σιδήρου.

Στη συνέχεια γινόταν πρόσδεση των δοκιμίων σε περιστρεφόμενη κάθοδο, για να αρχίσει η επικάλυψη τους. Μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης, ακολουθούσε δεύτερη ζύγιση για τον προσδιορισμό του βάρους του νικελίου και του σιδήρου που αποτέθηκαν.

6.3. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni-Fe

Συνολικά παρήχθησαν 24 επικαλυμμένα δοκίμια. Οι μεταβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ήταν το pH και η πυκνότητα ρεύματος (J), ενώ σταθερή παρέμεινε η παράμετρος της θερμοκρασίας στους 50 °C και η ταχύτητα της στρεφόμενης καθόδου

στις 1200 grm. Πιο συγκεκριμένα, τα πειράματα έλαβαν χώρα για τιμές pH του λουτρού 2 και 4, ενώ η πυκνότητα ρεύματος πήρε τιμές 0,4 A/dm, 1,5 A/dm, 4,0 A/dm, 40 A/dm. Από τον 1^ο νόμο του Faraday υπολογίστηκε η απαιτούμενη ένταση του ρεύματος και ακολούθως η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

Οι παραπάνω τιμές pH και πυκνότητας ρεύματος επιλέγησαν λόγω σαφούς διαφοροποίησης του άξονα συνυψής των δοκιμών νικελίου. Η μεταβολή του άξονα συνυψής επιδρά στη δομή και τις ιδιότητες των επιθεμάτων.

6.4. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έχει το πλεονέκτημα ότι χρειάζεται ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος. Όμως, η σωστή προετοιμασία και η σωστή χρήση του μικροσκοπίου έχουν ως αποτέλεσμα εικόνες υψηλής ποιότητας και αξιόπιστες φασματομετρικές πληροφορίες. Για να παρατηρήσουμε 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 τη 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.

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 πετύχει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 100.000X με διακριτική ικανότητα 6 nm.



Εικόνα 1.

Το Quanta 200 χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου σαν πηγή ηλεκτρονίων και ανήκει στα σύγχρονα συστήματα τα οποία μπορούν να λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης όσον αφορά στο θάλαμο του δείγματος προκειμένου να αντιμετωπίζει ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος. Διαθέτει οθόνη τεσσάρων πλαϊσίων 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.

6.5. ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΙΑ

Το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήσαμε για την μικροσκληρότητα των επιθεμάτων νικελίου-σιδήρου ήταν Leitz Wetzlartester με έναν Vickers αδαμάντινο διεισδυτή.



Εικόνα 2.

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.

Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν στην μέτρηση της σκληρότητας τους ήταν τα B1-B8. Επίσης, για μεγαλύτερη ακρίβεια και για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου, πραγματοποιήθηκαν σε κάθε δοκίμιο πέντε μετρήσεις. Μια στο κέντρο του δοκιμίου, δυο στις άκρες του και δύο στα μέσα των ακτινών δεξιά και αριστερά του κέντρου. Κατά τις μετρήσεις οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ρυθμιστεί ως εξής:

- Force: 100 ponts
- Time: 10 sec
- Slope: 30 ponts/sec

6.6. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΥΝΘΕΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

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

Το ηλεκτρολυτικό κελί περιείχε CASS (Copper Accelerated Acetic Acid Salt Solution: 50 g/L NaCl, 0,5 g/L CuCl₂ και CH₃COOH μέχρι σταθερού pH =3,2), το οποίο συνίσταται σε δοκιμές διάβρωσης μεταλλικών επιστρωμάτων.

Το δοκίμιο είναι τοποθετημένο έτσι ώστε από τη μια 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 10⁻²-10³ Hz. Μετράμε το πηλίκο V/I όπου I το διαβρωτικό ρεύμα που προκύπτει από το σύστημα. Το πλάτος επιβαλλόμενου δυναμικού είναι τα 15 mV.

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 (ω).

6.7. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΦΘΟΡΙΣΜΟ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRF)

Τα ουσιώδη εξαρτήματα της διάταξης ενός φασματόμετρου για την φασματομετρική ανάλυση με φθορισμό ακτίνων Χ, είναι:

- Η πηγή για την παραγωγή πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων Χ
- Δυο 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 Χ, που παράγεται από την πηγή, εξερχόμενη προσπίπτει πάνω στο δείγμα και δημιουργεί τη χαρακτηριστική δευτερογενή ακτινοβολία ακτίνων Χ 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 δεύτερου 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 ενισχύεται και καταγράφεται.

6.8. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ Χ (XRD)

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια ανάλυσης των δοκιμών νικελίου-σιδήρου 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.

Επιλογή της λυχνίας

Η λυχνία χρησιμοποιείται ως πηγή ακτινοβολίας ακτίνων Χ 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 οδηγού σε λανθασμένα συμπεράσματα. Φθορισμός προκαλείται όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει μήκος κύματος μικρότερο από το οριακό μήκος κύματος απορρόφησης των στοιχείων του δείγματος.

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 απορρόφησης του στοιχείου.

Η εκλογή λειτουργίας του φίλτρου γίνεται ανάμεσα στη λειτουργία απλού φίλτρου, ισοσταθμικών φίλτρων ή κρυσταλλικού μονοχρώματσα. 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 μονοχρώματσα, ο διαχωρισμός της

επιθυμητής ακτινοβολίας από τις υπόλοιπες γίνεται με τη χρήση μιας δέσμης που περιθλάται πάνω στον κρύσταλλο ως προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Το δείγμα

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

- Το πάχος του δείγματος
- Ο προσανατολισμός των κρυστάλλων
- Το κατά πόσο η επιφάνεια είναι επίπεδη

Ο προσανατολισμός 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 Χ πραγματοποιήθηκε ανάλυση των δοκιμίων B9-B12 και B17-B20. Ο δειγματοφορέας του οργάνου είναι προορισμένος για δείγματα σε μορφή σκόνης, έτσι τα δοκίμια προσαρμόστηκαν στον δειγματοφορέα χρησιμοποιώντας λεπτή αυτοκόλλητη ταινία διπλής όψης. Το εύρος των συχνοτήτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10-120 μοίρες, ενώ η διάρκεια της διαδικασίας για κάθε δοκίμιο ήταν 30 min.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΑΖΑΣ ΕΠΙΘΕΜΑΤΩΝ

Παρασκευάστηκαν συνολικά 24 δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης νικελίου-σιδήρου. Στους παρακάτω πίνακες παρατίθεται, για κάθε δοκίμιο, η αρχική και τελική μάζα, η αρχική και τελική τιμή του pH στο οποίο έγινε η επιμετάλλωση, ο χρόνος της επιμετάλλωσης καθώς επίσης, η ένταση I του ρεύματος που εφαρμόστηκε και η αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος J. Η διαφορά μάζας συμβολίζεται ΔM και είναι η μάζα του επιθέματος. Η διαφορά pH συμβολίζεται με ΔpH.

α/α δοκίμιου	pH1	pH2	ΔpH	I (A)	J(A/dm ²)	Χρόνος	Αρχική μάζα (g)	Τελική μάζα (g)	ΔM (g)
01	4,00	3,88	-0,12	2,462	40	7 min	3,6120	3,9314	0,3194
02	4,01	3,94	-0,07	0,246	4,0	1h 12min	3,6357	3,9270	0,2913
03	3,99	3,67	-0,32	0,093	1,5	3h 22min	3,7327	4,0213	0,2886
04	4,00	3,50	-0,50	0,0246	0,4	13h 13min	3,6081	3,8217	0,2136

Πίνακας 4. Δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης Ni-Fe με pH=4

α/α δοκίμιου	pH1	pH2	ΔpH	I (A)	J(A/dm ²)	Χρόνος	Αρχική μάζα (g)	Τελική μάζα (g)	ΔM (g)
05	2,02	2,05	0,03	0,923	15	27min	3,6420	3,9856	0,3436
06	2,03	2,07	0,04	2,462	40	9min	3,5353	3,9017	0,3664
07	2,02	2,01	-0,01	0,246	4,0	1h 33 min	3,3535	3,6278	0,2743
08	2,04	2,63	0,59	0,0246	0,4	23h	3,1157	3,3559	0,2402

Πίνακας 5. Δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης Ni-Fe με pH=2

α/α δοκίμιου	pH1	pH2	ΔpH	I (A)	J(A/dm ²)	Χρόνος	Αρχική μάζα (g)	Τελική μάζα (g)	ΔM (g)
09	2,01	2,07	0,06	2,462	40	9min	3,4357	3,8248	0,3891
10	2,01	2,16	0,15	0,923	15	27min	3,3806	3,7487	0,3681
11	2,00	2,06	0,06	0,246	4,0	1h 33min	3,5659	3,8412	0,2753
12	2,01	2,72	0,71	0,0246	0,4	23h	3,5066	3,6005	0,0939

Πίνακας 6. Δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης Ni-Fe με pH=2

α/α δοκιμίου	pH1	pH2	ΔpH	I (A)	J(A/dm ²)	Χρόνος	Αρχική μάζα (g)	Τελική μάζα (g)	ΔM (g)
13	1,98	2,25	0,27	0,0246	0,4	23h	3,6397	3,9287	0,2890
14	2,00	1,97	-0,03	0,923	15	27min	3,4905	3,8686	0,3781
15	2,00	2,07	0,07	2,462	40	9min	3,4203	3,8389	0,4186
16	1,98	1,90	-0,08	0,246	4,0	1h 33min	3,1782	3,4499	0,2717

Πίνακας 7. Δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης Ni-Fe με pH=2

α/α δοκιμίου	pH1	pH2	ΔpH	I (A)	J(A/dm ²)	Χρόνος	Αρχική μάζα (g)	Τελική μάζα (g)	ΔM (g)
17	3,97	3,98	0,01	2,462	40	7min	3,1386	3,4828	0,3442
18	3,97	3,86	-0,11	0,246	4,0	1h 12min	3,0570	3,3444	0,2874
19	4,00	3,68	-0,32	0,093	1,5	3h 22min	3,3359	3,6215	0,2856
20	4,03	3,73	-0,30	0,024 6	0,4	13h 13min	3,2829	3,4904	0,2075

Πίνακας8. Δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης Ni-Fe με pH=4

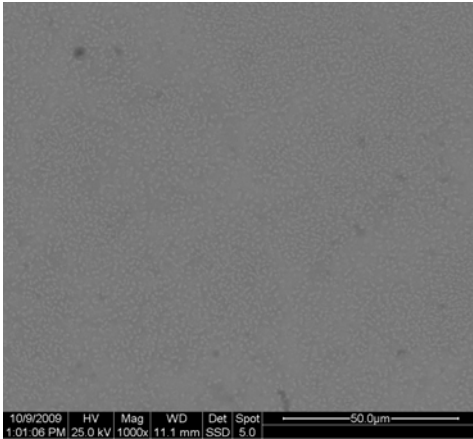
α/α δοκιμίου	pH1	pH2	ΔpH	I (A)	J(A/dm ²)	Χρόνος	Αρχική μάζα (g)	Τελική μάζα (g)	ΔM (g)
21	4,04	4,02	-0,02	2,462	40	7min	3,4034	3,4891	0,0857
22	4,01	3,83	-0,18	0,246	4,0	1h 12min	3,3184	3,6036	0,2852
23	3,99	3,55	-0,44	0,093	1,5	3h 22min	3,4498	3,7428	0,2930
24	4,01	3,37	-0,64	0,0246	0,4	13h 13min	3,4659	3,6966	0,2307

Πίνακας 9. Δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης Ni-Fe με pH=4

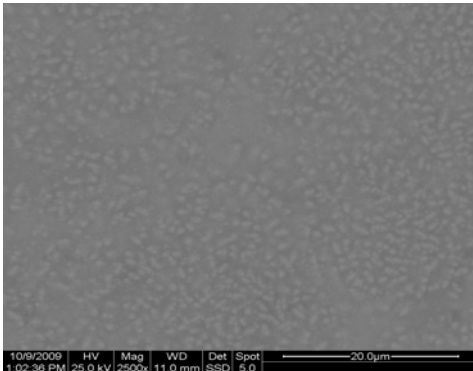
7.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Ακολουθούν φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε μεγεθύνσεις X1000, X2500, X4000, X8000. Από αυτές τις φωτογραφίες παίρνουμε πληροφορίες τόσο για το ανάγλυφο της επιφάνειας των δοκιμίων (sed), το μέγεθος και τη μορφή των σχηματιζόμενων κόκκων (sed), όσο και για το σχηματισμό των διαφόρων φάσεων στην επιφάνεια των δοκιμίων (bsed). Τα δοκίμια που εξετάστηκαν είναι τα B9-B12 και B17-B20.

