



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):  
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ  
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni/ΜΙΚΡΟ-ZrO<sub>2</sub> ΚΑΙ  
Ni/NANO-ZrO<sub>2</sub>**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΟΥΡΑΝΙΑ Π. ΜΟΥΣΛΗ**

Πτυχιούχος Μηχανικός Επιστήμης Υλικών Π. Ι.

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

**Κ. ΚΟΛΛΙΑ**

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):  
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ  
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni/ΜΙΚΡΟ-ZrO<sub>2</sub> ΚΑΙ  
Ni/NANO-ZrO<sub>2</sub>**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΟΥΡΑΝΙΑ Π. ΜΟΥΣΛΗ**

Πτυχιούχος Μηχανικός Επιστήμης Υλικών Π. Ι.

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Χ. ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ, *Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.*

Κ. ΚΟΛΛΙΑ, *Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.*

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, *Καθηγητής Ε.Μ.Π.*

**ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2010-2011.

Το θέμα της, «*Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>*» ανατέθηκε από την επιβλέπουσα και μέλος της εξεταστικής επιτροπής Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., κυρία Κωνσταντίνα Κόλλια, την οποία και θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για τη συνεχή καθοδήγησή της κατά την εκπόνηση της εργασίας και την πολύτιμη συνεισφορά της κατά τη συγγραφή της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- Τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, κύριο Δ. Μανωλάκο, Καθηγητή Ε.Μ.Π., και κύριο Χ. Αργυρούση, Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π., για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην Εξεταστική Επιτροπή της εργασίας αυτής, καθώς και για τις παρατηρήσεις τους στο τελικό κείμενο.
- την Υποψήφια Διδάκτορα του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας κυρία Μυρτώ Μαρία Δαρδαβίλα, για το κλίμα συνεργασίας, τις συμβουλές και την πολύτιμη βοήθειά της κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας,
- το προσωπικό του Οριζόντιου Εργαστηρίου για τη συνεισφορά του στο χαρακτηρισμό της μορφολογίας των εξεταζόμενων επιφανειών, μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και της τεχνικής EDAX.
- και τέλος, τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας, για τη συμπαράστασή τους καθώς και για το ευχάριστο κλίμα στο εργαστήριο.

Αθήνα, Ιούλιος 2011

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	i
ABSTRACT	iv
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
A.1. ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ-ΝΙΚΕΛΙΟ	2
A.1. ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	3
A.1.1. Εισαγωγή	3
A.1.2. Ορισμός	3
A.1.3. Δομή και Ιδιότητες Μεταλλικών Υλικών	3
<i>A.1.3.1. Κρυσταλλική δομή των μεταλλικών υλικών</i>	3
<i>A.1.3.2. Μεταλλικός χαρακτήρας και ιδιότητες των μεταλλικών υλικών</i>	9
A.1.4. Μέθοδοι σκλήρυνσης μεταλλικών υλικών	11
A.1.5. Το Νικέλιο	12
<i>A.1.5.1. Ιστορική αναδρομή</i>	12
<i>A.1.5.2. Δομή και Ιδιότητες</i>	12
<i>A.1.5.3. Προέλευση</i>	13
<i>A.1.5.4. Εφαρμογές</i>	14
<i>A.1.5.5. Ενώσεις νικελίου</i>	16
<i>A.1.5.5.1. Θεικό άλας νικελίου (II)</i>	16
<i>A.1.5.5.2. Χλωριούχο νικέλιο (II)</i>	17
A.1.6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	18
A.2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ-ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ	19
A.2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	20
A.2.1. Ορισμός	20
A.2.2. Δομή και Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών	20
A.2.3. Ταξινόμηση Κεραμικών Υλικών	22
<i>A.2.3.1. Οξείδιο του ζirkονίου ή ζirkονία (ZrO<sub>2</sub>)</i>	25
<i>A.2.3.1.1. Μονοκλινής ζirkονία (Baddeleyite)</i>	27

<i>A.2.3.1.1.1. Νάνο-ζιρκονία (Baddeleyite)</i>	28
A.2.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	29
A.3. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	30
A.3. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	31
A.3.1. Ορισμός	31
A.3.2. Δομή και Ιδιότητες Σύνθετων Υλικών	31
A.3.3. Ταξινόμηση Σύνθετων Υλικών	32
<i>A.3.3.1 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (MMCs)</i>	34
A.3.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	36
A.4. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	37
A.4. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	38
A.4.1. Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής	38
A.4.2. Ηλεκτροχημικό Κελί ή Στοιχείο	38
A.4.3. Ορισμός Ηλεκτρόλυσης	39
A.4.4. Μηχανισμός Ηλεκτρόλυσης	39
A.4.5. Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα	40
A.4.6. Δυναμικό Ηλεκτροδίου – Ηλεκτρόδιο Αναφοράς	42
A.4.7. Αντιστρεπτότητα Ηλεκτροχημικών Στοιχείων	43
A.4.8. Νόμοι της Ηλεκτρόλυσης	43
A.4.9. Ηλεκτροδιακές Διεργασίες (Φαρανταϊκό–Χωρητικό Ρεύμα)	44
A.4.10. Υπέρταση	44
A.4.11. Ωμική Πτώση Τάσης	45
A.4.12. Πόλωση Ηλεκτροδίων	47
A.4.13. Τρόποι Μεταφοράς Μάζας-Διάχυση	48
A.4.14. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	49
A.5. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	50
A.5. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	51
A.5.1. Ηλεκτρολυτική απόθεση	51
<i>A.5.1.1. Εισαγωγή</i>	51
<i>A.5.1.2. Επιμεταλλώσεις</i>	51

<i>A.5.1.3. Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μετάλλων</i>	52
<i>A.5.1.4. Φαινόμενα και μηχανισμοί κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων</i>	52
<i>A.5.1.5. Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων</i>	56
<i>A.5.1.6. Μορφές πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας</i>	57
<i>A.5.1.7. Συνθήκες παλμικού ρεύματος και ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων</i>	60
<i>A.5.1.8. Περιορισμοί στην επιλογή συνθηκών παλμικού ρεύματος</i>	61
<b>A.5.2. Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου</b>	63
<i>A.5.2.1. Εισαγωγή</i>	63
<i>A.5.2.2. Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με τη χρήση παλμικού ρεύματος</i>	64
<b>A.5.3. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις</b>	67
<i>A.5.3.1. Ιστορική αναδρομή</i>	67
<i>A.5.3.2. Μηχανισμός ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης αδρανών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα</i>	69
<i>A.5.3.3. Πλεονεκτήματα ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης</i>	69
<i>A.5.3.4. Επίδραση των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην παρασκευή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων</i>	70
<i>A.5.3.4.1. Επίδραση της σύστασης του ηλεκτρολυτικού λουτρού</i>	71
<i>A.5.3.4.2. Επίδραση των συνθηκών ηλεκτρόλυσης</i>	71
<i>A.5.3.4.3. Επίδραση των χαρακτηριστικών του μέσου ενίσχυσης στην παρασκευή και τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων</i>	73
<i>A.5.3.4.4. Επίδραση έκλυσης υδρογόνου</i>	76
<b>A.5.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	78
<b>B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	82
<b>B.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ</b>	83
<b>B.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ</b>	84
<b>B.1.1. Εισαγωγή</b>	84
<b>B.1.2. Πειραματική διάταξη</b>	84
<b>B.1.3. Προκατεργασία δοκιμίων</b>	87
<b>B.1.4. Συνθήκες πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας</b>	89
<b>B.1.5. Επίδραση των χαρακτηριστικών των σωματιδίων στο ποσοστό</b>	91

ενσωμάτωσής τους στη μεταλλική μήτρα	
<i>B.1.5.1. Χαρακτηριστικά της σκόνης ZrO<sub>2</sub></i>	92
B.1.6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	95
<b>B.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ</b>	96
B.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ	97
B.2.1. Εισαγωγή	97
B.2.2. Μέθοδοι προσδιορισμού της δομής των σύνθετων αποθεμάτων	97
<i>B.2.2.1. Μέθοδος περίθλασης ακτίνων-Χ-προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής</i>	97
<i>B.2.2.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) - Προσδιορισμός μικροδομής</i>	108
B.2.3. Μέθοδοι προσδιορισμού της χημικής σύστασης των σύνθετων αποθεμάτων	112
<i>B.2.3.1. Φασματομετρία διασποράς ενέργειας ή μικροανάλυση ακτίνων-Χ με τη μέθοδο της διασποράς ενέργειας (EDS ή EDAX)</i>	112
<i>B.2.3.2. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF)</i>	113
B.2.3. Μέθοδοι προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων	118
<i>B.2.3.1. Μικροσκληρότητα αποθεμάτων</i>	118
<i>B.2.3.2. Τραχύτητα αποθεμάτων νικελίου</i>	121
B.2.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	123
<b>B.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	
<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b>	125
B.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b>	126
B.3.1. Εισαγωγή	126
B.3.2. Προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των αποθεμάτων	126
<i>B.3.2.1. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ</i>	126
<i>B.3.2.2. Εκλεκτικοί προσανατολισμοί (textures) των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub></i>	129
B.3.3. Μορφολογία επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων	131

<i>B.3.3.1. Μακροσκοπική παρατήρηση</i>	131
<i>B.3.3.1. Μικροσκοπική παρατήρηση</i>	133
B.3.4. Εκτίμηση του ποσοστού των συναποτιθέμενων σωματιδίων ZrO <sub>2</sub>	139
B.3.5. Προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων των αποθεμάτων	141
<i>B.3.5.1. Μικροσκληρότητα Vickers</i>	141
B.3.6. Τραχύτητα σύνθετων αποθεμάτων	148
Γ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	152
Γ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	153
Γ.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	153
Γ.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ	153
Γ.3. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ	154
Γ.4. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΤΩΝ ΣΥΝΑΠΟΤΙΘΕΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ZrO <sub>2</sub>	155
Γ.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ	155
Γ.6. ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ	157
Γ.7. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	157
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	159
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	171



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση αποτελεί αντικείμενο έρευνας και παράλληλα εφαρμόζεται στη βιομηχανία από τη δεκαετία του '70. Ως ηλεκτρολυτική συναπόθεση ορίζεται η διαδικασία ενσωμάτωσης αδρανών σωματιδίων, μέσης διαμέτρου της τάξεως του μικρομέτρου ( $\mu\text{m}$ ) ή και ακόμη μικρότερων, σε μεταλλική μήτρα. Τα σωματίδια βρίσκονται ομοιογενώς διεσπαρμένα στο λουτρό της επιμετάλλωσης κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση έχει αποκτήσει σημαντικό ενδιαφέρον, καθώς παρουσιάζεται ως εναλλακτική μέθοδος για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites, MMCs).

Τα MMCs αποτελούν μία κατηγορία σύνθετων υλικών, στην οποία εντάσσονται και οι σύνθετες μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις. Αυτές, βρίσκουν διαρκώς εφαρμογή στη βιομηχανία (στην αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροναυπηγική, τη ναυπηγική και τη βιομηχανία παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων), καθώς έχουν τη δυνατότητα να συνδυάζουν τις ιδιότητες των συστατικών από τα οποία αποτελούνται, με σκοπό τη σύνθεση ενός τεχνολογικά προηγμένου υλικού, ικανού να πληροί τα απαραίτητα, για κάθε εφαρμογή, λειτουργικά χαρακτηριστικά.

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση ενός ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα πραγματοποιείται για να βελτιώσει κατά κύριο λόγο τις μηχανικές της ιδιότητες με ακριβή και ελεγχόμενο τρόπο. Οι ιδιότητες των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων εξαρτώνται από:

- Την σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού (π.χ. συγκεντρώσεις συστατικών, παρουσία ή απουσία προσθέτων)
- Τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης (π.χ. pH λουτρού, θερμοκρασία λουτρού, τύπος επιβαλλόμενου ρεύματος, κ.ά.). Ειδικότερα, με τη χρήση παλμικών ρευμάτων (P.C.), έναντι του συνήθως χρησιμοποιούμενου συνεχούς (D.C.), είναι δυνατή η παρασκευή ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων με ελεγχόμενες ιδιότητες καθώς και η εφαρμογή υψηλότερων τιμών πυκνότητας ρεύματος.
- Την αλληλεπίδραση του μέσου ενίσχυσης με τη μεταλλική μήτρα και κυρίως από τα χαρακτηριστικά των αδρανών σωματιδίων (τύπος, μέση διάμετρος, συγκέντρωση κ.ά.). Έχει αποδειχθεί ότι η ομοιογενής διασπορά αδρανών νάνο-σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα οδηγεί σε σημαντικά μικροκρυσταλλικά αποθέματα, κυρίως εάν αυτά είναι μονοδιάσπαρτα. Κατά συνέπεια, η ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι

ιδιαίτερα κρίσιμη για την παρασκευή ηλεκτρολυτικών νανοσύνθετων επικαλύψεων με βελτιωμένες ιδιότητες, γεγονός που επιτυγχάνεται και με εφαρμογή συνθηκών ισχυρής ανάδευσης του λουτρού.

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> πάνω σε ορειχάλκινα υποστρώματα, με εφαρμογή τόσο συνεχούς (Direct Current, D.C.) όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (Pulse Current, P.C.) υπό ισχυρή ανάδευση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, απουσία οργανικών προσθέτων. Αφότου μελετήθηκαν οι ιδιότητές τους, οι σύνθετες επικαλύψεις υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, σε επιλεγμένη θερμοκρασία (350 °C), για 4 ώρες, προκειμένου να διερευνηθεί η συμπεριφορά τους σε αυτή.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος (συχνότητα παλμού και duty cycle), σε συνδυασμό με τη χρήση διαφορετικής κοκκομετρίας σωματιδίων οξειδίου του ζirkονίου (ZrO<sub>2</sub>), στην κρυσταλλική ανάπτυξη, τη μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>.

Τόσο πριν, όσο και μετά τη θερμική κατεργασία, ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> επιτεύχθηκε με χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων μελετήθηκε μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Το ποσοστό ενσωμάτωσης και η κατανομή των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου εκτιμήθηκαν με τις τεχνικές της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDAX) και της ανάλυσης φθορισμού ακτίνων-X (XRF). Τέλος, μετρήθηκε η μικροσκληρότητα κατά Vickers των αποθεμάτων και η τραχύτητα της επιφάνειάς τους. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν μικροσκληρόμετρο, προσαρτημένο σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και ψηφιακό τραχύμετρο, αντίστοιχα.

Διαπιστώθηκε ότι :

- Η συναπόθεση τόσο σωματιδίων μίκρο-ZrO<sub>2</sub> όσο και νάνο-ZrO<sub>2</sub> σε μήτρα νικελίου είναι επιτυχής.
- Τα σωματίδια ZrO<sub>2</sub> συναποτίθενται επιλεκτικά στα όρια των κρυσταλλιτών του νικελίου, σε ποσοστά που ποικίλουν, ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, επιβάλλοντας την επικράτηση υψηλά παρεμποδιζόμενων προσανατολισμών και η προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών νικελίου ακολουθεί το μετασχηματισμό: [100] → [100]+[111] → [111]. Η θερμική κατεργασία δεν επέφερε καμία

μεταβολή στην κρυσταλλογραφική κατεύθυνση προς την οποία αναπτύσσεται το μέταλλο. Αυτό όμως που παρατηρήθηκε, στα περισσότερα αποθέματα, ήταν η αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών νικελίου (μεγαλοκρυσταλλική ανάπτυξη) και η αύξηση του πορώδους των παραγόμενων επιφανειών. Σε όλες τις περιπτώσεις, υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης και καλύτερη διασπορά των σωματιδίων  $ZrO_2$  επιτεύχθηκαν με χρήση παλμικού ρεύματος, σε επιλεγμένες τιμές παραμέτρων του.

- Όλα τα παραπάνω επιδρούν άμεσα στις ιδιότητες των επικαλύψεων. Η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων εξαρτάται από τη μικροκρυσταλλικότητα και τον επικρατούντα προσανατολισμό καθώς και από το ποσοστό συναπόθεσης και την ομοιομορφία διασποράς των σωματιδίων  $ZrO_2$  στη μεταλλική μήτρα. Σε συνθήκες παλμικού ρεύματος, προέκυψαν σύνθετες επικαλύψεις με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες λόγω της ομοιόμορφης διασποράς των σωματιδίων  $ZrO_2$  στη μεταλλική μήτρα και του ιδιαίτερα υψηλού ποσοστού συναπόθεσής τους σε αυτή. Στις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, όπως αυτές περιγράφονται ανωτέρω, η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων Ni/νάνο- $ZrO_2$  αυξάνεται με την αύξηση της συχνότητας παλμού και είναι παρεμφερής με αυτή των αποθεμάτων Ni/μίκρο- $ZrO_2$ , έχοντας συναποτεθεί το ήμισυ μόνον ποσοστό σωματιδίων νάνο- $ZrO_2$ . Οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/νάνο- $ZrO_2$  είναι πιο λείες και στιλπνές από τις Ni/μίκρο- $ZrO_2$  καθώς και ιδιαίτερα μικροκρυσταλλικές, όπως επαληθεύεται από τις τιμές της τραχύτητάς τους. Τέλος, οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων δε φαίνεται να επηρεάζονται αξιοσημείωτα από τη θερμική κατεργασία τους.

## ABSTRACT

The electrolytic co-deposition of inert particles with metals has been the subject of investigation for some decades and industrial applications since 1970. Strictly speaking, composite electrodeposition consists of plating solutions in which micron- or submicron-sized particles are suspended. Variable amounts of these particles become embedded in the electrochemically produced solid phase, to which they impart special properties, as wear- and corrosion-resistance.

Composite electrodeposition technology has drawn interest as an alternative method for the fabrication of metal matrix composite coating materials. The main parameters that affect the structural and mechanical properties of Metal Matrix Composites (MMCs) are:

- The composition of the electroplating bath (concentrations of the components, presence/absence of additives, etc)
- The electroplating conditions (*i.e.* electrolysis parameters, type of current applied, etc).
- The application of a current periodically varied by time during electrodeposition, *e.g.* pulse current (P.C.), instead of the commonly used direct current (D.C.), has been proved to lead to the preparation of surfaces with well-defined properties. The pulse electrodeposition offers more process controllable parameters, which can be adjusted independently and can withstand much higher instantaneous current densities.
- The characteristics of the particles (type, mean diameter, concentration etc.). The homogenous dispersion of inert nano-particles in the electroplating bath has been proved that leads to microcrystalline composite coatings in case the particles are monodispersed.

The dispersion of the particles in the plating bath is one of the key steps toward achieving better mechanical properties for electrodeposited nanocomposite coatings. Strong agitation conditions were used in order to disperse these particles in the electrolyte.

In the frame of this research, the preparation conditions and the properties of Ni/micro-ZrO<sub>2</sub> and Ni/nano-ZrO<sub>2</sub>, obtained by direct current and pulse current techniques on brass electrodes, were studied. The composite coatings were produced from an additive free Watts type bath, under strong agitation conditions.

The synergetic action of the pulse parameters (pulse frequency and duty cycle) modification, the incorporation of the ZrO<sub>2</sub> particles into the nickel matrix and the applied

hydrodynamic conditions on the crystalline development, the morphological characteristics, the micro-hardness and the roughness of the composite coatings, were investigated.

Afterwards, the Ni/micro-ZrO<sub>2</sub> and Ni/nano-ZrO<sub>2</sub> coatings, were subjected under thermal treatment in argon atmosphere (0.2 bar Ar), at 350 °C, for 4 hrs and their properties were studied again, in order to investigate their thermal stability in this particular temperature.

The crystallographic orientation of the deposits and the quality of their texture, expressed as reduced intensities ( $R_{hkl}$ ), were determined by X-Ray Diffraction (XRD) method, while their surface morphology and structure were studied by the Scanning Electron Microscopy (SEM) technique. The ZrO<sub>2</sub> particles incorporation into the nickel matrix was estimated by means of EDAX microanalysis and X-Ray Fluorescence (XRF) analysis. At last, the micro-hardness and the roughness of the deposits were determined by the Vickers method and that of the  $R_a$  values, respectively.

It was found out that:

- The codeposition of both the micro-ZrO<sub>2</sub> and nano-ZrO<sub>2</sub> particles into the metal matrix is attained.
- The variation of the pulse current parameters together with the selective codeposition of the particles on the crystal boundaries influences the texture of the deposits, modifying the particles incorporation percentage and their distribution in the matrix. To be accurate, the incorporation of ZrO<sub>2</sub> particles into the nickel matrix modifies the textural characteristics of the metal crystallites and imposes the transition from the free type of crystal growth [100] to the most inhibited mode [111], according to the scheme: [100] → [100]+[111] → [111]. The texture of the deposits did not change because of the thermal treatment, but for the most of the deposits it was observed an increase to the grains' size and consequently to the porosity of their surfaces. Generally, it was observed that higher incorporation percentages as well as better distribution of ZrO<sub>2</sub> particles were achieved under P.C. regime.
- All mentioned above influence the properties of the composite electrocoatings. Vickers microhardness is associated with the grains' size and the texture of the deposits, as well as with the percentage and the distribution of the codeposited ZrO<sub>2</sub> particles into the metal matrix. It was observed an increase in Vickers microhardness values of the P.C. Ni/nano-ZrO<sub>2</sub> electrodeposits with the increase of the pulse frequency. Furthermore, similar Vickers microhardness values were measured for both kinds of surfaces produced under P.C regime, besides the fact that the amount of the codeposited nano-ZrO<sub>2</sub> particles was nearly the half of the micro-ZrO<sub>2</sub> particles one. On the other hand, the relatively low roughness of the Ni/nano-ZrO<sub>2</sub> composite electrocoatings seems to be correlated with their microcrystalline

structure. Finally, the thermal treatment does not affect significantly the mechanical properties of the composite coatings whose surfaces remain smooth.

# **ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.1.**  
**ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ – ΝΙΚΕΛΙΟ**



## **A.1. ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ**

### **A.1.1. Εισαγωγή**

Ο Ρωμαίος ιστορικός Πλίνιος ο Πρεσβύτερος (1ος αι. μ.Χ.), στο έργο του “*Historia Naturalis Liber*”, αναφέρει ότι η λέξη «μέταλλο» αποτελεί παραφθορά των δύο ελληνικών λέξεων «μετ’ άλλου». Αιτία αυτής της παραφθοράς είναι το γεγονός ότι στην αρχαία Ελλάδα, η ύπαρξη κοιτασμάτων χρυσού ή αργύρου σε μία περιοχή πιθανολογούσε την ύπαρξη και άλλων ομοειδών, «μετ’ άλλων» υπαρχόντων, συνήθως, κοιτασμάτων σε γειτονικές περιοχές. Τα «μετ’ άλλα» υπάρχοντα στοιχεία, με ομοειδείς ως προς το χρυσό ή τον άργυρο ιδιότητες, ονομάστηκαν καταχρηστικά μέταλλα [1].

### **A.1.2. Ορισμός**

Τα μεταλλικά υλικά είναι ανόργανες ουσίες αποτελούμενες από ένα ή περισσότερα μεταλλικά στοιχεία, που είναι δυνατόν να περιέχουν και προσμίξεις αμετάλλων. Τα μεταλλικά υλικά, δηλαδή, αφορούν στα καθαρά μέταλλα και στα κράματά τους. Μερικά από τα μεταλλικά στοιχεία τα οποία συναντάμε συχνότερα στις εφαρμογές είναι ο σίδηρος (Fe), ο χαλκός (Cu), το αλουμίνιο (Al), το νικέλιο (Ni) και το τιτάνιο (Ti). Τα συνηθέστερα μη μεταλλικά στοιχεία πρόσμιξης είναι τα C, N, O και S [2].

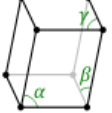
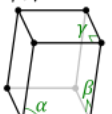
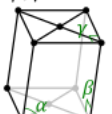
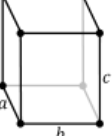
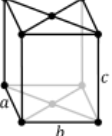
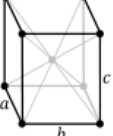
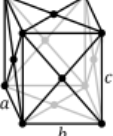
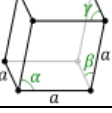
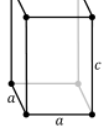
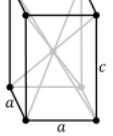
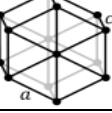
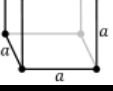
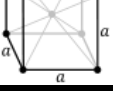
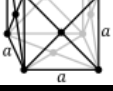
### **A.1.3. Δομή και Ιδιότητες Μεταλλικών Υλικών**

#### *A.1.3.1. Κρυσταλλική δομή των μεταλλικών υλικών*

Τα μεταλλικά υλικά είναι κρυσταλλικά στερεά, έχουν δηλαδή κρυσταλλική δομή, διότι η σύνταξη των ατόμων που τα αποτελούν παρουσιάζει περιοδικότητα και στις τρεις διευθύνσεις του χώρου. Η διάταξη των ατόμων σε μία κρυσταλλική δομή περιγράφεται με τη βοήθεια του κρυσταλλικού πλέγματος. Ως πλέγμα ορίζεται ένα σύνολο απείρων σημείων στο χώρο, διατεταγμένων κατά τρόπο ώστε, για τυχόν σημείο του πλέγματος, τα γειτονικά του σημεία να έχουν την ίδια διάταξη κατά μήκος τυχαίας διεύθυνσης. Δομικό στοιχείο του κρυσταλλικού πλέγματος αποτελεί η μοναδιαία κυψελίδα. Η γεωμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας ορίζεται πλήρως από έξι παραμέτρους που ονομάζονται παράμετροι πλέγματος της κρυσταλλικής δομής: τα τρία μήκη των ακμών τις,  $a$ ,  $b$  και  $c$ , και τις τρεις γωνίες τις,  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\gamma$ , μεταξύ των αξόνων, από τους οποίους ορίζεται [3,1].

Το τμήμα της στερεάς ύλης που σε όλη του την έκταση έχει την ίδια, συνεχή κρυσταλλική δομή ονομάζεται κρύσταλλος ή κρυσταλλίτης ή κόκκος. Τα κρυσταλλικά

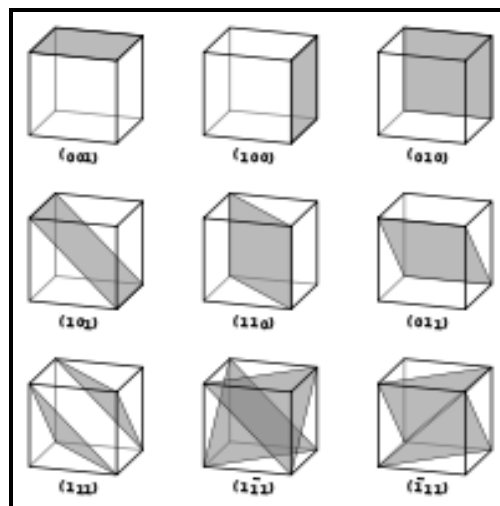
στερεά ταξινομούνται σε δεκατέσσερα πλέγματα Bravais (Σχήμα A.1.1) τα οποία κατατάσσονται σε επτά κρυσταλλικά συστήματα. Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα, από το λιγότερο στο περισσότερο συμμετρικό, είναι: τρικλινές, μονοκλινές, ορθορομβικό, ρομβοεδρικό, τετραγωνικό, εξαγωνικό, και κυβικό.

Τα 7 κρυσταλλικά συστήματα	Τα 14 πλέγματα Bravais			
	Απλό	Βάση-κεντρωμένο	Χώρο-κεντρωμένο	Έδρο-κεντρομένο
1. Τρικλινές	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
2. Μονοκλινές	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		
3. Ορθορομβικό	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
4. Ρομβοεδρικό	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 			
5. Τετραγωνικό	$a \neq c$ 		$a \neq c$ 	
6. Εξαγωνικό				
7. Κυβικό				

Σχήμα A.1.1: Μοναδιαίες κυψελίδες των 14 πλεγμάτων Bravais [4].

Οι κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (οι ευθείες που ενώνουν δύο άτομα ή κόμβους του πλέγματος και στην προέκτασή τους συναντούν μία απείρια ατόμων) και τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (τα επίπεδα που ορίζονται από τρία άτομα και διέρχονται από άπειρο αριθμό ατόμων) των κρυσταλλικών πλεγμάτων προσδιορίζονται με τους δείκτες

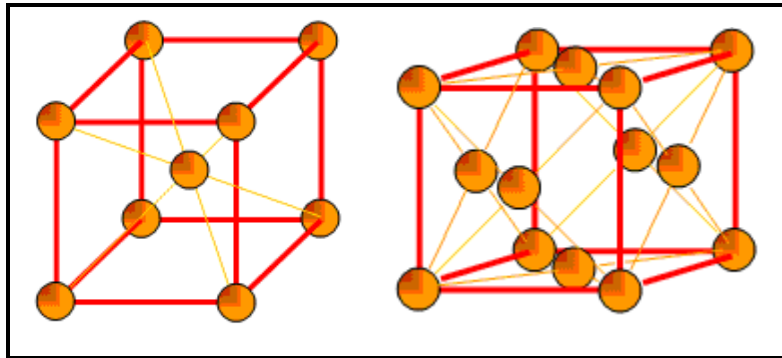
Miller. Οι δείκτες Miller ( $hkl$ ) αποτελούν διεθνείς συμβολισμούς και είναι ακέραιοι αριθμοί. Οι δείκτες αυτοί για κάποιο επίπεδο είναι οι αντίστροφοι αριθμοί των αποτεμνουσών του επιπέδου αυτού με τους τρεις άξονες, οι οποίοι, συγχρόνως, έχουν μειωθεί στους ελάχιστους ακέραιους, μετά από διαίρεση με το μέγιστο κοινό διαιρέτη τους [2]. Οι δείκτες Miller γράφονται μέσα σε αγκύλες,  $[ ]$ , όταν συμβολίζουν προσανατολισμούς κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων και εντός  $\langle \rangle$ , όταν συμβολίζουν οικογένειες κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων ή σε παρενθέσεις,  $( )$ , όταν συμβολίζουν προσανατολισμούς κρυσταλλογραφικών επιπέδων και σε άγκυστρα,  $\{ \}$ , όταν συμβολίζουν οικογένειες κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Όλα τα παράλληλα και ισαπέχοντα κρυσταλλογραφικά επίπεδα έχουν τους ίδιους δείκτες Miller. Στο κυβικό σύστημα και μόνο σε αυτό, οι δείκτες Miller μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης κάθετης σε ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο είναι οι ίδιοι με τους δείκτες Miller του επιπέδου αυτού (λ.χ. η διεύθυνση  $(100)$  είναι κάθετη στο επίπεδο  $[100]$ ) [1]. Οι δείκτες Miller των κρυσταλλογραφικών επιπέδων μίας κυβικής κυψελίδας παρουσιάζονται στο Σχήμα A.1.2.



**Σχήμα A.1.2:** Ταυτοποίηση κρυσταλλογραφικών επιπέδων σε κυβικούς κρυστάλλους με τη βοήθεια των δεικτών Miller [5].

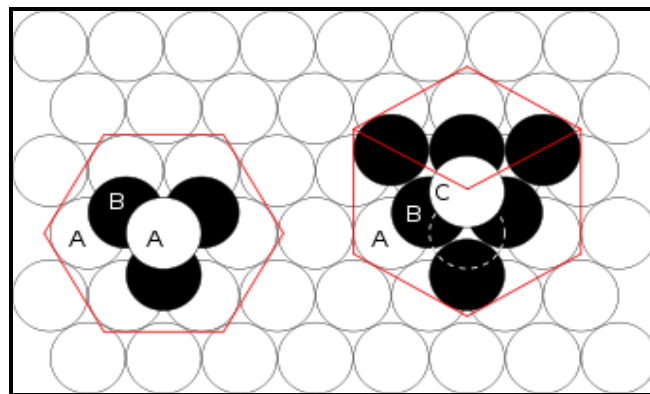
Σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, κάθε άτομο έρχεται σε επαφή με συγκεκριμένο αριθμό ατόμων, ο οποίος ονομάζεται αριθμός συνδιάταξης και διαφέρει από πλέγμα σε πλέγμα, ανάλογα με τον τρόπο διάταξης (Coordination Number, CN) των ατόμων. Ο αριθμός των ατόμων σε κάθε κυψελίδα συμβολίζεται με  $\tau$  και η ελάχιστη απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο γειτονικών ατόμων με  $\delta$ . Ο λόγος του όγκου των  $\tau$  ατόμων προς τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας αντιστοιχεί στον παράγοντα ατομικής πλήρωσης (Atomic Packing Factor, APF). Τα άτομα των μετάλλων συντάσσονται σε πυκνές δομές, δηλαδή σε έναν από τους παρακάτω τύπους κρυσταλλικής δομής:

- Κυβικό Χωροκεντρωμένο σύστημα (Body-Centered Cubic, BCC),  $CN = 8$ ,  $\tau = 2$ ,  $APF = 0,68$  (Σχήμα A.1.3α)
- Κυβικό Εδροκεντρωμένο σύστημα (Face-Centered Cubic, FCC),  $CN = 12$ ,  $\tau = 4$ ,  $APF = 0,74$  (Σχήμα A.1.3β)



Σχήμα A.1.3: (α) Κυβικό Χωροκεντρωμένο σύστημα και (β) Κυβικό Εδροκεντρωμένο σύστημα

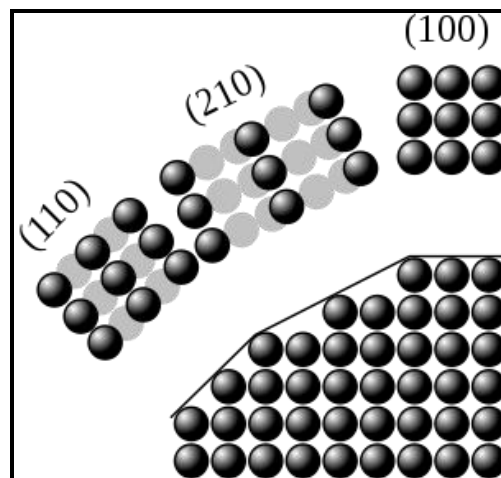
- Μεγίστης πυκνότητας Εξαγωνικό σύστημα (Hexagonal Close-Packed, HCP),  $\tau = 4$ ,  $CN = 12$ ,  $APF = 0,74$  [1, 2, 3]. Ο τρόπος με τον οποίο διατάσσονται τα άτομα στο κυβικό και στο εξαγωνικό πλέγμα παρουσιάζεται στο Σχήμα A.1.4.



Σχήμα A.1.4: (α) πλέγμα HCP (διαδοχή επιπέδων ...ABABABAB...), (β) πλέγμα FCC ή CCP (διαδοχή επιπέδων ...ABCABCABC...) [6]

Η περιοδική κρυσταλλική διάταξη των ατόμων στην κρυσταλλική δομή ενός μετάλλου διακόπτεται από διάφορες ατέλειες, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της δομής και της συμπεριφοράς του. Οι σπές και τα άτομα παρεμβολής είναι σημειακές ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος. Σε κάθε θερμοκρασία υπάρχει πεπερασμένη συγκέντρωση ατελειών σε θερμοδυναμική ισορροπία στον κρύσταλλο. Η

συγκέντρωση των σημειακών ατελειών αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι σημειακές ατέλειες και κυρίως οι οπές παίζουν σημαντικό ρόλο στη διάχυση των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου. Εκτός από τις σημειακές, υπάρχουν και οι γραμμικές ατέλειες της κρυσταλλικής δομής, όπως οι γραμμοαταξίες ακμής και έλικας. Στην ύπαρξη αυτών των ατελειών οφείλεται η απόκλιση της πραγματικής αντοχής ενός κρυστάλλου από τη θεωρητική του αντοχή. Η ολίσθηση των γραμμοαταξιών αυτών προκαλεί την πλαστική παραμόρφωση του κρυστάλλου, οπότε η ισχυροποίηση των μετάλλων στηρίζεται και σε μηχανισμούς παρεμπόδισης της ολίσθησης των αταξιών. Πολλά φαινόμενα και μεταλλουργικές διεργασίες, ωστόσο, επηρεάζονται από τη δομή των διεπιφανειών. Οι διεπιφάνειες θεωρούνται ως επιφανειακές ατέλειες και περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, τις ελεύθερες επιφάνειες του μετάλλου, τα όρια των κόκκων (Σχήμα Α.1.5) και τα διαφασικά όρια. Ανάλογα με τη σχετική ταύτιση των πλεγμάτων δύο φάσεων στο σύνορο, τα διαφασικά όρια διακρίνονται σε όρια συνοχής, ημισυνοχής και μη συνοχής. Οι διεπιφάνειες παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο στους μετασχηματισμούς των φάσεων, όσο και στη διαμόρφωση της μηχανικής συμπεριφοράς των μεταλλικών κραμάτων.



Σχήμα Α.1.5: Κόκκοι διαφορετικών κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών [7].

