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

ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ ΟΞΙΝΑ ΘΕΙΙΚΑ ΛΟΥΤΡΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Π. ΒΑΣΙΛΑΚΟΠΟΥΛΟΥ
Χημικού Μηχανικού ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2016

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μιρτάτ Μπουρουσιάν, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)
Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Χρήστος Φτίκος, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ
Κυριάκος Μασαβέτας, τ. Καθηγητής ΕΜΠ
Αγγελική Μουτσάτσου, τ. Καθηγήτρια ΕΜΠ
Μιρτάτ Μπουρουσιάν, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ
Σωτήριος Τσιβιλής, Καθηγητής ΕΜΠ
Χρήστος Φτίκος, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

«Η έγκριση διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα.» (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

Στους γονείς μου Παναγιώτη και Ελένη

Στη σύζυγό μου Ευαγγελία

Στα παιδιά μου Παναγιώτη, Βασιλική και Ελένη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Τώρα που η εργασία αυτή ολοκληρώνεται, θα ήθελα να ευχαριστήσω μερικούς ανθρώπους, οι οποίοι συνέβαλαν με τον τρόπο τους, σε μικρό ή μεγάλο βαθμό, στην περάτωσή της.

Κατ' αρχήν οφείλω ένα μεγάλο «ευχαριστώ» στον Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ κ. Μιρτάτ Μπουρουσιάν. Πρόκειται για τον άνθρωπο που με περιέβαλε με την εμπιστοσύνη του και με στήριξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής. Η αρχική συνεργασία μας, σε ερευνητικό κι εργαστηριακό επίπεδο, εξελίχθηκε σε μία μακρόχρονη και ειλικρινή φιλία. Χωρίς την καθοδήγηση, την παρότρυνση και την ενθάρρυνσή του, δε θα ολοκληρωνόταν η διατριβή.

Στο σημείο αυτό, θα ήταν παράλειψη να μην αναφερθώ στον αείμνηστο Καθηγητή ΕΜΠ Νικόλαο Σπυρέλλη, ο οποίος υπήρξε επιβλέπων της διατριβής μέχρι και το θάνατό του. Με εμπιστεύθηκε ως συνεργάτη και με στήριξε ουσιαστικά και πολύπλευρα, παρέχοντάς μου πλήθος ευκαιριών.

Ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια ΕΜΠ κ. Κωνσταντίνα Κόλλια για τις πολύτιμες υποδείξεις της και τη συνεχή συμπαράστασή της, καθώς και για τη συμμετοχή της στη συμβουλευτική επιτροπή.

Ευχαριστώ, επίσης, τον Ομότιμο Καθηγητή ΕΜΠ κ. Χρήστο Φτίκο, ο οποίος δέχθηκε να συμμετάσχει στη συμβουλευτική επιτροπή μετά το θάνατο του Καθηγητή Σπυρέλλη.

Ευχαριστώ την Καθηγήτρια ΕΜΠ κ. Παναγιώτα Βασιλείου για τη συμμετοχή της, αρχικά στη συμβουλευτική, και εν συνεχεία στην εξεταστική επιτροπή, καθώς και για την προμήθεια του ανοξείδωτου χάλυβα που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα στα πειράματα.

Επιθυμώ να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον «Δάσκαλο» Κυριάκο Μασαβέτα. Η ανταπόκρισή του στο αίτημα στελέχωσης της εξεταστικής επιτροπής με τιμά ιδιαίτερα. Τον ευχαριστώ πολύ που χάρισε τη φιλία του σ' εμένα και την οικογένειά μου.

Ένα θερμό ευχαριστώ οφείλω στην, μόλις συνταξιοδοτηθείσα, Καθηγήτρια ΕΜΠ κ. Αγγελική Μουτσάτσου, η οποία με υποστηρίζει από την εποχή που επέβλεπε τη διπλωματική μου εργασία, για το γεγονός ότι δέχθηκε να συμμετάσχει στην εξεταστική επιτροπή. Υπήρξαν στιγμές που η εργαστηριακή της, και όχι μόνο, εμπειρία αποδείχθηκε πολύτιμη.

Ευχαριστώ πολύ τον Καθηγητή ΕΜΠ κ. Σωτήριο Τσιβιλή, για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή, αλλά και για το ειλικρινές του ενδιαφέρον, από τα φοιτητικά μου χρόνια.

Θα ήθελα, τέλος, να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στο Δρ. Θ. Ιωαννίδη για την πολυεπίπεδη συμβολή του σε τεχνικό, επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο, στο Δρ. Ν. Διομήδη για τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Phillips XL 30 FEG) στο Katholieke Universiteit Leuven (Βέλγιο) και στο Δρ. Θ. Αργυρόπουλο για τη συμβολή του στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις διάβρωσης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετήθηκε η καθοδική ηλεκτροαπόθεση μεταλλικού ψευδαργύρου σε ηλεκτρόδια ανοξείδωτου χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (SS316L), από υδατικά όξινα (pH 2.0–4.5) λουτρά θειικών–χλωροβορικών ιόντων, με εφαρμογή ηλεκτρόλυσης υπό καθεστώς τόσο συνεχούς (DC) όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PDC). Μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης (πυκνότητα ρεύματος, pH ηλεκτρολυτικού λουτρού, συχνότητα εφαρμοζόμενου παλμού και ακολουθία κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης) στη δομή στερεάς κατάστασης (μικροδομή και μακροδομή) των παραγόμενων αποθεμάτων. Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός διενεργήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και περιελάμβανε τη χρήση στατιστικών τεχνικών για τον ποσοτικό προσδιορισμό των προτιμώμενων κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών (εκτίμηση σχετικού συντελεστή υφής, RTC). Η μορφολογία των αποθεμάτων μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) τυπικής και υψηλής ανάλυσης. Μετρήθηκε, επίσης, η επιφανειακή τραχύτητα και η μικροσκληρότητα κατά Vickers των δοκιμίων, ενώ εκτιμήθηκε η αντοχή τους σε διάβρωση με ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις ανοδικής και καθοδικής πόλωσης και ανάλυση Tafel. Επιπρόσθετα, παρασκευάσθηκαν σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Zn με πολυμερικά σωματίδια πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA) σε χάλυβα SS316L από λουτρά παρόμοιας σύστασης, με ηλεκτρολυτική συναπόθεση υπό καθεστώς DC και PDC. Διερευνήθηκε η επίδραση της ενσωμάτωσης των πολυμερικών σωματιδίων στην ηλεκτροκρυστάλλωση των αποθεμάτων.

Η δομή και μορφολογία των αποθεμάτων μεταλλικού Zn που ελήφθησαν υπό καθεστώς DC διαπιστώθηκε ότι εξαρτάται από την πυκνότητα ρεύματος απόθεσης (εύρος 0.5 έως 40 A dm^{-2}) και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού (2.0 έως 4.5). Από την κρυσταλλογραφική ανάλυση προέκυψε, ότι σε συνθήκες χαμηλού υπερκορεσμού λαμβάνονται αποθέματα με τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών, ενώ σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος ευνοείται η ανάπτυξη των προσανατολισμών (00.2), (10.X) (X = 3, 4, 5) και (11.4). Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των παραγόμενων επικαλύψεων διαπιστώθηκε ότι εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό, και ειδικότερα ότι βελτιώνεται στην κατεύθυνση: (τυχαίος προσανατολισμός) < (10.X) < (11.4) < (00.2).

Η εμφάνιση σαφούς κρυσταλλογραφικής υφής στα παρασκευασθέντα επιστρώματα Zn συσχετίσθηκε με τους επικρατούντες μηχανισμούς πυρηνογένεσης και ανάπτυξης της πολυκρυσταλλικής φάσης. Η ηλεκτροχημική πυρηνογένεση/ανάπτυξη διερευνήθηκε με χρονοαμπερομετρικές τεχνικές και συγκεκριμένα με τη χρήση ποτενσιοστατικών μεταβατικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος–χρόνου, λαμβανομένων σε διάφορα καθοδικά δυναμικά. Η ανάλυση βασίστηκε σε θεωρητικά μοντέλα ακαριαίας και βαθμιαίας πυρηνογένεσης, που αφορούν κυρίως τριδιάστατα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης με σχήμα ορθών κυκλικών κώνων, όπου το στάδιο που ελέγχει το ρυθμό της συνολικής διεργασίας θεωρείται ότι είναι η μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Οι εκτιμώμενες σταθερές ρυθμού πυρηνογένεσης συσχετίσθηκαν κατ' αρχήν με τα αντίστοιχα δυναμικά εργασίας, στο πλαίσιο της κλασικής θεωρίας της ετερογενούς πυρηνογένεσης. Από την πειραματική μελέτη, διαπιστώθηκε ότι στα αρχικά στάδια της απόθεσης και σε δυναμικά

που αποκλίνουν κατά λιγότερο από −0.30 V από το δυναμικό Nernst του ζεύγους Zn^{2+}/Zn, λαμβάνει χώρα διδιάστατη πυρηνογένεση, η οποία παρεμποδίζεται ως ένα βαθμό από την επίδραση του υποστρώματος. Με την πρόοδο της ηλεκτρόλυσης, η αρχική διδιάστατη πυρηνογένεση εκφυλίζεται σ' έναν τύπο τριδιάστατης ανάπτυξης. Η συνολική διεργασία χαρακτηρίζεται από έναν μηχανισμό μικτής διαστατικότητας, ο οποίος αποκτά πιο βαθμιαίο χαρακτήρα σε περισσότερο όξινα λουτρά. Μεγαλύτερες αρνητικές υπερτάσεις, εύρους 0.30 έως 0.55 V, βρέθηκε ότι ευνοούν την τριδιάστατη ανάπτυξη και την ακαριαία πυρηνογένεση, η οποία εντούτοις, σε πολύ καθοδικά δυναμικά ή/και σε πολύ όξινα λουτρά μεταπίπτει σε βαθμιαία.

Η εφαρμογή δυναμικών τεχνικών απόθεσης (PDC) οδήγησε, εν γένει, σε αποθέματα με διαφορετική μικροδομή σε σύγκριση μ' εκείνα που παρασκευάσθηκαν σε παρόμοιες συνθήκες, υπό καθεστώς DC. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, καταστρώθηκαν διαγράμματα κρυσταλλογραφικής υφής με συντεταγμένες την τιμή της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης και τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου παλμού, για όλα τα πλάτη πυκνοτήτων ρεύματος που εφαρμόσθηκαν. Στην περίπτωση της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης σε ισχυρά όξινα λουτρά (pH 2.0), η εφαρμογή σχετικά χαμηλών τιμών πλάτους πυκνότητας ρεύματος, 2 και 10 A dm^{-2}, προκάλεσε μεταβολή της κρυσταλλογραφικής υφής των αποθεμάτων από (10.X) και (00.2) σε (11.2) και (10.X), αντίστοιχα, για συγκεκριμένες τιμές των χαρακτηριστικών παλμού. Υψηλότερες τιμές πλάτους πυκνότητας ρεύματος, 20 και 40 A dm^{-2}, δεν επέφεραν ουσιαστική μεταβολή στην υφή των παραγόμενων αποθεμάτων, καθώς, όπως και στην περίπτωση του DC, αυτά εμφάνισαν προσανατολισμό (00.2). Διαπιστώθηκε, ότι η εφαρμογή PDC οδηγεί σε ελάττωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Zn, ενώ η ίδια τάση παρατηρήθηκε κατά την αύξηση του πλάτους πυκνότητας ρεύματος. Στην περίπτωση PDC σε λουτρό μετρίως υψηλού pH (4.5), το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών στα ηλεκτροαποθέματα Zn εξαρτάται από το πλάτος της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος. Υπό τις συνθήκες αυτές, οι κρυσταλλίτες Zn παρουσιάζουν μικτή υφή, ήτοι, κυρίως με τα επίπεδα (00.2), (10.3), (10.4) και (10.5) παράλληλα προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Διαπιστώθηκε εν γένει, ότι οι ειδικές συνθήκες που επιφέρει η χρήση παλμικού ρεύματος συνδέονται με έντονη πυρηνογένεση και παρεμποδιζόμενη ανάπτυξη.

Η παρουσία στο λουτρό ηλεκτρόλυσης των πολυμερικών σωματιδίων PMMA είχε σαν αποτέλεσμα τη σημαντική παρεμπόδιση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού βάσης Zn(00.2) των λαμβανόμενων σύνθετων επικαλύψεων, και την ανάδειξη εκλεκτικών πρισματικών και πυραμιδικών προσανατολισμών. Το κλάσμα όγκου των σωματιδίων PMMA στα σύνθετα αποθέματα προσδιορίσθηκε βαρυμετρικά, μ' έναν συνδυασμό τεχνικών ζύγισης και διήθησης, ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος και του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Ο μηχανισμός συναπόθεσης ερμηνεύθηκε σε σχέση με τη μεταβολή του ηλεκτρικού φορτίου της επιφάνειας των σωματιδίων, καθώς και την αλληλεπίδρασή τους με την αναπτυσσόμενη μεταλλική φάση. Η αντοχή των αποθεμάτων Zn(PMMA) σε διάβρωση εκτιμήθηκε με ανάλυση Tafel.

ABSTRACT

The aim of the present thesis was to investigate the cathodic electrodeposition of metallic zinc on low–carbon stainless steel (SS316L) electrodes, from aqueous acidic (pH 2.0–4.5) sulphate–chloride–borate baths of zinc(II) ions, under direct current (DC) and pulse direct current (PDC) plating conditions. The effect of electrolysis parameters (i.e., current density, electrolytic bath pH, pulse frequency and duty cycle) on the solid state structure (micro- and macrostructure) of the as-grown deposits was studied. The crystallographic texture of the deposits was identified by means of the Relative Texture Coefficient (RTC) assessed from X–ray diffraction analysis (XRD) data. The surface morphology was examined by typical and/or high resolution scanning electron microscopy (SEM). Mechanical properties of the deposited layers, such as surface roughness and Vickers microhardness, were measured, and their corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic measurements and Tafel analysis. In addition, zinc matrix composite coatings containing polymethyl methacrylate (PMMA) particles were fabricated from similar Zn(II) baths on SS316L substrates, under galvanostatic, either constant or pulse current, plating conditions. The effect of particle inclusion on the deposit electrocrystallization was investigated.

The structure and morphology of metallic zinc electrodeposits prepared under DC conditions depended on the deposition current density (0.5 to 40 A dm^{-2}) and the bath pH (2.0 to 4.5). Crystallographic analysis revealed that under low saturation conditions randomly oriented deposits were produced, whereas at higher current densities the electrodeposits mostly exhibited (00.2), (10.X) (X = 3, 4, 5) and (11.4) dominant orientations. The corrosion resistance of the as-prepared deposits depended on their crystallographic orientation and was found to increase in the order: (random orientation) < (10.X) < (11.4) < (00.2).

The occurrence of well-defined XRD texture was correlated to the dominant mechanisms of nucleation and growth of the polycrystalline phase. The electrochemical nucleation and growth was studied by means of chronoamperometry at various cathodic potentials in the charge–transfer controlled regime. Analysis of the recorded potentiostatic current–time transients relied on theoretical models concerning instantaneous and/or progressive nucleation of three–dimensional (3D) growth centres having the geometry of right circular cones. Nucleation rate constants were calculated and correlated analytically with the respective potentials, using the classical theory of heterogeneous nucleation. The experimental study showed that at cathodic overpotentials less than 0.30 V (negative to the Zn^{2+}/Zn redox value), a two–dimensional (2D) contribution, limited by the incorporation of Zn adatoms in the developing lattice, is significant at the early stages of deposition, which though rapidly degenerates to a 3D type of growth. This mixed dimensionality mechanism (2D/3D) became more progressive in type with lowering the bath pH. At cathodic overpotentials in the range 0.30 to 0.55 V, the electrodeposition proceeded by instantaneous 3D nucleation, which turned to progressive at higher overpotentials and/or very acidic baths.

The application of pulse plating resulted in coatings which were microstructurally different to those prepared under comparable DC conditions. Crystallographic texture diagrams were drawn for the employed peak deposition current densities, having as coordinates the duty cycle and the pulse frequency. In the case of PDC plating from a pH 2.0 bath, the application of relatively low peak currents, 2 and 10 A dm^{-2} for specific pulse characteristics, resulted in a texture modification from (10.X) and (00.2) to (11.2) and (10.X), respectively. The application of PDC did not influence the texture of the 20 and 40 A dm^{-2} deposits, which, similar to DC plating, exhibited an intense (00.2) preferred orientation within the whole range of experimental conditions. However, PDC plating led to deposits with reduced average crystallite size, which decreased more with increasing peak current density. PDC plating from a pH 4.5 bath resulted in coatings oriented mostly with the basal (00.2) and high index (10.3), (10.4), (10.5) pyramidal planes parallel to the surface, with the size of crystallites controlled by the deposition current density. The effect of pulse current was illustrated in terms of enhanced nucleation and inhibited growth.

The presence of polymeric PMMA particles in the electrolytic bath impaired the commonly obtained basal Zn(00.2) texture, in favor of prismatic and/or pyramidal orientations. The volume fraction of PMMA particles in the composite coatings was determined gravimetrically, by means of weighting and filtration techniques. The observed dependence of the PMMA content of the deposits on bath pH and applied current density was illustrated in terms of the particle surface charge variation and their interaction with the growing metal phase. The corrosion resistance of the Zn(PMMA) coatings was evaluated by Tafel analysis.

ΣΥΝΟΠΤΙΚΑ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΠΙΨΕΥΔΑΡΓΥΡΩΣΗ 7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Η ΗΛΕΚΤΡΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΩΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΥΡΗΝΟΓΕΝΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ 39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ 97

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΦΟΡΑΣ 143

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΗΤΡΑΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ 183

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 221

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΠΙΨΕΥΔΑΡΓΥΡΩΣΗ 7
1.1 Ιστορικά Στοιχεία 7
1.2 Ιδιότητες του Ψευδαργύρου 7
1.2.1 Γενικά 7
1.2.2 Κρυσταλλική Δομή 8
1.2.3 Χημικές Ιδιότητες 9
1.2.4 Κυριότερες Ενώσεις του Ψευδαργύρου 10
1.2.5 Βιολογικός Ρόλος του Ψευδαργύρου 11
1.3 Παραγωγή και Χρήσεις του Ψευδαργύρου 12
1.3.1 Βιομηχανική Παραγωγή 13
1.3.1.1 Πυρομεταλλουργία 13
1.3.1.2 Υδρομεταλλουργία 14
1.3.1.3 Στατιστικά στοιχεία 15
1.3.2 Χρήσεις 15
1.4 Τεχνικές Επιψευδαργύρωσης 17
1.4.1 Γαλβανισμός «εν θερμώ» 18
1.4.2 Ηλεκτρολυτική Επιψευδαργύρωση 19
1.4.3 Μηχανική Επιψευδαργύρωση 20
1.4.4 Θερμικός Ψεκασμός 20
1.4.5 Βαφές Ψευδαργύρου 21
1.5 Λουτρά Ηλεκτρολυτικής Επιψευδαργύρωσης – Ηλεκτροχημικές Πτυχές 21
1.5.1 Ιστορική Αναδρομή 21
1.5.2 Αλκαλικά Λουτρά Κυανιδίων 24
1.5.3 Αλκαλικά Λουτρά Χωρίς Κυανίδια 27
1.5.4 Όξινα Λουτρά Χλωριδίων 28
1.5.5 Όξινα Λουτρά Θειικών 30
1.5.6 Όξινα Φθοριοβορικά Λουτρά 32
1.5.7 Πυροφωσφορικά Λουτρά 32
1.5.8 Συγκριτική Αξιολόγηση των Λουτρών Ηλεκτρολυτικής Επιψευδαργύρωσης 33
1.5.9 Το Διάγραμμα Ισορροπίας Δυναμικού–pH για το Σύστημα $Zn–H_2O$ 33
Γενική Βιβλιογραφία 36
Βιβλιογραφία (με παραπομπές στο κείμενο) 37

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Η ΗΛΕΚΤΡΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΩΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΥΡΗΝΟΓΕΝΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ 39
2.1 Ηλεκτροκρυστάλλωση Μετάλλων 39
2.1.1 Ιστορική Αναδρομή 39
2.1.2 Τα Βασικά Στάδια της Ηλεκτροκρυστάλλωσης 41
2.1.3 Μικροσκοπική Θεώρηση του Σχηματισμού Νέας Φάσης 42

2.1.3.1 Φυσική κρυστάλλωση ... 43
2.1.3.2 Ηλεκτροκρυστάλλωση ... 44
2.2 Πυρηνογένεση και Κρυσταλλική Ανάπτυξη ... 48
2.2.1 Θερμοδυναμική Θεώρηση της Πυρηνογένεσης ... 48
2.2.1.1 Κλασική προσέγγιση (θεωρία του «συνεχούς μέσου») ... 48
2.2.1.2 Η κλασική προσέγγιση από μία άλλη σκοπιά ... 51
2.2.1.3 Ατομιστική προσέγγιση ... 54
2.2.2 Κινητική Θεώρηση της Πυρηνογένεσης ... 55
2.2.3 Μηχανισμοί Κρυσταλλικής Ανάπτυξης ... 57
2.2.4 Πειραματικές Τεχνικές Μελέτης της Πυρηνογένεσης και της Ανάπτυξης ... 59
2.2.4.1 Μεταβατικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος–χρόνου για ανάπτυξη 2D ... 60
2.2.4.2 Μεταβατικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος–χρόνου για ανάπτυξη 3D – Το μοντέλο των ορθών κυκλικών κώνων ... 62

2.3 Πειραματική Μελέτη της Ηλεκτροκρυστάλλωσης Zn από Όξινα Λουτρά Θειικών ... 65
2.3.1 Πειραματική Διαδικασία ... 67
2.3.2 Καμπύλες Πόλωσης – Διαγράμματα Koutecký–Levich ... 67
2.3.3 Μελέτη Πυρηνογένεσης και Ανάπτυξης ... 68
2.3.4 Συμπεράσματα ... 75
Παράρτημα 2.Ι Μεθοδολογία Εξαγωγής Εξισώσεων CTT για Ανάπτυξη 3D ... 77
Παράρτημα 2.ΙΙ Βασικά Χαρακτηριστικά Μοντέλων Ανάπτυξης 3D Πυρήνων Διαφόρων Σχημάτων και Γεωμετριών ... 81
Βιβλιογραφία ... 94

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ... 97
3.1 Γενικά – Βιβλιογραφικά Στοιχεία ... 97
3.1.1 Ηλεκτροαπόθεση Ψευδαργύρου από Όξινα Λουτρά Θειικών ... 98
3.1.2 Μηχανισμός Ηλεκτροαπόθεσης Ψευδαργύρου από Όξινα Λουτρά Θειικών ... 105
3.1.3 Χρήση Οργανικών Προσθέτων κατά την Ηλεκτροαπόθεση Ψευδαργύρου από Όξινα Λουτρά Θειικών ... 109

3.2 Παρασκευή Ηλεκτροαποθεμάτων Ψευδαργύρου υπό Καθεστώς Συνεχούς Ρεύματος – Πειραματικά Αποτελέσματα ... 112
3.2.1 Πειραματική Διαδικασία ... 115
3.2.2 Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός – Σχετικός Συντελεστής Υφής ... 117
3.2.3 Επιφανειακή Μορφολογία ... 122
3.2.4 Συσχέτιση της Κρυσταλλογραφικής Υφής με τον Τύπο Πυρηνογένεσης και Ανάπτυξης ... 127
3.2.5 Επιφανειακή Τραχύτητα και Μικροσκληρότητα ... 128
3.2.6 Αντοχή σε Διάβρωση ... 129
3.2.7 Συμπεράσματα ... 131
Παράρτημα 3.Ι Ταξινόμηση Πολυκρυσταλλικών Αποθεμάτων κατά Fischer ... 133
Παράρτημα 3.ΙΙ Οι Συντεταγμένες του Διαγράμματος του Winand ... 135
Βιβλιογραφία ... 141

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΦΟΡΑΣ 143
4.1 Γενικά – Ηλεκτρόλυση με Χρήση Παλμικού Ρεύματος Σταθερής Φοράς 143
4.1.1 Επίδραση της Χωρητικότητας της Ηλεκτρικής Διπλοστιβάδας 145
4.1.2 Επίδραση της Μεταφοράς Μάζας 148
4.2 Ηλεκτροαπόθεση Ψευδαργύρου υπό Καθεστώς Παλμικού Ρεύματος Σταθερής Φοράς – Βιβλιογραφική Επισκόπηση 155
4.2.1 Αλκαλικά Λουτρά 156
4.2.2 Όξινα Λουτρά Χλωριδίων 157
4.2.3 Όξινα Λουτρά Θειικών 159

4.3 Παρασκευή Ηλεκτροαποθεμάτων Ψευδαργύρου υπό Καθεστώς Παλμικού Ρεύματος Σταθερής Φοράς – Πειραματικά Αποτελέσματα 162
4.3.1 Πειραματική Διαδικασία 164
4.3.2 Παλμική Ηλεκτροαπόθεση σε Όξινο Λουτρό Θειικών με pH 2.0 165
4.3.2.1 Κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός και επιφανειακή μορφολογία 165
4.3.2.2 Επιφανειακή τραχύτητα και μικροσκληρότητα 169
4.3.2.3 Συμπεράσματα 169
4.3.3 Παλμική Ηλεκτροαπόθεση σε Όξινο Λουτρό Θειικών με pH 4.5 170
4.3.3.1 Κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός και επιφανειακή μορφολογία 170
4.3.3.2 Μέγεθος κρυσταλλιτών 176
4.3.3.3 Επιφανειακή τραχύτητα 179
4.3.3.4 Συμπεράσματα 179
Βιβλιογραφία 181

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΗΤΡΑΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ 183
5.1 Εισαγωγή στα Σύνθετα Υλικά Μεταλλικής Μήτρας (MMC) 183
5.1.1 Παρασκευή MMC με Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση 184
5.1.1.1 Χαρακτηριστικά των σωματιδίων 185
5.1.1.2 Σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού 186
5.1.1.3 Συνθήκες συναπόθεσης 187
5.1.2 Ο Μηχανισμός της Ηλεκτρολυτικής Συναπόθεσης Σωματιδίων με Μέταλλα 188
5.1.2.1 Το πρότυπο του Guglielmi 189
5.1.2.2 Το πρότυπο των Celis et al. 191
5.1.2.3 Το πρότυπο των Hwang et al. 193
5.1.2.4 Το πρότυπο των Fransaer et al. 195
5.2 Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Ψευδαργύρου – Βιβλιογραφική Επισκόπηση 196

5.3 Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Zn(PMMA) – Πειραματικά Αποτελέσματα 199
5.3.1 Πειραματική Διαδικασία 199
5.3.2 Μικροδομή των Σύνθετων Επικαλύψεων Zn(PMMA) 203
5.3.3 Κλάσμα Όγκου Σωματιδίων και Μηχανισμός Συναπόθεσης 209

5.3.4 Αντοχή σε Διάβρωση 214
5.3.5 Συμπεράσματα..... 216
Βιβλιογραφία..... 217

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 221
6.1 Γαλβανοστατική Ηλεκτροαπόθεση Zn από Όξινα Λουτρά Θειικών.
Η Ηλεκτροκρυστάλλωση του Zn ως Διεργασία Πυρηνογένεσης και Κρυσταλλικής Ανάπτυξης 221
6.2 Ηλεκτροαπόθεση Zn υπό Καθεστώς Παλμικού Ρεύματος Σταθερής Φοράς 223
6.2.1 Παλμική Ηλεκτροαπόθεση σε Λουτρό με pH 2.0..... 224
6.2.2 Παλμική Ηλεκτροαπόθεση σε Λουτρό με pH 4.5..... 225
6.3 Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Zn(PMMA)..... 226
6.4 Προοπτικές 227

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο ψευδάργυρος (zinc; Zn) είναι το τέταρτο κατά σειρά ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μέταλλο στη βιομηχανία μετά από τον σίδηρο, το αργίλιο και τον χαλκό. Η κυριότερη χρήση τού Zn σχετίζεται με την αντιδιαβρωτική του δράση. Βρίσκει εκτεταμένη εφαρμογή στην προστασία του σιδήρου και του χάλυβα από τη διάβρωση, η οποία επιτυγχάνεται, κατά κύριο λόγο, με την επικάλυψη του μετάλλου ή του κράματος με στρώμα Zn πάχους 5–40 μm, αλλά και με τη χρήση «θυσιαζόμενων ανόδων» ψευδαργύρου. Η παρασκευή αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων αντιπροσωπεύει ποσοστό μεγαλύτερο του 50% της παγκόσμιας κατανάλωσης Zn.

Γενικά, η διεργασία της επικάλυψης της επιφάνειας ορισμένου υλικού με Zn καλείται επιψευδαργύρωση (*zinc deposition*). Εναλλακτικά, πλην όμως άστοχα πολλές φορές, χρησιμοποιείται και ο όρος γαλβανισμός (*galvanizing*). Οι κυριότερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τέτοιων αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων είναι:

- ο γαλβανισμός «εν θερμώ» (*hot-dip galvanizing*), που πραγματοποιείται με πλήρη εμβάπτιση του σιδερένιου ή χαλύβδινου αντικειμένου σε λουτρό τήγματος ψευδαργύρου και χρησιμοποιείται, σχεδόν αποκλειστικά, για τη βιομηχανική παρασκευή κατασκευαστικών, βιομηχανικών και οικιακών υλικών, όπου απαιτείται ισχυρή πρόσφυση της επικάλυψης στο υπόστρωμα, και
- η ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση (*zinc electrodeposition; zinc electroplating*), κατά την οποία η επιφάνεια του σιδερένιου ή χαλύβδινου, συνήθως, αντικειμένου επικαλύπτεται από Zn με την εφαρμογή ηλεκτρόλυσης. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται όταν πρόκειται να επικαλυφθούν λεπτές και μικρές κατασκευές που φέρουν αρμούς και συγκολλήσεις, καθώς και όταν υπάρχουν αυστηρές προδιαγραφές σχετικά με τις διαστάσεις. Στην ειδική περίπτωση που το υπόστρωμα είναι ένα συνεχώς κινούμενο έλασμα ή/και σύρμα, χρησιμοποιείται ο όρος ηλεκτρογαλβανισμός (*electrogalvanizing*). Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Zn βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Zn ικανοποιούν συνήθως προδιαγραφές που ορίζουν ένα χρονικό διάστημα πέντε (5) ετών για αντοχή σε εξωτερική φθορά, χωρίς υποβάθμιση της εμφάνισής τους, και δέκα (10) ετών για προστασία του επικαλυπτόμενου μετάλλου από διάτρηση. Η διάρκεια ζωής των επιψευδαργυρωμένων αντικειμένων δεν εξαρτάται αποκλειστικά από το πάχος της επικάλυψης, όπως συχνά υποστηρίζεται. Σύμφωνα, μάλιστα, με την κατηγοριοποίηση του Διεθνούς Οργανισμού Τυποποίησης (ISO), η μέγιστη αντοχή σε διάβρωση σχετίζεται με ελάχιστο πάχος επικάλυψης της τάξης των 25 μm. Έχει διαπιστωθεί ότι οι λειτουργικές ιδιότητες των επιστρωμάτων Zn, όπως η αντοχή σε διάβρωση, η επιδεκτικότητα σε βαφή, η αντοχή σε μηχανικές τάσεις παραμόρφωσης και η αντοχή σε τριβή, καθορίζονται, μεταξύ άλλων, από την κρυσταλλογραφική υφή (*texture*) και τη μικροδομή τής επικάλυψης, χαρακτηριστικά που έχουν άμεση σχέση με την εφαρμοζόμενη τεχνική ηλεκτροαπόθεσης. Έτσι, για παράδειγμα, αποθέματα Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2) εμφανίζουν βελτιωμένη πρόσφυση στη βαφή και μικρότερο ρεύμα διάβρωσης, σε

σύγκριση με αποθέματα που επιδεικνύουν άλλους προσανατολισμούς. Επιπρόσθετα, ο εφελκυσμός με κάμψη σε αποθέματα Zn με υφή (00.2) δεν οδηγεί στη θραύση τους, ενώ αντίθετα, στην περίπτωση πρισματικών αποθεμάτων με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (10.0), η εφαρμοζόμενη μηχανική τάση είναι κάθετη στο επίπεδο ολίσθησης, γεγονός που καθιστά πιθανή τη θραύση της επικάλυψης.

Για την ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση έχουν χρησιμοποιηθεί, κατά κύριο λόγο, αλκαλικά λουτρά με ή χωρίς κυανίδια, και όξινα λουτρά χλωριδίων ή θειικών. Τα αποθέματα που παράγονται από αλκαλικά λουτρά με κυανίδια είναι ιδιαίτερα ελκυστικά από πλευράς λειτουργικών ιδιοτήτων, αλλά το κόστος συμμόρφωσης με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς καθιστά οικονομικά ασύμφορη τη χρησιμοποίησή τους. Έτσι, σήμερα, για λόγους δημόσιας υγείας και προστασίας του περιβάλλοντος, προτιμώνται τα αλκαλικά λουτρά χωρίς κυανίδια και τα όξινα λουτρά.

Κατά την ηλεκτροαπόθεση Zn, η χρήση όξινων λουτρών, τα οποία είναι πιο σταθερά από τα αλκαλικά, οδηγεί σε υψηλές αποδόσεις ρεύματος (> 95%) για μεγάλο εύρος εφαρμοζόμενων πυκνοτήτων ρεύματος ηλεκτρόλυσης. Αντίθετα, η χρήση αλκαλικών λουτρών οδηγεί σε ελάττωση της απόδοσης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, η οποία είναι πιο έντονη στα λουτρά χωρίς κυανίδια. Ωστόσο, τα αλκαλικά λουτρά έχουν μεγαλύτερη ικανότητα για παρασκευή αποθεμάτων με ομοιόμορφο πάχος, επιβεβαιώνοντας το γενικό εμπειρικό κανόνα ότι λουτρά με καλή καλυπτική ικανότητα επιδεικνύουν χαμηλές αποδόσεις ρεύματος.

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ηλεκτρολυτική παρασκευή συνεκτικών και λείων επικαλύψεων ψευδαργύρου υψηλής αντοχής σε διάβρωση, επάνω σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα. Η χημική σύσταση των λουτρών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν πρέπει να συμμορφώνεται με τους ισχύοντες περιβαλλοντικούς κανονισμούς, και η χρήση των εν λόγω λουτρών πρέπει να οδηγεί στην επίτευξη υψηλής απόδοσης ρεύματος. Οι προϋποθέσεις αυτές ικανοποιούνται, μεταξύ άλλων, από όξινα λουτρά με κύριο συστατικό τον θειικό ψευδάργυρο.

Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν όξινα λουτρά θειικών–χλωροβορικών ιόντων και διερευνήθηκε η επίδραση των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στη δομή στερεάς κατάστασης (μικροδομή και μακροδομή) και στην αντοχή σε διάβρωση των αποθεμάτων Zn επί υποστρωμάτων ανοξείδωτου χάλυβα. Η ηλεκτρόλυση εφαρμόσθηκε υπό καθεστώς τόσο συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν την πυκνότητα ρεύματος, το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου παλμού και την ακολουθία κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης. Η ηλεκτροαπόθεση Zn από όξινα λουτρά θειικών περιγράφεται, εν γένει, ως διεργασία ασθενούς παρεμπόδισης, η οποία χαρακτηρίζεται από ταχύ ρυθμό ανταλλαγής ηλεκτρονίων. Σε σύγκριση με την τυπική γαλβανοστατική μέθοδο απόθεσης, η εφαρμογή τεχνικών παλμικού ρεύματος μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες, διότι παρέχει μεγαλύτερο αριθμό ανεξάρτητων πειραματικών παραμέτρων και ως εκ τούτου αυξημένες δυνατότητες ελέγχου και τροποποίησης της δομής και των ιδιοτήτων των λαμβανόμενων επιστρωμάτων.

Η εμφάνιση ορισμένης κρυσταλλογραφικής υφής στα ηλεκτροαποθέματα Zn συσχετίσθηκε με τους μηχανισμούς πυρηνογένεσης και ανάπτυξης που διέπουν την ηλεκτροκρυστάλλωση του Zn. Για τη μελέτη των μηχανισμών αυτών εφαρμόσθηκαν τεχνικές χρονοαμπερομετρίας, οι οποίες συνίσταντο στην καταγραφή ποτενσιοστατικών μεταβατικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος–χρόνου (CTT), και στην ανάλυσή τους με θεωρητικά μοντέλα που βασίζονται σε υποθέσεις για τον τύπο πυρηνογένεσης (ακαριαία, βαθμιαία), τη διαστατικότητα της ανάπτυξης (2D, 3D), τη γεωμετρία των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης και το ελέγχον στάδιο της διεργασίας (μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, διάχυση των ιόντων στην επιφάνεια του υποστρώματος). Με προσαρμογή των πειραματικών CTT στις εξισώσεις των εν λόγω μοντέλων, προσδιορίσθηκαν οι τιμές των κινητικών παραμέτρων της πυρηνογένεσης και ανάπτυξης. Στο Παράρτημα 2.ΙΙ παρατίθενται τα βασικά χαρακτηριστικά και οι εξισώσεις των CTT για τα θεωρητικά μοντέλα που περιγράφουν την ανάπτυξη τριδιάστατων πυρήνων διαφόρων σχημάτων και γεωμετριών, όπου το ελέγχον στάδιο είναι είτε η μεταφορά φορτίου είτε η διάχυση.

Η μεγάλη τεχνολογική σημασία της επιψευδαργύρωσης για την προστασία των χαλύβδινων κατασκευών έχει οδηγήσει στην κατεύθυνση της ανάπτυξης τεχνικών παρασκευής σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων με βελτιωμένες ιδιότητες, όπου στη μήτρα του Zn ενσωματώνονται σωματίδια ενός άλλου υλικού, με τη μορφή, συνήθως, κόνεως. Η μεταλλική μήτρα αποτελεί το μέσο σύνδεσης για την ενσωμάτωση των σωματιδίων και διασφαλίζει την πρόσφυση στο υπόστρωμα, ενώ τα σωματίδια τροποποιούν την επικάλυψη, προσδίδοντάς της, για παράδειγμα, σκληρότητα και αντοχή σε τριβή ή διάβρωση. Η συναπόθεση κεραμικών σωματιδίων, όπως οξειδίων (πχ. SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2) και καρβιδίων (πχ. SiC), με μεταλλικό Zn έχει μελετηθεί εκτενώς. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτική φάση, σε περιορισμένη έκταση, πολυμερικά σωματίδια πολυστυρενίου (PS), καθώς και αδρομερή συμπολυμερικά σωματίδια πολυαιθέρων. Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής παρασκευάσθηκαν σύνθετες επικαλύψεις μήτρας μεταλλικού Zn με πολυμερικά σωματίδια πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα, Zn(PMMA), σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα, με καθοδική ηλεκτροαπόθεση από όξινα λουτρά θειικών, υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος ή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Διερευνήθηκε η επίδραση της ενσωμάτωσης των σωματιδίων αυτών στην ηλεκτροκρυστάλλωση των αποθεμάτων, και επιχειρήθηκε η ερμηνεία της παρατηρούμενης μορφολογίας και των λαμβανομένων ποσοστών συναπόθεσης των σωματιδίων PMMA, στη βάση των αλληλεπιδράσεων ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη. Τέλος, εκτιμήθηκε η αντοχή των παραγόμενων σύνθετων αποθεμάτων Zn(PMMA) σε διάβρωση.

Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD), ενώ η επιφανειακή τους μορφολογία μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η στοιχειακή ανάλυση των σύνθετων επικαλύψεων Zn(PMMA) πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ακτίνων Χ διασποράς ενέργειας (EDS).

Πρωτότυπα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα διδακτορική διατριβή οδήγησαν σε: τέσσερις (4) δημοσιεύσεις σε έγκριτα διεθνή επιστημονικά περιοδικά με κριτές, μία (1) δημοσίευση σε τιμητική έκδοση, επτά (7) ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια κι έξι (6) ανακοινώσεις σε ελληνικά συνέδρια. Ακολουθούν τα αναλυτικά στοιχεία των εν λόγω δημοσιεύσεων και ανακοινώσεων:

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Περιοδικά

1. D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis, "Texture and Morphology of Zinc Electrodeposited from an Acid Sulphate Bath", Trans. Inst. Met. Finish. 79 (2001) 107–111.
2. D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis, "Texture and Morphology of Pulse Plated Zinc Electrodeposits", J. Mater. Sci. 41 (2006) 2869–2875.
3. D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis, "Electrocrystallisation of Zinc from Acidic Zinc Sulphate Baths; A Nucleation and Crystal Growth Process", Electrochim. Acta 54 (2009) 2509–2514.
4. D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, "Electrochemical Codeposition of PMMA Particles with Zinc", Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 110–117.

Δημοσίευση σε Τιμητική Έκδοση

1. Δ. Βασιλακόπουλος και Μ. Μπουρουσιάν, «Η Ηλεκτροκρυστάλλωση του Ψευδαργύρου ως Διεργασία Πυρηνογένεσης και Κρυσταλλικής Ανάπτυξης», *Τιμητική Έκδοση για τον Καθηγητή ΕΜΠ Νικόλαο Σπυρέλλη*, 2009, 17–24.

Ανακοινώσεις σε Διεθνή Συνέδρια

1. D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, J. Charoud-Got, N. Spyrellis, "Structure and properties of Zinc electrodeposits prepared under pulse plating conditions", 51st ISE Annual Meeting: "Electrochemistry at the Turn of the Millennium", 3–8 September 2000, Warsaw, Poland (CD).
2. S. Psarrou, D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, C. Kollia, N. Spyrellis, "Nickel matrix and Zinc matrix composite electrocoatings containing polymeric capsules", INTERFINISH 2000, 15th World Congress and Exhibition, 13–15 September 2000, Garmisch-Partenkirchen, Germany, p. 160.
3. D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian and N. Spyrellis, "Zinc composite electrocoatings containing polymeric particles", International Conference and Exhibition: "Electrochemistry and Surface Technology", 4–8 June 2001, Moscow, Russia, p. 122.
4. D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian and N. Spyrellis, "XRD Analysis of Zinc Electrodeposited from Acidic Sulfate Solutions", International Conference:

"Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications", 5–8 September 2001, Ioannina, Greece, p. 231.

5. D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis, "On the galvanostatic electrodeposition and nucleation of zinc", 55th ISE Annual Meeting: "Electrochemistry: From Nanostructures to Power Plants", 19–24 September 2004, Thessaloniki, Greece, p. 490.
6. D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis, "Electrochemical Codeposition of PMMA Particles with Zinc", 57th ISE Annual Meeting: "Innovative Electrochemistry, Enterprising Science", 27 August–1 September 2006, Edinburgh, United Kingdom, p. S5·P–113.
7. D. Vasilakopoulos, M. Bouroushian, N. Spyrellis, "Electrocrystallisation of Zinc from Acidic Baths; A Nucleation and Crystal Growth Process", Euro Interfinish 2007: "Nanotechnology and Innovative Coatings", 18–19 October 2007, Athens, Greece, p. 43.

Ανακοινώσεις σε Ελληνικά Συνέδρια

1. Δ. Βασιλακόπουλος, Μ. Μπουρουσιάν και Ν. Σπυρέλλης, «Ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση χάλυβα. Δομή επιστρωμάτων και αντοχή σε διάβρωση», 3ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 31 Μαΐου–2 Ιουνίου 2001, Αθήνα, σ. 541.
2. Δ. Βασιλακόπουλος, Μ. Μπουρουσιάν και Ν. Σπυρέλλης, «Ηλεκτροκρυστάλλωση ψευδαργύρου με χρήση παλμικού ρεύματος», 4ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 29–31 Μαΐου 2003, Πάτρα, σ. 105.
3. Δ. Βασιλακόπουλος, Μ. Μπουρουσιάν και Ν. Σπυρέλλης, «Διερεύνηση της δομής και του μηχανισμού πυρηνογένεσης ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων ψευδαργύρου», 2ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, 25–26 Νοεμβρίου 2004, Αθήνα, σ. 401.
4. Δ. Βασιλακόπουλος, Μ. Μπουρουσιάν και Ν. Σπυρέλλης, «Μελέτη της κινητικής της πυρηνογένεσης ηλεκτρολυτικού ψευδαργύρου», 5ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 26–28 Μαΐου 2005, Θεσσαλονίκη, σ. 1017.
5. Δ. Βασιλακόπουλος, Μ. Μπουρουσιάν και Ν. Σπυρέλλης, «Πυρηνογένεση και Ανάπτυξη κατά την Ηλεκτροκρυστάλλωση Ψευδαργύρου από Όξινα Λουτρά», 6ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 31 Μαΐου–2 Ιουνίου 2007, Αθήνα, σ. 101.
6. Δ. Βασιλακόπουλος και Μ. Μπουρουσιάν, «Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Ψευδαργύρου με Πολυμερικά Σωματίδια», 7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 3–5 Ιουνίου 2009, Πάτρα (CD).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΠΙΨΕΥΔΑΡΓΥΡΩΣΗ

1.1 Ιστορικά Στοιχεία

Η ακριβής ιστορική περίοδος κατά την οποία ανακαλύφθηκε ο μεταλλικός ψευδάργυρος (zinc; Zn) δεν είναι γνωστή. Ένα δακικό προϊστορικό είδωλο που βρέθηκε στην ανασκαφή του Dordosch στη Ρουμανία, αποτελείται κατά 87.5% από Zn. Εντούτοις, δεν υπάρχει καμία αναφορά στον Zn σε αρχαία ελληνικά και ρωμαϊκά κείμενα. Ωστόσο, η χρήση των ενώσεων του Zn για την επούλωση των τραυμάτων και την οφθαλμαλγία αναφέρεται από τον Πλίνιο τον Πρεσβύτερο (23–79 μΧ).

Οι πρώτες εμπορικές πηγές μεταλλικού Zn υπήρξαν στην Ινδία και στην Κίνα. Στην Ινδία, περίπου το 1374, ο Zn είχε αναγνωριστεί ως το όγδοο μέταλλο που έγινε γνωστό στην ανθρωπότητα. Η παραγωγή Zn πραγματοποιούνταν με αναγωγή του οξειδίου του ψευδαργύρου σε κλειστό χωνευτήριο, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο λάκα ή μαλλί. Στη συνέχεια, η τεχνογνωσία αυτής της μεθόδου παραγωγής μεταφέρθηκε στην Κίνα. Κατά τη διάρκεια της δυναστείας των Ming (1368–1644), νομίσματα, που αποτελούνταν κατά 99% από Zn, κατασκευάζονταν με χύτευση.

Ο ψευδάργυρος αναφέρεται και περιγράφεται με τη λέξη “zinc” από τον αλχημιστή Basilius Valentinus ($15^{ος}$ αιώνας) και από τον Θεόφραστο Παράκελσο ($16^{ος}$ αιώνας). Ο όρος “zinc” προέρχεται πιθανώς από τη γερμανική λέξη “zinke”, που μεταφράζεται ως καρφί ή δόντι, λόγω της οδοντωτής εμφάνισης του ορυκτού σμιθσονίτη. Σύμφωνα με μία άλλη εκδοχή, η λέξη “zinc” προέρχεται από την περσική λέξη “seng”, που σημαίνει πέτρα.

Κατά το $16^{ο}$ αιώνα, μεγάλες ποσότητες Zn εισάγονταν στην Ευρώπη από την Κίνα. Η ανάλυση μίας μεταλλικής ράβδου, η οποία βρέθηκε στο κύτος ενός πλοίου της “The East India Company” που ναυάγησε το 1745 στη Σουηδία, κατέδειξε ότι πρόκειται για καθαρό Zn. Το 1746, ο Andreas Marggraf (1709–1782) παρήγαγε μεταλλικό Zn με απόσταξη του σμιθσονίτη σε σφραγισμένο δοχείο και περιέγραψε λεπτομερώς τη διεργασία, θέτοντας τα θεμέλια για την παραγωγή Zn. Η βιομηχανική παραγωγή Zn στην Ευρώπη ξεκίνησε το 1798 στην Άνω Σιλεσία, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη παραπροϊόντα των διεργασιών παραγωγής μολύβδου και αργύρου.

1.2 Ιδιότητες του Ψευδαργύρου

1.2.1 Γενικά

Ο ψευδάργυρος είναι ένα αργυρόχρουν ή/και τεφρόλευκο μέταλλο με σχετικά χαμηλά σημεία ζέσης και τήξης. Έχει σκληρότητα 2.5 στην κλίμακα Mohs, μεγαλύτερη από αυτή του κασσιτέρου και του μολύβδου, αλλά μικρότερη από αυτή του αργιλίου και του χαλκού. Το καθαρό μέταλλο έχει χαμηλή αντοχή σε ερπυσμό, και ως εκ τούτου δεν μπορεί να

χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπου απαιτούνται μηχανικές τάσεις. Σε θερμοκρασία 100 °C, ο ψευδάργυρος είναι ελατός και μαλακός, ενώ στους 200 °C γίνεται εύθραυστος και εύθρυπτος. Όταν ο μεταλλικός Zn υποστεί παραμόρφωση σε θερμοκρασία δωματίου ανακρυσταλλώνεται ταχύτατα, λόγω της μεγάλης κινητικότητας των ατόμων του στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στον πίνακα 1.1 παρατίθενται μερικές σημαντικές ιδιότητες του ψευδαργύρου.

Πίνακας 1.1 Μερικές φυσικές, θερμικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του ψευδαργύρου.

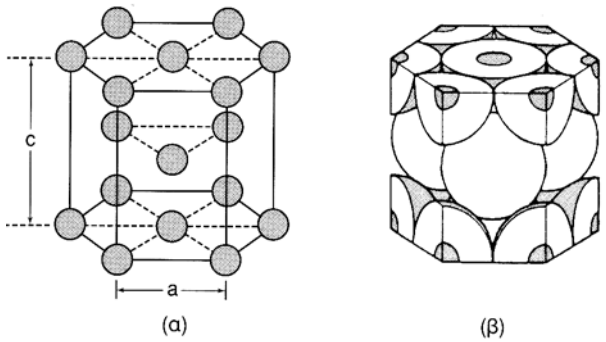
Ατομικός Αριθμός	30
Φυσική Ισοτοπική Σύσταση	^{64}Zn: 48.6%; ^{66}Zn: 27.9%; ^{67}Zn: 4.1%; ^{68}Zn: 18.8%; ^{70}Zn: 0.6%
Μέση Σχετική Ατομική Μάζα (A_r)	65.37
Ηλεκτρονιακή Δομή και Θέση στον Περιοδικό Πίνακα	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4^η$ περίοδος, $12^η$ ομάδα
Ηλεκτραρνητικότητα (Allred–Rochow; Pauling)	1.66; 1.65
Ατομική Ακτίνα (m)	$1.33\ 10^{-10}$
Ιοντική Ακτίνα Zn^{2+} (m)	$0.74\ 10^{-10}$
Ιοντική Ακτίνα Zn^{+} (m)	$0.88\ 10^{-10}$
Ενέργεια $1^{ου}$ Ιοντισμού (kJ mol^{-1})	906.4
Ενέργεια $2^{ου}$ Ιοντισμού (kJ mol^{-1})	1733.3
Ηλεκτροσυγγένεια (kJ mol^{-1})	9
Πυκνότητα στους 25 °C (g cm^{-3})	7.14
Σημείο Τήξης (°C)	419.5
Σημείο Ζέσης (°C)	907
Επιφανειακή Τάση ως υγρό στους 419.5 °C (N m^{-1})	0.758
Δυναμικό Ιξώδες ως υγρό στους 419.5 °C (Pa s)	$8.0\ 10^{-3}$
Ενθαλπία Τήξης (kJ mol^{-1})	7.28 (± 0.01)
Ενθαλπία Εξάτμισης (kJ mol^{-1})	114.2 (± 1.7)
Ενθαλπία Σχηματισμού Αερίων Ατόμων (kJ mol^{-1})	129.3 (± 2.9)
Ειδική Θερμοχωρητικότητα στους 25 °C (J kg^{-1} K^{-1})	388.6
Θερμική Αγωγιμότητα στους 20 °C (W m K^{-1})	113
Συντελεστής Γραμμικής Διαστολής στους 20 °C (K^{-1})	$29.0\ 10^{-6}$
Αντοχή σε Εφελκυσμό (MPa)	37.0
Μέτρο Ελαστικότητας στους 20–25 °C (GPa)	69–138
Ειδική Ηλεκτρική Αντίσταση στους 20 °C (Ω m)	$5.8\ 10^{-8}$

1.2.2 Κρυσταλλική Δομή

Ο ψευδάργυρος κρυσταλλώνεται σε εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας (*hcp*), της οποίας η μοναδιαία κυψελίδα είναι ένα ορθό πρίσμα με εξαγωνική βάση, που περιλαμβάνει τρία στρώματα ατόμων (βλ. Σχ. 1.1.α). Στα δύο ακραία στρώματα, στη βάση και στην κορυφή της μοναδιαίας κυψελίδας, είναι τοποθετημένα 6 άτομα που καταλαμβάνουν τις κορυφές κανονικών εξαγώνων, ενώ ένα επιπλέον έβδομο άτομο βρίσκεται στο κέντρο του εξαγώνου.

Το ενδιάμεσο στρώμα περιλαμβάνει 3 άτομα, τα οποία καταλαμβάνουν τα τριγωνικά διάκενα που δημιουργούνται ανάμεσα στα δύο ακραία στρώματα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν 6 τέτοια διάκενα, αλλά μόνο τα 3 μπορούν να καταληφθούν από άτομα. Η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει 6 ισοδύναμα άτομα (βλ. Σχ. 1.1.β): 3 άτομα σχηματίζουν ένα τρίγωνο στο ενδιάμεσο στρώμα, τα 6 άτομα που βρίσκονται στις κορυφές των δύο ακραίων στρωμάτων συνεισφέρουν το 1/6 ενός ατόμου στη μοναδιαία κυψελίδα ($6 \times 2 \times 1/6 = 2$ ισοδύναμα άτομα), τα 2 άτομα στο κέντρο των δύο ακραίων στρωμάτων συνεισφέρουν το 1/2 ενός ατόμου στη μοναδιαία κυψελίδα ($2 \times 1/2 = 1$ ισοδύναμο άτομο), οπότε συνολικά υπάρχουν $3 + 2 + 1 = 6$ ισοδύναμα άτομα. Κάθε άτομο έχει αριθμό σύνταξης 12, καθώς περιβάλλεται από 12 άλλα ισαπέχοντα άτομα: 6 γειτονικά άτομα στο στρώμα μέγιστης πυκνότητας και από 3 γειτονικά άτομα στα στρώματα που βρίσκονται εκατέρωθεν αυτού. Για τη δομή *hcp*, ο παράγοντας ατομικής στοίβαξης (APF; *Atomic Packing Factor*) ισούται με 0.74.

Οι παράμετροι πλέγματος του Zn είναι a = 0.2665 nm και c = 0.4947 nm. Ο λόγος c/a ισούται με 1.856, ο οποίος είναι μεγαλύτερος της θεωρητικής τιμής (1.633) κατά 13.6%, γεγονός που υποδεικνύει ότι η μοναδιαία κυψελίδα έχει υποστεί μικρή επιμήκυνση κατά μήκος του άξονα c. Η διαφοροποίηση αυτή αποδίδεται στη σταθερότητα των d ηλεκτρονίων, τα οποία είναι ισχυρά συνδεδεμένα με τον πυρήνα. Έτσι, ο μεταλλικός δεσμός περιλαμβάνει μόνο τα εξωτερικά s ηλεκτρόνια και ως εκ τούτου είναι πιο ασθενής. Συνέπεια αυτής της διαφοροποίησης είναι ότι ο Zn έχει μικρότερη πυκνότητα και μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό σε σχέση με τον Cu, ο οποίος προηγείται στον Περιοδικό Πίνακα.



Σχήμα 1.1 (α) Μοναδιαία κυψελίδα της εξαγωνικής δομής μέγιστης πυκνότητας (μοντέλο με άτομα/σφαίρες ελαττωμένου μεγέθους). (β) Στοιχειώδης κυψελίδα της εξαγωνικής δομής μέγιστης πυκνότητας, όπου τα άτομα/σφαίρες έχουν τις σχετικές τους διαστάσεις (μοντέλο με άτομα/σφαίρες πλήρους μεγέθους).

1.2.3 Χημικές Ιδιότητες

Ο ψευδάργυρος είναι ένα σχετικά δραστικό μέταλλο, ενώ με τη μορφή σκόνης ή κόκκων είναι ισχυρό αναγωγικό μέσο, λόγω και της μεγάλης επιφάνειας επαφής. Θερμαινόμενος ενώνεται με το οξυγόνο, το θείο, το φώσφορο και τα αλογόνα και σχηματίζει τις αντίστοιχες ενώσεις. Ο αριθμός οξείδωσης του Zn είναι σχεδόν πάντοτε +2 και σπανιότατα +1. Διαλύεται

στα μη ισχυρά οξειδωτικά οξέα, δίνοντας αντιδράσεις απλής αντικατάστασης με ταυτόχρονη έκλυση αερίου υδρογόνου. Οι αντιδράσεις του Zn με τα ισχυρά οξειδωτικά οξέα είναι πολύπλοκες, πχ. κατά την αντίδραση με HNO_3 παράγονται διάφορα οξείδια του αζώτου, ανάλογα με τη συγκέντρωση του όξινου διαλύματος και τη θερμοκρασία. Επιπρόσθετα, ο Zn διαλύεται σε υδατικά διαλύματα βάσεων και σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα, όπως το $[Zn(OH)_4]^{2-}$, ενώ δε διαλύεται στο νερό. Οι ενώσεις των ιόντων Zn^{2+} είναι διαμαγνητικές και άχρωμες.

Η επιφάνεια του καθαρού Zn θαμπώνει ταχύτατα όταν έλθει σε επαφή με υγρό αέρα, καθώς σχηματίζεται ένα προστατευτικό στρώμα ανθρακικού ψευδαργύρου, κατά την αντίδραση με το CO_2 της ατμόσφαιρας. Η δημιουργία αυτού του προστατευτικού στρώματος καθιστά τον Zn ιδιαίτερα ανθεκτικό στην ατμοσφαιρική διάβρωση.

Ο ψευδάργυρος έχει την τάση να δημιουργεί δεσμούς με έντονα ομοιοπολικό χαρακτήρα, ενώ σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με την αμμωνία, τις αμίνες και τα ιόντα κυανιδίου και αλογόνων. Τα σύμπλοκα του ψευδαργύρου είναι συνήθως τετραεδρικά με αριθμό σύνταξης 4, και σπανιότερα οκταεδρικά με αριθμό σύνταξης 6.

1.2.4 Κυριότερες Ενώσεις του Ψευδαργύρου

Η πιο σημαντική χημική ένωση του ψευδαργύρου είναι το οξείδιό του, ZnO, το οποίο παράγεται κατά την καύση ατμών ψευδαργύρου στον αέρα ή/και με πυρόλυση ανθρακικού ή νιτρικού ψευδαργύρου. Έχει, συνήθως, τη μορφή λευκής σκόνης με μεγάλη επιφάνεια επαφής, η οποία κιτρινίζει μετά από θέρμανση, λόγω της εξάτμισης μέρους του οξυγόνου από το κρυσταλλικό πλέγμα. Το ZnO είναι επαμφοτερίζον οξείδιο, καθώς διαλύεται τόσο σε όξινο περιβάλλον σχηματίζοντας τα αντίστοιχα άλατα, όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον σχηματίζοντας σύμπλοκα ιόντα των τύπων $[Zn(OH)_3]^-$ και $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Χρησιμοποιείται, κυρίως, στη βιομηχανία χρωμάτων κι ελαστικών, ενώ βρίσκει εφαρμογές στην παρασκευή αντισηπτικών φαρμάκων και καλλυντικών.

Το ζελατινώδες λευκό ίζημα που σχηματίζεται κατά την προσθήκη βάσης σε υδατικά διαλύματα αλάτων του ψευδαργύρου είναι το υδροξείδιο του ψευδαργύρου, $Zn(OH)_2$, το οποίο έχει αμφιπρωτική συμπεριφορά. Διαλύεται σε περίσσεια ισχυρής βάσης σχηματίζοντας το σύμπλοκο ιόν $[Zn(OH)_4]^{2-}$, ενώ δε διαλύεται σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας.

Το σουλφίδιο του ψευδαργύρου, ZnS, είναι το κύριο συστατικό του ορυκτού σφαλερίτη, ο οποίος είναι η βασική πηγή καθαρού ψευδαργύρου (βλ. §1.3). Το καθαρό ZnS είναι λευκό και αδιάλυτο στο νερό. Χρησιμοποιείται ως πιγμέντο στη βιομηχανία χρωμάτων, όπου απαντάται ως μίγμα με $BaSO_4$, με την ονομασία λιθοπόνιο. Το κρυσταλλικό ZnS έχει την ιδιότητα να φθορίζει όταν προσβάλλεται από καθοδικές ακτίνες, ραδιενέργεια και ακτίνες X, οπότε χρησιμοποιείται στα σπινθηροσκόπια και για την κατασκευή καθοδικών σωλήνων και οθονών για ραντάρ.

Το χλωρίδιο του ψευδαργύρου, $ZnCl_2$, παρασκευάζεται με διάλυση του Zn σε υδροχλωρικό οξύ ή με διαβίβαση χλωρίου πάνω από θερμαινόμενο Zn. Έχει σαφή ιοντικό

χαρακτήρα και διαλύεται εύκολα στο νερό, ενώ είναι αρκετά διαλυτό στην αιθανόλη και την ακετόνη. Είναι μία πολύ υγροσκοπική ένωση με λευκό χρώμα. Έχει ιδιαίτερη εμπορική σημασία για τη μεταλλουργική βιομηχανία, καθώς σε μορφή τήγματος διαλύει διάφορα οξείδια μετάλλων. Επιπρόσθετα, διαλύει το άμυλο και το μετάξι, οπότε βρίσκει εφαρμογή στην κλωστοϋφαντουργία. Με την κυτταρίνη σχηματίζει πηκτή, η οποία φράσσει τα κενά που υπάρχουν στα ξύλα και εμποδίζει τη σήψη και τη διείσδυση του αέρα στο εσωτερικό τους. Τέλος, το χλωρίδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται ως αφυδατικό μέσο στις οργανικές συνθέσεις.

Ο θειικός ψευδάργυρος, $ZnSO_4$, παρασκευάζεται με επίδραση αραιού θειικού οξέος σε ZnO, $Zn(OH)_2$ ή $ZnCO_3$. Διαλύεται πολύ εύκολα στο νερό, όπως και ο νιτρικός και ο υπερχλωρικός ψευδάργυρος. Το χημικό είδος που επικρατεί σε τέτοια διαλύματα είναι το οκταεδρικό σύμπλοκο $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$. Ο θειικός ψευδάργυρος κρυσταλλώνεται από τα υδατικά του διαλύματα σε ρομβικά πρίσματα με χημικό τύπο $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, και με τη μορφή αυτή κυκλοφορεί στο εμπόριο. Τα έξι μόρια νερού αποβάλλονται στους 100 °C, ενώ το έβδομο απαιτεί θερμοκρασία μεγαλύτερη των 400 °C.

Το 1849, ο Edward Frankland (1825–1899) ανακάλυψε τον διαιθυλοψευδάργυρο και τον διμεθυλοψευδάργυρο. Πρόκειται για τις πρώτες οργανομεταλλικές ενώσεις που συνετέθησαν, οι οποίες αποτέλεσαν τη βάση για την ανάπτυξη της χημείας των οργανομεταλλικών ενώσεων, ενώ στη συνέχεια υποκαταστάθηκαν από τα αντιδραστήρια Grignard. Πρόκειται για ενώσεις του τύπου RZnX και R_2Zn, όπου ως αλογόνο χρησιμοποιείται κυρίως το ιώδιο και δευτερευόντως το βρώμιο. Παρασκευάζονται με θέρμανση Zn με ζέον RX σε αδρανή ατμόσφαιρα CO_2 ή N_2 και επακόλουθη απόσταξη. Οι αλκυλιωμένες ενώσεις R_2Zn έχουν ομοιοπολικό χαρακτήρα και είναι στερεά με χαμηλά σημεία ζέσης ή μη πολικά υγρά. Είναι σχετικά εύφλεκτες ενώσεις όταν έλθουν σε επαφή με τον αέρα, ενώ δεν αντιδρούν με το CO_2. Υδρολύονται αμέσως και βίαια, ενώ είναι διαλυτές στα περισσότερα οργανικά υγρά. Με τις αλκοόλες και την αμμωνία δίνουν αντιδράσεις παρόμοιες, αλλά λιγότερο έντονες, με αυτές των αντιδραστηρίων Grignard, όπως για παράδειγμα:

$R_2Zn + R'OH \rightarrow RZnOR' + RH$.

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ως αντιδραστήρια για οργανικές συνθέσεις.

1.2.5 Βιολογικός Ρόλος του Ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα πιο σπουδαία μέταλλα από βιολογικής άποψης και είναι απαραίτητος για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής. Στο σώμα ενός ενήλικου ανθρώπου περιέχονται περίπου 2 g Zn, εκ των οποίων το 1/3 βρίσκεται στο δέρμα και τα οστά, ενώ τα υπόλοιπα 2/3 στο πάγκρεας, στα μάτια και στα γεννητικά όργανα των ανδρών. Ο ψευδάργυρος που περιέχεται στο πλάσμα του αίματος έχει τη μορφή συμπλόκου με πρωτεΐνη. Μεγάλη είναι η συγκέντρωση ψευδαργύρου στον χοριοειδή χιτώνα του ματιού, όπου δρα σα συνδετικό μέσο και συγκρατεί στη θέση του τον αμφιβληστροειδή χιτώνα.

Ο ρόλος των ενζύμων που περιέχουν ψευδάργυρο είναι πολύ σημαντικός. Αν και έχουν απομονωθεί περίπου είκοσι (20) τέτοια ένζυμα, δύο από αυτά είναι τα πιο σημαντικά: η καρβοξυπεπτιδάση Α (*carboxypeptidase A*) και η καρβονική ανυδράση (*carbonic anhydrase*). Η καρβοξυπεπτιδάση Α βρίσκεται στο πάγκρεας και καταλύει την υδρόλυση του τελικού πεπτιδικού δεσμού των πρωτεϊνών κατά τη διαδικασία της πέψης. Η καρβονική ανυδράση βρίσκεται στα ερυθρά αιμοσφαίρια των θηλαστικών και καταλύει την αμφίδρομη αντίδραση:

$CO_2 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$.

Η αντίδραση προς τα δεξιά λαμβάνει χώρα κατά την πρόσληψη του CO_2 από τους ιστούς μέσω του αίματος και η αντίδραση προς τα αριστερά πραγματοποιείται όταν το CO_2 απελευθερώνεται από το αίμα στους πνεύμονες.

Η απορρόφηση των ιόντων Zn^{2+} παρεμποδίζεται από τα ιόντα Cd^{2+} και Cu^{2+}. Μακροχρόνια έλλειψη ψευδαργύρου έχει σα συνέπεια την εμφάνιση κηλίδων στο δέρμα και ανωμαλιών στο σκελετό, ενώ μπορεί να προκαλέσει ακόμη και ανωμαλίες στο σχηματισμό των νουκλεϊνικών οξέων.

1.3 Παραγωγή και Χρήσεις του Ψευδαργύρου

Η μέση περιεκτικότητα του φλοιού της Γης σε ψευδάργυρο ανέρχεται σε 76 ppm, τοποθετώντας τον έτσι στην 24η θέση των χημικών στοιχείων από πλευράς αφθονίας. Ο ψευδάργυρος δε συναντάται ελεύθερος στη φύση, αλλά αποτελεί πάντοτε συστατικό χημικών ενώσεων.

Κύριο ορυκτό τού Zn είναι ο σφαλερίτης (*zinc blende*; *sphalerite*) με εμπειρικό τύπο ZnS και σύσταση 67.09% Zn – 32.91% S, ο οποίος έχει κυβική τετραεδρική δομή. Ο σφαλερίτης έχει σκληρότητα 3–4 στην κλίμακα Mohs και πυκνότητα 3.90–4.10 g cm^{-3}. Ο βουρτσίτης (*wurtzite*), με τον ίδιο εμπειρικό τύπο, είναι το εξαγωνικό ισοδύναμο του σφαλερίτη. Έχει πυκνότητα 3.98 g cm^{-3} και, σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι πιο σταθερός από το σφαλερίτη.

Άλλα σημαντικά ορυκτά του Zn είναι:

Ο σμιθσονίτης (*smithsonite*; *zinc spar*; *calamine*) με εμπειρικό τύπο $ZnCO_3$ και σύσταση 52.14% Zn – 35.10% CO_2, ο οποίος κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα, αν και συνήθως απαντάται σε άμορφη κατάσταση. Έχει σκληρότητα 5 στην κλίμακα Mohs και πυκνότητα 4.30–4.45 g cm^{-3}.

Ο ημιμορφίτης (*hemimorphite*) με εμπειρικό τύπο $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ και σύσταση 54.30% Zn – 24.94% SiO_2 – 7.4% κρυσταλλικό νερό, ο οποίος κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα. Το ήμισυ του κρυσταλλικού νερού χάνεται με θέρμανση στους 500 °C. Ο ημιμορφίτης έχει σκληρότητα 4.5 στην κλίμακα Mohs και πυκνότητα 3.40–3.50 g cm^{-3}.

Ο βιλλεμίτης (*willemite*) με εμπειρικό τύπο Zn_2SiO_4 και σύσταση 58.68% Zn – 26.95% SiO_2, ο οποίος κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα, έχει σκληρότητα 5–6 στην κλίμακα Mohs και πυκνότητα 4.00–4.20 g cm^{-3}.

Ο φρανκλινίτης (*franklinite*) με εμπειρικό τύπο $(Zn,Fe,Mn)O \cdot (Fe_2,Mn_2)O_3$ και σύσταση 21% ZnO – 59% Fe_2O_3 – 11% FeO – 8% Mn_2O_3, ο οποίος έχει δομή σπινελλίου. Ο φρανκλινίτης έχει σκληρότητα 6–6.5 στην κλίμακα Mohs και πυκνότητα 5.00–5.10 g cm^{-3}.

Το 2013 λειτουργούσαν στις ΗΠΑ δεκατέσσερα (14) ορυχεία ψευδαργύρου σε τέσσερις (4) Πολιτείες. Τα παγκόσμια αποθέματα μεταλλευμάτων του ψευδαργύρου ανέρχονται σε 250 10^6 τόνους περίπου (2013). Οι επιβεβαιωμένες πηγές ψευδαργύρου είναι της τάξης των 1.9 10^9 τόνων (2013), με τα περισσότερα κοιτάσματα να βρίσκονται στον Καναδά, στις ΗΠΑ, στην Αυστραλία και στη Βραζιλία.

1.3.1 Βιομηχανική Παραγωγή

Ο ψευδάργυρος παράγεται βιομηχανικά με πυρομεταλλουργική ή υδρομεταλλουργική κατεργασία των οξειδίων του. Ως εκ τούτου, ο σφαλερίτης, που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, μετατρέπεται αρχικά σε οξείδιο με φρύξη και στη συνέχεια υφίσταται τις σχετικές διεργασίες για την τελική παραγωγή του μεταλλικού Zn. Το SO_2 που παράγεται κατά τη φρύξη χρησιμοποιείται για την παρασκευή H_2SO_4.

1.3.1.1 Πυρομεταλλουργία

Στις πυρομεταλλουργικές μεθόδους βιομηχανικής παραγωγής του Zn, το οξείδιο του ψευδαργύρου ανάγεται από τον άνθρακα σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση:

$ZnO + C \rightleftarrows Zn + CO$, $\Delta H = 353$ kJ.

Πρόκειται για μία ιδιαίτερα ενδόθερμη αντίδραση, κατά την οποία απαιτούνται ~5.4 MJ θερμότητας για την παραγωγή 1 kg Zn. Η εν λόγω αντίδραση αρχίζει να πραγματοποιείται περίπου στους 1100 °C και ολοκληρώνεται στους 1300 °C, οπότε ο Zn (σημείο ζέσης 907 °C, βλ. πίνακα 1.1) παράγεται ως ατμός, ο οποίος στη συνέχεια συμπυκνώνεται και μεταπίπτει στην υγρή φάση (τήγμα). Είναι πολύ σημαντικό να μην επανοξειδώνεται ο παραγόμενος Zn και για το λόγο αυτό οι ατμοί του μετάλλου δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή με τα καυσαέρια. Η παραπάνω αντίδραση αναγωγής πραγματοποιείται σε οριζόντια ή κατακόρυφα αποστακτικά κέρατα (*retort*), σε φρεατώδεις καμίνους (*shaft furnace*) ή/και με ηλεκτροθερμικές μεθόδους. Ο Zn που παράγεται πυρομεταλλουργικά περιέχει 0.7–3% Pb, < 0.2% Fe, < 0.3% Cd και μικρές ποσότητες As, ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής και τη σύσταση της αρχικής πρώτης ύλης. Δεδομένου ότι η καθαρότητα του Zn που προορίζεται για εμπορικές εφαρμογές πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 98.5 και 99.9%, ο πυρομεταλλουργικά παραγόμενος Zn υφίσταται εξευγενισμό με απόσταξη δύο σταδίων σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (~950 °C και ~1100 °C). Το 1998 λειτουργούσαν παγκοσμίως τέσσερα (4) εργοστάσια πυρομεταλλουργικής παραγωγής ψευδαργύρου. Στα δύο από αυτά η παραπάνω αντίδραση αναγωγής πραγματοποιούνταν σε κατακόρυφα αποστακτικά κέρατα και στα άλλα δύο χρησιμοποιούνταν ηλεκτροθερμικές μέθοδοι.

1.3.1.2 Υδρομεταλλουργία

Η υδρομεταλλουργική κατεργασία του οξειδίου του ψευδαργύρου περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: απόπλυση με θειικό οξύ (*leaching*), καθαρισμό του παραγόμενου διαλύματος και ηλεκτρολυτική εξαγωγή του Zn (*electrowinning*). Το κυριότερο πρόβλημα κατά το στάδιο της απόπλυσης είναι ο διαχωρισμός Zn και Fe. Η απομάκρυνση του Fe πραγματοποιείται με καταβύθισή του ως υδροξείδιο του Fe(III), με τη μορφή του ιαροσίτη (*jarosite,* ένυδρο θειικό άλας του K και του Fe(III)), του γκετίτη (*goethite,* FeO(OH)) και του αιματίτη (*hematite,* Fe_2O_3). Το διάλυμα που προκύπτει από το στάδιο της απόπλυσης περιέχει θειικό ψευδάργυρο και θειικό οξύ, καθώς επίσης και διάφορες προσμίξεις, όπως: As (0.01–1.0 mg L^{-1}), Sb (0.05–0.1 mg L^{-1}), Ge (0.002–0.05 mg L^{-1}), Ni (0.05–3.0 mg L^{-1}), Co (0.1–1.0 mg L^{-1}) και Fe (20–30 mg L^{-1}). Κατά τον καθαρισμό του διαλύματος, οι προσμίξεις αυτές απομακρύνονται με χημική καταβύθιση, ηλεκτροχημική απόθεση, ιοντεναλλαγή και στερεοποίηση με Zn. Το παραγόμενο υδατικό διάλυμα θειικού ψευδαργύρου ηλεκτρολύεται σε διατεταγμένα εν σειρά κελιά, τα οποία είναι κατασκευασμένα από σκυρόδεμα κι έχουν επενδυθεί με πολυαιθυλένιο. Ως κάθοδοι χρησιμοποιούνται φύλλα Al (99.5%) με πάχος 5–7 mm, ενώ οι άνοδοι είναι πλάκες από κράμα Pb–Ag (0.25–0.75% Ag). Ο Zn που παράγεται ηλεκτρολυτικά έχει καθαρότητα τουλάχιστον 99.95%. Οι πυκνότητες ρεύματος που εφαρμόζονται κυμαίνονται μεταξύ 400–600 A m^{-2}, ενώ η θερμοκρασία δεν υπερβαίνει τους 40 °C. Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης μπορεί να φτάσει και το 94%, ενώ η κατανάλωση ενέργειας είναι περίπου 3000–3400 kWh ανά τόνο παραγόμενου Zn.

1.3.1.3 Στατιστικά στοιχεία

Ο πυρομεταλλουργικά παραγόμενος Zn που υφίσταται εξευγενισμό και ο Zn που παράγεται ηλεκτρολυτικά, θεωρούνται «καθαρός» ψευδάργυρος (*refined zinc*).

Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή «καθαρού» Zn ανέρχεται σε 13.0 10^6 τόνους (2013), εκ των οποίων το 41% παράγεται στην Κίνα και το 7% περίπου στη Νότια Κορέα. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή μεταλλευμάτων Zn αντιστοιχεί σε 13.4 10^6 τόνους περιεχόμενου Zn (2013). Η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή μεταλλευμάτων Zn είναι η Κίνα (37% της παγκόσμιας παραγωγής) και ακολουθούν η Αυστραλία (11%) και το Περού (10%), ενώ στην Ελλάδα αντιστοιχεί το 0.16% της παγκόσμιας παραγωγής.

Μερικά χρήσιμα εμπορικά στατιστικά στοιχεία για την αγορά Zn στις ΗΠΑ το 2013 παρατίθενται στον πίνακα 1.2. Για την περίοδο 2010–2013, η μεγαλύτερη ποσότητα μεταλλευμάτων Zn εισήχθη από το Περού (74%) και το 69% του «καθαρού» Zn εισήχθη από τον Καναδά, ενώ η κύρια προμηθεύτρια χώρα scrap Zn ήταν ο Καναδάς (69%). Συνολικά, το 68% του Zn (μεταλλεύματα, «καθαρός» Zn και scrap) που εισήχθη στις ΗΠΑ αυτή την περίοδο, προερχόταν από τον Καναδά. Το 2013, ο βασικός προορισμός των εξαγόμενων μεταλλευμάτων Zn ήταν ο Καναδάς (26%) και ακολουθούσαν η Νότια Κορέα (18%), η Ισπανία (14%), το Βέλγιο (11%) και η Ιαπωνία (10%). Το 60% περίπου του ψευδαργύρου που παράχθηκε στις ΗΠΑ το 2013 προήλθε από ανακύκλωση scrap. Την ίδια χρονιά, στα

ορυχεία ψευδαργύρου των ΗΠΑ απασχολούνταν 2560 εργαζόμενοι, ενώ στα εργοστάσια παραγωγής «καθαρού» Zn εργάζονταν 257 άτομα.

Πίνακας 1.2 Εμπορικά στατιστικά στοιχεία για την αγορά Zn στις ΗΠΑ (2013).
(σε χιλιάδες τόνους)

Παραγωγή μεταλλευμάτων Zn (περιεχόμενος Zn; ανακτήσιμος Zn)	784; 758
Πρωτογενής παραγωγή «καθαρού» Zn	106
Δευτερογενής παραγωγή Zn από scrap	127
Εισαγωγές Zn (ως μετάλλευμα)	2.55
Εισαγωγές «καθαρού» Zn (εξαιρούνται τα βιομηχανικά προϊόντα)	713
Εξαγωγές Zn (ως μετάλλευμα)	669
Εξαγωγές «καθαρού» Zn (εξαιρούνται τα βιομηχανικά προϊόντα)	11.5
Φαινόμενη κατανάλωση «καθαρού» Zn	935
Αποθέματα Zn (κυβερνητικά, βιομηχανικά, καταναλωτικά)	82.7

Η μέση τιμή του εμπορικού καθαρού ψευδαργύρου SHG (*Special High Grade*; με καθαρότητα τουλάχιστον 99.99%) στο Χρηματιστήριο Μετάλλων του Λονδίνου (LME) ήταν 1874.20 USD ανά τόνο το 2008, 1654.69 USD ανά τόνο το 2009, 2160.31 USD ανά τόνο το 2010, 2192.89 USD ανά τόνο το 2011, 1947.73 USD ανά τόνο το 2012 και 1910.04 USD ανά τόνο το 2013.

1.3.2 Χρήσεις

Ο ψευδάργυρος είναι το τέταρτο κατά σειρά μέταλλο από πλευράς βιομηχανικής χρήσης, καθώς υπολείπεται μόνο του σιδήρου, του αργιλίου και του χαλκού. Βρίσκει ευρύτατη εφαρμογή στην προστασία του σιδήρου και του χάλυβα από τη διάβρωση, η οποία επιτυγχάνεται με την παρασκευή αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων και την τοποθέτηση «θυσιαζόμενων» ανόδων.

Η παρασκευή αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων αντιπροσωπεύει ποσοστό μεγαλύτερο του 50% της παγκόσμιας κατανάλωσης ψευδαργύρου και πραγματοποιείται με διάφορες τεχνικές (βλ. §1.4). Ο Zn έχει πιο αρνητικό πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό από τον Fe, οπότε οξειδώνεται ευκολότερα σε γαλβανικό κελί των δύο αυτών μετάλλων, και ως εκ τούτου προσδίδει πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά στις σιδηρές και χαλύβδινες κατασκευές, ιδιαίτερα σε βιομηχανικό και αστικό περιβάλλον. Επιπρόσθετα, σε pH μεταξύ 5 και 10, ο ψευδάργυρος σχηματίζει προϊόντα διάβρωσης όπως ZnO και $ZnCO_3$, τα οποία δημιουργούν ένα προστατευτικό στρώμα που περιορίζει το ρυθμό καταστροφής της αντιδιαβρωτικής επικάλυψης. Ο ρυθμός διάβρωσης των επικαλύψεων ψευδαργύρου σε βιομηχανικό περιβάλλον είναι περίπου 5.6 μm ανά έτος, σε αστικό περιβάλλον 1.5 μm ανά έτος και σε αγροτικό περιβάλλον 0.8 μm ανά έτος. Το πάχος των επικαλύψεων ψευδαργύρου κυμαίνεται, συνήθως, από 5 έως 40 μm. Η αντοχή των επιψευδαργυρωμένων επιφανειών στη διάβρωση

αυξάνεται σημαντικά αν παθητικοποιηθούν με εμβάπτιση σε χρωμικά ή φωσφορικά διαλύματα.

Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται, επίσης, ως θυσιαζόμενη άνοδος για την προστασία σιδηρών και χαλύβδινων κατασκευών από τη διάβρωση σε διάφορα περιβάλλοντα, όπως το θαλασσινό νερό και τα εδάφη με σχετικά μεγάλη υγρασία. Η αντιδιαβρωτική προστασία οφείλεται στο γεγονός ότι ο ψευδάργυρος «θυσιάζεται» στο γαλβανικό κελί που αποτελείται από τη χαλύβδινη κατασκευή, την άνοδο του ψευδαργύρου και τον ηλεκτρολύτη που περιέχει επαρκείς ποσότητες θετικών και αρνητικών ιόντων. Εφαρμογές των θυσιαζόμενων ανόδων απαντώνται στα κύτη των πλοίων, στις κολόνες γεφυρών ή προβλητών που είναι βυθισμένες στη θάλασσα, στις υδροφρακτικές πόρτες, στις δεξαμενές αποθήκευσης νερού και καυσίμων, στους αγωγούς μεταφοράς και διανομής αερίων και σε συστήματα γειώσεων.

Ο ψευδάργυρος είναι κύριο συστατικό στοιχείο του ορείχαλκου (Cu και 20–50% w/w Zn) και άλλων κραμάτων. Αυξανομένης της περιεκτικότητας του ορείχαλκου σε Zn, το χρώμα του μεταβάλλεται από κόκκινο σε κίτρινο, ελαττώνεται η ηλεκτρική του αγωγιμότητα και αυξάνεται η ολκιμότητά του. Η σκληρότητα του ορείχαλκου αυξάνεται καθώς μεγαλώνει η περιεκτικότητά του σε ψευδάργυρο έως και 30% w/w. Ο ορείχαλκος έχει ικανοποιητική αντοχή σε διάβρωση, η οποία βελτιώνεται με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων Sn ή Al. Τα διάφορα είδη ορείχαλκου χρησιμοποιούνται, ενδεικτικά, για την κατασκευή: σωλήνων χωρίς ραφή, αντλιών και άλλων εξαρτημάτων ύδρευσης, κινητήρων, τριβείων (ρουλεμάν) και άλλων εξαρτημάτων μηχανών, χυτών αντικειμένων, όπλων και πνευστών μουσικών οργάνων.

Επιπρόσθετα, ο ψευδάργυρος αποτελεί το κύριο συστατικό ειδικών κραμάτων που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή και μορφοποίηση σύνθετων εξαρτημάτων με χύτευση υπό πίεση, καθώς το σχετικά χαμηλό σημείο τήξης του (419.5 °C, βλ. πίνακα 1.1) τον καθιστά κατάλληλο για τις χρήσεις αυτές. Τα πιο αντιπροσωπευτικά κράματα αυτής της κατηγορίας έχουν την εμπορική ονομασία Zamak ή Mazak. Πρόκειται για κράματα Zn–Al (με περιεκτικότητα σε Al περίπου 4% w/w), τα οποία περιέχουν και μικρότερες ποσότητες Cu, Mg, Fe, Pb, Cd και άλλων μετάλλων. Το περιεχόμενο Al προσδίδει στον ψευδάργυρο ευχυτότητα και σκληρότητα. Η θερμοκρασία αυτών των ειδικών κραμάτων πρέπει να διατηρείται μεταξύ 390–405 °C, γιατί σε υψηλότερες θερμοκρασίες λαμβάνονται χονδρόκοκκα προϊόντα με μικρή δυσθραυστότητα. Η αντοχή των εν λόγω κραμάτων σε διάβρωση είναι ανάλογη αυτής του ψευδαργύρου και του γαλβανισμένου σιδήρου. Το 20% του Zn που καταναλώνεται στις ΗΠΑ χρησιμοποιείται για την παραγωγή τέτοιων κραμάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται, ενδεικτικά, για την κατασκευή: διαφόρων εξαρτημάτων στην αυτοκινητοβιομηχανία, οικοδομικών εργαλείων, ηλεκτρονικού και ηλεκτρολογικού εξοπλισμού, οικιακών συσκευών, διαφόρων μηχανημάτων, αθλητικών προϊόντων και προστατευτικών καλυμμάτων για Η/Υ.

Μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ξηρών στοιχείων (μπαταριών). Το ξηρό στοιχείο C–Zn είναι το πιο διαδεδομένο, και αποτελείται από ένα δοχείο Zn (αρνητικός πόλος) που περιέχει πάστα MnO_2, NH_4Cl και κολλοειδών σωματιδίων

C, μέσα στην οποία έχει τοποθετηθεί μία ράβδος άνθρακα (θετικός πόλος). Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:

αρνητικός πόλος: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$

ηλεκτρολύτης: $Zn^{2+} + 2\,NH_4Cl + 2\,OH^- \rightarrow \left[ZnCl_2(NH_3)_2\right] + 2\,H_2O$

θετικός πόλος: $2\,MnO_2 + 2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow 2\,MnO(OH) + 2\,OH^-$

συνολική αντίδραση: $Zn + 2\,NH_4Cl + 2\,MnO_2 \rightarrow \left[ZnCl_2(NH_3)_2\right] + 2\,MnO(OH)$

Ελάσματα ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται στις οικοδομικές κατασκευές ως υλικό για στέγες, επιχρίσματα και υδρορροές. Ψευδάργυρος με τη μορφή σκόνης (σωματίδια με διάμετρο 2–20 μm) χρησιμοποιείται και για την παραγωγή διαφόρων χημικών ενώσεων, όπως ZnO, ZnS, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ και $ZnCrO_4$, καθώς και ως σταθεροποιητής πολυμερών.

Η ετήσια παγκόσμια κατανάλωση Zn ανέρχεται σε 13.0 10^6 τόνους (2013). Στον πίνακα 1.3 φαίνεται η διάρθρωση της ετήσιας κατανάλωσης Zn στις ΗΠΑ, σύμφωνα με τα πεδία εφαρμογών που προαναφέρθηκαν.

Πίνακας 1.3 Κατανάλωση Zn στις ΗΠΑ (2013).

Χρήση	**%**
Αντιδιαβρωτικές Επικαλύψεις	80
Παρασκευή Ορείχαλκου	6
Παρασκευή Ειδικών Κραμάτων Χύτευσης	5
Άλλες Χρήσεις	9
ΣΥΝΟΛΟ	100

Σημαντικές ποσότητες ψευδαργύρου, 25–30% της παγκόσμιας παραγωγής, προέρχονται από ανακύκλωση scrap. Κύριες πηγές του scrap Zn είναι ο ορείχαλκος (32%), τα υπολείμματα διεργασιών γαλβανισμού (23%), το scrap από την παραγωγή χυτών αντικειμένων (16%), τα ελάσματα Zn (10%) και ο κονιορτός που δημιουργείται στις ηλεκτρικές υψικαμίνους. Στις ΗΠΑ, περίπου το 25% της ποσότητας Zn που καταναλώνεται κάθε χρόνο από τις εγχώριες βιομηχανίες προέρχεται από επεξεργασία scrap.

1.4 Τεχνικές Επιψευδαργύρωσης

Επιψευδαργύρωση (*zinc deposition*) καλείται η επικάλυψη της επιφάνειας κάποιου υλικού με ψευδάργυρο. Πολλές φορές για την ίδια διεργασία χρησιμοποιείται και ο όρος γαλβανισμός (*galvanizing*), ο οποίος, όμως, περιορίζεται, συνήθως, στην επίστρωση ψευδαργύρου επάνω σε ένα συνεχώς κινούμενο, σιδερένιο ή χαλύβδινο, έλασμα ή/και σύρμα, με εμβάπτισή του σε λουτρό τήγματος ψευδαργύρου. Όταν η επικάλυψη λαμβάνει χώρα με ηλεκτρόλυση, η

τεχνική καλείται ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση (*zinc electrodeposition*). Στην ειδική περίπτωση που το υπόστρωμα είναι ένα συνεχώς κινούμενο έλασμα ή/και σύρμα, χρησιμοποιείται ο όρος ηλεκτρογαλβανισμός (*electrogalvanizing*). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε βιβλιογραφικές αναφορές του 19^{ου} αιώνα, ο όρος ηλεκτρογαλβανισμός χρησιμοποιούνταν για την επικάλυψη όλων των τύπων υποστρωμάτων με ψευδάργυρο, ανεξάρτητα από το εάν αυτά είχαν σταθερό σχήμα ή συνεχή γεωμετρία.

1.4.1 Γαλβανισμός «εν θερμώ»

Ο γαλβανισμός «εν θερμώ» (*hot–dip galvanizing*) πραγματοποιείται με πλήρη εμβάπτιση του σιδερένιου ή χαλύβδινου αντικειμένου σε λουτρό τήγματος ψευδαργύρου, σε θερμοκρασία 445–454 °C. Η διεργασία μπορεί να είναι διαλείποντος έργου (*hot–dip galvanizing after fabrication; batch galvanizing*) ή συνεχούς έργου (*continuous hot–dip galvanizing*).

Ο ασυνεχής γαλβανισμός «εν θερμώ» βρίσκει εφαρμογή, κυρίως, σε έτοιμα ή ημιέτοιμα προϊόντα, όπως μεγάλες χαλύβδινες δοκούς και χυτά ή σφυρήλατα εξαρτήματα. Η προστατευτική επικάλυψη που προκύπτει είναι ανθεκτική και καλύπτει πλήρως την επιφάνεια του αντικειμένου, χωρίς να αφήνει εκτεθειμένες στο διαβρωτικό μέσο κόγχες, αρμούς και συγκολλήσεις. Η σύσταση της επικάλυψης δεν είναι ομοιόμορφη σε όλο της το πάχος, καθώς κατά την εμβάπτιση δημιουργείται, λόγω διάχυσης του ψευδαργύρου προς το υπόστρωμα, μία σειρά από στρώματα διαμεταλλικών ενώσεων του ψευδαργύρου και του σιδήρου, των οποίων η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο αυξάνεται, καθώς μεγαλώνει η απόσταση από την επιφάνεια του υποστρώματος. Η επικάλυψη είναι μεταλλουργικά συνδεδεμένη με ισχυρούς δεσμούς με το υπόστρωμα. Το πάχος της επικάλυψης εξαρτάται από τη θερμοκρασία του λουτρού, το χρόνο εμβάπτισης σε αυτό (συνήθως 3–6 min), την ταχύτητα ανάσυρσης από το λουτρό, τη σύσταση του χαλύβδινου αντικειμένου και το πάχος του χάλυβα που πρόκειται να επικαλυφθεί. Κατά την επιψευδαργύρωση παραδοσιακών χαλύβων, επιτυγχάνεται ταχύτατα ένα οριακό πάχος επικάλυψης, το οποίο δεν μεταβάλλεται με αύξηση του χρόνου εμβάπτισης στο λουτρό του τηγμένου μετάλλου.

Ο συνεχής γαλβανισμός «εν θερμώ» βρίσκει εφαρμογή σε ελάσματα, σύρματα και σωλήνες που κατασκευάζονται με συνεχείς διαδικασίες. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου γαλβανισμού είναι ο υψηλός ρυθμός παραγωγής (μέχρι και 200 m προϊόντος ανά λεπτό) και η ταχύτατη κατασκευή ενός εύπλαστου τελικού προϊόντος. Η προσθήκη μικρής ποσότητας Al στο λουτρό και ο περιορισμός του χρόνου εμβάπτισης οδηγούν στην παραγωγή λεπτών επικαλύψεων οι οποίες περιλαμβάνουν ένα διαμεταλλικό στρώμα με πολύ μικρό πάχος, σε αντίθεση με τις πολυστρωματικές διαμεταλλικές επικαλύψεις Zn–Fe, που είναι χαρακτηριστικές της ασυνεχούς διεργασίας.

Γενικά, ο γαλβανισμός «εν θερμώ» χρησιμοποιείται, σχεδόν αποκλειστικά, για τη βιομηχανική παρασκευή κατασκευαστικών, βιομηχανικών και οικιακών υλικών, όπου απαιτείται ισχυρή πρόσφυση της επικάλυψης στο υπόστρωμα.

1.4.2 Ηλεκτρολυτική Επιψευδαργύρωση

Η ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση (*zinc electrodeposition; zinc electroplating*) είναι η τεχνική με την οποία η επιφάνεια ενός σιδερένιου ή χαλύβδινου, συνήθως, αντικειμένου επικαλύπτεται από ψευδάργυρο με την εφαρμογή ηλεκτρόλυσης. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται όταν πρόκειται να επικαλυφθούν λεπτές και μικρές κατασκευές που φέρουν αρμούς και συγκολλήσεις, καθώς και όταν υπάρχουν αυστηρές προδιαγραφές σχετικά με τις διαστάσεις. Οι επικαλύψεις που παράγονται είναι ομοιόμορφες και ακολουθούν με ακρίβεια το ανάγλυφο του υποστρώματος, χωρίς να καλύπτουν διάφορες εσοχές ή τρύπες που υπάρχουν για λειτουργικούς σκοπούς (πχ. σπειρώματα για βίδες). Ιδιαίτερα στην περίπτωση των μικρών κατασκευών, η ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση παρουσιάζει επιπρόσθετο ενδιαφέρον λόγω του χαμηλού κόστους εφαρμογής της, σε σύγκριση με το γαλβανισμό «εν θερμώ».

Ο ηλεκτρογαλβανισμός (*electrogalvanizing*) είναι μία ειδική περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιψευδαργύρωσης και αφορά την ηλεκτρολυτική απόθεση ενός λεπτού στρώματος ψευδαργύρου επάνω σ' ένα συνεχώς κινούμενο χαλύβδινο έλασμα ή/και σύρμα. Η παραγόμενη επικάλυψη είναι λεία, ομοιόμορφη και έχει πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα. Μπορεί, δε, να καλύπτει είτε μόνο τη μία είτε και τις δύο πλευρές του ελάσματος. Το ηλεκτρογαλβανισμένο προϊόν παρουσιάζει μεγάλη επιδεκτικότητα σε βαφή, η οποία πραγματοποιείται με φωσφάτωση, δηλαδή εμβάπτισή του σε ήπιο διάλυμα φωσφορικού οξέος. Ο ηλεκτρογαλβανισμός βρίσκει εφαρμογή, κυρίως, στην αυτοκινητοβιομηχανία. Εντούτοις, οι τεχνολογικές βελτιώσεις που επιτεύχθηκαν στη διεργασία του συνεχούς γαλβανισμού «εν θερμώ» επέτρεψαν την παραγωγή παρόμοιων προϊόντων με ανταγωνιστικό κόστος, γεγονός που περιόρισε τη χρήση του ηλεκτρογαλβανισμού.

Στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιψευδαργύρωσης αντικειμένων με σταθερό σχήμα, και όχι συνεχώς κινούμενων χαλύβδινων ελασμάτων ή/και συρμάτων, εφαρμόζονται δύο διαφορετικές τεχνικές, ανάλογα με το είδος της καθόδου που χρησιμοποιείται: ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση με χρήση περιστρεφόμενου κάδου (*barrel zinc plating*) ή με χρήση ράκας/αγκίστρου (*rack zinc plating*). Η διεργασία με χρήση αγκίστρου εφαρμόζεται όταν το σχήμα του αντικειμένου που πρόκειται να επικαλυφθεί είναι ακανόνιστο ή/και εάν το βάρος του ξεπερνά τα 0.5 kg. Όταν το σχήμα και το μέγεθος του αντικειμένου που πρόκειται να επικαλυφθεί το επιτρέπουν, προτιμάται η χρήση περιστρεφόμενου κάδου. Οι εγκαταστάσεις για το *barrel plating* καταλαμβάνουν σαφώς μικρότερο χώρο, ενώ χρησιμοποιώντας τον ίδιο εξοπλισμό, μπορούν να επικαλυφθούν αντικείμενα διαφόρων σχημάτων και μεγεθών με ομοιόμορφο πάχος. Οι εγκαταστάσεις για το *rack plating* έχουν χαμηλά κόστη συντήρησης και επισκευής, ενώ η όλη διεργασία είναι εντάσεως εργασίας.

1.4.3 Μηχανική Επιψευδαργύρωση

Η μηχανική επιψευδαργύρωση (*mechanical plating*) βασίζεται στην ανάπτυξη μηχανικών δυνάμεων που συνδέουν ένα λεπτό στρώμα ψευδαργύρου με το σιδερένιο ή χαλύβδινο αντικείμενο. Το βασικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνικής είναι ότι κατά τη διάρκεια της επιψευδαργύρωσης, αλλά και μετά από αυτή, δεν παρατηρείται καθόλου έκλυση υδρογόνου.

Μία μέθοδος μηχανικής επιψευδαργύρωσης είναι η συγκόλληση «εν ψυχρώ» (*mechanical galvanizing*). Το αντικείμενο που πρόκειται να επικαλυφθεί τοποθετείται αρχικά σε ένα περιστρεφόμενο δοχείο μαζί με ένα μίγμα υάλινων σφαιριδίων, νερού, όξινης σκόνης καθαρισμού και άλατος του χαλκού, σε pH 1.8. Με την περιστροφή του δοχείου, το προς επικάλυψη αντικείμενο καθαρίζεται και σχηματίζεται στην επιφάνειά του ένα στρώμα χαλκού. Στη συνέχεια προστίθεται ένας καταλύτης και σκόνη ψευδαργύρου (μεγέθους 8–20 μm) και το δοχείο περιστρέφεται ξανά. Το αποτέλεσμα της όλης διεργασίας είναι μία λεπτή και ομοιόμορφη επικάλυψη ψευδαργύρου με σχετικά ελεγχόμενο πάχος. Βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι τα προς επικάλυψη αντικείμενα δεν εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Μία άλλη μέθοδος μηχανικής επιψευδαργύρωσης είναι η επιψευδαργύρωση με θέρμανση (*sherardizing*), όπου το σιδερένιο ή χαλύβδινο αντικείμενο θερμαίνεται στους 320–500 °C μαζί με σκόνη ψευδαργύρου και άμμο, σε δοχείο που περιστρέφεται με αργό ρυθμό. Έτσι, προκύπτει μία λεπτή και ομοιόμορφη επικάλυψη ψευδαργύρου. Η εν λόγω μέθοδος είναι κατάλληλη για βίδες, καρφιά και μεντεσέδες.

1.4.4 Θερμικός Ψεκασμός

Η επιψευδαργύρωση με θερμικό ψεκασμό (*thermal spraying; metallizing*) πραγματοποιείται με εκτόξευση σταγόνων τήγματος ψευδαργύρου στην επιφάνεια του αντικειμένου που πρόκειται να επικαλυφθεί, με τη χρήση ρεύματος πεπιεσμένου αέρα ή αδρανούς αερίου. Η παραγόμενη επικάλυψη είναι πορώδης κι έχει μεγαλύτερη τραχύτητα από τις επικαλύψεις που προκύπτουν με τις άλλες τεχνικές, χαρακτηριστικά που την καθιστούν ιδανική για την εφαρμογή βαφής. Η εν λόγω τεχνική μπορεί να εφαρμοσθεί σε αντικείμενα οποιουδήποτε μεγέθους και σχήματος και να οδηγήσει σε σχεδόν πλήρη κάλυψη της επιφάνειάς τους με ψευδάργυρο. Επιπρόσθετα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επικάλυψη υλικών που δεν μπορούν να θερμανθούν, όπως ξύλο, πλαστικά και γυαλί. Ο θερμικός ψεκασμός είναι η μοναδική τεχνική με την οποία μπορούν να παραχθούν επικαλύψεις ψευδαργύρου με ασυνήθιστα μεγάλη μάζα και ως εκ τούτου εφαρμόζεται σε μεγάλες δομικές μεταλλικές κατασκευές (πχ. γέφυρες). Χρησιμοποιείται, επίσης, για την επισκευή γαλβανισμένων επιφανειών που έχουν υποστεί ζημιές από μηχανική καταπόνηση ή λόγω συγκολλήσεων.

1.4.5 Βαφές Ψευδαργύρου

Μία εναλλακτική τεχνική για την επικάλυψη διαφόρων αντικειμένων με ψευδάργυρο είναι η εφαρμογή βαφών που περιέχουν μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου (*zinc-rich paints*). Η σκόνη ψευδαργύρου που περιέχεται στις βαφές αυτές πρέπει να αποτελεί το 80–95% v/v των ολικών στερεών. Η % w/w περιεκτικότητα των βαφών σε ψευδάργυρο εξαρτάται από τη φύση των συνδετικών ουσιών και των άλλων προσθέτων που χρησιμοποιούνται. Τέτοιου είδους βαφές βρίσκουν εφαρμογή στα δίκτυα σωληνώσεων, στις δεξαμενές καυσίμων και σε χαλύβδινες κατασκευές, όπως γέφυρες, πυλώνες μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας και αμαξώματα αυτοκινήτων. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιούνται για την επιδιόρθωση ατελειών που παρουσιάζονται σε γαλβανικές επικαλύψεις.

1.5 Λουτρά Ηλεκτρολυτικής Επιψευδαργύρωσης – Ηλεκτροχημικές Πτυχές

Για την ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση έχουν χρησιμοποιηθεί, κατά κύριο λόγο, αλκαλικά λουτρά, με ή χωρίς κυανίδια, και όξινα λουτρά χλωριδίων ή θειικών. Σήμερα, για λόγους υγείας και προστασίας του περιβάλλοντος, προτιμώνται τα αλκαλικά λουτρά χωρίς κυανίδια και τα όξινα λουτρά. Τα αποθέματα που παράγονται από αλκαλικά λουτρά με κυανίδια είναι ιδιαίτερα ελκυστικά από πλευράς λειτουργικών ιδιοτήτων, αλλά το κόστος συμμόρφωσης με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς καθιστά οικονομικά ασύμφορη τη χρησιμοποίησή τους. Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί και λουτρά φθοριοβορικών ή πυροφωσφορικών αλάτων, τα οποία δεν έτυχαν ευρείας εφαρμογής.

1.5.1 Ιστορική Αναδρομή

Η παλαιότερη βιβλιογραφική πηγή όπου αναφέρεται επικάλυψη κάποιας μεταλλικής επιφάνειας με ψευδάργυρο είναι το Ταλμούδ (συλλογή ραβινικών παραδόσεων) της Βαβυλώνας, του οποίου η συγγραφή ολοκληρώθηκε περίπου το 400 μΧ. Εκεί σημειώνεται ότι οι βραχίονες του *Menorah*, του ιερού κηροπηγίου που έγινε σύμβολο του Ιουδαϊσμού για 3000 χρόνια και είναι το έμβλημα του Ισραήλ, ήταν κατασκευασμένοι από σίδηρο κι έφεραν επίστρωση ψευδαργύρου. Σε αυτή την αναφορά αναδεικνύεται η γνωστή από την αρχαιότητα χρήση του ψευδαργύρου ως μία φθηνή προστατευτική επικάλυψη για το σίδηρο ή το χάλυβα. Η πρώτη, όμως, αναφορά στην παρασκευή επικαλύψεων ψευδαργύρου για προστατευτικούς σκοπούς συναντάται μόλις το 1741, όταν ο Γάλλος χημικός Melonin διεξήγαγε πειράματα επιψευδαργύρωσης με εμβάπτιση «εν θερμώ». Ο Kemerlin, το 1742, εφάρμοσε την τεχνική αυτή για το γαλβανισμό σκευών κουζίνας, αλλά η παραγωγή τέτοιων αντικειμένων σε εμπορική κλίμακα ξεκίνησε το 1778, στη Ρουέν της Γαλλίας.

Η πρώτη ηλεκτροαπόθεση ψευδαργύρου σε εργαστήριο πραγματοποιήθηκε το Σεπτέμβριο του 1800 από το Γερμανό φυσικό Johann Wilhelm Ritter (1776–1810), ο οποίος

χρησιμοποίησε τη βολταϊκή στήλη (μπαταρία), που είχε εφεύρει την ίδια χρονιά ο Alessandro Volta (1745–1827), για να αποθέσει ψευδάργυρο σε υποστρώματα χαλκού, αργύρου, χρυσού και ψευδαργύρου. Για το λόγο αυτό, ο Ritter θεωρείται ο εφευρέτης της ηλεκτροαπόθεσης, αν και είναι κυρίως γνωστός για την ανακάλυψη του υπεριώδους φάσματος.

Κατά το 19^{ο} αιώνα δεν υπήρξε ουσιαστική πρόοδος στην ανάπτυξη νέων τεχνικών απόθεσης ψευδαργύρου. Η εμπορική εκμετάλλευση των υφιστάμενων τεχνικών ήταν περιορισμένη μέχρι τα τέλη του αιώνα, διότι οι πηγές συνεχούς ρεύματος που χρησιμοποιούνταν δεν είχαν τη δυνατότητα παραγωγής υψηλών εντάσεων ρεύματος για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Έτσι, υπήρχαν περιορισμοί στην ποσότητα του αποτιθέμενου μετάλλου ή/και στις διαστάσεις της επιφάνειας που επρόκειτο να καλυφθεί. Η ευρεία χρήση της ηλεκτρομηχανικής γεννήτριας ως πηγής συνεχούς ρεύματος έδωσε μεγάλη ώθηση στις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις.

Σε Βρετανική ευρεσιτεχνία του 1805 περιγράφεται μία μέθοδος επικάλυψης βιδών και καρφιών, τα οποία τοποθετούνται μαζί με ψευδάργυρο και θαλασσινό νερό σε γαλβανική στήλη. Η πρώτη ευρεσιτεχνία (BP 7742) που αφορά την απόθεση ψευδαργύρου επάνω σε χαλκό ή ορείχαλκο εκδόθηκε το 1838 από τον G.R. Elkington. Σε μία νεώτερη ευρεσιτεχνία του 1852, περιγράφεται η επιψευδαργύρωση σιδήρου από ένα όξινο διάλυμα, με τη χρήση βολταϊκών στοιχείων, ενώ το 1854 ακολούθησαν κι άλλες αγγλικές ευρεσιτεχνίες. Ο Alexander Watt κατοχύρωσε με ευρεσιτεχνία το πρώτο αλκαλικό λουτρό επιψευδαργύρωσης με κυανίδια το 1855. Η πρώτη αναφορά για την επιψευδαργύρωση στις ΗΠΑ συναντάται το 1829, ενώ η πρώτη σχετική αμερικανική ευρεσιτεχνία εκδόθηκε το 1862. Το 1876 ο Edward Weston εφηύρε τη γεννήτρια συνεχούς ρεύματος για ηλεκτροαποθέσεις, δίνοντας σημαντική ώθηση στην ανάπτυξη της επιψευδαργύρωσης σε εμπορική κλίμακα. Στη Ρωσία, η πρώτη αναφορά για επικαλύψεις ψευδαργύρου συναντάται σε κάποιο άρθρο εφημερίδας του 1844, όπου αναφέρεται η προστατευτική δράση της επικάλυψης έναντι της διάβρωσης του σιδήρου. Εντούτοις, η πρώτη βιοτεχνία επιψευδαργύρωσης στη Ρωσία ιδρύθηκε από το συνταγματάρχη Kovako το 1879. Στα τέλη της δεκαετίας του 1890, λειτουργούσαν στη Γερμανία και τις ΗΠΑ μερικές μεγάλες εγκαταστάσεις επιψευδαργύρωσης.