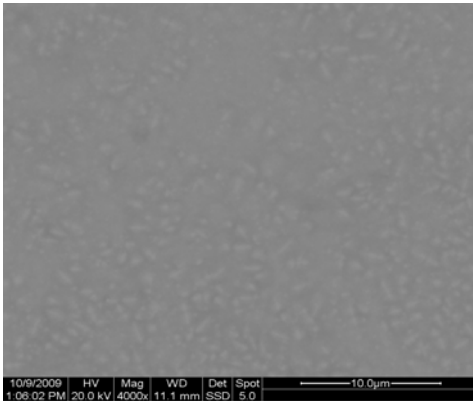
Bsed



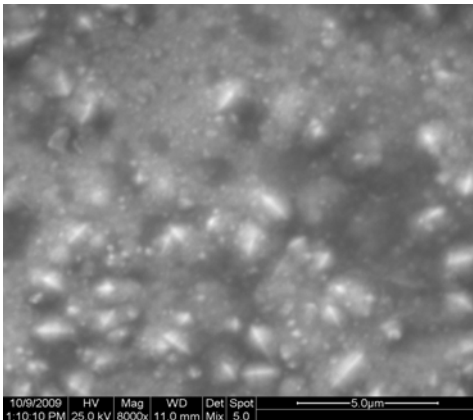
X1000



X2500



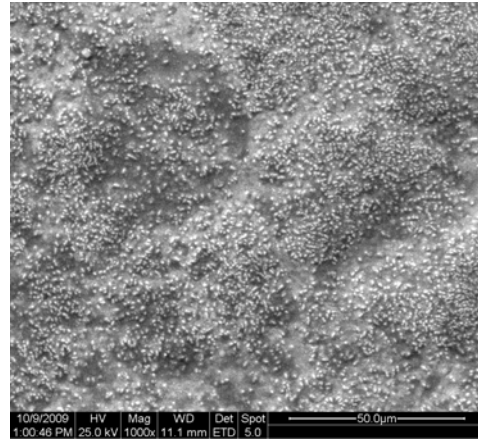
X4000



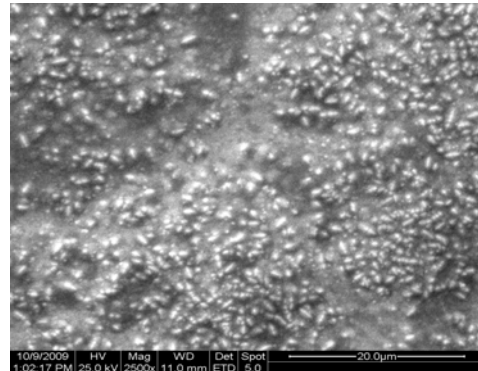
X8000

B09

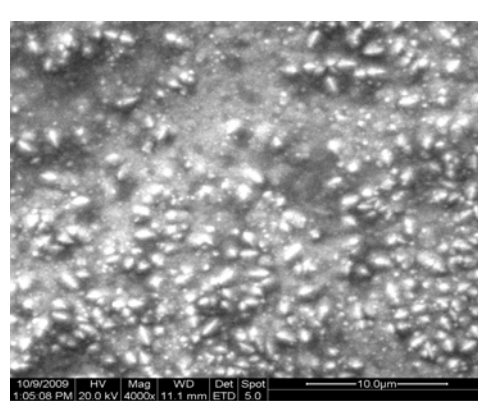
Sed



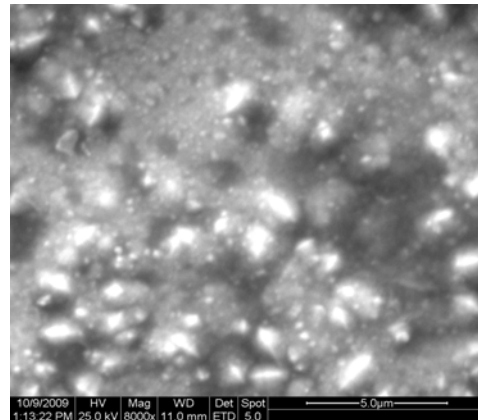
X1000



X2500



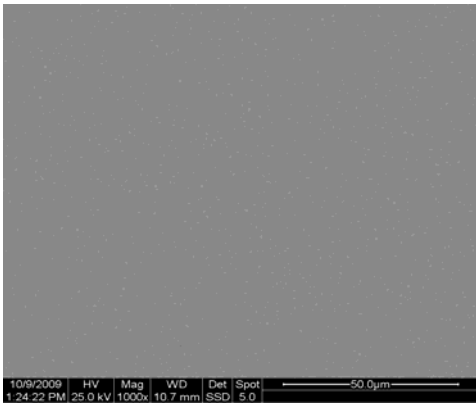
X4000



X8000

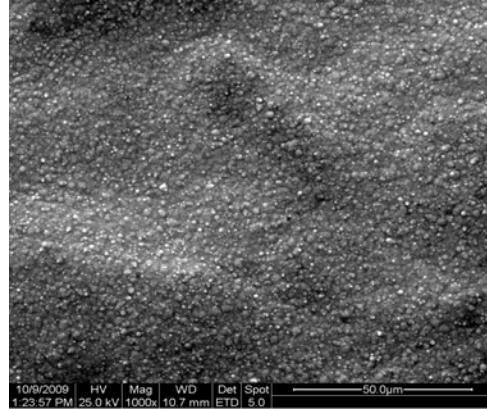
B10

Bsed

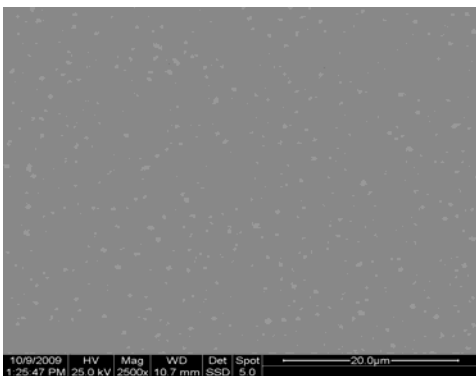


X1000

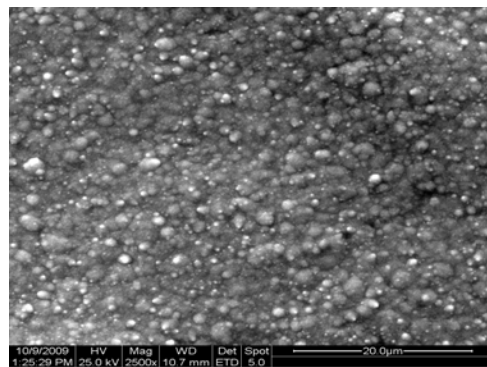
Sed



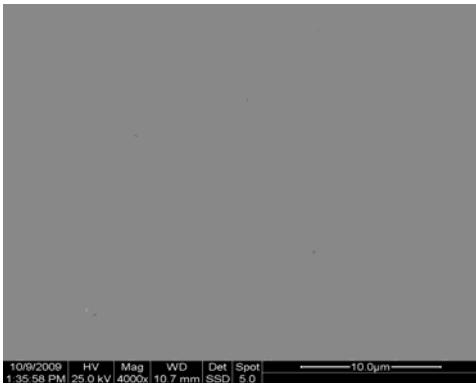
X1000



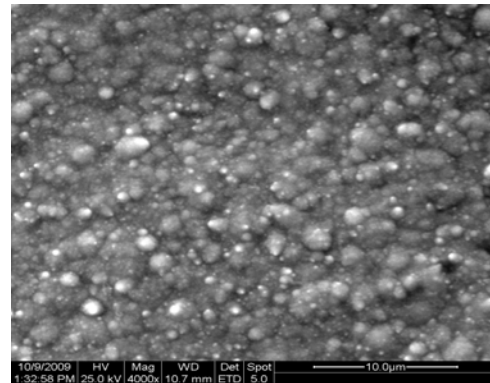
X2500



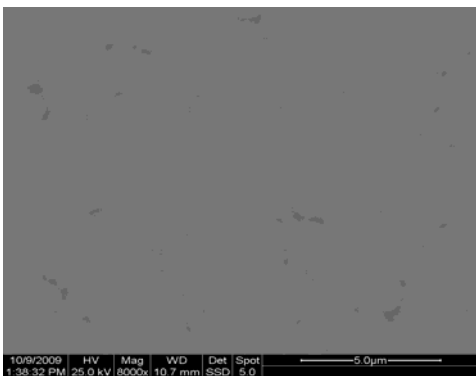
X2500



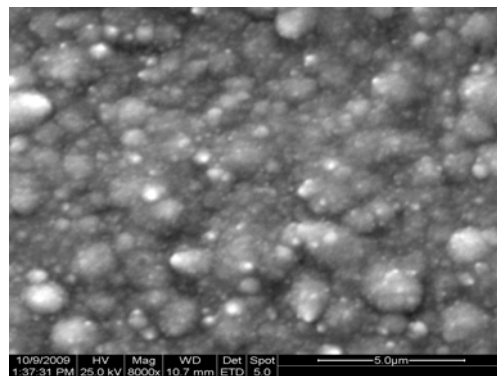
X4000



X4000



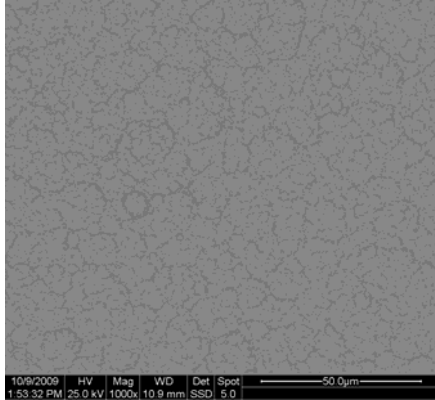
X8000



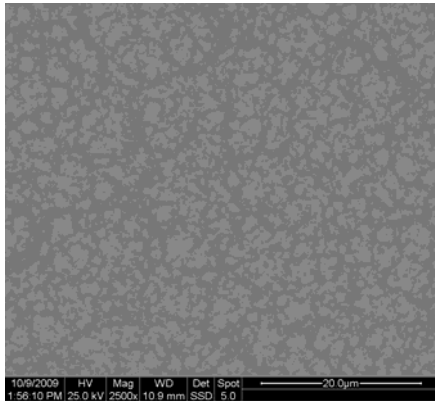
X8000

B11

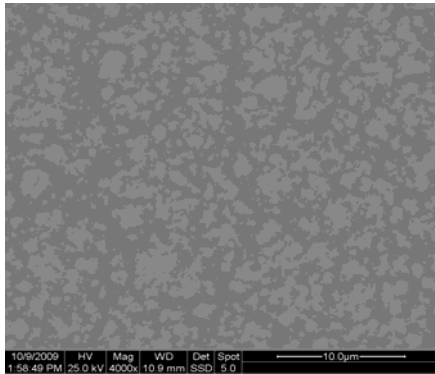
Bsed



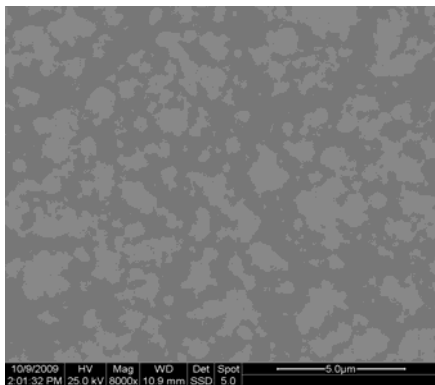
X1000



X2500

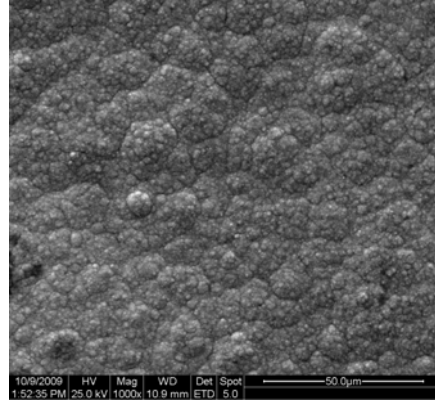


X4000

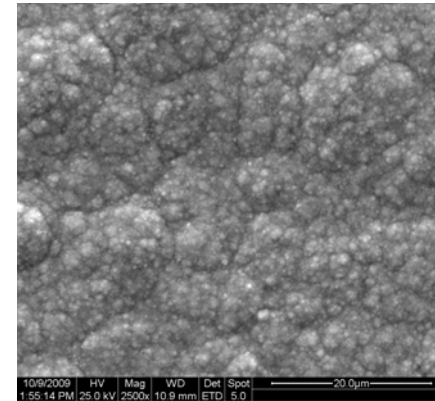


X8000

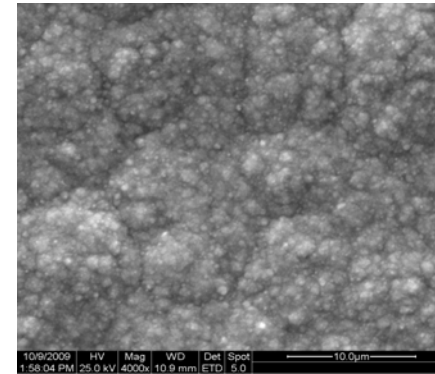
Sed



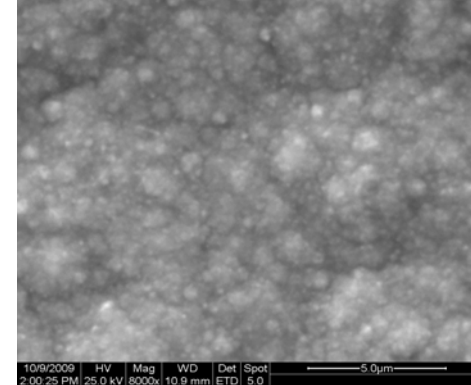
X1000



X2500



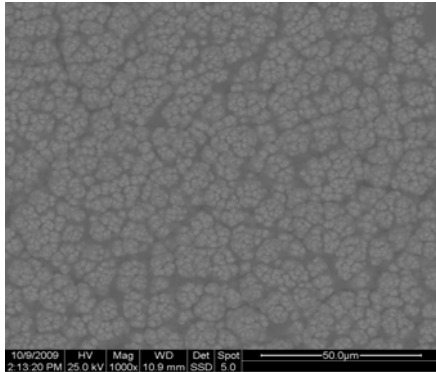
X4000



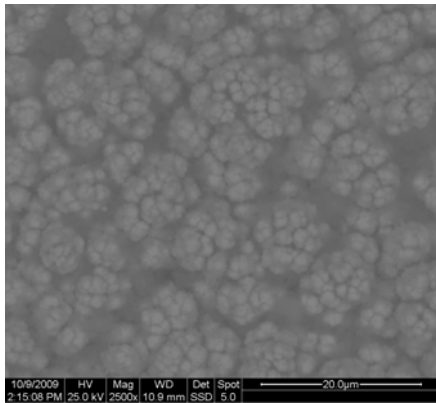
X8000

B12

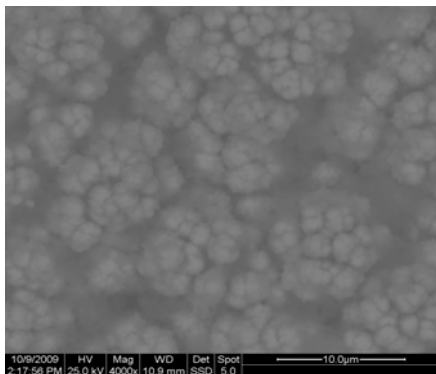
Bsed



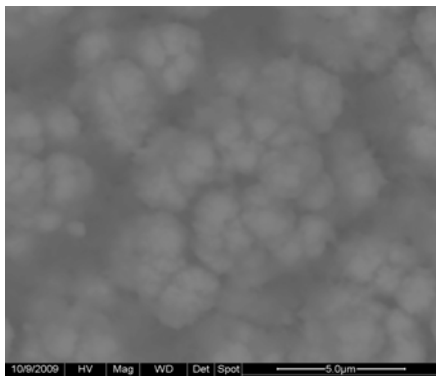
X1000



X2500

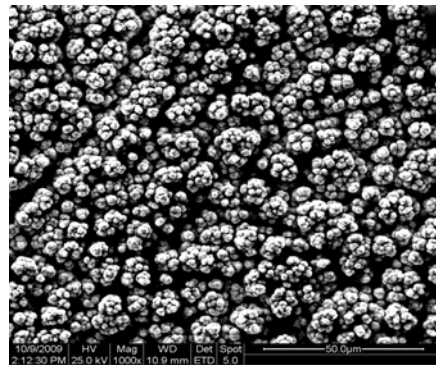


X4000

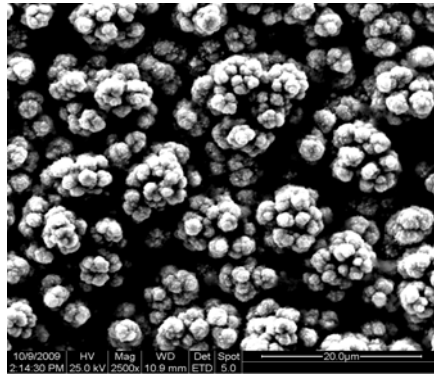


