



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με
ψευδάργυρο

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αντωνιάδης Γεώργιος

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Χρ. Ν. Παναγόπουλος

Αθήνα

Οκτώβρης 2012

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με
ψευδάργυρο

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αντωνιάδης Γεώργιος

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή

ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ, Καθηγητής

ΧΑΛΙΚΙΑ ΗΛΙΑΝΑ, Καθηγήτρια

ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ, Καθηγητής

Αθήνα

Οκτώβρης 2012

Περίληψη

Αντικείμενο αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η απόθεση επικάλυψης ψευδαργύρου σε υπόστρωμα χαλκού, με σκοπό τη μελέτη της παραχθείσας επικάλυψης, προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση των θερμοκρασιακών αιφνιδιασμών στο συγκεκριμένο υλικό. Αρχικά, εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα χαλκού με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης επικαλύψεις ψευδαργύρου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού με μεταβαλλόμενες παραμέτρους την θερμοκρασία και τους θερμοκρασιακούς κύκλους.

Τέλος, με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της περίθλασης ακτινών-Χ, προσδιορίστηκε η δομή και η χημική σύσταση των παραχθέντων επικαλύψεων. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν και δοκιμές μικροσκληρότητας των επικαλύψεων πριν και μετά τους θερμοκρασιακούς αιφνιδιασμούς.

Οι επικαλύψεις που παρήχθησαν για χρόνο εναπόθεσης 30 min βρέθηκαν να έχουν πάχος 30 μm. Οι επικαλύψεις που εναποτέθηκαν ήταν ομοιόμορφες και συμπαγείς, χωρίς την παρουσία πόρων ή ατελειών στη διεπιφάνεια.

Όσον αφορά τις δοκιμές του θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού, ορίστηκαν τρεις θερμοκρασίες στους 250 °C, 300 °C και 350 °C που σε κάθε μια πραγματοποιήθηκαν πέντε κύκλοι θερμοκρασιακών αιφνιδιασμών 15, 30 και 45 κύκλοι. Μετά το πέρας των πειραμάτων παρατηρήθηκε βρέθηκε να σχηματίζεται στην επιφάνεια της επικάλυψης οξειδίο του ψευδαργύρου.

Επίσης, με την αύξηση της θερμοκρασίας και των θερμοκρασιακών κύκλων παρατηρήθηκε εκτεταμένη αλληλοδιάχυση μεταξύ χαλκού και ψευδαργύρου.

Τέλος, παρατηρήθηκε η δημιουργία ρωγματώσεων στην επιφάνεια του οξειδίου με αποτέλεσμα τη μείωση της σκληρότητας του.

Abstract

Thermal shock behaviour of zinc coatings deposited on copper has been investigated at 250 °C, 300 °C and 350 °C and at 15, 30 and 45 cycles for each temperature. Each cycle lasted 5 minutes at the elevated temperature followed by 2 minutes at room temperature (25°C).

The morphology and the chemical composition of the coatings before and after the thermal shock procedures was investigated with the aid of the Scanning Electron Microscope with an EDAX facility. The crystal structure of the surface was studied with the X-ray diffraction technique.

It was observed that the increase of temperature led to diffusion between zinc and copper, as well as the formation of cracks at the surface of the coatings.

Finally, the microhardness of the specimens was investigated before and after the thermal shock.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή	7
2. Θεωρητικό Μέρος	8
2.1 Θεωρητικά για τον χαλκό	8
2.1.1 Γενικά	8
2.1.2 Κύριες κατηγορίες κραμάτων χαλκού	9
2.2 Μεταλλικές επικαλύψεις	13
2.2.1 Γενικά	13
2.2.2 Κατηγορίες μεταλλικών επικαλύψεων	14
2.2.3 Εφαρμογές των μεταλλικών επικαλύψεων	16
2.3 Βασικές αρχές ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων	17
2.3.1 Εισαγωγή	17
2.3.2 Ηλεκτροχημική θεώρηση των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων	17
2.3.3 Δομή και μορφολογία των μεταλλικών επικαλύψεων	21
2.3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την ομοιομορφία της μεταλλικής επικάλυψης	22
2.3.5 Μηχανισμός ηλεκτροκρυστάλλωσης	25
2.4 Επιψευδαργύρωση	26
2.4.1 Εισαγωγή	26
2.4.2 Όξινα θειικά λουτρά	26
2.5 Θερμοκρασιακός Αιφνιδιασμός	27
2.5.1 Εισαγωγή	27
2.5.2 Εισαγωγή εννοιών	27
2.5.3 Τύποι συστημάτων	28
3 Σκοπός παρούσης μελέτης	31
4. Προηγούμενες συναφείς μελέτες	32
5. Πειραματικό μέρος	33
5.1 Μεταλλικά υποστρώματα και επιφανειακή προετοιμασία	33
5.1.1 Κοπή των δοκιμίων	33
5.1.2 Λείανση	33
5.1.3 Αποτατική ανόπτηση	34

5.1.4 Στίλβωση	35
5.1.5 Χημική προσβολή	35
5.1.6 Μόνωση δοκιμίων	36
5.2 Επιψευδαργύρωση χαλκού	37
5.2.1 Πειραματική διάταξη απόθεσης επικαλύψεων Zn	37
5.2.2 Προετοιμασία λουτρού και συνθήκες εναπόθεση επικαλύψεων Zn	39
5.3 Παρατήρηση δοκιμίων με οπτικό μικροσκόπιο	39
5.4 Μεταλλογραφικός έλεγχος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	42
5.5 Μελέτη της κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτινών-Χ (X-Ray Diffraction, XRD)	46
5.6 Μέτρηση της σκληρότητας	48
5.6.1 Μικροσκληρότητα	52
5.7 Δοκιμή θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού	54
6. Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση	56
6.1 Μελέτη της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης Zn και του υποστρώματος χαλκού	56
6.1.1 Αποτελέσματα οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης	56
6.1.2 Μελέτη της κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτινών-Χ (XRD)	63
6.2 Μελέτη της συμπεριφοράς της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης Zn σε δοκίμια χαλκού στον θερμοκρασιακό αιφνιδιασμό	65
6.2.1 Μεταλλογραφικός έλεγχος ηλεκτρολυτικής επικάλυψης αρχικού πάχους δοκιμίων 30 μm με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	66
6.3 Μελέτη της κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτινών-Χ	69
6.4 Μελέτη της μορφολογίας της κάθετης διατομής με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)	72

6.5 Μέτρηση της σκληρότητας των επικαλύψεων Zn και του υποστρώματος χαλκού	87
6.5.1 Μέτρηση της σκληρότητας του υποστρώματος χαλκού	87
6.5.2 Μέτρηση της σκληρότητας των επικαλυμμένων δοκιμίων	88
7. Συμπεράσματα	92
8. Προτάσεις για περεταίρω έρευνα	93
9. Ευχαριστίες	94
10. Βιβλιογραφία	95

1. Εισαγωγή

Η επιφάνεια των υλικών παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες και στην αντίδραση του υλικού σε μια γρήγορη και ακραία διακύμανση θερμοκρασίας. Επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την αντοχή του σε θερμική οξειδωση καθώς επίσης και τη σκληρότητα του υλικού.

Οι μεταλλικές επικαλύψεις, που παράγονται με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης, αποτελούν μία 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.

Ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα που καλείται να επιλύσει ο τομέας της τεχνολογίας των επιφανειών είναι ο θερμοκρασιακός αιφνιδιασμός που είναι ο αυστηρότερος τύπος δοκιμής όλων των σχετικών με τη θερμοκρασία δοκιμών, δεδομένου ότι περιλαμβάνει ένα υψηλό ποσοστό της αλλαγής της θερμοκρασίας. Αυτός εκτελείται για να μελετηθεί η δυνατότητα του υλικού για το αν μπορεί να αντισταθεί στις ξαφνικές αλλαγές στη θερμοκρασία. Ως εκ τούτου, η μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών στις παραπάνω συνθήκες παρουσιάζει σημαντικό επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον.

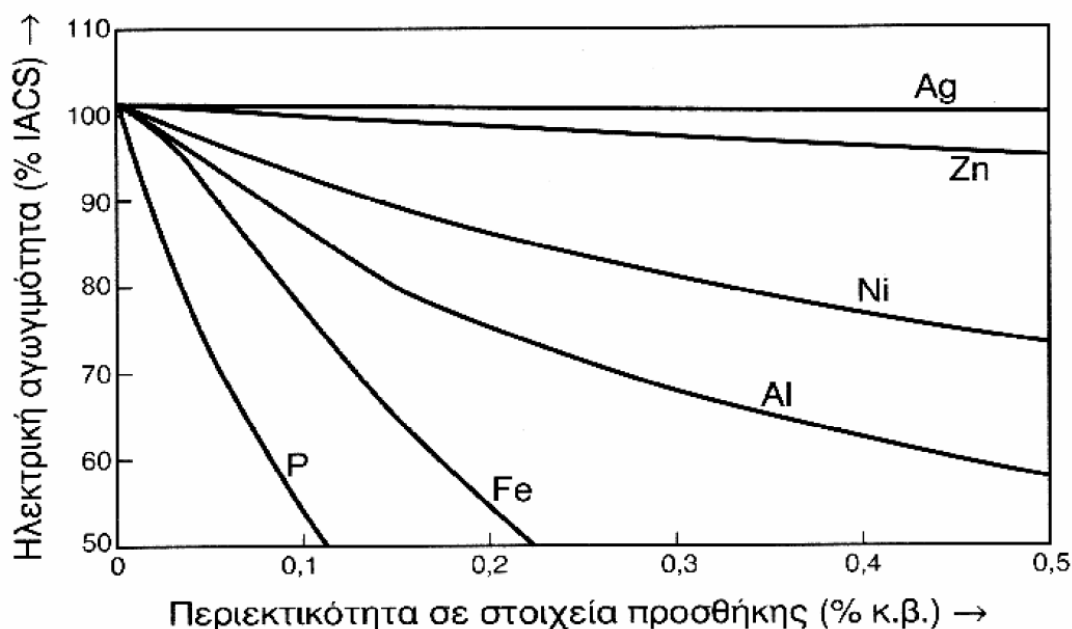
Έτσι, οδηγηθήκαμε στην παραγωγή επικαλύψεων χαλκού με ψευδάργυρο με σκοπό τη μελέτη και τη σύγκριση της αντοχής των επικαλυμμένων δοκιμίων σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού.

2. Θεωρητικό Μέρος

2.1 Θεωρητικά για τον χαλκό

2.1.1. Γενικά

Ο χαλκός και τα κράματα του, συνδυάζουν πολλές επιθυμητές φυσικές ιδιότητες και έχουν χρησιμοποιηθεί σε ευρύτατο πεδίο εφαρμογών ήδη από την αρχαιότητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο χαλκός ήταν το πρώτο μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο, σε καθαρή μορφή ή υπό μορφή κράματος. Παρουσιάζει εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα και θαυμάσια θερμική αγωγιμότητα, γι' αυτό και η μισή περίπου παγκόσμια παραγωγή Cu χρησιμοποιείται για την κατασκευή αγωγών, μετασχηματιστών, γεννητριών, ηλεκτρικών εξαρτημάτων, κλπ. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα και είναι μέταλλο που μορφοποιείται εύκολα. Μεγάλη σημασία για την καλή χύτευση του χαλκού αλλά και των κραμάτων του έχει η παρουσία φωσφόρου (P). Ο φώσφορος σε ποσοστά 0,05-1,0% βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος αντίθετα, σε μεγαλύτερα ποσοστά κάνει τα χυτά εύθραυστα. Η επίδραση διαφόρων προσμίξεων στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του Cu φαίνεται στην εικόνα 2.1.



Εικόνα 2-1 Επίδραση διαφόρων προσμίξεων στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του βιομηχανικού χαλκού. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εκφράζεται σε % IACS (International Annealed Cooper Standard), όπου 1 IACS αντιστοιχεί σε 1,7241 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$

Σήμερα, έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες εφαρμογές και χρήσεις του χαλκού και των κραμάτων του. Αυτό οφείλεται κυρίως, στην τεράστια αντοχή του μετάλλου στο χρόνο, στην εύκολη κατεργασία του και τις εξαιρετικές φυσικές του ιδιότητες.

2.1.2. Κύριες κατηγορίες κραμάτων χαλκού

Οι κύριες κατηγορίες κραμάτων χαλκού ως προς τα μετέχοντα στο κράμα στοιχεία είναι:

- Τα κράματα Cu-Zn, τα οποία ονομάζονται **ορείχαλκοι**
- Τα κράματα Cu-Sn, τα οποία ονομάζονται **μπρούντζοι**
- Τα κράματα Cu-Al, τα οποία ονομάζονται **χαλκοαλουμίνιο**
- Τα κράματα Cu-Ni, τα οποία ονομάζονται **χαλκονικέλιο**
- Τα κράματα Cu-Zn-Ni, τα οποία ονομάζονται **Maillechorts**
- Τα κράματα Cu-Be, τα οποία ονομάζονται **χαλκοβηρύλλιο** και
- Τα κράματα Cu-Si, τα οποία ονομάζονται **χαλκοπυρίτιο**

Ως προς τη μέθοδο μορφοποίησης, τα κράματα χαλκού διακρίνονται σε κράματα διαμόρφωσης και σε κράματα χύτευσης. Ως προς τη σκληρότητα τους τα κράματα διαμόρφωσης χαρακτηρίζονται από το ποσοστό της επιταχυνόμενης ενδοτράχυνσης κατά την πλαστική τους παραμόρφωση (πίνακας 2.1).

ΕΝΔΟΤΡΑΧΥΝΣΗ		
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	ΕΛΑΣΜΑΤΑ	ΣΥΡΜΑΤΑ
Ακατέργαστο (O)	0	0
Σκληρυμένο κατά ¼	11	21
Σκληρυμένο κατά ½	21	37
Σκληρυμένο κατά ¾	30	50
Σκληρό (4/4)	37	60
Υπέρσκληρο	50	75
Ελατήριο (R)	60	84
Υπέρσκληρο ελατήριο	69	90

Πίνακας 2-1 Χαρακτηρισμός ελασμάτων και συρμάτων χαλκού, με βάση το ποσοστό ενδοτράχυνσης

Για την τυποποίηση των κραμάτων χαλκού, ο αμερικάνικος οργανισμός CDA (Copper Development Association), χρησιμοποιεί το γράμμα C, ακολουθούμενο από τρεις αριθμούς, εκ των οποίων ο πρώτος αναφέρεται στην κατηγορία του κράματος (κύρια στοιχεία που μετέχουν σε αυτό), ενώ οι δύο επόμενοι (xx) στην υποκατηγορία του κράματος (πίνακας 2.2.)

ΚΩΔΙΚΟΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΚΡΑΜΑΤΟΣ
ΚΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ	
C1XX	Καθαρός χαλκός (min 99.3% Cu) και κράματα χαλκού με 96-99,3%Cu
C2XX	Κράματα Cu-Zn (ορείχαλκοι)
C3XX	Κράματα Cu-Zn-Pb (ορείχαλκοι με μόλυβδο)
C4XX	Κράματα Cu-Zn-Sn (ορείχαλκοι με κασσίτερο)
C5XX	Κράματα Cu-Sn (μπρούντζοι)
C6XX	Κράματα Cu-Al (χαλκοαλουμίνιο) και κράματα Cu-Si (χαλκοπυρίτιο)
C7XX	Κράματα Cu-Ni (χαλκονικέλιο) και κράματα Cu-Ni-Zn (Maillechorts)
ΚΡΑΜΑΤΑ ΧΥΤΕΥΣΗΣ	
C8XX	Χυτός χαλκός, κράματα χαλκού με μικρά ποσοστά προσθηκών, ορείχαλκοι διαφόρων τύπων, μπρούντζοι με Mn και κράματα Cu-Zn-Si
C9XX	Χυτά κράματα Cu-Sn, Cu-Sn-Pb, Cu-Sn Ni, Cu-Al-Fe και Cu-Ni-Zn

Πίνακας 2-2 Ονοματολογία κραμάτων χαλκού, κατά την τυποποίηση CDA.

Τα πιο κοινά κράματα χαλκού είναι οι ορείχαλκοι στους οποίους ο ψευδάργυρος, ως πρόσμιξη αντικατάστασης, αποτελεί το πρωτεύον κραματικό στοιχείο. Για ποσοστά ψευδαργύρου μέχρι 39%κ.β. (μέγιστη διαλυτότητα στους 454οC), σχηματίζει στερεό διάλυμα φάσης α. Αυτή η φάση έχει FCC κρυσταλλική δομή και οι α-ορείχαλκοι είναι σχετικά μαλακοί, όλκιμοι και επεξεργάζονται εύκολα με ψυξηλασία. Ορείχαλκοι με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο περιέχουν, σε θερμοκρασία δωματίου, τόσο την α όσο και την β' φάση. Η φάση β' έχει διατεταγμένη κρυσταλλική δομή

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

BCC και είναι σκληρότερη και πιο ισχυρή από την φάση α. Κατά συνέπεια τα κράματα α+β' επεξεργάζονται με θερμοηλάσση.

Μερικοί κοινοί ορείχαλκοι είναι ο κίτρινος, ο ναυτικός, ο ορείχαλκος φυσιγγίων, το μέταλλο Muntz και το μέταλλο των μεταλλονομισμάτων. Μερικές κοινές χρήσεις των κραμάτων ορείχαλκου είναι στην κοσμηματοποιία, σε κάλυκες φυσιγγίων, ψυγεία αυτοκινήτων, μουσικά όργανα, κουτιά ηλεκτρονικών και νομίσματα.

Ο μπρούτζος είναι κράμα του χαλκού και διαφόρων άλλων στοιχείων όπως κασσίτερου, αλουμινίου, πυριτίου και νικελίου. Αυτά τα κράματα είναι ελαφρά ισχυρότερα των ορείχαλκων και επιπλέον παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση στη διάβρωση. Γενικά οι μπρούτζοι χρησιμοποιούνται όταν, εκτός από την υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, απαιτούνται επίσης και καλές ιδιότητες σε εφελκυσμό.

Τα πιο κοινά κράματα χαλκού δεκτικά σε σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης είναι εκείνα με βηρύλλιο. Συγκεντρώνουν ένα αξιοσημείωτο συνδυασμό ιδιοτήτων: αντοχή σε εφελκυσμό μέχρι 1400MPa (200.000psi), εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες, αντοχή στη διάβρωση και αντοχή στην φθορά από τριβή όταν λιπανθούν κατάλληλα. Είναι δυνατόν να κατεργαστούν με χύτευση, με ψυχρηλάσση ή θερμοηλάσση. Υψηλές αντοχές επιτυγχάνονται μέσω σκλήρυνσης με κατακρήμνιση. Τα κράματα αυτά κοστίζουν αρκετά λόγω του βηρυλλίου του οποίου οι περιεκτικότητες κυμαίνονται μεταξύ 1,0 και 2,5 wt%. Στις εφαρμογές τους περιλαμβάνονται τμήματα συστημάτων προσγείωσης, αντιτριβικοί δακτύλιοι, ελατήρια καθώς και χειρουργικά και οδοντιατρικά όργανα.

2.2 Μεταλλικές επικαλύψεις

2.2.1 Γενικά

Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας, που έχει ως σκοπό την απόθεση ενός ή περισσοτέρων 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 στη βελτίωση των ιδιοτήτων τους (σκληρότητα, στιλπνότητα, εξωτερική εμφάνιση κ.ά). Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκε μια νέα κατηγορία σύνθετων υλικών τα οποία έχουν μια περιοχή, συνήθως κοντά στην επιφάνειά τους, οι ιδιότητες της οποίας διαφέρουν σημαντικά από αυτές της υπόλοιπης μάζας τους και εξυπηρετούν τις χρήσεις για τις οποίες προορίζονται αυτά τα υλικά. 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), ώστε να εξυπηρετεί τις ανάγκες για τις οποίες προορίζονται τα υλικά αυτά.

Οι ιδιότητες των υλικών όμως, που έχουν υποβληθεί σε κατεργασία επιμετάλλωσης, δεν εξαρτώνται μόνο από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος και του υλικού επικάλυψης, αλλά και από τη μέθοδο επιμετάλλωσης και την επίδραση που ασκεί το υπόστρωμα στην επικάλυψη και αντίστροφα. Καθοριστικό ρόλο στη 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 μέταλλου στην επιφάνεια του υποστρώματος.

2.2.2 Κατηγορίες μεταλλικών επικαλύψεων

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

- *Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις:* συνίστανται στην επικάλυψη ενός υλικού από ένα μέταλλο ή από ένα κράμα μετάλλων, με την βοήθεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Η επικάλυψη γίνεται κυρίως σε μεταλλικές επιφάνειες, οι οποίες έχουν υποστεί προηγουμένως κατάλληλη κατεργασία.
- *Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων:* κατά τη διαδικασία αυτή το υπόστρωμα εμβαπτίζεται 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 μέθοδος αυτή είναι η παλαιότερη μέθοδος επικάλυψης, που εφαρμόστηκε για την επικάλυψη του σιδήρου ή των χαλύβων με ψευδάργυρο (γαλβανισμός), με κασσίτερο (επικασσιτέρωση), με μόλυβδο και με αλουμίνιο.
- *Επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους:* αυτές συνίστανται στην πραγματοποίηση μιας απλής χημικής αντίδρασης ανάμεσα στο προς επικάλυψη μέταλλο και σε ένα άλλο μέταλλο, λιγότερο ηλεκτροθετικό από αυτό, το οποίο βρίσκεται υπό μορφή ιόντων σε υδατικό διάλυμα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η επιχάλκωση του σιδήρου, η επινικέλωση, η επαργύρωση και η επιχρύσωση λιγότερο ευγενών μετάλλων.
- *Επιμεταλλώσεις υπό κενό:* Στην κατηγορία αυτή διακρίνουμε τις φυσικές τεχνικές, όπως είναι η επιμετάλλωση με εξάχνωση σε 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 ως επίστρωμα στην επιφάνεια του υποστρώματος.

- *Επιμεταλλώσεις με ψεκασμό*: Η τεχνική αυτή είναι από τις πλέον εύχρηστες για την απόθεση διαφόρων σκληρών επιστρωμάτων. Κατά την τεχνική αυτή το υλικό που πρόκειται να αποτεθεί, μεταφέρεται σε μια 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 τους παράγοντες αυτούς είναι:

- Η φύση του υλικού που πρόκειται να αποτεθεί.
- Η ταχύτητα πραγματοποίησης της απόθεσης.
- Οι περιορισμοί που επιβάλλονται από τη φύση του υποστρώματος (για παράδειγμα η μέγιστη θερμοκρασία μέχρι την οποία 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.

2.2.3 Εφαρμογές των μεταλλικών επικαλύψεων

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

1. Στη μηχανολογία, για την ανάπτυξη επιφανειών λίπανσης, για την πραγματοποίηση επικαλύψεων ανθεκτικών στην τριβή και τη φθορά, για την προσδώσει μεγάλης σκληρότητας στην επιφάνεια κοπτικών εργαλείων κ.α.
2. Στην ηλεκτροτεχνία και την ηλεκτρονική, για την κατασκευή αγωγών, ηλεκτρικών επαφών, αντιστάσεων, φωτοκύτταρων, φωτοανιχνευτών καθώς επίσης και υπεραγώγιμων υλικών.
3. Στη χημική τεχνολογία, για την κατασκευή επικαλύψεων ανθεκτικών στη διάβρωση, πλακών ηλεκτρικών συσσωρευτών κ.α.
4. Στην οπτική, για την κατασκευή ανακλαστικών επιφανειών σε διατάξεις ακτινών laser, και στην αρχιτεκτονική, για την κατασκευή κατόπτρων αυτοκινήτων και οικιακής χρήσης, για την κατασκευή επιφανειών που απορροφούν εκλεκτικά τις ηλιακές ακτινοβολίες κ. α.
5. Στην τεχνολογία τροφίμων και ειδικότερα στην κονσερβοποιία
6. Στις διακοσμητικές τέχνες: για βελτίωση της εξωτερικής εμφάνισης ενός αντικειμένου.
7. Στην πυρηνική τεχνολογία.
8. Στη βιοϊατρική τεχνολογία: για την κατασκευή τεχνητών βιοσυμβατών ανθρωπίνων οργάνων, όπως καρδιακές βαλβίδες, ενδομυελικοί ράβδοι, καρφιά κλειδώματος κ.α.

2.3 Βασικές αρχές ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων

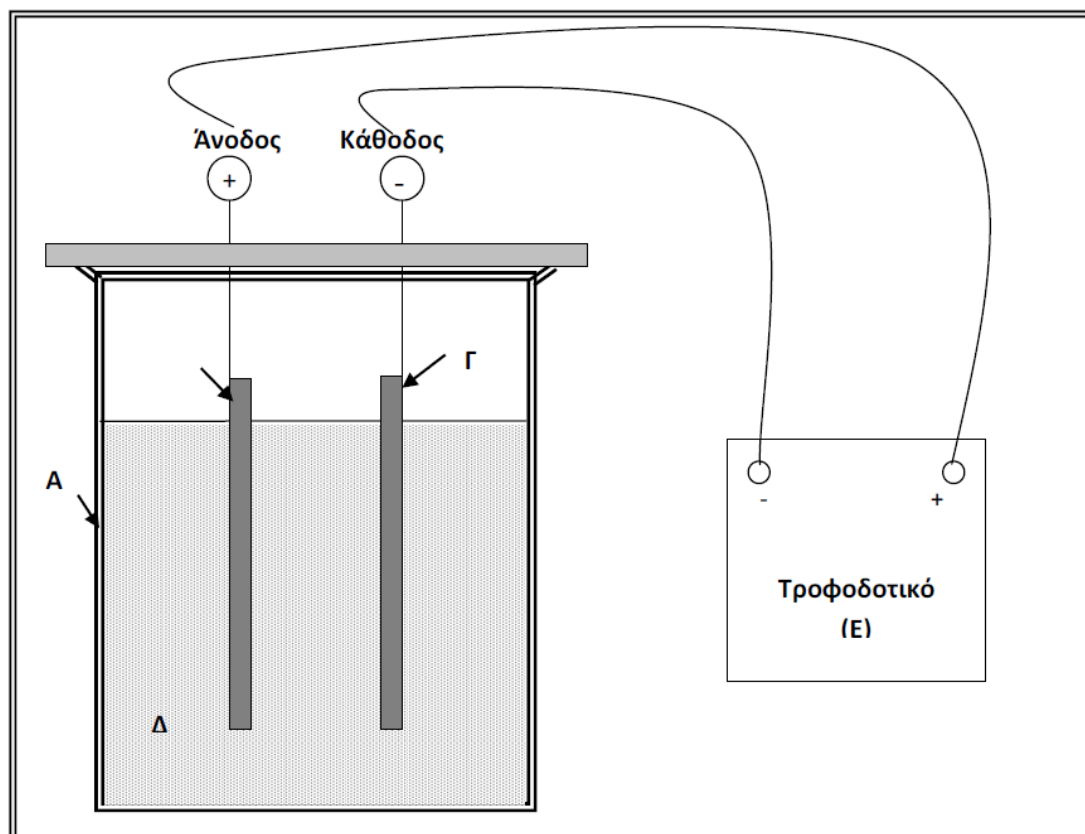
2.3.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια έχει παρουσιαστεί τόσο στον επιστημονικό όσο και στο βιομηχανικό χώρο, ένα ιδιαίτερα αυξημένο ενδιαφέρον για τη βελτίωση των τεχνολογικών χαρακτηριστικών των επικαλύψεων. Πολλές από τις επικαλύψεις αυτές έχουν ήδη βρει ποικίλες τεχνολογικές εφαρμογές, λόγω των βελτιωμένων αντιδιαβρωτικών, αντιτριβικών, μηχανικών, ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων τους.

2.3.2 Ηλεκτροχημική θεώρηση των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων

Για να λάβει χώρα η ηλεκτρολυτική επικάλυψη μίας μεταλλικής επιφάνειας είναι απαραίτητη η χρήση μιας διάταξης ηλεκτροαπόθεσης, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 2-2.

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο



Εικόνα 2-2 Διάταξη ηλεκτροαπόθεσης αποτελούμενη από το ηλεκτρολυτικό κελί (A), την άνοδο (B), την κάθοδο(Γ), τον ηλεκτρολύτη (Δ) και το τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος (E).

Η διάταξη αυτή αποτελείται από το ηλεκτρολυτικό κελί (δοχείο), το οποίο περιέχει τον κατάλληλο ηλεκτρολύτη (λουτρό), και τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου, τα οποία συνδέονται με μια πηγή συνεχούς ρεύματος (τροφοδοτικό).

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου βρίσκονται εμβαπτισμένα μέσα στο λουτρό. Η άνοδος είναι συνδεδεμένη με το θετικό πόλο της πηγής συνεχούς ρεύματος, ενώ η κάθοδος με τον αρνητικό πόλο. Ο ηλεκτρολύτης (λουτρό) συνήθως αποτελείται από το υδατικό διάλυμα άλατος του μετάλλου, που πρόκειται να αποθεθεί. Το μεταλλικό άλας δίσταται στο νερό σύμφωνα με την

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

αντίδραση (2-1), με αποτέλεσμα να υπάρχουν στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα κατιόντα του προς απόθεση μετάλλου.



Επίσης, το ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιέχει άλατα, τα οποία αυξάνουν την αγωγιμότητά του, ουσίες που ρυθμίζουν το pH και διάφορα πρόσθετα, τα οποία επηρεάζουν ορισμένες ιδιότητες των επικαλύψεων, όπως η πρόσφυσή τους με το υπόστρωμα και η τραχύτητα.

Με τη βοήθεια της πηγής συνεχούς ρεύματος εφαρμόζεται μία διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την κίνηση των μεταλλικών ιόντων του διαλύματος προς την επιφάνεια της καθόδου. Στην επιφάνεια αυτή, λαμβάνει χώρα η ημιαντίδραση αναγωγής (2-2), σύμφωνα με την οποία τα κατιόντα του μετάλλου ανάγονται προς ουδέτερα άτομα του μετάλλου.



Αποτέλεσμα της αναγωγής είναι η απόθεση των μεταλλικών ατόμων στην επιφάνεια της καθόδου, τα οποία με το πέρασ της διαδικασίας θα σχηματίσουν τη μεταλλική επικάλυψη.