Έως τη δεκαετία του 1930, για την επιψευδαργύρωση μηχανικών μερών χρησιμοποιούνταν όξινα λουτρά, που περιείχαν θειικό ψευδάργυρο ή χλωρίδιο του ψευδαργύρου ως πρόδρομη ένωση και βορικό οξύ ή χλωρίδιο του αμμωνίου ως ρυθμιστικό. Τα λουτρά αυτά είχαν μικρή καλυπτική ικανότητα, αλλά ήταν φθηνά και περιείχαν χημικά που μπορούσε κανείς εύκολα να προμηθευτεί. Οι παραγόμενες, όμως, επικαλύψεις ήταν θαμπές και υπόλευκες και έμοιαζαν με αυτές που παράγονταν με εμβάπτιση «εν θερμώ». Την ίδια περίοδο, ξεκίνησε η έρευνα για τη χρήση οργανικών προσθέτων, όπως η γλυκόζη, η δεξτρίνη, η ζελατίνη και η γλυκόριζα, στα όξινα λουτρά επιψευδαργύρωσης, αποσκοπώντας στην παραγωγή στιλπνών αποθεμάτων με διαφορετική κρυσταλλική δομή. Τα αποτελέσματα της εν λόγω έρευνας ήταν πενιχρά, και μόνο η δεξτρίνη χρησιμοποιήθηκε ως εμπορικό πρόσθετο κατά τη δεκαετία του 1970. Η σύσταση ενός τυπικού όξινου λουτρού

επιψευδαργύρωσης, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα και αποτέλεσε τη βάση για πολλά εμπορικά λουτρά, δίνεται στον πίνακα 1.4.

Πίνακας 1.4 Όξινο λουτρό επιψευδαργύρωσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το οποίο λειτουργεί με βέλτιστη πυκνότητα ρεύματος 0.5 A dm^{-2}.
(A. Classen, US Pat. 809,492, 1906)

Σύσταση λουτρού	
Θειικός ψευδάργυρος	100 g
Θειικό νάτριο	20 g
Χλωρίδιο του ψευδαργύρου	5 g
Βορικό οξύ	2.5 g
Γλυκόριζα	25 g
Νερό	500 mL

Στο βιβλίο "Electrodeposition of Metals", μία από τις «βίβλους» της πρώιμης εποχής των επιμεταλλώσεων, περιέχονταν οι συστάσεις τριών λουτρών επιψευδαργύρωσης, μία εκ των οποίων παρατίθεται στον πίνακα 1.5.

Πίνακας 1.5 Όξινο λουτρό επιψευδαργύρωσης σε θερμοκρασία λειτουργίας 18–50 °C.
(G. Langbein, W.T. Brannt, Electrodeposition of Metals, 8th ed., Henry Casey Baird & Co., New York, 1920)

Σύσταση λουτρού	
Χλωρίδιο του ψευδαργύρου	4 kg
Κιτρικό νάτριο	2.5 kg
Χλωρίδιο του αμμωνίου	3 kg
Νερό	100 L

Ένα άλλο εγχειρίδιο της ίδιας περιόδου, σχετικό με τις επιμεταλλώσεις, είναι το "Electrolytic Metal Plating and Galvanoplasty" του W. Pfanhauser. Ενδεικτικό του ολοένα αυξανόμενου ενδιαφέροντος που αποκτούσε η επιψευδαργύρωση εκείνη την εποχή είναι ότι στην έκδοση του 1890 το αντικείμενο αυτό καλυπτόταν σε μία μόνο σελίδα, ενώ στην έκδοση του 1900 υπήρχαν έντεκα σχετικές σελίδες.

Ο A. Hermann, το 1883, παρασκεύασε ένα λουτρό με ελαφρώς τροποποιημένη σύσταση σε σχέση με τις προαναφερθείσες, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ευρέως για τον ηλεκτρογαλβανισμό ελασμάτων ή/και συρμάτων. Για ογδόντα περίπου χρόνια, οι επικαλύψεις ψευδαργύρου παράγονταν, σε εμπορική κλίμακα, από λουτρά με παρόμοιες συστάσεις, τα οποία περιείχαν θειικό ψευδάργυρο ή χλωρίδιο του ψευδαργύρου ως πρόδρομες ενώσεις, σε πυκνότητες ρεύματος 5–10 A dm^{-2}. Μετά το 1980, οπότε και αναπτύχθηκε η παρασκευή επικαλύψεων ελασμάτων ή/και συρμάτων με κράματα Zn–Fe και Zn–Ni, άρχισαν να γίνονται ριζικές τροποποιήσεις στις συστάσεις των λουτρών απόθεσης.

Μεγάλη ώθηση στη χρήση των αλκαλικών λουτρών κυανιδίων έδωσε η ερμηνεία και η κατανόηση του ρόλου του υδροξειδίου του νατρίου και της φύσης των συμπλόκων ενώσεων

του ψευδαργύρου με το ιόν κυανιδίου. Μέχρι το 1930, τα εν λόγω λουτρά δε χρησιμοποιούνταν εκτεταμένα διότι, αν και επεδείκνυαν ικανοποιητική καλυπτική ικανότητα, εντούτοις τα παραγόμενα αποθέματα ήταν θαμπά και η όλη διεργασία της ηλεκτρολυτικής επιψευδαργύρωσης είχε χαμηλή απόδοση ρεύματος. Η χρησιμοποίηση οργανικών κι άλλων προσθέτων, όπως η γλυκόριζα και η ζελατίνη, κατά την περίοδο 1940–1960 οδήγησε στην ευρεία εφαρμογή των αλκαλικών λουτρών κυανιδίων για την παρασκευή στιλπνών αποθεμάτων για διακοσμητικούς και προστατευτικούς σκοπούς. Στον πίνακα 1.6 δίνεται η βέλτιστη σύσταση ενός αλκαλικού λουτρού επιψευδαργύρωσης με κυανίδια, όπως προτάθηκε από τους W. Blum et al. το 1921, και η οποία αποτέλεσε, με μικρές τροποποιήσεις, τη βάση της βιομηχανικής παραγωγής στιλπνών αποθεμάτων ψευδαργύρου για πενήντα περίπου χρόνια.

Πίνακας 1.6 Βέλτιστη σύσταση ενός αλκαλικού λουτρού επιψευδαργύρωσης με κυανίδια.
(W. Blum, F.J. Liscomb, C.M. Carson, Zinc Cyanide Plating Solutions, Nat. Bur. Standards Technical Paper 195, 1921)

Σύσταση λουτρού (g L^{-1})	
Μεταλλικός ψευδάργυρος	32
Κυανίδιο του νατρίου	90
Υδροξείδιο του νατρίου	75

Περί το 1960 ήλθαν στο προσκήνιο οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χρήσης των ηλεκτρολυτών με κυανίδια, οι οποίοι κατατάσσονταν μεταξύ των πλέον τοξικών. Έτσι, ξεκίνησαν οι προσπάθειες για τη μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων κυανιδίου στα λουτρά, χωρίς ταυτόχρονη υποβάθμιση των χαρακτηριστικών των παραγόμενων αποθεμάτων. Παράλληλα, παρασκευάστηκαν αλκαλικά λουτρά χωρίς κυανίδια, τα οποία περιείχαν οξείδιο του ψευδαργύρου και υδροξείδιο του νατρίου. Ταυτόχρονα, το ενδιαφέρον στράφηκε ξανά στα όξινα λουτρά επιψευδαργύρωσης και στην τροποποίηση της σύστασής τους, ώστε να καταστεί δυνατή η παραγωγή στιλπνών αποθεμάτων. Η ευρεσιτεχνία των J. Korpium και H.J. Steeg (1966) οδήγησε στην ανάπτυξη της τεχνολογίας παραγωγής στιλπνών αποθεμάτων ψευδαργύρου από όξινα λουτρά (*bright acid zinc plating technology*).

Κατά καιρούς αναπτύχθηκαν κι άλλα λουτρά επιψευδαργύρωσης, τα οποία περιείχαν φθοριοβορικά ή πυροφωσφορικά άλατα, τα οποία δε χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα για διάφορες αιτίες, όπως θέματα κόστους, διαθεσιμότητας πρώτων υλών κι ελέγχου της διεργασίας.

1.5.2 Αλκαλικά Λουτρά Κυανιδίων

Μέχρι τη δεκαετία του 1970, το μεγαλύτερο ποσοστό (~97%) του ηλεκτρολυτικά αποτιθέμενου Zn προερχόταν από αλκαλικά λουτρά κυανιδίων, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό το 1990 ανερχόταν σε 20%. Στον πίνακα 1.7 παρατίθενται ενδεικτικές συστάσεις τέτοιων

λουτρών που διαφέρουν στην ποσότητα των περιεχόμενων ιόντων CN^-, και οι οποίες τροποποιούνται ανάλογα με την απαιτούμενη εφαρμογή. Η περιεκτικότητα σε Zn^{2+} δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 45 g L^{-1}. Επιπρόσθετα, σχετικά υψηλή αναλογία περιεκτικοτήτων $NaCN/Zn^{2+}$ οδηγεί στην παρασκευή στιλπνών αποθεμάτων με μικρό πάχος, καθώς παρατηρείται αυξημένη έκλυση αερίου υδρογόνου και ως εκ τούτου μικρή απόδοση ρεύματος. Ιδιαίτερα σημαντική είναι και η ποσότητα του περιεχόμενου NaOH, καθώς πολύ μικρές και πολύ μεγάλες τιμές περιεκτικότητας οδηγούν στην παρασκευή λιγότερο στιλπνών αποθεμάτων. Ως άνοδοι χρησιμοποιούνται, συνήθως, σφαίρες χυτού ψευδαργύρου με διάμετρο περίπου 5 cm, οι οποίες είναι τοποθετημένες σε χαλύβδινα καλάθια. Το σφαιρικό σχήμα εξασφαλίζει το μέγιστο εμβαδό διατομής και την πλήρη διάλυση των ανόδων, ενώ καθιστά εύκολη τη συντήρησή τους.

Πίνακας 1.7 Ενδεικτικές συστάσεις αλκαλικών λουτρών επιψευδαργύρωσης με κυανίδια και οι αντίστοιχες συνθήκες λειτουργίας.

Σύσταση λουτρού (g L^{-1})	**Α**	**Β**	**Γ**
$Zn(CN)_2$	60	30	10
NaCN	40	20	8
NaOH	80	75	65
Na_2CO_3	15	15	15
Na_xS_y	2	2	–
Στιλβωτικό πρόσθετο	1–4	1–4	1–4
pH		~13	
Πυκνότητα ρεύματος (A dm^{-2})		0.6–5	
Θερμοκρασία (°C)		20–40	

Στα αλκαλικά λουτρά κυανιδίων προστίθενται συχνά οργανικές ενώσεις, όπως αλειφατικές και αρωματικές αλδεΰδες, για τη βελτίωση της στιλπνότητας των αποθεμάτων. Στην περίπτωση αυτή, η καλή λειτουργία των λουτρών και η ποιότητα των επιστρωμάτων επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα, τα οποία και πρέπει να απομακρύνονται. Συγκεκριμένα, η παρουσία χαλκού σε συγκεντρώσεις της τάξης των 75 ppm μειώνει τη στιλπνότητα των αποθεμάτων, ενώ η παρουσία χρωμίου σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 5 ppm επηρεάζει τη στιλπνότητα των αποθεμάτων και προκαλεί το σχηματισμό φυσαλίδων. Τόσο ο χαλκός, όσο και το χρώμιο, απομακρύνονται με κατεργασία του διαλύματος με σκόνη Zn.

Όσον αφορά τη χημεία αυτών των λουτρών, θα πρέπει να τονισθεί ότι το $Zn(CN)_2$ είναι πρακτικά αδιάλυτο στο νερό. Όταν το $Zn(CN)_2$ προστίθεται στο NaCN, διαλύεται και προκύπτει ένα σύμπλοκο άλας, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$Zn(CN)_2 + 2\ NaCN \longrightarrow Na_2Zn(CN)_4 .$$

Όταν το $Zn(CN)_2$ αναμιγνύεται με NaOH λαμβάνει χώρα η αντίδραση:

$$Zn(CN)_2 + 4\ NaOH \longrightarrow Na_2Zn(OH)_4 + 2\ NaCN\ .$$

Οπότε, σε ένα διάλυμα που περιέχει $Zn(CN)_2$, NaCN και NaOH αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$Na_2Zn(CN)_4 + 4\ NaOH \rightleftarrows Na_2Zn(OH)_4 + 4\ NaCN\ ,$$

ή σε ιοντική μορφή:

$$\left[Zn(CN)_4\right]^{2-} + 4\ OH^- \rightleftarrows \left[Zn(OH)_4\right]^{2-} + 4\ CN^-\ .$$

Ένας ευρύτερα αποδεκτός μηχανισμός απόθεσης Zn από αλκαλικά λουτρά κυανιδίων περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

1^{ο} στάδιο: $\left[Zn(CN)_4\right]^{2-} + 2\ OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 4\ CN^-$

2^{ο} στάδιο: $Zn(OH)_2 + e^- \longrightarrow \left[Zn(OH)_2\right]^-$

3^{ο} στάδιο: $\left[Zn(OH)_2\right]^- \rightleftarrows ZnOH + OH^-$

4^{ο} στάδιο: $ZnOH + e^- \rightleftarrows Zn + OH^-$.

Όταν εφαρμόζονται χαμηλές πυκνότητες ρεύματος ηλεκτρόλυσης, η χημική αντίδραση του 3^{ου} σταδίου ελέγχει το ρυθμό της διεργασίας, ενώ για υψηλές πυκνότητες ρεύματος το ελέγχον στάδιο είναι το 4^{ο}.

Τα αλκαλικά λουτρά κυανιδίων χρησιμοποιήθηκαν για περισσότερο από σαράντα χρόνια στη βιομηχανία επιψευδαργυρώσεων για τους παρακάτω λόγους:

- έχει διενεργηθεί εκτενέστερη έρευνα και υπάρχει μεγαλύτερη τεχνογνωσία σε σχέση με όλα τα άλλα είδη λουτρών,
- οδηγούν στην παρασκευή προστατευτικών και διακοσμητικών επιστρωμάτων με χαμηλό κόστος,
- έχουν ιδιαίτερα υψηλή καλυπτική ικανότητα,
- η ανάλυση του λουτρού πραγματοποιείται γρήγορα και εύκολα με προσδιορισμό των τριών βασικών του συστατικών (ψευδάργυρος, ιόντα κυανιδίου και υδροξείδιο του νατρίου),
- η σύσταση του λουτρού μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί, ώστε να το καταστήσει λειτουργικό για κάποια άλλη εφαρμογή,
- ο ηλεκτρολύτης δεν έχει διαβρωτικό χαρακτήρα,
- οι διεργασίες επεξεργασίας και διάθεσης των αποβλήτων που έχουν αναπτυχθεί κι εφαρμοσθεί είναι αποδοτικές, παρά την τοξικότητα του ηλεκτρολύτη.

Στα μειονεκτήματα των αλκαλικών λουτρών κυανιδίων συγκαταλέγονται τα ακόλουθα:

- η τοξικότητα του λουτρού και το υψηλό κόστος επεξεργασίας και διάθεσης των αποβλήτων,
- η σχετικά χαμηλή αγωγιμότητα του λουτρού, που έχει ως αποτέλεσμα τη σχετικά υψηλή κατανάλωση ενέργειας,
- η σχετικά χαμηλή απόδοση ρεύματος,
- η έντονη έκλυση αερίου υδρογόνου.

1.5.3 Αλκαλικά Λουτρά Χωρίς Κυανίδια

Η ανάπτυξη αλκαλικών λουτρών επιψευδαργύρωσης χωρίς κυανίδια ήταν αναμενόμενη για περιβαλλοντικούς λόγους, λόγω του τοξικού χαρακτήρα των ιόντων CN^-. Η χρησιμοποίηση αλκαλικών λουτρών χωρίς κυανίδια ακολουθεί αντίστροφη πορεία σε σχέση με τα λουτρά κυανιδίων: ενώ το 1970 μόλις το 4% του ηλεκτρολυτικά αποτιθέμενου Zn προερχόταν από λουτρά χωρίς κυανίδια, το αντίστοιχο ποσοστό το 1990 ανερχόταν σε 30%. Τα ηλεκτοαποθέματα Zn που παράγονται από αλκαλικά λουτρά χωρίς κυανίδια είναι άμορφα, σκουρόχρωμα και κονιώδη, αλλά η ποιότητά τους μπορεί να βελτιωθεί με τον έλεγχο των υδροδυναμικών συνθηκών και τη χρήση στιλβωτικών προσθέτων. Ενδεικτικές συστάσεις αλκαλικών λουτρών επιψευδαργύρωσης χωρίς κυανίδια δίνονται στον πίνακα 1.8, όπου ως πρόδρομη ένωση ψευδαργύρου χρησιμοποιείται, συνήθως, το ZnO. Η ποσότητα του περιεχόμενου NaOH είναι σημαντική διότι αυξάνει την αγωγιμότητα του λουτρού. Ως άνοδοι χρησιμοποιούνται σφαίρες ή ράβδοι ψευδαργύρου, οι οποίες είναι τοποθετημένες σε χαλύβδινα δοχεία. Η διάλυση των ανόδων Zn στο λουτρό διευκολύνεται από την παρουσία σχετικά υψηλών ποσοτήτων NaOH.

Πίνακας 1.8 Ενδεικτικές συστάσεις αλκαλικών λουτρών επιψευδαργύρωσης χωρίς κυανίδια και οι αντίστοιχες συνθήκες λειτουργίας.

Σύσταση λουτρού (g L^{-1})	**A**	**B**
Zn	6–9	13.5–22.5
NaOH	75–105	120–150
Ειδικά πρόσθετα	1–3%	
Πυκνότητα ρεύματος (A dm^{-2})		0.6–4
Θερμοκρασία (°C)		15–45

Τα αλκαλικά λουτρά χωρίς κυανίδια είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά στην παρουσία μεταλλικών ακαθαρσιών στο διάλυμα, καθώς αυτές είναι σχεδόν αδιάλυτες σε αλκαλικά διαλύματα που δεν περιέχουν συμπλοκοποιητές. Η παρουσία προσθέτων, συνήθως πολυμερών εποξυαμινών, στα λουτρά αυτά είναι απαραίτητη για την παρασκευή λειτουργικών αποθεμάτων.

Η απόθεση Zn από αλκαλικά λουτρά χωρίς κυανίδια ακολουθεί τον παρακάτω μηχανισμό τεσσάρων σταδίων [1]:

1° στάδιο: $\left[Zn(OH)_4\right]^{2-} \rightleftharpoons \left[Zn(OH)_3\right]^- + OH^-$

2° στάδιο: $\left[Zn(OH)_3\right]^- + e^- \longrightarrow \left[Zn(OH)_2\right]^- + OH^-$

3° στάδιο: $\left[Zn(OH)_2\right]^- \rightleftharpoons ZnOH + OH^-$

4° στάδιο: $ZnOH + e^- \rightleftharpoons Zn + OH^-$.

Το 2° στάδιο ελέγχει το ρυθμό της διεργασίας, ο οποίος, καθώς μειώνεται, οδηγεί στο σχηματισμό ενός συνεκτικού, και όχι κονιώδους, αποθέματος.

Τα αλκαλικά λουτρά χωρίς κυανίδια έχουν τα εξής πλεονεκτήματα:

- το λειτουργικό τους κόστος είναι χαμηλό,
- είναι τα λιγότερο τοξικά από όλα τα λουτρά επιψευδαργύρωσης,
- έχουν άριστη καλυπτική ικανότητα.

Στα μειονεκτήματα των αλκαλικών λουτρών χωρίς κυανίδια περιλαμβάνονται τα ακόλουθα:

- η περιεκτικότητά τους σε μεταλλικό Zn πρέπει να μεταβάλλεται εντός πολύ στενών ορίων για να οδηγεί στην παρασκευή λειτουργικών αποθεμάτων,
- τα παραγόμενα αποθέματα είναι ψαθυρά διότι περιέχουν σχετικά μεγάλες ποσότητες οργανικής ύλης, λόγω της συναπόθεσης των οργανικών προσθέτων που περιέχονται στα λουτρά,
- έχουν σχετικά χαμηλή απόδοση ρεύματος,
- υπάρχει περιορισμένη δυνατότητα καθαρισμού των λουτρών.

1.5.4 Όξινα Λουτρά Χλωριδίων

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1970, η ανάπτυξη των όξινων λουτρών χλωριδίων επέφερε δραστικές αλλαγές στην τεχνολογία της επιψευδαργύρωσης, με αποτέλεσμα το 50% του ηλεκτρολυτικά αποτιθέμενου Zn να προέρχεται από τέτοια λουτρά. Ενδεικτικές συστάσεις όξινων λουτρών χλωριδίων δίνονται στον πίνακα 1.9. Κύρια δράση των ιόντων χλωριδίου είναι η αύξηση της αγωγιμότητας του λουτρού. Ως πηγές ιόντων χλωριδίου χρησιμοποιούνται, κατά περίπτωση, το NH_4Cl και το KCl ή συνδυασμοί αυτών, ενώ ο Zn εισάγεται στο λουτρό ως $ZnCl_2$. Για τη διατήρηση του pH σε όξινες τιμές χρησιμοποιείται υδροχλωρικό οξύ. Τα εν λόγω λουτρά περιέχουν δύο είδη οργανικών προσθέτων, τους διαβρέκτες και τα στιλβωτικά. Κύριος ρόλος των διαβρεκτών είναι η διαλυτοποίηση των στιλβωτικών προσθέτων. Ως άνοδοι χρησιμοποιούνται σφαίρες ή ράβδοι ψευδαργύρου, οι οποίες είναι τοποθετημένες σε δοχεία κατασκευασμένα από τιτάνιο.

Αρχικά αναπτύχθηκαν τα λουτρά με βάση το NH_4Cl (βλ. λουτρό Α, πίνακας 1.9), που ήταν λειτουργικά σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Η παρουσία, όμως, των ιόντων αμμωνίου οδηγούσε στο σχηματισμό συμπλόκων του Ni και του Cu στα παραγόμενα απόβλητα, καθιστώντας, έτσι, απαραίτητη την ιδιαίτερα δαπανηρή χλωρίωση των αποβλήτων πριν την ασφαλή τους διάθεση.

Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκαν λουτρά με βάση το KCl (βλ. λουτρό Β, πίνακας 1.9). Η αντικατάσταση του NH_4Cl από KCl επέτρεψε την εφαρμογή υψηλότερης θερμοκρασίας λειτουργίας κατά 5–10 °C, ενώ τα παραγόμενα αποθέματα ήταν λίγο στιλπνότερα. Εντούτοις,

το κόστος λειτουργίας των λουτρών με το KCl ήταν υψηλότερο, διότι χρειαζόταν μεγαλύτερη ποσότητα ψευδαργύρου και ακριβότερα πρόσθετα.

Σε μια προσπάθεια συνδυασμού των πλεονεκτημάτων των λουτρών με βάση τόσο το NH_4Cl όσο και το KCl, αναπτύχθηκαν τα μικτά όξινα λουτρά χλωριδίων (βλ. λουτρό Γ, πίνακας 1.9), τα οποία αποτελούν ένα σταθερό, οικονομικό, βιώσιμο κι εύκολο στη λειτουργία του σύστημα ηλεκτρολυτικής επιψευδαργύρωσης.

Κατά καιρούς προτάθηκε η αντικατάσταση του KCl από NaCl με σκοπό τη μείωση του κόστους λειτουργίας (βλ. λουτρό Δ, πίνακας 1.9). Αυτή, όμως, η αλλαγή δεν εφαρμόσθηκε εκτεταμένα για τους παρακάτω λόγους:

- περιορίζεται το εύρος λειτουργικών πυκνοτήτων ρεύματος,
- ελαττώνεται η διαλυτότητα πολλών προσθέτων, και
- μειώνεται η αγωγιμότητα του λουτρού, γεγονός που αυξάνει απαγορευτικά το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας που πρέπει να καταναλωθεί.

Πίνακας 1.9 Ενδεικτικές συστάσεις όξινων λουτρών χλωριδίων και οι αντίστοιχες συνθήκες λειτουργίας.

Σύσταση λουτρού (g L^{-1})	**Α**	**Β**	**Γ**	**Δ**
$ZnCl_2$	31–62	46–79	31–62	31–62
NH_4Cl	120–180	–	30–45	30–45
KCl	–	185–225	120–150	–
NaCl	–	–	–	120
H_3BO_3	–	22–38	–	–
Διαβρέκτης		4% v/v		
Στιλβωτικό πρόσθετο		0.25%		
pH		5.0–6.0		
Πυκνότητα ρεύματος (A dm^{-2})		0.3–5		
Θερμοκρασία (°C)		15–55		

Η επιλογή των κατάλληλων οργανικών προσθέτων για τα όξινα λουτρά χλωριδίων είναι πολύ σημαντική, καθώς επηρεάζει διάφορες λειτουργικές παραμέτρους, όπως η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας, η μέγιστη εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος και το κόστος λειτουργίας. Απουσία υδροδυναμικού ελέγχου ή/και οργανικών προσθετών είναι δυνατό, σε μεγάλες πυκνότητες ρεύματος, να παρασκευασθούν μη συνεκτικά (δενδριτικά ή κοκκώδη) επιστρώματα.

Ένας πιθανός μηχανισμός καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης Zn από όξινα λουτρά χλωριδίων θα έπρεπε να περιλαμβάνει τα διάφορα σύμπλοκα που σχηματίζονται στα λουτρά αυτά, όπως τα $ZnCl_2$, $ZnCl_3^-$ και $ZnCl_4^{2-}$. Σύμφωνα μ' έναν σχετικά απλό μηχανισμό [2], η ηλεκτροκρυστάλλωση του Zn από όξινα λουτρά χλωριδίων θεωρείται ότι ακολουθεί κινητική $1^{ης}$ τάξης και ότι πραγματοποιείται σε δύο διαδοχικά στάδια μονοηλεκτρονιακής μεταφοράς, με σχηματισμό του ενδιάμεσου ιόντος Zn^+, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

1° στάδιο: $Zn^{2+} + e^- \rightarrow Zn^+$, και

2° στάδιο: $Zn^+ + e^- \rightleftarrows Zn$,

όπου το 1° στάδιο είναι αυτό που καθορίζει το συνολικό ρυθμό της δράσης.

Σύμφωνα μ' ένα πιο περίπλοκο μοντέλο [3], η καθοδική ηλεκτροαπόθεση Zn από όξινα λουτρά χλωριδίων, θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα σ' ένα τμήμα του υποστρώματος, καθώς το υπόλοιπο καλύπτεται από προσροφημένο υδρογόνο (H_{ad}). Η ηλεκτροκρυστάλλωση του Zn πραγματοποιείται κατά την αντίδραση των ιόντων Zn^{2+} με το H_{ad} και με τα προσροφημένα ιόντα ψευδαργύρου (Zn^{+}_{ad}), σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$$Zn^{2+} + Zn^{+}_{ad} + e^{-} \rightleftarrows 2\,Zn^{+}_{ad},$$

$$Zn^{2+} + e^{-} \longrightarrow Zn^{+}_{ad},$$

$$Zn^{+}_{ad} + H_{ad} \longrightarrow Zn + H^{+}, \text{ και}$$

$$Zn^{+}_{ad} + e^{-} \longrightarrow Zn,$$

εκ των οποίων οι δύο τελευταίες οδηγούν στην κρυσταλλική ανάπτυξη του αποθέματος.

Τα όξινα λουτρά χλωριδίων έχουν τα ακόλουθα ουσιαστικά πλεονεκτήματα:

- ελαχιστοποίηση των προβλημάτων διάθεσης των αποβλήτων (εξουδετέρωση σε pH 8.5–9.0),
- υψηλή απόδοση ρεύματος ακόμη και σε μεγάλες πυκνότητες ρεύματος,
- δυνατότητα παρασκευής λείων και ομοιόμορφων αποθεμάτων με εξαιρετική στιλπνότητα, παρουσία οργανικών προσθέτων,
- επιψευδαργύρωση εξαρτημάτων κατασκευασμένων από χυτοσίδηρο και μαλακτό σίδηρο, η οποία δεν είναι εφικτή από αλκαλικά λουτρά, με ή χωρίς κυανίδια,
- αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, που οδηγεί σε εξοικονόμηση ενέργειας,
- μειωμένη έκλυση υδρογόνου.

Βασικό μειονέκτημα των όξινων λουτρών χλωριδίων είναι ο ιδιαίτερα διαβρωτικός τους χαρακτήρας. Ο διαρκής σχηματισμός και συσσώρευση κολλοειδών ιζημάτων υδροξειδίου του Fe(II), που πρέπει να απομακρύνονται με συνεχή διήθηση, είναι ένα άλλο μειονέκτημα των εν λόγω λουτρών.

1.5.5 Όξινα Λουτρά Θειικών

Τα όξινα λουτρά θειικών χρησιμοποιούνταν ευρέως για την ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση αντικειμένων με σταθερό σχήμα από τη δεκαετία του 1920 μέχρι και τα τέλη της δεκαετίας του 1950. Τα αποθέματα που παράγονταν ήταν θαμπά κι εντελώς ακατάλληλα για διακοσμητικές χρήσεις. Ως εκ τούτου, η χρήση των όξινων λουτρών θειικών περιορίσθηκε αισθητά. Οι περιβαλλοντικοί περιορισμοί που άρχισαν να επιβάλλονται στις αρχές της δεκαετίας του 1970 έφεραν και πάλι στο προσκήνιο τα όξινα θειικά λουτρά επιψευδαργύρωσης. Ενδεικτικές συστάσεις τέτοιων λουτρών δίνονται στον πίνακα 1.10, όπου το κύριο συστατικό είναι ο φθηνός και ευδιάλυτος ένυδρος θειικός ψευδάργυρος

($ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$). Το pH διατηρείται σε όξινες τιμές με προσθήκη θειικού οξέος. Ως άνοδος χρησιμοποιείται καθαρός ψευδάργυρος.

Πίνακας 1.10 Ενδεικτικές συστάσεις όξινων θειικών λουτρών επιψευδαργύρωσης και οι αντίστοιχες συνθήκες λειτουργίας.

Σύσταση λουτρού (g L^{-1})	**A**	**B**	**Γ**
$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	300	210	360
NH_4Cl	20	15	30
$(NH_4)_2SO_4$	38	–	–
$Al_2(SO_4)_3$	–	30	–
CH_3COONa	–	15	15
H_3BO_3	22	–	–
Δεξτρίνη	15	–	–
Γλυκόριζα	–	1	–
Γλυκόζη	–	–	120
pH		3.5–4.5	
Πυκνότητα ρεύματος (A dm^{-2})		1–4.3	
Θερμοκρασία (°C)		32–60	

Για να αποφευχθεί η παραγωγή θαμπών και μη στιλπνών αποθεμάτων και να βελτιωθεί η ποιότητά τους, χρησιμοποιούνται πρόσθετα, όπως δεξτρίνη, γλυκόριζα και γλυκόζη. Όταν εφαρμόζονται χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, η παρουσία ακαθαρσιών δεν επηρεάζει σημαντικά την ομαλή λειτουργία των όξινων λουτρών θειικών. Όταν, όμως, χρησιμοποιούνται υψηλές πυκνότητες ρεύματος, οι μεταλλικές ακαθαρσίες πρέπει να απομακρύνονται, κι αυτό επιτυγχάνεται, συνήθως, με κατεργασία με σκόνη ψευδαργύρου.

Τα επιστρώματα Zn που παράγονται από όξινα λουτρά θειικών είναι λιγότερο στιλπνά από αυτά που προκύπτουν τόσο από διαλύματα κυανιδίων, όσο και από όξινα λουτρά χλωριδίων. Εντούτοις, τα όξινα θειικά λουτρά επιψευδαργύρωσης μελετώνται ως συστήματα παραγωγής «εν δυνάμει» στιλπνών αποθεμάτων.

Η ηλεκτρολυτική απόθεση Zn από όξινα λουτρά θειικών συνοδεύεται από περιορισμένη έκλυση υδρογόνου και ως εκ τούτου, τα εν λόγω λουτρά προτιμώνται για την επιψευδαργύρωση χαλύβδινων αντικειμένων. Συγκεκριμένα, βρίσκουν εφαρμογή στην επικάλυψη περίπλοκων συναρμολογημένων εξαρτημάτων και, κυρίως, στον ηλεκτρογαλβανισμό χαλύβδινων ελασμάτων ή/και συρμάτων.

Η καθοδική ηλεκτροαπόθεση Zn από όξινα λουτρά θειικών ακολουθεί ένα μηχανισμό παρόμοιο με αυτόν που ισχύει για τα όξινα λουτρά χλωριδίων, και ο οποίος θα αναλυθεί διεξοδικότερα στο Κεφ. 3 (βλ. §3.1.2).

Στα πλεονεκτήματα των όξινων θειικών λουτρών επιψευδαργύρωσης συγκαταλέγονται το χαμηλό κόστος παρασκευής, λειτουργίας και συντήρησης, η ευρύτητα συνθηκών και συστάσεων κάτω από τις οποίες παράγονται λειτουργικές επικαλύψεις, οι μεγάλοι ρυθμοί απόθεσης και ο μη τοξικός χαρακτήρας τους.

Το βασικό μειονέκτημα των όξινων λουτρών θειικών συνίσταται στο γεγονός ότι οι παραγόμενες επικαλύψεις είναι θαμπές, ενώ ακόμα και η χρήση προσθέτων δεν οδηγεί σε εντελώς στιλπνά αποθέματα. Επιπρόσθετα, τα εν λόγω λουτρά παρουσιάζουν σχετικά μικρή καλυπτική ικανότητα.

1.5.6 Όξινα Φθοριοβορικά Λουτρά

Τα όξινα φθοριοβορικά λουτρά επιδεικνύουν μεγάλη σταθερότητα, εύκολο έλεγχο των συνθηκών λειτουργίας και μεγάλη αγωγιμότητα. Τα παραγόμενα αποθέματα είναι λεπτόκοκκα και πολλές φορές εύκαμπτα, ακόμα και χωρίς τη χρήση προσθέτων. Τυπικές συστάσεις όξινων φθοριοβορικών λουτρών επιψευδαργύρωσης δίνονται στον πίνακα 1.11. Το χλωρίδιο του αμμωνίου προστίθεται στο διάλυμα για αύξηση της αγωγιμότητας, αλλά η συγκέντρωσή του δεν πρέπει να είναι πολύ υψηλή, διότι τότε προκύπτουν σκουρόχρωμα αποθέματα. Η προσθήκη φθοριοβορικού αμμωνίου, σε συνδυασμό με το χλωρίδιο του αμμωνίου, βελτιώνει την ποιότητα των αποθεμάτων και αυξάνει τις τιμές πυκνότητας ρεύματος που είναι δυνατό να εφαρμοσθούν. Οι άνοδοι που χρησιμοποιούνται είναι κατασκευασμένες από χυτό καθαρό ψευδάργυρο και η αναλογία ανοδικής και καθοδικής επιφάνειας κυμαίνεται από 1:1 έως 2:1.

Πίνακας 1.11 Τυπικές συστάσεις όξινων φθοριοβορικών λουτρών για ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση με χρήση περιστρεφόμενου κάδου ή ράκας (λουτρό A) και ηλεκτρογαλβανισμό (λουτρό B), και οι αντίστοιχες συνθήκες λειτουργίας.

Σύσταση λουτρού (g L^{-1})	**A**	**B**
Φθοριοβορικός ψευδάργυρος ($Zn(BF_4)_2$)	200	300
NH_4Cl	50	27
Φθοριοβορικό αμμώνιο	35	35
Γλυκόριζα	1	1
pH	3.5–4.0	
Πυκνότητα ρεύματος (A dm^{-2})	2.5–10	100
Θερμοκρασία (°C)	25–40	55

1.5.7 Πυροφωσφορικά Λουτρά

Τα πυροφωσφορικά λουτρά επιδεικνύουν μεγάλη σταθερότητα και υψηλές αποδόσεις ρεύματος, ενώ παράλληλα τα συστατικά τους δεν είναι τοξικά. Για τη σωστή λειτουργία των διαλυμάτων αυτών απαιτείται ανάδευση και διήθησή τους. Κατά την ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση από τέτοια λουτρά παρατηρείται η μικρότερη έκλυση υδρογόνου σε σύγκριση με όλα τα υπόλοιπα λουτρά επιψευδαργύρωσης. Η τυπική σύσταση ενός πυροφωσφορικού λουτρού επιψευδαργύρωσης παρατίθεται στον πίνακα 1.12. Η σταθερότητα

των λουτρών και η ποιότητα των αποθέσεων εξαρτάται από το λόγο πυροφωσφορικών ιόντων/Zn, ο οποίος πρέπει να είναι 6.76:1. Όταν η αναλογία αυτή είναι μικρότερη από 6.4:1, το διάλυμα είναι ασταθές. Όταν είναι μεγαλύτερη από 6.76:1, αυξάνεται η καθοδική απόδοση ρεύματος και βελτιώνεται η καλυπτική ικανότητα, αλλά καταστρέφεται το χρώμα των αποθεμάτων. Τα πυροφωσφορικά λουτρά επιδεικνύουν καλή σταθερότητα σε pH 9.5, αλλά η καλυπτική τους ικανότητα είναι μεγαλύτερη σε pH 10.0–10.5. Οι άνοδοι που χρησιμοποιούνται είναι κατασκευασμένες από καθαρό ψευδάργυρο.

Πίνακας 1.12 Τυπική σύσταση πυροφωσφορικού λουτρού επιψευδαργύρωσης και οι αντίστοιχες συνθήκες λειτουργίας.

Σύσταση λουτρού (g L^{-1})	
Πυροφωσφορικός ψευδάργυρος	90
Πυροφωσφορικό κάλιο ($K_4P_2O_7$)	360
Κιτρικό κάλιο	190
pH	10.0–10.5
Πυκνότητα ρεύματος (A dm^{-2})	1–3
Θερμοκρασία (°C)	55

Οι μεταλλικές ακαθαρσίες επηρεάζουν την ποιότητα των αποθεμάτων και πρέπει τα λουτρά να υφίστανται κατεργασία με σκόνη ψευδαργύρου για την απομάκρυνσή τους.

1.5.8 Συγκριτική Αξιολόγηση των Λουτρών Ηλεκτρολυτικής Επιψευδαργύρωσης

Βασικό χαρακτηριστικό της διεργασίας της ηλεκτρόλυσης είναι η απόδοση ρεύματος, η οποία υπολογίζεται από το πηλίκο της πραγματικής μάζας του αποτιθέμενου μετάλλου προς τη μάζα του μετάλλου που θα έπρεπε να αποτεθεί θεωρητικά, για την ίδια διάρκεια ηλεκτρόλυσης. Στο διάγραμμα του Σχ. 1.2 φαίνεται η μεταβολή της απόδοσης ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος για τους τέσσερις βασικούς τύπους λουτρών που προαναφέρθηκαν. Κατά την ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση από όξινα λουτρά παρατηρείται υψηλή απόδοση ρεύματος (> 95%), για μεγάλο εύρος εφαρμοζόμενων πυκνοτήτων ρεύματος ηλεκτρόλυσης. Αντίθετα, η χρήση αλκαλικών λουτρών οδηγεί σε ελάττωση της απόδοσης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, η οποία είναι πιο έντονη στα λουτρά χωρίς κυανίδια.

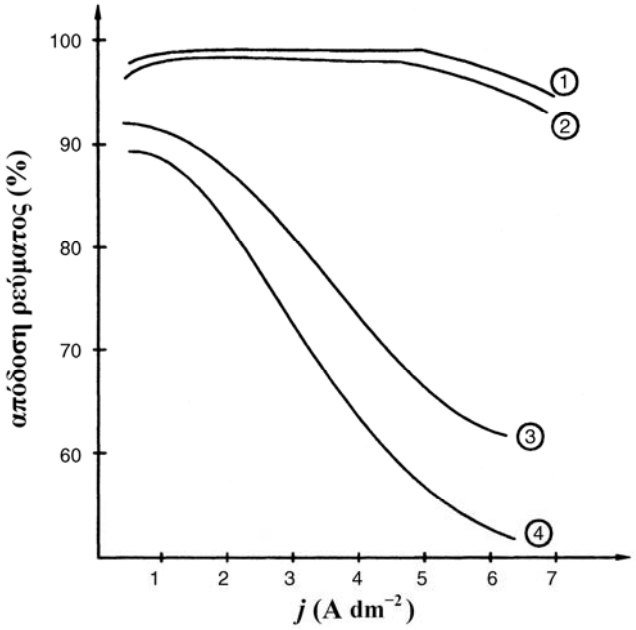
1.5.9 Το Διάγραμμα Ισορροπίας Δυναμικού–pH για το Σύστημα Zn–H_2O

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο αριθμός οξείδωσης του Zn είναι σχεδόν πάντοτε +2 (βλ. §1.2.3). Η σταθερότητα του ψευδαργύρου και των ενώσεών του σε υδατικά διαλύματα, όπου δε λαμβάνει χώρα σχηματισμός συμπλόκων, καθορίζεται από τις συνθήκες θερμοδυναμικής

ισορροπίας που περιγράφονται στον πίνακα 1.13. Για την κατάρτιση του εν λόγω πίνακα λήφθηκαν υπόψη τα στερεά χημικά είδη Zn και $Zn(OH)_2$, και τα διαλυμένα χημικά είδη Zn^{2+}, $ZnOH^+$, $HZnO_2^-$ και ZnO_2^{2-} [4]. Η τιμή του πρότυπου ηλεκτροδιακού δυναμικού $E^{\ominus}$ για το ηλεκτρόδιο Zn, όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση $Zn^{2+} + 2\ e^- \rightleftarrows Zn$, υπολογίζεται, από θερμοδυναμικά δεδομένα, σύμφωνα με τη σχέση [5]:

$$E^{\ominus} = \frac{\sum \nu\mu}{23060n}, \qquad (1.1)$$

όπου n το πλήθος e^- που ανταλλάσσονται, ν ο στοιχειομετρικός συντελεστής και μ το χημικό δυναμικό των ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση. Για την παραπάνω ηλεκτροδιακή δράση ισχύει ότι $n = 2$, $\mu_{Zn} = 0\,\text{cal}$ και $\mu_{Zn^{2+}} = -35184\,\text{cal}$. Με αντικατάσταση στη σχέση 1.1, προκύπτει ότι το πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό του Zn ισούται με − 0.763 V *vs*. NHE (πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου).



Σχήμα 1.2 Συγκριτικό διάγραμμα της απόδοσης ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος (j) για τους τέσσερις βασικούς τύπους λουτρών ηλεκτρολυτικής επιψευδαργύρωσης: (1) όξινα λουτρά χλωριδίων, (2) όξινα λουτρά θειικών, (3) αλκαλικά λουτρά κυανιδίων, και (4) αλκαλικά λουτρά χωρίς κυανίδια.

Το διάγραμμα ισορροπίας δυναμικού–pH για το σύστημα Zn–H_2O στους 25 °C (βλ. Σχ. 1.3), γνωστό και ως διάγραμμα Pourbaix, αποτελεί τη γραφική απεικόνιση των συνθηκών θερμοδυναμικής ισορροπίας που περιγράφονται στον πίνακα 1.13. Το διάγραμμα Pourbaix μπορεί να θεωρηθεί ως ένας χάρτης, όπου παρουσιάζεται το δυναμικό ισορροπίας (*vs*. NHE) συναρτήσει του pH του διαλύματος. Από ένα τέτοιο διάγραμμα αντλούνται χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις περιοχές θερμοδυναμικής σταθερότητας των διαφόρων χημικών ειδών. Οι γραμμές του διαγράμματος, κατακόρυφες και μη, καθορίζουν τα όρια των περιοχών: διάβρωσης (όπου το μέταλλο διαλύεται), αντοχής στη διάβρωση (όπου το μέταλλο

είναι θερμοδυναμικά σταθερό και δε διαβρώνεται) και παθητικοποίησης (όπου το μέταλλο καλύπτεται από στερεά οξείδια που δρουν προστατευτικά).

Πίνακας 1.13 Αντιδράσεις του Zn σε υδατικά διαλύματα και οι αντίστοιχες συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας.

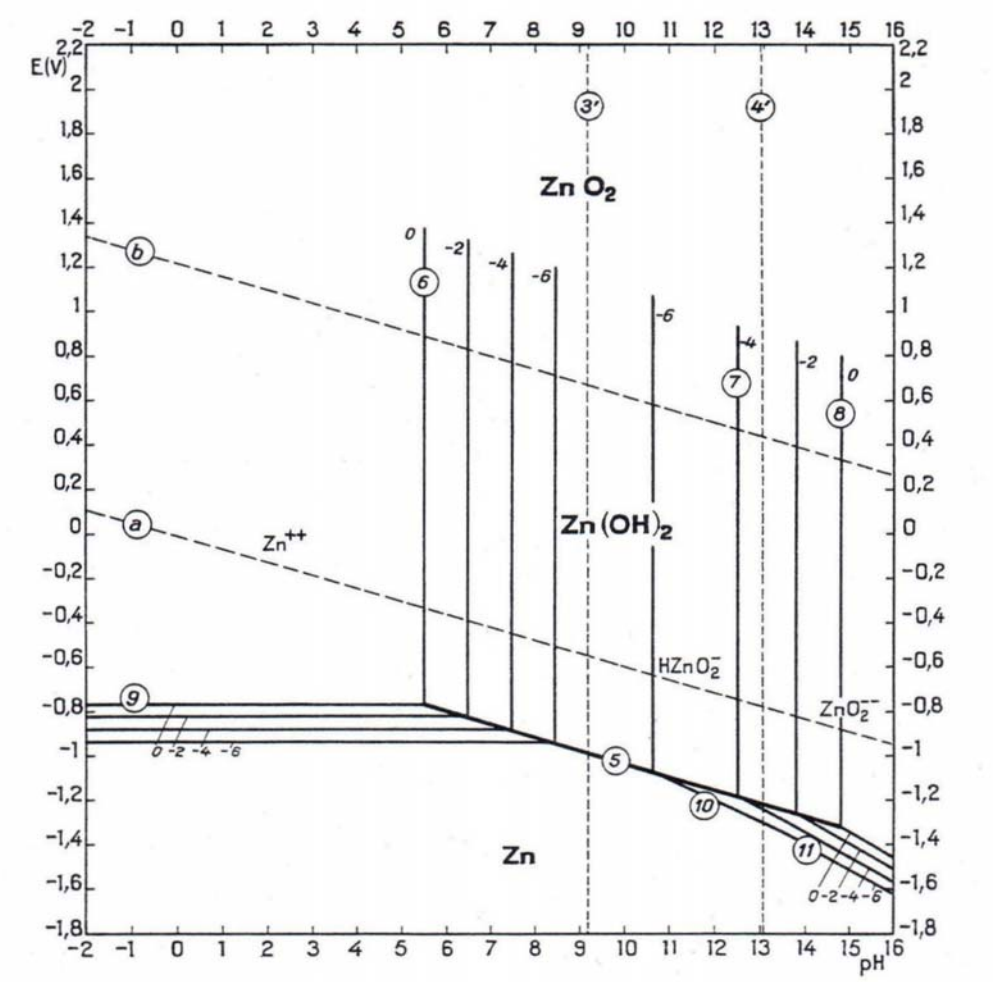
Αντίδραση	Ισορροπία	Δυναμικό ή συνθήκες ισορροπίας
Δύο διαλυμένα χημικά είδη		
1	$Zn^{2+} + H_2O \rightleftarrows ZnOH^+ + H^+$	$\log\left(\frac{[ZnOH^+]}{[Zn^{2+}]}\right) = -9.67 + pH$
2	$ZnOH^+ + H_2O \rightleftarrows HZnO_2^- + 2\,H^+$	$\log\left(\frac{[HZnO_2^-]}{[ZnOH^+]}\right) = -17.97 + 2\ pH$
3	$Zn^{2+} + 2\,H_2O \rightleftarrows HZnO_2^- + 3\,H^+$	$\log\left(\frac{[HZnO_2^-]}{[Zn^{2+}]}\right) = -27.63 + 3\ pH$
4	$HZnO_2^- \rightleftarrows ZnO_2^{2-} + H^+$	$\log\left(\frac{[ZnO_2^{2-}]}{[HZnO_2^-]}\right) = -13.17 + pH$
Δύο στερεά χημικά είδη		
5	$Zn(OH)_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows Zn + 2\,H_2O$	$E_{eq} = -\,0.439 - 0.0591\ pH$
Ένα στερεό κι ένα διαλυμένο χημικό είδος		
6	$Zn^{2+} + 2\,H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2\,H^+$	$\log[Zn^{2+}] = 10.96 - 2\ pH$
7	$Zn(OH)_2 \rightleftarrows HZnO_2^- + H^+$	$\log[HZnO_2^-] = -16.68 + pH$
8	$Zn(OH)_2 \rightleftarrows ZnO_2^{2-} + 2\,H^+$	$\log[ZnO_2^{2-}] = -29.78 + 2\,pH$
9	$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Zn$	$E_{eq} = -\,0.763 + 0.0295 \log[Zn^{2+}]$
10	$HZnO_2^- + 3\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows Zn + 2\,H_2O$	$E_{eq} = 0.054 - 0.0886\ pH + 0.0295 \log[HZnO_2^-]$
11	$ZnO_2^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows Zn + 2\,H_2O$	$E_{eq} = 0.441 - 0.1182\ pH + 0.0295 \log[ZnO_2^{2-}]$

Στο διάγραμμα Pourbaix του Σχ. 1.3, η γραμμή (a) υποδεικνύει τις συνθήκες ισορροπίας για την αναγωγή του νερού προς αέριο υδρογόνο, $2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows H_2$ ($E_{eq} = -\,0.0591$ pH), όταν η μερική πίεση του υδρογόνου είναι ίση με 1 atm στους 25 °C. Η γραμμή (b) υποδεικνύει τις συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας για την αναγωγή του αερίου οξυγόνου προς νερό, $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftarrows 2\,H_2O$ ($E_{eq} = 1.228 - 0.0591$ pH), όταν η μερική πίεση του οξυγόνου είναι ίση με 1 atm στους 25 °C. Το νερό είναι θερμοδυναμικά σταθερό στην περιοχή που περικλείεται μεταξύ των γραμμών (a) και (b).

Οι αριθμημένες, κατακόρυφες και μη, γραμμές του διαγράμματος Pourbaix για το σύστημα Zn–H_2O αντιστοιχούν στις θερμοδυναμικές ισορροπίες του πίνακα 1.13 που φέρουν την ίδια αρίθμηση. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι οι κατακόρυφες γραμμές σχετίζονται με ισορροπίες οξέος–βάσης, οι οριζόντιες γραμμές σχετίζονται με οξειδοαναγωγικές ισορροπίες που δεν περιλαμβάνουν H^+ ή/και OH^-, και οι διαγώνιες γραμμές σχετίζονται με οξειδοαναγωγικές ισορροπίες που περιλαμβάνουν H^+ ή/και OH^-.

Σύμφωνα με το διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Zn–H_2O (βλ. Σχ. 1.3), η περιοχή θερμοδυναμικής σταθερότητας του Zn βρίσκεται κάτω από τη γραμμή (a), σε όλο το εύρος τιμών pH. Ως εκ τούτου, ο Zn είναι θερμοδυναμικά ασταθής στο νερό και στα όξινα,

ουδέτερα ή/και πολύ αλκαλικά υδατικά διαλύματα, όπου τείνει να διαλυθεί, με ταυτόχρονη έκλυση υδρογόνου. Σε διαλύματα με pH μεταξύ περίπου 8.5 και 10.5, ο Zn καλύπτεται από ένα στρώμα υδροξειδίου, το οποίο τον παθητικοποιεί, παρεμποδίζοντας τη διάλυσή του. Θα πρέπει, τέλος, να τονισθεί ότι το ανωτέρω διάγραμμα Pourbaix ισχύει μόνο όταν στο διάλυμα δεν υπάρχουν χημικά είδη με τα οποία ο Zn μπορεί να σχηματίσει ευδιάλυτα σύμπλοκα ή/και δυσδιάλυτες ενώσεις.



Σχήμα 1.3 Το διάγραμμα ισορροπίας δυναμικού–pH για το σύστημα Zn–H_2O στους 25 °C.

Γενική Βιβλιογραφία

Κ. Κονοφάγος, Μεταλλογνωσία, Τόμος ΙΙΙ: Τα Βιομηχανικά Κράματα, 2η έκδοση, Αθήνα, 1972.

Λ. Μούσουλος, Εξαγωγική Μεταλλουργία: Θεωρητικαί και Τεχνολογικαί Βάσεις, ΕΜΠ, Αθήνα, 1975.

N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, 1984, p. 1395.

H. Geduld, Zinc Plating, ASM International and Finishing Publications Ltd., Metals Park–Ohio, 1988.
J. Emsley, The Elements, Clarendon Press, Oxford, 1989, p. 212.
Ν. Σπυρέλλης, Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων, ΕΜΠ, Αθήνα, 1992.
F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry; A Comprehensive Test, 3rd ed., Wiley Eastern Limited, New Delhi, 1993, p. 503.
D.R. Gabe, Trans. Inst. Met. Finish. 71 (1993) Aug. 13–17.
D.R. Gabe, Trans. Inst. Met. Finish. 71 (1993) Nov. 8–10.
J.H. Lindsay, T.J. O' Keefe, in: B.E. Conway et al. (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Number 26, Plenum Press, New York, 1994, p. 165.
V.N. Kudryavtsev, Trans. Inst. Met. Finish. 72 (1994) Nov. 11–13.
W.F. Smith, Principles of Materials Science and Engineering, 3rd ed., McGraw Hill, New York, 1996, p. 69.
X.G. Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Plenum Press, New York, 1996.
F. Habashi, Handbook of Extractive Metallurgy, vol. 2. Primary metals, secondary metals, light metals, Wiley–VCH, Weinheim, 1997, p. 641.
R.Winand, in: M. Schlesinger, et al., (Eds.), Modern Electroplating, 5th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 2010, p. 285.
R.M. Grant, in: K.H.J. Buschow, et al., (Eds.), Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science Ltd., 2001, p. 9891.
R.F. Lynch, in: K.H.J. Buschow, et al., (Eds.), Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science Ltd., 2001, p. 9869.
Γ.Ε. Μανουσάκης, Γενική και Ανόργανη Χημεία, Β΄ έκδοση, Εκδοτικός Οίκος Αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, 2002, σ. 616.
Α. Μουτσάτσου, Χημεία και Τεχνολογία Μετάλλων, ΕΜΠ, Αθήνα, 2005.
Μ. Μπουρουσιάν, Χημεία Στερεάς Κατάστασης, ΕΜΠ, Αθήνα, 2005.
http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc
http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=8909140a76074049809ad74d536ed606&ckck=1

Βιβλιογραφία (με παραπομπές στο κείμενο)

1. J.O'M. Bockris, Z. Nagy, A. Damjanović, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 285–295.
2. J.T. Kim, J. Jorné, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 8–15.
3. I. Epelboin, M. Ksouri, R. Wiart, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1206–1214.
4. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd ed., NACE, Houston, 1974, pp. 406–413.
5. M. Pourbaix, Corros. Sci. 30 (1990) 963–988.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Η ΗΛΕΚΤΡΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΩΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΥΡΗΝΟΓΕΝΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

2.1 Ηλεκτροκρυστάλλωση Μετάλλων

2.1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η ηλεκτροχημική απόθεση μετάλλων είναι ένα από τα παλαιότερα γνωστικά αντικείμενα της ηλεκτροχημείας. Λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, υπό την επίδραση κάποιου ηλεκτρικού πεδίου, και περιλαμβάνει πλήθος φαινομένων σχηματισμού νέων φάσεων. Μία τυπική διεργασία ηλεκτροχημικής απόθεσης μετάλλων, η οποία έχει προσελκύσει την προσοχή των επιστημόνων και των μηχανικών εδώ και πολλά χρόνια, είναι η ηλεκτροκρυστάλλωση.

Οι πρώτες πειραματικές μελέτες για την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων χρονολογούνται από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Εκείνη την εποχή, ως πηγές συνεχούς ρεύματος χρησιμοποιούνταν γαλβανικά στοιχεία. Η εφεύρεση της ηλεκτρικής γεννήτριας έδωσε τεράστια ώθηση στην ανάπτυξη διαφόρων τεχνολογιών ηλεκτροαπόθεσης, οι οποίες όμως εξελίσσονταν και βελτιστοποιούνταν, για πολύ καιρό, σε καθαρά εμπειρική βάση.

Η θεωρητική θεμελίωση της ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων σχετίζεται άμεσα με τα προβλήματα της πυρηνογένεσης και της κρυσταλλικής ανάπτυξης, των οποίων οι βασικές θερμοδυναμικές αρχές διατυπώθηκαν το 1878 από τον J.W. Gibbs, στην εργασία του με τίτλο "*On the Equilibrium of Heterogeneous Systems*". Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, οι Volmer, Kossel, Stranski, Kaischew, Becker και Döring ανέπτυξαν τις ιδέες αυτές και διατύπωσαν προσεγγίσεις, οι οποίες βασίζονταν στην κινητική των μορίων και τη στατιστική φυσική. Σύμφωνα με τις θεωρίες αυτές, το στάδιο της πυρηνογένεσης απαιτείται τόσο για το σχηματισμό ενός νέου κρυστάλλου (τριδιάστατη πυρηνογένεση–3D), όσο και για την ανάπτυξη μίας τέλειας κρυσταλλικής έδρας μέσω του σχηματισμού νέων στρωμάτων (διδιάστατη πυρηνογένεση–2D) [1]. Σημαντική ήταν η συνεισφορά του Avrami [2–4] στη θεωρία της κινητικής της κρυστάλλωσης, ο οποίος μελέτησε την επικάλυψη και τη σύγκρουση των κέντρων ανάπτυξης κατά τις διεργασίες πολλαπλής πυρηνογένεσης και κρυσταλλικής ανάπτυξης. Το 1949, οι Burton, Cabrera και Frank [5] διατύπωσαν τη θεωρία της σπειροειδούς ανάπτυξης και μελέτησαν το ρόλο των ατελειών και της επιφανειακής διάχυσης των προσατόμων (*adatoms*) στην κρυσταλλική ανάπτυξη. Οι Stranski και Krastanov απέδειξαν ότι η επιταξιακή ανάπτυξη σε κάποιο υπόστρωμα διαφορετικού υλικού μπορεί να λάβει χώρα μέσω ενός μηχανισμού που θα περιλαμβάνει το σχηματισμό μεμονωμένων τριδιάστατων «νησίδων» στην επιφάνεια μονοστρωμάτων που έχουν ήδη αποτεθεί. Σημαντική υπήρξε η συνεισφορά των Frank και Van der Merwe στην ανάπτυξη της θεωρίας της επίταξης, καθώς μελέτησαν την επίδραση της κρυσταλλογραφικής ασυμβατότητας

υποστρώματος/αποθέματος στον προσανατολισμό και την ανάπτυξη επιταξιακών υμενίων [1].

Οι γενικές θεωρητικές αρχές της πυρηνογένεσης και της κρυσταλλικής ανάπτυξης εφαρμόσθηκαν με επιτυχία στην ηλεκτροκρυστάλλωση των μετάλλων. Η βασική έρευνα σε αυτό το πεδίο ξεκίνησε από τον Volmer και τους συνεργάτες του στις δεκαετίες του 1920 και του 1930. Αυτοί ήταν οι πρώτοι που αναγνώρισαν τη σχέση που υπάρχει ανάμεσα στον υπερκορεσμό, που αποτελεί την κινητήρια δύναμη για τη φυσική κρυστάλλωση, και στην απόκλιση του εφαρμοζόμενου δυναμικού από το δυναμικό ισορροπίας (*υπέρταση*), που αποτελεί την κινητήρια δύναμη για την ηλεκτροκρυστάλλωση. Επιπρόσθετα, εξήγαγαν μαθηματικές σχέσεις που συσχέτιζαν την πυκνότητα ρεύματος στη μόνιμη κατάσταση με την υπέρταση, για τις περιπτώσεις της ελεγχόμενης από τη μεταφορά φορτίου ηλεκτροκρυστάλλωσης και της πυρηνογένεσης 2D και 3D.

Στις δεκαετίες του 1930 και του 1940, ο Finch και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν εκτεταμένες πειραματικές μελέτες για πολυκρυσταλλικά αποθέματα και συνέλεξαν πλήθος στοιχείων σχετικά με τους παράγοντες που καθορίζουν τον προσανατολισμό και την κρυσταλλογραφική υφή τους. Την ίδια περίοδο, οι Gorbunova et al. μελέτησαν την επίδραση του υποστρώματος και της σύστασης του ηλεκτρολύτη στη διεργασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης, χρησιμοποιώντας μονοκρυσταλλικά υποστρώματα. Επιπρόσθετα, οι Gorbunova et al. ανέφεραν, για πρώτη φορά, το σχηματισμό ινοκρυστάλλων μετάλλου, ο οποίος προκλήθηκε από την προσρόφηση οργανικών προσθέτων [1].

Το 1945, ο Kaischew διατύπωσε μία, βασισμένη στην κινητική των μορίων, προσέγγιση για την ηλεκτροκρυστάλλωση, μελετώντας τη συχνότητα με την οποία τα άτομα του μετάλλου προσαρτώνται και αποσπώνται από διαφορετικά σημεία της επιφάνειας ενός κρυστάλλου. Επιπρόσθετα, ανέπτυξε νέες πειραματικές τεχνικές για τη μελέτη της ηλεκτροχημικής πυρηνογένεσης.

Στη δεκαετία του 1950, ο Fischer και οι συνεργάτες του εκπόνησαν συστηματικές μελέτες σχετικά με την επίδραση των παρεμποδιστών στην πυρηνογένεση και την ανάπτυξη, και πρότειναν μία πολύ χρήσιμη ταξινόμηση των συμπαγών μεταλλικών αποθεμάτων με βάση τη μικροδομή και τη μορφολογία τους (βλ. και Παράρτημα 3.Ι στο Κεφ. 3). Ο Piontelli και οι συνεργάτες του μελέτησαν το ρόλο του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού του υποστρώματος και της φύσης των ανιόντων στην απόθεση των μετάλλων. Ο Lorenz διατύπωσε θεωρητικά το μηχανισμό ανάπτυξης με επιφανειακή διάχυση στην περίπτωση της ηλεκτροκρυστάλλωσης, και κατέδειξε τη δυνατότητα υπολογισμού της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής και της συγκέντρωσης των προσατόμων, από μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Εκείνη την περίοδο πραγματοποιήθηκαν και οι πρώτες μελέτες σχετικά με την επίδραση της μεταφοράς μάζας στην κατανομή της πυκνότητας ρεύματος [1].

Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, οι Fleischmann και Thirsk ανέπτυξαν μία γενικευμένη θεωρία για την πολλαπλή πυρηνογένεση και ανάπτυξη κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση, η οποία επεκτάθηκε από τους Armstrong και Harrison. Συγχρόνως, σημαντική υπήρξε η συνδρομή των Bockris, Damjanovic και Despic σε θέματα όπως η επιφανειακή διάχυση και η

δενδριτική ανάπτυξη. Εκείνη την περίοδο, αναγνωρίσθηκε και η σημασία της απόθεσης των μετάλλων στην υποτασική περιοχή για το σύνολο της διαδικασίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης [1].

Το 1974, οι Milchev, Stoyanov και Kaischew [6] διατύπωσαν την ατομιστική θεωρία για την ηλεκτροχημική πυρηνογένεση, η οποία αποδείχθηκε ιδιαίτερα σημαντική για την ερμηνεία πολλών πειραματικών αποτελεσμάτων.

Η ανάπτυξη νέων αναλυτικών τεχνικών για την in situ μελέτη των επιφανειών, όπως οι EXAFS (Extended X–ray Absorption Fine Structure), GIXS (Grazing Incident X–ray Scattering), STM (Scanning Tunneling Microscopy) και AFM (Atomic Force Microscopy), επέτρεψε τη συλλογή σημαντικών πληροφοριών σχετικά με την ατομική δομή και τη μορφολογία των υποστρωμάτων και των μεταλλικών ηλεκτροαποθεμάτων [1].

2.1.2 Τα Βασικά Στάδια της Ηλεκτροκρυστάλλωσης

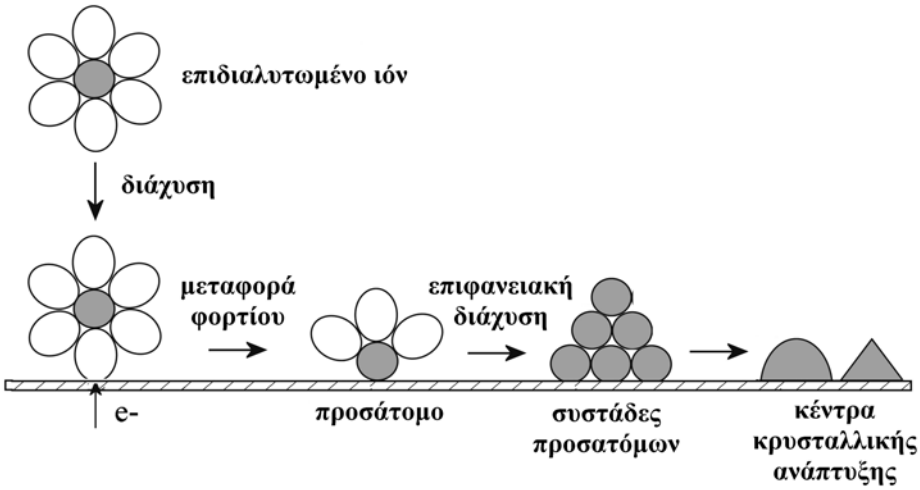
Ο όρος ηλεκτροκρυστάλλωση χρησιμοποιείται για την περιγραφή ηλεκτροδιακών δράσεων που περιλαμβάνουν το σχηματισμό μίας νέας φάσης, ως αποτέλεσμα, μεταξύ άλλων, της αναγωγής μεταλλικών ιόντων σ' ένα διάλυμα. Η διεργασία αυτή αποδίδεται και με τον όρο ηλεκτροαπόθεση. Τα βασικά στάδια της ηλεκτροκρυστάλλωσης ενός μετάλλου πάνω σε υπόστρωμα από διαφορετικό υλικό απεικονίζονται στο Σχ. 2.1 και είναι τα ακόλουθα [7]:

(1) διάχυση των επιδιαλυτωμένων μεταλλικών ιόντων από το διάλυμα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου όπου πραγματοποιείται η απόθεση (υπόστρωμα) και προσρόφησή τους επ' αυτής,
(2) μεταφορά φορτίου (ηλεκτρονίων) και αναγωγή των μεταλλικών ιόντων,
(3) μερική ή πλήρης απώλεια της στιβάδας επιδιαλύτωσης των ατόμων του μετάλλου και σχηματισμός προσροφημένων στο υπόστρωμα ατόμων (προσάτομα),
(4) επιφανειακή διάχυση των προσατόμων πάνω στο υπόστρωμα,
(5) δημιουργία συστάδων προσατόμων με σκοπό το σχηματισμό πυρήνων κρίσιμου μεγέθους πάνω στο υπόστρωμα (πυρηνογένεση),
(6) ενσωμάτωση των προσατόμων στην πλεγματική δομή του αποθέματος (κρυσταλλική ανάπτυξη), και
(7) διαμόρφωση των κρυσταλλογραφικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών του αποθέματος.

Συνοπτικά, κατά την ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα, ένα ενυδατωμένο μεταλλικό ιόν M^{n+} μεταφέρεται από το διάλυμα στο ιοντικό πλέγμα του μετάλλου. Η παρακάτω αντίδραση αποτελεί μία απλουστευμένη ατομιστική αναπαράσταση της εν λόγω διεργασίας:

$$[M(H_2O)_x]^{n+}_{(\text{διάλυμα})} \rightarrow M^{n+}_{(\text{ιοντικό πλέγμα})} .$$

Ακολουθεί η αναγωγή του μεταλλικού ιόντος στο ιοντικό πλέγμα, η οποία συνοδεύεται από τη μεταφορά $n\ e^-$ από μία εξωτερική πηγή ηλεκτρικού ρεύματος προς το ηλεκτρονιακό νέφος του μετάλλου M [8].

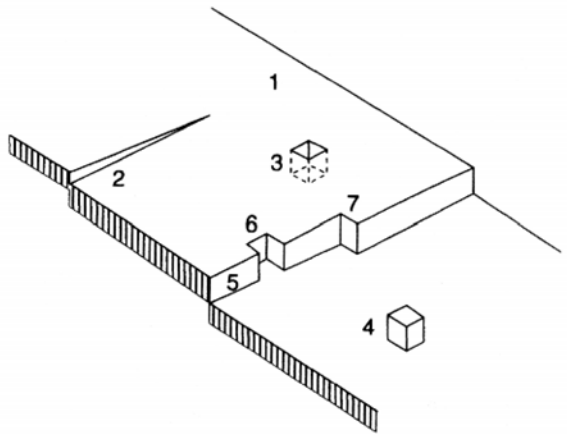


Σχήμα 2.1 Τα βασικά στάδια της ηλεκτροκρυστάλλωσης ενός μετάλλου επάνω σε υπόστρωμα από διαφορετικό υλικό.

2.1.3 Μικροσκοπική Θεώρηση του Σχηματισμού Νέας Φάσης

Σε μικροσκοπικό επίπεδο, οι διεργασίες σχηματισμού και ανάπτυξης μίας μεταλλικής φάσης περιλαμβάνουν την ενσωμάτωση ατόμων της φάσης αυτής σε πλεγματικές θέσεις στην επιφάνεια του μετάλλου. Μία ιδανική μεταλλική επιφάνεια είναι εντελώς λεία, σε ατομικό επίπεδο, και δεν εμφανίζει αταξίες δομής (πχ. κενά, ακαθαρσίες, περατωτικά όρια κόκκων, διαταραχές). Αντίθετα, μία πραγματική κρυσταλλική, μονοκρυσταλλική ή πολυκρυσταλλική, επιφάνεια διαθέτει πλήθος θέσεων όπου μπορούν να ενσωματωθούν τα άτομα της μεταλλικής φάσης, όπως, για παράδειγμα, βαθμίδες, εσοχές, γωνιακές προεξοχές και κενά (βλ. Σχ. 2.2). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η πυκνότητα των ατόμων στην επιφάνεια του μετάλλου είναι της τάξης των 10^{15} cm^{-2}, ενώ η αντίστοιχη των διαταραχών είναι της τάξης των 10^{8} cm^{-2}. Οι διαφορές στη δομή ανάμεσα στις πραγματικές και τις ιδανικές επιφάνειες χαρακτηρίζονται ως επιφανειακή τραχύτητα [8].

Σύμφωνα με τους Kossel και Stranski, η πιθανότητα ενσωμάτωσης ενός ατόμου σε κάποια συγκεκριμένη θέση στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο πιο μεγάλη είναι η ενέργεια προσάρτησης ενός ατόμου στη θέση αυτή. Ένα μέγεθος που σχετίζεται με την ενέργεια προσάρτησης σε κάποια συγκεκριμένη θέση, είναι ο κυβικός αριθμός σύνταξης της θέσης αυτής, ο οποίος καθορίζεται από το πλήθος των «γειτόνων» που διαθέτει η εν λόγω θέση. Έτσι, μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα ενσωμάτωσης ενός ατόμου στη θέση με το μεγαλύτερο πλήθος «γειτόνων», στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου, δηλαδή, σε αυτή με το μεγαλύτερο κυβικό αριθμό σύνταξης [7,9–12].



Σχήμα 2.2 Διάφορα είδη αταξιών δομής που υπάρχουν στην επιφάνεια ενός πραγματικού κρυστάλλου: (1) επίπεδη επιφάνεια, αναβαθμίδα (*terrace*), (2) αναδυόμενη διαταραχή κοχλία (*screw dislocation*), (3) κενή θέση στην επιφάνεια (*surface vacancy*), (4) προσροφημένο άτομο στην επιφάνεια, προσάτομο (*adatom*), (5) βαθμίδα στην επιφάνεια (*step*), (6) εσοχή στη βαθμίδα (*step vacancy*), (7) γωνιακή προεξοχή (*kink*) [8].

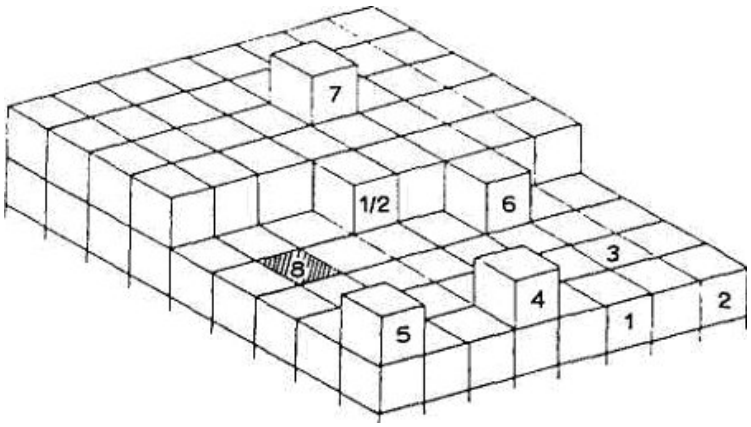
2.1.3.1 Φυσική κρυστάλλωση

Η ηλεκτροκρυστάλλωση μελετάται, συνήθως, σε αντιπαραβολή με τη φυσική κρυστάλλωση, όπου οι κρύσταλλοι του μετάλλου σχηματίζονται είτε με στερεοποίηση του υγρού μετάλλου είτε με συμπύκνωση των ατμών του, χωρίς να είναι απαραίτητη η παρουσία διαφορετικών ατόμων και η μεταφορά φορτίου.

Στην περίπτωση της φυσικής κρυστάλλωσης ενός μετάλλου, η πιο πιθανή θέση ενσωμάτωσης ενός ατόμου στην επιφάνεια του κρυστάλλου είναι η γωνιακή προεξοχή, θέση «1/2» (βλ. Σχ. 2.3) [10–12], η οποία έχει κυβικό αριθμό σύνταξης 3 [7,13]. Η γωνιακή προεξοχή ονομάζεται και θέση «ημίσεως κρυστάλλου» (*half–crystal position*), διότι η ενέργεια σύνδεσης του ατόμου που βρίσκεται στη θέση αυτή με το κρυσταλλικό πλέγμα είναι ίση με το ήμισυ αυτής του ατόμου που βρίσκεται στον κύριο όγκο του κρυστάλλου [8]. Εάν με την τοποθέτηση του ατόμου στη θέση «1/2» δε συμπληρώνεται μία γραμμή από άτομα, τότε δημιουργείται αμέσως μία νέα γωνιακή προεξοχή, καθιστώντας τη διαδικασία αυτή επαναλαμβανόμενη [13]. Η επόμενη πιο πιθανή θέση ενσωμάτωσης ενός ατόμου στην επιφάνεια του κρυστάλλου, αφού συμπληρωθεί η γραμμή από άτομα, είναι η βαθμίδα, θέση «6» (βλ. Σχ. 2.3) [10–12], η οποία έχει κυβικό αριθμό σύνταξης 2 [7,13]. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας θα είναι ο σχηματισμός ενός νέου μονοδιάστατου πυρήνα, δηλαδή, μίας νέας γραμμής ατόμων, κατά μήκος του αναπτυσσόμενου επιπέδου. Όταν ολοκληρωθεί και αυτή η διαδικασία, η επόμενη πιο πιθανή θέση ενσωμάτωσης ενός ατόμου στην επιφάνεια του κρυστάλλου είναι η θέση «7» στην επίπεδη επιφάνεια του κρυστάλλου (βλ. Σχ. 2.3), με κυβικό αριθμό σύνταξης ίσο με 1, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ενός νέου διδιάστατου πυρήνα, δηλαδή, ενός νέου επιπέδου [10–12].

Σύμφωνα με τους Kossel και Stranski, η ανάπτυξη ενός κρυστάλλου είναι αποτέλεσμα του ανταγωνισμού ανάμεσα στην κατακόρυφη και στην οριζόντια ανάπτυξη. Σε αυτή τη βάση,

είναι δυνατό να προβλεφθεί το εξωτερικό σχήμα ενός τέλειου κρυστάλλου, ο οποίος αναπτύσσεται σε συνθήκες ισορροπίας, καθώς αυτό καθορίζεται από τις έδρες που επιδεικνύουν την ελάχιστη ενέργεια ενσωμάτωσης ενός ατόμου στην επιφάνειά τους. Τούτο συμβαίνει, διότι υπάρχει αρκετός χρόνος ώστε τα επίπεδα αυτά να αναπτυχθούν οριζόντια [9–12]. Στην περίπτωση του Zn, ο οποίος κρυσταλλώνεται σε εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας (βλ. §1.2.2), τέτοια επίπεδα είναι τα (00.1), τα οποία έχουν την ελάχιστη ενέργεια σχηματισμού και την ελάχιστη συνολική επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια για συγκεκριμένο όγκο, και οδηγούν στο σχηματισμό εξαγωνικών πρισμάτων [10–12,14–16].



Σχήμα 2.3 Σχηματική απεικόνιση ενός απλού κυβικού πλέγματος, όπου καταδεικνύονται οι διαφορετικές πιθανές θέσεις ενσωμάτωσης ενός νέου ατόμου στο κρυσταλλικό πλέγμα [10–12].

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, με αύξηση του υπερκορεσμού, είναι δυνατό να παρατηρηθούν τα ακόλουθα φαινόμενα: να αναπτύσσονται, την ίδια στιγμή, περισσότερες από μία βαθμίδες, οπότε θα λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα οριζόντια και κάθετη ανάπτυξη, να εμφανίζονται νέα επίπεδα, να στρογγυλεύει το εξωτερικό σχήμα του κρυστάλλου, να εμφανίζονται δενδρίτες και ινοκρύσταλλοι, και τελικά να παρατηρείται τριδιάστατη πυρηνογένεση [9–12].

2.1.3.2 Ηλεκτροκρυστάλλωση

Η ηλεκτροκρυστάλλωση είναι μία πιο περίπλοκη διεργασία από τη φυσική κρυστάλλωση λόγω: της μεταφοράς φορτίου προς ένα επιδιαλυτωμένο ιόν, της εφαρμογής ενός πολύ ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (της τάξης των 10^7 V cm^{-1}) στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και της παρουσίας προσροφημένων μορίων ή ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [9–12]. Παρά το γεγονός ότι και στους δύο τύπους κρυστάλλωσης ακολουθείται, σε γενικές γραμμές, η ίδια διαδικασία, θα πρέπει να τονισθεί ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, οι οποίες συνοψίζονται στα εξής [13]:

- Στη φυσική κρυστάλλωση, ηλεκτρικά ουδέτερα άτομα του μετάλλου διασχίζουν τη διεπιφάνεια μετάλλου/ατμού. Κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση, επιδιαλυτωμένα ή σύμπλοκα μεταλλικά ιόντα διασχίζουν τη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη.

- Και στις δύο περιπτώσεις, οι πιθανές θέσεις ενσωμάτωσης στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι οι ίδιες (γωνιακή προεξοχή, βαθμίδα, θέση στην επίπεδη επιφάνεια του κρυστάλλου–αναβαθμίδα). Στην περίπτωση, όμως, της ηλεκτροκρυστάλλωσης, προαπαιτείται η απώλεια της στιβάδας επιδιαλύτωσης των μεταλλικών ιόντων και η μετατροπή τους, με μεταφορά φορτίου, σε ουδέτερα άτομα.
- Η διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη, αντίθετα από τη διεπιφάνεια μετάλλου/ατμού, είναι ηλεκτρικά φορτισμένη από τη μεριά του μετάλλου. Γι' αυτό το λόγο, είναι πιθανό να καλύπτεται είτε από αντίθετα φορτισμένα σωματίδια είτε από επιφανειακώς ενεργά συστατικά του ηλεκτρολύτη που είναι χημικά προσροφημένα σ' αυτήν, και τα οποία ανήκουν στην ηλεκτρική διπλοστιβάδα.
- Ο χρόνος που απαιτείται για την ενσωμάτωση ενός μεταλλικού ιόντος ή ατόμου στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι μεγαλύτερος στην ηλεκτροκρυστάλλωση απ' ότι στη φυσική κρυστάλλωση.

Όπως προαναφέρθηκε (βλ. §2.1.2), κατά την ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα, ένα ενυδατωμένο μεταλλικό ιόν M^{n+} μεταφέρεται από το διάλυμα στο ιοντικό πλέγμα του μετάλλου. Είναι, όμως, γενικά αποδεκτό ότι τα άτομα ή/και τα ιόντα ενσωματώνονται στον κρύσταλλο σε θέσεις γωνιακής προεξοχής [13]. Τούτο συμβαίνει διότι η ενέργεια αποσύνδεσης των ατόμων που βρίσκονται σε θέση γωνιακής προεξοχής είναι ίδια με τη μέση ενέργεια σύνδεσης των ατόμων που βρίσκονται στον κύριο όγκο του κρυστάλλου [1]. Έτσι, η συνολική διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης θα μπορούσε να παρασταθεί με την αντίδραση:

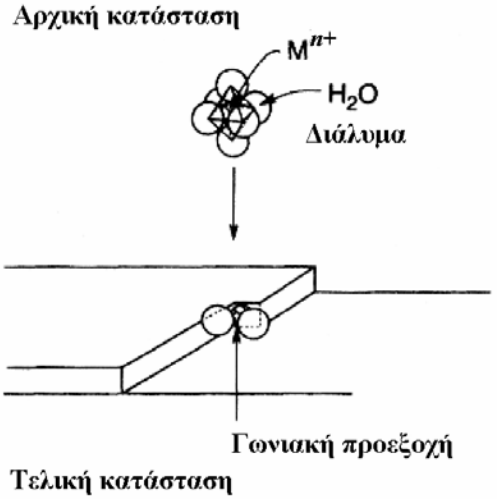
$$[M(H_2O)_x]^{n+}_{(\text{διάλυμα})} \rightarrow M^{n+}_{(\text{γωνιακή προεξοχή})},$$

συνέχεια της οποίας αποτελεί η αναγωγή του μεταλλικού ιόντος στο ιοντικό πλέγμα.

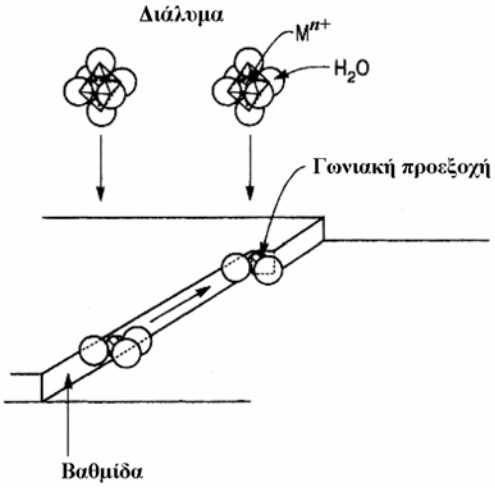
Η μετάβαση από την αρχική ($[M(H_2O)_x]^{n+}_{(\text{διάλυμα})}$) στην τελική ($M^{n+}_{(\text{γωνιακή προεξοχή})}$) κατάσταση (βλ. και Σχ. 2.4), λόγω της ανομοιογένειας της επιφάνειας, μπορεί να συντελεστεί με κάποιον από τους ακόλουθους δύο μηχανισμούς [8,17]:

(1) <u>*Μεταφορά ιόντος σε βαθμίδα και διάχυση προς γωνιακή προεξοχή*</u>:

Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό (βλ. Σχ. 2.5), το ενυδατωμένο μεταλλικό ιόν μεταφέρεται από το διάλυμα είτε απ' ευθείας σε μία θέση γωνιακής προεξοχής είτε σε κάποια άλλη θέση της βαθμίδας. Στην πρώτη περίπτωση, το μεταλλικό ιόν ενσωματώνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα καταλαμβάνοντας μία θέση «ημίσεως κρυστάλλου», καθώς συνδέεται με αυτό με το ήμισυ της ενέργειας σύνδεσης ενός ατόμου που βρίσκεται στον κύριο όγκο του κρυστάλλου. Στη δεύτερη περίπτωση, το μεταλλικό ιόν διαχέεται κατά μήκος της βαθμίδας κι ενσωματώνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα σε μία θέση γωνιακής προεξοχής. Και στις δύο περιπτώσεις, το μεταλλικό ιόν εκφορτίζεται μερικώς, διατηρώντας τμήμα της στιβάδας ενυδάτωσής του. Στη συνέχεια, χάνει και την υπόλοιπη στιβάδα ενυδάτωσης, και, πλέον, δε διακρίνεται από τα γειτονικά του άτομα.



Σχήμα 2.4 Αρχική και τελική κατάσταση κατά την ηλεκτραπόθεση μετάλλων [8].

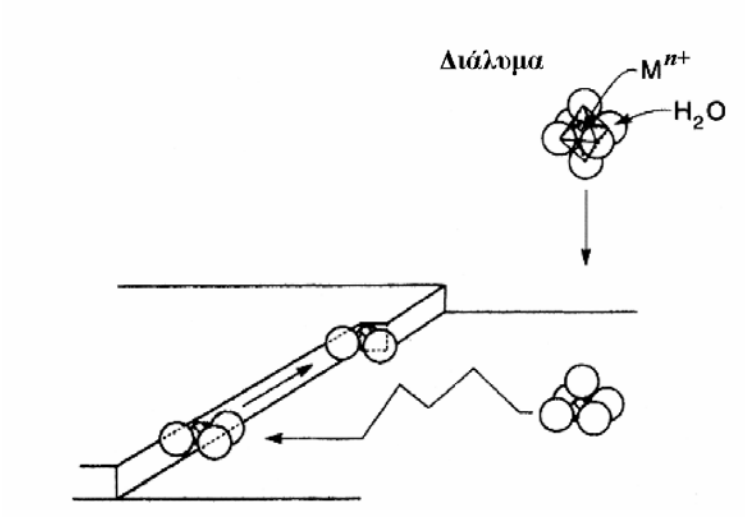


Σχήμα 2.5 Μηχανισμός μεταφοράς ιόντος σε βαθμίδα και διάχυσης προς γωνιακή προεξοχή [8].

(2) *Μεταφορά ιόντος σε αναβαθμίδα και επιφανειακή διάχυση προς βαθμίδα και γωνιακή προεξοχή*:

Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό (βλ. Σχ. 2.6), το ενυδατωμένο μεταλλικό ιόν μεταφέρεται από το διάλυμα και προσροφάται σε κάποια θέση πάνω στην επίπεδη επιφάνεια της αναβαθμίδας. Στη θέση αυτή, το μεταλλικό ιόν είναι ασθενώς συνδεδεμένο με το κρυσταλλικό και διατηρεί μεγάλο τμήμα της στιβάδας ενυδάτωσής του. Επιζητώντας μία θέση χαμηλότερης ενέργειας, το προσροφημένο μεταλλικό ιόν διαχέεται στην επιφάνεια και καταλήγει σε μία θέση γωνιακής προεξοχής, όπου ενσωματώνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στη συνέχεια, το μεταλλικό ιόν εκφορτίζεται, χάνει εντελώς τη στιβάδα ενυδάτωσής του, και, πλέον, δε διακρίνεται από τα γειτονικά του άτομα.

Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η συγκέντρωση των προσροφημένων μεταλλικών ιόντων είναι συνάρτηση της εφαρμοζόμενης υπέρτασης. Ωστόσο, η συγκέντρωση αυτή μειώνεται γύρω από μία αναπτυσσόμενη βαθμίδα. Αυτό έχει ως συνέπεια, τόσο ο ρυθμός με τον οποίο τροφοδοτείται με μεταλλικά ιόντα η βαθμίδα, όσο και ο ρυθμός διάδοσής της, να καθορίζονται από τη βαθμίδα συγκέντρωσης των προσροφημένων μεταλλικών ιόντων [1].



Σχήμα 2.6 Μηχανισμός μεταφοράς ιόντος σε αναβαθμίδα και επιφανειακής διάχυσης προς βαθμίδα και γωνιακή προεξοχή [8].

Σε κάθε περίπτωση, το ενυδατωμένο μεταλλικό ιόν έλκεται από ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο δημιουργείται από την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ της διεπιφάνειας μετάλλου/ηλεκτρολύτη κι ενός αντίθετου ηλεκτροδίου. Έτσι, το μεταλλικό ιόν μεταφέρεται από τη φάση του ηλεκτρολύτη, μέσω της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας, προς τη μεταλλική φάση (υπόστρωμα). Η συμπαγής διπλοστιβάδα (στιβάδα Helmholtz) περιλαμβάνει ένα συνεχές στρώμα, το οποίο αποτελείται, κατά κύριο λόγο, από μόρια νερού, και βρίσκεται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Προκειμένου να επιτευχθεί η απ' ευθείας αλληλεπίδραση του μεταλλικού ιόντος με τα άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια της μεταλλικής φάσης, θα πρέπει το μεταλλικό ιόν να εκτοπίσει ένα ή περισσότερα, από τα προσροφημένα στην επιφάνεια αυτή, μόρια νερού. Το μέσο έργο που απαιτείται για μία τέτοια εκτόπιση είναι 15–20 kcal mol^{-1}, ανάλογα με τη φύση του μετάλλου. Το συνεχές αυτό στρώμα από μόρια νερού είναι δυνατό να αντικατασταθεί, μερικώς ή ολικώς, και από επιφανειακώς ενεργά συστατικά του ηλεκτρολύτη, όπως διάφορα οργανικά μόρια ή κατιόντα. Στην περίπτωση αυτή, το έργο που απαιτείται για την εκτόπιση του οργανικού μορίου μπορεί να είναι τόσο υψηλό, ώστε το μεταλλικό ιόν να μην το εκτοπίζει, αλλά, απλώς, να το παρακάμπτει. Όταν, τελικά, το μεταλλικό ιόν έλθει σε επαφή με τη μεταλλική φάση, λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου και το ιόν πρακτικά εκφορτίζεται, ενώ ταυτόχρονα αποσχίζεται η στιβάδα ενυδάτωσής του [13].

Το προσάτομο που δημιουργείται, κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση, στην επίπεδη επιφάνεια της μεταλλικής φάσης, δεν έχει απολέσει πλήρως τη στιβάδα ενυδάτωσής του, ούτε

έχει εκφορτισθεί εντελώς. Αυτό συμβαίνει διότι, παρά την εκφόρτιση του μεταλλικού ιόντος, τμήμα της στιβάδας ενυδάτωσής του, από τη μεριά του ηλεκτρολύτη, παραμένει συνδεδεμένη με αυτό, γεγονός που το καθιστά μερικώς φορτισμένο. Για το λόγο αυτό, τα προσάτομα που δημιουργούνται κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση ονομάζονται και προσιόντα, ώστε να διακρίνονται από τα, ηλεκτρικά ουδέτερα, προσάτομα, τα οποία σχηματίζονται κατά τη φυσική κρυστάλλωση. Τα προσιόντα, από τη μεριά της μεταλλικής φάσης, συμπεριφέρονται ως άτομα του μετάλλου και μπορούν να μοιράζονται το ηλεκτρονιακό νέφος του μεταλλικού υποστρώματος, ενώ από τη μεριά του ηλεκτρολύτη συμπεριφέρονται ως ενυδατωμένα ιόντα [13].

Εάν το μεταλλικό ιόν έλθει σε επαφή με τη μεταλλική φάση σε μία βαθμίδα, τότε αποκτά όλα τα χαρακτηριστικά ενός προσιόντος. Δεδομένου, όμως, ότι συνδέεται πιο σταθερά με το μεταλλικό υπόστρωμα απ' ότι ένα προσιόν, είναι, πιθανότατα, λιγότερο ενυδατωμένο και φέρει μικρότερο φορτίο από αυτό [13].

Τέλος, εάν το μεταλλικό ιόν έλθει σε επαφή με τη μεταλλική φάση σε μία γωνιακή προεξοχή, τότε εκφορτίζεται σχεδόν πλήρως, και ταυτόχρονα χάνει τη στιβάδα ενυδάτωσής του, προσομοιάζοντας πάρα πολύ στα άτομα που έχουν ενσωματωθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα [13].

2.2 Πυρηνογένεση και Κρυσταλλική Ανάπτυξη

Η πυρηνογένεση και η κρυσταλλική ανάπτυξη είναι πολύ σημαντικές διεργασίες, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων. Από τη μια, ο ανταγωνισμός μεταξύ πυρηνογένεσης και ανάπτυξης καθορίζει το μέγεθος των κόκκων και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του τελικού αποθέματος. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός της πυρηνογένεσης κατά τη διάρκεια της απόθεσης, τόσο μικρότεροι είναι οι κρυσταλλίτες του αποθέματος. Από την άλλη, η μορφή και το σχήμα των αναπτυσσόμενων κρυσταλλιτών καθορίζει τη γενική δομή και εμφάνιση του αποθέματος. Για παράδειγμα, υψηλός ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης στη διεύθυνση κάθετα στο υπόστρωμα οδηγεί σε αποθέματα με βελονοειδή δομή. Επιπρόσθετα, αποθέματα που διαθέτουν μεγάλες κρυσταλλικές έδρες, αναπτυγμένες παράλληλα στο υπόστρωμα, είναι, συνήθως, στιλπνά [1].

2.2.1 Θερμοδυναμική Θεώρηση της Πυρηνογένεσης

2.2.1.1 Κλασική προσέγγιση (θεωρία του «συνεχούς μέσου»)

Ο σχηματισμός μίας νέας φάσης, που απαιτείται στα αρχικά στάδια της απόθεσης ενός μετάλλου σε κάποιο διαφορετικό υπόστρωμα, καθορίζεται από την ιδιαίτερη σχέση μέσω της οποίας εξαρτάται η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού Gibbs (ΔG) μίας συστάδας ατόμων της νέας φάσης από το πλήθος των ατόμων που τη συγκροτούν (N). Η σχέση αυτή περιλαμβάνει δύο όρους:

$$\Delta G(N) = -Nne|\eta| + \Phi(N). \tag{2.1}$$

Ο πρώτος όρος είναι πάντοτε αρνητικός και σχετίζεται με τη μεταφορά N ιόντων από τον ηλεκτρολύτη προς την επιφάνεια του υποστρώματος, υπό την επίδραση της υπέρτασης $|\eta|$, ενώ το γινόμενο ne συμβολίζει το πλήθος ηλεκτρονίων, δηλαδή το φορτίο, που απαιτείται για την εκφόρτιση ενός ιόντος. Ο δεύτερος όρος, $\Phi(N)$, εκφράζει μία περίσσεια ελεύθερης ενέργειας. Συμπεριλαμβάνει, δε, διάφορες μορφές ενέργειας, οι οποίες έλκουν την προέλευσή τους από τις διαφοροποιήσεις της νέας φάσης σε σχέση με την κύρια φάση (πχ. δημιουργία νέων περατωτικών ορίων, ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων, διαφοροποίηση της διάταξης των ατόμων). Η συνάρτηση $\Delta G(N)$ εμφανίζει μέγιστο ($\Delta G_{\mathrm{crit}}(N)$, φράγμα ενέργειας) για την τιμή N_{crit}, η οποία καθορίζει το πλήθος ατόμων που συγκροτούν έναν πυρήνα της νέας φάσης [1].

Η ύπαρξη φράγματος ενέργειας καθιστά την πυρηνογένεση μία πιθανολογική διεργασία, της οποίας η σταθερά ρυθμού A δίνεται από την πιθανότητα σχηματισμού πυρήνων [7]:

$$A = A_{\mathrm{J}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\mathrm{crit}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right), \tag{2.2}$$

όπου A_{J} μία σταθερά αναλογίας, k_{B} η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Στην πιο απλή περίπτωση, ο όρος $\Phi(N)$, ο οποίος εκφράζει την ελεύθερη ενέργεια για τη δημιουργία των καινούριων ορίων της νέας φάσης, δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi(N) = \varphi \cdot X(N), \tag{2.3}$$

όπου φ η ειδική ενέργεια των ορίων της νέας φάσης, και πιο συγκεκριμένα, η ειδική επιφανειακή ενέργεια σ για τριδιάστατη νέα φάση και η ειδική περιφερειακή ενέργεια ε για διδιάστατη νέα φάση, και $X(N)$ η έκταση των καινούριων ορίων της νέας φάσης. Ειδικότερα, ο εκτατικός όρος $X(N)$ αναφέρεται στο εμβαδόν της επιφάνειας της τριδιάστατης νέας φάσης και στην περίμετρο της διδιάστατης νέας φάσης, αντίστοιχα.

Τα μεγέθη $\Phi(N)$ ή/και $X(N)$ είναι, μετά βεβαιότητος, συναρτήσεις του N μόνο όταν το σχήμα της συστάδας ατόμων της νέας φάσης είναι ανεξάρτητο του μεγέθους της. Στην περίπτωση αυτή:

$$X(N) = \alpha_{\nu\mathrm{D}} \cdot N^{1-1/\nu}, \tag{2.4}$$

όπου ν η διαστατικότητα της συστάδας ατόμων της νέας φάσης (πχ. ν = 3 για 3D και ν = 2 για 2D), και $\alpha_{\nu\mathrm{D}}$ μία σταθερά αναλογίας, για την οποία ισχύει ότι $\alpha_{3\mathrm{D}} = B \cdot V_{\mathrm{m}}^{2/3}$ και $\alpha_{2\mathrm{D}} = b \cdot \Omega_{\mathrm{m}}^{1/2}$. Τα μεγέθη V_{m} και Ω_{m} εκφράζουν τον όγκο και την επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα άτομο μέσα στον κρύσταλλο, ενώ οι σταθερές αναλογίας B και b εξαρτώνται από τη γεωμετρία της νέας φάσης. Είναι προφανές, ότι στην περίπτωση της μονοδιάστατης πυρηνογένεσης, ο όρος $X(N)$ είναι σταθερός, και δεν εξαρτάται από το N.

Με αντικατάσταση των $\Phi(N)$ και $X(N)$, από τις σχέσεις 2.3 και 2.4, στη σχέση 2.1, και υπολογισμό της κρίσιμης τιμής του N για την οποία η συνάρτηση $\Delta G(N)$ εμφανίζει μέγιστο, προκύπτουν οι σχέσεις:

$$N_{\mathrm{crit}} = \left(1 - \frac{1}{\nu}\right)^{\nu} \cdot \frac{\varphi^{\nu}\alpha_{\nu\mathrm{D}}^{\nu}}{\left(ne|\eta|\right)^{\nu}}, \text{ και} \tag{2.5}$$

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{(\nu-1)^{\nu-1}}{\nu^{\nu}} \cdot \frac{\varphi^{\nu}\alpha_{\text{vD}}^{\nu}}{(ne|\eta|)^{\nu-1}} . \tag{2.6}$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις 2.1 και 2.3–2.6, εξάγεται η ακόλουθη χρήσιμη ισότητα:

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{ne|\eta|N_{\text{crit}}}{\nu-1} = \frac{1}{\nu}\cdot\varphi\cdot X(N_{\text{crit}}) = \frac{1}{\nu}\cdot\Phi(N_{\text{crit}}) \tag{2.7}$$

Οι σχέσεις 2.5–2.7 ισχύουν για οποιοδήποτε γεωμετρικό σχήμα της συστάδας ατόμων της νέας φάσης, καθώς αυτό καθορίζεται μόνο μέσω των τιμών των γεωμετρικών παραμέτρων B και b. Ανάμεσα στα διάφορα γεωμετρικά σχήματα της νέας φάσης, υψηλότερο ρυθμό σχηματισμού θα επιδεικνύει η δομή ισορροπίας με τη μικρότερη τιμή κρίσιμης ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού Gibbs (ΔG_{crit}) [1].

Με παραγώγιση της σχέσης 2.6 ως προς $|\eta|$ και αντικατάσταση της τιμής του N_{crit}, από τη σχέση 2.5, προκύπτει ότι:

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta G_{\text{crit}})}{\mathrm{d}|\eta|} = -neN_{\text{crit}} . \tag{2.8}$$

Λογαριθμίζοντας τη σχέση 2.2, και αντικαθιστώντας την τιμή του ΔG_{crit}, από τη σχέση 2.6, προκύπτει ότι:

$$\ln A = \ln A_{\text{J}} - \frac{\Delta G_{\text{crit}}}{k_{\text{B}}T} \Rightarrow$$

$$\ln A = \ln A_{\text{J}} - \frac{(\nu-1)^{\nu-1}}{\nu^{\nu}} \cdot \frac{\varphi^{\nu}\alpha_{\text{vD}}^{\nu}}{(ne|\eta|)^{\nu-1}k_{\text{B}}T} . \tag{2.9}$$

Παραγωγίζοντας τη σχέση 2.9 ως προς $|\eta|$ και συνδυάζοντάς τη με τη σχέση 2.8, προκύπτει η ακόλουθη γενική σχέση, η οποία δεν υπόκειται σε περιορισμούς που σχετίζονται με τις διάφορες υποθέσεις για το μέγεθος και τη μορφή του πυρήνα:

$$\frac{\mathrm{d}(\ln A)}{\mathrm{d}|\eta|} = -\frac{1}{k_{\text{B}}T}\cdot\frac{\mathrm{d}(\Delta G_{\text{crit}})}{\mathrm{d}|\eta|} \Rightarrow$$

$$\frac{\mathrm{d}(\ln A)}{\mathrm{d}|\eta|} = \frac{ne}{k_{\text{B}}T}\cdot N_{\text{crit}} . \tag{2.10}$$

Όπως προκύπτει από τη σχέση 2.9, ο $\ln A$ είναι αντιστρόφως ανάλογος του $|\eta|^2$ και του $|\eta|$ για τις περιπτώσεις της τριδιάστατης και της διδιάστατης πυρηνογένεσης αντίστοιχα, γεγονός που επαληθεύει τις προτάσεις των Volmer και Weber για την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων ως διεργασία κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Το μέγεθος του πυρήνα περιγράφεται από την κρίσιμη ακτίνα του (r_{crit}), η οποία δίνεται από τις ακόλουθες γενικευμένες μορφές της εξίσωσης Gibbs–Thomson:

$$r_{\text{crit}} = \frac{2V_{\text{m}}\sigma_{\min}}{ne|\eta|}, \text{ για τριδιάστατη νέα φάση, και} \tag{2.11}$$

$$r_{\text{crit}} = \frac{\Omega_{\text{m}}\varepsilon_{\min}}{ne|\eta|}$$, για διδιάστατη νέα φάση. (2.12)

Στην περίπτωση τριδιάστατης πυρηνογένεσης ημισφαιρικών πυρήνων, και μετά από: αναγωγή σε μολαρικά μεγέθη μέσω των ισοτήτων $\frac{V_{\text{m}}}{e} = \frac{m}{\rho e} = \frac{M}{\rho F}$, αντικατάσταση της φ με τη σ, όπως προβλέπεται για τριδιάστατη νέα φάση, και απόδοση της τιμής $\sqrt[3]{18\pi}$ στην εξαρτώμενη από τη γεωμετρία της νέας φάσης σταθερά αναλογίας B, οι εξισώσεις 2.9 και 2.11 μεταπίπτουν στις [18]:

$$\ln A = \ln A_{\text{J}} - \frac{8\pi M^2\sigma^3}{3\rho^2 n^2 F^2 k_{\text{B}} T} \cdot \frac{1}{|\eta|^2}$$, και (2.13)

$$r_{\text{crit}} = \frac{2M\sigma}{\rho nF|\eta|}$$, (2.14)

όπου A (s^{-1}) η σταθερά του ρυθμού πυρηνογένεσης, A_{J} (s^{-1}) ένας παράγοντας συχνότητας, nF (C mol^{-1}) τα mol e^- ανά mol αποτιθέμενου μετάλλου, M (g mol^{-1}) και ρ (g cm^{-3}) η σχετική ατομική μάζα και η πυκνότητα του μετάλλου, $|\eta|$ (V) η υπέρταση, $k_{\text{B}} = 1.38\ 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$ η σταθερά Boltzmann, T (K) η θερμοκρασία, σ (J cm^{-2}) η διεπιφανειακή ενέργεια και r_{crit} (cm) η κρίσιμη ακτίνα της κυκλικής βάσης του πυρήνα.

Η κλασική προσέγγιση για την ετερογενή πυρηνογένεση θεωρείται έγκυρη μόνο στις περιπτώσεις που οι πυρήνες της νέας φάσης συγκροτούνται από σχετικά μεγάλο πλήθος ατόμων (τουλάχιστον εκατό) [6]. Εντούτοις, υπολογισμοί που έχουν γίνει με εφαρμογή της κλασικής προσέγγισης, έχουν οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι, σε πολλές περιπτώσεις, οι πυρήνες της νέας φάσης αποτελούνται από πολύ λιγότερα των εκατό άτομα. Το γεγονός αυτό αναδεικνύει μία αντίφαση, η οποία περιορίζει την εφαρμογή της εν λόγω προσέγγισης σε μία ποιοτική, κατά βάση, περιγραφή της διεργασίας της πυρηνογένεσης [7].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση της μονοδιάστατης πυρηνογένεσης, για την οποία, όπως προκύπτει από τις σχέσεις 2.5 και 2.6, τόσο το N_{crit} όσο και το ΔG_{crit} ισούνται με μηδέν. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι η μονοδιάστατη πυρηνογένεση είναι μία οιονεί μη περιοριζόμενη διεργασία, και η απόθεση του πρώτου ατόμου δίνει την ώθηση για το σχηματισμό της μονοδιάστατης νέας φάσης. Ο μόνος φραγμός που υπάρχει είναι η μεταφορά του πρώτου ατόμου διαμέσου της διπλοστιβάδας. Η περίπτωση της πυρηνογένεσης μηδενικών διαστάσεων είναι αδύνατο να μελετηθεί στο πλαίσιο της κλασικής θερμοδυναμικής, διότι ένα τέτοιο σύστημα αποτελείται από μερικά μόνο σωματίδια κι έχει τις ιδιαιτερότητες μίας κλειστής νανοφάσης. Ωστόσο, η παρουσία αυτής της ίδιας της νανοφάσης μπορεί να επιτείνει την πυρηνογένεση, καθώς δρα ως ενεργό κέντρο [1].

2.2.1.2 Η κλασική προσέγγιση από μία άλλη σκοπιά

Κατά τη φυσική κρυστάλλωση, και ειδικά στην περίπτωση σχηματισμού μίας νέας στερεής φάσης από τον υπερκορεσμένο ατμό της, το στερεό και οι ατμοί του βρίσκονται σε ισορροπία

όταν τα χημικά δυναμικά τους είναι ίσα. Κατά τον ηλεκτροχημικό σχηματισμό μίας νέας στερεής φάσης, δηλαδή, κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση, η ισορροπία αποκαθίσταται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Πρόκειται, δε, για μία ετερογενή διεργασία, καθώς ο σχηματισμός και η ανάπτυξη της νέας φάσης λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη [7].

Αν η ηλεκτροδιακή δράση έχει τη γενική μορφή:

$M^{n+} + n\,e^- \rightleftarrows M$,

το δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου (E_{eq}) θα δίνεται από την εξίσωση Nernst:

$$E_{eq} = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{\alpha_M}{\alpha_{M^{n+}}}, \tag{2.15}$$

όπου $E^{\ominus}$ το πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό, α_M και $\alpha_{M^{n+}}$ οι ενεργότητες των M και M^{n+}, αντίστοιχα, και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Σε συνθήκες ισορροπίας, η επιφανειακή ενεργότητα των προσατόμων του μετάλλου M έχει την τιμή ισορροπίας $\alpha^*_{M_{ads}}$. Εάν το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβληθεί, αποκτώντας μία νέα τιμή $E_{eq} + \eta$, θα αποκατασταθεί εκ νέου ισορροπία, μόνο όταν η επιφανειακή ενεργότητα των προσατόμων του μετάλλου M ($\alpha_{M_{ads}}$) αποκτήσει τέτοια τιμή, ώστε να ικανοποιείται και πάλι η εξίσωση του Nernst. Τότε θα ισχύει η σχέση:

$$\frac{\alpha_{M_{ads}}}{\alpha^*_{M_{ads}}} = \exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right). \tag{2.16}$$

Κατ' αναλογία με την περίπτωση σχηματισμού μίας νέας στερεής φάσης από τον υπερκορεσμένο ατμό της, η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού, ανά μονάδα όγκου V, της νέας φάσης (ΔG_V), θα δίνεται από τη σχέση [7]:

$$\Delta G_V = -\frac{RT}{V}\ln\left(\frac{\alpha_{M_{ads}}}{\alpha^*_{M_{ads}}}\right). \tag{2.17}$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις 2.16 και 2.17, και αντικαθιστώντας το V από το πηλίκο $\frac{M}{\rho}$, προκύπτει ότι:

$$\Delta G_V = \frac{\rho nF\eta}{M}. \tag{2.18}$$

Αν υποτεθεί ότι τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης της νέας φάσης έχουν σφαιρικό σχήμα με ακτίνα r, και ότι η επιφάνεια επαφής τους με το ηλεκτρόδιο/υπόστρωμα είναι εξαιρετικά μικρή, τότε δεν μπορεί να παραβλεφθεί η συνεισφορά της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας. Έτσι, η συνολική ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού ενός σφαιρικού πυρήνα ($\Delta G_{ολ}$) θα προκύπτει από το άθροισμα δύο επιμέρους όρων: της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού του κύριου όγκου του πυρήνα (ΔG_{bulk}) και της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού της επιφάνειάς του (ΔG_{surf}). Οπότε, η συνολική ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού ενός σφαιρικού πυρήνα δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G_{\text{ολ}} = \Delta G_{\text{bulk}} + \Delta G_{\text{surf}} \Rightarrow \Delta G_{\text{ολ}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{\text{V}} + 4\pi r^2 \gamma \Rightarrow$$

$$\Delta G_{\text{ολ}} = \Delta G_{\text{bulk}} + \Delta G_{\text{surf}} = \frac{4\pi r^3 \rho n F \eta}{3M} + 4\pi r^2 \gamma \,, \tag{2.19}$$

όπου γ η μολαρική επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια.

