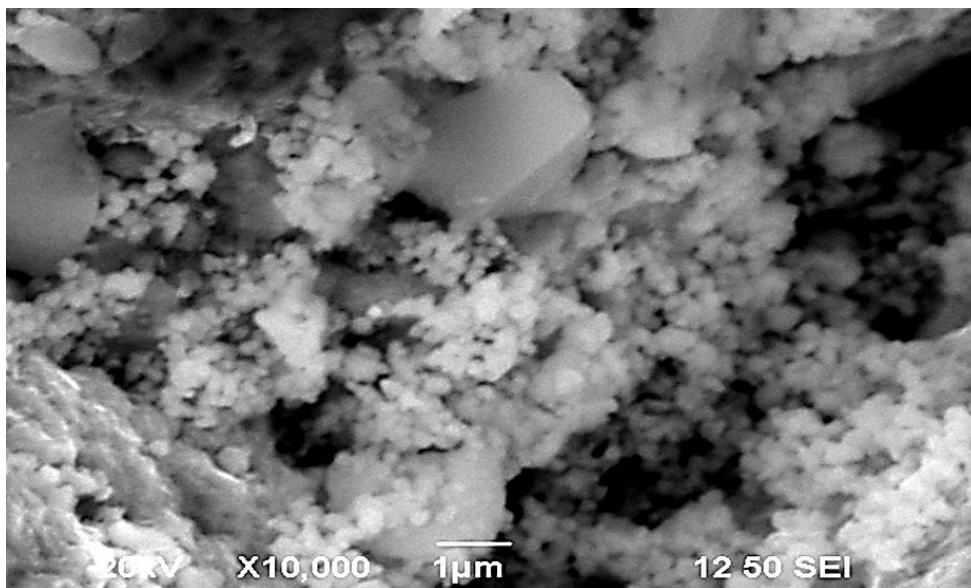




**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**«ΜΕΛΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Zn-Ni ΣΕ ΕΡΓΑΛΕΙΟΧΑΛΥΒΑ 0-6
ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ZrO_2 ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΗ
ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ»**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΡΙΑ ΚΑΛΥΒΑ

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΚΟΛΛΙΑ
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ**

ΕΜΠ - ΟΚΤΩΒΡΗΣ 2016

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	7
ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ.....	7
1.1 Εισαγωγή.....	7
1.2 Κατηγορίες Μεταλλικών Επικαλύψεων.....	7
1.3 Μικροκρυσταλλική Δομή και Ιδιότητες των Μεταλλικών Επικαλύψεων.....	8
1.4 Ηλεκτροχημικές ή Γαλβανικές Επιμεταλλώσεις	8
1.5 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Ψευδαργύρου	17
1.6 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Νικελίου	18
1.7 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Κράματος Ψευδαργύρου-Νικελίου.....	20
1.8 Σύνθετα Υλικά	21
1.9 Σύνθετη Ηλεκτρολυτική Επιμετάλλωση Ψευδάργυρου-Νικελίου με σωματίδια Ζιρκονίας σε Εργαλειοχάλυβα.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	29
ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	29
2.1 Εισαγωγή – Γενική Έννοια	29
2.2 Παράγοντες που Επηρεάζουν την Ταχύτητα της Διάβρωσης.....	30
2.3 Ηλεκτροχημεία της Διάβρωσης.....	30
2.4 Μέθοδοι Προστασίας από τη Διάβρωση	31
2.5 Μέθοδοι Μελέτης Ηλεκτροχημικής Διάβρωσης.....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	32
ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	32
3.1 Εισαγωγή	32
3.2 Σύνθετη Ηλεκτρολυτική Επιμετάλλωση Ψευδάργυρου-Νικελίου με Σωματίδια Ζιρκονίας σε Εργαλειοχάλυβα.....	32
3.3 Κοπή Δοκιμίων.....	32
3.4 Προκατεργασία Μεταλλικών Επιφανειών	33

3.4 Πειραματική Διάταξη και Συνθήκες Παρασκευής.....	35
3.6 Μέθοδοι και Διατάξεις Προσδιορισμού της Δομής και Ιδιοτήτων της Επιφάνειας των Αποθεμάτων.....	38
3.7 Προσδιορισμός Αντοχής σε Διάβρωση των Αποθεμάτων	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	47
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	47
4.1 Εισαγωγή	47
4.3 Δομή και Μορφολογία της Επιφάνειας των Επικαλύψεων-Αποτελέσματα Ημιποσοτικής Ανάλυσης EDAX.....	51
4.4 Τραχύτητα Επιφάνειας Αποθεμάτων	70
4.5 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι Μελέτης Διάβρωσης	72
4.5.1. Μέθοδος Εμπέδησης.....	72
4.5.2. Μέθοδος Tafel.....	75
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	81
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	85
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	87

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας (ΕΓΧ), του Τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και σε συνεργασία με το Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας (ΕΝΤ) της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ. Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην διεκπεραίωσή της.

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην επιβλέπουσα της εργασίας αυτής, κυρία Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την υποστήριξη και καθοδήγηση με την οποία με περιέβαλε. Η επιτυχής ολοκλήρωση της εργασίας οφείλεται στην πολύτιμη ηθική και επιστημονική συμπαράστασή της, την παρότρυνση, υπομονή και τις συνεχείς υποδείξεις της σε όλο το διάστημα της συνεργασίας μας.

Ευχαριστώ θερμά τον κύριο Δημήτρη Παντελή, Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ για την πολύτιμη συμβολή του στην διεκπεραίωση της εργασίας τόσο με την προμήθεια του υλικού που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα όσο και με τη συνεχή βοήθειά του στα διάφορα στάδια εξέλιξης της εργασίας. Επίσης, εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες τόσο προς τον κύριο Δ. Παντελή όσο και προς τον κύριο Ζαφείρη Λοΐζο, Καθηγητή ΕΜΠ, για τη συμμετοχή τους στην Εξεταστική Επιτροπή της διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ τον κύριο Γεώργιο Μπατή, Ομότιμο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για τις πολύ χρήσιμες συμβουλές του και το ενδιαφέρον του.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις Υποψήφιες Διδάκτορες του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας κυρίες Χριστίνα Μιτζήθρα και Κάρμεν Μυλωνάκου-Κουφουδάκη για τις χρήσιμες συμβουλές και την πολύτιμη καθοδήγησή τους κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας καθώς και όλους τους Υποψήφιους Διδάκτορες του Εργαστηρίου για τη φιλικότητα και τις παρατηρήσεις τους.

Ευχαριστώ θερμά το προσωπικό και τους Υποψήφιους Διδάκτορες του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας για τη συμβολή τους στην εξέλιξη της εργασίας και ιδιαιτέρως τον κύριο Παναγιώτη Καρακίζη για τη συμβολή του στις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) αλλά και την κυρία Θεοδώρα Τσιούρβα για τη βοήθειά της στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Βικτωρία Βλαντή, η οποία εργάστηκε επί τω παραλλήλω στη δική της διπλωματική εργασία, για τη βοήθεια και τη συνεργασία της καθώς και την κυρία Κατερίνα Γιατζίδα για τις πολύτιμες υποδείξεις και συμβουλές της στο κομμάτι των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

Με εκτίμηση,

Μαρία Καλύβα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ηλεκτρολυτική απόθεση κραμάτων παρουσιάζει αυξανόμενο ενδιαφέρον καθώς δίνει τη δυνατότητα για παραγωγή επιστρώσεων υψηλότερης ποιότητας. Η ηλεκτροσυναπόθεση επιτρέπει τη συναπόθεση σωματιδίων εντός της μεταλλικής μήτρας με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων της. Πολλές μελέτες έδειξαν ότι τα ηλεκτροχημικά ενσωματωμένα σωματίδια μπορεί να αυξήσουν την αντοχή σε διάβρωση και τριβή, αντοχή σε φθορά, σκληρότητα, κ.ά.

Σκοπός αυτής της ερευνητικής εργασίας είναι η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και της αντοχής στη διάβρωση εργαλειοχάλυβα τύπου O-6 με την ηλεκτραπόθεση επ' αυτού κράματος Zn-Ni απουσία και παρουσία αδρανών μικροσωματιδίων ZrO_2 . Η ηλεκτρολυτική απόθεση του κράματος πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί ημιβιομηχανικού τύπου, με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (Direct Current, DC). Ειδικότερα, μελετήθηκε η επίδραση ορισμένων παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, όπως: α) η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και ειδικότερα η αναλογία περιεχομένων ιόντων Zn^{2+}/Ni^{2+} , β) η συναπόθεση μικροσωματιδίων ζirkονίας για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας, γ) η ένταση του ρεύματος απόθεσης και δ) η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, τόσο στη δομή και τη μορφολογία της επιφάνειας όσο και τις ιδιότητες (τραχύτητα, ηλεκτροχημική συμπεριφορά και αντοχή σε διάβρωση) των απλών και σύνθετων επικαλύψεων.

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια των τεχνικών XRD και SEM, SEM-EDAX, ενώ ο προσδιορισμός της αντοχής σε διάβρωση μέσω των μεθόδων εμπέδησης και Tafel. Τέλος, μετρήθηκε η τραχύτητα των επικαλύψεων εκφρασμένη από τις *Ra* τιμές.

Η πρωτοτυπία της εργασίας αυτής έγκειται στο γεγονός ότι, για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία, παρασκευάστηκαν επικαλύψεις κράματος Zn-Ni επί εργαλειοχάλυβα O-6 και επιτεύχθηκε συναπόθεση εντός της μεταλλικής μήτρας μικροσωματιδίων ζirkονίας για την παραγωγή σύνθετων επιφανειών. Διαπιστώθηκε ότι η μεταβολή των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης και η παρουσία των σωματιδίων επηρεάζει σημαντικά τη δομή και κατά συνέπεια τις ιδιότητες των επικαλύψεων.

ABSTRACT

The electrodeposition of alloys is of increasing interest as it gives the opportunity to obtain coatings of higher quality. The electrodeposition allows the codeposition of particles into the metal matrix in order to improve its properties. A lot of studies have showed that the electrochemically incorporated particles can increase the resistance of corrosion, the frictional resistance, the wear resistance, the hardness etc.

The purpose of this research is the improvement of the mechanical properties and the corrosion resistance of the type O-6 work steel with the technique of electrodeposition of Zn-Ni alloy and the addition of ZrO_2 microparticles. The deposition of the alloy took place into a semi-industrial type of electrolytic cell under the application of direct current (DC). The effect of the electrodeposition parameters to the structural, morphological, mechanical and electrochemical properties of the surface of the electrodeposited specimens was examined. In more detail, the content of the bath and in particular the Zn^{2+}/Ni^{2+} ratio, the codeposition of ZrO_2 microparticles so that composite materials can be produced, the current density and the duration of the electrodeposition, were studied.

The characterization of the structure and the surface morphology was achieved by using the XRD, SEM and SEM-EDAX techniques. The corrosion resistance was determined by using the impedance and Tafel methods. The Ra values of the roughness of the specimens were measured, as well.

The originality of this research lies on the fact that, for the first time, Zn-Ni alloy coatings were produced onto O-6 work steel and the codeposition of ZrO_2 microparticles was achieved, in order to obtain metal matrix composite materials. The variation of the parameters was found to affect significantly the structure and the properties of the coatings.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

1.1 Εισαγωγή

Επιμετάλλωση ή μεταλλική επικάλυψη, ονομάζεται οποιαδήποτε μέθοδος επιφανειακής επεξεργασίας, η οποία αποσκοπεί στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Με τον τρόπο αυτό, μπορεί να επιτευχθεί προστασία των υλικών από διάβρωση, τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους ή και την αποκατάσταση των διαστάσεων φθαρμένων αντικειμένων. [1],[2]

Το αρχικό υλικό χαρακτηρίζεται ως το υπόστρωμα πάνω στο οποίο γίνεται η επικάλυψη, η οποία αποτελεί το επιφανειακό στρώμα. Ανάλογα με τη μέθοδο επιμετάλλωσης και το υλικό του υποστρώματος επιλέγεται και η κατεργασία προετοιμασίας του υποστρώματος ώστε να εξασφαλιστεί η, όσο το δυνατόν, καλύτερη πρόσφυση της μεταλλικής επικάλυψης με το υποκείμενο μέταλλο. [1],[2]

Μεγάλη πρόσφυση επιτυγχάνεται όταν δημιουργείται μικτός κρύσταλλος ανάμεσα στα δύο μέταλλα. Για να εξασφαλιστεί η δημιουργία μικτών κρυστάλλων απαιτείται οι ακτίνες των ιόντων των μετάλλων να μην εμφανίζουν διαφορά σε μέγεθος πάνω από 15%, για μικτούς κρυστάλλους με διείσδυση και πάνω από 8%, για μικτούς κρυστάλλους με αντικατάσταση. Στην περίπτωση των μικτών κρυστάλλων με αντικατάσταση, η πρόσφυση είναι μεγαλύτερη καθώς έχουν μεγαλύτερη αντοχή και φέρνουν τα δύο μέταλλα σε επαφή με ισχυρότερες δυνάμεις. [1],[2]

Οι ιδιότητες των υλικών που προκύπτουν από την επιμετάλλωση εξαρτώνται τόσο από τα χαρακτηριστικά των υλικών υποστρώματος και υλικού επικάλυψης όσο και από τη διεπιφάνειά τους και τη μέθοδο που ακολουθήθηκε. Στις γαλβανικές επιμεταλλώσεις μπορεί να προκληθούν ρωγμές από την έκλυση υδρογόνου αλλά και από την ανάπτυξη τάσεων. [1],[2]

1.2 Κατηγορίες Μεταλλικών Επικαλύψεων

Διακρίνεται μεγάλος αριθμός μεθόδων μεταλλικών επικαλύψεων αλλά δεν υπάρχει ενιαίος τρόπος ταξινόμησής τους καθώς αρκετές από τις τεχνικές επιμετάλλωσης μπορούν να ταξινομηθούν σε παραπάνω από μία κατηγορίες. Μια ευρέως αποδεκτή ταξινόμηση είναι η εξής:

- Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις
- Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων
- Επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους
- Επιμεταλλώσεις υπό κενό
- Ειδικές κατηγορίες όπως επιμεταλλώσεις με επιφανειακή θερμική κατεργασία, επιμεταλλώσεις με επίχρισμα, επιμεταλλώσεις με εκτόξευση από πιστολέτο. [1],[2]

1.3 Μικροκρυσταλλική Δομή και Ιδιότητες των Μεταλλικών Επικαλύψεων

Η μικροκρυσταλλική δομή των μεταλλικών επικαλύψεων εξαρτάται από την τεχνική που επιλέγεται. Όσον αφορά στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, η ανάπτυξη των κρυστάλλων γίνεται κατά στρώματα, με τοποθέτηση των ατόμων σε συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας του υποστρώματος. Συχνά παρατηρείται και κάποια ανακατάταξη των ατόμων του υποστρώματος στην επιφάνειά του. Σε γενικές γραμμές, το προϊόν της διαδικασίας ηλεκτροκρυστάλλωσης είναι ένα υλικό πολυκρυσταλλικό που έχει δενδριτική υφή και παρουσιάζει διαφόρων ειδών επιφανειακές ασυνέχειες. [1],[2]

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη μικροκρυσταλλική δομή είναι η μορφολογία της επιφάνειας του υποστρώματος, η θερμοκρασία του, η παρουσία προσμίξεων και η γωνία πρόσπτωσης των αποτιθέμενων ειδών. Επιφάνειες με αρκετά μεγάλη τραχύτητα οδηγούν σε αποθέματα με δενδριτική υφή αφού ευνοείται η απόθεση στις ανυψωμένες περιοχές. [1],[2]

1.4 Ηλεκτροχημικές ή Γαλβανικές Επιμεταλλώσεις

1.4.1 Εισαγωγή

Ηλεκτροχημική ή γαλβανική επιμετάλλωση καλείται η καθοδική αποβολή μετάλλου σε μεταλλικά, κυρίως, υλικά από ηλεκτρολυτικά λουτρά τα οποία περιέχουν το προς απόθεση μέταλλο. Ως επιμεταλλώσεις χρησιμοποιούνται, εκτός από ευγενή μέταλλα, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο, το χρώμιο, ο κασσίτερος καθώς και κράματά τους. [2], [5]

Είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος βιομηχανικής επιμετάλλωσης και προσφέρει προστασία από διάφορες χημικές και μηχανικές δράσεις, όπως η τριβή και η οξειδωση, βελτίωση της εμφάνισης των μεταλλικών αντικειμένων και βοηθά στην απόκτηση συγκεκριμένων μηχανικών ιδιοτήτων όπως: σκληρότητα, τραχύτητα, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες. [2], [5]

Η αντιδιαβρωτική ικανότητα που προσφέρουν οι επιμεταλλώσεις, εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό, από την προκατεργασία της επιφάνειας, τις συνθήκες απόθεσης, το είδος και το πάχος της επιμετάλλωσης. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται, λεπτομερώς για το κάθε είδος επιμετάλλωσης, πληροφορίες ως προς την πυκνότητα ρεύματος, τον εξοπλισμό, τις συνθέσεις λουτρών, τα πρόσθετα κλπ. [2], [5]

1.4.2 Βασικές Αρχές Ηλεκτραπόθεσης

Οι βασικές αρχές της ηλεκτραπόθεσης στηρίζονται στην τεχνική της ηλεκτρόλυσης, όπου ρεύμα διέρχεται από διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης είναι το μέσον που άγει το ρεύμα και διασπάται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται στο ηλεκτρολυτικό κελί. Δύο νόμοι (νόμοι Faraday) περιγράφουν το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. [2], [5], [6], [7]

1^{ος} νόμος: Τα βάρη των σωμάτων που ελευθερώνονται στην άνοδο και την κάθοδο του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι ανάλογα με την ποσότητα του ηλεκτρισμού που διέρχεται από τον ηλεκτρολύτη. Το ποσό των σωμάτων που αποτίθενται στην άνοδο ή την κάθοδο είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ρεύματος και όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης. Για να αποτεθεί συγκεκριμένη ποσότητα υλικού, όταν χρησιμοποιείται μεγάλη ένταση ρεύματος χρειάζεται λιγότερος χρόνος, ενώ όταν η ένταση είναι μικρή ο χρόνος ηλεκτρόλυσης αυξάνεται.

2^{ος} νόμος: Τα βάρη των σωμάτων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια από την ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού είναι ανάλογα προς τα χημικά τους ισοδύναμα. Από το νόμο αυτό προκύπτει η σχέση με βάση την οποία υπολογίζονται οι ποσότητες των μετάλλων ή άλλων στοιχείων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια. Η μάζα του στοιχείου που αποτίθεται κατά την ηλεκτραπόθεση είναι:

$$m = (A/n) \times (I \times t)/F$$

όπου:

A: ατομικό βάρος στοιχείου

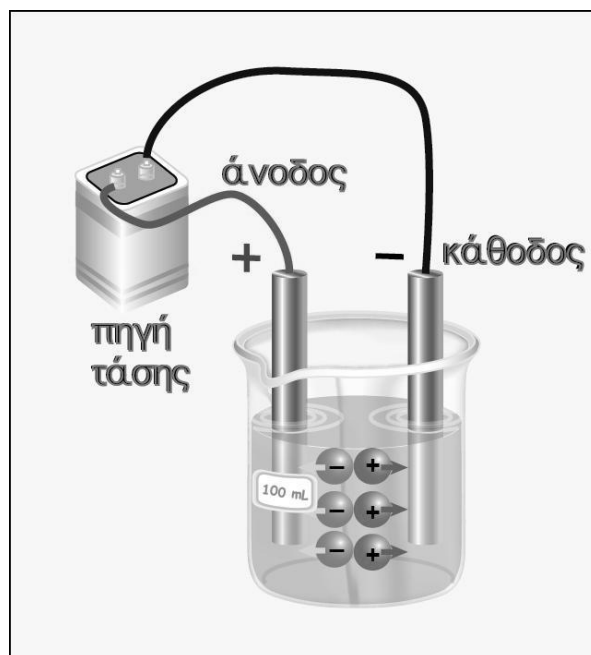
n: φορτίο του ιόντος του στοιχείου

I: ένταση ρεύματος σε A

t: χρόνος ηλεκτρόλυσης σε sec

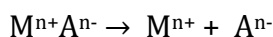
F: σταθερά του Faraday ίση με 96.500 C [2], [5], [6], [7]

Μια τυπική διάταξη ηλεκτραπόθεσης από υδατικό διάλυμα φαίνεται στο Σχήμα 1.1.

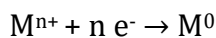


Σχήμα 1.1: Διάταξη ηλεκτραπόθεσης

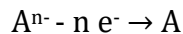
Στη διάταξη αυτή, διακρίνουμε την ηλεκτρολυτική κυψελίδα (ηλεκτρολυτικό κελί), τα ηλεκτρόδια της ανόδου και καθόδου και την πηγή συνεχούς ρεύματος. Το ηλεκτρολυτικό κελί περιέχει το ηλεκτρολυτικό λουτρό, το οποίο είναι υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου που πρόκειται να αποθεθεί. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου συνδέεται με το θετικό πόλο της πηγής και της καθόδου με τον αρνητικό. Το άλας του μετάλλου δίσταται στο νερό και υπάρχει με τη μορφή κατιόντων M^{n+} και ανιόντων A^{n-} σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



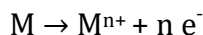
Τα ανιόντα και κατιόντα κινούνται ελεύθερα στο διάλειμμα και έλκονται από το θετικό και αρνητικό ηλεκτρόδιο, αντίστοιχα. Όταν εφαρμόζεται τάση στους πόλους, τα μεταλλικά κατιόντα μεταφέρονται μέσω του λουτρού προς την κάθοδο όπου προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και ανάγονται. Κατά συνέπεια, μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα μετάλλου αφού χάνουν το θετικό τους φορτίο. Παρακάτω φαίνεται η ημιαντίδραση αναγωγής:



Τα ουδέτερα άτομα αντιδρούν μεταξύ τους, με το νερό ή με τα ηλεκτρόδια στην επιφάνειά τους και στην περιοχή γύρω από αυτά. Τα προϊόντα των αντιδράσεων είναι δυνατόν να προσροφηθούν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Έτσι, τα ουδέτερα μεταλλικά άτομα επικαλύπτουν την επιφάνεια της καθόδου. Αντίστοιχα, τα ανιόντα κινούνται προς την άνοδο λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου και αποφορτίζονται, δηλαδή οξειδώνονται σύμφωνα με την παρακάτω ημιαντίδραση οξείδωσης:



Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως, η άνοδος είναι το προς απόθεση μέταλλο και επομένως, εκτός από την οξείδωση των ανιόντων, παρατηρείται οξείδωση του μετάλλου της ανόδου. Το μέταλλο διαλυτοποιείται και κατιόντα περνούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. [2], [5], [6], [7]



Επομένως, ο αριθμός των ιόντων μετάλλου που αποτίθενται στην κάθοδο και των ατόμων μετάλλου που διαλυτοποιούνται στην άνοδο είναι ίσος και έτσι διατηρείται σταθερή η συγκέντρωση των ιόντων μετάλλου στο λουτρό. [2], [5], [6], [7]

Η τάση που απαιτείται για να αποφορτιστεί κάθε ιόν ονομάζεται τάση απόθεσης και ποικίλλει ανάλογα με το ιόν. Εάν σε ένα διάλυμα υπάρχουν περισσότερα από ένα ιόντα, θα αποφορτιστούν πρώτα αυτά με τη μικρότερη τάση απόθεσης, ενώ δεν ανάγονται εκείνα που έχουν τάση απόθεσης μεγαλύτερη από την εφαρμοζόμενη. Εκτός από τα ιόντα είναι δυνατόν να αναχθούν ή να οξειδωθούν και μόρια νερού, στα υδατικά διαλύματα. Παρακάτω φαίνονται οι αντιδράσεις: [2], [5], [6], [7]



1.4.3 Μηχανισμοί κατά την Ηλεκτρολυτική Απόθεση Μετάλλων

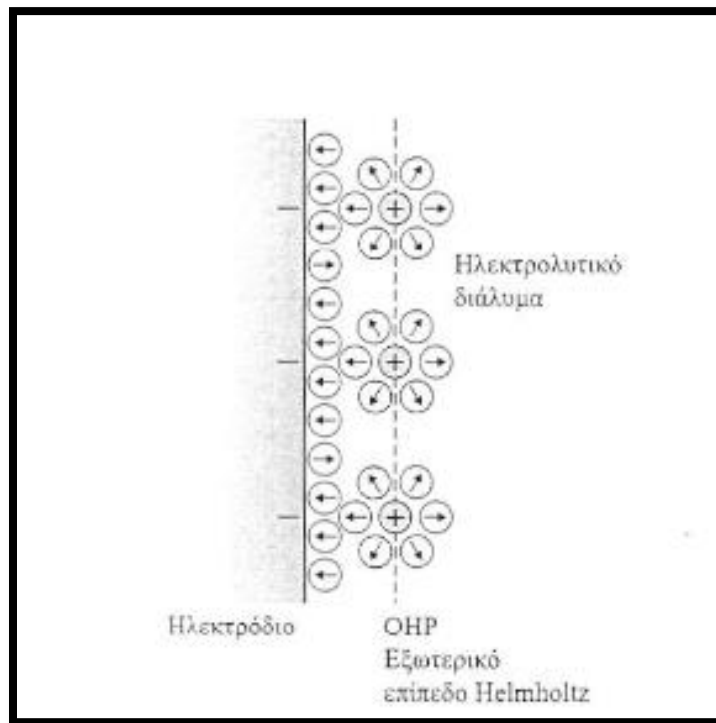
1.4.3.1 Δομή της Ηλεκτρισμένης Επιφάνειας

Κατά την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στον ηλεκτρολύτη, παρατηρείται διαχωρισμός θετικού και αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου κάθετα στην επιφάνεια επαφής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η διεπιφάνεια να συμπεριφέρεται ως ηλεκτρικός πυκνωτής λόγω των δυνάμεων που ασκούνται στα ιόντα και τα δίπολα του διαλύτη, οι οποίες είναι ανισότροπες και της διέλευσης ηλεκτρικού φορτίου διαμέσου της επιφάνειας. [2], [5], [6], [8], [11]

Γενικά, σε κάθε διεπιφάνεια δύο φάσεων, εμφανίζεται διαφορά δυναμικού, η οποία στην περίπτωση ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη είναι μεγάλη σε σχέση με το πάχος της διφασικής περιοχής και έτσι είναι δυνατόν να επηρεάσει σημαντικά την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. [2], [5], [6], [8], [11]

Το απλούστερο πρότυπο για την ηλεκτρισμένη επιφάνεια προτάθηκε από τον Helmholtz και σύμφωνα με αυτό, μια μονομοριακή στοιβάδα ιόντων που ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο

Helmholtz αντισταθμίζει την περίσσεια φορτίου του μετάλλου. Το εξωτερικό αυτό επίπεδο βρίσκεται σε μια σταθερή, πολύ μικρή απόσταση από την επιφάνεια του μετάλλου. Η δομή της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη με ένα πυκνωτή με επίπεδες πλάκες. Παρατηρείται γραμμική μεταβολή του δυναμικού από το ηλεκτρόδιο ως το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz, πέρα από το οποίο παραμένει σταθερή. Στην ύπαρξη των αρνητικά φορτισμένων στοιβάδων οφείλεται η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (Σχήμα 1.2). [2], [5], [6], [8], [11]

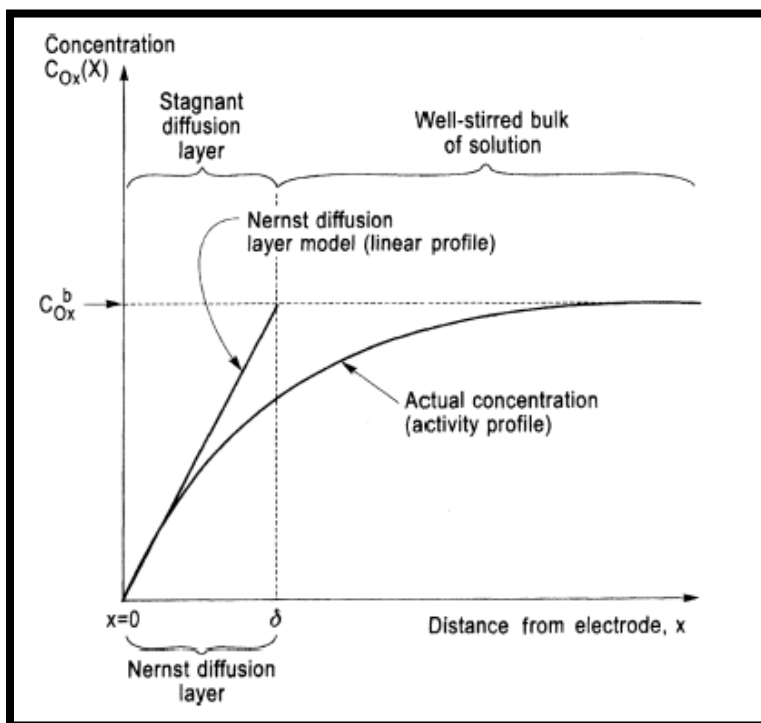


Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας ηλεκτροδίου και ηλεκτρολυτικού διαλύματος σύμφωνα με το πρότυπο του Helmholtz

1.4.3.2 Στοιβάδα διάχυσης 'Nernst'

Το μοντέλο διάχυσης του Nernst υποθέτει ότι η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων παρουσιάζει μια διαβάθμιση κοντά στην επιφάνεια της καθόδου. Συγκεκριμένα, ότι έχει ένα κύριο όγκο συγκέντρωσης ιόντων μέχρι μια απόσταση δ από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η οποία είναι η στοιβάδα διάχυσης Nernst. Αυτό οφείλεται στην κατανάλωση των ιόντων στην επιφάνεια της καθόδου κατά την ηλεκτραπόθεση. Μέσα στη στοιβάδα Nernst η μεταφορά ιόντων γίνεται μόνο με διάχυση. Έξω από τη στοιβάδα, η συγκέντρωση ιόντων έχει μια σταθερή τιμή. Η στοιβάδα δ εξαρτάται από τις υδροδυναμικές συνθήκες του διαλύματος. Η

αύξηση της ανάδευσης ενδέχεται να προκαλέσει μείωση της στοιβάδας (Σχήμα 1.3). [2], [5], [6], [8], [11]



Σχήμα 1.3: Διαβάθμιση της συγκέντρωσης των ιόντων στην επιφάνεια της καθόδου

1.4.3.3 Μηχανισμός Ηλεκτροκρυστάλλωσης

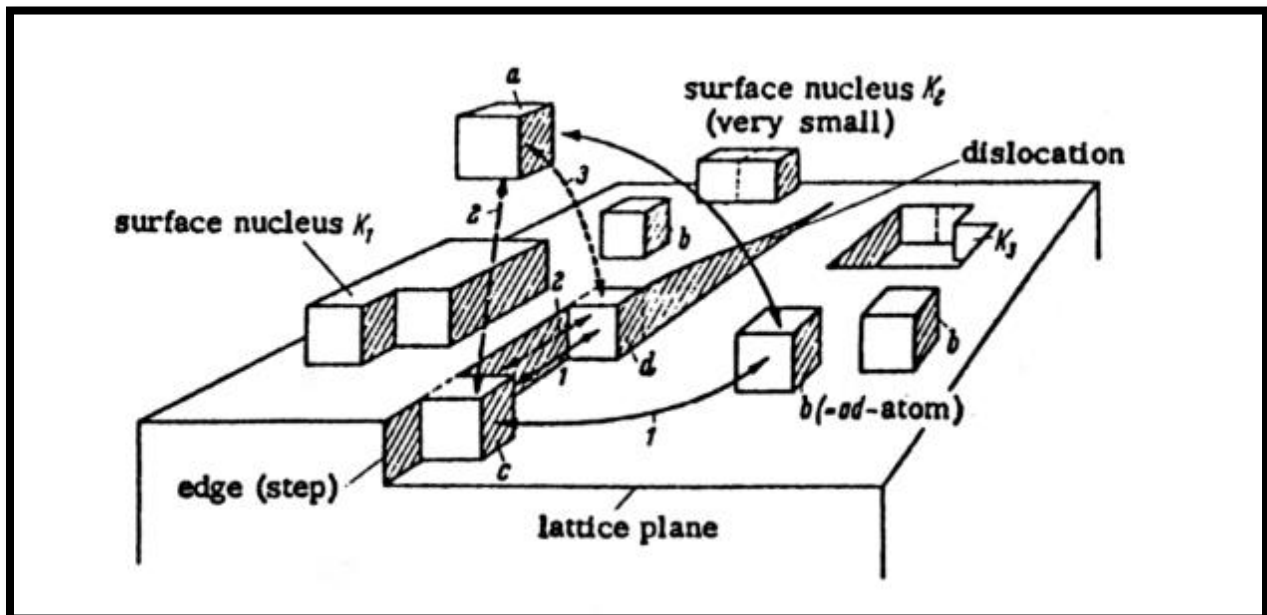
Αφού τα μεταλλικά ιόντα του διαλύματος βρεθούν μέσω διάχυσης από τη στοιβάδα του Nernst στο εξωτερικό επίπεδο της διπλοστοιβάδας Helmholtz, λαμβάνει χώρα η ηλεκτροκρυστάλλωση, μέχρι τα ιόντα να αποθεθούν στην επιφάνεια της καθόδου και να σχηματίσουν την επικάλυψη (Σχήμα 1.4). Υπάρχουν τρία μοντέλα που περιγράφουν το μηχανισμό της ηλεκτροκρυστάλλωσης. [2], [5], [6], [8], [11]

Το πρώτο μοντέλο, υποστηρίζει ότι τα μεταλλικά ιόντα αφυδατώνονται σταδιακά. Το μεταλλικό ιόν μεταφέρεται από τη στοιβάδα Helmholtz σε ένα τυχαίο σημείο της επιφάνειας της καθόδου, χάνοντας ένα μόριο νερού. Το μερικώς ενυδατωμένο ιόν συνορεύει με ένα μεταλλικό άτομο του υποστρώματος και τα ηλεκτρόνια του μετάλλου είναι δυνατόν να εξουδετερώσουν μερικώς το θετικό φορτίο του ιόντος. Το μερικώς ενυδατωμένο, μερικώς εξουδετερωμένο ιόν λέγεται προσ-ión και για να ενσωματωθεί στο πλέγμα, μεταφέρεται κατά μήκος της επιφάνειας μέσω διάχυσης. Ευνοϊκές για την ενσωμάτωση θέσεις είναι οι βαθμίδες διαταραχών, οι παραμορφώσεις των βαθμίδων διαταραχών και οι οπές. [2], [5], [6], [8], [11]

Το δεύτερο μοντέλο, υποστηρίζει ότι το ιόν μεταφέρεται σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας της καθόδου, με πλήρη αφυδάτωσή του. Αυτά τα ιόντα αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια του κυκλώματος και μετατρέπονται σε μεταλλικά άτομα, τα οποία προσροφώνται στην κάθοδο και ονομάζονται προσ-άτομα. Όπως και στο προηγούμενο μοντέλο, ενσωματώνονται μέσω επιφανειακής διάχυσης σε ευνοϊκές θέσεις. [2], [5], [6], [8], [11]

Το τρίτο μοντέλο υποστηρίζει ότι το ιόν κινείται παράλληλα στην επιφάνεια της καθόδου μέσα στην εξωτερική στοιβάδα Helmholtz, μέχρι να βρεθεί απέναντι από μια ευνοϊκή θέση κρυστάλλωσης. Σε αυτήν την περίπτωση, γίνεται άμεση αφυδάτωση και ενσωμάτωση του ιόντος στο πλέγμα. [2], [5], [6], [8], [11]

Η δύναμη που ωθεί την επιφανειακή διάχυση είναι η διαβάθμιση της συγκέντρωσης προσ-ιόντων και προσ-ατόμων. Η συγκέντρωση αυτή αυξάνεται όταν δεν υπάρχει μεγάλος αριθμός ευνοϊκών θέσεων και οδηγεί στο σχηματισμό συσσωματωμάτων. Αυτά τα συσσωματώματα, όταν ξεπεράσουν σε μέγεθος μια ορισμένη τιμή, ονομάζονται πυρήνες κρυστάλλωσης. Η πυρηνοποίηση νέων κρυστάλλων και η ανάπτυξη προϋπαρχόντων κρυστάλλων είναι ανταγωνιστικές διαδικασίες και επηρεάζονται από το ρυθμό επιφανειακής διάχυσης και τον αριθμό των απορροφημένων ειδών. Υψηλός ρυθμός επιφανειακής διάχυσης και μικρός αριθμός απορροφημένων ειδών ευνοεί την ανάπτυξη προϋπαρχόντων κρυστάλλων, ενώ χαμηλοί ρυθμοί διάχυσης και μεγάλος αριθμός απορροφημένων ειδών ευνοεί την πυρηνοποίηση νέων κρυστάλλων. [2], [5], [6], [8], [11]



Σχήμα 1.4: Μηχανισμός ηλεκτροκρυστάλλωσης

1.4.4 Παράγοντες που Επηρεάζουν την Ηλεκτρολυτική Επιμετάλλωση

1.4.4.1 Εφαρμοζόμενη τάση κατά την απόθεση

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, για να πραγματοποιηθεί απόθεση θα πρέπει να εφαρμοστεί τάση (U) μεγαλύτερη της τάσης απόθεσης ή αλλιώς τάσης διάσπασης (E). Η τάση αυτή έχει διαφορετική τιμή για κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση και εξαρτάται από το διάλυμα και το προς απόθεση μέταλλο. [2], [5], [6], [7], [8], [9], [11]

Στο πρώτο στάδιο της ηλεκτρόλυσης, όπου ξεκινά να πραγματοποιείται απόθεση του υλικού στα ηλεκτρόδια, δημιουργείται ένα γαλβανικό στοιχείο, το οποίο εμφανίζει δυναμικό αντίθετο από την εξωτερικά επιβαλλόμενη τάση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται πόλωση ηλεκτροδίων και για να ξεκινήσει η ηλεκτρόλυση πρέπει η επιβαλλόμενη τάση να ξεπερνά το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου. [2], [5], [6], [7], [8], [9], [11]

Μόλις αρχίσει να διαρρέει ηλεκτρικό ρεύμα την κυψελίδα, παρατηρείται πτώση τάσης που ασκείται στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Το γεγονός αυτό οφείλεται, κυρίως, στο φαινόμενο πόλωσης των ηλεκτροδίων λόγω της αύξησης των ιόντων στις περιοχές γύρω από τα ηλεκτρόδια. Η πόλωση είναι δυνατόν να περιοριστεί με μείωση της πυκνότητας του ρεύματος, με αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού και με την ανάδευση, η οποία βοηθά στη μείωση του αριθμού των ιόντων γύρω από τα ηλεκτρόδια. [2], [5], [6], [7], [8], [9], [11]

Ακόμα, η πτώση τάσης οφείλεται και στην ωμική πτώση τάσης ($I \cdot R$), η οποία εμφανίζεται κατά τη δημιουργία αγώγιμων στρωμάτων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Επομένως η απαιτούμενη τάση μεταξύ ανόδου και καθόδου πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με:

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

όπου:

E : τάση απόθεσης ή διάσπασης

I : ένταση ρεύματος

R : αντίσταση ηλεκτρικού λουτρού

Η διαφορά της τάσης απόθεσης και της επιβαλλόμενης τάσης ονομάζεται υπέρταση και είναι μεγαλύτερη όταν στα ηλεκτρόδια ελευθερώνονται αέριες ενώσεις. Η τιμή της υπέρτασης εξαρτάται από το υλικό κατασκευής και από την πυκνότητα του ρεύματος. Για μεγάλες τιμές υπέρτασης η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται εκθετικά σε σχέση με την υπέρταση. [2], [5], [6], [7], [8], [9], [11]

1.4.4.2 Ηλεκτρολυτικά Λουτρά

Διακρίνονται τρία είδη ηλεκτρολυτικών λουτρών που χρησιμοποιούνται στις επιμεταλλώσεις.

