



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ Ni/SiC ΠΑΝΩ ΣΕ
ΝΑΥΠΗΓΙΚΟ ΧΑΛΥΒΑ ΤΥΠΟΥ GRADE A

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Β. ΖΟΛΩΤΑ

Ναυπηγού Μηχανολόγου Μηχανικού Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ 2008

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

1.1	Εισαγωγή	8
1.2	Επιμεταλλώσεις.....	9
1.3	Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μετάλλων.....	10
1.4	Φαινόμενα και μηχανισμοί κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων.....	11
1.5	Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων	12

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

2.1	Ηλεκτρολυτική επινικέλωση.....	14
2.2	Κρυσταλλική δομή μετάλλων – Νικέλιο.....	15
2.3	Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου.....	19
2.3.1	Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού.....	20
2.3.2	Υπόστρωμα.....	21
2.3.3	Οργανικά πρόσθετα.....	21
2.3.4	Συνθήκες ηλεκτρόλυσης.....	23
2.4	Μορφές πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.....	25
2.5	Επίδραση των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος στην ηλεκτρολυτική απόθεση των μετάλλων.....	30
2.6	Ηλεκτροαπόθεση νικελίου με εφαρμογή παλμικού ρεύματος.....	32
2.7	Μεταβολή των ιδιοτήτων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου κατά την επιβολή της τεχνικής του παλμικού ρεύματος.....	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

3.1	Σύνθετα υλικά.....	39
3.2	Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας.....	40
3.3	Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας...	41
3.4	Επίδραση της συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου στις ιδιότητες των σύνθετων υλικών.....	43
3.5	Επίδραση των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην παρασκευή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων.....	46
3.5.1	Επίδραση της σύστασης του ηλεκτρολυτικού λουτρού – Παρουσία προσθέτων.....	46
3.5.2	Επίδραση των συνθηκών ηλεκτρόλυσης	47
3.5.3	Επίδραση της μορφής πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας - Εφαρμογή παλμικού ρεύματος.....	49
3.5.4	Επίδραση των χαρακτηριστικών των σωματιδίων.....	49
3.6	Επιφανειακές ιδιότητες SiC - Επίδραση των επιφανειακών ιδιοτήτων στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση	51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1	Εισαγωγή.....	53
4.2	Πειραματική διάταξη - Παρασκευαστική διαδικασία.....	54
4.3	Συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.....	58
4.4	Ηλεκτρολυτικό λουτρό.....	61
4.5	Μέθοδοι προσδιορισμού της δομής των αποθεμάτων.....	62
4.5.1	Μέθοδος περίθλασης των ακτίνων-Χ.....	62
4.5.2	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM	66
4.5.3	Προσδιορισμός της χημικής σύστασης των αποθεμάτων με χρήση φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDS) ή EDAX.....	69

4.6	Μέθοδοι προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των αποθεμάτων....	70
4.6.1	Σκληρότητα μεταλλικής επιφάνειας.....	70
4.6.2	Τραχύτητα μεταλλικής επιφάνειας	73

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1	Εισαγωγή.....	76
5.2	Απλά αποθέματα Ni.....	77
5.2.1	Συνθήκες παραγωγής.....	77
5.2.2	Διαγράμματα εκλεκτικών προσανατολισμών των απλών αποθεμάτων Ni.....	79
5.2.3	Ποιότητα προσανατολισμού [100].....	82
5.2.4	Μηχανικές ιδιότητες των απλών αποθεμάτων νικελίου	84
5.2.4.1	Τραχύτητα απλών αποθεμάτων Ni.....	84
5.2.4.2	Σκληρότητα απλών αποθεμάτων Ni.....	87
5.2.5	Μορφολογία επιφάνειας των υποστρωμάτων.....	89
5.2.6	Μορφολογία επιφάνειας απλών αποθεμάτων Ni.....	92
5.3.	Πειραματικά αποτελέσματα σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC....	97
5.3.1	Συνθήκες παραγωγής των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC...97	
5.3.2	Διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC.....	99
5.3.2.1	Ποιότητα του προσανατολισμού [100].....	101
5.3.3	Μηχανικές ιδιότητες συνθέτων αποθεμάτων.....	103
5.3.3.1	Τραχύτητα σύνθετων αποθεμάτων.....	103
5.3.3.2	Σκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC.....	106
5.4	Μορφολογία επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC.....	109

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Εισαγωγή.....	121
6.2 Ο εκλεκτικός προσανατολισμός	121
6.3. Η ποιότητα του προσανατολισμού [100].....	122
6.4. Η τραχύτητα των απλών αποθεμάτων Ni και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC.....	123
6.5. Η σκληρότητα των απλών αποθεμάτων Ni και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC.....	124
6.6. Η μορφολογία της επιφάνειας των απλών αποθεμάτων Ni και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC.....	125
Παράρτημα.....	127
Βιβλιογραφία.....	135

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη σημερινή εποχή, η εξέλιξη της επιστήμης των υλικών σε συνδυασμό με τις αυξημένες απαιτήσεις, που επιβάλλουν οι νέες τεχνολογικές εφαρμογές, οδήγησαν την επιστήμη στην ανάπτυξη των σύνθετων υλικών. Χαρακτηριστικό των υλικών αυτών είναι ότι συνδυάζουν τις ιδιότητες των συστατικών από τα οποία αποτελούνται, με σκοπό τη σύνθεση ενός υλικού με βελτιωμένες ιδιότητες.

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites-MMCs) αποτελούν μια κατηγορία σύνθετων υλικών, όπου ανήκουν και οι σύνθετες μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις στις οποίες, η ενισχυτική φάση ενσωματώνεται στη μήτρα, με διάφορες τεχνικές, στοχεύοντας στην αναβάθμιση των ιδιοτήτων των μεταλλικών επιφανειών. Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την παρασκευή των υλικών αυτών είναι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση. Οι επικαλύψεις αυτές βρίσκουν διαρκώς αυξανόμενες εφαρμογές στη βιομηχανία, και ειδικά στην αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροναυπηγική, τη ναυπηγική και τη βιομηχανία παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στη δυνατότητα που έχουν να συνδυάζουν διάφορες ιδιότητες προκειμένου να πληρούν τα απαραίτητα λειτουργικά χαρακτηριστικά για κάθε εφαρμογή.

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας έγινε προσπάθεια παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων Ni/SiC πάνω σε ναυπηγικό χάλυβα τύπου Grade A με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σε καθεστώς παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (P.C). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η ενσωμάτωση στην μεταλλική μήτρα των αδρανών σωματιδίων SiC, τα οποία βρίσκονται ομογενώς διασπαρμένα στο λουτρό επιμετάλλωσης.

Ο εκλεκτικός προσανατολισμός των κρυσταλλιτών του Ni προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης (XRD) και η δομή και η σύσταση των σύνθετων αποθεμάτων μελετήθηκε με τη μέθοδο ανάλυσης φθορισμού ακτίνων-X (XRF). Επίσης με τις τεχνικές της

ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) μελετήθηκε η μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων.

Ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των μεταλλικών επικαλύψεων επιτεύχθηκε με την εφαρμογή της μεθόδου Vickers, με τη βοήθεια συσκευής μικροσκληρόμετρου τύπου MHT-10 MICROHARDNESS TESTER της PAAR PHYSICA, το οποίο είχε προσαρμοστεί σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και ο προσδιορισμός της τραχύτητας των αποθεμάτων έγινε με τη χρήση συσκευής ψηφιακού προφιλόμετρου τύπου DIAVITE DT-100 της ASMETO-AG.

Τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έδειξαν ότι η συναπόθεση είναι δυνατή και ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων ανθρακοπυριτίου στη μήτρα νικελίου είναι υψηλότερο στην περίπτωση εφαρμογής ρεύματος περιοδικά μεταβαλλόμενου με το χρόνο. Επίσης διαπιστώθηκε ότι η μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις νικελίου ενώ η μορφολογία της επιφάνειας δεν μεταβάλλεται σημαντικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

1.1 Εισαγωγή

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας γίνεται μελέτη των απλών και των συνθέτων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου. Για το λόγο αυτό είναι σκόπιμο, αρχικά, να αναφερθούμε στη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης οι μηχανισμοί της οποίας (οξειδωση, αναγωγή) συνδέονται άμεσα με την έννοια της ηλεκτροαπόθεσης.

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

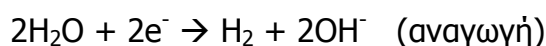
Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται σε ένα δοχείο που ονομάζεται ηλεκτρολυτικό κελί. Στο δοχείο αυτό τοποθετείται το διάλυμα ή το τήγμα του ηλεκτρολύτη και βυθίζονται δύο ηλεκτρόδια (από μέταλλο ή γραφίτη) που ενώνονται με τους πόλους ηλεκτρικής πηγής.

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

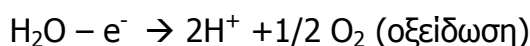
Όταν τα ανιόντα φτάσουν στο θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος), αποβάλλουν τα επιπλέον ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται, δηλαδή από αρνητικά φορτισμένα ιόντα μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα. Αυτή η μετατροπή είναι γνωστή ως οξειδωση. Αντίθετα, τα κατιόντα όταν φτάσουν στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) προσλαμβάνουν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

Πολλές φορές όμως, οι ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις είναι πολυπλοκότερες. Κάθε ιόν για να οξειδωθεί αν είναι ανιόν ή να αναχθεί αν είναι κατιόν, απαιτεί ορισμένη τάση. Η τάση αυτή ανάλογα με το ιόν μπορεί να είναι μικρή ή μεγάλη και ονομάζεται τάση απόθεσης του ιόντος. Έτσι, σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα όπου υπάρχουν π.χ περισσότερα από ένα κατιόντα, με την επιβολή τάσης έλκονται όλα από την κάθοδο. Αποφορτίζονται όμως πρώτα εκείνα που έχουν τη μικρότερη τάση απόθεσης, ενώ δεν αποφορτίζονται εκείνα για τα οποία η τάση που ασκείται είναι μικρότερη από αυτή που χρειάζονται για να αναχθούν.

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



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



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

Αν λοιπόν η ηλεκτρική τάση που χρειάζονται τα ιόντα του διαλύματος για να αναχθούν ή να οξειδωθούν είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που χρειάζονται τα μόρια του νερού, στη θέση τους ανάγονται ή οξειδώνονται κατ' αρχήν τα μόρια του νερού. [1]

1.2 Επιμεταλλώσεις

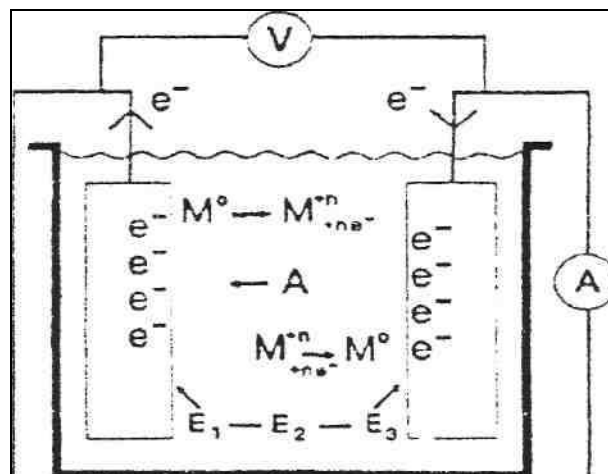
Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής κατεργασίας, η οποία αποβλέπει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Η διαδικασία αυτή μας επιτρέπει τη προστασία των υλικών από την διάβρωση, την αισθητική βελτίωση της εμφάνισης τους, την βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων τους (σκληρότητα, σπλιπνότητα κ.ά.), την αποκατάσταση των διαστάσεων φθαρμένων υλικών καθώς και άλλες χρήσεις.

Οι επιμεταλλώσεις έχουν μια μακρά περίοδο παρουσίας στο βιομηχανικό και οικονομικό γίγνεσθαι και με συνεχώς αυξανόμενες εφαρμογές. Έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων μεταλλικών επικαλύψεων, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι οι παρακάτω :

- Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις, με τις οποίες θα ασχοληθούμε λεπτομερώς παρακάτω.
- Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων.
- Επιμεταλλώσεις με χημικούς τρόπους.
- Επιμεταλλώσεις υπό κενό, οι οποίες διακρίνονται σε φυσικές και χημικές [1].

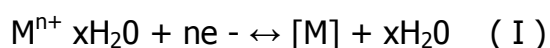
1.3 Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μετάλλων

Ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλου καλείται η τεχνική με την οποία δημιουργείται ένα στρώμα μετάλλου ή μετάλλων πάνω σε μία κατάλληλα κατεργασμένη, συνήθως μεταλλική, επιφάνεια, με την βοήθεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Χαρακτηριστικές ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις είναι η επινικέλωση, με την οποία θα ασχοληθούμε στα επόμενα κεφάλαια, η επιχάλκωση, η επιψευδαργύρωση, η επιχρωμίσωση, η επικασσιτέρωση, η επικαδμίσωση, οι επιμεταλλώσεις με ευγενή μέταλλα κ.ά.



Σχήμα 1.1 : Ηλεκτρολυτική κυψελίδα

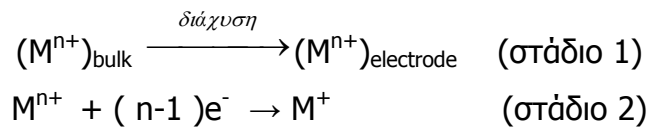
Η διάταξη που χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1. Αποτελείται από ένα δοχείο (ηλεκτρολυτική κυψελίδα) το οποίο περιέχει το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό λουτρό (μπάνιο), ανάλογα κάθε φορά με το είδος της επιμετάλλωσης που θα πραγματοποιηθεί. Το λουτρό, συνήθως, είναι υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου που πρόκειται να αποτεθεί [3,4]. Όταν σε ένα τέτοιο ηλεκτρολυτικό κελί που περιλαμβάνει ανοδικό και καθοδικό ηλεκτρόδιο και υδατικό διάλυμα ενός μετάλλου εφαρμοστεί κατάλληλη τάση, τότε στο καθοδικό ηλεκτρόδιο πραγματοποιούνται δράσεις αναγωγής των ιόντων του μετάλλου M^{n+} :



1.4 Φαινόμενα και μηχανισμοί κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων

Στην πραγματικότητα, η ηλεκτρολυτική απόθεση των μετάλλων δεν πρέπει να θεωρηθεί ως μία αντίδραση αποφόρτισης με μεταφορά ηλεκτρονίων από την μεταλλική επιφάνεια της καθόδου προς το μεταλλικό ιόν στο διάλυμα. Είναι η μετάβαση του ιόντος αυτού από τη φάση του διαλύματος σε μία άλλη (μέταλλο), όπου το φορτίο του ιόντος εξουδετερώνεται από το ηλεκτρονικό νέφος του μετάλλου. Η συνολική αναγωγική δράση, η οποία παριστάνεται από την αντίδραση (I), δεν αποτελεί μία απλή αντίδραση που ολοκληρώνεται σε ένα στάδιο. Αντίθετα η πραγματοποίησή της γίνεται μέσα από μια αλληλουχία στοιχειωδών σταδίων, τα οποία αναλύονται ως εξής :

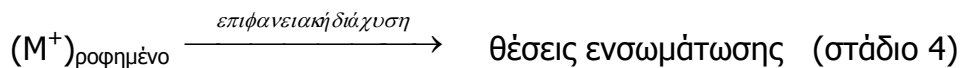
Αρχικά, τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα M^{n+} που βρίσκονται στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού λουτρού μεταφέρονται προς την περιοχή του καθοδικού ηλεκτροδίου. Προσεγγίζουν την εξωτερική στοιβάδα Helmholtz OHP, μέσω διάχυσης (στάδιο 1), όπου μπορούν να προσλάβουν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, μέχρι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



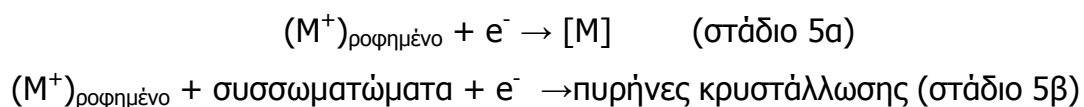
Τα ενυδατωμένα, μονοσθενή πλέον, μεταλλικά ιόντα M^{+} μεταφέρονται μέσω μιας σειράς διεργασιών, που καλούνται "φαινόμενα μεταφοράς φορτίου", στην καθοδική επιφάνεια όπου προσροφούνται [4,5]. Στην κατάσταση αυτή, τα ιόντα μπορεί να παραμένουν μερικώς ενυδατωμένα ή μερικώς φορτισμένα (στάδιο 3) :



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



Τελικά, τα ιόντα ενσωματώνονται στο μεταλλικό πλέγμα :



1.5 Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων

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

τάση που εφαρμόζεται στην πηγή είναι μικρότερη από την τάση απόθεσης. Η τάση απόθεσης είναι διαφορετική για κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση.

Όταν εκδηλωθεί το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης, οι μικρές ποσότητες των υλικών τα οποία αρχίζουν να αποτίθενται στα δύο ηλεκτρόδια δημιουργούν γαλβανικό στοιχείο, το οποίο εμφανίζει δυναμικό αντίθετο από την εξωτερικά επιβαλλόμενη τάση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται πόλωση των ηλεκτροδίων. Για να ξεκινήσει η οποιαδήποτε ηλεκτρολυτική αντίδραση, θα πρέπει η εφαρμοζόμενη τάση να ξεπερνά σε μέγεθος το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που δημιουργείται [1,3].

Μόλις αρχίσει να διαρρέει ηλεκτρικό ρεύμα την κυψελίδα, εμφανίζεται πτώση τάσης, η οποία ασκείται στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Η πτώση αυτή οφείλεται στους εξής λόγους :

Στο φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων (polarization), το οποίο δημιουργείται εξαιτίας της αύξησης της συγκέντρωσης των ιόντων στις περιοχές του λουτρού γύρω από τα ηλεκτρόδια. Στην περίπτωση αυτή, για να περιοριστεί η πόλωση, πρέπει να μειωθεί η πυκνότητα του ρεύματος ή να αυξηθεί η θερμοκρασία του λουτρού, η πόλωση των ηλεκτροδίων περιορίζεται και με ανάδευση του λουτρού, γιατί με τον τρόπο αυτό, μειώνονται οι ιοντικές συγκεντρώσεις γύρω από τα ηλεκτρόδια.

Στην ωμική πτώση τάσης, η οποία εμφανίζεται κατά τη δημιουργία αγώγιμων στρωμάτων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Επομένως, η τάση (U), που θα πρέπει να εφαρμοστεί μεταξύ της ανόδου και της καθόδου για να γίνει η ηλεκτρόλυση θα πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με :

$$U = E + \text{πόλωση ηλεκτροδίων} + I \cdot R$$

όπου :

E : τάση απόθεσης ή διάσπασης

I : ένταση ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα

R : αντίσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

2.1 Ηλεκτρολυτική επινικέλωση

Το νικέλιο ως μέταλλο επικάλυψης έχει ευρεία εφαρμογή λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του. Το νικέλιο διακρίνεται για την ευκολία με την οποία αποτίθεται, την μεγάλη ποικιλία επικαλύψεων που μπορεί να δώσει, με απλές μεταβολές στις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης και φυσικά, για τις ικανοποιητικές του ιδιότητες όπως η αυξημένη σκληρότητα, η στιλπνότητα και η αντίσταση στην διάβρωση. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της επινικέλωσης αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, καθώς και η μεγάλη ποικιλία τύπων αποθεμάτων νικελίου που επιτυγχάνονται από αυτά.

Η τεχνολογία των ηλεκτρολυτικών επινικελώσεων ξεκινά στις αρχές του 19ου αιώνα, στηριζόμενη κυρίως στις εμπειρικές γνώσεις των γαλβανοπλαστών, οι οποίοι επιδίδονταν στην παρασκευή λεπτών επικαλύψεων νικελίου για τη διακόσμηση των μεταλλικών επιφανειών. Η βασικότερη όμως πρόοδος πραγματοποιείται το 1916 από τον O.P. Watts, ο οποίος χρησιμοποίησε ένα διάλυμα με ιόντα χλωρίου, βορικό οξύ και ένυδρο θειικό νικέλιο σε μεγάλη συγκέντρωση, το οποίο λειτουργούσε σε υψηλές θερμοκρασίες, περίπου 45 - 55 °C. Το λουτρό αυτό, καθιερώθηκε ως "λουτρό Watts" και αποτελεί ακόμα και σήμερα το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολυτικό διάλυμα επινικέλωσης, με μικρές διαφοροποιήσεις στη συγκέντρωση των συστατικών του. Το πλεονέκτημα της χρήσης του λουτρού αυτού ήταν ότι, παρείχε την δυνατότητα εφαρμογής υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος, άρα και μείωση του χρόνου απόθεσης του μετάλλου. Το μοναδικό μειονέκτημα της πρότασης του Watts ήταν η απουσία ανάδευσης του λουτρού, το οποίο λίγο αργότερα διορθώθηκε, με την χρήση τεχνικών ανάδευσης με διαβίβαση ρεύματος αέρα.

Παρ' όλες τις προσπάθειες βελτίωσης των τεχνικών επινικέλωσης, η πρώτη ουσιαστική επιστημονική ερμηνεία των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση και του μηχανισμού των αντιδράσεων

εμφανίζεται πολύ αργότερα, γύρω στις αρχές της δεκαετίας του '60. Ωστόσο, μόλις στις αρχές της δεκαετίας του '80 ο N. Ibi και οι συνεργάτες του επεκτείνουν την μελέτη τους, πέρα από τις συνθήκες συνεχούς ρεύματος, στην εφαρμογή άλλων τύπων και κυρίως των τετραγωνικών παλμικών ρευμάτων σταθερής ή μεταβαλλόμενης φοράς.

2.2 Κρυσταλλική δομή των μετάλλων – Νικέλιο

Η φυσική δομή των στερεών υλικών που εμφανίζουν τεχνολογικό ενδιαφέρον εξαρτάται κυρίως από τις σχετικές θέσεις των ατόμων, ιόντων ή μορίων, τα οποία συγκροτούν το στερεό, καθώς και τις δυνάμεις των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ τους. Έτσι, ως "πραγματικό στερεό" ορίζεται το σώμα που σε στερεά κατάσταση εμφανίζει κρυσταλλική δομή. Εάν τα άτομα ή τα ιόντα ενός στερεού σώματος είναι τοποθετημένα σε μία διάταξη στο χώρο, η οποία παρουσιάζει περιοδικότητα στις τρεις διαστάσεις, τότε ορίζεται ότι το στερεό παρουσιάζει "κρυσταλλική δομή" και το ίδιο χαρακτηρίζεται ως "κρυσταλλικό στερεό" ή "κρυσταλλικό υλικό". Παραδείγματα κρυσταλλικών υλικών αποτελούν τα μέταλλα, τα κράματα, καθώς και πολλά κεραμικά υλικά.

Το μικρότερο σύνολο ατόμων, η διάταξη των οποίων επαναλαμβανόμενη κατά τις τρεις διαστάσεις δημιουργεί την κρυσταλλική δομή ονομάζεται "στοιχειώδες κύτταρο". Τα άτομα του στοιχειώδους κυττάρου και της κρυσταλλικής δομής παριστάνονται συνήθως ως σφαίρες ορισμένης διαμέτρου.

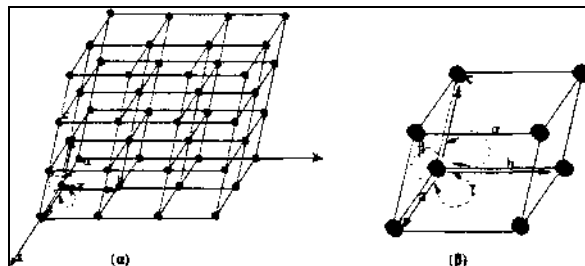
Το τμήμα της στερεάς ύλης, που σε όλη του την έκταση έχει την ίδια συνεχή κρυσταλλική δομή, ονομάζεται "κρύσταλλος" ή "κρυσταλλίτης" ή "κόκκος". Ως κρυσταλλικό πλέγμα, δε, ορίζεται ένα σύνολο άπειρων σημείων στο χώρο, τα οποία είναι διατεταγμένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε, για τυχόν σημείο του πλέγματος, τα γειτονικά του σημεία να έχουν την ίδια διάταξη κατά μήκος τυχαίας διεύθυνσης.

Στο Σχήμα 2.1 που παρουσιάζεται παρακάτω, φαίνεται η διαμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος (α), καθώς και η διαμόρφωση του στοιχειώδους κυττάρου της κρυσταλλικής δομής (β). Όπως φαίνεται, το μέγεθος και το σχήμα του στοιχειώδους κυττάρου της κρυσταλλικής δομής περιγράφονται

από τρία διαφορετικά διανύσματα \vec{a} , \vec{b} και \vec{c} , ενώ οι μεταξύ των αξόνων γωνίες είναι α , β και γ , αντίστοιχα, όπως παρουσιάζονται και στο σχήμα. Τόσο τα διανύσματα που παριστάνουν τα μήκη των αξόνων, όσο και οι γωνίες μεταξύ των αξόνων αποτελούν τις "σταθερές πλέγματος" του στοιχειώδους κυττάρου.

Προσδιορίζοντας συγκεκριμένες τιμές τόσο για τα μήκη των αξόνων \vec{a} , \vec{b} και \vec{c} , όσο και για τις γωνίες α , β και γ , διαμορφώνονται τελικά διαφορετικοί τύποι στοιχειωδών κυττάρων.

Το 1848 ο Γάλλος φυσικός A. Bravais, αφού διερεύνησε γεωμετρικά όλα τα είδη πλεγμάτων, τα οποία είναι δυνατόν να προκύψουν με βάση τον παραπάνω ορισμό, τελικά τα κατέταξε σε 14 είδη, τα οποία κατανέμονται σε επτά διαφορετικά "κρυσταλλογραφικά συστήματα".



Σχήμα 2.1 : α) Διάταξη κρυσταλλικού πλέγματος, β) Στοιχειώδες κύτταρο κρυσταλλικής δομής

Κάθε κρυσταλλικό σύστημα χαρακτηρίζεται από το είδος του γεωμετρικού σχήματος της "κυψελίδας" του, δηλαδή του κρυσταλλικού πλέγματος της δομής στο χώρο χωρίς τα άτομα, τις σχετικές τιμές των γωνιών α , β και γ των αξόνων και τις σχετικές τιμές των παραμέτρων a , b και c . Στον Πίνακα 2.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές τιμές γεωμετρίας για τα επτά διαφορετικά κρυσταλλογραφικά συστήματα.

Για κάθε διαφορετικό τύπο κρυσταλλικής δομής τα σημαντικότερα στοιχεία είναι :

- Ο αριθμός των ατόμων (τ) σε κάθε στοιχειώδες κύτταρο.
- Η ελάχιστη απόσταση (δ) μεταξύ των κέντρων δύο γειτονικών ατόμων.
- Ο αριθμός συνδιάταξης (CN), δηλαδή ο αριθμός των γειτονικών ατόμων σε ίση απόσταση από ένα τυχαίο άτομο ή αριθμός των πρώτων γειτόνων.
- Ο αριθμός ατομικής πλήρωσης (APF), δηλαδή ο όγκος των ατόμων του στοιχειώδους κυττάρου προς τον όγκο της στοιχειώδους κυψελίδας.

Πίνακας 2.1 : Χαρακτηριστικές τιμές γεωμετρίας για τα επτά διαφορετικά κρυσταλλογραφικά συστήματα

A/A	ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΟ ΣΧΗΜΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ	ΓΩΝΙΕΣ α, β, γ	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ a, b, c
1	Κυβικό σύστημα	Κύβος	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$
2	Τετραγωνικό σύστημα	Ορθογ. πρίσμα	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$
3	Ορθορομβικό σύστημα	Ορθογ. πρίσμα	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
4	Ρομβοεδρικό σύστημα	Παραλληλεπίπεδο	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$
5	Μονοκλινές σύστημα	Παραλληλεπίπεδο	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
6	Τρικλινές σύστημα	Παραλληλεπίπεδο	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
7	Εξαγωνικό σύστημα	Παραλληλεπίπεδο	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$

Τα περισσότερα μέταλλα κρυσταλλώνονται σε ένα από τους παρακάτω τρεις τύπους κρυσταλλικής δομής :

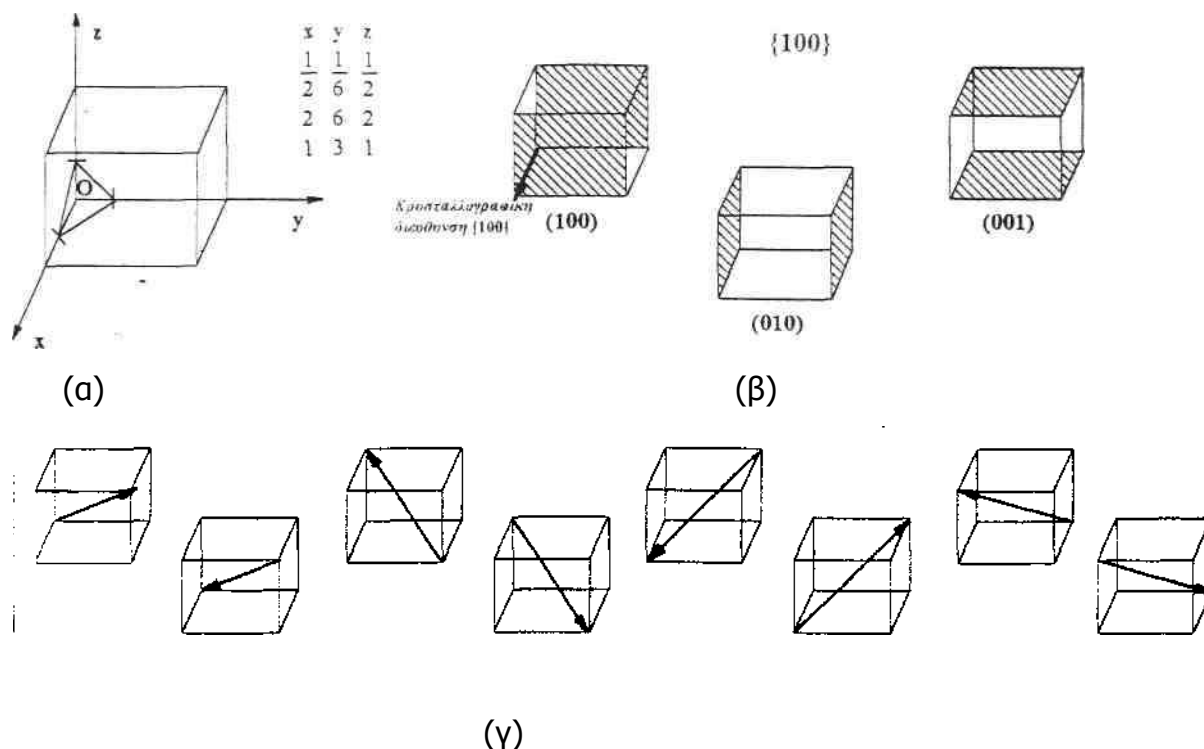
- Κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (body-centered- BCC).
- Κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (face-centered- FCC).
- Μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα (hexagonal close-packed-HCP).

Εξάλλου, πολλές φορές προκειμένου να αναφερθούμε σε μία κρυσταλλική δομή και συγκεκριμένα σε κάποια κρυσταλλογραφική διεύθυνση, σε καθορισμένο επίπεδο ατόμων ή σε οικογένεια επιπέδων, χρησιμοποιούμε τους "δείκτες Miller" (hkl). Οι δείκτες Miller (hkl) αποτελούν διεθνείς συμβολισμούς για την αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής και είναι ακέραιοι αριθμοί. Στην περίπτωση κυβικού συστήματος κρυστάλλωσης του μετάλλου, οι δείκτες αυτοί για κάποιο κρυσταλλικό επίπεδο είναι οι αντίστροφοι αριθμοί των αποτεμνουσών του επιπέδου αυτού με τους τρεις άξονες (x, y, z), οι οποίοι συγχρόνως έχουν μειωθεί στους ελάχιστους ακέραιους, μετά από διαίρεση με το μέγιστο κοινό διαιρέτη. Εάν, οι αντίστροφοι αριθμοί είναι κλάσματα, τότε οι δείκτες Miller είναι οι αριθμητές των κλασμάτων, αφού προηγουμένως μετατραπούν σε ομώνυμα.

Προκειμένου να υπολογισθούν οι δείκτες Miller κάποιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης, άγεται διάνυσμα παράλληλο προς τη διεύθυνση αυτή από την αρχή των αξόνων. Το μήκος του διανύσματος επιλέγεται, έτσι ώστε οι συνιστώσες του, στους τρεις άξονες x, y, z, να είναι οι μικρότεροι απλοί ακέραιοι αριθμοί. Εάν το κρυσταλλικό επίπεδο που θέλουμε να ταυτοποιήσουμε διέρχεται από την αρχή των αξόνων (σημείο με συντεταγμένες (0,0,0)), έτσι ώστε μία ή περισσότερες αποτέμνουσες να είναι μηδέν, το επίπεδο πρέπει να μετακινηθεί σε μία ισοδύναμη θέση εντός του στοιχειώδους κυττάρου και να παραμείνει παράλληλο προς την αρχική του θέση. Σημειώνεται ότι όλα τα παράλληλα και ισαπέχοντα επίπεδα έχουν τους ίδιους δείκτες Miller.

Οι δείκτες Miller γράφονται μέσα σε παρενθέσεις (), εάν συμβολίζουν επίπεδα, ενώ μέσα σε άγκιστρα { } εάν συμβολίζουν οικογένεια επιπέδων. Εξάλλου, δείκτες Miller που συμβολίζουν κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις γράφονται μέσα σε αγκύλες [], ενώ αυτοί που συμβολίζουν οικογένεια κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων γράφονται εντός < >. Στο Σχήμα 2.2, που παρουσιάζεται ακόλουθα, φαίνονται σχηματικά οι δείκτες Miller που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση τόσο κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων αξόνων, όσο και επιπέδων.

Στο κυβικό σύστημα, και μόνο σε αυτό, οι δείκτες Miller μίας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης κάθετης σε κρυσταλλογραφικό επίπεδο είναι οι ίδιοι με τους δείκτες Miller του επιπέδου αυτού. Για παράδειγμα, η διεύθυνση $[100]$ είναι κάθετη προς το κρυσταλλικό επίπεδο (100) [6,4].



Σχήμα 2.2 : Δείκτες Miller για την ταυτοποίηση κρυσταλλικών επιπέδων και κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων κυβικών επιπέδων, (α) επίπεδο (131) (β) οικογένεια επιπέδων $\{100\}$, (γ) οικογένεια διευθύνσεων $\langle 111 \rangle$.

2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου

Κατά την ηλεκτρολυτική παρασκευή μεταλλικών επικαλύψεων, οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τον προσανατολισμό, τη δομή και τις ιδιότητες των αποθεμάτων είναι :

- η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων

- οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, δηλαδή η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης J , η θερμοκρασία T , το pH και ο τρόπος ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού
- η φύση του υποστρώματος πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου, κυρίως στα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης
- η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, για παράδειγμα η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος ή περιοδικά μεταβαλλόμενου ρεύματος.

2.3.1 Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού

Η σύσταση των ηλεκτρολυτικών λουτρών μεταβαλλόταν συνεχώς, μέχρι να επικρατήσει τελικά η χρήση του λουτρού Watts. Το λουτρό αυτό περιέχει σε μεγάλη συγκέντρωση θειικό νικέλιο. Αυτό καθιερώθηκε λόγω της σημαντικής διαλυτότητας του σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά του λουτρού Watts. Το μειονέκτημα της παρουσίας των θειικών ιόντων στο λουτρό είναι ότι μπορεί να οδηγήσει σε φαινόμενα παθητικοποίησης. Παθητικοποίηση καλείται το φαινόμενο της εμφάνισης αδιάλυτων προϊόντων, τα οποία καλύπτουν την μεταλλική επιφάνεια και εμποδίζουν τον ηλεκτρολύτη να έρχεται πλέον σε επαφή με το μέταλλο.

Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου, διαπιστώθηκε ότι είναι απαραίτητη η παρουσία ιόντων χλωρίου στο λουτρό [7].

Πολύ σημαντικός είναι και ο ρόλος του βορικού οξέος στο ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts. Αρχικά, θεωρήθηκε ότι το βορικό οξύ λειτουργεί ως ρυθμιστικό διάλυμα, ελέγχοντας το pH στην περιοχή του κατολύτη [8]. Συγκεκριμένα, λόγω της αναγωγής του υδρογόνου στην περιοχή του κατολύτη, η τιμή του pH μπορεί να αυξηθεί, επιτρέποντας έτσι το σχηματισμό και την καταβύθιση υδροξειδίου του νικελίου. Η παρουσία του βορικού οξέος στο λουτρό επιτρέπει την ρύθμιση και την διατήρηση της τιμής του pH στην επιθυμητή τιμή. Στην πραγματικότητα, η έρευνα όσον αφορά το ρόλο του βορικού οξέος στο λουτρό Watts απέδειξε ότι δρα κυρίως ως ρυθμιστικό του pH . Κατά την παρουσία του στο λουτρό ελαττώνει την υπέρταση του υδρογόνου κατά την ηλεκτροαπόθεση νικελίου.

2.3.2 Υπόστρωμα

Ένας άλλος παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την δομή του αποθέματος είναι η επιταξιακή δράση του υποστρώματος. Έχει αποδειχθεί ότι στα πρώτα στάδια της ηλεκτροαπόθεσης ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός είναι πλήρως ελεγχόμενος από την επιταξιακή δράση του υποστρώματος και, όταν αυτό είναι μονοκρυσταλλικό ή προσανατολισμένο, μπορεί να επιβάλει στο απόθεμα τη δομή του υποστρώματος, ακόμα και σε πάχος μερικών δεκάδων μm . Πέραν ενός κρίσιμου πάχους, το απόθεμα αποκτά δομή η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από τις επιβαλλόμενες ηλεκτρολυτικές συνθήκες. Το κρίσιμο πάχος αυτό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η φύση του υποστρώματος και η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης.

Προκειμένου να περιοριστεί όσο το δυνατόν η επιταξιακή δράση κατά τα πρώτα στάδια της ηλεκτρολυτικής απόθεσης των μετάλλων, αλλά και να αποφευχθεί η παρασκευή αποθεμάτων αυξημένου πορώδους, οι περισσότεροι επιστήμονες χρησιμοποιούν μη μεταλλικά ή μηχανικά λειασμένα μεταλλικά υποστρώματα.

Στην περίπτωση που το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα είναι μεταλλικό, η πυρηνογένεση πραγματοποιείται ομοιόμορφα. Οι πυρήνες κρυστάλλωσης που δημιουργούνται στα πρώτα στάδια της ηλεκτροαπόθεσης είναι περισσότεροι, εντοπισμένοι κυρίως σε κρυσταλλικές ατέλειες του υποστρώματος ή του σχηματιζόμενου αποθέματος, έχουν πολυεδρικό σχήμα (δεκαεδρικό ή εικοσαεδρικό), ενώ το απόθεμα είναι πολυκρυσταλλικό [5].

2.3.3 Οργανικά πρόσθετα

Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού αποτελεί σημαντικό παράγοντα μεταβολής της δομής των κρυσταλλιτών και της μορφολογίας της επιφάνειας των αποθεμάτων νικελίου. Η εισαγωγή ορισμένων χαρακτηριστικών οργανικών ή ανόργανων ενώσεων στον ηλεκτρολύτη επιδρά ριζικά στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών, τη μορφολογία της επιφάνειας και τις ιδιότητες των αποθεμάτων, όπως τη στιλπνότητα, τη σκληρότητα, την αντοχή στην τριβή και την διάβρωση, την ελάττωση των εσωτερικών τάσεων κ.ά. Τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες και η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα κυμαίνεται από 10^{-4} μέχρι 10^{-2} M.

Τα οργανικά πρόσθετα αποτέλεσαν και συνεχίζουν να αποτελούν αντικείμενο έρευνας και μελέτης, όμως ακόμα και σήμερα δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως ο μηχανισμός δράσης τους. Οι περισσότερες θεωρίες ερμηνείας συγκλίνουν στην άποψη ότι τα πρόσθετα προσροφώνται επάνω στην μεταλλική επιφάνεια και είτε επικαλύπτουν τα ενεργά κέντρα απόθεσης, είτε δημιουργούν σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα και προκαλούν ένα παρεμποδιστικό φαινόμενο στην ανάπτυξη του αποθέματος. Έτσι, επικρατεί η διαδικασία της μεταφοράς με διάχυση, με αποτέλεσμα την μεταβολή της κινητικής στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, καθώς και της δομής της διπλοστοιβάδας στην περιοχή του καταλύτη.

Οι μηχανισμοί που έχουν κατά καιρούς προταθεί σχετικά με την ερμηνεία της επίδρασης των προσθέτων ουσιών παρουσιάζονται συνολικά σε εργασίες του Franklin και των Oniciu και Muresan [9].

Η αναγκαιότητα προσθήκης μικρών ποσοτήτων οργανικών κυρίως ουσιών στα ηλεκτρολυτικά λουτρά προέκυψε από το γεγονός ότι τα αποθέματα, τα οποία παρασκευάζονταν από το λουτρό Watts, ήταν θαμπά και χαρακτηρίζονταν από κακή πρόσφυση στο υπόστρωμα. Πρώτη αναφορά στα πρόσθετα αυτά γίνεται από τον M. Schlotter το 1935, ο οποίος προτείνει την προσθήκη αρωματικών σουλφονικών αλάτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό [10]. Σήμερα, η χρήση οργανικών κυρίως προσθέτων με σκοπό την παρασκευή λείων και στιλπνών επικαλύψεων έχει γενικευτεί. Τα οργανικά αυτά πρόσθετα ταξινομούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τις μεταβολές τις οποίες επιφέρουν στις μακροσκοπικές ιδιότητες των αποθεμάτων.

➤ **Στιλβωτικές ουσίες (brighteners)**

Στιλβωτικές ονομάζονται οι ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν την παρασκευή στιλπνών αποθεμάτων. Διακρίνονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς, ανάλογα με το αν μπορούν να δώσουν στιλπνά αποθέματα μόνο απάνω σε λείο η και ακόμα επάνω σε τραχύ υπόστρωμα, αντίστοιχα. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες ενώσεις της πρώτης κατηγορίας είναι η σακχαρίνη, το τρι-ναφθαλενο-σουλφονικό νάτριο και το παρατολουενο-σουλφοναμίδιο, ενώ της δεύτερης είναι ουσίες που περιέχουν στο μόριο τους ακόρεστους δεσμούς και άτομα οξυγόνου, θείου ή αζώτου. Η επίδραση των πρωτογενών στιλβωτικών ουσιών στην ολκιμότητα και τις εσωτερικές τάσεις

των αποθεμάτων είναι περιορισμένη. Αντίθετα, η προσθήκη των δευτερογενών στιλβωτικών ουσιών μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη εύθραυστων αποθεμάτων με έντονες εσωτερικές τάσεις, και για το λόγο αυτό απαιτείται η ταυτόχρονη προσθήκη στιλβωτικών ουσιών του πρώτου είδους.

