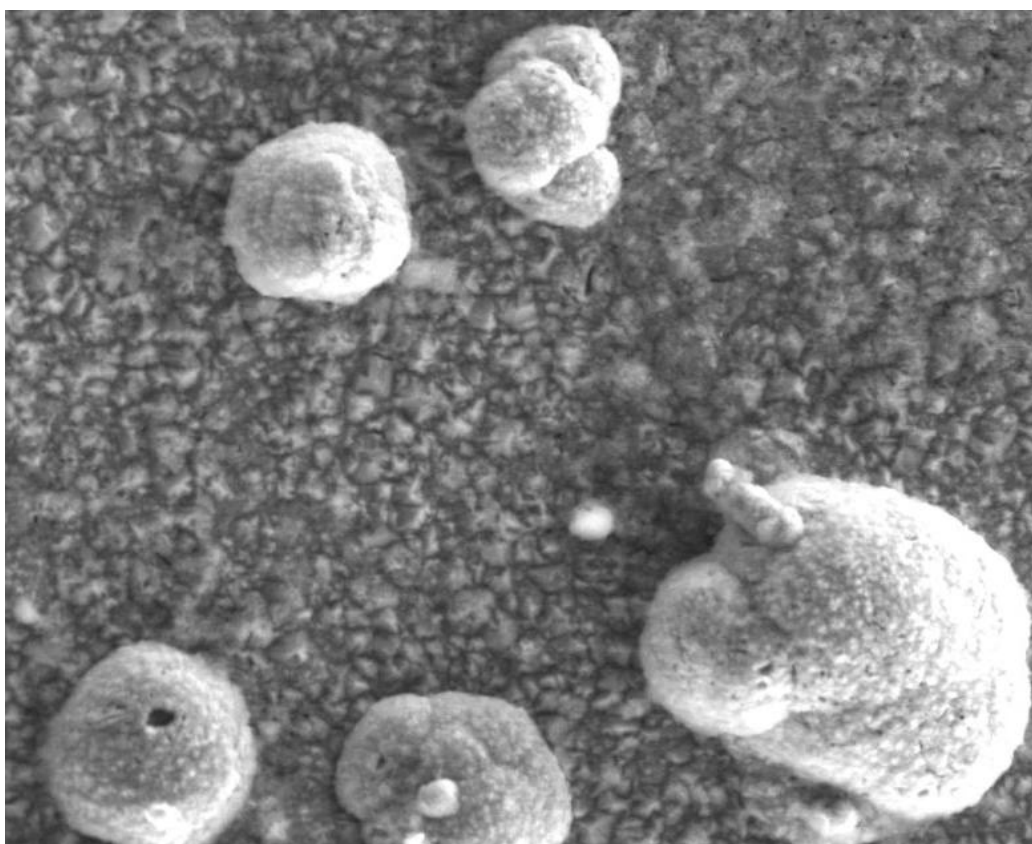




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni/ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΩΝ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΡΙΑΣ Π. ΒΟΛΙΩΤΗ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. ΚΟΛΛΙΑ

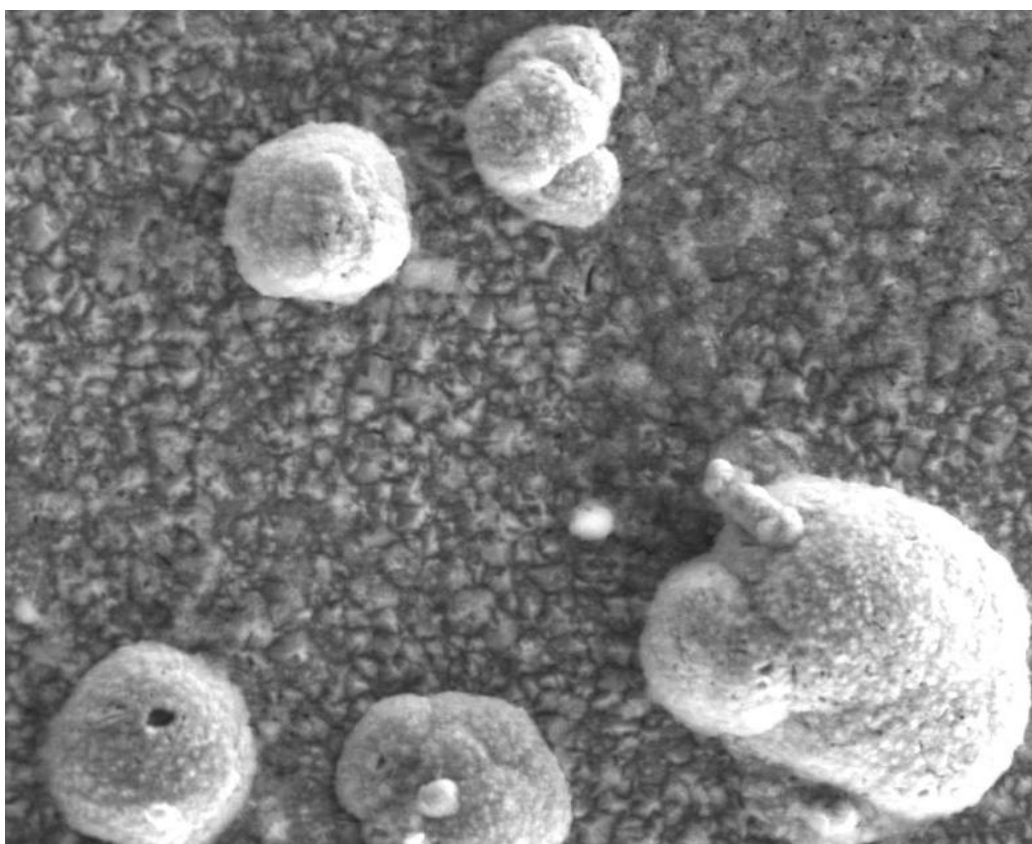
Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni/ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΩΝ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΡΙΑΣ Π. ΒΟΛΙΩΤΗ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. ΚΟΛΛΙΑ

Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni/ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΡΙΑΣ Π. ΒΟΛΙΩΤΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. ΚΟΛΛΙΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ (επίβλεψη)

Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Σ. ΧΑΜΗΛΑΚΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2014

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο: «*Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Ni/Φουλερενίων*» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2013-2014.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας και με στήριξαν σε αυτή την πορεία.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές και ειλικρινείς μου ευχαριστίες προς την Καθηγήτρια ΕΜΠ, κυρία Κωνσταντίνα Κόλλια, για την επιλογή και ανάθεση του πρωτότυπου αυτού θέματος, το ενδιαφέρον, τις συμβουλές και την καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Κωνσταντίνο Κορδάτο, Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ, καθώς και τον κύριο Στυλιανό Χαμηλάκη, Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ, για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Υποψήφια Διδάκτορα κυρία Μαρία-Μυρτώ Δαρδαβίλα, για το χρόνο που διέθεσε, για την υπομονή της καθώς και για την πολύτιμη και ουσιαστική βοήθεια που μου προσέφερε σε όλα τα στάδια της εργασίας αυτής.

Ευχαριστώ επίσης τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας, για τη συμπαράσταση και τη βοήθειά τους, όπως και το προσωπικό του Οριζόντιου Εργαστηρίου για τη συμβολή στο στάδιο χαρακτηρισμού των αποθεμάτων.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ εκφράζω προς την οικογένειά μου για τη στήριξη και τη συμπαράσταση σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Μαρία Βολιώτη

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2014

Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος	v
Περίληψη	xi
Abstract	xv
I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1. Στοιχεία κρυσταλλογραφίας – Κρυσταλλική δομή των μετάλλων	3
1.1. Εισαγωγή	3
1.2. Στοιχεία κρυσταλλογραφίας	3
1.2.1. Κρυσταλλικό πλέγμα και μοναδιαία κυψελίδα	3
1.2.2. Κρυσταλλικά συστήματα και πλέγματα Bravais	5
1.2.3. Δείκτες κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων και επιπέδων	6
1.3. Η κρυσταλλική δομή των μετάλλων	7
1.4. Βιβλιογραφία 1 ^{ου} Κεφαλαίου	8
2. Το Νικέλιο	9
2.1. Εισαγωγή	9
2.2. Ιδιότητες	9
2.3. Εφαρμογές	10
2.3.1. Εφαρμογές νικελίου	10
2.3.2. Κράματα νικελίου και εφαρμογές	10
2.4. Βιβλιογραφία 2 ^{ου} Κεφαλαίου	12
3. Τα Φουλερένια	13
3.1. Ο άνθρακας – Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα	13
3.2. Ανακάλυψη των φουλερενίων – Ιστορική αναδρομή	15
3.3. Η δομή του μορίου	17
3.3.1. Το φουλερένιο C ₆₀	18
3.3.2. Ανώτερα φουλερένια	19
3.4. Ιδιότητες των φουλερενίων	20
3.4.1. Κρυσταλλικό C ₆₀ – Φουλερίτης	20
3.4.2. Διαλυτότητα των φουλερενίων	22
3.4.3. Χημεία των φουλερενίων	23

3.5. Παρασκευή των φουλερενίων	25
3.5.1. Σύνθεση των φουλερενίων	25
3.5.2. Παραλαβή, καθαρισμός και διαχωρισμός των φουλερενίων	27
3.5.2.1. Εξαγωγή – Παραλαβή των φουλερενίων	27
3.5.2.2. Περαιτέρω καθαρισμός – Διαχωρισμός των φουλερενίων	29
3.6. Εφαρμογές των φουλερενίων	31
3.7. Βιβλιογραφία 3 ^{ου} Κεφαλαίου	33
4. Ηλεκτρολυτική απόθεση μεταλλικών υλικών – Επινικέλωση	41
4.1. Μεταλλικές επικαλύψεις – Επιμεταλλώσεις	41
4.2. Βασικά στοιχεία ηλεκτροχημείας	42
4.2.1. Ηλεκτρόλυση και οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	42
4.2.2. Νόμοι της ηλεκτρόλυσης	43
4.2.3. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα σε επαφή με το ηλεκτρόδιο – Η φορτισμένη διεπιφάνεια	43
4.3. Ηλεκτρολυτικές μεταλλικές επικαλύψεις	45
4.3.1. Εισαγωγή	45
4.3.2. Βασικές αρχές επιμετάλλωσης	46
4.3.3. Μικροκρυσταλλική δομή των μεταλλικών επικαλύψεων	48
4.3.4. Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων	48
4.3.5. Πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας	49
4.3.6. Χρήση προσθέτων κατά την επιμετάλλωση	51
4.4. Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου – Επινικέλωση	52
4.4.1. Εισαγωγή	52
4.4.2. Ηλεκτρολυτικά λουτρά και άνοδοι για την επινικέλωση	52
4.4.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή και τις ιδιότητες των αποθεμάτων κατά την επινικέλωση	54
4.5. Βιβλιογραφία 4 ^{ου} Κεφαλαίου	58
5. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις	61
5.1. Σύνθετα υλικά	61
5.1.1. Εισαγωγή – Ορισμός σύνθετων υλικών	61
5.1.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των σύνθετων υλικών	62
5.1.3. Ταξινόμηση – Κατηγορίες σύνθετων υλικών	63
5.1.4. Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας: δομή, ιδιότητες, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα	64

5.2. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας	65
5.2.1. Εισαγωγή	65
5.2.2. Επίδραση των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην παρασκευή και τις ιδιότητες των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων	66
5.3. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου	70
5.4. Βιβλιογραφία 5 ^{ου} Κεφαλαίου	71
II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	77
6. Παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Νί/φουλερενίων	79
6.1. Προετοιμασία δείγματος – Προκατεργασία δοκιμίων	79
6.2. Παρασκευή του λουτρού της επινικέλωσης	79
6.3. Χαρακτηριστικά των προστιθέμενων φουλερενίων	79
6.4. Πειραματική διάταξη	81
6.5. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	84
6.6. Βιβλιογραφία 6 ^{ου} Κεφαλαίου	86
7. Χαρακτηρισμός των σύνθετων αποθεμάτων	87
7.1. Μελέτη δομής των σύνθετων αποθεμάτων – Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)	87
7.1.1. Εισαγωγή	87
7.1.2. Περίθλαση ακτίνων-X από κρυστάλλους – Νόμος του Bragg	88
7.1.3. Τεχνικές και οργανολογία της περίθλασης ακτίνων-X	90
7.1.4. Υπολογισμός εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών	93
7.1.5. Προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων	94
7.2. Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων – Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης & Φασματοσκοπία Διαχεόμενης Ενέργειας (SEM-EDAX) ..	95
7.2.1. Εισαγωγή	95
7.2.2. Αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με στερεά σώματα	95
7.2.3. Οργανολογία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης	97
7.2.4. Φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας ακτίνων-X	98
7.3. Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων – Μέτρηση μικροσκληρότητας, Μέθοδος Vickers	99
7.3.1. Εισαγωγή	99
7.3.2. Μέθοδος μικροσκληρομέτρησης κατά Vickers	100
7.4. Βιβλιογραφία 7 ^{ου} Κεφαλαίου	101

8. Πειραματικά αποτελέσματα	103
8.1. Προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των αποθεμάτων	103
8.1.1. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ	103
8.1.2. Εκλεκτικοί προσανατολισμοί (textures) των σύνθετων επικαλύψεων Νί/μίγματος φουλερενίων	108
8.1.3. Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών	110
8.2. Μορφολογία επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων	111
8.2.1. Μακροσκοπική παρατήρηση	111
8.2.2. Μικροσκοπική παρατήρηση	112
8.3. Εκτίμηση του ποσοστού συναποτιθέμενων σωματιδίων	143
8.4. Μέτρηση μικροσκληρότητας των αποθεμάτων	145
8.5. Βιβλιογραφία 8 ^{ου} Κεφαλαίου	147
III. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	149
9. Συμπεράσματα – Προοπτικές έρευνας	151
9.1. Συμπεράσματα	151
9.2. Προτάσεις – Προοπτικές έρευνας	153
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	155

Περίληψη

Η ηλεκτρολυτική απόθεση μεταλλικών υλικών αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο βιομηχανικής επιμετάλλωσης, λόγω της ευκολίας εφαρμογής της και της δυνατότητας παραγωγής αποθεμάτων με προκαθορισμένες ιδιότητες, με απλή μεταβολή των συνθηκών λειτουργίας.

Το νικέλιο ως μέταλλο επικάλυψης επιφανειών συναντάται σε πάρα πολλές εφαρμογές και ως εκ τούτου, η επινικέλωση αποτελεί μια χαρακτηριστική και ενδελεχώς μελετημένη περίπτωση ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, με ιδιαίτερη εμπορική σημασία. Η επινικέλωση χρησιμοποιείται για βελτίωση της αισθητικής διαφόρων αντικειμένων, αντιδιαβρωτική προστασία, επισκευή των φθαρμένων εξαρτημάτων των μηχανών κ.ά. Βασικό πλεονέκτημα της ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθώς και η μεγάλη ποικιλία τύπων αποθεμάτων νικελίου που επιτυγχάνονται από αυτά, με την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ηλεκτρόλυσης.

Η τεχνική της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης επιτρέπει, επιπλέον, την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων που με άλλες τεχνικές είναι πολύ δύσκολο ή αδύνατο να παραχθούν. Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση, όπως ονομάζεται, αποτελεί αντικείμενο έρευνας και παράλληλα εφαρμόζεται στη βιομηχανία εδώ και δεκαετίες. Κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση, αδρανή σωματίδια, τα οποία βρίσκονται ομοιογενώς διεσπαρμένα στο λουτρό της επιμετάλλωσης, ενσωματώνονται στη μεταλλική μήτρα. Οι σύνθετες μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις που προκύπτουν με αυτή τη διαδικασία, συμπεριλαμβάνονται στα σύνθετα υλικά και ειδικότερα στην κατηγορία των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites - MMCs).

Γενικά, τα σύνθετα υλικά έχουν το μεγάλο πλεονέκτημα ότι συνδυάζουν τις ιδιότητες των συστατικών που τα αποτελούν με αποτέλεσμα να διαθέτουν νέες και βελτιωμένες ιδιότητες, που κανένα από τα αρχικά υλικά δεν εμφανίζει αν χρησιμοποιηθεί μεμονωμένα. Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση αδρανών σωματιδίων ως ενισχυτικών μέσων διασποράς εντός της μεταλλικής μήτρας, έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί στην παρασκευή τεχνολογικά προηγμένων σύνθετων υλικών με βελτιωμένες - σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις - ιδιότητες, ικανών να πληρούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις και να διαθέτουν τα επιθυμητά λειτουργικά χαρακτηριστικά για κάθε εφαρμογή. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής στοχεύει κυρίως στη βελτίωση της μηχανικής, τριβολογικής και αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των μεταλλικών αποθεμάτων. Οι σύνθετες μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις βρίσκουν διαρκώς αυξανόμενη εφαρμογή στη βιομηχανία και ειδικά στην αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροναυπηγική, τη ναυπηγική και τη βιομηχανία παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

Ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός και κατ' επέκταση οι ιδιότητες των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων επηρεάζονται από μεγάλο αριθμό παραμέτρων, εκ των οποίων σημαντικότερες είναι: α) η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η παρουσία, ή μη, πρόσθετων ουσιών, β) οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, και γ) η αλληλεπίδραση του μέσου ενίσχυσης με τη μεταλλική μήτρα και κυρίως τα χαρακτηριστικά των αδρανών σωματιδίων.

Η ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων μήτρας νικελίου έχει μελετηθεί εκτεταμένα ως προς την επίδραση των παραπάνω παραμέτρων, και ιδιαίτερος στις περιπτώσεις όπου η διεσπαρμένη φάση αποτελείται από κεραμικά σωματίδια.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ωστόσο, θεωρήθηκε ενδιαφέρον να ερευνηθεί η δυνατότητα συναπόθεσης φουλερενίων στη μήτρα νικελίου καθώς και η επίδραση των επιβαλλόμενων συνθηκών ηλεκτρόλυσης στη μικροδομή και τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων.

Τα φουλερένια είναι μια από τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα και ανακαλύφθηκαν το 1985. Αποτελούνται από συνδυασμό πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων, οι οποίοι σχηματίζονται από τα άτομα του άνθρακα, με αποτέλεσμα το μόριο να αποκτά δομή κοίλου κυρτού πολυέδρου. Η πιο διαδεδομένη τεχνική σύνθεσής τους είναι η εξάχνωση γραφίτη που ακτινοβολείται με laser ή ηλεκτρικό τόξο. Η δομή των φουλερενίων μπορεί να τροποποιηθεί μέσω ποικίλων διεργασιών και αντιδράσεων και να προκύψουν, έτσι, διάφορα παράγωγα, όπως ενδοεδρικά ή εξωεδρικά φουλερένια, ετεροφουλερένια κ.λπ. Η τροποποίηση των φουλερενίων έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή και βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων τους, όπως π.χ. η διαλυτότητά τους, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα αξιοποίησής τους σε πλήθος εφαρμογών. Λόγω των ξεχωριστών ιδιοτήτων τους, τα φουλερένια, τα τροποποιημένα φουλερένια και τα παράγωγά τους, από την ανακάλυψή τους μέχρι σήμερα μελετώνται σε μεγάλο βαθμό και έχουν χρησιμοποιηθεί σε πλήθος επιστημονικών πεδίων και σε τεχνολογικές, οπτικο-ηλεκτρονικές, βιοτεχνολογικές και ιατρικές εφαρμογές, καθώς και για την ανάπτυξη νέων υλικών. Ακόμη, έχει δοκιμαστεί και η συμπεριφορά τους ως ενίσχυση σε σύνθετα υλικά. Παρ' όλα αυτά, το σύστημα Ni/φουλερενίων είναι ελάχιστα μελετημένο στη βιβλιογραφία.

Η παρούσα διπλωματική εργασία χωρίζεται σε τρία διακριτά μέρη. Το πρώτο, θεωρητικό, μέρος εξετάζει γενικά στοιχεία για την κρυσταλλική δομή των μετάλλων, το νικέλιο και τα σύνθετα υλικά, ενώ ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη δομή, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των φουλερενίων. Το μέρος αυτό αποσκοπεί επίσης στην κατανόηση των βασικών αρχών και παραμέτρων της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, τόσο για την παρασκευή απλών, όσο και σύνθετων αποθεμάτων. Αντίστοιχα, στο δεύτερο, πειραματικό μέρος, αρχικά περιγράφεται η εργαστηριακή διάταξη που χρησιμοποιήθηκε και η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των αποθεμάτων Ni/μίγματος φουλερενίων. Έπειτα, αναλύονται οι βασικές αρχές των μεθόδων χαρακτηρισμού των αποθεμάτων, και στη συνέχεια παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα. Στο τρίτο και τελευταίο μέρος, συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη συγκεκριμένη εργασία και παρουσιάζονται προοπτικές για περαιτέρω έρευνα.

Ειδικότερα:

Παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/μίγματος φουλερενίων (μίγμα C₆₀, C₇₀ και ανώτερων φουλερενίων), πάνω σε ορειγάλκινα υποστρώματα. Σε όλα τα πειράματα που διενεργήθηκαν διατηρήθηκε σταθερή η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού στους 50 °C, το pH στην τιμή 4,4 ενώ στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (τύπου Watts) δεν χρησιμοποιήθηκαν οργανικά πρόσθετα. Όσον αφορά στις συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, τα σύνθετα αποθέματα παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος (DC). Τα σωματίδια του μίγματος φουλερενίων βρίσκονταν ομογενώς διασπαρμένα στο λουτρό της επιμετάλλωσης καθώς κατά την ηλεκτραπόθεση εφαρμόστηκε ισχυρή μαγνητική ανάδευση του λουτρού.

Διατηρώντας σταθερές τις παραπάνω συνθήκες, μεταβλήθηκε η πυκνότητα ρεύματος, j , και η ταχύτητα περιστροφής της καθόδου, Ω , προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση αυτών των

παραμέτρων στην κρυσταλλική δομή των αποθεμάτων, στη μορφολογία των επιφανειών, στο ποσοστό συναπόθεσης των φουλερενίων αλλά και στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων.

Συγκεκριμένα, με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-Χ προσδιορίστηκε ο εκλεκτικός προσανατολισμός και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου. Επακόλουθα, με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης μελετήθηκε η μορφολογία της επιφάνειας των επικαλύψεων και σε συνδυασμό με τη χρήση φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας, εκτιμήθηκε το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων επιτεύχθηκε με τη μέθοδο Vickers σε συσκευή μικροσκληρόμετρου.

Από τις μετρήσεις και τα αποτελέσματα κατά το χαρακτηρισμό των αποθεμάτων διαπιστώθηκε αρχικά ότι η συναπόθεση των προστιθέμενων σωματιδίων του μίγματος φουλερενίων στη μήτρα του νικελίου ήταν επιτυχής. Τα σωματίδια συναποτίθενται σε ποσοστά που ποικίλουν ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και τις υδροδυναμικές συνθήκες που δημιουργούνται εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού, επιβάλλοντας την επικράτηση υψηλά παρεμποδιζόμενων προσανατολισμών των κρυστάλλων του μετάλλου. Επιπλέον, τα σύνθετα αποθέματα εμφανίζουν μεγαλύτερη μικροσκληρότητα σε σχέση με τα απλά αποθέματα νικελίου που έχουν παρασκευαστεί σε ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, και συγκεκριμένα, υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας επιτυγχάνονται με την εφαρμογή μεγαλύτερης πυκνότητας ρεύματος.

Λέξεις Κλειδιά

Σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας, Ηλεκτρολυτική επινικέλωση, Ηλεκτρολυτική συναπόθεση, Φουλερένια, C₆₀, C₇₀, Εκλεκτικός προσανατολισμός, Μικροδομή, Μικροσκληρότητα.

Abstract

The electrolytic deposition (electrodeposition) of metals is the most widely used method for industrial plating, due to the ease of application and the ability to produce deposits with predetermined properties, simply by altering the operating conditions.

Nickel is found in many applications as a metal surface coating, and therefore, nickel plating is a typical, and with particular commercial importance, case of electroplating, which has been studied in detail. Nickel plating is used for the aesthetic improvement of various objects, corrosion protection, repair of damaged machinery parts, etc. One of the basic advantages of nickel electroplating is the large number of plating baths that can be used and the wide variety of nickel deposits obtained with the selection of the appropriate electrolysis conditions.

The technique of metal electrodeposition additionally allows the production of composite coatings, which can be very difficult or even impossible to produce with other techniques. The electrolytic codeposition, as it is called, has been the subject of research and in parallel has been applied in industry for decades. During electrolytic codeposition, inert particles, which are homogeneously dispersed in the plating bath, are incorporated into the metal matrix. The composite metal electrolytic coatings obtained by this process are composite materials and are included in particular in the class of metal matrix composites (MMCs).

In general, composite materials have the great advantage of combining the properties of their ingredients, thus their final properties are new and improved, different from those possessed when the starting materials are used individually. The electrolytic codeposition of inert particles as reinforcement within the metal matrix has been shown to result in the manufacturing of technologically advanced composites, with improved - compared with simple coatings - properties, capable of meeting the necessary requirements and obtaining the desired functional characteristics for each application. The development of this technology is aimed mainly at improving the mechanical, tribological and corrosion behavior of the metal deposits. Composite metal electrolytic coatings find increasing application in industry, especially in automotive, aerospace, shipbuilding and industrial production of integrated circuits.

The crystallographic orientation and hence the properties of the composite electrolytic deposits are affected by a large number of parameters, the most important of which are: a) the composition of the electroplating bath and the possible presence of additives, b) the applied electroplating conditions and the type of current passing through the electrolytic cell, c) the interaction of the reinforcement with the metal matrix and mainly the characteristics of the particles.

The electrolytic production of nickel matrix composite coatings and the effect of the parameters referred above have been extensively studied, particularly when the dispersed phase consists of ceramic particles.

In the present diploma thesis, however, it was considered interesting to investigate the possibility of codeposition of fullerenes in the nickel matrix, as well as the effect of applied electrolysis conditions on the microstructure and the properties of the composite deposits.

Fullerenes are a class of carbon allotropes, discovered in 1985. They consist of a combination of five- and six- membered rings, formed by carbon atoms. Thus, the molecule takes the form

of a hollow convex polyhedron. The most widely used synthesis method is sublimation of graphite, after laser or electric arc irradiation. The fullerene structure can be modified with various processes and reactions resulting in the production of many derivatives, such as endohedral or exohedral fullerenes, hetero- fullerenes etc. Fullerene modification changes and improves certain properties, for example their solubility, enabling their utilization in numerous applications. Due to their unique properties, since their discovery, fullerenes, modified fullerenes and their derivatives have been widely studied and have been used in many scientific fields, in technological, opto-electronic, biotechnological and medical applications, as well as in the development of new materials. Their behavior as a reinforcement in composite materials has also been tested. Nevertheless, the system Ni/fullerene is poorly studied in the literature.

The thesis is divided into three distinct parts. The first, theoretical, part contains general information about the crystalline structure of metals, nickel and composite materials, while special emphasis is given on the structure, properties and applications of fullerenes. This part also aims at understanding the basic principles of electroplating, for the preparation of both simple and composite deposits. Correspondingly, in the second, experimental part, initially, the experimental device used and the procedure followed for the preparation of Ni/fullerene mixture deposits are described. Next, the basic principles of the characterization methods are analyzed and the results are presented and discussed. In the third and final part the conclusions of this work are summarized and perspectives for further research are presented.

Especially:

Ni/fullerene mixture (mixture of C₆₀, C₇₀ and higher fullerenes) composite electrolytic coatings were prepared, on brass substrates. In all experiments performed the temperature and the pH of the electrolytic bath were kept constant and equal to 50 °C and 4.4, respectively, while the electrolytic bath (Watts type) was additive-free. Regarding the polarization conditions of the electrolytic cell, the composite deposits were prepared with the application of direct current (DC). The mixed fullerene particles were homogeneously dispersed in the plating bath, as, during electrodeposition, strong magnetic stirring of the bath was applied.

Keeping the above conditions constant, the current density, j , and the cathode rotation velocity, Ω , were varied, in order to study the effect of these parameters on the crystal structure of the deposits, the morphology of the surfaces, the fullerene incorporation rate and the microhardness of the coatings.

Specifically, the texture and average crystallite size of nickel crystals were determined by X-Ray Diffraction. Subsequently, the surface morphology of the coatings was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM), while the particle incorporation percentage in the metal matrix was estimated by the combination of SEM and Energy Dispersive X-ray analysis. The microhardness of the composite electrolytic coatings was determined by the Vickers method, with the use of a microhardness tester.

From the measurements and results during the characterization of the deposits, it was initially found that the codeposition of the added mixed fullerene particles in the nickel matrix was successful. The rates of the codeposited particles vary, depending on the applied electrolysis conditions and the hydrodynamic conditions generated within the electrolytic bath. The incorporated particles impose the predominance of highly inhibited orientations of the crystals

of the metal. Furthermore, the microhardness of composite coatings is greater compared to pure nickel deposits, produced in the same electrolysis conditions and it was specifically found that the higher values of microhardness were achieved by applying higher current density.

Keywords

Metal matrix composite coatings, Nickel electroplating, Electrolytic codeposition, Fullerenes, C₆₀, C₇₀, Texture, Microstructure, Microhardness.

I. Θεωρητικό Μέρος

1. Στοιχεία κρυσταλλογραφίας – Κρυσταλλική δομή των μετάλλων

1.1. Εισαγωγή

Τα στερεά υλικά ταξινομούνται λαμβάνοντας υπόψη την κανονικότητα με την οποία τα άτομα ή τα ιόντα, από τα οποία αποτελούνται, διευθετούνται μεταξύ τους. Κρυσταλλικό θεωρείται ένα στερεό όταν τα άτομα ή ιόντα του διατάσσονται στο χώρο παρουσιάζοντας περιοδικότητα στις τρεις διαστάσεις. Οι επίπεδες έδρες που διαμορφώνονται δείχνουν μια τυπική συμμετρία, δηλαδή σχηματίζουν μεταξύ τους επακριβώς προσδιορισμένες γωνίες. Ο κρύσταλλος μιας χημικής ουσίας είναι το κανονικό πολυεδρικό σώμα που προκύπτει με τη μετάβασή της, υπό κατάλληλες συνθήκες, από την υγρή ή την αέρια κατάσταση στη στερεά. Κρυσταλλικά σώματα είναι π.χ. ο πάγος, ο ασβεστίτης, το αλάτι και τα περισσότερα ορυκτά. Όλα τα μέταλλα, πολλά κεραμικά υλικά και ορισμένα πολυμερή, σχηματίζουν κρυσταλλικές δομές κάτω από κανονικές συνθήκες στερεοποίησης. Τα πραγματικά μη κρυσταλλικά ή άμορφα στερεά είναι πολύ λίγα. Πολλά στερεά σώματα όμως, όπως π.χ. τα μέταλλα και τα κράματα είναι συναθροίσεις μικροσκοπικών μονοκρυστάλλων, που συσσωρεύονται μαζί με τυχαίο περίπου τρόπο. [1, 2]

1.2. Στοιχεία κρυσταλλογραφίας

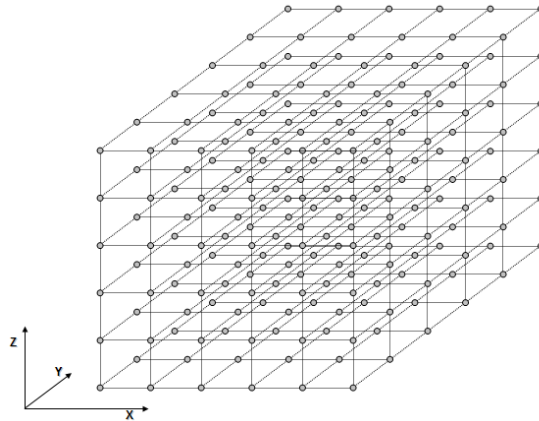
Η γεωμετρική κρυσταλλογραφία ασχολείται με τη μελέτη των γεωμετρικών ιδιοτήτων των κρυστάλλων και των νόμων που διέπουν την εμφάνιση και την ανάπτυξή τους. Σύμφωνα με τις αρχές της κρυσταλλογραφίας, προκειμένου να θεωρηθεί ένα πολυεδρικό σχήμα ως κρυσταλλικό, πρέπει να ισχύουν οι ακόλουθοι νόμοι:

- 1) Ο νόμος της κυρτότητας των διέδρων γωνιών: κάθε κρυσταλλικό σχήμα αποτελεί πάντοτε κυρτό πολύεδρο, δηλαδή δύο τεμνόμενες έδρες ενός κρυσταλλικού σχήματος σχηματίζουν μια προεξέχουσα διέδρη γωνία.
- 2) Ο νόμος της σταθερότητας των διέδρων γωνιών: οι διέδρες γωνίες των ομοίων εδρών σε στερεά του ίδιου κρυσταλλικού είδους είναι πάντοτε ίσες, ανεξάρτητα από το μέγεθος ή το σχήμα των κρυστάλλων.
- 3) Ο νόμος των δεικτών συμμετρίας: οι παράμετροι (κρυσταλλογραφικές συντεταγμένες) οποιασδήποτε έδρας ενός κρυσταλλικού σχήματος είναι απλά πολλαπλάσια των παραμέτρων του απλούστερου κρυσταλλικού πολυέδρου που είναι ικανό να αποδώσει τη μορφή του κρυστάλλου.
- 4) Ο νόμος της κρυσταλλικής συμμετρίας: οι κρύσταλλοι χαρακτηρίζονται πάντα από ορισμένα στοιχεία συμμετρίας (άξονες, επίπεδα και κέντρα συμμετρίας). [2]

1.2.1. Κρυσταλλικό πλέγμα και μοναδιαία κυψελίδα

Πολλές φορές για την περιγραφή της κρυσταλλικής δομής χρησιμοποιείται ο όρος ‘πλέγμα’ δηλαδή μια κανονική, τρισδιάστατη, επαναλαμβανόμενη επ’ άπειρον, διάταξη σημείων (Σχήμα 1.1.). Ένα πλέγμα καθορίζεται από τις αποστάσεις μεταξύ των σημείων του στις

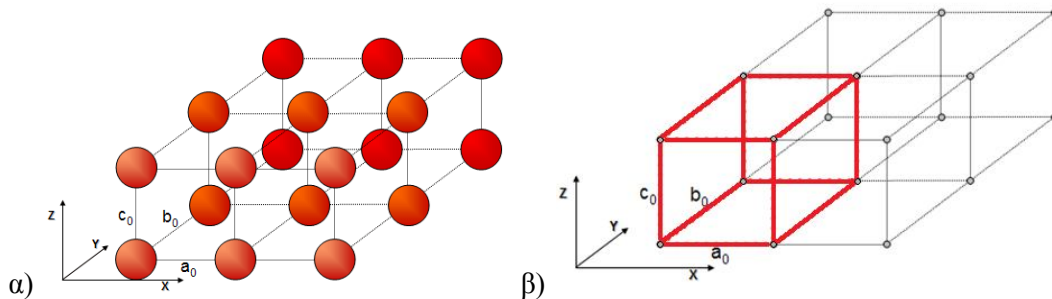
διαφορετικές κατευθύνσεις. [1, 2]. Οι τρεις αποστάσεις περιοδικότητας κατά τις τρεις διαστάσεις μπορεί να είναι ίσες ή και διαφορετικές μεταξύ τους.



Σχήμα 1.1. Τρισδιάστατο πλέγμα – χωρόπλεγμα, σε τριαξονικό σύστημα συντεταγμένων xyz [3]

Όμως, το πλέγμα είναι μια μαθηματική κατασκευή: δεν είναι δομή αλλά μόνο διάταξη γεωμετρικών σημείων. Τα πλεγματικά σημεία είναι απειροστά σημεία στο χώρο και δεν πρέπει να συγχέονται με τις δομικές μονάδες, οι οποίες είναι «φυσικές» οντότητες και παρίστανται συνήθως σαν σφαίρες ορισμένης διαμέτρου. [2, 4, 5]

Η κρυσταλλική δομή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2.α., οικοδομείται με την τοποθέτηση της ίδιας πάντοτε ομάδας ατόμων, μορίων ή ιόντων, που ονομάζεται βάση, στα πλεγματικά σημεία. [2, 4]



Σχήμα 1.2. α) Σχηματισμός κρυσταλλικής δομής και β) Μοναδιαία κυψελίδα [3]

Το μικρότερο σύνολο ατόμων, η διάταξη των οποίων επαναλαμβάνόμενη κατά τις τρεις διαστάσεις δημιουργεί την κρυσταλλική δομή ονομάζεται στοιχειώδες κύτταρο ή μοναδιαία κυψελίδα (Σχήμα 1.2.β.) και είναι η βασική δομική μονάδα της κρυσταλλικής δομής βάσει της γεωμετρίας της και των θέσεων των ατόμων που περιέχονται στο εσωτερικό της. [5, 1]

Η γεωμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας ορίζεται πλήρως από έξι παραμέτρους που ονομάζονται παράμετροι πλέγματος της κρυσταλλικής δομής: τα τρία μήκη των ακμών a , b και c και τις τρεις γωνίες α , β και γ μεταξύ των αξόνων. [1]

1.2.2. Κρυσταλλικά συστήματα και πλέγματα Bravais

Σύμφωνα με τον παραπάνω τρόπο καθορισμού της γεωμετρίας της μοναδιαίας κυψελίδας, έχουν διαπιστωθεί επτά διαφορετικοί συνδυασμοί a , b και c και α , β και γ , που ο καθένας αντιπροσωπεύει ένα διαφορετικό κρυσταλλικό σύστημα [1]. Αυτά τα επτά κρυσταλλικά συστήματα είναι:

- Κυβικό: το γεωμετρικό σχήμα της κυψελίδας είναι κύβος
- Τετραγωνικό: το γεωμετρικό σχήμα της κυψελίδας είναι ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με βάση τετράγωνο
- Ορθορομβικό: το γεωμετρικό σχήμα της κυψελίδας είναι ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με βάση ορθογώνιο
- Ρομβοεδρικό: το γεωμετρικό σχήμα της κυψελίδας είναι παραλληλεπίπεδο με όλες τις έδρες του ίσους ρόμβους
- Μονοκλινές: το γεωμετρικό σχήμα της κυψελίδας είναι παραλληλεπίπεδο με τις δύο βάσεις του και το ένα ζεύγος παραλλήλων εδρών ορθογώνια, ενώ το τρίτο ζεύγος παραλλήλων εδρών απλά παραλληλόγραμμα
- Τρικλινές: το γεωμετρικό σχήμα της κυψελίδας είναι παραλληλεπίπεδο με όλες τις έδρες του παραλληλόγραμμα
- Εξαγωνικό: το γεωμετρικό σχήμα της κυψελίδας είναι ορθό κανονικό εξαγωνικό πρίσμα [6]

Το κυβικό σύστημα, για το οποίο $a = b = c$ και $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ έχει τον υψηλότερο βαθμό συμμετρίας, ενώ τον μικρότερο βαθμό συμμετρίας έχει το τρικλινές σύστημα όπου $a \neq b \neq c$ και $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. [1]

		Κρυσταλλικά συστήματα						
		Κυβικό	Τετραγωνικό	Ορθορομβικό	Ρομβοεδρικό	Μονοκλινές	Τρικλινές	Εξαγωνικό
Κρυσταλλικά πλέγματα	Απλό (P)							
	Χωροκεντρωμένο (I)							
	Εδροκεντρωμένο (F)							
	Μονοπλευρικά κεντρωμένο (C)							

Σχήμα 1.3. Οι στοιχειώδεις κυψελίδες των 14 πλεγμάτων Bravais, κατανεμημένες στα 7 κρυσταλλικά συστήματα (εικονίδια από την πηγή [7])

Το 1848, ο Γάλλος φυσικός A. Bravais, αφού διερεύνησε γεωμετρικά τα δυνατά είδη πλεγμάτων, τα οποία είναι δυνατόν να προκύψουν, τα κατέταξε σε 14 είδη, τα οποία διανέμονται στα 7 κρυσταλλικά συστήματα [5]. Ονομάζονται λοιπόν πλέγματα Bravais και είναι τα εξής:

- 7 απλά πλέγματα (ή P-πλέγματα) όπου ένα άτομο βρίσκεται σε κάθε κορυφή του πλέγματος.
- 3 χωροκεντρωμένα πλέγματα (ή I-πλέγματα) όπου ένα άτομο βρίσκεται σε κάθε κορυφή του πλέγματος και ένα επιπλέον άτομο βρίσκεται στο κέντρο του όγκου του πλέγματος
- 2 ολοπλευρικά κεντρωμένα ή εδροκεντρωμένα πλέγματα (ή F-πλέγματα) όπου ένα άτομο βρίσκεται σε κάθε κορυφή του πλέγματος και επιπλέον άτομα υπάρχουν και στα μέσα των εδρών των πλεγμάτων
- 2 μονοπλευρικά κεντρωμένα πλέγματα (ή C-πλέγματα) όπου ένα άτομο βρίσκεται σε κάθε κορυφή του πλέγματος και επιπλέον στο κέντρο δύο μόνο συμμετρικών εδρών του πλέγματος.

Βασικά στοιχεία κάθε τύπου κρυσταλλικής δομής είναι: ο αριθμός των ατόμων σε κάθε στοιχειώδες κύτταρο, η ελάχιστη απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο γειτονικών ατόμων, ο αριθμός συνδιάταξης, δηλαδή ο αριθμός των γειτονικών ατόμων σε ίση απόσταση από ένα τυχαίο άτομο και ο αριθμός ατομικής πλήρωσης, δηλαδή ο όγκος των ατόμων της μοναδιαίας κυψελίδας προς το συνολικό όγκο της.

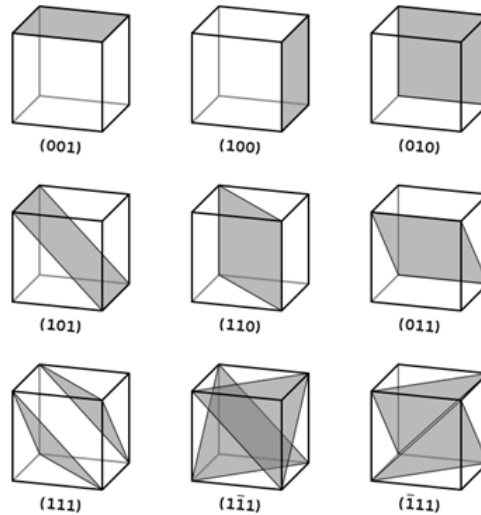
1.2.3. Δείκτες κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων και επιπέδων

Κατά τη μελέτη των κρυστάλλων και των ιδιοτήτων τους κρίνεται αναγκαία η περιγραφή των κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων και των επιπέδων (ή και οικογενειών επιπέδων) των ατόμων στο χώρο. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται ένα σύστημα δεικτών οι οποίοι αποτελούν διεθνείς συμβολισμούς και είναι ακέραιοι αριθμοί. Η βάση για τον καθορισμό των δεικτών είναι η μοναδιαία κυψελίδα, με ένα σύστημα συντεταγμένων από τρεις άξονες x , y , και z που βρίσκονται σε μια από τις κορυφές της και που συμπίπτουν με τις ακμές της κυψελίδας. Για μερικά κρυσταλλικά συστήματα (ρομβοεδρικό, μονοκλινές, τρικλινές και εξαγωνικό), όπως φαίνεται και από το Σχήμα 1.3., οι τρεις άξονες δεν είναι κάθετοι μεταξύ τους όπως στο κλασικό σύστημα καρτεσιανών συντεταγμένων. [8, 5, 1]

Προκειμένου να περιγραφεί η διεύθυνση μιας γραμμής που συνδέει την αρχή των αξόνων με το σημείο που έχει συντεταγμένες u , v και w , χρησιμοποιείται ο συμβολισμός $[uvw]$. Όταν οι δείκτες βρίσκονται εντός $\langle \rangle$ συμβολίζουν οικογένεια κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων. Για το συμβολισμό αυτό δεν χρησιμοποιούνται κλάσματα, αλλά οι μικρότεροι ακέραιοι αριθμοί, που αναφέρονται στις συντεταγμένες του σημείου.

Για την περιγραφή του προσανατολισμού των επιπέδων σε σχέση με τους κρυσταλλικούς άξονες χρησιμοποιούνται οι δείκτες Miller. Οι δείκτες για κάποιο επίπεδο είναι οι αντίστροφοι αριθμοί των αποτεμνουσών του επιπέδου αυτού με τους 3 άξονες (x , y , z), οι οποίοι, συγχρόνως, έχουν μειωθεί στους ελάχιστους ακεραίους, μετά από διαίρεση με τον μέγιστο κοινό διαιρέτη. [8, 5]

Για κάθε ένα από τους τρεις άξονες υπάρχουν θετικές και αρνητικές συντεταγμένες. Για να οριστούν οι αρνητικές συντεταγμένες χρησιμοποιούνται αρνητικοί δείκτες, που συμβολίζονται με μια παύλα πάνω από τον αριθμό. Οι δείκτες Miller γράφονται μέσα σε παρενθέσεις (), εάν συμβολίζουν προσανατολισμούς επιπέδων, ενώ εάν συμβολίζουν οικογένεια επιπέδων γράφονται μέσα σε άγκιστρα { }. [1, 5]



Σχήμα 1.4. Παραδείγματα κρυσταλλογραφικών επιπέδων και δεικτών Miller σε κυβική κυψελίδα [9]

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό που ισχύει μόνο για το κυβικό σύστημα, είναι ότι τα επίπεδα και οι διευθύνσεις που έχουν τους ίδιους δείκτες τέμνονται κάθετα μεταξύ τους. Για παράδειγμα, η διεύθυνση [100] είναι κάθετη προς το κρυσταλλικό επίπεδο (100). [1, 5]

1.3. Η κρυσταλλική δομή των μετάλλων

Η φύση των μετάλλων είναι συνδεδεμένη με ορισμένες μακροσκοπικές ιδιότητες, όπως είναι η μεταλλική λάμψη, η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, η μεγάλη σκληρότητα, η ελαστικότητα και ολκιμότητα, η μεγάλη πυκνότητα, τα υψηλά σημεία τήξης και ζέσης. Οι ιδιότητες αυτές, που είναι γνωστές ως μεταλλικός χαρακτήρας, μπορούν να ερμηνευτούν με βάση το μεταλλικό δεσμό, ο οποίος είναι ένας μη εντοπισμένος χημικός δεσμός που οδηγεί στη συγκρότηση κρυστάλλων. [10, 11]

Οι μεταλλικοί κρύσταλλοι αποτελούνται από θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα, τα οποία περιβάλλονται από το 'νέφος' των αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια κινούνται ελεύθερα σε όλο το χώρο του μεταλλικού κρυστάλλου ανάμεσα στα ακίνητα θετικά ιόντα προσδίδοντας στα μέταλλα τις ιδιότητές τους, όπως καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. [8, 10]

Τα περισσότερα μέταλλα κρυσταλλώνονται σε έναν από τους παρακάτω τρεις τύπους κρυσταλλικής δομής: κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (body-centered cubic, bcc), κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (face-centered cubic, fcc) και μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα (hexagonal close packed, hcp). [5]

Το νικέλιο, για το οποίο γίνεται εκτενέστερη αναφορά στο επόμενο κεφάλαιο, κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (fcc), βάσει του οποίου τα άτομα είναι τοποθετημένα στις οκτώ κορυφές της στοιχειώδους κυβικής κυψελίδας, όπως και στα κέντρα των έξι εδρών του κύβου, όπως παρουσιάστηκε και στο Σχήμα 1.3. Ο συνολικός αριθμός ατόμων που αντιστοιχούν στο στοιχειώδες fcc κύτταρο είναι 4 καθώς κάθε άτομο σε κορυφή του κυττάρου ανήκει κατά το 1/8 στο εξεταζόμενο κύτταρο, ενώ το άτομο στο κέντρο κάθε έδρας του κύβου ανήκει σε αυτό κατά το 1/2.

1.4. Βιβλιογραφία 1^{ου} Κεφαλαίου

- [1] W.D. Callister, Jr., «*Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*», 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008
- [2] Μ.Σ. Μπουρουσιάν, «*Χημεία στερεάς κατάστασης*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2005
- [3] <http://www.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy>
- [4] Γ.Μ. Τσαγκάρης, «*Δομή και Ιδιότητες της στερεάς κατάστασης*», ΕΜΠ, Αθήνα 2001
- [5] Γ. Δ. Χρυσουλάκης, Δ. Ι. Παντελής, «*Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*», 2^η έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008
- [6] Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη, Σημειώσεις από τις παραδόσεις του μαθήματος «*Ειδικά κεφάλαια Ανόργανης Χημείας*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2010
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice
- [8] Γ. Χαϊδεμενόπουλος, «*Φυσική μεταλλουργία*», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας, Βόλος, 2000
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Miller_Indices_Cubes.svg
- [10] Ν. Σ. Σπυρέλλης, «*Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*», ΕΜΠ, Αθήνα, 1997
- [11] Σ. Λιοδάκης, «*Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία*», Εκδόσεις Παρισιάνου, Αθήνα, 2003

2. Το Νικέλιο

2.1. Εισαγωγή

Το Νικέλιο είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο Ni, ατομικό αριθμό 28, ατομικό βάρος 58,71 και ανήκει στα μέταλλα μεταπτώσεως του Περιοδικού Πίνακα. Απομονώθηκε από τον A. F. Cronstedt (Σουηδία, 1751). Είναι ένα στοιχείο το οποίο συναντάται κυρίως στη δομή θειούχων, οξειδίων και αλάτων ανόργανων ουσιών. Στη Γη το νικέλιο συναντάται πιο συχνά σε συνδυασμό με το θείο και το σίδηρο στο ορυκτό πετλανδίτης (pentlandite), με θείο στο μιλλερίτη (millerite), με αρσενικό στο νικελίτη (nickeline), ενώ ελεύθερο νικέλιο ή, συνηθέστερα, ως κράμα με σίδηρο βρίσκεται σε μετεωρίτες. [12-14]



Εικόνα 2.1. Νικέλιο [13]

Το νικέλιο στη στοιχειακή του μορφή ή συνδυασμένο με άλλα μέταλλα και υλικά έχει συνεισφέρει σημαντικά στη σημερινή κοινωνία. Είναι ένα εξαιρετικά σημαντικό εμπορικό προϊόν που διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη ξεπερνώντας άλλα βιομηχανικά μέταλλα. Οι παράγοντες που καθιστούν το ίδιο και τα κράματα του πολύτιμα εμπορεύσιμα αγαθά είναι η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητες που διαθέτει. [15, 14]

2.2. Ιδιότητες

Το νικέλιο είναι ένα αργυρόλευκου χρώματος μέταλλο, με μια ελαφρά χρυσή απόχρωση. Είναι στιλπνό, ελατό και όλκιμο. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (face-centered cubic, fcc) και έχει παράμετρο πλέγματος ίση με 0,352 nm. Έχει θερμοκρασία τήξης 1455 °C, θερμοκρασία βρασμού 2730 °C, ενώ η πυκνότητά του είναι 8,9 g/cm³. Η θερμοκρασία Curie του νικελίου είναι 355 °C (627 K) το οποίο σημαίνει ότι πάνω από αυτήν τη θερμοκρασία παύει να είναι μαγνητικό. Αποτελεί ένα από τα τέσσερα μόνο στοιχεία που είναι μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ τα άλλα είναι ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το γαδολίνιο. [12, 16]

Είναι σταθερό στον αέρα, δεν προσβάλλεται από το νερό και, γενικά, εξαιτίας του χαμηλού ρυθμού οξειδωσής του σε θερμοκρασία δωματίου, ανθίσταται στη διάβρωση, ενώ επιδεικνύει εξαιρετική αντοχή και στη διάβρωση από καυστικά αλκάλια. Για αυτούς τους λόγους ευρεία είναι η χρήση του για επικαλύψεις άλλων μετάλλων, όπως του σιδήρου και του ορείχαλκου. Η πλέον κοινή οξειδωτική κατάσταση του νικελίου είναι η Ni^{+2} . [13, 12, 17]

Ένα σημαντικό θέμα ωστόσο, είναι η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του, καθώς σε πολλούς ανθρώπους δημιουργεί αλλεργικές αντιδράσεις, ενώ μερικές από τις ενώσεις του θεωρούνται καρκινογόνες. [13]

2.3. Εφαρμογές

Το νικέλιο και τα κράματά του είναι πολύ σημαντικά στη σύγχρονη βιομηχανία εξαιτίας της ικανότητάς τους να ανταπεξέλθουν σε ποικιλία δύσκολων συνθηκών λειτουργίας, όπως είναι τα διαβρωτικά περιβάλλοντα, οι υψηλές θερμοκρασίες, οι υψηλές τάσεις, ή συνδυασμός των παραπάνω. Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, άλλα χαρακτηριστικά του όπως η αντοχή, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητές του, συντελούν στην ανάπτυξη εφαρμογών και χρήσεων του νικελίου. Κλασικά πεδία εφαρμογών αποτελούν η χημική και πετροχημική βιομηχανία (υλικά στο μηχανολογικό εξοπλισμό), οι μηχανές αεροσκαφών, η επεξεργασία μετάλλων, ορισμένες ιατρικές εφαρμογές (προσθετικά εξαρτήματα, οδοντιατρικές χρήσεις), αυτοκινητοβιομηχανία κ.ά.. [17, 14]

2.3.1. Εφαρμογές νικελίου

Το καθαρό νικέλιο λόγω της αντιδιαβρωτικής του ικανότητας χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία και στη βιομηχανία τροφίμων. Συχνά, για λόγους οικονομίας, το νικέλιο εφαρμόζεται ως επένδυση από λεπτό φύλλο σε βάση από μαλακό χάλυβα (χάλυβας χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα). [16]

Το νικέλιο μπορεί επίσης να αποτεθεί ηλεκτρολυτικά σε ποικιλία υλικών για διακοσμητική χρήση και αντιδιαβρωτική προστασία, ενώ αποτελεί και ενδιάμεσο στρώμα ηλεκτρολυτικής απόθεσης κατά την παραγωγή επιχρωμιωμένου μαλακού χάλυβα [16]. Επιπλέον, το νικέλιο είναι κοινό συστατικό των κερμάτων.

Σχηματίζοντας κράμα με νικέλιο, σίδηρο, αλουμίνιο, κοβάλτιο και χαλκό, δημιουργείται ο ισχυρός μόνιμος μαγνήτης Alnico. Το νικέλιο επίσης είναι βασικό μέρος σε διάφορα συστήματα μπαταριών, ενώ μια ακόμη χρήση του είναι ως καταλύτης χημικών διεργασιών. [18, 17]

2.3.2. Κράματα νικελίου και εφαρμογές

Η πιο σημαντική βιομηχανική χρήση του νικελίου είναι η συμμετοχή του σε σιδηρούχα κράματα, όπως στους ανοξειδωτους χάλυβες. Το νικέλιο περιλαμβάνεται επίσης σε μη σιδηρούχα κράματα, κυρίως σε κράματα χαλκού και χρωμίου. Σημαντικά είναι επίσης τα

κράματα που βασίζονται στο νικέλιο και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτείται αντίσταση και αντοχή στη διάβρωση και στη θερμοκρασία. Πολλά από τα κράματα έχει καθιερωθεί να αναφέρονται με τις εμπορικές τους ονομασίες (π.χ. Monel, Inconel, Hasteloy, Nimonic κ.λπ.). Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στα κυριότερα από αυτά.

Ανοξειδωτοι χάλυβες

Ο ανοξειδωτος χάλυβας είναι κράμα σιδήρου-άνθρακα-χρωμίου που μπορεί να περιέχει και άλλα κραματικά στοιχεία, όπως είναι το νικέλιο, το μολυβδαίνιο, το μαγγάνιο, κ.λπ. Το νικέλιο χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα μέσω του κράματος του σιδηρονικελίου, το οποίο χρησιμοποιείται σε μια πληθώρα εφαρμογών και τομείς όπως η εφαρμοσμένη μηχανική, οι μεταφορές, τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά, τα κτίρια και οι κατασκευές, τα μεταλλικά αντικείμενα, οι σωλήνες και εξαρτήματά τους. Η χρήση του σιδηρονικελίου κατά την παραγωγή του ανοξειδωτου χάλυβα οδηγεί στην κατασκευή οστενιτικών ανοξειδωτων χάλυβων, γνωστών και ως σειρές 200 και 300. Αυτοί είναι μη μαγνητικοί και περιέχουν 8,5-25% νικέλιο, ενισχύοντας την αντιδιαβρωτική τους ικανότητα. Είναι η πλέον διαδεδομένη ομάδα ανοξειδωτων χάλυβων, αντιστοιχώντας στο 70-75% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής. [14]

Κράματα νικελίου-γαλκού

Είναι κράματα με σύσταση περίπου 70% Ni - 30% Cu (τα κράματα Monel περιέχουν επιπλέον σε μικρό ποσοστό σίδηρο, μαγγάνιο, άνθρακα, πυρίτιο). Έχουν εξαιρετικά καλή αντίσταση στη διάβρωση σε μεγάλο εύρος συνθηκών, ωστόσο σε ορισμένες εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως σε περιβάλλοντα με ισχυρές αλκαλικές προσμίξεις, το νικέλιο ή το εμπορικά καθαρό νικέλιο υπερτερεί.

Τα κράματα νικελίου-χαλκού βρίσκουν εφαρμογή σε εργοστάσια χημικής βιομηχανίας (κατασκευή δοχείων και δεξαμενών) και σε περύγια αμμοστροβίλων. Επίσης, χρησιμοποιούνται στη διύλιση του πετρελαίου και σε ναυτιλιακές εφαρμογές όπου για τον εξοπλισμό απαιτείται μεγάλος χρόνος ζωής ελεύθερος από διάβρωση. Λόγω της καλής θερμικής αγωγιμότητάς τους, χρησιμοποιούνται συχνά σε εναλλάκτες θερμότητας όπου ένα από τα ρευστά που εμπλέκονται είναι θαλασσινό νερό. [15, 16]

Κράματα νικελίου-χρωμίου

Αυτά τα κράματα χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές όπου απαιτείται αντοχή στη θερμότητα ή/και στη διάβρωση. Σε ορισμένους τύπους των κραμάτων αυτών, όπου οι συνθήκες δεν είναι τόσο απαιτητικές, ποσοστό του νικελίου αντικαθίσταται από σίδηρο για μείωση του συνολικού κόστους. [15]

Το κράμα Inconel περιέχει 80% νικέλιο, 14% χρώμιο και 6% σίδηρο. Το Inconel συνδυάζει την καλή ανθεκτικότητα στη διάβρωση με τις καλές ιδιότητες σε αυξημένες θερμοκρασίες και, μεταξύ άλλων, βρίσκει εφαρμογή σε εγκαταστάσεις χημικής βιομηχανίας και σε στοιχεία των ηλεκτρικών κουζινών. Οι σειρές κραμάτων Nimonic είναι βασικά κράματα νικελίου-

χρωμίου που περιέχουν νικέλιο σε ποσοστό 55-80% και περίπου 20% χρώμιο. Επιπρόσθετα, διάφοροι τύποι κραμάτων της σειράς περιλαμβάνουν μικρές ποσότητες τιτανίου, κοβαλτίου, σιδήρου και αλουμινίου, σε συνδυασμό με μια πολύ μικρή ποσότητα άνθρακα (υπερκράματα). Αυτά τα κράματα είναι ανθεκτικά στον ερπυσμό σε υψηλές θερμοκρασίες και έχουν αναπτυχθεί ώστε να ικανοποιούν τις απαιτήσεις για τη λειτουργία των αεροστροβίλων. [16]

Υπερκράματα Ni

Τα υπερκράματα είναι κράματα που περιέχουν μεγάλα ποσοστά κραματικών στοιχείων (Cr, Co, Mo, Ti, W κ.λπ.), για την επίτευξη συνδυασμού μεγάλης αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες (700-1000 °C) και σε οξειδωτικές συνθήκες. Τα υπερκράματα, λοιπόν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπό εξαιρετικά δυσμενείς συνθήκες, όπως υψηλή θερμοκρασία (λόγω αντοχής τους στον ερπυσμό), έντονα διαβρωτικό περιβάλλον (αέρας, καυσαέρια, χημικά υγρά, τηγμένα μέταλλα και άλατα κ.λπ.), ενώ η φθορά τους, λόγω διάλυσης, χημικής αντίδρασης ή οξείδωσης, είναι η ελάχιστη δυνατή. Τα υπερκράματα χαρακτηρίζονται σύμφωνα με το μέταλλο που αποτελεί τη βάση του κράματος και μπορεί να είναι ο σίδηρος, το νικέλιο ή το κοβάλτιο. [5, 1]

Σήμερα χρησιμοποιούνται πολλά υπερκράματα με βάση το νικέλιο. Τα στοιχεία προσθήκης σχηματίζουν στερεά διαλύματα, παρεμποδίζοντας έτσι την κίνηση των διαταραχών. Τα υπερκράματα Ni περιέχουν, επίσης, άνθρακα σε ποσοστό 0,2-0,6%, στην παρουσία του οποίου οφείλεται ο σχηματισμός καρβιδίων, τόσο στο εσωτερικό της μητρικής δομής, όσο και στα όρια των κόκκων. Η παρουσία των καρβιδίων παρεμποδίζει την κίνηση των κόκκων κατά των ερπυσμό. [5]

2.4. Βιβλιογραφία 2^{ου} Κεφαλαίου

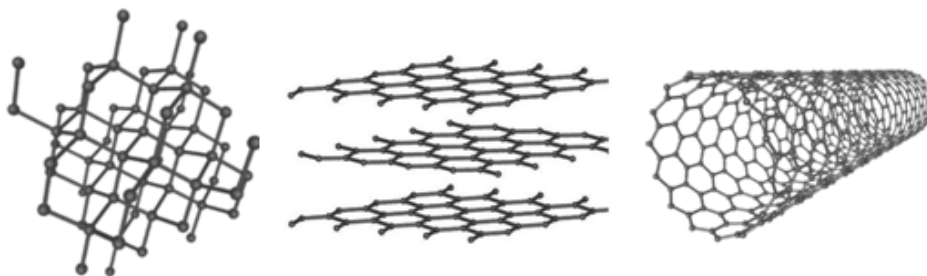
- [1] W.D. Callister, Jr., «*Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*», 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008
- [5] Γ. Δ. Χρυσουλάκης, Δ. Ι. Παντελής, «*Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*», 2^η έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008
- [12] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- [13] http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Ni.htm
- [14] <http://www.larco.gr/el.nickel.php>
- [15] <http://www.nickel-alloys.net/>
- [16] J. Vernon, «*Introduction to Engineering Materials*», 3rd edition, MacMillan Press Ltd, 1992
- [17] J.R. Davis, «*Nickel, Cobalt, and Their Alloys*», ASM International, 2000
- [18] J. A. Jacobs, T.F. Kilduff, «*Engineering Materials Technology: Structures, Processing, Properties and Selection*», 5th edition, Pearson, Prentice Hall, New Jersey, 2005

3. Τα Φουλερένια

3.1. Ο άνθρακας – Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Παρόλο που ο άνθρακας είναι ένα από τα πολλά γνωστά χημικά στοιχεία, κατέχει βασικό ρόλο στη φύση και τον πολιτισμό και αποτελεί ένα σπουδαίο δομικό στοιχείο πλήθους ενώσεων και υλικών. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό είναι η τάση του άνθρακα να συνδέεται με τόσους πολλούς διαφορετικούς τρόπους και συνδυασμούς με αποτέλεσμα τη δημιουργία εκατομμυρίων, οργανικών και όχι μόνο, ενώσεων. Πολλές από τις πιο σημαντικές βιολογικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα οι υδρογονάνθρακες, οι πρωτεΐνες, τα λιπίδια και το DNA, βασίζονται όλες στον άνθρακα που συνδέεται με μοναδικό τρόπο με άλλα άτομα, όπως το άζωτο, το οξυγόνο και το υδρογόνο. [19]. Ο άνθρακας, C, στον Περιοδικό Πίνακα συναντάται στην 4^η περίοδο και 2^η ομάδα, έχει ατομικό αριθμό 6, ενώ η βασική του ηλεκτρονική διάταξη είναι $1s^2 2s^2 2p^2$.

Ο άνθρακας βρίσκεται στη φύση ως κρυσταλλικός και ως άμορφος. Άμορφος άνθρακας είναι ο λιγνίτης, ο ανθρακίτης, ο λιθάνθρακας η τύρφη κ.λπ.. Ενώ ως κρυσταλλικός, ο άνθρακας συναντάται σε 4 αλλοτροπικές μορφές που είναι ο αδάμας (διαμάντι), ο γραφίτης, τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Στη συνέχεια γίνεται σύντομη παρουσίαση των αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα, πλην του φουλερενίου, για το οποίο θα ακολουθήσει εκτενέστερη περιγραφή.



Σχήμα 3.1. Δομές διαμαντιού, γραφίτη και μονοφλοϊκίου νανοσωλήνα άνθρακα (πηγή εικονιδίων: <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>)

Το διαμάντι

Ο αδάμας (διαμάντι) είναι μια μετασταθής πολυμορφική κατάσταση του άνθρακα σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση. Κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται ομοιοπολικά με τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα τετραεδρικά διατεταγμένα (sp^3 υβριδισμός). Τα τετράεδρα συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας ένα τεράστιο τρισδιάστατο πλέγμα, έτσι ώστε η μοναδιαία κυψελίδα να είναι κυβική, τύπου σφαλερίτη. Σε μια άλλη διάταξη τα τετράεδρα διευθετούνται με τέτοιο τρόπο, ώστε η στοιχειώδης κυψελίδα να είναι εξαγωνική, τύπου βουρτσίτη. Με αυτό τον τρόπο σχηματίζεται η σπάνια μορφή του αδάμαντα Lonsdaleite. [1, 11, 20]

Οι φυσικές ιδιότητες του αδάμαντα τον κάνουν να είναι εξαιρετικά ελκυστικό υλικό. Λόγω της δομής του και των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ατόμων, το διαμάντι είναι

εξαιρετικά σκληρό υλικό (χαρακτηρίζεται με σκληρότητα 10 στην κλίμακα Mohs· το σκληρότερο από τα γνωστά υλικά), ενώ είναι πολύ δύστηκτο και αδρανές. Εμφανίζεται σε διάφορες όψεις, άχρωμο ή χρωματισμένο σε διάφορες αποχρώσεις, όπως κίτρινη, ρόδινη, μπλε και συχνά μαύρη. Έχει μια ασυνήθιστα υψηλή θερμική αγωγιμότητα για αμέταλλο στοιχείο, ενώ αντίθετα η ηλεκτρική του αγωγιμότητα είναι μικρή. Επιπλέον, είναι οπτικά διαφανές στην περιοχή της ορατής και της υπέρυθρης περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και έχει υψηλό δείκτη διάθλασης. Σχετικά μεγάλοι μονοκρύσταλλοι διαμαντιού χρησιμοποιούνται ως πολύτιμοι λίθοι, ενώ στη βιομηχανία, τα διαμάντια χρησιμοποιούνται για να λειαίνουν ή να κόβουν άλλα μαλακότερα υλικά. [1, 11]

Ο γραφίτης

Μια άλλη πολυμορφική κατάσταση του άνθρακα είναι ο γραφίτης. Το κρυσταλλικό πλέγμα του γραφίτη, σε αντίθεση με το τρισδιάστατο πλέγμα του αδάμαντα, αποτελείται από στρώσεις εξαγωνικά διαταγμένων ατόμων άνθρακα. Κάθε ένα από αυτά τα στρώματα καλείται γραφένιο. Σε μια στρώση, κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με τρία ομοεπίπεδα γειτονικά άτομα, με δεσμούς sp^2 υβριδισμού, σχηματίζοντας εξαγωνικούς δακτυλίους, με μήκος δεσμού C-C 0,142 nm και μεταξύ τους γωνία 120° . Οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων είναι ασθενείς Van der Waals, και ως αποτέλεσμα αυτών των ασθενών δεσμών, η αποκοπή των επιπέδων είναι εύκολη (φυλλόμορφη συμπεριφορά), γεγονός από το οποίο προέρχονται οι εξαιρετικές λιπαντικές ιδιότητες του γραφίτη και η μαύρη γραμμή που προκύπτει κατά την τριβή του πάνω σε επιφάνεια. [1, 11, 21]

Ο γραφίτης είναι θερμοδυναμικά σταθερότερος από το διαμάντι σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος. Επίσης, η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι σχετικά υψηλή σε κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις παράλληλες προς τα επίπεδα των εξαγώνων. Άλλες ελκυστικές ιδιότητες του γραφίτη περιλαμβάνουν τα εξής: υψηλή αντοχή και καλή χημική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και σε μη οξειδωτικές ατμόσφαιρες, υψηλή θερμική αγωγιμότητα, χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, και υψηλή αντίσταση στο θερμικό σοκ (απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας), υψηλή προσρόφηση αερίων και καλή μηχανική επεξεργασιμότητα. [1, 11]

Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι νανοσωλήνες ανακαλύφθηκαν αμέσως μετά τα φουλερένια, το 1991 από τον Sumio Iijima [22]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ομόκεντροι κύλινδροι από γραφιτικά φύλλα, κλειστοί σε κάθε άκρο με πενταμελείς δακτυλίους. Ωστόσο, τα κλειστά αυτά άκρα μπορούν να ανοίξουν με μερική οξείδωση και να εισαχθούν στην ινώδη δομή άλλα μόρια (π.χ. άτομα ή οργανομεταλλικές ενώσεις). Οι νανοσωλήνες μπορεί να είναι πολυφλοικοί (multi-wall nanotubes, MWNT) με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη ή μονοφλοικοί (single-wall nanotubes, SWNT) όπου υπάρχει μόνο ένας σωλήνας και καθόλου επιπλέον στρώματα γραφίτη. Όταν νανοσωλήνες ομαδοποιούνται προκύπτουν οι λεγόμενες συστοιχίες νανοσωλήνων. [11, 33]

3.2. Ανακάλυψη των φουλερενίων – Ιστορική αναδρομή

Μέχρι πρόσφατα, οι μόνες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που ήταν γνωστές ως κρυσταλλικές δομές αποτελούμενες αποκλειστικά από άνθρακα και ήταν διαθέσιμες σε μακροσκοπικές ποσότητες και με καλά χαρακτηρισμένες δομές, ήταν ο γραφίτης και το διαμάντι.

Η δυνατότητα σχηματισμού των φουλερενίων είχε προβλεφθεί ήδη, σε θεωρητικές μελέτες, αρκετά χρόνια πριν την ανακάλυψή τους το 1985. Η πιθανή ύπαρξη ενός μορίου αποτελούμενου από 60 άτομα άνθρακα (C_{60}) είχε προταθεί 15 χρόνια πριν, από τον Eiji Osawa [23, 24] από το Πανεπιστήμιο του Kyoto, ωστόσο η ομάδα που ανακάλυψε τα φουλερένια δεν γνώριζε τίποτα για αυτό. Προηγουμένως, το 1966, ο David Jones [25-26] είχε θεωρήσει ότι αν εισάγονταν πεντάγωνα ανάμεσα στα εξάγωνα ενός φύλλου γραφίτη, αυτά θα σχημάτιζαν κλειστές δομές [27]. Το 1984 οι Rohlfing, Cox και Kaldor [28] (New Jersey, ΗΠΑ) παρατήρησαν ότι κατά την εξάχνωση του γραφίτη με χρήση laser, σχηματίζονται μεγάλα συσσωματώματα άνθρακα και μέσω ανάλυσης με φασματομετρία μάζας διαπίστωσαν ότι στην περιοχή των μεγάλων συσσωματωμάτων άνθρακα παράγονταν συμπλέγματα μόνο με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων και των C_{60} και C_{70} .

Η πειραματική ταυτοποίηση του μορίου C_{60} προέκυψε ως αποτέλεσμα του συνδυασμού των ερευνών σε δύο φαινομενικά διαφορετικά πεδία και από επιστήμονες που είχαν διαφορετικούς λόγους να ασχοληθούν με τις ανθρακικές δομές. Ο Harold Kroto, από το Πανεπιστήμιο του Sussex, ενδιαφερόταν για τις διεργασίες που λάμβαναν χώρα στις επιφάνειες ορισμένων άστρων (red giant stars) και αφορούσαν στο σχηματισμό ανθρακικών αλυσίδων. Πίστευε ότι πειράματα με την εξάχνωση του γραφίτη μπορεί να πρόσφεραν βασικές γνώσεις για αυτές τις διεργασίες. Ταυτόχρονα, ο Richard Smalley από το Πανεπιστήμιο Rice των ΗΠΑ ερευνούσε για αρκετά χρόνια τη σύνθεση συμπλεγμάτων χρησιμοποιώντας ακτινοβολία με laser ενός στερεού στόχου και είχε αναπτύξει μια τεχνική ανάλυσης μέσω φασματομετρίας μάζας προκειμένου να προσδιορίζει τα χημικά είδη που παράγονταν. Παράλληλα όμως ενδιαφερόταν και για το τι συμβαίνει κατά την εξάχνωση του άνθρακα. Τον Αύγουστο του 1985, λοιπόν, οι δύο επιστήμονες συναντήθηκαν στο Rice και μαζί με μια ομάδα από συνεργάτες και σπουδαστές, ξεκίνησαν πειράματα που βασιζόνταν στην εξάχνωση του γραφίτη με στόχο την προσομοίωση σε εργαστηριακές συνθήκες του σχηματισμού χημικών ειδών που είχαν ανιχνευτεί στο διάστημα. [21, 29-31]

Όταν η ομάδα άρχισε να αναλύει τα παραγόμενα συμπλέγματα άνθρακα, έχοντας αναπαράγει τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν από τους Rohlfing *et al*, παρατήρησαν ότι κατά την ανάλυση με φασματομετρία μάζας, προέκυπτε στο φάσμα παρόμοια κατανομή προϊόντων. Ωστόσο, Ο Kroto και οι συνεργάτες του [32] διαπίστωσαν επιπλέον ότι, υπό συγκεκριμένες ρυθμίσεις στις πειραματικές συνθήκες, επικρατούσε το είδος C_{60} που αντιστοιχούσε στην κορυφή 720 (units of proton mass) του φάσματος μάζας, η οποία παραπέμπει σε ακριβώς 60 άτομα άνθρακα. Ένα συσσωμάτωμα 70 ατόμων άνθρακα (C_{70}) ήταν υπεύθυνο για μια δεύτερη, μικρότερη κορυφή 840 στο φάσμα μάζας. [19, 29, 31, 33, 34]

Αυτά τα αποτελέσματα δεν είχαν αμέσως μια προφανή εξήγηση καθώς μια ανοικτή δομή που περιέχει 60 άτομα άνθρακα δεν θα αποτελούσε κάτι το ξεχωριστό και ιδιαίτερο. Η διαφορά όμως συνέβη όταν προσπάθησαν να εξηγήσουν την ιδιαίτερη και ασυνήθιστη σταθερότητα του C_{60} , η οποία επιβεβαιώθηκε από την υψηλή σχετικά ποσότητα που βρέθηκε. Συνειδητοποιήσαν, λοιπόν, πως ένα κλειστό σύμπλεγμα που περιέχει ακριβώς 60 άτομα

άνθρακα θα είχε μια δομή μοναδικής σταθερότητας και συμμετρίας και έτσι, οδηγήθηκαν στο να προτείνουν μια σφαιρική δομή, την κλειστού κλωβού δομή κόλουρου εικοσαέδρου. Το προτεινόμενο μόριο απαρτίζεται από 60 άτομα άνθρακα συνδεδεμένα μεταξύ τους σε μια σφαιρική δομή που αποτελείται από 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα, όπως ακριβώς μια μπάλα ποδοσφαίρου (Σχήμα 3.2.). Η δομή του συμπλέγματος C_{70} προτάθηκε ως μια ελαφρά τροποποίηση του C_{60} , έχοντας μια επιπλέον ζώνη-ταινία 10 ατόμων άνθρακα γύρω από τη ‘μέση’ του, δίνοντας του ένα ελαφρώς επίμηκες σχήμα. Παρόλο που δεν μπορούσαν να παραθέσουν αποδείξεις για να υποστηρίξουν αυτή τη σφαιρική δομή των φουλερενίων, οι μετέπειτα μελέτες τους δικαίωσαν. [31, 33, 34]



Σχήμα 3.2. Το μόριο του C_{60}

Το όνομα της νέας αυτής δομής του άνθρακα δόθηκε προς τιμήν του αμερικανού επιστήμονα και αρχιτέκτονα Richard Buckminster Fuller (1895-1983) που εισήγαγε τις γεωδαιτικές δομές - θόλους στην αρχιτεκτονική, με τις οποίες τα φουλερένια παρουσιάζουν ομοιότητα λόγω των ίδιων γεωμετρικών αρχών κατασκευής. Το μόριο C_{60} ονομάστηκε buckminsterfullerene, το οποίο έχει συντομευθεί στο γνωστό, φουλερένιο (fullerene) (τα φουλερένια αναφέρονται συχνά και ως buckyballs). Ο όρος φουλερένια καλύπτει και τη γενικότερη οικογένεια των σφαιρικών αυτών δομών, δηλαδή και τα μεγαλύτερα μόρια με περισσότερα άτομα άνθρακα.