- **Όξινα διαλύματα:** Χρησιμοποιούνται στην επινικέλωση, επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση και επικασσιτέρωση και παρασκευάζονται από θειικά ή χλωριούχα άλατα του μετάλλου. Τα διαλύματα αυτά αποτελούνται κυρίως από απλά ιόντα και σε αυτά μπορούν να εφαρμοστούν υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Επίσης χαρακτηρίζονται και από υψηλές αποδόσεις ρεύματος.
- **Αλκαλικά διαλύματα:** Τέτοια διαλύματα είναι τα κυανιούχα και χρησιμοποιούνται στην επιχάλκωση, επιψευδαργύρωση, επαργύρωση, επιχρύσωση, επικαδμίωση κλπ. Στα διαλύματα αυτά περιέχονται πιο πολύπλοκα ιόντα σε σχέση με τα όξινα διαλύματα. Στα αλκαλικά διαλύματα εφαρμόζονται χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος και παρουσιάζουν μικρότερες αποδόσεις ρεύματος.
- **Σύνθετα διαλύματα:** Το είδος, αυτό, έχει αναπτυχθεί τελευταία και είναι όξινα ή ουδέτερα. Τα σύνθετα όξινα διαλύματα περιέχουν σουλφαμικά για επιμετάλλωση Ni, Pb, κ.ά., φθοριοβορικά και φθοριοπυριτικά για επιμετάλλωση Sn, Pb, Ni, Zn και Cd. Τα σύνθετα ουδέτερα διαλύματα περιέχουν πυροφωσφορικά για επιμετάλλωση κυρίως Cu και τελευταία για επιμετάλλωση Sn, Zn, Pb και Ni. [2], [5], [6], [7], [8], [9], [11]

1.4.4.3 Έλεγχος και Συντήρηση Λουτρών στη Βιομηχανία

Έχει μεγάλη σημασία ο έλεγχος και η συντήρηση των ηλεκτρολυτικών λουτρών. Γενικά, πραγματοποιείται έλεγχος με χημικές αναλύσεις και άλλες μεθόδους. Είναι επίσης σημαντικό να γίνεται καθαρισμός των προς επιμετάλλωση αντικειμένων, των δεξαμενών και δοχείων που χρησιμοποιούνται και να προστατεύονται με καλύμματα μετά τη χρήση τους. Ακόμα, είναι δυνατόν να υποστούν ειδικές διεργασίες ώστε να απομακρυνθούν οι διάφορες ενώσεις που σχηματίζονται κατά την ηλεκτρόλυση. [2], [5], [6], [7], [8], [9], [11]

1.4.4.4 Σταθεροποίηση του pH των Λουτρών

Η σταθεροποίηση του pH των λουτρών γίνεται με την προσθήκη ρυθμιστικών διαλυμάτων. Αυτά τα διαλύματα δεν επιτρέπουν απότομες μεταβολές του pH κατά την προσθήκη μικρών ποσοτήτων οξέων ή βάσεων. Έτσι, αποφεύγεται η αύξηση του pH λόγω αναγωγής των ιόντων υδρογόνου και κατά συνέπεια η δημιουργία ιζημάτων. Η ρύθμιση του pH των λουτρών γίνεται με την προσθήκη στο λουτρό μικρών ποσοτήτων οξέων ή βάσεων. [2], [5], [6], [7], [8], [9], [11]

1.4.4.5 Πρόσθετα

Τα πρόσθετα είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις και διακρίνονται σε λειαντικά, στιλβωτικά και διαβρέκτες. Η προσθήκη τους επηρεάζει τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων ως προς τις φυσικές και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Μπαίνουν σε μικρές ποσότητες στο διάλυμα, σε συγκέντρωση 10^{-4} ως 10^2 M. [2], [5], [6], [7], [8], [9], [11]

1.4.4.6 Ηλεκτρόδια

α) Άνοδος: Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται διαλυτές άνοδοι οι οποίες έχουν κατασκευαστεί από το ίδιο μέταλλο που πρόκειται να αποτεθεί στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.

Έτσι, με τη διάλυση, διατηρείται σταθερή η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό.

Σπανιότερα χρησιμοποιούνται αδρανείς άνοδοι, οι οποίες δε διαλύονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Οι άνοδοι αυτές κατασκευάζονται από γραφίτη ή ανοξείδωτο χάλυβα. Στην περίπτωση αυτή, η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα διατηρείται σταθερή με την προσθήκη διαλυτών ενώσεων του μετάλλου.

β) Κάθοδος: Στις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις ως κάθοδοι χρησιμοποιούνται τα προς επιμετάλλωση αντικείμενα και σε ορισμένες περιπτώσεις βοηθητικά ηλεκτρόδια. [2], [5], [6], [7], [8], [9], [11]

1.5 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Ψευδαργύρου

1.5.1 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι ένα μέταλλο με εξαγωνική κρυσταλλική δομή, αργυρόχρωο, δραστικό και τρίβεται εύκολα. Είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το σίδηρο και χρησιμοποιείται για την αντιδιαβρωτική προστασία του σιδήρου και του χάλυβα. Η αντιδιαβρωτική δράση του ψευδαργύρου βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στο γεγονός ότι όταν εκτεθεί στην ατμόσφαιρα οξειδώνεται και σχηματίζει οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO). Το οξείδιο μετατρέπεται σε ανθρακικό άλας, το οποίο παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό. [12], [13], [14]

1.5.2 Επιψευδαργύρωση

Ο ψευδάργυρος αποτίθεται ηλεκτρολυτικά από αλκαλικά κυανιούχα ή από όξινα θειικά λουτρά. Ακόμα, ως ηλεκτρολυτικά λουτρά, μπορεί να χρησιμοποιηθούν και διαλύματα πυροφωσφορικών ή φθοριοβορικών αλάτων. [12], [13], [14]

Η θερμοκρασία λειτουργίας του λουτρού δεν πρέπει να είναι πολύ υψηλή, γιατί τα οργανικά πρόσθετα διασπώνται και τα αποθέματα είναι πολύ θαμπά. Οι χαμηλές θερμοκρασίες μειώνουν την καθοδική απόδοση του ρεύματος και οι επιψευδαργυρώσεις που λαμβάνονται έχουν μικρό πάχος. [12], [13], [14]

Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται όξινα θειικά λουτρά παρατηρείται μικρότερη έκλυση υδρογόνου σε σύγκριση με τα κυανιούχα διαλύματα και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως για την επιψευδαργύρωση χαλύβδινων αντικειμένων. Έχουν ως βασικό πλεονέκτημα τις μεγάλες ταχύτητες απόθεσης και το χαμηλό κόστος λειτουργίας. Η επιφανειακή όψη των αποθεμάτων είναι λευκή και μεγαλοκρυσταλλική. Το pH του λουτρού διατηρείται με προσθήκη θειικού οξέος. Η θερμοκρασία του είναι περίπου η θερμοκρασία περιβάλλοντος

αλλά προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερη ταχύτητα απόθεσης μπορεί να αυξηθεί μέχρι και τους 60 °C. Η πυκνότητα του ρεύματος κυμαίνεται μεταξύ 1 και 4,3 A/dm². [12], [13], [14]

Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν πρόσθετα προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες των αποθεμάτων, όπως για παράδειγμα οι δεξτρίνες ή η γλυκόζη. Η ύπαρξη ακαθαρσιών στο διάλυμα επηρεάζει τη λειτουργία των όξινων θειικών διαλυμάτων ανάλογα με την πυκνότητα του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Έτσι, για χαμηλές πυκνότητες δεν έχουμε σημαντική επίδραση ενώ για υψηλές πυκνότητες οι ακαθαρσίες πρέπει να απομακρύνονται. [12], [13], [14]

Προκειμένου να αυξηθεί η αντοχή των επικαλύψεων σε διάβρωση, εφαρμόζεται το φαινόμενο της παθητικοποίησης βάση του οποίου οι επιμεταλλώσεις καλύπτονται με ένα λεπτό στρώμα χρωμίου ή φωσφορικών. Ο χρόνος εμβάπτισης στα φωσφορικά ή χρωμικά διαλύματα ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του εκάστοτε διαλύματος. [12], [13], [14]

1.6 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Νικελίου

1.6.1 Νικέλιο

Το νικέλιο συναντάται σε πολλές εφαρμογές λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του, όπως η ευκολία απόθεσής του, η αντίσταση στη διάβρωση και η αυξημένη σκληρότητά του. Υπάρχει μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθώς και μεγάλος αριθμός τύπων αποθεμάτων νικελίου που επιτυγχάνονται. Έχουν χρησιμοποιηθεί λουτρά θειικά, χλωριούχα, τύπου Watts, θειικά-χλωριούχα, φθοριοβορικά και σουλφαμικά. Η επιλογή του λουτρού γίνεται με βάση τις προδιαγραφές των αποθεμάτων που θα παρασκευαστούν. [12], [13], [14], [15], [16]

1.6.2 Επινικέλωση

Ως άνοδοι κατά την επινικέλωση χρησιμοποιούνται πλάκες νικελίου. Ένα σημαντικό πρόβλημα που προκύπτει είναι ότι παθητικοποιούνται εύκολα και κατά συνέπεια δε διαλύονται ομοιόμορφα. Η συμπεριφορά των ανόδων από νικέλιο βελτιώνεται όταν θερμανθούν σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, ώστε να μεταβληθεί η κρυσταλλογραφική δομή του μετάλλου. Σε περιπτώσεις όπου εφαρμόζεται υψηλή τιμή πυκνότητας ανοδικού ρεύματος, οι άνοδοι διαλύονται ομοιόμορφα και μολύνουν ελάχιστα το λουτρό. [12], [13], [14], [15], [16]

Υπάρχουν κάποιοι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των αποθεμάτων κατά τη διαδικασία της επινικέλωσης, οι οποίοι αναφέρονται παρακάτω. [12], [13], [14], [15], [16]

- **Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού:** Έχει επικρατήσει η χρήση του λουτρού Watts, το οποίο περιέχει μεγάλη συγκέντρωση σε θειικό νικέλιο. Ωστόσο, η παρουσία θειικών ιόντων στο διάλυμα μπορεί να ευνοήσει το φαινόμενο της παθητικοποίησης, δηλαδή την

εμφάνιση αδιάλυτων προϊόντων τα οποία καλύπτουν την επιφάνεια και εμποδίζουν τον ηλεκτρολύτη να έρχεται σε επαφή με το μέταλλο. Ακόμα, η προσθήκη βορικού οξέος λειτουργεί ως ρυθμιστικό του pH στην επιθυμητή τιμή καθώς η αναγωγή υδρογόνου στην περιοχή του καταλύτη μπορεί να αυξήσει την τιμή του. Αύξηση του pH μπορεί να επιτρέψει το σχηματισμό και την καταβύθιση υδροξειδίου του νικελίου. [12], [13], [14], [15], [16]

- **Οι συνθήκες κατά την ηλεκτρόλυση, όπως η πυκνότητα ρεύματος απόθεσης, η θερμοκρασία και η ανάδευση του διαλύματος:** Η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης επιδρά στον εκλεκτικό προσανατολισμό και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Υψηλές, ενδιάμεσες και χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος οδηγούν σε διαφορετικό εκλεκτικό προσανατολισμό κρυσταλλιτών. Ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών επηρεάζεται επίσης από τις συνθήκες ανάδευσης καθώς μεταβάλλουν την περιοχή επιράτησης των εκλεκτικών προσανατολισμών. Ακόμα, η ταχύτητα ανάδευσης επηρεάζει το ρυθμό ηλεκτραπόθεσης. Αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης, οδηγεί σε αύξηση μεταφοράς μάζας στην περιοχή του καταλύτη (διεπιφάνεια καθόδου-ηλεκτρολύτη) με αποτέλεσμα τη μείωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης και κατά συνέπεια την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και του ρυθμού ηλεκτραπόθεσης. Τέλος, η μεταβολή της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της απόθεσης μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση ατελειών δομής γεγονός που μεταβάλλει την ικανότητα προσρόφησης ή συναπόθεσης διαφόρων χημικών ειδών στον καταλύτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάθε μία από αυτές τις παραμέτρους συνεπιδρά με τις υπόλοιπες και επομένως, αν μελετάται η μεταβολή μιας παραμέτρου, οι υπόλοιπες διατηρούνται σταθερές. Ταυτόχρονη μεταβολή των παραμέτρων μπορεί να οδηγήσει σε πολύ διαφορετικά αποτελέσματα. [12], [13], [14], [15], [16]
- **Η εφαρμογή συνεχούς ή μεταβαλλόμενου ρεύματος:** Η κύρια βιομηχανική τεχνική είναι η απόθεση με επιβολή συνεχούς ρεύματος. Η χρήση συνεχούς ρεύματος γίνεται είτε με ποτενσιοστατικές συνθήκες, δηλαδή με σταθερή τιμή καθοδικού δυναμικού, είτε με γαλβανοστατικές συνθήκες, δηλαδή με σταθερή τιμή έντασης ρεύματος. Ωστόσο, στην επιβολή ποτενσιοστατικών συνθηκών εμφανίζεται πτώση τάσης λόγω της αντίστασης του λουτρού και έτσι είναι εξαιρετικά δύσκολος ο προσδιορισμός και έλεγχος του δυναμικού. Η εφαρμογή ρεύματος μεταβαλλόμενου με το χρόνο, στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, συμβάλλει στη βελτίωση της μορφολογίας της επιφάνειας, της δομής και των ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων. [12], [13], [14], [15], [16]
- **Η φύση του υποστρώματος στο οποίο πραγματοποιείται η απόθεση:** Η δομή του αποθέματος επηρεάζεται σημαντικά από τη δομή του υποστρώματος. Στα πρώτα στάδια της επιμετάλλωσης ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός είναι πλήρως ελεγχόμενος από το υπόστρωμα. Όταν το υπόστρωμα είναι μονοκρυσταλλικό ή προσανατολισμένο, μπορεί να επιβάλλει τη δομή του μέχρι ένα κρίσιμο πάχος μερικών δεκάδων μm, πέραν του οποίου η δομή του αποθέματος καθορίζεται από τις ηλεκτρολυτικές συνθήκες. Το

κρίσιμο πάχος επηρεάζεται από παράγοντες, όπως η πυκνότητα ρεύματος απόθεσης, η φύση του υποστρώματος κλπ. [12], [13], [14], [15], [16]

- **Η προσθήκη οργανικών ή ανόργανων προσθέτων:** Η προσθήκη οργανικών ή ανόργανων προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό επιδρά καθοριστικά στη μορφολογία της επιφάνειας και στη δομή των κρυσταλλινών αλλά και στις ιδιότητες του αποθέματος, όπως στιλπνότητα, σκληρότητα, αντοχή στη διάβρωση και τριβή κλπ. Ο μηχανισμός δράσης των οργανικών προσθέτων βασίζεται στη θεωρία ότι προσροφώνται στη μεταλλική επιφάνεια και είτε καλύπτουν ενεργά κέντρα απόθεσης είτε δημιουργούν σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα. Τα οργανικά πρόσθετα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες με βάση την επίδρασή τους στις μακροσκοπικές ιδιότητες των αποθεμάτων: στιλβωτικές ουσίες, λειαντικές ουσίες και διαβρέκτες. Η εισαγωγή μικρών ποσοτήτων οργανικών προσθέτων εφαρμόζεται προκειμένου να βελτιωθούν τα θαμπά και με κακή πρόσφυση αποθέματα που προκύπτουν από το λουτρό Watts. [12], [13], [14], [15], [16]

1.7 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Κράματος Ψευδαργύρου-Νικελίου

Η ηλεκτρολυτική απόθεση κράματος μετάλλων εισήχθη προκειμένου να επιτευχθούν αποθέματα υψηλότερης ποιότητας και μεγαλύτερης διάρκειας με βελτιωμένες χημικές και μηχανικές ιδιότητες. Εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στον ψευδάργυρο και το χάλυβα επέρχεται ταχεία διάλυση του χάλυβα σε διαβρωτικό περιβάλλον. Η αντοχή στη διάβρωση του κράματος ψευδαργύρου-νικελίου είναι υψηλότερη από του καθαρού ψευδαργύρου και εξαρτάται από τις συνθήκες απόθεσης: την πυκνότητα ρεύματος απόθεσης, τη θερμοκρασία του λουτρού και την αναλογία $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$ στον ηλεκτρολύτη. [15], [16], [17], [18]

Ο μηχανισμός της συναπόθεσης δεν έχει προσδιοριστεί πλήρως. Η ηλεκτραπόθεση του κράματος Zn-Ni θεωρείται ανώμαλη συναπόθεση, όπου ο ψευδάργυρος αποτίθεται επιλεκτικά καθώς είναι λιγότερο ευγενές μέταλλο. Ωστόσο, το φαινόμενο της ανώμαλης συναπόθεσης περιορίζεται σε συνθήκες επιβολής χαμηλής πυκνότητας ρεύματος και μπορεί να επιτευχθεί ομαλή συναπόθεση. Μια προσπάθεια εξήγησης του φαινομένου, που είναι και η επικρατέστερη, υποστηρίζει ότι οφείλεται στην τοπική αύξηση του pH το οποίο προκαλεί καθίζηση του υδροξειδίου του ψευδαργύρου που προσροφάται στην κάθοδο. Το κρίσιμο pH για την καθίζηση του ψευδαργύρου είναι αρκετά χαμηλότερο από εκείνο του νικελίου, γεγονός που αναστέλλει την απόθεση του νικελίου και έτσι απαιτείται απευθείας εισαγωγή ιόντων νικελίου διαμέσου του φιλμ υδροξειδίου του ψευδαργύρου προκειμένου να πραγματοποιηθεί απόθεση. Μία άλλη ερμηνεία του φαινομένου βασίζεται στην υπόθεση ότι η απόθεση του ψευδαργύρου πραγματοποιείται σε δυναμικό λιγότερο αρνητικό από το δυναμικό αναγωγής του και επομένως δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για την επιλεκτική

απόθεση του λιγότερο ευγενούς συστατικού μετάλλου. Ωστόσο, μια τέτοια υπόθεση είναι έγκυρη μόνο σε εναλλασσόμενη πολυστρωματική απόθεση. [15], [16], [17], [18]

Τα κράματα ψευδαργύρου-νικελίου μπορούν να αποτεθούν από όξινα ή αλκαλικά μη κυανιούχα διαλύματα. Τα ασθενή όξινα διαλύματα σε συνδυασμό με την επιβολή υψηλής πυκνότητας ρεύματος αποδίδουν αποθέματα με σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα νικελίου και μη ομοιόμορφη κατανομή νικελίου στην επιφάνεια. Με τα αλκαλικά λουτρά σε συνδυασμό με επιβολή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος, επιτυγχάνεται ομαλή απόθεση νικελίου σε υψηλότερα ποσοστά και με ομοιόμορφη επιφάνεια. [15], [16], [17], [18]

Αρχικά ερευνήθηκε η απόθεση του κράματος ψευδαργύρου-νικελίου σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Η μελέτη σε θειικά διαλύματα έδειξε ότι για ένα εύρος περιεκτικότητας ψευδαργύρου, τα αποθέματα είχαν σύνθετη δομή που αποκαλείται γ-φάση. Η γ-φάση δίνει μία λευκή-γκρι επιφανειακή όψη, παρουσιάζει υψηλότερες τιμές υπέρτασης συγκριτικά με τον καθαρό ψευδάργυρο, είναι ηλεκτραρνητικότερο σε σχέση με το σίδηρο και εμφανίζει εσωτερικές θλιπτικές τάσεις. [15], [16], [17], [18]

Πιο πρόσφατα, μελετήθηκε η απόθεση του κράματος με την επιβολή υψηλής πυκνότητας ρεύματος. Ανάμεσα στα κράματα ψευδαργύρου-νικελίου, εκείνο που αφορούσε τη γ-φάση με ποσοστό νικελίου 13% έδειξε την καλύτερη συμπεριφορά σε αντοχή στη διάβρωση και μάλιστα 4-φορές υψηλότερη σε σχέση με τον καθαρό ψευδάργυρο. Επιπλέον, παρουσίασε εξαιρετική πρόσφυση και συγκολλησιμότητα. [15], [16], [17], [18]

Ένα σημαντικό ζήτημα είναι η ρηγμάτωση υδρογόνου του υποστρώματος του χάλυβα ιδίως αν το υπόστρωμα έχει μολυνθεί με ατομικό υδρογόνο. Εάν το υδρογόνο αφαιρεθεί με θερμική επεξεργασία εμφανίζονται φυσαλίδες. Ωστόσο, η μόλυνση με υδρογόνο πραγματοποιείται κυρίως κατά το στάδιο όπου δεν έχει πραγματοποιηθεί πλήρης κάλυψη από τα πρώτα στρώματα του ψευδαργύρου ή του κράματός του. Τα όξινα λουτρά και η υψηλή πυκνότητα ρεύματος μειώνουν τον κίνδυνο για ρηγμάτωση υδρογόνου. [15], [16], [17], [18]

1.8 Σύνθετα Υλικά

Η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών έγινε με στόχο την επίτευξη συνδυασμένων ιδιοτήτων (χημικές, τριβολογικές, μαγνητικές, ηλεκτρικές κλπ) οι οποίες είναι βελτιωμένες σε σύγκριση με αυτές των αρχικών. Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η ανισοτροπία των ιδιοτήτων στις διάφορες διευθύνσεις προσανατολισμού. [16], [17], [18], [23], [24]

Τα σύνθετα υλικά προκύπτουν από δύο ή και περισσότερα υλικά είτε με ανάμειξη των επιμέρους υλικών είτε με διασπορά του ενός στο άλλο. Πολλές φορές εντοπίζεται διεπιφάνεια μεταξύ των συστατικών. Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από τη μήτρα και από το ενισχυτικό υλικό το οποίο βρίσκεται σε μορφή κόκκων (particulate), ινών (fibres) ή στρωμάτων (laminar). Κύριες συνιστώσες ενός μεταλλικού υλικού είναι η δομή και οι ιδιότητες της μήτρας και της ενίσχυσης. [16], [17], [18], [23], [24]

Τα σύνθετα υλικά χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το κριτήριο ταξινόμησης. Με βάση τη μήτρα, ταξινομούνται σε σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας και σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. [16], [17], [18], [23], [24]

i. Σύνθετα Υλικά Μεταλλικής Μήτρας

Σε αυτήν την κατηγορία ως μήτρα χρησιμοποιούνται μέταλλα ή κράματά τους. Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας βρίσκουν είναι δημοφιλή στην αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροναυπηγική και τη βιομηχανία παραγωγής κυκλωμάτων. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα είναι το μαγνήσιο, τα αλουμίνιο και το τιτάνιο. Οι ιδιότητες και η μικροδομή των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διαδικασία παραγωγής τους, όπως η θερμική και η μηχανική καταπόνηση.

Οι επικρατέστερες μέθοδοι για να επιτευχθούν σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις είναι η διέλαση, η εμφάνιση σε υγρή φάση, η χημική απόθεση σε αέρια φάση, η χημική απόθεση σε φάση πλάσματος, η συγκαταβύθιση, ο ψεκασμός τηγμένου μετάλλου, η επιφανειακή κατεργασία με ακτίνες λέιζερ και η ηλεκτρολυτική απόθεση.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματά τους είναι η ολκιμότητα και οι καλύτερες μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου, που συμβάλλουν στην αύξηση της σταθερότητας και του ορίου ελαστικότητας του σύνθετου, η αυξημένη αντοχή στην προσβολή και διάβρωση από διαβρωτικό περιβάλλον, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, και η καλύτερη συγκολλησιμότητα.

Τα βασικότερα μειονεκτήματά τους είναι ότι έχουν μεγάλο βάρος, υψηλό κόστος και πολυπλοκότητα κατασκευής και δυσκολία παρασκευής με συγκεκριμένες τεχνικές. Κατηγοριοποιούνται ως προς το μέσο ενίσχυσης. Έτσι, έχουμε τρεις κατηγορίες:

- Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με σωματίδια, τα οποία έχουν μέγεθος 1-40 μm και βρίσκονται σε ποσοστό 5-40% στη μήτρα.
- Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με διεσπαρμένα μικροσωματίδια (Dispersion Hardened Metal Matrix Composites), που έχουν μέγεθος μικρότερο από 1 μm και βρίσκονται ομοιόμορφα διεσπαρμένα στη μήτρα σε ποσοστό κατ' όγκο 1-15%.

- Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας με ίνες, μήκους 0,1-250 μm που βρίσκονται σε ποσοστό κατ' όγκο έως και 70% στη μήτρα. [16], [17], [18], [23], [24]

ii. Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας έχουν τις περισσότερες εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται κυρίως οι θερμοσκληρυνόμενες και οι θερμοπλαστικές πολυμερικές μήτρες. Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες παρουσιάζουν βελτίωση των ιδιοτήτων τους στις υψηλές θερμοκρασίες. Οι δύο τύποι θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς είναι οι μήτρες ακόρεστου πολυεστέρα, που είναι διαδεδομένες λόγω του χαμηλού τους κόστους και οι εποξειδικές ρητίνες. Οι εποξεικές ρητίνες προκύπτουν από μια διαδικασία δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ δύο μονομερών, ενός εποξεικού και ενός μη εποξεικού και σχηματίζουν ένα παχύρευστο προπολυμερές. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ του προπολυμερούς και του σκληρυντή. Χαρακτηριστικά των ρητινών είναι ότι δεν απορροφούν νερό, δε συρρικνώνονται και δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασίες άνω των 1600 °C. [16], [17], [18], [23], [24]

iii. Σύνθετα Υλικά Κεραμικής Μήτρας

Τα κεραμικά υλικά είναι ανόργανα στερεά που αποτελούνται από ενώσεις μεταλλικών και αμέταλλων στοιχείων. Παρασκευάζονται σε υψηλές θερμοκρασίες και οι κυριότερες ιδιότητές τους είναι ότι είναι πυρίμαχα, δε διαβρώνονται και είναι αδρανή σε χημικά. Τα κεραμικά που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι τα SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 και τα κεραμικά γυαλιά. Με την εισαγωγή ενισχυτικού μέσου, δημιουργούνται ενδοεπιφάνειες που μειώνουν την ευθραυστότητα. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν έναντι των πολυμερών και των μετάλλων αποδίδονται στη σταθερότητα των ατομικών τους δεσμών. Λόγω της απουσίας ηλεκτρονίων αγωγιμότητας έχουν χαμηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ως μονωτικά υλικά. Ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες έχουν μικρή αντοχή στον εφελκυσμό, είναι σκληρά, εύθραυστα και μη εύπλαστα. [16], [17], [18], [23], [24]

Τα σύνθετα υλικά είναι δυνατόν να ταξινομηθούν με βάση το έγκλεισμα και διακρίνονται σε σύνθετα υλικά με εγκλείσματα υπό μορφή κόκκων, σύνθετα υλικά με εγκλείσματα υπό μορφή ινών και πολυστρωματικά σύνθετα υλικά.

iv. Σύνθετα Υλικά με Εγκλείσματα Υπό Μορφή Κόκκων

Πρόκειται για υλικά με προσθετικά σε κοκκώδη μορφή ή και σε μορφή σκόνης, σε ποικίλες μήτρες. Καθοριστική σημασία για τις ιδιότητες των υλικών έχουν το μέγεθος και η κατανομή των κόκκων. Είναι σχετικά ομοιόμορφα ως προς το μέγεθος και το σχήμα. Χαρακτηρίζονται από ισότροπες ιδιότητες που οφείλονται στην τυχαία διασπορά των εγκλεισμάτων. Με την εισαγωγή ανόργανων κόκκων επιτυγχάνεται αύξηση της αντοχής σε κρούση, μείωση του

κόστους αλλά και μείωση της αντοχής στη θερμοκρασία. Με την εισαγωγή οργανικών κόκκων από την άλλη μεριά, προσφέρεται η δυνατότητα χρήσης σε υψηλές θερμοκρασίες με παράλληλες ικανοποιητικές διηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες.

v. Σύνθετα Υλικά με Εγκλείσματα Υπό Μορφή Ινών

Τα υλικά αυτά αποτελούνται από εγκλείσματα υπό μορφή ινών, που είναι και το συνηθέστερο πληρωτικό μέσο. Η ποικιλία των υλικών αυτών καθορίζεται από το μέγεθος, τη γεωμετρία, τη διατομή και την κατανομή των ινών ενώ ο προσανατολισμός μπορεί να είναι τυχαίος, σε πλέγμα ή σε μία διεύθυνση. Η χρήση ανόργανων ινών (ίνες γυαλιού, μετάλλου) προσφέρει υψηλή αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις, καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και ανθεκτικότητα σε χημικές προσβολές. Οι οργανικές ίνες (αραμιδικές, κυτταρινικές, άνθρακα) έχουν χαμηλό βάρος, υψηλό μέτρο ελαστικότητας και θερμοκρασιακή αντοχή.

vi. Πολυστρωματικά Σύνθετα Υλικά

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα υλικά στα οποία η μήτρα και το έγκλεισμα βρίσκονται σε μορφή φύλλων ή στρωμάτων, όπως σύνθετα με επίστρωση πλαστικού. Έτσι, επιτυγχάνεται ελαφρότερη κατασκευή, ακαμψία, αντοχή, θερμική και ακουστική μόνωση. [16], [17], [18], [23], [24]

1.8.1 Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μεταλλικής Μήτρας

Αποτελεί μια ανταγωνιστική μέθοδο παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων. Το πρώτο σύνθετο που βρήκε εφαρμογή στη βιομηχανία κατασκευάστηκε το 1983 από μήτρα Al με SiC ως ενισχυτικό υλικό και χρησιμοποιήθηκε σε μηχανικά μέρη κινητήρων diesel. [24], [25]

Στη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται συναπόθεση διεσπαρμένων σωματιδίων μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η συναπόθεση των σωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί με δύο τεχνικές. Η πρώτη γίνεται με την παραδοσιακή ηλεκτρόλυση, κατά την οποία τα σωματίδια αναδύονται μέσω μαγνητικής ανάδευσης και αιωρούνται στο λουτρό. Έτσι, συμπαρασύρονται από τα μεταλλικά ιόντα που ανάγονται στην κάθοδο και τελικά συναποτίθενται. Κατά τη δεύτερη τεχνική τα σωματίδια αναδύονται και στη συνέχεια κατακάθονται στην κάθοδο όπου ενσωματώνονται κατά την αναγωγή του μετάλλου. Προκειμένου να βελτιωθεί η πρόσφυση είναι δυνατόν να συνδυαστούν τεχνικές προκατεργασίας του ενισχυτικού μέσου πριν την εισαγωγή του στο λουτρό. [24], [25]

Το επιστημονικό ενδιαφέρον γύρω από την ηλεκτρολυτική συναπόθεση αδρανών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα αυξάνεται διαρκώς καθώς προφέρει πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους. Τα κυριότερα από αυτά τα πλεονεκτήματα είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες εφαρμογής της μεθόδου, το χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας, η ποικιλία ενισχυτικού μέσου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, η δυνατότητα ελέγχου των συνθηκών παραγωγής των αποθεμάτων, η παραγωγή αποθεμάτων σύνθετης γεωμετρίας ή συγκεκριμένου πάχους και σύνθετων πολυστρωματικών επικαλύψεων. Ο έλεγχος των συνθηκών παραγωγής έχει άμεση επίδραση στην κρυσταλλική οργάνωση και κατά συνέπεια στις ιδιότητες του σύνθετου υλικού. [24], [25]

1.8.1.1 Επίδραση Ενισχυτικού Μέσου στις Ιδιότητες του Σύνθετου Υλικού

Η χρήση ενισχυτικού μέσου στις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις προσφέρει βελτιωμένες ιδιότητες στη μεταλλική μήτρα και διευρύνει το πεδίο εφαρμογής των υλικών. Οι σημαντικότερες ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων, που είναι δυνατόν να προκύψουν είναι: αυξημένη σκληρότητα και βελτιωμένη τριβολογική συμπεριφορά, αντιδιαβρωτικές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες και αυξημένες αυτολιπαινόμενες ικανότητες. [24], [25]

Η αυξημένη σκληρότητα και τριβολογική συμπεριφορά επιτυγχάνεται κυρίως με επιλογή σωματιδίων με πολύ καλές θερμομηχανικές ιδιότητες, όπως σωματίδια καρβιδίων ή οξειδίων μετάλλων, για παράδειγμα ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , SiC , WC , TiC κλπ. Καθώς τα σωματίδια προσδίδουν βελτιωμένες ιδιότητες στα σύνθετα υλικά σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, οι ιδιότητές τους διατηρούνται ακόμα και κοντά στο σημείο τήξης της μεταλλικής μήτρας. [24], [25]

Η ομοιόμορφη κατανομή του ενισχυτικού μέσου στην επιφάνεια είναι εκείνη που καθορίζει την ισοτροπία ή μη των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού. Η διασπορά και το ποσοστό του ενισχυτικού μέσου έχουν μεγάλη σημασία, αφού το ενισχυτικό υλικό είναι αυτό που παραλαμβάνει κατά κύριο λόγο τις φορτίσεις και ενισχύει την αντοχή της μεταλλικής μήτρας σε καταπονήσεις. Σε ό,τι αφορά στο διαβρωτικό περιβάλλον, η συναπόθεση σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα οδηγεί σε επικαλύψεις με αυξημένη αντιδιαβρωτική προστασία. [24], [25]

1.8.1.2 Επίδραση των Συνθηκών Ηλεκτρόλυσης στην Παρασκευή Σύνθετων Υλικών

Έχει ήδη επισημανθεί ο καθοριστικός ρόλος των παραμέτρων της διαδικασίας της ηλεκτρολυτικής απόθεσης στη δομή και τις ιδιότητες των αποθεμάτων. Στην περίπτωση των

σύνθετων επιμεταλλώσεων, η επίδραση των συνθηκών είναι ακόμα μεγαλύτερη καθώς η παρουσία ενισχυτικού μέσου στο λουτρό επηρεάζει περισσότερο τη διαδικασία. Οι κυριότερες παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη κατά τη διεργασία παραγωγής σύνθετων υλικών με ηλεκτραπόθεση είναι:

- I. Οι επιβαλλόμενες συνθήκες, όπως η πυκνότητα ρεύματος απόθεσης, η θερμοκρασία και το pH του λουτρού, η εφαρμογή συνεχούς ή παλμικού ρεύματος, ο τρόπος ανάδευσης του λουτρού, η αιώρηση των σωματιδίων κλπ.
- II. Η έκλυση υδρογόνου.
- III. Η έκλυση οξυγόνου.
- IV. Η σύσταση του λουτρού και η συγκέντρωση των σωματιδίων.
- V. Τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, όπως το μέγεθος, το σχήμα, ο τύπος και οι ιδιότητές τους. [24], [25]