Άλλες ατέλειες δύο διαστάσεων είναι τα σφάλματα επιστοιβάξης, δηλαδή ατέλειες που παρεμβαίνουν στην προβλεπόμενη από την κρυσταλλική δομή διαδοχή των επιπέδων κατά μήκος μίας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης και τα επίπεδα διδυμίας, δηλαδή επίπεδα ως προς τα οποία ένα μετατοπισμένο, ως προς τον υπόλοιπο κρύσταλλο, μέρος ενός κρυστάλλου να αποτελεί κατοπτρικό είδωλο του υπόλοιπου κρυστάλλου. Διδυμίες σχηματίζονται κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου από την υγρή φάση ή κατά την ανακρυστάλλωση ενός στερεού, κατά τη θερμική κατεργασία της ανόπτησης και κατά την πλαστική παραμόρφωση

του υλικού. Τέλος, σε έναν κρύσταλλο είναι δυνατόν να υπάρχουν και ατέλειες τριών διαστάσεων στις οποίες μέρος όγκου του μητρικού κρυστάλλου αντικαθίσταται από όγκο διαφορετικής ένωσης ή παραμένει κενό. Τέτοιου είδους ατέλειες αποτελούν τα κατακρημνίσματα (μικρού μεγέθους σωματίδια μίας δεύτερης φάσης που σχηματίστηκε από το μέταλλο του μητρικού πλέγματος και ένα στοιχείο κραμάτωσης), τα εγκλείσματα (ακαθαρσίες, όπως οξειδία, θειούχες ή πυριτικές ενώσεις, στο εσωτερικό του μετάλλου που προέρχονται από τη διαδικασία παραγωγής του από την υγρή κατάσταση) καθώς και τυχόν λύσεις της συνέχειας του κρυστάλλου (πόροι, ρωγμές). Σε κάθε περίπτωση, οι ατέλειες τριών διαστάσεων επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες των μεταλλικών υλικών [1].

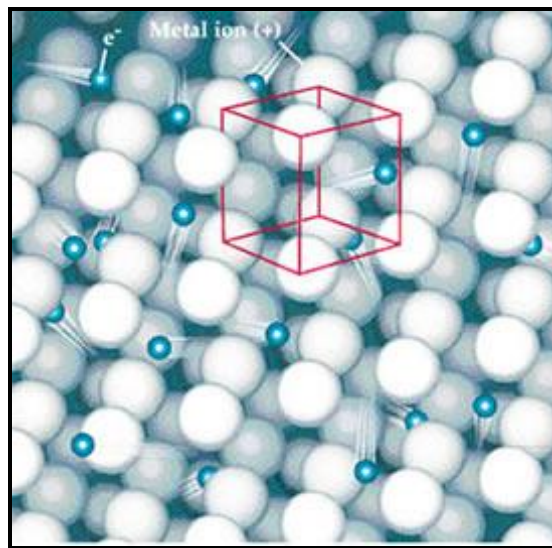
Στην κρυσταλλική δομή ενός μετάλλου είναι δυνατόν να φιλοξενηθούν άτομα ενός άλλου μετάλλου για τη δημιουργία στερεών διαλυμάτων. Ανάλογα με τις θέσεις που καταλαμβάνουν τα ξένα άτομα, τα στερεά διαλύματα διακρίνονται σε διαλύματα παρεμβολής και αντικατάστασης. Το μέγεθος των θέσεων παρεμβολής προσδιορίζει τη στερεά διαλυτότητα στα στερεά διαλύματα παρεμβολής. Η δημιουργία στερεών διαλυμάτων αντικατάστασης διέπεται από τους κανόνες του Hume–Rothery. Σύμφωνα με τους κανόνες Hume–Rothery, προκειμένου δύο μέταλλα A και B να δημιουργήσουν στερεό διάλυμα αντικατάστασης θα πρέπει: η διάμετρος των ατόμων αντικατάστασης (B) να διαφέρει λιγότερο από 14% από τη διάμετρο των ατόμων του στοιχείου A ( $0,86 d_A < d_B < 1,14 d_A$ ), τα δύο μέταλλα να έχουν το ίδιο σθένος και μικρή διαφορά ηλεκτραρνητικότητας [8]. Τα περισσότερα κραματικά συστήματα δεν ακολουθούν τους κανόνες αυτούς και έτσι η στερεά διαλυτότητα είναι περιορισμένη. Στις περιπτώσεις αυτές σχηματίζονται ενδομεταλλικές ενώσεις και ενδιάμεσες φάσεις.

Το κρυσταλλικό πλέγμα, οι φάσεις (στερεά διαλύματα και ενδομεταλλικές ενώσεις) καθώς και οι ατέλειες της δομής συγκροτούν αυτό που ονομάζουμε «μικροδομή» ενός μετάλλου. Η μικροδομή του μετάλλου επηρεάζει τις ιδιότητες του και επομένως είναι αναγκαία η μελέτη των μετασχηματισμών της δομής.

#### *A.1.3.2. Μεταλλικός χαρακτήρας και ιδιότητες των μεταλλικών υλικών*

Τα άτομα των μεταλλικών υλικών συνδέονται με μεταλλικό δεσμό. Ο μεταλλικός δεσμός συναντάται τόσο σε καθαρά μέταλλα, όσο και σε κράματα μετάλλων και προσδίδει σε αυτά το μεταλλικό χαρακτήρα. Για να ερμηνευτεί η φύση του μεταλλικού δεσμού διατυπώθηκε από τον H. Lorentz το 1900 η θεωρία των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Στο μεταλλικό δεσμό, δηλαδή, τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων δεν κατέχουν συγκεκριμένες θέσεις, αλλά σχηματίζουν ένα «νέφος» από ελεύθερα περιφερόμενα ηλεκτρόνια, που είναι

κοινό για όλα τα άτομα- κατιόντα, τα οποία σχηματίζουν το μεταλλικό πλέγμα. Με αυτόν τον τρόπο, εμφανίζονται δυνάμεις έλξης μεταξύ του ηλεκτρονιακού νέφους και των θετικών ιόντων και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των θετικών ιόντων και μεταξύ των ηλεκτρονίων του νέφους. Το νέφος των ηλεκτρονίων συνδέεται ασθενώς με τα θετικά ιόντα και μπορεί εύκολα να κινείται στη μεταλλική κρυσταλλική δομή, τα δε ιόντα έχουν την τάση να καταλαμβάνουν θέσεις υψηλής συμμετρίας και κατά τρόπο ώστε να υπάρχει μεγάλη πυκνότητα ατόμων (Σχήμα A.1.6) [1, 9].



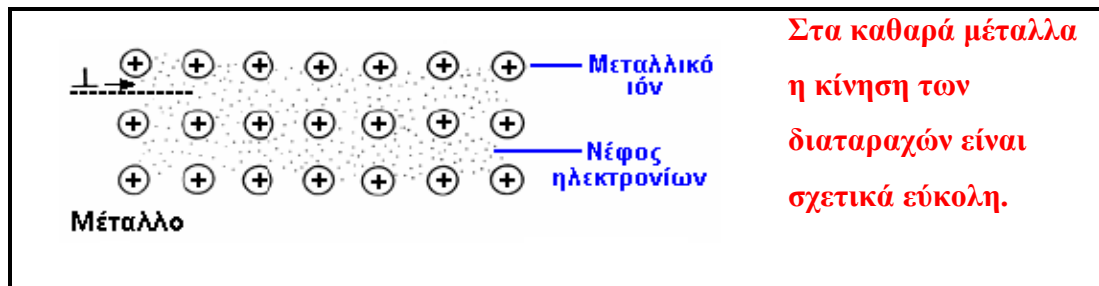
**Σχήμα A.1.6:** Ελεύθερα ηλεκτρόνια στη δομή ενός μεταλλικού πλέγματος [9].

Το παραπάνω μοντέλο εξηγεί πολλές από τις ιδιότητες των μετάλλων, όπως η μεταλλική λάμψη, τουλάχιστον σε λειασμένες μεταλλικές επιφάνειες (την αδιαφάνειά τους στο ορατό φως, τα μεταλλικά υλικά, την οφείλουν στην κρυσταλλικότητά τους), η υψηλή μηχανική αντοχή και η πλαστικότητα των μετάλλων (Σχήμα A.1.7), η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και η αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης με τη θερμοκρασία και τέλος, το υψηλό ειδικό βάρος και η μεγάλη πυκνότητα ατόμων των μεταλλικών κρυσταλλικών δομών που προκύπτουν.

Όταν φως, φωτόνια ορισμένης συχνότητας, πέσει πάνω στην επιφάνεια ενός μετάλλου, τότε τα «επιφανειακά» ηλεκτρόνια που συγκρατούνται χαλαρά, απορροφούν την ενέργεια των φωτονίων αποκτώντας έτσι μεγαλύτερη ενέργεια. Τα ηλεκτρόνια αυτά στη συνέχεια, χάνουν την παραπάνω ενέργεια που πήραν από τα φωτόνια, γεγονός που γίνεται με την εκπομπή φωτεινής ακτινοβολίας. Το εκπεμπόμενο φως είναι που κάνει τα μέταλλα να έχουν την χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Επιπλέον, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια αποτελούν

άριστο μέσο μετάδοσης του ηλεκτρισμού επειδή μετακινούνται εύκολα. Στην πραγματικότητα κίνηση ηλεκτρονίων σημαίνει ηλεκτρικό ρεύμα. Επίσης η θερμότητα μεταδίδεται εύκολα. Επειδή αύξηση της θερμοκρασίας σημαίνει αύξηση της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην άκρη ενός μεταλλικού ελάσματος μπορούν να μεταδίδουν εύκολα την κινητική τους ενέργεια στα γειτονικά ελεύθερα ηλεκτρόνια. Αυξημένη κινητική ενέργεια σημαίνει υψηλότερη θερμοκρασία. Η αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης με τη θερμοκρασία οφείλεται στο φαινόμενο του φωνονίου (ταλαντώσεις πλέγματος).

Για το μεταλλικό δεσμό, δεν υπάρχουν περιορισμοί ως προς το σχηματισμό ζευγών ηλεκτρονίων κοινής συνεισφοράς (όπως στην περίπτωση του ομοιοπολικού δεσμού) ή ουδετερότητας φορτίου (όπως στην περίπτωση του ιοντικού δεσμού). Το νέφος των ηλεκτρονίων είναι κοινό για πολλά άτομα και για το λόγο αυτό ο μεταλλικός δεσμός δεν είναι προσανατολισμένος. Η ενέργεια του μεταλλικού δεσμού και το σημείο τήξης αυξάνονται με την αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων σθένους που συμμετέχουν στη δημιουργία του μεταλλικού δεσμού [1].



Σχήμα Α.1.7: Κίνηση των διαταραχών στα μεταλλικά υλικά [10].

#### A.1.4. Μέθοδοι σκλήρυνσης μεταλλικών υλικών

Η έννοια της σκλήρυνσης αφορά στην αύξηση του ορίου διαρροής,  $\sigma_y$ , των υλικών, προκειμένου να δημιουργηθούν υλικά στιβαρότερα και ανθεκτικότερα. Γενικά, η αύξηση του ορίου διαρροής ενός υλικού συνεπάγεται μείωση της ολκιμότητάς του, καθιστώντας το υλικό περισσότερο ψαθυρό (σε ορισμένες περιπτώσεις υπάρχει κίνδυνος θραύσης, αν και το υλικό καταπονείται υπό τάση γειτονική του ορίου διαρροής του).

Οι περισσότεροι κρύσταλλοι κατέχουν μία ενδογενή αντοχή προερχόμενη από τους υπάρχοντες χημικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων, οι οποίοι θραύονται και ανασχηματίζονται καθώς οι διαταραχές μετακινούνται εντός του κρυσταλλικού πλέγματος.



Η ικανότητα των μεταλλικών υλικών να παραμορφώνονται πλαστικά εξαρτάται άμεσα από τη δυνατότητα μετακίνησης των διαταραχών. Εάν για οποιοδήποτε λόγο περιορισθεί ή εμποδιστεί η κίνηση των διαταραχών, το μέταλλο ή κράμα καθίσταται σκληρότερο και στιβαρότερο, αλλά λιγότερο όλκιμο.

Με βάση τα παραπάνω έχουν αναπτυχθεί πέντε μέθοδοι σκλήρυνσης των μεταλλικών υλικών:

- Η σκλήρυνση με ελάττωση του μεγέθους των κόκκων
- (σχέση Hall-Petch:  $\sigma_{y0,2} = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ ,
- όπου  $d$  η διάμετρος των κόκκων του υλικού)
- Η σκλήρυνση με ενδοτράχυνση
- Η σκλήρυνση με δημιουργία στερεού διαλύματος
- Η σκλήρυνση με κατακρήμνιση λόγω γήρανσης
- Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός.

Ειδικότερα, τα νανοκρυσταλλικά μεταλλικά υλικά εμφανίζουν αυξημένη σκληρότητα, μικρότερους ρυθμούς φθοράς, καλύτερη αντίσταση στην τοπική διάβρωση και διαφορετικές μαγνητικές ιδιότητες. Τα υλικά αυτά παρασκευάζονται κυρίως με τις τεχνικές απόθεσης από αέρια φάση, με άλεση (ball milling) και ηλεκτραπόθεση (electrodeposition). Η χρήση των νανοκρυσταλλικών μεταλλικών υλικών συνίσταται μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς τα πλεονεκτήματά τους χάνονται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, όπου λαμβάνει χώρα ανακρυστάλλωση του μεταλλικού υλικού και στη συνέχεια ανάπτυξη των κόκκων του. Η ανακρυστάλλωση των μεταλλικών υλικών, άλλωστε, ξεκινά σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και εξαρτάται από την καθαρότητα των ορίων των κόκκων του υλικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η καθαρότητα ενός μετάλλου, τόσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία ανακρυστάλλωσής του, καθώς τα άτομα των προσμίξεων βρίσκονται, κυρίως, στα όρια των κόκκων, τα οποία αποτελούν τους τόπους εμφάνισης των νέων πυρήνων, παρεμποδίζοντας έτσι τον σχηματισμό νέων κόκκων. Προκειμένου να εξαλειφθούν οι παραπάνω περιορισμοί, είναι αναγκαία η ανάπτυξη νανοκρυσταλλικών υλικών με μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Προς αυτή την κατεύθυνση αναπτύσσονται σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, με νανοσωματίδια κεραμικών υλικών ως φάση διασποράς [11].

Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής παρασκευάστηκαν σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με κεραμικά μικρο- και νανοσωματίδια ως φάση διασποράς. Ως μήτρα χρησιμοποιήθηκε το νικέλιο, ένα μέταλλο με μεγάλη βιομηχανική εφαρμογή.

### A.1.5. Το Νικέλιο

Το νικέλιο αποτελεί το 5<sup>ο</sup> πιο κοινό στοιχείο στη Γη. Είναι ένα στοιχείο το οποίο απαντάται κυρίως στη δομή θειούχων, οξειδίων και αλάτων ανόργανων ουσιών. Το νικέλιο είναι εξαιρετικά σημαντικό εμπορικό προϊόν, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη παραμερίζοντας σχεδόν όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα [12].

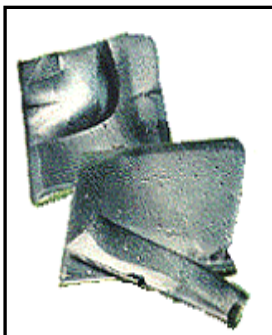
#### A.1.5.1. Ιστορική αναδρομή

Το νικέλιο αναφέρεται για πρώτη φορά από τον Αριστοτέλη τον 4<sup>ο</sup> αι. π.Χ. ως «ανίωτος σίδηρος», δηλαδή ανοξειδωτος σίδηρος. Την σημερινή ονομασία nickel, έδωσε το 1758 ο Σουηδός A.F. Cronstedt, ο οποίος απομόνωσε το νικέλιο. Η ονομασία είναι γερμανικής προέλευσης και προέρχεται από το όνομα ενός δαιμονίου που φημιολογείτο ότι κατοικούσε στα ορυχεία Nickel της Γερμανίας ("nickel": διάβολος, αρχική ονομασία του μετάλλου: "kupfernickel": ο χαλκός του διαβόλου) [13, 14].

#### A.1.5.2. Δομή και Ιδιότητες

Το χημικό σύμβολο του Νικελίου είναι Ni και ανήκει στη κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του Περιοδικού πίνακα. Το νικέλιο έχει ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58,71 g/mol, ενώ το ειδικό του βάρος είναι 8,9 g/cm<sup>3</sup>. Η θερμοκρασία τήξης του είναι 1453 °C και η θερμοκρασία βρασμού του 2732 °C.

Το νικέλιο κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (FCC), με σταθερά πλέγματος,  $a$ , ίση με 0,352 nm και ατομική ακτίνα,  $r$ , ίση με 0,152 nm.



Σχήμα A.1.8: Νικέλιο [15]

Το σύννηθες νικέλιο (Σχήμα A.1.8) είναι μίγμα 5 ισοτόπων του: 58 (66,4%), 60 (26,7%), 61 (1,6%), 62 (3,7%) και 64 (1,6%). Είναι αργυρόλευκο και στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη. Πρόκειται για ελατό και όλκιμο μέταλλο, σταθερό στον αέρα ως συμπαγές, το οποίο δεν προσβάλλεται από το νερό και γενικά ανθίσταται στη διάβρωση. Διαλύεται στο νιτρικό και αργά, "εν βρασμό", στο υδροχλωρικό οξύ, ενώ δεν αντιδρά με τα αλκάλια.

Είναι σκληρό όπως ο σίδηρος ή και σκληρότερο καθώς και ανθεκτικότερο του σιδήρου, ενώ κάτω από τους 385 °C είναι ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο [14, 15].

Επομένως, οι παράγοντες που καθιστούν το νικέλιο και τα κράματα του πολύτιμα εμπορεύσιμα αγαθά είναι η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση, η ελαστικότητα, η καλή

θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητες που διαθέτει.

Η τοξικότητα, ωστόσο, του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι σημαντική, καθώς δημιουργεί αλλεργικές αντιδράσεις και μερικές από τις ενώσεις του θεωρούνται υπεύθυνες για καρκινογένεση [14].

#### *A.1.5.3. Προέλευση*

Ελεύθερο νικέλιο ή (συνηθέστερα) ως κράμα με σίδηρο βρίσκεται σε μετεωρίτες. Ως ορυκτά νικελίου ενδιαφέρον έχουν ο νικελίτης (NiAs) και η παραλλαγή του νικελιοπυρίτης (NiS), ο πεντλανδίτης, (Ni,Fe)S (Σχήμα A.1.9), ο αρσενονικελοπυρίτης ((Ni,Fe)AsS), ο χλωανθίτης ((Ni,Co,Fe)As<sub>2</sub>) κ.ά. [12, 13, 14]. Παγκοσμίως παράγονται περίπου 500.000 τόνοι μετάλλου τον χρόνο, με κυριότερες παραγωγούς χώρες τη Ρωσία, τη Νότια Αφρική, τις ΗΠΑ και τον Καναδά.



**Σχήμα A.1.9:** (α) νικελίτης (NiAs), (β) νικελιοπυρίτης (NiS), (γ) πεντλανδίτης (Ni,Fe)S [14].

#### *A.1.5.4. Εφαρμογές*

Μέχρι πρόσφατα, το νικέλιο, χρησιμοποιείτο ως πρόσμιξη στα κράματα των πολύτιμων μετάλλων, στα οποία προσδίδει σκληρότητα. Επίσης, έβρισκε ευρεία εφαρμογή στις επιμεταλώσεις σαν υπόστρωμα για την επαργύρωση και την επιχρύσωση. Διαπιστώθηκε όμως, ότι προκαλούσε δερματικές αλλεργίες σε πολλούς ανθρώπους, και ήδη η χρήση του περιορίζεται συνεχώς.

Το νικέλιο, ωστόσο, χρησιμοποιείται ευρέως στα κράματα από τα οποία κατασκευάζονται τα νομίσματα ασημί χρώματος (cupronickel, 75%Cu/25%Ni). Στη σύγχρονη εποχή το κράμα χαλκονικελίου για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε στο αμερικανικό cent του 1856. Με το κράμα αυτό το οι Κινέζοι από τον 3ο αι. π.Χ. κατασκεύαζαν σπαθιά, και το ονόμαζαν λευκό χαλκό. Οι Έλληνες βασιλείς του Ελληνιστικού βασιλείου της Βακτρίας, ο Αγαθοκλής, ο Πανταλέων και ο Ευκρατίδης, χρησιμοποιούσαν το χαλκονικέλιο, στην κατασκευή νομισμάτων [13, 14].

Σήμερα, το νικέλιο χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα μέσω του κράματος του σιδηρονικελίου (Fe20-40%/Ni60-80%) (66%), το οποίο χρησιμοποιείται και στην εφαρμοσμένη μηχανική, τις μεταφορές, την ηλεκτρονική, τις κατασκευές και καθιστά δυνατή την παραγωγή πολύ χρήσιμων προϊόντων με ειδικές ιδιότητες -μαγνητικές, ηλεκτρονικές, ελεγχόμενης διαστολής, καταλυτικές και ιδιότητες σχετιζόμενες με την τεχνολογία των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών. Το νικέλιο, χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων (12%), ειδικών κραμάτων χάλυβα (5%), στην επιμετάλλωση (7%), στη χύτευση των μετάλλων (3%) και στους συσσωρευτές (2%) (Σχήμα Α.1.10) [12].



Σχήμα Α.1.10: Χρήσεις νικελίου [12]

Τα 2/3 περίπου του παραγόμενου νικελίου διατίθενται στην παραγωγή νικελιοχάλυβα, με περιεκτικότητα μέχρι και 7% σε νικέλιο, για την επαύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητάς του. Έτσι, από αυτό παρασκευάζονται πυροσωλήνες (πυροβόλων όπλων) και θωρακίσεις αρμάτων μάχης. Οι πλούσιοι σε Ni χάλυβες που περιέχουν και Cr αποτελούν τους ωστενιτικούς, ανοξείδωτους χάλυβες (σειρά 300, stainless steel). Αυτοί είναι μη μαγνητικοί και περιέχουν μεταξύ 8,5 και 25% νικέλιο, ενισχύοντας την αντιδιαβρωτική τους αντίσταση. Είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη ομάδα ανοξείδωτων χαλύβων, αναλογώντας στο 70-75% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής [16].

Τα μη σιδηρούχα κράματα του νικελίου είναι πολυάριθμα, αν και δεν κατασκευάζονται σε μεγάλες ποσότητες, λόγω των ειδικών τους χρήσεων. Καθένα από αυτά βρίσκει ευρεία εφαρμογή λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που εμφανίζει. Πολλά απ' αυτά περιέχουν μικρές ποσότητες πυριτίου, μαγγανίου, άνθρακα και θείου. Το όνομα των

περισσότερων προέρχεται από τα στοιχεία που τα συγκροτούν. Σημαντικότερα κράματα του νικελίου είναι:

- Χρωμονικέλιο (Ni+Cr)
- Ινκονέλ (Ni+Fe+Cr): Ανθεκτικό στη θερμότητα και διάβρωση, χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις γαλακτοκομίας.
- Περμαλλόυ (Ni+Fe)
- Nichrome (Ni+Fe+Cr) διάφορο του "ινκονέλ". Χρησιμοποιείται στα σύρματα αντιστάσεων.
- Χαστελλόυ (Ni+Fe+Mo). Ανθεκτικό στα οξέα.
- Χιμπερνίκ (Ni+Fe), διάφορο του "περμαλλόυ".
- Κονσταντάν (Ni+Cu). Εμφανίζει σταθερή αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα σε όλες τις θερμοκρασίες.
- Ινβάρ (Ni+Fe), διάφορο των "περμαλλόυ" και "χιμπερνίκ". Έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και χρησιμοποιείται στα πρότυπα μέτρων και σταθμών και στους διμεταλλικούς θερμοστάτες.
- Έλινβαρ. Χρησιμοποιείται στη κατασκευή ελατηρίων ρολογιών και οργάνων ακριβείας.
- Θερμοανθεκτικό Ni (Ni+Fe+Cr), διάφορο των "Ινκονέλ" και "Nichrome".
- Alnico (Al+Ni+Co) κράμα για κατασκευή οπλισμού ηλεκτρομαγνητών
- Χαλκονικέλιο (Ni+Cu), διάφορο του "Κονσταντάν" και τέλος το
- Νικέλιο κερμάτων ή "νικέλινα κέρματα" (Ni+Cu).

Άλλα κράματα του νικελίου είναι ο νικελιούχος ορείχαλκος και ο αλπακάς ή νεάργυρος. Επίσης, κράμα νικελίου και αργύρου χρησιμοποιείται για επιμετάλλωση, η οποία δίνει επικαλύψεις ανώτερες του αργύρου. Το κράμα "μονέλ" λαμβάνεται από τα ορυκτά που περιέχουν θειούχο χαλκό και θειούχο νικέλιο.

Μεγάλες ποσότητες Ni χρησιμοποιούνται επίσης για επινικελώσεις σιδηρών σκευών, χυτού χάλυβα και ψευδαργύρου καθώς και διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης ως αντιδιαβρωτική προστασία. Το νικέλιο αποτίθεται, είτε μόνο του είτε σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα, ώστε να πληροί ποικίλες απαιτήσεις, καθώς εφαρμόζεται για διακοσμητικούς και λειτουργικούς σκοπούς. Επιπροσθέτως, η απόθεση χημικού (μη ηλεκτρολυτικού) νικελίου καλύπτει τις απαιτήσεις για την προστασία κατά της φθοράς, διάβρωσης και τριβής και χρησιμοποιείται ως εναλλακτική διαδικασία του σκληρού χρωμίου.

Το νικέλιο χρησιμοποιείται ακόμη και στην κατασκευή μπαταριών (μπαταρίες Ni-Cd) και επειδή σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο του, χρησιμοποιείται ευρύτατα ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στη παρασκευή λιπών και για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου (διαλύεται στο νικέλιο), ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο. [12, 13, 14, 15].

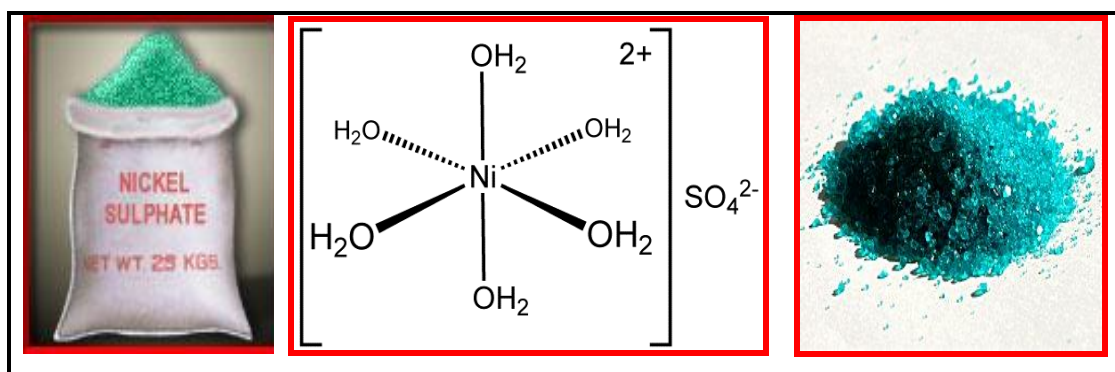
#### A.1.5.5. Ενώσεις νικελίου

Στις ενώσεις του το νικέλιο παρουσιάζεται κυρίως ως δισθενές και πολύ σπάνια ως τετρασθενές. Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Ni σε υδατικά διαλύματα είναι η Ni(II). Τα διαλύματα των αλάτων του Ni<sup>2+</sup> είναι σταθερά, ενώ ελαφρά οξίνιση είναι απαραίτητη για να αποφευχθεί η έστω και περιορισμένη υδρόλυσή τους. Όλα τα απλά άλατα του Ni καθώς και τα υδατικά διαλύματα αυτών εμφανίζουν ένα ανοιχτοπράσινο χρώμα. Τα άνυδρα άλατα συνήθως έχουν άλλο χρώμα. Επίσης, όλα τα άλατα του στοιχείου αυτού σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις, όπως οξείδια, υδροξείδια, ανώτερα νικελιοξείδια, θειούχο, χλωριούχο, θειϊκό νικέλιο.

##### A.1.5.5.1. Θειϊκό άλας νικελίου (II)

Τα θειϊκά άλατα του νικελίου διαφέρουν ως προς το βαθμό ενυδάτωσής τους και παρουσιάζουν μικρές δομικές διαφορές, αλλά είναι όλα παραμαγνητικά. Το θειϊκό νικέλιο, NiSO<sub>4</sub> (άνυδρη μορφή), NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (εξαϋδρική μορφή, Σχήμα A.1.11) ή NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (επταϋδρικό), είναι ένα ιδιαίτερα διαλυτό άλας, οπότε αποτελεί μια κοινή εργαστηριακή πηγή νικελίου και την κύρια πηγή ιόντων Ni<sup>2+</sup> για ηλεκτροπόθεση.

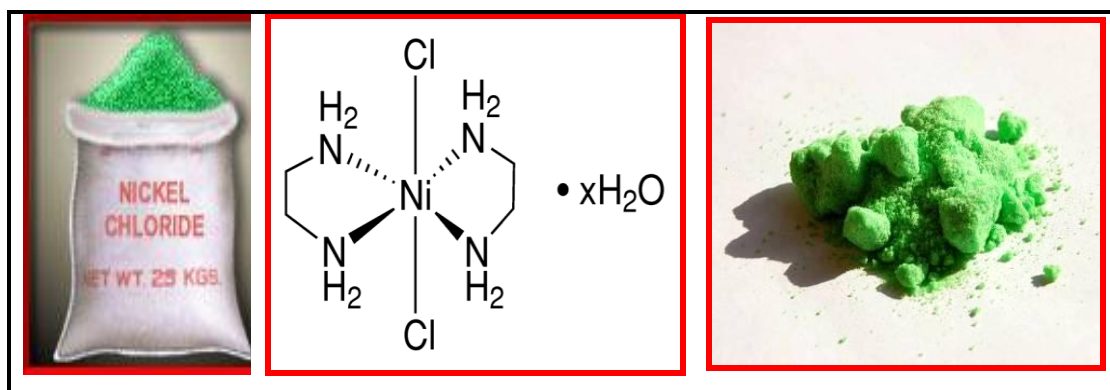
Για την παρασκευή του ηλεκτρολυτικού λουτρού που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το επταϋδρικό θειϊκό νικέλιο, το οποίο έχει τη μορφή κυανοπράσινων κρυστάλλων, με μοριακό βάρος 280,86 g/mol, πυκνότητα 1,948 g/cm<sup>3</sup>, σημείο τήξης 53 °C και διαλυτότητα στο νερό 65,0 g/100 ml, στους 20 °C ή 77,5 g/100 ml στους 30 °C.



Σχήμα A.1.11: Θειϊκό εξαϋδρικό (hexahydrate) άλας νικελίου (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)

#### A.1.5.5.2. Χλωριούχο νικέλιο (II)

Το χλωριούχο νικέλιο είναι η χημική ένωση με τύπο  $\text{NiCl}_2$ . Το άνυδρο άλας είναι κίτρινο, αλλά πιο οικείο είναι το πράσινο ενυδατωμένο,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Μία διυδρική μορφή είναι επίσης γνωστή. Σε γενικές γραμμές το χλωριούχο νικέλιο, υπό διάφορες μορφές, είναι η πιο σημαντική πηγή νικελίου για χημική σύνθεση. Επίσης, είναι υγροσκοπικό, με συνέπεια να απορροφά υγρασία από τον αέρα προς το σχηματισμό διαλύματος.



Σχήμα A.1.12: Χλωριούχο εξαϋδρικό (hexahydrate) άλας νικελίου ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

Διαλύματα χλωριούχου νικελίου χρησιμοποιούνται για την ηλεκτροπόθεση νικελίου σε άλλα μεταλλικά αντικείμενα. Τα διαλύματα χλωριούχου νικελίου (II) είναι όξινα, με pH περίπου 4, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων  $\text{Ni}^{2+}$ . Οι περισσότερες από τις αντιδράσεις του χλωριούχου νικελίου περιλαμβάνουν την εξαϋδρική (hexahydrate) μορφή του, αν και εξειδικευμένες αντιδράσεις απαιτούν την άνυδρη μορφή [15, 17].

Για την παρασκευή του ηλεκτρολυτικού λουτρού που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το εξαένυδρο άλας χλωριούχου νικελίου ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), το οποίο έχει τη μορφή κίτρινοπράσινων κρυστάλλων (Σχήμα A.1.12), με μοριακό βάρος  $237,69\text{g/mol}$ , πυκνότητα  $1,92\text{ g/cm}^3$ , σημείο τήξης  $140\text{ }^\circ\text{C}$  και διαλυτότητα στο νερό  $254\text{ g/100 ml}$ , στους  $20\text{ }^\circ\text{C}$  ή  $600\text{ g/100 ml}$  στους  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### A.1.6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Χρυσουλάκης Γ.Δ. και Παντελής Δ.Ι., «Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα (2003).
- [2] Callister, W.D. Jr., «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών», 5η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα (2004).
- [3] Χαϊδεμενόπουλος Γ.Ν., «Φυσική Μεταλλουργία», Εκδόσεις Τζιόλα (2007).

- [4] [http://el.wikipedia.org/wiki/Lattice\\_systems.svg](http://el.wikipedia.org/wiki/Lattice_systems.svg)
- [5] [http://el.wikipedia.org/wiki/Miller\\_indices\\_Cubes.svg](http://el.wikipedia.org/wiki/Miller_indices_Cubes.svg)
- [6] [http://el.wikipedia.org/wiki/Close\\_packing.svg](http://el.wikipedia.org/wiki/Close_packing.svg)
- [7] [http://el.wikipedia.org/wiki/Cristal\\_densite\\_surface.svg](http://el.wikipedia.org/wiki/Cristal_densite_surface.svg)
- [8] Λεκάτου Α., «Μετασχηματισμοί Φάσεων στα Κράματα», Τμήμα Επιστήμης
- [9] και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2005).
- [10] Χατζηπαλάση Θ.Α., Μεταπτυχιακή Εργασία, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη (2007).
- [11] [http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/B1\\_Keramika\\_1.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/B1_Keramika_1.pdf)
- [12] Möller, A., Hahn, H., *NanoStructured Materials*, **12** (1999), 259.
- [13] <http://www.larco.gr/el.nickel.php>
- [14] [http://www.jewelpedia.com/technics\\_details.php?catid=8&id=534](http://www.jewelpedia.com/technics_details.php?catid=8&id=534)
- [15] [http://www.chem.uoa.gr/quali/quali\\_C03\\_Ni.htm](http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Ni.htm)
- [16] <http://el.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- [17] Λεκάτου Α., «Βιομηχανικά Κράματα», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2005.
- [18] <http://www.amichemcorp.com>.



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.2.**  
**ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ-**  
**ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ**

## A.2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

### A.2.1. Ορισμός

Με τον όρο κεραμικά υλικά περιγράφονται τα ανόργανα, μη μεταλλικά υλικά που προκύπτουν συνήθως από το συνδυασμό μετάλλων με μη μεταλλικά στοιχεία, όπως οξυγόνο (οξειδία), άνθρακα (καρβίδια) ή άζωτο (νιτρίδια). Ο όρος «κεραμικό» είναι ελληνική λέξη που σημαίνει «καμένο υλικό», υποδηλώνοντας ότι οι επιθυμητές ιδιότητες αυτών των υλικών επιτυγχάνονται κανονικά μέσω επεξεργασίας σε υψηλή θερμοκρασία η οποία καλείται πύρωση [2].

### A.2.2. Δομή και Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών

Τα κεραμικά υλικά μπορούν να είναι είτε άμορφα (τυχαία διάταξη, π.χ. ύαλοι, τσιμέντο), είτε κρυσταλλικά (ακολουθούν περιοδική διάταξη, π.χ. ορυκτά, αλούμινα). Καθώς αποτελούνται από τουλάχιστον δύο στοιχεία, παρουσιάζουν σύνθετες κρυσταλλικές δομές. Τα άτομα των κεραμικών υλικών συνδέονται με ιοντικούς κυρίως δεσμούς, αλλά μπορεί να υπάρχει και ομοιοπολικός χαρακτήρας (μικτοί δεσμοί) ή ομοιοπολικούς δεσμούς. Ο χαρακτήρας που επικρατεί προσδιορίζεται από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των συνδεομένων ατόμων. Με αυτό το κριτήριο υπάρχουν οι εξής δυνατότητες:

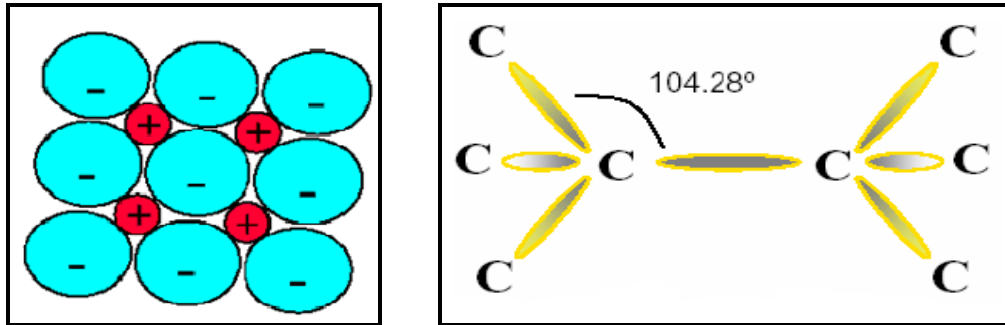
- Μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας: *Ιοντικός χαρακτήρας.*
- Μηδενική διαφορά ηλεκτραρνητικότητας: *Ομοιοπολικός χαρακτήρας.*
- Ενδιάμεσες τιμές διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας: *Μικτός χαρακτήρας.*

Στους ισχυρά κατευθυντικούς αυτούς δεσμούς οφείλονται κυρίως οι ιδιότητες των κεραμικών υλικών [10].