Για αυτήν τους την ανακάλυψη, οι Harold Kroto, Richard Smalley και Robert Curl βραβεύτηκαν με το Βραβείο Nobel Χημείας το 1996, ενώ το 1991 το επιστημονικό περιοδικό Science [35] ανακήρυξε το φουλερένιο C_{60} ως το μόριο της χρονιάς.

Ωστόσο, παρά την ανακάλυψη αυτή, οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των φουλερενίων ήταν άγνωστα καθώς με τις τεχνικές παρασκευής τους με εξάχνωση από laser παράγονταν σε πολύ μικρές ποσότητες, οπότε μπορούσαν να γίνουν περιορισμένα μόνο πειράματα για την περαιτέρω μελέτη τους.

Το επόμενο, λοιπόν, σημαντικό επίτευγμα στην πορεία των φουλερενίων έλαβε χώρα το 1990, όταν οι Wolfgang Krätschmer, Lowell Lamb, Konstantinos Fostiropoulos και Donald Huffman [36] κατόρθωσαν να παρασκευάσουν καθαρό C_{60} σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες μέσω εξάχνωσης του γραφίτη σε ηλεκτρικό τόξο και σε ατμόσφαιρα He. Αυτή η εξέλιξη οδήγησε σε νέες έρευνες για να ανακαλυφθούν αποτελεσματικές μέθοδοι για την εξαγωγή των φουλερενίων από την παραγόμενη αιθάλη, όπως επίσης και για την απομόνωσή τους ανάλογα με τη μάζα τους. [37, 38]

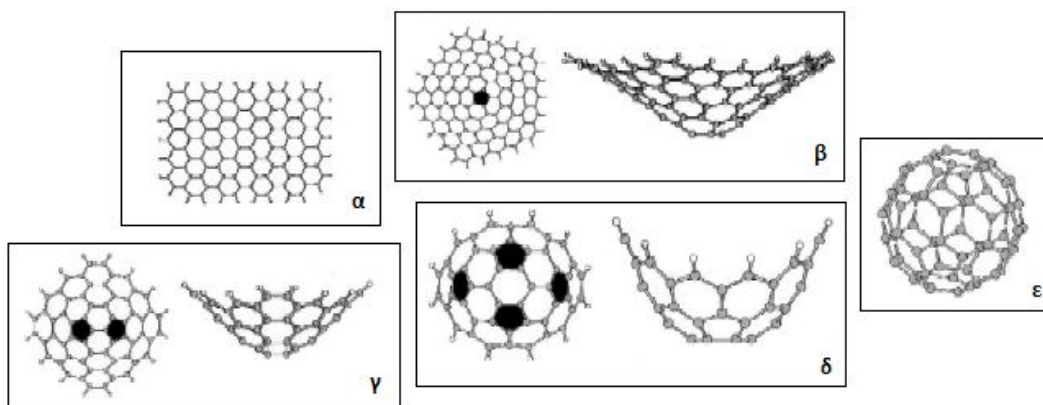
Το γεγονός ότι υπήρχε πλέον η δυνατότητα παρασκευής μεγάλων σχετικά ποσοτήτων φουλερενίων με την χρήση μιας απλής διάταξης, πυροδότησε πλήθος ερευνών για την περαιτέρω μελέτη τους και άνοιξε νέους δρόμους στην επιστημονική κοινότητα που δεν περιορίζονται μόνο στο θεωρητικό επίπεδο της Χημείας και της Φυσικής αλλά επεκτείνονται και σε πρακτικές εφαρμογές στην επιστήμη των υλικών, στη βιοϊατρική, και σε άλλους τομείς.

3.3. Η δομή του μορίου

Τα φουλερένια, σε αντίθεση με το διαμάντι και το γραφίτη των οποίων η κρυσταλλική δομή είναι επεκτεινόμενη, χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες διαστάσεις που καθορίζονται από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που τα αποτελούν.

Οι μικροδομές αυτές έχουν σχήμα κοίλου κυρτού πολυέδρου και αποτελούνται από συνδυασμό πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων. Πιο συγκεκριμένα, έχουν σύσταση C_{20+2n} , περιέχουν δηλαδή $2(10+n)$ άτομα άνθρακα τα οποία σχηματίζουν 12 πεντάγωνα και n εξάγωνα. Τα άτομα του άνθρακα είναι τοποθετημένα στις κορυφές του σχηματιζόμενου πολυέδρου.

Τα πεντάγωνα είναι αυτά στα οποία οφείλεται η καμπυλότητα της δομής. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η επίδραση που ασκούν οι πενταμελείς δακτύλιοι αν εισαχθούν σε ένα φύλλο γραφενίου.



Σχήμα 3.3. Επίδραση του αριθμού των πενταγώνων στο βαθμό καμπυλότητας ενός φύλλου γραφενίου (εικονίδια από την αναφορά [39])

Γεωμετρικά, ένα γραφιτικό φύλλο αποτελείται μόνο από εξαμελείς δακτυλίους άνθρακα (Σχήμα 3.3.α.). Αν εισαχθεί στο πλέγμα αυτό ένα πεντάγωνο, το φύλλο του γραφίτη μετατρέπεται σε έναν ανοικτό κώνο (Σχήμα 3.3.β.). Εισάγοντας ακόμα περισσότερους πενταμελείς δακτυλίους, το φύλλο αποκτά μεγαλύτερη κάμψη και μπορεί να κλείσει περαιτέρω (Σχήμα 3.3.γ.και δ.) φτάνοντας μέχρι και την κλειστή δομή (Σχήμα 3.3.ε.). [21, 39]

Σύμφωνα με το θεώρημα του μαθηματικού Leonhard Euler, κάθε δομή που αποτελείται από n εξάγωνα (με εξαίρεση την περίπτωση $n=1$) πρέπει να έχει ακριβώς 12 πεντάγωνα για να μπορέσει να αποκτήσει κάμψη και να κλείσει. Έτσι, ανάλογα με τον αριθμό, n , των εξαγώνων, δημιουργούνται και μόρια διαφορετικού μεγέθους. Αναφέρθηκε, ωστόσο, ότι τα φουλερένια περιέχουν $2(10+n)$ άτομα άνθρακα. Επομένως, θεωρητικά, το μικρότερο φουλερένιο που μπορεί να υπάρξει είναι το C_{20} .

Η ξεχωριστή δομή των φουλερενίων όμως, εκτός από το θεώρημα του Euler υπόκειται και σε μια ακόμη αρχή, τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων (Isolated Pentagon Rule, IPR). Σύμφωνα με αυτόν τον κανόνα, κάθε πεντάγωνο περιβάλλεται αποκλειστικά από πέντε εξάγωνα (δηλαδή δεν πρέπει δύο πεντάγωνα να είναι διπλανά αλλά όλα να είναι

απομακρυσμένα το ένα από το άλλο), διότι έτσι εξασφαλίζεται μεγαλύτερη σταθερότητα απ' ό,τι σε μόρια όπου δύο πεντάγωνα εφάπτονται μεταξύ τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το πλήθος των πιθανών συνδυασμών των θέσεων των δακτυλίων να περιορίζεται σημαντικά το οποίο σημαίνει ότι μειώνεται και το πλήθος των πιθανών ισομερών για κάθε φουλερένιο. Επομένως, ο μικρότερος ευσταθής συνδυασμός εξαγωνικών και πενταγωνικών δακτυλίων που έχει παρατηρηθεί, δεν αντιστοιχεί στο C_{20} αλλά στο μόριο του C_{60} , το οποίο παρουσιάζει την υψηλότερη μοριακή συμμετρία που είναι δυνατή στην φύση, την εικοσαεδρική (I_h). Η ικανοποίηση του κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων εξασφαλίζει επιπλέον αυξημένη σφαιρικότητα και ομοιόμορφη κατανομή των τάσεων [40] σε όλο το μόριο. [21, 29, 33, 41]

3.3.1. Το φουλερένιο C_{60}

Τα 60 άτομα του άνθρακα στο μόριο του C_{60} είναι τοποθετημένα στις κορυφές του κόλουρου εικοσαέδρου και είναι ισοδύναμα μεταξύ τους, γεγονός που εξασφαλίζεται από την εικοσαεδρική συμμετρία και επιβεβαιώνεται πειραματικά από τη μονή κορυφή που παρατηρείται στη φασματομετρία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, ^{13}C NMR.

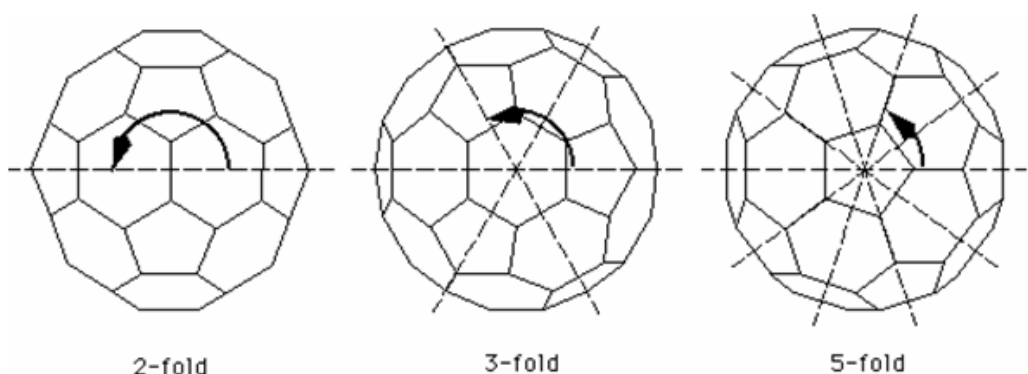
Κάθε άτομο άνθρακα συμμετέχει σε δύο εξαγωνα και ένα πεντάγωνο, συνδέεται με άλλα τρία άτομα (σύνολο 90 δεσμοί), όπως και στο γραφίτη, και η διευθέτησή τους είναι πυραμιδοειδής, δηλαδή στους sp^2 άνθρακες υπάρχει ένας χαρακτήρας sp^3 . Υπάρχουν δύο είδη δεσμών στο μόριο: αυτοί που σχηματίζονται στις κοινές πλευρές μεταξύ εξαγώνων (δεσμοί 6-6) και έχουν χαρακτήρα διπλού δεσμού, και αυτοί που σχηματίζονται στην κοινή πλευρά μεταξύ ενός εξαγώνου και ενός πενταγώνου (δεσμοί 5-6) και έχουν χαρακτήρα απλού δεσμού, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.4. Η μέση απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα στο C_{60} είναι 1,44 Å, σχεδόν ίση με αυτήν στο γραφίτη (1,42 Å), ενώ η μέση διάμετρος του μορίου είναι 7,10 Å.



Σχήμα 3.4. Απεικόνιση των δεσμών στο μόριο του C_{60}

Κάθε άτομο C έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους για το σχηματισμό τριών χημικών δεσμών, ως εκ τούτου θα υπάρχουν δύο απλοί και ένας διπλός δεσμός (σύνολο 60 απλοί και 30 διπλοί δεσμοί). Οι εξαγωνικοί δακτύλιοι αποτελούνται από εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς, ενώ στις έδρες των πενταγώνων εντοπίζονται μόνο απλοί δεσμοί. Επιπλέον, το μήκος των απλών δεσμών είναι 1,46 Å, ενώ των διπλών, μικρότερο, 1,40 Å. Ως αποτέλεσμα του γεγονότος ότι στους πενταγωνικούς δακτυλίους αποφεύγονται οι διπλοί δεσμοί, αλλά αντίθετα είναι εντοπισμένοι στους εξαμελείς δακτυλίους, είναι ότι το C_{60} δεν έχει 'υπεραρωματικό' χαρακτήρα, όπως αρχικά είχε υποτεθεί, αλλά συμπεριφέρεται πιο πολύ ως αλκένιο με ανεπάρκεια ηλεκτρονίων και αντιδρά εύκολα με ηλεκτρονιακά πλούσια είδη. [21, 33, 38, 41, 42]

Μια από τις πλέον εντυπωσιακές ιδιότητες της δομής που περιγράφηκε είναι η υψηλή της συμμετρία. Για το μόριο C_{60} υπάρχουν τρία είδη αξόνων περιστροφής, οι άξονες $2^{η5}$, $3^{η5}$ και $5^{η5}$ τάξης (2, 3, ή 5 -fold), όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 3.5. Άξονες περιστροφής του μορίου C_{60} [41]

Ο αριθμός της τάξης αναφέρεται στις φορές που το μόριο μπορεί να περιστραφεί γύρω από τον άξονά του και να εμφανίζεται το ίδιο όπως πριν την περιστροφή (επικάλυψη). Η αναγκαία γωνία στροφής μπορεί να υπολογιστεί με διαίρεση του 360 με τον αριθμό της τάξης. Στην περίπτωση της συμμετρίας $5^{η5}$ τάξης, οι άξονες διέρχονται από τα κέντρα δύο απέναντι πενταγώνων, στη συμμετρία $3^{η5}$ τάξης, από τα κέντρα δύο απέναντι εξαγώνων, ενώ στη συμμετρία $2^{η5}$ τάξης από τα κέντρα των ακμών ανάμεσα σε δύο εξάγωνα, με γωνίες περιστροφής $360^{\circ}/5 = 72^{\circ}$, $360^{\circ}/3 = 120^{\circ}$, $360^{\circ}/2 = 180^{\circ}$, αντίστοιχα. [41, 43]

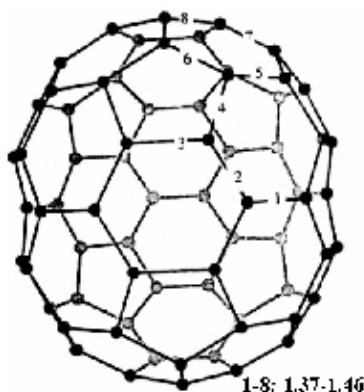
Αν συνδυαστούν όλοι οι πιθανοί άξονες συμμετρίας που προκύπτουν από το πλήθος των πενταγώνων και εξαγώνων, όπως επίσης και οι επιπλέον συμμετρίες κατοπτρισμού και αναστροφής, μπορούν να βρεθούν πάνω από 100 διαφορετικές διεργασίες συμμετρίας, καθιστώντας το μόριο του C_{60} φουλερενίου το πιο συμμετρικό γνωστό μόριο.

3.3.2. Ανώτερα φουλερένια

Ως φουλερένια μπορεί τις περισσότερες φορές να αναφέρονται τα μόρια C_{60} με την εικοσαεδρική συμμετρία, ωστόσο, η ορολογία περιλαμβάνει και τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους φουλερένια, C_n ($n > 60$), όπως είναι τα C_{70} , C_{76} , C_{78} και μεγαλύτερα. Οι δομές αυτές των ανώτερων φουλερενίων μπορούν να θεωρηθούν ως τροποποιήσεις από τη βασική δομή του C_{60} με μεταβολή των αριθμών των εξαγώνων (εφόσον ο αριθμός των πενταγώνων παραμένει σταθερός), αρκεί να μην παραβιάζονται οι γεωμετρικές αρχές δόμησής τους.

Το αμέσως επόμενο σε αφθονία και σταθερότητα φουλερένιο μετά το C_{60} είναι το C_{70} . Το φουλερένιο C_{70} αποτελείται από 25 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα και χαρακτηρίζεται από συμμετρία D_{5h} . Ικανοποιεί και αυτό τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων και έχει ένα οβάλ σχήμα. Αν το C_{60} μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου, το C_{70} είναι παρόμοιο με μπάλα του ράγκμπι. Στους πόλους έχει δομή όμοια με το C_{60} , αλλά στο σύνολο έχει επιπλέον μια ζώνη, αποτελούμενη από τα παραπάνω εξάγωνα, που είναι τοποθετημένη στις ισημερινές θέσεις. [21, 42]

Σε αντίθεση με το C_{60} , του οποίου όλοι οι άνθρακες είναι ισοδύναμοι, στο C_{70} υπάρχουν πέντε διαφορετικά είδη ατόμων άνθρακα, ενώ αντί για δύο, συναντούνται οκτώ μήκη δεσμών (Σχήμα 3.6.). [38, 44]



Σχήμα 3.6. Δομή του μορίου C_{70} με αριθμημένα (από 1 έως 8) τα διαφορετικά είδη δεσμών του (με μήκος που κυμαίνεται στο εύρος 1,37-1,46 Å) [33]

Όσο η μάζα του φουλερενίου μεγαλώνει, το επόμενο μόριο μετά το C_{70} που ικανοποιεί τον κανόνα των απομονωμένων πενταγώνων είναι το C_{76} . Για μάζες που εκτείνονται πάνω από το C_{70} όμως, η αφθονία των μορίων μειώνεται δραματικά. Ωστόσο, σημαντικές ποσότητες C_{76} , C_{78} , C_{82} , και C_{84} έχουν απομονωθεί και η δομή και οι ιδιότητές τους έχουν μελετηθεί σε κάποιο βαθμό. [38, 45-48]

3.4. Ιδιότητες των φουλερενίων

Η μελέτη των φουλερενίων μπορεί να διαχωριστεί στη μελέτη της κρυσταλλικής τους μορφής, στη μελέτη των διαλυμάτων τους καθώς και στην εξέταση των ίδιων των μορίων μεμονωμένα. Στη συνέχεια εξετάζονται οι κρύσταλλοι που σχηματίζουν τα φουλερένια ως προς τη δομή τους, τις φάσεις και τις ιδιότητές τους, περιγράφεται η διαλυτότητα των φουλερενίων και γίνεται αναφορά στη χημεία τους, όσον αφορά στη συμπεριφορά τους, στη δραστηρότητά τους και στις τροποποιήσεις και αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος, σχηματίζοντας νέες ενώσεις.

3.4.1. Κρυσταλλικό C_{60} – Φουλερίτης

Στη στερεά κατάσταση τα μόρια του φουλερενίου σχηματίζουν κρυσταλλικές δομές μέσω ασθενών διαμοριακών δυνάμεων Van der Waals (μοριακοί κρύσταλλοι). Το στερεό, κρυσταλλικό C_{60} ή C_m ($m > 60$) αποκαλείται φουλερίτης (fullerite). Το σύστημα κρυστάλλωσής τους σε θερμοκρασία δωματίου και κανονική πίεση είναι το ολοεδρικά κεντρωμένο κυβικό σύστημα (fcc), με σταθερά πλέγματος 14,17 Å και πυκνότητα 1,7 g/cm³, σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν του γραφίτη (2,3 g/cm³) και ακόμη μικρότερη από του διαμαντιού (3,5 g/cm³). Στο στερεό, η υψηλή συμμετρία του μορίου του φουλερενίου ελαττώνεται στη συμμετρία της πλεγματικής θέσης που καταλαμβάνει. Φουλερένια

μεγαλύτερης μάζας, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους τους, κρυσταλλώνονται σε παρόμοιες δομές αλλά με μεγαλύτερες σταθερές. [30, 33, 42]

Γενικά, τα υλικά που αποτελούνται από συμμετρικά μόρια εμφανίζουν στην στερεά κατάσταση διάφορους προσανατολισμούς των δομικών τους μονάδων. [49]. Τα μόρια του C_{60} εφόσον είναι σχεδόν σφαιρικά και συνδέονται μεταξύ τους με ασθενικές δυνάμεις, σε θερμοκρασία δωματίου περιστρέφονται σχεδόν ελεύθερα (χωρίς προτιμητέο άξονα) γύρω από το κέντρο μάζας τους. Με ελάττωση της θερμοκρασίας κάτω από τους 250 K περίπου λαμβάνει χώρα μερική τακτοποίηση των περιστροφών των μορίων, τα οποία χάνουν 2 από τους 3 περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας. Εξαιτίας της παρεμπόδισης των ελεύθερων περιστροφών των μορίων, τα 4 ισοδύναμα μόρια της κρυσταλλογραφικής κυψελίδας fcc του φουλερίτη C_{60} καθίστανται μη ισοδύναμα, με αποτέλεσμα την μετάπτωση του υλικού στην μερικώς τακτοποιημένη απλή κυβική δομή (simple cubic, sc). Για περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας κάτω των 90 K η δομή τακτοποιείται στην απλή κυβική. [33, 50-54]

Η εφαρμογή της πίεσης έχει σημαντική επίδραση στο διάγραμμα φάσης του φουλερίτη C_{60} , όπως είναι αναμενόμενο για τα στερεά με ασθενείς δυνάμεις σύνδεσης των δομικών τους μονάδων. Με την αύξηση της πίεσης τα μόρια πλησιάζουν και παρεμποδίζεται έτσι η περιστροφή τους, με αποτέλεσμα να μετατοπίζεται η μεταβολή φάσης τακτοποίησης περιστροφής προς υψηλότερες θερμοκρασίες. [33, 55]

Μηχανική συμπεριφορά του φουλερίτη

Σχετικά με τις άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, ο φουλερίτης C_{60} χαρακτηρίζεται από ασθενείς μηχανικές ιδιότητες. Οι μηχανικές ιδιότητες διαφέρουν σημαντικά στις τρεις μορφές του άνθρακα εξαιτίας του διαφορετικού τρόπου που τα άτομα του άνθρακα δημιουργούν δεσμούς μεταξύ τους. Το διαμάντι είναι ένα πολύ σκληρό ισοτροπικό στερεό ενώ ο γραφίτης είναι υλικό ιδιαίτερα ανισοτροπικό, του οποίου τα επίπεδα διαχωρίζονται εύκολα με διατμητικές δυνάμεις, ενώ κατά μήκος τους διατηρείται υψηλή αντοχή. [34]

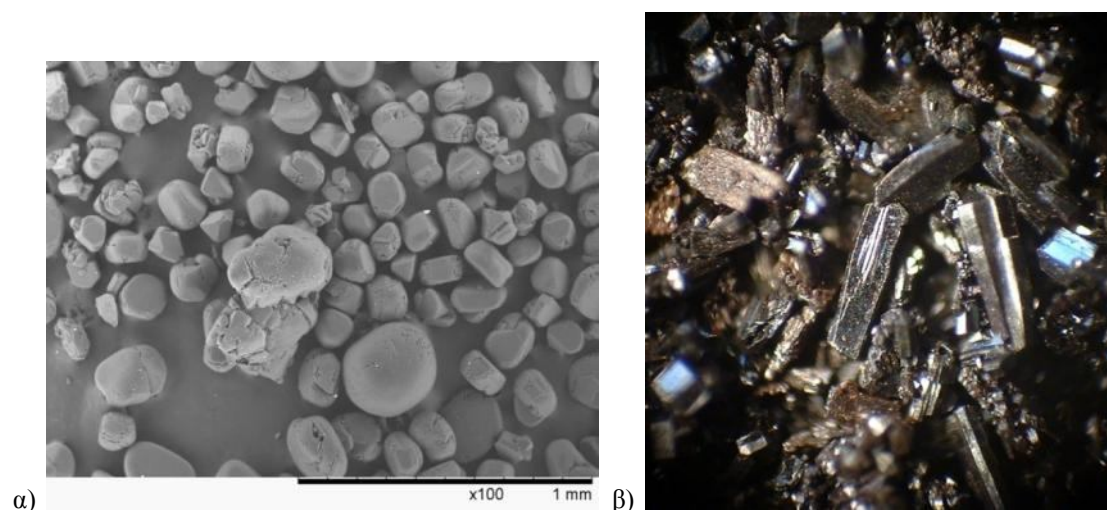
Η υψηλή τιμή συμπιεστότητάς του είναι συμβατή με το γεγονός ότι ο φουλερίτης C_{60} αποτελείται ουσιαστικά από ασυμπίεστες σφαίρες, συνδεδεμένες και στις τρεις διαστάσεις με ασθενικές αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Ο συνδυασμός αυτός των ισχυρών δεσμών των ατόμων μέσα στο μόριο με τις ασθενείς δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, είναι αυτός που οδηγεί στην συμπιεστότητα και ολκιμότητα, αλλά ταυτόχρονα και στην ισχυρή αντοχή και σκληρότητά του σε συνθήκες υψηλής πίεσης [57-59], έπειτα από ειδική επεξεργασία. [33, 56]

Ηλεκτρονικές ιδιότητες – Αγωγιμότητα

Ο φουλερίτης C_{60} είναι ημιαγωγός άμεσου χάσματος [$E_g(X) = 1,7-1,8$ eV]. Από μελέτες με φασματοσκοπία υπεριώδους φωτοεκπομπής (Ultraviolet Photoelectron Spectra, UPS) έχει αποδειχθεί ότι τα μόρια C_{60} και C_{70} έχουν κλειστό ηλεκτρονικό φλοιό, με σημαντικό χάσμα ανάμεσα στο υψηλότερο κατειλημμένο (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) και στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) [60-62]. Ανάμεσα στα δύο αυτά τροχιακά οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις είναι μη επιτρεπτές

στην προσέγγιση της ηλεκτρικής διπολικής ροπής. Στους μοριακούς κρυστάλλους, όπως είναι στα φουλερένια, κατά το σχηματισμό του στερεού τα μοριακά τροχιακά δεν μεταβάλλονται σημαντικά. Πράγματι, η απόσταση των σταθμών HOMO και LUMO διευρύνεται στο στερεό και γίνεται περίπου 1,6 eV, αλλά δεν αλληλεπικαλύπτονται με άλλες (το εύρος των σταθμών είναι σχετικά μικρό (περίπου 0,4 eV)) [63], με αποτέλεσμα οι ηλεκτρονικές ιδιότητες να διατηρούν σε μεγάλο βαθμό μοριακό χαρακτήρα. [33]

Μια σημαντική ιδιότητα των φουλεριτών είναι ότι ανάμεσα στο κρυσταλλικό πλέγμα, στα διάκενα μεταξύ των μορίων του C_{60} , μπορούν να παγιδευτούν διάφορα ατομικά και μοριακά χημικά είδη, όπως π.χ. δότες ηλεκτρονίων. Έτσι, ενώ οι κρύσταλλοι φουλερίτη είναι ημιαγωγά, μετά από προσρόφηση ατόμων αλκαλίων (Rb, K ή Cs) [64-67] αναπτύσσουν μεταλλικό χαρακτήρα (τα επιπλέον ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν ελεύθερα στον κρύσταλλο, όπως σε ένα μεταλλικό πλέγμα) και γίνονται υπεραγωγά, σε χαμηλές, ωστόσο, θερμοκρασίες. Οι κρυσταλλικές αυτές ενώσεις A_nC_{60} (A: άτομα αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών) καλούνται φουλερίδια (fullerides) [11, 33, 68]. Άλλο παράδειγμα αποτελεί η εμφάνιση ασθενούς σιδηρομαγνητισμού που βρέθηκε κατά τη δημιουργία σύμπλοκης ένωσης του C_{60} με TDAE (τετράκις-διμεθυλαμινοαιθυλένιο). [69]



Σχήμα 3.7. α) Εικόνα σκόνης φουλερίτη C_{60} από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και β) C_{60} στην κρυσταλλική μορφή (πηγή: <http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>)

Το στερεό C_{60} χαρακτηρίζεται από δύο ιδιότητες που του επιτρέπουν να μεταφερθεί εύκολα σε άλλες χρήσιμες μορφές. Αυτές είναι η σχετικά χαμηλή θερμοκρασία εξάχνωσής του (περίπου 450 °C) και η διαλυτότητά του, σε αντίθεση με το διαμάντι και το γραφίτη που είναι αδιάλυτα στους κοινούς διαλύτες.

3.4.2. Διαλυτότητα των φουλερενίων

Η διαλυτότητα των φουλερενίων έχει αποτελέσει αντικείμενο συστηματικής μελέτης και πλέον είναι γνωστή για πολλούς κοινούς διαλύτες και για την εξάρτησή της από τη θερμοκρασία [70-75]. Αποδεικνύεται ότι είναι αδιάλυτα σε κοινούς πολικούς διαλύτες όπως στην ακετόνη, σε αλκοόλες, στο τετραϋδροφουράνιο, διεθλαιθέρα, ενώ είναι μέτρια διαλυτά σε υδρογονάνθρακες όπως το πεντάνιο, εξάνιο ή κυκλοεξάνιο. Οι καλύτεροι διαλύτες για το

C₆₀ είναι μη πολικοί οργανικοί διαλύτες, αρωματικοί όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο ή το 1-χλωροναφθαλένιο κ.ά.. [21]

Το C₆₀ είναι ένα εξαιρετικά υδροφοβικό μόριο. Λόγω της υδροφοβικότητας αυτής, η διάλυση των φουλερενίων στο νερό και σε άλλους πολικούς διαλύτες αποτελεί πρόκληση [70]. Το ενδιαφέρον για τη διαλυτότητα στο νερό αυξήθηκε δραματικά όταν έγινε αντιληπτή η βιοδραστικότητα του C₆₀ και οι πιθανές επακόλουθες εφαρμογές του στη βιοϊατρική, γι' αυτό και γίνονται διάφορες προσπάθειες προς την κατεύθυνση αυτή.

Ενώ στη στερεά φάση τα φουλερένια έχουν συνήθως μαύρο χρώμα, υπό μορφή διαλυμάτων εμφανίζουν μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα και λαμβάνουν διάφορα χρώματα, σε αποχρώσεις, π.χ. μωβ-φούξια το C₆₀(sol), κόκκινου το C₇₀(sol), κιτρινοπράσινου το C₇₆(sol) κ.λπ.. [11]. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται από τη συμπεριφορά του C₆₀ ως προς την απορρόφηση στην ορατή περιοχή του φάσματος (400-600 nm).

Η διαλυτότητα των φουλερενίων και οι διαφορετικοί χρωματισμοί τους ανάλογα με το μοριακό βάρος τους είναι ιδιότητες χρήσιμες αρχικά για το διαχωρισμό κατά την παρασκευή τους και έπειτα για πλήθος εφαρμογών, όπως οι βιοϊατρικές εφαρμογές, καθώς και για μεταφορά αυτής της μορφής άνθρακα σε περιοχές που ήταν αδύνατο (π.χ. κενά και κοιλότητες αφού απομακρυνθεί ο διαλύτης) λόγω της αδυναμίας διάλυσης των άλλων μορφών άνθρακα.

3.4.3. Χημεία των φουλερενίων

Από τη στιγμή που επιτεύχθηκε η παρασκευή των φουλερενίων σε μακροσκοπικές ποσότητες, η συμπεριφορά τους και η χημική δραστηριότητά τους έχει αποτελέσει αντικείμενο συστηματικής μελέτης και πλήθους ερευνών. Έχουν βρεθεί αντιδράσεις κατά τις οποίες μπορούν να συνδεθούν άλλες ομάδες μορίων πάνω στην επιφάνεια των φουλερενίων, διεργασίες στις οποίες άτομα μετάλλου μπορούν να παγιδευτούν στον εσωτερικό κενό χώρο κάθε μορίου (ενδοεδρικά φουλερένια ή μεταλλοφουλερένια), καθώς και τρόποι με τους οποίους ένα ή περισσότερα άτομα άνθρακα αντικαθίστανται από κάποιο άλλο άτομο (ετεροφουλερένια), με αποτέλεσμα να έχει παραχθεί ένας μεγάλος αριθμός παραγώγων του C₆₀. Τα παράγωγα των φουλερενίων που προκύπτουν από τροποποίηση που λαμβάνει χώρα στο εξωτερικό της δομής τους (εξωεδρικά παράγωγα) είναι σημαντικά, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των προστιθέμενων ομάδων σε συνδυασμό με τις μοναδικές δομικές, φυσικοχημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των φουλερενίων. Ένας από τους σημαντικούς λόγους για τους οποίους είναι επιθυμητή η χημική τροποποίηση των φουλερενίων είναι για να επιτευχθεί αύξηση της διαλυτότητάς τους, διότι τότε τα παράγωγα που προκύπτουν είναι πιο εύκολα στο χειρισμό τους και επιπλέον, διότι δίνεται η δυνατότητα αξιοποίησής τους σε πλήθος εφαρμογών. [21, 82]. Ο λόγος που το φουλερένιο C₆₀ έχει μελετηθεί περισσότερο είναι ότι βρίσκεται σε μεγαλύτερη διαθεσιμότητα σε σχέση με τα φουλερένια μεγαλύτερου μοριακού βάρους και είναι χαμηλότερου κόστους.

Ηλεκτροχημικές ιδιότητες

Λόγω της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσής του, το C_{60} συμπεριφέρεται ως ένας δέκτης ηλεκτρονίων - ηλεκτραρνητικό μόριο - και μπορεί να προσλάβει με διαδοχικές αναγωγές μέχρι έξι ηλεκτρόνια, σχηματίζοντας το εξα-ανιόν C_{60}^{6-} . [76, 77]. Σημειώνεται ότι οι αναγωγές αυτές είναι αντιστρεπτές διεργασίες και τα ανιόντα που προκύπτουν παραμένουν σταθερά για αρκετές ημέρες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, παρά το γεγονός ότι το C_{60} ανάγεται σχετικά εύκολα (χαμηλό δυναμικό αναγωγής), η οξειδωσή του είναι σχετικά δύσκολη.

Τα παραπάνω αποτελέσματα δίνουν μια πρώτη εικόνα για τη χημική συμπεριφορά του C_{60} : η ηλεκτροαρνητικότητα του C_{60} υποδηλώνει ότι αυτό το μόριο συμμετέχει σε αντιδράσεις προσθήκης με παρουσία πυρηνόφιλων παραγόντων. [21]. Το C_{60} εμφανίζει πιο ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα από το C_{70} , όπως αποδεικνύεται από μετρήσεις σε 1H NMR υδρογονωμένων φουλερενίων. [78]

Χημική συμπεριφορά – Αντιδράσεις

Αρχικά το μόριο του φουλερενίου είχε θεωρηθεί ως ένα τρισδιάστατο ανάλογο του βενζολίου που διαθέτει 'υπεραρωματικό' χαρακτήρα. Ωστόσο, το C_{60} , εξαιτίας των διαφορετικών μηκών των διπλών δεσμών σε σχέση με το βενζόλιο και του γεγονότος ότι οι διπλοί δεσμοί είναι εντοπισμένοι, χαρακτηρίζεται μάλλον ως ηλεκτρονιακά πτωχό πολυαλκένιο παρά ως 'υπεραρωματικό' είδος [78]. Ο 'υπεραρωματικός' χαρακτήρας έχει δειχθεί και ερευνητικά [79] ότι διαφέρει από την πραγματικότητα.

Τα φουλερένια δεν υφίστανται αντιδράσεις υποκατάστασης καθώς δεν υπάρχουν συνδεδεμένα υδρογόνα ή άλλες ομάδες στην ανθρακική δομή τους [78], αλλά στις κύριες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται περιλαμβάνονται προσθήκες στους διπλούς δεσμούς 6-6, όπως κυκλοπροσθήκες, προσθήκες πυρηνόφιλων, ελεύθερων ριζών και καρβενίων, όπως και αντιδράσεις συμπλοκοποίησης- $h2$ με διάφορα μέταλλα μετάπτωσης. Επίσης, πιθανές είναι και αντιδράσεις υδροβορίωσης και υδρογονομετάλλωσης, υδρογονώσεις, και αλογονώσεις. Για τις αντιδράσεις προσθήκης είναι γνωστό ότι κινητήρια δύναμη είναι η εκτόνωση της τάσης στην κλειστή δομή του φουλερενίου, λόγω της αλλαγής του υβριδισμού των ατόμων άνθρακα που αντιδρούν, από τριγωνικό sp^2 σε τετραεδρικό sp^3 υβριδισμό. [80-83]

Μια ακόμη κατηγορία που έχει μελετηθεί είναι αυτή των αντιδράσεων πολυμερισμού [84-91]. Είναι γνωστό ότι πολλά οργανικά μόρια, τα οποία περιέχουν διπλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα, είναι δυνατόν να πολυμεριστούν κάτω από ειδικές συνθήκες. Έχει παρατηρηθεί ότι και το φουλερένιο C_{60} εμφανίζει φαινόμενα πολυμερισμού έπειτα από κατεργασία του με διάφορους τρόπους. Έτσι, έχει επιτευχθεί πολυμερισμός του C_{60} λόγω ακτινοβόλησής του με ορατή ή υπεριώδη ακτινοβολία σε ατμόσφαιρα καθαρή από διατομικό οξυγόνο [84], ενώ έχουν γίνει προσπάθειες [90-91] και για την ανίχνευση ανάλογου φαινομένου υπό υψηλή πίεση. [33]

3.5. Παρασκευή των φουλερενίων

Τα φουλερένια μπορούν να παρασκευαστούν στο εργαστήριο από αέριο ή πλάσμα πλούσιο σε άνθρακα, που προκύπτει από διάφορες τεχνικές όπως η εκκένωση πλάσματος συνεχούς ή εναλλασσόμενου (AC ή DC) ρεύματος, ή η αποκόλληση με χρήση λέιζερ, ανάμεσα σε ηλεκτρόδια άνθρακα και σε ατμόσφαιρα ηλίου, η ανάφλεξη υδρογονανθράκων (π.χ. οξειδωτική ανάφλεξη μιγμάτων βενζολίου/αργού), η εξάχνωση γραφίτη από ηλεκτρονική δέσμη κ.ά. [33, 38, 92, 93]

Με τις περισσότερες μεθόδους για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων φουλερενίων προκύπτουν ταυτόχρονα μίγματα σταθερών φουλερενίων (C_{60} , C_{70} , κ.λπ.), μόρια-προσμίξεις όπως πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, και πλούσια σε άνθρακα αιθάλη. Ως εκ τούτου, η σύνθεση των φουλερενίων αναγκαστικά ακολουθείται από διαδικασίες παραλαβής και διαχωρισμού. [38]

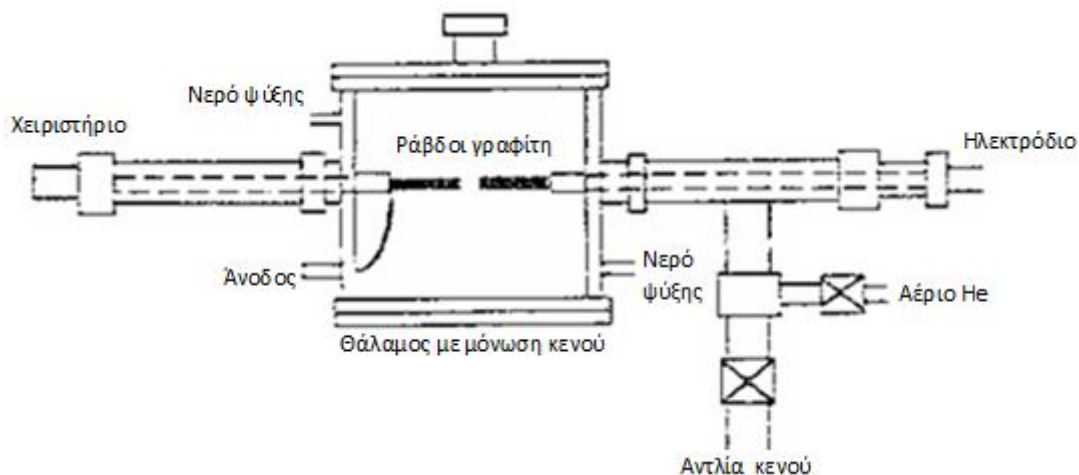
3.5.1. Σύνθεση των φουλερενίων

Στη συνέχεια περιγράφονται οι δύο κυριότερες τεχνικές σύνθεσης των φουλερενίων που εφαρμόζονται για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων. Αναφέρεται, ωστόσο, ότι διάφορες άλλες τεχνικές μπορεί να υπερτερούν ως προς τη σύνθεση συγκεκριμένων κατηγοριών και παραγώγων των φουλερενίων, όπως είναι τα εξωεδρικά τροποποιημένα φουλερένια, τα ενδοεδρικά φουλερένια, ή τα ετεροφουλερένια.

Εξάχνωση ράβδων γραφίτη με ηλεκτρική εκκένωση

Αμέσως μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985 από τον Kroto και τους συνεργάτες του [32], και μέχρι το 1990, η παρασκευή μεγάλων ποσοτήτων C_{60} και άλλων φουλερενίων ήταν πρακτικά αδύνατη. Οι αρχικά χρησιμοποιούμενες τεχνικές εξάχνωσης γραφίτη με την χρήση laser, είχαν τη δυνατότητα να παράγουν $\sim 10^4$ συμπλέγματα (clusters), ποσότητα πολύ μικρή αν σκεφτεί κανείς ότι για την παρασκευή 1 mg δείγματος σε στερεά κατάσταση απαιτούνται $>10^{18}$ συμπλέγματα. Για τον λόγο αυτό, η ανακάλυψη από τον Krätschmer και τους συνεργάτες του το 1990 [36] της μεθόδου παρασκευής μακροσκοπικών ποσοτήτων C_{60} και άλλων φουλερενίων, έδωσε μεγάλη ώθηση στην μελέτη των υλικών αυτών. [33]

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.8.) δίνεται το διάγραμμα της διάταξης για την παρασκευή φουλερενίων σύμφωνα με τη μέθοδο Krätschmer-Huffman, της εξάχνωσης ράβδων γραφίτη με ηλεκτρική εκκένωση.

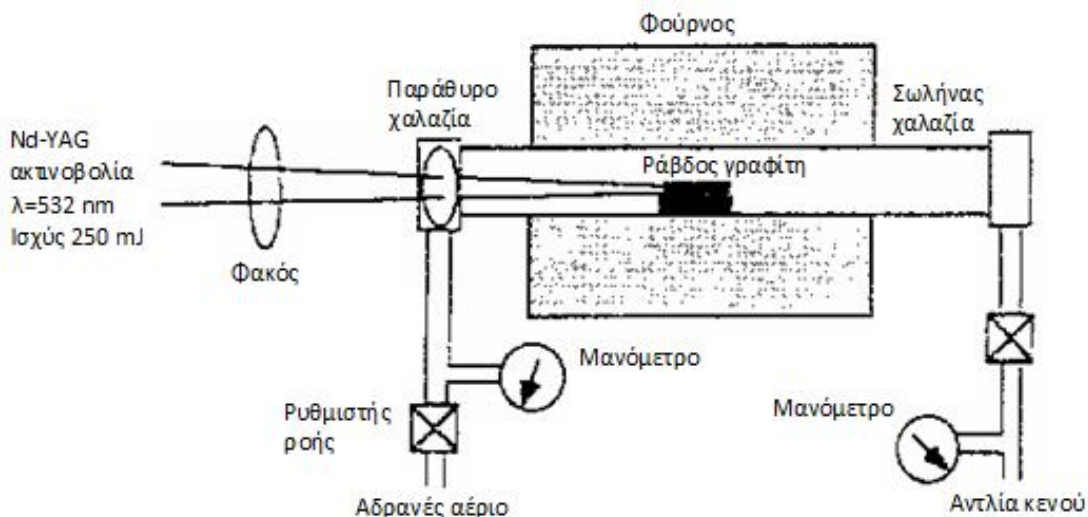


Σχήμα 3.8. Διάγραμμα της διάταξης για τη σύνθεση φουλερενίων από εξάχνωση γραφίτη μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης. [33]

Σύμφωνα λοιπόν με τη μέθοδο αυτή, δύο υψηλής καθαρότητας ράβδοι γραφίτη, στερεωμένοι σε δύο αντιδιαμετρικά τοποθετημένα ηλεκτρόδια, βρίσκονται στο εσωτερικό ενός θαλάμου που πληρώνεται με αέριο He (100-500 torr). Οι δύο ράβδοι γραφίτη έρχονται οριακά σε επαφή, με τη μία τουλάχιστον ράβδο να είναι κινούμενη. Όταν ηλεκτρικό ρεύμα συνεχές ή εναλλασσόμενο (AC ή DC), από 100 έως 200 A, διαπερνά τις ράβδους και αυξάνεται η θερμοκρασία, προκαλείται εξάχνωση, και τα εξάχνωμένα άτομα άνθρακα ψύχονται ερχόμενα σε επαφή με το αδρανές αέριο He, σχηματίζοντας ένα είδος αιθάλης. Η αιθάλη αυτή συγκεντρώνεται στην ψυχόμενη, από το νερό ψύξης, εσωτερική επιφάνεια της διάταξης και περιέχει μια μεγάλη ποικιλία παραγώγων του άνθρακα, όπως νανοσωλήνες άνθρακα, άμορφο άνθρακα, καθώς και φουλερένια (C_{60} , C_{70} και ανώτερα φουλερένια) σε ποσοστό περίπου 15%. [21, 33, 42]. Η εξάχνωση γραφίτη μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης αποτελεί αυτήν τη στιγμή, την πλέον χρησιμοποιούμενη τεχνική για την παρασκευή των φουλερενίων.

Εξάχνωση γραφίτη από δέσμη laser

Κατά την αρχική χρήση της τεχνικής αποκόλλησης γραφίτη με laser, οι μικρές ποσότητες φουλερενίων που παράγονταν οφείλονταν στο γεγονός ότι λόγω της γρήγορης ψύξης, δεν υπήρχε ο απαραίτητος χρόνος για την ανακατανομή των ατόμων άνθρακα ώστε να σχηματισθούν οι ευσταθείς κλειστές δομές. Ωστόσο, ο Hauffler και οι συνεργάτες του έδειξαν [94] ότι η εξάχνωση γραφίτη από δέσμη laser που λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, οδηγεί στην παραγωγή σημαντικών μακροσκοπικών ποσοτήτων C_{60} και άλλων φουλερενίων. Σήμερα, για την παρασκευή φουλερενίων με την χρήση δέσμης laser, μία ράβδος γραφίτη, τοποθετημένη σε έναν σωλήνα χαλαζία θερμαινόμενο στους 1200 °C, ακτινοβολείται από ένα παλμικό laser Nd-YAG που λειτουργεί στα 532 nm και με ισχύ 250 mJ (Σχήμα 3.9.). Καθώς η εξάχνωση του γραφίτη λαμβάνει χώρα σε υψηλή θερμοκρασία, η συμπύκνωση των φουλερενίων συντελείται αργά στο κρύο άκρο του σωλήνα χαλαζία. [33]



Σχήμα 3.9. Διάγραμμα της διάταξης για τη σύνθεση φουλερενίων με εξάχνωση γραφίτη από δέσμη laser. [33]

3.5.2. Παραλαβή, καθαρισμός και διαχωρισμός των φουλερενίων

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, κατά τις τεχνικές σύνθεσης μεγάλων ποσοτήτων φουλερενίων η αιθάλη που παράγεται, είναι ένα ακατέργαστο μίγμα που εκτός από τα φουλερένια (C_{60} , C_{70} και ανώτερα σε μικρότερη έκταση) περιέχει και προσμίξεις διαφόρων υδρογονανθράκων. Επομένως, κρίνεται απαραίτητη περαιτέρω επεξεργασία προκειμένου αυτό το μίγμα να διαχωριστεί και να απομονωθούν τα διάφορα συστατικά του. [33, 95]

3.5.2.1. Εξαγωγή – Παραλαβή των φουλερενίων

Τα φουλερένια μπορούν να εξαχθούν από την αιθάλη με δύο τρόπους: είτε, πιο συχνά, με τη χρήση διαλυτών όπως το τολουόλιο, όπου χρησιμοποιείται η ιδιότητα της διαλυτότητας των φουλερενίων, όπως περιγράφηκε στην ενότητα 3.4.2., είτε με εξάχνωση των φουλερενίων. Και με τις δύο τεχνικές ωστόσο, υπάρχει η τάση μαζί με τα πιο σταθερά φουλερένια (C_{60} και C_{70}) να μεταφέρονται ακαθαρσίες και προσμίξεις, επομένως, αν απαιτείται ένα πολύ καθαρό διάλυμα φουλερενίων ή φουλερένια σε μορφή μικροκρυσταλλικής σκόνης, τότε είναι απαραίτητο ένα ακόμα βήμα περαιτέρω καθαρισμού (purification) και διαχωρισμού τους. [38]

Εκχύλιση σε διαλύτες

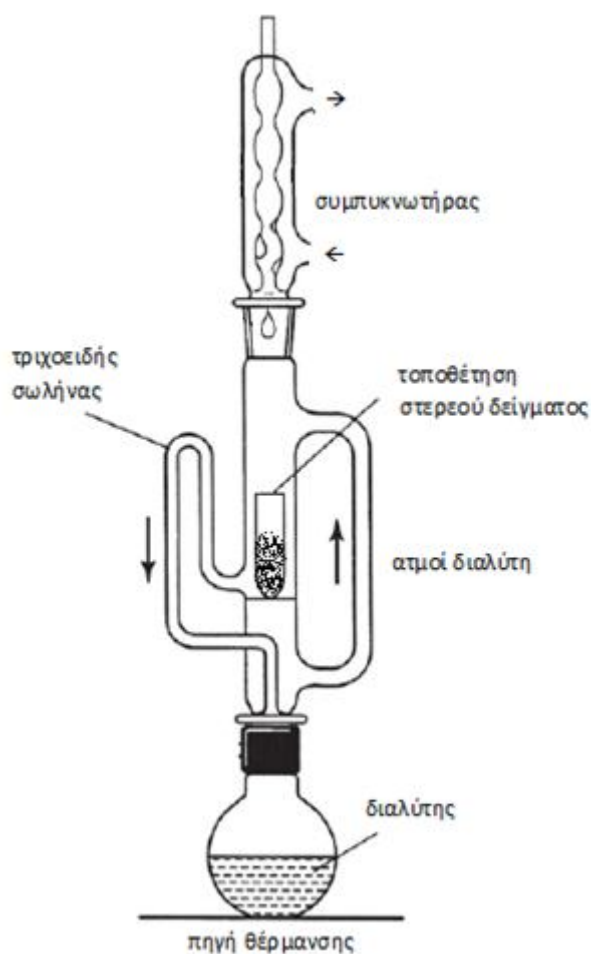
Στην πρώτη περίπτωση, αυτήν της χρήσης διαλυτών (solvent method), για να παραληφθεί το μίγμα των φουλερενίων χωρίς τις υπόλοιπες προσμίξεις της αιθάλης, γίνεται εκχύλιση του ακατέργαστου μίγματος σε τολουόλιο ή σε κάποιον άλλο κατάλληλο διαλύτη. Παρά το γεγονός ότι πολλοί διαλύτες είναι συμβατοί για διάλυση των φουλερενίων [72], το τολουόλιο είναι αυτό που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον, εξαιτίας του χαμηλού του κόστους, της σχετικής ασφάλειάς του, του χαμηλού σημείου βρασμού και της μεγάλης του δυνατότητας να

φέρει τα φουλερένια στο διάλυμα (διαλυτότητα C₆₀ σε θερμοκρασία δωματίου, 2,8 mg/ml). [33, 56, 96]

Κατά την εκχύλιση, τα φουλερένια μεταφέρονται στο διάλυμα, ενώ τα υπολείμματα γραφίτη που δεν συμμετείχαν στη διαδικασία εξάχνωσης και τα μη διαλυτά στοιχεία παραμένουν αδιάλυτα. Στη συνέχεια τα υπολείμματα αυτά διαχωρίζονται είτε με διήθηση, είτε με φυγοκέντρηση, είτε απλά με απομάκρυνση του διαλύτη. Το λαμβανόμενο προϊόν είναι ένα χρωματιστό διάλυμα, σύμφωνα με τη γνωστή ιδιότητα των φουλερενίων να λαμβάνουν διάφορα χρώματα όταν βρίσκονται σε διάλυμα. Σε επόμενο στάδιο, ακολουθεί ξηρή εξάτμιση και πλύση με διεθλαιθέρα για την απομάκρυνση των υδρογονανθράκων. Έτσι, το τολουόλιο απομακρύνεται ως ο διαλύτης, ενώ παραμένουν τα φουλερένια (φουλερίτης) σε μορφή μαύρης σκόνης. [33, 38, 56, 96]

Για το στάδιο της εκχύλισης της παραγόμενης αιθάλης έχει χρησιμοποιηθεί και μία άλλη τεχνική, αυτή της συσκευής εκχύλισης Soxhlet. Η τεχνική αυτή, χρησιμοποιείται σε μια ποικιλία περιπτώσεων όπου τα είδη που απαιτείται να απομακρυνθούν από τη στερεά φάση είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες ενώ οι διαφορές προσμίξεις, όχι.

Η διάταξη Soxhlet αποτελείται από μια γυάλινη σφαιρική φιάλη στο στόμιο της οποίας προσαρμόζεται ο κεντρικός γυάλινος θάλαμος εκχύλισης και καταλήγει στο ανώτερο τμήμα με το συμπυκνωτήρα, όπως διακρίνεται στο Σχήμα 3.10.



Σχήμα 3.10. Διάταξη εκχύλισης Soxhlet

Ο διαλύτης εκχύλισης τοποθετείται στη σφαιρική φιάλη και περιβάλλεται από ένα μανδύα θέρμανσης ή άλλη συσκευή θέρμανσης. Το στερεό δείγμα προς εκχύλιση (εδώ, η αιθάλη που έχει παραχθεί και περιέχει μεταξύ άλλων και τα φουλερένια) τοποθετείται σε ειδικό χάρτινο ηθμό στον κεντρικό θάλαμο, ενώ στο συμπυκνωτήρα ρέει κρύο νερό ψύξης. Ο διαλύτης θερμαίνεται κάθε φορά στη γυάλινη σφαιρική φιάλη και καθώς αναβράζει, οι ατμοί ανέρχονται μέσω του πλευρικού σωλήνα (στο Σχήμα 3.10 ο σωλήνας στα δεξιά), συμπυκνώνονται στο συμπυκνωτήρα, πέφτουν στο θάλαμο εκχύλισης που περιέχει και το υλικό, με αποτέλεσμα αυτός να γεμίζει με θερμό διαλύτη.

Η εκχύλιση πραγματοποιείται καθώς ο διαλύτης έρχεται σε επαφή με το στερεό δείγμα. Τα διαλυτά συστατικά του υλικού διαλύονται (εκχυλίζονται) και συμπαρασύρονται από το θερμό διαλύτη, ενώ το μη διαλυτό μέρος του υλικού παραμένει στον ηθμό. Από το κάτω μέρος του κεντρικού θαλάμου υπάρχει τριχοειδής σωλήνας (στο Σχήμα 3.10 ο σωλήνας στα αριστερά) και καθώς ο διαλύτης συσσωρεύεται στο θάλαμο και η στάθμη του ανεβαίνει, παράλληλα ανεβαίνει και η στάθμη στον τριχοειδή σωλήνα, μέχρις ότου φτάσει στο σημείο υπερχειλίσεώς του στην κορυφή του, πέραν του οποίου εκκενώνεται απότομα ο κεντρικός θάλαμος και ο διαλύτης επιστρέφει στη σφαιρική φιάλη συμπαρασύροντας μαζί και το εκχύλισμα. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται συνέχεια, ακόμα και για αρκετές ώρες, ώστε να εξασφαλιστεί ότι τα επιθυμητά συστατικά που είναι διαλυτά (εδώ, τα φουλερένια) έχουν συγκεντρωθεί στη φιάλη του διαλύτη, ενώ το μη διαλυτό μέρος του αρχικού υλικού έχει παραμείνει στον ηθμό. [38, 97, 98]. Στη συνέχεια, ακολουθεί η επεξεργασία του διαλύματος για την εξαγωγή των φουλερενίων.

Παραλαβή με εξάχνωση

Στην περίπτωση της μεθόδου εξάχνωσης (sublimation method), χρησιμοποιείται η σχετικά χαμηλή θερμοκρασία εξάχνωσης των φουλερενίων και έτσι μπορεί να επιτευχθεί απευθείας διαχωρισμός τους από την αιθάλη χωρίς να χρησιμοποιηθούν διαλύτες, τεχνική που αποδεικνύεται πολύ χρήσιμη εναλλακτική λύση για πειράματα που δεν είναι αποδεκτές οι μολύνσεις από διαλύτες. Η αρχική αιθάλη που περιέχει τα φουλερένια τοποθετείται σε ένα θερμαινόμενο κατά βαθμίδες σωλήνα χαλαζία με αέριο He, ή υπό κενό ($\sim 10^{-5}$ torr), προκειμένου στο θερμότερο άκρο του σωλήνα να εξαχνωθούν τα φουλερένια, ενώ έπειτα σε ένα ψυχρότερο τμήμα του σωλήνα συμπυκνώνονται στα τοιχώματα. Αντίθετα, η υπόλοιπη αιθάλη και ό,τι μη πτητικό, παραμένει στο θερμότερο τμήμα του σωλήνα. Όσο μεγαλύτερου βάρους (όσο ανώτερα) είναι τα φουλερένια, τόσο πιο κοντά στο θερμό άκρο της αρχικής αιθάλης θα συμπυκνώνονται, εφόσον οι θερμοκρασίες εξάχνωσής τους είναι υψηλότερες από αυτήν του C_{60} . [38]

3.5.2.2. Περαιτέρω καθαρισμός – Διαχωρισμός των φουλερενίων

Η ενότητα αυτή αφορά στην απομόνωση καθαρών ποσοτήτων και στο διαχωρισμό (purification) των διαφόρων φουλερενίων ανά είδος (κυρίως C_{60} και C_{70}), ο οποίος πραγματοποιείται είτε με μεθόδους που χρησιμοποιούν διαλύτες, είτε με μεθόδους εξάχνωσης σε διάφορες βαθμίδες θερμοκρασίας, όπως και κατά την αρχική παραλαβή τους από την αιθάλη.

Ο διαχωρισμός μέσω εξάχνωσης σε βαθμίδες θερμοκρασίας, πλεονεκτεί όσον αφορά στη μη πιθανότητα μόλυνσης από τους διαλύτες και επιπλέον, στο γεγονός ότι επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός των ανώτερων ή κάποιων παραγώγων φουλερενίων, για τα οποία η διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες είναι μικρότερη από των C₆₀ και C₇₀.

Ωστόσο, η τεχνική που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι η χρωματογραφία στήλης [99-100] και πιο συγκεκριμένα η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High-Performance Liquid Chromatography, HPLC), η οποία είναι μια μέθοδος διαχωρισμού των συστατικών ενός μίγματος. Ο διαχωρισμός στην HPLC είναι αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης μιας στατικής και μιας κινητής φάσης. Το δείγμα εισάγεται στην κορυφή μιας χρωματογραφικής στήλης και με τη βοήθεια της κινητής φάσης διέρχεται μέσα από τη στατική φάση. Τα διάφορα συστατικά του δείγματος λόγω των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων με το υλικό της στατικής φάσης μετακινούνται με ποικίλες ταχύτητες κατά μήκος της στήλης με αποτέλεσμα να εξέρχονται από αυτή σε διαφορετικούς χρόνους. Έτσι, γίνεται διαχωρισμός σύμφωνα με το μοριακό βάρος των φουλερενίων, ή ακόμα μπορεί να απομονωθούν συγκεκριμένα ισομερή με το ίδιο μοριακό βάρος αλλά διαφορετικό σχήμα (π.χ. φουλερένια ίδιου αριθμού ατόμων άνθρακα αλλά με διαφορετικό τύπο συμμετρίας).

Η ταυτοποίηση των κλασμάτων που προκύπτουν από τη χρωματογραφική στήλη γίνεται ποιοτικά μέσω των ξεχωριστών χρωμάτων των διαλυμάτων των φουλερενίων και ποσοτικά, μέσω φασματοσκοπικών και άλλων μεθόδων χαρακτηρισμού. Τα όργανα υγρής χρωματογραφίας κάνουν πολύ καλό διαχωρισμό των φουλερενίων του μίγματος και μπορούν εύκολα να προσαρτηθούν σε αυτά διατάξεις για την μέτρηση του φάσματος απορρόφησης. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός της διαδικασίας του διαχωρισμού *in-situ*. [33, 38]

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η αποτελεσματικότητα των μεθόδων διαχωρισμού των φουλερενίων, χρησιμοποιούνται διάφορα αναλυτικά εργαλεία, όπως η φασματομετρία Μάζας (Mass Spectrometry, MS), η φασματομετρία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, NMR), φασματομετρίες Απορρόφησης Υπερύθρου, Ορατού. [38]

Όσον αφορά γενικότερα στη μελέτη των φουλερενίων, δεδομένα που αποκτώνται από μεθόδους όπως η φασματομετρία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Visible Spectrometry), η φασματομετρία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) και η φασματομετρία Raman, παρέχουν αξιόλογες πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή δομή τους και έχουν συντελέσει στην ερμηνεία των ιδιαίτερων οπτικών ιδιοτήτων τους. Επιπλέον, φάσματα από μελέτες με Περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD) έχουν κάνει γνωστές τις θερμοκρασιακά εξαρτώμενες μεταβολές φάσης των φουλερενίων C₆₀ και C₇₀, ενώ και πολλές τεχνικές μικροσκοπίας είναι σημαντικές για τη μελέτη επιφανειών, όπως για παράδειγμα η Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic-Force Microscopy, AFM) για τη μελέτη υμενίων φουλερενίων, η Σαρωτική Μικροσκοπία Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy, STM) για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ φουλερενίων και επιφανειών, αλλά και άλλες. [95]

3.6. Εφαρμογές των φουλερενίων

Η ανακάλυψη των φουλερενίων έχει προσφέρει νέες δυνατότητες στην επιστημονική κοινότητα για την μελέτη των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων αυτής της νέας μορφής άνθρακα. Η έρευνα, ωστόσο, για τις πιθανές εφαρμογές των φουλερενίων και των παραγώγων τους έχει αποδειχθεί πιο αργή απ' ό,τι αναμενόταν και βρίσκεται ακόμη σε αρχικό στάδιο, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι είναι ανεπιτυχής, διότι μέσα από αυτήν αντλούνται περαιτέρω χρήσιμες πληροφορίες για τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους. Βέβαια, μέχρι αυτήν τη στιγμή, αρκετές χρήσεις έχουν ήδη προταθεί σε διάφορα επιστημονικά πεδία, οι οποίες μπορεί να οδηγηθούν σε πρακτικές εφαρμογές σε ευρεία κλίμακα. [38, 95, 101]

Λόγω των ξεχωριστών ιδιοτήτων τους, τα φουλερένια, τα τροποποιημένα φουλερένια και τα παράγωγά τους μελετώνται σε μεγάλο βαθμό για τεχνολογικές εφαρμογές (π.χ. συστήματα μεταφοράς φορτίου), για οπτικές (π.χ. οπτικοί περιοριστές) και οπτικο-ηλεκτρονικές εφαρμογές (π.χ. LEDs, οργανικά φωτοβολταϊκά), για διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων (συστήματα δότη-δέκτη ηλεκτρονίων κ.λπ. [80, 82, 168]), για ανάπτυξη νέων υλικών (λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων τους και διαφόρων χαρακτηριστικών που μπορούν να αποκτηθούν σε στερεά κατάσταση, όπως ο σιδηρομαγνητισμός [69] ή η υπεραγωγιμότητα [64-67, 102-103]), ενώ σημαντική ανάπτυξη γνωρίζουν και οι βιοτεχνολογικές και ιατρικές εφαρμογές [104] παρά τη χαμηλή διαλυτότητα των μορίων αυτών σε πολλά βιολογικά συστήματα.

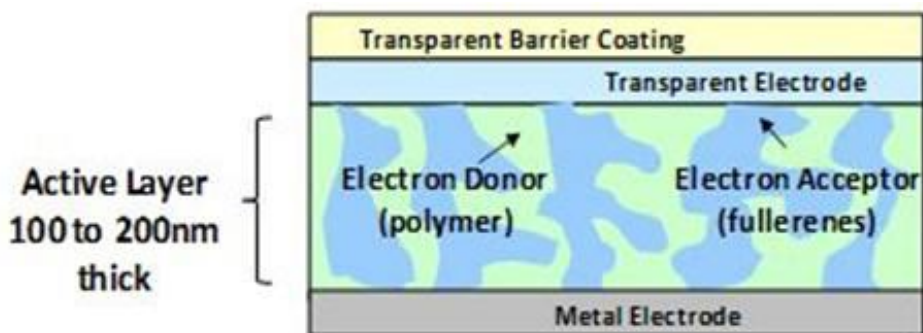
Διάφορες ειδικότερες πιθανές εφαρμογές των φουλερενίων αφορούν στη χρήση τους στις ακίδες για την ηλεκτρονική μικροσκοπία STM [105] και SPM [106] με σκοπό, για παράδειγμα, την παρατήρηση σημειακών ατελειών σε επιφάνειες γραφίτη [33, 38], στη νανοτεχνολογία, σε εφαρμογές κατάλυσης [107-110], καθώς και στη βιομηχανική παρασκευή διαμαντιών [30, 111, 112]. Τα φουλερένια και κυρίως παράγωγά τους έχουν μελετηθεί, όπως και άλλα ανθρακικά υλικά, ως προς τη δυνατότητά τους να αποθηκεύουν υδρογόνο [112-121], αλλά και ως προς την εφαρμογή τους στην αναλυτική χημεία [38, 95] και κυρίως σε χρωματογραφικούς διαχωρισμούς (χρήση στη στατική φάση της στήλης) [122-124] και σε αισθητήρες [125-127].

Μια άλλη ενδιαφέρουσα κατηγορία εφαρμογών αφορά σε επικαλύψεις επιφανειών με στόχο τη βελτίωση των τριβολογικών και λιπαντικών ιδιοτήτων τους [33]. Πιο συγκεκριμένα, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για τις λιπαντικές ιδιότητες υμενίων φουλερενίων [128-132]. Ιδιαίτερο ρόλο για την επίδειξη αυτών των χαρακτηριστικών κατέχουν η ελαστικότητα, η δυνατότητα να φέρουν φορτίο, η χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, η χημική σταθερότητα, το σφαιρικό σχήμα των μορίων και οι ασθενείς διαμοριακοί δεσμοί των φουλερενίων, ενώ σημασία έχει και η μορφολογία τόσο του υποστρώματος, όσο και της επιφάνειας του υμενίου, όπως έχουν δείξει μελέτες νανο-τριβολογίας [133-136]. Ωστόσο, εκτός από στερεή λίπανση, τα φουλερένια θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και ως πρόσθετα σε υγρά λιπαντικά μέσα [137-139], όπως λάδια και γράσα, για μείωση της τριβής και της φθοράς, όπου στη διεπιφάνεια φαίνεται να σχηματίζεται ένα στρώμα και τα μόρια του φουλερενίου να λειτουργούν ως μικροσκοπικά ρουλεμάν. [38, 140]

Από όλες τις παραπάνω δυνατές χρήσεις των φουλερενίων και των παραγώγων τους, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι βιο-ιατρικές εφαρμογές, οι οπτικο-ηλεκτρονικές εφαρμογές και τα φωτοβολταϊκά συστήματα.

Στον τομέα της ιατρικής και της βιοτεχνολογίας, τα φουλερένια έχουν αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών και έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε διάφορες περιπτώσεις, όπως η φωτοδιάσπαση του DNA, η παρεμπόδιση της HIV πρωτεάσης (HIV-Protease, HIV-P) [143-145], η φωτοδυναμική αντιμετώπιση καρκινικών όγκων χρησιμοποιώντας στοχευμένη κατάλληλη ακτινοβολία, η ενζυματική παρεμπόδιση, ενώ έχει διαπιστωθεί και αντι-ική και αντιβακτηριδιακή δράση. Επίσης η ιδιότητα των φουλερενίων να σαρώνουν ελεύθερες ρίζες τους προσδίδει αντιοξειδωτική και νευροπροστατευτική δράση, με δυνατότητες εφαρμογής στη νόσο Alzheimer και άλλες νευροεκφυλιστικές παθήσεις. Επιπλέον, φουλερένια στα οποία ενδροεδρικά έχει τοποθετηθεί γαδολίνιο, είναι πιθανά για χρήση στην Απεικόνιση Μαγνητικού Συντονισμού (ως MRI contrast agents) [146-148]. Ξεχωριστό ενδιαφέρον παρουσιάζει η πιθανή εφαρμογή των φουλερενίων ως φορέων στοχευμένης αποδέσμευσης κατάλληλα προσδεδεμένων δραστικών φαρμακευτικών ενώσεων, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις καρκίνου, με πλεονέκτημα τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα και την αποφυγή ανεπιθύμητων ενεργειών (εφαρμογές drug delivery). [104, 149-155] Ένα σημαντικό πρόβλημα για τις βιολογικές εφαρμογές των φουλερενίων αποτελεί η δυσδιαλυτότητά τους στο νερό και σε βιολογικά περιβάλλοντα, πρόβλημα το οποίο λύνεται με τη χημική τροποποίησή τους. Ένα άλλο ωστόσο σημείο ανησυχίας, τόσο για τις βιο-ιατρικές εφαρμογές όσο και για τη χρήση σε καλλυντικά προϊόντα [156, 157], αποτελεί η τοξικότητα ή μη των φουλερενίων, για την οποία δεν μπορεί να δοθεί κάποια πλήρης και κατηγορηματική απάντηση, κυρίως όσον αφορά σε όλο το εύρος των ποικίλων παραγώγων τους και στις μακροπρόθεσμες συνέπειες [158-160], καθώς τα δεδομένα που υπάρχουν είναι περιορισμένα.

Όσον αφορά στον τεχνολογικό τομέα [38, 80, 141, 142], τα φουλερένια έχει βρεθεί ότι μπορούν να συμμετέχουν με επιτυχία σε εφαρμογές και υλικά για χρήσεις οπτικού περιορισμού [161-167], γεγονός που οφείλεται στις μη γραμμικές οπτικές ιδιότητές τους. Επιπρόσθετα, τα φουλερένια και διάφορες μορφές παραγώγων τους, χρησιμοποιούνται ευρέως στα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά (OPV) [169-180], σχηματίζοντας μαζί με πολυμερή τα λεγόμενα “bulk heterojunction” συστήματα. Η βασική ιδέα ενός “bulk heterojunction” συστήματος, όπως διακρίνεται και στο ακόλουθο σχήμα, είναι η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δύο συστατικά, τα φουλερένια (ημιαγωγός *n*-τύπου) και το πολυμερές (*p*-τύπου), τα οποία κατέχουν το ρόλο του δέκτη και του δότη ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Η αλληλεπίδραση αυτή στο κελί συμβαίνει σε όλη τη μάζα του ενεργού στρώματος που προκύπτει από την ανάμιξη των δύο συστατικών, με αποτέλεσμα το κύκλωμα να ενισχύεται περισσότερο.



Σχήμα 3.11. Σχηματική αναπαράσταση τμήματος οργανικού φωτοβολταϊκού κελιού (Organic Solar Cell) (Janssen *et al*, MRS Bulletin 1/2005, πηγή: <http://www.nano-c.com/fullereneapp.html>)

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά υπερτερούν σε μια σειρά από κριτήρια, όπως το μικρό βάρος, η ευελιξία και η αποδοτικότητα σε συνδυασμό με έναν απλό, χαμηλού κόστους, τρόπο κατασκευής.