X8000

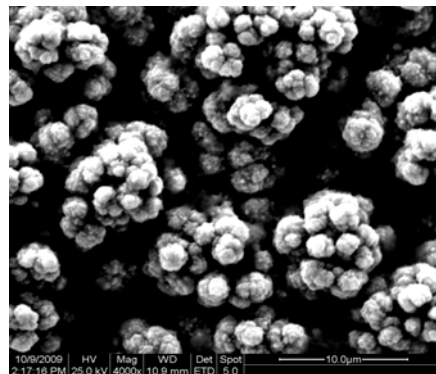
Sed



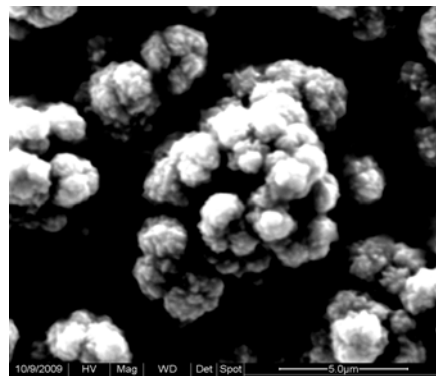
X1000



X2500



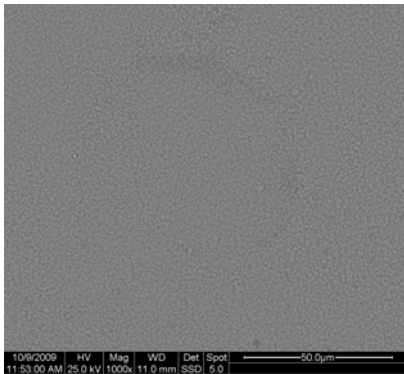
X4000



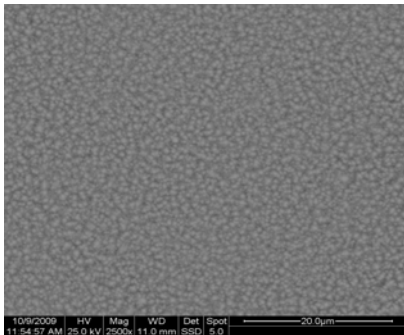
X8000

B17

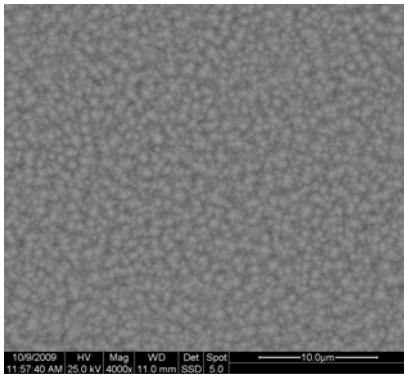
Bsed



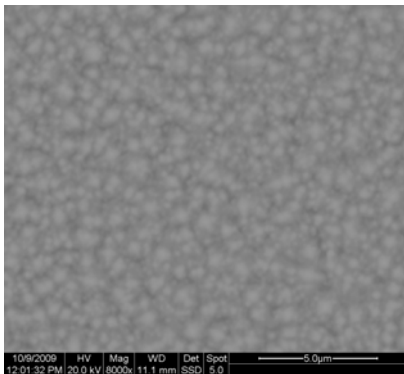
X1000



X2500

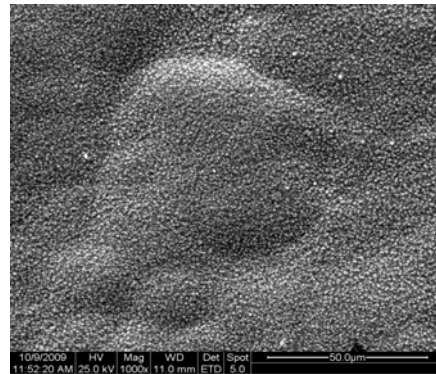


X4000

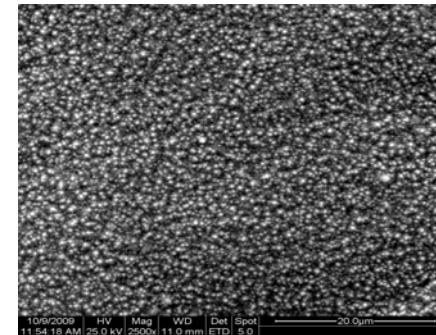


X8000

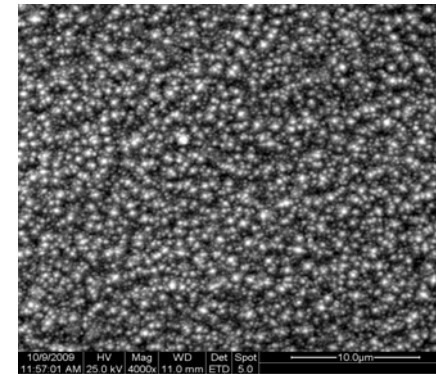
Sed



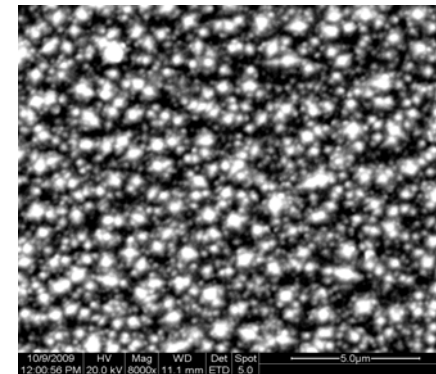
X1000



X2500



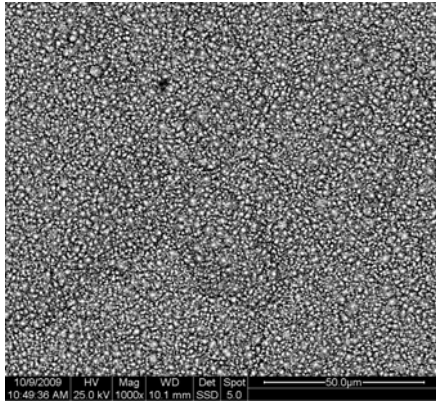
X4000



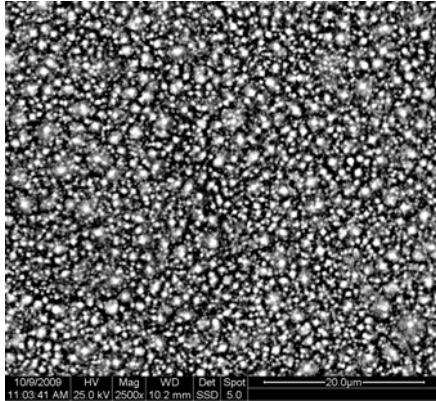
X8000

B18

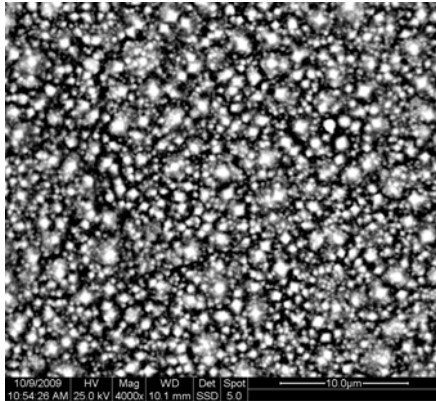
Bsed



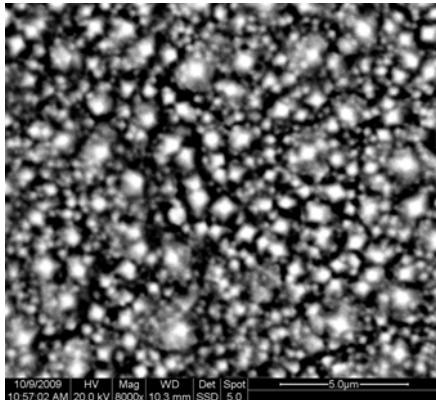
X1000



X2500

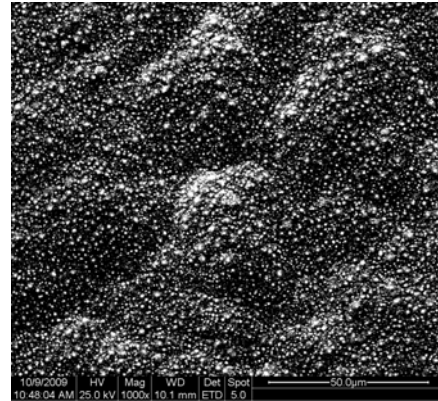


X4000

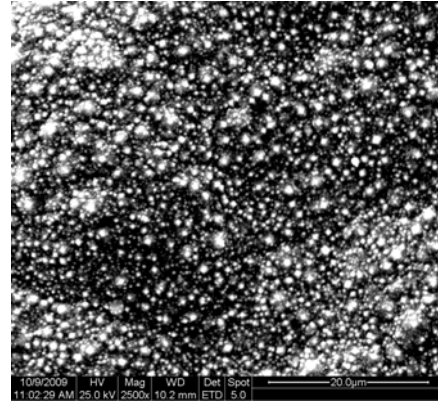


X8000

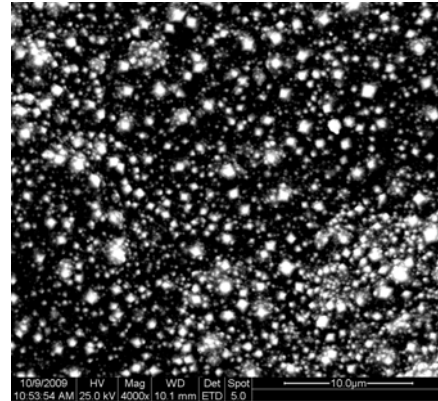
Sed



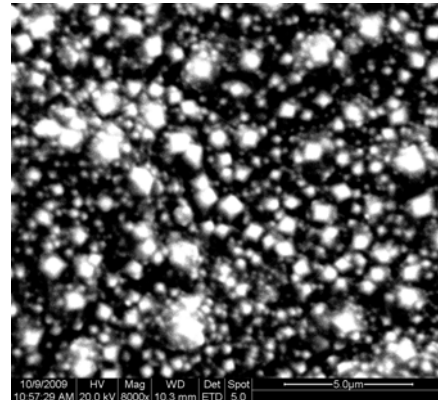
X1000



X2500



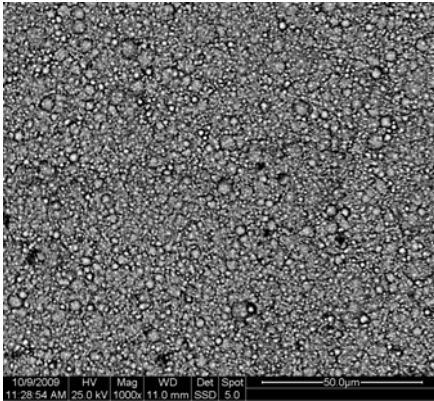
X4000



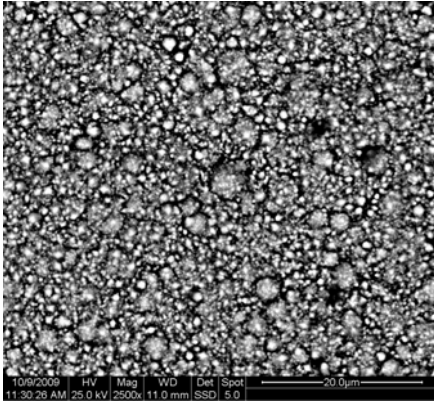
X8000

B19

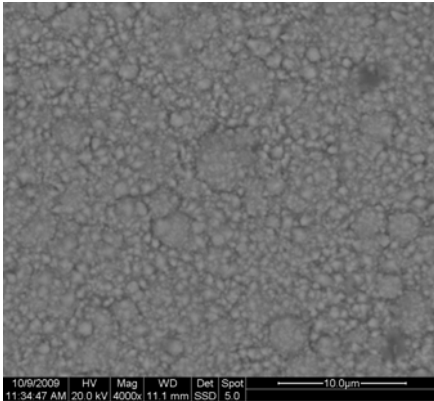
Bsed



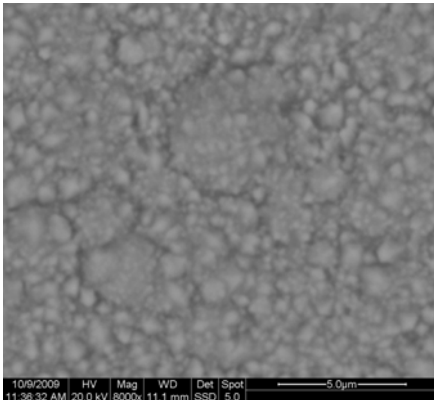
X1000



X2500

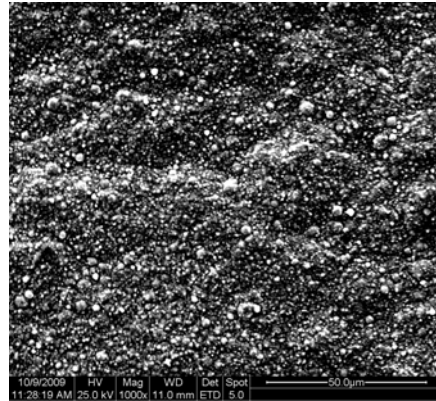


X4000

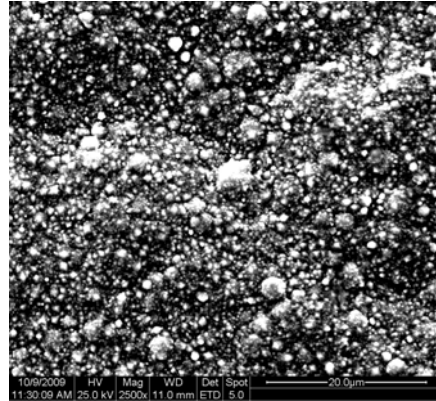


X8000

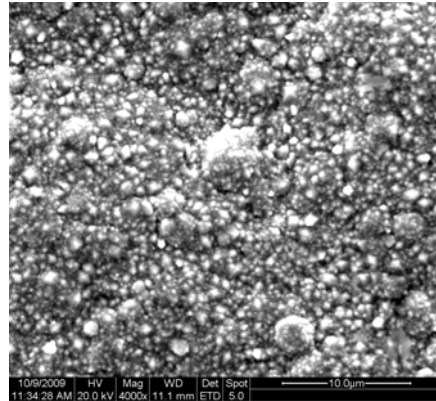
Sed



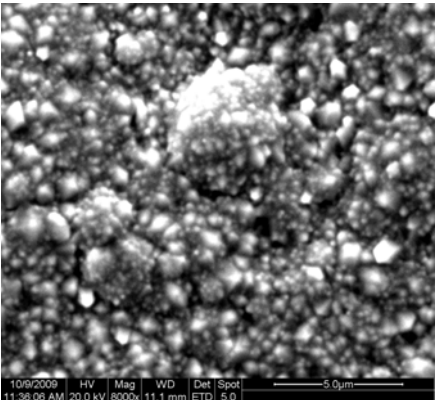
X1000



X2500



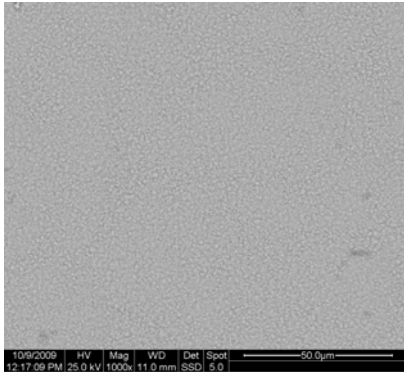
X4000