Τα ιοντικά κεραμικά (Ionic Ceramics) είναι ενώσεις μετάλλου-αμετάλλου με τη μορφή ιόντων που συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως. Τα κατιόντα είναι μικρότερα σε μέγεθος από τα ανιόντα, κάθε κατιόν πρέπει να εφάπτεται σε όλα τα ανιόντα που το περιβάλλουν, ενώ τα ανιόντα δεν πρέπει να εφάπτονται μεταξύ τους (Σχήμα A.2.1α). Τα κεραμικά με πυκνότερη διάταξη ιόντων επιδεικνύουν σταθερότερη δομή (οι ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις δημιουργούν σταθερές κρυσταλλικές δομές).

Τα ομοιοπολικά κεραμικά (Covalent Ceramics) είναι ενώσεις δύο αμετάλλων ή καθαρά στοιχεία, π.χ. η πυριτία ( $\text{SiO}_2$ ), το διαμάντι (C), το πυρίτιο (Si). Τα άτομα συνδέονται με κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων της εξωτερικής τους στιβάδας (Σχήμα A.2.1β). Συνηθέστερη

δομή είναι η κυβική, είτε κρυσταλλική (με δημιουργία αλυσίδων, επίπεδων ή τρισδιάστατων πλεγμάτων), π.χ. το ανθρακοπυρίτιο ( $\beta$ -SiC), είτε άμορφη, π.χ. όλα τα εμπορικά γυαλιά, τα οποία έχουν βασική μονάδα τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  που ενώνονται μεταξύ τους με διάφορους τρόπους δίνοντας κεραμικά διαφορετικών μικροδομών [10].

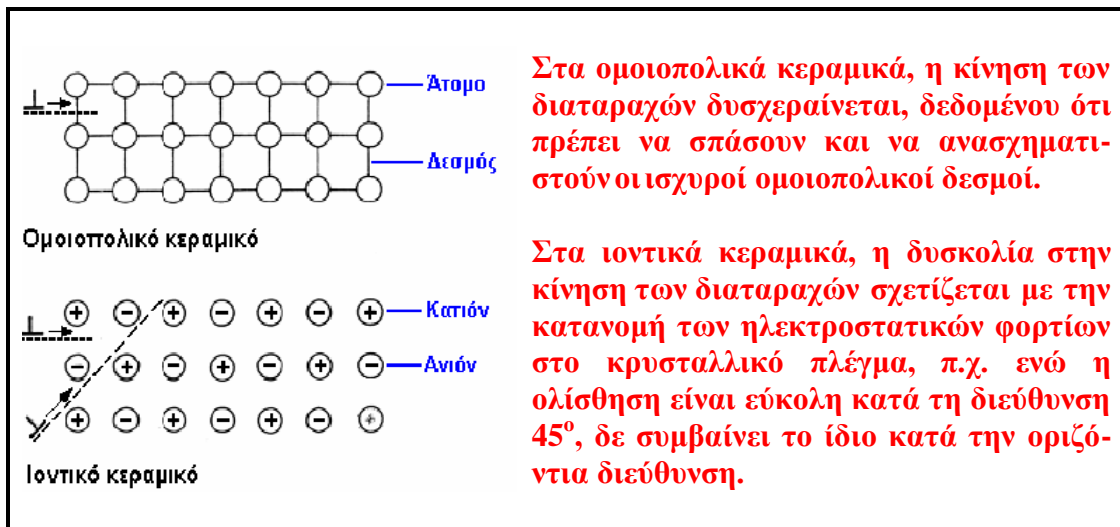


Σχήμα Α.2.1: (α) Ιοντικός δεσμός, (β) Ομοιοπολικός δεσμός [10]

Οι δομές των κεραμικών παρουσιάζουν ατέλειες σημειακές, γραμμικές (διαταραχές, όρια κόκκων) και ατέλειες τριών διαστάσεων (μικρορωγμές, πορώδες). Τα κεραμικά είναι ισχυρά και σκληρά υλικά και ανθίστανται στην παραμόρφωση του κρυσταλλικού τους πλέγματος, η οποία επέρχεται με κίνηση των διαταραχών. Η υψηλή αντοχή και σκληρότητα των κεραμικών οφείλονται ακριβώς στην περιορισμένη δυνατότητα κίνησης των διαταραχών μέσα στη μάζα τους (Σχήμα Α.2.2) [10]. Στα ιοντικά κεραμικά υπάρχουν πολύ λίγα συστήματα ολίσθησης, κατά μήκος των οποίων μπορεί να επέλθει διαταραχή, καθώς η ολίσθηση προς ορισμένες διευθύνσεις περιορίζεται από την ηλεκτροστατική άπωση. Αντίστοιχα, για τα ομοιοπολικά κεραμικά, αφενός οι ομοιοπολικοί δεσμοί είναι σχετικά ισχυροί, αφετέρου τα συστήματα ολίσθησης είναι περιορισμένα και οι δομές των διαταραχών σύνθετες [2].

Στις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των κεραμικών έχουν πολύ μεγάλη επίδραση η μικροδομή, η φύση των δεσμών και το πορώδες τους. Συνεπώς, τα κεραμικά υλικά παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή πυκνότητα (ελαφριά υλικά), υψηλό μέτρο ελαστικότητας (υψηλή στιβαρότητα), πολύ υψηλή μηχανική αντοχή και σκληρότητα (υψηλή αντοχή σε φθορά), καλή αντίσταση σε θλίψη, αλλά μικρή αντίσταση σε εφελκυσμό (ψαθυρή συμπεριφορά), κόπωση, λυγισμό και κρούση και κατά συνέπεια ευθραυστότητα. Επιπλέον, τα κεραμικά παρουσιάζουν υψηλή χημική σταθερότητα, άρα υψηλή αντοχή στη διάβρωση και έχουν υψηλό σημείο τήξης, άρα υψηλή αντοχή σε μεγάλο εύρος εφαρμογών υψηλών θερμοκρασιών (πυρίμαχη συμπεριφορά), αλλά χαμηλή αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς

(thermal shocks). Τέλος, τα κεραμικά υλικά έχουν χαμηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, οπότε είναι συνήθως μονωτές της θερμότητας και του ηλεκτρικού ρεύματος.



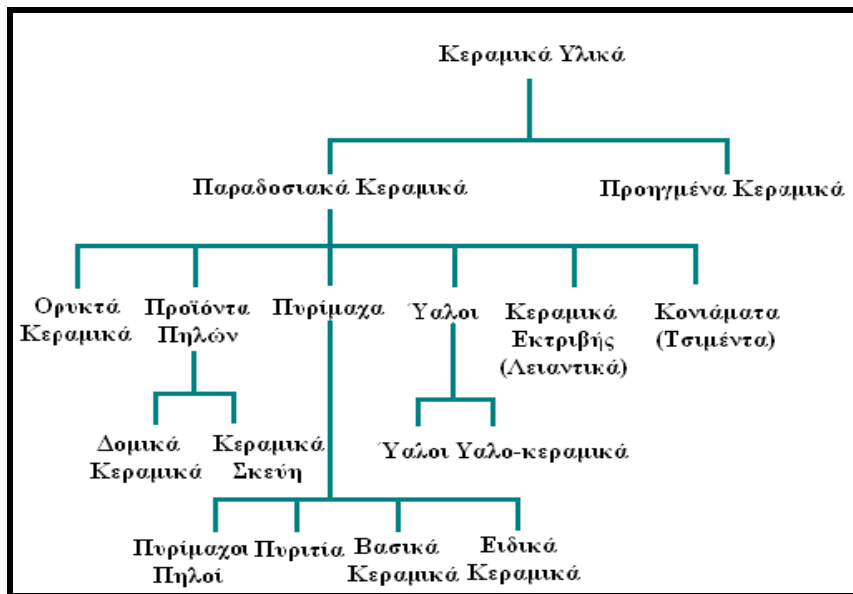
Σχήμα Α.2.2: Κίνηση των διαταραχών στα κεραμικά υλικά [10].

### Α.2.3. Ταξινόμηση Κεραμικών Υλικών

Τα κεραμικά υλικά διακρίνονται σε παραδοσιακά κεραμικά και προηγμένα κεραμικά (Σχήμα Α.2.3) [2]. Ο όρος «παραδοσιακό» δηλώνει κάτι σχετικά συμβατικό, το οποίο συναντάται σε αφθονία στη φύση, κατεργάζεται εύκολα και φθηνά και είναι ευρείας χρήσης στην καθημερινή ζωή για πολλά χρόνια. Τα παραδοσιακά κεραμικά παρασκευάζονται είτε από αργιλικά ορυκτά χωρίς άλλες προσθήκες για την παραγωγή δομικών υλικών (τούβλα, πλακίδια, σωλήνες, κλπ.) σε μεγάλη έκταση παραγωγής, είτε από αργιλοπυριτικά υλικά, προς την παραγωγή διαφόρων ειδών πορσελάνης. Σε αυτή την περίπτωση οι πρώτες ύλες περιέχουν 20% αργιλικά ορυκτά (china clay, ball clay, calcined flint, fendspar). Το μίγμα τους περιέχει 50-60% άργιλο, υπόκειται σε έψηση σε υψηλή θερμοκρασία (της τάξης των 850-1200 °C) και προκύπτει μικροπορώδες υλικό, με μικτή δομή, όπου διακρίνεται κρυσταλλική και υαλώδης φάση. Για τον έλεγχο του πορώδους προστίθεται συνήθως ευτηκτικό υλικό (άστριοι-feldspar) έως και 50%.

Τα παραδοσιακά κεραμικά χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος καθημερινών εφαρμογών (π.χ. οικοδομική, κεραμική, υαλουργία). Προϊόντα που θεωρούνται παραδοσιακά κεραμικά είναι τα πήλινα αντικείμενα (αγγεία, τούβλα, κεραμίδια, κεραμικά πλακίδια, αγωγί αποχέτευσης), οι ύαλοι (τζάμια, οικιακά σκεύη φιάλες, σκεύη εργαστηρίου), τα λειαντικά προϊόντα (τροχοί λείανσης, γυαλόχαρτα, σμυριδόπανα, ακροφύσια αμμοβολής), τα πυρίμαχα

προϊόντα (πυρίμαχα σκεύη, πυρίμαχα τούβλα, χωνευτήρια, καλούπια, τσιμέντο) και οι πορσελάνες (πιατικά, πλακίδια, αγωγοί ύδρευσης, επισμαλτώσεις).



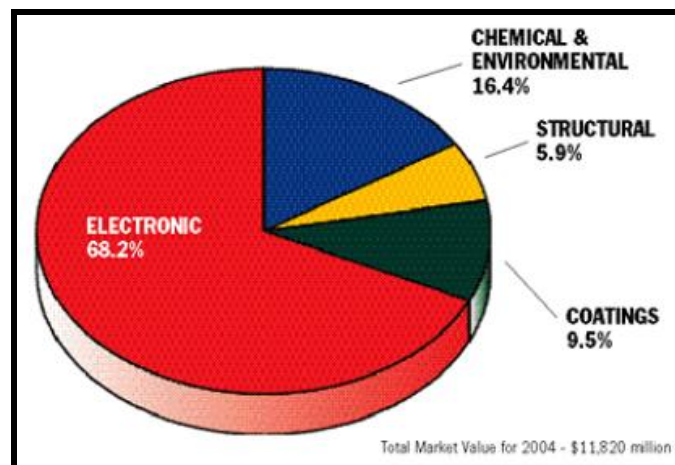
Σχήμα Α.2.3: Ταξινόμηση Κεραμικών Υλικών.

Τα προηγμένα κεραμικά υλικά είναι υλικά αυξημένων απαιτήσεων, με ειδικές προδιαγραφές που δημιουργήθηκαν με την ανάπτυξη των νέων τεχνολογιών (εμφανίστηκαν μετά το 1950) και αναπτύσσονται διαρκώς. Είναι οξειδία, καρβίδια, νιτρίδια, βορίδια, πυριτίδια και φθορίδια με πολύ λεπτή και καλά ελεγχόμενη μικροδομή, μεγάλη χημική καθαρότητα και μικρό αριθμό φάσεων, άρα καλύτερες ιδιότητες σε σχέση με τα παραδοσιακά κεραμικά [18]. Συνδυάζουν εξαιρετική μηχανική αντοχή, μεγάλη σκληρότητα, υψηλή αντοχή σε φθορά και διάβρωση, μοναδικές μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, πολύ καλές θερμομηχανικές ιδιότητες, που διατηρούνται σε υψηλές θερμοκρασίες, θερμομονωτικές ιδιότητες και αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς. Ωστόσο, παρουσιάζουν ψαθυρή συμπεριφορά έναντι καταπόνησης και αστοχίας. Τα προηγμένα κεραμικά, μπορούν να ταξινομηθούν σε προηγμένα δομικά κεραμικά, ηλεκτρονικά κεραμικά, κεραμικές επικαλύψεις, σύνθετα κεραμικά υλικά.

Με προηγμένα δομικά κεραμικά κατασκευάζονται εξαρτήματα μηχανών, βαλβίδες, κοπτικά εργαλεία, αντιτριβικά εξαρτήματα, βιοϊατρικά εξαρτήματα, εναλλάκτες θερμότητας, κλπ. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε τέτοιες εφαρμογές συνήθως υφίστανται έντονη μηχανική καταπόνηση υπό ταυτόχρονη θερμική φόρτιση. Ο συνδυασμός αυτός, ιδίως υπό συνθήκες κυκλικής λειτουργίας, οδηγεί σε εντονότερες μηχανικές και θερμικές τάσεις, ενώ ταυτόχρονα οι ιδιότητες του υλικού αλλάζουν με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και την

πάροδο του χρόνου. Πρέπει, λοιπόν, να χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή, δυσθραυστότητα, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και διατήρηση όλων αυτών των μηχανικών ιδιοτήτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Αρκετές από αυτές τις προϋποθέσεις πληρούνται από τα κεραμικά με βάση την αλούμινα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), τη ζirkονία ( $\text{ZrO}_2$ ), το καρβίδιο του πυριτίου ( $\text{SiC}$ ), το νιτρίδιο του πυριτίου ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) και τα SiAlONs (ενώσεις Si-Al-O-N).

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές και ηλεκτρομηχανικές εφαρμογές αντιπροσωπεύουν σήμερα το μεγαλύτερο τμήμα της αγοράς των προηγμένων κεραμικών, κατάλαμβάνοντας πάνω από το 60% της συνολικής παραγωγής τους (Σχήμα A.2.4). Τα υλικά αυτά αποτελούν μια ευρεία κατηγορία ενώσεων (από απλά οξείδια και νιτρίδια μέχρι πιο σύνθετες ενώσεις). Στις εφαρμογές τους περιλαμβάνονται: μονωτές, υλικά υποστρωμάτων, στοιχεία για ολοκληρωμένα κυκλώματα, πιεζοηλεκτρικά κεραμικά, υπεραγωγία κεραμικά, κ.ό.κ.



Σχήμα A.2.4: Κατανομή αγοράς προηγμένων κεραμικών [19].

Τα σύνθετα κεραμικά υλικά, που αποτελούν τον πιο πρόσφατα αναπτυγμένο τύπο κεραμικών, αποβλέπουν στην παραγωγή σύνθετων δομών κατάλληλων για υψηλής θερμοκρασίας βιομηχανικές και στρατιωτικές εφαρμογές. Οι κεραμικές επικαλύψεις έχουν θεωρηθεί ως η λύση εκεί που τα δομικά κεραμικά αποτυγχάνουν και περιλαμβάνουν θερμικές επικαλύψεις και εναποθέσεις με χημικές ή φυσικές μεθόδους και δέσμες ιόντων [10].

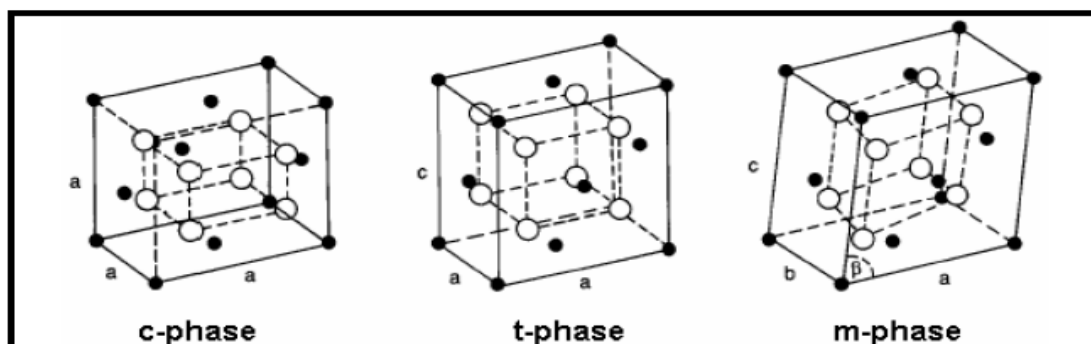
Για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν ενισχυτικά μικρο- και νάνο-σωματίδια οξειδίου του ζirkονίου. Το οξείδιο του ζirkονίου συγκαταλέγεται στα προηγμένα κεραμικά και οι ιδιότητές του περιγράφονται στην επόμενη ενότητα.

#### A.2.3.1. Οξείδιο του ζirkονίου ή ζirkονία ( $\text{ZrO}_2$ )

Το οξείδιο του ζirkονίου ή ζirkονία συγκαταλέγεται στα προηγμένα κεραμικά υλικά. Πρόκειται για εξαιρετικά ( $T_m = 2715 \text{ }^\circ\text{C}$ ) δύστηκτο και πυρίμαχο υλικό που παρουσιάζει καλή αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς (χρησιμοποιείται σε θερμοκρασίες πάνω από τους  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) και στη διάβρωση, ακόμη και πάνω από το σημείο τήξεως της αλούμινας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Η ζirkονία έχει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (20% της θερμικής αγωγιμότητας της  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), αλλά πάνω από τους  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  είναι ηλεκτρικά αγώγιμη (ιοντική αγωγιμότητα). Επίσης, παρουσιάζει υψηλή πυκνότητα, σκληρότητα, δυσθραυστότητα, αντίσταση στη φθορά και στην τριβή και χαμηλό συντελεστή τριβής. Η ζirkονία παρουσιάζει τρεις αλλοτροπικές μορφές ανάλογα με τη θερμοκρασία (Σχήμα A.2.5):

- Σε θερμοκρασία  $T > 2680 \text{ }^\circ\text{C}$ : Κυβική δομή (c-phase). Κυβική ζirkονία βρίσκεται σπάνια στη φύση σε ορυκτά tazheranite ( $\text{Zr,Ti,Ca}$ ) $\text{O}_2$  (και επισφαλώς σε ορυκτά arkelite), αλλά συντίθεται σε διάφορα χρώματα, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως πολύτιμος λίθος (συχνά ως απομίμηση διαμαντιού).
- Σε θερμοκρασία μεταξύ  $1150\text{-}2680 \text{ }^\circ\text{C}$ : Τετραγωνική δομή (t-phase). Η τετραγωνική ζirkονία είναι μετασταθής και δεν απαντάται στη φύση, παρά μόνο συντίθεται στο εργαστήριο.
- Σε θερμοκρασία  $T < 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ : Δομή στο μονοκλινές σύστημα (m-phase). Μονοκλινική ζirkονία απαντάται στη φύση ως ορυκτό baddeleyite.

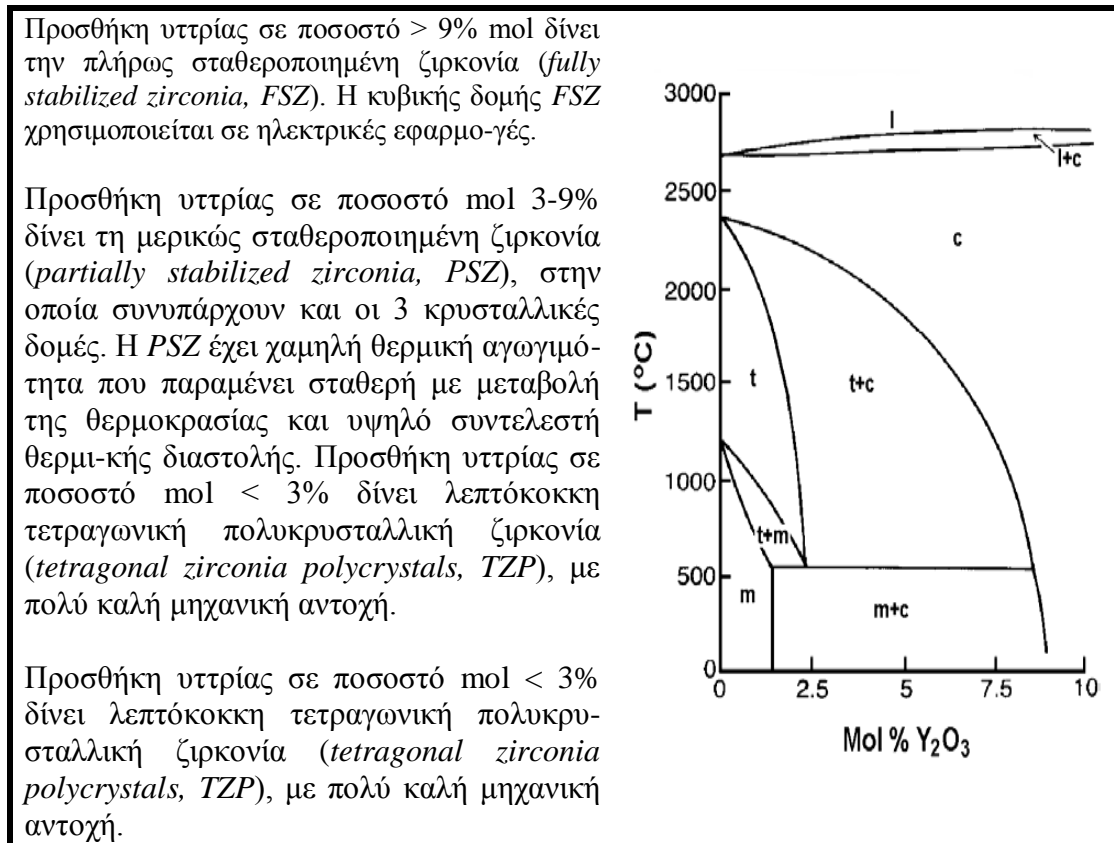
Κατά το μαρτενσιτικό μετασχηματισμό από την τετραγωνική στη μονοκλινή ζirkονία σημειώνεται 3-5% αύξηση του όγκου της που οδηγεί σε ρωγμάτωση του υλικού. Αυτή η συμπεριφορά έχει ως συνέπεια την καταστροφή των μηχανικών ιδιοτήτων της καθαρής ζirkονίας κατά τη ψύξη της, καθιστώντας την ακατάλληλη για δομικές και μηχανολογικές εφαρμογές.



Σχήμα A.2.5: Αλλοτροπικές μορφές ζirkονίας [10].

Για τη σταθεροποίηση του πλέγματος και την αποτροπή ρωγμάτωσης της ζirkονίας προστίθενται τα οξείδια  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  και  $\text{CeO}_2$  (stabilizing oxides), τα οποία διαλύονται

στο πλέγμα της. Η σταθεροποιημένη κυβική ζιρκονία είναι ένα πυρίμαχο, τεχνολογικό υλικό που δεν υπόκειται σε μετασχηματισμούς φάσης κατά τη θέρμανση ή τη ψύξη του. Στην περίπτωση προσθήκης υττρίας ( $Y_2O_3$ ), ανάλογα με το ποσοστό της, λαμβάνονται διάφορα είδη ζιρκονίας (Σχήμα Α.2.6).



Σχήμα Α.2.6: Είδη ζιρκονίας κατά την προσθήκη υττρίας [10].

#### Α.2.3.1.1. Μονοκλινής ζιρκονία (*Baddeleyite*)

Ο μπαντελλείτης (αγγλ. baddeleyite) είναι ορυκτό οξείδιο του ζιρκονίου, με χημικό τύπο  $ZrO_2$  και μοριακό βάρος 123,22 g/mol. Πήρε το όνομά του από τον Joseph Baddeley, ιδιοκτήτη φυτείας τσαγιού ο οποίος πρωτοπαρατήρησε το ορυκτό στη Σρι Λάνκα το 1892 [20]. Έχει παγκόσμια εξάπλωση, αν και σε λίγες περιοχές είναι εκμεταλλεύσιμος. Μπαντελλείτης απαντάται στην Ιταλία, στη Ρωσία, στη Βραζιλία, στις ΗΠΑ, στην Ανγκόλα και στη Νότιο Αφρική [21].

Ο μπαντελλείτης μπορεί να είναι διαφανής έως ημιδιαφανής και τα χρώματα του ποικίλουν (άχρωμο, κίτρινο, καστανό, πράσινο, πρασινοκάστανο, ερυθροκάστανο, καστανομέλαν, Σχήμα Α.2.7.). Είναι συνοδό ορυκτό σε carbonatites και kimberlites, ενώ συναντάται και εντός άλλων ορυκτών όπως syenites, diabases, gabbros, anorthosites, σε κοιτάσματα πο-

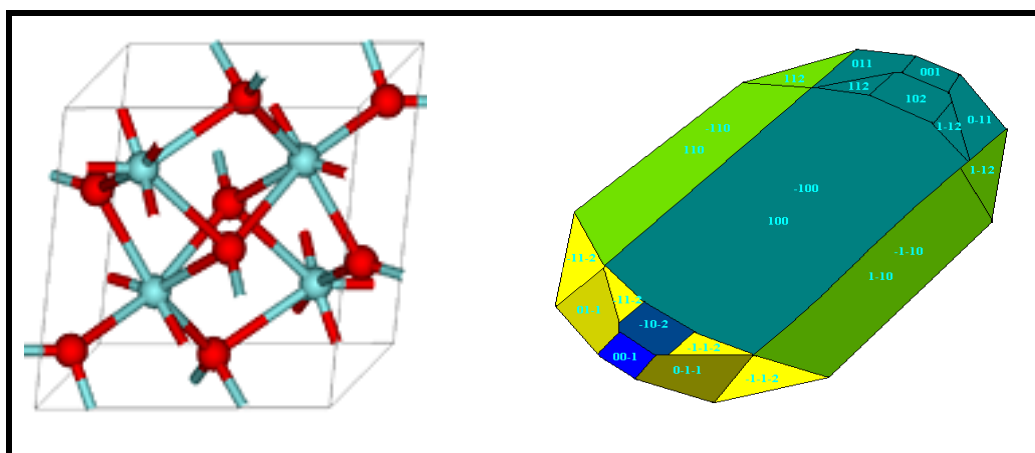


λύτιμων λίθων καθώς και σε σεληνιακό βασάλτη (lunar basalt), τεκτίτες (tektites) και μετεωρίτες (meteorites). Ορυκτά με τα οποία σχετίζεται είναι ο ιλμενίτης, ο απατίτης, ο μαγνητίτης, ο περοβσκίτης, ο φθορίτης, ο νεφελίνης, το πυρόχλωρο και ο αλλανίτης. Συνήθεις ακαθαρσίες του μπαντελλεΐτη είναι τα χημικά στοιχεία Ca, Fe, Hf, Si και Ti [22, 23, 24].



**Σχήμα A.2.7:** (α) Baddeleyite, Phalaborwa, Νότιος Αφρική [21], (β) Μονοκρύσταλλος ιδιαίτερα σπάνιου baddeleyite, Perovskite hill, Magnet Cove, Arkansas, USA [25], (γ) Συνθετική σκόνη baddeleyite [24].

Ο μπαντελλεΐτης είναι ένα πυρίμαχο υλικό ( $T_m=2715\text{ }^\circ\text{C}$ ), το οποίο κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές ή πρισματικό σύστημα κρυστάλλωσης (Σχήμα A.2.8) και παρουσιάζει ψαθυρή θραύση. Η σκληρότητά του αντιστοιχεί σε  $6\frac{1}{2}$  βαθμούς της κλίμακας Mohs και η πυκνότητα του υπολογίζεται ίση με  $5,83\text{ g/cm}^3$  [20, 21, 25].



**Σχήμα A.2.8:** Κρυσταλλική δομή [27] και πρισματικός κρύσταλλος baddeleyite [25] (Πλεγματικές παράμετροι:  $a=5,1505\text{ \AA}$ ,  $b=5,2116\text{ \AA}$ ,  $c=5,3173\text{ \AA}$ ,  $\beta = 99,23^\circ$ ,

#### A.2.3.1.1.1. Νάνο-ζirkονία (Baddeleyite)

Νάνο-σωματίδια ζirkονίας, μέσης διαμέτρου της τάξεως των 50-60nm μπορούν να συντεθούν μέσω της τεχνικής sol-gel [27] ή μέσω ψεκασμού φλόγας (flame spray), χρησιμοποιώντας υγρές πρόδρομες ενώσεις [28].

Σωματίδια νανο-ζirkονίας έχουν χρησιμοποιηθεί ως μέσο ενίσχυσης ποικίλων μεταλλικών υλικών. Ομοιόμορφη διασπορά σωματιδίων νανο-ζirkονίας μέσης διαμέτρου 50-80 nm, περιεκτικότητας 3-15% κ.β., σε μήτρα κράματος αλουμινίου, Al (LM 13), οδηγεί στην παρασκευή συνθέτου με μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών και μειωμένο παραμένον πορώδες, συγκριτικά με το μητρικό υλικό. Επιπλέον, η παρουσία σωματιδίων νάνο-ZrO<sub>2</sub> συντελεί στην αύξηση της σκληρότητας και σε σχετική μείωση της ολκιμότητας του μητρικού υλικού, του οποίου η θραύση μεταβάλλεται από όλκιμη-περικρυσταλλική σε ψαθυρή. Τέλος, η θερμική αγωγιμότητα και η ηλεκτρική αντίσταση του συνθέτου μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητάς του σε νάνο-ZrO<sub>2</sub> [29].

Νάνο-ZrO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται και για τη σύνθεση πολυσυστατικών κόνεων, π.χ. FeAl/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παρασκευή νανοςύνθετων επικαλύψεων πάνω σε υποστρώματα ανοξειδωτού χάλυβα (1%Cr/8%Ni/9%Ti). Οι επικαλύψεις αυτές εφαρμόζονται μέσω ψεκασμού από κατάσταση πλάσματος (plasma spraying) και έχουν σημαντικά υψηλότερη σκληρότητα, δυσθραυστότητα και αντοχή σε φθορά από τις συνήθεις επικαλύψεις FeAl. Η βελτίωση των ιδιοτήτων των νανοςύνθετων επικαλύψεων αποδίδεται κυρίως στην ενίσχυση που παρέχουν τα σωματίδια νάνο-ZrO<sub>2</sub> [30].

#### A.2.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [19] Δεληγκιόζη, Ι., Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, (2009).
- [20] [http://oldportal.demokritos.gr/parousiaseis/VEKINIS\\_150705.pdf](http://oldportal.demokritos.gr/parousiaseis/VEKINIS_150705.pdf)
- [21] <http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/baddeleyite.pdf>
- [22] <http://www.mindat.org/min-480.html>
- [23] <http://www.minweb.co.uk/oxides/baddeleyite.html>
- [24] <http://www.uwfr.edu/~wc01/baddeleyite.htm>
- [25] <http://en.wikipedia.org/wiki/Baddeleyite>
- [26] <http://www.webmineral.com/data/Baddeleyite.shtml>

- [27] Drabińska, A., Grodecki, K., Strupiński, W., Bożek, R., Korona, K.P., Wysmołek, A., Stepniewski, R., Baranowski, J. M., *Physical Review B* **81** (2010), doi:10.1103/PhysRevB.81.245410.
- [28] Djerad, S., Geiger, B., Schott, F.J.P. and Kureti, S., *Catalysis Communications*, **10** (7) (2009) 1103-1106.
- [29] Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Du, S.W. and Wong, B.K., *Materials Science and Engineering B* **130** (2006) 114–119
- [30] Hemanth, J., *Materials Science and Engineering A* **507** (1-2) (2009) 110-113.
- [31] Yin, B., Liu, G., Zhou, H., Chen, J., Yan, F., *Applied Surface Science* **256** (2010), 4176–4184.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.3.**  
**ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ**

### **A.3. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ**

#### **A.3.1. Ορισμός**

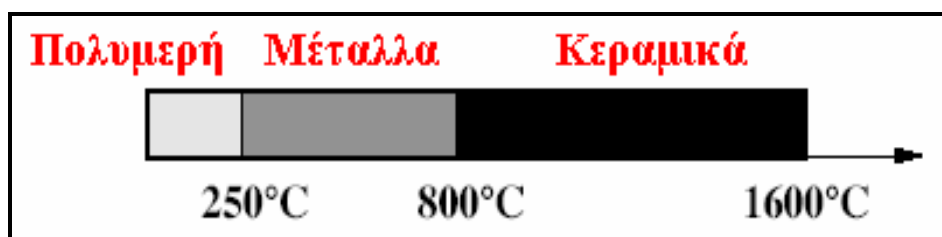
Ως σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται τα πολυφασικά υλικά τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερα διακριτά υλικά και παρουσιάζουν ασυνήθιστες ιδιότητες, συνδυασμούς των ιδιοτήτων των επιμέρους συστατικών τους. Σύνθετα υλικά απαντώνται και στη φύση (ξύλο, οστά, όστρακα), αλλά κυρίως αναπτύχθηκαν προκειμένου να ικανοποιήσουν τις σύγχρονες τεχνολογικές απαιτήσεις. Σε πληθώρα σύγχρονων εφαρμογών απαιτείται συνδυασμός ιδιοτήτων που δε μπορεί να καλυφθεί από τα συμβατικά μεταλλικά, κεραμικά και πολυμερή υλικά ή το κόστος του κατάλληλου υλικού είναι απαγορευτικό και κρίνεται αναγκαία η αντικατάσταση αυτού ή μέρους του, χωρίς όμως να μεταβληθούν οι ιδιότητες του [2].

#### **A.3.2. Δομή και Ιδιότητες Σύνθετων Υλικών**

Τα τεχνητά σύνθετα υλικά ανήκουν στην κατηγορία των προηγμένων υλικών. Προκύπτουν από το συνδυασμό δύο ή περισσότερων μικρο- ή μακρο- συστατικών, διαφορετικής χημικής σύστασης και φυσικών ιδιοτήτων, τα οποία είναι χημικά αδρανή και μη αναμίξιμα στις συνθήκες λειτουργίας του υλικού. Η διασπορά του ενός συστατικού στο εσωτερικό του άλλου είναι ελεγχόμενη και μεταξύ τους εντοπίζεται διεπιφάνεια, ενώ αυτά δε μπορούν να διαχωριστούν με τη χρήση μηχανικών μεθόδων. Τα σύνθετα υλικά, συγκρινόμενα με τα επιμέρους συστατικά τους, παρουσιάζουν τελικά βελτιωμένες μηχανικές, τριβολογικές, οπτικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές και χημικές ιδιότητες.

Συνήθως τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο φάσεις, τη μήτρα και τη φάση διασποράς ή ενίσχυσης. Και οι δύο φάσεις μπορούν να είναι μεταλλικό, κεραμικό ή πολυμερές υλικό. Η μήτρα (matrix) είναι συνεχής και περιβάλλει τη δεύτερη φάση η οποία μπορεί να έχει τη μορφή κόκκων (particulate—περίπου ίδιες διαστάσεις σε κάθε διεύθυνση, άρα ενίσχυση σε τρεις διαστάσεις), ινών (fibrous—μεγάλος λόγος μήκους προς διάμετρο, άρα ενίσχυση σε μία διάσταση, αυτή των ινών) ή πλακιδίων—στρωμάτων από σύνθετο υλικό (laminar—ενίσχυση σε δύο διαστάσεις για κάθε στρώμα, δημιουργία πολυστρωματικών—δομικών συνθέτων υλικών). Ο ρόλος της μήτρας είναι να συγκρατεί τις ίνες μεταξύ τους και να τις προστατεύει από περιβαλλοντικές φθορές και προσβολές, να μεταβιβάζει τις μηχανικές τάσεις που ασκούνται συνολικά στο σύνθετο υλικό προς τις ίνες και να ανακόπτει τη διάδοση

των ρωγμών, οι οποίες ξεκινούν από θραύση των ινών. Συνεπώς, η μήτρα πρέπει να χαρακτηρίζεται από ολκιμότητα, ανθεκτικότητα, σχετική ευκαμψία και σημείο τήξης μεγαλύτερο από τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του συνθέτου υλικού. Οι ιδιότητες αυτές πρέπει επίσης να παρουσιάζουν «συμβατότητα» με τις αντίστοιχες ιδιότητες του υλικού ενίσχυσης. Συνήθως, το μητρικό υλικό της μήτρας έχει χαμηλότερη πυκνότητα, αντοχή και δυσκαμψία από το ενισχυτικό μέσο. Τέλος, για τη σωστή λειτουργία του σύνθετου υλικού, καθοριστικός παράγοντας είναι η καλή πρόσφυση των δύο φάσεων. Η επιλογή κατάλληλης μήτρας εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το περιβάλλον χρήσης του συνθέτου (Σχήμα A.3.1).