Σημειώνεται, τέλος, ότι η συμπεριφορά των φουλερενίων έχει δοκιμαστεί και κατά την ενίσχυση σε σύνθετα υλικά. [181-185]. Σύνθετα υλικά (με βάση μέταλλα και ημιαγωγούς, πολυμερή ή κεραμικά) που περιέχουν φουλερένια μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορους τρόπους, ενώ η εισαγωγή τους στο μητρικό υλικό προκαλεί ουσιαστικές αλλαγές στη δομή και τις ιδιότητες των νέων υλικών. Ο ρόλος τους ως ενισχυτικό υλικό εξαρτάται από το αν παραμένουν αμετάβλητα ή όχι κατά την επεξεργασία και τη λειτουργία του υλικού. Στην πρώτη περίπτωση τα φουλερένια μπορεί να ενισχύουν την αντοχή του συνθέτου, ενώ αν αντιδρούν, τότε συμμετέχουν στην *in situ* ενίσχυση του νέου υλικού. [181, 182]

3.7. Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου

- [1] W.D. Callister, Jr., «*Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*», 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008
- [11] Σ. Λιοδάκης, «*Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία*», Εκδόσεις Παρισιάνου, Αθήνα, 2003
- [19] M. Di Ventra, S. Evoy, J.R. Heflin Jr. (editors), «*Introduction to nanoscale science and technology*», Springer, USA, 2004
- [20] J. McMurry, «*Οργανική Χημεία*», Τόμος I, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2010
- [21] J.P. Bourgoin, A. Loiseau, J.F. Nierengarten, «*Fullerenes and Carbon Nanotubes*», In: *Nanoscience: Nanotechnologies and Nanophysics*, Edited by: C. Dupas, P. Houdy, M. Lahmani, Springer, E-MRS (European Materials Research Society), 2004
- [22] S. Iijima, «*Helical microtubules of graphitic carbon*», *Nature* 354 (1991) p. 56–58
- [23] E. Osawa, *Kagaku*, 25 (1970) p. 854–863 (στα Ιαπωνικά)
- [24] E. Osawa, *Chem. Abstr.* 74 (1971) 75698v
- [25] D.E.H. Jones, *New Scientist* 32 (1966) p. 245
- [26] D.E.H. Jones, «*Hollow molecules*», In: *The Inventions of Daedalus*, Freeman: Oxford, 1982, p. 118-119
- [27] H. Kroto, «*Symmetry, Space, Stars and C₆₀*», *Reviews of Modern Physics* 69 (3) (1997) p. 703-722
- [28] E.A. Rohfling, D.M. Cox, A. Kaldor, «*Production and characterization of supersonic carbon cluster beams*», *J. Chem. Phys.* 81 (1984) p. 3322-3330
- [29] Ε. Νταραράς, «*Φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων σε οξειδωτικούς φορείς φουλερενίων*», Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2008
- [30] A. Jorio, G. Dresselhaus, «*Fullerenes and Carbon Nanotubes*», In: *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (3rd Edition), Academic Press, 2003
- [31] Peter. J. F. Harris, «*Carbon Nanotubes and Related Structures New Materials for the Twenty-first Century*», Cambridge University Press, 1999
- [32] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, «*C₆₀-buckminsterfullerene*», *Nature* 318 (1985) p. 162-163
- [33] Κ. Α. Χαριτίδης, «*Νανοδομές & Νανοϋλικά, Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2007
- [34] D.R. Huffman, «*Synthesis, structure and properties of fullerenes*», In: *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*, Edited by: A.S. Edelstein, R.C. Cammarata, Taylor and Francis, NY, 1996
- [35] *Science*, Vol. 254, Issue 5039, 1991, 20 December
- [36] Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, «*Solid C₆₀ - a new form of carbon*», *Nature* 347 (1990) p. 354-8
- [37] Q. Chen, Z. Huang, «*Carbon based Nanostructures*», In: *Micromanufacturing and Nanotechnology*, Edited by: N.P. Mahalik, Springer, 2006
- [38] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, «*Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*», Elsevier Science, 1996
- [39] F. Cataldo, «*The impact of a fullerene-like concept in carbon black science*», *Carbon* 40 (2002) p. 157–162

- [40] A. Hirsch, M. Brettreich, «*Fullerenes, Chemistry and Reactions*», Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [41] B.C. Yadav, R. Kumar, «Structure, properties and applications of fullerenes», *International Journal of Nanotechnology and Applications* 2 (1) (2008) p. 15–24
- [42] Guozhong Cao, «*Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*», Imperial College Press, 2004
- [43] «*The Remarkable Properties of C₆₀: in Chemistry, Symmetry and Graph Theory*», http://www.math.ups.edu/~bryans/Current/Journal_Spring_2002/300_MDiss_2002.pdf
- [44] S. Saito, A. Oshiyama, «Electronic and geometric structures of C₇₀», *Phys. Rev. B* 44 (1991) p. 11532-11535
- [45] B.L. Zhang, C.Z. Wang, K.M. Ho, «Structures of large fullerenes: C₆₀ to C₉₄», *Chem. Phys. Lett.* 193 (1992) p. 225-230
- [46] E. Diederich, R.L. Whetten, «Beyond C₆₀: the higher fullerenes», *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) p. 119-126
- [47] H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, E. Diederich, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma, R.L. Whetten, «Characterization of the soluble all-carbon molecules C₆₀ and C₇₀», *J. Phys. Chem.* 94 (1990) p. 8630-8633
- [48] S. Saito, S.I. Sawada, N. Hamada, A. Oshiyama, «Electronic and geometric structures of fullerenes», *Mater. Sci. Eng. B* 19 (1993) p. 105-110
- [49] J.N. Sherwood (editor), «*The Plastically Crystalline State*», John Wiley, Chichester, 1979
- [50] Q.M. Zhang, J.Y. Yi, J. Bernholc, «Structure and dynamics of solid C₆₀», *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) p. 2633-2636
- [51] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, «Crystal structure and bonding of ordered C₆₀», *Nature* 353 (1991) p. 147-149
- [52] P.A. Heiney, G. B. M. Vaughan, J.E. Fischer, N. Coustel, D.E. Cox, J.R.D. Copley, D.A. Neumann, W.A. Kamitakahara, K.M. Creegan, D.M. Cox, J.P. McCauley, Jr., A.B. Smith, III, «Discontinuous volume change at the orientational-ordering transition in solid C₆₀», *Phys. Rev. B* 45 (1992) 4544(R)
- [53] B. Sundqvist, «The structures and properties of C₆₀ under pressure», *Physica B: Condensed Matter* 265 (1–4) (1999) p. 208–213
- [54] K. Prassides, «Structure and Dynamics of C₆₀ and C₇₀», *Electronic Properties of Fullerenes*, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 117, 1993, p. 139-145
- [55] G. A. Samara, J. E. Schirber, B. Morosin, L. V. Hansen, D. Loy, A. P. Sylwester, «Pressure dependence of the orientational ordering in solid C₆₀», *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) p. 3136-3139
- [56] L.M. Grevnov, «Fullerites and their derivatives: structure, properties and their possible formation in iron-based powder materials», *Metallurgist* 48 (7–8) (2004) p. 345-352
- [57] V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, V.N. Denisov, G.A. Dubitsky, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin, M.Yu. Popov, «Ultrahard and superhard carbon phases produced from C₆₀ by heating at high pressure: structural and Raman studies», *Phys. Lett. A* 205 (1995) p. 208–216
- [58] V.D. Blank, V.N. Denisov, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin, N.R. Serebryanaya, G.A. Dubitsky, S.N. Sulyanov, M.Yu. Popov, N.A. Lvova, S.G. Buga, G.N. Kremkova, «Hard disordered phases produced at high-pressure-high-temperature treatment of C₆₀», *Carbon* 36 (9) (1998) p. 1263–1267
- [59] V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, K. Gogolinsky, V. Reshetov, «Ultrahard and superhard phases of fullerite C₆₀: Comparison with diamond on hardness and wear», *Diamond and Related Materials* 7 (2–5) (1998) p. 427-431
- [60] R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, «Electronic structure and bonding in icosahedral C₆₀», *Chem. Phys. Lett.* 125 (1986) p. 459-464
- [61] R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, «Rehybridization and π-orbital alignment: the key to the existence of spheroidal carbon clusters», *Chem. Phys. Lett.* 131 (1986) p. 165-169
- [62] S.H. Yang, C.L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky, R.E. Smalley, «UPS of buckminsterfullerene and other large clusters of carbon», *Chem. Phys. Lett.* 139 (3–4) (1987) p. 233–238
- [63] A. F. Hebard, *Physics Today* 45 (1992) 26
- [64] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, «Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀», *Nature* 350 (1991) p. 600-601
- [65] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zaharak and A. V. Makhija, «Superconductivity at 28 K in Rb_xC₆₀», *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) p. 2830-2832

- [66] K. Holczer, O. Klein, S. M. Huang, R. B. Kaner, K. J. Fu, R. L. Whetten and F. Diederich, «Alkali-Fulleride Superconductors: Synthesis, Composition, and Diamagnetic Shielding», *Science* 252 (1991) p. 1154-1157
- [67] R. C. Haddon, «Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped (C_{60})», *Acc. Chem. Res.* 25 (3) 1992 p. 127–133
- [68] R. Vajtai (editor), «*Springer Handbook of Nanomaterials*», Springer, 2013
- [69] P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner, J. D. Thompson, «Organic Molecular Soft Ferromagnetism in a Fullerene C_{60} », *Science* 253 (1991) p. 301-302
- [70] M.V. Korobov, A.L. Smith, «*Solubility of the Fullerenes*», In: Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology, Edited by: K.M. Kadish, R.S. Ruoff, Wiley, 2000
- [71] K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.A. Keskinov, A.K. Piartman, A.A. Blokhin, A.A. Kopyrin, «Solubility of Light Fullerenes in Organic Solvents», *J. Chem. Eng. Data* 55 (1) (2010) p. 13–36
- [72] R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, D.C. Lorents, «Solubility of fullerene (C_{60}) in a variety of solvents», *J. Phys. Chem.* 97 (13) (1993) p. 3379–3383
- [73] A.M. Kolker, N.I. Islamova, N.V. Avramenko, A.V. Kozlov, «Thermodynamic properties of C_{60} fullerene solutions in individual and mixed organic solvents», *Journal of Molecular Liquids* 131–132 (2007) p. 95–100
- [74] N.O. Mchedlov-Petrosyan, «Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry», *Chem. Rev.* 113 (7) (2013) p. 5149–5193
- [75] P.P. Kulkarni, C.T. Jafvert, «Solubility of C_{60} in Solvent Mixtures», *Environ. Sci. Technol.* 42 (3) (2008) p. 845–851
- [76] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, «Electrochemical detection of C_{60}^{6-} and C_{70}^{6-} : Enhanced stability of fullerides in solution», *J. Am. Chem. Soc.* 114 (10) (1992) p. 3978–3980
- [77] L. Echegoyen, L.E. Echegoyen, «Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives», *Acc. Chem. Res.* 31 (9) (1998) p. 593–601
- [78] S. Samal, S.K. Sahoo, «An overview of fullerene chemistry», *Bull. Mater. Sci.* 20 (2) (1997) p. 141-230
- [79] M. Bühl, A. Hirsch, «Spherical Aromaticity of Fullerenes», *Chem. Rev.* 101 (5) (2001) p. 1153–1184
- [80] N. Tagmatarchis, M. Prato, «*Organofullerene Materials*», In: *Fullerene-Based Materials: Structures and Properties*, Edited by: K. Prassides, Structure and Bonding, Vol. 109 (2004): 1–39
- [81] A. Hirsch, «Aspects of organic chemistry of fullerenes», *J. Phys. Chem. Solids* 58 (11) (1997) p. 1729-1740
- [82] A. Mateo-Alonso, N. Tagmatarchis, M. Prato, «*Fullerenes and Their Derivatives*», In: *Nanomaterials handbook*, Edited by: Y. Gogotsi, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006
- [83] P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone, «Metal complexes of buckminsterfullerene (C_{60})», *Acc. Chem. Res.* 25 (3) (1992) p. 134–142
- [84] A.M. Rao, P. Zhou, K.A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, I.J. Amster, «Photoinduced Polymerization of Solid C_{60} Films», *Science* 259 (1993) p. 955-957
- [85] D.S. Cornett, I.J. Amster, M.A. Duncan, A.M. Rao, P.C. Eklund, «Laser desorption mass spectrometry of photopolymerized fullerene (C_{60}) films», *J. Phys. Chem.* 97 (19) (1993) p. 5036–5039
- [86] Y. Wang, J.M. Holden, X.X. Bi, P.C. Eklund, «Thermal decomposition of polymeric C_{60} », *Chemical Physics Letters*, 217 (4) (1994) p. 413–417
- [87] Y. Wang, J.M. Holden, Z.H. Dong, X.X. Bi, P.C. Eklund, «Photo-dimerization kinetics in solid C_{60} films», *Chemical Physics Letters* 211 (4–5) (1993) p. 341–345
- [88] P. Zhou, Z.H. Dong, A.M. Rao, P.C. Eklund, «Reaction mechanism for the photopolymerization of solid fullerene C_{60} », *Chemical Physics Letters* 211 (4–5) (1993) p. 337–340
- [89] Y.B. Zhao, D.M. Poirier, R.J. Pechman, J.H. Weaver, «Electron stimulated polymerization of solid C_{60} », *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) p. 577-579
- [90] Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberg, K.B. Lyons, H.L. Carter Jr., A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Krajewski, G.A. Thomas, T. Yagi, «New Phases of C_{60} Synthesized at High Pressure», *Science* 264 (1994) p. 1570-1572
- [91] B. Sundqvist, «Fullerenes under high pressures», *Advances in Physics* 48 (1) (1999) p. 1-134
- [92] J.B. Howard, J.T. McKinnon, Y. Makarovskiy, A.L. Lafleur, M.E. Johnson, «Fullerenes C_{60} and C_{70} in flames», *Nature* 352 (1991) p. 139-141

- [93] R.F. Bunshah, S. Jou, S. Prakash, H.J. Doerr, L. Isaacs, A. Wehrsig, C. Yeretizian, H. Cynn, F. Diederich, «Fullerene formation in sputtering and electron beam evaporation processes», *J. Phys. Chem.* 96 (1992) p. 6866-6869
- [94] R.E. Haufler, Y. Chai, L.P.F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L.S. Wang, S. Maruyama, R.E. Smalley, «Carbon ARC Generation of C₆₀», *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 206 (1991) p. 627-638
- [95] J.R. Baena, M. Gallego, M. Valcárcel, «Fullerenes in the analytical sciences», *Trends in analytical chemistry* 21 (3) (2002) p. 187-198
- [96] L.D. Lamb, D.R. Huffman, «Fullerene production», *J. Phys. Chem. Solids* 54 (12) (1993) p. 1635-1643
- [97] Π.Χ. Γεωργίου, «Τροποποίηση εμπορικών και εργαστηριακά παραγόμενων ινών άνθρακα με ηλεκτροχημική επεξεργασία μέσω κυκλικής βολταμετρίας και χαρακτηρισμός-συσχέτιση με τη δομή τους», Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2011
- [98] Εκχύλιση, διαχωρισμός και ξήρανση, Σημειώσεις,
<http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/mathimata/Laboratory-Chapter%205.pdf>
- [99] K. Jinno, T. Uemura, H. Nagashima, K. Itoh, «Separation and identification of fullerenes by liquid chromatography», *Chromatographia* 35 (1-2) (1993) p. 38-44
- [100] M.R. Banks, I. Gosney, A.C. Jones, D.S. Jones, P.R.R. Langridge-Smith, R.J. McQuillan, P. Thorburn, «High-performance liquid chromatographic separation of fullerene mixtures using a novel stationary phase», *Chromatographia* 35 (9-12) (1993) p. 631-636
- [101] K. Kordatos, T. Da Ros, M. Prato, C. Luo, D. Guldi, «Novel Functional Fullerene Materials: Fullerenes as Energy Acceptors», *Monatshefte für Chemie* 132 (2001) p. 63-69
- [102] M.É. Shpilevskii, É.M. Shpilevskii, V.F. Stel'makh, «Fullerenes and fullerene-like structures: the basis for promising materials», *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 74 (6) (2001) p. 1499-1508
- [103] K. Tanigaki, K. Prassides, «Conducting and superconducting properties of alkali-metal C₆₀fullerides», *J. Mater. Chem.* 5 (1995) p. 1515-1527
- [104] T. Da Ros, M. Prato, «Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives», *Chem. Commun.* (1999) p. 663-669
- [105] J. Resh, D. Sarkar, J. Kulik, J. Brueck, A. Ignatiev, N.J. Halas, «Scanning tunneling microscopy and spectroscopy with fullerene coated tips», *Surface Science* 316 (1-2) (1994) p. L1061-L1067
- [106] K.F. Kelly, D. Sarkar, S.J. Oldenburg, G.D. Hale, N.J. Halas, «Fullerene tips for scanning probe microscopy», *Proc. SPIE* 2854, Fullerenes and Photonics III, 114 (December 16, 1996), doi:10.1117/12.262973
- [107] N.F. Goldshleger, «Fullerenes and fullerene-based materials in catalysis», *Fullerene Science and Technology* 9 (3) (2001) p. 255-280
- [108] B. Coq, J.M. Planeix, V. Brotons, «Fullerene-based materials as new support media in heterogeneous catalysis by metals», *Applied Catalysis A: General* 173 (1998) p. 175-183
- [109] R. Malhotra, D.F. McMillen, D.S. Tse, D.C. Lorents, R.S. Ruoff, D.M. Keegan, «Hydrogen-transfer reactions catalyzed by fullerenes», *Energy Fuels* 7 (5) (1993) p. 685-686
- [110] B.S. Sherigara, W. Kutner, F. D'Souza, «Electrocatalytic Properties and Sensor Applications of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Review», *Electroanalysis* 15 (9) (2003) p. 753-772
- [111] D.M. Gruen, S. Liu, A.R. Krauss, J. Luo, X. Pan, «Fullerenes as precursors for diamond film growth without hydrogen or oxygen additions», *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) p. 1502-1504
- [112] J.C. Withers, R.O. Loutfy, T.P. Lowe, «Fullerene commercial vision», *Fullerene Science and Technology* 5 (1) (1997) p. 1-31
- [113] R. Ströbel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf, «Hydrogen storage by carbon materials», *Journal of Power Sources* 159 (2006) p. 781-801
- [114] R.O. Loutfy, E.M. Wexler, «Feasibility of Fullerene Hydride as a High Capacity Hydrogen Storage Material», *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review*, <https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/30535al.pdf>
- [115] N.S. Venkataramanan, A. Suvitha, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, «Functionalized Nanofullerenes for Hydrogen Storage: A Theoretical Perspective», <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1106/1106.4524.pdf>
- [116] R.O. Loutfy, E.M. Wexler, «Gas-phase hydrogenation of fullerenes», In: *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Edited by: E. Ōsawa, Kluwer Academic Publishers, 2002, p. 281-287.

- [117] R.O. Loutfy, E.M. Wexler, «*Hydrogenation of alkali metal-doped fullerenes*», In: Perspectives of Fullerene Nanotechnology, Edited by: E. Ōsawa, Kluwer Academic Publishers, 2002, p. 289-292.
- [118] Y. Gao, X. Wub, X.C. Zeng, «Designs of fullerene-based frameworks for hydrogen storage», *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) p. 5910-5914
- [119] R.O. Loutfy, E.M. Wexler, «*Investigation of Hydrogen Storage in Fullerene Hydrides*», IEA Task 12: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage, 2001, <http://ieahia.org/pdfs/NN0094u.pdf>
- [120] Q. Sun, P. Jena, Q. Wang, M. Marquez, «First-Principles Study of Hydrogen Storage on $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$ », *J. Am. Chem. Soc.* 128 (30) (2006) p. 9741–9745
- [121] Q. Sun, Q. Wang, P. Jena, Y. Kawazoe, «Clustering of Ti on a C_{60} Surface and Its Effect on Hydrogen Storage», *J. Am. Chem. Soc.* 127 (42) (2005) p. 14582–14583
- [122] A. Speltini, D. Merli, A. Profumo, «Analytical application of carbon nanotubes, fullerenes and nanodiamonds in nanomaterials-based chromatographic stationary phases: A review», *Analytica Chimica Acta* 783 (2013) p. 1–16
- [123] K. Jinno, K. Yamamoto, J.C. Fetzer, W.R. Biggs, « C_{60} as a stationary phase for microcolumn liquid chromatographic separation of polycyclic aromatic hydrocarbons», *J. Microcolumn Separations* 4 (1992) p. 187-190
- [124] D.L. Stalling, C.Y. Guo, S. Saim, «Surface-Linked $\text{C}_{60/70}$ -Polystyrene Divinylbenzene Beads as a New Chromatographic Material for Enrichment of Coplanar PCBs», *J. Chromatographic Sci.* 31 (7) (1993) p. 265-278
- [125] A.W. Synowczyk, J. Heinze, «*Application of Fullerenes as Sensor Materials, Electronic Properties of Fullerenes*», Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 117, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [126] E.M. Shpilevsky, S.A. Zhdanok, D.V. Schur, «*Materials Containing Carbon Nanoparticles for Hydrogen Power Engineering*», In: Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security 2, Edited by S.Yu. Zaginaichenko et al., Springer, 2011
- [127] D. Grynko, J. Burlachenko, O. Kukla, I. Kruglenko, O. Belyaev, «Fullerene and fullerene-aluminum nanostructured films as sensitive layers for gas sensors», *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 12 (3) (2009) p. 287-289
- [128] P.J. Blau, C.E. Haberman, «An investigation of the microfrictional behavior of C_{60} particle layers on aluminum», *Thin Solid Films* 219 (1–2) (1992) p. 129–134
- [129] B. Bhushan, B.K. Gupta, G.W. Van Cleef, C. Capp, J.V. Coe, «Sublimed C_{60} films for tribology», *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) p. 3253-3255
- [130] B. Bhushan, B.K. Gupta, «Friction and wear of ion-implanted diamondlike carbon and fullerene films for thin-film rigid disks», *J. Appl. Phys.* 75 (1994) p. 6156-6158
- [131] B.K. Gupta, B. Bhushan, C. Capp, J.V. Coe, «Material characterization and effect of purity and ion implantation on the friction and wear of sublimed fullerene films», *J. Mater. Res.* 9 (1994) p. 2823-2838
- [132] B. Bhushan, B.K. Gupta, G.W. Van Cleef, C. Capp, J.V. Coe, «Fullerene (C_{60}) Films for Solid Lubrication», *Tribology Transactions* 36 (4) (1993) p. 573-580
- [133] J. Ruan, B. Bhushan, «Nanoindentation studies of sublimed fullerene films using atomic force microscopy», *Journal of Materials Research* 8 (12) (1993) p. 3019-3022
- [134] T. Thundat, R.J. Warmack, D. Ding, R.N. Compton, «Atomic force microscope investigation of C_{60} adsorbed on silicon and mica», *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) p. 891-893
- [135] C.M. Mate, «Nanotribology studies of carbon surfaces by force microscopy», *Wear* 168 (1–2) (1993) p. 17–20
- [136] W. Allers, U.D. Schwarz, G. Gensterblum, R. Wiesendanger, «Scanning and friction-force microscopy of thin C_{60} films on GeS (001)», *Appl. Phys. A* 59 (1994) p. 11-15
- [137] J. Lee, S. Cho, Y. Hwang, H.J. Cho, C. Lee, Y. Choi, B.C. Ku, H. Lee, B. Lee, D. Kim, S.H. Kim, «Application of fullerene-added nano-oil for lubrication enhancement in friction surfaces», *Tribology International* 42 (3) (2009) p. 440–447
- [138] B.K. Gupta, B. Bhushan, «Fullerene particles as an additive to liquid lubricants and greases for low friction and wear», *Lubrication Engineering* 50 (1994) p. 524-528
- [139] B.C. Ku, Y.C. Han, J.E. Lee, J.K. Lee, S.H. Park, Y.J. Hwang, «Tribological Effects of Fullerene (C_{60}) Nanoparticles Added in Mineral Lubricants According to its Viscosity», *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 11 (4) (2010) p. 607-611
- [140] W. Zhao, J. Tang, A. Puri, «Tribological properties of fullerenes C_{60} and C_{70} microparticles», *J. Mater. Res.* 11 (11) (1996) p. 2749-2956

- [141] C. Wang, Z.X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu, «Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures», *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) p. 1079–1141
- [142] K. Porfyrakis, J.H. Warner, «*Carbon Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*», In: Nanostructured Materials and Their Applications, Edited by S. Logothetidis, Series: NanoScience and Technology, Springer, 2012
- [143] S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, «Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivatives: model building studies and experimental verification», *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) p. 6506–6509.
- [144] S. H. Friedman, P. S. Ganapathi, Y. Rubin, G. L. Kenyon, «Optimizing the binding of fullerene inhibitors of the HIV-1 protease through predicted increases in hydrophobic desolvation», *J. Med. Chem.* 41 (1998) p. 2424–2429.
- [145] R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castoro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. DeCamp, G. L. Kenyon, «Synthesis of a fullerene derivative for the inhibition of HIV enzymes», *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) p. 6510–6512.
- [146] R. Bolskar, A. Benedetto, L. Husebo, R. Price, E. Jackson, S. Wallace, L. Wilson, J. Alford, «First Soluble M@C₆₀ Derivatives Provide Enhanced Access to Metallofullerenes and Permit in Vivo Evaluation of Gd@C₆₀[C(COOH)₂]₁₀ as a MRI Contrast Agent», *J. Amer. Chem. Soc.* 125 (18) (2003) p. 5471-5478
- [147] K.B. Ghiassi, M.M. Olmstead, A.L. Balch, «Gadolinium-containing endohedral fullerenes: structures and function as magnetic resonance imaging (MRI) agents», *Dalton Transactions* 43 (2014) p. 7346-7358
- [148] R.D. Bolskar, «*Gadolinium Endohedral Metallofullerene-Based MRI Contrast Agents*», In: Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Edited by: F. Cataldo, T. Da Ros, series: Carbon Materials: Chemistry and Physics, Volume 1, Springer, 2008
- [149] T. Da Ros, «*Twenty Years of Promises: Fullerene in Medicinal Chemistry*», In: Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Edited by: F. Cataldo, T. Da Ros, Springer, 2008, p. 1-21
- [150] Ε. Μπαμπαβέα, Σ.Ι. Μπιμπλή, Α. Τσαντίλη-Κακουλίδου, «Νανοϋλικά, Φουλερένια και Νανοσωλήνες άνθρακα. Δομή, φυσικές και Χημικές ιδιότητες-Βιολογικές και Θεραπευτικές Ιδιότητες», *Φαρμακευτική* 21 (1) (2008) p. 10-21
- [151] T. Da Ros, G. Spalluto, M. Prato, «Biological Applications of Fullerene Derivatives: A Brief Overview», *Croatica Chemica Acta* 74 (4) (2001) p. 743-755
- [152] A.W. Jensen, S.R. Wilson, D.I. Schuster, «Biological Applications of Fullerenes», (Review Article), *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 4 (6) (1996) p. 767-779
- [153] S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, M. Prato, «Fullerene derivatives: an attractive tool for biological applications», (Invited Review), *European Journal of Medicinal Chemistry* 38 (2003) p. 913-923
- [154] R. Bakry, R.M Vallant, M. Najam-ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C.W Huck, G.K Bonn, «Medicinal applications of fullerenes», *Int J Nanomedicine* 2 (4) (2007) p. 639–649
- [155] N. Tagmatarchis, H. Shinohara, «Fullerene in medicinal chemistry and their biological applications», *Mini Rev. Med. Chem.* 1 (2001) p. 339–348
- [156] M. Lens, «Use of fullerenes in cosmetics», *Recent patents on biotechnology* 3 (2) (2009) p. 118-23
- [157] B. Halford, «Fullerene For The Face: Cosmetics containing C₆₀ nanoparticles are entering the market, even if their safety is unclear», *Chemical & Engineering News* 84 (13) (2006) p. 47, <http://pubs.acs.org/cen/science/84/8413sci3.html?print>
- [158] J. Kolosnjaj, H. Szwarc, F. Moussa, «*Toxicity Studies of Fullerenes and Derivatives*», In: Bio-Applications of Nanoparticles, Edited by: Warren C.W. Chan, Series: Advances in Experimental Medicine and Biology, Springer, Landes Bioscience, Vol. 620 (2007) p. 168-180
- [159] G. Lawani, B. Sitharaman, «Multifunctional Fullerene- and Metallofullerene-Based Nanobiomaterials», *NanoLIFE* 3 (3) 1342003 (2013) (22 pages)
- [160] K. Aschberger, H.J. Johnston, V. Stone, R.J. Aitken, C.L. Tran, S.M. Hankin, S.A.K. Peters, F.M. Christensen, «Review of fullerene toxicity and exposure – Appraisal of a human health risk assessment, based on open literature», *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 58 (3) (2010) p. 455–473
- [161] L.W. Tutt, T.F. Boggess, «A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials», *Progress in Quantum Electronics* 17 (4) (1993) p. 299–338

- [162] G. Brusatin, R. Signorini, «Linear and nonlinear optical properties of fullerenes in solid state materials», *J. Mater. Chem.* 12 (2002) p. 1964-1977
- [163] M. Maggini, C. De Faveri, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, M. Guglielmi, M. Meneghetti, R. Signorini, R. Bozio, «Synthesis and Optical-Limiting Behavior of Hybrid Inorganic–Organic Materials from the Sol–Gel Processing of Organofullerenes», *Chemistry - A European Journal* 5 (9) (1999) p. 2501–2510
- [164] A. Kost, L. Tutt, M.B. Klein, T. Kirk Dougherty, W.E. Elias, «Optical limiting with C₆₀ in polymethyl methacrylate», *Optics Letters* 18 (5) (1993) p. 334-336
- [165] L.W. Tutt, A. Kost, «Optical limiting performance of C₆₀ and C₇₀ solutions», *Nature* 356 (1992) p. 225-226
- [166] Y.P. Sun, J.E. Riggs, «Organic and inorganic optical limiting materials. From fullerenes to nanoparticles», *International Reviews in Physical Chemistry* 18 (1) (1999) p. 43–90
- [167] R. Signorini M. Meneghetti, R. Bozio, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, P. Innocenzi, M. Guglielmi, «Optical limiting and non linear optical properties of fullerene derivatives embedded in hybrid sol–gel glasses», *Carbon* 38 (2000) p. 1653–1662
- [168] J.R. Pinzón, A. Villalta-Cerdas, L. Echegoyen, «Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Graphene for Molecular Electronics, Unimolecular and Supramolecular Electronics I», *Top Curr. Chem.* 312 (2012) p. 127-174
- [169] E.A. Katz, «Potential of Fullerene-Based Materials for the Utilization of Solar Energy», *Physics of the Solid State* 44 (4) (2002) p. 647–651
- [170] P.P. Khlyabich, B. Burkhart, A.E. Rudenko, B.C. Thompson, «Optimization and simplification of polymer-fullerene solar cells through polymer and active layer design», *Polymer* 54 (2013) p. 5267-5298
- [171] N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, «Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells», *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) p. 585-587
- [172] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, «Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions», *Science* 270 (1995) p. 1789- 1791
- [173] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J.C. Hummelen, A. Dhanabalan, R.A.J. Janssen, N.S. Sariciftci, «Organic photovoltaic devices produced from conjugated polymer/methanofullerene bulk heterojunctions», *Synthetic Metals* 121 (1–3) (2001) p. 1517–1520
- [174] Y. Wang, A. Suna, «Fullerenes in Photoconductive Polymers. Charge Generation and Charge Transport», *J. Phys. Chem. B* 101 (29) (1997) p. 5627–5638
- [175] C.J. Brabec, S.N. Sariciftci, J.C. Hummelen, «Plastic solar cells», *Advanced Functional Materials* 11 (1) (2001) p. 15–26
- [176] J.L. Segura, F. Giacalone, R. Gómez, N. Martín, D.M. Guldi, C. Luo, A. Swartz, I. Riedel, D. Chirvase, J. Parisi, V. Dyakonov, N. Serdar Sariciftci, F. Padinger, «Design, synthesis and photovoltaic properties of [60] fullerene based molecular materials», *Materials Science and Engineering C* 25 (2005) p. 835–842
- [177] A. Nouridine, L. Perrin, R. de Bettignies, S. Guillerez, L. Flandin, N. Alberola, «Synthesis and characterization of fullerene based systems for photovoltaic applications: Evidence for percolation threshold», *Polymer* 52 (2011) p. 6066-6073
- [178] E. Nasybulin, M. Cox, I. Kymissis, K. Levon, «Electrochemical codeposition of poly(thieno[3,2-b]thiophene) and fullerene: An approach to a bulk heterojunction organic photovoltaic device», *Synthetic Metals* 162 (2012) p. 10– 17
- [179] E. Pérez-Gutiérrez, J.L. Maldonado, J. Nolasco, G. Ramos-Ortíz, M. Rodríguez a, U. Mendoza-De la Torre, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, H. García-Ortega, N. Farfán, G. Granados, R. Santillan, E. Juaristi, «Titanium oxide:fullerene composite films as electron collector layer in organic solar cells and the use of an easy-deposition cathode», *Optical Materials* 36 (2014) p. 1336–1341
- [180] B.C. Thompson, J.M. Fréchet, «Polymer-fullerene composite solar cells», *Angew Chem Int Ed Engl.* 47 (1) (2008) p. 58-77
- [181] P.A. Vityaz, É.M. Shpilevskii, «Fullerenes in Matrices of different substances», *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 85 (4) (2012) p. 780-787
- [182] E.V. Barrera, J. Sims, D.L. Callahan, V. Provenzano, J. Milliken, R.L. Holtz, «Processing of fullerene-reinforced composites», *J. Mater. Res.* 9 (10) (1994) p. 2662-2669

- [183] J. Vacik, V. Lavrentiev, K. Novotna, L. Bacakova, V. Lisa, V. Vorlicek, R. Fajgar, «Fullerene (C₆₀)–transitional metal (Ti) composites: Structural and biological properties of the thin films», *Diamond & Related Materials* 19 (2010) p. 242–246
- [184] J. Vacik, H. Naramoto, K. Narumi, S. Yamamoto, H. Abe, «Study of the nickel-fullerene nanostructured thin films», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219–220 (2004) p. 862–866
- [185] V.V. Zuev, S.V. Kostromin, A.V. Shlykov, «The effect of fullerene fillers on the mechanical properties of polymer nanocomposites», *Mechanics of Composite Materials* 46 (2) (2010) p.147-154
- [186] (Σχήμα 3.1.) <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>
- [187] (Σχήμα 3.7.) <http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>
- [188] (Σχήμα 3.11.) <http://www.nano-c.com/fullereneapp.html>

4. Ηλεκτρολυτική απόθεση μεταλλικών υλικών – Επινικέλωση

4.1. Μεταλλικές επικαλύψεις – Επιμεταλλώσεις

Με τον όρο επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας, η οποία στοχεύει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται προστασία των υλικών από τη διάβρωση, αισθητική βελτίωση της εμφάνισής τους, βελτίωση των ιδιοτήτων τους (π.χ. σκληρότητα, στιλπνότητα) καθώς και αποκατάσταση των διαστάσεων φθαρμένων αντικειμένων κ.λπ..

Στα σύνθετα υλικά που προκύπτουν από την επιμετάλλωση, το επιφανειακό στρώμα αποτελεί την *επικάλυψη*, ενώ το επικαλυπτόμενο υλικό χαρακτηρίζεται ως *υπόστρωμα*.

Οι ιδιότητες των επιμεταλλωμένων υλικών δεν εξαρτώνται μόνο από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος και του υλικού επικάλυψης αλλά επηρεάζονται και από τη μέθοδο με την οποία πραγματοποιήθηκε η επικάλυψη καθώς και από την επίδραση που ασκεί το υπόστρωμα στην επικάλυψη και αντίστροφα. Προκειμένου λοιπόν η προσκόλληση του προς επικάλυψη μετάλλου στην επιφάνεια του υποστρώματος να είναι ικανοποιητική, πριν τη διαδικασία της επιμετάλλωσης, η επιφάνεια του υποστρώματος υποβάλλεται σε επιλεγμένη κατεργασία καθαρισμού και προετοιμασίας.

Οι διεργασίες καθαρισμού διαφοροποιούνται ανάλογα με το είδος του μετάλλου της επικάλυψης και την επιλεγόμενη μέθοδο επιμετάλλωσης και χωρίζονται σε γενικές και ειδικές. Συνήθως, κατά την εφαρμογή των γενικών μεθόδων, μαζί με τις ακαθαρσίες, που προέρχονται από τα στάδια της κατασκευής, απομακρύνεται και μέρος του βασικού μετάλλου, ενώ περιλαμβάνονται και τεχνικές λείανσης και στίλβωσης των επιφανειών. Αντίστοιχα, οι ειδικές διεργασίες καθαρισμού εφαρμόζονται για την απομάκρυνση ειδικών τύπων ακαθαρσιών, χωρίς να αλλοιώνεται η μεταλλική επιφάνεια. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τεχνικές καθαρισμού με οργανικούς διαλύτες και γαλακτωματοποιητές, αλκαλικός καθαρισμός και αποξείδωση με οξέα και τηγμένα άλατα.

Για την καθ' αυτή διαδικασία της επιμετάλλωσης έχει αναπτυχθεί μεγάλο πλήθος μεθόδων, όπου σύμφωνα με ένα ευρέως αποδεκτό σύστημα, μπορούν να διακριθούν σε ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις, επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων, επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους, επιμεταλλώσεις υπό κενό, αλλά και άλλες πιο ειδικές, όπως οι επιμεταλλώσεις με επιφανειακή θερμική επεξεργασία σε στερεό, υγρό ή αέριο περιβάλλον, οι επιμεταλλώσεις με επίχρισμα και οι επιμεταλλώσεις που εκτελούνται με εκτόξευση από πιστολέτο.

Όσον αφορά στην ηλεκτρολυτική επικάλυψη, η οποία συνίσταται στην επικάλυψη ενός υλικού από ένα μέταλλο με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος, θα ακολουθήσει λεπτομερής περιγραφή, αφού πρώτα γίνει αναφορά σε κάποια βασικά στοιχεία ηλεκτροχημείας. Αναφέρεται ωστόσο ότι συγγενείς προς αυτήν την τεχνική είναι η ηλεκτροστατική και η ηλεκτροφορητική επικάλυψη, ενώ στην ίδια κατηγορία θα μπορούσε να περιληφθεί και η τεχνική της ανοδίωσης.

Η επιλογή της μεθόδου επιμετάλλωσης πραγματοποιείται με διάφορα κριτήρια μεταξύ των οποίων είναι η φύση του υλικού που πρόκειται να αποτεθεί και η συνάφειά του με το υλικό του υποστρώματος, οι περιορισμοί που επιβάλλονται από τη φύση του υποστρώματος και τις συνθήκες λειτουργίας, το είδος του απαιτούμενου εξοπλισμού και των πρώτων υλών, το συνολικό κόστος της διαδικασίας, καθώς και θέματα που σχετίζονται με την ασφάλεια της μεθόδου, την υγιεινή και το περιβάλλον.

Οι μεταλλικές επικαλύψεις χρησιμοποιούνται εκτεταμένα και αφορούν κυρίως τομείς όπως η μηχανολογία, η ηλεκτροτεχνία-ηλεκτρονική, η χημική τεχνολογία και η τεχνολογία τροφίμων, η οπτική, ακόμα και οι βιοϊατρικές χρήσεις και οι διακοσμητικές τέχνες. [10]

4.2. Βασικά στοιχεία ηλεκτροχημείας

4.2.1. Ηλεκτρόλυση και οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Η ηλεκτροχημεία είναι ο κλάδος της φυσικοχημείας που αφορά στη μελέτη χημικών αντιδράσεων που, είτε καταναλώνουν ηλεκτρική ενέργεια, είτε αποτελούν πηγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τέτοιου είδους χημικές αντιδράσεις καλούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Το σύστημα στο οποίο παράγεται ηλεκτρική ενέργεια σαν αποτέλεσμα χημικών ή φυσικών μετατροπών ονομάζεται γαλβανικό στοιχείο ενώ το σύστημα στο οποίο οι φυσικές ή οι χημικές μετατροπές πραγματοποιούνται με κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας ονομάζεται ηλεκτρολυτικό κελί. [189, 190]

Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από ένα διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη, τότε αυτός διασπάται και πραγματοποιείται το χημικό φαινόμενο που καλείται ηλεκτρόλυση. Στον ηλεκτρολύτη βρίσκονται βυθισμένα δύο ηλεκτρόδια (από μέταλλο ή γραφίτη) που ενώνονται με τους πόλους ηλεκτρικής πηγής.

Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στην περιοχή γύρω από αυτά πραγματοποιούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Στη μάζα του ηλεκτρολύτη υπάρχουν κατιόντα και ανιόντα ελεύθερα να κινηθούν. Τα κατιόντα κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος), εκεί όπου προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και εξουδετερώνεται το φορτίο τους (αντίδραση αναγωγής). Έτσι, από θετικά φορτισμένα ιόντα μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα και αποκτούν μηδενικό ηλεκτρικό φορτίο. Αντίθετα, τα ανιόντα κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος), εκεί όπου αποβάλλουν τα επιπλέον ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται (αντίδραση οξείδωσης). Έτσι, από αρνητικά φορτισμένα ιόντα μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα. Τα ουδέτερα άτομα που προκύπτουν από τις δύο αυτές αντιδράσεις, είτε ενώνονται μεταξύ τους, είτε αντιδρούν με το νερό ή ακόμα και με τα ίδια τα ηλεκτρόδια. Έτσι, κατά τις ηλεκτρολυτικές μεταλλικές επικαλύψεις τα μεταλλικά κατιόντα αποφορτίζονται στην κάθοδο, μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα και αυτά με τη σειρά τους ενώνονται και σχηματίζουν τη μεταλλική επικάλυψη. Σημειώνεται πως κάθε ιόν για να χάσει το φορτίο του απαιτεί ορισμένη τάση, η οποία ονομάζεται τάση απόθεσης του ιόντος και διαφέρει ανάλογα με το ιόν. [10]

4.2.2. Νόμοι της ηλεκτρόλυσης

Το 1833 ο Άγγλος επιστήμονας Michael Faraday διατύπωσε τους νόμους της ηλεκτρόλυσης. Οι δύο αυτοί νόμοι (Νόμοι του Faraday) έχουν παραμείνει ανάλλαχτοι από τότε και είναι βασικής σημασίας τόσο για την κατανόηση όσο και για την πρακτική εφαρμογή των ηλεκτρολυτικών διεργασιών.

Σύμφωνα με τους νόμους αυτούς, το βάρος ενός υλικού που ελευθερώνεται σε ένα ηλεκτρόδιο είναι ανάλογο της ποσότητας του ηλεκτρισμού που διέρχεται από τον ηλεκτρολύτη (1^{ος} νόμος) και επιπλέον, τα βάρη των σωμάτων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια από την ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού είναι ανάλογα προς τα χημικά τους ισοδύναμα (2^{ος} νόμος).

Ένα σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι, το ποσό των σωμάτων που αποτίθενται στην άνοδο ή την κάθοδο είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ρεύματος και όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης, εφόσον το φορτίο του ηλεκτρισμού είναι ίσο με το γινόμενο της έντασης του ρεύματος και του χρόνου που το ρεύμα αυτό διαρρέει το ηλεκτρολυτικό κύκλωμα.

Επιπλέον, από το 2^ο νόμο προκύπτει η σχέση μέσω της οποίας υπολογίζονται οι ποσότητες των μετάλλων ή άλλων στοιχείων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια. Η μάζα, m , του στοιχείου που αποτίθεται κατά την ηλεκτροαπόθεση είναι:

$$m = \frac{A}{n} \cdot \frac{I \cdot t}{F} \quad (\text{εξ. 4.1.})$$

όπου A , είναι το ατομικό βάρος στοιχείου, n , το φορτίο του ιόντος του στοιχείου, I , η ένταση του ρεύματος (A), t , ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης (sec) και F , η σταθερά Faraday (96500 Cb). [10]

4.2.3. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα σε επαφή με το ηλεκτρόδιο – Η φορτισμένη διεπιφάνεια

Γενικά, ηλεκτρόδιο ονομάζεται οποιοσδήποτε ηλεκτρικός αγωγός χρησιμοποιείται έτσι ώστε να δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο ή ηλεκτρικό ρεύμα. Στην ηλεκτροχημεία, ηλεκτρόδιο ονομάζεται ο μεταλλικός αγωγός που είναι εμβαπτισμένος μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Ωστόσο, η λειτουργία του ηλεκτροδίου ως τροφοδότης ηλεκτρικού ρεύματος δεν μπορεί να συμβεί απουσία ηλεκτρολυτικού διαλύματος που να βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο, επομένως ο όρος ηλεκτρόδιο περιγράφει το συνδυασμό ενός μεταλλικού αγωγού και ενός ιονικού διαλύματος. [189]

Είναι γνωστό ότι σε συνθήκες ισορροπίας στο εσωτερικό ενός ηλεκτρολύτη οι μέσες χρονικά δυνάμεις μεταξύ των μορίων και των ιόντων του είναι ίδιες προς όλες τις κατευθύνσεις και σε όλα τα σημεία του κύριου όγκου του ηλεκτρολύτη. Υπάρχει δηλαδή ισορροπία και ομοιογένεια και δεν υπάρχουν ηλεκτρικά πεδία προνομιακής κατεύθυνσης, οπότε η κατάσταση στην περιοχή αυτή σε σχέση με τους φορείς φορτίων χαρακτηρίζεται από τυχαίο προσανατολισμό των διπόλων και ίση κατανομή θετικών και αρνητικών φορτίων σε κάθε μακροσκοπική ζώνη του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να επικρατεί ηλεκτροουδετερότητα.

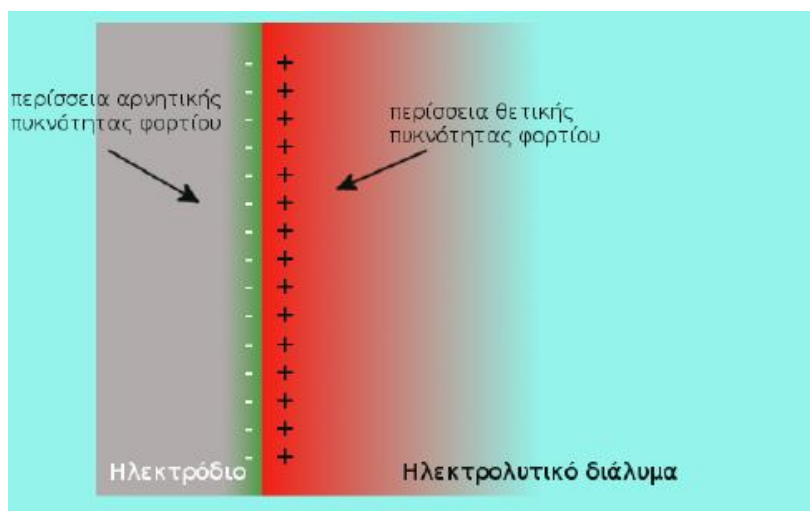
Στην περίπτωση που υπάρχει μια διεπιφάνεια (μεταλλικό ηλεκτρόδιο-ηλεκτρολύτης) οι δυνάμεις που υφίσταται ένα ιόν στο εσωτερικό του ισότροπου ηλεκτρολύτη θα είναι διαφορετικές από αυτές που δέχεται ένα ιόν κοντά στη διεπιφάνεια. [190]

Έτσι, αν θεωρηθεί ένα ιόν που βρίσκεται μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα αλλά μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, τότε αυτό το ιόν θα αλληλεπιδρά με άλλα ιόντα που βρίσκονται στην ίδια περιοχή. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές δεν θα διαφέρουν αν το ιόν βρίσκεται σε ένα άλλο σημείο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (μακριά όμως από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια) δεδομένου ότι το διάλυμα είναι ομογενές σύστημα.

Έστω ότι τώρα το ιόν βρίσκεται πολύ κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Στο σημείο αυτό το ιόν θα αλληλεπιδρά τόσο με τα γειτονικά του ιόντα (όπως όταν βρίσκονταν μακριά από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια) όσο και με τα σωματίδια που αποτελούν το ηλεκτρόδιο. Προφανώς, στην περιοχή κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια οι δυνάμεις που ασκούνται στο υπό συζήτηση ιόν θα είναι διαφορετικές από εκείνες που ασκούνται όταν το ιόν βρίσκεται στον κύριο όγκο του διαλύματος και μάλιστα θα εξαρτώνται και από την απόσταση του ιόντος από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

Επομένως, τελικά και οι ομοιόμορφες ιδιότητες του ηλεκτρολύτη διαταράσσονται στη διεπιφανειακή περιοχή από την παρουσία της άλλης φάσης με συνέπεια να διαφέρουν από εκείνες του κύριου όγκου του ηλεκτρολύτη. Η περιοχή αυτή κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια όπου οι δυνάμεις που ασκούνται στα ιόντα είναι διαφορετικές ονομάζεται ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια ή ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα. [189, 190]

Στην περίπτωση που τα ιόντα προσανατολιστούν έτσι ώστε περίσσεια θετικών ιόντων να βρίσκεται κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια τότε ηλεκτρόνια του μεταλλικού ηλεκτροδίου θα προσανατολιστούν προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου έτσι ώστε να αντισταθμίσουν το θετικό φορτίο από τη μεριά του διαλύματος. Η εικόνα που θα δημιουργηθεί θα προσομοιάζει με αυτή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1. όπου η σταδιακή μεταβολή του χρώματος της κάθε φάσης παριστάνει τη μεταβολή της πυκνότητας φορτίου στη φάση αυτή.



Σχήμα 4.1. Σχηματική παράσταση της μεταβολής πυκνότητας φορτίου στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια [189]

Παρόλο που εξετάζοντας χωριστά την κάθε πλευρά της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη παρατηρείται εμφάνιση φορτίου (θετικού ή αρνητικού και αντίστροφα), η

διεπιφάνεια ως σύνολο είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Με διαχωρισμένα τα φορτία, αναπτύσσεται μια διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διεπιφάνειας, η διεπιφανειακή διαφορά δυναμικού ή ηλεκτροδιακό δυναμικό $\Delta\Phi_{MS}$ ίση με $(\Phi_M - \Phi_S)$, όπου Φ_M το δυναμικό του μετάλλου και Φ_S το δυναμικό του διαλύματος.

Η διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη (της τάξης του 1 V), αλλά επειδή το μήκος της διεπιφάνειας είναι της τάξης των 0.1 nm, η ένταση του πεδίου είναι τεράστια (της τάξης των $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$). Η διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού στη διεπιφάνεια καθορίζει την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτροχημικό σύστημα και ως εκ τούτου είναι μεγάλης σημασίας. [189, 190]

Για την κατανόηση της δομής της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα, όπως αυτά των Helmholtz, Gouy-Charman, Stern κ.ά.. Το πρώτο μοντέλο που προτάθηκε ήταν αυτό του Helmholtz (1879) και είναι και το πιο απλό. Τα υπόλοιπα μοντέλα που έχουν προταθεί, το καθένα με τη σειρά του συμπληρώνει ή/και διορθώνει ελλείψεις των προηγούμενων.

Σύμφωνα με το απλούστερο υπόδειγμα Helmholtz, η ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ηλεκτρικός πυκνωτής με παράλληλες πλάκες με ίσα και αντίθετα φορτία. Η μία πλάκα του πυκνωτή ταυτίζεται με το νοητό επίπεδο που περνά από το κέντρο των φορτίων στην επιφάνεια του μετάλλου ενώ η άλλη πλάκα με το νοητό επίπεδο που περνά από το κέντρο των ιόντων στο διάλυμα που είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις. [189]

4.3. Ηλεκτρολυτικές μεταλλικές επικαλύψεις

4.3.1. Εισαγωγή

Με τον όρο «ηλεκτρολυτική επικάλυψη» εννοείται η τεχνική με την οποία δημιουργείται ένα στρώμα από μέταλλα πάνω σε μια επιφάνεια, με τη βοήθεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Οι επιφάνειες πάνω στις οποίες γίνεται η επικάλυψη είναι κυρίως μεταλλικές και πριν χρησιμοποιηθούν έχουν υποστεί κατάλληλη κατεργασία. Οι αρχές και ο μηχανισμός της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης θα αναλυθούν στη συνέχεια.

Η εφαρμογή της τεχνικής στοχεύει στη βελτίωση της εμφάνισης διαφόρων μεταλλικών αντικειμένων, στην προστασία τους από διάβρωση και μηχανική φθορά, καθώς και στην απόκτηση ορισμένων μηχανικών, ηλεκτρικών ή μαγνητικών ιδιοτήτων [10]. Ένα μικρό μόνο στρώμα επικάλυψης μπορεί να βελτιώσει δραστικά τη μηχανική συμπεριφορά του αντικειμένου.

Από τις πολλές μεθόδους μεταλλικών επικαλύψεων που υπάρχουν η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος βιομηχανικής επιμετάλλωσης, καθώς είναι εύκολα εφαρμόσιμη και ως διεργασία μπορεί να αυτοματοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό. Ως μέθοδος πλεονεκτεί ως προς το χαμηλό κόστος της, τους υψηλούς ρυθμούς απόθεσης, την υψηλή καθαρότητα των αποθεμάτων και τις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Επιπλέον, με τη μέθοδο αυτή παρακάμπτεται η δυσκολία των πολύπλοκων γεωμετριών κάποιων

αντικειμένων προς επιμετάλλωση, οι οποίες για άλλες τεχνικές αποτελούν σύνηθες εμπόδιο. Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση παρέχει τη δυνατότητα μεγάλου εύρους μεταβολής των συνθηκών λειτουργίας, με αποτέλεσμα την παραγωγή αποθεμάτων με προκαθορισμένες ιδιότητες, χωρίς να απαιτούνται περαιτέρω κατεργασίες, ενώ επιτρέπει και την παραγωγή σύνθετων και πολυστρωματικών επικαλύψεων που με άλλες τεχνικές είναι πολύ δύσκολο ή αδύνατο να παραχθούν [191-193]. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων είναι η επιχάλκωση, η επιψευδαργύρωση, η επινικέλωση, η επιχρωμίωση, η επικασσιτέρωση, η επικαδμίσωση, οι επικαλύψεις με ευγενή μέταλλα κ.λπ. [10]

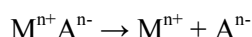
4.3.2. Βασικές αρχές επιμετάλλωσης

Σύμφωνα με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης από εξωτερική πηγή σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί (ηλεκτρολυτική κυψελίδα) που περιέχει ανοδικό και καθοδικό ηλεκτρόδιο, λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. [191]

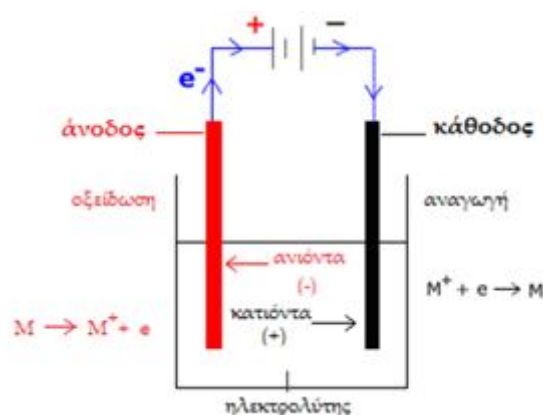
Το αντικείμενο που πρόκειται να επιμεταλλωθεί καθίσταται κάθοδος (σύνδεση με τον αρνητικό πόλο της πηγής ρεύματος), ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται διαλυτές άνοδοι (σύνδεση με το θετικό πόλο της πηγής ρεύματος) κατασκευασμένες από το ίδιο το μέταλλο που πρόκειται να αποθεθεί στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.

Το ηλεκτρικό κύκλωμα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων ολοκληρώνεται με το ηλεκτρολυτικό λουτρό (μπάνιο) που βρίσκεται μέσα στην κυψελίδα, άρα με τα ιόντα του διαλύματος εξασφαλίζεται η ροή του ρεύματος. Το λουτρό, συνήθως, είναι υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου που πρόκειται να αποθεθεί, επομένως μπορεί να διαφέρει κάθε φορά ανάλογα με το είδος της επιμετάλλωσης που θα γίνει και μπορεί να είναι όξινο, αλκαλικό ή και σύνθετο διάλυμα.

Το άλας δίσταται στο νερό (ηλεκτρολυτική διάσταση) και έτσι σύμφωνα με την αντίδραση



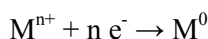
προκύπτουν τα θετικά ιόντα (κατιόντα) μετάλλου M^{n+} και τα αρνητικά ιόντα (ανιόντα) A^{n-} .



Σχήμα 4.2. Ηλεκτρολυτική κυψελίδα [191]

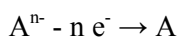
Με την εφαρμογή τάσης στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης, όπως έχει αναφερθεί, τα θετικά ιόντα στον ηλεκτρολύτη θα κινηθούν προς την κάθοδο και τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα, προς την άνοδο (Σχήμα 4.2.). Η κίνηση αυτή των ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη αποτελεί το ηλεκτρικό ρεύμα σε αυτό το τμήμα του κυκλώματος. Στο εξωτερικό τμήμα του κυκλώματος, η κίνηση του ρεύματος εξασφαλίζεται από την κίνηση των ηλεκτρονίων από την άνοδο, διαμέσου των ηλεκτροδίων και της πηγής, μέχρι την κάθοδο. [10, 194]

Τα μεταλλικά ιόντα M^{n+} στον ηλεκτρολύτη φέρουν θετικό φορτίο, επομένως έλκονται στην κάθοδο. Όταν φτάνουν σε αυτήν, προσλαμβάνουν n ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται (ανάγονται), δηλαδή χάνουν το θετικό φορτίο τους και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα μετάλλου (M), σύμφωνα με την ημιαντίδραση αναγωγής



Έτσι, τα μεταλλικά άτομα αποτίθενται στην επιφάνεια της καθόδου και την επικαλύπτουν. Η μάζα του αποτιθέμενου μετάλλου μπορεί να υπολογιστεί από το Νόμο του Faraday (εξίσωση 4.1.).

Αντίστοιχα, τα ανιόντα A^{n-} του άλατος κινούνται, λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου, προς την άνοδο. Εκεί αποδίδουν τα n ηλεκτρόνια που τους περισσεύουν και αποφορτίζονται (οξειδώνονται), δηλαδή μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα (A), σύμφωνα με την ημιαντίδραση οξειδωσης



Σημειώνεται όμως, ότι εκτός από την οξείδωση των ανιόντων A^{n-} είναι δυνατόν να εκδηλωθεί και οξείδωση του μετάλλου M της ανόδου. Το μέταλλο τότε μετατρέπεται σε κατιόντα M^{n+} και περνάει στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, δηλαδή το μέταλλο διαλυτοποιείται:



Επειδή όμως, όπως συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις, το μέταλλο, M, της ανόδου είναι το ίδιο με το μέταλλο, M, της επιμετάλλωσης, η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό παραμένει σταθερή, εφόσον σε ορισμένο αριθμό ιόντων μετάλλου M^{n+} που αποφορτίζονται και αποτίθενται στην κάθοδο, αντιστοιχεί ίσος αριθμός ατόμων μετάλλου M που οξειδώνονται στην άνοδο και διαλυτοποιούνται.

Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται αδρανείς – αδιάλυτες – άνοδοι, η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα διατηρείται σταθερή με την προσθήκη διαλυτών ενώσεων του μετάλλου. [10, 194]

Μηχανισμός της ηλεκτροαπόθεσης

Η ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων δεν είναι μια απλή αντίδραση αποφόρτισης με μεταφορά ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο προς τα ιόντα του διαλύματος, αλλά πρόκειται για μια διαδικασία μετάβασης του ιόντος από μια φάση (διάλυμα) σε μια άλλη φάση (μέταλλο).

Η συνολική αναγωγική δράση αποτελείται από περισσότερα επιμέρους στάδια. Αρχικά, τα ιόντα που βρίσκονται στον κύριο όγκο του διαλύματος πλησιάζουν το καθοδικό ηλεκτρόδιο με το φαινόμενο της διάχυσης και ύστερα, προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια, μεταπίπτουν στην

κατάσταση μονοσθενών ιόντων. Στη συνέχεια, τα ιόντα αυτά μεταφέρονται και προσροφούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και τελικά, μεταπίπτουν στη μεταλλική κατάσταση με τη μεταφορά ενός ακόμα ηλεκτρονίου. Σε αυτή την κατάσταση πλέον, καταλαμβάνουν μια θέση στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό πλέγμα. [191]

Κατά τη μελέτη του μηχανισμού του σχηματισμού ενός αποθέματος, μπορούν να διακριθούν δύο φάσεις. Κατά την έναρξη της διαδικασίας της επικάλυψης, η απόθεση του μετάλλου λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου διαφορετικού υλικού, δηλαδή στην επιφάνεια του αντικειμένου προς επιμετάλλωση. Ως εκ τούτου, το πρώτο βήμα είναι ο σχηματισμός πυρήνων της νέας φάσης και η ανάπτυξή τους σε κρυστάλλους σύμφωνα με το κρυσταλλικό σύστημα του μετάλλου της επικάλυψης.

Όταν όμως καλυφθεί όλη η επιφάνεια του ηλεκτροδίου με τουλάχιστον ένα μονο-στρώμα, τότε η απόθεση συνεχίζεται πάνω σε επιφάνεια του ίδιου μετάλλου, αντί σε υποστρώμα διαφορετικού μετάλλου και πλέον, πραγματοποιείται ανάπτυξη και αύξηση του πάχους του στρώματος της επικάλυψης. Από την άποψη της απαιτούμενης χρονικής διάρκειας και κατανάλωσης, η συνολική διαδικασία της απόθεσης εξαρτάται κυρίως από τη δεύτερη φάση, ωστόσο τα αρχικά στάδια είναι επίσης σημαντικά, καθώς είναι αυτά που καθορίζουν τη δομή του πρώτου στρώματος και επομένως επηρεάζουν και την πρόσφυση σε συνδυασμό με τη δομή και τις ιδιότητες του τελικού μεταλλικού αποθέματος. [193, 195]

4.3.3. Μικροκρυσταλλική δομή των μεταλλικών επικαλύψεων

Γενικότερα, η μικροκρυσταλλική δομή των μεταλλικών επικαλύψεων συνδέεται στενά με την τεχνική που ακολουθήθηκε κατά την πραγματοποίησή τους. Στην περίπτωση των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων ειδικότερα, το υλικό που παράγεται από τη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης είναι εν γένει πολυκρυσταλλικό, χαρακτηρίζεται από δενδριτική υφή και παρουσιάζει διαφόρων τύπων ασυνέχειες στην επιφάνειά του. Ακόμη και σε περιπτώσεις που οι συνθήκες είναι ευνοϊκές για την ανάπτυξη ενός μονοκρυσταλλικού αποθέματος, αυτό παρατηρείται ή συμβαίνει μόνο κατά την έναρξη της ηλεκτροαπόθεσης. Από ένα όμως ορισμένο πάχος και μετά η απόθεση γίνεται και πάλι πολυκρυσταλλική και το σχηματιζόμενο απόθεμα αποκτά δομή που είναι ανεξάρτητη του υποστρώματος, αλλά εξαρτώμενη μόνο από το καθεστώς και τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης. [10, 196]

Η διαδικασία της δημιουργίας και της ανάπτυξης των κρυστάλλων, η κρυσταλλική δομή, η ποιότητα και οι ιδιότητες των μεταλλικών αποθεμάτων επηρεάζονται σημαντικά από μια ποικιλία παραγόντων, συμπεριλαμβανομένων του τύπου και της πυκνότητας του ρεύματος, της φύσης του υποστρώματος, της παρουσίας πρόσθετων ουσιών, των συνθηκών ανάδευσης, της σύστασης, καθαρότητας, θερμοκρασίας και του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

4.3.4. Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων

Όπως είναι γνωστό, για να γίνει ηλεκτρόλυση πρέπει στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης να εφαρμοστεί μία ηλεκτρική τάση (U). Η τάση αυτή θα πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη της τάσης απόθεσης (ή τάσης διάσπασης) (E), της θεωρητικής, δηλαδή, τιμής της

τάσης που απαιτείται κάθε φορά για να πραγματοποιηθεί ηλεκτρόλυση. Υπό διαφορετικές συνθήκες, το μέταλλο δεν μπορεί να αποτεθεί.

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 εφαρμοζόμενη τάση. Το φαινόμενο αυτό καλείται πόλωση των ηλεκτροδίων. Επομένως, για να ξεκινήσει η ηλεκτρόλυση, θα πρέπει η τάση που εφαρμόζεται να υπερβαίνει το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που δημιουργείται.

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

α) Στο φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων, 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 την ανάδευση του λουτρού, γιατί με αυτό τον τρόπο, μειώνεται ο αριθμός των ιόντων που συγκεντρώνονται γύρω από τα ηλεκτρόδια.

β) Στην ωμική πτώση τάσης ($I.R$), η οποία εμφανίζεται κατά τη δημιουργία αγωγίων στρωμάτων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Κατά συνέπεια, 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:

$$U = E + \text{πόλωση ηλεκτροδίων} + I.R \quad (\text{εξ. 4.2.})$$

όπου E είναι η τάση απόθεσης ή διάσπασης, I , η ένταση του ρεύματος και R , η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

Η διαφορά ανάμεσα στη θεωρητική τάση απόθεσης (E), για μια συγκεκριμένη ηλεκτροχημική αντίδραση και στην τάση (U) που πρέπει στην πραγματικότητα να εφαρμοστεί ονομάζεται υπέρταση. Η υπέρταση είναι συνήθως μεγαλύτερη όταν στα ηλεκτρόδια ελευθερώνονται αέριες ενώσεις. Η τιμή της εξαρτάται από το υλικό με το οποίο έχουν κατασκευαστεί τα ηλεκτρόδια καθώς και από την πυκνότητα του ρεύματος. [10]

4.3.5. Πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, ο τύπος δηλαδή του επιβαλλόμενου ρεύματος κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση, αποτελεί μια από τις βασικότερες παραμέτρους από τις οποίες εξαρτάται η δομή και οι ιδιότητες του αποθέματος. [191, 201-203]

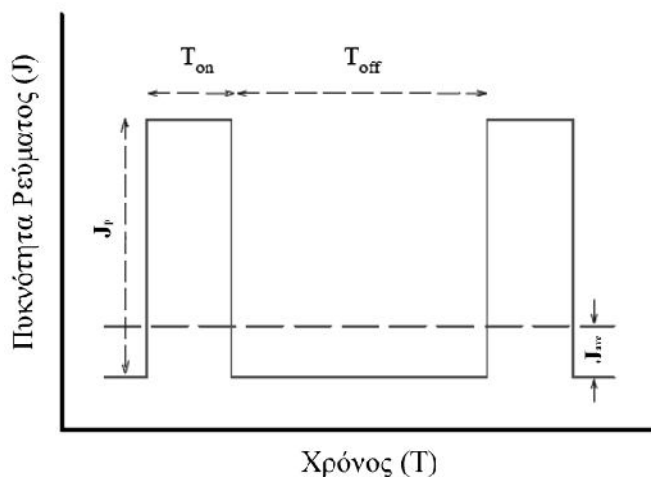
Γενικά στις τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης χρησιμοποιούνται δύο τύποι ρεύματος: το συνεχές ρεύμα (DC, Direct Current) και το παλμικό ρεύμα (PC, Pulse Current). Ο τύπος παλμικού ρεύματος διακρίνεται επιπλέον σε δύο βασικές υποκατηγορίες, που είναι (α) τα μονοπολικά παλμικά ρεύματα (PC), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι μίας και μόνο κατεύθυνσης (καθοδικοί), και (β) τα διπολικά παλμικά ρεύματα (PRC, Pulse Reverse Current), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση (καθοδικοί και ανοδικοί). [191]

Κατά την εφαρμογή του συνεχούς ρεύματος (DC), ο αριθμός των παραμέτρων που επηρεάζουν το φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης είναι ιδιαίτερα αυξημένος και δίνει τη δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων με προκαθορισμένες κάθε φορά ιδιότητες. Η ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με επιβολή μιας σταθερής τιμής καθοδικού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες) είτε με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος (γαλβανοστατικές συνθήκες). Στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης με εφαρμογή ποτενσιοστατικών συνθηκών, ο βασικός παράγοντας καθορισμού των ιδιοτήτων των αποθεμάτων είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Ωστόσο, ο έλεγχος και ο ακριβής προσδιορισμός του δυναμικού είναι εξαιρετικά δύσκολος, εξαιτίας της ωμικής πτώσης τάσης του δυναμικού, που εμφανίζεται λόγω της αντίστασης του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Στην περίπτωση γαλβανοστατικών συνθηκών, η κύρια παράμετρος συναρτήσει της οποίας εκφράζονται τα πειραματικά αποτελέσματα, είναι η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης (j , current density). [205]

Η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης (A/dm^2 ή A/cm^2) εκφράζει την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η κρυσταλλική ανάπτυξη του αποθέματος και υπολογίζεται από το πηλίκο της έντασης του ρεύματος, I (σε A), προς την επιφάνεια, S (σε cm^2), του ηλεκτροδίου εργασίας, δηλαδή της καθόδου,

$$j = \frac{I}{S} \quad (\text{εξ. 4.3.})$$

Κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC) στην ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων, μπορεί να μεταβληθεί μόνο μια παράμετρος, η πυκνότητα ρεύματος. Ενώ κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος (PC) διαφόρων τύπων εισάγονται τρεις επιπλέον παράμετροι, οι οποίες επηρεάζουν το φαινόμενο της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης και είναι η πυκνότητα του ρεύματος κατά την εφαρμογή του παλμού (J_p : peak current density), ο χρόνος επιβολής του παλμού (T_{on}), κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιείται η απόθεση, και ο χρόνος διακοπής του παλμού (T_{off}), κατά τη διάρκεια του οποίου μηδενίζεται το ρεύμα απόθεσης.



Σχήμα 4.3. Χρονική εξάρτηση του ρεύματος κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς [191, 204]

Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών επηρεάζει το φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης, επομένως είναι καθοριστικός για τη μορφολογία, τη δομή και τις ιδιότητες των αποθεμάτων, αλλά και για το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις, σε σχέση με τις συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση

με παλμικό ρεύμα προσφέρει τη δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων με διαφορετικές, βελτιωμένες ιδιότητες για διάφορα μέταλλα και κράματα, αλλά και παρασκευής νέων υλικών, πολλά από τα οποία δε φαίνεται να είναι δυνατόν να παρασκευαστούν με τη χρήση απλού συνεχούς ρεύματος. [205, 191, 203, 206]

4.3.6. Χρήση προσθέτων κατά την επιμετάλλωση

Στις σύγχρονες τεχνικές ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων χρησιμοποιούνται ευρέως επιπρόσθετες ουσίες στο κυρίως ηλεκτρολυτικό διάλυμα, οι οποίες είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις που ονομάζονται πρόσθετα (additives) και σαν αποτέλεσμα έχουν να επηρεάζουν και να τροποποιούν σε σημαντικό βαθμό τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των μεταλλικών αποθεμάτων στην κάθοδο.

Έτσι, μπορεί να παρατηρηθεί μεταβολή στη χημική συμπεριφορά (π.χ. στη σύσταση και στην αντίσταση στη διάβρωση), στις φυσικοχημικές ιδιότητες (π.χ. στην κρυσταλλική δομή και στην οπτική συμπεριφορά) και στις καθαρά μηχανικές ιδιότητες (π.χ. στη σκληρότητα και στην αντοχή στη θραύση) των μεταλλικών ηλεκτροαποθεμάτων.

Γενικά οι ουσίες αυτές δρουν αποτελεσματικά και η απαιτούμενη συγκέντρωσή τους στο διάλυμα είναι πολύ μικρή (10^{-4} - 10^{-2} M). Ο τρόπος με τον οποίο λειτουργούν και ο μηχανισμός αλληλεπίδρασής τους δεν είναι ακόμη πλήρως καθορισμένος και η εφαρμογή τους βασίζεται σε μεγάλο βαθμό σε εμπειρικά δεδομένα, παρά το σημαντικό πλήθος μελετών στη βιβλιογραφία. Ωστόσο, προκειμένου να εμφανίσουν τη δράση τους θεωρείται πολύ πιθανόν ότι προσροφώνται ή εσωκλείονται στην επικάλυψη. [10, 196-199]

Ανάλογα με τη δράση τους και το αποτέλεσμα που επιφέρουν, τα πρόσθετα διακρίνονται κυρίως σε:

α) λειαντικές ουσίες (levelling agents), όταν βοηθούν ώστε η επικάλυψη να γίνει ομοιόμορφη και λεία, περιορίζοντας της επιφανειακές ανωμαλίες της επικάλυψης καθώς και τα ίχνη μηχανικού καθαρισμού που έχει υποστεί το υπόστρωμα,

β) στιλβωτικές ουσίες (brightening agents), όταν προστίθενται ώστε η επικάλυψη να γίνει στιλπνή και ανάλογα με τη μορφή του υποστρώματος διακρίνονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς,

γ) διαβρέκτες (wetting agents), οι οποίοι εμποδίζουν το σχηματισμό βελονισμών στις επικαλύψεις λόγω της ταυτόχρονης απόθεσης του αέριου υδρογόνου. Απουσία τους, το υδρογόνο, το οποίο εμπλέκεται σε μια παράλληλη αντίδραση κατά την απόθεση του μετάλλου [200], μπορεί να απορροφηθεί στο απόθεμα, με διάφορες επιπτώσεις, όπως για παράδειγμα ψαθυρότητα του υλικού (hydrogen embrittlement). [10, 193]

4.4. Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου – Επινικέλωση

4.4.1. Εισαγωγή

Το νικέλιο ως μέταλλο επικάλυψης επιφανειών συναντάται σε πάρα πολλές εφαρμογές και αποτελεί ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα και ενδελεχώς μελετημένα μέταλλα επικάλυψης. Η εκτεταμένη χρήση του έχει αποδοθεί στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του. Το νικέλιο διακρίνεται για την ευκολία με την οποία αποτίθεται και με απλές μεταβολές των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης έχει τη δυνατότητα παρασκευής μεγάλης ποικιλίας επικαλύψεων, οι οποίες εμφανίζουν ικανοποιητικές φυσικοχημικές και τριβολογικές ιδιότητες, αυξημένη αντίσταση σε διάβρωση και αυξημένη σκληρότητα. Η επινικέλωση χρησιμοποιείται για βελτίωση της αισθητικής διαφόρων αντικειμένων, αντιδιαβρωτική προστασία, επισκευή των φθαρμένων εξαρτημάτων των μηχανών κ.ά. Συνήθως, η επινικέλωση γίνεται σε συνθήκες που οδηγούν σε στιλπνές επικαλύψεις. Επιπλέον βασικό πλεονέκτημα της ηλεκτρολυτικής επινικέλλωσης αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθώς και η μεγάλη ποικιλία τύπων αποθεμάτων νικελίου που επιτυγχάνονται από αυτά, με την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρολυτική επινικέλωση είναι μια σημαντική εμπορική και ευέλικτη διεργασία φινιρίσματος επιφανειών. Η εμπορική της σημασία κρίνεται από την ποσότητα του νικελίου σε μορφή μετάλλου και των αλάτων του που καταναλώνονται ετησίως, καθώς επίσης και από την ευελιξία της λόγω των πολλών εφαρμογών στις οποίες συμμετέχει. [10, 191, 207]

4.4.2. Ηλεκτρολυτικά λουτρά και άνοδοι για την επινικέλωση

Παρά το γεγονός ότι η ιστορία των ηλεκτρολυτικών επινικελώσεων ξεκινά από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα, η βασικότερη πρόοδος πραγματοποιήθηκε το 1916 από τον O.P. Watts [208] (University of Wisconsin). Μέχρι τότε, οι προσπάθειες για ηλεκτρολυτική επινικέλωση, κυρίως για την παρασκευή λεπτών επικαλύψεων νικελίου για τη διακόσμηση των μεταλλικών επιφανειών, χαρακτηρίζονταν ως εμπειρικές, με τα αποτελέσματα συνήθως να μην είναι ικανοποιητικά, εξαιτίας της ευθραυστότητας των αποθεμάτων και της εύκολης αποκόλλησης από το υπόστρωμα, γεγονός το οποίο οφείλεται στη χρήση διαλυμάτων ακάθαρτων αλάτων, ως ηλεκτρολυτικών λουτρών. Μέχρι τη δημιουργία ωστόσο του λουτρού του Watts το 1916, υπάρχουν αρκετά κομβικά σημεία στην εξέλιξη της τεχνολογίας της επινικέλλωσης. Αν και μπορούν να βρεθούν και προηγούμενες αναφορές, από τους Bird (1837) [209] και Shore (1840) [210], η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια παρασκευής ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου αποδίδεται στον R. Böttger (1843) [211, 212], ο οποίος για ηλεκτρολυτικό λουτρό χρησιμοποίησε διάλυμα εναμμώνιου θεικού νικελίου. Το 1878 ο E. Weston [213] εισήγαγε το βορικό οξύ στα ηλεκτρολυτικά λουτρά του νικελίου, ενώ ο R. Springer το 1900 [214] πρόσθεσε ιόντα χλωρίου στο διάλυμα, για να επιλύσει το πρόβλημα της παθητικοποίησης των ανόδων. [205, 207]

Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά τύπου Watts αποτελούν τη βάση των περισσότερων σύγχρονων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων για τη βιομηχανική επινικέλωση. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό που πρότεινε ο Watts είναι ένα διάλυμα που περιέχει ιόντα χλωρίου, βορικό οξύ και σε μεγάλη συγκέντρωση θεικό νικέλιο. Η ευρεία χρήση του οφείλεται στο ότι παρέχει τη δυνατότητα εφαρμογής υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος, μειώνει σημαντικά το χρόνο παρασκευής

της επικάλυψης και αυξάνει την απόδοση σε αποτιθέμενο μέταλλο. Το λουτρό αυτό θεωρείται κατάλληλο για την παρασκευή λείων μεταλλικών επιφανειών. [10]

Κάθε συστατικό στο λουτρό του Watts, εφόσον επηρεάζει τις ιδιότητες του αποτιθέμενου νικελίου, κατέχει ένα πολύ σημαντικό και αναγκαίο ρόλο στην ικανοποιητική παρασκευή των αποθεμάτων. Το θεικό νικέλιο είναι ένα πολύ οικονομικό άλας του νικελίου και αποτελεί την πηγή του μεγαλύτερου ποσοστού των ιόντων νικελίου. Έχει σημαντική διαλυτότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά του λουτρού Watts, ωστόσο η παρουσία του μπορεί να οδηγήσει σε φαινόμενα παθητικοποίησης, όπου αδιάλυτα προϊόντα καλύπτουν την μεταλλική επιφάνεια, πρόβλημα που αφορά ιδιαίτερα την άνοδο. Το φαινόμενο αυτό αντιμετωπίζεται με το χλωριούχο νικέλιο, το οποίο είναι βασικό για την καλή διάβρωση της ανόδου και επιπλέον βελτιώνει την αγωγιμότητα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και την ομοιομορφία του πάχους της επίστρωσης. Το βορικό οξύ στο ηλεκτρολυτικό λουτρό λειτουργεί ως ρυθμιστικό διάλυμα, σταθεροποιώντας το pH στην περιοχή γύρω από την κάθοδο, εντός του εύρους που απαιτείται για την καλύτερη απόθεση. Χωρίς ρύθμιση του pH, αυτό μπορεί να αυξηθεί λόγω της αναγωγής του υδρογόνου οδηγώντας σε καταβύθιση υδροξειδίου του νικελίου. Η παρουσία του βορικού οξέος επηρεάζει και την εμφάνιση των αποθεμάτων. Αν η συγκέντρωσή του είναι χαμηλή, τότε τα αποθέματα μπορεί να είναι ραγισμένα και “καμμένα”. [215, 207]

Στην ηλεκτρολυτική επινικέλωση εκτός από τα λουτρά τύπου Watts έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία και άλλα ηλεκτρολυτικά λουτρά, όπως τα χλωριούχα, τα θειικά, τα θειικά-χλωριούχα, τα φθοριοβορικά και τα σουλφαμικά λουτρά και γίνεται συνεχής προσπάθεια βελτίωσής τους. Κάθε ένα από τα λουτρά αυτά χρησιμοποιείται για την παρασκευή αποθεμάτων με ιδιαίτερες προδιαγραφές, καθώς οι φυσικές ιδιότητες των αποθεμάτων νικελίου εξαρτώνται σημαντικά από το λουτρό από το οποίο παρασκευάζονται.