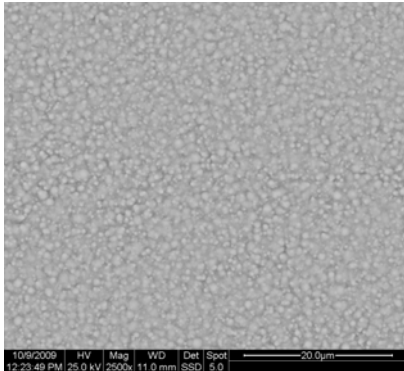
X8000

B20

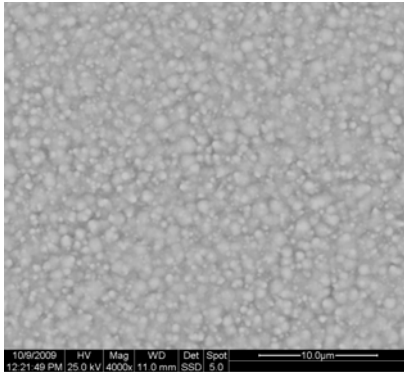
Bsed



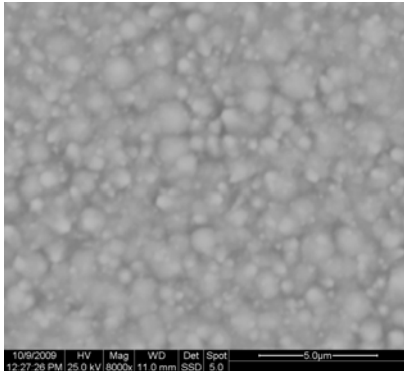
X1000



X2500

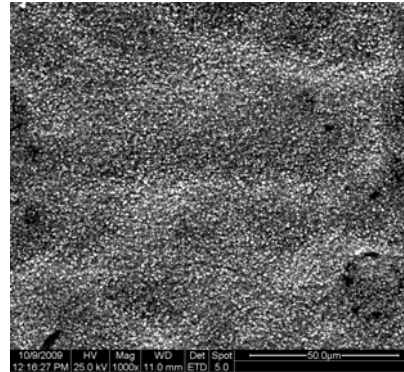


X4000

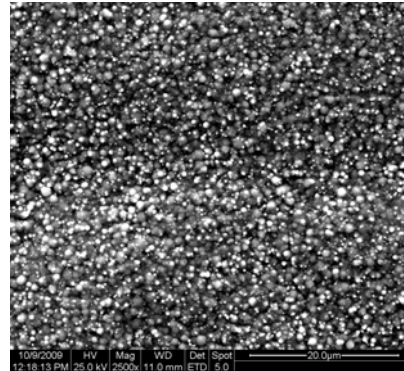


X8000

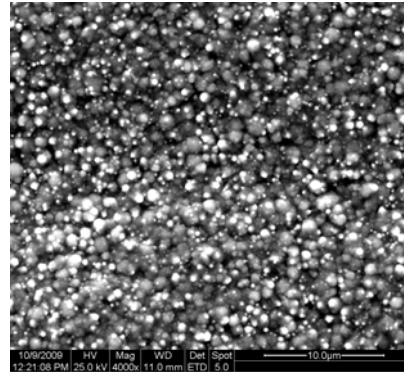
Sed



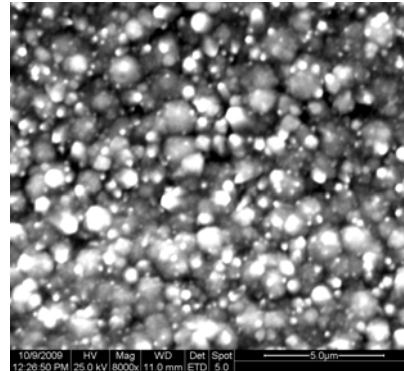
X1000



X2500



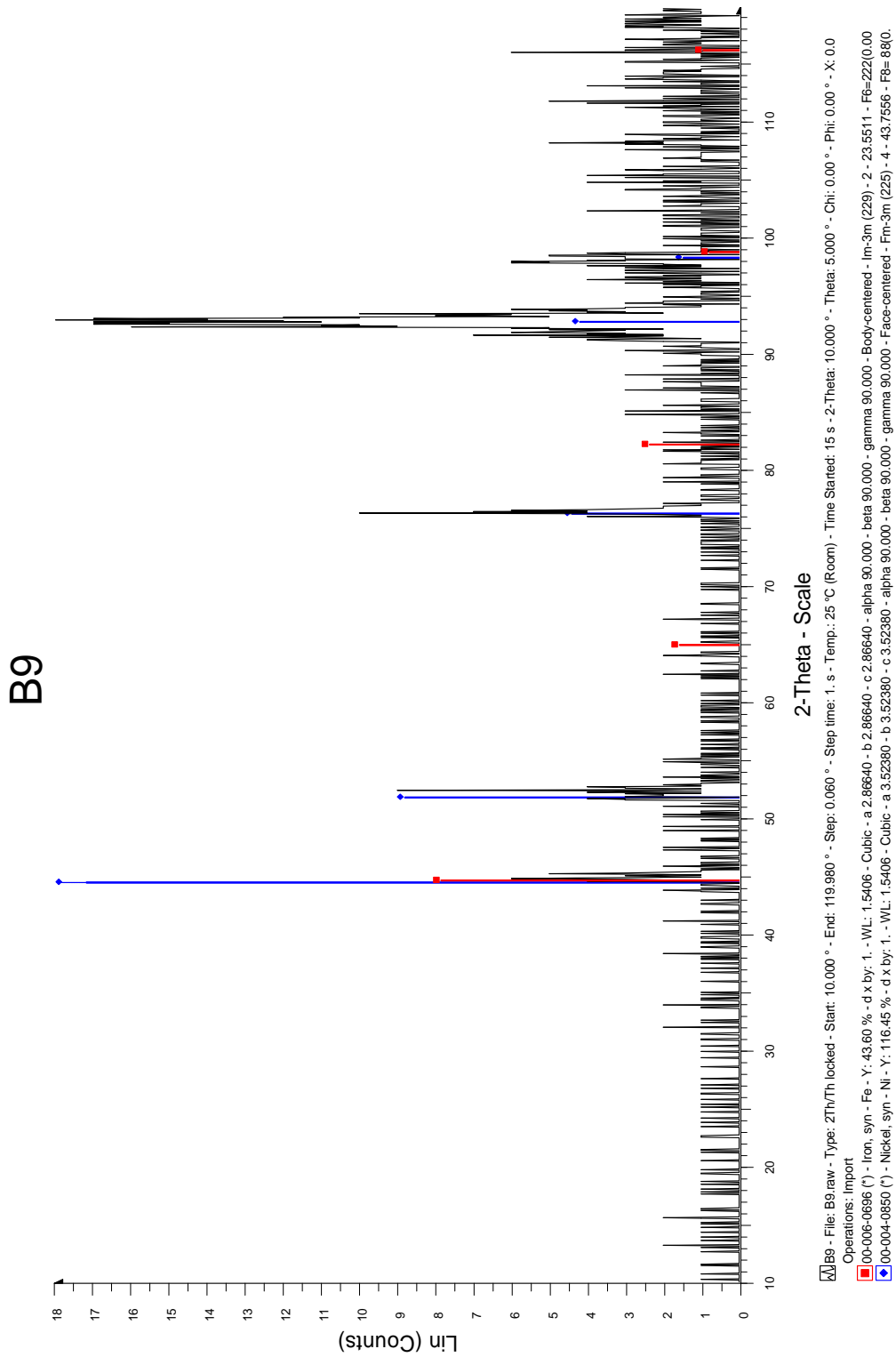
X4000



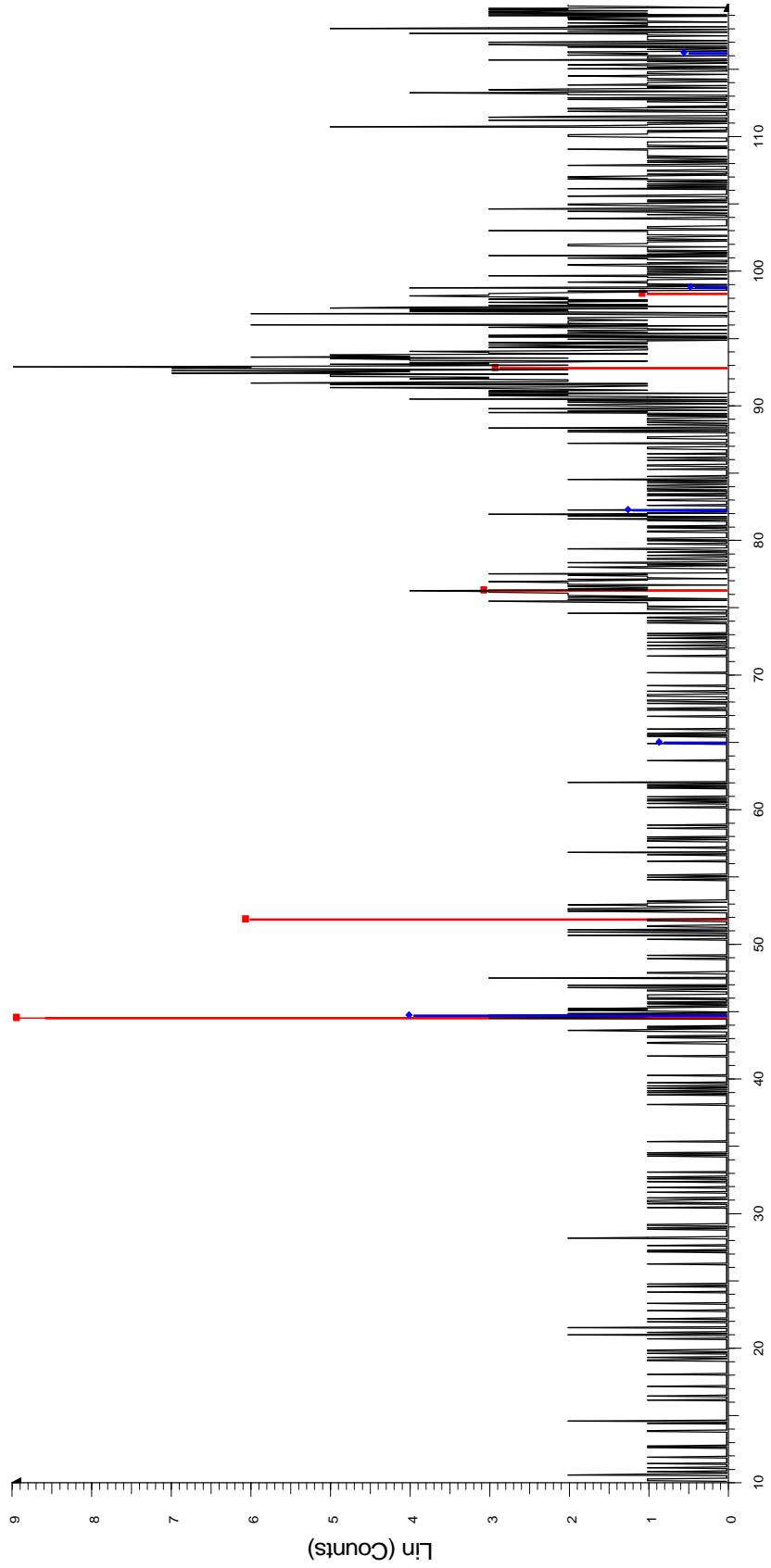
X8000

7.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Στις εικόνες που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα φασματογραφήματα που προέκυψαν από την ανάλυση των δοκιμίων B9-B12 και B17-B20 με τη μέθοδο της περιθλάσης ακτίνων Χ.

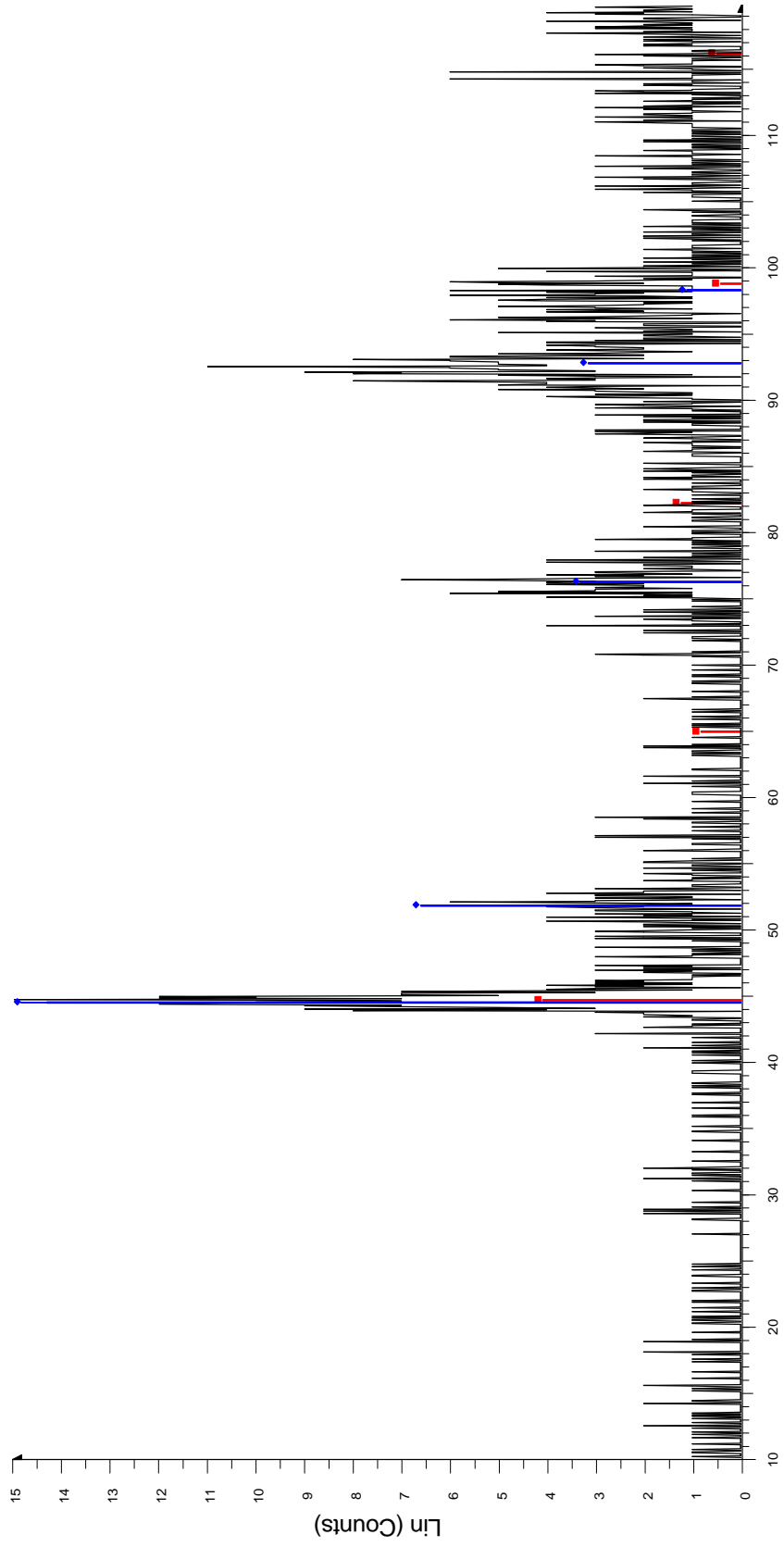


B10'

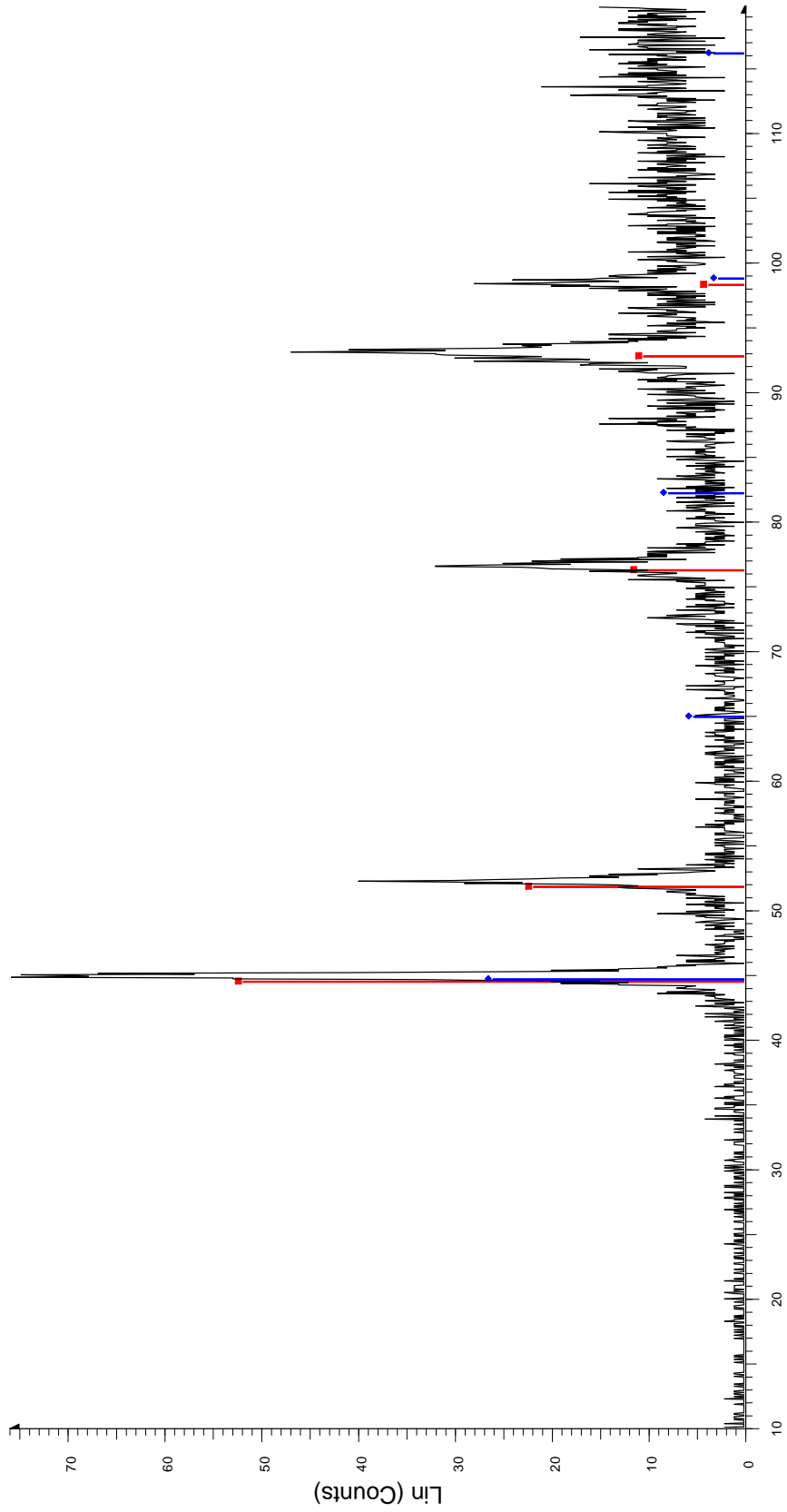


B10' - File: B10'.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 119.980 ° - Step: 0.060 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0
Operations: Import
 00-004-0850 (*) - Nickel, syn - Ni - Y: 158.91 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 3.52380 - b 3.52380 - c 3.52380 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Faces-centered - Fm-3m (225) - 4 - 43.7556 - F8= 88(0).
 00-006-0696 (*) - Iron, syn - Fe - Y: 43.86 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 2.86640 - b 2.86640 - c 2.86640 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - Im-3m (229) - 2 - 23.5511 - F6=222(0.00