I. Επιβαλλόμενες Συνθήκες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η πυκνότητα του ρεύματος αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα κατά την ηλεκτραπόθεση. Πιο συγκεκριμένα αν και κάθε σύστημα μήτρας ενισχυτικού είναι εν γένει ένα ξεχωριστό σύστημα, στην περίπτωση της ύπαρξης σωματιδίων, έχει σημειωθεί μείωση του ποσοστού συναπόθεσης σωματιδίων. Ωστόσο, υπάρχει μια αλληλεπίδραση των παραμέτρων οι οποίες επηρεάζουν με σύνθετο τρόπο τη διαδικασία της απόθεσης. Το pH και η θερμοκρασία επηρεάζουν σημαντικά το ποσοστό συναπόθεσης των αποθεμάτων. [24], [25]

Οι υδροδυναμικές συνθήκες που επιβάλλονται παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο. Οι συνθήκες αυτές αναφέρονται στον τρόπο ανάδευσης αλλά και στον τρόπο κίνησης της καθόδου. Ο βαθμός ανάδευσης είναι πολύ σημαντικό να διατηρείται σε σταθερό ρυθμό και σε συγκεκριμένα όρια. Υπερβολικά έντονη ανάδευση είναι δυνατόν να αποτρέψει τη συναπόθεση των σωματιδίων καθώς τα απομακρύνει από την επιφάνεια της καθόδου ενώ ήπια ανάδευση οδηγεί σε μη ομοιογενή διασπορά των σωματιδίων στο λουτρό, με αποτέλεσμα τη συσσώματωση και κατακρήμνισή τους. [24], [25]

II. Έκλυση Υδρογόνου

Το φαινόμενο της έκλυσης υδρογόνου είναι πολύ κοινό στις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις από όξινα ή αλκαλικά υδατικά διαλύματα. Η αντίδραση της έκλυσης του υδρογόνου ερμηνεύεται ως η καθοδική δράση σε κελιά ηλεκτρόλυσης του νερού και σε χλωρο-αλκαλικά κελιά. Η ταχύτητα έκλυσης υδρογόνου εξαρτάται από τον τύπο του ηλεκτροδίου, την πυκνότητα του ρεύματος και το pH του λουτρού. Η συνολική υπέρταση που παρατηρείται σε ένα σύστημα οφείλεται συχνά σε μεγάλο ποσοστό στην υπέρταση του υδρογόνου. Επομένως, με τη μείωσή της είναι δυνατόν να εξοικονομηθεί ενέργεια. [24], [25]

Ανάλογα με την ύπαρξη αλκαλικού ή όξινου διαλύματος η έκλυση υδρογόνου περιγράφεται από τον ακόλουθους μηχανισμούς:

- $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ (για όξινα διαλύματα)
- $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ (για ουδέτερα ή αλκαλικά)

III. Έκλυση Οξυγόνου

Η ανοδική έκλυση οξυγόνου είναι πολύ σημαντική και μαζί με την καθοδική έκλυση υδρογόνου περιγράφουν συνολικά την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού. Η υπέρταση οξυγόνου είναι επίσης σημαντική σε όλες τις ανοδικές διεργασίες κατά τις ηλεκτρολύσεις υδατικών διαλυμάτων και τις ηλεκτρολυτικές δράσεις οργανικών και ανόργανων ουσιών. Η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου εξαρτάται από τη σύνθεση του διαλύματος. Περιγράφεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:

- $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (για αλκαλικά διαλύματα)
- $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ (για όξινα διαλύματα)

Η διαδικασία έκλυσης οξυγόνου είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και είναι αδύνατο να διευκρινιστεί απόλυτα σε πειραματικές συνθήκες, αφού είναι δύσκολο να προσδιοριστεί το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης. Ο υπολογισμός γίνεται μόνο σε θεωρητικό επίπεδο. [24], [25]

IV. Σύσταση Λουτρού και Συγκέντρωση Σωματιδίων

Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού έχει καθοριστική σημασία για την ποιότητα της επικάλυψης και το ποσοστό της συναποτιθέμενης φάσης. Διαφορετικοί τύποι λουτρών δίνουν διαφορετικούς ρυθμούς συναπόθεσης ενώ για ορισμένους τύπους λουτρών η συναπόθεση μπορεί να είναι αδύνατη. Μεγαλύτερες μεταβολές στη σύσταση του λουτρού είναι κυρίως οι ποιοτικές και λιγότερο οι ποσοτικές. Δύο σημαντικοί παράγοντες του λουτρού είναι η γήρανση και η αλλοίωση της σύστασης που επέρχεται μετά από κάποιο αριθμό χρήσεων. Είναι σημαντικό να ελέγχεται με πειραματικές μετρήσεις ώστε να γίνεται αναγέννηση του λουτρού, όπου είναι απαραίτητο. Η παρουσία πρόσθετων στο λουτρό παίζει σημαντικό ρόλο στην ηλεκτραπόθεση και ενώ τα πρόσθετα επιδρούν διαφορετικά σε κάθε σύστημα, ισχύει εν γένει ότι αυξάνουν τα ποσοστά συναπόθεσης. Ωστόσο, έχουν σημειωθεί περιπτώσεις όπου η παρουσία των πρόσθετων μειώνει το ποσοστό συναπόθεσης εξαιτίας της προσρόφησής τους στην καθοδική επιφάνεια. [24], [25]

V. Χαρακτηριστικά Σωματιδίων

Το ενισχυτικό μέσο είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει τις ιδιότητες και τη δομή του σύνθετου υλικού. Όταν ως ενισχυτικό μέσο χρησιμοποιούνται σωματίδια, οι παράγοντες που προσδιορίζουν το ποσοστό ενσωμάτωσής τους είναι το μέγεθος, το σχήμα, οι επιφανειακές τους ιδιότητες και η συγκέντρωσή τους στο λουτρό. Για κάθε έναν από αυτούς τους παράγοντες έχει μελετηθεί η επίδραση του στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων. Σχετικά με τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό, τα αποτελέσματα έχουν δείξει ότι αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα. [24], [25]

Επιπλέον, σημαντική είναι η συμβολή του μεγέθους των κόκκων καθώς το ποσοστό ενσωμάτωσης αυξάνεται με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Σχετικά με το σχήμα των σωματιδίων δεν έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες, αλλά έχει παρατηρηθεί ότι το σχήμα επηρεάζει την προσρόφηση των σωματιδίων στην κάθοδο, την προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνειά τους, καθώς και την αιώρησή τους στο λουτρό. Πρέπει να τονιστεί ότι το σχήμα προσδιορίζεται ανάλογα με το μέγεθος και τη δημιουργία συσσωματωμάτων. [24], [25]

1.9 Σύνθετη Ηλεκτρολυτική Επιμετάλλωση Ψευδάργυρου-Νικελίου με σωματίδια Ζιρκονίας σε Εργαλειοχάλυβα

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν, με ηλεκτραπόθεση, επί εργαλειοχάλυβα τύπου O-6, επικαλύψεις κράματος Zn-Ni απουσία και παρουσία αδρανών μικροσωματιδίων ζιρκονίας (ZrO_2). Η ηλεκτρολυτική απόθεση του κράματος πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί ημιβιομηχανικού τύπου, με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (Direct Current, DC). Ειδικότερα, μελετήθηκε η επίδραση ορισμένων παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, όπως: α) η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και ειδικότερα η αναλογία περιεχομένων ιόντων Zn^{2+}/Ni^{2+} , β) η συναπόθεση μικροσωματιδίων ζιρκονίας για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας, γ) η ένταση του ρεύματος απόθεσης και δ) η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, τόσο στη δομή και τη μορφολογία της επιφάνειας όσο και τις ιδιότητες (τραχύτητα, ηλεκτροχημική συμπεριφορά και αντοχή σε διάβρωση) των απλών και σύνθετων επικαλύψεων. [15]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

2.1 Εισαγωγή – Γενική Έννοια

Διάβρωση είναι η αλλοίωση ενός μετάλλου, ως αποτέλεσμα των χημικών αντιδράσεων μεταξύ αυτού και του γύρω περιβάλλοντος. Τόσο το είδος του μετάλλου όσο και οι περιβαλλοντικές συνθήκες, ιδιαίτερα τα αέρια που βρίσκονται σε επαφή με το μέταλλο, καθορίζουν τη μορφή και το ρυθμό φθοράς. [29], [30], [31], [32]

Η διάβρωση είναι μια φυσική διαδικασία, η οποία μετατρέπει ένα ευγενές μέταλλο σε μια πιο σταθερή μορφή, όπως σε οξείδιο, υδροξείδιο, ή σουλφίδιο. Είναι η σταδιακή καταστροφή των υλικών (συνήθως μετάλλων) με χημική ή και ηλεκτροχημική αντίδραση με το περιβάλλον τους. Στην πιο κοινή χρήση της λέξης, αυτό σημαίνει ηλεκτροχημική οξείδωση του μετάλλου σε αντίδραση με ένα οξειδωτικό, όπως το οξυγόνο ή θείο. Η σκουριά, ο σχηματισμός των οξειδίων του σιδήρου, είναι ένα καλά γνωστό παράδειγμα ηλεκτροχημικής διάβρωσης. Αυτός ο τύπος φθοράς συνήθως παράγει οξείδιο ή άλας του αρχικού μετάλλου, και καταλήγει σε ένα διακριτικό πορτοκαλί χρωματισμό. Η διάβρωση μπορεί επίσης να εκδηλωθεί και σε άλλα υλικά εκτός των μετάλλων, όπως τα κεραμικά ή πολυμερή, αν και σε αυτό το πλαίσιο, ο όρος «υποβάθμιση» είναι πιο κοινή. Η διάβρωση υποβαθμίζει τις χρήσιμες ιδιότητες των υλικών και των κατασκευών. Η οξείδωση των μετάλλων χαρακτηρίζεται ως θερμοδυναμικά «αυθόρμητη» δράση και συνυφασμένη με αναγωγική δράση. [29], [30], [31], [32]

Τα κράματα είναι δυνατό να διαβρωθούν απλώς από την έκθεση σε υγρασία στον αέρα, αλλά η διαδικασία μπορεί να επηρεαστεί έντονα από την έκθεση σε ορισμένες ουσίες. Η διάβρωση μπορεί να εντοπιστεί σε τοπικό επίπεδο όπου σχηματίζεται ρωγμή, ή μπορεί να εκτείνεται σε μια ευρεία περιοχή με περισσότερο ή λιγότερο ομοιόμορφη διάβρωση της επιφάνειας. Η διάβρωση είναι μια διαδικασία που εμφανίζεται σε εκτεθειμένες επιφάνειες. Ως αποτέλεσμα, μέθοδοι για τη μείωση της δραστηριότητας της εκτεθειμένης επιφάνειας, όπως παθητικοποίηση, μπορεί να αυξήσει την αντοχή στη διάβρωση ενός υλικού. Ωστόσο, ορισμένοι μηχανισμοί διάβρωσης είναι λιγότερο ορατοί και προβλέψιμοι. [29], [30], [31], [32]

Η αρχική κατάσταση της επιφάνειας του δοκιμίου επηρεάζει άμεσα την εξέλιξη του φαινομένου. Το υλικό και το διαβρωτικό περιβάλλον είναι δύο παράμετροι που καθορίζουν την εξέλιξη του φαινομένου. Διακρίνονται διάφοροι τύποι διάβρωσης όπως σε περιβάλλον αέρα (ατμοσφαιρική, διάβρωση από καυσαέρια), διάβρωση σε υγρό περιβάλλον (θαλασσινό,

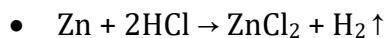
ύδρευσης, αποχέτευσης, βιομηχανικό, χημικό, βιολογικό) και σε στερεό περιβάλλον (έδαφος, σκυρόδεμα). [29], [30], [31], [32]

2.2 Παράγοντες που Επηρεάζουν την Ταχύτητα της Διάβρωσης

Η αντίσταση ενός υλικού στη διάβρωση εξαρτάται άμεσα από τις ιδιότητες του υλικού και το περιβάλλον στο οποίο εκτίθεται. Οι κυριότεροι παράγοντες που επιδρούν ενεργά στην ταχύτητα εξέλιξης του φαινομένου της διάβρωσης είναι η θερμοκρασία, το pH του περιβάλλοντος, η συγκέντρωση του διαβρωτικού περιβάλλοντος, η ταχύτητα κίνησης του διαβρωτικού περιβάλλοντος, η ανομοιογένεια της επιφάνειας, οι μηχανικές τάσεις, οι ταυτόχρονες καθοδικές δράσεις, η επαφή ανόμοιων μετάλλων. [29], [30], [31], [32]

2.3 Ηλεκτροχημεία της Διάβρωσης

Το φαινόμενο της διάβρωσης αποτελεί μια ηλεκτροχημική διαδικασία, δηλαδή παρατηρείται μεταφορά ηλεκτρονίων κατά τη διάρκειά της. Αναφέρεται χαρακτηριστικό παράδειγμα οξείδωσης ψευδαργύρου παρουσία υδροχλωρικού οξέος. Η αντίδραση που περιγράφει το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα φαίνεται παρακάτω:



Η αντίδραση αυτή μπορεί να διαχωριστεί σε μια αντίδραση οξείδωσης και μια αντίδραση αναγωγής:

- $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (οξείδωση)
- $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$ (αναγωγή)

Μέσα στο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, γίνεται οξείδωση του ψευδαργύρου η οποία δίνει ιόντα ψευδαργύρου Zn^{2+} και αναγωγή των ιόντων υδρογόνου σε αέριο υδρογόνο. Η οξείδωση αποτελεί μια αναγωγική διαδικασία η οποία προσδίδει φορτίο στο σύστημα, αφού παράγονται ηλεκτρόνια, ενώ η αναγωγή αποτελεί καθοδική διαδικασία αφού καταναλώνονται ηλεκτρόνια. Ταυτόχρονα λαμβάνουν χώρα επί μέρους αντιδράσεις στην επιφάνεια του μετάλλου. Σημειώνεται ότι ο ρυθμός οξείδωσης ισούται με το ρυθμό αναγωγής. Καθώς ένα άτομο ψευδαργύρου μετατρέπεται σε ιόν ψευδαργύρου, ελευθερώνονται δύο ηλεκτρόνια τα οποία παραμένουν στην επιφάνεια του μετάλλου και καταναλώνονται από την αναγωγή των

ιόντων υδρογόνου. Σημειώνονται περιπτώσεις όπου η διάβρωση εκτείνεται ομοιόμορφα στην επιφάνεια, ενώ υπάρχουν και περιπτώσεις όπου είναι εντοπισμένη σε συγκεκριμένα σημεία. Η αρχή διατήρησης του φορτίου ισχύει ακόμα και στην περίπτωση που οι δύο αντιδράσεις δεν εντοπίζονται στο ίδιο σημείο της επιφάνειας. [29], [30], [31], [32]

2.4 Μέθοδοι Προστασίας από τη Διάβρωση

Οι διάφορες μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση έχουν ως στόχο την ανάσχεση της διαδικασίας. Διακρίνονται σε μεθόδους επέμβασης στο υλικό, όπως είναι η κραματοποίηση και η μεταβολή της χημικής σύστασης του υλικού, σε μεθόδους επέμβασης στο σύστημα όπως είναι η καθοδική προστασία, σε μεθόδους επέμβασης στο διαβρωτικό περιβάλλον του υλικού όπως είναι η προσθήκη ουσιών που επιβραδύνουν τη διάβρωση και σε μεθόδους επέμβασης στην επιφάνεια του υλικού (παθητική προστασία). Ακόμα, υπάρχουν και έμμεσες μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση. Ενδεικτικά παραδείγματα είναι η εναζώτωση, η ενανθράκωση, οι επιμεταλλώσεις, η ανοδική προστασία. [29], [30], [31], [32]

2.5 Μέθοδοι Μελέτης Ηλεκτροχημικής Διάβρωσης

Η αντίσταση των μετάλλων στην αντοχή σε διάβρωση μπορεί να μελετηθεί σύμφωνα με μεθόδους που προσδιορίζουν τη διάβρωση των μετάλλων σε όξινα υδατικά διαλύματα. Διακρίνονται σε απλές και πιο σύνθετες. Το κύριο μέγεθος που δίνει πληροφορίες για τη διάβρωση των μετάλλων είναι το δυναμικό E_{corr} και η μεταβολή του στο χρόνο. Στις περισσότερες μεθόδους, εφαρμόζεται δυναμικό στα άκρα του δοκιμίου. Με την επιβολή ενός μεταβαλλόμενου δυναμικού και στη συνέχεια μέτρηση της πυκνότητας ή με την επιβολή μιας μεταβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος και στη συνέχεια μέτρηση του δυναμικού, λαμβάνονται καμπύλες σε συνάρτηση με το χρόνο. Αναφέρονται οι κυριότερες μέθοδοι μελέτης διάβρωσης: [29], [30], [31], [32]

- Μεταβατικές καμπύλες πόλωσης: ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης (γραμμική πόλωση, προεκβολή ευθειών Tafel), σύνθετης αντίστασης, κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.
- Καμπύλες πόλωσης μόνιμης κατάστασης: γαλβανοστατικές δοκιμές, ποτενσιοστατικές δοκιμές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων σε δοκίμια εργαλειοχάλυβα τύπου O-6 με συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Ακόμα, παρουσιάζεται η απαιτούμενη προκατεργασία των δοκιμών, ο εξοπλισμός της πειραματικής διαδικασίας και οι μέθοδοι προσδιορισμού τόσο της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας των επικαλύψεων όσο και της τραχύτητας και της αντοχής αυτών σε συνθήκες διάβρωσης.

3.2 Σύνθετη Ηλεκτρολυτική Επιμετάλλωση Ψευδάργυρου-Νικελίου με Σωματίδια Ζirkονίας σε Εργαλειοχάλυβα

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν, με ηλεκτραπόθεση, επί εργαλειοχάλυβα τύπου O-6, επικαλύψεις κράματος Zn-Ni απουσία και παρουσία αδρανών μικροσωματιδίων οξειδίου του ζirkονίου ή ζirkονίας (ZrO_2). Η ηλεκτρολυτική απόθεση του κράματος πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί ημιβιομηχανικού τύπου, με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (Direct Current, DC). Μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, όπως α) η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και ειδικότερα η αναλογία περιεχομένων ιόντων Zn^{2+}/Ni^{2+} , β) η συναπόθεση μικροσωματιδίων ζirkονίας για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας, γ) η ένταση του ρεύματος απόθεσης και δ) η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης τόσο στη δομή όσο και τις ιδιότητες (τραχύτητα και αντοχή στη διάβρωση) των σύνθετων επικαλύψεων.

3.3 Κοπή Δοκιμών

Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε εργαλειοχάλυβας τύπου O-6. Οι εργαλειοχάλυβες είναι πυρίμαχα υλικά με μεγάλη αντοχή και αντίσταση σε φθορά ώστε να αντέχουν σε υψηλές τάσεις, θερμοκρασίες και συνθήκες τριβής. Έχει εφαρμογή σε μετρητές σπειρώματος για κοχλίες, έκκεντρα, έδρανα, διαστολείς, άξονες, ράουλα, οδηγούς για μεταλλικές μπάρες σε μηχανές κατεργασίας, λεπίδες κοπής μέσω διάτμησης, τρυπάνια και μήτρες σε μηχανές

σφυρηλάτησης. Η τυπική χημική σύσταση του εργαλειοχάλυβα τύπου O-6 δίνεται στον Πίνακα 3.1 που ακολουθεί. Η πραγματική χημική σύσταση αυτού, όπως εκτιμήθηκε μέσω τα τεχνικής SEM-EDAX, καθώς και χαρακτηριστικές SEM μικρογραφίες, που περιγράφουν τη μορφολογία της επιφάνειάς του, περιλαμβάνονται στον Πίνακα Ι του Παραρτήματος.

Πίνακας 3.1: Χημική σύσταση εργαλειοχάλυβα τύπου O-6

Στοιχείο	Ποσοστό %
Cr	0.28
Mn	0.39
Fe	98.24
Ni	0.15
Cu	0.35
Mo	0.02
Sn	0.02
W	0.04
Si	0.39
P	0.07

Με χρήση της συσκευής Unitom-STRUERS του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ (Σχήματα 3.1 και 3.2) κόπηκε σειρά δοκιμών εργαλειοχάλυβα παραλληλεπίπεδου σχήματος, διαστάσεων 8.68×4.56×0.77cm. Η επιλογή των συνθηκών κοπής έγινε με βάση το είδος και τη σκληρότητα του υλικού. Για τη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε περαιτέρω κατάτμησή τους σε κυβικό σχήμα, διαστάσεων 1.81×1.81×0.77cm.

3.4 Προκατεργασία Μεταλλικών Επιφανειών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ποιότητα της επικάλυψης και η καλή πρόσφυση εξαρτώνται άμεσα από την κατάσταση της μεταλλικής επιφάνειας πριν την έναρξη της διαδικασίας. Καθώς στην επιφάνεια των υλικών είναι δυνατόν να βρίσκονται οξείδια, λιπαρές ουσίες και άλλων ειδών ακαθαρσίες, είναι πολύ σημαντικό αυτές να αφαιρεθούν ώστε να εξασφαλιστούν όσο το δυνατόν καλύτερες συνθήκες για καλή πρόσφυση. Αν οι ακαθαρσίες δεν απομακρυνθούν, παρεμβάλλονται ανάμεσα στη μεταλλική επιφάνεια και το αποτιθέμενο στρώμα, με αποτέλεσμα την εύκολη αποκόλλησή του και κατά συνέπεια την παρασκευή κακής ποιότητας επικάλυψη.



Σχήμα 3.1: Συσκευή κοπής STRUERS



Σχήμα 3.2: Δίσκος κοπής του μηχανήματος κοπής των δοκιμίων

Οι απαιτήσεις για καθαρισμό της επιφάνειας του δοκιμίου διαμορφώνονται ανάλογα με το είδος της επιμετάλλωσης που πρόκειται να ακολουθηθεί. Στις επιμεταλώσεις όπου χρησιμοποιείται όξινο λουτρό, η διαδικασία καθαρισμού συνοψίζεται στην απομάκρυνση των λιπαρών ουσιών. Όταν χρησιμοποιούνται αλκαλικά διαλύματα, τα αντικείμενα καθαρίζονται με περισσότερη σχολαστικότητα.

Διακρίνονται δύο είδη διεργασιών καθαρισμού, οι γενικές και οι ειδικές. Στην περίπτωση των γενικών μεθόδων, γίνεται απομάκρυνση μέρους του βασικού μετάλλου κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Παραδείγματα τέτοιων μεθόδων είναι τεχνικές λείανσης και στίλβωσης, όπως π.χ.

η μηχανική στίλβωση, η χημική στίλβωση, η περιστροφική στίλβωση και η ηλεκτροστίλβωση. Κατά την εφαρμογή των ειδικών διεργασιών καθαρισμού, απομακρύνονται ειδικοί τύποι ακαθαρσιών χωρίς αλλοίωση της μεταλλικής επιφάνειας. [1]

Το πρώτο στάδιο καθαρισμού των δοκιμίων υλοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας (ΕΝΤ) της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ. Η επιφάνειά τους υπέστη την κατεργασία της αμμοβολής ώστε να απομακρυνθούν τα οξειδία και να γίνει λείανση της επιφάνειας (Σχήμα 3.3). Το δεύτερο στάδιο καθαρισμού των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας (ΕΓΧ) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και αφορά σε χημικές διεργασίες απομάκρυνσης των ακαθαρσιών. Για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων ακαθαρσιών της επιφάνειας των δοκιμίων έγινε καθαρισμός με ακετόνη και έκπλυσή τους με απιονισμένο νερό. Ακολούθως, τα δοκίμια στεγνώθηκαν και ζυγίστηκαν σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας του ΕΓΧ.

Μετά την εκτέλεση κάθε πειράματος, έγινε καθαρισμός των ανόδων με υδροχλωρικό οξύ, προκειμένου να αφαιρεθούν τα οξειδία που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια της απόθεσης. Στη συνέχεια, ακολούθησε έκπλυση με απιονισμένο νερό και στέγνωμα.

3.4 Πειραματική Διάταξη και Συνθήκες Παρασκευής

Η παρασκευή των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων έγινε σε ηλεκτρολυτικό κελί ημιβιομηχανικού τύπου με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (Σχήμα 3.4). Η διάταξη αυτή αποτελείται από το ηλεκτρολυτικό κελί χωρητικότητας 2000 mL στο οποίο περιέχεται το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η πηγή συνεχούς ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν γαλβανοστάτης της εταιρείας «XENON» PS 533, με ενσωματωμένο αμπερόμετρο και βολτόμετρο ψηφιακής ένδειξης.

Για τη συγκεκριμένη μελέτη, πραγματοποιήθηκαν απλές και σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις. Συνολικά παρασκευάστηκαν 4 δοκίμια μέσου πάχους 30-40 μm . Στα δύο από αυτά πραγματοποιήθηκε απλή απόθεση ενώ στα άλλα δύο σύνθετη. Χρησιμοποιήθηκε ποσότητα 1750 mL διαλύματος. Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης για την επίτευξη απλών και σύνθετων επικαλύψεων κράματος Zn-Ni δίνονται στους Πίνακες που ακολουθούν, ανάλογα με το παραχθέν δοκίμιο.



Σχήμα 3.3: Συσκευή αμβολής



Σχήμα 3.4: Πειραματική διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού

Πίνακας 3.1: Συνθήκες παρασκευής δοκιμίου No 1

Συστατικά λουτρού	Συγκέντρωση (g/L)	Παράμετροι ηλεκτρόλυσης	$R=[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	57.5	pH: 2.5 θερμοκρασία: 25-30 °C χρόνος απόθεσης (t): 2.0 h ένταση ρεύματος: 0.87 A	1:1
NiSO ₄ ·6H ₂ O	52.5		
H ₃ BO ₃	9.3		
Na ₂ SO ₄	56.8		
H ₂ SO ₄	0.53		

Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι η ανωτέρω σύσταση του διαλύματος εφαρμόστηκε στο πρώτο δοκίμιο (Πίνακας 3.2), ενώ στο δεύτερο δοκίμιο τετραπλασιάστηκε η συγκέντρωση του νικελίου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.2: Συνθήκες παρασκευής δοκιμίου No 2

Συστατικά λουτρού	Συγκέντρωση (g/L)	Παράμετροι ηλεκτρόλυσης	$R=[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	57.5	pH: 2.5 θερμοκρασία: 25-30 °C χρόνος απόθεσης (t): 2.0 h ένταση ρεύματος: 0.87 A	1:4
NiSO ₄ ·6H ₂ O	210		
H ₃ BO ₃	9.3		
Na ₂ SO ₄	56.8		
H ₂ SO ₄	0.53		

Τα επόμενα δοκίμια, τρίτο και τέταρτο, παρήχθησαν με την προσθήκη μικροσωματιδίων ζirkονίας (ZrO₂) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό της εταιρείας Sigma Aldrich, με μέση διάμετρο μικρότερη των 5 μm, προκειμένου να πραγματοποιηθεί σύνθετη επικάλυψη. Οι συνθήκες παρασκευής τους συνοψίζονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.3: Συνθήκες παρασκευής δοκιμίων No 3 και No 4

Συστατικά λουτρού	Συγκέντρωση (g/L)	Παράμετροι ηλεκτρόλυσης	$R=[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	57.5	pH: 2.5 θερμοκρασία: 25-30 °C χρόνος απόθεσης (t): 2.0 & 4.0 h ένταση ρεύματος: 0.87 & 0.5 A	1:4
NiSO ₄ ·6H ₂ O	210		
H ₃ BO ₃	9.3		
Na ₂ SO ₄	56.8		
H ₂ SO ₄	0.53		
ZrO ₂	20		

Ως προς τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της απόθεσης επιλέχθηκε να είναι η θερμοκρασία περιβάλλοντος εργαστηρίου, δηλαδή μεταξύ 25 και 30 °C, που είναι και η συνηθέστερη στη βιομηχανική πρακτική. Η πυκνότητα ρεύματος j ήταν ίση με 25 mA/cm². Η ένταση του ρεύματος υπολογίστηκε 0.87 A, ενώ για την εκτέλεση του τελευταίου πειράματος μεταβλήθηκε η παράμετρος αυτή στην τιμή 0.5 A ($j=17.7$ mA/cm²). Το pH του διαλύματος προσδιορίστηκε με τη βοήθεια ψηφιακού pH-μέτρου και ρυθμίστηκε πριν την έναρξη της διαδικασίας για κάθε εκτέλεση του πειράματος στην τιμή 2.5 με την προσθήκη θεικού οξέος στο διάλυμα.

Για την παρασκευή των απλών αποθεμάτων εφαρμόστηκε μαγνητική ανάδευση στον πυθμένα του κελιού ταχύτητας 300 rpm, ενώ για τα σύνθετα αποθέματα εφαρμόστηκε ισχυρή ανάδευση 800 rpm προκειμένου να διατηρηθούν τα σωματίδια ζirkονίας σε αιώρηση και ομοιόμορφη διασπορά στο διάλυμα. Ως ηλεκτρόδια καθόδου χρησιμοποιήθηκαν τα δοκίμια εργαλειοχάλυβα τύπου O-6, ανηρημένα με ειδική στήριξη από χαλκό, κατάλληλα μονωμένου, στη μέση της ενδιάμεσης μπάρας του ηλεκτρολυτικού κελιού, ενώ ως ηλεκτρόδια ανόδου χρησιμοποιήθηκαν πλάκες ψευδαργύρου υψίστης καθαρότητας, όμοιων διαστάσεων με τα δοκίμια. Η επιφάνεια απόθεσης είχε εμβαδόν 35.41 cm². Εφαρμόστηκαν οι εξής χρόνοι απόθεσης: 2.0 h και 4.0 h. Στον Πίνακα 3.5 που ακολουθεί συνοψίζονται οι μάζες των δοκιμίων, πριν και μετά την ηλεκτρόλυση.

Πίνακας 3.4: Αρχικές και τελικές μάζες δοκιμίων

Δοκίμιο	Αρχική Μάζα (g)	Τελική Μάζα (g)	Μάζα αποθέματος (g)
1	296.24	298	1.76
2	291.39	293.09	1.70
3	306.69	308.41	1,72
4	310.47	312.55	2.08

3.6 Μέθοδοι και Διατάξεις Προσδιορισμού της Δομής και Ιδιοτήτων της Επιφάνειας των Αποθεμάτων

3.6.1 Προσδιορισμός Δομής με Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)

3.6.1.1 Θεωρία της περίθλασης ακτίνων X

Αποτελεί μη καταστρεπτική μέθοδο και έχει ευρεία εφαρμογή. Είναι δυνατό να επιτευχθεί ταυτοποίηση μεμονωμένων ή πολλαπλών κρυσταλλικών φάσεων σε ένα άγνωστο δείγμα. Με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X μελετάται η τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή των

μορίων του υλικού και έχει συμπληρωματικό χαρακτήρα στην ταυτοποίηση ενός υλικού. Η κρυσταλλική διάταξη των ατόμων του υλικού είναι αυτή που καθορίζει τις ιδιότητές του. Η τεχνική αυτή είναι ευρέως διαδεδομένη στον ερευνητικό και βιομηχανικό κλάδο καθώς πιστοποιούνται οι κρυσταλλικές φάσεις ενός υλικού. Γίνεται ανάλυση με βάση τη μονοχρωματική ακτινοβολία των ακτίνων X η οποία περιθλάται πάνω στο κρυσταλλικό πλέγμα. Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, για δεδομένο μήκος κύματος λ προσδιορίζονται τα διαστήματα d των κρυσταλλικών επιπέδων μέσω της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας. [27]

- $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$

Τα κρυσταλλικά επίπεδα είναι χαρακτηριστικά για κάθε ένωση και δίνουν ποιοτική ανάλυση του υλικού ενώ σε δεδομένη γωνία θ η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας δίνει ποσοτικές πληροφορίες για την ένωση. [27]

Η ταυτοποίηση του δείγματος γίνεται με τη χρήση λογισμικών που διαθέτουν αποθηκευμένα φάσματα σε βιβλιοθήκες. Κατά αυτό τον τρόπο, γίνεται σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα δεδομένα αυτά και έτσι προκύπτει η ταυτοποίηση του δείγματος. Ακολουθεί τυπικό ακτινογράφημα για ψευδάργυρο. Η τεταγμένη παριστάνει την ένταση των κορυφών και η τετμημένη τη γωνία 2θ του γωνιομέτρου. Η ένταση των κορυφών κανονικοποιείται αναλογικά με τη μεγαλύτερη κορυφή του φάσματος. [27]

Η ανάλυση των δοκιμίων με την τεχνική XRD πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X τύπου D-8 Advance της BRUKER (με αντικάθοδο χαλκού, Cu $K\alpha$) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. [27]

3.6.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

3.6.2.1 Εισαγωγή

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ανήκει στις μεθόδους μελέτης της μικροδομής και μορφολογίας της επιφάνειας ενός υλικού. Υπερτερεί έναντι του οπτικού μικροσκοπίου το οποίο περιορίζεται σε επίπεδο μεγέθυνσης έως $1000\times$ και σε διακριτική ικανότητα έως $2 \mu\text{m}$. Δεν απαιτεί ιδιαίτερη προετοιμασία του προς εξέταση δείγματος. [28]

Η λειτουργία του στηρίζεται στη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, το οποίο παρέχει τη δυνατότητα λεπτομερούς εξέτασης των αντικειμένων και μπορεί να δώσει εικόνες

υψηλού βαθμού διείδυσης. Η δέσμη αυτή, σαρώνει την προς ανάλυση επιφάνεια και δίνει πληροφορίες σχετικά με τα άτομα των στοιχείων αλλά και χαρακτηρισμό μιας επικάλυψης. Η ικανότητα εστίασης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε μια πολύ μικρή επιφάνεια οφείλεται στην κυματική φύση των ηλεκτρονίων. Η δέσμη ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με το δείγμα και κατά τη σάρωση παρατηρείται συσσώρευση ηλεκτρονίων στην επιφάνεια. Τα άτομα των στοιχείων εκπέμπουν δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες X τα οποία είναι χαρακτηριστικά του κάθε υλικού και κατά συνέπεια δίνουν πληροφορίες για τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. Με βάση τη διασπορά των ακτίνων X, μπορεί να εξαχθεί ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου. [28]

Η διείδυση της εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων εξαρτάται άμεσα από τον αριθμό ηλεκτρονίων της δέσμης, τη διάμετρό της, την ταχύτητα και ενέργεια των ηλεκτρονίων και τον ατομικό αριθμό του δείγματος. Όταν μια δέσμη συγκεκριμένης ενέργειας προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού θα ταξιδέψει σε τυχαίες διευθύνσεις σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα άτομα του υλικού και σκεδάζονται. Τα οπισθοσκεδαζόμενα είναι εκείνα τα οποία σκεδάζονται σε κατεύθυνση 180° . Χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν μικρότερη ενέργεια και εκπέμπονται από μικρότερο βάθος κοντά στην επιφάνεια και είναι εκείνα που δίνουν τις πληροφορίες για την επιφάνεια του δείγματος καθώς τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από μεγάλο βάθος απορροφούνται από τη μάζα του υλικού. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται καθώς τα ηλεκτρόνια εισέρχονται στην επιφάνεια και καθώς εξέρχονται από αυτή ως οπισθοσκεδαζόμενα. Μεγαλύτερη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων σημειώνεται κατά την έξοδο των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. [28]

3.6.2.2 Αρχή Λειτουργίας Οργάνου

Η βασική δομή μιας τέτοιας διάταξης είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και το σύστημα κενού. Η πηγή ηλεκτρονίων είναι ένα νήμα ηλεκτρονίου που διαρρέεται από αυξανόμενο ρεύμα και έτσι προκαλείται εκπομπή ηλεκτρονίων τα οποία επιταχύνονται προς την επιφάνεια του υλικού. Προκειμένου να δημιουργηθεί μια εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη χρησιμοποιούνται ηλεκτρομαγνητικοί φακοί συμπίκνωσης και πηνία σάρωσης. Στη συνέχεια, καταγράφεται η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια και εκφράζεται ως εικόνα. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη δέσμη ονομάζεται ρεύμα εκπομπής και εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ της άκρης του νήματος και του ανοίγματος στο καπάκι. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και στη συνέχεια συμπυκνώνονται σε δέσμη μέσω ενός φακού.