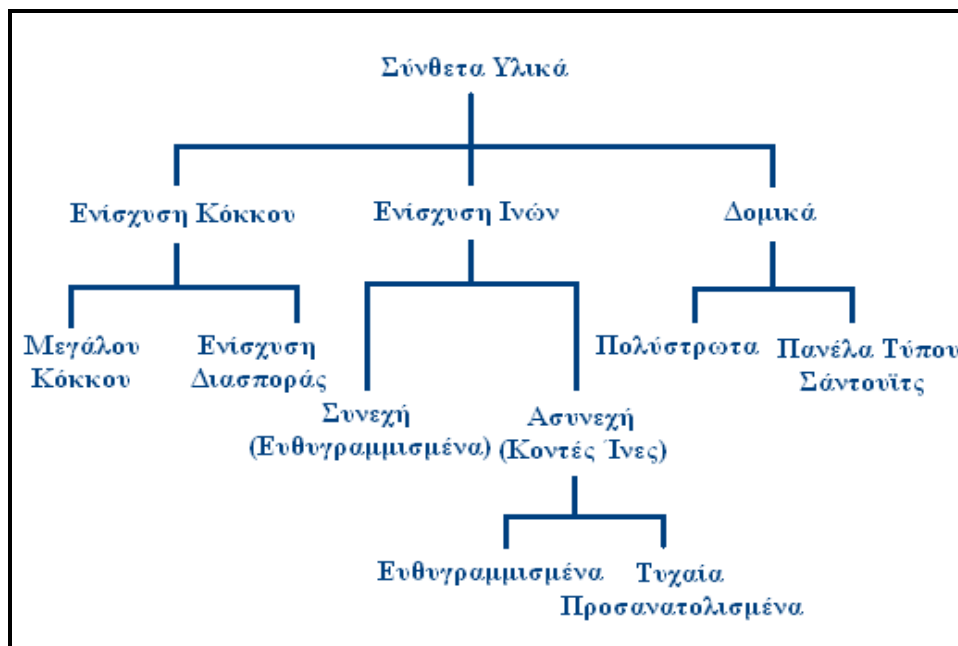
Σχήμα A.3.1: Θερμοκρασιακά όρια χρήσης των υλικών [31].

Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των συνιστωσών τους φάσεων, των σχετικών ποσών και της γεωμετρίας της διεσπαρμένης φάσης (σχήμα, μέγεθος, κατανομή και προσανατολισμός των κόκκων).

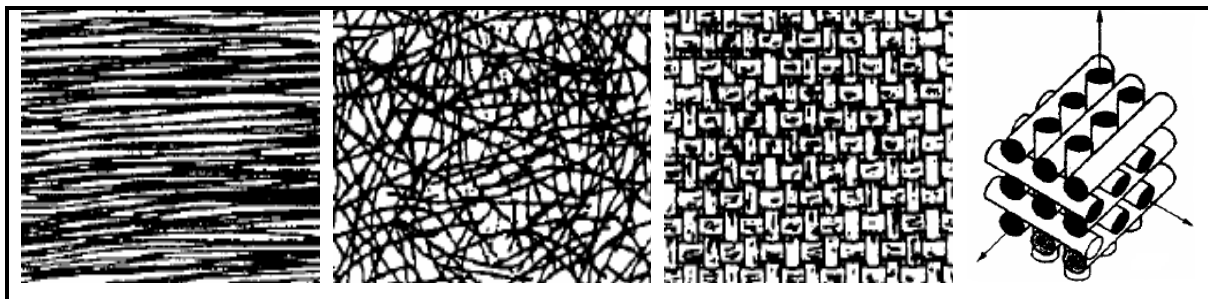
### A.3.3. Ταξινόμηση Σύνθετων Υλικών

Τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται, με βάση το μητρικό υλικό, σε σύνθετα πολυμερικής (PMC: Polymer Matrix Composites), κεραμικής (CMC: Ceramic Matrix Composite) ή μεταλλικής μήτρας (MMC: Metal Matrix Composites). Ανάλογα με τη μορφή του συστατικού ενίσχυσης, τα σύνθετα κατατάσσονται σε ινώδη σύνθετα (fibrous composites), με ενίσχυση ινών εμποτισμένων σε υλικό μήτρας, στρωματικά σύνθετα (laminated composites), με επάλληλες στρώσεις υλικών, κοκκώδη σύνθετα (particulate composites), με ενίσχυση σωματιδίων διασκορπισμένων στο υλικό της μήτρας (Σχήμα A.3.2) [2].

Τα ινώδη σύνθετα υλικά διακρίνονται περαιτέρω σε μονοδιευθυντικά σύνθετα, στα οποία οι ίνες έχουν όλες την ίδια διεύθυνση και πολυδιευθυντικά σύνθετα, στα οποία οι ίνες έχουν διαφορετικές διευθύνσεις μέσα στη μήτρα. Τα πολυδιευθυντικά σύνθετα διαχωρίζονται σε σύνθετα με ίνες τυχαίας διεύθυνσης, σύνθετα με ίνες σε πλέξη ύφανσης, σύνθετα με ίνες σε τρισυνορθογώνια ύφανση (Σχήμα A.3.3).



Σχήμα Α.3.1: Ταξινόμηση συνθέτων υλικών με βάση τη βάση ενίσχυσης.



Σχήμα Α.3.3: Τύποι διάταξης των ινών: (α) μονοδιευθυντικές ίνες, (β) ίνες τυχαίου προσανατολισμού, (γ) ίνες με πλέξη ύφανσης και (δ) ίνες σε τρισσορθογώνια πλέξη.

Μία επιπλέον διάκριση των ινωδών συνθέτων στηρίζεται στο λόγο μήκους προς διάμετρο ( $l/d$ ) των ινών, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως:

- Συνεχείς ή μεγάλου μήκους ίνες (continuous fibers), όταν είναι  $l/d \geq 100$ .
- Ασυνεχείς ή κοντές ίνες (discontinuous fibers), όταν είναι  $l/d < 100$ . (Οι κοντές ίνες, λόγω του μικρού μήκους τους, δε χρησιμοποιούνται ως μονοδιευθυντική ενίσχυση, αλλά εφαρμόζονται συνήθως με τη μορφή πλέγματος ινών τυχαίας διεύθυνσης).
- Νηματίδια ή τριχίτες (whiskers, νηματικοί μονοκρύσταλλοι που παράγονται με αποσύνθεση άλατος μετάλλου σε αναγωγική ατμόσφαιρα, κάτω από αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η διάμετρος τους είναι της τάξης του  $1\mu\text{m}$ , ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει τα μερικά χιλιοστά και παρουσιάζουν τις μηχανικές ιδιότητες ενός

τέλειου κρυστάλλου. Οι εξωτερικές τους επιφάνειες είναι λείες και δεν παρουσιάζουν ζώνες συγκέντρωσης τάσεων): Με  $d < 1\mu\text{m}$  και  $l \cong 100\mu\text{m}$  (πρόκειται για λεπτούς μονοκρυστάλλους κεραμικού υλικού) [31].

#### *A.3.3.1. Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (MMCs)*

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites, MMCs) προκύπτουν από το συνδυασμό δύο ή περισσότερων μετάλλων (χωρίς αμοιβαία διαλυτότητα), διαμεταλλικών ενώσεων ή άλλων φάσεων με στόχο πολύ υψηλές αντοχές σε συνδυασμό με το χαμηλότερο δυνατό βάρος. Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας παρουσιάζουν βελτιωμένη ειδική ακαμψία, ειδική αντοχή, αντίσταση στην τριβή και στον ερπυσμό, θερμική αγωγιμότητα και αντοχή σε υψηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με τα επιμέρους συστατικά τους. Επιπλέον, η μεταλλική μήτρα προσδίδει στο σύνθετο υψηλή ολκιμότητα ταυτόχρονα με την υψηλή αντοχή του και συγκολλείται και λειαίνεται εύκολα.

Συγκριτικά με τα σύνθετα υλικά πολυμερούς μήτρας, τα MMCs δεν είναι εύφλεκτα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες και παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση από οργανικούς διαλύτες, καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σε καταπονήσεις ασκούμενες σε διευθύνσεις διαφορετικές από αυτές του προσανατολισμού των ινών καθώς και θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα [32]. Ωστόσο, η καμπύλη εφελκυσμού των MMCs παρουσιάζει ασυνέχεια στο όριο διαρροής της μήτρας, ενώ είναι πιθανή η δημιουργία εύθραυστων μεσομεταλλικών ενώσεων στη διεπιφάνεια μετάλλου-φάσης ενίσχυσης, οι οποίες συμβάλλουν στην αποκόλληση της φάσης ενίσχυσης από τη μήτρα που οδηγεί σε αστοχία υλικού και παρατηρούνται φαινόμενα διάλυσης της φάσης ενίσχυσης στη μήτρα, σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. διάλυση ινών  $\text{SiO}_2$  σε μήτρα  $\text{Al}$ ). Επιπλέον, τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας έχουν αυξημένη πυκνότητα, άρα και βάρος σε σχέση με τα αντίστοιχα πολυμερικής μήτρας και κατασκευάζονται με πιο εξειδικευμένες τεχνικές, οπότε έχουν μεγαλύτερο κόστος. Έτσι, η χρήση τους είναι σχετικά περιορισμένη [2, 31, 33].

Το μητρικό υλικό των MMCs είναι ένα ισοτροπικό, όλκιμο και συνήθως ελατό μέταλλο. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα υλικά είναι τα υπερκράματα (κράματα  $\text{Ni}$  ή  $\text{Co}$ ) ή τα κράματα αλουμινίου, μαγνησίου, τιτανίου και χαλκού. Εφόσον η μήτρα είναι ένα μεταλλικό υλικό τα MMCs διαφοροποιούνται ως προς τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του μέσου ενίσχυσης [34]. Η ενισχυτική φάση μπορεί να είναι σε μορφή κόκκων (μεγάλοι κόκκοι,  $1-40\mu\text{m}$  σε ποσοστό 5-40% ή ενίσχυση διασποράς, με μικροσωματίδια μικρότερα του  $1\mu\text{m}$ , σε ποσοστό 1-15%), συνεχών ή ασυνεχών ινών και βελονών, μήκους  $0,1-250\mu\text{m}$ , σε



συγκεντρώσεις που συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 10 και 60% κατά όγκο [2, 18]. Οι αντοχές ενός σύνθετου υλικού εξαρτώνται από το κλάσμα όγκου της φάσης ενίσχυσης και αυξάνονται στη διεύθυνση προσανατολισμού της, ενώ επηρεάζονται από τη μηχανική και θερμική καταπόνηση κατά το στάδιο παρασκευής τους, η οποία καθορίζει τη μικροδομή τους.

Ως φάση ενίσχυσης χρησιμοποιούνται ομοιόμορφα διεσπαρμένοι κόκκοι πολύ σκληρών και αδρανών, μεταλλικών ή μη μεταλλικών, υλικών (συνήθως κόκκοι οξειδίων μετάλλων). Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά που προκύπτουν είναι προσεγγιστικά ισότροπα, η κατανομή μεγεθών των κόκκων είναι στενή και αυτοί διασπείρονται τυχαία σε όλη τη μάζα του υλικού. Ο μηχανισμός ενίσχυσης σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κόκκων και των εξαναγκασμών εντός της μήτρας, κατ' αναλογία με το μηχανισμό σκλήρυνσης με κατακρήμνιση που αφορά στα κράματα των μετάλλων. Το φαινόμενο, ωστόσο, δεν είναι τόσο ισχυρό, όμως η ενίσχυση διατηρείται ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς οι κόκκοι είναι αδρανείς. Αντίθετα, κατά τη σκλήρυνση με κατακρήμνιση η αντοχή μπορεί να μειωθεί κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας, λόγω ανάπτυξης ή διάλυσης των κατακρημνισμάτων. Σε περίπτωση που ο συνδυασμός μήτρας-φάσης ενίσχυσης είναι χημικά ενεργός σε υψηλές θερμοκρασίες, εφαρμόζεται προστατευτικό, επιφανειακό κάλυμμα στο μέσο ενίσχυσης ή τροποποιείται η σύσταση του μητρικού υλικού, ώστε να μην υποβαθμιστεί το σύνθετο κατά τη διάρκεια τυχόν θερμικής του επεξεργασίας ή κατά τις συνθήκες λειτουργίας του [2].

Τα MMCs βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία, ιδιαίτερα στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροναυπηγική και στη βιομηχανία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

Οι διαδικασίες παραγωγής των συνθέτων μεταλλικής μήτρας διαφέρουν ανάλογα με το αν πρόκειται για συμπαγή υλικά ή για επικαλύψεις. Τα συμπαγή (bulk) MMCs παράγονται σε δύο στάδια, το στάδιο της ενσωμάτωσης ή σύνθεσης (π.χ. εισαγωγή της φάσης ενίσχυσης στη μήτρα) και το στάδιο της μορφοποίησης (π.χ. συν-διέλαση (co-extrusion), χύτευση (casting process), συμπίεση σε στερεή κατάσταση, απόθεση υλικού μήτρας (CVD ή ηλεκτραπόθεση), παραχάραξη, εκβολή, συν-έλαση).

Οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις παράγονται με ποικίλες μεθόδους, όπως διέλαση (extrusion), (liquid phase impregnation), χημική απόθεση ατμών (chemical vapor deposition, CVD), απόθεση ατμών από φάση πλάσματος (plasma vapor deposition), συγκαταβύθιση/ κατακρήμνιση (coprecipitation), απόθεση από ψεκασμό τηγμένου μετάλλου (metal spray deposition), επιφανειακή κατεργασία με ακτίνες λέιζερ (laser surface treatment) και ηλεκτρολυτική απόθεση (electrodeposition).

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν σύνθετες επικαλύψεις μήτρας νικελίου, με κεραμικά ενισχυτικά σωματίδια μικρο- και νάνο- οξειδίου του ζirkονίου, με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης. Οι βασικές αρχές της ηλεκτρόλυσης και κατ' επέκταση η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης περιγράφονται στα επόμενα δύο κεφάλαια.

#### **A.3.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [32] [http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1\\_Sintheta\\_ilika.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf)
- [33] Comprehensive Composite Materials, **Vol.3**: “*Metal Matrix Composites*”,
- [34] Volume editor: Clyne, T.W., Series editors: Kelly, A. and Zweben, C.,
- [35] Pergamon, Oxford UK, (2000).
- [36] Hull, D., Clyne, T.W., “*An Introduction to Composite Materials*”, Cambridge
- [37] University Press (1981).
- [38] Taya, M., Arsenault, R.J., “*Metal Matrix Composites-Thermoanalytical Behavior*”, Pergamon Press, (1989), p.1-8,17, 101-109, 113-173, 160-161, 177-207.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.4.**  
**ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ**

## **A.4. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ**

### **A.4.1. Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής**

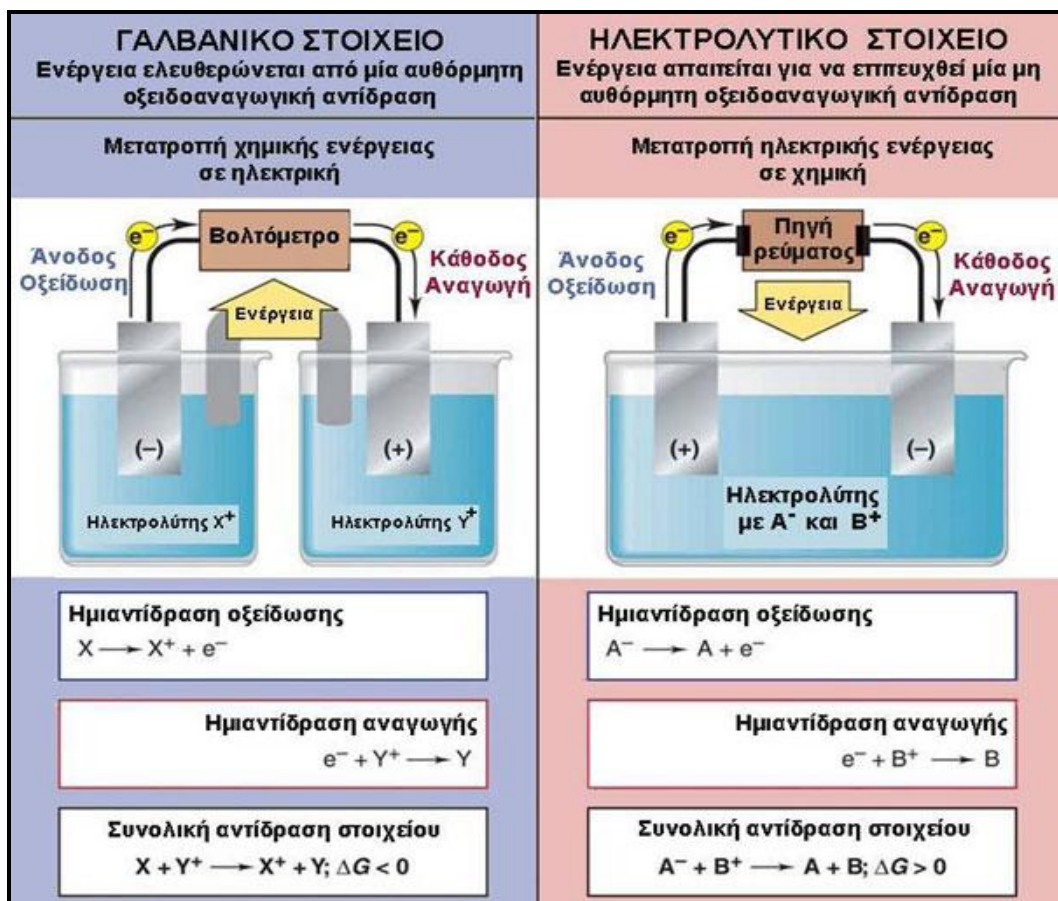
Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ανήκουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, είναι δηλαδή αντιδράσεις που περιλαμβάνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα αντιδρόν στο άλλο. Όταν ένα άτομο ή ιόν αποβάλλει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, λαμβάνει χώρα η ημιαντίδραση της οξείδωσης. Αντίθετα, όταν ένα άλλο άτομο ή ιόν προσλαμβάνει αυτά τα ηλεκτρόνια λαμβάνει χώρα η ημιαντίδραση της αναγωγής. Η συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση (οξειδοαναγωγή) προκύπτει από το άθροισμα των δύο ημιαντιδράσεων, που συμβαίνουν ταυτόχρονα. Η περιοχή όπου συμβαίνει οξείδωση ορίζεται ως άνοδος, ενώ περιοχή όπου συμβαίνει αναγωγή ορίζεται ως κάθοδος.

### **A.4.2. Ηλεκτροχημικό Κελί ή Στοιχείο**

Το ηλεκτροχημικό κελί είναι μία συσκευή όπου ηλεκτρικό ρεύμα (ροή ηλεκτρονίων μέσω ενός κυκλώματος) είτε παράγεται από μία αυθόρμητη χημική αντίδραση, είτε χρησιμοποιείται για να προκαλέσει μία μη αυθόρμητη χημική αντίδραση. Τα ηλεκτροχημικά κελιά αποτελούνται απαραίτητα από την άνοδο ή ηλεκτρόδιο ανόδου, την κάθοδο ή ηλεκτρόδιο καθόδου, μία αγώγιμη σύνδεση μεταξύ των ηλεκτροδίων και έναν ηλεκτρολύτη σε επαφή με τα ηλεκτρόδια. Υπάρχουν δύο τύποι ηλεκτροχημικών κελιών:

Το γαλβανικό κελί, όπου μία θερμοδυναμικά αυθόρμητη αντίδραση απελευθερώνει ηλεκτρόνια στη θέση οξείδωσης, δηλαδή στην άνοδο, και τα οδηγεί στη θέση αναγωγής, δηλαδή στην κάθοδο. Η κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο συνιστά ηλεκτρικό ρεύμα, δηλαδή η οξειδοαναγωγική αντίδραση παράγει ηλεκτρικό ρεύμα. Στα γαλβανικά στοιχεία η χημική ενέργεια (διάλυση της ανόδου) μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Τα στοιχεία αυτά είναι υπεύθυνα για τις περισσότερες περιπτώσεις διάβρωσης (Σχήμα A.4.1α).

Το ηλεκτρολυτικό κελί, όπου ηλεκτρικό ρεύμα, που παρέχεται με τη βοήθεια μιας πηγής ρεύματος, χρησιμοποιείται ως κινούσα δύναμη μιας χημικής αντίδρασης, που δεν είναι άλλη από τη διάσπαση του ηλεκτρολύτη. Στα ηλεκτρολυτικά στοιχεία, η άνοδος είναι το θετικό ηλεκτρόδιο και η κάθοδος το αρνητικό ηλεκτρόδιο, καθώς τα δύο ηλεκτρόδια (από μέταλλο ή γραφίτη) συνδέονται με τους αντίστοιχους πόλους ηλεκτρικής πηγής. Επιπλέον, η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική ενέργεια (διάσπαση του ηλεκτρολύτη) (Σχήμα A.4.1β). [35, 9]



Σχήμα Α.4.1: Σύγκριση γαλβανικού (α) και ηλεκτρολυτικού (β) στοιχείου [9].

### Α.4.3. Ορισμός Ηλεκτρόλυσης

Ηλεκτρόλυση ονομάζεται το χημικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη, το οποίο διασπάται.

### Α.4.4. Μηχανισμός Ηλεκτρόλυσης

Στη μάζα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ή τήγματος κινούνται ελεύθερα ανιόντα και κατιόντα, τα οποία έλκονται από το θετικό (άνοδος) και το αρνητικό (κάθοδος) ηλεκτρόδιο αντίστοιχα. Τα ανιόντα, φτάνοντας στην άνοδο, αποβάλλουν τα επιπλέον ηλεκτρόνια τους (οξείδωση). Αντίθετα, τα κατιόντα προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια στην κάθοδο (αναγωγή). Οι ηλεκτροχημικές αυτές δράσεις, πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στην περιοχή γύρω από αυτά και έχουν ως αποτέλεσμα την εξουδετέρωση ανιόντων και κατιόντων. Τα ουδέτερα άτομα που προκύπτουν είτε ενώνονται μεταξύ τους, είτε αντιδρούν με το νερό ή τα ηλεκτρόδια. Έτσι, προσροφημένα στην επιφάνεια της καθόδου άτομα υδρογόνου ενώνονται προς το σχηματισμό μοριακού υδρογόνου και τα ουδέτερα πλέον στην

επιφάνεια της καθόδου μεταλλικά άτομα ενώνονται προς το σχηματισμό της μεταλλικής επικάλυψης.

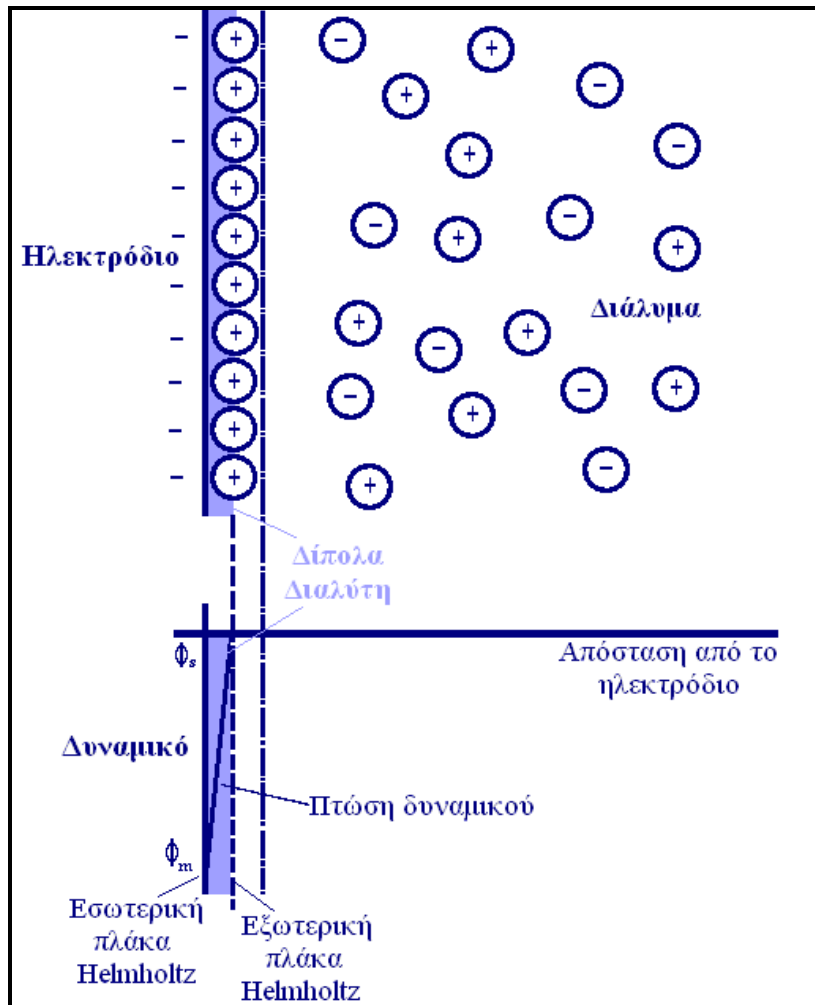
#### **A.4.5. Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα**

Κατά την ηλεκτρόλυση, οι ηλεκτροδιακές ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής που αναπτύσσονται μεταξύ δύο αγώγιμων φάσεων (περιλαμβάνουν ηλεκτρόνια ως αντιδρώντα ή προϊόντα) έχουν ετερογενή και τοποχημικό χαρακτήρα. Πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, καθώς στη διεπιφάνεια παρατηρείται συσσώρευση ηλεκτρικών φορτίων αντίθετου σημείου. Διάφορα πρότυπα έχουν αναπτυχθεί για την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα. Σύμφωνα με το μοντέλο Helmholtz (1879)<sup>1</sup>, το οποίο είναι και το απλούστερο, το επιφανειακό φορτίο του ηλεκτροδίου έλκει ηλεκτροστατικά πάνω στην επιφάνειά του μία μονομοριακή στοιβάδα αντίθετα φορτισμένων ιόντων, οπότε η περίσσεια φορτίου του μετάλλου εξουδετερώνεται (Σχήμα A.4.2α) [36, 37]. Η διεπιφάνεια συμπεριφέρεται ως πυκνωτής με παράλληλους οπλισμούς, οι οποίοι απέχουν μεταξύ τους μόλις λίγα angstroms (Å), με αποτέλεσμα να παρουσιάζει υψηλή χωρητικότητα [38]. Σε αυτήν την ιδέα των δύο αντίθετων φορτισμένων στοιβάδων οφείλει την προέλευσή του ο όρος ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electrical double layer). Ο όρος χρησιμοποιείται ακόμη, αν και σήμερα η κατάσταση της διεπιφάνειας θεωρείται περισσότερο πολύπλοκη.

Ο ηλεκτρολύτης παρουσιάζει ιοντική αγωγιμότητα, δηλαδή η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται με κίνηση ιόντων, ενώ το ηλεκτρόδιο ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, δηλαδή η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται με κίνηση ηλεκτρονίων. Συνεπώς, η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη είναι μία ετερογενής περιοχή, αποτελούμενη από δύο επιμέρους περιοχές σε επαφή. Η μία περιοχή της διεπιφάνειας εκτείνεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη, ενώ η άλλη από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς το εσωτερικό του. Ωστόσο, οι ιδιότητες και η σύνθεση τόσο της μιας, όσο και της άλλης περιοχής διαφέρουν από τις ιδιότητες και τη σύνθεση του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου αντίστοιχα.

---

<sup>1</sup> Προκειμένου να ερμηνευθούν τα πειραματικά αποτελέσματα της θερμοδυναμικής μελέτης της διπλοστοιβάδας, αναπτύχθηκαν σταδιακά τα μοντέλα Helmholtz (1879), Gouy-Chapman (1913), Stern (1924), Bockris-Devanathan-Muller (1963).



Σχήμα Α.4.2: (α) Διπλοστοιβάδα Helmholtz, (β) πτώση δυναμικού ( $\Phi$ ) κατά μήκος της διπλοστοιβάδας.

Σε συνθήκες ισορροπίας στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη υπάρχει ισοτροπία και ομοιογένεια, ο προσανατολισμός των διπόλων είναι τυχαίος και τα θετικά και αρνητικά φορτία είναι ισοκατανεμημένα, έτσι ώστε να υπάρχει ηλεκτροουδετερότητα.

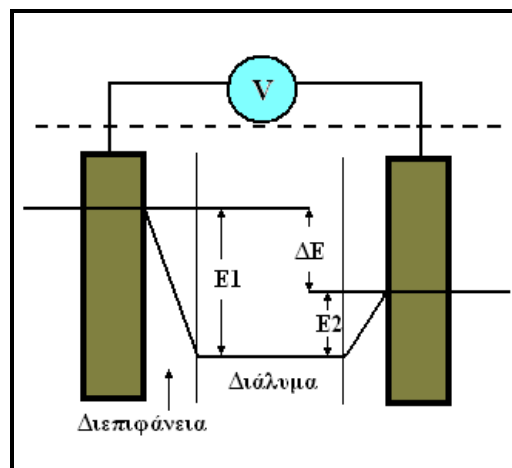
Οι ομοιόμορφες ιδιότητες του ηλεκτρολύτη, όμως, διαταράσσονται στη διεπιφάνεια, καθώς οι δυνάμεις που δέχεται ένα ιόν κοντά στη διεπιφάνεια είναι συνάρτηση της απόστασής του από τη διεπιφάνεια και διαφορετικές από εκείνες στη μάζα του ηλεκτρολύτη. Οι δυνάμεις αυτές αναδιατάσσουν τα δίπολα του ηλεκτρολύτη και τα φορτισμένα σωματίδια, ώστε, παράλληλα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, να υπάρχει καθαρός προσανατολισμός των διπόλων και περίσσεια φορτίου. Δηλαδή, η οριακή φάση της διεπιφάνειας προς την πλευρά του ηλεκτρολύτη φορτίζεται πλέον ηλεκτρικά. Η στοιβάδα Helmholtz απεικονίζει τις ιοντικές ζώνες που σχηματίζονται στο διάλυμα, για να αντισταθμίσουν την περίσσεια του φορτίου στο ηλεκτρόδιο. Η φόρτιση της μίας φάσης της διεπιφάνειας, δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο επηρεάζει και τη δεύτερη φάση της (προς την πλευρά του ηλεκτροδίου), η

οποία συνίσταται από φορτισμένα σωματίδια. Το ηλεκτρόδιο αντιδρά ανάλογα με το αν πρόκειται για αγωγό, ημιαγωγό ή μονωτή.

Η διεπιφάνεια σαν σύνολο είναι ηλεκτρικά ουδέτερη, αλλά, ο διαχωρισμός των φορτίων στις δύο περιοχές της συνεπάγεται την ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού κατά μήκος της. Η πτώση δυναμικού ανάμεσα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στο διάλυμα διαμέσου του μονομοριακού στρώματος είναι γραμμική (Σχήμα A.4.2β) [39, 18].

#### A.4.6. Δυναμικό Ηλεκτροδίου – Ηλεκτρόδιο Αναφοράς

Η μέτρηση της απόλυτης τιμής του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου είναι πρακτικά αδύνατη ( $E_1$ , Σχήμα A.4.3), καθώς ο ένας ακροδέκτης του οργάνου μέτρησης θα πρέπει να βυθιστεί στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη (ο δεύτερος εφάπτεται του ηλεκτροδίου). Συνεπώς, για το σύνολο των ηλεκτροχημικών εφαρμογών, τοποθετείται στο ηλεκτρολυτικό κελί και ένα τρίτο ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode), ώστε να προσδιορίζεται η σχετική –ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς– τιμή του δυναμικού ηλεκτροδίου, αντί της απόλυτης τιμής του. Πειραματικά, τελικά, προσδιορίζεται η διαφορά δυναμικού του πλήρους στοιχείου ( $\Delta E$ , Σχήμα A.4.3), ενώ οι απόλυτες τιμές των επιμέρους δυναμικών παραμένουν άγνωστες.



Σχήμα A.4.3: Σχηματική απεικόνιση του δυναμικού των επιμέρους φάσεων ενός ημιστοιχείου και της διαφοράς δυναμικού,  $\Delta E$ , ενός στοιχείου.

#### A.4.7. Αντιστρεπτότητα Ηλεκτροχημικών Στοιχείων

Προκειμένου να εξασφαλιστεί η αντιστρεπτότητα ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου, θα πρέπει να ισχύει διαρκώς η εξίσωση Nernst:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln K, \quad K = a_Z^{\zeta} \cdot a_{\Omega}^{\omega} / a_X^{\chi} \cdot a_{\Psi}^{\psi}$$



όπου  $\alpha_Z^{\zeta}$ ,  $\alpha_Q^{\omega}$ ,  $\alpha_X^{\chi}$  και  $\alpha_{\Psi}^{\psi}$  οι ενεργότητες των ατόμων ή ιόντων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση.

Συνεπώς, το ηλεκτρόδιο αναπτύσσει δυναμικό ισορροπίας το οποίο εξαρτάται από τις ενεργότητες των σωματιδίων που μετέχουν στην ηλεκτροδιακή αντίδραση. Όταν το δυναμικό των ηλεκτροδίων απομακρυνθεί από την τιμή ισορροπίας, όπως κατά την επιβολή τάσης με τη βοήθεια ποτενσιοστάτη, τότε θα επέλθει ηλεκτρολυτική τροποποίηση των ενεργοτήτων των σωματιδίων στην περιοχή που βρίσκεται σε άμεση επαφή με το ηλεκτρόδιο, ώστε να αποκατασταθεί η ισχύς της εξίσωσης Nernst.

Η αντιστρεπτότητα μίας ηλεκτροδιακής ημιαντίδρασης εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτροδίου και των χημικών σωματιδίων που μετέχουν σε αυτή καθώς και από την ταχύτητα των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Η ιδανική αντιστρεπτότητα προϋποθέτει άπειρη ταχύτητα τόσο για την ημιαντίδραση οξειδωσης, όσο και για την ημιαντίδραση αναγωγής.

#### A.4.8. Νόμοι της Ηλεκτρόλυσης

Το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης διέπεται από τους δύο νόμους του Faraday:

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 φορτίο του ηλεκτρισμού είναι ίσο με το γινόμενο της έντασης του ρεύματος με το χρόνο που το ρεύμα αυτό διαρρέει το ηλεκτρολυτικό κύκλωμα. Το ποσό των αποτιθέμενων στην κάθοδο σωματιδίων είναι, λοιπόν, ανάλογο της έντασης του ρεύματος και του χρόνου της ηλεκτρόλυσης. Αυτό συνεπάγεται ότι για την απόθεση ορισμένης ποσότητας υλικού απαιτείται, είτε μεγάλη ένταση σε συνδυασμό με μικρό χρόνο, είτε μικρή ένταση σε συνδυασμό με μεγάλο χρόνο ηλεκτρόλυσης.

Τα βάρη των σωμάτων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια από την ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού είναι ανάλογα προς τα χημικά τους ισοδύναμα.

Έτσι, η μάζα,  $m$ , του στοιχείου που αποτίθεται κατά την ηλεκτραπόθεση δίνεται από τη σχέση:

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

όπου:

- $A$ : το ατομικό βάρος του στοιχείου
- $n$ : το φορτίο του ιόντος του στοιχείου

- $I$ : η ένταση του ρεύματος (σε A)
- $t$ : ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης (σε sec)
- $F$ : η σταθερά του Faraday, ίση με 96500 Cb [40].

#### **A.4.9. Ηλεκτροδιακές Διεργασίες (Φαρανταϊκό–Χωρητικό Ρεύμα)**

Οι ηλεκτροδιακές διεργασίες διακρίνονται σε φαρανταϊκές, εάν το παρατηρούμενο ρεύμα είναι αποτέλεσμα ηλεκτροδιακών δράσεων ή έχει ως αποτέλεσμα ηλεκτροδιακές δράσεις και μη φαρανταϊκές, εάν το παρατηρούμενο ρεύμα δεν σχετίζεται με ηλεκτροδιακές δράσεις.