Τα ανιόντα του άλατος, λόγω της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού μεταξύ ανόδου-καθόδου κινούνται προς την άνοδο, όπου και αποφορτίζονται, δηλαδή μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα σύμφωνα με την ημιαντίδραση οξειδωσης (2-3).



Σε ορισμένες περιπτώσεις ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, η άνοδος αποτελείται από το μέταλλο, το οποίο πρόκειται να αποθεθεί. Στις περιπτώσεις αυτές, λόγω της επίδρασης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, άτομα του μετάλλου της ανόδου μετατρέπονται σε μεταλλικά κατιόντα εμπλουτίζοντας το ηλεκτρολυτικό διάλυμα με κατιόντα του προς απόθεση μετάλλου. Αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η μεταλλική άνοδος σταδιακά να διαλυτοποιείται:



Η διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης διέπεται από το νόμο του Faraday. Σύμφωνα με το νόμο αυτό, η ποσότητα του μετάλλου, που αποτίθεται στην κάθοδο, είναι ανάλογη της έντασης ρεύματος, που εφαρμόζεται και της χρονικής διάρκειας της ηλεκτρολυτικής διαδικασίας, όπως παρουσιάζεται στη σχέση (2-5):

$$m = \frac{AIt}{nF} \cdot \beta \quad (2-5)$$

όπου m η μάζα του αποτιθέμενου μετάλλου,

A το ατομικό βάρος του μεταλλικού στοιχείου,

n το σθένος του,

t η διάρκεια της ηλεκτρολυτικής διεργασίας,

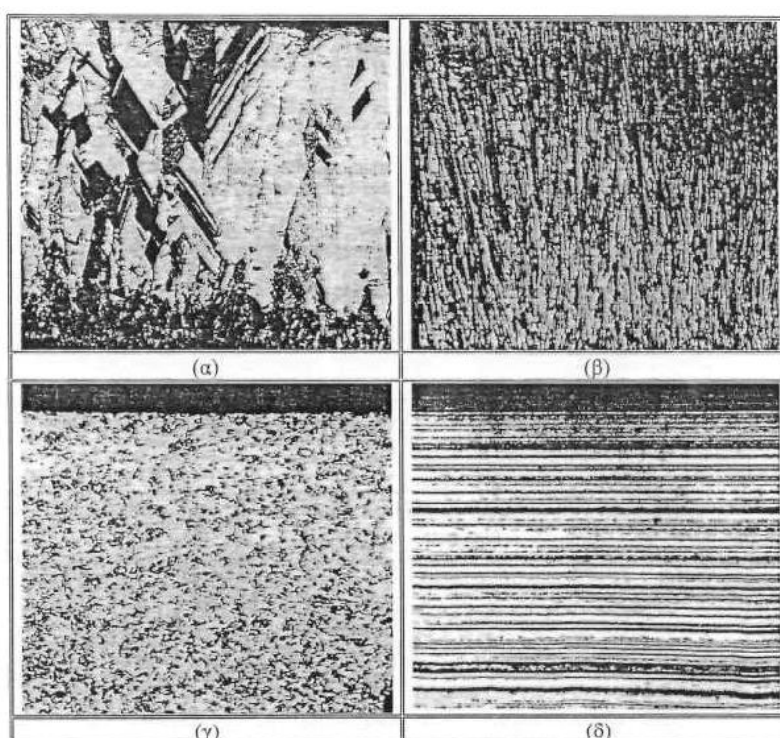
F η σταθερά του Faraday (αριθμός Avogadro x φορτίο ηλεκτρονίου) και

β ο συντελεστής απόδοσης ρεύματος.

Ο συντελεστής απόδοσης ρεύματος ορίζεται ως ο λόγος της ποσότητας του ρεύματος, που καταναλώθηκε για την ηλεκτρολυτική απόθεση του μετάλλου προς τη συνολική ποσότητα του ρεύματος, που καταναλώθηκε στο
κελί
ηλεκτροαπόθεσης.

2.3.3 Δομή και μορφολογία των μεταλλικών επικαλύψεων

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 φάσης που αποτίθεται.



Εικόνα 2-3 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.

Μερικές χαρακτηριστικές δομές επικαλύψεων που έχουν παραχθεί με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης παρουσιάζονται στην εικόνα 2-3. Επικαλύψεις με κρυστάλλους σε μορφή στηλών (εικόνα 2-3α) που προκύπτουν κατά την διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, παρουσιάζουν μικρότερη μηχανική αντοχή και σκληρότητα αλλά μεγαλύτερη ολκιμότητα. Η χρήση διαφόρων προσθέτων στο λουτρό της ηλεκτροαπόθεσης είναι δυνατόν

να επιφέρει αλλαγές στον κρυσταλλικό ιστό της επικάλυψης, όπως μεταβολή του μεγέθους των κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι με μορφή σηλών μπορεί να διατηρηθούν με μικρότερες διαστάσεις, οδηγώντας τελικά σε μία ινώδη μορφή (εικόνα 2-3β) Επίσης, μπορούν να σχηματισθούν επικαλύψεις με λεπτόκοκκη δομή (εικόνα 2-3γ) ή δομή με ζώνες (εικόνα 2-3δ).

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. Στην εικόνα 2-3 φαίνεται σχηματικά η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων ηλεκτροαπόθεσης στο μέγεθος κρυστάλλων μιας ηλεκτρολυτικής επικάλυψης.

2.3.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την ομοιομορφία της μεταλλικής επικάλυψης

Κατά την οποιαδήποτε επιμετάλλωση, το επίστρωμα δεν προκύπτει ομοιόμορφο, αφού στις ακμές, τις γωνίες και τα προεξέχοντα μέρη το αποτιθέμενο μέταλλο είναι πιο παχύ.

Η κατανομή του πάχους του μεταλλικού επιστρώματος εξαρτάται κυρίως από δύο μεγέθη:

- ❖ Την κατανομή του ρεύματος. Η οποία διαμορφώνεται σύμφωνα με τη γεωμετρία του συστήματος ηλεκτροαπόθεσης αλλά και τις δράσης πόλωσης.
- ❖ Τον συντελεστή απόδοσης του ρεύματος ο οποίος συχνά μεταβάλλεται ανάλογα με την πυκνότητα του ρεύματος.

Συντελεστής απόδοσης του ρεύματος

Ο συντελεστής απόδοσης του ρεύματος εξαρτάται ως επί το πλείστον από την πυκνότητα το ρεύματος. Ελαττώνεται δε, καθώς η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνει, γεγονός που οδηγεί σε ομοιομορφία του πάχους του μεταλλικού επιστρώματος. Αντίθετα σε άλλα συστήματα αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, καθιστώντας την επικάλυψη ομοιογενή.

Κατανομή του ρεύματος

Η κατανομή του ρεύματος είναι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την κατανομή του πάχους ενός μεταλλικού επιστρώματος. Η κατανομή του ρεύματος διακρίνεται σε πρωτογενή και δευτερογενή, ενώ εξαρτάται από την κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου και από τις δράσεις πόλωσης στην επιφάνεια της καθόδου.

Η πρωτογενής κατανομή του ρεύματος προκύπτει αν εξαιρέσουμε τις δράσεις πόλωσης στην επιφάνεια της καθόδου. Εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο που αναπτύσσεται ανάμεσα στη κάθοδο και την άνοδο, καθώς και τη γεωμετρία τους. Εμφανίζεται δε ανομοιογενής συγκεντρώνοντας του ρεύμα στα προεξέχοντα σημεία.

Η δευτερογενής κατανομή ελέγχεται με την ενέργεια που απαιτείται ώστε να ενεργοποιηθεί η μεταφορά φορτίου, που ελέγχει το ρυθμό απόθεσης. Όταν η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων γύρω από τη κάθοδο ελαττώνεται, αναπτύσσεται η πόλωση συγκέντρωσης και είναι περίπου σταθερή σε όλη την επιφάνεια της καθόδου ομαλοποιώντας τη συνολική κατανομή του ρεύματος. Στις περιοχές όπου η πυκνότητα ρεύματος είναι αυξημένη λόγω της πρωτογενούς κατανομής ρεύματος, για να διατηρηθεί ο ρυθμός απόθεσης απαιτείται υψηλότερη υπέρταση, αφού η μείωση στη συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων είναι εντονότερη.

Με αυτόν τον τρόπο το ρεύμα κατευθύνεται προς τις γειτονικές περιοχές όπου απαιτείται χαμηλότερη υπέρταση και έτσι η κατανομή του πάχους του μεταλλικού επιστρώματος ομαλοποιείται.

Ικανότητα κάλυψης

Η κατανομή του πάχους μιας μεταλλικής επικάλυψης περιγράφεται από την ικανότητα κάλυψης (throwing power). Η ικανότητα κάλυψης επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στο λουτρό, ενώ εξαρτάται από την κατανομή του ρεύματος και το συντελεστή απόδοσης του ρεύματος. Όταν σε ένα λουτρό έχουμε υψηλή συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων, εμφανίζεται ικανότητα κάλυψης σύμφωνα με την πρωτογενή κατανομή ρεύματος, ενώ για χαμηλή συγκέντρωση ιόντων κυρίως συμβαίνει δευτερογενής κατανομή ρεύματος, γιατί σε αυτήν την περίπτωση είναι πιο εύκολη η ανάπτυξη βαθμώσεων συγκέντρωσης.

Σε μια επιφάνεια καθόδου η ικανότητα κάλυψης σχετίζεται άμεσα με το αν η πλάγια όψη (προφίλ) της επιφάνειας κατατάσσεται με μικροπροφίλ ή μακροπροφίλ. Πιο συγκεκριμένα το προφίλ μιας επιφάνειας κατατάσσεται σε μικροπροφίλ όταν η χαρακτηριστική της διάσταση h είναι στην τάξη μεγέθους ή μικρότερη από το πάχος της στοιβάδας διάχυσης δ , ενώ χαρακτηρίζεται μακροπροφίλ όταν η χαρακτηριστική διάσταση h είναι τουλάχιστον 10 φορές μεγαλύτερη από το πάχος της στοιβάδας διάχυσης δ .

Στην περίπτωση του μικροπροφίλ υπερισχύει δευτερογενής κατανομή ρεύματος για μικρές πυκνότητες ρεύματος και έτσι η πρωτογενής κατανομή ρεύματος εξομαλύνεται από την υπέρταση ενεργοποίησης του ηλεκτροδίου η οποία είναι σταθερή σε όλη την επιφάνεια του. Έτσι προκύπτει μια ομαλοποιημένη κατανομή ρεύματος που έχει ως αποτέλεσμα την απόθεση μεταλλικού επιστρώματος ομοιόμορφου πάχους. Ακόμη, οι προεξοχές είναι περισσότερο προσβάσιμες στα διαχεόμενα μεταλλικά ιόντα από τις εσοχές και έτσι το πάχος του μεταλλικού επιστρώματος είναι ανομοιόμορφο.

Σε ότι αφορά το μακροπροφίλ, και αν έχουμε μικρές πυκνότητες ρεύματος, υπερισχύει η πρωτογενής κατανομή ρεύματος και το μεταλλικό επίστρωμα έχει ανομοιόμορφο πάχος. Για μεγάλες πυκνότητες ρεύματος η μεταφορά μάζας με διάχυση αποκτά σημαντικό ρόλο στις διεργασίες που πραγματοποιούνται κοντά και στην επιφάνεια της καθόδου. Τέλος, η πόλωση συγκέντρωσης δεν επιτρέπει τη συγκέντρωση ρεύματος στις προεξοχές, επειδή κάθε σημείο στην επιφάνεια της καθόδου είναι προσβάσιμο στα

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

μεταλλικά ιόντα και έτσι βελτιώνεται η ομοιομορφία του πάχους του μεταλλικού επιστρώματος.

2.3.5 Μηχανισμός ηλεκτροκρυστάλλωσης

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. Από εκεί πραγματοποιείται η μεταφορά των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια της καθόδου, που έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ροφημένου είδους το οποίο ανάλογα με τις συνθήκες μπορεί να είναι μερικώς ενυδατωμένο και μερικώς εξουδετερωμένο ιόν το οποίο ονομάζεται adion. Στη συνέχεια για να ενσωματωθεί το adion στο κρυσταλλικό πλέγμα θα πρέπει με διάχυση να φτάσει σε μια ευνοϊκή θέση για την ενσωμάτωσή του. Ευνοϊκές θέσεις για την ενσωμάτωση των adions στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι οι διαταραχές και οι οπές στην επιφάνεια της καθόδου όπου τα ροφημένα είδη ενσωματώνονται σε προϋπάρχοντες κρυστάλλους ή οι πυρήνες κρυστάλλωσης οι οποίο σχηματίζονται με τυχαίο τρόπο από συσσωματώματα adions και οδηγούν στην ανάπτυξη νέων κρυστάλλων.

Η επιφανειακή διάχυση πραγματοποιείται εξαιτίας της βάρθρωσης της συγκέντρωσης των adions. 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 ρυθμός επιφανειακής διάχυσης των ροφημένων ειδών και ο αριθμός τους.

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

2.4 Επιψευδαργύρωση

2.4.1 Εισαγωγή

Ο ψευδάργυρος είναι ένα στιλπνό, ασπρογαλάζιο μέταλλο, το οποίο είναι σκληρό, κρυσταλλικό και τρίβεται εύκολα. Είναι το μέταλλο που χρησιμοποιείται κυρίως για την αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχει, ιδιαίτερα σε βιομηχανικό και αστικό περιβάλλον. Διαβρώνεται όμως εύκολα σε περιβάλλον με υψηλή υγρασία (σχετική υγρασία πάνω από 70%) και στις περιπτώσεις αυτές αντικαθιστάται από άλλα υλικά, συνήθως από κάδμιο.

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

2.4.2 Όξινα θειικά λουτρά

Στα λουτρά αυτής της κατηγορίας, η απόθεση του ψευδαργύρου συνοδεύεται από μικρότερη έκληση υδρογόνου, σε σύγκριση με τα κυανιούχα διαλύματα. Παρουσιάζουν, επίσης, χαμηλό κόστος λειτουργίας και μεγάλες ταχύτητες απόθεσης. Το στρώμα του αποτιθέμενου ψευδαργύρου είναι λευκό και αποτελείται από χονδρούς κόκκους (χανδροκρυσταλλικό), ενώ είναι λιγότερο στιλπνο από αυτό που αποτίθεται από κυανιούχα διαλύματα.

Το θειικό οξύ χρησιμοποιείται για να διατηρεί το pH ανάμεσα σε 3,5 με 4,5. Η θερμοκρασία του λουτρού είναι συνήθως 32 °C, αν και, όταν απαιτείται μεγαλύτερη ταχύτητα απόθεσης, μπορεί να αυξηθεί και να φτάσει μέχρι τους 60 °C.

Όπως και στις άλλες κατηγορίες λουτρών, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν πρόσθετα για να βελτιώσουν την ποιότητα των αποθέσεων. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι οι δεξτρίνες και η γλυκόζη.

2.5 Θερμοκρασιακός Αιφνιδιασμός

2.5.1 Εισαγωγή

Η θεωρία των θερμοκρασιακών αιφνιδιασμών είχε αναπτυχθεί σε πολύ απλές περιπτώσεις μεταφοράς θερμότητας οι οποίες εμφανίζονται σε ομογενή ιστροπικά σώματα απλών σχημάτων.

Η συμπεριφορά των ετερογενών υλικών σε συνθήκες θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού δεν έχει μελετηθεί επαρκώς, λόγω των δυσκολιών στη διερεύνηση της αντοχής και της ιστροπίας και στη μεταβολή των ιδιοτήτων τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Ενώ στα ομογενή και ισότροπα υλικά οι τάσεις οφείλονται σε θερμοκρασιακές μεταβολές, στα ετερογενή υλικά αναπτύσσονται τάσεις ακόμα και χωρίς θερμοκρασιακές μεταβολές, λόγω των διαφορετικών συντελεστών μεταφοράς θερμότητας σε διαφορετικές διαυθύνσεις, εξαιτίας των διαφορετικών φάσεων που υπάρχουν στο υλικό.

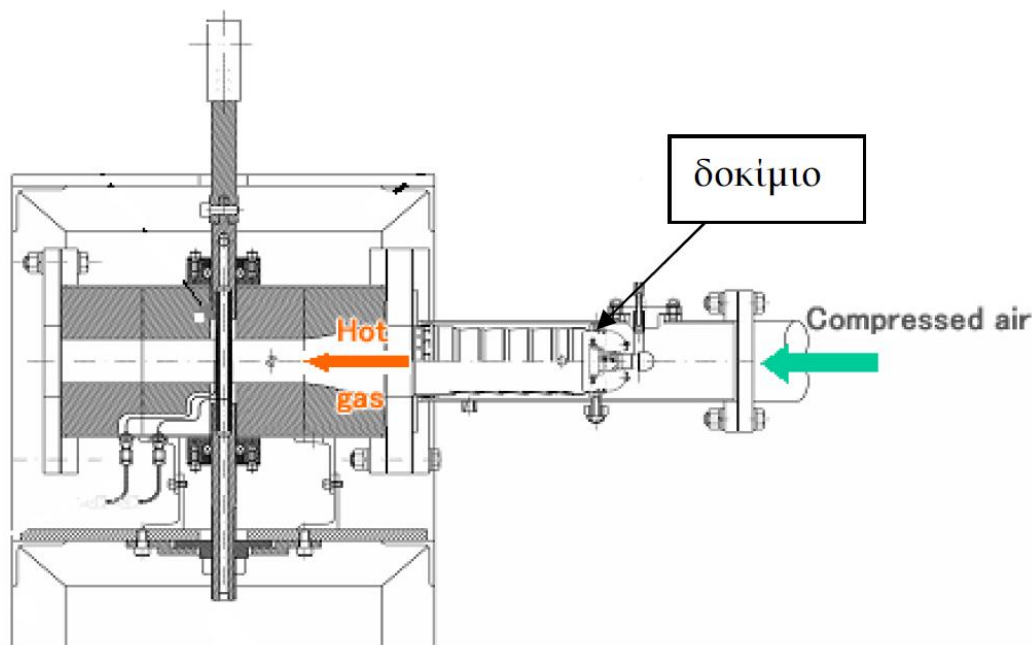
Τέτοιου είδους μικροτάσεις σε συνδυασμό με τις τάσεις που αναπτύχθηκαν λόγω των θερμοκρασιακών διαβαθμίσεων συνεισφέρουν στην πρόωρη διασπορά των ετερογενών υλικών σε συνθήκες θερμοκρασιακών αιφνιδιασμών.

2.5.2 Εισαγωγή εννοιών

Ο θερμοκρασιακός αιφνιδιασμός εκτελείται για να μελετηθεί η δυνατότητα ενός υλικού να αντισταθεί στις ξαφνικές αλλαγές στη θερμοκρασία. Είναι ο αυστηρότερος τύπος όλων των σχετικών με τη θερμοκρασία δοκιμών, μιας και περιλαμβάνει ένα υψηλό ποσοστό της αλλαγής της θερμοκρασίας. Ο θερμοκρασιακός αιφνιδιασμός είναι μια αντίδραση σε μια γρήγορη και ακραία διακύμανση της θερμοκρασίας. Ο αιφνιδιασμός είναι το αποτέλεσμα μιας θερμικής αλλαγής. Η αλλαγή θερμοκρασίας προκαλεί την επέκταση της μοριακής δομής ενός αντικειμένου, λόγω της αποδυνάμωσης των δεσμών που κρατούν τα μόρια στο σχηματισμό.

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

Το υλικό υποβάλλεται σε έναν σταθερό αριθμό κύκλων, οι οποίοι αρχίζουν συνήθως από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (~25°C). Τα δοκίμια εκτίθενται στη συνέχεια σε μια εξαιρετικά υψηλή (ή χαμηλή) θερμοκρασία, πριν επιστρέψουν και πάλι στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



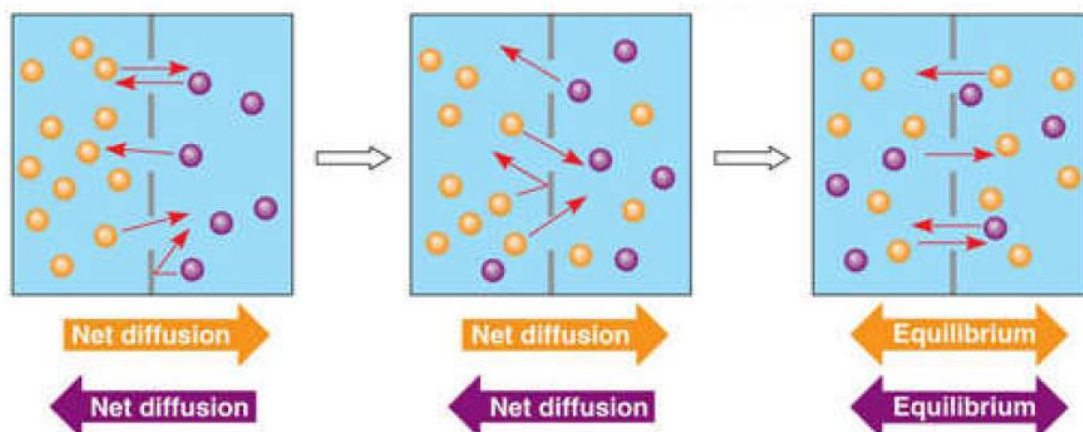
Εικόνα 2-4 Προσομοίωση μηχανής θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού

Τα κεραμικά υλικά είναι πιο τρωτά σε αυτήν τη διαδικασία, εν μέρει επειδή δεν είναι καλοί αγωγοί της θερμικής ενέργειας, και επίσης επειδή δεν έχουν υψηλές εφελκυστικές δυνάμεις. Ακόμα κι έτσι, αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται συχνά για τέτοιου είδους εφαρμογές, επειδή έχουν πολύ υψηλά σημεία τήξεως.

Ωστόσο τα τελευταία χρόνια, σε αυτή τη δοκιμή εισάγονται και μέταλλα τα οποία έχουν υποστεί είτε μεταλλική επικάλυψη, είτε κραματική επικάλυψη μετάλλου - κεραμικού. Σε αυτές τις περιπτώσεις, εισάγονται και άλλες έννοιες, όπως αυτή της διάχυσης των υλικών από την επίκαλυψη στο υπόστρωμα.

Διάχυση χαρακτηρίζεται η τάση των μορίων μιας ουσίας να διασπείρονται από περιοχές υψηλότερης συγκέντρωσης σε περιοχές

χαμηλότερης συγκέντρωσης. Η τάση αυτή εκδηλώνεται με αντίστροφη μετακίνηση των μορίων. Αυτό σημαίνει, ότι η μετακίνηση των μορίων γίνεται και προς τις δύο κατευθύνσεις, με μεγαλύτερο ρυθμό από την περιοχή της υψηλότερης συγκέντρωσης. Κάποια στιγμή οι συγκεντρώσεις εξισώνονται, που όμως δεν εμποδίζει την μετακίνηση των μορίων που συνεχίζεται με σταθερό ρυθμό αυτή τη φορά.



Εικόνα 2-5 Προσομίωση ανακατανομής ατόμων κατά τη διάχυση

2.5.3 Τύποι συστημάτων

Υπάρχουν δύο τύποι συστημάτων που εξετάζουν τους θερμοκρασιακούς αιφνιδιασμούς αέρος – αέρος ή υγρό – υγρό. Και στα δύο συστήματα, ο εξοπλισμός πρέπει να είναι σε θέση να ποικίλει την καυτή θερμοκρασία, την κρύα θερμοκρασία και το χρόνο κατοίκησης στο θάλαμο ή στη δεξαμενή αντίστοιχα.

Αέρος – αέρος

Η αέρος – αέρος δοκιμή θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού χρησιμοποιεί ένα πολύ υψηλό ποσοστό της αλλαγής θερμοκρασίας. Χρησιμοποιούνται δύο θάλαμοι, ο ένας κρατιέται καυτός και ο άλλος σε θερμοκρασία δωματίου. Ένας αυτόματος μεταφορέας χρησιμοποιείται για να μετακινήσει το υπό δοκιμή υλικό μεταξύ των δύο αιθουσών μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα.

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

Υγρό – υγρό

Στα υγρά συστήματα χρησιμοποιείται ένα σύστημα δύο δεξαμενών και μια μηχανοποιημένη ρύθμιση καλαθιών για να κινήσουν το υπό δοκιμή υλικό μεταξύ των καυτών και κρύων πλευρών του εξοπλισμού. Αυτό το σύστημα χρησιμοποιείται όταν απαιτείται ένα υψηλότερο ποσοστό θερμικής μεταφοράς της μεγαλύτερης θερμικής ενέργειας.

3. Σκοπός Παρούσης Μελέτης

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ηλεκτρολυτική εναπόθεση επικάλυψης ψευδαργύρου σε υπόστρωμα χαλκού και η υποβολή των δοκιμίων σε θερμοκρασιακούς αιφνιδιασμούς, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης αυτών στο υλικό μας.

Αρχικά, εναποτέθηκαν επικαλύψεις ψευδαργύρου σε υπόστρωμα καθαρού χαλκού με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης. Κατά την παραγωγή παρέμειναν σταθερές οι παράμετροι της θερμοκρασίας, του χρόνου εναπόθεσης και της πυκνότητας του ρεύματος. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, καθώς και της περιθλασιομετρίας ακτίνων – Χ, προσδιορίστηκε η δομή, η χημική σύσταση, καθώς και το πάχος των παραχθέντων επικαλύψεων.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε θερμοκρασιακός αιφνιδιασμός. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες με τρεις κύκλους στην κάθε μία.

Ύστερα, μελετήθηκε η μεταβολή του πάχους, η δομή και η χημική σύσταση των επικαλύψεων Zn στο υπόστρωμα Cu, προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση των θερμοκρασιακών αιφνιδιασμών στο υλικό. Τέλος, μελετήθηκε η μικροσκληρότητα πριν και μετά τους θερμοκρασιακούς αιφνιδιασμούς.

4. Προηγούμενες συναφείς μελέτες

Το αντικείμενο της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι η μελέτη συγκεκριμένων τεχνολογικών ιδιοτήτων των επικαλυμμένων δοκιμίων χαλκού με ψευδάργυρο (Zn). Η μελέτη περιλαμβάνει την ανάπτυξη επιμεταλλώσεων σε ηλεκτρολυτικό λουτρό, την αναγνώριση της δομής και της χημικής σύστασης, καθώς και τη μελέτη ορισμένων τεχνολογικών ιδιοτήτων, όπως η μικροσκληρότητα και η συμπεριφορά σε θερμοκρασιακό αιφνιδιασμό (thermal shock).

Εξαιτίας της πολυπλοκότητας της εργασίας και της σφαιρικής μελέτης επικαλυμμένων δοκιμίων χαλκού, περιορισμένος αριθμός ερευνητικών εργασιών που πραγματεύονται στο σύνολό τους το θέμα ευρέθη. Ορισμένες πρόσφατες ερευνητικές μελέτες σχετικά με την επικάλυψη του χαλκού με ψευδάργυρο και τους θερμοκρασιακούς αιφνιδιασμούς είναι:

Ο Χρ. Παναγόπουλος και οι συνεργάτες του [10] παρήγαγαν επικαλυμμένο χαλκό με ψευδάργυρο και μελέτησαν τις μηχανικές του ιδιότητες. Κατά τις δοκιμές παρατήρησαν αύξηση της μικροσκληρότητας και της διάχυσης με αύξηση του πάχους της επικάλυψης, καθώς και αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμο με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων.

Πάλι, ο Χρ. Παναγόπουλος και οι συνεργάτες του [11] ερευνήσανε τη συμπεριφορά του επικαλυμμένα αλουμινίου με ψευδάργυρο σε θερμή κατεργασία και παρατήρησαν το σχηματισμό προστατευτικού οξειδίου στην επιφάνεια των δοκιμίων καθώς και την αλληλοδιάχυση μεταξύ των υλικών.

Juskenas και οι συνεργάτες του [13] ερεύνησαν τις φάσεις του επικαλυμμένου χαλκού με ψευδάργυρο κατά τη διάρκεια της γύρασης και παρατήρησαν το σχηματισμό των φάσεων η, ε-CuZn₃ και γ-Cu₅Zn₈.

Τέλος, Chen και οι συνεργάτες του [14] χρησιμοποίησαν κράμα Cu-Zn σαν υπόστρωμα για τη μελέτη οξειδίου του ψευδαργύρου.

5. Πειραματική Διαδικασία

Γενικά

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται όλες οι πειραματικές διαδικασίες, που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια εκτέλεσης της διπλωματικής αυτής εργασίας. Γίνεται εκτενής αναφορά στα στάδια προετοιμασίας των δοκιμών, στην ανάπτυξη και στη μελέτη των επικαλύψεων, καθώς και στις εργαστηριακές συσκευές, που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό.

5.1 Μεταλλικά υποστρώματα και επιφανειακή προετοιμασία

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα χαλκού.

5.1.1 Κοπή των δοκιμών

Από τη λαμαρίνα του χαλκού πραγματοποιήθηκε κοπή, με την βοήθεια δισκοτόμου, δοκιμών με διαστάσεις 10mm x 40mm x 1,5mm. Τα δοκίμια αυτά χρησιμοποιήθηκαν, μετά από τη λείανση, τη στίλβωση και τη χημική προσβολή, για τη μελέτη της δομής (μεταλλογραφία) του υλικού.

Ίδιου μεγέθους δοκίμια χρησιμοποιήθηκαν και για την παρασκευή των επικαλύψεων Zn, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τα προκαταρκτικά πειράματα του προσδιορισμού του πάχους της επικάλυψης, της σκληρότητας και για όλα τα στάδια μελέτης των επικαλύψεων.

5.1.2 Λείανση

Η λείανση πραγματοποιείται με σκοπό την εξάλειψη των γεωμετρικών ανωμαλιών στην επιφάνεια των δοκιμών για να αποκαλυφθεί η δομή του έπειτα από στίλβωση και χημική προσβολή.