➤ **Λειαντικές ουσίες (levelers)**

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι οργανικές ενώσεις που μπορούν να περιορίσουν τις επιφανειακές ανωμαλίες του αποθέματος, διότι ευνοούν την απόθεση του μετάλλου στις εσοχές και όχι στις αιχμές της επιφάνειάς του. Οι συνηθέστερες λειαντικές ουσίες στην βιομηχανική πρακτική είναι η κουμαρίνη, το βενζοσουλφονικό νάτριο και η βουτινο-2-διόλη 1,4.

➤ **Διαβρέκτες (wetting agents)**

Οι ουσίες αυτές προστίθενται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός βελονισμών στο απόθεμα, εξαιτίας της συναπόθεσης υδρογόνου στην μεταλλική επιφάνεια. Οι διαβρέκτες είναι ουσιαστικά τασιενεργές ουσίες, οι οποίες μειώνουν την επιφανειακή τάση του ηλεκτρολύτη στην περιοχή της καθόδου, οπότε και η πρόσφυση φυσαλίδων υδρογόνου στην κάθοδο ελαττώνεται. Ο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενος διαβρέκτης είναι το λαυρυλοσουλφονικό νάτριο. [5]

2.3.4 Συνθήκες ηλεκτρόλυσης

Η επίδραση των παραγόντων της ηλεκτρόλυσης στην δομή και τον προσανατολισμό των αποθεμάτων του νικελίου, μελετήθηκε συστηματικά στην δεκαετία του 1970. Με βάση την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων-Χ προσδιορίστηκαν ποσοτικά οι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί του νικελίου και χαράχθηκαν τα πλήρη διαγράμματα των εκλεκτικών προσανατολισμών συναρτήσει της μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης και της τιμής του pH του λουτρού.

Με τον όρο συνθήκες ηλεκτρόλυσης εννοούμε την θερμοκρασία του λουτρού T, την ταχύτητα και τον τρόπο ανάδευσης του, την πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, το pH κ.ά. Από τη μελέτη των διαγραμμάτων των

εκλεκτικών προσανατολισμών συναρτήσει της μεταβολής της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης και της τιμής του pH του λουτρού εξάγονται κάποια συμπεράσματα, τα οποία παρουσιάζονται στην συνέχεια.

Η **πυκνότητα του ρεύματος** επηρεάζει τον εκλεκτικό προσανατολισμό και το μέγεθος των κρυσταλλιτών, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την επικράτηση συγκεκριμένων εκλεκτικών προσανατολισμών και την απουσία άλλων για τις υψηλές, τις ενδιάμεσες και τις χαμηλές τιμές της πυκνότητας ρεύματος.

Η μεταβολή των **συνθηκών ανάδευσης** του ηλεκτρολυτικού λουτρού οδηγεί στη μεταβολή των περιοχών επικράτησης των εκλεκτικών προσανατολισμών, η οποία στα διαγράμματα απεικονίζεται ως μετατόπιση, επέκταση ή περιορισμός της περιοχής επικράτησής τους. Επίσης, αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης του λουτρού οδηγεί στην αύξηση της μεταφοράς μάζας στην περιοχή του κατολύτη, άρα και στην μείωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης, επομένως στην αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος και του ρυθμού ηλεκτροαπόθεσης. Τα τελευταία χρόνια επεκτείνεται η χρήση ηλεκτροδίων περιστρεφόμενου δίσκου, συσκευών υπερήχων και η παροχή αέρα για την ανάδευση των ηλεκτρολυτικών λουτρών, κυρίως για τις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις [11,12].

Η μεταβολή της **θερμοκρασίας** του ηλεκτρολυτικού λουτρού επηρεάζει την δομή και τον προσανατολισμό των αποθεμάτων, διότι προκαλεί την εμφάνιση ατελειών δομής (ολισθήσεις, επίπεδα διδυμίας) και μεταβάλλει τον ρυθμό και το ποσοστό προσρόφησης ή συναπόθεσης διάφορων χημικών ειδών στην περιοχή του κατολύτη. Για τα λουτρά τύπου Watts η συνηθέστερη τιμή θερμοκρασίας είναι 50 °C. Υψηλότερες τιμές αποφεύγονται διότι η εξάτμιση του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι αρκετά έντονη, ενώ για χαμηλότερες τιμές η υπέρταση υδρογόνου είναι μεγάλη.

Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονίσουμε ότι η επίδραση κάθε μιας από αυτές τις παραμέτρους δεν θα πρέπει να θεωρείται μεμονωμένα, αλλά να λαμβάνεται υπόψη η αλληλεπίδρασή τους. Συνήθως, η μελέτη μιας παραμέτρου πραγματοποιείται με τη διατήρηση των υπολοίπων σταθερών, αφού για ταυτόχρονη μεταβολή κάποιας άλλης, τα αποτελέσματα που θα προκύψουν μπορεί να είναι κατά πολύ διαφορετικά.

2.4 Μορφές πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Από τις πρώτες προσπάθειες για την ηλεκτρολυτική παρασκευή μεταλλικών αποθεμάτων, η κύρια βιομηχανική τεχνική είναι η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (direct current – DC). Η ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων με χρήση συνεχούς ρεύματος πραγματοποιείται είτε με επιβολή μιας σταθερής τιμής καθοδικού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες) είτε με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος (γαλβανοστατικές συνθήκες).

Η εφαρμογή των γαλβανοστατικών συνθηκών υπερισχύει κυρίως στη βιομηχανική πρακτική. Στον ερευνητικό τομέα γίνεται χρήση τόσο των γαλβανοστατικών συνθηκών, όσο και των ποτενσιοστατικών συνθηκών. Στην πρώτη περίπτωση, η κύρια παράμετρος είναι η *πυκνότητα ρεύματος απόθεσης* (i_p , current density, σε A/dm^2 ή A/cm^2), η οποία εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο ανάγονται τα ιόντα στην καθοδική επιφάνεια, δηλαδή την ταχύτητα ανάπτυξης του κρυσταλλικού αποθέματος. Στην δεύτερη περίπτωση, βασικός παράγοντας για τον καθορισμό των ιδιοτήτων των αποθεμάτων είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό.

Ωστόσο, κατά την εφαρμογή ποτενσιοστατικών συνθηκών, ο ακριβής προσδιορισμός και έλεγχος του δυναμικού είναι εξαιρετικά δύσκολος, λόγω της ωμικής πτώσης τάσης, $I \cdot R$ του δυναμικού, η οποία αποδίδεται στην αντίσταση που εμφανίζει το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η ωμική πτώση τάσης θεωρείται αμελητέα για χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, ενώ σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος προσεγγίζει σε τάξη μεγέθους την τιμή του μετρούμενου δυναμικού. Αν και κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι για να προσδιοριστεί η ωμική πτώση τάσης, η εφαρμογή τους για την περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης του νικελίου έχει οδηγήσει σε αποτελέσματα, που συνολικά κρίνονται ανεπαρκή.

Η ιδέα της παρέμβασης στο φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης με ρεύμα περιοδικά μεταβαλλόμενο με το χρόνο, δεν είναι πρόσφατη και εντάσσεται στην προσπάθεια ελέγχου και βελτίωσης της μορφολογίας της επιφάνειας, της δομής και των ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων.

Οι διάφοροι τύποι παλμικών ρευμάτων που εφαρμόζονται στις ηλεκτρολυτικές αποθέσεις μετάλλων ταξινομούνται σε δύο βασικές κατηγορίες :

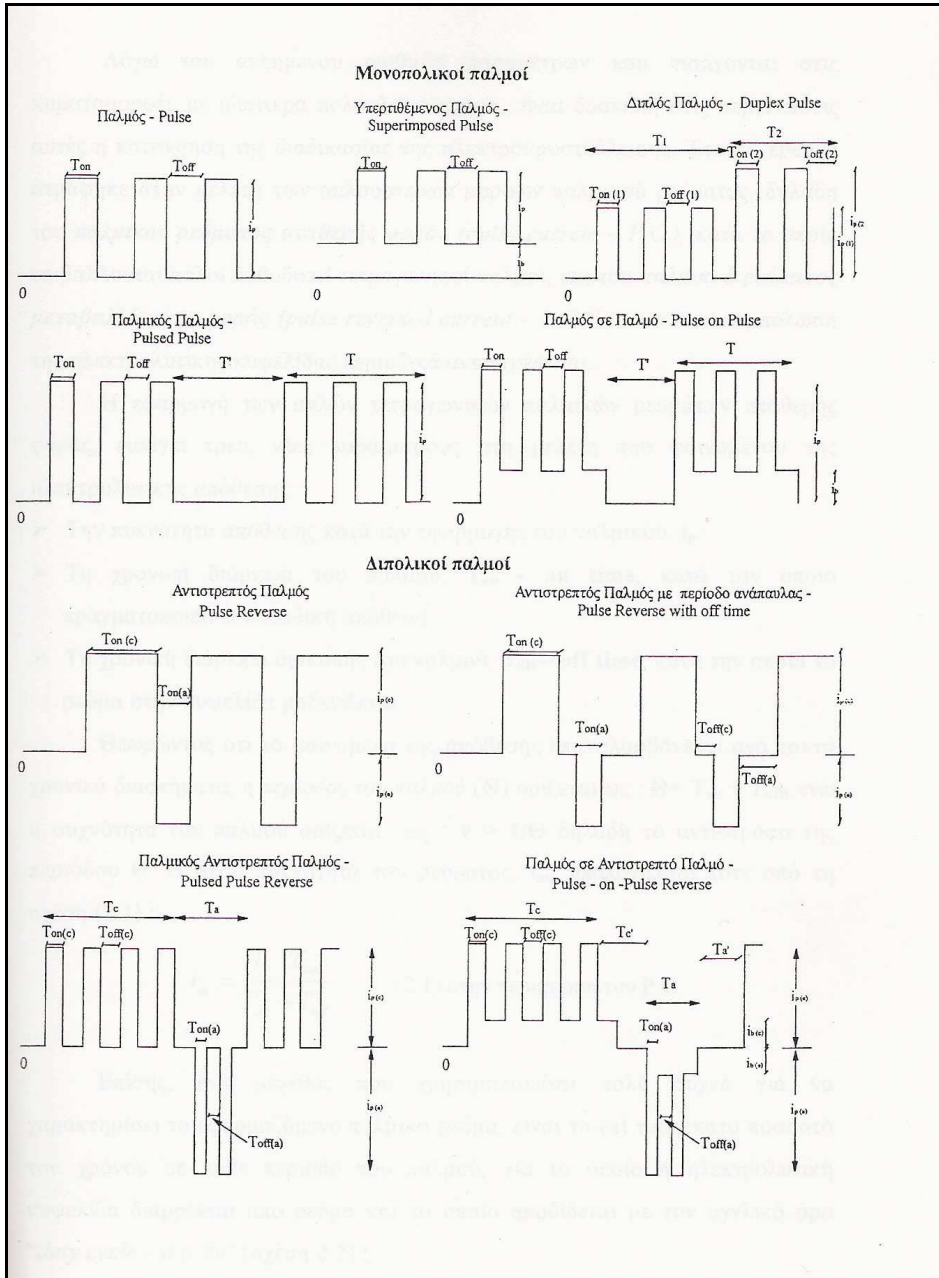
- Τα μονοπολικά παλμικά ρεύματα, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι όλοι μίας κατεύθυνσης - στην περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης είναι καθοδικοί.
- Τα διπολικά παλμικά ρεύματα, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση, συνδυάζοντας καθοδικούς και ανοδικούς παλμούς.

Από τις πρώτες εφαρμογές της χρήσης των παλμικών ρευμάτων στην ηλεκτρολυτική απόθεση των μετάλλων παρατηρήθηκαν αρκετές βελτιώσεις στις ιδιότητες και τη δομή των επικαλύψεων, σε σχέση με τα αποτελέσματα σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος αντίστοιχα. Η επιβολή των ρευμάτων αυτών εισάγει δύο βασικά πλεονεκτήματα :

- Την δυνατότητα εφαρμογής πολύ υψηλών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος, άρα και πολύ αρνητικών δυναμικών, γεγονός που οδηγεί στην επίτευξη υψηλότερων μέσων πυκνοτήτων ρεύματος από τις συνήθεις τιμές για συνεχές ρεύμα. Η υψηλή τιμή υπέρτασης σε συνδυασμό με την υψηλή πυκνότητα του παλμικού ρεύματος, επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό πυρηνογένεσης, αφού παρέχονται υψηλότερα ποσά ενέργειας για το σχηματισμό νέων πυρήνων κρυστάλλωσης και κατά συνέπεια αυξάνεται ο ρυθμός απόθεσης του μετάλλου.
- Την δυνατότητα παρασκευής ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες, όπως για παράδειγμα αυξημένη σκληρότητα, μειωμένη τραχύτητα, μικρότερες εσωτερικές τάσεις, αυξημένη στιλπνότητα, αυξημένη αντίσταση στην διάβρωση, μεταβάλλοντας τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, καθώς επίσης και τη δυνατότητα παρασκευής νέων υλικών, πολλά από τα οποία δεν είναι δυνατόν να παρασκευαστούν σε συνθήκες σταθερού ρεύματος. Η χρήση παλμικών ρευμάτων επηρεάζει σημαντικά τα φαινόμενα ρόφησης-εκρόφησης αλλά και ανακρυστάλλωσης του αποθέματος, γεγονός που εξασφαλίζει τη βελτίωση των ιδιοτήτων των αποθεμάτων.[2]

Λόγω του αυξημένου αριθμού παραμέτρων που εισάγονται στις κυματομορφές με ιδιαίτερα πολύπλοκο σχήμα, είναι δύσκολη στις περιπτώσεις αυτές η κατανόηση της διαδικασίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης. Έτσι, η έρευνα στράφηκε στην

μελέτη των απλούστερων μορφών παλμικού ρεύματος, δηλαδή του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (pulse current – P.C.), κατά το οποίο επιβάλλονται απλοί καθοδικοί τετραγωνικοί παλμοί, και του παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενης φοράς (pulse reversed current – P.R.C.), στο οποίο η πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας περιοδικά αντιστρέφεται.



Σχήμα 2.3 : Κυματομορφές των τετραγωνικών παλμικών ρευμάτων και οι κυριότερες παράμετροι που εισάγουν.

Η εφαρμογή των απλών τετραγωνικών παλμικών ρευμάτων σταθερής φοράς, εισάγει τρεις νέες παραμέτρους στη μελέτη του φαινομένου της ηλεκτρολυτικής απόθεσης :

- Την πυκνότητα απόθεσης κατά την εφαρμογή του παλμικού, i_p
- Τη χρονική διάρκεια του παλμού, **T_{on} - on time**, κατά τον οποίο πραγματοποιείται καθοδική απόθεση

- Τη χρονική διάρκεια διακοπής του παλμού, **T_{off} - off time**, κατά την οποία το ρεύμα στην κυψελίδα μηδενίζεται

Θεωρώντας ότι το φαινόμενο της απόθεσης επαναλαμβάνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα, η περίοδος του παλμού (**Θ**) ορίζεται ως : **Θ = T_{on} + T_{off}** , ενώ η συχνότητα του παλμού ορίζεται ως : **v = 1/Θ** δηλαδή το αντίστροφο της περιόδου Θ. Η μέση πυκνότητα του ρεύματος, **i_m** , υπολογίζεται τότε από τη σχέση (2.1) :

$$i_m = \frac{i_p \cdot T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \quad (2.1) \text{ στην περίπτωση του P.C}$$

Επίσης, ένα μέγεθος που χρησιμοποιείται πολύ συχνά για να χαρακτηρίσει το εφαρμοζόμενο παλμικό ρεύμα, είναι το επί τοις εκατό ποσοστό του χρόνου σε κάθε περίοδο του παλμού, για το οποίο η ηλεκτρολυτική κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα και το οποίο αποδίδεται με τον αγγλικό όρο "**duty cycle– d.c %**"(σχέση 2.2) :

$$\text{d.c \%}_{(P.C)} = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \quad (2.2)$$

Οι παράμετροι αυτοί μεταβάλλονται στην περίπτωση του παλμικού ρεύματος αντίστροφης φοράς, όπου πρέπει να ορίζεται τόσο η πυκνότητα του ρεύματος κατά τη διάρκεια της καθοδικής απόθεσης, $i_{p(c)}$, όσο και κατά τη διάρκεια της αντιστροφής της πόλωσης της κυψελίδας, οπότε και πραγματοποιείται διάλυση του αποτιθέμενου μετάλλου, $i_{p(a)}$. Επίσης, στην περίπτωση αυτή, ορίζεται ως $T_{on(c)}$ η χρονική διάρκεια του καθοδικού και ως $T_{on(a)}$ η χρονική διάρκεια του ανοδικού παλμού, ενώ η μέση πυκνότητα του ρεύματος, i_m , και η περίοδος του παλμού Θ δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις (2.3) και (2.4) :

$$\Theta = T_{on(c)} + T_{on(a)} \quad (2.3) \quad \text{ενώ} \quad i_m = \frac{i_{p(c)} \cdot T_{on(c)} - i_{p(a)} \cdot T_{on(a)}}{T_{on(c)} + T_{on(a)}} \quad (2.4) \quad \text{για P.R.C}$$

Τότε ανάλογα μεταβάλλεται και η σχέση που δίνει το duty cycle – d.c %, το οποίο εδώ ορίζεται ως η αναλογία των χρόνων καθοδικής απόθεσης και ανοδικής διάλυσης του αποτιθέμενου στρώματος μετάλλου (σχέση 2.5) :

$$\text{d.c \%}_{(P.R.C)} = \frac{T_{on(c)}}{T_{on(c)} + T_{on(a)}} \quad (2.5)$$

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς η παράμετρος duty cycle – d.c % μπορεί να πάρει θεωρητικά όλες τις τιμές $0\% < \text{d.c \%} < 99\%$, σε αντίθεση με το παλμικό ρεύμα αντίστροφης φοράς, όπου πρέπει ο χρόνος της καθοδικής απόθεσης να είναι πάντα μεγαλύτερος από τον χρόνο της διάλυσης του μετάλλου.[2]

2.5 Επίδραση των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος στην ηλεκτρολυτική απόθεση των μετάλλων

Η χρήση του παλμικού ρεύματος στην τεχνική της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης των μετάλλων εισήγαγε τρεις νέες παραμέτρους, οι οποίες από τα πρώτα στάδια των ερευνών, φάνηκε πως επηρεάζουν την ηλεκτροκρυστάλλωση σε σημαντικό βαθμό. Οι τρεις καινούργιες παράμετροι, η πυκνότητα του παλμικού ρεύματος i_p , ο χρόνος απόθεσης T_{on} , ο χρόνος μη απόθεσης T_{off} αλλά και η συχνότητα των παλμών ν , επιδρούν σημαντικά στη δομή, τη μορφολογία και τις ιδιότητες των μεταλλικών επικαλύψεων.

Όσον αφορά την επίδραση της **πυκνότητας του παλμικού ρεύματος** οι ερευνητές αναφέρουν ότι, η αύξηση της πυκνότητας συνδέεται με την αύξηση του ρυθμού πυρηνογένεσης κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση και κατά συνέπεια με την μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μικροκρυσταλλικών επικαλύψεων, με συμπαγή δομή, ομοιόμορφη και στιλπνή επιφάνεια. Εξάλλου, η πυκνότητα του παλμικού ρεύματος εξαρτάται από τον χρόνο απόθεσης T_{on} και με κατάλληλη επιλογή του μπορεί να πάρει υψηλές τιμές, με σκοπό τη βελτίωση της μορφολογίας και των ιδιοτήτων των αποθεμάτων. Βέβαια, η απεριόριστη αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος δεν είναι εφικτή τόσο για θεωρητικούς όσο και για πρακτικούς λόγους.

Ο **χρόνος απόθεσης** T_{on} επηρεάζει σε εξίσου σημαντικό βαθμό τις ηλεκτρολυτικές αποθέσεις. Έχει παρατηρηθεί ότι για πολύ μικρούς χρόνους T_{on} αυξάνεται η πυκνότητα του παλμικού ρεύματος, γεγονός που οδηγεί σε στιλπνά και μικροκρυσταλλικά αποθέματα, όπως τα αποθέματα Cd που αναφέρουν στην ερευνητική τους εργασία οι N. Ibl *et al* [13]. Στην περίπτωση που ο χρόνος απόθεσης είναι μεγάλος, τότε ευνοείται η απόθεση στις προεξοχές, ενώ η επικάλυψη γίνεται εύθρυπτη, με κακή πρόσφυση και χαρακτηρίζεται από την παρουσία δενδριτών.

Η ερμηνεία, σχετικά με την επίδραση του **χρόνου μη απόθεσης** T_{off} , είναι δύσκολη και δεν μπορεί να γενικευτεί, φαίνεται όμως να συνδέεται με τα φαινόμενα προσρόφησης-εκρόφησης των διάφορων χημικών ειδών στη μεταλλική επιφάνεια. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι κατά τη

ηλεκτροαπόθεση, εάν ο χρόνος T_{off} είναι αρκετά μεγάλος, τότε πιθανότατα οι μικρότεροι κρύσταλλοι να συνενωθούν σε μεγαλύτερους, οι οποίοι είναι θερμοδυναμικά σταθερότεροι, με αποτέλεσμα την ανακρυστάλλωση του αποθέματος [14]. Αντίθετα, ο N. Ibi αναφέρει ότι κατά την παρασκευή αποθεμάτων καδμίου, η αύξηση του χρόνου μη απόθεσης T_{off} , οδηγεί στην δημιουργία μικροκρυσταλλικών επικαλύψεων [15]. Όλοι οι ερευνητές καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η επιλογή του κατάλληλου συνδυασμού του χρόνου απόθεσης και διακοπής είναι κρίσιμη για την παρασκευή αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες.

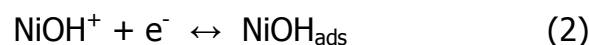
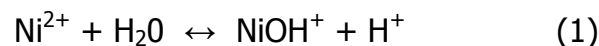
Όσον αφορά την επίδραση της **συχνότητας παλμού**, ερευνητικά αποτελέσματα έχουν δείξει ότι υψηλές συχνότητες παλμών ευνοούν τη δημιουργία αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες. Επιπλέον, η επίτευξη των βέλτιστων επιλογών για χαμηλές τιμές της συχνότητας παλμού ν περιορίζεται από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, ενώ η επίτευξη των βέλτιστων επιλογών για υψηλές τιμές της συχνότητας ν περιορίζεται από τα χωρητικά φαινόμενα στην περιοχή του κατολύτη. Εξάλλου, οι τιμές της συχνότητας του παλμικού ρεύματος για τις οποίες παρασκευάζονται αποθέματα καλύτερης ποιότητας φαίνεται να είναι εκείνες για τις οποίες ελαχιστοποιείται η υπέρταση διάχυσης.

2.6 Ηλεκτροαπόθεση νικελίου με εφαρμογή παλμικού ρεύματος

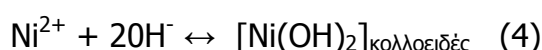
Κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση του νικελίου σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος και σύμφωνα με τη θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης, η διαδικασία της κρυσταλλικής ανάπτυξης επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία διαφόρων χημικών ειδών, όπως του μοριακού υδρογόνου (H_2), του ατομικού υδρογόνου (H_{ads}) και του υδροξειδίου του νικελίου ($Ni(OH)_2$). Τα χημικά αυτά είδη υπάρχουν ή δημιουργούνται κατά την ηλεκτρολυτική διαδικασία στην περιοχή του κατολύτη, εξαιτίας της συναπόθεσης του υδρογόνου. Κατά την εκλεκτική προσρόφηση τους στα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα, τα είδη αυτά δρουν παρεμποδιστικά, αλλοιώνοντας την ταχύτητα ανάπτυξης των κρυσταλλιτών του νικελίου, με αποτέλεσμα να παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της δομής, του προσανατολισμού, καθώς και στις ιδιότητες των επικαλύψεων που παρασκευάζονται.

Η τεχνική του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς σε σύγκριση με την τεχνική του συνεχούς ρεύματος προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, οδηγώντας τελικά στην παρασκευή μεταλλικών επικαλύψεων με βελτιωμένες ιδιότητες. Η εφαρμογή παλμικών ρευμάτων κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης διαταράσσει σημαντικά τα φαινόμενα προσρόφησης και εκρόφησης, που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή του κατολύτη, ελέγχοντας έτσι σε σημαντικό βαθμό τις ιδιότητες των αποθεμάτων, ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Η συστηματική έρευνα της ηλεκτρολυτικής απόθεσης του νικελίου έχει αποδείξει ότι η διαδικασία αυτή ολοκληρώνεται μέσα από έναν πολύπλοκο μηχανισμό, που αποτελείται από απλά ενδιάμεσα στάδια [16]. Ενδεικτικά αναφέρονται τα εξής παρακάτω :



Κατά την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου, λαμβάνει συγχρόνως χώρα αναγωγή των ιόντων του υδρογόνου, με αποτέλεσμα την έκλυση αερίου. Το μέταλλο ξεκινά να αποτίθεται, μόλις η αποφόρτιση των ιόντων του υδρογόνου ελέγχεται από τη διάχυση [17]. Κατά την επιβολή παλμικού ρεύματος, η περιοδική διακοπή του ρεύματος και η επικράτηση υψηλών τιμών i_p , οδηγούν στη μεταβολή του μηχανισμού της ηλεκτροαπόθεσης [18]. Αποδεικνύεται ότι, η χρήση του P.C οδηγεί σε πρόσκαιρη αλκαλοποίηση της περιοχής του κατολύτη, λόγω της αυξημένης κατανάλωσης κατιόντων υδρογόνου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κολλοειδούς διασποράς υδροξειδίου του νικελίου ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), σύμφωνα με την αντίδραση (4) :



και στη συνέχεια τη πιθανή δημιουργία μικκυλίων της μορφής $\{\text{Ni}^{2+}[\text{Ni}(\text{OH})_2]\}_{\text{κολλοειδές}}$. Η ηλεκτροαπόθεση του νικελίου είναι μία αργή καθοδική διεργασία, κατά την οποία τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας των ιόντων Ni^{2+} δεν φαίνεται να παίζουν καθοριστικό ρόλο. Παρόλα αυτά, η επιβολή διαφορετικής μορφής πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας διαταράσσει το μηχανισμό της ηλεκτροαπόθεσης, με άμεση συνέπεια τη μεταβολή του εκλεκτικού προσανατολισμού και των δομικών χαρακτηριστικών των αποθεμάτων, προσφέροντας έτσι ένα πρόσθετο εργαλείο για τη διευκρίνιση των φαινομένων προσρόφησης και εκρόφησης.

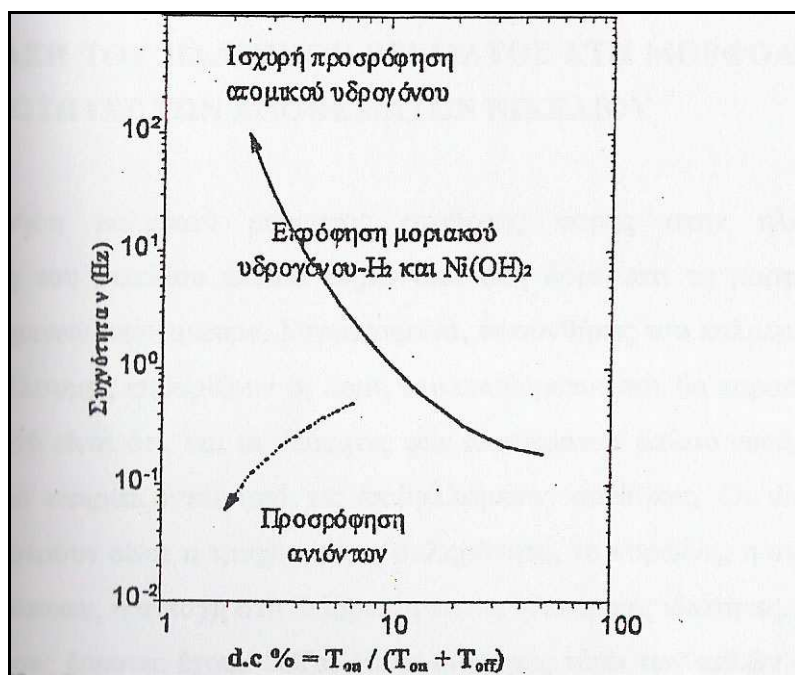
Η μελέτη των εκλεκτικών προσανατολισμών των αποθεμάτων οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα χημικά είδη που δρουν παρεμποδιστικά κατά την ηλεκτροχημική διαδικασία και μεταβάλλουν τα φαινόμενα προσρόφησης και εκρόφησης, άρα και τη δομή και τις ιδιότητες των αποθεμάτων, είναι :

- τα ιόντα του λουτρού, των οποίων η προσρόφηση ευνοείται για μεγάλους χρόνους ανάπαυλας T_{off} .
- εγγενείς παρεμποδιστικοί παράγοντες, όπως $\text{Ni}(\text{OH})_2$ και H_2 , οι οποίοι σχηματίζονται κατά τη διάρκεια του χρόνου απόθεσης T_{on} και εκροφούνται κατά τη διακοπή, T_{off} .

- Το προσροφημένο ατομικό υδρογόνο, H_{ads} , του οποίου ο σχηματισμός ελέγχεται από τη διάχυση. Εάν η διάρκεια του παλμού είναι πολύ μικρή, τότε το πάχος της στοιβάδας διάχυσης είναι αντίστοιχα μικρό, με συνέπεια να ευνοείται η προσρόφηση του ατομικού υδρογόνου και να σταθεροποιείται ιδιαίτερα ο προσανατολισμός [110].

Η συνολική επίδραση της νέας τεχνικής στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου παρουσιάζεται στο διάγραμμα του Σχήματος 2.7. Ξεκινώντας από τις συνθήκες του συνεχούς ρεύματος (d.c = 100%), τα δύο συνεχή βέλη του διαγράμματος δείχνουν τα φαινόμενα προσρόφησης και εκρόφησης, που είναι πιθανό να λάβουν χώρα κατά την επιβολή των νέων συνθηκών ηλεκτρόλυσης. Το συνεχές βέλος υποδεικνύει την κατεύθυνση προς την οποία λαμβάνουν χώρα οι πλέον έντονες συνθήκες απόθεσης (μικρή χρονική διάρκεια του χρόνου απόθεσης T_{on} και μεγάλες τιμές συχνότητας ν του παλμού).

Από τα πειραματικά αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι η επίδραση του παλμικού ρεύματος, ως μέσο διαταραχής των ηλεκτροχημικών συστημάτων, περιορίζεται όταν ο χρόνος απόθεσης, T_{on} είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το χρόνο που απαιτείται για τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας. Μετά από αυτό το όριο, η επιβολή του παλμικού ρεύματος δεν οδηγεί σε επικαλύψεις με βελτιωμένες ιδιότητες και μορφολογία επιφάνειας, αφού ο παλμός αλλοιώνεται, προσομοιάζοντας με τις συνθήκες του συνεχούς ρεύματος.



Σχήμα 2.7 : Σχηματική αναπαράσταση της συνολικής επίδρασης της τεχνικής του παλμικού ρεύματος στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου.

Έτσι διακρίνονται τρεις διαφορετικές περιπτώσεις διαταραχής του συστήματος:

- Επιβολή μικρής διαταραχής (μεγάλες τιμές d.c και μικρές τιμές συχνότητας ν) οδηγεί σε αποθέματα θαμπά, μεγαλοκρυσταλλικά και με μικρό αριθμό αταξιών δομής.
- Επιβολή μεσαίας διαταραχής εντείνει τη διαδικασία εκρόφησης των χημικών παρεμποδιστικών ειδών, όπως H_2 και $Ni(OH)_2$, αλλά ευνοεί την προσρόφηση του ατομικού υδρογόνου, H_{ads} .
- Επιβολή έντονης διαταραχής αυξάνει σημαντικά το ποσοστό του H_{ads} , οδηγώντας έτσι σε κάθε περίπτωση στην εμφάνιση του προσανατολισμού [110].

Εξάλλου, κατά μήκος του εστιγμένου βέλους υποδεικνύεται μία ακόμα αιτία διαταραχής του συστήματος, δηλαδή η αύξηση του χρόνου ανάπαυλας T_{off} . Κατά τη διάρκεια του χρόνου αυτού επιτρέπεται η εκρόφηση των παρεμποδιστικών H_2 και $Ni(OH)_2$, ωστόσο συγχρόνως λαμβάνει χώρα έντονη προσρόφηση ανιόντων από το διάλυμα.

Συνοψίζοντας τα ερευνητικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν, είναι προφανές ότι η εφαρμογή της τεχνικής του παλμικού ρεύματος οδηγεί σε αποθέματα με βελτιωμένη κρυσταλλική δομή, μορφολογία επιφάνειας και ιδιότητες. Ωστόσο για να επιτευχθούν οι παραπάνω στόχοι, απαιτείται κάθε φορά προσεκτική προεπιλογή των συνθηκών ηλεκτρόλυσης, με βάση τα πειραματικά δεδομένα, καθώς στη συνολική διαδικασία εμπλέκονται περίπλοκα φαινόμενα προσρόφησης και εκρόφησης χημικών παρεμποδιστικών ειδών, τα οποία είναι δυνατόν να επιδράσουν αρνητικά στα δομικά χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των αποθεμάτων που παρασκευάζονται. [4]

2.7 Μεταβολή των ιδιοτήτων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου κατά την επιβολή της τεχνικής του παλμικού ρεύματος

Η συστηματική έρευνα της επίδρασης της τεχνικής του παλμικού ρεύματος στην παρασκευή ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου τις τελευταίες δεκαετίες οδήγησε στη συναγωγή πλήθους πειραματικών αποτελεσμάτων, τα οποία στο σύνολο τους συμφωνούν σε μία βασική άποψη : η επιβολή της νέας τεχνικής μπορεί να οδηγήσει σε αποθέματα με βελτιωμένες ιδιότητες, πολύ καλύτερη μορφολογία επιφάνειας, καθώς και βελτιωμένη κρυσταλλική δομή. Τα συμπεράσματα αυτά συνάγονται από μεγάλο αριθμό βιβλιογραφικών αναφορών, οι οποίες στο σύνολό τους υποστηρίζουν την υπεροχή της τεχνικής του P.C έναντι της παραδοσιακής εφαρμογής συνεχούς ρεύματος κατά την παρασκευή μεταλλικών ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων.

Σύμφωνα με τους G. Raichevski [19] και V.A. Zabludovski [20], τα αποθέματα του νικελίου που παρασκευάζονται σε καθεστώς P.C και χαρακτηρίζονται από πολύ καλά οργανωμένο προσανατολισμό κατά τον άξονα [210], εμφανίζουν αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση και υψηλούς συντελεστές ανάκλασης. Η διαπίστωση αυτή μπορεί να ερμηνευθεί λαμβάνοντας υπόψη την απουσία του παρεμποδιστικού παράγοντα $Ni(OH)_2$ και ιδιαίτερα μειωμένα ποσοστά προσροφημένου υδρογόνου (<0,5%).

Όσον αφορά την κατακράτηση του αερίου υδρογόνου στα αποθέματα του νικελίου, η οποία κατ' επέκταση επηρεάζει και την κρυσταλλική οργάνωση των επικαλύψεων, διαπιστώθηκε μεταβολή αυτής σε συνάρτηση με τη σύσταση του

ηλεκτρολυτικού λουτρού, τις παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης (θερμοκρασία, πυκνότητα ρεύματος και pH), καθώς και τα παρεμποδιστικά χημικά είδη που ενσωματώνονται στο απόθεμα. Είναι πιθανόν μάλιστα, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, ο βαθμός κατακράτησης του υδρογόνου να υπερβαίνει τα όρια της ισορροπίας με σημαντικές επιπτώσεις στη δομή των αποθεμάτων.

Σχετικά με τη μεταβολή της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων του νικελίου, τα οποία παρασκευάζονται από ηλεκτρολυτικό λουτρό τύπου Watts, κατά την επιβολή της τεχνικής P.C, διαπιστώθηκε ότι η τιμή της αυξάνεται κατά τη μείωση της τιμής του d.c, ενώ κατά την αύξηση της συχνότητας ν του παλμού, για σταθερή τιμή d.c, η σκληρότητα μειώνεται, με χαρακτηριστική μεταβολή των τιμών για χαμηλά d.c. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στη διαταραχή των φαινομένων προσρόφησης και εκρόφησης των παρεμποδιστικών χημικών ειδών, κατά την καθοδική διαδικασία. Για μικρές τιμές της ν και συγχρόνως μικρές τιμές του T_{on} σε σχέση με τον T_{off} , η προσρόφηση και στη συνέχεια η ενσωμάτωση του $Ni(OH)_2$ μέσα στο απόθεμα γίνεται εντονότερη, με σημαντική επίδραση στην τιμή της σκληρότητας.[2]

Εξάλλου, όσον αφορά τις εσωτερικές τάσεις που αναπτύσσονται στα αποθέματα του νικελίου, διαπιστώθηκε ότι η μορφή του επιβαλλόμενου ρεύματος επιδρά στο είδος των τάσεων που παρουσιάζονται, με άμεση συνέπεια τη μεταβολή του πάχους των επικαλύψεων. Στο ηλεκτρολυτικό λουτρό του Watts, καθώς και στο λουτρό του χλωριούχου νικελίου διαπιστώθηκε αύξηση των εσωτερικών τάσεων προς την κατεύθυνση των εντάσεων έλξεως.

Η χρήση του παλμικού ρεύματος κατά την παρασκευή ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου παρουσία οργανικών προσθέτων έχει απασχολήσει αρκετούς ερευνητές. Η διαταραχή των φαινομένων προσρόφησης και εκρόφησης συνεπάγεται τη μεταβολή του μηχανισμού δράσης των προσθέτων, με αποτέλεσμα, για παράδειγμα η βουτινο-2-διόλη 1,4, να παρουσιάζει έντονη στιλβωτική δράση σε μικρότερες συγκεντρώσεις από εκείνες που χρησιμοποιούνται συνήθως στη βιομηχανική πρακτική και σε καθεστώς D.C, όταν εφαρμόζονται μεγάλες σχετικά συχνότητες και μικροί χρόνοι διακοπής, επιδρώντας συγχρόνως και στη μεταβολή των εκλεκτικών προσανατολισμού του νικελίου [21].

Η αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση των επικαλύψεων του νικελίου, που παρασκευάζονται σε καθεστώς P.C, έχει γίνει αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας,

εξαιτίας της μεγάλης σημασίας που έχει το φαινόμενο στη βιομηχανική πρακτική [22,23]. Έτσι, κατά την έκθεση των αποθεμάτων σε συνθήκες διάβρωσης και συγκεκριμένα σε περιβάλλον πυκνού νιτρικού οξέος, κιτρικού και υδροχλωρικού οξέος, καθώς και σε περιβάλλον διοξειδίου του θείου, διαπιστώνεται αυξημένη αντοχή στη διάβρωση των αποθεμάτων που έχουν παρασκευασθεί σε καθεστώς P.C, έναντι των αντίστοιχων που έχουν παρασκευασθεί σε συνθήκες D.C. Το φαινόμενο συνδέεται με το μειωμένο πορώδες των αντίστοιχων επικαλύψεων, ενώ παρατηρείται επίσης ότι τα αποθέματα που είναι προσανατολισμένα κατά τον άξονα [100] ή [111] χαρακτηρίζονται από αυξημένη αντιδιαβρωτική προστασία, έναντι των αποθεμάτων με εκλεκτικό προσανατολισμό [110].

Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν, το συμπέρασμα που συνάγεται είναι ότι η μεταβολή των νέων παραμέτρων που εισάγει η τεχνική του παλμικού ρεύματος μπορεί να επιδράσει σημαντικά στη βελτίωση των ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων του νικελίου. Η ερμηνεία της επίδρασης των παραμέτρων είναι δυσχερής, καθώς εμπλέκονται πολύπλοκα φαινόμενα, ωστόσο η συστηματική μελέτη του ζητήματος μπορεί να οδηγήσει στη δυνατότητα ελέγχου των φαινομένων προσρόφησης και εκρόφησης, τα οποία φαίνεται να έχουν σημαντική συμβολή στη μεταβολή των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων του νικελίου, με αποτέλεσμα τη βελτιστοποίηση των προτεινόμενων συνθηκών ηλεκτρόλυσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

3.1 Σύνθετα υλικά

Η εξέλιξη της τεχνολογίας οδήγησε την επιστήμη των υλικών στην έρευνα και την ανάπτυξη νέων υλικών, τα οποία μπορούν να ανταποκριθούν στις αυξημένες απαιτήσεις που επιβάλλουν οι νέες τεχνολογικές εφαρμογές. Μια κατηγορία προηγμένων υλικών είναι τα σύνθετα υλικά, τα υλικά δηλαδή που προκύπτουν από το συνδυασμό δύο ή περισσότερων μικρο- ή μακρο- συστατικών, τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη χημική τους σύσταση, ενώ στις συνθήκες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως χημικά αδρανή και μη αναμίξιμα. Τα υλικά αυτά συνδυάζουν τις ιδιότητες των συστατικών που τα απαρτίζουν με σκοπό τη σύνθεση ενός υλικού με βελτιωμένες τριβολογικές, οπτικές, χημικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες [6].

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται συνήθως από δύο φάσεις:

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

3.2 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας

Η απαίτηση για παραγωγή σύνθετων υλικών τα οποία να είναι ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες, δημιούργησε νέες ανάγκες οι οποίες καλύπτονται μόνο από μερικά μέταλλα ή κράματά τους με αποτέλεσμα να αναπτυχθεί η τεχνολογία των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites, MMCs). Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας βρίσκουν συνεχώς αυξανόμενες εφαρμογές στη βιομηχανία και κυρίως στην αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροναυπηγική και τη βιομηχανία παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Τα βασικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας είναι:

- η ολκιμότητα και οι καλύτερες μηχανικές αντοχές των μετάλλων, που συμβάλλουν στη βελτίωση των αντίστοιχων ιδιοτήτων του σύνθετου, αυξάνοντας τη σταθερότητα και το όριο ελαστικότητάς του,
- η αυξημένη αντίσταση των νέων υλικών στην προσβολή και τη διάβρωση από διάφορους διαλύτες,
- η υψηλή τιμή θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας,
- η ευκολία που παρουσιάζει η μεταλλική μήτρα σε επίπεδο συγκολλήσεων και λειάνσεων.