B11

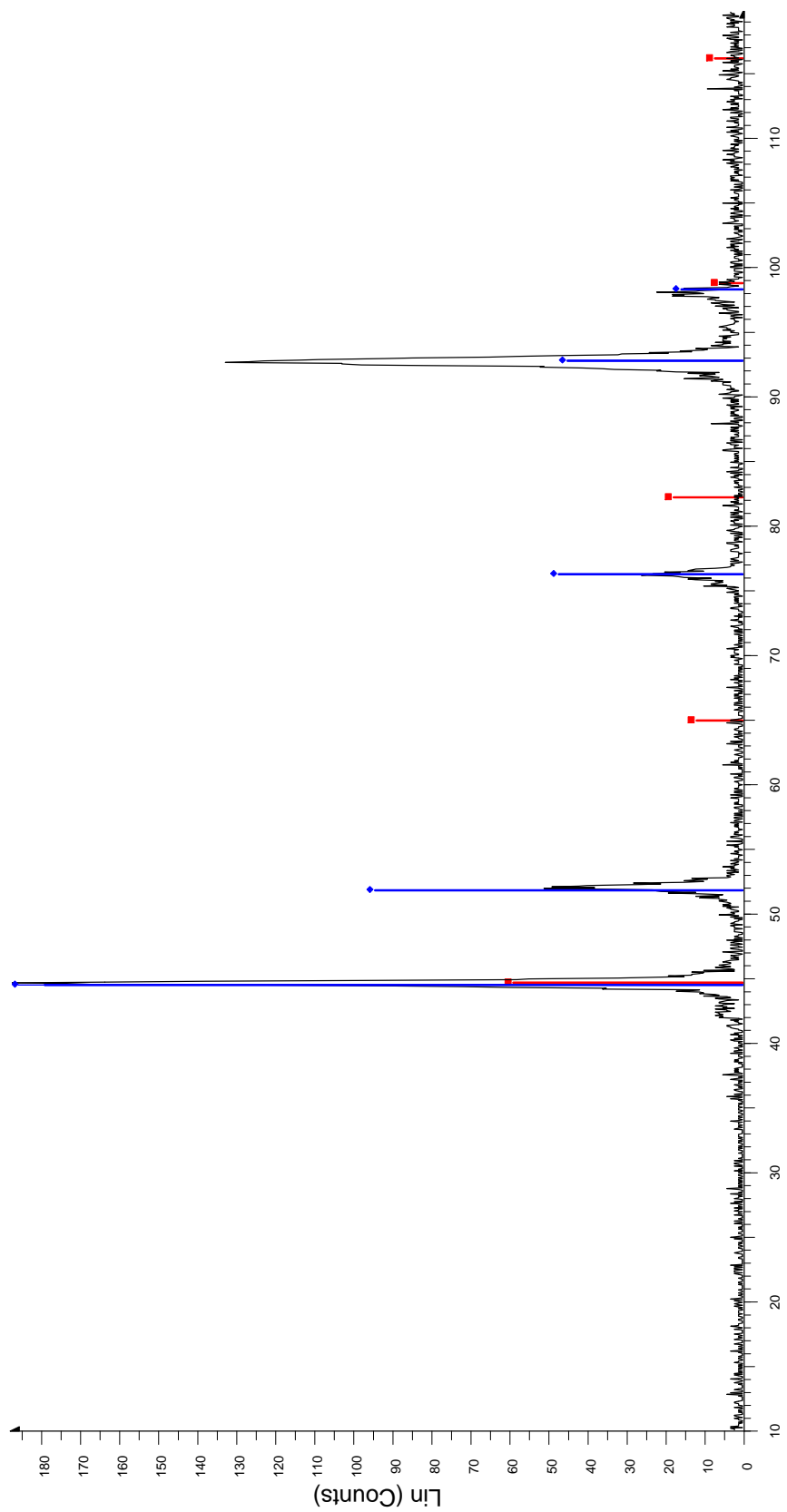


b12'



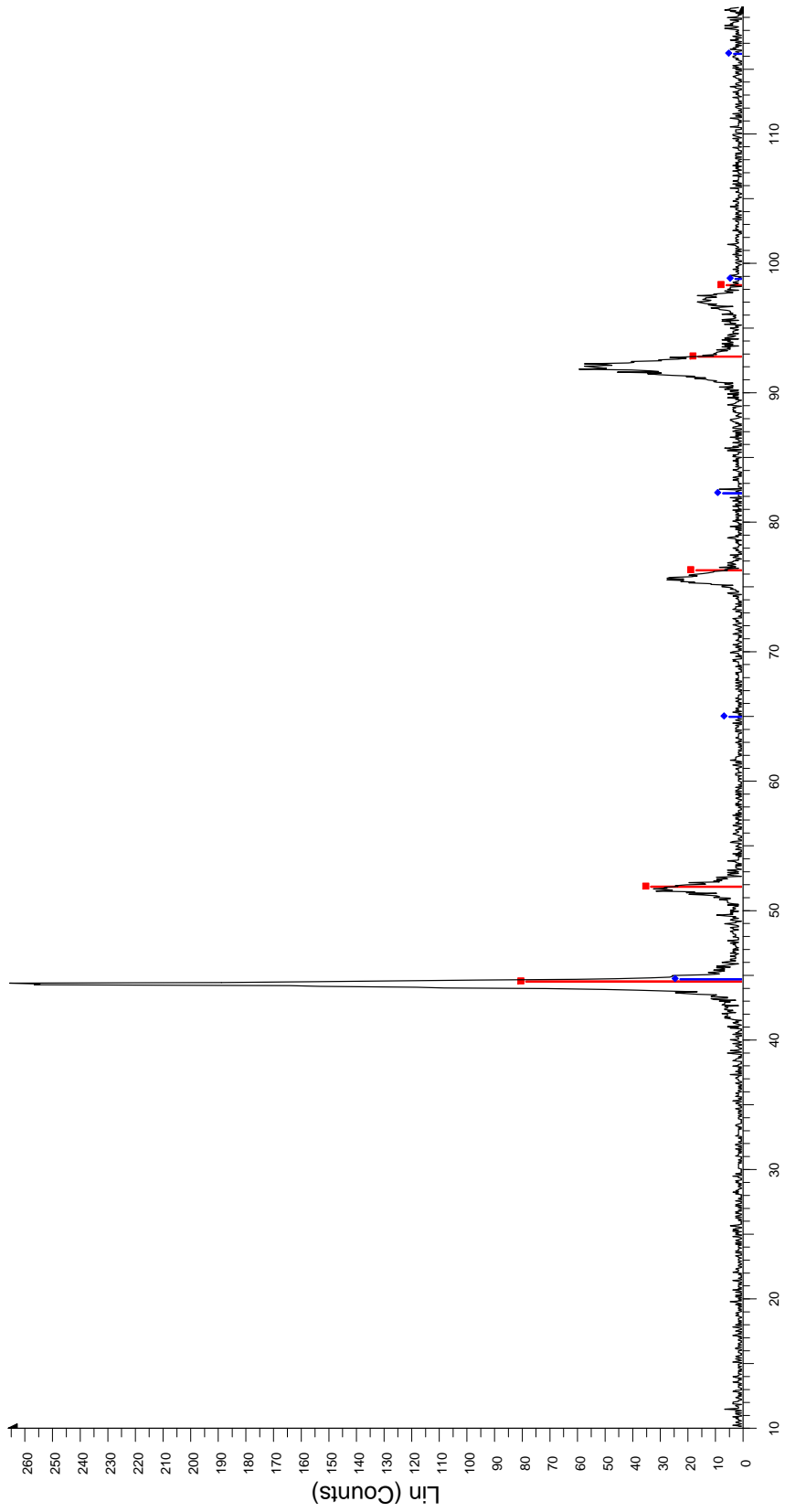
File: b12'.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 119.980 ° - Step: 0.060 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0
Operations: Import
00-004-0850 (*) - Nickel, syn - Ni - Y: 68.31 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 3.52380 - b 3.52380 - c 3.52380 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 43.7556 - F8= 88(0.0
00-006-0696 (*) - Iron, syn - Fe - Y: 34.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 2.86640 - b 2.86640 - c 2.86640 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - Im-3m (229) - 2 - 23.5511 - F6=222(0.000

b17



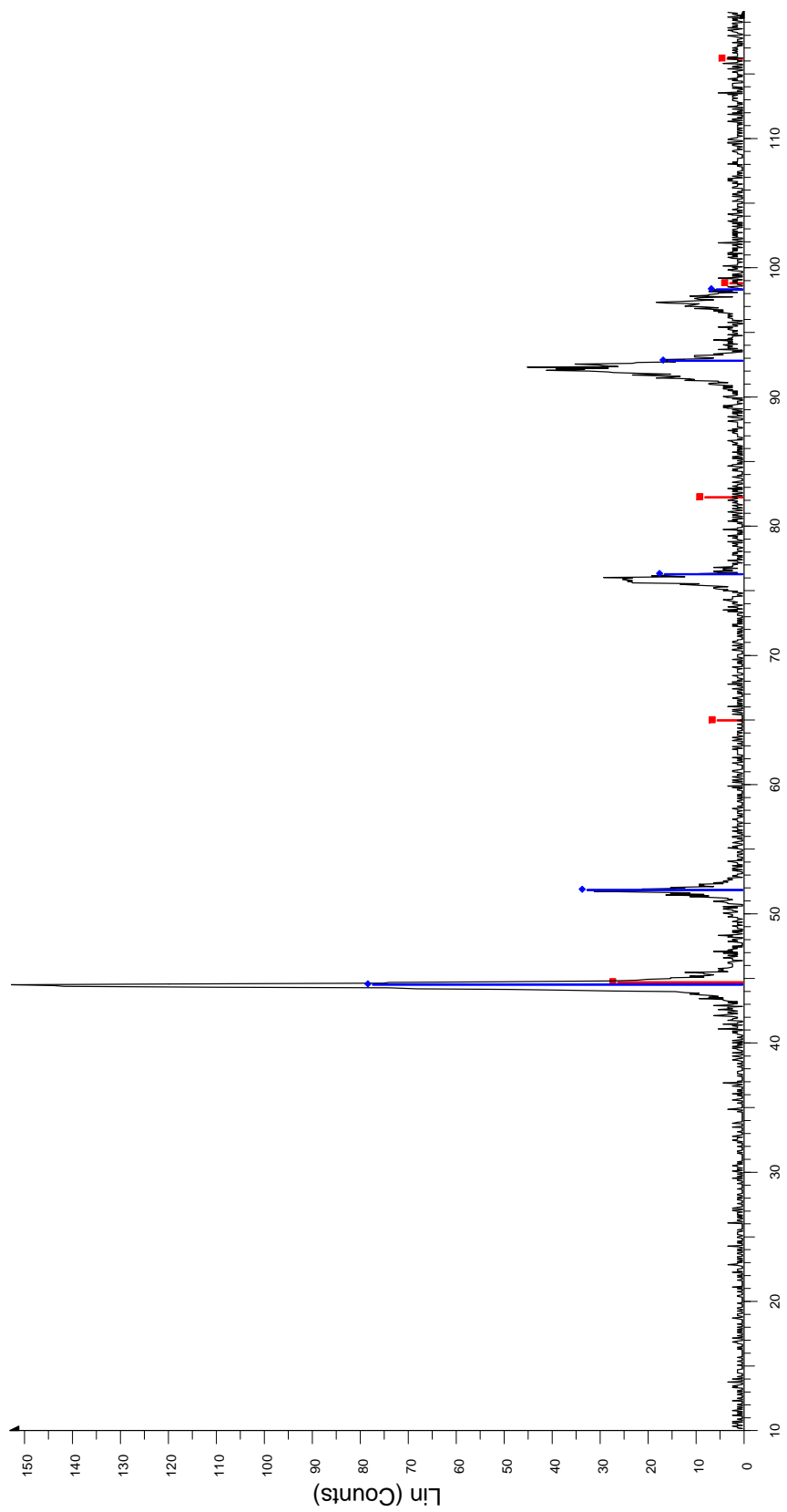
b17 - File: b17.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 119.980 ° - Step: 0.060 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0
Operations: Import
00-006-0696 (*) - Iron, syn - Fe - Y: 31.37 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 2.86640 - b 2.86640 - gamma 90.000 - beta 90.000 - alpha 90.000 - c 2.86640 - c 2.86640 - gamma 90.000 - beta 90.000 - alpha 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 2 - 23.5511 - F6=222(0.00
00-004-0650 (*) - Nickel, syn - Ni - Y: 119.77 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 3.52380 - b 3.52380 - c 3.52380 - gamma 90.000 - beta 90.000 - alpha 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 43.7556 - F8= 88(0.

b18



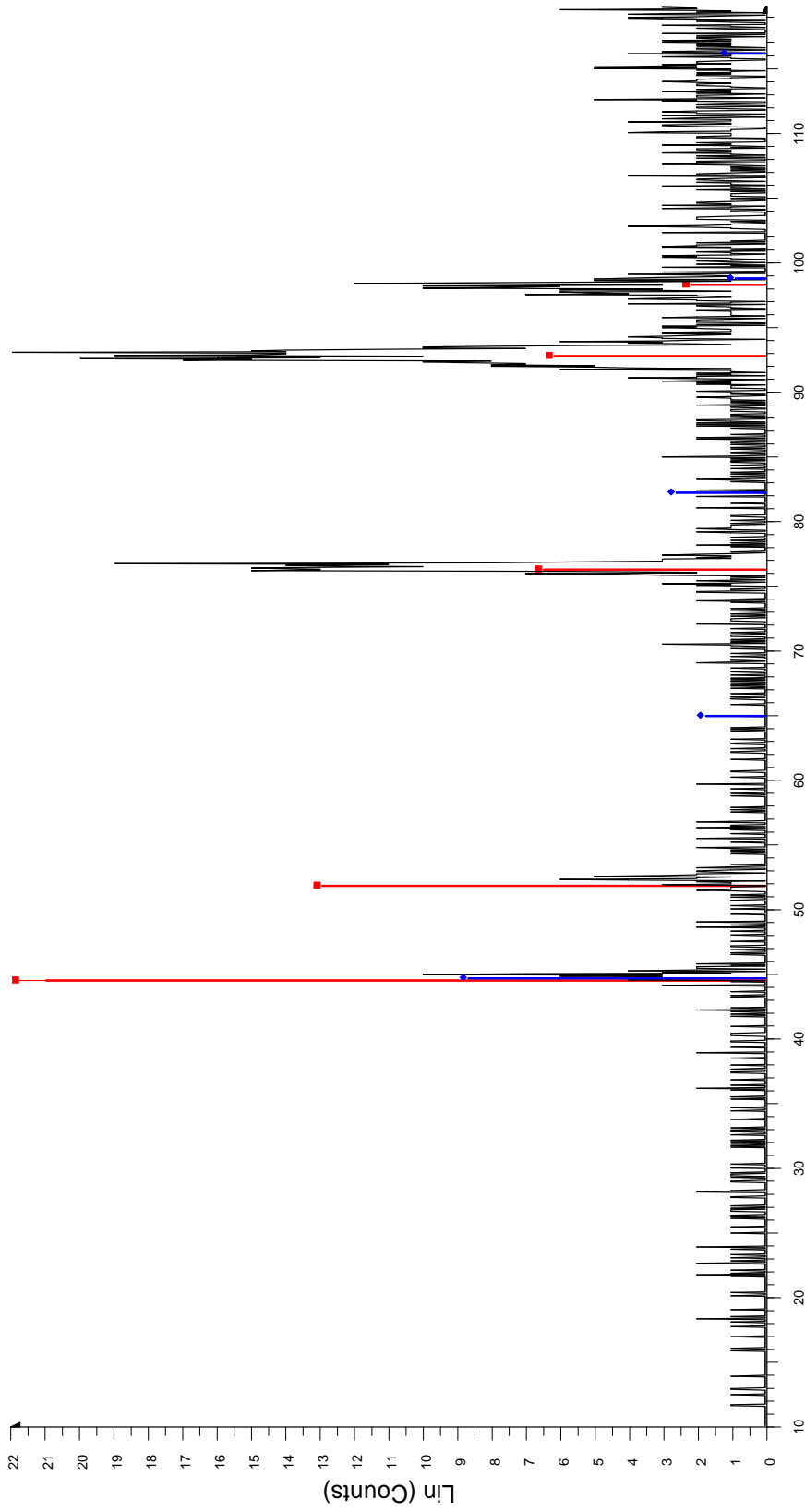
b18 - File: b18.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 119.980 ° - Step: 0.060 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0
Operations: Import
00-004-0850 (*) - Nickel, syn - Ni - Y: 29.45 % - d x by: 1, - WL: 1.5406 - Cubic - a 3.52380 - b 3.52380 - c 3.52380 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 43.7556 - F8= 88(0.0
00-006-0696 (*) - Iron, syn - Fe - Y: 8.35 % - d x by: 1, - WL: 1.5406 - Cubic - a 2.86640 - b 2.86640 - c 2.86640 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - Im-3m (229) - 2 - 23.5511 - F6=222(0.004

b19



File: b19.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 119.980 ° - Step: 0.060 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - X: 0.0
Operations: Import
00-006-0696 (*) - Iron, syn - Fe - Y: 17.01 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 2.86640 - b 2.86640 - c 2.86640 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Im-3m (229) - 2 - 23.5511 - F6=222(0.00
00-004-0850 (*) - Nickel, syn - Ni - Y: 50.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 3.52380 - b 3.52380 - c 3.52380 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 43.7556 - F8= 88(0.0

b20



File: b20.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 119.980 ° - Step: 0.060 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0
Operations: Import
00-004-0850 (*) - Nickel, syn - Ni - Y: 140.01 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 3.52380 - b 3.52380 - c 3.52380 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 43.7556 - F8= 88/0
00-006-0696 (*) - Iron, syn - Fe - Y: 39.40 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 2.86640 - b 2.86640 - c 2.86640 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Body-centered - Im-3m (229) - 2 - 23.5511 - F6=222(0.00