Στη μηχανική λείανση που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο χρησιμοποιούνται χαρτιά με σκληρούς κόκκους καρβιδίου του πυριτίου (SiC) (220 - 2000). Ο αριθμός αυτός αντιστοιχεί στο μέσο μέγεθος κόκκων (αριθμός κόκκων ανά τετραγωνική ίντσα). Όσο μεγαλύτερος είναι αυτός ο αριθμός, τόσο μικρότερο είναι το μέσο μέγεθος κόκκων, δηλαδή τόσο πιο λεπτομερή λείανση πραγματοποιούμε. Η αποξεστική δράση αυτών των κόκκων έχει ως αποτέλεσμα να εξαλείφονται οι ανωμαλίες που έχουν μεγαλύτερο από το μέσο μέγεθος των κόκκων.

Για την λείανση των δοκιμίων χαλκού που προορίζονταν για μεταλλογραφικό έλεγχο, χρησιμοποιήθηκαν λειαντικά χαρτιά από 220 έως 1200grit.

Για τα δοκίμια χαλκού που προορίζονταν για ηλεκτραπόθεση χρησιμοποιήθηκαν λειαντικά χαρτιά από 220 έως 1000grit. Η λείανση των δοκιμίων αυτών σταμάτησε στα 1000grit για να έχουμε μια επιθυμητή τραχύτητα που είναι απαραίτητη για την καλύτερη πρόσφυση της επικάλυψης.

5.1.3 Αποτατική ανόπτηση

Μετά το πέρας της λείανσης ακολούθησε αποτατική ανόπτηση των δοκιμίων χαλκού. Ο σκοπός της θερμικής αυτής κατεργασίας ήταν η απομάκρυνση των μηχανικών τάσεων που δημιουργήθηκαν κατά τη μηχανική κατεργασία του υλικού (π.χ. έλαση, κοπή). Οι παραμένουσες μηχανικές τάσεις μπορεί να προκαλέσουν ρωγμές σε ενδεχόμενη φόρτιση του υλικού.

Η αποτατική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε με τη θέρμανση του υλικού μεταξύ του 1/2 και του 1/3 του σημείου τήξεως και για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Εν συνεχεία, το υλικό αποψύχθηκε με αργό ρυθμό.

Συγκεκριμένα, στα δοκίμια χαλκού πραγματοποιήθηκε αποτατική ανόπτηση στους 350ο C για δύο ώρες και στη συνέχεια ακολούθησε απόψυξη με αργό ρυθμό εντός του φούρνου.

5.1.4 Στίλβωση

Με τη στίλβωση η επιφάνεια του δοκιμίου γίνεται ακόμα πιο επίπεδη και λαμβάνει χώρα μετά τη λείανση.

Μετά τη λείανση το δοκίμιο είναι αρκετά λείο, όμως παραμένουν σε αυτό μικρές γραμμές που προήλθαν με την απόξεση του υλικού από τους κόκκους του λειαντικού χαρτιού.

Η στίλβωση γίνεται με τη χρήση ειδικών απαλών υφασμάτων πάνω στα οποία τοποθετούμε αδαμαντόπαστα με διάμετρο κόκκων της τάξης των μm, μεγάλης σχετικά διαμέτρου σε πρώτο στάδιο και ολοένα μικρότερης στα ακόλουθα.

Στίλβωση πραγματοποιήθηκε στις επιφάνειες των δοκιμίων χαλκού που προορίζονταν για μεταλλογραφία και στις κάθετες διατομές των επικαλυμμένων δοκιμίων που πραγματοποιήθηκαν για την επίτευξη της μικροσκοπημένης και του προσδιορισμού του πάχους της επικάλυψης.

5.1.5 Χημική προσβολή

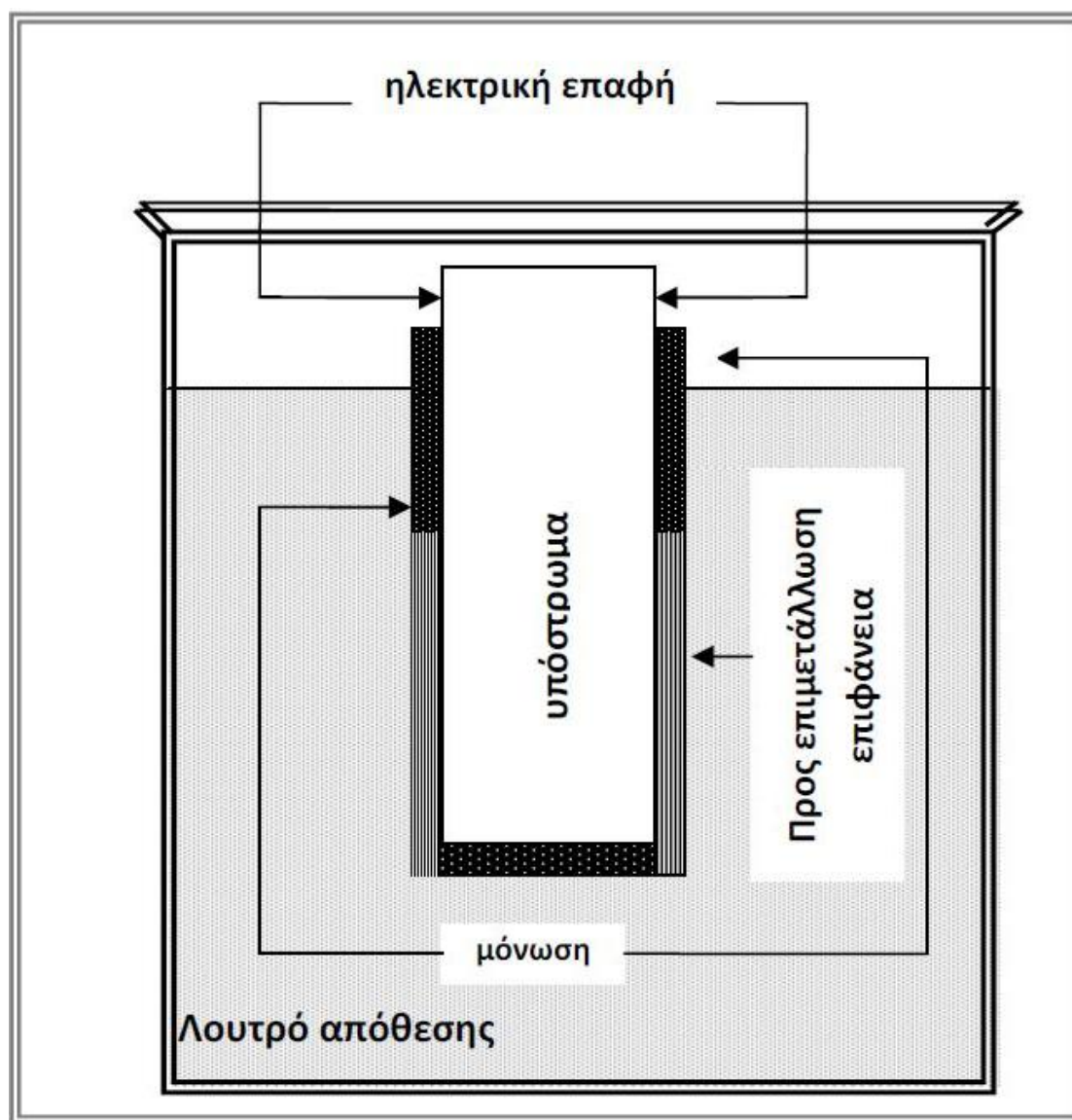
Μετά τη στίλβωση και τον καθαρισμό με υπερήχους ακολούθησε χημική προσβολή των δοκιμίων χαλκού με χημικά αντιδραστήρια. Με τη χημική προσβολή επιδιώκεται η αποκάλυψη της μικροδομής του εξεταζόμενου υλικού. Η προσβολή πραγματοποιήθηκε με εμβάπτιση του δοκιμίου στο κατάλληλο αντιδραστήριο.

Στα εξεταζόμενα δοκίμια χαλκού, σκοπός της χημικής προσβολής ήταν η διάκριση των κόκκων. Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διάλυμα με σύσταση 30ml HNO₃, 10ml FeCl₃ και 120 ml H₂O ή μεθανόλης.

Με τη προσβολή η επιφάνεια του δοκιμίου γινόταν θαμπή και χρησιμοποιήθηκε οινόπνευμα ώστε να σταματήσει η επίδραση του αντιδραστηρίου. Εν συνεχεία, το δοκίμιο ξεπλύθηκε με νερό.

5.1.6 Μόνωση δοκιμίων

Για να ξεκινήσει η διαδικασία της επιμετάλλωσης πραγματοποιήθηκε μόνωση των δοκιμίων με μονωτική ταινία (εικόνα 5-1). Η προς επιμετάλλωση επιφάνεια στη μία πλευρά ήταν 10mm x 30 mm για τα δοκίμια που δημιουργήθηκαν με σκοπό την μελέτη των επικαλύψεων και 20mm x 30 mm για τα δοκίμια της πρόσφυσης. Αυτό βοήθησε στον ακριβή υπολογισμό της πυκνότητας του ρεύματος.



Εικόνα 5-1 Σχηματική παράσταση του τρόπου με τον οποίο έγινε η μόνωση των δοκιμίων του χαλκού, πριν υποβληθούν σε ηλεκτροαπόθεση

5.2 Επιψευδαργύρωση χαλκού

5.2.1 Πειραματική διάταξη απόθεσης επικαλύψεων Zn

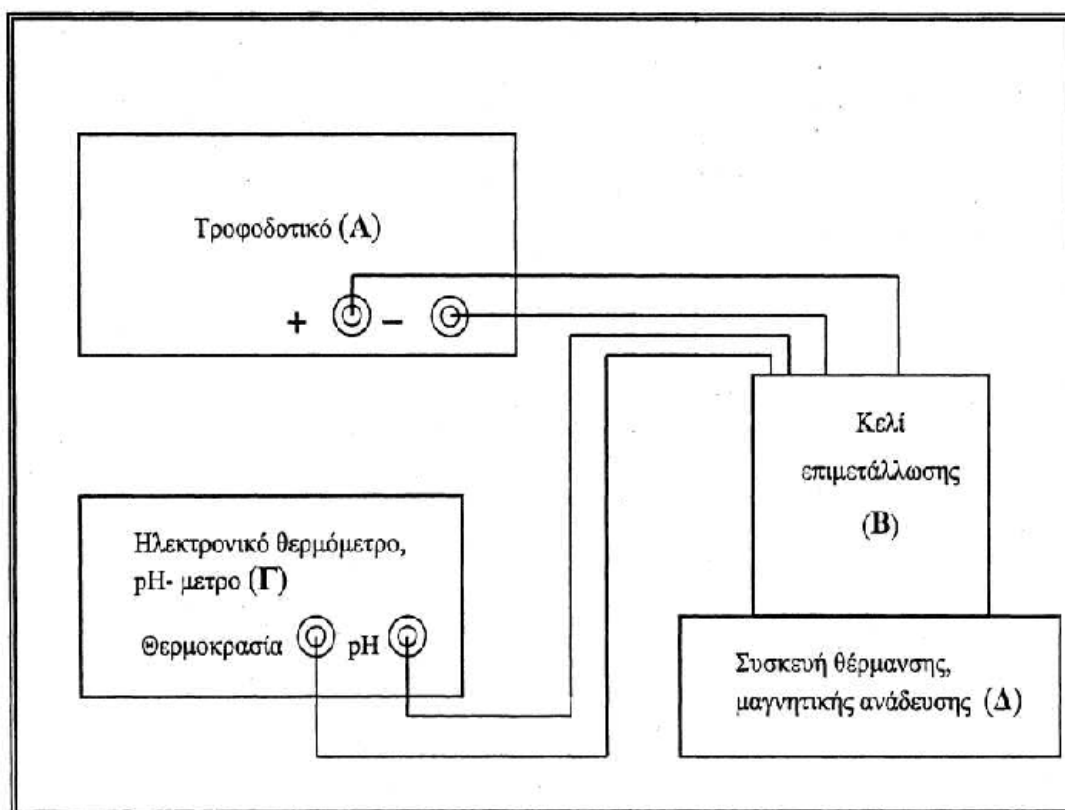
Για την απόθεση των επικαλύψεων Zn

χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω διάταξη, που περιγράφεται με τη

βοήθεια των εικόνων 5.4 και 5.5 και αποτελείται από τα ακόλουθα

μέρη:

1. Ένα τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος (Α)
2. Μία συσκευή θέρμανσης και μαγνητικής ανάδευσης (Δ)
3. Ένα θερμόμετρο και ένα pH-μετρο (Γ)
4. Ένα κελί επιμετάλλωσης (εικόνα 5-2)

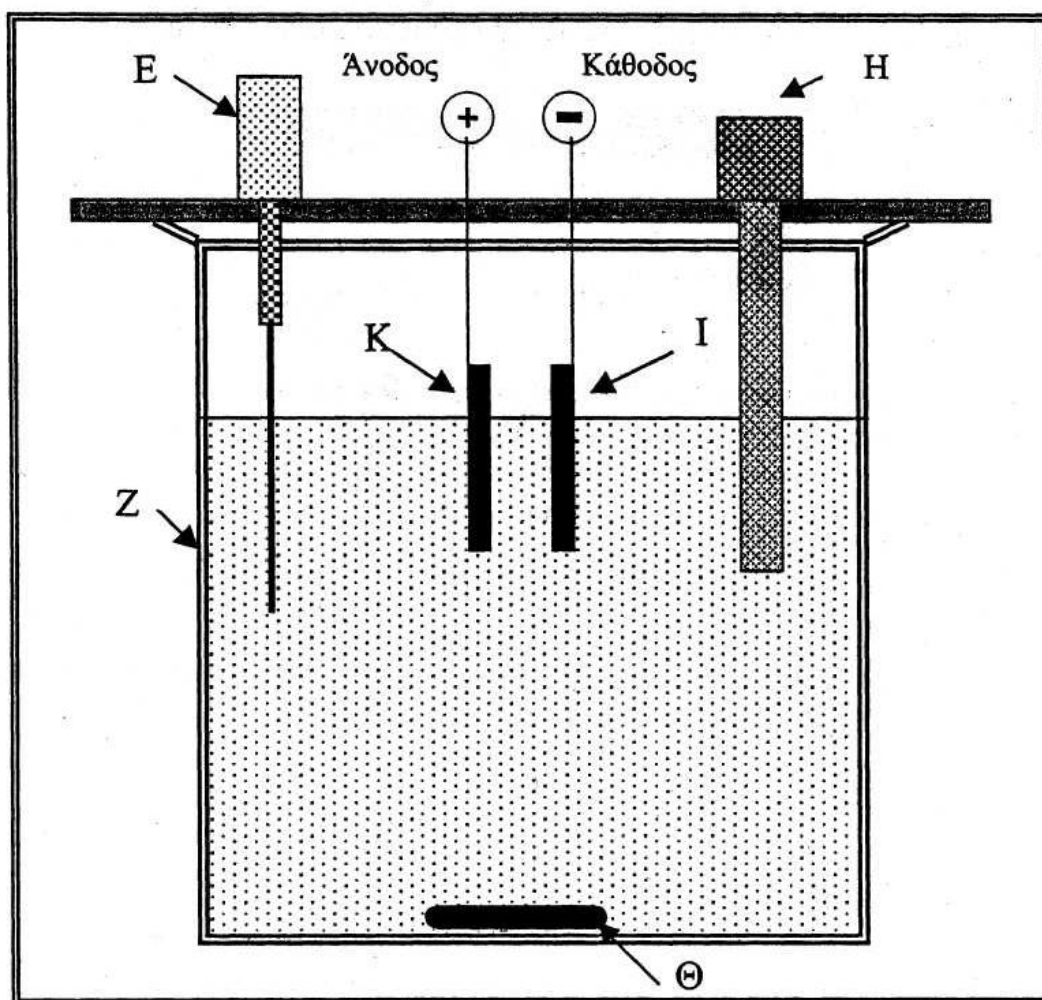


Εικόνα 5-2 Διάταξη εναπόθεσης

Το κελί επιμετάλλωσης αποτελείται με τη σειρά του από:

Θερμικός αιφνιδισμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

- ▶ Ένα γυάλινο δοχείο (Z) των 150ml που περιείχε το λουτρο επιμετάλλωσης
- ▶ Την κάθοδο (I), η οποία είχε διαστάσεις 10mm x 40 mm.
- ▶ Την άνοδο (K), κατασκευασμένη από ψευδάργυρο, η οποία είχε διαστάσεις όμοιες με τις διαστάσεις της καθόδου και ήταν τοποθετημένη σε απόσταση περίπου 2 cm από την κάθοδο, με τρόπο ώστε, η επιφάνεια της να είναι παράλληλη με την επιφάνεια της καθόδου.
- ▶ Ένα θερμόμετρο (E), για τον συνεχή έλεγχο της θερμοκρασίας του λουτρού και ένα pH-μετρο (H) για τον συνεχή έλεγχο του pH στο λουτρό ηλεκτροαπόθεσης.



Εικόνα 5-3 Ηλεκτρολυτικό κελί

5.2.2 Προετοιμασία λουτρού και συνθήκες εναπόθεσης επικαλύψεων Zn

Για την παρασκευή των επικαλύψεων Zn χρησιμοποιήθηκε λουτρό, η χημική σύσταση του οποίου παρουσιάζεται στον πίνακα (5.1).

Χημική ένωση	Λουτρό συγκέντρωσης (g/L)
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	360
$C_6H_{12}O_6$	120
NH_4Cl	30
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	15

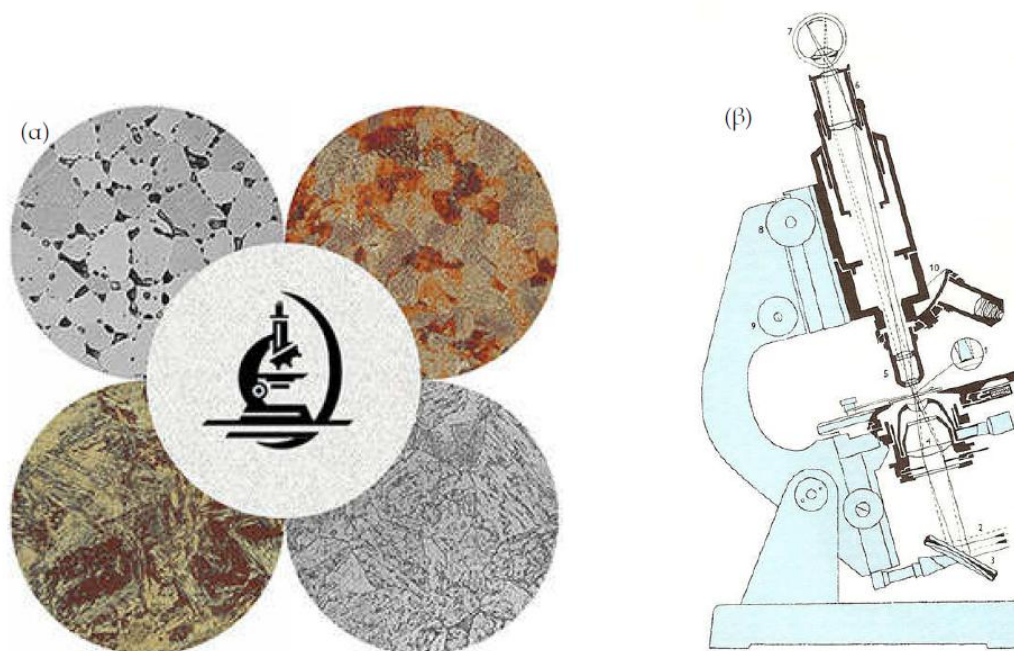
Πίνακας 5-1 Σύσταση λουτρού ηλεκτροαπόθεσης

Το pH του διαλύματος διατηρήθηκε μεταξύ 4 και 4,5 και η θερμοκρασία του λουτρού κατά την ηλεκτροαπόθεση στους 35° C. Η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης ήταν 60mA/cm² και ο χρόνος απόθεσης 30 min.

Η επιλογή του παραπάνω ηλεκτρολυτικού λουτρού και των συνθηκών απόθεσης έγινε ύστερα από μία σειρά δοκιμαστικών πειραμάτων, για την παρασκευή επικάλυψης Zn η οποία να είναι όσο το δυνατόν ομοιόμορφη χωρίς ατέλειες και σημεία αποκόλλησης.

5.3 Παρατήρηση δοκιμίων με οπτικό μικροσκόπιο

Στην οπτική μικροσκοπία χρησιμοποιείται το μικροσκόπιο προσπίπτουσας δέσμης φωτός. Τα βασικά του στοιχεία περιλαμβάνουν τα διάφορα οπτικά μέρη και τα συστήματα φωτισμού. Σε υλικά που είναι αδιαφανή στο ορατό φως (όλα τα μέταλλα και πολλά κεραμικά και πολυμερή) μόνο η επιφάνεια μπορεί να είναι αντικείμενα παρατήρησης και το μικροσκόπιο προσπίπτουσας δέσμης φωτός πρέπει να χρησιμοποιείται στη θέση ανάκλασης (reflecting mode). Οι αντιθέσεις στην παραγόμενη εικόνα προκύπτουν από διαφορές στην ανακλαστικότητα διάφορων περιοχών της μικροδομής. Έρευνες τέτοιου τύπου συχνά καλούνται μεταλλογραφικές, καθώς και η τεχνική εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στα μέταλλα.



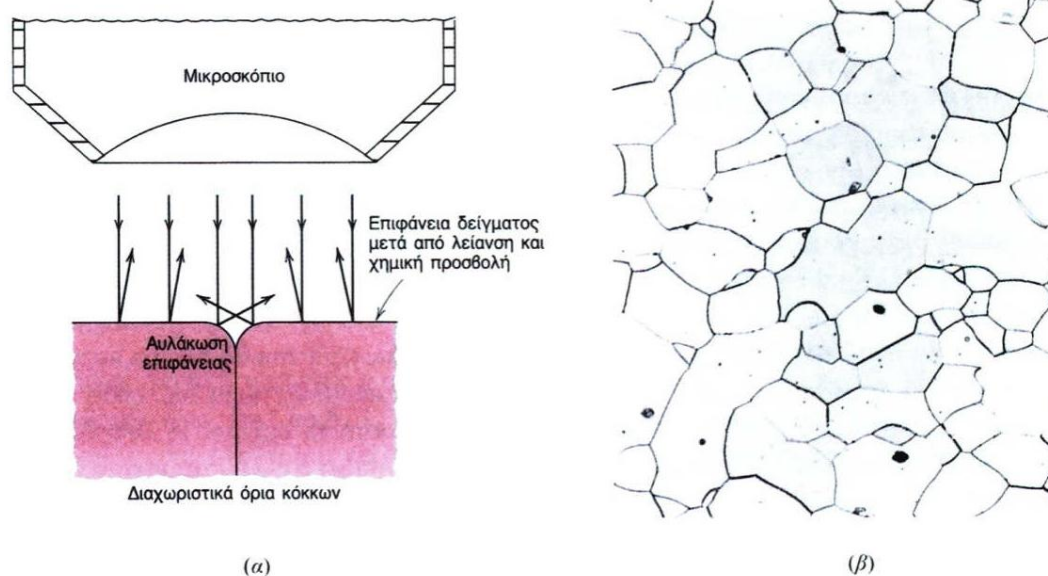
Εικόνα 5-4 (α) Μεταλλογραφίες διαφόρων υλικών, (β) Οπτικό μικροσκόπιο

Κανονικά απαιτείται προσεκτική και σχολαστική προετοιμασία της επιφάνειας προκειμένου να αναδειχθούν οι σημαντικές λεπτομέρειες της μικροδομής. Η επιφάνεια του δοκιμίου πρέπει πρώτα λειανθεί και κατόπιν να στιλβωθεί σε τέτοιο βαθμό ώστε να είναι γυαλιστερή σαν καθρέφτης. Η μικροδομή αποκαλύπτεται με κατεργασία της επιφάνειας χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο χημικό αντιδραστήριο σε μια διαδικασία που ονομάζεται χημική προσβολή (etching). Η χημική αντιδραστικότητα των κόκκων μερικών μονοφασικών υλικών εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Συνεπώς, σε ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα τα χαρακτηριστικά της χημικής προσβολής διαφέρουν από κόκκο σε κόκκο.

Επίσης, εξαιτίας της διαδικασίας της χημικής προσβολής σχηματίζονται μικρές αυλακώσεις κατά μήκος των διαχωριστικών ορίων των κόκκων. Καθώς τα άτομα που βρίσκονται κατά μήκος των ορίων των περιοχών των κόκκων είναι χημικά περισσότερο ενεργά, δυαλύονται με ένα μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με αυτά που βρίσκονται μέσα στους κόκκους. Αυτές οι αυλακώσεις γίνονται διακριτές, όταν τις βλέπουμε κάτω από ένα μικροσκόπιο επειδή αντανακλούν το φως με μια γωνία διαφορετική από αυτή των ίδιων των

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

κόκκων. Αυτό το φαινόμενο απεικονίζεται στην εικόνα 5-5 (α). Η εικόνα 5-5 (β) δείχνει τη φωτομικρογραφία ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος του οποίου οι αυλακώσεις των ορίων των κόκκων φαίνονται αρκετά καθαρά ως σκούρες γραμμές.



Εικόνα 5-5 Τμήμα ενός διαχωριστικού ορίου κόκκων και της αυλάκωσης της επιφάνειας του εξαιτίας της χημικής προσβολής

Όταν πρόκειται να εξετασθεί η μικροδομή ενός διφασικού κράματος, επιλέγεται ένα κατάλληλο αντιδραστήριο χημικής προσβολής το οποίο παράγει διαφορετική υφή σε κάθε φάση, ώστε οι διαφορετικές φάσεις να μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους.

5.4 Μεταλλογραφικός έλεγχος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η μεταλλογραφική εξέταση του υποστρώματος χαλκού, της επιφάνειας και της κάθετης διατομής της επικάλυψης Zn πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (S.E.M.).

Η **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης** (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

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

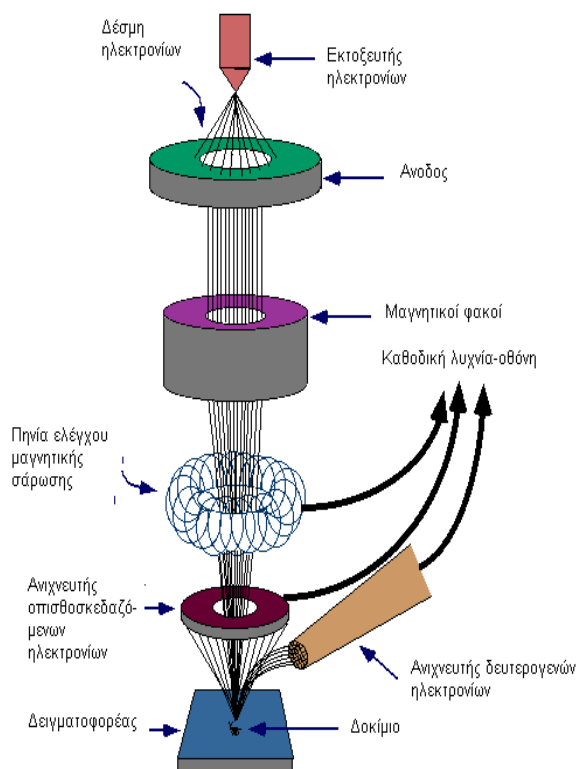
Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

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

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- 1) Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο



Εικόνα 5-6 Περιγραφή της λειτουργίας του SEM

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως 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.

Περιλαμβάνει τους διάφορους αιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση - παρουσίαση - καταγραφή). Οι αιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι αιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο αιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο αιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο αιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο αιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSEED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο αιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS).

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, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίζουμε φάσεις. Ο συνδυασμός του SEM με το XRD χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, για το βάθος των ρηγμάτων, το μέγεθος της ζώνης στη σχισμή, και τον τρόπο δημιουργίας ρωγμών με σκοπό να καθοριστεί ένα ποσοτικό μοντέλο σκληρότητας της δομής.

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

5.5 Μελέτη της κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτινών-X (X-Ray Diffraction, XRD)

Μετά την απόθεσή τους, η επικαλύψεις Zn, υπεβλήθησαν σε περίθλαση ακτινών - X, προκειμένου να εξεταστεί η κρυσταλλική τους δομή. Επίσης, για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης ελήφθησαν ακτινοδιαγράμματα και για το υπόστρωμα του χαλκού.

Όταν ακτίνες - X διέρχονται από έναν κρύσταλλο, τότε ένα μέρος από την ενέργειά τους απορροφάται από αυτόν. Η ενέργεια αυτή εκπέμπεται από τον κρύσταλλο, καθώς δομικές μονάδες του κρυστάλλου καθίστανται δευτερογενείς πηγές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως περίθλαση ακτινών - X. Οι δευτερογενείς ακτίνες, που οφείλονται στην περίθλαση της πρωτογενούς ακτινοβολίας, είτε είναι εν φάση και συμβάλλουν δημιουργικά στην ενίσχυση της ακτινοβολίας, είτε είναι σε αντίθετη φάση και συμβάλλουν καταστρεπτικά στην απόσβεση της ακτινοβολίας.

Οι ακτίνες X είναι εγκάρσια ηλεκτρομαγνητικά κύματα, όπως το φως, αλλά με πολύ μικρότερο μήκος κύματος λ από 0.01 έως 0.25 nm. Όταν μια δέσμη ακτινών X με μήκος κύματος λ προσπέσει σε ένα κρυσταλλικό στερεό υπό γωνία θ ως προς κάποια ομάδα επιπέδων, ένα μέρος της δέσμης εξέρχεται από τον κρύσταλλο κατά τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης, ενώ το υπόλοιπο σκεδάζεται πάνω στο πλέγμα. Όταν η διαφορά φάσης μεταξύ των σκεδαζόμενων ακτινών είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του 2π , έχουμε ενίσχυση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Στην περίπτωση των ακτινών της εικόνας 5.10, η ενίσχυση και επομένως η ύπαρξη ανακλώμενης δέσμης πραγματοποιείται αν είναι $(AB) + (BC) = n \cdot \lambda$, όπου n ακέραιος αριθμός ($n=1,2,3,\dots$).