Παρόλα αυτά, τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας παρουσιάζουν και κάποια μειονεκτήματα που δυσχεραίνουν την εφαρμογή τους. Για παράδειγμα, η αυξημένη πυκνότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα σύνθετα πολυμερικής μήτρας, και κατά συνέπεια η αύξηση του βάρους τους, η δυσκολία παρασκευής τους με τη χρήση συγκεκριμένων τεχνικών, που αυξάνει και το κόστος κατασκευής τους [26]. Σχετικά με τις κατηγορίες που ταξινομούνται τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, η σημαντικότερη παράμετρος είναι τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του μέσου ενίσχυσης, αφού η μήτρα μπορεί να είναι ένα μέταλλο ή ένα κράμα μετάλλων [27] :

- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με σωματίδια (particle reinforced MMCs). Το μέσο ενίσχυσης είναι σωματίδια, με μέγεθος μεγαλύτερο του 1 μm και μικρότερο των 40μm που βρίσκονται ομοιόμορφα

δισπαρμένα στη μήτρα. Το κατ' όγκο ποσοστό των σωματιδίων στη μήτρα κυμαίνεται μεταξύ 5-40%.

- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με δισπαρμένα μικροσωματίδια (dispersion hardened MMCs). Το μέσο ενίσχυσης είναι μικροσωματίδια, με μέγεθος μικρότερο του 1 μ m που βρίσκονται ομοιόμορφα δισπαρμένα στη μήτρα. Το κατ' όγκο ποσοστό των σωματιδίων στη μήτρα κυμαίνεται μεταξύ 1-15%.
- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες (fiber reinforced MMCs). Το ενισχυτικό μέσο σε αυτή την περίπτωση είναι υπό τη μορφή ινών, μήκους 0,1-250 μ m, ενώ το κατ' όγκο ποσοστό τους στη μεταλλική μήτρα μπορεί να φτάσει το 70%.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι παρασκευής σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων σε βιομηχανική κλίμακα, με εφαρμογή διαφορετικής τεχνολογίας ανάλογα με τη χρήση που προορίζεται το κάθε υλικό. Οι βασικότερες βιομηχανικές μέθοδοι είναι οι εξής: διέλαση (extrusion), εμπάπτιση σε υγρή φάση (liquid phase impregnation), χημική απόθεση σε αέρια φάση (chemical vapor deposition), χημική απόθεση σε φάση πλάσματος (plasma vapor deposition), συγκαταβύθιση (coprecipitation), ψεκασμός τηγμένου μετάλλου (metal spray deposition), επιφανειακή κατεργασία με ακτίνες λέιζερ (laser surface treatment) και ηλεκτρολυτική απόθεση (electrodeposition) [26].

3.3 Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας

Η ευελιξία της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης ως μέθοδος παρασκευής σύνθετων αποθεμάτων μεταλλικής μήτρας, και τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει έναντι των άλλων μεθόδων την κατατάσσει σε πολύ ανταγωνιστική θέση σε σχέση με τις άλλες βιομηχανικές μεθόδους παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων.

Με τον όρο ηλεκτρολυτική συναπόθεση (electrolytic codeposition), περιγράφεται η διαδικασία ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα, αδρανών σωματιδίων, τα οποία βρίσκονται ομογενώς δισπαρμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό κατά τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης.

Η συναπόθεση των σωματιδίων μπορεί να γίνει με δύο τρόπους :

- είτε με την παραδοσιακή τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, κατά την οποία τα σωματίδια διατηρούνται ομογενώς διεσπαρμένα στο λουτρό της επιμετάλλωσης με την επιβολή μαγνητικής ανάδευσης, και ενσωματώνονται στο μεταλλικό απόθεμα συμπαρασυρόμενα από τα μεταλλικά ιόντα που ανάγονται στην κάθοδο,
- είτε με την τεχνική της κατακάθισης, κατά την οποία τα σωματίδια υφίστανται έντονη ανάδευση και στη συνέχεια καθιζάνουν στην καθοδική επιφάνεια και εγκλείονται στο απόθεμα κατά την αναγωγή του μετάλλου. Στην περίπτωση αυτή επιτυγχάνονται υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης.

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

Η πρώτη απόπειρα ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης έγινε από τους C.G. Fink και J.D. Prince, όταν το 1928 με συναπόθεση σωματιδίων γραφίτη σε μεταλλική μήτρα χαλκού, επιτυγχάνουν την παραγωγή αυτολιπαινόμενων επικαλύψεων χαλκού [28]. Η προσπάθεια αυτή δεν είχε την αναμενόμενη αποδοχή και έτσι η επόμενη αναφορά σύνθετης ηλεκτρολυτικής επικάλυψης είναι το 1962 όταν Spenceley [29], πρότεινε το σύστημα Ni/SiC με σκοπό την βελτίωση των τριβολογικών ιδιοτήτων του μετάλλου. Ουσιαστικά το πρώτο σύνθετο υλικό μεταλλικής μήτρας που χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη βιομηχανία είναι το σύστημα Al/SiC το οποίο παρασκευάσθηκε το 1983 και χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή μηχανικών μερών μηχανών ντίζελ [30].

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση αδρανών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα παρουσιάζει συνεχώς αυξανόμενο επιστημονικό αλλά και βιομηχανικό ενδιαφέρον λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει έναντι των άλλων τεχνικών συναπόθεσης.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι :

- οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες εφαρμογής της μεθόδου, και το χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας

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

3.4 Επίδραση της συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου στις ιδιότητες των σύνθετων υλικών

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση κάποιου ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα, προκαλεί σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες της μεταλλικής μήτρας και διευρύνει το πεδίο εφαρμογής των υλικών. Οι σύνθετες επικαλύψεις, ανάλογα με το είδος και τις ιδιότητες του συναποτιθέμενου ενισχυτικού υλικού κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες, εκ των οποίων οι σημαντικότερες και περισσότερο μελετημένες είναι: σύνθετες επικαλύψεις με αυξημένη σκληρότητα και βελτιωμένη τριβολογική συμπεριφορά, οι σύνθετες επικαλύψεις με αντιδιαβρωτικές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες, και οι αυτολιπαινόμενες σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας. Τα τελευταία χρόνια παρασκευάζονται σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις με αυξημένη καταλυτική δράση.

- Σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με αυξημένη σκληρότητα και βελτιωμένη τριβολογική συμπεριφορά:

Οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις με αυξημένη σκληρότητα και βελτιωμένη τριβολογική συμπεριφορά, παρασκευάζονται με την ομοιογενή συναπόθεση στη μεταλλική μήτρα, σωματιδίων με εξαιρετικές θερμομηχανικές ιδιότητες. Τέτοια υλικά είναι συνήθως σωματίδια καρβιδίων ή οξειδίων όπως για παράδειγμα σωματίδια Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , SiC , WC , TiC κ.ά. Τα σωματίδια αυτά

δεν αντιδρούν με τη μεταλλική μήτρα, αλλά είναι πιθανό να υποστούν επιφανειακές μετατροπές κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης. Τα σύνθετα υλικά εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, με αποτέλεσμα οι ιδιότητές τους να διατηρούνται ακόμα και σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξης της μεταλλικής μήτρας [31]. Η ισοτροπία των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού, εξαρτάται άμεσα από το ποσοστό και την ομοιόμορφη διασπορά του ενισχυτικού υλικού στη μεταλλική μήτρα, μιας και το ενισχυτικό μέσο είναι αυτό που υφίσταται το μεγαλύτερο μέρος των φορτίσεων και αντιστέκεται στις καταπονήσεις που μεταφέρονται μέσω της μεταλλικής μήτρας. Επιπλέον, η ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων καθυστερεί την εκτεταμένη μεταφορά των παραμορφώσεων στη μεταλλική μήτρα, με αποτέλεσμα το υλικό να είναι ανθεκτικότερο στις πλαστικές παραμορφώσεις [32,33].

- ο Σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με αντιδιαβρωτικές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες:

Η συναπόθεση σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα αποδείχθηκε ότι βελτιώνει την συμπεριφορά του υλικού σε διαβρωτικό περιβάλλον. Έτσι ήδη από το 1960 η ενσωμάτωση αδρανών σωματιδίων αλούμινας ή θειικού βαρίου σε μεταλλική μήτρα χρωμίου, οδήγησε στην παραγωγή επικαλύψεων με αυξημένη αντιδιαβρωτική προστασία. Πολύ καλή συμπεριφορά μετά από έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο, επέδειξαν και τα συστήματα Ni/Al₂O₃, Ni/SiC, Co/Cr₂C₃ [34,35]. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν αντοχή στην οξείδωση και την διάβρωση ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, διότι αφενός μεν τα συναποτιθέμενα σωματίδια είναι συμβατά με τη μεταλλική μήτρα, αφετέρου τα προϊόντα οξείδωσης που δημιουργούνται είναι θερμοδυναμικά σταθερά [36].

- Σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με αυτολιπαινόμενες ιδιότητες:

Η τεχνολογία των σύνθετων υλικών και συγκεκριμένα η παραγωγή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων αποτελεί μια αποδοτική λύση στην περίπτωση των επιφανειών με αυξημένο συντελεστή τριβής. Αποδείχθηκε ότι η εισαγωγή στη μεταλλική μήτρα στερεού λιπαντικού υλικού μειώνει σημαντικά το συντελεστή τριβής και οδηγεί στην παραγωγή επικαλύψεων με αυτολιπαινόμενες ιδιότητες. Σωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικό μέσο, με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι σωματίδια, MoS_2 , WC , SiC , Cr_3C_2 αλλά και πολυμερικά σωματίδια όπως για παράδειγμα PRFE (polytetrafluoroethylene) και PCMF (polycarbon-monofluoride) [37].

Η ικανότητα αυτολίπανσης των επιφανειών αυτών συνίσταται στο γεγονός ότι κατά την επιβολή δυνάμεων τριβής τα επιφανειακά στρώματα του στερεού λιπαντικού, αποδεδμεύονται από το σώμα της μήτρας και καλύπτουν την επιφάνεια, μειώνοντας με τον τρόπο αυτό το συντελεστή τριβής. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται και τα σωματίδια που βρίσκονται μέσα στη μεταλλική μήτρα αποδεδμεύονται σταδιακά, καθώς η μήτρα φθείρεται, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο συντελεστής τριβής και η απώλεια υλικού λόγω φθοράς [27].

Συστήματα που λειτουργούν σύμφωνα με αυτή τη διαδικασία και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία είναι το σύστημα, Cu/SiC που χρησιμοποιείται ως επικάλυψη σε ηλεκτρικές επαφές, και Ni/SiC , $\text{CoNi/Cr}_3\text{C}_2$ που χρησιμοποιούνται σε επικαλύψεις ρουλεμάν και μηχανικών μερών αυτοκινήτων και αεροπλάνων [38,39].

3.5 Επίδραση των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην παρασκευή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ηλεκτροαπόθεση των απλών μετάλλων, οι παράμετροι της ηλεκτρόλυσης παίζουν καθοριστικό ρόλο στην διαμόρφωση της δομής και των ιδιοτήτων των αποθεμάτων. Η μελέτη της επίδρασης αυτής γίνεται πιο πολύπλοκη στην περίπτωση των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, όπου η εισαγωγή του ενισχυτικού μέσου στο λουτρό επηρεάζει σε πολύ σημαντικό βαθμό τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης. Οι βασικότερες παράμετροι που μελετώνται κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση σύνθετων υλικών είναι οι εξής:

- η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η παρουσία προσθέτων,
- οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, δηλαδή η πυκνότητα ρεύματος, η θερμοκρασία, το pH, η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας (εφαρμογή συνεχούς ή παλμικού ρεύματος), και ο τρόπος ανάδευσης του λουτρού
- τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, όπως ο τύπος, το μέγεθος και το σχήμα τους, οι ιδιότητές τους, η συγκέντρωσή τους στο λουτρό και ο τρόπος που διατηρούνται σε αιώρηση στο λουτρό.

3.5.1 Επίδραση της σύστασης του ηλεκτρολυτικού λουτρού – Παρουσία προσθέτων

Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού που χρησιμοποιείται σε μια ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση σύνθετου υλικού, είναι πολύ βασική παράμετρος τόσο γιατί επιδρά στη ποιότητα των επικαλύψεων όσο και στο ποσοστό της συναποτιθέμενης φάσης. Σύνθετα συστήματα που αποτίθενται σε διαφορετικούς τύπους λουτρών, δίνουν διαφορετικούς ρυθμούς συναπόθεσης, ενώ για ορισμένους τύπους λουτρών η συναπόθεση μπορεί να είναι αδύνατη. Η μεταβολές στη σύσταση που έχουν μελετηθεί είναι κυρίως ποιοτικές, ενώ μικρότερη επίδραση ασκούν οι ποσοτικές μεταβολές στη σύσταση ενός λουτρού.

Σημαντικό ρόλο στη σύσταση του λουτρού, είναι η γήρανσή του και οι αλλοιώσεις που επέρχονται στη σύστασή του μετά από συγκεκριμένες χρήσεις. Η γήρανση επηρεάζει ορισμένα συστήματα μετάλλου-σωματιδίων και ελέγχεται με διάφορες πειραματικές μετρήσεις και όπου κρίνεται αναγκαίο γίνεται αναγέννησή τους.

Επίσης σπουδαίο ρόλο στη δημιουργία συνθηκών πραγματοποίησης ή μη μιας ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, παίζει η παρουσία προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η παρουσία των προσθέτων δρα με διαφορετικό μηχανισμό, ανάλογα με το σύστημα, αλλά εν γένει αυξάνει τα ποσοστά συναπόθεσης [41,42]. Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι έχουν μελετηθεί και περιπτώσεις όπου η χρήση προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό μειώνουν το ποσοστό συναπόθεσης, εξαιτίας της προσρόφησής τους στην καθοδική επιφάνεια [43].

3.5.2 Επίδραση των συνθηκών ηλεκτρόλυσης

Η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης επηρεάζει σημαντικά την διαδικασία την συναπόθεσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και για αυτό το λόγο έχει μελετηθεί ιδιαίτερα. Αν και κάθε σύστημα μετάλλου /σωματιδίου είναι ένα ξεχωριστό σύστημα, και επηρεάζεται σημαντικά από το είδος του σωματιδίου, έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οδηγεί σε μείωση του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων [44].

Η άμεση εξάρτηση της αύξησης της πυκνότητας ρεύματος από το είδος αλλά και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων επιβεβαιώθηκε για το σύστημα Ni/SiC όπου, αυξανόμενης της πυκνότητας ρεύματος, το ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων διαμέτρου μεγαλύτερης των 5μm μειώνεται, ενώ αντίθετα η συναπόθεση μικρότερων σωματιδίων αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, για σύνθετα αποθέματα που παρασκευάζονται από σουλφαμικά λουτρά Ni [45,46]. Για το συγκεκριμένο σύστημα, το οποίο έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών, διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό συναπόθεσης μπορεί να αυξάνεται ή να μειώνεται, σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος, ανάλογα με τις επιλεγμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Είναι προφανές ότι ο τρόπος αλληλεπίδρασης ποσοστού ενσωμάτωσης και πυκνότητας ρεύματος είναι διαφορετικός για κάθε σύστημα και επηρεάζεται και από τις άλλες παραμέτρους της ηλεκτρολυτικής απόθεσης.

Μια από αυτές τις παραμέτρους είναι το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, το οποίο μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητες της επιφάνειας των σωματιδίων και κατά συνέπεια και τη συναπόθεσή τους. Αναφορικά με τις σύνθετες επικαλύψεις μήτρας νικελίου, έχει διαπιστωθεί ότι η συναπόθεσή στερεών σωματιδίων ευνοείται σε pH μεγαλύτερα του 2, αλλά εκτός της γενικής αυτής παρατήρησης, η συμπεριφορά κάθε συστήματος είναι διαφορετική και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των σωματιδίων. Έτσι με αύξηση της τιμής του pH παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης SiC στη μήτρα νικελίου σε αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε λουτρό τύπου Watts [43,48,49]. Σε αντίθεση με αυτό το σύστημα, κατά τη συναπόθεσή MoS₂, WS₂ και Al₂O₃, διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης αυξάνεται με την μείωση του pH του λουτρού [44,47].

Η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού, δεν έχει αποδειχθεί να επηρεάζει σημαντικά το ποσοστό συναπόθεσης των σύνθετων αποθεμάτων. Για τα σύνθετα αποθέματα μήτρας νικελίου, έχει βρεθεί ότι η βέλτιστη θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι μεταξύ 50-60 °C, και οι μεταβολές της μέσα σε αυτό το εύρος επηρεάζουν σε μικρό βαθμό το ποσοστό της συναπόθεσης ανάλογα με το εξεταζόμενο σύστημα.

Οι υδροδυναμικές συνθήκες που επικρατούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό επιμετάλλωσης επηρεάζουν σημαντικά τόσο το ποσοστό των συναποτεθέντων σωματιδίων, όσο και την ποιότητα των παραγόμενων αποθεμάτων. Οι υδροδυναμικές συνθήκες αφορούν στον τρόπο ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού, αλλά και στον τρόπο κίνησης της καθόδου. Η ανάδευση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, στην περίπτωση των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων επιδρά σε μεγάλο βαθμό στο ποσοστό της συναπόθεσης. Ο βαθμός ανάδευσης του λουτρού, πρέπει να διατηρείται σε συγκεκριμένα όρια, αφού έντονες συνθήκες ανάδευσης είναι πιθανό να αναστείλουν τη συναπόθεση, απομακρύνοντας τα σωματίδια από την καθοδική επιφάνεια, ενώ αντίθετα πολύ ήπιες συνθήκες μπορεί να οδηγήσουν

σε μη ομοιογενή διασπορά των σωματιδίων στο λουτρό, που θα έχει ως συνέπεια τη συσσωμάτωση και κατακρήμνισή τους [50].

3.5.3 Επίδραση της μορφής πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας-Εφαρμογή παλμικού ρεύματος

Παρότι το μεγαλύτερο μέρος των ερευνών που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την ηλεκτρολυτική απόθεση αλλά και την ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων υλικών, αφορούν αποθέσεις με επιβολή συνεχούς ρεύματος, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος αποδείχθηκε ότι επηρεάζει σημαντικά την ηλεκτροαπόθεση. Αναφορικά με τις σύνθετες επικαλύψεις η εφαρμογή παλμικού ρεύματος βελτιώνει τις ιδιότητες των αποθεμάτων και ευνοεί την παραγωγή αποθεμάτων με αυξημένα ποσοστά ενσωμάτωσης, ομοιόμορφα κατανεμημένα στη μεταλλική μήτρα.

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος εισάγει στη μελέτη του φαινομένου δύο νέες παραμέτρους (το duty cycle και την συχνότητα των εφαρμοζόμενων παλμών) ο έλεγχος των οποίων είναι καθοριστικός για τη μορφολογία, τη δομή, και τις ιδιότητες των αποθεμάτων. Έτσι, ο κατάλληλος συνδυασμός των δύο αυτών νέων παραμέτρων μπορεί να δημιουργήσει τις κατάλληλες συνθήκες πόλωσης στην περιοχή του κατολύτη, ώστε να επιτευχθούν υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης σε σχέση με τα ποσοστά ενσωμάτωσης κατά την απόθεση σε συνεχές ρεύμα. Σημαντικό ρόλο στην επιλογή των συνθηκών παίζει η συχνότητα των εφαρμοζόμενων παλμών. Βρέθηκε ότι για το σύστημα Au-Co/Al₂O₃ για σταθερό duty cycle επιτυγχάνονται υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης με αύξηση της συχνότητας εφαρμογής των παλμών [51].

3.5.4 Επίδραση των χαρακτηριστικών των σωματιδίων

Ο σημαντικότερος ίσως παράγοντας, που καθορίζει τη δομή και τις ιδιότητες του σύνθετου αποθέματος είναι το ενισχυτικό μέσο. Στην περίπτωση της χρήσης σωματιδίων ως ενισχυτικό μέσο οι παράγοντες που καθορίζουν το ποσοστό ενσωμάτωσης τους στη μεταλλική μήτρα, είναι η συγκέντρωσή τους στο λουτρό, το μέγεθος, το σχήμα τους και οι επιφανειακές τους ιδιότητες.

Σχετικά με την επίδραση της καθεμίας από αυτές τις παραμέτρους στο ποσοστό ενσωμάτωσης έχουν γίνει πολλές μελέτες σε διαφορετικά συστήματα μετάλλου-σωματιδίων.

Αναφορικά με τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό οι περισσότεροι ερευνητές και για όλα σχεδόν τα συστήματα διαπίστωσαν ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα, αυξάνει αυξανόμενης της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο λουτρό. Μελετώντας σύνθετα αποθέματα μήτρας νικελίου με διαφορετικά είδη σωματιδίων διαπίστωσαν συνεχή αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης με αύξηση της συγκέντρωσης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό [61].

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι καθοριστικό ρόλο παίζει το μέγεθος των σωματιδίων, για το οποίο έχει παρατηρηθεί ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Οι Garcia *et al* μελετώντας το σύστημα Ni/SiC κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι σωματίδια μέσης διαμέτρου 5μm, ενσωματώνονται σε μεγαλύτερη ευκολία στη μεταλλική μήτρα από ότι σωματίδια μέσης διαμέτρου 0,3μm [52,53].

Σχετικά με το σχήμα το σωματιδίων, η επιστημονική μελέτη είναι περιορισμένη, παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι το σχήμα των σωματιδίων επιδρά στον τρόπο προσρόφησης των σωματιδίων στην κάθοδο, στην προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνειά τους καθώς επίσης και στην ευστάθεια της αιώρησής τους στο λουτρό. Φυσικά το σχήμα των σωματιδίων μπορεί να διαφοροποιηθεί ανάλογα με το μέγεθος τους και τη δημιουργία συσσωματωμάτων [54,55].

3.6 Επιφανειακές ιδιότητες SiC-Επίδραση των επιφανειακών ιδιοτήτων στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση

Παρά το γεγονός ότι οι επικαλύψεις Ni/SiC χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα δεν έχει γίνει απολύτως κατανοητός ο μηχανισμός συναπόθεσης των σωματιδίων SiC στη μεταλλική μήτρα του νικελίου. Για παράδειγμα, αναφέρεται ότι ο ρυθμός συναπόθεσης εξαρτάται από την προέλευση των σωματιδίων και μπορεί να διαφέρει για διαφορετικές παρτίδες προϊόντος. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει μια πιθανή επίδραση της φύσης της επιφάνειας των σωματιδίων στη διαδικασία της συναπόθεσης.

Οι επιφανειακές ιδιότητες των σωματιδίων αποτελούν σημαντική παράμετρο για την ποιότητα και την επαναληψιμότητα των ιδιοτήτων των επικαλύψεων. Είναι γνωστό ότι η προκατεργασία των σωματιδίων μπορεί να παρεμποδίσει ή να διευκολύνει τη διαδικασία της συναπόθεσης [61].

Η πιο εκτεταμένη μελέτη της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σωματιδίων SiC στη μεταλλική μήτρα του νικελίου, πραγματοποιήθηκε από τους G. Maurin και A. Lavanant [56]. Μελέτησαν την επίδραση της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, του μεγέθους των σωματιδίων καθώς επίσης και την επίδραση της προσθήκης προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Διαπίστωσαν ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης μειώνεται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων.

Το σύστημα Ni/SiC είναι από τα συστήματα που έχουν μελετηθεί περισσότερο και πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να κατανοήσουν και να ερμηνεύσουν τον τρόπο ενσωμάτωσης του SiC και την επίδραση που έχουν οι παράμετροι της ηλεκτρόλυσης σε αυτόν.

Σχετικά με τον τρόπο ενσωμάτωσης του SiC στη μεταλλική μήτρα του Ni, έχει γίνει αποδεκτή η θεώρηση ότι αυτός αποτελείται από τρία βασικά στάδια [57]:

(α) Τα σωματίδια SiC προσροφούν στην επιφάνεια τους διάφορα χημικά είδη που βρίσκονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, με κυριότερα τα ιόντα Ni^{2+} , H^+ , OH^- , και SO_4^{2-} . Οι συνθήκες προσρόφησης των ιόντων εξαρτώνται από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης και έχει αποδειχθεί ότι τα υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης συνδέονται με τη μεγαλύτερη δυνατότητα προσρόφησης των χημικών ειδών από τα σωματίδια [58].

(β) Τα σωματίδια, περιστοιχισμένα από το ιοντικό νέφος προσροφώνται στην καθοδική επιφάνεια. Οι συνθήκες προσρόφησης των σωματιδίων εξαρτώνται από τις υδροδυναμικές συνθήκες, οι οποίες επηρεάζουν τόσο το ποσοστό ενσωμάτωσης όσο και την κατανομή των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα.

(γ) Τα σωματίδια ενσωματώνονται στο μεταλλικό απόθεμα μόνο εφόσον τα προσροφημένα ιόντα αναχθούν, και μάλιστα αν η αναγωγή αυτή ελέγχεται από την υπέρταση μεταφοράς φορτίου, οπότε και το ποσοστό ενσωμάτωσης είναι μέγιστο. Αυτό είναι και το σημαντικότερο στάδιο που καθορίζει το συνολικό ρυθμό της διεργασίας της συναπόθεσης.

Η παρουσία των σωματιδίων μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό επηρεάζει με διάφορους τρόπους τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης του μετάλλου. Η παρουσία των σωματιδίων παρεμποδίζει την κρυσταλλική ανάπτυξη των κρυσταλλικών νικελίου και αυτό έχει ως συνέπεια τη δημιουργία μικροκρυσταλλικών σύνθετων αποθεμάτων. Επιπλέον τα σωματίδια που συναποτίθενται στο απόθεμα, προκαλούν μείωση της ενεργής ηλεκτροδιακής επιφάνειας, πιθανότατα λόγω της δέσμευσης των θέσεων πυρηνογένεσης στην επιφάνεια της καθόδου. Η παρουσία των σωματιδίων στην επιφάνεια της καθόδου, αυξάνει την τραχύτητά της και με τον τρόπο αυτό εξισορροπείται η ελάττωση της ενεργής επιφάνειας. Η αύξηση της τραχύτητα που προκαλείται με την προσθήκη των σωματιδίων, δικαιολογεί την παρατηρούμενη αύξηση στο ρεύμα. Παρατηρήθηκε επίσης ότι μικρότερου μεγέθους σωματίδια προσροφούν περισσότερα ιόντα νικελίου, γεγονός που συνδέεται με την ύπαρξη περισσότερων ενεργών κέντρων προσρόφησης στην επιφάνειά τους [59,58,60].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

4.1 Εισαγωγή

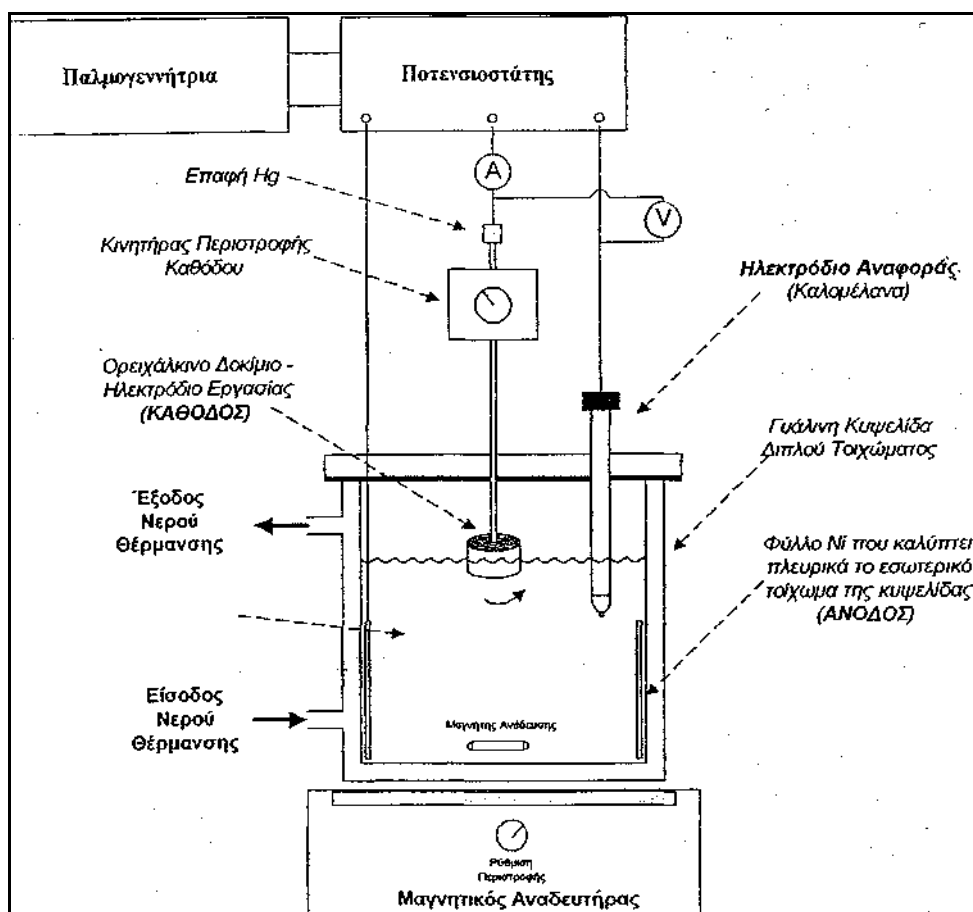
Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της διαδικασίας παρασκευής των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων του νικελίου, σε συνθήκες τόσο συνεχούς, όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Επίσης παρουσιάζεται η διεργασία που ακολουθείται για την παραγωγή των απλών, αλλά και σύνθετων αποθεμάτων του νικελίου. Τέλος, παρατίθενται στοιχεία σχετικά με τις μεθόδους μελέτης και χαρακτηρισμού της δομής, της σύστασης, καθώς και των μηχανικών ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν.

Έτσι πραγματοποιήθηκαν :

- Με τη μέθοδο της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης και με τη βοήθεια διαγραμμάτων περίθλασης τύπου Debye-Scherrer, ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλινών των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου και σύνθετων αποθεμάτων μήτρας νικελίου καθώς και της δομής των αποθεμάτων αυτών.
- Με τις τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των επικαλύψεων και η εκτίμηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα ενώ με τη χρήση φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDS ή EDAX) η επιτόπια ή σημειακή στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων.
- Με τη μέθοδο Vickers, με τη βοήθεια συσκευής μικροσκληρόμετρου, το οποίο είχε προσαρμοστεί σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των μεταλλικών επικαλύψεων.
- Με ψηφιακό τραχύμετρο, ο προσδιορισμός της τραχύτητας των αποθεμάτων.

4.2 Πειραματική διάταξη - Παρασκευαστική διαδικασία

Η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκε η παρασκευή των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων του νικελίου, σε συνθήκες τόσο συνεχούς, όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1 : Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρολυτικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των επικαλύψεων του νικελίου

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει:

- Μια ηλεκτρολυτική κυψελίδα διπλού τοιχώματος και όγκου ενός λίτρου, θερμοστατούμενη με κυκλοφορία νερού, σταθερής θερμοκρασίας (με προσέγγιση $\pm 0,2$ °C), με τη βοήθεια υδρόλουτρου εξωτερικού κυκλώματος.
- Κύκλωμα τριών ηλεκτροδίων :

Ηλεκτρόδιο εργασίας (WE), το οποίο στην προκειμένη περίπτωση είναι η κάθοδος, η οποία, καθώς βρίσκεται προσαρτημένη σε σύστημα μηχανικού αναδευτήρα, περιστρέφεται με ταχύτητα ρυθμιζόμενη.

Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE). Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται πρότυπο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (Standard Calomel Electrode, SCE) με δυναμικό ως προς ηλεκτρόδιο υδρογόνου ίσο με +0,24 Volts.

Βοηθητικό (ή αντίθετο) ηλεκτρόδιο (CE), το οποίο στην προκειμένη περίπτωση είναι η άνοδος, που έχει κατασκευασθεί από κυλινδρική πλάκα νικελίου καθαρότητας 99,9% και βρίσκεται τοποθετημένη στο κέντρο του πυθμένα της κυψελίδας.

- Ποτενσιοστάτη, τύπου WENKING (STANDARD POTENSIOSTAT WENKING MODEL ST 88).
- Γεννήτρια τύπου WENKING DPC 72 (WENKING DOUBLE PULSE CONTROL GENERATOR MODEL DPC 72) για την παραγωγή των τετραγωνικών παλμών, κατά την επιβολή του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς.
- Όργανα μέτρησης της τάσης και της έντασης του ρεύματος.

Το δοχείο της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας καλύπτεται στην επιφάνεια της με πλαστικό κάλυμα από plexiglass, κατάλληλα διαμορφωμένο, όσον αφορά τη θέση και το μέγεθος των οπών για την εισαγωγή των ηλεκτροδίων του κυκλώματος. Με το κάλυμα αυτό επιτυγχάνεται η προστασία του λουτρού από την ενδεχόμενη παρουσία ξένων ιόντων και ακαθαρσιών, τα οποία είναι δυνατόν να επιδράσουν αρνητικά στο μηχανισμό της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου. Ακόμα, η τοποθέτηση του καλύματος θεωρείται απαραίτητη, προκειμένου να περιορίζεται η εξάτμιση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, εξαιτίας της επιβολής υψηλών θερμοκρασιών, αφού σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού ανερχόταν σε περίπου 50 °C.

Ο έλεγχος του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού πραγματοποιείται με τη χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου σε συνδυασμό με ηλεκτρόδιο υάλου και μεταλλικό υποδοχέα, ώστε να ελέγχεται αυτόματα η θερμοκρασία του διαλύματος. Το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού ελέγχεται κάθε φορά στην αρχή καθώς και στο τέλος της ηλεκτρολυτικής απόθεσης.

Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις του νικελίου, παρασκευάστηκαν με επιβολή ποτενσιοστατικών συνθηκών, δηλαδή σε καθεστώς σταθερού δυναμικού, το οποίο επιβάλλεται από τον ποτενσιοστάτη. Ο ποτενσιοστάτης είναι μια ηλεκτρονική διάταξη ελέγχου του εφαρμοζόμενου δυναμικού σε στατικές (σταθερό δυναμικό) ή μη στατικές (σάρωση δυναμικού) συνθήκες.

Κατά την επιβολή των συνθηκών παλμικού ρεύματος, η διαμόρφωση και παραγωγή του παλμικού σήματος του δυναμικού πραγματοποιείται από τη γεννήτρια των τετραγωνικών παλμών. Πρακτικά, στη γεννήτρια αυτή ρυθμίζεται η μορφή του τετραγωνικού παλμού, επιβάλλοντας κατάλληλες τιμές δυναμικού, οι οποίες εξαρτώνται από το υπό εξέταση ηλεκτροχημικό σύστημα, έτσι ώστε για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα να πραγματοποιείται ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου με προεπιλεγμένο ρυθμό και ανάλογα με την τιμή της πυκνότητας του ρεύματος, ενώ στη συνέχεια για ορισμένο χρόνο η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης να διακόπτεται. Το παλμικό σήμα μεταβιβάζεται στον ποτενσιοστάτη, ο οποίος και είναι υπεύθυνος για την παραγωγή των προεπιλεγμένων τιμών του δυναμικού, ο οποίος με τη σειρά του επιβάλλει το μεταβαλλόμενο δυναμικό στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα. Η γεννήτρια του παλμικού ρεύματος παρέχει τη δυνατότητα ρύθμισης της τιμής του δυναμικού, αλλά και της αναλογίας των χρόνων σε ευρεία κλίμακα, έτσι ώστε να είναι δυνατή η παραγωγή τιμών d.c μεταξύ $0\% < d.c \% < 99\%$, για τιμές συχνότητας του παλμού από 10^{-2} έως και 10^2 Hz, ανάλογα με την τιμή του εφαρμοζόμενου d.c%.

Ένα βολτόμετρο, το οποίο συνδέεται παράλληλα στο ηλεκτρολυτικό κύκλωμα, ελέγχει το εφαρμοζόμενο δυναμικό ενώ ένα αμπερόμετρο συνδεδεμένο σε σειρά καταγράφει την ένταση του ρεύματος, αν και ο ποτενσιοστάτης διαθέτει προσαρτημένη οθόνη αναλογικής ένδειξης, από την οποία είναι δυνατόν να ελέγχεται η τιμή της έντασης του ρεύματος.

Όσον αφορά το ηλεκτρόδιο εργασίας, χρησιμοποιήθηκε καθοδικό περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο, το οποίο ήταν κατάλληλα προσαρτημένο επάνω σε περιστρεφόμενο στέλεχος ηλεκτρικού αναδευτήρα διαμέσου δακτυλίου-κοχλίας, που φέρει το δοκίμιο στο επάνω μέρος του, με δυνατότητα ρύθμισης της ταχύτητας περιστροφής του. Η περιστροφή της καθόδου επιτρέπει τόσο την ομογενοποίηση

του ηλεκτρολυτικού λουτρού, όσο και την απομάκρυνση του σχηματιζόμενου κατά την απόθεση μοριακού υδρογόνου, ενώ επίσης μεταβάλλει την ταχύτητα ροής των ιόντων του νικελίου προς την καθοδική επιφάνεια, επιδρώντας στο φαινόμενο της διάχυσης [62].

Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια από ναυπηγικό χάλυβα τύπου Grade A, με διάμετρο 25 mm (≈ 1 inch) και πάχος περίπου 15 mm. Τα δοκίμια παραχωρήθηκαν από τον Καθηγητή κύριο Δ. Παντελή, Τομέας Θαλασσιών Κατασκευών, Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου.

Ο συγκεκριμένος τύπος χάλυβα χρησιμοποιείται ευρέως στη ναυπηγική λόγω του μικρού κόστους και της εξαιρετικής συγκολλητότητάς του. Στον παρακάτω πίνακα παραθέτουμε τη χημική σύσταση του χάλυβα Grade A ο οποίος ανήκει στην κατηγορία χαλύβων συνήθους αντοχής.

Grade A	C	Mn	P	S
	0,23 max	0,80 – 1,10	0,04 max	0,04 max

Η μικροδομή των ναυπηγικών χαλύβων Grade A συνίσταται σε αιωρήματα σεμεντίτη (cementite) διασκορπισμένα σε φερριτική μήτρα (ferrite) και παρασκευάζονται συνήθως με μια από τις ακόλουθες μεθόδους (68):

- Ανοικτής φλογοκαμίνου (open hearth furnace)
- Βασικής οξυγόνου (basic oxygen furnace)
- Ηλεκτρικής καμίνου (electric furnace)

Τα κυλινδρικά δοκίμια του χάλυβα έχουν υποστεί την ακόλουθη προκατεργασία προκειμένου να καταστούν κατάλληλα για την επιμετάλλωση :

Μηχανικό καθαρισμό (στίλβωση και λείανση σε τροχό με κατάλληλες βούρτσες και σαπούνια για τον περιορισμό της επιταξιακής δράσης του υποστρώματος στις πρώτες μόνο φάσεις ανάπτυξης του αποθέματος).

Καθαρισμό με σύστημα υπερήχων (για την απομάκρυνση όλων των ακαθαρσιών που συσσωρεύονται στην επιφάνεια του δοκιμίου από τις προηγούμενες κατεργασίες).

Μόνωση της παράπλευρης επιφάνειας με θερμοπλαστικό υλικό, ώστε να ελέγχεται η επιφάνεια επάνω στην οποία θα πραγματοποιηθεί η απόθεση του μετάλλου.

Αρχικά, έγινε επεξεργασία ορισμένων δοκιμίων σύμφωνα με τις παραπάνω διαδικασίες. Στα δοκίμια αυτά, τα οποία προσαρμόστηκαν στην κάθοδο του ηλεκτρολυτικού λουτρού, όμως, μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης διαπιστώθηκε ότι η απόθεση δεν ήταν αρκετά ικανοποιητική. Έτσι αποφασίστηκε τα επόμενα πειράματα να γίνουν με δοκίμια που έχουν υποστεί μια ελαφρά λείανση και στην συνέχεια έχουν τριφτεί με σμυριδόχαρτο ώστε να επιτύχουμε μια ελαφρώς τραχεία επιφάνεια. Η επιλογή του σχήματος και του πάχους των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν έγινε κατά τέτοιο τρόπο ώστε, τα αποθέματα να ικανοποιούν τις λειτουργικές απαιτήσεις της μεθόδου της περίθλασης των ακτίνων-Χ, για τον ακριβή προσδιορισμό των εκλεκτικών προσανατολισμών των κρυσταλλιτών του νικελίου [63].

Προκειμένου να επιτευχθεί ποσοτικός προσδιορισμός των εκλεκτικών προσανατολισμών, έχει υπολογισθεί ότι το πάχος των υπό εξέταση δοκιμίων πρέπει να είναι τουλάχιστον 50 μm . Ωστόσο, κατά τη χρήση του καθοδικού περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου, το πάχος του αποθέματος στο κέντρο του ηλεκτροδίου είναι αρκετά μικρότερο από το θεωρητικά αναμενόμενο, ενώ αυξάνεται προς την περιφέρεια της επικάλυψης. Αυτό έχει ως συνέπεια την ανάγκη αύξησης του χρόνου απόθεσης T_{on} στις περισσότερες περιπτώσεις, με αποτέλεσμα οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν να έχουν τελικά πάχος μεγαλύτερο από 50 μm

4.3 Συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν απλά, αλλά και σύνθετα ηλεκτρολυτικά αποθέματα νικελίου σε συνθήκες τόσο συνεχούς, όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Κατά την παραγωγή των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων του νικελίου, η ενισχυτική φάση που συναποτέθηκε ήταν σε μορφή στερεής σκόνης ανθρακοपुरίτιου (SiC) και σε κάθε λουτρό απόθεσης χρησιμοποιήθηκαν 20 g SiC .

Εφαρμόζοντας συνθήκες τόσο συνεχούς, όσο και παλμικού ρεύματος, οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος i_p και του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού επιλέγησαν έτσι, ώστε να οδηγούν σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα του N. Spyrellis (doct.thesis) σε αποθέματα νικελίου πολύ καλά προσανατολισμένα κατά τον άξονα [100]. Συγκεκριμένα, η πυκνότητα του ρεύματος διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 4 A/dm^2 και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού έλαβε την τιμή 4,40, ενώ η ταχύτητα περιστροφής της καθόδου πήρε την τιμή $\Omega = 600 \text{ RPM}$.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε παρασκευή απλών, καθώς και σύνθετων επικαλύψεων νικελίου σε καθεστώς παλμικού ρεύματος (P.C).