Ως φαρανταϊκό (Faradaic Current,  $iF$ ) ορίζεται το ρεύμα που προκύπτει από την ανταλλαγή ηλεκτρικών φορτίων μεταξύ των ηλεκτροδίων και της ύλης που τα περιβάλλει και είναι αποτέλεσμα οξειδωσης ή αναγωγής ηλεκτρενεργών ουσιών στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Οι ηλεκτρενεργές αυτές ουσίες μπορούν να είναι ο ηλεκτρολύτης ή ουσίες διαλυμένες στον ηλεκτρολύτη, δυσδιάλυτες ενώσεις ή ουσίες προσροφημένες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή και το ίδιο το υλικό του ηλεκτροδίου. Οι φαρανταϊκές διεργασίες διέπονται από τους νόμους του Faraday.

Ωστόσο, υπό ορισμένες συνθήκες είναι δυνατόν να παρατηρηθεί ρεύμα που δεν είναι αποτέλεσμα φαρανταϊκών διεργασιών, αλλά συσσώρευσης ηλεκτρικών φορτίων στις επιφάνειες επαφής των ηλεκτροδίων με το διάλυμα που δρουν ως πυκνωτές. Η χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας είναι ανάλογη της γεωμετρικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου και εξαρτάται από τη σύσταση του ηλεκτρολύτη και το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Στην περίπτωση αυτή το παρατηρούμενο ρεύμα ονομάζεται χωρητικό ρεύμα (Capacitive Current,  $iC$ ) ή ρεύμα φόρτισης (Charging Current,  $iC$ ) [18].

#### **A.4.10. Υπέρταση**

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία ηλεκτροδιακή αντίδραση με σημαντική ταχύτητα, πρέπει να υπερνικηθούν ενδιάμεσοι ενεργειακοί φραγμοί, δηλαδή απαιτείται επιπλέον ενέργεια (τάση), πέρα της θερμοδυναμικά προβλεπόμενης από την εξίσωση Nernst. Η τάση αυτή ονομάζεται υπέρταση ηλεκτροδίου (Electrode Overpotential) και είναι αρνητική για τις αναγωγικές ή καθοδικές ημιαντιδράσεις και θετική για οξειδωτικές ή ανοδικές ημιαντιδράσεις. Η τιμή της υπέρτασης εξαρτάται από τη φύση και το είδος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, τη θερμοκρασία και την πυκνότητα του ρεύματος ( $A/cm^2$ ). Η απόλυτη τιμή της υπέρτασης είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μικρότερη είναι η αντιστρεπτότητα της

ηλεκτροδιακής ημιαντίδρασης. Μεγάλες απόλυτες τιμές υπέρτασης παρατηρούνται σε ημιαντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε ηλεκτρόδια με λεία επιφάνεια. Αντίθετα, τα ηλεκτρόδια με τραχεία επιφάνεια έχουν πολύ μεγάλη ενεργό επιφάνεια και κατά συνέπεια εμφανίζουν πολύ μικρή πυκνότητα ρεύματος, άρα και η απόλυτη τιμή της υπέρτασης των ημιαντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε αυτά είναι σχετικά χαμηλή. Οι τιμές της υπέρτασης κατά την εκφόρτιση ενός μεταλλοκατιόντος γενικά είναι μικρές και μπορούν συχνά να θεωρηθούν αμελητέες, όμως οι τιμές της υπέρτασης κατά την εκφόρτιση των ιόντων  $H^+$  ή  $OH^-$  γενικά είναι μεγάλες και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη [18, 9].

#### A.4.11. Ωμική Πτώση Τάσης

Τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα εμφανίζουν μία αντίσταση (ωμική αντίσταση),  $R_\Omega$ , στη διέλευση ηλεκτρικών φορτίων. Η τιμή της αντίστασης  $R_\Omega$  εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του ηλεκτρολυτικού κελιού (Σχήμα A.4.4) καθώς και από τη φύση των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη. Η μετρούμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) δεν επηρεάζεται από την αντίσταση,  $R_\Omega$ , του στοιχείου όσο το κύκλωμα διαρρέεται από μηδενικό ρεύμα (ποτενσιομετρία).

Αντίθετα, στις αμπερομετρικές μεθόδους ( $i \neq 0$ ), η εφαρμοζόμενη τάση μειώνεται κατά τον όρο  $I \cdot R_\Omega$ , ο οποίος ονομάζεται ωμική πτώση τάσης (ohmic voltage drop ή  $I \cdot R_\Omega$  drop,  $\Delta E_{ohmic} = I \cdot R_\Omega$ ). Για την αποφυγή του φαινομένου αυτού χρησιμοποιούνται μονάδες μέτρησης τριών ηλεκτροδίων ή/και προστίθενται διαλύματα υψηλής αγωγιμότητας (μικρής αντίστασης) στο περιβάλλον εργασίας (π.χ. 1M KCl) [18].

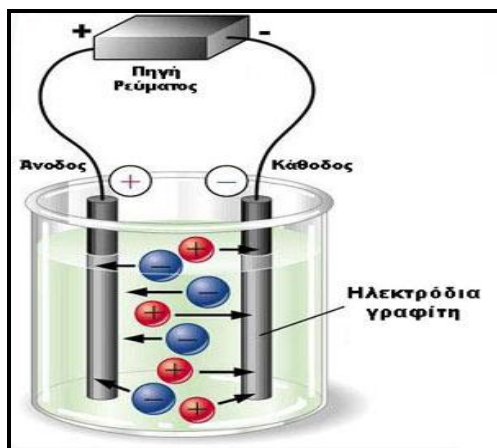
Οι μονάδες μέτρησης τριών ηλεκτροδίων αποτελούνται από το ηλεκτρόδιο μέτρησης ή άνοδο (Counter Electrode, CE), το ηλεκτρόδιο εργασίας ή κάθοδο (Working Electrode, WE) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode, RE). Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι μη πολωμένο και ελέγχει ανά πάσα στιγμή τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, η οποία πρέπει να διατηρείται σταθερή.

Όταν, η διάταξη διαρρέεται από ρεύμα, παρατηρείται πτώση τάσης μεταξύ των WE και RE, η οποία σχετίζεται με την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, τη σχετική θέση/απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και το μέγεθος του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτή, όπως υπολογίζεται από το νόμο του Ohm, είναι ίση με:  $\Delta E_{ohmic} = I \cdot R_\Omega$ . Υποθέτοντας ότι το ηλεκτρικό πεδίο δεν επηρεάζει το δυναμικό του RE (μη πολωμένο), το πραγματικό δυναμικό του WE υπολογίζεται από τη σχέση:

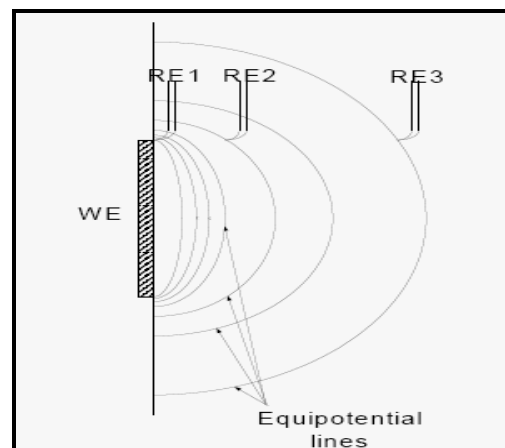
$$E_{\text{πραγματικό}} = E_{\text{εφαρμοζόμενο}} - \Delta E_{ohmic}$$

Λαμβάνοντας υπόψη το προφίλ/την κατανομή του δυναμικού μεταξύ των *CE* και *WE*, αν το *CE* τοποθετηθεί σε σχετικά μεγάλη απόσταση από το *WE*, δεν επηρεάζει την κατανομή (distribution) του ρεύματος και του δυναμικού. Το *RE* μπορεί να τοποθετηθεί σε διάφορες θέσεις (Σχήμα Α.4.5) [41]. Η ωμική πτώση τάσης εξαρτάται τελικά από τους εξής παράγοντες:

- Την κατανομή ρεύματος και δυναμικού στον ηλεκτρολύτη, η οποία εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας και των ηλεκτροδίων.
- Τη θέση του *RE* αναφορικά με το *WE*. Αν αυτά εφάπτονται (*RE* 1, Σχήμα Α.4.5), η  $\Delta E_{ohmic}$  είναι μηδενική. Όσο το *RE* απομακρύνεται από το *WE*, η ωμική αντίσταση και κατά συνέπεια η ωμική πτώση τάσης μεταξύ τους αυξάνεται.
- Την αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Όσο πιο χαμηλή είναι αυτή, τόσο υψηλότερη είναι η ωμική αντίσταση και κατά συνέπεια η ωμική πτώση τάσης.



Σχήμα Α.4.4: Συσκευή Ηλεκτρόλυσης

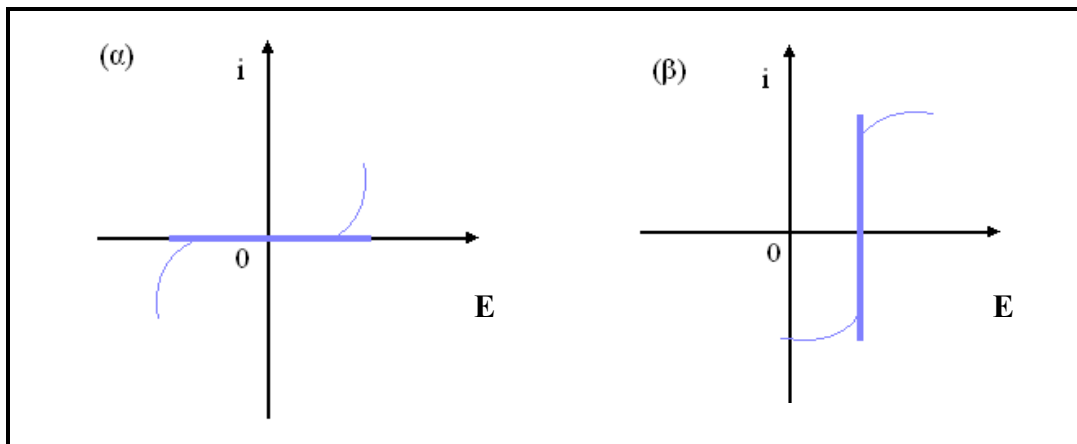


Σχήμα Α.4.5: Σχετικές θέσεις *WE* και *RE*

#### Α.4.12. Πόλωση Ηλεκτροδίων

Πόλωση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο τα ηλεκτρόδια του ηλεκτρολυτικού στοιχείου γίνονται πόλοι ενός γαλβανικού στοιχείου, είτε πριν την ηλεκτρόλυση είτε κατά τη διάρκειά της, με αποτέλεσμα να δημιουργείται εντός του ηλεκτρολυτικού στοιχείου ένα αντίθετης φοράς ηλεκτρικό πεδίο που εμποδίζει την κίνηση των ηλεκτρονίων. Η πόλωση μπορεί να είναι αντιστρεπτή, οπότε αναιρείται με εφαρμογή τάσης τουλάχιστον ίσης με την ΗΕΔ (Ηλεκτρεγερτική Δύναμη ή Δυναμικό Γαλβανικού Στοιχείου -  $E_{στοιχείου}$ ) ή μη αντιστρεπτή, οπότε απαιτείται επιπλέον τάση από αυτή της ΗΕΔ του γαλβανικού στοιχείου για να αρχίσει η ηλεκτρόλυση [9].

Ένα ηλεκτρόδιο χαρακτηρίζεται πολωμένο όταν οι μεταβολές του εφαρμοζόμενου δυναμικού δεν προκαλούν σημαντικές μεταβολές στο δυναμικό του. Το ιδανικά πολωμένο ηλεκτρόδιο δεν επιτρέπει τη διέλευση ρεύματος για οποιαδήποτε τιμή δυναμικού του ηλεκτροδίου (Σχήμα A.4.6α). Στο Σχήμα A.4.6α απεικονίζεται ένα τυπικό βολταμετρικό διάγραμμα που αντιστοιχεί στην καμπύλη πόλωσης ενός ηλεκτροδίου εργασίας. Το διάγραμμα αυτό αποτελεί τη γραμμή βάσης ή το σήμα υποβάθρου, πάνω στο οποίο εμφανίζονται τα αναλυτικά σήματα (ως κορυφές ή «κύματα») των προσδιοριζόμενων ουσιών, για πολλές βολταμετρικές τεχνικές [42].



**Σχήμα A.4.6:** Διαγράμματα  $i - E$  (α) Ιδανικά πολωμένου\* και (β) Ιδανικά αποπολωμένου ηλεκτροδίου. Με τις λεπτές, καμπύλες γραμμές απεικονίζονται οι αποκλίσεις των πραγματικών (μη ιδανικών) ηλεκτροδίων κάθε τύπου.

Αντίθετα, το ιδανικά αποπολωμένο ηλεκτρόδιο διατηρεί σταθερή την τιμή του δυναμικού για οποιαδήποτε τιμή ρεύματος (Σχήμα A.4.6β). Τα ηλεκτρόδια αναφοράς,  $RE$ , προσεγγίζουν τη συμπεριφορά των ιδανικά αποπολωμένων ηλεκτροδίων, επιτρέποντας τη διέλευση ρεύματος χωρίς να μεταβάλλεται η τιμή του δυναμικού τους.

#### A.4.13. Τρόποι Μεταφοράς Μάζας-Διάχυση

Στις βολταμετρικές τεχνικές ο μετρούμενο ρεύμα καθορίζεται από:

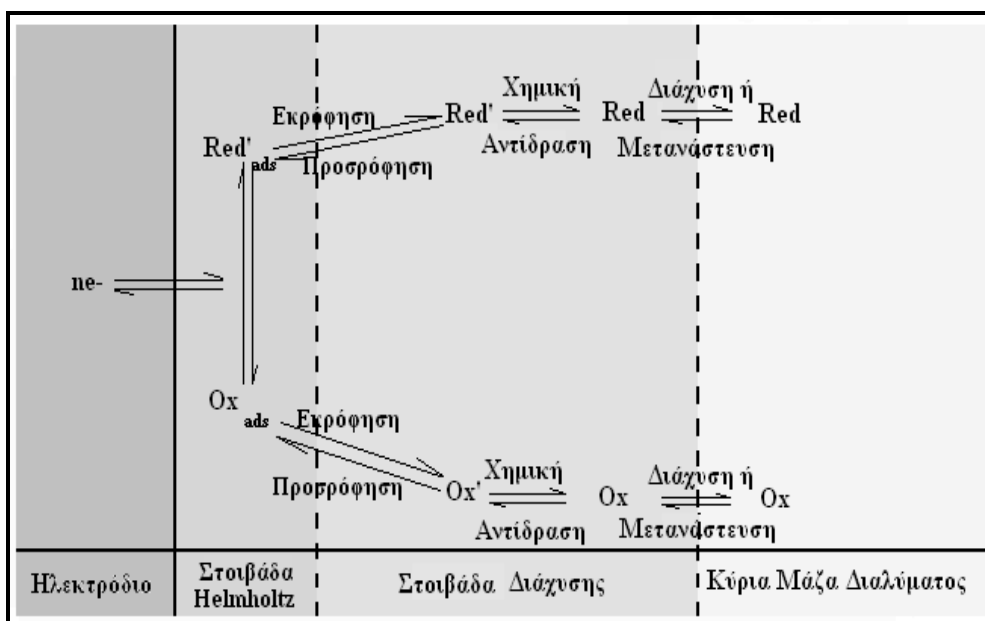
- την ταχύτητα μεταφοράς μιας ουσίας,  $A$ , προς το ηλεκτρόδιο εργασίας
- την ταχύτητα διαφόρων κινητικών ή καταλυτικών φαινομένων ή φαινομένων προσρόφησης στα οποία συμμετέχει η ουσία  $A$  και
- την ταχύτητα της ηλεκτροδιακής ημιαντίδρασης ή την αντιστρεπτότητά της.

\* Στο Σχήμα A.4.6α απεικονίζεται ένα τυπικό βολταμετρικό διάγραμμα, το οποίο είναι ουσιαστικά η καμπύλη πόλωσης ενός ηλεκτροδίου εργασίας και αποτελεί τη γραμμή βάσης ή το σήμα υποβάθρου για πολλές βολταμετρικές τεχνικές. Πάνω στο σήμα αυτό θα εμφανιστούν, ως κορυφές, τα αναλυτικά σήματα των προσδιοριζόμενων ουσιών [42].

Τα κύρια στάδια της γενικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης,  $\mathbf{Ox} + \mathbf{ne}^- \leftrightarrow \mathbf{Red}$ , (Σχήμα Α.4.7) είναι:

- Η μεταφορά μάζας με διάχυση ή και μετανάστευση από την κύρια μάζα του ηλεκτρολύτη και αντίστροφα.
- Οι διάφορες ομοιογενείς χημικές αντιδράσεις που γίνονται στη στοιβάδα διάχυσης πριν ή μετά την κύρια ηλεκτροδιακή δράση, όπως ισομεριώσεις, διμερισμοί, πρωτονιώσεις κ.ά.
- Οι φυσικές ή φυσικοχημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και μέσα στη σταθερή στοιβάδα Helmholtz. Τέτοιες διεργασίες είναι η προσρόφηση και εκρόφηση αντιδρώντων και προϊόντων, η ηλεκτροδιάλυση και η ηλεκτραπόθεση του ηλεκτροδιακού υλικού, ο σχηματισμός και η αποικοδόμηση στρώσεων ή επικαλύψεων αδιάλυτων συστατικών κ.ά.
- Η κύρια αντίδραση μεταφοράς φορτίου.

Η ταχύτητα του πιο αργού από τα παραπάνω στάδια καθορίζει την τιμή του παρατηρούμενου ρεύματος. Έτσι, το ρεύμα μπορεί να χαρακτηρίζεται ως περιορισμένο από τη μεταφορά μάζας (Mass Transfer Limited Current), από την ταχύτητα της αντίδρασης (Reaction-rate Limited Current) ή από τη μεταφορά φορτίου (Charge Transfer Limited Current). Καθοριστικότερο παράγοντα, για τις περισσότερες βολταμετρικές τεχνικές, αποτελεί η μεταφορά μάζας [18].



Σχήμα Α.4.7: Παραστατική πορεία μίας γενικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

#### Α.4.14. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [39] Λεκάτου Α., «Εισαγωγή στη Διάβρωση και Προστασία των Μετάλλων» Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, (2005).
- [40] Greef, R., Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D., Robinson, J., “*Instrumental Methods in Electrochemistry*”. New York: John Wiley & Sons, (1985).
- [41] [http://web.nmsu.edu/~snsn/classes/chem435/Lab14/double\\_layer.html](http://web.nmsu.edu/~snsn/classes/chem435/Lab14/double_layer.html)
- [42] Ibl, N., Surf. Techn., 10 (1980), 81 – 104.
- [43] <http://www.bath.ac.uk>
- [44] Σπυρέλλης Ν., Χαραλάμπους Α. Ι., Κόλλια Κ., Μάλλιου Ε., «*Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα (1997).
- [45] <http://www.metrohm-autolab.com>
- [46] Bard, A. J., Faulkner, L. R., “*Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*”, John Wiley & Sons, p.15-23 (2001).

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.5.**  
**ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ**  
**ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**



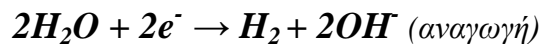
## A.5. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### A.5.1. Ηλεκτρολυτική απόθεση

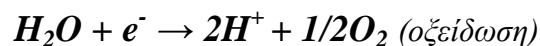
#### A.5.1.1. Εισαγωγή

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία ημιαντίδραση οξείδωσης ή αναγωγής απαιτείται ορισμένη τάση, το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από το ιόν που αποφορτίζεται. Η τάση αυτή ονομάζεται τάση απόθεσης του ιόντος. Συνεπώς, ενώ με την επιβολή τάσης σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει διαφορετικά κατιόντα έλκονται όλα από την κάθοδο, στην επιφάνειά της αποφορτίζονται πρώτα εκείνα με τη μικρότερη τάση απόθεσης. Επιπλέον, δεν αποφορτίζονται εκείνα των οποίων η τάση απόθεσης είναι μεγαλύτερη από την ασκούμενη τάση.

Στην περιοχή γύρω από τα ηλεκτρόδια, όμως, υπάρχουν και μόρια νερού, τα οποία είναι δυνατόν να αναχθούν ή να οξειδωθούν σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



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



ή ένα μόριο νερού αποβάλλει ένα ηλεκτρόνιο και παράγεται αέριο οξυγόνο και ιόντα υδρογόνου. Συνεπώς, αν η ηλεκτρική τάση που χρειάζονται τα ιόντα του διαλύματος για να αναχθούν ή να οξειδωθούν είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που χρειάζονται τα μόρια του νερού, στη θέση τους ανάγονται ή οξειδώνονται καταρχήν τα μόρια του νερού [40].

#### A.5.1.2. Επιμεταλλώσεις

Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας, με σκοπό την απόθεση ενός μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Οι επιμεταλλώσεις, όπως όλες οι επιφανειακές κατεργασίες, πραγματοποιούνται για την τροποποίηση των ιδιοτήτων των επιφανειών των υλικών. Έτσι, πραγματοποιούνται για την προστασία των υλικών από τη διάβρωση, για την αισθητική βελτίωση της εμφάνισής τους, για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους (όπως είναι η σκληρότητα, η στιλπνότητα κ.ά.), για την αποκατάσταση των διαστάσεων φθαρμένων αντικειμένων κ.ά.

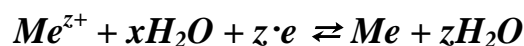
Έχει αναπτυχθεί ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων μεταλλικών επικαλύψεων, οι οποίες ταξινομούνται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις
- Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων
- Επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους
- Επιμεταλλώσεις υπό κενό (φυσικές ή χημικές)

#### *A.5.1.3. Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μετάλλων*

Ως ηλεκτρολυτική επικάλυψη μετάλλου ορίζεται η δημιουργία στρώματος μετάλλου ή μετάλλων επάνω σε κατάλληλα κατεργασμένη, συνήθως μεταλλική, επιφάνεια με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή μέσω του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Παραδείγματα ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων αποτελούν η επινικέλωση, η επιχρωμίσωση, ή επιχάλκωση, η επιψευδαργύρωση, η επικασσιτέρωση και οι επιμεταλλώσεις με ευγενή μέταλλα.

Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις πραγματοποιούνται στις ηλεκτρολυτικές κυψελίδες, δοχεία που περιέχουν το κατάλληλο, ανάλογο με το είδος της επιμετάλλωσης, ηλεκτρολυτικό διάλυμα (λουτρό ή μπάνιο), στο οποίο εμβαπτίζονται ένα ανοδικό και ένα καθοδικό ηλεκτρόδιο. Το καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι η προς επιμετάλλωση επιφάνεια (υπόστρωμα) και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι το υδατικό διάλυμα ενός άλατος του μετάλλου, Me, που πρόκειται να αποθεθεί. Με την εφαρμογή κατάλληλης εξωτερικής τάσης E, στην κάθοδο λαμβάνει χώρα αναγωγή του μεταλλικού ιόντος  $Me^{z+}$  και κατά συνέπεια απόθεση Me στην επιφάνεια της καθόδου [43]. Η απόθεση Me πραγματοποιείται σύμφωνα με την αντίδραση:

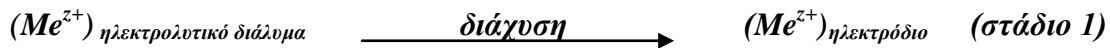


Το ανοδικό ηλεκτρόδιο μπορεί να είναι είτε αδρανές, είτε να αποτελείται από το μέταλλο από το οποίο παρασκευάζεται το απόθεμα (Me), ώστε να τροφοδοτεί διαρκώς το ηλεκτρολυτικό διάλυμα με μεταλλοκατιόντα  $Me^{z+}$ .

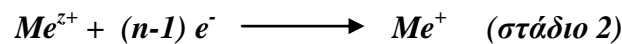
#### *A.5.1.4. Φαινόμενα και μηχανισμοί κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων*

Κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων, το φορτίο των μεταλλοκατιόντων του ηλεκτρολυτικού διαλύματος εξουδετερώνεται από το ηλεκτρονιακό νέφος του μετάλλου της καθόδου [18]. Η διαδικασία περιλαμβάνει πέντε στάδια.

Αρχικά, τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα,  $Me^{z+}$ , μεταφέρονται από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού λουτρού προς την επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου και προσεγγίζουν, μέσω διάχυσης, την εξωτερική στοιβάδα Helmholtz:



Στην εξωτερική στοιβάδα Helmholtz τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα,  $Me^{z+}$ , μπορούν να προσλάβουν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, μέχρι να μεταπέσουν στην κατάσταση μονοσθενών ιόντων  $M^+$ :



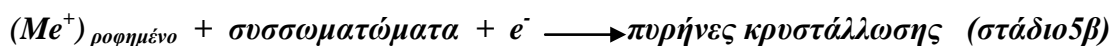
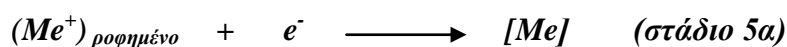
Μόνο στην κατάσταση μονοσθενών ιόντων  $Me^+$  τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να μεταφερθούν στην επιφάνεια της καθόδου. Συνεπώς, τα ενυδατωμένα, μονοσθενή πλέον, μεταλλικά ιόντα  $Me^+$  μεταφέρονται, μέσω φαινομένων μεταφοράς φορτίου, στην καθοδική επιφάνεια όπου προσροφώνται [44]. Στην κατάσταση αυτή τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να παραμένουν ενυδατωμένα ή μερικώς φορτισμένα:



Τα μεταλλικά ιόντα που έχουν προσροφηθεί στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια καταλαμβάνουν μία τελική θέση ανάπτυξης στο μεταλλικό πλέγμα, μέσω επιφανειακής διάχυσης:

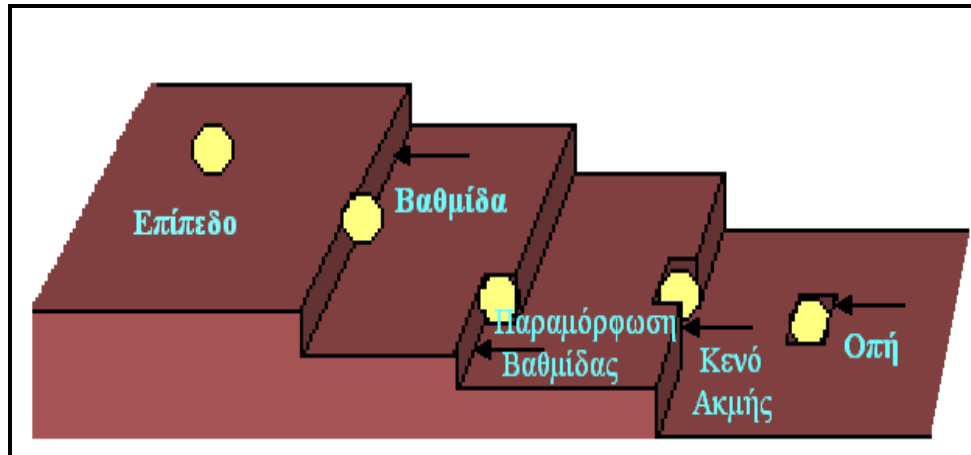


Τελικά, τα ιόντα ενσωματώνονται στο μεταλλικό πλέγμα:

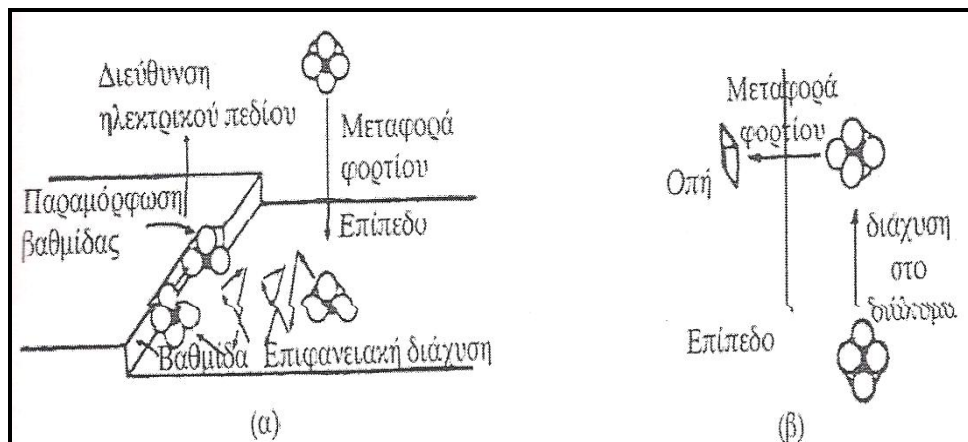


Η επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου μπορεί να παρουσιάζει ατέλειες, όπως βαθμίδες ή/και παραμορφώσεις βαθμίδων, κενά ακμής και οπές (Σχήμα A.5.1). Η αποφόρτιση του ιόντος μπορεί να γίνει σε κάποιο από τα παραπάνω ειδικά σημεία ενσωμάτωσης ή σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας μακριά από το τελικό σημείο ενσωμάτωσης [18]. Το ιόν  $Me^+$ , πριν να αποτελέσει μέρος του κρυσταλλικού πλέγματος του ηλεκτροδίου, πρέπει να χάσει τη στοιβάδα ενυδάτωσής του και το φορτίο του. Για την απομάκρυνση της στοιβάδας ενυδάτωσης απαιτείται μεγάλη ενεργειακή κατανάλωση, γιατί οι

ενέργειες ενυδάτωσης των ιόντων (εκτός των μονοσθενών μεγάλου μεγέθους) υπερβαίνουν τα 100Kcal/g-ιον. Η ενσωμάτωση του ιόντος μπορεί να γίνει σε μία θέση παραμόρφωσης βαθμίδας, μέσω διαδοχικών σταδίων (Σχήμα A.5.2α) ή με απευθείας μεταφορά ενός ενυδατωμένου ιόντος σε μία θέση-οπή πάνω στο επίπεδο ενός κρυσταλλικού πλέγματος (Σχήμα A.5.2β).



**Σχήμα A.5.1:** Βαθμίδα, παραμόρφωση βαθμίδας, κενό ακμής και οπή επάνω σε ένα επίπεδο του κρυσταλλικού πλέγματος.



**Σχήμα A.5.2:** (α) Διαδοχικά στάδια για την ενσωμάτωση ενός ιόντος σε μία θέση παραμόρφωσης βαθμίδας, (β) Απευθείας μεταφορά ενός ενυδατωμένου ιόντος σε μία θέση-οπή πάνω στο επίπεδο ενός κρυσταλλικού πλέγματος [18].

Σε ότι αφορά τη θέση και τη διαδικασία αποφόρτισης των ιόντων προτείνονται τρεις δυνατότητες:

- Η μεταφορά ιόντων στην καθοδική επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός νέου, μερικώς ενυδατωμένου και φορτισμένου, είδους που ονομάζεται προσροφημένο ιόν ή προσ-ιόν (adsorbed ion ή adion) και του οποίου η αφυδάτωση γίνεται σταδιακά. Η ελάχιστη

παραμόρφωση της στοιβάδας συμβαίνει όταν το ιόν φθάνει σε τυχαίο σημείο του καθοδικού επιπέδου, οπότε χάνει ένα μόριο νερού. Στο σημείο αυτό το μερικά αφυδατωμένο ιόν γειτνιάζει με ένα μόνο μεταλλικό άτομο, οπότε τα ηλεκτρόνια του μετάλλου μπορεί να εξουδετερώσουν μερικώς το θετικό φορτίο του. Στη συνέχεια, για να ενσωματωθεί το προσ-ιόν στο κρυσταλλικό πλέγμα πρέπει, με επιφανειακή διάχυση, να μεταφερθεί κατά μήκος της ηλεκτροδιακής επιφάνειας μέχρις ότου φτάσει σε θέση περισσότερο ευνοϊκή για την ενσωμάτωσή του. Στις βαθμίδες η παραμόρφωση της στοιβάδας ενυδάτωσης είναι μεγαλύτερη, από την περίπτωση που το ιόν φθάνει σε τυχαίο σημείο του πλέγματος, γιατί χάνει δύο μόρια νερού, γεγονός που απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια. Ακόμη μεγαλύτερη ενέργεια απαιτείται όταν το ιόν φθάνει σε παραμόρφωση βαθμίδας, όπου απομακρύνονται τρία μόρια νερού. Κατά συνέπεια, οι συχνότερες μεταφορές φορτίου είναι εκείνες πάνω στα κρυσταλλικά επίπεδα, γιατί απαιτούν την ελάχιστη ενεργειακή μεταβολή (ενδεικτικά για το  $\text{Ni}^{2+}$ : επιφάνεια κρυσταλλικού πλέγματος = -5 Kcal/mol, βαθμίδα = -29 Kcal/mol, παραμόρφωση βαθμίδας = 46 Kcal/mol). Το ιόν ενσωματώνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα μόνο όταν αφυδατώνεται και εξουδετερώνεται πλήρως.

- Η μεταφορά του φορτίου γίνεται επίσης σε οποιοδήποτε σημείο της καθοδικής επιφάνειας, αλλά με ταυτόχρονη πλήρη αφυδάτωση και αποφόρτιση του ιόντος. Τα ροφημένα μεταλλικά άτομα που σχηματίζονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ονομάζονται προσροφημένα άτομα ή προσ-άτομα (adsorbed atoms ή adatoms). Για να ενσωματωθούν τα προσ-άτομα στο κρυσταλλικό πλέγμα πρέπει να μεταφερθούν, με επιφανειακή διάχυση, σε θέση περισσότερο ευνοϊκή για την ενσωμάτωσή τους.

Η διαδοχική κίνηση προσ-ιόντων ή προσ-ατόμων στην καθοδική επιφάνεια γίνεται παράλληλα στην επιφάνεια, άρα δεν οφείλεται στο ηλεκτρικό πεδίο, δεδομένου ότι το πεδίο σε μία διεπιφάνεια είναι κάθετο προς αυτήν. Συνεπώς, πρόκειται για περίπτωση επιφανειακής διάχυσης. Η ωθούσα δύναμη για την επιφανειακή διάχυση είναι η βαθμίδα συγκέντρωσης των προσ-ιόντων ή προσ-ατόμων. Ανάλογα με τις συνθήκες, βραδύτερο στάδιο της ηλεκτροαπόθεσης είναι δυνατόν να είναι είτε το στάδιο της επιφανειακής διάχυσης, είτε το στάδιο μεταφοράς ηλεκτρονίων.

- Το μεταλλικό ιόν μετακινείται μέσα στην εξωτερική στοιβάδα Helmholtz παράλληλα προς την καθοδική επιφάνεια, μέχρις ότου βρεθεί απέναντι από μία θέση κρυστάλλωσης, όπως μία οπή. Η ενσωμάτωση στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι άμεση και ακολουθεί την ταυτόχρονη αφυδάτωση και αποφόρτιση του ιόντος [18].

#### A.5.1.5. Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, απαιτείται να εφαρμοστεί ορισμένη ηλεκτρική τάση,  $U$ , στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Η εφαρμοζόμενη τάση θα πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη από μία ορισμένη τιμή τάσης, η οποία ονομάζεται τάση απόθεσης ή τάση διάσπασης,  $E$ . Το μέταλλο δεν μπορεί να αποθεθεί εάν η τάση που εφαρμόζεται στην πηγή είναι μικρότερη από την τάση απόθεσης. Η τάση απόθεσης είναι διαφορετική για κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση. Επιπλέον, εφαρμοζόμενη τάση θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη, καθώς μόλις η ηλεκτρολυτική κυψελίδα αρχίσει να διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα, εμφανίζεται πτώση τάσης, η οποία ασκείται στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Η πτώση τάσης οφείλεται στο φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων και στην ωμική πτώση τάσης.

Το φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων (electrode polarization) εκδηλώνεται λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των ιόντων στις περιοχές του λουτρού γύρω από τα ηλεκτρόδια, κατά την ηλεκτρόλυση. Οι μικρές ποσότητες των υλικών που αποτίθενται στα δύο ηλεκτρόδια δημιουργούν γαλβανικό στοιχείο, το οποίο εμφανίζει δυναμικό αντίθετο από την εξωτερικά επιβαλλόμενη τάση, οπότε για να ξεκινήσει οποιαδήποτε ηλεκτρολυτική αντίδραση, θα πρέπει η εφαρμοζόμενη τάση να ξεπερνά το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που δημιουργείται. Για να περιοριστεί η πόλωση, πρέπει να μειωθεί η πυκνότητα του ρεύματος ή να αυξηθεί η θερμοκρασία του λουτρού ή να αναδεύεται το λουτρό, καθώς με την ανάδευση του λουτρού μειώνονται οι ιοντικές συγκεντρώσεις γύρω από τα ηλεκτρόδια [40].

