



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

***ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ TiO_2 ΣΕ ΜΗΤΡΑ
*Sn-Ni****

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΡΟΣΟΛΥΜΟΥ ΕΛΕΝΗ

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων-Μεταλλουργός Ε.Μ.Π

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε.Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ

Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ

Ιούλιος 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Ευαγγελία Παυλάτου για την ανάθεση του θέματος, τις υποδείξεις και την καθοριστική συμβολή της σε οποιοδήποτε ζήτημα προέκυψε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας. Η επιστημονική της καθοδήγηση και αρωγή οφείλονται για την ποιότητα και διεκπεραίωση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής τον Καθηγητή κ. Παντελή και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Καραντώνη για την τιμή να συμμετέχουν στην εξεταστική επιτροπή της μεταπτυχιακής εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Καραντώνη, για την εκπόνηση των μετρήσεων διάβρωσης και την καθοδήγηση του σε οποιαδήποτε απορία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Δρ. Σπανού Στέλλα για την πολύτιμη καθοδήγηση, βοήθεια και αμέριστη συμπαράσταση της. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Νικολίνα Χρονοπούλου και την Δρ. Μαρία Παναγοπούλου για την βοήθεια τους σε πρακτικά ζητήματα καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Τσούκληρη για την υλοποίηση των μετρήσεων φωτοκατάλυσης και την καθοδήγηση του σε πρακτικά ζητήματα.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ. Π. Σχοινά για την εκπόνηση των μετρήσεων χαρακτηρισμού της μορφολογίας και της σύστασης των επικαλύψεων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας για την φιλική τους παρουσία και την συνδρομή τους στην αρμονική λειτουργία του εργαστηρίου.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη συμπαράστασή και την υπομονή τους κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης και συγγραφής της μεταπτυχιακής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότεροι ερευνητές προσανατολίζονται στην μελέτη και ανάπτυξη νανο-σύνθετων υλικών καθώς ο συνδυασμός των συστατικών τους στοιχείων σε επίπεδο νάνο-κλίμακας μπορεί να αποδώσει νέα υλικά με μοναδικές και βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα ομόλογα συστατικά τους.

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας παραγωγής σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων TiO_2 στοχεύει κυρίως στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των μεταλλικών αποθεμάτων αλλά και στη διερεύνηση της αξιοποίησης των φωτοηλεκτροχημικών και φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων που αυτά παρουσιάζουν, εξαιτίας της παρουσίας της τιτανίας στο μεταλλικό πλέγμα.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της ανάπτυξης καινοτόμων αυτοκαθαριζόμενων-αντιμικροβιακών επιφανειών υψηλής αισθητικής και αντοχής. Η αυτοκαθαριζόμενη δράση βασίζεται στις φωτο-επαγόμενες ιδιότητες των νάνο-σωματιδίων TiO_2 (φωτοκατάλυση), αφού ενσωματωθούν σε μεταλλική κραματική μήτρα **Sn-Ni**, υπό συνθήκες UV (υπεριώδους) ακτινοβολίας.

Μελετήθηκε η παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Sn-Ni/νάνο- TiO_2 (μέσης διαμέτρου 21nm, Evonik P25), από εμπορικό λουτρό *GalvaLoy NS11* κατά την εφαρμογή τόσο *συνεχούς* όσο και *παλμικού ρεύματος* σταθερής φοράς σε μια ευρεία κλίμακα συνθηκών (J: 0.5-5 A dm^{-2} , συγκέντρωση σωματιδίων TiO_2 στο λουτρό: 0-30 g L^{-1}). Αποθέματα καθαρού Sn-Ni παρασκευάστηκαν επίσης, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, προκειμένου να συγκριθούν με τα σύνθετα αποθέματα.

Στόχος της εργασίας αυτής είναι ο χαρακτηρισμός των σύνθετων αυτών υλικών, ως προς τις δομικές τους ιδιότητες, τη μορφολογία τους, την κατανομή και τη διασπορά των νάνο-σωματιδίων στη μήτρα, καθώς και ο προσδιορισμός της επίδρασης του εγκλεισμού των νανοςωματιδίων TiO_2 τόσο στις *μηχανικές / χημικές* (σκληρότητα, τραχύτητα, αντοχή σε τριβή και διάβρωση), όσο και στις *φωτοεπαγόμενες* (φωτοκατάλυση - υδροφιλικότητα) ιδιότητες των σύνθετων αυτών επικαλύψεων.

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως τα *καθαρά* και τα *σύνθετα* αποθέματα στο σύνολό τους χαρακτηρίζονται από την παρουσία της μετασταθούς ένωσης NiSn, ενώ η εφαρμογή *υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος* οδηγεί στην αύξηση της έντασης των κορυφών κασσιτέρου και επομένως και του ποσοστού Sn στο κράμα με αποτέλεσμα να

λαμβάνονται και μικρότερες τιμές μικροσκληρότητας. Η *αύξηση* της συγκέντρωσης της TiO_2 στον ηλεκτρολύτη προκαλεί μεταβολή στο πλέγμα των κόκκων Sn-Ni της μήτρας, αύξηση στο *ποσοστό ενσωμάτωσης* των νανο-σωματιδίων στο απόθεμα και αύξηση του *μέσου μεγέθους* των κρυσταλλιτών της επικάλυψης.

Το ποσοστό ενσωμάτωσης των νανο-σωματιδίων TiO_2 στη μήτρα δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές με την εφαρμογή του παλμικού ρεύματος έναντι του συνεχούς, όμως επιδρά στην επιτάχυνση της φωτοκαταλυτικής δράσης των σύνθετων επακλύψεων. Τα αποθέματα με τη βέλτιστη αναλογία Sn-Ni (65-35% κ.β.) είναι αυτά που παρασκευάστηκαν με τη χρήση παλμικού ρεύματος με *χαμηλές* τιμές συχνότητας (0.1,1,10Hz) και για *χαμηλές* τιμές πυκνότητας ρεύματος. Τα δείγματα αυτά παρουσίασαν σχετικά καλή αντοχή στην (ξηρή) τριβή ολίσθησης και διάβρωσης.

ABSTRACT

In recent years more and more researchers are oriented in the study and development of nano-composites, as the combination of its components at the nano-scale can yield new materials with unique and improved properties compared to the constituent ingredients.

The development of metal matrix electrolytic coatings with embedded TiO₂ nanoparticles have attracted considerable interest in research and technological level as it seems to satisfy the requirements for both enhanced mechanical properties, such as high hardness, abrasion and corrosion resistance, and photocatalytic properties.

The master thesis was part of the development of novel self cleaning – antibacterial coatings of high aesthetics and durability based on the photocatalytic properties of TiO₂ nano-particles, immobilized in Sn-Ni matrix that will be able to operate in UV-light.

Nanocomposite coatings were obtained by electrochemical codeposition of TiO₂ nano-particles (mean diameter 21 nm, Evonik P₂₅), from a commercial electrolyte *GalvaLoy NS11*. Pure Sn-Ni and composite Sn-Ni/TiO₂ coatings were electrolytically deposited under both DC and PC conditions and an extended region of electrolysis conditions (J: 0.5-5 A dm⁻², TiO₂ loading in the bath: 0-30 g L⁻¹). Pure Sn-Ni deposits were produced under the same experimental conditions for comparison. The surface morphology and the grain size of the deposits were investigated, along with the distribution and the percentage, of the embedded nano-particles in Sn-Ni matrix, as a function of current density, concentration of TiO₂ nano-particles in the bath and thickness of the deposits.

The aim of the study was to correlate the observed structural characteristics of the coatings with the resulting mechanical (microhardness, tribological behavior, corrosion resistance) and photo-induced (photocatalysis and hydrophilicity) properties.

The results showed that both the pure and the composite deposits are characterized by the metastable phase NiSn. High current density increases the content of Sn in the alloy, resulting to low values of microhardness. The increase of the TiO₂ content in the electrolyte induces: changes in the lattice parameters of the crystallites in the alloy matrix, increases the codeposition TiO₂ in the deposit and also increases the average

grain size of the deposit crystallites. The codeposition of TiO₂ nanoparticles in the matrix doesn't show significant changes with the application of pulse current mode, but seems to affect the acceleration of the photocatalytic activity of the composite deposits. The deposits with the best ratio Sn-Ni (65-35% w.t.), were prepared by applying pulse current at low frequency values (0.1, 1, 10 Hz) and low current densities. These samples demonstrate relatively good resistance on (dry) sliding friction and corrosion.

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ..... | 3 |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ..... | 5 |
| ABSTRACT..... | 7 |
| 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 1 |
| 2. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ Sn-Ni..... | 5 |
| 2.1. Βασικές αρχές επιμετάλλωσης..... | 5 |
| 2.1.1. Διεπιφάνεια Μετάλλου - Ηλεκτρολύτη..... | 5 |
| 2.1.2. Φαινόμενα Μεταφοράς κατά την Ηλεκτροαπόθεση..... | 7 |
| 2.1.3. Νόμοι Ηλεκτρόλυσης..... | 8 |
| 2.1.4. Υπέρταση..... | 9 |
| 2.1.5. Ηλεκτροκρυστάλλωση..... | 10 |
| 2.1.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή και τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων..... | 13 |
| 2.2. Ηλεκτροαπόθεση Sn-Ni..... | 14 |
| 2.2.1. Επίδραση των συνθηκών ηλεκτρόλυσης..... | 15 |
| 2.2.2. Πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας..... | 17 |
| 2.2.3. Υπόστρωμα..... | 21 |
| 3. ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ..... | 35 |
| 3.1. Εισαγωγή..... | 35 |
| 3.2. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων..... | 38 |
| 3.2.1. Επίδραση των Παραμέτρων Ηλεκτρόλυσης στη Συναπόθεση σωματιδίων..... | 38 |
| 3.2.2. Σύνθετες μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις με ενίσχυση σωματιδίων TiO ₂ | 45 |

| | | |
|----------|---|----|
| 4. | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ..... | 47 |
| 4.1. | Πειραματική Διάταξη..... | 47 |
| 4.2. | Ηλεκτρολυτικό Λουτρό..... | 50 |
| 4.2.1. | Σύσταση - Χαρακτηριστικά Ηλεκτρολύτη | 50 |
| 4.2.2. | Παρασκευή - Συντήρηση Ηλεκτρολύτη | 51 |
| 4.3. | Συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας | 53 |
| 4.3.1. | Παρασκευή Καθαρών και Σύνθετων Επικαλύψεων Sn-Ni/νανο-TiO ₂ με την Επιβολή Συνεχούς Ρεύματος..... | 53 |
| 4.3.2. | Παρασκευή Σύνθετων Επικαλύψεων Sn-Ni /νανο-TiO ₂ με την Επιβολή Παλμικού Ρεύματος Σταθερής Φοράς | 54 |
| 4.4. | Ενισχυτικό Μέσο Σύνθετων Επικαλύψεων..... | 55 |
| 4.5. | Μέθοδοι χαρακτηρισμού των αποθεμάτων..... | 57 |
| 4.5.1. | Περίθλαση των ακτίνων X..... | 58 |
| 4.5.1.1. | Αρχή λειτουργίας | 58 |
| 4.5.1.2. | Προσδιορισμός του Μέσου Μεγέθους των Κρυσταλλιτών των Αποθεμάτων..... | 59 |
| 4.5.2. | Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης..... | 61 |
| 4.5.2.1. | Ανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X (EDX) | 61 |
| 4.6. | Μέθοδοι προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων | 62 |
| 4.6.1. | Μικροσκληρότητα μεταλλικής επιφάνειας..... | 62 |
| 4.6.2. | Τριβολογική Συμπεριφορά Επικαλύψεων | 64 |
| 4.6.2.1. | Τριβή λόγω ολίσθησης..... | 64 |
| 4.6.2.2. | Προφίλομέτρηση Επιφάνειας Δοκιμίων και Ίχνους Φθοράς..... | 66 |
| 4.6.3. | Δοκιμή διάβρωσης | 66 |
| 4.6.4. | Αξιολόγηση φωτοκαταλυτικής δράσης | 66 |
| 5. | ΠΡΟΚΑΤΑΡΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ | 69 |
| 5.1. | Προσδιορισμός των βασικών ηλεκτροχημικών παραμέτρων | 69 |
| 5.1.1. | Ταχύτητα καταβύθισης | 69 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 5.1.2. | Έλεγχος της σκόνης TiO ₂ στον ηλεκτρολύτη..... | 70 |
| 5.1.3. | Κυκλική βολταμετρία | 72 |
| 5.1.4. | Πάχος αποθεμάτων | 75 |
| 5.2. | Προσθήκη νάνο-σωματιδίων στον ηλεκτρολύτη..... | 76 |
| 5.2.1. | Υδροφιλικότητα σωματιδίων-ηλεκτρολύτη..... | 76 |
| 6. | ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Sn-Ni/nano-TiO ₂ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ..... | 79 |
| 6.1. | Εισαγωγή..... | 79 |
| 6.2. | Συνοπτική Πειραματική Μεθοδολογία | 81 |
| 6.3. | Επίδραση της ενσωμάτωσης του TiO ₂ στην ηλεκτροκρυστάλλωση του Sn-Ni | 82 |
| 6.3.1. | Καθάρια αποθέματα Sn-Ni | 82 |
| 6.3.2. | Σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/TiO ₂ | 89 |
| 6.3.2.1. | Προσδιορισμός του ποσοστού συναπόθεσης του TiO ₂ στη μήτρα Sn-Ni | 93 |
| 6.3.3. | Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών | 97 |
| 6.3.4. | Μορφολογία σύνθετων αποθεμάτων | 100 |
| 7. | ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Sn-Ni/nano-TiO ₂ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ..... | 105 |
| 7.1. | Εισαγωγή..... | 105 |
| 7.2. | Συνοπτική Πειραματική Μεθοδολογία | 107 |
| 7.3. | Επίδραση της συχνότητας παλμών | 108 |
| 7.3.1. | Επίδραση της συχνότητας παλμών στο ποσοστό ενσωμάτωσης..... | 108 |
| 7.3.2. | Επίδραση της συχνότητας παλμών στη δομή απλών και σύνθετων αποθεμάτων..... | 111 |
| 7.3.3. | Επίδραση της συχνότητας παλμών στη μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων..... | 118 |

| | |
|---|-----|
| 8. ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΩΤΟΕΠΑΓΟΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Sn-Ni/TiO ₂ | 123 |
| 8.1. Μικροσκληρότητα..... | 124 |
| 8.1.1. Μικροσκληρότητα απλών και σύνθετων αποθεμάτων, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος | 124 |
| 8.1.2. Μικροσκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων σε συνθήκες Παλμικού Ρεύματος | 128 |
| 8.2. Τριβολογική συμπεριφορά σύνθετων αποθεμάτων | 131 |
| 8.2.1. Αξιολόγηση της τριβής λόγω ολίσθησης..... | 131 |
| 8.2.2. Αξιολόγηση της φθοράς λόγω ολίσθησης | 140 |
| 8.3. Αντοχή σε Διάβρωση | 142 |
| 8.4. Φωτοκατάλυση..... | 150 |
| 8.4.1. Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης Υγρών Ρύπων..... | 150 |
| 8.4.2. Φωτοκαταλυτική δράση των αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-TiO ₂ | 151 |
| 9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ..... | 155 |
| 9.1. Γενικό συμπέρασμα | 158 |
| 9.2. Προτάσεις-Προοπτικές..... | 159 |
| 10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 161 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1..... | 171 |

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύνθετα υλικά βρίσκονται σε ποικίλες εφαρμογές στην καθημερινή ζωή. Τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότεροι ερευνητές προσανατολίζονται στην μελέτη και ανάπτυξη νανο-σύνθετων υλικών καθώς ο συνδυασμός των συστατικών τους στοιχείων σε επίπεδο νανο-κλίμακας μπορεί να αποδώσει νέα υλικά με μοναδικές και βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα ομόλογα συστατικά τους (1).

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites-MMCs) αποτελούν μια ειδική κατηγορία υλικών προηγμένης τεχνολογίας, στα οποία η ενισχυτική φάση ενσωματώνεται στη μήτρα με διάφορες τεχνικές, έχοντας ως στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων των μεταλλικών επιφανειών. Η μεταβολή των ιδιοτήτων εξαρτάται από το είδος και, το ποσοστό του ενισχυτικού μέσου το οποίο έχει εγκλειστεί στη μεταλλική μήτρα, αλλά και από την ομοιόμορφη κατανομή του σε αυτή. Επιπλέον, με την ενσωμάτωση του ενισχυτικού υλικού πραγματοποιούνται δομικές αλλαγές στη μεταλλική μήτρα, οι οποίες επηρεάζουν και αυτές με τη σειρά τους τις ιδιότητες της επικάλυψης (2), (3), (4), (5).

Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες νανο-σύνθετων επικαλύψεων που έχουν παρασκευασθεί με ηλεκτροαπόθεση για την εφαρμογή τους ως φωτοκαταλύτες, οι οποίες αποτελούνται από ημιαγώγιμα νανο-σωματίδια διεσπαρμένα σε μεταλλική μήτρα και που παρουσιάζουν τα θετικά χαρακτηριστικά των ημιαγωγών τόσο σε κolloειδή μορφή (μεγάλη επιφάνεια) όσο και σε μορφή λεπτών φιλμ (χρήση χωρίς διήθηση) (6). Επικαλύψεις Ni που έχουν παραχθεί με ηλεκτροαπόθεση (7), (8), (9) και είναι ενισχυμένες με νανο-σωματίδια TiO_2 εμφανίζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες καθώς και ενδιαφέρουσα φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά (6), (10). Σύμφωνα με τον de Tacconi η παρουσία του μετάλλου στη μήτρα του σύνθετου αποθέματος έχει το πρόσθετο πλεονέκτημα να προωθήσει την φωτοκαταλυτική δράση (10). Στην πραγματικότητα, καθώς τα σωματίδια TiO_2 βρίσκονται σε στενή επαφή με το μέταλλο, αναμένεται ότι τα ηλεκτρόνια που φωτοπαράγονται μέσα στα σωματίδια TiO_2 να έλκονται από το μεταλλικό κέντρο, αποτρέποντας έτσι τον ανασυνδυασμό με τις θετικές οπές, με αποτέλεσμα να διατηρείται ένας αποτελεσματικός διαχωρισμό του φορτίου (10). Ειδικά για τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με βάση το TiO_2 η αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται έντονα

από τη φύση της μήτρας, (6). Επιπλέον, ο ρόλος της μορφολογίας της μήτρας και της επιφάνειας είναι ζωτικής σημασίας καθώς η βελτιστοποίηση τους μπορεί να προκαλέσει βελτίωση στους ρυθμούς και τις αποδόσεις της φωτοεπαγόμενης αντίδρασης (10), (11).

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της ανάπτυξης καινοτόμων αυτοκαθαριζόμενων-αντιμικροβιακών επιφανειών υψηλής αισθητικής και αντοχής. Η αυτοκαταλυτική και αντιμικροβιακή δράση βασίζεται στις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των νάνο-σωματιδίων TiO_2 , αφού ενσωματωθούν σε μεταλλική κραματική μήτρα **Sn-Ni**, υπό συνθήκες UV (υπεριώδους) ακτινοβολίας.

Η ανάπτυξη τέτοιων επιφανειών μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης σε αντικείμενα καθημερινής επαφής, όπως χερούλια, πόμολα, μπαταρίες βρύσης κ.ά. και να μειώσει τον κίνδυνο μόλυνσης από μεταδοτικές ασθένειες κατά ένα συντελεστή από 50 μέχρι 100% (Εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1: Κοινές επιφάνειες καθημερινής επαφής που μπορούν να μεταδώσουν μολύνσεις

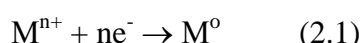
Ζητήματα υγιεινής / αντιμικροβιακά σε δημόσιους χώρους (νοσοκομεία, σχολεία, εστιατόρια, δημόσιες συγκοινωνίες κ.λπ.) είναι ζωτικής σημασίας, καθώς η απροσεξία μπορεί να οδηγήσει σε εξάπλωση ιογενών ασθενειών και επιδημιών και κατά συνέπεια, στο θάνατο. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό που αφορά τις νοσοκομειακές λοιμώξεις. Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Κέντρο Πρόληψης και Ελέγχου Νοσημάτων (ECDC) της ΕΕ, περίπου 3.000.000 άτομα μολύνονται κάθε χρόνο από νοσοκομειακές λοιμώξεις και περίπου 25.000 ασθενείς πεθαίνουν από αυτές. Επίσης τέτοιες λοιμώξεις φέρουν επιπλέον κόστος υγειονομικής περίθαλψης και κατ' επέκταση ετήσιες απώλειες παραγωγικότητας τουλάχιστον 1,5 δις €. Εκτιμάται ότι το 15% αυτών των λοιμώξεων οφείλεται σε μετάδοση διαμέσου άψυχων αντικειμένων (12). Παρά το γεγονός της εξυγίανσης και της απολύμανσης των επιφανειών με τη χρήση χημικών υγρών όπως χλωρίνη ή οινόπνευμα, ως κοινή πρακτική για την πρόληψη της μετάδοσης ασθενειών, πολλές φορές οι διαδικασίες

αυτές παραλείπονται ή στην περίπτωση των δημόσιων συγκοινωνιών δεν είναι πρακτικά εφικτό. Επομένως διαφαίνεται η μεγάλη ανάγκη ανάπτυξης αντιβακτηριακών επιφανειών για την μείωση της εξάπλωσης των ασθενειών.

2. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ Sn-Ni

2.1. Βασικές αρχές επιμετάλλωσης

Η *ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων* είναι μια διεργασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα μια ηλεκτροχημική δράση όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται διαμέσου ηλεκτρολύτη που περιέχει τα ιόντα του μετάλλου προς απόθεση M^{n+} . Τα ιόντα αυτά ανάγονται και αποτίθενται στην επιφάνεια της αγώγιμης καθόδου ως μεταλλικό πλέγμα M . Η αναγωγή των ιόντων του μετάλλου M^{n+} περιγράφεται από την εξίσωση 2.1 (13), (14), (15), (16), (17), (18).



Στην ημιαντίδραση αναγωγής (εξίσωση 2.1) εμπλέκονται οι ακόλουθες θεμελιώδεις διεργασίες και μηχανισμοί, οι οποίες και αναλύονται στη συνέχεια (14):

- Ρόλος της διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη στη διεργασία απόθεσης.
- Κινητική και μηχανισμός της ηλεκτροαπόθεσης.
- Πυρηνογένεση και ανάπτυξη κρυστάλλων στο μεταλλικό πλέγμα M , δομικά χαρακτηριστικά των αποθεμάτων.

2.1.1. Διεπιφάνεια Μετάλλου - Ηλεκτρολύτη

Όταν ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο βυθίζεται σ' έναν ηλεκτρολύτη, μεταξύ των δύο φάσεων δημιουργείται μια ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια, η οποία ονομάζεται *ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electric double layer)*. Στη στοιβάδα αυτή παρατηρείται ανακατανομή των ηλεκτρικών φορτίων, όταν φορτισμένα σωματίδια διέρχονται από τη μια φάση στην άλλη.

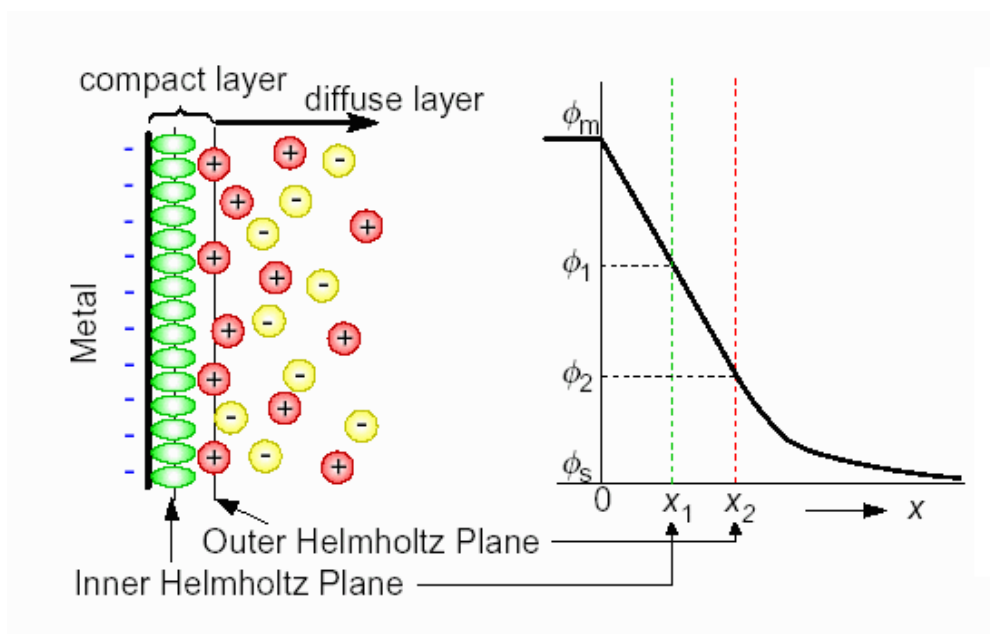
Σύμφωνα με τις σύγχρονες θεωρίες για την περιγραφή της δομής της ηλεκτρολυτικής διπλοστοιβάδας, το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτροδίου είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο κατά μήκος της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1. Κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, η δομή της διπλοστοιβάδας δεν αλλάζει. Έτσι, αν και εξετάζοντας την κάθε πλευρά της διπλοστοιβάδας παρατηρείται εμφάνιση ηλεκτρικού φορτίου, η διεπιφάνεια παρουσιάζεται ηλεκτρικά ουδέτερη (16).

Ο Helmholtz το 1879 διαπίστωσε ότι η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη συμπεριφέρεται ως πυκνωτής με οπλισμούς: το ομοιόμορφα κατανεμημένο φορτίο

στην πλευρά του ηλεκτροδίου και το φορτίο αντίθετου σημείου στην πλευρά του διαλύματος (18).

Σύμφωνα με τις σύγχρονες απόψεις, το τμήμα της διπλοστοιβάδας που επεκτείνεται προς την πλευρά του διαλύματος αποτελείται από πολλά στρώματα. Σε επαφή με το ηλεκτρόδιο βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα που αποτελείται από δίπολα του διαλύτη και ειδικώς προσροφημένα χημικά είδη. Τα πάχος αυτού του στρώματος καθορίζεται από τη θέση των κέντρων ηλεκτρικού φορτίου των ειδικά προσροφημένων σωματιδίων και είναι περίπου ίσο με τη διάμετρο των μορίων του διαλύτη. Το στρώμα αυτό ονομάζεται *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP – Inner Helmholtz Plane)*.

Μετά το IHP, υπάρχει ένα στρώμα αποτελούμενο από επιδιαλυτωμένα ιόντα, εκ των οποίων υπερिशύουν εκείνα με φορτίο αντίθετο από αυτό του ηλεκτροδίου. Τα επιδιαλυτωμένα ιόντα έλκονται από το ηλεκτρόδιο με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης. Το στρώμα αυτό *ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP – Outer Helmholtz Plane)*. Το πάχος του καθορίζεται από τα κέντρα ηλεκτρικού φορτίου των πλησιέστερων προς το ηλεκτρόδιο επιδιαλυτωμένων ιόντων, όπως περιγράφεται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1 :Σχηματική απεικόνιση της δομής της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, όπου «O» αναπαριστώνται τα δίπολα του διαλύτη, με (-) τα ειδικώς προσροφημένα ανιόντα, και (+) τα κατιόντα. Το Φ , αντιπροσωπεύει τη μεταβολή του εσωτερικού δυναμικού κατά μήκος της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας.

Το εσωτερικό και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz αποτελούν την λεγόμενη σταθερή στοιβάδα ή στοιβάδα Helmholtz (Helmholtz Layer). Στα περισσότερα ηλεκτροχημικά συστήματα το πάχος της διπλοστιβάδας είναι μικρό (1–10 nm). Πέρα από τη στοιβάδα αυτή και προς την κατεύθυνση του ηλεκτρολύτη εκτείνεται μια περιοχή τριών διαστάσεων, όπου επικρατούν σε ποσότητα τα ιόντα με φορτίο αντίθετο προς το ηλεκτρόδιο, λόγω ηλεκτροστατική έλξης. Η περίσσεια του φορτίου αυτή ελαττώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση από το ηλεκτρόδιο, έως τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου επικρατεί ηλεκτροουδετερότητα. Αυτή η στοιβάδα ονομάζεται διάχυτη στοιβάδα ή στοιβάδα διάχυσης (diffusion layer), το δε πάχος της εξαρτάται από την συγκέντρωση του διαλύματος και μπορεί να φτάσει σε αραιά διαλύματα μερικές εκατοντάδες Angstroms (14), (18).

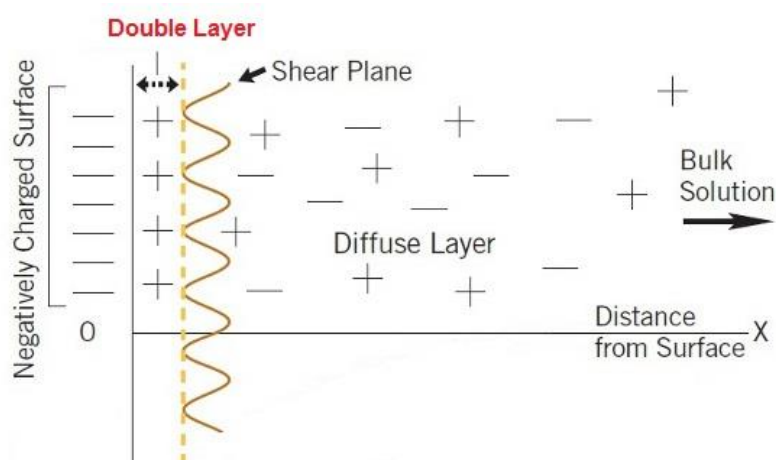
2.1.2. Φαινόμενα Μεταφοράς κατά την Ηλεκτροαπόθεση

Κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου τα ιόντα στον κύριο όγκο του διαλύματος αποκτούν μια κατευθυνόμενη κίνηση προς τα ηλεκτρόδια, ανάλογα με το φορτίο τους. Η κατευθυνόμενη αυτή κίνηση των ιόντων κατά μήκος των δυναμικών γραμμών του ηλεκτρικού πεδίου προς τα ηλεκτρόδια ονομάζεται μετανάστευση ιόντων (ion migration) και καθορίζει την κίνηση των ιόντων μόνο μέχρι τα όρια της διπλοστοιβάδας. Από το σημείο αυτό μέχρι να φτάσουν τα ιόντα στα όρια της εσωτερικής στοιβάδας και να οξειδωθούν ή να αναχθούν, η μεταφορά τους γίνεται και με διάχυση (diffusion).

Ο όρος διάχυση περιγράφει το φαινόμενο κατά το οποίο πραγματοποιείται μεταφορά μάζας από περιοχή υψηλότερου σε περιοχή χαμηλότερου χημικού δυναμικού (καθώς και από περιοχή μεγαλύτερης σε περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης). Όταν αρχίσει η απόθεση των μεταλλικών ιόντων στην κάθοδο, η συγκέντρωσή τους στην περιοχή ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη ελαττώνεται, συνεπώς πραγματοποιείται μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης από τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου η συγκέντρωση είναι πρακτικά σταθερή. Με τον τρόπο αυτό, η διάχυση συμβάλλει μαζί με τη μετανάστευση των ιόντων στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί.

Συνεπώς, η μεταφορά μάζας και φορτίου προς μια ηλεκτροδιακή επιφάνεια, όταν δεν εμφανίζονται ενδιάμεσοι χημικοί μετασχηματισμοί, μπορεί να γίνει με τους εξής

τρόπους: με διάχυση, με μετανάστευση ιόντων, καθώς και με μετάβαση λόγω εξωτερικής μηχανικής κίνησης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (18), (19).



Εικόνα 2.2: Περιοχές δράσεων των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροαπόθεση (20)

2.1.3. Νόμοι Ηλεκτρόλυσης

Οι χημικές μετατροπές που πραγματοποιούνται σε κάθε ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης, ως αποτέλεσμα μεταφοράς φορτίου στη διεπιφανειακή περιοχή, υπακούουν τους νόμους του Faraday. Η γενική μαθηματική έκφραση των νόμων του Faraday δίδεται από την εξίσωση 2.2:

$$q = \int_0^t I dt = n \cdot F \cdot \frac{m}{M} \quad (2.2)$$

όπου: q: είναι το ηλεκτρικό φορτίο (ποσότητα ηλεκτρισμού) που διέρχεται από την διεπιφανειακή περιοχή, I: ένταση του ρεύματος, m και M: είναι η μάζα και το μοριακό βάρος της ηλεκτρενεργής ουσίας, η οποία οξειδώνεται ή ανάγεται στο ηλεκτρόδιο, και n: ο αριθμός των ηλεκτρονίων της ηλεκτροδιακής δράσης για κάθε ιόν της ηλεκτρενεργής ουσίας.

Αν η ένταση του διερχόμενου από την κυψελίδα ρεύματος (I) είναι σταθερή, τότε η σχέση 2.3 γράφεται με τη μορφή:

$$m = \frac{M \cdot q}{n \cdot F} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = A \cdot I \cdot t = A \cdot q \quad (2.3)$$

και για κράματα
$$m = \frac{M_A \cdot q_A}{n_A \cdot F} + \frac{M_B \cdot q_B}{n_B \cdot F}$$

όπου A, B: τα μέταλλα που συναποτίθενται κατά την ηλεκτρόλυση.

Από την σχέση αυτή προκύπτει ο πρώτος νόμος του Faraday: «Η μάζα της ηλεκτρενεργής ουσίας που ανάγεται ή οξειδώνεται στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου που πέρασε από την κυψέλη» (18).

Η σταθερά $A = \frac{M}{n \cdot F}$ είναι το ηλεκτρικό ισοδύναμο (electrochemical equivalent) της ηλεκτρενεργής ουσίας, δηλαδή η μάζα της που ανάγεται ή οξειδώνεται κατά τη διέλευση ενός coulomb.

Από τη σχέση 2.3 στη μορφή $m = A \cdot q$ προκύπτει και ο δεύτερος νόμος του Faraday: «Οι μάζες των ηλεκτροξειδούμενων ή ηλεκτροαναγόμενων ουσιών στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια από τη διέλευση ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού είναι ανάλογες των ηλεκτροχημικών τους ισοδύναμων» (18).

Στην πράξη, κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτρολυτικής απόθεσης, τα διάφορα χημικά είδη μεταφέρονται προς τα ηλεκτρόδια είτε με έναν από τους προαναφερόμενους τρόπους, είτε με συνδυασμό κάποιων από αυτούς, είτε με όλους τους τρόπους. Έτσι, για παράδειγμα, ενώ κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση ενός μετάλλου σε γαλβανοστατικές συνθήκες η μεταφορά των χημικών ειδών προς τα ηλεκτρόδια γίνεται και με τους τρεις τρόπους, σε ποτενσιοστατικές συνθήκες πραγματοποιείται με διάχυση ή και με μετάβαση λόγω εξαναγκασμένης ροής στην περίπτωση όπου εφαρμόζεται μηχανική ανάδευση στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα π.χ. με περιστροφή ηλεκτροδίου ή ροή διαλύματος. Σημειώνεται ότι, τα πειράματα στην παρούσα εργασία έχουν πραγματοποιηθεί ποτενσιοστατικά και με τη χρήση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (rotating disc electrode- RDE).

2.1.4. Υπέρταση

Η ροή ρεύματος σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα δεν προκαλεί μόνο την εμφάνιση φυσικών ή χημικών φαινομένων, αλλά και τη μεταβολή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του συστήματος. Αρχικά παρατηρείται μεταβολή της ηλεκτρεγερτικής δύναμης και των ηλεκτροδιακών δυναμικών σε σχέση με τις τιμές τους σε κατάσταση ισορροπίας.

Η διαφορά του δυναμικού ισορροπίας του ηλεκτροδίου από το ελάχιστο δυναμικό, που είναι απαραίτητο προκειμένου να αρχίσει η διεξαγωγή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, ορίζεται ως **υπέρταση (overvoltage, overpotential)**. Η υπέρταση,

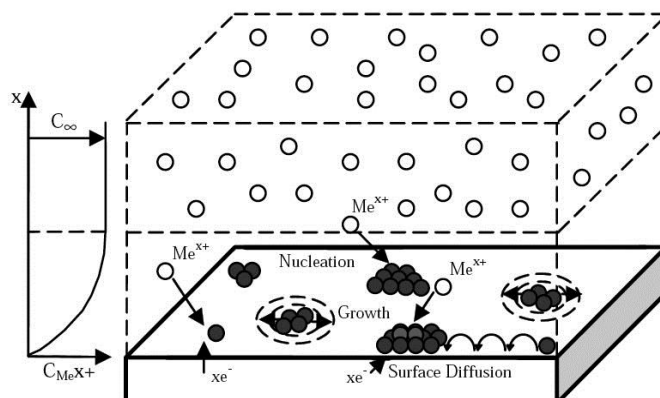
ανάλογα με το ηλεκτρόδιο στο οποίο εμφανίζεται, διακρίνεται σε *ανοδική* (θετική) υπέρταση και σε *καθοδική* (αρνητική).

Για να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση θα πρέπει να υπερνικηθεί η εσωτερική αντίσταση R_s του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η επιπλέον διαφορά δυναμικού, η οποία θα πρέπει να εφαρμοστεί για το σκοπό αυτό από την εξωτερική πηγή, είναι ίση με $I R_s$, και ορίζεται ως *ωμική πτώση τάσης*.

Κατά τη διεξαγωγή των χημικών αντιδράσεων είναι γνωστό ότι, η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται από το πιο αργό στάδιο, έτσι και η υπέρταση του όλου φαινομένου καθορίζεται από εκείνη την παρεμποδιζόμενη δράση που αποτελεί το βραδύτερο στάδιο (13), (14), (17).

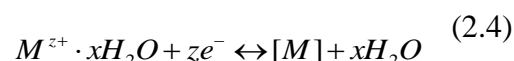
2.1.5. Ηλεκτροκρυστάλλωση

Στην πραγματικότητα, η ηλεκτροαπόθεση μετάλλων πρέπει να θεωρηθεί ως μετάβαση του μεταλλικού ιόντος από μια φάση (διάλυμα) σε μια άλλη (μέταλλο - στερεό), όπου το φορτίο του εξουδετερώνεται από το ηλεκτρονικό νέφος του μετάλλου και όχι ως μια αντίδραση αποφόρτισης με μεταφορά ηλεκτρονίων από την μεταλλική επιφάνεια της καθόδου προς το μεταλλικό ιόν στο διάλυμα. Πολλές και σημαντικές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά τη δημιουργία μιας νέας φάσης σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Η *ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition)* αλλά και η *ηλεκτροδιάλυση (electrodissolution)* των μετάλλων πάνω σε στερεά ηλεκτροδιακά υποστρώματα αποδίδονται με το γενικότερο όρο *ηλεκτροκρυστάλλωση (electrocrystallization)* (21). Η όλη διεργασία περιλαμβάνει πολλά διαφορετικά στάδια τα οποία συνοψίζονται στην Εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3: Στάδια ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων (22).

Στην περίπτωση της απόθεσης ενός μετάλλου από διαλύματα απλών αλάτων του, η συνολική δράση μπορεί να παρασταθεί από την εξίσωση:



Κατά τη μεταφορά φορτίου από τη μεταλλική επιφάνεια στα ιόντα είναι πιθανό να μην προκύψουν απευθείας ουδέτερα άτομα, αλλά χημικά είδη τα οποία φέρουν κάποιο φορτίο ή και συγκρατούν τμήμα της στοιβάδας ενυδάτωσής τους. Αυτό το γεγονός καταδεικνύει την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων ως μία πολύπλοκη διεργασία.

Η προηγούμενη συνολική αναγωγική δράση δεν εκφράζει μια απλή αντίδραση, η οποία ολοκληρώνεται σε ένα στάδιο καθώς συχνά πραγματοποιείται μέσα από μια σειρά στοιχειωδών αντιδράσεων, όπως αυτές παρουσιάζονται ακολούθως:

Αρχικά, τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα M^{z+} που βρίσκονται στον κύριο όγκο του διαλύματος μεταφέρονται προς την περιοχή του καθοδικού ηλεκτροδίου και μέσω διάχυσης προσεγγίζουν την εξωτερική στοιβάδα Helmholtz OHP, όπως φαίνεται στο στάδιο 1. Εκεί, τα ιόντα μπορούν να προσλάβουν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια έως ότου μεταπέσουν σε κατάσταση μονοσθενών ιόντων M^+ , όπως φαίνεται στο στάδιο 2.



Στη συνέχεια τα ενυδατωμένα, μονοσθενή πλέον, ιόντα μεταφέρονται με τους τρόπους μεταφοράς φορτίου στην καθοδική επιφάνεια. Έτσι, σχηματίζονται ροφημένα είδη και ανάλογα με τις συνθήκες μπορεί να παραμένουν μερικώς ενυδατωμένα ή μερικώς φορτισμένα (στάδιο 3).



Τα μεταλλικά ιόντα που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μέσω της επιφανειακής διάχυσης καταλαμβάνουν μια τελική θέση ανάπτυξης στο μεταλλικό πλέγμα (στάδιο 4). Στη συνέχεια λαμβάνουν χώρα οι διάφοροι μηχανισμοί της διαδικασίας ηλεκτροκρυστάλλωσης ενός μετάλλου, προκειμένου να δημιουργηθούν οι πυρήνες κρυστάλλωσης.

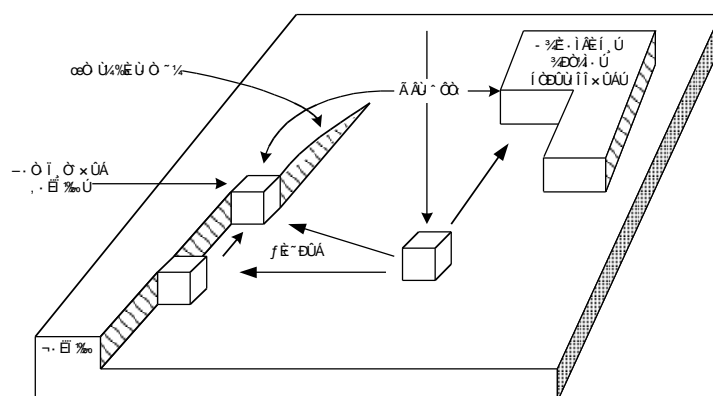


Πριν όμως αναπτυχθούν οι διάφοροι μηχανισμοί της διαδικασίας ηλεκτροκρυστάλλωσης ενός μετάλλου, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η δομή της μεταλλικής επιφάνειας πάνω στην οποία θα αναπτυχθεί η νέα μεταλλική φάση. Στη στερεή τους κατάσταση τα μέταλλα έχουν *κρυσταλλική δομή*. Αυτό σημαίνει ότι τα άτομα, μόρια ή ιόντα του στερεού κρυσταλλικού σώματος έχουν μία διάταξη στο χώρο, η οποία παρουσιάζει περιοδικότητα και στις τρεις διαστάσεις. Το μικρότερο σύνολο των δομικών μονάδων που μπορεί να δώσει μια τέτοιας μορφής διάταξη αποτελεί τη στοιχειώδη κυψελίδα της κρυσταλλικής δομής. Το τμήμα του υλικού που έχει την ίδια συνεχή κρυσταλλική δομή σε όλη του την έκταση ονομάζεται *κρύσταλλος ή κρυσταλλίτης*, ενώ η επανάληψη της στοιχειώδους κυψελίδας στο χώρο οδηγεί στο σχηματισμό του *κρυσταλλικού πλέγματος*. Οι επιφάνειες όμως των πολυκρυσταλλικών μεταλλικών επιφανειών εμφανίζουν ατέλειες δομής όπως βαθμίδες, πλεγματικά κενά, διδυμίες, επιπλέον άτομα, συσσωματώματα ατόμων, παραμορφώσεις και σφάλματα συσσωμάτωσης. Αυτές οι ατέλειες εμφανίζονται ακόμα και σε προσεκτικά παρασκευασμένες επιφάνειες, όπως οι μονοκρύσταλλοι (22), (23).

Κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων προσρόφησης διαφόρων χημικών ειδών πάνω σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα, τα προσροφημένα άτομα ή ιόντα εκδηλώνουν μια έντονη τάση να τοποθετούνται σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας, όπου οι

αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα είναι ισχυρότερες. Για παράδειγμα, στην περίπτωση ατόμων όπως το οξυγόνο ή τα αλογόνα, οι πιο δραστικές θέσεις είναι εκείνες για τις οποίες τα προσροφημένα άτομα βρίσκονται σε επαφή με το μέγιστο αριθμό επιφανειακών ατόμων του μεταλλικού υποστρώματος (15), (18).

Τα μεταλλικά χημικά είδη καταλαμβάνουν τέτοιες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα κατά τη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης, ώστε να έχουν τη μικρότερη δυνατή ενέργεια τελικής κατάστασης, έτσι ώστε να βρίσκονται σε επαφή με τον μέγιστο αριθμό επιφανειακών ατόμων του μεταλλικού υποστρώματος. Η ενεργειακή αυτή κατάσταση, η οποία υπαγορεύεται από τις αρχές της θερμοδυναμικής, ευνοεί γενικά τις γωνίες και τις εσοχές στο μεταλλικό υπόστρωμα όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.4.



Εικόνα 2.4: Απεικόνιση της κρυσταλλικής ανάπτυξης μεταλλικού αποθέματος (19).

Παράλληλα, τα μεταλλικά ιόντα πρέπει να χάσουν τόσο τη στοιβάδα ενυδάτωσης, όσο και το φορτίο τους, για να αποτελέσουν μέρος του ηλεκτροδιακού κρυσταλλικού πλέγματος. Η διαδικασία κατά την οποία λαμβάνουν χώρα τα δύο αυτά φαινόμενα αποτελεί συνήθως ένα πολύπλοκο φαινόμενο (19).

2.1.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή και τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων

Στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν τη δομή και τις ιδιότητες είναι:

- οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης όπως η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων, η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης J , η θερμοκρασία T , το pH και ο τρόπος ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού,

- η φύση του υποστρώματος πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου, κυρίως στα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης,
- η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, για παράδειγμα η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, ή περιοδικά διακοπτόμενου / παλμικού ρεύματος,
- στην περίπτωση ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης στερεών σωματιδίων, χαρακτηριστικά όπως ο τύπος, το μέγεθος και η συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, καθώς επίσης και ο τρόπος που διατηρούνται σε αιώρηση. Σημειώνεται ότι τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων θα αναλυθούν στο Κεφάλαιο 3.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η επίδραση κάθε μιας από τις παραμέτρους των επιβαλλόμενων συνθηκών ηλεκτρόλυσης, δεν θα πρέπει να θεωρείται μεμονωμένα, αλλά να λαμβάνεται υπόψη και η αλληλεπίδρασή της με τις υπόλοιπες παραμέτρους. Συνήθως δε, η μελέτη μιας παραμέτρου πραγματοποιείται με τη διατήρηση των υπολοίπων σταθερών.

2.2. Ηλεκτροαπόθεση Sn-Ni

Τα κράματα κασσιτέρου-νικελίου είναι ευρέως γνωστά στη βιομηχανία και στο χώρο της μικροηλεκτρονικής λόγω των ελκυστικών χαρακτηριστικών τους, όπως η αντίσταση στη διάβρωση, ολκιμότητα και συγκολλησιμότητα (solderability) (24). Έχουν την ιδιότητα να είναι μη-αλλεργικά και μπορούν να αντικαταστήσουν τις επικαλύψεις από νικέλιο στα μεταλλικά μέρη (φερμουάρ, ζώνες) των ενδυμάτων. Καθώς έχουν μεγάλη αντοχή στη διάβρωση και διατηρούν την λαμπερή τους όψη μπορούν να αντικαταστήσουν τη χρήση χρωμίου και να βρουν εφαρμογή σε διακοσμητικά, σε βιομηχανίες μεταλλικού φινιρίσματος και στις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων για προστασία από χάραξη. Τα κράματα κασσιτέρου-νικελίου είναι ιδανικά για την κατασκευή μπαταριών Li. Ειδικότερα, το ηλεκτρόδιο Sn-Ni έχει υψηλή ηλεκτροχημική χωρητικότητα που παραμένει σταθερή ακόμη και μετά από 100 κύκλους φόρτισης -εκφόρτισης (24). Η δομή των κραμάτων αυτών έχει αξιοσημείωτη σημασία καθώς έχει εξακριβωθεί πως αποτελούνται από μετασταθείς φάσεις από ηλεκτρόλυση. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το γεγονός αυτό σχετίζεται με τη μη αναστρεψιμότητα της σύνθεσης των φάσεων του κράματος και της μικροδομής τους (25) (26). Η ηλεκτρόλυση είναι η πιο οικονομική τεχνική ανάπτυξης

των κραμάτων Sn-Ni αλλά παραμένει ωστόσο δύσκολο να παραχθούν λεπτά φιλμ με την ακριβή επιθυμητή χημική σύσταση και φάση.

2.2.1. Επίδραση των συνθηκών ηλεκτρόλυσης

Η ηλεκτροαπόθεση Sn-Ni πραγματοποιείται συνήθως είτε σε ηλεκτρολυτικά λουτρά που περιέχουν χλωριόντα/φθοριόντα (27), σε θερμοκρασία από 65-70°C και πιο σπάνια σε βασικά πυροφωσφορικά λουτρά. Διάφορες έρευνες έχουν δείξει πως τα παραγόμενα αποθέματα αποτελούνται από μια μόνο ενδομεταλλική μετασταθή φάση, ενώ η ποσοστιαία σύσταση από όξινα χλωριούχα/φθοριούχα λουτρά, είναι περίπου 65% Sn και 35% Ni(1:1 ατομική αναλογία) (27). Αυτά τα αποθέματα είναι γυαλιστερά, με καλή πρόσφυση, αντοχή στη διάβρωση και ικανοποιητική μηχανική αντοχή.

Ηλεκτρολυτικό λουτρό

Τα πρότυπα δυναμικά του νικελίου και του κασσιτέρου είναι σχετικά κοντά μεταξύ τους, με διαφορά μόνο 0,1V και έτσι αναμένεται η κραματική απόθεση να γίνεται από ένα μίκτο διάλυμα των ιόντων των μετάλλων. Όμως, το νικέλιο έχει υψηλή τιμή υπέρτασης, με αποτέλεσμα να αποτίθεται κυρίως ο κασσίτερος από λουτρά που περιέχουν και τα δυο μέταλλα ως απλά ιόντα. Όπως είναι γνωστό τα δυναμικά των μετάλλων μπορούν να έρθουν πιο κοντά με την χρήση ενώσεων συμπλοκοποίησης που μειώνουν την ηλεκτροθετικότητα του λιγότερου ευγενούς μετάλλου ή με τη χρήση λουτρών που περιέχουν αναστολείς και μειώνουν την αντίδραση αναγωγής του πιο ευγενούς στοιχείου. Σε σχέση με το νικέλιο, ο κασσίτερος μπορεί να μειώσει την ηλεκτροθετικότητά του με τη χρήση συμπλοκοποιητών, όπως φθοριόντων. Τα φθοριόντα συμπλοκοποιούνται μόνο με τον κασσίτερο, κάνοντας το δυναμικό του αρνητικότερο, ενώ το νικέλιο παραμένει ανεπηρέαστο. Έτσι, τα πρότυπα δυναμικά των δυο στοιχείων έρχονται πιο κοντά. Για αυτό το λόγο τα πιο δημοφιλή λουτρά είναι χλωριούχα-φθοριούχα, ενώ υπάρχουν και αναφορές ικανοποιητικών αποθεμάτων και από λουτρά που δεν περιέχουν φθοριόντα (25).

Από βιβλιογραφικά δεδομένα γίνεται σαφές ότι η μεταβολή της **πυκνότητας ρεύματος** σε σταθερή θερμοκρασία και τύπο ηλεκτρολυτικού λουτρού έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της δομής και της μορφολογίας των αποθεμάτων όσο και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους. Συγκεκριμένα, αυξανόμενη της πυκνότητας ρεύματος το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνει και η μορφολογία

των αποθεμάτων μεταβάλλεται από σφαιροειδής σε πιο μεγάλους και πεπλατισμένους σφαιρικούς όγκους (28).

Επιπλέον, μια πολύ σημαντική παράμετρος ηλεκτρόλυσης, η οποία μεταβάλλει την σύσταση των αποθεμάτων, είναι το **pH** του λουτρού. Για το σύστημα Sn-Ni, όταν χρησιμοποιούνται όξινα ηλεκτρολυτικά λουτρά, το pH κυμαίνεται μεταξύ 4-5. Όσο η τιμή του pH αυξάνεται από 3,5 έως 4,5, το ποσοστό του Sn αυξάνεται.

Η **μεταβολή της θερμοκρασίας** του ηλεκτρολυτικού λουτρού επηρεάζει, επίσης την σύσταση των αποθεμάτων. Μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης του νικελίου στο απόθεμα. Αυτό οδηγεί σε επικαλύψεις που χάνουν τη λαμπερή τους εμφάνιση και αποκτούν σκούρο γκρι χρώμα. Επομένως, είναι πολύ σημαντικό η θερμοκρασία να παραμένει σταθερή ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος που χρησιμοποιείται (όξινο ή αλκαλικό) (29).

Η μεταβολή των **συνθηκών ανάδευσης** του ηλεκτρολυτικού λουτρού επηρεάζει σημαντικά την σύσταση στην περιοχή του καθολύτη, και κατά συνέπεια την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών. Αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης του λουτρού οδηγεί σε αύξηση της μεταφοράς μάζας στην περιοχή του καθολύτη, γεγονός που οδηγεί στη μείωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης, επομένως παρατηρείται μείωση του ρυθμού ηλεκτροαπόθεσης εξαιτίας της αύξησης της πυκνότητας του ρεύματος.

Την τελευταία δεκαετία έχει επικρατήσει η χρήση **ηλεκτροδίων περιστρεφόμενου δίσκου**, συσκευών υπερέχων καθώς και η παροχή αέρα για την ανάδευση των ηλεκτρολυτικών λουτρών, έναντι των παραδοσιακών μηχανικών ή μαγνητικών αναδευτήρων, κυρίως στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές αποθέσεις, προκειμένου τα σωματίδια του ενισχυτικού μέσου να διατηρούνται σε αιώρηση και να επιτυγχάνεται η ομογενής διασπορά τους στο λουτρό. Στο σύστημα Sn-Ni η αντίδραση αναγωγής των ιόντων Sn γίνεται με διάχυση, ενώ του Ni λαμβάνει χώρα μέσα από μια σειρά μικτών κινητικών αντιδράσεων. Έτσι με την αύξηση της ταχύτητας περιστρεφόμενου δίσκου παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του Sn στο απόθεμα, εξαιτίας της αύξησης της ταχύτητας μεταφοράς των ιόντων Sn^{2+} στο λουτρό. Στην ίδια έρευνα, από όξινο χλωριούχο λουτρό (χωρίς παρουσία φθοριόντων), μεγάλη αύξηση της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, προκαλεί μείωση στην απόδοση του ρεύματος της απόθεσης, λόγω της ταυτόχρονης αντίδρασης αναγωγής των υδρογονοκατιόντων

(diffusion controlled). Αντιθέτως για παρουσία φθοριόντων στον ηλεκτρολύτη, η απόδοση του καθοδικού ρεύματος δεν επηρεάζεται. (25)

Τέλος, η χρήση **προσθέτων** στο ηλεκτρολυτικό λουτρό έχει διαπιστωθεί ότι επιδρά σημαντικά και οδηγεί στην παραγωγή αποθεμάτων με καλύτερη στιλπνότητα, πιο λαμπερή και γυαλιστερή επιφάνεια και καλύτερη πρόσφυση στο υπόστρωμα σε σχέση με αντίστοιχες επικαλύψεις απουσία προσθέτων στο λουτρό (25), (30). Ο μηχανισμός δράσης των προσθέτων αποτέλεσε για δεκαετίες το αντικείμενο συστηματικής επιστημονικής έρευνας, παρόλα αυτά για ορισμένα συστήματα παραμένει μέχρι και σήμερα αδιευκρίνιστος. Οι περισσότερες θεωρίες ερμηνείας συγκλίνουν στην άποψη ότι τα πρόσθετα προσροφώνται επάνω στη μεταλλική επιφάνεια, όπου παρεμποδίζουν την ανάπτυξη του αποθέματος είτε επικαλύπτοντας τα ενεργά κέντρα της απόθεσης είτε δημιουργώντας σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα. Τα οργανικά πρόσθετα ταξινομούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τις μεταβολές τις οποίες επιφέρουν στις μακροσκοπικές ιδιότητες των αποθεμάτων : (α) τις στιλβωτικές ουσίες (*brighteners*), (β) τις λειαντικές (*levelers*) που ως σκοπό έχουν την ομαλοποίηση της επιφάνειας των αποθεμάτων, και (γ) τους διαβρέκτες (*wetting agents*), οι οποίοι προστίθενται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με στόχο την αποφυγή εμφάνισης βελονισμών στην επιφάνεια του αποθέματος.

2.2.2. 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 την οποία εξαρτάται η δομή και οι ιδιότητες του αποθέματος .

Στην κοινή πρακτική χρησιμοποιούνται συνήθως δύο τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης: του *συνεχούς ρεύματος* (DC, *Direct Current*) και του *παλμικού ρεύματος* (PC, *Pulse Current*). Ειδικότερα, οι διάφοροι τύποι παλμικών ρευμάτων που εφαρμόζονται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις χωρίζονται σε δύο βασικές υποκατηγορίες: (α) τα *μονοπολικά παλμικά ρεύματα* (PC), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι μίας και μόνο κατεύθυνσης (καθοδικοί), και (β) τα *διπολικά παλμικά ρεύματα* (PRC), όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση (καθοδικοί και ανοδικοί). Στην εργασία αυτή μελετώνται η επιβολή συνεχούς ρεύματος και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς.

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με επιβολή σταθερού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες) ή με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος, ελέγχοντας το ρυθμό αναγωγής των ιόντων στη κάθοδο (γαλβανοστατικές συνθήκες). Στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης με εφαρμογή γαλβανοστατικών συνθηκών, η κύρια παράμετρος είναι η **πυκνότητα του ρεύματος** απόθεσης (J : *current density*, σε A/dm^2 ή A/cm^2), η οποία εκφράζει το ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος. Ενώ, στην περίπτωση εφαρμογής ποτενσιοστατικών συνθηκών, τα πειραματικά αποτελέσματα και πάλι εκφράζονται συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης, ο βασικός, όμως παράγοντας για τον καθορισμό των ιδιοτήτων των αποθεμάτων είναι το **εφαρμοζόμενο δυναμικό**. Στη βιομηχανική πρακτική υπερισχύει η εφαρμογή γαλβανοστατικών συνθηκών, ενώ αντίθετα οι ερευνητικές βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρονται τόσο σε γαλβανοστατικές, όσο και σε ποτενσιοστατικές συνθήκες.

Ο έλεγχος και ο ακριβής προσδιορισμός του δυναμικού είναι εξαιρετικά δύσκολος, λόγω της «ωμικής πτώσης τάσης» $I \cdot R_s$ του δυναμικού, η οποία αποδίδεται στην αντίσταση που εμφανίζει το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η ωμική πτώση τάσης θεωρείται αμελητέα για χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, όμως για υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος προσεγγίζει σε τάξη μεγέθους την τιμή του μετρούμενου δυναμικού.

Κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC), μόνο μια παράμετρος μπορεί να μεταβληθεί και αυτή είναι η πυκνότητα ρεύματος, η οποία υπολογίζεται από το πηλίκο της έντασης του ρεύματος (I / A) προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας (A/dm^2), δηλαδή της καθόδου:

$$J = \frac{I}{A} \quad (2.20)$$

Από την άλλη, η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς εισάγει τρεις επιπλέον παραμέτρους, οι οποίες επηρεάζουν το μηχανισμό της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης:

- ❖ η πυκνότητα του ρεύματος (J_p : *peak current density*) κατά την εφαρμογή του παλμού,

- ❖ 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.