Η διάμετρος της δέσμης καθορίζεται από την ισχύ του φακού. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι να βρίσκεται σε κενό με τη βοήθεια δύο αντλιών ώστε να μπορεί να παραχθεί αλλά και να διατηρηθεί σταθερή η δέσμη ηλεκτρονίων. Σε αντίθετη περίπτωση, τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Διαθέτει ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων οι οποίοι μεταφράζουν την αλληλεπίδραση της επιφάνειας με τα ηλεκτρόνια. [28]

3.6.3 Προσδιορισμός της Σύστασης των Αποθεμάτων με Χρήση Φασματοσκοπίας Διαχεόμενης Ενέργειας (EDAX)

Κατά τη μελέτη του δοκιμίου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, οι ακτινοβολίες X που εκπέμπονται συλλέγονται και δίνουν πληροφορίες σχετικά με τη ποσοτική και ποιοτική χημική σύσταση του δοκιμίου. Οι ακτίνες X που εκπέμπονται από το υλικό που εξετάζεται είναι χαρακτηριστικές της χημικής του σύστασης. Εξαιτίας της ανελαστικής διασποράς των ηλεκτρονίων καθώς προσπίπτουν στα επιφανειακά στρώματα του υλικού, δημιουργούνται ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις στοιβάδες των ηλεκτρονίων. Με τη χρήση ενός ανιχνευτή, ο οποίος βρίσκεται σε πολύ κοντινή απόσταση από το δείγμα, συλλέγεται η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το δείγμα. Κάθε ακτίνα X που εντοπίζεται ενισχύεται και με βάση την ένταση της ακτινοβολίας γίνεται σύγκριση και ταξινόμηση του υλικού σύμφωνα με ήδη υπάρχοντα δεδομένα αποθηκευμένων πρότυπων δειγμάτων. Η μέθοδος έχει αρκετά καλή ακρίβεια αφού το σφάλμα των μετρήσεων είναι μικρό της τάξης του $\pm 1-3\%$. [28]

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε ανάλυση των δοκιμίων μέσω των τεχνικών SEM-EDAX στη συσκευή τύπου JEOL JSM-6390 που διαθέτει το Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ. [28]

3.6.4 Τραχύτητα Επιφάνειας Αποθεμάτων

3.6.4.1 Εισαγωγή

Η τραχύτητα είναι μακροσκοπική ιδιότητα της επιφάνειας και αποτελεί ένα μέτρο προσδιορισμού της υφής της. Προκύπτει μέσω του υπολογισμού της κατακόρυφης απόκλισης της πραγματικής επιφάνειας από την ιδανική μορφή της. Η τραχύτητα αποτελεί ένα δείκτη αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον του. Γενικά οι ανώμαλες επιφάνειες έχουν την τάση να φθείρονται πιο γρήγορα και διακρίνονται από υψηλότερους συντελεστές τριβής από τις λείες επιφάνειες. Άλλες ιδιότητες της επιφάνειας στις οποίες επιδρά η τραχύτητα είναι η αντοχή

στην κόπωση, η ηλεκτρική αντίσταση, η θερμική εναλλαγή και ο θόρυβος των κινητών μερών μηχανών. Ενώ η τραχύτητα είναι δυνατό να επιδρά θετικά στην πρόσφυση της επιφάνειας, από την άλλη πλευρά οι ανωμαλίες στην επιφάνεια μπορούν να ευνοήσουν την εμφάνιση ρωγμών ή διάβρωσης. Η τραχύτητα επηρεάζεται από παράγοντες όπως η δομή των κρυσταλλιτών αλλά από τη μηχανική και χημική κατεργασία της επιφάνειας.

3.6.4.2 Αρχή Λειτουργίας Τραχυμέτρου

Μία γραφίδα διατρέχει την επιφάνεια του προς μέτρηση δοκιμίου και ένα πιεζοηλεκτρικό καταγράφει τις κορυφές και κοιλάδες, δηλαδή τις ανομοιομορφίες. Οι σημαντικότερες παράμετροι τραχύτητας είναι η μέση τιμή ταχύτητας που συμβολίζεται με R_a , ο μέσος όρος μέγιστου ύψους που συμβολίζεται με R_z και το μέγιστο βάθος τραχύτητας που συμβολίζεται με R_{max} . Από αυτές, η τιμή R_a είναι και η πιο αξιόπιστη και γι αυτό η τραχύτητα εκφράζεται συνήθως ως προς αυτή.

Στην παρούσα εργασία η τραχύτητα των αποθεμάτων μετρήθηκε με ψηφιακή συσκευή μέτρησης τραχύτητας τύπου DIAVITE DT-100, του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, η οποία διαθέτει εκτυπωτή και ανιχνευτή τραχύτητας με ακίδα που μετακινείται πάνω στην επιφάνεια. Η συνολική μετακίνηση της ακίδας ρυθμίζεται ώστε να προκύψει ένα συνολικό διανυόμενο μήκος 8mm. Για να εξασφαλιστεί η μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία των μετρήσεων, ελήφθη ικανοποιητικός αριθμός μετρήσεων για κάθε δοκίμιο.

3.7 Προσδιορισμός Αντοχής σε Διάβρωση των Αποθεμάτων

3.7.1 Μέθοδος Γραμμικής Πόλωσης (Linear Polarization)

Η μέθοδος γραμμικής πόλωσης μετρά απόλυτους ρυθμούς διάβρωσης και αντιστοιχεί στη διάβρωση που υφίσταται ένα δοκίμιο στο τέλος ενός έτους. Αποτελεί γρήγορη διαδικασία αφού δίνει αποτελέσματα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Ο ρυθμός διάβρωσης εκφράζεται σε milliinches/έτος. [30], [31]

Προκειμένου να ληφθούν οι μετρήσεις, γίνεται επιβολή δυναμικού με εύρος ± 25 mV γύρω από το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} . Στη συνέχεια, προκύπτει ένα ρεύμα το οποίο και σχεδιάζεται σε μια καμπύλη ως προς το δυναμικό. Το ρεύμα προκύπτει σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

- $$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\delta I}{\delta E}$$

Το ρεύμα σχετίζεται με το ρυθμό διάβρωσης σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

- ρυθμός διάβρωσης =
$$\frac{0.13 \cdot I_{corr} \cdot (E.W.)}{d}$$

όπου:

- $\beta_a \beta_c$: ανοδική και καθοδική σταθερά Tafel που καθορίζονται από το γράφημα Tafel (Volts/decade of current)
- i_{corr} : ρεύμα διάβρωσης (μA)
- I_{corr} : πυκνότητα ρεύματος ($\mu A/cm^2$)
- d : πυκνότητα μετάλλου (g/cm^3)
- $E.W$: ισοδύναμο βάρος εξεταζόμενου μετάλλου. [30], [31]

3.7.2 Μέθοδος Προεκβολής Ευθειών Tafel

Η μέθοδος προεκβολής ευθειών Tafel είναι μια καταστρεπτική μέθοδος και είναι πολύ χρήσιμη για τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης. Η τεχνική αυτή μπορεί να καταγράψει εξαιρετικά μικρούς ρυθμούς διάβρωσης και δίνει αποτελέσματα με μεγάλη ακρίβεια ακόμα και σε συστήματα όπου λαμβάνει χώρα μια μόνο διεργασία αναγωγής όμως, η περιοχή Tafel εκτείνεται για πυκνότητα ρεύματος μιας τάξης μεγέθους. Χρησιμοποιεί δεδομένα ανοδικής και καθοδικής πόλωσης. Σε αυτή τη μέθοδο, επιβάλλεται καθοδικό ρεύμα μέσω βοηθητικού ηλεκτροδίου. [30], [31]

Το δυναμικό και το ρεύμα υπολογίζονται σε κάθε σημείο αυτόματα. Το ρεύμα μετράται με αμπερόμετρο. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μετράται μέσω του ηλεκτροδίου εργασίας σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς μέσω κυκλώματος ποτενσιοστάτη. Ο ποτενσιοστάτης επιτρέπει την εφαρμογή σταθερού δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς και την ταυτόχρονη μέτρηση του ρεύματος που ρέει στο σύστημα. Το ρεύμα μετράται με αμπερόμετρο. Για να επιτευχθεί αύξηση του ρεύματος, μειώνεται η μεταβλητή αντίσταση R . Πριν ξεκινήσει η επιβολή του ρεύματος, η ένδειξη του βολτομέτρου αντιστοιχεί στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Έτσι, σχηματίζεται η καμπύλη πόλωσης με συνεχή γραμμή. Στην καμπύλη φαίνονται και τα

σημεία. Η μορφή της καμπύλης είναι μη γραμμική για χαμηλές τιμές. Ωστόσο σε υψηλές τιμές, προσεγγίζει μια γραμμική μορφή σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα. [30], [31]

Το ρεύμα που επιβάλλεται έχει τιμή ίση με τη διαφορά των ρευμάτων της αντίδρασης οξείδωσης και αναγωγής. Η περιοχή στην οποία η καμπύλη πόλωσης έχει γραμμική μορφή σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα ονομάζεται περιοχή Tafel. Όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι υψηλή, η θεωρητική και πειραματική συμπίπτουν. Προκειμένου να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης ακολουθείται η εξής διαδικασία. Η περιοχή Tafel προεκβάλλεται ως το δυναμικό διάβρωσης. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο ρυθμό διάβρωσης που εκφράζεται με την πυκνότητα ρεύματος. Το ρεύμα οξείδωσης στο δυναμικό διάβρωσης ονομάζεται ρεύμα διάβρωσης i_{corr} . Σε ένα γράφημα Tafel το ρεύμα διάβρωσης βρίσκεται αν προεκταθεί το γραμμικό τμήμα της καμπύλης στο E_{corr} . Από το ρεύμα αυτό υπολογίζεται ο ρυθμός διάβρωσης σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση. [30], [31]

$$\bullet \text{ ρυθμός διάβρωσης} = \frac{0.13 \cdot i_{corr} \cdot (E.W.)}{d}$$

όπου:

- i_{corr} : ρεύμα διάβρωσης (μA)
- d : πυκνότητα μετάλλου (g/cm^3)
- $E.W$: ισοδύναμο βάρος εξεταζόμενου μετάλλου (g).

3.7.3 Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης

Απαιτείται και σε αυτήν την τεχνική η χρήση του ποτενσιοστάτη αλλά και γεννήτριας. Η γεννήτρια παρέχει τη δυνατότητα ημιτονοειδούς μεταβολής του δυναμικού μεταβλητής συχνότητας ενώ πολλές φορές παρέχει και τη δυνατότητα άμεσου υπολογισμού της εμπέδησης του συστήματος. [30], [31]

Το προς εξέταση μεταλλικό δοκίμιο συνδέεται με το ηλεκτρόδιο εργασίας και έρχεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα ενώ στη διάταξη εμβαπτίζεται το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Στο σύστημα συνδέεται και ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Τα καλώδια συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ποτενσιόμετρο και να καταγράψει το δυναμικό του μετάλλου ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, δηλαδή το E_{corr} . Τα όρια σάρωσης της συχνότητας είναι από 0.1 Hz ως 10 kHz. Στη συνέχεια, με μεταβολή της συχνότητας ω γίνεται καταγραφή του ρεύματος και του δυναμικού. Έτσι, προσδιορίζεται η εμπέδηση $Z(\omega)$ του συστήματος από το όργανο. Πρόκειται για ένα μιγαδικό αριθμό που εξαρτάται από τη συχνότητα διαταραχής ω . Για πολύ μικρές τιμές της συχνότητας, η εμπέδηση του συστήματος είναι πραγματικός αριθμός και ισούται με το άθροισμα της αντίστασης του διαλύματος και της

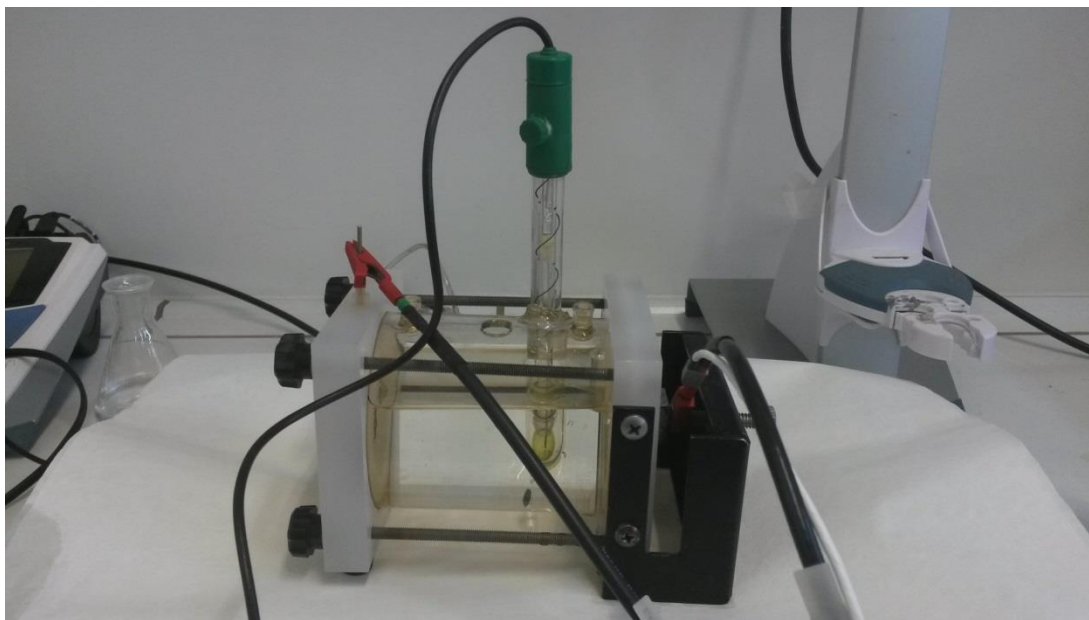
αντίστασης πόλωσης ενώ για πολύ μεγάλες τιμές η εμπέδηση είναι επίσης πραγματικός αριθμός και ισούται με την αντίσταση του διαλύματος. Κατά συνέπεια, η αντίσταση πόλωσης και άρα η αντίσταση στη διάβρωση μπορεί να μετρηθεί με την εφαρμογή διαταραχής δυναμικού και τη σάρωση της συχνότητας διαταραχής. [30], [31]

Η γραφική απεικόνιση της εμπέδησης $Z(\omega)$ στο μιγαδικό επίπεδο αποτελεί το διάγραμμα Nyquist. Καθώς η εμπέδηση είναι μιγαδικός αριθμός μπορεί να γραφεί με τη μορφή:

- $Z(\omega) = |Z(\omega)| \cdot e^{i\theta(\omega)}$

όπου $\theta(\omega)$ είναι η φάση της εμπέδησης.

Για την παρούσα εργασία η μελέτη διάβρωσης των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ με χρήση κατάλληλης εργαστηριακής διάταξης (Σχήμα 3.7).



Σχήμα 3.5: Πειραματική διάταξη προσδιορισμού διάβρωσης δοκιμίων

Στο Σχήμα 3.5 φαίνεται η σύνδεση του καλωδίου εργασίας με το προς εξέταση δείγμα, το ηλεκτρόδιο αναφοράς καθώς και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η δοκιμή της γραμμικής πόλωσης, στη συνέχεια η ηλεκτροχημική εμπέδηση και τέλος εφαρμόστηκε η μέθοδος Tafel. Παρασκευάστηκε διάλυμα 1 L NaCl περιεκτικότητας 3.5% (Σχήμα 3.6). Ζυγίστηκαν 35 g NaCl στον ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας (Σχήμα 3.7) του Εργαστηρίου και στη συνέχεια προστέθηκαν σε ποσότητα 1 L απιονισμένου νερού και με τη χρήση μαγνητικής ανάδευσης στις 450 rpm ετοιμάστηκε το διάλυμα. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν κορεσμένος καλομέλανας. Χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης τύπου Versa STAT4 (Σχήμα

3.8). Τέλος, έγιναν μετρήσεις μελέτης διάβρωσης και στο αρχικό δοκίμιο εργαλειοχάλυβα, προκειμένου να γίνει σύγκριση στα πειραματικά αποτελέσματα αντοχής σε διάβρωση των επιμεταλλωμένων δοκιμίων με το υπόστρωμα. Το δοκίμιο εργαλειοχάλυβα προετοιμάστηκε κατάλληλα με εγκιβωτισμό σε ρητίνη (Σχήμα 3.9) και λείανση, προκειμένου η επιφάνειά του να καταστεί κατάλληλη για τη μελέτη διάβρωσης.



Σχήμα 3.6: Μαγνητική ανάδευση διαλύματος NaCl



Σχήμα 3.7: Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας



Σχήμα 3.8: Ποτενσιοστάτης διάταξης μελέτης διάβρωσης



Σχήμα 3.9: Εγκιβωτισμός δοκιμίου εργαλειοχάλυβα (υπόστρωμα) σε ρητίνη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στη μελέτη τόσο της δομής και της μορφολογία της επιφάνειας όσο και των ιδιοτήτων αλλά και της συμπεριφοράς σε διάβρωση των παραγόμενων απλών και σύνθετων επικαλύψεων κράματος Zn-Ni με μικροσωματίδια ζirkονίας. Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας των δοκιμών με τις συνθήκες παρασκευής τους (Πίνακας 4.1).

Πίνακας 4.1: Συγκεντρωτικός πίνακας δοκιμών και συνθηκών παρασκευής

Δοκίμιο	Συνθήκες παρασκευής
1	Zn-Ni 1:1 pH=2.5 $i=0.87A$ $\Omega=300$ rpm $t=2.0$ hours
2	Zn-Ni 1:4 pH 2.5 $i=0.87A$ $\Omega=300$ rpm $t=2.0$ hours
3	Zn-Ni + 20 g ZrO ₂ pH 2.5 $i=0.87 A$ $\Omega=800$ rpm $t=2.0$ hours
4	Zn-Ni + 20 g ZrO ₂ pH 2.5 $i=0.5 A$ $\Omega=800$ rpm $t=4.0$ hours

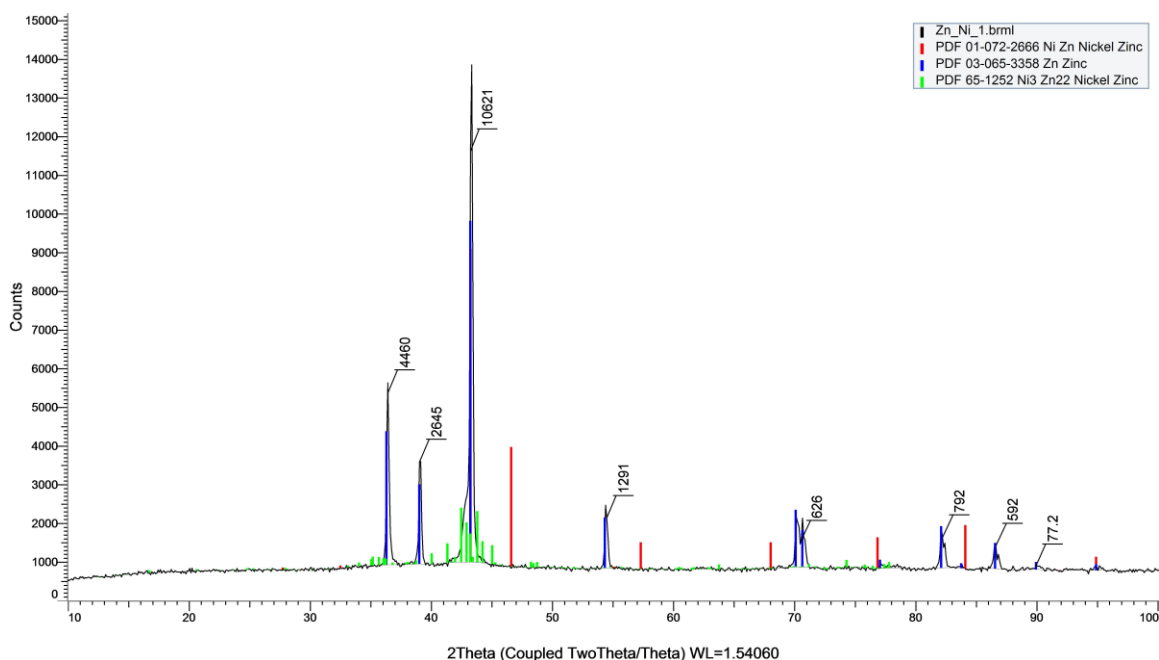
Ειδικότερα, εκτίθενται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δοκιμών με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Ακολουθούν τα δεδομένα του προσδιορισμού της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας των δοκιμών που προέκυψαν από τη χρήση της τεχνικής της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) καθώς και αυτά του προσδιορισμού της σύστασής τους μέσω της φασματοσκοπίας διερχόμενης ενέργειας (EDAX).

Η τεχνική EDAX (mapping και spot analysis) εφαρμόστηκε για την ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων που περιέχονται σε κάθε δοκίμιο καθώς και για την εκτίμηση του ποσοστού συναποτιθέμενων μικροσωματιδίων ZrO_2 στη μήτρα του κράματος Zn-Ni. Στη συνέχεια, δίνονται τα αποτελέσματα προφίλομετρίας, δηλαδή μέτρησης της τραχύτητας των αποθεμάτων. Τέλος, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής μελέτης διάβρωσης των δοκιμίων σύμφωνα με τις μεθόδους εμπέδησης και Tafel.

4.2 Κρυσταλλική Δομή Επικάλυψων

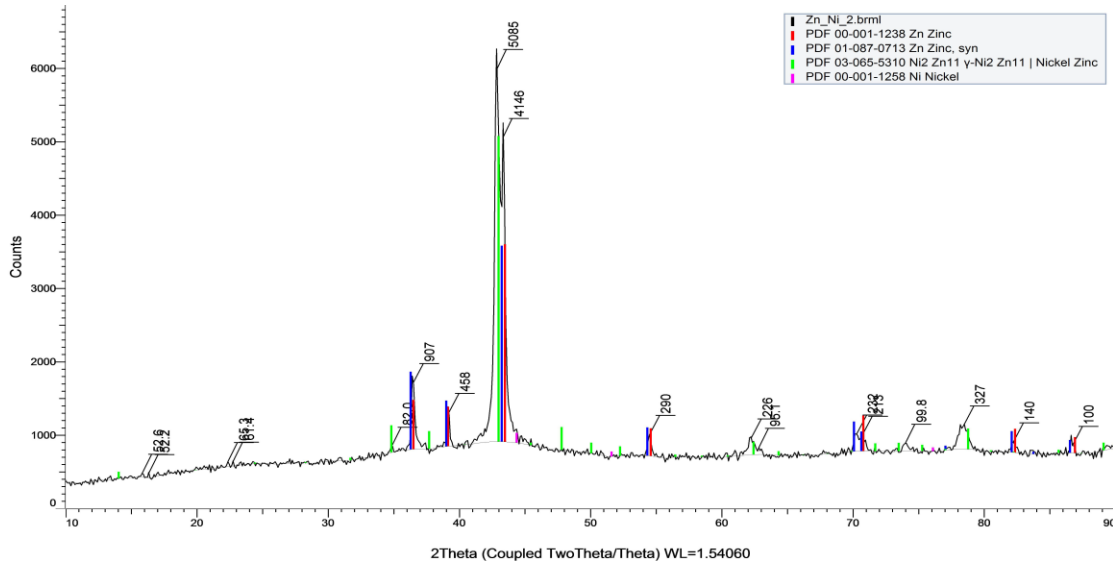
Μελετήθηκε η κρυσταλλική δομή της επιφάνειας της επικάλυψης των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν. Ελήφθησαν τα διαγράμματα ακτίνων X όπου γίνεται ταυτοποίηση των κορυφών των χημικών στοιχείων ή συνδυασμού αυτών, τα οποία συνιστούν τις επικαλύψεις.

Στο XRD διάγραμμα που δίνεται στο Σχήμα 4.1 περιγράφεται η κρυσταλλική δομή του δοκιμίου No 1. Εμφανίζονται με σαφήνεια (μπλε χρώματος ένδειξη) οι τυπικές κορυφές του ψευδαργύρου και μια μεικτή κορυφή μεταξύ 43° και $44^\circ 2\theta$, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό μιας μορφής κράματος μεταξύ ψευδαργύρου και νικελίου. Η κύρια κορυφή του ψευδαργύρου αντιστοιχεί στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (10.1) (Παράρτημα, Πίνακας II), είναι ιδιαίτερα ενισχυμένη και δείχνει την πολύ καλή κρυστάλλωση του μετάλλου προς αυτή την κρυσταλλική διεύθυνση στο χώρο. Οι τυπικές κορυφές του νικελίου δεν εμφανίζονται, λόγω του χαμηλού ποσοστού του μετάλλου στην επικάλυψη.

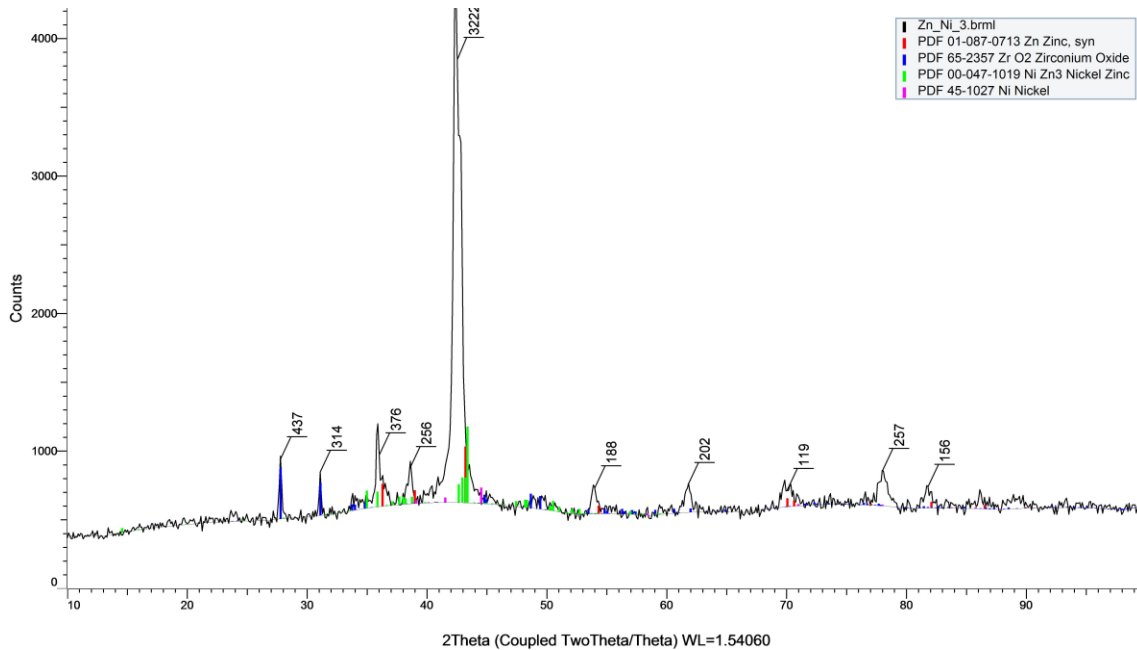


Σχήμα 4.1: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 1

Στο XRD διάγραμμα του δοκιμίου No 2 (Σχήμα 4.2) διαπιστώνει κανείς την παρουσία τόσο του στοιχειακού ψευδαργύρου και νικελίου, όσο και το σχηματισμό μιας κραματικής μορφής των δύο αυτών μετάλλων. Παραμένει επικρατών προσανατολισμός ο (10.1) για τον ψευδάργυρο, όμως φαίνεται ότι ακολουθεί αυτή την κρυσταλλογραφική διεύθυνση μικρότερο ποσοστό κρυστάλλων του μετάλλου, συγκρινόμενο με το αντίστοιχο του Σχήματος 4.1. Στην περίπτωση αυτή είναι ευδιάκριτες και ασθενείς κορυφές που ανήκουν στο νικέλιο (Παράρτημα, Πίνακας III), γεγονός αναμενόμενο λόγω του τετραπλασιασμού της ποσότητας ιόντων Ni^{2+} στο λουτρό.

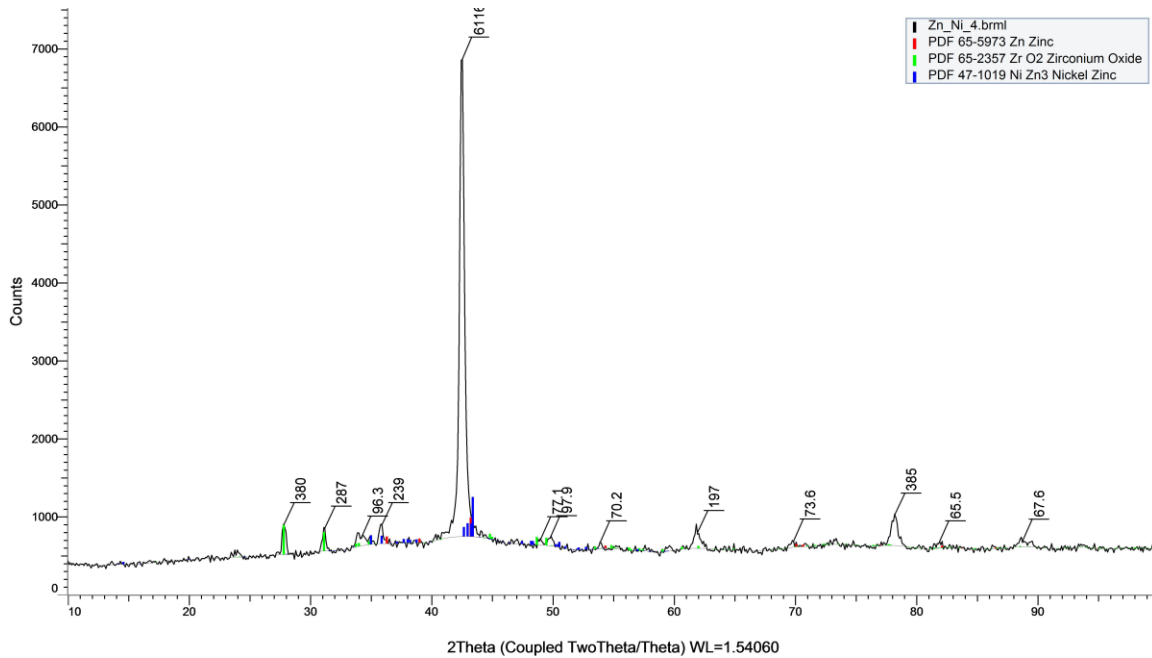


Σχήμα 4.2: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 2



Σχήμα 4.3: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 3

Στο XRD διάγραμμα του Σχήματος 4.3 περιγράφεται η κρυσταλλική δομή του δοκιμίου No 3. Διαπιστώνεται η παρουσία δύο νέων κορυφών σε 2θ 28° και 32° , οι οποίες αντιστοιχούν στους προσανατολισμούς [11 $\bar{1}$] και [111] της μικροζirkονίας (Παράρτημα, Πίνακας IV). Οι κορυφές του ψευδαργύρου και του νικελίου είναι ασθενέστερες σε σύγκριση με τα διαγράμματα 4.1 και 4.2 ενώ και εδώ εμφανίζεται μια κραματική μορφή των δύο μετάλλων.



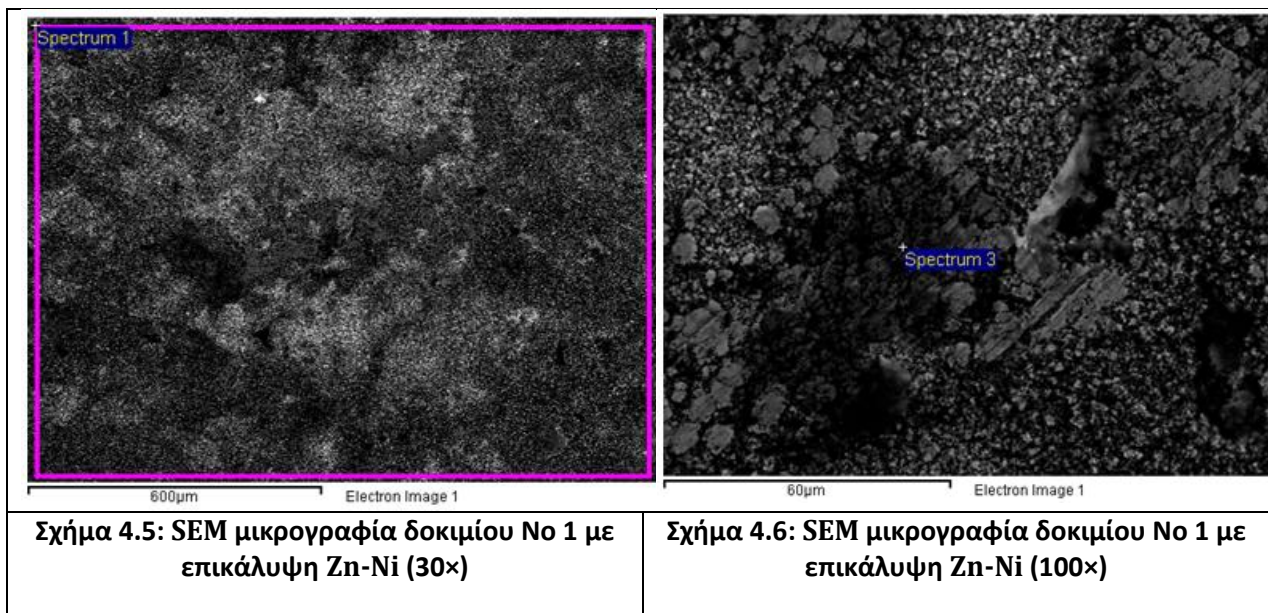
Σχήμα 4.4: XRD διάγραμμα δοκιμίου No 4

Στο Σχήμα 4.4 δίνεται το XRD διάγραμμα του δοκιμίου No 4. Και στην περίπτωση αυτή εμφανίζονται οι τυπικές κορυφές της μικροζirkονίας η οποία έχει συναποτεθεί στη μήτρα ψευδαργύρου-νικελίου.

Από τη μελέτη των XRD διαγραμμάτων των παρασκευασθέντων δοκιμίων αποδεικνύεται η δημιουργία κράματος Zn-Ni στις συνθήκες ηλεκρόλυσης που επιλέγησαν, όμως τα υπάρχοντα δεδομένα δεν επαρκούν για τον ακριβή προσδιορισμό του τύπου του. Επίσης, διαπιστώνεται ότι μέσα στην κραματική μήτρα Zn-Ni που σχηματίζεται έχουν ενσωματωθεί επιτυχώς τα μικροσωματίδια ZrO_2 , δηλαδή έχουν παρασκευαστεί τελικά σύνθετες επικαλύψεις του τύπου Zn-Ni/ ZrO_2 επί του εργαλειοχάλυβα O-6.

4.3 Δομή και Μορφολογία της Επιφάνειας των Επικαλύψεων-Αποτελέσματα Ημιποσοτικής Ανάλυσης EDAX

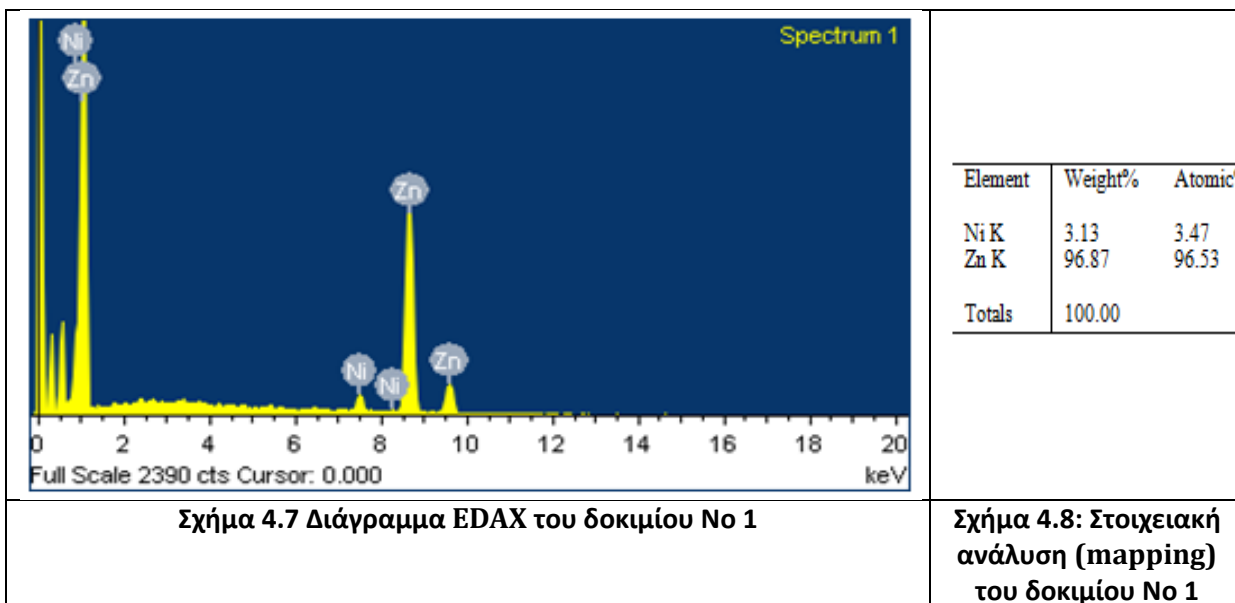
Εξετάστηκε η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Ελήφθησαν μικρογραφίες σε μεγέθυνση της επιφάνειας καθώς και σε κάθετες τομές των τεσσάρων δοκιμίων. Επιπρόσθετα, έγινε στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια σάρωσης των δοκιμίων (mapping) αλλά και σε μεμονωμένα σημεία (spot analysis) αυτής, ώστε να εκτιμηθεί τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά η χημική σύστασή της.



Στις SEM μικρογραφίες που περιγράφονται στα Σχήματα 4.5 και 4.6 δίνεται η μορφολογία της επιφάνειας του αποθέματος του δοκιμίου No 1 σε μεγέθυνση 30× και 100×, αντίστοιχα. Διαπιστώνεται η παρουσία περιοχών διαφορετικής κρυσταλλικής υφής και μεγέθους κρυσταλλιτών. Η ανομοιομορφία αυτή οφείλεται στη διαφορετική σύσταση της επιφάνειας και συνιστά σαφή ένδειξη σχηματισμού κράματος μεταξύ των δύο μετάλλων, του τύπου Zn_xNi_y .