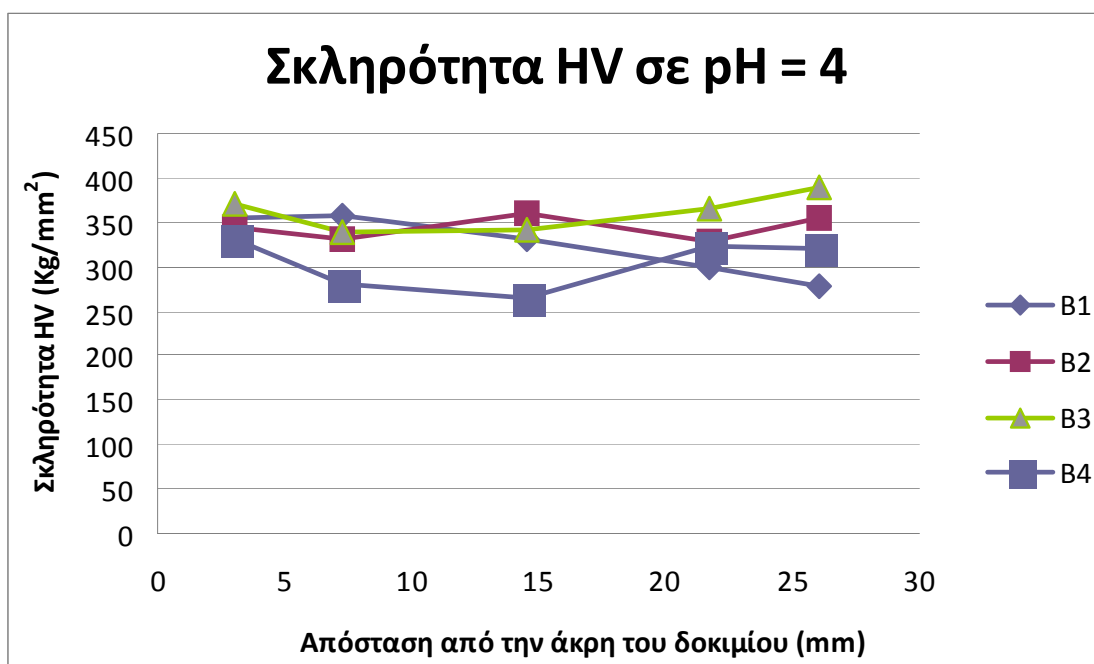
7.4. ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ

Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν στην μέτρηση της σκληρότητας τους ήταν τα B1-B8. Για μεγαλύτερη ακρίβεια και για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου, πραγματοποιήθηκαν σε κάθε δοκίμιο πέντε μετρήσεις. Μια στο κέντρο του δοκιμίου, δυο στις άκρες του και δύο στα μέσα των ακτινών δεξιά και αριστερά του κέντρου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στο πίνακα που ακολουθεί.

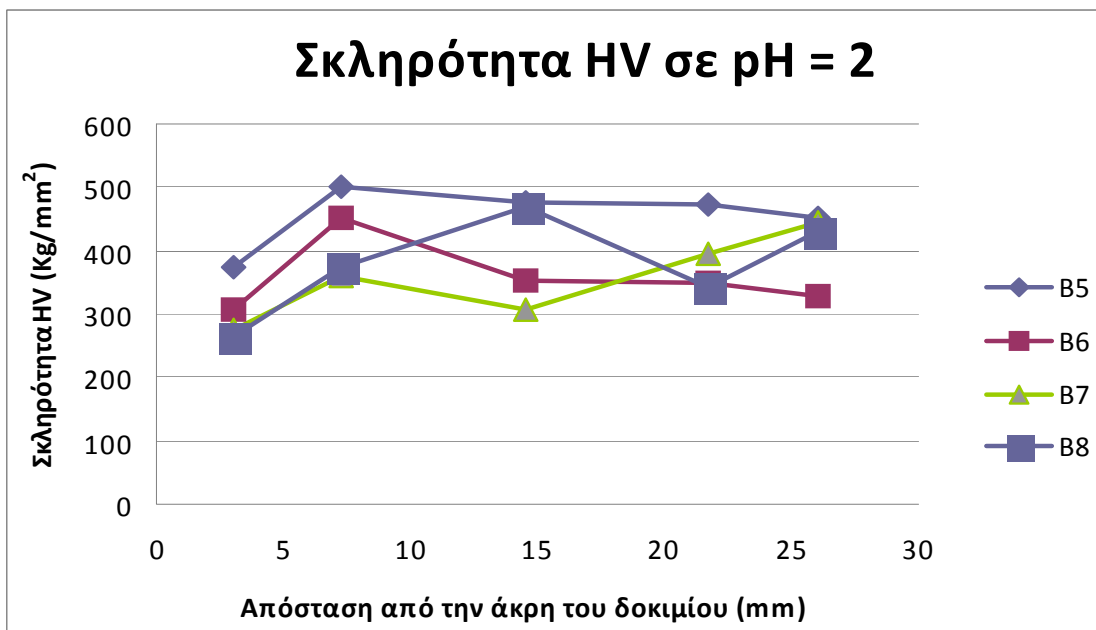
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Κέντρο	331,0	360,9	342,7	265,2	476,5	352,9	308,5	468,3
Μέση ακτίνας	358,3	330,8	337,9	280,9	501,8	453,0	360,9	374,7
Αριστερή άκρη	355,6	345,3	371,9	330,9	374,6	306,4	273,9	265,3
Μέση ακτίνας	298,2	328,5	366,2	323,9	472,4	347,8	395,1	342,7
Δεξιά άκρη	279,1	353,6	389,7	319,4	452,8	328,4	445,7	431,2
Μέση σκληρότητα (HV Kg/mm ²)	324,44	343,82	361,68	304,06	455,62	357,7	356,82	376,44

Πίνακας 10. Μετρήσεις σκληρομέτρησης

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



Διάγραμμα 1.

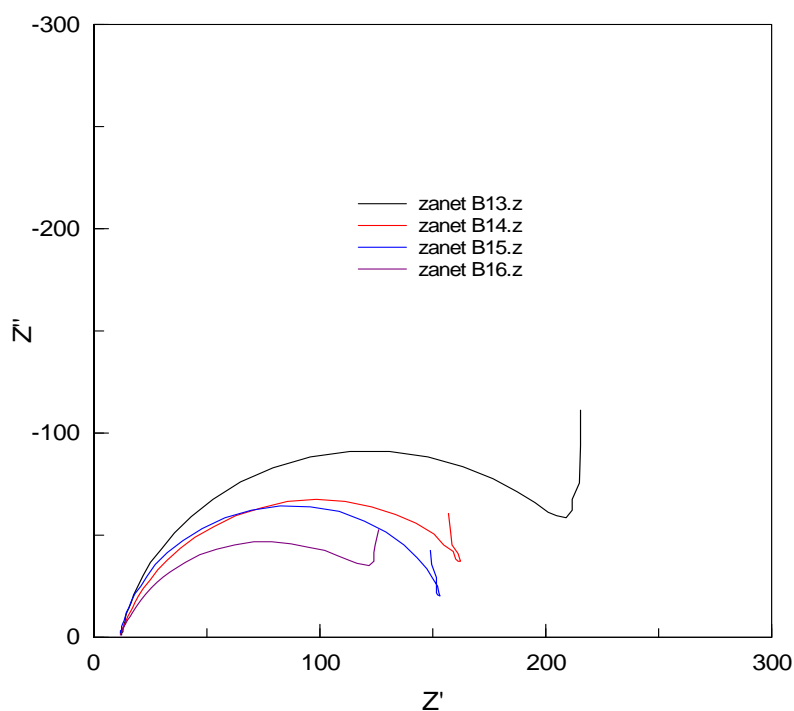


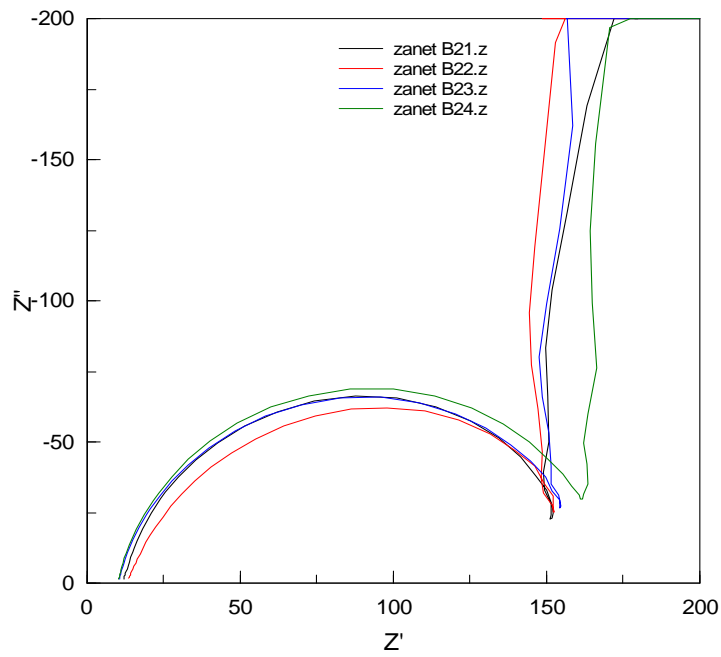
Διάγραμμα 2.

7.5. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΥΝΘΕΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

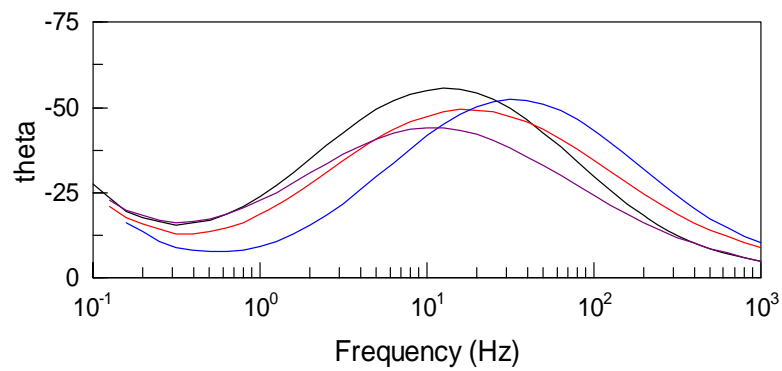
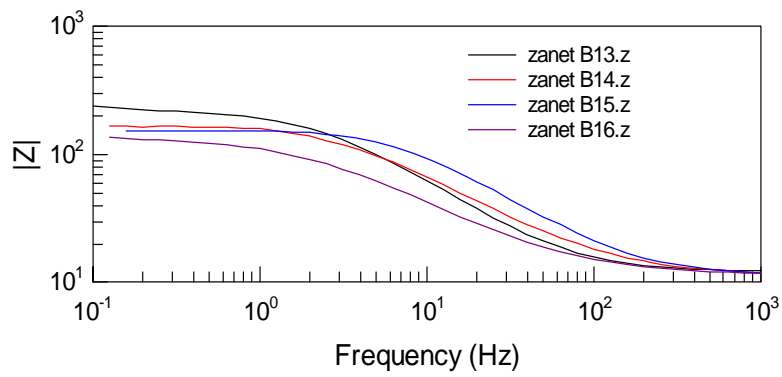
Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα Nyquist και Bode για τα δείγματα B13-B16 και B21-B24 που επεξεργάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης.

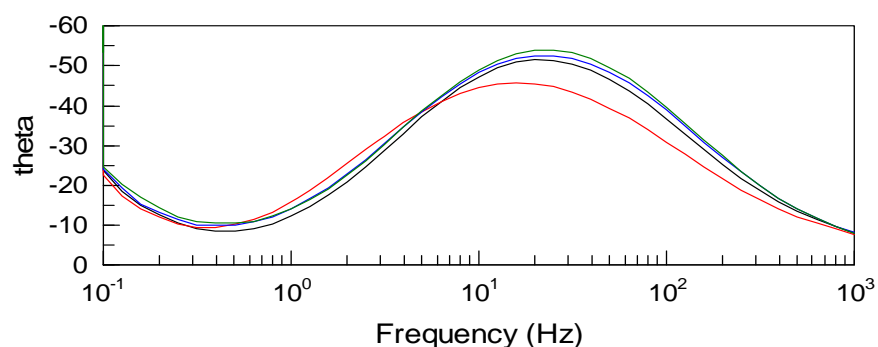
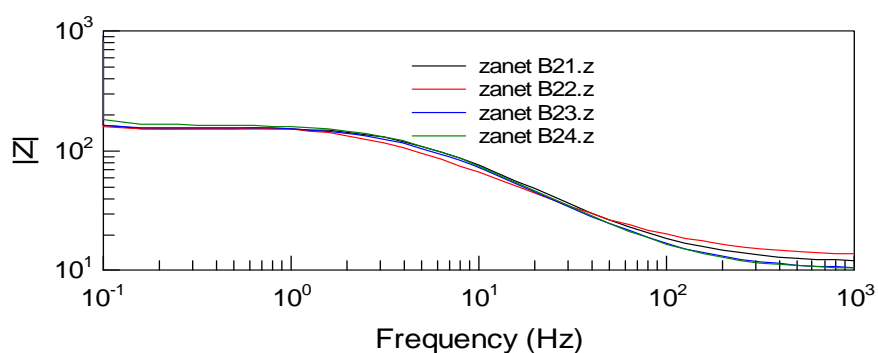
Διαγράμματα Nyquist





Διαγράμματα Bode





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_w + 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_w . Με αυτό τον τρόπο υπολογίζουμε προσεγγιστικά την τιμή της αντίστασης πόλωσης του κάθε δοκιμίου PR.

	pH	I(A)	J(A/dm ²)	R_w+PR_{EIS} (Ω)	R_w (Ω)	PR_{EIS} (Ω)
B13	2	0,0246	0,4	241,34	11,408	229,932
B14	2	0,923	15	185,47	11,753	173,717
B15	2	2,462	40	160,44	11,841	148,599
B16	2	0,246	4,0	150,42	10,957	139,463

Πίνακας 11.

	pH	I(A)	J(A/dm ²)	R_w+PR_{EIS} (Ω)	R_w (Ω)	PR_{EIS} (Ω)
B21	4	2,462	40	162,05	12,815	149,235
B22	4	0,246	4,0	166,74	14,512	152,228
B23	4	0,093	1,5	167,34	10,771	156,569
B24	4	0,0246	0,4	177,65	10,249	167,401

Πίνακας 12.