Οι παράμετροι αυτές αντικαθιστούν τη βασική παράμετρο της πυκνότητας του συνεχούς ρεύματος και μπορούν να μεταβάλλονται κατά τρόπο ανεξάρτητο μεταξύ τους (Σχήμα 2.17). Από τις παραμέτρους αυτές προκύπτουν τρία ακόμα χρησιμοποιούμενα μεγέθη:

- ❖ η περίοδος του παλμού, T και κατ' επέκταση η συχνότητα εφαρμογής του παλμού, ν (Hz), όπου:

$$T = T_{on} + T_{off} \quad (2.21)$$

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (2.22)$$

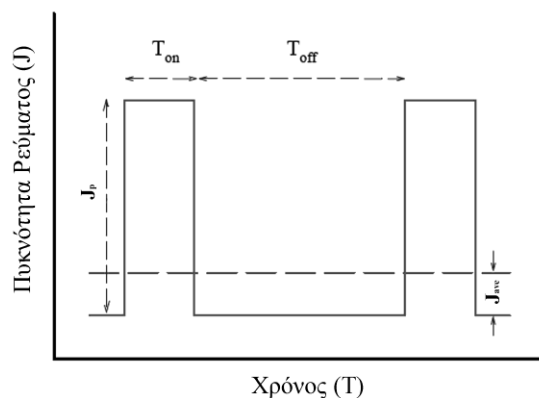
- ❖ το επί τις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής του παλμού **duty cycle %** (κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης), κατά τη διάρκεια του οποίου η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα:

$$dc\% = \frac{T_{on}}{(T_{on} + T_{off})} \quad (2.23)$$

- ❖ η μέση πυκνότητα του ρεύματος:

$$J_{ave} = \frac{J_p \cdot T_{on}}{(T_{on} + T_{off})} = J_p \cdot dc\% \quad (2.24)$$

Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών έχει αποδειχθεί ότι είναι καθοριστικός για τη μορφολογία, τη δομή και το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων σε μεταλλικές μήτρες αλλά και για τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων .



Εικόνα 2.5: Χρονική εξάρτηση του ρεύματος κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς

Η πιο ολοκληρωμένη μελέτη και η διατύπωση μιας πολύ σημαντικής θεωρίας σχετικά με την εφαρμογή του παλμικού ρεύματος έγινε τη δεκαετία του '70 από την ερευνητική ομάδα του Ibl, ο οποίος ήταν ο πρώτος που μελέτησε διεξοδικά τη χρήση του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς και την επίδραση των παραμέτρων του στην ηλεκτρολυτική παρασκευή αποθεμάτων χαλκού, καδμίου, χρυσού, αργύρου και ρηνίου.

Ήδη από τις πρώτες εφαρμογές παλμικών ρευμάτων στην ηλεκτροαπόθεση μετάλλων διαπιστώθηκε ότι, η επιβολή των ρευμάτων αυτών εισάγει δύο βασικά πλεονεκτήματα έναντι της συνήθους εφαρμογής συνεχούς ρεύματος:

- Είναι δυνατή η επίτευξη πολύ υψηλών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος, άρα και πολύ αρνητικών δυναμικών, γεγονός που οδηγεί στην εφαρμογή υψηλότερων μέσω πυκνοτήτων ρεύματος από τις συνήθεις τιμές για συνεχές ρεύμα. Η υψηλή τιμή υπέρτασης σε συνδυασμό με την υψηλή πυκνότητα του παλμικού ρεύματος, επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό πυρηνογένεσης, αφού παρέχονται υψηλότερα ποσά ενέργειας για το σχηματισμό νέων πυρήνων κρυστάλλωσης, επομένως ο ρυθμός απόθεσης του μετάλλου αυξάνεται .
- Η επιβολή των παλμικών ρευμάτων επηρεάζει σημαντικά τα φαινόμενα ρόφησης-εκρόφησης στην περιοχή του καθολύτη, αλλά και ανακρυστάλλωσης του αποθέματος, γεγονός το οποίο παρέχει τη δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες μεταβάλλοντας τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, αλλά και παρασκευής νέων υλικών, πολλά από τα οποία δεν είναι δυνατόν να παρασκευασθούν με τη χρήση συνεχούς ρεύματος .

2.2.3. Υπόστρωμα

Ένας άλλος παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τη δομή του αποθέματος είναι η επιταξιακή δράση του υποστρώματος. Έχει αποδειχθεί ότι η επιταξιακή επίδραση του υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του αποθέματος στα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Έχει παρατηρηθεί ότι η δράση μονοκρυσταλλικού ή πολυκρυσταλλικού υποστρώματος μπορεί να επιβάλει στο απόθεμα τη δομή του υποστρώματος, ακόμη και σε πάχος μερικών δεκάδων μm. Πέρα ενός κρίσιμου πάχους, το απόθεμα αποκτά δομή η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από τις επιβαλλόμενες ηλεκτρολυτικές συνθήκες. Το κρίσιμο πάχος αυτό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η φύση του υποστρώματος και η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, και συνήθως είναι της τάξης των 100nm. Προκειμένου να περιορισθεί το φαινόμενο της επίταξης κατά τα πρώτα στάδια της ηλεκτροαπόθεσης των μετάλλων, αλλά και για να αποφευχθεί η παρασκευή αποθεμάτων αυξημένου πορώδους, οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν κάποια μηχανική ή χημική κατεργασία των μεταλλικών υποστρωμάτων με στόχο τη λείανσή τους.

Στους Πίνακας 2.1 και 2.2 παρατίθενται συνοπτικά τα βιβλιογραφικά δεδομένα για τις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Sn-Ni σχετικά με τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης (σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων, πυκνότητα ρεύματος απόθεσης J , θερμοκρασία T , pH).

Πίνακας 2.1 : Βιβλιογραφική ανασκόπηση στις ηλεκτρολυτικές συνθήκες παρασκευής αποθεμάτων Sn-Ni.

| Working Group | Most Important Results | Experimental Conditions | | | Ref. |
|---------------------------------------|---|--|---|--|------|
| | | Electrolysis Conditions | Solution Compositions | Current Density (A/dm ²) / | |
| <i>Jalota,</i> | <p>Chloride-fluoride bath preparation: The fluoride-compatible PVC tank is two thirds filled with water and heated. The required quantity of nickel chloride is dissolved first. Ammonium fluoride is added next. Stannous chloride is added when both the nickel chloride and stannous chloride have been dissolved.</p> <p>Bath: Pyrophosphate</p> <p>The composition of the plated tin-nickel alloy varies with the contents of individual metals, tin and nickel, in the bath and very little with the contents of pH or the pyrophosphate concentration.</p> | <p>■ Bath: Chloride-fluoride pH: 2 -5 pH T =65°C <u>Additives:</u> 20% by volume</p> <p>◆ Bath: pyrophosphate pH :7.5 to 8.5 T =50°C <u>Additives:</u> Glycine</p> | <p>■ SnCl₂ (anhydrous) -50 g/L NiCl₂ 6H₂O-300 g/L NH₄F₂-55 g/L</p> <p><i>or</i></p> <p>Ammonium chloride -50 g/L <i>Ammonium hydroxide To adjust pH</i></p> <p>◆ NiCl₂ . 6H₂O , SnCl₂ . 2H₂O, Potassium pyrophosphate, Glycine</p> | <p>■ <i>i_c</i> = 2.8 A/dm²</p> <p>◆ <i>i_c</i> = 0.5-1.5 A/dm²</p> | (31) |
| <i>Beltowska leh.man et al., 1980</i> | <p>It was found that non-stationary electrolysis (pulsed and programmed) and a constant voltage supply favoured stability of the film chemical composition. With a pulsed current supply the film thickness corresponding to a fixed composition was one-half that obtained with a d.c. supply, the pulse shapes and frequencies being of minor significance. With a programmed current supply the composition was established four times as quickly as with a constant current supply. Under constant voltage</p> | <p><u>Bath:</u> acid sulphate baths Ni²⁺-to-Fe²⁺ ratio of 14.7 pH: 3.2 T =50°C</p> | | <p><u>Constant current</u></p> <p><u>Constant voltage and</u></p> <p><u>Pulse methods</u></p> <p><u>f:1,10,100,1000 Hz</u></p> | (32) |

| | | | | | |
|------------------------------------|--|--|--|----------------------------|------|
| 1993 | epitaxial stacking of sublayers as thin as or less than 5 nm. In a single-bath process, only the plating conditions can be manipulated to generate a multilayered structure. This is realized by imposing potentiostatic or galvanostatic pulses in the form of a periodic function. | <u>Additives:</u> Culmo | 90 g/l NiCL.6H2O, 45 g/l H3PO4, 40 g/l H3PO3 <u>Sn bath</u> 30 g/l SnSO4, 170 g/l H2SO4, 27 ml/l CULMO | dm ⁻² , | |
| <i>Riesenkampf et al., 2001</i> | The X-ray diffraction patterns of electrodeposits under investigation indicated that all specimens except tin (β -Sn) and pure NiSn intermetallic compound are multiphase mixtures. X-ray diffraction technique and TEM has demonstrated that multiphase Sn-Ni electrodeposits with 3–34 at.% Ni contain a new phase of composition close to NiSn9. This new phase decomposes at 100°C into β tin and Ni3Sn4. | <u>Bath:</u> pyrophosphate <u>pH:</u> 8,5 <u>T</u> = room Copper plates | | | (36) |
| <i>Hitomi Mukaibo et al., 2003</i> | Electrodeposited Sn-Ni films with various Sn-Ni composition ratios were prepared to evaluate their characteristics as lithium-ion battery anodes. It is concluded that the 62 atom % Sn is the most appropriate composition and possesses a micromatrix structure that leads to a small initial degradation, good cyclability, and the highest discharge capacity. | <u>Bath:</u> pyrophosphate <u>Time:</u> 5min <u>T</u> = 50 °C Copper sheets <i>Agitation by magnetic stirrer.</i> | NiCl2 . 6H2O , SnCl2 . 2H2O, Potassium pyrophosphate, Ammonium hydroxide (NH4OH), Glycine (H2NCH2COOH) | $ic = 5 \text{ mA/cm}^2$. | (37) |
| <i>Spiridonov et al., 2004</i> | The effect of the composition of fluoride-chloride bath with addition of OS-20 on the polarization during electrodeposition of tin-nickel alloys is studied. With an increase in ic and bath pH, the tin content in the alloy increases (ph3.5->4.5). A decrease in the bath's temperature results in a dramatic decrease in the nickel content in the deposit. SEM and XRD analysis have shown changes in structure | <u>Bath:</u> fluoride-chloride <u>pH:</u> 4-4.5, <u>T</u> = 50 °C <u>Additives:</u> OS-20 <u>Time:</u> 5-10min Copper substrate | NiCl2 . 6H2O , SnCl2 . 2H2O, NH4F, OS-20 | $ic = 1-4 \text{ A/dm}^2$ | (29) |

| | | | | |
|------------------------------------|---|--|---|---|
| | between coatings deposited from OS-20-free bath and coatings deposited from OS-20 containing baths. | | | |
| <i>Hitomi mukaibo et al., 2005</i> | Nanosized electrodeposited 62 atom % Sn-Ni alloy was tested to highlight the effects of volume changes on the cycling life of the electrode during lithiation and delithiation. A unique feature of the 62 atom % Sn-Ni is that it exhibited a capacity recovery upon cycling. When cycled galvanostatically, the Sn ₆₂ Ni ₃₈ offers low capacity fade while reversibly incorporating lithium up to 600 mAh/g. At the first charge LiSn alloy phases are formed. This led to volume expansion of the electrode causing the formation of cracks. | <u>Bath:</u> pyrophosphate <u>pH:</u> 8, <u>T</u> = 50°C Time: 5min Copper foils | NiCl ₂ · 6H ₂ O , SnCl ₂ · 2H ₂ O, Glycine (H ₂ NCH ₂ COOH), NH ₄ OH, K ₄ P ₂ O ₇ | $i_c = 5 \text{ mA/cm}^2$ (38) |
| <i>Mukaibo, Osaka et al., 2005</i> | A reaction mechanism of Sn–Ni alloys that is different to the ones considered for the Sn oxide anodes was suggested from the Sn–Ni alloys with different composition (Sn ₅₄ Ni ₄₆ , Sn ₆₂ Ni ₃₈ , and Sn ₈₄ Ni ₁₆) that show different anode properties. | Copper sheets <u>Bath:</u> potassium pyrophosphate <u>T</u> = 50 °C <u>Time:</u> 5min | | $i_c = 5 \text{ mA/cm}^2$ (39) |
| <i>Satoshi Oue, et al., 2006</i> | The microstructure of Ni-Sn alloy were codeposited at an atomic ratio of 1:1 under a wide range of chloride solution compositions and current densities and was analyzed by TEM-EDX. It was concluded that Ni-50 at%Sn alloy deposited at higher current densities 1000 A/m ² was not composed of single NiSn of metastable phase, as hitherto claimed, but instead consisted of both Ni ₃ Sn ₄ and Ni ₃ Sn ₂ in the equilibrium phase. | <u>Bath:</u> chloride <u>T</u> = 65 °C <u>Cathode:</u> Cu <u>Anode:</u> platinum | NiCl ₂ ·6H ₂ O (1.25mol/L) SnCl ₂ ·2H ₂ O (0.03–0.41 mol/L) HCL (30 vol%) | (40) $i_c = 50\text{--}5000 \text{ A/m}^2$ |
| <i>Subramanian et</i> | The as prepared and annealed Sn–Ni alloy brush-plated at the plating voltage of 2 V were | <u>Bath:</u> fluoride <u>pH:</u> 2.5 | NiCl ₂ · 6H ₂ O -250 g/L | Plating voltage :2V (41) |

| | | | | |
|------------------------------------|---|--|---|---------------------------------------|
| <i>al., 2007</i> | compact and consisted of fine grains covering the whole substrate surface. Uniform coverage of spherical nodular morphology is observed. The annealed Sn–Ni alloy deposit obtained from the bath composition and bath parameters demonstrated excellent corrosion protective performance. | <u>T</u> = 28 °C <u>Time</u> : 30min <u>Anode</u> : graphite stylus <u>Substrate</u> : mild steel | SnCl ₂ · 2H ₂ O-50 g/L NH ₄ F ₂ -40 g/L NH ₃ -10ml | <u>Type of</u> <u>Current</u> : DC |
| <i>Fu-sheng Ke et al., 2007(1)</i> | 3D macroporous Sn–Ni alloy electrodes were prepared by electrodeposition into the interstitial spaces of a template formed by polystyrene latex spheres self-sedimentation on a relatively rough Ni coated Cu foil surface. The Sn–Ni alloy grew layer by layer from the substrate and filled the voids between the close-packed PS latex spheres. Some air bubbles may be arisen from the working electrode in process of electrodeposition, if the current density is large. So a constant current of 0.25 A dm⁻² was applied during the deposition, which prevents also the fragile templates from breaking. | <u>Bath</u> : pyrophosphate <u>pH</u> : 8.5 <u>T</u> = 45 °C | SnCl ₂ · 2H ₂ O (20 g /L), NiCl ₂ · 6H ₂ O (15 g /L), K ₄ P ₂ O ₇ · 3H ₂ O (350 g /L), C ₄ H ₄ O ₆ KNa · 4H ₂ O (8 g/L), glycine (8 g /L) | $i_c = 0.25 \text{ A/dm}^2$ (42) |
| <i>Fu-sheng Ke et al., 2009(2)</i> | It has confirmed that the thermal treatment of the Sn–Ni electrodes can improve significantly the cyclic performance of electrodes, which is ascribed to the formation of a Cu–Sn alloy layer between active material and copper substrate. The heat treatment does not significantly change the surface morphologies of the 3D porous Sn–Ni alloy electrode. In comparison with E13 , the cyclic performance of 3D reticular Sn–Ni alloy electrode is more stable than that of the macroporous Sn–Ni alloy electrode fabricated by colloidal crystal template. | <u>Bath</u> : pyrophosphate <u>pH</u> : 8.5 <u>T</u> = 50 °C <u>Time</u> : 10min | 28 g/L SnCl ₂ ·2H ₂ O, 30 g/L NiCl ₂ ·6H ₂ O, 200 g/L K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O, 10 g/L potassium sodium tartrate 10 g/L of glycine | $i_c = 10 \text{ mA/cm}^2$ (43) |
| <i>A. Florea, et</i> | The use of choline chloride–ethylene glycol ionic solvent leads to much better Ni–Sn alloy | <u>T</u> = 25-80 °C | Ionic liquids ■Choline chloride–urea, 1 : 2 | <u>Type of</u> (30) |

| | | | | |
|-------------------------------------|--|---|--|--|
| <i>al.,2010</i> | coatings, for a relatively large applied current density range, between 0.9 and 6 A/dm ² , at around 80–90 °C. For these conditions, the alloy coating is very adherent to the substrate, with a pronounced brightness and silvery appearance. XRD analysis has also revealed the formation of an alloy deposit with a nanocrystalline structure. Ni–Sn alloy morphology depends on the operating parameters, but the composition was found to be quite constant, regardless of the value of the applied current density. | <u>Time</u> : 10-120min Cu Sheets | (molar ratio) 1 M NiCl ₂ ·6H ₂ O 1 MSnCl ₂ ·2H ₂ O ■Choline chloride–ethylene glycol, 1 : 2 1–1.5 M NiCl ₂ ·6H ₂ O 1–1.5 MSnCl ₂ ·2H ₂ O | <u>Current</u> : DC <i>i</i> _c = 1-15 A/dm ² |
| <i>U. Č. LAČNJEVAC et al., 2011</i> | The morphology of Ni–Sn alloy coatings depend on the deposition current density, being more porous at higher current densities. Their composition and phase composition were found to be independent of the values of deposition current density. The increase of their catalytic activity for hydrogen evolution with the increase of deposition current density was shown to be the consequence of their porosity, while the sample with the smooth surface showed lower overvoltage for hydrogen evolution than the commercial electrode, indicating synergetic effect of the Ni–Sn alloy coatings. | <u>Bath</u> : pyrophosphate – glycine <u>pH</u> : 8 <u>T</u> = 25 °C Time=50 min | 0.126 M NiCl ₂ ·6H ₂ O 0.075M SnCl ₂ ·2H ₂ O 0.6 M K ₄ P ₂ O ₇ 0.27 M NH ₂ CH ₂ COOH (Glycin) | (28) |
| <i>Jun-Tao Li et al., 2011</i> | The pristine Sn ₂ Ni alloy (~66 at% Sn) specimens present a homogeneous in-depth composition and are covered by a Sn ₂ -rich oxide layer on the extreme surface. | <u>Bath</u> : pyrophosphate <u>pH</u> : 8.5 <u>T</u> = 45 °C Time=5 min | 40 g L ⁻¹ SnCl ₂ ·2H ₂ O, 15 g L ⁻¹ NiCl ₂ ·6H ₂ O, 350 g L ⁻¹ K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O, 8 g L ⁻¹ C ₄ H ₄ O ₆ KNa·4H ₂ O, 8 g L ⁻¹ C ₂ H ₅ NO ₂ | (44) <i>i</i> _c = 1 A/dm ² |
| <i>Kai-Hang Ye, et al., 2012</i> | It has been found that the various Sn-Cu, Sn-Ni and Sn-Cu-Ni alloy nano-dendrites can be controlled by adjusting experimental parameters | <u>pH</u> : Chloride <u>T</u> = 25 °C | ■0.01M-NiCl ₂ 0.01M-SnCl ₂ 0.6M-HCl | (45) ■ <i>i</i> _c = 3 mA/cm ² |

| | | | | |
|------------------------------------|---|--|--|---|
| | (the current density, additives, and concentrations). They exhibit many significantly advantages, (i)the porous structures in nanodendrites can shorten the ion diffusion length and accelerate the diffusion of ions, (ii)the interconnected nanoparticles in nanodendrites can facilitate electron transportation, (iii)the large surface area can provide the abundant reaction sites for electrochemical devices. | Time=120 min | 0.01 M-sodium gluconate (C ₆ H ₁₁ O ₇ Na) ■ 0.01M-NiCl ₂ 0.01M-SnCl ₂ 0.6M-HCl 0.01M-Sodium dodecyl sulfate (SDS) | ■ $i_c = 4 \text{ mA/cm}^2$ |
| <i>Dongdong Jiang et al., 2012</i> | From SEM images it is observed that copper substrate is covered with uniformly distributed Sn–Ni alloy nanorods, with an average diameter of 250 nm. The Sn–Ni alloy nanorod electrode exhibited superior capacity retention and rate capability in comparison with pure tin nanorods and Sn–Ni alloy planar electrode. | <u>Substrate:</u> Copper sheets <u>Anode:</u> Pt sheet | NiCl ₂ ·6H ₂ O (mol/L) SnCl ₂ ·2H ₂ O (mol/L) K ₄ P ₂ O ₇ (mol/L) H ₂ NCH ₂ COOH (mol/L) NH ₄ OH (mol/L) SnSO ₄ (mol/L) H ₂ SO ₄ (mol/L) Gelatin (g/L) | <u>Type of</u> (46) <u>Current:</u> DC $i_c = 10 \text{ mA/cm}^2$ |
| <i>Miao Tian et al., 2012</i> | The 3D Ni-Sn nanowire network exhibits an excellent rate capability with 72% of the capacity retained when the test rate increases from C/5 to 6C. This research paves the way for developing on-chip high energy and high power micro-batteries. | <u>Bath:</u> pyrophosphate – glycine <u>pH control:</u> NH ₄ OH 5mL/L | 17.82 g /L NiCl ₂ ·6H ₂ O, 39.4 g /L SnCl ₂ ·2H ₂ O, 165.15 g /L K ₄ P ₂ O ₇ , 9.38g/L glycine | (47) |
| <i>Zhijia Du et al., 2012</i> | The electrode after deposition of Sn–Ni alloy for 5 were composed of many nanorods with average diameter of the Sn–Ni nanorod is about 250 nm. XRD indicated that the deposited Sn–Ni alloy was Ni ₃ Sn ₄ intermetallic phase. | <u>Bath:</u> pyrophosphate <u>T</u> = 55 °C Time=5 min | SnCl ₂ · 2H ₂ O, NiCl ₂ 3 6H ₂ O, K ₄ P ₂ O ₇ .3H ₂ O, | (48) $i_c = 5 \text{ mA/cm}^2$ |
| <i>V.D. Jovic et al., 2012</i> | The diffusion limiting current density for Ni–Sn alloy deposition onto GC electrode is about two times lower than that onto Ni electrode. This could be the consequence of much rougher Ni | <u>Bath:</u> pyrophosphate – glycine <u>pH:</u> 8 | 0.1 M NiCl ₂ ·6H ₂ O 0.1M SnCl ₂ ·2H ₂ O 0.6 M K ₄ P ₂ O ₇ 0.3 M NH ₂ CH ₂ COOH (Glycin) | (49) |

| | | | | | |
|---------------------------------|---|---|---|--|------|
| | <p>surface due to formation of bigger Sn crystals in comparison with those onto GC electrode.</p> <p>The diffusion limiting current densities for Ni-Sn alloy deposition are approximately two times higher than those for pure Sn deposition onto GC electrode indicating that the composition of the Ni-Sn alloy deposit in the range of the diffusion limiting current densities should be about 50 atom% Ni – 50 atom% Sn.</p> | | | | |
| <i>V.D. Jovic et al., 2012</i> | <p>The composition, phase composition and morphology of the Ni-Sn alloy coatings deposited from the bath containing Sn⁺² and Ni⁺² ions of the same concentration (0.1 M) in the pyrophosphate glycine solution depend on the deposition current density. A common characteristic of all phases detected in the deposited Ni-Sn alloy coatings is their low crystallinity. The overvoltage for HER decreases with increasing deposition current density up to 20 mA cm⁻².</p> | <p><u>Bath</u>: pyrophosphate – glycine <u>pH</u>: 8 <u>T</u> = room</p> | <p>0.1 M NiCl₂·6H₂O 0.1M SnCl₂·2H₂O 0.6 M K₄P₂O₇ 0.3 M NH₂CH₂COOH (Glycin)</p> | <p><i>ic</i> = 2,4,6,20,40 mA/cm²</p> | (50) |
| <i>P. Møller et al., 2013</i> | <p>Tin/nickel alloy coatings (66.9 wt% Sn) electrodeposited are presented as an alternative for both nickel and bright chromium coatings. The main focus of this work is the corrosion properties of these coatings.</p> | <p><u>Bath</u>: chloride/fluoride electrolyte <u>pH</u>: 4. <u>T</u> = room</p> | - | - | (51) |
| <i>Ying Li-xia et al., 2014</i> | <p>In order to improve the self-lubricating and anti-wear performances of metal surfaces in the extreme conditions, Sn-Ni-PTFE composite coating was electrodeposited on metal surfaces from the electrolyte containing PTFE emulsion.</p> | <p><u>Bath</u>: pyrophosphate <u>pH</u>: n.a. <u>T</u> = 40-50 °C</p> | <p>200 g L⁻¹ K₄P₂O₇ 28 g L⁻¹ SnCl₂·2H₂O 35 g L⁻¹ NiSO₄·6H₂O 20 g L⁻¹ C₆H₈O₇·H₂O</p> | <i>n.a.</i> | (52) |

Πίνακας 2.2: Βιβλιογραφική ανασκόπηση στις πατέντες για της ηλεκτρολυτική απόθεση Sn-Ni.

| Ομάδα Εργασίας/ Έτος | Αριθμοί Πατέντας | Τίτλος / Πηγή | Περίληψη | Πειραματικές Συνθήκες | | | |
|---|--|---|---|---|--|--|--|
| | | | | Συνθήκες Ηλεκτρολυτικού Διαλύματος | Πυκνότητα Ρεύματος (A/dm ²) | Παρατηρήσεις | |
| HUDSON WIRE CO (HUDS-Non-standard) 1970 | FR2007722-A; US3573008 -A; GB1239862 -A | <i>Electrodeposition of nickel-tin alloy on copper wire</i> Web of science Derwent Innovations Index | Ηλεκτροαπόθεση κράματος Ni-Sn σε σύρμα Cu. Κράμα 3-20% Ni, σε ισορροπία με Sn. Η απόθεση γίνεται σε μεταλλικό υπόστρωμα Cu ή σύρμα κράματος Cu. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει Ni και Sn Fluorborates σε αναλογία Ni/Sn = 3/1 - 2/1 και pH 1.5 - 5.5 (βέλτιστα 5-6), 60-82°C (βέλτιστα 71°C), 2.7-16 (βέλτιστα 3.7 - 5.3) amps/dm ² . Το επιθυμητό κράμα έχει 6-10% Ni. Δίνει υψηλής αξιοπιστίας σύρμα, με καλή σταθερότητα επικάλυψης και συγκολλημένες συνδέσεις και εύκολη συγκόλληση. | <u>Βέλτιστες συνθήκες:</u> pH:5-6 T =71°C | Το λουτρό περιέχει ρυθμιστικό διάλυμα (NattCO ₃ , ammonium hydroxide) και ως στιβλωτικό μέσο ammonium bifluoride. | <u>Βέλτιστες συνθήκες:</u> J =3,7-5,3 A/dm ² | ❖ Ελάχιστο πάχος επικάλυψης: 1,016μm ❖ Χρόνος Απόθεσης :≤ 2min |
| | E787790-A ; DE2141940 -B ; NL7210910 -A ; FR2150379-A ; JP48029640 -A ; DD98538-A | <i>Electrolytic plating of tin-nickel, tin-cobalt or tin-nickel-cobalt on a metal base and acid bath for said plating</i> <i>Electrolytic deposition bath - contg amine derivs</i> | Ηλεκτροαπόθεση κράματος Ni-Sn σε όξινο λουτρό στο οποίο διασπασμένο άλας Sn και Ni διαλύεται σε ένα όξινο υδατικό διάλυμα το οποίο περιέχει κάποιο αλκάλιο ή ammonium fluoride ή fluo-borate σε συνδυασμό με 2%/vol κάποιας αμίνης με την εν λόγω ποσότητα fluoride ή bluoborate για να σχηματιστεί το άλας της αμίνης. Η | <u>Βέλτιστες συνθήκες:</u> pH:4,8 T =75°C | 70-150g/L NiCl ₂ .6H ₂ O 25-65 g/L SnCl ₂ <i>Πρόσθετα:</i> alkali ή ammonium fluoride ή fluo-borate σε συνδυασμό με κάποια αμίνη με την | <u>Βέλτιστες συνθήκες:</u> J =4 A/dm ² | ❖ Άνοδος: Ni |

| Ομάδα Εργασίας/ Έτος | Αριθμοί Πατέντας | Τίτλος / Πηγή | Περίληψη | Πειραματικές Συνθήκες | | | |
|--|---|---|--|--|---|--|--|
| | | | | Συνθήκες Ηλεκτρολυτικού Διαλύματος | Πυκνότητα Ρεύματος (A/dm ²) | Παρατηρήσεις | |
| | | Freepatentsonline / Web of science Derwent Innovations Index | θερμοκρασία 40-90°C, pH 3,8-5,5 και σε πυκνότητα ρεύματος από 0,1-5 A/dm ² και τα αποθέματα είναι στιλπνά και όλκιμα. | | εν λόγω ποσότητα fluoride ή bluoborate. | | |
| OXY METAL INDS CORP(O XYM-C) 1977 | DE2618638- A; BR7603673- A; JP51149836- A; FR2314272- A; US4035249- A, GB1497522- A ; DE2618638- B ; CA1062649- A; IT1061232-B ; JP85025515- B | Bright plating forming a substitute for chromium - applied to nickel plated substrates, using aq. electrolyte contg. metals and a complex former | Πρόκειται για ηλεκτρολυτικό διάλυμα ηλεκτροαπόθεσης μιας στιλπνής επικάλυσης με καλή πρόσφυση πάνω σε υπόστρωμα το οποίο έχει ήδη μεταλλική επίστρωση. Το υδατικό διάλυμα περιέχει ιόντα Co, Νί ή Fe και επιπλέον ιόντα Sn και ένα μέσο συμπλοκοποίησης (gluconate or glucoheptonate). Η διαδικασία ελέγχεται έτσι ώστε το πάχος της επικάλυσης να είναι μεγαλύτερο από 5μm . Το υδατικό διάλυμα περιέχει 0,5-5 g/l ιόντα Co, Ni ή Fe 1-5 g/l ιόντα Sn 5-50 g/l από το μέσο συμπλοκοποίησης και χρησιμοποιείται από 24-60°C σε pH 4- 10. Το διάλυμα μπορεί να περιέχει και 1-4 g/l ιόντα Zn. Η τεχνική αυτή παρέχει ένα φθινό υποκατάστατο της επιχρωμίωσης νικελίου αποφεύγοντας τα μειονεκτήματα που συνδέονται π.χ. με την επιχρωμίωση σε μικρά αντικείμενα, όπως βίδες που έχουν | <u>Βέλτιστες συνθήκες:</u> <i>pH:8 T =49°C</i> | 15 g L ⁻¹ sodium gluconate 7 g L ⁻¹ CoSO ₄ .7H ₂ O 3 g L ⁻¹ stannous sulfate 20 g L ⁻¹ sodium sulfate | <u>Βέλτιστες συνθήκες:</u> <i>J =1.08 A/dm²</i> | ❖ Κάθοδος: υπόστρωμα μετά από επινικέλωση |

| Ομάδα Εργασίας/ Έτος | Αριθμοί Πατέντας | Τίτλος / Πηγή | Περίληψη | Πειραματικές Συνθήκες | | |
|-----------------------------------|------------------------------|---|--|---|---|--|
| | | | | Συνθήκες Ηλεκτρολυτικού Διαλύματος | Πυκνότητα Ρεύματος (A/dm ²) | Παρατηρήσεις |
| | | | επιστρωθεί με Ni(barrel plating). Το υπόστρωμα μπορεί να είναι ορείχαλκος, χάλυβας, κάποιο χυτό κράμα ψευδαργύρου, ή πλαστικά τα οποία είναι ηλεκτρολυτικά επιμεταλλωμένα. | | | |
| Technic, Inc. (Cranston, RI) 1977 | United States Patent 4049508 | <i>Tin-nickel alloy electroplating bath - contg. nickel sulphamate, ammonium bifluoride and stannous flouride</i> Freepatentsonline / Web of science Derwent Innovations Index | Σε ηλεκτρολυτικό λουτρό η ηλεκτροαπόθεση κράματος 65%Sn-35%Ni, πραγματοποιείται σε ευρύ φάσμα πυκνότητας ρεύματος από λουτρό που περιέχει: i) nickel sulfamate σε συγκέντρωση αρκετή ώστε να δώσει 10 ounces/gallon Ni και (ii) ammonium bifluoride περίπου 1 pound/gallon και (iii) stannous fluoride τόσο ώστε να δώσει 4 ounces/gallon Sn. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό αυτορυθμίζεται σε pH από 4,3-4,5 αλλά λειτουργεί μεταξύ 4-5,5. Το συγκεκριμένο λουτρό για την απόθεση του επιθυμητού κράματος λειτουργεί σε θερμοκρασία περίπου 60° C και σε πυκνότητα ρεύματος από 0-40 A/ft ² , ξεπερνώντας την μέγιστη τιμή όταν λειτουργεί σε θερμοκρασία 74° - 77° C. Το απόθεμα είναι γυαλιστερό, με χαμηλό ποσοστό θλιπτικών τάσεων και | <u>Βέλτιστες συνθήκες:</u> <i>pH:4,3-4,4</i> <i>T =60° C</i> | <i>J =0-40 A/ft²</i> | ❖ Το επιθυμητό κράμα θα αποτεθεί ακόμα και αν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων μέσα στο διάλυμα είναι μικρότερες από τις τιμές που προβλέπονται. ❖ Άνοδος: Ni ❖ Agitation: όχι απαραίτητη |

| Ομάδα Εργασίας/ Έτος | Αριθμοί Πατέντας | Τίτλος / Πηγή | Περίληψη | Πειραματικές Συνθήκες | | | Παρατηρήσεις |
|--|---|--|---|------------------------------------|--|--------------------------|---|
| | | | | Συνθήκες Ηλεκτρολυτικού Διαλύματος | Πυκνότητα Ρεύματος (A/dm ²) | | |
| | | | παρουσιάζει εξαιρετική αντοχή στην διάβρωση. | | | | |
| SCHUTZ E R(SCHU-Individual) <i>1980</i> | DD141040-A | Electroplating soln. - for producing a nickel-tin alloy coating Web of science Derwent Innovations Index | Οι επικαλύψεις που προκύπτουν είναι ημί-στιλπνές, silvery με ισχνό κόκκινο χρώμα. Οι συγκεντρώσεις των συστατικών στοιχείων του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μπορούν να προσδιοριστούν με πολαρογραφία και το διάλυμα μπορεί να ανακτηθεί στα συστατικά του με την προσθήκη των αντίστοιχων ουσιών. Η προσθήκη νερού αυξάνει την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Η διαδικασία είναι φθηνή, απλή στην προετοιμασία και δεν περιέχει τοξικές ή οξειδωτικές ουσίες. Τα επικαλυμμένα υλικά χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές και ηλεκτρολογικές εφαρμογές. | $T = 70-110^{\circ}C$ | 200-370 g L ⁻¹ NiCl ₂ .6H ₂ O, 80-130g/L SnCl ₂ .2H ₂ O, 1,2 propylene glycol 250ml H ₂ O | $J = 0,05-7$ A/dm^2 | ❖ Ανοδος: Ni και Sn σε αναλογία 1:1 ή 2:1 ❖ Υπόστρωμα: μέταλλο ή επιμεταλλωμένο πλαστικό |
| NIPPON PLATIN G KK (NIPL-Non-standard) <i>1987</i> | JP86054879-B2 ; JP60033382-A ; JP86054879-B | Electrodeposition of amorphous alloy - by pulsating electrolysis with pulse current width of 0.1-100 m.s and duty cycle range 1-50 per cent | Λεπτά άμορφα φιλμ αποτίθενται από διάλυμα που περιέχει ιόντα με την χρήση παλμικού ρεύματος και δυναμικού. Τα άμορφα μέταλλα είναι διμερή ή τριμερή ή περισσότερα κράματα που αντιπροσωπεύονται από M-X or M-M' (M = Fe, Ni, Co, Pd, Cu, Zn or Cd; X = P, B, As, Ge, Si, Te or | | | | ❖ Παλμικό ρεύμα και δυναμικό |

| Ομάδα Εργασίας/ Έτος | Αριθμοί Πατέντας | Τίτλος / Πηγή | Περίληψη | Πειραματικές Συνθήκες | | |
|--|------------------------------|--|--|---------------------------------------|--|--------------|
| | | | | Συνθήκες Ηλεκτρολυτικού Διαλύματος | Πυκνότητα Ρεύματος (A/dm ²) | Παρατηρήσεις |
| | | Web of science Derwent Innovations Index | Sn; and M' = Mo, W, Cr, Ru, Rh, Pt, Au, In, Ti, Hf, Zn, Sn, Pb or Bi). ΧΡΗΣΗ / ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑ Η μέθοδος είναι χρήσιμη για την παραγωγή άμορφου κράματος σε υπόστρωμα όπως στη συμβατική ηλεκτραπόθεση αλλά και για την παραγωγή πολύπλοκων μορφών του κράματος όπως στο electroforming. Το παλμικό ρεύμα και δυναμικό δημιουργούν άμορφες δομές αναστέλλοντας την πόλωση ενώ η χρήση υψηλής υπέρτασης έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία λεπτοκρυσταλλικών αποθεμάτων. | | | |
| PENTE KK 1994 | JP6228788-A; JP3213857-B2 | <i>Prodn. of noble metal coating/by forming prim. tin (alloy) coating on base material followed by noble metal coating by electrodeposition</i> | Η παραγωγή επικαλύψεων ευγενών μετάλλων περιλαμβάνει τον σχηματισμό (i) λεπτών επικαλύψεων Sn ή κράματος Sn στο μέταλλο βάσης και (ii) τον σχηματισμό επικαλύψεων ευγενών μετάλλων πχ Au.. | | | |

3. ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

3.1. Εισαγωγή

Η βιομηχανική και τεχνολογική ανάγκη για τη χρήση νέων υλικών με προηγμένες ιδιότητες και βελτιωμένη συμπεριφορά στο περιβάλλον λειτουργίας οδήγησε στην παραγωγή μιας νέας κατηγορίας υλικών, τα **σύνθετα υλικά** (*composite materials*). **Σύνθετα** ονομάζονται τα υλικά που προκύπτουν από τον συνδυασμό δύο ή περισσότερων μακρο, μικρο και νανο-συστατικών που ανήκουν στις κατηγορίες των μεταλλικών, των πολυμερών και των κεραμικών υλικών. Τα συστατικά αυτά διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη χημική σύσταση, στις συνθήκες που χρησιμοποιούνται και θεωρούνται συνήθως μη αναμίξιμα.

Η ραγδαία ανάπτυξη των προηγμένων αυτών υλικών οφείλεται στο γεγονός ότι συνδυάζουν τις βέλτιστες ιδιότητες των υλικών από τα οποία προέρχονται. Τις περισσότερες φορές αποτελούν την οικονομικότερη ή /και τη λειτουργικά αποδοτικότερη λύση έναντι των συμβατικών υλικών. Αυτό βέβαια δεν σημαίνει ότι ο κάθε τυχαίος συνδυασμός διαφόρων υλικών μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή σύνθετων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες, αφού πάντα προαπαιτείται προσεκτικός σχεδιασμός των λειτουργικών χαρακτηριστικών τους (2), (4), (53).

Τα σύνθετα υλικά (4) απαρτίζονται συνήθως από δύο φάσεις:

- τη **μήτρα (matrix)**, η οποία μπορεί να είναι είτε μέταλλο, είτε κεραμικό, είτε πολυμερές υλικό, και
- το μέσο ενίσχυσης ή **ενισχυτικό υλικό (reinforcing material)**, το οποίο μπορεί να είναι είτε μέταλλο, είτε κεραμικό, είτε πολυμερές υλικό, και μπορεί να είναι σε μορφή **κόκκων (particulate)**, **ινών (fibrous)**, ή να αποτελείται από **στρώματα (lamina)**. Το μέσο ενίσχυσης περικλείεται από τη συνεχή φάση της μήτρας σχηματίζοντας το σύνθετο υλικό.

Ειδικότερα, τα **σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites-MMCs)** βρίσκουν διαρκώς αυξανόμενες εφαρμογές στη βιομηχανία, και ειδικά στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροναυπηγική και στη βιομηχανία παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, υπερτερούν δε έναντι των σύνθετων υλικών

πολυμερικής μήτρας στο ότι μπορούν να λειτουργούν σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα ή περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών, έχουν πολύ καλύτερη θερμική, ηλεκτρική και ηλεκτρομαγνητική συμπεριφορά καθώς και εξαιρετική αντίσταση στην υγρασία, στη φωτιά και στην ακτινοβολία.

Σχετικά με τις κατηγορίες στις οποίες ταξινομούνται τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, η σημαντικότερη παράμετρος είναι τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του μέσου ενίσχυσης, ενώ η μήτρα μπορεί να είναι ένα μέταλλο ή κράμα μετάλλων (4):







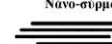

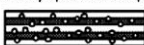


- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με σωματίδια (*particle reinforced MMCs*). Το ενισχυτικό μέσο είναι υπό τη μορφή σωματιδίων, με μέγεθος μεγαλύτερο του 1μm και μικρότερο των 40μm. Το κατ' όγκο ποσοστό των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα κυμαίνεται μεταξύ 5-40 vol. %.
- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με διεσπαρμένα μικροσωματίδια (*dispersion hardened MMCs*). Το ενισχυτικό μέσο είναι υπό τη μορφή μικροσωματιδίων ομοιόμορφα κατανομημένων στη μεταλλική μήτρα, με μέγεθος μικρότερο του 1μm, ενώ το κατ' όγκο ποσοστό των σωματιδίων στη μήτρα κυμαίνεται μεταξύ 1-15 vol.%.
- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες (*fiber /whisker reinforced MMCs*) Το ενισχυτικό μέσο είναι υπό τη μορφή ινών, συνήθως μήκους 0.1-250μm, ενώ το κατ' όγκο ποσοστό τους στη μεταλλική μήτρα μπορεί να φτάσει ως και 70%.

Οι συνηθέστερες μέθοδοι παραγωγής σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων είναι οι ακόλουθες (54): κωνιομεταλλουργία (*powder metallurgy*), συγκαταβύθιση (*coprecipitation*), μηχανική ανάμιξη (*mechanical mixing*), εσωτερική οξειδωση (*internal oxidation*), απόθεση μετάλλου με ψεκασμό (*metal spray deposition*), χημική απόθεση από αέρια φάση (*chemical vapor deposition*), χημική απόθεση από πλάσμα (*plasma vapor deposition*) και ηλεκτρολυτική απόθεση (*electrodeposition*).

Ειδικότερα στην περίπτωση παρασκευής **νανο-δομημένων** αποθεμάτων μεταλλικής μήτρας, τόσο η ευελιξία της τεχνικής της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, καθώς και τα υπόλοιπα πλεονεκτήματα τα οποία παρουσιάζει, την κατατάσσουν σε πολύ ανταγωνιστική θέση έναντι των άλλων βιομηχανικών μεθόδων παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων. Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζονται οι βασικότερες κατηγορίες σύνθετων

υλικών, τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν με τη χρήση διάφορων ηλεκτροχημικών τεχνικών.

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας παραγωγής σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων στοχεύει κυρίως στη βελτίωση της μηχανικής, τριβολογικής και αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των μεταλλικών αποθεμάτων με αρκετές μελέτες τα τελευταία 20 χρόνια. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που έχουν προταθεί μηχανισμοί και μοντέλα περιγραφής του φαινομένου της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, περιορισμένος αριθμός εργασιών ασχολούνται με την επίδραση του εγκλεισμού των μη μεταλλικών ενισχυτικών σωματιδίων στην κρυσταλλική ανάπτυξη της μεταλλικής μήτρας.

| Μέθοδοι Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης | Είδη Νανο-δομημένων Υλικών | | | |
|-------------------------------------|--|---|--|---|
| | Νάνο-σωματίδια | Πολυστρωματικά Αποθέματα | Νάνο-δομές | Νανο-κρυσταλλικά υλικά |
| Συνεχές Ρεύμα (DC) | Μεταλλικό Απόθεμα  | Μέταλλο A Στοιβάδα Ni  | Νάνο-σολήνες  | Μέταλλο  |
| Παλμικό Ρεύμα Σταθερής Φοράς (PC) | Νάνο-σωματίδια Απόθεμα Κράμματος  | Μέταλλο B Στοιβάδα Cu  | Νάνο-σύρματα  | Κράμα  |
| Παλμικό Ρεύμα Αντίθετης Φοράς (PRC) | Πολυστρωματικό Απόθεμα  | | Νάνο-σύρματα  | Fe Co  |

Εικόνα 3.1: Κατηγορίες νανο-δομημένων υλικών, τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν με τις διάφορες τεχνικές ηλεκτροαπόθεσης (55)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα συνηθέστερα μέσα ενίσχυσης υπό τη μορφή σωματιδίων είναι κυρίως τα οξειδία, καρβίδια, βορίδια και νιτρίδια διαφόρων μετάλλων (π.χ. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , SiC , WC , TiC , Cr_3C_2 , AlN), σωματίδια γραφίτη ή διαμαντιού, αλλά και οργανικά πολυμερικά σωματίδια (π.χ. PS, PTFE, PCMF). Η μηχανική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών εξαρτάται άμεσα από τις ιδιότητες των υλικών από τα οποία προέρχονται, αλλά και από τη συνοχή και τη μηχανική αντίσταση που εμφανίζει η διεπιφάνεια μήτρας – ενισχυτικού μέσου.

Ειδικότερα, τα σύνθετα αποθέματα μήτρας Ni και σωματιδίων TiO_2 αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνητικών ομάδων μέχρι σήμερα, τόσο λόγω των βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν σε σχέση με τα απλά αποθέματα Ni, όσο και για τις ενδιαφέρουσες φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες που τα χαρακτηρίζουν (56), (57), (58), (59). Η ενσωμάτωση των σωματιδίων τιτανίας στη μεταλλική μήτρα προσδίδει στα αποθέματα αυξημένη μικροσκληρότητα και αντοχή σε διάβρωση, μικρότερες τιμές στις παραμένουσες τάσεις του υλικού, και βελτιωμένη τριβολογική συμπεριφορά σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις Ni (57), (58).

Όπως στην ηλεκτρολυτική απόθεση των απλών μετάλλων, έτσι και στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων, υπάρχουν πολλές πειραματικές παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία της συναπόθεσης και επιδρούν στα χαρακτηριστικά των σύνθετων επικαλύψεων (π.χ. η κρυσταλλική οργάνωση, το ποσοστό συναπόθεσης των νανο-σωματιδίων) και στις ιδιότητές τους. Οι βασικότερες παράμετροι είναι: η σύσταση του ηλεκτρολύτη, η παρουσία προσθέτων, η επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος, το pH, οι υδροδυναμικές συνθήκες (τρόπος ανάδευσης λουτρού και κίνησης καθόδου), η θερμοκρασία, τα χαρακτηριστικά των στερεών σωματιδίων, όπως το μέγεθος, ο τύπος τους, καθώς και η συγκέντρωσή τους στον ηλεκτρολύτη (55), (60).

3.2. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων

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

Η συναπόθεση των σωματιδίων μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

- είτε με την παραδοσιακή τεχνική συναπόθεσης κατά την οποία τα σωματίδια διατηρούνται ομοιογενώς διεσπαρμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με την επιβολή μαγνητικής ανάδευσης και ενσωματώνονται στο απόθεμα συμπαρασυρόμενα από τα μεταλλικά ιόντα που ανάγονται στην κάθοδο,
- είτε με την τεχνική της κατακάθισης (*sedimentation*), κατά την οποία τα σωματίδια υφίστανται έντονη ανάδευση και στη συνέχεια αφήνονται να καθιζάνουν στην καθοδική επιφάνεια και εγκλείονται στο απόθεμα κατά την ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου. Στην περίπτωση αυτή, τα ποσοστά συναπόθεσης είναι συνήθως υψηλότερα.

3.2.1. Επίδραση των Παραμέτρων Ηλεκτρόλυσης στη Συναπόθεση σωματιδίων

Όπως έχει αναφερθεί ήδη στην ηλεκτροαπόθεση για καθαρά αποθέματα, οι παράμετροι της ηλεκτρόλυσης παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της δομής και των ιδιοτήτων των αποθεμάτων. Η μελέτη της επίδρασης αυτής γίνεται πολυπλοκότερη στην περίπτωση των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, όπου η εισαγωγή των

σωματιδίων στο λουτρό επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης.

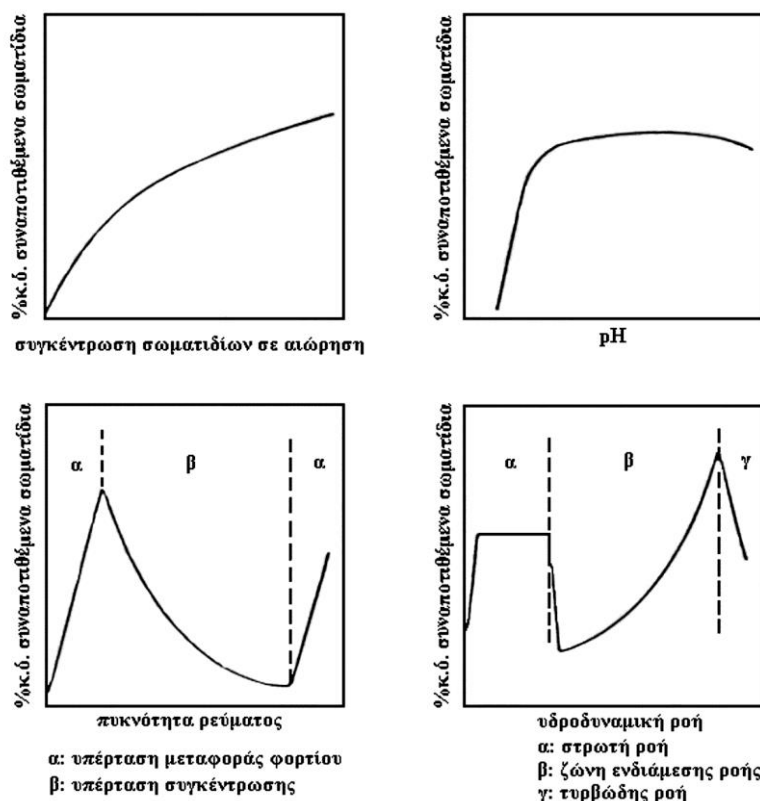
Η μελέτη της διεθνούς βιβλιογραφίας, όμως, έδειξε ότι είναι δύσκολο να υπάρξει μια σαφής εικόνα για την επίδραση καθεμιάς παραμέτρου, γιατί πολύ συχνά διαφορετικά ή ακόμη και αντικρουόμενα συμπεράσματα έχουν ανακοινωθεί από διάφορους ερευνητές. Οι πιο βασικές παράμετροι οι οποίες επιδρούν στην κρυσταλλική οργάνωση, στη δομή, στην επιφανειακή μορφολογία, στις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων, στο ποσοστό συναπόθεσης και στην ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα είναι οι ακόλουθες (5):

- τα χαρακτηριστικά των στερεών σωματιδίων, όπως ο τύπος, το μέγεθος, η τεχνική παρασκευής τους ή πιθανή προκατεργασία τους πριν την προσθήκη στο λουτρό, η συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, καθώς επίσης και ο τρόπος που διατηρούνται σε αιώρηση,
- η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων,
- οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, δηλαδή η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας (συνεχές ή παλμικό ρεύμα), η θερμοκρασία, το pH και ο τρόπος ανάδευσης του λουτρού.

Σημαντικός είναι ο αριθμός εργασιών που μελετούν την επίδραση των παραμέτρων ηλεκτρόλυσης στον εγκλεισμό των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Παρά την πρόοδο που έχει πραγματοποιηθεί μέσα από αυτές, για συγκεκριμένες παραμέτρους παραμένει ασαφής ο μηχανισμός με τον οποίο επηρεάζουν την ένταξη των σωματιδίων στο μεταλλικό πλέγμα. Η πιο πρόσφατη βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τον τρόπο που οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τη συναπόθεση στερεών σωματιδίων –με διαστάσεις μερικών νανομέτρων- σε μεταλλικές μήτρες δημοσιεύθηκε το 2006 από τον Low (55) και τους συνεργάτες του, ενώ παλαιότερα το 1995 οι Hovestad και Janssen πραγματοποίησαν μια αξιόλογη επισκόπηση σύνθετων επικαλύψεων με μεγαλύτερων διαστάσεων σωματίδια (61)

Οι επικρατέστερες απόψεις για τον τρόπο επίδρασης των παραμέτρων ηλεκτρόλυσης στο ποσοστό εγκλεισμού των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου σε μεταλλικές μήτρες παρουσιάζονται στις παραγράφους που ακολουθούν. Επιπλέον, στην Εικόνα 3.2 που ακολουθεί αναπαρίσταται σχηματικά ο τρόπος επίδρασης των τεσσάρων

βασικότερων παραμέτρων, δηλαδή της συγκέντρωσης των σωματιδίων στον ηλεκτρολύτη, της τιμής του pH, της πυκνότητας ρεύματος και των υδροδυναμικών συνθηκών του λουτρού.



Εικόνα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση της εξάρτησης των βασικότερων παραμέτρων ηλεκτρόλυσης στο ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου (62)

Κατά κοινή ομολογία, ο σημαντικότερος ίσως παράγοντας για τον καθορισμό του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων στο μεταλλικό απόθεμα είναι τα ίδια τα σωματίδια και τα χαρακτηριστικά τους, δηλαδή **το είδος τους**, η **συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό**, **το σχήμα τους** (σφαιρικό ή ακανόνιστο), **το μέγεθός τους** (της τάξης των μm ή nm) και **η επιφανειακή φόρτισή τους**.

Αναφορικά με την **συγκέντρωση των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό**, αρκετοί ερευνητές διαπίστωσαν ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων αυξάνεται αυξανόμενη της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο λουτρό, για πολλά διαφορετικά συστήματα. Κάποιοι ερευνητές επισήμαναν την ύπαρξη μέγιστου στην καμπύλη συγκέντρωσης σωματιδίων στο λουτρό - ποσοστού ενσωμάτωσης στο απόθεμα, ενώ ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονται, πέρα του σημείου αυτού το ποσοστό ενσωμάτωσης μειώνονταν λιγότερο ή περισσότερο. Αυτό το μέγιστο αντιστοιχεί στις συνθήκες για τις οποίες ο ρυθμός με τον οποίο τα σωματίδια

πλησιάζουν την κάθοδο είναι ίσως με το ρυθμό ενσωμάτωσής τους στο μεταλλικό απόθεμα. Περεταίρω αύξηση του ρυθμού προσέγγισης των σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει: (α) απομάκρυνση των ήδη προσροφημένων σωματιδίων στην κάθοδο και (β) μείωση του ρυθμού προσρόφησης των νέων σωματιδίων λόγω γεωμετρικών φαινομένων (63), (64).

Την περασμένη δεκαετία, η σχέση μεταξύ των *επιφανειακών ιδιοτήτων των σωματιδίων* και του ποσοστού ενσωμάτωσης μελετήθηκε εκτενέστερα και διαπιστώθηκε ότι, ο εγκλεισμός σωματιδίων στις μεταλλικές μήτρες εξαρτάται σημαντικά από την *υδροφιλικότητα/ υδροφοβικότητα* που παρουσιάζουν, μιας και η ιδιότητά τους αυτή καθορίζει τις επιφανειακές δυνάμεις, οι οποίες ασκούνται μεταξύ σωματιδίων και ηλεκτροδίου (65). Συγκεκριμένα είναι γνωστό ότι τα οξείδια είναι υδρόφιλα και εκεί αποδίδεται η δυσκολία συναπόθεσης των σωματιδίων αυτών, όπως SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 . Έχει αποδειχθεί ότι, η αιτία που κάνει τα υδρόφιλα σωματίδια να δυσκολεύονται να εγκλειστούν στη μεταλλική μήτρα, είναι η παρουσία μιας στοιβάδας ενυδάτωσης στην επιφάνειά τους (66). Η στοιβάδα αυτή εμποδίζει τα σωματίδια να αποκτήσουν «πραγματική» επαφή με το ηλεκτρόδιο, και έτσι μεταξύ τους αναπτύσσεται ένα διάκενο. Κατά την ηλεκτροαπόθεση, ιόντα μετάλλου διαχέονται στο κενό αυτό και ανάγονται στην κάθοδο, κάτω από το σωματίδιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα σωματίδια να «ανασηκωθούν» από τα κινητά όρια του καθολύτη αντί να εγκλεισθούν στην αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα, γνωστό και ως φαινόμενο “*riding*”, το οποίο εξαρτάται από την τιμή της πυκνότητας ρεύματος, το συντελεστή διάχυσης των ιόντων και πιθανότατα το μέγεθος των σωματιδίων. Βρέθηκε ότι με αύξηση της υδροφιλικότητας των σωματιδίων το φαινόμενο εντείνεται, ενώ τα υδρόφοβα σωματίδια δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο αυτό (67).

Επιπλέον, η *επιφανειακή φόρτιση* των σωματιδίων, σχετίζεται άμεσα με τη δυνατότητα εγκλεισμού τους στη μεταλλική μήτρα. Τα σωματίδια των οποίων η επιφάνεια είναι δραστικότερη ως προς την προσρόφηση ιόντων από το λουτρό (μεταλλικών ιόντων ή ιόντων υδρογόνου), παρουσιάζουν αυξημένες μοριακές και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και συνεπώς αποτίθενται με μεγαλύτερη ευκολία. Τα σωματίδια που εμφανίζουν επιφανειακή φόρτιση διατηρούνται ευκολότερα σε αιώρηση εξαιτίας της μεταξύ τους άπωσης και δεν συσσωματώνονται, ενώ έχει διαπιστωθεί ότι η θετική επιφανειακή φόρτιση προάγει τη συναπόθεση, και αυτό διότι τα θετικά φορτισμένα σωματίδια έλκονται από την κάθοδο και συναποτίθενται

ικανοποιητικά. Η επιφανειακή φόρτιση των σωματιδίων μετράται ποσοτικά μέσω του **δυναμικού ζ** (*ζ-potential*). Διαπιστώθηκε ότι, η ενσωμάτωση είναι μικρή όταν το ζ είναι αρνητικό, εμποδίζεται όταν είναι μηδέν, και είναι μεγάλη όταν το ζ είναι θετικό.

Το **μέγεθος των σωματιδίων** φαίνεται να παρουσιάζει καθοριστικό ρόλο στο ποσοστό ενσωμάτωσης. Με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων έχει παρατηρηθεί αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης στη μήτρα. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι μπορεί μεν σε ορισμένες περιπτώσεις σωματίδια μικρότερου μεγέθους να φαίνεται ότι συναποτίθενται σε μικρότερα ποσοστά σε σχέση με τα μεγαλύτερα μεγέθους, ωστόσο τα ποσοστά αυτά δίνονται σχεδόν πάντα είτε σε ποσοστά επί της εκατό κατά βάρος (wt.%), είτε κατ' όγκο (vol.%). Αν αυτά τα ποσοστά μετατραπούν σε ποσοστά αριθμού σωματιδίων ανά μονάδα μάζας, όγκου ή επιφάνειας σύνθετου αποθέματος -μετά από κάποιες παραδοχές (π.χ. σφαιρικά σωματίδια)- τις περισσότερες φορές η εικόνα αντιστρέφεται και ο αριθμός των συναποτιθέμενων σωματιδίων μικρότερου μεγέθους είναι κατά πολύ μεγαλύτερος (68).

Η έρευνα σχετικά με την επίδραση του **σχήματος και της τραχύτητας των σωματιδίων** στην συναπόθεση είναι περιορισμένη: έχει παρατηρηθεί ότι το σχήμα των σωματιδίων επιδρά στον τρόπο προσρόφησης των σωματιδίων στην κάθοδο, στην προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων και στην ευστάθεια της αιώρησης, ενώ συνάμα διαπιστώθηκε ότι το σχήμα των σωματιδίων μπορεί να διαφοροποιηθεί με το μέγεθος των σωματιδίων (69).

Η **σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού** επιδρά στην ποιότητα των επικαλύψεων, αλλά και στο ποσοστό της συναποτιθέμενης φάσης στη μεταλλική μήτρα. Ερευνητές έχουν κατά καιρούς διαπιστώσει ότι, διαφορετικά είδη λουτρών δίνουν διαφορετικούς ρυθμούς συναπόθεσης για το ίδιο είδος σωματιδίων, ενώ για ορισμένους τύπους λουτρών η συναπόθεση μπορεί να είναι αδύνατη (70).

Η προσθήκη **οργανικών ή ανόργανων ουσιών** στα λουτρά επιμετάλλωσης έχει διαπιστωθεί ότι μπορεί να επιδράσει καταλυτικά, τόσο στη βελτίωση των χαρακτηριστικών των επικαλύψεων, όσο και στην πραγματοποίηση ή μη της ενσωμάτωσης της ενισχυτικής φάσης στο μέταλλο. Η παρουσία προσθέτων δρα με διαφορετικό μηχανισμό, ανάλογα με το σύστημα, εν γένει όμως αυξάνει τα ποσοστά συναπόθεσης. Στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων είναι πολύ συχνή η χρήση **τασιενεργών ουσιών**, με σκοπό να σταθεροποιηθεί η αιώρηση των σωματιδίων

στο λουτρό και να μειωθεί η πιθανότητα συσσωμάτωσης και κατακρήμνισης των σωματιδίων (70).