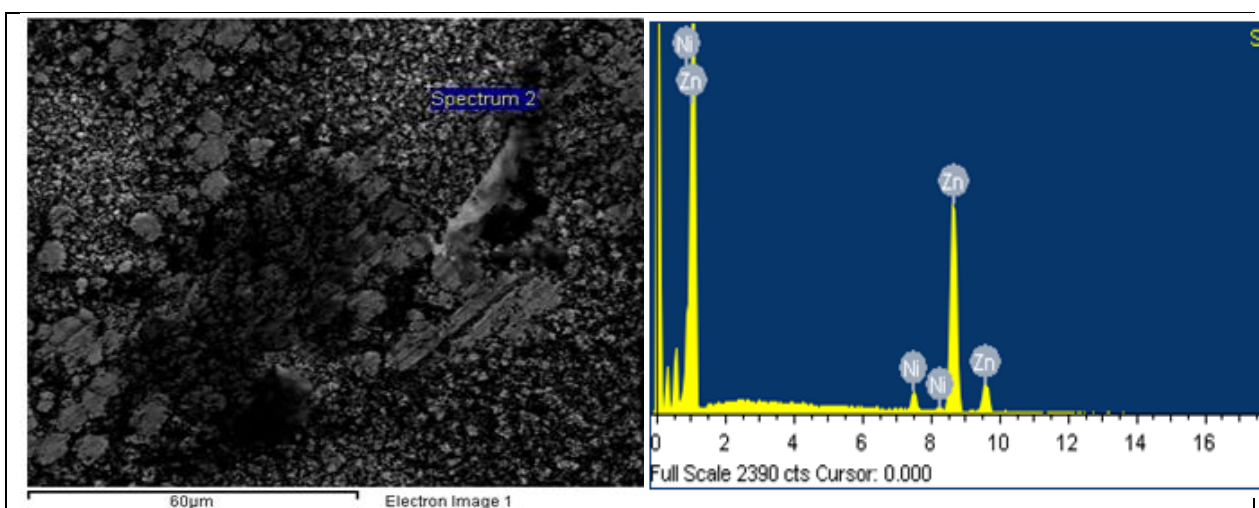
Η στοιχειακή ανάλυση EDAX (Σχήμα 4.7) που πραγματοποιήθηκε στην επιφάνεια του δοκιμίου No 1, που περιγράφεται στο Σχήμα 4.5, έδειξε ότι αυτή συνίσταται από τα στοιχεία Zn και Ni σε κατά βάρος ποσοστά περίπου 97% και 3 %, αντίστοιχα (Σχήμα 4.8).

Η EDAX ανάλυση (Σχήμα 4.10) που πραγματοποιήθηκε σε σημείο της επιφάνειας, που περιγράφεται στο Σχήμα 4.9, επιβεβαιώνει την ομοιογένεια της σύστασης της επικάλυψης σε όλη την έκταση της επιφάνειας του δοκιμίου, με τα ποσοστά των στοιχείων Zn και Ni (Σχήματα 4.10 και 4.11) να είναι παραπλήσια των τιμών που δίνονται στο Σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 1

Σχήμα 4.8: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) του δοκιμίου No 1



Σχήμα 4.9: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 1 με επικάλυψη Zn-Ni (100x)

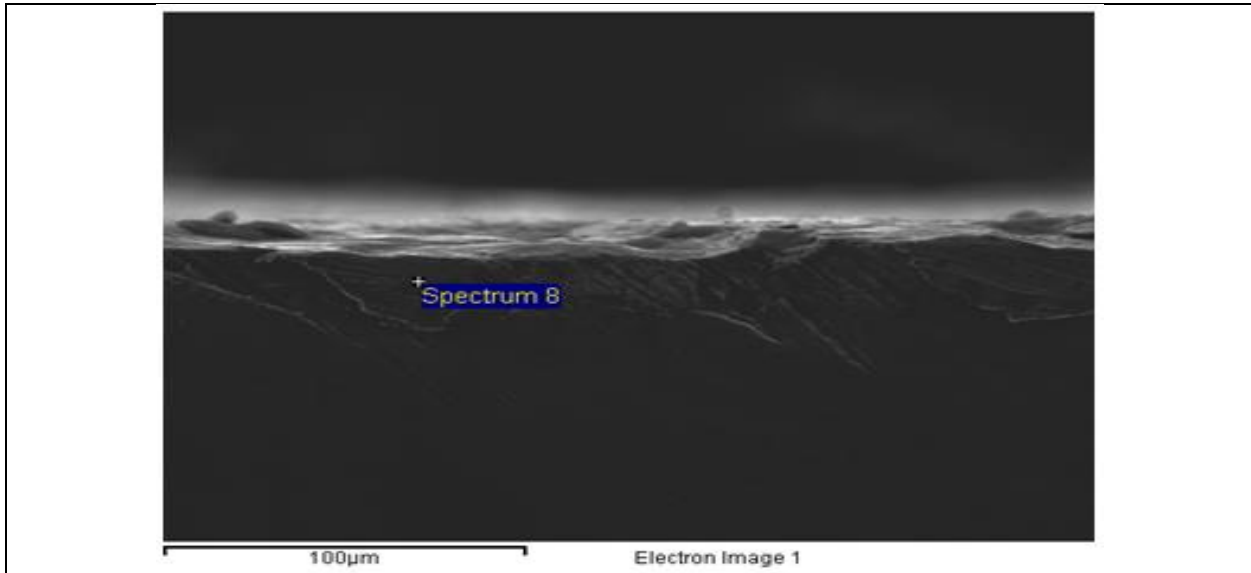
Σχήμα 4.10: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 1 στο σημείο που υποδεικνύεται στο Σχήμα 4.9 (spot analysis)

Element	Weight%	Atomic%
Ni K	3.54	3.92
Zn K	96.46	96.08
Totals	100.00	

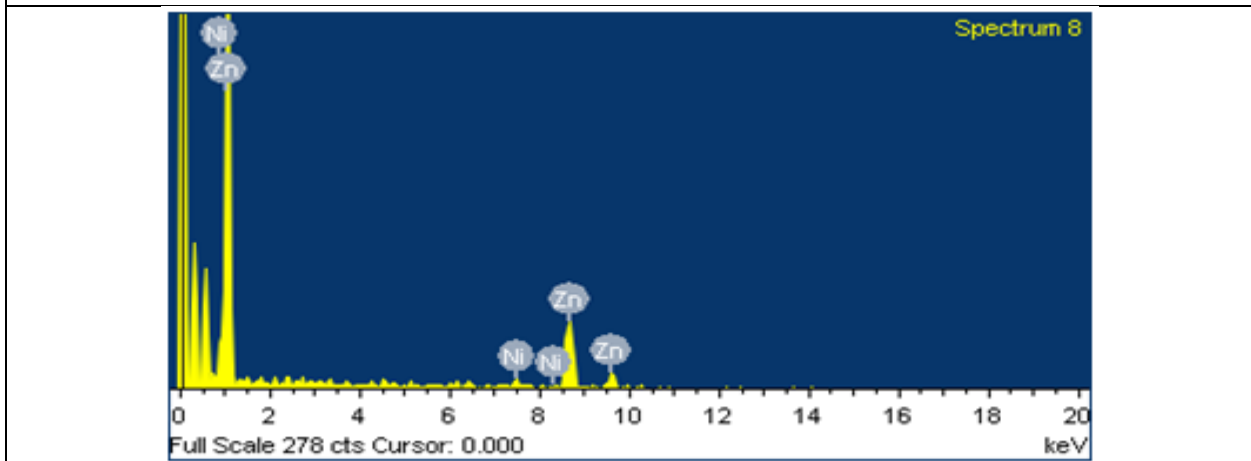
Σχήμα 4.11: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου No 1 (Σχήματα 4.9 και 4.10)

Στη SEM μικρογραφία του Σχήματος 4.12 περιγράφεται το δοκίμιο No 1 σε κάθετη τομή. Διακρίνεται το υπόστρωμα (εργαλειοχάλυβας) και η παρασκευασθείσα επικάλυψη, η οποία φαίνεται να έχει εξαιρετική συνοχή και άριστη πρόσφυση επ' αυτού. Τα αποτελέσματα της

σημειακής ανάλυσης EDAX (Σχήματα 4.13 και 4.14) επιβεβαιώνουν, με ελάχιστη απόκλιση, τα ποσοστά των μετάλλων που συνιστούν την επικάλυψη.



Σχήμα 4.12: SEM Μικρογραφία κάθετης τομής δοκιμίου No 1 με επικάλυψη Zn-Ni



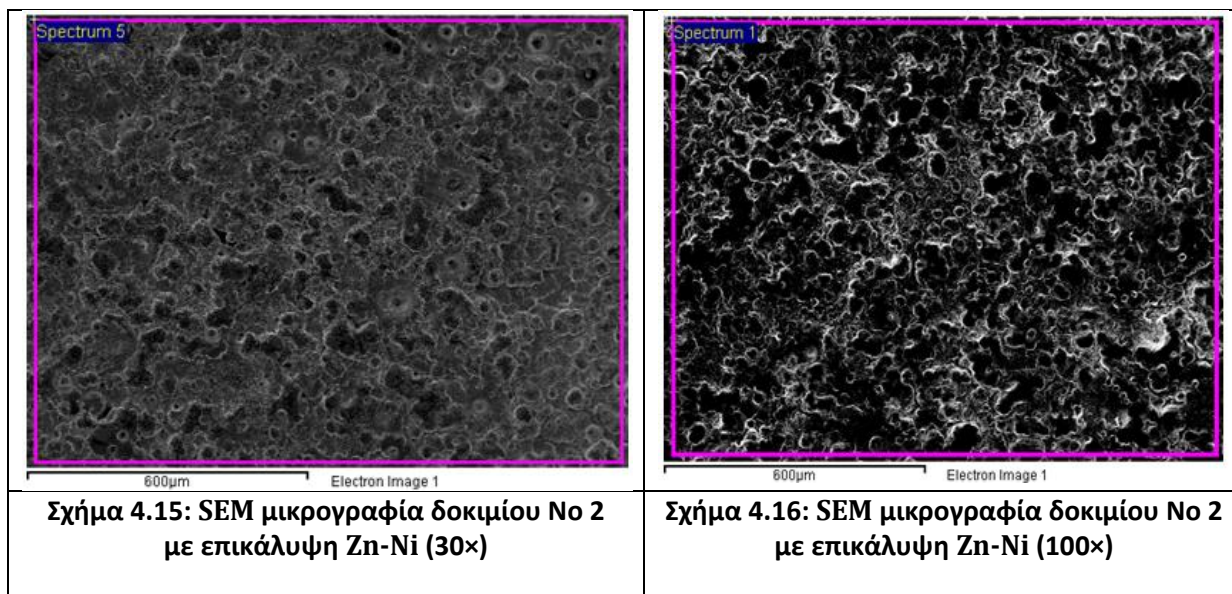
Σχήμα 4.13: Διάγραμμα EDAX σε σημείο της επικάλυψης που υποδεικνύεται στο Σχήμα 4.12

Element	Weight%	Atomic%
Ni K	4.12	4.56
Zn K	95.88	95.44
Totals	100.00	

Σχήμα 4.14: Στοιχειακή ανάλυση στη κάθετη τομή (Σχήματα 4.12 και 4.13)

Η επιφάνεια του δοκιμίου No 2, όπως περιγράφεται από τις SEM μικρογραφίες στα Σχήματα 4.15 και 4.16 έχει τελείως διαφορετική δομή από αυτή του δοκιμίου No 1 (Σχήματα 4.5 και

4.6). Η μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων νικελίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και ειδικότερα ο τετραπλασιασμός της φαίνεται ότι επιδρά ριζικά στα δομικά χαρακτηριστικά της επικάλυψης. Η επιφάνεια μοιάζει ιδιαίτερα μικροκρυσταλλική και γαλακτώδους υφής



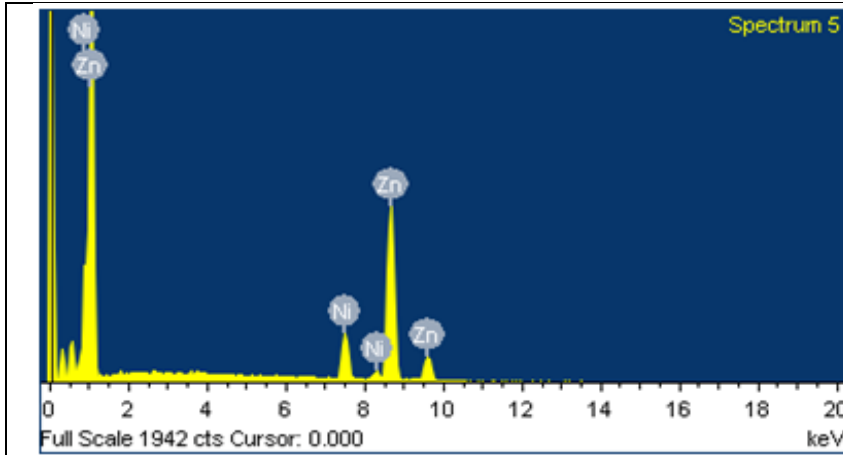
Τα δεδομένα της στοιχειακής ημιοσοτικής ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου No 2, που περιγράφεται από το Σχήμα 4.15, επιβεβαίωσαν, και στην περίπτωση αυτή, ότι η επικάλυψη αποτελείται από τα στοιχεία Zn και Ni και μάλιστα το επί τοις εκατό ποσοστό του Ni κατά βάρος είναι σχεδόν τετραπλάσιο αυτού που βρέθηκε στη επιφάνεια του δοκιμίου No 1, ήτοι περίπου 11% έναντι 3%. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο να παρατηρηθεί, ύστερα από την αύξηση της περιεκτικότητας του λουτρού σε Ni²⁺ που εφαρμόστηκε (Σχήματα 4.17 και 4.18).

Η SEM μικρογραφία που περιγράφεται στο Σχήμα 4.19 δίνει σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (500×) την επιφάνεια του δοκιμίου No 2. Γενικά, αποκαλύπτεται η ιδιαίτερα μικροκρυσταλλική δομή του, τύπου “cauliflower” (λευκοκράμβη) ενώ διακρίνονται με σαφήνεια δύο περιοχές διαφορετικής κρυστάλλωσης καθώς και τοπικά η παρουσία κρατήρων.

Η σημειακή ανάλυση EDAX, που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή όπου φαίνονται καθαρά οι μικρού μεγέθους κρύσταλλοι και στο σημείο που υποδεικνύεται, επιβεβαίωσε ότι τα % κ.β. ποσοστά του νικελίου και του ψευδαργύρου στο δοκίμιο No 2 παραμένουν σταθερά σε όλη την έκταση της επιφάνειάς του, διατηρώντας το υψηλό ποσοστό του νικελίου, ίσο με περίπου 10% (Σχήματα 4.20 και 4.21). Επίσης, η αντίστοιχη σημειακή ανάλυση (Σχήμα 4.23) στην

περιοχή που φαίνεται στο Σχήμα 4.22 έδειξε τοπικά υψηλότερο ποσοστό στοιχειακού Ni, που προσεγγίζει το 11% (Σχήμα 4.24).

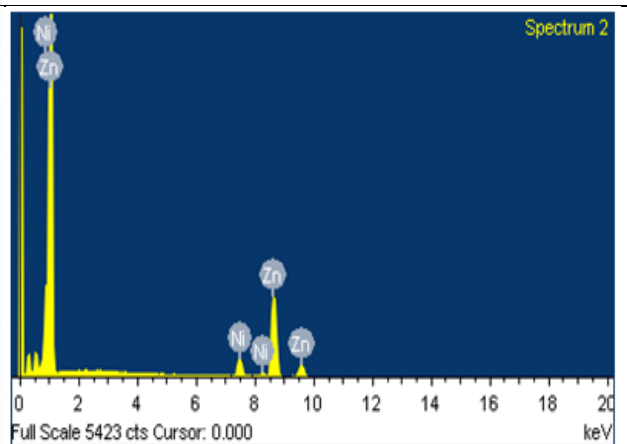
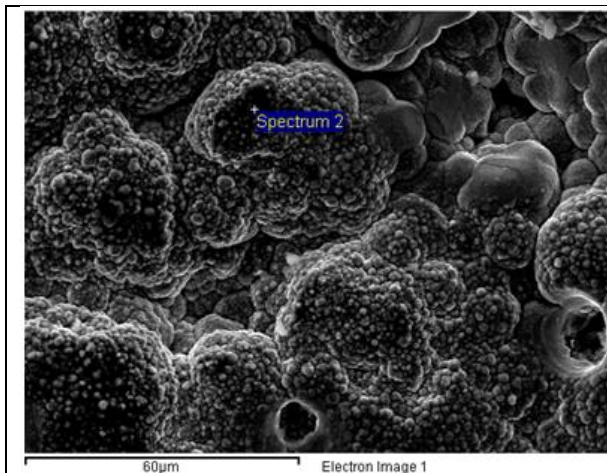
Η λεπτομέρεια από κρατήρα (Σχήμα 4.25) και η σχετική σημειακή ανάλυση αποδεικνύουν, και στην περίπτωση αυτή, την ομοιογένεια στη σύσταση της παρασκευασθείσας επιφάνειας (Σχήματα 4.26 και 4.27).



Element	Weight%	Atomic%
Ni K	10.62	11.69
Zn K	89.38	88.31
Totals	100.00	

Σχήμα 4.17 Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 2, το οποίο περιγράφεται στο Σχήμα 4.15

Σχήμα 4.18: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) του δοκιμίου No 2

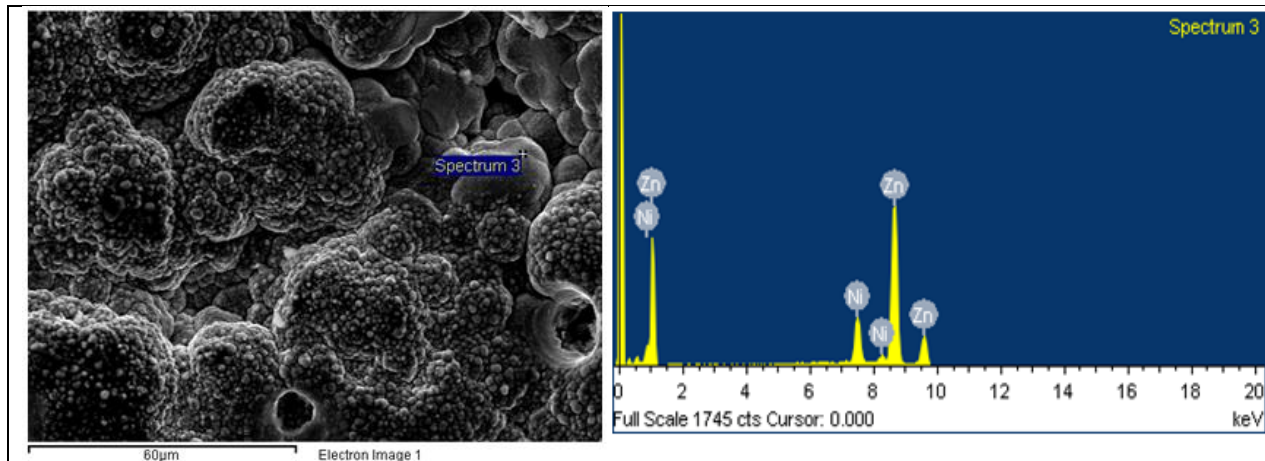


Σχήμα 4.19: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 2 με επικάλυψη Zn-Ni (500×)

Σχήμα 4.20: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 2 με επικάλυψη Zn-Ni στο σημείο που σημειώνεται στο Σχήμα 4.19 (spot analysis)

Element	Weight%	Atomic%
Ni K	9.60	10.58
Zn K	90.40	89.42
Totals	100.00	

Σχήμα 4.21: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου No 2 (Σχήματα 4.19 και 4.20)



Σχήμα 4.22: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 2 με επικάλυψη Zn-Ni (500×)

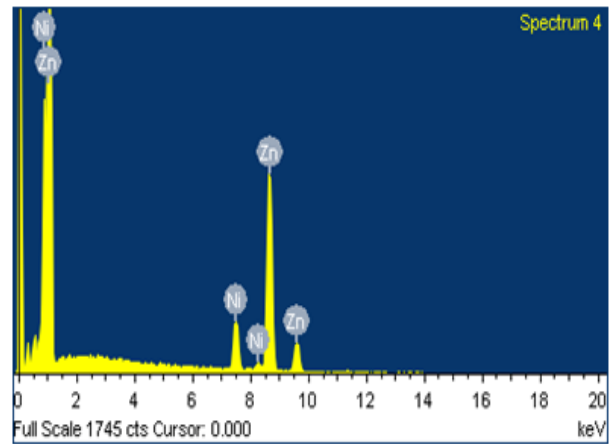
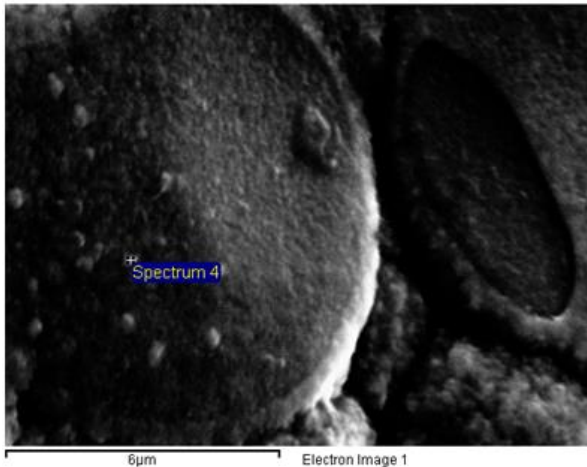
Σχήμα 4.23: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 2 με επικάλυψη Zn-Ni στο σημείο που σημειώνεται στο Σχήμα 4.22 (spot analysis)

Element	Weight%	Atomic%
Ni K	11.21	12.33
Zn K	88.79	87.67
Totals	100.00	

Σχήμα 4.24: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου No 2 (Σχήματα 4.22 και 4.23)

Η SEM παρατήρηση σε κάθετη τομή του δοκιμίου No 2 (Σχήμα 4.28) δείχνει καθαρά τα όρια του υποστρώματος (εργαλειοχάλυβας) και της επικάλυψης. Και σε αυτό το δοκίμιο, η επικάλυψη είναι συμπαγής ενώ διακρίνεται και το αποτέλεσμα της επίταξης, δηλαδή η «μίμηση» της κρυσταλλικής δομής του υποστρώματος για τα πρώτα στάδια ανάπτυξης του αποθέματος.

Η ανάλυση EDAX (Σχήμα 4.29) που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή που υποδεικνύεται στη μικρογραφία, επιβεβαιώνει και εδώ την ομοιογένεια ως προς τη σύσταση της επικάλυψης (Σχήμα 4.30) σε όλο το δοκίμιο.

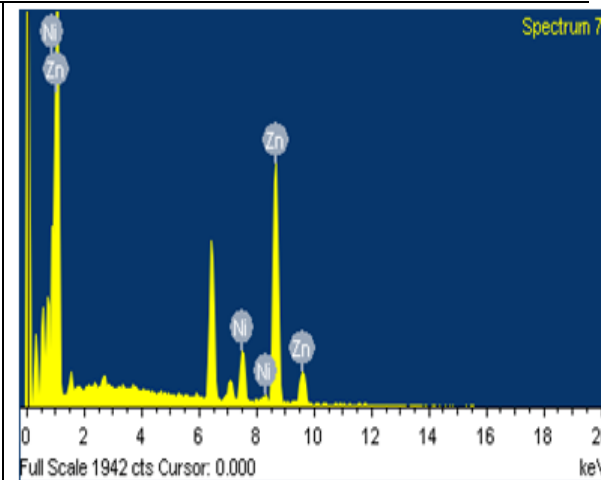
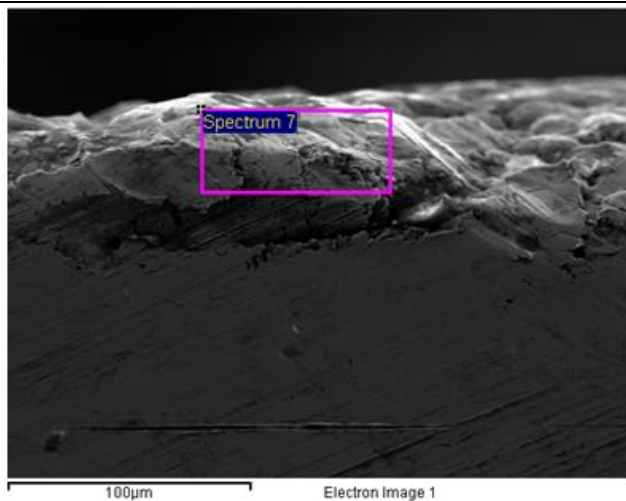


Σχήμα 4.25: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 2 με επικάλυψη Zn-Ni (10000×). Λεπτομέρεια από κρατήρα.

Σχήμα 4.26: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 2 με επικάλυψη Zn-Ni στο σημείο που σημειώνεται στο Σχήμα 4.25 (spot analysis)

Element	Weight%	Atomic%
Ni K	10.29	11.32
Zn K	89.71	88.68
Totals	100.00	

Σχήμα 4.27: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου No 2 (Σχήματα 4.25 και 4.26)



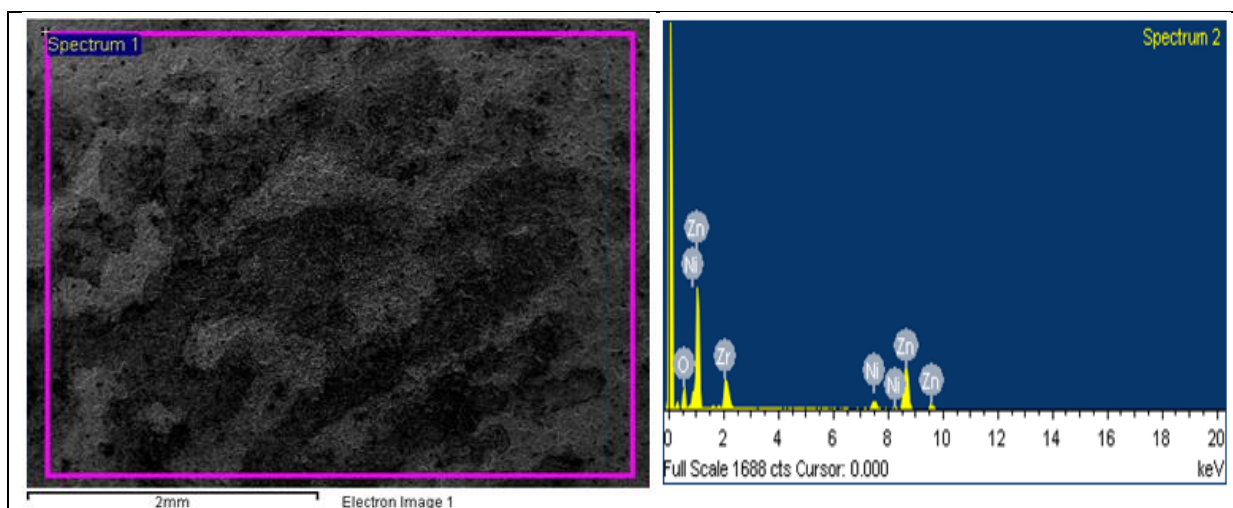
Σχήμα 4.28: SEM μικρογραφία κάθετης τομής δοκιμίου No 2 με επικάλυψη Zn-Ni (100×)

Σχήμα 4.29: Διάγραμμα EDAX σε κάθετη τομή (Σχήμα 4.28) του δοκιμίου No 2

Element	Weight%	Atomic%
Ni K	9.56	10.53
Zn K	90.44	89.47
Totals	100.00	

Σχήμα 4.30: Στοιχειακή ανάλυση στην κάθετη τομή (Σχήματα 4.28 και 4.29)

Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 4.31 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No 3 με σύνθετη επικάλυψη κράματος Zn-Ni/ZrO₂ (30×). Στο δοκίμιο διακρίνονται ανοιχτόχρωμες και σκουρόχρωμες ανισοϋφείς περιοχές. Η ανάλυση EDAX (Σχήμα 4.32) που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια της μικρογραφίας (Σχήμα 4.31) αποδεικνύει την συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας αφού εμφανίζονται και κορυφές Zr και O στο σχετικό διάγραμμα. Στον Πίνακα του Σχήματος 4.33 δίνονται τα εκατοστιαία ποσοστά κατά βάρος των στοιχείων, όπου το ποσοστό 17% κ.β. του Zr είναι εξαιρετικά υψηλό. Αποδεικνύεται λοιπόν, ότι στις συνθήκες που παρασκευάστηκε το δοκίμιο No 3, ευνοείται σημαντικά η ενσωμάτωση των μικροσωματιδίων ζirkονίας. Τέλος, παρατηρεί κανείς ελαφρά μείωση στο ποσοστό του στοιχειακού Ni, συγκρινόμενο με αυτό που εμφανίζεται στο δοκίμιο No 2, η οποία ενδεχομένως θα μπορούσε να αποδοθεί στην ισχυρή παρουσία των μικροσωματιδίων ζirkονίας.



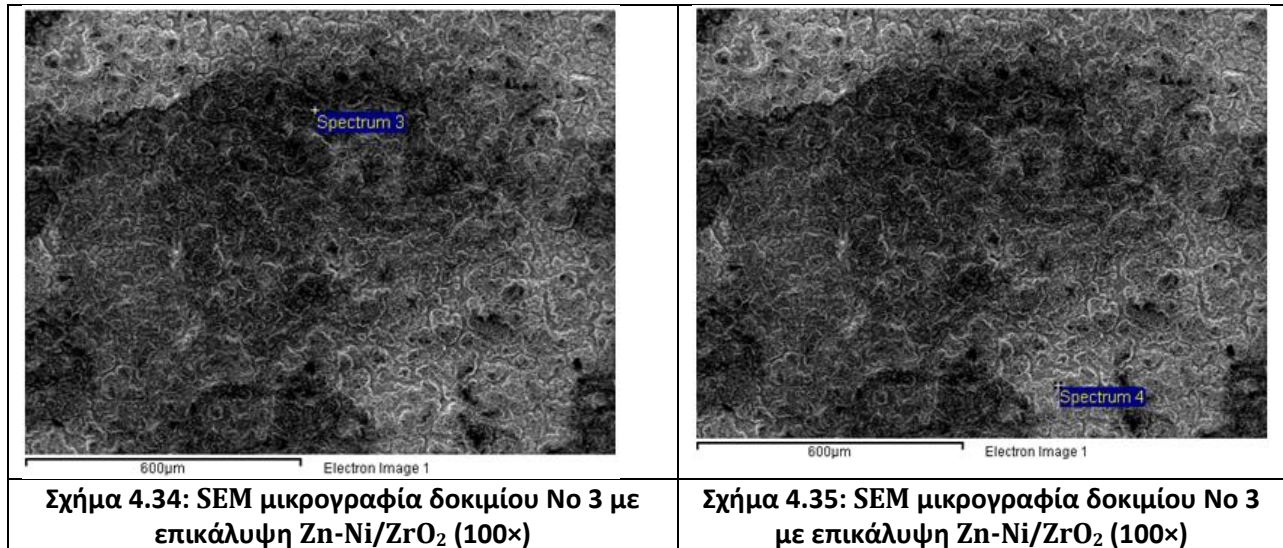
Σχήμα 4.31: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ (30×)

Σχήμα 4.32: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂

Element	Weight%	Atomic%
O K	14.53	42.19
Ni K	5.78	4.57
Zn K	62.70	44.58
Zr L	17.00	8.66
Totals	100.00	

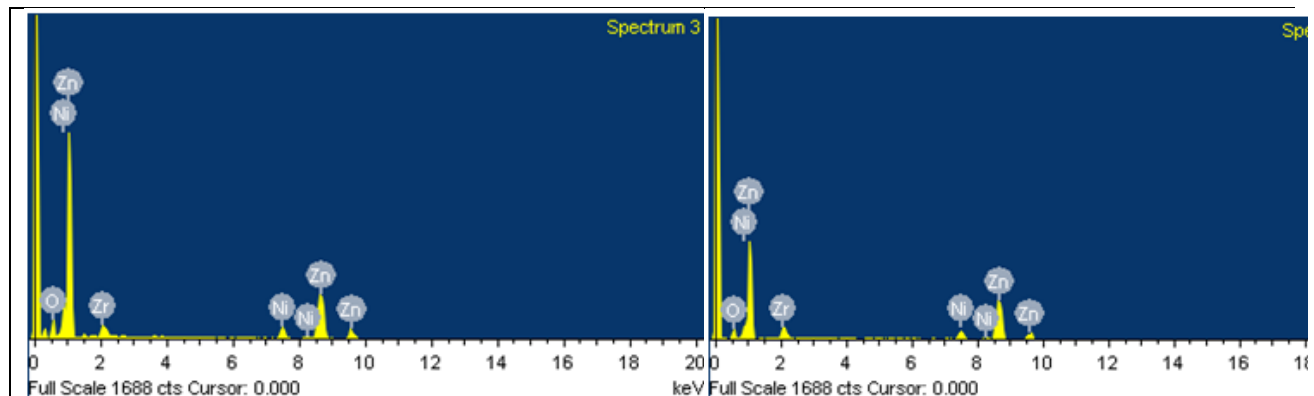
Σχήμα 4.33: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) του δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂

Η σημειακή ανάλυση EDAX (spot analysis) που πραγματοποιήθηκε στο δοκίμιο No 3 (Σχήματα 4.36 και 4.37) σε σκουρόχρωμη και ανοιχτόχρωμη περιοχή της επιφάνειάς του (Σχήματα 4.34 και 4.35, αντίστοιχα) επιβεβαιώνει την συναπτόθεση των σωματιδίων ZrO_2 στη μεταλλική μήτρα, με μια αυξημένη συσσώρευση αυτών κυρίως στην ανοιχτόχρωμη περιοχή.



Σχήμα 4.34: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ ZrO_2 (100×)

Σχήμα 4.35: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ ZrO_2 (100×)



Σχήμα 4.36: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ ZrO_2 στο σημείο που σημειώνεται στο Σχήμα 4.34 (spot analysis)

Σχήμα 4.37: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ ZrO_2 στο σημείο που σημειώνεται στο Σχήμα 4.35 (spot analysis)

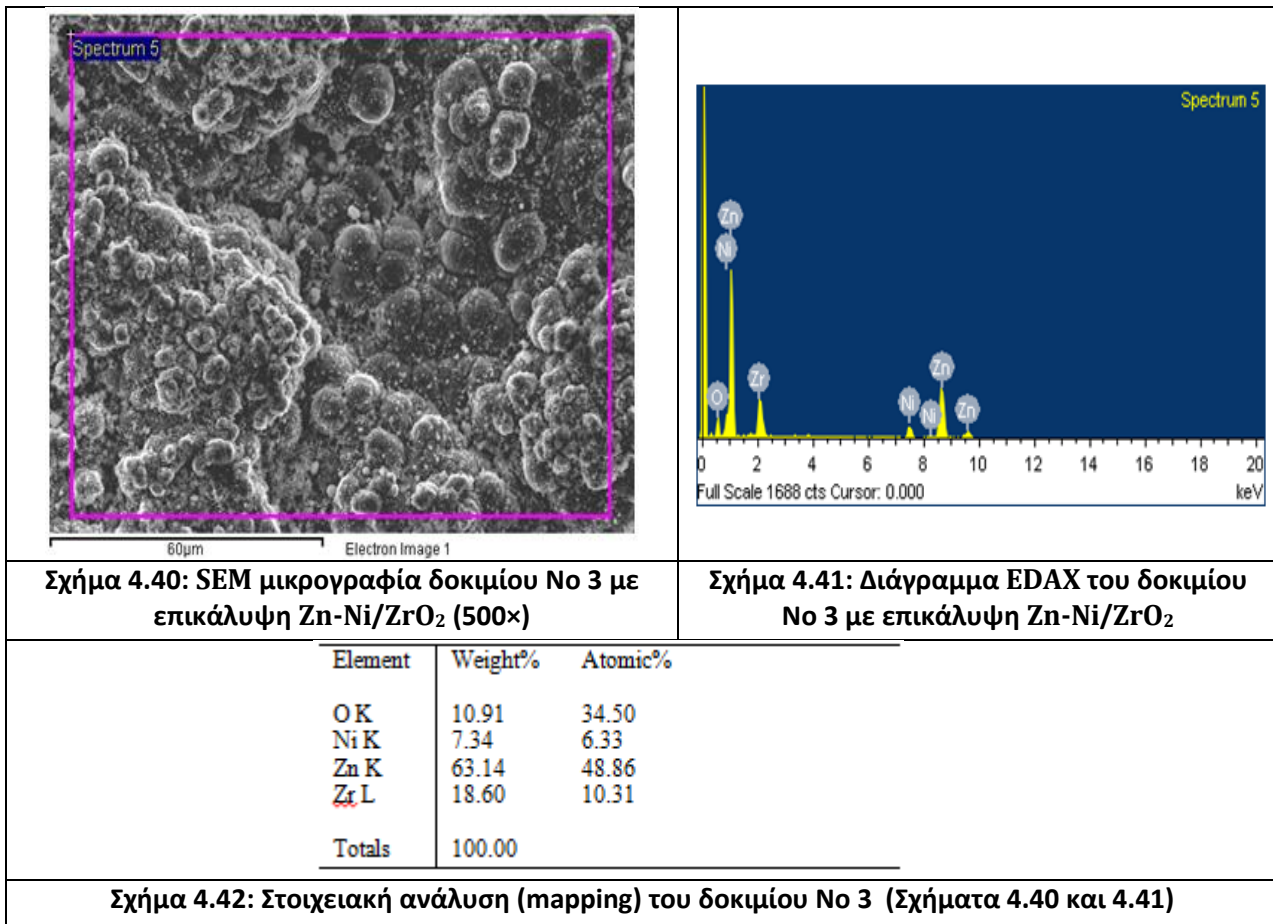
Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
OK	9.99	31.50	OK	7.37	24.88
Ni K	7.37	6.33	Ni K	7.74	7.13
Zn K	75.17	58.03	Zn K	75.61	62.50
Zr L	7.48	4.14	Zr L	9.29	5.50
Totals	100.00		Totals	100.00	

Σχήμα 4.38: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου No 3 (Σχήματα 4.34 και 4.36)

Σχήμα 4.39: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου No 3 (Σχήματα 4.35 και 4.37)

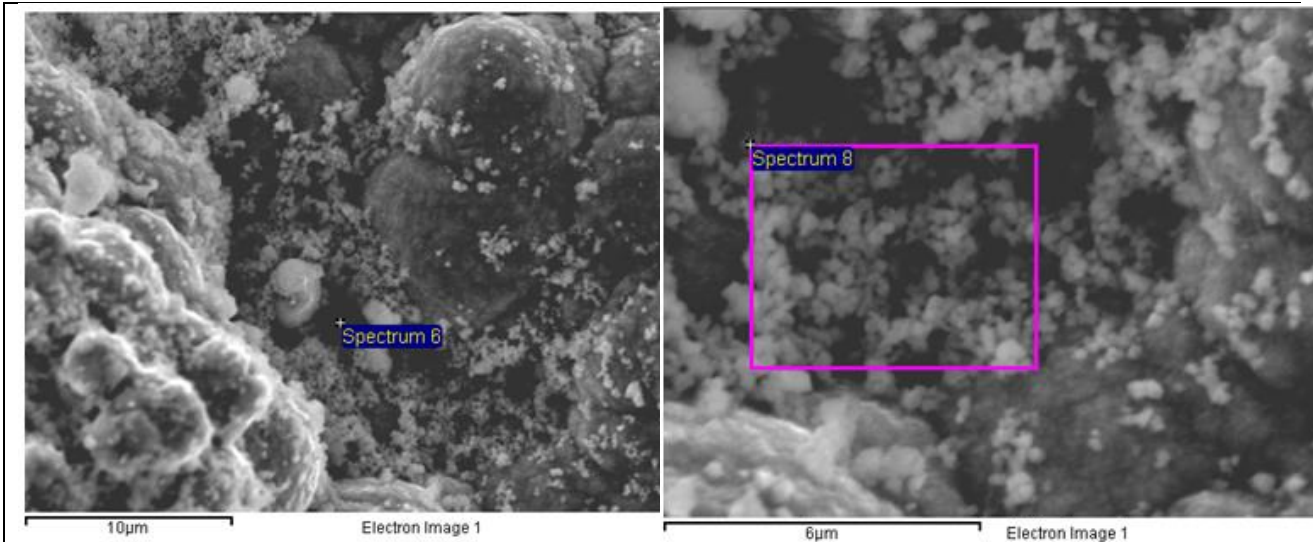
Η SEM μικρογραφία του δοκιμίου No 3 με επικάλυψη κράματος Zn-Ni/ZrO₂ (500×) σε μεγαλύτερη μεγέθυνση της μορφολογία της επιφάνειάς του η οποία είναι ιδιαίτερα συμπαγής και ελαφρώς μεγαλοκρυσταλλική τύπου «cauliflower». Οι ανοικτόχρωμες κουκίδες αντιστοιχούν στα μικροσωματίδια ζirkονίας που έχουν συναποτεθεί στη μεταλλική μήτρα. Διαπιστώνει κανείς τη σχετικά ομοιόμορφη διασπορά τους, καθώς και το ότι είναι, ως επί το πλείστον, σε μορφή μεμονωμένων σωματιδίων, παρόλο που δεν έχει προστεθεί κάποια τασιενεργή ουσία στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Η EDAX ανάλυση έδειξε εξαιρετικό υψηλό ποσοστό συναπόθεσης ZrO₂ που προσεγγίζει το 19% κ.β. ως προς το Zr (Σχήματα 4.41 και 4.42).