Ωμική πτώση τάσης εμφανίζεται κατά τη δημιουργία αγωγίμων στρωμάτων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ο παράγοντας αυτός μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος για χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, ενώ αντίθετα για υψηλές πυκνότητες ρεύματος προσεγγίζει σε τάξη μεγέθους την τιμή του δυναμικού. Ο προσδιορισμός της ωμική πτώση τάσης παραμένει δυσχερής και περιορισμένης ακρίβειας, παρά το γεγονός ότι έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές [45].

Συνεπώς, προκειμένου να πραγματοποιηθεί ηλεκτρόλυση, θα πρέπει η εφαρμοζόμενη, μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, τάση,  $U$ , να είναι τουλάχιστον ίση με:

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

όπου:

- $E$ : τάση απόθεσης ή διάσπασης

- **I:** ένταση ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα
- **R:** αντίσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού.

#### A.5.1.6. Μορφές πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Η ηλεκτρολυτική παρασκευή αποθεμάτων σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (Direct Current, D.C.) αποτέλεσε για διακόσια περίπου χρόνια την κύρια τεχνική βιο-μηχανικής επιμετάλλωσης. Αυτή πραγματοποιείται είτε με επιβολή μίας σταθερής τιμής καθοδικού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες), είτε με την επιβολή σταθερής έντασης (γαλβανοστατικές συνθήκες). Ο αριθμός των παραμέτρων που επηρεάζουν το φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης είναι ιδιαίτερα αυξημένος και δίνει τη δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων με προκαθορισμένες κάθε φορά ιδιότητες, ανάλογα με τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης. Με τον όρο συνθήκες της ηλεκτρόλυσης περιγράφονται παράμετροι όπως η θερμοκρασία,  $T$ , του ηλεκτρολυτικού λουτρού, η ταχύτητα και ο χρόνος ανάδουσής του, το pH, η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης κ.ά.

Σε ποτενσιοστατικές συνθήκες, ο βασικός παράγοντας καθορισμού των ιδιοτήτων των αποθεμάτων είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό, αλλά ο έλεγχος και ο ακριβής προσδιορισμός του είναι εξαιρετικά δύσκολος, λόγω της ωμικής πτώσης τάσης. Συνεπώς, συνηθίζεται το φαινόμενο της ηλεκτραπόθεσης μετάλλων να μελετάται σε γαλβανοστατικές συνθήκες, όπου τα πειραματικά αποτελέσματα εκφράζονται συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης,  $J$ , η οποία εκφράζει την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η κρυσταλλική ανάπτυξη του αποθέματος [45].

Ηλεκτρολυτική απόθεση, ωστόσο, πραγματοποιείται και σε συνθήκες εναλλασσόμενου ρεύματος. Πρώτος ο A.de la Rive (1837) διαπίστωσε την επίδραση της συχνότητας του ρεύματος στην ηλεκτραπόθεση μετάλλων και παρατήρησε αύξηση στη διάβρωση των μετάλλων και σημαντική μείωση της πόλωσης των ηλεκτροδίων σε συνθήκες εναλλασσόμενου ρεύματος. Από τη δεκαετία του 1970, με την ανάπτυξη της ηλεκτρονικής που παρείχε τη δυνατότητα δημιουργίας διατάξεων που παράγουν ρεύμα ή δυναμικό χρονικά μεταβαλλόμενο (τετραγωνικού, ημιτονοειδούς ή τριγωνικού παλμού), μελετήθηκε και η τεχνική εφαρμογής ρεύματος περιοδικά μεταβαλλόμενου με το χρόνο. Σκοπός της ήταν η παρασκευή αποθεμάτων βελτιωμένης μορφολογίας, δομής και ιδιοτήτων και μελετήθηκε συστηματικά η επίδραση των παραγόντων της ηλεκτρόλυσης στη δομή και τον προσανατολισμό των αποθεμάτων.

Με τη χρήση περιοδικά μεταβαλλόμενου με το χρόνο ρεύματος υπεισέρχονται νέες παράμετροι ηλεκτρόλυσης. Οι παράμετροι αυτές επηρεάζουν το φαινόμενο της

ηλεκτροκρυστάλλωσης και επιτρέπουν την παρασκευή αποθεμάτων με διαφορετική δομή και κατά συνέπεια ιδιότητες. Όσο πιο πολύπλοκος είναι ο τύπος του παλμικού επιβαλλόμενου ρεύματος, τόσο περισσότερες οι παράμετροι που εισάγει. Οι τύποι των παλμικών ρευμάτων που εφαρμόζονται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις διακρίνονται σε μονοπολικά και διπολικά παλμικά ρεύματα. Στην πρώτη κατηγορία οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι μίας μόνο κατεύθυνσης, ενώ στη δεύτερη αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση [18].

Για περιοδικά μεταβαλλόμενο ρεύμα σταθερής φοράς, οι νέες παράμετροι τις ηλεκτρόλυσης είναι τρεις. Αυτές είναι η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης,  $J_p$ , ο χρόνος επιβολής του παλμού ή χρόνος απόθεσης,  $T_{on}$ , και ο χρόνος μη επιβολής του παλμού ή χρόνος μη απόθεσης,  $T_{off}$ , κατά τη διάρκεια του οποίου μηδενίζεται το ρεύμα απόθεσης. Οι παράμετροι αυτές αντικαθιστούν τη βασική παράμετρο της πυκνότητας του συνεχούς ρεύματος και μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα η μία από την άλλη [38]. Από τις παραμέτρους αυτές προκύπτουν τα τρία ακόλουθα μεγέθη:

- η περίοδος και η συχνότητα εφαρμογής του παλμού:

$$T = T_{on} + T_{off} \text{ και } \nu = 1/T$$

- το επί τοις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής του παλμού (κύκλος φόρτισης – εκφόρτισης), κατά τη διάρκεια του οποίου η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα:

$$d.c. (duty cycle) \% = T_{on} / (T_{on} + T_{off})$$

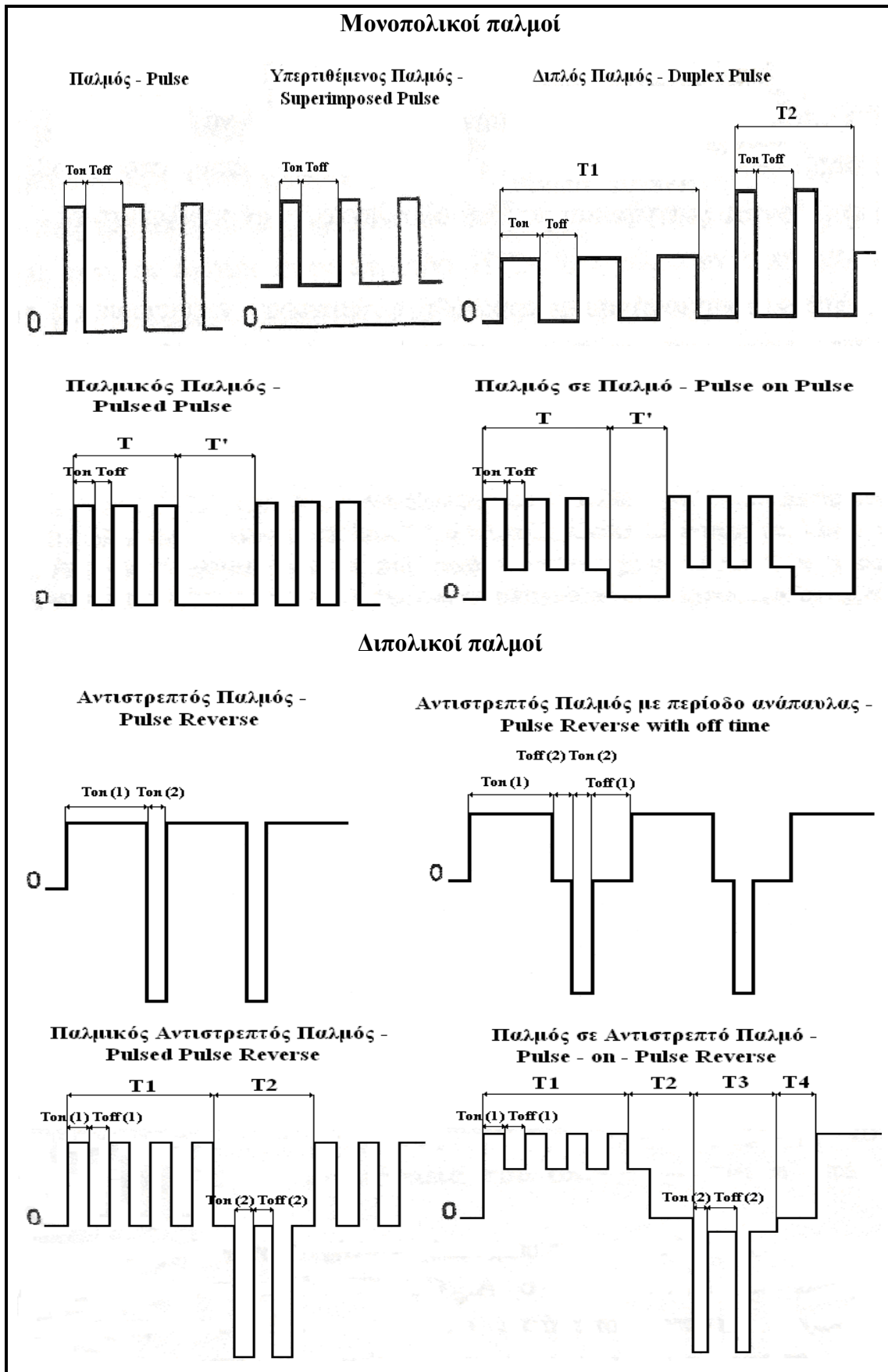
- η μέση πυκνότητα ρεύματος:

$$J_m = J_p \cdot T_{on} / (T_{on} + T_{off})$$

Η μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων του φαινομένου της ηλεκτροκρυστάλλωσης είναι απαραίτητη, ώστε να προσδιοριστούν οι συνθήκες ηλεκτραπόθεσης που δίνουν το επιθυμητό αποτέλεσμα στη μορφολογία, τη δομή και τις ιδιότητες των αποθεμάτων. Συνεπώς, στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, μελετώνται κυρίως οι απλούστεροι τύποι παλμικού ρεύματος, όπως τα ρεύματα τετραγωνικού παλμού (Σχήμα Α.5.3), τόσο σταθερής, όσο και αντίστροφης φοράς.

Στην πρώτη περίπτωση έχουμε επιβολή απλών καθοδικών, τετραγωνικών παλμών, ενώ στη δεύτερη οι τετραγωνικοί παλμοί εναλλάσσονται περιοδικά από καθοδικούς σε ανοδικούς, αντιστρέφοντας περιοδικά την πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας [45].





Σχήμα Α.5.3: Μορφές τετραγωνικών παλμικών ρευμάτων

#### A.5.1.7. Συνθήκες παλμικού ρεύματος και ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων

Η δυνατότητα μεταβολής πολλών παραμέτρων σε συνθήκες παλμικού ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των αποθεμάτων:

- Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος οδηγεί σε αύξηση της στιγμιαίας τιμής της πυκνότητας ρεύματος, ιδιαίτερα όταν η διάρκεια του παλμού ( $T_{on}$ ) μειώνεται, σε σύγκριση με την τιμή της κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος [46]
- Έτσι, στιγμιαία, επιτυγχάνονται πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος και γι' αυτό ιδιαίτερα αρνητικές τιμές δυναμικού. Η υψηλή υπέρταση, που σχετίζεται με την υψηλή συχνότητα παλμικού ρεύματος, επηρεάζει το ρυθμό πυρήνωσης (του αποθέματος), καθώς υψηλή ενέργεια είναι διαθέσιμη για το σχηματισμό νέων πυρήνων [38]. Συνεπώς, για μικρούς χρόνους απόθεσης, ο ρυθμός απόθεσης του μετάλλου αυξάνεται και παράλληλα η προκύπτουσα επικάλυψη αποκτά ομοιόμορφη και στιλπνή επιφάνεια και συμπαγή δομή [47].
- Επιπλέον, για μικρό χρόνο απόθεσης,  $T_{on}$ , το πάχος της στοιβάδας διάχυσης,  $\delta_p$ , είναι μικρό, κάτι που ούτως ή άλλως οδηγεί σε παρασκευή μικροκρυσταλλικών αποθεμάτων. Για μεγάλο χρόνο απόθεσης,  $T_{on}$ , το πάχος της στοιβάδας διάχυσης,  $\delta_p$ , είναι μεγάλο, με συνέπεια να προκύπτουν αποθέματα πορώδη, εύθρυπτα και με κακή πρόσφυση στο υπόστρωμα [48].
- Κατά το χρόνο μη απόθεσης,  $T_{off}$ , λαμβάνουν χώρα σημαντικά φαινόμενα προσρόφησης–εκρόφησης διαφόρων χημικών ειδών στη μεταλλική επιφάνεια καθώς και φαινόμενα ανακρυστάλλωσης του αποθέματος. Εξαιτίας της ευαισθησίας που παρουσιάζει η ηλεκτροκρυστάλλωση στα φαινόμενα προσρόφησης, οι ιδιότητες του αποθέματος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Με τη χρήση παλμικού ρεύματος είναι δυνατή η παρασκευή ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες, απλά με μεταβολή των συνθηκών ηλεκτρόλυσης, χωρίς τη χρήση οργανικών προσθέτων [38, 45]. Για μεγάλους χρόνους διακοπής της απόθεσης,  $T_{off}$ , τα προκύπτοντα αποθέματα είναι μικροκρυσταλλικά, πυκνότερης δομής, λιγότερο πορώδη, οπότε περισσότερο στιλπνά. Όμως, το γεγονός ότι κατά την εφαρμογή του επόμενου παλμού η μεταλλική επιφάνεια διαθέτει περισσότερα ενεργά κέντρα, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της προσρόφησης των διαφόρων χημικών ειδών. Η επιλογή του κατάλληλου συνδυασμού χρόνου απόθεσης και διακοπής αυτής είναι κρίσιμη για την παρασκευή αποθεμάτων με επιθυμητές ιδιότητες [49, 50, 45].
- Η επίδραση της συχνότητας,  $\nu$ , του παλμικού ρεύματος στην ποιότητα των αποθεμάτων είναι πολύ σημαντική. Υψηλές τιμές συχνότητας ευνοούν την παρασκευή αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες, αν και απαιτείται προσοχή, καθώς μεγάλη αύξηση της συχνότητας μπορεί να οδηγήσει σε τέτοια παραμόρφωση της παλμικής κυματομορφής που να

προσομοιάζει τις συνθήκες επιβολής συνεχούς ρεύματος. Η επίτευξη των βέλτιστων επιλογών για χαμηλές τιμές συχνότητας περιορίζεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας, ενώ η επίτευξη των βέλτιστων επιλογών για υψηλές τιμές συχνότητας περιορίζεται από τα χωρητικά φαινόμενα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη.

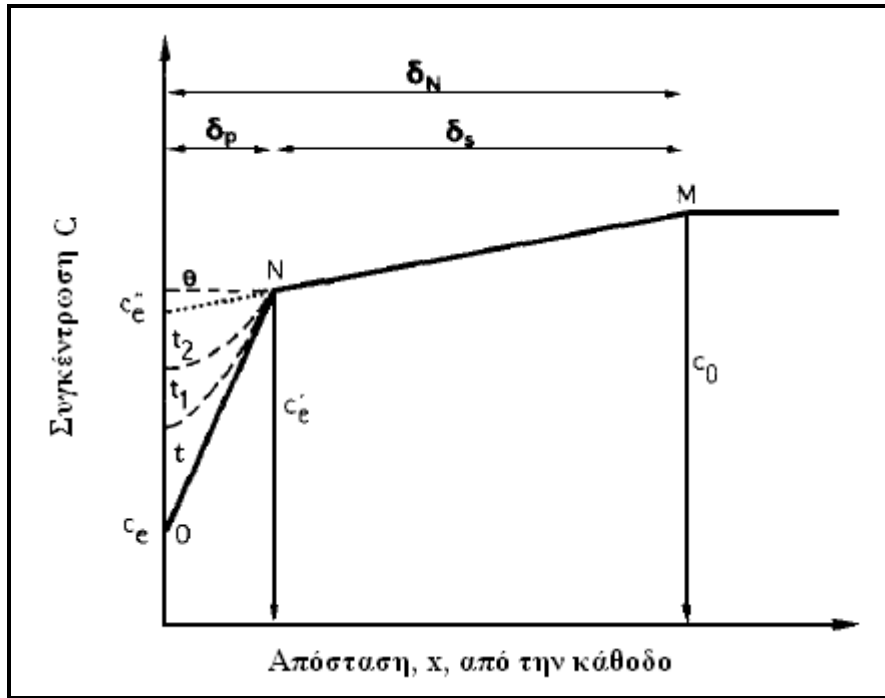
- Η χρήση των παλμικών ρευμάτων μας δίνει τη δυνατότητα να εφαρμόσουμε διάφορους συνδυασμούς τιμών των παραμέτρων τους, ώστε να έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η δυνατότητα αυτή περιορίζεται, ωστόσο, από φαινόμενα μεταφοράς μάζας και χωρητικά φαινόμενα (capacitance effects) στη διπλοστοιβάδα αλλά και από τεχνικούς περιορισμούς (όπως οι δυνατότητες της παλμογεννήτριας).

#### *A.5.1.8. Περιορισμοί στην επιλογή συνθηκών παλμικού ρεύματος*

Σύμφωνα με το πρότυπο του Ibl, κατά την επιβολή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς με μικρή διάρκεια παλμών,  $T_{on}$ , στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη αναπτύσσονται δύο διακεκριμένες στοιβάδες διάχυσης: (α) μία παλλόμενη στοιβάδα διάχυσης,  $\delta_p$ , κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια και (β) μία στατική στοιβάδα διάχυσης,  $\delta_s$ , κοντά στον κύριο όγκο του διαλύματος, αντί της τυπικής στοιβάδας του Nernst, που προκύπτει κατά την επιβολή συνεχούς ρεύματος. Τόσο στο μοντέλο του Nernst όσο και στο μοντέλο του Ibl, οι μεταβολές της συγκέντρωσης στις δύο στοιβάδες θεωρούνται γραμμικές (Σχήμα A.5.4).

Στη στοιβάδα διάχυσης  $\delta_p$ , η συγκέντρωση των ιόντων μεταβάλλεται παλμικά με την παλμική μεταβολή του ρεύματος, ώστε η στοιβάδα να διαστέλλεται ή να συστέλλεται ανάλογα με τις τιμές του χρόνου απόθεσης και μη απόθεσης.

Μετά τη στοιβάδα διάχυσης  $\delta_p$  και προς την πλευρά του κυρίου όγκου του διαλύματος, εκτείνεται η στατική στοιβάδα διάχυσης,  $\delta_s$ , η οποία αντιστοιχεί στη στοιβάδα που δημιουργείται σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Μετά την πάροδο μερικών παλμών, στη στοιβάδα αυτή αποκαθίσταται στατική κατάσταση, κατά την οποία η συγκέντρωση των ιόντων παραμένει σταθερή σε συνάρτηση με το χρόνο και εξαρτάται μόνο από τις υδροδυναμικές συνθήκες και την πυκνότητα του ρεύματος [38].



Σχήμα Α.5.4: Μεταβολές συγκέντρωσης στις δύο στοιβάδες διάχυσης κατά το μοντέλο του Ibl [38].

Η περιοδική διακοπή του ρεύματος οδηγεί στην εκδήλωση χωρητικών φαινομένων στη διπλοστοιβάδα, η οποία φορτίζεται και εκφορτίζεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Επιπλέον, κατά τη μεταφορά φορτίου μέσω της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, υπάρχουν ωμικές απώλειες, εξαιτίας της αντίστασης που προβάλλεται κατά τη δίοδο των ρευμάτων Faraday. Έτσι, η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη μπορεί να παρασταθεί σαν ένα ισοδύναμο κύκλωμα ηλεκτρικής αντίστασης  $R$  και χωρητικότητας  $C$  [51].

Κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, στην αρχή κάθε παλμού το καθοδικό δυναμικό έχει την τιμή ισορροπίας, με συνέπεια να μην γίνεται απόθεση μετάλλου. Έτσι, όλο το εφαρμοζόμενο ρεύμα  $I_p$  χρησιμοποιείται για τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας, δηλαδή μετατρέπεται σε χωρητικό ρεύμα  $I_c$ . Καθώς η διπλοστοιβάδα φορτίζεται, το δυναμικό λαμβάνει αρνητικότερες τιμές, το χωρητικό ρεύμα μειώνεται και μέρος του συνολικού ρεύματος μετατρέπεται σε φαρανταϊκό ρεύμα  $I_F$ , οπότε ισχύει η σχέση  $I_p = I_c + I_F$ . Το  $I_F$  αυξάνεται συνεχώς με το χρόνο, μέχρι να πάρει την τιμή του συνολικού εφαρμοζόμενου ρεύματος,  $I_p$ , οπότε το χωρητικό ρεύμα,  $I_c$ , μηδενίζεται. Στη χρονική αυτή στιγμή έχει ολοκληρωθεί η φόρτιση της διπλοστοιβάδας.

Η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα συμπεριφέρεται, λοιπόν, ως πυκνωτής και ο χρόνος που απαιτείται για να πάρει το δυναμικό την απαιτούμενη τιμή, καλείται χρόνος φόρτισης,  $t_c$ , ενώ ο χρόνος που απαιτείται για να αποφορτιστεί η στοιβάδα κατά τη διακοπή του ρεύματος καλείται αντίστοιχα χρόνος αποφόρτισης,  $t_d$  [38]. Οι συνθήκες φόρτισης της διπλοστοιβάδας

εξαρτώνται τόσο από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης όσο και από το πόσο μικρότεροι ή μεγαλύτεροι είναι οι χρόνοι φόρτισης,  $t_c$ , και αποφόρτισης,  $t_d$  της διπλοστοιβάδας από τους χρόνους εφαρμογής,  $T_{on}$ , και παύσης,  $T_{off}$ , των παλμών.

## **A.5.2. Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου**

### *A.5.2.1. Εισαγωγή*

Το νικέλιο διακρίνεται για την ευκολία με την οποία αποτίθεται και επιπλέον παρουσιάζει αυξημένη σκληρότητα, στιλπνότητα και αντοχή σε διάβρωση, με αποτέλεσμα να αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα μέταλλα επικαλύψεων. Η επινικέλωση χρησιμοποιείται για βελτίωση της αισθητικής διαφόρων αντικειμένων, αντιδιαβρωτική προστασία, επισκευή των φθαρμένων εξαρτημάτων των μηχανών και συνήθως γίνεται σε συνθήκες που οδηγούν σε στιλπνές επικαλύψεις. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της επινικέλωσης, ωστόσο, αποτελεί η ποικιλία αποθεμάτων νικελίου που προκύπτει με τη χρήση πολλών διαφορετικών λουτρών και με απλές μεταβολές στις συνθήκες ηλεκτρόλυσης [40].

Η τεχνολογία των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων ξεκίνησε στις αρχές του 19ου αιώνα, στηριζόμενη κυρίως στις εμπειρικές γνώσεις των γαλβανοπλαστών, οι οποίοι επιδίδονταν στην παρασκευή λεπτών επικαλύψεων νικελίου για τη διακόσμηση των μεταλλικών επιφανειών. Η βασικότερη πρόοδος σημειώθηκε το 1916, όταν ο O. P. Watts χρησιμοποίησε ένα διάλυμα ιόντων χλωρίου, βορικού οξέος και ένυδρου θεικού νικελίου σε μεγάλη συγκέντρωση, το οποίο λειτουργούσε σε υψηλές θερμοκρασίες (45–55 °C) και παρείχε τη δυνατότητα εφαρμογής υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο χρόνος απόθεσης του μετάλλου και να αυξάνεται η απόδοση του αποτιθέμενου μετάλλου. Για το λόγο αυτό το «λουτρό Watts» αποτελεί ακόμη και σήμερα το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολυτικό διάλυμα επινικέλωσης, με μικρές διαφοροποιήσεις στη συγκέντρωση των συστατικών του. Τα αποθέματα που παρασκευάζονται από λουτρά τύπου Watts είναι λεία και εν γένει εμφανίζουν χαμηλή σκληρότητα και όριο θραύσης καθώς και υψηλή ολκιμότητα. Το μοναδικό μειονέκτημα της πρότασης του Watts ήταν η απουσία ανάδευσης του λουτρού, το οποίο αργότερα διορθώθηκε με τη χρήση τεχνικών ανάδευσης διαβίβαση ρεύματος αέρα.

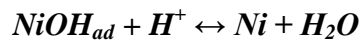
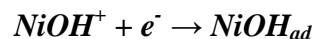
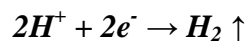
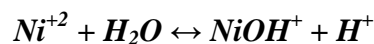
Η πρώτη ουσιαστική επιστημονική ερμηνεία των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση και του μηχανισμού των αντιδράσεων, ωστόσο, δόθηκε γύρω στις αρχές της δεκαετίας του 1960 και μόλις στις αρχές του 1980 μελετήθηκε η δυνατότητα εφαρμογής και άλλων τύπων ρεύματος πέραν του συνεχούς. Τότε, για πρώτη φορά, ο N. Ibl και

οι συνεργάτες του μελέτησαν την εφαρμογή στην ηλεκτροκρυστάλλωση τετραγωνικών κυρίως παλμικών ρευμάτων, σταθερής ή μεταβαλλόμενης φοράς [45].

#### A.5.2.2. Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με τη χρήση παλμικού ρεύματος

Η διαδικασία της κρυσταλλικής ανάπτυξης κατά την ηλεκτραπόθεση νικελίου με τη χρήση συνεχούς ρεύματος επηρεάζεται από την παρουσία διαφόρων χημικών ειδών τα οποία υπάρχουν ή δημιουργούνται κατά την ηλεκτρόλυση στην περιοχή του κατολύτη, εξαιτίας της συναπόθεσης υδρογόνου. Κατά την εκλεκτική προσρόφηση τους στα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα, αυτά τα είδη δρουν παρεμποδιστικά επεμβαίνοντας στην ταχύτητα ανάπτυξης των κρυσταλλιτών νικελίου. Έτσι τροποποιούν τον επικρατούντα κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των αποθεμάτων με αποτέλεσμα να προκύπτουν επικαλύψεις με ελεγχόμενες ιδιότητες [18].

Τα σημαντικότερα από τα στάδια ηλεκτρολυτικής απόθεσης [52, 53] είναι τα εξής:



Κατά την εφαρμογή παλμικών ρευμάτων στην ηλεκτρόλυση τα φαινόμενα προσρόφησης και εκρόφησης στην περιοχή του κατολύτη διαταράσσονται σημαντικά. Έτσι, ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, είναι δυνατόν να ελεγχθούν οι ιδιότητες των αποθεμάτων, οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από την κρυσταλλική τους δομή. Οι ιδιότητες που συνήθως ενδιαφέρουν είναι η σκληρότητα, η τραχύτητα, το πορώδες, η αντοχή στη διάβρωση, η ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων, οι ηλεκτρικές ιδιότητες κ.ά. Οι συνθήκες του παλμικού ρεύματος οδηγούν στην περιοδική αύξηση της κατανάλωσης των ιόντων υδρογόνου, δηλαδή στην αύξηση του pH στην περιοχή του κατολύτη, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κολλοειδούς διασποράς υδροξειδίου του νικελίου,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  και, στη συνέχεια, την πιθανή δημιουργία μικκυλίων της μορφής  $\{ \text{Ni}^{+2} [\text{Ni}(\text{OH})_2] \}_{col}$ .

Η ηλεκτραπόθεση του νικελίου είναι μία αργή καθοδική διεργασία κατά την οποία φαινόμενα μεταφοράς ιόντων  $\text{Ni}^{+2}$  δεν φαίνεται να παίζουν καθοριστικό ρόλο. Όμως, η επιβολή διαφορετικής μορφής πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας διαταράσσει το μηχανισμό της ηλεκτραπόθεσης με άμεση συνέπεια τη μεταβολή του εκλεκτικού προσανατολισμού και των δομικών χαρακτηριστικών των αποθεμάτων [54, 55]. Τα χημικά είδη που δρουν

παρεμποδιστικά κατά την ηλεκτροχημική διαδικασία και μεταβάλλουν τις ιδιότητες των αποθεμάτων είναι:

- τα ανιόντα του λουτρού, η προσρόφηση των οποίων ευνοείται για μεγάλες τιμές του  $T_{off}$
- χημικά είδη, όπως  $H_2$ ,  $Ni(OH)_2$ , μικκύλια νικελίου, τα οποία σχηματίζονται και προσροφώνται στην περιοχή του κατολύτη κατά τη διάρκεια του χρόνου απόθεσης,  $T_{on}$ , και εκροφώνται κατά τη διάρκεια του χρόνου μη απόθεσης,  $T_{off}$
- το προσροφημένο ατομικό υδρογόνο, η προσρόφηση του οποίου ευνοείται για υψηλές συχνότητες παλμού,  $\nu$

Η επίδραση των παρεμποδιστικών παραγόντων απεικονίζεται Σχήμα A.5.5, όπου, ξεκινώντας από τις συνθήκες επιβολής συνεχούς ρεύματος (duty cycle=100%), το συνεχές βέλος δείχνει την πιθανή μεταβολή των φαινομένων ρόφησης και εκρόφησης, όσο οι συνθήκες επιβολής του παλμικού ρεύματος γίνονται εντονότερες ( $T_{on} \downarrow$ ,  $\nu \uparrow$ ). Οι περιπτώσεις αυτές είναι οι τρεις παρακάτω:

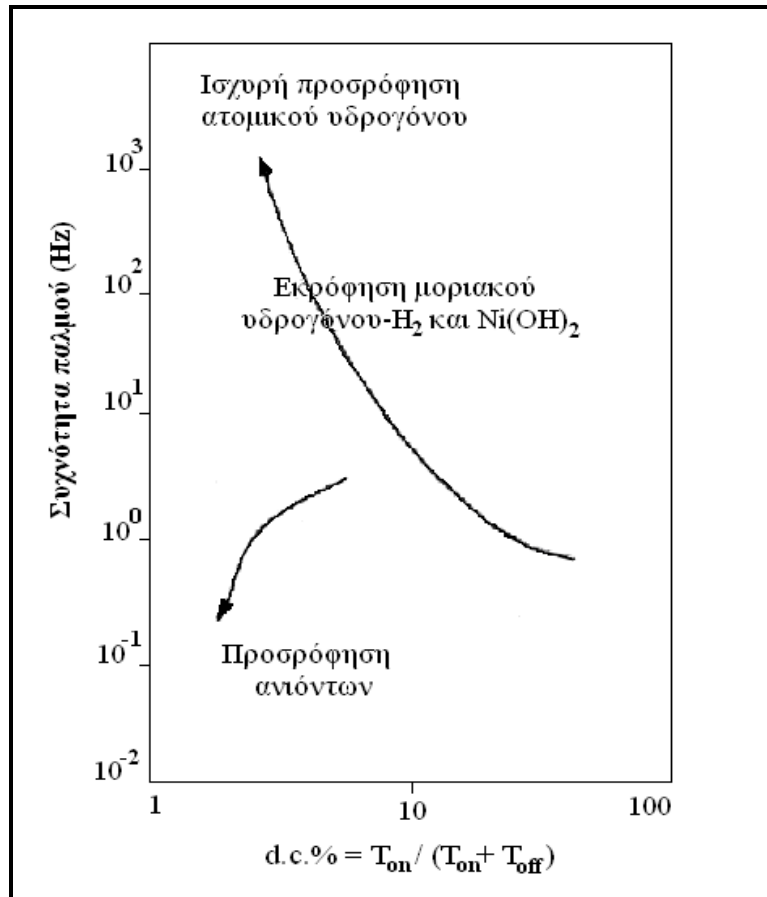
- μικρή διαταραχή, όταν η συχνότητα παλμού είναι χαμηλή και το duty cycle υψηλό, οπότε τα παραγόμενα αποθέματα αναπτύσσονται με ελεύθερο τρόπο
- μεσαία διαταραχή, όταν η συχνότητα παλμού και το duty cycle έχουν ενδιάμεσες τιμές, οπότε ευνοείται η εκρόφηση χημικών ειδών, όπως,  $H_2$ ,  $Ni(OH)_2$ , αλλά και η προσρόφηση ατομικού υδρογόνου
- μεγάλη διαταραχή, όταν η συχνότητα παλμού είναι υψηλή, οπότε η προσρόφηση ατομικού υδρογόνου είναι έντονη.

Όσο ο χρόνος μη απόθεσης,  $T_{off}$ , αυξάνεται, τόσο αυξάνεται η εκρόφηση των παρεμποδιστών  $H_2$  και  $Ni(OH)_2$ , συνοδευόμενη από αυξημένη ρόφηση των ιόντων του διαλύματος (διακεκριμένο βέλος, Σχήμα A.5.5).

Η αύξηση του χρόνου μη απόθεσης,  $T_{off}$ , με σταθερές τις τιμές των  $J$  και  $T_{on}$ , οδηγεί στη μείωση των ενεργών κέντρων κρυστάλλωσης, λόγω της προκαλούμενης αυξημένης ρόφησης του ατομικού υδρογόνου και των ιόντων του διαλύματος (Σχήμα A.5.5). Έτσι, κατά τη διάρκεια κάθε νέου παλμού δημιουργούνται πυρήνες κρυστάλλωσης, γεγονός που συνεπάγεται τη δημιουργία κρυσταλλιτών μικρότερου μεγέθους και αυξημένου αριθμού δομικών αταξιών, χωρίς να παρατηρείται αλλαγή του εκλεκτικού προσανατολισμού [56].

Η σκληρότητα των αποθεμάτων νικελίου αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών τους και την αύξηση των σφαλμάτων δομής [57, 58], αλλά και με την αυξημένη προσρόφηση υδρογόνου ή ενσωμάτωση  $Ni(OH)_2$  στο απόθεμα. Η ενσωμάτωση

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  στο απόθεμα αυξάνεται μειώνοντας τη συχνότητα παλμού και το duty cycle. Ακόμη, περίσσεια Cl στο λουτρό επηρεάζει σημαντικά τη σκληρότητα και τις αναπτυσσόμενες εσωτερικές τάσεις.



**Σχήμα A.5.5:** Επίδραση της εφαρμογής του παλμικού ρεύματος στην ηλεκτροκρυστάλλωση των αποθεμάτων νικελίου [56]

Προκειμένου η επικάλυψη να έχει καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα, πρέπει οι εσωτερικές τάσεις σε αυτό να είναι μειωμένες. Η ανάπτυξη των τάσεων αυτών εξαρτάται από το τελικό πάχος των παραγόμενων αποθεμάτων και έχει διαπιστωθεί ότι P.C. αποθέματα περιέχουν μειωμένες εσωτερικές τάσεις σε σχέση με αποθέματα ίσου πάχους που παρασκευάζονται με τη χρήση συνεχούς ρεύματος [47]. Η χρήση παλμικού ρεύματος, ακόμη και με μεγάλες πυκνότητες ρεύματος, μπορεί να δώσει αποθέματα με καλύτερη πρόσφυση στο υπόστρωμα, όπου η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος δεν ενδείκνυται.

Για ορισμένες συνθήκες παλμικού ρεύματος προκύπτουν αποθέματα ανθεκτικότερα στη διάβρωση σε περιβάλλοντα οξέων, αυξημένης υγρασίας και θερμοκρασίας, λόγω της μείωσης του πορώδους τους, της καλύτερης πρόσφυσής τους στο υπόστρωμα και του εκλεκτικού προσανατολισμού τους [18].



Σε περίπτωση ταυτόχρονης χρήσης παλμικού ρεύματος και οργανικών προσθέτων, όπως βουτινο-2-διόλη 1,4 (ένα από τα συνηθέστερα βιομηχανικά στιλβωτικά πρόσθετα), η διαταραχή των φαινομένων ρόφησης και εκρόφησης στην περιοχή του κατολύτη είναι εντονότερη. Η απαιτούμενη ποσότητα προσθέτων σε αυτή την περίπτωση είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος. Η επίδραση των προσθέτων στις εσωτερικές τάσεις των αποθεμάτων μπορεί να είναι είτε θετική, είτε αρνητική [59, 47]. Έχει, ωστόσο, αποδειχθεί ότι η παρουσία οργανικών προσθέτων έχει ως αποτέλεσμα σημαντική αύξηση της σκληρότητας των αποθεμάτων νικελίου, τουλάχιστον σε μικρές πυκνότητες ρεύματος. Αντίθετα, σε μεγάλες πυκνότητες ρεύματος η παρουσία οργανικών προσθέτων έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη παραγωγή υδροξειδίου του νικελίου, το οποίο συγκαταβυθίζεται μεταξύ των κρυσταλλιτών του αποθέματος με συνέπεια την ελάττωση της σκληρότητας [60].