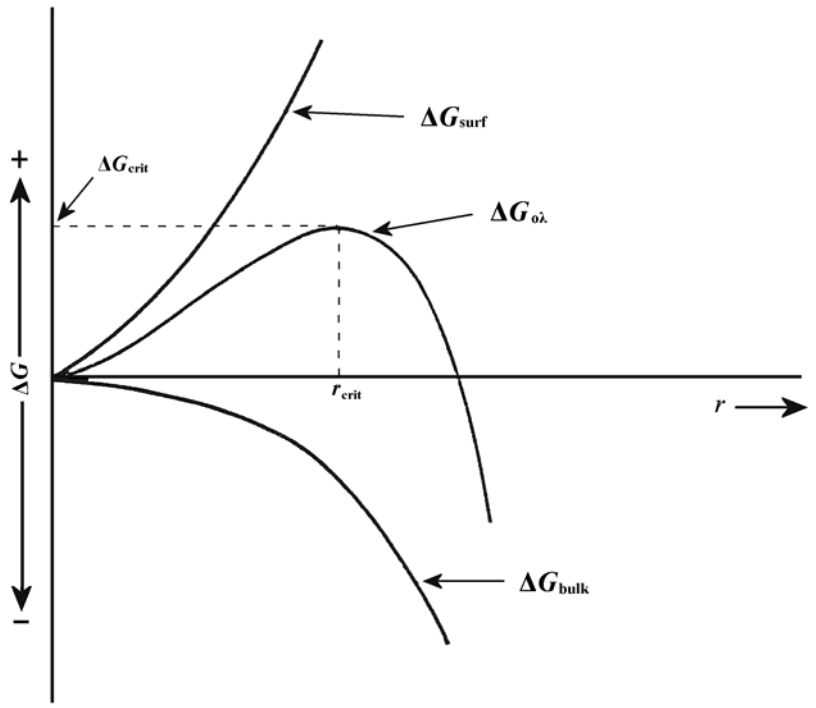
Με παραγώγιση της σχέσης 2.19 ως προς r προκύπτουν τα κρίσιμα σημεία της συνάρτησης $\Delta G_{\text{ολ}}(r)$. Η εν λόγω συνάρτηση εμφανίζει μέγιστο για [7,19]:

$$r_{\text{crit}} = -\frac{2M\gamma}{\rho n F \eta} \,. \tag{2.20}$$

Ακολούθως, η τιμή της μέγιστης συνολικής ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού ενός σφαιρικού πυρήνα δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G_{\text{crit}} = \frac{16\pi M^2 \gamma^3}{3\rho^2 n^2 F^2 \eta^2} \,. \tag{2.21}$$

Η αναλογία ανάμεσα στις σχέσεις 2.20 και 2.14 είναι προφανής, όπως σαφής είναι και η αναλογία μεταξύ των σχέσεων 2.21 και 2.6, εάν η τελευταία γραφεί για τριδιάστατη πυρηνογένεση και αναχθεί σε μολαρικά μεγέθη. Οι τιμές των r_{crit} και ΔG_{crit} εξαρτώνται από την εφαρμοζόμενη υπέρταση, και μάλιστα η τιμή της μέγιστης συνολικής ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού ενός σφαιρικού πυρήνα είναι αντιστρόφως ανάλογη του η^2. Οι γραφικές παραστάσεις των $\Delta G_{\text{ολ}}$, ΔG_{bulk} και ΔG_{surf} συναρτήσει της ακτίνας r φαίνονται στο Σχ. 2.7.



Σχήμα 2.7 Σχηματικό διάγραμμα των καμπυλών ελεύθερης ενέργειας που σχετίζονται με το σχηματισμό ενός σφαιρικού πυρήνα. Η συνολική ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού ενός σφαιρικού πυρήνα ($\Delta G_{\text{ολ}}$) ισούται με το άθροισμα της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού του κύριου όγκου του πυρήνα (ΔG_{bulk}) και της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού της επιφάνειάς του (ΔG_{surf}).

Εάν ο σχηματιζόμενος πυρήνας έχει ακτίνα μεγαλύτερη από την r_{crit}, τότε μπορεί να αναπτυχθεί αυθόρμητα και να εξελιχθεί σε μία σταθερή οντότητα. Αντίθετα, αν η ακτίνα του είναι μικρότερη της r_{crit}, τότε ο πυρήνας είναι ασταθής και εξαφανίζεται αυθόρμητα [19].

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η κλασική προσέγγιση για την ετερογενή πυρηνογένεση έχει δεχθεί κριτική για διάφορους λόγους. Για παράδειγμα, γίνεται η υπόθεση ότι οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των μικρών συστάδων ατόμων είναι ίδιες ακριβώς με αυτές του κύριου όγκου της νέας φάσης στην κατάσταση ισορροπίας. Παράλληλα, όμως, η ανάλυση της συνολικής ελεύθερης ενέργειας σε δύο επιμέρους όρους, οι οποίοι αφορούν το σχηματισμό του κύριου όγκου του πυρήνα και το σχηματισμό της επιφάνειάς του, υποδηλώνει μία ασυνέχεια στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, σε επίπεδο μορίων. Ως εκ τούτου, οι ιδιότητες των μικρών συστάδων ατόμων της νέας φάσης – που συγκροτούνται από λιγότερα από μερικές εκατοντάδες άτομα – πρέπει να διαφέρουν σημαντικά από τις ιδιότητες του κύριου όγκου της νέας φάσης, γεγονός που έρχεται σε αντίφαση με την αρχική υπόθεση [7].

2.2.1.3 Ατομιστική προσέγγιση

Πειραματικές μετρήσεις έχουν καταδείξει ότι, στις περισσότερες περιπτώσεις απόθεσης μετάλλων, οι πυρήνες της νέας φάσης έχουν «ατομικές διαστάσεις». Συγκροτούνται, δηλαδή, από έναν περιορισμένο αριθμό ατόμων. Έτσι, μακροσκοπικά μεγέθη όπως ο όγκος, η επιφάνεια και η επιφανειακή ενέργεια, χάνουν το φυσικό τους νόημα. Είναι, λοιπόν, εύλογο, για την ερμηνεία της πυρηνογένεσης, να λαμβάνονται υπόψη οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων.

Στο πλαίσιο της ατομιστικής προσέγγισης της πυρηνογένεσης, η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού Gibbs μίας συστάδας ατόμων της νέας φάσης, $\Delta G(N)$, μπορεί να υπολογισθεί χρησιμοποιώντας τις ενέργειες σύνδεσης (ψ_i) των ατόμων αυτών με τη νέα φάση. Το σύμβολο ψ_i αναφέρεται στην ενέργεια σύνδεσης ενός ατόμου που βρίσκεται στη θέση i με τη νέα φάση, συμπεριλαμβανομένης της αλληλεπίδρασης μεταξύ ατόμου και υποστρώματος.

Η πλεονάζουσα ενέργεια προκύπτει ως η διαφορά της συνολικής ενέργειας σύνδεσης της συστάδας ατόμων της νέας φάσης ($\sum\psi_i$), συμπεριλαμβανομένης της αλληλεπίδρασής της με το υπόστρωμα, από την ενέργεια σύνδεσης N ατόμων στον κύριο όγκο του κρυστάλλου ($N\psi_{kink}$), όπου ψ_{kink} η ενέργεια σύνδεσης ενός ατόμου, που βρίσκεται σε θέση γωνιακής προεξοχής, με τη νέα φάση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ψ_{kink} ισούται με τη μέση ενέργεια σύνδεσης ενός ατόμου που βρίσκεται στον κύριο όγκο του κρυστάλλου. Η πλεονάζουσα ενέργεια ($N\psi_{kink} - \sum\psi_i$) σχετίζεται με τους ακόρεστους δεσμούς των ατόμων στην επιφάνεια της νέας φάσης, και ως εκ τούτου μπορεί να χαρακτηρισθεί ως επιφανειακή ενέργεια. Ωστόσο, μπορεί να περιλαμβάνει κι άλλους όρους ενέργειας, οι οποίοι σχετίζονται, πιθανώς, με διαφοροποιήσεις της διάταξης των ατόμων σε σύγκριση με το κανονικό κρυσταλλικό πλέγμα. Οι εσωτερικές τάσεις που αναπτύσσονται στη νέα φάση θα πρέπει να συμπεριληφθούν στον υπολογισμό της ενέργειας σύνδεσης ψ_i για κάθε μεμονωμένο άτομο. Εναλλακτικά, υπάρχει η δυνατότητα να υπολογισθούν, για το σύνολο των N ατόμων που

συγκροτούν τη νέα φάση, από το γινόμενο εN, όπου ε η μέση ενέργεια παραμόρφωσης ανά άτομο της νέας φάσης. Έτσι, η σταθερά ρυθμού της πυρηνογένεσης (A) δίνεται από τη σχέση [1]:

$$A = A_{\mathrm{J}} \cdot \exp\left(-\frac{\left(N_{\mathrm{crit}}\psi_{\mathrm{kink}} - \sum \psi_i\right)}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\left(N_{\mathrm{crit}} + \beta^*\right) ne|\eta|}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{N_{\mathrm{crit}}\varepsilon}{k_{\mathrm{B}}T}\right), \tag{2.22}$$

όπου β^* ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου, ο οποίος λαμβάνει την τιμή 0.5 στην περίπτωση της απ' ευθείας μεταφοράς και την 1.0 στην περίπτωση που επικρατεί η επιφανειακή διάχυση. Επιπρόσθετα, το N_{crit} είναι ακέραιος αριθμός και λαμβάνει μόνο διακριτές τιμές. Ως εκ τούτου, η γραφική παράσταση του $\ln A$ συναρτήσει της υπέρτασης θα είναι μία γραμμή με σημεία ανάκαμψης, όπου κάθε τομέας θα αντιστοιχεί σ' ένα δεδομένο πλήθος ατόμων. Σε κάθε τομέα, η τιμή του N_{crit} είναι σταθερή και μπορεί να υπολογισθεί από την κλίση της καμπύλης $\ln A - |\eta|$ στο συγκεκριμένο τομέα.

Με λογαρίθμηση της σχέσης 2.22, και μετά τις σχετικές απλοποιήσεις, προκύπτει η ακόλουθη σχέση [6,18]:

$$\ln A = \ln A'_{\mathrm{J}} + \frac{\left(N_{\mathrm{crit}} + \beta^*\right) nF|\eta|}{RT}, \tag{2.23}$$

όπου A'_{J} ένας παράγοντας συχνότητας, από την οποία συνάγεται ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ του $\ln A$ και της υπέρτασης.

2.2.2 Κινητική Θεώρηση της Πυρηνογένεσης

Ο ηλεκτροχημικός σχηματισμός μίας νέας στερεής φάσης λαμβάνει χώρα στο όριο μεταξύ του υλικού του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Ως εκ τούτου, η διεργασία της πυρηνογένεσης χαρακτηρίζεται ως ετερογενής, και θεωρείται ότι μπορεί να λάβει χώρα τυχαία σ' ένα περιορισμένο πλήθος ενεργών θέσεων N_{o} (cm^{-2}) στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στην περίπτωση αυτή, η κρίσιμη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού μίας συστάδας ατόμων της νέας φάσης εξαρτάται από τη φύση του υποστρώματος και την εφαρμοζόμενη υπέρταση. Αν η πιθανότητα μετατροπής μίας ενεργούς θέσης σε πυρήνα είναι σταθερή συναρτήσει του χρόνου, τότε ο ρυθμός με τον οποίο «εξαφανίζονται» οι διαθέσιμες ενεργές θέσεις λόγω της μετατροπής τους σε πυρήνες είναι ανάλογος του πλήθους τους [20]:

$$-\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{o},t}}{\mathrm{d}t} = AN_{\mathrm{o},t}, \tag{2.24}$$

όπου $N_{\mathrm{o},t}$ (cm^{-2}) το πλήθος των ενεργών θέσεων που παραμένουν διαθέσιμες για πυρηνογένεση τη χρονική στιγμή t (s) και A (s^{-1}) η σταθερά ρυθμού πυρηνογένεσης. Θεωρείται, δηλαδή, ότι η πυρηνογένεση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.

Με επίλυση της διαφορικής εξίσωσης 2.24, και δεδομένου ότι τη χρονική στιγμή $t = 0$ ισχύει ότι $N_{\mathrm{o},0} = N_{\mathrm{o}}$, προκύπτει ότι:

$$N_{\mathrm{o},t} = N_{\mathrm{o}} \cdot \exp(-At). \tag{2.25}$$

Οπότε το πλήθος των πυρήνων (N) που έχουν σχηματισθεί τη χρονική στιγμή t δίνεται από τη σχέση:

$$N = N_{\mathrm{o}} - N_{\mathrm{o},t} \Rightarrow$$

$$N = N_{\mathrm{o}} \cdot \left[1 - \exp(-At)\right]. \tag{2.26}$$

Ο ρυθμός σχηματισμού πυρήνων προκύπτει με παραγώγιση της σχέσης 2.26 ως προς t:

$$\frac{dN}{dt} = AN_{\mathrm{o}} \cdot \exp(-At). \tag{2.27}$$

Στην εξίσωση 2.27 λαμβάνεται υπόψη η ελάττωση του ρυθμού σχηματισμού πυρήνων που οφείλεται, αποκλειστικά, στην «εξαφάνιση» των διαθέσιμων ενεργών θέσεων λόγω της μετατροπής τους σε πυρήνες. Η περαιτέρω μείωση των διαθέσιμων ενεργών θέσεων είτε λόγω της απορρόφησής τους από τους αναπτυσσόμενους πυρήνες είτε λόγω της δημιουργίας ζωνών διάχυσης που συνιστούν «απαγορευμένες περιοχές» για πυρηνογένεση, αποτελεί αντικείμενο στατιστικής ανάλυσης, η οποία σχετίζεται με συγκρούσεις και επικαλύψεις ζωνών διάχυσης.

Δύο ακραίες περιπτώσεις της ετερογενούς πυρηνογένεσης που πραγματοποιείται σ' ένα περιορισμένο πλήθος ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι η *ακαριαία* και η *βαθμιαία* πυρηνογένεση.

Ακαριαία θεωρείται η πυρηνογένεση που πραγματοποιείται με ταχύτατο ρυθμό πάνω σ' ένα μικρό πλήθος ενεργών θέσεων [20]. Όλοι οι πυρήνες δημιουργούνται ταυτόχρονα και αναπτύσσονται με τον ίδιο ρυθμό, οπότε έχουν και το ίδιο μέγεθος [21–22]. Στην περίπτωση αυτή, ισχύει ότι $At >> 1$ και $A \to \infty$, οπότε $\exp(-At) \to 0$ και η σχέση 2.26 λαμβάνει τη μορφή:

$$N = N_{\mathrm{o}}. \tag{2.28}$$

Βαθμιαία θεωρείται η πυρηνογένεση που πραγματοποιείται με βραδύ ρυθμό πάνω σ' ένα μεγάλο πλήθος ενεργών θέσεων [20], οπότε σχηματίζονται συνεχώς νέοι πυρήνες [23]. Στην περίπτωση αυτή, το γινόμενο At είναι πολύ μικρό, οπότε ισχύει ότι $\exp(-At) \simeq 1 - At$ και $1 - \exp(-At) \simeq At$, και η σχέση 2.26 λαμβάνει τη μορφή:

$$N = AN_{\mathrm{o}}t. \tag{2.29}$$

Κατά την ανάπτυξη μοντέλων που περιγράφουν την ηλεκτροκρυστάλλωση γίνεται η παραδοχή ότι ο ρυθμός πυρηνογένεσης (ή ρυθμός εμφάνισης σταθερών πυρήνων [24]) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης [25–26]. Σε αυτή την παραδοχή βασίστηκε και η προηγηθείσα ανάλυση. Σύμφωνα με μία άλλη θεώρηση, η οποία βασίζεται στη διασπορά του ρυθμού πυρηνογένεσης, η ετερογενής πυρηνογένεση λαμβάνει χώρα με πολύ διαφορετικούς ρυθμούς στα διάφορα σημεία της επιφάνειας των στερεών, λόγω των διαφορετικών ειδικών διεπιφανειακών ενεργειών τους [27].

2.2.3 Μηχανισμοί Κρυσταλλικής Ανάπτυξης

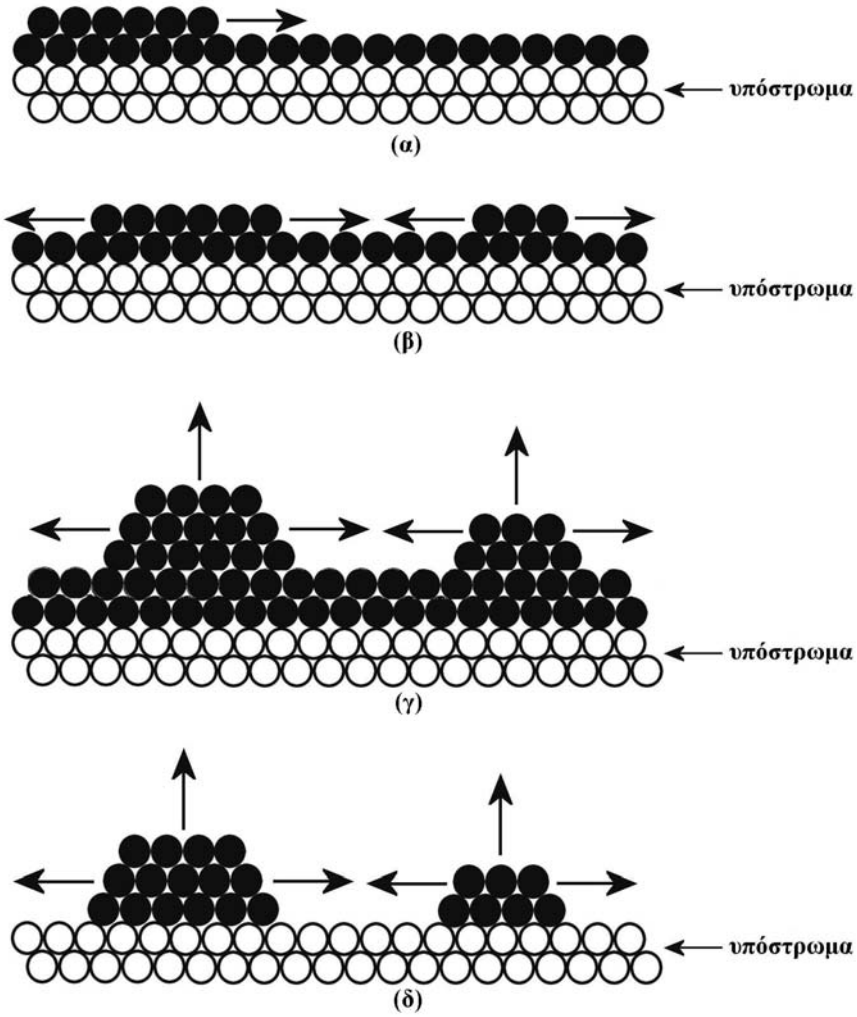
Οι πιο σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν το μηχανισμό του ηλεκτροχημικού σχηματισμού μίας νέας μεταλλικής φάσης (M) σ' ένα υπόστρωμα (S), το οποίο αποτελείται από διαφορετικό υλικό, είναι η ενέργεια σύνδεσης ($\Psi_{M_{ad}-S}$) μεταξύ των προσατόμων του μετάλλου (M_{ad}) και του υποστρώματος, καθώς και η κρυσταλλογραφική ασυμβατότητα μεταξύ των πλεγματικών παραμέτρων του αποτιθέμενου μετάλλου και του υποστρώματος. Εάν θεωρηθεί ότι η ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου λαμβάνει χώρα σε συνθήκες που προσεγγίζουν την κατάσταση ισορροπίας (πχ. εφαρμογή μικρής υπέρτασης), κι εάν παραβλεφθεί το ενδεχόμενο σχηματισμού κράματος M–S, διακρίνονται δύο διαφορετικοί τύποι ανάπτυξης ενός συμπαγούς αποθέματος [1,8]:

(i) Η ενέργεια σύνδεσης $\Psi_{M_{ad}-S}$ είναι μεγαλύτερη αυτής μεταξύ των M_{ad} κι ενός υποστρώματος από το ίδιο μέταλλο ($\Psi_{M_{ad}-M}$), δηλαδή: $\Psi_{M_{ad}-S} > \Psi_{M_{ad}-M}$. Στην υποτασική, ως προς το δυναμικό ισορροπίας του μετάλλου, περιοχή απόθεσης (*underpotential deposition*–UPD), σχηματίζονται συστάδες ατόμων της μεταλλικής φάσης με μικρή διαστατικότητα.

Στην υπερτασική, ως προς το δυναμικό ισορροπίας του μετάλλου, περιοχή απόθεσης (*overpotential deposition*–OPD), σχηματίζονται τριδιάστατοι κρυσταλλίτες του μετάλλου. Ανάλογα με την κρυσταλλογραφική ασυμβατότητα ανάμεσα στο αποτιθέμενο μέταλλο και το υπόστρωμα, διακρίνονται δύο υποκατηγορίες:

- Εάν η κρυσταλλογραφική ασυμβατότητα αποτιθέμενου μετάλλου/υποστρώματος είναι αμελητέα, ακολουθείται ο μηχανισμός «Frank–van der Merwe» (Σχ. 2.8.α,β). Συστάδες ατόμων της μεταλλικής φάσης με μικρή διαστατικότητα και τριδιάστατοι κρυσταλλίτες του μετάλλου προσανατολίζονται επιταξιακά ως προς το υπόστρωμα, και αναπτύσσονται στρώμα κατά στρώμα. Δεν ξεκινά η ανάπτυξη ενός νέου στρώματος, εάν δεν καλυφθεί ολόκληρη η επιφάνεια του υποστρώματος από το προηγούμενο στρώμα [28]. Όταν εξασθενήσουν οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου/υποστρώματος, συνεχίζεται η στρωματική ανάπτυξη της μεταλλικής φάσης, σα να λάμβανε χώρα επάνω σε υπόστρωμα από το ίδιο μέταλλο.
- Εάν η κρυσταλλογραφική ασυμβατότητα αποτιθέμενου μετάλλου/υποστρώματος είναι σημαντική, ακολουθείται ο μηχανισμός «Stranski–Krastanov» (Σχ. 2.8.γ). Στα αρχικά στάδια, σχηματίζονται στρώματα από συστάδες ατόμων της μεταλλικής φάσης με μικρή διαστατικότητα και από τριδιάστατους κρυσταλλίτες του μετάλλου, τα οποία έχουν διαφορετική δομή και μεγαλύτερες εσωτερικές τάσεις, συγκρινόμενα με τον κύριο όγκο του μετάλλου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό και την ανάπτυξη τριδιάστατων νησίδων του μετάλλου, με δομή παρόμοια με το συμπαγές μέταλλο, πάνω σε μερικά σημεία των αρχικών στρωμάτων [28–29].

(ii) Η ενέργεια σύνδεσης $\Psi_{M_{ad}-S}$ είναι μικρότερη της ενέργειας σύνδεσης $\Psi_{M_{ad}-M}$, δηλαδή: $\Psi_{M_{ad}-S} < \Psi_{M_{ad}-M}$. Στην περίπτωση αυτή, ανεξάρτητα από την κρυσταλλογραφική ασυμβατότητα αποτιθέμενου μετάλλου/υποστρώματος, ακολουθείται ο μηχανισμός «Volmer–Weber» ή μηχανισμός των τριδιάστατων νησίδων (σχ. 2.8.δ), και το τελικό συμπαγές απόθεμα προκύπτει από τη συνένωση των νησίδων αυτών. Η επιφανειακή συγκέντρωση των M_{ad} είναι μικρή στο δυναμικό ισορροπίας του μετάλλου, και ο σχηματισμός της τριδιάστατης μεταλλικής φάσης λαμβάνει χώρα μόνο στην υπερτασική περιοχή απόθεσης. Η πυρηνογένεση των τριδιάστατων κρυσταλλιτών του μετάλλου ευνοείται ενεργειακά στις θέσεις γωνιακής προεξοχής και στις μονοατομικές βαθμίδες.



Σχήμα 2.8 Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων μηχανισμών ανάπτυξης. (α), (β): Μηχανισμός «Frank–van der Merwe», (γ): Μηχανισμός «Stranski–Krastanov», και (δ): Μηχανισμός «Volmer–Weber».

2.2.4 Πειραματικές Τεχνικές Μελέτης της Πυρηνογένεσης και της Ανάπτυξης

Για τη μελέτη της κινητικής της πυρηνογένεσης και της ανάπτυξης μεταλλικών αποθεμάτων έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στο γεγονός ότι ο ρυθμός πυρηνογένεσης είναι πολύ χαμηλός για μικρές υπερτάσεις, ενώ αυξάνεται απότομα όταν η εφαρμοζόμενη υπέρταση ξεπεράσει κάποια κρίσιμη τιμή [1]. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται ευρύτερα βασίζονται στη χρονοαμπερομετρία, και είναι οι ακόλουθες:

(i) Η εφαρμογή σταθερού δυναμικού, στην περιοχή της πυρηνογένεσης, και η καταγραφή ποτενσιοστατικών μεταβατικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος–χρόνου (CTT). Τα μοντέλα σύμφωνα με τα οποία γίνεται η ανάλυση των μεταβατικών καμπυλών βασίζονται σε υποθέσεις που αφορούν τη γεωμετρία και το σχήμα των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης, τον τύπο πυρηνογένεσης (ακαριαία ή βαθμιαία) και τον τύπο ανάπτυξης (2D ή 3D) [30]. Ανεξάρτητα από τη διαστατικότητα της ανάπτυξης, το στάδιο που ελέγχει το ρυθμό της διεργασίας μπορεί να είναι [26,31]:

- Η μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός ανάπτυξης των πυρήνων καθορίζεται από την ταχύτητα με την οποία τα προσάτομα του μετάλλου ενσωματώνονται στα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης της νέας φάσης.
- Η μεταφορά μάζας, με διάχυση, των ιόντων που πρόκειται να αποτεθούν, προς την επιφάνεια των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης. Στην περίπτωση αυτή, η ανάπτυξη των πυρήνων περιορίζεται από το ρυθμό με τον οποίο τα ιόντα μεταφέρονται, μέσω του ηλεκτρολύτη, προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Ο ρυθμός της διεργασίας ελέγχεται, εν γένει, από τη μεταφορά φορτίου όταν εφαρμόζονται μικρές υπερτάσεις και οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρενεργών ουσιών είναι σχετικά υψηλές. Αντίθετα, στην περίπτωση εφαρμογής μεγάλων υπερτάσεων και χαμηλών συγκεντρώσεων ηλεκτρενεργών ουσιών, ευνοείται ο έλεγχος από τη μεταφορά μάζας.

Πυρηνογένεση και ανάπτυξη λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, και η αποτίμηση των πειραματικών δεδομένων οδηγεί στον υπολογισμό του ρυθμού πυρηνογένεσης και των λοιπών κινητικών παραμέτρων της πυρηνογένεσης και της ανάπτυξης, στα διάφορα δυναμικά που εφαρμόζονται.

(ii) Η εφαρμογή ενός διπλού παλμού δυναμικού [18]. Ο πρώτος παλμός πρέπει να έχει τέτοιο πλάτος, ώστε να μετατρέπονται, ακαριαία, όλες οι ενεργές θέσεις σε πυρήνες. Επιπρόσθετα, η διάρκειά του πρέπει να είναι τόσο μικρή, ώστε τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης να μην έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Οι δύο αυτοί περιορισμοί καθιστούν δυσχερή την επιλογή των βέλτιστων τιμών πλάτους και διάρκειας του πρώτου παλμού. Ο δεύτερος παλμός πρέπει να έχει μικρότερο πλάτος και να επιτρέπει, αποκλειστικά, την ανάπτυξη των πυρήνων που σχηματίσθηκαν κατά την εφαρμογή του πρώτου παλμού, χωρίς να λαμβάνει χώρα περαιτέρω πυρηνογένεση [19]. Έτσι, η μεταβατική καμπύλη πυκνότητας ρεύματος–χρόνου, η οποία

καταγράφεται κατά τη διάρκεια του δεύτερου παλμού, περιγράφει αποκλειστικά την ανάπτυξη των πυρήνων που σχηματίσθηκαν κατά τη διάρκεια του πρώτου παλμού [26]. Σύμφωνα με μία άλλη προσέγγιση [32], κάποιοι από τους πυρήνες που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια εφαρμογής του πρώτου παλμού είναι μικροί, και δεν έχουν το κρίσιμο μέγεθος που απαιτείται για να σταθεροποιηθούν και να αναπτυχθούν, κατά το στάδιο εφαρμογής του δεύτερου παλμού. Αυτοί οι πυρήνες διαλύονται ή καθίστανται ανενεργοί, προσφέροντας νέες θέσεις για πυρηνογένεση κατά την εφαρμογή του δεύτερου παλμού. Εναλλακτικά, το πλάτος και η διάρκεια του πρώτου παλμού επιλέγονται έτσι, ώστε να σχηματίζονται ένας ή περισσότεροι πυρήνες, οι οποίοι αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια του δεύτερου παλμού. Το πλήθος των σχηματιζόμενων πυρήνων συσχετίζεται με το χρόνο, για σταθερή υπέρταση, και υπολογίζεται ο ρυθμός πυρηνογένεσης $\mathrm{d}N/\mathrm{d}t$, ο οποίος αναλύεται συναρτήσει της υπέρτασης [1].

(iii) Η εφαρμογή ενός παλμού δυναμικού μικρής διάρκειας και η καταγραφή του μεταβατικού ρεύματος στην περιοχή της ανάπτυξης [1].

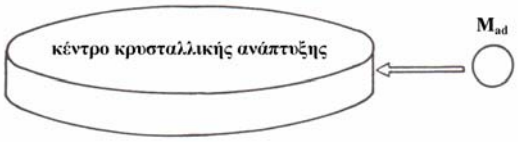
2.2.4.1 Μεταβατικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος–χρόνου για ανάπτυξη 2D

Στην περίπτωση της διδιάστατης πυρηνογένεσης και ανάπτυξης, τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης μπορούν να θεωρηθούν ως κυλινδρικοί δίσκοι με πάχος ενός ατόμου ή μορίου [7,33]. Αυτά τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης εξαπλώνονται και συνενώνονται, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός μονοστρωματικού αποθέματος. Περαιτέρω ανάπτυξη του αποθέματος λαμβάνει χώρα μόνο με πυρηνογένεση νέων κέντρων πάνω στο νεοσύστατο μονοστρώμα.

Θεωρώντας ότι το ελέγχον στάδιο της διεργασίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης είναι η ενσωμάτωση των προσατόμων του μετάλλου στην περιφέρεια των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης (βλ. Σχ. 2.9), η γενική εξίσωση για την περιγραφή των μεταβατικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος–χρόνου είναι η ακόλουθη [34]:

$$j = \frac{N_\mathrm{o}\pi nFk^2hM}{\rho}\cdot\left(2t - \frac{2}{A} + \frac{2}{A}\exp(-At)\right)\times$$
$$\times\exp\left[-\frac{N_\mathrm{o}\pi k^2M^2}{\rho^2}\cdot\left(t^2 - \frac{2t}{A} + \frac{2}{A^2} - \frac{2}{A^2}\exp(-At)\right)\right], \qquad (2.30)$$

όπου j (A cm^{-2}) η πυκνότητα ρεύματος, h (cm) το πάχος του μονοστρώματος, t (s) ο χρόνος, nF (C mol^{-1}) τα mol e$^-$ ανά mol αποτιθέμενου μετάλλου, M (g mol^{-1}) και ρ (g cm^{-3}) η σχετική ατομική μάζα και η πυκνότητα του μετάλλου, k (mol cm^{-2} s^{-1}) η σταθερά του ρυθμού ενσωμάτωσης των προσατόμων του μετάλλου στην περιφέρεια των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης ανάπτυξης, N_o (cm^{-2}) το πλήθος των ενεργών θέσεων για πυρηνογένεση ανά μονάδα επιφάνειας του υποστρώματος και A (s^{-1}) η σταθερά του ρυθμού πυρηνογένεσης.



Σχήμα 2.9 Ως βραδύτερο στάδιο της διεργασίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης θεωρείται η ενσωμάτωση των προσατόμων του μετάλλου στην περιφέρεια των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης [7].

Στην περίπτωση της ακαριαίας πυρηνογένεσης, η σχέση 2.30 γίνεται [7]:

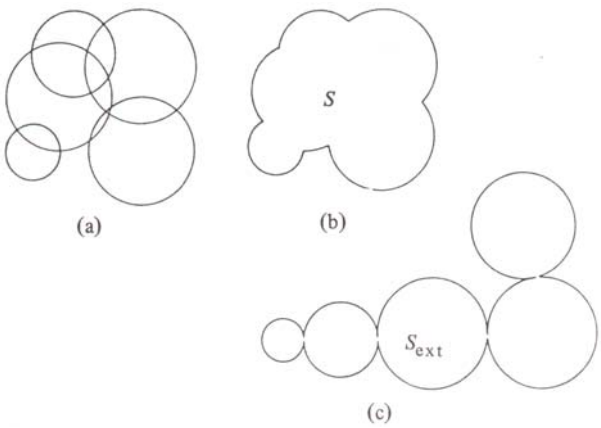
$$j = \frac{2N_o \pi n F k^2 h M}{\rho} \cdot t \exp\left(-\frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot t^2 \right). \tag{2.31}$$

Ομοίως, στην περίπτωση της βαθμιαίας πυρηνογένεσης, η σχέση 2.30 μετατρέπεται στην [7]:

$$j = \frac{A N_o \pi n F k^2 h M}{\rho} \cdot t^2 \exp\left(-\frac{A N_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \cdot t^3 \right). \tag{2.32}$$

Αρχικά, τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης αναπτύσσονται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, καθώς είναι αρκετά απομακρυσμένα μεταξύ τους. Στη συνέχεια έρχονται σε επαφή κι επικαλύπτονται. Το πρόβλημα της επικάλυψης των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης αντιμετωπίζεται μαθηματικά με το θεώρημα Avrami [2–4]. Σύμφωνα με αυτό, το κλάσμα επιφάνειας (S) της νέας φάσης, η οποία σχηματίζεται με πυρηνογένεση κυλινδρικών κέντρων σ' ένα διδιάστατο επίπεδο και ανάπτυξή τους κατά τη διεύθυνση παράλληλα στο επίπεδο, συσχετίζεται με το κλάσμα διευρυμένης επιφάνειας (S_{ext}), δηλαδή, το ονομαστικό κλάσμα της επιφάνειας που θα καλυπτόταν, αν δε λαμβανόταν υπόψη η επικάλυψη των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης (βλ. Σχ. 2.10), μέσω της σχέσης:

$$S = 1 - \exp\left(-S_{ext}\right). \tag{2.33}$$



Σχήμα 2.10 Το πρόβλημα της επικάλυψης. Το θεώρημα Avrami συνδέει το πραγματικό κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από τη νέα φάση (S), με το ονομαστικό κλάσμα της διευρυμένης επιφάνειας (S_{ext}). Τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης που σχηματίσθηκαν κι επικαλύφθηκαν (a), καταλαμβάνουν κλάσμα S της επιφάνειας (b), ενώ αν δεν επικαλύπτονταν θα καταλάμβαναν κλάσμα S_{ext} της επιφάνειας (c) [7].

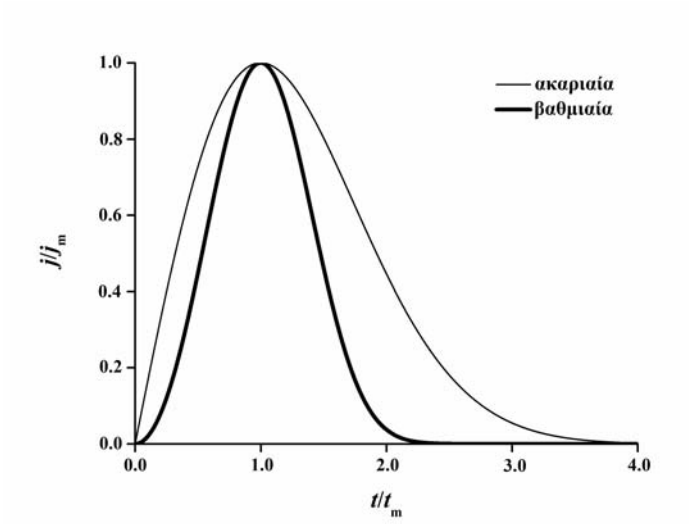
Η εφαρμογή του θεωρήματος Avrami οδηγεί στην εμφάνιση του εκθετικού όρου στις εξισώσεις 2.31 και 2.32, ο οποίος έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός μεγίστου (t_m, j_m) στη μεταβατική καμπύλης πυκνότητας ρεύματος–χρόνου, καθώς, επίσης, και το μηδενισμό της πυκνότητας ρεύματος για μεγάλους χρόνους.

Οι εξισώσεις των CTT για την ακαριαία (2.31) και τη βαθμιαία (2.32) πυρηνογένεση μπορούν να απλοποιηθούν χρησιμοποιώντας τα ανηγμένα αδιάστατα μεγέθη t/t_m και j/j_m. Στην περίπτωση αυτή, προκύπτουν οι ακόλουθες σχέσεις [7,35–36]:

ακαριαία πυρηνογένεση: $$\frac{j}{j_m} = \frac{t}{t_m}\exp\left[-\frac{\left(t^2 - t_m^2\right)}{2t_m^2}\right], \tag{2.34}$$

βαθμιαία πυρηνογένεση: $$\frac{j}{j_m} = \frac{t^2}{t_m^2}\exp\left[-\frac{2\left(t^3 - t_m^3\right)}{3t_m^3}\right], \tag{2.35}$$

των οποίων τα γραφήματα φαίνονται στο Σχ. 2.11.



Σχήμα 2.11 Αδιάστατες θεωρητικές καμπύλες (j/j_m) *vs.* (t/t_m) για την ανάπτυξη διδιάστατων μονοστρωμάτων, υπό συνθήκες ακαριαίας και βαθμιαίας πυρηνογένεσης.

2.2.4.2 Μεταβατικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος–χρόνου για ανάπτυξη 3D – Το μοντέλο των ορθών κυκλικών κώνων

Ο σχηματισμός μίας νέας φάσης πάνω σε κάποιο διαφορετικό υπόστρωμα προϋποθέτει πολλές φορές, όπως έχει ήδη αναφερθεί, τη δημιουργία τριδιάστατων κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης. Στη συνέχεια, τα κέντρα αυτά επικαλύπτονται, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός συμπαγούς αποθέματος. Η γεωμετρία των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης επηρεάζεται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αποθέματος και υποστρώματος, και το σχήμα τους μπορεί να είναι αρκετά περίπλοκο. Η θεώρηση, όμως, ενός απλού σχήματος, όπως αυτό του ορθού κυκλικού κώνου, μπορεί να οδηγήσει σε μία αρκετά αναλυτική εξίσωση για την περιγραφή της CTT, σε ποτενσιοστατικές συνθήκες. Κάθε τέτοια εξίσωση, η οποία

αναφέρεται σε συγκεκριμένο σχήμα πυρήνων, πρέπει να ικανοποιεί κατ' ελάχιστο τις ακόλουθες δύο συνθήκες [37]:

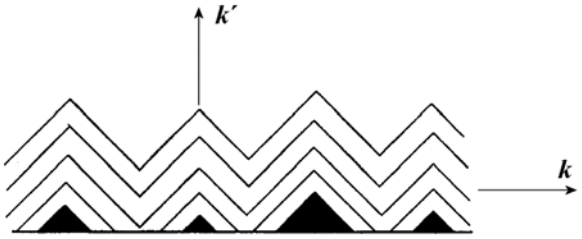
(i) να αναδεικνύει τις εξαρτώμενες από το χρόνο ιδιότητες που αναμένονται από μία σχηματική θεώρηση της ανάπτυξης, και

(ii) να απλοποιείται, για μικρούς χρόνους, σε μία εξίσωση που να περιγράφει τα αρχικά στάδια της πυρηνογένεσης και ανάπτυξης, πριν την επικάλυψη των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Έστω, λοιπόν, ότι τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης έχουν σχήμα ορθών κυκλικών κώνων, και ότι αναπτύσσονται με διαφορετικούς ρυθμούς παράλληλα και κάθετα προς την επιφάνεια του υποστρώματος (βλ. Σχ. 2.12). Εάν θεωρηθεί ότι το ελέγχον στάδιο της διεργασίας είναι η ενσωμάτωση των προσατόμων του μετάλλου στην πλεγματική δομή του αποθέματος, τότε η γενική εξίσωση για την περιγραφή των μεταβατικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος–χρόνου είναι η ακόλουθη [38–39]:

$$j = nFk' \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot \left(t^2 - \frac{2t}{A} + \frac{2}{A^2} - \frac{2}{A^2} \exp(-At) \right) \right] \right\}, \tag{2.36}$$

όπου j (A cm^{-2}) η πυκνότητα ρεύματος, t (s) ο χρόνος, nF (C mol^{-1}) τα mol e$^-$ ανά mol αποτιθέμενου μετάλλου, M (g mol^{-1}) και ρ (g cm^{-3}) η σχετική ατομική μάζα και η πυκνότητα του μετάλλου, k' και k (mol cm^{-2} s^{-1}) οι σταθερές του ρυθμού ανάπτυξης κάθετα και παράλληλα προς την επιφάνεια του υποστρώματος, N_o (cm^{-2}) το πλήθος των ενεργών θέσεων για πυρηνογένεση ανά μονάδα επιφάνειας του υποστρώματος και A (s^{-1}) η σταθερά του ρυθμού πυρηνογένεσης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξίσωση 2.36 ισχύει ανεξάρτητα από το εάν η πυρηνογένεση λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένο πλήθος ενεργών θέσεων του υποστρώματος ή εάν το υπόστρωμα δε διαθέτει τέτοιες θέσεις. Επιπρόσθετα, το υπόστρωμα θεωρείται ότι έχει άπειρες διαστάσεις, και ως εκ τούτου δε λαμβάνονται υπόψη αλληλεπιδράσεις στις παρυφές του υποστρώματος [40].



Σχήμα 2.12 Τα τριδιάστατα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης, με σχήμα ορθού κυκλικού κώνου, αναπτύσσονται με διαφορετικούς ρυθμούς παράλληλα και κάθετα στο υπόστρωμα, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από τις σταθερές k και k' αντίστοιχα.

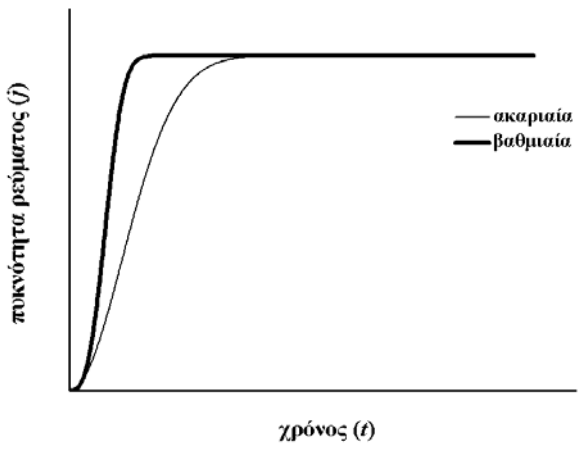
Στην περίπτωση της ακαριαίας πυρηνογένεσης, η οποία θεωρείται ότι ισχύει όταν $\frac{A}{k\sqrt{N_o}} \geq 60\frac{M}{\rho}$ [39], η σχέση 2.36 ανάγεται στην [41]:

$$j = nFk' \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot t^2 \right) \right]. \tag{2.37}$$

Ομοίως, στην περίπτωση της βαθμιαίας πυρηνογένεσης, η οποία θεωρείται ότι ισχύει όταν $\frac{A}{k\sqrt{N_o}} \leq \frac{M}{20\rho}$ [39], η σχέση 2.36 ανάγεται στην [41]:

$$j = nFk' \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{AN_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \cdot t^3 \right) \right]. \tag{2.38}$$

Σύμφωνα με τις σχέσεις 2.36–2.38, η πυκνότητα ρεύματος είναι γνησίως αύξουσα ως προς το χρόνο, και στις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις δεν εμφανίζεται κάποιο μέγιστο (βλ. Σχ. 2.13). Για μεγάλους χρόνους, η πυκνότητα ρεύματος αποκτά μία ασυμπτωτική τιμή ($j_{t\to\infty} = nFk'$), καθώς η ανάπτυξη περιορίζεται στη διεύθυνση κάθετα προς το υπόστρωμα [7,42].



Σχήμα 2.13 Τυπικές μεταβατικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος–χρόνου, όπως προκύπτουν από την εφαρμογή του θεωρητικού μοντέλου της ανάπτυξης ορθών κυκλικών κώνων, για ακαριαία και βαθμιαία πυρηνογένεση.

Για βραχυχρόνια διαστήματα, τα ορίσματα των εκθετικών όρων των σχέσεων 2.37 και 2.38 γίνονται αρκετά μικρά. Αντικαθιστώντας αυτούς τους εκθετικούς όρους, με τους δύο πρώτους όρους του αναπτύγματος Maclaurin της συνάρτησης exp(−x), $e^{-x} = \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{1}{i!} \cdot (-x)^i$, προκύπτουν οι ακόλουθες σχέσεις για την περιγραφή του ανερχόμενου τμήματος των CTT, για ακαριαία και βαθμιαία πυρηνογένεση [7]:

ακαριαία πυρηνογένεση: $$j = nFk' \cdot \frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot t^2, \tag{2.39}$$

βαθμιαία πυρηνογένεση: $$j = nFk' \cdot \frac{AN_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \cdot t^3. \tag{2.40}$$

Το μοντέλο ανάπτυξης των ορθών κυκλικών κώνων οδηγεί σε τοπογραφία διατήρησης σχήματος (*shape–preserving topography*), καθώς το τοπογραφικό προφίλ του αποθέματος δεν επηρεάζεται από την επικάλυψη των σχηματισμών κρυσταλλικής ανάπτυξης [43].

Στο Παράρτημα 2.Ι αναλύεται διεξοδικά η μεθοδολογία που ακολουθείται για την εξαγωγή των εξισώσεων που περιγράφουν τις CTT, όταν λαμβάνει χώρα πυρηνογένεση και ανάπτυξη τριδιάστατων κέντρων με σχήματα που ανήκουν στην ευρύτερη ομάδα των κωνικών τομών εκ περιστροφής, ανεξάρτητα από το ποιο είναι το ελέγχον στάδιο της συνολικής διεργασίας. Επιπρόσθετα, στο Παράρτημα 2.ΙΙ παρατίθενται τα βασικά χαρακτηριστικά και οι εξισώσεις των CTT για πλήθος μοντέλων που περιγράφουν την ανάπτυξη τριδιάστατων πυρήνων διαφόρων σχημάτων και γεωμετριών, όπου το ελέγχον στάδιο είναι είτε η μεταφορά φορτίου είτε η διάχυση.

2.3 Πειραματική Μελέτη της Ηλεκτροκρυστάλλωσης Zn από Όξινα Λουτρά Θειικών

Κατά την ηλεκτροχημική απόθεση των μετάλλων, η μικροδομή της νέας μεταλλικής φάσης καθορίζεται από τη φύση της πυρηνογένεσης και της ανάπτυξης. Ως εκ τούτου, διάφορες ιδιότητες του αποθέματος, όπως η συμπεριφορά υπό μηχανική τάση και η αντοχή σε διάβρωση, καθώς και ιδιότητες που σχετίζονται με την πρόσφυση, είναι δυνατό να βελτιωθούν, εάν η διεργασία της απόθεσης είναι σχεδιασμένη με ακρίβεια. Υπ' αυτήν την έννοια, ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες, ο οποίος επηρεάζει ιδιαίτερα τα αρχικά στάδια της απόθεσης, είναι η επίδραση του υποστρώματος.

Οι επικαλύψεις ψευδαργύρου πάνω σε διάφορα μέταλλα, και ειδικά πάνω σε χάλυβα, χρησιμοποιούνται ευρέως για τη βελτίωση της αντοχής σε διάβρωση, της επιδεκτικότητας σε βαφή και της διαμορφωτικής ικανότητας. Η ηλεκτροαπόθεση Zn από όξινα λουτρά θειικών εφαρμόζεται εδώ και πολλά χρόνια. Αν και η επίδραση των ηλεκτροχημικών παραμέτρων στην κρυσταλλογραφική υφή και τη μορφολογία των παραγόμενων αποθεμάτων έχει διερευνηθεί στο πλαίσιο αρκετών εργασιών (βλ. ενδεικτικά [16,44–47]), εντούτοις λίγες είναι οι αναφορές που σχετίζονται με την ενδελεχή μελέτη των διεργασιών πυρηνογένεσης και κρυσταλλικής ανάπτυξης [29,36,45,48].

Οι Raeissi et al. [45] μελέτησαν την ηλεκτροχημική πυρηνογένεση Zn πάνω σε χάλυβα από λουτρό θειικών (620 g L^{-1} $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 75 g L^{-1} Na_2SO_4) με pH 2.0 και 4.0. Ο προσδιορισμός του τύπου πυρηνογένεσης πραγματοποιήθηκε συγκρίνοντας τις αδιάστατες καμπύλες $(j/j_m)^2$ *vs.* (t/t_m), οι οποίες εξάχθηκαν από πειραματικές μεταβατικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος–χρόνου, με πρότυπα για ακαριαία και βαθμιαία πυρηνογένεση [21]. Από τη σύγκριση αυτή προέκυψε ότι σε pH 2.0 λαμβάνει χώρα ακαριαία πυρηνογένεση, ενώ σε pH 4.0 επικρατεί βαθμιαία πυρηνογένεση, μεταβολή που αποδόθηκε στην προσρόφηση $Zn(OH)_2$.

Οι Alvarez et al. [48] μελέτησαν την πυρηνογένεση και ανάπτυξη Zn πάνω σε έντονα προσανατολισμένο πυρολυτικό γραφίτη (HOPG) από λουτρό θειικών (0.1 M $ZnSO_4$, 0.5 M

Na_2SO_4) με pH 2.6. Τα πειραματικά αποτελέσματα ερμηνεύθηκαν υιοθετώντας ένα μοντέλο ακαριαίας πυρηνογένεσης στα ενεργά κέντρα, η οποία συνοδευόταν από τριδιάστατη ανάπτυξη, ελεγχόμενη από τη διάχυση. Η προσθήκη ζελατίνης (85 mg L^{-1}) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είχε ως αποτέλεσμα τη μερική κάλυψη των ενεργών κέντρων του υποστρώματος. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην ελάττωση του ρυθμού πυρηνογένεσης, προσδίδοντας στο σχετικό μηχανισμό έναν περισσότερο βαθμιαίο χαρακτήρα.

Οι Torrent–Burgués et al. [36] μελέτησαν την ηλεκτροαπόθεση Zn πάνω σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα από λουτρό θειικών (0.01 ή 0.02 M $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 1 M Na_2SO_4), παρουσία τρυγικού οξέος (0.12 M), με pH 4.0 και 5.0. Η ανάλυση των χρονοαμπερομετρικών CTT κατέδειξε ακαριαία πυρηνογένεση και διδιάστατη ανάπτυξη στα αρχικά στάδια, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους, υπήρξαν ενδείξεις για πιθανή μετάπτωση από διδιάστατη σε τριδιάστατη ανάπτυξη. Από την εξέταση των παραχθέντων αποθεμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), προέκυψε ότι αυτά αποτελούνται από κρυστάλλους ομοιόμορφου μεγέθους, παρατήρηση που συνάδει με ακαριαία πυρηνογένεση. Τέλος, υπολογίσθηκε – και με τις δύο προαναφερθείσες τεχνικές – ότι η πυκνότητα των πυρήνων είναι της τάξης των 10^9 cm^{-2}.

Οι Gomes et al. [29] μελέτησαν την ηλεκτροαπόθεση Zn πάνω σε ανοξείδωτο χάλυβα από λουτρό θειικών (0.06 M $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 1.2 M $MgSO_4 \cdot 6\ H_2O$) με pH 4.0, χρησιμοποιώντας τις τεχνικές της χρονοαμπερομετρίας και της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM). Στην υποτασική περιοχή απόθεσης, κοντά στο δυναμικό ισορροπίας, ακολουθείται ο μηχανισμός ανάπτυξης «Stranski–Krastanov» (βλ. §2.2.3), και υπάρχουν ενδείξεις για βαθμιαία πυρηνογένεση, όπως υποδηλώνεται από το σχηματισμό κυκλοτερών συσσωματωμάτων με διάφορα μεγέθη και τυχαία κατανομή. Η παρουσία τασιενεργών ουσιών δεν προκαλεί σημαντικές αλλαγές ούτε στη μορφολογία των παραγόμενων αποθεμάτων ούτε στο σχήμα των χρονοαμπερομετρικών CTT. Στην υπερτασική περιοχή απόθεσης, η ανάλυση των CTT υποδεικνύει ακαριαία πυρηνογένεση και τριδιάστατη, ελεγχόμενη από τη διάχυση, ανάπτυξη, τόσο απουσία οργανικών προσθέτων, όσο και παρουσία της τασιενεργής ουσίας SDS (sodium dodecyl sulphate). Κατά την προσθήκη των τασιενεργών ουσιών CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) ή/και Triton X–100 (octylphenolpoly(ethyleneglycolether)$_n$, n = 10) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, η πυρηνογένεση μετατρέπεται σε βαθμιαία, λόγω της προσρόφησης των ουσιών αυτών και της επακόλουθης απόφραξης των ενεργών κέντρων του υποστρώματος.

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετάται η ηλεκτροκρυστάλλωση του Zn σε ανοξείδωτο χάλυβα από όξινα λουτρά θειικών, με την καταγραφή και ανάλυση χρονοαμπερομετρικών μεταβατικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος–χρόνου, και προσδιορίζονται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων της πυρηνογένεσης και ανάπτυξης.

2.3.1 Πειραματική Διαδικασία

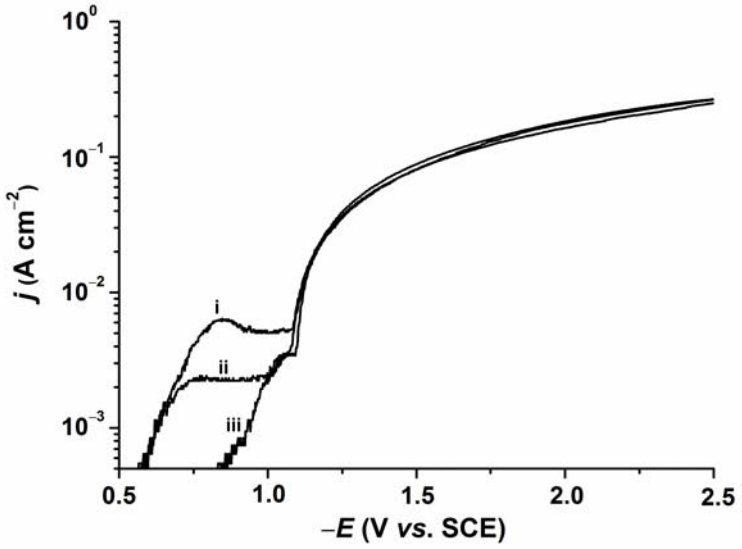
Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί ενός διαμερίσματος, τριών ηλεκτροδίων, τα οποία ήταν συνδεδεμένα με ένα σύστημα ποτενσιοστάτη–γαλβανοστάτη (WENKING PGS95) σε διεπαφή με Η/Υ, για τη συλλογή των πειραματικών δεδομένων. Ως ηλεκτρόδια εργασίας (WE) χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια, κυκλικής διατομής 1.54 cm^2, από ανοξείδωτο χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (SS316L), ενώ το αντίθετο ηλεκτρόδιο (CE) ήταν πλέγμα Pt. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) χρησιμοποιήθηκε κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (SCE), $Hg\,|Hg_2Cl_2|KCl_{(κορ.)}$, με δυναμικό + 0.24 V *vs*. NHE [49]. Όλα τα δυναμικά που αναφέρονται στη συνέχεια έχουν μετρηθεί ως προς αυτό το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Πριν από κάθε χρήση, τα ηλεκτρόδια εργασίας υποβάλλονταν σε μία τυπική προκατεργασία, ώστε να διασφαλίζεται ότι κάθε μέτρηση πραγματοποιείται πάνω σε μία καθαρή και αναπαραγωγίσιμη επιφάνεια. Η τυπική αυτή προκατεργασία περιελάμβανε μηχανική λείανση, στίλβωση, καθαρισμό σε λουτρό υπερήχων με ακετόνη, νερό και τριχλωροαιθυλένιο, ανοδική διάλυση σε διάλυμα NaOH 2 M με πυκνότητα ρεύματος 6 A dm^{-2}, έκπλυση με θερμό νερό 65 °C και καθαρισμό με εμβάπτιση σε διάλυμα 10% w/v H_2SO_4.

Τα πειράματα βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν σ' ένα όξινο υδατικό χλωρο-βορικό λουτρό θειικών με σύσταση: 1.30 M $ZnSO_4{\cdot}7\,H_2O$, 0.18 M NaCl, 0.16 M H_3BO_3, για την παρασκευή του οποίου χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια αναλυτικής ποιότητας και απιονισμένο νερό. Το αρχικό pH του λουτρού ήταν περίπου 4.6 και ρυθμίστηκε μεταξύ των τιμών 2.0 και 4.5 με την προσθήκη αραιού διαλύματος θειικού οξέος. Η θερμοκρασία του λουτρού διατηρούνταν σταθερή στους 50 ± 1 °C. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της περιστροφής της καθόδου στην πυκνότητα ρεύματος, τα ηλεκτρόδια εργασίας προσαρμόσθηκαν σε σύστημα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου. Καταγράφηκαν, τέλος, ποτενσιοστατικές μεταβατικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος–χρόνου στα ακόλουθα καθοδικά δυναμικά: −1.10, −1.15, −1.30, −1.55 και −2.10 V *vs*. SCE.

2.3.2 Καμπύλες Πόλωσης – Διαγράμματα Koutecký–Levich

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις βολταμετρίας, και πιο συγκεκριμένα καταγράφηκαν καμπύλες πόλωσης, στο όξινο λουτρό θειικών, προκειμένου να καθοριστούν, για κάθε τιμή pH του λουτρού, οι περιοχές δυναμικού όπου είναι δυνατή η απόθεση ψευδαργύρου. Η σάρωση του δυναμικού έγινε προς την καθοδική κατεύθυνση, στην περιοχή από −0.50 V έως −2.50 V *vs*. SCE, με ρυθμό 0.01 V s^{-1}. Στο Σχ. 2.14 φαίνονται οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος–καθοδικού δυναμικού που καταγράφηκαν για τρεις διαφορετικές τιμές pH, σε ημιλογαριθμική κλίμακα. Στο ηλεκτροχημικό σύστημα που μελετήθηκε, το δυναμικό Nernst του ζεύγους Zn^{2+}/Zn, το οποίο δεν εξαρτάται από το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, βρέθηκε ίσο με −1.01 V *vs*. SCE. Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος που παρατηρείται στα λιγότερο καθοδικά δυναμικά, και η οποία είναι ιδιαίτερα έντονη σε pH 2.0–2.5, οφείλεται

στην καθοδική έκλυση υδρογόνου. Σε πιο καθοδικά δυναμικά, παρατηρείται μία κινητική – τύπου Tafel – εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η διεργασία ηλεκτροαπόθεσης του Zn ελέγχεται από τη μεταφορά φορτίου, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης ψευδαργύρου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.



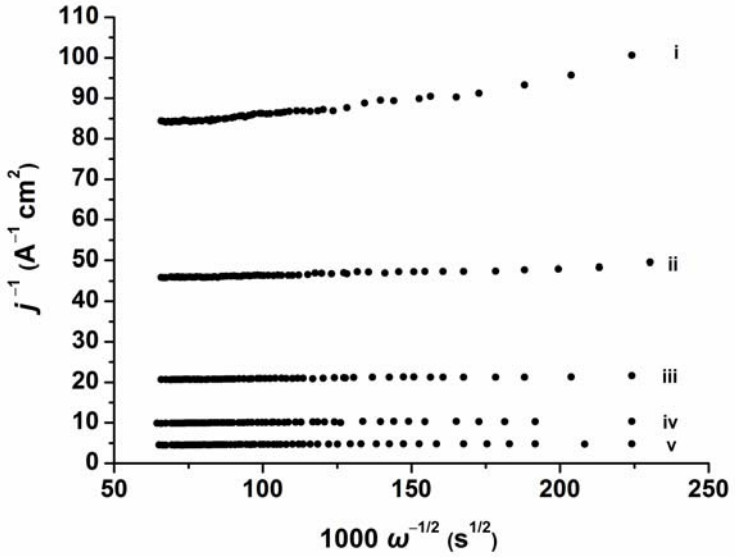
Σχήμα 2.14 Καμπύλες πυκνότητας ρεύματος–καθοδικού δυναμικού (ρυθμός σάρωσης δυναμικού: 0.01 V s^{-1}) για ακίνητο ηλεκτρόδιο ανοξείδωτου χάλυβα 316L, σε τυπικό όξινο υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου (50 °C): pH 2.0 (i), pH 2.5 (ii), pH 4.0 (iii).

Προκειμένου να επαληθευτεί ότι η συνολική διεργασία ελέγχεται από τη μεταφορά φορτίου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της πυκνότητας ρεύματος για διάφορες ταχύτητες περιστροφής της καθόδου. Από τα διαγράμματα Koutecký–Levich που προέκυψαν (βλ. Σχ. 2.15), φαίνεται ότι το αντίστροφο της πυκνότητας ρεύματος (j^{-1}) είναι παντελώς ανεξάρτητο της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής της καθόδου ($\omega^{-1/2}$), σε ολόκληρο σχεδόν το εύρος δυναμικών που εφαρμόσθηκαν. Εξαίρεση αποτελεί η περιοχή κοντά στο δυναμικό Nernst του μετάλλου ($Zn^{2+/0}$), όπου κάποια διεργασία μεταφοράς στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας υποβοηθά, πιθανόν, την ενσωμάτωση των ατόμων ψευδαργύρου στην αναπτυσσόμενη φάση.

2.3.3 Μελέτη Πυρηνογένεσης και Ανάπτυξης

Η μελέτη της πυρηνογένεσης με ηλεκτροχημικά μέσα προσφέρει τη δυνατότητα ρύθμισης της διαθέσιμης ελεύθερης ενέργειας μέσω μίας ηλεκτρικής παραμέτρου, όπως το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Η δυνατότητα αυτή συνιστά ένα σαφές πλεονέκτημα των ηλεκτροχημικών έναντι των θερμικά καθοδηγούμενων τεχνικών. Για τη μελέτη της κινητικής της πυρηνογένεσης και

ανάπτυξης μεταλλικών αποθεμάτων χρησιμοποιείται, συνήθως, η χρονοαμπερομετρία και ειδικότερα η καταγραφή ποτενσιοστατικών μεταβατικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος–χρόνου, σε διάφορα δυναμικά. Για την ανάλυση των CTT και την ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα, τα οποία βασίζονται σε υποθέσεις που αφορούν τον τύπο πυρηνογένεσης (ακαριαία, βαθμιαία), τη διαστατικότητα της ανάπτυξης (2D, 3D), τη γεωμετρία των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης και το ελέγχον στάδιο της διεργασίας (μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, διάχυση των ιόντων στην επιφάνεια του υποστρώματος) [7,30].

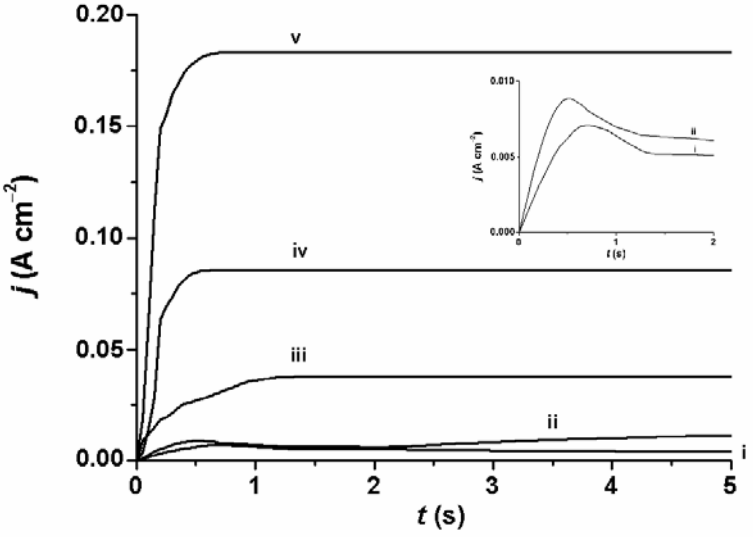


Σχήμα 2.15 Διαγράμματα Koutecký–Levich (j^{-1} *vs.* $\omega^{-1/2}$) για περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο ανοξείδωτου χάλυβα 316L, σε τυπικό όξινο (pH 4.0) υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου (50 °C), για διάφορα δυναμικά *E* (V *vs.* SCE): −1.10 (i), −1.15 (ii), −1.30 (iii), −1.55 (iv), −2.10 (v).

Καταγράφηκαν χρονοαμπερομετρικές καμπύλες, διαφορετικού σχήματος, σε διάφορα δυναμικά και τιμές pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, και συγκρίθηκαν με τα δεδομένα θεωρητικών μοντέλων. Στο Σχ. 2.16 φαίνεται μία ομάδα τέτοιων καμπυλών, οι οποίες καταγράφηκαν σε λουτρό με pH 4.0, και οι οποίες αποτελούν αντιπροσωπευτικό δείγμα για όλες τις τιμές pH που μελετήθηκαν, σε ότι αφορά την εξάρτησή τους από το εφαρμοζόμενο δυναμικό.

Για δυναμικά πιο αρνητικά από −1.30 V (βλ. καμπύλες iii–v στο Σχ. 2.16), η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται, αρχικά, συναρτήσει του χρόνου, έως ότου αποκτήσει μία σταθερή τιμή, η οποία είναι τόσο πιο υψηλή, όσο πιο καθοδικό είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Το σχήμα των CTT είναι σύμφωνο με τα προβλεπόμενα στο θεωρητικό μοντέλο των Armstrong et al. [41]. Η υπόθεση στην οποία βασίζεται το εν λόγω μοντέλο, είναι ότι λαμβάνει χώρα τριδιάστατη ανάπτυξη πυρήνων με γεωμετρία ορθού κυκλικού κώνου, ενώ ως ελέγχον στάδιο της διεργασίας θεωρείται η ενσωμάτωση των προσατόμων του μετάλλου στην

αναπτυσσόμενη κρυσταλλική δομή (βλ. §2.2.4.2). Η αρχική αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σχετίζεται με το σχηματισμό κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης, και περιορίζεται είτε λόγω της κάλυψης των ελεύθερων ενεργών θέσεων από τους αναπτυσσόμενους κρυσταλλίτες είτε λόγω της επικάλυψης γειτονικών κρυσταλλιτών [50]. Κάθε πυρήνας αναπτύσσεται με διαφορετικό, εν γένει, ρυθμό παράλληλα και κάθετα στην επιφάνεια του υποστρώματος, όπως καθορίζεται από την ατομική πυκνότητα των αναπτυσσόμενων επιπέδων. Μία γενική περιγραφή των μεταβατικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος–χρόνου, λόγω της ανάπτυξης πυρήνων με σχήμα ορθού κυκλικού κώνου, δίνεται από την εξίσωση 2.36, με την παραδοχή ότι η πυρηνογένεση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.

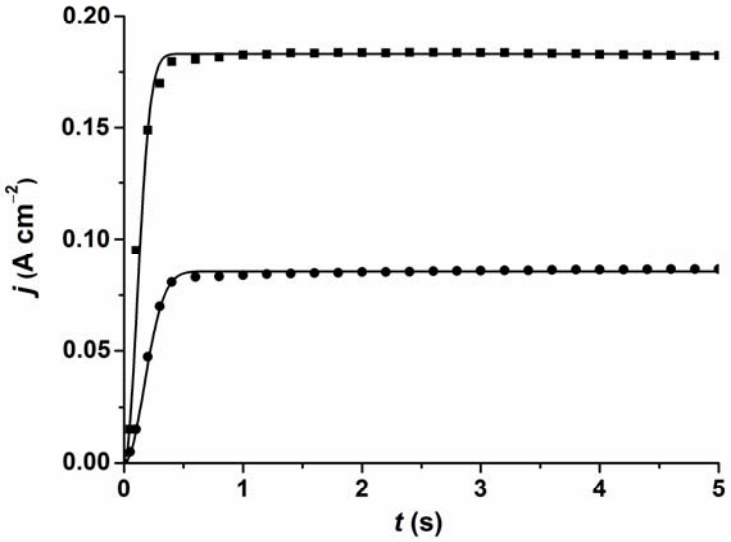


Σχήμα 2.16 Ποτενσιοστατικές CTT για ακίνητο ηλεκτρόδιο ανοξείδωτου χάλυβα 316L, σε τυπικό όξινο (pH 4.0) υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου (50 °C), για διάφορα δυναμικά E (V *vs*. SCE): −1.10 (i), −1.15 (ii), −1.30 (iii), −1.55 (iv), −2.10 (v). Στο ένθετο, φαίνονται σε μεγέθυνση οι καμπύλες (i) και (ii), οι οποίες αντιστοιχούν σε χαμηλά δυναμικά, όπου $j < 0.01$ A cm^{-2}.

Στην περίπτωση της ακαριαίας πυρηνογένεσης, όλοι οι πυρήνες έχουν παρόμοιο μέγεθος και δημιουργούνται την ίδια χρονική στιγμή. Ο ρυθμός πυρηνογένεσης είναι εξαιρετικά υψηλός και το πλήθος των πυρήνων θεωρείται ότι παραμένει σταθερό κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης. Στην οριακή αυτή περίπτωση, η οποία ισχύει όταν $\frac{A}{k\sqrt{N_o}} \geq 60\frac{M}{\rho}$, η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου δίνεται από τη σχέση 2.37. Αντίθετα, όταν ο ρυθμός πυρηνογένεσης είναι χαμηλός και κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης σχηματίζονται συνεχώς νέοι πυρήνες, η πυρηνογένεση χαρακτηρίζεται ως βαθμιαία. Στην οριακή αυτή περίπτωση, η οποία ισχύει όταν $\frac{A}{k\sqrt{N_o}} \leq \frac{M}{20\rho}$, η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου δίνεται από τη σχέση 2.38. Δεδομένου ότι για το ψευδάργυρο M = 65.37 g mol^{-1} και ρ = 7.14 g cm^{-3}, η

πυρηνογένεση θεωρείται απολύτως ακαριαία όταν $\frac{A}{k\sqrt{N_o}} \geq 550\ \mathrm{mol^{-1}\ cm^3}$, και βαθμιαία όταν $\frac{A}{k\sqrt{N_o}} \leq 0.45\ \mathrm{mol^{-1}\ cm^3}$.

Σύμφωνα με τις εξισώσεις 2.36–2.38, η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου, τείνοντας ασυμπτωτικά στην τιμή nFk'. Οπότε, από την τιμή της πυκνότητας ρεύματος στη μόνιμη κατάσταση ($j_{t\to\infty}$), είναι δυνατός ο υπολογισμός της τιμής της σταθεράς ρυθμού ανάπτυξης κάθετα προς την επιφάνεια του υποστρώματος (k'). Οι πειραματικές CTT προσαρμόσθηκαν στις παραπάνω εξισώσεις με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης, χρησιμοποιώντας το λογισμικό MATLAB. Σε όλες τις περιπτώσεις, το τετράγωνο του συντελεστή συσχέτισης ήταν μεγαλύτερο του 0.95, γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει, σε ικανοποιητικό βαθμό, σύμπτωση των πειραματικών καμπυλών με τις αντίστοιχες θεωρητικές (βλ. Σχ. 2.17).



Σχήμα 2.17 Προσαρμογή των πειραματικών CTT του Σχ. 2.16 για $E = -1.55$ V (●) και −2.10 V (■) *vs*. SCE, στην εξίσωση 2.37 (—).

Με τη μεθοδολογία αυτή, κατέστη εφικτός ο καθορισμός του τύπου πυρηνογένεσης και ο υπολογισμός συγκεκριμένων τιμών για τους όρους A, $k^2 N_o$ και $k^2 A N_o$. Στους πίνακες 2.1 και 2.2 παρατίθενται οι τιμές των κινητικών παραμέτρων της πυρηνογένεσης και της ανάπτυξης, οι οποίες προσδιορίσθηκαν με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης. Όπως προκύπτει από μία προσεκτική παρατήρηση του πίνακα 2.1, οι παράμετροι k' και $k^2 N_o$ εξαρτώνται από το εφαρμοζόμενο καθοδικό δυναμικό, και, εν γένει, αυξάνονται συναρτήσει αυτού.

Πίνακας 2.1 Τιμές των κινητικών παραμέτρων, όπως προσδιορίσθηκαν από την προσαρμογή της εξίσωσης 2.37, για ακαριαία πυρηνογένεση, στις πειραματικές CTT.

E **(V *vs.* SCE)**	**pH 2.0**		**pH 2.5**	
	k' **(× 10^7 mol cm^{-2} s^{-1})**	$k^2 N_o$ **(mol^2 cm^{-6} s^{-2})**	k' **(× 10^7 mol cm^{-2} s^{-1})**	$k^2 N_o$ **(mol^2 cm^{-6} s^{-2})**
−1.30	Αδύνατη προσαρμογή		2.20 ± 0.04	0.0316 ± 0.0056
−1.55	4.69 ± 0.02	0.2657± 0.0246	4.30 ± 0.02	0.1594 ± 0.0108
−2.10	Βαθμιαία πυρηνογένεση		Βαθμιαία πυρηνογένεση	

E **(V *vs.* SCE)**	**pH 3.0**		**pH 3.5**	
	k' **(× 10^7 mol cm^{-2} s^{-1})**	$k^2 N_o$ **(mol^2 cm^{-6} s^{-2})**	k' **(× 10^7 mol cm^{-2} s^{-1})**	$k^2 N_o$ **(mol^2 cm^{-6} s^{-2})**
−1.30	2.08 ± 0.03	0.0340 ± 0.0059	1.89 ± 0.06	0.0258 ± 0.0091
−1.55	4.26 ± 0.04	0.0153 ± 0.0012	4.74 ± 0.07	0.0379 ± 0.0058
−2.10	8.73 ± 0.13	0.0517 ± 0.0091	9.06 ± 0.02	0.2446 ± 0.0124

E **(V *vs.* SCE)**	**pH 4.0**		**pH 4.5**	
	k' **(× 10^7 mol cm^{-2} s^{-1})**	$k^2 N_o$ **(mol^2 cm^{-6} s^{-2})**	k' **(× 10^7 mol cm^{-2} s^{-1})**	$k^2 N_o$ **(mol^2 cm^{-6} s^{-2})**
−1.30	1.96 ± 0.05	0.0117 ± 0.0027	1.77 ± 0.04	0.0084 ± 0.0015
−1.55	4.43 ± 0.02	0.0687 ± 0.0047	3.67 ± 0.05	0.0263 ± 0.0036
−2.10	9.48 ± 0.02	0.1593 ± 0.0055	9.57 ± 0.03	0.1815 ± 0.0093

Πίνακας 2.2 Τιμές των κινητικών παραμέτρων, όπως προσδιορίσθηκαν από την προσαρμογή της εξίσωσης 2.38, για βαθμιαία πυρηνογένεση, στις πειραματικές CTT.

E **(V *vs.* SCE)**	**pH 2.0**		**pH 2.5**	
	k' **(× 10^7 mol cm^{-2} s^{-1})**	$k^2 A N_o$ **(mol^2 cm^{-6} s^{-3})**	k' **(× 10^7 mol cm^{-2} s^{-1})**	$k^2 A N_o$ **(mol^2 cm^{-6} s^{-3})**
−2.10	9.28 ± 0.06	0.5081 ± 0.0532	9.06 ± 0.07	0.2557 ± 0.0258

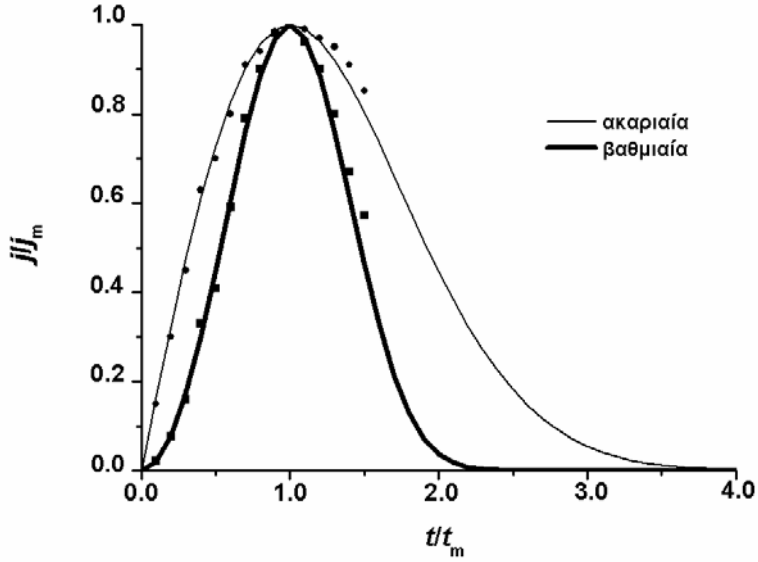
Η ανάλυση των αποτελεσμάτων κατέδειξε ότι για καθοδικές υπερτάσεις μεγαλύτερες των 0.30 V, στο μεγαλύτερο τμήμα των πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκαν, επικρατεί ακαριαία πυρηνογένεση, η οποία τείνει να μετατραπεί σε βαθμιαία κατά την εφαρμογή ακόμη πιο καθοδικών υπερτάσεων (> 0.55 V), σε πολύ όξινα λουτρά. Η παρατηρούμενη μεταβολή του τύπου πυρηνογένεσης μπορεί σαφώς να αποδοθεί στην ισχυρή προσρόφηση ιόντων H^+ στην επιφάνεια της καθόδου σε πολύ υψηλά καθοδικά δυναμικά ή/και πολύ χαμηλές τιμές pH. Τα προσροφημένα ιόντα H^+ αποφράσσουν τις ενεργές θέσεις για την εκφόρτιση των ιόντων Zn^{2+}, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της διεργασίας απόθεσης του μετάλλου [51].

Οι CTT που καταγράφηκαν για δυναμικά λιγότερο αρνητικά από −1.30 V, δηλαδή, για καθοδικές υπερτάσεις μικρότερες των 0.30 V (βλ. καμπύλες i–ii στο Σχ. 2.16, οι οποίες φαίνονται σε μεγέθυνση στο ένθετο), φαίνεται ότι προσεγγίζουν πολύ σύντομα ένα μέγιστο, ενώ στη συνέχεια φθίνουν με μειούμενο ρυθμό, έτσι ώστε η πυκνότητα ρεύματος απόθεσης

τείνει να αποκτήσει μία σταθερή τιμή. Ο χρόνος εμφάνισης του μεγίστου μειώνεται, καθώς αυξάνεται το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ενώ παράλληλα αυξάνονται τόσο η μέγιστη, όσο και η τελική τιμή της πυκνότητας ρεύματος στη σταθερή κατάσταση. Όπως υποδεικνύεται από το σχήμα των πειραματικών μεταβατικών καμπυλών, τα πολύ αρχικά στάδια σχηματισμού της νέας φάσης είναι δυνατό να αποτυπωθούν σωστά με ένα μοντέλο διδιάστατης πυρηνογένεσης και ανάπτυξης. Έτσι, σύμφωνα με την περιγραφή των Bewick et al. [33], η διεργασία της απόθεσης θεωρείται ότι ελέγχεται από το ρυθμό ενσωμάτωσης των προσατόμων Zn στην περιφέρεια των αναπτυσσόμενων κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης, τα οποία έχουν σχήμα κυλινδρικών δίσκων πάχους ενός ατόμου (βλ. §2.2.4.1). Τα κέντρα αυτά συνενώνονται, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μονοστρωμάτων, το ένα επάνω στο άλλο. Το παρατηρούμενο μέγιστο της πυκνότητας ρεύματος συνδέεται με την ολοκλήρωση του σχηματισμού του πρώτου στρώματος της νέας φάσης. Επιπρόσθετα, ο χρόνος εμφάνισης του μεγίστου συσχετίζεται με τη χρονική στιγμή κατά την οποία έχουν επικαλυφθεί οι περισσότεροι από τους αναπτυσσόμενους κρυσταλλίτες. Ο τύπος πυρηνογένεσης αυτού του στρώματος μπορεί να προσδιορισθεί μελετώντας τη μεταβολή των αδιάστατων όρων (j/j_m) *vs*. (t/t_m), όπως αποτυπώνεται στις εξισώσεις (2.34) και (2.35) για ακαριαία και βαθμιαία πυρηνογένεση, αντίστοιχα, όπου t_m είναι ο χρόνος στον οποίο παρατηρείται η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος j_m.

Στο Σχ. 2.18, οι πειραματικές μετρήσεις έχουν αποτυπωθεί γραφικά σε κοινούς άξονες, (j/j_m) *vs*. (t/t_m), με τις θεωρητικές καμπύλες, έως και τη χρονική στιγμή όπου προσεγγίζεται η τιμή της πυκνότητας ρεύματος στη σταθερή κατάσταση, δηλαδή για το χρονικό διάστημα εντός του οποίου ισχύουν οι εξισώσεις (2.34) και (2.35). Παρατηρείται ότι τα πειραματικά σημεία σχεδόν συμπίπτουν με τις θεωρητικές καμπύλες, υποδεικνύοντας ότι επικρατεί βαθμιαία διδιάστατη πυρηνογένεση σε pH 2.5 και ακαριαία διδιάστατη πυρηνογένεση σε pH 4.0. Σύμφωνα, βέβαια, με τις θεωρητικές εξισώσεις, η πυκνότητα ρεύματος μηδενίζεται μετά το σχηματισμό ενός μονοστρώματος, καθώς οι εκθετικοί όροι μειώνονται με ταχύτερο ρυθμό από αυτόν με τον οποίο αυξάνονται οι αντίστοιχοι συντελεστές τους, συναρτήσει του χρόνου (βλ. §2.2.4.1). Αντίθετα, τα πειραματικά ευρήματα δείχνουν ότι η πυκνότητα ρεύματος αποκτά μία, μη μηδενική, σταθερή τιμή. Αυτή η διαφοροποίηση θα πρέπει να συσχετισθεί με την πρόβλεψη που θα προκύψει από μία πιο εμπεριστατωμένη ανάλυση, στο πλαίσιο του παραπάνω μοντέλου. Πράγματι, ο σχηματισμός διαδοχικών επάλληλων στρωμάτων υπό συνθήκες διδιάστατης πυρηνογένεσης και ανάπτυξης, με ενσωμάτωση των προσατόμων Zn στα αναπτυσσόμενα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης, είναι ένα διαχειρίσιμο θεωρητικό πρόβλημα, είτε εμπλέκεται η επιφανειακή διάχυση είτε όχι [52]. Ωστόσο, μία ρεαλιστική περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων, τα οποία αφορούν την απόθεση μετάλλου σε ένα υπόστρωμα με ατέλειες, όπου παρεμποδίζεται η εξάπλωση των μονοστρωμάτων, δεν επιδέχεται ακριβή ανάλυση. Στην περίπτωση αυτή, η μέση πυκνότητα ρεύματος, η οποία προκαλείται από την ανάπτυξη πολλαπλών κόκκων και διαδοχικών στρωμάτων, μπορεί, εύλογα, να αποδοθεί σε μία εκφυλιζόμενη διεργασία διδιάστατης πυρηνογένεσης και ανάπτυξης. Η εν λόγω διεργασία καθίσταται σημαντική στις περιοχές του υποστρώματος

όπου δεν εμφανίζονται τάσεις, και εμπεριέχει, επιπρόσθετα, έναν τριδιάστατο χαρακτήρα. Θα μπορούσε, εν τέλει, να υποστηριχθεί ότι για καθοδικές υπερτάσεις μικρότερες των 0.30 V, η διεργασία απόθεσης του Zn ακολουθεί ένα μηχανισμό πυρηνογένεσης και ανάπτυξης με μικτή διαστατικότητα (2D/3D).

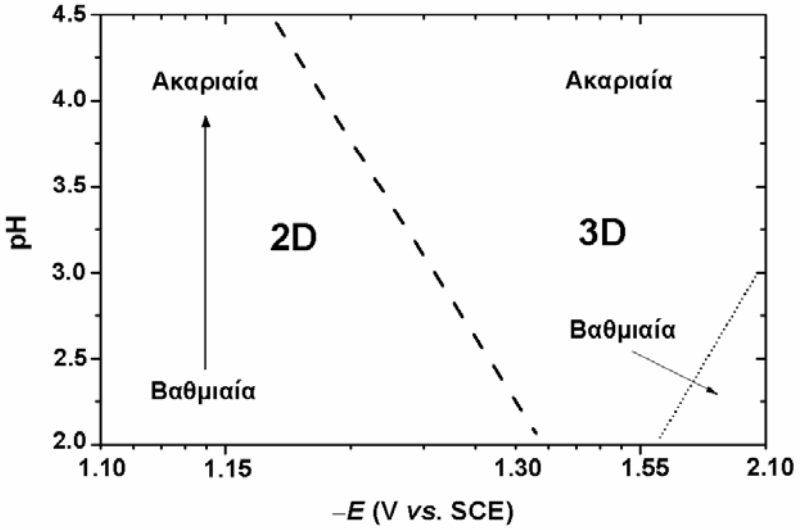


Σχήμα 2.18 Αδιάστατες καμπύλες (j/j_m) *vs.* (t/t_m) για ακαριαία και βαθμιαία διδιάστατη πυρηνογένεση, σύμφωνα με τις εξισώσεις 2.34 και 2.35, αντίστοιχα, μαζί με τα πειραματικά σημεία για pH 2.5 (■) και pH 4.0 (●), σε δυναμικό −1.10 V *vs.* SCE.

Στο διάγραμμα του Σχ. 2.19 συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την προηγηθείσα ανάλυση των ποτενσιοστατικών μεταβατικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος–χρόνου, καθώς καταδεικνύονται οι τύποι της – ελεγχόμενης από τη μεταφορά φορτίου – πυρηνογένεσης και ανάπτυξης που επικρατούν για διάφορες συνθήκες καθοδικού δυναμικού και pH.

Τέλος, εφαρμόσθηκαν οι αρχές της κλασικής προσέγγισης της ετερογενούς πυρηνογένεσης, προκειμένου να προσδιορισθεί το κρίσιμο μέγεθος των τριδιάστατων πυρήνων, από τους οποίους ξεκινά ο σχηματισμός των κόκκων των αποθεμάτων Zn, για καθοδικές υπερτάσεις μεγαλύτερες των 0.30 V. Η ανάλυση που ακολουθεί είναι ενδεικτική της πολυπλοκότητας που διέπει τον προσδιορισμό λογικών τιμών για τις διάφορες παραμέτρους της διεργασίας της πυρηνογένεσης. Σύμφωνα, λοιπόν, με την κλασική προσέγγιση της ετερογενούς πυρηνογένεσης, η κρίσιμη ακτίνα της κυκλικής βάσης του πυρήνα (r_{crit}) δίνεται από τη σχέση 2.14, ενώ η σταθερά του ρυθμού πυρηνογένεσης (A) παρουσιάζει εκθετική εξάρτηση από τον όρο $(1/|\eta|)^2$, όπως προκύπτει από τη σχέση 2.13. Επομένως, η διεπιφανειακή ενέργεια μπορεί να υπολογισθεί από την κλίση της γραφικής παράστασης $\ln A$ *vs.* $|\eta|^{-2}$, χρησιμοποιώντας τις τιμές του A που υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο

της μη γραμμικής παλινδρόμησης.



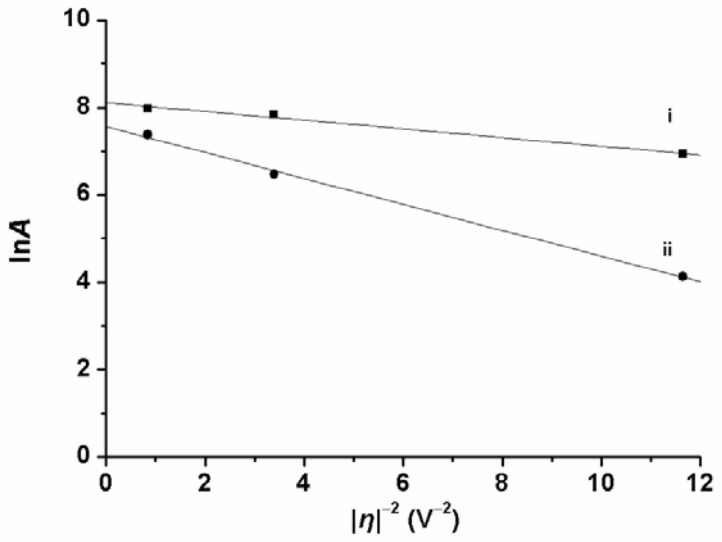
Σχήμα 2.19 Απλοποιημένο διάγραμμα των επικρατούντων τύπων πυρηνογένεσης και ανάπτυξης για τις διάφορες συνθήκες καθοδικού δυναμικού και pH που μελετήθηκαν. Οι τιμές καθοδικού δυναμικού που επιλέχθηκαν, αντιστοιχούν στις πυκνότητες ρεύματος που πρόκειται να εφαρμοσθούν για την ηλεκτροαπόθεση Zn σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα 316L, από όξινο υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου (50 °C), υπό καθεστώς DC.

Από τα διαγράμματα του Σχ. 2.20 υπολογίσθηκαν κλίσεις με τιμές −0.11 και −0.35 V^2 για pH 2.5 και 4.0, αντίστοιχα, οι οποίες οδηγούν σε τιμές της διεπιφανειακής ενέργειας εντός του διαστήματος 2.96 10^{-5}–4.37 10^{-5} J cm^{-2}, για τους πυρήνες Zn. Με αντικατάσταση των τιμών αυτών στη σχέση 2.14, προκύπτει ότι η κρίσιμη ακτίνα της κυκλικής βάσης του πυρήνα κυμαίνεται μεταξύ 26 και 142 pm. Ωστόσο, η ατομική ακτίνα του Zn είναι 133 pm (βλ. §1.2.1), ενώ η κλασική προσέγγιση της ετερογενούς πυρηνογένεσης ισχύει μόνο στην περίπτωση που ο πυρήνας αποτελείται από ένα υπολογίσιμο πλήθος ατόμων (τουλάχιστον εκατό) [6]. Συνεπώς, η υπολογισθείσα κρίσιμη ακτίνα του πυρήνα είναι πολύ μικρή και δε συνάδει με την κλασική θεωρία της ετερογενούς πυρηνογένεσης, καθώς ο κρίσιμος πυρήνας, ουσιαστικά, ταυτίζεται με ένα άτομο Zn. Πιο σύνθετες προσεγγίσεις, όπως, για παράδειγμα, αυτές που βασίζονται στην ατομιστική θεωρία της πυρηνογένεσης [1,6], είναι πιθανό να οδηγήσουν σε πιο ρεαλιστικά αποτελέσματα.

2.3.4 Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκε μία συστηματική μελέτη της ηλεκτροκρυστάλλωσης Zn πάνω σε ανοξείδωτο χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα από όξινα λουτρά θειικών–χλωροβορικών ιόντων, σε συνθήκες όπου η συνολική διεργασία ελέγχεται από τη μεταφορά φορτίου. Οι διάφοροι τύποι πυρηνογένεσης και ανάπτυξης που προσδιορίσθηκαν, εξαρτώνται

από το εφαρμοζόμενο δυναμικό και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού.



Σχήμα 2.20 Γραφική παράσταση του ln*A vs.* $|\eta|^{-2}$ σύμφωνα με τα δεδομένα που προέκυψαν από την ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης των καταγεγραμμένων πειραματικών CTT για pH 2.5 (i) και pH 4.0 (ii).

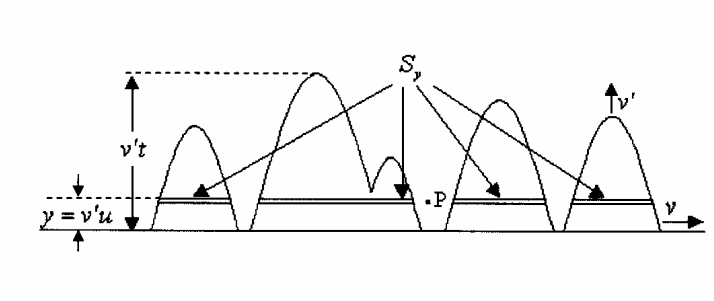
Πιο συγκεκριμένα, σε καθοδικές υπερτάσεις μικρότερες των 0.30 V, διαπιστώθηκε ότι λαμβάνει χώρα διδιάστατη πυρηνογένεση και ανάπτυξη στρώμα κατά στρώμα, οι οποίες παρεμποδίζονται από την επίδραση του υποστρώματος, κι εκφυλίζονται ταχύτατα σε έναν τύπο τριδιάστατης ανάπτυξης. Για καθοδικές υπερτάσεις μεγαλύτερες των 0.30 V, βρέθηκε ότι επικρατεί ακαριαία πυρηνογένεση και τριδιάστατη ανάπτυξη. Η εφαρμογή ακόμη πιο καθοδικών υπερτάσεων (> 0.55 V), σε πολύ όξινα λουτρά, είχε ως αποτέλεσμα τη μετατροπή της πυρηνογένεσης από ακαριαία σε βαθμιαία. Γενικά, σε χαμηλές τιμές pH επικρατεί βαθμιαία πυρηνογένεση, καθώς η ισχυρή προσρόφηση ιόντων H^+ παρεμποδίζει το σχηματισμό πυρήνων Zn στις ενεργές θέσεις του υποστρώματος. Το ελέγχον στάδιο της συνολικής διεργασίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης ήταν η ενσωμάτωση των προσατόμων Zn στο κρυσταλλικό πλέγμα της νέας φάσης.

Η κρίσιμη ακτίνα του πυρήνα, όπως προσδιορίσθηκε με εφαρμογή της κλασικής προσέγγισης της ετερογενούς πυρηνογένεσης, βρέθηκε ότι κυμαίνεται μεταξύ 26–142 pm, τιμές που υποδεικνύουν ότι ο κρίσιμος πυρήνας συγκροτείται από ένα το πολύ άτομο Zn. Δεδομένου ότι η κλασική θεωρία ισχύει μόνο όταν ο πυρήνας αποτελείται από ένα υπολογίσιμο πλήθος ατόμων, είναι προφανές ότι, προκειμένου να εξαχθούν ρεαλιστικά αποτελέσματα, είναι αναγκαία η εφαρμογή εναλλακτικών προσεγγίσεων.

Παράρτημα 2.Ι Μεθοδολογία Εξαγωγής Εξισώσεων CTT για Ανάπτυξη 3D

Όταν λαμβάνει χώρα πυρηνογένεση και ανάπτυξη τριδιάστατων κέντρων με σχήματα που ανήκουν στην ευρύτερη ομάδα των κωνικών τομών εκ περιστροφής, και το ελέγχον στάδιο της συνολικής διεργασίας είναι η μεταφορά φορτίου, οι εξισώσεις που περιγράφουν τις μεταβατικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος–χρόνου εξάγονται σύμφωνα με την ακόλουθη μεθοδολογία [43]:

- Υπολογίζεται το εμβαδό (S_y) της επιφάνειας που αναδεικνύεται εάν κοπεί μία φέτα του αποθέματος με πάχος dy, η οποία βρίσκεται σε απόσταση $y = v'u = \frac{Mk'}{\rho} \cdot u$ από την επιφάνεια του υποστρώματος (βλ. Σχ. 2.21).



Σχήμα 2.21 Σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης και της επικάλυψης υπερβολοειδών κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης, όπου v' και v ο ρυθμός ανάπτυξης στη διεύθυνση κάθετα και παράλληλα στην επιφάνεια του υποστρώματος, και u ο χρόνος που απαιτείται για να αποκτήσουν τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης ύψος y [43].

- Υπολογίζεται ο όγκος του αποθέματος ανά μονάδα επιφάνειας του υποστρώματος, ως εξής:

$$V = \int_0^{v't} S_y \mathrm{d}y \,. \tag{2.41}$$

- Υπολογίζεται η πυκνότητα ρεύματος από τη σχέση:

$$j = \frac{nF\rho}{M} \cdot \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} \,. \tag{2.42}$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις 2.41 και 2.42, και λαμβάνοντας υπόψη ότι $S_y = 0$ όταν $y = v't = \frac{Mk'}{\rho} \cdot t$ (βλ. Σχ. 2.21), προκύπτει ότι:

$$j = nFk' \cdot \int_0^{t} \frac{\mathrm{d}S_y}{\mathrm{d}t} \mathrm{d}u \,. \tag{2.43}$$

Δεδομένου ότι $S_{\mathrm{y}} = 1 - \exp(-E)$ [2–4,53], όπου E το πλήθος των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης που αναμένεται να προσεγγίσουν το σημείο P (βλ. Σχ. 2.21), που βρίσκεται σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του υποστρώματος, κατά το χρονικό διάστημα 0–t, η σχέση 2.43 μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$j = nFk' \cdot \int_0^t \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} \exp(-E)\mathrm{d}u \,. \tag{2.44}$$

Κατά τον υπολογισμό του E, λαμβάνεται υπόψη το ακριβές σχήμα των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης, και γίνεται η παραδοχή ότι η πυρηνογένεση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.

Η σχέση 2.42 ισχύει ανεξάρτητα από το ποιο είναι το ελέγχον στάδιο (μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη ή διάχυση των ιόντων στη διεπιφάνεια), και ανεξάρτητα από το σχήμα και τον προσανατολισμό των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης. Προκειμένου να αποσαφηνισθεί ο διακριτός ρόλος των βασικών διαδικασιών που εμπλέκονται στον καθορισμό του ρυθμού μεταβολής του όγκου, η σχέση 2.42 γράφεται ως εξής [54]:

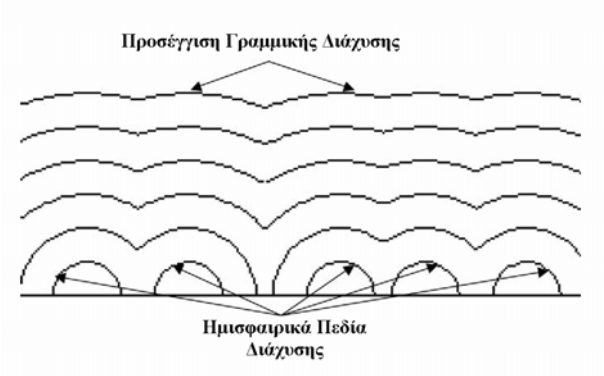
$$j = \frac{nF\rho}{M} \cdot \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}} \cdot \frac{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}{\mathrm{d}t} \,, \tag{2.45}$$

όπου R_{o} η ακτίνα της βάσης ενός κέντρου κρυσταλλικής ανάπτυξης, οποιασδήποτε γεωμετρίας, το οποίο σχηματίσθηκε τη χρονική στιγμή $t = 0$.

Ο όρος $\frac{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}{\mathrm{d}t}$ σχετίζεται με τον υιοθετούμενο τύπο κρυσταλλικής ανάπτυξης. Κατά τα αρχικά στάδια της ανάπτυξης του αποθέματος, στην περίπτωση που ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση, η μεταβολή της R_{o} συναρτήσει του χρόνου καθορίζεται από τις ακόλουθες δύο διεργασίες, οι οποίες πραγματοποιούνται ταυτόχρονα:

- Την προοδευτική μείωση με το χρόνο της βαθμίδας συγκέντρωσης των ιόντων που διαχέονται προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η διεργασία αυτή λαμβάνει χώρα ακόμα και αν αναπτύσσεται μόνο ένα, μεμονωμένο, κρυσταλλικό κέντρο, και οδηγεί σε προοδευτική ελάττωση του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης.
- Την επικάλυψη των ζωνών διάχυσης, η οποία οδηγεί σε περαιτέρω μείωση του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Στα αρχικά στάδια της ηλεκτροκρυστάλλωσης, πριν την επικάλυψη των ζωνών διάχυσης, τα κρυσταλλικά κέντρα αναπτύσσονται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, ενώ τροφοδοτούνται με ιόντα από μία ημισφαιρική βαθμίδα συγκέντρωσης. Με το πέρασμα του χρόνου, η επικάλυψη των ζωνών διάχυσης και η προοδευτική κάλυψη της επιφάνειας του ηλεκτροδίου από τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης, οδηγούν στη βαθμιαία μεταβολή του προφίλ της διάχυσης από ημισφαιρικό σε γραμμικό (βλ. Σχ. 2.22). Είναι προφανές ότι κατά τη διαμόρφωση και τη διατύπωση του όρου $\frac{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}{\mathrm{d}t}$ πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και οι δύο ανωτέρω διεργασίες.



Σχήμα 2.22 Σταδιακή μετατροπή της διάχυσης από ημισφαιρική σε γραμμική [54].

Στην περίπτωση γραμμικής ροής, όπου τα κατιόντα κινούνται μόνο προς την κατεύθυνση κάθετα προς την επιφάνεια του υποστρώματος, μέσω μίας γραμμικής βαθμίδας συγκέντρωσης, ισχύει ότι [54]:

$$\left(\frac{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{γραμ.}} = \gamma\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,, \tag{2.46}$$

όπου $\gamma = \dfrac{Mc_{\mathrm{o}}}{\rho}$ και D, c_{o} ο συντελεστής διάχυσης και η συγκέντρωση των κατιόντων στον κύριο όγκο του διαλύματος, αντίστοιχα.

Στην περίπτωση σφαιρικής ροής, όπου τα κατιόντα κινούνται ακτινικά προς τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης, μέσω μίας ημισφαιρικής βαθμίδας συγκέντρωσης, ισχύει ότι [54]:

$$\left(\frac{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{σφαιρ.}} = \left(\frac{1+\Psi}{2}\right)\left(\frac{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{γραμ.}}\,, \tag{2.47}$$

όπου $\Psi = \sqrt{1+\dfrac{2\pi}{\gamma}}$.

Εάν ληφθεί υπόψη η προοδευτική ελάττωση του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης, η οποία οφείλεται τόσο στη μείωση της βαθμίδας συγκέντρωσης των ιόντων, όσο και στην επικάλυψη των ζωνών διάχυσης, ο όρος $\dfrac{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}{\mathrm{d}t}$ δίνεται από τη σχέση [54]:

$$\frac{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}{\mathrm{d}t} \approx \gamma\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\left(\frac{1+\dfrac{(\Psi-1)\exp(-2\pi\gamma T)}{2}}{1+4\pi\gamma T\exp(-2\pi\gamma T)}\right), \tag{2.48}$$

όπου $T = DN_{\mathrm{o}}t$. Η εξαγωγή της σχέσης 2.48 βασίζεται στην υπόθεση ότι η σφαιρική ροή μετατρέπεται πλήρως σε γραμμική όταν, για προφανείς γεωμετρικούς λόγους, ολόκληρη η επιφάνεια του υποστρώματος καλυφθεί από τις βάσεις των αναπτυσσόμενων κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η σχέση 2.48 ανάγεται στις 2.47 και 2.46, για μικρούς και μεγάλους χρόνους, αντίστοιχα.

Ο όρος $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}$ σχετίζεται με το προτεινόμενο σχήμα των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης και μπορεί, σχετικά εύκολα, να διαμορφωθεί, θεωρώντας απλά γεωμετρικά σχήματα. Έτσι, στην περίπτωση που τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης έχουν σχήμα ορθών κυκλικών κώνων και σχηματίζουν γωνία επαφής θ με το υπόστρωμα, ο όρος $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}$ ισούται με το γινόμενο της $\tan\theta$ επί την κάλυψη του υποστρώματος από τα επίπεδα των βάσεων των αναπτυσσόμενων κώνων. Ωστόσο, η κάλυψη του υποστρώματος από N_{o} πυρήνες με κυκλική βάση, οι οποίοι σχηματίζονται ακαριαία κατά την έναρξη της ηλεκτροαπόθεσης, ισούται με $1-\exp(-\pi R_{\mathrm{o}}^2 N_{\mathrm{o}})$ [3,53]. Ως εκ τούτου, ο όρος $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}$ δίνεται από τη σχέση [54]:

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}} = \tan\theta\left[1-\exp(-\tau^2)\right], \tag{2.49}$$

όπου $\tau^2 = \pi R_{\mathrm{o}}^2 N_{\mathrm{o}}$.

Στην περίπτωση που τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης έχουν ημισφαιρικό σχήμα, ο όρος $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}$ εκφράζει την επιφάνεια του αποθέματος που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα, ανά μονάδα επιφανείας του υποστρώματος. Εάν θεωρηθεί ότι τα ημισφαιρικά κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης σχηματίζονται ακαριαία, ο όρος $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}}$ δίνεται από τη σχέση [37,54]:

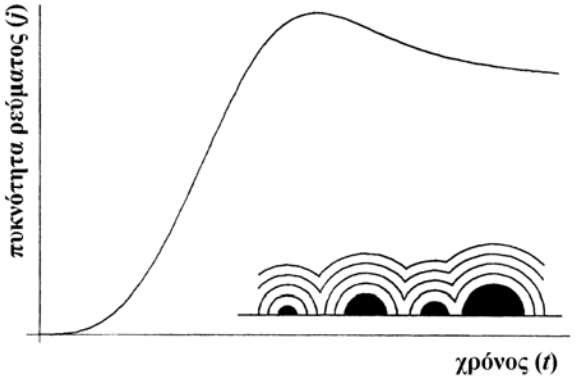
$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}R_{\mathrm{o}}} = 2\tau\exp(-\tau^2)\int_0^{\tau}\exp(s^2)\,\mathrm{d}s\,, \tag{2.50}$$

όπου $s^2 = \tau^2\frac{u^2}{t^2}$ και u ο χρόνος που απαιτείται ώστε ένα ημισφαιρικό κέντρο κρυσταλλικής ανάπτυξης να αποκτήσει ακτίνα vu.

Τέλος, θα πρέπει να τονισθεί ότι κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων της ανάπτυξης, ο ρυθμός με τον οποίο η επιφάνεια του ηλεκτροδίου τροφοδοτείται με ιόντα λόγω ημισφαιρικής διάχυσης είναι πολύ υψηλός. Συνήθως, δε, είναι μεγαλύτερος του ρυθμού μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Για το λόγο αυτό, κρίνεται αναγκαία η κατάστρωση ενός μοντέλου περιγραφής της κρυσταλλικής ανάπτυξης, όπου θα λαμβάνεται υπόψη η βαθμιαία μετάβαση του ελέγχου της διεργασίας από τη μεταφορά φορτίου στη διάχυση [54].

Παράρτημα 2.ΙΙ Βασικά Χαρακτηριστικά Μοντέλων Ανάπτυξης 3D Πυρήνων Διαφόρων Σχημάτων και Γεωμετριών

Μοντέλα τριδιάστατης ανάπτυξης με ελέγχον στάδιο τη μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη

Σχήμα πυρήνων	Ημισφαίρια [37,55–56]
Γενικευμένη εξίσωση CTT	
Ακαριαία πυρηνογένεση	$j = 2nFk \cdot \frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot t \exp\left(-\frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot t^2\right) \cdot \int_0^t \exp\left(\frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot u^2\right) \mathrm{d}u$. Για βραχυχρόνια διαστήματα: $j = \frac{2nFN_o \pi k^3 M^2}{\rho^2} \cdot t^2$.
Βαθμιαία πυρηνογένεση	$j = 3nFk \cdot \frac{AN_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \exp\left(-\frac{AN_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \cdot t^3\right) \cdot \int_0^t \left(t^2 - u^2\right) \exp\left[-\frac{AN_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \cdot \left(2u^3 - 3tu^2\right)\right] \mathrm{d}u$. Για βραχυχρόνια διαστήματα: $j = \frac{2nFAN_o \pi k^3 M^2}{3\rho^2} \cdot t^3$.
Σχόλια	– Ύπαρξη ενός μεγίστου (t_m, j_m) πριν τη μόνιμη κατάσταση: $t_m = \frac{1.502\rho}{kM\sqrt{\pi N_o}}$, $j_m \approx 1.285\, j_{t\to\infty}$ (ακαριαία), $t_m = 1.340 \cdot \left(\frac{3\rho^2}{AN_o \pi k^2 M^2}\right)^{\frac{1}{3}}$, $j_m \approx 1.332\, j_{t\to\infty}$ (βαθμιαία), όπου: $j_{t\to\infty} = nFk$. – Η γωνία επαφής μεταξύ των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης και του υποστρώματος είναι ίση με 90º, και η ανάπτυξη πραγματοποιείται με ίσους ρυθμούς παράλληλα και κάθετα προς την επιφάνεια του υποστρώματος [57–58]. – Οδηγεί σε τοπογραφία αλλαγής σχήματος (*shape–changing topography*) [43].
Γραφική παράσταση CTT	

Σχήμα πυρήνων	Σφαιρικά τμήματα [59]
Γενικευμένη εξίσωση CTT	
Ακαριαία πυρηνογένεση	$j = 2nFk' \cdot \frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \exp\left(-\frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot t^2\right) \cdot \int_0^t \left[t - (1-\alpha) \cdot \frac{u}{2}\right] \exp\left\{\frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot \left[\alpha u^2 + (1-\alpha) tu\right]\right\} \mathrm{d}u$, όπου: $\alpha = \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}$. Για βραχυχρόνια διαστήματα: $j \simeq \frac{2+\cos\theta}{1+\cos\theta} \cdot \frac{nFN_o \pi k^2 k' M^2}{\rho^2} \cdot t^2$.
Βαθμιαία πυρηνογένεση	$j = 3nFk' \cdot \frac{AN_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \exp\left(-\frac{AN_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \cdot t^3\right) \cdot \int_0^t \left[t^2 - \alpha u^2 - (1-\alpha) tu\right] \exp\left\{-\frac{AN_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \cdot \left[(1+3\alpha) \cdot \frac{u^3}{2} - 3\alpha tu^2 - \frac{3(1-\alpha) t^2 u}{2}\right]\right\} \mathrm{d}u$, και για βραχυχρόνια διαστήματα: $j \simeq \frac{2+\cos\theta}{1+\cos\theta} \cdot \frac{nFAN_o \pi k^2 k' M^2}{3\rho^2} \cdot t^3$.
Σχόλια	– Ύπαρξη ενός μεγίστου (t_m, j_m) πριν τη μόνιμη κατάσταση. – Καθώς τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης επικαλύπτονται, η ανάπτυξη περιορίζεται στη διεύθυνση κάθετα προς την επιφάνεια του υποστρώματος, οπότε: $j_{t\to\infty} = nFk'$. – Καθώς μειώνεται η γωνία επαφής, αμβλύνεται η κορυφή του μεγίστου. Μειώνεται, δηλαδή, ο λόγος $j_m / j_{t\to\infty}$, ο οποίος ποτέ δε γίνεται μικρότερος του 1.218 [58]. – Για $\theta = 90^o$ ($\alpha = 1$) προκύπτουν οι εξισώσεις για κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης ημισφαιρικού σχήματος. – Οδηγεί σε τοπογραφία αλλαγής σχήματος [43].