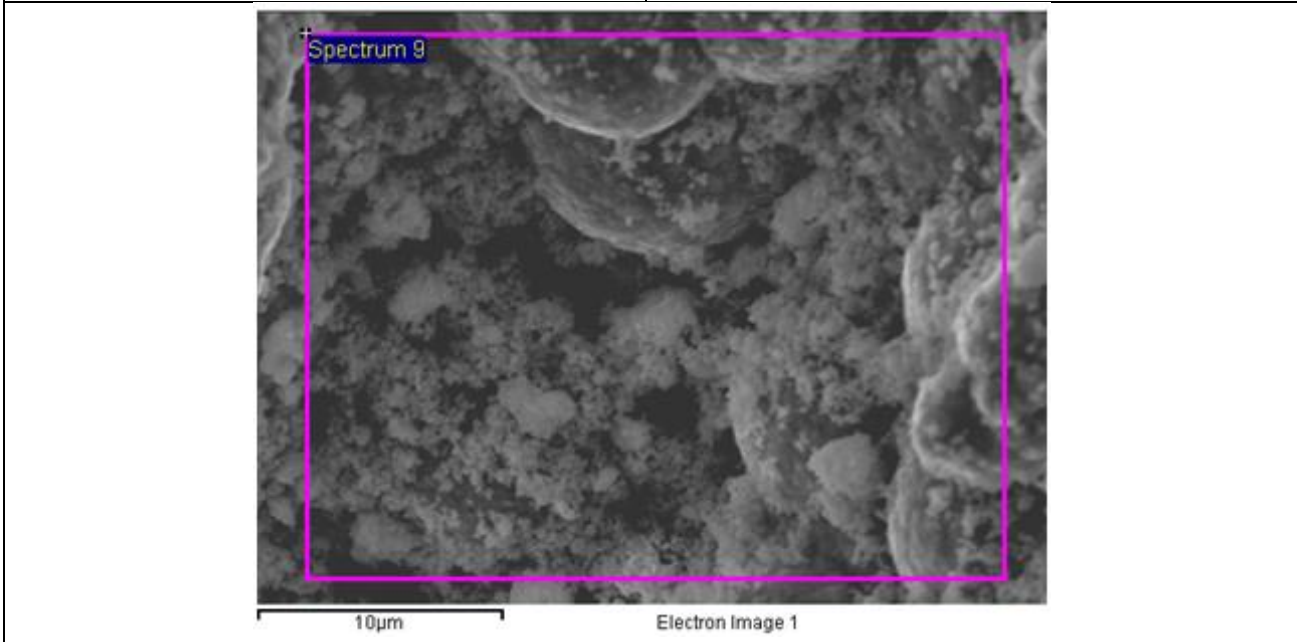
Στο διάγραμμα του Σχήματος 4.43 περιγράφεται με λεπτομέρεια η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No 3 (1000×). Διαπιστώνει κανείς την ιδιαίτερη κρυσταλλική δομή της μεταλλικής μήτρας που έχει αναπτυχθεί στις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης καθώς και το υψηλό ποσοστό ενσωματωμένων εντός αυτής μικροσωματιδίων του οξειδίου του ζirkονίου.

Τα δεδομένα των EDAX αναλύσεων (Σχήματα 4.46-4.51) που πραγματοποιήθηκαν στις περιοχές που υποδεικνύονται στις SEM μικρογραφίες των Σχημάτων 4.43-4.45 αποδεικνύουν το εξαιρετικά υψηλό ποσοστό % κ.β. του ενσωματωμένου ζιρκονίου (περίπου ίσο με 37% !). Πράγματι, στις σχετικές μικρογραφίες διακρίνεται έντονα η παρουσία των μικροσωματιδίων με τη μορφή λευκών νιφάδων τα οποία φαίνεται να καλύπτουν τελείως, σε ορισμένες περιπτώσεις, τους κρυστάλλους του αποθέματος.

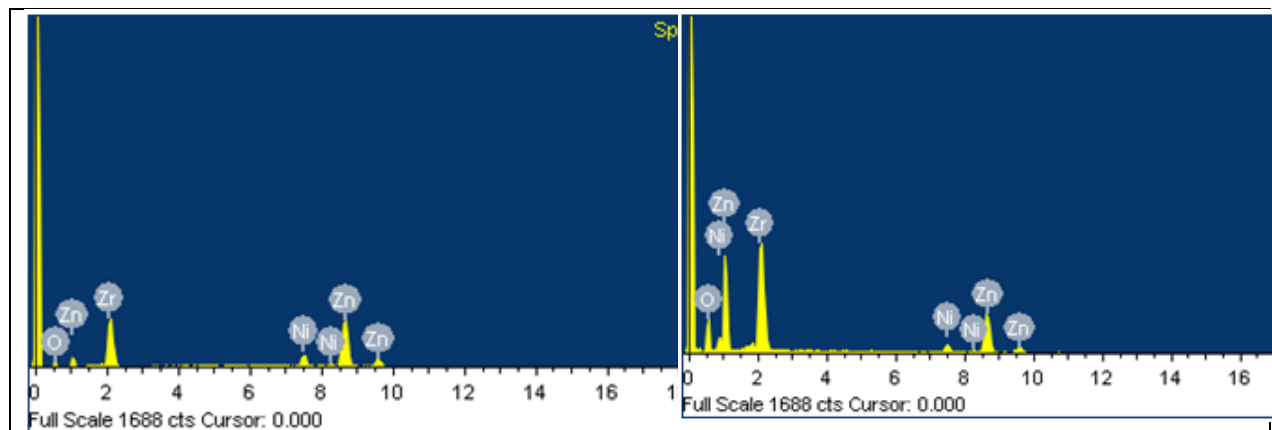


Σχήμα 4.43: SEM μικρογραφία δοκιμίου Νο 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ (1000×)

Σχήμα 4.44: SEM μικρογραφία δοκιμίου Νο 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ (1000×)

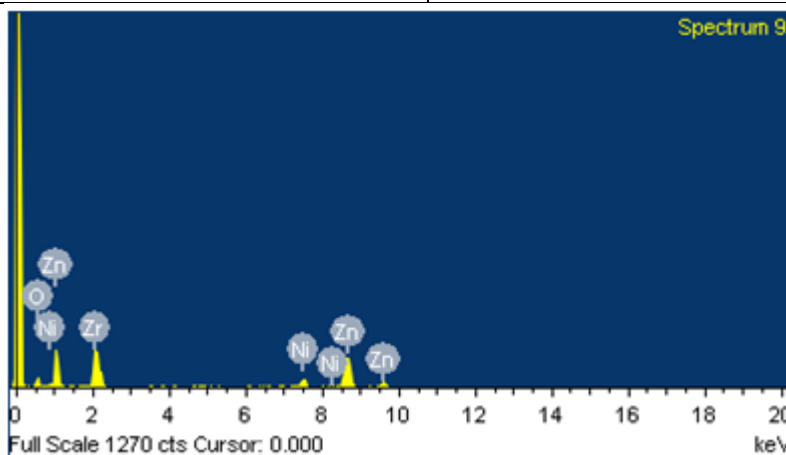


Σχήμα 4.45: SEM μικρογραφία δοκιμίου Νο 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ (1000×)



Σχήμα 4.46: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ στο σημείο που σημειώνεται στο Σχήμα 4.43 (spot analysis)

Σχήμα 4.47: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ στο σημείο που σημειώνεται στο Σχήμα 4.44 (spot analysis)



Σχήμα 4.48: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ στο σημείο που σημειώνεται στο Σχήμα 4.45

Element	Weight%	Atomic%
OK	3.89	15.02
Ni K	7.57	7.97
Zn K	63.60	60.12
Zr L	24.94	16.89
Totals	100.00	

Σχήμα 4.49: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου No 3 (Σχήματα 4.42 και 4.46)

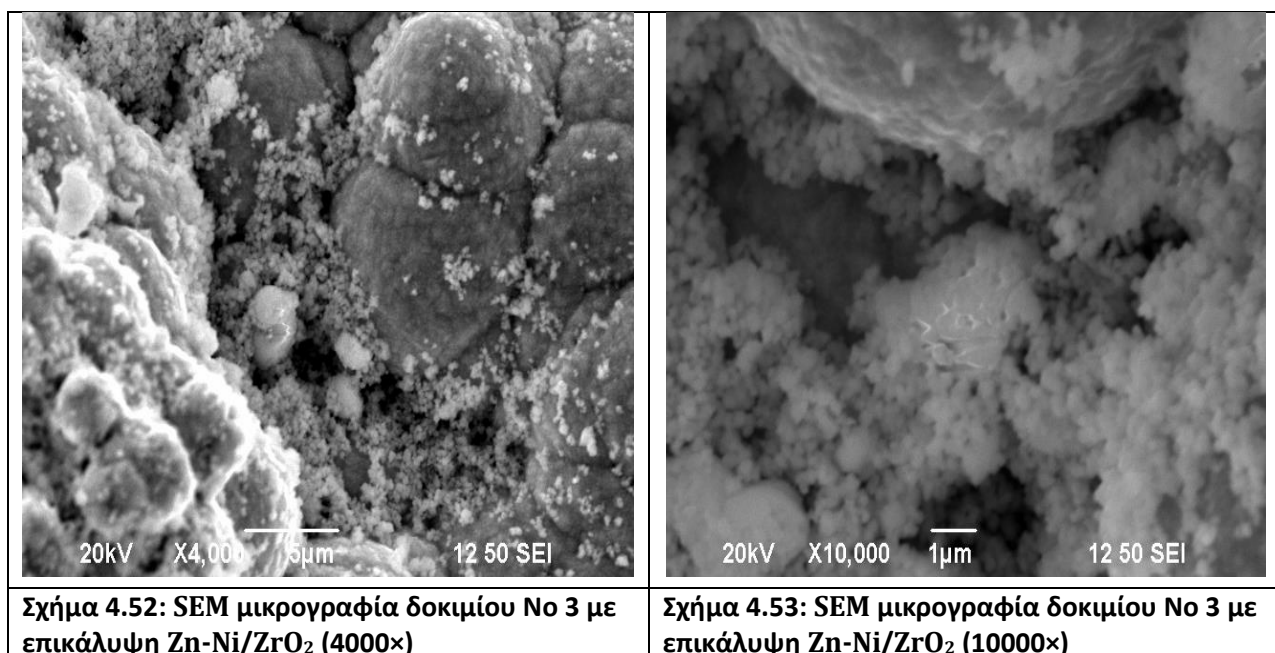
Element	Weight%	Atomic%
OK	20.15	54.05
Ni K	4.44	3.24
Zn K	38.92	25.55
Zr L	36.49	17.16
Totals	100.00	

Σχήμα 4.50: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου No 3 (Σχήματα 4.44 και 4.47)

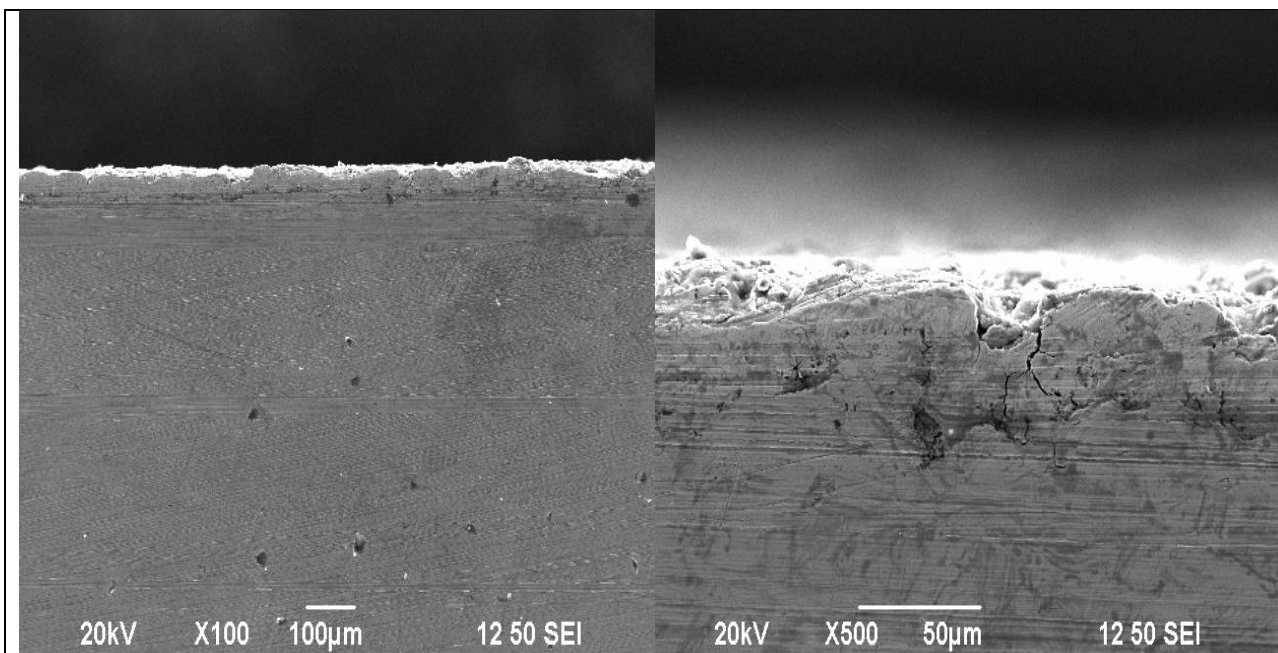
Element	Weight%	Atomic%
OK	10.05	32.91
Ni K	8.16	7.28
Zn K	56.56	45.32
Zr L	25.23	14.49
Totals	100.00	

Σχήμα 4.51: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) του δοκιμίου No 3 (Σχήματα 4.45 και 4.48)

Στα Σχήματα 4.52 και 4.53 φαίνεται με λεπτομέρεια 4000× και 10000×, αντίστοιχα, το μεγάλο πλήθος σωματιδίων (σταφυλοειδούς διαμόρφωσης) που σχεδόν καλύπτει όλη την επιφάνεια του σχηματιζόμενου κράματος Zn-Ni.

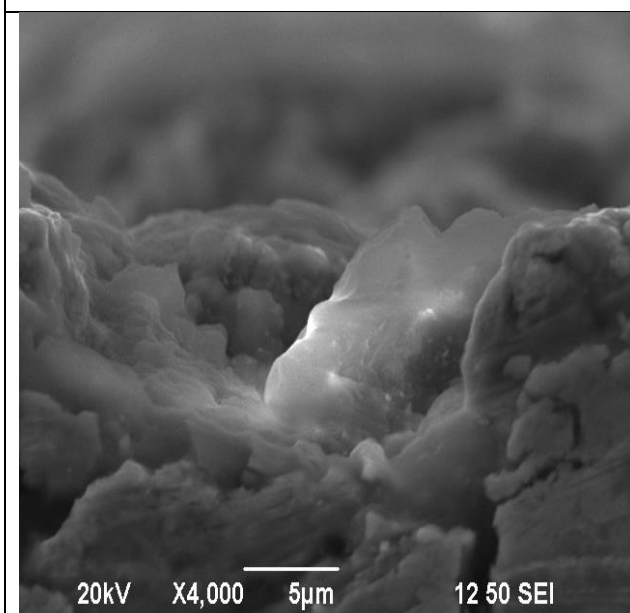


Στις SEM μικρογραφίες των Σχημάτων 4.54-4.57 περιγράφεται η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No 3 σε κάθετη τομή. Στα Σχήματα 4.54 και 4.55 διακρίνεται σαφώς το υπόστρωμα και η επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ η οποία φαίνεται να είναι ισοπαχής καθ' όλο το μήκος του υποστρώματος. Στα Σχήματα 4.56 και 4.57 διακρίνει κανείς με λεπτομέρεια την κρυσταλλική δομή της μεταλλικής μήτρας καθώς και τα μικροσωματίδια που επιλεκτικά επικάθονται στις έδρες και στα όρια των κρυστάλλων.

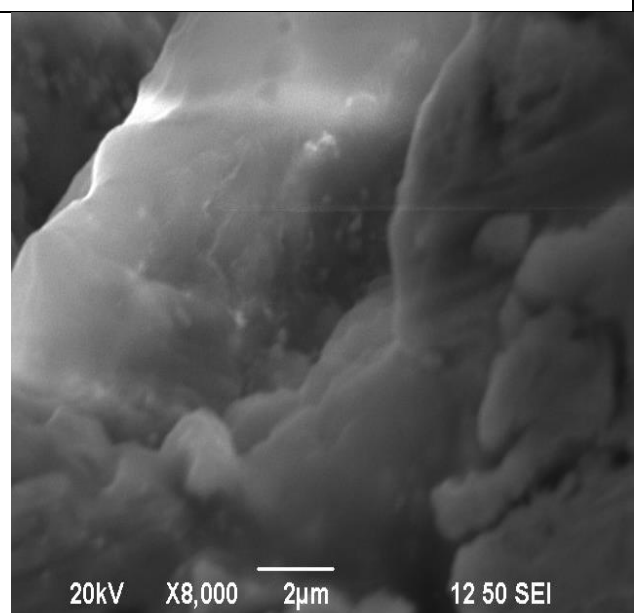


Σχήμα 4.54: SEM μικρογραφία κάθετης τομής δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ (100×)

Σχήμα 4.55: SEM μικρογραφία κάθετης τομής δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ (500×)

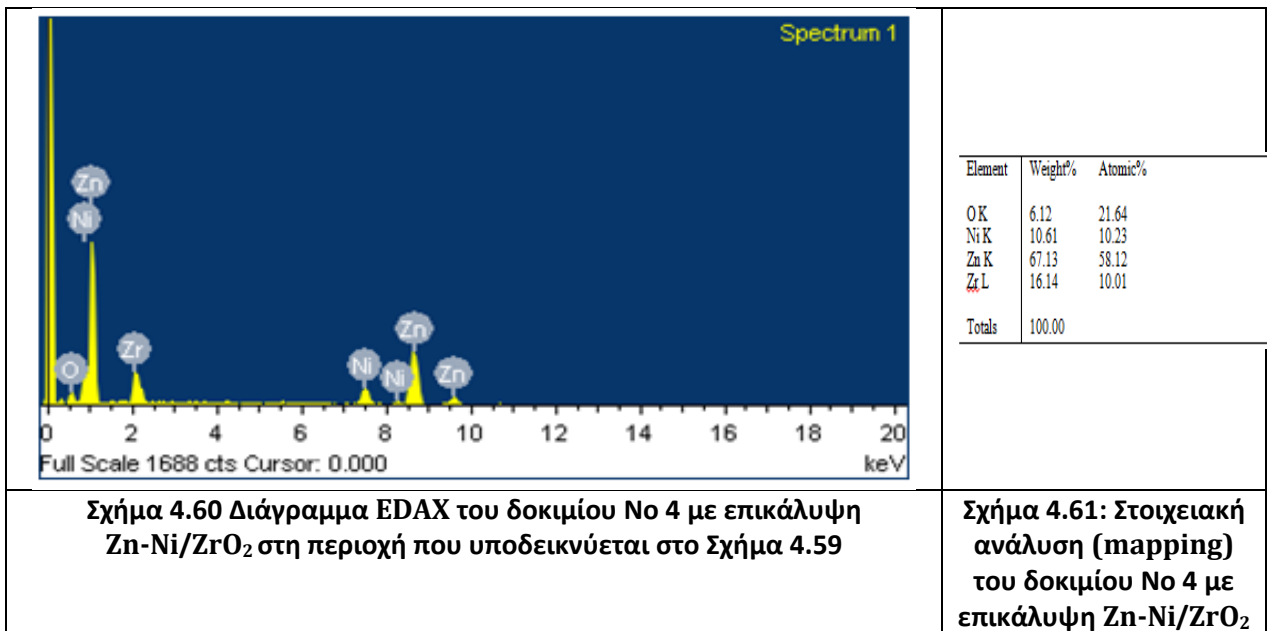
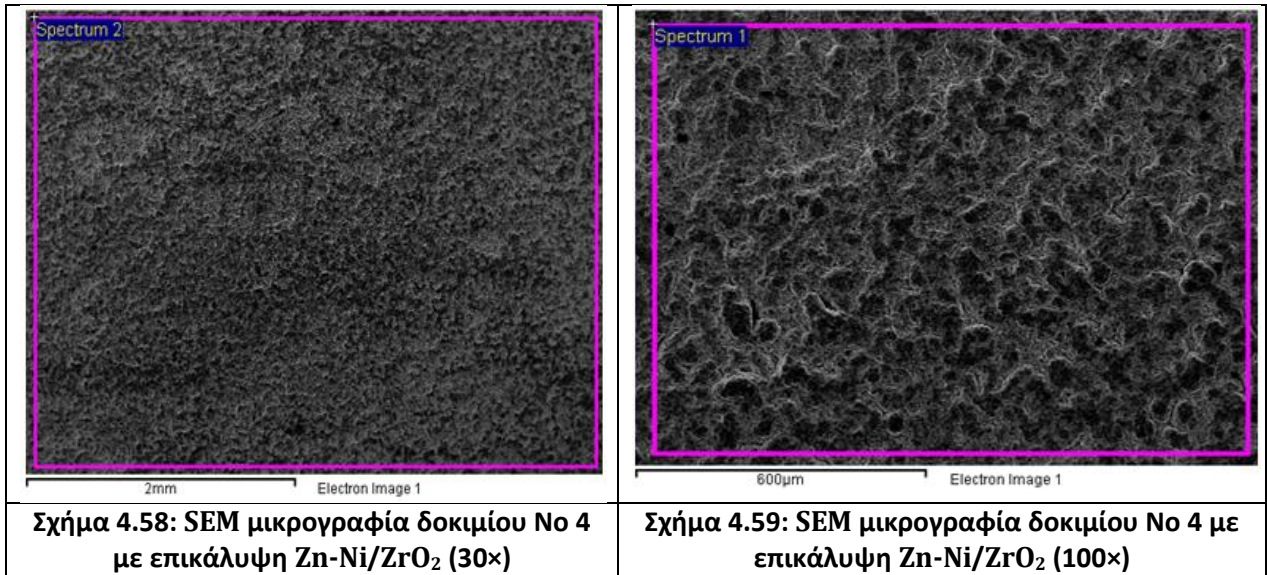


Σχήμα 4.56: SEM μικρογραφία κάθετης τομής δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ (4000×)

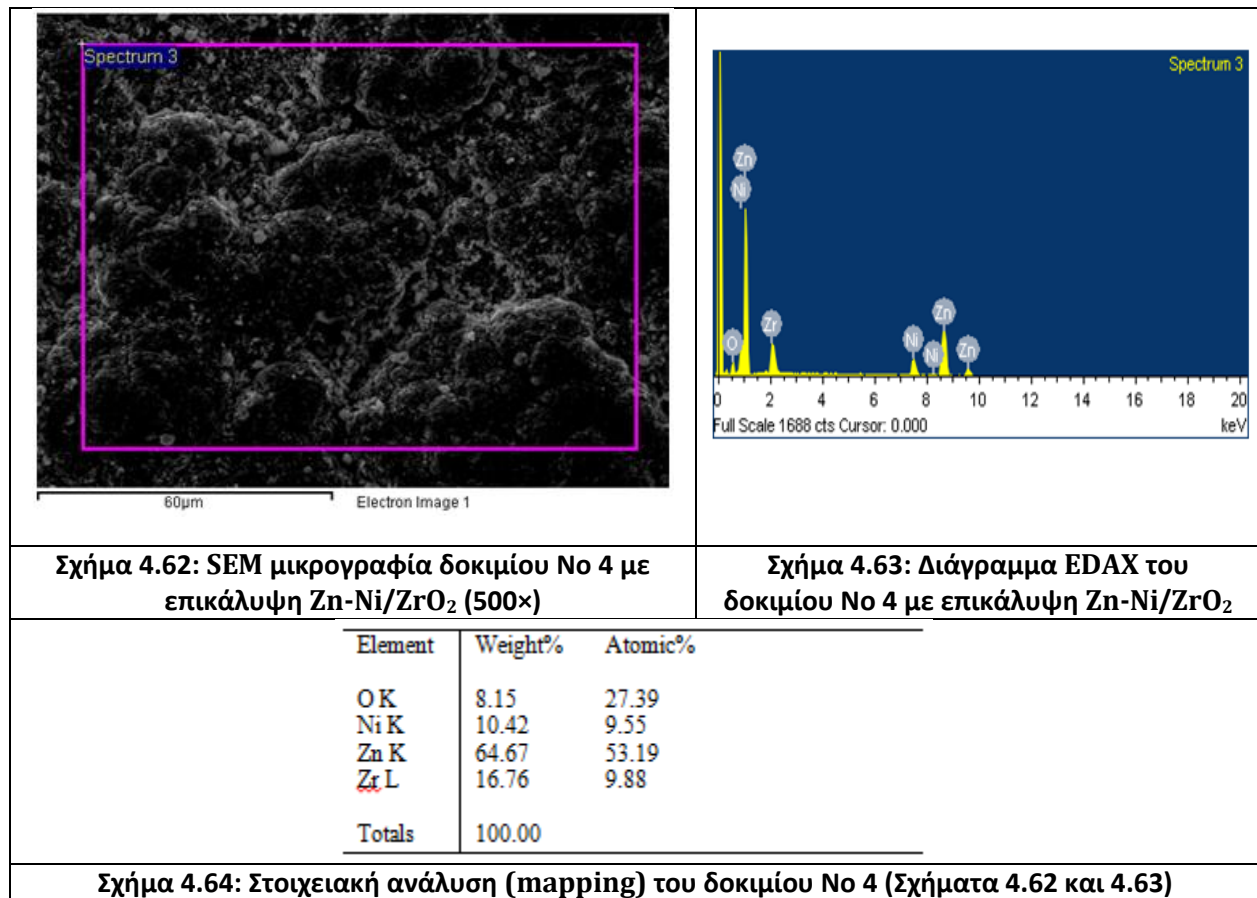


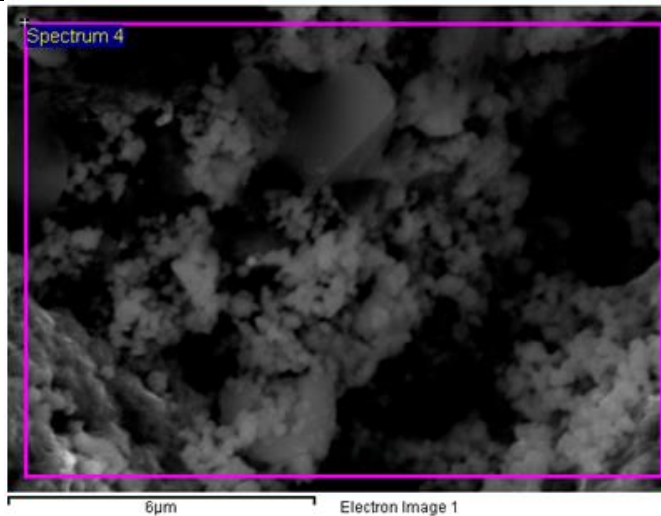
Σχήμα 4.57: SEM μικρογραφία κάθετης τομής δοκιμίου No 3 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ (8000×)

Στα Σχήματα 4.58 και 4.59 δίνονται οι SEM μικρογραφίες του δοκιμίου No 4 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ σε διαφορετική μεγέθυνση. Διακρίνεται το ανάγλυφο της μορφολογίας της επιφάνειας του δοκιμίου. Στο διάγραμμα EDAX (Σχήματα 4.60 και 4.61), που αφορά στην περιοχή που υποδεικνύεται στο Σχήμα 4.59 διακρίνεται η συνύπαρξη των στοιχείων Zn, Ni, Zr και O στην παρασκευασθείσα επικάλυψη. Εξακολουθεί το ποσοστό του στοιχειακού νικελίου να είναι γύρω στο 10% κ.β. για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Το ποσοστό των ενσωματωμένων μικροσωματιδίων ζirkονίας είναι, και σε αυτή την περίπτωση, ιδιαίτερα υψηλό και προσεγγίζει το 16% κ.β. ως προς το Zr.

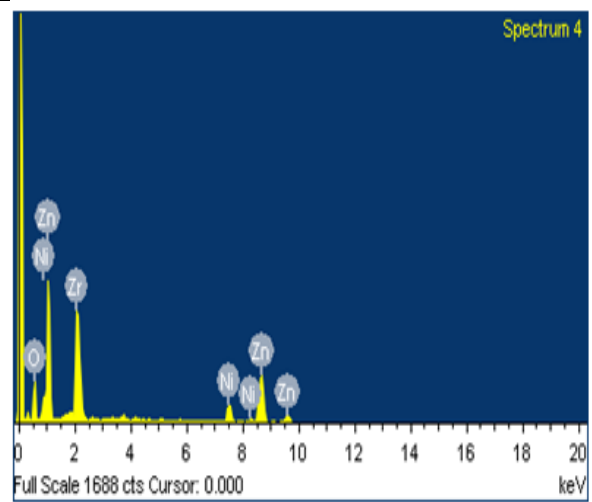


Στη SEM μικρογραφία που περιγράφεται από το Σχήμα 4.62 αποτυπώνεται η δομή «cauliflower» της μεταλλικής μήτρας και διακρίνονται τα μικροσωματίδια ζirkονίας με τη μορφή λευκών κουκίδων. Τα δεδομένα της EDAX ανάλυσης επιβεβαιώνουν τη σύσταση της επιφάνειας και δίνουν ποσοστό % κ.β. σε ζirkόνιο περίπου 17% (Σχήματα 4.63 και 4.64). Στο Σχήμα 4.65 φαίνεται σε λεπτομέρεια η μορφολογία της επιφάνειας της σύνθετης επικάλυψης Zn-Ni/ZrO₂. Διακρίνονται τυπικοί κρύσταλλοι της μεταλλικής μήτρας και τα σωματίδια να είναι ενσωματωμένα στα όρια και τις έδρες των κρυστάλλων. Η EDAX ανάλυση (Σχήματα 4.66 και 4.67) στην περιοχή που καλύπτει η μικρογραφία του Σχήματος 4.65 δίνει τοπικά ποσοστό % κ.β. σε Zr περίπου ίσο με 33% (!). Μεγαλύτερη λεπτομέρεια της επιφάνειας περιγράφεται στη SEM μικρογραφία του Σχήματος 4.68 όπου διακρίνεται η κρυσταλλική δομή της μεταλλικής μήτρας και τα μικροσωματίδια που έχουν συναποτεθεί επ' αυτής. Τα Σχήματα 4.69 και 4.70 παρέχουν δεδομένα για τη στοιχειακή και εκατοστιαία σύσταση της περιοχής που υποδεικνύεται στο Σχήμα 4.68. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 4.71 επαληθεύει τα ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά συναποτιθέμενων σωματιδίων ζirkονίας που παρουσιάζει η σχετική EDAX ανάλυση.