Ακόμη μια σημαντική παράμετρος που αφορά τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι η *γήρανσή* του. Έχει διαπιστωθεί ότι, επηρεάζει μόνο ορισμένα συστήματα μετάλλου – σωματιδίων, καθώς και ότι η παρουσία προσθέτων οδηγεί σε συχνότερη αναγέννηση των λουτρών (71).

Η *πυκνότητα του ρεύματος* απόθεσης επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία συναπόθεσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και για το λόγο αυτό έχει μελετηθεί ιδιαίτερα. Αν και κάθε σύστημα μετάλλου/ σωματιδίου είναι ξεχωριστό και επηρεάζεται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά του σωματιδίου, παρ' όλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οδηγεί σε μείωση του ποσοστού εγκλεισμού των σωματιδίων στη μήτρα, αν και έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία περισσότερα από ένα μέγιστα σημεία (62).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελέτης, τα οποία συμφωνούν με τις διαπιστώσεις για την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στο ποσοστό ενσωμάτωσης, σημαντικός παράγοντας για τη συναπόθεση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα είναι *ο ρυθμός ανάπτυξης του μεταλλικού αποθέματος*, ο οποίος εξαρτάται με τη σειρά του από την *πυκνότητα του ρεύματος* και *το χρόνο* που τα σωματίδια παραμένουν στην καθοδική επιφάνεια πριν εγκλειστούν στο μέταλλο. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι η απαιτούμενη ποσότητα μετάλλου για τον εγκλεισμό των σωματιδίων στο απόθεμα είναι τόσο μικρότερη, όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια. Οι ερευνητές συμπέραναν ότι για τον εγκλωβισμό ενός σωματιδίου σφαιρικού σχήματος αρκεί η ανάπτυξη του μεταλλικού αποθέματος γύρω από αυτό κατά ένα ποσοστό 50% της διαμέτρου του, ενώ στην περίπτωση των συσσωματωμάτων, η πιθανότητα να εγκλειστεί στο απόθεμα ένα σωματίδιο του συσσωματώματος οδηγεί στην συναπόθεση ολόκληρου του συσσωματώματος (72).

Παρότι το μεγαλύτερο μέρος των ερευνών που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την ηλεκτρολυτική απόθεση, αλλά και την ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων, αφορούν αποθέσεις με την επιβολή συνεχούς ρεύματος, η εφαρμογή *παλμικού ρεύματος* έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει σημαντικά τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων, παράγοντας αποθέματα με ομοιόμορφη κατανομή των

σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και αυξημένα ποσοστά ενσωμάτωσης σε σχέση με το συνεχές.

Η τιμή **pH** του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας, κυρίως για τη μεταβολή του ποσοστού συναπόθεσης. Για παράδειγμα, έχει διαπιστωθεί ότι η φύση και το μέγεθος της επιφανειακής φόρτισης των αμφοτερικών οξειδίων, όπως τα Al_2O_3 και TiO_2 , όταν βρεθούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εξαρτάται από την τιμή του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού: σε όξινα διαλύματα τα σωματίδια αυτά φορτίζονται θετικά, ενώ σε βασικά αρνητικά. Αναφορικά με σύνθετες επικαλύψεις μήτρας νικελίου έχει διαπιστωθεί ότι, η συναπόθεση στερεών σωματιδίων εννοείται σε $\text{pH} > 2$, πέρα όμως από αυτή την γενική παρατήρηση, η συμπεριφορά κάθε συστήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των σωματιδίων

Οι **υδροδυναμικές συνθήκες** που επικρατούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό επηρεάζουν, επίσης, σε σημαντικό βαθμό τη συναπόθεση των σωματιδίων. Εκτός από τη χρήση τασιενεργών ουσιών, με την επιλογή των κατάλληλων υδροδυναμικών συνθηκών επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της αιώρησης και η ελαχιστοποίηση της συσσωμάτωσης και κατακρήμνισης των σωματιδίων στον πυθμένα του ηλεκτρολυτικού κελιού, ενώ παράλληλα τα σωματίδια φτάνουν ευκολότερα από τον κύριο όγκο του λουτρού στην επιφάνεια της καθόδου για να αποτεθούν, με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης στις περισσότερες περιπτώσεις (73).

Η ανάδευση του λουτρού αυξάνει τη μεταφορά των σωματιδίων στην κάθοδο, και έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερα ποσοστά αποτιθέμενων σωματιδίων, αν και η *ισχυρή* ανάδευση του λουτρού μπορεί τελικά να οδηγήσει σε μείωση των αποτιθέμενων σωματιδίων, διότι τα σωματίδια απομακρύνονται από την κάθοδο πριν προλάβουν να ενσωματωθούν (74).

Η επίδραση της **θερμοκρασίας του λουτρού** δεν έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει σημαντικά το ποσοστό συναπόθεσης στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις. Αναφορικά για σύνθετα αποθέματα μήτρας νικελίου, έχει βρεθεί ότι η βέλτιστη θερμοκρασία του λουτρού είναι μεταξύ $50^\circ - 60^\circ\text{C}$, και οι μεταβολές της μέσα σε αυτό το εύρος επηρεάζουν σε μικρό βαθμό το ποσοστό της συναπόθεσης (54), (75).

Όσον αφορά στην επίδραση της αύξησης του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων και της ταυτόχρονης ομοιόμορφης κατανομής τους στη μεταλλική μήτρα πάνω στις **ιδιότητες** των παραγόμενων σύνθετων αποθεμάτων, έχουν γίνει πολλές μελέτες σε διάφορα σύνθετα συστήματα και έχει διαπιστωθεί ότι με την αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης:

- αυξάνονται οι εσωτερικές τάσεις των αποθεμάτων κατά απόλυτη τιμή, γεγονός που αποδίδεται πιθανόν στην αύξηση της πυκνότητας των αταξιών δομής που επιφέρει η συναπόθεση (76),
- τα σύνθετα αποθέματα εμφανίζουν υψηλότερες τιμές σκληρότητας, βελτιωμένη ελατότητα και αντίσταση στην τριβή (57), (77) και τέλος, τα σύνθετα αποθέματα εμφανίζουν βελτιωμένη αντίσταση στην τριβή και στις θερμομηχανικές καταπονήσεις (4), (78).

3.2.2. Σύνθετες μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις με ενίσχυση σωματιδίων TiO₂

Ο μηχανισμός της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης στερεών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα, μπορεί μέχρι σήμερα να μην έχει πλήρως κατανοηθεί, παρόλα αυτά η συνεχής εξέλιξη της τεχνολογίας παραγωγής σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων με ενίσχυση σωματιδίων έχει περάσει στο στάδιο της βιομηχανικής εφαρμογής (πχ Ni/SiC), στοχεύοντας κυρίως στη βελτίωση της μηχανικής, τριβολογικής και αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των μεταλλικών αποθεμάτων.

Ειδικότερα όμως, το διοξειδίου του τιτανίου παρουσιάζει τη δυνατότητα κάποιων επιπλέον εφαρμογών των σύνθετων αποθεμάτων, σε σύγκριση με τα άλλα κεραμικά σωματίδια, τα οποία ευρέως χρησιμοποιούνται (πχ SiO₂, Al₂O₃ και Cr₂O₃). Για παράδειγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φωτοαισθητήρας (photosensitiser) σε φωτοβολταϊκά κελιά, ενισχύοντας την απόδοση της ηλεκτρολυτικής διάσπασης (electrolytic splitting) του νερού όταν επικαλύπτεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως φωτοκαταλύτης για την απορρύπανση του πόσιμου νερού (79), (80) για την απολύμανση βιομηχανικών αποβλήτων και τον καθαρισμό ρευμάτων αέρα (air streams) (81). Η τιτανία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως αισθητήρας μέτρησης ποσότητας οξυγόνου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Απαραίτητη προϋπόθεση για την πρακτική εφαρμογή των παραπάνω είναι η ακινητοποίηση των σωματιδίων της τιτανίας σε μια μήτρα. Λεπτά

υμένια τιτανίας παρουσιάζουν αυτο-καθαριζόμενες και αυτο-απολυμαινόμενες ιδιότητες όταν εκτίθενται σε UV ακτινοβολία (αντιμικροβιακές επιφάνειες), και συνεπώς αποτελούν ιδανικά υλικά κατασκευής φαρμακευτικών διατάξεων, επιφανειών παρασκευής τροφίμων, φίλτρων κλιματιστικών καθώς και επιφανειών ειδών υγιεινής (82).

Έτσι, σε ερευνητικό επίπεδο η μελέτη των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας / τιτανίας φαίνεται να κεντρίζει ιδιαίτερα το ενδιαφέρον των ερευνητών, τόσο για τις βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες που τα σύνθετα αποθέματα παρουσιάζουν, σε σύγκριση με τα απλά αποθέματα μετάλλων, όσο κυρίως όμως για τις ενδιαφέρουσες φωτοηλεκτρικές - φωτοχημικές ιδιότητες τις οποίες συνδυάζουν. Παρ' όλα αυτά στη βιβλιογραφία μέχρι σήμερα δεν εμφανίζεται μεγάλος αριθμός σχετικών αναφορών, που να εστιάζει στις τεχνολογικές εφαρμογές των σύνθετων αυτών υλικών.

Ένας σημαντικός αριθμός δημοσιεύσεων επικεντρώνεται στη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των καθαρών αποθεμάτων Sn-Ni ενώ για τις σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/TiO₂ δεν υπάρχει σχετική βιβλιογραφία. Οι πιο σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές γίνονται για σύνθετες επικαλύψεις Ni-TiO₂.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στην ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni με ενσωματωμένα νανο-σωματίδια TiO_2 από βιομηχανικό λουτρό GalvaLoy NS11, με τη χρήση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου και την εφαρμογή τόσο συνεχούς (DC) όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PC). Αποθέματα καθαρού Sn/Ni παρασκευάστηκαν επίσης, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, προκειμένου να συγκριθούν με τα σύνθετα αποθέματα.

4.1. Πειραματική Διάταξη

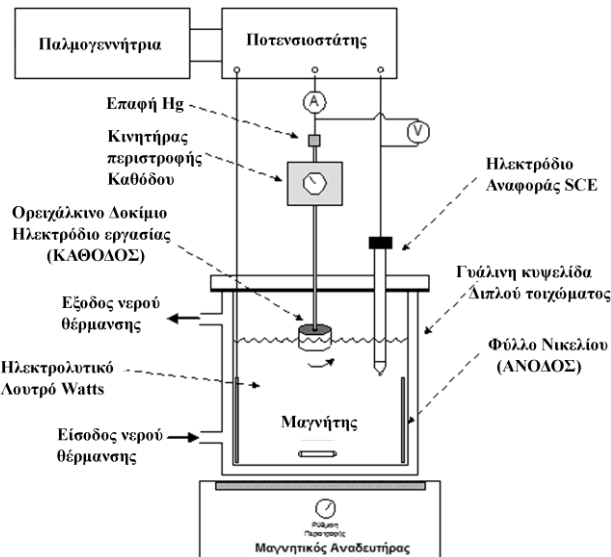
Η παρασκευή των απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς πραγματοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη που παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.1

Αναλυτικά η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει:

- Μια γυάλινη ηλεκτρολυτική κυψελίδα (ηλεκτρολυτικό κελί) 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 80 ± 1 °C.
- Ένα πλαστικό ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας ενός λίτρου (1000ml) το οποίο τοποθετείται ερμητικά εντός της γυάλινης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό όπως θα αναφέρουμε παρακάτω περιέχει φθοριόντα F^- , τα οποία διαβρώνουν το γυαλί, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται αυτή η διάταξη για την ομαλή διεξαγωγή του πειράματος.

Κύκλωμα τριών ηλεκτροδίων:

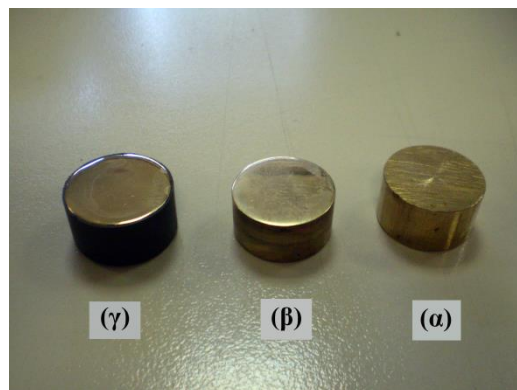
- Ηλεκτρόδιο εργασίας (WE): στην προκειμένη περίπτωση είναι η κάθοδος, η οποία είναι προσαρτημένη σε σύστημα μηχανικού αναδευτήρα που περιστρέφεται με ρυθμιζόμενη ταχύτητα. Η ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου κυμάνθηκε από 0-600rpm.



Εικόνα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.

- *Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE)*: ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο αργύρου, $\text{Ag}/\text{AgCl}-3\text{M KCl}$. Το ηλεκτρόδιο είναι πλαστικό και η θερμοκρασία λειτουργίας του φτάνει τους 80°C . Το ηλεκτρόδιο αναφοράς, όπως ήδη αναφέρθηκε, 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 Ηλεκτρόδιο (CE)*: ως ηλεκτρόδιο μέτρησης (άνοδος) χρησιμοποιείται κυλινδρική πλάκα νικελίου καθαρότητας 99,9%, η οποία είναι τοποθετημένη πλευρικά στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας και έχει ύψος περίπου ίσο με το μισό του ύψους της κυψελίδας. Η συνολική επιφάνεια της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της καθόδου, προκειμένου να διευκολύνεται η διάλυσή της και να αποφεύγονται τα φαινόμενα πόλωσης.
- *Ορειχάλκινα δοκίμια (70% Cu, και 30% Zn)*, τα οποία αποτέλεσαν το αγωγίμο υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η απόθεση της μήτρας κασσιτέρου-νικελίου. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν (α) κυλινδρικά διαμέτρου 25mm και πάχους 15mm καθώς και (β) πλακίδια διαστάσεων 25mm x30mm. Για την περίπτωση των κυλινδρικών δοκιμίων η διαδικασία προκατεργασίας ήταν η εξής: Πριν τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης υποβλήθηκαν σε *μηχανικό καθαρισμό* (στύλβωση και λείανση με κατάλληλες βούρτσες, για τον περιορισμό της επιταξιακής δράσης του υποστρώματος στα πρώτα στάδια ανάπτυξης των αποθεμάτων (Εικόνα 4.2)) ενώ στην συνέχεια πέρασαν από *καθαρισμό με σύστημα*

υπερήχων σε ακετόνη για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών που έμειναν στη επιφάνεια των δοκιμίων από τις προηγούμενες διαδικασίες καθαρισμού. Προκειμένου να είναι ελεγχόμενη η επιφάνεια απόθεσης του μετάλλου, ακολούθησε μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμίων με θερμοσκληραινόμενο πλαστικό (Εικόνα 4.2) Για τα πλακίδια χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη μονωτική ταινία. Έπειτα από τα στάδια αυτά της προκατεργασίας, η προκύπτουσα ελεύθερη επιφάνεια απόθεσης της καθόδου για τα κυλινδρικά δοκίμια είχε εμβαδό ίσο με $0,049 \text{ dm}^2$, ενώ για τα πλακίδια η επιφάνεια ήταν ίση με $0,075 \text{ dm}^2$.



Εικόνα 4.2: Ορειχάλκινα δοκίμια: (α) πριν από τη στίλβωση, (β) έπειτα από στίλβωση και λείανση και (γ) έπειτα από καθαρισμό σε σύστημα υπερήχων και μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμίων με θερμοσκληραινόμενο πλαστικό.

- Ο έλεγχος του pH και της θερμοκρασίας του λουτρού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση κατάλληλων pH-μετρικών χαρτιών με εύρος λειτουργίας 3,8-5.0. Το pH του λουτρού μετρούνταν στην αρχή και το τέλος κάθε ηλεκτρολυτικής απόθεσης, ενώ η διόρθωσή του στην επιθυμητή τιμή πραγματοποιούνταν με την προσθήκη σταγόνων υδατικού διαλύματος αμμωνίας ή θεικού οξέος, κατά περίπτωση.
- Τέλος, προκειμένου τα νανο-σωματίδια TiO_2 να διατηρούνται σε αιώρηση και σε ομοιογενή διασπορά μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εφαρμόστηκε μαγνητική ανάδευση στον πυθμένα της κυψελίδας, με ταχύτητα περιστροφής $250\text{-}280\text{rpm}$, κατά την διάρκεια της ηλεκτρολυτικής αντίδρασης και για τουλάχιστον 24 ώρες πριν την πρώτη απόθεση.

4.2. Ηλεκτρολυτικό Λουτρό

4.2.1. Σύσταση - Χαρακτηριστικά Ηλεκτρολύτη

Το είδος και η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού έχει αποδειχθεί ότι αποτελούν βασικές παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης και οποιαδήποτε μεταβολή επηρεάζει τόσο τη δομή όσο και τις ιδιότητες των παραγόμενων αποθεμάτων. Στην παρούσα ερευνητική εργασία όλες οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε βιομηχανικό λουτρό GalvaLoy NS11. Είναι ένα εμπορικά διαθέσιμο ηλεκτρολυτικό λουτρό για την παρασκευή λαμπερών αποθεμάτων Sn-Ni με ποσοστό 65 wt.% Sn-35 wt.% Ni. Το λουτρό μπορεί να λειτουργήσει για πυκνότητα ρεύματος από 0,1 έως 5 A/dm². Η σύσταση και οι χαρακτηριστικές παράμετροι του ηλεκτρολύτη παρατίθεται στον Πίνακα 4.1 και Πίνακα 4.2

Πίνακας 4.1: Σύσταση ηλεκτρολύτη GalvaLoy NS11

| Ηλεκτρολύτης | Σύσταση |
|--|----------|
| NiCl ₂ 6H ₂ O | 240 g/l |
| SnCl ₂ Άνυδρος | 40 g/l |
| Galvaloy NS11 Stabilizer (containing fluoride) | 200 ml/l |

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά ηλεκτρολύτη GalvaLoy NS11

| Παράμετροι | Προδιαγραφές |
|------------------|--|
| Sn | 20 – 25 g/l |
| Ni | 50 – 80 g/l |
| pH | 4.0 – 4.6 |
| Θερμοκρασία | 60 – 75 °C |
| Καθοδικό ρεύμα | Rack 1 – 2.5 A/dm ² Barrel 0.2 – 0.5 A/dm ² |
| Άνοδος : Κάθοδος | 1:1 ή μεγαλύτερη |



Εικόνα 4.3: Κάτοψη της εργαστηριακής διάταξης

Ο σταθεροποιητής GalvaLoy NS11 περιέχει ammonium bifluoride (διφθοριούχο αμμώνιο) σε συγκέντρωση >10% και diethylentriamin σε συγκέντρωση 10-25%. Οι χαρακτηριστικές παράμετροι του σταθεροποιητή GalvaLoy NS11 παρατίθενται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3: Φυσικές και χημικές ιδιότητες σταθεροποιητή GalvaLoy NS11.

| Form | Liquid |
|----------------|------------------------|
| Color | Yellow |
| Smell | Characteristic |
| Boiling point | 100 °C |
| Density Approx | 1.14 g/cm ³ |
| pH | 6 - 8 |

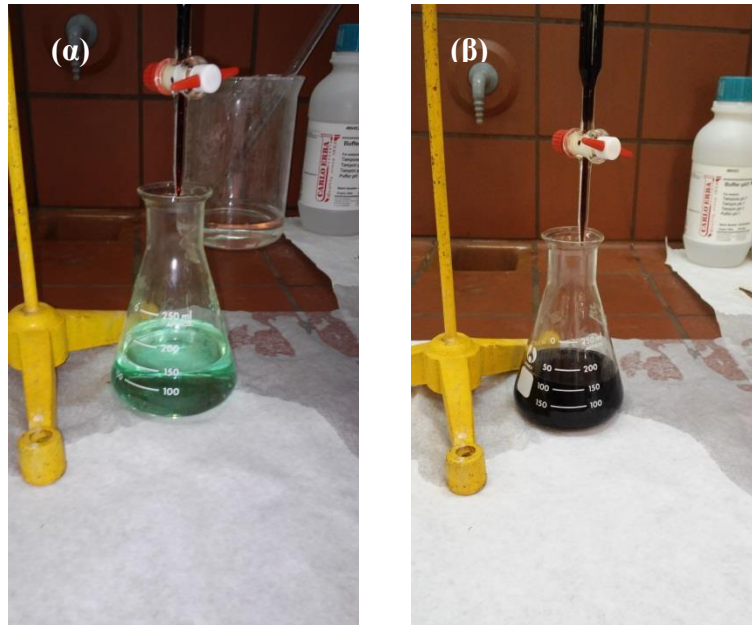
4.2.2. Παρασκευή - Συντήρηση Ηλεκτρολύτη

Η παρασκευή του ηλεκτρολυτικού λουτρού γίνεται με κατάλληλη μεθοδολογία και όλα τα χημικά πρέπει να ακολουθούν την συγκεκριμένη σειρά προσθήκης: Για 1L θερμαίνονται 600 ml H₂O. Όταν η θερμοκρασία φτάσει πάνω από 65°C, προστίθεται η ποσότητα του σταθεροποιητή, στην συνέχεια στάγδην ο χλωριούχος κασσίτερος και τέλος το χλωριούχο νικέλιο, αφού πρώτα έχουν διαλυθεί σε κατάλληλη ποσότητα H₂O. Η προσθήκη του σταθεροποιητή και η συνεπακόλουθη αντίδραση με το Ni και τον Sn είναι ενδόθερμη και για αυτό το λόγο πρέπει να γίνεται με πολύ χαμηλό ρυθμό.



Εικόνα 4.4: a) Ηλεκτρολύτης- ίζημα, b) διήθηση ηλεκτρολύτη, c)περισυλλογή ιζήματος.

Αφού προστεθούν όλα τα χημικά, ο ηλεκτρολύτης αναδεύεται για περίπου 1-2h στους 65-75°C. Σε αυτόν το χρόνο κάποια από την ποσότητα του κασσιτέρου οξειδώνεται και αναμένεται να καθιζάνει ως Sn(IV). Έτσι το λουτρό πρέπει να διηθηθεί με φίλτρα 1 ή 3 μm . Λόγω της καθίζησης είναι απαραίτητο να γίνει τιτλοδότηση για να προσδιοριστεί η παραμένουσα ποσότητα Sn(II) και να γίνει προσθήκη της ποσότητας που καταναλώθηκε. Η προσθήκη πρέπει να γίνεται πάντα πάνω από τους 65 °C και κάθε φορά που προστίθενται η απαραίτητη ποσότητα χλωριούχου κασσίτερου ισχύει ο κανόνας: για κάθε g χλωριούχου κασσίτερου πρέπει να προστίθενται 1 ml σταθεροποιητή GalvaLoy NS11. Μετά από αυτή την προσθήκη, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να παραμείνει σε θερμοκρασία πάνω από τους 65 °C και υπό μηχανική ανάδευση για τουλάχιστον 2h πριν την χρήση του, όπως συμπεραίνεται από τις δοκιμές κυκλικής βολταμετρίας (CVs).



Εικόνα 4.5: Πριν (α) την τιτλοδότηση Sn και μετά (β).

Κατά τη διάρκεια της απόθεσης καταναλώνεται Sn(II) λόγω της αναγωγής του σε Sn στην καθοδική επιφάνεια που όμως δεν αναπληρώνεται από την ανοδική διάλυση καθότι η άνοδος είναι 99,9% Ni. Επίσης, ο Sn οξειδώνεται μερικώς σε Sn (IV) είτε στην άνοδο ή κατά την επαφή του με οξυγόνο. Συνεπώς, η συγκέντρωση του Sn(II) μειώνεται γρήγορα και για αυτό πρέπει να προσδιορίζεται καθημερινά με τιτλοδότηση. Έτσι, για να εξισορροπηθεί η μείωση της συγκέντρωσης του Sn(II) είναι απαραίτητη η προσθήκη *χλωριούχου κασσίτερου και σταθεροποιητή* όταν ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται πάνω από τους 65 °C. Ο έλεγχος της συγκέντρωσης των ιόντων Ni και F γίνεται εβδομαδιαία. Όταν προστίθενται νανοσωματίδια στον ηλεκτρολύτη, οι παραπάνω διαδικασίες προσδιορισμού της συγκέντρωσης των ιόντων γίνονται *μετά από καταβύθιση των σωματιδίων*.

4.3. Συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

4.3.1. Παρασκευή Καθαρών και Σύνθετων Επικαλύψεων Sn-Ni/νανο-TiO₂ με την Επιβολή Συνεχούς Ρεύματος

Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής σχετικά με την ηλεκτρολυτική παρασκευή καθαρών μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni και σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni με ενσωματωμένα νανο-σωματίδια TiO₂ (μέσης διαμέτρου 21nm), με την εφαρμογή *συνεχούς ρεύματος*. Πραγματοποιήθηκε μελέτη και προσδιορισμός της δομής και της μορφολογίας της

επιφάνειας των αποθεμάτων, καθώς επίσης και του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανο-σωματιδίων TiO_2 στη μεταλλική μήτρα, σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος και τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό. Οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής των *απλών* και *σύνθετων* ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.4 που ακολουθεί:

Πίνακας 4.4: Πειραματικές συνθήκες παρασκευής των απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων σε συνθήκες Συνεχούς Ρεύματος

| Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης | | Τιμές |
|---|----------|----------------------|
| pH | | 4-4,6 |
| Πυκνότητα Ρεύματος $A\ dm^{-2}$ | Καθαρών | 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 5 |
| | Σύνθετων | 1, 2, 3, 5 |
| Θερμοκρασία ($^{\circ}C$) | | 69 ± 1 |
| Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω) | | 0-600 rpm |
| Τύπος Ρεύματος | | Συνεχές (DC) |
| Μαγνητική ανάδευση (rpm) | | 250 - 280 |

4.3.2. Παρασκευή Σύνθετων Επικαλύψεων Sn-Ni /νανο- TiO_2 με την Επιβολή Παλμικού Ρεύματος Σταθερής Φοράς

Παρασκευάστηκαν σύνθετα ηλεκτρολυτικά αποθέματα Sn-Ni με ενσωματωμένα νανο-σωματίδια TiO_2 και σε συνθήκες *παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς*. Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος εισάγει στη μελέτη του φαινομένου νέες παραμέτρους. Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών είναι καθοριστικός για τη μορφολογία, τη δομή, το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μήτρα και τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων.

Έτσι, στο 7^ο Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης που πραγματοποιήθηκε όσον αφορά τον προσδιορισμό του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανο-σωματιδίων TiO_2 στη μεταλλική μήτρα, της δομής, και της μορφολογίας, ως συνάρτηση του τύπου επιβαλλόμενου ρεύματος, της συχνότητας παλμικού ρεύματος και των τιμών της πυκνότητας ρεύματος J , για σταθερή τιμή $d.c=50\%$. Αναλυτικά οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης που εφαρμόστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Πειραματικές συνθήκες παρασκευής των απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων με επιβολή παλμικού ρεύματος.

| Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης | Τιμές | | | |
|---|---------------------|---|---|---|
| Σκόνη TiO ₂ (d _m = 21nm) | 20 και 30g/L | | | |
| Θερμοκρασία (°C) | 69±1 | | | |
| Μαγνητική ανάδευση (rpm) | 250-280 | | | |
| Τύπος Ρεύματος | PC | | | |
| Duty cycle (d.c) | 50% | | | |
| Συχνότητα (ν) | 0.1, 1, 10, 100 Hz | | | |
| T _{on} = T _{off} | 5000, 500, 50, 5 ms | | | |
| pH | 4-4,6 | | | |
| Πυκνότητα Ρεύματος J _p (A dm ⁻²) | 1 | 2 | 3 | 5 |

4.4. Ενισχυτικό Μέσο Σύνθετων Επικαλύψεων

Στη συνέχεια παρατίθενται βιβλιογραφικά στοιχεία που αφορούν στην τεχνολογία παρασκευής και στα χαρακτηριστικά της σκόνης νανο-σωματιδίων TiO₂. Η σκόνη αυτή έχει χρώμα λευκό, εμφανίζεται ως χημικά αδρανής, μη τοξική και με ιδιαίτερα χαμηλό κόστος. Η δομή του διοξειδίου του τιτανίου προκύπτει από την επικάλυψη των 2p τροχιακών του οξυγόνου με τα 3d τροχιακά του τιτανίου. Το TiO₂ έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα, δηλαδή δρα τόσο ως οξύ όσο και ως βάση κατά *Brønstead-Lowry* (δότης ή δέκτης υδρογονοκατιόντων H⁺). Είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου, εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου, με ενεργειακό χάσμα από 3 έως 3.2 eV. Για τη διέγερσή του απαιτείται ακτινοβολήση στο *υπεριώδες*. Κρυσταλλογραφικά απαντάται σε τρεις κύριες μορφές (σε σειρά εμφάνισης στο φλοιό της γης), αυτές του ανατάση (*anatase*), του ρουτιλίου (*rutile*) και του μπρουκίτη (*brookite*). Τα παραπάνω υλικά αποτελούν δομές πολυμορφισμού του ημιαγωγού, με διαφορετική διευθέτηση των ατόμων στο χώρο. Ο μπρουκίτης και ο ανατάσης μεταπίπτουν μη αντιστρεπτά στην κρυσταλλική φάση του ρουτιλίου έπειτα από ολιγόλεπτη θέρμανσή τους στους 597°C. Στον Πίνακα 4.6 παρατίθενται οι κύριες δομές και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του διοξειδίου του τιτανίου (83).

Πίνακας 4.6: Όλες δομές και μερικές φυσικοχημικές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου (83)

| Ιδιότητα | TiO ₂ (B) | Ανατάσης | Μπρουκίτης | Ρουτίλιο |
|--|----------------------|--|------------------|---|
| Κρυσταλλική Δομή | μονοκλινής | τετραγωνική | ορθορομβική | τετραγωνική |
| Αριθμός TiO₂/μον. κυψελίδα | 8 | 4 | 8 | 2 |
| Πυκνότητα, kg/m³ | - | 3895 | 4133 | 4250 |
| Ενεργειακό Χάσμα, eV | | 3.25 | | 3.05 |
| Σημείο Τήξης, °C | | μετατρέπεται σε ρουτίλιο | | 1830-1850 |
| Διηλεκτρική σταθερά | - | 48 | - | 114 |
| Ευκινησία ηλεκτρονίων (Hall) | - | 4-20 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ | - | 0.1 cm²V⁻¹s⁻¹ |
| Δείκτης Διάθλασης, 550nm | - | 2.54 | - | 2.75 |
| Μικροσκληρότητα (Mohs) | - | 5.5 – 6.0 | 5.5 – 6.0 | 7.0 - 7.5 |

Το διοξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι ένα εμπορικό προϊόν (Evonik P25), το οποίο προέρχεται από την υδρόλυση του τετραχλωριδίου του τιτανίου με την τεχνική Aerosil και χρησιμοποιείται συχνά σε φωτοκαταλυτικές μελέτες λόγω της σημαντικής φωτοενεργότητάς του. Το TiO₂ ως φωτοκαταλυτικό υλικό έχει την ικανότητα να αποσυνθέτει ρύπους, δυσώδεις και τοξικές χημικές ουσίες, αλλά και βακτήρια. Πρόσφατα, η φωτοκαταλυτική δράση του έχει επικεντρωθεί στην αποικοδόμηση υγρών (π.χ. αζωχρώματα) και αέριων ρύπων (π.χ. πτητικές οργανικές ενώσεις), που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος. Από τον κατασκευαστή είναι γνωστό ότι η σκόνη τιτανίας P25 που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα έρευνα εμφανίζει δύο τρόπους κρυσταλλικής ανάπτυξης: *του ανατάση και του ρουτίλιου*, σε ποσοστό αναλογίας 70:30. Η σκόνη P25 παρουσιάζει κατανομή διαμέτρου σωματιδίων με μέγιστο στα 20-30nm, αν και είναι γνωστό ότι κατά την αλληλεπίδρασή της με την ατμοσφαιρική υγρασία (συσκευασία – μεταφορά – αποθήκευση) δημιουργούνται συσσωματώματα που ξεπερνούν τα 300 nm. Τα γενικά χαρακτηριστικά της σκόνης P25 που δίνονται από τον κατασκευαστή παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: Χαρακτηριστικές τιμές της σκόνης TiO₂ P25

| Ιδιότητα | Τιμές |
|---|------------------------------|
| Ειδική επιφάνεια, m² g⁻¹ | 50±15 |
| Μέση διάμετρος σωματιδίων nm | 21 |
| Κρυσταλλική Δομή | Anatase/Rutile: 70/30 |
| Ισηλεκτρικό Σημείο | 6.0 |

Τέλος, σημειώνεται ότι η σκόνη τιτανίας χρησιμοποιήθηκε στα ηλεκτρολυτικά πειράματα όπως παραλείφθηκε από την εταιρία, χωρίς να λάβει χώρα καμία προεπεξεργασία της.

4.5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού των αποθεμάτων

Οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί η δομή, η σύσταση και οι ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων είναι οι ακόλουθες:

- Ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών σε απλά και σύνθετα αποθέματα πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD).
- Η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας αλλά και των κάθετων τομών των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των τεχνικών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, Scanning Electron Microscopy, SEM.
- Ο προσδιορισμός του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανο-σωματιδίων TiO_2 στη μεταλλική μήτρα επιτεύχθηκε με τη χρήση της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDS), ενώ η ομοιομορφία της κατανομής των σωματιδίων εκτιμήθηκε με τη συνδυασμένη χρήση της τεχνικής EDS.
- Ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή της μεθόδου Vickers, σε μικροσκληρόμετρο προσαρμοσμένο σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.
- Η μελέτη της συμπεριφοράς των αποθεμάτων σε συνθήκες τριβής ολίσθησης, απουσία λιπαντικού μέσου, καθώς και ο προσδιορισμός του συντελεστή τριβής ολίσθησης πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια συσκευής ball-on-disk. Στη συνέχεια ακολούθησε μελέτη της επιφάνειας ολίσθησης των δοκιμίων με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Έπειτα από προφίλομετρηση της επιφάνειας ολίσθησης, με τη χρήση προφιλόμετρου τύπου ακίδας και laser, προσδιορίστηκε ο συντελεστής όγκου φθοράς, τόσο των απλών όσο και των σύνθετων επικαλύψεων.
- Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αντοχής σε διάβρωση απλών και σύνθετων επικαλύψεων σε 3,5% NaCl. Επιπλέον, απλά και σύνθετα αποθέματα εξετάστηκαν με την χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης μετά την δοκιμή διάβρωσης.

- Η αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δράσης έλαβε χώρα σε ειδικές κυψελίδες και φωτοαντιδραστήρες.

4.5.1. Περίθλαση των ακτίνων X

Ο προσδιορισμός του *εκλεκτικού προσανατολισμού* και του *μέσου μεγέθους* των κρυσταλλιτών των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων X και τη βοήθεια διαγραμμάτων περίθλασης τύπου Debye-Scherrer (DS) σε περιθλασίμετρο ακτίνων X τύπου Siemens, μοντέλο D-5000, το οποίο αποτελείται από ένα καθοδικό σωλήνα με μονοχρωμάτορα γραφίτη και αντικάθοδο χαλκού (Cu-K_α).



Εικόνα 4.6 : Συσκευή περίθλασης ακτίνων X

Η σάρωση πραγματοποιήθηκε με εφαρμοζόμενη γωνία 2θ από 20-160ο με βήμα 0.1° και χρόνος μέτρησης *1sec ανά βήμα*. Το μήκος κύματος ήταν $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, η εφαρμοζόμενη τάση 40 kV και η ένταση 30mA.

4.5.1.1. Αρχή λειτουργίας

Η μέθοδος XRD είναι η βασικότερη τεχνική ανάλυση της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού υλικών καθώς επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων και την ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια

στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

- n : ακέραιος αριθμός,
- λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X,
- d : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων
- θ : η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

4.5.1.2. Προσδιορισμός του Μέσου Μεγέθους των Κρυσταλλιτών των Αποθεμάτων

Η τεχνική XRD χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να προσδιοριστεί το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων. Περιορισμοί της συγκεκριμένης μεθόδου για τον προσδιορισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μεταλλικού πλέγματος είναι η συνεισφορά των παραμέτρων τάσεων και της παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος. Ο προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με αργό βήμα (βήμα=0.01° για περιοχή 2θ από 41,5° έως 46,5° και χρόνος μέτρησης 1s ανά βήμα), προκειμένου να μειωθεί στο ελάχιστο η στατιστική απόκλιση των αποτελεσμάτων. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με την εφαρμογή της εξίσωσης *Scherrer* (Εξίσωση 4.2) για την κύρια κορυφή περίθλασης της μήτρας SnNi.

$$d = \frac{K\lambda}{[B \cos(\theta)]} \quad (\text{Εξίσωση 4.2})$$

όπου, d : το μέσο μέγεθος των κόκκων

K : σταθερά που εξαρτάται από το είδος του κρυσταλλίτη, ίση με 0,9

B : το εύρος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της (FWHM)

θ : η γωνία του Bragg

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X.

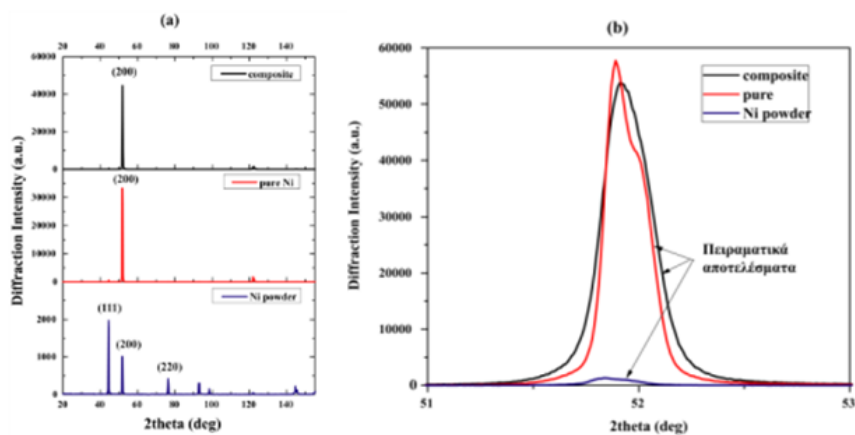
Το εύρος (B) της κορυφής της περίθλασης ακτίνων X στο ήμισυ της μέγιστης έντασης υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο δείγμα σκόνης Ni με τυχαίο προσανατολισμό, από την ακόλουθη σχέση *Warren* (Εξίσωση 4.3):

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad (\text{Εξίσωση 4.3})$$

Εδώ το B_M είναι το εύρος της προς εξέταση κορυφής του αποθέματος, στο ήμισυ του ύψους της σε ακτίνια, ενώ το B_S η αντίστοιχη τιμή για μία σχετικά κοντινή κορυφή του αποθέματος νικελίου τυχαίου προσανατολισμού με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών μεγαλύτερο από 2000 Å.

Από το διάγραμμα περίθλασης κάθε εξεταζόμενου δείγματος υπολογίζεται το εύρος B_M της συγκεκριμένης κορυφής στο ήμισυ του ύψους της σε ακτίνια. Από το διάγραμμα περίθλασης της σκόνης αναφοράς υπολογίζεται το εύρος B_S μίας κατάλληλα επιλεγμένης κορυφής του, στο ήμισυ του ύψους της σε ακτίνια. Η εν λόγω κορυφή πρέπει να έχει γωνία 2θ σχετικά κοντά με αυτήν της εκάστοτε κορυφής του δείγματος.

Στην Εικόνα 4.7 παρουσιάζονται: το πρότυπο διάγραμμα αναφοράς περίθλασης ακτίνων X σκόνης νικελίου, καθώς επίσης και τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ενός καθαρού και ενός σύνθετου αποθέματος Sn-Ni/nano-TiO₂. Ως πρότυπο δείγμα για τον προσδιορισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων χρησιμοποιήθηκε, όπως και για τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού, σκόνη νικελίου τυχαία προσανατολισμένη, προκειμένου να αναιρεθεί η εγγενής διεύρυνση της καταγραφόμενης κορυφής περίθλασης που προέρχεται από την πειραματική διάταξη (*instrumental broadening*).



Εικόνα 4.7: (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σκόνης νικελίου τυχαία προσανατολισμένης, απλού και σύνθετου αποθεμάτων Ni, και (β) ανάλυση μέσου μεγέθους των δειγμάτων αυτών στην κορυφή περίθλασης (200).

4.5.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας τόσο των απλών όσο και των σύνθετων αποθεμάτων, χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι της εταιρίας FEI, μοντέλο FEI QUANTA 200, με δυνατότητα εστίασης 3.5nm, και ενσωματωμένη συσκευή μικροανάλυσης EDS. Η μέθοδος SEM είναι μη καταστροφική μέθοδος, και η μοναδική προϋπόθεση είναι το υλικό να είναι ή να καταστεί αγωγίμο. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνονται μεγεθύνσεις οι οποίες κυμαίνονται από 10 έως και 3×10^5 φορές, ανάλογα με τον τύπο του οργάνου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

4.5.2.1. Ανάλυση με Διασπορά Ακτίνων X (EDX)

Το ποσοστό συναπόθεσης των νανο-σωματιδίων στην επιφάνεια των επικαλύψεων και η ομοιομορφία της κατανομής τους εκτιμήθηκε με τη συνδυασμένη χρήση της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας ακτίνων X (EDS). Η ανάλυση EDX (ή EDS ή EDAX) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης ενός δείγματος ή μιας επιφάνειας. Το σύστημα EDX δεν λειτουργεί αυτόνομα, αλλά σε συνδυασμό με το SEM .



Εικόνα 4.8: Κύκλωμα EDS και SEM της εταιρίας FEI-QUANTA 200.

Η φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας αποτελεί μια ιδιαίτερη χρήσιμη μέθοδο ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των υλικών. Η βασική αρχή της στηρίζεται στη συλλογή και ανίχνευση της ακτινοβολίας X, που εκπέμπεται από ένα δοκίμιο κατά τη μελέτη του με την τεχνική SEM. Τα δεδομένα που προκύπτουν κατά τη μέτρηση συγκρίνονται με δεδομένα προτύπων δειγμάτων που βρίσκονται στον ηλεκτρονικό

υπολογιστή και προκύπτει η χημική ανάλυση του δείγματος. Το σημαντικότερο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η αδυναμία της να ανιχνεύσει στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό ($Z \leq 8$), ωστόσο η ακρίβεια της μεθόδου είναι αρκετά υψηλή δίνοντας σφάλμα της τάξης $\pm 1-3\%$. Η συγκέντρωση των νανο-σωματιδίων TiO_2 στη μήτρα Sn-Ni προκύπτει από τη μέση τιμή τριών τουλάχιστον μετρήσεων που πραγματοποιούνται στο κυλινδρικό δείγμα κατά μήκος της ακτίνας του. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

4.6. Μέθοδοι προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων

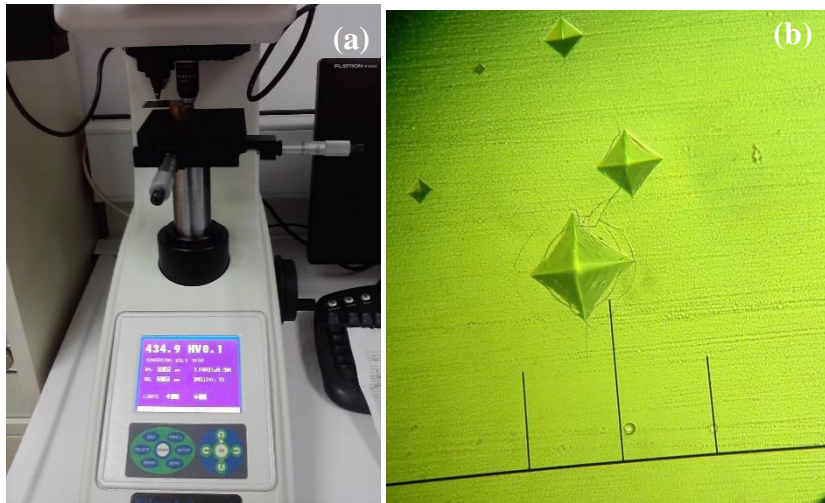
4.6.1. Μικροσκληρότητα μεταλλικής επιφάνειας

Με τον όρο **σκληρότητα** μιας μεταλλικής επιφάνειας εκφράζεται η ολική αντίσταση που προβάλλει η ύλη σε κάθε προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης της επιφάνειάς της. Η σκληρότητα αποτελεί μια μηχανική ιδιότητα των μετάλλων και η μέτρησή της πραγματοποιείται κατά προσέγγιση στην επιφάνειά τους, σε αντίθεση με τις μετρήσεις της μηχανικής αντίστασης που γίνονται στο εσωτερικό της μάζας τους.

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

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

Ο προσδιορισμός του βάθους διείδυσης του «εισαγωγέα» πραγματοποιείται με τη βοήθεια μεταλλογραφικού μικροσκοπίου για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης δύναμης που πρέπει να εφαρμοσθεί προκειμένου να παραχθεί αποτύπωμα με σαφές περίγραμμα (Εικόνα 4.9).



Εικόνα 4.9: (a) Wilson Microhardness Tester, (b) αποτυπώματα μετά από Vickers test με τα πέντε διαφορετικά φορτία όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8. Οι ρωγμές από τα φορτία HV0.1 και HV0.2 δείχνει πόσο σημαντική είναι η επιλογή φορτίου ανάλογα με το πάχος του αποθεμάτος.

Στην περίπτωση αυτή η **σκληρότητα (H)** ορίζεται από το λόγο της δύναμης- πίεσης (P) που ασκεί ο εισαγωγέας προς το εμβαδόν της επιφάνειας του αποτυπώματος (M). Αν η P μετρείται σε kp και η M σε mm^2 , η σκληρότητα υπολογίζεται από τον τύπο:

$$H = \frac{P}{M} (kp/mm^2 \text{ ή } GPa)$$

Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Vickers, η οποία στηρίζεται στη δημιουργία τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, με τη βοήθεια ενός «εισαγωγέα» από διαμάντι, σχήματος πυραμίδας με γωνία κορυφής $\alpha=136^\circ$. Η χρησιμοποιούμενη διάταξη προσδιορισμού σκληρότητας των αποθεμάτων αποτελείται από ένα μικροσκληρόμετρο προσαρτημένο σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, το οποίο διαθέτει προσοφθάλμιο φακό μέτρησης με βαθμολογημένο τύμπανο, για τη μέτρηση της διαγωνίου του τετραγωνικού αποτυπώματος του διαμαντιού στην επιφάνεια των αποθεμάτων.

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε στο Wilson Microhardness Tester υπό φορτίο 25 g για 15 sec μετά από πειραματικές εκτιμήσεις. Οι αντίστοιχες τελικές τιμές προσδιορίστηκαν από τον μέσο όρο 10 μετρήσεων σε κάθε δείγμα.

Πίνακας 4.8: Επιλογή του κατάλληλου φορτίου για την μέτρηση της μικροσκληρότητας

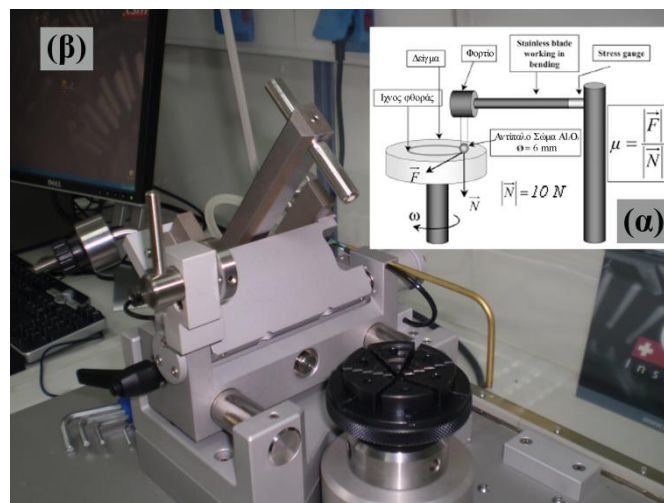
| Φορτίο | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.1 | 0.2 |
|--------|------|-------|------|-----|-----|
|--------|------|-------|------|-----|-----|

| | | HV | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Υπόστρωμα | 158,1 | 144,6 | 144,8 | 147,0 | 129,1 |
| Sn-Ni λεπτό 5μm | 552,2 | 482,2 | 318,4 | 239,9 | 209,7 |
| Sn-Ni πάχους 15μm | 436,9 | 571,1 | 506,5 | 540,4 | 370,4 |

4.6.2. Τριβολογική Συμπεριφορά Επικαλύψεων

4.6.2.1. Τριβή λόγω ολίσθησης

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε τριβή λόγω ολίσθησης - απουσία λιπαντικού- χρησιμοποιήθηκε τριβόμετρο τύπου ball-on-disc της εταιρείας CSEM. Η συσκευή αυτή έχει τη δυνατότητα επιβολής φορτίου από 1 έως 10N και περιστροφής του δίσκου από 1 έως 600 rpm. Αποτελείται από μία μπίλια χρωμίου ή ρουμπινιού στην οποία επιβάλλεται συγκεκριμένο σταθερό φορτίο και η οποία ολισθαίνει διαγράφοντας κυκλική τροχιά πάνω σε δίσκο (*disk*), στον οποίο βρίσκεται το υπό εξέταση δοκίμιο και κινείται με καθορισμένη γραμμική ταχύτητα .



Εικόνα 4.10: (α) Διάγραμμα συσκευής pin-on-disc, (β) εικόνα τριβόμετρου CSEM.

Ο προσδιορισμός του συντελεστή τριβής ολίσθησης (*friction coefficient, cof*) πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της συσκευής ball-on-disc CSEM, ενώ ακολούθησε μελέτη της μορφής του ίχνους τριβής (*track*) των δοκιμίων με την τεχνική SEM. Οι συνθήκες εκτέλεσης των πειραματικών μετρήσεων διατηρήθηκαν σταθερές για όλα τα υπό εξέταση δοκίμια.

Πίνακας 4.9: Πειραματικές συνθήκες παρασκευής, στις οποίες πραγματοποιήθηκε η μελέτη της αντίστασης σε τριβή λόγω ολίσθησης των αποθεμάτων

| Τριβολογικές συνθήκες (Τριβή λόγω Ολίσθησης) | |
|---|-------------------------------------|
| Φορτίο | 2N |
| Σφαίρα ακίδας | Χρωμίου (d = 6mm) |
| Κύκλοι ολίσθησης | 3000 Laps |
| Γραμμική Ταχύτητα | 0.1 m/s |
| Συνθήκες θερμοκρασίας | 25 °C, και υγρασίας (42-50%) |

Μετά από τις τριβολογικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στην συσκευή ball-on-disc, ακολούθησε προφίλομέτρηση της επιφάνειας των σύνθετων δοκιμίων στην περιοχή του ίχνους φθοράς, προκειμένου να υπολογιστεί ο όγκος φθοράς τους c_w , ο οποίος δίνεται από την ακόλουθη σχέση :

$$V = E \cdot d \cdot \pi (\text{mm}^3) \quad (4.4)$$

όπου E : το εμβαδόν της επιφάνειας του ίχνους φθοράς, που υπολογίζεται από την προφίλομέτρηση και d : η διάμετρος της σφαίρας αλούμινας ($d=6\text{mm}$).

Γνωρίζοντας τον όγκο φθοράς, υπολογίζεται ο συντελεστής όγκου φθοράς από την ακόλουθη σχέση :

$$c_w = \frac{V}{F \cdot S} \quad (4.5)$$

όπου F : το φορτίο (10N) και S : η συνολικά διανυθείσα απόσταση:

$$S = (\text{αριθμός κύκλων}) \cdot \pi \cdot d \quad (4.6)$$

Έτσι, ο συντελεστής όγκου φθοράς, c_w , υπολογίζεται τελικά από τη σχέση :

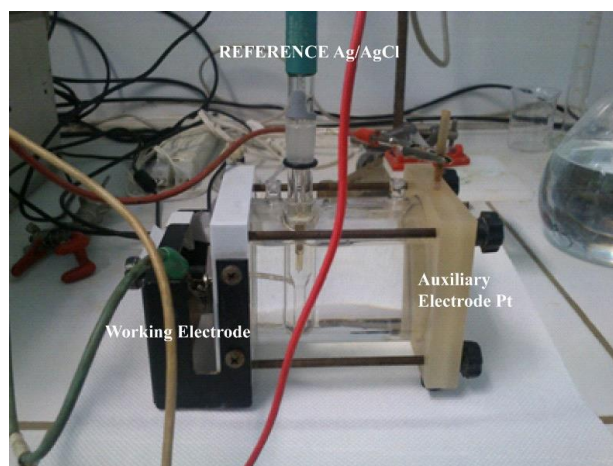
$$c_w = \frac{V}{F \cdot (\text{αριθμός κύκλων}) \cdot \pi \cdot d} \quad (4.7)$$

4.6.2.2. Προφίλομέτρηση Επιφάνειας Δοκιμίων και Ίχνους Φθοράς

Μετά τις τριβολογικές δοκιμές ακολούθησε προφίλομέτρηση της επιφάνειας των αποθεμάτων στην περιοχή του ίχνους φθοράς, με χρήση ψηφιακού προφίλομέτρου τύπου ακίδας Hommel Werke T1000. Από τις μετρήσεις αυτές υπολογίστηκε ο συντελεστής όγκου φθοράς c_w (εξίσωση 4.7).

4.6.3. Δοκιμή διάβρωσης

Οι δοκιμές διάβρωσης με ανοδική πόλωση πραγματοποιήθηκαν σε κελί τριών ηλεκτροδίων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.11. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s, μετά την σταθεροποίηση του OCP. Το εμβαδόν της επιφάνειας που ήρθε σε άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη είναι 0.00785 dm².



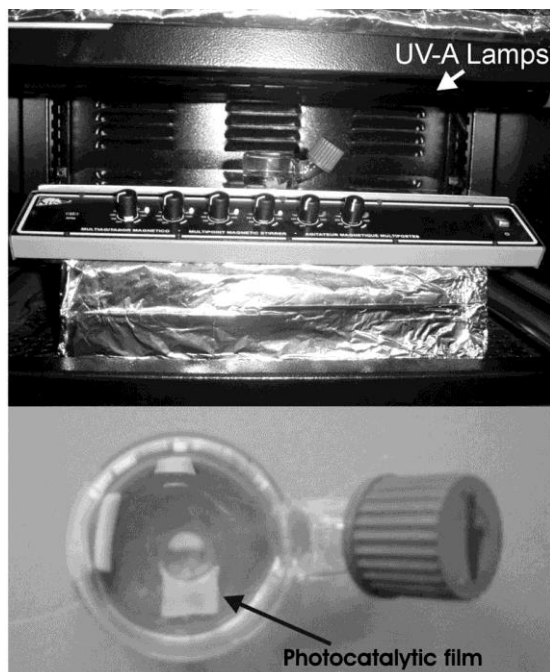
Εικόνα 4.11: Διάταξη τριών ηλεκτροδίων κατά τις δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης

4.6.4. Αξιολόγηση φωτοκαταλυτικής δράσης

Η αξιολόγηση της Φωτοκαταλυτικής δράσης έλαβε χώρα σε ειδικές κυψελίδες (Εικόνα 4.12) με στρογγυλή βάση (εσωτερική διάμετρος 4 cm, συνολική χωρητικότητα 30 mL). Οι κυψελίδες δεν απορροφούν την ακτινοβολία με την προϋπόθεση ότι το μήκος κύματός της δεν είναι χαμηλότερο από τα 320 nm (γυαλί Pyrex).

Το σύστημα τοποθετείται σε ειδικό χώρο, εξοπλισμένο με 4 παράλληλους λαμπτήρες εγγύς υπεριώδους (Sylvania GTE, F15W/T8) με μέγιστο φασματικής κατανομής τα 350 nm. Η ισχύς της φωτεινής ακτινοβολίας προσδιορίστηκε με τη βοήθεια πυρανόμετρου (28-0925 Ealing Research Radiometer-Photometer, 28- 0982 silicon

detector, 28-0727 flat response filter) στην τιμή $71.7 \mu\text{Wcm}^{-2}$ και σε κάθετη απόσταση 25 cm από την διάταξη των λαμπτήρων.



Εικόνα 4.12: Πειραματική διάταξη αξιολόγησης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Επάνω απεικονίζεται ο χώρος με τους λαμπτήρες εγγύς υπεριώδους. Κάτω απεικονίζεται η κυψελίδα φωτοκατάλυσης.

Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν από υπερκάθαρο νερό ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$). Όλα τα υάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν, πλύθηκαν με κοινό απορρυπαντικό και μετά από διαδοχικές εκπλύσεις άφθονου νερού, απομακρύνθηκαν τα ιόντα με απεσταγμένο νερό. Μία τελική έκπλυση με ακετόνη ή αιθανόλη αναλυτικού βαθμού καθαρότητας βοηθά στην απομάκρυνση τυχόν οργανικών υπολειμμάτων.

5. ΠΡΟΚΑΤΑΡΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

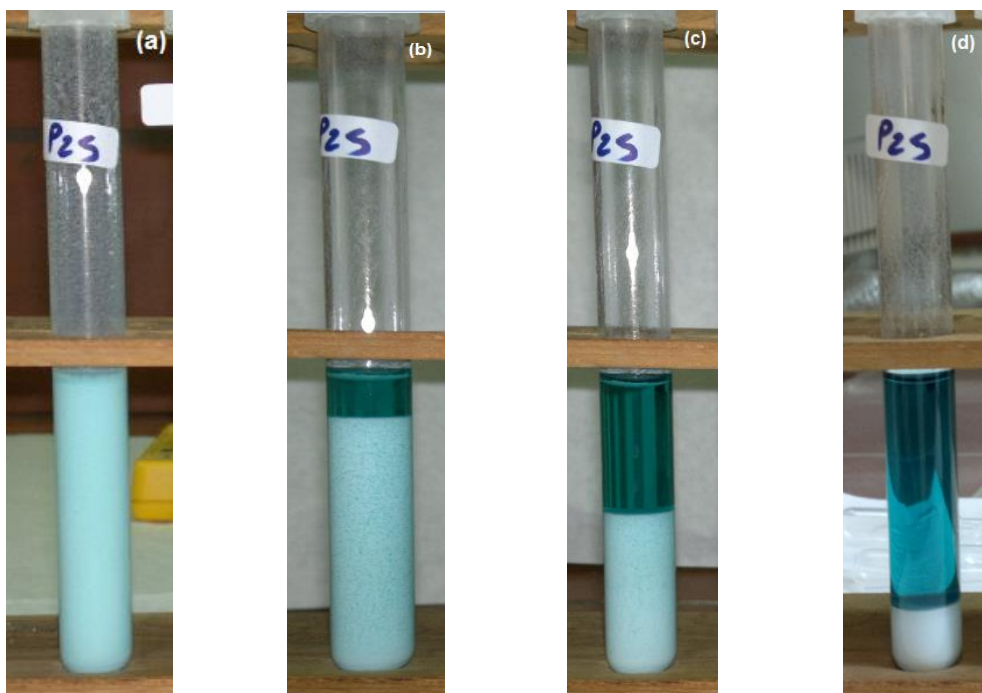
5.1. Προσδιορισμός των βασικών ηλεκτροχημικών παραμέτρων

5.1.1. Ταχύτητα καταβύθισης

Η σταθερότητα του εναιωρήματος αξιολογήθηκε από τον χρόνο καθίζησης. Η σταθερότητα του διαλύματος διασποράς που περιέχει 0,2 g TiO_2 σε 10ml ηλεκτρολύτη GALVALOY NS11 καταγράφηκε σε διαφορετικούς χρόνους όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 5.1.

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά της σκόνης TiO_2 που υφίστανται δοκιμές σταθερότητας σε ηλεκτρολύτη GalvaLoy NS11.

| Powder | Anatase content [%] | Particle size distribution 50% Q3(x) [μm] | Bandgap [eV] |
|------------------------|---------------------|--|--------------|
| Evonik P ₂₅ | > 70 | 2.0 | 3.0 |



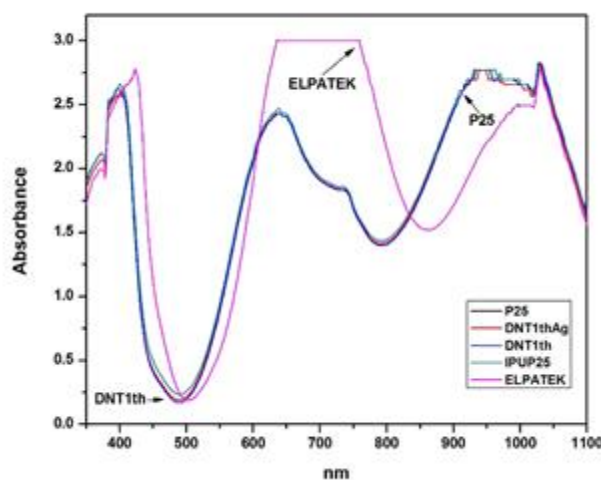
Εικόνα 5.1: Εικόνες από τα δείγματα σε δοκιμή καθίζησης σε διαφορετικούς χρόνους (a) $t=0$, (b) $t=10$ min, (c) $t=30$ min, (d) $t=4$ h.