Η εφαρμογή της τεχνικής του P.C, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αυξάνει το πλήθος των παραμέτρων, οι οποίες επηρεάζουν το φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου, σε σχέση με αυτές που επιδρούν σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος. Έτσι εκτός από την τιμή της πυκνότητας του ρεύματος, i_p , εισάγονται άλλες δύο νέες παράμετροι, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για την εφαρμογή της νέας τεχνικής :

- Η συχνότητα ν του παλμού, η οποία είναι ίση με το αντίστροφο της περιόδου Θ του παλμού, δηλαδή :

$$\nu = 1/\Theta \text{ (4.1a), όπου } \Theta = T_{on} + T_{off} \text{ (4.1 β) και}$$

- Το επί τοις εκατό ποσοστό του χρόνου σε κάθε περίοδο του παλμού, για το οποίο η ηλεκτρολυτική κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα και το οποίο αποδίδεται με τον αγγλικό όρο "duty cycle – d.c%" :

$$\text{d.c \% (P.C)} = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \text{ (4.2)}$$

όπου T_{on} : ο χρόνος διάρκειας του παλμού, κατά τον οποίο η ηλεκτρολυτική κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα και πραγματοποιείται απόθεση του νικελίου (χρόνος απόθεσης) και T_{off} : χρόνος διάρκειας του παλμού, κατά τον οποίο η ηλεκτρολυτική κυψελίδα δεν διαρρέεται από ρεύμα και η απόθεση του νικελίου διακόπτεται (χρόνος διακοπής της απόθεσης).

Έτσι, κατά την παρασκευή των απλών και των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων του νικελίου σε καθεστώς P.C, η συχνότητα του παλμού μεταβλήθηκε μεταξύ των τιμών 10^{-2} έως και 10 Hz, ενώ το d.c.% έλαβε τις τιμές 30%, 50% και 90%.

Πίνακας 4.1: Συνθήκες παρασκευής απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων για $\Omega=600$ RPM

Συχνότητα του παλμού ν	10^{-2}	10	
d.c %	30	50	90

Η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος ήταν σε όλες τις περιπτώσεις σταθερή και ίση με $i_p = 4 \text{ A/dm}^2$, ενώ το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού κατά την παρασκευή τόσο των απλών όσο και των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων του νικελίου με ενσωματωμένα μικροσωματίδια ανθρακοπυρίτιου (SiC) διατηρήθηκε σταθερό και ίσο με 4,40. Τέλος, η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού παρέμεινε σταθερή και ίση με 50 °C.

4.4 Ηλεκτρολυτικό λουτρό

Το σύνολο των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων του νικελίου, κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε από "λουτρό τύπου Watts", το οποίο και αποτελεί το συνηθέστερο λουτρό επινικέλωσης στη βιομηχανική πρακτική. Το διάλυμα αυτό αποτελείται από ένυδρο θειικό νικέλιο, ένυδρο χλωριούχο νικέλιο και βορικό οξύ, σε περιεκτικότητες όπως περιγράφεται παρακάτω :

Θειικό νικέλιο ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	300	(1,07 M)
Χλωριούχο νικέλιο ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	35 g/l	(0,15 M)
Βορικό οξύ (H_3BO_3)	40 g/l	(0,65 M)

Η επίδραση καθενός από τα συστατικά του λουτρού Watts μετρήθηκε συστηματικά από πολλούς ερευνητές και διαπιστώθηκε ότι:

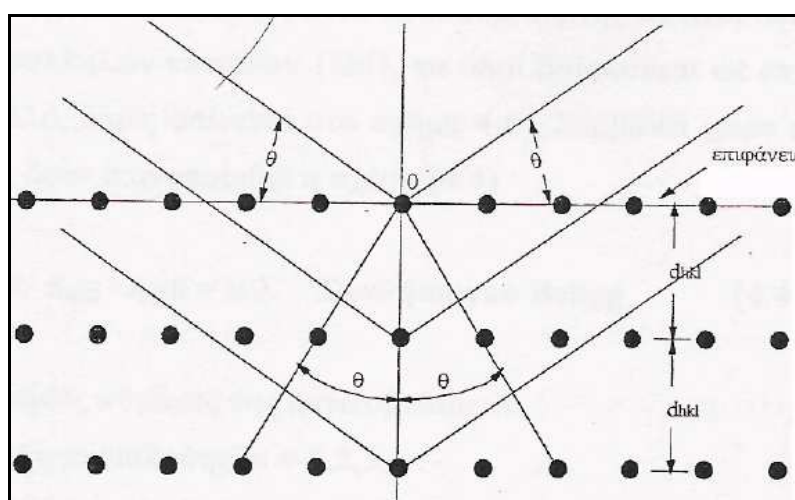
- Η προσθήκη μεγαλύτερης σε σχέση με τα άλλα συστατικά συγκέντρωσης θειικού νικελίου οφείλεται στη σημαντική διαλυτότητα αυτού [9].
- Η παρουσία των χλωριόντων είναι απαραίτητη, προκειμένου να αποφευχθεί η παθητικοποίηση της ανόδου, εξαιτίας της παρουσίας των θειικών ανιόντων [64].
- Το βορικό οξύ λειτουργεί ως δεξαμενή παροχής ιόντων υδρογόνου, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται περιορισμός της αλκαλοποίησης του καταλύτη, λόγω της συνεχούς εκφόρτισης των υδρογονοϊόντων στην καθοδική επιφάνεια [65].

Κατά την παρασκευή του λουτρού Watts, αρχικά η τιμή του pH ανέρχεται περίπου σε 3,6, ενώ κατά την εκτέλεση των πειραμάτων η τιμή αυτή μπορεί να ρυθμίζεται, κατά περίπτωση, προς μεγαλύτερες ή μικρότερες τιμές με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων υδατικού διαλύματος αμμωνίας ή θειικού οξέος, αντίστοιχα.

4.5 Μέθοδοι προσδιορισμού της δομής των αποθεμάτων

4.5.1 Μέθοδος περίθλασης των ακτίνων-Χ

Όταν μια δέσμη ακτίνων-Χ προσκρούει στα άτομα ενός σώματος, η αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης προκαλεί δύο φαινόμενα : τη σκέδαση ακτίνων-Χ και το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Με τον όρο σκέδαση εννοούμε την αλλαγή διεύθυνσης των ακτίνων-Χ. Το φαινόμενο της σκέδασης, χωρίς αλλαγή του μήκους κύματος αποτελεί τη βάση για την περίθλαση των ακτίνων-Χ.



Σχήμα 4.2 : Περίθλαση ακτίνων-Χ πάνω σε μία οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων $\{hkl\}$

Τα μήκη κύματος των ακτίνων-Χ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες-Χ. Στο Σχήμα 4.3 που ακολουθεί, φαίνεται ότι η δέσμη των ακτίνων-Χ, προσκρούοντας στην κρυσταλλική επιφάνεια, σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος της ακτινοβολίας σκεδάζεται από το δεύτερο στρώμα και η διαδικασία συνεχίζεται.

Η εφαρμογή της μεθόδου της περίθλασης των ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction, XRD) στηρίζεται στην αρχή σύμφωνα με την οποία το φαινόμενο της περίθλασης ενός κύματος προς μια ορισμένη διεύθυνση, εκδηλώνεται μόνο όταν :

- τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος περιθλούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία "σε φάση" προς την διεύθυνση αυτή και
- το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων του πλέγματος.

Στην περίπτωση όπου μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ προσπίπτει σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, το φαινόμενο της περίθλασης από μια οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων $\{hkl\}$, εκδηλώνεται μόνο όταν ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg. Έτσι, εάν θ είναι η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας-Χ πάνω σε συστοιχία παράλληλων επιπέδων $\{hkl\}$, τα οποία βρίσκονται σε απόσταση d_{hkl} το ένα από το άλλο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2 , λαμβάνει χώρα περίθλαση της ακτινοβολίας, όταν ικανοποιηθεί η σχέση (4.3) :

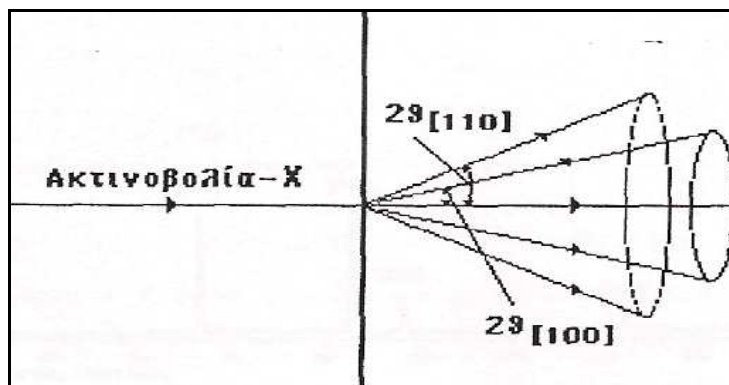
$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \eta \mu \theta = n \cdot \lambda \quad \text{Συνθήκη του Bragg} \quad (4.3)$$

Όπου : λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας-Χ

η : η τάξη περίθλασης, $\eta = 1, 2, 3, \dots$

Συνεπώς, προκειμένου να εκδηλωθεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-Χ, θα πρέπει να ισχύει : $d_{hkl} > \lambda/2$.

Η εφαρμογή της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων-Χ στον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλινών επιτυγχάνεται με τη **μέθοδο Debye-Scherrer (DS)**. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, όταν ένα πολικρυσταλλικό και με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό πρότυπο δοκίμιο νικελίου (σκόνη νικελίου) περιστρέφεται κατά γωνία θ δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία-Χ, η οποία περιθλάται, οπότε προσπίπτει σε συγκεκριμένη κάθε φορά οικογένεια παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία ενός συνόλου κώνων (Σχήμα 4.3), με κεντρικό άξονα την προσπίπτουσα ακτινοβολία-Χ και ημιγωνία 2θ , οι οποίοι σχηματίζονται από τις περιθλώμενες ακτίνες και αντιστοιχούν σε όλα τα κρυσταλλικά επίπεδα του νικελίου.



Σχήμα 4.3 : Σχηματική περιγραφή της μεθόδου Debye – Scherrer.

Η προβολή των κώνων αυτών, στην περίπτωση της τυχαίας προσανατολισμένης σκόνης του νικελίου και η καταγραφή των αντίστοιχων εντάσεων των περιθλώμενων ακτινών συναρτήσει της γωνίας θ , δίνουν ένα φάσμα γραμμών οι οποίες αποτελούν το διάγραμμα αναφοράς DS του νικελίου. Στο διάγραμμα αυτό εμφανίζονται οι οκτώ πρώτες γραμμές του φάσματος της σκόνης του νικελίου, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές και αποτελούν πρότυπο σύγκρισης με τις αντίστοιχες γραμμές που θα προκύψουν από τα διαγράμματα DS των αποθεμάτων νικελίου. Σημειώνεται ότι το πρότυπο δοκίμιο του νικελίου πρέπει να συνίσταται από κρυσταλλίτες της ίδιας τάξης μεγέθους με τους κρυσταλλίτες των προς εξέταση δοκιμίων. Η μέτρηση του πρότυπου δοκιμίου γίνεται με αργό βήμα, προκειμένου να μειωθεί στο ελάχιστο η στατική απόκλιση των αποτελεσμάτων.

Στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι αποστάσεις d_{hkl} μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων του νικελίου και οι αντίστοιχες γωνίες περίθλασης Θ_{hkl} , όπου για μονοχρωματική ακτινοβολία-Χ εκδηλώνεται συμβολή κυμάτων. Επίσης, παρουσιάζονται οι τιμές του λόγου των πειραματικά προσδιοριζόμενων εντάσεων των γραμμών περίθλασης, I_{hkl} προς τις θεωρητικές εντάσεις I_{hkl}^0 των γραμμών της σκόνης νικελίου.

Πίνακας 4.1: Θεωρητικές εντάσεις των οκτώ πρώτων γραμμών περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης Ni.

hkl	d_{hkl} (Å)	θ_{hkl}	I_{hkl} / I_{hkl}^0
111	2,0338	22,252	100
200	1,7617	25,922	42
220	1,2461	38,183	21
311	1,0625	46,470	20
222	1,0171	49,220	7
400	0,8810	60,961	4
331	0,8084	72,327	14
420	0,7880	77,816	15

Η ανάλυση ενός προσανατολισμένου αποθέματος νικελίου από περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ δίνει ένα διάγραμμα DS που αποτελείται από ένα φάσμα γραμμών, των οποίων οι εντάσεις δεν εμφανίζουν τη θεωρητικά προβλεπόμενη αναλογία I_{hkl} / I_{hkl}^0 του πρότυπου δοκιμίου σκόνης νικελίου, επομένως δεν οδηγούν απ' ευθείας σε βέβαια αποτελέσματα σχετικά με τον εκλεκτικό προσανατολισμό του υπό εξέταση δοκιμίου.

Σε κάθε διάγραμμα, η αποτίμηση των κορυφών, και κατ' επέκταση ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών, επιτυγχάνεται με τη μέθοδο των "ανηγμένων εντάσεων", δηλαδή με τον υπολογισμό του συνόλου των λόγων :

$$R_{hkl} = I_{hkl} / I_{hkl}^0$$

όπου I_{hkl} οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων αποθεμάτων, και I_{hkl}^0 οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών που περιθλώνται στις ίδιες συνθήκες μέτρησης από ένα πρότυπο δοκίμιο σκόνης νικελίου τυχαία προσανατολισμένο.

Από το διάγραμμα αναφοράς ενός πρότυπου δοκιμίου σκόνης νικελίου με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό και διαστάσεις της ίδιας τάξης μεγέθους με τους κρυσταλλίτες του αποθέματος, προσδιορίζεται για κάθε γραμμή hkl η ένταση I_{hkl}^0 .

Στον Πίνακα 4.2 αναγράφεται το σύνολο των εντάσεων I_{hkl}^0 των οχτώ πρώτων γραμμών του νικελίου.

Πίνακας 4.2 : Πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των οχτώ πρώτων γραμμών περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης Ni.

hkl	I_{hkl}^0
111	1332
200	661
220	376
311	398
222	210
400	163
331	272
420	303

Το σύνολο των ανηγμένων εντάσεων (R_{hkl}), το οποίο λαμβάνεται από την σύγκριση των διαγραμμάτων DS των αποθεμάτων νικελίου με το διάγραμμα αναφοράς, επιτρέπει κάθε φορά τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού [uvw] των κρυσταλλιτών του αποθέματος. Ο προσανατολισμός αυτός αντιστοιχεί στην γραμμή [uvw] με την μέγιστη ανηγμένη ένταση (R_{hkl}^{max}), η οποία αποτελεί μέτρο του όγκου του αποθέματος που είναι προσανατολισμένο προς την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Επιπλέον, είναι δυνατή η εκτίμηση του όγκου των κρυσταλλιτών του αποθέματος που παραμένει απροσανατόλιστος. Ο όγκος αυτός είναι το πολύ ίσος με την ελάχιστη ανηγμένη ένταση (R_{hkl}^{min}).

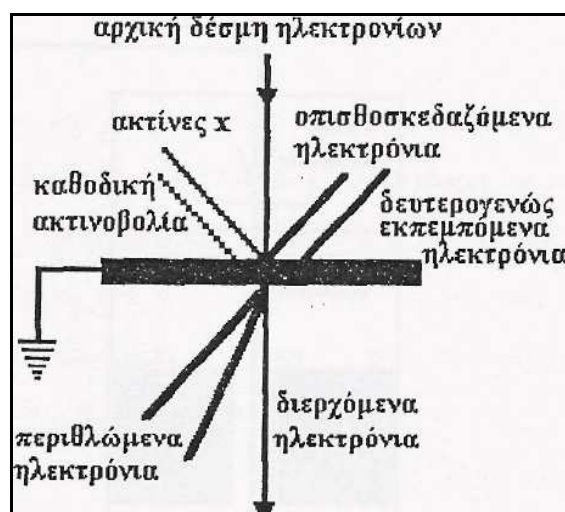
4.5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM

Η σημαντικότερη ίσως τεχνική προσδιορισμού των δομικών χαρακτηριστικών των αποθεμάτων των μετάλλων και της μορφολογίας της επιφάνειάς τους είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Κατά τη μελέτη μιας στερεής μεταλλικής επιφάνειας εκπέμπεται μια δέσμη ηλεκτρονίων με πολύ μικρό μήκος κύματος

($\lambda < 1\text{\AA}$), η οποία αλληλεπιδρώντας με τα άτομα του στερεού σε περιβάλλον κενού, σαρώνει την υπό μελέτη επιφάνεια μέσω συστημάτων ηλεκτροστατικής εκτροπής.

Η ηλεκτρονική δέσμη παράγεται εξαιτίας θερμιονικής εκπομπής των ηλεκτρονίων από κάθοδο βολφραμίου και η δέσμη καθώς διέρχεται από έναν επιταχυντή σταθερής τάσης αποκτά καθορισμένο μήκος κύματος (Σχήμα 4.4). Στη συνέχεια δύο ή τρεις φακοί απομεγενθύνουν την ηλεκτρονική δέσμη, η οποία καθώς χτυπάει το δείγμα έχει διάμετρο της τάξης των 2-10nm. Κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων στα διάφορα μέρη του εξεταζόμενου δείγματος, οι πληροφορίες λαμβάνονται καθώς ανιχνεύονται ακτινοβολίες που εκπέμπονται δευτερογενώς από το δοκίμιο. Τα ηλεκτρονικά ή φωτονικά σήματα εκπέμπονται δευτερογενώς από το δοκίμιο και οδηγούνται σε οθόνη καθοδικού σωλήνα μετά από κατάλληλη ενίσχυση. Από εκεί με τη βοήθεια μαγνητικών φακών μετατρέπονται σε εικόνα, η οποία αφού αναπαραχθεί σε οθόνη μπορεί να φωτογραφηθεί και αναπαρασταθεί με ιδιαίτερη ακρίβεια το ανάγλυφο της υπό εξέταση περιοχής [66].

Η μέθοδος SEM είναι μη καταστροφική μέθοδος, και η μοναδική προϋπόθεση είναι το υλικό να είναι ή να καταστεί αγωγίμο. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνονται μεγεθύνσεις οι οποίες κυμαίνονται από 10 έως και 3×10^5 φορές, ανάλογα με τον τύπο του οργάνου.



Σχήμα 4.4 : Σχηματική απεικόνιση της πορείας των ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωσή τους σε δείγμα.

Για τη μελέτη των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Το μικροσκόπιο ήταν το μοντέλο Quanta 200 της εταιρείας FEI με διακριτική ικανότητα μέχρι 6nm. Στην Εικόνα 5.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται το μικροσκόπιο SEM της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου.



Εικόνα 4.1 : Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μοντέλο Quanta 200 της εταιρείας FEI [45].

4.5.3 Προσδιορισμός της χημικής σύστασης των αποθεμάτων με χρήση φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDS) ή EDAX

Η φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας αποτελεί μια ιδιαίτερη χρήσιμη μέθοδο ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των υλικών. Η βασική αρχή της στηρίζεται στη συλλογή και ανίχνευση της ακτινοβολίας-Χ, που εκπέμπεται από ένα δοκίμιο, κατά τη μελέτη του με την τεχνική SEM. Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στις στοιβάδες των ατόμων, οι οποίες προκαλούνται εξαιτίας της ανελαστικής διασποράς των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στα επιφανειακά στρώματα του στερεού, έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή ακτίνων-Χ, χαρακτηριστικών της χημικής τους σύστασης.

Το σύστημα EDS συνίσταται από έναν ανιχνευτή, συνήθως από πυρίτιο, ο οποίος τοποθετείται πολύ κοντά στο δείγμα, έτσι ώστε να συλλέγει το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό της ακτινοβολίας-Χ που εκπέμπεται από το υπό μελέτη δοκίμιο. Κάθε εισερχόμενη ακτίνα-Χ διεγείρει ένα αριθμό ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του πυριτίου, ανάλογα με την ένταση της ακτινοβολίας. Ο παλμός που δημιουργείται ενισχύεται και μεταφέρεται σε ένα πολυκάναλο αναλυτή, όπου κάθε κανάλι αντιπροσωπεύει και ένα διαφορετικό ποσό ενέργειας ακτίνων-Χ. Στη συνέχεια, ο ανιχνευτής ταξινομώντας τα διάφορα σήματα ανάλογα με την έντασή τους, παράγει ένα ιστόγραμμα της ενέργειας της ακτινοβολίας-Χ που ανιχνεύεται. Τα δεδομένα αυτά συγκρίνονται με δεδομένα προτύπων δειγμάτων που βρίσκονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή και προκύπτει η χημική ανάλυση του δείγματος.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η αδυναμία της να ανιχνεύσει στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό ($Z < 8$), ωστόσο η ακρίβεια της μεθόδου είναι αρκετά υψηλή δίνοντας σφάλμα της τάξης $\pm 1-3\%$ [66,67].

4.6 Μέθοδοι προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των αποθεμάτων

4.6.1 Σκληρότητα μεταλλικής επιφάνειας

Με τον όρο "σκληρότητα" μιας μεταλλικής επιφάνειας εκφράζεται η ολική αντίσταση που προβάλλει η ύλη σε κάθε προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης της επιφάνειας της. Η σκληρότητα αποτελεί μια μηχανική ιδιότητα των μετάλλων και η μέτρηση της πραγματοποιείται κατά προσέγγιση στην επιφάνεια του μετάλλου, σε αντίθεση με τις μετρήσεις της μηχανικής αντίστασης οι οποίες γίνονται στο εσωτερικό της μάζας του.

Η παραμόρφωση της επιφάνειας των υλικών μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους όπως : με μηχανική τριβή, δειξιδυση, κοπή και δημιουργία ράβδωσης ή αποτυπώματος με τη βοήθεια ειδικών "εισαγωγέων" οι οποίοι αποτελούνται συνήθως από ιδιαίτερα σκληρά μέταλλα. Στην συνέχεια μετράται το μήκος, το πλάτος ή το βάθος του ίχνους της παραμόρφωσης που προκαλείται.

Η μέτρηση της σκληρότητας των υλικών έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές και έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της. Η πρώτη σχετική αναφορά εμφανίζεται το 1832, όταν ο Γερμανός ορυκτολόγος F. Mohs, παρατηρεί τις ραβδώσεις που δημιουργούνται κατά τη χάραξη των υλικών μεταξύ τους και προσπαθεί να συσχετίσει τη σκληρότητα με την κρυσταλλική τους δομή. Προτείνει λοιπόν την πρώτη εμπειρική κλίμακα σκληρότητας (κλίμακα Mohs) που περιλαμβάνει μια σειρά 10 ορυκτών, τα οποία αντιστοιχούν σε σκληρότητα (HM) από το 1 έως το 10 (το 1 αντιστοιχεί στον τάλκη και το 10 στο διαμάντι) και διαπιστώνει ότι η σκληρότητα των υλικών αυξάνει με την αύξηση της ομοιοπολικότητας της δομής τους.

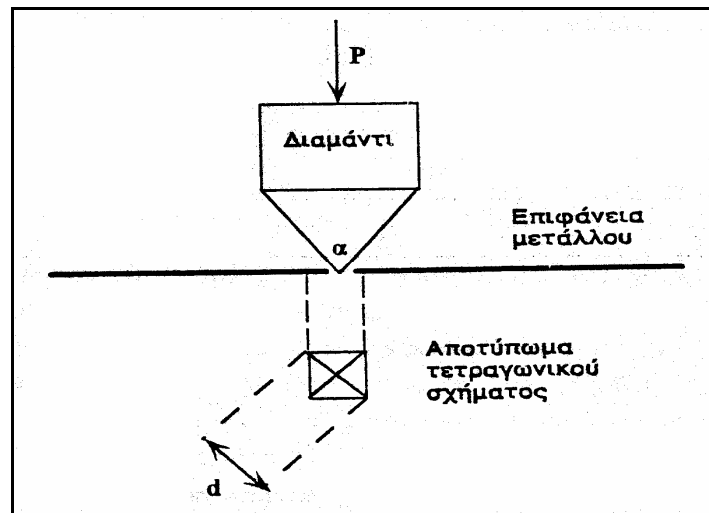
Όμως, η μέθοδος Mohs σύντομα χαρακτηρίζεται ως ανεπαρκής για τον ευκρινή διαχωρισμό μετάλλων, με παραπλήσια σκληρότητα και αντικαθίσταται από διάφορες άλλες τεχνικές (μέθοδοι Brinell, Knoop, Rockwell και Vickers), οι οποίες βασίζονται κυρίως στην παραμόρφωση της επιφάνειας με τη δημιουργία αποτυπώματος.

Με την τεχνική δημιουργίας αποτυπώματος, επιτυγχάνεται η μόνιμη παραμόρφωση της μεταλλικής επιφάνειας με τη διείδυση ενός "εισαγωγέα" καθορισμένου γεωμετρικού σχήματος-σφαιρικού (μέθοδος Brinell), κωνικού (μέθοδος Rockwell), πυραμιδικού με τετραγωνική βάση (μέθοδος Vickers) ή ρομβική βάση (μέθοδος Knoop).

Ο προσδιορισμός του βάθους διείδυσης του "εισαγωγέα" διευκολύνεται από οπτικά μικροσκόπια, τα οποία φέρουν ειδικές διατάξεις για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης δύναμης που πρέπει να εφαρμοστεί, προκειμένου να παραχθεί αποτύπωμα με σαφές περίγραμμα. Στην περίπτωση αυτή, η σκληρότητα (H) ορίζεται από το λόγο της δύναμης-πίεσης (P) που ασκεί ο "εισαγωγέα" προς το εμβαδόν της επιφάνειας του αποτυπώματος (M). Αν η P μετρείται σε Kp και η M σε mm² η σκληρότητα υπολογίζεται από τον τύπο :

$$H = P / M \quad \text{σε Kp/ mm}^2 \quad (4.5)$$

Στην παρούσα εργασία, ο προσδιορισμός της σκληρότητας των αποθεμάτων, απλών και σύνθετων, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Vickers, σε μικροσκληρόμετρο της εταιρείας *Paar-Physica MHT-10*. Η μέθοδος Vickers στηρίζεται στη δημιουργία τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, με την βοήθεια ενός εισαγωγέα από διαμάντι, σχήματος πυραμίδας με γωνία κορυφής $\alpha = 136^\circ$ (Σχήμα 4.5). Η χρησιμοποιούμενη διάταξη αποτελείται από ένα μικροσκληρόμετρο προσαρτημένο σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. Η διάταξη ενώνεται με οθόνη, στην οποία μπορούμε να επεξεργαστούμε το αποτύπωμα. Επίσης, στη συνδεσμολογία αυτή υπάρχει και ένα κατάλληλο όργανο, στο οποίο ορίζονται οι αρχικές παράμετροι και τελικά δίνει και την τιμή της σκληρότητας κατά Vickers σε HV.



Σχήμα 4.5 : Αρχή προσδιορισμού της σκληρότητας των αποθεμάτων με την μέθοδο Vickers.

Ο γενικός τύπος της σκληρότητας κατά Vickers (HV) είναι:

$$HV = 1,8544 \cdot P / d^2 \quad (Kp/mm^2) \quad (4.6)$$

όπου : d η διαγώνιος του τετραγωνικού αποτυπώματος (σε mm).

Σε όλες της μετρήσεις σκληρότητας που πραγματοποιήθηκαν το επιβαλλόμενο φορτίο P διατηρήθηκε σταθερό και ίσο με 150 g, ώστε αφενός να είναι μεταξύ τους συγκρίσιμα τα αποτελέσματα για όλες τις σειρές των δοκιμών, αφετέρου το αποτύπωμα του διαμαντιού να είναι ευδιάκριτο και σαφές, για να μπορεί να μετρηθεί η σκληρότητα των δοκιμών με ακρίβεια. Προκειμένου να προσδιοριστεί η σκληρότητα των αποθεμάτων με την μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία, από κάθε απόθεμα-δοκίμιο λήφθηκαν αρκετές μετρήσεις, τόσο στο κέντρο όσο και στην περιφέρεια (5 ή και περισσότερες μετρήσεις από κάθε απόθεμα), για να δοθεί τελικά η μέση τιμή HV.

4.6.2 Τραχύτητα μεταλλικής επιφάνειας

Η τραχύτητα είναι μια μηχανική ιδιότητα η οποία προσδιορίζει κυρίως μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας και αποτελεί βασικό κριτήριο της ποιότητας των επιφανειών. Το μέγεθος αυτό, επηρεάζεται από τις χημικές ή μηχανικές κατεργασίες τις οποίες υφίσταται η επιφάνεια των στερεών.

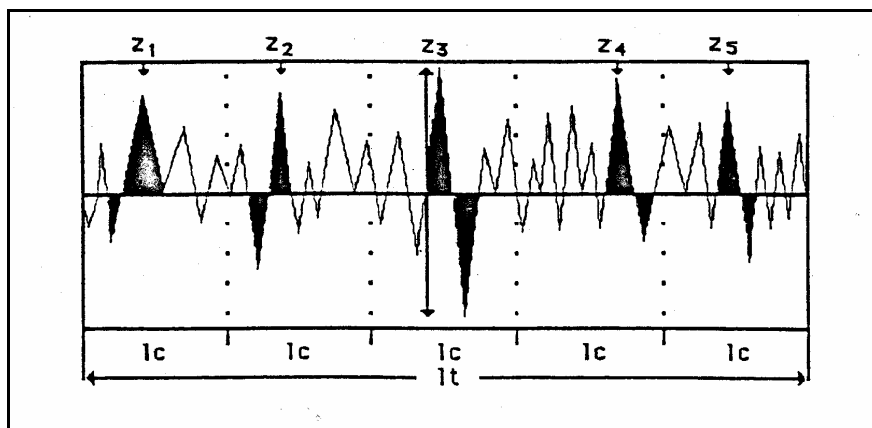
Η επιφανειακή τραχύτητα επιδρά σε σημαντικές ιδιότητες των μετάλλων όπως είναι η ανακλαστικότητα, η διάβρωση, η αντοχή στην κόπωση, η ηλεκτρική αντίσταση, η θερμική εναλλαγή, η φθορά και ο θόρυβος των κινητών μερών διαφόρων μηχανών, όπως επίσης και στη δυνατότητα χρήσης τους ως επικαλυπτικά μέσα ή μέσα ηλεκτρικών επαφών.

Η προσδιοριζόμενη τραχύτητα κατά τρόπο μηχανικό, είναι ένα μέγεθος το οποίο να μην επηρεάζεται από τη δομή των κρυσταλλινών του στερεού αλλά εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως οι διαφόρου τύπου ατέλειες της επιφάνειας, οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε μηχανικές ή και χημικές δράσεις.

Η μετρολογία της μικρογεωμετρίας των επιφανειών συνίσταται στη μέτρηση σφαλμάτων, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 1 mm σε 1nm στις ακραίες περιπτώσεις. Η ανάλυση της τραχύτητας των επιφανειών γίνεται συνήθως σε διδιάστατες τομές και εκφράζεται συνήθως μέσω του προσδιορισμού των τιμών R_z , R_t και R_a . Από αυτές, η τιμή R_a θεωρείται η πλέον αξιόπιστη, γι' αυτό και η τραχύτητα εκφράζεται συνήθως μέσω της τιμής αυτής.

Αν l_t είναι το συνολικό διανυόμενο μήκος της ακίδας του ανιχνευτή τραχύτητας πάνω στην εξεταζόμενη μεταλλική επιφάνεια (Σχήμα 4.6), αυτό χωρίζεται σε πεπερασμένο πλήθος ίσων τμημάτων, τα οποία ονομάζονται βήματα (l_c) και συνήθως είναι πέντε. Δηλαδή :

$$l_t = 5 \cdot l_c \quad (4.7)$$



Σχήμα 4.6 : Γράφημα της μορφολογίας μιας επιφάνειας κατά τη λειτουργία του τραχύμετρου.

Η τραχύτητα των αποθεμάτων προσδιορίζεται από τις τιμές R_z , R_t και R_a , όπου:

- Μέση τραχύτητα (R_z) : είναι ο αριθμητικός μέσος των μέγιστων αποκλίσεων (z), οι οποίες αφορούν σε κάθε ένα από τα πέντε βήματα (l_c) δηλαδή :

$$R_z = 1/5 \cdot (Z_1+Z_2+Z_3+Z_4+Z_5) \quad (4.8)$$

- Μέγιστη τραχύτητα (R_t) : είναι η μέγιστη απόκλιση (Z_{max}) η οποία αφορά στο συνολικό διανυόμενο μήκος (l_t) της ακίδας, δηλαδή :

$$R_t = Z_{max} = Z_3 \quad (4.9)$$

- Ολική μέση τραχύτητα (R_a) : είναι ο ολικός μέσος όρος της επιφάνειας που περιγράφεται από τις αποκλίσεις της ακίδας ως προς μία γραμμή αναφοράς, κατά την μέτρηση του l_t , δηλαδή :

$$R_a = \left(\frac{1}{l_t} \right) \cdot \int_0^{l_t} |y| \cdot dx \quad (4.10)$$

Η τραχύτητα των μεταλλικών επιφανειών εκφράζεται συνήθως από την τιμή R_a , η οποία θεωρείται η πλέον αξιόπιστη. Για το λόγο αυτό, και στην παρούσα εργασία, προσδιορίσθηκε η τιμή R_a , ως η πλέον αντιπροσωπευτική της πραγματικής τραχύτητας των αποθεμάτων.

Για τον προσδιορισμό της τραχύτητας των αποθεμάτων χρησιμοποιήθηκε ψηφιακό τραχύμετρο τύπου *DIAVITE DT-100* της *ASMETO-AG*, με ενσωματωμένο αυτόματο εκτυπωτή και καταγραφέα του "προφίλ" της επιφάνειας. Η συσκευή αυτή συνδέεται με κινητό οδηγό τύπου DTV, στον οποίο στηρίζεται με ειδικό σύστημα ο ανιχνευτής τραχύτητας, που φέρει στο άκρο του αδαμάντινη ακίδα.

Το τραχύμετρο του τύπου αυτού διαθέτει τρεις δυνατότητες επιλογής βήματος l_c , δηλαδή μετακίνηση της ακίδας κατά 0,25, 0,8 ή 12,5 mm, έτσι ώστε το συνολικό διανυόμενο μήκος l_t πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου να είναι: 1,25, 4,0 ή 12,5mm, αντίστοιχα. Οι μετρήσεις της τραχύτητας εκφράζονται με τις τιμές R_a , R_t και R_z των οποίων το μέγιστο όριο μπορεί να ορίζεται εκ των προτέρων σε 20, 200 και 2000 μm αντίστοιχα.

Στην παρούσα εργασία, ως βήμα μετακίνησης της ακίδας επιλέχθηκε το ενδιάμεσο δυνατό βήμα ($l_c = 0,8 \text{ mm}$) και το ενδιάμεσο δυνατό συνολικό διανυόμενο μήκος ($l_t = 4,0\text{mm}$). Προκειμένου να προσδιορισθεί η τραχύτητα με τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία, από κάθε απόθεμα-δοκίμιο ελήφθη ικανός αριθμός μετρήσεων (τουλάχιστον 8) και επιλέχθηκε κάθε φορά εκείνη η τιμή R_a , η οποία αντιστοιχεί στην τριάδα τιμών R_a , R_t και R_z με τα μικρότερα R_z και R_t .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων που αφορούν στην παρασκευή και την μελέτη τόσο των απλών αποθεμάτων νικελίου όσο και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC σε υπόστρωμα ναυπηγικού χάλυβα τύπου Grade A, με την επιβολή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς.

Για τα απλά αποθέματα νικελίου παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών, τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των αποθεμάτων καθώς επίσης και τον προσδιορισμό της μικροσκληρότητας και της τραχύτητας των αποθεμάτων.

Αντίστοιχα για τα σύνθετα αποθέματα Ni/SiC παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών του νικελίου, τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των αποθεμάτων καθώς επίσης και τον προσδιορισμό της μικροσκληρότητας και της τραχύτητας των αποθεμάτων.

5.2 ΑΠΛΑ ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ Ni

5.2.1 Συνθήκες παραγωγής

Στο πρώτο μέρος της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικά αποθέματα νικελίου σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Παρασκευάστηκε επίσης ένα μόνο απόθεμα, το απόθεμα αναφοράς σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

Η επιλογή της τιμής της πυκνότητας του ρεύματος όσο και του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού έγιναν έτσι ώστε να είναι οι κατάλληλες για την ευνοϊκή απόθεση του νικελίου. Το pH διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 4,40, η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος περίπου στα 4 A/dm² και η τιμή της ταχύτητας περιστροφής ήταν 600 rpm.

Στον Πίνακα 5.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής των απλών ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Ni.

Πίνακας 5.1: Πειραματικές συνθήκες παρασκευής των απλών ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου.

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ: ΛΟΥΤΡΟ WATTS	300g/l NiSO ₄ .7H ₂ O 35g/l NiCl ₂ .6H ₂ O 40 g/l H ₃ BO ₃
Υπόστρωμα	•Χαλύβδινα κυλινδρικά δοκίμια
Ταχύτητα περιστροφής καθόδου	600 rpm
Πυκνότητα ρεύματος απόθεσης	4 A/dm ²
Duty cycle	90%, 50%, 30%
Συχνότητα παλμών	0,01/ 0,1/ 1/ 10 Hz

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται λεπτομερώς τα αποθέματα Ni που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 5.2: Συνθήκες παρασκευής των απλών αποθεμάτων Ni.

Αποθέματα Ni									
A/A δοκ.	ν (Hz)	$m_{\text{αρχικό}}$	$m_{\text{τελικό}}$	Δm	d.c	V (V)	I (A)	rpm	t (h)
συνεχές	-	36,16	36,55	0,38	-	1,55	0,43	600	1
1	10	35,63	36,19	0,56	90	1,74	0,36	600	1
3	1	34,41	34,71	0,3	90	1,55	0,43	600	1
4	0,1	34,71	35,05	0,33	90	1,55	0,4	600	1
5	0,01	35,62	35,83	0,21	90	1,55	0,35	600	1
6	1	36,54	36,89	0,34	50	1,55	0,37	600	2
7	0,1	35,50	35,83	0,32	50	1,55	0,35	600	2
8	0,01	35,39	35,81	0,42	50	1,55	0,4	600	2
9	10	50,95	51,33	0,38	50	1,55	0,39	600	2
10	1	49,91	50,29	0,37	30	1,55	0,38	600	3
11	0,1	50,56	50,97	0,40	30	1,55	0,4	600	3
12	10	50,67	51,03	0,36	30	1,55	0,4	600	3
13	0,01	49,53	49,91	0,37	30	1,55	0,4	600	3

5.2.2 Διαγράμματα εκλεκτικών προσανατολισμών των απλών αποθεμάτων Ni

Από την ακτινοκρυσταλλογραφική ανάλυση των απλών αποθεμάτων νικελίου και με την επεξεργασία των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ με τη μέθοδο του «σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού (RTC_(hkl))» προσδιορίστηκε ο επικρατών εκλεκτικός προσανατολισμός κάθε αποθέματος. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού για τα αποθέματα νικελίου ορίζεται ως ο λόγος :

$$RTC = \frac{I_{s(hkl)}}{I_{p(hkl)}} \cdot 100\% \quad (5.1) \text{ όπου:}$$

$$\sum_{i=1}^6 \frac{I_{s(hkl)}}{I_{p(hkl)}}$$

$I_{s(hkl)}$ = οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων αποθεμάτων Ni.

$I_{p(hkl)}$ = οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών περίθλασης ενός τυχαία προσανατολισμένου προτύπου δοκιμίου σκόνης Ni που μετράται στις ίδιες συνθήκες και $1 < i < 6$, όπου i οι ανιχνεύσιμες κορυφές Ni με χρήση αντικαθόδου

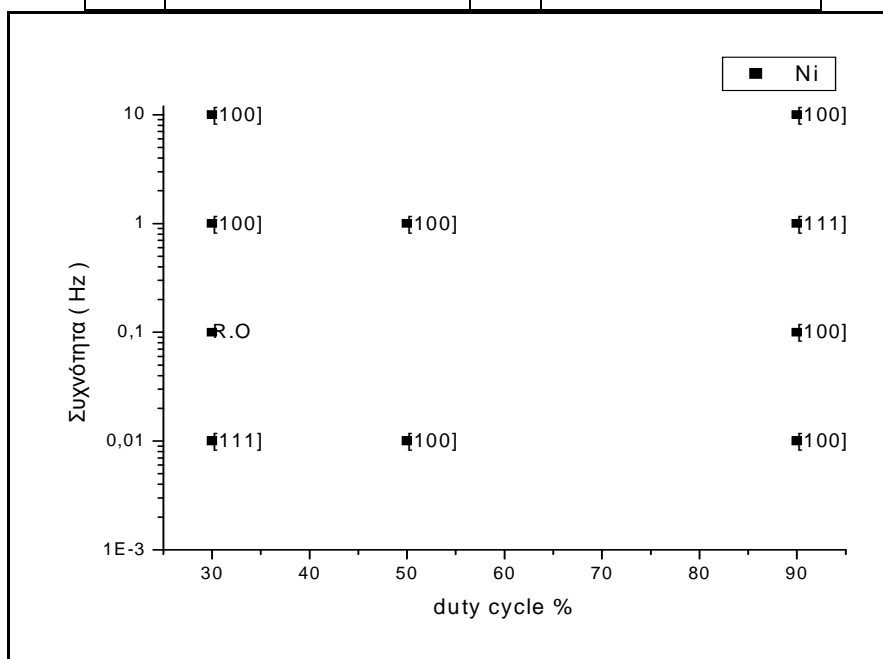
Cu. Αν στη σχέση (5.1) θέσουμε $R_{(hkl)} = \frac{I_{s(hkl)}}{I_{p(hkl)}}$ προκύπτει:

$$RTC = \frac{R_{(hkl)}}{\sum_{i=1}^6 \frac{I_{s(hkl)}}{I_{p(hkl)}}} \cdot 100\% \quad (5.2)$$

Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι κάθε κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός για τον οποίο ισχύει $RTC > 16,67\%$, θα είναι εκλεκτικός προσανατολισμός του αποθέματος, ενώ ο προσανατολισμός για τον οποίο ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού θα είναι ο μέγιστος (RTC_{max}), θα είναι ο επικρατών προσανατολισμός του αποθέματος. Στον Πίνακα 5.3 φαίνεται ο εκλεκτικός προσανατολισμός του κάθε αποθέματος Ni ενώ στο Σχήμα 5.1 γίνεται η σχηματική αναπαράσταση.