Σχήμα πυρήνων	Ημισφαιροειδή (ημιελλειψοειδή εκ περιστροφής: προκύπτουν από την περιστροφή του 1/4 μίας έλλειψης γύρω από έναν άξονα) [39,57,60]
Γενικευμένη εξίσωση CTT	$j = 2nFk\varepsilon \cdot \frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \exp\left[-\frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot t^2 + 2 \cdot \frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2 A^2} \cdot (At-1)\right]$ $\times \int_0^t \left\{ t - \frac{1}{A} - \frac{Au-1}{A} \exp\left[-A(t-u)\right] \right\} \exp\left\{ \frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot u^2 - 2 \cdot \frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2 A^2} \cdot (Au-1) \exp\left[-A(t-u)\right] \right\} \mathrm{d}u$, όπου: $\varepsilon = \frac{k'}{k}$.
Ακαριαία πυρηνογένεση	$j = 2nFk\varepsilon \cdot \frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot t \exp\left(-\frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot t^2\right) \cdot \int_0^t \exp\left(\frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot u^2\right) \mathrm{d}u$, όταν: $\frac{A}{k\sqrt{N_o}} \geq 76 \frac{M}{\rho}$. Για βραχυχρόνια διαστήματα: $j = 2nFk\varepsilon \cdot \frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2} \cdot t^2$.
Βαθμιαία πυρηνογένεση	$j = 3nFk\varepsilon \cdot \frac{AN_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \exp\left(-\frac{AN_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \cdot t^3\right) \cdot \int_0^t \left(t^2 - u^2\right) \exp\left[-\frac{AN_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \cdot \left(2u^3 - 3tu^2\right)\right] \mathrm{d}u$, όταν: $\frac{A}{k\sqrt{N_o}} \leq \frac{M}{20\rho}$. Για βραχυχρόνια διαστήματα: $j = 2nFk\varepsilon \cdot \frac{AN_o \pi k^2 M^2}{3\rho^2} \cdot t^3$.
Σχόλια	– Ύπαρξη ενός μεγίστου (t_m, j_m) πριν τη μόνιμη κατάσταση, το οποίο έχει τα ίδια χαρακτηριστικά με αυτό του μοντέλου των πυρήνων ημισφαιρικού σχήματος, ανεξάρτητα από την τιμή της εκκεντρότητας ε. Η τιμή της πυκνότητας ρεύματος στη μόνιμη κατάσταση ($j_{t\to\infty}$) ισούται με nFk' . – Ανάλογα με το ρυθμό πυρηνογένεσης, τη χρονική στιγμή t_m αναμένεται να έχει καλυφθεί το 89.5%–90.8% της επιφάνειας του υποστρώματος από το σχηματιζόμενο απόθεμα. – Η γωνία επαφής μεταξύ των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης και του υποστρώματος είναι ίση με 90º [25]. – Για $\varepsilon = 1$, προκύπτουν οι εξισώσεις για κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης ημισφαιρικού σχήματος. – Για $\varepsilon \to \infty$, πρακτικά λαμβάνει χώρα μονοδιάστατη κατακόρυφη ανάπτυξη και προκύπτουν βελονοειδή αποθέματα. – Για $\varepsilon \to 0$, πρακτικά λαμβάνει χώρα διδιάστατη οριζόντια ανάπτυξη και προκύπτουν αποθέματα με μορφή δίσκων. – Οδηγεί σε τοπογραφία αλλαγής σχήματος [43].

Σχήμα πυρήνων	Παραβολοειδή (προκύπτουν από την περιστροφή μίας παραβολής, της οποίας η κορυφή βρίσκεται στον άξονα *y*, κατά 180º γύρω από τον άξονα *y*) [25]
Γενικευμένη εξίσωση CTT	$j = nFk' \cdot \int_0^t \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} \exp(-E)\,\mathrm{d}u$, όπου: $E = \tau^2 - \tau s - \frac{2\tau - s}{\lambda} + \frac{2}{\lambda^2} - \frac{2-\lambda s}{\lambda^2}\exp[-\lambda(\tau - s)]$ $\tau = t\sqrt{P}$ $s = u\sqrt{P}$ $\lambda = \frac{A}{\sqrt{P}}$ $P = \frac{N_o \pi k^2 M^2}{\rho^2}$
Ακαριαία πυρηνογένεση	Θεωρείται ότι ισχύει για: $\lambda \geq 45 \Rightarrow \frac{A}{k\sqrt{N_o}} \geq 80\frac{M}{\rho}$.
Βαθμιαία πυρηνογένεση	Θεωρείται ότι ισχύει για: $\lambda \leq 0.03 \Rightarrow \frac{A}{k\sqrt{N_o}} \leq \frac{M}{20\rho}$.
Σχόλια	– Ύπαρξη ενός μεγίστου (t_m, j_m) πριν τη μόνιμη κατάσταση. Στην περίπτωση της ακαριαίας πυρηνογένεσης, το μέγιστο εμφανίζεται όταν έχει καλυφθεί το 77% του υποστρώματος από το απόθεμα. Στην περίπτωση της βαθμιαίας πυρηνογένεσης, το μέγιστο εμφανίζεται όταν έχει καλυφθεί το 90% του υποστρώματος από το απόθεμα. – Η γωνία επαφής (θ) μεταξύ των κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης και του υποστρώματος μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ $0º \leq \theta < 90º$. Η μορφή των CTT είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη της γωνίας επαφής, για $\theta \leq 60º$. – Ο λόγος $j_m / j_{t\to\infty}$ εξαρτάται ελάχιστα από το ρυθμό πυρηνογένεσης, και είναι περίπου ίσος με 1.244. Φαίνεται, δε, ότι μεγαλώνει για γωνίες επαφής κοντά στις 90º. – Οδηγεί σε τοπογραφία αλλαγής σχήματος [43].

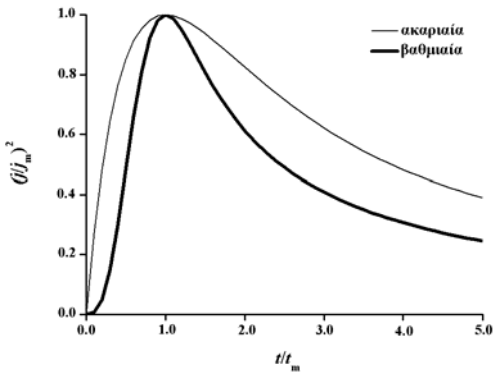
Σχήμα πυρήνων	Υπερβολοειδή (προκύπτουν από την περιστροφή μίας υπερβολής γύρω από τον ένα εκ των δύο αξόνων συμμετρίας της) [43]
Γενικευμένη εξίσωση CTT	$j = nFk' \cdot \int_0^t \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} \exp(-E)\mathrm{d}u$, όπου: $E = w^2(\tau,s) - 2\int_0^{w(\tau,s)} \exp\left[-\lambda(\tau-\tau_\mathrm{g})\right] w\mathrm{d}w$ $w(\tau,s) = \left[\tau^2 + (2\kappa-1)s^2 - 2\kappa s\tau\right]^{1/2}$ $\tau_\mathrm{g} = \kappa s + [(1-\kappa)^2 s^2 + w^2]^{1/2}$ $\kappa = \frac{\frac{k'}{k}}{\tan\theta}$ $\tan\theta = \frac{2\cdot\frac{k'}{k}\cdot\tan^2\alpha}{\tan^2\alpha + \left(\frac{k'}{k}\right)^2}$ $\tau_\mathrm{g} = t_\mathrm{g}\sqrt{P}$ α: η γωνία των ασύμπτωτων της υπερβολής από την περιστροφή της οποίας προέκυψε το υπερβολοειδές, με τον άξονα x t_g: ο ελάχιστος χρόνος για τον οποίο θα πρέπει να επιτρέπεται στα κρυσταλλικά κέντρα να αναπτύσσονται, αν πρόκειται να προσεγγίσουν το σημείο P (βλ. Σχ. 2.21) σε χρόνο t
Ακαριαία πυρηνογένεση	$E_{\text{ακαριαία}} = w^2(\tau,s)$. Θεωρείται ότι ισχύει για: $\lambda \geq 45 \Rightarrow \frac{A}{k\sqrt{N_\mathrm{o}}} \geq 80\frac{M}{\rho}$.
Βαθμιαία πυρηνογένεση	$E_{\text{βαθμιαία}} = 2\lambda \cdot \int_0^{w(\tau,s)} (\tau-\tau_\mathrm{g}) w\mathrm{d}w$. Θεωρείται ότι ισχύει για: $\lambda \leq 0.03 \Rightarrow \frac{A}{k\sqrt{N_\mathrm{o}}} \leq \frac{M}{20\rho}$.
Σχόλια	– Ύπαρξη ενός μεγίστου (t_m, j_m) πριν τη μόνιμη κατάσταση. – Η μορφή των CTT εξαρτάται μόνο από την παράμετρο κ. – Για κ = 1.0 προκύπτουν οι σχέσεις $w(\tau,s) = \tau - s$ και $\tau_\mathrm{g} = w + s$, οι οποίες ισχύουν στην περίπτωση που τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης έχουν σχήμα ορθού κυκλικού κώνου. – Για κ = 0.5 προκύπτουν οι σχέσεις $w(\tau,s) = (\tau^2 - \tau s)^{1/2}$ και $\tau_\mathrm{g} = [s + (s^2 + 4w^2)^{1/2}]/2$, οι οποίες ισχύουν στην περίπτωση που τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης έχουν σχήμα παραβολοειδούς. – Για κ = 0 προκύπτουν οι σχέσεις $w(\tau,s) = (\tau^2 - s^2)^{1/2}$ και $\tau_\mathrm{g} = (w^2 + s^2)^{1/2}$, οι οποίες ισχύουν στην περίπτωση που τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης έχουν σχήμα ημισφαιροειδούς. – Οδηγεί σε τοπογραφία αλλαγής σχήματος [54].

Μοντέλα τριδιάστατης ανάπτυξης με ελέγχον στάδιο τη διάχυση

Σχήμα πυρήνων	Ημισφαίρια [31]
Γενικευμένη εξίσωση CTT	
Ακαριαία πυρηνογένεση	$j = \frac{nFN_o \pi (2Dc_o)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} \cdot \left[1 - \exp(-\frac{nF}{RT} \cdot \eta)\right]^{3/2} \cdot t^{1/2}$
Βαθμιαία πυρηνογένεση	
Σχόλια	– Για πολύ μικρούς χρόνους, η αλληλεπίδραση των πεδίων διάχυσης των γειτονικών κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης θεωρείται αμελητέα. Στην περίπτωση αυτή, τα χαρακτηριστικά των πειραματικών CTT συχνά αλλοιώνονται, λόγω ρευμάτων που οφείλονται σε φόρτιση της διπλοστιβάδας ή/και σε σχηματισμό προσατόμων του μετάλλου [7].

Σχήμα πυρήνων	Ημισφαίρια [61–62]
Γενικευμένη εξίσωση CTT	$j = nFDc_{\mathrm{o}} \cdot 2\pi \left(\dfrac{2MDc_{\mathrm{o}}}{\rho} \right)^{1/2} \cdot N_{\mathrm{o}} t^{1/2} \Phi$, όπου: $\Phi = 1 - \dfrac{\mathrm{e}^{-At}}{(At)^{1/2}} \cdot \int_0^{(At)^{1/2}} \mathrm{e}^{\lambda^2} \mathrm{d}\lambda$.
Ακαριαία πυρηνογένεση	Ισχύει όταν $At \geq 20$, οπότε $\Phi \to 1$ και $j = nFDc_{\mathrm{o}} \cdot 2\pi \left(\dfrac{2MDc_{\mathrm{o}}}{\rho} \right)^{1/2} \cdot N_{\mathrm{o}} t^{1/2}$.
Βαθμιαία πυρηνογένεση	Ισχύει όταν $At \leq 0.2$, οπότε $\Phi \to \dfrac{2At}{3}$ και $j = nFDc_{\mathrm{o}} \cdot 2\pi \left(\dfrac{2MDc_{\mathrm{o}}}{\rho} \right)^{1/2} \cdot \dfrac{2AN_{\mathrm{o}}}{3} \cdot t^{3/2}$.
Σχόλια	– Δε λαμβάνεται υπόψη η επικάλυψη των ζωνών διάχυσης. – Η τιμή της πυκνότητας ρεύματος που προκύπτει από τη γενικευμένη εξίσωση ισούται με το γινόμενο της τιμής της πυκνότητας ρεύματος που προκύπτει από την εξίσωση για την ακαριαία πυρηνογένεση επί τη συνάρτηση Φ, η οποία εκφράζει την «υστέρηση» της πυκνότητας ρεύματος λόγω του χαμηλού ρυθμού πυρηνογένεσης.

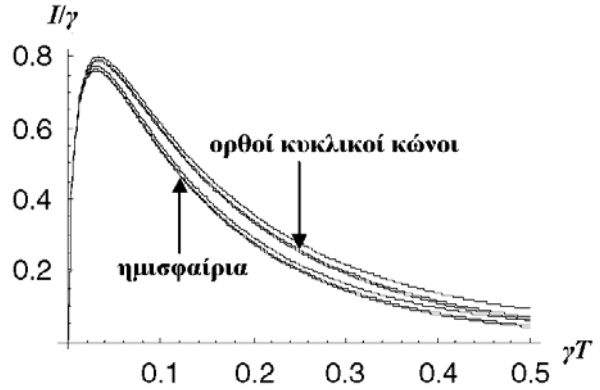
Σχήμα πυρήνων	Ημισφαίρια [21,23]
Γενικευμένη εξίσωση CTT	
Ακαριαία πυρηνογένεση	$j = \frac{nFD^{1/2}c_o}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \left[1 - \exp\left(-N_o \pi k D t\right)\right]$, όπου: $k = \left(\frac{8\pi c_o M}{\rho}\right)^{1/2}$ (αδιάστατη ποσότητα).
Βαθμιαία πυρηνογένεση	$j = \frac{nFD^{1/2}c_o}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{AN_o \pi k' D t^2}{2}\right)\right]$, όπου: $k' = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{8\pi c_o M}{\rho}\right)^{1/2}$ (αδιάστατη ποσότητα).
Σχόλια	– Λαμβάνεται υπόψη η επικάλυψη των ζωνών διάχυσης. – Γίνεται η παραδοχή ότι η επιφανειακή συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών ειδών είναι μηδενική. Τούτο είναι αληθές για σχετικά μεγάλες υπερτάσεις. – Προκειμένου να επιλυθεί μαθηματικά το διαστατικό πρόβλημα που προκύπτει από το γεγονός ότι, αν και η πυρηνογένεση λαμβάνει χώρα πάνω σε μία επίπεδη ηλεκτροδιακή επιφάνεια, εντούτοις η ανάπτυξη των πυρήνων και η διάχυση των ηλεκτροαποτιθέμενων χημικών ειδών εκτείνεται στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη, γίνεται η θεώρηση μίας «ισοδύναμης» επίπεδης επιφάνειας, προς την οποία μεταφέρεται – με γραμμική διάχυση – η ίδια ποσότητα υλικού με αυτή που θα μεταφερόταν – μέσω σφαιρικής διάχυσης – προς ένα ημισφαιρικό κέντρο κρυσταλλικής ανάπτυξης. Με τον τρόπο αυτό, η επικάλυψη των ζωνών διάχυσης των μεμονωμένων πυρήνων ανάγεται σ' ένα διδιάστατο πρόβλημα, το οποίο επιλύεται με εφαρμογή του θεωρήματος Avrami [26]. Σύμφωνα με μία άλλη προσέγγιση [55], η επικάλυψη των γειτονικών κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης σε απόσταση h από το υπόστρωμα μελετάται θεωρώντας μία λεπτή λωρίδα πλάτους dh. Το πραγματικό εμβαδό της διδιάστατης προβολής αυτής της λωρίδας στην επίπεδη επιφάνεια του υποστρώματος προκύπτει με εφαρμογή του θεωρήματος Avrami. Ο πραγματικός όγκος των επικαλυμμένων ημισφαιρικών κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης υπολογίζεται με ολοκλήρωση ως προς h, και η πυκνότητα ρεύματος εξάγεται με εφαρμογή του νόμου του Faraday. – Εμφανίζεται μέγιστο (t_m, j_m), το οποίο οφείλεται στην επικάλυψη των γειτονικών ζωνών διάχυσης. – Η αρχική αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, έως την εμφάνιση του μεγίστου, αντιστοιχεί σε μία αύξηση της ηλεκτρενεργής περιοχής, όπου μεμονωμένοι πυρήνες αναπτύσσονται σε μέγεθος και νέοι πυρήνες σχηματίζονται [45,63]. – Σε μικρούς χρόνους, οι μεταβατικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος–χρόνου προσομοιάζουν με αυτές που προβλέπονται για την ανάπτυξη κρυσταλλικών κέντρων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους [7]. – Σε μεγάλους χρόνους προσεγγίζεται η τιμή $j = \frac{nFD^{1/2}c_o}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$ (εξίσωση Cottrell), η οποία αντιστοιχεί στην οριακή πυκνότητα ρεύματος διάχυσης σε επίπεδη επιφάνεια [7]. Στην περίπτωση αυτή, η συμπεριφορά των ηλεκτροχημικών συστημάτων όπου πραγματοποιείται βαθμιαία πυρηνογένεση προσομοιάζει με αυτή των συστημάτων όπου λαμβάνει χώρα ακαριαία πυρηνογένεση. Καθώς αναπτύσσονται οι ζώνες διάχυσης, το ποσοστό της επιφάνειας του υποστρώματος που παραμένει ακάλυπτο συνεχώς ελαττώνεται. Έτσι, ένας πυρήνας που δημιουργείται σε κάποια θέση που έχει ήδη καλυφθεί από την περίμετρο μίας ζώνης διάχυσης, δε συνεισφέρει στην παρατηρούμενη πυκνότητα ρεύματος. – Γύρω από ένα κέντρο κρυσταλλικής ανάπτυξης, δημιουργείται μία ζώνη αποκλεισμού της περαιτέρω πυρηνογένεσης, λόγω τοπικής παραμόρφωσης του ηλεκτρικού πεδίου [64]. Το πλήθος των πυρήνων που παρατηρούνται σε μεγάλους χρόνους, όταν, δηλαδή, σχεδόν ολόκληρη η επιφάνεια του υποστρώματος έχει καλυφθεί από τις ζώνες αποκλεισμού της πυρηνογένεσης, δίνεται από τη σχέση $N_{sat} = \left(\frac{AN_o}{2k'D}\right)^{1/2}$. – Σύμφωνα με τον Abyaneh [54], στο παρόν μοντέλο περιγράφεται η ανάπτυξη πυρήνων με σχήμα ορθών κυκλικών κώνων, και όχι ημισφαιρίων. Ο ρυθμός ανάπτυξης των πυρήνων δίνεται από τη σχέση $\frac{dR_o}{dt} = \frac{\left(\frac{8\pi c_o M}{\rho}\right)^{1/4} \cdot D^{1/2}}{2t^{1/2}}$, και η γωνία επαφής τους με το υπόστρωμα υπολογίζεται με αντικατάσταση στον τύπο

	$\theta = \tan^{-1}\left[2\cdot\left(\frac{c_o M}{\pi\rho}\right)^3\right]^{1/4}$. Εάν δοθούν στα c_o, M και ρ ρεαλιστικές τιμές, προκύπτει ότι οι σχηματιζόμενοι κώνοι έχουν ύψος πολύ μικρότερο – τουλάχιστον 1000 φορές – από τη γραμμική διάσταση της βάσης τους. Για παράδειγμα, αντικαθιστώντας τις τιμές c_o = 1.30 mol L^{-1}, M = 65.37 g mol^{-1} και ρ = 7.14 g cm^{-3}, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, προκύπτει ότι η γωνία επαφής των αναπτυσσόμενων πυρήνων με το υπόστρωμα ισούται με 1.04º.
Σχέσεις που προκύπτουν από την ανάλυση του εμφανιζόμενου μεγίστου	Ακαριαία πυρηνογένεση: $t_m = \frac{1.2564}{N_o \pi k D}$ $j_m = 0.6382 nFDc_o(kN_o)^{1/2}$ $j_m^2 t_m = 0.1629(nFc_o)^2 D$ $\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m}\cdot\left\{1-\exp\left[-1.2564\cdot(t/t_m)\right]\right\}^2$ Βαθμιαία πυρηνογένεση: $t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_o \pi k' D}\right)^{1/2}$ $j_m = 0.4615 nFD^{3/4} c_o (k'AN_o)^{1/4}$ $j_m^2 t_m = 0.2598(nFc_o)^2 D$ $\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m}\cdot\left\{1-\exp\left[-2.3367\cdot(t/t_m)^2\right]\right\}^2$
Αδιάστατες καμπύλες	

Σχήμα πυρήνων	Ημισφαίρια [20]
Γενικευμένη εξίσωση CTT	$j = \frac{nFD^{1/2}c_o}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \left\{1 - \exp\left[-N_o \pi k D \cdot \left(t - \frac{1-e^{-At}}{A}\right)\right]\right\}$, όπου: $k = \left(\frac{8\pi c_o M}{\rho}\right)^{1/2}$ (αδιάστατη ποσότητα).
Ακαριαία πυρηνογένεση	Ισχύει όταν $\frac{N_o \pi k D}{A} \to 0$. Η εξίσωση της CTT συμπίπτει με αυτή του προηγούμενου μοντέλου των Scharifker, Hills et al. [21,23].
Βαθμιαία πυρηνογένεση	Ισχύει όταν $\frac{N_o \pi k D}{A} \to \infty$. Η εξίσωση της CTT συμπίπτει με αυτή του προηγούμενου μοντέλου των Scharifker, Hills et al. [21,23].
Σχόλια	– Πρόκειται για το μοντέλο με τις περισσότερες αναφορές σε μελέτες που σχετίζονται με την εξαγωγή πληροφοριών για την κινητική της ηλεκτροκρυστάλλωσης από ανάλυση CTT [54]. – Η προσέγγιση που ακολουθείται έχει πολλές ομοιότητες με αυτή του προηγούμενου μοντέλου των Scharifker, Hills et al. [21,23]. Το βασικό, όμως, σημείο της παρούσας προσέγγισης είναι ότι η ζώνη διάχυσης που δημιουργείται γύρω από κάποιο πυρήνα, αρχίζει να αναπτύσσεται τη χρονική στιγμή που πρωτοσχηματίζεται ο συγκεκριμένος πυρήνας. Έτσι, οι ζώνες διάχυσης δύο πυρήνων που δημιουργήθηκαν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, θα έχουν διαφορετική ακτίνα, αλλά και διαφορετικό ύψος [62]. Πιο παραστατικά: Κάθε πυρήνας βρίσκεται στο κέντρο της κάτω βάσης ενός υποθετικού κυλίνδρου διάχυσης με ακτίνα r_d και ύψος δ, το οποίο αντιστοιχεί στην απόσταση από το υπόστρωμα έως εκεί όπου η συγκέντρωση προσεγγίζει την τιμή c_o. Ο υπολογισμός των r_d και δ βασίζεται στην παραδοχή ότι η ποσότητα υλικού που μεταφέρεται – μέσω σφαιρικής διάχυσης – προς έναν ημισφαιρικό πυρήνα ισούται με την ποσότητα υλικού που μεταφέρεται – με γραμμική διάχυση – μέσω μίας κάθετης τομής του υποθετικού κυλίνδρου. Η προβολή του κυλίνδρου διάχυσης κάθε πυρήνα στην επιφάνεια του υποστρώματος αποτελεί μία διδιάστατη ζώνη διάχυσης. Η ακτίνα του υποθετικού κυλίνδρου διάχυσης δίνεται από τη σχέση $r_d(t) = (kDt)^{1/2}$. Ο κύλινδρος διάχυσης κάθε πυρήνα αρχίζει να αναπτύσσεται τη χρονική στιγμή που δημιουργείται ο συγκεκριμένος πυρήνας, και ως εκ τούτου, διάφοροι κύλινδροι έχουν διαφορετικά ύψη. Η πυκνότητα ρεύματος υπολογίζεται από την εξίσωση Cottrell για διδιάστατη διάχυση, λαμβάνοντας υπόψη το κλάσμα της επιφάνειας του υποστρώματος που έχει καλυφθεί από διδιάστατες ζώνες διάχυσης, το οποίο υπολογίζεται με εφαρμογή του θεωρήματος Avrami [62]. – Εμφανίζεται μέγιστο (t_m, j_m). – Προβλέπονται οι σωστές τιμές πυκνότητας ρεύματος για πολύ μεγάλους χρόνους (εξίσωση Cottrell), αλλά δεν προκύπτουν οι αναμενόμενες τιμές για πολύ μικρούς χρόνους, όταν δεν έχει γίνει επικάλυψη [61–62]. Η ανακολουθία αυτή αποδόθηκε στο γεγονός ότι τίθεται εν αμφιβόλω η εφαρμογή του θεωρήματος Avrami, μετά την προβολή των κυλίνδρων διάχυσης διαφορετικού ύψους στην επιφάνεια του υποστρώματος. Σύμφωνα με τους Sluyters-Rehbach et al. [61], στην περίπτωση της διδιάστατης διάχυσης, η συγκέντρωση της ηλεκτρενεργής ουσίας πρέπει να είναι συνάρτηση μόνο της κάθετης απόστασης από το υπόστρωμα, ενώ στο παρόν μοντέλο επιτρέπεται η ύπαρξη βαθμίδας συγκέντρωσης στην ακτινική διεύθυνση. – Σύμφωνα με τον Abyaneh [54], στο παρόν μοντέλο περιγράφεται η ανάπτυξη πυρήνων με σχήμα ορθών κυκλικών κώνων, και όχι ημισφαιρίων.
Σχέσεις που προκύπτουν από την ανάλυση του εμφανιζόμενου μεγίστου	Ακαριαία πυρηνογένεση: $t_m = \frac{1.2564}{N_o \pi k D}$ $\frac{j_m t_m^{1/2}}{\frac{nFD^{1/2}c_o}{\pi^{1/2}}} = 0.7153$ Βαθμιαία πυρηνογένεση: $t_m = \left(\frac{4.6733}{A N_o \pi k D}\right)^{1/2}$ $\frac{j_m t_m^{1/2}}{\frac{nFD^{1/2}c_o}{\pi^{1/2}}} = 0.9034$

Σχήμα πυρήνων	Ημισφαίρια [61–62]
Γενικευμένη εξίσωση CTT	$j = \frac{nFD^{1/2}c_{\mathrm{o}}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \cdot \left\{1 - \exp\left[-2\pi\left(\frac{2MDc_{\mathrm{o}}}{\rho}\right)^{1/2} \cdot N_{\mathrm{o}} \cdot (\pi Dt)^{1/2} \cdot t^{1/2}\Phi\right]\right\}$, όπου: $\Phi = 1 - \frac{\mathrm{e}^{-At}}{(At)^{1/2}} \cdot \int_0^{(At)^{1/2}} \mathrm{e}^{\lambda^2}\,\mathrm{d}\lambda$.
Ακαριαία πυρηνογένεση	
Βαθμιαία πυρηνογένεση	
Σχόλια	– Η προσέγγιση που ακολουθείται έχει πολλές ομοιότητες με αυτή του προηγούμενου μοντέλου των Scharifker και Mostany [20]. Το βασικό, όμως, σημείο της παρούσας προσέγγισης είναι ότι το ύψος δ όλων των υποθετικών κυλίνδρων διάχυσης είναι το ίδιο, ανεξάρτητα από το ρυθμό σχηματισμού των πυρήνων, και ισούται με το πάχος Cottrell της στιβάδας διάχυσης, $\delta(t) = (\pi Dt)^{1/2}$. Στην περίπτωση, λοιπόν, που ο ρυθμός πυρηνογένεσης είναι βραδύς, το ύψος του υποθετικού κυλίνδρου διάχυσης ενός πυρήνα που σχηματίσθηκε σε ύστερο χρόνο είναι υπερεκτιμημένο, με αποτέλεσμα να είναι μεγάλη η ισοδύναμη επιφάνεια της διδιάστατης ζώνης διάχυσης. Ως εκ τούτου, υπερεκτιμάται το κλάσμα της επιφάνειας του υποστρώματος που έχει καλυφθεί, με συνέπεια την πρόβλεψη της εμφάνισης μεγίστου (t_{m}, j_{m}) σε πολύ μικρούς χρόνους. – Η πυκνότητα ρεύματος υπολογίζεται από την εξίσωση Cottrell για διδιάστατη διάχυση, λαμβάνοντας υπόψη το κλάσμα της επιφάνειας του υποστρώματος που έχει καλυφθεί από διδιάστατες ζώνες διάχυσης, το οποίο υπολογίζεται με εφαρμογή του θεωρήματος Avrami. – Προβλέπονται οι σωστές τιμές πυκνότητας ρεύματος τόσο για πολύ μεγάλους, όσο και για πολύ μικρούς χρόνους, όταν δεν έχει γίνει επικάλυψη. – Η συνάρτηση Φ εκφράζει την «υστέρηση» της πυκνότητας ρεύματος λόγω του χαμηλού ρυθμού πυρηνογένεσης, όταν δεν έχει γίνει επικάλυψη.

Σχήμα πυρήνων	Ημισφαίρια [62]
Γενικευμένη εξίσωση CTT	$j = \dfrac{nFD^{1/2}c_{\mathrm{o}}}{\pi^{1/2}t^{1/2}\cdot\left(1-\dfrac{1-e^{-At}}{At}\right)}\cdot\Phi\cdot\left\{1-\exp\left[-2\pi\left(\dfrac{2MDc_{\mathrm{o}}}{\rho}\right)^{1/2}\cdot N_{\mathrm{o}}\cdot(\pi Dt)^{1/2}\cdot t^{1/2}\cdot\left(1-\dfrac{1-e^{-At}}{At}\right)\right]\right\}$, όπου: $\Phi = 1-\dfrac{\mathrm{e}^{-At}}{(At)^{1/2}}\cdot\int_0^{(At)^{1/2}}\mathrm{e}^{\lambda^2}\mathrm{d}\lambda$.
Ακαριαία πυρηνογένεση	
Βαθμιαία πυρηνογένεση	
Σχόλια	– Η στιβάδα διάχυσης θεωρείται ομοιόμορφη, και δεν προβλέπεται η ύπαρξη βαθμίδας συγκέντρωσης στην ακτινική διεύθυνση. Το πάχος της στιβάδας διάχυσης δεν είναι συνάρτηση μόνο του χρόνου, αλλά και της σταθεράς του ρυθμού πυρηνογένεσης [65]. Ως εκ τούτου, δεν πρέπει να χρησιμοποιείται η εξίσωση Cottrell για διδιάστατη διάχυση, καθώς έχει ως μόνη μεταβλητή το χρόνο. Αντ' αυτής, χρησιμοποιείται η σχέση $j = nFDc_{\mathrm{o}}\cdot\dfrac{1}{\bar{\delta}}\cdot\theta$, όπου $\bar{\delta}$ το πάχος της ομοιόμορφης στιβάδας διάχυσης στην περίπτωση της επικάλυψης, και θ το κλάσμα της επιφάνειας του υποστρώματος που έχει καλυφθεί από ζώνες διάχυσης. Στην πραγματικότητα, η στιβάδα διάχυσης είναι ομοιόμορφη μόνο όταν η επιφάνεια του υποστρώματος καλύπτεται πλήρως ($\theta \to 1$). Ωστόσο, στο πλαίσιο της θεώρησης διδιάστατων ζωνών διάχυσης, είναι εύλογο να υποτεθεί ότι η στιβάδα διάχυσης, στην περίπτωση της επικάλυψης, είναι πάντοτε ομοιόμορφη. – Το πάχος της ομοιόμορφης στιβάδας διάχυσης δίνεται από τη σχέση: $\bar{\delta} = \dfrac{(\pi Dt)^{1/2}\cdot\left(1-\dfrac{1-e^{-At}}{At}\right)}{\Phi}$. Στην περίπτωση της ακαριαίας πυρηνογένεσης $\bar{\delta}(t) = (\pi Dt)^{1/2}$, ενώ στην περίπτωση της βαθμιαία πυρηνογένεσης $\bar{\delta}(t) = \dfrac{3}{4}\cdot(\pi Dt)^{1/2}$. – Εμφανίζεται μέγιστο (t_{m}, j_{m}), όπου η τιμή της πυκνότητας ρεύματος είναι μεγαλύτερη από αυτήν που προβλέπεται από την εξίσωση Cottrell. Ακολουθεί ελάττωση της πυκνότητας ρεύματος, η οποία, τελικά, προσεγγίζει την προβλεπόμενη από την εξίσωση Cottrell τιμή, με ρυθμό που εξαρτάται από την τιμή της σταθεράς του ρυθμού πυρηνογένεσης. – Προβλέπονται οι σωστές τιμές πυκνότητας ρεύματος τόσο για πολύ μεγάλους, όσο και για πολύ μικρούς χρόνους, όταν δεν έχει γίνει επικάλυψη. – Στην περίπτωση της ακαριαίας πυρηνογένεσης, όπου όλοι οι πυρήνες σχηματίζονται την ίδια στιγμή και οι υποθετικοί κύλινδροι διάχυσής τους έχουν ίδιο ύψος, τα μοντέλα των Scharifker και Mostany [20], Heerman et al. [62] και Sluyters-Rehbach et al. [61] οδηγούν στις ίδιες τιμές πυκνότητας ρεύματος. – Στην περίπτωση της βαθμιαίας πυρηνογένεσης, η τιμή της πυκνότητας ρεύματος που προκύπτει από την εφαρμογή του μοντέλου των Heerman et al. [62] είναι κατά 4/3 φορές μεγαλύτερη από αυτή που προβλέπεται από το μοντέλο των Scharifker και Mostany [20].

Σχήμα πυρήνων	Ορθοί κυκλικοί κώνοι [54]	Ημισφαίρια [54]
Γενικευμένη εξίσωση CTT		
Ακαριαία πυρηνογένεση	$j \approx \frac{nF\rho}{M} \cdot \tan\theta \cdot \left[1-\exp(-2\pi\gamma T)\right] \cdot \gamma \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[\frac{1+\frac{(\Psi-1)\exp(-2\pi\gamma T)}{2}}{1+4\pi\gamma T\exp(-2\pi\gamma T)} \right]$	$j \approx \frac{nF\rho}{M} \cdot 2\sqrt{2\pi\gamma T}\exp(-2\pi\gamma T) \cdot \gamma \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[\frac{1+\frac{(\Psi-1)\exp(-2\pi\gamma T)}{2}}{1+4\pi\gamma T\exp(-2\pi\gamma T)} \right] \int_0^{\sqrt{2\pi\gamma T}} \exp(s^2)\,\mathrm{d}s$
	(για τους συμβολισμούς βλ. Παράρτημα 2.Ι)	
Βαθμιαία πυρηνογένεση		
Σχόλια	– Λαμβάνεται υπόψη η επικάλυψη των ζωνών διάχυσης, η οποία, σε συνδυασμό με την προοδευτική κάλυψη της επιφάνειας του ηλεκτροδίου από τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης, οδηγεί στη βαθμιαία μεταβολή του προφίλ της διάχυσης από ημισφαιρικό σε γραμμικό.	
	– Στην περίπτωση που $\theta = \frac{\pi}{4} \Rightarrow \tan\theta = 1$:	
	$I \approx \frac{\gamma}{\sqrt{T}} \cdot \left[1-\exp(-2\pi\gamma T)\right] \cdot \left[\frac{1+\frac{(\Psi-1)\exp(-2\pi\gamma T)}{2}}{1+4\pi\gamma T\exp(-2\pi\gamma T)} \right]$	$I \approx 2\gamma \cdot \sqrt{2\pi\gamma}\exp(-2\pi\gamma T) \cdot \left[\frac{1+\frac{(\Psi-1)\exp(-2\pi\gamma T)}{2}}{1+4\pi\gamma T\exp(-2\pi\gamma T)} \right] \int_0^{\sqrt{2\pi\gamma T}} \exp(s^2)\,\mathrm{d}s$
	όπου: $I = \frac{Mj\sqrt{\pi}}{nF\rho D\sqrt{N_o}}$.	
	– Και στις δύο περιπτώσεις, η πυκνότητα ρεύματος εξαρτάται, μέσω του γ, από τη συγκέντρωση των κατιόντων στον κύριο όγκο του διαλύματος. Προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά των CTT σε διάφορες συγκεντρώσεις, είναι χρήσιμη η κατασκευή διαγραμμάτων I/γ *vs.* γT.	
		Το σχήμα των καμπυλών είναι περίπου ίδιο και στις δύο περιπτώσεις. Το εμβαδό κάτω από τις καμπύλες παραμένει περίπου σταθερό, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Στις καμπύλες που περιγράφουν την ανάπτυξη πυρήνων ημισφαιρικού σχήματος, το μέγιστο εμφανίζεται λίγο νωρίτερα σε σχέση με τις καμπύλες που περιγράφουν την ανάπτυξη πυρήνων με σχήμα ορθού κυκλικού κώνου.

Βιβλιογραφία

1. E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta 45 (2000) 2559–2574.
2. M. Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103–1112.
3. M. Avrami, J. Chem. Phys. 8 (1940) 212–224.
4. M. Avrami, J. Chem. Phys. 9 (1941) 177–184.
5. W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, Nature 163 (1949) 398–399.
6. A. Milchev, S. Stoyanov, R. Kaischev, Thin Solid Films 22 (1974) 255–265.
7. R. Greef, R. Peat, L.M. Pletcher, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1993, pp. 283–311.
8. M.Paunovic, M. Schlesinger, D.D. Snyder, in: M. Schlesinger, et al., (Eds.), Modern Electroplating, 5th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 2010, pp. 9–12.
9. R. Winand, Electrochim. Acta 39 (1994) 1091–1105.
10. R. Winand, Hydrometall. 29 (1992) 567–598.
11. R. Winand, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 377–385.
12. R. Winand, in: I.H. Warren, Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition, Elsevier, Amsterdam, 1984, pp. 47–83.
13. H. Fischer, Angew. Chem. Int. Ed. 8 (1969) 108–119.
14. Z.A. Matysina, L.M. Chuprina, S.Yu. Zaginaichenko, J. Phys. Chem. Solids 53 (1992) 167–174.
15. K.M. Youssef, C.C. Koch, P.S. Fedkiw, Electrochim. Acta 54 (2008) 677–683.
16. A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, Electrochim. Acta 51 (2006) 1342–1350.
17. E. Budevski, J. Cryst. Growth 13/14 (1972) 93–96.
18. M.Y. Abyaneh, M. Fleischmann, J. Electroanal. Chem. 530 (2002) 89–95.
19. G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thompson, Electrochim. Acta 19 (1974) 671–680.
20. B.R. Scharifker, J. Mostany, J. Electroanal. Chem. 177 (1984) 13–23.
21. B.R. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta 28 (1983) 879–889.
22. G.A. Gunawardena, G.J. Hills, I. Montenegro, Electrochim. Acta 23 (1978) 693–697.
23. G.A. Gunawardena, G.J. Hills, I. Montenegro, B.R. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 225–239.
24. F.C. Walsh, M.E. Herron, J. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991) 217–225.
25. M.Y. Abyaneh, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C737– C742.
26. M.E. Hyde, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 549 (2003) 1–12.
27. S. Fletcher, J. Electroanal. Chem. 530 (2002) 105–107.
28. E.M. McCash, Surface Chemistry, Oxford University Press, New York, 2001, pp. 158–159.
29. A. Gomes, A.S. Viana, M.I. da Silva Pereira, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) D452–D461.
30. P.J. Sonneveld, W. Visscher, E. Barendrecht, Electrochim. Acta 37 (1992) 1199–1205.
31. G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thompson, Electrochim. Acta 19 (1974) 657–670.

32. M.Y. Abyaneh, J. Electroanal. Chem. 530 (2002) 96–104.
33. A. Bewick, M. Fleischmann, H.R. Thirsk, Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 2200–2216.
34. M.Y. Abyaneh, M. Fleischmann, J. Electroanal. Chem. 119 (1981) 187–195.
35. J.A. Harrison, H.R. Thirsk, Electroanal. Chem 5 (1971) 67–148.
36. J. Torrent–Burgués, E. Guaus, J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 643–651.
37. M.Y. Abyaneh, Electrochim. Acta 27 (1982) 1329–1334.
38. M.Y. Abyaneh, M. Fleischmann, Electrochim. Acta 27 (1982) 1513–1518.
39. M.Y. Abyaneh, J. Electroanal. Chem. 530 (2002) 82–88.
40. M.Y. Abyaneh, M. Fleischmann, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2485–2491.
41. R.D. Armstrong, M. Fleischmann, H.R. Thirsk, J. Electroanal. Chem. 11 (1966) 208–223.
42. J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, D. Mercier, E. Trevisan–Pikacz, J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 345–352.
43. M.Y. Abyaneh, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C743–C748.
44. X. Ye, J.P. Celis, M. De Bonte, J.R. Roos, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2698–2708.
45. K. Raeissi, A. Saatchi, M.A. Golozar, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 635–642.
46. K. Raeissi, A. Saatchi, M.A. Golozar, J.A. Szpunar, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 1249–1258.
47. V. Velinov, E. Bełtowska–Lehman, A. Riesenkampf, Surf. Coat. Technol. 29 (1986) 77–85.
48. A.E. Alvarez, D.R. Salinas, J. Electroanal. Chem. 566 (2004) 393–400.
49. A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 2001, p. 3.
50. J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, N. Spyrellis, E. Trevisan–Souteyrand, Electrochim. Acta 28 (1983) 909–915.
51. C. Cachet, R. Wiart, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 131–140.
52. R.D. Armstrong, J.A. Harrison, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 328–331.
53. U.R. Evans, Trans. Faraday Soc. 41 (1945) 365–374.
54. M.Y. Abyaneh, J. Electroanal. Chem. 586 (2006) 196–203.
55. E. Bosco, S.K. Rangarajan, J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 213–224.
56. M.Y. Abyaneh, G. Halvorsen, J. Electroanal. Chem. 149 (1983) 263–265.
57. M.Y. Abyaneh, Electrochim. Acta 36 (1991) 727–732.
58. M.Y. Abyaneh, M. Fleischmann, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2491–2496.
59. M.Y. Abyaneh, J. Electroanal. Chem. 209 (1986) 1–10.
60. M.Y. Abyaneh, J. Electroanal. Chem. 387 (1995) 29–34.
61. M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 236 (1987) 1–20.
62. L. Heerman, A. Tarallo, J. Electroanal. Chem. 470 (1999) 70–76.
63. G. Trejo, R. Ortega B., Y. Meas V., P. Ozil, E. Chainet, B. Nguyen, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 4090–4097.

64. I. Markov, A. Boynov, S. Toschev, Electrochim. Acta 18 (1973) 377–384.
65. O. Brylev, L. Roué, D. Bélanger, J. Electroanal. Chem. 581 (2005) 22–30.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

3.1 Γενικά – Βιβλιογραφικά Στοιχεία

Η ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση πραγματοποιείται, κατά κανόνα, υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος (DC), από όξινα λουτρά χλωριδίων ή θειικών, αλλά και από αλκαλικά λουτρά. Τα όξινα θειικά λουτρά βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή στην ηλεκτρομεταλλουργία του Zn, ενώ σε βιομηχανικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται, συνήθως, αλκαλικά λουτρά, με ή χωρίς κυανίδια [1]. Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά λουτρά οδηγούν σε αντικρουόμενα συμπεράσματα. Ωστόσο, η ηλεκτροαπόθεση Zn μπορεί να περιγραφεί, γενικά, ως μία διεργασία ασθενούς παρεμπόδισης που χαρακτηρίζεται από ταχύ ρυθμό ανταλλαγής ηλεκτρονίων.

Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε ποικίλες εφαρμογές, όπως, για παράδειγμα, στην αυτοκινητοβιομηχανία, για την προστασία του χάλυβα από διάβρωση. Η διερεύνηση των ιδιοτήτων τους είναι ιδιαίτερα σημαντική, τόσο για τη βελτίωση της ανθεκτικότητάς τους, όσο και για τον έλεγχο της μηχανικής συμπεριφοράς τους, ενόψει των καταπονήσεων στις οποίες είναι πιθανόν να υποβληθούν.

Τα τελικά προϊόντα, που είναι επικαλυμμένα με Zn, παράγονται, συνήθως, με προδιαγραφές που ορίζουν ένα χρονικό διάστημα πέντε (5) ετών για αντοχή σε εξωτερική φθορά, χωρίς υποβάθμιση της εμφάνισή τους, και δέκα (10) ετών για προστασία του επικαλυπτόμενου μετάλλου (υποστρώματος) από διάτρηση [2]. Η διάρκεια ζωής των ηλεκτρολυτικά επιψευδαργυρωμένων αντικειμένων δεν εξαρτάται αποκλειστικά από το πάχος της επικάλυψης, όπως συχνά υποστηρίζεται, αλλά και από την κρυσταλλογραφική υφή (*texture*) και τη μικροδομή τής επικάλυψης, χαρακτηριστικά που έχουν άμεση σχέση με την εφαρμοζόμενη τεχνική ηλεκτροαπόθεσης. Η ηλεκτροχημική απόθεση Zn έχει μελετηθεί εκτενώς κι έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές, τα προϊόντα των οποίων εμφανίζουν σημαντικές διαφορές στη δομή στερεάς κατάστασης (μικροδομή και μακροδομή), στην κρυσταλλογραφική υφή, στην πυκνότητα, στην ομοιομορφία και στην αντοχή σε διάβρωση [1,3–5].

Θα πρέπει να τονισθεί ότι η κρυσταλλογραφική υφή των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Zn επηρεάζει, πέραν της αντοχής σε διάβρωση, και άλλες λειτουργικές ιδιότητές τους, όπως την επιδεκτικότητα σε βαφή, την αντοχή σε μηχανικές τάσεις παραμόρφωσης και την αντοχή σε τριβή. Έτσι, για παράδειγμα, όταν οι κρυσταλλίτες Zn είναι προσανατολισμένοι με τα επίπεδα βάσης (00.2) παράλληλα στην επιφάνεια του υποστρώματος, εμφανίζουν βελτιωμένη πρόσφυση στη βαφή και μικρότερο ρεύμα διάβρωσης, σε σύγκριση με άλλους προτιμώμενους προσανατολισμούς. Επιπρόσθετα, ο εφελκυσμός με κάμψη σε αποθέματα Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2) δεν οδηγεί στη θραύση τους. Τούτο συμβαίνει διότι η προϊούσα επιμήκυνση των μεμονωμένων κόκκων προκαλεί ολίσθηση κάθε στρώματος

κόκκων πάνω στο γειτονικό του, με αποτέλεσμα τη διατήρηση της συνέχειας των αποθεμάτων. Αντίθετα, στην περίπτωση πρισματικών αποθεμάτων με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (10.0), η εφαρμοζόμενη μηχανική τάση είναι κάθετη στο επίπεδο ολίσθησης, δηλαδή αυτό με την υψηλότερη πυκνότητα ατόμων (το (00.2) στην περίπτωση του Zn), και η θραύση της επικάλυψης είναι πιθανή [2,4–7].

3.1.1 Ηλεκτροαπόθεση Ψευδαργύρου από Όξινα Λουτρά Θειικών

Ο ψευδάργυρος ανήκει στην κατηγορία των *κανονικών μετάλλων* (Cd, Zn, Sn, Ag), τα οποία έχουν χαμηλά σημεία τήξης και υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (> 1 A dm^{-2}). Χαρακτηρίζεται από μικρή επιφανειακή τάση, υψηλή υπέρταση υδρογόνου και χαμηλή υπέρταση μεταφοράς φορτίου (< 10 mV στην περιοχή 1–10 A dm^{-2}). Επιπρόσθετα, ο συντελεστής επιφανειακής διάχυσης των προσατόμων Zn είναι υψηλός, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μικρή τάση για προσρόφηση παρεμποδιστών [8–10]. Συνεπώς, η απόθεση Zn από όξινα θειικά λουτρά είναι δυνατή, αν και σύμφωνα με τη σειρά των πρότυπων ηλεκτροδιακών δυναμικών θα έπρεπε να εκλύεται μόνο υδρογόνο.

Στη συνήθη βιομηχανική πρακτική, η ηλεκτροαπόθεση Zn από όξινα λουτρά θειικών λαμβάνει χώρα σε πυκνότητες ρεύματος μεταξύ 3 και 15 A dm^{-2}. Η εφαρμογή υψηλότερων τιμών οδηγεί σε ελάττωση της απόδοσης του καθοδικού ρεύματος και σε υποβάθμιση της ποιότητας των αποθεμάτων, λόγω της περιορισμένης μεταφοράς μάζας προς την κάθοδο. Οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η μεταφορά μάζας καθορίζονται από διάφορους παράγοντες όπως η ιοντική συγκέντρωση, το ιξώδες, η θερμοκρασία και το πάχος της στιβάδας διάχυσης, το οποίο σχετίζεται με τις υδροδυναμικές συνθήκες που επικρατούν στο ηλεκτρολυτικό κελλί. Η επίτευξη ικανοποιητικών συνθηκών μεταφοράς μάζας μπορεί να οδηγήσει σε ηλεκτροαπόθεση Zn σε πυκνότητες ρεύματος υψηλότερες των 100 A dm^{-2} [11].

Οι Weymeersch et al. παρασκεύασαν ηλεκτροαποθέματα Zn σε υπόστρωμα χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, από λουτρό θειικών με σύσταση 80 g L^{-1} Zn^{2+} (ως θειικός ψευδάργυρος) και 135 g L^{-1} H_2SO_4. Τα αποθέματα που παράχθηκαν ήταν συμπαγή για πυκνότητες ρεύματος μέχρι και 350 A dm^{-2} και για τυρβώδη ροή του ηλεκτρολύτη [11–12].

Στο Σχ. 3.1.α φαίνεται η απόδοση του καθοδικού ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος, για διάφορα πάχη του αποθέματος. Γενικά, παρατηρήθηκαν αποδόσεις της τάξης του 95%, εκτός των περιπτώσεων ενδιάμεσων πυκνοτήτων ρεύματος (10–50 A dm^{-2}) και λεπτών αποθεμάτων (5–10 μm), όπου η χαμηλότερη απόδοση αποδόθηκε στο σπογγώδη χαρακτήρα των αποθεμάτων και στη χαλαρή πρόσφυσή τους στο υπόστρωμα. Επιπρόσθετα, υψηλότερες αποδόσεις του καθοδικού ρεύματος παρατηρήθηκαν για μεγαλύτερες ταχύτητες ροής του ηλεκτρολύτη και για υψηλότερες θερμοκρασίες [11].

Η ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτρολυτική απόθεση Zn υπολογίσθηκε από τη σχέση:

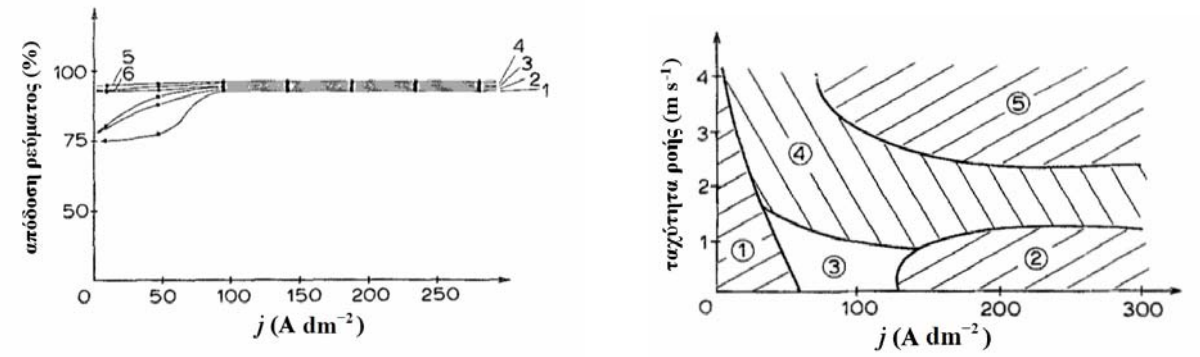
$$w = \frac{26.8 \cdot V_{a/c}}{m \cdot r_c} \tag{3.1}$$

όπου w η καταναλισκόμενη ενέργεια ανά kg αποτιθέμενου Zn (kWh kg^{-1}), $V_{a/c}$ η πτώση τάσης μεταξύ ανόδου και καθόδου (V), m η μάζα του αποτιθέμενου Zn (kg), και r_c η απόδοση του καθοδικού ρεύματος [11].

Τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν ταξινομήθηκαν σε πέντε διαφορετικούς τύπους, ανάλογα με την εμφάνιση της επιφάνειάς τους:

- μη ομοιόμορφα, με περιοχές που δεν έχουν καλυφθεί από το απόθεμα,
- μαύρα, με χαμηλή ποιότητα,
- ομοιόμορφα, αλλά ιδιαίτερα πορώδη στην επιφάνεια,
- ομοιογενή, με αυξημένη τραχύτητα,
- μακροσκοπικά ομοιόμορφα, λεία και στιλπνά.

Στο Σχ. 3.1.β φαίνεται ο τύπος των παραγόμενων αποθεμάτων, θεωρητικού πάχους 25–75 μm, για διάφορες ταχύτητες ροής του ηλεκτρολύτη και πυκνότητες ρεύματος. Γενικά, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος (100–300 A dm^{-2}) και για μεγάλες ταχύτητες ροής του ηλεκτρολύτη (3–4 m s^{-1}) παρασκευάσθηκαν ομοιόμορφα και λεία αποθέματα. Από τη μικροσκοπική εξέταση των αποθεμάτων προέκυψε ότι, με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, τα σπογγώδη αποθέματα μετατρέπονται σε συμπαγή με εξαγωνικούς κόκκους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι δενδριτικά αποθέματα παρασκευάσθηκαν μόνο σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος και για μικρές ταχύτητες ροής του ηλεκτρολύτη. Παρατηρήθηκε, δε, ότι με αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος ηλεκτρόλυσης ελαττώνεται το μέγεθος κόκκων των συμπαγών αποθεμάτων [12].



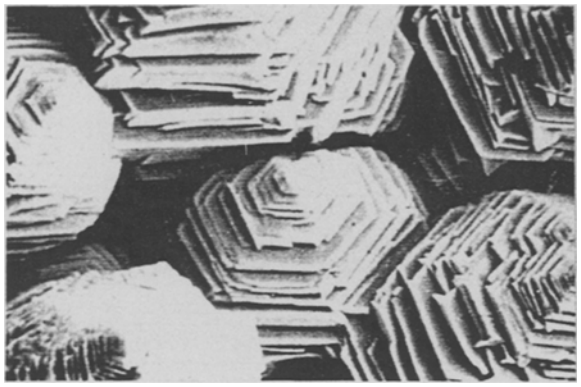
(α) (β)

Σχήμα 3.1 (α) Απόδοση ρεύματος συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος, για ταχύτητα ροής ηλεκτρολύτη ίση με 4 m s^{-1} και για θεωρητικά πάχη αποθεμάτων: (1) 5 μm, (2) 10 μm, (3) 25 μm, (4) 50 μm, (5) 100 μm και (6) 200 μm [11]. (β) Εμφάνιση της επιφάνειας των αποθεμάτων για διάφορες ταχύτητες ροής του ηλεκτρολύτη και πυκνότητες ρεύματος: (1) μη ομοιόμορφα με περιοχές που δεν έχουν καλυφθεί από το απόθεμα, (2) μαύρα χαμηλής ποιότητας, (3) ομοιόμορφα με πορώδη επιφάνεια, (4) ομοιογενή με αυξημένη τραχύτητα, και (5) μακροσκοπικά ομοιόμορφα, λεία και στιλπνά [12].

Τα παραχθέντα αποθέματα επέδειξαν τέσσερις διαφορετικούς τύπους κρυσταλλογραφικής υφής, ανάλογα με την πυκνότητα ρεύματος που εφαρμόσθηκε (ταχύτητα ροής ηλεκτρολύτη 2–4 m s^{-1}) [12]:

- (11.2) για πυκνότητες ρεύματος έως 70 A dm^{-2},
- (10.1) για υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος (70–150 A dm^{-2}),
- (00.2) για ακόμα υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος (150–250 A dm^{-2}),
- (10.0) για πυκνότητες ρεύματος μεταξύ 250–350 A dm^{-2}.

Τέλος, παρατηρήθηκε ότι η επιφανειακή τραχύτητα των αποθεμάτων αυξάνεται καθώς μεγαλώνει το πάχος τους. Στο Σχ. 3.2 φαίνεται η υποβάθμιση της επιφάνειας ενός αποθέματος Zn, όταν το πάχος του προσεγγίζει τα 200 μm. Η μεταλλογραφική εξέταση της κάθετης τομής του εν λόγω αποθέματος κατέδειξε μία συμπαγή δομή τύπου BR (βλ. Παράρτημα 3.Ι). Εντούτοις, η ύπαρξη πόρων είναι προφανής και η πολλαπλή διδιάστατη πυρηνογένεση οδηγεί προοδευτικά σε δομές τύπου FI [12–13].



Σχήμα 3.2 Μικρογραφία SEM συμπαγούς αποθέματος Zn πάχους 200 μm, που παρασκευάσθηκε σε j = 150 A dm^{-2} και για ταχύτητα ροής ηλεκτρολύτη ίση με 4 m s^{-1} (μεγέθυνση 900 ×) [12–13].

Ο Sato [14] μελέτησε τον ηλεκτρολυτικό σχηματισμό στρωμάτων Zn πάνω σε πολυκρυσταλλικά ορειχάλκινα υποστρώματα, από όξινα λουτρά θειικών ($ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ + H_2SO_4 + H_2O). Κατά τα αρχικά στάδια της ηλεκτροαπόθεσης, τα στρώματα Zn αποτελούνταν από καλοσχηματισμένους κρυσταλλίτες με τυχαίο προσανατολισμό. Καθώς συνεχιζόταν η ηλεκτροαπόθεση, κάποιοι από τους κρυσταλλίτες αυτούς μεγάλωναν, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ινωδών προσανατολισμών, με χαρακτηριστικά εξαρτώμενα από τις συνθήκες απόθεσης. Η μελέτη των αποθεμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ κατέδειξε την ύπαρξη ένυδρου βασικού θειικού ψευδαργύρου ($4\ ZnO \cdot SO_3 \cdot 7\ H_2O$) στην επιφάνειά τους, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που η συγκέντρωση του ελεύθερου θειικού οξέος ήταν συγκριτικά μικρή. Στον πίνακα 3.1 παρατίθενται οι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί των αποθεμάτων για διάφορες συστάσεις του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μεταβολές της θερμοκρασίας ή/και της πυκνότητας ρεύματος δεν επέφεραν κάποια αξιοσημείωτη

αλλαγή στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, ενώ η απόδοση του καθοδικού ρεύματος ήταν ~ 92%.

Πίνακας 3.1 Κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός αποθεμάτων Zn, μέσου πάχους 1–10 μm, για διάφορες συστάσεις του λουτρού (συνθήκες απόθεσης: j = 1–15 A dm^{-2} και θερμοκρασία δωματίου έως και 80 ºC).

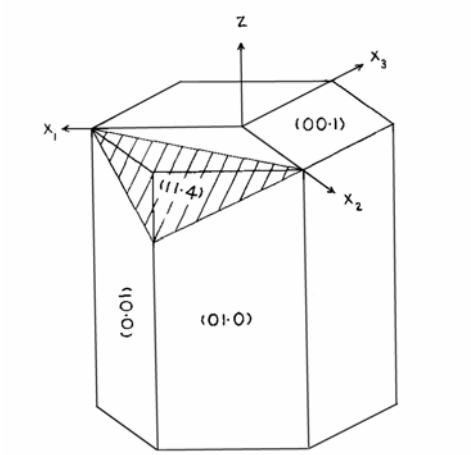
Σύσταση Λουτρού (g L^{-1})		**Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός**
Zn^{2+}	**H_2SO_4**	
50	–	(11.ℓ) με ℓ ≈ 4
50	50	
100	100	
100	200	
10	50	(10.ℓ) με ℓ ≈ 1
10	100	

Από τα δεδομένα του πίνακα 3.1 προκύπτει ότι ο προσανατολισμός (11.ℓ) με ℓ ≈ 4 εμφανίζεται όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων $\frac{H_2SO_4}{Zn^{2+}}$ είναι σχετικά μικρός. Η ανάπτυξη του εν λόγω προσανατολισμού μπορεί να ερμηνευθεί ως εξής:

Δεδομένου ότι η επιφάνεια του αναπτυσσόμενου στρώματος Zn δεν είναι «ατομικά» επίπεδη στη διεύθυνση παράλληλα στην επιφάνεια της καθόδου, τα ιόντα Zn^{2+} μεταφέρονται από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο απ' όλες τις κατευθύνσεις. Έτσι, ανάμεσα σε όλους τους τυχαία προσανατολισμένους κρυσταλλίτες που σχηματίζονται στα αρχικά στάδια της απόθεσης, θα αναπτυχθούν και θα επικρατήσουν μόνο όσοι είχαν, κατά τύχη, έναν προσανατολισμό του οποίου η ανάπτυξη ευνοείται. Οι «ευνοούμενοι» αυτοί προσανατολισμοί καθορίζονται από τη σχέση των ρυθμών ανάπτυξης ή/και των επιφανειακών ενεργειών των διαφόρων κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Κάθε νέος κρυσταλλίτης που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου στρώματος Zn έχει μία τάση να περικλείνεται από τρία κρυσταλλογραφικά επίπεδα: αυτό με το μικρότερο ρυθμό ανάπτυξης, δηλαδή το επίπεδο βάσης (00.1), κι ένα ζεύγος επιπέδων με τον αμέσως μικρότερο ρυθμό ανάπτυξης. Εάν υποτεθεί ότι τα δύο πρισματικά επίπεδα πρώτης τάξης (10.0) και (01.0) συνιστούν ένα τέτοιο ζεύγος, γίνεται, σχετικά εύκολα, κατανοητό γιατί εμφανίζεται ο προσανατολισμός (11.4) (βλ. Σχ. 3.3).

Ο προσανατολισμός (10.ℓ) με ℓ ≈ 1 εμφανίζεται για σχετικά μεγάλες τιμές του λόγου των συγκεντρώσεων $\frac{H_2SO_4}{Zn^{2+}}$. Σε λουτρά με τέτοια σύσταση αναμένεται αυξημένη έκλυση υδρογόνου, στην οποία θα μπορούσε να αποδοθεί η μεταβολή του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία υδρογόνου είναι πιθανό να μεταβάλει τους ρυθμούς ανάπτυξης των διαφόρων κρυσταλλογραφικών επιπέδων του Zn με τέτοιο τρόπο, ώστε τα πρισματικά επίπεδα δεύτερης τάξης (11.0) να αναπτύσσονται με μικρότερο ρυθμό από τα επίπεδα (10.0). Έτσι, εάν το ζεύγος πρισματικών επιπέδων πρώτης τάξης της

προηγούμενης παραγράφου αντικατασταθεί από το ζεύγος πρισματικών επιπέδων δεύτερης τάξης, εμφανίζεται ο προσανατολισμός (10.ℓ).



Σχήμα 3.3 Επεξήγηση της εμφάνισης του προσανατολισμού (11.4). Αναγράφονται μόνο τα επίπεδα (00.1), (10.0) και (01.0), η βραδεία ανάπτυξη των οποίων καθορίζει τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [14].

Οι Froment et al. μελέτησαν την μορφολογία ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν από όξινα λουτρά θειικών ($ZnSO_4$ 1.5 M, Na_2SO_4 1 M), και παρατήρησαν ότι, αυξανομένης της πυκνότητας ρεύματος, εμφανίζονται τρεις διαφορετικοί τύποι αποθεμάτων: σπογγώδη → συμπαγή → δενδριτικά [15]. Τα σπογγώδη αποθέματα συγκροτούνταν από ένα συνονθύλευμα τριδιάστατων μικροδενδριτών μικρού μεγέθους (~ 0.1 μm), οι οποίοι ήταν κάθετοι μεταξύ τους. Τα συμπαγή αποθέματα αποτελούνταν από μεγάλες εξαγωνικές ή τετραγωνικές έδρες, παράλληλες στα επίπεδα βάσης (00.1) και στα πρισματικά επίπεδα (10.0) και (11.0). Τα εν λόγω αποθέματα είχαν κρυσταλλογραφική υφή (11.2), της οποίας η ένταση μεταβαλλόταν ανάλογα με τις συνθήκες απόθεσης (pH και πυκνότητα ρεύματος). Διδιάστατες δενδριτικές δομές, οι οποίες προέκυπταν από διεργασίες πυρηνογένεσης, σχηματίζονταν σε περιπτώσεις εφαρμογής υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος.

Οι Mckinnon et al. [16] μελέτησαν τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό αποθεμάτων Zn που παράχθηκαν από όξινα θειικά λουτρά βιομηχανικής χρήσης, με τελική σύσταση 55 g L^{-1} Zn^{2+} και 150 g L^{-1} H_2SO_4. Οι ηλεκτροαποθέσεις πραγματοποιήθηκαν υπό καθεστώς DC, με πυκνότητες ρεύματος 2.15, 4.30 και 8.07 A dm^{-2}, σε υποστρώματα Al και σε θερμοκρασία 35 ºC. Οι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί που επέδειξαν τα εν λόγω αποθέματα ήταν οι (11.2), (11.4) και (10.2), οι οποίοι δε μεταβλήθηκαν αισθητά ούτε με τη χρησιμοποίηση διαφόρων υλικών ανόδου ούτε με την εφαρμογή διαφόρων μεθόδων προκατεργασίας του υποστρώματος.

Οι Robinson et al. [17] μελέτησαν τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό αποθεμάτων Zn που παράχθηκαν από όξινα θειικά λουτρά βιομηχανικής χρήσης, με τελική σύσταση 55 g L^{-1} Zn^{2+} και 150 g L^{-1} H_2SO_4. Οι ηλεκτροαποθέσεις πραγματοποιήθηκαν υπό καθεστώς DC, με πυκνότητες ρεύματος 4.30, 8.07 και 10.8 A dm^{-2}, σε υποστρώματα Al και σε θερμοκρασία 35, 40 και 55 ºC. Αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό των αποθεμάτων ήταν η

εικόνα σα φύλλο φυτού που εμφανίσθηκε στη μικρογραφία της κάθετης τομή τους. Η επιφάνεια των αποθεμάτων αποτελούνταν από εξαγωνικούς κρυστάλλους Zn, με διάμετρο της τάξης των 100 μm, οι οποίοι ήταν προσανατολισμένοι με γωνίες 30–70º ως προς το υπόστρωμα. Οι προτιμώμενοι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί των ανωτέρω αποθεμάτων ήταν οι (10.1), (10.2) και (10.3), ενώ η απόδοση του καθοδικού ρεύματος κυμαινόταν μεταξύ 91–94%.

Οι Nakano et al. [18] μελέτησαν την επίδραση των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στη μορφολογία και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό αποθεμάτων Zn σε υπόστρωμα χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, από όξινα λουτρά θειικών (1.20 M $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 0.56 M Na_2SO_4, 0.31 M H_2SO_4). Οι ηλεκτροαποθέσεις πραγματοποιήθηκαν υπό καθεστώς DC, με πυκνότητες ρεύματος 50–200 A dm^{-2}, και για ταχύτητα ροής ηλεκτρολύτη 1.0–2.0 m s^{-1}, σε θερμοκρασία 50–70 ºC. Από τη σχετική μελέτη προέκυψε ότι στα αρχικά στάδια της απόθεσης, οι κρυσταλλίτες Zn αναπτύσσονται ετεροεπιταξιακά με προτιμώμενους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς (00.2) και (10.3). Στη συνέχεια, το απόθεμα αναπτύσσεται με τυχαίο τρόπο πάνω στους ήδη σχηματισθέντες κρυσταλλίτες και τελικά λαμβάνει χώρα ανάπτυξη των επιπέδων (10.1) και (10.0).

Οι Park et al. [19] μελέτησαν την κρυσταλλογραφική υφή ηλεκτροαποθεμάτων Zn από όξινα (pH 3.8) θειικά λουτρά με σύσταση 350 g L^{-1} $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ και 30 g L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$ και τη συσχέτισαν με την αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά. Παρατήρησαν ότι η κρυσταλλογραφική υφή και η μορφολογία των αποθεμάτων μεταβλήθηκε σημαντικά με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Πιο συγκεκριμένα, τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε j = 3 A dm^{-2} είχαν κρυσταλλογραφική υφή με δύο συνιστώσες: (00.2) και πυραμιδική (10.3). Καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξήθηκε μέχρι τα 50 A dm^{-2}, η υφή (00.2) εξαφανίσθηκε, ενώ η πυραμιδική, μη νηματοειδής, συνιστώσα (10.3) μετεξελίχθηκε, βαθμιαία, σε νηματοειδή πυραμιδική υφή (10.X). Σε ότι αφορά τη μορφολογία, η επιφάνεια των αποθεμάτων που παράχθηκαν σε πυκνότητες ρεύματος 3–30 A dm^{-2} αποτελούνταν από εξαγωνικούς κρυσταλλίτες, οι οποίοι είχαν επικαθίσει είτε παράλληλα είτε κεκλιμένα ως προς το υπόστρωμα, σε διάφορες γωνίες, δημιουργώντας μία αμφικλινή μορφολογία. Με αύξηση της πυκνότητα ρεύματος στα 40–50 A dm^{-2}, η επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων μεταβλήθηκε, καθώς κυριάρχησαν κόκκοι με σχήμα τριγωνικής πυραμίδας. Όπως προέκυψε από ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις, τα αποθέματα που η κρυσταλλογραφική υφή τους δεν περιελάμβανε συνιστώσα (00.2) επέδειξαν τις μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης. Με αύξηση της έντασης της κρυσταλλογραφικής υφής (00.2), παρατηρήθηκε βελτίωση της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των αντίστοιχων επικαλύψεων. Ως βέλτιστο εύρος πυκνοτήτων ρεύματος για την παρασκευή αποθεμάτων με ικανοποιητική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά προτάθηκε το διάστημα 10–30 A dm^{-2}.

Οι Yim et al. [4] χρησιμοποίησαν όξινα (pH 2.5–5.5) λουτρά με πρόδρομη ένωση θειικό ψευδάργυρο, όπου είχαν προστεθεί ιόντα χλωριδίου, για να παρασκευάσουν ηλεκτροαποθέματα Zn σε μαλακό χάλυβα. Ειδικότερα, μελέτησαν την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος (2–20 A dm^{-2}) και της συγκέντρωσης ιόντων χλωριδίου (0–20 g L^{-1})

στην κρυσταλλογραφική υφή και τη μικροδομή των επικαλύψεων. Η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος πυκνότητας 20 A dm^{-2}, σε συνδυασμό με σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε ιόντα χλωριδίου, οδήγησε στην παρασκευή αποθεμάτων με μικρό μέγεθος κόκκων και αυξημένη σκληρότητα. Χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος (5 A dm^{-2}) και συγκέντρωση ιόντων χλωριδίου της τάξης των 0.08 g L^{-1}, οδήγησε σε αποθέματα με έντονη κρυσταλλογραφική υφή εξαγωνικών επιπέδων μέγιστης πυκνότητας (00.2), η οποία είναι ιδανική για βελτιωμένη πρόσφυση σε βαφή.

Οι Ye et al. [5] παρασκεύασαν ηλεκτροαποθέματα Zn από όξινα (pH 2.2–5.6) λουτρά θειικών με σύσταση 0.70 M $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 0.25 M Na_2SO_4 και 0.26 M NaCl, σε θερμοκρασία 28 ºC. Διερεύνησαν την ύπαρξη πιθανών συσχετίσεων μεταξύ των συνθηκών ηλεκτροαπόθεσης, της δομής των παραχθέντων αποθεμάτων και της ολκιμότητάς τους. Τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε pH 2.0 και 4.0 ήταν όλκιμα. Η ολκιμότητά τους, όμως, μειωνόταν όσο μεγάλωνε το ποσοστό των κρυσταλλιτών Zn που ήταν προσανατολισμένοι με τα επίπεδα βάσης (00.2) παράλληλα ή/και κάθετα στο υπόστρωμα. Τα αποθέματα που παράχθηκαν σε pH ≥ 4.5 ήταν ψαθυρά, γεγονός που αποδόθηκε στη συναπόθεση $Zn(OH)_2$ με μεταλλικό Zn στην κάθοδο.

Οι Lindsay et al. [2] παρασκεύασαν ηλεκτροαποθέματα Zn από όξινα (pH 3.0–4.5) θειικά λουτρά και μελέτησαν τη συμπεριφορά τους σε δοκιμές εφελκυσμού και κάμψης, συσχετίζοντάς την με τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό. Οι βέλτιστες συνθήκες, υπό τις οποίες παρασκευάσθηκαν αποθέματα με σαφή κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, ήταν συγκέντρωση Zn^{2+} 100 g L^{-1} και j = 150 A dm^{-2}, ενώ ο κύριος παράγοντας που καθόριζε τον προσανατολισμό και την επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων ήταν το pH του ηλεκτρολύτη. Έτσι, σε pH 3.0 παράχθηκαν αποθέματα με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), τα οποία, κατά τη δοκιμή εφελκυσμού, υφίσταντο μη καταστρεπτική επιμήκυνση. Τα αποθέματα που παράχθηκαν σε pH 4.5 είχαν σαφή πυραμιδικό προσανατολισμό χαμηλού δείκτη (10.X), και θραύονταν, τόσο κατά τη δοκιμή εφελκυσμού, όσο και κατά τη δοκιμή κάμψης.

Οι Raeissi et al. [20] μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας, του pH και της πυκνότητας ρεύματος στην κρυσταλλογραφική υφή και τη μορφολογία ηλεκτροαποθεμάτων Zn πάνω σε υπόστρωμα μηχανικά στιλβωμένου χάλυβα με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα. Χρησιμοποιήθηκαν όξινα (pH 2.0 και 4.0) λουτρά θειικών με σύσταση 620 g L^{-1} $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ και 75 g L^{-1} Na_2SO_4, ενώ εφαρμόσθηκαν πυκνότητες ρεύματος 1, 4, 10 και 20 A dm^{-2}. Οι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί που παρατηρήθηκαν ήταν κυρίως οι (00.2), (10.4), (10.3) και (10.2). Πιο συγκεκριμένα, τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε pH 2.0 είχαν κρυσταλλογραφική υφή (00.2). Η αύξηση, όμως, της πυκνότητας ρεύματος ή/και η μείωση της θερμοκρασίας φάνηκαν να ευνοούν την ανάπτυξη κρυστάλλων μικρότερου μεγέθους, με τα πυραμιδικά επίπεδα χαμηλής γωνίας (10.X) παράλληλα προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Τα αποθέματα που παράχθηκαν σε pH 4.0 είχαν μικρότερο ποσοστό επιπέδων βάσης (00.2) παράλληλα στο υπόστρωμα, σε σχέση με αυτά που παράχθηκαν σε pH 2.0. Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος οδήγησε στην ανάπτυξη κρυστάλλων μεγαλύτερου

μεγέθους, ενώ παρατηρήθηκε αύξηση στο ποσοστό τόσο των επιπέδων (10.X), όσο και των επιπέδων βάσης (00.2). Η εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος 4 A dm^{-2} σε pH 4.0 είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη κρυσταλλιτών με υψηλά ποσοστά πρισματικών επιπέδων και πυραμιδικών επιπέδων υψηλής γωνίας, χαρακτηριστικό που προσέδιδε μία σκοτεινή χροιά στα τελικά αποθέματα. Η εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος 1 A dm^{-2} σε pH 4.0 οδήγησε στην παρασκευή τυχαία προσανατολισμένων αποθεμάτων, τα οποία εμφάνιζαν κενές περιοχές, λόγω της ανεπαρκούς υπέρτασης για απόθεση Zn. Η διαφορετική, εν γένει, συμπεριφορά σε pH 4.0 αποδόθηκε στη μεταβολή του τύπου πυρηνογένεσης λόγω της προσρόφησης $Zn(OH)_2$.

Οι ίδιοι ερευνητές ασχολήθηκαν και με την απόθεση Zn σε ηλεκτροστιλβωμένο χάλυβα από όξινα (pH 2.0) θειικά λουτρά παρόμοιας σύστασης, εφαρμόζοντας πυκνότητες ρεύματος 1, 10 και 20 A dm^{-2} [21]. Σε σχετικά μεγάλες πυκνότητες ρεύματος, η ανάπτυξη του Zn εξελισσόταν μέσω τριδιάστατης πυρηνογένεσης. Η προσανατολισμένη, μη επιταξιακή, ανάπτυξη των τριδιάστατων πυρήνων ευνόησε την εμφάνιση της κρυσταλλογραφικής υφής (00.2). Αντίθετα, σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, η προσρόφηση $Zn(OH)_2$ παρεμπόδισε την τριδιάστατη πυρηνογένεση, με αποτέλεσμα την εμφάνιση μη νηματοειδούς πυραμιδικής υφής (11.5) και (11.6). Η εν λόγω κρυσταλλογραφική υφή προέκυψε από διδιάστατη πυρηνογένεση και επιταξιακή ανάπτυξη του Zn πάνω στις μικροβαθμίδες της επιφάνειας του υποστρώματος.

Οι Silva Filho et al. [22] κατασκεύασαν ένα κελλί επιμετάλλωσης ρέοντος ηλεκτρολύτη για να μελετήσουν την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος και της ταχύτητας ροής του ηλεκτρολύτη στην κρυσταλλογραφική υφή και τη μορφολογία επικαλύψεων Zn σε υποστρώματα μαλακού χάλυβα. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν όξινος (pH 1.45) και είχε σύσταση 126.58 g L^{-1} Zn, 0.06 g L^{-1} Fe και 3.18 g L^{-1} H_2SO_4. Οι τιμές πυκνότητας ρεύματος που εφαρμόσθηκαν ήταν 15, 60, 100 και 150 A dm^{-2}, ενώ οι ταχύτητες ροής ηλεκτρολύτη ήταν 0, 3.0 και 4.3 m s^{-1}. Η μέση τραχύτητα των επικαλύψεων ήταν 0.59 μm. Οι επικαλύψεις που παρασκευάσθηκαν σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος αποτελούνταν από κρυσταλλίτες μικρότερου μεγέθους και είχαν ομοιογενή επιφανειακή μορφολογία. Όσον αφορά την κρυσταλλογραφική υφή των επικαλύψεων, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης περίθλασης των επιπέδων (00.2), (10.3), (10.4) και (10.5), και την αύξηση της αντίστοιχης έντασης των επιπέδων (10.1) και (11.2).

3.1.2 Μηχανισμός Ηλεκτροαπόθεσης Ψευδαργύρου από Όξινα Λουτρά Θειικών

Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί για την περιγραφή της ηλεκτροκρυστάλλωσης του Zn από όξινα διαλύματα, οι οποίοι συγκλίνουν στις ακόλουθες δύο εκδοχές για την αναγωγή των ιόντων Zn^{2+} προς μεταλλικό Zn:

- σε ένα στάδιο με ταυτόχρονη μεταφορά των 2 e^- που απαιτούνται:

  $Zn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Zn$,

- σε δύο διαδοχικά στάδια μονοηλεκτρονιακής μεταφοράς, με σχηματισμό του ενδιάμεσου ιόντος Zn^+, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$Zn^{2+} + e^- \rightarrow Zn^+$, και

$Zn^+ + e^- \rightarrow Zn$.

Στη συνέχεια, τα προσροφημένα άτομα Zn διαχέονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, πριν ενσωματωθούν στην πλεγματική δομή του αποθέματος. Αυτοί οι σχετικά απλοί μηχανισμοί βασίζονται αποκλειστικά στην ιδέα ότι στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη πραγματοποιούνται μόνο στοιχειώδεις αντιδράσεις που σχετίζονται με απλές διεργασίες ενεργοποίησης.

Σύμφωνα με ένα πιο περίπλοκο μοντέλο [23–27], όπου εξετάζονται μόνο οι ετερογενείς δράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και παραβλέπονται οι χημικές δράσεις που πραγματοποιούνται στο ομογενές διάλυμα, ο μηχανισμός ηλεκτροκρυστάλλωσης του Zn από όξινα διαλύματα, κατά την εφαρμογή πολύ καθοδικών δυναμικών, περιλαμβάνει ένα αυτοκαταλυόμενο στάδιο. Επιπρόσθετα, συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας καταλαμβάνονται από τρία διαφορετικά χημικά είδη:

(i) Το προσροφημένο υδρογόνο (H_{ad}), το οποίο καλύπτει ένα τμήμα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας και σχηματίζεται σύμφωνα με την ηλεκτροχημική αντίδραση:

$$H^+ + e^- \xrightarrow{A_1} H_{ad}, \qquad (1)$$

ενώ καταναλώνεται, μερικώς, κατά την έκλυση αερίου υδρογόνου:

$$H^+ + H_{ad} + e^- \xrightarrow{A_2} H_2 \text{ ή} \qquad (2)$$

$$H_{ad} + H_{ad} \xrightarrow{A_{2'}} H_2 \qquad (2')$$

(ii) Τα προσροφημένα ιόντα ψευδαργύρου (Zn^+_{ad}), τα οποία είναι ασθενώς συνδεδεμένα με το μέταλλο και μπορούν να διαχέονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Τα Zn^+_{ad} καταλαμβάνουν ένα τμήμα των θέσεων που ανήκουν σε κρυσταλλικά επίπεδα με ατέλειες πλέγματος (*lattice imperfections*). Σε αυτές τις θέσεις, είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:

$$Zn^{2+} + Zn^+_{ad} + e^- \underset{A_{3'}}{\overset{A_3}{\rightleftarrows}} 2\,Zn^+_{ad} \qquad (3)$$

$$Zn^+_{ad} + H_{ad} \xrightarrow{A_4} Zn + H^+ \qquad (4)$$

$$Zn^+_{ad} + e^- \xrightarrow{A_5} Zn \qquad (5)$$

$$Zn^{2+} + e^- \xrightarrow{A_6} Zn^+_{ad} \qquad (6)$$

$$Zn^{2+} + H_{ad} + e^- \xrightarrow{A_{6'}} Zn^+_{ad} + H_{ad} \qquad (6')$$

Τα κατιόντα Zn^{2+}, τα οποία είναι είτε συμπλοκοποιημένα είτε εφυδατωμένα, προσροφώνται μέσω της αυτοκαταλυόμενης αντίδρασης (3) και των αντιδράσεων (6) ή/και (6΄). Οι αντιδράσεις (4) και (5) περιγράφουν την ενσωμάτωση των Zn^+_{ad} στις θέσεις κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος, οι οποίες προέρχονται από αταξίες δομής (*defects*) και συνεπώς δεν απαιτείται η διαρκής τους ανανέωση.

(iii) Τις θέσεις γωνιακής προεξοχής Zn^*, οι οποίες καταλαμβάνουν τμήμα των θέσεων που ανήκουν στις βαθμίδες ανάπτυξης ενός τέλειου κρυστάλλου. Οι εν λόγω θέσεις δημιουργούνται τόσο από την ηλεκτροχημική αντίδραση πυρηνογένεσης:

$$Zn^+_{ad} + e^- \xrightarrow{A_7} Zn^*, \qquad (7)$$

όσο και από τη χημική αναγωγή των Zn^+_{ad}, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$H_{ad} + Zn^+_{ad} \xrightarrow{A_8} Zn^* + H^+ \qquad (8)$$

Στις θέσεις Zn^* θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις αναγωγής, οι οποίες σχετίζονται με την ανάπτυξη του αποθέματος:

$$Zn^* + Zn^{2+} + 2e^- \xrightarrow{A_9} Zn + Zn^*, \qquad (9)$$

$$Zn^* + Zn^+_{ad} + e^- \xrightarrow{A_{10}} Zn + Zn^* \qquad (10)$$

Σε κάποια στάδια της ανάπτυξης, μερικές ενεργές θέσεις Zn^* χάνουν τη δραστικότητά τους, καθώς εγκλείονται στο αναπτυσσόμενο απόθεμα:

$$Zn^* \xrightarrow{A_{11}} Zn \qquad (11)$$

ή στην περίπτωση πολύ όξινων διαλυμάτων, καταλαμβάνονται από προσροφημένο υδρογόνο [28]:

$$Zn^* + H^+ + e^- \xrightarrow{A_{11'}} Zn + H_{ad} \qquad (11')$$

Μία απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης ενός στρώματος Zn επάνω στην επίπεδη επιφάνεια ενός κρυστάλλου με βαθμίδες και γωνιακές προεξοχές παρατίθεται στο Σχ. 3.4. Η αναγωγή των ιόντων Zn^{2+} πραγματοποιείται μέσω δύο εναλλακτικών διαδρομών [29]:

- σε δύο στάδια, στα οποία περιλαμβάνονται ο σχηματισμός και η επιφανειακή διάχυση των ενδιάμεσων προσροφημένων ιόντων Zn^+_{ad}, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (6) και (5) που προαναφέρθηκαν,
- απ' ευθείας, όπως περιγράφεται στην αντίδραση (9), στις θέσεις γωνιακής προεξοχής Zn^*, οι οποίες δημιουργούνται και εκλείπουν, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (7) και (11), αντίστοιχα.

Κατά την εφαρμογή σχετικά χαμηλών καθοδικών δυναμικών, πραγματοποιούνται, επιπρόσθετα, οι ακόλουθες αντιδράσεις [30]:

i) Η αντίδραση διάλυσης του Zn, η οποία θεωρείται ότι πραγματοποιείται με τον ίδιο ρυθμό σε οποιαδήποτε θέση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας:

$$Zn \xrightarrow{A_{12}} Zn^{2+} + 2e^- \qquad (12)$$

ii) Η βραδεία και αμφίδρομη αντίδραση σχηματισμού δύο νέων προσροφημένων οξειδωμένων χημικών ειδών που δεν μπορούν να διαχωρισθούν, των ZnO_{ad} και $ZnOH_{ad}$. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται με τον ίδιο ρυθμό, είτε επάνω στον Zn είτε επάνω στο προσροφημένο υδρογόνο, υπό την επίδραση κάποιου οξειδωτικού μέσου που περιέχεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (πχ. νερό ή διαλυμένο οξυγόνο):

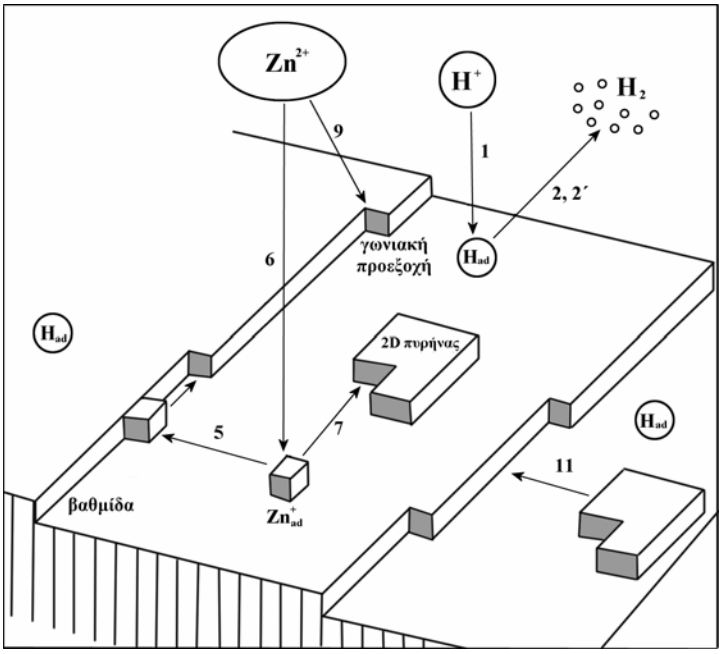
$$\left(H_{ad}\ \text{και}\ Zn\right) + \text{οξειδωτικό μέσο} \underset{A_{13'}}{\overset{A_{13}}{\rightleftharpoons}} \left(ZnOH_{ad}\ \text{και}\ ZnO_{ad}\right) \qquad (13)$$

iii) Η αντίδραση έκλυσης αερίου υδρογόνου, που πραγματοποιείται επάνω στα ZnO_{ad} και $ZnOH_{ad}$, με ρυθμό διαφορετικό από αυτόν των αντιδράσεων (2) ή/και (2΄):

$$\left(ZnOH_{ad}\ \text{και}\ ZnO_{ad}\right) + 2H^{+} + 2e^{-} \xrightarrow{A_{14}} \left(ZnOH_{ad}\ \text{και}\ ZnO_{ad}\right) + H_2 \qquad (14)$$

iv) Η αντίδραση αναγωγής των ZnO_{ad} και $ZnOH_{ad}$, η οποία περιορίζει και την έκλυση αερίου υδρογόνου:

$$\left(ZnOH_{ad}\ \text{και}\ ZnO_{ad}\right) + 2H^{+} + 2e^{-} \xrightarrow{A_{15}} \left(H_{ad}\ \text{και}\ Zn\right) + H_2O \qquad (15)$$



Σχήμα 3.4 Απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης ενός στρώματος Zn επάνω στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με βαθμίδες και γωνιακές προεξοχές. Οι αριθμοί αναφέρονται στις αντίστοιχες αντιδράσεις, οι οποίες απαριθμούνται στο κείμενο.

Κάθε μία από τις παραπάνω αντιδράσεις έχει τη δική της κανονικοποιημένη σταθερά ρυθμού (A_i), η οποία συμπεριλαμβάνει τόσο τη σταθερά ρυθμού της αντίδρασης, όσο και τις δρώσες μάζες των αντίστοιχων αντιδρώντων. Κάνοντας τις σχετικά απλές παραδοχές ότι η προσρόφηση των διαφόρων χημικών ειδών ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir και ότι ο ρυθμός πυρηνογένεσης είναι ανάλογος της επιφανειακής συγκέντρωσης των Zn^{+}_{ad}, είναι δυνατή κατάστρωση των ισοζυγίων μάζας για τα χημικά είδη H_{ad}, Zn^{+}_{ad}, Zn^{*} και (ZnO_{ad} και $ZnOH_{ad}$), καθώς, επίσης, και του συνολικού ισοζυγίου ηλεκτρονίων. Με επίλυση των εξισώσεων που προκύπτουν, εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Κοντά στο δυναμικό ισορροπίας, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας καλύπτεται ουσιαστικά από H_{ad}. Κατά την εφαρμογή πιο καθοδικών δυναμικών, το ποσοστό κάλυψης από H_{ad} μειώνεται, λόγω του σχηματισμού Zn^{+}_{ad} μέσω της αντίδρασης (6), της οποίας ο ρυθμός εξαρτάται ισχυρά από το δυναμικό [27–28,30].

- Σε συγκεκριμένο εύρος πυκνοτήτων ρεύματος, η όλη διεργασία εμφανίζει πολλαπλές και διαφορετικές σταθερές καταστάσεις (*multiple steady–states*), οι οποίες εξαλείφονται με μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων Zn^{2+} ή/και του pH [23–25].
- Οι καμπύλες δυναμικού–πυκνότητας ρεύματος μετατοπίζονται προς πιο καθοδικά δυναμικά τόσο με μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων Zn^{2+}, όσο και με μείωση του pH, γεγονός που παραπέμπει σε παρεμποδιστική δράση του προσροφημένου υδρογόνου [24–25].
- Η καθοδική απόδοση ρεύματος αυξάνεται συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, ενώ ελαττώνεται με μείωση του pH [23,25].

Επισημαίνεται ότι, στο μοντέλο που μόλις αναπτύχθηκε, λανθάνει η παραδοχή ότι η συγκέντρωση των ιόντων Zn^{2+} στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ισούται με αυτή του θειικού ψευδαργύρου. Η παραδοχή αυτή είναι εσφαλμένη, καθώς παραβλέπεται η ύπαρξη του ιοντικού ζεύγους $ZnSO_4$, το οποίο σχηματίζεται, σε περιορισμένη έκταση, σε ένα όξινο θειικό λουτρό, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons ZnSO_4 .$$

Η σταθερά σχηματισμού του ιοντικού ζεύγους $ZnSO_4$ είναι ίση με 106.9 kg mol^{-1} στους 25ºC,

και η παρουσία του επηρεάζει την πραγματική χημική σύσταση του ηλεκτρολύτη [1].

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αντίδραση (3) έχει σημαντική επίδραση στη μορφολογία των σχηματιζόμενων αποθεμάτων [25], καθώς:

- Σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, ο αυτοκαταλυόμενος σχηματισμός των Zn^{+}_{ad} επιταχύνει το ρυθμό εμφάνισης θέσεων Zn^{*}, γεγονός που οδηγεί στη δημιουργία μεγάλου πλήθους πυρήνων και στη συνακόλουθη δενδριτική ανάπτυξη του αποθέματος.
- Σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, η αυτοκαταλυόμενη προσρόφηση και η επιφανειακή διάχυση των Zn^{+}_{ad} οδηγεί στην εμφάνιση τοπικών αιχμών πυκνότητας ρεύματος, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη σπογγωδών αποθεμάτων.
- Σε ενδιάμεσες τιμές πυκνότητας ρεύματος παράγονται συμπαγή αποθέματα.

3.1.3 Χρήση Οργανικών Προσθέτων κατά την Ηλεκτροαπόθεση Ψευδαργύρου από Όξινα Λουτρά Θειικών

Είναι γνωστό ότι η προσθήκη μικρών ποσοτήτων οργανικών προσθέτων στα λουτρά ηλεκτροαπόθεσης έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της ομοιογένειας των αποθεμάτων. Η παρουσία οργανικών προσθέτων προκαλεί, συνήθως, μεταβολές στη μορφολογία και στον προτιμώμενο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των αποθεμάτων, καθώς επίσης και μία αύξηση στο δυναμικό απόθεσης. Σε πρώιμες μελέτες, που αφορούσαν την ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση, χρησιμοποιήθηκαν διάφορα οργανικά μόρια, όπως ζωικές κόλλες, κόμμεα και ζελατίνη, ως στιλβωτικά μέσα ή/και ως αναστολείς ανάπτυξης δενδριτών. Συνήθη οργανικά πρόσθετα, τα οποία χρησιμοποιούνται σήμερα στην ηλεκτροαπόθεση Zn από όξινα

θειικά λουτρά, είναι, μεταξύ άλλων, το πολυακρυλαμίδιο, η βενζυλιδενοακετόνη και η θειουρία. Αρκετά διαδεδομένη είναι και η χρήση τασιενεργών ουσιών ως οργανικών προσθέτων, η οποία αποσκοπεί στην παρασκευή λείων και στιλπνών αποθεμάτων μέσω της ρύθμισης του μεγέθους και του σχήματος των κρυσταλλιτών Zn. Πιο συγκεκριμένα, η δράση των τασιενεργών ουσιών συνίσταται στην προσρόφησή τους στην επιφάνεια της καθόδου κατά τη διάρκεια της απόθεσης, κι εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους. Τα μόρια των τασιενεργών ουσιών φράσσουν τα ενεργά κέντρα του υποστρώματος, ελαττώνοντας το ρυθμό πυρηνογένεσης, κι αλληλεπιδρούν, ηλεκτροστατικά, με τα ηλεκτρενεργά συστατικά του λουτρού, επηρεάζοντας την κινητική της μεταφοράς φορτίου και την ενέργεια ενεργοποίησης της ηλεκτροχημικής δράσης. Πιθανά αποτελέσματα αυτών των επιδράσεων είναι η τροποποίηση του μηχανισμού ανάπτυξης των κρυστάλλων και η προσαρμογή της μορφολογίας και της δομής των αποθεμάτων σε κάποια επιθυμητά χαρακτηριστικά [31–34].

Μία από τις πρώτες ενδελεχείς μελέτες της δράσης των οργανικών προσθέτων στην ηλεκτροαπόθεση Zn από όξινα λουτρά θειικών πραγματοποιήθηκε από τον Sato [14]. Πιο συγκεκριμένα, ο Sato ασχολήθηκε με τις δομικές μεταβολές που προκαλεί στα αποθέματα Zn η παρουσία διάφορων οργανικών προσθέτων, όπως πρωτεϊνών (κόλλα, ζελατίνη, αλβουμίνη), αραβικού κόμμεος και υδατανθράκων (δεξτρίνη, διαλυτό άμυλο, σαπωνίνη), σε όξινα θειικά λουτρά με σύσταση 100 g L^{-1} Zn^{2+} και 100 g L^{-1} H_2SO_4. Οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και η πυκνότητα ρεύματος που εφαρμόσθηκε ήταν 4 A dm^{-2}. Η προσθήκη σχετικά μικρών συγκεντρώσεων (έως 50 mg L^{-1}) πρωτεϊνών ή υδατανθράκων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή ηλεκτροαποθεμάτων Zn με ομοιογενή επιφάνεια, λόγω της αύξησης της καθοδικής πόλωσης και της επακόλουθης βελτίωσης της επικαλυπτικής ικανότητας του λουτρού. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κολλοειδών οργανικών προσθέτων οδήγησαν σε αποθέματα με ανομοιογενή επιφάνεια, λόγω της αύξησης του ιξώδους του λουτρού. Η αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών ή/και υδατανθράκων προκάλεσε τη μεταβολή του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού των αποθεμάτων σύμφωνα με την ακόλουθη αλληλουχία: (11.ℓ), ℓ≈4 → (10.ℓ), ℓ≈1 → (11.2) → (11.0). Η προσθήκη αραβικού κόμμεος σε μικρές συγκεντρώσεις (~ 10 mg L^{-1}) είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ανομοιογενών επιφανειών, ενώ πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις (500 mg L^{-1}) οδήγησαν σε αποθέματα με μικρό μέγεθος κόκκων και μαύρη εμφάνιση. Η αύξηση της συγκέντρωσης του αραβικού κόμμεος προκάλεσε τη μεταβολή του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού των αποθεμάτων σύμφωνα με την ακόλουθη αλληλουχία: (11.ℓ) → (11.2) → (11.0). Η απόδοση του καθοδικού ρεύματος κυμαινόταν μεταξύ 65 και 80%, για συγκεντρώσεις προσθέτων της τάξης των 200 mg L^{-1}.

Οι Mckinnon et al. [16] μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης Sb (ως τρυγικό άλας καλίου αντιμονίου) και κόλλας στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό αποθεμάτων Zn που παράχθηκαν από όξινα θειικά λουτρά βιομηχανικής χρήσης (βλ. και §3.1.1). Η προσθήκη ισορροπημένων ποσοτήτων Sb και κόλλας (0.04 mg L^{-1} Sb, 15 mg L^{-1} κόλλα) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό δεν προκάλεσε κάποια αλλαγή στη μορφολογία και στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των αποθεμάτων, πέραν μίας ελάττωσης του μεγέθους

των κρυσταλλιτών. Η προσθήκη μόνο Sb (0.04 mg L^{-1}) οδήγησε στην παρασκευή πιο συμπαγών αποθεμάτων, με μικρότερους κρυσταλλίτες και αυξημένη ένταση των προσανατολισμών (11.2) και (10.3), σε σχέση με τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν από λουτρό χωρίς πρόσθετα. Μεγαλύτερες ποσότητες Sb (0.08 και 0.10 mg L^{-1}) οδήγησαν σε αποθέματα με μεγαλύτερους κρυσταλλίτες και προτιμώμενους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς (10.3) και (00.2). Η προσθήκη μόνο κόλλας στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή αποθεμάτων με σαφή προσανατολισμό (10.1), η ένταση του οποίου αυξανόταν με αύξηση της συγκέντρωσης της κόλλας έως και τα 50 mg L^{-1}. Τα εν λόγω αποθέματα ήταν λεία και το μέγεθος των κόκκων ελαττωνόταν, εν γένει, με αύξηση της ποσότητας της κόλλας. Από την καταγραφή και μελέτη καμπυλών κυκλικής βολταμμετρίας προέκυψε μία συσχέτιση ανάμεσα στο δυναμικό απόθεσης του Zn και στις παρατηρηθείσες μορφολογίες των αποθεμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία του Sb βρέθηκε ότι προκαλεί ελάττωση του δυναμικού απόθεσης, καθώς παρεμποδίζει την προσρόφηση των ιόντων υδρογόνου στα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα του Zn. Παράλληλα, προκαλεί ελάττωση της πυρηνογένεσης, με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του Zn. Αντίθετα, η πόλωση που παρατηρείται κατά την προσθήκη κόλλας προκαλεί αύξηση της πυρηνογένεσης, με επακόλουθο τη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Zn.

Οι Robinson et al. [17] μελέτησαν, επίσης, την επίδραση της προσθήκης Sb (ως τρυγικό άλας καλίου αντιμονίου) και κόλλας στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό αποθεμάτων Zn που παράχθηκαν από όξινα θειικά λουτρά βιομηχανικής χρήσης (βλ. και §3.1.1). Η προσθήκη μόνο κόλλας είχε ως αποτέλεσμα την ελάττωση της διαμέτρου των κόκκων Zn, σε σχέση με τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν από λουτρό χωρίς πρόσθετα, καθώς και την εμφάνιση μόνο του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού (11.0). Με την αύξηση της ποσότητας της κόλλας, παρατηρήθηκε ελάττωση της απόδοσης του καθοδικού ρεύματος από 94% (5 mg L^{-1} κόλλα) σε 84% (50 mg L^{-1} κόλλα), λόγω της αυξημένης έκλυσης υδρογόνου. Η τάση αυτή αποδόθηκε στη δράση της κόλλας, η οποία ενεργοποιεί θέσεις για αυξημένη έκλυση υδρογόνου, αλλά και επικάθεται συνεχώς πάνω στον Zn. Έτσι, η παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου είναι ανάλογη της κάλυψης της επιφάνειας με κόλλα, η οποία είναι συνάρτηση της συγκέντρωσής της. Η προσθήκη μόνο Sb είχε ως αποτέλεσμα την εξάλειψη του αδρά γωνιώδους σχήματος των κρυσταλλιτών, εξομαλύνοντας τις αιχμές και τις κόγχες στις άκρες τους, ενώ, παράλληλα, οδήγησε στην ελάττωση του μεγέθους τους. Με την αύξηση της ποσότητας του Sb, παρατηρήθηκε σημαντική ελάττωση της απόδοσης του καθοδικού ρεύματος από 87% (0.04 mg L^{-1} Sb) σε 70% (0.08 mg L^{-1} Sb). Η τάση αυτή αποδόθηκε στον αυξημένο ρυθμό έκλυσης υδρογόνου που προκαλεί η προσθήκη Sb, ο οποίος προκύπτει μέσω ενός μηχανισμού τοπικής διάβρωσης. Η ανοδική δράση του μηχανισμού αυτού είναι η διάλυση του Zn στις άκρες των κρυσταλλιτών, η οποία έχει ως αποτέλεσμα και την εξομάλυνση των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών. Η προσθήκη ισορροπημένων ποσοτήτων Sb και κόλλας (0.04 mg L^{-1} Sb και 15 mg L^{-1} κόλλα ή 0.08 mg L^{-1} Sb και 30 mg L^{-1} κόλλα) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό δεν προκάλεσε κάποια ιδιαίτερη μεταβολή στη

μορφολογία των αποθεμάτων, πέραν της ελάττωσης του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Η απόδοση του καθοδικού ρεύματος ήταν της τάξης του 90%.

Στο πλαίσιο μίας πρόσφατης εργασίας τους, οι Gomes et al. μελέτησαν την ηλεκτροαπόθεση Zn σε ανοξείδωτο χάλυβα με εφαρμογή DC, από όξινα (pH 4.0) λουτρά θειικών με σύσταση 0.06 M $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ και 1.2 M $MgSO_4 \cdot 6\ H_2O$, παρουσία τασιενεργών ουσιών [32]. Όπως προέκυψε από την καταγραφή και μελέτη καμπυλών κυκλικής βολταμμετρίας, το δυναμικό απόθεσης του Zn εξαρτάται από την παρουσία, τη φύση και τη συγκέντρωση των τασιενεργών ουσιών. Η απόθεση Zn λαμβάνει χώρα σε τιμές δυναμικού πιο θετικές από το δυναμικό ισορροπίας που προσδιορίσθηκε, και συνοδεύεται από ταυτόχρονη έκλυση υδρογόνου. Τα ηλεκτροαποθέματα Zn που παρασκευάσθηκαν απουσία οργανικών προσθέτων ή παρουσία της ανιονικής τασιενεργής ουσίας SDS (sodium dodecyl sulphate) ήταν πιο κρυσταλλικά και με μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων, σε σύγκριση με αυτά που παρασκευάσθηκαν παρουσία της κατιονικής τασιενεργής ουσίας CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) και της μη ιονικής τασιενεργής ουσίας Triton X–100 (octylphenolpoly(ethyleneglycolether)$_n$, n = 10).

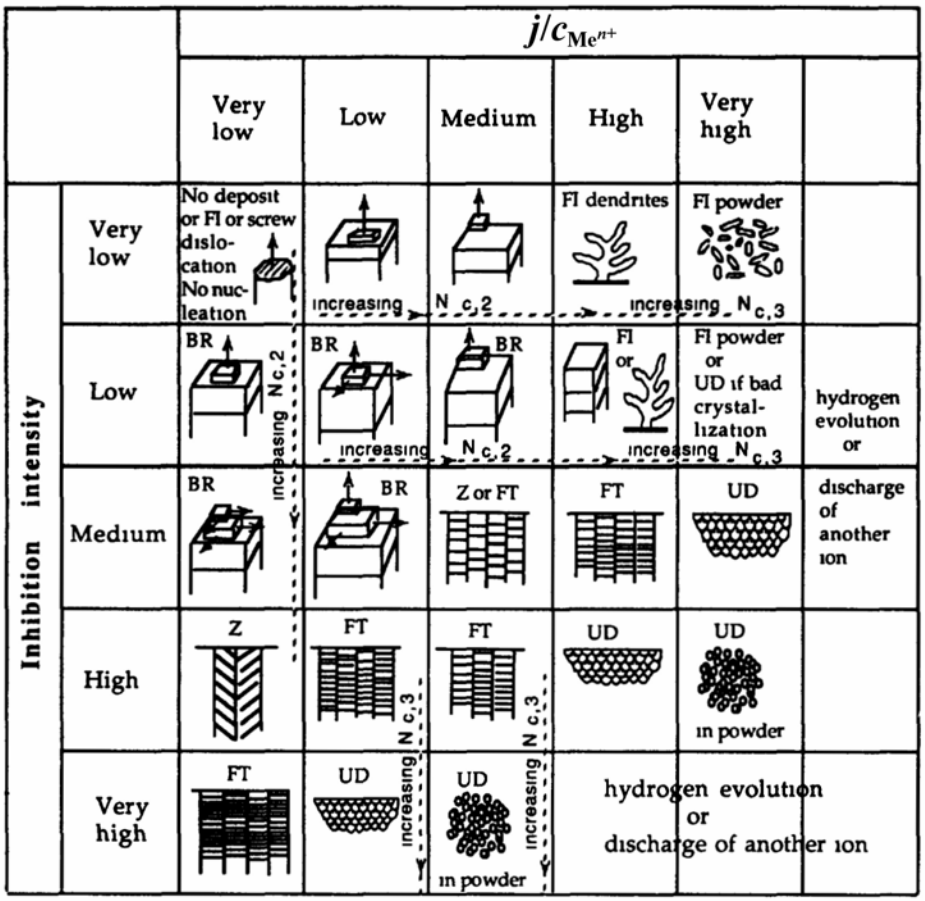
Οι Aaboubi et al. μελέτησαν την ηλεκτροαπόθεση Zn από όξινα (pH 2.5) θειικά λουτρά με σύσταση 0.05 M $ZnSO_4$ και 0.5 M Na_2SO_4, παρουσία τρυγικού οξέος [34]. Τα αποθέματα που παράχθηκαν ήταν ομοιογενή, συμπαγή και λεία, χωρίς δενδριτική υφή, και με μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών σε σύγκριση με αυτά που παρασκευάσθηκαν απουσία τρυγικού οξέος. Η προσρόφηση των μορίων τρυγικού οξέος (ή του συμπλόκου Zn–τρυγικού οξέος) σε ενεργά κέντρα του υποστρώματος οδήγησε σε τροποποίηση του μηχανισμού ανάπτυξης των αποθεμάτων, με αποτέλεσμα οι τελικές επικαλύψεις να έχουν προτιμώμενους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς (10.1) και (11.2), σε αντίθεση με την κρυσταλλογραφική υφή (00.2) που επέδειξαν τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν απουσία τρυγικού οξέος.

3.2 Παρασκευή Ηλεκτροαποθεμάτων Ψευδαργύρου υπό Καθεστώς Συνεχούς Ρεύματος – Πειραματικά Αποτελέσματα

Η παρούσα διατριβή επιλαμβάνεται της επίδρασης των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στη δομή στερεάς κατάστασης επικαλύψεων Zn από όξινα λουτρά θειικών, που παράγονται υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος.