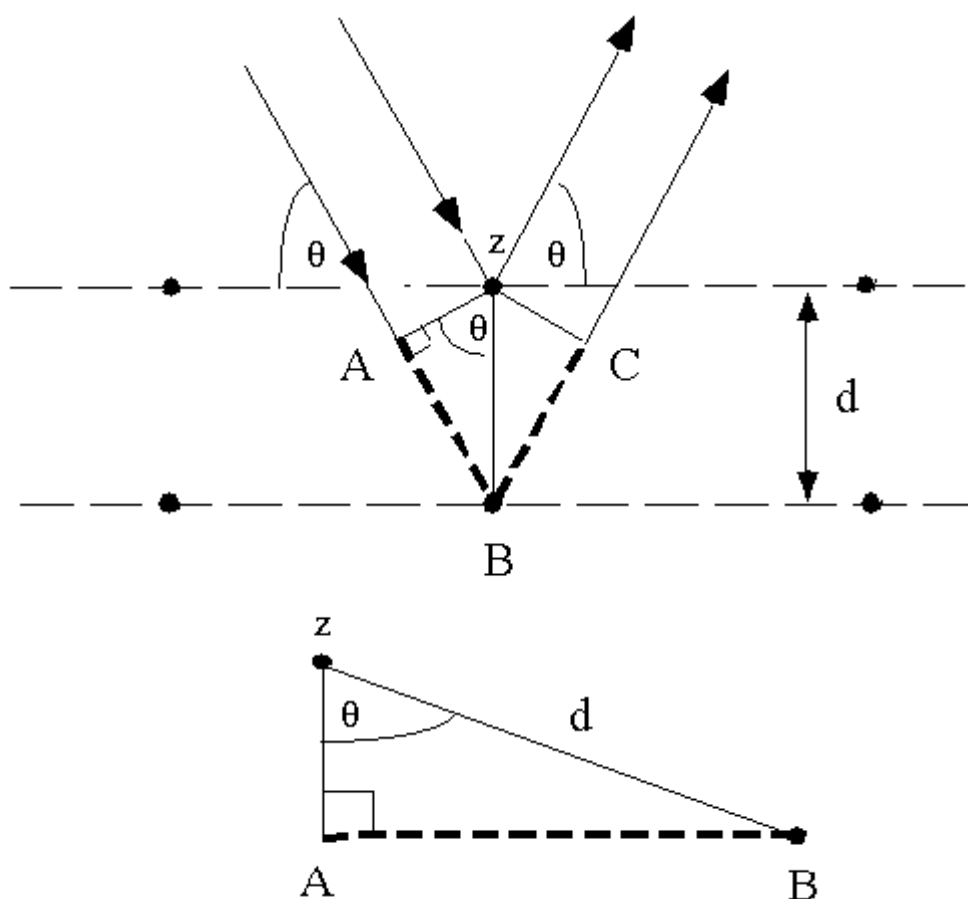
Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

Από τη γεωμετρία της εικόνας 5-7 έχουμε ότι:

$$(AB) + (BC) = 2 \cdot (AB) = 2 \cdot d \cdot \eta\mu \theta$$

Άρα είναι $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta\mu \theta$

Η τελευταία σχέση αποτελεί τη διατύπωση του **νόμου του Bragg**.



Εικόνα 5-7 Ανάκλαση δέσμης ακτίνων Χ

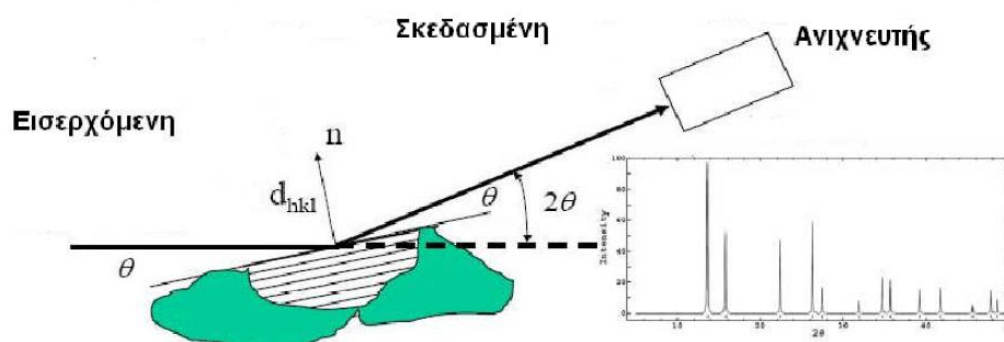
Αν λοιπόν μία δέσμη ακτίνων - Χ πέσει κατά τυχαία διεύθυνση πάνω σε έναν κρύσταλλο θα ανακλαστεί, μόνο αν η γωνία πρόσπτωσης θ πάνω σε κάποια παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα και η απόσταση d μεταξύ αυτών, πληρεί τη συνθήκη του Bragg. Από το νόμο του Bragg μπορεί να υπολογιστεί το d και στη συνέχεια από πίνακες, να βρεθεί σε ποια οικογένεια επιπέδων αντιστοιχεί. Η εξέταση των δοκιμών πραγματοποιήθηκε με συσκευή

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

περίθλασης ακτίνων - X της Siemens τύπου D5000 που χρησιμοποιεί φίλτρο Cu, μονοχρωμάτορα γραφίτη και ρεύμα νήματος 30 mA.

Η πειραματική διάταξη των ακτίνων - X αποτελείται από

- i. Πηγή ακτίνων - X συγκεκριμένου μήκους κύματος
- ii. Ανίχνευση ακτινοβολίας
- iii. Γωνιόμετρο



Εικόνα 5-8 Διάγραμμα λειτουργίας περίθλασης ακτίνων X

5.6 Μέτρηση της σκληρότητας

Η σκληρότητα ενός μετάλλου είναι η αντίσταση στην πλαστική παραμόρφωση κατά την επιβολή ενός φορτίου στην επιφάνεια του. Είναι μια από τις πιο σπουδαίες ιδιότητες των τεχνολογικών υλικών. Η δοκιμή της σκληρότητας χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις διότι είναι μια καταστρεπτική δοκιμή ενώ πρόκειται για απλή και σύντομη διαδικασία.

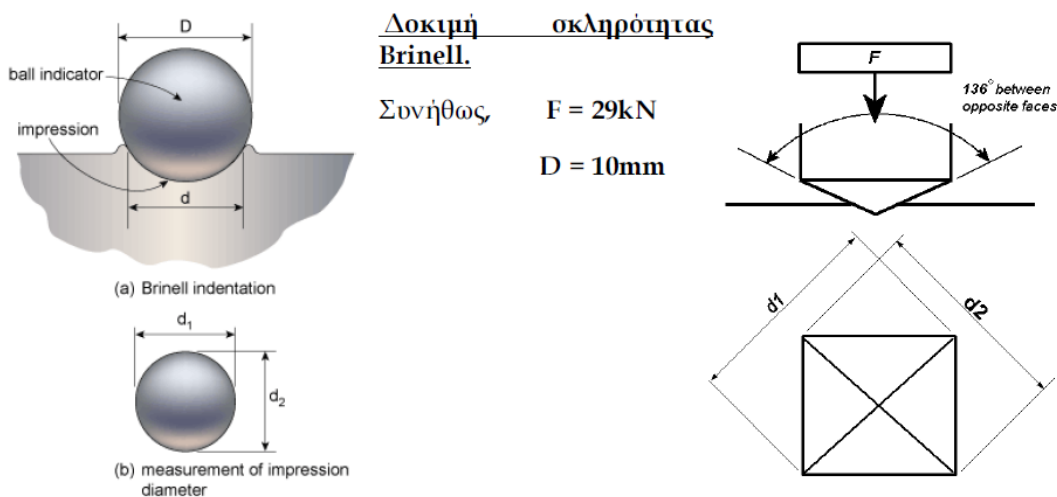
Η σκληρότητα διακρίνεται σε μακροσκληρότητα και μικροσκληρότητα. Η πρώτη δοκιμή αναφέρεται στην μέτρηση της σκληρότητας σε μακροσκοπική κλίμακα ενώ η δεύτερη μας δίνει την δυνατότητα να μετρήσουμε την σκληρότητα σε μικροσκοπική κλίμακα (π.χ. σε κλίμακα κόκκων). Πρέπει να σημειωθεί ότι στο υπόστρωμα χαλκού πραγματοποιήθηκε μακροσκληρομέτρηση, ενώ στις επικαλύψεις Zn πραγματοποιήθηκε

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

μικροσκληρομέτρηση, σε δείγματα κάθετης διατομής, σε μηχανή Shimadzu HMV-2000.

Γενικά, για τον υπολογισμό της σκληρότητας υπάρχουν τρεις τύποι μέτρησης, οι οποίοι είναι η μέτρηση της σκληρότητας κατά Brinell, Rockwell και Vickers.

Στη σκληρότητα **Brinell** μια σφαίρα από χάλυβα ή καρβίδιο, με διάμετρο D , πιέζεται (με φορτίο F) στην επιφάνεια του υλικού και δημιουργεί αποτύπωμα (κοιλότητα διαμέτρου d), από την επιφάνεια του οποίου μπορεί να προσδιορισθεί το μέγεθος της σκληρότητας, με βάση τον τύπο:



Εικόνα 5-9 Αρχή της μεθόδου Brinell

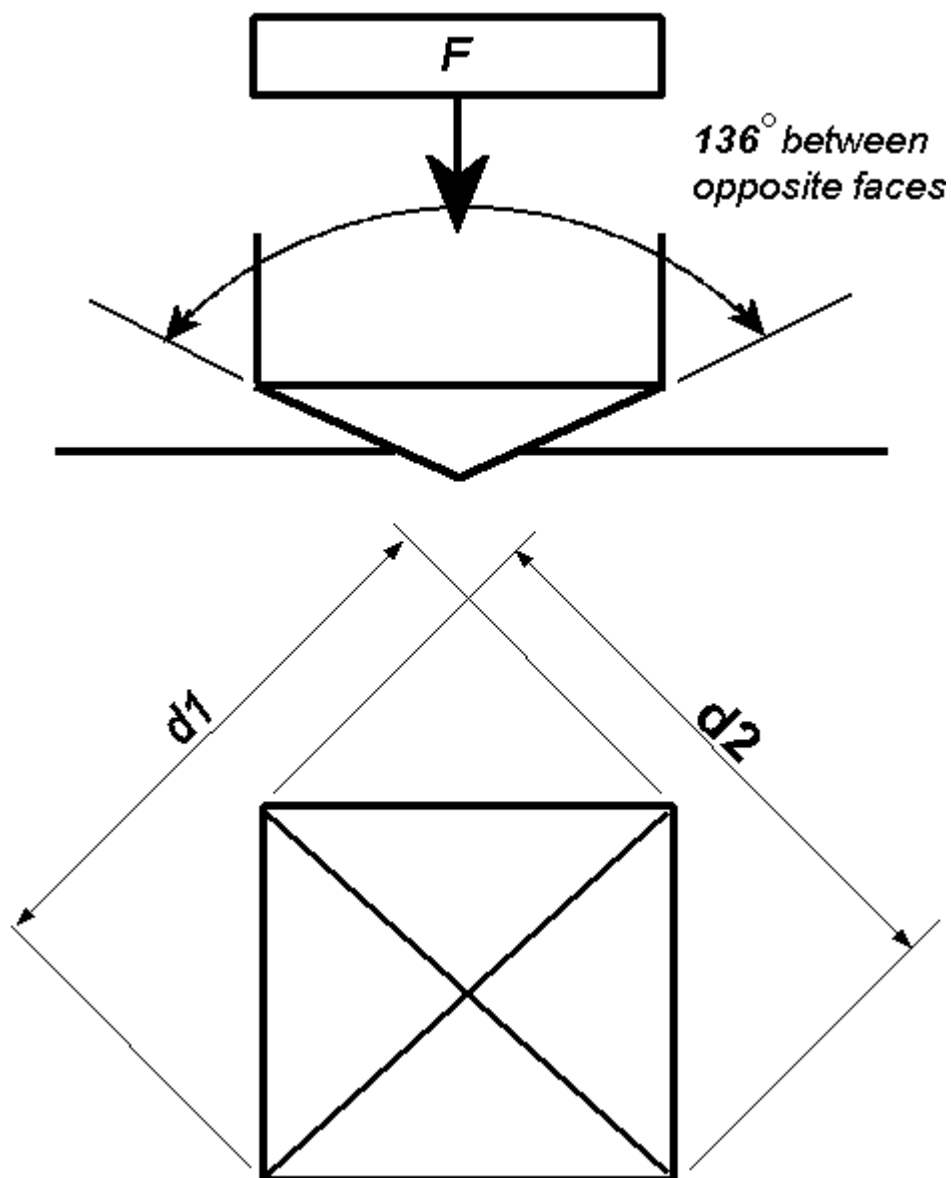
Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

Στη σκληρότητα **Vickers** μια πυραμίδα από διαμάντι πιέζεται στην επιφάνεια ενός δοκιμίου. Γενικά, η σκληρότητα Vickers προκύπτει αν διαιρέσουμε το φορτίο με την επιφάνεια της κοιλότητας του αποτυπώματος, με διαγώνιο d , που προέκυψε. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζεται η σκληρότητα από την σχέση:

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

όπου, F η εφαρμοζόμενη δύναμη και d η μέση τιμή των δύο διαγωνίων του αποτυπώματος.

Ουσιαστικά, από το σχηματιζόμενο αποτύπωμα υπολογίζεται το μέγεθος της διαγωνίου και μέσω ειδικού πίνακα υπολογίζεται η τιμή της σκληρότητας.



Εικόνα 5-10 Γεωμετρία του ίχνους του διεισδυτή της μεθόδου Vickers

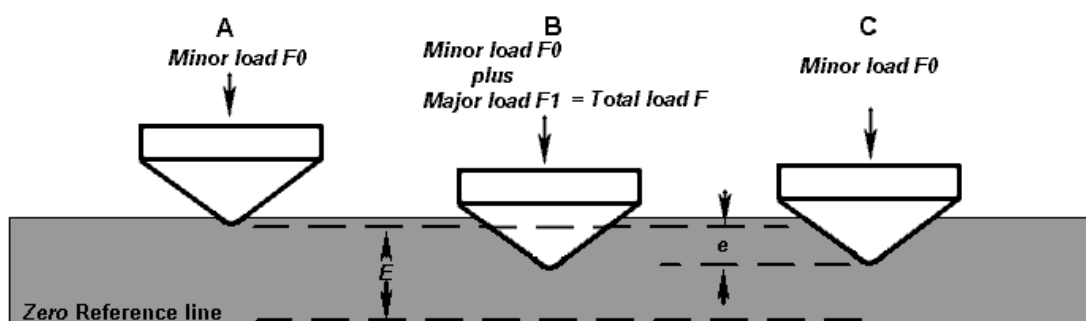
Η σκληρότητα **Rockwell** αποτελεί την μία δοκιμή σύντομη και αρκετά αξιόπιστη. Κατά τη δοκιμή αυτή χρησιμοποιείται ένας κώνος από διαμάντι ή μια σκληρή μπίλια από χάλυβα. Ο κώνος ή η μπίλια πιέζονται στην επιφάνεια του προς εξέταση δοκιμίου με ένα αρχικό φορτίο περίπου 10kr. Όταν επέλθει ισορροπία, μια συσκευή που μετρά το βάθος διείσδυσης (h_1) ορίζει ένα σημείο αναφοράς. Στη συνέχεια, και ενώ το αρχικό φορτίο παραμένει πάνω στο δοκίμιο, προστίθεται ένα δεύτερο φορτίο, με αποτέλεσμα την αύξηση του βάθους διείσδυσης (h_2). Όταν επέλθει ισορροπία το δεύτερο φορτίο

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

απομακρύνεται όμως το αρχικό παραμένει. Η απομάκρυνση του δεύτερου φορτίου μειώνει ελάχιστα το βάθος διείσδυσης. Η σκληρότητα Rockwell υπολογίζεται από την σχέση:

$$HR = \frac{K - (h_2 - h_1)}{C}$$

όπου, K σταθερά ίση με 0,2 (στην περίπτωση του κώνου) ή ίση με 0,26 (στην περίπτωση της σφαίρας) και C σταθερά της κλίμακας Rockwell.



Εικόνα 5-11 Αρχή δοκιμής της μεθόδου Rockwell

5.6.1 Μικροσκληρότητα

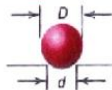



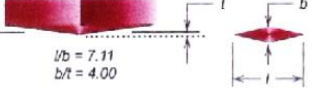

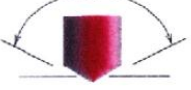



Δύο άλλες τεχνικές δοκιμής σκληρότητας είναι οι Knoop και Vickers. Και στις δύο τεχνικές ο διεισδυτής, ένα πολύ μικρό διαμάντι πυραμοειδούς γεωμετρίας, πιέζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η βάση της πυραμίδας είναι τετραγωνική και οι απέναντι έδρες της πυραμίδας σχηματίζουν γωνία 136ο. Τα εφαρμοζόμενα φορτία είναι μικρότερα από των δοκιμών Rockwell και Brinell και κυμαίνονται μεταξύ 1 και 1000g. Το δοκίμιο στερεώνεται σε κατάλληλη βάση του οργάνου και το αποτύπωμα που προκύπτει παρατηρείται μέσω μικροσκοπίου και μετρείται. Στην συνέχεια η μέτρηση μετατρέπεται σε αριθμό σκληρότητας (Πίνακας 5.2). Είναι απαραίτητο να προηγείται προσεκτική προετοιμασία της επιφάνειας των δοκιμίων (λείανση και στίλβωση) ώστε να επιτυγχάνεται καλά οριζόμενη αποτύπωση που να μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια. Οι αριθμοί σκληρότητας Knoop και Vickers συμβολίζονται HK και HV αντίστοιχα και οι κλίμακες

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

σκληρότητας των δύο υλικών είναι περίπου ισοδύναμες. Οι δοκιμές Knoop και Vickers αναφέρονται ως μέθοδοι δοκιμής μικροσκληρότητας λόγω του μεγέθους των χρησιμοποιούμενων φορτίων και αποτυπωμάτων. Και οι δύο τεχνικές εφαρμόζονται στη μέτρηση σκληρότητας μικρών επιλεγμένων περιοχών. Επιπλέον η τεχνική Knoop χρησιμοποιείται για ψαθυρά υλικά όπως τα κεραμικά.

Στα δοκίμια χαλκού με επικάλυψη Zn που εξετάστηκαν χρησιμοποιήθηκε φορτίο 50gr και χρόνος επιβολής 10 sec.

Το μικροσκληρόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Shimadzu HMV-2000.

Δοκιμή	Διευσδυτής	Σχήμα αποτύπωσης		Φορτίο	Μαθηματικοί τύποι για τον αριθμό σκληρότητας σ
		Πλάγια όψη	Κάτοψη		
Brinell	Σφαίρα 10 mm από χάλυβα ή καρβίδιο βολφραμίου			P	$HB = \frac{2P}{\pi D [D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$
Vickers μικροσκληρότητα	Διαμαντένια πυραμίδα			P	$HV = 1.854 P / d_1^2$
Knoop μικροσκληρότητα	Διαμαντένια πυραμίδα			P	$HK = 14.2 P / l^2$
Rockwell και επιφανειακή Rockwell	Διαμαντένιος κώνος			60 kg 100 kg 150 kg	Rockwell επιφανειακή Rockwell
	χαλύβδινες σφαίρες διαμέτρου 1/16, 1/8, 1/4, 1/2 in.			15 kg 30 kg 45 kg	

Πίνακας 5-2 Τεχνικές δοκιμής σκληρότητας

5.7 Δοκιμή θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού

Η δοκιμή θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού μπορεί να ανιχνεύσει και να επιταχύνει τις ελλοχεύουσες ρωγμές προϊόντων ή τις ατέλειες της δομής, προτού να φθάσει το τελικό προϊόν για χρήση. Γι' αυτό τα πειράματα του θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού πραγματοποιούνται με σκοπό την παρατήρηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων σε απότομες αλλαγές της θερμοκρασίας.

Η διαδικασία του θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού πραγματοποιήθηκε από έναν φούρνο (εικόνα 5-12) στον οποίο είχαμε τη δυνατότητα να ρυθμίσουμε τόσο το χρόνο παραμονής του δοκιμίου στο εσωτερικό του και έξω από αυτόν, όσο και τη θερμοκρασία εντός του. Ο κάθε κύκλος περιελάμβανε την παραμονή του δοκιμίου σε υψηλή θερμοκρασία για 5 λεπτά και στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμενε σε θερμοκρασία δωματίου για 2 λεπτά.



Εικόνα 5-12 Συσκευή θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για την έκθεση του δοκιμίου ήταν 250° C, 300° C και 350° C. Ο αριθμός των κύκλων στους οποίους πραγματοποιήθηκε το πείραμα ήταν 15, 30 και 45 κύκλοι.

Δεν ήταν δυνατό να επιλέξουμε υψηλότερες θερμοκρασίες γιατί θα φτάναμε τη θερμοκρασία τήξης του ψευδαργύρου (~420° C).

Το αρχικό πάχος των επικαλύψεων που χρησιμοποιήθηκε για αυτή τη δοκιμή ήταν 30 μm. Η πειραματική αυτή μελέτη έγινε με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης του πάχους της επικάλυψης στις έντονες μεταβολές της θερμοκρασίας. Στο τέλος της δοκιμής εγκιβωτίσαμε τα δοκίμια σε κάθετη διατομή για τη μελέτη της αλλαγής του πάχους της επικάλυψης και την αλληλοδιάχυση των στοιχείων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μελέτη της μικροδομής των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

6. Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση

Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται και αναλύονται διεξοδικά τα πειραματικά αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας, με τη βοήθεια φωτογραφιών, διαγραμμάτων και πινάκων.

6.1 Μελέτη της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης ψευδαργύρου και του υποστρώματος χαλκού

6.1.1 Αποτελέσματα οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης

Οι παρατηρήσεις και τα αποτελέσματα από την οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μπορούν να χωριστούν σε δύο στάδια:

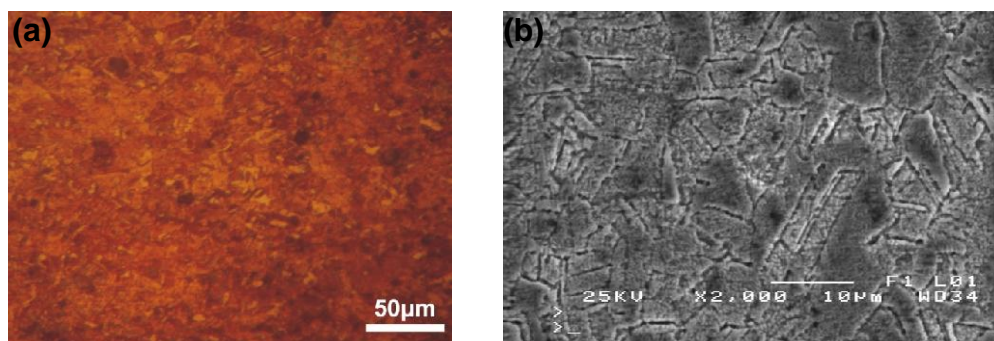
- i. Γενικές παρατηρήσεις στα χημικά προσβεβλημένα δοκίμια χαλκού
- ii. Παρατηρήσεις στα δοκίμια χάλυβα με επικάλυψη Zn και χρόνο απόθεσης 30 min.

Μελέτη της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης Zn και του υποστρώματος χαλκού

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 5, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα χαλκού.

Στην εικόνα 6-1a παρουσιάζεται η δομή του χαλκού σε φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο ενώ στην εικόνα 6.1b παρατίθεται φωτογραφία του ίδιου υλικού από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Για τη μελέτη της δομής του υποστρώματος χαλκού, πραγματοποιήθηκε κατάλληλη επεξεργασία της επιφάνειας. Το δοκίμιο αρχικά λειάνθηκε και σιλιβώθηκε και στη συνέχεια προσβλήθηκε χημικά με διάλυμα 30ml HNO₃, 10ml FeCl₃ και 120 ml H₂O ή μεθανόλης για 15 sec.

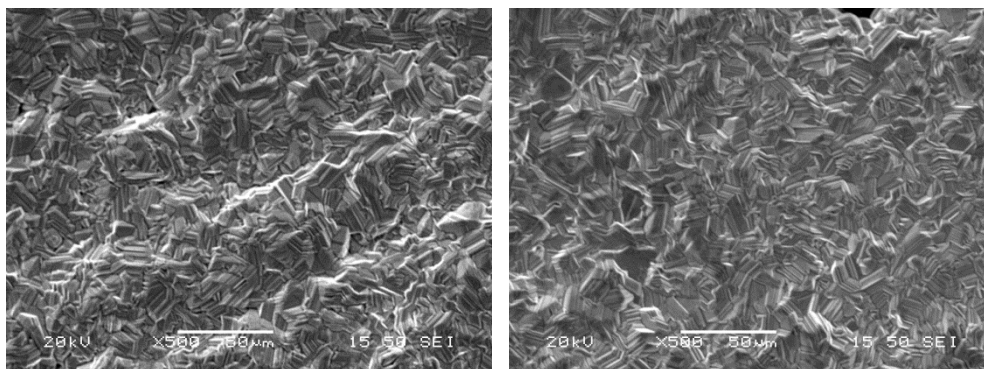


Εικόνα 6-1 Μεταλλογραφία υποστρώματος Cu (a) σε οπτικό μικροσκόπιο, (b) σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή στοιχείων (EDAX) σε διάφορες περιοχές του υποστρώματος. Οι μετρήσεις αυτές επαλήθευσαν την καθαρότητα του χαλκού (100% Cu).

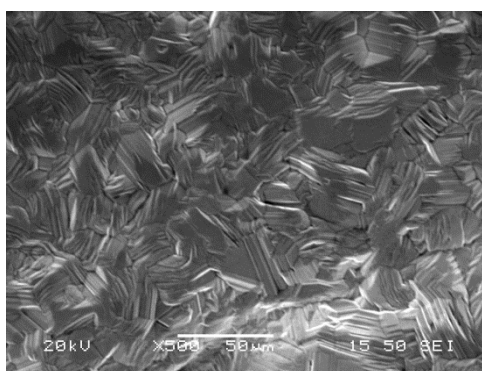
Η μορφολογία των επιφανειών των επικαλύψεων ψευδαργύρου μελετήθηκαν με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Στην παρακάτω εικόνα (6-2) παρουσιάζονται μικρογραφίες (SEM) της επιφάνειας των επικαλύψεων για όλους τους χρόνους απόθεσης. Σε αυτές παρατηρείται η χαρακτηριστική δομή της απόθεσης ψευδαργύρου καθώς και η αύξηση μεγέθους των κόκκων και του πάχους του επιστρώματος συναρτήσει του χρόνου απόθεσης.

Θερμικός αιφνιδισμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο



(α)

(β)



(γ)

Εικόνα 6-2 Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της επικάλυψης Zn στην επιφάνεια για χρόνους απόθεσης με διάλυμα στους 35°C και $I = 60 \text{ mA/cm}^2$ (α) 30 min (β) 45 min (γ) 60 min.

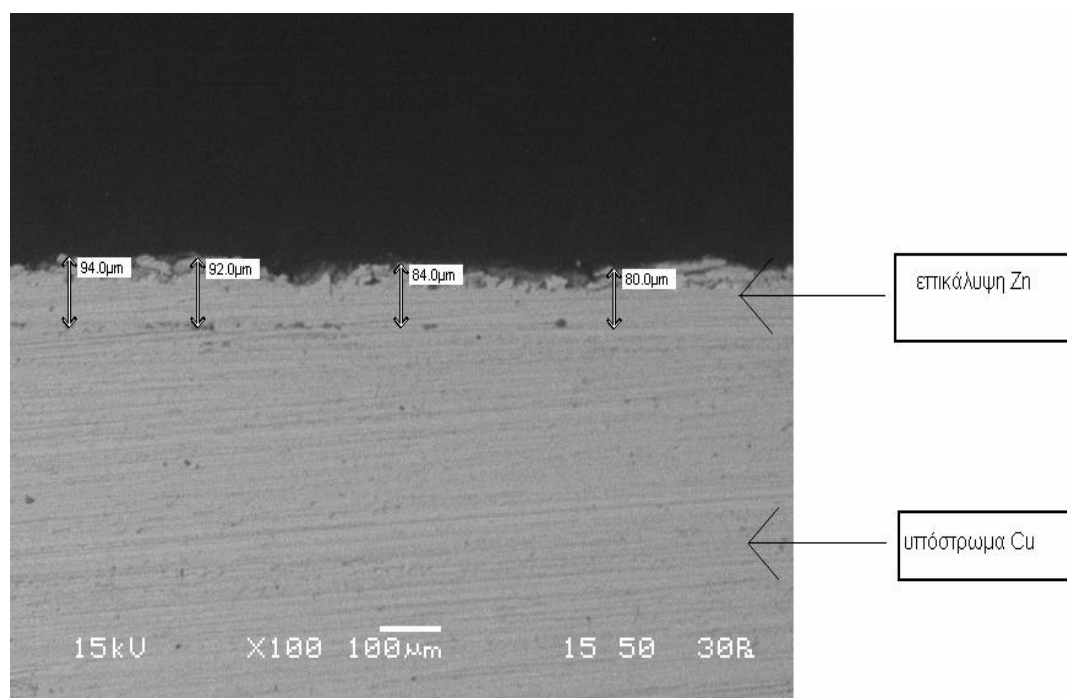
Στις παραπάνω εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι επικαλύψεις Zn είναι πολύ συμπαγείς και ομοιόμορφες, επίσης παρατηρείται ότι όλες οι επικαλύψεις παρουσιάζουν μια τραχύτητα, το οποίο αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα των ηλεκτραποθέσεων.