Το νικέλιο είναι ένα σχετικά ακριβό υλικό και έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες ώστε να μειωθεί κατά το δυνατόν η κατανάλωσή του. Για τον ίδιο λόγο, έχει επιχειρηθεί η υποκατάστασή του, ολικά ή μερικά, από άλλα μέταλλα. Ο προσεκτικός έλεγχος και οι συχνές αναλύσεις και διορθώσεις των λουτρών μειώνουν σημαντικά την απώλεια σε νικέλιο. Επίσης, έχει διαπιστωθεί ότι όταν προηγείται μια μικρής διάρκειας προαπόθεση με χαλκό, μειώνεται η ποσότητα του απαιτούμενου νικελίου και βελτιώνεται η αντίσταση της επικάλυψης στη διάβρωση. [10]

Ως άνοδοι κατά την επινικέλωση χρησιμοποιούνται κυρίως διαλυτές πλάκες νικελίου, από τις οποίες το νικέλιο μετατρέπεται σε ιόντα και εισάγεται στο λουτρό για να αναπληρώσει τα ιόντα που αποτίθενται στην κάθοδο, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως. Ωστόσο, οι άνοδοι νικελίου εξαιτίας της εύκολης παθητικοποίησης δεν διαλύονται ομοιόμορφα. Η συμπεριφορά των ανόδων από νικέλιο βελτιώνεται όταν θερμανθούν σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, έτσι ώστε να μεταβληθεί η κολονοειδής κρυσταλλογραφική δομή του μετάλλου. Επίσης σε λουτρά από τα οποία παρασκευάζονται στιλπνές επικαλύψεις, χρησιμοποιούνται συνήθως άνοδοι οι οποίες περιέχουν μέχρι και 1,5% κοβάλτιο. Σε περιπτώσεις όπου εφαρμόζεται υψηλή τιμή πυκνότητας ανοδικού ρεύματος, οι άνοδοι διαλύονται ομοιόμορφα και μολύνουν ελάχιστα το λουτρό. [10]

4.4.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή και τις ιδιότητες των αποθεμάτων κατά την επινικέλωση

Κατά την ηλεκτρολυτική ανάπτυξη μιας μεταλλικής επικάλυψης, η δομή, ο προσανατολισμός και οι ιδιότητες των αποθεμάτων εξαρτώνται από πλήθος παραμέτρων, οι κυριότεροι των οποίων είναι:

α) οι επιβαλλόμενες συνθήκες της ηλεκτρόλυσης, δηλ. η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, η θερμοκρασία και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, οι συνθήκες ανάδευσής του,

β) η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, καθώς και η παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων,

γ) η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, δηλαδή η επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC), ή η επιβολή περιοδικά μεταβαλλόμενου ρεύματος σταθερής (PC) ή μεταβαλλόμενης φοράς (PRC),

δ) η φύση του υποστρώματος πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η απόθεση,

ε) καθώς και στην περίπτωση της σύνθετης ηλεκτρολυτικής απόθεσης, χαρακτηριστικά όπως ο τύπος, το μέγεθος, η συγκέντρωση του ενισχυτικού μέσου μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και ο τρόπος που αιωρούνται. Αυτή η περίπτωση θα εξεταστεί στο επόμενο κεφάλαιο.

Το υπόστρωμα πάνω στο οποίο επιχειρείται η μεταλλική απόθεση μπορεί να επηρεάσει κατά τα αρχικά στάδια τη δομή του αποθέματος μέσω της επιταξιακής του δράσης. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως όμως, στην πορεία το σχηματιζόμενο απόθεμα αποκτά δομή που είναι ανεξάρτητη του υποστρώματος, αλλά εξαρτώμενη μόνο από το καθεστώς και τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης.

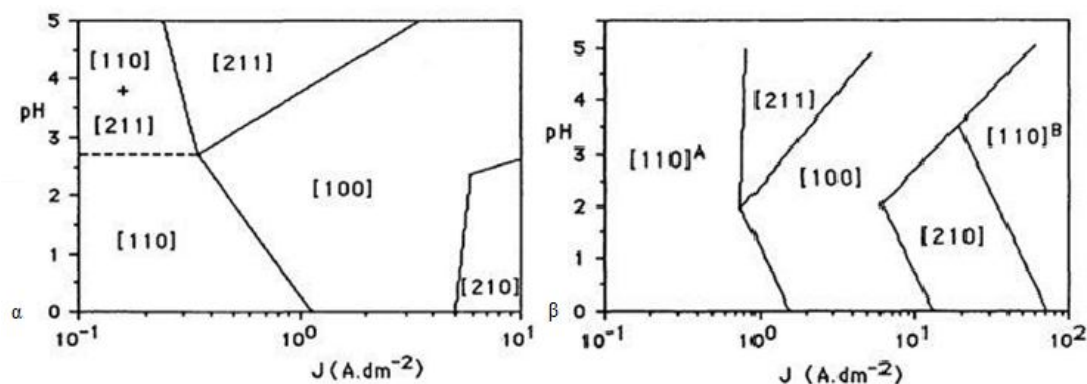
Συνθήκες της ηλεκτρόλυσης

Η πυκνότητα του ρεύματος είναι αυτή που καθορίζει πώς το ρεύμα διανέμεται πάνω στην επιφάνεια του αντικειμένου προς επιμετάλλωση. Στην επινικέλωση, η κατανομή του ρεύματος καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από γεωμετρικούς παράγοντες, όπως το σχήμα του αντικειμένου, τη θέση του σε σχέση με την άνοδο, το πώς είναι τοποθετημένο στις θήκες του συστήματος επιμετάλλωσης και τις διαστάσεις του συστήματος. Ο έλεγχος της πυκνότητας ρεύματος είναι σημαντικός προκειμένου να επιτευχθεί το ελάχιστο απαιτούμενο πάχος απόθεσης και να παραχθούν αποθέματα με σταθερές και προβλέψιμες ιδιότητες. Επιπλέον, εφόσον η πυκνότητα του ρεύματος καθορίζει και το ρυθμό της επιμετάλλωσης, θα πρέπει να διατηρείται όσο το δυνατόν σταθερή ώστε να παραλαμβάνονται αποθέματα νικελίου με ομοιόμορφο πάχος.

Η θερμοκρασία λειτουργίας του λουτρού και το pH του επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των αποθεμάτων και θα πρέπει να διατηρούνται εντός συγκεκριμένων ορίων από την συνιστώμενη τιμή. Γενικά όσον αφορά στη θερμοκρασία, τα περισσότερα εμπορικά λουτρά επινικέλωσης λειτουργούν μεταξύ 40-60 °C. [207]

Οι J. Amblard και N. Spyrellis [216, 217] ύστερα από ποσοτικό ακτινοκρυσταλλογραφικό προσδιορισμό των προσανατολισμών των αποθεμάτων νικελίου σχεδίασαν το πλήρες

"διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών" σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος και το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος από το λουτρό του Watts, σε περιστρεφόμενη κάθοδο με ταχύτητες περιστροφής 2000 rpm (Σχήμα 4.4.α.) και 1200 rpm (Σχήμα 4.4.β.) και σταθερή θερμοκρασία διαλύματος 50 °C. [205]



Σχήμα 4.4. Διαγράμματα προσανατολισμών, από λουτρό τύπου Watts, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και ταχύτητα περιστροφής καθόδου α) 2000 rpm και β) 1200 rpm [205]

Η διάκριση του προσανατολισμού [110] σε [110]^A και [110]^B, στο Σχήμα 4.4, αποδίδεται στις σημαντικές δομικές διαφορές των κρυσταλλιτών που αποτελούν τα αντίστοιχα αποθέματα και οι οποίες διαπιστώνονται κατά την παρατήρηση των αποθεμάτων σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των προσανατολισμών έχει οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών κατά έναν άξονα [hkl], αφορά μέρος μόνον του αποθέματος και πως είναι δυνατή η συνύπαρξη δύο ή περισσότερων προσανατολισμών στο ίδιο απόθεμα. Επίσης, τμήμα των κρυσταλλιτών μπορεί να παραμένει και ως τυχαία προσανατολισμένο. Όμως, σε καθορισμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ευνοείται συνήθως ένας μόνο προσανατολισμός, ο οποίος επιβάλλεται και επικρατεί κατά τη διαδικασία ανάπτυξης του αποθέματος και είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών ταχυτήτων με τις οποίες αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι, προς τις διάφορες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

Αιτία της επικράτησης των εκλεκτικών προσανατολισμών είναι η επιλεκτική προσρόφηση στη μεταλλική επιφάνεια διαφόρων χημικών ειδών, τα οποία υπάρχουν ή σχηματίζονται στη διεπιφάνεια καθόδου-ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης. Ο σχηματισμός των ουσιών αυτών εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η δε δράση τους είναι εκλεκτικά παρεμποδιστική προς ορισμένους τύπους προσανατολισμένης ανάπτυξης, επιτρέποντας κατ' αυτό τον τρόπο την επικράτηση συνήθως ενός μόνο προσανατολισμού. [205]

Η ηλεκτρολυτική αναγωγή των ιόντων του νικελίου από υδατικά διαλύματα, συνοδεύεται αναγκαστικά από τη δευτερεύουσα αντίδραση αναγωγής των ιόντων υδρογόνου. Το ποσοστό του ρεύματος που καταναλώνεται για την αναγωγή των ιόντων νικελίου αποτελεί την απόδοση ρεύματος. Έχει αποδειχτεί ότι η απόδοση του ρεύματος αυξάνει με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος, το δυναμικό της απόθεσης και το pH του διαλύματος. Σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος ο συνδυασμός χαμηλής τιμής πυκνότητας ρεύματος και χαμηλών τιμών pH οδηγεί σε ανάλογες χαμηλές τιμές απόδοσης ρεύματος, ενώ όταν το pH

λάβει τιμή μεγαλύτερη του 4 και για υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, η απόδοση ρεύματος αυξάνεται σημαντικά, προσεγγίζοντας τιμές της τάξης του 100% [191, 202].

Το πορώδες της επικάλυψης του νικελίου είναι μια άλλη ιδιότητα, η οποία επηρεάζεται από τις συνθήκες παρασκευής των αποθεμάτων και αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος, ενώ μειώνεται όταν αυξηθεί το pH και η θερμοκρασία του λουτρού. [10]

Σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού – Πρόσθετα

Όπως αναφέρθηκε ήδη, οι φυσικές ιδιότητες των αποθεμάτων νικελίου εξαρτώνται σημαντικά από το λουτρό από το οποίο παρασκευάζονται. Έτσι, τα αποθέματα τα οποία παρασκευάζονται από λουτρά τύπου Watts εν γένει εμφανίζουν χαμηλή σκληρότητα και όριο θραύσης καθώς και υψηλή ολκιμότητα. Αντίθετα, τα αποθέματα τα οποία παρασκευάζονται από χλωριούχα λουτρά εμφανίζονται ιδιαίτερα σκληρά. Τα λουτρά υψηλής περιεκτικότητας σε χλωριούχα ιόντα (Woods Nickel) εμφανίζουν υψηλή αγωγιμότητα και ευνοούν την ομοιόμορφη διάβρωση των ανόδων. Τα αποθέματα που παρασκευάζονται είναι λεία, έχουν χρώμα γκρι και εμφανίζουν λίγους βελονισμούς (pitting), οι οποίοι όμως εξαφανίζονται με τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Τα αποθέματα από λουτρά σουλφαμικού νικελίου είναι σχετικά απαλλαγμένα από εσωτερικές τάσεις, εμφανίζουν αυξημένη ολκιμότητα και είναι ανθεκτικά στη φθορά. Τα λουτρά σουλφαμικού νικελίου χρησιμοποιούνται συνήθως για την παρασκευή αποθεμάτων μεγάλου πάχους. Τα λουτρά φθοριοβορικού νικελίου οδηγούν σε αποθέματα νικελίου ιδιαίτερα όλκιμα και περισσότερο ανθεκτικά στις κρούσεις από αυτά που παρασκευάζονται από λουτρά τύπου Watts ή θειικά λουτρά, ενώ τέλος, τα λουτρά πυροφωσφορικών αλάτων δίνουν εν γένει καλά αποθέματα και δεν εμφανίζουν δυσκολία στη διαλυτοποίηση των ανόδων. [10]

Σημειώνεται πως τα διάφορα συστατικά για κάθε ένα από τα λουτρά επιτελούν διαφορετικό ρόλο κατά τη διαδικασία της επιμετάλλωσης, όπως δείχθηκε προηγουμένως και για τα συστατικά του λουτρού τύπου Watts.

Ιδιαίτερη σημασία όσον αφορά στη σύσταση του λουτρού της επιμετάλλωσης έχει η παρουσία διαφόρων προσθέτων [218-221] τα οποία χρησιμοποιούνται με σκοπό να βελτιωθούν οι ιδιότητες των επιφανειών που προκύπτουν (παράγραφος 4.3.6.).

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό τύπου Watts, παρά τα πλεονεκτήματά του που το καθιστούν συνηθέστερο στη βιομηχανία για την επινικέλωση, οδηγεί σε αποθέματα σχετικά θαμπά και συνεπώς ακατάλληλα για ορισμένες εφαρμογές, στις οποίες ενδιαφέρει και η αισθητική όψη των επικαλύψεων. Για το λόγο αυτό προστίθενται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό μικρές ποσότητες ορισμένων ανόργανων ή, κυρίως, οργανικών ενώσεων, με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται ριζικά οι ιδιότητες των αποθεμάτων, όπως η στιλπνότητα και η σκληρότητα, ο τρόπος ανάπτυξης των κρυσταλλιτών του μετάλλου, οι εσωτερικές τάσεις και η μορφολογία της επιφάνειας [218]. Στη βιομηχανική πρακτική χρησιμοποιούνται κυρίως οργανικά πρόσθετα, τα οποία μπορεί να είναι λειαντικές, στιλβωτικές ουσίες ή διαβρέκτες.

Η δράση των προσθέτων μπορεί να επηρεαστεί με μεταβολή των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, όπως είναι η πυκνότητα του ρεύματος, το pH, η θερμοκρασία, η ανάδευση

του λουτρού κ.λπ. Για παράδειγμα, αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος μειώνει τη λειαντική ικανότητα των προσθέτων, ενώ αύξηση του pH και της θερμοκρασίας του λουτρού ενισχύει τη δράση των λειαντικών ουσιών. Επίσης, όταν αυξάνεται η ταχύτητα ανάδευσης του λουτρού εννοείται η παρασκευή λείων επικαλύψεων. [10]

Κοινά προβλήματα που μπορεί να παρουσιαστούν κατά την ηλεκτρολυτική επινικέλωση αποτελούν η τραχύτητα των αποθεμάτων, η εμφάνιση βελονισμών (pitting), οι υψηλές εσωτερικές τάσεις και η χαμηλή ολκιμότητα, μεταβολές στην εμφάνιση και το χρωματισμό, εμφάνιση θαμπής επικάλυψης από στιλβωτικό λουτρό, μαυρισμένες επικαλύψεις, εμφάνιση ραβδώσεων στην επικάλυψη, μικρή επικαλυπτική ικανότητα των λουτρών, κακή πρόσφυση, ανικανότητα να αποθεθεί το αναμενόμενο πάχος μετάλλου. [10, 207]

Η εμφάνιση βελονισμών (pitting) αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα. Οι βελονισμοί που παρατηρούνται συνήθως στις επικαλύψεις νικελίου προκαλούνται από το αέριο υδρογόνο που ελευθερώνεται κατά την ηλεκτρόλυση. Γενικά, προκαλούνται όταν δεν χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη συγκέντρωση διαβρέκτη, όταν η ελευθέρωση αερίων ουσιών είναι μεγάλη και η πυκνότητα του ρεύματος είναι υψηλή. Επίσης, κατά την επινικέλωση, πρέπει να αποφεύγονται οι απότομες μεταβολές του pH και της θερμοκρασίας του ηλεκτρολυτικού λουτρού, έτσι ώστε να περιορισθεί η ελευθέρωση αερίων. [10]

Μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Η συμπεριφορά των αποθεμάτων νικελίου σχετίζεται με τη μικροδομή (μέγεθος κρυσταλλιτών, μορφολογία επιφάνειας, προσανατολισμό των κρυστάλλων), η οποία καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό και από τις συνθήκες πόλωσης κατά την ηλεκτροαπόθεση.

Ο τρόπος με τον οποίο το ρεύμα διαπερνά την κυψελίδα (παράγραφος 4.3.5.), έχει μεγάλη σημασία και επίδραση στο μηχανισμό παρασκευής και τη μορφολογία του αποθέματος. Η απόθεση με συνεχές ρεύμα (DC) μειονεκτεί ως προς το ρυθμό απόθεσης και μπορεί να οδηγήσει σε ελαττώματα στην επιφάνεια (επιφανειακή τραχύτητα, πορώδες, κακή πρόσφυση, ανεπιθύμητη μικροδομή, κ.λπ.). Με την ηλεκτροαπόθεση με PC [228] ή PRC [205, 233] οι ρυθμοί απόθεσης βελτιώνονται ενώ μπορούν να παραχθούν αποθέματα με την επιθυμητή μικροδομή και μοναδικές και ελεγχόμενες ιδιότητες που δεν μπορούν να αποκτηθούν με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της ευελιξίας στον έλεγχο των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος (πυκνότητα του ρεύματος κατά την εφαρμογή του παλμού, χρόνος επιβολής και χρόνος διακοπής του παλμού, περίοδος και συχνότητα εφαρμογής του παλμού και το επί τις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής του παλμού, duty cycle %) καθώς και της δυνατότητάς τους να μεταβάλλονται ανεξάρτητα. [222-225]

Το παλμικό ρεύμα κατά την ηλεκτροαπόθεση επηρεάζει τα φαινόμενα ρόφησης-εκρόφησης στην περιοχή της διεπιφάνειας και επομένως τη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης, κατά τρόπο ανάλογο με τα οργανικά πρόσθετα, προσφέροντας τη δυνατότητα για έλεγχο της μικροδομής των αποθεμάτων [226-228]. Σε σύγκριση με το συνεχές ρεύμα, με την επιβολή παλμικού ρεύματος κατά την ηλεκτροαπόθεση μπορούν να επιτευχθούν υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος και έτσι να ληφθούν νανοκρυσταλλικά αποθέματα, με λεπτότερους κόκκους και πιο συμπαγή δομή [229-231], καθώς η υψηλή πυκνότητα ρεύματος οδηγεί σε υψηλότερο ρυθμό πυρηνογένεσης και χαμηλότερο ρυθμό ανάπτυξης των κρυσταλλιτών [225]. Έτσι, το πορώδες του αποθέματος μπορεί να μειωθεί σημαντικά, οδηγώντας σε

βελτιωμένη σκληρότητα της επικάλυψης, ενώ βελτίωση παρατηρείται και στην αντίσταση στη διάβρωση [232].

Υπόστρωμα

Ένα μονοκρυσταλλικό ή προσανατολισμένο υπόστρωμα, μπορεί να επιβάλλει στο απόθεμα την ίδια δομή (επιταξιακή δράση), ακόμα και σε πάχος μερικών δεκάδων μm. Έτσι, προκειμένου η επιταξιακή δράση να περιοριστεί στα πρώτα στάδια της ηλεκτροαπόθεσης των μετάλλων, συνήθως προηγείται ένα στάδιο μηχανικής λείανσης των υποστρωμάτων. [205]

4.5. Βιβλιογραφία 4^{ου} Κεφαλαίου

- [10] Ν. Σ. Σπυρέλλης, «Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων», ΕΜΠ, Αθήνα, 1997
- [189] Α. Καραντώνης, «Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας: Ιονικά διαλύματα & Ηλεκτροχημική κινητική», Σημειώσεις, 2014, <http://users.ntua.gr/antkar/EDUCATION/notes-2014-v4.pdf>
- [190] Ν. Κουλουμπή, «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2005
- [191] Ε. Παυλάτου, Σημειώσεις Εργαστηριακής άσκησης «Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας: παρασκευή και χαρακτηρισμός», Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2012, http://www.chemeng.ntua.gr/courses/tahb/files/askisi_8_TAHB.pdf
- [192] I. Gurrappa, L. Binder 2008, «Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization - a review», *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 043001, doi: 10.1088/1468-6996/9/4/043001
- [193] D. Pletcher, F.C. Walsh, «*Industrial Electrochemistry*», 2nd edition, Chapman and Hall, 1990
- [194] H.H. Lou, Y. Huang, «*Electroplating*», In: Encyclopedia of Chemical Processing, Taylor & Francis, 2006
- [195] Ch. Brett, A. Brett, «*Electrochemistry: Principles, methods, and applications*», Oxford University Press, 1993
- [196] Δ.Α. Γιαννακουδάκης, «*Ηλεκτροχημικές εφαρμογές*», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1987
- [197] L. Oniciu, L. Mureşan, «Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition», *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) p. 565-574
- [198] J.W. Dini, «*Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*», Noyes Publications, USA, 1993
- [199] M. Schwartz, «*Deposition from Aqueous Solutions: An Overview*», In: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology, 2nd edition, Series: Materials Science and Process Technology, Edited by: R.F. Bunshah, Noyes Publications, 1994
- [200] D.R. Gabe, «The role of hydrogen in metal electrodeposition processes», *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) p. 908-915
- [201] N. Kanani, «*Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice*», 1st edition, Elsevier, 2004
- [202] M. Paunovic, M. Schlesinger, «*Fundamentals of Electrochemical Deposition*», 2nd edition, Wiley, 2006
- [203] J. Puipe, «*Influence of Charge and Discharge of Electrical Double Layer in Pulse Plating*», In: Theory and Practice of Pulse Plating, Edited by: J. Cl. Puipe, F. Leaman, AESF, Orlando, Florida, 1986
- [204] N. Ibl, J.C. Puipe, H. Angerer, *Surface Technology* 6 (1978) 287
- [205] Κ. Κόλλια, «*Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με χρήση παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενης φοράς*», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 1990
- [206] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, «Pulse and pulse reverse plating - Conceptual, advantages and applications», *Electrochimica Acta* 53 (2008) p. 3313–3322
- [207] M. Schlesinger, M. Paunovic (editors), «*Modern Electroplating*», 5th edition, John Wiley & Sons, Inc, 2010
- [208] O.P. Watts, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* 29 (1916) 395

- [209] G. Bird, «Observations on the Electro-Chemical Influence of Long-Continued Electric Currents of Low Tension», *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 127 37 (1837)
- [210] J. Shore, U.K.. Patent 8407 (1840)
- [211] R. Böttger, *Ann. Chem.* 47 (1843) 342
- [212] R. Bottger, «Investigation of Nickel Plating on Metals», *Erdmann's J. Praktische Chemie* 30 267 (1843)
- [213] E. Weston, U.S. Patent 211 071 (1878)
- [214] R. Springer, *Zeitschrift Electrochemie* 7 (1900) 700
- [215] D. Snyder, «Nickel Electroplating, Applications, plating solutions, brighteners, good operating practices and troubleshooting», <http://www.pfonline.com/articles/nickel-electroplating>
- [216] J. Amblard, *Thèse d'Etat*, Paris (1976)
- [217] N. Spyrellis, *Thèse de 3ème cycle*, Paris (1974)
- [218] Μ. Μ. Δαρδαβίλα, Α. Αγγέλου, Σ. Χαμηλάκης, Κ. Κόλλια, «Δράση κουμαρίνης στη δομή και τις ιδιότητες σύνθετων υλικών», Πρακτικά 9^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 23 - 25 Μαΐου 2013
- [219] E.M. Oliveira, G.A. Finazzi, I.A. Carlos, «Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology», *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) p. 5978–5985
- [220] A.M. Rashidi, A. Amadeh, «The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings», *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) p. 353–358
- [221] D. Mockute, G. Bernotiene, «The interaction of additives with the cathode in a mixture of saccharin, 2-butyne-1,4-diol and phthalimide during nickel electrodeposition in a Watts-type electrolyte», *Surface and Coatings Technology* 135 (2000) p. 42-47
- [222] F.Nasirpour, M.R. Sanaeian, A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, M.G. Hosseini, M. Abdolmaleki, «An investigation on the effect of surface morphology and crystalline texture on corrosion behavior, structural and magnetic properties of electrodeposited nanocrystalline nickel films», *Applied Surface Science* 292 (2014) p. 795– 805
- [223] E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, «Synergistic effect of 2-butyne-1,4-diol and pulse plating on the structure and properties of nickel nanocrystalline deposits», *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) p. 4571–4577
- [224] W. Kim, R. Weil, «Pulse plating effects in Nickel electrodeposition», *Surface and Coatings Technology* 38 (1989) p. 289-298
- [225] M. Bhardwaj, K. Balani, R. Balasubramaniam, S. Pandey, A. Agarwal, «Effect of current density and grain refining agents on pulsed electrodeposition of nanocrystalline nickel», Institute of Materials, Minerals and Mining, 2010
- [226] A.M. El-Sherik, U. Erb, J. Page, «Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits», *Surface and Coatings Technology* 88 (1996) p. 70-78
- [227] C. Kollia, Z. Loizos, N. Spyrellis, «Influence of pulse reversed current technique on the crystalline orientation and surface morphology of nickel electrodeposits», *Surface and Coatings Technology* 45 (1991) p. 155-160
- [228] C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, «Nickel plating by pulse electrolysis: textural and microstructural modifications due to adsorption/desorption phenomena», *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990) p. 1025-1032
- [229] Y. Xuetao, W. Yu, S. Dongbai, Y. Hongying, «Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits», *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) p. 1895–1903
- [230] N.S. Qu, D. Zhu, K.C. Chan, W.N. Lei, «Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density», *Surface and Coatings Technology* 168 (2003) p. 123–128
- [231] E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, «Influence of Pulse Plating Conditions on the Structure and Properties of Pure and Composite Nickel Nanocrystalline Coatings», *Russian Journal of Electrochemistry* 44 (6) (2008) p. 745–754
- [232] P.T. Tang, T. Watanabe, J.E.T. Andersen, G. Bech-Nielsen, «Improved corrosion resistance of pulse plated nickel through crystallisation control», *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) p. 347-352
- [233] C. Kollia, N. Spyrellis, «Microhardness and roughness in nickel electrodeposition under pulse reversed current conditions», *Surface and Coatings Technology* 58 (1993) p. 101—105

5. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις

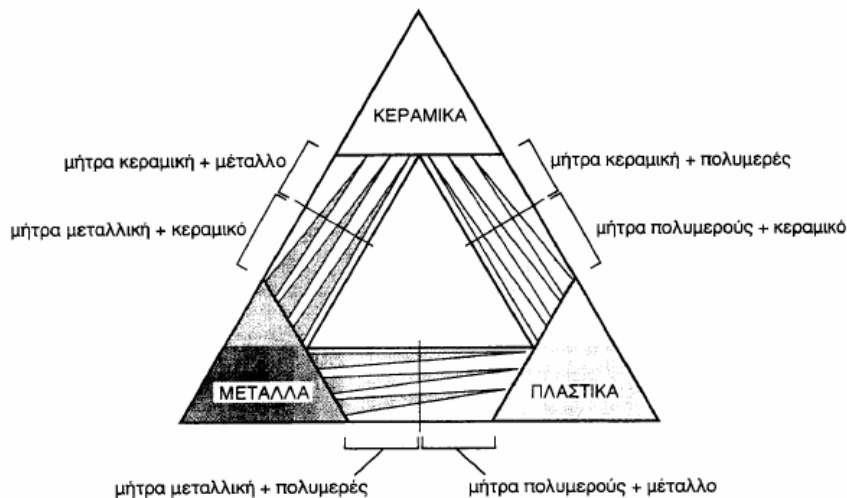
5.1. Σύνθετα υλικά

5.1.1. Εισαγωγή – Ορισμός σύνθετων υλικών

Σύνθετα είναι τα υλικά (composite materials), τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη, που διαφέρουν δηλαδή στη μορφή ή στη σύσταση, και που είναι μη αναμίξιμα, έχοντας μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους. Στόχος της κατασκευής ενός σύνθετου υλικού είναι η επίτευξη ειδικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων, που δεν μπορούν να εμφανιστούν αν τα συστατικά που το αποτελούν χρησιμοποιηθούν μεμονωμένα.

Ένα τυπικό σύνθετο υλικό αποτελείται από μια συνεχή μήτρα (matrix) που περιβάλλει ένα συστατικό ενίσχυσης (reinforcement), το οποίο προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες μηχανικές, κυρίως, ιδιότητες. Η μήτρα εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του μέσου ενίσχυσης μέσω των λειτουργιών της συγκράτησής του, της μεταβίβασης σε αυτό μηχανικών τάσεων, της ανακοπής της διάδοσης των ρωγμών και της προστασίας του από περιβαλλοντικές φθορές. Ας σημειωθεί ότι τα επιμέρους συστατικά δεν χάνουν την ‘ταυτότητά’ τους, αλλά παραμένουν διακριτά καθώς ο συνδυασμός τους πραγματοποιείται με φυσικά μέσα και όχι με χημικό τρόπο. [234, 235, 18]

Η κατασκευή και χρήση σύνθετων υλικών δεν είναι σύγχρονη ιδέα, αλλά υπάρχει ήδη από την αρχαιότητα. Ωστόσο, πλέον χρησιμοποιούνται νέες πρώτες ύλες και εφαρμόζονται σύγχρονες τεχνικές, γεγονός που έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη βελτιωμένων υλικών και στην εξέλιξη της έρευνας και των εφαρμογών. Με κατάλληλη επιλογή και συνδυασμό των αρχικών υλικών καθώς και της τεχνικής ανάμιξής τους μπορούν να κατασκευαστούν σύνθετα υλικά με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Τυπικά πεδία εφαρμογών των σύνθετων υλικών αποτελούν η αεροναυπηγική, η αυτοκινητοβιομηχανία, οι μεταφορές, οι κατασκευές, η ναυτιλία, αθλητικός εξοπλισμός και είδη κ.ά. [236, 237]



Σχήμα 5.1. Κατηγορίες σύνθετων υλικών [235]

Τόσο η μητρική φάση όσο και το μέσο ενίσχυσης μπορεί να είναι μεταλλικά, πολυμερικά ή κεραμικά υλικά. Στο Σχήμα 5.1. παρουσιάζεται ο συνδυασμός ανά δύο των βασικών αυτών οικογενειών υλικών και οι κατηγορίες των συνθέτων που προκύπτουν.

5.1.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των σύνθετων υλικών

Τα συμβατικά υλικά και οι περιορισμοί τους

Με μια πρώτη, σύντομη σύγκριση σε γενικές γραμμές μπορεί να εντοπίσει κανείς τα πιο εμφανή χαρακτηριστικά των διαφορετικών τύπων συμβατικών υλικών.

Τα πλαστικά είναι υλικά χαμηλής πυκνότητας. Έχουν καλή βραχυπρόθεσμη χημική αντίσταση αλλά υστερούν ως προς τη θερμική σταθερότητα και έχουν μέτρια μόνο αντίσταση στην υποβάθμιση από περιβαλλοντικούς παράγοντες (ιδιαίτερα στα φωτοχημικά φαινόμενα από την ηλιακή ακτινοβολία). Επίσης, έχουν χαμηλές μηχανικές ιδιότητες, ωστόσο κατασκευάζονται και συνδέονται με ευκολία.

Τα κεραμικά είναι γενικά χαμηλής πυκνότητας, αν και αρκετά από αυτά είναι πολύ πυκνά. Χαρακτηρίζονται από εξαιρετική θερμική σταθερότητα και είναι ανθεκτικά στις περισσότερες επιθετικές συνθήκες (τριβή, φθορά, διάβρωση). Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι είναι άκαμπτα και ισχυρά εξαιτίας των χημικών δεσμών τους, είναι όλα εύθραυστα και διαμορφώνονται και σχηματίζονται με δυσκολία.

Τα μέταλλα έχουν υψηλή πυκνότητα. Πολλά μέταλλα έχουν καλή θερμική σταθερότητα και όταν σχηματίζουν κράματα αυξάνεται η ανθεκτικότητά τους στη διάβρωση. Κατέχουν χρήσιμες μηχανικές ιδιότητες και υψηλή σκληρότητα, ενώ ο χειρισμός τους γίνεται με σχετική ευκολία. Συνέπεια της ολκιμότητάς τους, της αντίστασής τους σε ρηγμάτωση και των παραπάνω ιδιοτήτων τους είναι ότι έχουν εξελιχθεί - και παραμένουν - ως τα προτιμώμενα τεχνολογικά υλικά. [238]

Ακόμα και με μια τόσο επιφανειακή σύγκριση προκύπτει ότι κάθε κατηγορία έχει ουσιαστικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, ωστόσο τα μέταλλα παρουσιάζουν λιγότερα προβλήματα για τον σχεδιαστή από τα πλαστικά και τα κεραμικά.

Τα σύνθετα υλικά

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα σύνθετα υλικά έχουν το μεγάλο πλεονέκτημα ότι διαθέτουν συνήθως τις βέλτιστες ιδιότητες των υλικών που τα αποτελούν και επιπλέον ιδιότητες που κανένα από τα αρχικά υλικά δεν διέθετε. Τα κύρια πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών είναι πολλά και περιλαμβάνουν υψηλή αντοχή και ακαμψία σε συνδυασμό με χαμηλή πυκνότητα, συγκρινόμενα με τα συμπαγή (bulk) υλικά, επιτρέποντας μείωση στο τελικό βάρος. Έτσι στις αντίστοιχες εφαρμογές αυξάνεται η επίδοση και εξοικονόμηση (π.χ. καύσιμα στις μεταφορές). Επιπλέον, βελτίωση παρατηρείται και στη συμπεριφορά ως προς την κόπωση και τη διάβρωση. Άλλες ιδιότητες που μπορούν να βελτιωθούν με σχηματισμό ενός συνθέτου υλικού περιλαμβάνουν τη θερμοκρασιακά εξαρτώμενη συμπεριφορά, θερμική

μόνωση, θερμική αγωγιμότητα και ακουστική μόνωση. Σημειώνεται ότι δεν βελτιώνονται ταυτόχρονα όλες οι προηγούμενες ιδιότητες, όμως ούτε αυτό αποτελεί ποτέ απαίτηση να γίνει και μάλιστα μερικές από τις ιδιότητες αυτές είναι ασυμβίβαστες μεταξύ τους (π.χ. θερμική μόνωση και θερμική αγωγιμότητα). [236, 237, 234]

Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά των πλαστικών, κεραμικών και μεταλλικών υλικών, επιλέγεται κατάλληλα η μήτρα και το μέσο ενίσχυσης, ώστε να συνδυαστούν οι βέλτιστες ιδιότητές τους και το τελικό προϊόν που θα προκύψει να ικανοποιεί τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής.

Τα σύνθετα υλικά υπερτερούν σε σημαντικό βαθμό των συμβατικών υλικών, δεν παύουν ωστόσο να χαρακτηρίζονται και αυτά από κάποια μειονεκτήματα, όπως το υψηλό κόστος των πρώτων υλών, της κατασκευής και συναρμολόγησης, δυσμενείς επιδράσεις τόσο της θερμοκρασίας όσο και της υγρασίας, χαμηλή αντοχή στις μη ενισχυμένες διευθύνσεις, ευαισθησία στις κρούσεις και σε αποκολλήσεις ή διαχωρισμούς και μεγαλύτερη δυσκολία σε τυχόν ανάγκη επισκευής τους σε σχέση με τις μεταλλικές κατασκευές. [237]

5.1.3. Ταξινόμηση – Κατηγορίες σύνθετων υλικών

Τα σύνθετα υλικά κατατάσσονται σε κατηγορίες με βάση δύο κριτήρια: κατάταξη με βάση το υλικό από το οποίο αποτελείται η μήτρα ή με βάση τη μορφή του μέσου ενίσχυσης.

Ανάλογα με τη φύση της μήτρας τα σύνθετα υλικά διακρίνονται σε σύνθετα υλικά με μήτρα μεταλλική (MMCs, Metal Matrix Composites), κεραμική (CMCs, Ceramic Matrix Composites) ή πολυμερική (PMCs, Polymer Matrix Composites). Η επιλογή της κατάλληλης μήτρας εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το περιβάλλον χρήσης του συνθέτου.

Οι πολυμερικές μήτρες αποτελούνται από θερμοπλαστικές ή θερμοσκληρυνόμενες πολυμερικές ρητίνες. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών συνθέτων υλικών, λόγω των ιδιοτήτων τους σε θερμοκρασία δωματίου, του κόστους τους και της ευκολίας παραγωγής τους. Τα κεραμικά υλικά είναι σκληρά, δύστηκτα, μεγάλης στιβαρότητας και μεγάλης αντοχής στη διάβρωση και τη χημική προσβολή. Στην περίπτωση της κεραμικής μήτρας, οι ενισχυτικές ίνες αποβλέπουν στη βελτίωση της αντοχής του κεραμικού στους θερμικούς αιφνιδιασμούς και στην αύξηση της μηχανικής του αντοχής [1, 235]. Για τις μεταλλικές μήτρες γίνεται εκτενέστερη αναφορά σε επόμενη παράγραφο, καθώς στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας το σύνθετο υλικό που παρασκευάστηκε ανήκει σε αυτήν την κατηγορία.

Ανάλογα με τη μορφή του συστατικού ενίσχυσης, τα σύνθετα υλικά διακρίνονται σε ινώδη σύνθετα (fibrous composites), στρωματικά σύνθετα (laminated composites) ή κοκκώδη-σωματιδιακά σύνθετα (particulate composites). Οι ίνες έχουν μήκος πολύ μεγαλύτερο από τη διάμετρό τους, τα σωματίδια έχουν σχεδόν ίδιες διαστάσεις προς όλες τις διευθύνσεις, ενώ στα στρωματικά σύνθετα, τα 'φύλλα' ενίσχυσης έχουν μια διάσταση σημαντικά μικρότερη από τις άλλες δύο.

Τα ινώδη σύνθετα υλικά διακρίνονται περαιτέρω ανάλογα με τον προσανατολισμό και τη διάταξη των ινών μέσα στη μήτρα. Σύμφωνα με την ταξινόμηση αυτή, τα ινώδη σύνθετα διακρίνονται σε μονοδιευθυντικά σύνθετα, στα οποία οι ίνες έχουν όλες την ίδια διεύθυνση,

και σε πολυδιευθυντικά σύνθετα, στα οποία, οι ίνες έχουν διαφορετικές διευθύνσεις (τυχαίες διευθύνσεις, πλέξη ύφανσης, τρισσορθογώνια ύφανση). Ανάλογα με τον προσανατολισμό των ινών καθορίζεται επιπλέον κατά πόσο το υλικό είναι ισοτροπικό ή όχι. Μία επιπλέον διάκριση των ινωδών συνθέτων στηρίζεται στο λόγο μήκους προς διάμετρο (l/d) των ινών, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως: α) συνεχείς ή μεγάλου μήκους ίνες, β) ασυνεχείς ή κοντές ίνες και γ) νηματίδια ή τριχίτες. Τυπικές ίνες ενίσχυσης αποτελούν οι ίνες υάλου, οι αραμιδικές ίνες και οι ίνες άνθρακα. [235, 239, 237]

Στα σωματιδιακά σύνθετα σημαντικό ρόλο κατέχει το μέγεθος των σωματιδίων. Μικρότερα σωματίδια ενσωματώνονται στη μικροδομή, ενώ μεγαλύτερα συμμετέχουν ενεργά στη συμπεριφορά του σύνθετου υλικού, όπως για παράδειγμα φέρουν το ασκούμενο φορτίο. Τα σωματίδια συνήθως είναι τυχαία προσανατολισμένα στη μήτρα, χωρίς να υπερτερεί η ενίσχυση σε καμία διεύθυνση. Επομένως, ένα σωματιδιακό σύνθετο είναι ισοτροπικό. Αν ωστόσο τα σωματίδια δεν έχουν ακριβώς ίδιες ή παρόμοιες διαστάσεις προς όλες τις διευθύνσεις, τότε είναι δυνατόν με κάποιες τεχνικές παρασκευής να προκληθεί μερική ευθυγράμμιση-προσανατολισμός, γεγονός που θα οδηγήσει σε μερική ανισοτροπία στις ιδιότητες του συνθέτου. [239, 240]

5.1.4. Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας: δομή, ιδιότητες, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Όπως φαίνεται και από την ονομασία τους, στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, η μήτρα αποτελείται από ένα μέταλλο (π.χ. αλουμίνιο, τιτάνιο, χαλκός, νικέλιο, σίδηρος κ.ά.). Η ενισχυτική φάση μπορεί να είναι σε μορφή κόκκων (μεγάλα σωματίδια ή ενίσχυση διασποράς με μικροσωματίδια μικρότερα του $1\mu\text{m}$) που βρίσκονται ομοιόμορφα διεσπαρμένα μέσα στη μήτρα, συνεχών αλλά και ασυνεχών ινών και βελονών (π.χ. καρβίδια, βορίδια, νιτρίδια, οξειδία διαφόρων μετάλλων, σωματίδια γραφίτη, διαμαντιού, καθώς και πλήθος οργανικών πολυμερικών σωματιδίων).

Η ενίσχυση σε ένα μέταλλο μπορεί να: 1) είναι κεραμικής φύσης με δυνατότητα διατήρησης υψηλής αντοχής και ακαμψίας σε υψηλές θερμοκρασίες, 2) έχει φυσικές ιδιότητες, όπως η δυνατότητα υψηλής μεταφοράς θερμότητας ή χαμηλής θερμικής διαστολής, 3) παρουσιάζει υψηλή ανθεκτικότητα στη φθορά. Άλλες ιδιότητες που μπορούν να βελτιωθούν αποτελούν η αντίσταση στην τριβή, η αντίσταση στον ερπυσμό, η διαστατική σταθερότητα κ.λπ. [1, 240]

Λόγω της χρησιμοποίησης μετάλλου ως μήτρα, αυτά τα σύνθετα υλικά είναι ανθεκτικά σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, αλλά γενικά είναι βαρύτερα, δηλαδή έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα. Χρησιμοποιούνται σε μικρότερο βαθμό από τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας αλλά βρίσκουν αυξανόμενες εφαρμογές σε πολλούς τομείς, όπως η αεροναυπηγική, η αυτοκινητοβιομηχανία, η ηλεκτρονική, οι κατασκευές και πλήθος άλλων. Άλλα πλεονεκτήματα των μετάλλων ως μητρών, σε σύγκριση με τις πολυμερικές μήτρες είναι η υψηλή αντοχή εφελκυσμού τους και το μέτρο ελαστικότητας σε διάτμηση, το υψηλό σημείο τήξης, ο χαμηλός συντελεστής διαστολής, η αντίσταση στην υγρασία, η ευκολία συγκόλλησης, η υψηλή ολκιμότητα και δυσθραυστότητα, η μη ευφλεκτότητα και η μεγαλύτερη αντίσταση στην υποβάθμιση από οργανικά ρευστά. [1, 234, 240-242]

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας συγκριτικά με τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας, εκτός από το μεγαλύτερο βάρος τους, υστερούν και ως προς τη δημιουργία εύθραυστων μεσομεταλλικών ενώσεων στη διεπιφάνεια μετάλλου-ίνας, που συμβάλλουν στην αποκόλληση των ινών από τη μήτρα και οδηγούν στη μικρορηγμάτωση και τη θραύση τους. Επιπλέον, σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζονται φαινόμενα διάλυσης των ινών στη μήτρα, ενώ στο όριο διαρροής της μήτρας παρατηρείται ασυνέχεια της καμπύλης εφελκυσμού του συνθέτου. [235]

Γενικότερα, τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας εμφανίζουν και ορισμένα ακόμη μειονεκτήματα, μεταξύ των οποίων είναι αυτά που σχετίζονται με το υψηλότερο κόστος των υλικών και της κατασκευής αλλά και του σχεδιασμού, του ποιοτικού ελέγχου και της συντήρησής τους, λόγω της πολυπλοκότητάς τους, της έλλειψης βάσεων δεδομένων και της περιορισμένης εμπειρίας στον τομέα αυτό. Ωστόσο, εξαιτίας των μοναδικών τεχνολογικών ιδιοτήτων τους, η χρήση τους προβλέπεται να αυξηθεί περαιτέρω, επομένως οι παράγοντες κόστους και εμπειρίας αναμένεται μελλοντικά να βελτιωθούν. [240]

5.2. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας

5.2.1. Εισαγωγή

Για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας υπάρχουν διάφορες μέθοδοι, όπως η μεταλλουργία κόνεως, ο συνδυασμός φυσικής και χημικής εναπόθεσης ατμών, η απόθεση από ψεκασμό τηγμένου μετάλλου κ.ά. Οι τεχνικές αυτές ωστόσο, μειονεκτούν ως προς το γεγονός ότι για την εφαρμογή τους απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες και συχνά χρειάζεται πολύπλοκος και υψηλό κόστους εξοπλισμός, το οποίο δεν είναι επιθυμητό σε βιομηχανική κλίμακα. Επιπλέον, οι μέθοδοι αυτές, σε πολλές περιπτώσεις, δεν επιτρέπουν την παρασκευή του επιθυμητού υλικού σε μορφή λεπτών επικαλύψεων. Η τεχνική όμως της ηλεκτρολυτικής σύνθετης επιμετάλλωσης (ηλεκτρολυτική συναπόθεση, electrocodeposition) συνδυάζει τα πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών με αυτά της ηλεκτρολυτικής απόθεσης μεταλλικών υλικών και προσφέρει ταυτόχρονα υψηλό βαθμό ελέγχου των παραμέτρων λειτουργίας της διεργασίας σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής, την καλή αναπαραγωγισιμότητα και τη δυνατότητα ομοιόμορφης απόθεσης σε αντικείμενα πολύπλοκης γεωμετρίας. [243-245]

Οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές μεταλλικές επικαλύψεις, από το 1928 οπότε και έγινε η πρώτη προσπάθεια από τους Fink και Prince [246] για παρασκευή αυτολιπαινόμενων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας χαλκού με συναπόθεση σωματιδίων γραφίτη, μέχρι και σήμερα, βρίσκουν διαρκώς αυξανόμενες εφαρμογές. Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση αδρανών σωματιδίων ως ενισχυτικών μέσων διασποράς εντός της μεταλλικής μήτρας, έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί στην παρασκευή προηγμένων σύνθετων υλικών με βελτιωμένες - σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις - ιδιότητες, ικανών να πληρούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις για κάθε εφαρμογή. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής στοχεύει κυρίως στη βελτίωση της μηχανικής, τριβολογικής και αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των μεταλλικών αποθεμάτων, για χρήση δηλαδή σε εφαρμογές όπου απαιτείται αυξημένη σκληρότητα, αντοχή στη διάβρωση και την τριβή, αυτολίπανση κ.λπ. [218, 247-249]

Τα σωματίδια ενίσχυσης κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση μπορεί να ποικίλουν ως προς το σχήμα, το μέγεθος, το είδος και τα χαρακτηριστικά τους και σε συνδυασμό με το πλήθος των μετάλλων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως μήτρα είναι δυνατόν να παρασκευαστούν πολλοί διαφορετικοί τύποι σύνθετων υλικών. Τα σωματίδια μπορεί να είναι μέταλλα, πολυμερή, κεραμικά (οξειδία, καρβίδια, νιτρίδια μετάλλου, όπως π.χ. Al_2O_3 , SiC, TiO_2 , WC, SiO_2 , διαμάντι).

Για σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις με αυξημένη σκληρότητα και βελτιωμένη τριβολογική συμπεριφορά συναποτίθενται στη μεταλλική μήτρα σωματίδια με εξαιρετικές θερμομηχανικές ιδιότητες, όπως καρβίδια ή οξειδία. Αντίστοιχα, για την παραγωγή επικαλύψεων με αυτολιπαινώμενες ιδιότητες εισάγονται στη μεταλλική μήτρα στερεά λιπαντικά υλικά (π.χ. PTFE-polytetrafluoroethylene, γραφίτης ή MoS_2) τα οποία μειώνουν σημαντικά το συντελεστή τριβής, ενώ έχει αναφερθεί και η χρήση μικροκαψουλών [250, 251] που περιέχουν υγρό.

Τα σωματίδια ενίσχυσης μπορεί ως υλικά να κατέχουν εξαιρετικές ιδιότητες, ωστόσο για διάφορους λόγους, όπως για παράδειγμα η ευθραυστότητα ή η αδυναμία πρόσφυσής τους στο μεταλλικό υπόστρωμα, συνήθως δεν είναι κατάλληλα να αποτελέσουν από μόνα τους επικάλυψη. Έτσι, η μεταλλική μήτρα συγκρατεί τα σωματίδια και διευκολύνει την επίτευξη καλής πρόσφυσης με το υλικό του αντικειμένου προς επιμετάλλωση. [244]

Η ενσωμάτωση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα αποτελεί μια σταδιακή διαδικασία, κατά την οποία τα σωματίδια, που με την επιβολή ανάδευσης διατηρούνται ομογενώς διεσπαρμένα στο λουτρό της επιμετάλλωσης, μεταφέρονται από τον κυρίως όγκο του ηλεκτρολυτικού λουτρού στην επιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου, δηλαδή του αντικειμένου προς επιμετάλλωση. Εκεί, έπειτα από αλληλεπίδραση των σωματιδίων με το ηλεκτρόδιο, πραγματοποιείται ενσωμάτωσή τους στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα-μήτρα. Οι μεγαλύτερες προκλήσεις κατά τις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις είναι η επίτευξη συναπόθεσης επαρκούς αριθμού σωματιδίων, η αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και η επίτευξη ομοιόμορφης διασποράς τους στη μεταλλική μήτρα ώστε να προκύψει ένα ισότροπο σύνθετο υλικό. [243, 248, 252]

5.2.2. Επίδραση των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην παρασκευή και τις ιδιότητες των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων

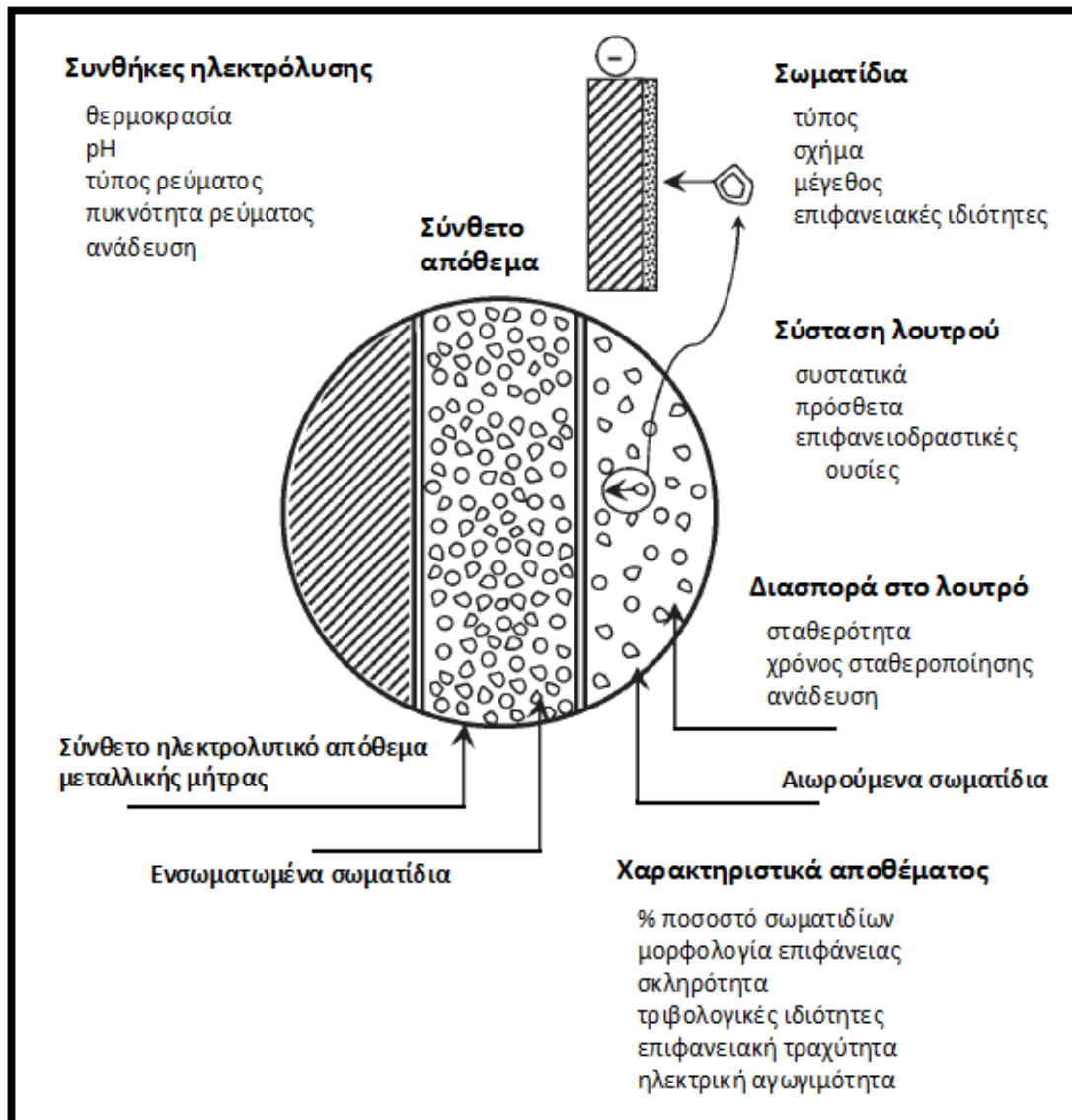
Το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων είναι μια από τις πλέον βασικές παραμέτρους που χαρακτηρίζουν ένα σύνθετο υλικό μεταλλικής μήτρας, καθώς καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις τελικές ιδιότητες. Προκειμένου λοιπόν να παρασκευαστεί ένα σύνθετο υλικό με συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες και να κατανοηθεί ο μηχανισμός της συναπόθεσης, είναι αναγκαία η γνώση των παραγόντων που επεμβαίνουν κατά τη διαδικασία παρασκευής και που επηρεάζουν τη μικροδομή και συνεπώς τη συμπεριφορά των σύνθετων επικαλύψεων. Στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις οι σπουδαιότερες παράμετροι είναι οι εξής:

α) τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, δηλαδή η συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, το υλικό και ο τύπος τους, το μέγεθος και το σχήμα τους, οι επιφανειακές τους ιδιότητες και ο τρόπος που αιωρούνται στο λουτρό,

β) η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, δηλαδή τα συστατικά του και η συγκέντρωσή τους, η παρουσία ή μη προσθέτων και η γήρανσή του,

γ) οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, δηλαδή η θερμοκρασία και το pH του λουτρού, ο τύπος του ρεύματος (DC, PC, PRC), η πυκνότητα του ρεύματος, οι υδροδυναμικές συνθήκες, ο τρόπος ανάδευσης του λουτρού. [243, 252-254]

Παρατηρείται ομοιότητα με τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν στην περίπτωση των απλών ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων, ωστόσο στις σύνθετες επικαλύψεις ιδιαίτερο ρόλο κατέχει ο επιπλέον παράγοντας των σωματιδίων. Στο Σχήμα 5.2. παρουσιάζονται ομαδοποιημένοι οι παραπάνω παράγοντες.



Σχήμα 5.2. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την παρασκευή και την ποιότητα των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων [254]

Σημειώνεται ότι καθαρή εικόνα για τον ακριβή τρόπο που επιδρά ξεχωριστά κάθε πειραματική συνθήκη δεν μπορεί πάντα να αποκτηθεί, εξαιτίας της αλληλένδετης δράσης αρκετών παραμέτρων. Η δυσκολία αυτή γίνεται εντονότερη από το γεγονός ότι μερικές παράμετροι έχουν μελετηθεί εκτεταμένα, ενώ κάποιες άλλες σχεδόν καθόλου.

Επίδραση των χαρακτηριστικών των σωματιδίων

Η επίδραση των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των συναποτιθέμενων σωματιδίων είναι η λιγότερο ελεγχόμενη παράμετρος της διαδικασίας. Η επιλογή των σωματιδίων καθορίζεται από τις ιδιότητες που είναι επιθυμητό να έχει το τελικό σύνθετο υλικό και περιορίζεται από την εμπορική διαθεσιμότητά τους. [243]

Όπως είναι γνωστό, η αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων και του ηλεκτροδίου κατά την ενσωμάτωση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων (τύπος, μέγεθος, σχήμα, συγκέντρωση κ.λπ.) [252]. Όσον αφορά στο υλικό τους, γενικά η σύγκριση είναι πολύ δύσκολη καθώς ταυτόχρονα ποικίλει το σχήμα και το μέγεθός τους. Ωστόσο είναι εμφανές ότι διαφορές στην πυκνότητα και τις ιδιότητες της επιφάνειας επηρεάζουν ανάλογα τη συναπόθεση των σωματιδίων. [243]

Αναφορικά με το μέγεθός τους, η χρήση νανο-σωματιδίων, σε σχέση με μικρο-σωματίδια, έχει δείξει ότι οδηγεί σε βελτιωμένες ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων, όπως για παράδειγμα η σκληρότητα [252, 254]. Αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο πιο δύσκολη είναι η συναπόθεσή τους στη μεταλλική μήτρα εξαιτίας της υψηλής τάσης τους να συσσωματώνονται [252, 255].

Όσον αφορά στη συγκέντρωση των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις, έχει διαπιστωθεί ότι όσο αυτή αυξάνεται, αυξάνεται και το ποσοστό ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα, αλλά με επιβραδυνόμενο ρυθμό, μέχρι ένα ανώτατο όριο που προσεγγίζεται για υψηλή συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό. [243]

Επίδραση της σύστασης του ηλεκτρολυτικού λουτρού

Η σύσταση του λουτρού της σύνθετης επιμετάλλωσης καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό και αυτή από τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού σύνθετου υλικού, αν και σε μικρότερο βαθμό από το είδος της διεσπαρμένης φάσης.

Παρόλο που συνήθως επιλέγονται καλά μελετημένα και σταθερά για τη μεταλλική μήτρα λουτρά και οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την επίδραση της σύστασης του λουτρού στα σύνθετα αποθέματα είναι περιορισμένες, είναι γνωστό ότι ο τύπος και η συγκέντρωση του άλατος του μετάλλου των διαφόρων τύπων λουτρών και τα πρόσθετα κατέχουν σημαντικό ρόλο και επιδρούν στη διαδικασία και στο ρυθμό της συναπόθεσης.

Ιδιαίτερη σημασία έχει η παρουσία προσθέτων και επιφανειοδραστικών ουσιών στον ηλεκτρολύτη. Τα πρόσθετα επηρεάζουν τη συναπόθεση δρώντας ανάλογα με το σύστημα με διαφορετικό μηχανισμό [256-259], αλλά γενικά αυξάνουν τα ποσοστά συναπόθεσης, αν και υπάρχουν περιπτώσεις όπου, εξαιτίας της προσρόφησής τους στην επιφάνεια της καθόδου, επιτυγχάνουν το αντίθετο αποτέλεσμα. Διάφορες επιφανειοδραστικές ουσίες, προσροφόμενες στην επιφάνεια των σωματιδίων, εμποδίζουν τη συσσωμάτωση και διευκολύνουν την επίτευξη και τη διατήρηση καλής διασποράς στο λουτρό, γεγονός που συμβάλλει στην αξιόπιστη διασπορά των σωματιδίων και μέσα στο μεταλλικό απόθεμα. [254]

Επίδραση των συνθηκών ηλεκτρόλυσης

Από τις συνθήκες που επιβάλλονται κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση, το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις επιφανειακές ιδιότητες των σωματιδίων και κατ' επέκταση τη συναπόθεσή τους, ωστόσο η συμπεριφορά κάθε συστήματος μήτρας – φάσης ενίσχυσης είναι διαφορετική και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των σωματιδίων. Όσον αφορά στη θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού, δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική επίδραση στο ποσοστό της συναπόθεσης.

Η επίδραση της μορφής πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας στη διαδικασία παρασκευής σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων έχει αποτελέσει αντικείμενο αρκετών μελετών και έχει διαπιστωθεί ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος σε ορισμένα συστήματα υπερτερεί σε σχέση με το συνεχές ρεύμα, βελτιώνοντας τη μικροδομή και τις ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων και ευνοώντας την παραγωγή αποθεμάτων με αυξημένα ποσοστά ενσωμάτωσης σωματιδίων, ομοιόμορφα κατανεμημένων στη μεταλλική μήτρα [252-254, 260, 261]. Αυτό επιτυγχάνεται με τον έλεγχο των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος, ο κατάλληλος συνδυασμός των οποίων μπορεί να οδηγήσει στις επιθυμητές συνθήκες πόλωσης στην περιοχή γύρω από την κάθοδο.

Η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία της συναπόθεσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και για αυτό το λόγο έχει μελετηθεί ιδιαίτερα. Γενικά, για την επιλογή της πυκνότητας του ρεύματος κατά τη σύνθετη απόθεση λαμβάνεται υπόψη η βέλτιστη περιοχή τιμών πυκνότητας ρεύματος που ισχύει για την απόθεση του μετάλλου της μήτρας. Ωστόσο, κατά τη μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος το ποσοστό της συναπόθεσης των σωματιδίων μεταβάλλεται με διαφορετικό τρόπο για κάθε σύστημα μετάλλου/σωματιδίων, λόγω της σημασίας του τύπου και του μεγέθους των σωματιδίων. Έτσι, το ποσοστό συναπόθεσης μπορεί να αυξάνεται ή να μειώνεται, σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος, ή να εμφανίζει μία ή περισσότερες κορυφές – μέγιστες τιμές, όπου δηλαδή η ενσωμάτωση των σωματιδίων ενισχύεται με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος μέχρι ένα όριο και έπειτα, με περαιτέρω αύξηση, το ποσοστό στη μεταλλική μήτρα μειώνεται. [254, 243, 252]

Οι υδροδυναμικές συνθήκες που επικρατούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό της σύνθετης επιμετάλλωσης επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τόσο το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων, όσο και την ποιότητα και τις ιδιότητες των παραγόμενων αποθεμάτων. Οι υδροδυναμικές συνθήκες αναφέρονται στον τρόπο ανάδευσης του λουτρού, αλλά και στον τρόπο κίνησης της καθόδου. Ο κύριος σκοπός της ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού κατά την απόθεση είναι να διατηρήσει τα σωματίδια διεσπαρμένα και αιωρούμενα και να αποτρέψει την καθίζηση ή επίπλευσή τους. Η ανάδευση, στη βιομηχανική πρακτική, επιτυγχάνεται με διάφορα συστήματα μηχανικής ανακίνησης, με εισαγωγή φυσαλίδων αέρα, ανακυκλοφορία του λουτρού, ενώ, σε εργαστηριακή κλίμακα, επιτυγχάνεται με χρήση περιστρεφόμενων ηλεκτροδίων (rotating disk electrodes, RDEs, ή rotating cylinder electrodes, RCEs), μαγνητική ανάδευση κ.λπ. [243, 252, 254]

Ο ρυθμός της ανάδευσης επηρεάζει τη συναπόθεση των διεσπαρμένων σωματιδίων με δύο διαφορετικούς τρόπους. Έχει διαπιστωθεί [256] ότι η αύξηση της ανάδευσης του λουτρού αυξάνει τη μεταφορά των σωματιδίων από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο με αποτέλεσμα να αποτίθενται μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδίων. Ωστόσο, όταν οι συνθήκες ανάδευσης είναι πολύ έντονες παρατηρείται [262] μείωση του αριθμού των αποτιθέμενων

σωματιδίων, καθώς αυτά παρασύρονται και εξαναγκάζονται να απομακρυνθούν από την καθοδική επιφάνεια πριν προλάβουν να ενσωματωθούν στη μεταλλική μήτρα. [243, 244, 252, 263]. Η ανάδευση μπορεί να επηρεάσει επιπλέον και το μέσο μέγεθος των συναποτιθέμενων σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, καθώς τα μεγαλύτερα σωματίδια απομακρύνονται ευκολότερα. [252]

5.3. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου

Το νικέλιο εφαρμόζεται πολύ συχνά ως μεταλλική μήτρα στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του. Ως ενισχυτική φάση για τα αποθέματα μήτρας νικελίου έχει χρησιμοποιηθεί μια ποικιλία υλικών, και κυρίως οξειδία μετάλλων, όπως για παράδειγμα TiO_2 [265-269], SiO_2 [270], Al_2O_3 [271-273], ZrO_2 [274-279], καρβίδια WC [280], TiC [281, 282], SiC [283-287], νιτρίδια Si_3N_4 [288], BN [289] κ.λπ. Τα σύνθετα υλικά που προκύπτουν έχουν μελετηθεί εκτεταμένα. [252, 264]. Επίσης, αντικείμενο ερευνών έχει αποτελέσει και η επίδραση της εφαρμογής παλμικού ρεύματος κατά τη διαδικασία της συναπόθεσης. [260, 290-294]

Εκτός από κεραμικά σωματίδια, μπορούν να συναποτεθούν και άλλα είδη σωματιδίων, ωστόσο, γενικά, τα κεραμικά σωματίδια αποτελούν μια εξαιρετική επιλογή για ενισχυτική φάση στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, καθώς διακρίνονται από καλές θερμομηχανικές ιδιότητες, συναποτίθενται ομοιόμορφα στη μεταλλική μήτρα και αντιστέκονται στις καταπονήσεις που μεταφέρονται μέσω αυτής. Αυτά τα χαρακτηριστικά έχουν ως αποτέλεσμα το τελικό σύνθετο υλικό – απόθεμα να αποκτά βελτιωμένη σκληρότητα και θερμική σταθερότητα, καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση, φθορά και τριβή, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα κεραμικά σωματίδια λειτουργούν ως εμπόδιο στην κίνηση των διαταραχών και στην ολίσθηση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων της μεταλλικής μήτρας, με αποτέλεσμα το υλικό να είναι ανθεκτικότερο και στις πλαστικές παραμορφώσεις. [277]

Σημειώνεται βέβαια ότι γενικότερα η συναπόθεση ενισχυτικών σωματιδίων επιφέρει μεταβολές στην ανάπτυξη και το μέγεθος των κρυσταλλιτών, στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, άρα και στις ιδιότητες των αποθεμάτων. [295]

Ως ενισχυτικά σωματίδια σε σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας, και συγκεκριμένα μήτρας νικελίου, έχουν χρησιμοποιηθεί και διάφορα ανθρακικά υλικά, όπως νανοςωλήνες άνθρακα [296-303], γραφίτης [304, 305], διαμάντι [306, 307]. Τα σύνθετα αποθέματα μήτρας νικελίου και νανοςωλήνων άνθρακα αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης, κυρίως για τις βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες (αντοχή, σκληρότητα, αντίσταση στη φθορά) που παρουσιάζουν σε σχέση με τα απλά, μη ενισχυμένα αποθέματα νικελίου. Ενώ με την εισαγωγή σωματιδίων διαμαντιού επηρεάζεται η μικροσκληρότητα, η τραχύτητα και η αντίσταση στη φθορά του τελικού υλικού.

Όσον αφορά συγκεκριμένα στα φουλερένια, οι E. McFarland, A. Kleiman-Schwarsetein και S.H. Baeck [313] αναφέρουν ότι ένα υλικό που αποτελείται από ένα μέταλλο και φουλερένια μπορεί να παρασκευαστεί μέσω ταυτόχρονης ηλεκτρολυτικής απόθεσης των φουλερενίων και του μετάλλου ή της μεταλλικής ένωσης πάνω σε ένα υπόστρωμα, από κάποιο μέσο που περιέχει το παράγωγο του φουλερενίου και τον κατάλληλο ηλεκτρολύτη για τη μεταλλική απόθεση. Το παράγωγο του φουλερενίου μπορεί να σχηματίζει αιωρήματα συσσωματωμάτων ή συμπλεγμάτων των φουλερενίων, ωστόσο είναι προτιμότερο να είναι διαλυμένο στο μέσο.

Η τεχνική αυτή της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης παρέχει ένα νέο τρόπο εισαγωγής άνθρακα για την παρασκευή ημιαγώγιμων και καταλυτικών υλικών.

Οι ερευνητές V. N. Tseluikin, N. D. Solon'eva, και I. F. Gun'kin [308-311] έχουν προτείνει μια μέθοδο ώστε να δημιουργηθεί ένα σταθερό υδατικό αιώρημα φουλερενίων, χωρίς οργανικούς διαλύτες, το οποίο στη συνέχεια εισάγεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό της επινέκλωσης. Στην περίπτωση αυτή η καθοδική απόθεση πραγματοποιήθηκε πάνω σε χαλύβδινο υπόστρωμα, με συνεχή ανάδευση του λουτρού [309], και ερευνήθηκε η επιφανειακή τραχύτητα, οι τριβολογικές ιδιότητες και η συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση των σύνθετων αποθεμάτων νικελίου-φουλερενίων [310]. Διαπιστώθηκε ότι αυξανόμενου του πάχους του αποθέματος αυξάνεται και η τραχύτητά του. Επίσης, τα ενσωματωμένα φουλερένια έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλλουν το δυναμικό κατά τη διάβρωση, ενώ κατέχοντας το ρόλο στερεού λιπαντικού επηρεάζουν και το συντελεστή τριβής του σύνθετου υλικού. Από τη διαδικασία της συναπόθεσης των φουλερενίων στη μήτρα νικελίου, προέκυψε το συμπέρασμα ότι τα σωματίδια των φουλερενίων υδρογονώνονται κατά την απόθεσή τους, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό της διεσπαρμένης φάσης εντοπίζεται στα επιφανειακά στρώματα του αποθέματος [311]. Γενικότερα η εισαγωγή των φουλερενίων διευκολύνει το σχηματισμό των σύνθετων αποθεμάτων [311]. Σημειώνεται επίσης ότι συναπόθεση φουλερενίων έχει πραγματοποιηθεί και σε κραματική μήτρα σιδήρου-νικελίου [312].