Πριν την παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων, κρίνεται σκόπιμο να σημειωθεί ότι, ένεκα της έλλειψης μίας αυστηρής θεωρητικής θεμελίωσης της διεργασίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης [35], έχουν διατυπωθεί κάποιες απλουστευμένες, πλην όμως χρήσιμες, προσεγγίσεις, οι οποίες αντιμετωπίζουν επιτυχώς την πολυπλοκότητα των μηχανισμών ανάπτυξης των αποθεμάτων. Μεταξύ αυτών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η προσέγγιση που αναπτύχθηκε από τον Winand [8–10,13], σύμφωνα με την οποία ο λόγος της εφαρμοζόμενης πυκνότητας καθοδικού ρεύματος προς τη συγκέντρωση των ιόντων του

μετάλλου που πρόκειται να αποτεθεί ($j/c_{Me^{n+}}$) και η ένταση της παρεμπόδισης (*inhibition intensity*) αποτελούν, στις περισσότερες περιπτώσεις, πολύ χρήσιμες παραμέτρους στην προσπάθεια περιγραφής της διεργασίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης και της τελικής διευθέτησης των κρυσταλλιτών του αποτιθέμενου μετάλλου. Αυτές οι παράμετροι είναι δυνατό να συσχετισθούν, εν γένει, με την τάξη της πυρηνογένεσης και τον παρατηρούμενο τύπο κρυσταλλικής ανάπτυξης. Στο διάγραμμα του Σχ. 3.5 παρουσιάζονται οι περιοχές σταθερότητας των διαφόρων τύπων πολυκρυσταλλικών αποθεμάτων κατά Fischer (βλ. Παράρτημα 3.Ι), συναρτήσει του λόγου $j/c_{Me^{n+}}$ και της έντασης της παρεμπόδισης. Η αναλυτική εξήγηση των λόγων για τους οποίους ο Winand επέλεξε τις συγκεκριμένες συντεταγμένες για την κατάστρωση του εν λόγω διαγράμματος παρατίθεται στο Παράρτημα 3.ΙΙ.



Σχήμα 3.5 Λεπτομερές διάγραμμα όπου παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι πολυκρυσταλλικών αποθεμάτων κατά Fischer συναρτήσει του λόγου $j/c_{Me^{n+}}$ και της έντασης της παρεμπόδισης. Τα μεγέθη $N_{c,2}$ και $N_{c,3}$ εκφράζουν τη συχνότητα της διδιάστατης και της τριδιάστατης πυρηνογένεσης, αντίστοιχα [8–10].

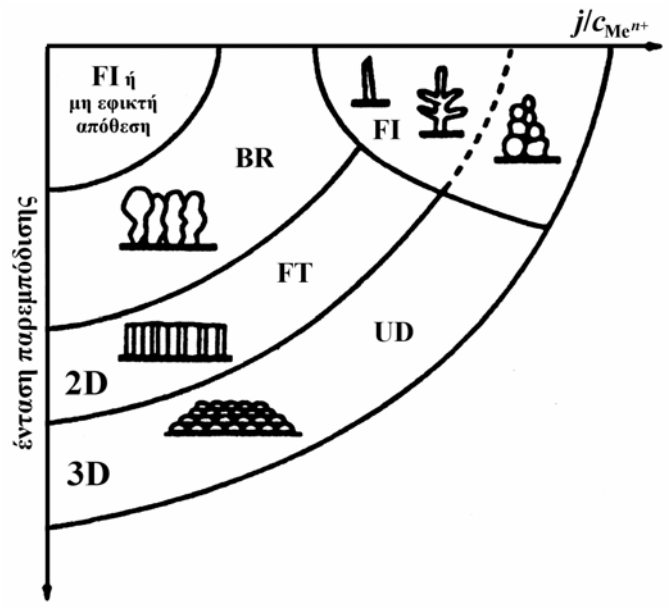
Γενικά, το σχήμα των κρυσταλλιτών και οι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί των μεταλλικών αποθεμάτων προκύπτουν από τον ανταγωνισμό ανάμεσα στην ανάπτυξη παράλληλα και κάθετα προς το υπόστρωμα. Ο ρυθμός και των δύο συνιστωσών της

ανάπτυξης καθορίζεται από τον υπερκορεσμό, ο οποίος εκφράζεται από την καθοδική υπέρταση και χαρακτηρίζει τη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης με έναν περίπλοκο τρόπο [9,36]. Υψηλός ρυθμός ανάπτυξης σε διεύθυνση κάθετη προς το υπόστρωμα οδηγεί σε αποθέματα νηματοειδούς δομής, ενώ αυξημένος ρυθμός οριζόντιας ανάπτυξης μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό μεγάλων κρυσταλλικών εδρών παράλληλα προς το υπόστρωμα.

Από τη μελέτη του λεπτομερούς διαγράμματος του Σχ. 3.5 μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα, καθώς σε αυτό αναγράφονται και τα αίτια που προκαλούν τις εναλλαγές μεταξύ των διαφόρων τύπων αποθεμάτων, στη βάση του ανταγωνισμού μεταξύ οριζόντιας και κατακόρυφης ανάπτυξης, όταν λαμβάνει χώρα διδιάστατη ή/και τριδιάστατη πυρηνογένεση [8]. Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι το πάχος των αναπτυσσόμενων στρωμάτων του αποθέματος αυξάνεται καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος, και μειώνεται όταν αυξάνεται η ένταση της παρεμπόδισης. Έτσι, για σταθερές συνθήκες παρεμπόδισης, δηλαδή σε έναν ηλεκτρολύτη που δεν περιέχει οργανικά πρόσθετα, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, εντός συγκεκριμένων ορίων, οδηγεί σε μείωση του ρυθμού οριζόντιας ανάπτυξης, ενισχύοντας την ανάπτυξη κάθετα στο υπόστρωμα, η οποία εξαρτάται από το ρυθμό της διδιάστατης πυρηνογένεσης. Σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος, η τάξη της πυρηνογένεσης μπορεί να διαφοροποιείται, και η ανάπτυξη του αποθέματος να οδηγεί σε στρογγυλεμένους, μεμονωμένους κρυστάλλους ή/και δενδρίτες, οι οποίοι σχηματίζονται υπό καθεστώς τριδιάστατης πυρηνογένεσης. Επιπρόσθετα, για σταθερή πυκνότητα ρεύματος, η αύξηση της έντασης παρεμπόδισης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού οριζόντιας ανάπτυξης και τη δημιουργία συνεκτικών και συμπαγών αποθεμάτων. Σε συνθήκες πολύ χαμηλής παρεμπόδισης και πολύ μικρής τιμής του λόγου $j/c_{\mathrm{Me}^{n+}}$, είναι πιθανό να μην υπάρχει αρκετή διαθέσιμη ενέργεια για το σχηματισμό διδιάστατων πυρήνων, οπότε η ανάπτυξη του αποθέματος είναι δυνατή μονό εάν υπάρχουν στο υπόστρωμα ατέλειες που να είναι ταυτόχρονα και ενεργές θέσεις. Τέλος, αρκετά υψηλές τιμές του λόγου $j/c_{\mathrm{Me}^{n+}}$ ή/και της έντασης παρεμπόδισης οδηγούν στη δημιουργία κρυστάλλων με τριδιάστατη πυρηνογένεση. Μία απλοποιημένη εκδοχή του διαγράμματος του Σχ. 3.5 αποτελεί το διάγραμμα του Σχ. 3.6. Επισημαίνεται ότι και στα δύο διαγράμματα δε λαμβάνεται υπόψη η επίδραση του υποστρώματος, καθώς βασίζονται αποκλειστικά στις παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης. Παρ' όλα αυτά, αποτελούν πολύ χρήσιμα εργαλεία για κάποιον που διερευνά τρόπους για τη βελτίωση της δομής πολυκρυσταλλικών αποθεμάτων [9–10].

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετάται η επίδραση παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, όπως το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η εφαρμοζόμενη πυκνότητα συνεχούς ρεύματος, στην κρυσταλλογραφική υφή και την επιφανειακή μορφολογία επικαλύψεων Zn από όξινα λουτρά θειικών. Επιπρόσθετα, γίνεται μία προσπάθεια ορθολογικής ερμηνείας των πειραματικών αποτελεσμάτων στη βάση των προηγηθέντων σχολίων, κι επιχειρείται να συσχετισθεί ο μηχανισμός πυρηνογένεσης και ανάπτυξης που προτάθηκε στο Κεφ. 2 (βλ. §2.3.3) με την εμφάνιση συγκεκριμένης κρυσταλλογραφικής υφής στο τελικό απόθεμα. Οι παραγόμενες επικαλύψεις εξετάζονται, περαιτέρω, ως προς τη

μικροσκληρότητα και την επιφανειακή τους τραχύτητα, ενώ εκτιμάται και η αντοχή τους σε διάβρωση.



Σχήμα 3.6 Απλοποιημένο διάγραμμα όπου παρουσιάζονται οι περιοχές σταθερότητας των διαφόρων τύπων πολυκρυσταλλικών αποθεμάτων κατά Fischer συναρτήσει του λόγου $j/c_{Me^{n+}}$ και της έντασης της παρεμπόδισης [8–9,13].

3.2.1 Πειραματική Διαδικασία

Τα αποθέματα Zn παρασκευάσθηκαν ηλεκτρολυτικά από ένα όξινο υδατικό χλωρο-βορικό λουτρό θειικού άλατος του ψευδαργύρου χωρίς πρόσθετα, του οποίου η σύσταση ήταν: 1.30 M $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 0.18 M NaCl, 0.16 M H_3BO_3. Για την παρασκευή του εν λόγω διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια αναλυτικής ποιότητας και απιονισμένο νερό, ενώ παραβλέφθηκαν οι οποιεσδήποτε ανεπιθύμητες επιδράσεις πιθανών ακαθαρσιών, θεωρώντας ότι διασφαλίζεται η αναπαραγωγισιμότητα των πειραματικών μετρήσεων. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό ήταν θερμοστατημένο στους 50 ± 1 °C. Το αρχικό pH του λουτρού ήταν περίπου 4.6 και ρυθμίστηκε μεταξύ των τιμών 2.0 και 4.5 με την προσθήκη αραιού διαλύματος θειικού οξέος. Χρησιμοποιήθηκε ένα τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί ενός διαμερίσματος, τριών ηλεκτροδίων, τα οποία ήταν συνδεδεμένα με ένα σύστημα ποτενσιοστάτη–γαλβανοστάτη (WENKING PGS95). Ως ηλεκτρόδια εργασίας (WE) χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια, κυκλικής διατομής 0.05 dm^2 και πάχους 1.5 cm, από ανοξείδωτο χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (SS316L), με τη χημική σύσταση που δίνεται στον πίνακα 3.2. Για τον έλεγχο των φαινομένων μεταφοράς μάζας και για να επιτευχθεί ομοιομορφία στις υδροδυναμικές συνθήκες παρασκευής, τα ηλεκτρόδια εργασίας ήταν προσαρμοσμένα σε σύστημα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου, με γωνιακή

ταχύτητα περιστροφής 800 rpm (84 s^{-1}). Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο (CE) χρησιμοποιήθηκε έλασμα καθαρού Zn (99.9%), διαστάσεων 7×29 cm, ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) ήταν κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (SCE). Πριν από κάθε ηλεκτροαπόθεση, τα ηλεκτρόδια εργασίας υποβάλλονταν σε μία τυπική προκατεργασία, η οποία περιελάμβανε μηχανική λείανση, στίλβωση, καθαρισμό σε λουτρό υπερήχων με ακετόνη (3 min), νερό (3 min), τριχλωροαιθυλένιο (1 min) και νερό (3 min), ανοδική διάλυση σε διάλυμα NaOH 2 M με πυκνότητα ρεύματος 6 A dm^{-2} (1 min), έκπλυση με θερμό νερό 65 °C (1 min) και καθαρισμό με εμβάπτιση σε διάλυμα 10% w/v H_2SO_4 για 10 s.

Πίνακας 3.2 Χημική σύσταση (% w/w) του ανοξείδωτου χάλυβα 316L που χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας (πλην του Fe, που αποτελεί το κύριο συστατικό τού χάλυβα).

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	P	S	C	Ti
16.988	11.299	2.164	1.527	0.322	0.500	0.032	0.025	0.025	0.003

Η διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης πραγματοποιήθηκε υπό γαλβανοστατικό καθεστώς DC, σε εύρος πυκνοτήτων ρεύματος (j) 0.5–40 A dm^{-2}. Η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ήταν τέτοια ώστε να λαμβάνονται αποθέματα με θεωρητικό πάχος 15–20 μm, και σε μερικές περιπτώσεις 50 μm.

Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων πολυκρυσταλλικών αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD; Siemens D5000, ακτινοβολία CuKα), με ρυθμό σάρωσης 1° min^{-1} κι εύρος σάρωσης (γωνία 2θ) από 30° έως 140°. Η κρυσταλλογραφική υφή των αποθεμάτων προσδιορίσθηκε με τη μέθοδο του Σχετικού Συντελεστή Υφής (RTC) (βλ. §3.2.2).

Η μικροσκοπική απεικόνιση της επιφάνειας των αποθεμάτων κατέστη δυνατή με τη χρήση στερεοσκοπίου (XTL–1 Stereo–photomicroscope) εξοπλισμένου με ψηφιακή κάμερα (Sony SSC–C370P), ενώ η επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM; JEOL JSM 6100).

Η επιφανειακή τραχύτητα των αποθεμάτων προσδιορίσθηκε με μία συσκευή επιφανειακών δοκιμών τύπου Diavite DT–100, ως η αριθμητική μέση απόκλιση (R_a; μm) κατά μήκος μίας διαδρομής δοκιμής 4 mm. Η μικροσκληρότητα κατά Vickers των παραγόμενων επικαλύψεων μετρήθηκε με οπτικό μικροσκόπιο (Reichert MeF2), στο οποίο είχε προσαρμοσθεί ειδική σκληρομετρική μονάδα.

Οι δοκιμές διάβρωσης έγιναν σε τυπικό διάλυμα NaCl 0.6 M με διαβίβαση ρεύματος αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με έναν ποτενσιοστάτη GAMRY CMS 100 και με ρυθμό σάρωσης δυναμικού 0.1 mV s^{-1}, χρησιμοποιώντας γραφίτη ως αντίθετο ηλεκτρόδιο και SCE ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα δοκίμια εμβαπτίζονταν στο διαβρωτικό μέσο αμέσως μετά την ηλεκτροαπόθεση και αφήνονταν έως ότου αποκατασταθεί ισορροπία ανοικτού κυκλώματος. Στη συνέχεια λάμβαναν χώρα οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις ανοδικής και καθοδικής πόλωσης, όπου το

οριακό ανοδικό δυναμικό ρυθμιζόταν σε τιμή χαμηλότερη από αυτή του δυναμικού διάλυσης του χαλύβδινου υποστρώματος, έτσι ώστε το μετρούμενο ρεύμα να προέρχεται μόνο από την αντίδραση διάβρωσης της επικάλυψης. Η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης υπολογίσθηκε με τη μέθοδο της προεκβολής Tafel.

3.2.2 Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός – Σχετικός Συντελεστής Υφής

Η παρεμπόδιση που λαμβάνει χώρα κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση οφείλεται σε χημικά είδη, διαφορετικά από τα ιόντα του μετάλλου που πρόκειται να αποτεθεί, τα οποία είτε βρίσκονται στην περιοχή της καθόδου είτε είναι προσροφημένα πάνω στην κάθοδο. Δεδομένων ότι το ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτροαπόθεση Zn (α) δεν περιέχει οργανικά μόρια, τα οποία, συνήθως, προκαλούν ισχυρή παρεμπόδιση, και (β) έχει σχετικά χαμηλό pH, γεγονός που αποκλείει την ύπαρξη δευτερογενούς παρεμπόδισης λόγω κάποιου προσροφημένου στρώματος υδροξειδίου του μετάλλου [9], η ηλεκτροαπόθεση Zn από το εν λόγω όξινο θειικό λουτρό μπορεί να θεωρηθεί ως μία διεργασία χαμηλής παρεμπόδισης. Επιπρόσθετα, τα ανιόντα Cl^-, που υπάρχουν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, θεωρείται ότι έχουν ενεργοποιητική δράση, ενώ τα ιόντα SO_4^{2-} και BO_3^{3-} χαρακτηρίζονται ως ενδιάμεσα, έχοντας, κατά τεκμήριο, μέτρια παρεμποδιστική δράση. Η εφαρμογή μετρίως υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος απόθεσης (έως 40 A dm^{-2}) σε συνδυασμό με τη θεώρηση χαμηλής παρεμπόδισης, οδηγεί στην προσδοκία ότι, στο μεγαλύτερο τμήμα των συνθηκών παρασκευής των αποθεμάτων, θα υπάρχει αρκετός χρόνος για εύλογη πλευρική ανάπτυξη, με αποτέλεσμα τη δημιουργία κρυσταλλιτών σχετικά μεγάλου μεγέθους. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η μέση απόδοση του καθοδικού ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε, όπως προσδιορίσθηκε βαρυμετρικά από τη μάζα των παραγόμενων αποθεμάτων, ήταν 95%.

Σ' ένα υλικό αναπτύσσεται κάποια κρυσταλλογραφική υφή όταν επίπεδα με την ίδια συμμετρία είναι παράλληλα για ένα μεγάλο πλήθος κόκκων ή/και όταν μία συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική διεύθυνση είναι παράλληλη για όλους αυτούς τους κόκκους [37]. Στην περίπτωση των πολυκρυσταλλικών αποθεμάτων Zn, η κρυσταλλογραφική τους υφή προσδιορίζεται με περιθλασιμετρία ακτίνων X και ανάλυση των διαγραμμάτων που προκύπτουν, τα οποία περιλαμβάνουν πλήθος κορυφών διαφορετικής έντασης. Μία συνήθης μέθοδος εκτίμησης της κρυσταλλογραφικής υφής ενός αποθέματος Zn είναι η απλή σύγκριση του διαγράμματος XRD του αποθέματος αυτού με τα δεδομένα του προτύπου JCPDS #4–0831 για τον Zn ή με το αντίστοιχο διάγραμμα XRD μίας τυχαία προσανατολισμένης σκόνης Zn. Η μέθοδος αυτή δίνει μία γενική ιδέα για την υφή του δείγματος, αλλά δεν είναι αξιόπιστη όσον αφορά τον ακριβή ποσοτικό προσδιορισμό της. Για το λόγο αυτό, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, η κρυσταλλογραφική υφή των αποθεμάτων Zn προσδιορίσθηκε με τη μέθοδο του Σχετικού Συντελεστή Υφής (*Relative Texture Coefficient*–

RTC), η οποία βασίζεται στη στατιστική επεξεργασία δεδομένων XRD. Για τον υπολογισμό του RTC ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία [5,37]:

- Για κάθε απόθεμα λαμβάνεται ένα διάγραμμα XRD, το οποίο αποτελείται από είκοσι (20), κατά μέγιστο, γραμμές περίθλασης που αντιστοιχούν στον Zn. Κάθε τέτοια γραμμή περίθλασης αντιστοιχεί σε κάποιο συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (hk.l), όπου (hk.l) οι δείκτες Miller–Bravais του αντίστοιχου πλεγματικού επιπέδου. Στη συνέχεια υπολογίζεται η *ανηγμένη ένταση* κάθε γραμμής περίθλασης, $I_{S(hk.l)}$, η οποία ισούται με το εκατονταπλάσιο του πηλίκου της έντασης της εν λόγω γραμμής περίθλασης προς την ένταση της γραμμής περίθλασης που εμφανίζει τη μεγαλύτερη ένταση ($I_{S(hk.l)} \leq 100$).
- Από τα δεδομένα του προτύπου JCPDS #4–0831 για τον Zn (βλ. πίνακα 3.3), λαμβάνονται οι τιμές της *ανηγμένης έντασης*, $I_{P(hk.l)}$, για κάθε γραμμή περίθλασης. Στη γραμμή περίθλασης με τη μεγαλύτερη ένταση, η οποία αντιστοιχεί στο πλεγματικό επίπεδο (10.1), αποδίδεται η τιμή $I_{P(hk.l)} = 100$.

Πίνακας 3.3 Ανηγμένες εντάσεις των γραμμών περίθλασης του Zn (πρότυπο JCPDS #4–0831) με τις ισαποστάσεις $d_{hk.l}$ για τις οικογένειες των πλεγματικών επιπέδων (hk.l) και τις αντίστοιχες γωνίες περίθλασης 2θ, για μονοχρωματική ακτινοβολία X (λ = 1.5406 Å, ακτινοβολία CuK*a*).

hk.l	$d_{hk.l}$ **(Å)**	2θ **(°)**	$I_{P(hk.l)}$	**hk.l**	$d_{hk.l}$ **(Å)**	2θ **(°)**	$I_{P(hk.l)}$
00.2	2.473	36.291	53	10.4	1.0901	89.909	3
10.0	2.308	39.000	40	20.2	1.0456	94.891	5
10.1	2.091	43.235	100	20.3	0.9454	109.149	8
10.2	1.687	54.338	28	10.5	0.9093	115.820	6
10.3	1.342	70.054	25	11.4	0.9064	116.390	11
11.0	1.332	70.660	21	21.0	0.8722	124.046	5
00.4	1.237	77.023	2	21.1	0.8589	127.498	9
11.2	1.1729	82.099	23	20.4	0.8437	131.857	2
20.0	1.1538	83.767	5	00.6	0.8245	138.227	1
20.1	1.1236	86.547	17	21.2	0.8225	138.958	9

Για τον υπολογισμό του RTC λαμβάνονται υπόψη μόνο δεκαπέντε (15) εκ των είκοσι (20) γραμμών περίθλασης του Zn, οι οποίες είναι οι εξής: (00.2), (10.0), (10.1), (10.2), (10.3), (11.2), (11.0), (20.1), (10.4), (20.3), (10.5), (11.4), (21.0) (21.1) και (21.2). Οι γραμμές περίθλασης των πλεγματικών επιπέδων (00.4) και (00.6) δε λαμβάνονται υπόψη, διότι θεωρούνται περιθλάσεις 4^{ης} και 6^{ης} τάξης, αντίστοιχα, των επιπέδων βάσης. Ομοίως, δε λαμβάνονται υπόψη οι γραμμές περίθλασης των πλεγματικών επιπέδων (20.0), (20.2) και (20.4), καθώς θεωρούνται περιθλάσεις 2^{ης} τάξης των επιπέδων (10.0), (10.1) και (10.2), αντίστοιχα.

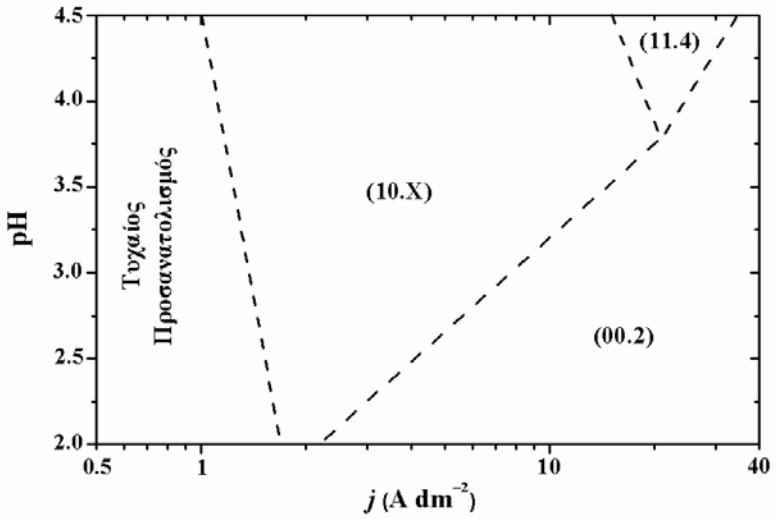
- Υπολογίζεται ο RTC για κάθε κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (hk.l), από τη σχέση:

$$\mathrm{RTC}_{(\mathrm{hk.l})} = \frac{\dfrac{I_{\mathrm{S}\,(\mathrm{hk.l})}}{I_{\mathrm{P}\,(\mathrm{hk.l})}}}{\displaystyle\sum_{\mathrm{i}=1}^{15} \frac{I_{\mathrm{S}\,(\mathrm{h_i k_i . l_i})}}{I_{\mathrm{P}\,(\mathrm{h_i k_i . l_i})}}} \cdot 100\,, \tag{3.2}$$

όπου $\sum_{\mathrm{i}=1}^{15} \frac{I_{\mathrm{S}\,(\mathrm{h_i k_i . l_i})}}{I_{\mathrm{P}\,(\mathrm{h_i k_i . l_i})}}$ είναι το άθροισμα των λόγων $\frac{I_{\mathrm{S}\,(\mathrm{hk.l})}}{I_{\mathrm{P}\,(\mathrm{hk.l})}}$ για τους δεκαπέντε (15) προσανατολισμούς που επιλέχθηκαν.

Ο Σχετικός Συντελεστής Υφής $\mathrm{RTC}_{(\mathrm{hk.l})}$ εκφράζει τη σχετική ένταση ενός συγκεκριμένου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού (hk.l) κάποιου αποθέματος, ως ποσοστό επί τοις εκατό (%) του αθροίσματος των σχετικών εντάσεων των δεκαπέντε (15) κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών που επιλέχθηκαν. Η σχετική ένταση προσδιορίζεται ως προς τυχαία προσανατολισμένη σκόνη Zn, λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του προτύπου JCPDS #4–0831 για τον Zn. Εάν η τιμή του $\mathrm{RTC}_{(\mathrm{hk.l})}$ ενός αποθέματος είναι μεγαλύτερη του 6.7% (100:15), τότε ο προσανατολισμός (hk.l) χαρακτηρίζεται ως *προτιμώμενος* για το εν λόγω απόθεμα. Από τη στιγμή που αυτό μπορεί να συμβαίνει για περισσότερους από έναν προσανατολισμούς σε κάποιο συγκεκριμένο δείγμα, είναι εύλογο να χαρακτηρίζεται ως *επικρατών* ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός με την υψηλότερη τιμή RTC.

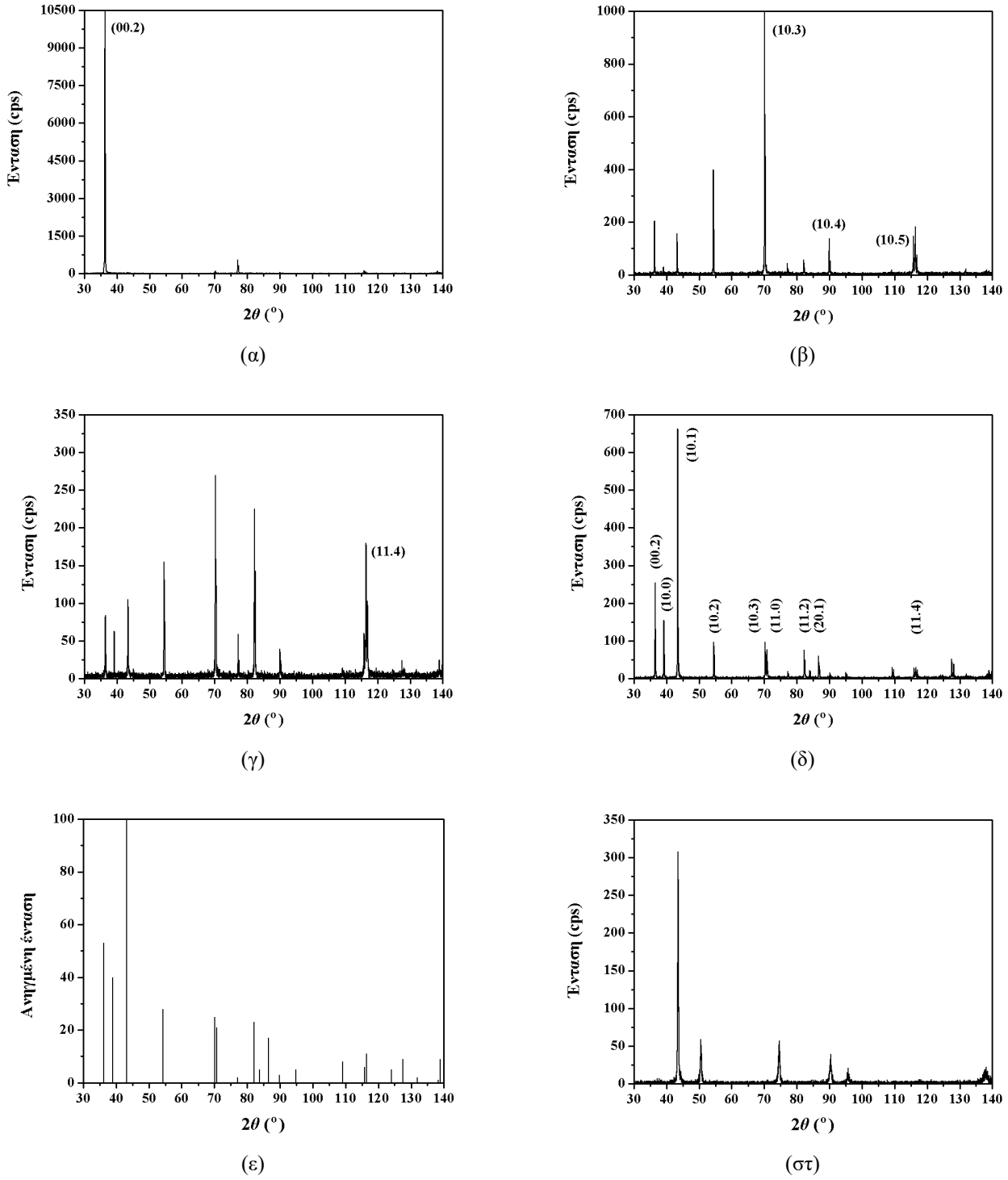
Στο διάγραμμα του Σχ. 3.7 αποτυπώνεται το πώς εξαρτάται η κρυσταλλογραφική υφή των παραγόμενων αποθεμάτων Zn από την πυκνότητα ρεύματος και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Οι διακριτές περιοχές του διαγράμματος, οι οποίες διαχωρίζονται με διακεκομμένες γραμμές, αντιστοιχούν, εν γένει, στους επικρατούντες προσανατολισμούς που υιοθετούν τα αποθέματα, τα οποία παρασκευάσθηκαν στις αντίστοιχες συνθήκες j και pH. Προφανώς, ο χαρακτήρας της κρυσταλλογραφικής υφής, η σχετική, δηλαδή, ένταση του συγκεκριμένου προσανατολισμού, μεταβάλλεται από σημείο σε σημείο εντός κάθε διακριτής περιοχής, σύμφωνα με τις αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων j και pH. Όπως προκύπτει από το εν λόγω διάγραμμα, σ' ένα μεγάλο τμήμα των πειραματικών συνθηκών ηλεκτρόλυσης που εφαρμόσθηκαν, παράχθηκαν αποθέματα με σαφή κρυσταλλογραφική υφή (00.2). Ο συνδυασμός σχετικά υψηλών pH (> 3.5) και πυκνοτήτων ρεύματος με τιμή μέχρι και 15 A dm^{-2} περίπου, επιτείνει την εμφάνιση πυραμιδικών προσανατολισμών υψηλού δείκτη (10.X) (X = 3, 4, 5). Μία σχετικά περιορισμένη περιοχή συνθηκών απόθεσης ($4.0 < \mathrm{pH} < 4.5$ και $15 < j < 20$ A dm^{-2}) συνδέεται με την ανάπτυξη στρωμάτων, στα οποία αναδεικνύεται, ως επικρατών, ο πυραμιδικός προσανατολισμός χαμηλού δείκτη (11.4). Τέλος, πυκνότητες ρεύματος χαμηλότερες από 1 A dm^{-2} περίπου, οδηγούν, εν γένει, σε επικαλύψεις με τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η επίδραση του pH στην κρυσταλλογραφική υφή των παραγόμενων αποθεμάτων μπορεί να ερμηνευθεί στη βάση των επιπτώσεων της παρουσίας κατιόντων H^+ στην κινητική της διεργασίας ηλεκτροαναγωγής [1].



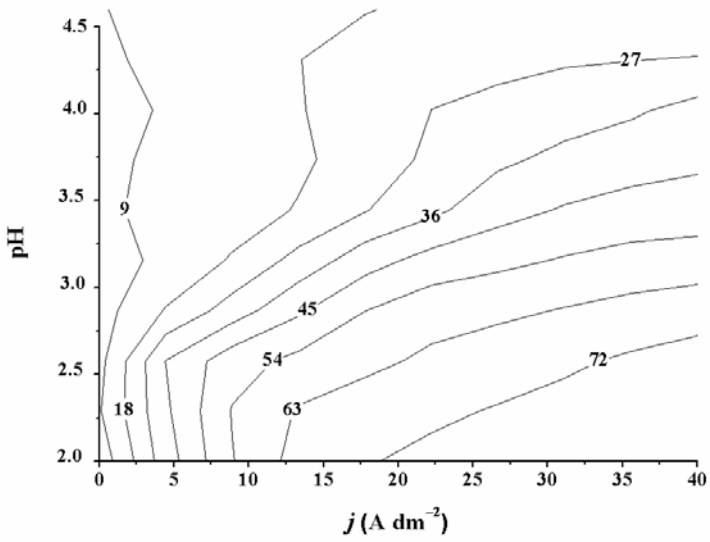
Σχήμα 3.7 Απλοποιημένο διάγραμμα της κρυσταλλογραφικής υφής ηλεκτροαποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν από όξινο υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου χωρίς πρόσθετα, σε περιστρεφόμενες καθόδους ανοξείδωτου χάλυβα 316L υπό καθεστώς DC, συναρτήσει των συνθηκών απόθεσης (*j*, pH). Οι διακεκομμένες γραμμές οριοθετούν τις περιοχές πειραματικών συνθηκών, υπό τις οποίες παράγονται αποθέματα με τους αντίστοιχους προσανατολισμούς, όπως προσδιορίσθηκαν από μετρήσεις του RTC.

Στο Σχ. 3.8 παρατίθενται αντιπροσωπευτικά διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων Zn που, σύμφωνα με τους υπολογισμούς των RTC, επιδεικνύουν το σύνολο των κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών που προαναφέρθηκαν, είτε είναι τυχαία προσανατολισμένα. Επιπρόσθετα, δίνεται το διάγραμμα αναφοράς των ανηγμένων εντάσεων του συνόλου των γραμμών περίθλασης του Zn συναρτήσει της γωνίας 2θ, σύμφωνα με τα δεδομένα του προτύπου JCPDS #4–0831 για τον Zn, βάσει του οποίου έγιναν οι υπολογισμοί των RTC. Τέλος, για λόγους σύγκρισης, παρατίθεται και το διάγραμμα XRD του ηλεκτροδίου εργασίας (ανοξείδωτος χάλυβας SS316L).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλεται η ένταση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού (00.2) συναρτήσει των συνθηκών ηλεκτρόλυσης, όπως αποτυπώνεται με το Σχετικό Συντελεστή Υφής ($RTC_{(00.2)}$) του προσανατολισμού αυτού. Έτσι, σύμφωνα με τις μετρήσεις του RTC, η ελάττωση του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού σε συνδυασμό με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος απόθεσης ευνοούν το σχηματισμό αποθεμάτων Zn με έντονο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (00.2) (βλ. και [6]). Η τάση αυτή καταδεικνύεται σαφώς στο διάγραμμα του Σχ. 3.9, στο οποίο παρουσιάζονται οι ισοσταθμικές καμπύλες της τιμής του $RTC_{(00.2)}$ συναρτήσει των συνθηκών ηλεκτρόλυσης, όπου καθεμία από τις καμπύλες αυτές αντιστοιχεί σε ηλεκτροαποθέματα που επιδεικνύουν τον ίδιο $RTC_{(00.2)}$.



Σχήμα 3.8 Διαγράμματα XRD ηλεκτροαποθεμάτων Zn με: (α) κρυσταλλογραφική υφή (00.2) (j = 40 A dm^{-2}, pH 2.0), (β) πυραμιδικό προσανατολισμό υψηλού δείκτη (10.X), όπου X = 3, 4, 5 (j = 5 A dm^{-2}, pH 3.0), (γ) πυραμιδικό προσανατολισμό χαμηλού δείκτη (11.4) (j = 20 A dm^{-2}, pH 4.5), και (δ) τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών (j = 1 A dm^{-2}, pH 3.5). (ε) Διάγραμμα αναφοράς των ανηγμένων εντάσεων των γραμμών περίθλασης του Zn συναρτήσει της γωνίας 2θ (πρότυπο JCPDS #4–0831). (στ) Διάγραμμα XRD του υποστρώματος ανοξείδωτου χάλυβα 316L.



Σχήμα 3.9 Ισοσταθμικές καμπύλες του RTC του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού (00.2) ηλεκτροαποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν από όξινο υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου χωρίς πρόσθετα, σε περιστρεφόμενες καθόδους ανοξείδωτου χάλυβα 316L υπό καθεστώς DC, συναρτήσει των συνθηκών ηλεκτρόλυσης (j, pH).

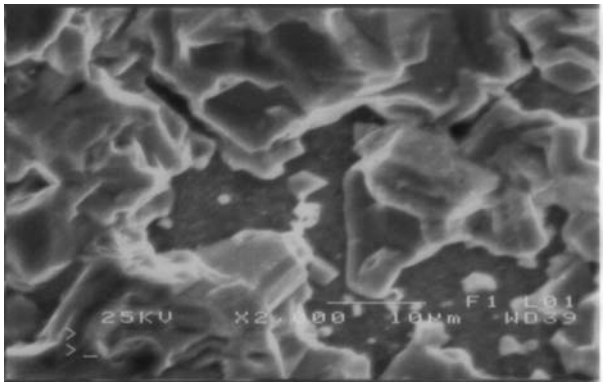
3.2.3 Επιφανειακή Μορφολογία

Τα πολυκρυσταλλικά αποθέματα Zn που παρασκευάσθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μπορεί να θεωρηθεί ότι ανήκουν στους τύπους FI ή/και BR ή/και Z, οι οποίοι παρατηρούνται, εν γένει, κατά την εφαρμογή χαμηλών κι ενδιάμεσων πυκνοτήτων ρεύματος, σε συνθήκες ασθενούς ή/και μέτριας παρεμπόδισης (βλ. Σχ. 3.5–3.6 και Παράρτημα 3.Ι) [9–10]. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές για την παρασκευή αποθεμάτων Zn τύπου BR, κατά την ηλεκτροαπόθεση από όξινα λουτρά θειικών χωρίς οργανικά πρόσθετα [38]. Σε αυτή τη βάση, για τον ακριβή προσδιορισμό του τύπου, κατά Fischer, των παραγόμενων αποθεμάτων, θα ήταν απαραίτητη η εξέταση της κάθετης τομής τους, είτε μεταλλογραφικά, με οπτικό μικροσκόπιο, είτε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Ωστόσο, από τη μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας των αποθεμάτων, με στερεοσκόπιο και με SEM, προκύπτουν οι ακόλουθες γενικές παρατηρήσεις:
Κατά την ηλεκτροαπόθεση, τόσο η πολυκρυσταλλικότητα των σχηματιζόμενων αποθεμάτων, όσο και η κατεύθυνση κατά την οποία αναπτύσσονται τελικά οι κρυσταλλίτες, εξαρτώνται από την καθοδική υπέρταση και τις συνθήκες παρεμπόδισης.

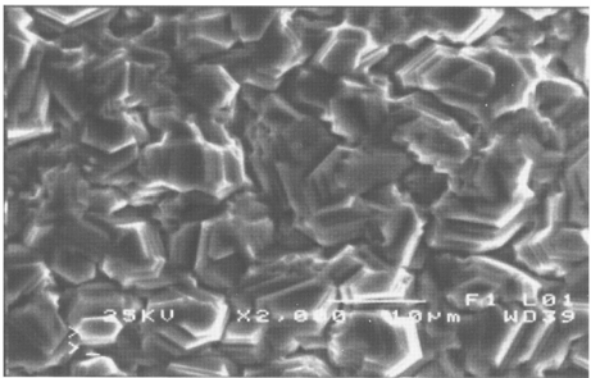
Η εφαρμογή χαμηλών πυκνοτήτων ρεύματος απόθεσης συνοδεύεται, εν γένει, με μικρό ρυθμό πυρηνογένεσης. Ως εκ τούτου, το πάχος του αποθέματος πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο, ώστε να είναι δυνατό να καλυφθεί ολόκληρη η επιφάνεια του υποστρώματος. Στην περίπτωση αυτή, η αρχική δομή του πολυκρυσταλλικού στρώματος, το οποίο αποτελείται από μερικές αναπτυσσόμενες «νησίδες», διατηρείται έως ότου το τελικό απόθεμα αποκτήσει

σχετικά μεγάλο πάχος (> 10 μm) (βλ. Σχ. 3.10.α). Η πλήρωση των διακένων και των αυλακώσεων πραγματοποιείται με δευτερογενή πυρηνογένεση ή/και ανάπτυξη των «νησίδων», και ολοκληρώνεται με τη συνένωση των γειτονικών κρυστάλλων [39]. Υπό τις συνθήκες αυτές, η ενισχυμένη πλευρική ανάπτυξη των πυρήνων προκαλεί το σχηματισμό κρυσταλλιτών σχετικά μεγάλου μεγέθους.

Διατηρώντας σταθερές τις συνθήκες παρεμπόδισης, η εφαρμογή υψηλότερων πυκνοτήτων ρεύματος ευνοεί την πυρηνογένεση σε σύγκριση με την κρυσταλλική ανάπτυξη [40], με αποτέλεσμα το σχηματισμό πιο συμπαγών αποθεμάτων, τα οποία αποτελούνται από κόκκους μικρότερου μεγέθους (βλ. Σχ. 3.10.β). Στην περίπτωση αυτή, η ταυτόχρονη ανάπτυξη των πολυάριθμων πυρήνων οδηγεί στη δημιουργία μίας μακροσκοπικά λείας επιφάνειας.



(α)

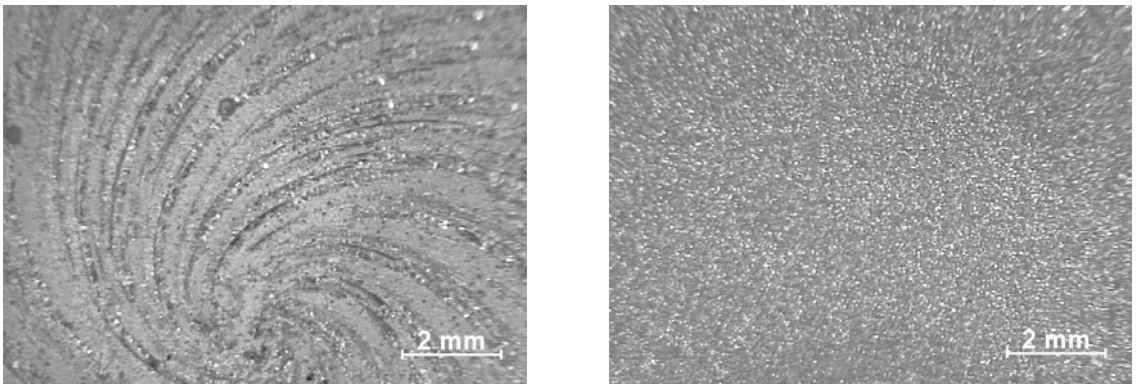


(β)

Σχήμα 3.10 Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων Zn, θεωρητικού πάχους 15 μm, τα οποία παρασκευάσθηκαν από όξινο υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου χωρίς πρόσθετα, υπό καθεστώς DC: (α) σε j = 2 A dm^{-2} και pH 4.0, με επικρατούντα κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (10.X), και (β) σε j = 40 A dm^{-2} και pH 4.0, με επικρατούντα κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (00.2).

Πράγματι, η οπτική εξέταση των δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν σε πυκνότητες ρεύματος μεγαλύτερες από 1–2 A dm^{-2} κατέδειξε ότι τα αποθέματα είναι μακροσκοπικά λεία. Αντίθετα, ένα αξιοσημείωτο μικροδομικό χαρακτηριστικό των τυχαία προσανατολισμένων αποθεμάτων, τα οποία παρασκευάσθηκαν σε χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος, είναι η ραβδωτή τους μορφολογία. Πρόκειται για ένα ελικοειδές περιτύπωμα, η εμφάνιση του οποίου οφείλεται στην κατεύθυνση της υδροδυναμικής ροής του ηλεκτρολύτη στην εγγύς περιοχή του περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου εργασίας, και συνδέεται με τον έλεγχο μεταφοράς φορτίου, που επικρατεί σε δυναμικά κοντά στο δυναμικό οξειδοαναγωγής του Zn. Οι στερεοσκοπικές απεικονίσεις της επιφάνειας ενός ελικοειδούς και τυχαία προσανατολισμένου αποθέματος, καθώς κι ενός λείου αποθέματος, με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), παρατίθενται στο Σχ. 3.11. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η σύγκριση των δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν σε ενδιάμεσες έως σχετικά υψηλές πυκνότητες ρεύματος δεν κατέδειξε κάποια συγκεκριμένη τάση, σε ότι αφορά την επιφανειακή τραχύτητα των αποθεμάτων. Δεδομένης της σχετικά χαμηλής ακρίβειας της μεθόδου μέτρησης, οι ανωτέρω παρατηρήσεις μπορούν να ερμηνευθούν, μερικώς, από την έκλυση αερίου υδρογόνου και την επακόλουθη

στρεβλωτική επίπτωση αυτής στη μορφολογία της επιφάνειας, και σε μικροσκοπικό επίπεδο, από το γεγονός ότι ο τρόπος με τον οποίο οι παράμετροι της κρυσταλλικής ανάπτυξης επηρεάζουν το μέγεθος των κόκκων είναι πιο περίπλοκος απ' ότι περιγράφηκε ενωρίτερα. Ήτοι, η αύξηση της εφαρμοζόμενης πυκνότητας συνεχούς ρεύματος, για σταθερές συνθήκες παρεμπόδισης, μπορεί να οδηγήσει σε μία σημαντική αύξηση του ρυθμού πυρηνογένεσης, και γι' αυτό το λόγο σε μία ουσιαστική μείωση του μεγέθους κόκκων του αποθέματος, αλλά μόνο στην περίπτωση που λαμβάνει χώρα τριδιάστατη πυρηνογένεση [9–10].



(α) (β)

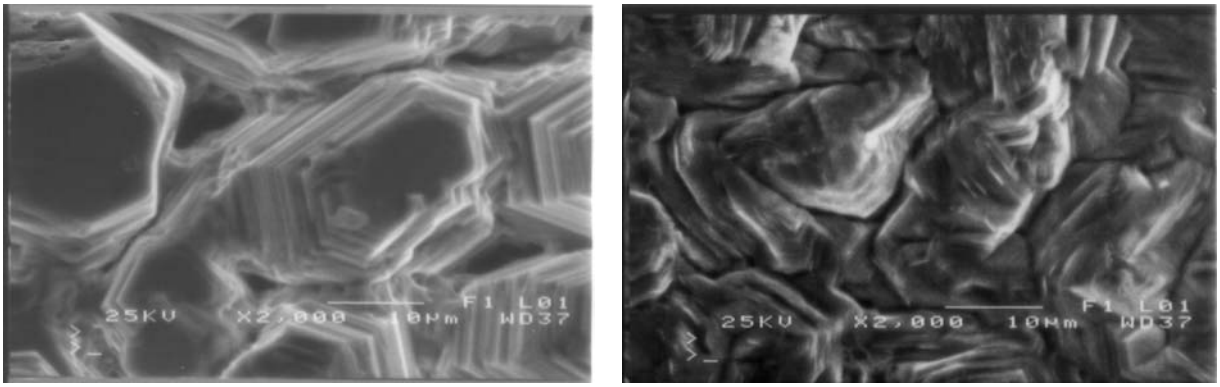
Σχήμα 3.11 Στερεοσκοπική απεικόνιση της επιφάνειας αποθεμάτων Zn, τα οποία παρασκευάσθηκαν από όξινο υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου χωρίς πρόσθετα, υπό καθεστώς DC, με: (α) ελικοειδή μορφολογία και τυχαία προσανατολισμένη μικροδομή (συνθήκες παρασκευής: j = 1 A dm^{-2}, pH 3.0), και (β) λεία επιφάνεια και κρυσταλλογραφική υφή (00.2) (συνθήκες παρασκευής: j = 20 A dm^{-2}, pH 2.0).

Οι συνθήκες απόθεσης που εφαρμόσθηκαν, ευνοούν την κρυσταλλική ανάπτυξη, η οποία καθορίζεται από έναν καλά σταθμισμένο συνδυασμό κατακόρυφης διδιάστατης πυρηνογένεσης και οριζόντιας εξάπλωσης της δημιουργούμενης βαθμίδας [35]. Ο συνδυασμός αυτός προκαλεί το σχηματισμό μεγάλων κρυσταλλιτών με κρυσταλλογραφική υφή (00.2) στο μεγαλύτερο τμήμα των πειραματικών συνθηκών που εφαρμόσθηκαν. Το χαρακτηριστικό των κρυσταλλιτών αυτών είναι ότι τα επίπεδα βάσης (00.2), τα οποία έχουν χαμηλή ενέργεια, κείνται παράλληλα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, τούτο συμβαίνει για χαμηλές τιμές pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού και για j > 3 A dm^{-2}. Η μικρογραφία SEM του Σχ. 3.12.α είναι αντιπροσωπευτική μίας τέτοιας κρυσταλλογραφικής υφής, καθώς είναι ευδιάκριτες οι συσσωρεύσεις καλοσχηματισμένων εξαγωνικών κρυστάλλων Zn, σχετικά μεγάλου μεγέθους, οι οποίοι είναι προσανατολισμένοι με τα επίπεδα βάσης (00.2) παράλληλα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Οι επίπεδες αυτές αναβαθμίδες, οι οποίες προκύπτουν από μία ασυνεχή δημιουργία κρυστάλλων κι ακολούθως εξαπλώνονται, υποδεικνύουν ότι η επέκταση του αποθέματος, μετά τον αρχικό σχηματισμό τριδιάστατων συστάδων Zn στο υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα, καθορίζεται από έναν μηχανισμό διδυμικής ανάπτυξης.

Επισημαίνεται ότι, κάποια συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική υφή αναπτύσσεται όταν οδηγεί σε ελαχιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας του συστήματος. Ως εκ τούτου, κατά

το σχηματισμό των αποθεμάτων τείνει να ελαττωθεί η επιφάνεια των κρυσταλλιτών με υψηλή επιφανειακή ενέργεια και να αυξηθεί αυτών με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια. Υπάρχει, δηλαδή, ένα είδος παρεμπόδισης της ανάπτυξης των κρυσταλλιτών με υψηλή επιφανειακή ενέργεια, από αυτούς που έχουν χαμηλή επιφανειακή ενέργεια. Δεδομένου ότι για τον Zn, τα επίπεδα βάσης (00.2) έχουν τη μικρότερη επιφανειακή ενέργεια (βλ. και §2.1.3.1), λόγω της μεγάλης τους πυκνότητας στίβαξης, είναι αναμενόμενο να εμφανίζεται η κρυσταλλογραφική υφή (00.2), όταν λαμβάνει χώρα μη επιταξιακή ανάπτυξη και δεν παρατηρείται εκτεταμένη προσρόφηση υδρογόνου [21].

Γενικά, ο αυξημένος ρυθμός ανάπτυξης που παρατηρείται κατά την εφαρμογή υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος απόθεσης οδηγεί σε μία, μάλλον, κιονοειδή μορφολογία κόκκων. Θα πρέπει, όμως, να σημειωθεί ότι είναι πιθανός ο εκφυλισμός του λαμβανόμενου αποθέματος σε δενδριτικού πχ. τύπου, μετά από σχετικά σύντομο χρόνο απόθεσης, λαμβάνοντας υπόψη ότι η ηλεκτροαπόθεση Zn χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (βλ. και §3.1.1). Ωστόσο, η υποβάθμιση αυτή δεν παρατηρήθηκε σε καμία περίπτωση, τουλάχιστον σε αποθέματα με πάχος έως και περίπου 50 μm. Η κατακόρυφη ανάπτυξη οδήγησε σε σχετικά αραιές (βλ. Σχ. 3.12.α), πλην όμως, συμπαγείς δομές (βλ. Σχ. 3.12.α,β), ενώ δεν παρατηρήθηκε καμία ουσιαστική αύξηση στην επιφανειακή τραχύτητα των αποθεμάτων.



(α) (β)

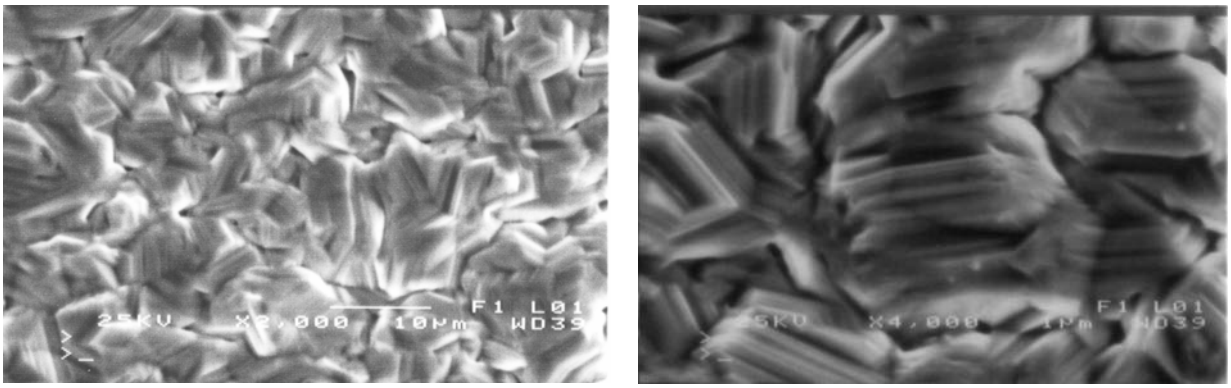
Σχήμα 3.12 Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων Zn, θεωρητικού πάχους 50 μm, τα οποία παρασκευάσθηκαν από όξινο υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου χωρίς πρόσθετα, υπό καθεστώς DC: (α) σε j = 20 A dm^{-2} και pH 2.0, με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), και (β) σε j = 20 A dm^{-2} και pH 4.5, με επικρατούντα κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (11.4).

Τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε σχετικά υψηλό pH, και σε πυκνότητα ρεύματος περί τα 20 A dm^{-2}, αποτελούνται από κεκλιμένους κρυσταλλίτες, των οποίων τα πυραμιδικά επίπεδα (11.4) κείνται παράλληλα προς το υπόστρωμα (Σχ. 3.12.β).

Στη μικρογραφία SEM του Σχ. 3.10.α φαίνεται η επιφανειακή μορφολογία αποθέματος με πυραμιδικό προσανατολισμό (10.X). Η ύπαρξη τέτοιων επιστρωμάτων μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τις σχέσεις αλληλεξάρτησης που συνδέουν την απόδοση του καθοδικού ρεύματος, την επιφανειακή ενέργεια των διαφόρων κρυσταλλικών επιπέδων και την τοπική καθοδική

υπέρταση, όπως αυτή καθορίζεται από τις ηλεκτρικές παραμέτρους, τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και τη μορφολογία του υποστρώματος [4,14].

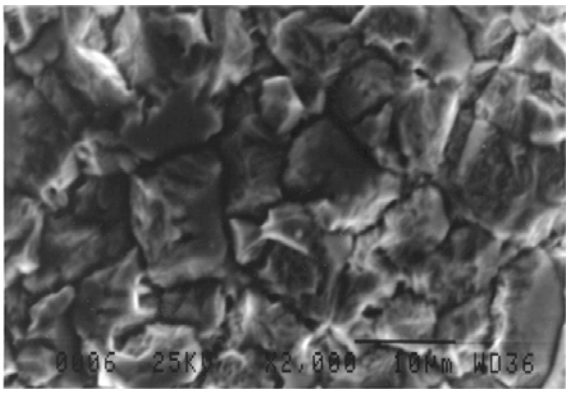
Υπό συγκεκριμένες συνθήκες, είναι πιθανό να προκληθεί τοπική έλλειψη ιόντων ψευδαργύρου κατά τη διάρκεια της απόθεσης, λόγω χαμηλής απόδοσης ρεύματος ή/και υψηλής υπέρτασης. Η έλλειψη αυτή μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη κρυσταλλιτών Zn, των οποίων τα επίπεδα βάσης είναι κάθετα στην επιφάνεια του υποστρώματος (βλ. Σχ. 3.13). Έτσι, σχηματίζονται αποθέματα με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (11.0), γεγονός που υποδεικνύει ότι πρισματικά επίπεδα δεύτερης τάξης κείνται παράλληλα προς το υπόστρωμα. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι, όπως προκύπτει από τη στατιστική επεξεργασία δεδομένων XRD, σε αποθέματα που δεν εμφανίζουν έντονη κρυσταλλογραφική υφή (00.2), ο RTC του προσανατολισμού (11.0) παρουσιάζει αρκετές διακυμάνσεις.



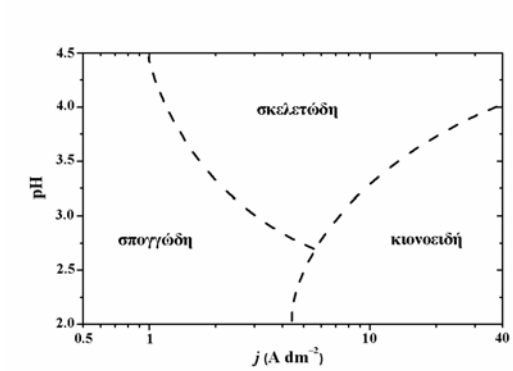
(α) (β)

Σχήμα 3.13 Μικρογραφίες SEM αποθέματος Zn, θεωρητικού πάχους 15 μm, το οποίο παρασκευάσθηκε από όξινο υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου χωρίς πρόσθετα, υπό καθεστώς DC, σε j = 15 A dm^{-2} και pH 4.0: (α) γενική άποψη μίας περιοχής του αποθέματος, με εμβαδό ~2250 μm^2 (μεγέθυνση 2000 ×), και (β) άποψη συγκεκριμένης περιοχής του αποθέματος (μεγέθυνση 4000 ×), όπου φαίνονται κρυσταλλίτες με προσανατολισμό (11.0). Το εν λόγω απόθεμα εμφανίζει τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (10.X) ως επικρατούντα, και τους (00.2) και (11.0) ως προτιμώμενους.

Συνοψίζοντας, τα πολυκρυσταλλικά αποθέματα Zn που παρασκευάσθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής θα μπορούσαν να ταξινομηθούν, με κριτήριο τη χαρακτηριστική μορφολογία της επιφάνειάς τους, σε τρεις ευρείες κατηγορίες,: σκελετώδη (βλ. Σχ. 3.10.α, 3.12.β και 3.13.α), κιονοειδή (βλ. Σχ. 3.12.α) και σπογγώδη (βλ. Σχ. 3.14.α). Στο διάγραμμα του Σχ. 3.14.β αποτυπώνονται οι περιοχές πειραματικών συνθηκών, j και pH ηλεκτρολυτικού λουτρού, υπό τις οποίες παράχθηκαν αποθέματα των ανωτέρω κατηγοριών. Προφανώς, τα όρια των διακριτών αυτών περιοχών δεν είναι αυστηρά καθορισμένα. Ως εκ τούτου, αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε συνθήκες πέριξ των διακεκομμένων γραμμών του διαγράμματος, είναι πιθανό να έχουν χαρακτηριστικά δύο ή/και τριών από τις παραπάνω κατηγορίες. Για παράδειγμα, το απόθεμα που απεικονίζεται στη μικρογραφία SEM του Σχ. 3.10.β έχει χαρακτηριστικά τόσο σκελετώδους, όσο και κιονοειδούς μορφολογίας.



(α)



(β)

Σχήμα 3.14 (α) Μικρογραφία SEM αποθέματος Zn, θεωρητικού πάχους 50 μm, το οποίο παρασκευάσθηκε από όξινο υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου χωρίς πρόσθετα, υπό καθεστώς DC, σε j = 0.5 A dm^{-2} και pH 2.0. Το εν λόγω απόθεμα εμφανίζει τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών. (β) Απλοποιημένο διάγραμμα, όπου απεικονίζονται οι διάφορες κατηγορίες ηλεκτροαποθεμάτων Zn, με κριτήριο ταξινόμησης τη χαρακτηριστική μορφολογία της επιφάνειάς τους, συναρτήσει των συνθηκών απόθεσης (j, pH).

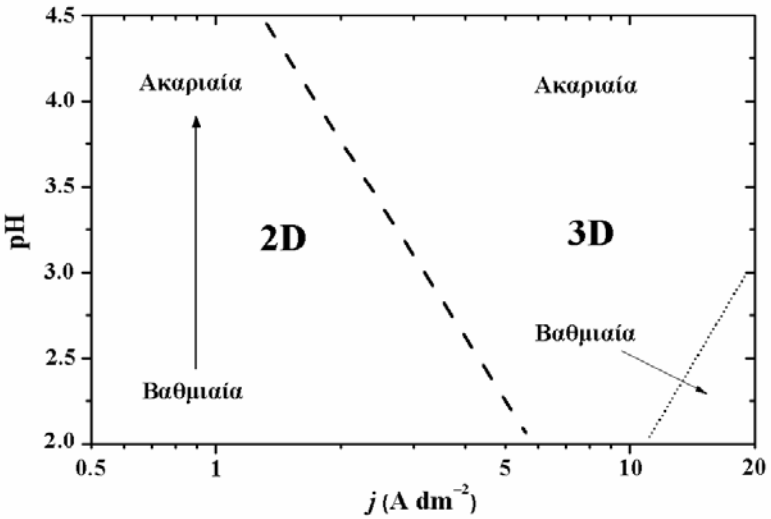
3.2.4 Συσχέτιση της Κρυσταλλογραφικής Υφής με τον Τύπο Πυρηνογένεσης και Ανάπτυξης

Η κρυσταλλογραφική υφή ενός αποθέματος με πάχος της τάξης των μm καθορίζεται, κυρίως, από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης και όχι από το υπόστρωμα, η επίδραση του οποίου εξασθενεί πολύ γρήγορα [41]. Ωστόσο, ο τύπος της πυρηνογένεσης εξαρτάται από το υπόστρωμα, αλλά καθορίζεται και από τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης. Ως εκ τούτου, θα ήταν αρκετά χρήσιμο να διερευνηθεί η όποια συσχέτιση ανάμεσα στον τύπο της πυρηνογένεσης και στην κρυσταλλογραφική υφή των τελικών αποθεμάτων.

Στο Κεφ. 2 (βλ. §2.3) μελετήθηκε ενδελεχώς η ηλεκτροκρυστάλλωση Zn σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα 316L, από όξινο υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου χωρίς πρόσθετα. Τα σχετικά συμπεράσματα αποτυπώθηκαν στο διάγραμμα του Σχ. 2.19, όπου καταδεικνύονται οι τύποι της – ελεγχόμενης από τη μεταφορά φορτίου – πυρηνογένεσης και της ανάπτυξης που επικρατούν για διάφορες συνθήκες καθοδικού δυναμικού και pH, όπως προέκυψαν από την ανάλυση ποτενσιοστατικών μεταβατικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος–χρόνου. Δεδομένου ότι τα καθοδικά αυτά δυναμικά αντιστοιχούν, εν γένει, στις πυκνότητες ρεύματος που εφαρμόσθηκαν κατά την ηλεκτροαπόθεση Zn υπό καθεστώς DC, στο Σχ. 3.15 παρατίθεται το αντίστοιχο διάγραμμα των τύπων πυρηνογένεσης και ανάπτυξης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος και του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων των Σχ. 3.7 και 3.15 είναι πρόδηλο ότι η εμφάνιση σαφούς κρυσταλλογραφικής υφής συνδέεται με τριδιάστατη πυρηνογένεση. Αντίθετα, η απουσία προσανατολισμένης ανάπτυξης σχετίζεται με το μηχανισμό μικτής διαστατικότητας (2D/3D) που προτάθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλ. §2.3.3). Πράγματι, αποθέματα με τυχαίο προσανατολισμό λαμβάνονται για δυναμικά απόθεσης κοντά στην τιμή ισορροπίας,

καθώς οι συνθήκες αυτές ευνοούν τη διδιάστατη ανάπτυξη στρώμα κατά στρώμα. Ωστόσο, αυτός ο τύπος ανάπτυξης καταστέλλεται, σε μία μεγάλη περιοχή συνθηκών απόθεσης, λόγω της ανομοιόμορφης κατανομής των ενεργών κέντρων για πυρηνογένεση και των ατελειών στο υπόστρωμα χάλυβα. Στην περίπτωση αυτή, η αρχικά διαταραγμένη ανάπτυξη οδηγεί στο σχηματισμό γειτονικών κρυσταλλιτών με ελαφρώς διαφορετικό προσανατολισμό, οι οποίοι συνθέτουν, τελικά, ένα απόθεμα χωρίς επικρατούσα υφή. Τούτο συμβαίνει διότι οι εφαρμοζόμενες συνθήκες χαμηλού υπερκορεσμού δεν επαρκούν για να αποκατασταθεί η ανάπτυξη προς μία συγκεκριμένη κατεύθυνση.



Σχήμα 3.15 Απλοποιημένο διάγραμμα των επικρατούντων τύπων πυρηνογένεσης και ανάπτυξης στην περιοχή των πειραματικών συνθηκών, j και pH, που εφαρμόσθηκαν για την ηλεκτροαπόθεση Zn από όξινο υδατικό λουτρό θειικού ψευδαργύρου χωρίς πρόσθετα, σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα 316L, υπό καθεστώς DC.

3.2.5 Επιφανειακή Τραχύτητα και Μικροσκληρότητα

Στο εύρος των πειραματικών συνθηκών που εφαρμόσθηκαν, δεν παρατηρήθηκε κάποια εμφανής τάση που να διέπει τη μεταβολή τής επιφανειακής τραχύτητας των αποθεμάτων συναρτήσει του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Υπάρχει, όμως, μία σαφής τάση ελάττωσης της επιφανειακής τραχύτητας, καθώς αυξάνεται η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, τουλάχιστον στα πλαίσιο των τεχνικών μέτρησης που εφαρμόσθηκαν. Πράγματι, τα τυχαία προσανατολισμένα αποθέματα με την ελικοειδή μορφολογία, τα οποία παρασκευάσθηκαν σε $j < 1$ A dm^{-2}, επέδειξαν επιφανειακή τραχύτητα που κυμαινόταν μεταξύ 5.79 και 14.45 μm. Αντίθετα, η τραχύτητα των αποθεμάτων που παρασκευάσθηκαν σε ενδιάμεσες έως σχετικά υψηλές πυκνότητες ρεύματος, ανεξάρτητα από το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, μετρήθηκε στο διάστημα 0.41–3.94 μm. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε $j > 2$ A dm^{-2} και pH 2.0 είχαν μέση τραχύτητα $R_a \approx 1.00$ μm.

Η μικροσκληρότητα κατά Vickers των ηλεκτροαποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής κυμαινόταν στο εύρος 50–125 kp mm^{-2}. Στην περιοχή των συνθηκών απόθεσης που εφαρμόσθηκαν, δεν παρατηρήθηκε κάποια σαφής τάση που να διέπει τη μεταβολή τής μικροσκληρότητας των αποθεμάτων συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος. Υπάρχει, όμως, μία αυξητική τάση της μικροσκληρότητας κατά Vickers με την αύξηση του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0 επέδειξαν μία μέση μικροσκληρότητα περίπου ίση με 65 kp mm^{-2}, ενώ αντίστοιχα αποθέματα, από λουτρό με pH 3.5, είχαν μέση μικροσκληρότητα της τάξης των 95 kp mm^{-2}. Τέλος, αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 4.5, επέδειξαν μέση μικροσκληρότητα περίπου ίση με 105 kp mm^{-2}.

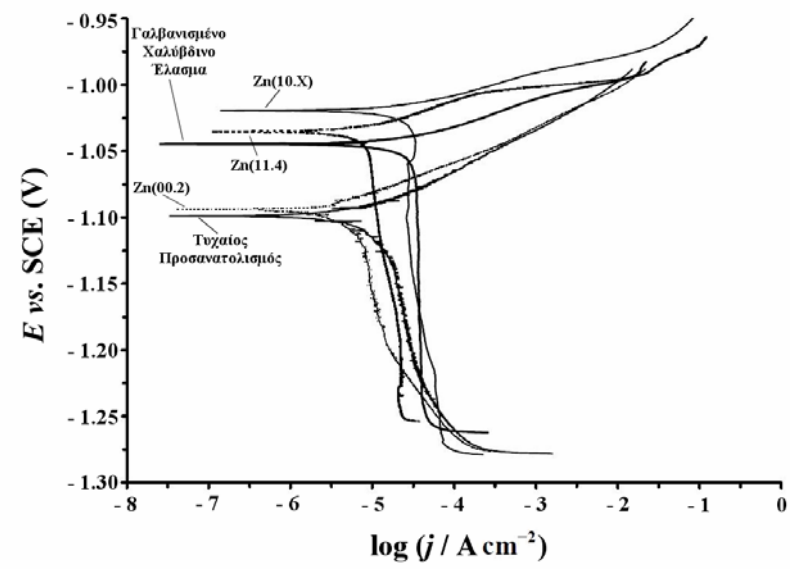
3.2.6 Αντοχή σε Διάβρωση

Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλύψεων Zn καθορίζεται, εν γένει, από την κρυσταλλογραφική υφή και τη μικροδομή τους. Ο ρυθμός διάβρωσης των διαφόρων κόκκων κάποιου αποθέματος ποικίλλει, λόγω της διαφοράς που υπάρχει στην ενέργεια σύνδεσης των ατόμων, ανάμεσα στα διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα [19]. Πιο συγκεκριμένα, ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται καθώς αυξάνεται η ενέργεια σύνδεσης των επιφανειακών ατόμων και η πυκνότητα στίβαξης των κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Για τον Zn, ο οποίος έχει δομή *hcp* (βλ. §1.2.2), η πυκνότητα στίβαξης των κρυσταλλογραφικών επιπέδων αυξάνεται σύμφωνα με τη διάταξη: (11.0) < (10.0) < (00.2) [42]. Ως εκ τούτου, αποθέματα με κρυσταλλογραφική υφή (00.2) αναμένεται να επιδεικνύουν τη βέλτιστη αντοχή σε διάβρωση. Δεδομένου ότι, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, παρασκευάσθηκαν αποθέματα Zn με τυχαίο προσανατολισμό ή/και με διάφορους επικρατούντες κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς, κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η πιθανή συσχέτιση ανάμεσα στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά και στη μικροδομή των αποθεμάτων.

Έτσι, ηλεκτροαποθέματα μεταλλικού Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), (10.X), (11.4) ή/και με τυχαίο προσανατολισμό, συγκρίθηκαν, ως προς τις αντιδιαβρωτικές τους ιδιότητες, τόσο μεταξύ τους, όσο και με εμπορικά γαλβανισμένα χαλύβδινα ελάσματα. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.16, οι σχετικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες έχουν ακριβώς το ίδιο σχήμα, αλλά διαφέρουν ως προς τις τιμές του δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}) και, κυρίως, της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης (j_{corr}), των δύο, δηλαδή, μεγεθών που καθορίζουν την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλύψεων.

Η τιμή του E_{corr} των αποθεμάτων μεταλλικού Zn(00.2) (−1.094 V *vs.* SCE) ήταν ελάχιστα πιο θετική, σε σύγκριση με αυτή των τυχαία προσανατολισμένων αποθεμάτων μεταλλικού Zn (−1.099 V *vs.* SCE). Ήταν, όμως, πιο αρνητική, συγκρινόμενη τόσο με αυτές των αποθεμάτων μεταλλικού Zn(11.4) (−1.035 V *vs.* SCE) και Zn(10.X) (−1.029 V *vs.* SCE), όσο και με αυτή του γαλβανισμένου χαλύβδινου ελάσματος (−1.045 V *vs.* SCE). Η τιμή του j_{corr}, όπως υπολογίσθηκε με τη μέθοδο της προεκβολής Tafel στο ανοδικό τμήμα των καμπυλών, είναι χαμηλότερη για τα αποθέματα Zn(00.2) σε σύγκριση με τα αποθέματα Zn(11.4) [8.2 *vs.*

9.4 ($\times 10^{-6}$ A cm^{-2})] και Zn(10.X) [8.2 *vs.* 9.9 ($\times 10^{-6}$ A cm^{-2})], αλλά και σε σχέση με τα τυχαία προσανατολισμένα αποθέματα Zn [8.2 *vs.* 11.8 ($\times 10^{-6}$ A cm^{-2})] και με τα γαλβανισμένα χαλύβδινα ελάσματα [8.2 *vs.* 14.1 ($\times 10^{-6}$ A cm^{-2})]. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η καθοδική διάβρωση σε σχεδόν ουδέτερα διαλύματα NaCl, με διαβίβαση ρεύματος αέρα, σχετίζεται με την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου προς OH^- [43]. Τέλος, ο ρυθμός διάβρωσης, όπως προσδιορίσθηκε από τις τιμές του j_{corr}, με εφαρμογή του νόμου του Faraday και λαμβάνοντας υπόψη τη γεωμετρία και τις διαστάσεις της επιφάνειας των δοκιμίων, υπολογίζεται σε 0.122, 0.140, 0.149, 0.177 και 0.212 mm yr^{-1}, για τις προαναφερθείσες επικαλύψεις Zn, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.16 Καμπύλες πόλωσης, σε ημιλογαριθμικούς άξονες (ρυθμός σάρωσης δυναμικού 0.1 mV s^{-1}), αποθεμάτων μεταλλικού Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), (10.X), (11.4) ή/και με τυχαίο προσανατολισμό, και γαλβανισμένου χαλύβδινου ελάσματος, σε τυπικό διάλυμα NaCl 0.6 M, με διαβίβαση ρεύματος αέρα.

Στον πίνακα 3.4 παρατίθενται συνοπτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων διάβρωσης για τα δοκίμια που μελετήθηκαν.

Πίνακας 3.4 Ηλεκτροχημικές παράμετροι διάβρωσης αποθεμάτων μεταλλικού Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), (10.X), (11.4) ή/και με τυχαίο προσανατολισμό, και γαλβανισμένου χαλύβδινου ελάσματος.

Ηλεκτροχημικές Παράμετροι	Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός				Γαλβανισμένο Χαλύβδινο Έλασμα
	Τυχαίος	(10.X)	(11.4)	(00.2)	
E_{corr} *vs.* SCE (V)	−1.099	−1.029	−1.035	−1.094	−1.045
$j_{corr} \times 10^6$ (A cm^{-2})	11.8	9.9	9.4	8.2	14.1
Ρυθμός Διάβρωσης (mm yr^{-1})	0.177	0.149	0.140	0.122	0.212

Όπως προκύπτει από τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, οι επικαλύψεις καθαρού μεταλλικού Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2) έχουν την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, καθώς επιδεικνύουν μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε σύγκριση με αποθέματα μεταλλικού Zn με διαφορετικό ή/και τυχαίο προσανατολισμό, αλλά και σε σχέση με γαλβανισμένο χαλύβδινο έλασμα, κατά 13–31% και 42%, αντίστοιχα. Εάν θεωρηθεί ότι οι υψηλές τιμές του $RTC_{(00.2)}$ των δειγμάτων με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), συγκρινόμενες με τις τιμές του RTC άλλων προσανατολισμών όταν αυτοί είναι επικρατούντες, καταδεικνύουν μία πιο συμμετρική επιφανειακή μορφολογία (βλ. και τις μικρογραφίες SEM της §3.2.3), μπορεί, εύλογα, να υποστηριχθεί, ότι η υψηλή αντοχή των επικαλύψεων αυτών σε διάβρωση συνδέεται άμεσα με τη χαμηλότερη επιφανειακή τους δραστικότητα.

Συμπερασματικά, η αντοχή σε διάβρωση των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Zn εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό, και μάλιστα αυξάνεται στην κατεύθυνση:

(τυχαίος προσανατολισμός) < (10.X) < (11.4) < (00.2)

3.2.7 Συμπεράσματα

Παρασκευάσθηκαν ηλεκτροαποθέματα Zn σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, από όξινο (pH 2.0–4.5) λουτρό θειικών–χλωροβορικών ιόντων, με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος με πυκνότητα 0.5–40 A dm^{-2}. Διερευνήθηκε η κρυσταλλογραφική υφή των εν λόγω αποθεμάτων, και συσχετίσθηκε με τους τύπους πυρηνογένεσης και ανάπτυξης που επικρατούν κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση Zn σε όξινα θειικά λουτρά. Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων κι έγιναν μετρήσεις επιφανειακής τραχύτητας και μικροσκληρότητας κατά Vickers. Τέλος, μελετήθηκε η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των αποθεμάτων και συσχετίσθηκε με τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό.

Η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος απόθεσης από πολύ μικρές (0.5 A dm^{-2}) έως σχετικά υψηλές (40 A dm^{-2}) τιμές συνδέεται με αλλαγές στην κρυσταλλογραφική υφή, στη δομή των κόκκων και στην επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων Zn. Οι αλλαγές αυτές εξαρτώνται και από το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Σύμφωνα με την κρυσταλλογραφική ανάλυση, όπως προκύπτει από τον υπολογισμό των Σχετικών Συντελεστών Υφής (RTC), τα ηλεκτροαποθέματα Zn εμφανίζουν κρυσταλλογραφική υφή (00.2) σ' ένα μεγάλο τμήμα των πειραματικών συνθηκών που εφαρμόσθηκαν. Σε μία συγκεκριμένη περιοχή συνθηκών απόθεσης, η οποία χαρακτηρίζεται από ενδιάμεσες προς χαμηλές πυκνότητες ρεύματος και από σχετικά υψηλά pH, ευνοείται η ανάπτυξη πυραμιδικών προσανατολισμών υψηλού (10.X) (X = 3, 4, 5) ή/και χαμηλού (11.4) δείκτη. Τέλος, η εφαρμογή συνθηκών χαμηλού

υπερκορεσμού (j < 1 A dm^{-2}) οδηγεί στην παρασκευή τυχαία προσανατολισμένων αποθεμάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται από ελικοειδή μορφολογία.

Η εμφάνιση σαφούς κρυσταλλογραφικής υφής συνδέεται με τριδιάστατη πυρηνογένεση, ενώ η απουσία προσανατολισμένης ανάπτυξης σχετίζεται με το μηχανισμό μικτής διαστατικότητας (2D/3D) που προτάθηκε στο Κεφ. 2 (βλ. §2.3.3).

Η επιφανειακή τραχύτητα των αποθεμάτων ελαττώθηκε με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης. Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε μία αυξητική τάση της μικροσκληρότητας κατά Vickers των αποθεμάτων με την αύξηση του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

Οι ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις κατέδειξαν ότι τα ηλεκτροαποθέματα Zn εμφανίζουν, εν γένει, καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε σύγκριση με γαλβανισμένα χαλύβδινα ελάσματα. Ειδικότερα, οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις καθαρού μεταλλικού Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2) επέδειξαν τη μεγαλύτερη αντοχή σε διάβρωση. Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των αποθεμάτων εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό, από τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό, και μάλιστα βελτιώνεται στην κατεύθυνση: (τυχαίος προσανατολισμός) < (10.X) < (11.4) < (00.2).

Παράρτημα 3.Ι Ταξινόμηση Πολυκρυσταλλικών Αποθεμάτων κατά Fischer

Στο Κεφ. 2 έγινε διεξοδική αναφορά στα αρχικά στάδια του σχηματισμού ενός ηλεκτροαποθέματος. Πρακτικό, όμως, ενδιαφέρον έχει και η μελέτη της διαδικασίας αύξησης της μάζας του αποθέματος, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό στρωμάτων με μακροσκοπικά αντιληπτό πάχος. Η ανάπτυξη των μεταλλικών αποθεμάτων πραγματοποιείται, πολλές φορές, με ένα μηχανισμό στρώμα κατά στρώμα. Η επέκταση των τριδιάστατων κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης μπορεί να παρεμποδισθεί, για παράδειγμα, από την προσρόφηση οργανικών προσθέτων [44], ενώ η πλευρική ανάπτυξή τους μπορεί να ανακοπεί είτε λόγω ανεπαρκούς τοπικής πυκνότητας ρεύματος είτε λόγω της παρουσίας του επόμενου κέντρου κρυσταλλικής ανάπτυξης [8,13].

Ο Fischer ταξινόμησε τα πολυκρυσταλλικά μεταλλικά αποθέματα στους ακόλουθους πέντε τύπους [8–10,44]:

(1) Τύπος FI (*Field-oriented Isolated Crystals Type*):

Αποθέματα του τύπου FI προκύπτουν, συνήθως, σε συνθήκες ασθενούς παρεμπόδισης. Οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται κατά μήκος των δυναμικών γραμμών του ηλεκτρικού πεδίου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μη προσανατολισμένων μεταλλικών αποθεμάτων, με σπογγώδη υφή. Με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σχηματίζονται διαδοχικά πρισματικοί κρύσταλλοι, δενδρίτες και κονιώδη αποθέματα.

(2) Τύπος BR (*Basis-oriented Reproduction Type*):

Αποθέματα του τύπου BR παράγονται σε συνθήκες μέτριας παρεμπόδισης ή/και πυκνότητας ρεύματος. Κατά την ανάπτυξη των εν λόγω αποθεμάτων αναπαράγεται ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός του υποστρώματος. Δύο οριακές περιπτώσεις αποθεμάτων του τύπου BR είναι τα συμπαγή/συνεκτικά και τα χονδρόκοκκα αποθέματα. Στη δεύτερη περίπτωση, η διάμετρος των κρυσταλλιτών αυξάνεται με το πάχος του αποθέματος [38]. Εάν η ηλεκτρόλυση διαρκέσει αρκετό χρόνο, αυξάνεται η επιφανειακή τραχύτητα των αποθεμάτων, με αποτέλεσμα τον εκφυλισμό τους σε αποθέματα τύπου FI.

(3) Τύπος Z (*Twinning Intermediate Type*):

Τα αποθέματα αυτού του τύπου συνιστούν μία ενδιάμεση περίπτωση μεταξύ των BR και FT.

(4) Τύπος FT (*Field-oriented Texture Type*):

Αποθέματα του τύπου FT παράγονται σε συνθήκες αρκετά ισχυρής παρεμπόδισης ή/και πυκνότητας ρεύματος. Τα αποθέματα αυτά αποτελούνται από εξαιρετικά ομογενείς ομάδες κρυσταλλιτών, που εκτείνονται κατά μήκος των δυναμικών γραμμών του ηλεκτρικού πεδίου. Οι επιμήκεις αυτοί κρύσταλλοι αναπτύσσονται κάθετα στο υπόστρωμα και συγκροτούν ένα συνεκτικό απόθεμα. Κάθε μεμονωμένος νηματοειδής κρύσταλλος αποτελείται από πολυάριθμα διαδοχικά στρώματα, τα οποία σχηματίζονται το ένα επάνω στο άλλο [45–46]. Επιπρόσθετα, κάθε τέτοιο στρώμα αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό, της τάξης των 1000, πλεγματικών επιπέδων [47].

(5) Τύπος UD (*Unoriented Dispersion Type*):

Αποθέματα του τύπου UD παράγονται σε συνθήκες πιο ισχυρής παρεμπόδισης ή/και πυκνότητας ρεύματος σε σύγκριση με αυτές υπό τις οποίες παράγονταν τα αποθέματα τύπου FT. Πρόκειται για συνεκτικά αποθέματα, που αποτελούνται από πυκνά στιβαγμένους κρυσταλλίτες ακανόνιστου σχήματος και μικρού μεγέθους. Τα εν λόγω αποθέματα δεν εμφανίζουν κάποιον προτιμώμενο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [46], ενώ το μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών υποδεικνύει τριδιάστατη πυρηνογένεση καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης [38].

Για να προσδιορισθεί σε ποιον από τους παραπάνω τύπους ανήκει κάποιο απόθεμα, απαιτείται η μεταλλογραφική εξέταση της κάθετης τομής του, εκτός της περίπτωσης που το απόθεμα ανήκει στον τύπο FI, οπότε αρκεί η απ' ευθείας εξωτερική παρατήρηση του αποθέματος. Θα πρέπει να καταστεί σαφές, ότι η ταξινόμηση των πολυκρυσταλλικών αποθεμάτων κατά Fischer γίνεται με βάση τη μεταλλογραφική δομή και όχι την κρυσταλλογραφική υφή τους. Είναι, δηλαδή, δυνατόν δύο ηλεκτροαποθέματα του ίδιου μετάλλου να έχουν την ίδια κρυσταλλογραφική υφή, αλλά να ανήκουν σε διαφορετικό τύπο (πχ. FT και UD). Ωστόσο, τα αποθέματα που ανήκουν στους τέσσερις πρώτους τύπους παράγονται μόνο με διδιάστατη πυρηνογένεση (ή και χωρίς πυρηνογένεση τα αποθέματα τύπου FI, αρκεί να υπάρχουν στο υπόστρωμα ατέλειες που να είναι ταυτόχρονα και ενεργές θέσεις), ενώ για την παραγωγή αποθεμάτων τύπου UD απαιτείται τριδιάστατη πυρηνογένεση και ως εκ τούτου σχετικά υψηλές τιμές υπέρτασης [8–9].

Οι παράγοντες που καθορίζουν τον τύπο του παραγόμενου μεταλλικού αποθέματος είναι, μεταξύ άλλων, οι εξής [8–10,13]: πυκνότητα ρεύματος, συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου που πρόκειται να αποτεθεί ($c_{\mathrm{Me}^{n+}}$), ανάδευση, θερμοκρασία, pH, παρουσία άλλων κατιόντων και ανιόντων, σχηματισμός συμπλόκων, παρουσία παρεμποδιστών και υπόστρωμα. Στην πράξη, επιζητείται η παρασκευή ομοιόμορφων και σκληρών αποθεμάτων, ενώ λαμβάνονται μέτρα, ώστε να αποφεύγεται ο σχηματισμός μη συνεκτικών, δενδριτικών ή κονιωδών, αποθεμάτων. Μη συνεκτικά αποθέματα παράγονται, συνήθως, σε συνθήκες όπου η όλη διεργασία ελέγχεται από τη μεταφορά μάζας. Για το λόγο αυτό, πολλές φορές χρησιμοποιούνται πρόσθετα, τα οποία επιβραδύνουν το ρυθμό μεταφοράς φορτίου ή/και το ρυθμό ενσωμάτωσης των προσατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθιστώντας αυτές τις διεργασίες, αντί τη μεταφορά μάζας, ως ελέγχουσες τη συνολική διεργασία [44].

Παράρτημα 3.ΙΙ Οι Συντεταγμένες του Διαγράμματος του Winand

Η διεργασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης μελετάται, συνήθως, σε αντιπαραβολή με τη φυσική κρυστάλλωση, όπου οι κρύσταλλοι του μετάλλου σχηματίζονται είτε με στερεοποίηση του υγρού μετάλλου είτε με συμπύκνωση των ατμών του. Η ηλεκτροκρυστάλλωση, όμως, είναι πιο περίπλοκη διεργασία από τη φυσική κρυστάλλωση λόγω: της μεταφοράς φορτίου προς ένα επιδιαλυτωμένο ιόν, της εφαρμογής ενός πολύ ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (της τάξης των 10^7 V cm^{-1}) στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και της παρουσίας προσροφημένων μορίων ή ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Στο πλαίσιο αυτής της συγκριτικής μελέτης αναζητήθηκε μία συσχέτιση μεταξύ των παρατηρούμενων σχημάτων των κρυσταλλιτών των μεταλλικών αποθεμάτων και της καθοδικής υπέρτασης. Πρόκειται για μία μετρήσιμη, πλην σύνθετη, φυσική παράμετρο, χαρακτηριστική του υπερκορεσμού, η οποία μπορεί να αναλυθεί περαιτέρω στους εξής όρους [8–10,13]:

- υπέρταση μεταφοράς φορτίου (η_t),
- υπέρταση διάχυσης (η_d),
- υπέρταση αντίδρασης (η_r), και
- υπέρταση κρυστάλλωσης (η_{cr}).

Οι τρεις πρώτοι όροι (η_t, η_d και η_r) συνιστούν την ηλεκτροχημική υπέρταση, η οποία προκύπτει από την παρεμπόδιση κατά την ηλεκτροχημική διαδικασία μετατροπής ενός μεταλλικού ιόντος από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη, σε προσιόν ή προσάτομο σε μία θέση γωνιακής προεξοχής ή σε μία βαθμίδα ή σε μία αναβαθμίδα, πάνω στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου αποθέματος. Η υπέρταση κρυστάλλωσης δημιουργείται από την παρεμπόδιση κατά την ενσωμάτωση του προσιόντος στο κρυσταλλικό πλέγμα (μέσω επιφανειακής διάχυσης ή/και εκτόπισης προσροφημένων χημικών ειδών) και κατά τη δημιουργία διδιάστατων και τριδιάστατων πυρήνων [47].

Αρχικά θεωρήθηκε ότι η μελέτη της υπέρτασης κρυστάλλωσης αρκούσε, από μόνη της, για να ερμηνευθούν τα παρατηρούμενα σχήματα των κρυσταλλιτών των μεταλλικών αποθεμάτων. Ωστόσο, η αδυναμία απ' ευθείας μέτρησής της (υπολογίζεται αφαιρώντας τους υπόλοιπους τύπους υπέρτασης από τη συνολική υπέρταση) και το γεγονός ότι η κατανομή της συνολικής πυκνότητας ρεύματος και η συγκέντρωση ισορροπίας των προσατόμων στην επιφάνεια του μετάλλου επηρεάζονται από τους υπόλοιπους τύπους υπέρτασης, ανέτρεψε αυτή την αρχική θεώρηση. Επιπρόσθετα, η επιλογή της συνολικής υπέρτασης, ως μοναδικής παραμέτρου, δεν κατέστησε δυνατή την ερμηνεία των παρατηρούμενων σχημάτων των κρυσταλλιτών. Για τους λόγους αυτούς, ο Winand [8–9,13] πρότεινε τη χρησιμοποίηση δύο νέων παραμέτρων: το λόγο της πυκνότητας ρεύματος προς τη συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου που πρόκειται να αποτεθεί ($j/c_{Me^{n+}}$) και την ένταση της παρεμπόδισης. Στη συνέχεια επεξηγούνται οι λόγοι για τους οποίους επελέγησαν αυτές οι παράμετροι [10,13].

Οι υπερτάσεις διάχυσης και μεταφοράς φορτίου μπορούν να υπολογισθούν συναρτήσει του λόγου $j/c_{\mathrm{Me}^{n+}}$:

- Στην περίπτωση μεταφοράς μάζας προς την κάθοδο, η υπέρταση διάχυσης συνδέεται με την πυκνότητα ρεύματος σύμφωνα με τη σχέση:

$$\eta_{\mathrm{d}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(1 - \frac{j}{j_{\mathrm{di}}}\right), \tag{3.3}$$

όπου j_{di} η πυκνότητα του οριακού ρεύματος διάχυσης του συστατικού i που εκφορτίζεται στην κάθοδο, nF τα mol e^- ανά mol αποτιθέμενου μετάλλου, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Η πυκνότητα του οριακού ρεύματος διάχυσης δίνεται από τη σχέση:

$$j_{\mathrm{di}} = \frac{nF}{\nu_{\mathrm{i}}} \cdot \frac{D_{\mathrm{i}}}{\delta} \cdot c_{\mathrm{i}}, \tag{3.4}$$

όπου ν_{i} ο στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού i στην ηλεκτροχημική εξίσωση, D_{i} ο συντελεστής διάχυσης του συστατικού i, δ το πάχος της στιβάδας διάχυσης και c_{i} η συγκέντρωση του συστατικού i στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη.

Εάν το συστατικό i είναι το μεταλλικό ιόν που πρόκειται να εκφορτισθεί, η c_{i} μπορεί να αντικατασταθεί από τη $c_{\mathrm{Me}^{n+}}$, οπότε προκύπτει η σχέση:

$$\frac{j}{j_{\mathrm{di}}} = \frac{\nu_{\mathrm{i}}}{nF} \cdot \frac{\delta}{D_{\mathrm{i}}} \cdot \frac{j}{c_{\mathrm{Me}^{n+}}}, \tag{3.5}$$

από την οποία εξάγεται το συμπέρασμα ότι, για σταθερό πάχος της στιβάδας διάχυσης, ο λόγος j/j_{di} είναι ανάλογος του $j/c_{\mathrm{Me}^{n+}}$. Ως εκ τούτου, για δεδομένες υδροδυναμικές συνθήκες, η υπέρταση διάχυσης μπορεί να υπολογισθεί για κάθε τιμή του λόγου $j/c_{\mathrm{Me}^{n+}}$, συνδυάζοντας τις σχέσεις 3.3 και 3.5.

- Στην περίπτωση μεταφοράς φορτίου, η υπέρταση μεταφοράς φορτίου δίνεται από τις οριακές μορφές της εξίσωσης Butler–Volmer:

$$\eta_{\mathrm{t}} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{j}{j_{\mathrm{o}}} \quad \text{(για χαμηλές υπερτάσεις), και} \tag{3.6}$$

$$\eta_{\mathrm{t}} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{\alpha_{\mathrm{c}}} \cdot \ln\left(\frac{j_{\mathrm{o}}}{j}\right) \quad \text{(για υψηλές υπερτάσεις),} \tag{3.7}$$

όπου j_{o} η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής και α_{c} ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου για την καθοδική δράση.

Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής ισούται με:

$$j_{\mathrm{o}} = k \cdot c_{\mathrm{o}}, \tag{3.8}$$

όπου k η κινητική σταθερά της καθοδικής δράσης και c_{o} η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου (συστατικό i) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$c_{\mathrm{o}} = c_{\mathrm{Me}^{n+}} \cdot \left(1 - \frac{j}{j_{\mathrm{di}}}\right) = c_{\mathrm{Me}^{n+}} - \frac{\nu_{\mathrm{i}}}{nF} \cdot \frac{\delta}{D_{\mathrm{i}}} \cdot j \,. \tag{3.9}$$

Από τις σχέσεις 3.6–3.9 είναι προφανές ότι για δεδομένες υδροδυναμικές συνθήκες, όπου το πάχος της στιβάδας διάχυσης είναι γνωστό, τα μεγέθη c_{o}, j_{o} και η_{t} είναι δυνατό να εκφρασθούν συναρτήσει των j και $c_{\mathrm{Me}^{n+}}$, και ως εκ τούτου συναρτήσει του λόγου $j/c_{\mathrm{Me}^{n+}}$.

Στις σχέσεις 3.3–3.9, τα n και ν_{i} είναι γνωστά από τις ηλεκτροχημικές εξισώσεις, ενώ τα α_{c} και k καθορίζονται από τη φύση του μετάλλου και το είδος του ηλεκτρολύτη, οπότε μπορεί να θεωρηθεί ότι εξαρτώνται μόνο από την ένταση της παρεμπόδισης. Αποδεικνύεται, λοιπόν, ότι για κάθε σημείο ενός διαγράμματος με συντεταγμένες το λόγο $j/c_{\mathrm{Me}^{n+}}$ και την έντασης της παρεμπόδισης είναι δυνατό να προσδιορισθεί μία τιμή για τις υπερτάσεις διάχυσης και μεταφοράς φορτίου, εφόσον θεωρηθούν δεδομένες οι υδροδυναμικές συνθήκες. Ειδικά στην περίπτωση που το πάχος της στιβάδας διάχυσης μεταβάλλεται ευρέως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία πιο γενική παράμετρος, ο λόγος j/j_{di}, ο οποίος είναι ανάλογος του $j \cdot \delta / c_{\mathrm{Me}^{n+}}$ (βλ. σχέση 3.5) [8–10,13]. Με μία πιο πολύπλοκη ανάλυση αποδεικνύεται ότι για κάθε συνδυασμό των λόγων $j/c_{\mathrm{Me}^{n+}}$ ή/και j/j_{di} και της έντασης της παρεμπόδισης είναι δυνατό να υπολογισθεί μία τιμή και για τις υπερτάσεις αντίδρασης και κρυστάλλωσης, εφόσον θεωρηθούν δεδομένα τα μεγέθη j, $c_{\mathrm{Me}^{n+}}$ και δ.

Η σημασία και οι επιδράσεις του λόγου $j/c_{\mathrm{Me}^{n+}}$ γίνονται εύκολα κατανοητές, μιας και αυτός μεταβάλλεται με την ίδια λογική όπως και η καθοδική υπέρταση. Αντίθετα, η έννοια της έντασης της παρεμπόδισης είναι πιο αφηρημένη, μη ποσοτικοποιημένη και χρήζει περαιτέρω ανάλυσης.

Σύμφωνα με τον Fischer, η παρεμπόδιση ορίζεται ως μία ελάττωση του μέσου ρυθμού των ηλεκτροχημικών ηλεκτροδιακών δράσεων, η οποία οφείλεται στην παρουσία χημικών ειδών (μορίων, ατόμων ή ιόντων), διαφορετικών από τα μεταλλικά ιόντα Me^{n+} ή τα αντίστοιχα προσάτομα, στην επιφάνεια του μετάλλου, στη διπλοστιβάδα ή στη στιβάδα διάχυσης. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται παρεμποδιστές και παρακωλύουν την καθοδική δράση. Συνήθως, είναι προσροφημένες, φυσικά ή χημικά, σε ενεργές θέσεις στην επιφάνεια της καθόδου, χωρίς να την καλύπτουν πλήρως [8–10,13,48]. Υπάρχουν διάφορα είδη παρεμπόδισης, ανάλογα με το κριτήριο βάσει του οποίου γίνεται η ταξινόμηση. Έτσι, εάν μελετάται η περιοχή όπου λαμβάνει χώρα η παρεμπόδιση, διακρίνονται τα ακόλουθα δύο είδη:

- Παρεμπόδιση στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη (*interface inhibition*), η οποία προκαλεί την ελάττωση του ρυθμού των φυσικών, ηλεκτροχημικών ή/και χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων, και πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη, συμπεριλαμβανομένης της διπλοστιβάδας Helmholtz. Αυτό το είδος παρεμπόδισης οφείλεται στα διάφορα χημικά είδη που καλύπτουν τη διεπιφάνεια, τα οποία είναι, συνήθως, οργανικές ενώσεις. Οι παρεμποδιστές αυτοί δρουν είτε φράσσοντας τα ενεργά κέντρα, πχ. τις θέσεις γωνιακής

προεξοχής (*deactivating coverage*) είτε ελαττώνοντας γεωμετρικά τη διαθέσιμη επιφάνεια για την ηλεκτροαπόθεση (*narrowing coverage*), με τελικό αποτέλεσμα την αύξηση της υπέρτασης μεταφοράς φορτίου και της υπέρτασης κρυστάλλωσης. Επιπρόσθετα, αυτοί οι παρεμποδιστές είναι πιθανό να συμμετέχουν σε ηλεκτροχημικές ή/και χημικές δράσεις ανταγωνιστικές της ηλεκτροαπόθεσης (*reactive coverage*), με αποτέλεσμα την ελάττωση της απόδοσης του καθοδικού ρεύματος.

- Παρεμπόδιση στη στιβάδα του ηλεκτρολύτη (*electrolyte–layer inhibition*), η οποία προκαλεί την ελάττωση του ρυθμού των φυσικών και χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων, και πραγματοποιούνται στη στιβάδα του ηλεκτρολύτη που εφάπτεται στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Η στιβάδα αυτή περιλαμβάνει το τμήμα της διπλοστιβάδας που σχετίζεται με τη διάχυση, τη στιβάδα διάχυσης Nernst και τη στιβάδα Prandtl. Αυτό το είδος παρεμπόδισης σχετίζεται με την παρακώλυση (α) της μεταφοράς – μέσω διάχυσης, μετανάστευσης ή συναγωγής – των ιόντων του μετάλλου προς τη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη, και (β) της πραγματοποίησης ομογενών χημικών δράσεων όπως η συμπλοκοποίηση, η υδρόλυση κά.

Εάν η παρεμπόδιση μελετάται με βάση την προέλευση των παρεμποδιστών, υπάρχουν τα ακόλουθα δύο είδη:

- Πρωτογενής παρεμπόδιση (*primary inhibition*), που οφείλεται σε χημικά είδη των οποίων η στοιχειομετρική σύσταση παραμένει αμετάβλητη καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης.
- Δευτερογενής παρεμπόδιση (*secondary inhibition*), η οποία οφείλεται σε χημικά είδη που παράγονται από κάποια χημική ή ηλεκτροχημική δράση, ανταγωνιστική της ηλεκτροαπόθεσης του μετάλλου. Συνήθως, δευτερογενής παρεμπόδιση λαμβάνει χώρα όταν, ταυτόχρονα με την απόθεση μετάλλου, εκλύεται υδρογόνο. Στην περίπτωση αυτή, η παραγωγή ιόντων OH^- και η επακόλουθη αύξηση του τοπικού pH οδηγεί στο σχηματισμό υδροξειδίου του μετάλλου, το οποίο δρα ως δευτερογενής παρεμποδιστής στη στιβάδα του ηλεκτρολύτη. Επιπρόσθετα, ένα προσροφημένο στρώμα μερικώς ανηγμένου υδροξειδίου του μετάλλου μπορεί να συμμετέχει στο μηχανισμό της καθοδικής δράσης, δρώντας παρεμποδιστικά [13].

Τέλος, υπάρχουν δύο ακόμη είδη παρεμπόδισης :

- Ηλεκτροχημική παρεμπόδιση (*electrochemical inhibition*), η οποία επηρεάζει την κινητική των διαφόρων σταδίων της ηλεκτροαπόθεσης, προκαλώντας αύξηση της υπέρτασης.
- Μορφολογική παρεμπόδιση (*morphological inhibition*), η οποία σχετίζεται με μεταβολές στη μορφή, το μέγεθος και τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών και συνδέεται με την ελάττωση του ρυθμού συγκεκριμένων ηλεκτροχημικών δράσεων.

Οι κύριες επιπτώσεις της παρεμπόδισης στην καθοδική δράση είναι οι ακόλουθες [8,10]:

(i) Αρνητική κατάλυση σε μία χημική δράση, με επακόλουθο την πρόκληση υπέρτασης αντίδρασης.

(ii) Ταυτόχρονη αναγωγή του παρεμποδιστή, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του ποσοστού της πυκνότητας ρεύματος που χρησιμοποιείται για την αναγωγή των ιόντων Me^{n+}, και την επακόλουθη μείωση της απόδοσης ρεύματος. Συνήθως, το απόθεμα επιμολύνεται από υπολείμματα διάσπασης των μορίων του παρεμποδιστή.

(iii) Μεταβολή της μεταλλογραφικής δομής και της κρυσταλλογραφικής υφής του αποθέματος.

(iv) Μεταβολή των τιμών των διαφόρων τύπων υπέρτασης:

- η υπέρταση μεταφοράς φορτίου μπορεί να μεταβληθεί είτε μέσω του συντελεστή μεταφοράς φορτίου και της κινητικής σταθεράς της καθοδικής δράσης, αν ο παρεμποδιστής βρίσκεται στη διπλοστιβάδα, είτε μέσω της συγκέντρωσης $c_{Me^{n+}}$, αν ο παρεμποδιστής βρίσκεται στη στιβάδα διάχυσης,
- η υπέρταση διάχυσης μπορεί να μεταβληθεί εάν ο παρεμποδιστής βρίσκεται στη στιβάδα διάχυσης,
- η υπέρταση αντίδρασης μπορεί να μεταβληθεί εάν ο παρεμποδιστής προκαλεί συμπλοκοποίηση ιόντων ή αρνητική κατάλυση σε μία χημική δράση,
- η υπέρταση κρυστάλλωσης μπορεί να μεταβληθεί μέσω της επιφανειακής διάχυσης των προσατόμων είτε μέσω της συχνότητας της διδιάστατης ή τριδιάστατης πυρηνογένεσης,
- μπορεί, τέλος, να εμφανισθεί μία υπέρταση αντίστασης (η_Ω), στην περίπτωση που λάβει χώρα ισχυρή ειδική προσρόφηση, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός πυκνού στρώματος παρεμποδιστή στην επιφάνεια του μετάλλου.

Η ευαισθησία των μετάλλων στην παρεμπόδιση εξαρτάται από τη «συγγένεια» των επιφανειακών ατόμων του μετάλλου με τον παρεμποδιστή και από το μέσο συντελεστή επιφανειακής διάχυσης των προσατόμων. Ουσιαστικά, δηλαδή, η ευαισθησία των μετάλλων στην παρεμπόδιση εξαρτάται από τη φύση του ίδιου του μετάλλου. Ένα μέγεθος, χαρακτηριστικό του εκάστοτε μετάλλου, που σχετίζεται με την ένταση της παρεμπόδισης, είναι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής. Πιο συγκεκριμένα, η παρεμπόδιση είναι τόσο πιο έντονη όσο πιο μικρή είναι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής. Η ένταση της παρεμπόδισης είναι από μόνη της μία περίπλοκη παράμετρος, η οποία συνδέεται αμφιμονοσήμαντα με τη συγκέντρωση του παρεμποδιστή [8–10,13].

Τέλος, υπάρχουν διάφοροι τύποι παρεμποδιστών, η δράση των οποίων έχει διαφορετικές επιπτώσεις [8–10]:

- Τα ανόργανα κατιόντα που δεν εκφορτίζονται στην κάθοδο (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, H^+) δεν έχουν κάποια επίδραση. Ωστόσο, το pH μπορεί να παίζει κάποιον ρόλο, ειδικά στην περίπτωση της δευτερογενούς παρεμπόδισης.
- Τα ανόργανα ανιόντα μπορούν να μεταβάλουν τη δομή της διπλοστιβάδας, κι επομένως επιδρούν στην υπέρταση μεταφοράς φορτίου. Διακρίνονται σε

ενεργοποιητικά (Cl^-, Br^-, I^-), *ενδιάμεσα* (NO_3^- , SO_4^{2-}) και *παρεμποδιστικά* (BF_4^- , $NH_2SO_2^{2-}$, ClO_4^-).

- Τα οργανικά πρόσθετα στον ηλεκτρολύτη προκαλούν ισχυρή παρεμπόδιση εάν είναι προσροφημένα στο μέταλλο και δεν έχουν «συγγένεια» με το νερό.
- Τα οργανικά πρόσθετα σε κολλοειδή διασπορά είναι, συνήθως, ισχυρά προσροφημένα στο μέταλλο, και ως εκ τούτου είναι σχετικά δύσκολο να αποφευχθεί κάποια δευτερογενής παρεμπόδιση.

Βιβλιογραφία

1. I. Zouari, F. Lapicque, Electrochim. Acta 37 (1992) 439–446.
2. J.H. Lindsay, R.F. Paluch, H.D. Nine, V.R. Miller, T.J. O'Keefe, Plat. Surf. Finish. 76 (1989) 62–69.
3. Yu.S. Gerasimenko, M.V. Nechai, N.A. Belousova, Mater. Sci. 35 (1999) 273–278.
4. Y.B. Yim, W.S. Hwang, S.K. Hwang, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2604–2611.
5. X. Ye, J.P. Celis, M. De Bonte, J.R. Roos, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2698–2708.
6. J.W. Dini, Electrodeposition. The Materials Science of Coatings and Substrates, Noyes Publications, New Jersey, 1993, pp. 141–194.
7. V. Rangarajan, N.M. Giallourakis, D.K. Matlock, G. Krauss, J. Mater. Shaping Technol. 6 (1989) 217–227.
8. R. Winand, Hydrometall. 29 (1992) 567–598.
9. R. Winand, Electrochim. Acta 39 (1994) 1091–1105.
10. R. Winand, in: I.H. Warren, Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition, Elsevier, Amsterdam, 1984, pp. 47–83.
11. A. Weymeersch, R. Winand, L. Renard, Plat. Surf. Finish. 68 (1981) 56–59.
12. A. Weymeersch, R. Winand, L. Renard, Plat. Surf. Finish. 68 (1981) 118–120.
13. R. Winand, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 377–385.
14. R. Sato, J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 206–211.
15. M. Froment, G. Maurin, Electrodeposition Surf. Treat. 3 (1975) 245–260.
16. D.J. Mackinnon, J.M. Brannen, J. Appl. Electrochem. 7 (1977) 451–459.
17. D.J. Robinson, T.J. O'Keefe, J. Appl. Electrochem. 6 (1976) 1–7.
18. H. Nakano, K. Araga, M. Iwai, J. Kawahuku, Tetsu–to–Hagane 83 (1997) 785–790.
19. H. Park, J.A. Szpunar, Corros. Sci. 40 (1998) 525–545.
20. K. Raeissi, A. Saatchi, M.A. Golozar, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 635–642.
21. K. Raeissi, A. Saatchi, M.A. Golozar, J.A. Szpunar, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 1249–1258.
22. J.F. Silva Filho, V.F.C. Lins, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 2892–2899.
23. I. Epelboin, M. Ksouri, R. Wiart, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1206–1214.
24. I. Epelboin, M. Ksouri, R. Wiart, Faraday Symp. Chem. Soc. 12 (1977) 115–125.
25. J. Bressan, R. Wiart, J. Appl. Electrochem. 9 (1979) 43–53.
26. M.G. Lee, J. Jorné, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2841–2844.
27. C. Cachet, R. Wiart, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 131–140.
28. R. Ichino, C. Cachet, R. Wiart, Electrochim. Acta 41 (1996) 1031–1039.
29. F. Ganne, C. Cachet, G. Maurin, R. Wiart, E. Chauveau, J. Petitjean, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 665–673.
30. C. Cachet, R. Wiart, Electrochim. Acta 44 (1999) 4743–4751.
31. A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, Electrochim. Acta 51 (2006) 1342–1350.