Πίνακας 5.3: Ο εκλεκτικός προσανατολισμός κάθε αποθέματος Ni

A/A	Συχνότητα παλμού (Hz)	d.c	Προσανατολισμός Ni
0	συνεχές	-	[100]
1	10	90	[100]
2	1	90	[111]
3	0,1	90	-
4	0,01	90	[100]
5	1	50	[100]
6	0,1	50	-
7	0,01	50	[100]
8	10	50	-
9	1	30	[100]
10	0,1	30	R.O
11	10	30	[100]
12	0,01	30	[111]



Σχήμα 5.1 : Σχηματική αναπαράσταση του εκλεκτικού προσανατολισμού των αποθεμάτων Ni.

Από τον Πίνακα 5.3 αλλά και από τα διαγράμματα προκύπτουν ορισμένα συμπεράσματα για τον προσανατολισμό των αποθεμάτων νικελίου αναπτύχθηκαν.

Παρατηρώντας το Σχήμα 5.1 βλέπουμε ότι ο προσανατολισμός [100] επικρατεί στην πλειοψηφία των δειγμάτων. Έτσι, παρατηρείται ότι για $d.c=90\%$ και χαμηλές συχνότητες παλμού $\nu=0,01$ και $\nu=0,1$ Hz επικρατεί ο προσανατολισμός [100].

Για $\nu=1$ Hz στο αναπτυσσόμενο απόθεμα επικρατεί ο προσανατολισμός [111] ενώ σε μεγαλύτερη συχνότητα, συγκεκριμένα για $\nu=10$ Hz, στο αναπτυσσόμενο απόθεμα επικρατεί ο προσανατολισμός [100]. Από βιβλιογραφικά δεδομένα γνωρίζουμε ότι σύμφωνα με τις συνθήκες που επιβάλλαμε θα έπρεπε το νικέλιο να αναπτυχτεί κατά τον προσανατολισμό [100]. Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπήρξε ο σχηματισμός κάποιου παρεμποδιστικού χημικού είδους (π.χ. υδροξείδιο του νικελίου) και η προσρόφηση του στα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα παρεμπόδισε την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών προς την κατεύθυνση [100] ευνοώντας έτσι την επικράτηση του προσανατολισμού [111].

Τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με $duty\ cycle=50\%$ και συχνότητα παλμών $\nu=0,01$ Hz, $\nu=1$ Hz εμφανίζουν τον προσανατολισμό [100]. Τέλος για $duty\ cycle=30\%$ ο προσανατολισμός [100] του αποθέματος εμφανίζεται μόνο στις υψηλές συχνότητες. Για $\nu=0,1$ και $0,01$ Hz για το ίδιο απόθεμα εμφανίζονται ο προσανατολισμός [111] και ο τυχαίος προσανατολισμός [R.O.].

Με βάση τα παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η επικράτηση του προσανατολισμού είναι ο [100]. Η επικράτηση κάποιου άλλου προσανατολισμού πιθανώς θα οφείλεται στην προσρόφηση στην επιφάνεια κάποιων παρεμποδιστικών χημικών ειδών.

5.2.3 Ποιότητα προσανατολισμού [100]

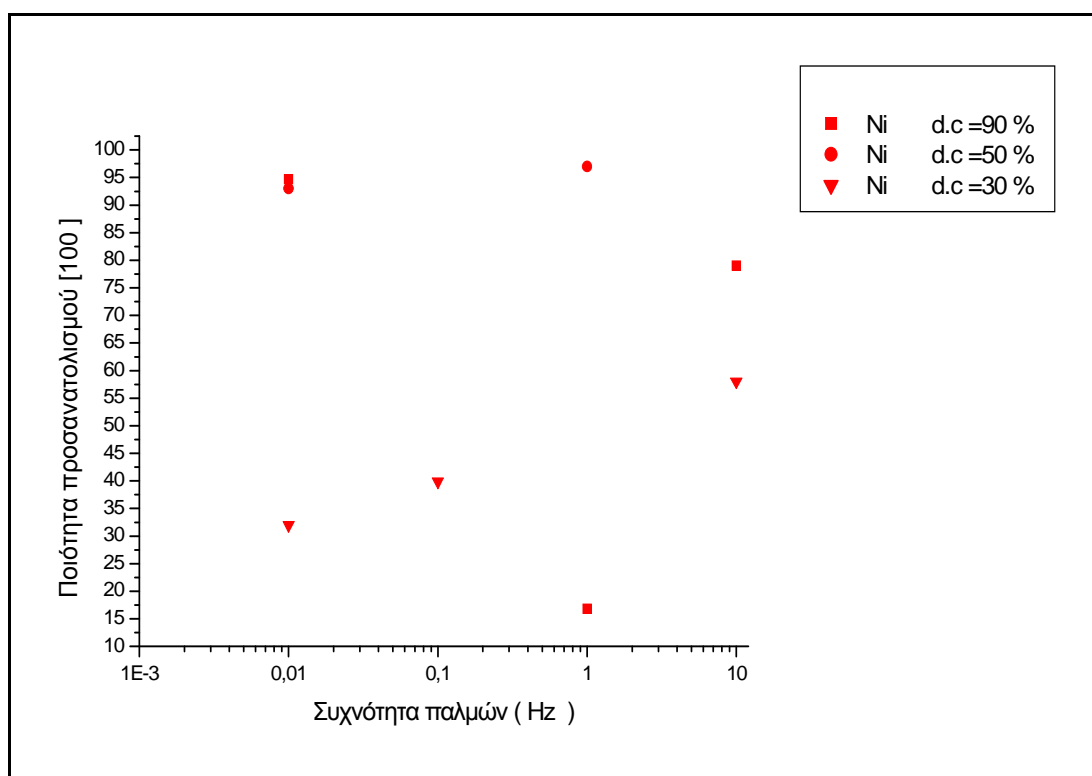
Στην παράγραφο αυτή γίνεται παρουσίαση της μεταβολής του προσανατολισμού [100] για τα αποθέματα απλού νικελίου που παρασκευάστηκαν. Η μελέτη του προσανατολισμού αυτού κρίνεται απαραίτητη γιατί θεωρητικά οι συνθήκες που έχουμε επιβάλει ευνοούν την ανάπτυξή του.

Με βάση τη σχέση 5.2 γίνεται ο υπολογισμός του $RTC_{[100]}$ για κάθε απόθεμα απλού νικελίου. Στον Πίνακα 5.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού [100] $RTC_{[100]}$ ανάλογα με τις επιβαλλόμενες κάθε φορά συνθήκες απόθεσης.

Πίνακας 5.4 : Ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού [100] $RTC_{[100]}$ ανάλογα με τις επιβαλλόμενες κάθε φορά συνθήκες απόθεσης Ni.

duty cycle (%)	Συχνότητα παλμού (Hz)	$RTC_{[100]}$ Ni
90	10	79%
90	1	16,8%
90	0,01	94,7%
50	1	97%
50	0,01	70%
30	1	93%
30	0,1	39,9%
30	10	58%
30	0,01	32%

Στο Σχήμα 5.2 που ακολουθεί φαίνεται η μεταβολή της ποιότητας προσανατολισμού [100] των απλών αποθεμάτων συναρτήσει της συχνότητας των παλμών. Με βάση το Σχήμα 5.2 παρατηρούμε ότι τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με d.c.=90% για όλες τις συχνότητες που εφαρμόστηκαν, εμφανίζουν πολύ υψηλό δείκτη $RTC_{[100]}$ για $\nu=0,01$ και 10Hz, ενώ για $\nu=1$ Hz ο δείκτης $RTC_{[100]}$ είναι χαμηλός. Τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με d.c.=50% παρουσιάζουν επίσης πολύ υψηλό δείκτη $RTC_{[100]}$ ο οποίος κυμαίνεται μεταξύ 97% για $\nu=1$ Hz και 93% για $\nu=0,01$ Hz. Τέλος, στα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με d.c.=30% ο δείκτης $RTC_{[100]}$ έχει σχετικά χαμηλές τιμές.



Σχήμα 5.2 : Μεταβολή της ποιότητας προσανατολισμού [100] των απλών αποθεμάτων συναρτήσει της ν .

Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η ποιότητα του προσανατολισμού ελαττώνεται στις πολύ χαμηλές τιμές του duty cycle και στις χαμηλές συχνότητες του παλμού. Στα αποθέματα ο προσανατολισμός [100] παρουσιάζει την καλύτερη ποιότητα για duty cycle 50% και συχνότητα παλμού 1Hz.

Κοιτώντας τη γενική εικόνα που παρουσιάζει η ποιότητα του προσανατολισμού [100], παρατηρούμε ότι αισθητά είναι πολύ καλή. Η μέγιστη τιμή του δείκτη $RTC_{[100]}$, είναι 97% και την πετυχαίνουμε σε συνθήκες d.c=50% και $\nu=1\text{Hz}$. Η ελάχιστη τιμή του $RTC_{[100]}$ είναι 16,8% και την παίρνουμε σε συνθήκες d.c= 90% και $\nu=1\text{Hz}$.

5.2.4 Μηχανικές ιδιότητες των απλών αποθεμάτων νικελίου

Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται προσδιορισμός της τραχύτητας και της μικροσκληρότητας των απλών αποθεμάτων νικελίου που αναπτύχθηκαν. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από την κρυσταλλική δομή των αποθεμάτων και επηρεάζονται από μακροσκοπικά μεγέθη όπως είναι οι μηχανικές κατεργασίες της επιφάνειας οι οποίες επιδρούν στην τραχύτητα και η συγκαταβύθιση ξένων προσμίξεων η οποία επιδρά στη σκληρότητα.

5.2.4.1 Τραχύτητα απλών αποθεμάτων Ni

Η επιφανειακή τραχύτητα είναι πολύ σημαντική ιδιότητα των υλικών και κρίσιμη για όλες τις επικαλύψεις, γιατί από αυτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό η συμπεριφορά τους στο περιβάλλον λειτουργίας τους, όπου συνήθως απαιτείται η χρήση εξαρτημάτων με λεία επιφάνεια για να περιορίζεται η τριβή κατά την επαφή τους με άλλα υλικά.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελετών έχει διαπιστωθεί ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος οδηγεί σε αποθέματα με μικρές τιμές τραχύτητας. Έχει αποδειχτεί ότι ο κατάλληλος συνδυασμός duty cycle και συχνότητας, στην περίπτωση της χρήσης παλμικού ρεύματος για την παρασκευή ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου με τη χρήση λουτρού Watts, δίνει

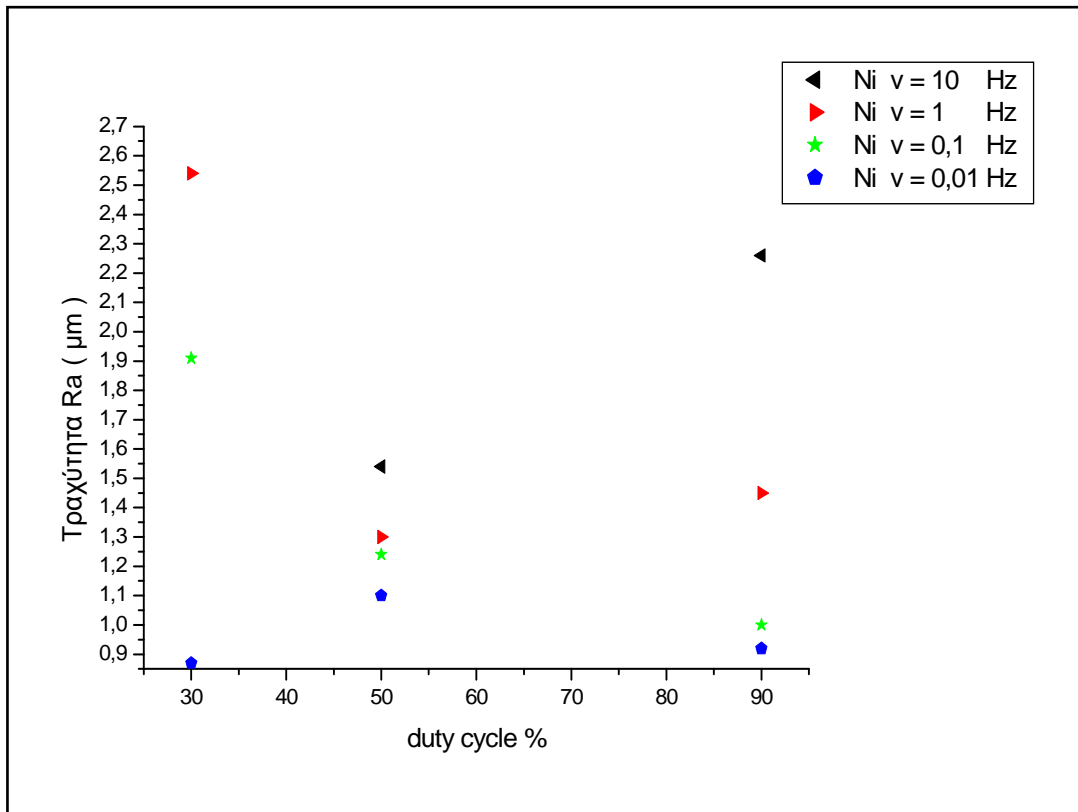
μικροκρυσταλλικά αποθέματα με πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα, καλή στιλπνότητα και μειωμένη τραχύτητα και πορώδες.

Για κάθε απόθεμα πραγματοποιήθηκαν 5 μετρήσεις τραχύτητας για να υπάρξει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια. Στον Πίνακα 5.5 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο μέσος όρος των τιμών της τραχύτητας για κάθε απόθεμα νικελίου, ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες.

Πίνακας 5.5 : Η τραχύτητα R_a (σε μm) για κάθε απόθεμα νικελίου ανάλογα με τις επιβαλλόμενες P.C. συνθήκες.

duty cycle	Συχνότητα (Hz)	R_a (μm)
συνεχές		3,60
90	10	2,26
90	1	1,45
90	0,1	1,00
90	0,01	0,90
50	1	1,30
50	0,1	1,24
50	0,01	1,10
50	10	1,50
30	1	2,50
30	0,1	1,90
30	0,01	0,87

Από τον Πίνακα 5.5 παρατηρούμε ότι το απόθεμα που παρασκευάστηκε με συνθήκες συνεχούς ρεύματος εμφανίζει πολύ υψηλή τιμή τραχύτητας 3,60 μm . Πρέπει να τονιστεί ότι το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρουσία οπών και κρατήρων στην επιφάνεια της απόθεσης με αποτέλεσμα να είναι πολύ δύσκολη η μέτρηση της τραχύτητας. Στο Σχήμα 5.3 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της τραχύτητας του αποθέματος νικελίου σε συνάρτηση με το duty cycle για κάθε τιμή συχνότητας.



Σχήμα 5.3 : Η μεταβολή της τραχύτητας του νικελίου σε συνάρτηση με το duty cycle.

Από το Σχήμα 5.3 προκύπτει ότι για όλες τις τιμές του επιβαλλομένου παλμού παρουσιάζεται αύξηση της τιμής της τραχύτητας με αύξηση της συχνότητας. Η μικρότερη τιμή τραχύτητας προκύπτει για d.c.=30% και $\nu=0,01$ Hz ενώ η μεγαλύτερη τιμή προκύπτει για d.c.=30% και $\nu=1$ Hz. Αναλογικά τις καλύτερες τιμές τραχύτητας, δηλαδή οι τιμές που δεν παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους προκύπτουν για d.c.=50%.

5.2.4.2 Σκληρότητα απλών αποθεμάτων Ni

Η σκληρότητα είναι μια χαρακτηριστική ιδιότητα των υλικών που εξαρτάται τόσο από φυσικές όσο και από χημικές παραμέτρους.

Στα αποθέματα νικελίου που παρασκευάστηκαν την παρούσα διπλωματική εργασία έγιναν από 5 μετρήσεις μικροσκληρότητας σε κάθε δείγμα για να προκύψουν όσο το δυνατόν περισσότερο αξιόπιστα αποτελέσματα.

Στον Πίνακα 5.6 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο μέσος όρος των μετρήσεων αυτών.

Πίνακας 5.6: Μικροσκληρότητα αποθεμάτων νικελίου

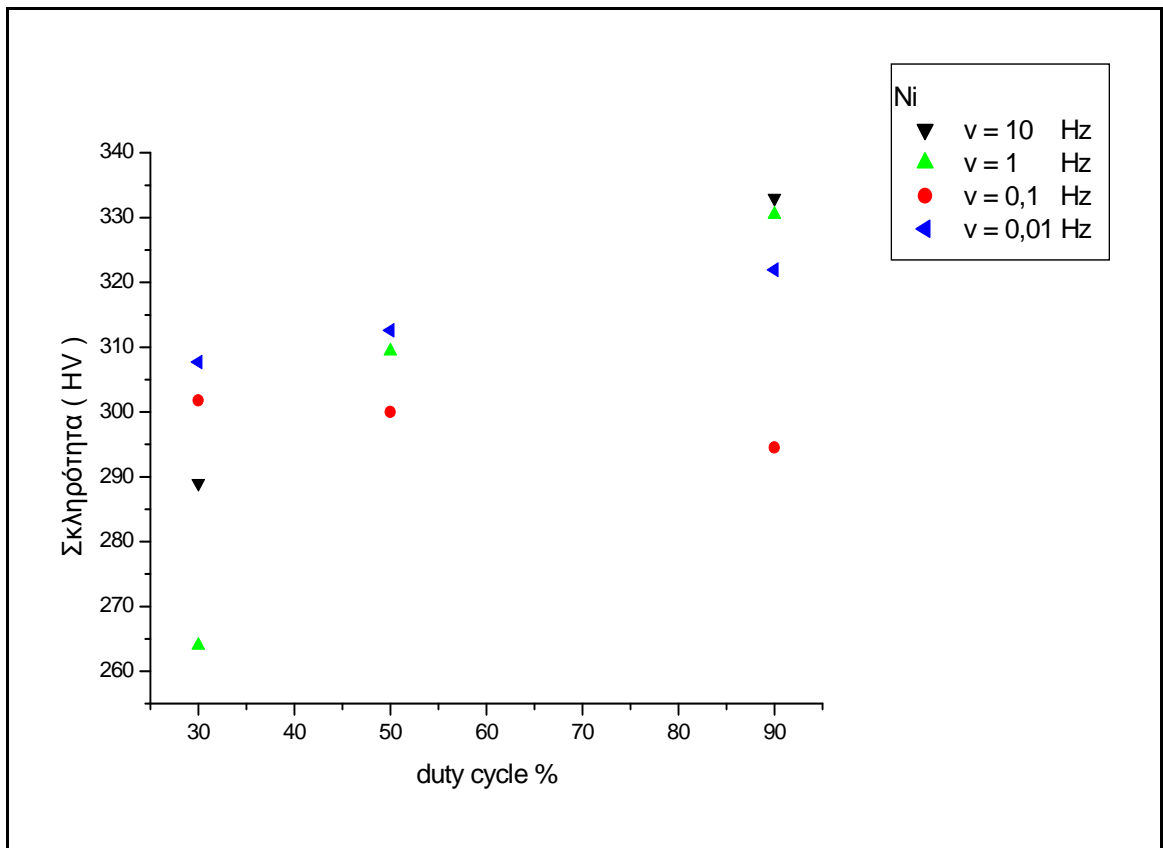
duty cycle %	Συχνότητα (Hz)	HV (kp/mm ²)
συνεχής		330
90	10	333
90	1	331
90	0,1	296
90	0,01	322
50	1	310
50	0,1	300
50	0,01	313
50	10	-
30	1	264
30	0,1	302
30	10	290
30	0,01	308

Πρέπει να σημειωθεί ότι για συνθήκες d.c. = 50%, $\nu=10$ Hz δεν ήταν δυνατή η μέτρηση λόγω της έντονα μακροσκοπικά ανάγλυφης και ανομοιομορφης επιφάνειας, του αποθέματος.

Στο Σχήμα 5.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της σκληρότητας των αποθεμάτων σε σχέση με το duty cycle για κάθε συχνότητα για το απόθεμα νικελίου.

Στο σχήμα παρατηρούμε ότι το απόθεμα με τη μεγαλύτερη τιμή σκληρότητας είναι αυτό που παρασκευάστηκε σε συνθήκες duty cycle = 90% και για συχνότητα $\nu=10$ Hz. Αναλογικά τα αποθέματα με τις υψηλότερες τιμές σκληρότητας τα παίρνουμε για $\nu=0,01$ Hz για όλες τις τιμές του duty cycle μιας και δεν υπάρχουν έντονες διακυμάνσεις. Για $\nu=1$ Hz και υψηλές τιμές δηλαδή d.c = 90% και 50% η τιμή της σκληρότητας είναι υψηλή, ενώ για d.c = 30% στην ίδια συχνότητα η τιμή της σκληρότητας είναι χαμηλή. Για όλα τα duty cycle και για $\nu= 0,1$ Hz προκύπτει μια ομοιομορφία στις τιμές της σκληρότητας. Βάση λοιπόν της συχνότητας εξάγεται το συμπέρασμα ότι για χαμηλές τιμές προκύπτει μια ομοιομορφία στο εύρος της τιμής σκληρότητας. Συγκεκριμένα παρουσιάζεται για τη συχνότητα $\nu =0,01$ Hz με αύξηση του d.c., μια σχεδόν γραμμική αύξηση της τιμής της σκληρότητας, ενώ για $\nu =0,1$ Hz με αύξηση του d.c παρουσιάζεται μια σχεδόν γραμμική μείωση της τιμής της σκληρότητας.

Βάση της τιμής του επιβαλλόμενου παλμού, δηλαδή του d.c. όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, αναλογικά τα καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν για duty cycle = 50% μιας και οι τιμές της σκληρότητας και υψηλές είναι και δεν υπάρχει μεγάλη απόκλιση σε αυτές για τις διαφορές τιμές συχνότητας.

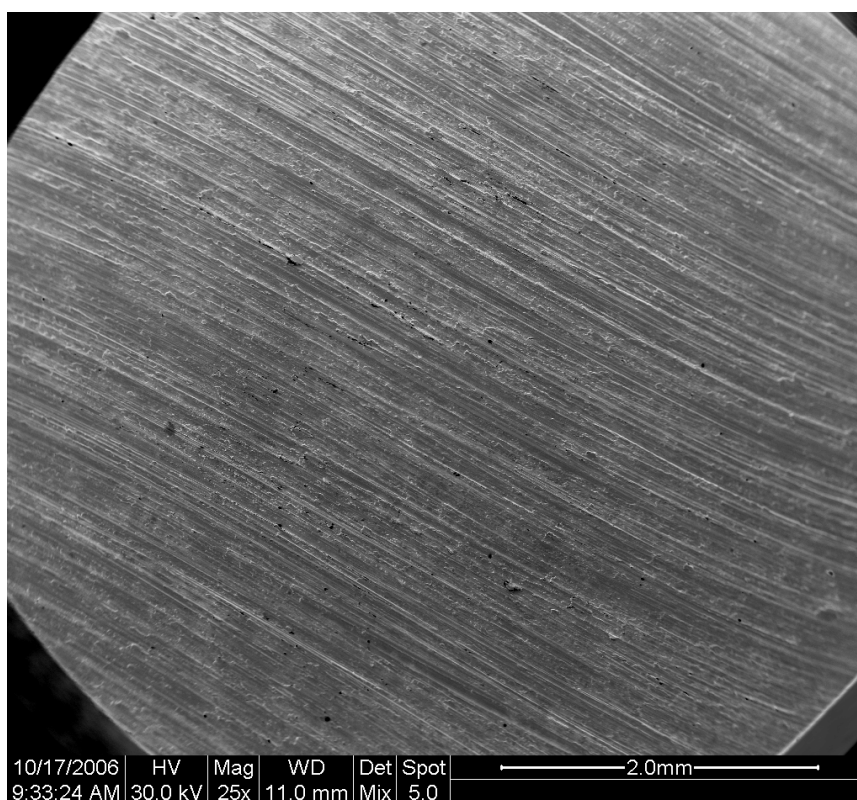


Σχήμα 5.4 : Η μεταβολή της σκληρότητας των αποθεμάτων Ni σε σχέση με το duty cycle για κάθε συχνότητα για το απόθεμα νικελίου.

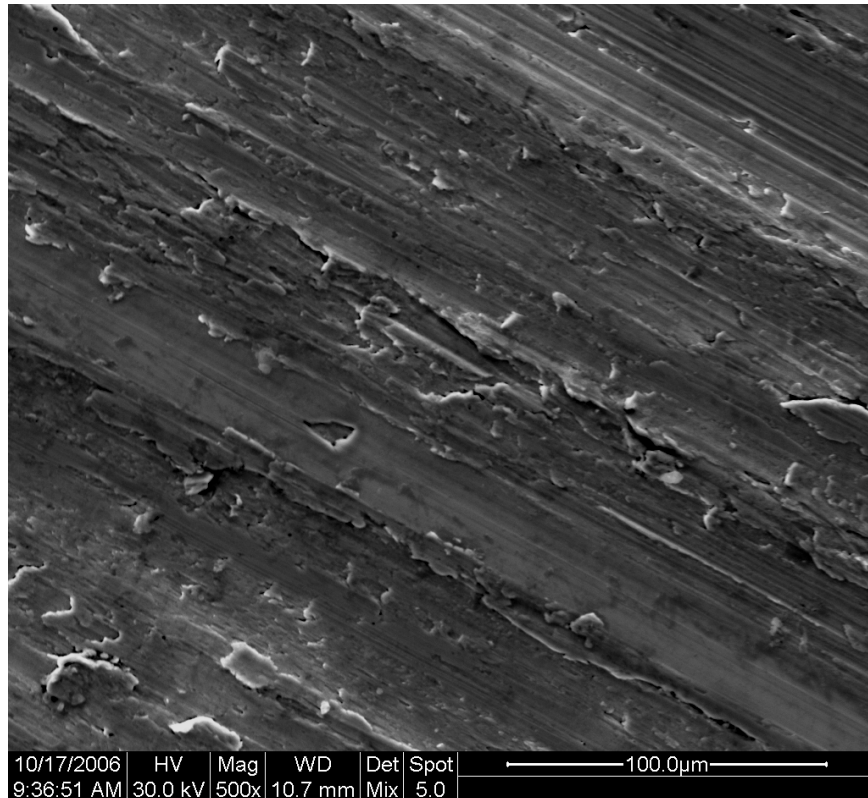
5.2.5 Μορφολογία επιφάνειας των υποστρωμάτων

Πριν την πραγματοποίηση της απόθεσης τόσο των απλών αποθεμάτων νικελίου αλλά και των συνθέτων αποθεμάτων Ni/SiC, έγινε μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας του υποστρώματος του χάλυβα, με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM.

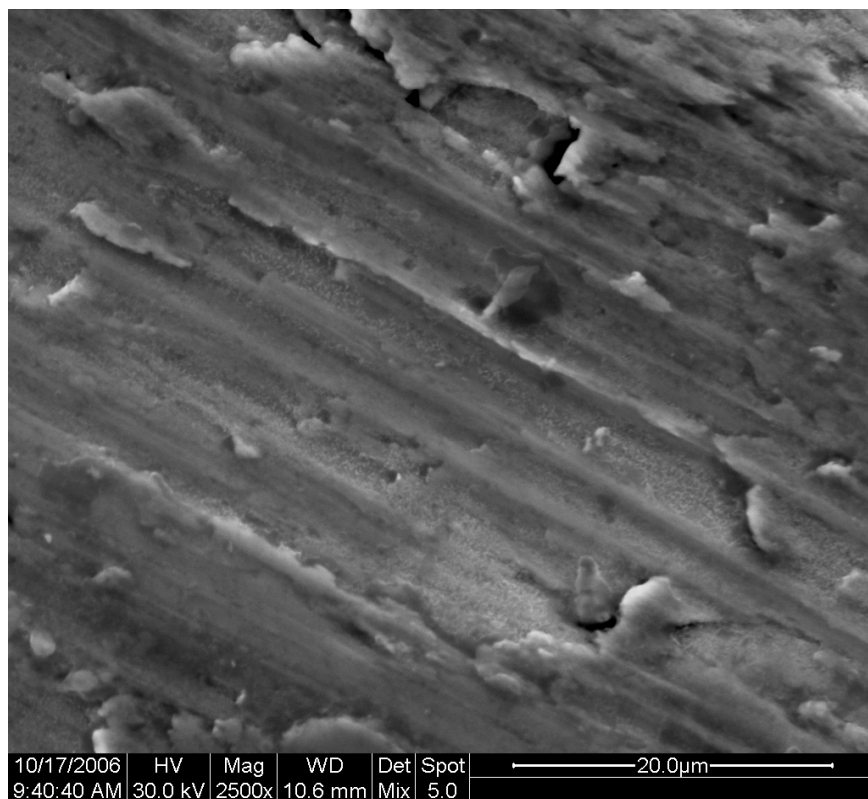
Στις μικρογραφίες 5.1, 5.2, και 5.3 που ακολουθούν παρουσιάζεται το υπόστρωμα του χάλυβα σε διάφορες σε διάφορες μεγεθύνσεις. Η μεγεθύνσεις είναι 25×, 500× και 2500×, αντίστοιχα. Η επιφάνεια του χάλυβα όπως φαίνεται και από τη μικρογραφία 5.1 δεν είναι λεία αλλά εμφανίζει χαραγές οι οποίες είναι ορατές και με γυμνό μάτι. Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις στα 500× και στα 2500× παρατηρούμε ότι η επιφάνεια παρουσιάζει επιφανειακά σπασίματα και μια μορφής ξεφλούδισμα. Η ποσοτική ανάλυση που έγινε στο δοκίμιο του χάλυβα έδειξε ότι ο σίδηρος βρίσκεται σε αναλογία 79,23% κατά βάρος ενώ ψευδάργυρος βρίσκεται σε αναλογία 20,77% κατά βάρος.



Μικρογραφία 5.1 : Μορφολογία υποστρώματος χάλυβα (25×)



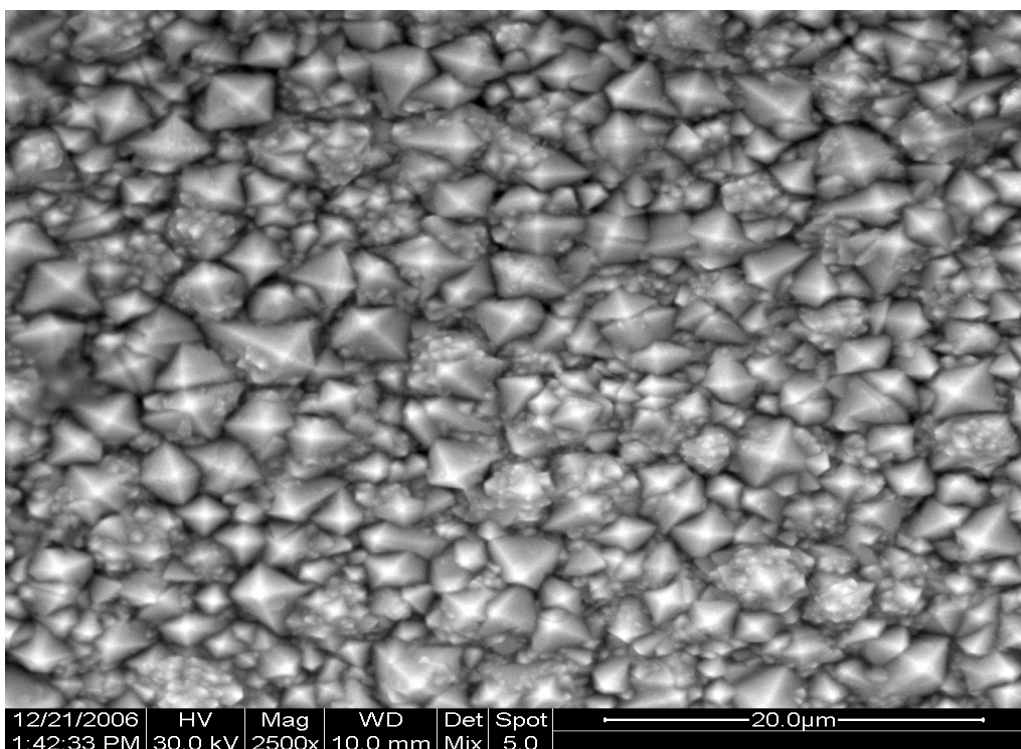
Μικρογραφία 5.2 : Μορφολογία υποστρώματος χάλυβα (500×)



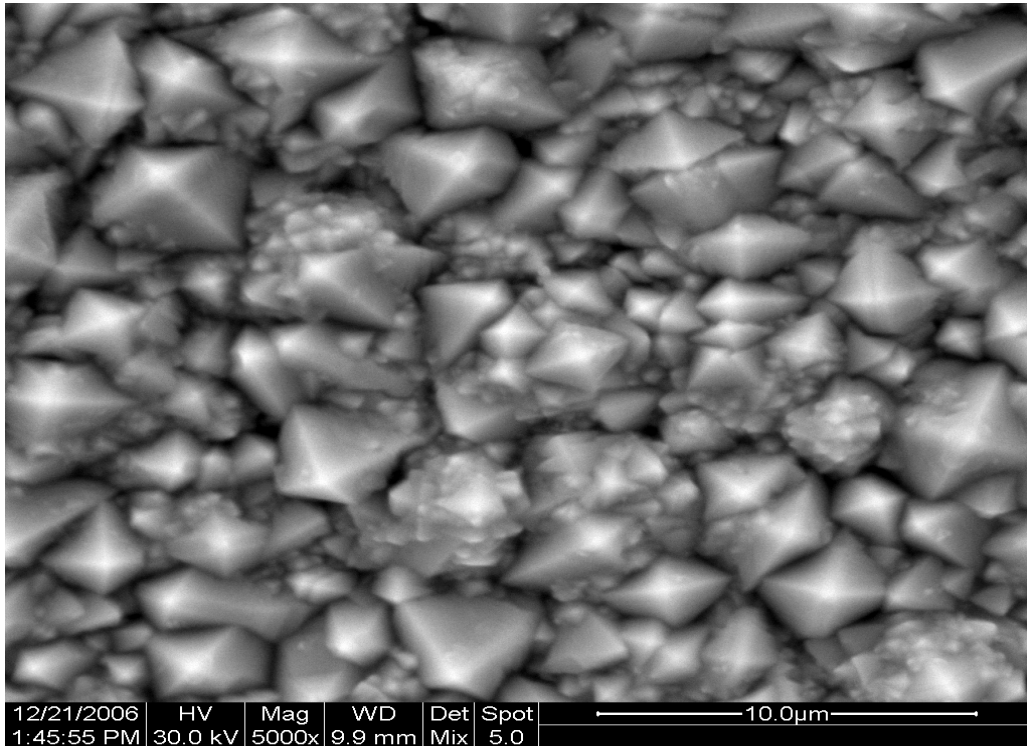
Μικρογραφία 5.3 : Μορφολογία υποστρώματος χάλυβα (2500×)

5.2.6 Μορφολογία επιφάνειας απλών αποθεμάτων Ni

Στην παράγραφο που ακολουθεί παρουσιάζονται μερικά αποτελέσματα από τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των απλών αποθεμάτων Ni, χρησιμοποιώντας την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM. Στις μικρογραφίες 5.4 και 5.5 παρουσιάζεται το απόθεμα που παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Η πρώτη μικρογραφία είναι σε μεγέθυνση 2500× ενώ η δεύτερη σε μεγέθυνση 5000×. Στις μικρογραφίες αυτές φαίνονται καθαρά οι σχηματισμένοι κρύσταλλοι του νικελίου με μορφή τετραγωνικών πυραμίδων-τυπικοί κρύσταλλοι [100].

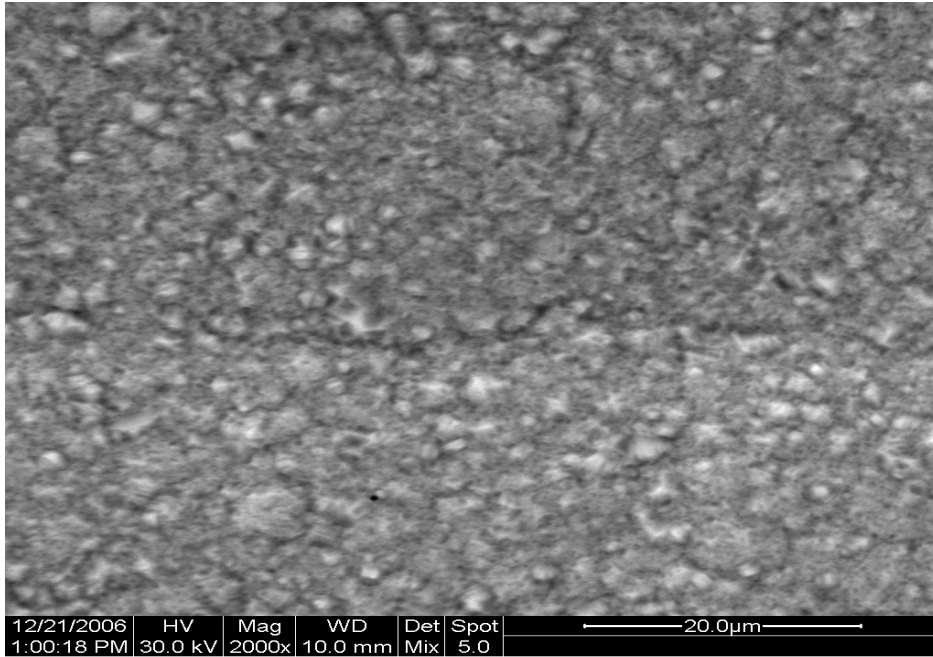


Μικρογραφία 5.4 : Μορφολογία αποθέματος Ni πάνω σε υπόστρωμα χάλυβα σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (2500×). Διακρίνονται οι τυπικοί κρύσταλλοι [100] του νικελίου.

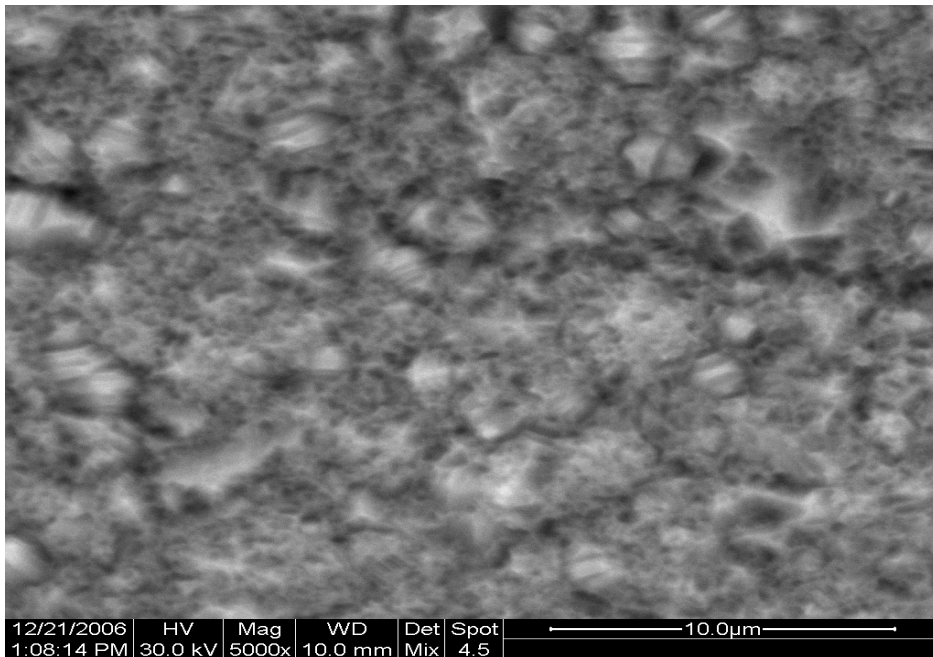


Μικρογραφία 5.5 : Μορφολογία αποθέματος Ni σε υπόστρωμα χάλυβα σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (5000×).

Στις μικρογραφίες 5.6 και 5.7 που ακολουθούν παρουσιάζεται το απόθεμα νικελίου που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $d.c=50\%$ και $v=0,01\text{Hz}$. Η μικρογραφία 5.6 είναι σε μεγέθυνση 2000× και αυτό που διαπιστώνεται είναι ότι οι κρύσταλλοι του νικελίου δεν είναι ομοιόμορφα σχηματισμένοι. Η έλλειψη ομοιομορφίας στους αναπτυγμένους κρυστάλλους του νικελίου και η ποικιλία ως προς το μέγεθος των σχηματιζόμενων κρυστάλλων, φαίνεται εντονότερα και στη μικρογραφία 5.10 (σε μεγέθυνση 5000×).



Μικρογραφία 5.6 : Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος Ni σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 50% και $\nu = 0,01$ Hz) (2000×).

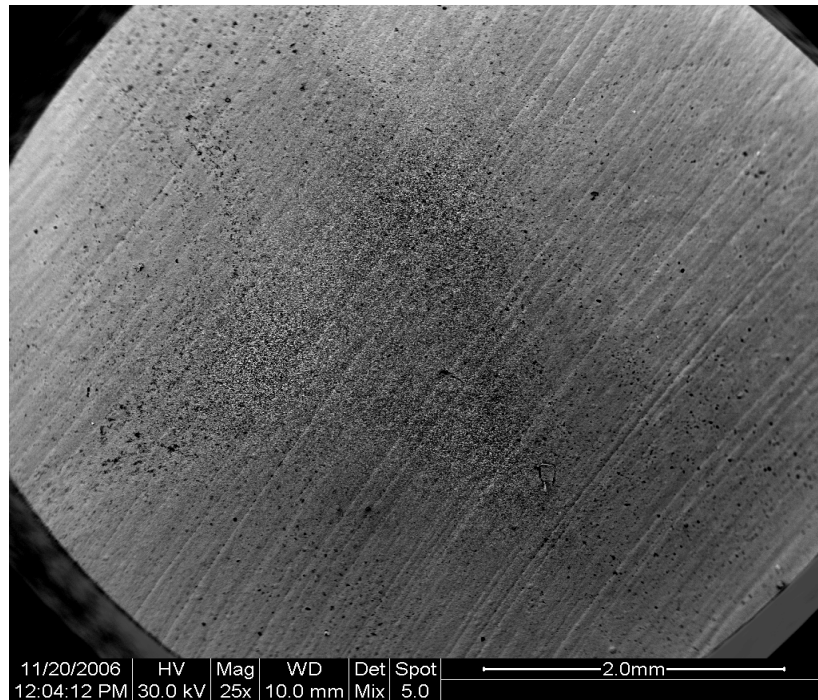


Μικρογραφία 5.7 : Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος Ni σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 50% και $\nu = 0,01$ Hz) (5000×).