Εν συνεχεία, μελετήθηκαν τα πάχη των επικαλύψεων με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Τα πάχη των επικαλύψεων, ανάλογα με τον χρόνο εναπόθεσης, υπολογίσθηκαν ως εξής:

Χρόνος εναπόθεσης (min)	Μέσο πάχος επικάλυψης (μm)
30	30
45	88
60	110

Πίνακας 6-1 Μεταβολή πάχους της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης Zn για τρεις χρόνους απόθεσης

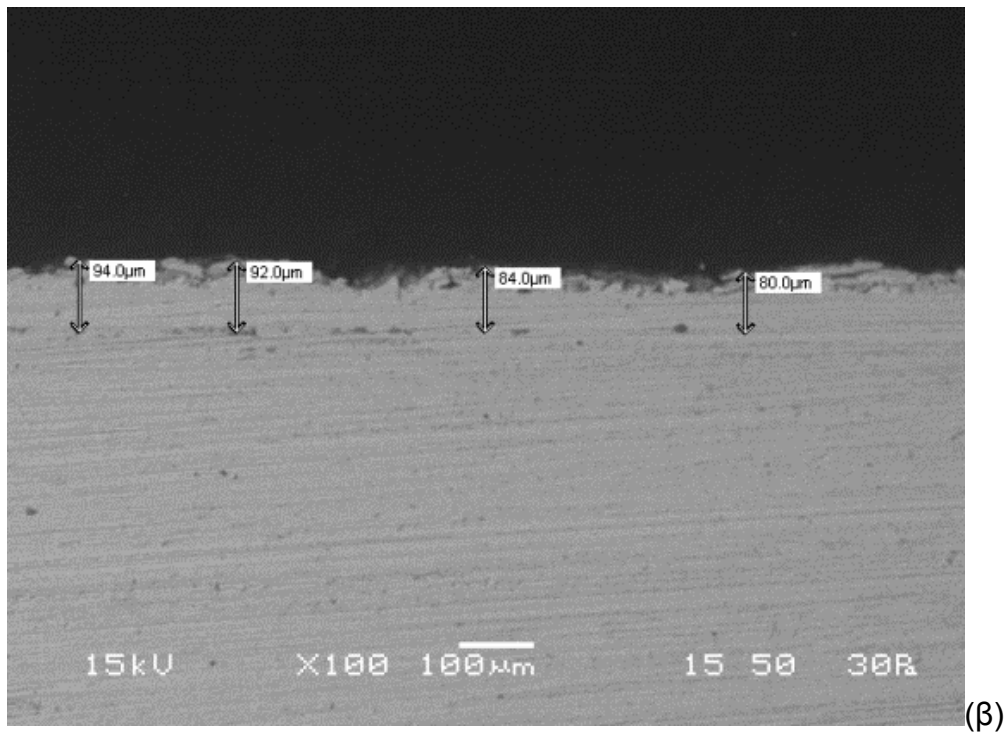
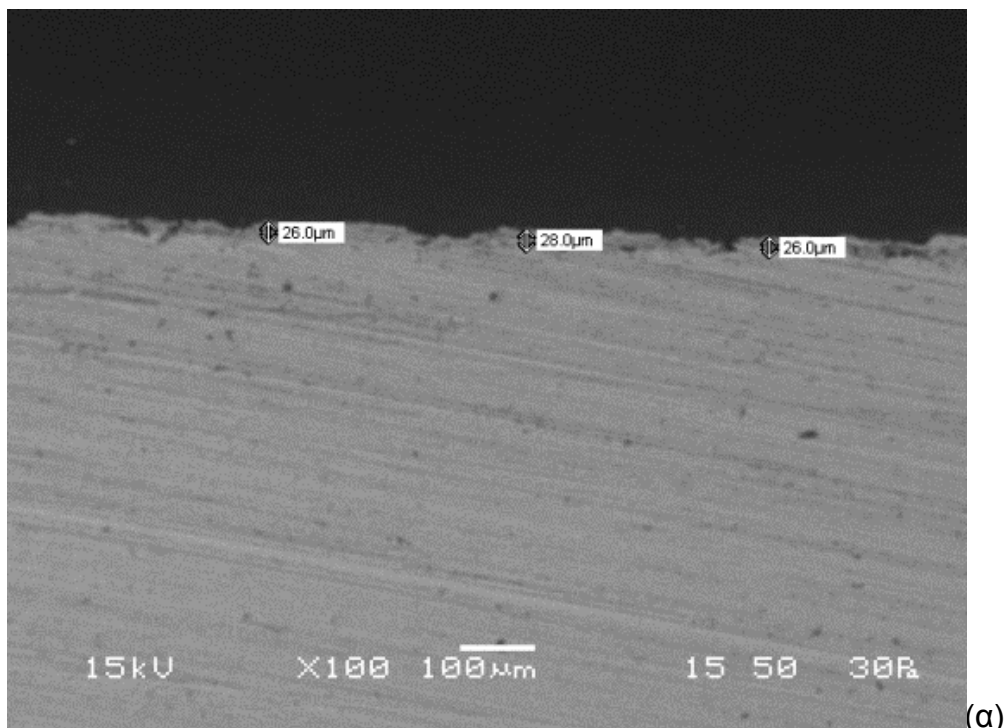
Στην εικόνα 6-3 παρουσιάζεται μια ενδεικτική φωτογραφία της κάθετης διατομής της επικάλυψης Zn, ενώ παράλληλα παρατηρείται ότι είναι συνεχής, χωρίς την παρουσία ρωγμών ή πόρων. Επίσης στη διεπιφάνεια της επικάλυψης με το υπόστρωμα δεν παρατηρούνται κενά ή ατέλειες, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ικανοποιητικής πρόσφυσης μεταξύ επικάλυψης και υποστρώματος.

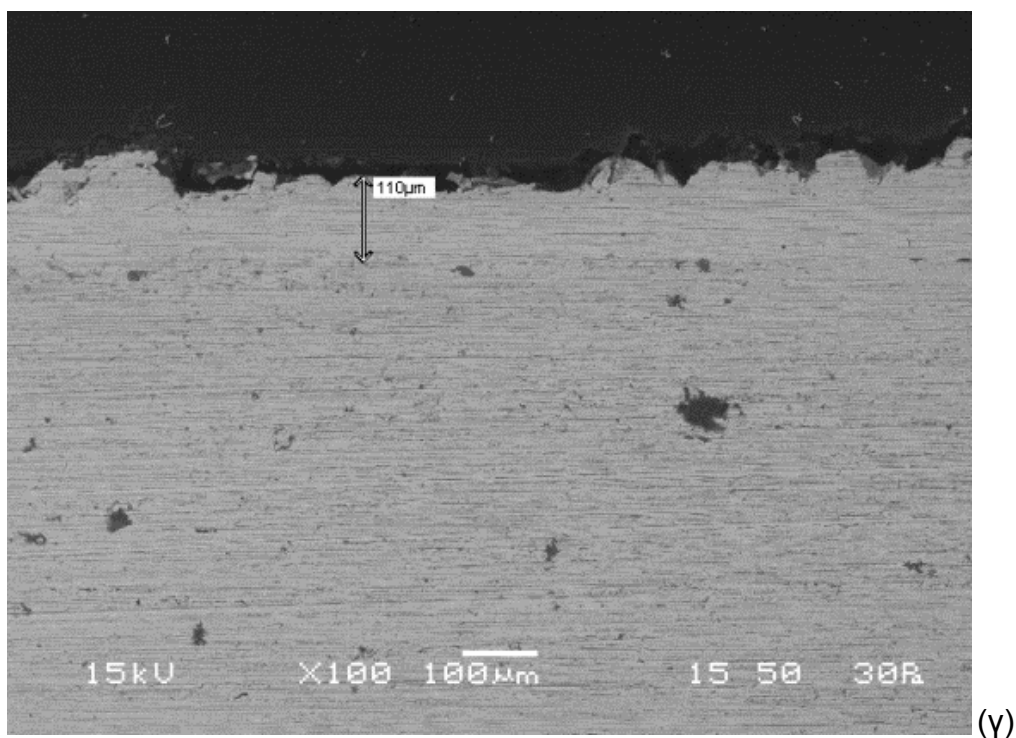


Εικόνα 6-3 Ενδεικτική εικόνα κάθετης διατομής της επικάλυψης Zn για 45 λεπτά και $I = 60 \text{ mA/cm}^2$

Θερμικός αιφνιδισμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

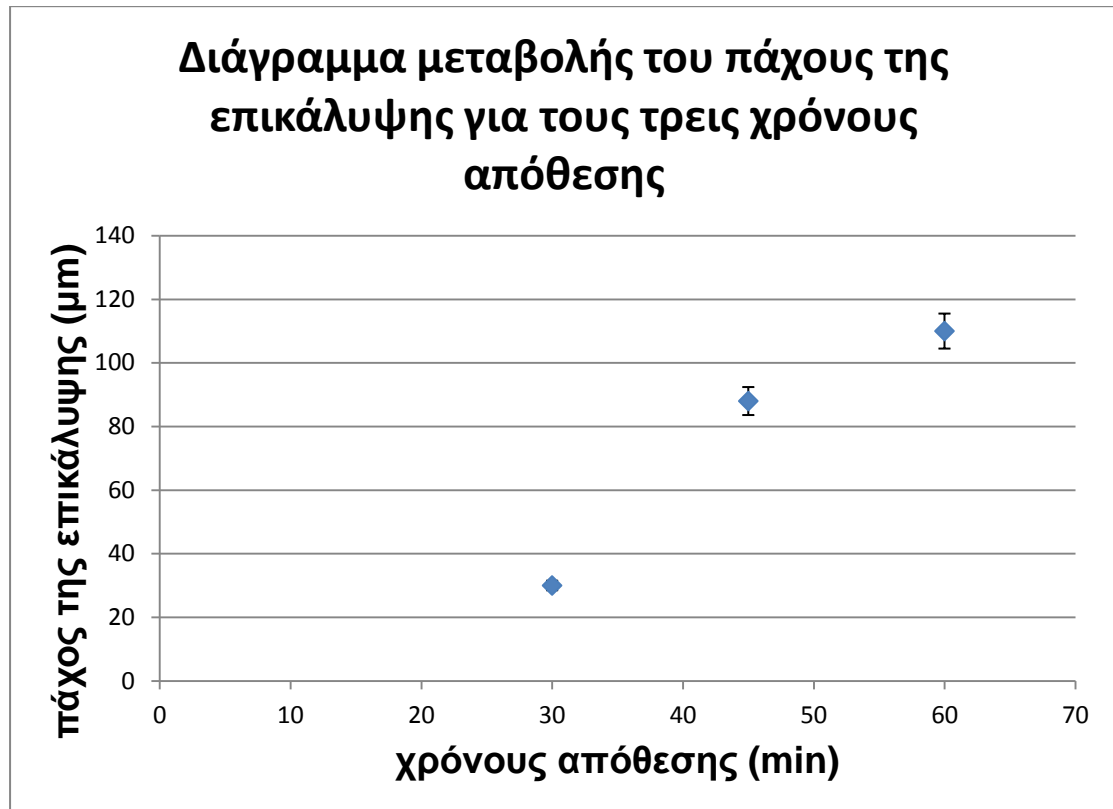
Ακολουθως παρουσιάζονται φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (εικόνα 6-4) της κάθετης διατομής της επικάλυψης Zn και για τους τρεις χρόνους εναπόθεσης.





Εικόνα 6-4 Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της κάθετης διατομής της επικάλυψης Zn για χρόνους απόθεσης (α) 30 min, (β) 45 min, (γ) 60 min σε διάλυμα σε 35 °C και $I = 60 \text{ mA/cm}^2$

Εν συνεχεία παρουσιάζεται το διάγραμμα της καμπύλης του πάχους της επικάλυψης σε συνάρτηση με τον χρόνο εναπόθεσης (διάγραμμα 6-1), όπου και παρατηρείται ότι ακολουθεί σχεδόν γραμμική συνάρτηση, γεγονός που επιβεβαιώνει την ομοιομορφία της επικάλυψης ακολουθώντας το 2ο νόμο του Fick όπου το πάχος της επικάλυψης για δύο συγκεκριμένα υλικά εξαρτάται από το χρόνο της επικάλυψης.



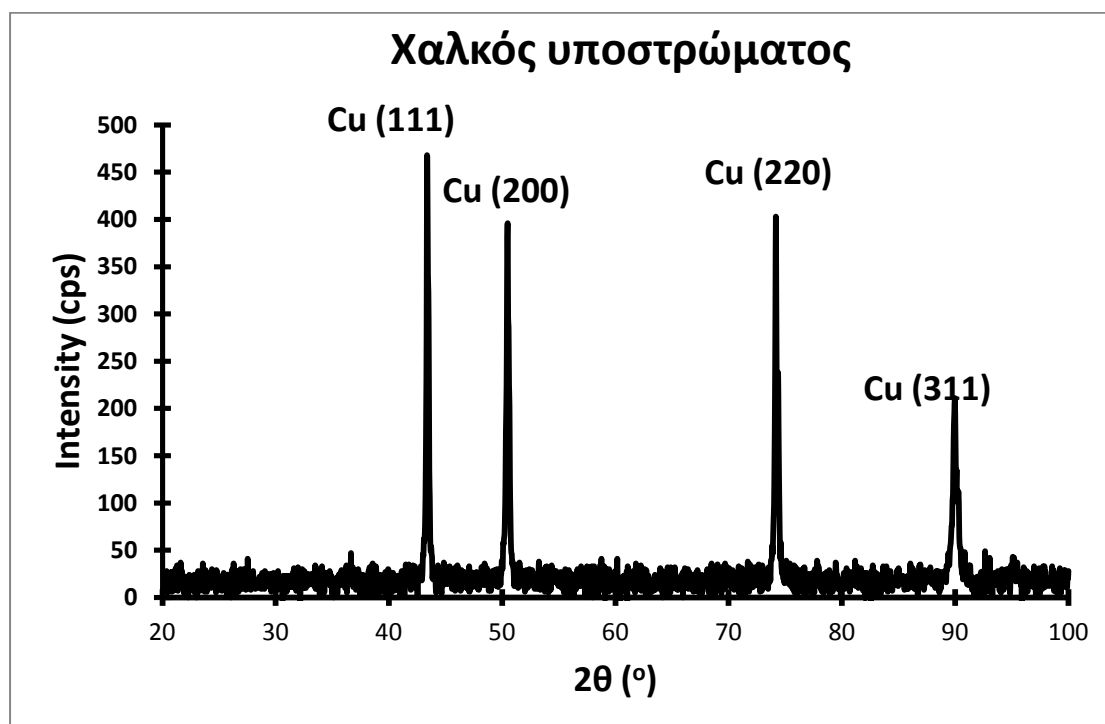
Διάγραμμα 6-1 Διάγραμμα μεταβολής του μέσου πάχους της επικάλυψης για τους τρεις χρόνους απόθεσης σε διάλυμα σε 35 °C και $I = 60 \text{ mA/cm}^2$

Ωστόσο, για τα πειράματα του θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού επιλέχθηκε το πάχος των 30 μm για χρόνο απόθεσης 30 min.

6.1.2 Μελέτη της κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτινών-Χ (XRD)

Με τη βοήθεια της περίθλασης ακτινών-Χ μελετήθηκε η κρυσταλλική δομή του υποστρώματος (χαλκού) και της επικάλυψης Zn.

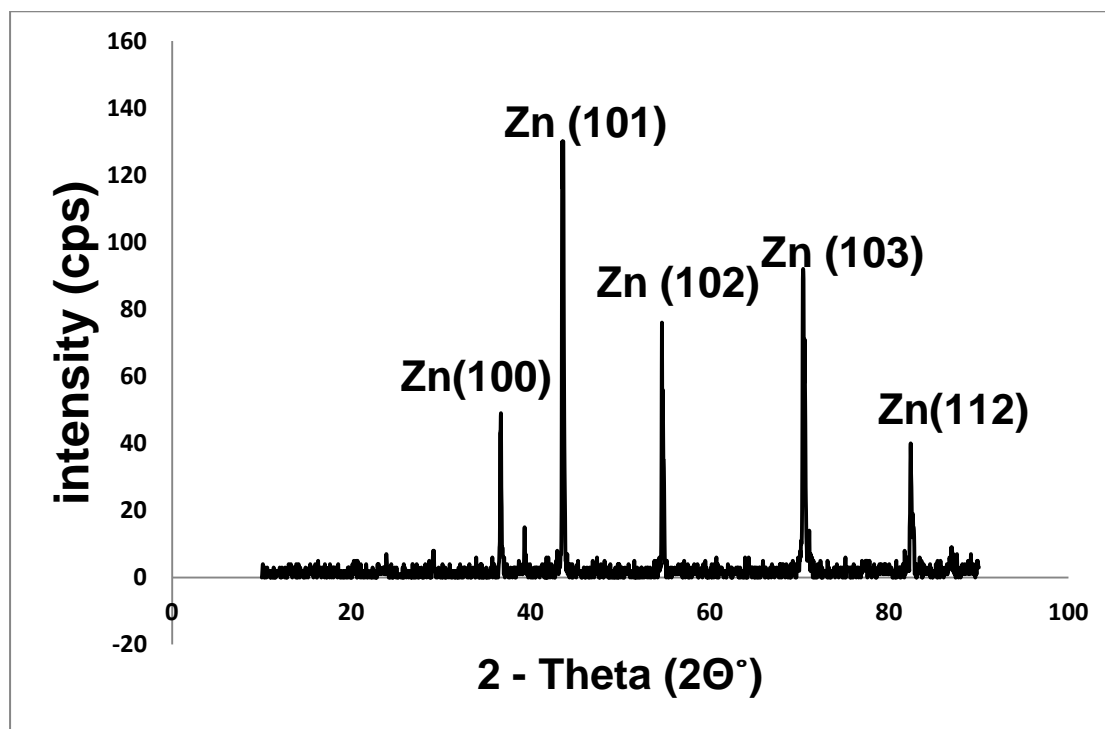
Στο διάγραμμα 6-2 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ, το οποίο ελήφθη από το υπόστρωμα του χαλκού. Το διάγραμμα αυτό έδειξε τις κύριες και δευτερεύουσες του χαλκού, οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111), (200), (220) και (311).



Διάγραμμα 6-2 Διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ του χαλκού

Θερμικός αιφνιδισμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

Στο διάγραμμα 6-3 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ της επικάλυψης Zn για χρόνο εναπόθεσης 30 min.



Διάγραμμα 6-3 Διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ για την επικάλυψη Zn για 30 min.

Από το παραπάνω διάγραμμα διακρίνουμε πέντε κορυφές ψευδαργύρου, οι οποίες αντιστοιχούν στα επίπεδα (100), (101), (102), (103) και (112).

Σε ό,τι αφορά την ταυτοποίηση των φάσεων αναμένεται ότι, εφόσον πληρούνται οι συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας κατά την ηλεκτροαπόθεση, η μικροδομή θα χαρακτηρίζεται τελικά από την ύπαρξη της μητρικής φάσης (ψευδάργυρος).

Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των παραμενουσών τάσεων στο επικαλυμμένο δοκίμιο, με τη βοήθεια του **μοντέλου Παναγόπουλου**:

$$\sigma = \frac{E}{2\nu} \sin\theta_{th} \left(\frac{1}{\sin\theta_{th}} - \frac{1}{\sin\theta_{exp}} \right)$$

Όπου:

- ♦ E : Το μέτρο ελαστικότητας του υλικού του δοκιμίου (στη συγκεκριμένη περίπτωση E=108 GPa)
- ♦ ν : Ο λόγος του Poisson (για όλα τα μέταλλα ν=0,29)
- ♦ $\sin\theta_{th}$, $\sin\theta_{exp}$: Η θεωρητική και η πειραματική γωνία περίθλασης αντίστοιχα.

Για την κορυφή Zn (101) ισχύει:

$$E = 108 \text{ GPa}, \nu = 0,29, \sin\theta_{th} = 0,3398 \text{ και } \sin\theta_{exp} = 0,3340$$

$$\text{Άρα } \sigma = 173 \text{ MPa}$$

Συμπεραίνουμε ότι οι παραμένουσες τάσεις είναι εφελκυστικές, αφού η τιμή τους είναι θετική.

6.2 Μελέτη της συμπεριφοράς της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης Zn σε δοκίμια χαλκού στον θερμοκρασιακό αιφνιδιασμό

Στη μελέτη της συμπεριφοράς των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Zn με το υπόστρωμα χαλκού πραγματοποιήθηκαν δοκιμές θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού.

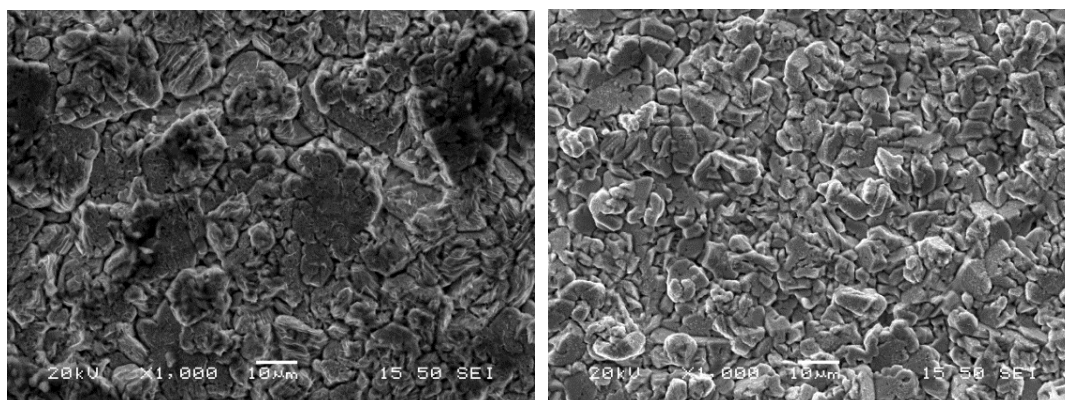
Κατά τις δοκιμές αυτές ορίστηκαν δύο χαρακτηριστικές παράμετροι:

- ♦ Θερμοκρασία: η οποία κυμαίνεται στις τιμές των 250 °C, 300 °C και 350 °C.
- ♦ Θερμοκρασιακοί κύκλοι(χρόνο): τα πειράματα ξεκινούν από τους 15 κύκλους (συνολικής διάρκειας 105 λεπτών), συνεχίζουν στους 30 κύκλους (συνολικής διάρκειας 210 λεπτών) και καταλήγουν στους 45 κύκλους (συνολικής διάρκειας 315 λεπτών).

6.2.1 Μεταλλογραφικός έλεγχος ηλεκτρολυτικής επικάλυψης αρχικού πάχους δοκιμίων 30 μm με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

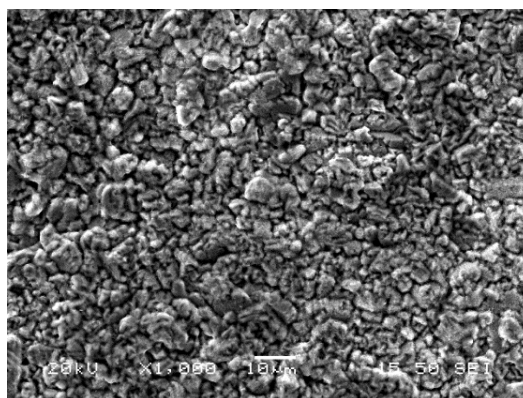
Αρχικά έγινε μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας του επιστρώματος με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Ακολουθούν οι φωτογραφίες για τις θερμοκρασίες 250 °C, 300 °C και 350 °C για 15, 30 και 45 κύκλους.

♣ Για θερμοκρασία $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$



(α)

(β)

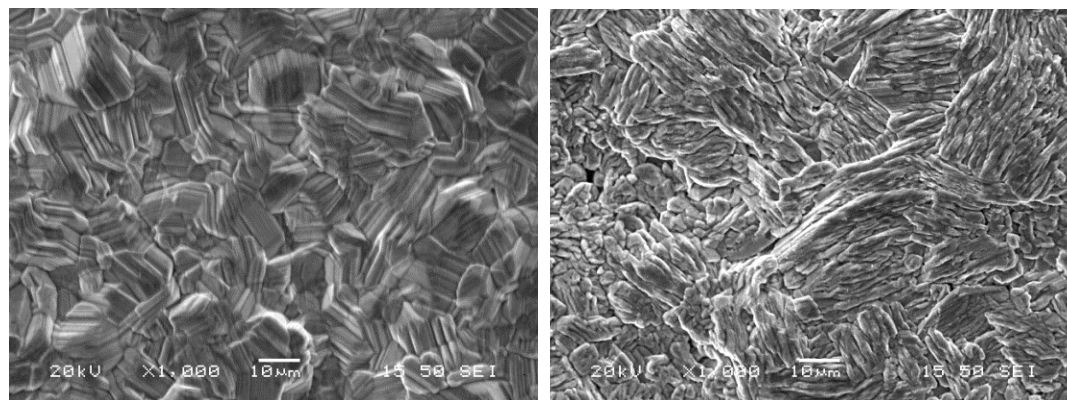


(γ)

Εικόνα 6-5 Φωτογραφίες της επικάλυψης Zn από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ και (α) 15 κύκλους, (β) 30 κύκλους και (γ) 45 κύκλους

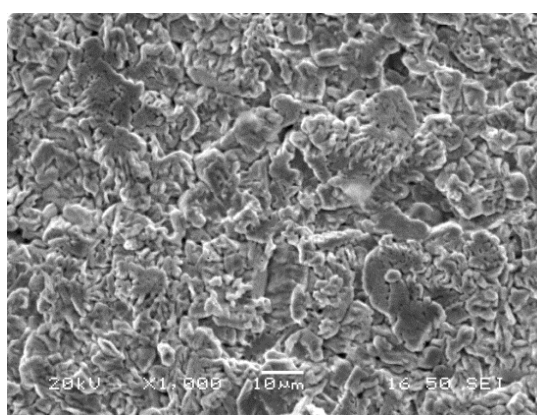
♣ Για θερμοκρασία $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Θερμικός αιφνιδισμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο



(α)

(β)

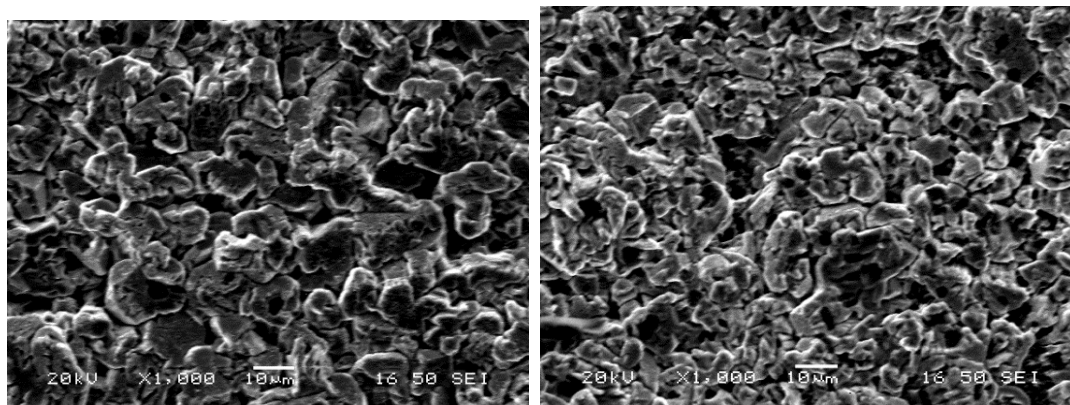


(γ)

Εικόνα 6-6 Φωτογραφίες της επικάλυψης Zn από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για $T = 300^{\circ}\text{C}$ και (α) 15 κύκλους, (β) 30 κύκλους και (γ) 45 κύκλους

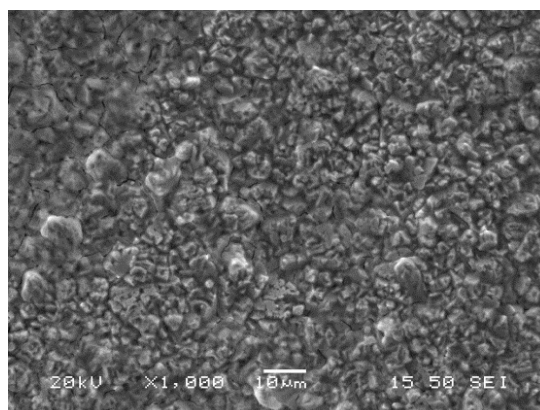
Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

♣ Για θερμοκρασία $T = 350^{\circ}\text{C}$



(α)

(β)



(γ)

Εικόνα 6-7 Φωτογραφίες της επικάλυψης Zn από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για $T = 350^{\circ}\text{C}$ και (α) 15 κύκλους, (β) 30 κύκλους και (γ) 45 κύκλους

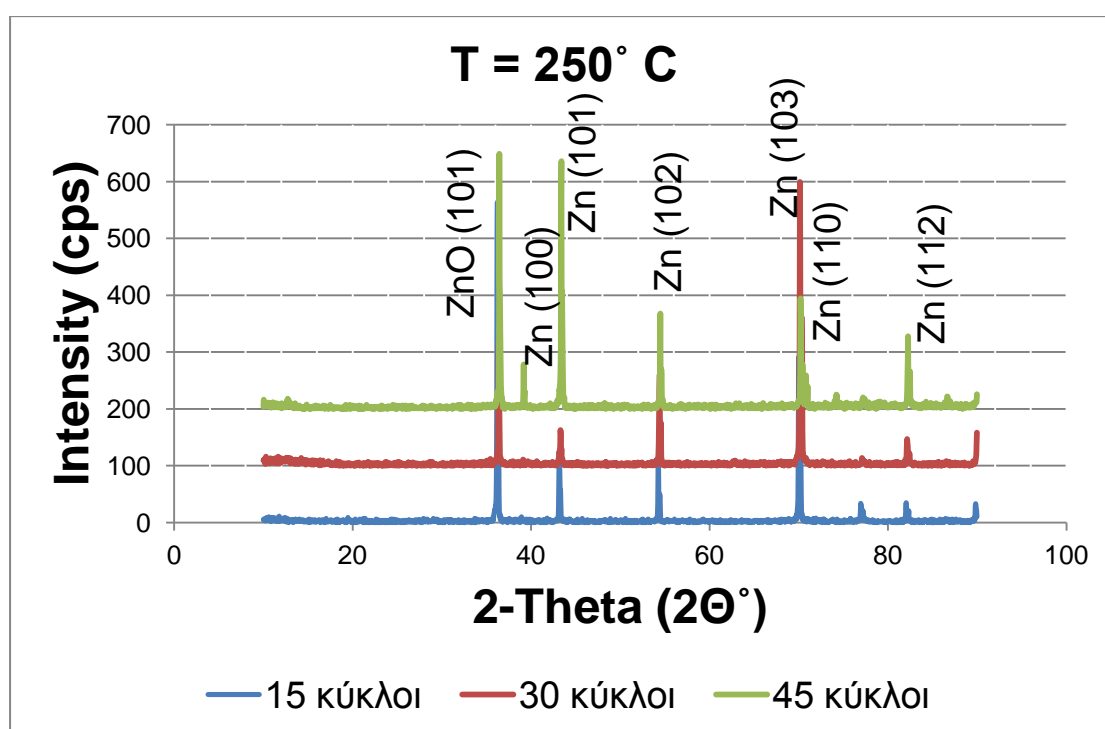
Μετά από σύγκριση των εικόνων 6-5, 6-6 και 6-7 παρατηρείται η μεταβολή της μικροδομής του επιστρώματος ψευδαργύρου. Χαρακτηριστικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται ο σχηματισμός οξειδίων του ψευδαργύρου στην επιφάνεια της επικάλυψης. Η εμφάνιση των επιφανειακών οξειδίων εντοπίζεται με ανοιχτόχρωμη αντίθεση πεδίου. Επίσης, παρατηρείται και σταδιακή μείωση του μεγέθους των κόκκων των οξειδίων.