32. A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, Electrochim. Acta 52 (2006) 863–871.
33. J.C. Ballesteros, P. Díaz–Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, Electrochim. Acta 52 (2007) 3686–3696.
34. O. Aaboubi, J. Douglade, X. Abenaqui, R. Boumedmed, J. VonHoff, Electrochim. Acta 56 (2011) 7885–7889.
35. E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta 45 (2000) 2559–2574.
36. N.A. Pangarov, Electrochim. Acta 7 (1962) 139–146.
37. L.Ph. Bérubé, G. L'Espérance, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2314–2315.
38. R.Winand, in: M. Schlesinger, et al., (Eds.), Modern Electroplating, 5th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 2010, p. 285.
39. J.E. Greene, in: R.F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications, 2nd ed., Noyes Publications, New Jersey, 1994, pp. 681–739.
40. V. Jiricny, H. Choi, J.W. Evans, J. Appl. Electrochem. 17 (1987) 91–103.
41. J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, D. Mercier, E. Trevisan–Pikacz, J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 345–352.
42. R.F. Ashton, M.T. Hepworth, Corrosion 24 (1968) 50–53.
43. R. Ramanauskas, P. Quintana, L. Maldonado, R. Pomés, M.A. Pech–Canul, Surf. Coat. Technol. 92 (1997) 16–21.
44. R. Greef, R. Peat, L.M. Pletcher, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1993, pp. 311–313.
45. H. Fischer, Plating 56 (1969) 1229–1233.
46. H. Fischer, Electrodepos. Surf. Treat. 1 (1972/73) 319–337.
47. H. Fischer, Angew. Chem. Int. Ed. 8 (1969) 108–119.
48. H. Fischer, Electrodepos. Surf. Treat. 1 (1972/73) 239–251.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΦΟΡΑΣ

4.1 Γενικά – Ηλεκτρόλυση με Χρήση Παλμικού Ρεύματος Σταθερής Φοράς

Η ηλεκτρολυτική παρασκευή μεταλλικών επικαλύψεων πραγματοποιείται, κατά κανόνα, με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC). Ωστόσο, η εφαρμογή τεχνικών παλμικού ρεύματος, όπου το εφαρμοζόμενο ρεύμα μεταβάλλεται περιοδικά με το χρόνο, οδηγεί, συχνά, στην παρασκευή περισσότερο ομοιογενών και λείων αποθεμάτων. Πρόκειται για περιοδικά διακοπτόμενες διεργασίες συνεχούς ρεύματος, όπου εφαρμόζονται συγκεκριμένοι κύκλοι φόρτισης–εκφόρτισης, τόσο γαλβανοστατικά, όσο και ποτενσιοστατικά.

Η ανάπτυξη της ηλεκτρονικής και η δυνατότητα κατασκευής προηγμένων ηλεκτρονικών συσκευών, προσέδωσαν μεγάλη ώθηση και ευελιξία στον προγραμματισμό για την εφαρμογή διαφόρων κυματομορφών ρεύματος ή δυναμικού, τόσο απλών, όσο και πολύπλοκων. Η εφαρμογή παλμών ορθογωνικού σχήματος είναι τεχνικά απλούστερη, καθώς απαιτείται μόνο μία διάταξη από διακόπτες, ενώ η εφαρμογή παλμών με πιο πολύπλοκο σχήμα απαιτεί μία εξειδικευμένη γεννήτρια κυματομορφών. Οι κυματομορφές ρεύματος ταξινομούνται σε δύο ευρείες κατηγορίες [1]:

- στα μονοπολικά παλμικά ρεύματα, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι όλοι μίας κατεύθυνσης, και για την περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης είναι όλοι καθοδικοί, και
- στα διπολικά παλμικά ρεύματα, όπου η πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας μεταβάλλεται περιοδικά, συνδυάζοντας καθοδικούς και ανοδικούς παλμούς.

Είναι σαφές, ότι η κυματομορφή του επιβαλλόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη, με αποτέλεσμα να πρέπει να καθοριστεί μεγάλο πλήθος παραμέτρων για την πλήρη περιγραφή της. Το γεγονός αυτό δυσκολεύει την κατανόηση του τρόπου με τον οποίο επιδρά η εφαρμογή συγκεκριμένης κυματομορφής ρεύματος στη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης. Ως εκ τούτου, το ενδιαφέρον εστιάζεται στις απλούστερες περιπτώσεις μονοπολικών και διπολικών ρευμάτων, οι οποίες είναι [1]:

- το παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς (PDC), κατά το οποίο επιβάλλονται απλοί καθοδικοί ορθογωνικοί παλμοί, και
- το παλμικό ρεύμα αντίστροφης φοράς (PRC), κατά την εφαρμογή του οποίου η πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας περιοδικά αντιστρέφεται και επιβάλλονται εναλλάξ καθοδικοί και ανοδικοί παλμοί, κατά τη διάρκεια των οποίων το μέταλλο αποτίθεται και επαναδιαλύεται, αντίστοιχα.

Για την πλήρη περιγραφή μίας ακολουθίας παλμών ρεύματος σταθερής φοράς απαιτείται ο καθορισμός τριών παραμέτρων, σε αντίθεση με το DC, για τον χαρακτηρισμό του οποίου

αρκεί να είναι γνωστή μόνο η πυκνότητα ρεύματός του. Οι παράμετροι αυτές είναι (βλ. Σχ. 4.1):

- το πλάτος της πυκνότητας ρεύματος (*cathodic peak pulse current density;* j_p),
- ο χρόνος εφαρμογής του καθοδικού παλμού (*on–time;* T_{on}), κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιείται η απόθεση, και
- το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο παλμών (*off–time;* T_{off}).

Στην περίπτωση του PRC, το πλήθος των παραμέτρων που απαιτείται για την πλήρη περιγραφή αυξάνεται, καθώς απαιτείται, επιπρόσθετα, να καθοριστεί ο χρόνος εφαρμογής του ανοδικού παλμού και το πλάτος της πυκνότητας ρεύματος κατά τη διάρκεια της ανοδικής διάλυσης.

Το γεγονός ότι οι τρεις παράμετροι που προαναφέρθηκαν περιγράφουν πλήρως την ηλεκτρόλυση υπό καθεστώς PDC, και μπορούν να μεταβάλλονται, ανεξάρτητα η μία από την άλλη, σε ένα μεγάλο εύρος τιμών, οδηγεί σε δύο σημαντικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα της ηλεκτρόλυσης υπό καθεστώς PDC [2]:

α) Είναι δυνατή η εφαρμογή πολύ υψηλών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος, και ως εκ τούτου πολύ αρνητικών δυναμικών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό ο ρυθμός πυρηνογένεσης, καθώς ένα μεγάλο ποσό ενέργειας είναι διαθέσιμο για το σχηματισμό νέων πυρήνων. Έτσι, καθίσταται εφικτή η παρασκευή αποθεμάτων με μικρότερο πορώδες, και στις περισσότερες περιπτώσεις, μικρότερο μέγεθος κόκκων [1].

β) Κατά το χρόνο εκφόρτισης λαμβάνουν χώρα φαινόμενα προσρόφησης και εκρόφησης, ενώ μπορεί να συμβεί και επανακρυστάλλωση του αποθέματος. Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης στην προσρόφηση, οι ιδιότητες του αποθέματος είναι πιθανό να εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά του εφαρμοζόμενου παλμού, ειδικά όταν αυτά μεταβάλλονται σε μεγάλο εύρος τιμών.

Από τις τρεις παραμέτρους που αναφέρθηκαν προηγουμένως, προκύπτουν τα ακόλουθα μεγέθη, τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερο πρακτικό ενδιαφέρον:

- συχνότητα παλμού (*frequency; f*), που ορίζεται ως το αντίστροφο της περιόδου ενός κύκλου φόρτισης–εκφόρτισης, δηλαδή, το αντίστροφο του συνολικού χρόνου εφαρμογής ενός κύκλου, και η οποία δίνεται από τη σχέση:

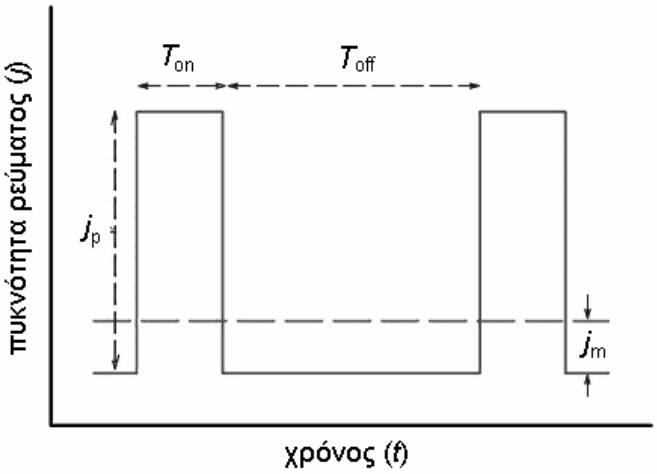
$$f = \frac{1}{T_{on} + T_{off}}, \tag{4.1}$$

- ακολουθία κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης (*duty cycle; dc*), που εκφράζει το κλάσμα της περιόδου ενός κύκλου, κατά τη διάρκεια του οποίου η ηλεκτρολυτική κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα. Εκφράζεται, συνήθως, σε ποσοστό επί τοις εκατό, και δίνεται από τη σχέση:

$$dc = \frac{T_{\text{on}}}{T_{\text{on}} + T_{\text{off}}}, \tag{4.2}$$

- μέση πυκνότητα ρεύματος απόθεσης (*average current density;* j_{m}), που είναι ενδεικτική του ρυθμού απόθεσης και ισοδυναμεί με την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος στην περίπτωση ηλεκτρόλυσης υπό καθεστώς DC. Υπολογίζεται ως το γινόμενο του πλάτους της πυκνότητας ρεύματος επί την τιμή της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης, και δίνεται από τη σχέση:

$$j_{\text{m}} = j_{\text{p}} \cdot dc = \frac{j_{\text{p}} \cdot T_{\text{on}}}{T_{\text{on}} + T_{\text{off}}}. \tag{4.3}$$



Σχήμα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση της κυματομορφής του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PDC) και οι παράμετροι που επιτρέπουν την πλήρη περιγραφή της.

Αν και το εύρος τιμών εντός του οποίου μπορούν να μεταβάλλονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι του PDC είναι αρκετά μεγάλο, εντούτοις τίθενται κάποιοι περιορισμοί, οι οποίοι σχετίζονται με τη χωρητική φόρτιση της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας και με τις επιδράσεις της μεταφοράς μάζας. Στη συνέχεια, ακολουθεί μία ανάλυση σχετικά με το λειτουργικό εύρος τιμών των χαρακτηριστικών παραμέτρων του PDC, το οποίο εκτείνεται από τους μεγάλους χρόνους εφαρμογής του παλμού και τα μεγάλα χρονικά διαστήματα μεταξύ δύο παλμών, κατάσταση που προσομοιάζει με το DC, έως την εφαρμογή πολύ υψηλών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος για πολύ μικρά χρονικά διαστήματα.

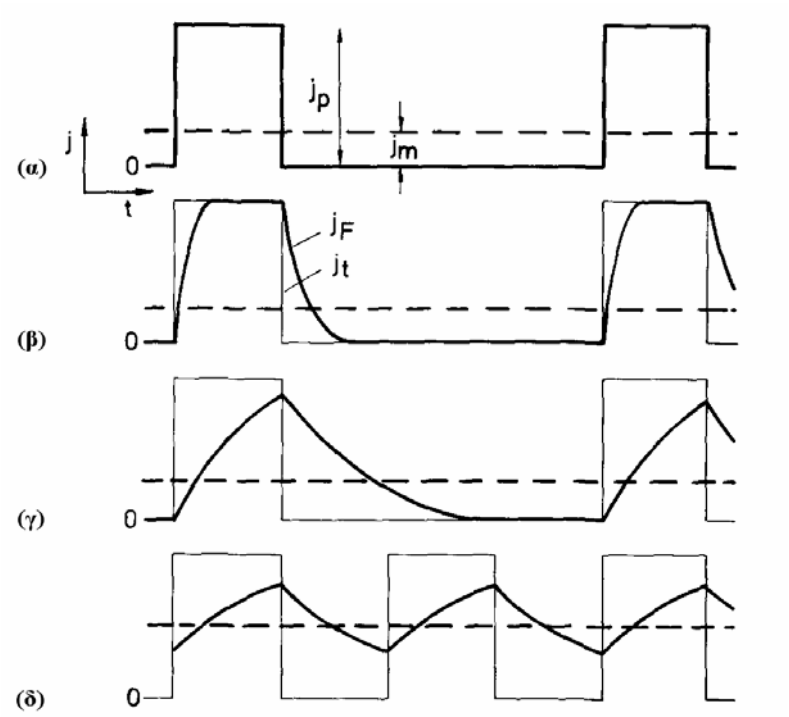
4.1.1 Επίδραση της Χωρητικότητας της Ηλεκτρικής Διπλοστιβάδας

Είναι γνωστό ότι η ηλεκτρική διπλοστιβάδα που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη είναι μία περιοχή, όπου δεν ισχύει η συνθήκη ηλεκτροουδετερότητας που

ικανοποιείται στον κύριο όγκο του διαλύματος. Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα έχει πάχος μερικών Å, και συμπεριφέρεται ως πυκνωτής με πολύ μικρή απόσταση μεταξύ των οπλισμών του. Ως εκ τούτου, η διπλοστιβάδα έχει υψηλή χωρητικότητα και πρέπει να φορτιστεί, προκειμένου να αυξηθεί το δυναμικό της στην τιμή που απαιτείται για την απόθεση του μετάλλου. Το παλμικό ρεύμα που επιβάλλεται από την ηλεκτρική γεννήτρια (λεπτή συνεχής γραμμή στο Σχ. 4.2) καθορίζει το ρυθμό απόθεσης του μετάλλου. Στην αρχή του παλμού, το δυναμικό της καθόδου βρίσκεται στην τιμή ισορροπίας και δεν πραγματοποιείται απόθεση του μετάλλου, ενώ όλο το ρεύμα χρησιμοποιείται για τη φόρτιση της διπλοστιβάδας (χωρητικό ρεύμα). Ωστόσο, καθώς φορτίζεται η διπλοστιβάδα, το δυναμικό καθίσταται ολοένα και πιο αρνητικό, με αποτέλεσμα το ποσοστό του ρεύματος που σχετίζεται με την απόθεση του μετάλλου (φαρανταϊκό ρεύμα) να αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου, και τελικά να λαμβάνει την τιμή του συνολικού παλμικού ρεύματος. Τότε, η διαδικασία φόρτισης της διπλοστιβάδας τερματίζεται. Ανάλογα με τις συνθήκες, ο χρόνος φόρτισης είναι μεγαλύτερος ή μικρότερος της διάρκειας του παλμού. Στο Σχ. 4.2.α, ο χρόνος φόρτισης είναι αμελητέος σε σύγκριση με τη χρονική διάρκεια του παλμού, και το φαρανταϊκό ρεύμα συμπίπτει, σχεδόν παντού, με το συνολικό ρεύμα που παρέχεται από την ηλεκτρική γεννήτρια. Στο Σχ. 4.2.β, ο χρόνος φόρτισης είναι συγκρίσιμος, πλην όμως μικρότερος, της διάρκειας του παλμού. Στο Σχ. 4.2.γ, ο χρόνος φόρτισης είναι μεγαλύτερος από τη διάρκεια του παλμού, και το φαρανταϊκό ρεύμα δε λαμβάνει ποτέ την τιμή του συνολικού ρεύματος. Μετά το τέλος ενός παλμού, το φαρανταϊκό ρεύμα δε μηδενίζεται αμέσως, καθώς απαιτείται κάποιο χρονικό διάστημα για την εκφόρτιση της διπλοστιβάδας, κι επομένως τη μείωση του δυναμικού. Στο Σχ. 4.2.γ, ο χρόνος εκφόρτισης της διπλοστιβάδας είναι μικρότερος του χρονικού διαστήματος μεταξύ δύο παλμών, ενώ στο Σχ. 4.2.δ είναι μεγαλύτερος. Στην τελευταία περίπτωση το φαρανταϊκό ρεύμα δε μηδενίζεται ποτέ, διότι η διπλοστιβάδα ποτέ δεν εκφορτίζεται εντελώς. Μάλιστα, το ρεύμα που σχετίζεται με την απόθεση του μετάλλου είναι μικρότερο από το συνολικό ρεύμα και αμφιταλαντεύεται γύρω από τη μέση πυκνότητα ρεύματος (διακεκομμένη γραμμή στο Σχ. 4.2), προσεγγίζοντας συνθήκες DC [2]. Το γεγονός αυτό περιορίζει το λειτουργικό εύρος των συνθηκών παλμικής ηλεκτρόλυσης, καθώς η ηλεκτρόλυση υπό καθεστώς PDC στερείται ουσιαστικού ανταγωνιστικού πλεονεκτήματος όταν το φαρανταϊκό ρεύμα έχει χαρακτηριστικά DC.

Θα ήταν αναμενόμενο, στις περιπτώσεις (β)–(δ) του Σχ. 4.2, να παρατηρείται μειωμένη απόδοση του ρεύματος απόθεσης, καθώς μόνο ένα τμήμα του παλμικού ρεύματος διατίθεται για την αναγωγή των μεταλλικών ιόντων. Στην πραγματικότητα, όμως, κατά το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ δύο παλμών, το χωρητικό και το φαρανταϊκό ρεύμα δε μηδενίζονται, αν και το εξωτερικό κύκλωμα, κι επομένως και το ηλεκτρόδιο, δε διαρρέονται από ρεύμα. Η διπλοστιβάδα εκφορτίζεται, και το ρεύμα εκφόρτισης αντισταθμίζεται από ένα φαρανταϊκό ρεύμα. Έτσι, το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε για τη φόρτιση της διπλοστιβάδας κατά τη διάρκεια εφαρμογής του παλμού, χρησιμοποιείται, τελικά, για την απόθεση του μετάλλου, αλλά κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο παλμών. Παρατηρείται, επομένως, μία μερική μετατόπιση της διεργασίας απόθεσης από το χρόνο εφαρμογής του παλμού στο

χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ δύο παλμών, χωρίς, όμως, να παρατηρείται μείωση της απόδοσης του ρεύματος απόθεσης. Έτσι, το γεγονός αυτό δεν περιορίζει το λειτουργικό εύρος των συνθηκών παλμικής ηλεκτρόλυσης.



Σχήμα 4.2 Η επίδραση της χωρητικότητας της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας: (α) αμελητέα επίδραση, (β) μέτρια επίδραση, (γ)–(δ) ισχυρές επιδράσεις [2].

Οι Puippe et al. [3], προκειμένου να υπολογίσουν το χρόνο που απαιτείται για τη φόρτιση και την εκφόρτιση της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας ακολούθησαν την εξής συλλογιστική:

- Όρισαν ως συνολική πυκνότητα ρεύματος (j_t) το άθροισμα της πυκνότητας του χωρητικού (j_C) και του φαρανταϊκού (j_F) ρεύματος:

$$j_t = j_C + j_F \tag{4.4}$$

- Προέβησαν στην υπόθεση ότι η υπέρταση που σχετίζεται με την απόθεση του μετάλλου οφείλεται μόνο στη μεταφορά φορτίου και συνδέεται με την πυκνότητα του φαρανταϊκού ρεύματος μέσω της εξίσωσης Butler–Volmer:

$$j_F = j_o \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\}, \tag{4.5}$$

όπου j_o η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, nF τα mol e^- ανά mol αποτιθέμενου μετάλλου, α ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου, η η υπέρταση, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία.

▸ Προσομοίασαν τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη με ένα ισοδύναμο κύκλωμα αποτελούμενο από έναν πυκνωτή και μία αντίσταση, συνδεδεμένα παράλληλα. Έτσι, η πυκνότητα του χωρητικού ρεύματος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$j_C = C \cdot \frac{d\eta}{dt}, \tag{4.6}$$

όπου C η χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας.

▸ Δεδομένου ότι κατά τη διάρκεια της φόρτισης η πυκνότητα του φαρανταϊκού ρεύματος τείνει ασυμπτωτικά στη συνολική πυκνότητα ρεύματος, και κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης η j_F τείνει ασυμπτωτικά στο 0, όρισαν ως χρόνο φόρτισης (t_C) το χρόνο που απαιτείται για να γίνει η j_F ίση με το 99% της j_p και ως χρόνο εκφόρτισης (t_d) το χρόνο που απαιτείται για να μειωθεί η j_F από το 99.9% στο 1% της j_p.

Συνδυάζοντας τις σχέσεις 4.4–4.6 με εφαρμογή ολοκληρωτικού λογισμού και υπολογιστικών μεθόδων αριθμητικής ανάλυσης, οι Puippe et al. υπολόγισαν τους χρόνους φόρτισης και εκφόρτισης της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας για συγκεκριμένα ηλεκτροχημικά συστήματα, συναρτήσει των παραμέτρων που προαναφέρθηκαν. Επιπρόσθετα, αποδίδοντας κάποιες τυπικές τιμές στις εν λόγω παραμέτρους ($\frac{\alpha nF}{RT} = 39.59$ V^{-1} και C = 50 μF cm^{-2}), κατέληξαν στις ακόλουθες σχέσεις, όπου οι χρόνοι φόρτισης και εκφόρτισης (σε μs) υπολογίζονται συναρτήσει του πλάτους πυκνότητας ρεύματος (σε A cm^{-2}):

$$t_C = \frac{17}{j_P}, \tag{4.7}$$

$$t_d = \frac{120}{j_P}. \tag{4.8}$$

Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι σχέσεις 4.7–4.8 είναι διαστατικά ασυνεπείς. Εντούτοις, επιτρέπουν τον υπολογισμό των χρόνων φόρτισης και εκφόρτισης ακόμα και όταν δεν υπάρχει καμία πληροφορία για δεδομένο ηλεκτροχημικό σύστημα. Επιπρόσθετα, αποτελούν μία ταχεία και αξιόπιστη μέθοδο για την επαλήθευση της ορθής επιλογής συγκεκριμένων χρόνων T_{on} και T_{off}, για δεδομένο πλάτος πυκνότητας ρεύματος.

4.1.2 Επίδραση της Μεταφοράς Μάζας

Η μεταφορά μάζας ενός συστατικού από μία περιοχή σε μία άλλη προκαλείται από τη διαφορά συγκέντρωσης του συστατικού στις δύο περιοχές, και λαμβάνει χώρα από την περιοχή υψηλής συγκέντρωσης προς την περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης. Το πάχος της στιβάδας διάχυσης είναι μερικές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από το πάχος της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη. Οι περιορισμοί που τίθενται στο λειτουργικό εύρος των συνθηκών παλμικής ηλεκτρόλυσης λόγω των

επιδράσεων της μεταφοράς μάζας, οφείλονται στην εξάντληση των ηλεκτρενεργών ιόντων που βρίσκονται στη στιβάδα διάχυσης. Ο Ibl [2], επεκτείνοντας την προσέγγιση του Nernst – που διατυπώθηκε για την ηλεκτρόλυση υπό καθεστώς DC – στην περίπτωση της παλμικής ηλεκτρόλυσης με παλμούς μικρής διάρκειας, πρότεινε το διαχωρισμό της στιβάδας διάχυσης σε δύο νέες και διακριτές στιβάδες, οι οποίες χαρακτηρίζονται από γραμμικές μεταβολές συγκέντρωσης. Στο Σχ. 4.3, απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων σε συνάρτηση με την απόσταση x από την επιφάνεια της καθόδου. Στην εγγύς περιοχή της καθόδου, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος οδηγεί σε παλμική μεταβολή της συγκέντρωσης συναρτήσει της συχνότητας του παλμού. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων μειώνεται κατά τη διάρκεια εφαρμογής του παλμού και αποκαθίσταται κατά το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ δύο παλμών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας παλλόμενης στιβάδας διάχυσης κοντά στην επιφάνεια της καθόδου. Αν ο παλμός είναι βραχύς, ο χρόνος δεν επαρκεί για να επεκταθεί η εν λόγω στιβάδα διάχυσης πολύ μέσα στο διάλυμα, και ως εκ τούτου δεν προσεγγίζεται η περιοχή όπου η μεταφορά της μάζας πραγματοποιείται, κυρίως, με συναγωγή. Έτσι, η ποσότητα μετάλλου που πρόκειται να αποτεθεί κατά τη διάρκεια εφαρμογής του παλμού θα πρέπει να μεταφερθεί με διάχυση από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την παλλόμενη στιβάδα διάχυσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία βαθμίδας συγκέντρωσης στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη. Η έκταση αυτής της νέας στιβάδας διάχυσης αντιστοιχεί, ουσιαστικά, στην έκταση της στιβάδας που θα σχηματιζόταν κατά την εφαρμογή DC, υπό τις ίδιες υδροδυναμικές συνθήκες. Μέσω αυτής της εξώτερης στιβάδας διάχυσης, η οποία είναι ουσιαστικά σταθερή, τα κατιόντα μετακινούνται προς την κάθοδο και κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος που μεσολαβεί μεταξύ δύο παλμών, επιτρέποντας τη χαλάρωση της παλλόμενης στιβάδας διάχυσης.

Σύμφωνα με το νόμο του Fick, η πυκνότητα ροής με διάχυση (N), δηλαδή το πλήθος mol που διαχέονται ανά μονάδα χρόνου μέσα από μια διατομή μοναδιαίας επιφάνειας, είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης:

$$N = D \cdot \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}, \tag{4.9}$$

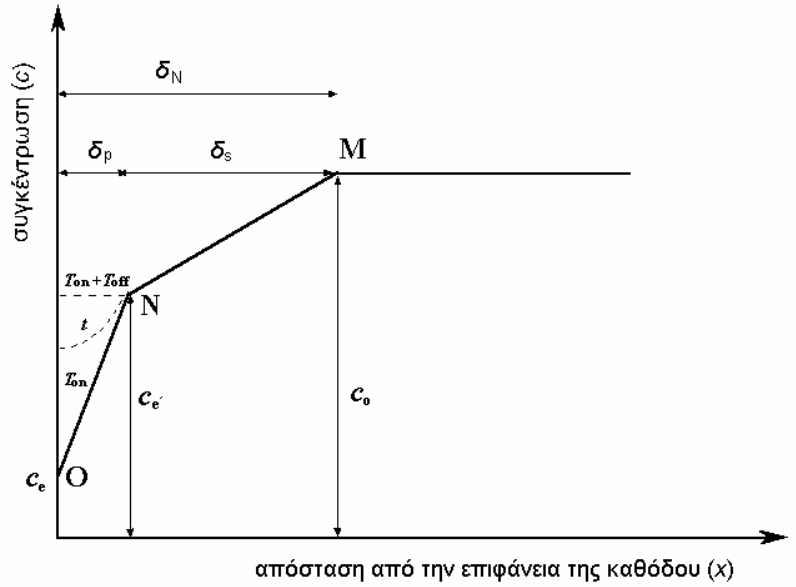
όπου D ο συντελεστής διάχυσης.

Κατά τη διάρκεια εφαρμογής ενός παλμού, το προφίλ συγκέντρωσης στην παλλόμενη στιβάδα διάχυσης αποδίδεται με μία ευθεία γραμμή, και η σχέση 4.9 λαμβάνει τη μορφή:

$$N_{\mathrm{p}} = D \cdot \frac{c'_{\mathrm{e}} - c_{\mathrm{e}}}{\delta_{\mathrm{p}}}, \tag{4.10}$$

όπου N_{p} η πυκνότητα ροής των κατιόντων στην παλλόμενη στιβάδα διάχυσης κατά τη διάρκεια ενός παλμού, c'_{e} η συγκέντρωση των κατιόντων στο όριο μεταξύ της παλλόμενης και της σταθερής στιβάδας διάχυσης, c_{e} η συγκέντρωση των κατιόντων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη και δ_{p} το πάχος της παλλόμενης στιβάδας διάχυσης τη χρονική στιγμή που σταματά η εφαρμογή του παλμού (βλ. Σχ. 4.3). Επισημαίνεται ότι η πυκνότητα ροής των κατιόντων ισούται με το πλήθος mol του μετάλλου που αποτίθενται κατά τη

διάρκεια εφαρμογής του παλμού, ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 4.3 Προφίλ συγκέντρωσης των δύο διακριτών στιβάδων διάχυσης κατά την ηλεκτρόλυση υπό καθεστώς PDC, τη χρονική στιγμή που σταματά η εφαρμογή ενός παλμού (δ_N: το πάχος της στιβάδας διάχυσης που θα σχηματιζόταν κατά την εφαρμογή DC υπό τις ίδιες υδροδυναμικές συνθήκες). Με τις διακεκομμένες γραμμές αποδίδεται η αποκατάσταση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στην παλλόμενη στιβάδα διάχυσης κατά το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ δύο παλμών ($T_{on} < t < T_{on}+T_{off}$). [2].

Τέλος, αν θεωρηθεί ότι η απόδοση του ρεύματος απόθεσης είναι 100% και ότι οι επιδράσεις της χωρητικότητας της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας είναι αμελητέες, το πλάτος της πυκνότητας ρεύματος δίνεται από τη σχέση:

$$j_p = nF \cdot N_p = nF \cdot D \cdot \frac{c'_e - c_e}{\delta_p} . \qquad (4.11)$$

Όπως προκύπτει από τη σχέση 4.11, το πλάτος της πυκνότητας ρεύματος είναι ανάλογο της βαθμίδας συγκέντρωσης στην παλλόμενη στιβάδα διάχυσης κατά τη διάρκεια του παλμού. Στο χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ δύο παλμών – οπότε και η κάθοδος δε διαρρέεται από ρεύμα – δεν πρέπει να παρατηρείται βαθμίδα συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη, όπως προκύπτει από τις σχέσεις 4.9 και 4.11. Έτσι, το προφίλ συγκέντρωσης πρέπει να τερματίζεται με έναν οριζόντιο κλάδο στη διεπιφάνεια (βλ. διακεκομμένες γραμμές στο Σχ. 4.3).

Σε αντίθεση με την N_p, η πυκνότητα ροής των κατιόντων στην εξώτερη σταθερή στιβάδα διάχυσης (N_s) δε μειώνεται κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος που μεσολαβεί μεταξύ δύο παλμών, αλλά συνεχίζεται κατά τον ίδιο τρόπο καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Η μέση πυκνότητα ρεύματος απόθεσης είναι ανάλογη της N_s, και για ένα γραμμικό προφίλ συγκέντρωσης ισχύει η σχέση:

$$j_{\mathrm{m}} = nF \cdot N_{\mathrm{s}} = nF \cdot D \cdot \frac{c_{\mathrm{o}} - c'_{\mathrm{e}}}{\delta_{\mathrm{s}}}, \tag{4.12}$$

όπου c_{o} η συγκέντρωση των κατιόντων στον κύριο όγκο του διαλύματος και δ_{s} το πάχος της εξώτερης στιβάδας διάχυσης.

Ανακεφαλαιώνοντας, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι το j_{p} είναι ανάλογο της βαθμίδας συγκέντρωσης στην παλλόμενη στιβάδα διάχυσης κατά τη διάρκεια του παλμού, ενώ η j_{m} είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης στην εξώτερη σταθερή στιβάδα διάχυσης. Η εφαρμογή παλμών πολύ μικρής διάρκειας έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολύ υψηλής βαθμίδας συγκέντρωσης στην παλλόμενη στιβάδα διάχυσης, με συνέπεια τη σημαντική ελάττωση του πάχους της (βλ. και σχέσεις 4.14 και 4.16 στη συνέχεια). Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο είναι δυνατή η εφαρμογή εξαιρετικά υψηλών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση υπό καθεστώς PDC. Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή, η κλίση του προφίλ συγκέντρωσης στην εξώτερη σταθερή στιβάδα διάχυσης είναι πολύ μικρότερη από αυτή στην παλλόμενη στιβάδα, κι επομένως ισχύει ότι $j_{\mathrm{m}} \ll j_{\mathrm{p}}$.

Στο σημείο αυτό, κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν κάποιες παρατηρήσεις σχετικά με την προσέγγιση του Ibl, που μόλις αναπτύχθηκε. Για βραχείς παλμούς, είναι ορισμένως δυνατό να γίνει κάποια χονδρική διάκριση μεταξύ μίας παλλόμενης στιβάδας διάχυσης και – προχωρώντας προς τον κύριο όγκο του διαλύματος – μίας στατικής στιβάδας διάχυσης. Η θεώρηση γραμμικού προφίλ συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων συνάδει με την υπόθεση ότι η μετάβαση από τη μία στιβάδα στην άλλη είναι απότομη, και λαμβάνει χώρα στο σημείο N (βλ. Σχ. 4.3). Στην πραγματικότητα, η εν λόγω μετάβαση είναι συνεχής και οι διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των κατιόντων αποσβέννυνται βαθμιαία, καθώς αυξάνεται η απόσταση x από την κάθοδο.

Ένας από τους μηχανισμούς που συνεισφέρουν, συνήθως, στη μεταφορά μάζας προς μία διεπιφάνεια είναι η συναγωγή. Ωστόσο, στην εγγύς περιοχή μίας διεπιφάνειας σε στερεά φάση, η υδροδυναμική ροή, και ως εκ τούτου η μεταφορά μάζας λόγω συναγωγής, είναι αμελητέες λόγω των δυνάμεων τριβής που αναπτύσσονται στη διεπιφάνεια. Για το λόγο αυτό, μπορεί να γίνει χονδρική διάκριση μεταξύ μίας περιοχής κοντά στην κάθοδο όπου επικρατεί η μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης, και μίας περιοχής που βρίσκεται μακρύτερα από την κάθοδο κι ενδότερα στον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα, ουσιαστικά, με συναγωγή. Στη δεύτερη περιοχή, λόγω ακριβώς της ανάμιξης που λαμβάνει χώρα ένεκα της συναγωγής, διασφαλίζεται η ομοιόμορφη συγκέντρωση των κατιόντων. Η θεώρηση γραμμικού προφίλ συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων μέχρι το σημείο όπου προσεγγίζεται η συγκέντρωσή τους στον κύριο όγκο του διαλύματος (βλ. σημείο M στο Σχ. 4.3), υποδηλώνει μία απότομη μετάβαση από περιοχή που τελεί υπό ανάδευση σε στατική περιοχή. Στην πραγματικότητα, η μετάβαση αυτή είναι βαθμιαία και το προφίλ συγκέντρωσης πρέπει να αναπαρίσταται με ευθεία γραμμή μόνο σχετικά κοντά στο ηλεκτρόδιο, ενώ, καθώς αυξάνεται η απόσταση x από την κάθοδο, πρέπει να γίνεται καμπυλοειδές.

Σε γενικές γραμμές, η προσέγγιση του Ibl είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την κατανόηση των κύριων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση με εφαρμογή παλμικού ρεύματος, καθιστώντας δυνατή μία ποσοτική εκτίμηση των κύριων μεγεθών πρακτικού ενδιαφέροντος που εμπλέκονται στη διεργασία. Ακολουθεί η σχετική ανάλυση, η οποία εδράζεται στη θεώρηση ότι πρόκειται να εφαρμοστεί μόνο ένας απλός παλμός κατά την έναρξη της ηλεκτρόλυσης:

Πριν την έναρξη της ηλεκτρόλυσης, η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων είναι παντού ίση με c_o. Μετά την ενεργοποίηση του παλμού, η συγκέντρωση στην εγγύς περιοχή της καθόδου μειώνεται κι αρχίζει να αναπτύσσεται μία στιβάδα διάχυσης (βλ. Σχ. 4.4), όπου το προφίλ συγκέντρωσης αναπαρίσταται, και πάλι, με μία ευθεία γραμμή. Η κλίση αυτής της ευθείας, όπως προκύπτει από τη σχέση 4.11, είναι ανάλογη του j_p κι αναμένεται να παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια ενός γαλβανοστατικού παλμού. Έτσι, η αύξηση της εξάντλησης των ηλεκτρενεργών ιόντων με το πέρασμα του χρόνου, οδηγεί σε μία παράλληλη μετατόπιση της γραμμής που παριστάνει τη συγκέντρωσή τους, προς χαμηλότερες τιμές. Με τη συνεχή γραμμή, στο Σχ. 4.4, απεικονίζεται το προφίλ συγκέντρωσης κατά τη χρονική στιγμή που σταματά η εφαρμογή του παλμού ($t = T_{on}$). Το πάχος της στιβάδας διάχυσης αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου, και προσεγγίζει την τιμή δ_p στο τέλος του παλμού. Το πλήθος mol του μετάλλου που έχουν αποτεθεί λόγω της εφαρμογής του παλμού ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι ίσο με $\frac{j_p \cdot T_{on}}{nF}$. Η ποσότητα αυτή ισούται με το πλήθος mol των κατιόντων που απομακρύνθηκαν από το διάλυμα λόγω της αναγωγής τους, το οποίο αποδίδεται με την παράσταση $\frac{(c_o - c_e)\cdot \delta_p}{2}$, δηλαδή το εμβαδό της γραμμοσκιασμένης περιοχής του Σχ. 4.4. Εξισώνοντας τις δύο αυτές ποσότητες και συνδυάζοντάς τες με τη σχέση 4.11, όπου η c'_e έχει αντικατασταθεί με τη c_o, προκύπτει η ισότητα:

$$\frac{(c_o - c_e)\cdot \delta_p}{2} = \frac{j_p \cdot T_{on}}{nF} = \frac{D\cdot(c_o - c_e)\cdot T_{on}}{\delta_p}, \tag{4.13}$$

από την οποία εξάγεται η ακόλουθη σχέση για το πάχος της στιβάδας διάχυσης:

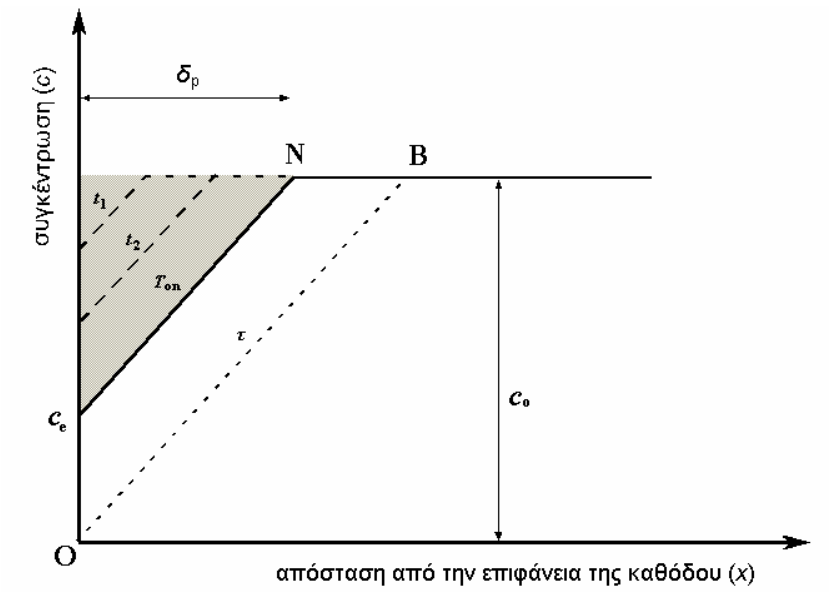
$$\delta_p = \sqrt{2\cdot D\cdot T_{on}}\ . \tag{4.14}$$

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι το δ_p δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση c_o και το πλάτος της πυκνότητας ρεύματος j_p, αλλά καθορίζεται μόνο από το συντελεστή διάχυσης των κατιόντων και το χρόνο εφαρμογής του καθοδικού παλμού, όντας ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας του γινομένου των δύο αυτών μεγεθών.

Από τη σχέση 4.13 καθίσταται δυνατός και ο υπολογισμός της συγκέντρωσης c_e των κατιόντων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη τη χρονική στιγμή που σταματά η εφαρμογή του παλμού. Το χρονικό διάστημα εφαρμογής του παλμού που απαιτείται για να μηδενιστεί η συγκέντρωση c_e (βλ. γραμμή ΟΒ στο Σχ. 4.4) καλείται χρόνος μετάπτωσης (τ) και υπολογίζεται από τη σχέση 4.13, θέτοντας $T_{on} = \tau$ και $c_e = 0$:

$$\tau = \frac{(nF)^2 \cdot c_o^2 \cdot D}{2 \cdot j_p^2}. \tag{4.15}$$

Ένας παλμός με $T_{on} = \tau$ χαρακτηρίζεται ως παλμός οριακού ρεύματος, καθώς, μετά το πέρας εφαρμογής του, το j_p καθίσταται οριακή πυκνότητα ρεύματος.



Σχήμα 4.4 Προφίλ συγκέντρωσης της στιβάδας διάχυσης σε διάφορες χρονικές στιγμές ($t_1 < t_2 < T_{on}$) κατά την εφαρμογή ενός μόνο απλού παλμού [2].

Εάν το προφίλ συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων δε θεωρηθεί γραμμικό, οι αντίστοιχες σχέσεις θα πρέπει να προκύψουν από την επίλυση της διαφορικής εξίσωσης του νόμου του Fick (σχέση 4.9). Στην περίπτωση αυτή, το πάχος της στιβάδας διάχυσης και ο χρόνος μετάπτωσης δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις [2,4]:

$$\delta_p = 2 \cdot \sqrt{\frac{D \cdot T_{on}}{\pi}}, \tag{4.16}$$

$$\tau = \frac{\pi \cdot (nF)^2 \cdot c_o^2 \cdot D}{4 \cdot j_p^2}. \tag{4.17}$$

Είναι σαφές ότι, μεταξύ των αντιστοίχων μεγεθών, ισχύουν οι ίδιες συσχετίσεις με αυτές που προκύπτουν από τις σχέσεις 4.14 και 4.15, αλλά με διαφορετικούς αριθμητικούς συντελεστές.

Μετά το τέλος του πρώτου παλμού, και κατά το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μέχρι τον επόμενο παλμό, η συγκέντρωση αυξάνεται, χωρίς όμως να φτάνει στην αρχική της τιμή (c_o). Αυτό συμβαίνει διότι δεν υφίσταται βαθμίδα συγκέντρωσης στα δεξιά του σημείου N (βλ. Σχ. 4.4), και ως εκ τούτου δε λαμβάνει χώρα ανεφοδιασμός με κατιόντα από τον κύριο όγκο του διαλύματος μέσω της στιβάδας διάχυσης που έχει δημιουργηθεί κατά τη διάρκεια εφαρμογής του παλμού. Επομένως, κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο παλμών, το διάλυμα απογυμνώνεται από ιόντα στα δεξιά του σημείου N, κι ο επόμενος παλμός ξεκινά

από μία συγκέντρωση μικρότερη της c_o. Με το πέρασμα του χρόνου και από παλμό σε παλμό, η συγκέντρωση στο σημείο N μειώνεται και η ζώνη απογύμνωσης στα δεξιά του N επεκτείνεται περαιτέρω, προς τον κύριο όγκο του διαλύματος. Με τον τρόπο αυτό αναπτύσσεται σταδιακά η εξώτερη στιβάδα διάχυσης με το προφίλ συγκέντρωσης MN (βλ. Σχ. 4.3). Η δημιουργία της στιβάδας αυτής διαρκεί για χρονικό διάστημα μερικών δευτερολέπτων ή και λιγότερο, το οποίο μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση 4.14, θέτοντας κάποιες τυπικές τιμές (για $D = 10^{-5}$ cm^2 s^{-1} και δ_p = 0.01–0.1 mm, προκύπτει χρόνος δημιουργίας της εξώτερης στιβάδας διάχυσης ίσος με 0.05–5 s). Η διαδικασία δημιουργίας της στιβάδας τερματίζεται όταν η ζώνη απογύμνωσης έχει επεκταθεί τόσο, ώστε να προσεγγίζει την περιοχή όπου η συναγωγή – που αυξάνεται με την αύξηση της απόστασης x από την κάθοδο λόγω της φθίνουσας επίδρασης των δυνάμεων τριβής – εμποδίζει την περαιτέρω ανάπτυξή της, εξισώνοντας τις συγκεντρώσεις μέσω της υδροδυναμικής κίνησης του υγρού. Τότε αποκαθίσταται μία μόνιμη ή οιωνεί μόνιμη κατάσταση, η οποία και αναπτύχθηκε προηγουμένως και αποτυπώνεται στο Σχ. 4.3. Κοντά στη κάθοδο, η συγκέντρωση ταλαντεύεται μεταξύ των ίδιων τιμών, ακολουθώντας έναν κύκλο που επαναλαμβάνεται συνεχώς. Στο τέλος κάθε παλμού αποκαθίσταται το ίδιο προφίλ συγκέντρωσης (γραμμή ON του Σχ. 4.3). Αντίθετα, η εξώτερη στιβάδα διάχυσης (γραμμή MN του Σχ. 4.3) είναι, πράγματι, σταθερή. Όπως έχει ήδη επισημανθεί, η μετάβαση από τη μία στιβάδα στην άλλη δεν είναι τόσο απότομη όσο υποδεικνύεται από το σημείο N (βλ. Σχ. 4.3). Παρόλα αυτά, το δ_p δίνει μία αξιόπιστη εκτίμηση του βάθους διείσδυσης των διακυμάνσεων της συγκέντρωσης μέσα στο διάλυμα. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι στην οιωνεί μόνιμη κατάσταση το δ_p εξακολουθεί να δίνεται από τη σχέση 4.14, καθώς δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση, και είναι επουσιώδες το εάν ο παλμός ξεκινάει από συγκέντρωση c_o ή c'_e, η οποία είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση που αποδίδεται στο σημείο N στη μόνιμη κατάσταση. Εντούτοις, αυτό είναι σωστό μόνο όταν $\frac{T_{on}}{T_{on}+T_{off}} \ll 1$. Σε κάθε άλλη περίπτωση, το ισοζύγιο μάζας της σχέσης 4.13, θα πρέπει να τροποποιηθεί και να ληφθεί υπόψη το πλήθος των κατιόντων που εισέρχονται στην αναπτυσσόμενη στιβάδα διάχυσης από τον κύριο όγκο του διαλύματος, κατά τη διάρκεια εφαρμογής του παλμού. Το πάχος της στιβάδας διάχυσης δίνεται, τότε, από τη σχέση [2]:

$$\delta_p = \sqrt{2 \cdot D \cdot T_{on} \cdot \left(1 - \frac{T_{on}}{T_{on}+T_{off}}\right)} = \sqrt{2 \cdot D \cdot T_{on} \cdot (1 - dc)}\,. \tag{4.18}$$

Στη μόνιμη ή οιωνεί μόνιμη κατάσταση, το πλήθος των κατιόντων που διαχέονται από τον κύριο όγκο του διαλύματος λόγω της κλίσης του προφίλ συγκέντρωσης MN κατά τη διάρκεια μίας περιόδου ($T_{on}+T_{off}$), πρέπει να ισούται με το πλήθος των κατιόντων που διαχέονται προς την κάθοδο λόγω της κλίσης του προφίλ συγκέντρωσης ON κατά τη διάρκεια εφαρμογής του παλμού. Το πλήθος των κατιόντων αυτών αντιστοιχεί στην ποσότητα μετάλλου που αποτίθεται κατά τη διάρκεια εφαρμογής του παλμού. Στην αρχική μη μόνιμη κατάσταση, κατά την έναρξη της παλμικής ηλεκτρόλυσης, η συγκέντρωση στο σημείο N

ελαττώνεται μέχρι να ικανοποιηθεί η ανωτέρω συνθήκη. Εφαρμόζοντας το σχετικό ισοζύγιο μάζας, προκύπτει η ακόλουθη σχέση για το c'_{e}:

$$c'_{\mathrm{e}} = c_{\mathrm{o}} - \frac{j_{\mathrm{p}}}{nF \cdot D} \cdot \frac{T_{\mathrm{on}}}{T_{\mathrm{on}} + T_{\mathrm{off}}} \cdot \left\{ \delta_{\mathrm{p}} - \sqrt{2 \cdot D \cdot T_{\mathrm{on}} \cdot \left(1 - \frac{T_{\mathrm{on}}}{T_{\mathrm{on}} + T_{\mathrm{off}}} \right)} \right\}. \tag{4.19}$$

Με αντικατάσταση του c_{o} στη σχέση 4.15 από το c'_{e} της σχέσης 4.19, προκύπτει ο χρόνος μετάπτωσης στην οιωνεί μόνιμη κατάσταση.

Στον πίνακα 4.1 παρατίθενται συνοπτικά τα μεταβατικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης υπό καθεστώς PDC, και τα οποία παραμένουν, ως επί το πλείστον, σταθερά κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης υπό καθεστώς DC. Επιπρόσθετα, αναφέρονται οι διεργασίες ή/και μηχανισμοί που καθορίζουν την ανάπτυξη της μικροδομής των αποθεμάτων και πιθανότατα επηρεάζονται από αυτά τα φαινόμενα [5].

Πίνακας 4.1 Σύνοψη των μεταβατικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης υπό καθεστώς PDC.

Χρονικό διάστημα	Μεταβατικό φαινόμενο	Διεργασία / μηχανισμός που επηρεάζεται
on–time	Φόρτιση διπλοστιβάδας	Ρυθμός πυρηνογένεσης
	Έναρξη φαρανταϊκών διεργασιών Ηλεκτροκρυστάλλωση	Μηχανισμός ανάπτυξης
	Δημιουργία βαθμίδων συγκέντρωσης	Μηχανισμός ηλεκτροδιακής δράσης
	Προσρόφηση (ιόντων, προσθέτων, υδρογόνου)	Ρυθμός συναπόθεσης υδρογόνου Αντιδράσεις προσθέτων
off–time	Εκφόρτιση διπλοστιβάδας	Επιφανειακή διάχυση
	Χαλάρωση δυναμικού	Επιφανειακή επανακρυστάλλωση
	Χαλάρωση βαθμίδων συγκέντρωσης	Διάβρωση, αντιδράσεις αντικατάστασης
	Εκρόφηση (ιόντων, προσθέτων, υδρογόνου)	Παθητικοποίηση Διάχυση υδρογόνου

4.2 Ηλεκτροαπόθεση Ψευδαργύρου υπό Καθεστώς Παλμικού Ρεύματος Σταθερής Φοράς – Βιβλιογραφική Επισκόπηση

Η ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση πραγματοποιείται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος, από όξινα λουτρά χλωριδίων ή θειικών, αλλά και από αλκαλικά λουτρά, με ή χωρίς κυανίδια. Κρίσιμες ιδιότητες των παραγόμενων επιστρωμάτων ψευδαργύρου, όπως ο προτιμώμενος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, η μορφολογία της επιφάνειας και το μέγεθος των κρυσταλλιτών καθορίζονται, σε μεγάλο βαθμό, από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Δεδομένου ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος, λόγω των μεταβολών που επιφέρει στην κινητική των ηλεκτροδιακών δράσεων και στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, παρέχει σημαντικές δυνατότητες ελέγχου και τροποποίησης της μικροδομής και της μορφολογίας των αποθεμάτων, τις τελευταίες δεκαετίες έχει δοθεί

ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην ηλεκτροαπόθεση Zn υπό καθεστώς παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς.

4.2.1 Αλκαλικά Λουτρά

Οι πρώτες αναφορές σχετικά με την ηλεκτροαπόθεση Zn από αλκαλικά λουτρά χωρίς κυανίδια, τα οποία περιείχαν KOH και ZnO, με εφαρμογή παλμικού ρεύματος, κατέδειξαν ότι τα παραγόμενα αποθέματα είναι πιο λεία σε σχέση με αυτά που προκύπτουν υπό καθεστώς DC [6–7]. Ωστόσο, η εφαρμογή παλμών πολύ χαμηλής συχνότητας είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή αποθεμάτων με σχετικά μεγάλη επιφανειακή τραχύτητα, η οποία αυξανόταν προϊόντος του χρόνου [7].

Οι Simičić et al. [8] ανέπτυξαν ένα ημιποσοτικό μαθηματικό μοντέλο για την περιγραφή του μηχανισμού παρασκευής σπογγωδών αποθεμάτων Zn. Η εγκυρότητα του εν λόγω μοντέλου επιβεβαιώθηκε πειραματικά στην περίπτωση ηλεκτροαπόθεσης Zn από αλκαλικό λουτρό σύστασης 1.0 M KOH και 0.1 M ZnO. Προέκυψε ότι η σπογγώδης ανάπτυξη προήλθε από περιορισμούς στη μεταφορά μάζας υπό συνθήκες χαμηλού ρυθμού πυρηνογένεσης. Στην περίπτωση της εφαρμογής DC, λαμβάνει χώρα ενίσχυση των επιφανειακών εξογκωμάτων που εδράζονται στους ανεξάρτητα αναπτυσσόμενους κόκκους, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό σφαιρικών συσσωματωμάτων με μορφή ίνας, με τελικό αποτέλεσμα το σχηματισμό σπογγωδών αποθεμάτων. Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πιο συμπαγών αποθεμάτων, τα οποία αποτελούνταν από συσσωματώματα μικρότερου μεγέθους. Στην περίπτωση σχετικά μεγάλων χρονικών διαστημάτων ανάμεσα στους παλμούς, παρατηρήθηκε περαιτέρω ελάττωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων. Το γεγονός αυτό ερμηνεύθηκε στη βάση της εκλεκτικής διάλυσης των αναπτυσσόμενων κόκκων κατά τη διακοπή των παλμών, η οποία εμποδίζει την ανάπτυξη δενδριτικών δομών.

Οι Ramanauskas et al. μελέτησαν την ηλεκτροαπόθεση Zn, υπό καθεστώς PDC, από αλκαλικό λουτρό με σύσταση 100 g L^{-1} NaOH και 10 g L^{-1} ZnO, παρουσία οργανικών προσθέτων [9]. Τα παραχθέντα αποθέματα είχαν πιο ομοιόμορφη κατανομή κόκκων και περίπου τρεις φορές μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών σε σύγκριση με αυτά που παρασκευάσθηκαν υπό καθεστώς DC. Επιπρόσθετα, ο προτιμώμενος κρυσταλλογραφικός τους προσανατολισμός, για $j_p < 100$ A dm^{-2}, $T_{on} < 1$ ms και $T_{off} < 10$ ms, ήταν (11.0) και άλλαζε σε (10.0) και (10.3) με μεταβολή των χαρακτηριστικών των παλμών. Η ελάττωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και η μεγαλύτερη ομοιομορφία στην κατανομή τους, σε συνδυασμό με την αύξηση του πλήθους των ατελειών πλέγματος απουσία μακροδομικών αταξιών δομής, είχαν ως αποτέλεσμα την ελάττωση, κατά τέσσερις περίπου φορές, της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης.

Οι Chandrasekar et al. παρασκεύασαν στιλπνά νανοκρυσταλλικά αποθέματα Zn, μέσου μεγέθους κόκκων 30–50 nm, από αλκαλικό λουτρό με σύσταση 90–120 g L^{-1} NaOH και 10–12 g L^{-1} ZnO, παρουσία και οργανικών προσθέτων, με εφαρμογή PDC [10]. Μελέτησαν την

αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των παραχθέντων αποθεμάτων και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης ελαττώνεται με την αύξηση του T_{off} και της j_p (παρουσία και απουσία προσθέτων), ενώ το αντίθετο συμβαίνει με το T_{on}. Συσχέτισαν, δε, την αντοχή σε διάβρωση με την κρυσταλλογραφική υφή (00.2). Τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε j_p = 5 A dm^{-2}, T_{on} = 6 ms και T_{off} = 60.7 ms, παρουσία 0.9 g L^{-1} πολυβινυλικής αλκοόλης και 0.4 g L^{-1} πιπερονάλης, επέδειξαν τη βέλτιστη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Τέλος, κατέληξαν στη διαπίστωση ότι η εφαρμογή PDC με ενδιάμεσες τιμές πυκνότητας ρεύματος μπορεί να οδηγήσει σε αποτελεσματική μείωση του μεγέθους των κόκκων και στην παρασκευή συμπαγών και στιλπνών αποθεμάτων, χρησιμοποιώντας μικρότερες συγκεντρώσεις οργανικών προσθέτων σε σύγκριση με την περίπτωση του DC.

Όσον αφορά την ηλεκτροαπόθεση Zn από κλασικά αλκαλικά λουτρά με κυανίδια, η εφαρμογή καθοδικών παλμών μικρής διάρκειας είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή ομοιογενών επικαλύψεων με σημαντικά μικρότερο μέγεθος κόκκων, σε σύγκριση με αυτές που παράχθηκαν υπό καθεστώς DC [11]. Αυτό παρατηρήθηκε ιδιαίτερα σε μεγάλα πλάτη πυκνοτήτων ρεύματος, η εφαρμογή των οποίων οδηγεί σε υψηλότερη επιφανειακή υπέρταση κι επομένως υψηλότερο ρυθμό πυρηνογένεσης [12]. Η αύξηση του T_{on} είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κόκκων και την ανάπτυξη τραχύτερων επιφανειακών δομών.

4.2.2 Όξινα Λουτρά Χλωριδίων

Όξινα λουτρά (pH 4.7) με πρόδρομη ένωση χλωρίδιο του ψευδαργύρου (0.4 M $ZnCl_2$, 2.2 M NH_4Cl και 0.35 M H_3BO_3) χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ηλεκτροαποθεμάτων Zn με εφαρμογή PDC [13]. Η επιβολή πολύ υψηλών τιμών πλάτους πυκνότητας ρεύματος (200 A dm^{-2}), παρουσία οργανικών προσθέτων (πολυακρυλαμίδιο και θειουρία), οδήγησε στο σχηματισμό νανοκρυσταλλικών αποθεμάτων Zn με μέσο μέγεθος κόκκων 56 nm. Τα παραχθέντα αποθέματα επέδειξαν διάφορους προτιμώμενους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς, ανάλογα με το εφαρμοζόμενο πλάτος πυκνότητας ρεύματος. Έτσι, για j_p = 40 A dm^{-2}, προτιμώμενος προσανατολισμός ήταν ο (11.2), ο οποίος άλλαξε σε (11.0) για j_p = 80, 120 και 160 A dm^{-2}. Παρατηρήθηκε μείωση του μεγέθους κόκκων και συνακόλουθη σημαντική αύξηση της σκληρότητας των επικαλύψεων Zn συναρτήσει του πλάτους πυκνότητας ρεύματος. Η μέγιστη τιμή σκληρότητας που μετρήθηκε ήταν 2.3 GPa, για j_p = 160 A dm^{-2}. Περαιτέρω αύξηση της j_p στην τιμή των 200 A dm^{-2} είχε ως αποτέλεσμα την ελάττωση της σκληρότητας (1.5 GPa), γεγονός που αποδόθηκε στην ενσωμάτωση μικρότερης ποσότητας προσθέτων στο απόθεμα και στη μεταβολή του προτιμώμενου κρυσταλλογραφικού του προσανατολισμού από (11.0) σε (10.1). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η σκληρότητα των νανοκρυσταλλικών αποθεμάτων Zn είναι περίπου πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτή των συνηθισμένων πολυκρυσταλλικών αποθεμάτων.

Οι Youssef et al. μελέτησαν και την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των αποθεμάτων που παρασκευάσθηκαν από το παραπάνω όξινο λουτρό χλωριδίων [14]. Με την εκτέλεση ποτενσιοδυναμικών μετρήσεων κατέληξαν στη διαπίστωση ότι νανοκρυσταλλικά (με μέσο

μέγεθος κόκκων 56 nm) αποθέματα Zn με τυχαίο προσανατολισμό έχουν κατά 60% χαμηλότερο ρυθμό διάβρωσης από ηλεκτρογαλβανισμένο έλασμα χάλυβα με μέγεθος κόκκων 8–20 μm (90 μA cm^{-2} και 229 μA cm^{-2}, αντίστοιχα). Η βελτιωμένη αυτή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά αποδόθηκε στην προστατευτική δράση του στρώματος οξειδίου που σχηματίστηκε στο νανοκρυσταλλικό απόθεμα Zn. Η διαβρωμένη επιφάνεια του αποθέματος αυτού χαρακτηριζόταν από διακριτές κοιλότητες προσβολής, ενώ το ηλεκτρογαλβανισμένο χαλύβδινο έλασμα ήταν ομοιόμορφα διαβρωμένο.

Οι ίδιοι ερευνητές μελέτησαν ενδελεχώς το ανωτέρω ηλεκτροχημικό σύστημα και κατέληξαν στις βέλτιστες συγκεντρώσεις οργανικών προσθέτων για την παρασκευή αποθεμάτων με το μικρότερο δυνατό μέγεθος κόκκων, οι οποίες ήταν 0.7 g L^{-1} πολυακρυλαμίδιο και 0.05 g L^{-1} θειουρία [15]. Η επιβολή πλάτους πυκνότητας ρεύματος ίσου με 100 A dm^{-2} είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό νανοκρυσταλλικών αποθεμάτων Zn με μέσο μέγεθος κόκκων 50 nm. Περαιτέρω μελέτη της επίδρασης των χαρακτηριστικών του παλμικού ρεύματος στο μέγεθος των κόκκων και στο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των παραγόμενων αποθεμάτων οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- για σταθερά j_p και T_{off}, το μέγεθος των κόκκων μειώνεται ασυμπτωτικά, καθώς αυξάνεται το T_{on},
- για σταθερά j_p και T_{on}, η αύξηση του T_{off} οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων,
- για σταθερά T_{on} και T_{off}, παρατηρείται μία βαθμιαία μείωση του μεγέθους των κόκκων καθώς αυξάνεται το πλάτος της πυκνότητας ρεύματος, και
- με αύξηση του καθοδικού δυναμικού, ο προτιμώμενος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των αποθεμάτων μεταβάλλεται προοδευτικά ως εξής:

(10.3) → (11.0) → (11.2)/(10.0).

Οι Mouanga et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση ηλεκτροαποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν από όξινο λουτρό (pH 5.0) σύστασης 65 g L^{-1} $ZnCl_2$, 200 g L^{-1} KCl και 20 g L^{-1} H_3BO_3, με εφαρμογή PDC [16]. Η αύξηση του πλάτους πυκνότητας ρεύματος, στο εύρος 40–280 A dm^{-2}, είχε ως αποτέλεσμα τη βαθμιαία ελάττωση του μέσου μεγέθους κόκκων των αποθεμάτων από 11.40 σε 4.83 μm. Με την προσθήκη κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, το μέσο μέγεθος κόκκων μειώθηκε ακόμη περισσότερο, φτάνοντας το 1.01 μm. Ο προτιμώμενος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των αποθεμάτων ήταν ο (10.3), για j_p = 40 A dm^{-2}, ο οποίος μεταβλήθηκε σε (00.2) για $j_p \geq 80$ A dm^{-2}. Περαιτέρω αύξηση του πλάτους πυκνότητας ρεύματος, έως τα 280 A dm^{-2}, δεν προξένησε κάποια αλλαγή στον προτιμώμενο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, πέραν μίας αύξησης της έντασης περίθλασης των επιπέδων (00.2). Αντίθετα, η παρουσία της κουμαρίνης, για j_p = 280 A dm^{-2}, οδήγησε στη μεταβολή του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού από (00.2) σε (10.3). Η ανθεκτικότητα των επικαλύψεων σε διάβρωση βελτιώθηκε αυξανομένου του πλάτους πυκνότητας ρεύματος, ενώ η παρουσία της κουμαρίνης δεν είχε κάποια επίδραση στην αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά.

4.2.3 Όξινα Λουτρά Θειικών

Οι Gomes et al. παρασκεύασαν ηλεκτροαποθέματα Zn με εφαρμογή PDC, από όξινα (pH 4.0) λουτρά θειικών με σύσταση 0.6 M $ZnSO_4$ και 0.1 M $(NH_4)_2SO_4$, παρουσία τασιενεργών ουσιών [17]. Η απόθεση Zn, απουσία οργανικών μορίων, συνοδεύτηκε από έκλυση φυσαλίδων υδρογόνου. Η προσρόφηση αυτών στην επιφάνεια των επικαλύψεων είχε ως συνέπεια την εμφάνιση ανομοιόμορφης μορφολογίας. Η παρουσία των τασιενεργών ουσιών επηρέασε σημαντικά τη διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης Zn, οδηγώντας σε αποθέματα με διάφορους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς και σχήματα κρυσταλλιτών, με μεγέθη κόκκων που κυμαίνονταν από 20 έως 40 nm. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη της ανιονικής τασιενεργής ουσίας SDS (sodium dodecyl sulphate) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό οδήγησε στην παρασκευή αποθεμάτων με ομοιόμορφη μορφολογία και πυραμιδικό προσανατολισμό των κρυσταλλιτών Zn. Θεωρήθηκε ότι το SDS προσροφάται στη μεταλλική επιφάνεια κατά τη διάρκεια εφαρμογής του παλμού, προκαλώντας μεταβολή του σχήματος των κρυσταλλιτών Zn. Η προσθήκη της κατιονικής τασιενεργής ουσίας CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή πορωδών αποθεμάτων Zn με κρυσταλλίτες μικρού μεγέθους και βελονοειδούς σχήματος. Οι παρατηρήσεις αυτές ερμηνεύθηκαν στη βάση της δημιουργίας ενός προσροφημένου επιφανειακού υμενίου από CTAB επάνω στη μεταλλική επιφάνεια, το οποίο δυσκολεύει την προσέγγιση των ιόντων Zn^{2+}, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Τέλος, η προσθήκη της μη ιονικής τασιενεργής ουσίας Triton X–100 (octylphenolpoly(ethyleneglycolether)$_n$, n = 10) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό συστάδων με ανθοκραμβοειδές σχήμα. Τέλος, στα αποθέματα που παράχθηκαν παρουσία των CTAB και Triton X–100 ανιχνεύθηκε η ύπαρξη ZnO, η οποία αποδόθηκε στο γεγονός ότι δεν ήταν δυνατή η αναγωγή του συνόλου του ZnO σε Zn, λόγω αύξησης της υπέρτασης απόθεσης Zn.

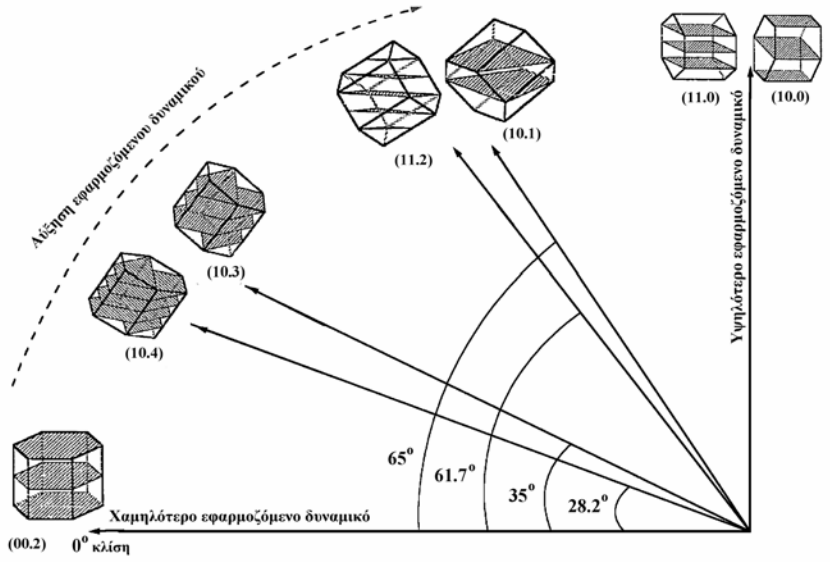
Οι Li et al. χρησιμοποίησαν όξινα λουτρά (pH ~1.0) με πρόδρομη ένωση θειικό ψευδάργυρο (350 g L^{-1} $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$), για την παρασκευή ηλεκτροαποθεμάτων Zn με εφαρμογή PDC, μεταβάλλοντας το πλάτος πυκνότητας ρεύματος μεταξύ των τιμών 10 και 200 A dm^{-2}, και διατηρώντας σταθερά τα T_{on} και T_{off} στα 4 και 8 ms αντίστοιχα [18]. Τα παραχθέντα, μικρομετρικών διαστάσεων, αποθέματα είχαν πολυστρωματική δομή με κρυσταλλογραφική υφή βάσης για j_p = 10 A dm^{-2}, και προτιμώμενο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (10.3) για j_p = 200 A dm^{-2}. Η προσθήκη μίγματος θειουρίας και βενζυλιδενοακετόνης ($C_6H_5CH{=}CHCOCH_3$) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή νανοκρυσταλλικών αποθεμάτων Zn, με μέσο μέγεθος κόκκων 60–77 nm, και τυχαίο (10.1) κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Η ίδια ερευνητική ομάδα μελέτησε και την επίδραση της προσθήκης CTAB και πολυαιθυλενογλυκόλης, ως επιπλέον προσθέτων, στο ανωτέρω όξινο θειικό λουτρό [19]. Η εφαρμογή πλάτους πυκνότητας ρεύματος 100–200 A dm^{-2}, για T_{on} μεταξύ 1–6 ms και T_{off} από 4 έως 18 ms, οδήγησε στην παρασκευή νανοκρυσταλλικών αποθεμάτων Zn μέσου μέγεθος κόκκων 35–60 nm. Τέλος, από

ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις, καθώς και από μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης, προέκυψε ότι τα νανοκρυσταλλικά αποθέματα Zn, που παράχθηκαν από το λουτρό θειικών παρουσία προσθέτων, επέδειξαν καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά από τα πολυκρυσταλλικά αποθέματα που παράχθηκαν από το ίδιο λουτρό, αλλά χωρίς πρόσθετα [20]. Η βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά σε διάβρωση αποδόθηκε στην προστατευτική δράση του στρώματος από προϊόντα διάβρωσης (κατά κύριο λόγο ZnO και $Zn_5(OH)_8Cl_2{\cdot}H_2O$) που σχηματίστηκε στην επιφάνεια των νανοκρυσταλλικών αποθεμάτων.

Οι Youssef et al. μελέτησαν την παρασκευή ηλεκτροαποθεμάτων Zn με εφαρμογή PDC από όξινα (pH 4.0) λουτρά θειικών με σύσταση 0.52 M $ZnSO_4{\cdot}7\ H_2O$ και 0.15 M $(NH_4)_2SO_4$ παρουσία πολυακρυλαμιδίου (0.7 g L^{-1}) και θειουρίας (0.05 g L^{-1}) [21]. Η επιβολή πλάτους πυκνότητας ρεύματος ίσου με 120 A dm^{-2}, για T_{on} = 7 ms και T_{off} = 9 ms, είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό νανοκρυσταλλικών αποθεμάτων Zn με μέσο μέγεθος κόκκων 38 nm. Η μεταβολή των χαρακτηριστικών του παλμικού ρεύματος επέδρασε έντονα στη μικροδομή και στον προτιμώμενο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των παραγόμενων αποθεμάτων. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά το μέγεθος των κόκκων, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- για σταθερά j_p και T_{off}, το μέγεθος των κόκκων μειώνεται ασυμπτωτικά, καθώς αυξάνεται το T_{on} από 1 έως 7 ms,
- για σταθερά j_p και T_{on}, η αύξηση του T_{off}, από 9 έως 50 ms, οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων,
- για σταθερά T_{on} και T_{off}, παρατηρείται μία βαθμιαία μείωση του μεγέθους των κόκκων καθώς αυξάνεται το πλάτος της πυκνότητας ρεύματος.

Όπως προέκυψε από τη μελέτη των προτιμώμενων κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών των παραχθέντων αποθεμάτων, οι παράγοντες που καθορίζουν την ανάπτυξη συγκεκριμένων προσανατολισμών είναι, πέραν του εφαρμοζόμενου καθοδικού δυναμικού και των χαρακτηριστικών του παλμικού ρεύματος, η ενέργεια σχηματισμού των κρυσταλλογραφικών επιπέδων και η γωνία μεταξύ του προτιμώμενου επιπέδου και του επιπέδου με τη μικρότερη ενέργεια σχηματισμού, δηλαδή του (00.2). Θεωρώντας ότι τα επίπεδα βάσης (00.2) αναπτύσσονται όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό βρίσκεται κοντά στο δυναμικό ισορροπίας, η απόκλιση από την ισορροπία, δηλαδή η αύξηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού, αναμένεται να οδηγήσει στην ανάπτυξη κρυσταλλογραφικών επιπέδων που σχηματίζουν συγκεκριμένη γωνία με τα επίπεδα βάσης (00.2), η οποία αυξάνεται προοδευτικά. Έτσι, για σχετικά μικρές αποκλίσεις από το δυναμικό ισορροπίας αναπτύσσονται πυραμιδικά επίπεδα που σχηματίζουν μικρές, (10.3)/(10.4), ή και μεγαλύτερες, (10.1), γωνίες με τα επίπεδα (00.2). Περαιτέρω αύξηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εν λόγω γωνίας μέχρι τη μέγιστη τιμή των 90°, η οποία αντιστοιχεί στα πρισματικά επίπεδα (11.0) και (10.0) (βλ. Σχ. 4.5). Επιπρόσθετα, μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα μεταξύ των παλμών δίνουν επαρκή χρόνο για επιφανειακή διάχυση στα προσάτομα Zn, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη των επιπέδων (10.1), τα οποία έχουν μικρότερη ενέργεια σχηματισμού από τα πρισματικά επίπεδα (11.0) [21].



Σχήμα 4.5 Σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης προτιμώμενων κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών κατά την ηλεκτροαπόθεση απόθεση Zn, συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού και της γωνίας ανάμεσα στο προτιμώμενο επίπεδο και στο επίπεδο με τη μικρότερη ενέργεια σχηματισμού (00.2) [21].

Οι Wasekar et al. μελέτησαν την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά ηλεκτροαποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν από όξινα (pH 3.0) θειικά λουτρά με σύσταση 160 g L^{-1} $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 90 g L^{-1} Na_2SO_4 και 45 g L^{-1} H_3BO_3 παρουσία λαυρυλοθειικού νατρίου (0.1 g L^{-1}) και θειουρίας (5 g L^{-1}) [22]. Η ηλεκτροαπόθεση πραγματοποιήθηκε υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος, παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς και παλμικού ρεύματος αντίστροφης φοράς, με j_m = 5 A dm^{-2} σε όλες τις περιπτώσεις. Ανεξάρτητα από την κυματομορφή του ρεύματος, ο προτιμώμενος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των αποθεμάτων ήταν (10.1). Μικρότερο μέγεθος κόκκων (0.7 ± 0.2 μm), μεγαλύτερη σκληρότητα (71 ± 3 kg mm^{-2}) και μικρότερο πορώδες (0.50%) επέδειξαν τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν υπό καθεστώς PRC. Τα αποθέματα που παράχθηκαν με εφαρμογή PDC είχαν οριακά βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτά που παράχθηκαν υπό καθεστώς DC. Τη βέλτιστη αντοχή σε διάβρωση επέδειξαν οι επικαλύψεις Zn που παρασκευάσθηκαν με εφαρμογή PRC, η οποία αποδόθηκε στο συμπαγές στρώμα ZnO που σχηματίστηκε, ως προϊόν διάβρωσης, στην επιφάνειά τους, σε αντίθεση με το πορώδες στρώμα, πιθανότατα αποτελούμενο από $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (ZHC; zinc hydroxy–chloride) που σχηματίστηκε στην επιφάνεια των επικαλύψεων που παράχθηκαν υπό καθεστώς DC και PDC.

4.3 Παρασκευή Ηλεκτροαποθεμάτων Ψευδαργύρου υπό Καθεστώς Παλμικού Ρεύματος Σταθερής Φοράς – Πειραματικά Αποτελέσματα

Οι επικαλύψεις ελασμάτων χάλυβα με μεταλλικό Zn ή/και κράματά του χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την προστασία των αμαξωμάτων των αυτοκινήτων από τη διάβρωση. Γενικά, οι λειτουργικές ιδιότητες των επικαλύψεων (πχ. αντοχή σε διάβρωση, σκληρότητα, ελατότητα/ολκιμότητα, αντοχή σε τάσεις παραμόρφωσης και σε τριβή) επηρεάζονται από την επικρατούσα κρυσταλλογραφική υφή και τη μικροδομική μορφολογία του πολυκρυσταλλικού μετάλλου, οι οποίες, με τη σειρά τους, εξαρτώνται από τη συγκεκριμένη διαδικασία παρασκευής τους. Στη βιβλιογραφία συναντάται πληθώρα αναφορών σχετικά με την ηλεκτροχημική απόθεση Zn, όπου η εκάστοτε υιοθετούμενη τεχνική ηλεκτρολυτικής επιψευδαργύρωσης καθορίζεται από την τεχνολογική εφαρμογή στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί το παραγόμενο απόθεμα. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία σχετικών τεχνικών, γεγονός που οδηγεί στην παρασκευή επικαλύψεων οι οποίες διαφέρουν στη μακρο- και μικροδομή τους, και κατ' επέκταση στις ιδιότητές τους. Αυτές οι διαφορές οφείλονται, συχνά, στο μέγεθος των κόκκων του Zn [23], και ως εκ τούτου, σχετίζονται, κυρίως, με την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος, αλλά και με τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά των αποθεμάτων. Τα τελευταία καθορίζονται από τη χημική σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και τα χαρακτηριστικά (υλικό και δομή) του υποστρώματος. Τα τελευταία χρόνια, πολλές μελέτες πραγματεύονται τη διερεύνηση της συνδυαστικής επίδρασης της κρυσταλλογραφικής υφής και του μεγέθους των κόκκων στις ιδιότητες των παραγόμενων αποθεμάτων.

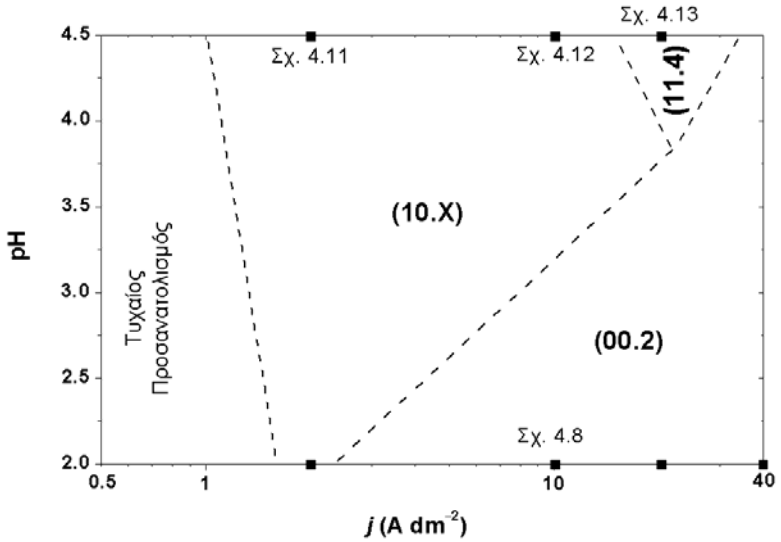
Στην περίπτωση ηλεκτροχημικών συστημάτων όπου η ανάπτυξη του αποθέματος ελέγχεται από την κινητική της μεταφοράς φορτίου, η κρυσταλλογραφική υφή και η μορφολογία του αποθέματος προκύπτουν από τον ανταγωνισμό ανάμεσα στις κατευθυντικές συνιστώσες της ανάπτυξης ως προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Η τελική κρυσταλλική διαμόρφωση μπορεί, γενικά, να συσχετισθεί με τον τύπο και το ρυθμό πυρηνογένεσης, και τον τύπο της κρυσταλλικής ανάπτυξης, οι οποίοι οδηγούν σε διαφορετικούς πολυκρυσταλλικούς σχηματισμούς. Ο τοπικός υπερκορεσμός στη διεπιφάνεια διαλύματος/ηλεκτροδίου εξαρτάται από ο εφαρμοζόμενο καθοδικό δυναμικό, το υλικό και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου, καθώς και από την πιθανή φυσικοχημική παρεμπόδιση της ηλεκτροκρυστάλλωσης (πχ. λόγω προσρόφησης χημικών ειδών από το διάλυμα).

Γενικά, η ηλεκτροκρυστάλλωση του Zn είναι μία διεργασία που χαρακτηρίζεται από ταχύ ρυθμό ανταλλαγής ηλεκτρονίων [24], υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (> 1 A dm^{-2}), χαμηλή υπέρταση μεταφοράς φορτίου, μικρές επιφανειακές τάσεις και υψηλή υπέρταση στην έκλυση υδρογόνου [25]. Επιπρόσθετα, ο συντελεστής επιφανειακής διάχυσης των προσατόμων Zn είναι υψηλός, με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται χαμηλή ευαισθησία σε παρεμπόδιση λόγω προσρόφησης ξένων χημικών ειδών [26]. Πιο συγκεκριμένα, η ηλεκτροαπόθεση Zn από όξινα θειικά λουτρά, απουσία οργανικών προσθέτων, θα μπορούσε

να χαρακτηρισθεί ως μία διεργασία ασθενούς παρεμπόδισης, καθώς το όξινο pH του λουτρού αποκλείει την όποια έντονη αυτο-παρεμπόδιση θα μπορούσε να προκληθεί από το σχηματισμό κολλοειδούς υδροξειδίου του ψευδαργύρου στην κάθοδο [25].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η εφαρμογή χαμηλής προς ενδιάμεση πυκνότητας ρεύματος απόθεσης αναμένεται να εξασφαλίζει επαρκή χρόνο για την οριζόντια ανάπτυξη του αποθέματος, γεγονός που οδηγεί στη δημιουργία καλοσχηματισμένων κρυσταλλιτών Zn.

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετάται η επίδραση των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης υπό καθεστώς παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (πλάτος πυκνότητας ρεύματος, συχνότητα εφαρμοζόμενου παλμού, ακολουθία κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης) στην κρυσταλλογραφική υφή και την επιφανειακή μορφολογία επικαλύψεων Zn από όξινα λουτρά θειικών. Πρόκειται για μία μελέτη που έρχεται να συμπληρώσει αυτή που σχετίζεται με την ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος, και η οποία μπορεί να χρησιμεύσει ως βάση αναφοράς για τις μελετώμενες πειραματικές συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης. Πράγματι, στο Κεφ. 3 παρουσιάστηκε εκτενώς το πώς μεταβάλλεται η κρυσταλλογραφική υφή των παραγόμενων αποθεμάτων συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος και του pH του όξινου ηλεκτρολυτικού λουτρού θειικών, στην περίπτωση της γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης υπό καθεστώς DC. Οι διάφοροι συνδυασμοί των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης οδήγησαν σε πολυκρυσταλλικά στρώματα με ποικίλα χαρακτηριστικά. Τα σχετικά αποτελέσματα παρατίθενται, συνοπτικά, στο Σχ. 4.6.



Σχήμα 4.6 Απλοποιημένο διάγραμμα των κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών αποθεμάτων Zn που παράχθηκαν υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος, συναρτήσει των συνθηκών απόθεσης (*j*, pH). Τα μαύρα τετράγωνα υποδεικνύουν τις πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν για την παρασκευή ηλεκτροαποθεμάτων υπό καθεστώς PDC.

Έτσι, στο μεγαλύτερο τμήμα των πυκνοτήτων ρεύματος που εφαρμόστηκαν, δηλαδή μεταξύ 10 και 40 A dm^{-2}, και για όλο το εύρος τιμών pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού (2.0–4.5), προέκυψαν αποθέματα με κρυσταλλογραφική υφή (00.2). Πυραμιδικοί προσανατολισμοί

υψηλού δείκτη (10.X) (X = 3, 4, 5) και χαμηλού δείκτη (11.4) υπερίσχυσαν όταν εφαρμόζονταν ενδιάμεσες προς χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος (1–10 A dm^{-2}) και σε σχετικά υψηλά pH (> 3.5). Τέλος, τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε πυκνότητες ρεύματος μικρότερες του 1 A dm^{-2}, εμφάνισαν στατιστικά τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών.

4.3.1 Πειραματική Διαδικασία

Τα αποθέματα Zn παρασκευάσθηκαν ηλεκτρολυτικά από ένα όξινο υδατικό χλωρο-βορικό λουτρό θειικού άλατος του ψευδαργύρου χωρίς πρόσθετα, του οποίου η σύσταση ήταν: 1.30 M $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 0.18 M NaCl, 0.16 M H_3BO_3. Για την παρασκευή του εν λόγω διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια αναλυτικής ποιότητας και απιονισμένο νερό. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό ήταν θερμοστατημένο στους 50 ± 1 °C, και το pH του ρυθμίστηκε στις τιμές 2.0 και 4.5 με την προσθήκη αραιού διαλύματος θειικού οξέος. Χρησιμοποιήθηκε ένα τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί ενός διαμερίσματος, τριών ηλεκτροδίων, τα οποία ήταν συνδεδεμένα με ένα σύστημα ποτενσιοστάτη–γαλβανοστάτη (WENKING PGS95), συζευγμένο με μία γεννήτρια διπλών παλμών (WENKING DPC72) για την εφαρμογή παλμικού ρεύματος απόθεσης. Ως ηλεκτρόδια εργασίας (WE) χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια ανοξείδωτου χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (SS316L), με κυκλική διατομή 0.05 dm^2 και πάχος 1.5 cm. Για τον έλεγχο των φαινομένων μεταφοράς μάζας και για να επιτευχθεί ομοιομορφία στις υδροδυναμικές συνθήκες παρασκευής, τα ηλεκτρόδια εργασίας ήταν προσαρμοσμένα σε σύστημα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου, με γωνιακή ταχύτητα περιστροφής 800 rpm (84 s^{-1}). Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο (CE) χρησιμοποιήθηκε έλασμα καθαρού Zn (99.9%), διαστάσεων 7 × 29 cm, ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) ήταν κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (SCE). Πριν από κάθε ηλεκτροαπόθεση, τα ηλεκτρόδια εργασίας υποβάλλονταν σε μία τυπική προκατεργασία, η οποία περιελάμβανε καθαρισμό σε λουτρό υπερήχων με ακετόνη, νερό και τριχλωροαιθυλένιο, ανοδική διάλυση σε διάλυμα NaOH 2 M με πυκνότητα ρεύματος 6 A dm^{-2}, έκπλυση με ζεστό νερό και καθαρισμό με εμβάπτιση σε διάλυμα 10% w/v H_2SO_4.

Για την παρασκευή των ηλεκτροαποθεμάτων εφαρμόστηκε παλμικό ρεύμα με πυκνότητα πλάτους 2, 10, 20 και 40 A dm^{-2}. Η μορφή του παλμού ήταν ορθογωνική, με μηδενικό ρεύμα κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο παλμών. Η συχνότητα του παλμού κυμαινόταν από 0.01 έως 100 Hz και η ακολουθία κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης από 10% έως 90%. Η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ήταν τέτοια ώστε να λαμβάνονται αποθέματα με θεωρητικό πάχος 25 μm, και σε μερικές περιπτώσεις 50 μm.

Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων πολυκρυσταλλικών αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD; Siemens D5000, ακτινοβολία CuK*a*), με ρυθμό σάρωσης 1° min^{-1} και εύρος σάρωσης (γωνία 2θ) από 30° έως 140°. Η κρυσταλλογραφική υφή των αποθεμάτων προσδιορίσθηκε με τη μέθοδο του Σχετικού

Συντελεστή Υφής (RTC) (βλ. §3.2.2). Ο RTC αποτελεί μία σταθμισμένη μέτρηση της σχετικής έντασης ενός δεδομένου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού, η οποία έχει κανονικοποιηθεί ως προς την τυχαία προσανατολισμένη σκόνη Zn. Εάν η τιμή του RTC για τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (hk.l) είναι μεγαλύτερη του 6.7% (100:15), τότε ο (hk.l) χαρακτηρίζεται ως *προτιμώμενος* σε σχέση με την τυχαία προσανατολισμένη σκόνη Zn. Από τη στιγμή που αυτό μπορεί να συμβαίνει για περισσότερες από μία γραμμές περίθλασης, σε κάποιο συγκεκριμένο δείγμα, ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός με τη μεγαλύτερη τιμή RTC χαρακτηρίζεται ως *επικρατών*.

Η επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) (JEOL JSM 6100; Phillips XL 30 FEG). Η επιφανειακή τους τραχύτητα προσδιορίσθηκε με μία συσκευή επιφανειακών δοκιμών τύπου Diavite DT–100, ως η αριθμητική μέση απόκλιση (R_a; μm) κατά μήκος μίας διαδρομής δοκιμής 4 mm. Η μικροσκληρότητα κατά Vickers των παραγόμενων επικαλύψεων μετρήθηκε με οπτικό μικροσκόπιο (Reichert MeF2), στο οποίο είχε προσαρμοστεί ειδική σκληρομετρική μονάδα.

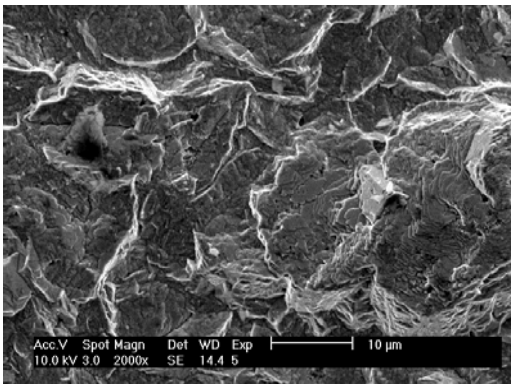
4.3.2 Παλμική Ηλεκτροαπόθεση σε Όξινο Λουτρό Θειικών με pH 2.0

Στο πλαίσιο του πρώτου σκέλους της μελέτης ηλεκτροαπόθεσης Zn υπό καθεστώς PDC, που αφορά όξινα χλωρο-βορικά λουτρά θειικών με pH 2.0, επιλέχθηκαν τέσσερις διαφορετικοί συνδυασμοί συνθηκών απόθεσης, οι οποία αντιστοιχούν σε πλάτος πυκνότητας ρεύματος 2, 10, 20 και 40 A dm^{-2} (βλ. μαύρα τετράγωνα στη βάση του διαγράμματος του Σχ. 4.6). Σε αυτές τις συνθήκες, υπό καθεστώς DC, προέκυπταν αποθέματα με σαφή κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (00.2) για $j > 2$ A dm^{-2}, και (10.X) για $j = 2$ A dm^{-2}. Η επιλογή των εν λόγω συνθηκών έγινε με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της εφαρμογής παλμικού ρεύματος στη δομή στερεάς κατάστασης των παραγόμενων επικαλύψεων.

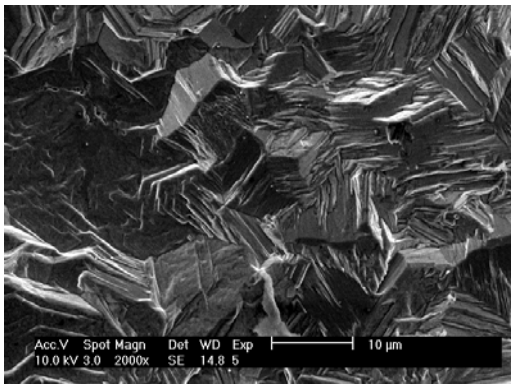
4.3.2.1 Κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός και επιφανειακή μορφολογία

Κατά την ηλεκτρόλυση υπό καθεστώς PDC με $j_p = 2$ A dm^{-2} παρασκευάζονται, κατά κύριο λόγο, αποθέματα Zn με επικρατούντα προσανατολισμό (10.X) (X = 2, 3, 4, 5), όπως και στην περίπτωση του συνεχούς ρεύματος. Η εφαρμογή παλμών σχετικά υψηλής συχνότητας ($f > 10$ Hz), σε συνδυασμό με τιμές ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης μεταξύ 35% και 85%, έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της κρυσταλλογραφικής υφής, καθώς ο πυραμιδικός προσανατολισμός χαμηλού δείκτη (11.2) καθίσταται επικρατών. Στην ίδια τροποποίηση του προσανατολισμού οδηγεί και η εφαρμογή παλμών με $f < 0.1$ Hz και $dc > 65\%$, όπου, επιπρόσθετα, ο πυραμιδικός προσανατολισμός (21.1) και ο πρισματικός (11.0) είναι προτιμώμενοι. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι ο πυραμιδικός προσανατολισμός χαμηλού δείκτη (11.4) είναι προτιμώμενος σε όλο το εύρος χαρακτηριστικών παλμού που εφαρμόστηκε, ενώ σε συγκεκριμένες συνθήκες καθίσταται προτιμώμενος και ο

προσανατολισμός (00.2). Στο Σχ. 4.7 παρατίθενται οι μικρογραφίες SEM αντιπροσωπευτικών αποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0 υπό καθεστώς PDC, με πλάτος πυκνότητας ρεύματος 2 A dm^{-2}.



(α)

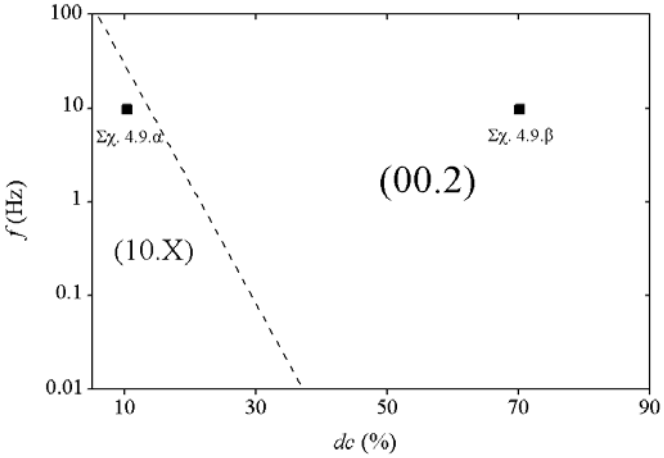


(β)

Σχήμα 4.7 Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων Zn, που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0 υπό καθεστώς PDC, με j_p = 2 A dm^{-2} και για χαρακτηριστικά παλμού: (α) 1 Hz, 10%, (β) 0.01 Hz, 90%. Πρόκειται για αντιπροσωπευτικά δείγματα με επικρατούντα κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (10.X) και (11.2), αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα για j_p = 10 A dm^{-2}, η παρεμπόδιση που εισάγεται από τη διακοπή της φόρτισης κατά το 90% του χρόνου ηλεκτρόλυσης, σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συχνοτήτων παλμού, καθώς και κατά το 70% για χαμηλές συχνότητες ($f \leq 0.1$ Hz), έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της κρυσταλλογραφικής υφής από (00.2), που λαμβανόταν και υπό καθεστώς DC, σε (10.X) (Σχ. 4.8). Σε αυτή την περίπτωση, είναι σκόπιμο να παρατεθεί λεπτομερώς το σύνολο των σχετικών δεδομένων. Έτσι, στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα δεδομένα των RTC για όλους τους προσανατολισμούς που εξετάσθηκαν, και για το σύνολο των αποθεμάτων που παρασκευάσθηκαν υπό καθεστώς PDC με j_p = 10 A dm^{-2}. Οι τιμές του RTC για τους, κατά περίπτωση, επικρατούντες προσανατολισμούς (00.2) ή/και (10.3), (10.4) και (10.5), είναι, συνήθως, μεγαλύτερες του 6.7%, ενώ αυτές για τα επίπεδα περίθλασης (10.0), (11.0), (20.1), (21.0), (21.1) και (21.2), είναι, ως επί το πλείστον, μηδενικές. Τα υπόλοιπα κρυσταλλικά επίπεδα αποτελούν, συνήθως, προτιμώμενους, αλλά ποτέ επικρατούντες, προσανατολισμούς.

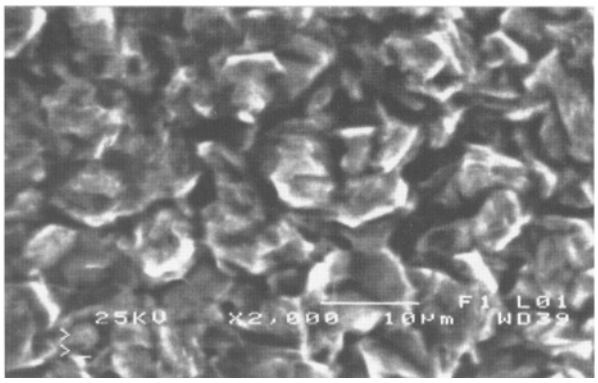
Στο Σχ. 4.9 παρατίθενται οι μικρογραφίες SEM αποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0 υπό καθεστώς PDC, με j_p = 10 A dm^{-2}, και επιδεικνύουν κρυσταλλογραφική υφή (00.2) και (10.X). Η εμφάνιση αποθεμάτων με πυραμιδικό προσανατολισμό υψηλού δείκτη (10.X), όπου X = 3, 4, 5, μπορεί να ερμηνευθεί στη βάση της αλληλεξάρτησης μεταξύ της τοπικής υπέρτασης (όπως καθορίζεται από τις ηλεκτρικές παραμέτρους, τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και την επιφανειακή μορφολογία του υποστρώματος), της απόδοσης του ρεύματος και της επιφανειακής ενέργειας των κρυσταλλικών επιπέδων [27–28].



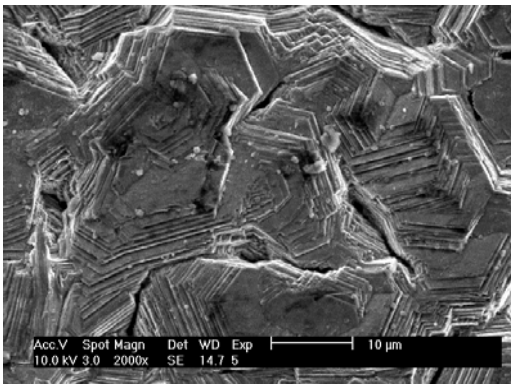
Σχήμα 4.8 Διάγραμμα κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών των αποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0 υπό καθεστώς PDC, με j_p = 10 A dm^{-2}, συναρτήσει των χαρακτηριστικών του εφαρμοζόμενου παλμού (συχνότητα και ακολουθία κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης). Τα μαύρα τετράγωνα υποδεικνύουν τις πειραματικές συνθήκες όπου παρασκευάσθηκαν τα αποθέματα των οποίων οι μικρογραφίες SEM παρατίθενται στο Σχ. 4.9.

Πίνακας 4.2 Σχετικοί Συντελεστές Υφής (RTC) των εξετασθέντων προσανατολισμών για το σύνολο των αποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0 υπό καθεστώς PDC, με j_p = 10 A dm^{-2}, και οι αντίστοιχες συχνότητες και τιμές ακολουθιών κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης που εφαρμόστηκαν. Με έντονους χαρακτήρες παρατίθενται οι RTC των επικρατούντων, κατά περίπτωση, προσανατολισμών.

f	***dc***	**RTC (%)**														
(Hz)	**(%)**	**(00.2)**	**(10.0)**	**(10.1)**	**(10.2)**	**(10.3)**	**(11.0)**	**(11.2)**	**(20.1)**	**(10.4)**	**(20.3)**	**(10.5)**	**(11.4)**	**(21.0)**	**(21.1)**	**(21.2)**
0.01	10	19.44	0.74	1.76	5.49	18.97	0.00	2.29	0.00	**26.48**	2.09	12.61	10.14	0.00	0.00	0.00
0.01	30	5.85	0.00	1.65	8.19	20.77	0.00	3.50	0.00	**26.22**	5.03	16.63	12.16	0.00	0.00	0.00
0.01	50	**39.30**	0.00	0.00	2.30	9.70	0.00	0.00	0.00	23.19	0.00	16.35	6.23	0.00	2.94	0.00
0.01	70	**62.10**	0.00	0.47	0.88	2.75	0.00	1.07	0.00	14.37	0.00	13.93	4.43	0.00	0.00	0.00
0.01	90	**51.92**	0.00	0.90	2.29	7.07	0.00	1.68	0.00	21.10	0.00	10.04	5.00	0.00	0.00	0.00
0.1	10	10.98	1.19	2.22	9.90	20.45	0.00	2.58	2.09	**25.13**	3.96	15.96	5.55	0.00	0.00	0.00
0.1	30	**61.21**	0.00	0.00	0.00	3.54	0.00	0.00	0.00	17.41	0.00	12.71	5.13	0.00	0.00	0.00
0.1	50	**36.55**	0.00	1.40	2.98	9.08	0.00	2.18	0.00	17.50	3.34	18.05	6.32	0.00	2.60	0.00
0.1	70	**57.97**	0.00	1.09	2.32	6.54	0.00	1.46	0.00	16.08	1.57	8.71	4.27	0.00	0.00	0.00
0.1	90	**49.03**	0.00	0.94	3.35	7.51	0.00	1.22	0.00	19.32	2.73	11.13	4.77	0.00	0.00	0.00
1	10	15.03	0.93	1.62	7.14	12.28	0.00	2.30	0.00	**25.96**	3.89	10.34	6.70	0.00	3.46	0.00
1	30	**39.34**	0.00	0.82	0.00	3.15	0.00	0.00	0.00	17.86	0.00	26.24	7.58	5.00	0.00	0.00
1	50	**59.23**	0.00	1.58	2.22	6.03	0.00	0.00	0.00	14.86	2.39	9.52	4.17	0.00	0.00	0.00
1	70	**45.29**	0.00	1.24	1.48	14.64	0.00	1.50	0.00	18.64	0.00	12.28	4.91	0.00	0.00	0.00
1	90	**69.42**	0.00	0.46	0.00	2.22	0.00	1.22	0.00	10.79	0.00	12.02	3.88	0.00	0.00	0.00
10	10	6.39	0.63	1.38	0.78	5.97	0.00	0.00	0.00	32.84	0.00	**40.54**	11.47	0.00	0.00	0.00
10	30	**44.62**	0.00	0.74	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.47	0.00	25.18	6.60	6.38	0.00	0.00
10	50	**79.44**	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.89	0.00	11.23	2.76	0.00	0.00	0.00
10	70	**84.16**	0.00	0.51	0.00	1.14	0.00	0.00	0.00	5.65	0.00	6.91	1.62	0.00	0.00	0.00
10	90	**68.97**	0.00	0.49	0.70	2.76	0.00	0.00	1.16	6.58	0.00	12.12	3.62	3.58	0.00	0.00
100	10	16.19	0.00	1.10	1.89	7.49	0.00	0.00	0.00	**35.10**	0.00	29.48	8.75	0.00	0.00	0.00
100	30	**48.12**	0.00	1.07	0.00	1.56	0.00	0.00	0.00	26.10	0.00	18.11	5.05	0.00	0.00	0.00
100	50	**76.71**	0.00	0.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.72	0.00	9.55	2.92	0.00	2.48	0.00
100	70	**77.28**	0.00	0.39	0.00	2.13	0.00	0.00	0.00	10.65	0.00	7.17	2.38	0.00	0.00	0.00
100	90	**41.61**	0.00	0.55	2.05	4.88	0.00	1.66	0.00	18.38	0.00	19.88	7.16	3.84	0.00	0.00



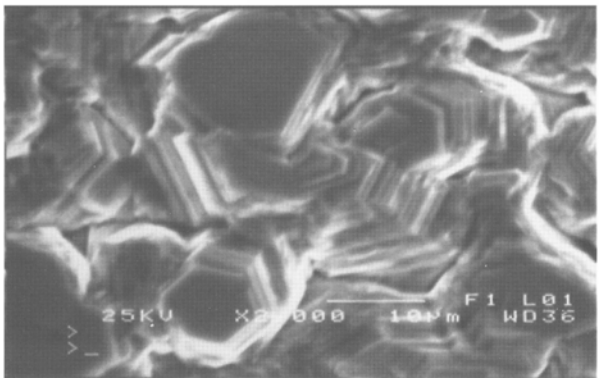
(α)



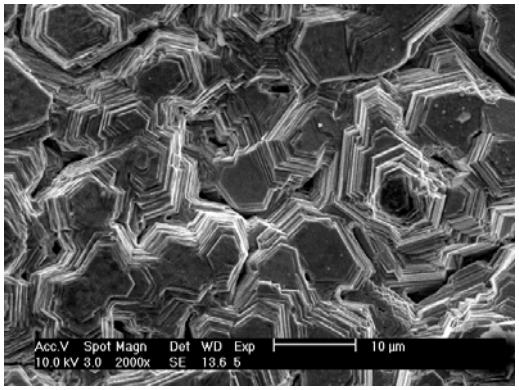
(β)

Σχήμα 4.9 Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων Zn, που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0 υπό καθεστώς PDC, με j_p = 10 A dm^{-2} και για χαρακτηριστικά παλμού: (α) 10 Hz, 10%, (β) 10 Hz, 70%. Πρόκειται για αντιπροσωπευτικά δείγματα με κρυσταλλογραφική υφή (10.X) και (00.2), αντίστοιχα.

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος απόθεσης με πυκνότητα πλάτους 20 και 40 A dm^{-2} δεν επιφέρει ουσιαστικές μεταβολές στην κρυσταλλογραφική υφή των αποθεμάτων, καθώς σε όλο το εύρος των χαρακτηριστικών παλμού που εφαρμόστηκαν, λαμβάνονται αποθέματα με έντονη κρυσταλλογραφική υφή (00.2), όπως ακριβώς και στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης υπό καθεστώς DC. Η διαπίστωση αυτή μπορεί εύλογα να ερμηνευθεί υπό το πρίσμα της χαμηλής ευαισθησίας σε παρεμπόδιση που χαρακτηρίζει την ηλεκτροκρυστάλλωση Zn. Συγκρίνοντας, όμως, τις μικρογραφίες SEM των Σχ. 4.10.α και 3.12.α, συνάγεται το συμπέρασμα ότι στην περίπτωση του παλμικού ρεύματος προκύπτουν αποθέματα με μικρότερο μέγεθος κόκκων.



(α)



(β)

Σχήμα 4.10 Μικρογραφίες SEM αποθεμάτων Zn, που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0 υπό καθεστώς PDC: (α) j_p = 20 A dm^{-2} (0.01 Hz, 50%), (β) j_p = 40 A dm^{-2} (1 Hz, 70%).

Στη μικρογραφία SEM του Σχ. 4.10.β, απεικονίζεται η επιφανειακή μορφολογία αποθέματος Zn με ανάπτυξη των εδρών κρυστάλλωσης κατά τη διεύθυνση [00.1] και πολύ υψηλό RTC (74.4%) για τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (00.2). Το εν λόγω απόθεμα παράχθηκε με εφαρμογή PDC σε j_p = 40 A dm^{-2}. Από τη σύγκριση των

μικρογραφιών SEM των Σχ. 4.10.α και 4.10.β, είναι σαφές ότι το μέγεθος των κόκκων Zn ελαττώνεται με την αύξηση του πλάτους πυκνότητας ρεύματος.

4.3.2.2 Επιφανειακή τραχύτητα και μικροσκληρότητα

Δεν παρατηρήθηκε κάποια εμφανής τάση που να διέπει τη μεταβολή τής επιφανειακής τραχύτητας των αποθεμάτων συναρτήσει της συχνότητας του εφαρμοζόμενου παλμού και της τιμής της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης, τουλάχιστον στα πλαίσιο των τεχνικών μέτρησης που εφαρμόσθηκαν.

Προέκυψε, όμως, ότι η επιφανειακή τραχύτητα των αποθεμάτων Zn, που παρασκευάσθηκαν υπό καθεστώς PDC σε λουτρό με pH 2.0, μειώνεται ελαφρώς καθώς αυξάνεται το πλάτος πυκνότητας ρεύματος. Έτσι, για j_p = 2 A dm^{-2} η επιφανειακή τραχύτητα (R_a) μετρήθηκε ίση με 1.17 ± 0.22 μm, ενώ για j_p = 10 A dm^{-2} βρέθηκε R_a = 1.12 ± 0.30 μm. Τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε j_p = 20 A dm^{-2} είχαν R_a = 1.00 ± 0.11 μm, ενώ η μικροσκληρότητά τους κατά Vickers ήταν της τάξης των 65 kp mm^{-2}, ανεξάρτητα από τις τιμές των χαρακτηριστικών του εφαρμοζόμενου παλμού.

4.3.2.3 Συμπεράσματα

Παρασκευάσθηκαν ηλεκτροαποθέματα Zn σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, από όξινο (pH 2.0) λουτρό θειικών–χλωροβορικών ιόντων, με εφαρμογή PDC με πλάτος πυκνότητας ρεύματος 2, 10, 20 και 40 A dm^{-2}. Πραγματοποιήθηκε κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των εν λόγω αποθεμάτων και μελετήθηκε η επιφανειακή τους μορφολογία, σε συνάρτηση με τα χαρακτηριστικά παλμού που εφαρμόσθηκαν.

Για πλάτος πυκνότητας ρεύματος ίσο με 2 A dm^{-2}, η εφαρμογή PDC προκάλεσε μεταβολή της κρυσταλλογραφικής υφής των παραγόμενων αποθεμάτων. Αν και κατά κύριο λόγο παρασκευάσθηκαν αποθέματα Zn με επικρατούντα προσανατολισμό (10.X) (X = 2, 3, 4, 5), όπως και στην περίπτωση του συνεχούς ρεύματος, η εφαρμογή παλμών με: (i) f > 10 Hz, 35% < dc < 85%, και (ii) f < 0.1 Hz, dc > 65%, είχε ως αποτέλεσμα να καταστεί επικρατών ο πυραμιδικός προσανατολισμός χαμηλού δείκτη (11.2).

Σε μεγαλύτερο πλάτος πυκνότητας ρεύματος (10 A dm^{-2}), η παρεμπόδιση που εισήχθη με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος, για συγκεκριμένα χαρακτηριστικά παλμού, οδήγησε σε δραστική τροποποίηση της κρυσταλλογραφικής υφής των αποθεμάτων Zn. Έτσι, ο έντονος (00.2) προσανατολισμός των αποθεμάτων που παράχθηκαν υπό καθεστώς DC, εξασθένησε, για μικρές τιμές της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης (10%, 30%), προς όφελος πυραμιδικών προσανατολισμών υψηλού δείκτη (10.X), όπου X = 3, 4, 5.