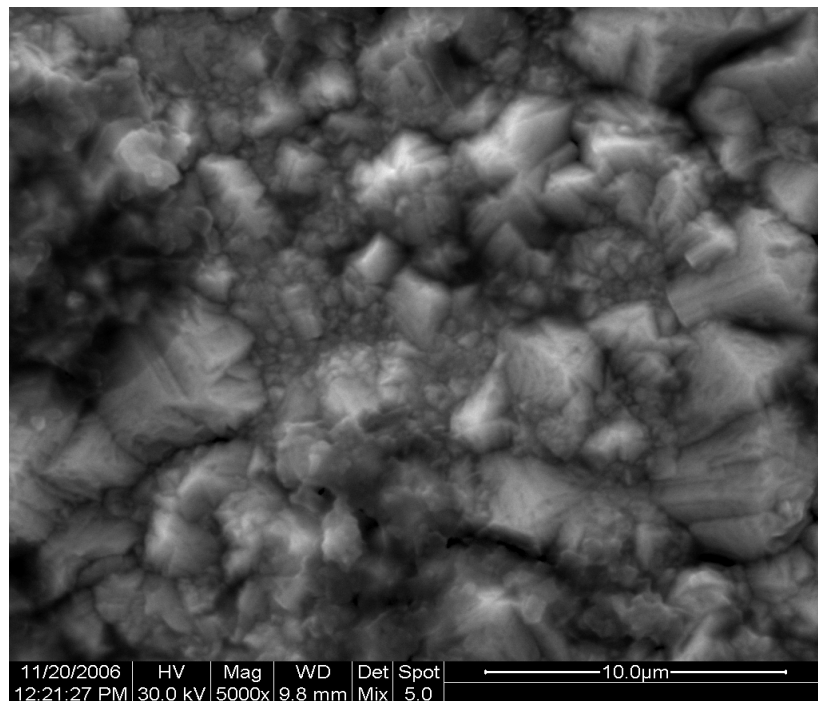
Στη μικρογραφία 5.8 που ακολουθεί φαίνεται η επιφάνεια του αποθέματος νικελίου που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $d.c = 90\%$ και $\nu = 0,01$ Hz (μεγέθυνση $25\times$). Διακρίνονται έντονες αυλακώσεις οι οποίες έχουν προκληθεί κατά τη διαδικασία της μηχανικής κατεργασίας του υποστρώματος πριν την έναρξη της απόθεσης. Το απόθεμα του νικελίου αναπτύχθηκε κατά μήκος αυτών των αυλακώσεων.

Η μικρογραφία 5.9 είναι για το ίδιο δοκίμιο σε μεγέθυνση $5000\times$. Σε αυτή φαίνονται οι σχηματισμένοι κρύσταλλοι του αποθέματος νικελίου, οι οποίοι δεν έχουν το αναμενόμενο σχήμα πυραμίδας.

Από μικρογραφίες προκύπτει το συμπέρασμα ότι για τις συγκεκριμένες συνθήκες, δηλαδή για $d.c = 90\%$ και $\nu = 0,01$ Hz παρατηρείται μια ομοιομορφία σε μεγάλη έκταση.



Μικρογραφία 5.8 : Μορφολογία αποθέματος Νι σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 90% και $\nu = 0,01\text{Hz}$) (25 \times).



Μικρογραφία 5.9 : Μορφολογία αποθέματος Νι σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 90% και $\nu = 0,01\text{Hz}$) (5000 \times).

5.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ Ni/SiC

5.3.1 Συνθήκες παραγωγής των συνθέτων αποθεμάτων Ni/SiC

Στο δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας παρασκευάστηκαν σύνθετα ηλεκτρολυτικά αποθέματα Ni/SiC σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Παρασκευάστηκε επίσης από ένα μόνο απόθεμα, το απόθεμα αναφοράς, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

Η επιλογή της τιμής της πυκνότητας του ρεύματος όσο και του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού έγιναν έτσι ώστε να είναι οι πλέον κατάλληλες για την ευνοϊκή απόθεση του νικελίου. Το pH διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 4,40 η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος περίπου στα 4 A/dm² και η τιμή της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου ήταν 600 rpm. Στον Πίνακα 5.7 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής των συνθέτων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου.

Πίνακας 5.7 : Πειραματικές συνθήκες παρασκευής των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Ni/SiC

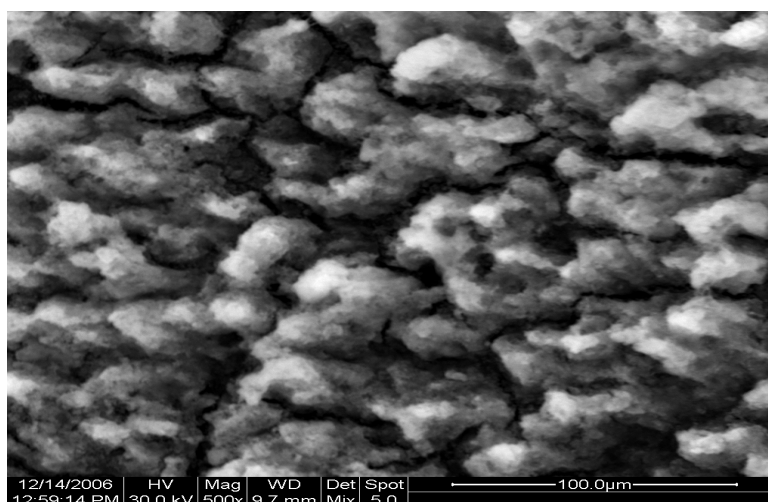
Ηλεκτρολύτης: ΛΟΥΤΡΟ WATTS	300 g/l NiSO ₄ .7H ₂ O, 35 g/l NiCl ₂ .6H ₂ O 40 g/l H ₃ BO ₃
Σκόνη Ni/SiC	20 g/l
Υπόστρωμα	• Χαλύβδινα κυλινδρικά δοκίμια
Ταχύτητα περιστ. καθόδου	600 rpm
Πυκνότητα ρεύματος	4 A/dm ²
Duty cycle	90%, 50%, 30%
Συχνότητα παλμών	0,01Hz

Στον Πίνακα 5.8 παρουσιάζονται λεπτομερώς τα σύνθετα αποθέματα Ni/SiC σε υπόστρωμα χάλυβα, που παρασκευάστηκαν με τις αντίστοιχες συνθήκες.

Πίνακας 5.8 : Αποθέματα Ni/SiC και οι συνθήκες παρασκευής τους.

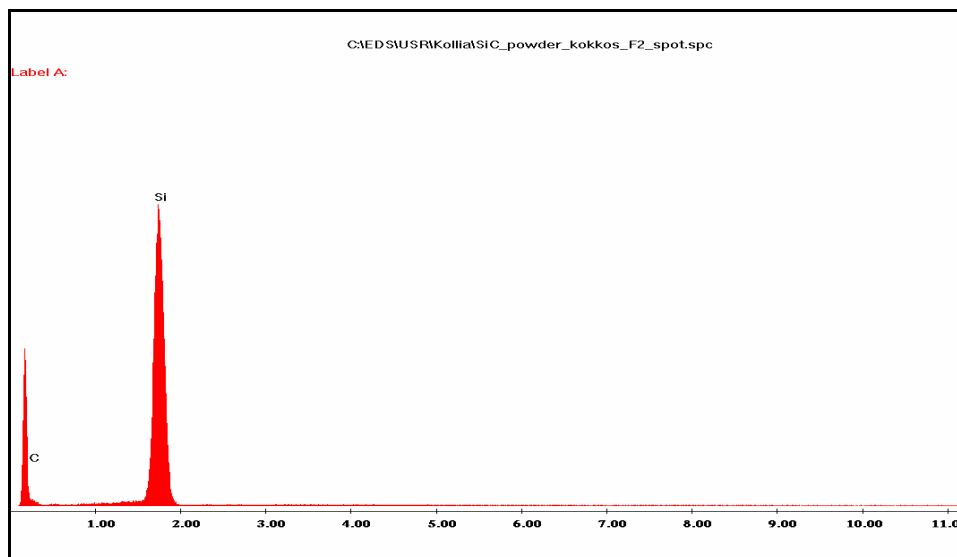
ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ Ni/SiC									
A/A Δοκ.	συχνότητα (ν, Hz)	m _{αρχικό}	m _{τελικό}	Δm	d.c	V(V)	I (A)	rpm	t (h)
0	συνεχώς	51,41	51,73	0,30	-	1,55	4	600	1
1	0,01	48,98	49,27	0,25	90	1,55	4	600	1
2	0,01	50,76	51,66	0,50	50	1,55	4	600	2
3	0,01	50,97	51,73	0,70	30	1,55	4	600	3

Με τη βοήθεια της μικροσκοπίας SEM έγινε δυνατή η παρατήρηση των κόκκων της σκόνης του ανθρακοपुरιτίου SiC όπως φαίνεται και στη μικρογραφία 5.10.



Μικρογραφία 5.10 : Μορφολογία επιφάνειας σκόνης ανθρακοपुरιτίου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC (500×).

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται το διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης EDS της σκόνης SiC που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC.



Σχήμα 5.5 : Διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης EDS της σκόνης SiC που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC.

Από τη σημειακή ανάλυση (spot analysis) που έγινε σε κόκκο της σκόνης του ανθρακοπυριτίου βρέθηκε ότι το ποσοστό του πυριτίου ήταν 47,88% ενώ του άνθρακα ήταν 52,17% κ.β.

5.3.2 Διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC

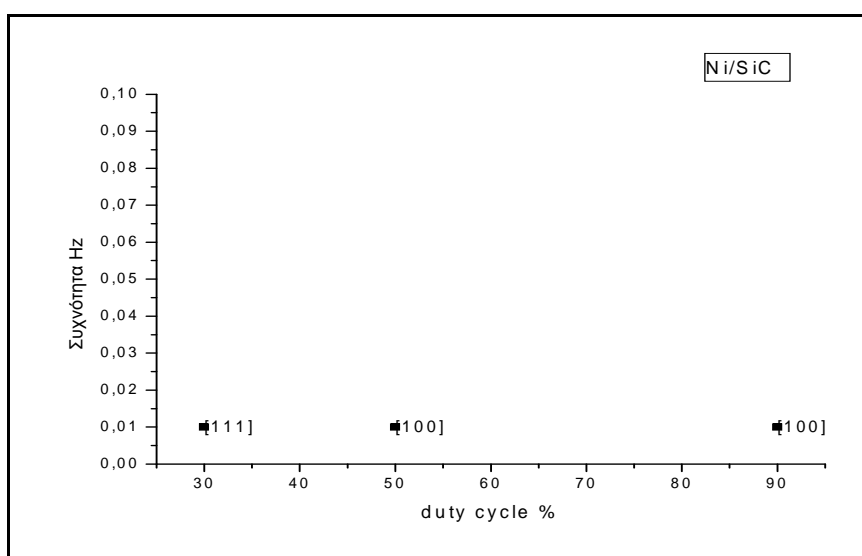
Από την ακτινοκρυσταλλογραφική ανάλυση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC που παρασκευάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας και την επεξεργασία των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ με τη μέθοδο του «σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού ($RTC_{(hkl)}$)» προσδιορίστηκε ο επικρατών εκλεκτικός προσανατολισμός κάθε αποθέματος.

Στον Πίνακα 5.8 φαίνεται ο εκλεκτικός προσανατολισμός του κάθε αποθέματος.

Πίνακας 5.8 : Εκλεκτικός προσανατολισμός του κάθε αποθέματος

Συχνότητα (Hz)	d.c %	Προσανατολισμός Ni/SiC
συνεχές	-	[111]
0,01	90	[100]
0,01	50	[100]
0,01	30	[111]

Στο Σχήμα 5.6 που ακολουθεί γίνεται η σχηματική αναπαράσταση των δεδομένων του Πίνακα 5.8. Συγκρίνοντας το Σχήμα 5.7 με το αντίστοιχο Σχήμα 5.1 της παραγράφου 5.2.2, παρατηρείται ότι ο προσανατολισμός που εμφανίζει το απλό απόθεμα διατηρείται και στο σύνθετο για τις ίδιες συνθήκες.



Σχήμα 5.7 : Σχηματική αναπαράσταση του εκλεκτικού προσανατολισμού κάθε σύνθετου αποθέματος Ni/SiC.

Από τη παρατήρηση του Σχήματος 5.7 προκύπτει το συμπέρασμα ότι ευνοείται η ανάπτυξη του προσανατολισμού [100].

5.3.2.1 Ποιότητα του προσανατολισμού [100]

Στην παράγραφο αυτή γίνεται παρουσίαση της μεταβολής του προσανατολισμού [100] για τα σύνθετα αποθέματα Ni/SiC που παρασκευάστηκαν. Η μελέτη του προσανατολισμού αυτού μελετάται γιατί θεωρητικά οι συνθήκες που έχουμε επιβάλει ευνοούν την ανάπτυξή του.

Με βάση τη σχέση 5.2 της παραγράφου 5.2.2 γίνεται ο υπολογισμός του $RTC_{[100]}$ για τα σύνθετα αποθέματα Ni/SiC. Στον Πίνακα 5.9 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού [100] $RTC_{[100]}$ ανάλογα με τις επιβαλλόμενες κάθε φορά συνθήκες απόθεσης.

Πίνακας 5.9 : Ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού [100] $RTC_{[100]}$ ανάλογα με τις επιβαλλόμενες κάθε φορά συνθήκες απόθεσης.

duty cycle %	συχνότητα παλμών	$RTC_{[100]}$ Ni/SiC
90	0,01	68 %
50	0,01	56 %
30	0,01	26%
Συνεχής		22%

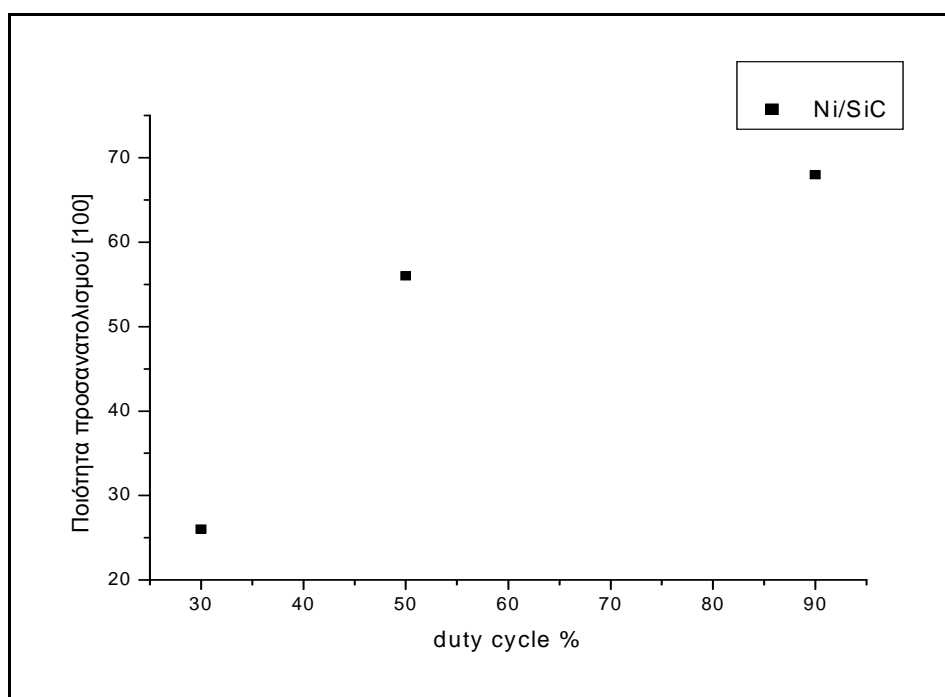
Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται η μεταβολή της ποιότητας προσανατολισμού [100] των συνθέτων και των αντίστοιχων απλών αποθεμάτων συναρτήσει της συχνότητας των παλμών.

Στο Σχήμα 5.8 φαίνεται η μεταβολή της ποιότητας προσανατολισμού [100] των σύνθετων συναρτήσει της συχνότητας των παλμών, ενώ στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζεται η μεταβολή της ποιότητας προσανατολισμού [100] των σύνθετων και των αντίστοιχων απλών αποθεμάτων συναρτήσει της συχνότητας των παλμών.

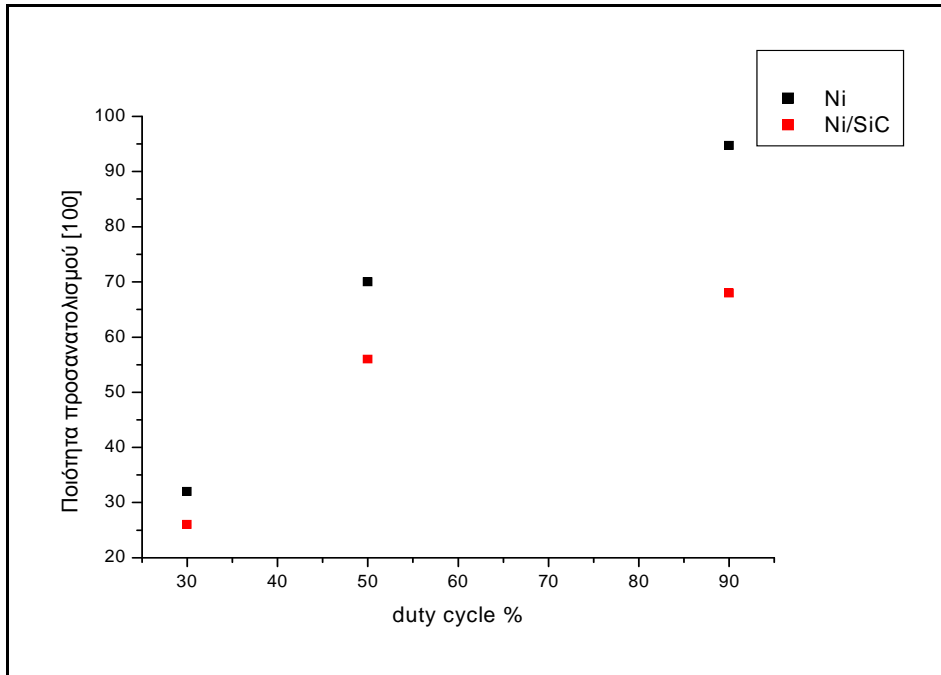
Παρατηρώντας το Σχήμα 5.8 βλέπουμε ότι το απόθεμα που παρασκευάστηκε με συνθήκες d.c=90% εμφανίζει τον υψηλότερο δείκτη $RTC_{[100]}$ από τα τρία αποθέματα με τιμή 68%· συγκεκριμένα, με αύξηση της τιμής του επιβαλλόμενου παλμού αυξάνει και ο δείκτης $RTC_{[100]}$.

Στο Σχήμα 5.9 που αποτελεί τη σύγκριση συνθέτων με τα αντίστοιχα απλά αποθέματα σε υπόστρωμα χάλυβα παρατηρούμε ότι ο δείκτης $RTC_{[100]}$ στο απλό απόθεμα Ni είναι μεγαλύτερος σε σχέση με το σύνθετο απόθεμα.

Για d.c = 30% παρατηρούμε ότι δεν έχει μεταβληθεί σχεδόν καθόλου, δηλαδή από 32% στο απλό έπεσε στο 26% στο σύνθετο, άλλωστε τόσο το απλό όσο και το σύνθετο παρουσιάζουν προσανατολισμό [111] στην συγκεκριμένη τιμή του d.c. Για d.c = 90% ο δείκτης $RTC_{[100]}$ παρουσιάζει μεγάλη μείωση δηλαδή από 95% στο απλό έπεσε στο 68% στο σύνθετο και η ίδια μείωση παρουσιάζεται και για d.c=50%. Όμως, τόσο στο απλό όσο και στο σύνθετο απόθεμα, σε αυτές τις συνθήκες επικρατεί ο προσανατολισμός [100].



Σχήμα 5.8 : Μεταβολή του δείκτη $RTC_{[100]}$ των αποθεμάτων Ni/SiC σε χάλυβα συναρτήσει του επιβαλλόμενου παλμού.



Σχήμα 5.9 : Μεταβολή του δείκτη $RTC_{[100]}$ των σύνθετων και των αντίστοιχων απλών αποθεμάτων συναρτήσει του επιβαλλόμενου παλμού.

5.3.3 Μηχανικές ιδιότητες σύνθετων αποθεμάτων

Οι ιδιότητες που παρουσιάζουν τα σύνθετα αποθέματα, που παράγονται με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, εξαρτώνται από τις συνθήκες επιβολής του παλμικού ρεύματος ($i_p, T_{on}, T_{off}, \nu$).

5.3.3.1 Τραχύτητα συνθέτων αποθεμάτων

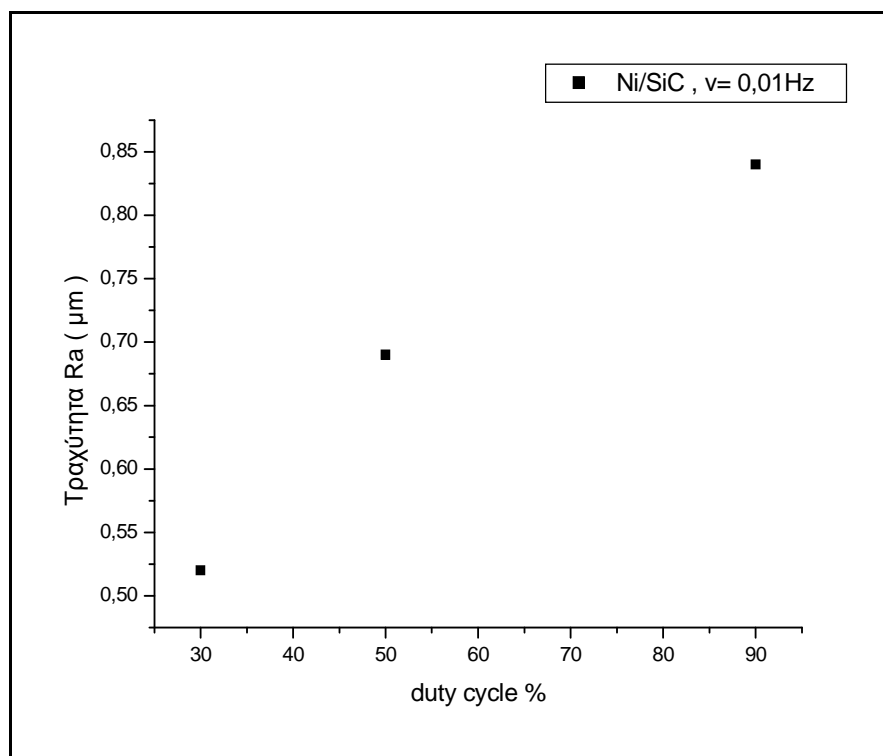
Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της τραχύτητας για τα σύνθετα αποθέματα Ni/SiC. Στον Πίνακα 5.10 που ακολουθεί φαίνονται αναλυτικά οι μετρήσεις της τραχύτητας (R_a σε μm) ενώ στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μεταβολής των τιμών τραχύτητας συναρτήσει των τιμών του duty cycle καθώς και τα αντίστοιχα διαγράμματα όπου γίνεται η σύγκριση των συνθέτων αποθεμάτων με τα απλά αποθέματα για τις ίδιες συνθήκες.

Πίνακας 5.10: Η τραχύτητα για κάθε σύνθετο απόθεμα νικελίου ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες.

duty cycle	συχνότητα (ν σε Hz)	R _a (σε μm) για Ni/SiC
συνεχές		0,47
90	0,01	0,84
50	0,01	0,69
30	0,01	0,52

Παρατηρώντας τον Πίνακα 5.10 βλέπουμε ότι η τιμή της τραχύτητας για το σύνθετο απόθεμα σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος είναι πολύ χαμηλότερη σε σχέση με το αντίστοιχο απλό απόθεμα Ni σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος στο οποίο η τραχύτητα έχει τιμή 3,6 μm (Πίνακας 5.5) ενώ του σύνθετου είναι 0,47 μm. Πρέπει να τονιστεί όμως ότι η επιφάνεια του σύνθετου δοκιμίου ήταν πιο ομοιόμορφη δηλαδή δεν υπήρχαν οπές και κρατήρες όπως στα αντίστοιχα απλά αποθέματα Ni.

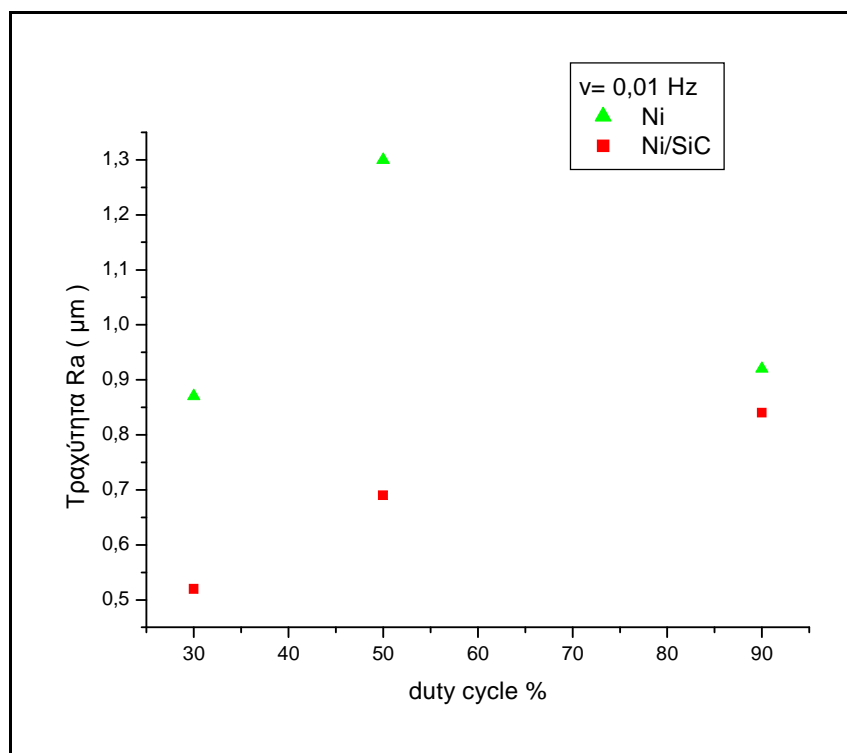
Στο Σχήμα 5.10 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή των τιμών τραχύτητας R_a (σε μm) συναρτήσει του επιβαλλομένου παλμού για τα σύνθετα αποθέματα, ενώ το Σχήμα 5.11 είναι ένα συγκριτικό διάγραμμα μεταξύ των απλών και των σύνθετων αποθεμάτων, σχετικά με τη μεταβολή των τιμών της τραχύτητας συναρτήσει του επιβαλλομένου παλμού.



Σχήμα 5.10 : Μεταβολή των τιμών τραχύτητας R_a (σε μm) για τα σύνθετα αποθέματα συναρτήσει του duty cycle.

Από το Σχήμα 5.10 προκύπτει το συμπέρασμα ότι όσο αυξάνει η τιμή του επιβαλλομένου παλμού τόσο αυξάνει και η τιμή της τραχύτητας. Η χαμηλότερη τιμή τραχύτητας προκύπτει για $d.c = 30\%$.

Από το Σχήμα 5.11, που παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα μεταξύ των απλών και των σύνθετων αποθεμάτων, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η τραχύτητα των συνθέτων αποθεμάτων είναι πολύ πιο μικρή σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά. Συγκεκριμένα για $d.c = 50\%$ για το απλό απόθεμα η τραχύτητα έχει τιμή $1,3\ \mu\text{m}$ ενώ για το σύνθετο η τιμή είναι σχεδόν μειωμένη στο μισό δηλαδή $0,7\ \mu\text{m}$. Η διαφορά είναι εξίσου σημαντική και στην περίπτωση του $d.c = 30\%$ όπου το απλό απόθεμα Ni έχει τιμή $0,87\ \mu\text{m}$ ενώ το σύνθετο έχει τιμή $0,52\ \mu\text{m}$. Τελικά προκύπτει το συμπέρασμα ότι, στην περίπτωση του υποστρώματος από χάλυβα, η προσθήκη του μέσου ενίσχυσης οδήγησε σε μείωση της τραχύτητας των σύνθετων αποθεμάτων.



Σχήμα 5.11 : Μεταβολή των τιμών τραχύτητας R_a (σε μm) για τα απλά και σύνθετα αποθέματα συναρτήσει του duty cycle.

5.3.3.2 Σκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC

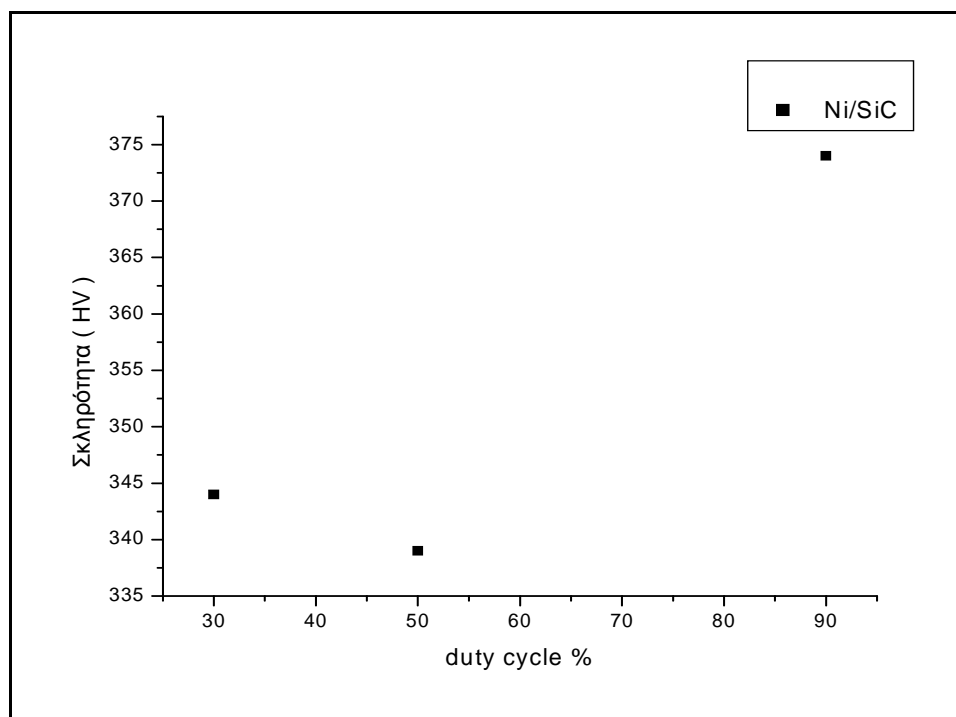
Στα σύνθετα αποθέματα Ni/SiC που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία έγιναν πέντε μετρήσεις μικροσκληρότητας σε κάθε δείγμα για να προκύψουν όσο το δυνατόν περισσότερο αξιόπιστα αποτελέσματα.

Στον Πίνακα 5.11 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο μέσος όρος των μετρήσεων αυτών για κάθε απόθεμα ξεχωριστά. Συγκρίνοντας την τιμή για το σύνθετο απόθεμα σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος με την τιμή του αντίστοιχου απλού αποθέματος για τις ίδιες συνθήκες (Πίνακας 5.6 παράγραφος 5.2.4.2) προκύπτει το συμπέρασμα ότι η προσθήκη του ανθρακοपुरιτίου προκάλεσε μικρή αύξηση στην τιμή της σκληρότητας των επικαλύψεων.

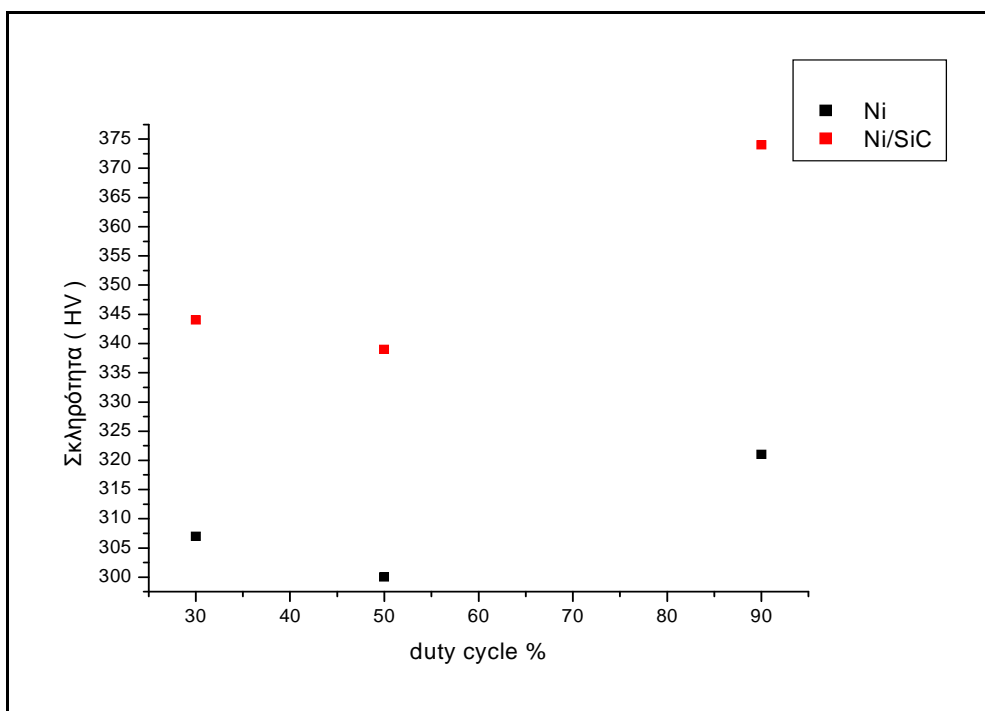
Πίνακας 5.11 : Τιμές σκληρότητας για τα σύνθετα αποθέματα Ni/SiC.

duty cycle %	συχνότητα (Hz)	HV σε υπόστρωμα
συνεχές		353
90	0,01	374
50	0,01	339
30	0,01	344

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζεται η μεταβολή των τιμών της σκληρότητας συναρτήσει του επιβαλλόμενου παλμού, ενώ το Σχήμα 5.13 είναι ένα συγκριτικό διάγραμμα μεταξύ των απλών και των συνθέτων αποθεμάτων, σχετικά με τη μεταβολή των τιμών της σκληρότητας συναρτήσει του επιβαλλόμενου παλμού.



Σχήμα 5.12 : Η σκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων σε συνάρτηση με το duty cycle.



Σχήμα 5.13 : Σύγκριση της σκληρότητας των σύνθετων με τα αντίστοιχα απλά αποθέματα.

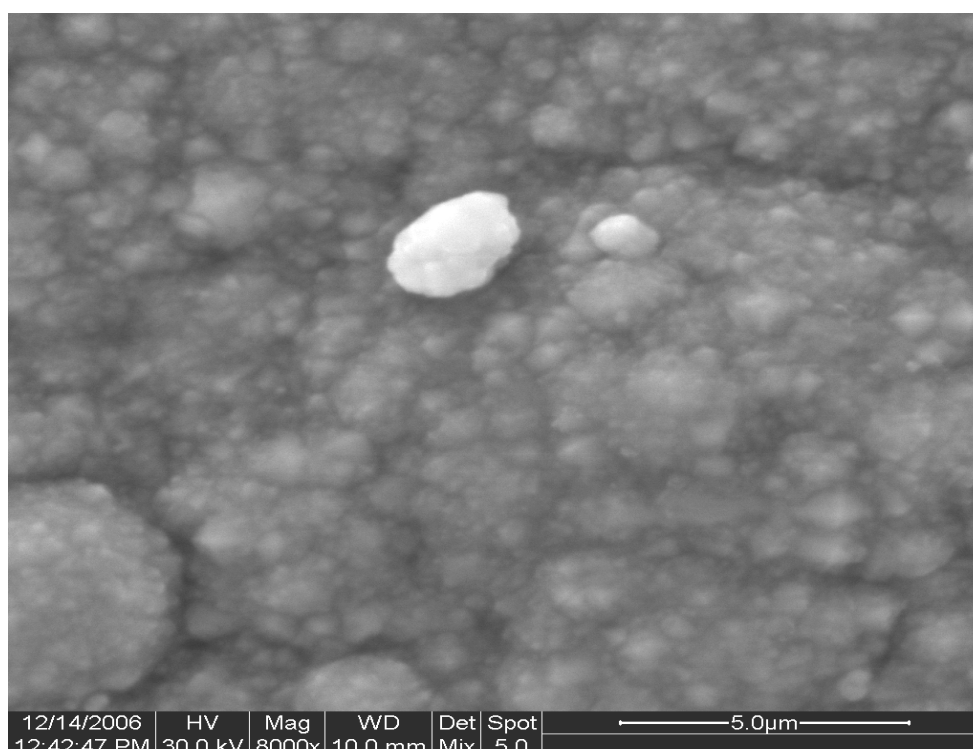
Όπως φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 5.13 τη μεγαλύτερη τιμή σκληρότητας την παίρνουμε για τιμή επιβαλλόμενου παλμού d.c = 90%. Η χαμηλότερη τιμή προκύπτει για d.c = 50%.

Από τη σύγκριση των τιμών σκληρότητας για τα απλά και σύνθετα αποθέματα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η προσθήκη του ανθρακοपुरιτίου προκάλεσε αύξηση. Η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρήθηκε στην περίπτωση της εφαρμογής d.c = 90%. Στην περίπτωση αυτή το απλό απόθεμα νικελίου είχε τιμή 321 HV ενώ με την προσθήκη του ανθρακοपुरιτίου η σκληρότητα μετρήθηκε στα 375 HV.

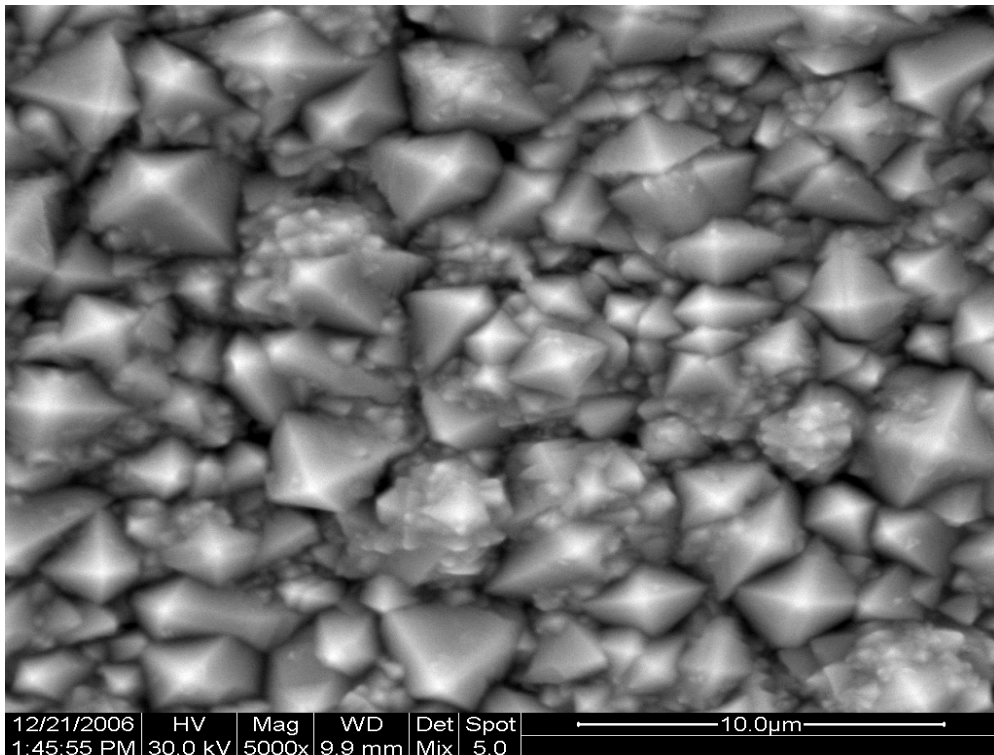
5.4 Μορφολογία επιφάνειας συνθέτων αποθεμάτων Ni/SiC

Στην παράγραφο που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM και γίνεται η σύγκριση με τα αποτελέσματα της μελέτης της μορφολογίας των αντίστοιχων απλών.

Στις Μικρογραφίες 5.11 και 5.12 παρουσιάζεται το σύνθετο απόθεμα σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και το αντίστοιχο απλό. Στην 5.11 μικρογραφία βλέπουμε καθαρά την ύπαρξη του ανθρακοπυριτίου (λευκό χρώμα), επίσης βλέπουμε ότι δεν έχουν σχηματιστεί τόσο καθαρά οι κρύσταλλοι του νικελίου. Η μικρογραφία 5.12 δείχνει το απλό απόθεμα νικελίου σε μεγέθυνση (5000x) σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Στην εικόνα αυτή φαίνονται καθαρά οι κρύσταλλοι του νικελίου με τη μορφή πυραμίδας.

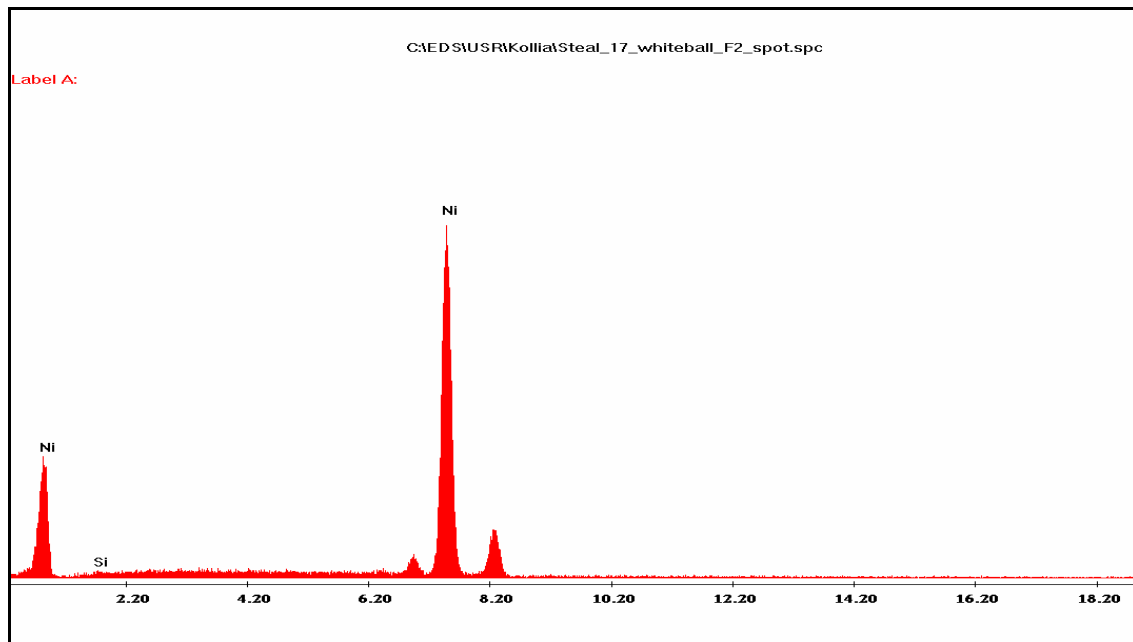


Μικρογραφία 5.11 : Μορφολογία επιφάνειας συνθέτου αποθέματος Ni/SiC σε υπόστρωμα χάλυβα σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (8000x).