6.3 Μελέτη της κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτίνων-Χ

Μετά την εκτέλεση του θερμοκρασιακού αιφνιδισμού, οι επικαλύψεις Zn υπεβλήθησαν σε περίθλαση ακτίνων-Χ, προκειμένου να εξεταστεί η κρυσταλλική τους δομή.

Τα ακτινοδιαγράμματα παρουσιάζονται συγκριτικά, για τις επικαλύψεις Zn σε μια θερμοκρασία για όλους τους κύκλους.

- ♦ T = 250 °C

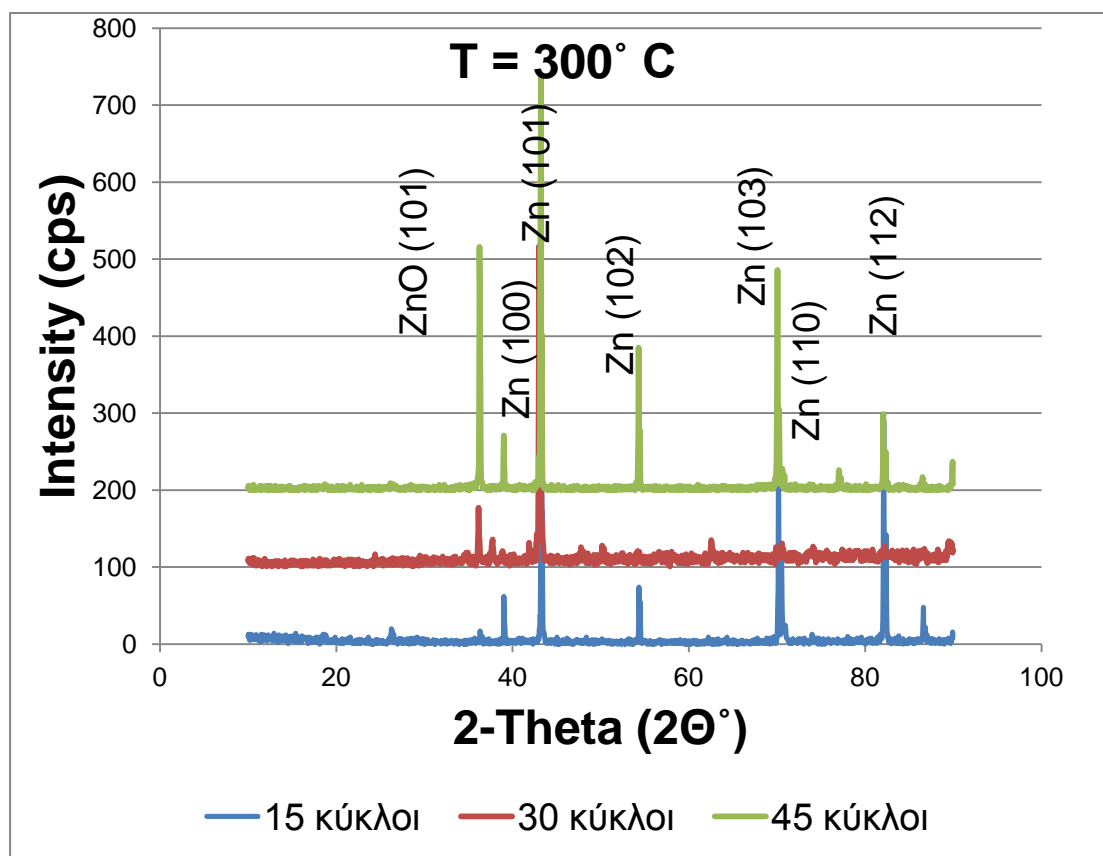


Διάγραμμα 6-4 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ για θερμοκρασία

T = 250 °C

Με το ακτινοδιάγραμμα ταυτοποιούμε τις φάσεις που εμφανίζονται στην επιφάνεια και σε μικρό βάθος στο υλικό. Οι φάσεις που βρίσκουμε είναι ο ψευδάργυρος και το οξείδιο του ψευδαργύρου. Η μη εμφάνιση χαλκού εξηγείται με το γεγονός ότι βρίσκεται σε μεγαλύτερο βάθος από αυτό που μπορεί να ανιχνεύσει το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ (10 μm περίπου).

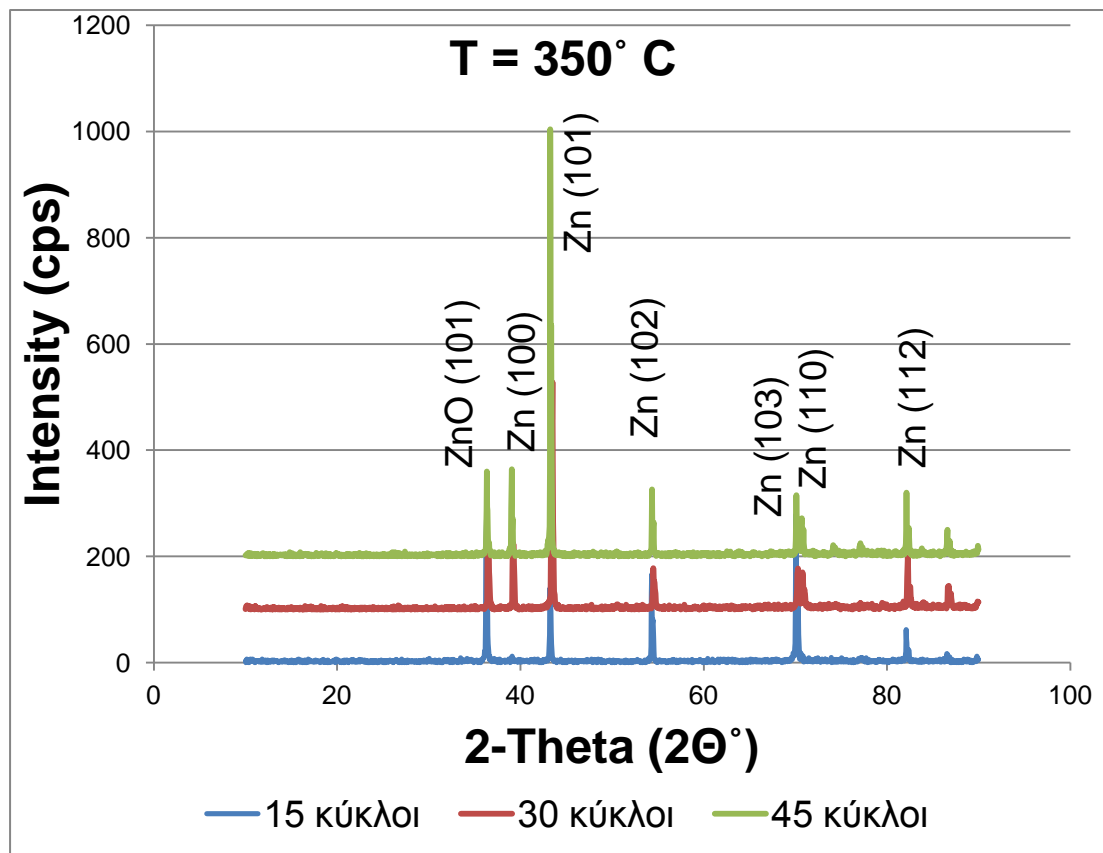
♣ T = 300 °C



Διάγραμμα 6-5 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ για θερμοκρασία T = 300 °C

Με το παραπάνω ακτινοδιάγραμμα ταυτοποιούμε τις φάσεις που εμφανίζονται στην επιφάνεια και σε μικρό βάθος στο υλικό, που αποτελούνται από καθαρό ψευδάργυρο και οξείδιο του ψευδαργύρου. Και σε αυτή τη θερμοκρασία ο χαλκός βρίσκεται σε αρκετά μεγάλο βάθος από την επιφάνεια του υλικού που να καθίσταται αδύνατο να ανιχνευτεί από το περιθλασίμετρο ακτίνων – Χ.

♣ T = 350 °C



Διάγραμμα 6-6 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για θερμοκρασία T = 350 °C

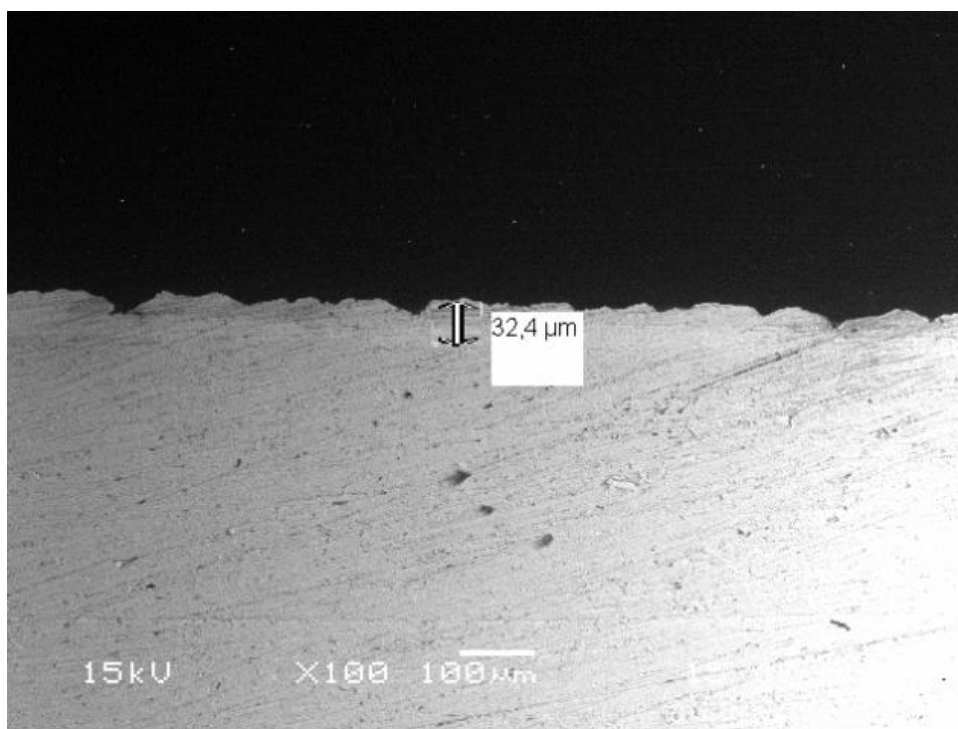
Και σε αυτό το ακτινοδιάγραμμα ταυτοποιούμε τις υπάρχουσες φάσεις στην επιφάνεια του υλικού και κοντά σε αυτή, δηλαδή τον καθαρό ψευδάργυρο και το οξείδιο αυτού, αλλά όχι κάποιο κράμα χαλκού, καθώς βρίσκεται σε μεγαλύτερο βάθος από αυτό που μπορεί να ανιχνεύσει η μέθοδος αυτή.

6.4 Μελέτη της μορφολογίας της κάθετης διατομής με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM)

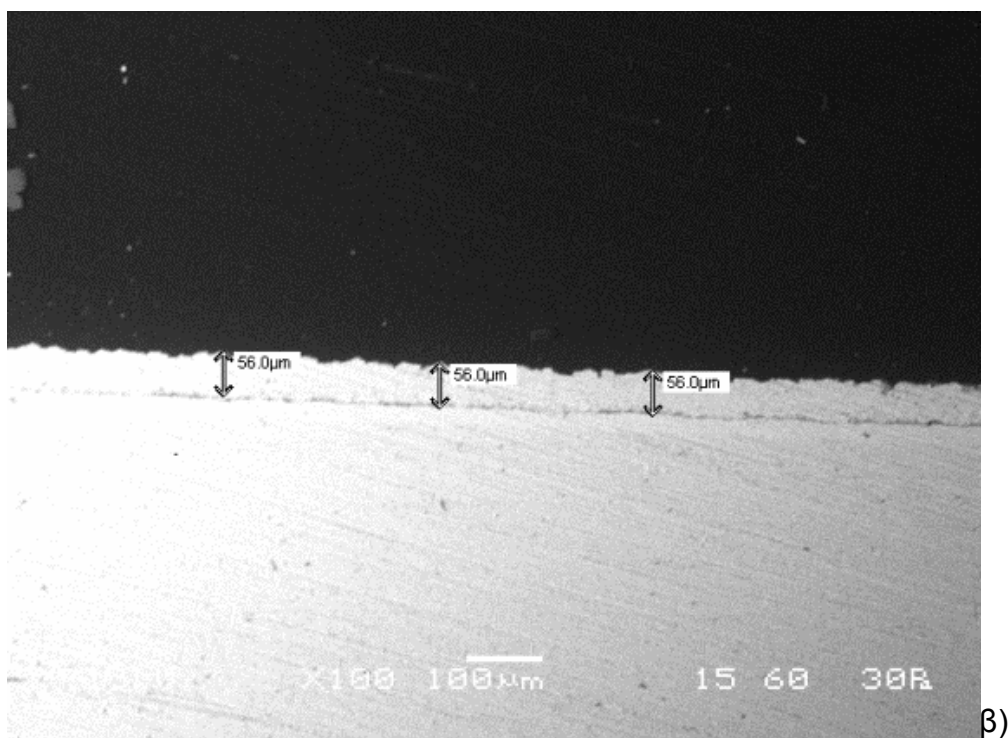
Στη συνέχεια μελετήθηκε η κάθετη διατομή των δοκιμίων με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και υπολογίστηκε το πάχος των επιστρωμάτων.

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται μικρογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της κάθετης διατομής των επικαλύψεων, αφού πρώτα τα δοκίμια υπέστησαν κατάλληλη μεταλλογραφική προετοιμασία (λείανση και στίλβωση) με ιδιαίτερη προσοχή για να μην υπάρξει κίνδυνος αποκόλλησης της επικάλυψης.

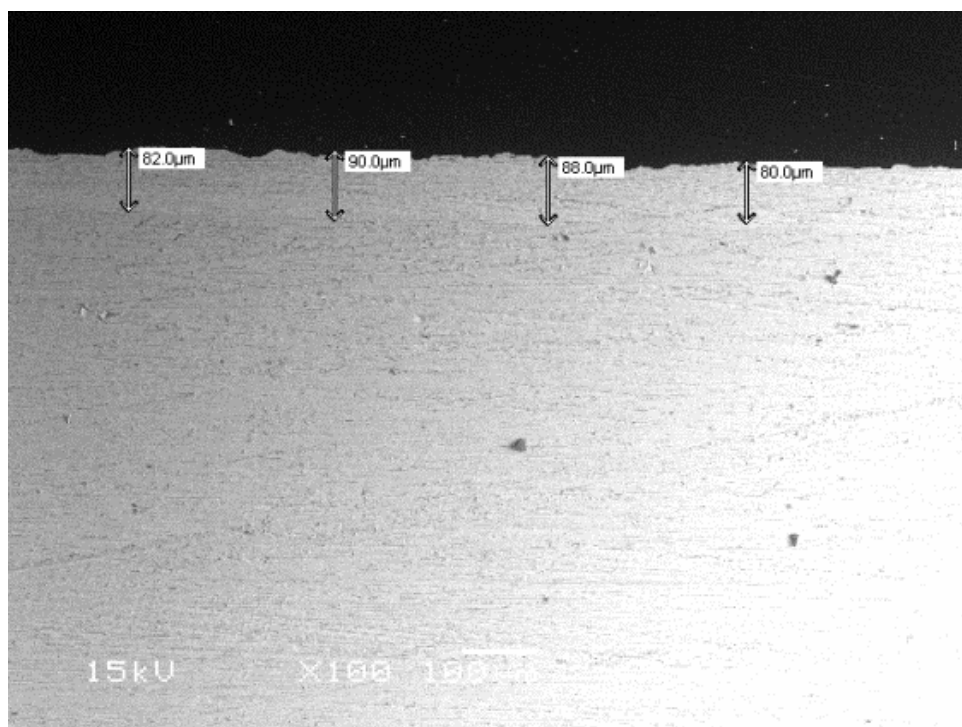
- Για $T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Θερμικός αιφνιδισμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο



β)

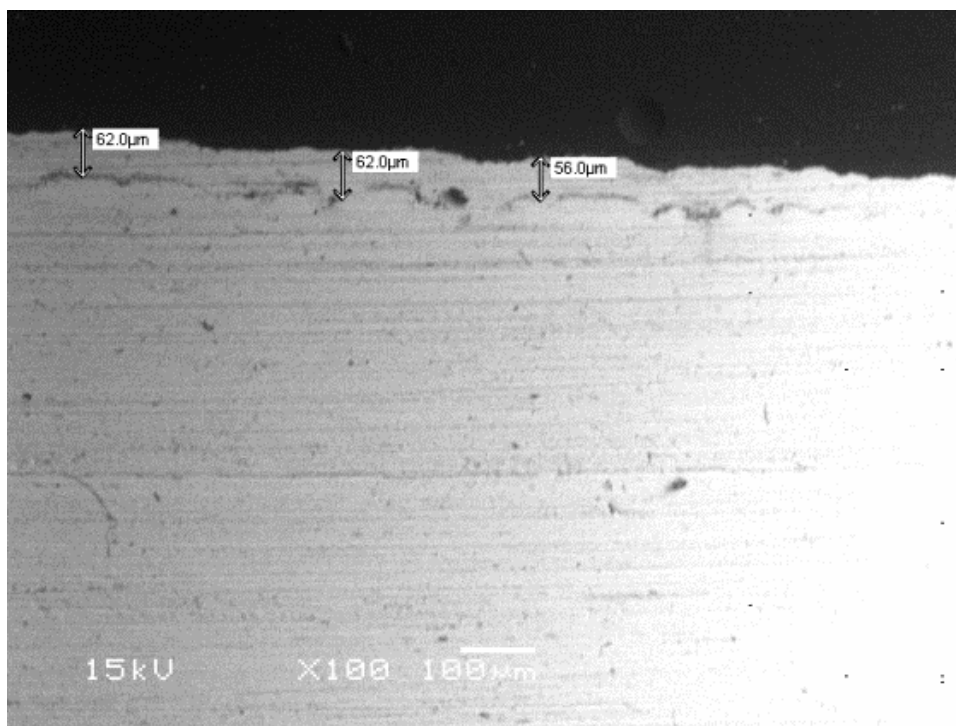


γ)

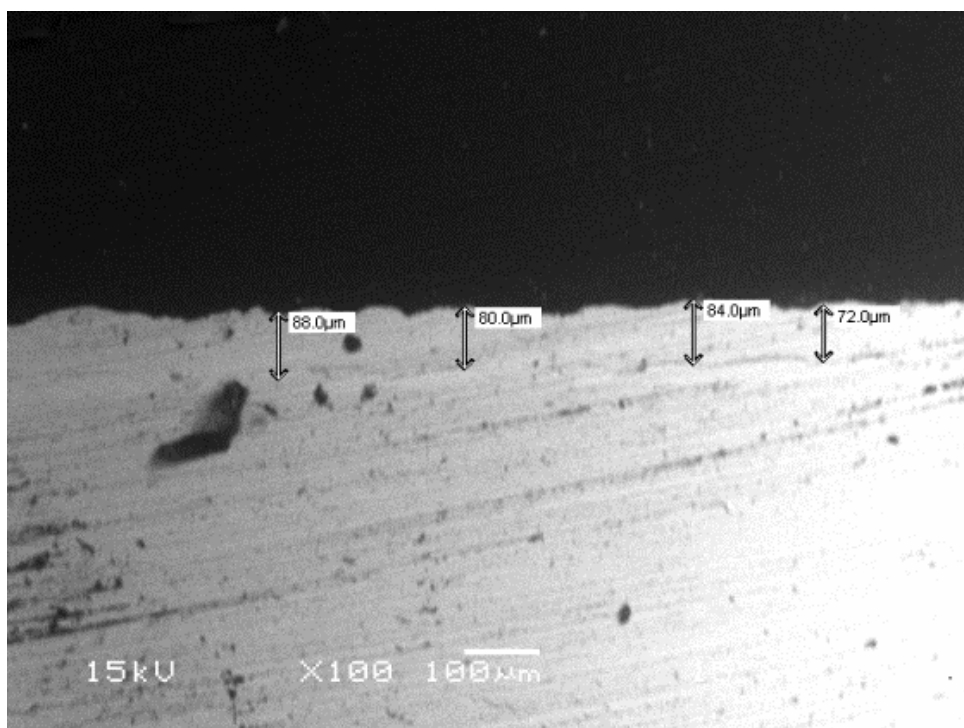
Εικόνες 6-8 Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της κάθετης διατομής για αρχικό πάχος επικάλυψης 30 μm Zn σε $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ και (α) 15 κύκλους, (β) 30 κύκλους, (γ) 45 κύκλους

Θερμικός αιφνιδισμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

▶ Για $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$

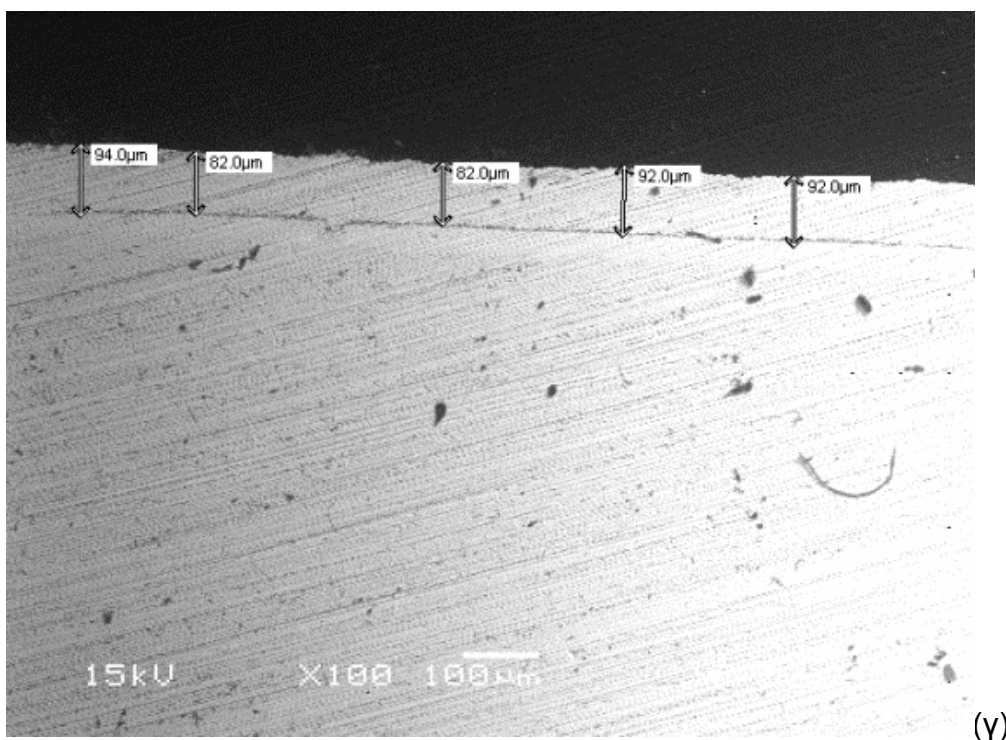


(α)



(β)

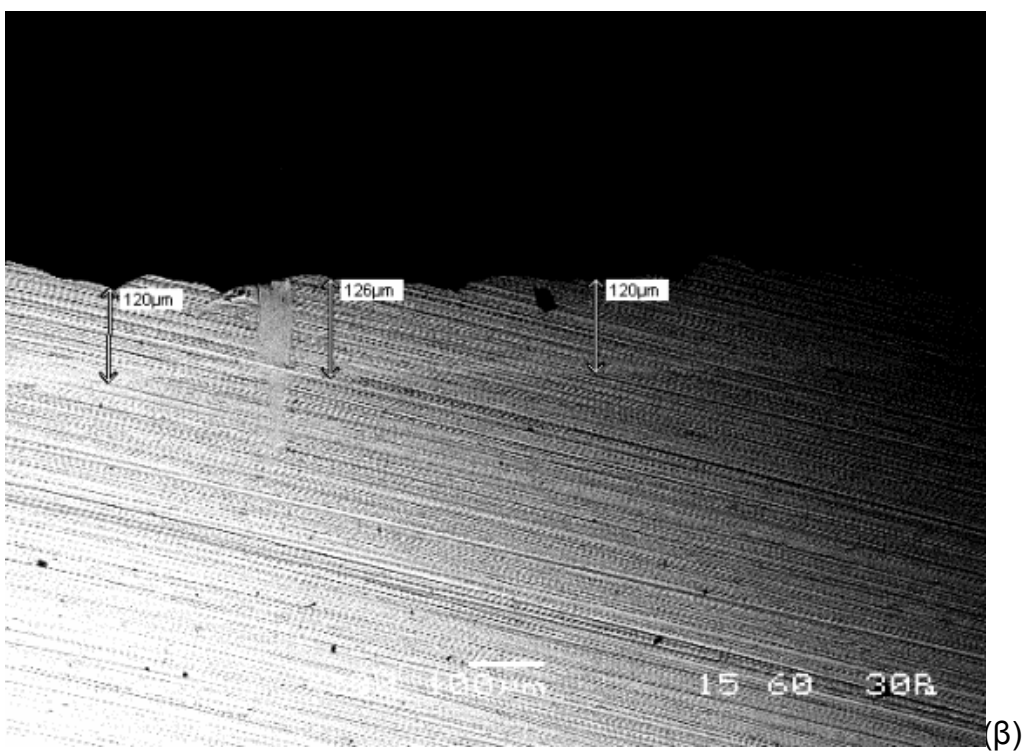
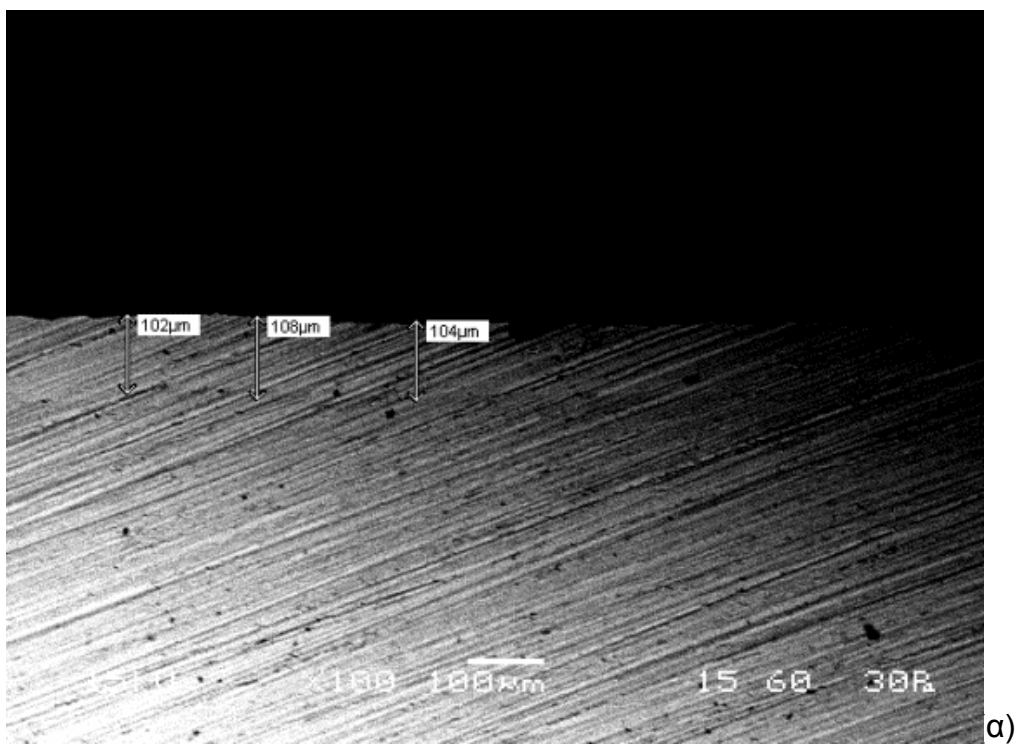
Θερμικός αιφνιδιασμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

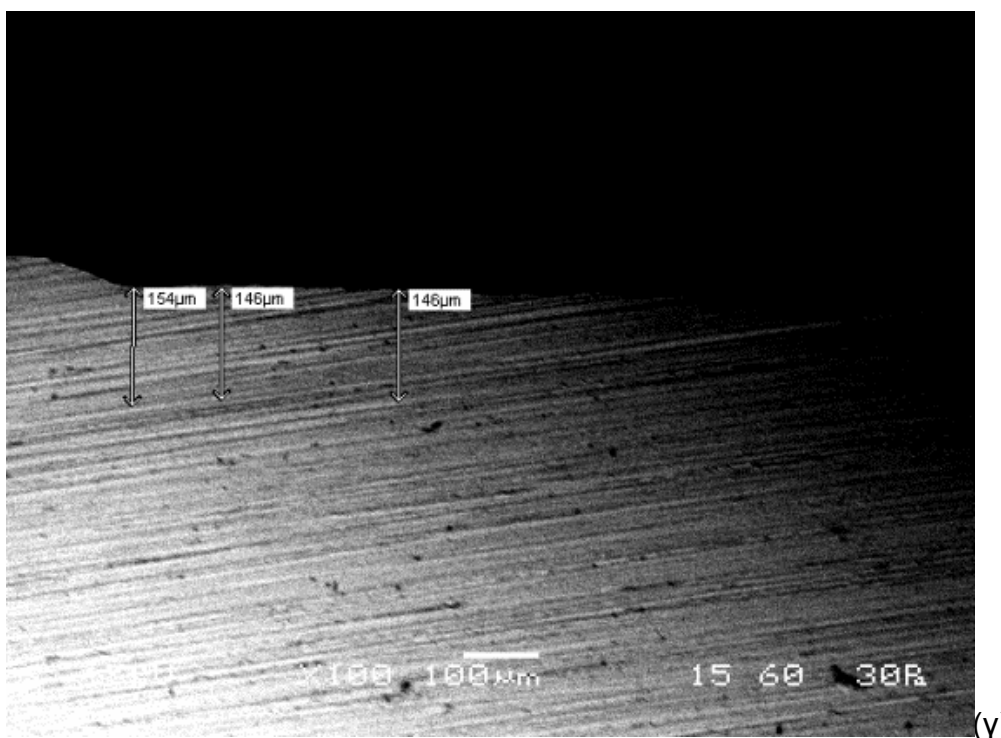


Εικόνες 6-9 Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της κάθετης διατομής για αρχικό πάχος επικάλυψης 30 μm Zn σε $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ και (α) 15 κύκλους, (β) 30 κύκλους, (γ) 45 κύκλους

Θερμικός αιφνιδισμός επικάλυψης χαλκού με ψευδάργυρο

▶ Για $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$



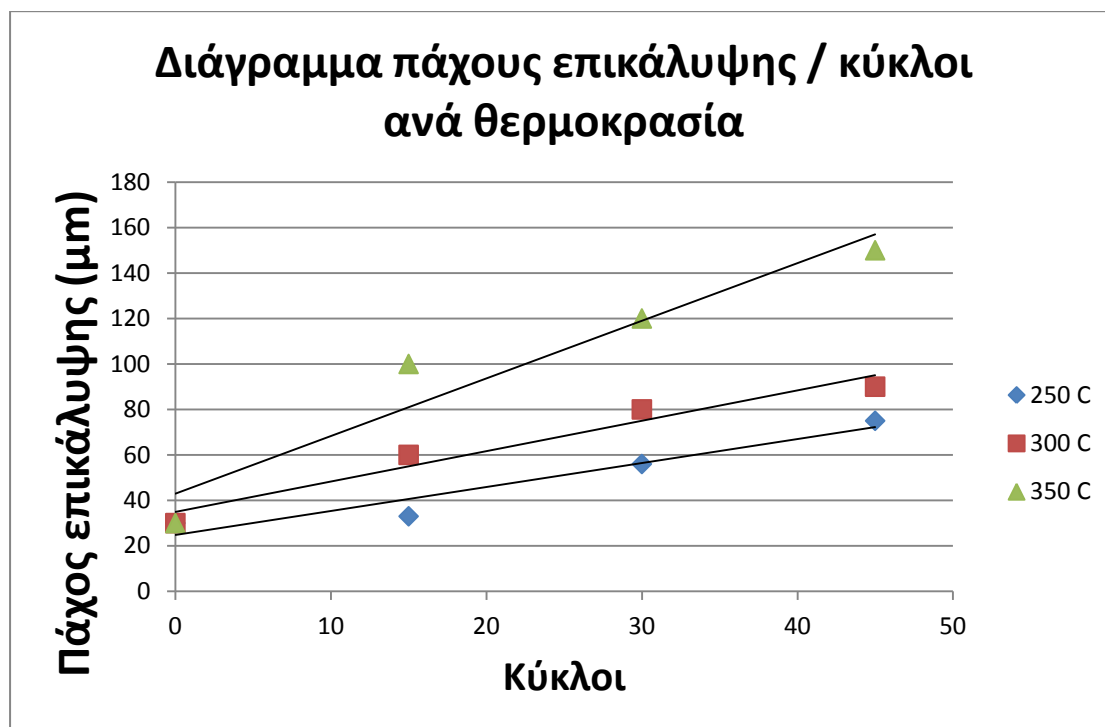


Εικόνες 6-10 Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της κάθετης διατομής για αρχικό πάχος επικάλυψης 30 μm Zn σε $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$ και (α) 15 κύκλους, (β) 30 κύκλους, (γ) 45 κύκλους

Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας με τα πάχη των επικαλύψεων μετά το πέρας του θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού και το αντίστοιχο διάγραμμα.