Από την συγκεκριμένη δοκιμή παρατηρείται πως τα νανοσωματίδια TiO_2 καθιζάνουν μετά από 4 ώρες. Έγινε συλλογή του υπερκείμενου διαλύματος του ηλεκτρολύτη, και υπέστη ανάλυση με την μέθοδο UV-VIS, μετά από συγκεκριμένο χρόνο γήρανσης.

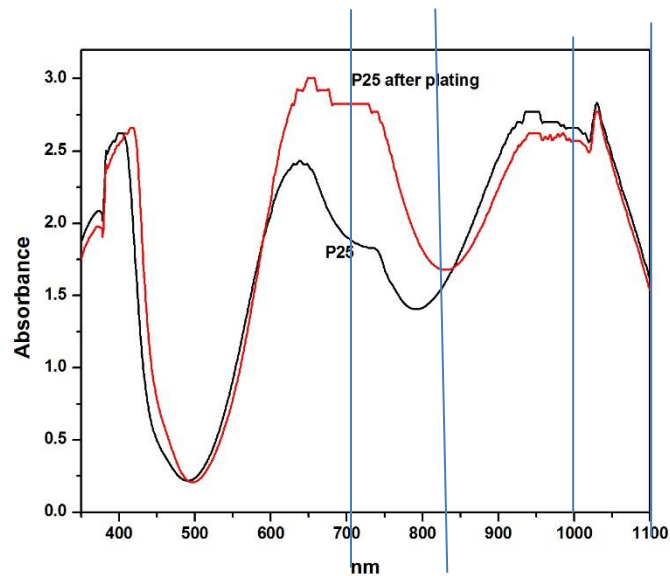
Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Hitachi U2001 και η πηγή φωτός ήταν ένας λαμπτήρας δευτερίου που παρέχει φως στο εύρος 350 nm - 1100nm.

5.1.2. Έλεγχος της σκόνης TiO_2 στον ηλεκτρολύτη

Τα δείγματα στην Εικόνα 5.1, υπέστησαν γήρανση για διάστημα ενός μήνα και στην Εικόνα 5.2 παρουσιάζεται η διακύμανση στο φάσμα μεταξύ ενός προσφάτως παρασκευασθέντος ηλεκτρολύτη Elplatek-Galvaloy χωρίς σωματίδια και ενός δείγματος του ίδιου ηλεκτρολύτη με σωματίδια μετά από γήρανση ένα μήνα. Στην περίπτωση του καθαρού ηλεκτρολύτη οι κύριες κορυφές προσρόφησης μετατοπίζονται σε υψηλότερους κυματάριθμους σε σύγκριση με τις κορυφές του ηλεκτρολύτη με σωματίδια μετά από γήρανση.



Εικόνα 5.2: UV/Vis δεδομένα από την σύγκριση ενός καθαρού ηλεκτρολύτη Elplatek και ενός ηλεκτρολύτη Elplatek με TiO_2 particulates που έχει υποστεί γήρανση για ένα μήνα.



Εικόνα 5.3: Σύγκριση ενός ηλεκτρολύτη με νάνο-σωματίδια Evonik P25 μετά από γήρανση ενός μήνα και του ίδιου συστήματος μετά από 10h αποθέσεων.

Στην Εικόνα 5.3 οι κάθετες γραμμές δείχνουν τις περιοχές των κυματαριθμών στις οποίες παρατηρούνται προφανείς διαφορές λόγω της παρουσίας νάνο-σωματιδίων στον ηλεκτρολύτη όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.2. Είναι προφανές ότι πρέπει να μελετηθούν αραιότερα διαλύματα για να είναι εφικτό να προσδιοριστούν οι ζώνες απορρόφησης που παρατηρούνται. Παρόλα αυτά, η σύγκριση των διαγραμμάτων 5.2 και 5.3 υποδεικνύει την ύπαρξη τριών ζωνών απορρόφησης σε 990, 750 and 450 nm, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στις μεταπτώσεις $3A_{2g}(F) \rightarrow 3T_{1g}(P)$, $3A_{2g}(F) \rightarrow 3T_{1g}(F)$ and $3A_{2g}(F) \rightarrow 3T_{2g}(F)$, αντίστοιχα, με βάση τη θεωρία υποκαταστατών των διαταραγμένων οκταεδρικών συμπλόκων νικελίου που είναι παρόντα στον ηλεκτρολύτη. Στην περιοχή UV, οι ζώνες απορρόφησης που παρατηρούνται μπορούν να αποδοθούν σε μεταπτώσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ μεταξύ των υποκαταστατών των συμπλόκων νικελίου και κασσιτέρου. Τα προκαταρκτικά αυτά αποτελέσματα θα μπορούσαν συνδυαστούν με δεδομένα άλλων φασματοσκοπικών τεχνικών, όπως IR και Raman με στόχο να προσδιοριστούν τα είδη και η δομή των συμπλόκων που είναι παρόντα παρουσία και απουσία των σωματιδίων τιτανίας στον ηλεκτρολύτη (84).

5.1.3. Κυκλική βολταμετρία

Για τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε ως κάθοδος δοκίμιο ορειχάλκου ($E = 0.049 \text{ dm}^2$) προσαρτημένο σε περιστρεφόμενο δίσκο, άνοδος Ni και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl-3M KCl.

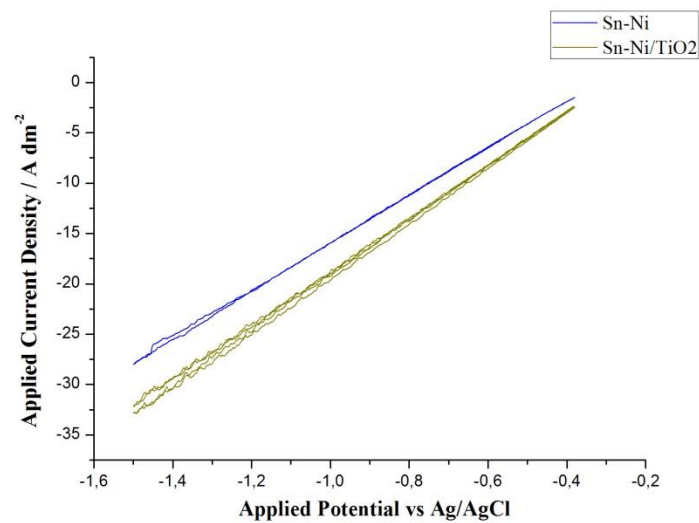
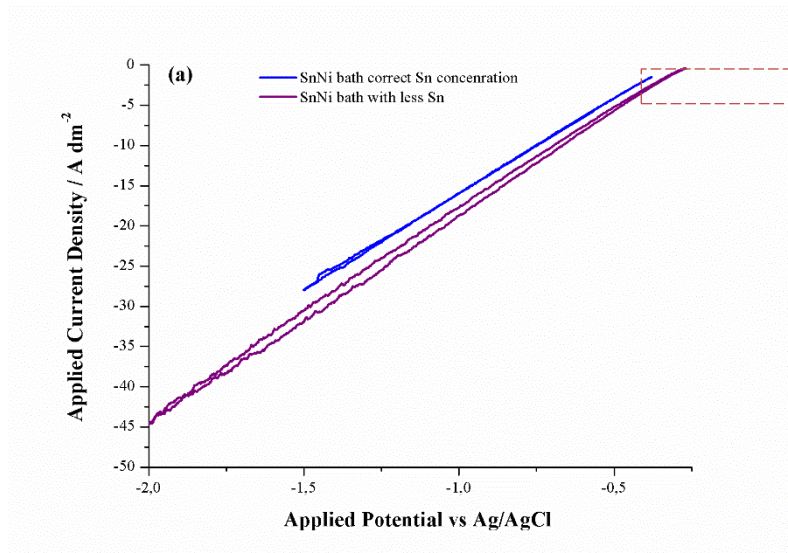
Η χρήση διάταξης τριών ηλεκτροδίων βοηθά στην λεπτομερή διερεύνηση, όσο αφορά την ταχύτητα και τον τρόπο αναγωγής των ιόντων Ni^{2+} , Sn^{2+} και H^+ , σε ένα μεγάλο εύρος τιμών δυναμικού, υπό σταθερές υδροδυναμικές συνθήκες. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν με τη χρήση ποτενσιοστάτη/ γαλβανοστάτη Autolab PGSTAT 302 N. Η ταχύτητα περιστροφής της καθόδου έλαβε τιμές από 0 έως 1200 rpm.

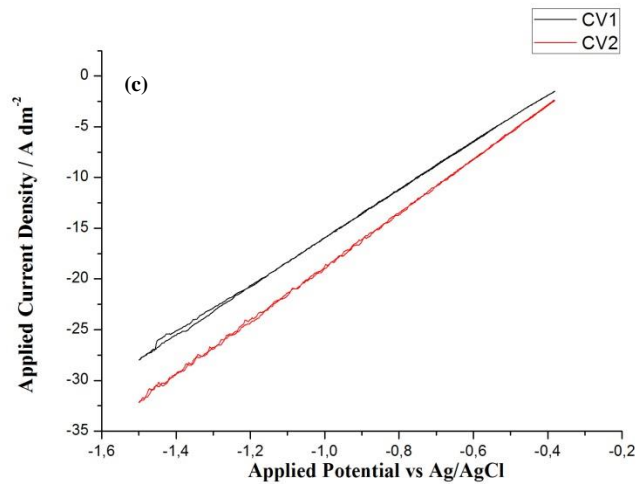
Σε μια ποτενσιοδυναμική δοκιμή, το ρεύμα αντιπροσωπεύει τον ρυθμό με τον οποίο οι καθοδικές ή ανοδικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρόδιο εργασίας (κάθοδο). Πολλές μεταβλητές επηρεάζουν τον ρυθμό εξέλιξης μιας συγκεκριμένης ηλεκτροχημικής αντίδρασης, όπως η θερμοκρασία (παρέμεινε σταθερή στους 70°C) και η επιφάνεια του υπό εξέταση δοκιμίου. Πριν από κάθε δοκιμή κυκλικής βολταμετρίας, αποτίθεται αρχικά στο ορειχάλκινο υπόστρωμα ένα λεπτό φιλμ Ni-Sn για 300sec.

Στην Εικόνα 5.4 τα καθοδικά ρεύματα θεωρούνται αρνητικά και δείχνουν τις καμπύλες πόλωσης για αποθέσεις από λουτρό χωρίς και με σωματίδια. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.4a, η κυκλική βολταμετρία λειτουργεί σαν εργαλείο για να ελεγχθεί η απόδοση του συστήματος του ηλεκτρολύτη πριν την απόθεση. Συγκεκριμένα μετά από δοκιμές, υπολογίστηκε πως ο χρόνος αναμονής πριν την απόθεση, αφού γίνει ανάκτηση SnCl_2 (σε καθημερινή βάση), είναι τουλάχιστον 2 ώρες. Από τις καμπύλες της Εικόνα 5.4b, έγινε διερεύνηση της επίδρασης των νανοσωματιδίων στις καθοδικές αντιδράσεις. Το τετραγωνάκι στην Εικόνα 5.4a, δείχνει την περιοχή των τιμών της πυκνότητας ρεύματος που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία.

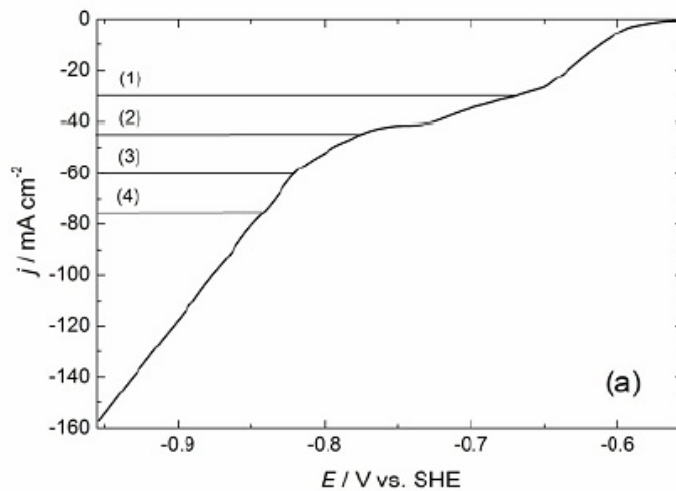
Η διαδικασία απόθεσης ξεκινά περίπου στα -0.270 V και συγκρίνοντας τις καμπύλες πόλωσης του κράματος SnNi στην Εικόνα 5.4 και αυτή των Jovic et al. (28) που μελέτησαν ένα βασικό λουτρό, παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις. Στην αναφορά αυτή (28) η απόθεση ξεκινά στα -0.550 V (vs SHE) και η καμπύλη πόλωσης χαρακτηρίζεται από μια κυματοειδούς μορφής "diffusion controlled deposition- απόθεση ελεγχόμενη από διάχυση" μεταξύ -0.65 V και -0.75 V και ακολουθείται από απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σε πιο αρνητικές τιμές του

δυναμικού. Στην παρούσα εργασία παρατηρείται διαφοροποίηση μεταξύ του 1^{ου} και του 2^{ου} κύκλου σάρωσης (ενδεχομένως λόγω της πυρήνωσης του κράματος) στην απόθεση καθαρών κραμάτων. Επιπλέον, τα καθοδικά ρεύματα μειώνονται σταδιακά με την αύξηση των κύκλων φόρτισης.





Εικόνα 5.4: Καθοδικές καμπύλες πόλωσης (a) για απόθεση SnNi (μπλε) από λουτρό με την σωστή συγκέντρωση Sn και με (βιολετί) από λουτρό με μικρότερη συγκέντρωση Sn (b) για απόθεση SnNi (μπλε) και Sn-Ni/TiO₂ (πράσινο) με ηλεκτρολύτη GalvaLoy NS11, (c) διαδοχικοί κύκλοι φόρτισης για λουτρό χωρίς σωματίδια, ρυθμός σάρωσης 0.1 V/sec.

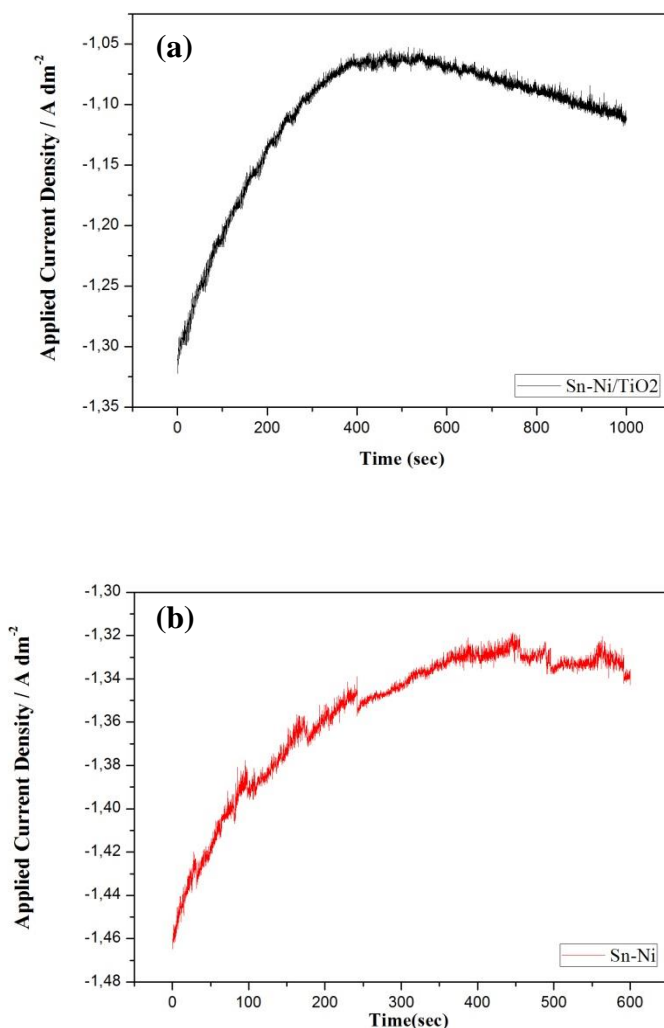


Εικόνα 5.5: Καμπύλες πόλωσης για κράμα Sn-Ni, με ρυθμό σάρωσης 1mV/s (28)

Μετά τη διερεύνηση του συστήματος με τη χρήση της κυκλικής βολταμετρίας, και την αναγνώριση των τιμών δυναμικού για τις επιθυμητές τιμές πυκνότητας ρεύματος, πραγματοποιήθηκαν αποθέσεις στην περιοχή 0,5-5A/dm².

Σε όλες τις περιπτώσεις για τα πρώτα περίπου 250-300sec, παρατηρείται μείωση της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος ενώ μετά από τον χρόνο αυτό εμφανίζεται ένα πλατό στο οποίο το ρεύμα σταθεροποιείται (Εικόνα 5.6). Η μείωση του ρεύματος που

διατρέχει το σύστημα μετά από αυτό το αρχικό στάδιο απόθεσης δείχνει την μεταβολή της σύστασης του αποθέματος στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης του (28).



Εικόνα 5.6: Καμπύλες $J(\text{A}/\text{dm}^2)$ - $t(\text{sec})$ για καθαρό (α) και σύνθετο απόθεμα (β).

5.1.4. Πάχος αποθεμάτων

Για να ικανοποιούνται οι λειτουργικές απαιτήσεις των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της δομής, της μορφολογίας και των ιδιοτήτων των παραγόμενων δοκιμίων, οι χρόνοι απόθεσης υπολογίστηκαν έτσι ώστε το πάχος των αποθεμάτων να είναι **5** και **15** μm . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της χρήσης περιστρεφόμενης καθόδου, το πάχος του αποθέματος μεταβάλλεται με την απόσταση από το κέντρο προς την άκρη της ακτίνας του δοκιμίου, είναι δε σημαντικά μικρότερο του θεωρητικά υπολογιζόμενου. Έτσι το πραγματικό πάχος του αποθέματος στο

κέντρο είναι μικρότερο από ότι στην περιφέρειά του, η εφαρμογή όμως μεγαλύτερων χρόνων απόθεσης έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή επικαλύψεων με το επιθυμητό πάχος.

5.2. Προσθήκη νάνο-σωματιδίων στον ηλεκτρολύτη

Τα νανοσωματίδια λόγω της αυξημένης επιφάνειας (σε σύγκριση με μικροσωματίδια) μπορούν να μεταβάλλουν τη χημική ισορροπία του ηλεκτρολύτη λόγω της προσρόφησης συγκεκριμένων χημικών ειδών στην επιφάνεια τους. Για να διαπιστωθεί οποιαδήποτε αλληλεπίδραση μεταξύ νάνο-σωματιδίων και ηλεκτρολύτη, μετρήθηκε η τιμή του pH και των *φθοριόντων* πριν και μετά την προσθήκη των νάνο-σωματιδίων. Προστέθηκαν $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ στον ηλεκτρολύτη, με ανάδευση για 24 ώρες πριν πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις (Πίνακας 5.2).

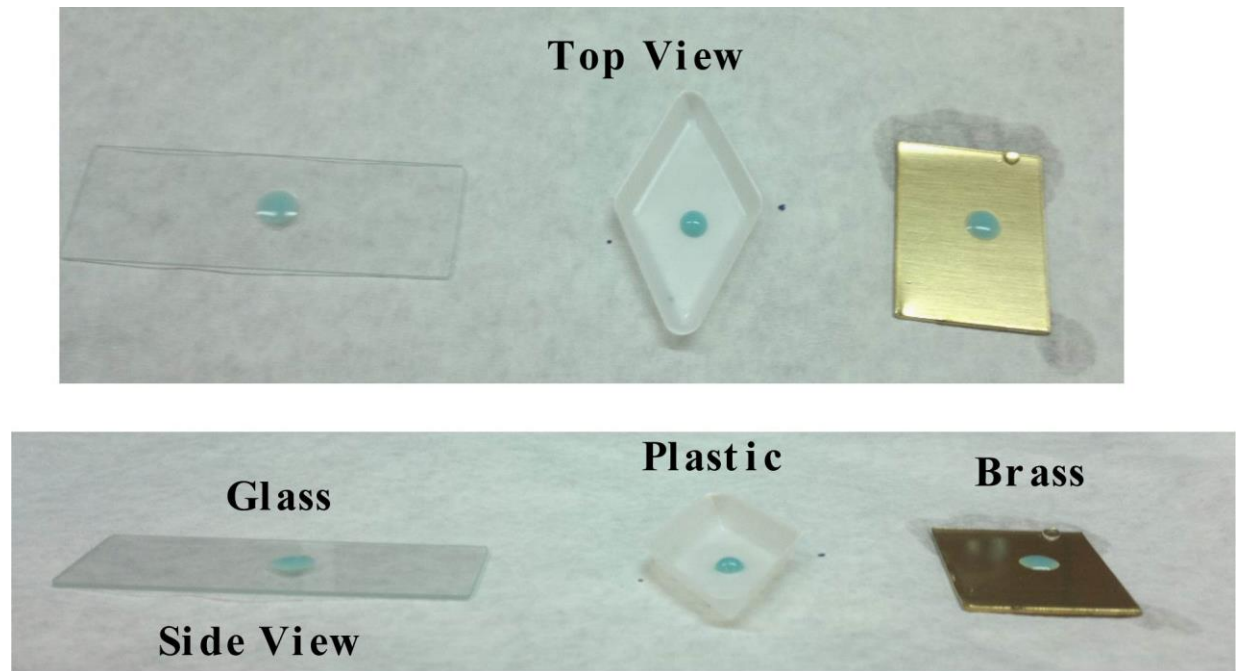
Πίνακας 5.2: Μεταβολή παραμέτρων ηλεκτρολύτη με προσθήκη τιτανίας.

| Σκόνη | pH πριν | pH μετά | F πριν [g/l] | F μετά [g/l] |
|-------------------|---------|---------|--------------|--------------|
| Evonik P25 | 4.4 | 4.4 | 47.4 | 47.3 |

Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι ούτε η τιμή του pH αλλά ούτε και η συγκέντρωση των *φθοριόντων* αλλάζει με την προσθήκη τιτανίας στα όρια ανίχνευσης μεταβολών των χρησιμοποιούμενων μεθόδων μέτρησης. Η συγκέντρωση των *φθοριόντων* στο λουτρό είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για την σταθερότητα του. Τα *φθοριόντα* είναι απαραίτητα για τον σχηματισμό συμπλόκων τόσο με το νικέλιο όσο και με τον κασσίτερο, επιτρέποντας έτσι την συναπόθεση των δυο μετάλλων σε πολύ συγκεκριμένη αναλογία, αλλά και για τον σχηματισμό συμπλόκων Sn(IV) . Λόγω της παρουσίας των *φθοριόντων* και την *συμπλοκοποίηση*, ο *Sn* οξειδώνεται πιο αργά σε Sn(IV) και στην συνέχεια *συμπλοκοποιείται* και *σταθεροποιείται* με τα *φθοριόντα*.

5.2.1. Υδροφιλικότητα σωματιδίων-ηλεκτρολύτη

Έγινε καταγραφή της υδροφιλικότητας σε πλαστική, γυάλινη και μεταλλική επιφάνεια. Τα νανοσωματίδια Evonik-P25 TiO_2 εμφανίζουν χαμηλή υδροφιλικότητα με το πλαστικό (Εικόνα 5.7). Αποδεικνύεται επομένως πως πιο κατάλληλη είναι η χρήση πλαστικού για την συντήρηση του ηλεκτρολύτη, ενώ το μεταλλικό υπόστρωμα είναι το πιο κατάλληλο για υλικό καθόδου, λόγω της μεγάλης υδροφιλικότητας του με τον ηλεκτρολύτη.



Εικόνα 5.7: Κάτοψη και πλαϊνή όψη μιας σταγόνας ηλεκτρολύτη με Eonik P25 TiO_2 σε διαφορετικού είδους υποστρώματα: γυαλί, πλαστικό και υπόστρωμα ορειχάλκου το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτροαπόθεση .

6. ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Sn-Ni/NANO-TiO₂ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας κασσιτέρου - νικελίου με συναπόθεση νανο-σωματιδίων TiO₂ (μέσης διαμέτρου 21nm), με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος. Απλά αποθέματα κασσιτέρου - νικελίου παρασκευάστηκαν επίσης, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, προκειμένου να συγκριθούν με τα σύνθετα αποθέματα. Η μελέτη περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών των αποθεμάτων, όπως το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, την περιγραφή της μορφολογίας της επιφάνειάς τους, καθώς και τον προσδιορισμό του ποσοστού συναπόθεσης των νανο-σωματιδίων TiO₂ στη μεταλλική μήτρα, σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος και τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό.

6.1. Εισαγωγή

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας παραγωγής σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων TiO₂ στοχεύει κυρίως στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των μεταλλικών αποθεμάτων (85), (86), (87), (88), (89) αλλά και στη διερεύνηση της αξιοποίησης των φωτοηλεκτροχημικών και φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων που αυτά παρουσιάζουν, εξαιτίας της παρουσίας της τιτανίας στο μεταλλικό πλέγμα (90). Ειδικότερα, έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να παρασκευαστούν με επιτυχία σύνθετα αποθέματα μήτρας Ni και σωματιδίων TiO₂ με μέσο μέγεθος μερικών μm (88), (91), (92) ή μικρότερο από 1μm (92), (93) ή και μερικών δεκάδων nm [(85), (86), (87), (88), (92), (94) (95)] με την εφαρμογή της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης είτε από σουλφαμικά λουτρά, είτε από λουτρά τύπου Watts. *Είναι η πρώτη φορά στη βιβλιογραφία, που επιχειρείται η μελέτη της ακινητοποίηση νανο-σωματιδίων τιτανίας σε ηλεκτρολυτική επικάλυψη κασσιτέρου- νικελίου.*

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων μεγέθους μερικών νανομέτρων σε μεταλλικές μήτρες αποτελεί μια ελκυστική διεργασία για την παρασκευή προηγμένων υλικών με εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική (85). Στην ηλεκτρολυτική απόθεση των απλών μετάλλων, επομένως και στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων, είναι

πολλές οι πειραματικές παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία της συναπόθεσης και επιδρούν στα χαρακτηριστικά των σύνθετων επικαλύψεων, όπως στην κρυσταλλική οργάνωση και στο ποσοστό των νανο-σωματιδίων που εγκλείονται στη μήτρα, καθώς και στις ιδιότητές τους. Από τη βιβλιογραφία καταδεικνύεται ότι οι βασικότερες παράμετροι είναι: η σύσταση του ηλεκτρολύτη (96), η παρουσία προσθέτων, το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, η θερμοκρασία του λουτρού (96), (97), οι υδροδυναμικές συνθήκες (τρόπος ανάδευσης λουτρού και κίνησης της καθόδου), οι συνθήκες επιβολής του ρεύματος (τύπος επιβαλλόμενου ρεύματος, πυκνότητα ρεύματος), και φυσικά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων (όπως το μέγεθος (92), η αγωγιμότητα (98) ο υδρόφιλος ή υδρόφοβος χαρακτήρας, το επιφανειακό φορτίο τους καθώς και η συγκέντρωσή τους στον ηλεκτρολύτη (86)). Συνεπώς, ο έλεγχος των συνθηκών της ηλεκτροαπόθεσης, οι οποίες καθορίζουν τόσο το ποσοστό ενσωμάτωσης και την ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων στη μήτρα, όσο και των δομικών χαρακτηριστικών της ίδιας της μήτρας αναδεικνύεται ως στόχος εξαιρετικής τεχνολογικής σημασίας.

Η συστηματική έρευνα σχετικά με την ηλεκτροχημική συναπόθεση νανο-σωματιδίων TiO_2 σε μεταλλική μήτρα Ni έχει δείξει ότι το ποσοστό εγκλεισμού είναι δύσκολο να ελεγχθεί, εξαιτίας του γεγονότος ότι η υψηλή επιφανειακή ενέργεια των νανოსωματιδίων οδηγεί στην συσσωμάτωσή τους τόσο στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, όσο και στη μεταλλική μήτρα (95), (92). Δεδομένου ότι, από βιβλιογραφικά δεδομένα, η τιτανία παρουσιάζει μικρότερα ποσοστά ενσωμάτωσης σε μεταλλικές μήτρες με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης σε σύγκριση με άλλα κεραμικά σωματίδια, όπως το καρβίδιο του πυριτίου SiC (91) η μεγαλύτερη πρόκληση στις προσπάθειες των ερευνητών είναι η ενίσχυση του ποσοστού ενσωμάτωσης και η μεγιστοποίηση της βελτιστοποίησης της διασποράς τους στη μήτρα.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα όσα προαναφέρθηκαν, στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε μια συστηματική μελέτη της επίδρασης των ηλεκτρολυτικών παραμέτρων πάνω στη διαδικασία συναπόθεσης. Ειδικότερα, μελετήθηκε η επίδραση του ποσοστού τιτανίας στο λουτρό και της τιμής της πυκνότητας ρεύματος στη μορφολογία της επιφάνειας, στο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών και στο ποσοστό συναπόθεσης των νανοςωματιδίων TiO_2 στη μήτρα.

6.2. Συνοπτική Πειραματική Μεθοδολογία

Σύνθετα Sn-Ni/νανο-TiO₂ αποθέματα παρασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικά σε ορειχάλκινα δοκίμια από εμπορικό λουτρό GalvaLoy NS11. Επίσης, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, παρασκευάστηκαν και επικαλύψεις καθαρών αποθεμάτων Sn-Ni προκειμένου να συγκριθούν με τα αντίστοιχα σύνθετα αποθέματα. Οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής όλων των αποθεμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Σύνοψη πειραματικών συνθηκών παρασκευής απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Ni με επιβολή Συνεχούς Ρεύματος

| Σύσταση Ηλεκτρολύτη | |
|--|--|
| NiCl ₂ 6H ₂ O | 240 g/l |
| SnCl ₂ Άνυδρος | 40 g/l |
| Galvaloy NS11 Stabilizer (containing fluoride) | 200 ml/l |
| Σκόνη TiO ₂ P ₂₅ (d _m = 21nm) | 0, 10, 20, 30 g/L |
| Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης | |
| pH | 4 - 4.6 |
| Πυκνότητα Ρεύματος A dm ⁻² | 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5 |
| Θερμοκρασία (°C) | 70±1 |
| Υπόστρωμα | Ορειχάλκινοι κύλινδροι (διαμέτρου 25 mm) |
| Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω) | 0-600 rpm |
| Άνοδος | Έλασμα Ni |
| Τύπος Ρεύματος | Συνεχές (DC) |
| Μαγνητική ανάδευση (rpm) | 250 - 280 |

Η μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων και η δομή τους μελετήθηκε με τη μέθοδο της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης XRD και τις τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM-EDS. Ο προσδιορισμός του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανο-σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και η ομοιομορφία της κατανομής των σωματιδίων εκτιμήθηκε με τη τεχνική EDS.

6.3. Επίδραση της ενσωμάτωσης του TiO_2 στην ηλεκτροκρυστάλλωση του Sn-Ni

6.3.1. Καθαρά αποθέματα Sn-Ni

Κρίθηκε απαραίτητη η παρασκευή και μελέτη απλών αποθεμάτων Sn-Ni παρασκευασμένων σε όμοιες συνθήκες με αυτές των σύνθετων, καθώς η σύγκριση μεταξύ τους είναι κρίσιμης σημασίας προκειμένου:

- a) να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την αμιγή επίδραση των σωματιδίων τιτανίας στη μορφολογία και στις ιδιότητες των αποθεμάτων αλλά και
- b) να προσδιοριστεί το παράθυρο των παραμέτρων εργασίας.

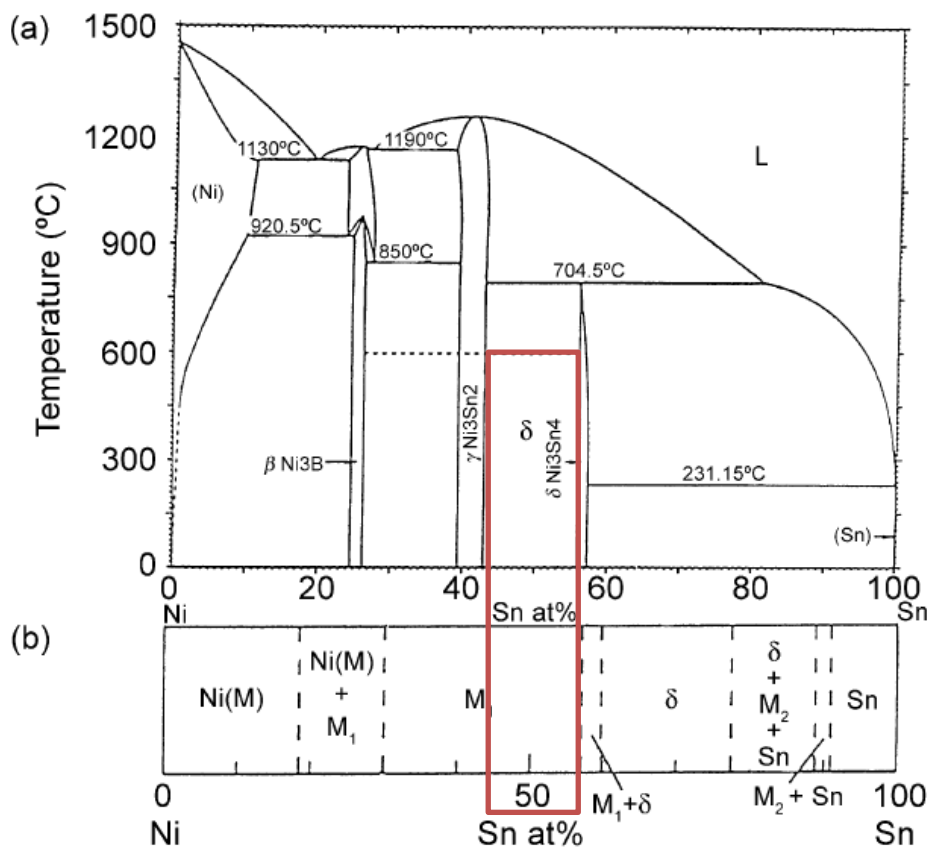
Τόσο η θερμοκρασία όσο και το pH του ηλεκτρολύτη παρέμειναν σταθερά σε όλες τις ηλεκτρολυτικές αποθέσεις (απλών και σύνθετων επικαλύψεων) σύμφωνα με τις οδηγίες παρασκευής του ηλεκτρολύτη από τον προμηθευτή, για την παραγωγή αξιόπιστων αποθεμάτων. Οι παράμετροι που μεταβλήθηκαν ήταν:

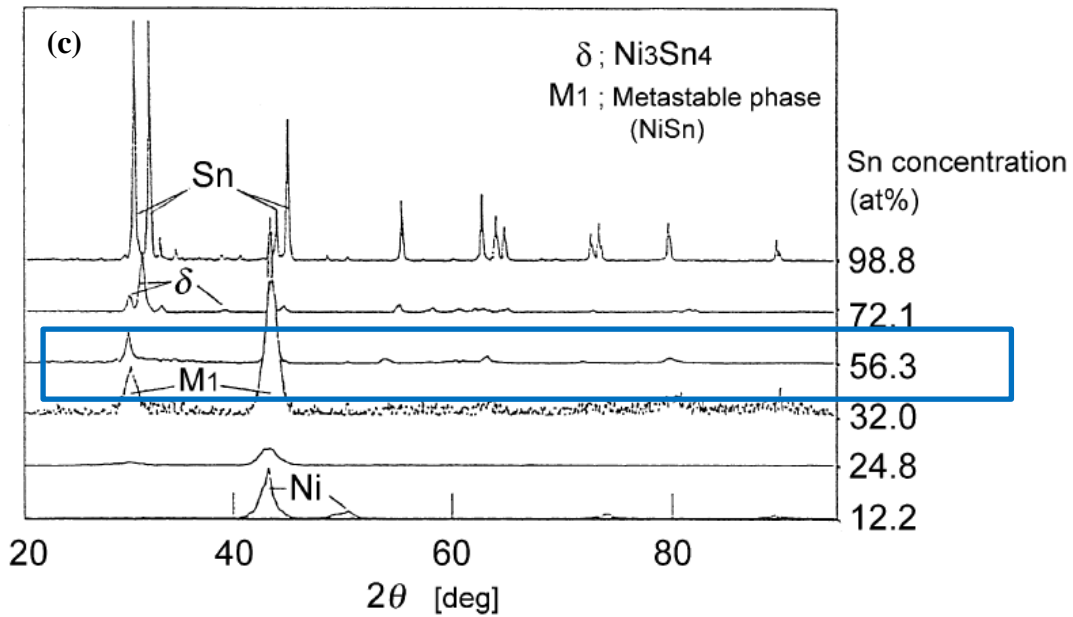
1. το πάχος των αποθεμάτων,
2. το φορτίο/συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό,
3. και η επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος.

Τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν, περιέχουν περίπου 65 wt. % Sn και 35 wt. % Ni. Αυτή η σύσταση αντιστοιχεί σε μεγάλο βαθμό με τη φάση NiSn και σύμφωνα με την εργασία των Rooksby et al. (99), έχει αποδειχτεί ότι οι ηλεκτροαποθέσεις τέτοιων κραμάτων είναι μονοφασικές και ενδομεταλλικής φύσης. Η ένωση NiSn είναι *μετασταθής* και συνεπώς δεν εντοπίζεται στο διάγραμμα ισορροπίας. Η μετασταθής δομή αυτών των αποθεμάτων είναι δυνατόν να εξηγηθεί από την υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης των κατιόντων εκφόρτισης που προκύπτει από την υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας $>65^\circ\text{C}$. Σύμφωνα με την ομάδα του Watanabe et al., για ορισμένα κράματα Sn-Ni εμφανίζεται και μια δεύτερη κορυφή μεταξύ 20° και 40° στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X. Αυτή η κορυφή αντιστοιχεί σε μετασταθή φάση, έχει NiAl-type εξαγωνική δομή (26) και δεν εμφανίζεται στο διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων (Εικόνα 6.1) (100). Βάση των αποτελεσμάτων από την περίθλαση ακτίνων X οι Watanabe et al., κατασκεύασαν ένα διάγραμμα για διαφορετικά αποθέματα Ni-Sn σε όλο το εύρος της σύστασης Sn-Ni. Η M1 φάση σχηματίζεται για συγκέντρωση Sn από 18–60 at. % όπου $\beta\text{-Ni}_3\text{Sn}$, $\gamma\text{-Ni}_3\text{Sn}_2$ και $\delta\text{-Ni}_3\text{Sn}_4$ είναι οι ενδομεταλλικές φάσεις του διαγράμματος ισορροπίας. Η M1 εμφανίζεται για συγκέντρωση Sn από **30–55 at. % Sn**. Παρόλο που η σύσταση αυτής της φάσης είναι κοντά με την γ φάση, δείχνει μεγάλη διαλυτότητα σε Sn, που μπορεί

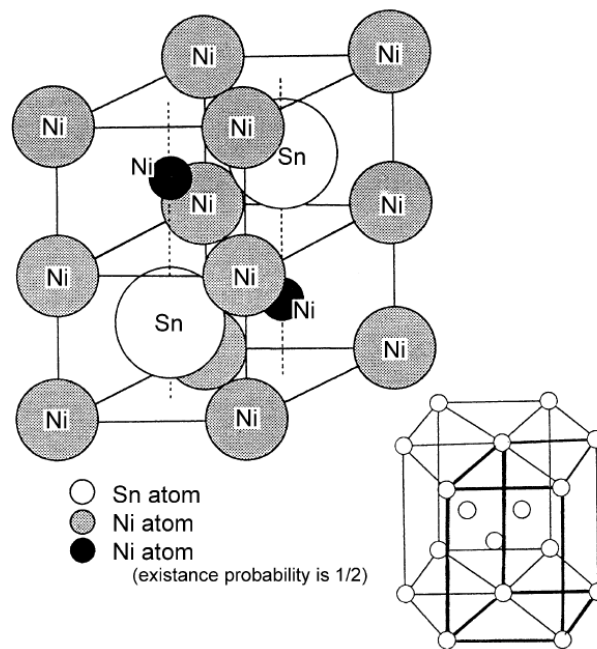
να ερμηνευτεί από την πιθανότητα πληρότητας του πλέγματος από άτομα Ni (Εικόνα 6.2).

Για τα καθαρά αποθέματα η πυκνότητα ρεύματος κυμάνθηκε από 0.5 A dm⁻² έως 5 A dm⁻². Η αναλογία Sn-Ni είναι περίπου 65-35 wt %. σύμφωνα με EDS αναλύσεις. Γυαλιστερές γκρι επικαλύψεις αποτέθηκαν σε επίπεδες επιφάνειες χωρίς πόρους, ρωγμές ή ελαττώματα. Η χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να διαπιστωθεί αν η κρυσταλλική δομή τροποποιείται από τις τιμές του ρεύματος εναπόθεσης.



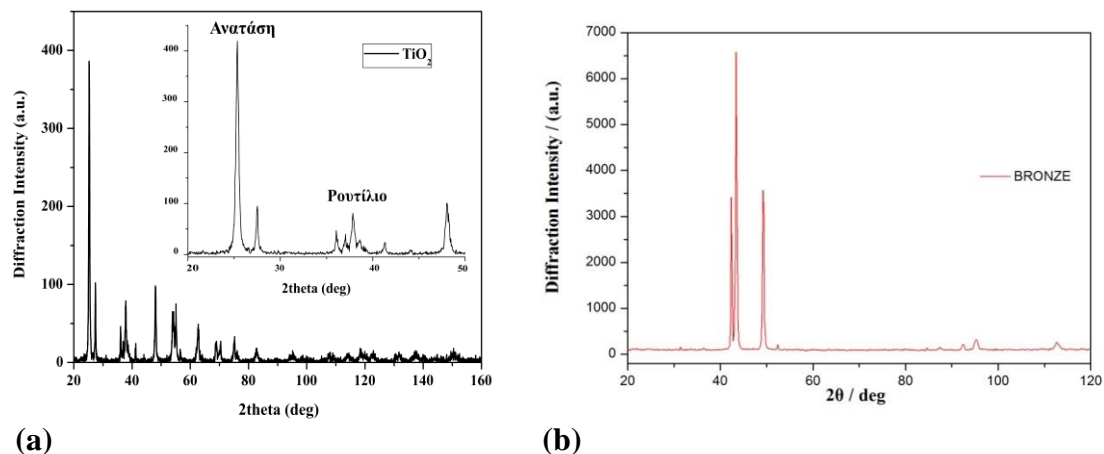


Εικόνα 6.1: (a) Το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων για κράματα Ni-Sn (b) διάγραμμα φάσης κραμάτων Ni-Sn από ηλεκτρόλυση (c) X-ray diffraction patterns κραμάτων Ni-Sn από ηλεκτρόαπόθεση με διαφορετικές συγκεντρώσεις Sn. (100)



Εικόνα 6.2: Δομή της μετασταθούς φάσης M1 σε κράματα SnNi από ηλεκτροαπόθεση (100).

Στην Εικόνα 6.3 παρατίθεται το διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σκόνης τιτανίας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-TiO₂ και του υποστρώματος ορείχαλκου αντίστοιχα, για λόγους σύγκρισης.



Εικόνα 6.3: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X α) της σκόνης τιτανίας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων Ni/νανο-TiO₂, β) του υποστρώματος ορείχαλκου.

Στην Εικόνα 6.4 αποτυπώνεται η επίδραση της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος στις κρυσταλλικές φάσεις του υλικού για δυο ομάδες επικαλύψεων (α) με πάχος ~5μm και (β) ~15μm.

Σύμφωνα με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας (101), η σύσταση τέτοιων αποθεμάτων ποικίλλει ανάλογα με το πάχος τους. Αυτό επηρεάζει σημαντικά τις φυσικές τους ιδιότητες αφού η χημική σύσταση και το πάχος είναι από τις πιο σημαντικές παράμετρους σε μια επικάλυψη. Ιδιαίτερη σημασία στην τεχνολογία λεπτών υμενίων έχουν οι έρευνες που αφορούν την κινητική και τον μηχανισμό της συναπόθεσης και της πιθανότητας επίδρασης του μηχανισμού με στόχο την παρασκευή λεπτών υμενίων (λιγότερο από 0,1 μm) ομοιόμορφης σύστασης με ηλεκτρόλυση. Το πάχος των καταθέσεων μπορεί θεωρητικά να υπολογιστεί όταν η απόδοση του ρεύματος απόθεσης είναι γνωστή και σχετίζεται άμεσα με τον εφαρμοζόμενο χρόνο απόθεσης.

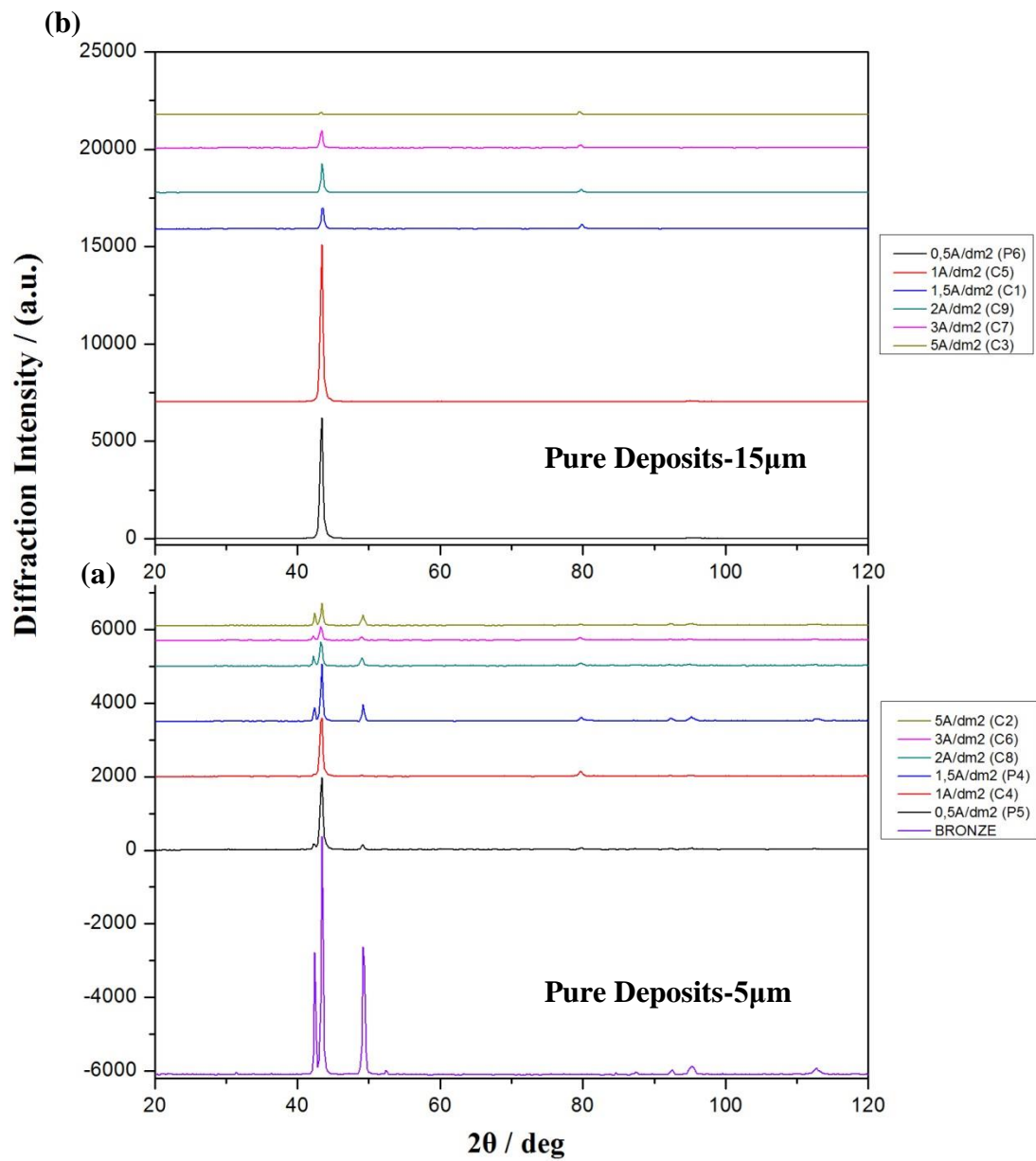
Έτσι, η σωστή επιλογή του χρόνου απόθεσης ήταν μεγάλης σημασίας σε αυτή τη μελέτη. Προκειμένου να εξακριβωθεί η απόδοση του ρεύματος απόθεσης και ο αντίστοιχος χρόνος ηλεκτροαπόθεσης τα δείγματα ζυγίστηκαν πριν και μετά την απόθεση της επικάλυψης και η πραγματική τιμή της μάζας του αποθέματος συγκρίθηκε με την θεωρητικά υπολογιζόμενη από τον νόμο του Faraday (Εξίσωση 2.3).

Στο διάγραμμα (α) της Εικόνα 6.4 παρατηρείται πως όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος οι σχετικές εντάσεις της κύριας κορυφής $2\theta=43.6^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στη μετασταθή ένωση NiSn, μειώνονται. Αυτό ενδεχομένως υποδεικνύει, πως η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, οδηγεί σε πιο γρήγορη ανάπτυξη κρυσταλλιτών, μικρότερου μεγέθους, με αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης της κορυφής. Η κύρια κορυφή SnNi συμπίπτει με την κύρια κορυφή του ορειχάλκου. Σε μια προσπάθεια αντιστοίχισης όλων των παρατηρούμενων κορυφών διαπιστώθηκε ότι:

- οι κορυφές στις $2\theta=50^\circ$ και $2\theta=96^\circ$ αντιστοιχούν στο υπόστρωμα ορειχάλκου, εξαιτίας του μικρού πάχους του αποθέματος ($\sim 5\mu\text{m}$).
- Η κορυφή που εμφανίζεται για $2\theta=80^\circ$ αντιστοιχεί στον Sn και μπορεί να ερμηνευτεί από την πιθανότητα πληρότητας του πλέγματος από άτομα Ni και την περίσσεια ατόμων Sn (100), (102). Η εμφάνιση της κορυφής Sn, για μεγαλύτερη τιμή της πυκνότητας ρεύματος, δηλώνει ενδεχομένως την πιο γρήγορη πλήρωση του πλέγματος των κρυσταλλιτών από άτομα Ni με αποτέλεσμα την περίσσεια ατόμων Sn, και κατ' επέκταση την εμφάνιση της αντίστοιχης κορυφής.

Στο διάγραμμα (b) της Εικόνα 6.4 εμφανίζεται μόνο η κύρια κορυφή της μετασταθούς ένωσης NiSn (δεν εντοπίζεται υπόστρωμα ορειχάλκου), ενώ για πυκνότητες ρεύματος πάνω από 1.5 A dm^{-2} εμφανίζεται με χαμηλή ένταση και η κορυφή του Sn σε $2\theta=80^\circ$.

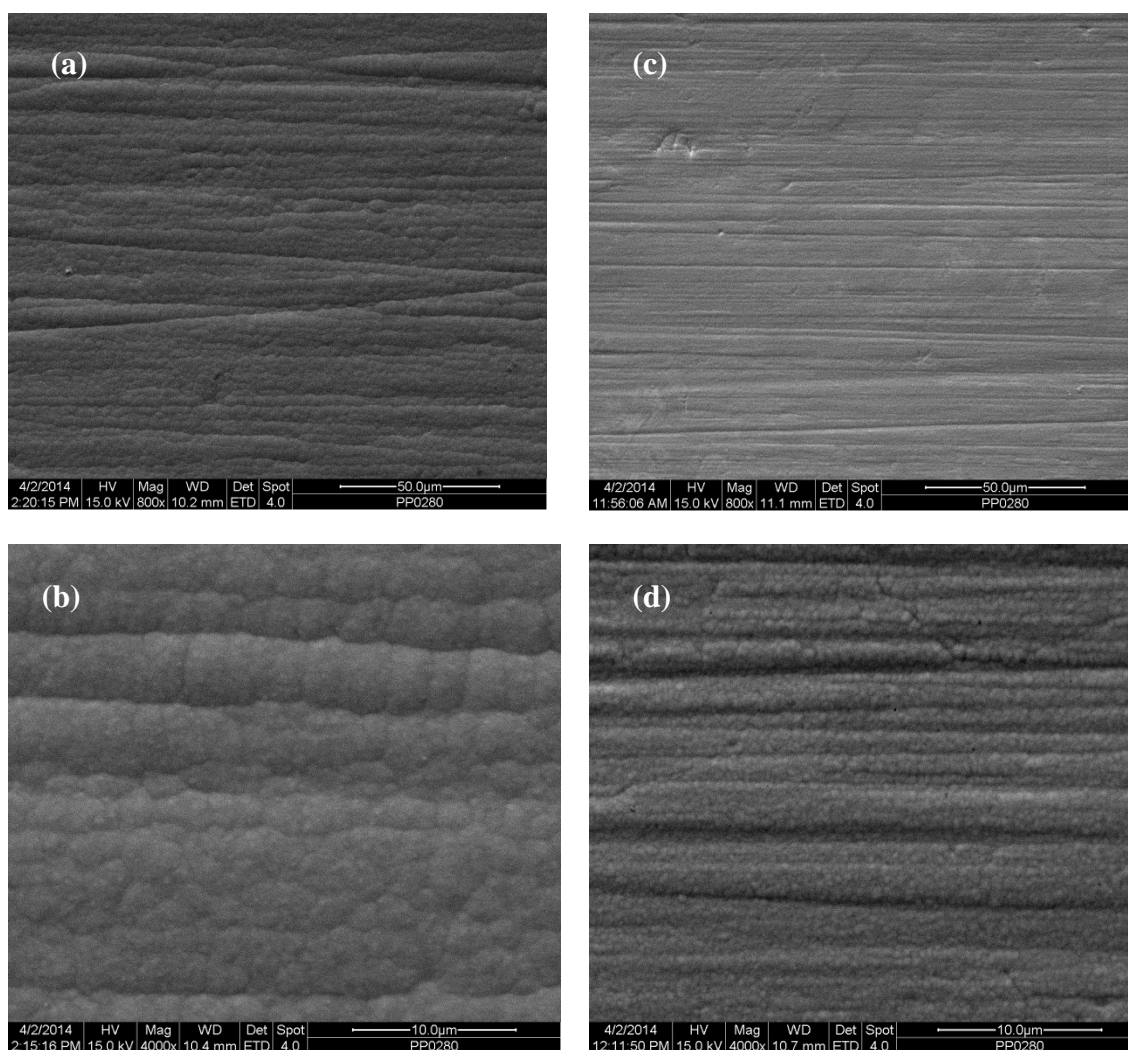
Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των αποθεμάτων Sn-Ni (a) $5\mu\text{m}$ και (b) $15 \mu\text{m}$ μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η σύνθεση της φάσης του κράματος δεν επηρεάζεται ουσιαστικά από το πάχος των αποθεμάτων. Για τα αποθέματα των $15\mu\text{m}$, δεν λαμβάνεται καμία κορυφή του υποστρώματος, ενώ οι σχετικές εντάσεις της κύριας κορυφής είναι μεγαλύτερες σε σύγκριση με αυτές που παρασκευάστηκαν για $5\mu\text{m}$, κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Τα παραπάνω έρχονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία (37) καθώς σε αντίστοιχη έρευνα αναφέρεται πως η αλλαγή στο πάχος της επικάλυψης δεν αλλάζει ουσιαστικά τις φάσεις και τη δομή, αλλά μόνο οι σχετικές εντάσεις των κορυφών μεταβάλλονται.



Εικόνα 6.4: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος (a) καθαρά αποθέματα Sn-Ni πάχους 5μm (b) καθαρά αποθέματα πάχους Sn-Ni 15μm.

Η μορφολογία των καθαρών αποθεμάτων Sn-Ni, όπως προέκυψε από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αλλάζει με τη μεταβολή των επιβαλλόμενων τιμών πυκνότητας ρεύματος. Συγκεκριμένα, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος φαίνεται να οδηγεί σε μικρή αύξηση του μεγέθους των κόκκων. Επισημαίνεται ότι

πληρέστερη και ακριβής εικόνα για τη μεταβολή του μεγέθους των κόκκων σε μεταλλικά υλικά μπορεί να εξακριβωθεί με την τεχνική μικροσκοπίας TEM, ενώ η τεχνική SEM δεν μπορεί να δώσει ασφαλείς σχετικές δομικές πληροφορίες λόγω περιορισμού της μεγέθυνσης που μπορεί να επιτευχθεί. Επομένως, η σύγκριση μικροφωτογραφιών SEM μπορεί να αποδώσει ενδείξεις για το μέγεθος των κρυστάλλων. Στην Εικόνα 6.5 φαίνεται η μικροδομή για αποθέματα με σύσταση 65-35% wt. Sn-Ni, που παρασκευάστηκαν με πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 και 5 A dm⁻².



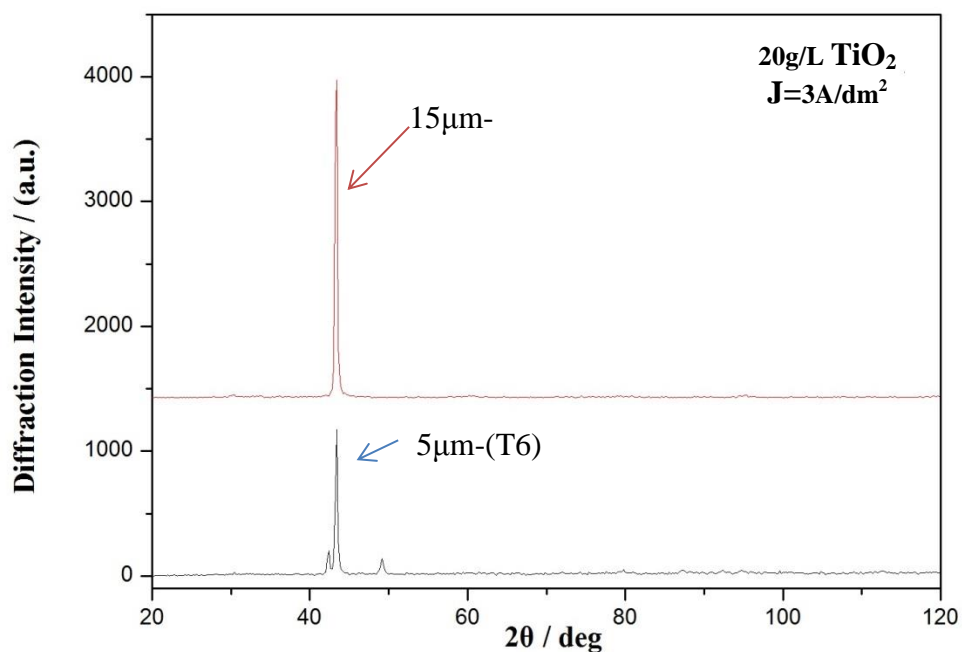
Εικόνα 6.5: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για καθαρό απόθεμα 65-35% wt. Sn-Ni a) $J=5\text{A}/\text{dm}^2$ (x800), b) $J=5\text{A}/\text{dm}^2$ (x4000), c) $J=1\text{A}/\text{dm}^2$ (x800), d) $J=1\text{A}/\text{dm}^2$ (x4000).

Στις Εικόνα 6.5a και c με ανάλυση εικόνας x800 και ανεξάρτητα της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος διαπιστώνεται ότι η επικάλυψη ακολουθεί την μορφολογία του

υποστρώματος. Στις εικόνες με μεγαλύτερη ανάλυση (x4000) (Εικόνα 6.5b και d) είναι δυνατόν να εξαχθούν πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά της επικάλυψης. Έτσι, παρατηρείται πως υπάρχει ομοιομορφία στη μικροδομή των αποθεμάτων και η μορφολογία της επιφάνειας των κόκκων παρουσιάζει την τυπική ανάπτυξη «cauliflower», η οποία συνήθως απαντάται σε μέταλλα και σε κράματα μετάλλων. Επιπλέον, η ανάπτυξη της δομής φαίνεται να πραγματοποιείται σε στρώματα παράλληλα μεταξύ τους, με μικρή μεταβολή του μεγέθους των κόκκων κατά μήκος της επιφάνειας του αποθέματος. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με την υπάρχουσα βιβλιογραφία (103). Τέλος, συγκρίνοντας τις μεγάλες μεγεθύνσεις των δύο αποθεμάτων της Εικόνα 6.5 είναι φανερό ότι μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος οδηγούν σε επιφάνειες με μικρότερη τραχύτητα.