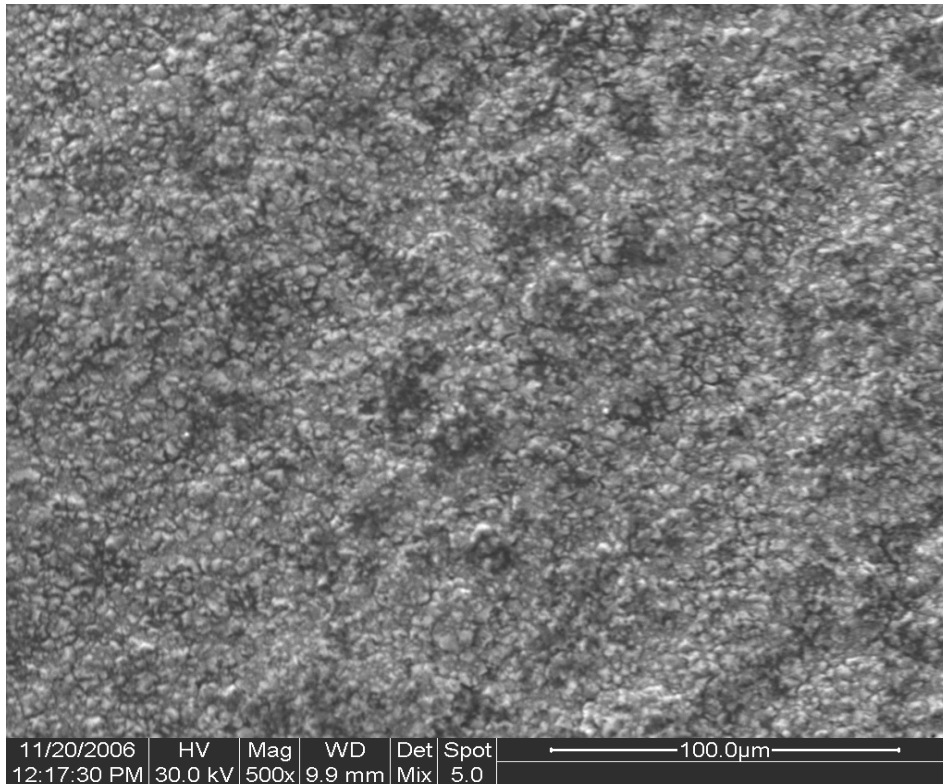
Μικρογραφία 5.12 : Μορφολογία επιφάνειας απλού αποθέματος Ni σε υπόστρωμα χάλυβα σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (5000×).

Στο Σχήμα 5.14 φαίνεται το διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης EDS του σύνθετου αποθέματος σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, από το οποίο πιστοποιείται η ύπαρξη του ανθρακοπυριτίου. Η μέτρηση που έγινε στον κόκκο που φαίνεται στη μικρογραφία 5.11 έδειξε ότι η περιεκτικότητά του σε πυρίτιο ήταν 1,3 % κ.β.

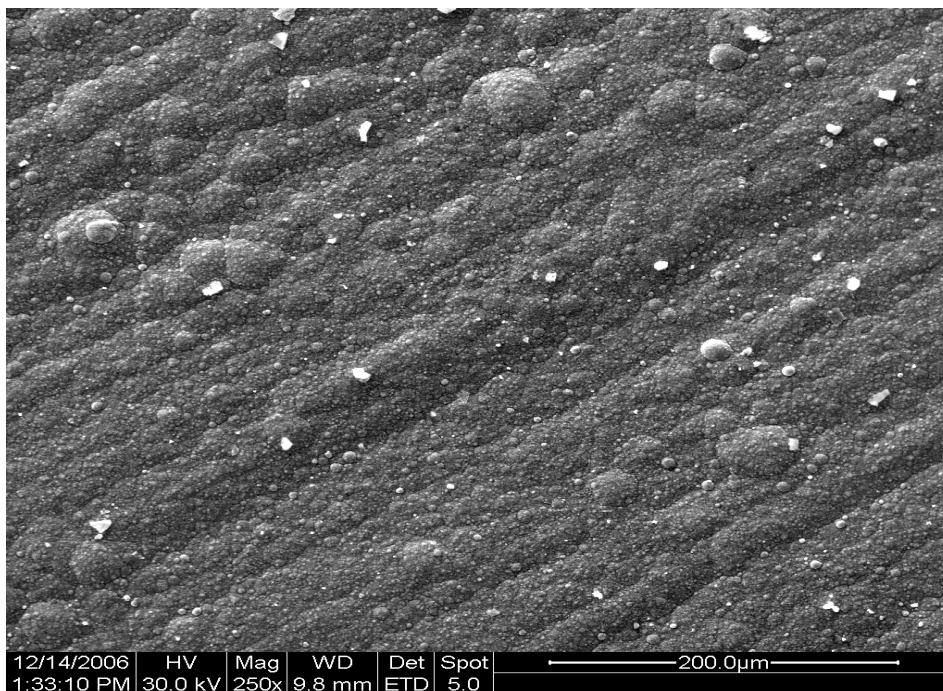


Σχήμα 5.14 : Διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης EDS του σύνθετου αποθέματος σε υπόστρωμα χάλυβα σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

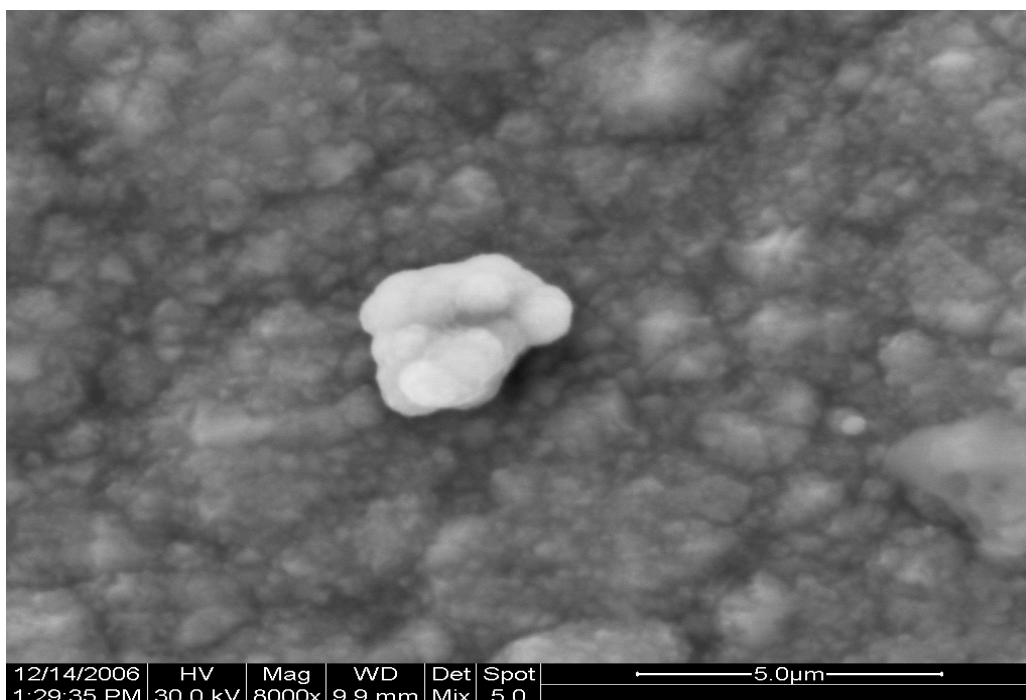
Στις μικρογραφίες 5.13 , 5.14 και 5.15 παρουσιάζεται το απλό απόθεμα νικελίου και το αντίστοιχο σύνθετο Ni/SiC που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες d.c=90% $\nu=0,01\text{Hz}$. Η μικρογραφία 5.13 είναι σε μεγέθυνση 500 \times και αντιστοιχεί στο απλό απόθεμα, ενώ η 5.14 είναι σε μεγέθυνση 250 \times και αντιστοιχεί στο σύνθετο απόθεμα. Τα άσπρα σημεία στην μικρογραφία 5.14 αντιστοιχούν στο ανθρακοπυρίτιο που έχει ενσωματωθεί στη μήτρα του νικελίου. Η μικρογραφία 5.15 είναι σε μεγέθυνση 8000 \times και δείχνει σε μεγέθυνση έναν από τους κόκκους του ανθρακοπυριτίου.



Μικρογραφία 5.13 : Μορφολογία επιφάνειας απλού αποθέματος Ni σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 90%, ν= 0,01 Hz) (500×).

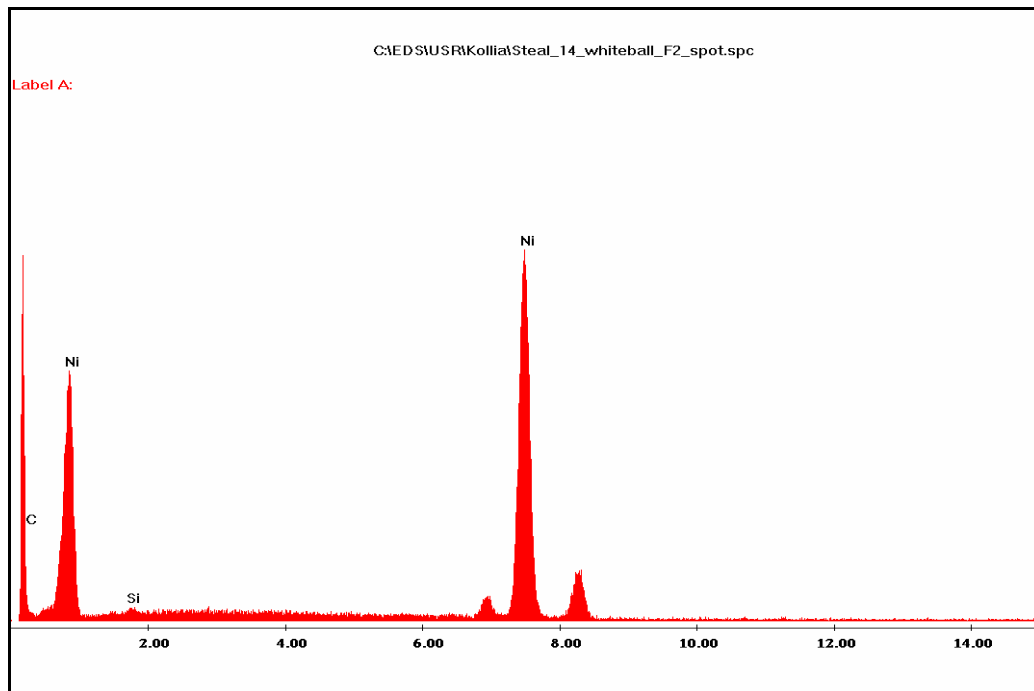


Μικρογραφία 5.14: Μορφολογία επιφάνειας συνθέτου αποθέματος Ni/SiC σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 90%,ν= 0,01 Hz) (250×).



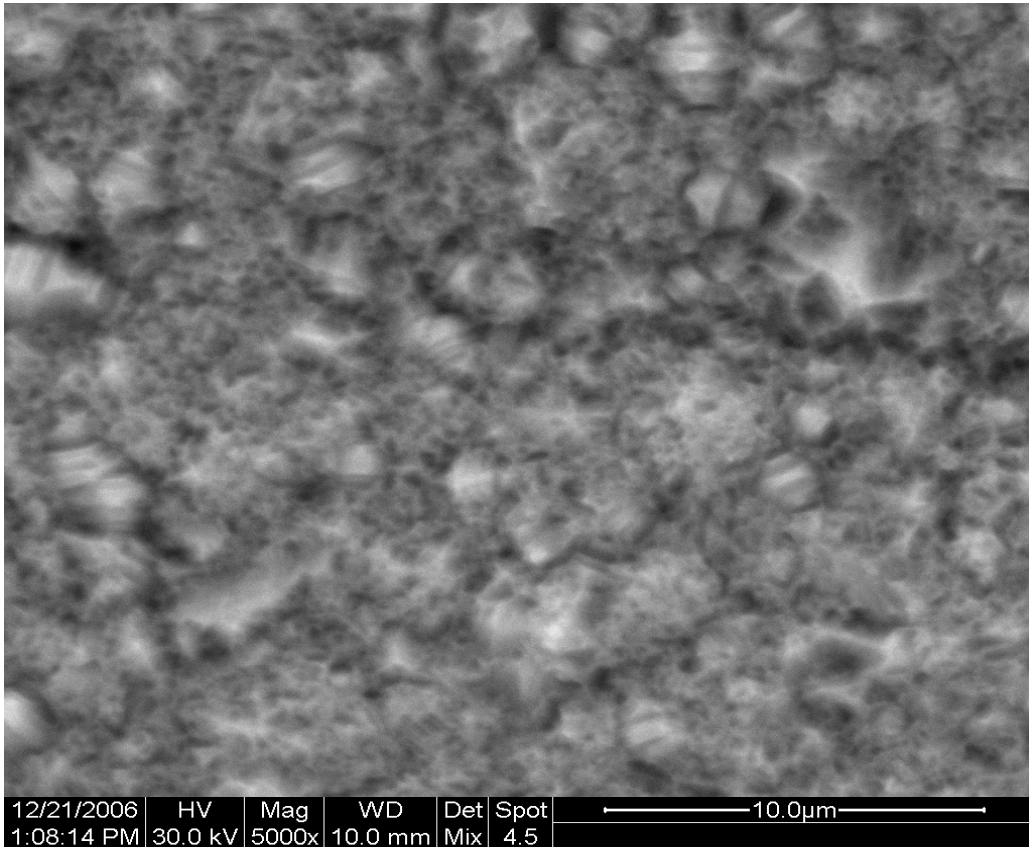
Μικρογραφία 5.15 : Μορφολογία επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Ni/SiC σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 90%, ν = 0,01 Hz) (8000 \times).

Στο Σχήμα 5.15 φαίνεται το διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης EDS του σύνθετου αποθέματος σε συνθήκες d.c = 90%, ν =0,01Hz από το οποίο πιστοποιείται η ύπαρξη του ανθρακοπυριτίου. Η μέτρηση που έγινε στον κόκκο που φαίνεται στην εικόνα 5.15 με τη μέθοδο spot analysis (σημειακή ανάλυση) έδειξε ότι η περιεκτικότητά του σε πυρίτιο ήταν 1,07 % κ.β και σε άνθρακα 26,23 % κ.β.

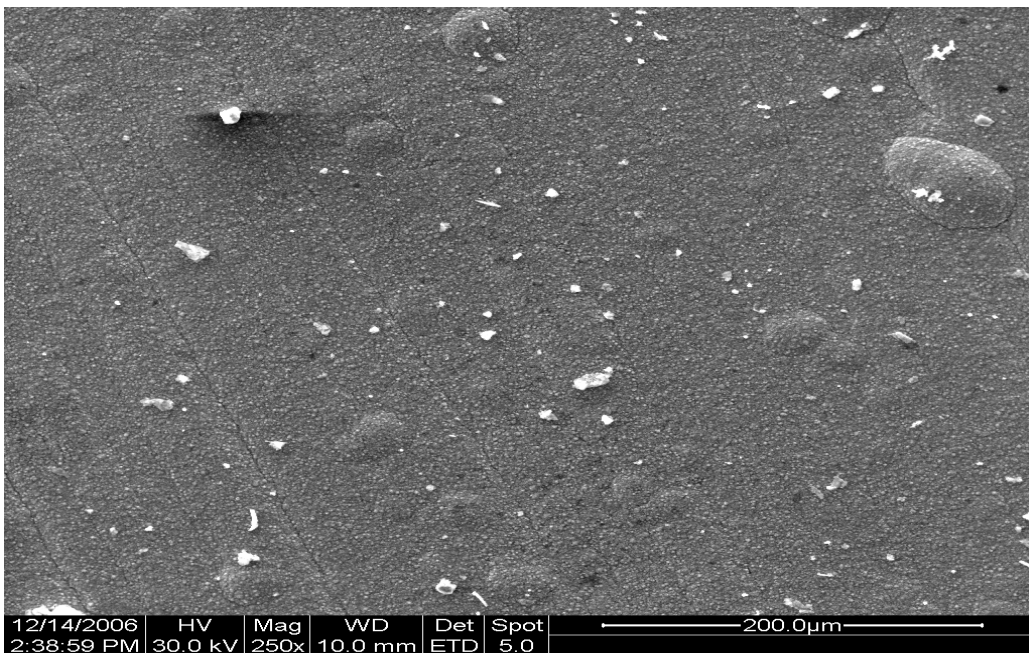


Σχήμα 5.15 :Διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης EDS του σύνθετου αποθέματος σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 90%, ν = 0,01Hz)

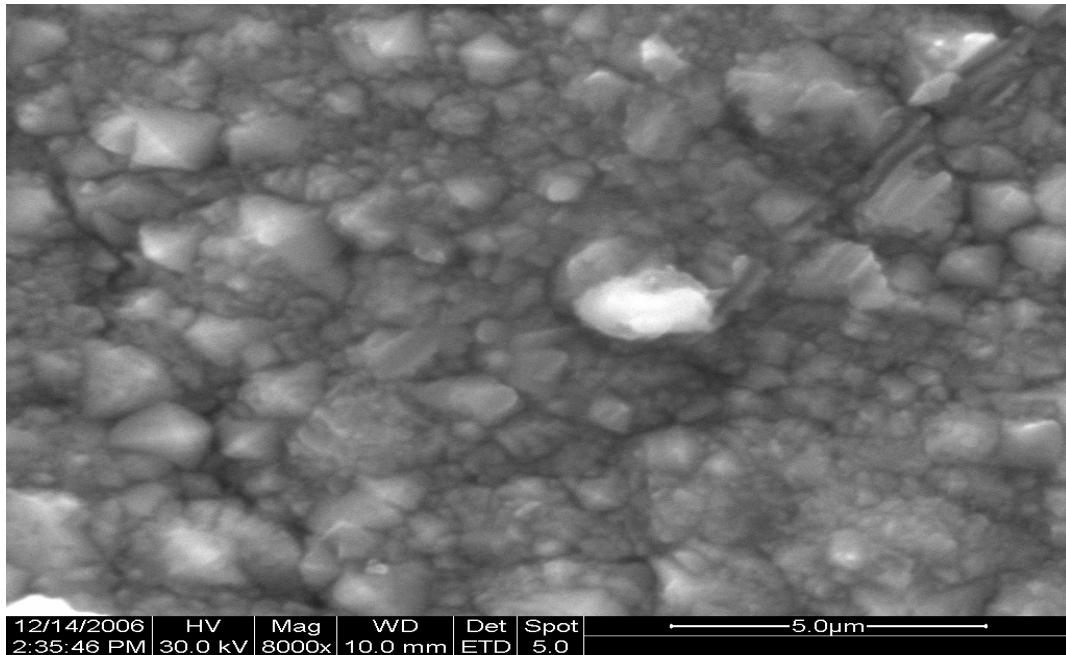
Στις Μικρογραφίες 5.16, 5.17 και 5.18 που ακολουθούν φαίνεται η μεγέθυνση της μορφολογίας της επιφάνειας του απλού αποθέματος νικελίου και του σύνθετου αποθέματος Ni/SiC που έχουν παρασκευαστεί σε συνθήκες d.c =50%, ν = 0,01Hz.



Μικρογραφία 5.16 : Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος Ni σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 50%, ν = 0,01 Hz) (5000 \times).

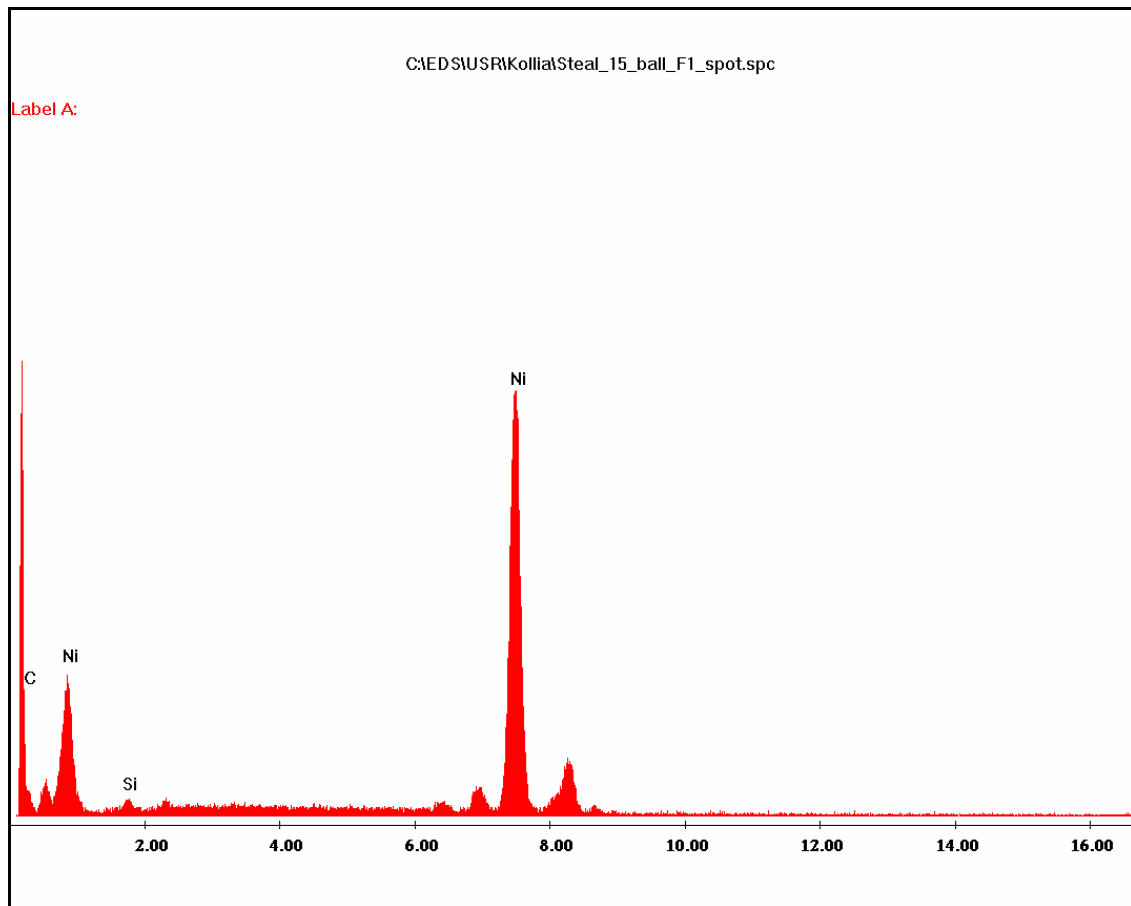


Μικρογραφία 5.17 : Μορφολογία επιφάνειας συνθέτου αποθέματος Ni/SiC σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 50%, ν = 0,01 Hz) (25 \times).



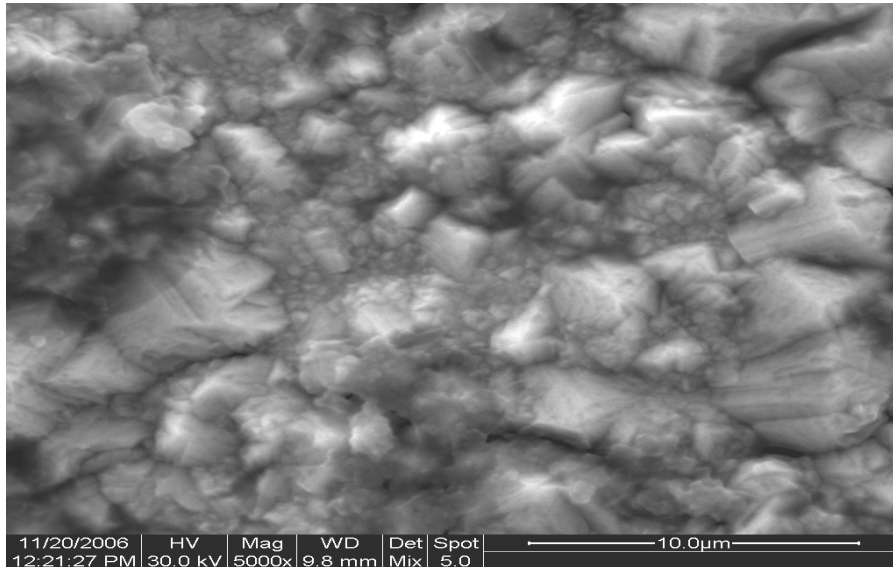
Μικρογραφία 5.18 : Μορφολογία επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Ni/SiC σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 50%, ν = 0,01 Hz) (8000 \times).

Στη Μικρογραφία 5.16 παρουσιάζεται το απλό απόθεμα νικελίου σε μεγέθυνση 5000 \times . Σε αυτήν φαίνονται οι κρύσταλλοι του νικελίου αμυδρά, οι οποίοι δεν είναι ομοιόμορφα σχηματισμένοι. Στις Μικρογραφίες 5.17 και 5.18 παρουσιάζεται το σύνθετο απόθεμα Ni/SiC σε μεγέθυνση 250 \times και 8000 \times , αντίστοιχα. Σε αυτές φαίνεται καθαρά το ανθρακοπυρίτιο (άσπρα σημεία) που έχει ενσωματωθεί στη μήτρα του νικελίου. Το διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης EDS του συνθέτου αποθέματος (για d.c =50% ν = 0,01Hz, Σχήμα 5.15) πιστοποιεί την ύπαρξη του ανθρακοπυριτίου. Η μέτρηση που έγινε στον κόκκο που φαίνεται στη μικρογραφία 5.16 με τη μέθοδο spot analysis έδειξε ότι η περιεκτικότητά του σε πυρίτιο ήταν 1,49 % κ.β. και σε άνθρακα 34,4 % κ.β.

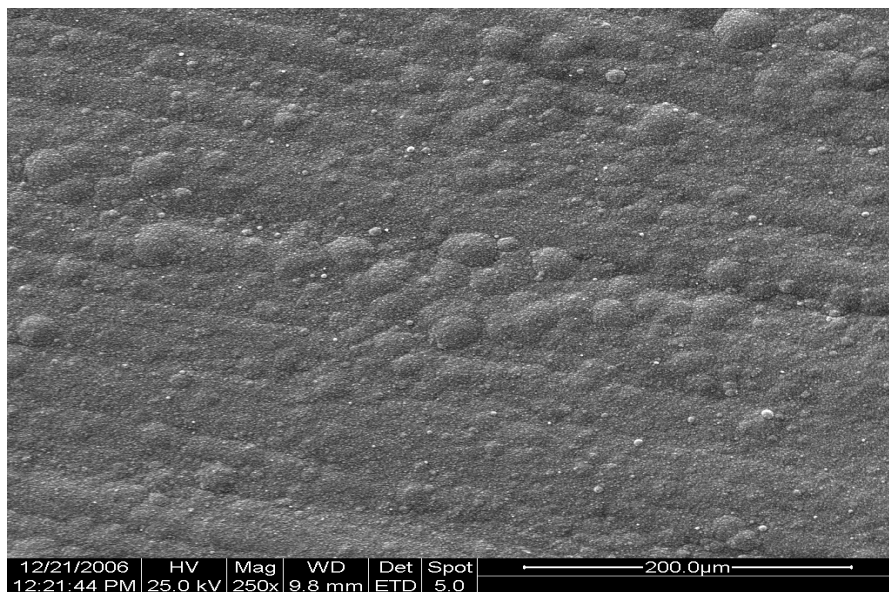


Σχήμα 5.15 : Διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης EDS του σύνθετου αποθέματος σε υπόστρωμα χάλυβα d.c =50% $\nu = 0,01\text{Hz}$.

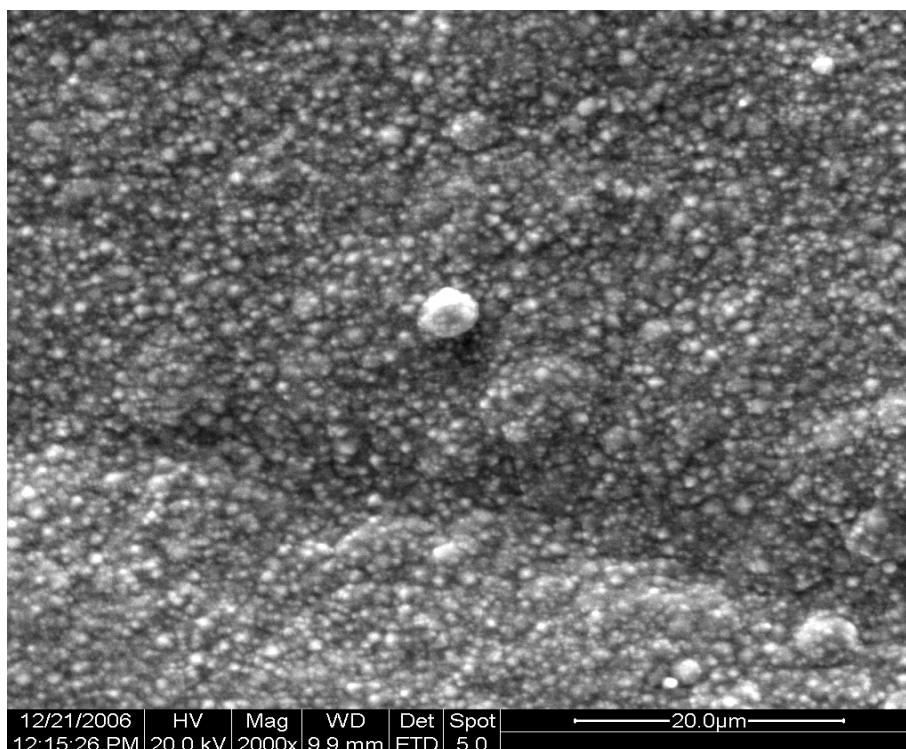
Στις μικρογραφίες 5.19, 5.20 και 5.21 φαίνεται το απλό και το σύνθετο απόθεμα Ni/SiC, το οποίο παρασκευάστηκε σε συνθήκες d.c = 30%, $\nu = 0,01\text{ Hz}$.



Μικρογραφία 5.19 : Μορφολογία επιφάνειας απλού αποθέματος Ni σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 30%, ν = 0,01 Hz) (5000×).



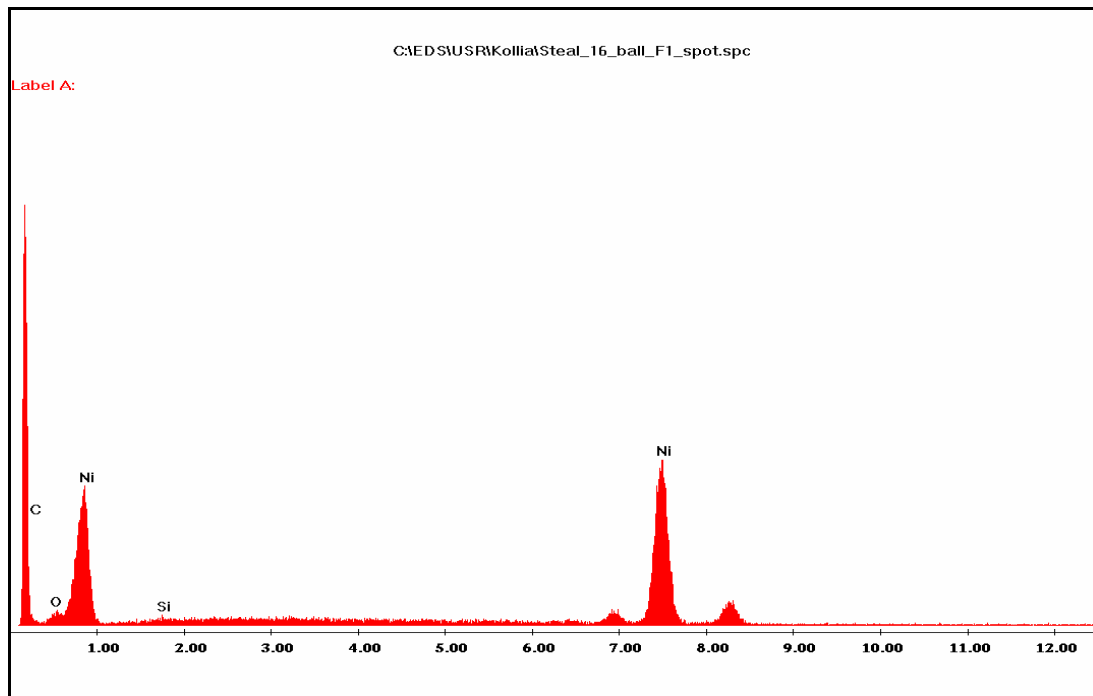
Μικρογραφία 5.20 : Μορφολογία επιφάνειας συνθέτου αποθέματος Ni/SiC σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 30%, ν = 0,01 Hz) (250×).



Μικρογραφία 5.21 : Μορφολογία επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Ni/SiC σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 30%, ν = 0,01 Hz) (2000 \times).

Η μικρογραφία 5.19 δείχνει τη μορφολογία της επιφάνειας του απλού αποθέματος νικελίου σε μεγέθυνση 5000 \times και φαίνονται καθαρά οι κρύσταλλοι [100] του νικελίου με το χαρακτηριστικό σχήμα πυραμίδας που έχουν. Στις μικρογραφίες 5.20 και 5.21 φαίνεται το σύνθετο απόθεμα σε μεγέθυνση 250 \times και 2000 \times , όπου και διαπιστώνεται η ύπαρξη του ανθρακοπυριτίου.

Το διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης EDS του συνθέτου αποθέματος για d.c =30% ν = 0,01 Hz , Σχήμα 5.16, πιστοποιεί την ύπαρξη του ανθρακοπυριτίου. Η μέτρηση που έγινε στον κόκκο που φαίνεται στη μικρογραφία 5.21 με τη μέθοδο σημειακής ανάλυσης έδειξε ότι η περιεκτικότητά του σε πυρίτιο ήταν 0,58 % κ.β. και σε άνθρακα 16,97 % κ.β.



Σχήμα 5.16 : Διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης EDS του σύνθετου αποθέματος Ni/SiC σε υπόστρωμα χάλυβα (d.c = 30%, ν = 0,01 Hz).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Αρχικά γίνεται αναφορά στον εκλεκτικό προσανατολισμό τόσο των απλών αποθεμάτων Ni όσο και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC και στη συνέχεια μελετάται πιο αναλυτικά η ποιότητα του προσανατολισμού [100]. Κατόπιν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν τις μηχανικές ιδιότητες δηλαδή τη μικροσκληρότητα και την τραχύτητα των απλών και σύνθετων αποθεμάτων που αναπτύχθηκαν. Τέλος γίνεται σχολιασμός της μορφολογίας της επιφάνειας των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

6.2 Μελέτη εκλεκτικού προσανατολισμού των απλών αποθεμάτων Ni και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα που πρόεκυψαν από τη μελέτη του εκλεκτικού προσανατολισμού τόσο των απλών αποθεμάτων Ni όσο και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC, τα οποία αναπτύχθηκαν σε υπόστρωμα ναυπηγικού χάλυβα τύπου Grade A.

Για την περίπτωση των απλών αποθεμάτων Ni πρόεκυψαν τα εξής συμπεράσματα :

1. Οι υψηλές τιμές επιβαλλόμενου παλμού (π.χ d.c = 90%) σε συνδυασμό με όλες τις τιμές συχνότητας (π.χ $\nu=0,01, 0,1, 10$ Hz) ευνοούν την επικράτηση του προσανατολισμού [100].
2. Οι χαμηλές τιμές επιβαλλόμενου παλμού (π.χ d.c = 30%) σε συνδυασμό με υψηλές τιμές συχνοτήτων εννοούν επίσης την ανάπτυξη του προσανατολισμού [100].

Με βάση τα παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι, για τα απλά αποθέματα Ni η επικράτηση του προσανατολισμού [100] είναι στις περισσότερες περιπτώσεις η ίδια. Η επικράτηση κάποιου άλλου προσανατολισμού πιθανώς οφείλεται στην προσρόφηση στην επιφάνεια κάποιων παρεμποδιστικών ειδών.

Για την περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα σχετικά με τον προσανατολισμό που επικρατεί όταν η τιμή της συχνότητας παραμένει σταθερή και ίση με $\nu=0,01\text{Hz}$:

- για υψηλές τιμές d.c. ευνοείται η ανάπτυξη του προσανατολισμού [100]
- οι χαμηλές τιμές του duty cycle οδηγούν σε σύνθετα αποθέματα στα οποία επικρατεί ο προσανατολισμός [111].

Τέλος μια σημαντική παρατήρηση που προκύπτει είναι ότι για τις ίδιες επιβαλλόμενες συνθήκες τα απλά και τα σύνθετα αποθέματα εμφανίζουν τον ίδιο προσανατολισμό.

6.3 Μελέτη ποιότητας του προσανατολισμού [100] των απλών αποθεμάτων Ni και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της ποιότητας του προσανατολισμού [100] και στα απλά αποθέματα Ni αλλά και στα σύνθετα αποθέματα Ni/SiC είναι τα ακόλουθα :

Απλά αποθέματα Ni:

1. Η ποιότητα του προσανατολισμού [100], έχει αρκετά υψηλή τιμή. Συγκεκριμένα η μέγιστη τιμή του δείκτη $RTC_{[100]}$, είναι 97%.
2. Παρατηρείται επίσης ότι η ποιότητα του προσανατολισμού ελαττώνεται στις πολύ χαμηλές τιμές του duty cycle και στις χαμηλές συχνότητες του παλμού.

Σύνθετα αποθέματα Ni/SiC:

1. Η καλύτερη τιμή της ποιότητας του προσανατολισμού προκύπτει για την μεγαλύτερη τιμή επιβαλλόμενου παλμού δηλαδή για d.c = 90%.
2. Η παρουσία του μέσου ενίσχυσης, δηλαδή του ανθρακοκυριτίου οδηγεί σε μείωση της τιμής του δείκτη της ποιότητας προσανατολισμού RTC.

6.4 Μελέτη της τραχύτητας των απλών αποθεμάτων Ni και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC

Από τις μετρήσεις της τραχύτητας που έγιναν τόσο στα απλά αποθέματα Ni όσο και στα σύνθετα αποθέματα Ni/SiC, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα :

Απλά αποθέματα Ni:

1. Το απόθεμα του νικελίου το οποίο έχει αναπτυχθεί παρουσιάζει τιμές τραχύτητας που κυμαίνονται από 0,87-2,26 μm .
2. Η τραχύτητα του απλού αποθέματος νικελίου παίρνει τη μικρότερη τιμή σε χαμηλές τιμές συχνότητας ανεξάρτητα από τη τιμή του επιβαλλομένου παλμού.

Σύνθετα αποθέματα Ni/SiC:

1. Τα σύνθετα αποθέματα που αναπτύχθηκαν παρουσιάζουν τιμές τραχύτητας που κυμαίνονται από 0,52 – 0,84 μm .
2. Τα σύνθετα αυτά αποθέματα παρουσιάζουν χαμηλότερη τιμή τραχύτητας σε σχέση με τα απλά αποθέματα που αναπτύχθηκαν στο ίδιο υπόστρωμα.

6.5 Μελέτη σκληρότητας των απλών αποθεμάτων Ni και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC

Από τις μετρήσεις της σκληρότητας που έγιναν τόσο στα απλά αποθέματα Ni όσο και στα σύνθετα αποθέματα Ni/SiC, πρόεκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα :

Απλά αποθέματα Ni:

1. Για υψηλές τιμές επιβαλλόμενου παλμού (d.c = 90%) η σκληρότητα στα αποθέματα νικελίου παρουσιάζει αρκετά υψηλή τιμή 333HV.
2. Γενικά η σκληρότητα των απλών αποθεμάτων νικελίου κυμαίνεται από 264 – 333 HV έτσι συμπεραίνουμε ότι δεν έχουμε μεγάλες διακυμάνσεις στην τιμή της σκληρότητας κατά την επιβολή διαφορετικών τιμών παλμού.

Σύνθετα αποθέματα Ni/SiC:

1. Τα σύνθετα αποθέματα που αναπτύχθηκαν παρουσιάζουν σκληρότητα που κυμαίνεται από 339 – 377 HV.
2. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρουσιάζουν και αύξηση της τιμής της σκληρότητάς τους με αύξηση της τιμής του παλμού απόθεσης.
3. Επίσης, τα σύνθετα αποθέματα παρουσιάζουν πολύ μεγάλη αύξηση της σκληρότητάς τους σε σχέση με τα απλά αποθέματα τα οποία έχουν παρασκευαστεί με τις ίδιες συνθήκες.

6.6 Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας των απλών αποθεμάτων Ni και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC

Από τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των απλών αποθεμάτων Ni αλλά και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC, χρησιμοποιώντας την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM πρόεκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

Απλά αποθέματα Ni:

1. Σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος ευνοούν την ανάπτυξη κρυστάλλων νικελίου με μορφή τετραγωνικών πυραμίδων-τυπικοί κρύσταλλοι [100].
2. Σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και διάφορες τιμές συχνότητας δεν ευνοεί την ανάπτυξη ομοιόμορφων κρυστάλλων νικελίου.

Σύνθετα αποθέματα Ni/SiC:

Ευνοούν την ανάπτυξη των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC και την πολύ καλή ενσωμάτωση των σωματιδίων του ανθρακοπυριτίου στη μήτρα του νικελίου.

Γενικό Συμπέρασμα - Προοπτικές

Με την ολοκλήρωση της μελέτης των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας είναι φανερή η θετική επίδραση της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης Ni και ακόμη περισσότερο του συστήματος Ni/SiC σε υπόστρωμα ναυπηγικού χάλυβα όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες.

Το είδος, το μέγεθος και η συγκέντρωση του ενισχυτικού υλικού στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, σε συνδυασμό με τη σωστή επιλογή παραμέτρων παλμικού ρεύματος, οδηγούν στην παρασκευή επικαλύψεων με βελτιωμένες ιδιότητες. Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος στη συναπόθεση μικροσωματιδίων

SiC, οδηγεί σε αποθέματα με αυξημένα ποσοστά συναπόθεσης και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Ανάλογα με τις συνθήκες επιβολής παλμικού ρεύματος, παράγονται αποθέματα με υψηλές τιμές μικροσκληρότητας και μεγάλης αντοχής στην τριβή και στη φθορά.