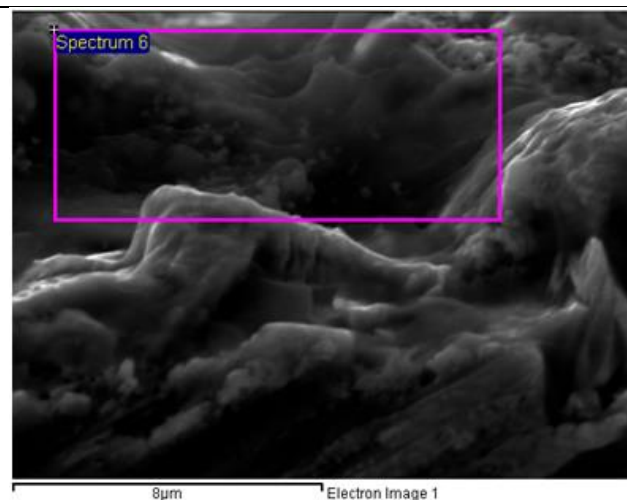
Σχήμα 4.65: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 4 με επικάλυψη κράματος Zn-Ni/ZrO₂ (1000×)



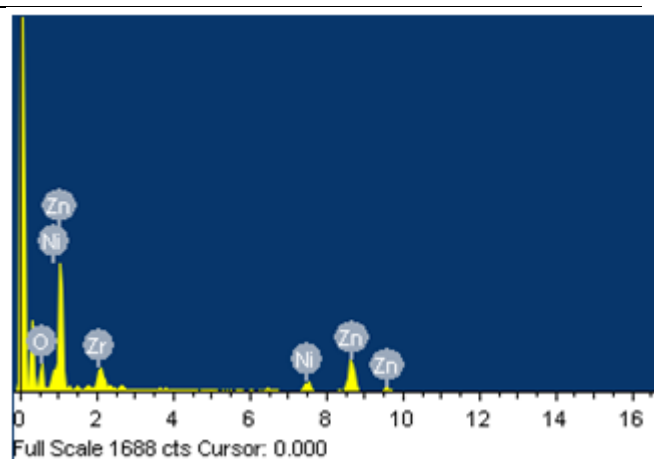
Σχήμα 4.66: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 4 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂

Element	Weight%	Atomic%
OK	17.72	49.49
Ni K	8.35	6.35
Zn K	41.05	28.06
Zr L	32.87	16.10
Totals	100.00	

Σχήμα 4.67: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) του δοκιμίου No 4 (Σχήματα 4.65 και 4.66)



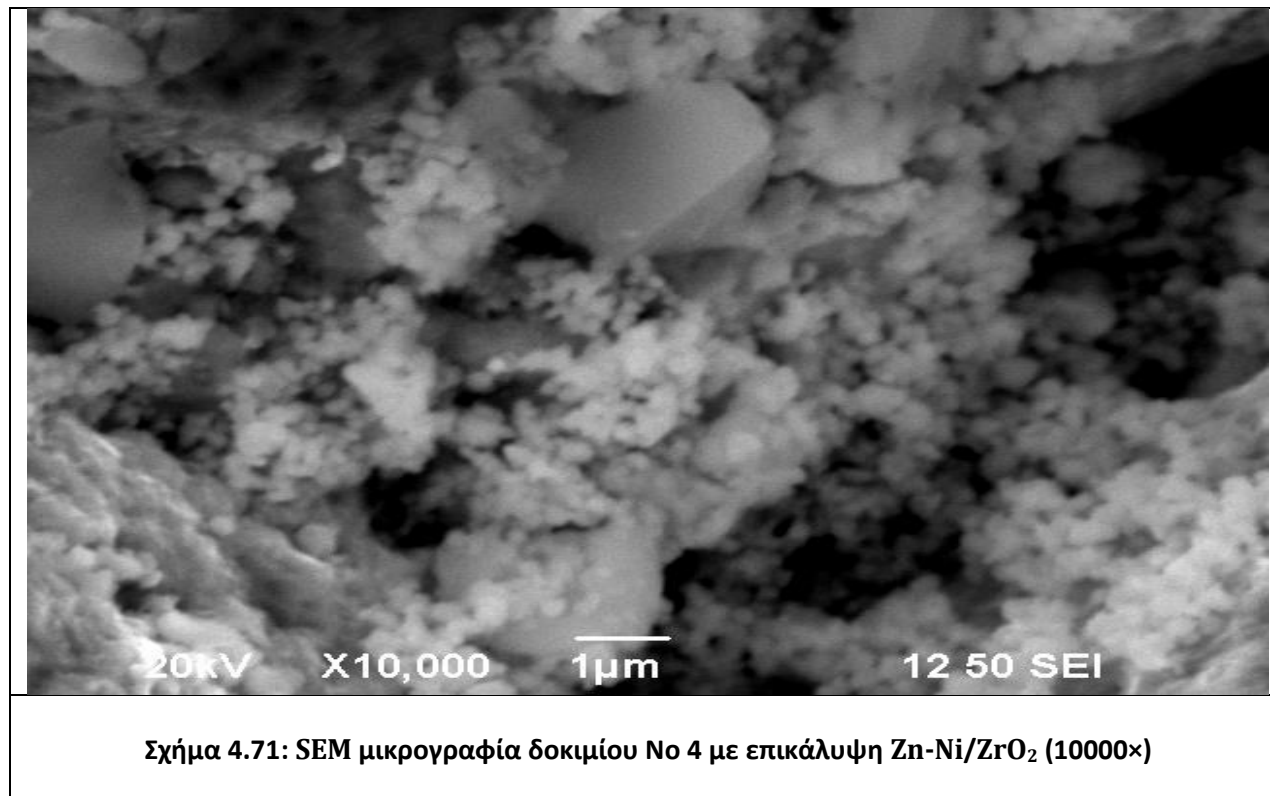
Σχήμα 4.68: SEM μικρογραφία δοκιμίου No 4 με επικάλυψη κράματος Zn-Ni/ZrO₂ (10000×)



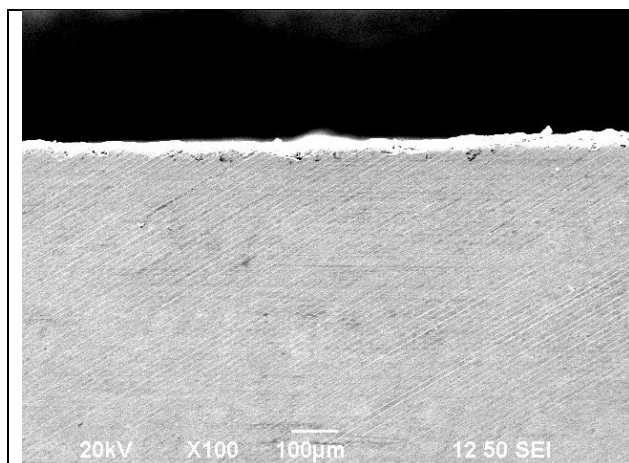
Σχήμα 4.69: Διάγραμμα EDAX του δοκιμίου No 4 με επικάλυψη κράματος Zn-Ni/ZrO₂

Element	Weight%	Atomic%
OK	20.33	52.12
Ni K	8.63	6.03
Zn K	55.71	34.96
Zr L	15.33	6.89
Totals	100.00	

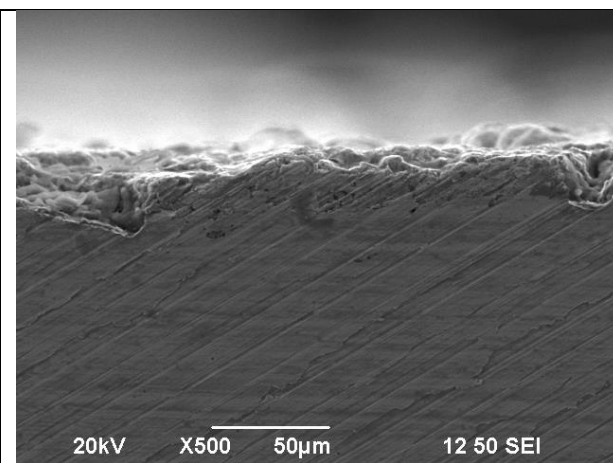
Σχήμα 4.70: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) του δοκιμίου No 4 (Σχήματα 4.68 και 4.69)



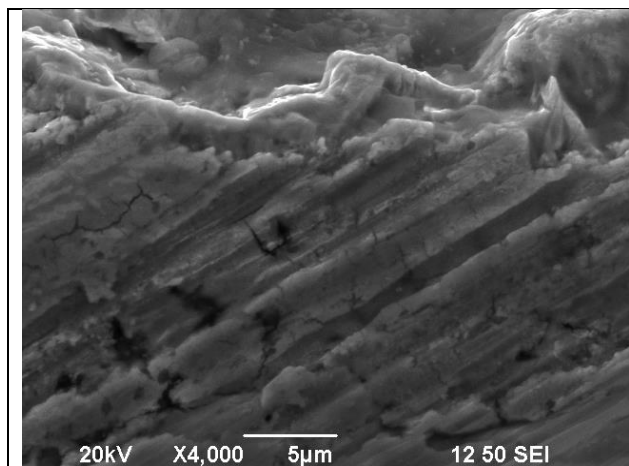
Στα Σχήματα 4.72-4.75 περιγράφεται το δοκίμιο 4 σε κάθετη τομή. Στο Σχήμα 4.72 διακρίνει κανείς την επικάλυψη που έχει αποθεθεί επί του υποστρώματος εργαλειοχάλυβα τύπου O-6 η οποία φαίνεται να είναι σχετικά ομοιόμορφη με πάχος περίπου 40 μm . Σε λεπτομέρεια η κρυστάλλωση της επικάλυψης και η πολύ καλή της πρόσφυση στο υπόστρωμα δίνεται στο Σχήμα 4.73, όπου μπορεί κανείς να διακρίνει και το φαινόμενο της επίταξης, δηλαδή το πώς ακολουθεί η επικάλυψη την κρυσταλλική οργάνωση του υποστρώματος στα πρώτα στάδια ανάπτυξής της. Τέλος, στα Σχήματα 4.74 και 4.75 διαπιστώνει κανείς την ιδιαίτερη, κυματοειδούς μορφής, μορφολογία των κρυστάλλων της επικάλυψης και διακρίνει και τα συναποτιθέμενα σωματίδια.



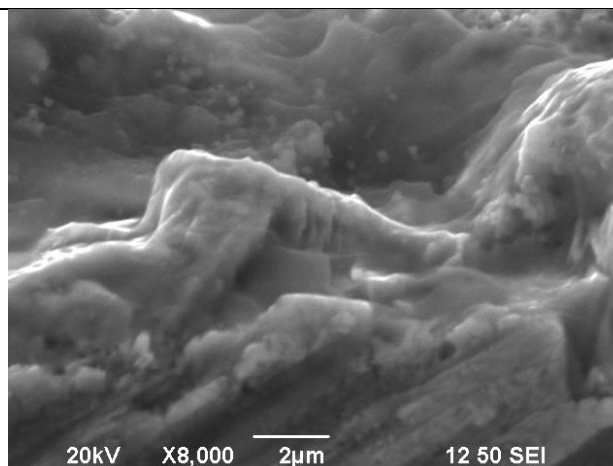
Σχήμα 4.72: SEM μικρογραφία κάθετης τομής δοκιμίου No 4 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ (100×)



Σχήμα 4.73: SEM μικρογραφία κάθετης τομής δοκιμίου No 4 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ (500×)



Σχήμα 4.74: SEM μικρογραφία κάθετης τομής δοκιμίου No 4 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ (4000×)

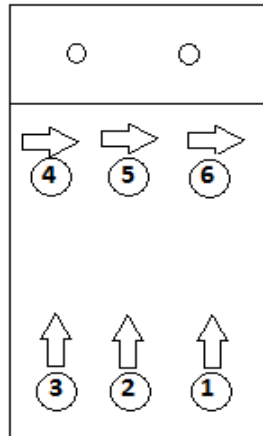


Σχήμα 4.75: SEM μικρογραφία κάθετης τομής δοκιμίου No 4 με επικάλυψη Zn-Ni/ZrO₂ (8000×)

Εν κατακλείδι, από τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των δοκιμίων προκύπτει ότι έχει πραγματοποιηθεί συμπαγής και ομοιογενής απόθεση κράματος ψευδαργύρου-νικελίου και κατέστη επιτυχής η συναπόθεση μικροσωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας, με ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά ενσωμάτωσής τους.

4.4 Τραχύτητα Επιφάνειας Αποθεμάτων

Στην παράγραφο αυτή, παρουσιάζονται οι μετρήσεις τραχύτητας των απλών Zn-Ni και σύνθετων αποθεμάτων Zn-Ni/ZrO₂. Στον Πίνακα 4.2 που ακολουθεί εκτίθενται αναλυτικά οι μετρήσεις τραχύτητας εκφρασμένες από τις R_a , R_z , R_{max} τιμές (σε μm) για τα επιμεταλλωμένα δοκίμια καθώς και για το αρχικό δοκίμιο εργαλειοχάλυβα. Σχετικά με τον τρόπο απόκτησης των μετρήσεων, ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση που δείχνει τις κατευθύνσεις κίνησης της ακίδας, δηλ. λήψης των τιμών τραχύτητας. Για μεγαλύτερη ακρίβεια αποτελεσμάτων, σε κάθε δοκίμιο, πραγματοποιήθηκε σειρά μετρήσεων κατά τις διευθύνσεις που σημειώνονται στο Σχήμα 4.76. Με δεδομένο ότι, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η τιμή R_a είναι η πιο αντιπροσωπευτική τιμή για τον προσδιορισμό της τραχύτητας επιφανειών, η σύγκριση των μετρήσεων θα γίνει ως προς αυτή την παράμετρο.



Σχήμα 4.76: Σχηματική απεικόνιση λήψης μετρήσεων τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίου

Από τα δεδομένα του Πίνακα προκύπτει μείωση της τιμής R_a της τραχύτητας του δοκιμίου No 1 σε σύγκριση με το δοκίμιο εργαλειοχάλυβα, σε όλα τα σημεία μέτρησης. Το δοκίμιο No 2 εμφανίζει εν γένει ελαφρώς αυξημένες τιμές τραχύτητας από τις αντίστοιχες τιμές του αρχικού δοκιμίου. Τα δοκίμια 3 και 4 παρουσιάζουν μικρότερες τιμές τραχύτητας σε ορισμένα σημεία μέτρησης, ενώ σε άλλα λίγο μεγαλύτερες. Παρατηρείται ότι τα δοκίμια δεν εμφανίζουν πολύ μεγάλες αποκλίσεις των τιμών τραχύτητας ανάμεσα στα διάφορα σημεία μέτρησης και μπορεί να θεωρηθεί μια σχετική ομοιογένεια. Επιπλέον, σημειώνεται ότι, σε ό,τι αφορά τις τιμές που είναι μεγαλύτερες του υποστρώματος, η αύξηση των τιμών R_a είναι σε μικρή κλίμακα και επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι η επικάλυψη δεν αυξάνει σημαντικά την τραχύτητα του

δοκιμίου. Σχετικά με τις συνθήκες παρασκευής των δοκιμών παρατηρείται ότι μόνο το δοκίμιο Νο 1 παρουσιάζει μικρότερες τιμές τραχύτητας σε σχέση με το αρχικό και ενδεχομένως θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι, με την αύξηση του ποσοστού νικελίου στη σύσταση της επικάλυψης και με την συναπόθεση των μικροσωματιδίων ζirkονίας, αυξάνεται η τιμή της τραχύτητας. Όσον αφορά στις υπόλοιπες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, που μεταβλήθηκαν κατά την παρασκευή των αποθεμάτων (χρόνος απόθεσης, μείωση ρεύματος, ταχύτητα ανάδευσης), δε φαίνεται να ασκούν σαφή επίδραση στη μεταβολή της τραχύτητας. Οι τιμές R_a κινούνται συνολικά σε ένα σχετικά μικρό και ομοιογενές φάσμα.

Πίνακας 4.2: Παράμετροι τραχύτητας υποστρώματος και παρασκευασθέντων δοκιμών

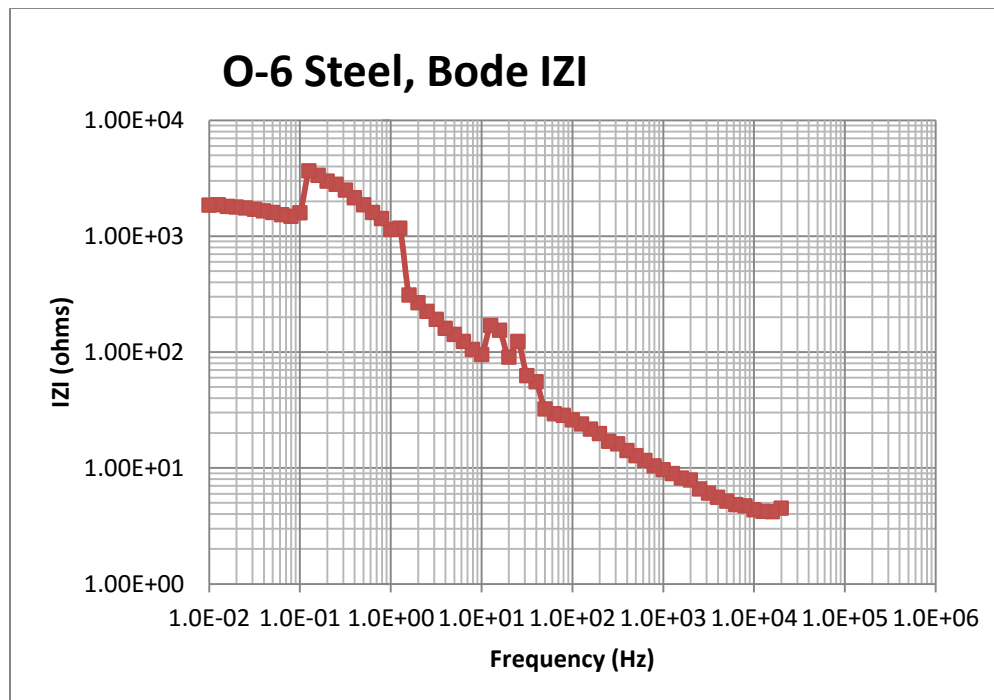
Σημεία μέτρησης	Εργαλειο-χάλυβας	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3	Δοκίμιο 4
1	$R_z= 15.1 \mu\text{m}$ $R_a= 2.38 \mu\text{m}$ $R_{max}= 19 \mu\text{m}$	$R_z= 16 \mu\text{m}$ $R_a= 2.25 \mu\text{m}$ $R_{max}= 10.3 \mu\text{m}$	$R_z= 25.2 \mu\text{m}$ $R_a= 3.99 \mu\text{m}$ $R_{max}= 28.3 \mu\text{m}$	$R_z= 25 \mu\text{m}$ $R_a= 4.22 \mu\text{m}$ $R_{max}= 28.2 \mu\text{m}$	$R_z= 20.8 \mu\text{m}$ $R_a= 3.42 \mu\text{m}$ $R_{max}= 24.8 \mu\text{m}$
2	$R_z= 22.2 \mu\text{m}$ $R_a= 4.25 \mu\text{m}$ $R_{max}= 25.5 \mu\text{m}$	$R_z= 11 \mu\text{m}$ $R_a= 2.19 \mu\text{m}$ $R_{max}= 15.6 \mu\text{m}$	$R_z= 19.9 \mu\text{m}$ $R_a= 3.04 \mu\text{m}$ $R_{max}= 25.3 \mu\text{m}$	$R_z= 21.1 \mu\text{m}$ $R_a= 3.65 \mu\text{m}$ $R_{max}= 26.1 \mu\text{m}$	$R_z= 23 \mu\text{m}$ $R_a= 3.58 \mu\text{m}$ $R_{max}= 28.6 \mu\text{m}$
3	$R_z= 19.7 \mu\text{m}$ $R_a= 3 \mu\text{m}$ $R_{max}= 23.7 \mu\text{m}$	$R_z= 11.1 \mu\text{m}$ $R_a= 1.98 \mu\text{m}$ $R_{max}= 14.5 \mu\text{m}$	$R_z= 25.4 \mu\text{m}$ $R_a= 4.35 \mu\text{m}$ $R_{max}= 32.8 \mu\text{m}$	$R_z= 23.2 \mu\text{m}$ $R_a= 3.98 \mu\text{m}$ $R_{max}= 27.8 \mu\text{m}$	$R_z= 15.2 \mu\text{m}$ $R_a= 3.57 \mu\text{m}$ $R_{max}= 16.8 \mu\text{m}$
4	$R_z= 25.7 \mu\text{m}$ $R_a= 5.16 \mu\text{m}$ $R_{max}= 29.1 \mu\text{m}$	$R_z= 16 \mu\text{m}$ $R_a= 2.41 \mu\text{m}$ $R_{max}= 21.1 \mu\text{m}$	$R_z= 38.4 \mu\text{m}$ $R_a= 6.97 \mu\text{m}$ $R_{max}= 45.3 \mu\text{m}$	$R_z= 30.4 \mu\text{m}$ $R_a= 5.56 \mu\text{m}$ $R_{max}= 36.8 \mu\text{m}$	$R_z= 22.6 \mu\text{m}$ $R_a= 3.64 \mu\text{m}$ $R_{max}= 29.8 \mu\text{m}$
5	$R_z= 20.6 \mu\text{m}$ $R_a= 3.71 \mu\text{m}$ $R_{max}= 26.5 \mu\text{m}$	$R_z= 12.7 \mu\text{m}$ $R_a= 2.28 \mu\text{m}$ $R_{max}= 18.1 \mu\text{m}$	$R_z= 32.6 \mu\text{m}$ $R_a= 5.84 \mu\text{m}$ $R_{max}= 39.8 \mu\text{m}$	$R_z= 21.6 \mu\text{m}$ $R_a= 3.97 \mu\text{m}$ $R_{max}= 28.4 \mu\text{m}$	$R_z= 20.8 \mu\text{m}$ $R_a= 3.36 \mu\text{m}$ $R_{max}= 25 \mu\text{m}$
6	$R_z= 21 \mu\text{m}$ $R_a= 3.84 \mu\text{m}$ $R_{max}= 25.6 \mu\text{m}$	$R_z= 14.1 \mu\text{m}$ $R_a= 2.95 \mu\text{m}$ $R_{max}= 19 \mu\text{m}$	$R_z= 22.8 \mu\text{m}$ $R_a= 4.05 \mu\text{m}$ $R_{max}= 27.4 \mu\text{m}$	$R_z= 24.6 \mu\text{m}$ $R_a= 4.38 \mu\text{m}$ $R_{max}= 27.4 \mu\text{m}$	$R_z= 28 \mu\text{m}$ $R_a= 4.32 \mu\text{m}$ $R_{max}= 35.6 \mu\text{m}$

4.5 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι Μελέτης Διάβρωσης

Στο παρόν κεφάλαιο εκτίθενται τα πρώτα αποτελέσματα της μελέτης διάβρωσης των παρασκευασθέντων δοκιμίων. Παρουσιάζονται τα διαγράμματα των μεθόδων εμπέδησης και Tafel των απλών και σύνθετων επικαλύψεων αλλά και του αρχικού δοκιμίου εργαλειοχάλυβα και γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων. Ακολουθεί σχολιασμός των διαγραμμάτων ως προς τη συμπεριφορά των επικαλύψεων σε συνθήκες διάβρωσης.

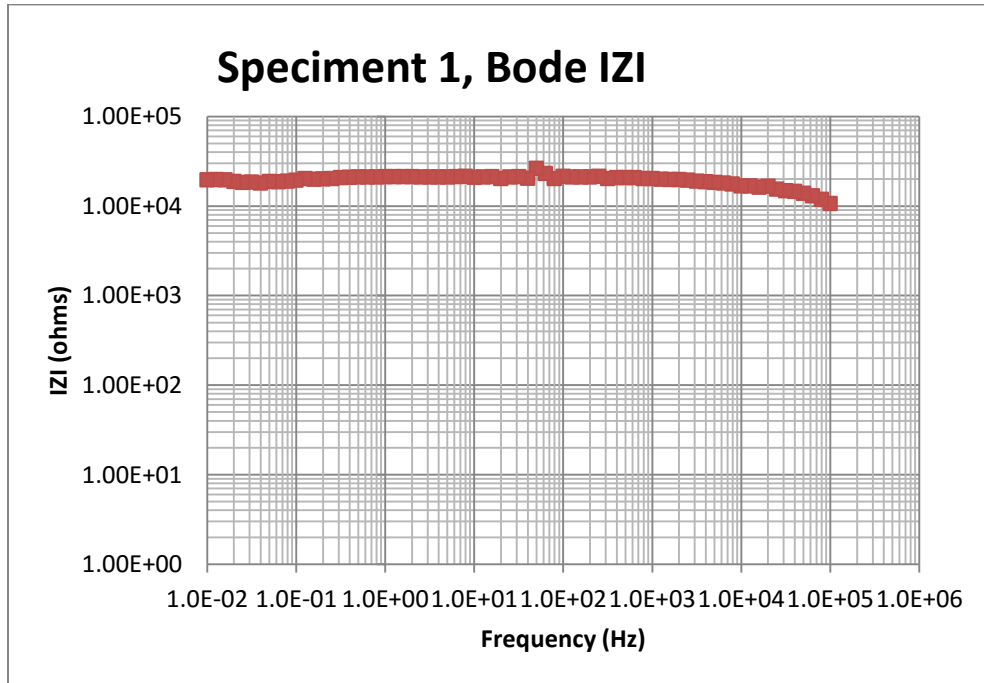
4.5.1. Μέθοδος Εμπέδησης

Στο Σχήμα 4.77 που ακολουθεί παρατίθεται το διάγραμμα Bode του αρχικού δοκιμίου εργαλειοχάλυβα που προκύπτει από τα αποτελέσματα του πειράματος εμπέδησης. Στους άξονες αναπαριστώνται η απόλυτη τιμή της αντίστασης $|Z|$ και το πεδίο συχνοτήτων σε Hz. Από την τομή της καμπύλης και του άξονα των $|Z|$ του διαγράμματος προκύπτει η αντίσταση πόλωσης (polarization resistance, R_p) του δείγματος. Όσο υψηλότερη είναι αυτή η τιμή τόσο καλύτερη είναι η συμπεριφορά του δοκιμίου σε συνθήκες διάβρωσης. Η τιμή R_p του αρχικού δοκιμίου είναι περίπου 1850 ohms.

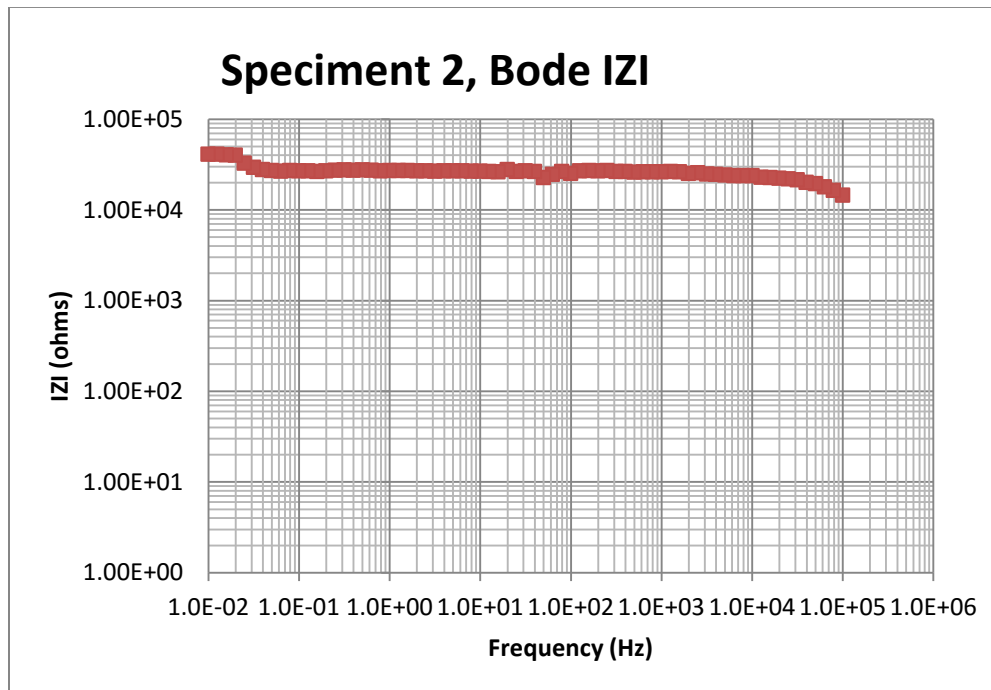


Σχήμα 4.77: Διάγραμμα Bode αρχικού δοκιμίου εργαλειοχάλυβα

Το Σχήμα 4.78 δείχνει το διάγραμμα Bode του δοκιμίου No 1. Η αντίστοιχη τιμή $R_p = 19700$ ohms είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτή του αρχικού δοκιμίου και επομένως υπάρχει η ένδειξη ότι εμφανίζει βελτιωμένη συμπεριφορά ως προς την αντοχή σε διάβρωση.



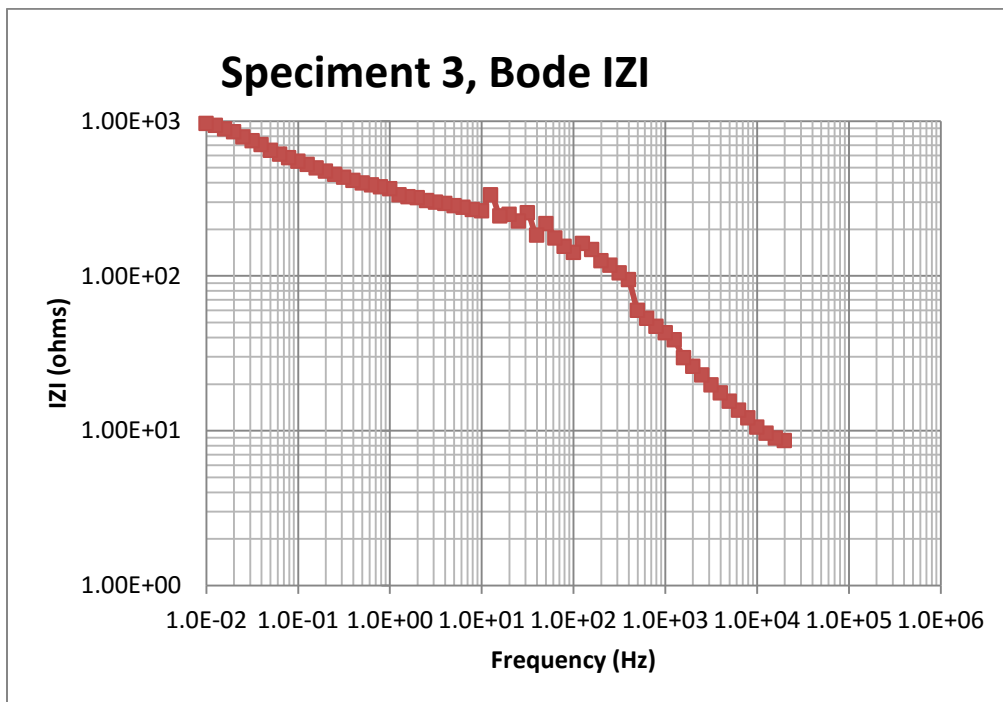
Σχήμα 4.78: Διάγραμμα Bode δοκιμίου No 1



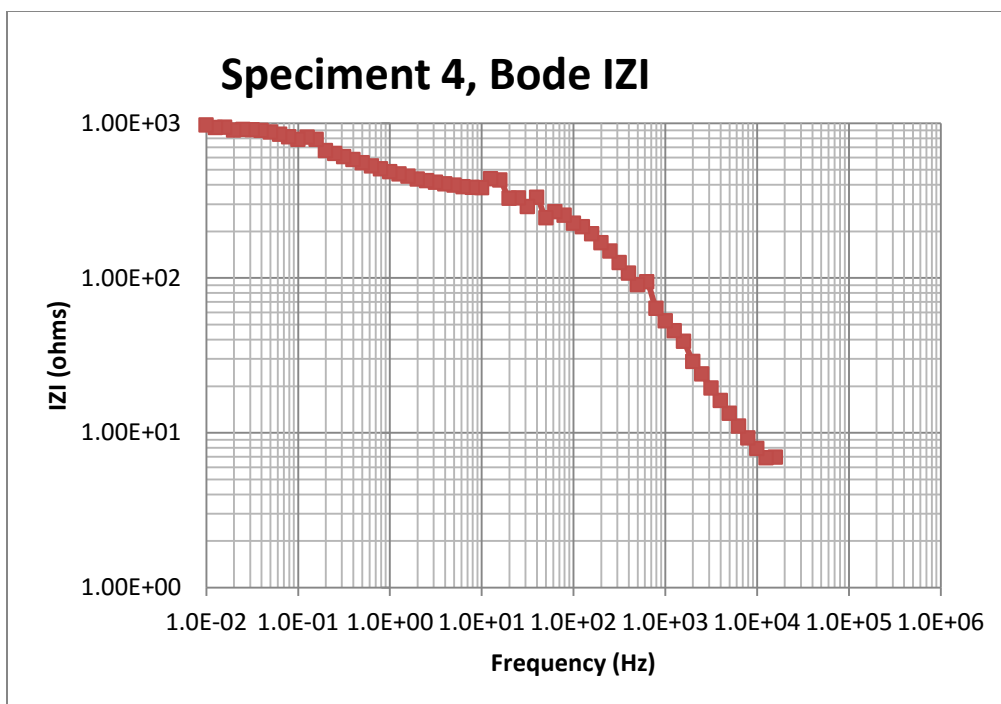
Σχήμα 4.79: Διάγραμμα Bode δοκιμίου No 2

Το διάγραμμα Bode του δοκιμίου 2 στο Σχήμα 4.79 δείχνει ότι η αντίσταση πόλωσης μετρημένη σε ohms είναι περίπου 41000. Παρατηρείται ότι έχει αυξηθεί σε σχέση με αυτή του αρχικού δοκιμίου εργαλειογάλυβα αλλά και του δοκιμίου No 1. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στον τετραπλασιασμό του ποσοστού νικελίου στην επικάλυψη, τα οποία, ως μεταλλικό στοιχείο, έχει αντιδιαβρωτικό χαρακτήρα.

Στα διαγράμματα 4.80 και 4.81 φαίνεται η αντίσταση πόλωσης ως προς τις συχνότητες των δοκιμίων 3 και 4, αντίστοιχα. Η σχετική τιμή R_p για το δοκίμιο 3 είναι περίπου 960 ohms και του δοκιμίου 970 ohms. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι το δοκίμιο 3 και 4 έχουν παραπλήσια συμπεριφορά σε αντοχή σε διάβρωση. Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι φαίνεται να έχουν μειωμένη αντοχή σε σχέση με τα δοκίμια No 1 και 2 αλλά και του αρχικού δοκιμίου εργαλειογάλυβα κάτι το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τα αναμενόμενα αποτελέσματα, καθώς εκτός από τον τετραπλασιασμό του νικελίου έχουν προστεθούν και μικροσωματίδια ζirkονίας, η ενσωμάτωση των οποίων θα αναμένετο να προσδώσει αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στο σύστημα.



Σχήμα 4.80: Διάγραμμα Bode δοκιμίου No 3



Σχήμα 4.81: Διάγραμμα Bode δοκιμίου No 4

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εξέταση των διαγραμμάτων και της τιμής αντίστασης πόλωσης θα διασταυρωθούν και με τα αποτελέσματα των καμπυλών Tafel ώστε να εξακριβωθεί η αξιοπιστία και ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

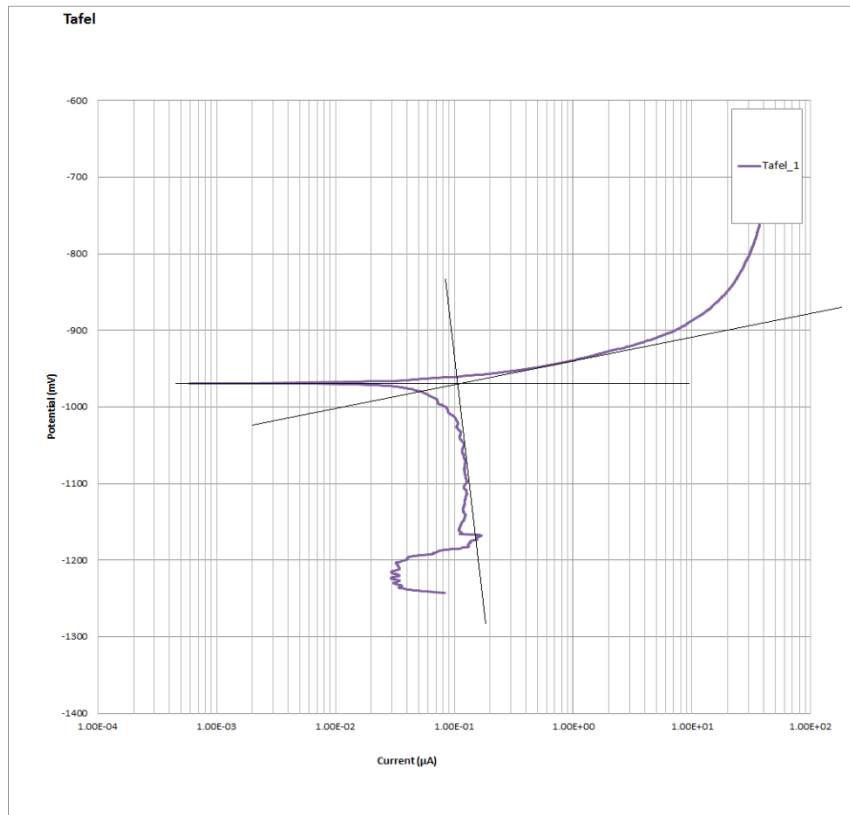
4.5.2. Μέθοδος Tafel

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται τα διαγράμματα της μεθόδου Tafel ως προς τη μελέτη συμπεριφοράς σε διάβρωση των παρασκευασθέντων δοκιμίων. Ακολουθούν τα Σχήματα 4.82-4.85 στα οποία απεικονίζονται τα διαγράμματα των καμπυλών Tafel για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά και το Σχήμα 4.86 όπου δίνονται συγκεντρωτικά οι καμπύλες Tafel των δοκιμίων σε αντιπαραβολή. Παρατηρεί κανείς ότι η καμπύλη αποτελείται από ένα, σχεδόν, ευθύγραμμο τμήμα το οποίο χωρίζεται σε δύο κλάδους. Ο άνω κλάδος αποτελεί την ανοδική αντίδραση, ενώ ο κάτω κλάδος, την καθοδική. Από το διάγραμμα αυτό υπολογίζεται το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} αλλά και η πυκνότητα ρεύματος i_{corr} , τα οποία προσδιορίζουν τη συμπεριφορά του δοκιμίου σε διαβρωτικές συνθήκες.

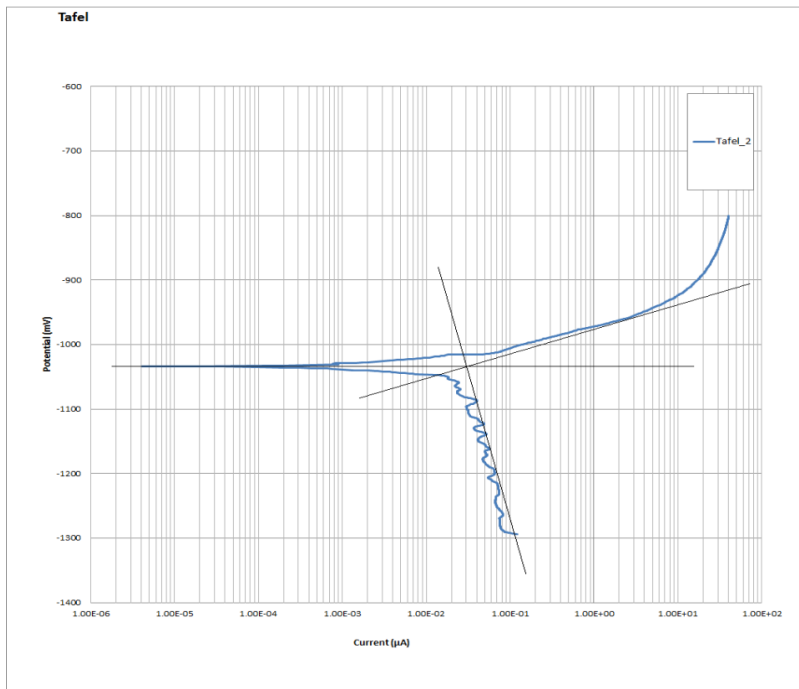
Στο Σχήμα 4.82 παρουσιάζεται η καμπύλη Tafel του δοκιμίου No 1. Προκειμένου να υπολογιστεί το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} αλλά και η πυκνότητας ρεύματος i_{corr} , χαράχτηκαν

ευθείες εφαπτόμενες στους δύο κλάδους, και το σημείο τομής τους, με την προέκταση του ευθύγραμμου τμήματος, δίνει ένα σημείο. Οι συντεταγμένες του σημείου αυτού, δίνουν τις τιμές των i_{corr} και E_{corr} για το δοκίμιο που μελετάται. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.82 το E_{corr} προσεγγίζεται από την τιμή - 970 mV ενώ το i_{corr} από την τιμή -0.012 mA.