Βέβαια, είναι κατανοητό ότι η τεχνική της ηλεκτρολυτικής σύνθετης απόθεσης των φουλερενίων είναι ακόμη σε μικρό μόνο βαθμό μελετημένη.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας θεωρήθηκε ενδιαφέρον να ερευνηθεί η δυνατότητα συναπόθεσης φουλερενίων σε μήτρα νικελίου και η επίδραση των επιβαλλόμενων συνθηκών ηλεκτρόλυσης, στην περίπτωση όπου τα φουλερένια, σε μορφή σκόνης, εισάγονται απευθείας στο ηλεκτρολυτικό λουτρό της επινέκλωσης. Έτσι, παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Νί/φουλερενίων, πάνω σε ορειχάλκινα υποστρώματα, με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, υπό συνεχή ανάδευση του ηλεκτρολυτικού λουτρού (τύπου Watts), απουσία προσθέτων, ενώ μεταβαλλόταν η τιμή της πυκνότητας ρεύματος και η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής της καθόδου. Η μελέτη που ακολούθησε αφορούσε τη δομή, τη σύσταση και τη μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων, όπως επίσης και από τις μηχανικές ιδιότητες τη μικροσκοπότητά τους. Οι ακριβείς συνθήκες, η αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας παρασκευής των σύνθετων αποθεμάτων και του μετέπειτα χαρακτηρισμού τους ακολουθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

5.4. Βιβλιογραφία 5^{ου} Κεφαλαίου

- [1] W.D. Callister, Jr., «*Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*», 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008
- [18] J. A. Jacobs, T.F. Kilduff, «*Engineering Materials Technology: Structures, Processing, Properties and Selection*», 5th edition, Pearson, Prentice Hall, New Jersey, 2005
- [218] Μ. Μ. Δαρδαβίλα, Α. Αγγέλου, Σ. Χαμηλάκης, Κ. Κόλλια, «*Δράση κουμαρίνης στη δομή και τις ιδιότητες σύνθετων υλικών*», Πρακτικά 9^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 23 - 25 Μαΐου 2013
- [234] Ι. Χ. Σμιτζής, «*Επιστήμη και τεχνική πολυμερών και σύνθετων υλικών*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2013
- [235] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
- [236] Γ. Παπανικολάου, Δ. Μουζάκης, «*Σύνθετα υλικά*», Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα, 2007

- [237] «*Introduction to Composite Materials*», Structural Composite Materials, ASM International, 2010,
http://www.asminternational.org/documents/10192/3449368/05287G_Sample_Chapter.pdf/7c5b99aa-25f6-4f08-abfd-b666c88eaf67
- [238] B. Harris, «*Engineering composite materials*», The Institute of Materials, London, 1999,
<http://www.cantab.net/users/bryanharris/Engineering%20Composites.pdf>
- [239] R.J. Naumann, «*Introduction to the physics and chemistry of materials*», CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009
- [240] M.M. Schwartz, «*Composite Materials, Volume I: Properties, Nondestructive testing and repair*», Prentice Hall PTR, 1997
- [241] I.A. Ibrahim, F.A. Mohamed, E.J. Lavernia, «Particulate reinforced metal matrix composites - a review», *Journal of Materials Science* 26 (1991) 1137-1156
- [242] S.K. Mazumdar, «*Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*», CRC Press, 2002
- [243] A. Hovestad, L.J.J. Janssen, «*Electroplating of Metal Matrix Composites by Codeposition of Suspended Particles*», In: Modern Aspects of Electrochemistry, Edited by: B.E. Conway, C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Adelco, Volume 38, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2005
- [244] A. Hovestad, L.J.J. Janssen, «Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix», *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) p. 519-527
- [245] D. Thiemig, A. Bund, «Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings», *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) p. 2976-2984
- [246] C. G. Fink, J. D. Prince, «Codeposition of copper and graphite», *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 54 (1928) 315
- [247] Μ. Μ. Δαρδαβίλα, Μ. Οικονομοπούλου, Κ. Κόλλια, «*Ανάπτυξη σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO₂ - μελέτη μικροδομής και ιδιοτήτων τους*», Πρακτικά 9^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 23 - 25 Μαΐου 2013
- [248] I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaeer, J.P. Celis, «Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by codepositing SiC-particles with electrolytic nickel», *Corrosion Science* 45 (2003) p. 1173-1189
- [249] J.R. Roos, J.P. Celis, J. Fransaeer, C. Buelens, «The development of composite plating for advanced materials», *JOM* 42 (11) (1990) p. 60-63
- [250] S. Alexandridou, C. Kiparissides, J. Fransaeer, J.P. Celis, «On the synthesis of oil-containing microcapsules and their electrolytic codeposition», *Surface and Coatings Technology* 71 (1995) p. 267-276
- [251] A. Kentepozidou, C. Kiparissides, F. Kotzia, C. Kollia, N. Spyrellis, «Nickel/microcapsules composite electrocoatings; the synthesis of water-containing microcapsules and preparation of the coatings», *Journal of Materials Science* 31 (5) (1996) p. 1175-1181
- [252] Y.H. Ahmad, A.M.A. Mohamed, «Electrodeposition of Nanostructured Nickel-Ceramic Composite Coatings: A review», *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) p. 1942 - 1963
- [253] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, «Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit», *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) p. 371-383
- [254] F.C. Walsh, C. Ponce de Leon, «A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology», *Transactions of the Institute of Materials Finishing* 92 (2) (2014) p. 83-98
- [255] P. Narasimann, M. Pushpavanam, V.M. Periasamy, «Synthesis, characterization and comparison of sediment electro-codeposited nickel-micro and nano SiC composites», *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) p. 590-598
- [256] V. P. Greco and W. Baldauf, *Plating* 55 (1968) 250
- [257] T. W. Tomaszewski, R. J. Clauss and H. Brown, *Proc. Am. Electroplaters Soc.* 50 (1963) 169
- [258] J. P. Celis, «*Elektrolytische depositie van koper-aluminiumoxyde deklagen*», Phd-thesis, Catholic University of Leuven, 1976
- [259] E. A. Brandes and D. Goldthorpe, *Metallurgia* 76 (1967) 195
- [260] P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, «Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites», *Applied Surface Science* 254 (2008) p. 5910-5916
- [261] D. Thiemig, R. Lange, A. Bund, «Influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of matrix metal nanocomposites», *Electrochimica Acta* 52 (2007) p. 7362-7371
- [262] R. V. Williams and P. W. Martin, *Trans. Inst. Met. Finish.* 42 (1964) 182
- [263] C. C Lee and C. C. Wan, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1930

- [264] T. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage, «Correlation between structure and corrosion behaviour of nickel dispersion coatings containing ceramic particles of different sizes», *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) p. 3510–3517
- [265] C.S. Lin, C.Y. Lee, C.F. Chang, C.H. Chang, «Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coatings», *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) p. 3690– 3697
- [266] T. Lampke, B. Wielage, D. Dietrich, A. Leopold, «Details of crystalline growth in co-deposited electroplated nickel films with hard (nano)particles», *Applied Surface Science* 253 (2006) p. 2399–2408
- [267] J. Li, Y. Sun, X. Sun, J. Qiao, «Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited titania–nickel nanocomposite coatings», *Surface & Coatings Technology* 192 (2005) p. 331– 335
- [268] S. Spanou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, «Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: Textural and structural modifications», *Electrochimica Acta* 54 (2009) p. 2547–2555
- [269] P. Bagheri, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini, «Ni–TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear», *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) p. 3804–3810
- [270] H. Miyamoto, K. Ueda, T. Uenoya, «Mechanical Properties of Electrodeposited Ni-SiO₂ Nanocomposite», *Materials Science Forum* 654-656 (2010) p. 1162-1165
- [271] R.K. Saha, T.I. Khan, «Effect of applied current on the electrodeposited Ni–Al₂O₃ composite coatings», *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) p. 890-895
- [272] H. Gül, F. Kılıç, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, «Characteristics of electro-co-deposited Ni–Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings», *Wear* 267 (2009) p. 976–990
- [273] S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, J.A. Szpunar, A. Sabour Rouhaghdam, S. Sanjabi, «Characterization of the microstructure and texture of functionally graded nickel-Al₂O₃ nano composite coating produced by pulse deposition», *Surface & Coatings Technology* 232 (2013) p. 851–859
- [274] S.C. Wang, W.C.J. Wei, «Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite», *Materials Chemistry and Physics* 78 (2003) p. 574–580
- [275] A. Möller, H. Hahn, «Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni/ZrO₂ composite coatings», *NanoStructured Materials* 12 (1999) p. 259-262
- [276] Ι. Δεληγιαννίδη, «Παρασκευή και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου με οξειδία μετάλλων της ομάδας “4” του Περιοδικού Πίνακα», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009
- [277] Α. Αγγελού, «Δράση Οργανικών Προσθέτων στη Δομή και τις Ιδιότητες Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2012
- [278] Ο. Μουσιλή, «Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Ni/μικρο-ZrO₂ και Ni/νάνο-ZrO₂», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2011
- [279] Μ. Οικονομοπούλου, «Επίδραση συνθηκών ηλεκτρόλυσης στη δομή και τις ιδιότητες επικαλύψεων Ni και σύνθετων επικαλύψεων Ni/micro- ZrO₂», Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2013
- [280] M. Stroumbouli, P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, «Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings», *Surf. Coat. Technol.* 195 (2005) p. 325-332
- [281] M. Karbasi, N. Yazdian, A. Vahidian, «Development of electro-co-deposited Ni–TiC nano-particle reinforced nanocomposite coatings», *Surface & Coatings Technology* 207 (2012) p. 587-593
- [282] D.K. Singh, V.B. Singh, «Electrodeposition and characterization of Ni–TiC composite using N-methylformamide bath», *Mater. Sci. Eng. A* 532 (2012) p. 493-499
- [283] H.K. Lee, H.Y. Lee, J.M. Jeon, «Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating», *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) p. 4711–4717
- [284] C. Zanella, M. Lekka, P.L. Bonora, «Influence of the particle size on the mechanical and electrochemical behaviour of micro- and nano-nickel matrix composite coatings», *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) p. 31–38
- [285] H. Gül, F.Kılıç, M.Uysal, S. Aslan, A. Alp, H.Akbulut, «Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition», *Applied Surface Science* 258 (2012) p. 4260–4267

- [286] I. Garcia, J. Fransaer, J.P. Celis, «Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles», *Surface and Coatings Technology* 148 (2001) p. 171–178
- [287] T. Lampke, D. Dietrich, A. Leopold, G. Alisch, B. Wielage, «Cavitation erosion of electroplated nickel composite coatings», *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) p. 3967–3974
- [288] C.M.P. Kumar, T.V. Venkatesha, «Electrodeposition, characterization and corrosion behavior of Ni–Si₃N₄ composites», *Phys. Scr.* 86 (2012) 015804
- [289] E. Pompei, L. Magagnin, N. Lecis, P.L. Cavallotti, « Electrodeposition of nickel–BN composite coatings», *Electrochim. Acta* 54 (2009) p. 2571–2574
- [290] S. Spanou, E.A. Pavlatou, «Pulse electrodeposition of Ni/nano-TiO₂ composites: effect of pulse frequency on deposits properties», *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) p. 1325–1336
- [291] A. Gupta, S. Barkam, D. Lahiri, R. Balasubramaniam, K. Balani, «Effect of Alumina Dispersion on Microstructural and Nanomechanical Properties of Pulse Electrodeposited Nickel–Alumina Composite Coatings», *Journal of Materials Science & Technology* 30 (8) (2014) p. 808–813
- [292] E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, «Influence of Pulse Plating Conditions on the Structure and Properties of Pure and Composite Nickel Nanocrystalline Coatings», *Russian Journal of Electrochemistry* 44 6 (2008) p. 745–754
- [293] T. Borkar, S.P. Harimkar, «Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings», *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) p. 4124–4134
- [294] W. Wang, F.Y. Hou, H. Wang, H.T. Guo, «Fabrication and characterization of Ni–ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition», *Scripta Materialia* 53 (2005) p. 613–618
- [295] Α. Μπούτσικου, Ο. Λαθύρη, Κ. Κόλλια, Β. Κασελούρη, «Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/TiB₂», Πρακτικά 3ου Πανελληνίου Συνεδρίου Κεραμικών, Αθήνα, 12-13/12/ 2002, σελ. 157-166
- [296] S. R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, «Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review», *International Materials Reviews* 55 (1) (2010) p. 41-64
- [297] C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, «Electrodeposition of nickel-carbon nanotube nanocomposite coatings for enhanced wear resistance», *Wear* 271 (2011) p. 2100–2105
- [298] F. Daneshvar-Fatah, F. Nasirpour, «A study on electrodeposition of non-covalently treated carbon nanotubes-Ni nanocomposite coatings with desirable mechanical and anti-corrosion properties», *Surface & Coatings Technology* 248 (2014) p. 63–73
- [299] X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao, F.Q. Cheng, G. Zhang, G.J. Yi, «Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating», *Surface & Coatings Technology* 191 (2005) p. 351–356
- [300] C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J. Zhao, J. Xiong, «The effects of electrodeposition current density on properties of Ni–CNTs composite coatings», *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) p. 246–3250
- [301] X.H. Chen, F.Q. Cheng, S.L. Li, L.P. Zhou, D.Y. Li, «Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes», *Surface and Coatings Technology* 155 (2002) p. 274–278
- [302] B.G. An, L.X. Li, H.X. Li, «Electrodeposition in the Ni-plating bath containing multi-walled carbon nanotubes», *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) p. 481–485
- [303] P.Q. Dai, W.C. Xu, Q.Y. Huang, «Mechanical properties and microstructure of nanocrystalline nickel-carbon nanotube composites produced by electrodeposition», *Mater. Sci. Eng. A* 483–484 (2008) p. 172–174
- [304] J. Lapinski, D. Pletcher, F.C. Walsh, «The electrodeposition of nickel–graphite composite layers», *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) p. 5205–5209
- [305] X. He, X. Zhang, X. Zhou, Z. Fu, «Study on Electrodeposition of Ni-Graphite Composite Coatings in Sulfamate Bath», *Advanced Materials Research* 150-151 (2010) p. 1546-1550
- [306] Y. S. Moon, J.H. Lee, T.S. Oh, J.Y. Byun, «Fabrication of Diamond Dispersed Nickel Composite Coating by Electroplating Method to Enhance the Mechanical Property of Coating», *Key Engineering Materials* 345-346 (2007) p. 1597-1600
- [307] C. Gheorghies, D.E. Rusu, A. Bund, S. Condurache-Bota, L.P. Georgescu, «Synthesis and characterization of nickel–diamond nanocomposite layers», *Applied Nanoscience* (2013), <http://link.springer.com/article/10.1007%2F978-1-3204-013-0285-y#>
- [308] V.N. Tseluikin, «Composite Electrochemical Coatings: Preparation, Structure, Properties», *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 45 (3) (2009) p. 312–326
- [309] V. N. Tseluikin, N. D. Solov'eva, I. F. Gun'kin, «Electrodeposition of Nickel–Fullerene C60 Composition Coatings», *Protection of Metals* 43 (4) (2007) p. 388–390

- [310] V.N. Tseluikin, N.D. Solov'eva, I.F. Gun'kin, «Modification of Metal Surfaces with C60 Fullerene», *Nanotechnologies in Russia* 3 (7–8) (2008) p. 456–459
- [311] V.N. Tseluikin, N.D. Solov'eva, I.F. Gun'kin, «Production of composite electroplated Nickel-Fullerene C60 coatings», *Russian Journal of Applied Chemistry* 81 (7) (2008) p. 1184-1186
- [312] V.N. Tseluikin, O.G. Nevernaya, G.V. Tseluikina, «Iron–Nickel–Fullerene C60 Composite Electrochemical Coatings», *Inorganic Materials: Applied Research* 2 (5) (2011) p. 521–523
- [313] E. McFarland, A. Kleiman-Schwarstein, S.H. Baeck, «*Electrodeposition of C60 thin films*», Patent, US 20060024502 A1, <http://www.google.com/patents/US20060024502>

II. Πειραματικό Μέρος

6. Παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/Φουλερενίων

6.1. Προετοιμασία δείγματος – Προκατεργασία δοκιμίων

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα για τη δημιουργία των σύνθετων αποθεμάτων ήταν από ορείχαλκο (70% Cu, 30% Zn), κυλινδρικού σχήματος διαμέτρου 25 mm με εμβαδόν ελεύθερης επιφάνειας απόθεσης ίσο με 0,049 dm² και πάχος περίπου 15 mm. Προκειμένου τα δοκίμια να καταστούν κατάλληλα προς επιμετάλλωση, πριν εισαχθούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό υποβάλλονται σε επιφανειακή κατεργασία.

Κατά την διαδικασία αυτή τα δοκίμια αρχικά καθαρίζονται μηχανικά. Στο στάδιο αυτό, λειαινόνται και στιλβώνονται με τη χρήση σμυριδόχαρτου και κατόπιν με τροχό που διαθέτει κατάλληλες βούρτσες που λιπαίνονται με ειδικά σαπούνια. Ο μηχανικός καθαρισμός πραγματοποιείται προκειμένου να περιοριστεί η επιταξιακή δράση του υποστρώματος στις πρώτες μόνο φάσεις ανάπτυξης του αποθέματος. Η επιφάνεια του δοκιμίου μετά το στάδιο της λείανσης και στιλβώσης είναι λεία σαν καθρέφτης. Στη συνέχεια, για την απομάκρυνση όλων των ακαθαρσιών που συσσωρεύονται στην επιφάνειά του κατά τις προηγούμενες κατεργασίες, τα δοκίμια καθαρίζονται με υπερήχους. Αρχικά, εμβαπτίζονται σε διάλυμα ακετόνης και τοποθετούνται σε συσκευή υπερήχων, δύο φορές. Έπειτα, επαναλαμβάνεται η διαδικασία, αυτή τη φορά με απιονισμένο νερό. Το δοκίμιο, τέλος, μονώνεται στην παράπλευρή του επιφάνεια, όπου δεν είναι επιθυμητή η επιμετάλλωση. Η μόνωση επιτυγχάνεται με θερμοπλαστικό υλικό το οποίο μετά από θέρμανση περιβάλλει το δοκίμιο. Το υλικό αυτό είναι ανθεκτικό στους 50 °C, όπου λαμβάνει χώρα η επινικέλωση.

Μετά τα προαναφερθέντα στάδια κατεργασίας τα δοκίμια ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας και προσδιορίζεται η αρχική τους μάζα, $m_{αρχ}$.

6.2. Παρασκευή του λουτρού της επινικέλωσης

Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ως λουτρό στην εργασία αυτή, ήταν τύπου "Watts", το οποίο αποτελεί τη βάση των περισσότερων σύγχρονων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων για τη βιομηχανική επινικέλωση. Σημειώνεται ότι στο ηλεκτρολυτικό λουτρό δεν χρησιμοποιήθηκαν οργανικά πρόσθετα. Η σύσταση του λουτρού ήταν η εξής:

Θεικό νικέλιο ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (της εταιρίας PENTA) 300 g/L

Χλωριούχο νικέλιο ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (της εταιρίας PENTA) 35 g/L

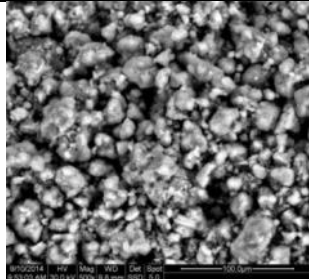
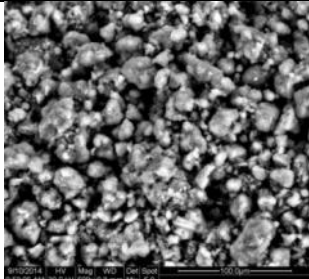
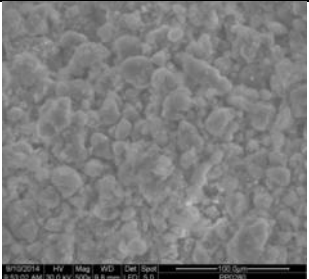
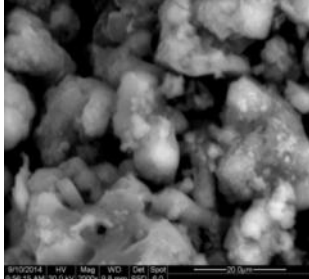
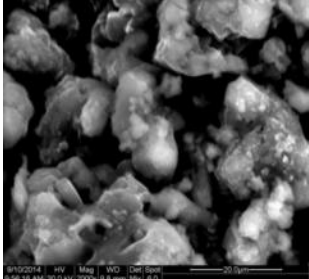
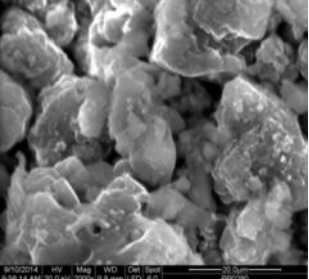
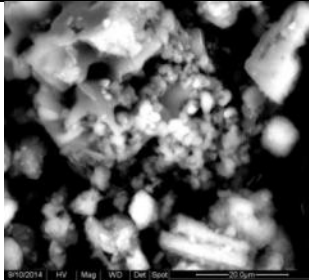
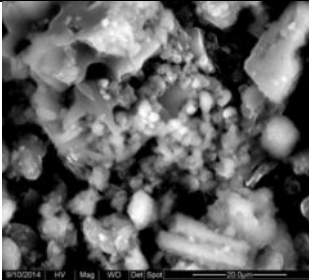
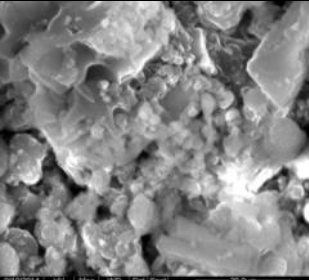
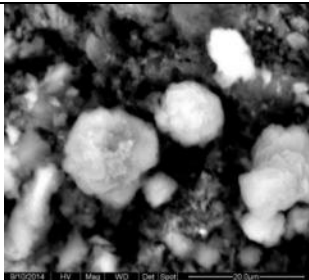
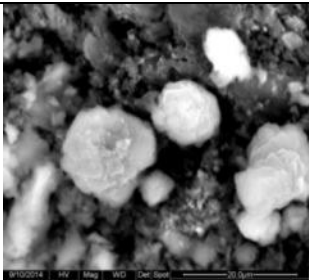

Βορικό οξύ (H_3BO_3) (της εταιρίας PENTA) 40 g/L

6.3. Χαρακτηριστικά των προστιθέμενων φουλερενίων

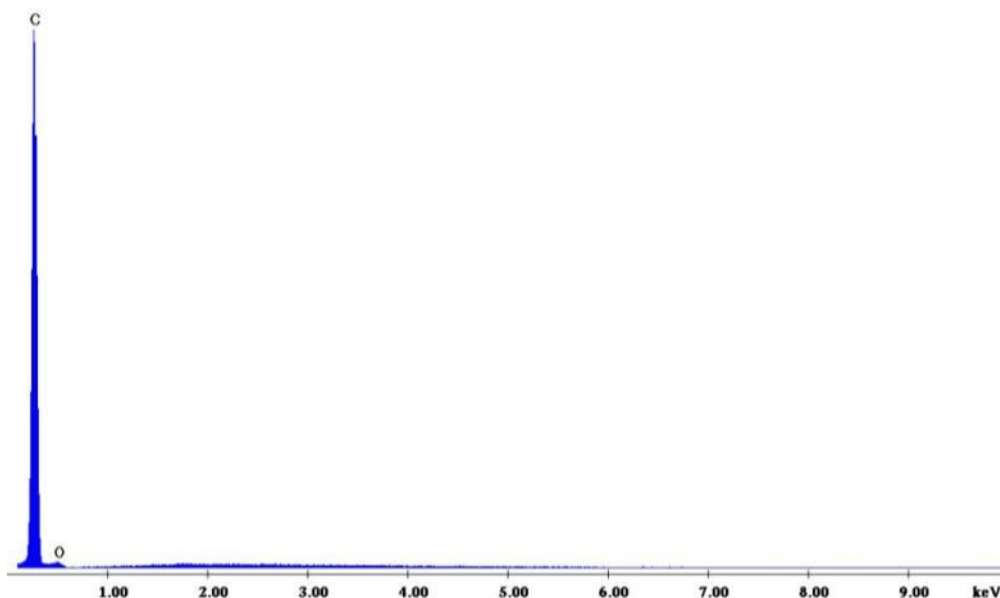
Για τη σύνθετη απόθεση Ni/φουλερενίων χρησιμοποιήθηκαν φουλερένια της εταιρίας MER Corporation. Πρόκειται για μίγμα φουλερενίων C₆₀, C₇₀ και ανώτερων φουλερενίων (C_{2n}, n>35) σε ποσοστά περίπου 76, 22 και 2 % wt, αντίστοιχα, σε μορφή μικροκρυσταλλικής σκόνης χρώματος καφέ-μαύρου. Δεν είναι διαλυτά στο νερό ενώ η ειδική βαρύτητά τους

Κεφάλαιο 6. Παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/Φουλερενίων

είναι περίπου 1,7 g/cc. Ακολούθως για τη σκόνη του μίγματος φουλερενίων παρουσιάζονται μικρογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, όπως αποκτήθηκαν σε διάφορες μεγεθύνσεις, και φάσμα από τη φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας.

Ανιχνευτής Μεγέθυνση	bsed	mix	sed
×500			
×2000			
×2000			
×2500			

Σχήμα 6.1. Μικρογραφίες SEM του μίγματος φουλερενίων που χρησιμοποιήθηκε για τις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/μίγματος φουλερενίων



Σχήμα 6.2. Φάσμα EDAX του μίγματος φουλερενίων που χρησιμοποιήθηκε για τις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/μίγματος φουλερενίων

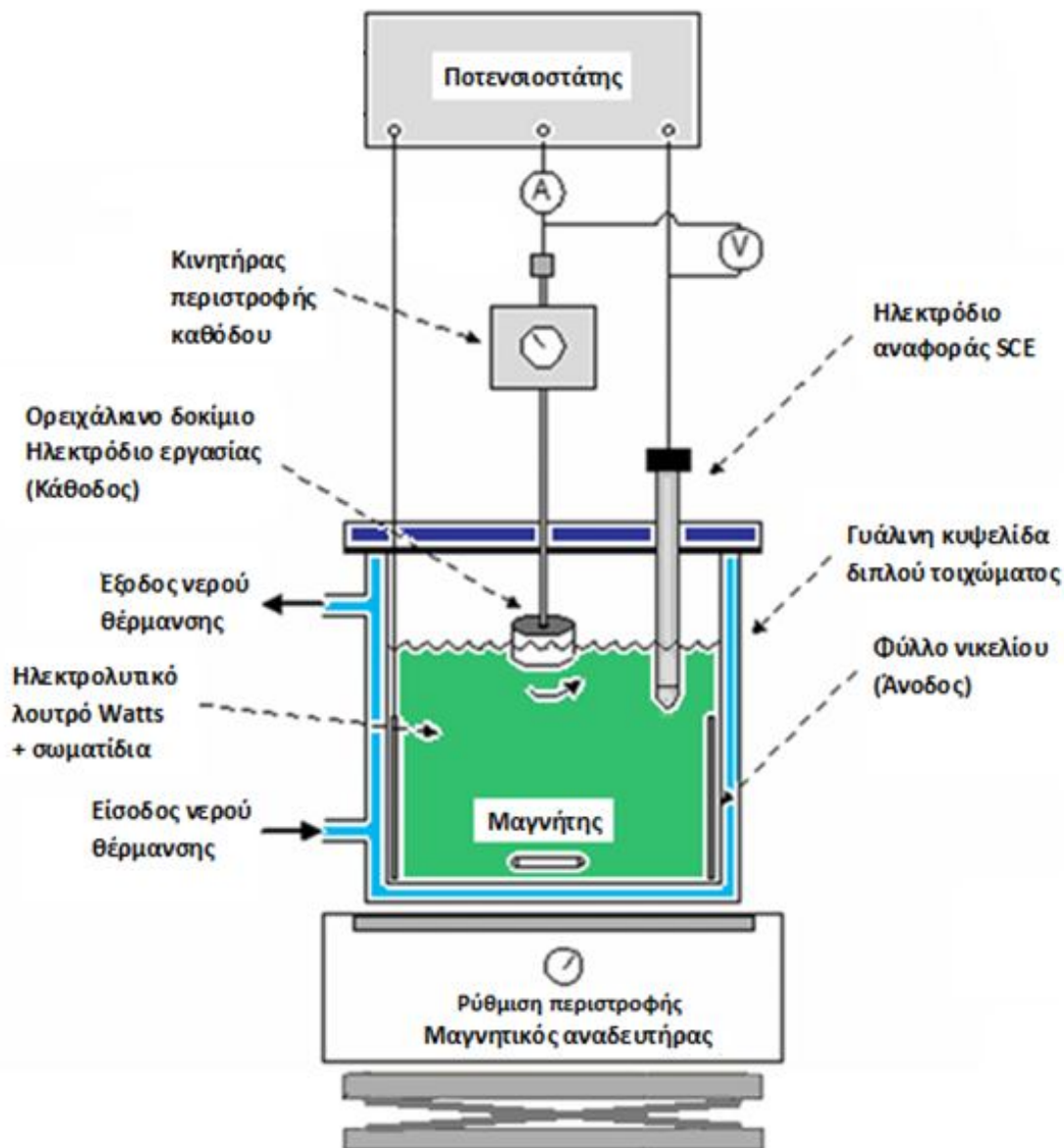
Από το φάσμα EDAX αποδεικνύεται ότι το μίγμα φουλερενίων αποτελείται από το στοιχείο άνθρακας (C).

6.4. Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκε η παρασκευή των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.1. και στο Σχήμα 6.3.



Εικόνα 6.1. Εργαστηριακή διάταξη για την παρασκευή των σύνθετων επικαλύψεων



Σχήμα 6.3. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων επικαλύψεων Ni/μίγματος φουλερενίων

Τα μέρη της πειραματικής διάταξης είναι:

Η ηλεκτρολυτική κυψελίδα

Η ηλεκτρολυτική κυψελίδα είναι γυάλινη, χωρητικότητας ενός λίτρου (1000mL), με διπλό τοίχωμα κυκλοφορίας νερού για ομοιόμορφη και σταθερή θέρμανση. Η κυψελίδα είναι θερμοστατούμενη, με τη βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος υδατόλουτρου με θερμοστάτη, στη θερμοκρασία των 50 °C ($\pm 0,2$ °C). Στη θερμοκρασία αυτή, η οποία είναι η συνηθέστερη στη βιομηχανική πρακτική για την παρασκευή επικαλύψεων νικελίου, παρασκευάστηκε το σύνολο των προς μελέτη σύνθετων αποθεμάτων. Η επιφάνεια του δοχείου της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας καλύπτεται με κάλυμμα από plexiglass, που περιέχει κατάλληλες οπές για την εισαγωγή των ηλεκτροδίων, αφενός για τον περιορισμό της εξάτμισης του

ηλεκτρολυτικού λουτρού και αφετέρου για την προστασία του από την τυχαία εισαγωγή ακαθαρσιών.

Ο ποτενσιοστάτης

Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή του δυναμικού και ουσιαστικά για την παροχή ενέργειας στο σύστημα, είναι της εταιρίας BANK Elektronik, μοντέλο Wenking ST 88. Διαθέτει ενσωματωμένο αμπερόμετρο αναλογικής ένδειξης, με κλίμακα 0,1mA-3A. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό, καθώς και η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την ηλεκτρολυτική κυψελίδα ελέγχονται συγχρόνως από αντίστοιχα όργανα μέτρησης και συγκεκριμένα από ένα βολτόμετρο, το οποίο συνδέεται παράλληλα στο κύκλωμα, και ένα αμπερόμετρο, το οποίο παρεμβάλλεται κατά σειρά στο κύκλωμα.

Το κύκλωμα των τριών ηλεκτροδίων

Ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode, WE, Κάθοδος)

Η κάθοδος – ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελείται από το ίδιο το ορειχάλκινο δοκίμιο προς επιμετάλλωση, κατάλληλα προσαρμοσμένο σε μεταλλικό άξονα ο οποίος αποτελεί το περιστρεφόμενο στέλεχος του ηλεκτρικού κινητήρα (της εταιρίας IKA LABORTECHNIK, μοντέλο RW 20.n) ενός συστήματος ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE). Η χρήση περιστρεφόμενης καθόδου είναι απαραίτητη έτσι ώστε να ελέγχονται οι υδροδυναμικές συνθήκες κατά την ηλεκτρολυτική παρασκευή, καθώς και να επιτυγχάνεται ομογενοποίηση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και απομάκρυνση του παραγόμενου μοριακού υδρογόνου. Η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής της καθόδου Ω (σε rpm) έχει τη δυνατότητα ρύθμισης και αποτέλεσε την μια από τις παραμέτρους που μεταβλήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας ώστε να διαπιστωθεί η επίδρασή της στην παρασκευή, στη δομή και τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων.

Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode, RE)

Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται πρότυπο ηλεκτρόδιο καλομέλινα (Standard Calomel Electrode, SCE) με σύσταση $\text{KCl}_{(\text{κορ})}\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ και δυναμικό ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ίσο με +0,24V. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς θεωρείται ότι έχει μηδενικό δυναμικό, οπότε η τιμή του δυναμικού απόθεσης είναι ουσιαστικά η τιμή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Βοηθητικό ή αντίθετο ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter Electrode, CE, Άνοδος)

Ως ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιείται κυλινδρική πλάκα νικελίου καθαρότητας 99,9%, η οποία είναι τοποθετημένη πλευρικά στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας και έχει ύψος ίσο περίπου με το μισό του ύψους της κυψελίδας. Η συνολική επιφάνεια της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτήν της καθόδου, προκειμένου να διευκολύνεται η διάλυσή της και να αποφεύγονται φαινόμενα πόλωσης της κυψελίδας.

6.5. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/μίγματος φουλερενίων.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα στάδια της προκατεργασίας των δοκιμίων και την παρασκευή του λουτρού Watts, όπως αναπτύχθηκαν παραπάνω. Στη συνέχεια 500 ml από το λουτρό αυτό μεταγγίζονται στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα και προστίθενται τα σωματίδια των φουλερενίων. Η μαγνητική ανάδευση (με αναδευτήρα της εταιρείας CAT, μοντέλο M 6.1) στο λουτρό (με ταχύτητα περίπου 200 rpm) τίθεται σε λειτουργία αρκετές ώρες πριν την έναρξη της διαδικασίας και συνεχίζεται καθ' όλη τη διάρκεια της απόθεσης, προκειμένου τα σωματίδια να διατηρούνται σε αιώρηση και σε ομοιογενή διασπορά μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Από το στάδιο αυτό και έπειτα ακολουθούν δύο σειρές πειραμάτων μεταβάλλοντας την ταχύτητα περιστροφής της καθόδου, Ω , και την πυκνότητα του ρεύματος, j , που διαρρέει την κυψελίδα. Η απόθεση πραγματοποιείται υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες, δηλαδή υπό σταθερή τάση (V), όπου V η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς, η οποία διατηρείται σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

A' Σειρά Πειραμάτων: Παρασκευή σύνθετων αποθεμάτων Ni/μίγματος φουλερενίων σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, με πυκνότητα ρεύματος $j = 5A/dm^2$ και μεταβολή της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, Ω .

Στην περίπτωση αυτή, αρχικά με κατάλληλες ρυθμίσεις στα όργανα καθορίζεται η πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα, στην τιμή $5A/dm^2$. Η θερμοκρασία του λουτρού ρυθμίζεται στους $50\text{ }^\circ\text{C}$ και το pH, με την ανάλογη προσθήκη διαλυμάτων αμμωνίας ή θεικού οξέος, σταθεροποιείται στην τιμή 4,4. Ο έλεγχος του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, πραγματοποιείται με τη χρήση ηλεκτρονικού pH-μέτρου σε συνδυασμό με ηλεκτρόδιο υάλου και θερμοστοιχείου.

Το προζυγισμένο δοκίμιο στερεώνεται κάθε φορά στο σύστημα της καθόδου και βυθίζεται μέχρι τη μέση. Στη συνέχεια γίνονται όλες οι συνδέσεις των ηλεκτροδίων και θέτοντας σε λειτουργία τον ποτενσιοστάτη και την κίνηση της καθόδου αρχίζει η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η οποία διαρκεί 1h και 35 min. Τόσο κατά την έναρξη όσο και στη λήξη της διαδικασίας της απόθεσης, λαμβάνεται μέτρηση του ρεύματος, i . Στο τέλος της επικάλυψης αφαιρείται το δείγμα από τη διάταξη και, αφού εκπλυθεί με απιονισμένο νερό στη συσκευή υπερήχων, ζυγίζεται, ώστε να υπολογιστεί η μάζα, m , που αποτέθηκε. Παράλληλα μετρείται πάλι το pH του λουτρού και ρυθμίζεται για επόμενο πείραμα. Η διαδικασία αυτή εκτελείται για τα τέσσερα δοκίμια A1, A2, A3, A4, με ταχύτητες περιστροφής της καθόδου 300, 600, 900, 1200 rpm, αντίστοιχα.

B' Σειρά Πειραμάτων: Παρασκευή σύνθετων αποθεμάτων Ni/μίγματος φουλερενίων σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, με πυκνότητα ρεύματος $j = 2A/dm^2$ και μεταβολή της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, Ω .

Για τη δεύτερη σειρά πειραμάτων, ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι τώρα η πυκνότητα του ρεύματος έχει καθοριστεί στην τιμή 2A/dm^2 , και η απόθεση διαρκεί 3h. Παρασκευάζονται έτσι τέσσερα επιπλέον δοκίμια, B1, B2, B3, B4, με ταχύτητες περιστροφής της καθόδου 300, 600, 900, 1200 rpm, αντίστοιχα.

Τα δοκίμια που προέκυψαν και οι αντίστοιχες πειραματικές συνθήκες παρασκευής τους συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1. Πειραματικές συνθήκες παρασκευής των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Ni/μίγματος φουλερενίων και η μάζα που αποτέθηκε

Δοκίμιο	j (A/dm ²)	Ω (rpm)	T (°C)	pH αρχικό	pH τελικό	i αρχικό (A)	i τελικό (A)	m απόθεσης (g)
A1	5	300	50	4,40	4,40	0,220	0,230	0,3669
A2	5	600	50	4,40	4,37	0,275	0,284	0,4924
A3	5	900	50	4,40	4,38	0,265	0,272	0,5097
A4	5	1200	50	4,40	4,36	0,252	0,263	0,4448
B1	2	300	50	4,40	4,46	0,102	0,109	0,3544
B2	2	600	50	4,40	4,41	0,097	0,098	0,3153
B3	2	900	50	4,40	4,38	0,109	0,110	0,3840
B4	2	1200	50	4,40	4,39	0,110	0,112	0,3564

Σημειώνεται ότι 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-X, για τον ακριβή προσδιορισμό των εκλεκτικών προσανατολισμών των κρυσταλλιτών του νικελίου. [205]

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 μικρότερο από το θεωρητικά αναμενόμενο, ενώ αυξάνεται προς την περιφέρεια της επικάλυψης. Αυτό έχει ως συνέπεια την ανάγκη αύξησης του χρόνου απόθεσης στις περισσότερες περιπτώσεις, με αποτέλεσμα οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν να έχουν τελικά πάχος μεγαλύτερο από 50 μm . [276]

Μέσω του νόμου του Faraday, λαμβάνοντας υπόψη το χρόνο της ηλεκτρόλυσης και την πυκνότητα του ρεύματος για κάθε σειρά πειραμάτων ξεχωριστά, υπολογίζεται ότι το μέσο πάχος, h , της απόθεσης είναι 97,4 μm για τα αποθέματα της A' σειράς και 73,8 μm για τα αποθέματα της B' σειράς.

Με βάση ωστόσο την αποτιθέμενη μάζα, όπως αυτή προσδιορίζεται από την αρχική και τελική ζύγιση του δοκιμίου, και τη σχέση

$$\text{πάχος αποθέματος} = \frac{m \text{ απόθεσης}}{\rho \cdot \text{εμβαδόν}} \quad (\text{εξ. 6.1.})$$

όπου $m_{\text{απόθεσης}}$ είναι η μάζα της επικάλυψης πάνω στο υπόστρωμα (σε g), ρ η πυκνότητα του νικελίου ίση με $8,9 \cdot 10^3 \text{ g/dm}^3$, και το $\epsilon\mu\beta\alpha\delta\acute{o}\nu$ η ελεύθερη επιφάνεια απόθεσης των ορειχάλκινων δοκιμίων, ίση με $0,049 \text{ dm}^2$, υπολογίζεται το πάχος της επικάλυψης για κάθε δοκίμιο.

Για την Α' σειρά δοκιμίων μέσο πάχος επιμετάλλωσης προκύπτει $103,97 \mu\text{m}$, ενώ για τη Β' σειρά δοκιμίων, $80,83 \mu\text{m}$. Τα αποτελέσματα για το κάθε απόθεμα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2. Η αποτιθέμενη μάζα και το πάχος της επιμετάλλωσης των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Ni/μίγματος φουλερενίων

Δοκίμιο	j (A/dm ²)	Ω (rpm)	m απόθεσης (g)	πάχος επικάλυψης (μm)
A1	5	300	0,3669	84,10
A2	5	600	0,4924	112,9
A3	5	900	0,5097	116,88
A4	5	1200	0,4448	101,99
B1	2	300	0,3544	81,27
B2	2	600	0,3153	72,30
B3	2	900	0,3840	88,05
B4	2	1200	0,3564	81,72

6.6. Βιβλιογραφία 6^{ου} Κεφαλαίου

- [205] Κ. Κόλλια, «Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με χρήση παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενης φοράς», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 1990
- [276] Ι. Δεληγκιόζη, «Παρασκευή και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου με οξείδια μετάλλων της ομάδας "4" του Περιοδικού Πίνακα», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009

7. Χαρακτηρισμός των σύνθετων αποθεμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται στοιχεία σχετικά με τις μεθόδους μελέτης και χαρακτηρισμού της δομής, της σύστασης, καθώς και των μηχανικών ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν. Με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των εκλεκτικών προσανατολισμών και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων μήτρας νικελίου. Στη συνέχεια, με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης σε συνδυασμό με τη χρήση φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας μελετήθηκε η μορφολογία της επιφάνειας των επικαλύψεων και έγινε εκτίμηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Τέλος, με τη μέθοδο Vickers σε συσκευή μικροσκληρόμετρου, προσαρμοσμένου σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, προσδιορίστηκε η μικροσκληρότητα των μεταλλικών επικαλύψεων.

7.1. Μελέτη δομής των σύνθετων αποθεμάτων – Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

7.1.1. Εισαγωγή

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-Χ (X-ray Diffraction, XRD) είναι μια από τις θεμελιώδεις τεχνικές των επιστημών της στερεάς κατάστασης καθώς αποτελεί ανεκτίμητο εργαλείο για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής, δηλαδή της τρισδιάστατης διάταξης των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό, πληροφορίες που συμπληρώνουν τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας.

Πιο συγκεκριμένα, με πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ είναι δυνατόν, μεταξύ άλλων:

- να μετρηθούν οι μέσες αποστάσεις μεταξύ στρωμάτων ατόμων ή σειρών ατόμων,
- να αναγνωρισθεί η κρυσταλλική δομή ενός αγνώστου υλικού,
- να καθοριστεί ο κρυσταλλικός προσανατολισμός ενός μονοκρυσταλλού ή κρυσταλλικού κόκκου, ή ακόμα
- να εκτιμηθεί το μέγεθος, το σχήμα και η εσωτερική τάση ενός κρυσταλλικού κόκκου

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-Χ χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για τη διαπίστωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για τη μετατροπή τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για τη διευκρίνιση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, για τη μελέτη της κατανομής βάθους υμενίων και γενικά για το σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών. [2, 11, 314, 315]

Οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος της τάξης των Å, που στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα εκτείνονται μεταξύ της περιοχής των ακτίνων-γ και του υπεριώδους. Πρόκειται για μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας η οποία έχει υψηλές ενέργειες και μικρά μήκη κύματος, της τάξης των αποστάσεων μεταξύ ατόμων στα στερεά, και είναι ίσως η περισσότερο χρησιμοποιούμενη για τον χαρακτηρισμό στερεών. Ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκους κύματος δεν μπορεί να καταστήσει διακριτές δομές

ατομικών διαστάσεων, ενώ ακτινοβολία με ακόμη μικρότερο μήκος κύματος περιθλάται σε πολύ μικρές και χωρίς πρακτική σημασία γωνίες. [1, 2, 316]

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από το Γερμανό φυσικό W. Röntgen, ενώ η χρήση τους για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής εισήχθη από τον Max von Laue το 1912 και αναπτύχθηκε από τους W. και L. Bragg.

Ακτίνες-X παράγονται όταν φορτισμένα σωματίδια υψηλής ενέργειας, όπως π.χ. ηλεκτρόνια, συγκρούονται με την ύλη. Υπάρχουν τρεις τύποι πηγών για τα όργανα ακτίνων-X: οι σωλήνες ακτίνων-X, τα ραδιοϊσότοπα και οι δευτερογενείς πηγές φθορισμού. Για αναλυτικές εφαρμογές η συνηθέστερη πηγή είναι ο σωλήνας (ή λυχνία) ακτίνων-X, ο οποίος μπορεί να κατασκευαστεί σε διάφορα σχήματα και τύπους. Πρακτικά οι ακτίνες-X παράγονται από μια μεταλλική αντικάθοδο λυχνίας κενού, όταν σε αυτήν προσπίπτουν θερμιονικά ηλεκτρόνια, τα οποία εκπέμπονται από κατάλληλη κάθοδο και επιταχύνονται προς την αντικάθοδο με την επιβολή υψηλής τάσης ($V = 20-100 \text{ kV}$).

Ως αποτέλεσμα της γενικής αλληλεπίδρασης ταχέων ηλεκτρονίων και των στερεών προκύπτει η εκπομπή ενός συνεχούς φάσματος ακτινοβολίας, με αιχμές εκπομπής (κορυφές) σε ορισμένα μήκη κύματος, γεγονός που οφείλεται στη μετατροπή ενός μέρους της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, κατά την απότομη επιβράδυνση που υφίστανται αυτά στη μάζα του υλικού-στόχου. [2, 317-319]

7.1.2. Περίθλαση ακτίνων-X από κρυστάλλους – Νόμος του Bragg

Όταν μια δέσμη ακτίνων-X εισχωρήσει σε ένα στερεό υλικό, όπως και με τους άλλους τύπους ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η αλληλεπίδραση μεταξύ της δέσμης της ακτινοβολίας-X και των ηλεκτρονίων της ύλης, μέσω της οποίας διέρχεται, προκαλεί σκέδαση.

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, ένας κρύσταλλος συγκροτείται από άτομα, μόρια ή ιόντα, τοποθετημένα σε μικρές αποστάσεις μεταξύ τους, σύμφωνα με μια τέλεια γεωμετρική διάταξη. Όταν ακτίνες-X διέρχονται από το οργανωμένο αυτό περιβάλλον ενός κρυστάλλου και σκεδάζονται, οι δομικές του μονάδες καθίστανται δευτερογενείς πηγές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως περίθλαση των ακτίνων-X.

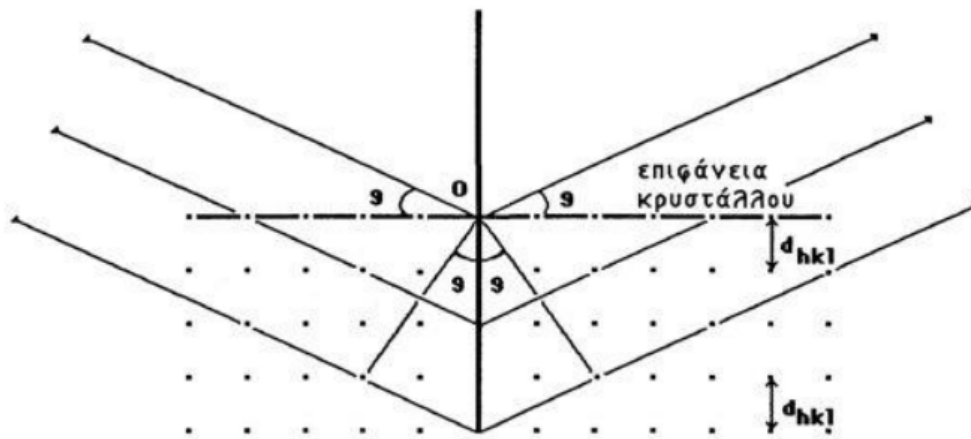
Ο μηχανισμός της περίθλασης των ακτίνων-X είναι απλός. Οι δευτερογενείς ακτίνες-X, που οφείλονται στην περίθλαση της πρωτογενούς ακτινοβολίας, είτε είναι σε φάση και συμβάλλουν δημιουργικά στην ενίσχυση της ακτινοβολίας, είτε είναι σε αντίθετη φάση και συμβάλλουν καταστρεπτικά στην απόσβεση της ακτινοβολίας. [317, 320]

Η περίθλαση σε κρύσταλλο είναι ανάλογη με την περίθλαση του φωτός από οπτικό φράγμα. Η περιοδική διάταξη στον κρύσταλλο μπορεί να αποτελέσει τρισδιάστατο φράγμα περίθλασης ακτίνων-X, επειδή αυτές έχουν μήκη κύματος συγκρίσιμα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων. [2]

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X σε κρυστάλλους ερμηνεύτηκε το 1912 από τον W.L. Bragg.

Η απλοποιητική προσέγγιση του Bragg βασίζεται στην υπόθεση ότι, λόγω συμμετρίας, τα στρώματα των δομικών μονάδων συνιστούν παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα τα οποία βρίσκονται σε ορισμένη απόσταση, d , μεταξύ τους και συμπεριφέρονται ως ημιδιαφανή κάτοπτρα στην ακτινοβολία-X (επίπεδα Bragg). Στον κρύσταλλο υπάρχουν πολλές τέτοιες ομάδες κρυσταλλικών επιπέδων, καθεμιά από τις οποίες χαρακτηρίζεται από την απόσταση d ανάμεσα σε δύο διαδοχικά παράλληλα επίπεδα η οποία είναι συνάρτηση των δεικτών Miller (h, k και l) καθώς και των παραμέτρων του πλέγματος.

Μια σχηματική παρουσίαση των επιπέδων του Bragg δίνεται στο Σχήμα 7.1. Όπως διακρίνεται, κάποιες από τις ακτίνες που προσπίπτουν σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο ανακλώνται (γωνία πρόσπτωσης = γωνία ανάκλασης) ενώ οι υπόλοιπες διέρχονται μέσω του επιπέδου αυτού για να ανακλαστούν από τα επόμενα, διαδοχικά, παράλληλα επίπεδα. Παρατηρείται επίσης ότι η διαδρομή της ακτινοβολίας-X που προσκρούει στο πρώτο στρώμα των δομικών μονάδων είναι μικρότερη από αυτήν που διασχίζει η ακτινοβολία που προσκρούει στο δεύτερο στρώμα. [2, 11, 317]



Σχήμα 7.1. Περίθλαση ακτίνων-X πάνω σε μια οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων $\{hkl\}$ [205]

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων hkl με διαχωριστική απόσταση d που δέχονται μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος λ υπό ορισμένη γωνία θ (η γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα δέσμη με τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα), θα δίνει εποικοδομητική – ενισχυτική συμβολή (δηλαδή οι δευτερογενείς πηγές φωτός που εκπέμπονται από τον κρύσταλλο θα είναι σε φάση μεταξύ τους) όταν

$$2 d \eta \mu \theta = n \lambda \quad (\text{εξ. 7.1.})$$

Αυτό σημαίνει πως η διαφορά πορείας ($2d\eta\mu\theta$) μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο (τάξη της περίθλασης, $n = 1, 2, 3$ κ.λπ.) του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.

Για να ισχύει ο νόμος του Bragg πρέπει να τηρούνται κάποιες προϋποθέσεις. Αρχικά, στο μελετούμενο υλικό τα κέντρα σκέδασης πρέπει να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα και να μην υπάρχουν αταξίες δομής. Επιπλέον, οι αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων d πρέπει να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Όπως συμπεραίνεται και από την εξίσωση, λαμβάνοντας υπόψη το πεδίο τιμών της συνάρτησης ημιτόνου, φαινόμενα περίθλασης παρατηρούνται γενικά μόνο για μήκη κύματος $\lambda \leq 2d$. Συνεπώς, αποτέλεσμα περίθλασης σε κρυστάλλους μπορεί να δώσει η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία το μήκος κύματος της οποίας δεν ξεπερνά τις χαρακτηριστικές αποστάσεις της κρυσταλλικής δομής. Την ιδιότητα αυτή διαθέτουν οι ακτίνες-X και όχι π.χ. το ορατό φως. [2, 315, 319]

Ας σημειωθεί ότι οι δέσμες, οι ανακλώμενες στα διάφορα επίπεδα ενός κρυστάλλου, έχουν την ίδια φάση μόνο για ορισμένες τιμές της γωνίας θ , και μόνο γι' αυτές συμβάλλουν ενισχυτικά. Επομένως, για την παρατήρηση ανάκλασης Bragg είναι απαραίτητη η κατά συνεχή τρόπο μεταβολή της γωνίας θ σε μια ευρεία περιοχή τιμών. [316]

Επειδή το μήκος κύματος λ και η γωνία θ είναι μετρήσιμα, από τη συνθήκη Bragg μπορεί να προσδιοριστεί η αντίστοιχη απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων. Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον καθορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση). Η ένταση, ωστόσο, της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει και ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ . [315, 321, 322]

7.1.3. Τεχνικές και οργανολογία της περίθλασης ακτίνων-X

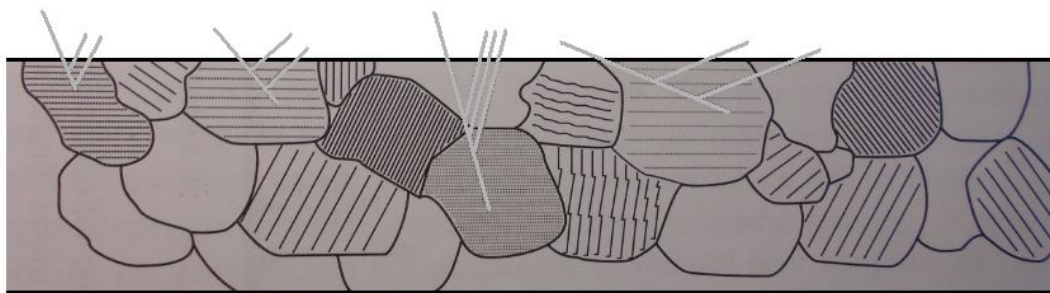
Ο χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων-X πραγματοποιείται με ποικίλων τύπων πειραματικές διατάξεις που περιλαμβάνουν όμως όλες σε γενικές γραμμές μια πηγή ακτίνων-X, το υπό μελέτη δείγμα και έναν ανιχνευτή της περιθλώμενης ακτινοβολίας. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που καθορίζουν κάθε διαφορετική πειραματική τεχνική είναι: α) η ακτινοβολία, η οποία μπορεί να είναι μονοχρωματική (συνήθως) ή μεταβλητού μήκους κύματος, β) το δείγμα, το οποίο μπορεί να είναι κρύσταλλοι σε μορφή σκόνης ή στερεού τεμαχίου, γ) η ανιχνευτική διάταξη, η οποία μπορεί να είναι μετρητής ακτινοβολίας ή φωτογραφικό φιλμ. [2]

Όσον αφορά στο δείγμα, οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων-X διακρίνονται ως εξής:

- τεχνική της περίθλασης σε σκόνη δείγματος ή πολυκρυσταλλίτες (powder ή polycrystalline diffraction)
- τεχνική της περίθλασης σε μεμονωμένους κρυστάλλους (single crystal diffraction)

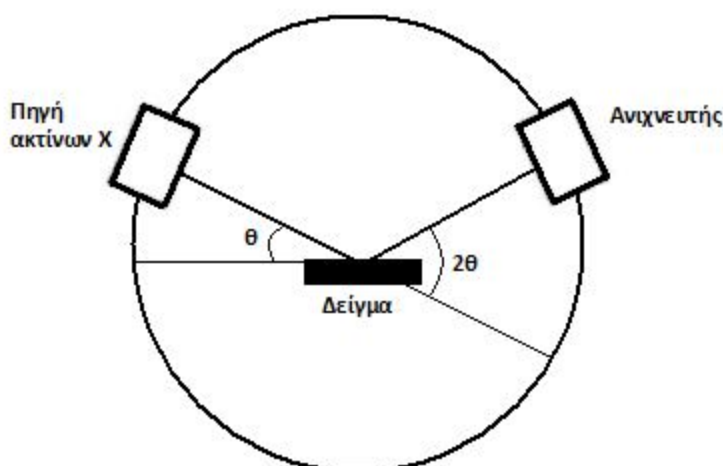
Για τη δεύτερη μέθοδο απαιτούνται μεμονωμένοι μονοκρύσταλλοι μεγέθους 0,1-0,6 mm και η αξιολόγηση γίνεται συνήθως με φωτογραφική καταγραφή.

Στην πράξη χρησιμοποιείται ευρέως η πρώτη τεχνική, στην οποία το δείγμα είναι κονιοποιημένο ή πολυκρυσταλλικό, αποτελούμενο από πολλά λεπτά και τυχαία προσανατολισμένα σωματίδια που εκτίθενται στη μονοχρωματική ακτινοβολία-X. Κάθε σωματίδιο σκόνης ή κόκκου είναι ένας κρύσταλλος, και δεδομένου ότι υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός από αυτούς με τυχαίο προσανατολισμό, σημαίνει ότι κάποιιο θα έχουν επίπεδα (hkl) προσανατολισμένα στις κατάλληλες γωνίες έτσι ώστε για μια δεδομένη προσπίπτουσα δέσμη να ικανοποιείται ο νόμος του Bragg. [1, 323]



Σχήμα 7.2. Περίθλαση ακτίνων-X από μικροκρυσταλλική δομή [315]

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου η συσκευή που χρησιμοποιείται ονομάζεται περιθλασίμετρο. Η πηγή είναι ένας σωλήνας ακτίνων-X (συνήθως χρησιμοποιείται λυχνία Cu). Προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία-X να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο (μονοχρωμάτορας) που επιτρέπει τη διέλευση της καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας. Έτσι προκύπτει μονοχρωματική ακτινοβολία ($CuK_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$), η οποία διέρχεται από διάφορες διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης πριν πέσει στο δείγμα.



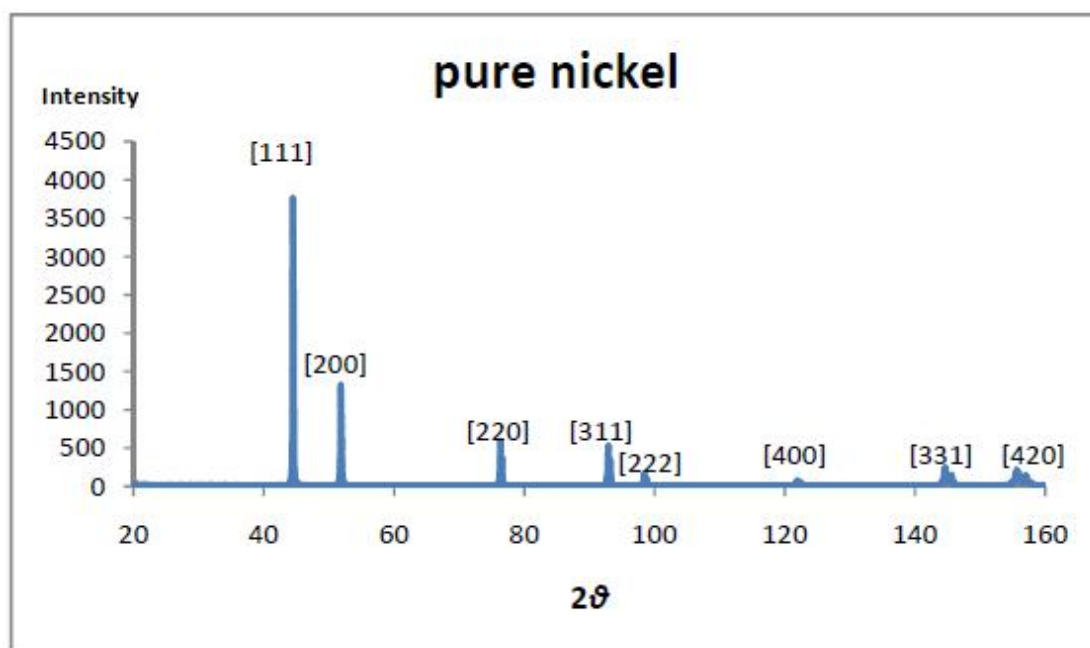
Σχήμα 7.3. Σχηματική αναπαράσταση περιθλασίμετρου ακτίνων-X

Ο υποδοχέας του δείγματος μπορεί να περιστρέφεται με σκοπό τη δημιουργία τυχαίων προσανατολισμών των κρυστάλλων. Κατά την περιστροφή, η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων-X μεταβάλλεται συνεχώς. Η περιθλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία μετά από ευθυγράμμισή της πέφτει πάνω στον ανιχνευτή ακτίνων-X. Ο ανιχνευτής είναι κινούμενος, περιστρέφεται σε σχέση με το δείγμα με τη διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ και καταγράφει τις γωνίες στις οποίες πραγματοποιείται περίθλαση.

Έπειτα από αυτή τη διαδικασία προκύπτει ένα ακτινογράφημα, η τεταγμένη του οποίου αντιπροσωπεύει την ένταση των κορυφών σε παλμούς ανά δευτερόλεπτο (cps) και η τεταγμένη τη γωνία 2θ του γωνιομέτρου, ενώ σε κάθε κορυφή μπορεί να αναγράφεται η κρυσταλλική απόσταση d . Η ένταση των κορυφών κανονικοποιείται ως προς την ένταση της μεγαλύτερης κορυφής στο φάσμα. [315, 321, 323]

Με τη χρήση της παραπάνω μεθόδου προκύπτουν και τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X για τη πρότυπη σκόνη νικελίου καθώς και για τη σκόνη μίγματος φουλερενίων που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθετη απόθεση.

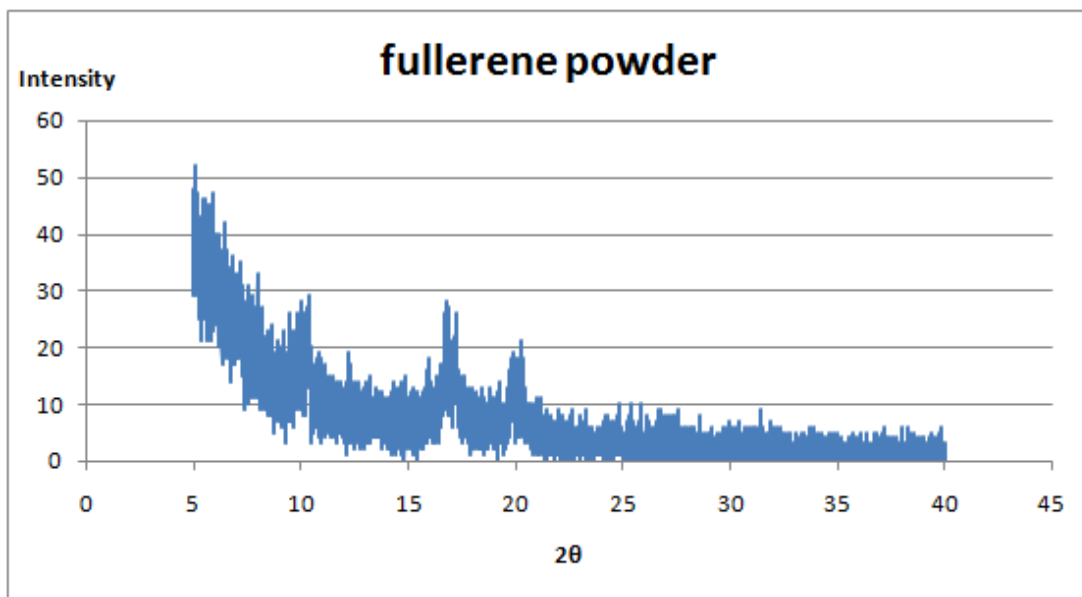
Στο διάγραμμα προσανατολισμών του Σχήματος 7.4. παρουσιάζονται οι οκτώ πρώτες γραμμές του φάσματος της σκόνης νικελίου, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές και αποτελούν πρότυπο σύγκρισης με τις αντίστοιχες γραμμές που εμφανίζονται στα διαγράμματα των σύνθετων αποθεμάτων μήτρας νικελίου, εφόσον το πρότυπο δοκίμιο έχει κρυσταλλίτες της ίδιας τάξης μεγέθους με τους κρυσταλλίτες των προς εξέταση δοκιμίων.



Σχήμα 7.4. Διάγραμμα αναφοράς από περίθλαση ακτίνων-X πρότυπης σκόνης νικελίου με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών

Κατά την ανάλυση δειγμάτων νικελίου με το περιθλασίμετρο ακτίνων X που χρησιμοποιείται, είναι δυνατή η ανίχνευση των έξι ακόλουθων κορυφών [111], [200], [220], [311], [331] και [420], αφού οι [222] και [400] είναι πολλαπλάσιες των δύο πρώτων.

Το διάγραμμα προσανατολισμών για τη σκόνη μίγματος φουλερενίων που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 7.5. Διάγραμμα προσανατολισμών σκόνης φουλερενίων ($5^\circ < 2\theta < 40^\circ$)

Οι γωνίες περίθλασης θ , όπου για μονοχρωματική ακτινοβολία-Χ εκδηλώνεται συμβολή κυμάτων καθώς και οι τιμές των θεωρητικών εντάσεων, $I^\circ(hkl)$, των γραμμών της σκόνης νικελίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1. Δεδομένα γωνιών και κανονικοποιημένων εντάσεων για τις οκτώ πρώτες γραμμές περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης νικελίου

hkl	2θ ($^\circ$)	I° (κανονικοποιημένες)
111	44, 48	100
200	51,82	33,9
220	76,34	9,8
311	92,90	9,0
222	98,40	4,5
400	121,86	2,0
331	144,63	6,6
420	155,60	5,5

7.1.4. Υπολογισμός εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών

Από τα φάσματα ακτίνων-Χ εκτός από την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση των στοιχείων που περιλαμβάνονται σε ένα δοκίμιο προς ανάλυση, είναι δυνατόν να βρεθεί και ο εκλεκτικός προσανατολισμός των κρυσταλλιτών του.

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

$$R_{hkl} = \frac{I(hkl)}{I^\circ(hkl)} \quad (\text{εξ. 7.2.})$$

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

Η ανηγμένη ένταση αποτελεί μέτρο του όγκου του αποθέματος που είναι προσανατολισμένο προς την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση.

Το σύνολο των ανηγμένων εντάσεων το οποίο λαμβάνεται από τη σύγκριση των διαγραμμάτων των αποθεμάτων νικελίου με το διάγραμμα αναφοράς, επιτρέπει κάθε φορά τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού [hkl] των κρυσταλλιτών.

Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ένα ακόμη μέγεθος, αυτό του «σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού» (relative texture coefficient), $RTC_{(hkl)}$. Ο $RTC_{(hkl)}$, ορίζεται ως ο λόγος

$$RTC_{(hkl)} = \frac{R_{(hkl)}}{\Sigma R_{(hkl)}} \cdot 100 \% \quad (\text{εξ. 7.3.})$$

Κάθε κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός για τον οποίο, από τον υπολογισμό με την παραπάνω σχέση, προκύπτει $RTC > 16,7\%$, θεωρείται εκλεκτικός προσανατολισμός του δείγματος. Ο επικρατών προσανατολισμός θα είναι εκείνος για τον οποίο ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού είναι ο μέγιστος.

7.1.5. Προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων

Προκειμένου να προσδιοριστεί το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων από τα δεδομένα που εξάγονται κατά την περίθλαση ακτίνων-X, γίνεται εφαρμογή της σχέσης

$$D = \frac{\kappa \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \cdot \frac{180^\circ}{\pi} \quad (\text{εξ. 7.4.})$$

όπου D το μέσο μέγεθος των κόκκων, $FWHM$ το εύρος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της (Full Width at Half Maximum), θ : η γωνία του Bragg, λ το μήκος κύματος των ακτίνων-X (0,154 nm για την αντικάθοδο Cu) και κ σταθερά ίση με 0,94.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι περιθλασίμετρο τύπου X-Ray Diffractometer 5000 της εταιρείας SIEMENS. Χρησιμοποιήθηκε αντικάθοδος χαλκού. Η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων έγινε μέσω H/Y και η αξιολόγησή τους μέσω του λογισμικού DIFFRAC. A.T. Search Program (SIEMENS).

7.2. Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων – Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Φασματοσκοπία Διαχεόμενης Ενέργειας (SEM-EDAX)

7.2.1. Εισαγωγή

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, (Scanning Electron Microscope, SEM), αποτελεί ένα από τα πιο ευέλικτα όργανα ανάλυσης μεγάλης ποικιλίας υλικών και χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο με τη διαφορά ότι αντί για φως χρησιμοποιεί μια προσπίπτουσα, καλά εστιασμένη, δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (πρωτογενή ηλεκτρόνια) για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια.

Από την αλληλεπίδραση μεταξύ της δέσμης ηλεκτρονίων και του προς εξέταση δείγματος αποκαλύπτεται πλήθος πληροφοριών σχετικά με το σημείο πρόσπτωσης, δηλαδή το δείγμα. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του SEM σε σχέση με άλλες μεθόδους ανάλυσης (π.χ. οπτική μικροσκοπία), είναι η εξαιρετική ανάλυσή του καθώς και η αίσθηση τρισδιάστατης παρουσίας της εικόνας που είναι αποτέλεσμα του μεγάλου βάθους πεδίου που παρέχει η μέθοδος. [321, 324]

7.2.2. Αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με στερεά σώματα

Η πολλαπλή χρησιμότητα των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης για τη μελέτη στερεών οφείλεται στα πολλά είδη σημάτων, που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το στερεό. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες: τις ελαστικές και τις ανελαστικές αλληλεπιδράσεις.

Οι ελαστικές αλληλεπιδράσεις - συγκρούσεις επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης, χωρίς να μεταβάλλουν σημαντικά τις ενέργειές τους. Ως αποτέλεσμα αυτών των συγκρούσεων προκύπτουν τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered electrons, BSE).

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Έπειτα συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι αυτά που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180°. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια έχουν μεγαλύτερη ενέργεια, εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα και παρέχουν σημαντικές πληροφορίες που αφορούν τη χημική σύσταση, την κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας. [319, 321, 325]

Στην περίπτωση των ανελαστικών αλληλεπιδράσεων μέρος ή το σύνολο της ενέργειας των ηλεκτρονίων της δέσμης μεταφέρεται στα άτομα του δείγματος. Ως αποτέλεσμα παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons, SE), ηλεκτρόνια Auger, χαρακτηριστικές και συνεχείς ακτίνες-X, ηλεκτρονικά ζεύγη και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος στο ορατό, υπεριώδες και υπέρυθρο. Ιδιαίτερη σημασία έχουν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, οι ακτίνες-X και τα ηλεκτρόνια Auger.

Δευτερογενή είναι τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται ανελαστικά με τα ηλεκτρόνια του ατόμου, οπότε μερικά από τα ασθενώς συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο. Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Γι' αυτό οι πληροφορίες που συλλέγονται από τη δέσμη των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι χρήσιμες για την απεικόνιση και την τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος. Η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις ανωμαλίες της επιφάνειας.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται είτε καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια, είτε καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι αρκετά πιο πιθανός από τον πρώτο. Επομένως είναι αναμενόμενο να υπάρχει μεγαλύτερη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων εκεί που είναι μεγάλη και η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων.

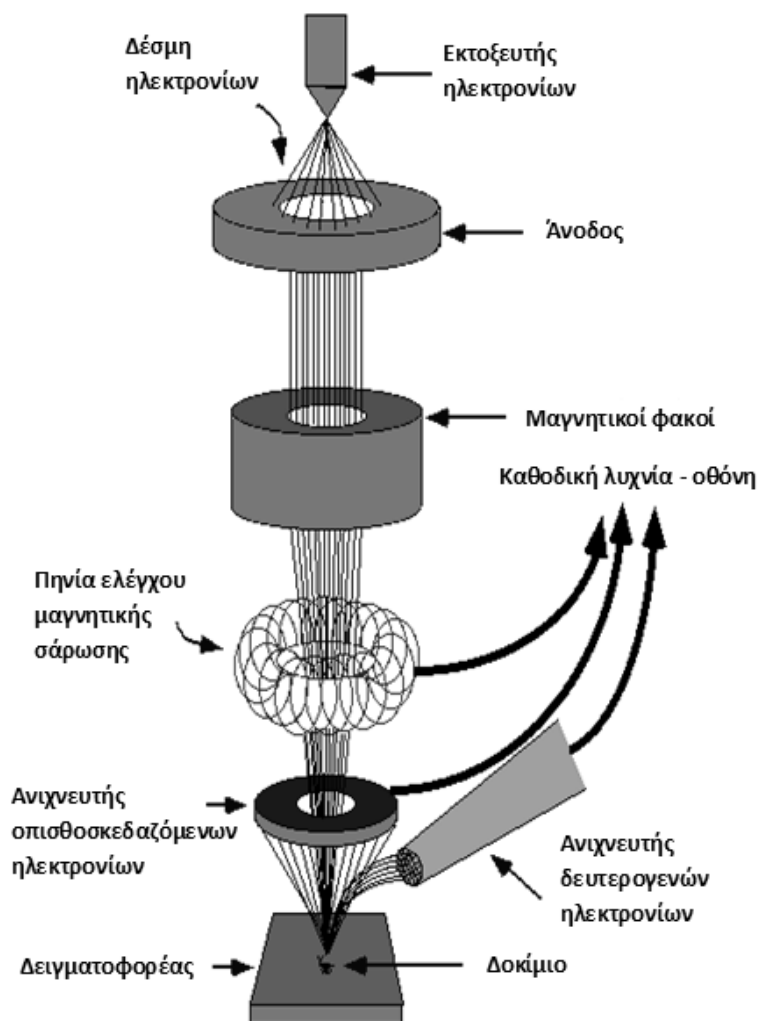
Οι ακτίνες X παράγονται από το επιφανειακό στρώμα του δοκιμίου και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων της επιφάνειας. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες-X παράγονται ως εξής: όταν φεύγει ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καλύπτει το κενό μεταπίπτοντας στην χαμηλότερη στοιβάδα και εκπέμποντας την διαφορά ενέργειας ως ακτίνες-X. Η ενέργεια αυτών των ακτίνων είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου. Η ανάλυση των εκπεμπόμενων χαρακτηριστικών ακτίνων-X οδηγεί σε χημική ανάλυση της επιφάνειας (γνωστή ως μικροανάλυση ακτίνων-X), η οποία γίνεται συνήθως παράλληλα με την παρατήρηση στο SEM.

Τα ηλεκτρόνια Auger προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων και παράγονται όταν οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες-X εκδιώξουν ηλεκτρόνια από άλλη στοιβάδα κατά την έξοδό τους από το δείγμα. Χρησιμοποιούνται για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού.

Οι διαδικασίες ελαστικής και ανελαστικής σκέδασης λειτουργούν παράλληλα. Η συνδυαστική δράση τους περιορίζει τη διείσδυση της δέσμης ηλεκτρονίων στο δείγμα. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετρούνται ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από το πλήθος των ηλεκτρονίων της δέσμης, τη διάμετρο της δέσμης, και κυρίως από την ταχύτητα/ενέργεια των ηλεκτρονίων, καθώς και το είδος του δείγματος. [5, 321, 324]

7.2.3. Οργανολογία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης και σάρωσής της πάνω στο δείγμα, το σύστημα πληροφοριών, το οποίο περιλαμβάνει τους διαφόρους ανιχνευτές και το σύστημα παρουσίασης, και τέλος το σύστημα κενού για να μπορεί να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων.



Σχήμα 7.6. Σχηματική παράσταση των διαφόρων τμημάτων ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [321]

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι τα εξής: Αρχικά από την πηγή σχηματίζεται η δέσμη ηλεκτρονίων η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού. Έπειτα, χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη υψηλής ενέργειας η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, ενώ τέλος οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της δέσμης και του δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα αφού τα εκπεμπόμενα

ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του δοκιμίου συλλέγονται και ενισχύονται έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα. [5, 321]

Τα ηλεκτρικά αγωγά δείγματα είναι ευκολότερο να εξετασθούν, επειδή η ανεμπόδιστη ροή ηλεκτρονίων προς τη γείωση ελαχιστοποιεί τα προβλήματα που προκύπτουν από τη συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου. Επιπλέον τα δείγματα που είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού είναι συνήθως καλοί αγωγοί και της θερμότητας, γεγονός που μειώνει την πιθανότητα θερμικής αποσύνθεσης. Για τα υλικά που δεν είναι καλοί αγωγοί, όπως π.χ. τα περισσότερα βιολογικά και ορυκτά δείγματα, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για τη λήψη απεικονίσεων SEM. Στις συνηθέστερες τεχνικές περιλαμβάνονται η επικάλυψη του δείγματος με λεπτό μεταλλικό φιλμ, που παράγεται με επιμετάλλωση ή με εξάχνωση μετάλλου σε κενό. Ανεξάρτητα από τον τρόπο παραγωγής αγωγίμης επικάλυψης, το ζητούμενο είναι η μέγιστη δυνατή ομοιόμορφη επικάλυψη σε βαθμό που δεν θα παρενοχλεί την παρατήρηση των λεπτομερειών της επιφάνειας. [319]

7.2.4. Φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας ακτίνων-X

Το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων στις σύνθετες επικαλύψεις εκτιμήθηκε με τη συνδυασμένη χρήση της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας ακτίνων-X (Energy Dispersive X-ray analysis, EDS ή EDX ή EDAX) και της τεχνικής της χαρτογράφησης (mapping). Η συσκευή διασποράς ενέργειας δεν είναι αυτόνομη αλλά εφαρμόζεται σε πολλές από τις διατάξεις SEM καθώς λειτουργούν σε συνδυασμό. Η βασική της αρχή στηρίζεται στη συλλογή και ανίχνευση, μέσω ενός φασματογράφου διασποράς ενέργειας στερεάς κατάστασης, της ακτινοβολίας-X που εκπέμπεται από το δοκίμιο μετά από το βομβαρδισμό του από τα ενεργητικά ηλεκτρόνια της δέσμης κατά τη μελέτη του με την τεχνική SEM. Πρόκειται για μια ιδιαίτερα χρήσιμη μέθοδο για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των υλικών καθώς επιτυγχάνεται η αναγνώριση και ο προσδιορισμός της στοιχειακής τους σύνθεσης. Σύγχρονα συστήματα EDX συνοδεύονται από υπολογιστικά προγράμματα που επιτρέπουν όχι μόνο τη χημική ανάλυση σε ένα σημείο (όπου προσπίπτει η δέσμη) αλλά και ανάλυση κατανομής των χημικών στοιχείων στην επιφάνεια παρατήρησης.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των σύνθετων αποθεμάτων Ni/μίγματος φουλερενίων είναι το μοντέλο Quanta 200 της εταιρείας FEI συνδυασμένο με φασματομέτρο ακτίνων-X ενεργειακής διασποράς - EDAX.

7.3. Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων – Μέτρηση μικροσκληρότητας, Μέθοδος Vickers

7.3.1. Εισαγωγή

Η σκληρότητα ορίζεται ως η αντίσταση του υλικού σε μόνιμη αποτύπωση ή διείσδυση από κάποιο σκληρότερο σώμα. Η παραμόρφωση, γενικά, της επιφάνειας των υλικών μπορεί να συμβεί με διάφορους τρόπους, όπως με διείσδυση, μηχανική τριβή, κοπή και δημιουργία ραβδώσης ή αποτυπώματος με τη βοήθεια ειδικών εισαγωγέων-διεισδυτών, οι οποίοι αποτελούνται συνήθως από σκληρά υλικά.

Στην ορυκτολογία, σκληρότητα κρυσταλλικού ορυκτού είναι η αντίσταση του υλικού αυτού στη χάραξη του από άλλο σκληρότερο. Για τη μέτρηση της σκληρότητας των ορυκτών, το 1812 ο Mohs πρότεινε μια δεκάβαθμη κλίμακα, στην οποία ο τάλκης έχει την τιμή 1 και το διαμάντι έχει την τιμή 10. Θεωρείται ότι ένα υλικό είναι σκληρότερο από ένα άλλο, όταν το χαράζει και λιγότερο σκληρό, όταν χαράσσεται από αυτό.