Θερμοκρασία	Θερμοκρασιακοί κύκλοι		
	15	30	45
30 μm (αρχικό)			
250 $^\circ\text{C}$	35 μm	55 μm	85 μm
300 $^\circ\text{C}$	60 μm	77 μm	90 μm
350 $^\circ\text{C}$	100 μm	120 μm	150 μm

Πίνακας 6-2 Τελικό πάχος επικάλυψης μετά το πέρας των θερμοκρασιακών αιφνιδιασμών



Διάγραμμα 6-7 Τελικό πάχος επικάλυψης μετά το πέρας των θερμοκρασιακών αιφνιδιασμών

Αυτό που παρατηρήθηκε, με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης είναι η εκτεταμένη διάχυση ατόμων ψευδαργύρου στο χαλκό, αλλά και ατόμων χαλκού στον ψευδάργυρο.

Αναγκαία προϋπόθεση, ώστε να παρατηρηθούν φαινόμενα διάχυσης σε ένα υλικό είναι η ύπαρξη βάρθρωσης της συγκέντρωσης του διαχεόμενου στοιχείου. Βάρθρωσης της συγκέντρωσης παρατηρείται συνήθως όταν:

- Δύο υλικά διαφορετικής σύστασης έρχονται σε επαφή
- Ένα αέριο ή υγρό βρεθεί σε επαφή με στερεό υλικό
- Σε ένα υλικό δημιουργούνται δομές εκτός ισορροπίας λόγω προηγούμενης κατεργασίας (πχ. θερμοκρασιακές μεταβολές)

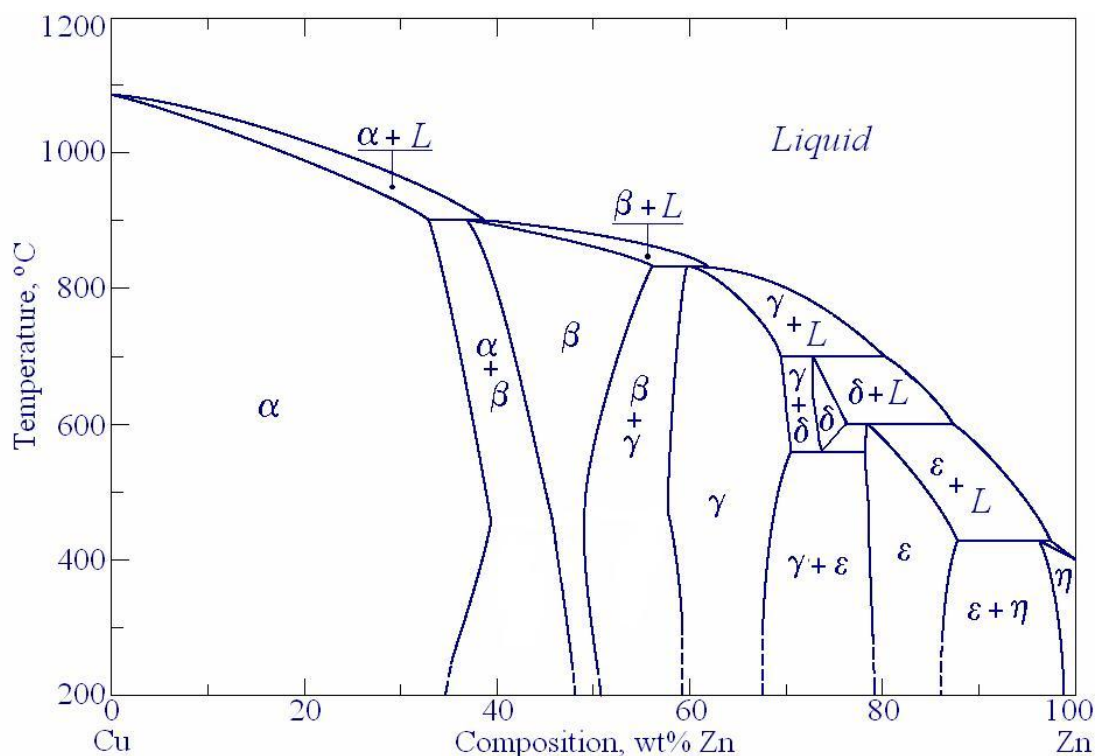
Η διάχυση των ατόμων είναι σταθερή σε συγκεκριμένη θερμοκρασία μόνο όταν η βάρθρωση της συγκέντρωσης είναι επίσης σταθερή. Σε πολλές περιπτώσεις, όμως, οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται καθώς τα άτομα ανακατανέμονται λόγω θερμοκρασίας για αυτό και η ταχύτητα διάχυσης δεν είναι σταθερή. Τις περισσότερες φορές, κατά την έναρξη της διάχυσης παρατηρούνται υψηλές ταχύτητες διάχυσης ατόμων, οι οποίες μειώνονται σταδιακά κατά την εξέλιξη του φαινομένου.

Η κίνηση αυτή που οφείλεται στους συντελεστές διάχυσης του ενός στο άλλο, οδηγεί στην εμφάνιση του φαινομένου Kirkendall, που μπορεί να οφείλεται στο ότι η πυκνότητα του ψευδαργύρου είναι μικρότερη από αυτή του χαλκού. Το βάθος διείσδυσης του Zn στο Cu είναι μεγαλύτερο (μετά το φαινόμενο της αλληλοδιάχυσης), ενώ του Cu στο Zn.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού και των κύκλων δημιουργούνται περισσότερα κενά στο κρυσταλλικό πλέγμα, ενώ τα άτομα διαθέτουν περισσότερη θερμική ενέργεια. Έτσι, λοιπόν, η παρεχόμενη στα διαχεόμενα άτομα θερμική ενέργεια τους επιτρέπει να υπερπηδήσουν το φράγμα ενέργειας ενεργοποίησης και να μετακινηθούν ευκολότερα σε νέες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα άτομα να ανακατανέμονται και η διεπιφάνεια των δύο υλικών να μεταβάλλεται. Για αυτό, λοιπόν, στη θερμοκρασία των 350 °C παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση του πάχους σε σχέση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος, όσο απομακρυνόμαστε από τη διεπιφάνεια επιστρώματος - υποστρώματος, η συγκέντρωση των διαχεόμενων ατόμων μικραίνει.

Το φαινόμενο της διάχυσης πιθανότατα να ακολουθεί το δεύτερο νόμο του Fick, σύμφωνα με τον οποίο εξαρτάται από το χρόνο και το συντελεστή διάχυσης των δύο υλικών. Οι παρατηρήσεις αυτές παρουσιάζονται αναλυτικότερα στα διαγράμματα 6-9, 6-10, 6-11, 6-12, 6-13 και 6-14.

Παρατίθεται το διάγραμμα φάσεων για το κράμα χαλκού – ψευδαργύρου.



Διάγραμμα 6-8 Διάγραμμα φάσεων κράματος χαλκού – ψευδαργύρου

Οι α είναι το στερεό διάλυμα του ψευδαργύρου στο χαλκό και η το στερεό διάλυμα του χαλκού στο ψευδάργυρο (terminal solid solutions), ενώ οι φάσεις β – CuZn (fcc), γ – Cu₅Zn₈, δ - CuZn₃ και ε – CuZn₅ αποτελούν τα ενδιάμεσα στερεά διαλύματα (intermediate solid solutions).

Χαρακτηριστικά σημεία στο διάγραμμα φάσεων είναι:

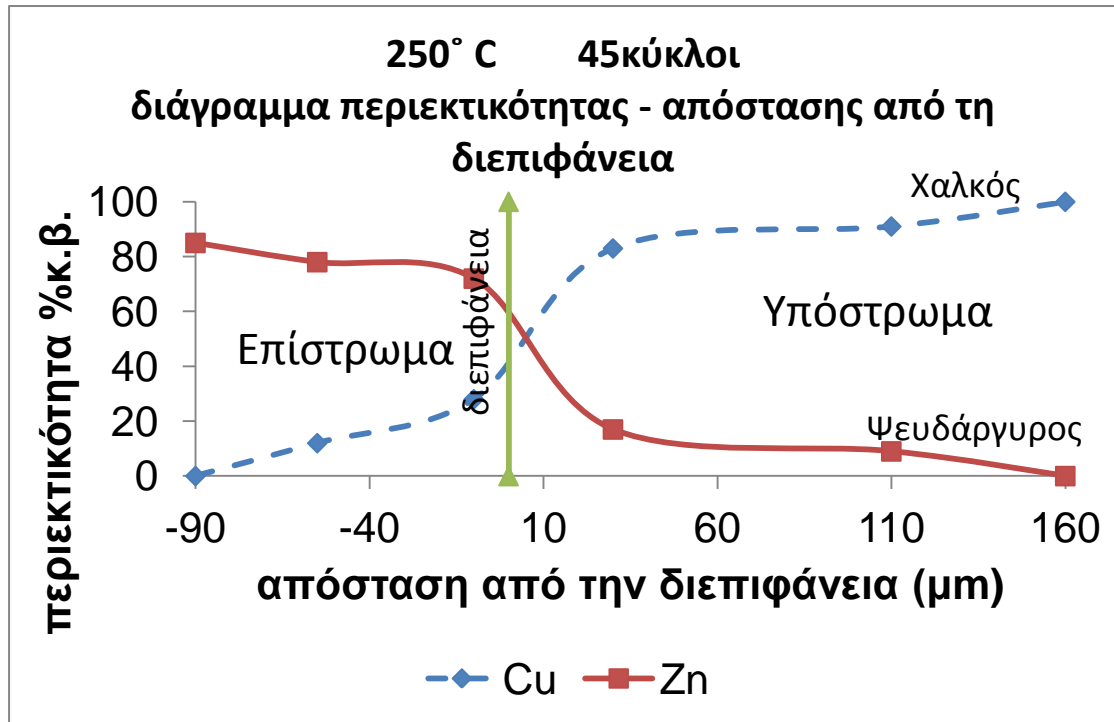
- ο Στους 560°C και για περιεκτικότητες 74%κ.β. Zn – 26%κ.β. Cu, όπου λαμβάνει χώρα η παρακάτω **ευτηκτοειδής** αντίδραση (με αλλαγή της θερμοκρασίας, μια στερεά φάση μετασχηματίζεται σε δύο άλλες):



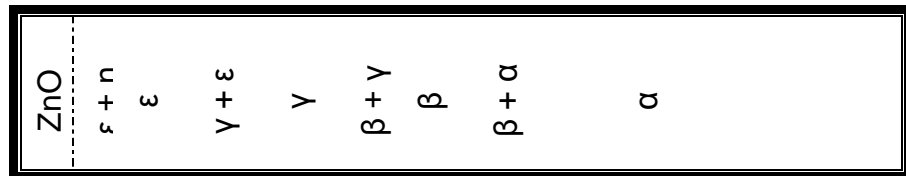
- ο Στους 598°C και για περιεκτικότητες 78,6%κ.β. Zn – 21,4%κ.β. Cu, όπου λαμβάνει χώρα η παρακάτω **περιτεκτική** αντίδραση (με αλλαγή της θερμοκρασίας, μια στερεά φάση μετατρέπεται σε μια υγρή φάση και μια άλλη στερεά φάση):



➤ Για $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$

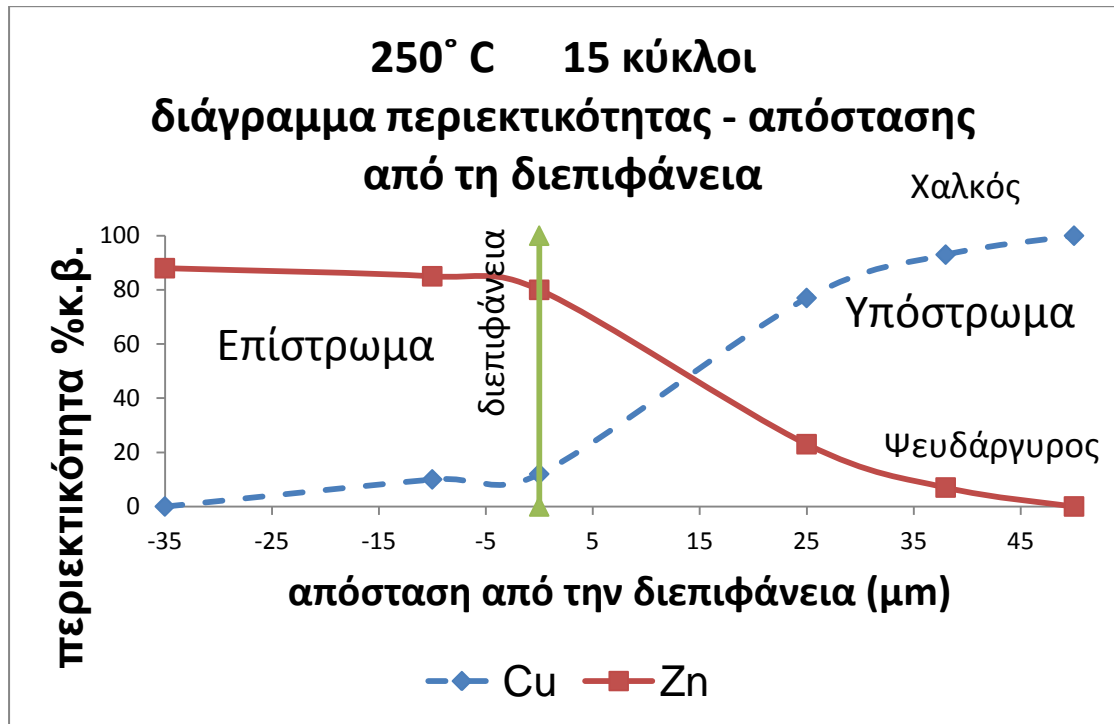


(α)

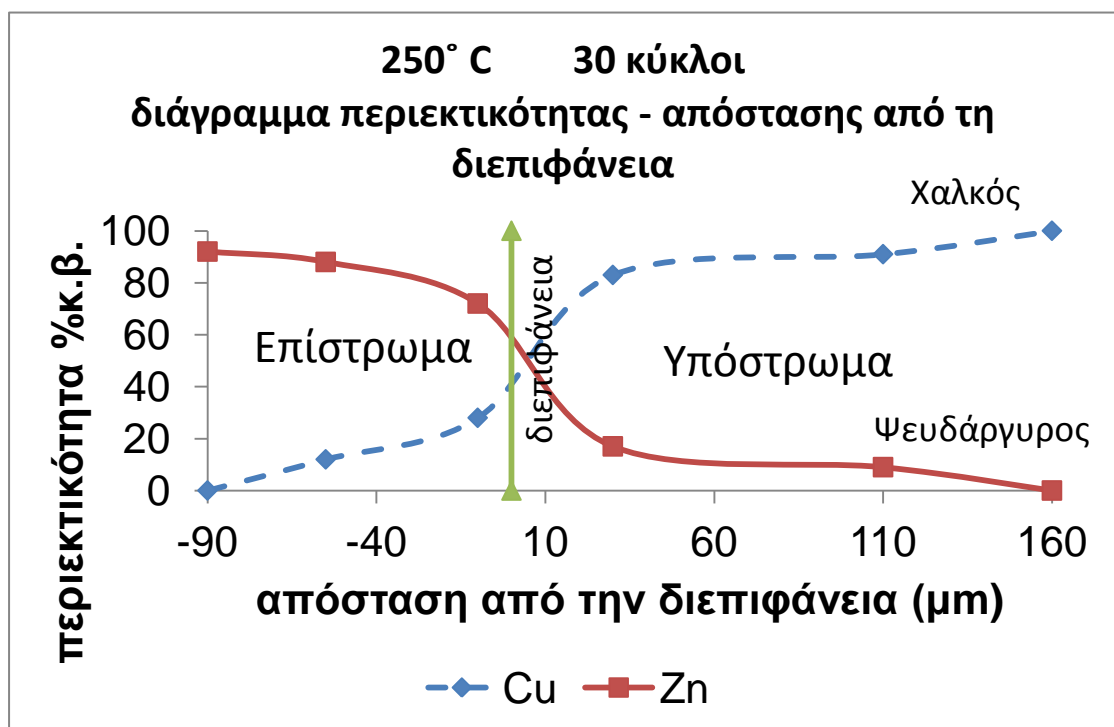


(β)

Διάγραμμα 6-9 (α) Μεταβολή της %κ.β. περιεκτικότητας σε Zn και Cu για δοκίμιο αρχικού πάχους 30 μm σε θερμοκρασία $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ στους 45 κύκλους και (β) προσεγγιστική απεικόνιση φάσεων του υλικού σε κάθετη διατομή



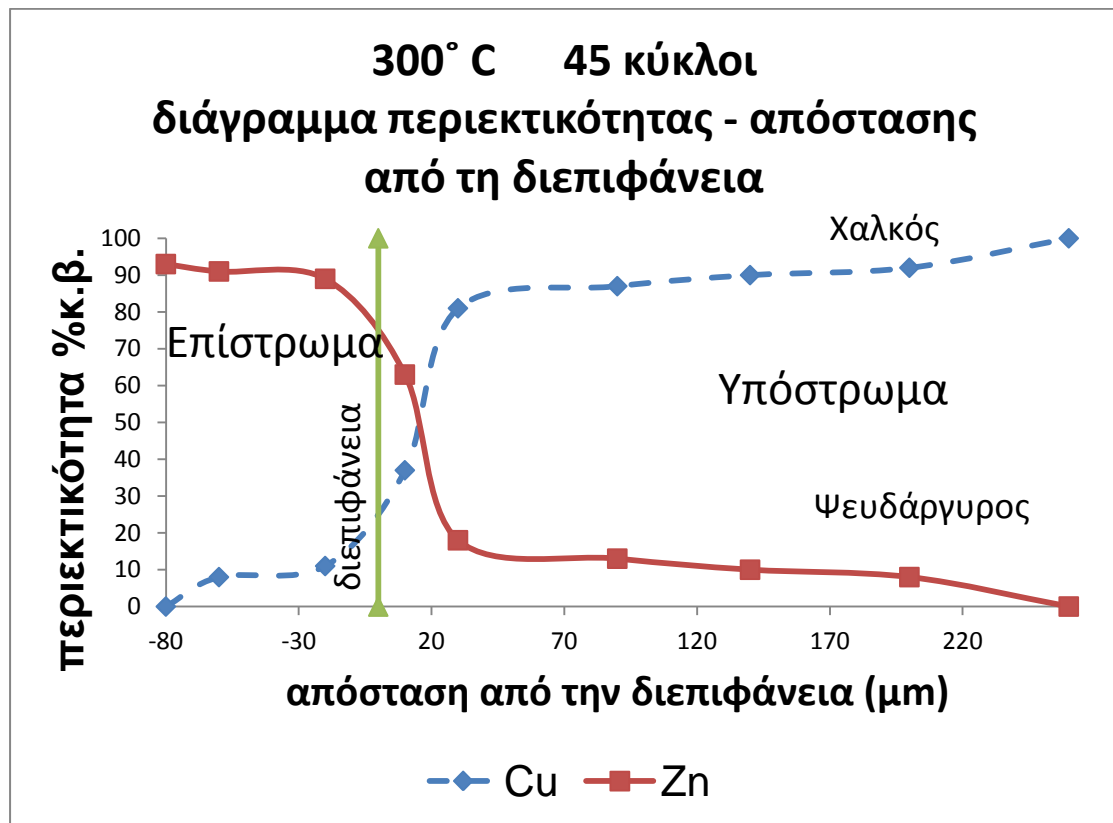
(α)



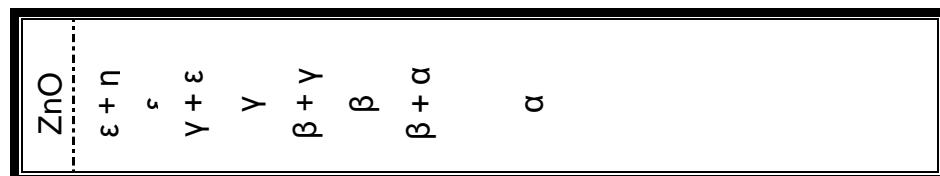
(β)

Διάγραμμα 6-10 Μεταβολή της %κ.β. περιεκτικότητας σε Zn και Cu για δοκίμιο αρχικού πάχους 30 μm σε θερμοκρασία $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (α) στους 15 κύκλους και (β) στους 30 κύκλους

➤ Για $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$

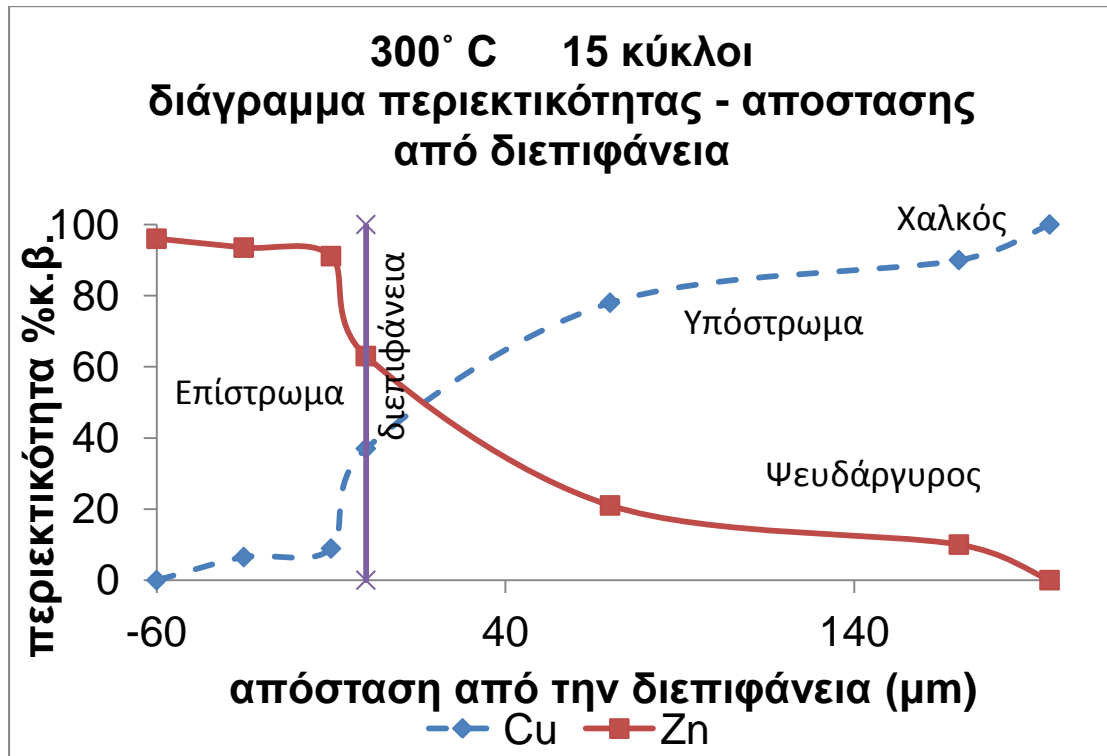


(α)

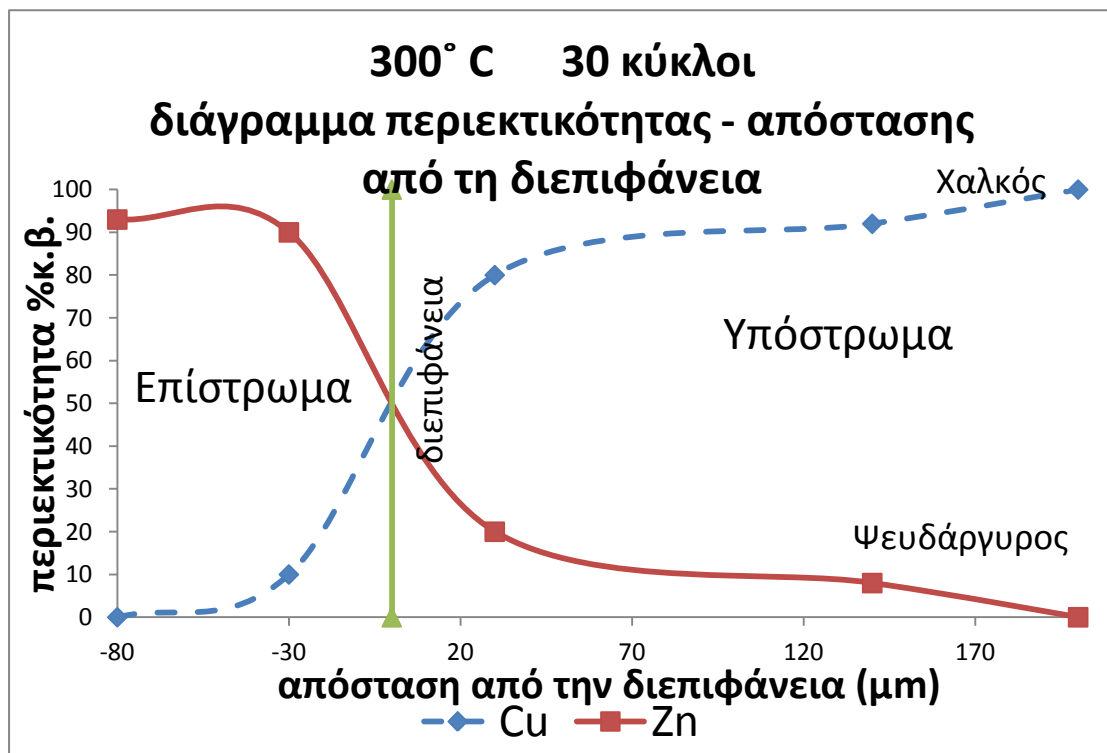


(β)

Διάγραμμα 6-11 (α) Μεταβολή της %κ.β. περιεκτικότητας σε Zn και Cu για δοκίμιο αρχικού πάχους 30 μm σε θερμοκρασία $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ στους 45 κύκλους και (β) προσεγγιστική απεικόνιση φάσεων του υλικού σε κάθετη διατομή