7.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕ ΧRF ΑΝΑΛΥΣΗ

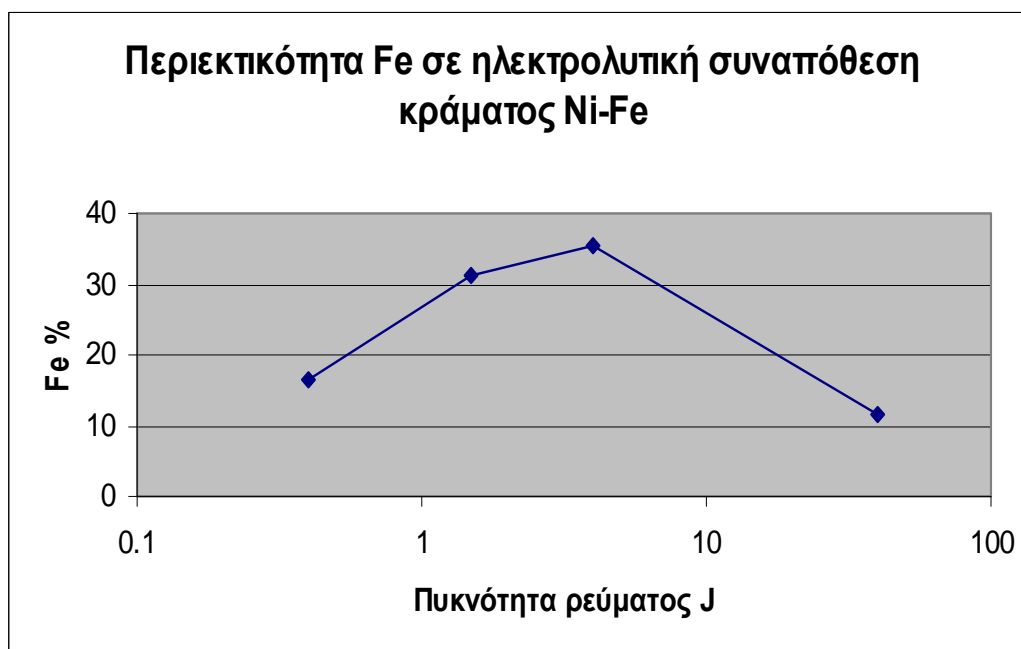
Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζεται η % σύσταση των δοκιμίων κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση νικελίου-σιδήρου, όπως αυτή προέκυψε κατά την ανάλυση με φθορισμό ακτίνων Χ.

A/α δοκιμίου	pH	I (A)	J (A/dm ²)	% Ni	% Fe
1	4	2,462	40	87,9	11,7
2	4	0,246	4,0	63,9	35,4
3	4	0,093	1,5	67,9	31,2
4	4	0,0246	0,4	81,8	16,5
5	2	0,923	15	67,3	32,0
6	2	2,462	40	84,4	15,3
7	2	0,246	4,0	71,7	37,3
8	2	0,0246	0,4	90,9	8,19

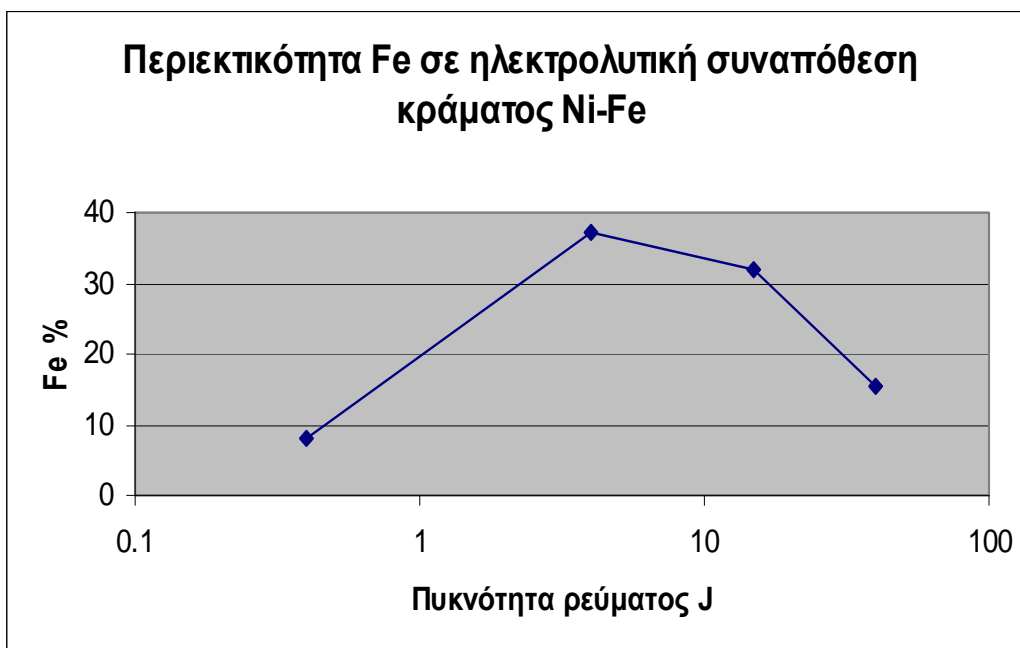
Πίνακας 13.

Ανιχνεύτηκαν επίσης και αμελητέες ποσότητες Co, Cu, S, Ca, Cl, Zn, Mn, W, Si, Pb και Ta, οι οποίες αποδίδονται σε προσμείξεις των αρχικών πρώτων υλών.

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



Διάγραμμα 3. Δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σε pH=4

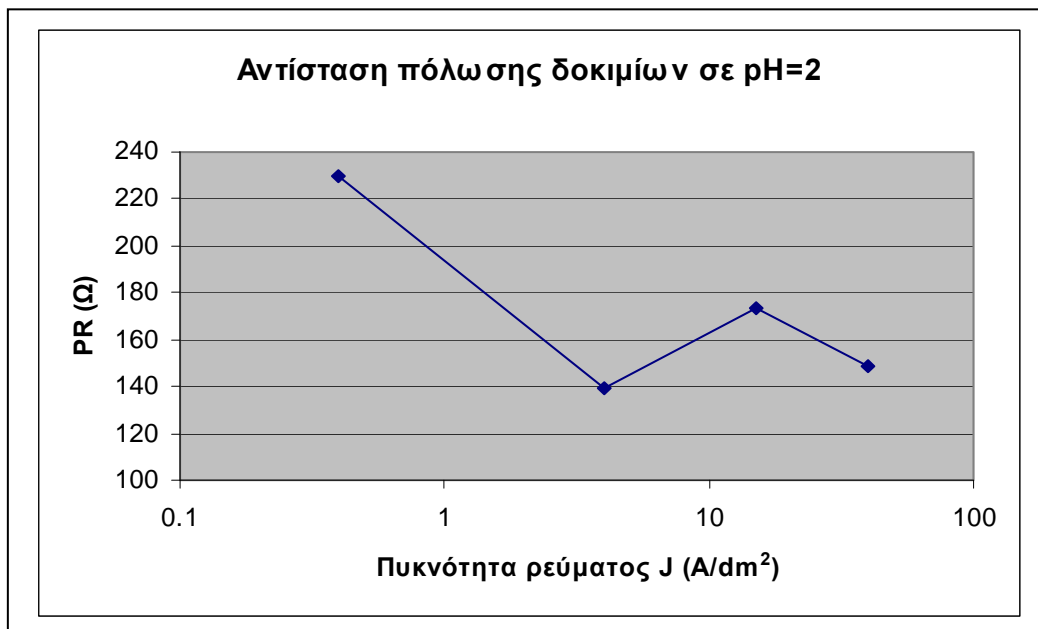


Διάγραμμα 4. Δοκίμια ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σε pH=2

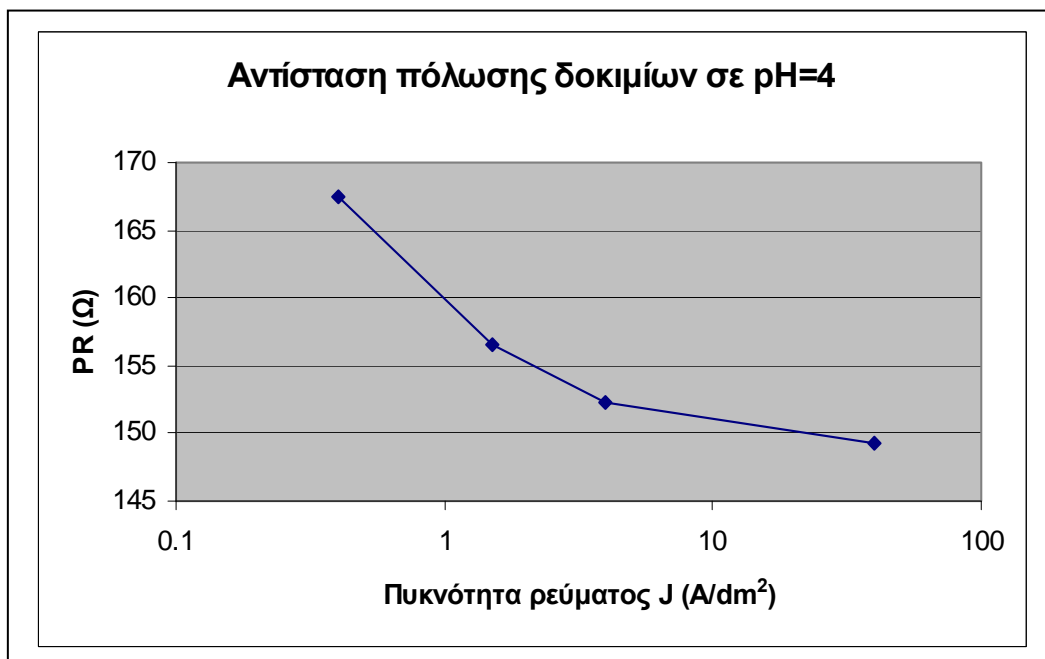
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

8.1. ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η αντοχή των δοκιμών στη διάβρωση αντικατοπτρίζεται από τα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης. Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνεται η μεταβολή της τιμής της αντίστασης πόλωσης των δοκιμών σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος για τιμές pH 2 και 4.



Διάγραμμα 5.



Διάγραμμα 6.

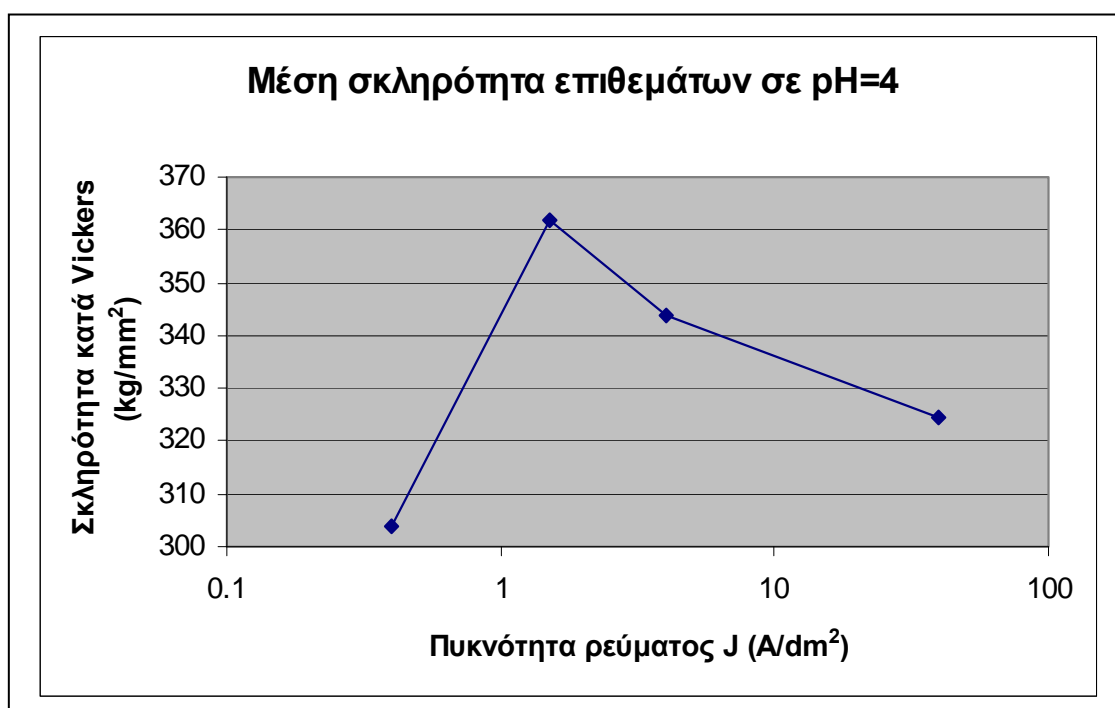
Από την μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η είσοδος του Fe στο μεταλλικό πλέγμα του Ni μειώνει δραματικά την αντοχή των διμερών επιθεμάτων. Η μείωση μάλιστα στην αντίσταση στη διάβρωση είναι μιας τάξης μεγέθους. Αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς η προσθήκη του λιγότερου ευγενούς Fe σε σχέση με το Ni καθιστά τα δοκίμια πολύ ευάλωτα στη διάβρωση.
- Η τιμή του pH δεν φαίνεται να ασκεί ιδιαίτερη επίδραση στην τιμή της αντίστασης πόλωσης των δοκιμίων. Τόσο τα δοκίμια που παρήχθησαν σε pH =2, όσο και τα αντίστοιχα σε pH =4, δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές στην τιμή της αντίστασης πόλωσης.

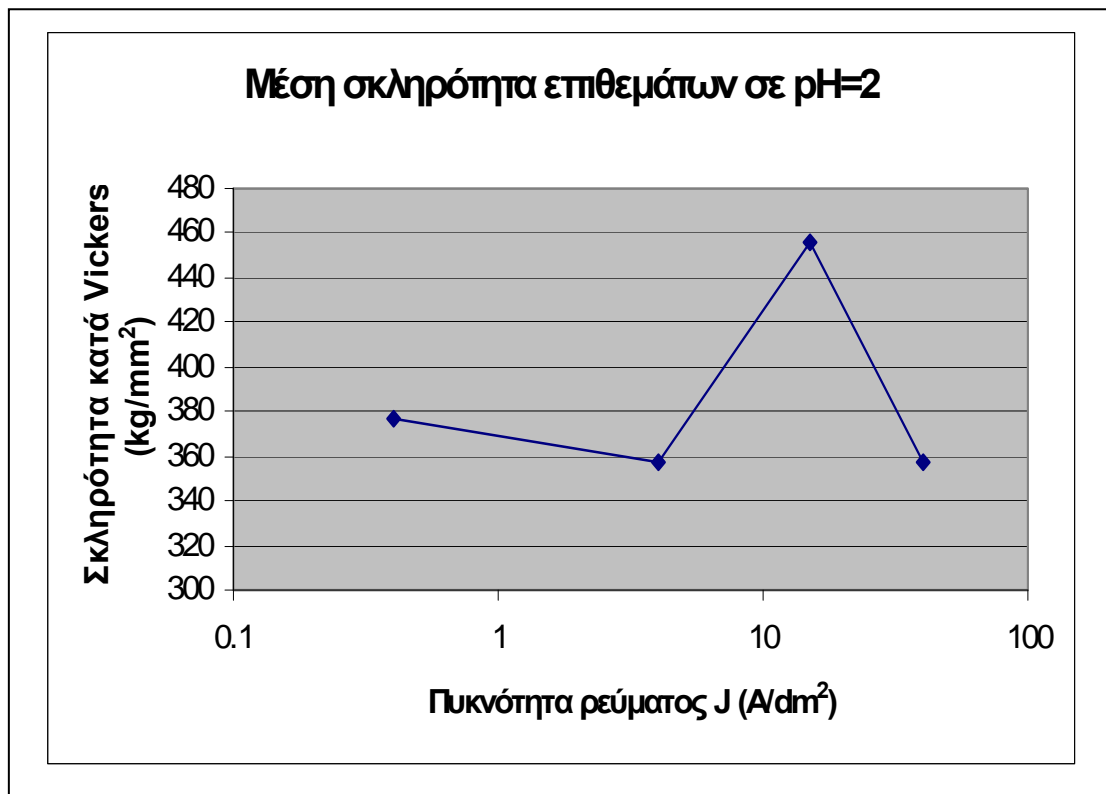
8.2. ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ

Σε καθαρή κατάσταση το νικέλιο (700 Mpa) παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερη σκληρότητα από τον σίδηρο (680 Mpa). Δεδομένου ότι η περιεκτικότητα των δοκιμίων σε σίδηρο φτάνει το 40 % κ. β. και η διαφορά σκληρότητας των δύο μετάλλων είναι πολύ μικρή, θα αναμενόταν η προσθήκη σιδήρου να μην επηρεάζει σημαντικά την σκληρότητα των δοκιμίων.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν συνοψίζονται οι τιμές της μέσης σκληρότητας του κάθε δοκιμίου όπως μετρήθηκαν με την μέθοδο Vickers.



Διάγραμμα 7.



Διάγραμμα 8.