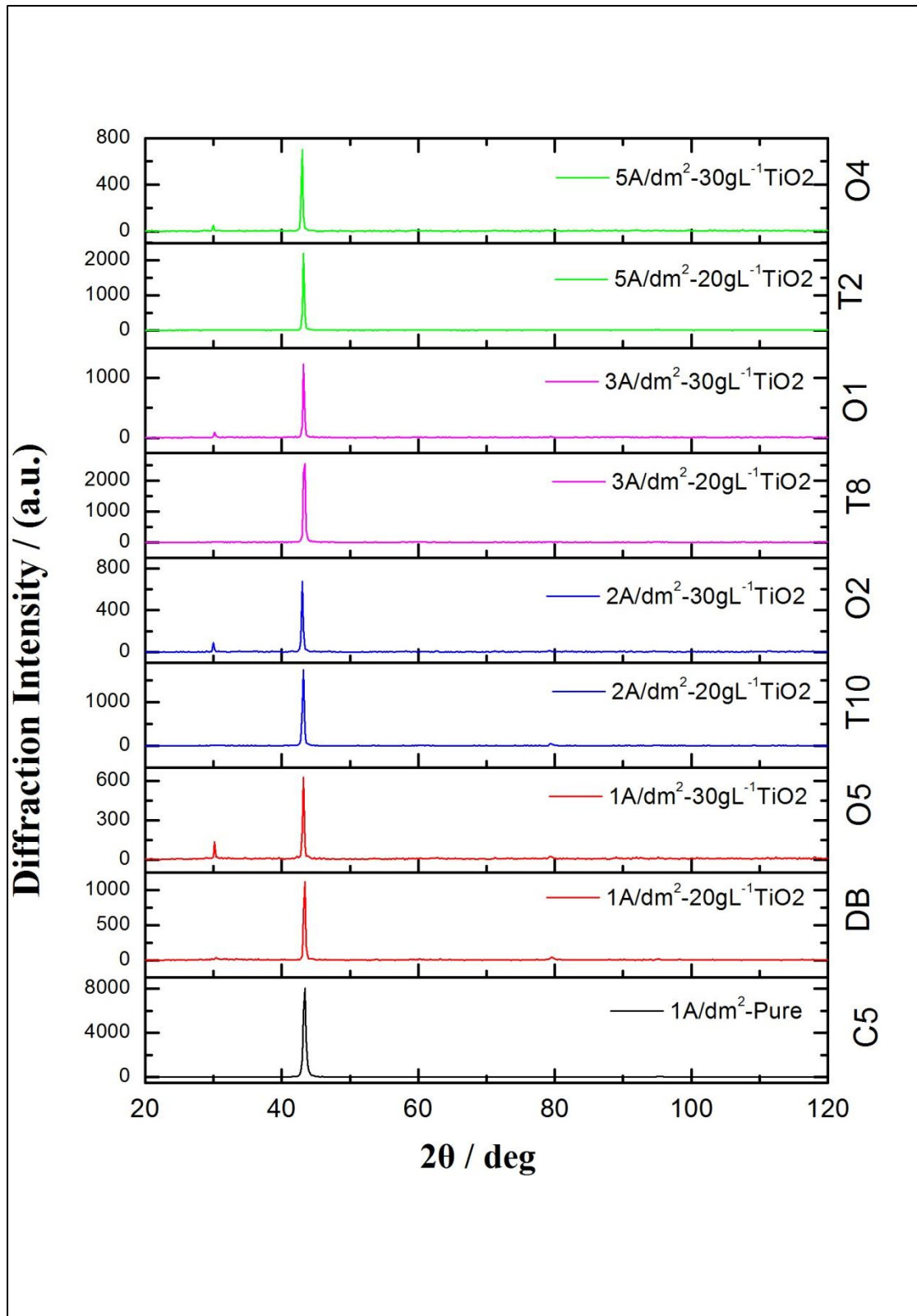
6.3.2. Σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/TiO₂

Σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος παρασκευάστηκαν επικαλύψεις με συγκέντρωση 20g/L TiO₂ στον ηλεκτρολύτη, για διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και για πάχος αποθέματος 5 και 15μm. Όπως και στην περίπτωση των καθαρών αποθεμάτων, έτσι και για τα σύνθετα το πάχος της επικάλυψης επηρεάζει την ένταση των κορυφών, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται μεγαλύτερες εντάσεις κορυφών για τα αποθέματα που έχουν πάχος 15μm. Επίσης, για τα αποθέματα που έχουν πάχος 5μm εμφανίζονται κορυφές περίθλασης του υποστρώματος ορείχαλκου. Στην Εικόνα 6.6 παρατίθεται ένα ενδεικτικό συγκριτικό διάγραμμα αποθεμάτων 5 και 15μm που παρήχθησαν από το ίδιο λουτρό και για την ίδια πυκνότητα ρεύματος.



Εικόνα 6.6: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για επικαλύψεις πάχους 5και 15µm, από ηλεκτρολυτικό διάλυμα με 20g/L TiO₂ και για πυκνότητα ρεύματος 3 A/dm².

Στην Εικόνα 6.7 φαίνεται ένα συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για σύνθετα αποθέματα πάχους 15µm που παρήχθησαν α) από λουτρό με 20g/L TiO₂ και β) από το ίδιο λουτρό με 30g/L TiO₂ και για πυκνότητες ρεύματος 1, 2, 3, 5 A/dm². Παρατίθεται και ένα καθαρό απόθεμα για λόγους σύγκρισης.



Εικόνα 6.7: Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για επικαλύψεις πάχους 15μm,α) για διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και β) για διαφορετική συγκέντρωση TiO₂ στον ηλεκτρολύτη

Προκύπτει ότι αυξάνοντας σταδιακά την συγκέντρωση της τιτανίας στον ηλεκτρολύτη προκαλούνται αλλαγές στην ένταση και στην κρυσταλλική δομή των αποθεμάτων:

- Τη μεγαλύτερη ένταση κορυφής (περίπου 8000 counts) παρουσιάζει το καθαρό απόθεμα στην κύρια κορυφή $2\theta=43,6$.
- Τα αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί σε λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ εμφανίζουν την κύρια κορυφή στις $2\theta=43,6^\circ$ σε όλες τις επιβαλλόμενες πυκνότητες ρεύματος με εντάσεις που κυμαίνονται από 1000-2000 counts.
- Παρατηρείται πως για τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με λουτρό $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ και για χαμηλή πυκνότητα ρεύματος $1-2 \text{ A dm}^{-2}$ εμφανίζεται με μικρή ένταση η κορυφή του Sn για $2\theta= 80^\circ$.
- Τα αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί από λουτρό 30g/L TiO_2 εμφανίζουν την κύρια κορυφή στις $2\theta=43,6^\circ$ για όλες τις επιβαλλόμενες πυκνότητες ρεύματος με μικρότερες εντάσεις που κυμαίνονται από 600-1000 counts.
- Για όλα τα αποθέματα από λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ ανεξαρτήτως της τιμής της πυκνότητας ρεύματος εμφανίζεται ανάμεσα στις 20° και 30° μια μικρής έντασης κορυφή που αντιστοιχεί, επίσης, στην *μετασταθή φάση NiSn* (100). Η ένταση της κορυφής μειώνεται όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος.
- Για το απόθεμα που έχει παρασκευαστεί από λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, η μέγιστη διαλυτότητα του Sn εντός του αποθέματος παρατηρείται για πυκνότητα ρεύματος 1 A dm^{-2} .

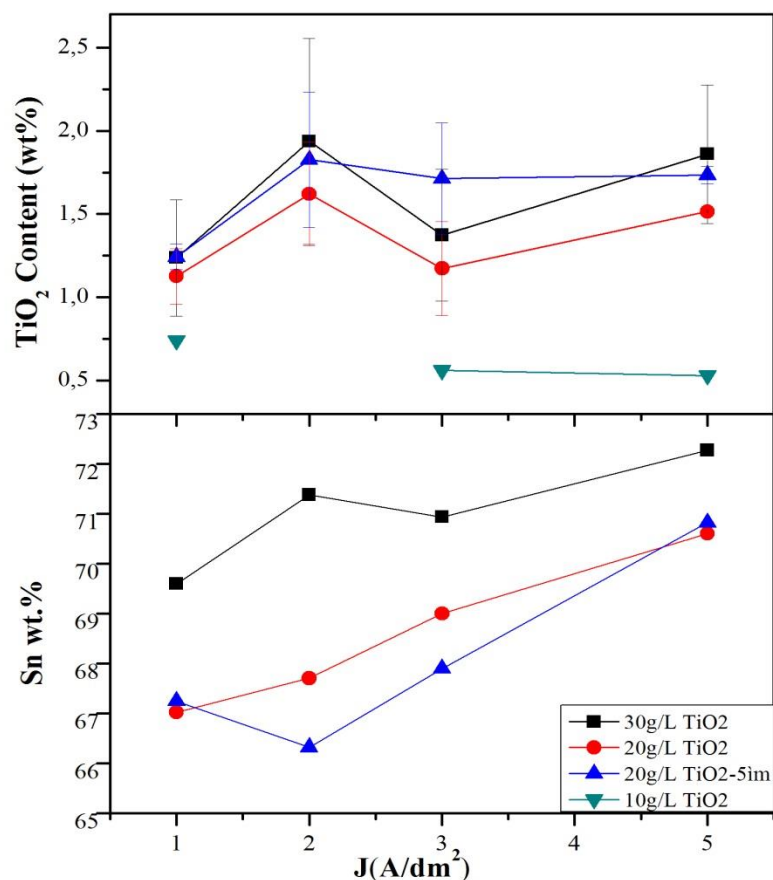
Συμπερασματικά, η αύξηση της συγκέντρωσης της TiO_2 στον ηλεκτρολύτη προκαλεί αλλαγή στην σύσταση και τη δομή των επικαλύψεων. Πιο συγκεκριμένα η αύξηση του ποσοστού TiO_2 οδηγεί σε μείωση της έντασης της κύριας κορυφής της μετασταθούς φάσης και εμφάνιση σε μικρότερες τιμές της γωνίας περίθλασης της μετασταθούς φάσης, γεγονός που δείχνει μεταβολή στο πλέγμα των κρυσταλλιτών Sn-Ni εντός της μήτρας. Συγκεκριμένα δηλώνει ότι η παρουσία των σωματιδίων τιτανίας προκαλεί την πιο γρήγορη πλήρωση του πλέγματος των κρυσταλλιτών από άτομα Ni με αποτέλεσμα την περίσσεια ατόμων Sn, Επίσης, αυτό που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι πως στα σύνθετα αποθέματα η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος προκαλεί αύξηση της έντασης των κύριων κορυφών και μείωση της διαλυτότητας του Sn ($2\theta= 80^\circ$), σε σχέση με τα καθαρά αποθέματα, που συμβαίνει το αντίθετο.

Πρέπει να επισημανθεί πως η ταυτοποίηση φάσεων μέσω περίθλασης ακτίνων X, περιορίζεται από την λεπτοκρυσταλλικότητα του υλικού (χαμηλά counts) και από το ελάχιστο κλάσμα όγκου της κάθε φάσης (τουλάχιστον 2% για τα κρυσταλλικά μεταλλικά υλικά).

6.3.2.1. Προσδιορισμός του ποσοστού συναπόθεσης του TiO₂ στη μήτρα Sn-Ni

Για τον προσδιορισμό της επίδρασης του ποσοστού συναπόθεσης του TiO₂ στη μήτρα Sn-Ni πραγματοποιήθηκαν αποθέσεις με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων Evonic P25 στο ηλεκτρολυτικό λουτρό: 10, 20 και 30 g L⁻¹. Παρασκευάστηκαν αποθέματα πάχους 15μm με διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος από 1-5 A dm⁻² για να διαπιστωθεί αν επηρεάζεται το ποσοστό ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στη μήτρα. Επίσης, παρασκευάστηκαν και δοκίμια πάχους 5μm από λουτρό με 20g L⁻¹ για λόγους σύγκρισης.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων με την τεχνική EDS διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση των νανο-σωματιδίων TiO₂ στον ηλεκτρολύτη επηρεάζει το ποσοστό ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα Sn-Ni (Εικόνα 6.8). Συγκεκριμένα, με την αύξηση της συγκέντρωσης TiO₂ στο λουτρό αυξάνεται το ποσοστό των νανοσωματιδίων που ενσωματώνονται στο απόθεμα σχεδόν ανεξάρτητα της επιβαλλόμενης τιμής πυκνότητας ρεύματος.



Εικόνα 6.8: Μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης του TiO₂ (wt%) και Sn(wt%) στη μήτρα Sn-Ni, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις των σωματιδίων στο λουτρό ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος .

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης wt. % TiO₂ εμφανίζει ανάλογη συμπεριφορά με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος για όλες τις συγκεντρώσεις TiO₂ στο λουτρό. *Ειδικότερα, για την τιμή $J = 2 \text{ A dm}^{-2}$ επιτυγχάνεται το μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης.* Στην έρευνα των Fawzy et al. για το σύστημα Ni/μικρο-σωματιδίων TiO₂ (73) όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται ο ρυθμός ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στη μήτρα του υλικού κάτι που δεν παρατηρείται στην συγκεκριμένη περίπτωση. Η συμπεριφορά όμως που παρατηρείται αυξανόμενης της τιμής της πυκνότητας ρεύματος μπορεί να ερμηνευθεί σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αποτυπώνονται στη Εικόνα 3.2, ειδικότερα η

υπέρταση μεταφοράς φορτίου και συγκέντρωσης φαίνεται να παίζουν καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη της μονοτονίας της συνάρτησης wt % vs J (Ref. 8 Chap. 3).

Όσον αφορά τη μελέτη της μεταβολής του ποσοστού του Sn (wt. %) στο απόθεμα, συμπεραίνεται πως η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος προκαλεί και αύξηση του ποσοστού κασσιτέρου στο απόθεμα. Κάτι τέτοιο επιβεβαιώθηκε και από τα διαγράμματα της περίθλασης των ακτίνων X. Όπως προαναφέρθηκε η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οδηγεί στην πιο γρήγορη πλήρωση των κρυσταλλιτών από άτομα Ni, με αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας του Sn στη μήτρα της επικάλυψης. Ακόμα είναι προφανές πως η αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο λουτρό, οδηγεί σε ακόμη μεγαλύτερη μεταβολή του ποσοστού Sn στο απόθεμα. Όσον αφορά τη σχέση πάχους αποθέματος και μεταβολής του ποσοστού Sn στο απόθεμα, δεν παρατηρούνται ουσιαστικές διαφοροποιήσεις. Τέλος, τα αποθέματα με το βέλτιστο ποσοστό Sn στο απόθεμα, παρασκευάζονται για μικρές τιμές της πυκνότητας ρεύματος $J = 1 - 2 \text{ A dm}^{-2}$.

Αναλυτικότερα, παρατηρείται πως ο μέγιστος βαθμός ενσωμάτωσης επιτυγχάνεται για πυκνότητα ρεύματος ίση με 2 A dm^{-2} σε λουτρό που περιέχει $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$. Είναι αξιοσημείωτο το άλμα στις τιμές του ποσοστού ενσωμάτωσης που καταγράφεται μεταξύ 10 και $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, παρουσιάζοντας σχεδόν διπλάσιο ποσοστό ενσωμάτωσης, κάτι το οποίο δεν αποτυπώνεται έπειτα από την προσθήκη 10 g L^{-1} σε $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ (αποτελέσματα από λουτρό με φορτίο σωματιδίων $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$). Κάποιοι ερευνητές έχουν επισημάνει την ύπαρξη μέγιστου στην καμπύλη συγκέντρωσης σωματιδίων στο λουτρό - ποσοστού ενσωμάτωσης στο απόθεμα, ενώ ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονταν, πέρα του σημείου αυτού το ποσοστό ενσωμάτωσης μειωνόταν λιγότερο ή περισσότερο. Αυτό το μέγιστο αντιστοιχεί στις συνθήκες για τις οποίες ο ρυθμός με τον οποίο τα σωματίδια πλησιάζουν την κάθοδο είναι ίσος με το ρυθμό ενσωμάτωσής τους στο μεταλλικό απόθεμα. Περαιτέρω αύξηση του ρυθμού προσέγγισης των σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει: (α) απομάκρυνση των ήδη προσροφημένων σωματιδίων στην κάθοδο και (β) μείωση του ρυθμού προσρόφησης των νέων σωματιδίων λόγω γεωμετρικών φαινομένων.

Συνεπώς, από τα πειραματικά αποτελέσματα αυτή της εργασίας φαίνεται πως η κρίσιμη ποσότητα TiO_2 στο λουτρό για την παραγωγή αποθεμάτων με ικανοποιητικό ποσοστό ενσωμάτωσης είναι τα 20 g L^{-1} , και για συγκεντρώσεις $\geq 30 \text{ g L}^{-1}$ φαίνεται να έχει

επιτευχθεί ένα μέγιστο. Από τεχνολογικής και τεχνοοικονομικής πλευράς συστήνεται η προσθήκη 20g L^{-1} στον ηλεκτρολύτη.

Από το διάγραμμα της Εικόνα 6.8 παρατηρείται πως από το ίδιο λουτρό με 20g L^{-1} και για τις ίδιες τιμές της πυκνότητας ρεύματος, το ποσοστό ενσωμάτωσης TiO_2 στα αποθέματα των $5\mu\text{m}$ είναι μεγαλύτερο από τα $15\mu\text{m}$ και προσεγγίζει τις τιμές ενσωμάτωσης για λουτρό με 30g L^{-1} ενώ κατά περιπτώσεις τις ξεπερνά ($J=3\text{A dm}^{-2}$). Η αισθητή αυτή διαφοροποίηση υποδηλώνει ενδεχομένως πως ο μηχανισμός ανάπτυξης του αποθέματος και κατ' επέκταση και ο βαθμός ενσωμάτωσης TiO_2 μεταβάλλεται με την αύξηση του πάχους του αποθέματος. Παρόλα αυτά πρέπει να σημειωθεί πως οι μεταβολές αυτές είναι πολύ μικρές και η ανομοιομορφία -μεγάλη τιμή της τυπικής απόκλισης- που υπάρχει στα διαφορετικά σημεία του αποθέματος, δεν μπορούν να δώσουν ολοκληρωμένα συμπεράσματα, για το λόγο αυτό προτείνεται περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου απόθεσης στο ποσοστό εγκλεισμού των νανο-σωματιδίων στο απόθεμα..

Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης σε μεγάλες πυκνότητες ρεύματος $J = 5\text{A dm}^{-2}$ κάτι το οποίο δεν αναμένεται γενικά από την βιβλιογραφία, όπως για σύστημα Ni/μικρο-σωματιδίων TiO_2 (104). Σύμφωνα με τους Fransear et al., ένα μεμονωμένο σωματίδιο ή ένα συσσωμάτωμα θα εγκλειστεί σε μια αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα, εφόσον έρθει σε επαφή με την επιφάνεια της καθόδου και διαθέτει τον απαιτούμενο χρόνο (ανάλογα με το μέγεθός του) ώστε να παραμείνει σε αυτή και τελικά να καλυφθεί από το μεταλλικό πλέγμα. Η συνθήκη αυτή για τον επιτυχή εγκλεισμό των σωματιδίων ευνοείται όταν επιβάλλονται σχετικά χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος (104).

Επιπροσθέτως, οι Banovic et al. (105) και Chen et al. (106) πρότειναν μια ακόμη συνθήκη, βάση της οποίας το ποσοστό των σωματιδίων που εγκλείονται στο μεταλλικό πλέγμα αναμένεται να είναι υψηλό: θεωρούν ότι το ποσοστό των σωματιδίων στη μήτρα μπορεί να αυξηθεί με αύξηση του αριθμού των ενεργών συγκρούσεων «effective collisions» μεταξύ των οξειδίων μετάλλων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε επιβάλλοντας πιο αργούς ρυθμούς ηλεκτροαπόθεσης (π.χ. εφαρμόζοντας μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος), είτε αυξάνοντας τον αριθμό των σωματιδίων στον ηλεκτρολύτη. Η δεύτερη συνθήκη επιβεβαιώνεται και από το σύστημα που περιγράφηκε παραπάνω.

6.3.3. Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών

Στην κύρια κορυφή $2\theta = 43.6^\circ$ της μετασταθούς φάσης SnNi έγινε εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer's για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κόκκων. Στο σύνολο των αποθεμάτων που μελετήθηκαν τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X δείχνουν πως όλα μπορούν να χαρακτηριστούν ως *νανοκρυσταλλικά*. Είναι προφανές πως τα καθαρά αποθέματα έχουν σχεδόν το μισό μέσο μέγεθος κόκκων σε σχέση με τα σύνθετα αποθέματα. Το γεγονός αυτό δείχνει εκ πρώτης όψεως πως η ακινητοποίηση των νανο-σωματιδίων TiO_2 στο απόθεμα οδηγεί σε πιο μεγαλοκρυσταλλικές επικαλύψεις. Στον

Πίνακας 6.2 δίνονται τα αποτελέσματα για το μέσο μέγεθος κόκκων σύμφωνα με κατάλληλους υπολογισμούς, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4.

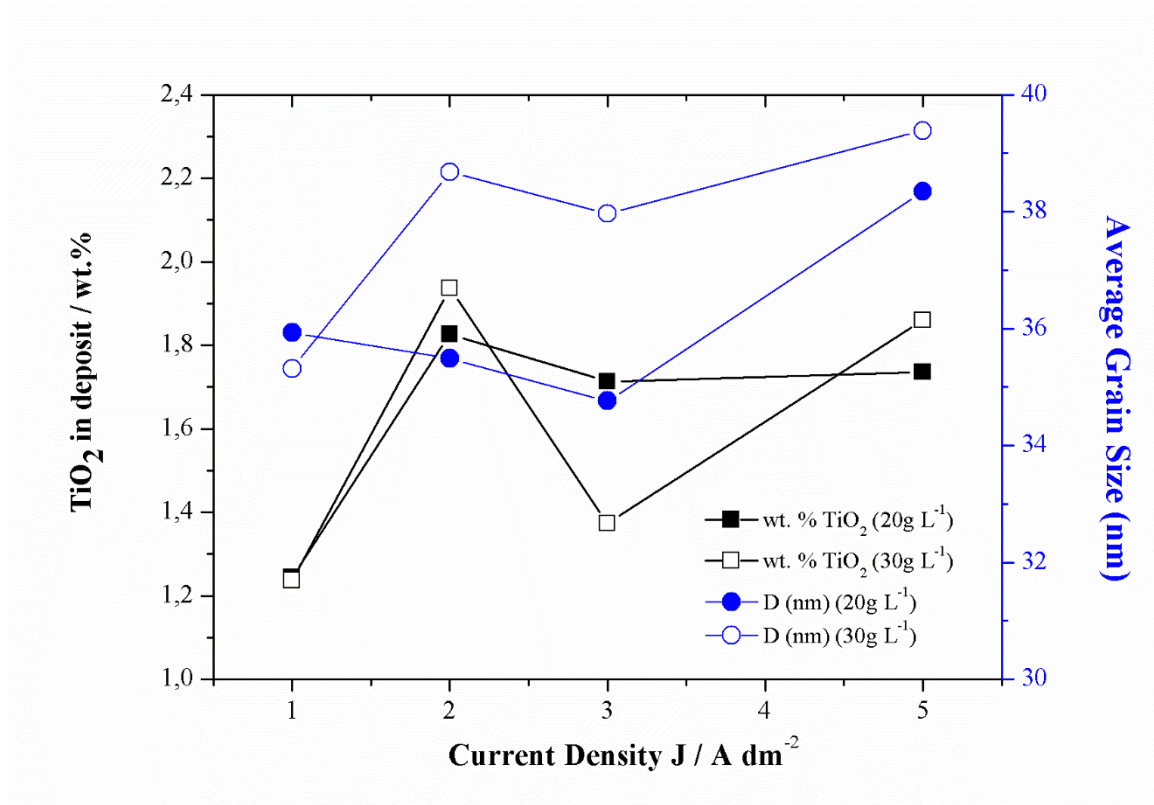
Πίνακας 6.2: Μέσο μέγεθος κόκκων (D nm), καθαρών και σύνθετων αποθεμάτων πάχους 15 μm .

| Sample Name | Powder loading (g L^{-1}) | Current density (A dm^{-2}) | Deposit Thickness (μm) | Average Grain Size (nm) |
|-------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------|
| C5 | 0 | 1 | 15 | 22,86 |
| C9 | 0 | 2 | 15 | 20,64 |
| C7 | 0 | 3 | 15 | 22,03 |
| C3 | 0 | 5 | 15 | 23,30 |
| DB | 20 | 1 | 15 | 35,93 |
| T10 | 20 | 2 | 15 | 35,48 |
| T8 | 20 | 3 | 15 | 34,75 |
| T3 | 20 | 5 | 15 | 38,34 |
| O5 | 30 | 1 | 15 | 35,31 |
| O2 | 30 | 2 | 15 | 38,67 |
| O1 | 30 | 3 | 15 | 37,96 |
| O4 | 30 | 5 | 15 | 39,38 |

Ένας ακόμη παράγοντας που υπεισέρχεται στη μεταβολή του μέσου μεγέθους των κόκκων είναι η πυκνότητα ρεύματος. Από τον Πίνακα 6.2, για τα καθαρά αποθέματα φαίνεται πως δεν υπάρχουν αξιοσημείωτες μεταβολές του μέσου μεγέθους (20-23

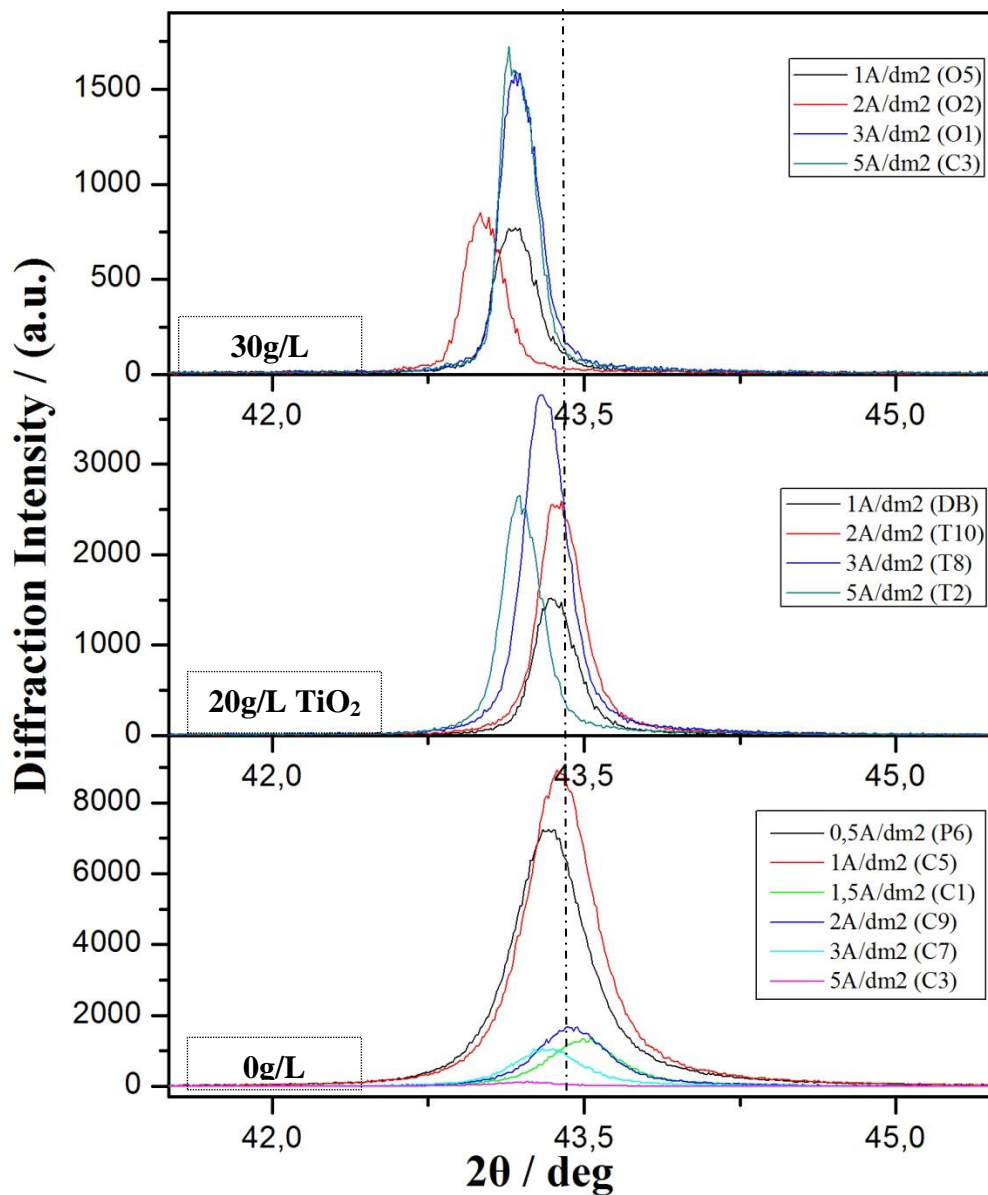
nm) των κόκκων σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος. Από την Εικόνα 6.9 παρατηρούνται τα εξής για τα σύνθετα αποθέματα από λουτρό με 20g/L και 30g/L:

- με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος από 1, 2, έως 3 A dm⁻², τα αποθέματα που παρασκευάζονται από λουτρό με 20g/L, δεν παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή στο μέσο μέγεθος των κόκκων, ενώ τα αποθέματα από λουτρό με 30g/L παρουσιάζουν αύξηση στο μέσο μέγεθος των κόκκων. Αυτό ενδεχομένως δείχνει τον διαφορετικό μηχανισμό ανάπτυξης των κόκκων.
- Για J=5A dm⁻², και στις δυο περιπτώσεις (όπως και στο καθαρό απόθεμα) παρατηρούνται τα μεγαλύτερα μεγέθη κόκκων, κάτι που δείχνει πως αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης του αποθέματος προκαλεί και αύξηση του μεγέθους των κόκκων. Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με αναφορές στη βιβλιογραφία όπου η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οδηγεί σε μεγαλοκρυσταλλικότερα μεταλλικά αποθέματα (107).
- Για J=2A dm⁻², το ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂ έχει την μεγαλύτερη τιμή και για τα δυο είδη αποθεμάτων. Το μέσο μέγεθος κόκκων παρόλα αυτά είναι πολύ μικρότερο για το απόθεμα από λουτρό με 20g/L σε σχέση με το απόθεμα από λουτρό με 30g/L.



Εικόνα 6.9: Μεταβολή του μέσου μεγέθους των κόκκων (D nm) και της περιεκτικότητας των αποθεμάτων σε νανο-σωματίδια TiO_2 (wt.%), συναρτήσει της περιεκτικότητας του ηλεκτρολύτη σε σωματίδια TiO_2 .

Η Εικόνα 6.10 δείχνει τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X καθαρών και σύνθετων αποθεμάτων πάχους 15 μm , χαρακτηρισμένα ως προς την κύρια κορυφή $2\theta \approx 43.6^\circ$. Παρατηρείται μετατόπιση της κύριας κορυφής με την προσθήκη TiO_2 σε μικρότερες γωνίες περίθλασης, ενώ αύξηση της συγκέντρωσης TiO_2 στο λουτρό, προκαλεί ακόμα μεγαλύτερη μετατόπιση. Αυτή η μετατόπιση δηλώνει την μεταβολή των παραμέτρων του πλέγματος των κόκκων του διμερούς κράματος. Επίσης, η προσθήκη TiO_2 προκαλεί μείωση του εύρους της καμπύλης, δηλαδή αύξηση του μεγέθους των κόκκων του κράματος.

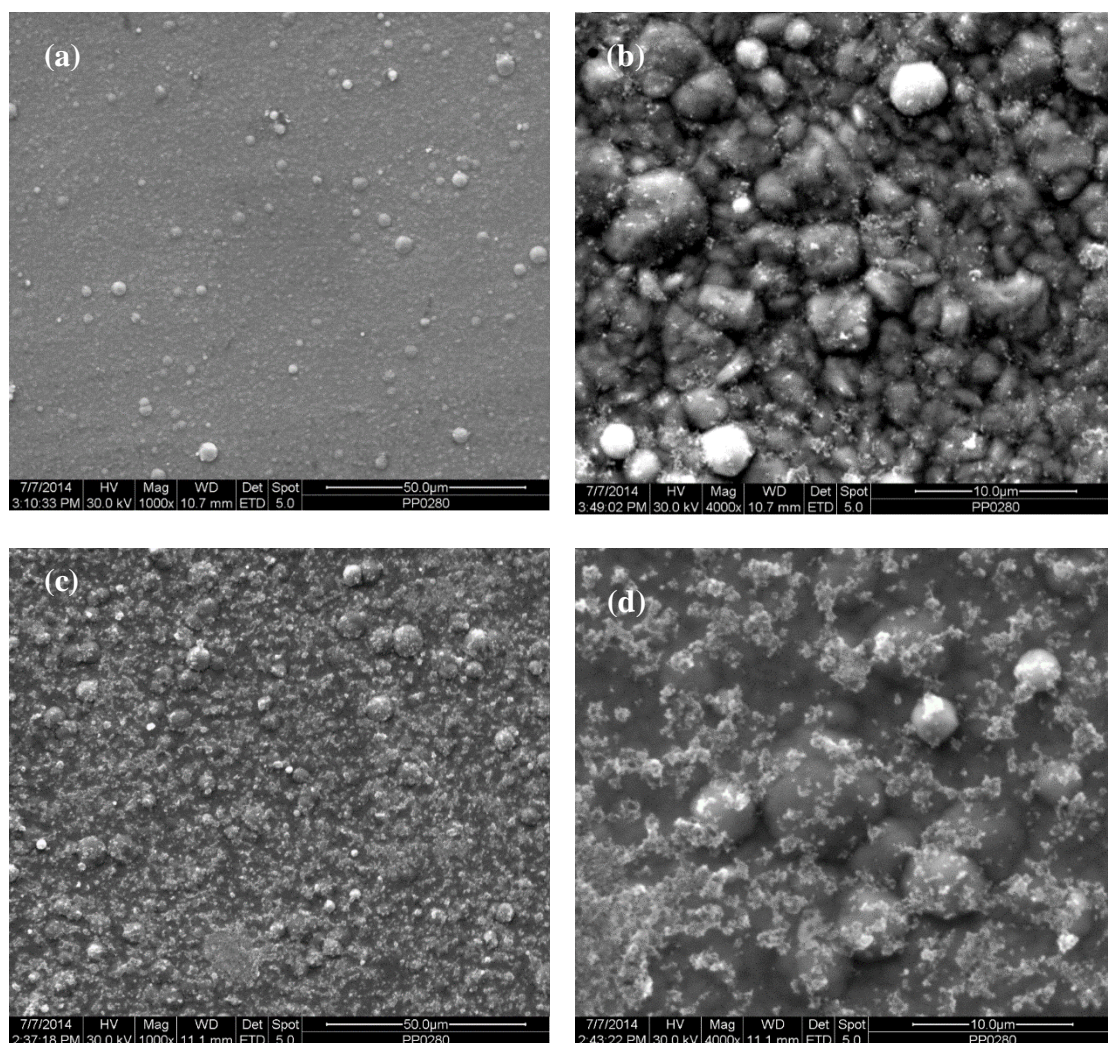


Εικόνα 6.10: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για καθαρά και σύνθετα αποθέματα, ως προς την κύρια κορυφή $2\theta = 43.6^\circ$.

6.3.4. Μορφολογία σύνθετων αποθεμάτων

Η μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni με νανο-σωματίδια TiO_2 μελετήθηκε με την χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων με Evonik P₂₅ TiO_2 χαρακτηρίζεται από

σφαιροειδείς κόκκους προσδίδοντας στην κρυσταλλική επιφάνεια δομή γνωστή και ως «cauliflower» λόγω της χαρακτηριστικής μορφής τύπου "κουνουπιδιού". Οι δομές αυτές είναι σφαιρικές, χωρίς σαφή όρια κόκκων με διαφορετικά μεγέθη κατά μήκος της επιφάνειας και επιφέρουν μια matt όψη στην επικάλυψη, από οπτική πλευρά, σε αντίθεση με τα καθαρά γυαλιστερά αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες (Εικόνα 6.5b, d).



Εικόνα 6.11: Μικρογραφίες SEM δευτερογενών ηλεκτρονίων των επιφανειών σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-TiO₂ από λουτρό με 20 g L⁻¹ TiO₂ έπειτα από την επιβολή J = 1 A dm⁻² (a) (DB) x1000 (b) (DB) x 4000 και J = 5 A dm⁻² (c) (T2) x1000 (d) (T2) x 4000.

Συγκρίνοντας τις μικρογραφίες SEM των σύνθετων επικαλύψεων της Εικόνα 6.11, που έχουν παρασκευαστεί από λουτρό με το ίδιο φορτίο σωματιδίων αλλά διαφορετική πυκνότητα ρεύματος, παρατηρείται ότι οι μικρότερες τιμές J έχουν ως αποτέλεσμα επικαλύψεις με εμφανέστερα όρια κόκκων και λιγότερες δομές cauliflower. Συγκεκριμένα, στο απόθεμα από λουτρό με 20 g L⁻¹ TiO₂ και J = 1 A dm⁻²,

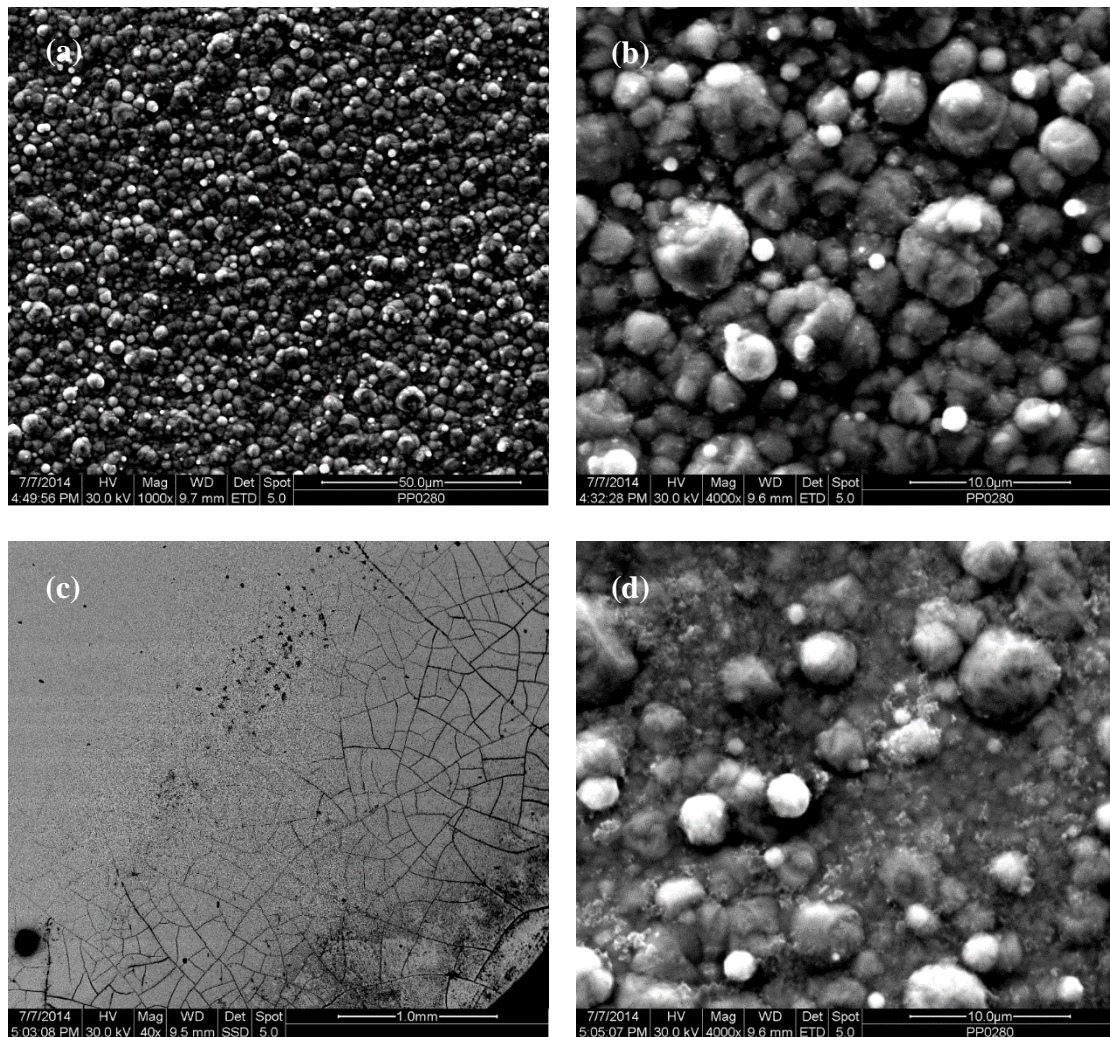
(DB), Εικόνα 6.11a, παρατηρείται ομοιομορφία στη δομή με φαινόμενη κατανομή κόκκων 2-5μm στην επιφάνεια του υλικού, ενώ παρατηρούνται σε τυχαίες θέσεις μεγαλύτερης κοκκομετρίας πολυκρυσταλλίτες μεγέθους 8-10μm. Στην Εικόνα 6.11 (b), σε μεγαλύτερη μεγέθυνση φαίνονται κάποια *νεφελώματα* (flakes). Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης δεν επιτρέπει την στοιχειακή ανάλυση σε τόσο μεγάλες μεγεθύνσεις, αλλά σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (105) για σύνθετα ηλεκτρολυτικά αποθέματα Ni-TiO₂, τα *νεφελώματα* αυτά αντιστοιχούν σε νανοσωματίδια TiO₂.

Στην Εικόνα 6.11c, για το απόθεμα από λουτρό με 20 g L⁻¹ TiO₂ και J = 5 A dm⁻², (T2) παρατηρείται αρκετά διαφορετική μορφολογία σε σχέση με το απόθεμα με τη χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, τα flakes φαίνεται να έχουν πολύ μεγαλύτερες διαστάσεις και καλύπτουν όλη την επιφάνεια του αποθέματος. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση διακρίνονται αμυδρά οι σφαιροειδείς δομές, μεγαλύτερης φαινόμενης κοκκομετρίας σε σχέση με το απόθεμα με τη χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος. Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση EDS(x800) το απόθεμα έχει πολύ μεγαλύτερο ποσοστό τιτανίας που δικαιολογεί τη διαφορετική του μορφολογία (Πίνακας 6.3).

Πίνακας 6.3: Στοιχειακή ανάλυση για το απόθεμα T2-Εικόνα 6.11

| | edge | center | edge | Μέση τιμή | Τυπική Απόκλιση |
|------------------------|-------|--------|-------|-----------|-----------------|
| Sn | 70,8 | 70,42 | 70,78 | 70,6 | 0,18 |
| Ni | 27,47 | 27,78 | 27,54 | 27,66 | 0,12 |
| TiO₂ | 1,73 | 1,8 | 1,67 | 1,73 | 0,05 |

Στην Εικόνα 6.12 στο απόθεμα με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά 30 g L⁻¹ TiO₂ και J = 1 A dm⁻², (O5), παρατηρείται ομοιομορφία στην δομή με φαινόμενη κοκκομετρία πολυκρυσταλλιτών μεγέθους 4-6μm σε όλη την επιφάνεια του υλικού ενώ παρατηρούνται σε τυχαίες θέσεις μεγαλύτερης κοκκομετρίας πολυκρυσταλλίτες 8-10μm. Η δομή είναι παρόμοια με του αποθέματος από 20 g L⁻¹ TiO₂ και J = 1 A dm⁻², (DB), με τη διαφορά πως τα σωματίδια μεγαλύτερης κοκκομετρίας είναι περισσότερα για το O5 ενώ τα *νεφελώματα* (flakes) ακόμα και σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, φαίνονται ελάχιστα. Η επιφάνεια φαίνεται πιο τραχιά, ενώ τα όρια των κόκκων είναι πιο ευδιάκριτα.



Εικόνα 6.12: Μικρογραφίες SEM δευτερογενών ηλεκτρονίων των επιφανειών σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-TiO₂ από λουτρό με 30 g L⁻¹ TiO₂ έπειτα από την επιβολή J = 1 A dm⁻² (a) (O5) x 1000 (b) (O5) x 4000, και J = 5 A dm⁻² (c) (O4) x40 (d) (O4) x4000.

Στην Εικόνα 6.12d για το απόθεμα από λουτρό με 30 g L⁻¹ TiO₂ και J = 5 A dm⁻², (O4) εντοπίζονται περισσότερες γυμνές περιοχές από σωματίδια που οφείλονται κατά κύριο λόγο στην υψηλή ταχύτητα κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος σε αντίθεση με τη μικρή τιμή πυκνότητας ρεύματος (J= 1 A dm⁻²) που επιβλήθηκε στο απόθεμα της Εικόνα 6.12b. Από τις μικρογραφίες διακρίνεται με δυσκολία η παρουσία των flakes νανο-σωματιδίων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ομοιόμορφη διασπορά του TiO₂ στην επιφάνεια των αποθεμάτων αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τις φωτοκαταλυτικές και υπερυδρόφιλες ιδιότητες αυτών των επικαλύψεων. Επιπλέον, τόσο το υψηλό ποσοστό συναπόθεσης όσο και η ομοιόμορφη διασπορά των νανο-σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα

αναμένεται να προκαλέσουν τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων σε σχέση με τα απλά αποθέματα Sn-Ni, όπως θα παρουσιαστεί σε επόμενο κεφάλαιο.

7. ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Sn-Ni/NANO-TiO₂ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Σύνθετα Sn-Ni/νανο-TiO₂ αποθέματα παρασκευάστηκαν ηλεκτρολυτικά με την χρήση παλμικού ρεύματος σε ορειχάλκινα δοκίμια από εμπορικό λουτρό GalvaLoy NS11. Μελετήθηκε το ποσοστό ενσωμάτωσης των νανο-σωματιδίων TiO₂ στη μεταλλική μήτρα, η δομή και η μορφολογία, ως συνάρτηση του τύπου επιβαλλόμενου ρεύματος, της συχνότητας παλμικού ρεύματος, και των τιμών J_p , για σταθερή τιμή $d.c.=50\%$. Για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας των σύνθετων αποθεμάτων, χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Το ποσοστό συναπόθεσης των νανο-σωματιδίων στην επιφάνεια των επικαλύψεων προσδιορίστηκε με χρήση της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας ακτίνων X (EDS) (Κεφάλαιο 4). Τέλος, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών προσδιορίστηκε από τη σχέση Debye-Scherrer.

7.1. Εισαγωγή

Οι έρευνες των τελευταίων δεκαετιών (Κεφάλαιο 3) αλλά και τα αποτελέσματα αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας (Κεφάλαιο 6) υποδεικνύουν πως ο εγκλεισμός στερεών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα του νικελίου επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης. Η επίδραση αυτή όμως γίνεται εντονότερη όταν η ηλεκτρολυτική παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων νικελίου πραγματοποιείται με την εφαρμογή του παλμικού ρεύματος (108). Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε αντίθεση με άλλα ενισχυτικά μέσα, όπως SiC, Al₂O₃, ZrO₂ WC και άνθρακα με δομή διαμαντιού, οι αναφορές στη βιβλιογραφία για την ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανο-σωματιδίων TiO₂ σε μεταλλικές μήτρες με βάση το Νικέλιο με την επιβολή παλμικού ρεύματος είναι περιορισμένες (108), ενώ διακρίνεται γενικότερα έλλειψη μιας συστηματικής μελέτης της επίδρασης των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος στη δομή των σύνθετων αποθεμάτων (108)- (109), ενώ καμία αναφορά δεν γίνεται για το σύστημα κασσιτέρου – νικελίου.

Όπως διαπιστώθηκε από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση του Κεφαλαίου 2, η επιβολή του παλμικού ρεύματος διαφοροποιεί το μηχανισμό της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου, διαταράσσοντας τα φαινόμενα προσρόφησης και εκρόφησης των διαφόρων χημικών ειδών στην περιοχή του καθολύτη, εξαιτίας της μεταβολής των παραμέτρων

του παλμικού ρεύματος. Ειδικότερα, με κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος είναι δυνατόν να προκαλείται είτε μεσαίας τάξης είτε έντονη διαταραχή της διεργασίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης στην αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα (110). Επιπλέον, η χρήση παλμικών ρευμάτων κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα μεταβάλλει σημαντικά το μηχανισμό ενσωμάτωσης, τα ποσοστά συναπόθεσης και τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων (108). Συνεπώς, ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών είναι καθοριστικός τόσο για τη μορφολογία, τα δομικά χαρακτηριστικά και το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μήτρα, όσο και για τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων (108).

Σημαντικός αριθμός των εργασιών μελετά την επίδραση των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος, όπως του κύκλου φόρτισης – εκφόρτισης (duty cycle: d.c.), της συχνότητας παλμών (ν), του χρόνου απόθεσης (T_{on}) και μη απόθεσης (T_{off}), στα δομικά χαρακτηριστικά των μεταλλικών αποθεμάτων, παρασκευασμένων από λουτρά διαφόρων τύπων με ή χωρίς την προσθήκη οργανικών προσθέτων (110).

Στην πραγματικότητα όμως τα πειραματικά αποτελέσματα από τις διαφορετικές ερευνητικές ομάδες, ακόμη και στο ίδιο σύστημα ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου, είναι δύσκολο να συγκριθούν, και κάποιες φορές είναι αντικρουόμενα. Αυτό παρατηρείται εξαιτίας: (α) της πολυπλοκότητας της ίδια της διαδικασίας ηλεκτροαπόθεσης, (β) του πλήθους των πειραματικών παραμέτρων που εμπλέκονται στην ηλεκτρολυτική απόθεση με την επιβολή παλμικού ρεύματος, και (γ) της έλλειψης μιας κοινά αποδεκτής «πρότυπης» διαδικασίας μελέτης των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος (PC) (111). Όσον αφορά την τρίτη διαπίστωση, οι περισσότεροι ερευνητές συνήθως μελετούν την επίδραση είτε του duty cycle, είτε της συχνότητας παλμών (ν) στη δομή και στις ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων. Παρ' όλα αυτά, όπως καταγράφηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο (§2.4.2), αυτές οι παράμετροι προκύπτουν έμμεσα από μαθηματικές σχέσεις των κύριων παραμέτρων του παλμικού ρεύματος (J_p , T_{on} , T_{off}), συνεπώς δεν αντανακλούν την επίδραση των T_{on} και T_{off} σε όλη τη διάρκεια της απόθεσης.

Στην έρευνα των E. Raub et al. που δημοσιεύτηκε το 1985 μελετήθηκε η επίδραση του παλμικού ρεύματος στην ηλεκτροαπόθεση 16 διμερών κραμάτων, ανάμεσα στα οποία ήταν και το σύστημα Sn-Ni. Η έρευνα έδειξε πως για την ηλεκτροαπόθεση διμερών κραμάτων δεν είναι δυνατή, στα πλαίσια μαθηματικών υπολογισμών, να

γίνονται ακριβείς παρατηρήσεις για την ηλεκτροκρυστάλλωση των κραμάτων με παράλληλη εκφόρτιση των συστατικών τους (112). Σύμφωνα με τη μελέτη, αυτό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των διεργασιών προσρόφησης στην επιφάνεια της καθόδου, οι οποίες δεν καθορίζουν συχνά σε καθοριστικό βαθμό τις διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ταυτόχρονης εκφόρτισης των συστατικών στοιχείων. Συμπεράναν ότι στην ηλεκτροαπόθεση κραμάτων όλες οι ιδιότητες των στρωμάτων που αποτίθενται μπορούν να αλλάξουν σε τέτοιο βαθμό από την χρήση συνεχούς ρεύματος που όλες οι επιδράσεις του παλμικού ρεύματος, καλύπτονται. Από την άλλη πλευρά, αποδείχθηκε δυνατή με χρήση παλμικού ρεύματος, ιδίως με αναστροφή του παλμικού ρεύματος, η εκρόφιση ξένων προσροφημένων σωματιδίων εξαλείφοντας έτσι την κυρίαρχη επίδραση που έχουν στην χρήση συνεχούς ρεύματος.

Επίσης η ομάδα του S. Stichleutner et al το 2014 δημοσίευσε τα αποτελέσματα της έρευνας της για την επίδραση του παλμικού ρεύματος σε κράματα Sn-Ni.

Έτσι, βασισμένοι στις προηγούμενες έρευνες που παρατέθηκαν με βάση την επιβολή του παλμικού ρεύματος και σε μια προσπάθεια διεύρυνσης της μελέτης των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-TiO₂ υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος, στο κεφάλαιο αυτό επιχειρείται η μελέτη της επίδρασης των κυριότερων παραμέτρων του παλμικού ρεύματος: συχνότητα παλμών (ν), χρόνος απόθεσης (Ton), χρόνος μη απόθεσης (Toff) και μέγιστης πυκνότητας παλμών (Jp), στη διαδικασία παρασκευής σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-TiO₂. Απώτερο στόχο αποτελεί ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών παραγωγής των αποθεμάτων ως προς τη μορφολογία, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του κράματος, το ποσοστό ενσωμάτωσης και τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων.

7.2. Συνοπτική Πειραματική Μεθοδολογία

Οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής όλων των αποθεμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1: Σύνοψη πειραματικών συνθηκών παρασκευής απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-TiO₂ με επιβολή Παλμικού Ρεύματος.

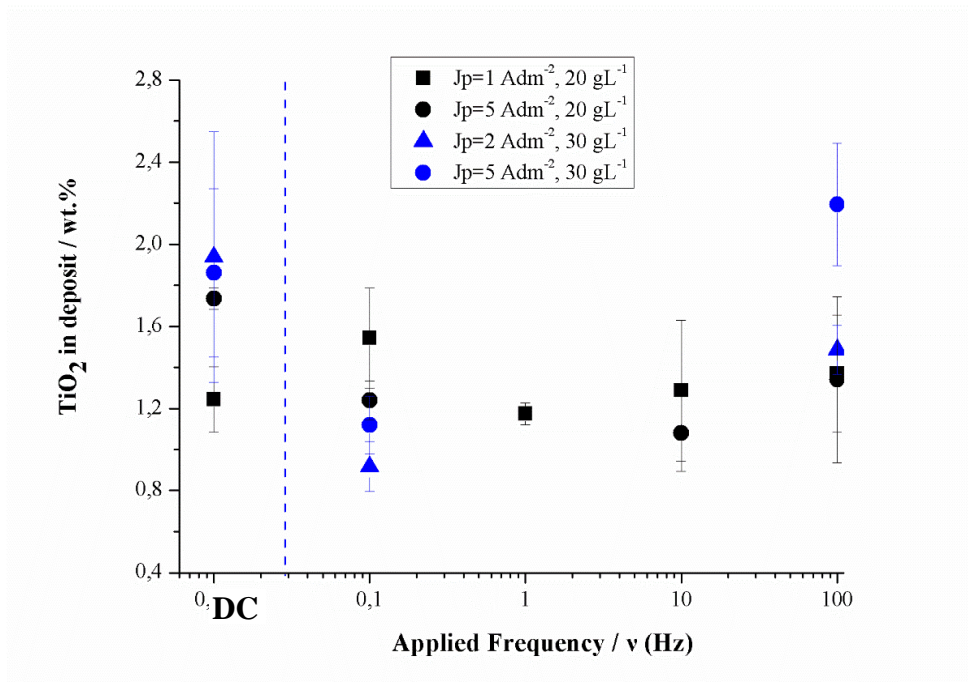
| Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης | Τιμές |
|-----------------------|-------|
|-----------------------|-------|

| | | | |
|---|---------------------|---|---|
| Σκόνη TiO ₂ (d _m = 21nm) | 20 και 30g/L | | |
| Θερμοκρασία (°C) | 69±1 | | |
| Μαγνητική ανάδευση (rpm) | 250-280 | | |
| Τύπος Ρεύματος | PC | | |
| Duty cycle (d.c) | 50% | | |
| Συχνότητα (ν) | 0.1, 1, 10, 100 Hz | | |
| T _{on} = T _{off} | 5000, 500, 50, 5 ms | | |
| pH | 4-4,6 | | |
| Πυκνότητα Ρεύματος J _p (A dm ⁻²) | 1 | 2 | 5 |

7.3. Επίδραση της συχνότητας παλμών

7.3.1. Επίδραση της συχνότητας παλμών στο ποσοστό ενσωμάτωσης

Στην Εικόνα 7.1 παρουσιάζεται η μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης (wt. %) νανο-σωματιδίων TiO₂ στα σύνθετα αποθέματα ως συνάρτηση της συχνότητας παλμών, σε διάφορες τιμές J_p και για διαφορετική ποσότητα τιτανίας στο λουτρό 20 g L⁻¹ και 30 g L⁻¹. Έτσι, για το λουτρό με 20 g L⁻¹ οι τιμές που παρουσιάζονται είναι J_p= 1 και 5 A dm⁻², ενώ για το λουτρό με 30 g L⁻¹ είναι J_p= 2 και 5 A dm⁻². Η επιλογή αυτή έγινε βάσει των αποτελεσμάτων έπειτα από την επιβολή συνεχούς ρεύματος και θα αναλυθεί στο κεφάλαιο των μηχανικών ιδιοτήτων.



Εικόνα 7.1: Μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης του TiO₂ (wt. %) στη κραματική μήτρα ως συνάρτηση της συχνότητας παλμών για διαφορετικές τιμές J_p (1-5 A dm⁻²) και συγκέντρωσης TiO₂ στο λουτρό. Όλα τα αποθέματα είχαν πάχος 15μm.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας EDS διαπιστώθηκε ότι:

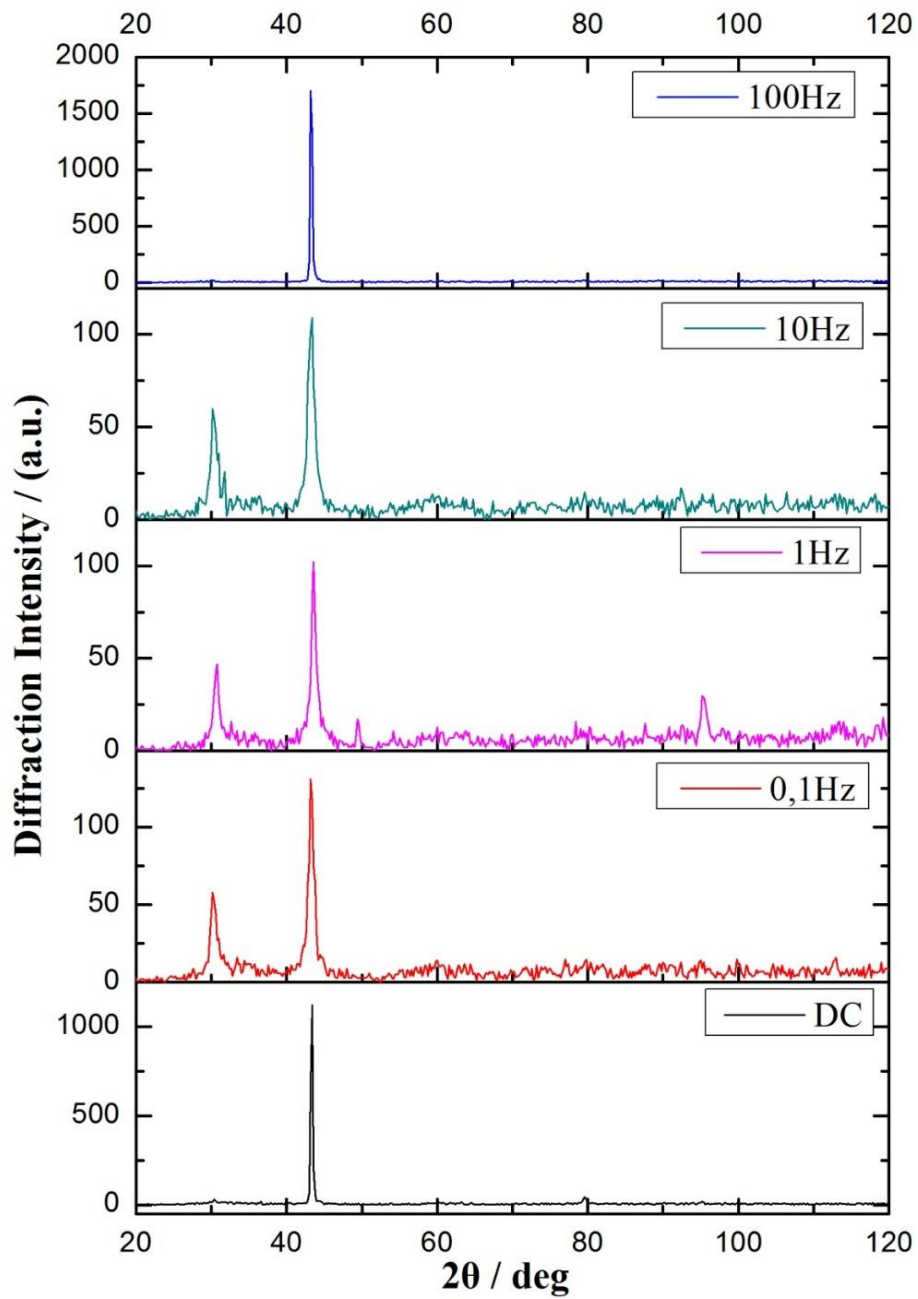
- Το ποσοστό των νανο-σωματιδίων TiO_2 στη μήτρα δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές με την εφαρμογή του παλμικού ρεύματος έναντι του συνεχούς. Η παρατήρηση αυτή δεν βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων ερευνών που αφορούν σύνθετα ηλεκτρολυτικά αποθέματα Ni/SiC και Ni/WC, και υποστηρίζουν πως η εφαρμογή παλμικού ρεύματος οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το συνεχές (113), (114), (115), (116)
- Επίσης, διαπιστώνεται ότι στο λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ η επιβολή αυξανόμενων τιμών συχνότητας παλμών οδηγεί σε μείωση του εγκλεισμού των νανο-σωματιδίων στο απόθεμα, για μικρές τιμές του J_p , ενώ η εφαρμογή χαμηλών παλμών οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα ακόμα και σε σύγκριση με το συνεχές.
- Αντιθέτως στο λουτρό με 30g/L TiO_2 η επιβολή υψηλών συχνοτήτων (100Hz) οδηγεί σε αυξημένο ποσοστό ενσωμάτωσης νανο-σωματιδίων TiO_2 στη μήτρα, ανεξαρτήτως J_p .
- Χαρακτηριστικά, το υψηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης νανο-σωματιδίων TiO_2 στη μήτρα ($1.54 \pm 0.24 \text{ wt. \%}$) παρατηρείται για $J_p = 1 \text{ A dm}^{-2}$ και συχνότητα παλμών $\nu = 0.1 \text{ Hz}$ και για λουτρό με 30g/L TiO_2 το υψηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης νανο-σωματιδίων TiO_2 στη μήτρα ($2.19 \pm 0.29 \text{ wt \%}$) παρατηρείται για $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$ και συχνότητα παλμών $\nu = 100 \text{ Hz}$.