Στη φυσική μεταλλουργία, με τον όρο σκληρότητα μιας μεταλλικής επιφάνειας εκφράζεται η ολική αντίσταση που προβάλλει η ύλη σε κάθε προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης της επιφάνειάς της. Για τον προσδιορισμό της χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι μέτρησης, οι λεγόμενες δοκιμές σκληρότητας. Οι δοκιμές σκληρότητας αφορούν τη χρήση ενός ειδικά διαμορφωμένου και καθορισμένου γεωμετρικού σχήματος εισαγωγέα-διεισδυτή, σημαντικά σκληρότερου από το δείγμα, ο οποίος πιέζεται κάθετα στην επιφάνεια του προς εξέταση υλικού με συγκεκριμένη δύναμη και για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Αφού δημιουργηθεί το αποτύπωμα, ο εισαγωγέας απομακρύνεται από την επιφάνεια. Μετρήσιμες τιμές για τον υπολογισμό της σκληρότητας αποτελούν είτε το βάθος, είτε οι διαστάσεις του αποτυπώματος που προκύπτει. Όσο το αποτύπωμα είναι μεγαλύτερο, τόσο μαλακότερο είναι το υλικό ή η σκληρότητα είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μικρότερη είναι η διείσδυση του εισαγωγέα. [5, 191, 324, 326, 327]

Η σκληρότητα δεν είναι μια εγγενής ιδιότητα ενός υλικού που να καθορίζεται με ακριβείς ορισμούς και με θεμελιώδεις μονάδες μάζας, μήκους κ.λπ., αλλά η τιμή της εξαρτάται από τις χρησιμοποιούμενες μεθόδους μέτρησης. Για αυτόν το λόγο, τιμές σκληρότητας διαφόρων υλικών μπορούν να συγκριθούν απευθείας μεταξύ τους μόνο αν έχουν εξαχθεί με την ίδια δοκιμή και τις ίδιες συνθήκες, εφόσον η γεωμετρία του εισαγωγέα και το εφαρμοζόμενο φορτίο επηρεάζουν το αποτέλεσμα.

Παρόλα αυτά, ο προσδιορισμός της σκληρότητας είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για το σχεδιασμό μηχανικών και θερμικών κατεργασιών των υλικών, για ποιοτικό έλεγχο, ενώ αν συνδυαστεί με άλλες πληροφορίες, όπως για παράδειγμα η σύσταση ενός κράματος, μπορεί να οδηγήσει στην πρόβλεψη πολλών άλλων ιδιοτήτων τους. Οι δοκιμές σκληρότητας εφαρμόζονται ευρέως εξαιτίας της ευκολίας χρήσης τους και της αναπαραγωγισιμότητας που προσφέρουν ως τεχνικές. [5, 328]

Οι πιο γνωστές δοκιμές σκληρότητας που χρησιμοποιούνται είναι οι μέθοδοι Brinell (HB), Rockwell (HR), Vickers (HV), Knoop (HK). Αυτές διαφέρουν ως προς το υλικό του εισαγωγέα-διεισδυτή, την κλίμακα επιβαλλόμενων φορτίων, τη διάσταση του αποτυπώματος που μετράται και την εξίσωση που εφαρμόζεται για τον καθορισμό της τιμής σκληρότητας.

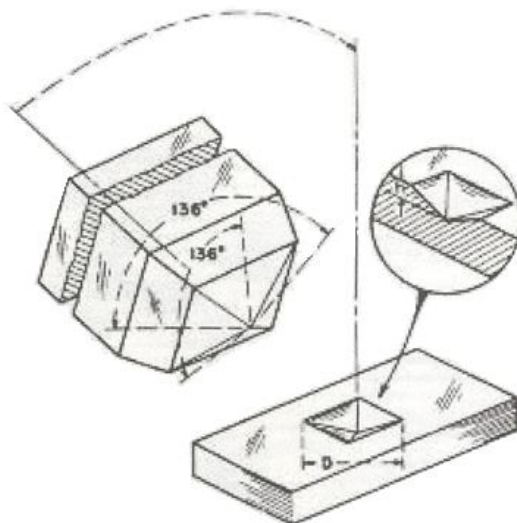
Στη μέθοδο μέτρησης σκληρότητας κατά Brinell, ο εισαγωγέας αποτελείται από σκληρό χάλυβα ή από WC, το γεωμετρικό σχήμα του είναι σφαιρικό με διάμετρο 5 ή 10 mm, και μετά την εφαρμογή του φορτίου η σφαίρα δημιουργεί κοιλότητα διαμέτρου d . Στη μέθοδο κατά Rockwell ο εισαγωγέας είναι άλλοτε σφαίρα (Rockwell B), άλλοτε κώνος από διαμάντι (Rockwell C) με γωνία κορυφής 120° και σφαιρικό άκρο διαμέτρου 0,2 mm. Στην περίπτωση αυτή δε μετράται η διάμετρος του αποτυπώματος αλλά το βάθος του, z , το οποίο μετατρέπεται σε σκληρότητα. [5]

7.3.2. Μέθοδος μικροσκληρομέτρησης κατά Vickers

Όταν οι μετρήσεις σκληρότητας γίνονται με εφαρμογή πολύ μικρών φορτίων, της τάξης μερικών δεκάδων γραμμαρίων (5-1000 g), τότε αυτές καλούνται μικροσκληρομετρήσεις. Πρόκειται για τη μέτρηση Vickers, με το γεωμετρικό σχήμα του εισαγωγέα-διεισδυτή να είναι πυραμιδικό με τετραγωνική βάση, και τη μέτρηση Knoop με πυραμιδικό εισαγωγέα ρομβικής βάσης.

Η μικροσκληρομέτρηση επιτρέπει τη μελέτη της σκληρότητας σε μια πολύ μικρή περιοχή του υλικού. Επιτρέπει, για παράδειγμα, τον προσδιορισμό της σκληρότητας ενός κόκκου, διαμέτρου μερικών δεκάδων μικρομέτρων ή μιας πολύ λεπτής επιφάνειας. Τα μετρούμενα δοκίμια θα πρέπει να έχουν εξαιρετικά λείες επιφάνειες και για το σκοπό αυτό, υποβάλλονται σε κατάλληλη μεταλλογραφική προετοιμασία (λείανση και στίλβωση). [5]

Ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των σύνθετων αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Vickers, η οποία στηρίζεται στη δημιουργία τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του δείγματος με τη βοήθεια του αδαμάντινου εισαγωγέα. Όπως αναφέρθηκε, πρόκειται για εισαγωγέα σχήματος πυραμίδας τετραγωνικής βάσης και η γωνία κορυφής είναι 136° , όπως παρουσιάζεται και στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 7.7. Ο διεισδυτής και το αποτύπωμα που προκύπτει κατά τη μικροσκληρομέτρηση Vickers [191]

Η σκληρότητα Vickers δίνεται σε kp/mm^2 και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$HV \text{ ή } V\text{PN} = \frac{F}{d^2} 2 \eta \mu \frac{136^\circ}{2} = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (\text{εξ. 7.5.})$$

όπου F η εφαρμοζόμενη δύναμη (kp ή kgf) για χρονική διάρκεια 15 sec, και d η μέση τιμή που εξάγεται από τη μέτρηση των δύο διαγωνίων (d_1 , d_2) του τετραγωνικού αποτυπώματος (mm). Ο προσδιορισμός της περιοχής μικροσκληρομέτρησης, καθώς επίσης και η μέτρηση των διαγωνίων του αποτυπώματος, γίνεται με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. [5]

Το μικροσκληρόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία είναι της εταιρίας Wilson Instruments, An Instron Company, μοντέλο 402MVD.

7.4. Βιβλιογραφία 7^{ου} Κεφαλαίου

- [1] W.D. Callister, Jr., «*Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*», 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008
- [2] Μ.Σ. Μπουρουσιάν, «*Χημεία στερεάς κατάστασης*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2005
- [5] Γ. Δ. Χρυσουλάκης, Δ. Ι. Παντελής, «*Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*», 2^η έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008
- [11] Σ. Λιοδάκης, «*Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία*», Εκδόσεις Παρισιάνου, Αθήνα, 2003
- [191] Ε. Παυλάτου, Σημειώσεις Εργαστηριακής άσκησης «*Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας: παρασκευή και χαρακτηρισμός*», Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2012, http://www.chemeng.ntua.gr/courses/tahb/files/askisi_8_TAHB.pdf
- [205] Κ. Κόλλια, «*Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με χρήση παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενηςφοράς*», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 1990
- [314] G.W. Ewing, «*Instrumental methods of chemical analysis*», 5th edition, McGraw-Hill Book Company, 1985
- [315] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, «*Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Φασματομετρικές μέθοδοι*», 2^η έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2006
- [316] Δ. Παπαδημητρίου, Π. Πίσσης, «*Σημειώσεις για το μάθημα Μέθοδοι Χαρακτηρισμού υλικών*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2002
- [317] Σ. Λιοδάκης, «*Αναλυτική Χημεία*», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2001
- [318] H.P. Klug, L.E. Alexander, «*X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*», 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc, USA, 1974
- [319] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, «*Αρχές της ενόργανης ανάλυσης*» (από μετάφραση), 5^η έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2005
- [320] B.D. Cullity, «*Elements of X-ray diffraction*», Addison-Wesley publishing company, Inc, USA, 1956
- [321] Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, «*Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Εργαστηριακές Ασκήσεις*», 3^η έκδοση, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2009
- [322] R. L. Snyder, «*X-ray Diffraction*», In: X-ray Characterization of Materials, Edited by E. Lifshin, Wiley-Vch, 1999
- [323] D. R. Askeland, «*The science and engineering of materials*», 3rd edition, PWS Publishing Company, Boston, 1994
- [324] Α. Μοροπούλου, «*Χαρακτηρισμός, Έλεγχος Ποιότητας, Διάγνωση Φθοράς και Συντήρηση Δομικών Υλικών, Μεθοδολογία Ενόργανων & Μη Καταστρεπτικών Τεχνικών*», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2011
- [325] W. Zhou, R. Apkarian, Z. Lin Wang, D. Joy, «*Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*», In: Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications, Edited by: W. Zhou, Z. Lin Wang, Springer, 2006
- [326] W. F. Smith, «*Principles of materials science and engineering*», 2nd edition, McGraw-Hill, NY, 1990
- [327] J.C. Anderson, K.D. Leaver, J.M. Alexander, R.D. Rawlings, «*Materials Science*», 2nd edition, Thomas Nelson & Sons Ltd, 1974
- [328] E.N. Kaufmann, «*Characterization of Materials*», Volume 1, Wiley-Interscience, USA, 2003

8. Πειραματικά αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στη μελέτη των ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων Ni/μίγματος φουλερενίων που παρασκευάστηκαν με την επιβολή συνεχούς ρεύματος, απουσία οργανικών προσθέτων, με χρήση έντονης ανάδευσης και για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος, j και ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, Ω (βλ. Πίνακα 6.1.).

Τα πειραματικά αποτελέσματα αφορούν στον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων, μέσω της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων- X και των φασμάτων που λαμβάνονται, από όπου φαίνεται το κατά πόσο τα σωματίδια και οι συνθήκες παρασκευής επηρεάζουν την προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του νικελίου. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται φωτογραφίες των δοκιμίων για μακροσκοπική παρατήρηση και μικρογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), μέσω των οποίων μελετάται η μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων. Συμπληρωματικά, με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDAX), πραγματοποιούνται αναλύσεις της επιφάνειας για την ταυτοποίηση των στοιχείων και την εκτίμηση του ποσοστού ενσωμάτωσης του μίγματος φουλερενίων στη μήτρα νικελίου. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις μικροσκληρότητας των αποθεμάτων.

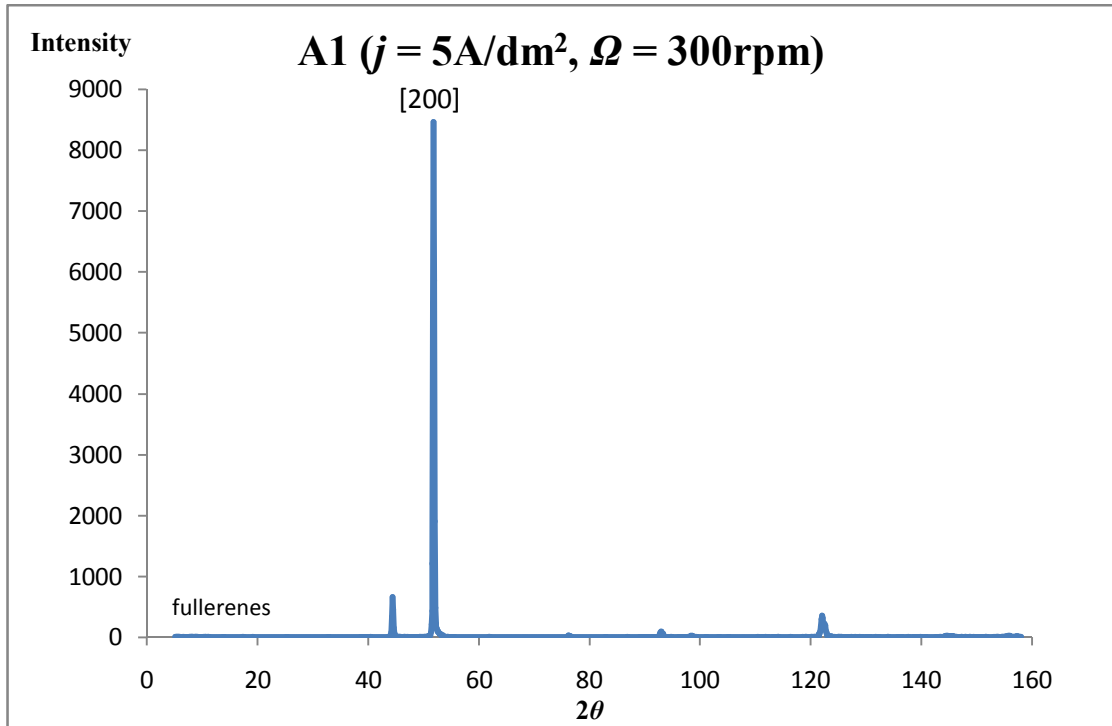
Συνοψίζονται λοιπόν, τα παραπάνω αποτελέσματα για όλα τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν και σχολιάζεται η επίδραση της μεταβολής της συνθηκών ηλεκτρόλυσης καθώς και η επίδραση της χρήσης των φουλερενίων στη σύνθετη ηλεκτρολυτική απόθεση.

8.1. Προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των αποθεμάτων

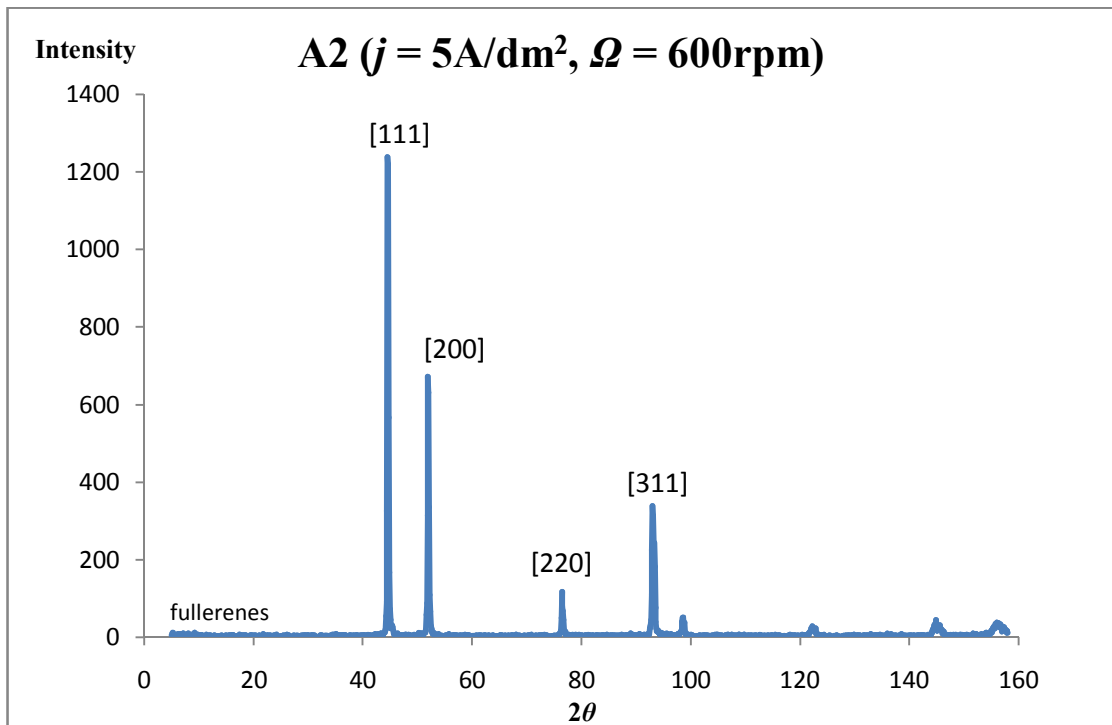
8.1.1. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- X

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των σύνθετων επικαλύψεων Ni/μίγματος φουλερενίων που παρασκευάστηκαν, επιτεύχθηκε με χρήση της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων- X (X-Ray Diffractometer 5000 της εταιρείας SIEMENS), χρησιμοποιώντας αντικάθοδο χαλκού. Τα διαγράμματα που ελήφθησαν παρατίθενται παρακάτω.

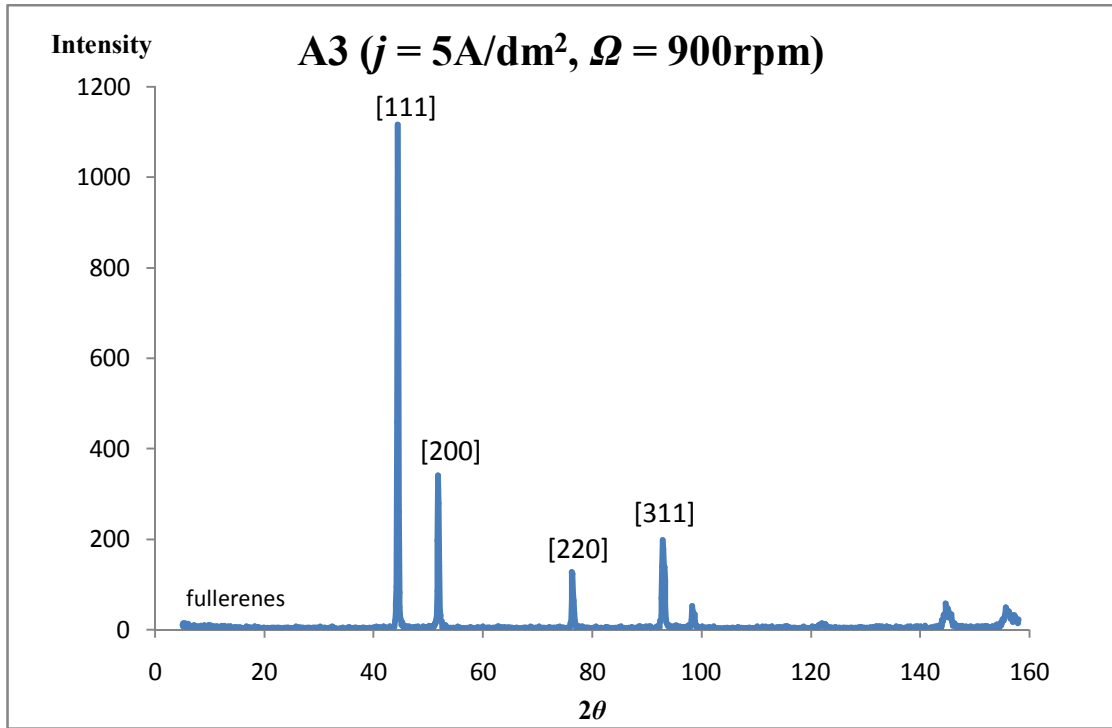
Α' σειρά πειραμάτων:



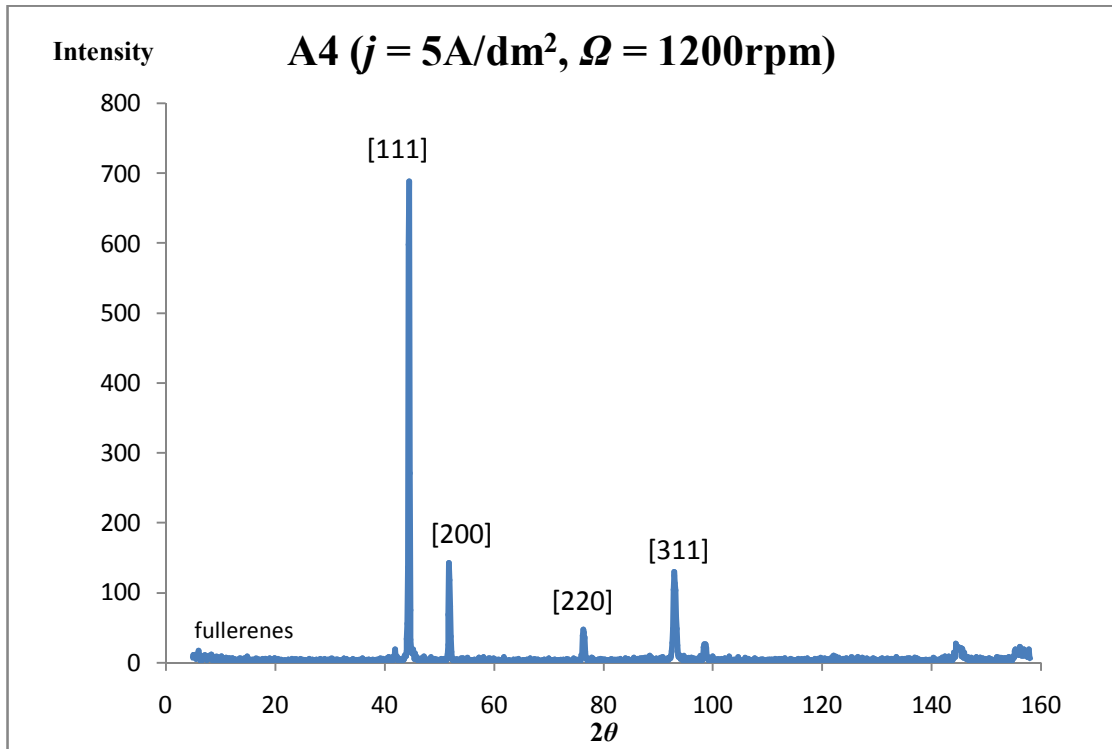
Διάγραμμα 8.1. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X δοκιμίου A1



Διάγραμμα 8.2. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X δοκιμίου A2

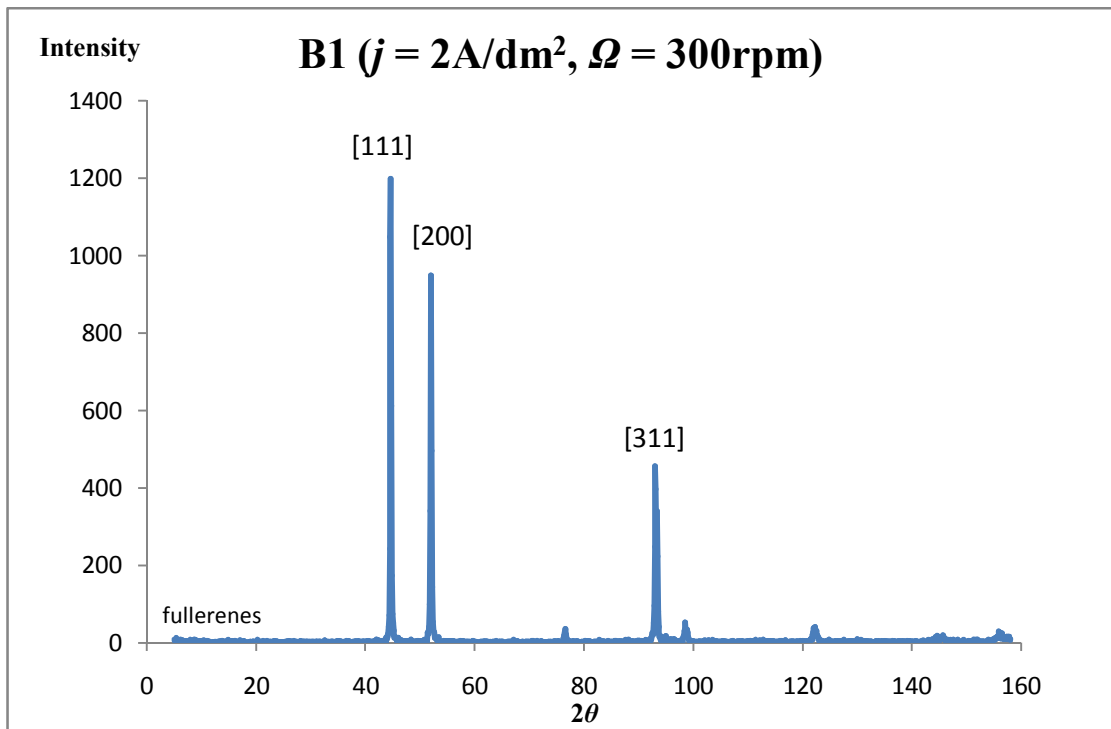


Διάγραμμα 8.3. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X δοκιμίου A3

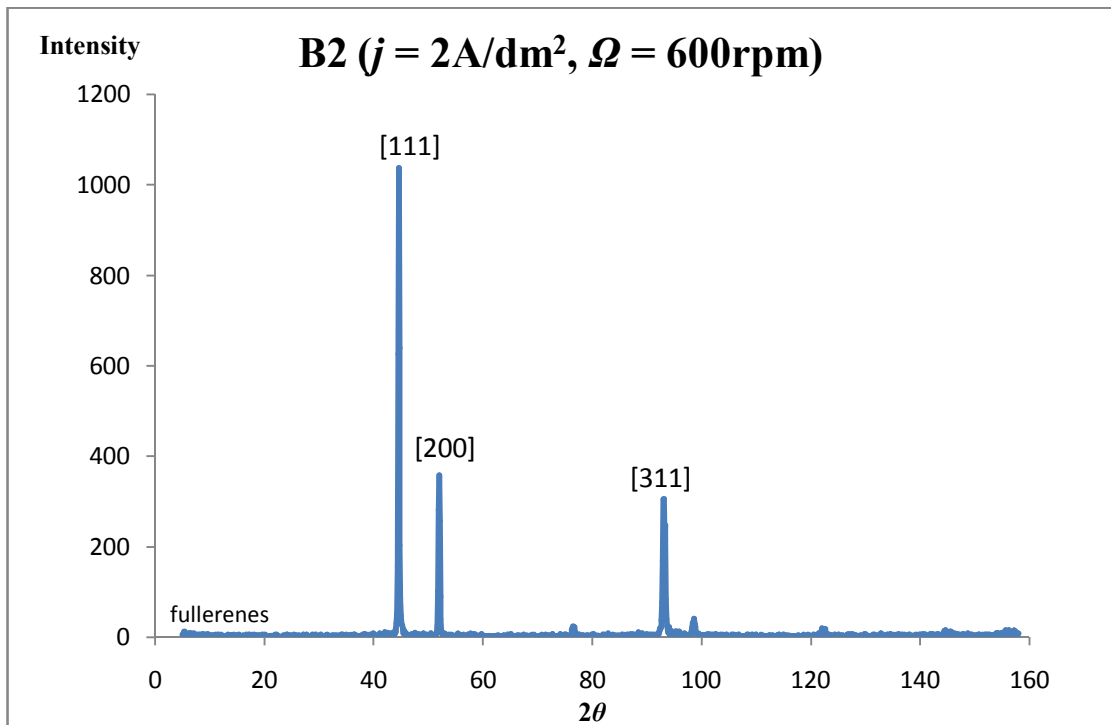


Διάγραμμα 8.4. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X δοκιμίου A4

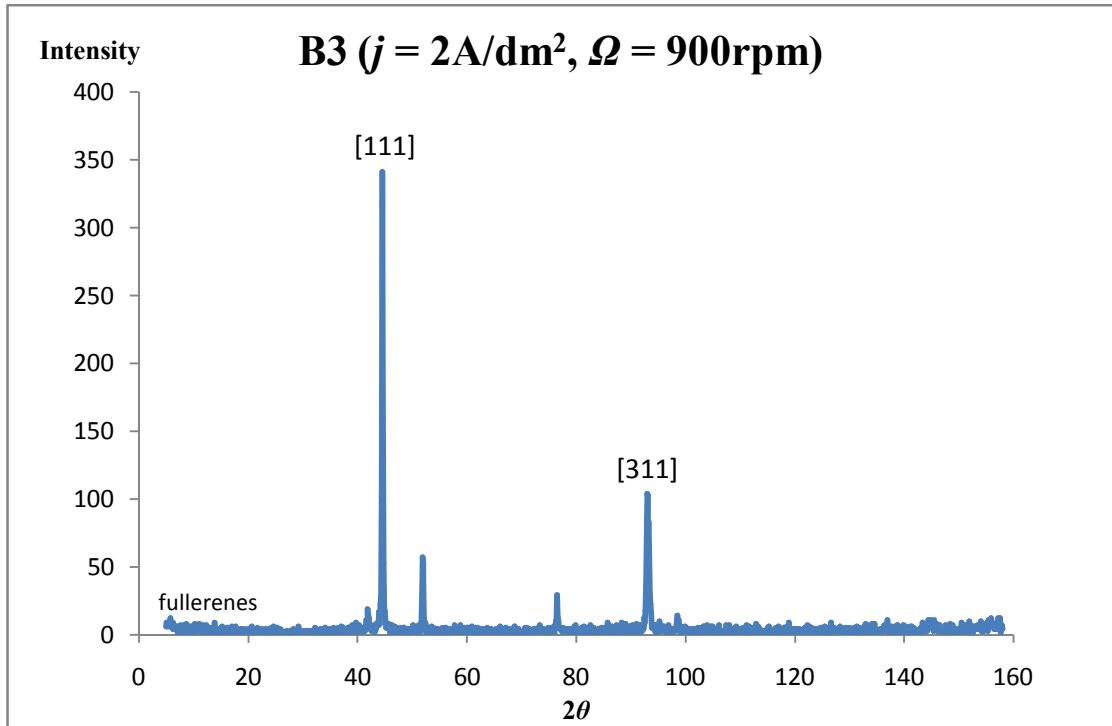
Β' σειρά πειραμάτων:



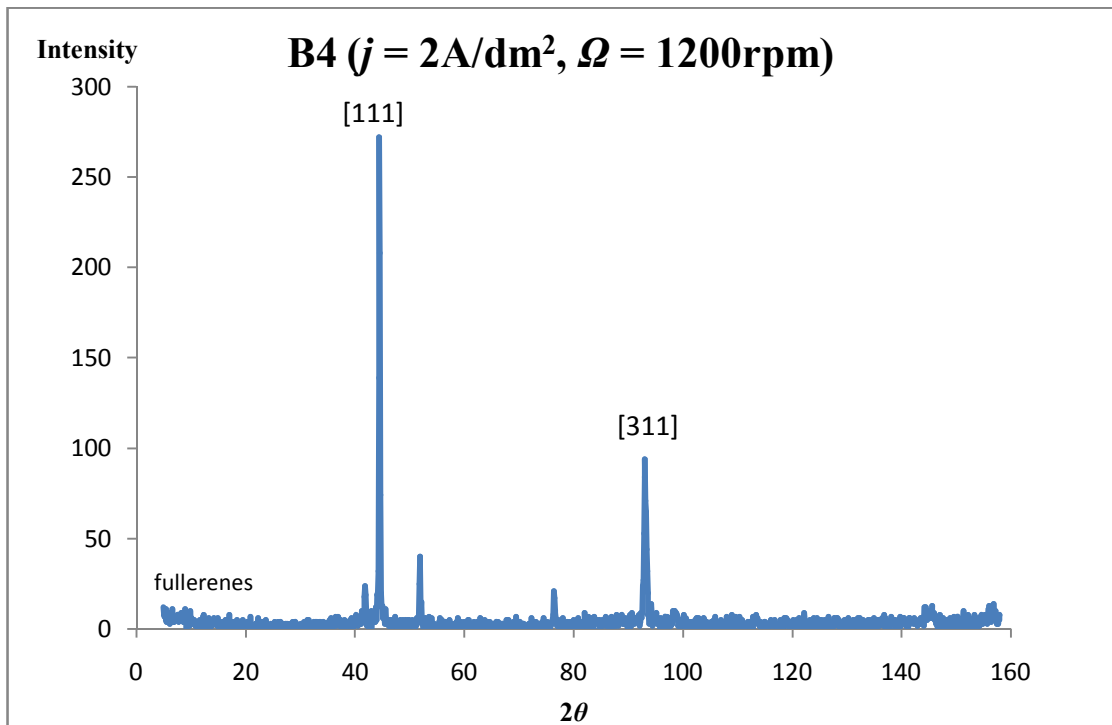
Διάγραμμα 8.5. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X δοκιμίου B1



Διάγραμμα 8.6. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X δοκιμίου B2



Διάγραμμα 8.7. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X δοκιμίου B3



Διάγραμμα 8.8. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X δοκιμίου B4

8.1.2. Εκλεκτικοί προσανατολισμοί (textures) των σύνθετων επικαλύψεων Ni/μίγματος φουλερενίων

Ο προσδιορισμός των εκλεκτικών προσανατολισμών των κρυσταλλινών των σύνθετων αποθεμάτων έγινε με χρήση της μεθόδου των ανηγμένων εντάσεων, όπως αυτή περιγράφηκε στην παράγραφο 7.1.4. και με την εφαρμογή των εξισώσεων 7.2 και 7.3. Οι εκλεκτικοί, λοιπόν, προσανατολισμοί που προκύπτουν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Ο συμβολισμός (*) υποδηλώνει πως ο αντίστοιχος προσανατολισμός ακολουθείται από μικρότερο ποσοστό κρυστάλλων αλλά είναι πολύ κοντά στο να θεωρηθεί επικρατών, καθώς το ποσοστό είναι αξιόλογο, μη αμελητέο.

Πίνακας 8.1. Εκλεκτικοί προσανατολισμοί (textures) των σύνθετων αποθεμάτων

Δοκίμιο	j (A/dm ²)	Ω (rpm)	Προσανατολισμός
A1	5	300	[100]
A2	5	600	[211]+[100]+[110]*
A3	5	900	[211]+[110]
A4	5	1200	[211]+[110]*
B1	2	300	[211]+[100]
B2	2	600	[211]+[100]*
B3	2	900	[211]
B4	2	1200	[211]

Σημειώνεται ότι ενώ στα ακτινοδιαγράμματα αναγράφονται οι προσανατολισμοί [111] και [311], εντούτοις ο προσανατολισμός [311] θεωρείται ψευδοπροσανατολισμός (pseudotextile). Η παρουσία αυτού και του προσανατολισμού [111] σε αυξημένο ποσοστό υποδηλώνουν ότι επικρατεί η προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυστάλλων νικελίου προς τον άξονα [211] γεγονός που αποδεικνύεται και από τους τυπικούς [211] κρυστάλλους με τα χαρακτηριστικά επίπεδα διδυμίας που φαίνονται κατωτέρω στις SEM μικρογραφίες των σχετικών αποθεμάτων.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 8.1. και τα διαγράμματα της περίθλασης ακτίνων-X γίνεται αντιληπτό ότι η προσθήκη των φουλερενίων και η μεταβολή των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης και συγκεκριμένα η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, j , και της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, Ω , είναι δυνατόν να μεταβάλλουν την προσανατολισμένη ανάπτυξη των σύνθετων επικαλύψεων.

Α' σειρά πειραμάτων:

Κατά τον N. Spyrellis [217] και σύμφωνα με το διάγραμμα προσανατολισμών του Σχήματος 4.4. (παράγραφος 4.4.3.), ο εκλεκτικός προσανατολισμός των απλών αποθεμάτων νικελίου που παρασκευάζονται σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος για τιμή πυκνότητας ρεύματος $j = 5\text{A/dm}^2$, pH ίσο με 4,4 και ταχύτητα περιστροφής της καθόδου ίση με 1200 rpm, είναι ο προσανατολισμός [100], ο οποίος θεωρείται ο πλέον ελεύθερος από παρεμπόδιση τρόπος κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Έτσι, όσον αφορά στην Α' σειρά πειραμάτων ($j = 5A/dm^2$) παρατηρείται ότι για το δοκίμιο A1, με ταχύτητα περιστροφής της καθόδου 300 rpm διατηρείται ο προσανατολισμός [100]. Εντούτοις για το δοκίμιο A2, με αύξηση δηλαδή της ταχύτητας περιστροφής σε 600 rpm, παρατηρείται ότι η παρουσία φουλερενίων παρεμποδίζει την ελεύθερη ανάπτυξη των κρυστάλλων του μετάλλου και πλέον εμφανίζονται κυρίως παρεμποδιζόμενοι προσανατολισμοί [211] και ένα μικρό ποσοστό προσανατολίζεται κατά τον άξονα [110]. Παράλληλα, παραμένει ένα ποσοστό κρυστάλλων που διατηρεί τον προσανατολισμό [100]. Με περαιτέρω αύξηση των στροφών περιστροφής της καθόδου, στο δοκίμιο A3 (900 rpm) παρατηρείται ότι ο προσανατολισμός [100] εξαφανίζεται και πλέον επικρατεί ο μικτός προσανατολισμός [211]+[110], με τον [110] να βρίσκεται σε σημαντικό ποσοστό. Τέλος, στο απόθεμα A4 των 1200 rpm παρατηρείται πλήρης ανατροπή του προβλεπόμενου προσανατολισμού, για τις ίδιες συνθήκες, από το διάγραμμα του Σχήματος 4.4. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, επικρατεί κυρίως ο προσανατολισμός [211], ενώ ένα μικρό ποσοστό κρυσταλλινών προσανατολίζεται κατά τον άξονα [110].

Β' σειρά πειραμάτων:

Πάλι σύμφωνα με το διάγραμμα προσανατολισμών του Σχήματος 4.4., ο εκλεκτικός προσανατολισμός των απλών αποθεμάτων νικελίου που παρασκευάζονται σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος για τιμή πυκνότητας ρεύματος $j = 2A/dm^2$, pH ίσο με 4,4 και ταχύτητα περιστροφής της καθόδου ίση με 1200 rpm, είναι ο προσανατολισμός [211].

Έτσι, όσον αφορά στη Β' σειρά πειραμάτων ($j = 2A/dm^2$), παρατηρείται ότι για το δοκίμιο B1, με ταχύτητα περιστροφής της καθόδου 300 rpm ένα μεγάλο ποσοστό κρυσταλλινών προσανατολίζεται πράγματι κατά τον άξονα [211], ωστόσο ένα μεγάλο ποσοστό κρυσταλλινών διατηρεί τον ελεύθερο τρόπο ανάπτυξης [100]. Για το δοκίμιο B2 παρατηρείται παρόμοιο φαινόμενο όπου πάλι επικρατεί ο [211] προσανατολισμός, ωστόσο πλέον οι κρύσταλλοι που ακολουθούν τον προσανατολισμό [100] βρίσκονται σε μικρότερο ποσοστό απ' ότι στο δοκίμιο B1. Για τα δύο επόμενα αποθέματα B3 και B4 παρατηρείται ότι ο προσανατολισμός [100] πλέον δεν υφίσταται, δηλαδή οι κρύσταλλοι δεν ακολουθούν τον ελεύθερο τρόπο ανάπτυξης, αλλά ευνοείται μόνο ο προσανατολισμός [211], όπως αναμένεται και από το διάγραμμα προσανατολισμών για αυτές τις συνθήκες. Επομένως, για τα δύο αυτά αποθέματα, το γεγονός ότι προστέθηκαν φουλερένια για την παρασκευή τους, δεν άλλαξε την κρυσταλλική δομή.

8.1.3. Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών

Με εφαρμογή της εξίσωσης 7.4. (παράγραφος 7.1.5.) υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων των σύνθετων αποθεμάτων και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα, για τους προσανατολισμούς [100] και [211] για την Α' και Β' σειρά πειραμάτων, αντίστοιχα.

Πίνακας 8.2. Μεγέθη κρυσταλλιτών των σύνθετων αποθεμάτων

Δοκίμιο	j (A/dm ²)	Ω (rpm)	Προσανατολισμός	Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)
A1	5	300	[100]	34 [100]
A2	5	600	[211]+[100]+[110]*	32 [100]
A3	5	900	[211]+[110]	30 [100]
A4	5	1200	[211]+[110]*	29 [100]
B1	2	300	[211]+[100]	35 [211]
B2	2	600	[211]+[100]*	36 [211]
B3	2	900	[211]	35 [211]
B4	2	1200	[211]	35 [211]

Α' σειρά πειραμάτων:

Για τη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων, όπου $j = 5\text{A/dm}^2$, με αύξηση της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, δηλαδή από το δοκίμιο A1 προς το δοκίμιο A4, παρατηρείται μια τάση μείωσης του μεγέθους των κρυσταλλιτών που είναι προσανατολισμένοι με τον ελεύθερο τρόπο ανάπτυξης [100].

Β' σειρά πειραμάτων:

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, όπου $j = 2\text{A/dm}^2$, παρατηρείται το φαινόμενο ότι το μέγεθος των κρυστάλλων που ακολουθούν τον προσανατολισμό [211] διατηρούν το μέγεθός τους, ανεξάρτητο με την μεταβολή της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, ίσο με 35 nm. Κατά συνέπεια μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι κρύσταλλοι κατά τον άξονα [211] είναι καλά σχηματισμένοι.

Γενικά, τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν μπορούν να χαρακτηριστούν ως μικροκρυσταλλικά.

8.2. Μορφολογία επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων

8.2.1. Μακροσκοπική παρατήρηση

Η μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων Ni/μίγματος φουλερενίων απεικονίζεται μακροσκοπικά στις Εικόνες 8.1. και 8.2.

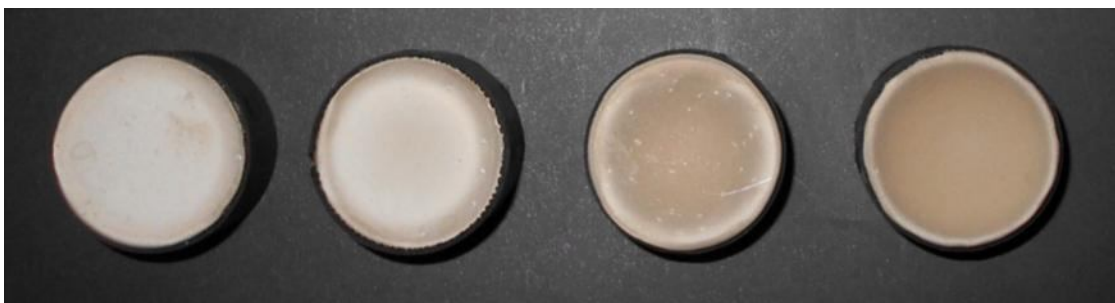
Α΄ σειρά πειραμάτων:



Εικόνα 8.1. Επικαλύψεις Ni/μίγματος φουλερενίων, οι οποίες παρασκευάστηκαν σε συνθήκες DC, με πυκνότητα ρεύματος $j = 5\text{A/dm}^2$ και ταχύτητα περιστροφής της καθόδου, από αριστερά προς τα δεξιά, $\Omega = 300, 600, 900$ και 1200 rpm, αντίστοιχα

Από τη μακροσκοπική παρατήρηση διαπιστώνεται ότι τα αποθέματα Ni/μίγματος φουλερενίων της Α΄ σειράς πειραμάτων είναι χρώματος γκρι και δεν είναι ιδιαίτερα λεία και στιλπνά, αντιθέτως είναι θαμπά, ενώ παρατηρείται και το φαινόμενο της εμφάνισης κρατήρων και βελονισμών λόγω της ταυτόχρονης έκλυσης του αέριου υδρογόνου στην κάθοδο. Ιδιαίτερα στα δοκίμια A1 και A3, με ταχύτητες περιστροφής 300 και 600 rpm αντίστοιχα, το φαινόμενο αυτό είναι πολύ έντονο. Υπενθυμίζεται ωστόσο ότι όλα τα αποθέματα παρασκευάστηκαν απουσία προσθέτων, τα οποία γενικά αντιμετωπίζουν σε μεγάλο ποσοστό τη δημιουργία βελονισμών, ενώ βελτιώνουν και τη στιλπνότητα.

Β΄ σειρά πειραμάτων:



Εικόνα 8.2. Επικαλύψεις Ni/μίγματος φουλερενίων, οι οποίες παρασκευάστηκαν σε συνθήκες DC, με πυκνότητα ρεύματος $j = 2\text{A/dm}^2$ και ταχύτητα περιστροφής της καθόδου, από αριστερά προς τα δεξιά, $\Omega = 300, 600, 900$ και 1200 rpm, αντίστοιχα

Όσον αφορά στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν στη Β΄ σειρά πειραμάτων, παρατηρείται ότι και αυτά είναι γκρι χρώματος, ωστόσο η επιφάνειά τους είναι περισσότερο λεία και λιγότερο θαμπή από την επιφάνεια των δοκιμίων της Α΄ σειράς, ενώ η παρουσία βελονισμών είναι ασθενέστερη.

Σημειώνεται ότι και στις δύο σειρές πειραμάτων διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια με τη μεγαλύτερη ταχύτητα περιστροφής, 1200 rpm, A4 και B4, είναι τα περισσότερο λεία σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δοκίμια κάθε σειράς, και αυτά με τους λιγότερους κρατήρες. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι με τις έντονες υδροδυναμικές συνθήκες που επικρατούν κατά την ηλεκτρολυτική παρασκευή, επιτυγχάνεται καλύτερη απομάκρυνση του παραγόμενου μοριακού υδρογόνου.

8.2.2. Μικροσκοπική παρατήρηση

Η μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων μελετήθηκε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM, τύπου Quanta 200 της εταιρίας FEI. Στη συνέχεια παρατίθενται οι μικρογραφίες που ελήφθησαν. Οι εικόνες που παρουσιάζονται προέρχονται από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (bse), παρέχοντας πληροφορίες για την κατανομή των φάσεων του δείγματος, από τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων (sed), απεικονίζοντας την επιφάνεια του δείγματος καθώς και μικτές εικόνες μορφολογίας και κατανομής φάσεων (mix).

Α΄ σειρά πειραμάτων:

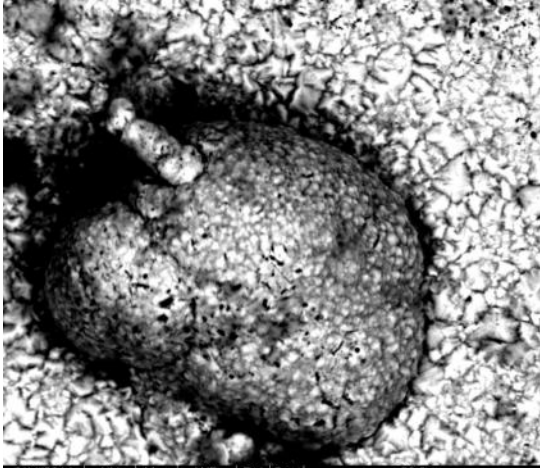
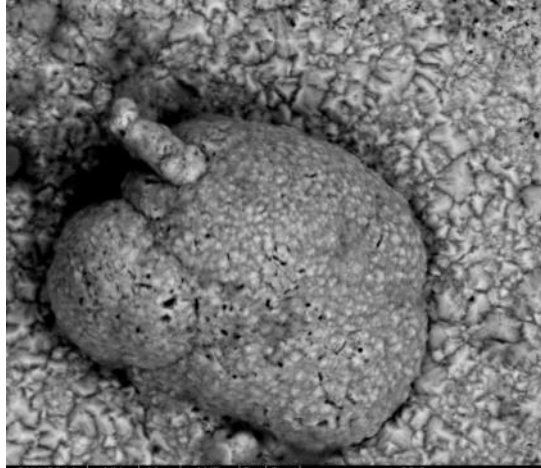
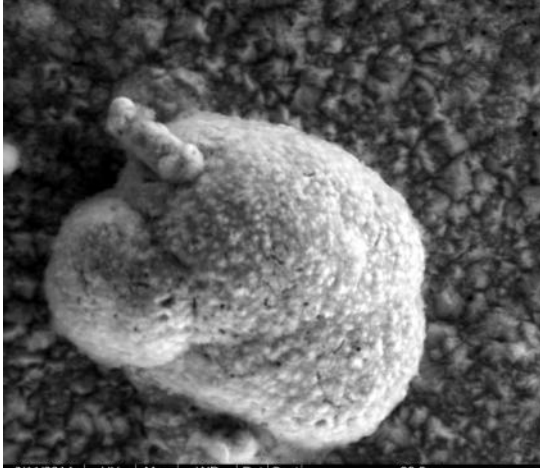
Δοκίμιο A1 ($j = 5A/dm^2$, $\Omega = 300$ rpm)

<p>×400, bsd</p>	<p>×400, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.1. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος A1, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5A/dm^2$ και $\Omega = 300$ rpm (η χαρτογράφηση με την τεχνική EDAX στην περιοχή εντός του κρατήρα εμφάνισε ποσοστό 12,27% κ.β. σε άνθρακα) (×4000)</p>
<p>×400, sed</p>	

Στη μικρογραφία SEM 8.1. διακρίνεται ένας κρατήρας στην επιφάνεια του αποθέματος. Είναι χαρακτηριστικό των σύνθετων επικαλύψεων, τα προστιθέμενα σωματίδια να συναποτίθενται και να συσσωρεύονται στα τοιχώματα και περιμετρικά των κρατήρων, φαινόμενο που παρατηρείται και στην παραπάνω μικρογραφία.

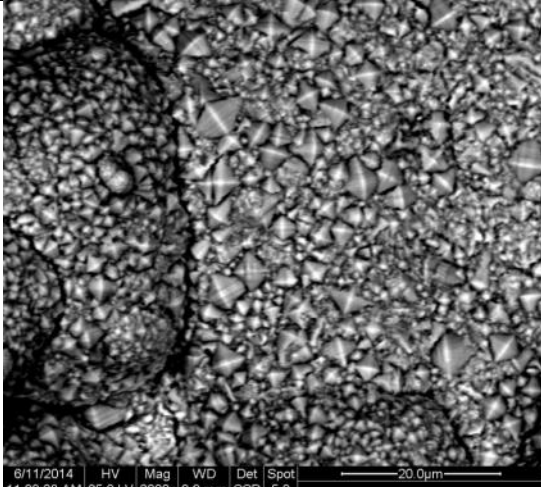
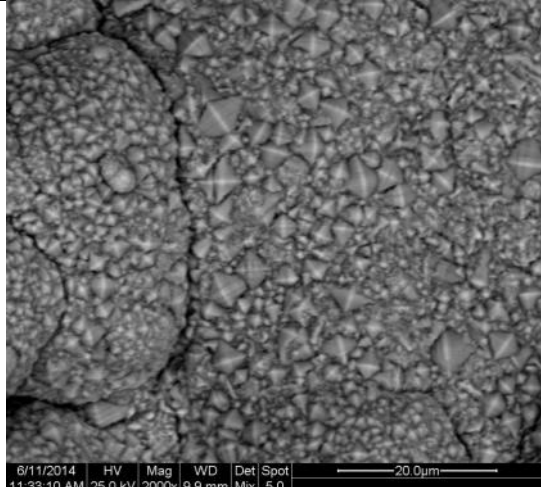
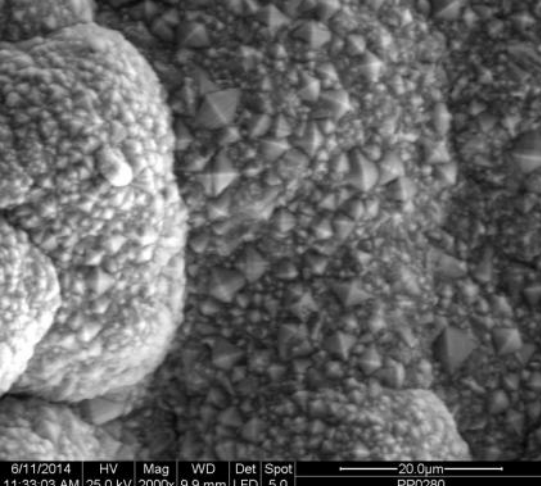
<p>×1000, bsed</p>	<p>×1000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.2. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος Α1, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 300 \text{ rpm}$</p>
<p>×1000, sed</p>	

Στη μικρογραφία SEM 8.2. διακρίνεται η μικροκρυσταλλική δομή του αποθέματος και τα σωματίδια των φουλερενίων, τα οποία έχουν υποστεί και αυτά με τη σειρά τους επιμετάλλωση. Οι κρύσταλλοι νικελίου που διακρίνονται είναι τυπικοί κρύσταλλοι προσανατολισμένοι κατά τον άξονα [100].

 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 11:21:39 AM 25.0 kV 2000x 10.6 mm SSD 5.0</p> <p>20.0µm</p>	 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 11:21:41 AM 25.0 kV 2000x 10.6 mm Mix 5.0</p> <p>20.0µm</p>
<p>×2000, bsd</p>	<p>×2000, mix</p>
 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 11:21:37 AM 25.0 kV 2000x 10.6 mm LFD 5.0</p> <p>20.0µm PP0280</p>	<p>Μικρογραφία SEM 8.3. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος Α1, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 300 \text{ rpm}$</p>
<p>×2000, sed</p>	

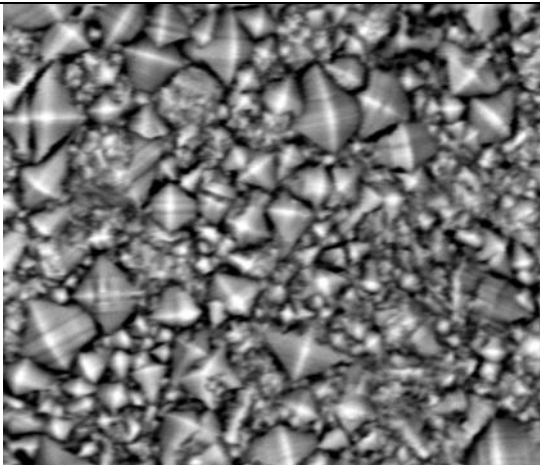
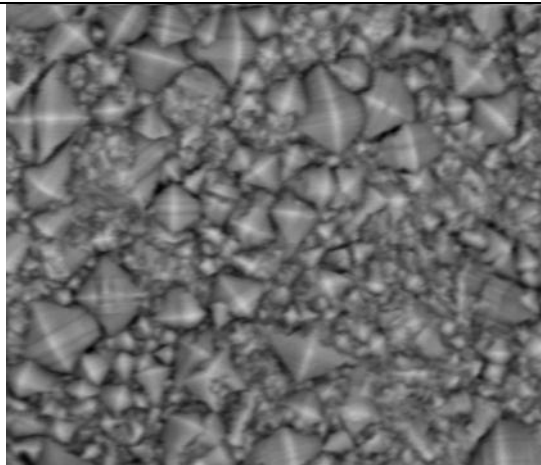
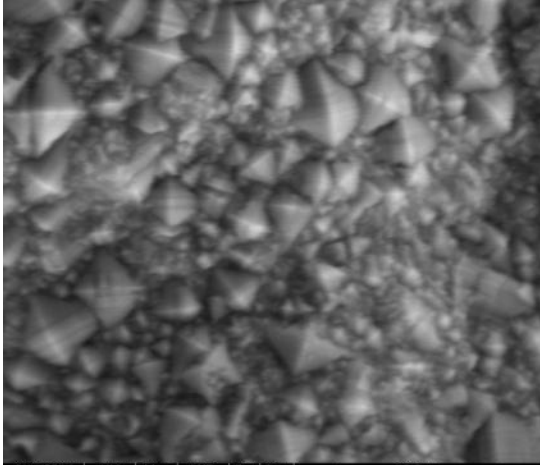
Στην παραπάνω μικρογραφία SEM διακρίνεται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση και λεπτομέρεια ένα σωματίδιο μίγματος φουλερενίων της μικρογραφίας SEM 8.2. Επίσης, φαίνονται με μεγαλύτερη ευκρίνεια οι κρυσταλλίτες του νικελίου.

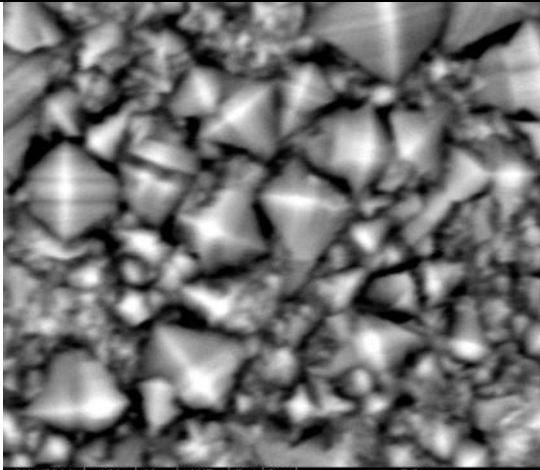
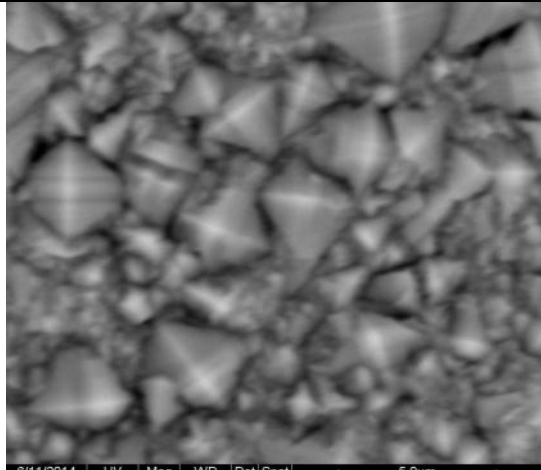
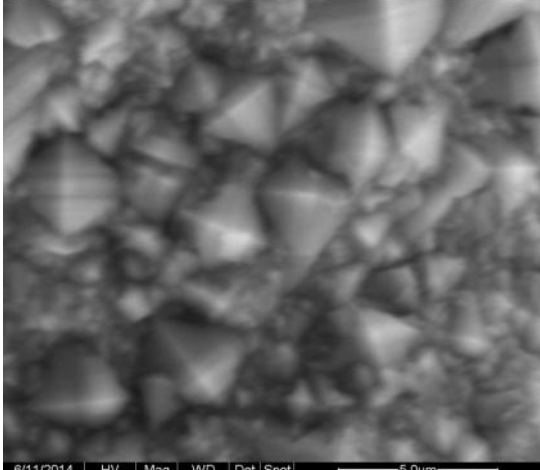
Δοκίμιο A2 ($j = 5A/dm^2$, $\Omega = 600$ rpm)

	
<p>×2000, bsd</p>	<p>×2000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.4. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος A2, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5A/dm^2$ και $\Omega = 600$ rpm</p>
<p>×2000, sed</p>	

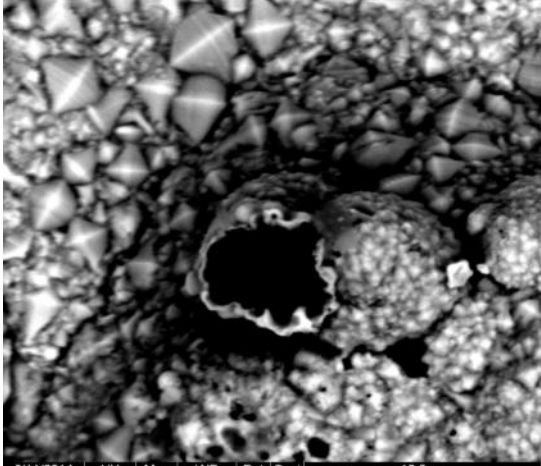
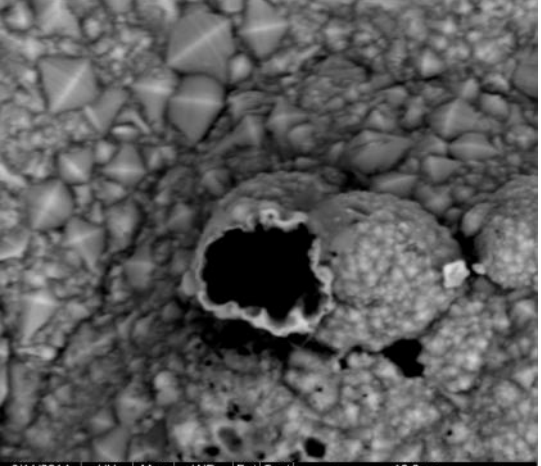
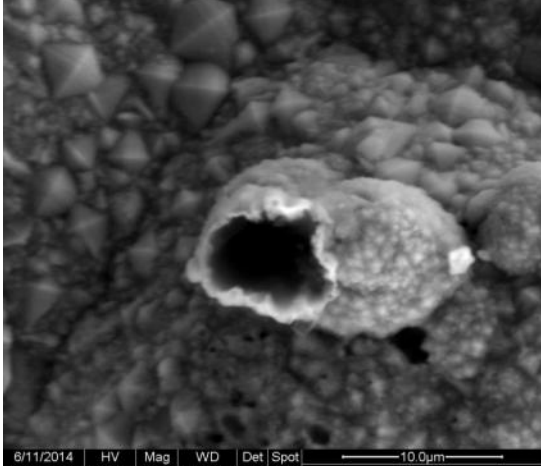
Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 8.1.2., οι κρυσταλλίτες νικελίου του δοκιμίου A2, είναι προσανατολισμένοι προς την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [211], ένα μικρό ποσοστό τους προσανατολίζεται κατά τον άξονα [110], ενώ παραμένει και ένα ποσοστό κρυστάλλων που διατηρεί τον προσανατολισμό [100]. Στην αντίστοιχη μικρογραφία 8.4. παρατηρούνται οι κρύσταλλοι κατά τον άξονα [211] με το χαρακτηριστικό επίπεδο διδυμίας. Ανάμεσά τους διακρίνονται και οι κρύσταλλοι [100] οι οποίοι είναι αρκετά μικρού μεγέθους (μικροκρυσταλλική δομή).

Κεφάλαιο 8. Πειραματικά αποτελέσματα

	
<p>×4000, bsd</p>	<p>×4000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.5. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος A2, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 600 \text{ rpm}$</p>
<p>×4000, sed</p>	

	
<p>×8000, bsd</p>	<p>×8000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.6. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος A2, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 600 \text{ rpm}$</p>
<p>×8000, sed</p>	

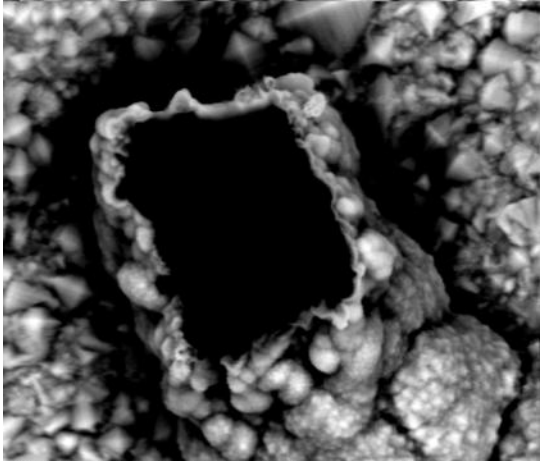
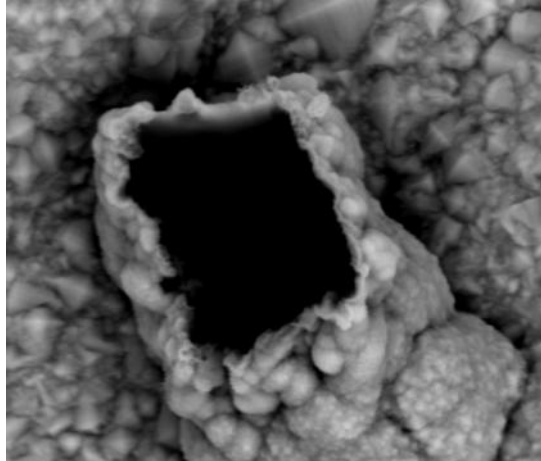
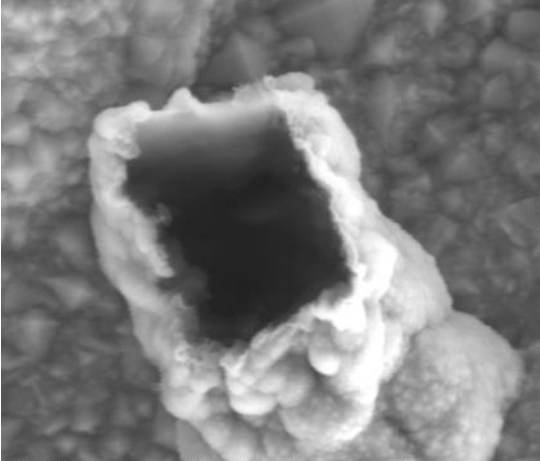
Στις μικρογραφίες SEM 8.5. και 8.6. διακρίνονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση και λεπτομέρεια τυπικοί κρύσταλλοι [211] και γύρω τους οι κρυσταλλίτες [100].

 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 11:40:28 AM 25.0 kV 4000x 10.0 mm SSD 5.0</p>	 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 11:40:30 AM 25.0 kV 4000x 10.0 mm Mix 5.0</p>
<p>×4000, bsd</p>	<p>×4000, mix</p>
 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 11:40:27 AM 25.0 kV 4000x 10.0 mm LFD 5.0 PP0280</p>	<p>Μικρογραφία SEM 8.7. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος Α2, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 600 \text{ rpm}$ (η τεχνική spot analysis για το ενσωματωμένο σωματίδιο εμφανίζει ποσοστό 43,17% κ.β. σε άνθρακα)</p>
<p>×4000, sed</p>	

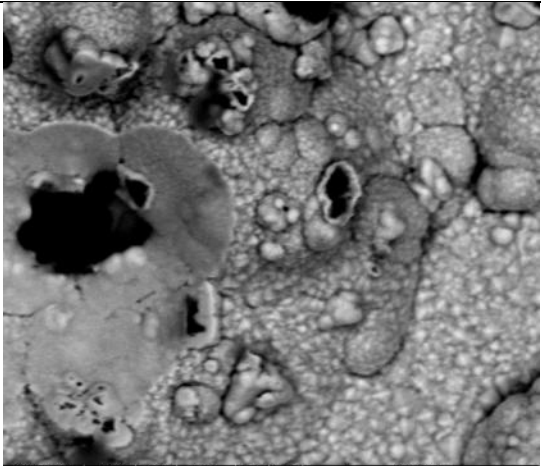
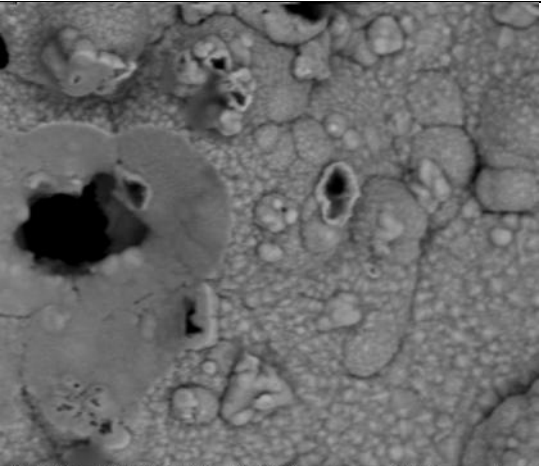
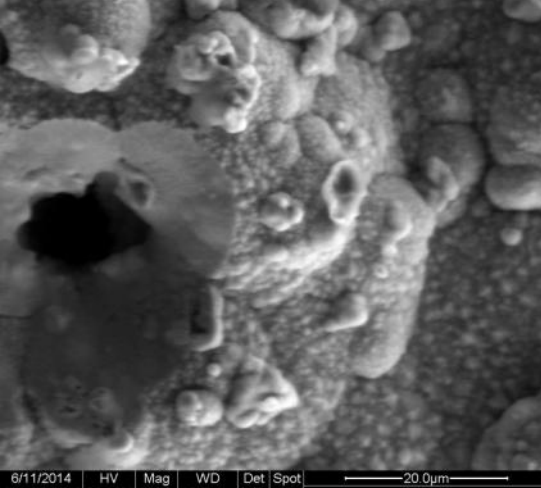
Στη συγκεκριμένη μικρογραφία, όπως και στην επόμενη, φαίνεται σε λεπτομέρεια ο μηχανισμός ενσωμάτωσης των σωματιδίων μίγματος φουλερενίων στη μήτρα νικελίου. Το σωματίδιο καλύπτεται από τυπικούς [211] και [100] κρυστάλλους νικελίου με την πρόοδο της διαδικασίας ηλεκτραπόθεσης.

Το γεγονός ότι ορισμένα σωματίδια μίγματος φουλερενίων φαίνονται ανοιγμένα και κατεστραμμένα, αν θεωρηθεί ότι η δομή τους είναι σφαιρική, ενδεχομένως οφείλεται στις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.

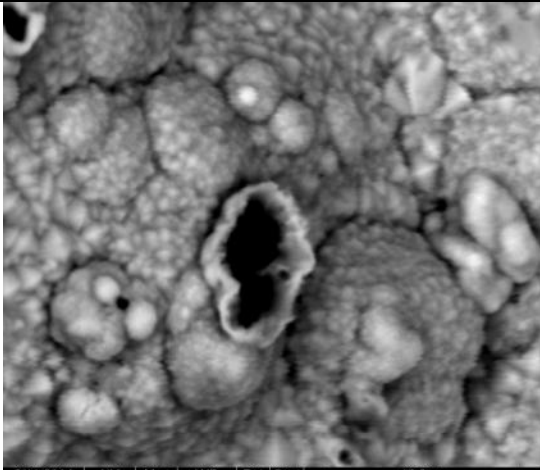
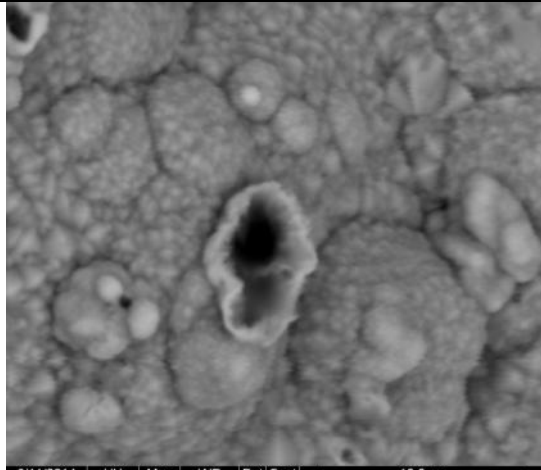
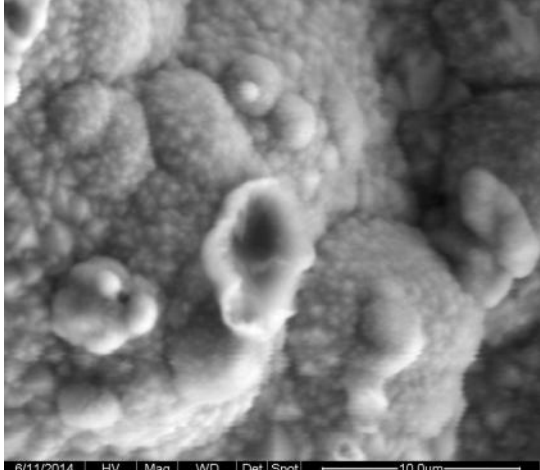
Κεφάλαιο 8. Πειραματικά αποτελέσματα

 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 11:50:48 AM 30.0 kV 4000x 9.8 mm SSD 5.0</p>	 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 11:50:50 AM 30.0 kV 4000x 9.8 mm Mix 5.0</p>
<p>×4000, bsed</p>	<p>×4000, mix</p>
 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 11:50:46 AM 30.0 kV 4000x 9.8 mm LFDI 5.0</p>	<p>Μικρογραφία SEM 8.8. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος Α2, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 600 \text{ rpm}$ (η τεχνική spot analysis για το ενσωματωμένο σωματίδιο εμφανίζει ποσοστό 41,96% κ.β. σε άνθρακα)</p>
<p>×4000, sed</p>	

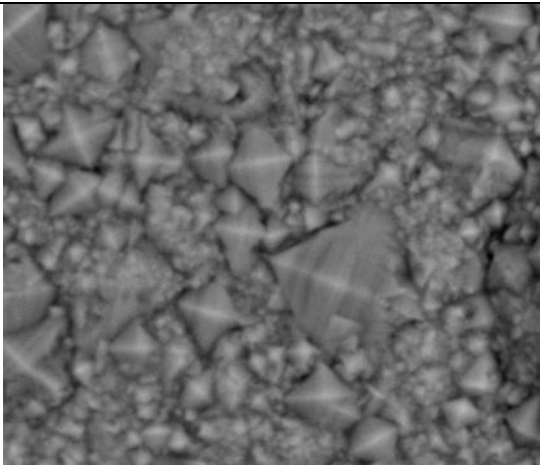
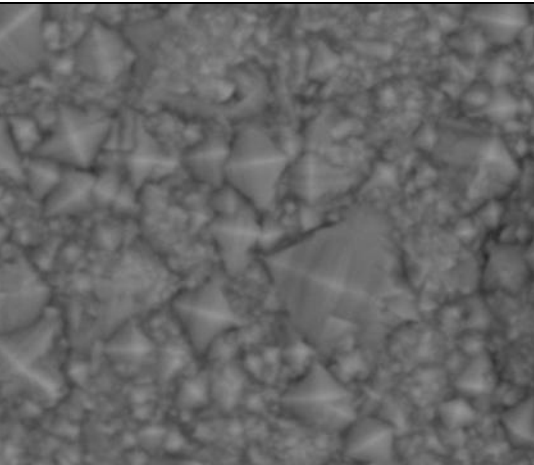
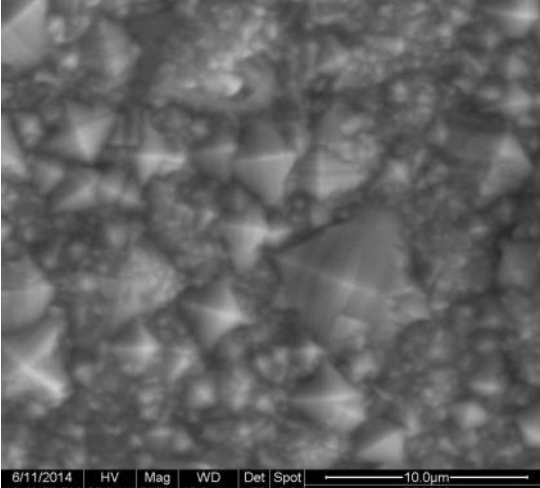
Δοκίμιο A3 ($j = 5A/dm^2$, $\Omega = 900$ rpm)

 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:41:10 PM 25.0 kV 2000x 10.8 mm SSD 5.0</p>	 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:41:12 PM 25.0 kV 2000x 10.8 mm Mix 5.0</p>
<p>×2000, bsd</p>	<p>×2000, mix</p>
 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:41:09 PM 25.0 kV 2000x 10.8 mm SSD 5.0</p>	<p>Μικρογραφία SEM 8.9. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος A3, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5A/dm^2$ και $\Omega = 900$ rpm</p>
<p>×2000, sed</p>	

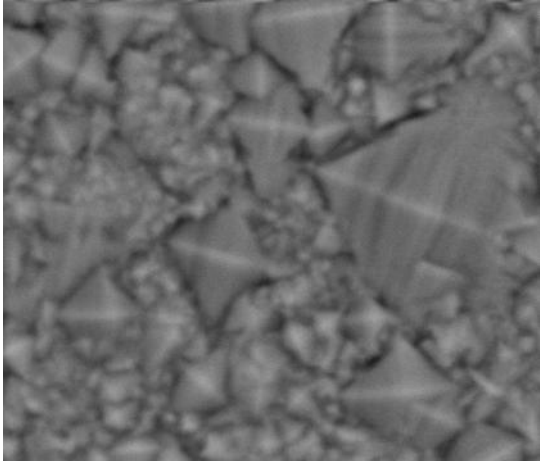
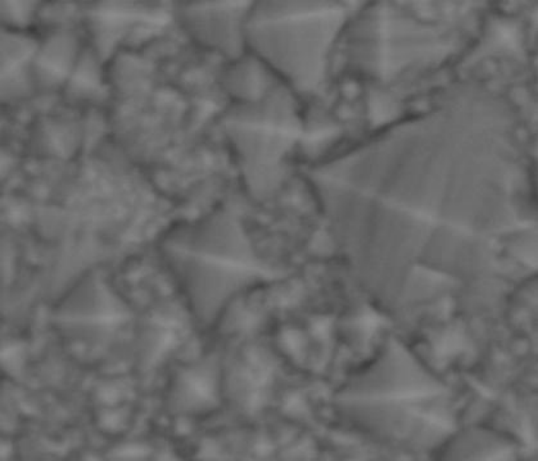
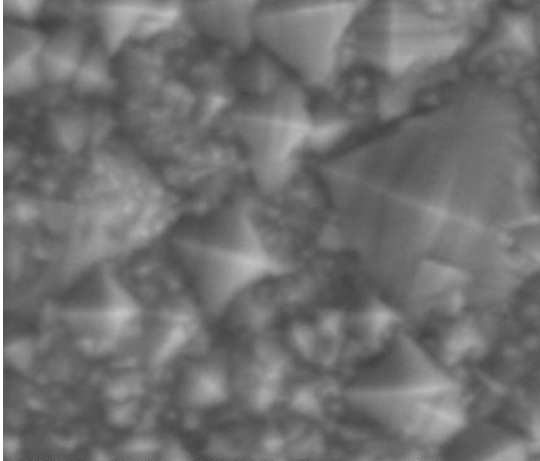
Στη μικρογραφία SEM 8.9 διακρίνονται σωματίδια μίγματος φουλερενίων και οι κρυσταλλίτες νικελίου κατά τον άξονα [100]. Το απόθεμα A3, όπως φαίνεται από την σχετική μικρογραφία και από τον Πίνακα 8.2. (κρύσταλλοι [100], 30 nm), είναι περισσότερο μικροκρυσταλλικό από τα προηγούμενα αποθέματα.