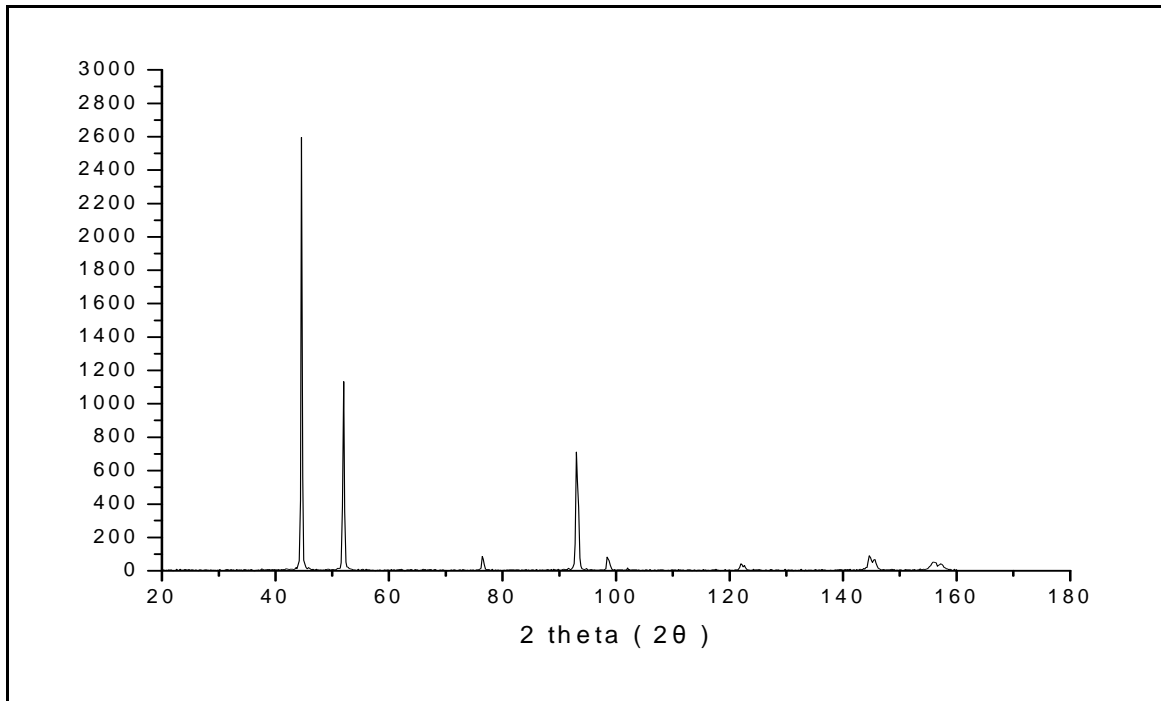
Οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις σε μεταλλική μήτρα νικελίου έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά στη ναυπηγική κυρίως στις πρώρες παγοθραυστικών πλοίων, όπου η ανάγκη για χαμηλό συντελεστή τριβής και για αυξημένη σκληρότητα είναι μεγάλη. Επίσης λόγω της μεγάλης αντοχής στην τριβή και στη φθορά έχουν βρεί εφαρμογή σε πληθώρα εξαρτημάτων κινητήρων Diesel, σε άξονες, σε ρουλεμάν και γενικά σε υλικά που καταπονούνται σε κρούση και σε υλικά όπου ο χαμηλός συντελεστής τριβής είναι απαραίτητος. Οι προοπτικές για συστηματική εφαρμογή στη ναυπηγική είναι ακόμα πολλές, αν αναλογιστούμε ότι σε ένα πλοίο, το πλήθος των μεταλλικών μονάδων και εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται είναι μεγάλο.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

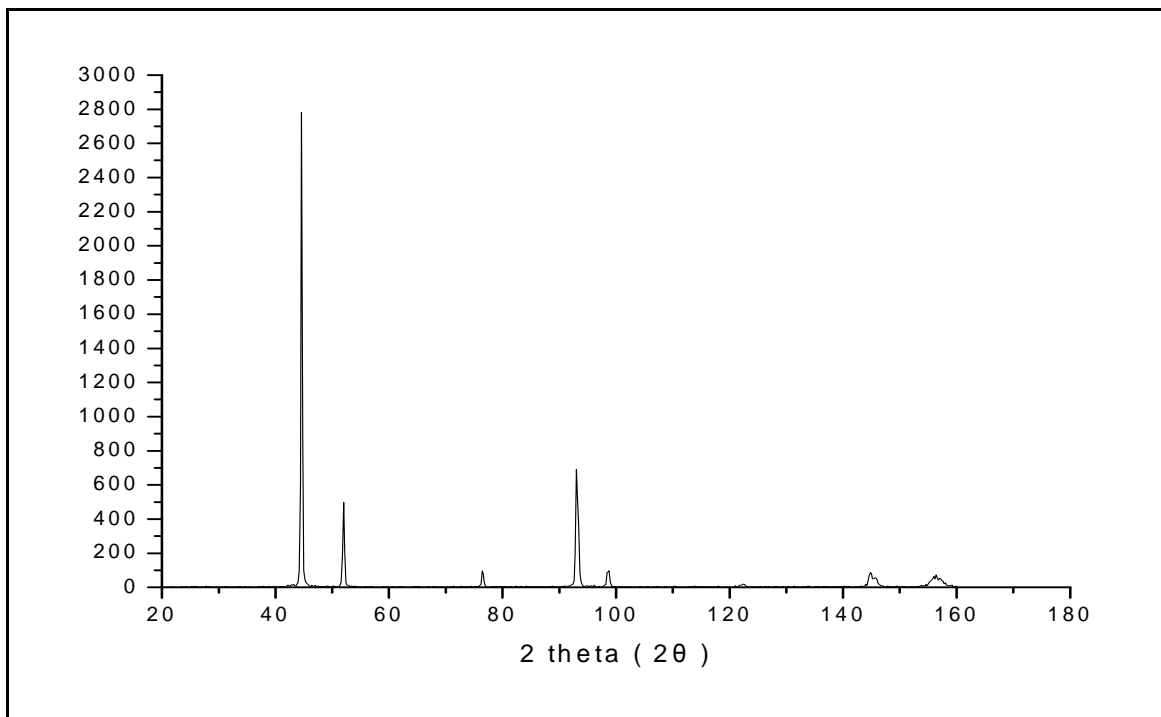
Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των απλών και σύνθετων αποθεμάτων

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα απλά και σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε υπόστρωμα χάλυβα σε συνθήκες παλμικού ρεύματος.

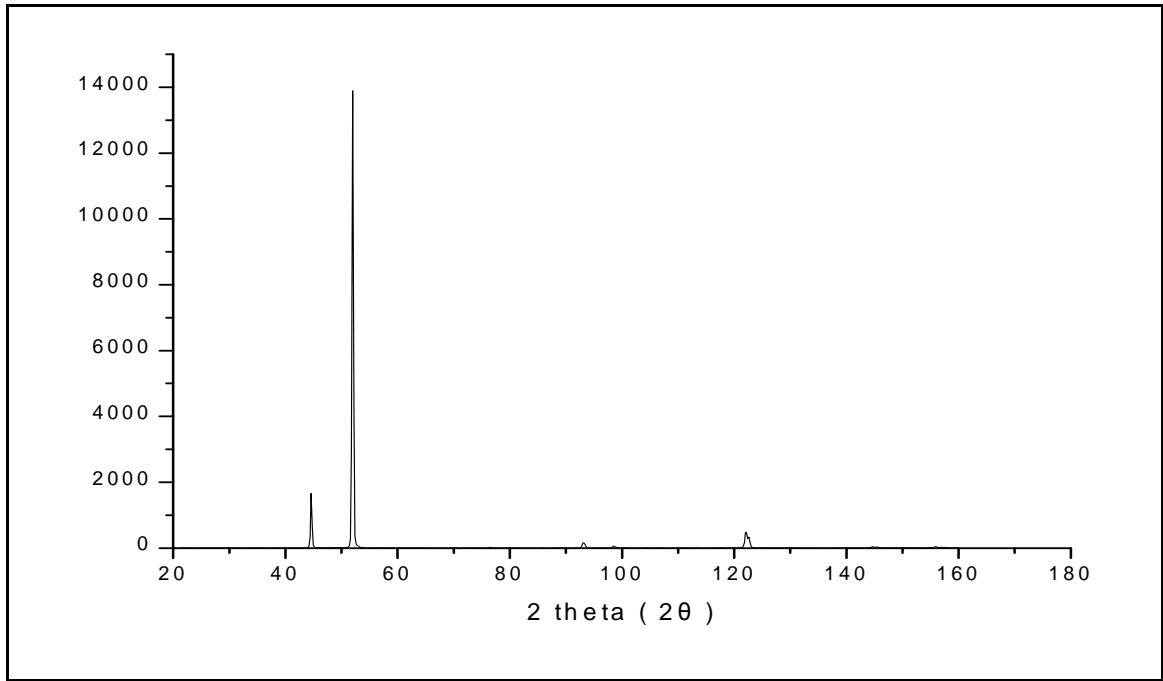
Αποθέματα Ni		
A/A δοκ.	ν (Hz)	dc
συνεχές	-	-
1	10	90
3	1	90
4	0,1	90
5	0,01	90
6	1	50
7	0,1	50
8	0,01	50
9	10	50
10	1	30
11	0,1	30
12	10	30
13	0,01	30
ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ Ni/SiC		
14	0,01	90
15	0,01	50
16	0,01	30
17	-	συνεχές



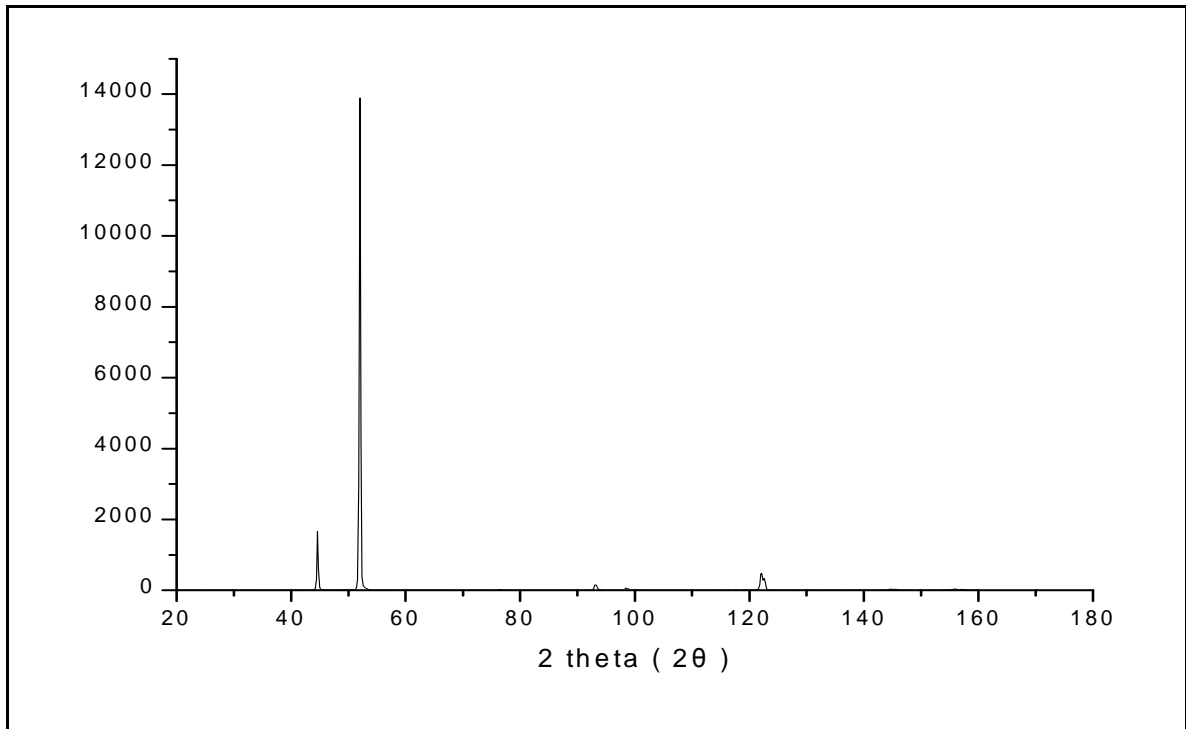
Συνεχές



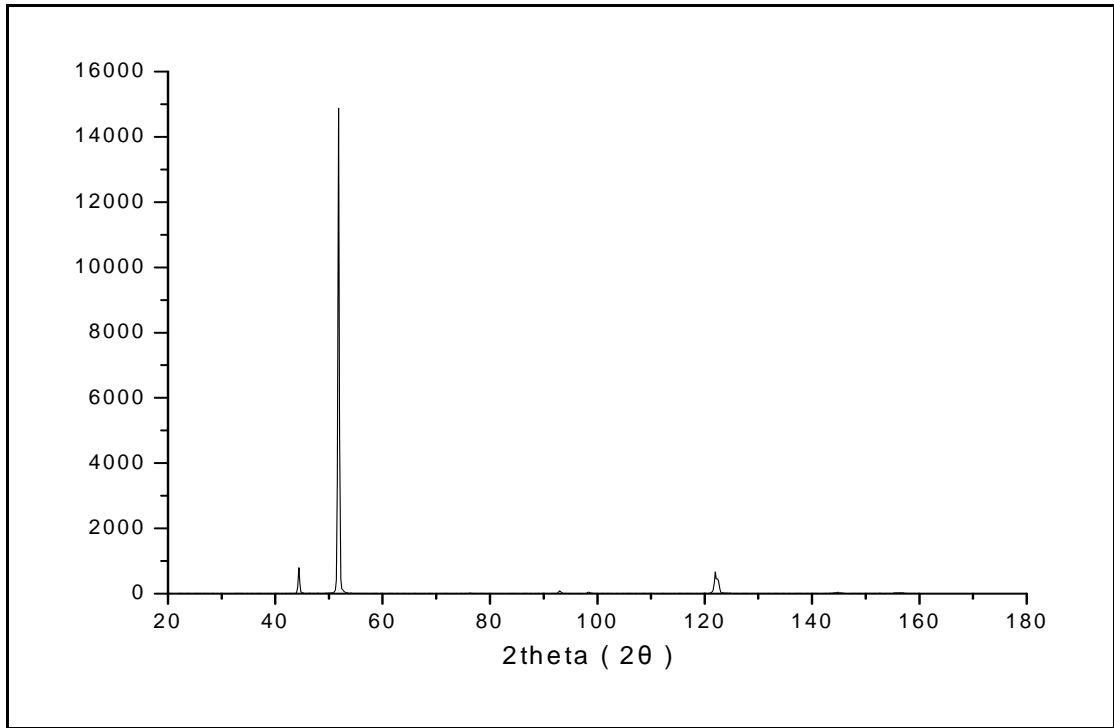
1



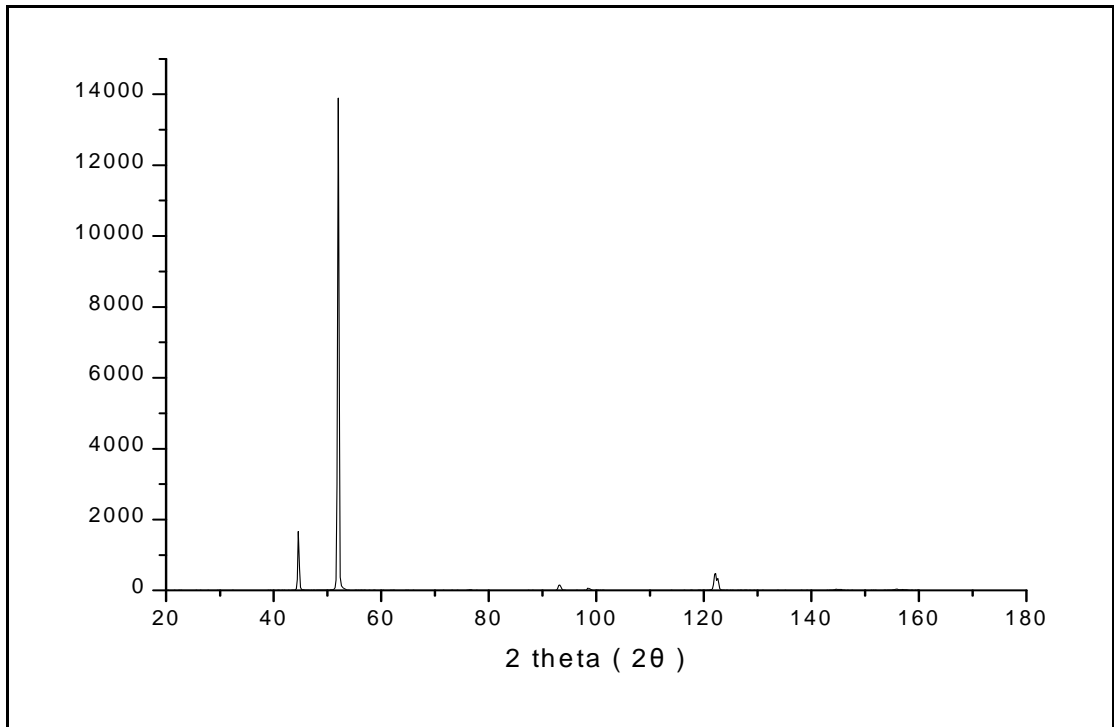
3



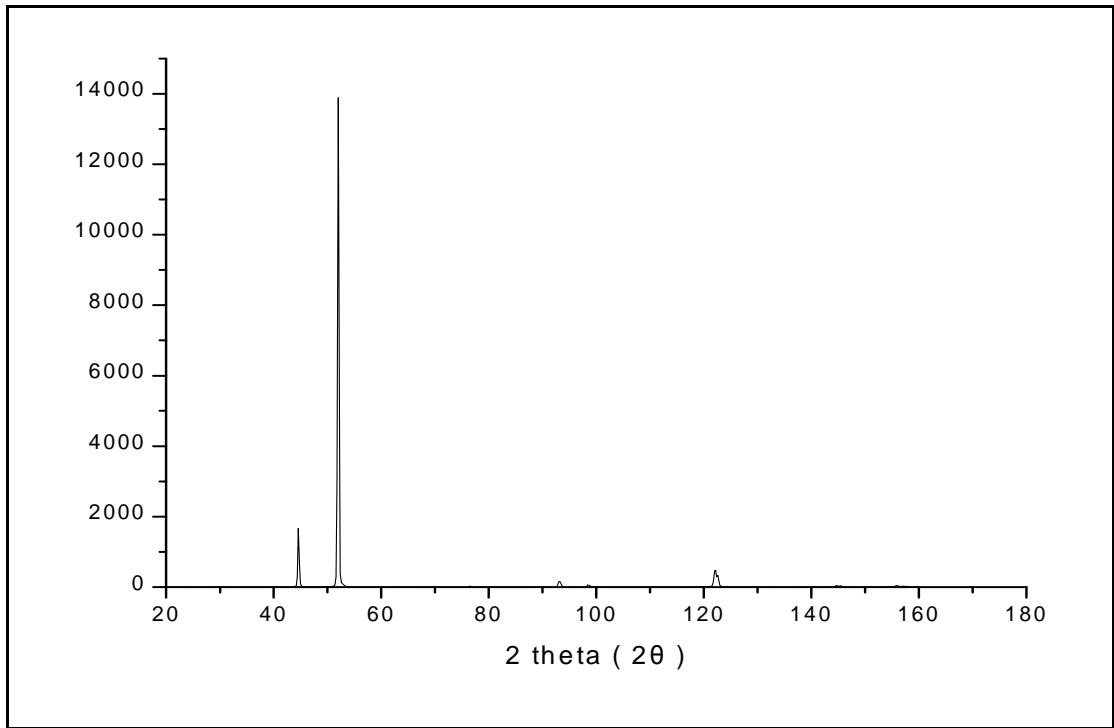
5



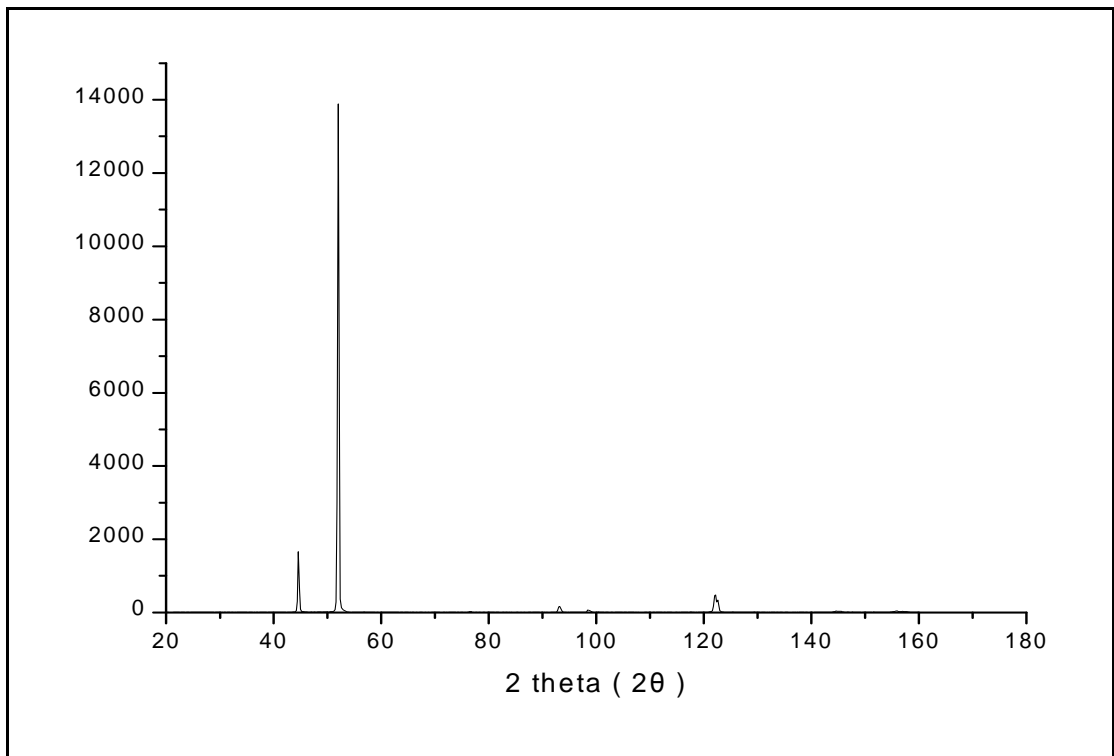
6



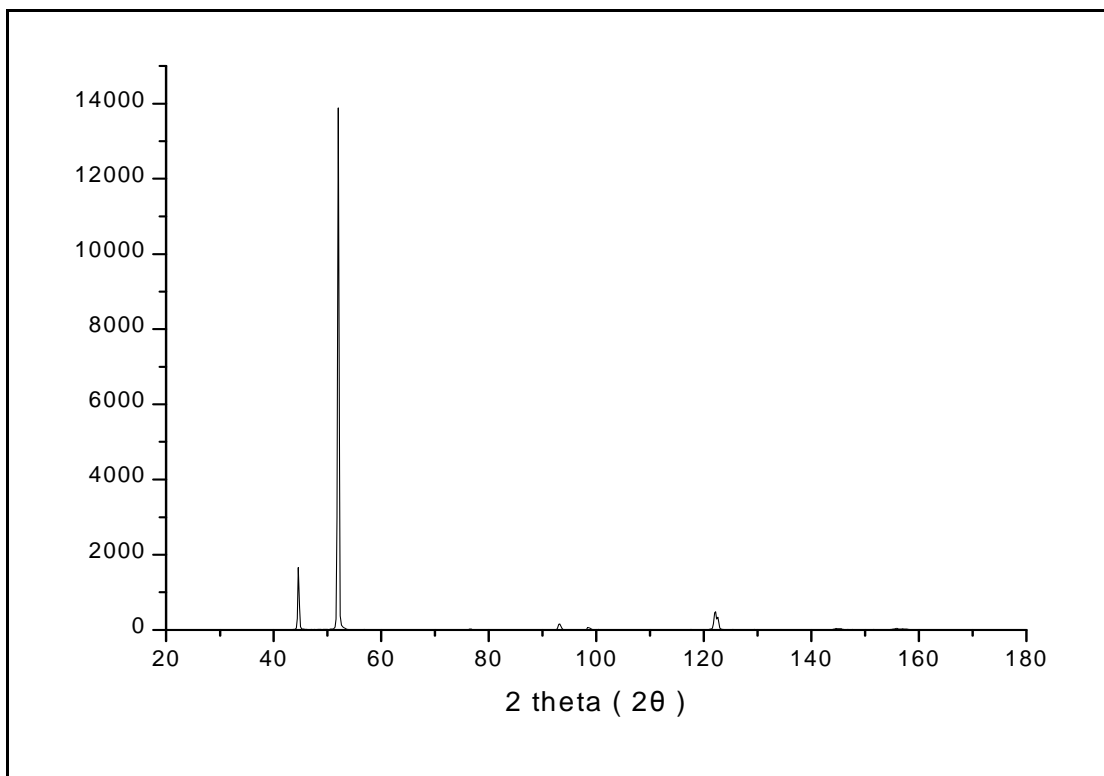
8



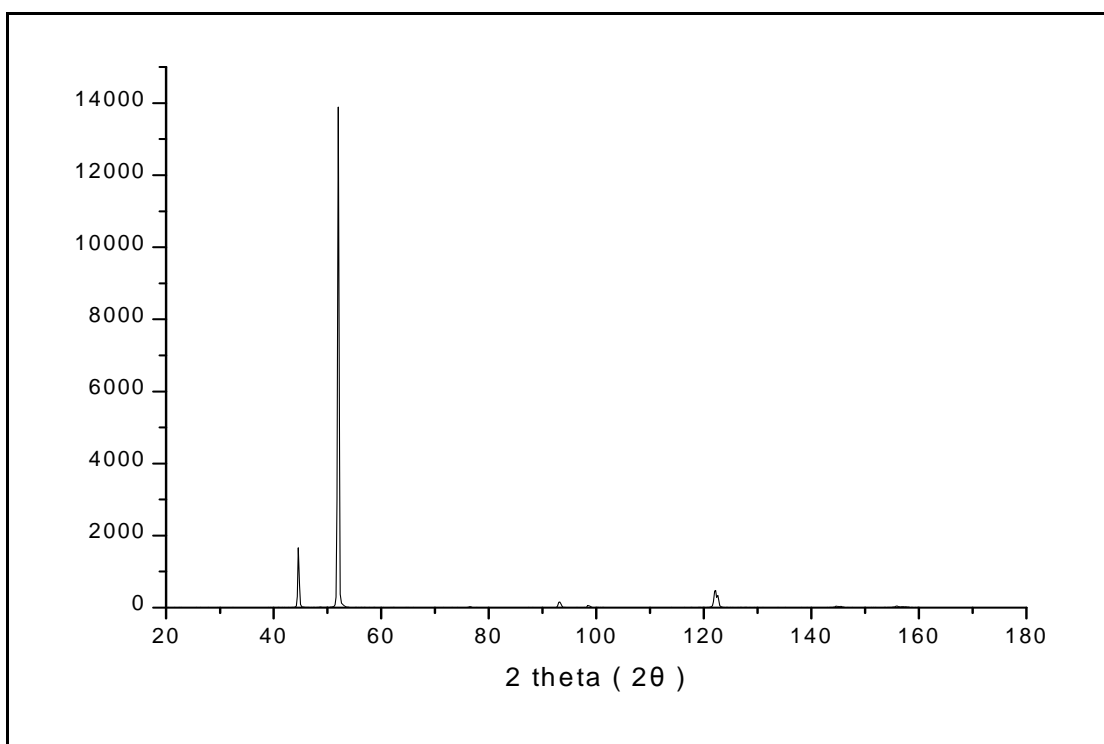
10



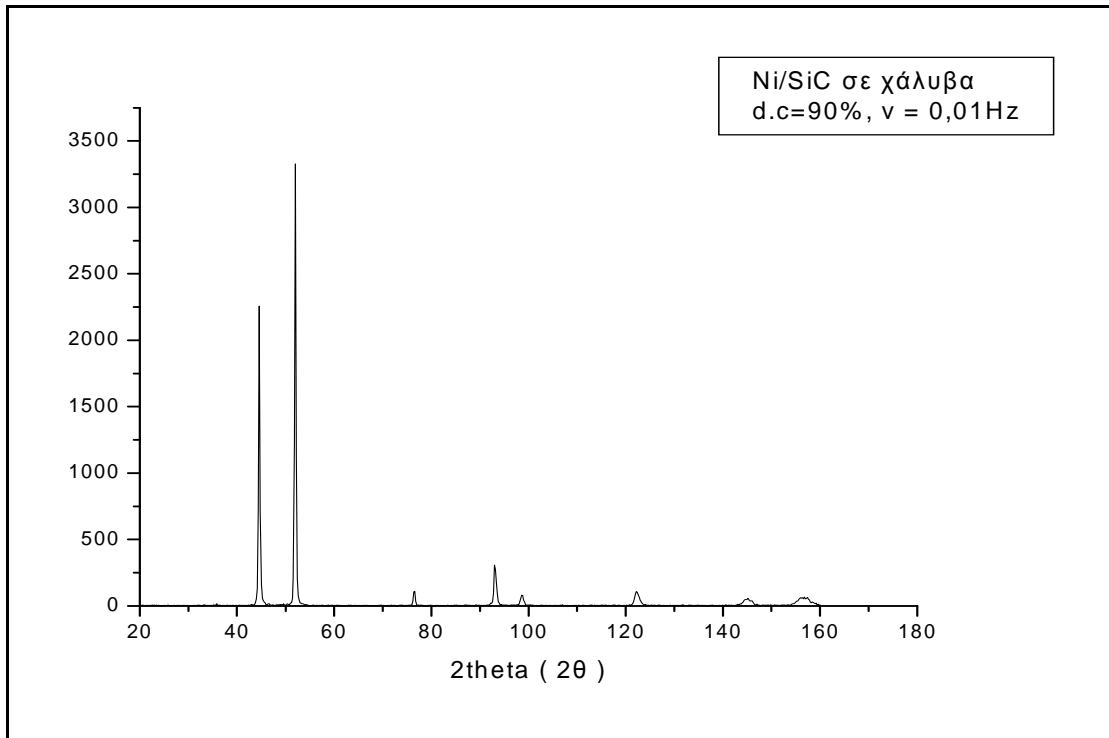
11



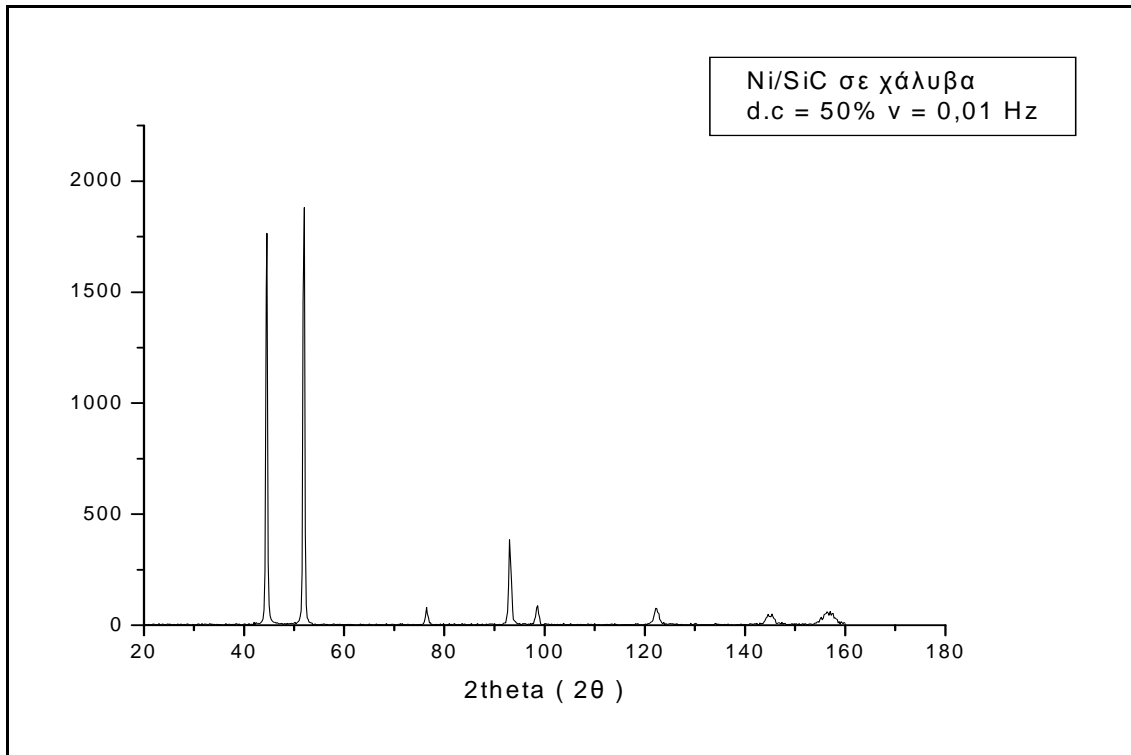
12



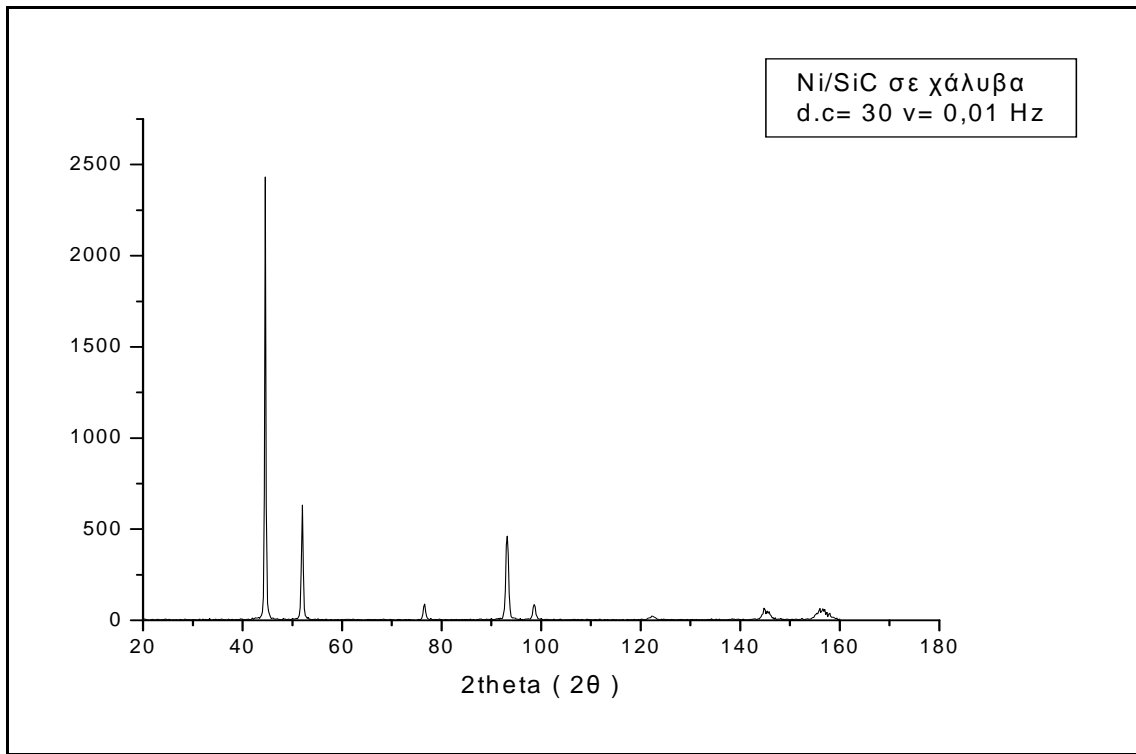
13



14



15



16

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ν. Σπυρέλλης, *Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*, Αθήνα, 1997
2. Κ. Κόλλια, *Διδακτορική Διατριβή*, Αθήνα, 1990
3. Δ. Μαγκανάρης, *Διπλωματική Εργασία*, Αθήνα, 2000
4. Σ. Ψαρρού, *Διδακτορική Διατριβή*, Αθήνα, 2000
5. Π. Γύφτου, *Διδακτορική Διατριβή*, Αθήνα, 2001
6. Γ. Χρυσουλάκης, Δ. Παντελής, *Επιστήμη και Τεχνολογία Μεταλλικών Υλικών*, εκδ. Παπασωτηρίου, Αθήνα, 1996
7. G. Maurin, *Oberfläche Surface*, 11 (1990) p.297, 309
8. N. Spyrellis, *Thèse d'Etat*, Paris (1982)
9. E. Raub, K.Müller, *Fundamentals of Metal Deposition*, Elsevier, 1967
10. M. Schlötter, *Trans. Farad. Soc.*, 31 (1935) 1177
11. J.C Puippe, N. Ibl, *Plat. Surf. Fin.*, 66(6) (1980) 775
12. J.C Puippe, N. Ibl, *J. Appl. Electrochem.*, 10 (1980) 775
13. J.W. Dini, "Electrodeposition: The Materials Science of Coating and Substrates", Noyes Publications, USA (1993), 195-248, 119-124
14. D.T. Chin, R Sethi, J. Mc. Breen, *J. Electrochem. Soc*, 129 (1982) 2677
15. W. Sullivan, *Plat. Surf. Fin.*, 62 (1975) 139
16. A.J. Bard (ed.), «*Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements*», Marcel Dekker, New York (1982), Chapter III-3
17. S. Armyanov, G. Sorirova–Charakova, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) p.3454
18. N.A. Kostin, A.K.Krivtsov, V.S. Abdulin & V.A. Zabludovskii, *Elektrokhimiya*. 18 (1982) p.210
19. G. Raichevski, *Zashch. Met.*, 17N^o6 (1981) p.719
20. V.A. Zabludovskii, *Zashch Met.*, 19N^o5 (1983) p.818
21. Κ.Κόλλια, Ν.Σπυρέλλης, J. Amblard & Π.Ο. Σακελλαρίδης, Πρακτικά "12^{ου} Πανελληνίου Συνέδριου Χημείας", Θεσσαλονίκη, Β(1988) σελ.758
22. P.T. Tang, P. Leisner & P. Moller, SUR/FIN'93, Anaheim (21-24 June 1993)

- 23.** P.T. Tang, T.Watanabe, J.E.T. Andersen & G.Bech-Nielsen,
J. Appl. Electrochem., 25 (1995) p.347
- 24.** D. Hull, T.W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, 2nd ed.,
Cambridge University Press, 1996, p.1-8, 17-21
- 25.** T.W. Clyne, P.J. Withers, *An Introduction to Metal Matrix Composites*,
Cambridge University Press, 1993, p.7-10
- 26.** J.M. Dorlot, J.P Bailon, J. Mausounane, *Des Materiaux*, Edition d'Ecole
Polytechnique de Montreal, 1986, p.414-415, 432-433
- 27.** M. Taya, R.J. Arsenault, *Metal Matrix Composites-Thermomechanical
Behavior*, Pergamon Press, 1989, p.1-8,17,101-109,113-173,160-
161,177-207
- 28.** C.G Fick, J.D. Prince, *Trans. Electrochem. Soc.*, 54 (1982) 10
- 29.** G.D. Spenceley, BISRA Report MW/INT & 10 (1962) 10
- 30.** M. Ohring, *Engineering Materials Science*, Academic Press, USA,1995,
p.471-472,484-486
- 31.** J.P. Celis, J.R. Roos, *Reviews on Coatings and Corrosion*, V(1-4)
(1982),30
- 32.** J.P. Roos, J.P. Celis, J.Fransaer, C. Buelens, *JOM*, 42(11)(1990) 60
- 33.** G.R. Lakshminarayanan, E.S. Chen, F.K. Sauter, *Plat. Surf. Fin*, 63
(1976) 38
- 34.** V.O. Nwoko, L.L. Shreir, *Corrossion*, 31(1975) 252
- 35.** B.P. Cameron, J.A. Carew, J. Foster, *Proc. 10th Inter. Congr. Metal
Finishing*, 1980, 219
- 36.** F.K Sautter, *J. Electrochem. Soc.*, 110(6)(1963) 557
- 37.** K. Naitoh, S.Matsumura, K. Araki, *Proc. 10th Inter. Congr. Metal
Finishing*, 1980, 224
- 38.** W. Metzger, R. Ott, *Galvanotechnik*, 61(1970) 12
- 39.** M. Ruimi, R. Martinou, *Proc. Interfinish '88*, Paris, 1988, 12
- 40.** Project Brire EuRam Breu – CT-91-0402
- 41.** T.W. Tomaszewski, R.J. Claus, H. Brown, *Proc. Amer. Electroplaters
Soc*, 50 (1963) 169
- 42.** V.P. Greco, W. Baldauf., *Plating*, 55 (1968) 250

43. O. Berkh, A. Bodnevas, J. Zahavi, *Plat. Surf. Finish.*, 82(11)(1995) 62
44. M. Ghouse, M. Viswanathan, E.G. Ramachandran, *Metal Finishing*, 78(4) (1980) 44
45. W. Metzger, T. Florian, *Metalloberfläche*, 34(7) (1974) 274
46. N. Guglielmi, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 1009
47. M.H. Fawzy M.M. Ashour, A.M. Abd. El-Halim, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 74(2) (1996) 72
48. F. Mathis, B. Pierrag, B. Lavelle, B. Criqui, Proc. 24th ISATA-Int. Sympos. Automotive Tech. And Automation, 20-24 May,1991, Florence
49. S.K.Kim, H.J. Yoo, *Surf. Coat. Tech.*, 108-109 (1998) 564
50. R.V. Williams, P.W. Martin, Proc. 6th Congress Metal Finishing, 1964, 182
51. J.P. Celis, J.R. Roos, W. VanVooren, J. Vanhumbecck, *Oberfläche Surface*, 6 (1987) 16
52. I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaer, J.P. Celis, *Corrosion Science* 45 (2003) 1173
53. I. Garcia, J. Fransaer, J.P. Celis, *Surf. Coat. Techn.*, 148 (2001) 171
54. E.J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 413
55. P.K.N. Barlett, Industrial Training Report AKZO, Arnhem, 1980, p.10
56. G. Maurin, A. Lavanant, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 1113
57. J.P. Celis, J.R. Roos, *Surface Engineering-Surface Modification of Materials*, (1984), p.614-627
58. B. Szczygiel, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 73(4) (1995) 142
59. P. Nowak, R. Socha, M. Kaishera, J. Fransaer, J.P. Celis, Z. Stoinov, *J. Appl. Electrochem.*, 30(2000) 429
60. S.W. Watson, *J. Electrochem. Soc.*, 140(8) (1993) 2235
61. M. Στρουμπούλη, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2006
62. R. Wiart, *Thèse d'Etat*, Paris (1968), *Oberfläche Surface* 9 (1968) p.218, 241, 275
63. J. Amblard, *Thèse d'Etat*, Paris (1976)
64. M. Zamin & M.B. Ives, *Corrosion* 29 (1973) p.319

- 65.** S.T Berezina, L.V. Burnasheva, A.N. Gilmanov, I.K. Muzeev & R.M. Saggeva, *Elektrokhimiya*, 10(1974) p.948
- 66.** P.J Goodhew, F.J. Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*, 2nd ed, Taylor & Francis Inc., 1988, p.106-110, 154-166
- 67.** J.F. Shackelford, *Introduction to Materials Science for Engineers*, 4th ed., Prentice Hall, 1996, p.152-158, 555-557
- 68.** Β. Παπάζογλου, *Ναυπηγική Τεχνολογία*, Αθήνα, 1995