Για σχετικά υψηλές τιμές πλάτους πυκνότητας ρεύματος, 20 και 40 A dm^{-2}, η εφαρμογή PDC δεν επέφερε κάποια ουσιαστική μεταβολή στην κρυσταλλογραφική υφή των παραγόμενων αποθεμάτων. Ανεξάρτητα από τις διαφοροποιήσεις στα χαρακτηριστικά των παλμών που εφαρμόστηκαν, τα αποθέματα Zn εμφάνισαν έντονο (00.2) κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Η επιφανειακή τους μορφολογία είναι παρόμοια με αυτή των αποθεμάτων

που παρασκευάσθηκαν υπό καθεστώς DC, αλλά παρατηρείται σχετική μείωση του μεγέθους των κόκκων Zn. Επιπρόσθετα, το μέγεθος των κόκκων ελαττώνεται και με την αύξηση του πλάτους της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος.

Η επιφανειακή τραχύτητα των παραγόμενων ηλεκτροαποθεμάτων Zn μειώθηκε ελαφρώς με την αύξηση του πλάτους πυκνότητας ρεύματος, ενώ δε φάνηκε να επηρεάζεται από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου παλμού και την τιμή της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης.

4.3.3 Παλμική Ηλεκτροαπόθεση σε Όξινο Λουτρό Θειικών με pH 4.5

Το δεύτερο σκέλος της μελέτης ηλεκτροαπόθεσης Zn από όξινα χλωρο-βορικά λουτρά θειικών, υπό καθεστώς PDC, πραγματοποιήθηκε σε pH 4.5. Πρόκειται για μία τιμή pH περίπου ίση με αυτή που έχει το ηλεκτρολυτικό λουτρό αμέσως μετά την παρασκευή του. Η τιμή αυτή συμβιβάζει την απαίτηση για ένα όξινο λουτρό από το οποίο να προκύπτουν πολυκρυσταλλικές επικαλύψεις καλής ποιότητας (συμπαγή αποθέματα, καλοσχηματισμένοι κρυσταλλίτες, χαμηλή αυτο-παρεμπόδιση) και τη σύγχρονη ανάγκη για «πράσινη» ηλεκτροχημεία, τη χρησιμοποίηση, δηλαδή, σχεδόν ουδέτερων διαλυμάτων, φιλικών προς το περιβάλλον. Έτσι, παρασκευάσθηκαν σειρές αποθεμάτων με ποικίλα χαρακτηριστικά κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης, για τρεις επιλεγμένες τιμές πλάτους πυκνότητας ρεύματος, 2, 10 και 20 A dm^{-2}, οι οποίες αντιστοιχούν στα σημεία που αποτυπώνονται ως μαύρα τετράγωνα στην κορυφή του διαγράμματος του Σχ. 4.6.

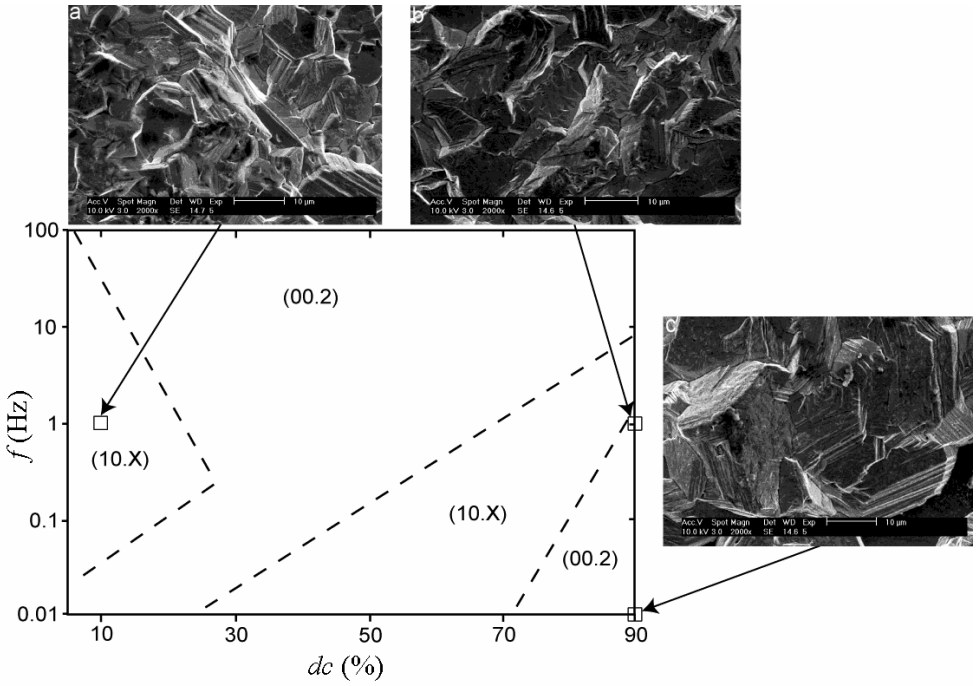
4.3.3.1 Κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός και επιφανειακή μορφολογία

Τα αποτελέσματα του κρυσταλλογραφικού χαρακτηρισμού των αποθεμάτων απεικονίζονται στα διαγράμματα προσανατολισμών των Σχ. 4.11–4.13, όπου οι διακεκομμένες γραμμές οριοθετούν συγκεκριμένες περιοχές που αντιστοιχούν στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό με τη μεγαλύτερη τιμή RTC.

Η ανάλυση που ακολουθεί βασίζεται στην υπόθεση ότι οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Zn που παρασκευάζονται από όξινα θειικά λουτρά αναμένεται να αναπτύσσονται, ταχέως και χωρίς παρεμπόδιση, με τα πυκνά εξαγωνικά επίπεδα βάσης (00.2) παράλληλα στο υπόστρωμα. Τα επίπεδα αυτά αναπτύσσονται κατακόρυφα με βραδύ ρυθμό, στρώμα κατά στρώμα, κατά τη διεύθυνση [00.1]. Αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι ο σχηματισμός αποθεμάτων με κρυσταλλογραφική υφή (00.2). Οποιοσδήποτε άλλος προσανατολισμός προκύπτει όταν ο ρυθμός της ανάπτυξης σε πλάγιες γωνίες, κάθετα σε κάποια κεκλιμένα πυραμιδικά επίπεδα, καταστεί μικρότερος, ή τουλάχιστον συγκρίσιμος, με το ρυθμό κατακόρυφης ανάπτυξης κατά τη διεύθυνση [00.1]. Η, συνήθως ταχεία, διδιάστατη οριζόντια ανάπτυξη των επιπέδων βάσης (00.2) περιορίζεται διότι είτε α) ο ρυθμός αναγωγής των ιόντων Zn^{2+} δεν είναι επαρκώς υψηλός για να διατηρήσει την «κανονική» διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης (πχ. κοντά στις συνθήκες ισορροπίας, όπου εφαρμόζεται χαμηλή

πυκνότητα ρεύματος), είτε β) η παρουσία κάποιας χημικής ουσίας, που προϋπάρχει στον ηλεκτρολύτη ή σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και προσροφάται στο αναπτυσσόμενο απόθεμα, επιβραδύνει τη διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης.

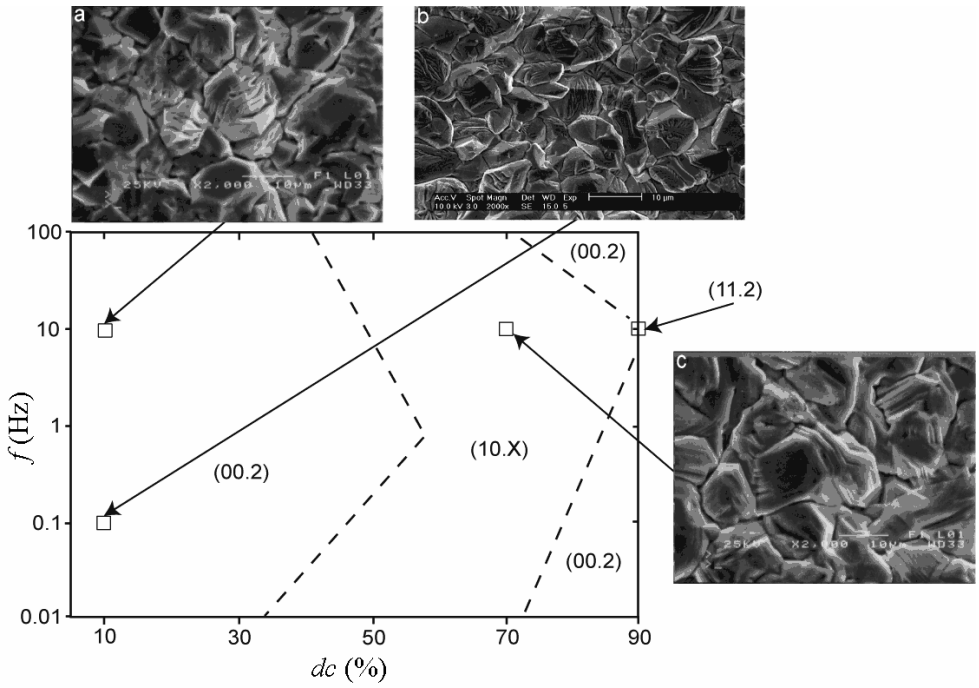
Ειδικότερα, η εφαρμογή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος 2 A dm^{-2}, υπό καθεστώς DC, σε σχετικά υψηλά pH (4.5), έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή αποθεμάτων με πυραμιδικό (10.X) επικρατούντα προσανατολισμό. Η ηλεκτροαπόθεση Zn υπό αυτές τις συνθήκες μπορεί να θεωρηθεί ως μία ηλεκτροχημικά παρεμποδιζόμενη διεργασία, η οποία οδηγεί στην τροποποίηση της τυπικής ανάπτυξης του αποθέματος παράλληλα προς τα επίπεδα βάσης (00.2). Είναι ενδιαφέρον το γεγονός, ότι αντίστοιχες συνθήκες απόθεσης υπό καθεστώς παλμικού ρεύματος, δηλαδή j_p = 2 A dm^{-2} και ίδιο ηλεκτροχημικό φορτίο, αποκαθιστούν την κρυσταλλογραφική υφή (00.2) στο μεγαλύτερο τμήμα των εφαρμοζόμενων χαρακτηριστικών παλμού (Σχ. 4.11). Πιο συγκεκριμένα, αυτό ισχύει για σχετικά υψηλές συχνότητες παλμού (> 1 Hz) σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων τιμών ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης. Σε χαμηλότερες συχνότητες (< 1 Hz), περιοχές με υφή (00.2) εμφανίζονται για ποσοστά του χρόνου φόρτισης εντός των διαστημάτων 10–30% και 70–90%.



Σχήμα 4.11 Διάγραμμα κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών των αποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 4.5 υπό καθεστώς PDC, με j_p = 2 A dm^{-2}, συναρτήσει των χαρακτηριστικών του εφαρμοζόμενου παλμού (συχνότητα και ακολουθία κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης). Οι μικρογραφίες SEM αφορούν αντιπροσωπευτικά δείγματα, τα οποία παρασκευάσθηκαν στις αντίστοιχες συνθήκες, και επιδεικνύουν κρυσταλλογραφική υφή (00.2) και (10.X).

Κατά την ηλεκτρόλυση υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος με πυκνότητα 10 A dm^{-2}, σε pH 4.5, παρασκευάζονται αποθέματα Zn με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (10.X). Η εφαρμογή PDC με το ίδιο πλάτος πυκνότητας ρεύματος, έχει και πάλι ως αποτέλεσμα την

παρασκευή αποθεμάτων με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), όταν, όμως, ο χρόνος εφαρμογής του καθοδικού παλμού είναι μικρότερος του 50% της περιόδου του (Σχ. 4.12). Στην ίδια τροποποίηση του προσανατολισμού οδηγεί και η εφαρμογή πολύ υψηλών τιμών ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης. Θα πρέπει να τονισθεί, ότι ο πυραμιδικός προσανατολισμός υψηλής γωνίας (11.2) εμφανίζει ασυνήθιστα υψηλό RTC (~18%), και καθίσταται επικρατών, για συχνότητα παλμού 10 Hz και ποσοστό χρόνου εφαρμογής του παλμού 90%.

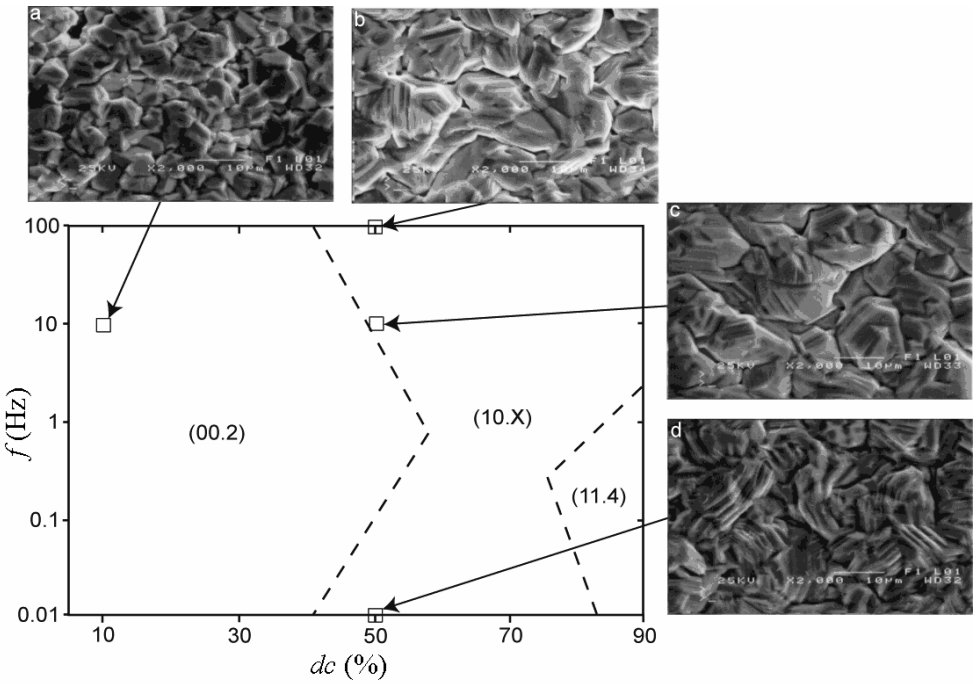


Σχήμα 4.12 Διάγραμμα κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών των αποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 4.5 υπό καθεστώς PDC, με j_p = 10 A dm^{-2}, συναρτήσει των χαρακτηριστικών του εφαρμοζόμενου παλμού (συχνότητα και ακολουθία κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης). Οι μικρογραφίες SEM αφορούν αντιπροσωπευτικά δείγματα, τα οποία παρασκευάσθηκαν στις αντίστοιχες συνθήκες, και επιδεικνύουν κρυσταλλογραφική υφή (00.2) και (10.X).

Περαιτέρω αύξηση του πλάτους πυκνότητας ρεύματος στα 20 A dm^{-2} (pH 4.5) έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της κρυσταλλογραφικής υφής (11.4), που επικρατούσε κατά την ηλεκτρόλυση υπό καθεστώς DC (βλ. Σχ. 4.6), σε μία μικρή περιοχή του διαγράμματος προσανατολισμών (dc > 85% και f < 1 Hz). Η ανάπτυξη κρυσταλλιτών προσανατολισμένων κατά τα επίπεδα βάσης (00.2) ευνοείται για ποσοστά χρόνου εφαρμογής του παλμού μικρότερα από το 50% της περιόδου του, ενώ στο υπόλοιπο τμήμα του διαγράμματος προσανατολισμών επικρατεί ο προσανατολισμός (10.X) (Σχ. 4.13).

Γενικά, όταν αυξάνεται ο χρόνος εφαρμογής του καθοδικού παλμού, η διαταραχή που προκαλείται στο σύστημα είναι ασθενέστερη, και ως εκ τούτου διατηρείται, ως επί το πλείστον, η κρυσταλλογραφική υφή που παρατηρείται και υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος (Σχ. 4.12, 4.13 και 4.6). Η παρατήρηση αυτή ισχύει για όλες τις συχνότητες παλμού που εφαρμόστηκαν. Η αύξηση της τιμής τής ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης έχει ως

αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης του χημικού είδους που ανάγεται στην επιφάνεια της καθόδου, έως ότου προσεγγισθούν συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Η αύξηση, όμως, της συχνότητας του παλμού, για σταθερή τιμή ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης, θα μπορούσε να έχει και πάλι ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης των ιόντων Zn^{2+} στην επιφάνεια της καθόδου λόγω του περιορισμένου χρόνου χαλάρωσης, στην περίπτωση που η τροφοδοσία με ιόντα Zn^{2+} από τον κύριο όγκο του διαλύματος ήταν επαρκής. Ωστόσο, η όλη διεργασία δεν ελέγχεται από τη μεταφορά μάζας (η πυκνότητα ρεύματος είναι κλάσμα της οριακής της τιμής) και το σύστημα επιδεικνύει ταχεία απόκριση στις μεταβολές του εφαρμοζόμενου δυναμικού, ακόμα και στην περίπτωση συχνοτήτων μέχρι και 100 Hz. Κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο παλμών εξαντλούνται τα ιόντα Zn^{2+} που βρίσκονται στη στιβάδα διάχυσης, ενώ κατά το χρόνο εφαρμογής του παλμού, η στιβάδα διάχυσης επανατροφοδοτείται με ιόντα Zn^{2+} από τον κύριο όγκο του διαλύματος.



Σχήμα 4.13 Διάγραμμα κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών των αποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 4.5 υπό καθεστώς PDC, με j_p = 20 A dm^{-2}, συναρτήσει των χαρακτηριστικών του εφαρμοζόμενου παλμού (συχνότητα και ακολουθία κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης). Οι μικρογραφίες SEM αφορούν αντιπροσωπευτικά δείγματα, τα οποία παρασκευάσθηκαν στις αντίστοιχες συνθήκες, και επιδεικνύουν κρυσταλλογραφική υφή (00.2) και (10.X).

Όπως προκύπτει από το Σχ. 4.6, η εφαρμογή διαφορετικών ηλεκτροχημικών συνθηκών απόθεσης, υπό καθεστώς DC, προκαλεί την ανάπτυξη επικαλύψεων με διάφορους προτιμώμενους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς. Στην περίπτωση χαμηλών πυκνοτήτων ρεύματος ηλεκτρόλυσης (0.5–3 A dm^{-2}), η κρυσταλλογραφική υφή των αποθεμάτων δεν εξαρτάται από το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, διότι το εφαρμοζόμενο καθοδικό δυναμικό δεν είναι ακόμα μεγαλύτερο της υπέρτασης υδρογόνου, κι επομένως

παρατηρείται περιορισμένη έκλυση υδρογόνου. Σε ενδιάμεσες πυκνότητες συνεχούς ρεύματος (3–30 A dm^{-2}), οι ηλεκτροχημικές δράσεις που σχετίζονται με το υδρογόνο αποκτούν μεγαλύτερη σημασία λόγω της αύξησης της αλκαλικότητας του λουτρού, κι επηρεάζουν σημαντικά τη διεργασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης. Τέλος, η εφαρμογή ακόμα υψηλότερων πυκνοτήτων συνεχούς ρεύματος, έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή αποθεμάτων με παρόμοια κρυσταλλογραφική υφή (00.2), ανεξάρτητα από το pH του λουτρού. Θα πρέπει, όμως, να σημειωθεί ότι ο RTC του προσανατολισμού (00.2) εξαρτάται ασθενώς από την οξύτητα του λουτρού, καθώς η τιμή του μειώνεται με την αύξηση του pH. Η επίδραση του pH στην κινητική της καθοδικής διεργασίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης έχει αναλυθεί στη βάση του ρόλου που διαδραματίζουν τα κατιόντα H^+ [24]. Κατά την ηλεκτρόλυση σε ένα όξινο λουτρό θειικών, η αναγωγή του υδρογόνου προκαλεί τη βαθμιαία αλκαλοποίηση της περιοχής κοντά στην κάθοδο και, πιθανότατα, το σχηματισμό, τελικά, κολλοειδούς $Zn(OH)_2$. Η παρουσία του υδροξειδίου του ψευδαργύρου προκαλεί μεταβολές στην υπέρταση κρυστάλλωσης των διαφόρων κρυσταλλικών επιπέδων, επηρεάζοντας, επιλεκτικά, τους ρυθμούς ανάπτυξής τους [29]. Ως εκ τούτου, στις συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν τα σχετικά πειράματα (pH 4.5), αναμένεται να λαμβάνει χώρα αυτο-παρεμπόδιση της διαδικασίας ανάπτυξης των αποθεμάτων, λόγω του σχηματισμού του υδροξειδίου του ψευδαργύρου. Εντούτοις, σύμφωνα με τη μελέτη XRD, δεν υπάρχει καμία ένδειξη για το σχηματισμό κάποιας δεύτερης φάσης στην περιοχή της καθόδου. Έτσι, η ανάπτυξη των αποθεμάτων Zn, υπό καθεστώς PDC σε pH 4.5, θεωρείται ότι, γενικά, δεν παρεμποδίζεται από το σχηματισμό $Zn(OH)_2$, αλλά από τον περιοδικό ανεφοδιασμό της στιβάδας διάχυσης με ιόντα H^+ από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη. Κατά την ηλεκτροαπόθεση Zn υπό καθεστώς DC παρατηρήθηκε ότι, γενικά, το μέγεθος των κρυσταλλιτών διατηρείται σταθερό στα διάφορα pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού που μελετήθηκαν. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η εν λόγω διεργασία, σε pH 4.5, δε συνδέεται με αυξημένη πυρηνογένεση. Παρόλα αυτά, έχει επιβεβαιωθεί ότι η εφαρμογή ενός παλμού ρεύματος ή δυναμικού αυξάνει την πυρηνογένεση περισσότερο απ' ότι την ανάπτυξη των ήδη σχηματισθέντων κρυσταλλιτών [30]. Με βάση αυτή τη λογική, οι αλλαγές που προκλήθηκαν από την εφαρμογή PDC, μπορούν να ερμηνευθούν στη βάση της θεώρησης ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος αυξάνει περιοδικά την πυρηνογένεση και περιορίζει την ανάπτυξη, με αποτέλεσμα να μην προκύπτουν, πλέον, αποθέματα με προσανατολισμό εξαρτώμενο από το ρυθμό ανάπτυξης. Ακόμα και όταν η απόθεση εξελίσσεται μέσω μίας οιωνεί σταθερής διεργασίας αναγωγής ιόν–προς–ιόν κι επακόλουθης ενσωμάτωσης στο κρυσταλλικό πλέγμα του αναπτυσσόμενου αποθέματος, όπως στην περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης Zn υπό καθεστώς DC, η ανάπτυξη ενός κρυστάλλου μπορεί να διακοπεί (πχ. λόγω προσρόφησης κάποιας ακαθαρσίας που βρισκόταν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό), και η περαιτέρω ανάπτυξη μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με την πυρηνογένεση ενός νέου κρυστάλλου επάνω στον προηγούμενο. Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος, αυτή καθ' αυτή, προκαλεί σοβαρές διαταραχές στη διεργασία της κρυστάλλωσης, καθώς τροποποιεί πλήρως την κινητική της κρυσταλλικής ανάπτυξης και της πυρηνογένεσης. Ως εκ τούτου, είναι εύλογο να

παρατηρούνται μεταβολές στην κρυσταλλογραφική υφή των αποθεμάτων που παράχθηκαν υπό καθεστώς DC και PDC, σε παρόμοιες ηλεκτροχημικές συνθήκες.

Οι Ibl et al. [4,12], προκειμένου να εξηγήσουν το γεγονός ότι κατά τη διακοπτόμενη διεργασία της ηλεκτρόλυσης υπό καθεστώς PDC δεν παρατηρείται δευτερογενής ανάπτυξη των ήδη σχηματισμένων κρυσταλλιτών, υποστήριξαν ότι, κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο παλμών, τα θειικά ανιόντα προσροφώνται στην επιφάνεια της καθόδου και καταλαμβάνουν τα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης. Τούτο έχει ως συνέπεια το σύστημα να εξαναγκάζεται να σχηματίζει νέους πυρήνες κατά την εφαρμογή κάθε νέου παλμού. Πράγματι, τα ευμεγέθη θειικά ανιόντα απομακρύνονται περιοδικά και επανεισέρχονται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου εργασίας/διαλύματος, οπότε αναμένεται να επηρεάζουν τη διαδικασία της κρυστάλλωσης. Εν τη απουσία, ωστόσο, οποιασδήποτε πειραματικής επιβεβαίωσης για τη φύση και τη δράση των ανωτέρω παρεμποδιστικών χημικών ειδών, η ενεργειακή ενεργοποίηση, κατά τη διάρκεια κάθε παλμού, των φυσιολογικά παρεμποδιζόμενων κέντρων κρυσταλλικής ανάπτυξης του υποστρώματος αρκεί για να ερμηνευθεί η αυξημένη πυρηνογένεση και η περιορισμένη αναγεννητική ανάπτυξη. Στην πραγματικότητα, μία ακριβής περιγραφή των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα είναι πιο σύνθετη, καθώς η κατανομή του ρεύματος στην περιοχή της καθόδου είναι διαφορετική στις περιπτώσεις ηλεκτρόλυσης υπό καθεστώς PDC και DC. Έχει αποδειχθεί [31], ότι όταν το εφαρμοζόμενο πλάτος πυκνότητας ρεύματος είναι κλάσμα της οριακής της τιμής, όπως συμβαίνει στη μελετώμενη περίπτωση, η κατανομή του ρεύματος στην περιοχή της καθόδου δεν είναι ομοιόμορφη, λόγω της ανομοιόμορφης ωμικής πτώσης τάσης στην περιοχή του διαλύματος που γειτνιάζει με την κάθοδο. Η διαφοροποίηση του ρεύματος σε σχέση με την ακτινική διάσταση του ηλεκτροδίου εισάγει μία επιπλέον διαταραχή, η οποία τείνει να ελαττώσει την ομοιογένεια του αποθέματος, τόσο όσον αφορά το πάχος, όσο και την επιφανειακή πυκνότητα κρυσταλλιτών στα διάφορα σημεία του. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή αφορούν μεσοσταθμισμένες ιδιότητες των αποθεμάτων επί ολόκληρης της επιφάνειάς τους.

Σε συγκεκριμένα σημεία των διαγραμμάτων προσανατολισμών των Σχ. 4.11–4.13 παρατίθενται και οι μικρογραφίες SEM των αντίστοιχων δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, στα Σχ. 4.11.a,c και 4.13.d διακρίνεται μία κατασκευή από επίπεδους κρυσταλλίτες Zn, οι οποίοι είναι διευθετημένοι στρώμα κατά στρώμα. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι σύνηθες για αποθέματα με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), αλλά παρατηρείται, επίσης, και στους επικλινείς σχηματισμούς πυραμιδικών στρωμάτων. Μία σαφής διάκριση μεταξύ δειγμάτων διαφορετικής υφής, η οποία να βασίζεται αποκλειστικά σε μικρογραφίες SEM, δεν είναι δυνατό να υπάρξει, καθώς τα περισσότερα αποθέματα στερούνται ενός εξαιρετικά έντονου προσανατολισμού των κρυσταλλιτών τους ως προς τον κατακόρυφο άξονα. Ακόμα και τα αποθέματα με κρυσταλλογραφική υφή (00.2) περιέχουν κρυσταλλίτες με πρισματικούς προσανατολισμούς, όπως για παράδειγμα αυτούς με προσανατολισμό (10.0) που διακρίνονται καθαρά στη μικρογραφία SEM του Σχ. 4.11.c. Γενικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι από τις διάφορες γωνίες κλίσης των κόκκων ως προς την επιφάνεια του υποστρώματος

διαμορφώνεται η κρυσταλλογραφική υφή του αποθέματος, όπως αυτή προκύπτει από τη μελέτη XRD. Το ποσοστό, όμως, κάθε κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού στο τελικό απόθεμα σχετίζεται με την τιμή του αντίστοιχου RTC.

Τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των επικαλύψεων συνδέονται πολύ στενά με τις ιδιότητές τους. Οι ακριβείς, όμως, μηχανισμοί, μέσω των οποίων επιδρούν στις ιδιότητες αυτές η κρυσταλλογραφική υφή και το μέγεθος των κόκκων των αποθεμάτων, δεν είναι διακριτοί. Έτσι, η έντονη υφή (00.2) είναι ιδανική για καλή πρόσφυση σε βαφή [32] και συνδέεται με τη βέλτιστη αντοχή σε διάβρωση [33], ενώ μία δομή με σχετικά μικρό μέγεθος κόκκων επιδεικνύει σημαντική αύξηση της σκληρότητας [27]. Έχει, επίσης, διαπιστωθεί ότι η κρυσταλλογραφική υφή των αποθεμάτων έχει σημαντική επίδραση σε ιδιότητες που δεν εξαρτώνται ιδιαίτερα από το μέγεθος των κόκκων, όπως για παράδειγμα οι ελαστικές ιδιότητες. Σύμφωνα με τους Ye et al. [34], η ελατότητα και η ολκιμότητα των επικαλύψεων Zn συνδέεται άμεσα με το ποσοστό των κρυσταλλιτών που κείνται σε κεκλιμένες γωνίες ως προς τα επίπεδα βάσης (00.2). Το άθροισμα των RTC όλων των επιπέδων που ικανοποιούν το σχετικό περιορισμό για τη γωνία κλίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την ικανότητα της επικάλυψης προς διάπλαση (*available deformability*). Εναλλακτικά, το άθροισμα των RTC των επιπέδων (00.2), (10.0), (11.0) και (21.0) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για τη μη ικανότητα της επικάλυψης προς διάπλαση (*nonavailable deformability*).

4.3.3.2 Μέγεθος κρυσταλλιτών

Τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε j_p = 10 A dm^{-2}, αλλά κυρίως 20 A dm^{-2}, είναι ομοιόμορφα συμπαγή και μακροσκοπικά λεία. Ο προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των μεμονωμένων κόκκων Zn, όπως εμφανίζονται στις μικρογραφίες SEM των αποθεμάτων, θα μπορούσε να οδηγήσει στην καταγραφή της γενικής τάσης που διέπει τη σχέση του μεγέθους των κόκκων Zn με το πλάτος της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος. Η σύγκριση θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί, τουλάχιστον, μεταξύ των αποθεμάτων που παρασκευάσθηκαν σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος (2 A dm^{-2}, Σχ. 4.11), υπό καθεστώς PDC, και αυτών που παρασκευάσθηκαν σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος (Σχ. 4.12, 4.13). Μία πιο έγκυρη σύγκριση θα μπορούσε να γίνει με βάση τα χαρακτηριστικά των γραμμών περίθλασης των αντίστοιχων δειγμάτων, καθώς η διεύρυνση κάποιας κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της (*FWHM*; *Full Width at Half Maximum*) συσχετίζεται με το μέγεθος των κρυσταλλιτών μέσω της εξίσωσης Scherrer [35]:

$$d = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta}, \tag{4.20}$$

όπου d το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών ως προς διεύθυνση κάθετη σε συγκεκριμένα επίπεδα περίθλασης, θ η γωνία περίθλασης, B το εύρος της συγκεκριμένης κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της (εκφρασμένο σε rad), και λ το μήκος κύματος των ακτίνων X (1.5406 Å για ακτινοβολία CuKa).

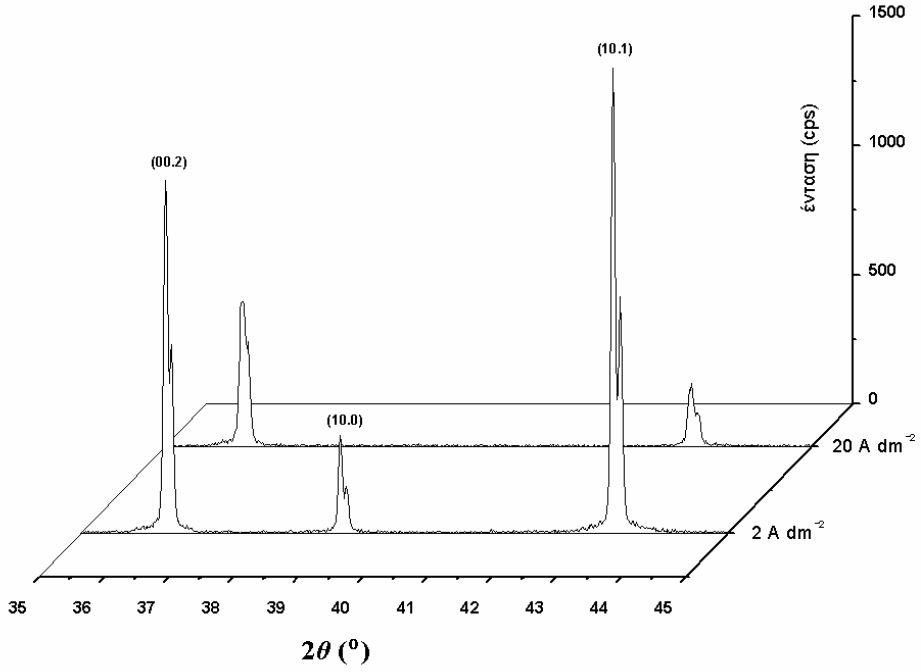
Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης έγινε μία διόρθωση της σχέσης 4.20, ώστε να μπορεί να αντιμετωπιστεί το ενδεχόμενο διεύρυνσης των κορυφών περίθλασης που να οφείλεται στο

όργανο φασματομετρίας XRD. Για το λόγο αυτό, λήφθηκαν υπόψη τα δεδομένα περίθλασης πρότυπης σκόνης Mo (υλικό αναφοράς) με κρυσταλλίτες επαρκώς μεγάλου μεγέθους (μέσης διαμέτρου 10 μm), ώστε να ελαχιστοποιείται η διεύρυνση των κορυφών περίθλασης λόγω του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Έτσι, το εύρος μίας συγκεκριμένης κορυφής περίθλασης του Zn στο ήμισυ του ύψους της (εκφρασμένο σε rad), υπολογίσθηκε από την ακόλουθη σχέση:

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2, \tag{4.21}$$

όπου B_M το εύρος της συγκεκριμένης κορυφής περίθλασης του εξεταζόμενου αποθέματος στο ήμισυ της μέγιστης έντασής της (εκφρασμένο σε rad), και B_S το εύρος της πλέον κατάλληλης εκ των κορυφών περίθλασης (110), (211) και (222) της πρότυπης σκόνης Mo στο ήμισυ του ύψους τους (εκφρασμένο σε rad). Αυτές οι κορυφές περίθλασης του υλικού αναφοράς είναι κατάλληλες για να συνεκτιμηθούν με τις κορυφές περίθλασης του Zn που εξετάσθηκαν, διότι οι γωνίες περίθλασής τους (20.25°, 36.83° και 57.98°) είναι παραπλήσιες των αντίστοιχων γωνιών που σχετίζονται με τις κορυφές του Zn.

Η όλη θεώρηση, που αναπτύσσεται στη συνέχεια, προϋποθέτει ότι τα εξεταζόμενα δείγματα είναι επαρκώς ομογενή, έτσι ώστε η διεύρυνση των κορυφών περίθλασης να αποτελεί στατιστικό χαρακτηριστικό τους, και να μην οφείλεται στην ύπαρξη μερικών μόνο κρυσταλλιτών μικρού μεγέθους. Επιπρόσθετα, η διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης, η οποία οφείλεται στις εσωτερικές τάσεις που αναπτύσσονται στο απόθεμα, παραβλέπεται ένεκα της ταχύτατης επανακρυστάλλωσης που θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα κατά την παρασκευή επικαλύψεων Zn από όξινα θειικά λουτρά χωρίς χημικές ουσίες που δρουν ως παρεμποδιστές [36]. Δεδομένου ότι με την εξίσωση Scherrer υπολογίζεται το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών στην κάθετη διάσταση ως προς συγκεκριμένα επίπεδα περίθλασης, οι υπολογισμοί, για κάθε δείγμα, έγιναν για τις περιθλάσεις των επιπέδων βάσης (00.2), των πρισματικών επιπέδων (10.0) και (11.0) και των πυραμιδικών επιπέδων (10.1), (10.2), (10.3) και (10.5), με σκοπό να εκτιμηθεί επιτυχώς το μέγεθος των κρυσταλλιτών Zn διαφόρων σχημάτων. Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων κατέδειξε ότι η μέση τιμή του μεγέθους κόκκων Zn μειώνεται καθώς αυξάνεται η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης. Στην περίπτωση των αποθεμάτων που παρασκευάσθηκαν υπό καθεστώς PDC, με πλάτος πυκνότητας ρεύματος 2 και 10 A dm^{-2}, προέκυψαν κρύσταλλοι με διαστάσεις σαφώς μεγαλύτερες του 1 μm (στο όριο της εφαρμοζόμενης τεχνικής υπολογισμού), και μάλλον στην περιοχή μεταξύ 5–10 μm. Για j_p = 20 A dm^{-2}, οι διαστάσεις των κρυσταλλιτών Zn μειώθηκαν στα 100–200 nm, κατά μήκος τουλάχιστον μίας, αλλά συνήθως για τις περισσότερες διευθύνσεις που εξετάσθηκαν, για κάθε μεμονωμένο δείγμα. Η τάση αυτή μπορεί, επίσης, να συσχετισθεί και με το πόσο ευδιάκριτος είναι ο διαχωρισμός των συνιστωσών Ka_1 και Ka_2 της ακτινοβολίας Cu στα διαγράμματα περίθλασης. Έτσι, στο Σχ. 4.14, διακρίνονται οι σαφώς διπλές κορυφές περίθλασης (00.2) και (10.1) του αποθέματος που παρασκευάσθηκε σε j_p = 2 A dm^{-2}, οι οποίες προέρχονται από κρυσταλλίτες σχετικά μεγάλου μεγέθους. Οι αντίστοιχες κορυφές του αποθέματος που παρασκευάσθηκε σε j_p = 20 A dm^{-2} δεν είναι τόσο ευδιάκριτα διαχωρισμένες, καθώς προέρχονται από κρυσταλλίτες μικρότερου μεγέθους.

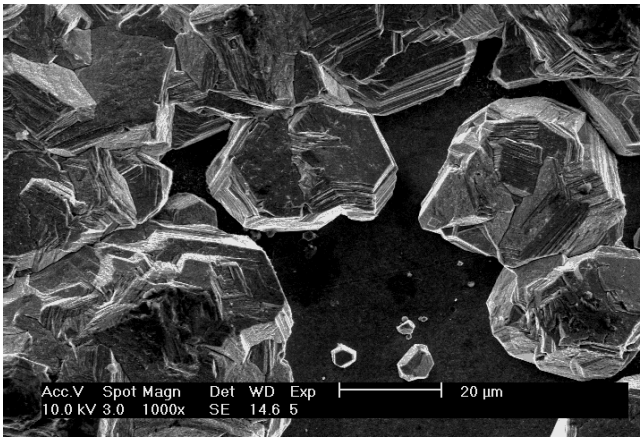


Σχήμα 4.14 Διαγράμματα XRD (2θ: 35–45°) αποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 4.5 υπό καθεστώς PDC, με πλάτος πυκνότητας ρεύματος 2 και 20 A dm^{-2} (0.01 Hz, 90%).

Στην ηλεκτροαπόθεση Zn υπό καθεστώς PDC με j_p = 2 A dm^{-2}, η περιορισμένη διαθέσιμη ελεύθερη ενέργεια για πυρηνογένεση έχει ως συνέπεια τα παραγόμενα αποθέματα να αποτελούνται από μερικές αναπτυσσόμενες νησίδες (Σχ. 4.15), σε αντίθεση με αυτά που παράχθηκαν σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος, για το ίδιο, όμως, ηλεκτροχημικό φορτίο. Αυτές οι νησίδες έχουν προκύψει από τη δημιουργία πυρήνων σε ενεργά κέντρα του υποστρώματος, όπου η τοπική πυκνότητα ρεύματος είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να υπερνικά οποιαδήποτε παρεμπόδιση (βλ. και [12]). Με αύξηση του χρόνου απόθεσης, η επιγενόμενη ανάπτυξη του αποθέματος ή/και η βαθμιαία δευτερογενής πυρηνογένεση έχουν ως αποτέλεσμα την πλήρωση των κενών μέχρι να συνενωθούν οι γειτονικοί κρύσταλλοι και να δημιουργηθεί ένα συμπαγές απόθεμα (Σχ. 4.11.a,b,c).

Σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος (10 και 20 A dm^{-2}), η αύξηση της διαθέσιμης ελεύθερης ενέργειας επιτρέπει τον ακαριαίο σχηματισμό πολυάριθμων πυρήνων σε ολόκληρη την επιφάνεια της καθόδου (βλ. και [13]). Το δυναμικό, όμως, για την ανάπτυξή τους είναι περιορισμένο, καθώς η ύπαρξη μεγάλου πλήθους πυρήνων καθιστά αναπόφευκτη την αυξημένη επικάλυψη μεταξύ τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, να παρασκευάζονται, γενικά, επικαλύψεις με κόκκους μικρότερου μεγέθους, οι οποίοι, τελικά, συγκροτούν πιο συμπαγή και μακροσκοπικά λεία αποθέματα (Σχ. 4.12.a και 4.13.a). Γενικά, η μεταβολή του μεγέθους των κόκκων συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος παρουσιάζει την ίδια τάση, τόσο στην περίπτωση ηλεκτροαπόθεσης υπό καθεστώς DC, όσο και υπό καθεστώς PDC. Ωστόσο, το παλμικό ρεύμα σχετίζεται με μικρότερο απόλυτο μέγεθος κρυσταλλιτών

(βλ. §4.3.2.1), λόγω του μεγαλύτερου επιτρεπτού περιθωρίου μεταβολής της επιφανειακής ενέργειας των αποθεμάτων.



Σχήμα 4.15 Μικρογραφία SEM αποθέματος Zn που παρασκευάσθηκε σε λουτρό με pH 4.5 υπό καθεστώς PDC, με j_p = 2 A dm^{-2} (0.01 Hz, 90%). Πρόκειται για μικρογραφία SEM του ίδιου αποθέματος με αυτό του Σχ. 4.11.c, αλλά σε μικρότερη μεγέθυνση.

4.3.3.3 Επιφανειακή τραχύτητα

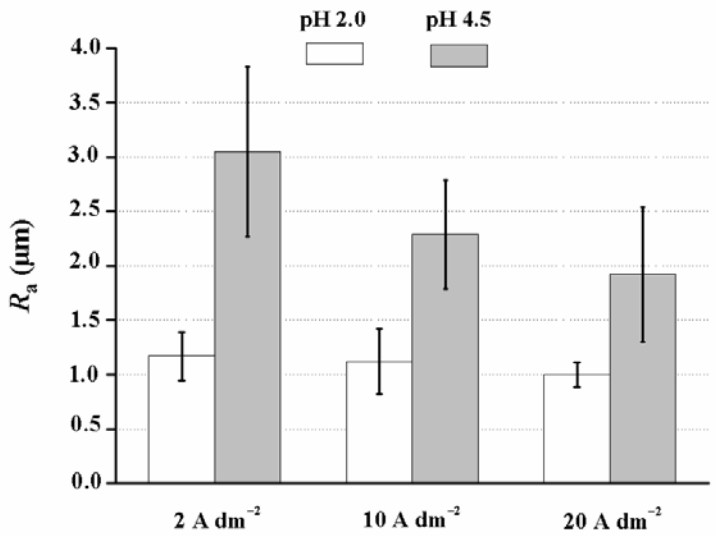
Η επιφανειακή τραχύτητα των αποθεμάτων Zn, που παρασκευάσθηκαν υπό καθεστώς PDC σε λουτρό με pH 4.5, παρατηρήθηκε ότι μειώνεται καθώς αυξάνεται το πλάτος πυκνότητας ρεύματος. Έτσι, για j_p = 2 A dm^{-2} μετρήθηκε R_a = 3.05 ± 0.78 μm, για j_p = 10 A dm^{-2} βρέθηκε R_a = 2.29 ± 0.50 μm και για j_p = 20 A dm^{-2} η R_a ήταν 1.92 ± 0.62 μm. Δεν παρατηρήθηκε κάποια εμφανής τάση που να διέπει τη μεταβολή τής επιφανειακής τραχύτητας συναρτήσει της συχνότητας του εφαρμοζόμενου παλμού και της τιμής της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης.

Θα πρέπει, τέλος, να σημειωθεί ότι οι τιμές επιφανειακής τραχύτητας των αποθεμάτων που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 4.5 είναι σαφώς μεγαλύτερες από αυτές των αντίστοιχων αποθεμάτων που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0 (Σχ. 4.16).

4.3.3.4 Συμπεράσματα

Παρασκευάσθηκαν ηλεκτροαποθέματα Zn σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα, από όξινο (pH 4.5) λουτρό θειικών–χλωροβορικών ιόντων, με εφαρμογή PDC πλάτους πυκνότητας ρεύματος 2, 10 και 20 A dm^{-2}. Πραγματοποιήθηκε κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των εν λόγω αποθεμάτων και μελετήθηκε η μικροδομική τους υφή και μορφολογία συναρτήσει των παραμέτρων της ηλεκτροαπόθεσης. Τα αποθέματα εμφάνισαν, κατά κύριο λόγο, κρυσταλλογραφική υφή (00.2), αλλά και πυραμιδική (10.X) (X = 3, 4, 5), ανάλογα με την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος, τη συχνότητα παλμού και την τιμή της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα,

καταστρώθηκαν διαγράμματα κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών για τα διάφορα πλάτη πυκνοτήτων ρεύματος.



Σχήμα 4.16 Συγκριτικό ιστόγραμμα για την επιφανειακή τραχύτητα των αποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν υπό καθεστώς PDC, σε λουτρό με pH 2.0 και 4.5, με πλάτος πυκνότητας ρεύματος 2, 10 και 20 A dm^{-2}.

Το βασικό συμπέρασμα της παρούσας μελέτης είναι ότι η εφαρμογή της τεχνικής της παλμικής ηλεκτρόλυσης έχει ως αποτέλεσμα την εξομάλυνση των συνεπειών της εφαρμογής συνεχούς ρεύματος απόθεσης και την αποκατάσταση της τυπικής κρυσταλλογραφικής υφής (00.2), καθώς:

(α) εξαλείφεται η δευτερογενής (αυτογενής) παρεμπόδιση που προκαλείται από το σχηματισμό υδροξειδίων/οξειδίων του μετάλλου στην καθοδική επιφάνεια,

(β) ενεργοποιούνται τα παρεμποδισμένα κέντρα πυρηνογένεσης, και

(γ) παρακωλύεται η ανάπτυξη των ολοένα δημιουργούμενων νέων πυρήνων κρυστάλλωσης.

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος οδήγησε σε δραστική μείωση του μεγέθους των κόκκων, ειδικά στην περίπτωση ενδιάμεσων πυκνοτήτων ρεύματος απόθεσης (20 A dm^{-2}), καθιστώντας εφικτή την παρασκευή συμπαγών αποθεμάτων με ομοιόμορφη κρυσταλλογραφική υφή (00.2).

Η επιφανειακή τραχύτητα των παραγόμενων ηλεκτροαποθεμάτων Zn μειώθηκε με την αύξηση του πλάτους πυκνότητας ρεύματος, ενώ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις με τη μεταβολή της συχνότητας του εφαρμοζόμενου παλμού και της τιμής της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης.

Βιβλιογραφία

1. N.V. Mandich, Met. Finish. 100 (2002) 359–364.
2. N. Ibl, Surf. Technol. 10 (1980) 81–104.
3. J.Cl. Puippe, N. Ibl, J. Appl. Electrochem. 10 (1980) 775–784.
4. N. Ibl, J.Cl. Puippe, H. Angerer, Surf. Technol. 6 (1978) 287–300.
5. D. Landolt, A. Marlot, Surf. Coat. Technol. 169–170 (2003) 8–13.
6. S. Arouete, K.F. Blurton, H.G. Oswin, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 166–169.
7. A.R. Despic, K.I. Popov, J. Appl. Electrochem. 1 (1971) 275–278.
8. M.V. Simičić, K.I. Popov, N.V. Krstajić, J. Electroanal. Chem. 484 (2000) 18–23.
9. R. Ramanauskas, L. Gudavičiūtė, R. Juškėnas, O. Ščit, Electrochim. Acta 53 (2007) 1801–1810.
10. M.S. Chandrasekar, Shanmugasigamani, M. Pushpavanam, Mater. Chem. Phys. 124 (2010) 516–528.
11. W.E.G. Hansal, S. Roy, Pulse Plating, Leuze Verlag, Bad Saulgau, 2012, p.287.
12. J.Cl. Puippe, N. Ibl, Plat. Surf. Finish. 67 (1980) 68–72.
13. Kh. Saber, C.C. Koch, P.S. Fedkiw, Mater. Sci. Eng. A341 (2003) 174–181.
14. Kh.M.S. Youssef, C.C. Koch, P.S. Fedkiw, Corros. Sci. 46 (2004) 51–64.
15. Kh.M.S. Youssef, C.C. Koch, P.S. Fedkiw, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C103–C111.
16. M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade, P. Berçot, Corros. Sci. 51 (2009) 690–698.
17. A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, Electrochim. Acta 51 (2006) 1342–1350.
18. M.C. Li, L.L. Jiang, W.Q. Zhang, Y.H. Qian, S.Z. Luo, J.N. Shen, J. Solid State Electrochem. 11 (2007) 549–553.
19. D.L. Wang, Y.Q. Wu, X.Y. Zhong, W.Q. Zhang, M.C. Li, J.N. Shen, Russ. J. Electrochem. 45 (2009) 291–295.
20. M.C. Li, L.L. Jiang, W.Q. Zhang, Y.H. Qian, S.Z. Luo, J.N. Shen, J. Solid State Electrochem. 11 (2007) 1319–1325.
21. K.M. Youssef, C.C. Koch, P.S. Fedkiw, Electrochim. Acta 54 (2008) 677–683.
22. N.P. Wasekar, A. Jyothirmayi, N. Hebalkar, G. Sundararajan, Surf. Coat. Technol. 272 (2015) 373–379.
23. J.H. Lindsay, R.F. Paluch, H.D. Nine, V.R. Miller, T.J. O'Keefe, Plat. Surf. Finish. 76 (1989) 62–69.
24. I. Zouari, F. Lapicque, Electrochim. Acta 37 (1992) 439–446.
25. R. Winand, Electrochim. Acta 39 (1994) 1091–1105.
26. R. Winand, in: I.H. Warren, Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition, Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 54.
27. Y.B. Yim, W.S. Hwang, S.K. Hwang, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2604–2611.
28. R. Sato, J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 206–211.

29. V. Velinov, E. Bełtowska–Lehman, A. Riesenkampf, Surf. Coat. Technol. 29 (1986) 77–85.
30. M.Y. Abyaneh, J. Electroanal. Chem. 530 (2002) 82–88.
31. H.H. Wan, H.Y. Cheh, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 643–650.
32. D.K. Kim, H. Leidheiser, Metall. Trans. B 9 (1978) 581–593.
33. H. Park, J.A. Szpunar, Corros. Sci. 40 (1998) 525–545.
34. X. Ye, J.P. Celis, M. De Bonte, J.R. Roos, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2698–2708.
35. B.E. Warren, X–Ray Diffraction, Dover Publications, New York, 1990, pp. 251–262.
36. I. Tomov, Chr. Cvetkova, V. Velinov, A. Riesenkampf, B. Pawlik, J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 377–382.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΗΤΡΑΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

5.1 Εισαγωγή στα Σύνθετα Υλικά Μεταλλικής Μήτρας (MMC)

Ο όρος «σύνθετος» αναφέρεται, γενικά, σε αυτόν που αποτελείται από δύο ή περισσότερα επιμέρους τμήματα ή στοιχεία, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σε ενιαίο σύνολο. Έτσι, κι ένα υλικό που αποτελείται από δύο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά ή φάσεις, μπορεί να θεωρηθεί σύνθετο. Πιο ειδικά, ως σύνθετα υλικά (*composite material*) χαρακτηρίζονται εκείνα τα οποία προκύπτουν από το συνδυασμό δύο ή περισσοτέρων διαφορετικών υλικών, με τέτοιο τρόπο ώστε να παραμένουν διακριτά σε μεσο- και μακροσκοπικό επίπεδο, στην τελική δομή. Τα σύνθετα υλικά σχεδιάζονται έτσι ώστε οι φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητές τους, να είναι βελτιωμένες σε σχέση με εκείνες των επιμέρους συστατικών τους.

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται, γενικά, από δύο φάσεις:

- τη μήτρα (*matrix*), η οποία είναι ένα μεταλλικό, πολυμερές ή κεραμικό υλικό, που λειτουργεί ως το μέσο σύνδεσης για την ενσωμάτωση άλλων υλικών, και
- το συστατικό ενίσχυσης (*reinforcing constituent*), το οποίο μπορεί να είναι ένα διαφορετικό μέταλλο ή κεραμικό ή μία οργανική/πολυμερής ένωση, σε μορφή ινών (*fibrous composite*), στρωμάτων (*laminated composite*) ή κόνεων (*particulate composite*), και το οποίο προσδίδει στο τελικό υλικό τις βελτιωμένες μηχανικές, κυρίως, ιδιότητες (πχ. σκληρότητα, αντοχή σε τριβή ή διάβρωση).

Η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας (*metal matrix composite; MMC*) προέκυψε από την απαίτηση για υλικά ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (*polymer matrix composite; PMC*) είναι σχετικά χαμηλή (~300 °C), ενώ οι ανθρακούχες μήτρες οξειδώνονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 500 °C.

Τα MMC παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα συγκρινόμενα με τα PMC, τα οποία συνοψίζονται στα εξής:

- μεγαλύτερη ολκιμότητα και καλύτερες μηχανικές αντοχές, ιδιαίτερα σε καταπονήσεις που ασκούνται σε διευθύνσεις διαφορετικές από αυτές του προσανατολισμού του ενισχυτικού υλικού,
- αύξηση του μέτρου ελαστικότητας του σύνθετου υλικού,
- αύξηση της αντοχής του σύνθετου υλικού στην προσβολή και στη διάβρωση από τους διάφορους διαλύτες και διεύρυνση των θερμοκρασιακών ορίων χρήσης του,
- βελτίωση της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας του σύνθετου υλικού, και
- καλύτερη συμπεριφορά σε διεργασίες συγκολλήσεων.

Εντούτοις, τα MMC παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα σε σύγκριση με τα PMC:

- μεγαλύτερη πυκνότητα κι επομένως μεγαλύτερο βάρος του τελικού υλικού,

- δημιουργία εύθραυστων μεσομεταλλικών ενώσεων στη διεπιφάνεια μετάλλου–ίνας, οι οποίες συμβάλλουν στην αποκόλληση ινών από τη μήτρα, με αποτέλεσμα τη μικρορωγμάτωση και τη θραύση των ινών,
- πιθανή διάλυση, σε υψηλές θερμοκρασίες, ινών στη μήτρα,
- ασυνέχεια της καμπύλης εφελκυσμού των σύνθετων υλικών στο όριο διαρροής της μήτρας, και
- πιο δύσκολες και μεγαλύτερου κόστους τεχνολογίες παραγωγής.

Διαδεδομένα συστήματα σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας είναι τα ενισχυμένα με ίνες μεγάλου μήκους (πχ. γραφίτης σε Al ή Mg, B σε Al), τα οποία αναπτύχθηκαν για αεροδιαστημικές κι εμπορικές εφαρμογές και τα ενισχυμένα με ίνες μικρού μήκους ή με σωματίδια (πχ. SiC ή γραφίτης σε Al), τα οποία κρίθηκαν κατάλληλα για μεγάλο εύρος εφαρμογών, λόγω των ισοτροπικών και των εξαιρετικών θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους. Τα υλικά αυτά έχουν παραχθεί με διάφορες μεθόδους, μεταξύ των οποίων συγκαταλέγονται η συγκόλληση με διάχυση υπό υψηλή πίεση, η χύτευση και η κονιομεταλλουργία.

Τα MMC βρίσκονται, κατά κύριο λόγο, σε στάδιο έρευνας και ανάπτυξης, καθώς θα πρέπει να επιλυθούν ζητήματα που σχετίζονται με την ευκολία κατασκευής, τη μετάβαση από την εργαστηριακή στην ημιβιομηχανική ή/και βιομηχανική κλίμακα και το κόστος. Μία τεχνική που θα μπορούσε να ανταποκριθεί με επιτυχία στις απαιτήσεις των παραπάνω προκλήσεων είναι η ηλεκτροχημική απόθεση, η οποία, με τις διάφορες παραλλαγές της, έχει χρησιμοποιηθεί επωφελώς για την παρασκευή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων ενισχυμένων με ίνες ή αδρανή σωματίδια μεγέθους μικρότερου από μερικά μm. Πρόκειται για μία απλή διεργασία με χαμηλό κόστος, η οποία αποτελεί μία ανταγωνιστική εναλλακτική τεχνική στις ήδη εφαρμοζόμενες διαδικασίες υψηλών θερμοκρασιών. Η ενσωμάτωση ινών με υψηλή αντοχή, όπως το βόριο, σε μήτρες Cu, Ni ή Al, με ηλεκτρόλυση, οδήγησε στην παρασκευή σύνθετων υλικών με υψηλή αντοχή και ακαμψία [1]. Επιπρόσθετα, η ηλεκτρολυτική συναπόθεση κεραμικών σωματιδίων, όπως καρβιδίων (SiC, WC), οξειδίων (SiO_2, ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3) και νιτριδίων (Si_3N_4), με μέταλλα των ομάδων 8–12 του Περιοδικού Πίνακα, είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή σύνθετων υλικών υψηλών προδιαγραφών, όσον αφορά την αντοχή τους σε τριβή και διάβρωση, καθώς και σύνθετων υλικών με λιπαντικές ιδιότητες [2–3].

5.1.1 Παρασκευή MMC με Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση

Η πρώτη εφαρμογή της ηλεκτρολυτικής παρασκευής σύνθετων υλικών χρονολογείται στις αρχές του προηγούμενου αιώνα, όταν σωματίδια άμμου ενσωματώθηκαν σε μήτρα Ni, με αποτέλεσμα την παραγωγή αντιολισθητικών επικαλύψεων που χρησιμοποιήθηκαν στα σκαλοπάτια των πλοίων. Το 1928, οι Fink και Prince διερεύνησαν τη δυνατότητα ηλεκτρολυτικής παραγωγής αυτολιπαινόμενων σύνθετων επικαλύψεων γραφίτη σε Cu, με

σκοπό τη χρησιμοποίησή τους στις μηχανές των αυτοκινήτων. Έκτοτε, ελάχιστες αναφορές συναντώνται στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με την ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας, μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του ’60, οπότε και η αυξημένη ζήτηση για υλικά με επακριβώς ορισμένες ιδιότητες έδωσε νέα πνοή στην εν λόγω τεχνική. Κατά τις δεκαετίες του ’70 και του ’80 οι έρευνες εστιάσθηκαν στην παραγωγή επικαλύψεων με βελτιωμένες μηχανικές, αντιδιαβρωτικές και τριβολογικές ιδιότητες. Όταν έγιναν γνωστές και οι προηγμένες φυσικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών, κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του ’90, άρχισε η διερεύνηση της εφαρμογής σύνθετων υλικών σε νέα ερευνητικά πεδία, όπως η ηλεκτροκατάλυση, τα φωτοενεργά υλικά και η αποθήκευση ενέργειας [4].

Κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση (*electrolytic codeposition*), αδρανή, υπό την έννοια ότι δε διαλύονται στο λουτρό ούτε αντιδρούν με τα συστατικά του, σωματίδια προστίθενται σκοπίμως στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, με σκοπό την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας. Στην περίπτωση αυτή, το μέταλλο διασφαλίζει την πρόσφυση στο υπόστρωμα, ενώ τα σωματίδια αποτελούν το μέσο ενίσχυσης. Η χρήση διαφόρων τύπων σωματιδίων με μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων, σε συνδυασμό με το μεγάλο πλήθος μετάλλων που μπορούν να αποτεθούν ηλεκτροχημικά, οδήγησε στην παραγωγή ΜΜC με βελτιωμένες φυσικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες. Η σχετική έρευνα εστιάζεται, κυρίως, στην παρασκευή σύνθετων υλικών με αυξημένη σκληρότητα, βελτιωμένη αντοχή στη φθορά από τριβή και αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση.

Το μέγεθος που καθορίζει την αποτελεσματικότητα της διεργασίας της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης είναι το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Οι παράμετροι που επηρεάζουν, άμεσα ή έμμεσα, το εν λόγω μέγεθος ταξινομούνται στις εξής βασικές κατηγορίες [5]:

- χαρακτηριστικά των σωματιδίων (υλικό, μέγεθος, σχήμα),
- σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού (συστατικά, pH, πρόσθετα), και
- συνθήκες συναπόθεσης (συγκέντρωση σωματιδίων, πυκνότητα ρεύματος, συνθήκες ανάδευσης, θερμοκρασία).

5.1.1.1 Χαρακτηριστικά των σωματιδίων

Τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων είναι οι λιγότερο ελεγχόμενες παράμετροι της διεργασίας της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης. Η επιλογή του υλικού από το οποίο αποτελούνται τα σωματίδια περιορίζεται από τις προσδοκώμενες ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Επιπρόσθετα, τίθενται και περιορισμοί ως προς το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, που σχετίζονται με το κατά πόσον διατίθενται στο εμπόριο σωματίδια επιθυμητών διαστάσεων.

Συγκρίσεις μεταξύ σωματιδίων από διαφορετικά υλικά δεν είναι δυνατές, αλλά είναι σαφές ότι οι διαφορές στη σύσταση της επιφάνειας των σωματιδίων επιδρούν στο ποσοστό ενσωμάτωσης. Αυτό οφείλεται στις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα σωματίδια, τον ηλεκτρολύτη και την επιφάνεια του μετάλλου. Τα ιόντα του ηλεκτρολύτη προσροφώνται φυσικά και χημικά στα σωματίδια. Αυτή η προσρόφηση, σε συνδυασμό με την αρχική

σύσταση της επιφάνειας των σωματιδίων, καθορίζει το επιφανειακό φορτίο τους, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας διπλοστιβάδας από ιόντα του ηλεκτρολύτη γύρω από το σωματίδιο. Οι διάφορες επιφάνειες στους ηλεκτρολύτες αλληλεπιδρούν μέσω της ανταγωνιστικής δράσης ελκτικών και απωστικών δυνάμεων. Έτσι, η επικάλυψη διπλοστιβάδων έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ηλεκτροωσμωτικής δύναμης (*electroosmotic force*), η οποία είναι απωστική για επιφάνειες με ομόσημο φορτίο κι ελκτική για επιφάνειες με ετερόσημο φορτίο. Επιπρόσθετα, στα ηλεκτρολυτικά λουτρά, το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο ασκεί μία ηλεκτροφορητική δύναμη (*electrophoretic force*) στη διπλοστιβάδα των σωματιδίων. Στη βάση των ανωτέρω συλλογισμών, είχε υποστηριχθεί παλαιότερα η άποψη ότι θετικά φορτισμένα σωματίδια μπορούσαν να συναποτεθούν πιο εύκολα με κάποιο μέταλλο, διότι έλκονταν από την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο. Η άποψη αυτή καταρρίφθηκε αργότερα, καθώς αποδείχθηκε πειραματικά ότι το υλικό των σωματιδίων επηρεάζει το ποσοστό ενσωμάτωσής τους μέσω της σύστασης της επιφάνειας των σωματιδίων, αλλά το εν λόγω ποσοστό δεν καθορίζεται από το φορτίο των σωματιδίων. Υπάρχουν κι άλλες δυνάμεις, όπως οι δυνάμεις London–Van der Waals και η δύναμη ενυδάτωσης (*hydration force*), οι οποίες υπερισχύουν και είναι υπεύθυνες για την επίδραση του υλικού των σωματιδίων στο ποσοστό συναπόθεσης. Επιπρόσθετα, η πυκνότητα των σωματιδίων παίζει ρόλο στις αλληλεπιδράσεις σωματιδίων–ηλεκτροδίου, λόγω της ασκούμενης βαρυτικής δύναμης.

Όσον αφορά το μέγεθος των σωματιδίων, κυριαρχεί η προφανής άποψη ότι μικρότερα σωματίδια ενσωματώνονται πιο εύκολα στη μεταλλική μήτρα. Υποστηρίζεται, όμως, ότι μεγαλύτερη σημασία έχει η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και όχι το απόλυτο μέγεθός τους.

Θα πρέπει, τέλος, να σημειωθεί ότι η επίδραση του σχήματος των σωματιδίων στο ποσοστό συναπόθεσης δεν έχει μελετηθεί. Εντούτοις, το σχήμα των σωματιδίων επηρεάζει την προσρόφηση των σωματιδίων στην κάθοδο, το πλήθος των ιόντων του ηλεκτρολύτη που προσροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων και τη σταθερότητα του ηλεκτρολυτικού λουτρού, που με τη σειρά τους επιδρούν στη διεργασία της συναπόθεσης [2].

5.1.1.2 Σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού

Η σύσταση και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού καθορίζονται από τις επιθυμητές ιδιότητες του σύνθετου υλικού, καθώς επιτρέπεται να διαφοροποιούνται εντός πολύ συγκεκριμένων ορίων, προκειμένου να διασφαλισθεί η παρασκευή ενός τελικού προϊόντος αποδεκτής ποιότητας.

Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στον ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης. Τούτο συμβαίνει διότι αυξάνεται το πλήθος των ιόντων του μετάλλου που προσροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων, καθώς και το ηλεκτροκινητικό τους δυναμικό, με αποτέλεσμα να εντείνεται η έλξη σωματιδίων–καθόδου και να αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων.

Η συναπόθεση σωματιδίων με τη μεταλλική μήτρα μειώνεται δραστικά σε πολύ όξινα διαλύματα, διότι στην επιφάνεια των σωματιδίων, μαζί με τα μεταλλικά ιόντα, προσροφώνται και τα ιόντα H^+. Έτσι, το pH καθορίζει τη σύσταση της επιφάνειας των σωματιδίων κι επομένως την προσρόφησή τους στο ηλεκτρόδιο. Δεδομένου ότι τα προσροφημένα ιόντα του μετάλλου διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην ενσωμάτωση των σωματιδίων, η ελάττωση των ποσοστών συναπόθεσης σε χαμηλά pH θα μπορούσε να αποδοθεί στην αυξημένη προσρόφηση ιόντων H^+, σε σχέση με τα μεταλλικά ιόντα.

Σε πολλές περιπτώσεις, η προσθήκη τασιενεργών ουσιών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης.

5.1.1.3 Συνθήκες συναπόθεσης

Οι συνθήκες συναπόθεσης είναι οι παράμετροι της διεργασίας που μπορούν να ρυθμίσουν την περιεκτικότητα του τελικού σύνθετου αποθέματος σε σωματίδια εντός των ορίων που έχουν τεθεί από τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων και τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Πρόκειται για τις παραμέτρους της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης που έχουν μελετηθεί εκτενέστερα.

Η συγκέντρωση των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι η πιο προφανής παράμετρος που αναμένεται να ελέγχει το ποσοστό συναπόθεσης. Η περιεκτικότητα του τελικού σύνθετου αποθέματος σε σωματίδια αυξάνεται, αλλά με φθίνοντα ρυθμό, συναρτήσει της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο λουτρό, και προσεγγίζει μία οριακή τιμή για πολύ υψηλές συγκεντρώσεις [5].

Ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων με μέταλλα έχει πραγματοποιηθεί τόσο υπό καθεστώς συνεχούς, όσο και παλμικού ρεύματος, σταθερής ή αντίστροφης φοράς. Στην περίπτωση του συνεχούς ρεύματος, έχει διαπιστωθεί ότι η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος επηρεάζει με διάφορους και αντιφατικούς τρόπους το ποσοστό ενσωμάτωσης της ενισχυτικής φάσης μέσα στη μεταλλική μήτρα. Η περιεκτικότητα του τελικού σύνθετου αποθέματος σε σωματίδια άλλοτε μειώνεται κι άλλοτε αυξάνεται συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, ενώ μερικές φορές εμφανίζονται κάποια τοπικά μέγιστα στις σχετικές καμπύλες. Στην απλούστερη περίπτωση, ο ρυθμός συναπόθεσης των σωματιδίων δεν επηρεάζεται από την πυκνότητα ρεύματος, είτε λόγω περιορισμών στη μεταφορά μάζας των σωματιδίων είτε λόγω αλληλεπιδράσεων σωματιδίων–ηλεκτροδίου, οι οποίες είναι ανεξάρτητες της πυκνότητας ρεύματος. Δεδομένου ότι ο ρυθμός απόθεσης του μετάλλου αυξάνεται με την πυκνότητα ρεύματος, η περιεκτικότητα του τελικού σύνθετου αποθέματος σε σωματίδια μειώνεται συνεχώς. Αντιθέτως, σε άλλες περιπτώσεις, οι αλληλεπιδράσεις σωματιδίων–ηλεκτροδίου εξαρτώνται από την πυκνότητα ρεύματος. Η χρήση παλμικού ρεύματος αντίστροφης φοράς έχει ως αποτέλεσμα την εκλεκτική συναπόθεση σωματιδίων σχετικά μικρού μεγέθους, καθώς η μερική διάλυση της μεταλλικής μήτρας κατά την επιβολή ανοδικού παλμού οδηγεί σε απώλεια σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους από το απόθεμα, ενώ, αντίθετα, τα σωματίδια μικρότερου μεγέθους παραμένουν ενσωματωμένα σε αυτό [3].

Οι συνθήκες ανάδευσης επηρεάζουν το ποσοστό συναπόθεσης με δύο διαφορετικούς τρόπους. Έντονη ανάδευση έχει ως αποτέλεσμα αυξημένη μεταφορά σωματιδίων από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο, κι επομένως υψηλότερο ποσοστό συναπόθεσης. Εντούτοις, πολύ έντονες συνθήκες ανάδευσης είναι πιθανό να αναστείλουν τη συναπόθεση, απομακρύνοντας τα σωματίδια από την κάθοδο, πριν ενσωματωθούν στη μεταλλική μήτρα. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η χρήση περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου προκαλεί διαφορετικές υδροδυναμικές συνθήκες στα διάφορα σημεία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα, μερικές φορές, να παρατηρείται ανομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα.

Η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού παίζει σημαντικό ρόλο στην περιεκτικότητα του τελικού σύνθετου αποθέματος σε σωματίδια, καθώς επηρεάζει διάφορες παραμέτρους της συναπόθεσης, όπως τη σύσταση της επιφάνειας των σωματιδίων, το ιξώδες και την πυκνότητα του ηλεκτρολύτη και το ρυθμό της αντίδρασης αναγωγής των μεταλλικών ιόντων.

5.1.2 Ο Μηχανισμός της Ηλεκτρολυτικής Συναπόθεσης Σωματιδίων με Μέταλλα

Η συστηματική μελέτη της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σωματιδίων μικρομετρικού, κυρίως, μεγέθους με μέταλλα οδήγησε στη διατύπωση αρκετών θεωριών σχετικά με τον πιθανό μηχανισμό εγκλεισμού των σωματιδίων μέσα στη μεταλλική μήτρα. Η διατύπωση ενός μηχανισμού συναπόθεσης βασίζεται σε διάφορες παραμέτρους, όπως ο τύπος του μετάλλου, η φύση των σωματιδίων και η σύσταση του ηλεκτρολύτη. Σε όλες αυτές τις προσεγγίσεις, οι δύο διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι η φυσική διασπορά των σωματιδίων στον ηλεκτρολύτη και η ηλεκτροφορητική μετανάστευσή τους. Στο πλαίσιο αυτών των θεωριών, τα σωματίδια μετακινούνται προς το μέταλλο (όπου και προσροφώνται ή παγιδεύονται μηχανικά) λόγω του υφιστάμενου ηλεκτρικού πεδίου, ή της βαθμίδας συγκέντρωσης, ή εξαναγκασμένης μεταφοράς (συναγωγής). Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων με μέταλλα θα μπορούσε να περιγραφεί ως μία συνολική διεργασία πέντε (5) διαδοχικών σταδίων, τα οποία αποτυπώνονται στο Σχ. 5.1 [3]:

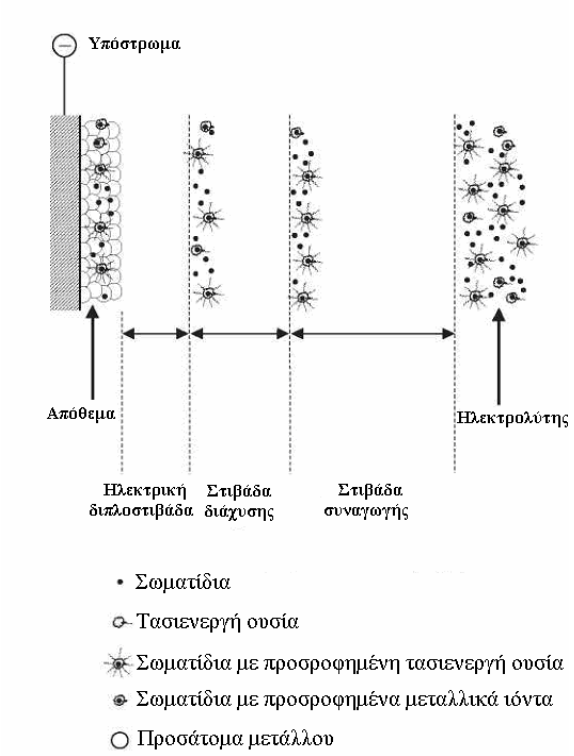
(1) Σχηματισμός ιοντικών νεφών γύρω από τα σωματίδια. Τούτο λαμβάνει χώρα στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη, όπου στα σωματίδια προσροφώνται μόρια της τασιενεργής ουσίας ή/και μεταλλικά ιόντα.

(2) Μεταφορά προς την κάθοδο με συναγωγή (στιβάδα συναγωγής με τυπικό μήκος < 1 mm).

(3) Διάχυση μέσω μίας υδροδυναμικής οριακής στιβάδας.

(4) Διάχυση λόγω βαθμίδας συγκέντρωσης (στιβάδα διάχυσης με τυπική διάσταση μερικών εκατοντάδων μm).

(5) Διέλευση μέσω της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (τυπική διάσταση μερικών nm) και προσρόφηση στην κάθοδο, όπου τα σωματίδια παγιδεύονται στη μεταλλική μήτρα.



Σχήμα 5.1 Σχηματική αναπαράσταση ενός γενικού μηχανισμού συναπόθεσης σωματιδίων με μέταλλα.

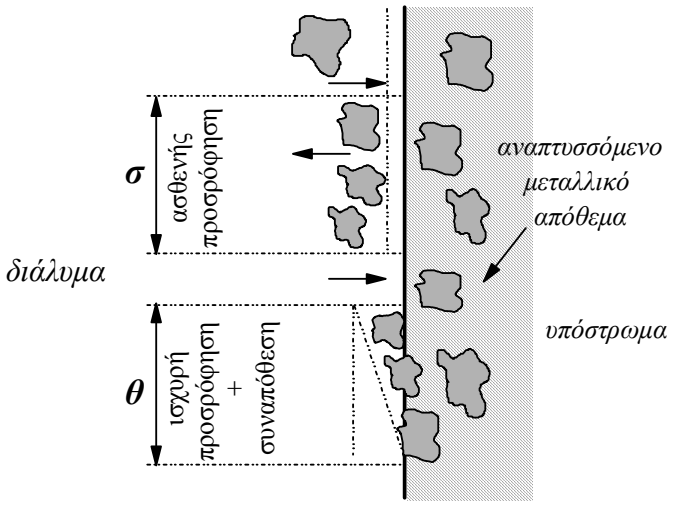
5.1.2.1 Το πρότυπο του Guglielmi

Η πρώτη φορά που περιγράφηκε ενδελεχώς η ηλεκτρολυτική συναπόθεση αδρανών σωματιδίων με μέταλλα ήταν από τον Guglielmi το 1972 [6]. Ο Guglielmi πρότεινε ένα απλό μαθηματικό μοντέλο, σύμφωνα με το οποίο καθίσταται δυνατή η ποσοτική μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των σωματιδίων και της πυκνότητας ρεύματος στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Το πρότυπο του Guglielmi βασίζεται σε ένα μηχανισμό προσρόφησης των σωματιδίων σε δύο στάδια:

1° στάδιο: Τα αδρανή σωματίδια είναι περικυκλωμένα από ένα λεπτό στρώμα μεταλλικών ιόντων και μορίων διαλύτη, το οποίο παρεμποδίζει την αλληλεπίδραση ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και τα σωματίδια. Παρόλα αυτά, τα σωματίδια προσροφώνται φυσικά και ασθενώς στην κάθοδο, ενώ βρίσκονται σε ισορροπία με τα σωματίδια που υπάρχουν στον κύριο όγκο του διαλύματος.

2° στάδιο: Πρόκειται για μία σχετικά αργή διεργασία, όπου τα σωματίδια προσροφώνται ηλεκτροχημικά στην αναπτυσσόμενη μεταλλική φάση και βαθμιαία ενσωματώνονται στη μεταλλική μήτρα. Η επιβολή ηλεκτρικού πεδίου υποβοηθά την απογύμνωση των σωματιδίων από τα ροφημένα χημικά είδη, και οδηγεί στην ισχυρή και αναντίστρεπτη προσρόφησή τους στην κάθοδο.

Ο μηχανισμός που μόλις περιγράφηκε, παριστάνεται σχηματικά στο Σχ. 5.2, όπου τα στάδια της ασθενούς και της ισχυρής προσρόφησης, καθώς και της συναπόθεσης, φαίνονται να εξελίσσονται από την κορυφή προς τη βάση του σχήματος, αλλά στην πραγματικότητα λαμβάνουν χώρα σε ολόκληρη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επιπρόσθετα, η ελάχιστη απόσταση προσέγγισης των ασθενώς προσροφημένων σωματιδίων, η οποία έχει διαστάσεις της τάξης του μεγέθους των μορίων, έχει, εσκεμμένα, παρασταθεί πολύ μεγαλύτερη.



Σχήμα 5.2 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού προσρόφησης σε δύο στάδια, που προτείνει ο Guglielmi, για τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, όπου αναφέρονται τα ποσοστά κάλυψης της επιφάνειας της καθόδου λόγω ασθενούς (σ) και ισχυρής (θ) προσρόφησης.

Η σχέση που συνδέει το κλάσμα όγκου των σωματιδίων στο σύνθετο απόθεμα (α_P) με τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο διάλυμα (C_P) και την εφαρμοζόμενη υπέρταση (η) για την απόθεση του μετάλλου, είναι η εξής:

$$\frac{\alpha_P}{1-\alpha_P} = \frac{nF\rho\upsilon_o}{Mj_o} \cdot e^{(B-A)\eta} \cdot \frac{kC_P}{1+kC_P}, \tag{5.1}$$

όπου nF τα mol e^- ανά mol αποτιθέμενου μετάλλου, M και ρ η σχετική ατομική μάζα και η πυκνότητα του αποτιθέμενου μετάλλου, j_o η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, k μία σταθερά ασθενούς προσρόφησης, ενδεικτική της αλληλεπίδρασης σωματιδίων–ηλεκτροδίου, και υ_o, B και A σταθερές. Τα j_o και A μπορούν να υπολογισθούν με ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, μέσω της απλοποιημένης σχέσης $j = j_o \cdot e^{A\eta}$, ενώ οι σταθερές k, υ_o και B υπολογίζονται εμπειρικά από πειράματα συναπόθεσης.

Στην περίπτωση μικρών κλασμάτων όγκου σωματιδίων, ο παράγοντας $1-\alpha_P$ παραβλέπεται, και η σχέση 5.1 γίνεται:

$$\frac{C_P}{\alpha_P} = \frac{Mj_o}{nF\rho\upsilon_o} \cdot e^{(A-B)\eta} \cdot \left(\frac{1}{k} + C_P\right), \tag{5.2}$$

από την οποία συνάγεται ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ C_P/α_P και C_P. Από την κλίση μίας τέτοιας ευθείας και απλούς μαθηματικούς υπολογισμούς, προκύπτει ότι από τις

τιμές των σταθερών A και B καθορίζεται εάν το κλάσμα όγκου των σωματιδίων στο σύνθετο απόθεμα αυξάνεται ή μειώνεται συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος. Έτσι, όταν ο ρυθμός απόθεσης των σωματιδίων αυξάνεται ταχύτερα από το ρυθμό απόθεσης του μετάλλου, δηλαδή όταν $B > A$, το κλάσμα όγκου των σωματιδίων αυξάνεται συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος. Αντίθετα, όταν $B < A$, το κλάσμα όγκου των σωματιδίων μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος.

Θα πρέπει να τονισθεί ότι στη θεώρηση του Guglielmi δε λαμβάνονται υπόψη, ή συνεκτιμώνται εμπειρικά, βασικές παράμετροι της διεργασίας της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, όπως τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, οι υδροδυναμικές συνθήκες και η σύσταση, το pH και η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

5.1.2.2 Το πρότυπο των Celis et al.

Οι Celis et al., ξεκινώντας από το γεγονός ότι το πρότυπο του Guglielmi αδυνατούσε να ερμηνεύσει κάποια πειραματικά αποτελέσματα ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σωματιδίων Al_2O_3 σε μήτρα Cu, ανέπτυξαν ένα νέο πρότυπο, το οποίο βασίζεται σε δύο θεμελιώδεις παραδοχές [7]:

- τη στιγμή που τα αδρανή σωματίδια προστίθενται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ή κατά τη διάρκεια της προκατεργασίας των αιωρημάτων των σωματιδίων, ορισμένα ιοντικά είδη προσροφώνται γύρω από την επιφάνεια των εν λόγω σωματιδίων, και
- η αναγωγή συγκεκριμένου κλάσματος των προσροφημένων αυτών ιόντων, το οποίο εξαρτάται από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, συνιστά προαπαιτούμενο για την ενσωμάτωση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα.

Σύμφωνα με το πρότυπο των Celis et al., η διαδρομή των σωματιδίων από τον κύριο όγκο του διαλύματος μέχρι την ενεργή θέση της καθόδου, όπου πρόκειται να ενσωματωθούν στη μεταλλική μήτρα, αποτελείται από πέντε διαδοχικά στάδια (βλ. Σχ. 5.3):

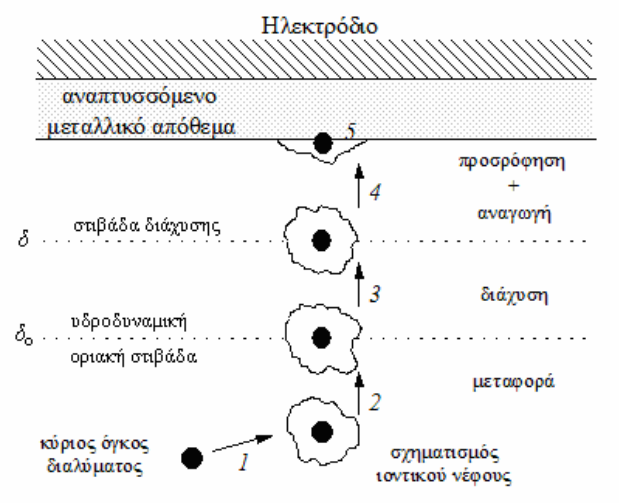
<u>1° στάδιο</u>: Σχηματίζεται γύρω από την επιφάνεια των αδρανών σωματιδίων μία διπλοστιβάδα από προσροφημένα ιοντικά είδη (ιοντικό νέφος).

<u>2° στάδιο</u>: Τα σωματίδια κατευθύνονται, με εξαναγκασμένη μεταφορά, προς την κάθοδο, διαμέσου της υδροδυναμικής οριακής στιβάδας (δ_o).

<u>3° στάδιο</u>: Τα σωματίδια διαχέονται προς την κάθοδο μέσω της διπλοστιβάδας διάχυσης (δ).

<u>4° στάδιο</u>: Τα σωματίδια προσροφώνται στην κάθοδο, διατηρώντας το ιοντικό νέφος που τα περιβάλλει.

5ο στάδιο: Μέρος των προσροφημένων ιοντικών ειδών, καθώς και τα ελεύθερα ιόντα, ανάγονται, με αποτέλεσμα την αναντίστρεπτη ενσωμάτωση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα.



Σχήμα 5.3 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού συναπόθεσης που ανέπτυξαν οι Celis et al., όπου οι αριθμοί 1 έως 5 αντιστοιχούν στα πέντε στάδια που συνθέτουν τη διαδρομή των σωματιδίων από τον κύριο όγκο του διαλύματος μέχρι το σημείο ενσωμάτωσής τους στη μεταλλική μήτρα.

Οι βασικές παραδοχές που έγιναν κατά την ανάπτυξη του εν λόγω προτύπου είναι ότι:

- επικρατούν συνθήκες μόνιμης κατάστασης καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας, δηλαδή δε λαμβάνουν χώρα μεταβολές της συγκέντρωσης, της θερμοκρασίας, της πίεσης και της εφαρμοζόμενης υπέρτασης,
- η επιφάνεια της καθόδου είναι ομοιόμορφα προσβάσιμη τόσο για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, όσο και για τα αδρανή σωματίδια,
- τα σωματίδια διατηρούνται σε ομογενή διασπορά σε όλο τον όγκο του ηλεκτρολυτικού λουτρού, και
- τα προσροφημένα και τα ελεύθερα ιοντικά είδη συμπεριφέρονται κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο κατά τις διεργασίες μεταφοράς και αναγωγής.

Η ποσοτική περιγραφή της διαδικασίας ενσωμάτωσης ενός σωματιδίου σε μία αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα προκύπτει από μία στατιστική προσέγγιση, σύμφωνα με την οποία το κλάσμα μάζας (w_P) των σωματιδίων στο σύνθετο απόθεμα δίνεται από τη σχέση:

$$w_P = \frac{m_P N_P P}{\frac{Mj}{nF} + m_P N_P P}, \tag{5.3}$$

όπου m_P η μάζα ενός σωματιδίου, N_P το πλήθος των σωματιδίων που διαπερνούν τη στιβάδα διάχυσης, με κατεύθυνση προς την επιφάνεια της καθόδου, ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας, P η πιθανότητα που υπάρχει ώστε ένα σωματίδιο που διαπερνά τη στιβάδα

διάχυσης, με κατεύθυνση προς την επιφάνεια της καθόδου, να ενσωματωθεί στη μεταλλική μήτρα και j η εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος.

Εάν θεωρηθεί ότι τα σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα με ακτίνα r, η σχέση 5.3 γίνεται:

$$w_{\mathrm{P}} = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho\right)\cdot\left[N_{\mathrm{ion}}\cdot\frac{C_{\mathrm{P}}^*}{C_{\mathrm{ion}}^*}\cdot\left(\frac{j_{\mathrm{tr}}}{j}\right)^{\alpha}\right]\cdot\left(H\cdot P_{(\mathrm{k/K,j})}\right)}{\frac{Mj}{nF}+\left(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho\right)\cdot\left[N_{\mathrm{ion}}\cdot\frac{C_{\mathrm{P}}^*}{C_{\mathrm{ion}}^*}\cdot\left(\frac{j_{\mathrm{tr}}}{j}\right)^{\alpha}\right]\cdot\left(H\cdot P_{(\mathrm{k/K,j})}\right)}, \tag{5.4}$$

όπου N_{ion} το πλήθος των ιόντων που διαπερνούν τη στιβάδα διάχυσης ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας, C_{P}^* και C_{ion}^* το πλήθος των σωματιδίων και των ιόντων, αντίστοιχα, στον κύριο όγκο του διαλύματος, j_{tr} η πυκνότητα ρεύματος στο σημείο όπου ο έλεγχος της διεργασίας μεταβιβάζεται από την υπέρταση μεταφοράς φορτίου στην υπέρταση συγκέντρωσης, α μία παράμετρος που εκφράζει την αλληλεπίδραση ανάμεσα στα ελεύθερα και τα προσροφημένα ιόντα ανάλογα με την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος (α = 0 όταν η αναγωγή πραγματοποιείται υπό συνθήκες ελέγχου από τη μεταφορά φορτίου και $\alpha \neq 0$ όταν η αναγωγή πραγματοποιείται υπό συνθήκες ελέγχου από τη μεταφορά μάζας), H ένας παράγοντας που σχετίζεται με τις επιβαλλόμενες υδροδυναμικές συνθήκες (H = 1 για την περιοχή στρωτής ροής, H = 0 για συνθήκες τυρβώδους ροής και $0 < H < 1$ για συνθήκες μεταβατικής ροής από στρωτή σε τυρβώδη) και $P_{(\mathrm{k/K,j})}$ η πιθανότητα που υπάρχει ώστε ένα σωματίδιο να ενσωματωθεί στη μεταλλική μήτρα αν αναχθούν k ιόντα επί συνόλου K προσροφημένων ιόντων στο σωματίδιο, σε μία δεδομένη πυκνότητα ρεύματος j.

Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι σύμφωνα με το πρότυπο των Celis et al. είναι αδύνατο να προβλεφθεί το κλάσμα μάζας των σωματιδίων στο σύνθετο απόθεμα κατ' ευθείαν από τις πειραματικές συνθήκες, καθώς τα k, K και α απαιτείται να προσδιορισθούν με προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων στις μαθηματικές εξισώσεις του προτύπου [2].

5.1.2.3 Το πρότυπο των Hwang et al.

Οι Hwang et al. [8], μελετώντας την ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων SiC σε μήτρα Co, διατύπωσαν ένα πρότυπο που αποτελεί βελτίωση αυτού του Guglielmi, και είναι πιο γενικευμένο από αυτό των Celis et al. Σύμφωνα με το πρότυπο των Hwang et al., τα αδρανή σωματίδια μετακινούνται από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς το αναπτυσσόμενο απόθεμα μέσω των ακόλουθων τριών σταδίων:

<u>1° στάδιο</u>: Τα σωματίδια μετακινούνται, αρχικά, με συναγωγή προς την επιφάνεια της καθόδου.

<u>2° στάδιο</u>: Τα σωματίδια, με το προσροφημένο στην επιφάνειά τους ιοντικό νέφος, προσροφώνται ασθενώς στην επιφάνεια της καθόδου.

3ο στάδιο: Τα σωματίδια ενσωματώνονται αναντίστρεπτα στη μεταλλική μήτρα μέσω της αναγωγής τμήματος των προσροφημένων ιόντων.

Η βασική παραδοχή που έγινε κατά την ανάπτυξη του εν λόγω προτύπου είναι ότι η αναγωγή των προσροφημένων στα σωματίδια ιόντων H^+ και Co^{2+} διαφέρει ριζικά από την αναγωγή των αντίστοιχων ελεύθερων ιόντων [2]. Η απόδοση της απόθεσης του μετάλλου, δηλαδή ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην αναγωγή των ελεύθερων ιόντων H^+ και Co^{2+}, θεωρείται ανεξάρτητη της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος, ενώ για τα προσροφημένα στην επιφάνεια των σωματιδίων ιόντα έχουν καθορισθεί τρεις διαφορετικές περιοχές πυκνοτήτων ρεύματος:

(1) Όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι χαμηλή, ο ρυθμός απόθεσης των σωματιδίων (V_P) καθορίζεται, κατά κύριο λόγο, από την αναγωγή των προσροφημένων στην επιφάνεια των σωματιδίων ιόντων H^+, και δίνεται από τη σχέση:

$$V_P = \frac{k_1 \cdot e^{B_1\eta} \cdot [H^+]^* \cdot \dfrac{KC_P}{1+KC_P} \cdot (1-\theta)}{1 + \dfrac{k_1 \cdot e^{B_1\eta} \cdot [H^+]^* \cdot \dfrac{KC_P}{1+KC_P} \cdot (1-\theta)}{V_{P,H^+}}}, \tag{5.5}$$

όπου V_{P,H^+} ο οριακός ρυθμός απόθεσης των σωματιδίων λόγω της αναγωγής των προσροφημένων ιόντων H^+, k_1 η σταθερά ρυθμού της απόθεσης των σωματιδίων, B_1 μία σταθερά Tafel, $[H^+]^*$ η συγκέντρωση των ιόντων H^+ στον κύριο όγκο του διαλύματος, K μία σταθερά ασθενούς προσρόφησης, θ το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας της καθόδου λόγω ισχυρής προσρόφησης και C_P η συγκέντρωση των σωματιδίων στο διάλυμα.

(2) Όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι υψηλή, ο ρυθμός απόθεσης των σωματιδίων καθορίζεται από την αναγωγή και των δύο προσροφημένων στην επιφάνεια των σωματιδίων ιόντων, H^+ και Co^{2+}. Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός απόθεσης λόγω της αναγωγής των προσροφημένων ιόντων H^+ έχει λάβει την οριακή του τιμή, και ο V_P δίνεται από τη σχέση:

$$V_P = \frac{V_{P,H^+} + k_2 \cdot e^{B_2\eta} \cdot [Co^{2+}]^* \cdot \dfrac{KC_P}{1+KC_P} \cdot (1-\theta) \cdot \left(1 + \dfrac{V_{P,H^+}}{V_{P,Co^{2+}}}\right)}{1 + \dfrac{k_2 \cdot e^{B_2\eta} \cdot [Co^{2+}]^* \cdot \dfrac{KC_P}{1+KC_P} \cdot (1-\theta)}{V_{P,Co^{2+}}}}, \tag{5.6}$$

όπου $V_{P,Co^{2+}}$ ο οριακός ρυθμός απόθεσης των σωματιδίων λόγω της αναγωγής των προσροφημένων ιόντων Co^{2+}, k_2 η σταθερά ρυθμού της απόθεσης των σωματιδίων, B_2 μία σταθερά Tafel και $[Co^{2+}]^*$ η συγκέντρωση των ιόντων Co^{2+} στον κύριο όγκο του διαλύματος.

(3) Όταν η αναγωγή και των δύο ιόντων που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια των σωματιδίων καθορίζεται από τη διάχυση, ο ρυθμός απόθεσης των σωματιδίων δίνεται από τη σχέση:

$$V_{\mathrm{P,l}} = k_3 \cdot \frac{KC_{\mathrm{P}}}{1+KC_{\mathrm{P}}} \cdot (1-\theta), \tag{5.7}$$

όπου $V_{\mathrm{P,l}}$ ο οριακός ρυθμός απόθεσης των σωματιδίων στην περίπτωση οριακής πυκνότητας ρεύματος για την αναγωγή και των δύο προσροφημένων ιόντων και k_3 μία σταθερά που εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις και τους συντελεστές μεταφοράς μάζας των ιόντων H^+ και Co^{2+} στον κύριο όγκο του διαλύματος.

Το κλάσμα μάζας των σωματιδίων στο σύνθετο απόθεμα δίνεται από τη σχέση [5]:

$$w_{\mathrm{P}} = \frac{V_{\mathrm{P}}}{V_{\mathrm{P}}+V_{\mathrm{M}}} = \frac{V_{\mathrm{P}}}{V_{\mathrm{P}} + \frac{M}{\rho nF} \cdot j \cdot \Gamma \cdot (1-\theta)}, \tag{5.8}$$

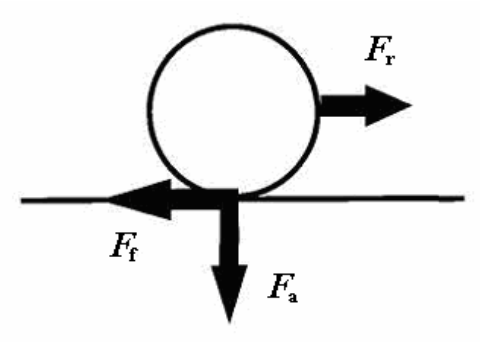
όπου V_{M} ο ρυθμός απόθεσης των μεταλλικών ιόντων και Γ η απόδοση του ρεύματος απόθεσης.

5.1.2.4 Το πρότυπο των Fransaer et al.

Οι Fransaer et al. προσάρμοσαν τις υπάρχουσες περιγραφές για τη μεταφορά μάζας των σωματιδίων και για τις αλληλεπιδράσεις σωματιδίου–ηλεκτροδίου στη διεργασία της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, σε ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου. Έτσι, ανέπτυξαν ένα πρότυπο, όπου περιέγραψαν την τροχιά κίνησης ενός σφαιρικού σωματιδίου, αναλύοντας το σύνολο των δυνάμεων που ασκούνται σε αυτό [9]. Οι εν λόγω δυνάμεις μπορούν να διαχωριστούν σε εκείνες που οφείλονται στη μεταφορά του υγρού και την κίνηση του σωματιδίου μέσα σε αυτό, και στις δυνάμεις που ασκούνται απ' ευθείας στο ίδιο το σωματίδιο. Οι Fransaer et al. διατύπωσαν μαθηματικές σχέσεις για τον υπολογισμό όλων αυτών των δυνάμεων και περιέγραψαν την τροχιά που διαγράφει ένα σωματίδιο που κινείται προς την κάθοδο με εξαναγκασμένη μεταφορά. Από την εφαρμογή του ισοζυγίου των δυνάμεων που ασκούνται στο σωματίδιο (Σχ. 5.4), προέκυψε μία εξίσωση για την πιθανότητα που έχει ένα σωματίδιο που βρίσκεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου να ενσωματωθεί στη μεταλλική μήτρα.

Οι δυνάμεις που τείνουν να αποσπάσουν τα σωματίδια από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (F_{r}) έχουν υδροδυναμική προέλευση και προκύπτουν, κατά κύριο λόγο, από την περιστροφή του ηλεκτροδίου. Η δύναμη τριβής (F_{f}) εμποδίζει τα σωματίδια να απομακρυνθούν από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου πριν ενσωματωθούν στο αναπτυσσόμενο απόθεμα. Η F_{f} οφείλεται στις δυνάμεις που είναι υπεύθυνες για την πρόσφυση των σωματιδίων στο ηλεκτρόδιο (F_{a}) και το μέγεθός της εξαρτάται από την τοπική τραχύτητα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Οι δυνάμεις πρόσφυσης προκύπτουν από την αλληλεπίδραση σωματιδίου–ηλεκτροδίου. Πρόκειται για την ηλεκτροωσμωτική και την ηλεκτροφορητική δύναμη, οι οποίες οφείλονται

στο επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων, και για τις δυνάμεις London–Van der Waals. Η ηλεκτροωσμωτική δύναμη προκύπτει από την επικάλυψη των ηλεκτρικών διπλοστιβάδων των σωματιδίων και του ηλεκτροδίου, ενώ ασκείται και μεταξύ των σωματιδίων, εμποδίζοντας τη συσσωμάτωσή τους. Στις δυνάμεις πρόσφυσης συνεισφέρουν και δυνάμεις που ασκούνται αποκλειστικά στα σωματίδια, όπως η βαρύτητα και η άνωση. Η εμφάνιση μίας ισχυρής απωστικής δύναμης ανάμεσα στο σωματίδιο και το ηλεκτρόδιο σε πολύ μικρές αποστάσεις, υποχρέωσε τους Fransaer et al. να εισηγηθούν την ύπαρξη της δύναμης ενυδάτωσης, η οποία καθορίζει την ενσωμάτωση των σωματιδίων. Η εν λόγω δύναμη είναι ελάχιστη όταν η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι πολύ μικρή. Η δύναμη ενυδάτωσης οφείλεται στη διάταξη των πολικών μορίων του νερού στις διεπιφάνειες υγρών/στερεών, που αναπτύσσονται σε ηλεκτρολύτες με σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις [2].



Σχήμα 5.4 Δυνάμεις που ασκούνται σε ένα σωματίδιο, το οποίο είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Στην περίπτωση που η F_r καταστεί μεγαλύτερη της F_f, τα σωματίδια απομακρύνονται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Θα πρέπει να τονιστεί, ότι αυτό δεν μπορεί να συμβεί για όλα τα σωματίδια στην ίδια ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου, λόγω της ετερογένειας της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.

5.2 Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Ψευδαργύρου – Βιβλιογραφική Επισκόπηση

Η μεγάλη τεχνολογική σημασία της επιψευδαργύρωσης για την αντιδιαβρωτική προστασία του χάλυβα οδήγησε, σχεδόν υποχρεωτικά, στην κατεύθυνση της ανάπτυξης σύνθετων υλικών μήτρας μεταλλικού Zn ή κραμάτων του (κυρίως με Ni, συχνά με Fe ή Co και πιο σπάνια με Mn και Cr). Τα εν λόγω υλικά επιδεικνύουν προηγμένες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, και είναι κατάλληλα για εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία, στις κατασκευές και στις μεταφορές. Στη βιβλιογραφία συναντάται περιορισμένο πλήθος αναφορών για σύνθετα υλικά με μήτρα κραμάτων που περιέχουν Zn, όπου ως ενισχυτική φάση

χρησιμοποιούνται σωματίδια SiC [10–12], Al_2O_3 [10–11], SiO_2 [13–14] και TiO_2 [15]. Περιορισμένες είναι και οι αναφορές για σύνθετα υλικά μήτρας μεταλλικού Zn με SiC [10], Al_2O_3 [10] και ZrO_2 [16]. Τα συστήματα που έχουν μελετηθεί εκτενώς είναι αυτά που αφορούν σύνθετα $Zn(SiO_2)$ [14,17–22] και $Zn(TiO_2)$ [23–33].

Σε περιορισμένη έκταση, έχουν χρησιμοποιηθεί και πολυμερικά σωματίδια ως ενισχυτική φάση σύνθετων επικαλύψεων με μήτρα μεταλλικού Zn, με σκοπό τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής τους συμπεριφοράς, καθώς και της επιδεκτικότητάς τους σε βαφές. Σημαντικά κριτήρια για την επιλογή των κατάλληλων πολυμερικών σωματιδίων για την ηλεκτρολυτική συναπόθεση είναι η κατανομή του μεγέθους τους και η συμβατότητά τους με τα συστατικά του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Οι σχετικές αναφορές που υπάρχουν στη διεθνή βιβλιογραφία αφορούν τη συναπόθεση σωματιδίων πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA) [34], πολυστυρενίου (PS) [35] και σταθεροποιημένων πολυμερικών μικκυλίων (SPM; πολυμερικές δομές πυρήνα–κελύφους, που αποτελούνται από αδρομερή συμπολυμερή πολυαιθέρων) [36–37].

Πιο συγκεκριμένα, οι Kiparissides et al. [34] παρασκεύασαν σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις μήτρας Zn με σωματίδια πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA), διαμέτρου 90–500 nm, με σκοπό τη βελτίωση της επιδεκτικότητας των επικαλύψεων σε βαφές. Τα σύνθετα αποθέματα Zn(PMMA) παράχθηκαν με καθοδική ηλεκτροαπόθεση σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο χάλυβα, από όξινο (pH 1.8) λουτρό θειικών ($ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, Na_2SO_4), όπου η συγκέντρωση πολυμερικών σωματιδίων κυμαινόταν από 20 έως 50 g L^{-1}. Η απουσία κάποιας τασιενεργής ουσίας είχε ως αποτέλεσμα η συναπόθεση να πραγματοποιείται με χαμηλό ρυθμό και τα σωματίδια να αποτίθενται ανομοιόμορφα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, εμφανίζοντας μεγαλύτερη πυκνότητα στο κέντρο του περιστρεφόμενου δίσκου. Η προσθήκη της τασιενεργής ουσίας CTAHS (όξινο θειικό κετυλο–τριμεθυλο–αμμώνιο) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό βελτίωσε σημαντικά την ποιότητα των σύνθετων αποθεμάτων. Παρατηρήθηκε ότι το κλάσμα όγκου των σωματιδίων, εκφρασμένο ως κατ' όγκο ποσοστό συναπόθεσης, αυξάνεται σημαντικά συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, για τιμές έως και 50 A dm^{-2}, προσεγγίζοντας μία μέγιστη τιμή της τάξης του 0.5. Επιπρόσθετα, το κλάσμα όγκου των σωματιδίων είναι σχεδόν ανεξάρτητο από την ταχύτητα περιστροφής της καθόδου. Σε μία προσπάθεια ερμηνείας των πειραματικών αποτελεσμάτων, οι Kiparissides et al. κατέληξαν στην ακόλουθη σχέση για το κλάσμα όγκου των σωματιδίων:

$$\alpha_{\mathrm{P}} = \frac{0.62 \cdot n_{\mathrm{P}} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot D_{\mathrm{P}}{}^{2/3} \cdot P}{\dfrac{Mj}{nF\rho} + 0.62 \cdot n_{\mathrm{P}} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot D_{\mathrm{P}}{}^{2/3} \cdot P}, \tag{5.9}$$

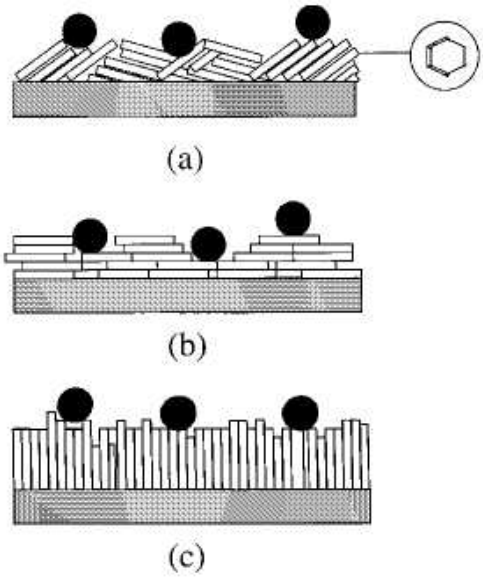
όπου n_{P} η κατ' όγκο συγκέντρωση των σωματιδίων στο διάλυμα, ω η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής της καθόδου, ν το κινηματικό ιξώδες, D_{P} ο συντελεστής διάχυσης των σωματιδίων και P η πιθανότητα που υπάρχει ώστε ένα σωματίδιο που έρχεται σε επαφή με την κάθοδο να ενσωματωθεί στο αναπτυσσόμενο απόθεμα. Σύμφωνα με τη σχέση 5.9, το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων αυξάνεται γραμμικά συναρτήσει της συγκέντρωσης

των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό όταν $\frac{Mj}{nF\rho} \gg 0.62 \cdot n_{\mathrm{p}} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot D_{\mathrm{p}}{}^{2/3} \cdot P$, ενώ προσεγγίζει μία τιμή κορεσμού σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Οι Hovestad et al. [35] παρασκεύασαν σύνθετα αποθέματα μήτρας Zn με σφαιρικά σωματίδια πολυστυρενίου (PS), διαμέτρου 800 nm, με καθοδική ηλεκτροαπόθεση σε περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο Al, από όξινο (pH 3.0) λουτρό θειικών ($ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, H_3BO_3), παρουσία διαφόρων τασιενεργών ουσιών και υπό συνθήκες τυρβώδους ροής. Παρατηρήθηκε ότι το κλάσμα όγκου των συναποτιθέμενων σωματιδίων (max. 0.4) είναι πρακτικά ανεξάρτητο της πυκνότητας ρεύματος για τιμές μεταξύ 5 και 75 A dm^{-2}, γεγονός που καταδεικνύει ότι ο ρυθμός συναπόθεσης των σωματιδίων PS με τον Zn καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις σωματιδίων–ηλεκτροδίου. Οι συγγραφείς εφάρμοσαν το μοντέλο των Fransaer et al. (βλ. §5.1.2.4) για να περιγράψουν τις αλληλεπιδράσεις αυτές κι ερμήνευσαν τη συναπόθεση Zn(PS) στη βάση του ανταγωνισμού ανάμεσα στις δυνάμεις πρόσφυσης και απόσπασης που ασκούνται μεταξύ των σωματιδίων και της καθόδου. Η ηλεκτροωσμωτική και η ηλεκτροφορητική δύναμη δεν επηρεάζουν τη συναπόθεση, καθώς οι ηλεκτρικές διπλοστιβάδες των σωματιδίων και του ηλεκτροδίου συμπιέζονται έντονα, ακόμα και παρουσία προσροφημένων μορίων τασιενεργής ουσίας, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η προσρόφηση της τασιενεργής ουσίας στο ηλεκτρόδιο διαφέρει από αυτή στα σωματίδια, διότι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, κατά τη διάρκεια της απόθεσης του μετάλλου, ανανεώνεται συνεχώς. Η δύναμη τριβής εξαρτάται από την τοπική επιφανειακή τραχύτητα του ηλεκτροδίου στο χώρο γύρω από το σωματίδιο, με αποτέλεσμα να αναμένονται υψηλότερα κλάσματα όγκου σωματιδίων σε τραχύτερα τμήματα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Στο Σχ. 5.5 δίνεται ένα απλοποιημένο σκαρίφημα των κυριότερων τύπων μορφολογιών που εμφανίζονται κατά την ηλεκτροαπόθεση Zn από όξινα διαλύματα. Τα σωματίδια απεικονίζονται στο εν λόγω σχήμα, με σκοπό να καταδειχθεί ο τρόπος με τον οποίο μπορούν να προσροφηθούν πάνω στο αναπτυσσόμενο απόθεμα. Συγκρίνοντας την τραχύτητα των μορφολογιών αυτών, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων αναμένεται να είναι μεγαλύτερο στη μορφολογία με τα επίπεδα βάσης παράλληλα στο υπόστρωμα (b) και μικρότερο στην κατακόρυφου τύπου μορφολογία (c).