Η επίδραση της εφαρμογής του παλμικού ρεύματος στα πολυστρωματικά αποθέματα νικελίου έχει αποδειχθεί σημαντική. Επιπλέον, η χρήση του τροποποιεί τη σύσταση των κραμάτων νικελίου ή επιτρέπει την παρασκευή κραμάτων που δεν είναι δυνατόν να παρασκευαστούν με τις συνήθεις πρακτικές και βελτιώνει τις ιδιότητες των αποθεμάτων τους, όπως το πορώδες, η σκληρότητα και η τραχύτητα [61, 62].

### **A.5.3. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις**

#### *A.5.3.1. Ιστορική αναδρομή*

Η διαδικασία ενσωμάτωσης αδρανών, σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα, μέσω ηλεκτρόλυσης, περιγράφεται από τον όρο ηλεκτρολυτική συναπόθεση (electrolytic codeposition). Τα σωματίδια βρίσκονται ομοιογενώς διεσπαρμένα στο λουτρό της επιμετάλλωσης κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης [63,64]. Το μητρικό υλικό είναι συνήθως νικέλιο, χαλκός, χρώμιο, σίδηρος, κοβάλτιο, άργυρος ή χρυσός, ενώ τα αδρανή αυτά σωματίδια μπορούν να είναι οξειδία, καρβίδια, βορίδια ή νιτρίδια, όπως  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , διαμάντι ή στερεά λιπαντικά υλικά, όπως PTFE, γραφίτης και  $\text{MoS}_2$  [65, 66].

Ηλεκτρολυτική συναπόθεση πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1928, από τους C.G. Fink και J. D. Prince, όταν σωματίδια γραφίτη ενσωματώθηκαν σε μήτρα χαλκού προς την παρασκευή αυτολιπαινόμενων επικαλύψεων στις μηχανές αυτοκινήτων [67]. Από την αρχή της δεκαετίας του 1950 έως και το τέλος της δεκαετίας του 1960 οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις αναπτύχθηκαν σταδιακά [68] και το 1962 προτάθηκε από τον

Spenceley το σύστημα Ni/SiC για τη βελτίωση των τριβολογικών ιδιοτήτων του μετάλλου [69]. Κατά τις δεκαετίες του 1970 και 1980 οι έρευνες επικεντρώθηκαν στην παρασκευή επικαλύψεων με αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και το 1983 παρασκευάστηκε το σύστημα Al/SiC, το πρώτο σύνθετο μεταλλικής μήτρας με ευρεία χρήση στη βιομηχανία για την κατασκευή των μηχανικών μερών μηχανών ντίζελ [70].

Κατά τη δεκαετία του 1990, με την ανάπτυξη των ηλεκτροκαταλυτών και φωτοκαταλυτών, αξιοποιήθηκαν και οι φυσικές ιδιότητες των συνθέτων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων [71]. Ως φωτοκαταλύτες στην αποικοδόμηση οργα-νικών ενώσεων έχει βρεθεί ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι επικαλύψεις Ni/TiO<sub>2</sub> [72]. Κατά την τελευταία δεκαετία, οι τεχνικές ηλεκτρολυτικής απόθεσης χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοδομημένων υλικών, όπως νανοκρυσταλλικά αποθέματα (nanocrystalline deposits), νανოსύρματα (nanowires), νανოსωλήνες (nanotubes) και νανοσύνθετα (nanocomposites). Αντικείμενο πολλών ερευνών πλέον αποτελεί το κατά πόσο η χρήση συνθέτων αποθεμάτων αυξάνει την ηλεκτρική αντίσταση ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, βελτιώνει τη μαγνητοαντίσταση σε αποθηκευτικά συστήματα μνήμης (memory storage systems) και αυξάνει τη μικροσκληρότητα μικροσυσκευών που χρησιμοποιούνται σε μικρο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα [73]. Η ανάπτυξη των νανοσυνθέτων επικαλύψεων, οι οποίες παρουσιάζουν εντελώς διαφορετικές ιδιότητες, κατά την τελευταία εικοσαετία, οφείλεται στην ανάγκη εύρεσης σκληρών και ανθεκτικών στη φθορά επικαλύψεων για την αντικατάσταση του τοξικού σκληρού χρωμίου. Η παρασκευή τους δεν θα ήταν δυνατή χωρίς τη γενικότερη ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας, εφόσον, μέσω αυτής, καταστάθηκε εφικτή η παρασκευή νανοδιάστατων ενισχυτικών σωματιδίων. Περισσότερο έχει μελετηθεί το σύστημα Ni/SiC και γενικότερα τα σύνθετα μήτρας νικελίου, λόγω των εξαιρετικών φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων του μετάλλου, ιδιαίτερα της αντίστασής του σε διάβρωση, οι οποίες ενισχύονται περαιτέρω από τη διασπορά των σκληρών μικρο ή νάνο-σωματιδίων [74, 75, 76].

#### *A.5.3.2. Μηχανισμός ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης αδρανών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα*

Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, τα αδρανή σωματίδια διατηρούνται ομοιογενώς διεσπαρμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, με την επιβολή μαγνητικής συνήθως ανάδευσης, ώστε να συμπαρασύρονται από τα μεταλλικά ιόντα που ανάγονται στην κάθοδο και τελικά να ενσωματώνονται στο μεταλλικό απόθεμα. Υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης αδρανών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα επιτυγχάνονται στην περίπτωση εφαρμογής της τεχνικής της κατακάθισης. Κατά την τεχνική αυτή, τα σωματίδια υφίστανται έντονη ανάδευση και στη συνέχεια καθιζάνουν στην καθοδική επιφάνεια και

εγκλείονται στο απόθεμα κατά την αναγωγή του μετάλλου. Πριν από την εισαγωγή του ενισχυτικού μέσου στο λουτρό μπορεί να προηγηθεί κατεργασία του με σκοπό τη βελτίωση της συναπόθεσης και των ιδιοτήτων του [18].

#### *A.5.3.3. Πλεονεκτήματα ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης*

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η ηλεκτρολυτική συναπόθεση αδρανών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα, συγκριτικά με άλλες τεχνικές συναπόθεσης είναι:

- το χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας
- οι χαμηλές θερμοκρασίες εφαρμογής της μεθόδου και η μη απαίτηση εφαρμογής κενού
- η δυνατότητα παραγωγής ποικίλων σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, μέσω διαφορετικών συνδυασμών ηλεκτρολυτών και κεραμικών σωματιδίων
- η επίτευξη πολύ υψηλών ρυθμών συναπόθεσης (της τάξεως των 100  $\mu\text{m}/\text{hour}$ )
- η δυνατότητα επιλογής ελεγχόμενων συνθηκών, με σκοπό την παρασκευή αποθεμάτων με συγκεκριμένη κρυσταλλική οργάνωση, άρα με συγκεκριμένες ιδιότητες
- η δυνατότητα παραγωγής σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων ελεγχόμενου πάχους (ακόμη και σε επιφάνειες πολύπλοκου σχήματος), συνθέτων πολυστρωματικών επικαλύψεων καθώς και επικαλύψεων κραματικής μήτρας
- η δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου και σε βιομηχανική κλίμακα με χρήση των υπαρχουσών εγκαταστάσεων.

Τα πλεονεκτήματα αυτά καθιστούν την ηλεκτρολυτική συναπόθεση ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα τεχνική για την παρασκευή συνθέτων μεταλλικής μήτρας (MMCs), τόσο σε εργαστηριακή, όσο και σε βιομηχανική κλίμακα [11, 18].

Κατά την παρασκευή των συνθέτων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων πρέπει να λαμβάνονται υπόψη η συμβατότητα του υποστρώματος με την επικάλυψη και η πρόσφυση της επικάλυψη στο υπόστρωμα, το πορώδες της επικάλυψης, η πιθανότητα διάχυσης συστατικών της επικάλυψης στο υπόστρωμα και το αντίστροφο, η αντοχή της επικάλυψης σε διάβρωση και φθορά καθώς και η αποτελεσματικότητά της σε κυκλική θέρμανση, η δυνατότητα επισκευής ή αντικατάστασης της επικάλυψης και τέλος, το κόστος παρασκευής της [66].

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση κάποιου ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα πραγματοποιείται, για να βελτιώσει μία συγκεκριμένη ιδιότητά της με ακριβή και ελεγχόμενο

τρόπο [77]. Οι μοναδικές ιδιότητες των συνθέτων αποθεμάτων οφείλονται τόσο στην παρουσία των αδρανών σωματιδίων που είναι διεσπαρμένα στη μήτρα όσο και σε εκείνα που έχουν μερικώς ενσωματωθεί στη μήτρα με αποτέλεσμα να εξέλθουν από την επιφάνεια της επικάλυψης [78, 79]. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση του μέσου ενίσχυσης, δηλαδή των αδρανών σωματιδίων, με τη μεταλλική μήτρα και στην ιδανική περίπτωση αποτελούν συνδυασμό των πλεονεκτημάτων των δύο υλικών καθώς, από τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης και τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος (D.C. ή P.C.) [65].

#### *A.5.3.4. Επίδραση των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης στην παρασκευή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων*

Κατά την παρασκευή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων, η εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τη διαδικασία ηλεκτραπόθεσης. Οι βασικότερες παράμετροι που μελετώνται είναι οι εξής:

- Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού
- Οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης
- Τα χαρακτηριστικά του μέσου ενίσχυσης
- Η έκλυση υδρογόνου

##### *A.5.3.4.1. Επίδραση της σύστασης του ηλεκτρολυτικού λουτρού*

Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού επιδρά στην ποιότητα των επικαλύψεων και στο ποσοστό της συναποτιθέμενης φάσης. Σύνθετα συστήματα που αποτίθενται σε διαφορετικούς τύπους λουτρών, δίνουν διαφορετικούς ρυθμούς συν-απόθεσης, ενώ για ορισμένους τύπους λουτρών η συναπόθεση μπορεί να είναι αδύνατη. Οι μεταβολές στη σύσταση που έχουν μελετηθεί είναι κυρίως ποιοτικές, ενώ μικρότερη επίδραση ασκούν οι ποσοτικές μεταβολές στη σύσταση ενός λουτρού [80].

Η σύσταση ενός ηλεκτρολυτικού λουτρού υφίσταται αλλοιώσεις μετά από συγκεκριμένες χρήσεις, δηλαδή το λουτρό υφίσταται γήρανση. Καθώς η γήρανση επηρεάζει ορισμένα συστήματα μετάλλου-σωματιδίων, ελέγχεται με διάφορες πειραματικές μεθόδους. Έτσι, όπου κρίνεται αναγκαίο γίνεται αναγέννηση του λουτρού. Η παρουσία προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό εν γένει αυξάνει τα ποσοστά συναπόθεσης [81, 82], αλλά έχουν μελετηθεί και περιπτώσεις όπου τα ποσοστά συναπόθεσης μειώνονται εξαιτίας της προσρόφησης των προσθέτων στην καθοδική επιφάνεια [83].

#### *A.5.3.4.2. Επίδραση των συνθηκών ηλεκτρόλυσης*

Ο τρόπος αλληλεπίδρασης ποσοστού ενσωμάτωσης και πυκνότητας ρεύματος είναι διαφορετικός για κάθε σύστημα μετάλλου/σωματιδίου, το οποίο είναι ξεχωριστό και επηρεάζεται από το είδος του σωματιδίου, και επηρεάζεται και από τις άλλες παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της πυκνότητας ρεύματος συνεπάγεται, γενικά, μείωση του ποσοστού συναπόθεσης [80]. Για το σύστημα Ni/SiC το ποσοστό συναπόθεσης μπορεί να αυξάνεται ή να μειώνεται, συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, ανάλογα με τις επιλεγμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Ειδικά για τα αποθέματα που παρασκευάζονται από σουλφαμικά λουτρά, διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων SiC διαμέτρου μεγαλύτερης των 5μm μειώνεται, ενώ η συναπόθεση μικρότερων σωματιδίων αυξάνεται, με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος [84].

Το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού επηρεάζει σημαντικά τις επιφανειακές ιδιότητες των σωματιδίων και κατ' επέκταση τη δυνατότητα συναπόθεσής τους στη μεταλλική μήτρα. Η συμπεριφορά κάθε συστήματος (μετάλλου/σωματιδίου) είναι διαφορετική και εξαρτάται από το είδος του σωματιδίου. Η συναπόθεση στερεών σωματιδίων σε μήτρα νικελίου ευνοείται σε pH μεγαλύτερα του 2. Για σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν από λουτρά τύπου Watts, το ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων SiC αυξάνεται [85, 86], ενώ αυτό των σωματιδίων MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> ή Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μειώνεται [87], με αύξηση του pH του λουτρού.

Το ποσοστό συναπόθεσης των σύνθετων αποθεμάτων δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Η βέλτιστη θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού για τα αποθέματα μήτρας νικελίου είναι μεταξύ 50 και 60 °C και οι μεταβολές της μέσα σε αυτό το εύρος επηρεάζουν σε μικρό βαθμό το ποσοστό συναπόθεσης, ανάλογα με το εξεταζόμενο σύστημα.

Αντίθετα, οι υδροδυναμικές συνθήκες που επικρατούν στο λουτρό της επιμετάλλωσης επηρεάζουν σημαντικά το ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων και την ποιότητα των αποθεμάτων. Αυτές καθορίζονται από τον τρόπο ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού και τον τρόπο κίνησης της καθόδου. Έντονες συνθήκες ανάδευσης του λουτρού είναι πιθανόν να αναστείλουν τη συναπόθεση, απομακρύνοντας τα σωματίδια από την καθοδική επιφάνεια, ενώ πολύ ήπιες συνθήκες μπορεί να οδηγήσουν σε ανομοιογενή διασπορά των σωματιδίων στο λουτρό, με συνέπεια τη συσσωμάτωση και κατακρήμνισή τους. Συνεπώς, ο βαθμός ανάδευσης του λουτρού πρέπει να διατηρείται σε συγκεκριμένα όρια [68].

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος βελτιώνει τις ιδιότητες των αποθεμάτων και ευνοεί την παρασκευή αποθεμάτων με αυξημένα ποσοστά ενσωμάτωσης, ομοιόμορφα κατανεμημένα στη μεταλλική μήτρα, καθώς εισάγει στη μελέτη του φαινομένου δύο νέες παραμέτρους ( $\nu$  και  $d.c.$ ), ο έλεγχος των οποίων είναι καθοριστικός για τη μορφολογία, τη δομή και τις ιδιότητες των αποθεμάτων. Ο κατάλληλος συνδυασμός συχνότητας παλμού και λόγου  $d.c.$  μπορεί να δημιουργήσει τις κατάλληλες συνθήκες πόλωσης στην περιοχή του κατολύτη, ώστε να επιτευχθούν υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης σε σχέση με αυτά κατά την απόθεση σε συνεχές ρεύμα. Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς οδηγεί στην παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων Ni/SiC με αυξημένη σκληρότητα και σημαντικά υψηλότερα ποσοστά ενσωματωμένου SiC, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες σύνθετες επικαλύψεις, που παρασκευάζονται σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος [88, 89]. Για το σύστημα Au-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, για σταθερό *duty cycle*, επιτυγχάνονται υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης με αύξηση της συχνότητας εφαρμογής παλμών [90]. Ακόμη, έχει αποδειχθεί ότι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση οξειδίων των μετάλλων της ομάδας «4» του περιοδικού πίνακα σε μήτρα νικελίου είναι επιτυχής τόσο σε συνθήκες D.C. όσο και P.C. [91]. Διαπιστώθηκε ότι η μικροσκληρότητα των P.C. αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> είναι σχεδόν διπλάσια της μικρομικροσκληρότητας των D.C. αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> [92].

#### *A.5.3.4.3. Επίδραση των χαρακτηριστικών του μέσου ενίσχυσης στην παρασκευή και τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων*

Ο σημαντικότερος ίσως παράγοντας που καθορίζει τη δομή και κατά συνέπεια τις ιδιότητες ενός σύνθετου αποθέματος είναι το ενισχυτικό μέσο. Αδρανή σωματίδια συναποτίθενται στις σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με σκοπό, συνήθως, τη βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων (δηλαδή της σκληρότητας, της αντίστασής τους σε φθορά και της τριβολογικής συμπεριφοράς τους), την αύξηση της αντοχής τους σε διάβρωση και της θερμικής τους σταθερότητας καθώς και αυτολιπαινόμενες επικαλύψεις [93, 94], ενώ τα τελευταία χρόνια με ηλεκτρολυτική συναπόθεση παρασκευάζονται και επικαλύψεις με αυξημένη καταλυτική δράση.

Οι παράγοντες που καθορίζουν το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα είναι η συγκέντρωσή τους στο λουτρό, το μέγεθος, το σχήμα τους, οι επιφανειακές τους ιδιότητες. Σχεδόν για όλα τα συστήματα έχει διαπιστωθεί ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα αυξάνει αυξανόμενης της συγκέντρωσής τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και αυξανόμενου του μεγέθους τους. Η αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης με συνεχή αύξηση της συγκέντρωσης στο

ηλεκτρολυτικό λουτρό ήταν συνεχής για επικαλύψεις νικελίου με διαφορετικά είδη σωματιδίων [95]. Ωστόσο, για το σύστημα Ni/SiC, το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει τα φαινόμενα προσρόφησης-εκρόφησης που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή του κατολύτη σε συνθήκες P.C. [96] και έχει αποδειχθεί ότι σωματίδια μέσης διαμέτρου 5  $\mu\text{m}$  ενσωματώνονται με μεγαλύτερη ευκολία στη μεταλλική μήτρα από ότι σωματίδια μέσης διαμέτρου 0,3  $\mu\text{m}$  [97, 61]. Το σχήμα των σωματιδίων επιδρά στον τρόπο προσρόφησης τους στην κάθοδο, στην προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνειά τους καθώς επίσης και στην ευστάθεια της αιώρησής τους στο λουτρό και μπορεί να διαφοροποιηθεί ανάλογα με το μέγεθός τους και τη δημιουργία συσσωματωμάτων [98, 49].

Για την αύξηση της σκληρότητας και της αντίστασης των αποθεμάτων σε φθορά και τριβή χρησιμοποιούνται κεραμικά σωματίδια με εξαιρετικές θερμομηχανικές ιδιότητες (όπως  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiC}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , SiC, WC,  $\text{TiB}_2$  κ.ά.), τα οποία συναποτίθενται ομοιόμορφα στη μεταλλική μήτρα. Τα σωματίδια αυτά δεν αντιδρούν με τη μεταλλική μήτρα, αλλά είναι πιθανόν να υποστούν επιφανειακές μετατροπές κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής απόθεσης [18].

Τα κεραμικά σωματίδια λειτουργούν ως εμπόδιο στην κίνηση των διαταραχών και στην ολίσθηση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων της μεταλλικής μήτρας, δηλαδή καθυστερούν την εκτεταμένη μεταφορά των παραμορφώσεων στη μεταλλική μήτρα, με αποτέλεσμα το υλικό να είναι ανθεκτικότερο στις πλαστικές παραμορφώσεις. Εξαιτίας του μηχανισμού αυτού είναι ιδιαίτερα σημαντική η ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων στη μήτρα. Επιπλέον, το ενισχυτικό μέσο υφίσταται το μεγαλύτερο μέρος των φορτίσεων και αντιστέκεται στις καταπονήσεις που μεταφέρονται μέσω της μεταλλικής μήτρας. Συνεπώς, όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό συναπόθεσης και όσο πιο ομοιόμορφη η διασπορά των κεραμικών σωματιδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η σκληρότητά του [11]. Για συγκεκριμένες τιμές των P.C παραμέτρων ( $v$ ,  $d.c.$ ), το ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων  $\text{TiB}_2$  σε μήτρα νικελίου είναι μεγαλύτερο από ότι σε συνθήκες D.C. και η σκληρότητα των συνθέτων επικαλύψεων Ni/ $\text{TiB}_2$  σχεδόν τριπλασιάζεται σε σύγκριση με τη σκληρότητα του απλού αποθέματος νικελίου που παρασκευάστηκε σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος [99].

Άλλη μία παράμετρος που συντελεί στην αύξηση της σκληρότητας του υλικού είναι η κοκκομετρία του μέσου ενίσχυσης, καθώς τα πιο λεπτόκοκκα σωματίδια (διαμέτρου της τάξεως των 10-100 nm) συντελούν και στην ανάπτυξη περισσότερο μικροκρυσταλλικών, ακόμη και νανοκρυσταλλικών, σύμφωνα με κάποιους ερευνητές, αποθεμάτων [73]. Επιπλέον, η συναπόθεση των ενισχυτικών σωματιδίων επιφέρει μεταβολές στην ανάπτυξη και το

μέγεθος των κρυσταλλιτών, στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, άρα και στις ιδιότητες των αποθεμάτων [100].

Η συναπόθεση μονοδιάσπαρτων μικροσωματιδίων  $ZrO_2$  σε μήτρα νικελίου τροποποιεί τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των αποθεμάτων σχεδόν ανεξάρτητα από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος. Το οξείδιο του ζirkονίου ενσωματώνεται επιλεκτικά στα όρια των κρυσταλλιτών του νικελίου και για καθορισμένες τιμές των P.C. παραμέτρων παρεμποδίζει την ελεύθερη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του μετάλλου προς τον άξονα [100] και επιβάλλει τους υψηλά παρεμποδιζόμενους προσανατολισμούς [111] και [211], με αποτέλεσμα τα προκύπτοντα αποθέματα να παρουσιάζουν βελτιωμένη μικροσκληρότητα [101]. Όταν διασφαλίζεται ότι τα σωματίδια είναι μονοδιάσπαρτα (π.χ. με τη χρήση διασπορέα-dispersant), ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός και κατ'επέκτασιν οι ιδιότητες των αποθεμάτων διαφέρουν από τον προσανατολισμό και τις ιδιότητες των ίδιων αποθεμάτων, όταν περιέχουν συσσωματώματα.

Έχει βρεθεί ότι η μορφολογία, ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός και η μικροσκληρότητα D.C. νανοσύνθετων αποθεμάτων Ni/ $ZrO_2$  με μονοδιάσπαρτα σωματίδια  $ZrO_2$  ( $d \approx 20\text{nm}$ ), που έχουν παραχθεί παρουσία οργανικού διασπορέα στο λουτρό της επιμετάλλωσης, διαφέρουν σημαντικά από τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά D.C. αποθεμάτων Ni/νάνο- $ZrO_2$  που περιέχουν συσσωματώματα. Ακόμη και αν το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει λιγότερο από 1%κ.β. μονοδιάσπαρτα σωματίδια νάνο- $ZrO_2$ , η μικροσκληρότητα του προκύπτοντος αποθέματος είναι υψηλότερη από αυτή ενός σύνθετου αποθέματος που περιέχει συσσωματώματα και σημαντικά υψηλότερη της μικροσκληρότητας αποθεμάτων καθαρού νικελίου. Αυτή η αύξηση της μικροσκληρότητας οφείλεται στην ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων  $ZrO_2$  σε συνδυασμό με την εκλέπτυνση των κόκκων του νικελίου [102].

Η μικροσκληρότητα και η τραχύτητα αποθεμάτων Ni/νάνο- $ZrO_2$ , για σταθερό *duty cycle* ( $d.c.=70\%$ ), βελτιώνονται με την αύξηση της συχνότητας παλμού, καθώς υπό αυτές τις συνθήκες αυξάνεται το ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων, διατηρείται ο προσανατολισμός [111] και δεν παρατηρείται σχηματισμός συσσωματωμάτων [103].

Σε περίπτωση που οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις υποβληθούν σε κατάλληλη θερμική κατεργασία, τους προσδίδεται αρκετή ενέργεια για τη διάχυση των ενισχυτικών σωματιδίων με αποτέλεσμα να περιορίζονται τα συσσωματώματα και να βελτιώνονται οι ιδιότητές τους. Έτσι, οι επικαλύψεις γίνονται περισσότερο ισότροπες, αν και έχει αποδειχθεί μείωση της σκληρότητας επικαλύψεων Ni/μίκρο- $ZrO_2$ , οι οποίες έχουν υποβληθεί σε θερμική κατεργασία, σε θερμοκρασίες 200-950 °C, με βήμα 100 °C, για 2h,



πιθανόν λόγω ανάπτυξης των κόκκων του νικελίου [104].

Τα πιο μικροκρυσταλλικά αποθέματα έχει αποδειχθεί ότι έχουν και μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση, καθώς οι δομές τους είναι πιο συμπαγείς. Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος στην παρασκευή αποθεμάτων Ni/νάνο-SiC σε συνδυασμό με τη χρήση προσθέτων που αποτρέπουν τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των [100] κρυστάλλων του νικελίου, συντελώντας έτσι στην παρασκευή περισσότερο συμπαγών και για αυτό περισσότερο ανθεκτικών στη διάβρωση αποθεμάτων, ακόμη και σε περιβάλλον χλωριόντων [74]. Η αντοχή των επικαλύψεων στη διάβρωση βελτιώνεται και με την προσθήκη συγκεκριμένων αδρανών σωματιδίων. Τα συστήματα Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/SiC, Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επιδεικνύουν πολύ καλή αντοχή στην οξειδωση και στη διάβρωση, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, διότι τα συναποτιθέμενα σωματίδια είναι συμβατά με τη μεταλλική μήτρα και τα προϊόντα οξειδωσης που δημιουργούνται είναι θερμοδυναμικά σταθερά [105, 106].

Τα κεραμικά σωματίδια έχουν υψηλή αντοχή στη θερμότητα και παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των μεταλλικών κόκκων της μήτρας σε περίπτωση θέρμανσης του υλικού. Το υλικό αποκτά έτσι μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα [11]. Για το λόγο αυτό, τις τελευταίες δεκαετίες, αναπτύσσονται σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου, κοβαλτίου ή χρωμίου, ενισχυμένες με σκληρά σωματίδια, οι οποίες είναι πιθανόν να παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στη διάβρωση και φθορά, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Για παράδειγμα τα σύνθετα Ni/SiC και Co/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> αναπτύχθηκαν ως ανθεκτικές σε υψηλές θερμοκρασίες επικαλύψεις σε μήτρες διέλασης (injection moulds) και αερο-μηχανές, αντίστοιχα. Το σύνθετο Ni/ThO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται ως ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες δομικό υλικό στην πυρηνική βιομηχανία και στην αεροναυπηγική. Τέλος, αποδείχθηκε ότι η σύνθετη ηλεκτρολυτική επικάλυψη Ni/ZrO<sub>2</sub> παρουσιάζει υψηλότερη αντοχή σε οξειδωση υψηλών θερμοκρασιών από το ηλεκτρολυτικό νικέλιο [107].

Οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις συστήνονται και στην περίπτωση επιφανειών με αυξημένο συντελεστή τριβής. Όταν εισάγονται στη μήτρα στερεά λιπαντικά υλικά, όπως PTFE (polytetrafluorethylene), PCMF (polycadrbon- monofluoride), γραφίτης και MoS<sub>2</sub>, ο συντελεστής τριβής μειώνεται και η επικάλυψη αποκτά αυτολιπαινόμενες ιδιότητες [108]. Η ικανότητα αυτολίπανσης των επιφανειών αυτών συνίσταται στο γεγονός ότι κατά την επιβολή δυνάμεων τριβής, τα επιφανειακά, κάθε φορά, στρώματα του στερεού λιπαντικού αποδεσμεύονται από το σώμα της μήτρας και καλύπτουν την επιφάνεια, μειώνοντας με τον τρόπο αυτό το συντελεστή τριβής και η απώλεια υλικού λόγω φθοράς [109].

#### A.5.3.4.4. Επίδραση έκλυσης υδρογόνου

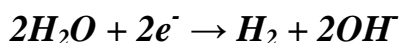
Η έκλυση υδρογόνου είναι πολύ κοινό φαινόμενο που απαντάται κατά τις ηλεκτρολύσεις διαλυμάτων οξέων ή βάσεων. Στην πράξη αποτελεί την καθοδική δράση σε κελιά ηλεκτρόλυσης του νερού και σε ορισμένα χλωριο-αλκαλικά κελιά, είναι η ανταγωνιστική δράση σε πολλών αποθέσεων μετάλλων και είναι μία από τις αντιδράσεις της διάβρωσης.

Συχνά, η μείωση της υπέρτασης υδρογόνου, μέσω της γνώσης του φαινομένου, είναι σημαντική για την εξοικονόμηση ενέργειας, καθώς αυτή αποτελεί μεγάλο μέρος της συνολικά παρατηρούμενης υπέρτασης. Στην περίπτωση, όμως, της ηλεκτραπόθεσης μετάλλου με αρνητικότερο δυναμικό απόθεσης από εκείνο της έκλυση υδρογόνου, επιβάλλεται αύξησή της, προκειμένου να καταστεί δυνατή η απόθεση του μετάλλου [18].

Η συνολική καθοδική αντίδραση έκλυσης υδρογόνου σε όξινα διαλύματα είναι:

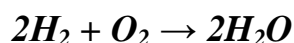


Και σε ουδέτερα ή αλκαλικά διαλύματα είναι:



Η ταχύτητα έκλυσης υδρογόνου εξαρτάται από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο στο οποίο πραγματοποιείται η έκλυση, όπως άλλωστε και η τιμή της, η οποία εξαρτάται και από το ποσό της πυκνότητας ρεύματος. Η έκλυση υδρογόνου, τέλος, επηρεάζεται και από το pH του λουτρού.

Εξίσου σημαντική με την καθοδική έκλυση υδρογόνου είναι η ανοδική έκλυση οξυγόνου. Οι δύο δράσεις συνιστούν τη διεργασία της ηλεκτρολυτικής διάσπασης του νερού, σύμφωνα με την αντίδραση:

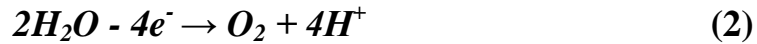


Η υπέρταση οξυγόνου αποτελεί μεγάλο μέρος της συνολικής υπέρτασης σε ένα κελί ηλεκτρόλυσης νερού και πρακτικά παίζει σημαντικό ρόλο σε όλες τις ανοδικές διεργασίες κατά τις ηλεκτρολύσεις υδατικών διαλυμάτων και κατά τις ηλεκτρολυτικές δράσεις οξείδωσης ανόργανων ουσιών.

Η αντίδραση αναγωγής οξυγόνου σε αλκαλικά διαλύματα, όπου η παραγωγή οξυγόνου οφείλεται στα  $OH^-$ , είναι:



Η αντίδραση αναγωγής οξυγόνου σε όξινα διαλύματα, όπου ο αριθμός OH<sup>-</sup> είναι περιορισμένος, είναι:



Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτή η αντίδραση, πρέπει το δυναμικό της ανόδου να αποκτήσει τιμή υψηλότερη από το άθροισμα της τιμής του δυναμικού ισορροπίας του ηλεκτροδίου οξυγόνου,  $E^0 = 1,23 \text{ V}$  ( $\alpha_{\text{H}^+}=1$ , στους 25 °C), και της τιμής της υπέρτασης του οξυγόνου στη δεδομένη πυκνότητα ρεύματος. Πριν ακόμη το δυναμικό φτάσει σε αυτή την τιμή, ώστε πραγματοποιηθεί η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου, τα περισσότερα μέταλλα γίνονται θερμοδυναμικά ασταθή και είτε διαλύονται ανοδικά, είτε σχηματίζουν οξειδία στην επιφάνειά τους.

Σε ουδέτερα διαλύματα η έκλυση οξυγόνου οφείλεται είτε σε αποφόρτιση OH<sup>-</sup> (1), είτε σε αναγωγή μορίων νερού (2), ανάλογα με το ποια από τις δύο αντιδράσεις απαιτεί τη μικρότερη ενέργεια κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

Γενικά σε συνθήκες έκλυσης οξυγόνου, η επιφάνεια των περισσότερων μετάλλων (ακόμη και του χρυσού και του λευκόχρυσου) οξειδώνεται σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό, με συνέπεια, συνήθως, το οξυγόνο να μην εκλύεται επάνω στο μέταλλο, αλλά στα οξειδία του [18].

#### A.5.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Μαγκανάρης, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα (2000).
- [43] Γύφτου Π., Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1997).
- [44] Κόλλια Κ., Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1990)
- [45] Cheh, H.Y., *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 551 & 1132.
- [46] Ozerov, A.M., Litvishko, N.P., Chervetov, I.N. & Zhak, Y. a. E., *J. Appl. Chem.*, USSR, **40** (1967) 1101.
- [47] Yoshimura, S., Chida, S., Sato, E., Kubota, N., *Metal Finishing* **84** (1986), 39
- [48] Barlett, P.K.N., Industrial Training Report AKZO, Arnhem, (1980), p. 10.
- [49] Kleinkarthofer, W., Raud, Ch., J., *Surf. Techn.*, **7** (1978) 23.
- [50] Puippe, J.C. & Leaman, F. (eds), “*Theory and Practice of Pulse Plating*”, A.E.S.F., Orlando (1986), p. 21-23, 41-63.

- [51] Tang, P.E., Watanabe, W., Andersen, J. E. T., Bench-Nielsen, G., *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995), 347.
- [52] Bard, A.J. (ed), “*Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements*”, Marcel Dekker, NY, (1982), Chapter III-3.
- [53] Amblard, J., Froment, M., Maurin, G., Spyrellis, N., *Fall Meeting of the Electrochem. Soc.*, San Diego, California, (1986), Ext. Abstr. No 469.
- [54] Κόλλια Κ., Σπυρέλλης Ν., Amblard, J., Σακελλαρίδης Π.Ο., Πρακτικά 12ου Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας, Θεσσαλονίκη, **B** (1988), 758.
- [55] Kollia, C., Spyrellis, N, Amblard, J., Froment, M., Maurin, G., *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990), 1025.
- [56] Armyanov, S., Sotirova-Charakova, G., *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992), 3454.
- [57] Watson, S.A., “*Compedium of Nickel Electroplating and Electroforming Nickel Development Institute*”, Technical Reports 100047-10055 (1989).
- [58] Gabrielli, C., Keddam, M., Takenouti, H., *J. Chim. Phys.*, **69** (1972),737.
- [59] Αργυρίου Α., Σπυρέλλης Ν., Σακελλαρίδης Π.Ο., Πρακτικά 12ου Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας, Θεσσαλονίκη, **B** (1988), 764.
- [60] Garcia, I., Fransaer, J., Celis., J. P., *Surf. Coat. Techn.*, **148** (2001) 171.
- [61] Cherkaoui, M., Chassaing, E., Quang, K. Vu, *Plat. Surf. Fin.*, **10** (1987) 50.
- [62] Kollia, C., Patta, C., Vassiliou, P., Kasselouri, V., *Revista de Metalurgia*
- [63] **spv. 227** (2005).
- [64] Celis, J.P., Ross, J.R., *Electrochem. Soc.*, **124 (10)** (1977) 1508.
- [65] Wang, W., Hou F.Y., Guo H.T., *Scripta Materialia* **53** (2005) 613.
- [66] Benea, L., Wenger, F., Ponthiaux, P., Celis, J.P., The Annals of “*Dunarea de Jos*” University of Galați Fascicle ix Metallurgy and Materials Science, ISSN. 1453 – 083X. N° 1 – 2006.
- [67] Fink, C.G., Prince, J. D., *Trans. Electrochem. Soc.*, **54** (1982) 10.
- [68] Williams, R.V., *Electroplat. Met. Finish.* **19 (3)** (1966) 92.
- [69] Spenceley, G. D., BISRA Report MW/INT &10 (1962) 10.
- [70] Ohring, M., *Engineering Materials Science*, Academic Press, USA, (1995), p. 471-472, 484-486.
- [71] Musiani, M., *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3397.
- [72] Dervos, C.T., Kollia, C., Psarrou, S., Vassiliou, P., Spyrellis, N., *Trans IMF* **76(4)** (1998) 127.