Δεδομένου ότι ο κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης $d.c=50\%$ διατηρήθηκε σταθερός για τις διαφορετικές τιμές συχνότητας που επιβλήθηκαν, δηλαδή ο χρόνος απόθεσης ήταν ίσος με το χρόνο μη απόθεσης ($T_{on}=T_{off}$), φαίνεται ότι ο κρίσιμος παράγοντας στη διαδικασία ενσωμάτωσης είναι η περίοδος του παλμού (T) στην οποία ολοκληρώνεται ένας κύκλος της απόθεσης. Επομένως, τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι για μικρότερο φορτίο στο λουτρό και για χαμηλές τιμές J_p μεγάλοι χρόνοι περιόδου T ($\nu=1/T$), και άρα μεγάλοι χρόνοι T_{on} και T_{off} συνδέονται με ενισχυμένο ποσοστό ενσωμάτωσης. Αντιθέτως για μεγαλύτερο φορτίο στο λουτρό μικροί χρόνοι περιόδου T

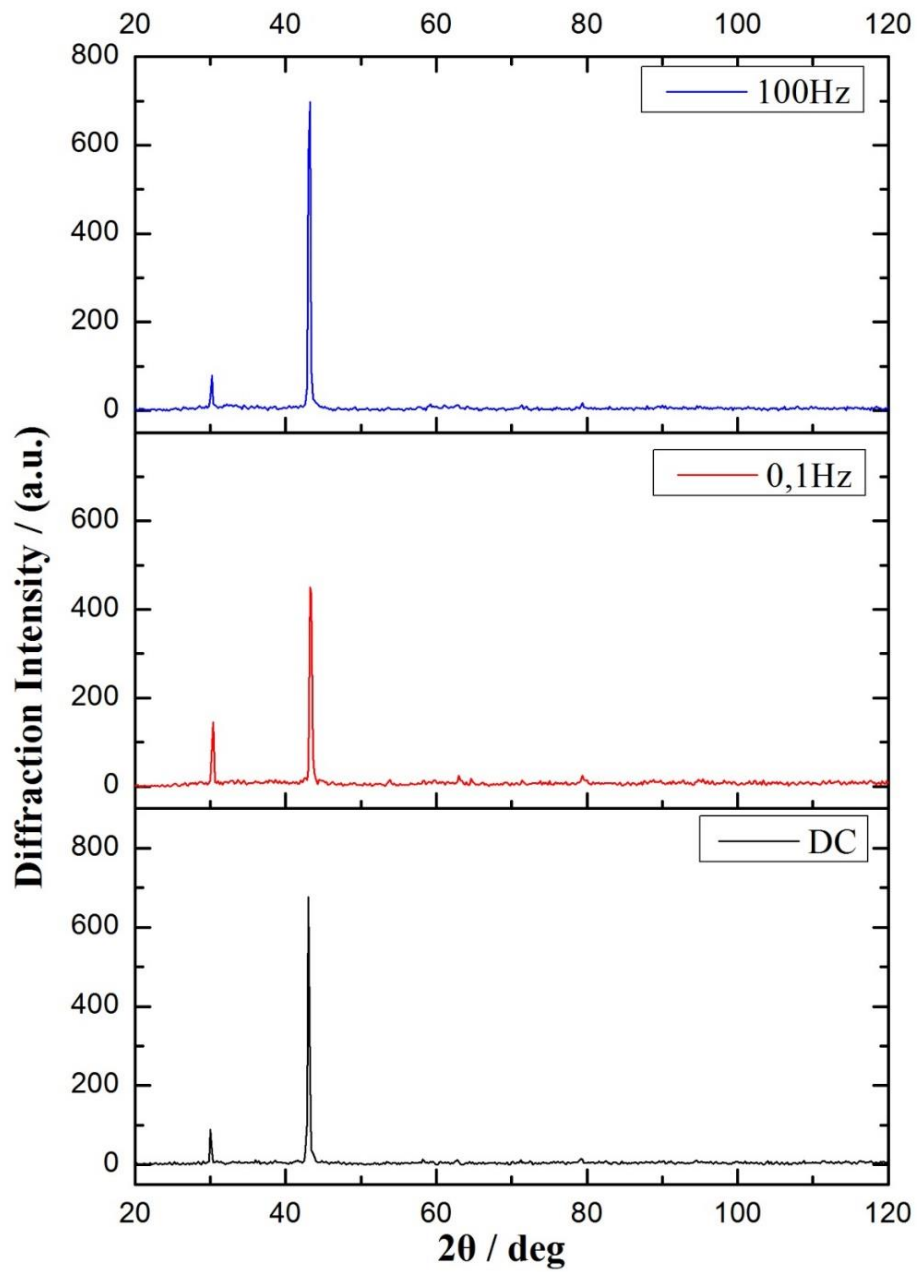
$(\nu=1/T)$, και άρα μικροί χρόνοι T_{on} και T_{off} συνδέονται με ενισχυμένο ποσοστό ενσωμάτωσης.

7.3.2. Επίδραση της συχνότητας παλμών στη δομή απλών και σύνθετων αποθεμάτων

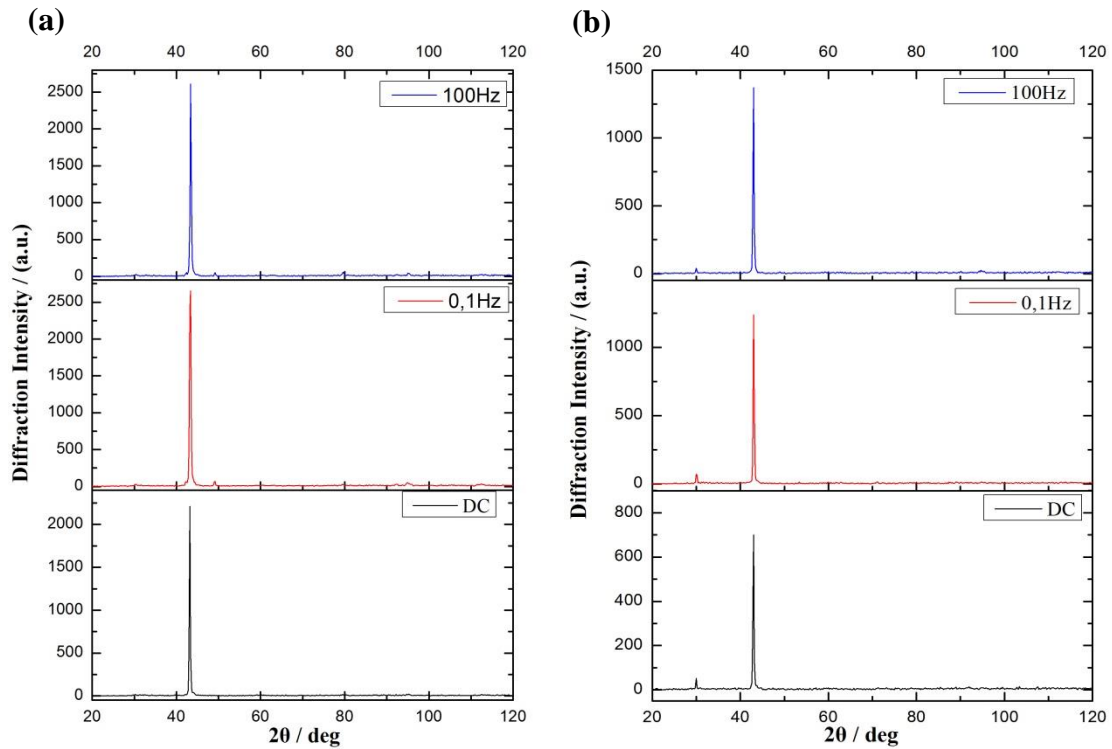
Η επίδραση της τεχνικής του παλμικού ρεύματος (PC) στο μέσο μέγεθος των κόκκων των σύνθετων αποθεμάτων, ως συνάρτηση της συχνότητας παλμών (ν), για επιλεγμένες συνθήκες πυκνότητας ρεύματος (J_p) συνοψίζεται στα διαγράμματα που ακολουθούν. Στις Εικόνα 6.7, Εικόνα 7.3 και Εικόνα 7.4 δίνονται συγκριτικά διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για σύνθετα αποθέματα με χρήση παλμικού ρεύματος πάχους 15 μm που παρήχθησαν από λουτρό με 20 g L^{-1} και 30 g L^{-1} TiO_2 για διαφορετικές τιμές J_p . Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε και ένα σύνθετο απόθεμα με χρήση συνεχούς ρεύματος για λόγους σύγκρισης.



Εικόνα 7.2: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/νανο-TiO₂ από λουτρό με 20g/L TiO₂, J_p=1 A dm⁻² και d.c=50%.



Εικόνα 7.3: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/νανο-TiO₂ από λουτρό με 30g/L TiO₂, J_p=2 A dm⁻² και d.c.=50%.

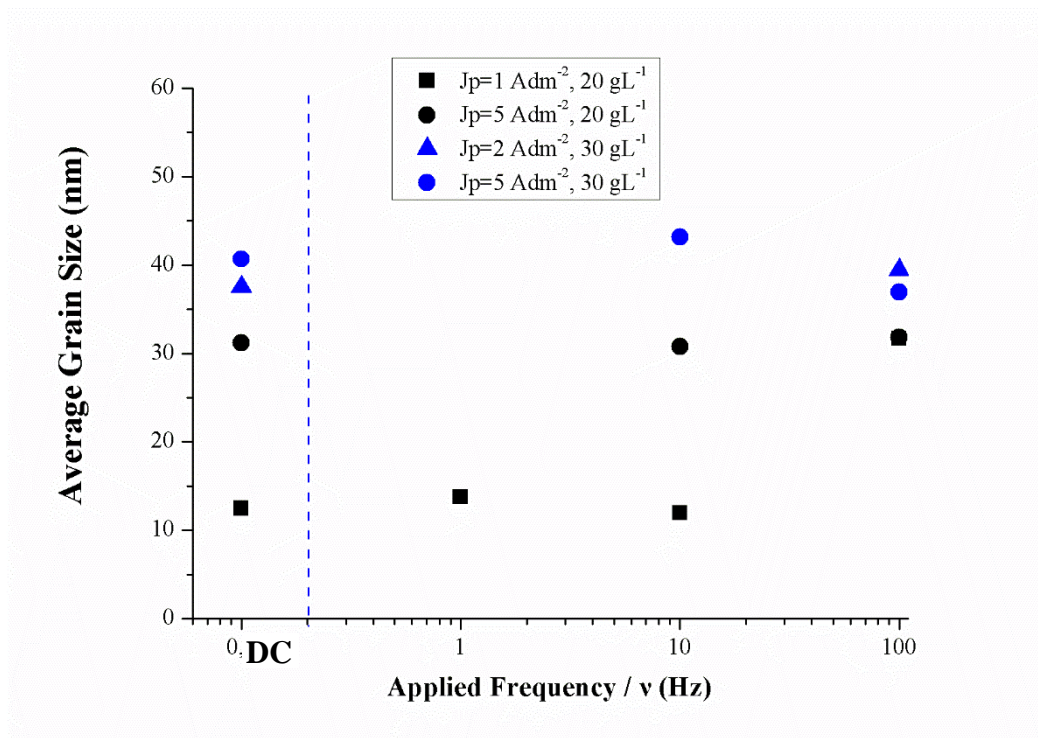


Εικόνα 7.4: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/νανο-TiO₂ από λουτρό με (a) 20 g L⁻¹ TiO₂ και (b) 30 g L⁻¹ TiO₂, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες ($J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$ και d.c=50%).

Στον Πίνακα 7.2 παρατίθενται οι τιμές του μέσου μεγέθους των κόκκων για τα διάφορα αποθέματα με την χρήση παλμικού ρεύματος και στην Εικόνα 7.5 δίνεται η επίδραση της συχνότητας παλμών στο μέσο μέγεθος των κόκκων σύνθετων αποθεμάτων.

Πίνακας 7.2: Μέσο μέγεθος κόκκων (D nm), σύνθετων αποθεμάτων (πάχους 15μm).

| Sample | J=1A/dm2-20g/L TiO2 | J=2A/dm2-30g/L TiO2 | J=5A/dm2-20g/L TiO2 | J=5A/dm2-30g/L TiO2 |
|--------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| DC | 35,93 | 37,97 | 38,50 | 39,39 |
| 0,1 | 12,48 | 37,54 | 31,21 | 40,67 |
| 1 | 13,79 | -- | -- | -- |
| 10 | 11,96 | -- | 30,77 | 43,13 |
| 100 | 31,67 | 39,44 | 31,80 | 36,94 |

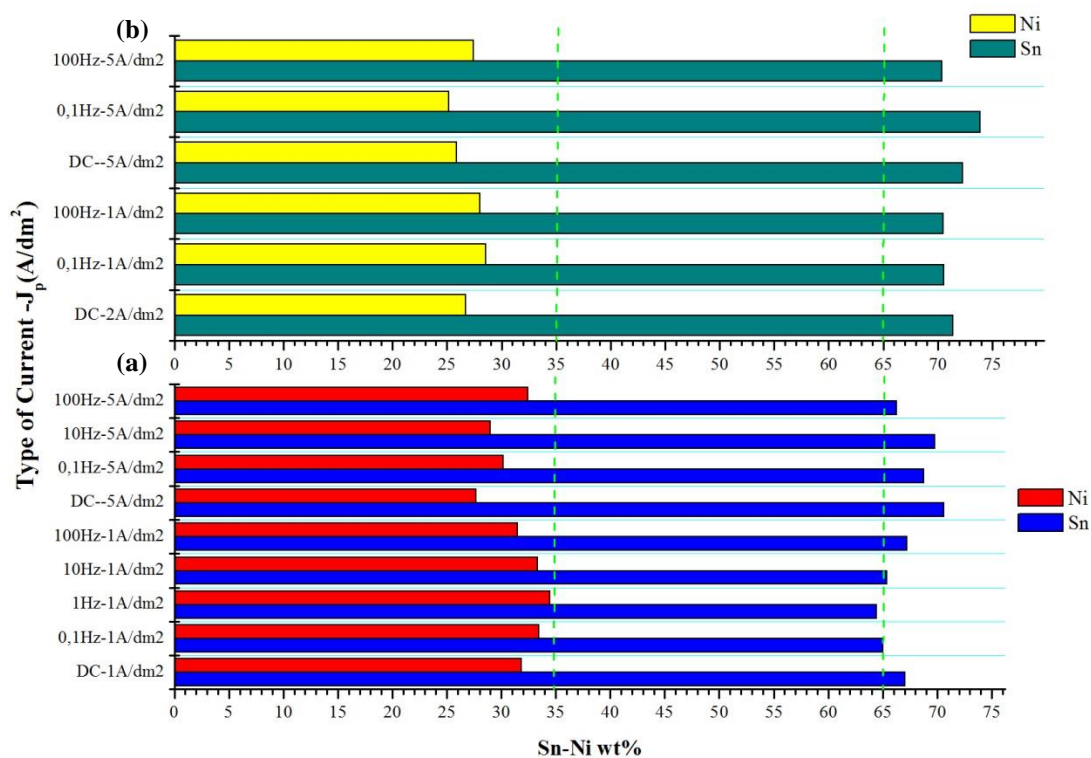


Εικόνα 7.5: Επίδραση συχνότητας παλμών στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών, σύνθετων αποθεμάτων.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα εξής:

- Η μεγαλύτερη ένταση κορυφής εμφανίζεται όπως και στο καθαρό απόθεμα στην κύρια κορυφή $2\theta=43.6^\circ$.
- Τα αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί από λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ και χαμηλή τιμή $J_p=1 \text{ A dm}^{-2}$, εμφανίζουν την κύρια κορυφή της μετασταθούς φάσης NiSn στις $2\theta=43.6^\circ$ και την δευτερεύουσα στις $2\theta=30^\circ$ για όλες τις επιβαλλόμενες πυκνότητες ρεύματος. Παρατηρούμε πως για μεγάλους χρόνους T_{on} και T_{off} , δηλαδή για χαμηλές συχνότητες (0.1, 1 και 10 Hz) οι εντάσεις των κύριων κορυφών μειώνονται και το μέσο μέγεθος των κόκκων των αποθεμάτων υποδιπλασιάζεται, τόσο σε σχέση με το DC απόθεμα, όσο και με το απόθεμα που παρασκευάστηκε για μεγάλη συχνότητα, $\nu=100\text{Hz}$.
- Τα αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί από λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ και τιμή $J_p=2 \text{ A dm}^{-2}$ εμφανίζουν την κύρια κορυφή της μετασταθούς φάσης NiSn στις $2\theta=43.6^\circ$ και την δευτερεύουσα στις $2\theta=30^\circ$. Δεν παρατηρούνται έντονες διαφοροποιήσεις στις εντάσεις των κορυφών ούτε μείωση στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών, με την χρήση παλμικού ρεύματος (Πίνακας 7.2).

- Για $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$ τα αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί από λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ εμφανίζουν την κύρια κορυφή στις $2\theta=43.6^\circ$. Οι εντάσεις των κορυφών είναι οι ίδιες όπως με το απόθεμα από την χρήση συνεχούς ρεύματος και το μέσο μέγεθος των κόκκων παρουσιάζει μικρή μείωση.
- Για $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$ τα αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί από λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ εμφανίζουν την κύρια κορυφή στις $2\theta=43.6^\circ$ ενώ εμφανίζεται και η δευτερεύουσα κορυφή στις $2\theta=30^\circ$. Το μέσο μέγεθος των κόκκων παρουσιάζει μικρή μείωση μόνο για αποθέματα από χρήση υψηλής συχνότητας ρεύματος.
- Από τα διαγράμματα της Εικόνα 7.6 το συμπέρασμα που εξάγεται είναι πως η συγκέντρωση TiO_2 στο λουτρό παίζει τον μεγαλύτερο ρόλο για την αναλογία 65-35 wt. % Sn-Ni στα σύνθετα αποθέματα.



Εικόνα 7.6: Επίδραση του επιβαλλόμενου ρεύματος στην αναλογία Sn-Ni wt. % των σύνθετων αποθεμάτων από λουτρό: α) με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, β) με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$.

- Για το λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, τα αποθέματα με την βέλτιστη αναλογία Sn-Ni, είναι αυτά που παρασκευάστηκαν με την χρήση παλμικού ρεύματος, για χαμηλές τιμές συχνότητας (0.1, 1, 10Hz) και για χαμηλές τιμές J_p .
- Για λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ και μεγαλύτερο $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$, παρατηρείται αύξηση στο ποσοστό του Sn της τάξης του 5%. Η μεταβολή αυτή δείχνει αύξηση της διαλυτότητας του Sn και μεγαλύτερου ρυθμού διάχυσης του, με την επιβολή μεγαλύτερων τιμών πυκνότητας ρεύματος. Είναι αξιοσημείωτο πως στην περίπτωση αυτή η χρήση παλμικού ρεύματος μεγάλης συχνότητας ($\nu=100\text{Hz}$) βοηθά στην επίτευξη του επιθυμητού ποσοστού.
- Για το λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, είναι προφανές από το διάγραμμα (b) στην Εικόνα 7.6, ότι ανεξαρτήτως του τύπου ή της τιμής του επιβαλλόμενου ρεύματος, η αναλογία των συστατικών στοιχείων δεν βελτιώνεται, όντας πολύ μακριά από τις επιθυμητές τιμές 65-35 Sn-Ni wt.%.

Συμπερασματικά, για το λουτρό με την μικρότερη συγκέντρωση TiO_2 , η χρήση παλμικού ρεύματος προκαλεί βελτίωση στην δομή και σημαντική μείωση στο μέσο μέγεθος των κόκκων, για χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος και μεγάλους χρόνους απόθεσης T_{on} και μη απόθεσης T_{off} (μικρές τιμές συχνότητας παλμών). Για αυτές τις συνθήκες παρασκευάζονται τα βέλτιστα αποθέματα, από άποψη σύστασης και μεγέθους κόκκων.

Είναι αξιοσημείωτο πως η χρήση παλμικού ρεύματος σε μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος δεν προκαλεί μείωση στο μέγεθος κόκκων, σε σχέση με τα αποθέματα που παρήχθησαν με συνεχές ρεύμα, ενώ η σύσταση των αποθεμάτων αυτών ξεφεύγει πολύ από την επιθυμητή αναλογία, με σημαντική αύξηση του ποσοστού Sn.

Η ηλεκτροαπόθεση με την χρήση παλμικού ρεύματος, έχει σαν πλεονέκτημα την καλύτερη διασπορά των ιόντων στο λουτρό λόγω «μετανάστευσης» κατά την διάρκεια μη απόθεσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή επικαλύψεων με μικρότερο μέγεθος κόκκων και βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με την χρήση συνεχούς ρεύματος (117).

7.3.3. Επίδραση της συχνότητας παλμών στη μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων

Η μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni με νανο-σωματίδια TiO_2 με τη χρήση παλμικού ρεύματος μελετήθηκε με την χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων με *Evonik P₂₅ TiO₂* και τη χρήση παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, χαρακτηρίζεται από σφαιροειδείς κόκκους και μορφολογία *cauliflower* όπως παρατηρήθηκε και στα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με τη χρήση συνεχούς ρεύματος.

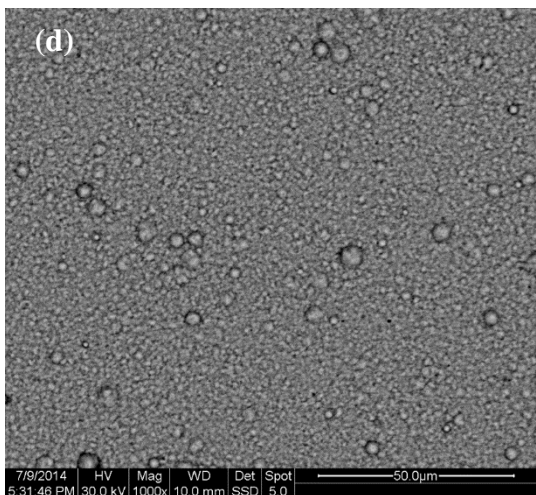
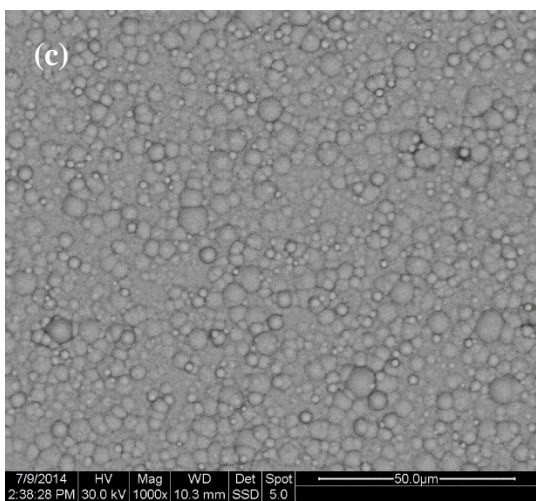
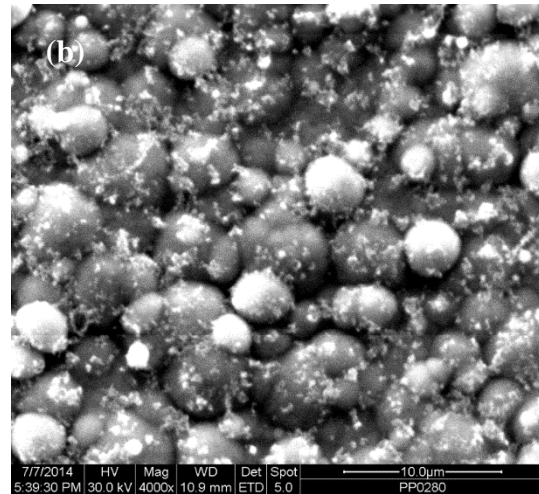
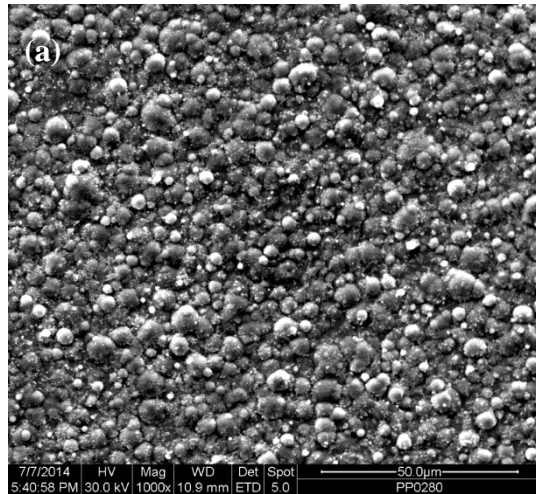
Συγκεκριμένα, στο απόθεμα από λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ και 0.1Hz , $J_p = 1 \text{ A dm}^{-2}$, (PA)(

Εικόνα 7.7) παρατηρείται ομοιομορφία στη δομή με κατανομή φαινόμενων πολυκρυσταλλιτών μεγέθους $2\text{-}5\mu\text{m}$ σε όλη την επιφάνεια του υλικού ενώ παρατηρούνται σε τυχαίες θέσεις μεγαλύτερης κοκκομετρίας πολυκρυσταλλίτες $8\text{-}10\mu\text{m}$. Στην

Εικόνα 7.7 (b), σε μεγαλύτερη μεγέθυνση φαίνονται κάποια νεφελώματα (flakes) διαστάσεων περίπου $1\mu\text{m}$ μέσα και περικρυσταλλικά των κόκκων. Όπως αναφέρθηκε, και για τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν με επιβολή συνεχούς ρεύματος, τα νεφελώματα αυτά αντιστοιχούν σε νανο-σωματίδια TiO_2 .

Στην

Εικόνα 7.7 (a, c, d) από λουτρό με συγκέντρωση $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, όσο αυξάνεται η επιβαλλόμενη συχνότητα ρεύματος τόσο πιο αραιή είναι η επιφανειακή κατανομή σφαιρικών σωματιδίων στην επικάλυψη. Είναι αρκετά διαφορετική η μορφολογία με την χρήση $\nu = 100\text{Hz}$ (Εικόνα 7.7d), καθώς η επιφάνεια φαίνεται πιο τραχεία, με κόκκους που φαίνεται σαν να έχουν υποστεί παραμόρφωση εντός της μήτρας και έχουν χάσει την σφαιρικότητα τους.



Εικόνα 7.7: Μικρογραφίες SEM δευτερογενών ηλεκτρονίων των επιφανειών σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-TiO₂ από λουτρό με 20 g L⁻¹ TiO₂ by applying $J_p = 1 \text{ A dm}^{-2}$ with either **0.1Hz** (a) (PA) x1000, (b) (PA) x4000, **10Hz** (c) (PC) x1000, or **100Hz** (d) (DD) x1000.

Στην Εικόνα 7.8 πραγματοποιείται μια απόπειρα αποτύπωσης της μορφολογίας των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας τόσο την συχνότητα των επιβαλλόμενων παλμών, τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό όσο και τη μέγιστη επιβαλλόμενη πυκνότητα παλμών. Ειδικότερα, στο απόθεμα από λουτρό με 20 g L⁻¹ TiO₂, 0.1Hz και $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$, παρατηρείται κατανομή σφαιροειδούς

μορφολογίας κόκκων από 3-8 μm . Η κατανομή των κόκκων είναι πιο αραιή αλλά η δομή είναι παρόμοια με του αποθέματος της Εικόνα 7.8(a). Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, δεν διακρίνονται flakes TiO_2 .

Στην Εικόνα 7.8 (c-g) παρουσιάζεται η μορφολογία αποθεμάτων από λουτρό με 30 g L^{-1} TiO_2 . Δεν εντοπίζονται έντονες διαφορές μεταξύ των διαφορετικών αποθεμάτων. Μόνο στην περίπτωση για 100Hz και $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$ υπάρχουν περισσότερες γυμνές περιοχές από σωματίδια που οφείλονται κατά κύριο λόγο στην υψηλή ταχύτητα κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος σε αντίθεση με τη μικρή τιμή πυκνότητας ρεύματος και την επιβολή παλμών χαμηλής συχνότητας.

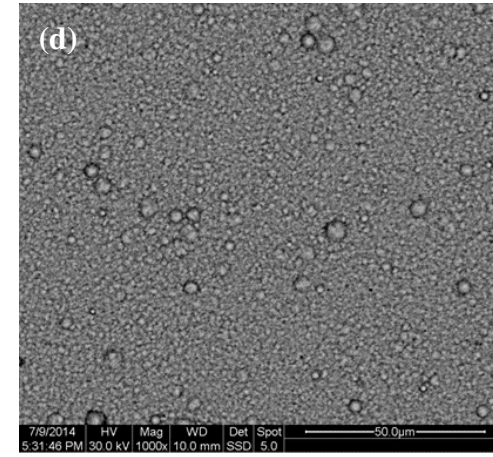
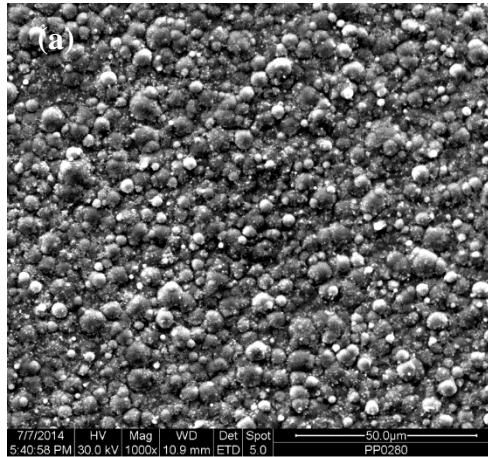
Magnification: 1000x

Φορτίο (g L^{-1}) / Jp A dm^{-2}

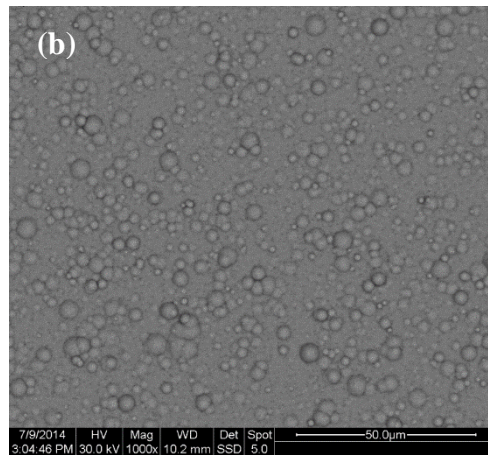
20 / 1 (Εικόνα 7.7 (a, d))

0.1 Hz

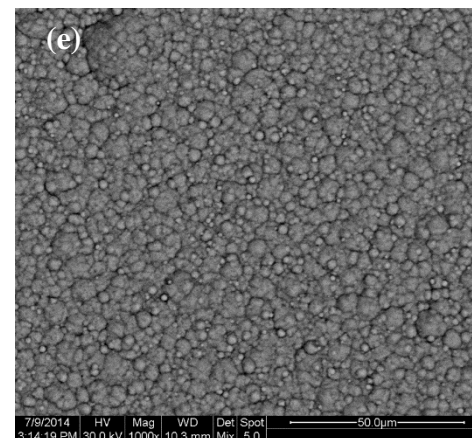
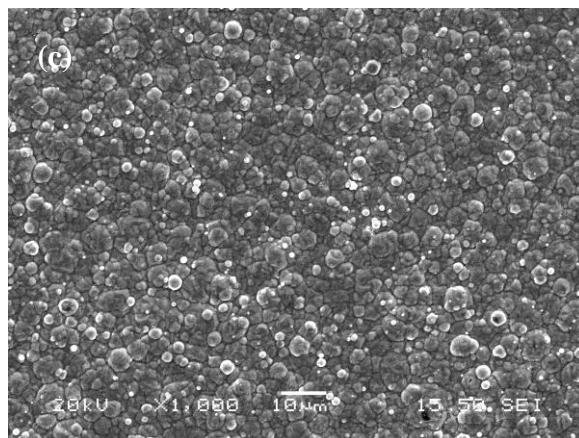
100 Hz



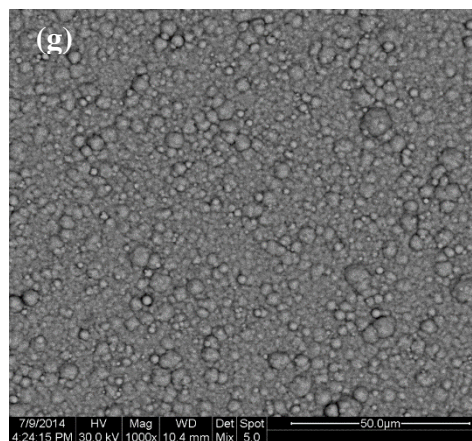
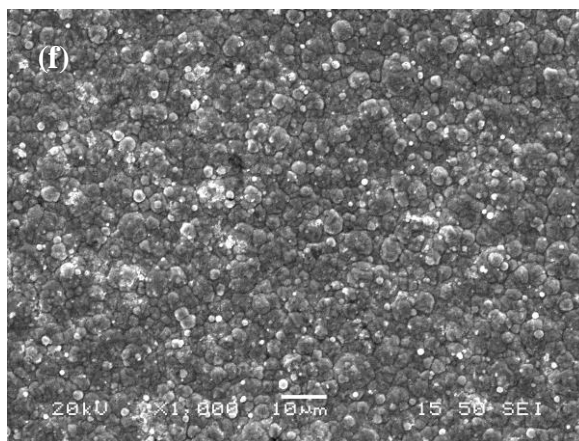
20 / 5



30 / 2



30 / 5



Εικόνα 7.8: Μικρογραφίες SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων των επιφανειών σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-TiO₂ από λουτρό με **20 g L⁻¹ TiO₂**: και $J_p = 1 \text{ A dm}^{-2}$ (a) **0.1Hz** (PA) x1000 και **100Hz** (d) (DD) x1000. Επιπλέον, $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$ (c) 0.1Hz (PE) x1000. Ενώ από λουτρό με **30 g L⁻¹ TiO₂**: και για $J_p = 2 \text{ A dm}^{-2}$ (c) **0.1Hz** (O9) x1000, (e) **100Hz** (O8) x1000, ενώ για $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$ (f) **0.1Hz** & (g) **100Hz**

8. ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΩΤΟΕΠΑΓΓΟΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Sn-Ni/TiO₂

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η επίδραση της σύστασης και της μικροδομής στη μικροσκληρότητα, στην αντοχή στην τριβή, στην αντοχή στη διάβρωση και τις φωτοεπαγόμενες ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-σωματιδίων TiO₂. Αποθέματα Sn-Ni απουσία σωματιδίων στο λουτρό εξετάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες προκειμένου να διερευνηθεί η αμιγής επίδραση της παρουσίας των νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου στη μήτρα στις μελετώμενες ιδιότητες.

Οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής και μελέτης των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων με τα παραπάνω χαρακτηριστικά παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 8.1

Πίνακας 8.1: Πειραματικές συνθήκες παρασκευής και προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων (μικροσκληρότητα, αντίσταση σε τριβή λόγω ολίσθησης και σε διάβρωση) των απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων κασσιτερου - νικελίου.

| Συνθήκες ηλεκτρόλυσης | Τιμές |
|--|-----------------------------|
| Θερμοκρασία (°C) | 70±1 |
| Υπόστρωμα | Brass disc (diameter 25 mm) |
| Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω) | 0-600 rpm |
| Μαγνητική ανάδευση (rpm) | 250, 280 |
| | |
| Συνεχές Ρεύμα (DC) | |
| Σκόνη TiO ₂ P ₂₅ (d _m = 21nm) | 20, 30 g L ⁻¹ |
| pH | 4-4.6 |
| Πυκνότητα Ρεύματος A dm ⁻² | 0.5-5 |
| | |
| Παλμικό Ρεύμα (PC) | |
| Σκόνη TiO ₂ (d _m = 21nm) | 20-30 g L ⁻¹ |
| pH | 4-4.6 |

| | |
|---|---------------------------------|
| Μέγιστη Πυκνότητα Ρεύματος A dm ⁻² | 1, 2, 3, 5 |
| Duty cycle (d.c) | 50% |
| Frequency (ν) | 0.1 – 100 Hz |
| Χρόνος Απόθεσης: T _{on} (ms) | 5000, 500, 50, 5 ms |
| Χρόνος Μη Απόθεσης: T _{off} (ms) | 5000, 500, 50, 5 ms |
| | |
| Μικροσκληρότητα | |
| HV ₂₅ : φορτίο | 0.25g |
| Χρόνος εφαρμογής φορτίου | 15 sec |
| Επαναλήψεις | 10 |
| | |
| Τριβολογικές δοκιμές | |
| Φορτίο | 2N |
| Σφαίρα ακίδας | 100Cr6, (d = 6mm) |
| Κύκλοι ολίσθησης | 5000 Laps |
| Γραμμική Ταχύτητα | 0.1 m/s |
| Συνθήκες θερμοκρασίας | 25-30 °C, και υγρασίας (42-50%) |
| | |
| Διάβρωση | |
| Διαβρωτικό πειράλλον | 3,5g L ⁻¹ NaCl |
| Επιφάνεια | 0.00785 dm ² |

8.1. Μικροσκληρότητα

8.1.1. Μικροσκληρότητα απλών και σύνθετων αποθεμάτων, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος

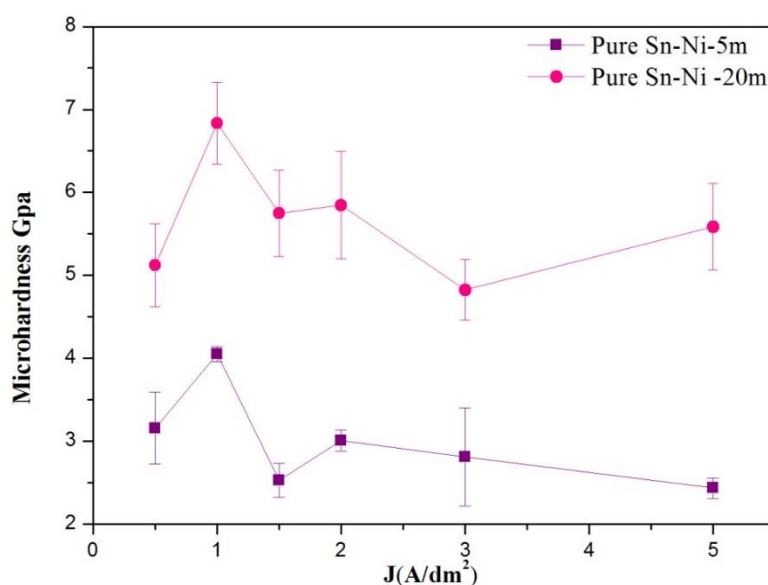
Από τη σχετική βιβλιογραφία με αναφορές στα σύνθετα αποθέματα μεταλλικής μήτρας νικελίου, όπως τα Ni/nano-TiO₂, διαπιστώνεται ότι τόσο η μικροσκληρότητα όσο και η τριβολογική συμπεριφορά των επικαλύψεων επηρεάζονται από το κλάσμα όγκου των νανοσωματιδίων εντός της μήτρας του αποθέματος. Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για τον συσχετισμό της ποσότητας των συναποτεθημένων σωματιδίων με τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, όπως η πυκνότητα ρεύματος και η ποσότητα των σωματιδίων TiO₂ στον ηλεκτρολύτη (9). Ωστόσο, η συσχέτιση των δεδομένων με

ποσοστά ενσωμάτωσης μη μεταλλικών σωματιδίων μπορεί να είναι λανθασμένη λόγω των συνεργατικών δράσεων που προκύπτουν από άλλους παράγοντες, όπως η τροποποιημένη μικροδομή του μετάλλου (9). Ως εκ τούτου, η σκληρότητα και η αντίσταση στη φθορά των επικαλύψεων θα αξιολογείται από την άποψη του προσανατολισμού των κρυστάλλων, από το μέγεθος των κόκκων, τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος και το ποσοστό % της συναπόθεσης των νανο-σωματιδίων.

Η ηλεκτροαπόθεση κραμάτων Ni-Sn παρουσιάζει μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Είναι ένα παράδειγμα κράματος με ιδιότητες διαφορετικές από το μέσο όρο των ιδιοτήτων των επιμέρους συστατικών του. Στα επόμενα διαγράμματα (Εικόνες 8.1-8.4) δίνονται οι τιμές μικροσκληρότητας για καθαρά και σύνθετα αποθέματα (τιμές μικροσκληρότητας για το σύνολο των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν παρατίθενται σε συγκεντρωτικούς πίνακες στο **Παράρτημα 1**).

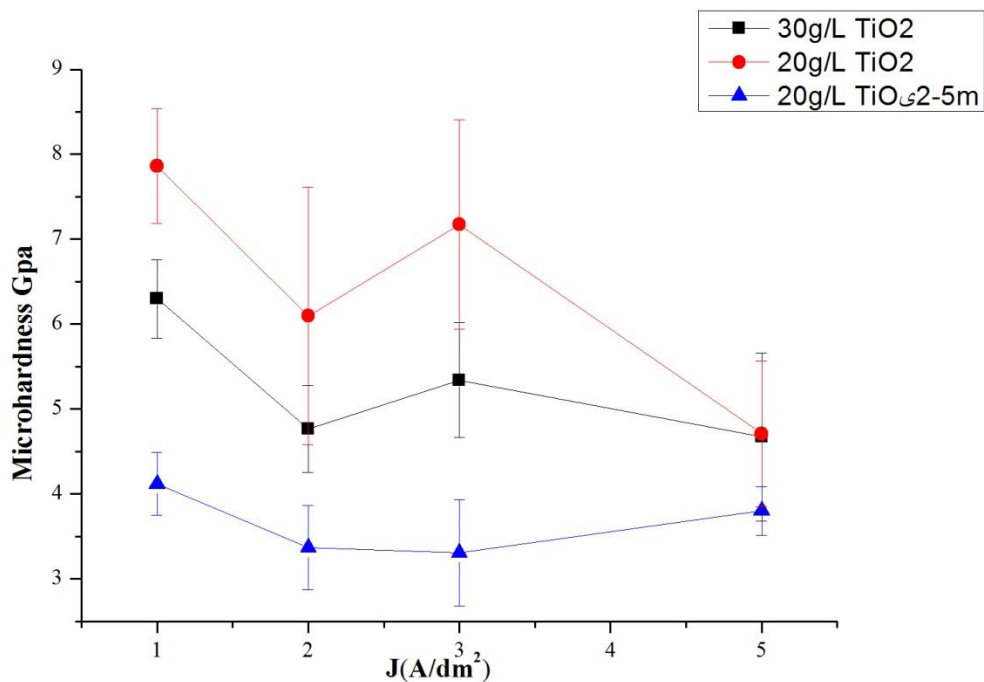
Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των καθαρών αποθεμάτων παρατηρείται διαφορά στην τιμή της μικροσκληρότητας μεταξύ του κέντρου και των άκρων των δοκιμίων, όπως αποτυπώνεται και από την τιμή της τυπικής απόκλισης. Τα δοκίμια ήταν κυλινδρικά και σε όλες τις περιπτώσεις η ταχύτητα περιστροφής της καθόδου ήταν μηδενική. Δεν χρησιμοποιήθηκε RDE καθότι στα προκαταρκτικά πειράματα προέκυψε πως δεν παρουσιάζονται σημαντικές μεταβολές τόσο στις δομικές όσο και στις μηχανικές ιδιότητες του καθαρού αποθέματος με τη χρήση περιστροφής της καθόδου.

Από την Εικόνα 8.1 φαίνεται καθαρά πόσο σημαντικό ρόλο παίζει το πάχος του αποθέματος για τη μικροσκληρότητα της επικάλυψης. Για όλα τα αποθέματα η μικροσκληρότητα αυξάνεται, με την αύξηση του πάχους του αποθέματος από 5 σε 15μm. επιτυγχάνοντας τη μέγιστη τιμή μικροσκληρότητας για επιβολή της χαμηλής πυκνότητας ρεύματος $J=1A/dm^2$. Αξίζει να σημειωθεί πως η αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών στα μεγαλύτερου πάχους αποθέματα, δεν φαίνεται να επηρεάζει την τιμή της σκληρότητας (Πίνακες 21-25 -Παράρτημα 1), μια και αναμενόταν μια μείωση της τιμής της μικροσκληρότητας σύμφωνα με τη σχέση Hall-Petch (118).



Εικόνα 8.1: Διάγραμμα μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος για καθαρά αποθέματα σε διαφορετικά πάχη επικαλύψεων.

Στην Εικόνα 8.2 δίνεται το διάγραμμα μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος για σύνθετα αποθέματα πάχους 5 και 15 μm . Όπως και για τα καθαρά αποθέματα παρατηρείται πως η αύξηση του πάχους του αποθέματος οδηγεί σε αύξηση της μικροσκληρότητας. Η προσθήκη νανοσωματιδίων TiO_2 , οδηγεί σε αύξηση της μικροσκληρότητας μόνο για τα αποθέματα από λουτρό με 20 g L^{-1} . Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη και οφείλεται είτε: α) στην υψηλότερη τιμή σκληρότητας των νανοσωματιδίων, είτε β) στη συναπόθεση των νανοσωματιδίων εντός της μήτρας του υλικού. Το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων της μήτρας (Πίνακες -Παράρτημα 1), αυξάνεται, ενδεχομένως λόγω της διεύρυνσης των κόκκων από την προσθήκη της TiO_2 . Όπως και στο καθαρό απόθεμα η υψηλότερη τιμή λαμβάνεται για χαμηλή πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A dm^{-2} .



Εικόνα 8.2: Διάγραμμα μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος για σύνθετα αποθέματα με πάχος 5 και 15μm, από λουτρά με διαφορετική συγκέντρωση TiO₂.

Όσον αφορά τα αποθέματα που παρήχθησαν από λουτρό με 30 g L⁻¹ TiO₂ παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά των τιμών μικροσκληρότητας σε σχέση με τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g L⁻¹ TiO₂. Ενώ η προσθήκη τιτανίας αναμένεται να προκαλεί αύξηση της τιμής της σκληρότητας, στην συγκεκριμένη περίπτωση για λουτρό με 30 g L⁻¹ TiO₂ μειώνεται σημαντικά, και παίρνει τιμές μικρότερες και από αυτές του καθαρού αποθέματος. Παρ' όλα αυτά η βέλτιστη τιμή λαμβάνεται για χαμηλή πυκνότητα ρεύματος ίση με 1A dm⁻². Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο ότι η ενίσχυση των νανοσωματιδίων τιτανίας στην κραματική μήτρα για να είναι αποτελεσματική στις μηχανικές ιδιότητες, όπως στη μικροσκληρότητα συνδυάζεται με υψηλό ποσοστό ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων, αλλά ομοιόμορφα διεσπαρμένων στη μήτρα. Επομένως, αφενός μεν για τα σύνθετα αυτά αποθέματα έχουν επιτευχθεί υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης τιτανίας αφετέρου τα σωματίδια είναι μη ομοιόμορφα διεσπαρμένα στο κράμα Sn-Ni.

Έχοντας εξάγει κάποια συμπεράσματα από την μελέτη της δομής και της μορφολογίας των αποθεμάτων (Κεφάλαιο 6), διαπιστώθηκε πως η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος προκαλεί αύξηση στο ποσοστό του Sn στο απόθεμα (Εικόνα

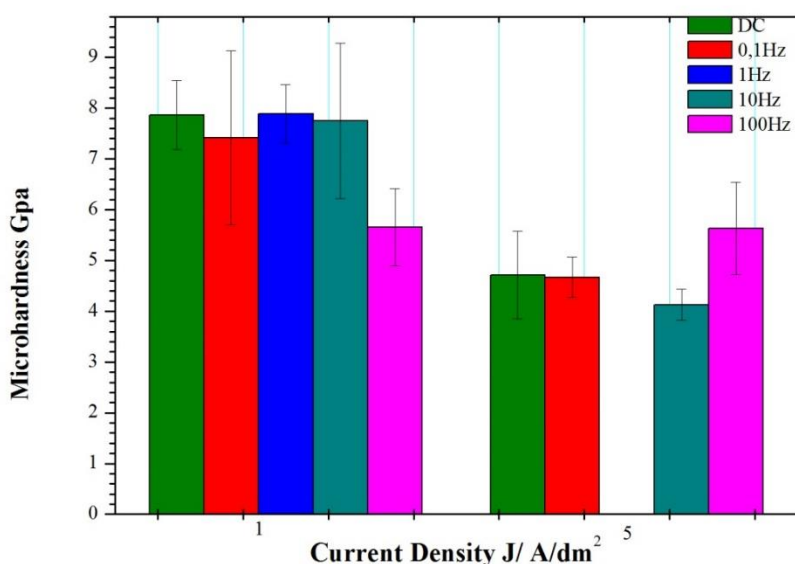
6.8). Από το διάγραμμα της Εικόνα 8.2 εξάγεται ότι η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οδηγεί σε μείωση της μικροσκληρότητας των σύνθετων αποθεμάτων, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης TiO_2 στο λουτρό. Επομένως, η αύξηση του ποσοστού Sn στο απόθεμα, αναμένεται να μειώσει την αντοχή της επικάλυψης, αφού ο Sn είναι πιο μαλακό μέταλλο από ό,τι το Ni.

8.1.2. Μικροσκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων σε συνθήκες Παλμικού Ρεύματος

Η επιλογή της μέγιστης πυκνότητας ρεύματος στο παλμικό ρεύμα, έγινε βάση των δεδομένων που ελήφθησαν από τα σύνθετα αποθέματα με χρήση συνεχούς ρεύματος.

Για το λουτρό με 20 g L^{-1} , επιλέχθηκε:

- $J_p=1 \text{ A dm}^{-2}$, για συνεχές ρεύμα με $J=1 \text{ A dm}^{-2}$, μέγιστη τιμή μικροσκληρότητας και
- $J_p=5 \text{ A dm}^{-2}$, για συνεχές ρεύμα με $J=5 \text{ A dm}^{-2}$, μικρότερη τιμή μικροσκληρότητας

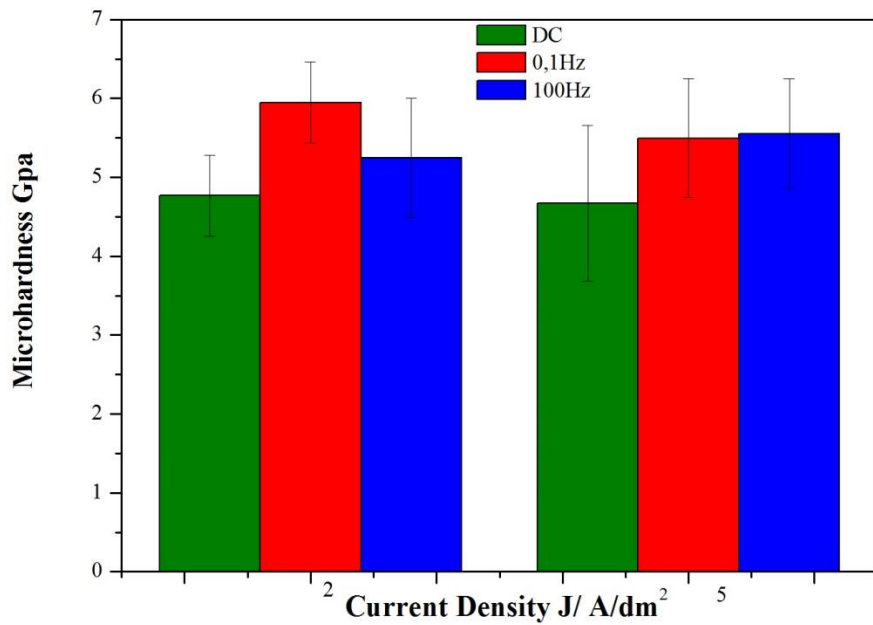


Εικόνα 8.3: Διάγραμμα μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος για σύνθετα αποθέματα $15\mu\text{m}$, από λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, με την χρήση παλμικού ρεύματος.

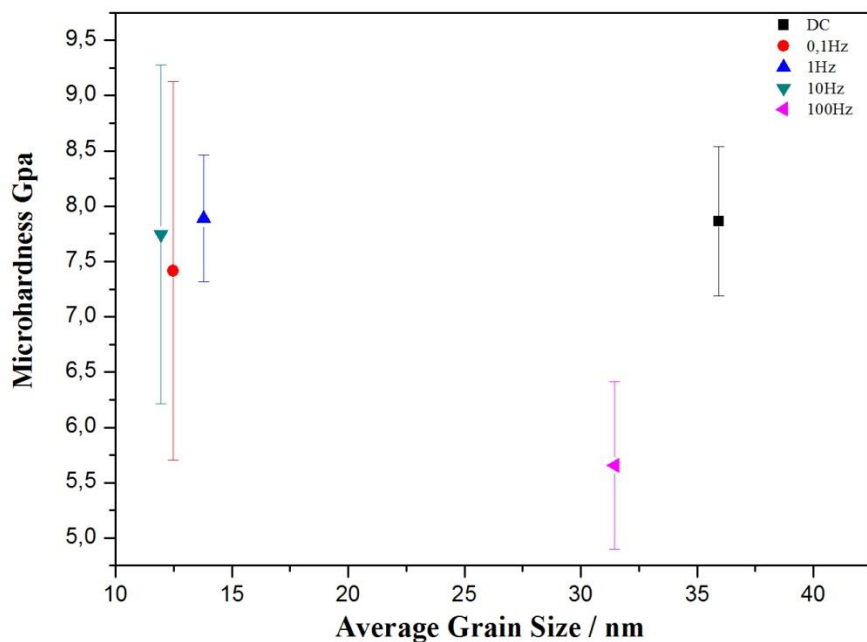
Για το λουτρό με 30 g L^{-1} , η αρχική επιλογή ήταν όπως και για το λουτρό με μικρότερη συγκέντρωση TiO_2 . Παρόλα αυτά, υπήρξε μεγάλη αύξηση της τιμής υπέρτασης με αποτέλεσμα τα δοκίμια που παρήχθησαν να έχουν $J_p = 2 \text{ A dm}^{-2}$. Για τα δοκίμια για $J_p = 5 \text{ A dm}^{-2}$ δεν υπήρξε το ίδιο πρόβλημα. Παρόλα αυτά είναι ενδιαφέρον να δούμε κατά πόσο η επιβολή παλμικού ρεύματος για χαμηλή σχετικά $J_p = 2 \text{ A dm}^{-2}$, βελτιώνει την μικροσκληρότητα σε σχέση με το απόθεμα που παρασκευάστηκε με τη χρήση συνεχούς ρεύματος.

Από τα διαγράμματα στην Εικόνα 8.3 και Εικόνα 8.5 εξάγονται τα εξής συμπεράσματα για το λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{TiO}_2$:

- Για χαμηλές τιμές της πυκνότητας ρεύματος, η επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλής συχνότητας δεν προκαλεί ουσιαστική αλλαγή στην τιμή της μικροσκληρότητας, σε σχέση με τα αποθέματα από την χρήση συνεχούς ρεύματος.
- Για επιβολή παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας και χαμηλών τιμών πυκνοτήτων ρεύματος, παρατηρείται σημαντική μείωση της μικροσκληρότητας της επικάλυψης.
- Αντιθέτως για υψηλή πυκνότητα ρεύματος και επιβολή χαμηλής συχνότητας παλμών, η σκληρότητα δεν παρουσιάζει κάποια βελτίωση. Σε υψηλή όμως συχνότητα παρατηρείται αύξηση της τιμής της.
- Η χρήση παλμικού ρεύματος χαμηλής συχνότητας οδηγεί σε μείωση του μέσου μεγέθους των κόκκων της κραματικής μήτρας. Η μείωση του μεγέθους των κόκκων δεν δείχνει να επιδρά στην μικροσκληρότητα σε σχέση με το απόθεμα, από χρήση συνεχούς ρεύματος. Πιθανόν, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλοι παράγοντες, όπως οι παραμένουσες τάσεις και το μέτρο ελαστικότητας των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/νανο- TiO_2 .



Εικόνα 8.4: Διάγραμμα μικροσκληρότητας - πυκνότητας ρεύματος για σύνθετα αποθέματα 15 μ m, από λουτρά με 30 g L⁻¹ TiO₂, με την χρήση παλμικού ρεύματος.



Εικόνα 8.5: Μεταβολή της μικροσκληρότητας Vickers και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων από λουτρό με 20 g L, για $J=1 A dm^{-2}$.

Από το διάγραμμα της Εικόνα 8.4 για το λουτρό με $30 \text{ g L}^{-1}\text{TiO}_2$ προκύπτει ότι:

- Και σε πιο χαμηλές αλλά και σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, η χρήση παλμικού ρεύματος προκαλεί πολύ μικρή βελτίωση στην μικροσκληρότητα της επικάλυψης.
- Η αύξηση της επιβαλλόμενης συχνότητας δεν επηρεάζει ουσιαστικά την τιμή της μικροσκληρότητας.

8.2. Τριβολογική συμπεριφορά σύνθετων αποθεμάτων

Η τριβολογική συμπεριφορά ενός μεταλλικού υλικού εξαρτάται κυρίως από τα *χαρακτηριστικά του μετάλλου*, αλλά και από το *σύνολο των χαρακτηριστικών του τριβουστήματος*. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι το μέγεθος, το ποσοστό και η ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα επηρεάζουν την τριβολογική συμπεριφορά μιας σύνθετης επικάλυψης (119).

8.2.1. Αξιολόγηση της τριβής λόγω ολίσθησης

Σύνθετα Sn-Ni/νανο-TiO₂ και απλά αποθέματα Sn-Ni παρασκευάστηκαν υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος, στις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες και $J=1 \text{ A dm}^{-2}$ καθότι τα δείγματα που παρήχθησαν κάτω από αυτές τις συνθήκες παρουσιάζουν την βέλτιστη τιμή μικροσκληρότητας. Η συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό ήταν 20 και 30 g L^{-1} και όλα τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε μια σειρά από τριβολογικές δοκιμές, όπως αυτές περιγράφονται στον Πίνακα 8.1. Οι πειραματικές μετρήσεις σε συνθήκες τριβής ολίσθησης, απουσία λιπαντικού μέσου, πραγματοποιήθηκαν με τη συσκευή CSEM, τύπου ball-on-disc, και διατηρήθηκαν σταθερές για όλα τα υπό εξέταση δοκίμια.

Στο διάγραμμα της Εικόνα 8.6 περιγράφεται η μεταβολή του συντελεστή τριβής ολίσθησης σε συνάρτηση με τους κύκλους ολίσθησης για απλά και σύνθετα αποθέματα. Ο συντελεστής τριβής ολίσθησης έχει υπολογισθεί μέσω αυτόματης καταγραφής από τη συσκευή ball-on-disc.