	
<p>×5000, bsed</p>	<p>×5000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.10. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος A3, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $Q = 900 \text{ rpm}$ (η τεχνική spot analysis για το ενσωματωμένο σωματίδιο εμφανίζει ποσοστό 42,17% κ.β. σε άνθρακα)</p>
<p>×5000, sed</p>	

Εδώ φαίνεται τμήμα της προηγούμενης μικρογραφίας σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

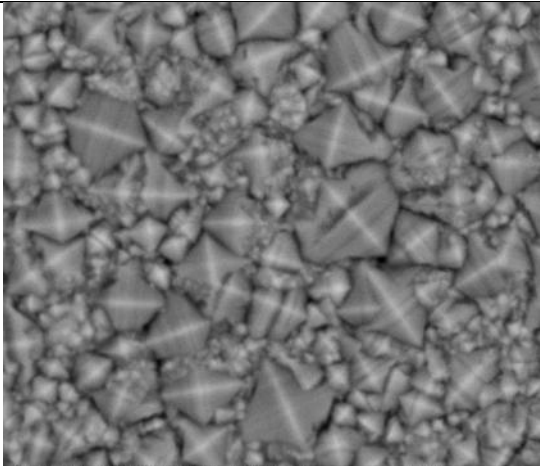
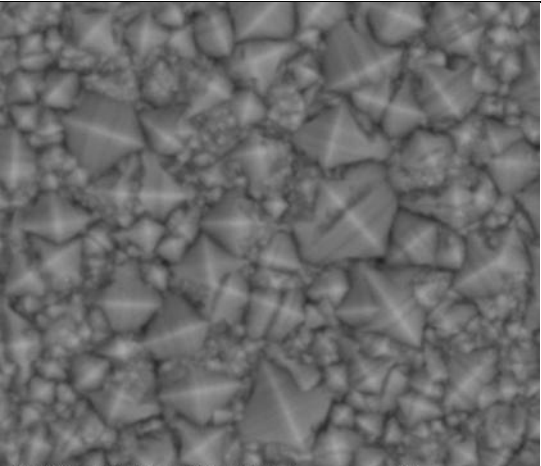
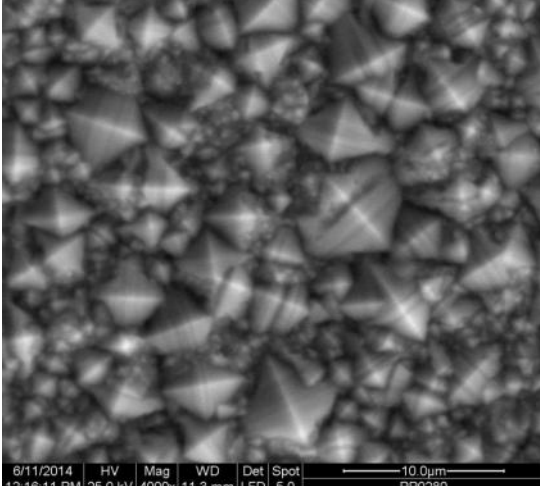
 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:49:58 PM 25.0 kV 5000x 10.9 mm SSD 5.0</p>	 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:50:00 PM 25.0 kV 5000x 10.9 mm Mix 5.0</p>
<p>×5000, bsd</p>	<p>×5000, mix</p>
 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:49:57 PM 25.0 kV 5000x 10.9 mm SSD 5.0</p>	<p>Μικρογραφία SEM 8.11. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος Α3, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 900 \text{ rpm}$</p>
<p>×5000, sed</p>	

Στη μικρογραφία SEM 8.11, διακρίνεται με αρκετή λεπτομέρεια η κρυσταλλική οργάνωση του αποθέματος Α3. Παρατηρούνται οι τυπικοί κρύσταλλοι [211], καλά σχηματισμένοι, με τα χαρακτηριστικά επίπεδα διδυμίας. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι αντανάκλασεις που εμφανίζουν οι κρύσταλλοι.

 <p data-bbox="244 689 770 719">6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:52:27 PM 20.0 kV 8000x 11.0 mm SSD 5.0</p>	 <p data-bbox="831 689 1350 719">6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:52:42 PM 20.0 kV 8000x 11.0 mm Mix 5.0</p>
<p data-bbox="437 734 571 763">×8000, bsd</p>	<p data-bbox="1027 734 1161 763">×8000, mix</p>
 <p data-bbox="244 1247 770 1272">6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:52:26 PM 20.0 kV 8000x 11.0 mm LFD 5.0 PP0280</p>	<p data-bbox="810 1088 1315 1205">Μικρογραφία SEM 8.12. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος Α3, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 900 \text{ rpm}$</p>
<p data-bbox="437 1294 571 1323">×8000, sed</p>	

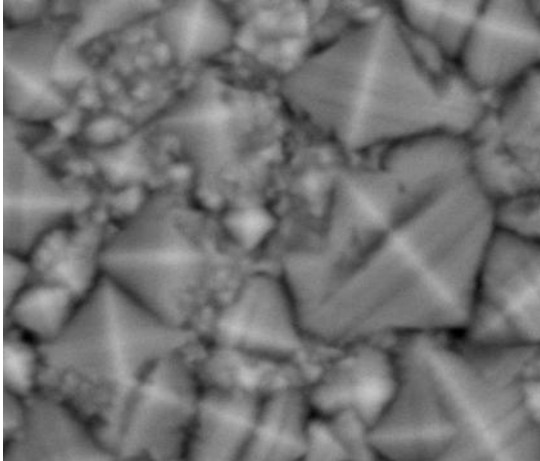
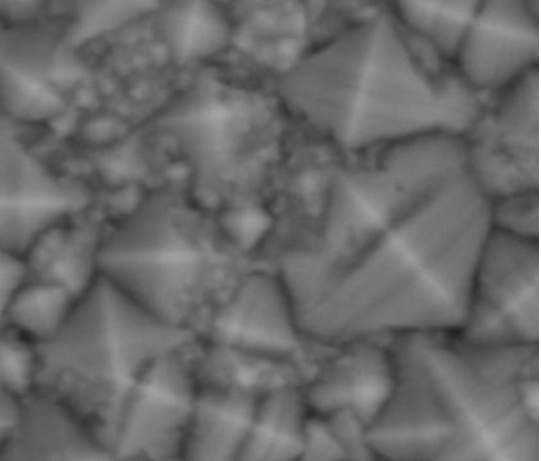
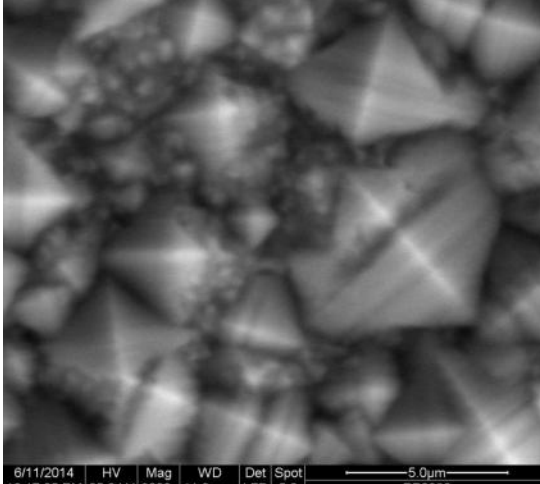
Ομοίως με προηγούμενως, διακρίνονται οι τυπικοί κρύσταλλοι [211] και ανάμεσά τους οι κρύσταλλοι προσανατολισμένοι κατά τον άξονα [100].

Δοκίμιο A4 ($j = 5A/dm^2$, $\Omega = 1200$ rpm)

 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:16:12 PM 25.0 kV 4000x 11.3 mm SSD 5.0</p>	 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:16:13 PM 25.0 kV 4000x 11.3 mm Mix 5.0</p>
<p>×4000, bsd</p>	<p>×4000, mix</p>
 <p>6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:16:11 PM 25.0 kV 4000x 11.3 mm LFD 5.0</p>	<p>Μικρογραφία SEM 8.13. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος A4, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5A/dm^2$ και $\Omega = 1200$ rpm</p>
<p>×4000, sed</p>	

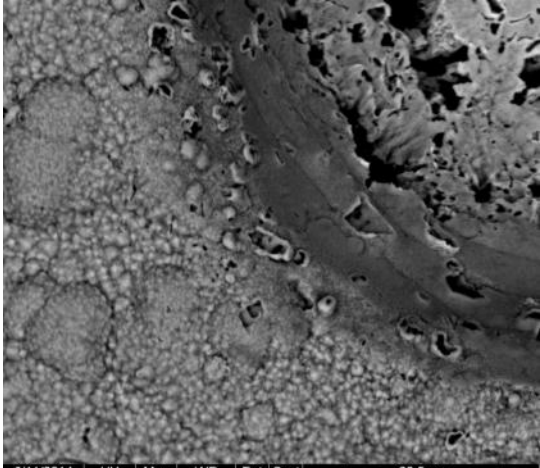
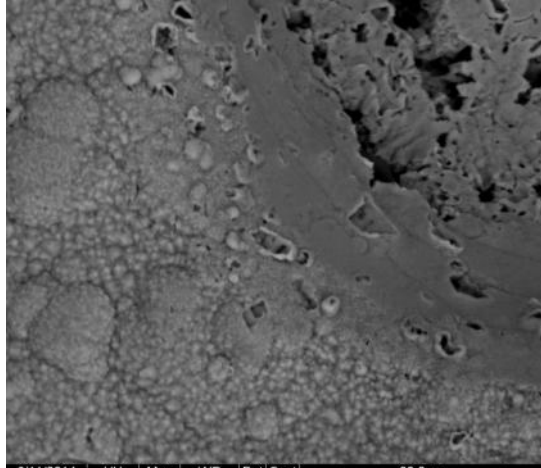
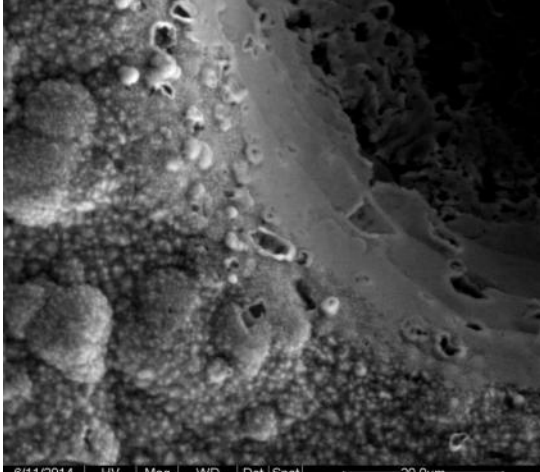
Οι μικρογραφίες SEM 8.13. και 8.14. του δοκιμίου A4 περιγράφουν το σχετικό μικροκρυσταλλικό απόθεμα με τους τέλειους [211] κρυστάλλους νικελίου.

Κεφάλαιο 8. Πειραματικά αποτελέσματα

 <p data-bbox="236 689 778 719">6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:17:06 PM 25.0 kV 8000x 11.3 mm SSD 5.0</p>	 <p data-bbox="823 689 1366 719">6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:17:07 PM 25.0 kV 8000x 11.3 mm Mix 5.0</p>
<p data-bbox="437 734 571 763">×8000, bsd</p>	<p data-bbox="1027 734 1161 763">×8000, mix</p>
 <p data-bbox="236 1272 778 1301">6/11/2014 HV Mag WD Det Spot 12:17:05 PM 25.0 kV 8000x 11.3 mm SSD 5.0</p>	<p data-bbox="810 1088 1315 1211">Μικρογραφία SEM 8.14. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος A4, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 1200 \text{ rpm}$</p>
<p data-bbox="437 1294 571 1323">×8000, sed</p>	

<p>×1000, bsd</p>	<p>×1000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.15. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος A4, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 1200 \text{ rpm}$</p>
<p>×1000, sed</p>	

Εδώ διακρίνεται ένας κρατήρας που έχει δημιουργηθεί λόγω της έκλυσης αερίου υδρογόνου στην κάθοδο κατά τη διάρκεια της ηλεκτροπόθεσης.

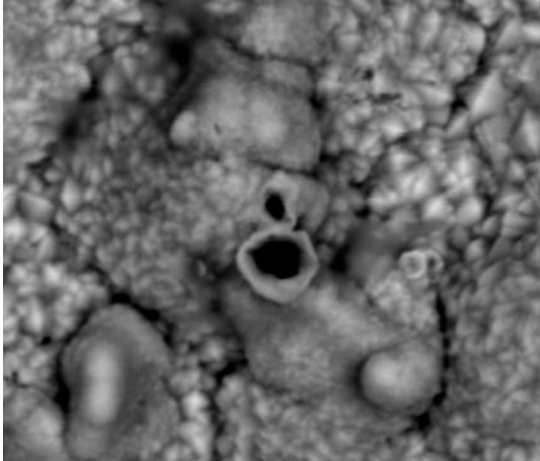
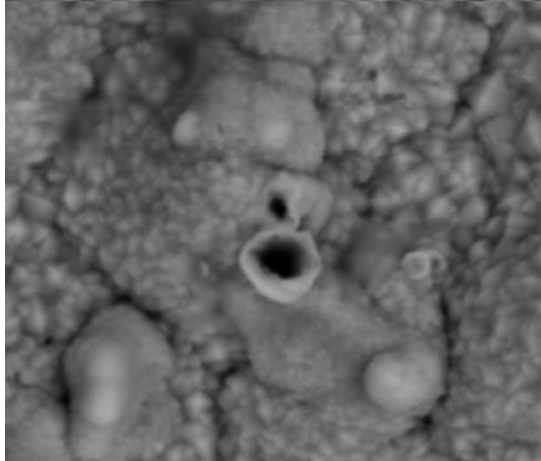
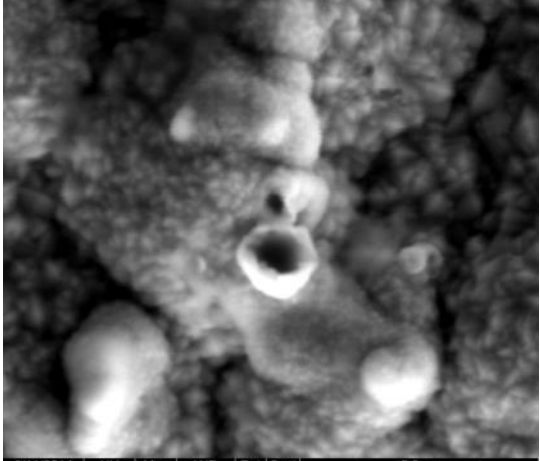
	
<p>×2000, bsed</p>	<p>×2000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.16. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος A4, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 1200 \text{ rpm}$</p>
<p>×2000, sed</p>	

Στις μικρογραφίες SEM 8.15. – 8.17. παρατηρείται το φαινόμενο που αναφέρθηκε προηγουμένως, κατά το οποίο τα σωματίδια μίγματος φουλερενίων αποτίθενται περιμετρικά του δημιουργημένου κρατήρα.

<p>×8000, bsd</p>	<p>×8000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.17. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος A4, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 1200 \text{ rpm}$</p>
<p>×8000, sed</p>	

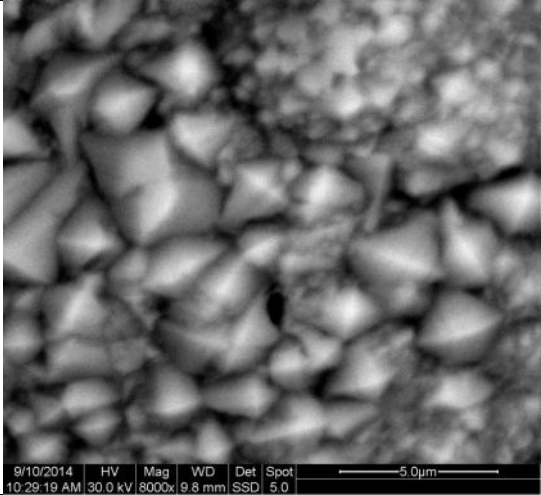
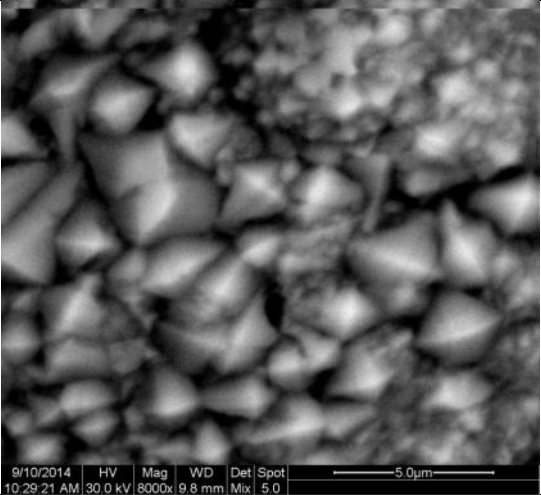
Στις μικρογραφίες 8.17. και 8.18. εμφανίζονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση τα σωματίδια που έχουν συναποτεθεί στη μεταλλική μήτρα.

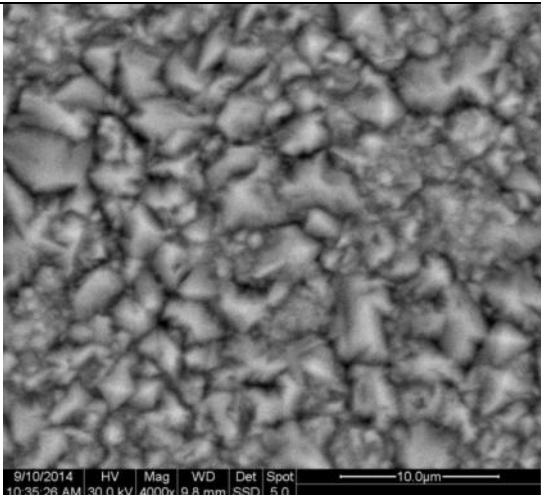
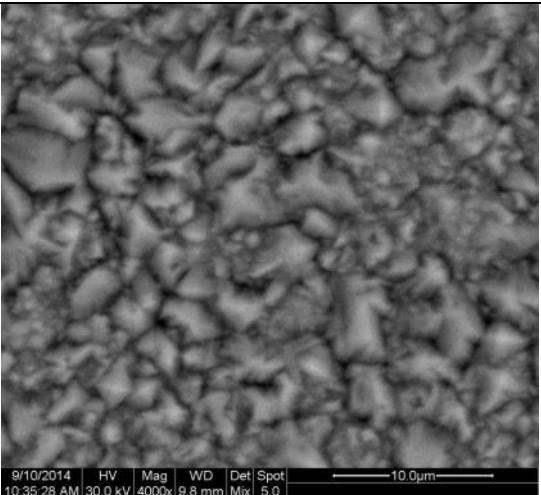
Κεφάλαιο 8. Πειραματικά αποτελέσματα

	
<p>×6000, bsd</p>	<p>×6000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.18. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος A4, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 1200 \text{ gm}$</p>
<p>×6000, sed</p>	

Β' σειρά πειραμάτων:

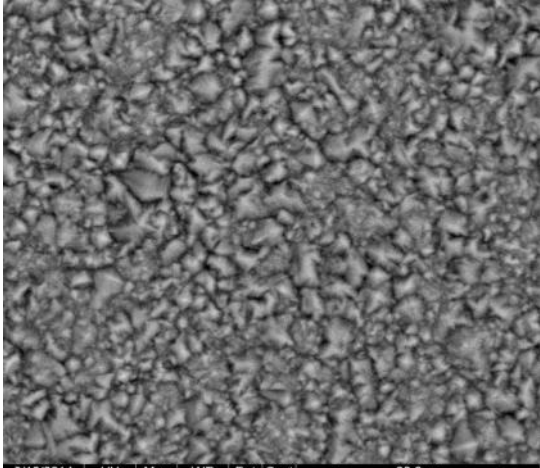
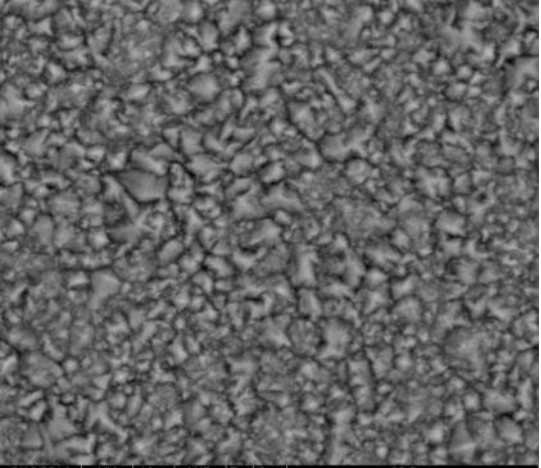
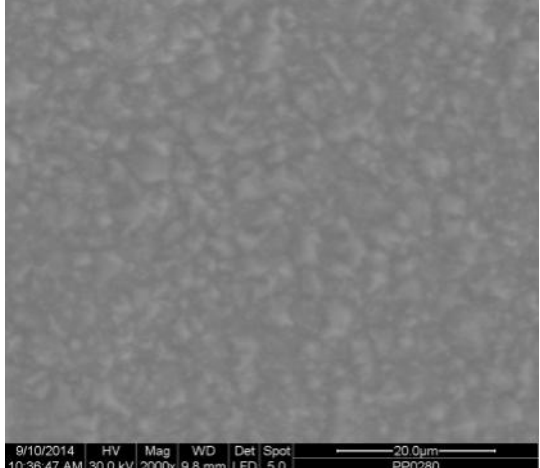
Δοκίμιο B1 ($j = 2\text{A/dm}^2$, $\Omega = 300\text{ rpm}$)

	
×8000, bsd	×8000, mix
<p>Μικρογραφία SEM 8.19. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B1, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 300\text{ rpm}$</p>	

	
×4000, bsd	×4000, mix
<p>Μικρογραφία SEM 8.20. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B1, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 300\text{ rpm}$</p>	

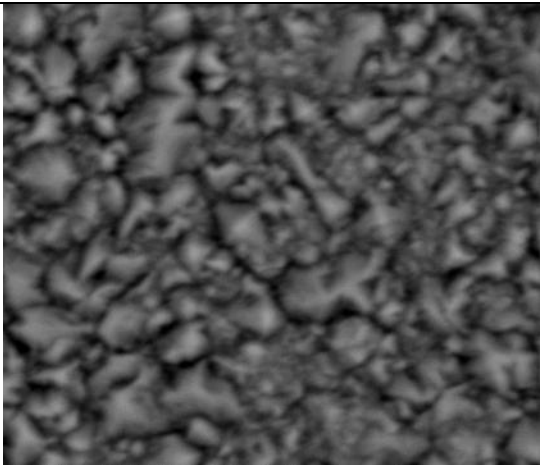
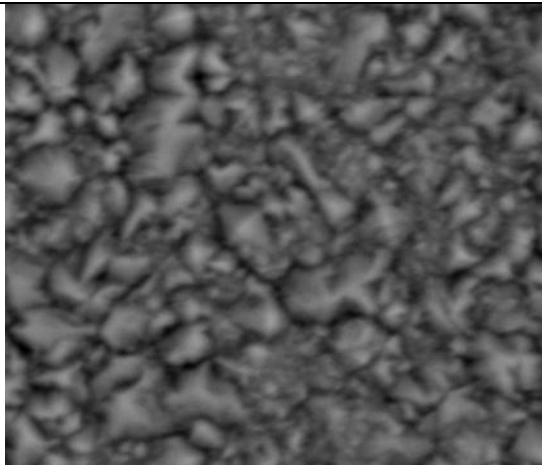
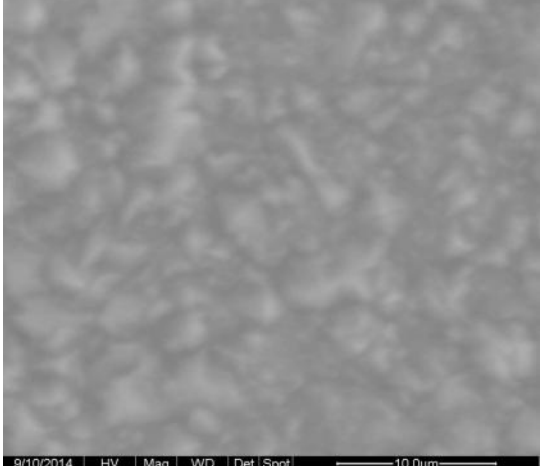
Η μικρογραφία SEM 8.19. του δοκιμίου B1, απεικονίζει κυρίως τους κρυστάλλους νικελίου κατά τον άξονα [211]. Ενώ η κρυσταλλική οργάνωση στην περιοχή του αποθέματος που περιλαμβάνεται στη μικρογραφία 8.20. χαρακτηρίζεται κυρίως από κρυστάλλους [100].

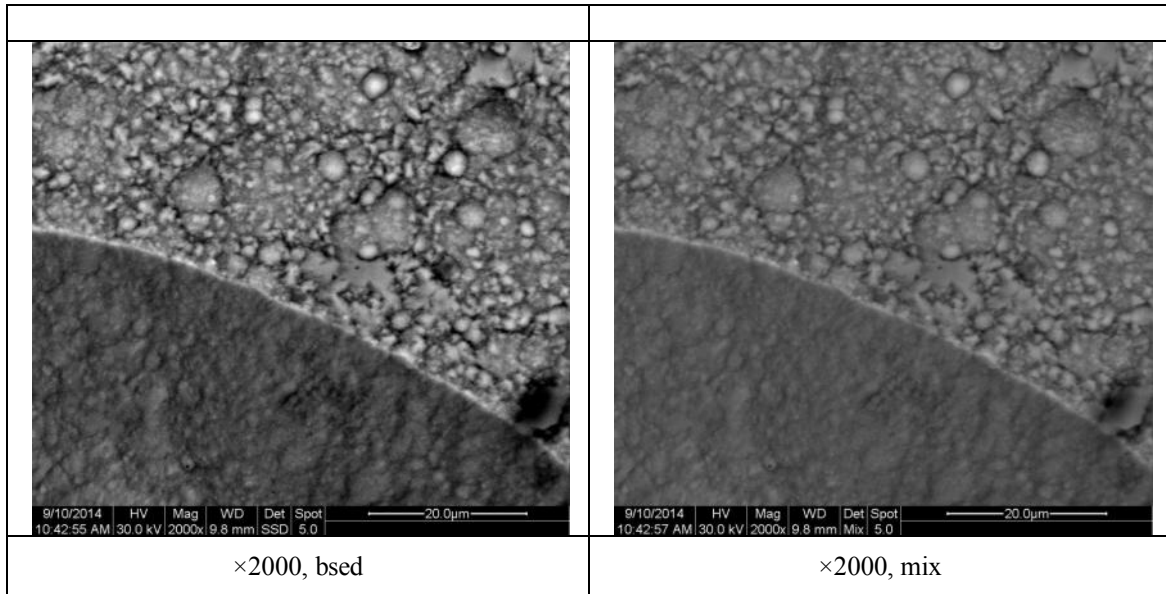
Κεφάλαιο 8. Πειραματικά αποτελέσματα

	
<p>×2000, bsed</p>	<p>×2000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.21. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος Β1, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2A/dm^2$ και $\Omega = 300 \text{ rpm}$</p>
<p>×2000, sed</p>	

Στην παραπάνω μικρογραφία, όπως και στην επόμενη, διακρίνονται [211] και [100] κρυσταλλίτες νικελίου.

Κεφάλαιο 8. Πειραματικά αποτελέσματα

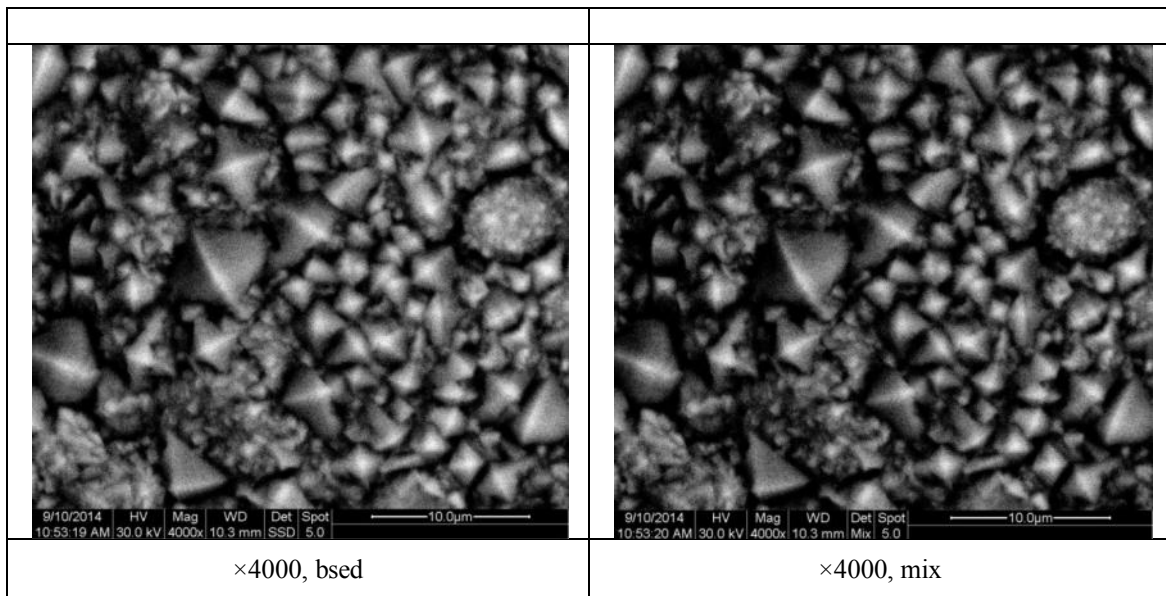
	
<p>×4000, bsed</p>	<p>×4000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.22. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B1, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2A/dm^2$ και $\Omega = 300 \text{ grm}$</p>
<p>×4000, sed</p>	



Μικρογραφία SEM 8.23.

Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B1, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 300\text{ rpm}$

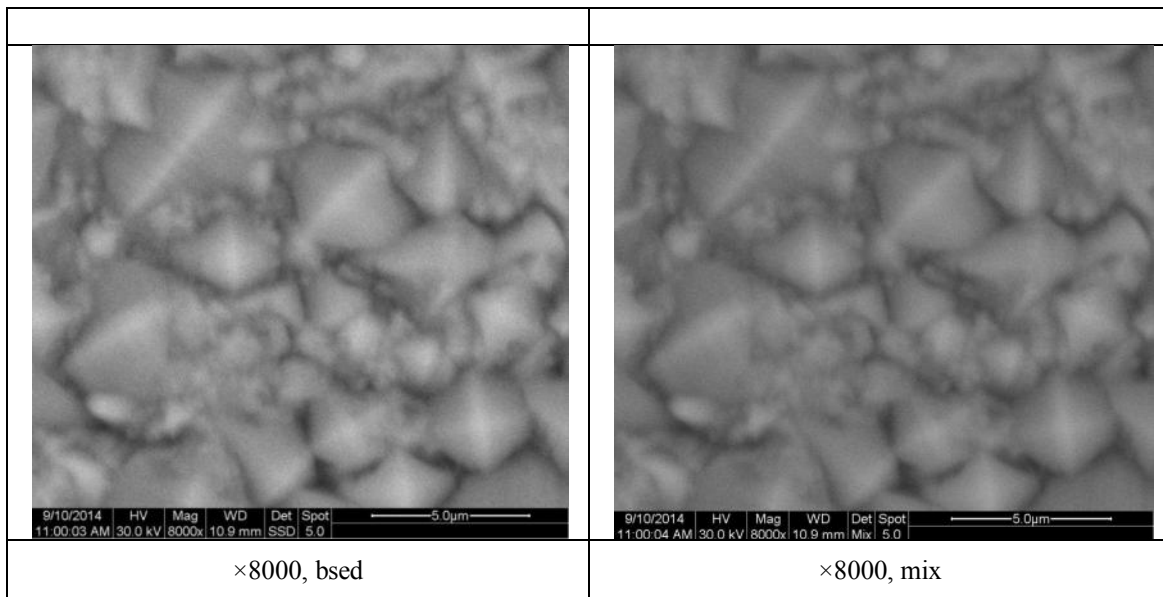
Η μικρογραφία 8.23. απεικονίζει τμήμα κρατήρα, ενώ στην μικρογραφία 8.24. διακρίνονται αρκετοί κρύσταλλοι προσανατολισμένοι κατά τον άξονα [211].



Μικρογραφία SEM 8.24.

Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B1, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 300\text{ rpm}$

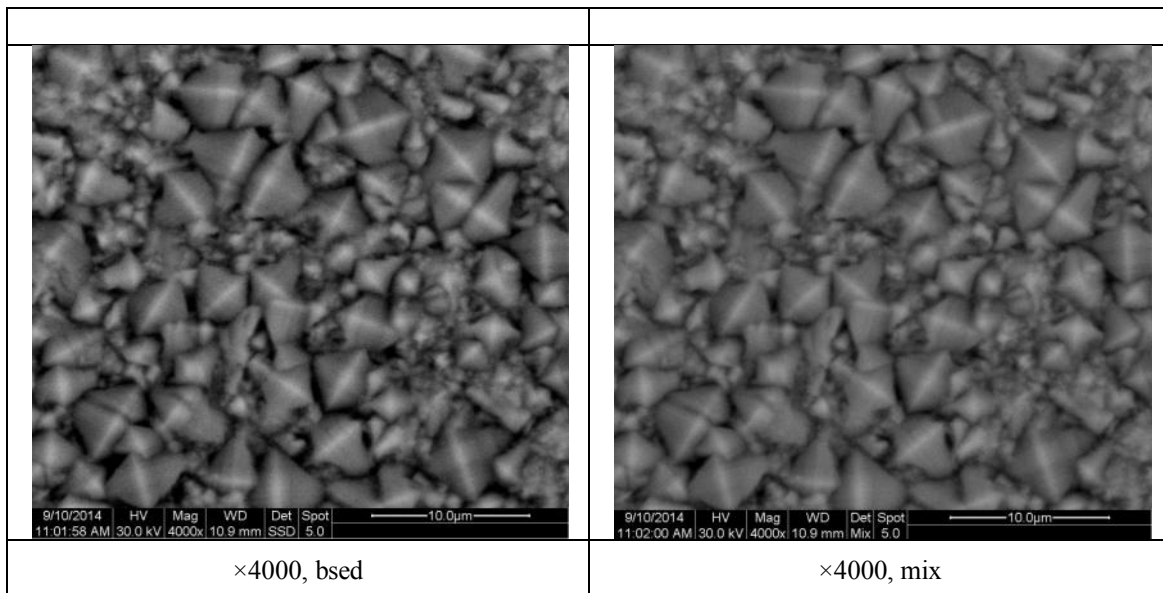
Δοκίμιο B2 ($j = 2\text{A/dm}^2$, $\Omega = 600\text{ rpm}$)



Μικρογραφία SEM 8.25.

Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B2, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 600\text{ rpm}$

Στις μικρογραφίες 8.25. - 8.30. του αποθέματος B2 απεικονίζονται σε διάφορες μεγεθύνσεις τυπικοί κρύσταλλοι νικελίου [211] και ανάμεσά τους, κρύσταλλοι προσανατολισμένοι κατά τον άξονα [100].



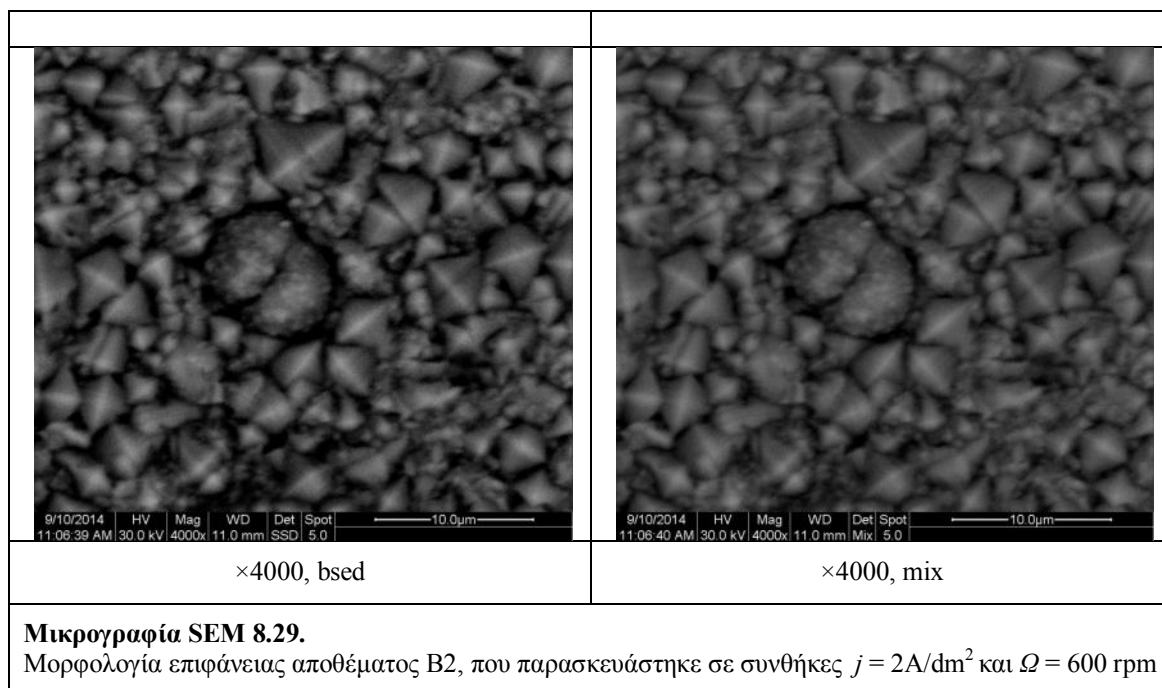
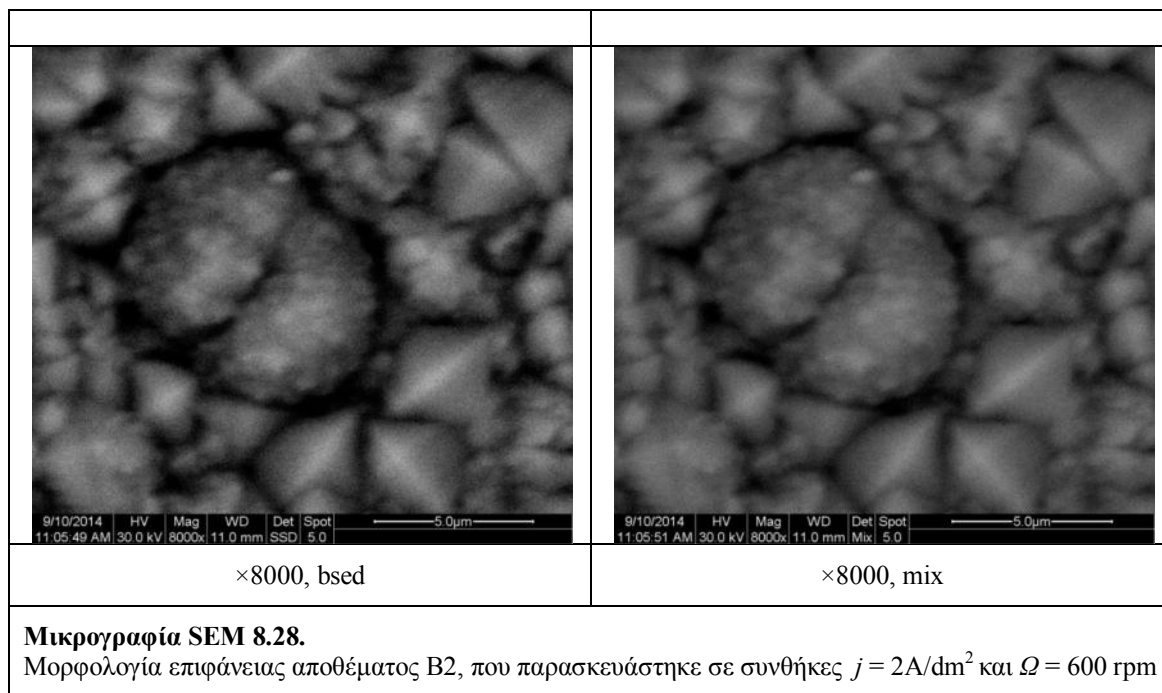
Μικρογραφία SEM 8.26.

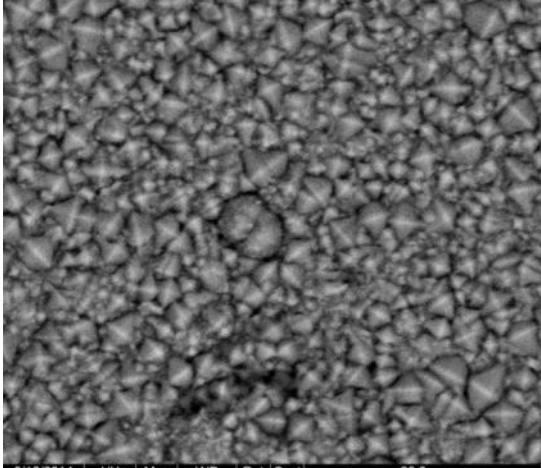
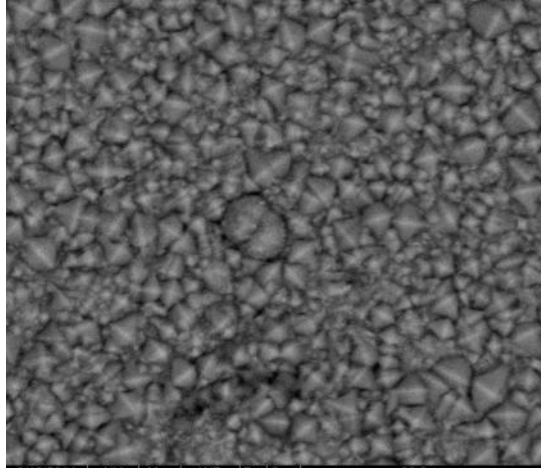
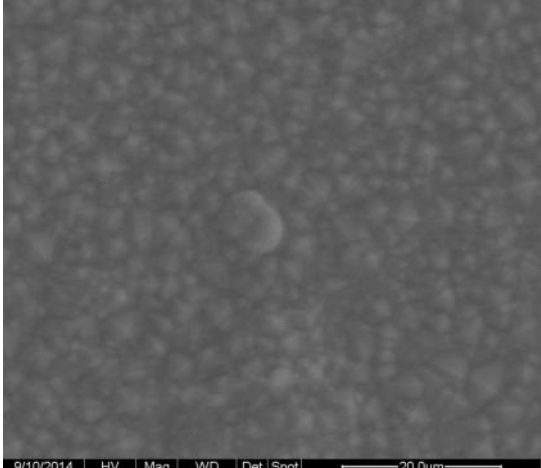
Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B2, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 600\text{ rpm}$

Κεφάλαιο 8. Πειραματικά αποτελέσματα

<p>×2000, bsed</p>	<p>×2000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.27. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B2, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2A/dm^2$ και $\Omega = 600$ rpm</p>
<p>×2000, sed</p>	

Κεφάλαιο 8. Πειραματικά αποτελέσματα

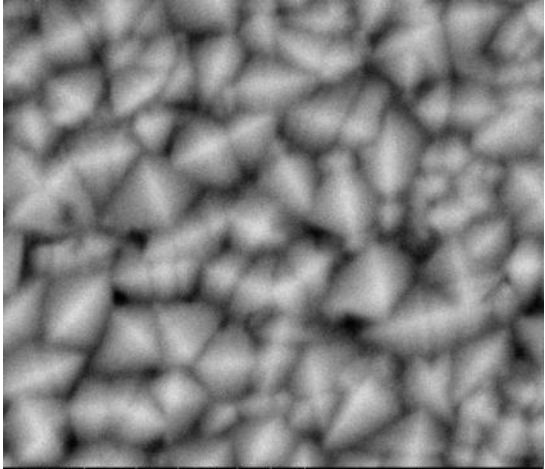
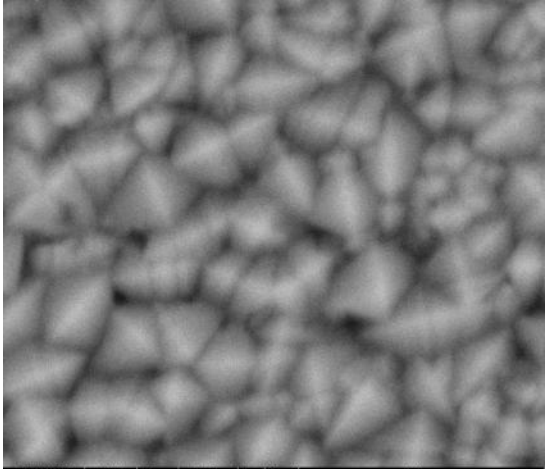


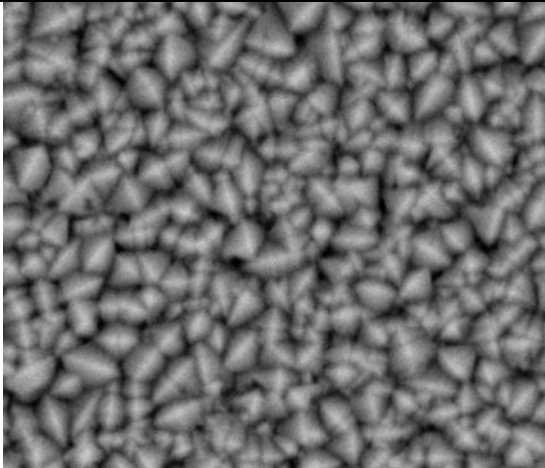
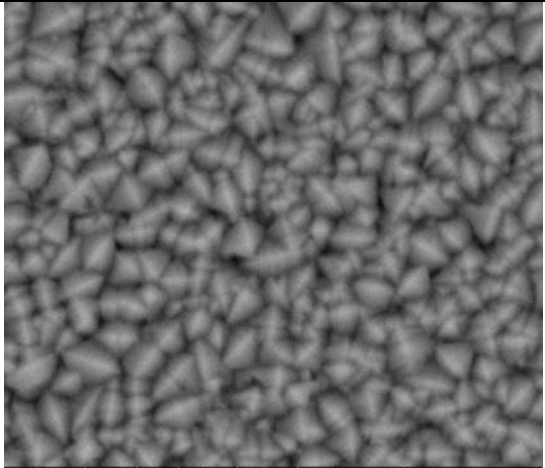
	
<p>×2000, bsd</p>	<p>×2000, mix</p>
	<p>Μικρογραφία SEM 8.30. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B2, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2A/dm^2$ και $\Omega = 600$ rpm</p>
<p>×2000, sed</p>	

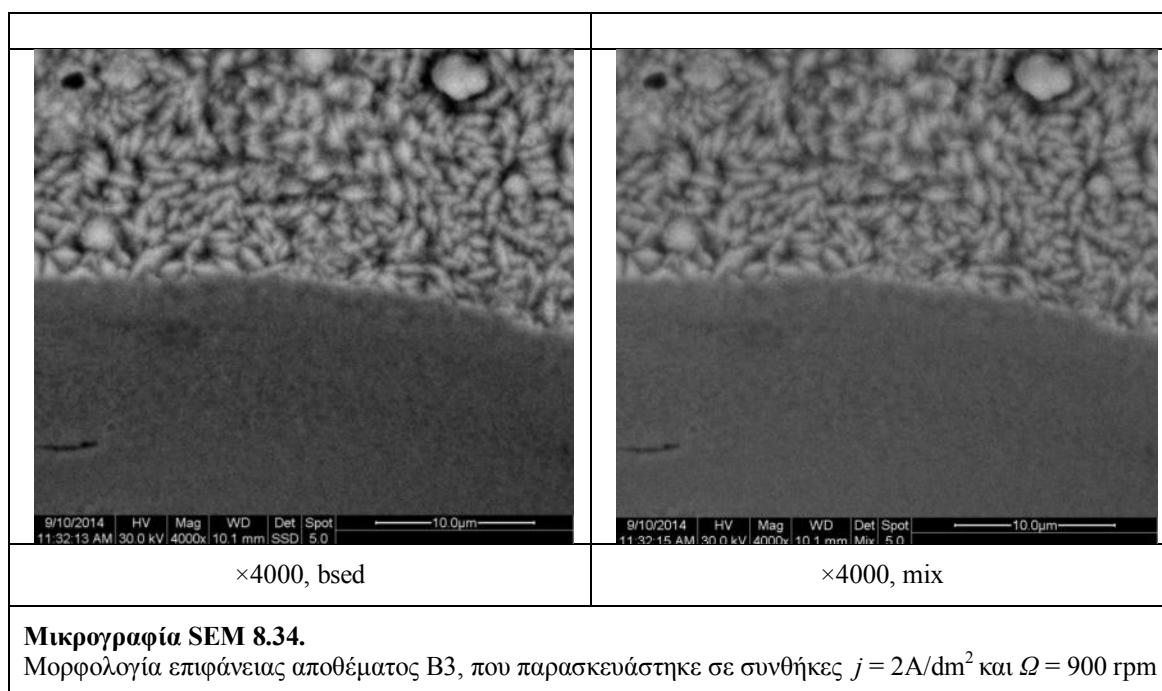
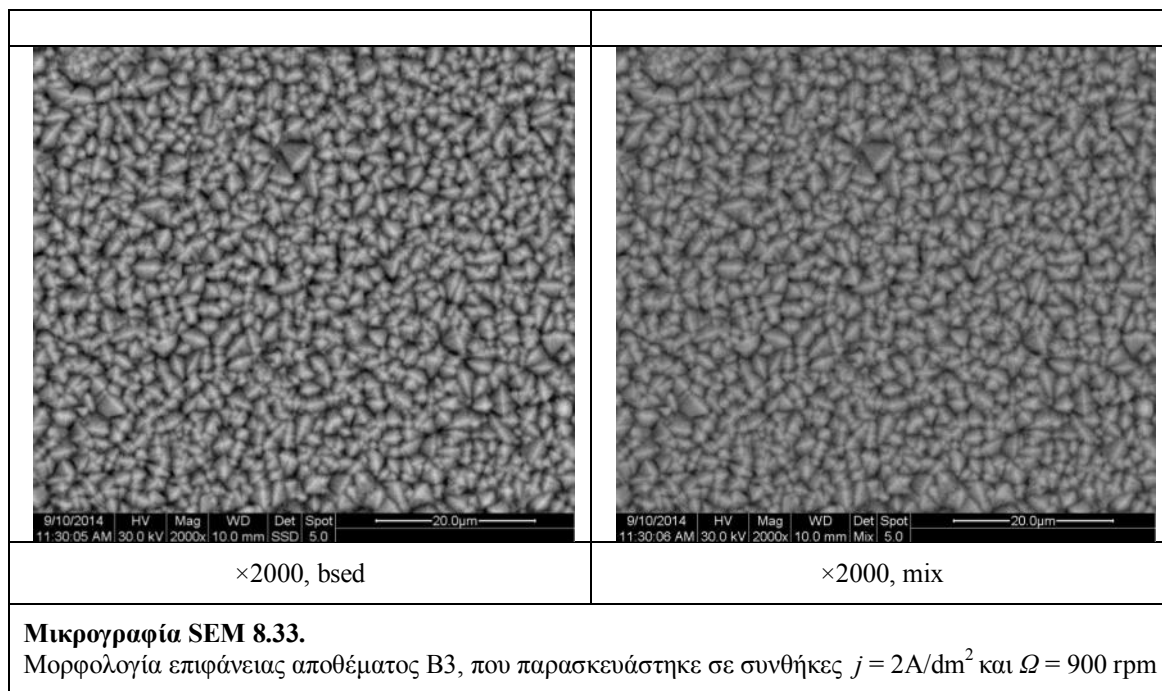
Δοκίμιο B3 ($j = 2A/dm^2$, $\Omega = 900$ rpm)

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 8.1.2., οι κρυσταλλίτες νικελίου του δοκιμίου B7 δεν ακολουθούν τον ελεύθερο τρόπο ανάπτυξης, αλλά ευνοείται μόνο ο προσανατολισμός [211], όπως αναμένεται και από το διάγραμμα προσανατολισμών του απλού αποθέματος νικελίου (Σχήμα 4.4.). Επίσης, από τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών (παράγραφος 8.1.3.) εξήχθη το συμπέρασμα ότι οι κρύσταλλοι κατά τον άξονα [211], γενικότερα για τα αποθέματα της Β' σειράς πειραμάτων, είναι καλά σχηματισμένοι κρύσταλλοι λόγω της σταθερότητας του μεγέθους τους. Για το δοκίμιο B3 ειδικότερα, το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από την παρατήρηση των αποθεμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, καθώς όπως παρουσιάζεται στις μικρογραφίες 8.31. – 8.36. που ελήφθησαν, διακρίνονται αποκλειστικά και πολύ ξεκάθαρα οι τυπικοί κρύσταλλοι κατά τον άξονα [211].

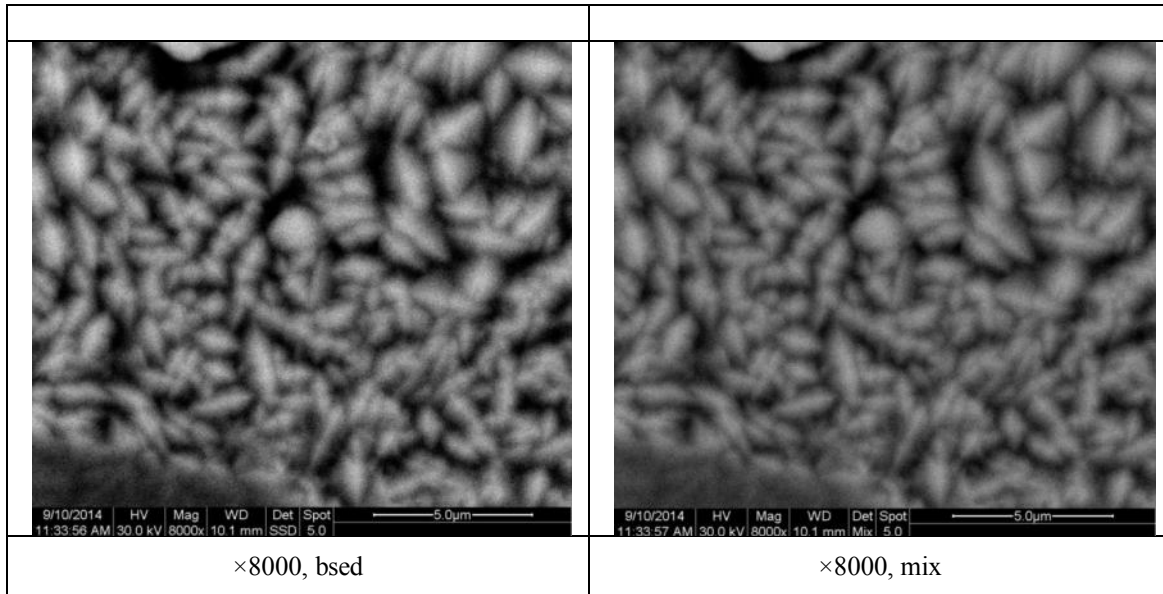
Κεφάλαιο 8. Πειραματικά αποτελέσματα

	
×8000, bsd	×8000, mix
<p>Μικρογραφία SEM 8.31. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B3, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 900\text{ rpm}$</p>	

	
×4000, bsd	×4000, mix
<p>Μικρογραφία SEM 8.32. Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B3, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 900\text{ rpm}$</p>	



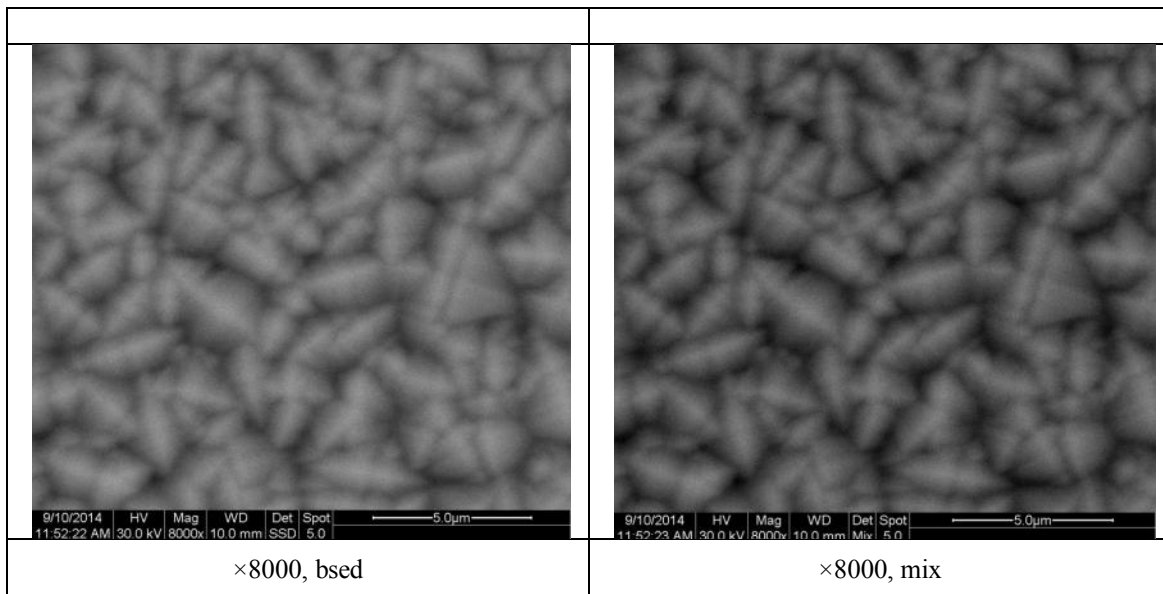
Στις μικρογραφίες 8.34. και 8.35. εμφανίζεται η κρυσταλλική οργάνωση των κρυσταλλιτών νικελίου γύρω από έναν κρατήρα.



Μικρογραφία SEM 8.35.

Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B3, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2A/dm^2$ και $\Omega = 900$ rpm

Δοκίμιο B4 ($j = 2A/dm^2$, $\Omega = 1200$ rpm)

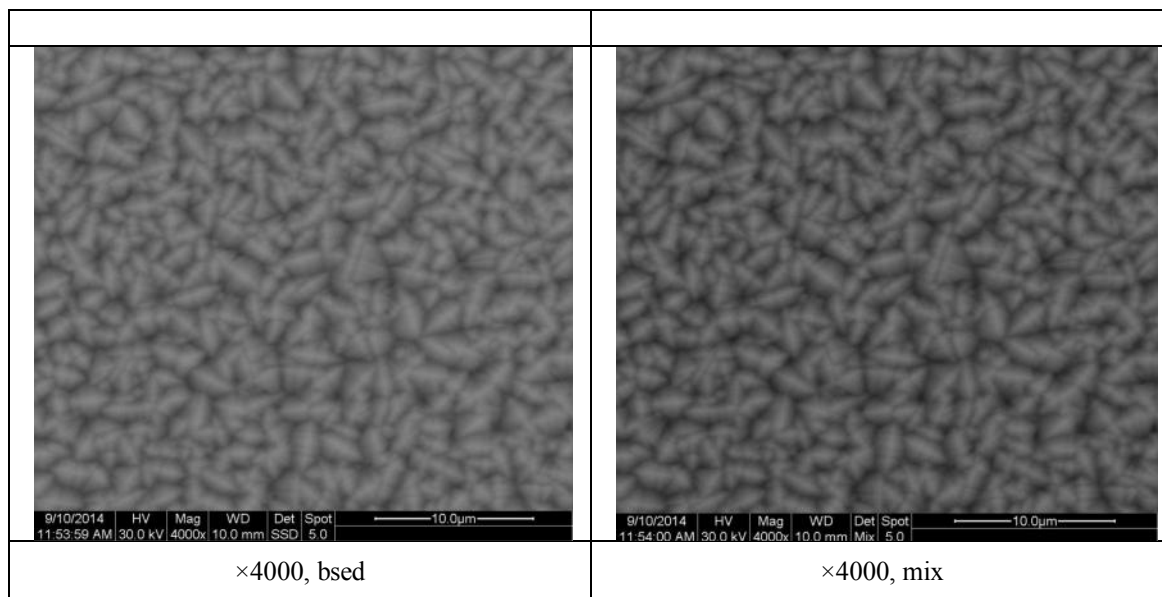


Μικρογραφία SEM 8.36.

Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B4, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2A/dm^2$ και $\Omega = 1200$ rpm

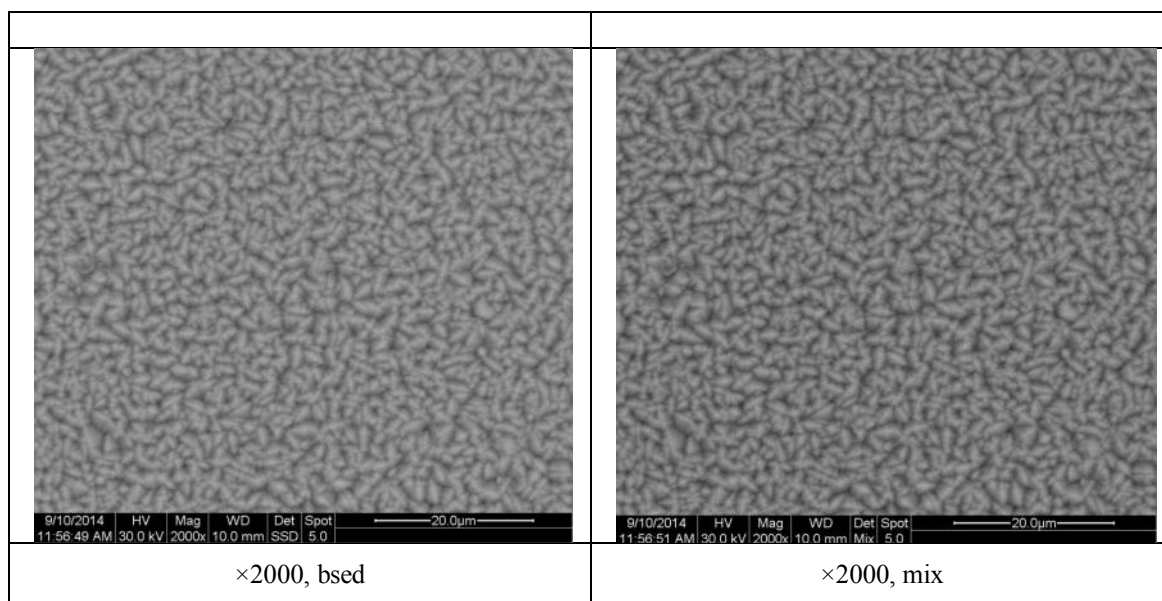
Όσον αφορά στο δοκίμιο B4, παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο με το δοκίμιο B3 και μάλιστα σε ακόμη πιο έντονο βαθμό. Οι αντίστοιχες μικρογραφίες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς απεικονίζουν ένα απόθεμα εξαιρετικά μικροκρυσταλλικό, με κρυστάλλους [211] καλά σχηματισμένους και εδραιωμένους και με αξιοσημείωτη συμπαγή δομή.

Κεφάλαιο 8. Πειραματικά αποτελέσματα



Μικρογραφία SEM 8.37.

Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B4, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 1200\text{ rpm}$



Μικρογραφία SEM 8.38.

Μορφολογία επιφάνειας αποθέματος B4, που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 1200\text{ rpm}$

8.3. Εκτίμηση του ποσοστού συναποτιθέμενων σωματιδίων

Η εκτίμηση του ποσοστού συναπόθεσης του μίγματος φουλερενίων στη μήτρα νικελίου επιτυγχάνεται κατά την ανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDAX) και την τεχνική της χαρτογράφησης (mapping), δίνοντας ημιποσοτικά αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα. Σημειώνεται ότι όλα τα αποτελέσματα είναι μεταξύ τους συγκρίσιμα καθώς η χαρτογράφηση πραγματοποιήθηκε σε όλα τα αποθέματα στην ίδια μεγέθυνση ($\times 50$).

Πίνακας 8.3. Εκτίμηση της επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητας των αποθεμάτων σε C

Δοκίμιο	j (A/dm ²)	Ω (rpm)	Προσανατολισμός	% κ.β. C
A1	5	300	[100]	7,64
A2	5	600	[211]+[100]+[110]*	2,79
A3	5	900	[211]+[110]	5,55
A4	5	1200	[211]+[110]*	2,36
B1	2	300	[211]+[100]	3,49
B2	2	600	[211]+[100]*	3,58
B3	2	900	[211]	3,25
B4	2	1200	[211]	2,42

Το πρώτο συμπέρασμα που εξάγεται από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ότι κατ' αρχήν επιτυγχάνεται η συναπόθεση των προστιθέμενων σωματιδίων μίγματος φουλερενίων στη μήτρα του νικελίου. Παρατηρείται ακόμη ότι το ποσοστό ενσωμάτωσής τους διαφέρει κατά περίπτωση, δηλαδή επηρεάζεται από τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης και συγκεκριμένα από τη μεταβολή των παραμέτρων της πυκνότητας ρεύματος, j , και της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, Ω . Στη συνέχεια ερμηνεύονται τα ποσοστά που προέκυψαν για κάθε σειρά πειραμάτων ξεχωριστά.

Α' σειρά πειραμάτων:

Σύμφωνα με τον Πίνακα 8.3., στο δοκίμιο A1 ($j = 5\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 300$ rpm) αντιστοιχεί αρκετά μεγάλο ποσοστό ενσωμάτωσης (περίπου 7,5% κ.β. σε άνθρακα), γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από τις επιβαλλόμενες υδροδυναμικές συνθήκες που επικρατούν στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα κατά την επιμετάλλωση. Τα σωματίδια, υπό αυτές τις συνθήκες, προλαβαίνουν να συναποτεθούν στη μεταλλική μήτρα. Αξίζει να σημειωθεί, επιπλέον, ότι το δοκίμιο A1 είναι αυτό με τους περισσότερους κρατήρες στην επιφάνειά του, όπως προκύπτει από την μακροσκοπική παρατήρηση των αποθεμάτων (παράγραφος 8.2.1., Εικόνα 8.1.), άρα τα τοιχώματά τους αποτελούν σημεία εύκολης ενσωμάτωσης των σωματιδίων. Όσον αφορά στο δεύτερο δοκίμιο, A2 ($j = 5\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 600$ rpm), παρατηρείται ότι το ποσοστό συναπόθεσης μειώνεται σημαντικά, καθώς ενδεχομένως η αυξημένη ταχύτητα περιστροφής της καθόδου να μην ευνοεί σε υψηλό ποσοστό τη συναπόθεση των σωματιδίων. Αντιθέτως, με ακόμη μεγαλύτερη ταχύτητα περιστροφής, για το δοκίμιο A3 ($j = 5\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 900$ rpm) εμφανίζεται σημαντική αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης (περίπου 5,6 % κ.β. C). Σημειώνεται ωστόσο ότι το δοκίμιο A3 χαρακτηρίζεται και αυτό ως απόθεμα με πολλούς κρατήρες στην επιφάνειά του. Τέλος, για το δοκίμιο A4 ($j = 5\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 1200$ rpm)

προκύπτει μειωμένο ποσοστό, γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από την υψηλή τιμή εφαρμοζόμενης ταχύτητας περιστροφής της καθόδου.

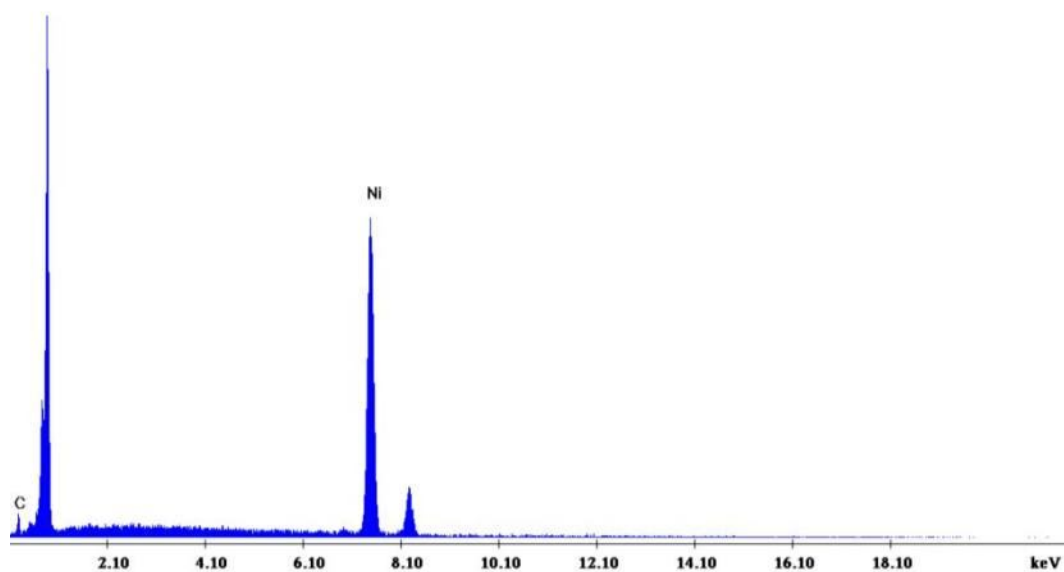
Β' σειρά πειραμάτων:

Για τα αποθέματα της Β' σειράς πειραμάτων τα ποσοστά συναποτιθέμενων σωματιδίων μίγματος φουλερενίων που παρατηρήθηκαν δεν είναι υψηλά και κυμαίνονται από C: 2,42 – 3,58 % κ.β., ωστόσο δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα. Το ποσοστό παραμένει σχετικά σταθερό με την αύξηση της ταχύτητας περιστροφής μέχρι και την τιμή των 900 rpm (δοκίμιο B3), με τις υψηλότερες τιμές να εντοπίζονται στα αποθέματα των 300 (δοκίμιο B1) και 600 (δοκίμιο B2) rpm. Με περαιτέρω αύξηση όμως της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου (δοκίμιο B4, 1200 rpm), το ποσοστό συναπόθεσης των φουλερενίων μειώνεται, γεγονός που παρατηρήθηκε και στο αντίστοιχο δοκίμιο (A4) της Α' σειράς πειραμάτων.

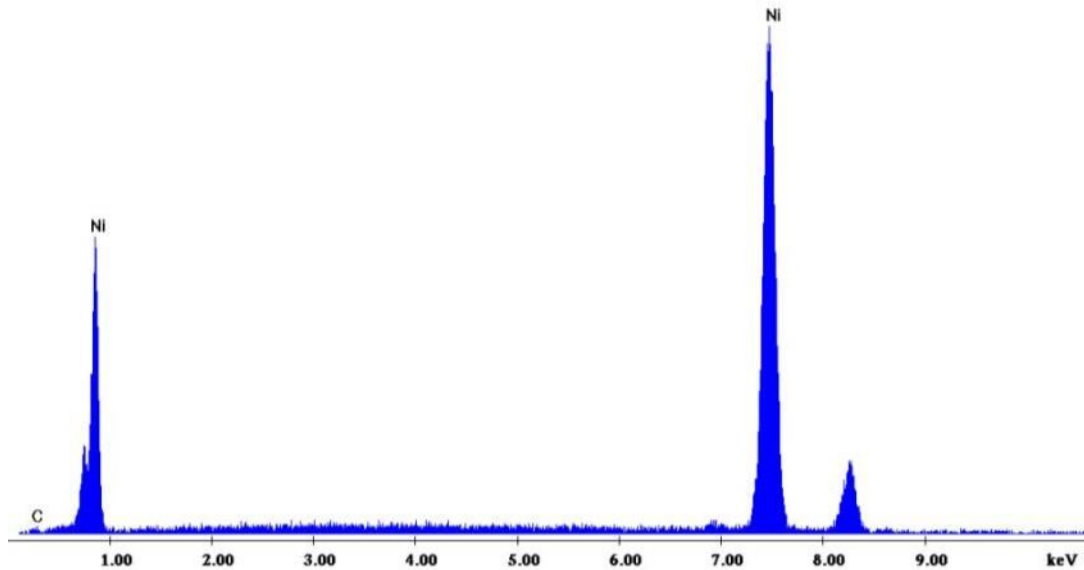
Ως συμπέρασμα από τα παραπάνω, για την επίδραση της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, μπορεί να προκύψει ότι στις χαμηλές τιμές παρατηρούνται τα σχετικά υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης, διότι η αργή περιστροφή εξασφαλίζει το χρονικό περιθώριο για να μπορέσουν τα σωματίδια να ενσωματωθούν στη μεταλλική μήτρα. Αντιθέτως, η υψηλή ταχύτητα περιστροφής δημιουργεί τέτοιες υδροδυναμικές συνθήκες εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού που εμποδίζουν τη συναπόθεση των σωματιδίων μίγματος φουλερενίων στη μήτρα νικελίου.

Όσον αφορά στην επίδραση της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος προκύπτει ότι τα υψηλότερα σχετικά ποσοστά συναπόθεσης επιτεύχθηκαν στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν κατά την Α' σειρά πειραμάτων, με την εφαρμογή, δηλαδή, της υψηλότερης πυκνότητας ρεύματος ($5\text{A}/\text{dm}^2$).

Στη συνέχεια, παρατίθενται ενδεικτικά διαγράμματα EDAX, τα οποία αποδεικνύουν την συναπόθεση-ύπαρξη φουλερενίων στο απόθεμα, μέσω της ανίχνευσης στοιχειακού C.