Από την μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων συμπεραίνουμε ότι στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε pH = 4 η υψηλότερη τιμή σκληρότητας παρουσιάζεται σε πυκνότητα ρεύματος 1,5 A/dm² που αποδίδεται στην μεγάλη ανομοιομορφία των κρυσταλλιτών (όπως φαίνεται στην εικόνα του SEM σελ 97). Η μικρότερη σκληρότητα παρουσιάζεται στο δοκίμιο με j=0,4 A/dm² λόγω ομοιομορφίας των κρυσταλλιτών και σχετικά μεγαλύτερου μεγέθους, όπως φαίνεται στην εικόνα του SEM σελ 98.

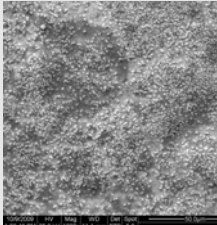
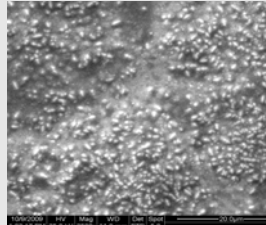
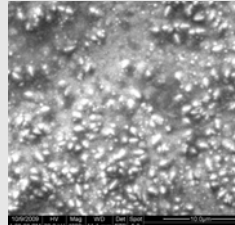
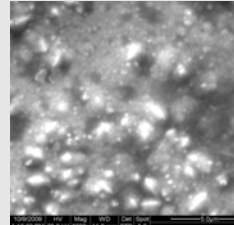
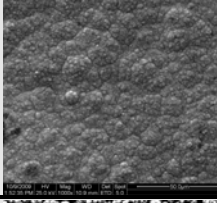
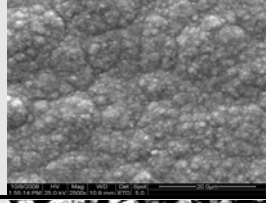
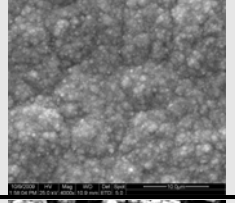
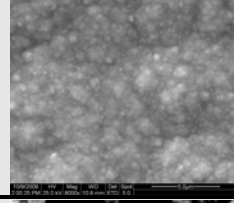

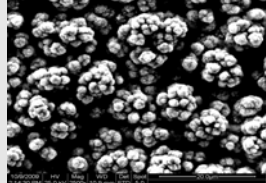
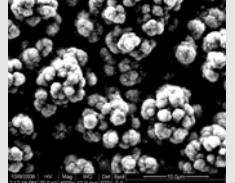
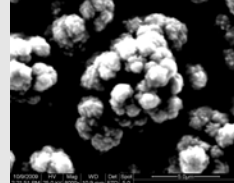
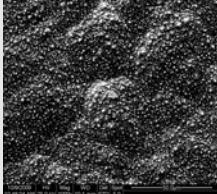
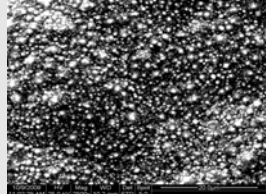
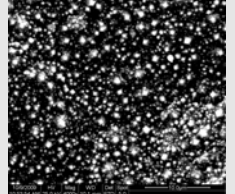
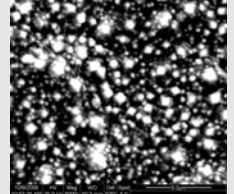
Στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε pH=2, οι διαφορές στη σκληρότητα είναι μικρές με σχετικά υψηλότερη τιμή σκληρότητας που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ρεύματος 15 A/dm², λόγω ανομοιομορφίας μεγέθους κρυσταλλιτών (εικόνα SEM σελ 92).

Παρατηρούμε επίσης ότι οι τιμές σκληρότητας των δοκιμίων που παρήχθησαν σε pH= 2 είναι υψηλότερες από εκείνες των δοκιμίων που παρήχθησαν σε pH = 4. Αυτό αποδίδεται στο ότι τα παρασκευασμένα σε pH=2 δοκίμια είναι άμορφα (XRD) και ανομοιόμορφα (SEM).

Τέλος, η είσοδος του Fe στο μεταλλικό πλέγμα του Ni μειώνει την σκληρότητα των δοκιμίων. Έτσι τα διμερή κράματα εμφανίζονται λιγότερο σκληρά από αυτά που περιέχουν μόνο Ni.

8.3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Από τις φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM κατηγοριοποιούνται οι εμφανιζόμενες δομές των δοκιμίων στις κατηγορίες που φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα. Από την μελέτη της μορφολογίας των δοκιμίων με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης προέκυψαν οι ακόλουθες παρατηρήσεις.

Δοκίμια	Sed X 1000	Sed X 2500	Sed X 4000	Sed X 8000
B9				
B11				
B12				
B10, B17, B18, B19, B20				

Πίνακας 14.

- Οι σφαιρικές δομές των κόκκων οι οποίες κυριαρχούν στα περισσότερα δοκίμια, εμφανίζονται κυρίως στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε pH=4 και για όλες τις πυκνότητες ρεύματος, η μορφολογία τους παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ως προς το μέγεθος και την ομοιομορφία των κρυσταλλινών.
- Η μορφολογία των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν σε pH=2 παρουσιάζει μεγαλύτερη ανομοιομορφία από αυτή των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν σε pH=4.
- Κρυσταλλικές δομές κόκκων, των οποίων το μέγεθος είναι γενικά μικρό, εμφάνισαν μόνο τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε pH=4 και κυρίως αυτά με πυκνότητα ρεύματος 1,5, 4 και 40 A/dm².
- «Βελονοειδής» δομή κόκκων εμφανίζεται μόνο στα δοκίμια σε pH=2 και σε πυκνότητα ρεύματος 40 A/dm².
- Η πιο ενδιαφέρουσα δομή είναι αυτή του δοκιμίου B12 (σελ 94), η οποία παρουσιάζει νανοδενδρίτες, υποσχόμενο εφαρμογές στα νανο-υλικά.

8.4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

8.4.1. Αποτελέσματα μετρήσεων

Μελετώντας τα διαγράμματα που προέκυψαν από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ, γίνεται αντιληπτό ότι σχεδόν τα μισά δοκίμια παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα και μάλιστα προσανατολισμένη.

Κρυσταλλικότητα με μεγάλο αριθμό counts εμφάνισαν τα κράματα που παρασκευάστηκαν σε $pH=4$ και πυκνότητα ρεύματος 40, 4,0 και 1,5 A/dm². Οι κορυφές που εμφανίζονται στα φασματοδιαγράμματα 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 τον σίδηρο σε κρυστάλλωση στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, παρόλο που ο σίδηρος κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα. Τέλος, κρυσταλλικότητα μη προσανατολισμένη παρουσίασε το δοκίμιο που παρασκευάστηκε σε $pH=2$ και $j=0,4$ A/dm².

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι προσανατολισμοί των κρυσταλλικών δοκιμίων.

ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

pH=4		
$j= 1,5$ A/dm ²	$j= 4,0$ A/dm ²	$j= 40$ A/dm ²
[210]	[110]	[210]

Πίνακας 15.

8.4.2. Δυσκολίες που συνδέονται με τους προσδιορισμούς της δομής με την ανάλυση με ακτίνες Χ.

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 περίθλασης του να γίνεται διακριτό αρκετά και να αναγνωρίζεται από τα πρότυπα των άλλων ουσιών. Έτσι, η αναγνώριση των μικρών περιεκτικότητας στοιχείων μιας 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 ακτίνων Χ για την μελέτη της δομής, εφαρμόζονται τόσο σε θερμικά κράματα όσο και σε ηλεκτραποτιθέμενα κράματα. Ωστόσο, η ανάλυση με ακτίνες Χ των ηλεκτραποτιθέμενων κραμάτων παρεμποδίζεται από ορισμένες

πρόσθετες δυσκολίες που δεν εμφανίζονται στα θερμικά κράματα. Τα φασματογραφήματα τους 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 τους παράγοντες αυτούς θα μπορούσαν να λειτουργούν ταυτόχρονα. Επιπλέον, το παραπάνω φαινόμενο μπορεί να είναι αποτέλεσμα των εγκλεισμάτων του υδρογόνου και άλλων ακαθαρσιών.

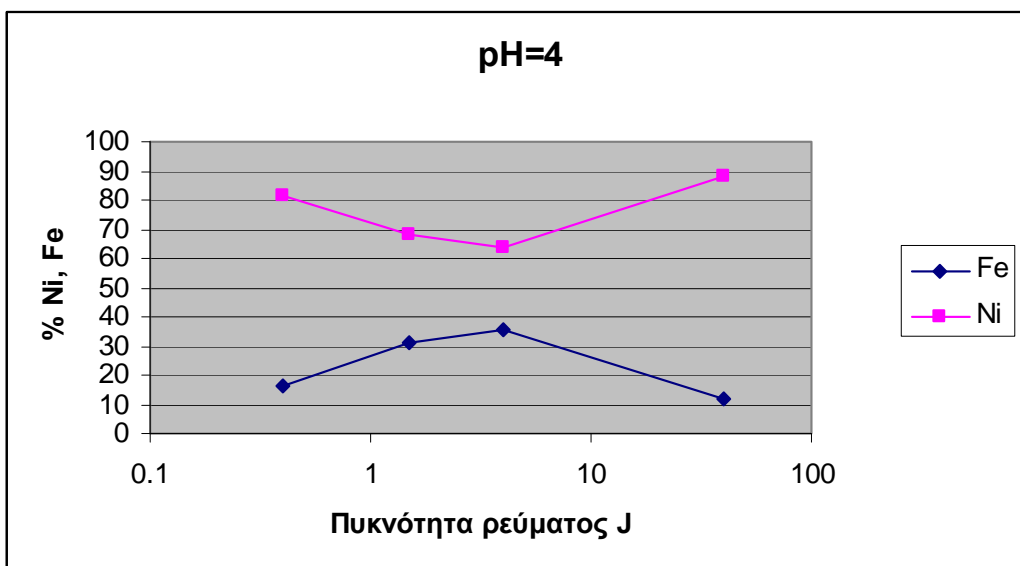
Η ηλεκτραπόθεση φαίνεται να είναι το καλύτερο μέσο για την παραγωγή άμορφων μετάλλων ή κραμάτων τους, δεδομένου ότι μπορούν να ληφθούν από τις απλές μεταλλουργικές διαδικασίες, όπως ψυχρές διεργασίες.

Τέλος, ένα υπαρκτό πρόβλημα κατά την ανάλυση δειγμάτων με ακτίνες Χ 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 μόνο 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 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.

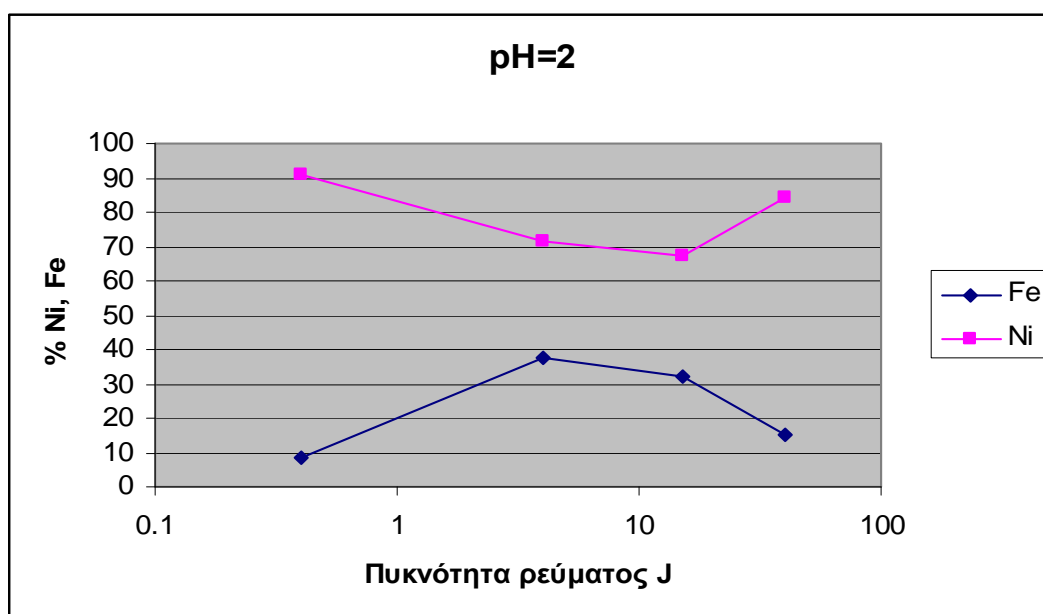
Ο προτιμητέος προσανατολισμός των κρυσταλλιτών σε πολυκρυσταλλικά υλικά αναφέρεται και ως δομή υψής. Ο προτιμητέος προσανατολισμός γίνεται εμφανής με την σύγκριση του πρότυπου διαγράμματος που δίνει κάποιο υλικό με εκείνο στο οποίο φαίνονται διαφοροποιήσεις. Από τη μελέτη των φασματογραφημάτων των δοκιμών που παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα, εμφανίζονται μία ή περισσότερες ανακλάσεις με διαφορετικό ύψος μεγίστων από ότι τα αντίστοιχα μέγιστα του πρότυπου 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 υψής με περισσότερο πολύπλοκα και χρονοβόρα στη λήψη τους διαγράμματα και ανάλυση της δομής με τη γνωστή διεθνώς μέθοδο των *pole figures*.

8.5 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕΣΩ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΧRF

Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης της σύστασης των δοκιμών με ΧRF.



Διάγραμμα 9.

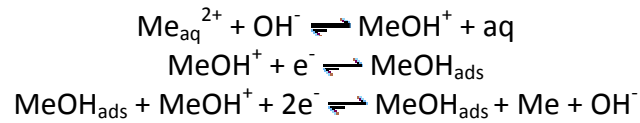


Διάγραμμα 10.

Από την ανάλυση της σύστασης των δοκιμίων με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων Χ (XRF), προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η ηλεκτραπόθεση του σιδήρου παρουσιάζει ανώμαλη συμπεριφορά σε σχέση με το νικέλιο. Αυτό σημαίνει ότι παρόλο που ο σίδηρος είναι λιγότερο ευγενές μέταλλο από το νικέλιο (έχει αρνητικότερο ηλεκτροδιακό δυναμικό $E^0 = -0,441$ Volt έναντι $E^0 = -0,257$ Volt του Ni) αποτίθεται πριν από το νικέλιο και σε μεγαλύτερα ποσοστά. Έτσι, από ένα ηλεκτρολυτικό λουτρό περιεκτικότητας περίπου 2% w/v παρασκευάστηκαν δοκίμια περιεκτικότητας περίπου 10% w/w μέχρι 40% w/w σε Fe.
- Και στις δύο διαφορετικές τιμές του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού (pH=2 και pH=4) παρουσιάζεται μέγιστο στην απόθεση Fe (και αντίστοιχα ελάχιστο στην απόθεση Ni) για την ίδια τιμή της πυκνότητας ρεύματος ηλεκτραπόθεσης στην περιοχή των 4 A/dm². Η περιοχή αυτή αποτελεί και την βέλτιστη περιοχή για την ηλεκτραπόθεση του καθαρού Ni. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι στις συνθήκες

αυτές ευνοείται ο σχηματισμός τόσο του NiOH^+ , όσο και του FeOH^+ , τα οποία αποτελούν ενδιάμεσα τόσο στην ηλεκτραπόθεση του Ni όσο και του Fe, σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό που έχει προταθεί από τους K. E. Heusler και L. Geiser:



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^+ . Έτσι προηγείται εκλεκτικά η απόθεση του σιδήρου από το νικέλιο.

- Τα ποσοστά απόθεσης του σιδήρου (και του νικελίου) δεν διαφοροποιούνται σημαντικά από την μεταβολή του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

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.Kubasov, 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*. Ε' 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=1772](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%20I%20%20%D3%CA%CB%C7%D1%CF%D4%C7%D4%Cl.pdf>.
35. **Θ.Σκουλικίδης, Π.Βασιλείου.** *Διάβρωση και Προστασία Υλικών*. Αθήνα : 1994, Συμεών.
36. **N. Κουλουμπή, Γ. Χρυσουλάκης.** *Θεωρητική Ηλεκτροχημεία*. Αθήνα : Συμεών, 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.Οξενκου.** *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. *Corrosion 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.