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα αυτά, κατά τους πρώτους κύκλους ολίσθησης παρατηρείται αύξηση του συντελεστή τριβής, πιθανότατα λόγω επιφανειακών ανωμαλιών της επιφάνειας της επικάλυψης κατά την αρχική επαφή του αντίπαλου σώματος.

Για τα καθαρά αποθέματα στους πρώτους κύκλους φόρτισης το απόθεμα με το μεγαλύτερο πάχος παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή στον συντελεστή τριβής, όταν όμως αποκατασταθεί μια σταθερή κατάσταση, ο συντελεστής τριβής είναι σχεδόν ο ίδιος ανεξαρτήτως πάχους.

Για τα σύνθετα αποθέματα από λουτρό με 20 g L^{-1} , φαίνεται πως το πάχος του αποθέματος παίζει σημαντικό ρόλο στην αντοχή στην τριβή ολίσθησης. Στο δοκίμιο των $5\mu\text{m}$, μετά από λίγους κύκλους φόρτισης (750 κύκλοι φόρτισης), εμφανίζεται το υπόστρωμα ορείχαλκου. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται για το δοκίμιο των $15\mu\text{m}$, το οποίο έχει μεγαλύτερο συντελεστή τριβής ολίσθησης και μεγαλύτερη αντίσταση στην τριβή λόγω ολίσθησης, σε σχέση τόσο με τα καθαρά αλλά και σε σχέση με το σύνθετο απόθεμα των $5\mu\text{m}$.

Στο σύνθετο απόθεμα από λουτρό με 30 g L^{-1} το αρχικό στάδιο της εξέλιξης του συντελεστή τριβής είναι μεγαλύτερο λόγω της αυξημένης τραχύτητας του αποθέματος. Επίσης παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στην τριβή λόγω ολίσθησης και αυτό έχει ως αποτέλεσμα: (α) το διπλασιασμό των κύκλων που απαιτούνται προκειμένου να λειανθεί η επιφάνεια ολίσθησης και (β) την αυξημένη τιμή του συντελεστή τριβής (μ) στην κατάσταση ισορροπίας.

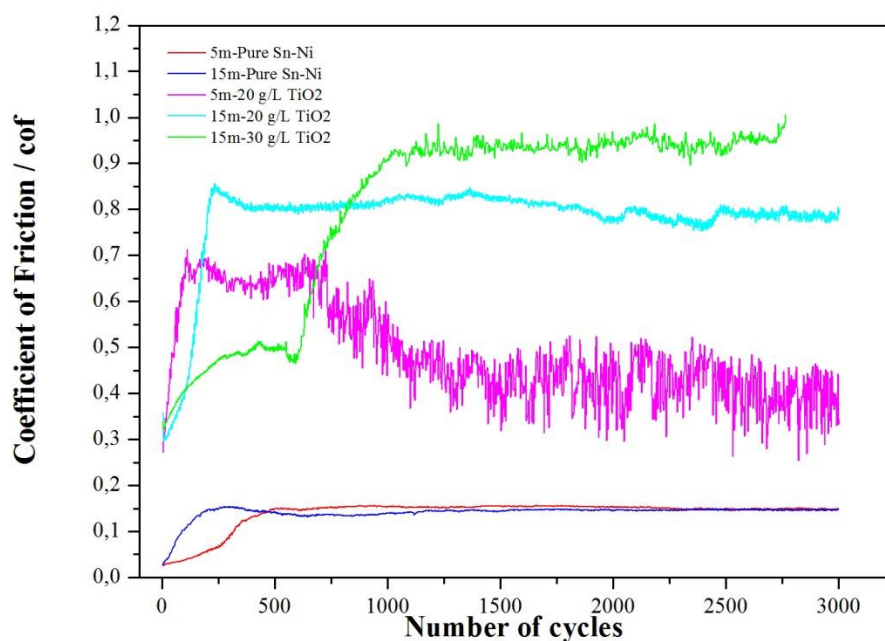
Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για την πλειοψηφία των επικαλύψεων που μελετήθηκαν η τιμή επιφανειακής τραχύτητας R_a για τα καθαρά αποθέματα κυμαίνεται από 0.06 έως $0.2 \mu\text{m}$, στα σύνθετα αποθέματα (με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$) από 0.09 μέχρι $0.23 \mu\text{m}$ και για σύνθετα αποθέματα (με $30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$) από 0.23 μέχρι $0.27 \mu\text{m}$. Αξίζει να σημειωθεί ότι, για αποθέματα που παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες από λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, το πάχος της επικάλυψης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην τραχύτητα, καθώς το απόθεμα των $5\mu\text{m}$ είχε τιμή $0.079\mu\text{m}$, ενώ για $15\mu\text{m}$ η τραχύτητα της επιφάνειας ήταν $0.163\mu\text{m}$.

Η μορφή της μεταβολής του συντελεστή τριβής στους πρώτους κύκλους ολίσθησης υποδηλώνει λείανση της επιφάνειας από το αντίπαλο σώμα, παρόλα αυτά η τιμή του συντελεστή τριβής στην κατάσταση ισορροπίας, (μ), δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την αρχική τραχύτητα της επιφάνειας των αποθεμάτων.

Οι αυξομειώσεις που παρατηρούνται στον συντελεστή τριβής μετά την κατάσταση ισορροπίας πιθανότατα οφείλονται είτε σε ακανόνιστη συσσώρευση (*erratic accumulation*) των προϊόντων τριβής στην πίστα τριβής, είτε σε εκτίναξη των

προϊόντων τριβής έξω από την επιφάνεια επαφής κατά την ολίσθηση των δύο σωμάτων.

Συμπεραίνεται ότι η συμπεριφορά σε τριβή λόγω ολίσθησης των επικαλύψεων συνδέεται με την παρουσία των νανο-σωματιδίων του TiO_2 στη μήτρα καθότι τα απλά αποθέματα, παρουσιάζουν μειωμένη αντίσταση σε τριβή, έναντι των σύνθετων αποθεμάτων.



Εικόνα 8.6: Μεταβολή της τιμής του συντελεστή τριβής ολίσθησης συναρτήσει των κύκλων ολίσθησης για απλά και σύνθετα αποθέματα, για $J=1\text{A dm}^{-2}$.

Μετά τις τριβολογικές δοκιμές, ακολούθησε οπτική παρατήρηση του ίχνους φθοράς των απλών και σύνθετων αποθεμάτων, σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Έτσι, στην περίπτωση των καθαρών επικαλύψεων Sn-Ni:

- Υπάρχει ένα στρώμα που αποτελείται από προϊόντα εκτριβής και το οποίο σχηματίζεται τόσο στην επιφάνεια ολίσθησης (Εικόνα 8.7(a)) όσο και εντός της πίστας τριβής (Εικόνα 8.7(b)). Το στρώμα αυτό περιέχει υλικό που

μεταφέρεται από το αντίπαλο σώμα δηλαδή τη μπάλα 100Cr6 κατά τη διάρκεια των κύκλων ολισθήσεως, καθώς και τα μεταλλικά οξειδία που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής (Εικόνα 8.7(d)). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα στις μικροφωτογραφίες SEM να παρατηρείται το χαρακτηριστικό γκρι χρώμα της πίστας τριβής και ένα πιο ανοιχτό γκρι χρώμα για τα προϊόντα εκτριβής. Επιπλέον, η ανάλυση EDS (Spectrum 1) αποκάλυψε υψηλό ποσοστό οξυγόνου wt.% επαληθεύοντας την παρουσία μεταλλικών οξειδίων στα προϊόντα εκτριβής. Η παρουσία Fe προέρχεται από το αντίπαλο σώμα, συγκεκριμένα από τη μπάλα 100Cr6 (κατασκευασμένη από χρωμιούχο χάλυβα και ανήκει στην κατηγορία των μη ανοξειδωτών χαλύβων, με σκληρότητα HRC 60-62 και χημική σύσταση που δίνεται στον Πίνακα 8.2).

- Τα σημάδια φθοράς αυτών των επικαλύψεων εμφανίζουν (Εικόνα 8.7(c)) ρωγμές κάθετα στη διεύθυνση της κίνησης και ορισμένες γραμμές εκτριβής παράλληλες προς τη διεύθυνση της κίνησης, τυπικό παράδειγμα του μηχανισμού φθοράς εκτριβής (*abrasive wear*). Δεν εντοπίστηκε κάποια αποφλοιώση σε αυτού του είδους τα αποθέματα.

Στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/νανο-TiO₂ :

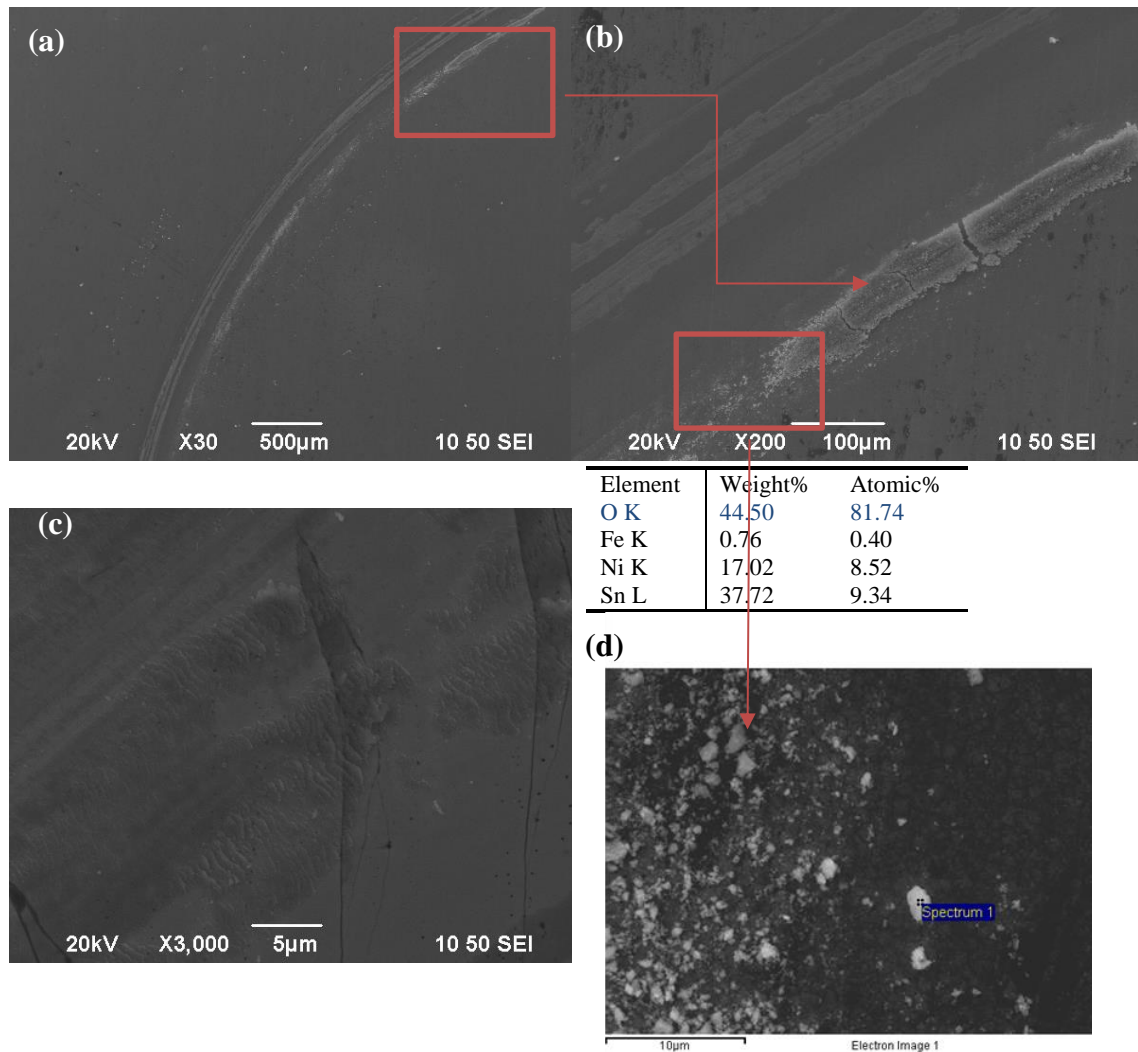
- Στις μικροφωτογραφίες SEM η πίστα τριβής σε όλες τις περιπτώσεις των σύνθετων αποθεμάτων έχει σκούρο γκρι χρώμα .
- Στην περίπτωση του δοκιμίου πάχους 5μm από λουτρό με 20 g L⁻¹ TiO₂, η πίστα τριβής είναι μεγαλύτερη σε πλάτος από τις αντίστοιχες πίστες των αποθεμάτων των 15μm. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 8.8 (b), υπάρχουν αποφλοιώσεις που εμφανίζονται πιο έντονα στις όχθες της πίστας τριβής. Από τις στοιχειακές αναλύσεις είναι προφανές, όπως και από την οπτική παρατήρηση, πως έχει αποκαλυφθεί το υπόστρωμα ορειχάλκου. Πάνω στην πίστα τριβής αποδεικνύεται πως η επικάλυψη έχει αποκολληθεί και τα προϊόντα της φθοράς έχουν συσσωρευτεί στις άκρες τις πίστας (Εικόνα 8.7d).
- Στην περίπτωση του δοκιμίου πάχους 15μm από λουτρό με 20 g L⁻¹ TiO₂, η πίστα τριβής είναι μικρότερη σε πλάτος από την αντίστοιχη του αποθέματος των 5μm. Η πίστα τριβής του αποθέματος εμφανίζει χαραγές εκτριβής παράλληλες με τη φορά κίνησης του αντίπαλου σώματος (σφαίρα 100Cr6), γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη φθοράς εκτριβής (*abrasive wear*) με

μηχανισμούς μικρο-αραιώσης και μικρο-στίλβωσης. Στα πλαϊνά της πίστας υπάρχει ομοιογενής συσσώρευση προϊόντων εκτριβής, που προέρχεται από το υλικό που μεταφέρεται από τη μπάλα 100Cr6 κατά τη διάρκεια των κύκλων ολισθήσεως, καθώς και από τα μεταλλικά οξειδία που δημιουργούνται. Έγινε στοιχειακή ανάλυση (κόκκινα βέλη-Εικόνα 8.9) στις πιο σκούρες και πιο ανοιχτές περιοχές και διαπιστώθηκε πως οι πιο σκούρες περιοχές παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό σε οξυγόνο, δηλαδή πιο έντονη οξειδωση. Από την στοιχειακή ανάλυση εμφανίζεται και μικρή ποσότητα Fe που προέρχεται από το αντίπαλο σώμα.

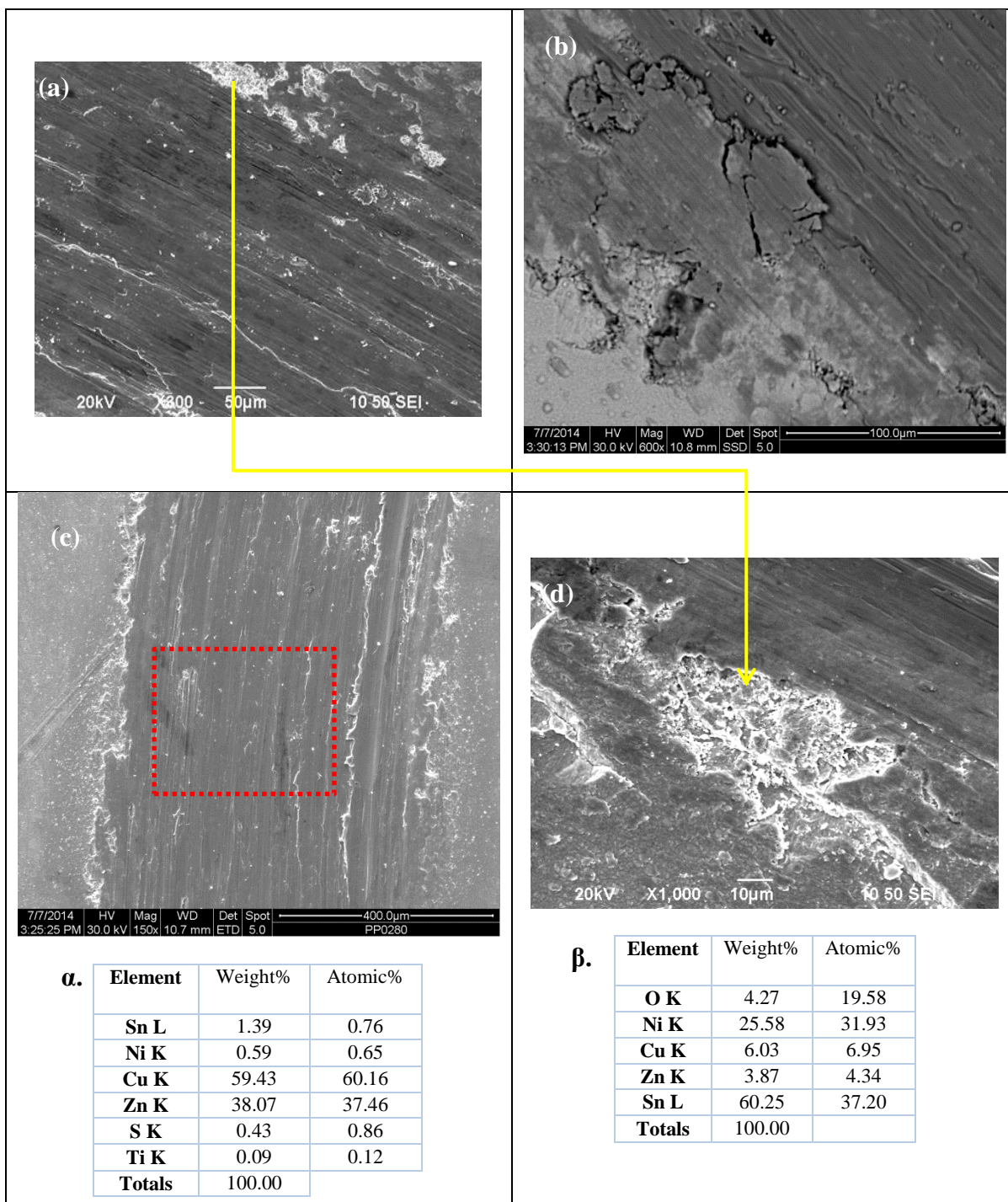
- Στο δοκίμιου πάχους 15μm από λουτρό με 30 g L⁻¹ TiO₂, ισχύει ότι παρατηρήθηκε και στην περίπτωση των δοκιμών τριβής για το δοκίμιο από 20 g L⁻¹ TiO₂. Οι διαφορές που εντοπίζονται είναι στο μέγεθος της πίστας τριβής που είναι πιο μικρό, και στο μικρότερο ποσοστό οξειδωσης τόσο εντός της πίστας όσο και στα προϊόντα εκτριβής.

Πίνακας 8.2: Χημική σύσταση μπάλας εκτριβής 100Cr6

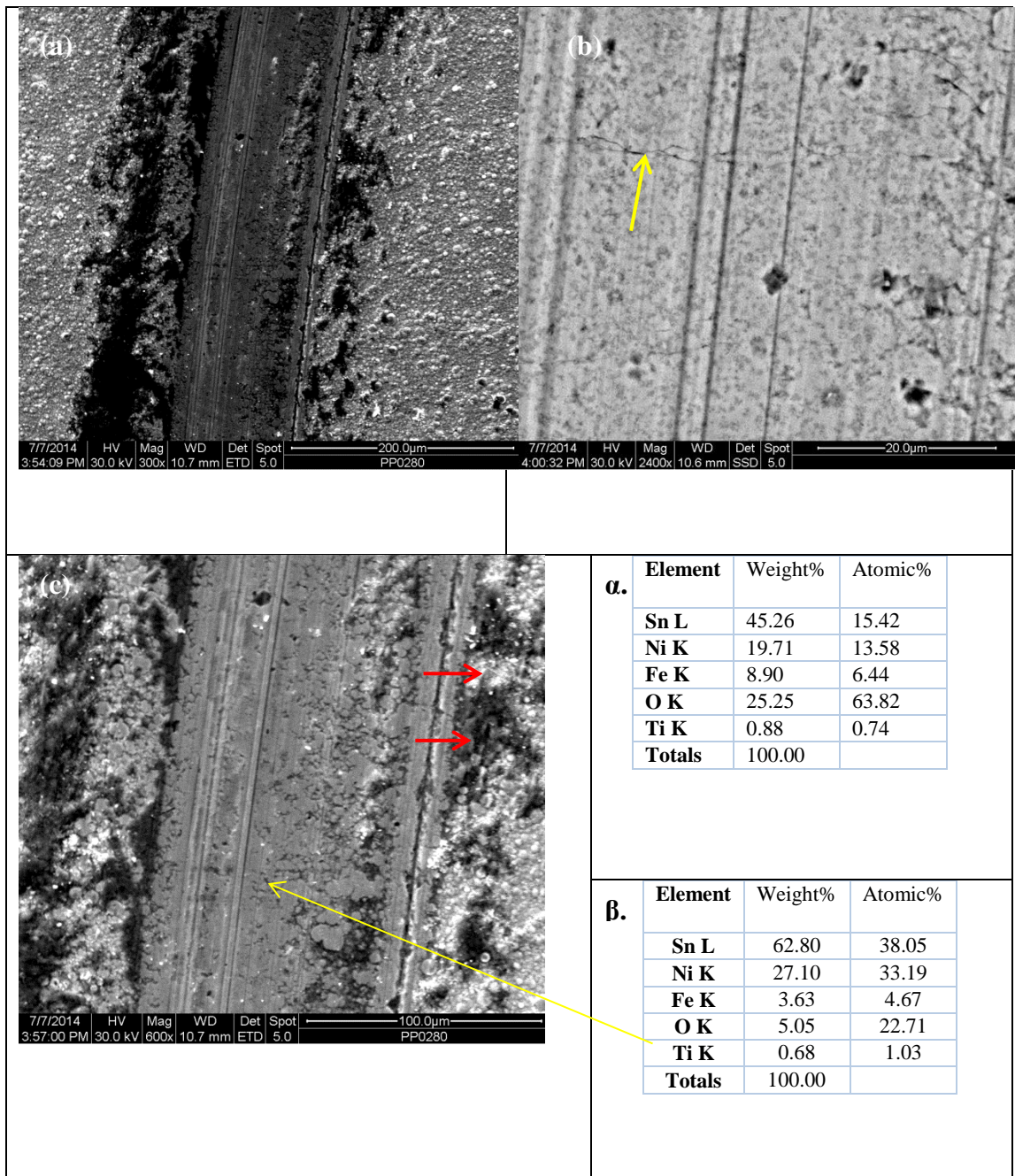
| C | Si | Mn | Cr | Mo | P | S | Fe |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|
| 0.95 | 0.30 | 0.30 | 1.40 | 0.08 | <0.025 | <0.015 | balance |



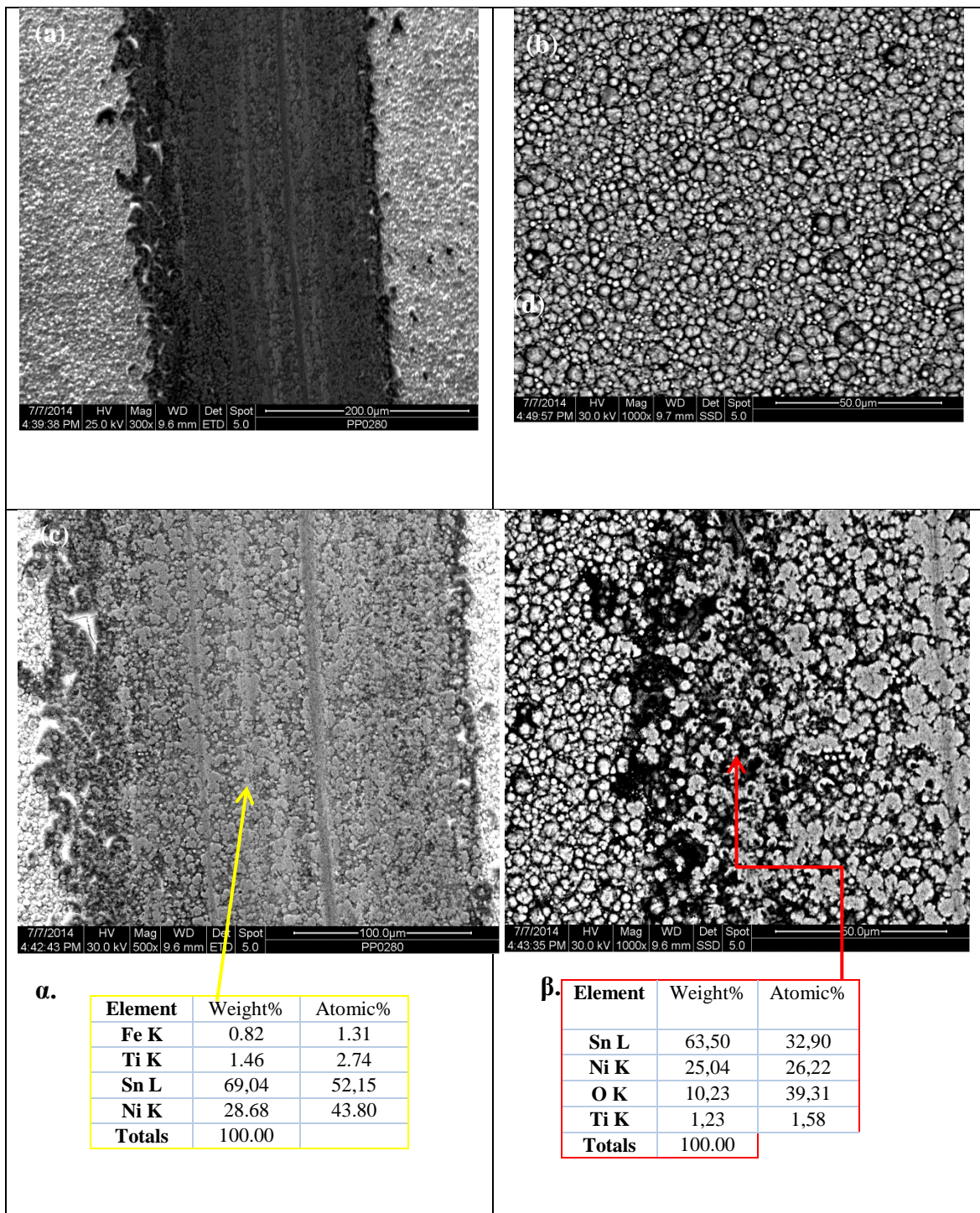
Εικόνα 8.7: Μορφολογία ίχνους φθοράς επιφάνειας καθαρού αποθέματος Sn-Ni: μικροφωτογραφίες SEM (α) (μεγέθυνση 200x) (β) μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (μεγέθυνση 200x), (γ) (μεγέθυνση 1000x) και αποτελέσματα ανάλυσης EDX σε δύο διαφορετικές περιοχές.



Εικόνα 8.8: Μικροφωτογραφίες SEM της μορφολογίας ίχνους φθοράς επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Sn-Ni/TiO₂ πάχους 5μm, J=1A dm₂, από λουτρό με 20 g L⁻¹ TiO₂ (a) (μεγέθυνση 300x) (b) μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (μεγέθυνση 600x), (c) (μεγέθυνση 150x) (d) (μεγέθυνση 1000x) και αποτελέσματα ανάλυσης EDX σε: α) εντός της πίστας και β) στις όχθες της πίστας .



Εικόνα 8.9 : Μικροφωτογραφίες SEM της μορφολογίας ίχνους φθοράς επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Sn-Ni/TiO₂, πάχους 15µm, J=1A/dm², από λουτρό με 20g/L TiO₂ (a) (μεγέθυνση 300x) (b) μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (μεγέθυνση 2400x), (c) (μεγέθυνση 600x) και αποτελέσματα ανάλυσης EDX σε: α) στις όχθες της πίστας και β) εντός της πίστας.



Εικόνα 8.10: Μικροφωτογραφίες SEM της μορφολογίας ίχνους φθοράς επιφάνειας σύνθετου αποθέματος Sn-Ni/TiO₂, πάχους 15μm, J=1A/dm², από λουτρό με 30g/L TiO₂ (α) (μεγέθυνση 300x), (β) μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρονίων (μεγέθυνση 500x), (γ) μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρονίων της επιφάνειας (μεγέθυνση 1000x), (δ) μικροφωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρονίων (μεγέθυνση 1000x), και αποτελέσματα ανάλυσης EDX σε: α) εντός της πίστας και β) στις όχθες της πίστας

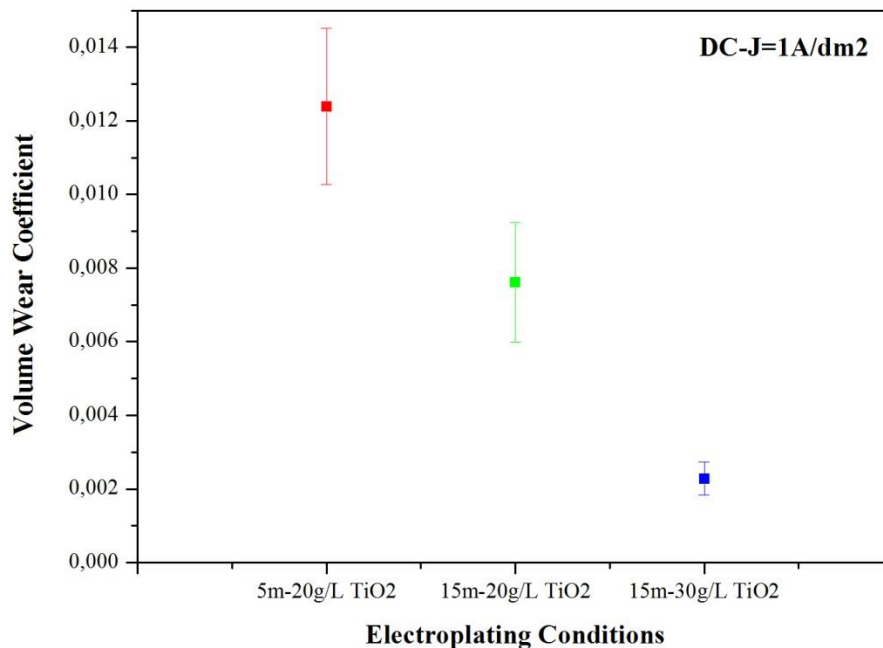
8.2.2. Αξιολόγηση της φθοράς λόγω ολίσθησης

Η μορφολογία του ίχνους φθοράς των επικαλύψεων μελετήθηκε με προφιλόμετρο τύπου ακίδας. Οι πίστες τριβής του απλού και του σύνθετου αποθέματος περιέχουν αυλακώσεις, οι οποίες οφείλονται στη μη απομάκρυνση των προϊόντων τριβής (*debris*) έξω από το ίχνος φθοράς, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος τριβής (*tribo-layer*), το οποίο όπως φαίνεται από τις αναλύσεις EDS (Εικόνα 8.7 Εικόνα 8.8, Εικόνα 8.9, Εικόνα 8.10) αποτελείται κυρίως από οξείδια. Έτσι, η παραμονή αυτών των προϊόντων αντίδρασης μέσα στην πίστα τριβής μπορεί να θεωρηθεί ότι δρα είτε ως μέσο πλήρωσης των μικρορωγμών που σχηματίζονται στην επιφάνεια του υλικού κατά την εκτριβή, είτε ως λιπαντικό αφού δεν επιτρέπει την επαφή του αντίπαλου σώματος με την υποκείμενη επιφάνεια της επικάλυψης. Σημειώνεται ότι τα οξείδια αυτού του λεπτού στρώματος παρουσιάζουν συνήθως υψηλές τιμές σκληρότητας και κατά συνέπεια είναι ψαθυρά (119), (120), (121).

Ο συντελεστής όγκου φθοράς c_w , υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$c_w = \frac{V}{F \cdot (\text{κύκλοι}) \cdot \pi \cdot d} \quad (\text{εξίσωση 4.7}) \quad (\text{cm}^3 / \text{N} \cdot \text{m})$$

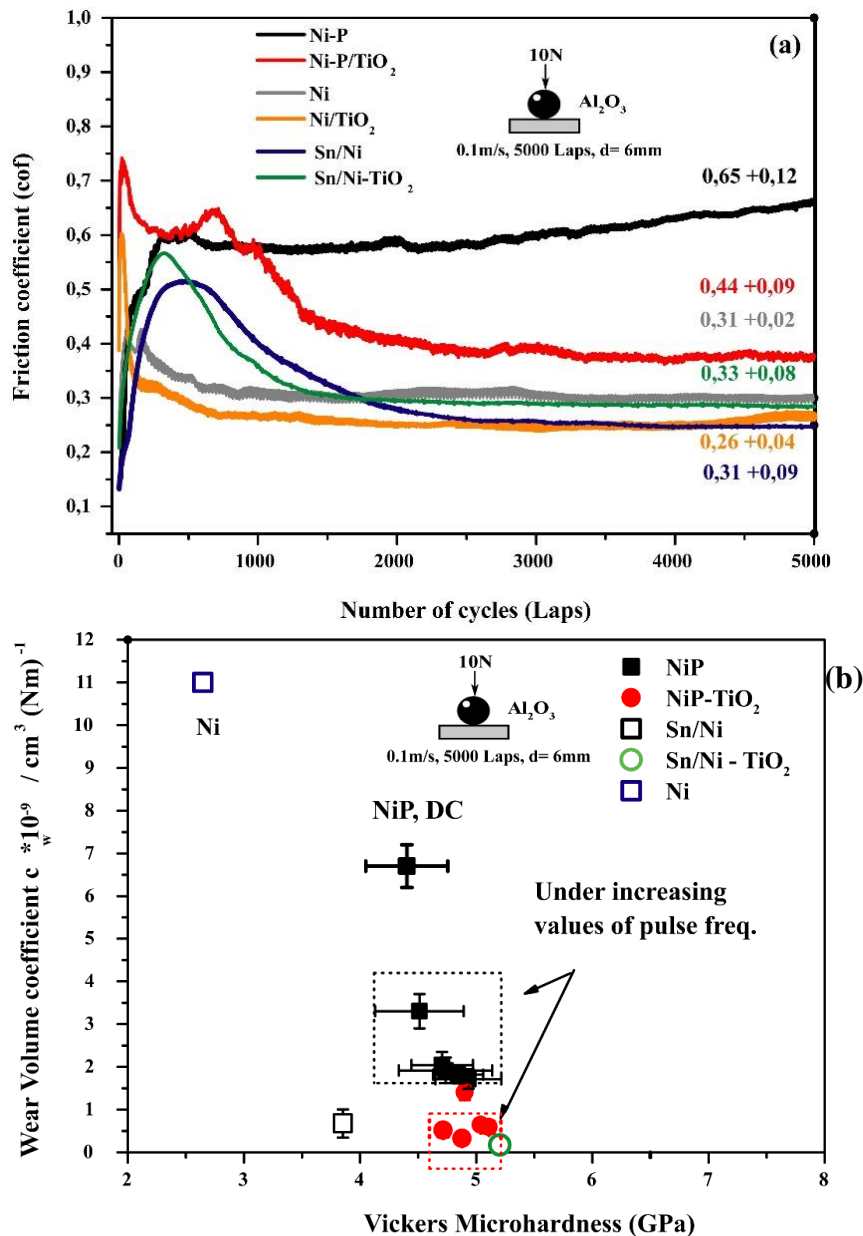
Στην Εικόνα 8.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεταβολής του συντελεστή όγκου φθοράς των σύνθετων αποθεμάτων ως συνάρτηση του πάχους και της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου στο λουτρό (20 και 30 g L⁻¹). Τόσο το πάχος της επικάλυψης όσο και η ενσωμάτωση του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα φαίνεται να ενισχύει σημαντικά την αντίστασή της στην τριβή.



Εικόνα 8.11: Μεταβολή του συντελεστή όγκου φθοράς σύνθετων αποθεμάτων. Όλα τα αποθέματα παρασκευάστηκαν σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος $J=1\text{ A/dm}^2$.

Λόγω της έλλειψης βιβλιογραφίας για την ηλεκτροαπόθεση σύνθετων αποθεμάτων SnNi, για να μπορέσει να γίνει αξιολόγηση της απόδοσης του συστήματος, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε πιο έντονες συνθήκες (10N, 5000 cycles, ball: ruby-πιο σκληρό αντίπαλο σώμα). Στην Εικόνα 8.12 αποθέματα SnNi και SnNi/Evonik-P₂₅ (DC συνθήκες), συγκρίθηκαν με καθαρά αποθέματα Ni, Ni-P και σύνθετα παρασκευασμένα κάτω από DC and PC συνθήκες. Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν 20 g L^{-1} Evonik-P₂₅.

Σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται πως τα νανοσωματίδια Evonik P₂₅ οδηγούν σε μείωση του συντελεστή τριβής, σε αυτές τις συνθήκες. Στην πλειοψηφία των αποθεμάτων Ni και NiP, ο μηχανισμός φθοράς ήταν από πρόσφυση και εκτριβή. Η παρουσία νανοσωματιδίων Evonik P₂₅ προκαλεί συστηματική αύξηση της μικροσκληρότητας για όλους του τύπους αποθεμάτων. Το απόθεμα SnNi/TiO₂ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μικροσκληρότητα και το μικρότερο συντελεστή όγκου φθοράς.



Εικόνα 8.12: Συσχέτιση του συντελεστή όγκου φθοράς με την μικροσκληρότητα υπό DC, PC (μόνο Ni-P, Ni-P/TiO₂) συνθήκες.

8.3. Αντοχή σε Διάβρωση

Σύμφωνα με την εργασία των P. Møller et al. (51), οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των επικαλύψεων κασσιτέρου/νικελίου που παρουσιάζονται μπορούν να αναπαραχθούν: ειδικότερα μελετήθηκε η επίδραση των χλωριούχων, βρωμιούχων ή ιωδιούχων ιόντων για την παθητικοποίηση των κραμάτων κασσιτέρου/νικελίου. Η έρευνά τους έδειξε ότι η παθητική κατάσταση του κράματος νικελίου/κασσιτέρου δεν

επιηρεάστηκε από την παρουσία αλογόνων. Σε μία άλλη μελέτη, που αφορά την τριβοδιάβρωση, έχει αποδειχθεί ότι η παθητικοποίηση της επικάλυψης, συνεχίζει ακόμη και σε πολύ υψηλές ανοδικές τιμές. Τα κράματα SnNi έχουν μοναδικές ιδιότητες (παρόμοιες με αυτές των μολυβδενιούχων χαλύβων) και παθητικοποιούνται για ανοδικά δυναμικά μέχρι 1200 mV SHE σε 250 mg/Cl⁻, ενδεχομένως λόγω της δημιουργίας παθητικού στρώματος οξειδίου NiSnO₃. Η παρατήρηση αυτή δείχνει ότι μια γαλβανική σύζευξη ακόμη και με το χρυσό είναι πιθανόν να μην είναι σε θέση να εισαγάγει έντονη διάβρωση της επικάλυψης. Δεδομένου ότι, οι επικαλύψεις χρυσού στην κορυφή του κασσίτερου/νικελίου από άποψη διάβρωσης θα πρέπει να είναι πιο επιρρεπείς από τον χρυσό πάνω από μια επικάλυψη νικελίου, πραγματοποιήθηκαν μερικά πειράματα που επιβεβαίωσαν την υπόθεση αυτή. Ακόμα και πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος δεν μπορεί να «επιτεθεί» στο κράμα, το οποίο είναι σε συμφωνία με τις προαναφερθείσες μελέτες διάβρωσης. Η οπτική εμφάνιση των επικαλύψεων είναι παρόμοια με εκείνη του ανοξειδωτού χάλυβα και τέτοιες επικαλύψεις είναι χρήσιμες σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, όπου το νικέλιο μαυρίζει ή διαβρώνεται. Είναι επίσης χρήσιμες επικαλύψεις για την προστασία εξαρτημάτων από ορείχαλκο ή χάλυβα που χρησιμοποιούνται στον τομέα των τροφίμων, αλλά όχι ως υλικά σε επαφή με τρόφιμα.

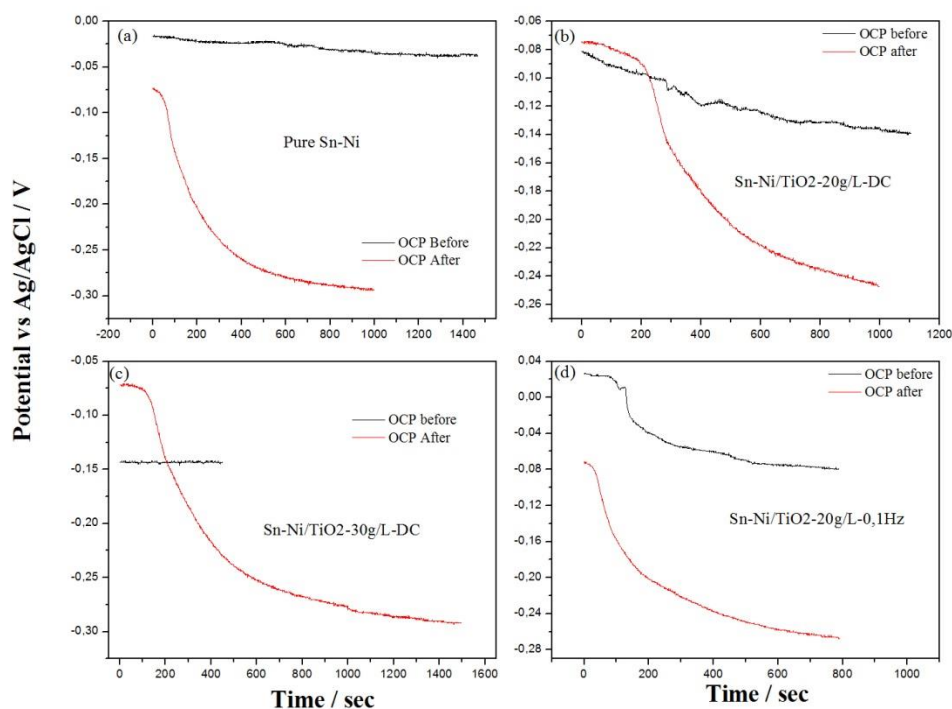
Οι επιστρώσεις Sn-Ni σε ορείχαλκο δεν μπορούν να αντικαταστήσουν τον ανοξειδωτο χάλυβα, διότι ακόμη και μικρά σφάλματα στην επικάλυψη αποτελούν κίνδυνο για την εξέλιξη της διάβρωσης του υποστρώματος με την πάροδο του χρόνου. Αυτές οι επικαλύψεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπου οι συμβατικές επικαλύψεις νικελίου δεν είναι επαρκείς και απαιτείται η χρήση ανοξειδωτού χάλυβα. Για παράδειγμα, στις βαλβίδες αερίου στον εξοπλισμό βαρελιών μύρας (51), όπου η επαφή με το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να προκαλέσει έντονη διάβρωση στις απλές επικαλύψεις νικελίου.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία για να μελετηθούν τα φαινόμενα παθητικοποίησης των κραμάτων Sn-Ni χρησιμοποιήθηκε 3.5%NaCl σε θερμοκρασία περίπου 25°C. Η σειρά των μετρήσεων που ακολουθήθηκε στις δοκιμές διάβρωσης σε όλα τα δείγματα ήταν:

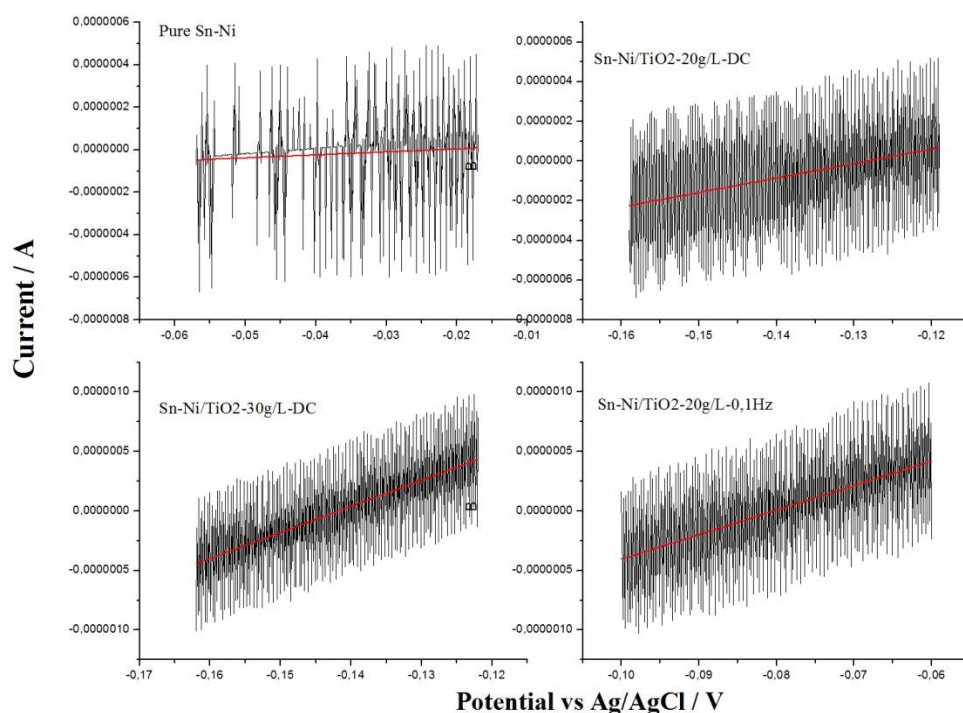
- Μετρήσεις OCP πριν τη διάβρωση (Εικόνα 8.13). Για το καθαρό απόθεμα η τιμή του OCP (~ -0.035V vs. Ag/AgCl) έρχεται σε σχετική συμφωνία με τα βιβλιογραφικά αποτελέσματα (Figure 6 της αναφοράς (51)). Οι δοκιμές

διάβρωσης Tafel τελειώνουν σε ανοδικά δυναμικά που δικαιολογούν την μετατόπιση στο δυναμικό ισορροπίας σε πιο αρνητικές τιμές.

- Μετρήσεις LPR (Εικόνα 8.14): από όπου μαθηματικά υπολογίζεται η αντίσταση (R_p), από τα ίχνη της καμπύλης πόλωσης για ± 20 mV από την τιμή του OCP, με ρυθμό 0.1660 mV/s). Η αντίσταση R_p υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας γραμμικής τάσης. Η αντίσταση είναι αντιπροσωπευτικό μέγεθος του βαθμού προστασίας του παθητικού στρώματος στην επιφάνεια της επικάλυψης.
- Μετρήσεις Tafel από ~ -500 mV μέχρι 1.5 V, με ρυθμό σάρωσης του δυναμικού 1 mV/s).
- Μετρήσεις OCP μετά τη διάβρωση Tafel.



Εικόνα 8.13: Μετρήσεις OCP πριν και μετά την διάβρωση (a) καθαρό απόθεμα, $J=1\text{A}/\text{dm}^2\text{-DC}$ (b) σύνθετο απόθεμα, $J=1\text{A}/\text{dm}^2\text{-DC}$ -20 g L^{-1} TiO_2 , (c) σύνθετο απόθεμα, $J=1\text{A}/\text{dm}^2\text{-DC}$ -30 g L^{-1} TiO_2 , (d) σύνθετο απόθεμα, $J=1\text{A dm}^2\text{-PC}$, 0.1Hz -30 g L^{-1} TiO_2 .

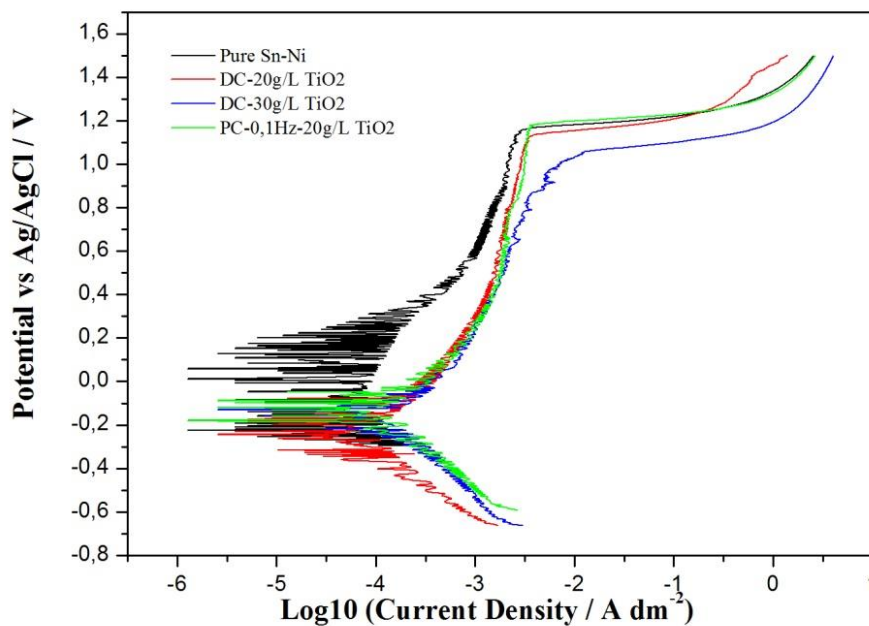


Εικόνα 8.14: Μετρήσεις R_p (a) καθαρό απόθεμα, $J=1A/dm^2$ -DC (b) σύνθετο απόθεμα, $J=1A/dm^2$ -DC $-20 g L^{-1} TiO_2$, (c) σύνθετο απόθεμα, $J=1A/dm^2$ -DC $-30 g L^{-1} TiO_2$, (d) σύνθετο απόθεμα, $J=1A/dm^2$ -PC, $0.1Hz$ $-20 g L^{-1} TiO_2$.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το κράμα παθητικοποιείται σε τεχνητό ιδρώτα (που προσομοιάζει πιο ήπιες συνθήκες από το θαλασσινό νερό). Τα δείγματα που εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μετά τη δοκιμή διάβρωσης δείχνουν ίχνη εντοπισμένης διάβρωσης με βελονισμούς.

Πίνακας 8. 6: Τιμές αντίστασης R_p .

| Δείγμα | Pure Sn-Ni DC $J=1A/dm^2$ | Sn-Ni/ TiO_2 DC $J=1A/dm^2$ 20g/L TiO_2 | Sn-Ni/ TiO_2 DC $J=1A/dm^2$ 30g/L TiO_2 | Sn-Ni/ TiO_2 PC,0.1Hz $J_p=1A/dm^2$ 20g/L TiO_2 |
|------------|------------------------------|---|---|--|
| $R_p(Ohm)$ | 1,3946 E-6 | 7,31876 E-6 | 2,19555 E-5 | 2,06244 E-5 |



Εικόνα 8.15: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης σε 3,5%NaCl με ρυθμό σάρωσης 1 mV/s.

Η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων από ηλεκτροαπόθεση κασσιτέρου-νικελίου οφείλεται στη δημιουργία ενός λεπτού παθητικού φιλμ, το οποίο θεωρείται πως αποτελείται κυρίως από οξείδιο του κασσιτέρου με κάποια υδροξείδια κασσιτέρου και νικελίου (122). Η φύση του στρώματος παθητικοποίησης έχει αποδειχθεί ότι αποτελείται από μερικές μονοστοιβάδες SnO_2 , Sn-OH και ενώσεις τύπου Ni-OH- (123). Ο σχηματισμός στρώματος οξειδίου πάνω από το κράμα κασσιτέρου / νικελίου θα μπορούσε να ακολουθεί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία την παρακάτω αντίδραση ή κάποια παρόμοια (51):



Από τα αποτελέσματα της Εικόνα 8.15 φαίνεται πως το *καθαρό απόθεμα SnNi* εμφανίζει τη μεγαλύτερη αντοχή στην διάβρωση σε σχέση με τα σύνθετα αποθέματα.

Πιο συγκεκριμένα:

Το δυναμικό διάβρωσης του *καθαρού αποθέματος* παίρνει τη χαμηλότερη τιμή σε σχέση με τα σύνθετα αποθέματα, όπως φαίνεται και από την Εικόνα 8.13. Επίσης από το ανοδικό κομμάτι της καμπύλης πόλωσης παρατηρείται πως για τις ίδιες τιμές δυναμικού το ρεύμα που διαπερνά το καθαρό απόθεμα παίρνει μικρότερες τιμές.

Τόσο για το καθοδικό όσο και για το ανοδικό τμήμα της καμπύλης, παρατηρείται παθητικοποίηση της επικάλυψης. Στο καθοδικό τμήμα το δοκίμιο είναι φορτισμένο αρνητικά και δεν διαβρώνεται αλλά γίνεται εισδοχή υδρογόνου σε αυτό. Παρόλα αυτά για το καθαρό απόθεμα παρατηρούνται μεγάλες αυξομειώσεις του ρεύματος κατά τη δημιουργία και διάλυση του παθητικού στρώματος από την έναρξης της διάβρωσης (-0.035V) μέχρι ~0.3V. Για μεγαλύτερες τιμές δυναμικού, συνεχίζει να υπάρχει παθητικοποίηση στην επιφάνεια, μέχρι και την τιμή ~1.1V όπου γίνεται υδρόλυση του νερού.

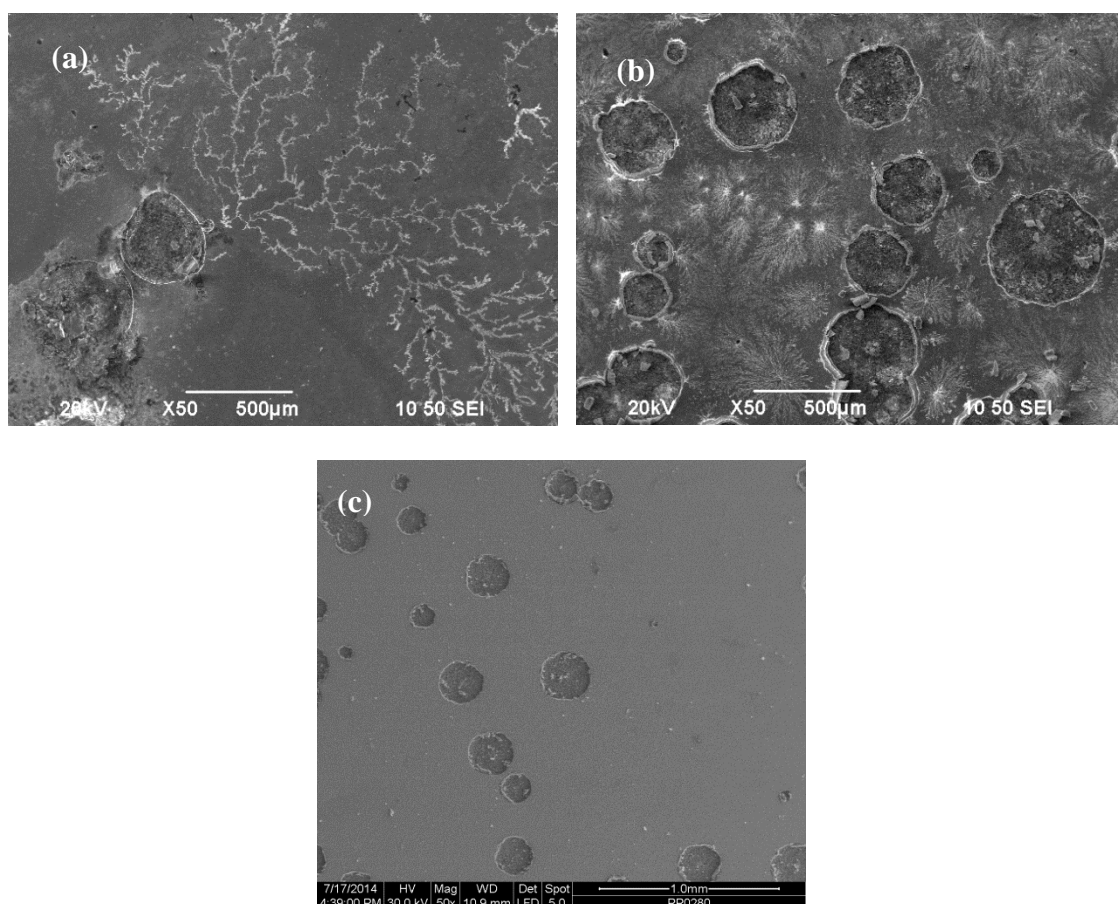
Για τα *σύνθετα αποθέματα από λουτρό με 20 g L⁻¹*, ανεξαρτήτως του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος κατά την παρασκευή τους, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στον τρόπο εξέλιξης της διάβρωσης. Η ζώνη παθητικοποίησης εμφανίζεται και στα δυο είδη αποθεμάτων από 0.1-1.1V. Παρόλα αυτά το ρεύμα διάβρωσης του δοκιμίου που παρασκευάστηκε με τη χρήση παλμικού ρεύματος είναι πολύ πιο ψηλά από τα υπόλοιπα σύνθετα αποθέματα, προσεγγίζοντας το δυναμικό διάβρωσης του καθαρού αποθέματος. Η διαφοροποίηση αυτή ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι με την χρήση παλμικού ρεύματος επιτεύχθηκε η μείωση του μεγέθους των κόκκων περίπου κατά 50%. Η αύξηση του αριθμού των κόκκων και κατ' επέκταση των ορίων τους, εμποδίζει την εξέλιξη της διάβρωσης, μέσω τις παρεμπόδισης τις κίνησης των διαταραχών και της εκτόνωσης τους διαμέσου των πολυάριθμων ορίων κόκκων.

Τέλος για το *σύνθετο απόθεμα από λουτρό με 30 g L⁻¹*, το δυναμικό διάβρωσης είναι λίγο πιο χαμηλά από το σύνθετο απόθεμα από λουτρό με 20 g L⁻¹. Παρόλα αυτά το δοκίμιο αυτό εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή στην αντίσταση που αποτελεί ένδειξη της προστασίας του παθητικού στρώματος στην επιφάνεια της επικάλυψης. Όπως φαίνεται από την καμπύλη ανοδικής πόλωσης η παθητική ζώνη σταματά στα 0.9V (χαμηλότερη τιμή από τα άλλα δοκίμια) και το δοκίμιο διαπερνάται από μεγαλύτερη τιμή ρεύματος διάβρωσης.

Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης από τις διαβρωμένες επιφάνειες των σύνθετων αποθεμάτων (Εικόνα 8.16 και Εικόνα 8.17). Παρατηρείται πως για τα δοκίμια που παρήχθησαν με χρήση *συνεχούς ρεύματος* εμφανίζονται *οπές* και *βελονισμοί*. Τόσο οι κρατήρες αλλά και οι βελονισμοί είναι πολύ πιο έντονες και περισσότερες στο δοκίμιο από λουτρό με 30g/L, όπως και αναμένονταν από τις καμπύλες πόλωσης. Το δοκίμιο που παρασκευάστηκε με χρήση

παλμικού ρεύματος εμφανίζει κρατήρες, αλλά πολύ πιο λίγους και πιο αραιά σε όλη την επιφάνεια διάβρωσης.

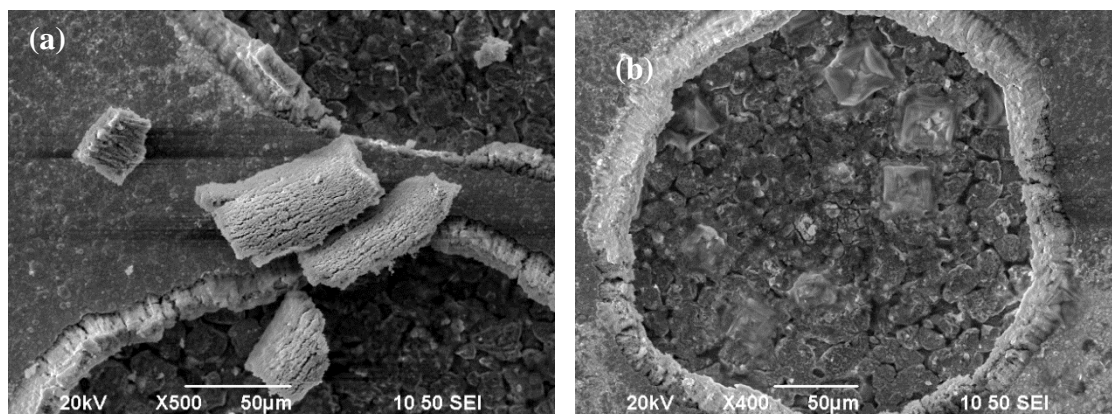
Η μορφολογία των επιφανειών είναι χαρακτηριστική της διάβρωσης με βελονισμούς. Υπάρχει έντονος τοπικός χαρακτήρας από κρατήρες με μεγάλη διάμετρο αλλά και βάθος. Η έναρξη σχηματισμού τους επέρχεται όταν μια χημική διαδικασία αποικοδόμησης (σημειακό σφάλμα, γρατζουνιά) εκθέτει μια ξεχωριστή θέση πάνω στη μεταλλική επιφάνεια σε είδη ιόντων όπως τα χλωριούχα ιόντα. Οι κρατήρες μεγαλώνουν εάν η γρήγορη επαναπαθητικοποίηση δεν σταματήσει τον σχηματισμό υψηλών συγκεντρώσεων μεταλλικών ιόντων που παράγονται από τη διάλυση στο σημείο έναρξης σχηματισμού τους.