Σχήμα 8.1. Φάσμα EDAX του σύνθετου αποθέματος Ni/μίγματος φουλερενίων που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5\text{A}/\text{dm}^2$ και $\Omega = 900\text{ rpm}$ (5,55 % κ.β. C) (δοκίμιο A3)



Σχήμα 8.2. Φάσμα EDAX του σύνθετου αποθέματος Ni/μίγματος φουλερενίων που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 2 \text{ A/dm}^2$ και $\Omega = 600 \text{ rpm}$ (3,58 % κ.β. C) (δοκίμιο B2)

8.4. Μέτρηση μικροσκληρότητας των αποθεμάτων

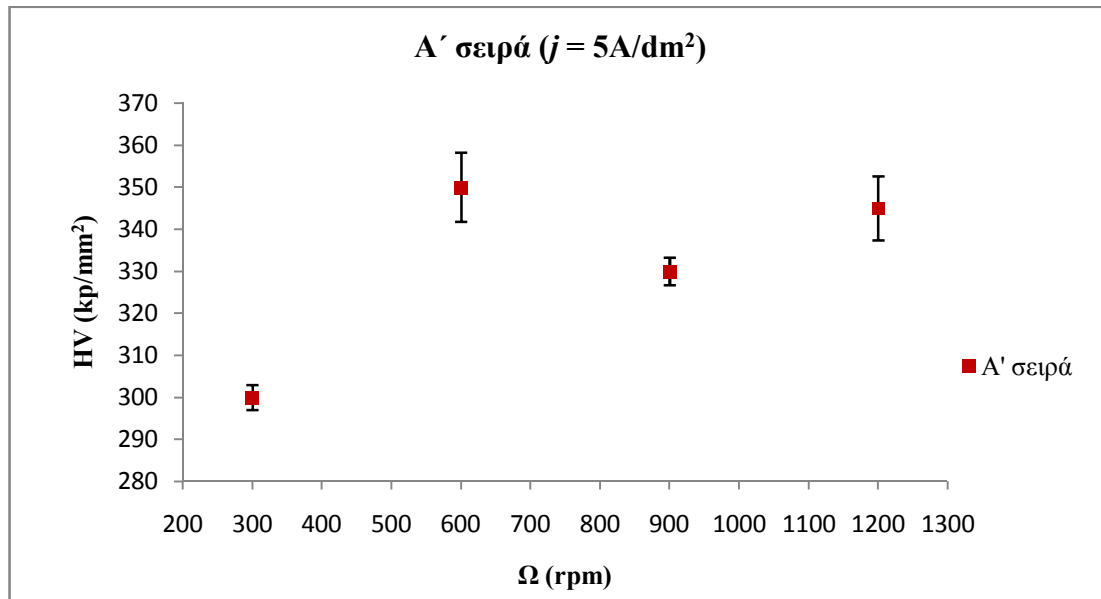
Η μικροσκληρότητα κατά Vickers των αποθεμάτων προσδιορίστηκε με τη βοήθεια μικροσκληρομέτρου Wilson Instruments, An Instron Company, μοντέλο 402MVD. Σε όλες της μετρήσεις σκληρότητας που πραγματοποιήθηκαν το επιβαλλόμενο φορτίο, F , διατηρήθηκε σταθερό, ώστε αφενός τα αποτελέσματα για όλα τα δοκίμια να είναι μεταξύ τους συγκρίσιμα, αφετέρου το αποτύπωμα του διαμαντιού να είναι ευδιάκριτο και σαφές, για να μπορεί να μετρηθεί η σκληρότητα των δοκιμίων με ακρίβεια. Το επιβαλλόμενο φορτίο που επιλέχθηκε ήταν 50 gf. Προκειμένου να προσδιοριστεί η σκληρότητα των αποθεμάτων με τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία, από κάθε δοκίμιο ελήφθησαν αρκετές μετρήσεις, για να δοθεί τελικά η μέση τιμή HV. Οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων των μετρήσεων μικροσκληρότητας κατά Vickers (HV) των επικαλύψεων συνοψίζονται στον Πίνακα 8.4.

Πίνακας 8.4. Μέσες τιμές μικροσκληρότητας κατά Vickers των σύνθετων αποθεμάτων Ni/μίγματος φουλερενίων

Δοκίμιο	$j \text{ (A/dm}^2\text{)}$	$\Omega \text{ (rpm)}$	Προσανατολισμός	HV (kp/mm ²)
A1	5	300	[100]	300
A2	5	600	[211]+[100]+[110]*	350
A3	5	900	[211]+[110]	330
A4	5	1200	[211]+[110]*	345
B1	2	300	[211]+[100]	300
B2	2	600	[211]+[100]*	280
B3	2	900	[211]	295
B4	2	1200	[211]	330

Όπως είναι φανερό από τα αποτελέσματα της μικροσκληρομέτρησης, τα σύνθετα αποθέματα Νι/μίγματος φουλερενίων εμφανίζουν μεγαλύτερη μικροσκληρότητα από τα απλά αποθέματα νικελίου που έχουν παρασκευαστεί σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, οι τιμές της οποίας κυμαίνονται στο εύρος 220-240 kp/mm^2 .

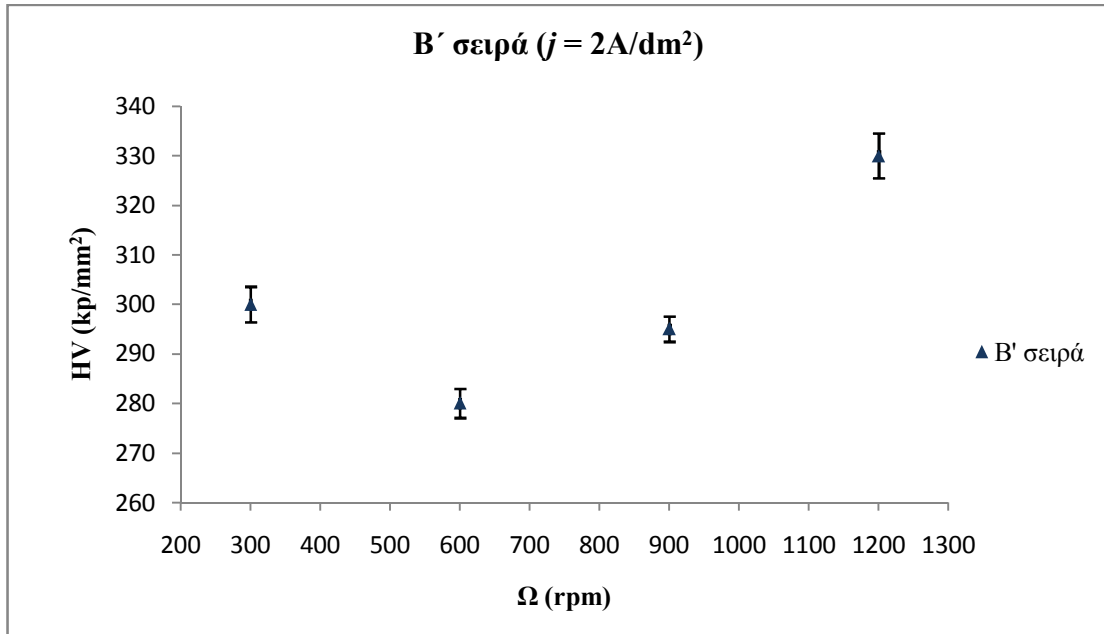
Στα Διαγράμματα 8.9. και 8.10. παρουσιάζεται η εξάρτηση της τιμής της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων συναρτήσει της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, για την Α' και Β' σειρά πειραμάτων, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 8.9. Διάγραμμα μικροσκληρότητας αποθεμάτων της Α' σειράς πειραμάτων συναρτήσει της ταχύτητας περιστροφής, Ω , της καθόδου

Α' σειρά πειραμάτων:

Όσον αφορά στα αποθέματα της Α' σειράς πειραμάτων, παρατηρείται ότι τα αποθέματα είναι σχετικά σκληρά, με τη μικροσκληρότητα να αποκτά τιμές μεταξύ 300-350 kp/mm^2 . Η μέγιστη μικροσκληρότητα εντοπίζεται στα δοκίμια Α2 και Α4, για ταχύτητες περιστροφής της καθόδου 600 και 1200 rpm, αντίστοιχα, δηλαδή εκεί που παρατηρήθηκαν τα χαμηλότερα ποσοστά συναπόθεσης αλλά και οι επιφάνειες με τους λιγότερους κρατήρες, για αυτήν τη σειρά. Εφόσον οι κρατήρες είναι λιγότεροι, το πορώδες των επικαλύψεων είναι μικρότερο, άρα και η δομή πιο συμπαγής, επομένως η μικροσκληρότητα είναι αυξημένη. Αντίθετα, στα αποθέματα των 300 και 900 rpm, δηλαδή στα δοκίμια Α1 και Α3, αντίστοιχα, η μικροσκληρότητα είναι μειωμένη, με το πιο μαλακό (χαμηλότερη σκληρότητα) δοκίμιο να είναι αυτό των 300 rpm (Α1), με τιμή μικροσκληρότητας 300 kp/mm^2 . Το συγκεκριμένο απόθεμα όμως είχε χαρακτηριστεί από το υψηλότερο ποσοστό συναπόθεσης και σημαντικό αριθμό κρατήρων στην επιφάνεια.



Διάγραμμα 8.10. Διάγραμμα μικροσκληρότητας αποθεμάτων της Β' σειράς πειραμάτων συναρτήσει της ταχύτητας περιστροφής, Ω , της καθόδου

B' σειρά πειραμάτων:

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων κυμαίνεται μεταξύ 280-330 kp/mm^2 . Το σκληρότερο απόθεμα είναι το B4 (1200 rpm), το οποίο χαρακτηρίστηκε και προηγουμένως ως ένα απόθεμα εξαιρετικά μικροκρυσταλλικό, με κρυστάλλους [211] καλά σχηματισμένους και εδραιωμένους και με αξιοσημείωτη συμπαγή δομή.

Γενικότερα παρατηρείται ότι οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος $j = 5\text{A/dm}^2$ (Α' σειρά) εμφανίζουν υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας από αυτές που παρασκευάστηκαν με εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος $j = 2\text{A/dm}^2$ (Β' σειρά).

8.5. Βιβλιογραφία 8^{ου} Κεφαλαίου

[217] N. Spyrellis, *Thèse de 3ème cycle*, Paris (1974)

III. Συμπεράσματα – Προοπτικές

9. Συμπεράσματα – Προοπτικές

9.1. Συμπεράσματα

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/μίγματος φουλερενίων (μίγμα C₆₀, C₇₀ και ανώτερων φουλερενίων), πάνω σε ορειχάλκινα υποστρώματα, υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος, απουσία προσθέτων, για διάφορες τιμές εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος, j , και ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, Ω . Σε όλα τα πειράματα που διενεργήθηκαν χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό λουτρό τύπου Watts, του οποίου η θερμοκρασία και το pH διατηρήθηκαν σταθερά στους 50 °C, και στην τιμή 4,4, αντίστοιχα. Τα σωματίδια του μίγματος φουλερενίων βρίσκονταν ομογενώς διασπαρμένα στο λουτρό της επιμετάλλωσης καθώς κατά την ηλεκτραπόθεση εφαρμόστηκε ισχυρή μαγνητική ανάδευση. Κατά το στάδιο χαρακτηρισμού των αποθεμάτων, με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-X μελετήθηκε η κρυσταλλική δομή των αποθεμάτων και με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας μελετήθηκε η μορφολογία της επιφάνειας των επικαλύψεων και εκτιμήθηκε το ποσοστό συναπόθεσης των φουλερενίων στη μεταλλική μήτρα. Επιπλέον, με τη μέθοδο μικροσκληρομέτρησης Vickers προσδιορίστηκε η μικροσκληρότητα των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων.

Στον Πίνακα 9.1. παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα που ελήφθησαν.

Πίνακας 9.1. Ιδιότητες σύνθετων επικαλύψεων Ni/μίγματος φουλερενίων

Δοκίμιο	j (A/dm ²)	Ω (rpm)	Προσανατολισμός	Μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)	Ποσοστό ενσωμάτωσης (% κ.β. C)	HV (kp/mm ²)
A1	5	300	[100]	34 [100]	7,64	300
A2	5	600	[211]+[100]+[110]*	32 [100]	2,79	350
A3	5	900	[211]+[110]	30 [100]	5,55	330
A4	5	1200	[211]+[110]*	29 [100]	2,36	345
B1	2	300	[211]+[100]	35 [211]	3,49	300
B2	2	600	[211]+[100]*	36 [211]	3,58	280
B3	2	900	[211]	35 [211]	3,25	295
B4	2	1200	[211]	35 [211]	2,42	330

Ακολουθεί ανακεφαλαίωση των βασικών συμπερασμάτων που προέκυψαν στα διάφορα στάδια της διπλωματικής εργασίας.

- Η προσθήκη μίγματος C₆₀, C₇₀ και ανώτερων φουλερενίων και η μεταβολή των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης και συγκεκριμένα η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος, j και της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, Ω , είναι δυνατόν να μεταβάλλουν την προσανατολισμένη ανάπτυξη των αποθεμάτων. Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X διαπιστώθηκε ότι ο προσανατολισμός [100], ο οποίος θεωρείται ο πλέον ελεύθερος από παρεμπόδιση τρόπος κρυσταλλικής ανάπτυξης, διατηρείται στο δοκίμιο που παρασκευάστηκε σε πυκνότητα ρεύματος $j = 5\text{A/dm}^2$ και ταχύτητα περιστροφής της

καθόδου 300 grm και παραμένει, σε μικρότερο όμως ποσοστό, στο δοκίμιο που παρασκευάστηκε για $j = 5\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 600$ grm. Στα υπόλοιπα αποθέματα της σειράς αυτής εξαφανίζεται πλήρως. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρουσία των σωματιδίων μίγματος φουλερενίων εντός της μεταλλικής μήτρας και στις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης τα οποία παρεμποδίζουν αυτήν την ελεύθερη ανάπτυξη των κρυστάλλων του νικελίου και έτσι επικρατούν οι υψηλά παρεμποδιζόμενοι προσανατολισμοί [211] και [110]. Αντίθετα, τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν για $j = 2\text{A/dm}^2$ και ταχύτητες περιστροφής της καθόδου ίσες με 300, 600, 900 και 1200 grm, διατηρούν την προσανατολισμένη ανάπτυξη προς τον άξονα [211] σε όλες τις περιπτώσεις και κυρίως στις υψηλές ταχύτητες. Στις χαμηλές ταχύτητες περιστροφής ένα ποσοστό των κρυσταλλιτών ακολουθεί τον κρυσταλλογραφικό άξονα [100].

- Σύμφωνα με την μακροσκοπική παρατήρηση διαπιστώνεται ότι τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν δεν είναι ιδιαίτερα λεία και στιλπνά, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται έντονη παρουσία κρατήρων και βελονισμών λόγω της έκλυσης αερίου υδρογόνου στην κάθοδο.
- Από τη μικροσκοπική μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, SEM, συμπεραίνεται ότι η δομή των αποθεμάτων είναι αρκετά συμπαγής και μικροκρυσταλλική, ενώ διακρίνονται τα διεσπαρμένα σωματίδια μίγματος φουλερενίων και οι προσανατολισμένοι κρύσταλλοι του νικελίου με τα εμφανή τυπικά χαρακτηριστικά τους.
- Από τις αναλύσεις με την τεχνική της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας, EDAX, αρχικά συμπεραίνεται ότι η συναπόθεση των σωματιδίων μίγματος φουλερενίων στη μήτρα νικελίου είναι επιτυχής. Βρέθηκε ότι το ποσοστό του άνθρακα που ανιχνεύεται στα δοκίμια κυμαίνεται μεταξύ 2,36% - 7,64% κ.β., με το μεγαλύτερο ποσοστό να επιτυγχάνεται στο απόθεμα που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 300$ grm. Γενικότερα παρατηρήθηκε ότι στις υψηλές τιμές εφαρμοζόμενης ταχύτητας περιστροφής της καθόδου εμφανίζονται χαμηλότερα ποσοστά συναπόθεσης, λόγω των υδροδυναμικών συνθηκών που επικρατούν εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού.
- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μικροσκληρομέτρησης κατά Vickers, όλα τα αποθέματα Ni/μίγματος φουλερενίων που παρασκευάστηκαν, εμφανίζουν μεγαλύτερη μικροσκληρότητα από τα απλά αποθέματα Ni που έχουν παρασκευαστεί σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Οι τιμές μικροσκληρότητας που προέκυψαν κυμαίνονται μεταξύ 280-350 kp/mm^2 , με τη μεγαλύτερη τιμή να εμφανίζεται στο απόθεμα που παρασκευάστηκε σε συνθήκες $j = 5\text{A/dm}^2$ και $\Omega = 600$ grm. Γενικότερα, η εφαρμογή της υψηλότερης πυκνότητας ρεύματος (5A/dm^2) οδήγησε στην παρασκευή σκληρότερων αποθεμάτων.

9.2. Προτάσεις – Προοπτικές έρευνας

Οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου, και ιδιαίτερα τα συστήματα στα οποία η διεσπαρμένη φάση αποτελείται από κεραμικά σωματίδια, έχουν αποτελέσει εδώ και δεκαετίες αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας. Η μελέτη, ωστόσο, της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης φουλερενίων σε μεταλλική μήτρα βρίσκεται σε πολύ αρχικό στάδιο. Αν η διαπίστωση αυτή συνδυαστεί με το γεγονός ότι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση επηρεάζεται από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, τότε προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι δυνατότητες που προσφέρονται για περαιτέρω διερεύνηση στο αντικείμενο των συστημάτων μεταλλικής μήτρας/φουλερενίων, είναι πάρα πολλές.

Με βάση τα παραπάνω, και συγκεκριμένα όσον αφορά στα συστήματα όπου η μεταλλική μήτρα αποτελείται από νικέλιο, στις προτάσεις για έρευνα περιλαμβάνονται:

- η παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων μήτρας νικελίου/φουλερενίων σε περισσότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος, j , και ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, Ω ,
- η πραγματοποίηση σύνθετων αποθεμάτων μήτρας νικελίου/φουλερενίων με εφαρμογή διαφορετικών συνθηκών πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, όπως παλμικό ρεύμα ή παλμικό ρεύμα μεταβαλλόμενης φοράς, και για διαφορετικές τιμές των αντίστοιχων παραμέτρων τους,
- η μελέτη της επίδρασης της τιμής του pH του ηλεκτρολύτη στη δομή και τις ιδιότητες των αποθεμάτων,
- η παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων μήτρας νικελίου/φουλερενίων με χρήση προσθέτων, οργανικών ή μη, στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδρασή τους στη δομή και τις ιδιότητες των επικαλύψεων,
- η διερεύνηση της επίδρασης της τιμής της συγκέντρωσης των φουλερενίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό της επινικέλωσης στο ποσοστό συναπόθεσής τους στη μεταλλική μήτρα,
- ο έλεγχος και άλλων ιδιοτήτων των επικαλύψεων, όπως είναι η τραχύτητά τους αλλά και άλλες μηχανικές ιδιότητες, η αντοχή τους στη διάβρωση, η συμπεριφορά τους έπειτα από θερμική κατεργασία, και ιδιαίτερος οι τριβολογικές και λιπαντικές ιδιότητές τους.

Βιβλιογραφία

- [1] W.D. Callister, Jr., «*Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*», 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008
- [2] Μ.Σ. Μπουρουσιάν, «*Χημεία στερεάς κατάστασης*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2005
- [3] <http://www.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy>
- [4] Γ.Μ. Τσαγκάρης, «*Δομή και Ιδιότητες της στερεάς κατάστασης*», ΕΜΠ, Αθήνα 2001
- [5] Γ. Δ. Χρυσουλάκης, Δ. Ι. Παντελής, «*Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*», 2^η έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008
- [6] Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη, Σημειώσεις από τις παραδόσεις του μαθήματος «*Ειδικά κεφάλαια Ανόργανης Χημείας*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2010
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice
- [8] Γ. Χαϊδεμενόπουλος, «*Φυσική μεταλλουργία*», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Θεσσαλίας, Βόλος, 2000
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Miller_Indices_Cubes.svg
- [10] Ν. Σ. Σπυρέλλης, «*Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*», ΕΜΠ, Αθήνα, 1997
- [11] Σ. Λιοδάκης, «*Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία*», Εκδόσεις Παρισιάνου, Αθήνα, 2003
- [12] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- [13] http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Ni.htm
- [14] <http://www.larco.gr/el.nickel.php>
- [15] <http://www.nickel-alloys.net/>
- [16] J. Vernon, «*Introduction to Engineering Materials*», 3rd edition, MacMillan Press Ltd, 1992
- [17] J.R. Davis, «*Nickel, Cobalt, and Their Alloys*», ASM International, 2000
- [18] J. A. Jacobs, T.F. Kilduff, «*Engineering Materials Technology: Structures, Processing, Properties and Selection*», 5th edition, Pearson, Prentice Hall, New Jersey, 2005
- [19] M. Di Ventra, S. Evoy, J.R. Heflin Jr. (editors), «*Introduction to nanoscale science and technology*», Springer, USA, 2004
- [20] J. McMurry, «*Οργανική Χημεία*», Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2010
- [21] J.P. Bourgoin, A. Loiseau, J.F. Nierengarten, «*Fullerenes and Carbon Nanotubes*», In: Nanoscience: Nanotechnologies and Nanophysics, Edited by: C. Dupas, P. Houdy, M. Lahmani, Springer, E-MRS (European Materials Research Society), 2004
- [22] S. Iijima, «*Helical microtubules of graphitic carbon*», *Nature* 354 (1991) p. 56–58
- [23] E. Osawa, *Kagaku*, 25 (1970) p. 854–863 (στα Ιαπωνικά)
- [24] E. Osawa, *Chem. Abstr.* 74 (1971) 75698v
- [25] D.E.H. Jones, *New Scientist* 32 (1966) p. 245
- [26] D.E.H. Jones, «*Hollow molecules*», In: The Inventions of Daedalus, Freeman: Oxford, 1982, p. 118-119
- [27] H. Kroto, «*Symmetry, Space, Stars and C₆₀*», *Reviews of Modern Physics* 69 (3) (1997) p. 703-722
- [28] E.A. Rohfling, D.M. Cox, A. Kaldor, «*Production and characterization of supersonic carbon cluster beams*», *J. Chem. Phys.* 81 (1984) p. 3322-3330
- [29] Ε. Νταραράς, «*Φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων σε οξειδωτικούς φορείς φουλερενίων*», Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2008
- [30] A. Jorio, G. Dresselhaus, «*Fullerenes and Carbon Nanotubes*», In: Encyclopedia of Physical Science and Technology (3rd Edition), Academic Press, 2003
- [31] Peter. J. F. Harris, «*Carbon Nanotubes and Related Structures New Materials for the Twenty-first Century*», Cambridge University Press, 1999
- [32] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, «*C₆₀-buckminsterfullerene*», *Nature* 318 (1985) p. 162-163
- [33] Κ. Α. Χαριτίδης, «*Νανοδομές & Νανοϋλικά, Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2007
- [34] D.R. Huffman, «*Synthesis, structure and properties of fullerenes*», In: Nanomaterials: Synthesis, properties and applications, Edited by: A.S. Edelstein, R.C. Cammarata, Taylor and Francis, NY, 1996
- [35] *Science*, Vol. 254, Issue 5039, 1991, 20 December
- [36] Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, «*Solid C₆₀ - a new form of carbon*», *Nature* 347 (1990) p. 354-8
- [37] Q. Chen, Z. Huang, «*Carbon based Nanostructures*», In: Micromanufacturing and Nanotechnology, Edited by: N.P. Mahalik, Springer, 2006
- [38] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, «*Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*», Elsevier Science, 1996

- [39] F. Cataldo, «The impact of a fullerene-like concept in carbon black science», *Carbon* 40 (2002) p. 157–162
- [40] A. Hirsch, M. Brettreich, «*Fullerenes, Chemistry and Reactions*», Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [41] B.C. Yadav, R. Kumar, «Structure, properties and applications of fullerenes», *International Journal of Nanotechnology and Applications* 2 (1) (2008) p. 15–24
- [42] Guozhong Cao, «*Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*», Imperial College Press, 2004
- [43] «*The Remarkable Properties of C₆₀: in Chemistry, Symmetry and Graph Theory*», http://www.math.ups.edu/~bryans/Current/Journal_Spring_2002/300_MDiss_2002.pdf
- [44] S. Saito, A. Oshiyama, «Electronic and geometric structures of C₇₀», *Phys. Rev. B* 44 (1991) p. 11532-11535
- [45] B.L. Zhang, C.Z. Wang, K.M. Ho, «Structures of large fullerenes: C₆₀ to C₉₄», *Chem. Phys. Lett.* 193 (1992) p. 225-230
- [46] E. Diederich, R.L. Whetten, «Beyond C₆₀: the higher fullerenes», *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) p. 119-126
- [47] H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, E. Diederich, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma, R.L. Whetten, «Characterization of the soluble all-carbon molecules C₆₀ and C₇₀», *J. Phys. Chem.* 94 (1990) p. 8630-8633
- [48] S. Saito, S.I. Sawada, N. Hamada, A. Oshiyama, «Electronic and geometric structures of fullerenes», *Mater. Sci. Eng. B* 19 (1993) p. 105-110
- [49] J.N. Sherwood (editor), «*The Plastically Crystalline State*», John Wiley, Chichester, 1979
- [50] Q.M. Zhang, J.Y. Yi, J. Bernholc, «Structure and dynamics of solid C₆₀», *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) p. 2633-2636
- [51] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, «Crystal structure and bonding of ordered C₆₀», *Nature* 353 (1991) p. 147-149
- [52] P.A. Heiney, G. B. M. Vaughan, J.E. Fischer, N. Coustel, D.E. Cox, J.R.D. Copley, D.A. Neumann, W.A. Kamitakahara, K.M. Creegan, D.M. Cox, J.P. McCauley, Jr., A.B. Smith, III, «Discontinuous volume change at the orientational-ordering transition in solid C₆₀», *Phys. Rev. B* 45 (1992) 4544(R)
- [53] B. Sundqvist, «The structures and properties of C₆₀ under pressure», *Physica B: Condensed Matter* 265 (1–4) (1999) p. 208–213
- [54] K. Prassides, «Structure and Dynamics of C₆₀ and C₇₀», *Electronic Properties of Fullerenes*, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 117, 1993, p. 139-145
- [55] G. A. Samara, J. E. Schirber, B. Morosin, L. V. Hansen, D. Loy, A. P. Sylwester, «Pressure dependence of the orientational ordering in solid C₆₀», *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) p. 3136-3139
- [56] L.M. Grevnov, «Fullerites and their derivatives: structure, properties and their possible formation in iron-based powder materials», *Metallurgist* 48 (7–8) (2004) p. 345-352
- [57] V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, V.N. Denisov, G.A. Dubitsky, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin, M.Yu. Popov, «Ultrahard and superhard carbon phases produced from C₆₀ by heating at high pressure: structural and Raman studies», *Phys. Lett. A* 205 (1995) p. 208–216
- [58] V.D. Blank, V.N. Denisov, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin, N.R. Serebryanaya, G.A. Dubitsky, S.N. Sulyanov, M.Yu. Popov, N.A. Lvova, S.G. Buga, G.N. Kremkova, «Hard disordered phases produced at high-pressure-high-temperature treatment of C₆₀», *Carbon* 36 (9) (1998) p. 1263–1267
- [59] V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, K. Gogolinsky, V. Reshetov, «Ultrahard and superhard phases of fullerite C₆₀: Comparison with diamond on hardness and wear», *Diamond and Related Materials* 7 (2–5) (1998) p. 427-431
- [60] R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, «Electronic structure and bonding in icosahedral C₆₀», *Chem. Phys. Lett.* 125 (1986) p. 459-464
- [61] R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, «Rehybridization and π -orbital alignment: the key to the existence of spheroidal carbon clusters», *Chem. Phys. Lett.* 131 (1986) p. 165-169
- [62] S.H. Yang, C.L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky, R.E. Smalley, «UPS of buckminsterfullerene and other large clusters of carbon», *Chem. Phys. Lett.* 139 (3–4) (1987) p. 233–238
- [63] A. F. Hebard, *Physics Today* 45 (1992) 26
- [64] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, «Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀», *Nature* 350 (1991) p. 600-601

- [65] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zaharak and A. V. Makhija, «Superconductivity at 28 K in Rb_xC_{60} », *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) p. 2830-2832
- [66] K. Holczer, O. Klein, S. M. Huang, R. B. Kaner, K. J. Fu, R. L. Whetten and F. Diederich, «Alkali-Fulleride Superconductors: Synthesis, Composition, and Diamagnetic Shielding», *Science* 252 (1991) p. 1154-1157
- [67] R. C. Haddon, «Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped (C_{60})», *Acc. Chem. Res.* 25 (3) 1992 p. 127-133
- [68] R. Vajtai (editor), «*Springer Handbook of Nanomaterials*», Springer, 2013
- [69] P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner, J. D. Thompson, «Organic Molecular Soft Ferromagnetism in a Fullerene C_{60} », *Science* 253 (1991) p. 301-302
- [70] M.V. Korobov, A.L. Smith, «*Solubility of the Fullerenes*», In: Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology, Edited by: K.M. Kadish, R.S. Ruoff, Wiley, 2000
- [71] K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.A. Keskinov, A.K. Piartman, A.A. Blokhin, A.A. Kopyrin, «Solubility of Light Fullerenes in Organic Solvents», *J. Chem. Eng. Data* 55 (1) (2010) p. 13-36
- [72] R.S. Ruoff, D.S. Tse, R. Malhotra, D.C. Lorents, «Solubility of fullerene (C_{60}) in a variety of solvents», *J. Phys. Chem.* 97 (13) (1993) p. 3379-3383
- [73] A.M. Kolker, N.I. Islamova, N.V. Avramenko, A.V. Kozlov, «Thermodynamic properties of C_{60} fullerene solutions in individual and mixed organic solvents», *Journal of Molecular Liquids* 131-132 (2007) p. 95-100
- [74] N.O. Mchedlov-Petrosyan, «Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry», *Chem. Rev.* 113 (7) (2013) p. 5149-5193
- [75] P.P. Kulkarni, C.T. Jafvert, «Solubility of C_{60} in Solvent Mixtures», *Environ. Sci. Technol.* 42 (3) (2008) p. 845-851
- [76] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, «Electrochemical detection of C_{60}^{6-} and C_{70}^{6-} : Enhanced stability of fullerides in solution», *J. Am. Chem. Soc.* 114 (10) (1992) p. 3978-3980
- [77] L. Echegoyen, L.E. Echegoyen, «Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives», *Acc. Chem. Res.* 31 (9) (1998) p. 593-601
- [78] S. Samal, S.K. Sahoo, «An overview of fullerene chemistry», *Bull. Mater. Sci.* 20 (2) (1997) p. 141-230
- [79] M. Bühl, A. Hirsch, «Spherical Aromaticity of Fullerenes», *Chem. Rev.* 101 (5) (2001) p. 1153-1184
- [80] N. Tagmatarchis, M. Prato, «*Organofullerene Materials*», In: *Fullerene-Based Materials: Structures and Properties*, Edited by: K. Prassides, Structure and Bonding, Vol. 109 (2004): 1-39
- [81] A. Hirsch, «Aspects of organic chemistry of fullerenes», *J. Phys. Chem. Solids* 58 (11) (1997) p. 1729-1740
- [82] A. Mateo-Alonso, N. Tagmatarchis, M. Prato, «*Fullerenes and Their Derivatives*», In: *Nanomaterials handbook*, Edited by: Y. Gogotsi, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006
- [83] P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone, «Metal complexes of buckminsterfullerene (C_{60})», *Acc. Chem. Res.* 25 (3) (1992) p. 134-142
- [84] A.M. Rao, P. Zhou, K.A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, I.J. Amster, «Photoinduced Polymerization of Solid C_{60} Films», *Science* 259 (1993) p. 955-957
- [85] D.S. Cornett, I.J. Amster, M.A. Duncan, A.M. Rao, P.C. Eklund, «Laser desorption mass spectrometry of photopolymerized fullerene (C_{60}) films», *J. Phys. Chem.* 97 (19) (1993) p. 5036-5039
- [86] Y. Wang, J.M. Holden, X.X. Bi, P.C. Eklund, «Thermal decomposition of polymeric C_{60} », *Chemical Physics Letters*, 217 (4) (1994) p. 413-417
- [87] Y. Wang, J.M. Holden, Z.H. Dong, X.X. Bi, P.C. Eklund, «Photo-dimerization kinetics in solid C_{60} films», *Chemical Physics Letters* 211 (4-5) (1993) p. 341-345
- [88] P. Zhou, Z.H. Dong, A.M. Rao, P.C. Eklund, «Reaction mechanism for the photopolymerization of solid fullerene C_{60} », *Chemical Physics Letters* 211 (4-5) (1993) p. 337-340
- [89] Y.B. Zhao, D.M. Poirier, R.J. Pechman, J.H. Weaver, «Electron stimulated polymerization of solid C_{60} », *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) p. 577-579
- [90] Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberg, K.B. Lyons, H.L. Carter Jr., A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Krajewski, G.A. Thomas, T. Yagi, «New Phases of C_{60} Synthesized at High Pressure», *Science* 264 (1994) p. 1570-1572

- [91] B. Sundqvist, «Fullerenes under high pressures», *Advances in Physics* 48 (1) (1999) p. 1-134
- [92] J.B. Howard, J.T. McKinnon, Y. Makarovskiy, A.L. Lafleur, M.E. Johnson, «Fullerenes C₆₀ and C₇₀ in flames», *Nature* 352 (1991) p. 139-141
- [93] R.F. Bunshah, S. Jou, S. Prakash, H.J. Doerr, L. Isaacs, A. Wehrsig, C. Yeretzyan, H. Cynn, F. Diederich, «Fullerene formation in sputtering and electron beam evaporation processes», *J. Phys. Chem.* 96 (1992) p. 6866-6869
- [94] R.E. Haufler, Y. Chai, L.P.F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L.S. Wang, S. Maruyama, R.E. Smalley, «Carbon ARC Generation of C₆₀», *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 206 (1991) p. 627-638
- [95] J.R. Baena, M. Gallego, M. Valcárcel, «Fullerenes in the analytical sciences», *Trends in analytical chemistry* 21 (3) (2002) p. 187-198
- [96] L.D. Lamb, D.R. Huffman, «Fullerene production», *J. Phys. Chem. Solids* 54 (12) (1993) p. 1635-1643
- [97] Π.Χ. Γεωργίου, «Τροποποίηση εμπορικών και εργαστηριακά παραγόμενων ινών άνθρακα με ηλεκτροχημική επεξεργασία μέσω κυκλικής βολταμετρίας και χαρακτηρισμός-συσχέτιση με τη δομή τους», Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2011
- [98] Εκχύλιση, διαχωρισμός και ξήρανση, Σημειώσεις,
<http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/mathimata/Laboratory-Chapter%205.pdf>
- [99] K. Jinno, T. Uemura, H. Nagashima, K. Itoh, «Separation and identification of fullerenes by liquid chromatography», *Chromatographia* 35 (1-2) (1993) p. 38-44
- [100] M.R. Banks, I. Gosney, A.C. Jones, D.S. Jones, P.R.R. Langridge-Smith, R.J. McQuillan, P. Thorburn, «High-performance liquid chromatographic separation of fullerene mixtures using a novel stationary phase», *Chromatographia* 35 (9-12) (1993) p. 631-636
- [101] K. Kordatos, T. Da Ros, M. Prato, C. Luo, D. Guldi, «Novel Functional Fullerene Materials: Fullerenes as Energy Acceptors», *Monatshefte für Chemie* 132 (2001) p. 63-69
- [102] M.É. Shpilevskii, É.M. Shpilevskii, V.F. Stel'makh, «Fullerenes and fullerene-like structures: the basis for promising materials», *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 74 (6) (2001) p. 1499-1508
- [103] K. Tanigaki, K. Prassides, «Conducting and superconducting properties of alkali-metal C₆₀fullerides», *J. Mater. Chem.* 5 (1995) p. 1515-1527
- [104] T. Da Ros, M. Prato, «Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives», *Chem. Commun.* (1999) p. 663-669
- [105] J. Resh, D. Sarkar, J. Kulik, J. Brueck, A. Ignatiev, N.J. Halas, «Scanning tunneling microscopy and spectroscopy with fullerene coated tips», *Surface Science* 316 (1-2) (1994) p. L1061-L1067
- [106] K.F. Kelly, D. Sarkar, S.J. Oldenburg, G.D. Hale, N.J. Halas, «Fullerene tips for scanning probe microscopy», *Proc. SPIE* 2854, Fullerenes and Photonics III, 114 (December 16, 1996), doi:10.1117/12.262973
- [107] N.F. Goldshleger, «Fullerenes and fullerene-based materials in catalysis», *Fullerene Science and Technology* 9 (3) (2001) p. 255-280
- [108] B. Coq, J.M. Planeix, V. Brotons, «Fullerene-based materials as new support media in heterogeneous catalysis by metals», *Applied Catalysis A: General* 173 (1998) p. 175-183
- [109] R. Malhotra, D.F. McMillen, D.S. Tse, D.C. Lorents, R.S. Ruoff, D.M. Keegan, «Hydrogen-transfer reactions catalyzed by fullerenes», *Energy Fuels* 7 (5) (1993) p. 685-686
- [110] B.S. Sherigara, W. Kutner, F. D'Souza, «Electrocatalytic Properties and Sensor Applications of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Review», *Electroanalysis* 15 (9) (2003) p. 753-772
- [111] D.M. Gruen, S. Liu, A.R. Krauss, J. Luo, X. Pan, «Fullerenes as precursors for diamond film growth without hydrogen or oxygen additions», *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) p. 1502-1504
- [112] J.C. Withers, R.O. Loutfy, T.P. Lowe, «Fullerene commercial vision», *Fullerene Science and Technology* 5 (1) (1997) p. 1-31
- [113] R. Ströbel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf, «Hydrogen storage by carbon materials», *Journal of Power Sources* 159 (2006) p. 781-801
- [114] R.O. Loutfy, E.M. Wexler, «Feasibility of Fullerene Hydride as a High Capacity Hydrogen Storage Material», Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review,
<https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/30535al.pdf>
- [115] N.S. Venkataramanan, A. Suvitha, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, «Functionalized Nanofullerenes for Hydrogen Storage: A Theoretical Perspective»,
<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1106/1106.4524.pdf>

- [116] R.O. Loutfy, E.M. Wexler, «*Gas-phase hydrogenation of fullerenes*», In: Perspectives of Fullerene Nanotechnology, Edited by: E. Ōsawa, Kluwer Academic Publishers, 2002, p. 281-287.
- [117] R.O. Loutfy, E.M. Wexler, «*Hydrogenation of alkali metal-doped fullerenes*», In: Perspectives of Fullerene Nanotechnology, Edited by: E. Ōsawa, Kluwer Academic Publishers, 2002, p. 289-292.
- [118] Y. Gao, X. Wub, X.C. Zeng, «Designs of fullerene-based frameworks for hydrogen storage», *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) p. 5910-5914
- [119] R.O. Loutfy, E.M. Wexler, «*Investigation of Hydrogen Storage in Fullerene Hydrides*», IEA Task 12: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage, 2001, <http://ieahia.org/pdfs/NN0094u.pdf>
- [120] Q. Sun, P. Jena, Q. Wang, M. Marquez, «First-Principles Study of Hydrogen Storage on $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$ », *J. Am. Chem. Soc.* 128 (30) (2006) p. 9741–9745
- [121] Q. Sun, Q. Wang, P. Jena, Y. Kawazoe, «Clustering of Ti on a C_{60} Surface and Its Effect on Hydrogen Storage», *J. Am. Chem. Soc.* 127 (42) (2005) p. 14582–14583
- [122] A. Speltini, D. Merli, A. Profumo, «Analytical application of carbon nanotubes, fullerenes and nanodiamonds in nanomaterials-based chromatographic stationary phases: A review», *Analytica Chimica Acta* 783 (2013) p. 1–16
- [123] K. Jinno, K. Yamamoto, J.C. Fetzer, W.R. Biggs, « C_{60} as a stationary phase for microcolumn liquid chromatographic separation of polycyclic aromatic hydrocarbons», *J. Microcolumn Separations* 4 (1992) p. 187-190
- [124] D.L. Stalling, C.Y. Guo, S. Saim, «Surface-Linked $\text{C}_{60/70}$ -Polystyrene Divinylbenzene Beads as a New Chromatographic Material for Enrichment of Coplanar PCBs», *J. Chromatographic Sci.* 31 (7) (1993) p. 265-278
- [125] A.W. Synowczyk, J. Heinze, «*Application of Fullerenes as Sensor Materials, Electronic Properties of Fullerenes*», Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 117, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [126] E.M. Shpilevsky, S.A. Zhdanok, D.V. Schur, «*Materials Containing Carbon Nanoparticles for Hydrogen Power Engineering*», In: Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security 2, Edited by S.Yu. Zaginaichenko et al., Springer, 2011
- [127] D. Grynko, J. Burlachenko, O. Kukla, I. Kruglenko, O. Belyaev, «Fullerene and fullerene-aluminum nanostructured films as sensitive layers for gas sensors», *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 12 (3) (2009) p. 287-289
- [128] P.J. Blau, C.E. Haberlin, «An investigation of the microfrictional behavior of C_{60} particle layers on aluminum», *Thin Solid Films* 219 (1–2) (1992) p. 129–134
- [129] B. Bhushan, B.K. Gupta, G.W. Van Cleef, C. Capp, J.V. Coe, «Sublimed C_{60} films for tribology», *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) p. 3253-3255
- [130] B. Bhushan, B.K. Gupta, «Friction and wear of ion-implanted diamondlike carbon and fullerene films for thin-film rigid disks», *J. Appl. Phys.* 75 (1994) p. 6156-6158
- [131] B.K. Gupta, B. Bhushan, C. Capp, J.V. Coe, «Material characterization and effect of purity and ion implantation on the friction and wear of sublimed fullerene films», *J. Mater. Res.* 9 (1994) p. 2823-2838
- [132] B. Bhushan, B.K. Gupta, G.W. Van Cleef, C. Capp, J.V. Coe, «Fullerene (C_{60}) Films for Solid Lubrication», *Tribology Transactions* 36 (4) (1993) p. 573-580
- [133] J. Ruan, B. Bhushan, «Nanoindentation studies of sublimed fullerene films using atomic force microscopy», *Journal of Materials Research* 8 (12) (1993) p. 3019-3022
- [134] T. Thundat, R.J. Warmack, D. Ding, R.N. Compton, «Atomic force microscope investigation of C_{60} adsorbed on silicon and mica», *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) p. 891-893
- [135] C.M. Mate, «Nanotribology studies of carbon surfaces by force microscopy», *Wear* 168 (1–2) (1993) p. 17–20
- [136] W. Allers, U.D. Schwarz, G. Gensterblum, R. Wiesendanger, «Scanning and friction-force microscopy of thin C_{60} films on GeS (001)», *Appl. Phys. A* 59 (1994) p. 11-15
- [137] J. Lee, S. Cho, Y. Hwang, H.J. Cho, C. Lee, Y. Choi, B.C. Ku, H. Lee, B. Lee, D. Kim, S.H. Kim, «Application of fullerene-added nano-oil for lubrication enhancement in friction surfaces», *Tribology International* 42 (3) (2009) p. 440–447
- [138] B.K. Gupta, B. Bhushan, «Fullerene particles as an additive to liquid lubricants and greases for low friction and wear», *Lubrication Engineering* 50 (1994) p. 524-528

- [139] B.C. Ku, Y.C. Han, J.E. Lee, J.K. Lee, S.H. Park, Y.J. Hwang, «Tribological Effects of Fullerene (C₆₀) Nanoparticles Added in Mineral Lubricants According to its Viscosity», *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 11 (4) (2010) p. 607-611
- [140] W. Zhao, J. Tang, A. Puri, «Tribological properties of fullerenes C₆₀ and C₇₀ microparticles», *J. Mater. Res.* 11 (11) (1996) p. 2749-2956
- [141] C. Wang, Z.X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu, «Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures», *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) p. 1079-1141
- [142] K. Porfyraakis, J.H. Warner, «Carbon Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications», In: Nanostructured Materials and Their Applications, Edited by S. Logothetidis, Series: NanoScience and Technology, Springer, 2012
- [143] S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, «Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivatives: model building studies and experimental verification», *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) p. 6506-6509.
- [144] S. H. Friedman, P. S. Ganapathi, Y. Rubin, G. L. Kenyon, «Optimizing the binding of fullerene inhibitors of the HIV-1 protease through predicted increases in hydrophobic desolvation», *J. Med. Chem.* 41 (1998) p. 2424-2429.
- [145] R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castoro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. DeCamp, G. L. Kenyon, «Synthesis of a fullerene derivative for the inhibition of HIV enzymes», *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) p. 6510-6512.
- [146] R. Bolskar, A. Benedetto, L. Husebo, R. Price, E. Jackson, S. Wallace, L. Wilson, J. Alford, «First Soluble M@C₆₀ Derivatives Provide Enhanced Access to Metallofullerenes and Permit in Vivo Evaluation of Gd@C₆₀[C(COOH)₂]₁₀ as a MRI Contrast Agent», *J. Amer. Chem. Soc.* 125 (18) (2003) p. 5471-5478
- [147] K.B. Ghiassi, M.M. Olmstead, A.L. Balch, «Gadolinium-containing endohedral fullerenes: structures and function as magnetic resonance imaging (MRI) agents», *Dalton Transactions* 43 (2014) p. 7346-7358
- [148] R.D. Bolskar, «Gadolinium Endohedral Metallofullerene-Based MRI Contrast Agents», In: Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Edited by: F. Cataldo, T. Da Ros, series: Carbon Materials: Chemistry and Physics, Volume 1, Springer, 2008
- [149] T. Da Ros, «Twenty Years of Promises: Fullerene in Medicinal Chemistry», In: Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Edited by: F. Cataldo, T. Da Ros, Springer, 2008, p. 1-21
- [150] Ε. Μπαμπαβέα, Σ.Ι. Μπιμπλή, Α. Τσαντίλη-Κακουλίδου, «Νανοϋλικά, Φουλερένια και Νανοσωλήνες άνθρακα. Δομή, φυσικές και Χημικές ιδιότητες-Βιολογικές και Θεραπευτικές Ιδιότητες», *Φαρμακευτική* 21 (1) (2008) p. 10-21
- [151] T. Da Ros, G. Spalluto, M. Prato, «Biological Applications of Fullerene Derivatives: A Brief Overview», *Croatia Chemica Acta* 74 (4) (2001) p. 743-755
- [152] A.W. Jensen, S.R. Wilson, D.I. Schuster, «Biological Applications of Fullerenes», (Review Article), *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 4 (6) (1996) p. 767-779
- [153] S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, M. Prato, «Fullerene derivatives: an attractive tool for biological applications», (Invited Review), *European Journal of Medicinal Chemistry* 38 (2003) p. 913-923
- [154] R. Bakry, R.M. Vallant, M. Najam-ul-Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C.W. Huck, G.K. Bonn, «Medicinal applications of fullerenes», *Int J Nanomedicine* 2 (4) (2007) p. 639-649
- [155] N. Tagmatarchis, H. Shinohara, «Fullerene in medicinal chemistry and their biological applications», *Mini Rev. Med. Chem.* 1 (2001) p. 339-348
- [156] M. Lens, «Use of fullerenes in cosmetics», *Recent patents on biotechnology* 3 (2) (2009) p. 118-23
- [157] B. Halford, «Fullerene For The Face: Cosmetics containing C₆₀ nanoparticles are entering the market, even if their safety is unclear», *Chemical & Engineering News* 84 (13) (2006) p. 47, <http://pubs.acs.org/cen/science/84/8413sci3.html?print>
- [158] J. Kolosnjaj, H. Szwarc, F. Moussa, «Toxicity Studies of Fullerenes and Derivatives», In: Bio-Applications of Nanoparticles, Edited by: Warren C.W. Chan, Series: Advances in Experimental Medicine and Biology, Springer, Landes Bioscience, Vol. 620 (2007) p. 168-180
- [159] G. Lawani, B. Sitharaman, «Multifunctional Fullerene- and Metallofullerene-Based Nanobiomaterials», *NanoLIFE* 3 (3) 1342003 (2013) (22 pages)
- [160] K. Aschberger, H.J. Johnston, V. Stone, R.J. Aitken, C.L. Tran, S.M. Hankin, S.A.K. Peters, F.M. Christensen, «Review of fullerene toxicity and exposure – Appraisal of a human health

- risk assessment, based on open literature», *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 58 (3) (2010) p. 455–473
- [161] L.W. Tutt, T.F. Boggess, «A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials», *Progress in Quantum Electronics* 17 (4) (1993) p. 299–338
- [162] G. Brusatin, R. Signorini, «Linear and nonlinear optical properties of fullerenes in solid state materials», *J. Mater. Chem.* 12 (2002) p. 1964-1977
- [163] M. Maggini, C. De Faveri, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, M. Guglielmi, M. Meneghetti, R. Signorini, R. Bozio, «Synthesis and Optical-Limiting Behavior of Hybrid Inorganic–Organic Materials from the Sol–Gel Processing of Organofullerenes», *Chemistry - A European Journal* 5 (9) (1999) p. 2501–2510
- [164] A. Kost, L. Tutt, M.B. Klein, T. Kirk Dougherty, W.E. Elias, «Optical limiting with C₆₀ in polymethyl methacrylate», *Optics Letters* 18 (5) (1993) p. 334-336
- [165] L.W. Tutt, A. Kost, «Optical limiting performance of C₆₀ and C₇₀ solutions», *Nature* 356 (1992) p. 225-226
- [166] Y.P. Sun, J.E. Riggs, «Organic and inorganic optical limiting materials. From fullerenes to nanoparticles», *International Reviews in Physical Chemistry* 18 (1) (1999) p. 43–90
- [167] R. Signorini M. Meneghetti, R. Bozio, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, P. Innocenzi, M. Guglielmi, «Optical limiting and non linear optical properties of fullerene derivatives embedded in hybrid sol–gel glasses», *Carbon* 38 (2000) p. 1653–1662
- [168] J.R. Pinzón, A. Villalta-Cerdas, L. Echegoyen, «Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Graphene for Molecular Electronics, Unimolecular and Supramolecular Electronics I», *Top Curr. Chem.* 312 (2012) p. 127-174
- [169] E.A. Katz, «Potential of Fullerene-Based Materials for the Utilization of Solar Energy», *Physics of the Solid State* 44 (4) (2002) p. 647–651
- [170] P.P. Khlyabich, B. Burkhart, A.E. Rudenko, B.C. Thompson, «Optimization and simplification of polymer-fullerene solar cells through polymer and active layer design», *Polymer* 54 (2013) p. 5267-5298
- [171] N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, «Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells», *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) p. 585-587
- [172] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, «Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions», *Science* 270 (1995) p. 1789- 1791
- [173] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J.C. Hummelen, A. Dhanabalan, R.A.J. Janssen, N.S. Sariciftci, «Organic photovoltaic devices produced from conjugated polymer/methanofullerene bulk heterojunctions», *Synthetic Metals* 121 (1–3) (2001) p. 1517–1520
- [174] Y. Wang, A. Suna, «Fullerenes in Photoconductive Polymers. Charge Generation and Charge Transport», *J. Phys. Chem. B* 101 (29) (1997) p. 5627–5638
- [175] C.J. Brabec, S.N. Sariciftci, J.C. Hummelen, «Plastic solar cells», *Advanced Functional Materials* 11 (1) (2001) p. 15–26
- [176] J.L. Segura, F. Giacalone, R. Gómez, N. Martín, D.M. Guldi, C. Luo, A. Swartz, I. Riedel, D. Chirvase, J. Parisi, V. Dyakonov, N. Serdar Sariciftci, F. Padinger, «Design, synthesis and photovoltaic properties of [60] fullerene based molecular materials», *Materials Science and Engineering C* 25 (2005) p. 835–842
- [177] A. Nourdine, L. Perrin, R. de Bettignies, S. Guillerez, L. Flandin, N. Alberola, «Synthesis and characterization of fullerene based systems for photovoltaic applications: Evidence for percolation threshold», *Polymer* 52 (2011) p. 6066-6073
- [178] E. Nasybulin, M. Cox, I. Kymissis, K. Levon, «Electrochemical codeposition of poly(thieno[3,2-b]thiophene) and fullerene: An approach to a bulk heterojunction organic photovoltaic device», *Synthetic Metals* 162 (2012) p. 10– 17
- [179] E. Pérez-Gutiérrez, J.L. Maldonado, J. Nolasco, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez a, U. Mendoza-De la Torre, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, H. García-Ortega, N. Farfán, G. Granados, R. Santillan, E. Juaristi, «Titanium oxide:fullerene composite films as electron collector layer in organic solar cells and the use of an easy-deposition cathode», *Optical Materials* 36 (2014) p. 1336–1341
- [180] B.C. Thompson, J.M. Fréchet, «Polymer-fullerene composite solar cells», *Angew Chem Int Ed Engl.* 47 (1) (2008) p. 58-77

- [181] P.A. Vityaz, É.M. Shpilevskii, «Fullerenes in Matrices of different substances», *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 85 (4) (2012) p. 780-787
- [182] E.V. Barrera, J. Sims, D.L. Callahan, V. Provenzano, J. Milliken, R.L. Holtz, «Processing of fullerene-reinforced composites», *J. Mater. Res.* 9 (10) (1994) p. 2662-2669
- [183] J. Vacik, V. Lavrentiev, K. Novotna, L. Bacakova, V. Lisa, V. Vorlicek, R. Fajgar, «Fullerene (C₆₀)–transitional metal (Ti) composites: Structural and biological properties of the thin films», *Diamond & Related Materials* 19 (2010) p. 242–246
- [184] J. Vacik, H. Naramoto, K. Narumi, S. Yamamoto, H. Abe, «Study of the nickel-fullerene nanostructured thin films», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219–220 (2004) p. 862–866
- [185] V.V. Zuev, S.V. Kostromin, A.V. Shlykov, «The effect of fullerene fillers on the mechanical properties of polymer nanocomposites», *Mechanics of Composite Materials* 46 (2) (2010) p.147-154
- [186] <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>
- [187] <http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>
- [188] <http://www.nano-c.com/fullereneapp.html>
- [189] Α. Καραντώνης, «Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας: Ιοντικά διαλύματα & Ηλεκτροχημική κινητική», Σημειώσεις, 2014, <http://users.ntua.gr/antkar/EDUCATION/notes-2014-v4.pdf>
- [190] Ν. Κουλουμπή, «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Συμμεών, Αθήνα, 2005
- [191] Ε. Παυλάτου, Σημειώσεις Εργαστηριακής άσκησης «Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας: παρασκευή και χαρακτηρισμός», Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2012, http://www.chemeng.ntua.gr/courses/tahb/files/askisi_8_TAHB.pdf
- [192] I. Gurrappa, L. Binder 2008, «Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization - a review», *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 043001, doi: 10.1088/1468-6996/9/4/043001
- [193] D. Pletcher, F.C. Walsh, «*Industrial Electrochemistry*», 2nd edition, Chapman and Hall, 1990
- [194] H.H. Lou, Y. Huang, «*Electroplating*», In: Encyclopedia of Chemical Processing, Taylor & Francis, 2006
- [195] Ch. Brett, A. Brett, «*Electrochemistry: Principles, methods, and applications*», Oxford University Press, 1993
- [196] Δ.Α. Γιαννακουδάκης, «*Ηλεκτροχημικές εφαρμογές*», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1987
- [197] L. Oniciu, L. Mureşan, «Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition», *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) p. 565-574
- [198] J.W. Dini, «*Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*», Noyes Publications, USA, 1993
- [199] M. Schwartz, «*Deposition from Aqueous Solutions: An Overview*», In: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology, 2nd edition, Series: Materials Science and Process Technology, Edited by: R.F. Bunshah, Noyes Publications, 1994
- [200] D.R. Gabe, «The role of hydrogen in metal electrodeposition processes», *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) p. 908-915
- [201] N. Kanani, «*Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice*», 1st edition, Elsevier, 2004
- [202] M. Paunovic, M. Schlesinger, «*Fundamentals of Electrochemical Deposition*», 2nd edition, Wiley, 2006
- [203] J. Puipe, «*Influence of Charge and Discharge of Electrical Double Layer in Pulse Plating*», In: Theory and Practice of Pulse Plating, Edited by: J. Cl. Puipe, F. Leaman, AESF, Orlando, Florida, 1986
- [204] N. Ibl, J.C. Puipe, H. Angerer, *Surface Technology* 6 (1978) 287
- [205] Κ. Κόλλια, «*Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με χρήση παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενης φοράς*», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 1990
- [206] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, «Pulse and pulse reverse plating - Conceptual, advantages and applications», *Electrochimica Acta* 53 (2008) p. 3313–3322
- [207] M. Schlesinger, M. Paunovic (editors), «*Modern Electroplating*», 5th edition, John Wiley & Sons, Inc, 2010
- [208] O.P. Watts, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* 29 (1916) 395
- [209] G. Bird, «Observations on the Electro-Chemical Influence of Long-Continued Electric Currents of Low Tension», *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 127 37 (1837)
- [210] J. Shore, U.K.. Patent 8407 (1840)
- [211] R. Böttger, *Ann. Chem.* 47 (1843) 342

- [212] R. Bottger, «Investigation of Nickel Plating on Metals», *Erdmann's J. Praktische Chemie* 30 267 (1843)
- [213] E. Weston, U.S. Patent 211 071 (1878)
- [214] R. Springer, *Zeitschrift Electrochemie* 7 (1900) 700
- [215] D. Snyder, «*Nickel Electroplating, Applications, plating solutions, brighteners, good operating practices and troubleshooting*», <http://www.pfonline.com/articles/nickel-electroplating>
- [216] J. Amblard, *Thèse d'Etat*, Paris (1976)
- [217] N. Spyrellis, *Thèse de 3ème cycle*, Paris (1974)
- [218] Μ. Μ. Δαρδαβίλα, Α. Αγγέλου, Σ. Χαμηλάκης, Κ. Κόλλια, «*Δράση κουμαρίνης στη δομή και τις ιδιότητες σύνθετων υλικών*», Πρακτικά 9^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 23 - 25 Μαΐου 2013
- [219] E.M. Oliveira, G.A. Finazzi, I.A. Carlos, «Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology», *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) p. 5978–5985
- [220] A.M. Rashidi, A. Amadeh, «The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings», *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) p. 353–358
- [221] D. Mockute, G. Bernotiene, «The interaction of additives with the cathode in a mixture of saccharin, 2-butyn-1,4-diol and phthalimide during nickel electrodeposition in a Watts-type electrolyte», *Surface and Coatings Technology* 135 (2000) p. 42-47
- [222] F.Nasirpour, M.R. Sanaeian, A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, M.G. Hosseini, M. Abdolmaleki, «An investigation on the effect of surface morphology and crystalline texture on corrosion behavior, structural and magnetic properties of electrodeposited nanocrystalline nickel films», *Applied Surface Science* 292 (2014) p. 795– 805
- [223] E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, «Synergistic effect of 2-butyn-1,4-diol and pulse plating on the structure and properties of nickel nanocrystalline deposits», *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) p. 4571–4577
- [224] W. Kim, R. Weil, «Pulse plating effects in Nickel electrodeposition», *Surface and Coatings Technology* 38 (1989) p. 289-298
- [225] M. Bhardwaj, K. Balani, R. Balasubramaniam, S. Pandey, A. Agarwal, «*Effect of current density and grain refining agents on pulsed electrodeposition of nanocrystalline nickel*», Institute of Materials, Minerals and Mining, 2010
- [226] A.M. El-Sherik, U. Erb, J. Page, «Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits», *Surface and Coatings Technology* 88 (1996) p. 70-78
- [227] C. Kollia, Z. Loizos, N. Spyrellis, «Influence of pulse reversed current technique on the crystalline orientation and surface morphology of nickel electrodeposits», *Surface and Coatings Technology* 45 (1991) p. 155-160
- [228] C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, «Nickel plating by pulse electrolysis: textural and microstructural modifications due to adsorption/desorption phenomena», *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990) p. 1025-1032
- [229] Y. Xuetao, W. Yu, S. Dongbai, Y. Hongying, «Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits», *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) p. 1895–1903
- [230] N.S. Qu, D. Zhu, K.C. Chan, W.N. Lei, «Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density», *Surface and Coatings Technology* 168 (2003) p. 123–128
- [231] E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, «Influence of Pulse Plating Conditions on the Structure and Properties of Pure and Composite Nickel Nanocrystalline Coatings», *Russian Journal of Electrochemistry* 44 (6) (2008) p. 745–754
- [232] P.T. Tang, T. Watanabe, J.E.T. Andersen, G. Bech-Nielsen, «Improved corrosion resistance of pulse plated nickel through crystallisation control», *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) p. 347-352
- [233] C. Kollia, N. Spyrellis, «Microhardness and roughness in nickel electrodeposition under pulse reversed current conditions», *Surface and Coatings Technology* 58 (1993) p. 101—105
- [234] Ι. Χ. Σμιτζίης, «*Επιστήμη και τεχνική πολυμερών και σύνθετων υλικών*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2013
- [235] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
- [236] Γ. Παπανικολάου, Δ. Μουζάκης, «*Σύνθετα υλικά*», Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα, 2007
- [237] «*Introduction to Composite Materials*», Structural Composite Materials, ASM International, 2010, http://www.asminternational.org/documents/10192/3449368/05287G_Sample_Chapter.pdf/7c5b99aa-25f6-4f08-abfd-b666c88eaf67

- [238] B. Harris, «*Engineering composite materials*», The Institute of Materials, London, 1999, <http://www.cantab.net/users/bryanharris/Engineering%20Composites.pdf>
- [239] R.J. Naumann, «*Introduction to the physics and chemistry of materials*», CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009
- [240] M.M. Schwartz, «*Composite Materials, Volume I: Properties, Nondestructive testing and repair*», Prentice Hall PTR, 1997
- [241] I.A. Ibrahim, F.A. Mohamed, E.J. Lavernia, «Particulate reinforced metal matrix composites - a review», *Journal of Materials Science* 26 (1991) 1137-1156
- [242] S.K. Mazumdar, «*Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*», CRC Press, 2002
- [243] A. Hovestad, L.J.J. Janssen, «*Electroplating of Metal Matrix Composites by Codeposition of Suspended Particles*», In: Modern Aspects of Electrochemistry, Edited by: B.E. Conway, C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Adelco, Volume 38, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2005
- [244] A. Hovestad, L.J.J. Janssen, «Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix», *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) p. 519-527
- [245] D. Thiemig, A. Bund, «Characterization of electrodeposited Ni–TiO₂ nanocomposite coatings», *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) p. 2976–2984
- [246] C. G. Fink, J. D. Prince, «Codeposition of copper and graphite», *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 54 (1928) 315
- [247] Μ. Μ. Δαρδαβίλα, Μ. Οικονομοπούλου, Κ. Κόλλια, «*Ανάπτυξη σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO₂ - μελέτη μικροδομής και ιδιοτήτων τους*», Πρακτικά 9^{ου} Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 23 - 25 Μαΐου 2013
- [248] I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaer, J.P. Celis, «Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by codepositing SiC-particles with electrolytic nickel», *Corrosion Science* 45 (2003) p. 1173–1189
- [249] J.R. Roos, J.P. Celis, J. Fransaer, C. Buelens, «The development of composite plating for advanced materials», *JOM* 42 (11) (1990) p. 60-63
- [250] S. Alexandridou, C. Kiparissides, J. Fransaer, J.P. Celis, «On the synthesis of oil-containing microcapsules and their electrolytic codeposition», *Surface and Coatings Technology* 71 (1995) p. 267-276
- [251] A. Kentepozidou, C. Kiparissides, F. Kotzia, C. Kollia, N. Spyrellis, «Nickel/microcapsules composite electrocoatings; the synthesis of water-containing microcapsules and preparation of the coatings», *Journal of Materials Science* 31 (5) (1996) p. 1175-1181
- [252] Y.H. Ahmad, A.M.A. Mohamed, «Electrodeposition of Nanostructured Nickel-Ceramic Composite Coatings: A review», *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) p. 1942 – 1963
- [253] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, «Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit», *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) p. 371–383
- [254] F.C. Walsh, C. Ponce de Leon, «A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology», *Transactions of the Institute of Materials Finishing* 92 (2) (2014) p. 83-98
- [255] P. Narasimann, M. Pushpavanam, V.M. Periasamy, «Synthesis, characterization and comparison of sediment electro-codeposited nickel–micro and nano SiC composites», *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) p. 590-598
- [256] V. P. Greco and W. Baldauf, *Plating* 55 (1968) 250
- [257] T. W. Tomaszewski, R. J. Clauss and H. Brown, *Proc. Am. Electroplaters Soc.* 50 (1963) 169
- [258] J. P. Celis, «*Elektrolytische depositie van koper-aluminiumoxyde deklagen*», Phd-thesis, Catholic University of Leuven, 1976
- [259] E. A. Brandes and D. Goldthorpe, *Metallurgia* 76 (1967) 195
- [260] P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, «Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites», *Applied Surface Science* 254 (2008) p. 5910–5916
- [261] D. Thiemig, R. Lange, A. Bund, «Influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of matrix metal nanocomposites», *Electrochimica Acta* 52 (2007) p. 7362–7371
- [262] R. V. Williams and P. W. Martin, *Trans. Inst. Met. Finish.* 42 (1964) 182
- [263] C. C Lee and C. C. Wan, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1930
- [264] T. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage, «Correlation between structure and corrosion behaviour of nickel dispersion coatings containing ceramic particles of different sizes», *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) p. 3510–3517

- [265] C.S. Lin, C.Y. Lee, C.F. Chang, C.H. Chang, «Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coatings», *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) p. 3690–3697
- [266] T. Lampke, B. Wielage, D. Dietrich, A. Leopold, «Details of crystalline growth in co-deposited electroplated nickel films with hard (nano)particles», *Applied Surface Science* 253 (2006) p. 2399–2408
- [267] J. Li, Y. Sun, X. Sun, J. Qiao, «Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited titania–nickel nanocomposite coatings», *Surface & Coatings Technology* 192 (2005) p. 331–335
- [268] S. Spanou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, «Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: Textural and structural modifications», *Electrochimica Acta* 54 (2009) p. 2547–2555
- [269] P. Bagheri, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini, «Ni–TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear», *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) p. 3804–3810
- [270] H. Miyamoto, K. Ueda, T. Ueno, «Mechanical Properties of Electrodeposited Ni-SiO₂ Nanocomposite», *Materials Science Forum* 654-656 (2010) p. 1162-1165
- [271] R.K. Saha, T.I. Khan, «Effect of applied current on the electrodeposited Ni–Al₂O₃ composite coatings», *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) p. 890-895
- [272] H. Gül, F. Kılıç, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, «Characteristics of electro-co-deposited Ni–Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings», *Wear* 267 (2009) p. 976–990
- [273] S.A. Lajvardi, T. Shahrabi, J.A. Szpunar, A. Sabour Rouhaghdam, S. Sanjabi, «Characterization of the microstructure and texture of functionally graded nickel-Al₂O₃ nano composite coating produced by pulse deposition», *Surface & Coatings Technology* 232 (2013) p. 851–859
- [274] S.C. Wang, W.C.J. Wei, «Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite», *Materials Chemistry and Physics* 78 (2003) p. 574–580
- [275] A. Möller, H. Hahn, «Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni/ZrO₂ composite coatings», *NanoStructured Materials* 12 (1999) p. 259-262
- [276] Ι. Δελιγκιόζη, «Παρασκευή και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου με οξειδία μετάλλων της ομάδας “4” του Περιοδικού Πίνακα», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009
- [277] Α. Αγγέλου, «Δράση Οργανικών Προσθέτων στη Δομή και τις Ιδιότητες Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2012
- [278] Ο. Μουσλή, «Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Ni/μικρο-ZrO₂ και Ni/νάνο-ZrO₂», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2011
- [279] Μ. Οικονομοπούλου, «Επίδραση συνθηκών ηλεκτρόλυσης στη δομή και τις ιδιότητες επικαλύψεων Ni και σύνθετων επικαλύψεων Ni/micro-ZrO₂», Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2013
- [280] Μ. Stroumbouli, P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, «Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings», *Surf. Coat. Technol.* 195 (2005) p. 325-332
- [281] M. Karbasi, N. Yazdian, A. Vahidian, «Development of electro-co-deposited Ni–TiC nano-particle reinforced nanocomposite coatings», *Surface & Coatings Technology* 207 (2012) p. 587-593
- [282] D.K. Singh, V.B. Singh, «Electrodeposition and characterization of Ni–TiC composite using N-methylformamide bath», *Mater. Sci. Eng. A* 532 (2012) p. 493-499
- [283] H.K. Lee, H.Y. Lee, J.M. Jeon, «Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating», *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) p. 4711–4717
- [284] C. Zanella, M. Lekka, P.L. Bonora, «Influence of the particle size on the mechanical and electrochemical behaviour of micro- and nano-nickel matrix composite coatings», *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) p. 31–38
- [285] H. Gül, F.Kılıç, M.Uysal, S. Aslan, A. Alp, H.Akbulut, «Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition», *Applied Surface Science* 258 (2012) p. 4260–4267
- [286] I. Garcia, J. Fransaer, J.P. Celis, «Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles», *Surface and Coatings Technology* 148 (2001) p. 171–178
- [287] T. Lampke, D. Dietrich, A. Leopold, G. Alisch, B. Wielage, «Cavitation erosion of electroplated nickel composite coatings», *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) p. 3967–3974

- [288] C.M.P. Kumar, T.V. Venkatesha, «Electrodeposition, characterization and corrosion behavior of Ni–Si₃N₄ composites», *Phys. Scr.* 86 (2012) 015804
- [289] E. Pompei, L. Magagnin, N. Lecis, P.L. Cavallotti, «Electrodeposition of nickel–BN composite coatings», *Electrochim. Acta* 54 (2009) p. 2571–2574
- [290] S. Spanou, E.A. Pavlatou, «Pulse electrodeposition of Ni/nano-TiO₂ composites: effect of pulse frequency on deposits properties», *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) p. 1325–1336
- [291] A. Gupta, S. Barkam, D. Lahiri, R. Balasubramaniam, K. Balani, «Effect of Alumina Dispersion on Microstructural and Nanomechanical Properties of Pulse Electrodeposited Nickel–Alumina Composite Coatings», *Journal of Materials Science & Technology* 30 (8) (2014) p. 808–813
- [292] E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, «Influence of Pulse Plating Conditions on the Structure and Properties of Pure and Composite Nickel Nanocrystalline Coatings», *Russian Journal of Electrochemistry* 44 6 (2008) p. 745–754
- [293] T. Borkar, S.P. Harimkar, «Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings», *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) p. 4124–4134
- [294] W. Wang, F.Y. Hou, H. Wang, H.T. Guo, «Fabrication and characterization of Ni–ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition», *Scripta Materialia* 53 (2005) p. 613–618
- [295] Α. Μπούτσικου, Ο. Λαθούρη, Κ. Κόλλια, Β. Κασελούρη, «Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/TiB₂», Πρακτικά 3ου Πανελληνίου Συνεδρίου Κεραμικών, Αθήνα, 12-13/12/ 2002, σελ. 157-166
- [296] S. R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, «Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review», *International Materials Reviews* 55 (1) (2010) p. 41–64
- [297] C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, «Electrodeposition of nickel-carbon nanotube nanocomposite coatings for enhanced wear resistance», *Wear* 271 (2011) p. 2100–2105
- [298] F. Daneshvar-Fatah, F. Nasirpouri, «A study on electrodeposition of non-covalently treated carbon nanotubes-Ni nanocomposite coatings with desirable mechanical and anti-corrosion properties», *Surface & Coatings Technology* 248 (2014) p. 63–73
- [299] X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao, F.Q. Cheng, G. Zhang, G.J. Yi, «Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating», *Surface & Coatings Technology* 191 (2005) p. 351–356
- [300] C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J. Zhao, J. Xiong, «The effects of electrodeposition current density on properties of Ni–CNTs composite coatings», *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) p. 246–3250
- [301] X.H. Chen, F.Q. Cheng, S.L. Li, L.P. Zhou, D.Y. Li, «Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes», *Surface and Coatings Technology* 155 (2002) p. 274–278
- [302] B.G. An, L.X. Li, H.X. Li, «Electrodeposition in the Ni-plating bath containing multi-walled carbon nanotubes», *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) p. 481–485
- [303] P.Q. Dai, W.C. Xu, Q.Y. Huang, «Mechanical properties and microstructure of nanocrystalline nickel-carbon nanotube composites produced by electrodeposition», *Mater. Sci. Eng. A* 483–484 (2008) p. 172–174
- [304] J. Lapinski, D. Pletcher, F.C. Walsh, «The electrodeposition of nickel–graphite composite layers», *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) p. 5205–5209
- [305] X. He, X. Zhang, X. Zhou, Z. Fu, «Study on Electrodeposition of Ni-Graphite Composite Coatings in Sulfamate Bath», *Advanced Materials Research* 150-151 (2010) p. 1546-1550
- [306] Y. S. Moon, J.H. Lee, T.S. Oh, J.Y. Byun, «Fabrication of Diamond Dispersed Nickel Composite Coating by Electroplating Method to Enhance the Mechanical Property of Coating», *Key Engineering Materials* 345-346 (2007) p. 1597-1600
- [307] C. Gheorghies, D.E. Rusu, A. Bund, S. Condurache-Bota, L.P. Georgescu, «Synthesis and characterization of nickel–diamond nanocomposite layers», *Applied Nanoscience* (2013), <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs13204-013-0285-y#>
- [308] V.N. Tseluikin, «Composite Electrochemical Coatings: Preparation, Structure, Properties», *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 45 (3) (2009) p. 312–326
- [309] V. N. Tseluikin, N. D. Solov'eva, I. F. Gun'kin, «Electrodeposition of Nickel–Fullerene C60 Composition Coatings», *Protection of Metals* 43 (4) (2007) p. 388–390
- [310] V.N. Tseluikin, N.D. Solov'eva, I.F. Gun'kin, «Modification of Metal Surfaces with C60 Fullerene», *Nanotechnologies in Russia* 3 (7–8) (2008) p. 456–459
- [311] V.N. Tseluikin, N.D. Solov'eva, I.F. Gun'kin, «Production of composite electroplated Nickel–Fullerene C60 coatings», *Russian Journal of Applied Chemistry* 81 (7) (2008) p. 1184–1186
- [312] V.N. Tseluikin, O.G. Nevernaya, G.V. Tseluikina, «Iron–Nickel–Fullerene C60 Composite Electrochemical Coatings», *Inorganic Materials: Applied Research* 2 (5) (2011) p. 521–523

- [313] E. McFarland, A. Kleiman-Schwarstein, S.H. Baeck, «*Electrodeposition of C₆₀ thin films*», Patent, US 20060024502 A1, <http://www.google.com/patents/US20060024502>
- [314] G.W. Ewing, «*Instrumental methods of chemical analysis*», 5th edition, McGraw-Hill Book Company, 1985
- [315] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, «*Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Φασματομετρικές μέθοδοι*», 2^η έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2006
- [316] Δ. Παπαδημητρίου, Π. Πίσσης, «*Σημειώσεις για το μάθημα Μέθοδοι Χαρακτηρισμού υλικών*», ΕΜΠ, Αθήνα, 2002
- [317] Σ. Λιοδάκης, «*Αναλυτική Χημεία*», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2001
- [318] H.P. Klug, L.E. Alexander, «*X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*», 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc, USA, 1974
- [319] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, «*Αρχές της ενόργανης ανάλυσης*» (από μετάφραση), 5^η έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2005
- [320] B.D. Cullity, «*Elements of X-ray diffraction*», Addison-Wesley publishing company, Inc, USA, 1956
- [321] Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, «*Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Εργαστηριακές Ασκήσεις*», 3^η έκδοση, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2009
- [322] R. L. Snyder, «*X-ray Diffraction*», In: X-ray Characterization of Materials, Edited by E. Lifshin, Wiley-Vch, 1999
- [323] D. R. Askeland, «*The science and engineering of materials*», 3rd edition, PWS Publishing Company, Boston, 1994
- [324] Α. Μοροπούλου, «*Χαρακτηρισμός, Έλεγχος Ποιότητας, Διάγνωση Φθοράς και Συντήρηση Δομικών Υλικών, Μεθοδολογία Ενόργανων & Μη Καταστρεπτικών Τεχνικών*», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2011
- [325] W. Zhou, R. Apkarian, Z. Lin Wang, D. Joy, «*Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*», In: Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications, Edited by: W. Zhou, Z. Lin Wang, Springer, 2006
- [326] W. F. Smith, «*Principles of materials science and engineering*», 2nd edition, McGraw-Hill, NY, 1990
- [327] J.C. Anderson, K.D. Leaver, J.M. Alexander, R.D. Rawlings, «*Materials Science*», 2nd edition, Thomas Nelson & Sons Ltd, 1974
- [328] E.N. Kaufmann, «*Characterization of Materials*», Volume 1, Wiley-Interscience, USA, 2003