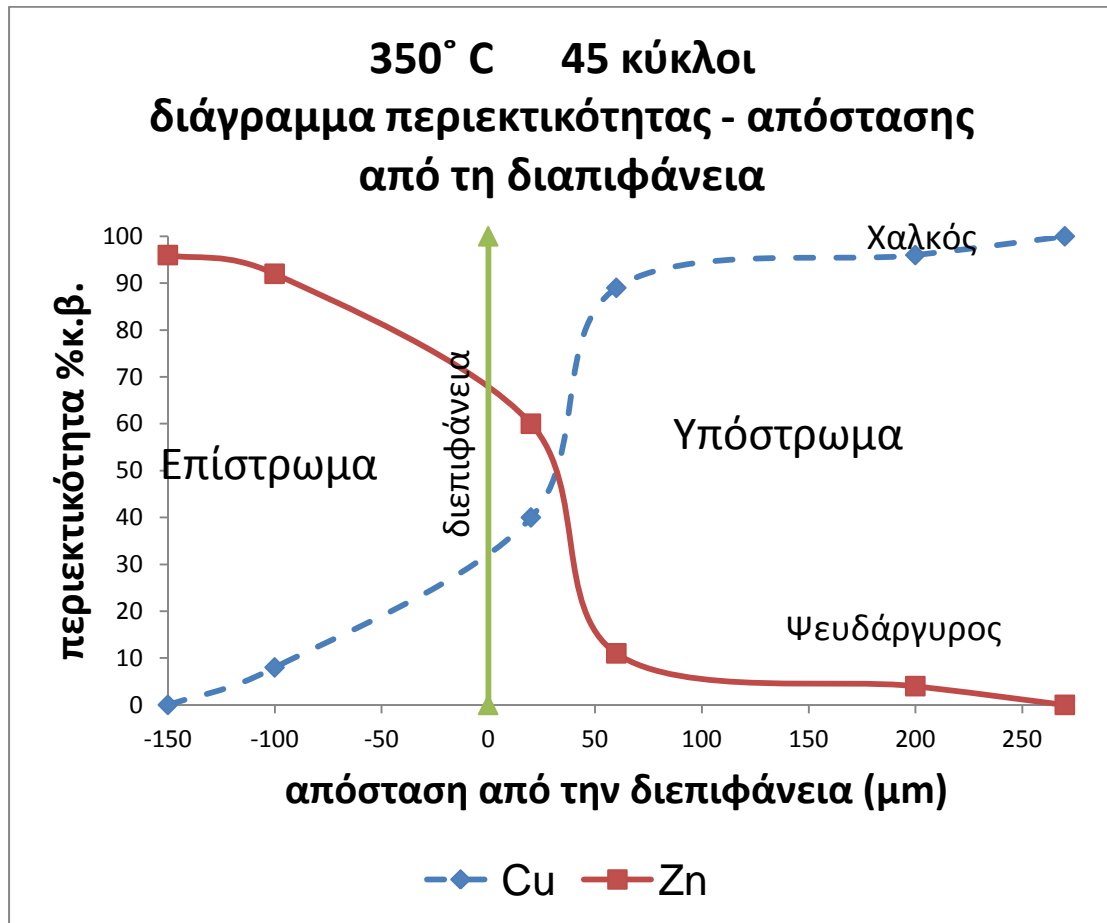
(α)



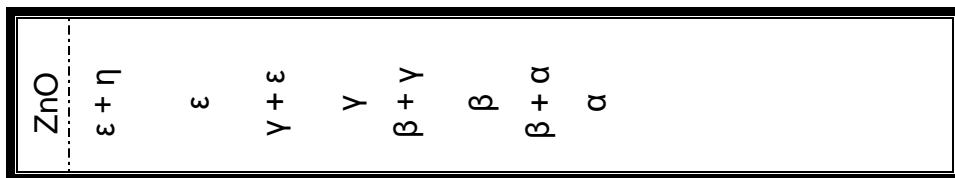
(β)

Διάγραμμα 6-12 Μεταβολή της %κ.β. περιεκτικότητας σε Zn και Cu για δοκίμιο αρχικού πάχους 30 μm σε θερμοκρασία $T = 300^\circ\text{C}$ (α) στους 15 κύκλους και (β) στους 30 κύκλους

➤ Για $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$

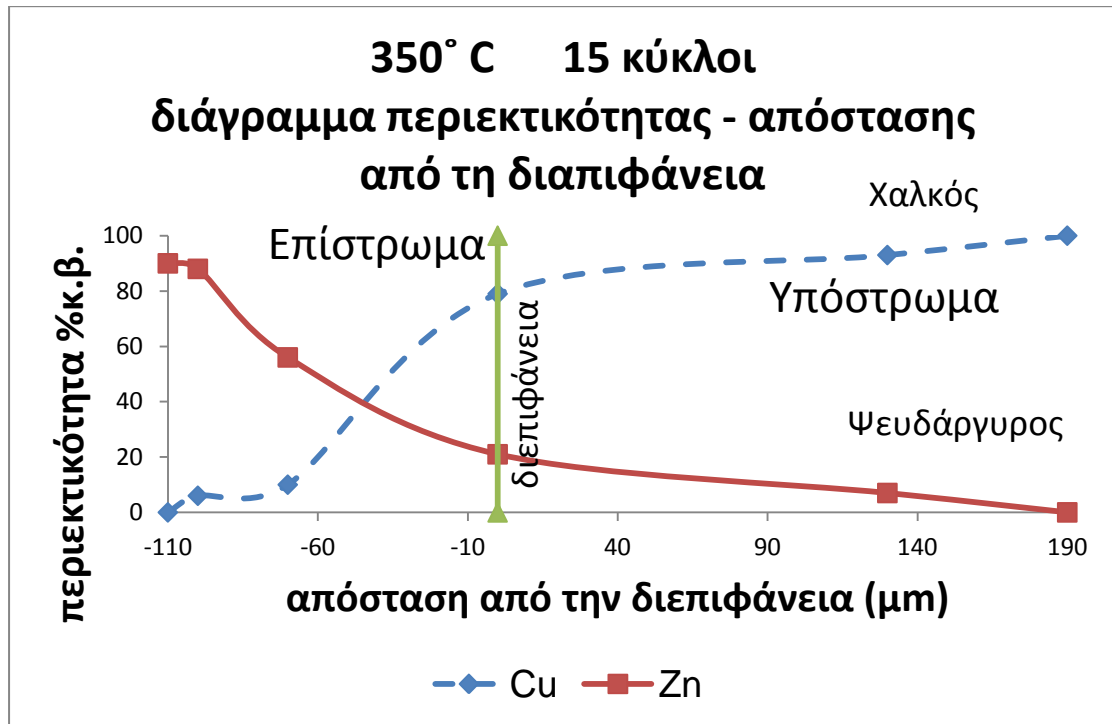


(α)

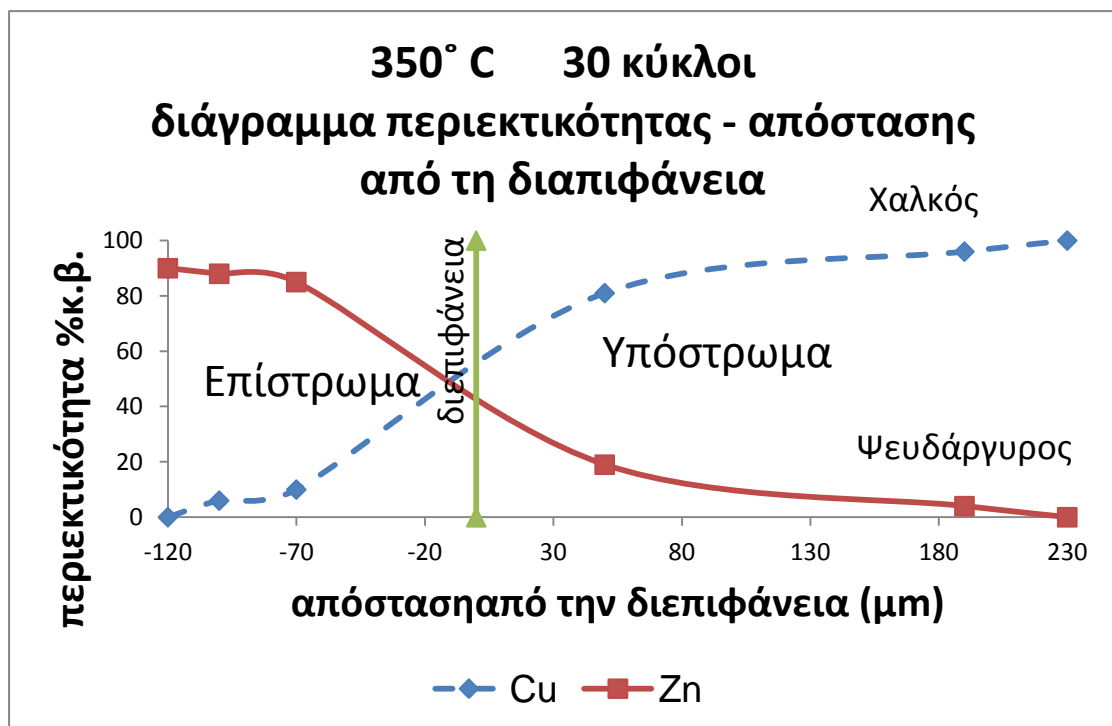


(β)

Διάγραμμα 6-13 (α) Μεταβολή της %κ.β. περιεκτικότητας σε Zn και Cu για δοκίμιο αρχικού πάχους 30 μm σε θερμοκρασία $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ στους 45 κύκλους και (β) προσεγγιστική απεικόνιση φάσεων του υλικού σε κάθετη διατομή



(α)



(β)

Διάγραμμα 6-14 Μεταβολή της %κ.β. περιεκτικότητας σε Zn και Cu για δοκίμιο αρχικού πάχους 30 μm σε θερμοκρασία $T = 350^\circ\text{C}$ (α) στους 15 κύκλους και (β) στους 30 κύκλους

6.5 Μέτρηση της σκληρότητας των επικαλύψεων Zn και του υποστρώματος χαλκού

Τα αποτελέσματα της σκληρότητας μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

- i. Γενικές παρατηρήσεις του υποστρώματος χαλκού
- ii. Παρατηρήσεις των δοκιμών με επικάλυψη Zn

6.5.1 Μέτρηση της σκληρότητας του υποστρώματος χαλκού

Οι μετρήσεις της σκληρότητας των δοκιμών του χαλκού πραγματοποιήθηκαν στο όργανο KARL FRANK με φορτίο 5Kg και για χρονικό διάστημα 10sec.

Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν 10 επαναλήψεις για μεγαλύτερη ακρίβεια και υπολογίσθηκε ο μέσος όρος αυτών. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τα αποτελέσματα που ελήφθησαν:

Μέτρηση	Σκληρότητα (HVN)
1 ^η	67,8
2 ^η	67,2
3 ^η	67,5
4 ^η	67,3
5 ^η	68,4
6 ^η	67,1
7 ^η	67,3
8 ^η	67,8
9 ^η	67,8
10 ^η	68
Μέσος όρος	67,6

Πίνακας 6-3 Μέση αριθμητική σκληρότητα του χαλκού

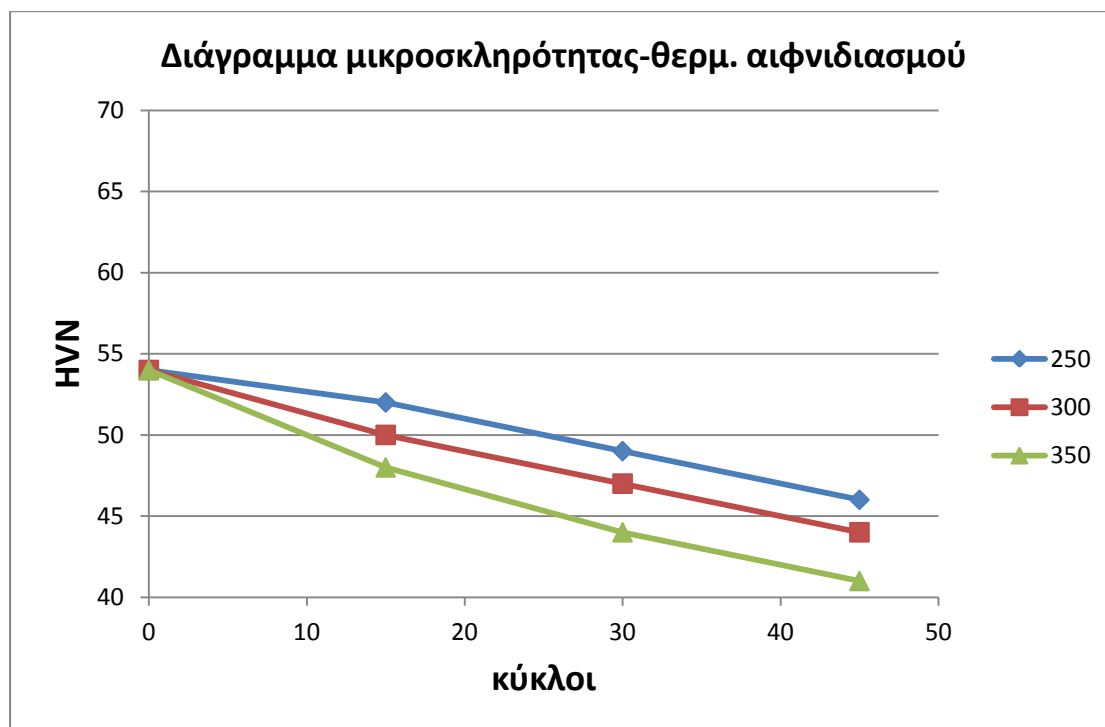
6.5.2 Μέτρηση της σκληρότητας των επικαλυμμένων δοκιμίων

Η μέτρηση της σκληρότητας των επικαλύψεων Zn πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο Vickers. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκληρόμετρο HVM200 της εταιρίας Shimadzu. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στην κάθετη διατομή των επικαλυμμένων δοκιμίων. Για τις δοκιμές μικροσκληρότητας στην κάθετη διατομή χρησιμοποιήθηκε φορτίο επιβολής 50gr και χρόνος επιβολής 10 sec.

Τα κριτήρια για την επιλογή του συγκεκριμένου φορτίου επιβολής ήταν τα ακόλουθα:

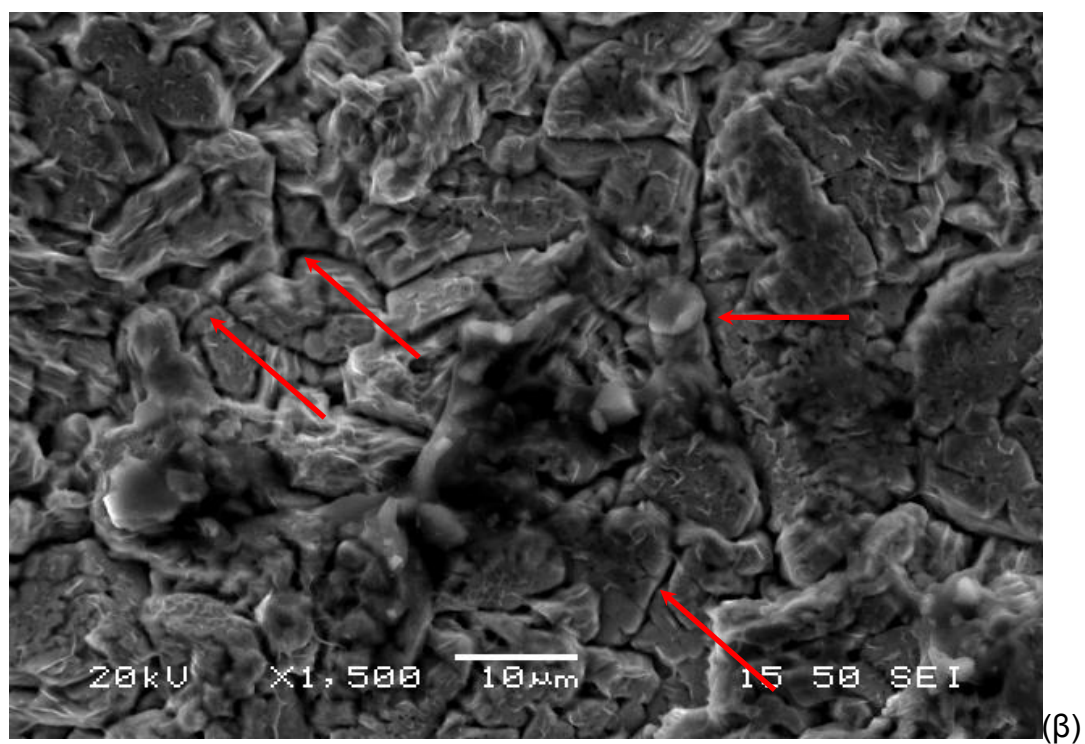
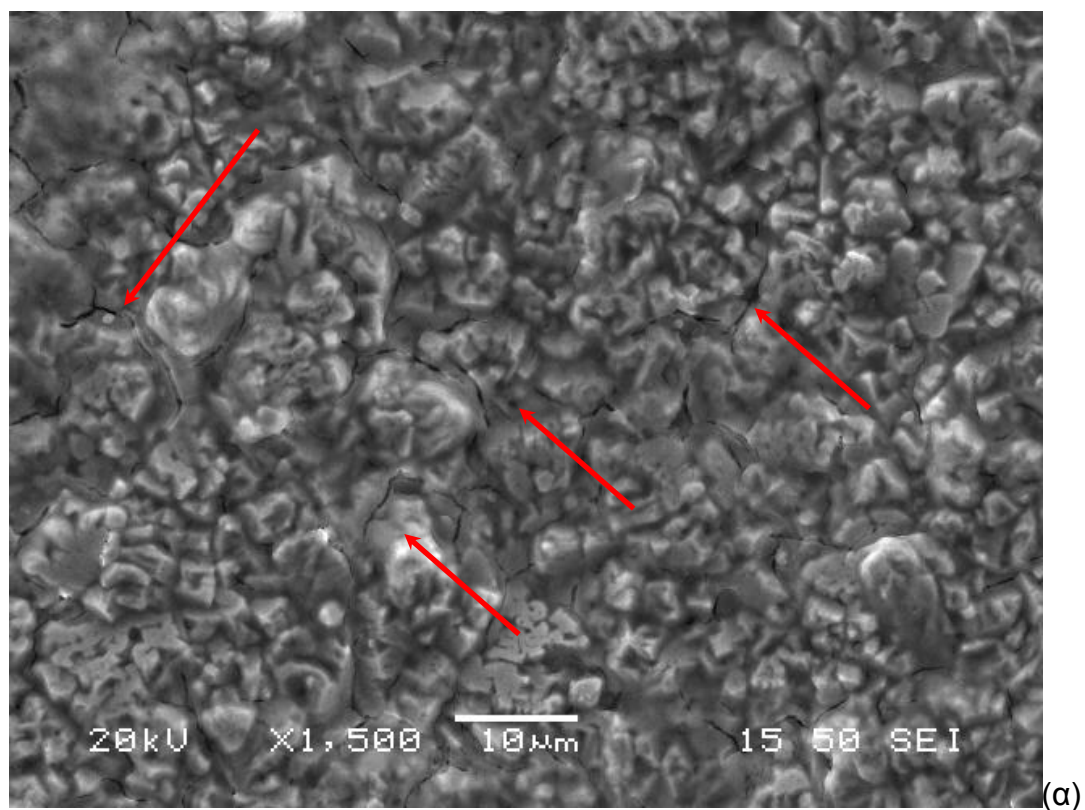
- i. Το αποτύπωμα να έχει ένα μέγεθος επαρκές ώστε να πραγματοποιείται εύκολα η μέτρηση της σκληρότητας.
- ii. Το μέγεθος του αποτυπώματος να μην ξεπερνά το συνολικό πάχος των επικαλύψεων που εξετάστηκαν.

Όσον αφορά τα δοκίμια τα οποία δεν έχουν υποστεί θερμοκρασιακό αιφνιδιασμό, πραγματοποιήθηκαν 10 επαναλήψεις για μεγαλύτερη ακρίβεια και υπολογίσθηκε ο μέσος όρος αυτών, ο οποίος είναι **54 HVN** για δοκίμια με επικάλυψη πάχους 30 μm. Στα επικαλυμμένα δοκίμια αναφέρεται το παρακάτω διάγραμμα.



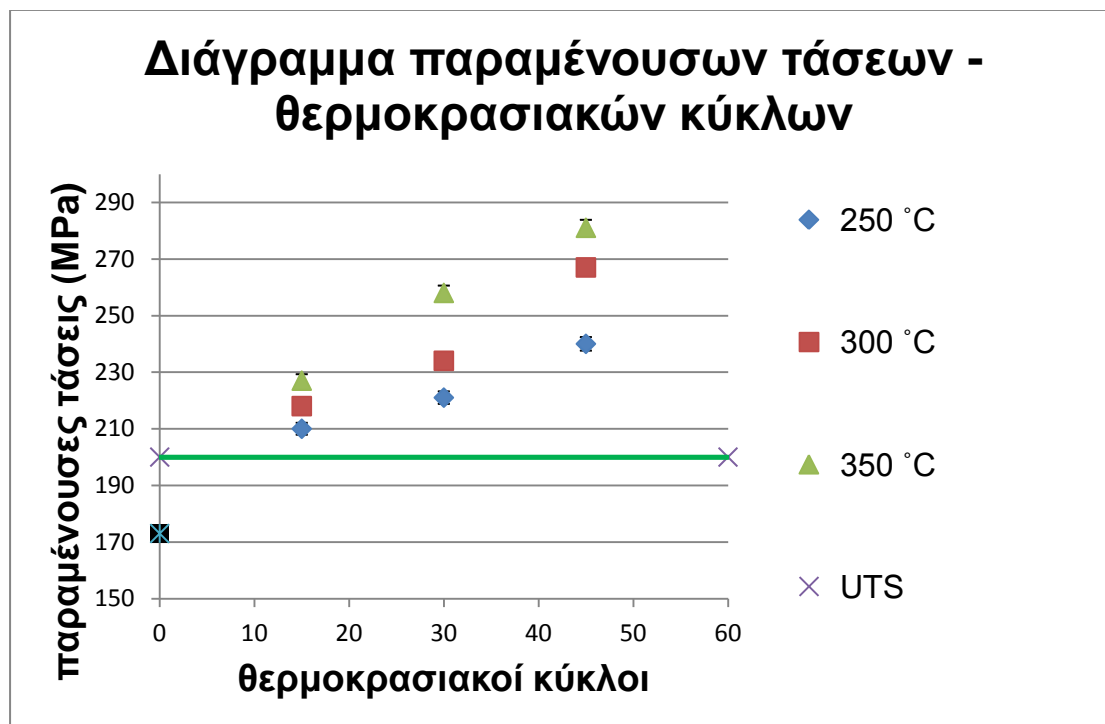
Διάγραμμα 6-15 Διάγραμμα μεταβολής της μέσης αριθμητικής μικροσκληρότητας συναρτήσει των θερμοκρασιακών κύκλων

Η μείωση της σκληρότητας των επικαλύψεων δικαιολογείται με την παρουσία ρωγματώσεων (cracks) που εμφανίζονται από το δοκίμιο που υπεβλήθει σε θερμοκρασιακό αιφνιδιασμό στη χαμηλότερη θερμοκρασία (250°C) και στους λιγότερους κύκλους (15 κύκλοι – 105 λεπτά) και όσο μεγαλώνουν οι θερμοκρασίες και οι κύκλοι φαίνονται και αντίστοιχα εντονότερα οι ρωγματώσεις. Αυτό φαίνεται στις παρακάτω εικόνες.



Εικόνα 6-11 Εικόνες της επιφανείας των επικαλύψεων ψευδαργύρου από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης από δοκίμια θερμοκρασιακών αιφνιδισμών σε (α) 250°C και 15 κύκλους και (β) 350°C και 30 κύκλους

Η παρουσία ρωγματώσεων εξηγείται από το γεγονός πως επιλύοντας το μοντέλο Παναγόπουλου (που προαναφέρθηκε στη σελίδα 65) συμπεραίνουμε πως οι τιμές των παραμένουσων τάσεων στις επικαλύψεις των δοκιμίων ξεπερνούν το όριο θραύσης (UTS) του ψευδαργύρου. Αυτό φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 6-16 Διάγραμμα παραμενουσών τάσεων - θερμοκρασιακών κύκλων για κάθε θερμοκρασία/ Με πράσινη γραμμή φαίνεται η τιμή του UTS για τον ψευδάργυρο

7. Συμπεράσματα

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα, τα οποία προέκυψαν από την εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας, συνοψίζονται στη συνέχεια:

- Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Zn που παρήχθησαν βρέθηκαν να έχουν πάχος 30 μm.
- Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Zn που εναποτέθηκαν ήταν στην πλειοψηφία τους ομοιόμορφες και συμπαγείς, χωρίς την παρουσία ρωγμών ή πόρων. Επίσης, στην διεπιφάνεια της επικάλυψης δεν παρατηρούνται κενά ή ατέλειες, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ικανοποιητικής πρόσφυσης μεταξύ επικάλυψης και υποστρώματος.
- Μετά το πέρας των θερμοκρασιακών αιφνιδιασμών παρατηρήθηκε επιφανειακά ο σχηματισμός οξειδίου σε όλες τις θερμοκρασίες.
- Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε αύξηση του πάχους των επικαλύψεων, καθώς και μεγαλύτερη διείσδυση του ψευδαργύρου στο υπόστρωμα χαλκού, καθώς και άνοδο του χαλκού προς την επιφάνεια των επικαλύψεων, γεγονός που δείχνει εκτεταμένη αλληλοδιάχυση των δύο υλικών.
- Μετά το πέρας των θερμοκρασιακών κύκλων παρατηρήθηκαν ρωγματώσεις στη επιφάνεια των επικαλύψεων ψευδαργύρου, καθώς και μείωση της σκληρότητας των επικαλύψεων.

8. Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιτεύχθηκε η παραγωγή ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Zn σε υπόστρωμα χαλκού, με σκοπό τη μελέτη αυτών καθώς και τη μελέτη και τη σύγκριση της αντοχής των δοκιμίων αυτών πριν και μετά τους θερμοκρασιακούς αιφνιδιασμούς.

Βέβαια στο χρόνο που αναλογούσε για την εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας δεν ήταν δυνατόν να εξεταστούν όλες οι επιστημονικές πτυχές του θέματος. Για το λόγο αυτό προτείνονται ορισμένα θέματα, που θα μπορούσαν να αποτελέσουν έναυσμα για νέους ερευνητές.

Θα ήταν ενδιαφέρον λοιπόν:

- ✓ Η παραγωγή ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Zn, μεταβάλλοντας άλλους παράγοντες εναπόθεσης, όπως ο χρόνος, η ένταση του ρεύματος κλπ.
- ✓ Ο έλεγχος των επικαλυμμένων δοκιμίων χαλκού με ψευδάργυρο σε δοκιμές θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού με περισσότερους θερμοκρασιακούς κύκλους.
- ✓ Η παραγωγή σύνθετων κραματικών επικαλύψεων και δοκιμές θερμοκρασιακού αιφνιδιασμού.
- ✓ Ο έλεγχος της αντοχής των επικαλύψεων Zn σε μηχανικές δοκιμές μετά το πέρας των θερμοκρασιακών αιφνιδιασμών.

9. Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσης διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου Δρ. Χρήστο Παναγόπουλο για την ανάθεση της εργασίας αυτής και για την καθοδήγηση και την αμέριστη συμπαράσταση που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της μελέτης.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους Διδάκτορες Τσοπάνη Αργυρώ, Κυριακοπούλου Έλενα και Ορφανό Πάνο για την όλη τους βοήθεια και συμπαράσταση κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της διπλωματικής μου εργασίας που αποδείχθηκε παραπάνω από πολύτιμη.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Αικ. Θωμά, Δρ. Π. Τσακιρίδη, κ. Ι. Χαρλαμπίτα και τους υπόλοιπους συναδέλφους του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για τη δική τους συμβολή, καθώς και τους συμφοιτητές μου Μαντά Εμμανουέλλα και Μούζουλα Κωνσταντίνο για την άψογη συνεργασία που είχαμε.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στην Καθηγήτρια κ. Δρ. Η. Χαλικιά και στον Καθηγητή κ. Δρ. Ε. Χριστοφόρου, μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για πολύτιμη υποστήριξη και ηθική βοήθεια που μου παρείχαν.

10. Βιβλιογραφία

1. «Βιομηχανικά κράματα», Χρ.Ν.Παναγόπουλος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
2. «Τεχνολογία επιφανειών», Χρ.Ν.Παναγόπουλος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
3. «Στερεοποίηση, χύτευση και μη-καταστροφικός έλεγχος», Χρ.Ν.Παναγόπουλος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
4. «Γενική μεταλλογνωσία Ι», Γ.Δ.Παπαδημητρίου, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
5. «Γενική μεταλλογνωσία ΙΙ – τα κράματα», Γ.Δ.Παπαδημητρίου, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
6. «Τεχνολογία επιμεταλλώσεων», Ν.Σ.Σπυρέλλης
7. «Επιστήμη και τεχνολογία υλικών», W.D.Callister
8. «Επιστήμη και τεχνολογία μεταλλικών υλικών», Γ.Δ.Χρυσουλάκης, Δ.Ι.Παντελής
9. «Materials – Engineering science processing and design», M.Ashby, H.Sheriff, D.Cebon
10. Fundamentals of Materials Science and Engineering, William D. Callister, Jr.
11. C.N.Panagopoulos, M.I.Kritikou, A.M.Michaelidis, S.Vlachos, Journal of Materials Processing Technology 84 (1998) 225–228
12. C.N.Panagopoulos, P.Koutsonikolis, V.D.Papachristos, A.Michaelidis, Journal of Materials Processing Technology 94 (1999) 112±115
13. R.Ramanauskas, P.Quintana, L.Maldonado, R.Pornes, M.A.Pech-Canul, Surface and Coatings Technology 92 (1997) 16-21
14. R.Juskenas, V.Pakstas, A.Sudavicius, V.Kapocius, V.Karpaviciene, Applied Surface Science 229 (2004) 402–408
15. Y.Chen, L.Liu, Y.Wang, J.Liu, R.Zhang, Trans.Nonferrous Met. Soc. China 21(2011) 2205-2209
16. M. Mohammadi, S. Javadpour, A. Kobayashi, S.A. Jenabali Jahromi, K. Shirvani, Vacuum (2012) 1-6
17. M.I. Nieto, R. Martinez, L. Mazerolles, C. Baudin, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 2293-2301
18. M. Ahlers, Materials Science and Engineering A 481–482 (2008) 500–503

19. J. Wang, H. Xu, S. Shang, L. Zhang, Y. Du, W. Zhang, S. Liu, P. Wang, Z.-K. Liu, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 35 (2011) 191–203
20. Y. Huang, S. Chen, C. Chou, W. Gierlotka, Journal of Alloys and Compounds 477 (2009) 283–290