Οι Boshkov et al. [36–37] μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Zn με αδρομερή συμπολυμερικά σωματίδια πολυαιθέρων, Zn(SPM), μεγέθους 100–200 nm, σε υπόστρωμα χάλυβα. Τα σύνθετα αποθέματα παράχθηκαν ηλεκτρολυτικά, με εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος 2 A dm^{-2}, από ελαφρώς όξινα (pH 4.5–5.0) λουτρά θειικών ($ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$, H_3BO_3), με συγκέντρωση σωματιδίων 1 g L^{-1}, παρουσία προσθέτων. Τόσο οι μετρήσεις αντίστασης πόλωσης, όσο και οι ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις, κατέδειξαν τη βελτιωμένη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των σύνθετων επικαλύψεων, μία ημέρα μετά την παρασκευή τους. Η καλύτερη επίδοση του συστήματος Zn(SPM) αποδόθηκε στο σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος στην

επιφάνεια της επικάλυψης, το οποίο αποτελούνταν από προϊόντα διάβρωσης με χαμηλά γινόμενα διαλυτότητας και πολυμερικά σωματίδια [36].



Σχήμα 5.5 Οι κυριότεροι τύποι μορφολογιών που εμφανίζονται κατά την ηλεκτροαπόθεση Zn από όξινα διαλύματα: (a) ενδιάμεσος τύπος, (b) βασικός τύπος, (c) κατακόρυφος τύπος. Οι μαύρες σφαίρες αντιστοιχούν στα σωματίδια.

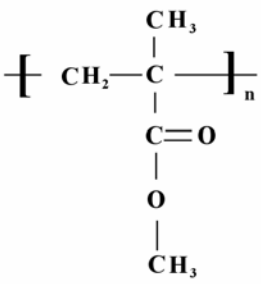
5.3 Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Zn(PMMA) – Πειραματικά Αποτελέσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετάται η ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA) με Zn σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, από όξινα διαλύματα θειικών. Παρουσιάζεται η επίδραση της ενσωμάτωσης των σωματιδίων στην ηλεκτροκρυστάλλωση των αποθεμάτων, και στη συνέχεια γίνεται μία απόπειρα ερμηνείας της παρατηρούμενης μορφολογίας και των λαμβανόμενων ποσοστών συναπόθεσης των σωματιδίων PMMA, στη βάση των αλληλεπιδράσεων ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη. Τέλος, εκτιμάται η αντοχή των παραγόμενων σύνθετων αποθεμάτων σε διάβρωση και συγκρίνεται με αυτή συμβατικών επικαλύψεων Zn.

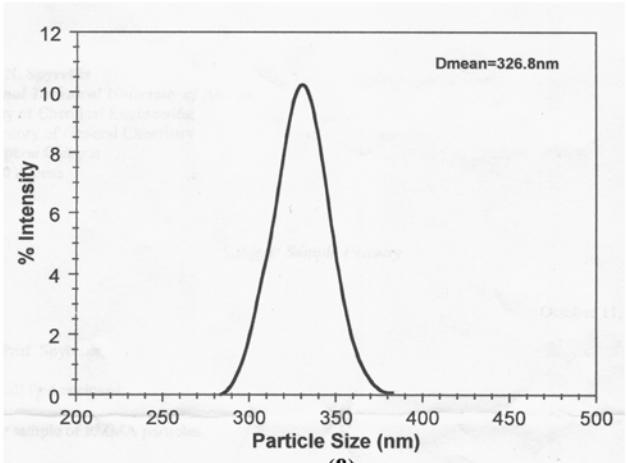
5.3.1 Πειραματική Διαδικασία

Αιώρημα πολυμερικών σωματιδίων PMMA, μέσης διαμέτρου 326.8 nm (Σχ. 5.6), παρασκευάσθηκε με πολυμερισμό γαλακτώματος του μονομερούς μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA), παρουσία του ανιονικού γαλακτωματοποιητή Aerosol OT (AOT;

δι(2–αιθυλοεξυλο) θειοηλεκτρικό νάτριο) ως σταθεροποιητή και υπερθειικού αμμωνίου ως ανιονικού διεγέρτη.



(α)



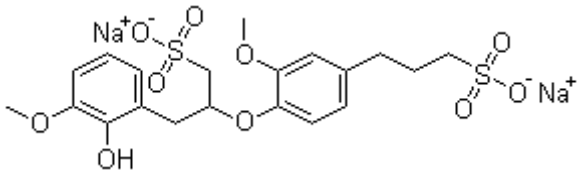
(β)

Σχήμα 5.6 (α) Ο συντακτικός τύπος του PMMA. (β) Η κατανομή μεγέθους των πολυμερικών σωματιδίων PMMA (μέση διάμετρος: 326.8 nm), όπως προσδιορίσθηκε με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης του φωτός (DLS; Dynamic Light Scattering).

Στη συνέχεια, τα πολυμερικά σωματίδια υπέστησαν καθαρισμό με διαδοχικές φυγοκεντρήσεις και επαναδιαλύσεις, με σκοπό την απομάκρυνση της περίσσειας του γαλακτωματοποιητή που υπήρχε στο αιώρημα ή/και στην επιφάνεια των σωματιδίων. Κατά τη φυγοκέντρηση εφαρμοζόταν γωνιακή ταχύτητα περιστροφής 4500 rpm για 1.5 h. Μετά το πέρας κάθε σταδίου φυγοκέντρησης, το υπερκείμενο υγρό αποβαλλόταν, γινόταν αντικατάστασή του με υπερκαθαρό νερό θερμοκρασίας 60 °C, το οποίο διευκόλυνε την επαναδιασπορά των σωματιδίων, και στη συνέχεια εφαρμοζόταν εκ νέου φυγοκέντρηση. Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας έκπλυσης λάμβανε χώρα με μέτρηση της αγωγιμότητας του υπερκείμενου υγρού. Έτσι, η διεργασία καθαρισμού των σωματιδίων θεωρούνταν ολοκληρωμένη όταν το υπερκείμενο υγρό επεδείκνυε αγωγιμότητα παραπλήσια με αυτή του υπερκαθαρού νερού (~ 1 μS cm^{-1}).

Το καθαρό, πλέον, γαλάκτωμα πολυμερικών σωματιδίων, αναμίχθηκε με μικρή ποσότητα νερού και την ανιονική τασιενεργή ουσία λιγνοσουλφονικό νάτριο (SLS; sodium lignosulfonate; πολυδιεσπαρμένο πολυμερές που αποτελείται από τυχαία περιτυλιγμένες διασταυρούμενες πολυαρωματικές αλυσίδες με παράγωγο φαινυλο–προπανίου ως βασική δομική μονάδα, και το οποίο φέρει φαινολικό υδροξύλιο, καρβοξύλιο και σουλφονική ομάδα ως λειτουργικές ομάδες) (Σχ. 5.7). Το διάλυμα που προέκυψε, αναδεύτηκε για 12 h με μαγνητικό αναδευτήρα, με σκοπό τη σταθεροποίησή του λόγω της συνδυασμένης μεταβολής του ιξώδους και της πυκνότητάς του. Στο σκοπό αυτό συνέτεινε και η προσρόφηση του SLS στα σωματίδια PMMA, η οποία είχε ως συνέπεια την αύξηση του αρνητικού φορτίου τους και την επακόλουθη ανάπτυξη απωστικών δυνάμεων, με αποτέλεσμα την αποφυγή της δημιουργίας συσσωματωμάτων. Στο σταθεροποιημένο διάλυμα προστέθηκαν τα

ηλεκτρενεργά συστατικά και αναδεύτηκαν όλα μαζί σε λουτρό υπερήχων για 15 min. Έτσι προέκυψε το ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτροαπόθεση, του οποίου η τελική σύσταση ήταν: 1.30 M $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 0.18 M NaCl, 0.16 M H_3BO_3, 5.0 g L^{-1} PMMA, 0.5 g L^{-1} SLS.



Σχήμα 5.7 Ο συντακτικός τύπος του SLS [38].

Η ηλετροαπόθεση πραγματοποιήθηκε σε ένα τυπικό ηλεκτρολυτικό κελί ενός διαμερίσματος, τριών ηλεκτροδίων, τα οποία ήταν συνδεδεμένα με ένα σύστημα ποτενσιοστάτη–γαλβανοστάτη (WENKING PGS95). Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος απόθεσης ήταν δυνατή μέσω της επίθεσης παλμών δυναμικού στον ποτενσιοστάτη–γαλβανοστάτη από μία γεννήτρια διπλών παλμών (WENKING DPC72). Τα ηλεκτρόδια εργασίας (WE) ήταν κυλινδρικά δοκίμια ανοξείδωτου χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (SS316L), με κυκλική διατομή 0.05 dm^2, τα οποία ήταν προσαρμοσμένα σε σύστημα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου. Ως αντίθετο ηλεκτρόδιο (CE) χρησιμοποιήθηκε έλασμα καθαρού Zn (99.9%), ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE) ήταν κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (SCE). Πριν από κάθε ηλεκτροαπόθεση, τα ηλεκτρόδια εργασίας υφίσταντο μία τυπική προκατεργασία, η οποία περιελάμβανε καθαρισμό σε λουτρό υπερήχων με ακετόνη, νερό και τριχλωροαιθυλένιο, ανοδική διάλυση σε διάλυμα NaOH 2 M με πυκνότητα ρεύματος 6 A dm^{-2}, έκπλυση με ζεστό νερό και καθαρισμό με εμβάπτιση σε διάλυμα 10% w/v H_2SO_4.

Τα αποθέματα παρασκευάσθηκαν υπό καθεστώς τόσο σταθερού συνεχούς ρεύματος (DC) πυκνότητας 2 και 20 A dm^{-2}, όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PDC) με πλάτος πυκνότητας 2 και 20 A dm^{-2}. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό ήταν θερμοστατημένο στους 50 °C, ενώ το pH του ρυθμίστηκε στις τιμές 2.0 και 4.0 με την προσθήκη αραιού διαλύματος θειικού οξέος. Για τον έλεγχο της μεταφοράς μάζας χρησιμοποιήθηκε σύστημα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου εργασίας, με ταχύτητα περιστροφής 800 rpm (84 s^{-1}). Στην περίπτωση του παλμικού ρεύματος, οι συχνότητες παλμού που εφαρμόστηκαν ήταν 0.1 και 1 Hz, ενώ η ακολουθία κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης κυμαινόταν μεταξύ 10% και 90%. Η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ήταν τέτοια ώστε να λαμβάνονται αποθέματα με θεωρητικό πάχος 25 μm.

Ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD; Siemens D5000, ακτινοβολία Cu*Ka*), με ρυθμό σάρωσης 1° min^{-1} κι εύρος σάρωσης (γωνία 2θ) από 30° έως 140°. Η κρυσταλλογραφική υφή της μήτρας Zn στα σύνθετα αποθέματα προσδιορίσθηκε με τη μέθοδο του Σχετικού Συντελεστή Υφής (RTC) (βλ. §3.2.2). Η επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) (JEOL JSM 6100; Phillips XL 30

FEG; FEI Quanta 200), ενώ η στοιχειακή τους ανάλυση πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ακτίνων X διασποράς ενέργειας (EDS), μέσω ειδικής συσκευής που ήταν προσαρτημένη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο FEI Quanta 200.

Το κλάσμα όγκου των σωματιδίων PMMA (α_P), εκφρασμένο ως κατ' όγκο ποσοστό συναπόθεσης, προσδιορίσθηκε βαρυμετρικά, από τη μάζα των σύνθετων αποθεμάτων (m_D) και τη μάζα των πολυμερικών σωματιδίων PMMA (m_P), σύμφωνα με τη σχέση:

$$\alpha_P = \frac{V_P}{V_D} = \frac{V_P}{V_{Zn} + V_P} = \frac{\dfrac{m_P}{\rho_P}}{\dfrac{m_{Zn}}{\rho_{Zn}} + \dfrac{m_P}{\rho_P}} = \frac{\dfrac{m_P}{\rho_P}}{\dfrac{m_D - m_P}{\rho_{Zn}} + \dfrac{m_P}{\rho_P}} \Rightarrow$$

$$\alpha_P = \frac{7.14\, m_P}{5.95\, m_P + 1.19\, m_D}, \tag{5.10}$$

όπου V_P, V_D, V_{Zn} οι όγκοι των πολυμερικών σωματιδίων PMMA, του σύνθετου αποθέματος και του Zn, αντίστοιχα, m_{Zn} η μάζα του Zn και ρ_P, ρ_{Zn} οι πυκνότητες των σωματιδίων PMMA και του μεταλλικού Zn, ίσες με 1.19 και 7.14 g cm^{-3}, αντίστοιχα.

Η μάζα των σύνθετων αποθεμάτων (m_D) υπολογίσθηκε από τη διαφορά μάζας του ηλεκτροδίου εργασίας πριν και μετά την απόθεση, ενώ η μάζα των πολυμερικών σωματιδίων PMMA (m_P) υπολογίσθηκε ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία:

(1) Τα σύνθετα αποθέματα Zn(PMMA) διαλύθηκαν με γαλβανική σύζευξη των επικαλυμμένων ηλεκτροδίων εργασίας με πλέγμα Pt σε διάλυμα H_2SO_4 4 M, σύμφωνα με την ακόλουθη μεθοδολογία, ώστε να διαλύεται μόνο το απόθεμα και να μένει ανέπαφο το υπόστρωμα: Εμβαπτίζεται το πλέγμα Pt στο διάλυμα και συνδέεται με το θετικό πόλο ενός τροφοδοτικού συνεχούς ρεύματος. Εμβαπτίζεται το ηλεκτρόδιο εργασίας στο διάλυμα και συνδέεται με τον αρνητικό πόλο του τροφοδοτικού. Επιβάλλεται, μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, διαφορά δυναμικού ίση με 0.5 V για 15 min.

(2) Τα πολυμερικά σωματίδια που είχαν συναποτεθεί με τον Zn ανακτήθηκαν με διήθηση υπό κενό του διαλύματος H_2SO_4 που προέκυψε από τη διαδικασία της γαλβανικής σύζευξης, με τη χρήση χωνιού Buchner και προζυγισμένου ηθμού μεγέθους πόρων 100 nm. Μετά το πέρας της διήθησης, ο ηθμός μαζί με το χωνί τοποθετούνταν σε πυριαντήριο, σε θερμοκρασία 60 ºC για 90 min, ώστε να καταστεί δυνατή η αποκόλληση του ηθμού από το χωνί. Στη συνέχεια, ο ηθμός αφηνόταν να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όντας αποθηκευμένος σε ξηραντήρα για 21 h, και ακολουθούσε η ζύγισή του. Θα πρέπει να τονισθεί ότι τα σωματίδια PMMA είναι θερμικά σταθερά σε θερμοκρασίες μέχρι 65 °C και δεν προσβάλλονται από αραιά διαλύματα οξέων σε θερμοκρασία μικρότερη των 60 °C. Ως εκ τούτου, δε θα μπορούσαν να υποστούν καμία αλλοίωση στις συνθήκες υπό τις οποίες έλαβε χώρα η διαδικασία ανάκτησής τους.

(3) Η μάζα των πολυμερικών σωματιδίων PMMA υπολογίσθηκε από τη διαφορά μάζας του ηθμού πριν και μετά τη διήθηση υπό κενό, λαμβάνοντας υπόψη και μία συστηματική αύξηση της μάζας του ηθμού, λόγω του εμποτισμού του με το διάλυμα H_2SO_4.

Οι δοκιμές διάβρωσης έγιναν σε τυπικό διάλυμα NaCl 0.6 M με διαβίβαση ρεύματος αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με έναν ποτενσιοστάτη GAMRY CMS 100 και με ρυθμό σάρωσης δυναμικού 0.1 mV s^{-1}, χρησιμοποιώντας γραφίτη ως αντίθετο ηλεκτρόδιο και SCE ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα δοκίμια εμβαπτίζονταν στο διαβρωτικό μέσο αμέσως μετά την ηλεκτροαπόθεση και αφήνονταν έως ότου αποκατασταθεί ισορροπία ανοικτού κυκλώματος. Στη συνέχεια λάμβαναν χώρα οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις ανοδικής και καθοδικής πόλωσης, όπου το οριακό ανοδικό δυναμικό ρυθμιζόταν σε τιμή χαμηλότερη από αυτή του δυναμικού διάλυσης του χαλύβδινου υποστρώματος, έτσι ώστε το μετρούμενο ρεύμα να προέρχεται μόνο από την αντίδραση διάβρωσης της επικάλυψης. Η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης υπολογίσθηκε με τη μέθοδο της προεκβολής Tafel.

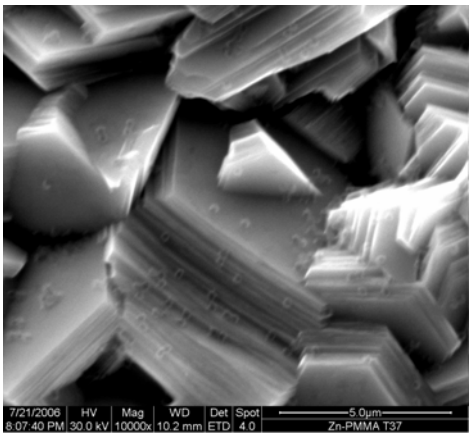
5.3.2 Μικροδομή των Σύνθετων Επικαλύψεων Zn(PMMA)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στα Κεφ. 3 και 4, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής παρασκευάσθηκαν πολυκρυσταλλικά αποθέματα μεταλλικού Zn από όξινα λουτρά θειικών (pH 2.0–4.5) που δεν περιείχαν σωματίδια, με ηλεκτρόλυση υπό καθεστώς DC και PDC. Στην περίπτωση του συνεχούς ρεύματος, η εφαρμογή σχετικά υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος ηλεκτρόλυσης (10–40 A dm^{-2}) οδήγησε, κατά κανόνα, σε αποθέματα με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), ανεξάρτητα από το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Πυραμιδικοί προσανατολισμοί υψηλού δείκτη (10.X) (X = 3, 4, 5) υπερίσχυαν όταν εφαρμόζονταν ενδιάμεσες προς χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος (1–10 A dm^{-2}) και σε σχετικά υψηλά pH (> 3.5). Τέλος, τα αποθέματα που παρασκευάσθηκαν σε πυκνότητες ρεύματος μικρότερες του 1 A dm^{-2}, εμφάνισαν στατιστικά τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών. Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος, οδήγησε, αντίστοιχα, σε προτιμώμενους και επικρατούντες προσανατολισμούς (00.2), (10.X) ή/και (11.4), των οποίων η σχετική ένταση εξαρτιόταν από το πλάτος της πυκνότητας ρεύματος, τα χαρακτηριστικά του παλμού και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, προέκυψε το συμπέρασμα ότι τα πολυκρυσταλλικά ηλεκτροαποθέματα Zn, που παρασκευάζονται από όξινα λουτρά θειικών, αναμένεται να αναπτύσσονται οριζόντια κατά τα επίπεδα βάσης (00.2) της εξαγωνικής δομής πυκνής στίβαξης του Zn παράλληλα στο υπόστρωμα, και κατακόρυφα με ανάπτυξη στρώμα κατά στρώμα αυτών των επιπέδων κατά τη διεύθυνση [00.1]. Οποιοσδήποτε άλλος προσανατολισμός προκύπτει όταν ο ρυθμός της ανάπτυξης σε πλάγιες γωνίες, κάθετα σε κάποια κεκλιμένα πυραμιδικά επίπεδα, καταστεί μικρότερος, ή τουλάχιστον συγκρίσιμος, με το ρυθμό κατακόρυφης ανάπτυξης κατά τη διεύθυνση [00.1]. Οι συνηθέστερα παρατηρούμενες μορφολογίες αποθεμάτων Zn περιλαμβάνουν συσσωρεύσεις εξαγωνικών δίσκων Zn, οι οποίες είναι προσανατολισμένες σύμφωνα με την επικρατούσα κρυσταλλογραφική υφή.

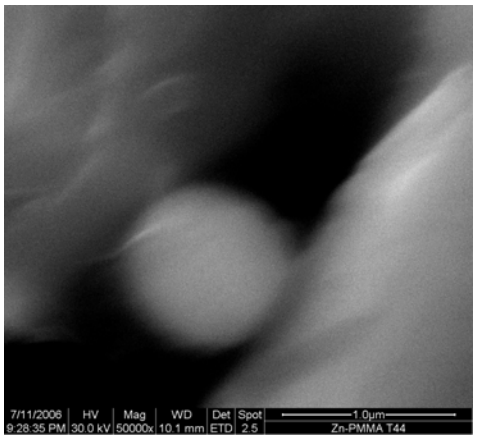
Κατά την υλοποίηση της παρούσας μελέτης, στο λουτρό επιψευδαργύρωσης προστέθηκαν πολυμερικά σωματίδια, και η ηλεκτροαπόθεση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες κάτω από τις

οποίες, εάν δεν υπήρχαν σωματίδια, θα προέκυπταν συμπαγή αποθέματα Zn με σαφή κρυσταλλογραφική υφή. Η συναπόθεση σωματιδίων PMMA με Zn έλαβε χώρα υπό καθεστώς DC και PDC, και οδήγησε εν γένει σε ενσωμάτωση των PMMA στη μήτρα Zn, είτε ως μεμονωμένα σωματίδια, είτε ως συσσωματώματα, ανάλογα με το pH του λουτρού και το ρυθμό απόθεσης.

Από τις μικρογραφίες SEM των αποθεμάτων που παρασκευάσθηκαν με εφαρμογή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος (2 A dm^{-2}) σε λουτρό με pH 2.0, καταδεικνύεται η ύπαρξη προσαρτημένων μεμονωμένων σωματιδίων PMMA, τα οποία είναι σχεδόν τυχαία διεσπαρμένα στην επιφάνεια και στα πλευρικά τοιχώματα των συστάδων από εξαγωνικούς δίσκους Zn (Σχ. 5.8.α). Είναι πιθανόν τα πολυμερικά σωματίδια να προσκολλώνται αρχικά και να ολισθαίνουν στη συνέχεια κατά μήκος των αναπτυσσόμενων μακροβαθμίδων των επιπέδων βάσης (00.2), και τελικά να περικλείνονται από τα στιβαζόμενα στρώματα Zn (Σχ. 5.8.β) [17,19].



(α)

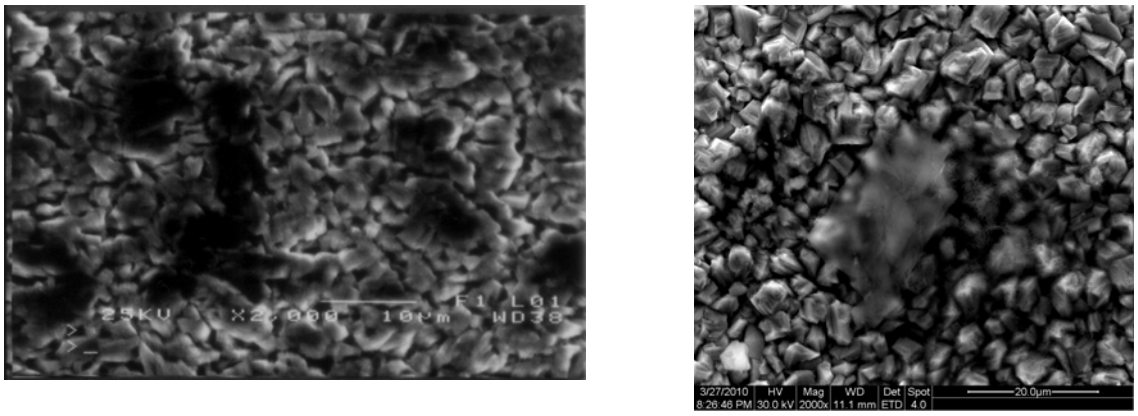


(β)

Σχήμα 5.8 Μικρογραφίες SEM σύνθετων αποθεμάτων Zn(PMMA), που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0: (α) υπό καθεστώς PDC (2 A dm^{-2}; 1 Hz, 90%), (β) υπό καθεστώς DC (2 A dm^{-2}).

Η εφαρμογή υψηλότερης πυκνότητας ρεύματος (20 A dm^{-2}) σε λουτρά με pH 2.0 ή/και 4.0, φαίνεται να ευνόησε τη σύμπηξη των σωματιδίων, με αποτέλεσμα το σχηματισμό διακριτών ετεροφασικών περιοχών συσσωματωμάτων PMMA στη μήτρα Zn. Στις μικρογραφίες SEM, οι περιοχές αυτές απεικονίζονται ως σκοτεινές (Σχ. 5.9.α) ή υαλώδεις (Σχ. 5.9.β) περιοχές μικρομετρικών διαστάσεων, οι οποίες, σύμφωνα με την ανάλυση EDS, φέρεται να έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε άνθρακα.

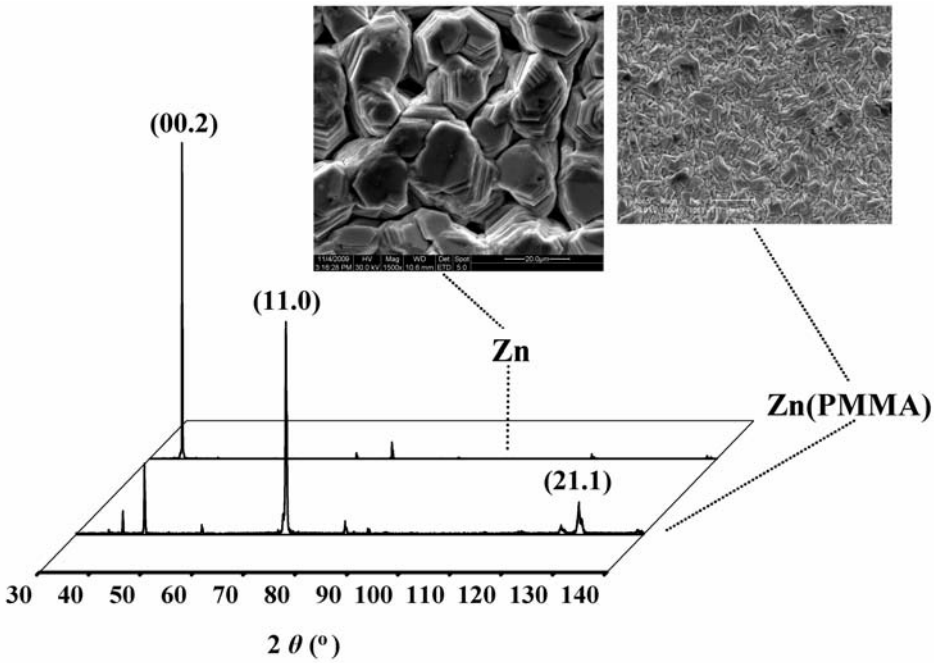
Η παρουσία των σωματιδίων PMMA στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είχε ως αποτέλεσμα τη δραστική τροποποίηση της κρυσταλλογραφικής υφής και της μορφολογίας των αποθεμάτων Zn. Η περιγραφή των αποτελεσμάτων που προέκυψαν για τις διαφορετικές συνθήκες απόθεσης που επιβλήθηκαν, έχει ως εξής:



(α) (β)

Σχήμα 5.9 Μικρογραφίες SEM σύνθετων αποθεμάτων Zn(PMMA), που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό: (α) με pH 2.0 υπό καθεστώς PDC (20 A dm^{-2}; 1 Hz, 50%), (β) με pH 4.0 υπό καθεστώς PDC (20 A dm^{-2}; 1 Hz, 70%).

Στα 20 A dm^{-2} και pH 2.0, υπό καθεστώς τόσο DC όσο και PDC, ο τυπικά κυρίαρχος προσανατολισμός κατά τα επίπεδα βάσης (00.2) που λαμβάνεται για τα αποθέματα Zn απουσία πολυμερικών σωματιδίων, εκλείπει στο σύστημα Zn(PMMA). Τούτο προκύπτει από την εξαφάνιση της κορυφής περίθλασης (00.2) στο αντίστοιχο διάγραμμα XRD (Σχ. 5.10). Αντ' αυτού, λαμβάνονται πρισματικοί (10.0) ή/και (11.0) προσανατολισμοί ως επικρατούντες, ενώ εμφανίζονται και άλλοι προτιμώμενοι προσανατολισμοί, οι οποίοι παρατίθενται στον πίνακα 5.1.



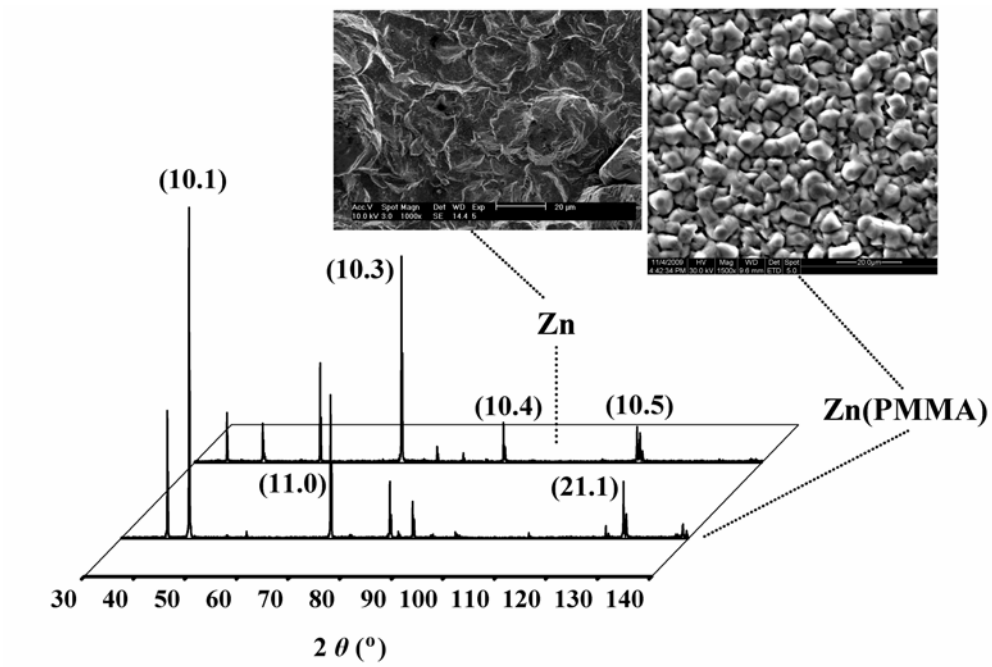
Σχήμα 5.10 Διαγράμματα XRD (CuK*α*) και οι αντίστοιχες μικρογραφίες SEM αποθεμάτων μεταλλικού Zn και Zn(PMMA), που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0, υπό καθεστώς DC με πυκνότητα ρεύματος 20 A dm^{-2}.

Πίνακας 5.1 Επικρατούντες και προτιμώμενοι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί αποθεμάτων μεταλλικού Zn και Zn(PMMA), όπως προσδιορίσθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο του Σχετικού Συντελεστή Υφής (RTC).

Συνθήκες Απόθεσης		**Μεταλλικός Zn**	**Zn(PMMA)**	
pH	***j* (A dm^{-2})**	**Επικρατούντες προσανατολισμοί**	**Επικρατούντες προσανατολισμοί**	**Προτιμώμενοι προσανατολισμοί**
2.0	2	(10.X); (11.2); (11.4)	(10.0); (11.0); (00.2)	(10.1); (10.2); (10.X); (11.2); (20.1); (20.3); (21.0); (21.1)
	20	(00.2)	(10.0); (11.0)	(10.1); (20.1); (21.0); (21.1)
4.0	2	(00.2); (10.X)	(10.0); (10.1)	(11.0); (11.2); (20.1); (21.1)
	20	(00.2); (10.X); (11.2); (11.4)	(10.1); (11.0)	(10.0); (11.2); (21.1)

Αλλαγές παρατηρούνται, επίσης, και στην επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων. Έτσι, οι συνήθεις σχηματισμοί συσσωρευμένων πλακοειδών εξαγωνικών κρυσταλλιτών Zn εξαφανίζονται, και τα σύνθετα αποθέματα παρουσιάζουν μικροετερογενή μορφολογία, όπου οι κόκκοι του μετάλλου έχουν ακανόνιστο σχήμα και μέγεθος σημαντικά μικρότερο σε σύγκριση με τα αποθέματα αμιγούς Zn (Σχ. 5.10). Παρόλα αυτά, οι επικαλύψεις Zn(PMMA) παραμένουν συμπαγείς και είναι μακροσκοπικά θαμπές, λείες και ομοιόμορφες. Ο περιορισμός της τυπικής ανάπτυξης κατά τα επίπεδα βάσης (00.2) και οι αλλαγές στη μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων μπορούν να αποδοθούν, εν γένει, στις αλληλεπιδράσεις με τα συναποτιθέμενα πολυμερικά σωματίδια, αλλά και στην προσρόφηση μορίων της τασιενεργής ουσίας, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της επιφανειακής διάχυσης των προσατόμων Zn [30,39].

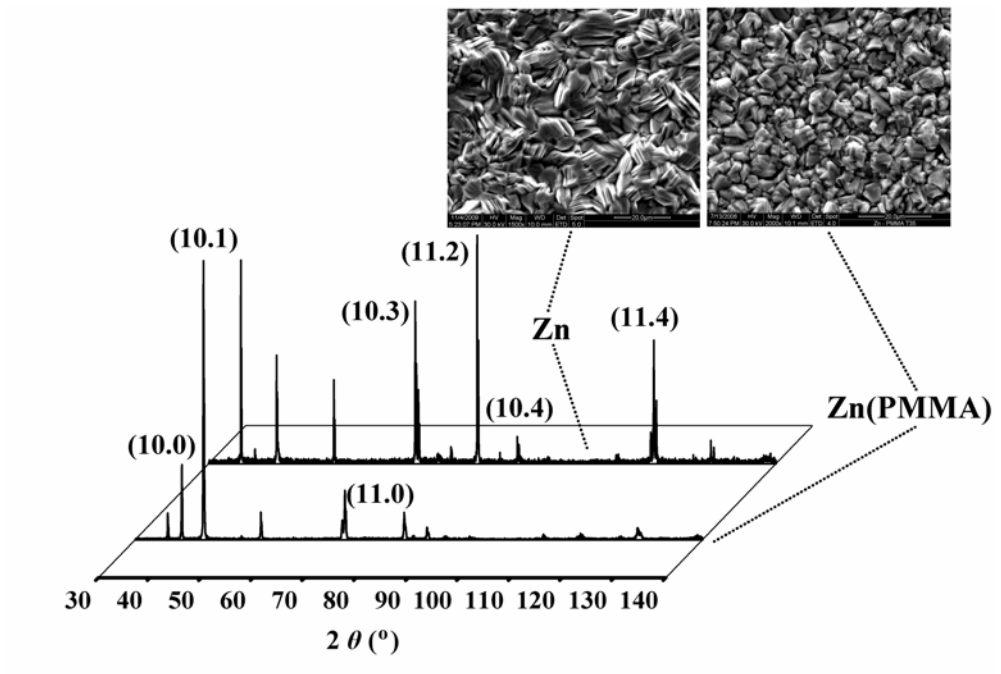
Συγκριτικά αποτελέσματα αποτελούν τη βάση της μελέτης της μικροδομής των λαμβανόμενων επικαλύψεων και στις λοιπές συνθήκες συναπόθεσης που δοκιμάσθηκαν. Τα αποθέματα καθαρού μεταλλικού Zn που παράχθηκαν υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος πυκνότητας 2 A dm^{-2} σε pH 2.0, είχαν ως επικρατούντα προσανατολισμό τον πυραμιδικό (10.X), ενώ η εφαρμογή PDC οδήγησε σε προσανατολισμούς (10.X), (11.2) και (11.4), ανάλογα με τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου παλμού και την τιμή της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης. Στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Zn(PMMA), οι προσανατολισμοί (10.0), (11.0) και (00.2) κατέστησαν εναλλάξ επικρατούντες ανάλογα με τις συνθήκες απόθεσης, ενώ και άλλοι προσανατολισμοί προσδιορίσθηκαν ως προτιμώμενοι (Σχ. 5.11 και πίνακας 5.1). Τα σύνθετα αυτά αποθέματα είναι συμπαγή, μακροσκοπικά στιλπνά, λεία και ομοιόμορφα. Αποτελούνται, μάλιστα, από κόκκους μικρότερου μεγέθους και με σαφώς διακριτά περατωτικά όρια, σε σύγκριση με τα αποθέματα αμιγούς μεταλλικού Zn (Σχ. 5.11).



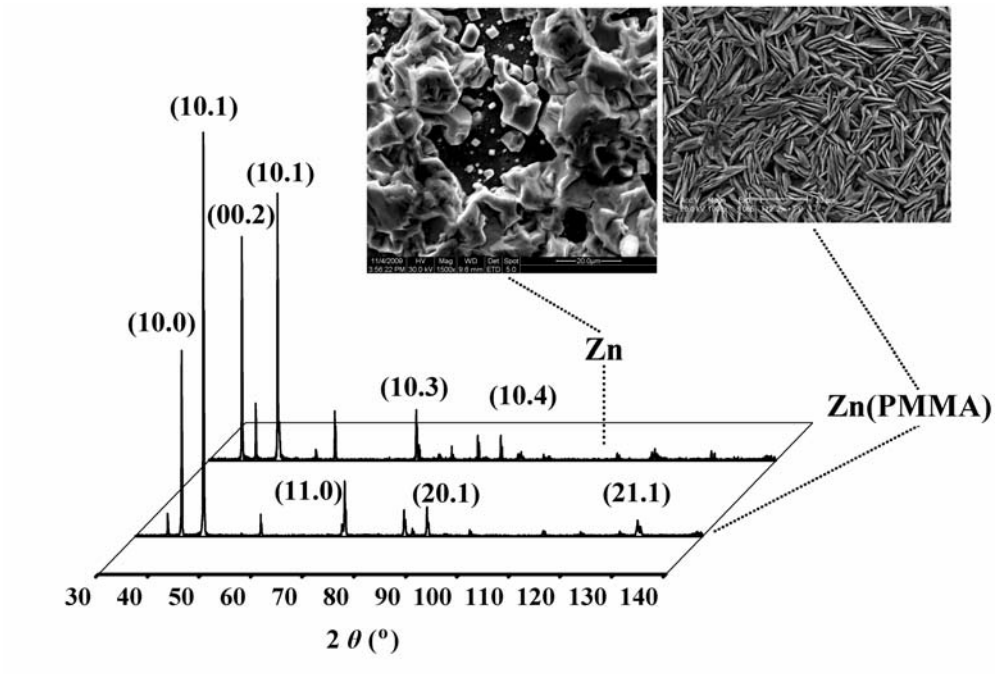
Σχήμα 5.11 Διαγράμματα XRD (CuK*a*) και οι αντίστοιχες μικρογραφίες SEM αποθεμάτων μεταλλικού Zn και Zn(PMMA), που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0, υπό καθεστώς PDC με πλάτος πυκνότητας ρεύματος 2 A dm^{-2} (1 Hz, 10%).

Στα 20 A dm^{-2} και pH 4.0, υπό καθεστώς DC, ο πυραμιδικός προσανατολισμός χαμηλού δείκτη (11.4) ήταν επικρατών στην περίπτωση του καθαρού Zn, ενώ η εφαρμογή παλμικού ρεύματος είχε ως αποτέλεσμα την επικράτηση κάποιου από τους προσανατολισμούς (00.2), (10.X), (11.2) και (11.4). Τα αποθέματα Zn(PMMA) επέδειξαν κρυσταλλογραφική υφή (10.1) ή/και (11.0) (Σχ. 5.12 και πίνακας 5.1). Όσον αφορά τη μικροδομή τους, προσομοιάζουν με τις επικαλύψεις αμιγούς Zn χωρίς σωματίδια, αλλά αποτελούνται από μικρότερους κόκκους κι έχουν απολέσει την αμφικλινή μορφολογία πλακοειδών κρυστάλλων που έχουν επικαθίσει κεκλιμένα ως προς το υπόστρωμα, σε διάφορες γωνίες. Τα σύνθετα αποθέματα είναι και πάλι συμπαγή, λεία και ομοιόμορφα, αλλά θαμπά (Σχ. 5.12).

Στα 2 A dm^{-2} και pH 4.0, υπό καθεστώς DC, ο πυραμιδικός προσανατολισμός υψηλού δείκτη (10.X) ήταν επικρατών στην περίπτωση του καθαρού Zn, ενώ η εφαρμογή παλμικού ρεύματος είχε ως αποτέλεσμα την επικράτηση των προσανατολισμών (00.2) ή (10.X). Στην περίπτωση των αποθεμάτων Zn(PMMA), η κρυσταλλογραφική υφή μεταβλήθηκε σε (10.0) ή/και (10.1) (Σχ. 5.13 και πίνακας 5.1), ενώ προέκυψαν σκούρα, λιγότερο συμπαγή από πριν και μακροσκοπικά μη ομοιόμορφα αποθέματα. Σε αυτές τις συνθήκες απόθεσης, υπό καθεστώς είτε DC είτε PDC, οι σύνθετες επικαλύψεις έχουν μία φαινομενικά βελονοειδή μορφολογία, η οποία στην πραγματικότητα συνίσταται από ένα δίκτυο πυκνά διατεταγμένων επίπεδων εξαγωνικών κρυσταλλιτών Zn, διευθετημένων κάθετα στο υπόστρωμα, με διαφορετικό αζιμούθιο προσανατολισμό (Σχ. 5.13 και 5.14).



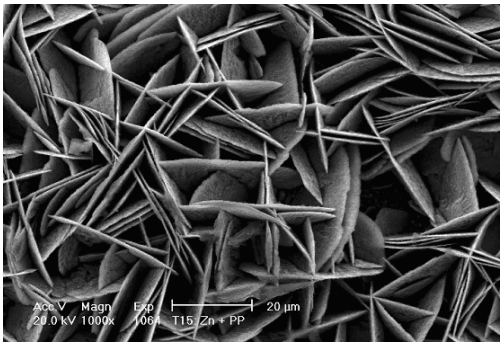
Σχήμα 5.12 Διαγράμματα XRD (CuK*a*) και οι αντίστοιχες μικρογραφίες SEM αποθεμάτων μεταλλικού Zn και Zn(PMMA), που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 4.0, υπό καθεστώς PDC με πλάτος πυκνότητας ρεύματος 20 A dm^{-2} (0.1 Hz, 90%).



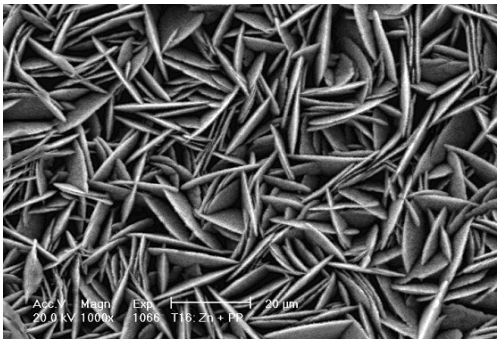
Σχήμα 5.13 Διαγράμματα XRD (CuK*a*) και οι αντίστοιχες μικρογραφίες SEM αποθεμάτων μεταλλικού Zn και Zn(PMMA), που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 4.0, υπό καθεστώς DC με πυκνότητα ρεύματος 2 A dm^{-2}.

Σπάνια έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία αποθέματα Zn με παρόμοια μορφολογία. Πρόκειται για αποθέματα καθαρού μεταλλικού Zn που προέκυψαν από όξινα λουτρά

χλωριδίων [40] και θειικών [41], καθώς, επίσης, και για σύνθετα αποθέματα Zn(PS) [35], Zn(SiO_2) [17] και Zn(TiO_2) [30]. Ο σχηματισμός αυτών των μικροδομών μπορεί να αποδοθεί στην έντονα παρεμποδιστική δράση των τασιενεργών ουσιών, οι οποίες προσροφώνται εκλεκτικά στα επίπεδα (00.2) κι επιτείνουν την πυρηνογένεση, ενώ περιορίζουν την ανάπτυξη προς όλες τις κατευθύνσεις, πλην της [10.0] [17,41]. Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, προέκυψε ότι η συνεκτικότητα της δομής των αποθεμάτων Zn(PMMA) μπορεί να ελεγχθεί μεταβάλλοντας το ποσοστό του χρόνου φόρτισης κατά την εφαρμογή του παλμού. Έτσι, μικρές τιμές ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης οδηγούν σε δομές ανοικτού τύπου (Σχ. 5.14.α), οι οποίες γίνονται πιο συμπαγείς με την εφαρμογή είτε μεγαλύτερων χρόνων φόρτισης (Σχ. 5.14.β) είτε συνεχούς ρεύματος (Σχ. 5.13). Πράγματι, οι μεγαλύτεροι χρόνοι εκφόρτισης στην παλμική ηλεκτροαπόθεση συνδέονται με μειωμένη πυρηνογένεση και εντονότερη ανάπτυξη, μέσω της μη παρεμποδιζόμενης επιφανειακής μετακίνησης των προσατόμων Zn, με αποτέλεσμα μία σχετικά αραιή διευθέτηση των διδιάστατων κόκκων Zn. Αντίθετα, οι μικρότερες αποστάσεις ανάμεσα στους κόκκους Zn παρατηρούνται στις συνθήκες συνεχούς ρεύματος (Σχ. 5.13), οι οποίες ομοιάζουν με 100% ακολουθία κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η μορφολογία ηλεκτροαποθεμάτων αμιγούς Zn που παρασκευάσθηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες, χαρακτηρίζεται από τη δημιουργία απομονωμένων «νησίδων», οι οποίες συνεχίζουν να εμφανίζονται μέχρι ένα σχετικά υψηλό πάχος επικάλυψης (> 10 μm). Τα υφιστάμενα διάκενα και αυλακώσεις πληρώνονται με δευτερογενή πυρηνογένεση ή/και ανάπτυξη των «νησίδων», μέχρι, τελικά, να συνενωθούν οι γειτονικοί κρύσταλλοι (Σχ. 5.13).



(α)



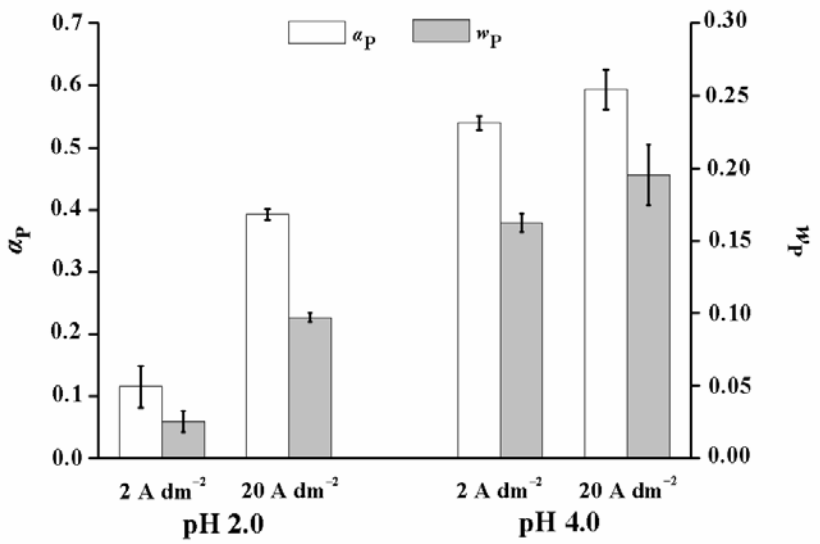
(β)

Σχήμα 5.14 Μικρογραφίες SEM δύο σύνθετων αποθεμάτων Zn(PMMA), που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 4.0, υπό καθεστώς PDC με πλάτος πυκνότητας ρεύματος 2 A dm^{-2} και χαρακτηριστικά παλμού: (α) 0.1 Hz, 10%, (β) 0.1 Hz, 70%.

5.3.3 Κλάσμα Όγκου Σωματιδίων και Μηχανισμός Συναπόθεσης

Προσδιορίσθηκε το κλάσμα όγκου, α_P, εκφρασμένο ως κατ' όγκο ποσοστό συναπόθεσης, των σωματιδίων PMMA στις σύνθετες επικαλύψεις, με εφαρμογή της σχέσης 5.10. Οι τιμές που υπολογίσθηκαν, και οι οποίες κυμαίνονται από 0.1 μέχρι 0.6, παρατίθενται στο Σχ. 5.15, ως

συνάρτηση της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος και του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Στο ίδιο σχήμα έχουν καταγραφεί και οι τιμές του κλάσματος μάζας, w_P, των σωματιδίων PMMA στις σύνθετες επικαλύψεις, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.03 και 0.19. Από το γράφημα αυτό, προκύπτει ότι το ποσοστό των σωματιδίων που περιέχονται στα αποθέματα αυξάνεται συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος, τόσο στην περίπτωση των χαμηλών, όσο και σε αυτή των υψηλών τιμών pH. Ως εκ τούτου, το ελέγχον στάδιο του ρυθμού της συνολικής διεργασίας της συναπόθεσης, τουλάχιστον στο εύρος των μεσαίων προς χαμηλών πυκνοτήτων ρεύματος που εφαρμόστηκαν, είναι η εκφόρτιση των ιόντων Zn^{2+} και όχι οι αλληλεπιδράσεις σωματιδίων–ηλεκτροδίου. Ωστόσο, η συναπόθεση εξαρτάται ασθενέστερα από την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος όταν χρησιμοποιούνται λουτρά με σχετικά υψηλά pH, καθώς το α_P παραμένει σταθερά υψηλότερο του 0.5, υποδεικνύοντας, έτσι, ότι αποκτούν σημασία κάποιες αλληλεπιδράσεις διαφορετικές από αυτές που σχετίζονται με το ρυθμό απόθεσης του μετάλλου. Όσον αφορά τα σύνθετα αποθέματα Zn(PMMA) που παρασκευάσθηκαν υπό καθεστώς PDC, παρατηρείται μία μικρή αύξηση στα α_P και w_P καθώς αυξάνεται η τιμή των ακολουθιών κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης, ενώ η επιβολή παλμών διαφορετικών συχνοτήτων δε φαίνεται να προκαλεί κάποια αισθητή μεταβολή. Γενικά, δεδομένων των τιμών του κλάσματος όγκου και των διαστάσεων των επικαλύψεων, μία ομοιογενής κατανομή των σωματιδίων PMMA στο σύνθετο απόθεμα θα σήμαινε επιφανειακή πυκνότητα σωματιδίων της τάξης των 10^8 με 10^9 cm^{-2}.

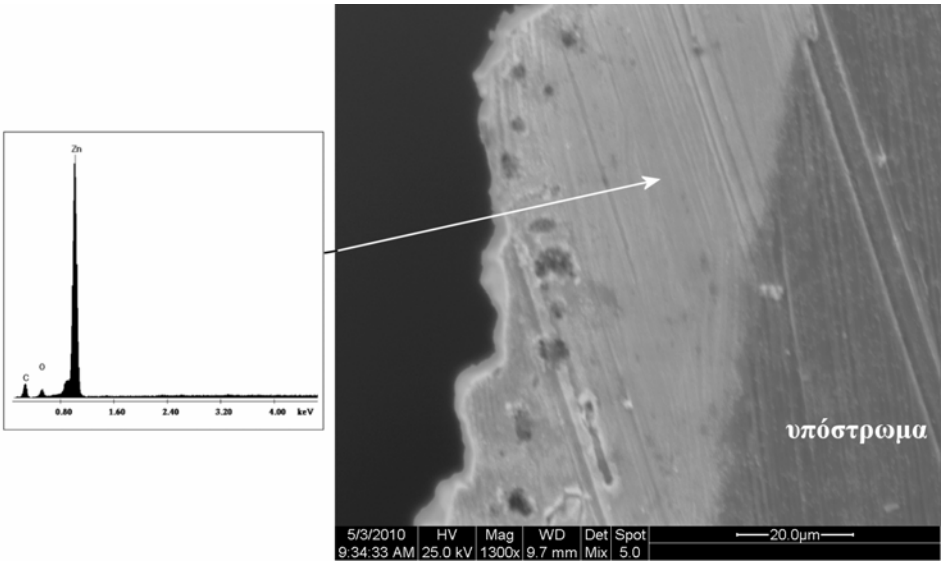


Σχήμα 5.15 Το κλάσμα όγκου (α_P; αριστερός άξονας) και το κλάσμα μάζας (w_P; δεξιός άξονας) των σωματιδίων PMMA στις σύνθετες επικαλύψεις, ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος απόθεσης και του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

Η ύπαρξη ανθρακούχου ύλης σε ολόκληρη σχεδόν την έκταση των σύνθετων αποθεμάτων εξακριβώθηκε με τη στοιχειακή ανάλυση (EDS) άνθρακα σε κάθετες τομές δοκιμίων ή στην επιφάνεια αποθεμάτων που είχαν διαλυθεί μερικώς με εμβάπτιση σε διάλυμα HNO_3 1% w/v. Το ποσοστό του περιεχόμενου άνθρακα που μετρήθηκε, μπορεί να συσχετισθεί με το κλάσμα μάζας, w_P, που προσδιορίσθηκε, λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα σε άνθρακα του μορίου του MMA, η οποία ανέρχεται σε 60%. Η τιμή που προέκυψε από την ανάλυση EDS ήταν κατά κανόνα μεγαλύτερη αυτής που προσδιορίσθηκε από το w_P, ιδιαίτερα για τα δείγματα με πολύ χαμηλά κλάσματα όγκου σωματιδίων, ήτοι για $\alpha_P \approx 0.1$ (συνθήκες απόθεσης: 2 A dm^{-2}; pH 2.0). Ένα τμήμα της περίσσειας άνθρακα θα μπορούσε να αποδοθεί στη συναπόθεση μορίων της τασιενεργής ουσίας, τα οποία «επιμολύνουν» τα σύνθετα αποθέματα, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια. Επιπρόσθετα, η εκάστοτε προσδιοριζόμενη τιμή για το w_P μπορεί να είναι υποεκτιμημένη, λόγω της πιθανής απώλειας των μεμονωμένων σωματιδίων με το μικρότερο μέγεθος (που αντιστοιχούν στα ακραία τμήματα της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων) κατά τη διαδικασία της ανάκτησής τους μέσω διήθησης. Πράγματι, η ύπαρξη μεμονωμένων σωματιδίων στα σύνθετα αποθέματα με χαμηλές τιμές α_P σχετίζεται με μεγαλύτερες αποκλίσεις μεταξύ των περιεκτικοτήτων άνθρακα που προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση EDS και αυτών που προσδιορίζονται από το w_P. Τουναντίον, οι δύο αυτές ποσότητες είναι περίπου ίδιες στην περίπτωση σύνθετων αποθεμάτων με υψηλές τιμές α_P, στα οποία έχει καταδειχθεί η παρουσία συσσωματωμάτων. Υπό το πρίσμα των παραπάνω ευρημάτων, θα μπορούσε να υποστηριχθεί ότι οι χαμηλότερες τιμές κλασμάτων όγκου που προσδιορίσθηκαν είναι, μάλλον, μικρές και σχετικά ανακριβείς.

Παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό του περιεχόμενου άνθρακα σε διάφορα σημεία της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων Zn(PMMA), σε μία περιοχή μερικών μm, απέκλινε κατά 10 έως 30% από μία μέση τιμή, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στην τοπική ανομοιομορφία (τραχύτητα) της μεταλλικής μήτρας. Επιπρόσθετα, στα αποθέματα με χαμηλές τιμές α_P, η ανθρακούχος ύλη ανιχνεύθηκε, κυρίως, στα πιο εξωτερικά στρώματα της επικάλυψης, σε ένα βάθος 3 έως 10 μm. Σε αυτή την περιοχή, η εξέταση της κάθετης τομής των αποθεμάτων κατέδειξε την ύπαρξη κάποιων κοιλοτήτων, όπου, πέραν της αυξημένης περιεκτικότητας σε άνθρακα, περιεχόταν και θείο (Σχ. 5.16). Έξω από τις κοιλότητες, η περιεκτικότητα σε άνθρακα ήταν κοντά στην αντίστοιχη μέση τιμή που προσδιορίσθηκε για το εκάστοτε δείγμα. Παρόμοιοι πόροι βρέθηκαν διάσπαρτοι σε όλη την έκταση των αποθεμάτων με υψηλή τιμή α_P, και η δημιουργία τους θα μπορούσε να αποδοθεί στη συνάθροιση σωματιδίων και λιγνοσουλφονικών μορίων. Θα ήταν εύλογη μία υπόθεση, σύμφωνα με την οποία η ελαφριά και μη αγώγιμη πολυμερική ύλη είναι χαλαρά συνδεδεμένη με το ηλεκτρόδιο, και στη συνέχεια αναρριχάται στην αναπτυσσόμενη επιφάνεια του μετάλλου μέχρι να αποκτήσει μία κρίσιμη μάζα ικανή να σχηματίσει ένα σταθεροποιημένο συσσωμάτωμα και τότε να εγκλωβισθεί στη μεταλλική μήτρα. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάπτυξη μεταλλικής φάσης γύρω από ένα υδρόφοβο σωματίδιο (όπως τα σωματίδια PMMA) που βρίσκεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου έχει μελετηθεί στη βάση της επικρατούσας κατανομής ρεύματος (*prevailing current distribution*) [42], αλλά και των

επιδράσεων των φαινομένων ηλεκτροώσμωσης ή/και ώσμωσης μέσω διάχυσης, στην περιοχή της καθόδου [43].



Σχήμα 5.16 Μικρογραφία SEM της κάθετης τομής σύνθετου αποθέματος Zn(PMMA) που παρασκευάσθηκε σε λουτρό με pH 2.0 υπό καθεστώς PDC, με πλάτος πυκνότητας ρεύματος 2 A dm^{-2} (1 Hz, 50%) και το αντίστοιχο φάσμα EDS.

Η αξιολόγηση των παραπάνω αποτελεσμάτων έγκειται στο να γίνει αντιληπτή η κατάσταση του ηλεκτροδίου και της επιφάνειας των σωματιδίων PMMA σε διαφορετικά pH, και να κατανοηθούν οι επιπτώσεις που επιφέρει στην κατάσταση αυτή η εφαρμογή ρεύματος κατά τη διάρκεια της απόθεσης. Δεδομένης της σταθερής σύστασης του ηλεκτρολυτικού λουτρού, οι τιμές των κλασμάτων όγκου και μάζας των σωματιδίων PMMA που προσδιορίσθηκαν, μπορούν να ερμηνευθούν, κυρίως, ως εκδήλωση του τρόπου με τον οποίο επηρεάζονται από το pH τόσο η προσρόφηση της τασιενεργής ουσίας, όσο και η χημική σταθερότητα του κολλοειδούς συστήματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Οι συνέπειες που προκαλούνται από το εύρος της μεταφοράς φορτίου στην κάθοδο συνδέονται άμεσα με τις προαναφερθείσες επιδράσεις.

Στο ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε, τα λιγνοσουλφονικά (LS) μόρια προσροφώνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, έχοντας τις εύκαμπτες αλυσίδες τους σε επαφή με το μέταλλο σε τυχαία εντοπισμένα τμήματα, ενώ οι ενδιάμεσοι κλάδοι τους σχηματίζουν γέφυρες που εκτείνονται προς τα έξω [44]. Όταν η συγκέντρωση των λιγνοσουλφονικών μορίων είναι της τάξης των 500 ppm, όπως στην παρούσα περίπτωση, οι προαναφερθείσες αλυσίδες αναμένεται να έχουν τις υδρόφιλες κεφαλές τους προσανατολισμένες προς τη μεριά του διαλύματος [45]. Επιπρόσθετα, μέσα στο διάλυμα, τα ανιόντα LS προσροφώνται και στα σωματίδια, προσδίδοντάς τους ένα αρνητικό επιφανειακό φορτίο, το οποίο υποβοηθά τη σταθεροποίηση του διαλύματος, αλλά αποκρύπτεται αποτελεσματικά από την υψηλή συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι

μετρήσεις της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας των σωματιδίων PMMA στο νερό ή σε αραιά (< 0.01 M) υδατικά διαλύματα μη προσροφώμενου ηλεκτρολύτη έδωσαν τιμές ζ–δυναμικού ίσες με −30 ± 10 mV [46], οι οποίες πιθανότατα προκύπτουν από την πολικότητα του διπόλου που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια πολυμερούς–νερού. Η τιμή του ζ–δυναμικού γίνεται ελαφρώς πιο αρνητική, −50 mV κατά μέσο όρο, σε υδατικά, KNO_3 0.01 M, αιωρήματα μονοδιεσπαρμένων σωματιδίων με περιεκτικότητα 10% v/v, τα οποία έχουν τις ίδιες περίπου ιδιότητες με τα σωματίδια PMMA που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία [47]. Στο σύστημα που μελετήθηκε, η επίδραση του μέσου φόρτισης στο ζ–δυναμικό αναμένεται να είναι σημαντική. Σε κάθε περίπτωση, τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια μετακινούνται, λόγω δυνάμεων συναγωγής, προς τη στάσιμη στιβάδα διάχυσης της καθόδου, και στη συνέχεια αλληλεπιδρούν με το διάλυμα του ηλεκτρολύτη και την αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα, στο πλαίσιο ενός συστήματος τριών φάσεων.

Το γεγονός ότι το LS έχει φύση πολυηλεκτρολύτη επιτρέπει τις ειδικές αλληλεπιδράσεις με τα ιόντα υδρογόνου και ψευδαργύρου που υπάρχουν στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, κυρίως μέσω των σουλφονικών ομάδων. Σε όξινα pH, η πρόσληψη πρωτονίων καθιστά τα μόρια LS περισσότερο υδρόφοβα και ηλεκτρικά ουδέτερα, ελαττώνοντας, έτσι, τις αμοιβαίες απώσεις ανάμεσα στα προσροφημένα χημικά είδη. Θα μπορούσε, δηλαδή, να ειπωθεί ότι η ελάττωση του pH ευνοεί, κατά κανόνα, την προσρόφηση της τασιενεργής ουσίας, ενώ πολύ χαμηλά pH (≤ 2.0) μπορεί να οδηγήσουν σε καθίζηση λιγνοσουλφονικού οξέος. Προφανώς, η πρόσληψη πρωτονίων αποτρέπει τις όξινες ομάδες της τασιενεργής ουσίας από το να αντιδράσουν με τα ιόντα ψευδαργύρου, ενώ δεν μπορεί να αποκλειστεί και ο σχηματισμός συμπλόκων Zn(LS) που καθιζάνουν πάνω στο ηλεκτρόδιο [48]. Γενικά, όλα αυτά τα φαινόμενα έχουν ως αποτέλεσμα την ελάττωση της επιφανειακής ενέργειας τόσο του ηλεκτροδίου, όσο και των σωματιδίων.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, κι ένεκα του γεγονότος ότι μόρια μεγάλου μεγέθους είναι έτσι προσροφημένα που εμποδίζουν την προσέγγιση των σωματιδίων σε τέτοια απόσταση ώστε να είναι εντός της εμβέλειας των ελκτικών δυνάμεων [44], η αυξημένη υδροφοβικότητα των επιφανειών που αλληλεπιδρούν σε pH 2.0, μπορεί να επιτρέπει τον εγκλεισμό μεμονωμένων σωματιδίων που κρατούνται σε απόσταση από τους ενδιάμεσους κλάδους της τασιενεργής ουσίας.

Αντ' αυτής της διαδικασίας, σε υψηλότερα pH, όπου οι επιφάνειες των σωματιδίων και του ηλεκτροδίου είναι πιο φορτισμένες, η ελάττωση της επιφανειακής ενέργειας μπορεί να επιτευχθεί μόνο με την ενσωμάτωση των διακριτών φάσεων από συσσωματώματα σωματιδίων στην αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα, δηλαδή, μέσω μίας διαδικασίας ωρίμανσης κατά Ostwald (*Ostwald ripening process*). Το φαινόμενο αυτό αναμένεται να εκδηλώνεται πιο έντονα σε συνθήκες τοπικά αυξημένης αλκαλικότητας λόγω της υψηλής καθοδικής πυκνότητας ρεύματος, καθώς η ανάλωση των ιόντων H^+ και Zn^{2+} που βρίσκονταν στη στιβάδα διάχυσης του ηλεκτροδίου θα έχει, ουσιαστικά, ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής ενέργειας των σωματιδίων. Η διαδικασία αυτή φάνηκε να οδηγεί σε μία πιο ομογενή κατανομή της ανθρακούχου ύλης και των σχηματιζόμενων κοιλοτήτων κατά τη

διεύθυνση ανάπτυξης της μεταλλικής μήτρας, σε σύγκριση με την περίπτωση χαμηλότερων pH ή/και μικρότερης πυκνότητας ρεύματος.

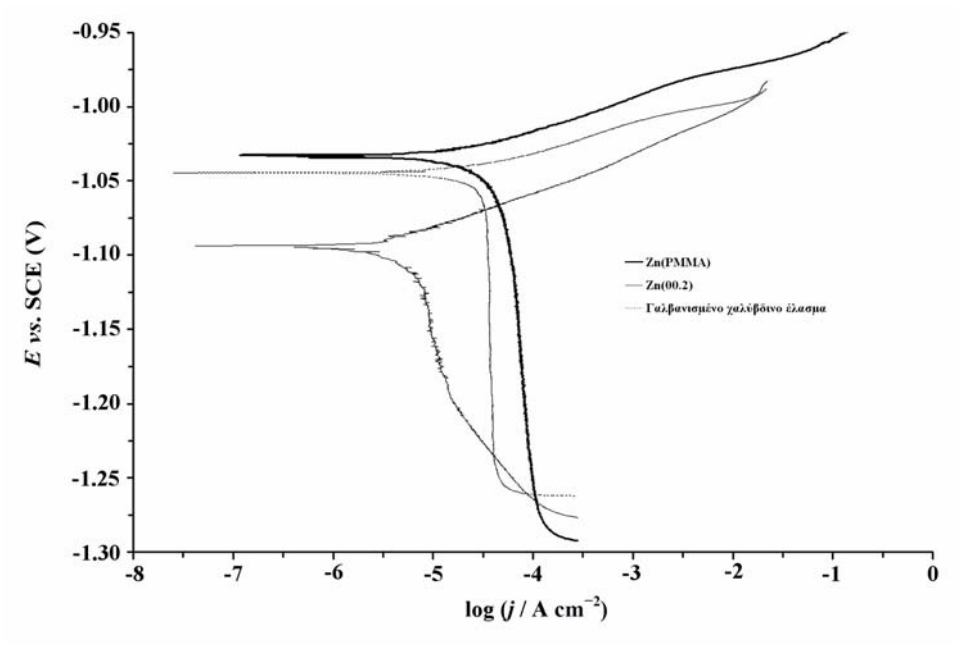
Με βάση την παραπάνω θεώρηση, τα πειραματικά αποτελέσματα συνηγορούν στο συμπέρασμα ότι η εφαρμογή χαμηλών δυναμικών απόθεσης σε ηλεκτρολυτικά λουτρά με χαμηλό pH μπορεί να οδηγήσει στην επιτυχή συναπόθεση μεμονωμένων σωματιδίων PMMA με τη μεταλλική μήτρα.

Τα υψηλά κλάσματα όγκου των σωματιδίων PMMA που παρατηρήθηκαν σε όχι και τόσο χαμηλά pH μπορούν, επίσης, να συσχετισθούν με τον αυξημένο ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων Zn^{2+} και H^{+} για να συνδεθούν με τις όξινες ομάδες της τασιενεργής ουσίας, σύμφωνα με τους γενικά αποδεκτούς μηχανισμούς για την ηλεκτρολυτική συναπόθεση (οι οποίοι διατυπώθηκαν, κυρίως, για συστήματα σωματιδίων ανόργανων οξειδίων; βλ. §5.1.2 και τις ανασκοπήσεις των Hovestad et al. [2] και Low et al. [3]). Συμπερασματικά, η ενσωμάτωση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα βασίζεται στο βαθμό αναγωγής των ιόντων που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια, και ως εκ τούτου, ο ρυθμός ενσωμάτωσης των σωματιδίων PMMA αναμένεται να αυξάνεται με το ποσοστό κάλυψης των σωματιδίων με Zn^{2+} ή/και με το μέγεθος του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Σε συγκεκριμένες συνθήκες, που σχετίζονται με το μέγεθος και το φορτίο των σωματιδίων, η παρουσία των ιόντων ψευδαργύρου μπορεί να είναι καθοριστική για την προσέγγιση των πολυμερικών μονάδων προς την κάθοδο. Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο ρυθμός ενσωμάτωσης των πολυμερικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, θα ακολουθεί το ρυθμό σχηματισμού των κρυστάλλων Zn.

5.3.4 Αντοχή σε Διάβρωση

Είναι γνωστό ότι η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του συμβατικού ηλεκτρογαλβανισμένου χάλυβα εξαρτάται από τη μορφολογία και την κρυσταλλογραφική υφή της επικάλυψης Zn [49]. Αποθέματα με κρυσταλλογραφική υφή (00.2) επιδεικνύουν τη βέλτιστη αντοχή σε διάβρωση, λόγω της υψηλής ενέργειας σύνδεσης των επιπέδων πυκνής στίβαξης, η οποία σχετίζεται με την ελάχιστη επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια. Στην πραγματικότητα, ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται καθώς αυξάνεται η πυκνότητα στίβαξης των κρυσταλλογραφικών επιπέδων, η οποία, για μέταλλα με εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας όπως ο Zn αυξάνεται ως εξής: (11.0) < (10.0) < (00.2) [50].

Σύνθετα ηλεκτροαποθέματα Zn(PMMA), πρισματικής κρυσταλλογραφικής υφής, τα οποία παρασκευάσθηκαν σύμφωνα με την προαναφερθείσα διαδικασία (βλ. §5.3.1), συγκρίθηκαν, ως προς τις αντιδιαβρωτικές τους ιδιότητες, τόσο με ηλεκτροαποθέματα αμιγούς Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), όσο και με εμπορικά γαλβανισμένα χαλύβδινα ελάσματα. Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.17, οι σχετικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες έχουν ακριβώς το ίδιο σχήμα, αλλά διαφέρουν ως προς τις τιμές του δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}) και, κυρίως, της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης (j_{corr}), των δύο, δηλαδή, μεγεθών που καθορίζουν την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλύψεων.



Σχήμα 5.17 Καμπύλες πόλωσης, σε ημιλογαριθμικούς άξονες (ρυθμός σάρωσης δυναμικού 0.1 mV s^{-1}), σύνθετου αποθέματος Zn(PMMA), αποθέματος μεταλλικού Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2) και γαλβανισμένου χαλύβδινου ελάσματος, σε τυπικό διάλυμα NaCl 0.6 M, με διαβίβαση ρεύματος αέρα.

Η τιμή του E_{corr} των σύνθετων αποθεμάτων Zn(PMMA) (−1.033 V *vs.* SCE) ήταν ελάχιστα πιο θετική, συγκρινόμενη τόσο με αυτή του αποθέματος καθαρού μεταλλικού Zn (−1.094 V *vs.* SCE), όσο και με αυτή του γαλβανισμένου χαλύβδινου ελάσματος (−1.045 V *vs.* SCE). Η τιμή του j_{corr}, όπως υπολογίσθηκε με τη μέθοδο της προεκβολής Tafel στο ανοδικό τμήμα των καμπυλών, είναι χαμηλότερη για τα σύνθετα αποθέματα Zn(PMMA) σε σύγκριση με τα αποθέματα Zn(00.2) [6.8 *vs.* 8.2 ($\times 10^{-6}$ A cm^{-2})] και τα γαλβανισμένα χαλύβδινα ελάσματα [6.8 *vs.* 14.1 ($\times 10^{-6}$ A cm^{-2})]. Σημειώνεται, ότι η καθοδική διάβρωση σε σχεδόν ουδέτερα διαλύματα NaCl, με διαβίβαση ρεύματος αέρα, σχετίζεται με την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου [51]. Ο ρυθμός διάβρωσης, όπως προσδιορίσθηκε από τις μετρήσεις του j_{corr}, υπολογίζεται σε 0.102, 0.122 και 0.212 mm yr^{-1}, για τα προαναφερθέντα δείγματα, αντίστοιχα. Συμπερασματικά, οι σύνθετες επικαλύψεις Zn(PMMA) συνδέονται με τη μέγιστη αντοχή σε διάβρωση, καθώς επιδεικνύουν μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με γαλβανισμένο χαλύβδινο έλασμα και με απόθεμα Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), κατά 52% και 17% αντίστοιχα.

Η βελτιωμένη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των σύνθετων αποθεμάτων Zn(PMMA) έναντι τόσο των Zn(00.2), όσο και των γαλβανισμένων χαλύβδινων ελασμάτων, θα μπορούσε να αποδοθεί αποκλειστικά στην παρουσία των πολυμερικών σωματιδίων, καθώς η μεταλλική μήτρα Zn, στο σύνολο των σύνθετων αποθεμάτων, εμφανίζει ως επικρατούντες προσανατολισμούς τους (10.0) ή/και (11.0), και όχι τον (00.2), ο οποίος συνδέεται με τη μέγιστη αντοχή σε διάβρωση (βλ. πίνακα 5.1). Η αντιδιαβρωτική δράση των πολυμερικών σωματιδίων συνίσταται, εν γένει, στο σχηματισμό, σε συνέργεια με προϊόντα διάβρωσης που

έχουν χαμηλά γινόμενα διαλυτότητας, ενός παρεμποδιστικού στρώματος που επιβραδύνει τη διεργασία της διάβρωσης, καθώς δυσχεραίνει τη διείσδυση του διαβρωτικού μέσου στο εσωτερικό της επικάλυψης [21,36–37]. Ο πιο μικροκρυσταλλικός, όμως, χαρακτήρας των αποθεμάτων Zn(PMMA), που υποδεικνύει αυξημένο πλήθος περατωτικών ορίων κόκκων σε σχέση με τα αποθέματα αμιγούς Zn, είναι αφ' εαυτού επιζήμιος για την αντίσταση σε διάβρωση. Είναι, λοιπόν, σαφές ότι λείπει μία αυστηρή συσχέτιση ανάμεσα στη μικροδομή των αποθεμάτων Zn(PMMA), συμπεριλαμβανομένου και του βαθμού συναπόθεσης των σωματιδίων, και στην αντοχή σε διάβρωση. Θα ήταν αναμενόμενο να υποστηριχθεί, ότι σύνθετα αποθέματα με επικρατούντα προσανατολισμό (00.2) και υψηλό ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων PMMA θα επεδείκνυαν τη βέλτιστη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Εντούτοις, η ενσωμάτωση των πολυμερικών σωματιδίων, υπό τις παρούσες συνθήκες απόθεσης, δε συνηγορεί στην ανάπτυξη αποθεμάτων Zn(PMMA) με κρυσταλλογραφική υφή (00.2).

Στον πίνακα 5.2 παρατίθενται συνοπτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων διάβρωσης για τα δοκίμια που μελετήθηκαν.

Πίνακας 5.2 Ηλεκτροχημικές παράμετροι διάβρωσης σύνθετου αποθέματος Zn(PMMA), αποθέματος μεταλλικού Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2) και γαλβανισμένου χαλύβδινου ελάσματος.

Ηλεκτροχημικές Παράμετροι	Zn(PMMA)	Zn(00.2)	Γαλβανισμένο Χαλύβδινο Έλασμα
E_{corr} *vs.* SCE (V)	−1.033	−1.094	−1.045
$j_{corr} \times 10^6$ (A cm^{-2})	6.8	8.2	14.1
Ρυθμός Διάβρωσης (mm yr^{-1})	0.102	0.122	0.212

5.3.5 Συμπεράσματα

Παρασκευάσθηκαν επιτυχώς σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Zn με πολυμερικά σωματίδια πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα, Zn(PMMA), με καθοδική ηλεκτροαπόθεση από όξινα χλωρο-βορικά λουτρά θειικών, υπό καθεστώς συνεχούς και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς.

Το κλάσμα όγκου, εκφρασμένο ως κατ' όγκο ποσοστό συναπόθεσης, των σωματιδίων PMMA στις σύνθετες επικαλύψεις βρέθηκε ότι αυξάνεται συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος ή/και του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Η μέγιστη τιμή του προσεγγίζει το 0.6 για πυκνότητα ρεύματος 20 A dm^{-2} και pH 4.0. Τα πολυμερικά σωματίδια ενσωματώθηκαν στη μήτρα Zn είτε ως μεμονωμένα σωματίδια, είτε, στην περίπτωση υψηλών ποσοστών συναπόθεσης, με τη μορφή συσσωματωμάτων μικρομετρικών διαστάσεων. Διασπορά μεμονωμένων σωματιδίων στη στερεή φάση παρατηρήθηκε όταν η πυκνότητα ρεύματος απόθεσης ήταν σχετικά χαμηλή (2 A dm^{-2}) και το pH του λουτρού αρκετά όξινο (pH 2.0).

Η ενσωμάτωση των σωματιδίων PMMA στο μεταλλικό απόθεμα επέφερε σημαντικές μεταβολές στην κρυσταλλογραφική υφή και την επιφανειακή μορφολογία της μήτρας Zn, καθώς η ανάπτυξη του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού βάσης (00.2) παρεμποδίσθηκε σημαντικά, ενώ αναδείχθηκαν εκλεκτικά πρισματικοί και πυραμιδικοί προσανατολισμοί.

Σε συγκεκριμένες συνθήκες απόθεσης (2 A dm^{-2} και pH 4.0), η παρουσία των σωματιδίων PMMA άλλαξε ριζικά την κρυσταλλογραφική υφή της μήτρας Zn από (00.2) ή/και (10.X) σε (10.0), οδηγώντας σε βελονοειδή μορφολογία, η οποία συνίστατο από δίκτυο επίπεδων κρυσταλλιτών Zn διευθετημένων κάθετα στο υπόστρωμα. Οι δομές αυτές γίνονταν πιο συμπαγείς με την εφαρμογή είτε παλμικού ρεύματος με υψηλές τιμές ακολουθιών κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης είτε συνεχούς ρεύματος.

Η συναπόθεση των πολυμερικών σωματιδίων PMMA συνοδεύτηκε από αξιοσημείωτη ελάττωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Zn.

Τα σύνθετα αποθέματα Zn(PMMA) επέδειξαν μικρότερες πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης συγκρινόμενα τόσο με αποθέματα αμιγούς Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), όσο και με γαλβανισμένα χαλύβδινα ελάσματα.

Βιβλιογραφία

1. R. Suchentrunk, in: A.A. Voevodin et al. (Eds.), Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Kluwer Academic Publishers, 2004, pp. 241–250.
2. A. Hovestad, L.J.J. Janssen, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 519–527.
3. C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 371–383.
4. M. Musiani, Electrochim. Acta 45 (2000) 3397–3402.
5. A. Hovestad, L.J.J. Janssen, Mod. Asp. Electrochem. 38 (2005) 475–532.
6. N. Guglielmi, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1009–1012.
7. J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 1402–1408.
8. B.J. Hwang, C.S. Hwang, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 979–984.
9. J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 413–425.
10. P.C. Tulio, I.A. Carlos, J. Appl. Electrochem. 39 (2009) 1305–1311.
11. P.C. Tulio, S.E.B. Rodrigues, I.A. Carlos, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 91–99.
12. C. Müller, M. Sarret, M. Benballa, Surf. Coat. Technol. 162 (2002) 49–53.
13. T.J. Tuaweri, G.D. Wilcox, Trans. Inst. Met. Finish. 85 (2007) 245–253.
14. A. Takahashi, Y. Miyoshi, T. Hada, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 954–957.
15. A. Gomes, I. Almeida, T. Frade, A.C. Tavares, Mater. Sci. Forum 636–637 (2010) 1079–1083.
16. X. Xia, I. Zhitomirsky, J.R. McDermid, J. Mater. Process. Technol. 209 (2009) 2632–2640.
17. T.J. Tuaweri, G.D. Wilcox, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 5921–5930.

18. M. Azizi, W. Schneider, W. Plieth, J. Solid State Electrochem. 9 (2005) 429–437.
19. K. Kondo, A. Ohgishi, Z. Tanaka, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2611–2613.
20. D. Aslanidis, J. Fransaer, J.P. Celis, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2352–2357.
21. S. Hashimoto, M. Abe, Corros. Sci. 36 (1994) 2125–2137.
22. M. Hiramatsu, H. Kawasaki, Y. Nakayama, T. Omi, Plat. Surf. Finish. 74 (1987) 48–51.
23. A. Gomes, A. Videira, O.C. Monteiro, C.D. Nunes, M.L. Carvalho, A.B. Lopes, J. Solid State Electrochem. 17 (2013) 2349–2359.
24. T. Frade, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, D. Alberts, R. Pereiro, B. Fernández, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) C63–C70.
25. A. Gomes, T. Frade, M.I. da Silva Pereira, ECS Trans. 28 (2010) 13–23.
26. T. Frade, V. Bouzon, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 3592–3598.
27. A. Vlasa, S. Varvara, A. Pop, C. Bulea, L.M. Muresan, J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 1519–1527.
28. J. Fustes, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, J. Solid State Electrochem. 12 (2008) 1435–1443.
29. B.M. Praveen, T.V. Venkatesha, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 2418–2424.
30. A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, M.H. Mendonça, J. Solid State Electrochem. 9 (2005) 190–196.
31. T. Deguchi, K. Imai, H. Matsui, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito, J. Mater. Sci. 36 (2001) 4723–4729.
32. T. Deguchi, K. Imai, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2263–2267.
33. S. Ito, T. Deguchi, K. Imai, M. Iwasaki, H. Tada, Electrochem. Solid–State Lett. 2 (1999) 440–442.
34. O. Kammona, K. Kotti, C. Kiparissides, J.P. Celis, J. Fransaer, Electrochim. Acta 54 (2009) 2450–2457.
35. A. Hovestad, R.J.C.H.L. Heesen, L.J.J. Janssen, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 331–338.
36. N. Boshkov, N. Tsvetkova, P. Petrov, D. Koleva, K. Petrov, G. Avdeev, Ch. Tsvetanov, G. Raichevsky, R. Raicheff, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5618–5625.
37. D. Koleva, N. Boshkov, G. Raichevski, L. Veleva, Trans. Inst. Met. Finish. 83 (2005) 188–193.
38. http://www.chemblink.com/products/8061-51-6.htm.
39. N. Kaneko, N. Shinohara, H. Nezu, Electrochim. Acta 38 (1993) 1351–1357.
40. J.C. Ballesteros, P. Díaz–Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, Electrochim. Acta 52 (2007) 3686–3696.
41. A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, Electrochim. Acta 51 (2006) 1342–1350.
42. J. Lee, J.B. Talbot, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) C706–C715.

43. L. Stappers, J. Fransaer, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) C472–C482.
44. J. Beeckmans, Can. J. Chem. 40 (1962) 265–274.
45. Z. Shi, Y. Zhou, C. Cha, J. Electroanal. Chem. 399 (1995) 213–221.
46. F. Strubbe, F. Beunis, K. Neyts, J. Colloid Interface Sci. 301 (2006) 302–309.
47. R.T. Klingbiel, H. Coll, R.O. James, J. Texter, Colloids Surf. 68 (1992) 103–109.
48. B.O. Myrvold, J. Power Sources 117 (2003) 187–202.
49. H. Park, J.A. Szpunar, Corros. Sci. 40 (1998) 525–545.
50. R.F. Ashton, M.T. Hepworth, Corros. 24 (1968) 50–53.
51. R. Ramanauskas, P. Quintana, L. Maldonado, R. Pomés, M.A. Pech–Canul, Surf. Coat. Technol. 92 (1997) 16–21.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Γαλβανοστατική Ηλεκτροαπόθεση Zn από Όξινα Λουτρά Θειικών. Η Ηλεκτροκρυστάλλωση του Zn ως Διεργασία Πυρηνογένεσης και Κρυσταλλικής Ανάπτυξης

Μελετήθηκε η ηλεκτροαπόθεση μεταλλικού ψευδαργύρου υπό καθεστώς σταθερού συνεχούς ρεύματος πάνω σε υποστρώματα ανοξείδωτου χάλυβα (SS316L, χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα) προσαρμοσμένα σε σύστημα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου, από όξινα (pH 2.0–4.5) υδατικά λουτρά θειικών–χλωροβορικών ιόντων, με σύσταση 1.30 M $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 0.18 M NaCl, 0.16 M H_3BO_3. Καταδείχθηκε ότι η δομική/μορφολογική ανάπτυξη, και ως εκ τούτου οι μηχανικές και χημικές ιδιότητες, των παραγόμενων επιστρωμάτων καθορίζεται κυρίως από την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος απόθεσης σε συνδυασμό με το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Συγκεκριμένα, η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος από πολύ χαμηλές (0.5 A dm^{-2}) έως σχετικά υψηλές τιμές (40 A dm^{-2}), σε συνδυασμό με διαφορετικές τιμές pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού στο εύρος 2.0 έως 4.5, σχετίζονται με αξιοσημείωτες αλλαγές στη δομή στερεάς κατάστασης (μικροδομή και μακροδομή), και την κρυσταλλική μορφολογία των αποθεμάτων. Σε κάθε περίπτωση, διαπιστώθηκε ότι η μέση απόδοση ρεύματος της ηλεκτροχημικής απόθεσης, όπως προσδιορίσθηκε βαρυμετρικά από τη μάζα των παραγόμενων αποθεμάτων, προσεγγίζει το 95%.

Τα πολυκρυσταλλικά στρώματα Zn που λαμβάνονται από όξινα λουτρά θειικών υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος αναμένεται να αναπτύσσονται *οριζόντια* κατά τα επίπεδα βάσης (00.2), τα οποία έχουν την ελάχιστη ενέργεια σχηματισμού και την ελάχιστη συνολική επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια, και *κατακόρυφα* με ανάπτυξη στρώμα κατά στρώμα των επιπέδων (00.2) κατά τη διεύθυνση [00.1]. Η διεργασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την παρασκευή αποθεμάτων με *κρυσταλλογραφική υφή* (00.2). Η, συνήθως ταχεία, διδιάστατη οριζόντια ανάπτυξη των επιπέδων βάσης (00.2) περιορίζεται/παρεμποδίζεται στις ακόλουθες περιπτώσεις:

- όταν ο ρυθμός αναγωγής των ιόντων Zn^{2+} δεν είναι επαρκώς υψηλός για να διατηρήσει την «κανονική» διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης (πχ. όταν εφαρμόζεται χαμηλή πυκνότητα ρεύματος),
- όταν η παρουσία κάποιας χημικής ουσίας, η οποία προϋπάρχει στον ηλεκτρολύτη ή σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και προσροφάται στο αναπτυσσόμενο απόθεμα, επιβραδύνει τη διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης.

Πράγματι, όταν ο ρυθμός της ανάπτυξης σε πλάγιες γωνίες, καθέτως σε κεκλιμένα πυραμιδικά επίπεδα, καταστεί μικρότερος ή τουλάχιστον συγκρίσιμος με το ρυθμό κατακόρυφης ανάπτυξης κατά τη διεύθυνση [00.1], προκύπτουν άλλοι επικρατούντες προσανατολισμοί κρυσταλλιτών στα αποθέματα του μετάλλου. Σύμφωνα με στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων του κρυσταλλογραφικού χαρακτηρισμού, η οποία συνίστατο

στον υπολογισμό του Σχετικού Συντελεστή Υφής (RTC) από διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), δείχθηκε ότι η εφαρμογή σχετικά υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος ηλεκτρόλυσης οδηγεί σε αποθέματα με υφή (00.2), όπου οι έδρες κρυστάλλωσης αναπτύσσονται παράλληλα στα επίπεδα βάσης. Μάλιστα, η ελάττωση του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού σε συνδυασμό με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος απόθεσης ευνοούν, σύμφωνα με τις μετρήσεις του RTC, τον σχηματισμό αποθεμάτων Zn με έντονο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (00.2). Σε μια περιορισμένη περιοχή συνθηκών απόθεσης ($15 < j < 20$ A dm^{-2} και $4.0 <$ pH < 4.5) προέκυψαν αποθέματα στα οποία επικρατούσε ο πυραμιδικός προσανατολισμός χαμηλού δείκτη (11.4). Όταν εφαρμόζονταν ενδιάμεσες προς χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος (< 15 A dm^{-2}) και σε σχετικά υψηλά pH (> 3.5), τα αποθέματα παρουσίαζαν έντονο πυραμιδικό προσανατολισμό υψηλού δείκτη (10.X) (X = 3, 4, 5). Η εφαρμογή πυκνότητας ρεύματος μικρότερης του 1 A dm^{-2} οδήγησε στην παρασκευή αποθεμάτων με τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών, τα οποία χαρακτηρίζονταν από ελικοειδή μορφολογία. Τα αποτελέσματα αυτά συνοψίσθηκαν σε διάγραμμα με συντεταγμένες την πυκνότητα ρεύματος απόθεσης και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Στο διάγραμμα αυτό αποτυπώνονται διακριτές περιοχές, οι οποίες αντιστοιχούν στους επικρατούντες προσανατολισμούς τους οποίους υιοθετούν τα πολυκρυσταλλικά αποθέματα που παρασκευάσθηκαν στις αντίστοιχες συνθήκες (j, pH).

Προκειμένου να μελετηθεί σε θεμελιωδέστερο επίπεδο η διεργασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, διερευνήθηκε η ηλεκτροχημική πυρηνογένεση/ανάπτυξη του μετάλλου με χρονοαμπερομετρικές τεχνικές, και συγκεκριμένα με τη χρήση ποτενσιοστατικών μεταβατικών καμπυλών πυκνότητας ρεύματος–χρόνου, οι οποίες καταγράφηκαν σε καθορισμένα δυναμικά στο εύρος −1.10 έως −2.10 V/SCE, περιοχή δυναμικών στην οποία η συνολική διεργασία αναγωγής του Zn(II) ελέγχεται από μεταφορά φορτίου. Διαπιστώθηκε, ότι, ανάλογα με το εφαρμοζόμενο δυναμικό και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, διαφορετικοί τύποι πυρηνογένεσης και κρυσταλλικής ανάπτυξης διέπουν το μηχανισμό ηλεκτροκρυστάλλωσης του Zn στο εξεταζόμενο ηλεκτροχημικό σύστημα. Συγκεκριμένα:

Σε καθοδικά δυναμικά που αποκλίνουν κατά λιγότερο από 0.30 V από το δυναμικό Nernst του μετάλλου ($Zn^{2+/0}$), καταδείχθηκε ότι λαμβάνει χώρα διδιάστατη πυρηνογένεση και ανάπτυξη στρώμα κατά στρώμα, η οποία παρεμποδίζεται μερικώς από την επίδραση του υποστρώματος και εκφυλίζεται ταχύτατα σ' έναν τύπο τριδιάστατης ανάπτυξης. Έτσι, η διεργασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης του Zn ακολουθεί συνολικά ένα μηχανισμό πυρηνογένεσης/ανάπτυξης που χαρακτηρίζεται από μικτή διαστατικότητα (2D/3D).

Σε πιο αρνητικά δυναμικά ($\eta > 0.30$ V), επικρατεί ακαριαία πυρηνογένεση και τριδιάστατη ανάπτυξη. Η εφαρμογή δυναμικών που αποκλίνουν περισσότερο από −0.55 V από το δυναμικό ισορροπίας, σε πολύ όξινα λουτρά (pH < 3.0), έχει σαν αποτέλεσμα τη μετάπτωση της πυρηνογένεσης από ακαριαία σε βαθμιαία. Γενικά, σε χαμηλές τιμές pH (≤ 2.5) επικρατεί η βαθμιαία πυρηνογένεση, καθώς η ισχυρή προσρόφηση των ιόντων H^+ σ' αυτές τις συνθήκες παρεμποδίζει τον σχηματισμό πυρήνων Zn στα ενεργά κέντρα του υποστρώματος. Το σχήμα των χρονοαμπερομετρικών καμπυλών βρίσκεται σε σχεδόν απόλυτη συμφωνία με

το θεωρητικό μοντέλο όπου τα τριδιάστατα κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης έχουν τη γεωμετρία ορθών κυκλικών κώνων. Το ελέγχον στάδιο της διεργασίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης είναι η ενσωμάτωση των προσροφημένων ατόμων Zn στο κρυσταλλικό πλέγμα της νέας φάσης. Από τη συσχέτιση της κρυσταλλογραφικής υφής των ηλεκτροαποθεμάτων Zn με τους επικρατούντες τύπους της – ελεγχόμενης από τη μεταφορά φορτίου – πυρηνογένεσης και ανάπτυξης, προέκυψε ότι η εμφάνιση σαφούς κρυσταλλογραφικής υφής συνδέεται με *τριδιάστατη πυρηνογένεση*, ενώ η απουσία προσανατολισμένης ανάπτυξης σχετίζεται με το μηχανισμό *μικτής διαστατικότητας* (2D/3D), όπως αυτός περιγράφηκε παραπάνω.

Σημειώνεται εδώ, πως η κρίσιμη ακτίνα του πυρήνα Zn, όπως προσδιορίσθηκε με βάση την *κλασική θεωρία της ετερογενούς πυρηνογένεσης*, υπολογίσθηκε ότι κείται μεταξύ 26 και 142 pm. Ωστόσο, το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι ο κρίσιμος πυρήνας συγκροτείται από ένα το πολύ άτομο Zn. Δεδομένου ότι η εν λόγω θεωρία ισχύει αυστηρά μόνο όταν ο εξεταζόμενος πυρήνας κρυστάλλωσης αποτελείται από σχετικά μεγάλο πλήθος ατόμων (> 100), είναι προφανές ότι η θεωρητική περιγραφή της πυρηνογένεσης στο ηλεκτροχημικό μας σύστημα απαιτεί λιγότερο απλουστευτικές προσεγγίσεις.

Με κριτήριο τη χαρακτηριστική επιφανειακή μορφολογία τους, τα παρασκευασθέντα πολυκρυσταλλικά αποθέματα Zn μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις γενικές κατηγορίες: *σκελετώδη*, *κιονοειδή* και *σπογγώδη*. Παραδείγματα αυτών απεικονίζονται στο οικείο κεφάλαιο της διατριβής. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, διαπιστώθηκε ότι η επιφανειακή τραχύτητα των ηλεκτροαποθεμάτων Zn ελαττώνεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης, ενώ δεν διακρίθηκε κάποια εμφανής τάση στη μεταβολή της συναρτήσει του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Η μικροσκληρότητα κατά Vickers των ηλεκτροαποθεμάτων κυμαινόταν μεταξύ 50 και 125 kp mm^{-2}. Δεν παρατηρήθηκε σαφής τάση που να διέπει τη μεταβολή αυτής συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος. Διαπιστώθηκε, ωστόσο μια τάση αύξησης της μικροσκληρότητας με την αύξηση του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

Είναι αξιοσημείωτο, τέλος, πως οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις ψευδαργύρου σε χάλυβα, που παράχθηκαν στην παρούσα εργασία, εμφανίζουν, εν γένει, καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε σύγκριση με γαλβανισμένα χαλύβδινα ελάσματα. Η αντίσταση σε διάβρωση διαπιστώθηκε ότι εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των αποθεμάτων, και μάλιστα αυξάνεται στην κατεύθυνση: (τυχαίος προσανατολισμός) < (10.X) < (11.4) < (00.2). Ο προσανατολισμός (00.2) συνδέεται με τη μέγιστη αντοχή σε διάβρωση.

6.2 Ηλεκτροαπόθεση Zn υπό Καθεστώς Παλμικού Ρεύματος Σταθερής Φοράς

Παρασκευάσθηκαν αποθέματα μεταλλικού ψευδαργύρου πάνω σε υποστρώματα ανοξείδωτου χάλυβα SS316L, προσαρμοσμένα σε σύστημα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου

δίσκου, από όξινα, χλωρο-βορικά λουτρά θειικών, με εφαρμογή ηλεκτρόλυσης υπό καθεστώς *παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς*, σε συνθήκες παρόμοιες μ' εκείνες της γαλβανοστατικής ηλεκτρόλυσης (όσον αφορά τη σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού και τη θερμοκρασία). Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος απόθεσης επέφερε, σε αρκετές περιπτώσεις, αλλαγές στη δομή στερεάς κατάστασης και στην επιφανειακή μορφολογία των παραγόμενων αποθεμάτων, σε σύγκριση με το συνεχές ρεύμα.

6.2.1 Παλμική Ηλεκτροαπόθεση σε Λουτρό με pH 2.0

Για πλάτος πυκνότητας ρεύματος ίσο με 2 A dm^{-2}, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος απόθεσης προκάλεσε μεταβολή της κρυσταλλογραφικής υφής των παραγόμενων αποθεμάτων. Αν και κατά κύριο λόγο ελήφθησαν αποθέματα Zn με επικρατούντα προσανατολισμό (10.X) (X = 2, 3, 4, 5), όπως και στην περίπτωση του συνεχούς ρεύματος, η εφαρμογή παλμών με: (i) $f > 10$ Hz, $35\% < dc < 85\%$, και (ii) $f < 0.1$ Hz, $dc > 65\%$, είχε ως αποτέλεσμα να καταστεί επικρατών ο πυραμιδικός προσανατολισμός χαμηλού δείκτη (11.2).

Σε μεγαλύτερο πλάτος πυκνότητας ρεύματος (10 A dm^{-2}), η παρεμπόδιση που εισήχθη με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος, για συγκεκριμένα χαρακτηριστικά παλμού, οδήγησε σε δραστική τροποποίηση της κρυσταλλογραφικής υφής των αποθεμάτων Zn. Έτσι, ο έντονος (00.2) προσανατολισμός που εμφανίζεται στα αποθέματα που παράχθηκαν υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος εξασθένησε, για μικρές τιμές της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης (10%, 30%), προς όφελος πυραμιδικών προσανατολισμών υψηλού δείκτη (10.X), όπου X = 3, 4, 5.

Για σχετικά υψηλές τιμές πλάτους της πυκνότητας ρεύματος, 20 ή/και 40 A dm^{-2}, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος απόθεσης δεν επέφερε ουσιαστική μεταβολή στην κρυσταλλογραφική υφή των παραγόμενων αποθεμάτων. Στην περίπτωση αυτή, τα αποθέματα Zn εμφάνισαν έντονο (00.2) προσανατολισμό, ανεξάρτητα από τις διαφοροποιήσεις στα χαρακτηριστικά των παλμών που εφαρμόσθηκαν. Η επιφανειακή μορφολογία των εν λόγω αποθεμάτων ομοιάζει με αυτή των αποθεμάτων που παρασκευάσθηκαν υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος, αλλά παρατηρείται ελάττωση του μεγέθους των κόκκων Zn. Επιπρόσθετα, το μέγεθος των κόκκων ελαττώνεται και με την αύξηση του πλάτους της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος.

Η επιφανειακή τραχύτητα των παραγόμενων ηλεκτροαποθεμάτων Zn μειώθηκε ελαφρώς με την αύξηση του πλάτους πυκνότητας ρεύματος, ενώ δεν φάνηκε να επηρεάζεται από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου παλμού και την τιμή της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης. Η μικροσκληρότητα κατά Vickers των αποθεμάτων Zn που παρασκευάσθηκαν σε πλάτος πυκνότητας ρεύματος ίσο με 20 A dm^{-2} ήταν της τάξης των 65 kp mm^{-2}, ανεξάρτητα από τις τιμές των χαρακτηριστικών του εφαρμοζόμενου παλμού.

6.2.2 Παλμική Ηλεκτροαπόθεση σε Λουτρό με pH 4.5

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος ηλεκτρόλυσης σε λουτρά με pH 4.5 οδήγησε σε δραστικές μεταβολές της κρυσταλλογραφικής υφής των παραγόμενων αποθεμάτων. Συγκεκριμένα:

Όπως σημειώθηκε παραπάνω, η εφαρμογή *συνεχούς* ρεύματος πυκνότητας 2 A dm^{-2} είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή αποθεμάτων με πυραμιδικούς (10.X) επικρατούντες προσανατολισμούς, καθιστώντας τη διαδικασία ηλεκτροχημικά παρεμποδιζόμενη, μιας και οι εν λόγω συνθήκες ηλεκτρόλυσης τροποποιούσαν την τυπική ανάπτυξη παράλληλα με τα επίπεδα βάσης. Εντούτοις, η εφαρμογή *παλμικού* ρεύματος πλάτους 2 A dm^{-2} οδήγησε, κατά κύριο λόγο, σε αποθέματα με βασικό επικρατούντα προσανατολισμό, αποκαθιστώντας την τυπική κρυσταλλογραφική υφή (00.2) στο μεγαλύτερο εύρος των εφαρμοζόμενων χαρακτηριστικών παλμού. Τούτο συνέβη συγκεκριμένα για σχετικά υψηλές συχνότητες παλμού (> 1 Hz) σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων τιμών ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης, ενώ για να ληφθεί το ίδιο αποτέλεσμα σε πιο χαμηλές συχνότητες (< 1 Hz), αυτές πρέπει να συνδυάζονται με ποσοστά του χρόνου φόρτισης εντός των διαστημάτων 10–30% και 70–90%.

Αν και η ηλεκτροαπόθεση υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος με πυκνότητα 10 A dm^{-2} οδηγούσε στην παρασκευή αποθεμάτων με πυραμιδικούς (10.X) επικρατούντες προσανατολισμούς, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος του ίδιου πλάτους οδήγησε σε υφή (00.2), τουλάχιστον όταν ο χρόνος εφαρμογής του καθοδικού παλμού ήταν μικρότερος του 50% της περιόδου του. Στην ίδια τροποποίηση του προσανατολισμού οδήγησε και η εφαρμογή πολύ υψηλών τιμών ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης. Για συγκεκριμένα χαρακτηριστικά παλμού (dc = 90% και f = 10 Hz), ο πυραμιδικός προσανατολισμός υψηλής γωνίας (11.2) κατέστη επικρατών.

Η εφαρμογή πλάτους πυκνότητας ρεύματος ίσου με 20 A dm^{-2} περιόρισε την εμφάνιση του πυραμιδικού προσανατολισμού χαμηλού δείκτη (11.4), ο οποίος ήταν επικρατών στην περίπτωση του συνεχούς ρεύματος, σ' ένα μικρό τμήμα των εφαρμοζόμενων πειραματικών συνθηκών (χαρακτηριστικά παλμού: dc > 85% και f < 1 Hz). Η ανάπτυξη κρυσταλλιτών προσανατολισμένων κατά τα επίπεδα βάσης (00.2) ευνοήθηκε για ποσοστά χρόνου εφαρμογής του παλμού μικρότερα από το 50% της περιόδου του. Στο υπόλοιπο τμήμα των πειραματικών συνθηκών που εφαρμόσθηκαν, βρέθηκε ότι επικρατεί ο προσανατολισμός (10.X).

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, καταστρώθηκαν διαγράμματα κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών με συντεταγμένες την τιμή της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης και τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου παλμού, για όλα τα πλάτη πυκνοτήτων ρεύματος που εφαρμόσθηκαν.

Συμπερασματικά, η εφαρμογή της τεχνικής της παλμικής ηλεκτρόλυσης σε λουτρά με pH 4.5 είχε ως αποτέλεσμα την εξομάλυνση των συνεπειών της εφαρμογής συνεχούς ρεύματος απόθεσης και την αποκατάσταση της τυπικής κρυσταλλογραφικής υφής (00.2). Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να θεωρηθεί ότι οφείλεται στους ακόλουθους παράγοντες:

- την εξάλειψη της δευτερογενούς (αυτογενούς) παρεμπόδισης, που προκαλείται από το σχηματισμό υδροξειδίων/οξειδίων του μετάλλου στην καθοδική επιφάνεια,
- την ενεργοποίηση των παρεμποδισμένων κέντρων πυρηνογένεσης, και
- την παρακώλυση της ανάπτυξης των ολοένα δημιουργούμενων νέων πυρήνων κρυστάλλωσης.

Είναι αξιοσημείωτο, ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος οδήγησε σε δραστική μείωση του μεγέθους των κόκκων σε σχέση με τη συνεχή απόθεση, ειδικά στην περίπτωση ενδιάμεσων πυκνοτήτων ρεύματος απόθεσης (20 A dm^{-2}), καθιστώντας εφικτή την παρασκευή συμπαγών αποθεμάτων με ομοιόμορφη κρυσταλλογραφική υφή (00.2).

Η επιφανειακή τραχύτητα των παραγόμενων ηλεκτροαποθεμάτων Zn μειώθηκε με την αύξηση του πλάτους πυκνότητας ρεύματος, ενώ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις με τη μεταβολή της συχνότητας του εφαρμοζόμενου παλμού και της τιμής της ακολουθίας κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης. Θα πρέπει, όμως, να σημειωθεί ότι οι τιμές επιφανειακής τραχύτητας των αποθεμάτων που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 4.5 ήταν σαφώς μεγαλύτερες από αυτές των αντίστοιχων αποθεμάτων που παρασκευάσθηκαν σε λουτρό με pH 2.0.

6.3 Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Zn(PMMA)

Παρασκευάσθηκαν σύνθετες επικαλύψεις μήτρας ψευδαργύρου με πολυμερικά σωματίδια πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA) πάνω σε υποστρώματα χάλυβα SS316L προσαρμοσμένα σε σύστημα περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου, με καθοδική ηλεκτροαπόθεση από τα τυπικά όξινα, χλωρο-βορικά λουτρά θειικού άλατος του ψευδαργύρου, υπό καθεστώς συνεχούς και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς.

Στις σύνθετες αυτές επικαλύψεις, προσδιορίσθηκε το κλάσμα όγκου των σωματιδίων PMMA, εκφρασμένο ως κατ' όγκο ποσοστό συναπόθεσης με τον Zn, χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό τεχνικών ζύγισης και διήθησης. Το κλάσμα αυτό διαπιστώθηκε, ότι αυξάνεται με την πυκνότητα ρεύματος ή/και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, με τη μέγιστη τιμή του να προσεγγίζει το 0.6 για πυκνότητα ρεύματος 20 A dm^{-2} και pH 4.0. Ο μηχανισμός συναπόθεσης και η παρατηρηθείσα εξάρτηση από την πυκνότητα ρεύματος και το pH ερμηνεύθηκε σε σχέση με τη μεταβολή του ηλεκτρικού φορτίου της επιφάνειας των σωματιδίων, καθώς και με την αλληλεπίδρασή τους με την αναπτυσσόμενη μεταλλική φάση. Τα πολυμερικά σωματίδια ενσωματώθηκαν στη μήτρα Zn είτε ως μεμονωμένα σωματίδια, είτε, στην περίπτωση υψηλών ποσοστών συναπόθεσης, με τη μορφή συσσωματωμάτων μικρομετρικών διαστάσεων. Η εφαρμογή σχετικά χαμηλής πυκνότητας ρεύματος απόθεσης (2 A dm^{-2}) σε αρκετά όξινα λουτρά (pH 2.0), οδήγησε στην εμφάνιση διεσπαρμένων μεμονωμένων σωματιδίων στη στερεή φάση.

Η ενσωμάτωση των σωματιδίων PMMA στο μεταλλικό απόθεμα επέφερε σημαντικές μεταβολές στην κρυσταλλογραφική υφή και την κρυσταλλική μορφολογία της μήτρας Zn,

καθώς η ανάπτυξη του προσανατολισμού βάσης (00.2) παρεμποδίσθηκε σημαντικά, ενώ αναδείχθηκαν εκλεκτικά πρισματικοί και πυραμιδικοί προσανατολισμοί. Σε συγκεκριμένες συνθήκες απόθεσης (2 A dm^{-2} και pH 4.0), η παρουσία των σωματιδίων PMMA άλλαξε πλήρως την κρυσταλλογραφική υφή της μήτρας Zn από (00.2) ή/και (10.X) σε (10.0), οδηγώντας σε φαινομενικά βελονοειδή μορφολογία, η οποία συνίστατο από δίκτυο επίπεδων κρυσταλλιτών Zn διευθετημένων κάθετα στο υπόστρωμα. Οι δομές αυτές γίνονταν πιο συμπαγείς με την εφαρμογή είτε παλμικού ρεύματος με υψηλές τιμές ακολουθιών κύκλων φόρτισης–εκφόρτισης είτε συνεχούς ρεύματος.

Η συναπόθεση των πολυμερικών σωματιδίων PMMA συνοδεύτηκε από αξιοσημείωτη ελάττωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Zn. Γενικά, τα σύνθετα αποθέματα Zn(PMMA) επέδειξαν μικρότερες πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης κατά την ανάλυση Tafel, συγκρινόμενα τόσο με αποθέματα αμιγούς Zn με κρυσταλλογραφική υφή (00.2), όσο και με γαλβανισμένα χαλύβδινα ελάσματα.

6.4 Προοπτικές

Προοπτικές συνέχισης της παρούσας έρευνας:

- Διερεύνηση της τεχνικής της παλμικής απόθεσης αναφορικά με διαφορετικές ηλεκτρικές ή/και χημικές παραμέτρους, όπως η εφαρμογή απλών ή/και σύνθετων ακολουθιών παλμών, στα υδατικά λουτρά που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, αλλά και σε λουτρά διαφορετικών συστάσεων.

- Μελέτη της διεργασίας ηλεκτροχημικής πυρηνογένεσης και ανάπτυξης κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση του ψευδαργύρου σε λουτρά διαφορετικών συστάσεων.

- Εφαρμογή σύγχρονων οπτικών και φασματοσκοπικών τεχνικών χαρακτηρισμού μεμονωμένων πυρήνων ή/και στρωμάτων υλικού, οι οποίες μπορεί να περιλαμβάνουν και την επιτόπια ανάλυση.

- Μελέτη της ηλεκτροχημικής πυρηνογένεσης και ανάπτυξης κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση του ψευδαργύρου σε λουτρά που περιέχουν πολυμερικά σωματίδια PMMA.

- Μετρήσεις πορώδους και μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων Zn(PMMA).

- Μελέτη της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης άλλων σωματιδίων, οργανικών ή ανόργανων, ως ενισχυτική φάση της μήτρας μεταλλικού ψευδαργύρου.

- Εφαρμογή στοχαστικών προσεγγίσεων, πχ. των αρχών της ατομιστικής θεωρίας της ετερογενούς πυρηνογένεσης, για τη θεωρητική περιγραφή της ηλεκτροχημικής πυρηνογένεσης του ψευδαργύρου.