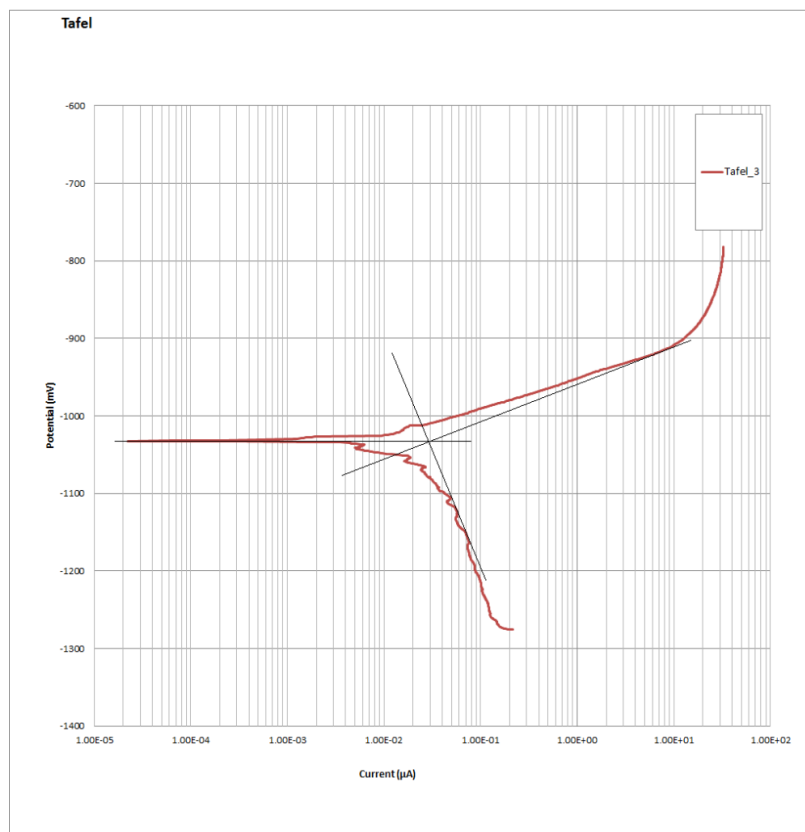
Στο Σχήμα 4.83 φαίνεται το διάγραμμα Tafel του δοκιμίου No 2. Με τον τρόπο που περιγράφηκε ανωτέρω, υπολογίζεται το E_{corr} περίπου ίσο με -1030 mV ενώ το i_{corr} περίπου ίσο με 1.52×10^{-6} mA. Σημειώνεται ότι παρουσιάζει πυκνότητα ρεύματος μικρότερη σε σύγκριση με το δοκίμιο No 1, κάτι το οποίο σημαίνει ότι η κινητική της διάβρωσης είναι βραδύτερη και επομένως δίνει καλύτερη συμπεριφορά σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, παρόλο που το δυναμικό διάβρωσης έχει αρνητικότερη τιμή σε σύγκριση με το δοκίμιο No 1. Η καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη μεγαλύτερης ποσότητας νικελίου στην επιφάνεια του δοκιμίου. Παρατηρείται ότι το χαμηλότερο i_{corr} συμβαδίζει με το αποτέλεσμα που έδωσε η τιμή R_p στη μέθοδο της εμπέδησης. Επομένως και οι δύο μέθοδοι υποδηλώνουν καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά του δοκιμίου No 2 από το δοκίμιο No 1.



Σχήμα 4.82: Καμπύλη Tafel του δοκιμίου No 1

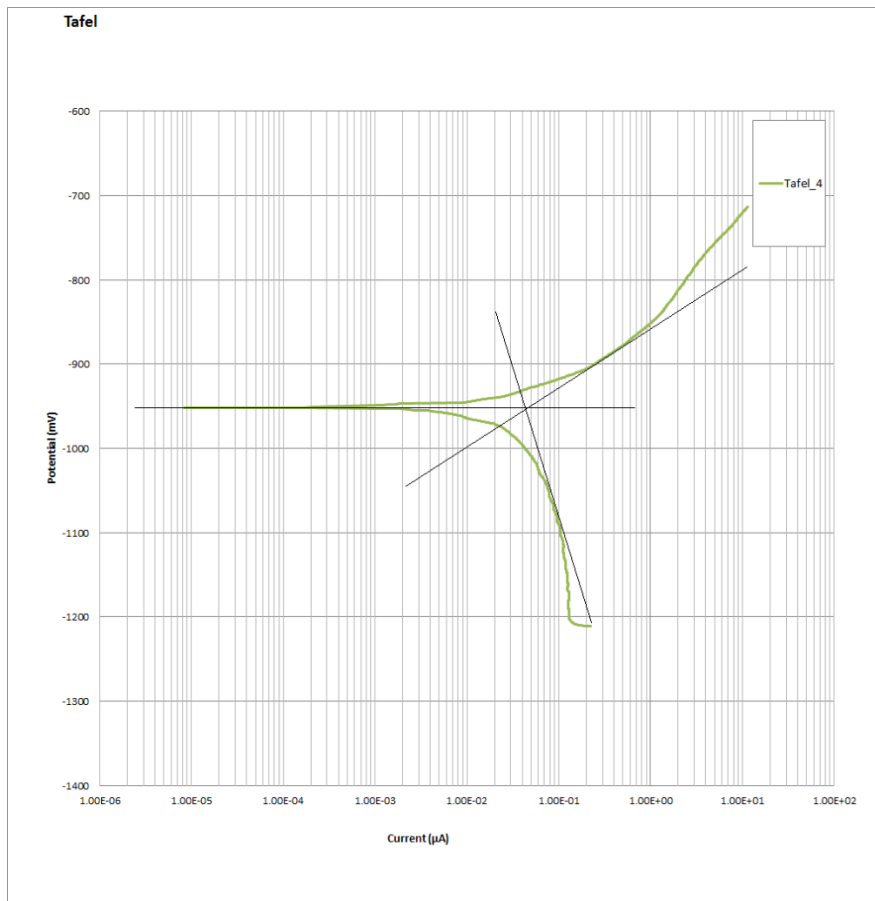


Σχήμα 4.83: Καμπύλη Tafel του δοκιμίου Νο 2



Σχήμα 4.84: Καμπύλη Tafel του δοκιμίου Νο 3

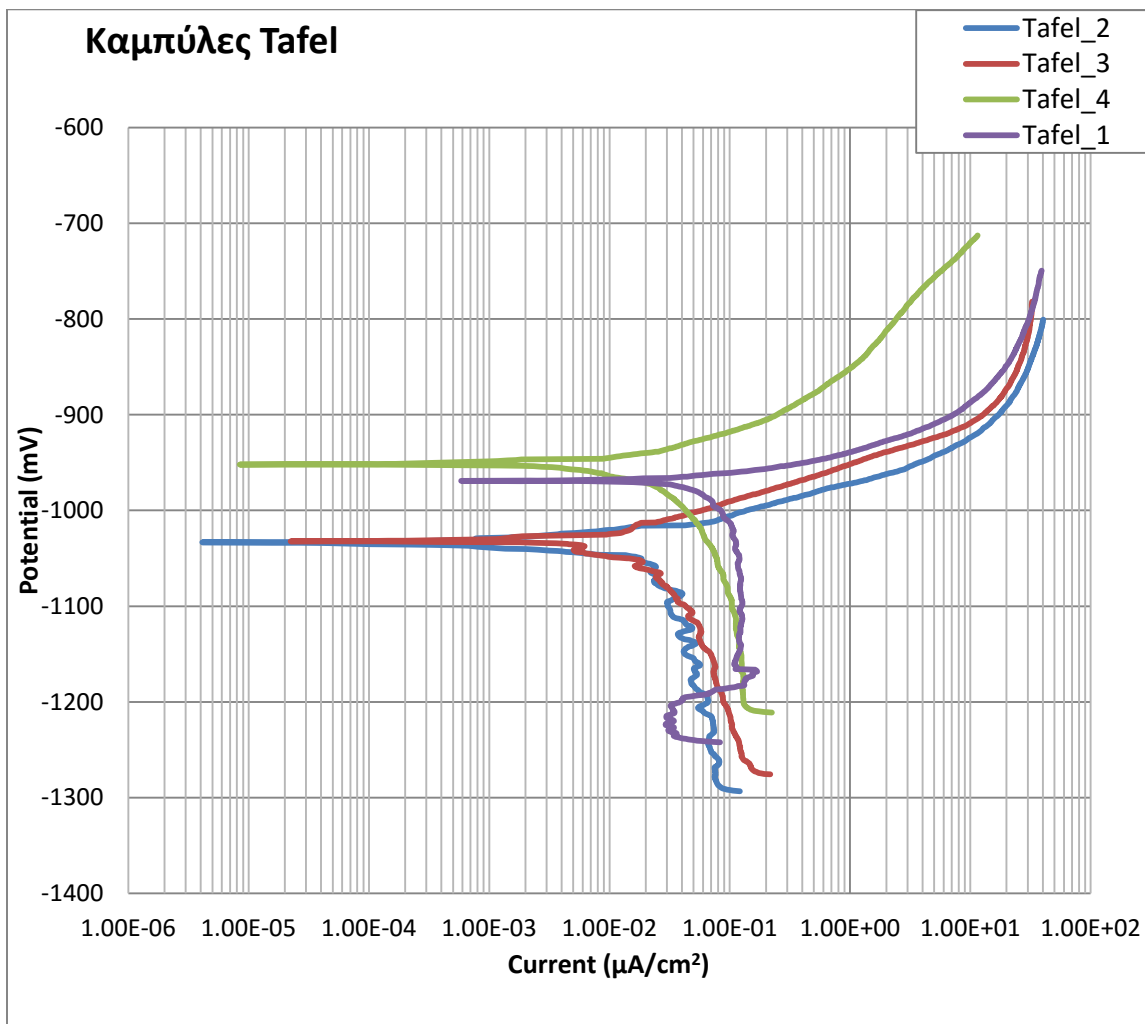
Τα Σχήματα 4.84 και 4.85 δείχνουν αντίστοιχα τις καμπύλες Tafel των δοκιμών 3 και 4. Το δυναμικό διάβρωσης και η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης προσεγγίζουν τις τιμές -1030 mV και $2.24 \times 10^{-6}\text{ mA}$ για το δοκίμιο 3 και -950 mV και $8.45 \times 10^{-7}\text{ mA}$ για το δοκίμιο 4. Παρατηρεί κανείς ότι τα δοκίμια 2 και 3 δίνουν παρόμοιες τιμές E_{corr} και i_{corr} , γεγονός το οποίο σημαίνει ότι η αντίστασή τους σε διάβρωση είναι παρόμοια, παρότι διαφέρουν ως προς τη σύσταση της επικάλυψης, καθώς στο δοκίμιο 3 έχουν συναποτεθεί μικροσωματίδια ζirkονίας, η οποία αναμένεται να βελτιώσει τη συμπεριφορά του δοκιμίου σε διάβρωση. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα αυτά δε συμφωνούν με εκείνα που προέκυψαν από τη σύγκριση των δοκιμών No 2 και 3 από την εφαρμογή της μεθόδου εμπέδησης. Στον άνω κλάδο της καμπύλης Tafel του δοκιμίου 3 παρατηρείται ένα κοίλο τμήμα το οποίο θα μπορούσε να ερμηνευτεί ως το σημείο που αντιστοιχεί στο δυναμικό παθητικοποίησης (critical potential). Στο σημείο αυτό, δηλαδή, ξεκινά η παθητικοποίηση της επιφάνειας εξαιτίας του σχηματισμού οξειδίων.



Σχήμα 4.85: Καμπύλη Tafel του δοκιμίου No 4

Όσον αφορά στο δοκίμιο No 4, προκύπτει ότι αυτό εμφανίζει θετικότερο δυναμικό διάβρωσης και μικρότερη τιμή πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης από όλα τα δοκίμια που μελετήθηκαν και

επομένως θεωρείται ότι έχει την καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη συνέργεια αφενός της συναπόθεσης των μικροσωματιδίων ZrO_2 στη μήτρα Zn-Ni και αφετέρου στη μεταβολή των συνθηκών ηλεκτρόλυσης, δηλαδή το διπλασιασμό του χρόνου απόθεσης και τη μείωση του ρεύματος απόθεσης, σε σχέση αυτές που εφαρμόστηκαν για την παρασκευή του δοκιμίου No 3.



Σχήμα 4.86: Συγκεντρωτικό διάγραμμα καμπυλών Tafel παρασκευασθέντων δοκιμίων

Στο Σχήμα 4.86 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της μελέτης διάβρωσης των δοκιμίων με τη μέθοδο Tafel, όπου μπορεί κανείς να διακρίνει και σχηματικά την καμπύλη του δοκιμίου No 4, από την οποία συνάγεται το συμπέρασμα ότι το δοκίμιο 4 έχει καλύτερη συμπεριφορά σε συνθήκες διάβρωσης συγκριτικά με τα υπόλοιπα δοκίμια. Επιπλέον, αν παρατηρήσει κανείς τον άνω κλάδο των καμπυλών διακρίνει ότι υπάρχει τάση σταθεροποίησης του ρυθμού αύξησης του ρεύματος της καμπύλης. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί ως μια τάση

σταθεροποίησης της κινητικής της διάβρωσης του συστήματος, παρόλο που συμβαίνει σε σχετικά υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος. Ο άνω κλάδος των διαγραμμάτων παριστά την ανοδική διάλυση του μετάλλου, ενώ στον κάτω κλάδο η καθοδική αντίδραση ελέγχεται από την αναγωγή του O_2 σύμφωνα με την αντίδραση: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν, με ηλεκτραπόθεση, επί εργαλειοχάλυβα τύπου O-6, επικαλύψεις κράματος Zn-Ni απουσία και παρουσία αδρανών μικροσωματιδίων οξειδίου του ζirkονίου ή ζirkονίας (ZrO_2). Η ηλεκτρολυτική απόθεση του κράματος πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρολυτικό κελί ημιβιομηχανικού τύπου, με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (Direct Current, DC). Συνολικά παρασκευάστηκαν τέσσερα δοκίμια μέσου πάχους επικάλυψης 30-40 μm . Στο δοκίμιο No 1 ο λόγος $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$ ήταν ίσος με 1:1 ενώ στο δοκίμιο No 2 τετραπλασιάστηκε η συγκέντρωση των ιόντων νικελίου στο λουτρό. Στο δοκίμιο No 3 προστέθηκαν 20 g μικροσωματιδίων ZrO_2 ενώ στο δοκίμιο No 4 μειώθηκε η ένταση του ρεύματος απόθεσης από 0.87 σε 0.50 A και διπλασιάστηκε ο χρόνος απόθεσης, έτσι ώστε να ληφθεί επικάλυψη παραπλήσιου πάχους με τα υπόλοιπα δοκίμια.

Μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης, όπως α) η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και ειδικότερα η αναλογία περιεχομένων ιόντων Zn^{2+}/Ni^{2+} , β) η συναπόθεση μικροσωματιδίων ζirkονίας για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας, γ) η ένταση του ρεύματος απόθεσης και δ) η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης τόσο στη δομή και τη μορφολογία της επιφάνειας όσο και τις ιδιότητες (τραχύτητα και αντοχή στη διάβρωση) των σύνθετων επικαλύψεων.

Όσον αφορά στη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των επικαλύψεων με τη βοήθεια της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X, από τα XRD διαγράμματα των τεσσάρων παρασκευασθέντων δοκιμίων αποδείχθηκε η δημιουργία κράματος Zn-Ni, όμως τα δεδομένα δεν ήταν επαρκή για τον ακριβή προσδιορισμό του τύπου του. Επίσης διαπιστώθηκε ότι μέσα στο κράμα Zn-Ni που δημιουργείται έχουν ενσωματωθεί επιτυχώς τα μικροσωματίδια ZrO_2 , από την ανίχνευση στα σχετικά XRD διαγράμματα των τυπικών κορυφών της ζirkονίας (δοκίμια No 3 και 4), δηλαδή έχουν παρασκευαστεί επιτυχώς σύνθετες επικαλύψεις του τύπου Zn-Ni/ ZrO_2 .

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Ελήφθησαν μικρογραφίες σε μεγέθυνση της επιφάνειας καθώς και σε κάθετες τομές των τεσσάρων δοκιμίων. Επιπρόσθετα, έγινε στοιχειακή ανάλυση στην επιφάνεια σάρωσης των δοκιμίων (mapping) αλλά και σε μεμονωμένα σημεία (spot analysis) αυτής, ώστε να εκτιμηθεί τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά η χημική σύστασή τους. Διαπιστώθηκε πως έχει πραγματοποιηθεί συμπαγής και ομοιογενής, σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος (εργαλειοχάλυβας), απόθεση κράματος ψευδαργύρου-νικελίου καθώς επίσης κατέστη επιτυχής η συναπόθεση μικροσωματιδίων ZrO_2 εντός της μεταλλικής μήτρας, με ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά ενσωμάτωσής τους.

Ειδικότερα, τα δεδομένα της στοιχειακής ημιποσοτικής ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου No 2, επιβεβαίωσαν, και στην περίπτωση αυτή, όπως στο δοκίμιο No 1, ότι η επικάλυψη αποτελείται από τα στοιχεία Zn και Ni και μάλιστα το επί τοις εκατό ποσοστό του Ni κατά βάρος είναι σχεδόν τετραπλάσιο αυτού που βρέθηκε στη επιφάνεια του δοκιμίου No 1, ήτοι 11% έναντι 3%. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο να παρατηρηθεί, ύστερα από την αύξηση της περιεκτικότητας του λουτρού σε Ni^{2+} (τετραπλάσια συγκέντρωση της αρχικής) που επελέγη. Οι SEM μικρογραφίες που προέκυψαν καθώς και οι αναλύσεις EDAX που πραγματοποιήθηκαν σε όλη την επιφάνεια σάρωσης του δοκιμίου No 3 επιβεβαίωσαν την ενσωμάτωση των σωματιδίων ZrO_2 εντός της μήτρας Zn-Ni και το ποσοστό της συναποτιθέμενης ζirkονίας, εκφρασμένο με το % κ.β. του Zr, προσέγγισε το 17 (και τοπικά το 37%). Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας του δοκιμίου No 4 και τον προσδιορισμό του εκατοστιαίου ποσοστού συναποτιθέμενων μικροσωματιδίων εντός της μεταλλικής μήτρας. Σε όλες τις περιπτώσεις διαπιστώθηκε ότι τα σωματίδια επιλεκτικά αποτίθενται στα όρια και τις έδρες των κρυστάλλων των κραματικών στοιχείων.

Οι μετρήσεις τραχύτητας του υποστρώματος, των απλών Zn-Ni και σύνθετων αποθεμάτων Zn-Ni/ ZrO_2 πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια ψηφιακού τραχυμέτρου. Ελήφθησαν οι R_a , R_z , R_{max} τιμές (σε μm) σε διάφορα σημεία των δοκιμίων και η τραχύτητα εκφράστηκε μέσω των τιμών της παραμέτρου R_a ως της πλέον αντιπροσωπευτικής. Διαπιστώθηκε μείωση της τιμής R_a της τραχύτητας του δοκιμίου No 1 σε σύγκριση με το δοκίμιο εργαλειοχάλυβα, σε όλα τα σημεία μέτρησης. Το δοκίμιο No 2 εμφάνισε ελαφρώς αυξημένες τιμές τραχύτητας από τις αντίστοιχες τιμές του αρχικού δοκιμίου. Τα δοκίμια 3 και 4 παρουσίασαν μικρότερες τιμές τραχύτητας σε ορισμένα σημεία μέτρησης, ενώ σε άλλα λίγο μεγαλύτερες. Σχετικά με τις συνθήκες παρασκευής των δοκιμίων παρατηρήθηκε ότι μόνο το δοκίμιο No 1 παρουσίασε μικρότερες τιμές τραχύτητας σε σχέση με το υπόστρωμα και ενδεχομένως θα μπορούσε να εξαχθεί ένα πρώτο συμπέρασμα ότι, με την αύξηση του ποσοστού νικελίου στη σύσταση της επικάλυψης και με τη συναπόθεση των μικροσωματιδίων ζirkονίας, αυξάνεται η τιμή της τραχύτητας. Όσον αφορά στις υπόλοιπες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, που μεταβλήθηκαν κατά την παρασκευή των αποθεμάτων (χρόνος απόθεσης, μείωση ρεύματος, ταχύτητα ανάδευσης), αυτές δε φαίνεται να ασκούν σαφή επίδραση στη μεταβολή της τραχύτητας. Οι τιμές R_a κινούνται συνολικά σε ένα σχετικά μικρό και ομοιογενές φάσμα.

Τέλος, προέκυψαν τα πρώτα αποτελέσματα της εφαρμογής των μεθόδων εμπέδησης και Tafel στον εργαλειοχάλυβα, τα απλά αποθέματα Zn-Ni καθώς και τα σύνθετα αποθέματα Zn-Ni/ ZrO_2 και έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Από τα διαγράμματα Bode των δοκιμίων και τον προσδιορισμό της αντίστασης πόλωσης (R_p) σε κάθε περίπτωση διαπιστώθηκε ότι το δοκίμιο No 2 έχει υψηλότερη αντίσταση σε διάβρωση

συγκρινόμενο τόσο με τον εργαλειοχάλυβα όσο και με το δοκίμιο No 1, με R_p περίπου ίσο με 41000 ohms έναντι 1850 ohms του εργαλειοχάλυβα και 19700 ohms του δοκιμίου No 1. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στον τετραπλασιασμό του ποσοστού νικελίου στην επικάλυψη, τα οποία, ως μεταλλικό στοιχείο, χαρακτηρίζεται από υψηλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Τα δοκίμια 3 και 4 εμφάνισαν παραπλήσια συμπεριφορά σε αντοχή σε διάβρωση, πολύ μικρότερη αντίσταση πόλωσης και σε σχέση με τα δοκίμια No 1 και 2 αλλά και με τον εργαλειοχάλυβα. Το αποτέλεσμα αυτό προβληματίζει ως προς την αξιοπιστία του καθώς και τα δύο δοκίμια περιέχουν υψηλό ποσοστό νικελίου αλλά και συναποτιθέμενων μικροσωματιδίων ζirkονίας, που και αυτά είναι γνωστά για την αντιδιαβρωτική τους δράση.

Από τα διαγράμματα των καμπυλών Tafel, για κάθε δοκίμιο χωριστά, υπολογίστηκε το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} και η πυκνότητα ρεύματος i_{corr} , μεγέθη τα οποία προσδιορίζουν τη συμπεριφορά της επικάλυψης σε διαβρωτικές συνθήκες. Στον εργαλειοχάλυβα δεν κατέστη δυνατό να ληφθεί το σχετικό διάγραμμα. Το δοκίμιο No 1 χαρακτηρίζεται από E_{corr} περίπου ίση με - 970 mV και $i_{corr} = -0.012$ mA, ενώ το δοκίμιο No 2 από $E_{corr} = -1030$ mV και $i_{corr} = 1.52 \times 10^{-6}$ mA. Η μικρότερη πυκνότητα ρεύματος του δοκιμίου No 2 υποδηλώνει ότι η κινητική της διάβρωσης στο δοκίμιο αυτό είναι βραδύτερη με αποτέλεσμα να έχει καλύτερη συμπεριφορά σε διαβρωτικό περιβάλλον. Η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στην ύπαρξη μεγαλύτερης ποσότητας νικελίου στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το χαμηλότερο i_{corr} συμβαδίζει με το αποτέλεσμα που έδωσε η τιμή R_p στη μέθοδο της εμπέδησης. Διαπιστώνεται λοιπόν πως και η εφαρμογή των δύο μεθόδων οδηγεί στο ίδιο συμπέρασμα: το δοκίμιο No 2 έχει καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά από το No 1.

Από τις καμπύλες Tafel των δοκιμίων 3 και 4 προέκυψε ότι το δυναμικό διάβρωσης και η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης παίρνουν τις τιμές -1030 mV και 2.24×10^{-6} mA (δοκίμιο 3) και -950 mV και 8.45×10^{-7} mA (δοκίμιο 4). Παρατηρεί κανείς ότι τα δοκίμια 2 και 3 δίνουν παρόμοιες τιμές E_{corr} και i_{corr} , γεγονός το οποίο σημαίνει ότι η αντίστασή τους σε διάβρωση είναι παρόμοια, παρότι διαφέρουν ως προς τη σύσταση της επικάλυψης· στο δοκίμιο 3 έχουν συναποτεθεί μικροσωματίδια ζirkονίας, η οποία αναμένεται να βελτιώσει τη συμπεριφορά του δοκιμίου σε διάβρωση. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα αυτά δε συμφωνούν με εκείνα που προέκυψαν από τη σύγκριση των δοκιμίων No 2 και 3 από την εφαρμογή της μεθόδου εμπέδησης. Τέλος, το δοκίμιο No 4 εμφανίζει θετικότερο δυναμικό διάβρωσης και μικρότερη τιμή πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης από όλα τα δοκίμια που μελετήθηκαν και επομένως θεωρείται ότι έχει την καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στη συνέργεια αφενός της συναπόθεσης των μικροσωματιδίων ZrO_2 στη μήτρα Zn-Ni και αφετέρου στη μεταβολή των συνθηκών ηλεκτρόλυσης, δηλαδή το διπλασιασμό του χρόνου απόθεσης και τη μείωση του ρεύματος απόθεσης, σε σχέση αυτές που εφαρμόστηκαν για την παρασκευή του δοκιμίου No 3.

Προοπτικές έρευνας

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία παρουσιάζονται τα πρώτα αποτελέσματα της προσπάθειας ανάπτυξης κράματος Zn-Ni επί εργαλειαχάλυβα τύπου O-6 και στη συνέχεια της σύνθεσης μιας σύνθετης επικάλυψης μεταλλικής μήτρας (metal matrix composite coating, MMCC) με την τεχνική της ηλεκτροπόθεσης σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Σκοπός της έρευνας αυτής είναι η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και της αντοχής στη διάβρωση της επικάλυψης. Η προσπάθεια αυτή αποκάλυψε αρκετά πεδία προς περαιτέρω διερεύνηση, όπως:

- την επίδραση που ασκούν οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης, π.χ. ο λόγος ιόντων ψευδαργύρου/ιόντων νικελίου, η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, η παρουσία προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, το pH του λουτρού, η εφαρμογή ενός ρεύματος περιοδικά μεταβαλλόμενου με το χρόνο (π.χ. παλμικό ρεύμα, pulse current), κ.ά.,
- τον ακριβή χαρακτηρισμό του σχηματιζόμενου τύπου κράματος,
- τη συναπόθεση αδρανών σωματιδίων οξειδίων μετάλλων, π.χ. ζirkονία, τιτανία, αλούμινα, ανθρακοκυρίτιο, κ.ά. για την παρασκευή συνθέτων επικαλύψεων,
- τον προσδιορισμό της σκληρότητας των επικαλύψεων και
- την ενδελεχή μελέτη της αντοχής των επικαλύψεων σε διάβρωση και τριβή κ.ά.

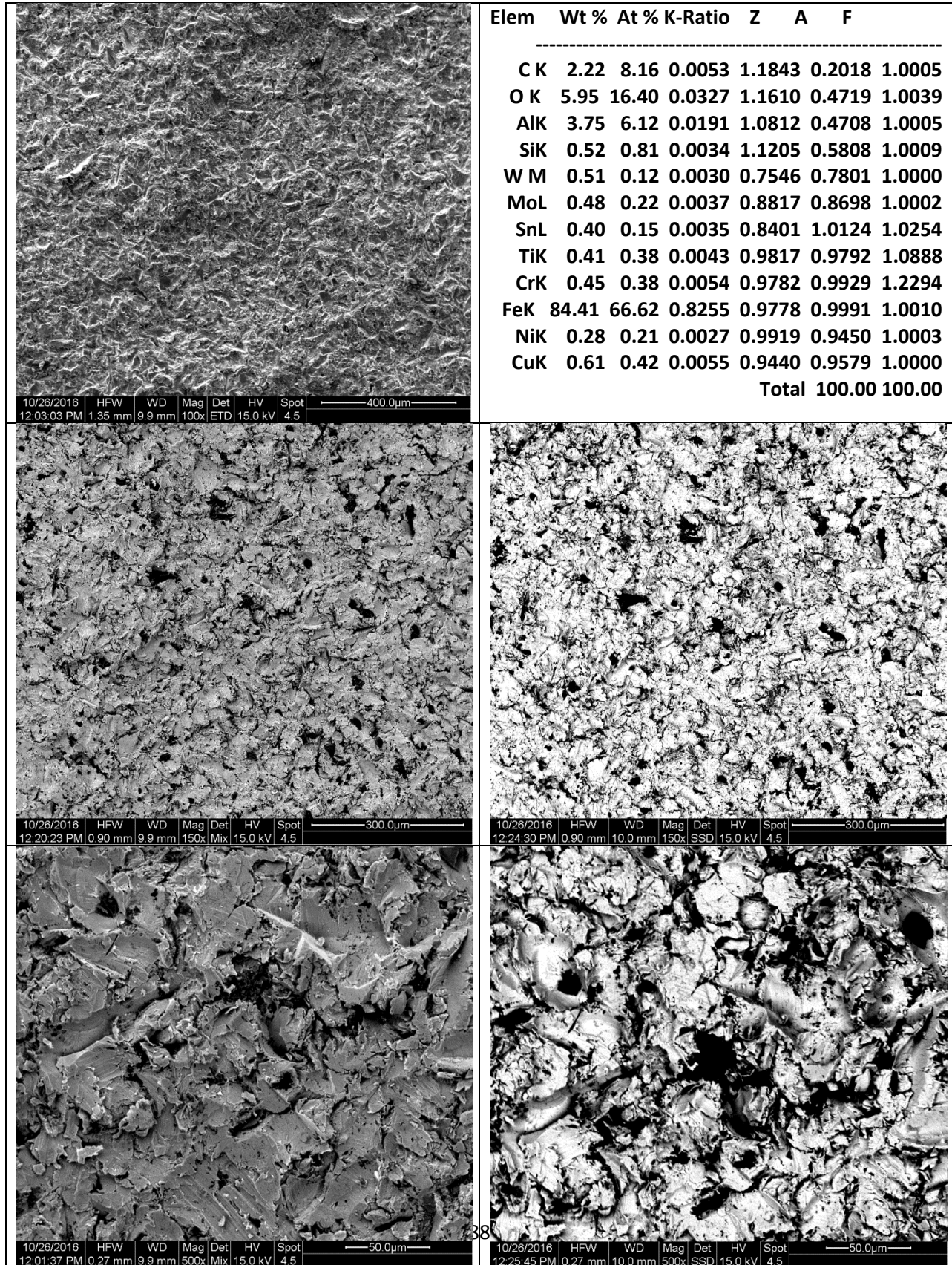
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Νικόλαος Σπυρέλλης, 'Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων', εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1997.
2. Αλέξανδρος Σώκος, 'Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Κασσίτερου για Ηλεκτρομηχανολογικές Εφαρμογές', Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ (2011).
3. Ουρανία Μουσλή, 'Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός συνθέτων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/μικρο-ZrO₂ και Ni/νανο-ZrO₂', Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ (2011).
4. Δημήτριος Βασιλακόπουλος, 'Μεταλλικές και σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις ψευδαργύρου από όξινα θειικά λουτρά», Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ (2016).
5. Nasser Kanani, 'Electroplating, Basic Principles, Processes and Practice', Elsevier 2004.
6. Abner Brenner, 'Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice', Vol. II, New York and London 1963.
7. Milan Paunovic-Mordechay Schlesinger, 'Modern Electroplating', Fifth Edition.
8. Ν. Κουλουμπή, 'Ηλεκτροχημεία', Αθήνα 2002, Εκδόσεις Συμεών.
9. Morton Schwartz, 'Deposition from Aqueous Solutions: An Overview'.
10. M.M. Dardavila, S. Hamilakis, Z. Loizos, C. Kollia, 'Ni-ZrO₂ composite electrodeposition in the presence of coumarin: textural modifications and properties' J Appl Electrochem (2015) 45:503–514.
11. J. O. M. Bockris, A.K.N. Reddy, 'Modern Electrochemistry', Vol. 2, Third Edition, Plenum Press, 1977.
12. V. Ravindran, V. S. Muralidharan, 'Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy', Journal of Scientific and Industrial Research (2003) 62(07):718-722.
13. S. Thimmaiah, 'Synthesis, Characterization and Phase Relations of Zinc-Rich Phases in the Binary Systems Platinum-Zinc and Nickel-Zinc', Department of Chemistry, Philipps University, Marburg (2005) (report).
14. J.W. Dini, 'Electrodeposition: The Materials Science of Coating and Substrates', Noyes Publications, U.S.A. (1993).
15. Olfa Hammami, Leila Dhouibi, Ezzedine Triki, 'Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behavior in chloride solution' Surface & Coatings Technology (2009) 203(19):2863–2870.
16. Nicholous Malatji, Patricia A.I. Popoola, 'Tribological and Corrosion Performance of Electrodeposited Nickel Composite Coatings' Chapter 10.
17. Olfa Hammami, Leila Dhouibi, Patrice Bercot, El Mustafa Rezrazi, Ezzeddine Triki, 'Study of Zn-Ni Alloy Coatings Modified by Nano-SiO₂ Particles Incorporation',

- International Journal of Corrosion, Hindawi Publishing Corporation, (2012) 2012, Article ID 301392, 8 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2012/301392>.
18. T.V. Byk, T.V. Gaevskaia, L.S. Tsybul'skaia, 'Effect of Electrodeposition Conditions on the Composition, Microstructure and Corrosion Resistance of Zn-Ni Coatings' Surface & Coatings Technology (2008) 202 (24):5817-5823.
 19. F.J. Fabri Miranda, O.E Barcia, S.L. Diaz, O.R Mattos, R. Wiart, 'Electrodeposition of Zn-Ni Alloys in Sulfate Electrolytes' Electrochimica Acta (1996) 41(7-8):1041-1049.
 20. Yathish Ullal, A. Chitharanjan Hedge, 'Corrosion Protection of electrodeposited multilayer nanocomposite Zn-Ni-SiO₂ coatings' Surface Engineering and Applied Electrochemistry (2013) 49(2):161-16.
 21. Mortaga M. Abou Krisha, 'Electrochemical studies of Zinc-Nickel codeposition in sulphate bath', Applied Surface Science (2005) 252(4): 1035-1048.
 22. A.C. Hegde, K. Venkatakrishna, N. Eliaz, 'Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Ni-Fe alloys' Surface and Coatings Technology (2010) 205(7):2031-2041.
 23. Soroor Ghaziof, Wei Gao, 'Mechanical and Chemical Properties of Zn-Ni-Al₂O₃ Nanocomposite Coatings' International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering (2015) 9(8).
 24. Schwartz M. M., 'Composite Materials Handbook', McGraw-Hill, 1984
 25. A. Kelly, C. Zweben, 'Metal Matrix Composites' Pergamon, Comprehensive Composite Materials, Vol. 3.
 26. J. Giridhar and W.J. van Ooij, 'Study of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings electrodeposited on steel strips I: Alloy electrodeposition and adhesion of coatings to natural rubber compounds' Surface and Coatings Technology (1992) 52(1):17-30.
 27. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, 'Φασματοσκοπικές Μέθοδοι', Εκδόσεις Συμμετρία.
 28. P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, 'Electron Microscopy and Analysis', 2nd ed., Taylor and Francis Inc., 1988.
 29. G. Hinds, J.G.N. Thomas, 'The Electrochemistry of Corrosion'.
 30. Θ. Σκουλικίδη, Π. Βασιλείου, 'Διάβρωση και Προστασία Υλικών', Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2000.
 31. N. Perez, 'Electrochemistry and Corrosion Science', Kluwer Academic Publishers
 32. N. Κουλουμπή, 'Διάβρωση και Προστασία', εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 1999.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι: Εργαλειοχάλυβας τύπου 0-6 (Δομή επιφάνειας, Χημική σύσταση)



**Πίνακας II: Ανηγγμένες εντάσεις των γραμμών περίθλασης του Zn
(πρότυπο JCPDS #4-0831) [4]**

<i>hk.l</i>	<i>d_{hk.l}</i> (Å)	<i>2θ</i> (°)	<i>I_{P(hk.l)}</i>	<i>hk.l</i>	<i>d_{hk.l}</i> (Å)	<i>2θ</i> (°)	<i>I_{P(hk.l)}</i>
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

Πίνακας III: Θεωρητικές εντάσεις των οκτώ πρώτων γραμμών σκόνης Ni

<i>hkl</i>	<i>d_{hkl}</i>	<i>θ_{hkl}</i>	<i>I_{hkl} / I_{0_{hkl}}</i>
111	2,0388	22,252	100
200	1,7617	25,922	42
220	1,2461	38,183	21
311	1,0625	46,47	20
222	1,0171	49,22	7
400	0,881	60,961	4
331	0,8084	72,327	14
420	0,788	77,816	15

Πίνακας IV: Πειραματικές εντάσεις των τριών πρώτων κορυφών περίθλασης ακτίνων-Χ της μικρο-ζιρκονίας [3]

<i>hkl</i>	μικρο-ZrO ₂	
	<i>d</i> _{hkl}	<i>θ</i> _{hkl}
[11 $\bar{1}$]	3,155	14,130
[111]	2,833	15,780
[002]	2,615	17,136