Εικόνα 8.16: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης διαβρωμένων επιφανειών (a) σύνθετο απόθεμα, $J=1\text{A}/\text{dm}^2\text{-DC}$ -20g/L TiO_2 , (b) σύνθετο απόθεμα, $J=1\text{A}/\text{dm}^2\text{-DC}$ -30g/L TiO_2 , (c) σύνθετο απόθεμα, $J=1\text{A}/\text{dm}^2\text{-PC}$, 0.1Hz -20g/L TiO_2

Τέλος στην Εικόνα 8.17 δίνονται μικρογραφίες από έναν κρατήρα καθώς και οι αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις. Παρατηρούμε στην Εικόνα 8.17(a), πως το

σπασμένο κομμάτι στην άκρη του κρατήρα αποτελείται κυρίως από Sn και οξυγόνο . Ενδεχομένως αυτό να δείχνει πως το οξείδιο του Sn που δημιουργείται κατά την παθητικοποίηση της επικάλυψης έσπασε μετά από παρατεταμένη διέλευση ρεύματος από την επιφάνεια. Στην Εικόνα 8.17 (b) φαίνεται πως η διάβρωση έχει μεγάλο βάθος καθώς η στοιχειακή ανάλυση δίνει και ποσοστά από τα στοιχεία του υποστρώματος.



| Element | Weight% | Atomic% |
|---------------|---------|---------|
| C K | 2.44 | 5.98 |
| O K | 42.04 | 77.36 |
| Cl K | 4.25 | 3.53 |
| Ti K | 0.65 | 0.40 |
| Ni K | 0.67 | 0.33 |
| Sn L | 49.95 | 12.39 |
| Totals | 100.00 | |

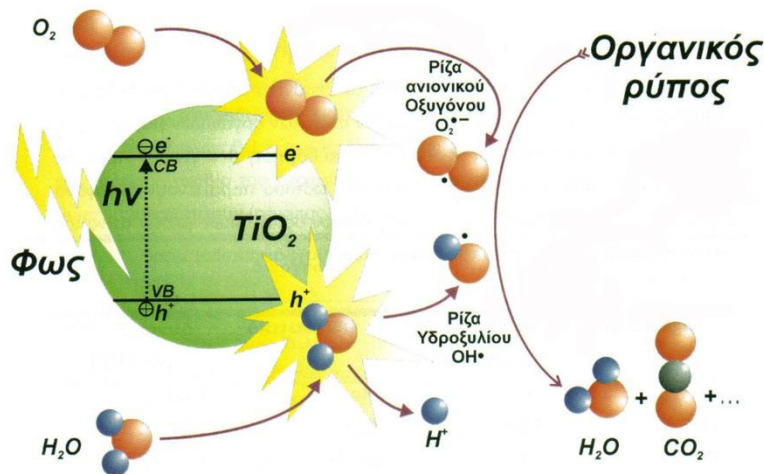
| Element | Weight% |
|---------------|---------|
| C K | 3.06 |
| O K | 28.71 |
| Na K | 2.52 |
| Cl K | 3.88 |
| Ni K | 0.87 |
| Cu K | 16.41 |
| Zn K | 1.47 |
| Sn L | 41.37 |
| Pb M | 1.71 |
| Totals | 100.00 |

Εικόνα 8.17: Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης διαβρωμένων επιφανειών και στοιχειακή ανάλυση από κρατήρα στο σύνθετο απόθεμα, $J=1\text{A/dm}^2\text{-DC}$ -30g/L TiO_2 .

8.4. Φωτοκατάλυση

8.4.1. Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης Υγρών Ρύπων

Η φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου έχει ερευνηθεί διεξοδικά και συστηματικά από το 1995 μέχρι και σήμερα (124). Το γενικό περίγραμμα του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.18.



Εικόνα 8.18: Γραφική αναπαράσταση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικού ρύπου στην επιφάνεια ενός νανο-κρυσταλλικού σωματιδίου TiO_2 (VB: ζώνη σθένους, CB: ζώνη αγωγιμότητας) (125).

Το βασικό στάδιο του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε νανο-σωματίδια TiO_2 περιλαμβάνει την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από εκείνη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($E_{hv} \geq E_g = 3.2 \text{ eV} \rightarrow \lambda \leq 387.5 \text{ nm}$). Ως αποτέλεσμα, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας ζεύγος αντίθετα φορισμένων (φωτοεπαγόμενων) φορτίων: φωτοηλεκτρόνια (e_{CB^-}) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) και θετικές σπές (h_{VB^+}) στη ζώνη σθένους (VB), αντίστοιχα. Τα φορτία αυτά μπορούν είτε να επανασυνδεθούν (*recombination*) μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική, είτε να «ταξιδέψουν» στην επιφάνεια του ημιαγωγού, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του νανο-σωματιδίου. Εκεί μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες (μοριακό οξυγόνο: διοξυγόνο) και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα (νερό) σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξειδωσης για τη διάσπαση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων. Η πλήρης αποικοδόμηση δεν πραγματοποιείται άμεσα, αλλά απαιτεί αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια. Όμως, τα τελικά προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι κυρίως το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων ακόμη και σε απόσταση 500μm από την επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου. Ωστόσο, όπως είναι αναμενόμενο, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σαφώς μειωμένη σε αυτές τις αποστάσεις.

Επομένως η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού εξαρτάται από δύο κυρίως διεργασίες: τον αποδοτικό διαχωρισμό των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων και τη διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου προς δημιουργία των ιδιαίτερα οξειδωτικών ελεύθερων ριζών. Η ρύθμιση αυτών των παραγόντων μπορεί να προκαλέσει κατακόρυφη αύξηση της απόδοσης του ποσοστού μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική.

Η υψηλή απόδοση της εμπορικής σκόνης TiO₂ Evonik P₂₅ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, σε σύγκριση με άλλα εμπορικά σκευάσματα, αποδίδεται στη χαμηλή ταχύτητα επανασύνδεσης των φορέων φορτίου. Μάλιστα, προτείνεται ότι ο χαμηλός ρυθμός επανασύνδεσης οφείλεται στην συνύπαρξη των δύο κρυσταλλικών φάσεων του TiO₂, δηλαδή του ανατάση και του ρουτιλίου (126). Ως γενική θεώρηση, σημειώνεται ότι η τεχνική ακινητοποίησης του ημιαγωγού (είτε σε μήτρα είτε όχι) καθορίζει δραστικά τη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του.

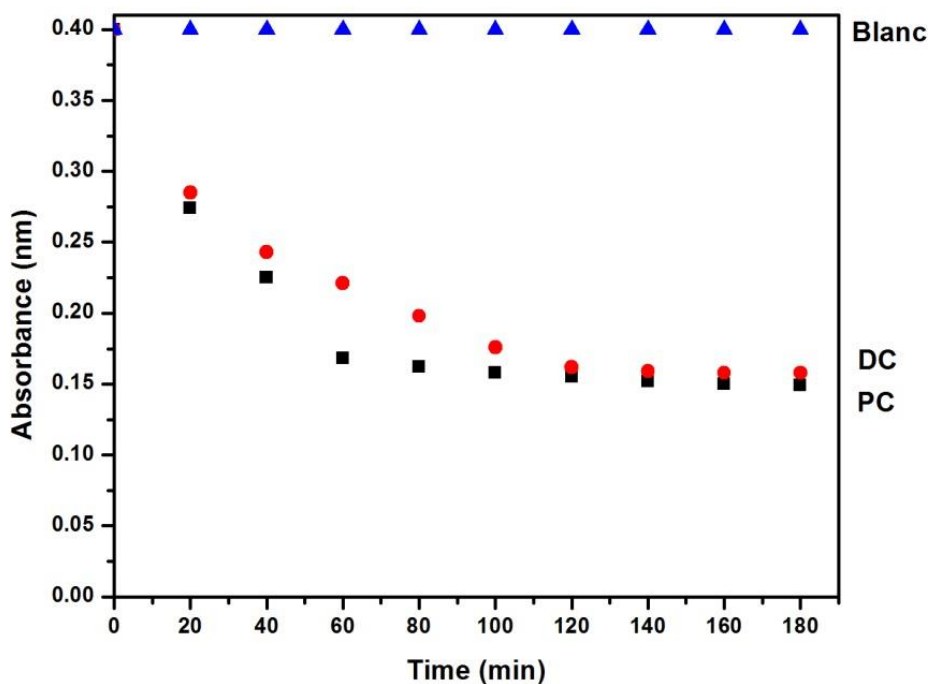
8.4.2. Φωτοκαταλυτική δράση των αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-TiO₂

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η φωτοκαταλυτική ενεργότητα των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Ag, Cu/TiO₂ (127), Ni-TiO₂ (6) και Zn/νανο-TiO₂ (128) επηρεάζεται σημαντικά από την ποσότητα των σωματιδίων TiO₂ που εκτίθενται στην επιφάνεια του υλικού. Τα δείγματα των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-TiO₂ που επιλέχθηκαν να μελετηθούν για τις φωτοεπαγόμενες ιδιότητές τους, έδειξαν το καλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂ σε συνδυασμό με ικανοποιητικές

μηχανικές/χημικές αντοχές (μικροσκληρότητα, αντοχή σε τριβή και διάβρωση). Και τα δυο δείγματα προέρχονταν από λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, ενώ επιλέχθηκε ένα απόθεμα παρασκευασμένο υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος και $J=1 \text{ A dm}^{-2}$, και ένα απόθεμα υπό την επιβολή παλμικού ρεύματος με $J_p=1 \text{ A/dm}^2$ και συχνότητα 0.1 Hz . Προκειμένου να διευκρινισθεί η επίδραση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος στις φωτοεπαγόμενες ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων τα δείγματα που προαναφέρθηκαν επιλέχθηκαν με κριτήριο να παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές ποσοστού ενσωμάτωσης νανο-σωματιδίων τιτανίας στο απόθεμα και κατά το δυνατόν πιο ομοιόμορφη διασπορά (μικρές τιμές τυπικής απόκλισης). Έτσι, το ποσοστό της εγκλεισμένης TiO_2 στο κράμα εκτιμήθηκε μέσω της τεχνικής EDS: για το απόθεμα με τη χρήση συνεχούς ρεύματος και ήταν $1.09 \pm 0.12 \text{ wt\%}$ ενώ για το απόθεμα από την χρήση παλμικού ρεύματος ήταν $1.06 \pm 0.17 \text{ wt\%}$. Επομένως, το ποσοστό της τιτανίας δεν διαφοροποιείται πρακτικά στις δύο σύνθετες επικαλύψεις.

Η φωτοκαταλυτική ικανότητα των σύνθετων νανοδομημένων επικαλύψεων Sn-Ni/νανο- TiO_2 αξιολογήθηκε μέσω της απόδοσής στους στην αποικοδόμηση του ρύπου μπλε του μεθυλίου υπό υπεριώδη ακτινοβολία σε μήκος κύματος 350 nm . Στην Εικόνα 8.19 παρουσιάζεται το διάγραμμα της απορρόφησης του υδατικού διαλύματος ($5.6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) μπλε του μεθυλίου παρουσία των επικαλύψεων. Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε απόθεμα καθαρού αποθέματος Sn-Ni.

Τα σύνθετα αποθέματα παρουσιάζουν αξιόλογες διαφορές ως προς τη φωτοκαταλυτική τους ικανότητα, σε σχέση με το καθαρό απόθεμα Sn-Ni, από το οποίο απουσιάζει ο ημιαγωγός. Όπως διακρίνεται στην Εικόνα 8.19 η φωτοκαταλυτική διάσπαση του ρύπου αυξάνεται προοδευτικά με τον χρόνο ακτινοβολίας για τα σύνθετα αποθέματα, ενώ παραμένει αμετάβλητη για το καθαρό απόθεμα. Μεταξύ 20 και 100 λεπτών ακτινοβολίας παρατηρούμε πως το PC απόθεμα παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό φωτοκαταλυτικής δράσης από ότι το DC, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους τα δυο αποθέματα φωτοκαταλύουν το ίδιο. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι στα 100 min, το δείγμα με συνθήκες παλμικού παρουσιάζει σχεδόν αποικοδόμηση του ρύπου $\sim 62\%$, ποσοστό που επιτυγχάνει το δείγμα σε συνθήκες συνεχούς στα 180 min.



Εικόνα 8.19: Φωτοκαταλυτική διάσπαση του μπλε του μεθυλίου παρουσία σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-TiO₂. Η υπεριώδης ακτινοβολήση πραγματοποιήθηκε σε μήκος κύματος 350nm.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, η παρουσία του μετάλλου στην επιφάνεια της σύνθετης επικάλυψης που ακτινοβολείται παρουσιάζει το πρόσθετο πλεονέκτημα να προωθεί τη φωτοκαταλυτική δράση του ημιαγωγού (129), (130). Στην πραγματικότητα, δεδομένου ότι τα σωματίδια TiO₂ είναι σε στενή επαφή με το μέταλλο, αναμένεται ότι τα φωτο-επαγόμενα ηλεκτρόνια στο εσωτερικό του TiO₂ «ταξιδεύουν» στο μεταλλικό πλέγμα αποτρέποντας τον επανασυνδυασμό τους με τις θετικές οπές. Έτσι, μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες (μοριακό οξυγόνο: διοξυγόνο) και δέκτες ηλεκτρονίων (νερό) αντίστοιχα, επιτυγχάνοντας υψηλούς ρυθμούς αποικοδόμησης των ρύπων στις μεταλλικές αυτές επιφάνειες (129).

Η καλύτερη απόκριση του PC αποθέματος ενδεχομένως να οφείλεται στο μικρότερο μέγεθος κόκκων σε σχέση με το DC απόθεμα. Με την χρήση παλμικού ρεύματος, το μέγεθος των κόκκων μειώθηκε κατά 50% σε σχέση με το DC για τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες. Η μείωση του μεγέθους των κόκκων οδηγεί σε αύξηση του αριθμού τους και κατ' επέκταση σε αύξηση των κοινών περατωτικών ορίων. Επομένως στο κρυσταλλικό πλέγμα δημιουργούνται περισσότεροι «δρόμοι» κίνησης των ηλεκτρονίων, που αποτρέπουν τον επανασυνδυασμό τους με τις θετικές οπές.

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Από τη συνολική θεώρηση των πειραματικών αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, αποδεικνύεται με σαφήνεια ότι τόσο η εφαρμογή παλμικού ρεύματος, όσο και η συναπόθεση νανο-σωματιδίων οξειδίου του τιτανίου κατά την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου, μεταβάλλουν τα δομικά χαρακτηριστικά της μήτρας κασσιτέρου- νικελίου και κατ' επέκταση τις μηχανικές και φωτοεπαγόμενες ιδιότητες των παραγόμενων επικαλύψεων. Ο τρόπος που οι δύο αυτοί παράγοντες επιδρούν στα ηλεκτρολυτικά αποθέματα εξαρτάται από πολλές πειραματικές παραμέτρους, ο έλεγχος των οποίων οδηγεί στην παραγωγή επικαλύψεων με συγκεκριμένη δομή και ιδιότητες.

Πιο συγκεκριμένα, τα πειραματικά αποτελέσματα στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έδειξαν τα εξής:

- Και για τα καθαρά και για τα σύνθετα αποθέματα η κύρια κορυφή του **κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού** των κόκκων εμφανίζεται στις $2\theta=43.6^\circ$ που αντιστοιχεί στην μετασταθή ένωση NiSn.
- **Αύξηση της πυκνότητας ρεύματος**, οδηγεί σε εμφάνιση της κορυφής Sn ($2\theta=80^\circ$). Αυτό ενδεχομένως δηλώνει την πιο γρήγορη πλήρωση του πλέγματος των κρυσταλλιτών από άτομα Ni με αποτέλεσμα την περίσσεια ατόμων Sn και κατ' επέκταση την εμφάνιση της αντίστοιχης κορυφής.
- Συγκρίνοντας τα φάσματα των καθαρών αποθεμάτων Sn-Ni (a) 5μm και (b) 15 μm μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η σύνθεση της **φάσης του κράματος** δεν επηρεάζεται ουσιαστικά από **το πάχος** των αποθεμάτων. Για τα αποθέματα των 15μm, δεν λαμβάνεται καμία κορυφή του υποστρώματος, ενώ οι σχετικές εντάσεις της κύριας κορυφής είναι μεγαλύτερες από ότι για 5μm.
- Όπως και στην περίπτωση των καθαρών αποθεμάτων, έτσι και για τα σύνθετα αποθέματα **το πάχος** της επικάλυψης επηρεάζει την **ένταση των κορυφών**, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται μεγαλύτερες εντάσεις κορυφών για τα αποθέματα που έχουν πάχος 15μm. *Για τα αποθέματα πάχους 5μm εμφανίζονται κορυφές περίθλασης του υποστρώματος ορείχαλκου.*
- Η **αύξηση της συγκέντρωσης της TiO_2** στον ηλεκτρολύτη προκαλεί αλλαγή στην **σύσταση και την δομή των επικαλύψεων**. Πιο συγκεκριμένα αύξηση

του ποσοστού TiO_2 οδηγεί σε μείωση της έντασης της κύριας κορυφής της μετασταθούς φάσης και εμφάνιση σε μικρότερες τιμές της γωνίας περίθλασης της μετασταθούς φάσης NiSn , γεγονός που δείχνει μεταβολή στο πλέγμα των κόκκων Sn-Ni της μήτρας.

- Η **αύξηση της συγκέντρωσης της TiO_2** στον ηλεκτρολύτη προκαλεί αύξηση στο **ποσοστό ενσωμάτωσης** των νανο-σωματιδίων στο απόθεμα και αύξηση του μέσου μεγέθους των κόκκων της επικάλυψης.
- Η **αύξηση της πυκνότητας ρεύματος** προκαλεί αύξηση του **ποσοστού κασσιτέρου** στο απόθεμα.
- **Αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων** στο λουτρό, οδηγεί σε ακόμη μεγαλύτερη **μεταβολή του ποσοστού Sn** στο απόθεμα. Αυτό υποδεικνύει πως η κρίσιμη ποσότητα TiO_2 στο λουτρό για την παραγωγή αποθεμάτων με ικανοποιητικό ποσοστό ενσωμάτωσης είναι τα 20 g L^{-1} . Το απόθεμα με τον καλύτερο συνδυασμό στο ποσοστό TiO_2 και την αναλογία 65-35% στο κράμα επιτυγχάνεται από λουτρό με 20 g L^{-1} και χαμηλή πυκνότητα ρεύματος $J=1 \text{ A dm}^{-2}$.
- Όσον αφορά την **μορφολογία** των σύνθετων αποθεμάτων με Evonik P₂₅ TiO_2 χαρακτηρίζεται από σφαιροειδείς κόκκους, η μορφολογία αυτή είναι γνωστή και ως *cauliflower* λόγω της χαρακτηριστικής μορφής.
- Το **ποσοστό ενσωμάτωσης** των νανο-σωματιδίων TiO_2 στη μήτρα δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές με την εφαρμογή του **παλμικού ρεύματος** έναντι του συνεχούς.
- Στο λουτρό με 20 g L^{-1} TiO_2 η επιβολή *αυξανόμενων* τιμών **συχνότητας παλμών** οδηγεί σε **μείωση του εγκλεισμού των νανο-σωματιδίων** στο απόθεμα, για **μικρές τιμές του J_p** , ενώ η εφαρμογή χαμηλών παλμών οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα ακόμα και σε σύγκριση με το συνεχές. Αντιθέτως στο λουτρό με 30 g L^{-1} TiO_2 η επιβολή υψηλών συχνοτήτων (100Hz) οδηγεί σε **αυξημένο ποσοστό ενσωμάτωσης νανο-σωματιδίων TiO_2** στη μήτρα, *ανεξαρτήτως J_p* .
- Για **χαμηλή** τιμή J_p και για **μεγάλους χρόνους T_{on} και T_{off}** , δηλαδή για **χαμηλές τιμές συχνοτήτων** (0.1, 1 και 10 Hz) οι **εντάσεις** των κύριων κορυφών κρυστάλλωσης **μειώνονται** και **το μέσο μέγεθος** των κόκκων των αποθεμάτων

υποδιπλασιάζεται, τόσο σε σχέση με το DC απόθεμα, όσο και με το απόθεμα που παρασκευάστηκε για μεγάλη συχνότητα, $\nu=100\text{Hz}$.

- Για το λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$, τα αποθέματα με την **βέλτιστη αναλογία Sn-Ni**, είναι αυτά που παρασκευάστηκαν με την χρήση **παλμικού ρεύματος**, για **χαμηλές τιμές συχνότητας** (0.1,1,10Hz) και για **χαμηλές τιμές J_p** .

Η χρήση **παλμικού ρεύματος** σε **μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος** δεν προκαλεί **μείωση** στο **μέσο μέγεθος** κόκκων, σε σχέση με τα αποθέματα που παρήχθησαν με **συνεχές ρεύμα**, ενώ η σύσταση των αποθεμάτων αυτών ξεφεύγει πολύ από την επιθυμητή αναλογία, με **σημαντική αύξηση του ποσοστού Sn** της τάξης του **5%**.

- **Αύξηση του πάχους** του αποθέματος από 5 σε 15 μm οδηγεί σε **αύξηση της μικροσκληρότητας** τόσο για τα **καθαρά** όσο και για τα **σύνθετα αποθέματα**.
- Η προσθήκη **νανοσωματιδίων TiO_2** , οδηγεί σε **αύξηση της μικροσκληρότητας** για τα αποθέματα **από λουτρό με 20 g L^{-1}** . Το **μέσο μέγεθος** των κόκκων **αυξάνεται**, ενδεχομένως λόγω της διεύρυνσης των κόκκων από την προσθήκη της TiO_2 . Όπως και στο καθαρό απόθεμα η **βέλτιστη τιμή** λαμβάνεται για **χαμηλή πυκνότητα ρεύματος** ίση με 1 A dm^{-2} . Για λουτρό με **$30 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$** η **μικροσκληρότητα μειώνεται** σημαντικά, και παίρνει τιμές **μικρότερες και από αυτές του καθαρού αποθέματος**. Παρ' όλα αυτά η **βέλτιστη τιμή** λαμβάνεται για **χαμηλή πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A dm^{-2}** .
- Για λουτρό με **$20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$** , και **χαμηλή τιμή πυκνότητας ρεύματος**, η χρήση παλμών **χαμηλής συχνότητας** προκαλεί **μείωση του μέσου μεγέθους** των κόκκων ως και **50%**.
- Για τα **καθαρά αποθέματα το πάχος** του αποθέματος δεν φαίνεται να επηρεάζει την αντοχή της επικάλυψης στην **τριβή ολίσθησης**, όμως τα **σύνθετα αποθέματα με μεγαλύτερο πάχος** εμφανίζουν **καλύτερη αντοχή στην τριβή ολίσθησης, μεγαλύτερο συντελεστή τριβής ολίσθησης και μεγαλύτερη τραχύτητα**.
- Για τα **σύνθετα αποθέματα από λουτρό με 20 g L^{-1}** , φαίνεται πως **το πάχος** του αποθέματος παίζει **σημαντικό ρόλο στην αντοχή στην τριβή ολίσθησης**. Το σύνθετο απόθεμα από λουτρό με **30 g L^{-1}** παρουσιάζει **μεγαλύτερη αντίσταση στην τριβή λόγω ολίσθησης**.

- Η συμπεριφορά σε **τριβή λόγω ολίσθησης** των επικαλύψεων *συνδέεται* με την παρουσία των **νανο-σωματιδίων TiO_2 στη μήτρα** καθότι τα *απλά αποθέματα*, παρουσιάζουν **μειωμένη αντίσταση σε τριβή**, έναντι των σύνθετων αποθεμάτων.
- Τα *καθαρά αποθέματα* έχουν τον **μικρότερο συντελεστή τριβής ολίσθησης**. Εμφανίζουν εκδορές παράλληλα προς την διεύθυνση της κίνησης, τυπικό παράδειγμα **φθοράς εκτριβής** (abrasive wear).
- Στα *σύνθετα αποθέματα* τόσο για την χρήση συνεχούς όσο και για παλμικό ρεύμα επικρατεί ο μηχανισμός **φθοράς εκτριβής** (*abrasive wear*) με μηχανισμούς *μικρο-αραίωσης και μικρο-στίλβωσης*. Το δοκίμιο με την καλύτερη **αντοχή στην φθορά ολίσθησης** ήταν το δοκίμιο από **λουτρό με 30 g L^{-1}**
- Την μεγαλύτερη **αντοχή στην διάβρωση** σε 3.5% NaCl, εμφανίζει το *καθαρό απόθεμα*. Τα σύνθετα αποθέματα δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες μεταβολές στην εξέλιξη της διάβρωσης η οποία γίνεται με *βελονισμούς* όπως αποδείχθηκε από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.
- Τα *σύνθετα αποθέματα*, τόσο αυτά που παρασκευάστηκαν κάτω από συνθήκες **συνεχούς** όσο και **παλμικού** ρεύματος, παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ως προς τη **φωτοκαταλυτική τους ικανότητα** σε ακτινοβολία **UV**, σε σχέση με το *καθαρό απόθεμα* Sn-Ni από το οποίο απουσιάζει ο ημιαγωγός TiO_2 . Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι στα 100 min, το δείγμα με συνθήκες παλμικού παρουσιάζει σχεδόν αποικοδόμηση του ρύπου ~62%, ποσοστό που επιτυγχάνει το δείγμα σε συνθήκες συνεχούς στα 180 min.

9.1. Γενικό συμπέρασμα

Τα αποτελέσματα της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας συνεισφέρουν στους ακόλουθους τομείς:

- ❖ Στη βασική έρευνα, όσον αφορά στη μελέτη της επίδρασης της παρουσίας των **νανο-σωματιδίων TiO_2** κάτω από διαφορετικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης στην ηλεκτροκρυστάλλωση του κράματος κασσιτέρου-νικελίου, στις χημικές, στις μηχανικές και φωτοεπαγόμενες ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων. *Αξίζει*

να σημειωθεί ότι μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία δεν έχει δημοσιευθεί καμία εργασία με παραπλήσιο αντικείμενο.

- ❖ Στη δε εφαρμοσμένη έρευνα, μιας και οδηγεί σε καινοτόμα υλικά με αντιρρυπαντική δράση που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σύγχρονες κατασκευές βελτιώνοντας την ποιότητα ζωής σε χώρους διαβίωσης του ανθρώπου με σημαντικό κοινωνικό και οικονομικό αντίκτυπο. Ενώ παράλληλα η τεχνολογία αυτή είναι απόλυτα συμβατή με το περιβάλλον και με μικρό σχετικά κόστος. Λαμβάνοντας υπόψη ότι στη γεωγραφική ζώνη της χώρας μας η ηλιακή ακτινοβολία παρέχεται σε μεγάλες ποσότητες σε ετήσια βάση, η εφαρμογή της νέας αυτή τεχνολογίας έχει ιδιαίτερα μεγάλο ενδιαφέρον. Η μεταπτυχιακή αυτή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Ερευνητικού Έργου *SelfClean - “Novel Self-cleaning, anti-bacterial coatings, preventing disease transmission on everyday touched surfaces”*.

9.2. Προτάσεις-Προοπτικές

Η παρούσα έρευνα θα μπορούσε να συνεχισθεί στο μέλλον σε διάφορα επίπεδα. Καταρχήν προτείνεται η μελέτη του αυτοαποστειρούμενου και αντιμικροβιακού χαρακτήρα των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων Sn-Ni/νανο-TiO₂, έτσι ώστε οι επικαλύψεις αυτές να μπορούν να βρουν εφαρμογή στην κατασκευή χειρουργικών εργαλείων. Καθώς επίσης και η εφαρμογή τροποποιημένων νανο-σωματιδίων τιτανίας σε μήτρα κασσιτέρου-νικελίου εξετάζοντας τις χημικές, μηχανικές και φωτοεπαγόμενες ιδιότητες των πρωτότυπων αυτών επικαλύψεων με ακτινοβολία daylight (φωτός ημέρας) ή και λαμπτήρων εσωτερικών χώρων.

Επίσης, είναι δυνατή η περαιτέρω μελέτη της ταυτόχρονης ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης νανο-σωματιδίων TiO₂ και νανο-σωματιδίων SiC επί της κραματικής μεταλλικής μήτρας κασσιτέρου-νικελίου. Στις σύνθετες αυτές επικαλύψεις εξαιρετικό ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη της συνδυασμένης επίδρασης των δύο ειδών νανο-σωματιδίων στην ηλεκτροκρυστάλλωση του κράματος, καθώς και η συσχέτιση των δομικών χαρακτηριστικών τους με τις μετρούμενες ιδιότητες (ενισχυμένες μηχανικές και από τα δύο είδη SiC/ TiO₂ αλλά και τις φωτοεπαγόμενες από τα νανο-σωματίδια TiO₂).

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Reddy, Boreddy S.R.** *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. s.l. : InTech, 2011. σ. 3.
2. **W.F.Smith.** *Principles of Materials Science and Engineering*. 3rd. s.l. : Mc Graw Hill Inc, 1996. σσ. 144-146,151-153,277-278,767-768,814-817.
3. **B.Harris.** *Engineering Composite Materials*. London : The Institute of Metals, 1986. σσ. 1-14.
4. **Ohring, M.** *Engineering Materials Science*. USA : Academic Press, 1995. σσ. 471-472,484-486.
5. **D. Hull, T.W. Clyne.** *An Introduction to Composite Materials*. s.l. : Cambridge University Press, 1996. σσ. 1-8,17-21. Τόμ. 2nd.
6. *Self cleaning behaviour of Ni/nano-TiO₂ metal matrix composites*. **S. Spanou, A.I. Kontos , A. Siokou, A.G. Kontos, N. Vaenas, P. Falaras, E.A. Pavlatou.** 2013, *Electrochimica Acta*, Vol. 105, pp. 324-332. accepted for publication (3/2013).
7. *Correlation between structure and corrosion behaviour of nickel dispersion coatings containing ceramic particles of different sizes, .* **Th. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage.** 2006, *Surf. Coat. Technol.* , Τόμ. 201, σ. 3510.
8. *Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings,.* **D. Thiemig, A. Bund.** 2008, *Surf. Coat. Technol.*, Τόμ. 202, σ. 2976.
9. *Ni/nano-TiO₂ Composite Electrocoatings: Correlation Between Structural Characteristics Microhardness and Wear Resistance,.* **S. Spanou, E.A. Pavlatou,.** 2011, *Z. Phys. Chem.* , Τόμ. 225, σ. 313.
10. *Surface Morphology/Composition and Photoelectrochemical Behavior of Metal-Semiconductor Composite Films,.* **N.R. de Tacconi, J. Carmona, K. Rajeshwar,.** 2000, *Langmuir* , Τόμ. 16, σ. 5665.
11. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results, .* **A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, Jr.,** 1995, *Chem. Rev.*, Τόμ. 95, σ. 735.
12. **Zorn, Holger.** Killing copper. 2011. http://www.european-hospital.com/en/article/8818-Killing_copper.html.

13. **Kanani, N.** *Electroplating, Basic Principles, Processes and Practice*. 1st. s.l. : Elsevier, 2004. σσ. 58-60, 94-103,108-123,142-176.
14. **M.Paunovic, M.Schlesinger.** *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. 2nd. s.l. : Wiley, 2006. σσ. 1-6, 41-53, 77-102, 113-138, 215-217, 273-288.
15. **M.A. Brimi, J.R.Luck.** *Electrofinishing*. NY : Elsevier, 1965. σσ. 201-217.
16. **J. Horner, A.Kelite.** Electroplating. [Ηλεκτρονικό] 4 December 2000.
17. **T.Watanabe.** *Nano-Plating, Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*. 1st. s.l. : Elsevier, 2004. σσ. 3-91,97-120.
18. **Wang, Joseph.** *Analytical Electrochemistry*. 2nd. NY : John wiley and sons,INC, 2001. σσ. 1-26.
19. **L.Antropov.** *Theoretical Electrochemistry*. 2nd. Moscow : Mir Publishers, 1977. σσ. 295-306, 322-357, 361-377, 436-411, 441-444, 502-522 .
20. *An overview of the Zeta Potential*. Bethlehem, PA : Particle Sciences.
21. **J.O.M. Bockris, and G.A. Razumney.** *Fundamental Aspects of Electrocrystallization*. NY : Plenum Press, 1967. σ. 27.
22. **Koch, C.C.** *Nanostructured Materials, Processing, Properties and Applications*. 2nd. s.l. : William Andrew, INC, 2007. σσ. 237-241.
23. **Wiert, I. Epelboin and R. J.** *J. Electrochem. Soc.* 1971, 118, σ. 1577.
24. *Comparative Study of Tin-Nickel Alloys Obtained by Electroplating and Casting*. **B.V. KUZNETSOV, T.N. VOROBYOVA AND V.P. GLIBIN.** May / June 2013, Metal Finishing, σ. 38.
25. *Kinetics of electrodeposition of Ni-Sn alloy deposits from an acid chloride bath*. **Beltowska-Lehman, E.** 1982, Surface Technology, Τόμ. 15, σσ. 191 - 198.
26. *Phase structure of electrodeposited alloys*. **P.L. Cavallotti, L. Nobili, A. Vicenzo.** 2005, Electrochimica Acta , Τόμ. 50, σσ. 4557–4565.
27. *Phase composition of tin-nickel electrodeposited alloys*. **J.A. JAEN, M.L. VARSANYI, H. CSONTOS and A, VERTES.** 1991, Hyerfine Interactions, Τόμ. 66, σσ. 101-104.

28. *Electrodeposition and characterization of Ni–Sn alloy coatings as cathodematerial for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions.* U. Č. LAČNJEVAC, V. D. JOVIĆ, B.M. JOVIĆ., 2011, ZAŠTITA MATERIJALA, Τόμ. 52.
29. *Electroplating and Structure of Tin–Nickel Coatings.* B. A. Spiridonov, N. N. Berezina. 1, 2004, Protection of metals, Τόμ. 40, σσ. 85-88.
30. *Ni and Ni alloy coatings electrodeposited from choline chloride-based ionic liquids – electrochemical synthesis and characterization.* A. Florea, L. Anicai, S. Costovici, F. Golgovici, T. Visan. 6-7, 2010, Surface and Interface Analysis, Τόμ. 42, σσ. 1271-1275.
31. *TIN-NICKEL ALLOY PLATING.* S. K. Jalota. 2002, Metal Finishing , Τόμ. 100, σσ. 307–310.
32. *Effect Of The Electrode Supply Mode On The Chemical Composition gradient of permalloy thin films.* E. Beltowska-Lehman, A. Riesenkaempf. 1980, Τόμ. 71, σσ. 129-132.
33. *Kinetics of electrodeposition of Ni-Sn alloy deposits from an acid chloride bath.* Beltowska-Lehman, E. 1985, Surface Technology, Τόμ. 15, σσ. 191 - 198.
34. *NiSn and porous NiZn coatings for water electrolysis.* M.B.F.Santos, E. Peres da Silva, R. Andrade Jr, J.A.F. Dias. 1, 1992, Electrochimica Acta, Τόμ. 37, σσ. 29-32.
35. *Electrochemical deposition: a method for the production of artificially structured materials.* A Haseeb, B. Blanpain, G. Wouters, J.P. Celis. J.R.Roos. 1993, Materials Science and Engineering A, Τόμ. 168, σσ. 137-140.
36. *New high-tin phase found in electrolytic Sn–Ni deposits.* W. Riesenkaempf, T.Biestek, J.Morgiel, W.Lasocha. 19, 2001, Journal of Material Science, Τόμ. 36, σσ. 4633-4636.
37. *Electrodeposited Sn-Ni Alloy Film as a High Capacity Anode Material for Lithium-Ion Secondary Batteries.* Hitomi Mukaibo, Tomohide Sumia, Tokihiko Yokoshimaa, Toshiyuki Momma. 10, 2003, Electrochemical and solid state letters, Τόμ. 6, σσ. A218-A220.
38. *Structural and Morphological Modifications of a Nanosized 62 Atom Percent Sn–Ni Thin Film Anode during Reaction with Lithium.* Hitomi Mukaibo, Toshiyuki

Momma, Mohamed Mohamedi, Tetsuya Osaka. 3, 2005, Journal of Electrochemical society, Τόμ. 152, σσ. A560-A565.

39. *Changes of electro-deposited Sn-Ni alloy thin film for lithium ion battery anodes during charge discharge cycling.* **Mukaibo, H., Momma, T. και Osaka, T.** 1, 2005, Journal of Power Sources, Τόμ. 146, σσ. 457-463.

40. *TEM-EDX Observations of the Microstructure of Electrodeposited Ni-Sn Alloys.* **Oue, Satoshi, και συν., και συν.** 6, 2006, Materials Transaction, Τόμ. 47, σσ. 1550-1554.

41. *Selective area deposition of TiN-Nick alloy coating-an alternative for decorative chromium plating.* **B. Subramanian, S. Mohan, S. Jayakrishnan.** 2007, Journal of applied electrochemistry, Τόμ. 37, σσ. 219-224.

42. *Fabrication and properties of three-dimensional macroporous Sn-Ni alloy electrodes of high preferential (110) orientation.* **Ke, και συν., και συν.** 2, 2007, Electrochemistry Communications , Τόμ. 9, σσ. 228-232.

43. *Electrodeposition and lithium storage performance of three-dimensional porous reticular Sn-Ni alloy electrodes.* **L. Huanga, H-B. Wei, F-S KE, Xiao-Yong Fan, Jun-Tao Li, Shi-Gang Sun.** 10, 2009, Τόμ. 54, σσ. 2693-2698.

44. *XPS and ToF-SIMS Study of Electrode Processes on Sn_Ni Alloy Anodes for Li-Ion Batteries.* **Jun-Tao Li, J. Światowska, V. Maurice, A. Seyeux , L. Huang, Shi-Gang Sun, P. Marcus.** 14, 2011, Journal of Physical Chemistry C, Τόμ. 115, σσ. 7012–7018.

45. *3D Sn-Based Alloy Nanodendrites: Electrodeposition as a Superior Route for Synthesizing Complex Dendritic Nanostructures.* **Kai-Hang Ye, Zhao-Qing Liuz, Nan Li, Kang Xiao, Jing Wang ,Yu-Zhi Su.** 12, 2012, Journal of Electrochemical Society, Τόμ. 159.

46. *High-performance Sn-Ni alloy nanorod electrodes prepared by electrodeposition for lithium ion rechargeable batteries.* **Jiang, Dongdong, Ma, Xiaohua και Fu, Yanbao.** 2012, Journal of Applied Electrochemistry , Τόμ. 42, σσ. 555-559.

47. *Stable high areal capacity lithium-ion battery anodes based on three-dimensional NiSn nanowire networks.* **Miao Tian, Wei Wang, Yujie Wei, Ronggui Yang.** 2012, Journal of Power Sources, Τόμ. 211, σσ. 46-51.

48. *Improved Electrochemical Performance of Sn–Ni Nanorods Array for Li-ion Battery.* **Zhijia Du, Shichao Zhang, Jianfeng Zhao, Tao Jiang, Zhiming Bai.** 2012, International Journal of Electrochemical Science, Τόμ. 7, σσ. 1180-1186.
49. *Electrodeposition of Ni, Sn and Ni–Sn Alloy Coatings from Pyrophosphate-Glycine Bath.* **U. Lačnjevac, B. M. Jović , V. D. Jović.** 5, 2012 , Journal of Electrochemical Society, Τόμ. 159, σσ. D310-D318.
50. *Ni-Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solution. Chemical composition, phase composition and morphology .* **V.D. Jovića, U. Lačnjevac , B.M. Jović , Lj. Karanović , N.V. Krstajić.** 23, International Journal of Hydrogen Energy : s.n., 2012, Τόμ. 37.
51. *Electroplated Tin-Nickel Coatings as a Replacement for Nickel to Eliminate Nickel Dermatitis.* **P. Møller et al.** 2013, NASF SURFACE TECHNOLOGY WHITE PAPERS, Τόμ. 78, σσ. 15-24.
52. *Electrodeposition and Tribological Properties of Self-lubricating Sn-Ni-PTFE Composite Coating.* **Ying Li-xia, Yang Jun-tao, Liu Ying, Yang Zhi-kun.** 2014, Key Engineering Materials, Τόμ. 572, σσ. 277-280.
53. *Engineering Materials Science.* USA : Academic Press, 1995.
54. **F.K.Sautter.** *J.Electrochem.Soc.* 1963, 110, σ. 557.
55. **C.T.J.Low, R.G.A Wills, F.C Walsh.** *surf. coat. technol.* 2006, 201, σ. 371.
56. **F.Erler, C.Jakob, H. Romanus.** *Electrochimica Acta.* 2003, 48, σ. 3063.
57. **J. Li, Y. Sun, X. Sun and J. Qiao.** *Surf.Coat.Technol.* 2005, 192, σ. 331.
58. **B. Wielage, T. Lampke, M. Zacher, D. Dietrich.** *Engin.Mater.* 2008, 384, σ. 283.
59. **A. Abdel Aal, H.B. Hassan.** *J.Alloys and Compounds.* 2009, 447, σ. 652.
60. **A. Hovestad, L. J. J. Janssen.** *J. Appl. Electroch.* 1995, 25, σ. 519.
61. —. *J. Appl. Electroch.* 1995, 25, σ. 519.
62. **J.R. Roos, J.P. Celis.** *Proc. Amer. Electropl. Soc.-SUR/FIN'84.* New York : s.n., 1984.
63. **R.V. Williams, P.W. Martin.** *Trans. Inst. Met. Finish.* 1964, 42, σ. 182.

64. **H. Hayashi, S. Izumi, I. Tari.** *J. Electrochem Soc.* 1993, 140, σ. 362.
65. **J. Zahavi, H. Kerbel.** *Proc Interfinish '80.* Kyoto, Japan : s.n., 1980. σ. 208.
66. **V. Terzieva, J. Fransaer, and J. P. Celis,** *J. Electrochemical Soc.* 2000, 147, σ. 198.
67. **Fransaer, L. Stappers and J. J.** *Electrochem. Soc.* 2007, 154, σ. 598.
68. **E.A. Pavlatou, M. Stroumpboulis, P. Gyftou, N. Spyrellis.** *J Appl Electrochem.* 2006, 36, σ. 385.
69. **Walz, J.** *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998, 74, σ. 119.
70. **E.A. Brandes, D. Goldthorpe.** *Metallurgia.* 1967, 76, σ. 195.
71. **G.R. Lakshminarayanan, E.S. Chen, F.K. Sautter.** *Plat. Surf. Fin.* 1976, 63, σ. 38.
72. **M. Ghouse, M. Viswanathan, E.G. Ramachandran.** *Metal Finish.* 1980, 3, σ. 31.
73. **M. H. Fawzy, M. M. Ashour, A. M. Abd El-Halim.** *Trans. IMF.* 1996. σ. 72. Τόμ. 74(2) .
74. **R.V. Williams, P.W. Martin.** *Trans. Inst. Met. Finish.* 1964, 42, σ. 182.
75. **M. Verelst, J.P. Bonino, A. Rousset.** *Mater. Sci. Eng.* 1991, Τόμ. A, 135, σ. 51.
76. **Lukashev, E.A.** *Rus. J. Electrochem.* 1994, 30, σσ. 83,87.
77. **R.R. Oberle, M.R. Scanlon, R.C. Cammarata, P.C. Searson.** *Appl. Phys. Lett.* 1995, 66, σ. 19.
78. **B. Wielage, T. Lampke, M. Zacher, D. Dietrich.** *Key Engin. Mater.* 2008, 384, σ. 283.
79. **Water, Field Testing of A Solar Assisted System for Detoxification of.** http://es.epa.gov/ncerqa_abstracts. [Ηλεκτρονικό]
80. **1993., J.C. Ireland et. al. Inactivation of Escheria coli by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation. Applied and Environmental Microbiology. May.**
81. **<http://www.biotech.wisc.edu/Education/biotechnews/air.html>, Biotechnology Education. UW Clean-Air Technology Headed for the Produce Section.** [Ηλεκτρονικό]

82. **Ltd., CERAM Research.** [Ηλεκτρονικό]
83. **J. Fisher, T.A. Egerton.** Titanium Compounds, Inorganic. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. s.l. : John Wiley & Sons, Inc, 2001, σσ. 1-12.
84. *Iron and nickel complexes with heterocyclic ligands: Stability, synthesis, spectral characterization, antimicrobial activity, acute and subacute toxicity.* **Afaf Bouchoucha, Achour Terbouche, Mohamed Zaouani, Fazia Derridj, Safia Djebbar.** 2013, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, Τόμ. 27, σσ. 191–202.
85. **C. Jakob, F. Erler, R. Nutsch, S. Steinhauser, B. Wielage, A. Zschunke.** *Euro-Interfinsh.* 2000.
86. **J. Li, Y. Sun, X. Sun and J. Qiao.** *Surf. Coat. Technol.* 2005, 192, σ. 331.
87. **T. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage.** *Surf. Coat. Technol.* 2006, 201, σ. 3510.
88. **C.S. Lin, C.Y. Lee, C.F. Chang and C.H. Chang.** *Surf. Coat. Technol.* 2006, 200, σ. 3690.
89. **C.T.J.Low, R.G.A Wills, F.C Walsh, Surf. Coat. Technol.** *Surf. Coat. Technol.* 2006, 201, σ. 307.
90. **N.R. de Tacconi, C.A. Boyles, K. Rajeshwar, Langmuir, 16 (2000) 5665.**
91. **Guglielmi, N.** *J. Electrochem. Soc.* 1972, 119, σ. 1009.
92. **T. Lampke, B. Wielage, D. Dietrich, A. Leopold.** *Appl. Surf. Sci.* 2006, 253, σ. 2399.
93. **L.L.Shreir, V.O. Nwoko and.** *J. Appl. Electrochem.* . 1973, 3, σ. 137.
94. **J. Li, J. Jiang, H. He and Y. Sun.** *J. Mater. Sci. Letters.* 2002, 21, σ. 939.
95. **F.Erler, C. Jakob, H. Romanus, T. Lampke.** *Electrochim. Acta.* 2003, 48, σ. 3063.
96. **A. Hovestad, L.J.J. Janssen.** *J. Appl. Electroch.* 1995, 25, σ. 519.
97. **D. Aslanidis, J. Fransaer, J.P. Celis.** *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, σ. 2352.
98. **L. Stappers, J. Fransaer.** *J. Electrochem. Soc.* . 2006, 153.

99. *Electrodeposition of Tin-Nickel Alloy Plate from Chloride-Fluoride Electrolytes*. **J. W. CUTIBERTSON AND N. PARKINSON, H. P. ROOKSBY**. 1953, JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Τόμ. 100, σσ. 107-119.
100. **Watanabe, T.** *Nano-Plating*. s.l. : Elsevier, 2004. σσ. 176-182, 630–640.
101. *AN INVESTIGATION OF THE ELECTRODEPOSITION KINETICS OF PERMALLOY THIN FILMS USING A ROTATING DISC ELECTRODE*. **E. BELTOWSKA-LEHMAN AND A. RIESENKAMPF**. 1980, Surface Technology, Τόμ. 11, σσ. 349 - 355.
102. **H.Mukaibo, T.Momma, T.Osaka**. Changes of electrodeposited Sn-Ni alloy thin film for lithium ion battery anodes during charge discharge cycling. *Journal of power sources*. 2005, 146, σσ. 457-463.
103. **UC. LACNJEVAC, V.D JOVIC**. Electrodeposition and characterization of Ni-Sn alloy coatings as cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions. *ZASTITA MATERIJALA*. 2011, 52.
104. **J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Ross**. *J. Electrochem. Soc.* 1992, σ. 139.
105. **S.W. Banovic, K. Barmak, A. R. Marder,**. *J. Mater. Sci.* 1999, Τόμ. 34, σ. 3203.
106. **E.S. Chen, G.R. Lakshminarayanan, F.K. Sautter**. *Metal. Trans.* 1971. σ. 937. Τόμ. 942.
107. *Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: Textural and structural modifications*. **S. Spanou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis**. 2009, *Electrochimica Acta* , Τόμ. 254, σ. 2555.
108. **Σπανού, Σ.** *Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ.*, Αθήνα 2009.
109. **Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, B. Chen,**. 2009, *J Alloys Compd.* , Τόμ. 482, σ. 339.
110. **C Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, M. Froment and G. Maurin,**. 1990, *J. Appl Electrochem.*, Τόμ. 20, σ. 1025.
111. **A.M. El-Sherik and U. Erb**. 1995, *J. Mater. Sci.* , Τόμ. 30, σ. 5743.

112. *Electrodeposition of Nickel-Zinc, Nickel-Tin and Lead-Tin Alloys with Pulse-Plating Current.* **Raub, E. Knoedler, A. Raub, Ch. J.** 1, 1895, *Metalloberflaeche*, Τόμ. 39, σσ. 21-25.
113. **P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis.** *Appl Surf Sci.* 2008, 254, σ. 5910.
114. **M. Stroumbouli, P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis.** *Surf Coat Technol.* 2005, 195, σ. 325.
115. **E.A. Pavlatou, M. Stroumbouli, P. Gyftou, N. Spyrellis.** *J Appl Electrochem.* 2006, 36, σ. 385.
116. **E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis.** *Surf. Coat.Technol.* 2007, 201, σ. 4571.
117. **Chisholm, S. Stichleutner · G. B. Lak · E. Kuzmann · C. U. Mössbauer and** *XRD study of pulse plated Sn-Fe, Sn-Ni and Sn-Ni-Fe electrodeposited alloys.* Opatija, Croatia : International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, 2013. 32.
118. **Χρυσουλάκης, Γιάννης Δ., Παντελής, Δημήτρης Ι.** *Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών.* Αθήνα : Παπασωτηρίου, 1996.
119. **K. Sang, Z. Jin.** *Wear.* 2000, 246, σ. 34.
120. **P. Gyftou, M. Stroumbouli, E.A. Pavlatou, P. Asimidis, N. Spyrellis.** *Electrochim. Acta.* 2005, 50, σ. 4544.
121. **Kato, K.** *Wear.* 2000, 241, σ. 151.
122. *CORROSION RESISTANCE OF Sn-Ni ALLOY.* **M. Antler, M. H. Drozdowicz and C. F. Hornig.** 1977, *Journal of the Electrochemical Society*, Τόμ. 124, σσ. 1069-1075.
123. *ESCA study of the passive layer on Sn-Ni alloy.* **Sharma, J. H. Thomas III and S. P.** 1977-1172, *Journal of Vacuum Science & Technology* , Τόμ. 14, σ. 1168.
124. **A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk,** *Surf. Sci. Reports.* *Surf. Sci. Reports.* 2008, 63, σ. 515.
125. **J. Chen, C-sun Poon.** *Build. Environ.* 44 . 2009, 1899.

126. **R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J. Tilley.** *J. Solid State Chem.* 1991, 92, σ. 178.
127. **K. Ui, T. Fujita, N. Koura, F. Yamaguchi.** *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, σ. C449.
128. **T. Deguchi, K. Imai, H. Matsui, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito.** *J Mater. Sci.* 2001, 36, σ. 4723.
129. **N.R. De Tacconi, J. Carmona, K. Rajeshwar, Langmuir.** 2000, 16, σ. 5665.
130. **A.I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, G.D. Vlachos, P. Falaras.** *Thin Solid Films.* 2007, 515, σ. 7370.
131. *The Scherrer formula for X-Ray particle size determination.* **Patterson, A.L.** 1939, *Phys. Rev.*, Τόμ. 56, σσ. 978 – 982.
132. *Corrosion behavior of nickel-containing alloys in artificial sweat.* **Randin, Jean-Paul.** 1988, *Journal of Biomedical Materials Research*, Τόμ. 22, σσ. 649-666.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Πίνακας 1: Καθαρά αποθέματα 65wt.%Sn-35wt.%Ni από βιομηχανικό λουτρό GalvaLoy NS11, μετά από διήθηση, γήρανση, τιτλοδότηση και ανάκτηση.

| A/A | Type | RPM | J(A/dm ²) | V in | Vfin | h (μm) | HV(GPa) | stdev _{HV} | D(nm) |
|-----|------|-----|-----------------------|--------|--------|---------|---------|---------------------|-------|
| P5 | DC | 0 | 0,5 | 0,33 | -0,33 | 5,0000 | 3,15 | ±0,43 | 20,75 |
| P6 | DC | 0 | 0,5 | -0,308 | -0,308 | 15,0000 | 5,12 | ±0,5 | 35,93 |
| C4 | DC | 0 | 1 | -0,345 | -0,345 | 5,0000 | 4,05 | ±0,09 | 23,42 |
| C5 | DC | 0 | 1 | -0,34 | -0,34 | 15,0000 | 6,83 | ±0,49 | 22,86 |
| P4 | DC | 0 | 1,5 | -0,35 | -0,35 | 5,0000 | 2,52 | ±0,20 | 24,68 |
| C1 | DC | 0 | 1,5 | -0,38 | -0,38 | 15,0000 | 5,74 | ±0,52 | 34,75 |
| C8 | DC | 0 | 2 | -0,41 | -0,41 | 5,0000 | 3,0 | ±0,12 | 21,59 |
| C9 | DC | 0 | 2 | -0,41 | -0,41 | 15,0000 | 5,84 | ±0,64 | 20,64 |
| C6 | DC | 0 | 3 | -0,415 | -0,415 | 5,0000 | 2,80 | ±0,59 | 20,91 |
| C7 | DC | 0 | 3 | -0,415 | -0,415 | 15,0000 | 4,82 | ±0,36 | 22,03 |

| | | | | | | | | | |
|-----------|----|---|---|-------|-------|---------|------|-------|-------|
| C2 | DC | 0 | 5 | -0,52 | -0,52 | 5,0000 | 2,43 | ±0,12 | 23,65 |
| C3 | DC | 0 | 5 | -0,52 | -0,52 | 15,0000 | 5,58 | ±0,52 | 23,30 |

Πίνακας 2: Σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/TiO₂ με την χρήση συνεχούς ρεύματος, από βιομηχανικό λουτρό GalvaLoy NS11, μετά από διήθηση, γήρανση, τιτλοδότηση και ανάκτηση και προσθήκη 20g/L⁻¹ TiO₂

| A/A | Type | RPM | J(A/dm²) | V in | Vfin | h (μm) | HV(GPa) | stdev_{HV} | Sn wt.% | Ni wt.% | TiO₂ wt.% | D(nm) |
|------------|-------------|------------|----------------------------|-------------|-------------|---------------|----------------|---------------------------|----------------|----------------|-----------------------------|--------------|
| T3 | DC | 0 | 5 | -0,47 | -0.47 | 5,0000 | 3,80 | ±0,28 | 70,82 | 27,67 | 1,515 | 38,34 |
| T2 | DC | 0 | 5 | -0,46 | -0.46 | 15,0000 | 4,71 | ±0,86 | 70,6 | 27,66 | 1,735 | 38,50 |
| T6 | DC | 600 | 3 | -0,38 | -0.38 | 5,0000 | 3,30 | ±0,62 | 67,89 | 30,39 | 1,71 | 31,21 |
| T8 | DC | 600 | 3 | -0,375 | -0.375 | 15,0000 | 7,17 | ±1,23 | 68,99 | 29,83 | 1,17 | 34,75 |
| T9 | DC | 600 | 2 | -0,315 | -0.315 | 5,0000 | 3,36 | ±0,49 | 66,32 | 31,85 | 1,82 | 28,21 |
| T10 | DC | 600 | 2 | -0,32 | -0.32 | 15,0000 | 6,09 | ±1,51 | 67,70 | 30,67 | 1,62 | 35,48 |
| DA | DC | 600 | 1 | -0,3 | -0.3 | 5,0000 | 4,12 | ±0,36 | 67,24 | 31,51 | 1,24 | - |
| DB | DC | 600 | 1 | -0,28 | -0.28 | 15,0000 | 7,86 | ±0,67 | 67,02 | 31,85 | 1,12 | 35,93 |

Πίνακας 3: Σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/TiO₂ με την χρήση παλμικού ρεύματος, από βιομηχανικό λουτρό GalvaLoy NS11, μετά από διήθηση, γήρανση, τιτλοδότηση και ανάκτηση και προσθήκη 20g/L⁻¹ TiO₂

| A/A | Type | RPM | J(A/dm²) | V in | V fin | h (μm) | HV(GPa) | stdev_{HV} | Sn wt. % | Ni wt. % | TiO₂ wt. % | D(nm) |
|------------|--------------|------------|----------------------------|-------------|--------------|---------------|----------------|---------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------|--------------|
| PA | PC 50% 0,1Hz | 600 | 1 | -0,27 | -0,29 | 15,0000 | 7,41 | ±1,71 | 65,02 | 33,43 | 1,54 | 12,48 |
| PB | PC 50% 1Hz | 600 | 1 | -0,27 | -0,29 | 15,0000 | 7,88 | ±0,57 | 64,39 | 34,43 | 1,17 | 13,78 |
| PC | PC 50% 10Hz | 600 | 1 | -0,27 | -0,29 | 15,0000 | 7,74 | ±1,53 | 65,39 | 33,31 | 1,28 | 11,95 |
| PD | PC 50% 10Hz | 600 | 5 | -0,27 | -0,52 | 15,0000 | 4,13 | ±0,30 | 69,79 | 28,97 | 1,24 | 30,77 |
| DD | PC 50% 100Hz | 600 | 1 | -0,27 | -0,52 | 15,0000 | ±5,65 | ±0,75 | 67,18 | 31,455 | 1,37 | 31,66 |
| PE | PC 50% 0,1Hz | 600 | 5 | -0,27 | -0,52 | 15,0000 | 4,66 | ±0,39 | 68,77 | 30,14 | 1,08 | 31,20 |
| PF | PC 50% 100Hz | 600 | 5 | -0,27 | -0,52 | 15,0000 | 5,63 | ±0,90 | 66,23 | 32,42 | 1,34 | 31,79 |

Πίνακας 4: Σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/TiO₂ με την χρήση συνεχούς ρεύματος, από βιομηχανικό λουτρό GalvaLoy NS11, μετά από διήθηση, γήρανση, τιτλοδότηση και ανάκτηση και προσθήκη 30g/L⁻¹ TiO₂

| A/A | Type | RPM | J(A/dm ²) | V in | V fin | h (μm) | HV(GPa) | stdev _{HV} | Sn wt. % | Ni wt. % | TiO ₂ wt. % | D(nm) |
|-----|------|-----|-----------------------|--------|--------|---------|----------|---------------------|----------|----------|------------------------|-------|
| O5 | DC | 600 | 1 | -0,485 | -0,485 | 15,0000 | 6,300507 | ±0,462988 | 69,59 | 29,18 | 1,23 | 35,31 |
| O2 | DC | 600 | 2 | -0,52 | -0,52 | 15,0000 | 4,767019 | ±0,509665 | 71,37 | 26,69 | 1,93 | 37,96 |
| O1 | DC | 600 | 3 | -0,55 | -0,55 | 15,0000 | 5,341709 | ±0,676331 | 70,93 | 27,69 | 1,37 | 39,38 |
| O4 | DC | 600 | 5 | -0,65 | -0,65 | 15,0000 | 4,672872 | ±0,987403 | 72,27 | 25,87 | 1,86 | 42,09 |

Πίνακας 5: Σύνθετα αποθέματα Sn-Ni/TiO₂ με την χρήση παλμικού ρεύματος, από βιομηχανικό λουτρό GalvaLoy NS11, μετά από διήθηση, γήρανση, τιτλοδότηση και ανάκτηση και προσθήκη 30g/L⁻¹ TiO₂

| A/A | Type | RPM | J(A/dm ²) | V in | V fin | h (μm) | HV(GPa) | stdev _{HV} | Sn wt. % | Ni wt. % | TiO ₂ wt. % | D(nm) |
|-----|--------------|-----|-----------------------|-------|-------|---------|----------|---------------------|----------|----------|------------------------|-------|
| O7 | PC 50% 100Hz | 600 | 5 | -0,44 | -0,6 | 15,0000 | 5,554194 | ±0,695322 | 70,39 | 27,416 | 2,19 | 36,93 |

| | | | | | | | | | | | | |
|------------|--------------|-----|---|-------|--------|---------|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| O8 | PC 50% 100Hz | 600 | 2 | -0,44 | -0,485 | 15,0000 | 5,245601 | ±0,755057 | 70,48 | 28,03 | 1,485 | 39,44 |
| O9 | PC 50% 0,1Hz | 600 | 2 | -0,44 | -0,485 | 15,0000 | 5,948599 | ±0,512091 | 70,56 | 28,51 | 0,91 | 37,53 |
| O10 | PC 50% 0,1Hz | 600 | 5 | -0,44 | -0,6 | 15,0000 | 5,497477 | ±0,754543 | 73,84 | 25,13 | 1,02 | 40,67 |