- [73] Low, C.T.J., Wills, R.G.A., Walsh, F.C., *Surface & Coatings Technology*, **201** (2006) 371.
- [74] Lekka, M., Zanella, C., Klorikowska, A., Bonora, P.L., *Electrochimica Acta* (2010) doi:10.1016/j.electacta.2010.02.081.
- [75] Celis, J.P., Ross, J.R., *Reviews on Coatings and Corrosion* **1-4** (1982) 1.
- [76] Ross, J.R., Celis, J.P., Fransaeer, J., Buelens, C., *JOM* **42(11)** (1990) 60.
- [77] Angerer, P., Pessenda-Garcia, P., Neubauer, E., Nauer, G. E., *Z. Kristallogr. Suppl.* **26** (2007) 235.
- [78] Hovestadt, A., Jansen, L.J.J., *J. Appl. Electrochemistry*, **25** (1995) 519-527.
- [79] Broszeit, E., Heimke, G., Wiegand, H., *Metall*, **25** (1971), 470.
- [80] Ghouse, M., Viswanathan, M., Ramachandran, E.G., *Metal Finishing*, **78 (4)** (1980) 44.
- [81] Tomaszewski T.W., Claus R.J., Brown H., *Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, **50** (1963) 169.
- [82] Greco, V.P., Baldauf, W., *Plating* **55** (1968) 250.
- [83] Berkh, O., Bodnevas, A., Zahavi, J., *Plat. Surf. Finish.*, **82 (11)** (1995) 62.
- [84] Guglielmi, N., *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 1009.
- [85] Mathis, F., Pierrag, B., Lavelle, B., Criqui, B., *Proc. 24<sup>th</sup> ISATA-Int. Sympos. Automotive Tech and Atomation*, 230-24 May, (1991), Florence.
- [86] Kim, S.K., Yoo, H.J., *Surf. Coat. Tech.*, **108-109** (1998) 564.
- [87] Fawzy, M.H., Ashour, M., El-Halim, A.M. Abd., *Trans. Inst. Met. Finish.*,
- [88] **74 (2)** (1996) 72.
- [89] Σ. Ψαρρού, Π. Γύφτου, Κ. Κόλλια και Ν. Σπυρέλλης, Πρακτικά 2ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Θεσ/νίκη (27-29 Μαΐου 1999) 273-276.
- [90] Σ. Ψαρρού, Κ. Κόλλια και Ν. Σπυρέλλης, Πρακτικά 2ου Πανελληνίου Συνεδρίου Κεραμικών, Αθήνα (2-3/12/1999) 205-214.
- [91] Celis, J.P., Ross, J.R., Van Vooren, W., Vanhumbecck, J., *Oberflache Surface*, **6** (1987)16.
- [92] Δεληγκιόζη Ι., Κόλλια Κ., Πρακτικά 7ου Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Πάτρα (3-5 Ιουνίου, 2009) σε CD.
- [93] Deligkiozi, I., Dardavila, M.M., Kollia, C., *Defect and Diffusion Forum* **297-301** (2010) 930.

- [94] Kentepozidou, A., Kiparissides, C., Kotzia, F., Kollia, C. and Spyrellis, N., J. *Materials Science*, **31** (1996) 1175-1181.
- [95] Dervos, C.T., Kollia, C., Psarrou, S. and Vassiliou, P., *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, **22** No 3 (September 1999) 460-466.
- [96] Στρουμπούλη Μ., Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π. Αθήνα, (2006).
- [97] Gyftou, P., Psarrou, S., Paulatou, E., Kollia, C. and Spyrellis, N., Proceedings of 51<sup>st</sup> Annual ISE Meeting 2000, Warsaw, Poland (3-8 Σεπτεμβρίου 2000).
- [98] Garcia, I., Conde, A., Langelaan, G., Fransaer, J., Celis, J. P., *Corrosion Science* **45** (2003) 1173.
- [99] Podlaha, E.J., Landolt, D., *Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 413.
- [100] Μπούτσικου Α., Λαθύρη Ο., Κόλλια Κ. και Κασελούρη Β., Πρακτικά 3<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου Κεραμικών, Αθήνα (12-13/12/ 2002) σελ. 157-166.
- [101] Angerer, P., Simunkova, H., Schafner, E., Kerber, M.B., Wosik, J., Nauer G.E., *Surface & Coatings Technology* **203** (2009) 1438–1443.
- [102] Dardavila, M. M., Kollia, C., Proc. of 6<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Solids and Liquids-DSL 2010, Paris, France (5-7 July 2010).
- [103] Hou, F.Y., Wang, W., Guo, H.T., *Applied Surface Science* **252** (2006) 3812.
- [104] Μουσλή Ο., Δαρδαβίλα Μ.Μ., Κόλλια Κ., Πρακτικά 8ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Θεσ/νίκη (26-28 Μαΐου 2011) σε CD.
- [105] Kim, M.J., Kim, J.S., Kim, D.J. and Kim, H.P., *Met. Mater. Int.*, **15 No. 5** (2009), 789-795.
- [106] Nwoko, V.O., Sheir, L.L., *Corrosion*, **31**(1975) 252.
- [107] Cameron, B.P., Carew, J. A., Foster, J., *Proc. 10<sup>th</sup> Inter. Congr. Metal Finishing*, 1980, 219.
- [108] Anders, F.J. Jr., Alexander, G.B., Wartel, W.S., *Met. Prog.* **82** (1962) 88.
- [109] Naitoh, K., Matsumura, S., Araki, K., *Proc. 10<sup>th</sup> Inter. Congr. Metal Finishing*, 1980, 224.
- [110] Smith, W. F., “*Principles of Materials Science and Engineering. An Introduction*”, 3<sup>rd</sup> Edition, New York, 1994.

## **ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β.1.**  
**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**



## B.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### B.1.1. Εισαγωγή

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, τόσο σε συνθήκες συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, απουσία οργανικών προσθέτων από το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η διαδικασία παρασκευής των ανωτέρω σύνθετων αποθεμάτων παρουσιάζεται στο κεφάλαιο αυτό. Στη συνέχεια οι παραχθείσες επικαλύψεις υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία, στους 350 °C (θερμοκρασία που επιτεύχθηκε σε διάστημα 1h), για 4 ώρες, υπό αδρανή ατμόσφαιρα (Ar, 0,2 bar) [110]. Μελετήθηκε η επίδραση του παλμικού ρεύματος, σε συνδυασμό με τη χρήση διαφορετικής κοκκομετρίας ενισχυτικών σωματιδίων οξειδίου του ζirkονίου (ZrO<sub>2</sub>), στην κρυσταλλική ανάπτυξη, τη μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>, τόσο πριν όσο και μετά από τη θερμική κατεργασία.

### B.1.2. Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκε η παρασκευή των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων (σε όλες τις συνθήκες) παρουσιάζεται στο Σχήμα B.1.1.

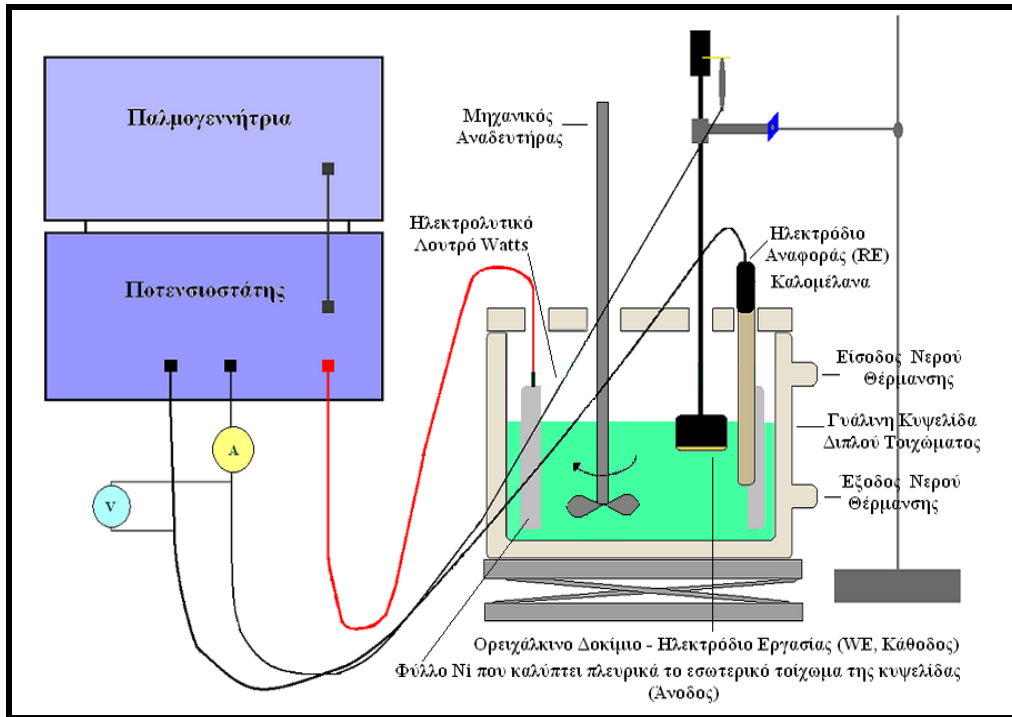
Η πειραματική διάταξη αποτελείται από:

- Την ηλεκτρολυτική κυψελίδα

Η ηλεκτρολυτική κυψελίδα είναι γυάλινη, χωρητικότητας ενός λίτρου, με διπλό τοίχωμα κυκλοφορίας νερού για ομοιόμορφη και σταθερή θέρμανση. Η κυψελίδα είναι θερμοστατούμενη, με τη βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος υδατόλουτρου με θερμοστάτη στη θερμοκρασία των 50 °C (± 0,2 °C). Στη θερμοκρασία αυτή, η οποία είναι η συνηθέστερη για την βιομηχανική παραγωγή επικαλύψεων νικελίου, παρασκευάστηκε το σύνολο των προς μελέτη σύνθετων αποθεμάτων. Η επιφάνεια του δοχείου της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας καλύπτεται με κάλυμα plexiglass, με κατάλληλες οπές για την εισαγωγή των ηλεκτροδίων, αφενός για τον περιορισμό της εξάτμισης του ηλεκτρολυτικού λουτρού και αφετέρου για την προστασία του από την τυχαία εισαγωγή ακαθαρσιών.

Προκειμένου τα σωματίδια ZrO<sub>2</sub> να διατηρούνται σε αιώρηση και σε ομοιογενή διασπορά μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εφαρμόστηκε μαγνητική ανάδευση με ταχύτητα περίπου 400 rpm για τουλάχιστον 12 ώρες πριν από κάθε απόθεση και ισχυρή μηχανική ανάδευση κατά τη διάρκεια κάθε απόθεσης. Το pH του λουτρού ελεγχόταν στην αρχή και το τέλος κάθε απόθεσης και ρυθμιζόταν πάντα στην τιμή 4,4, με την ανάλογη προσθήκη

διαλυμάτων αμμωνίας ή θεικού οξέος. Ο έλεγχος του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού pH-μέτρου σε συνδυασμό με ηλεκτρόδιο υάλου και θερμοστοιχείο.



**Σχήμα Β.1. 2:** Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρολυτικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων επικαλύψεων μήτρας νικελίου.

- Τον ποτενσιοστάτη

Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε (Σχήμα Β.1.2) για την εφαρμογή του δυναμικού είναι της εταιρείας Weking, μοντέλο ST 88. Διαθέτει ενσωματωμένο αμπερόμετρο αναλογικής ένδειξης, με κλίμακα 0,1mA-3A. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό καθώς και η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την ηλεκτρολυτική κυψελίδα ελέγχονται συγχρόνως από ένα βολτόμετρο, παράλληλα συνδεδεμένο στο κύκλωμα, και ένα αμπερόμετρο, το οποίο παρεμβάλλεται κατά σειρά στο κύκλωμα.



**Σχήμα Β.1. 3:** Ποτενσιοστάτης της εταιρείας Weking, μοντέλο ST 88.

- Τη γεννήτρια παλμών

Κατά την παρασκευή συνθέτων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων σε συνθήκες παλμικού ρεύματος χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια τετραγωνικών παλμών της εταιρείας Wenking, μοντέλο DC 72 (Σχήμα Β.1.3). Η γεννήτρια αυτή έχει τη δυνατότητα παραγωγής απλών ή διπλών τετραγωνικών παλμών οι οποίοι επιβάλλονται στα ηλεκτρόδια υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Τα χαρακτηριστικά των παλμών (ύψος, πλάτος, συχνότητα και πολικότητα) καθορίζονται μέσω ειδικών ρυθμίσεων της γεννήτριας. Ο κάθε παλμός υπερτίθεται σε ένα αρχικά ρυθμιζόμενο συνεχές δυναμικό (offset), το οποίο μπορεί να είναι συγκεκριμένου ύψους, πλάτους και πολικότητας. Οι επιβαλλόμενες τιμές σταθερού δυναμικού για το offset δυναμικό καθώς και για τους υπερτιθέμενους σε αυτό παλμούς, μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ 0V και  $\pm 10V$ . Το πλάτος των τετραγωνικών παλμών μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ 1msec και 100msec, οπότε το duty cycle του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 0 έως 99%. Η χρονική διάρκεια του offset δυναμικού μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ 10 ms και 1000 ms, επομένως η περίοδος του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να κυμανθεί μεταξύ  $10^{-2}$ -  $10^2$  Hz.



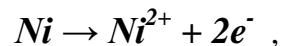
Σχήμα Β.1. 4: Γεννήτρια Τετραγωνικών Παλμών της εταιρείας Wenking, μοντέλο DC 72.

- Το κύκλωμα των τριών ηλεκτροδίων:

1. Ηλεκτρόδιο Εργασίας (Working Electrode, WE, Κάθοδος). Πρόκειται για τα ορειχάλκινα, προς επιμετάλλωση δοκίμια, διαμέτρου,  $d=25$  mm, τα οποία είναι κατάλληλα προσαρμοσμένα σε μεταλλικό στέλεχος.
2. Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode, RE). Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται πρότυπο ηλεκτρόδιο καλομέλινα (Standard Calomel Electrode, SCE), με σύσταση  $KCl_{(κorp.)} Hg_2Cl_2 / Hg_2Cl_2 / Hg$  και δυναμικό  $+0,24$  V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ελέγχει ανά πάσα στιγμή τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, η οποία πρέπει να διατηρείται σταθερή. Θεωρείται ότι το ηλεκτρόδιο

αναφοράς έχει μηδενικό δυναμικό, οπότε η τιμή του δυναμικού είναι ουσιαστικά η τιμή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς.

3. Βοηθητικό ή αντίθετο ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter Electrode, CE, Άνοδος). Πρόκειται για κυλινδρική πλάκα νικελίου καθαρότητας 99,9% με ύψος περίπου ίσο με το μισό του ύψους της κυψελίδας, η οποία τοποθετείται στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. Η άνοδος οξειδώνεται-διαλύεται, σύμφωνα με την αντίδραση:



τροφοδοτώντας συνεχώς το διάλυμα με  $Ni^{2+}$ . Δηλαδή, η συγκέντρωση του διαλύματος παραμένει σταθερή, οπότε το φαινόμενο δεν εξαντλείται, ενώ έχουμε τη δυνατότητα να σταματήσουμε την ηλεκτρόλυση, ακριβώς μόλις επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος νικελίου. Σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος οι άνοδοι νικελίου διαλύονται ομοιόμορφα και δεν μολύνουν το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Για την αποφυγή παθητικοποίησης των ανόδων και ομοιόμορφη διάλυσή τους εφαρμόζονται σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η συνολική επιφάνεια της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της καθόδου, ώστε να διευκολύνεται η διάλυσή της και να αποφεύγονται φαινόμενα πόλωσης της κυψελίδας.

### B.1.3. Προκατεργασία δοκιμίων

Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά ορειχάλκινα δοκίμια, διαμέτρου  $d=25$  mm ( $\approx 1$  inch) και ύψους περίπου ίσου με 15mm, τα οποία έχουν υποστεί την ακόλουθη κατεργασία, προκειμένου να καταστούν κατάλληλα προς επιμετάλλωση:

- Μηχανικό καθαρισμό:

Πρόκειται για λείανση και στίλβωση σε τροχό με κατάλληλες βούρτσες και σαπούνια, για τον περιορισμό της επιταξιακής δράσης του υποστρώματος στις πρώτες μόνο φάσεις ανάπτυξης του αποθέματος. Η λείανση πραγματοποιείται σε στάδια, αρχικά με λειαντικά χαρτιά και κατόπιν με βούρτσες, ξεκινώντας με τα πιο χονδρόκοκκα χαρτιά και συνεχίζοντας με ολοένα και πιο λεπτόκοκκα. Μετά το στάδιο αυτό το υλικό (υπόστρωμα) αποκτά τραχεία επιφάνεια, αλλά με ελεγχόμενη τραχύτητα. Για την ακρίβεια, η επιφάνεια του υποστρώματος φέρει ραβδώσεις, προσανατολισμένες προς μία διεύθυνση. Το δοκίμιο απαλλάσσεται από τις ραβδώσεις αυτές με περαιτέρω λείανση σε λειαντικό τροχό με βούρτσες. Τέλος, με βελούδινες βούρτσες επιτυγχάνεται η στίλβωση του δοκιμίου. Πριν από κάθε στάδιο λείανσης-στίλβωσης με βούρτσες το δοκίμιο λιπαίνεται με κατάλληλο, ανάλογο με τον τύπο

της βούρτσας, σαπουνί. Η επιφάνεια του δοκιμίου μετά το στάδιο της λείανσης είναι λεία σαν καθρέφτης.

- Καθαρισμός με σύστημα υπερήχων:

Πρόκειται για καθαρισμό του δοκιμίου σε λουτρό υπερήχων, για την απομάκρυνση όλων των ακαθαρσιών που συσσωρεύονται στην επιφάνειά του κατά τις προηγούμενες κατεργασίες. Ο καθαρισμός του δοκιμίου σε λουτρό υπερήχων πραγματοποιείται σε τρία στάδια, δύο με ακετόνη (στο δεύτερο στάδιο υπερκαθαρή) και ένα με απιονισμένο νερό (από το πιο ακάθαρμο προς το πιο καθαρό λουτρό). Κάθε ένα από τα παραπάνω στάδια διαρκεί 5 min. Επιπλέον, για καλύτερο αποτέλεσμα, πριν από την εμβάπτισή του στο πρώτο λουτρό, το δοκίμιο μπορεί να καθαριστεί με ακετόνη.

- Μόνωση δοκιμίου:

Το δοκίμιο μονώνεται στα σημεία όπου δεν επιθυμούμε να επιμεταλλωθεί, δηλαδή στην παράπλευρή του επιφάνεια. Η μόνωση επιτυγχάνεται με θερμοπλαστικό υλικό (σε μορφή σωλήνα, με διάμετρο ίση με τη διάμετρο του δοκιμίου). Το θερμοπλαστικό υλικό, περιβάλλει το δοκίμιο και με θέρμανση συστέλλεται και το μονώνει. Το υλικό αυτό είναι ανθεκτικό στους 50 °C, όπου λαμβάνει χώρα η επικικέλωση.

Μετά τα προαναφερθέντα στάδια κατεργασίας, τα δοκίμια με ελεύθερη επιφάνεια απόθεσης εμβαδού 0,049 dm<sup>2</sup>, ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας, ώστε να προσδιοριστεί η αρχική τους μάζα,  $m_{αρχ}$ .

Η επιλογή του σχήματος και του πάχους των επικαλύψεων που παρα-σκευάστηκαν έγινε κατά τέτοιο τρόπο, ώστε τα αποθέματα να ικανοποιούν τις λειτου-ργικές απαιτήσεις της μεθόδου της περίθλασης των ακτίνων-X, για τον ακριβή προσ-διορισμό των εκλεκτικών προσανατολισμών των κρυσταλλιτών του νικελίου [45].

Προκειμένου να επιτευχθεί ποσοτικός προσδιορισμός των εκλεκτικών προσανατολισμών, έχει υπολογιστεί ότι το πάχος των υπό εξέταση δοκιμίων πρέπει να είναι τουλάχιστον 50 μm [45]. Συνήθως, λόγω υδροδυναμικών συνθηκών, στο κέντρο του ηλεκτροδίου το πάχος επικάλυψης είναι μικρότερο από το θεωρητικά αναμενόμενο, ενώ αυξάνεται προς την περιφέρεια. Έτσι, για να εξασφαλιστεί ότι τα παρασκευαζόμενα αποθέματα έχουν πάχος μεγαλύτερο των 50 μm, αυξήθηκε σημαντικά ο χρόνος απόθεσης (στις περισσότερες περιπτώσεις αντιστοιχεί στο διπλάσιο σχεδόν χρόνο).

Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων διατηρήθηκαν σταθερές οι συνθήκες εφαρμογής τόσο συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος και η γεωμετρία της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, έτσι ώστε να περιοριστούν οι αποκλίσεις στα πειραματικά δεδομένα.

#### B.1.4. Συνθήκες πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> (δοκίμια Α) και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> (δοκίμια Β), σε ποτενσιοστατικές συνθήκες υπό ισχυρή ανάδευση του ηλεκτρο-λυτικού λουτρού, τόσο με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (D.C.) όσο και σε επιλεγμένες συνθήκες παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (P.C.). Οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου παρασκευάστηκαν από λουτρά τύπου Watts (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 300g/L, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 35 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 40g/L), απουσία οργανικών προσθέτων από το ηλεκτρολυτικό λουτρό, πάνω σε ορειχάλκινα υποστρώματα ελεύθερης επιφάνειας απόθεσης ίσης με 0,049dm<sup>2</sup>. Τα λουτρά τύπου Watts (Σχήμα B.1.4) αποτελούν τα συνηθέστερα λουτρά επινικέλωσης στη βιομηχανική πρακτική. Σχετικά με τα συστατικά τους έχει διαπιστωθεί ότι:

- Η προσθήκη μεγαλύτερης, σε σχέση με τα άλλα συστατικά, συγκέντρωσης θειικού νικελίου οφείλεται στη σημαντική διαλυτότητα αυτού [111].
- Η παρουσία των χλωριόντων είναι απαραίτητη, προκειμένου να αποφευχθεί η παθητικοποίηση της ανόδου, η οποία προκαλείται από τα θειικά ανιόντα [112].
- Το βορικό οξύ προστίθεται προκειμένου να παρέχονται συνεχώς ιόντα υδρογόνου για τον περιορισμό της αλκαλοποίησης του κατόλυτη, λόγω της συνεχούς αποφόρτισης των υδρογονοϊόντων στην καθοδική επιφάνεια [113].



**Σχήμα B.1.4:** Συστατικά τυπικού λουτρού επινικέλωσης τύπου Watts (α) Επταϋδρικό (heptahydrate) άλας θειικού νικελίου (Ni(II)):NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O: 300g/L, (β) Εξαϋδρικό άλας χλωριούχου νικελίου (Ni(II)):NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O: 35g/L, (γ) Βορικό οξύ: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 40g/L και (δ) Διάλυμα Watts

Για τη σύνθετη συναπόθεση χρησιμοποιήθηκαν αδρανή σωματίδια οξειδίου του ζirkονίου (ZrO<sub>2</sub>), κρυσταλλικής δομής μπαντελλείτη (badelleyite), με επικρατούντα προσανατολισμό τον [111]. Για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκαν μικροσωματίδια ZrO<sub>2</sub>, μέσης διαμέτρου μικρότερης των 5μm και περιεκτικότητας 40g/L, ενώ για την παρασκευή των αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια ZrO<sub>2</sub>, μέσης διαμέτρου μικρότερης των 100nm και

περιεκτικότητας 10g/L. Μελετήθηκε η επίδραση των επιλεγμένων συνθηκών παλμικού ρεύματος (*duty cycle*=70% και συχνότητες παλμού,  $\nu = 0,01, 0,1, 1, 10$  και 100Hz) στο ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων  $ZrO_2$  στη μήτρα νικελίου, όπως επίσης και η συνέργεια αυτών στη μεταβολή της κρυσταλλικής δομής των αποθεμάτων και κατά συνέπεια στη μεταβολή της μικροσκληρότητας και της τραχύτητάς τους, τόσο πριν όσο και μετά την υποβολή τους σε θερμική κατεργασία.

Οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος,  $j_p$ , και του pH του ηλεκτρολυτικού λου-τρού επελέγησαν κατά τρόπο ώστε, υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος, να οδηγούν στην παρασκευή αποθεμάτων πολύ καλά προσανατολισμένων κατά τον άξονα [100] [114]. Έτσι, η πυκνότητα ρεύματος καθορίστηκε στα  $5A/dm^2$ , ενώ το pH και η θερμοκρασία του λουτρού ήταν αντίστοιχα 4,4 και 50 °C. Οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής των συνθέτων αποθεμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα Β.1.1.

**Πίνακας Β.1.1:** Πειραματικές συνθήκες παρασκευής των συνθέτων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>.

Δοκίμιο		Υπόστρωμα	pH	T(°C)	$J_p$ (A/dm <sup>2</sup> )	Τύπος Ρεύματος	$\nu$ (Hz)	d.c.
A1	Ni/μίκρο-ZrO <sub>2</sub>	Zn70%/Cu30%	4,4	50	5	D.C.	-	100%
A2	Ni/μίκρο-ZrO <sub>2</sub>	Zn70%/Cu30%	4,4	50	5	P.C.	0,01	70%
A3	Ni/μίκρο-ZrO <sub>2</sub>	Zn70%/Cu30%	4,4	50	5	P.C.	0,1	70%
A4	Ni/μίκρο-ZrO <sub>2</sub>	Zn70%/Cu30%	4,4	50	5	P.C.	1	70%
A5	Ni/μίκρο-ZrO <sub>2</sub>	Zn70%/Cu30%	4,4	50	5	P.C.	10	70%
A6	Ni/μίκρο-ZrO <sub>2</sub>	Zn70%/Cu30%	4,4	50	5	P.C.	100	70%
B1	Ni/νάνο- ZrO <sub>2</sub>	Zn70%/Cu30%	4,4	50	5	D.C.	-	100%
B2	Ni/νάνο- ZrO <sub>2</sub>	Zn70%/Cu30%	4,4	50	5	P.C.	0,01	70%
B3	Ni/νάνο- ZrO <sub>2</sub>	Zn70%/Cu30%	4,4	50	5	P.C.	0,1	70%
B4	Ni/νάνο- ZrO <sub>2</sub>	Zn70%/Cu30%	4,4	50	5	P.C.	1	70%
B5	Ni/νάνο- ZrO <sub>2</sub>	Zn70%/Cu30%	4,4	50	5	P.C.	10	70%
B6	Ni/νάνο- ZrO <sub>2</sub>	Zn70%/Cu30%	4,4	50	5	P.C.	100	70%

### B.1.5. Επίδραση των χαρακτηριστικών των σωματιδίων στο ποσοστό ενσωμάτωσής τους στη μεταλλική μήτρα

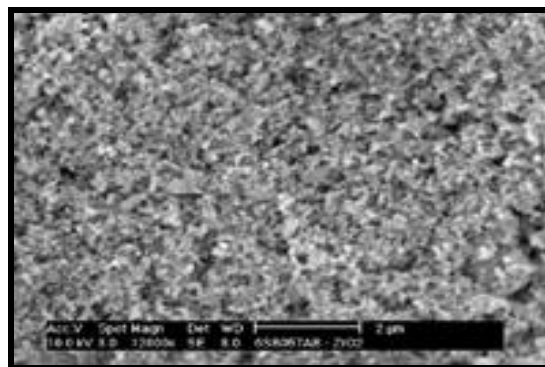
Το είδος των συναποτιθέμενων σωματιδίων, η συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, η δομή, το μέγεθος, το σχήμα τους καθώς και η επιφανειακή τους φόρτιση καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το τελικό ποσοστό ενσωμάτωσής τους στο μεταλλικό απόθεμα.

Για διαφορετικά συστήματα ισχύουν διαφορετικές σχέσεις μεταξύ της συγκέντρωσης των σωματιδίων και του ποσοστού ενσωμάτωσής τους, αν και συνήθως η αύξηση του ενός οδηγεί και σε αύξηση του άλλου [73]. Η μεταξύ τους σχέση μπορεί να είναι γραμμική ή γραμμική μέχρι ενός σημείου κορεσμού, ενώ μπορεί να παρατηρείται και η ύπαρξη μεγίστου [18].

Η δομή των σωματιδίων συνεπάγεται θετική, αρνητική ή καθόλου φόρτιση των σωματιδίων. Τα επιφανειακά φορτισμένα σωματίδια διατηρούνται σε αιώρηση, λόγω της μεταξύ τους άπωσης που δεν ευνοεί τη συσσωμάτωση. Ειδικότερα, τα θετικά φορτισμένα σωματίδια έλκονται από την κάθοδο, με αποτέλεσμα να ευνοείται η συναπόθεσή τους. Τέλος, όσον αφορά στο μέγεθος των σωματιδίων, τα σωματίδια μικρότερου μεγέθους ενσωματώνονται εν γένει σε μεγαλύτερα ποσοστά στο μεταλλικό απόθεμα, αν σε ορισμένες μελέτες διαπιστώθηκε το αντίθετο [43].

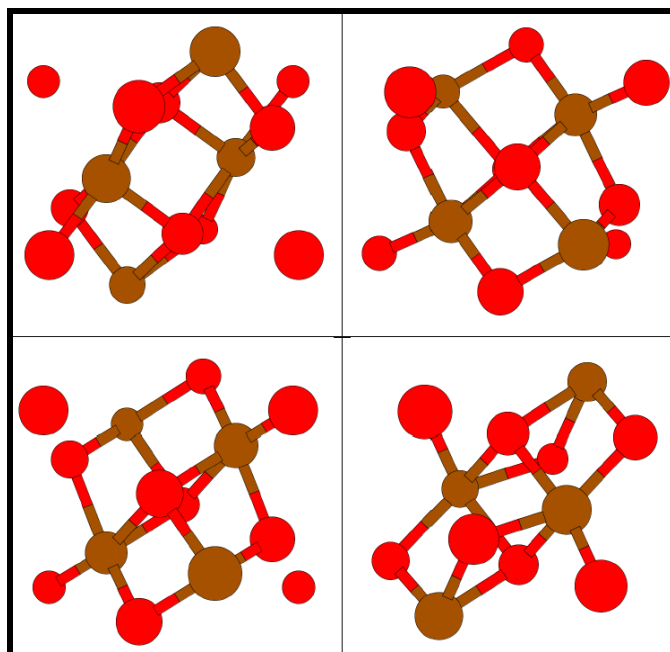
#### B.1.5.1. Χαρακτηριστικά της σκόνης $ZrO_2$

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία παρασκευάστηκαν σύνθετα αποθέματα νικελίου και ως μέσο ενίσχυσης χρησιμοποιήθηκε σκόνη μικρο- και νάνο- $ZrO_2$ , μέσου μεγέθους κόκκου  $d \leq 5 \mu m$  και  $d \leq 100 \text{ nm}$  αντίστοιχα. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν σκόνες εμπορικής  $ZrO_2$ , της εταιρείας ALDRICH, κρυσταλλικής δομής μπαντελλεΐτη (Σχήμα B.1.6). Η δομή της σκόνης νάνο- $ZrO_2$  διακρίνεται στη SEM μικρογραφία που παρατίθεται από την εταιρεία (Σχήμα B.1.5).



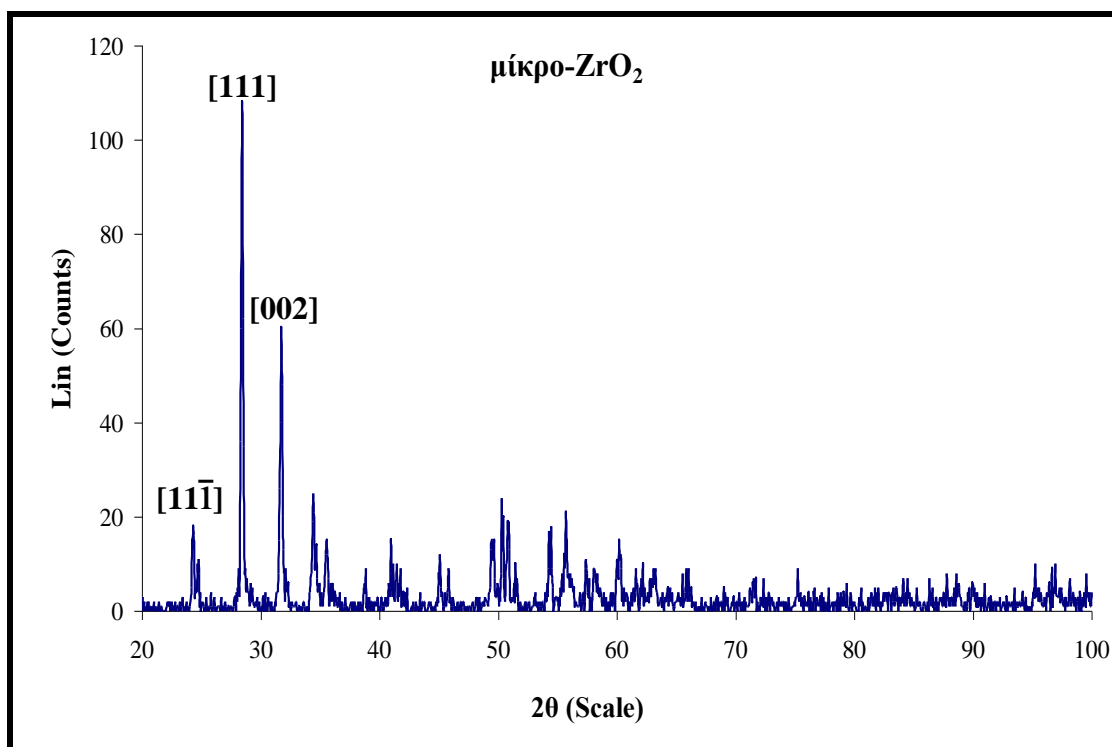
Σχήμα B.1.5: SEM μικρογραφία της σκόνης νάνο- $ZrO_2$  ( $\times 12000$ ).



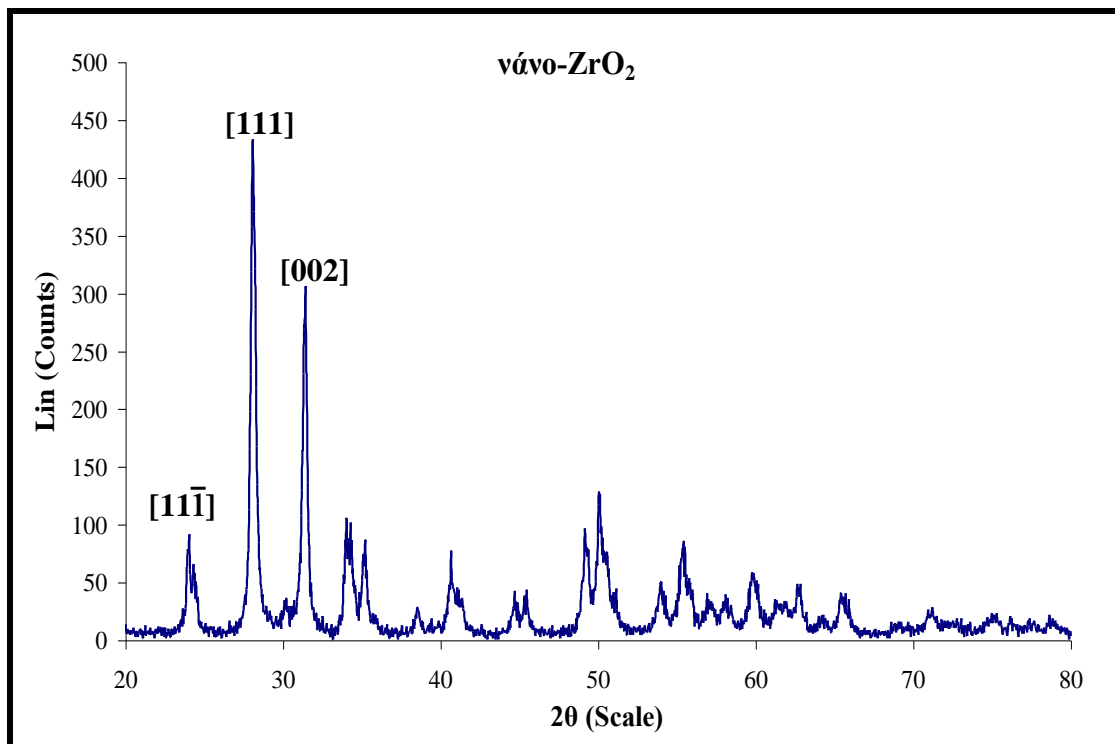


**Σχήμα Β.1.6:** Τρισδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα ζιρκονίας, όπου οι κόκκινες σφαίρες απεικονίζουν τα άτομα οξυγόνου και οι καφέ τα άτομα ζιρκονίου [115].

Η δομή της ζιρκονίας (και για τις δύο κοκκομετρίες) ταυτοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD).



**Σχήμα Β.1.7:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ) της σκόνης μίκρο-ζιρκονίας



**Σχήμα B.1.8:** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ) της σκόνης νάνο-ζirkονίας

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X που προέκυψαν (Σχήματα B.1.7 και B.1.8) και τη σύγκριση των θεωρητικών εντάσεων των τεσσάρων πρώτων κορυφών για τις σκόνες  $ZrO_2$  (Πίνακας B.1.2) με τα βιβλιογραφικά δεδομένα των κύριων κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών μπαντελλεΐτη (Πίνακας B.1.3), επιβεβαιώθηκε και για τις δύο κοκκομετρίες η δομή μπαντελλεΐτη.

**Πίνακας B.1.2:** Πειραματικές εντάσεις των τριών πρώτων κορυφών περίθλασης ακτίνων-X της μικρο- και νάνο- σκόνης ζirkονίας.

	μίκρο- $ZrO_2$		νάνο- $ZrO_2$	
<i>hkl</i>	$d_{hkl}$	$\theta_{hkl}$	$d_{hkl}$	$\theta_{hkl}$
[11̄1]	3,155	14,130	3,174	14,047
[111]	2,833	15,780	2,849	15,687
[002]	2,615	17,136	2,617	17,121

Πίνακας Β.1.3: Βιβλιογραφικά δεδομένα των κύριων κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών μαντελλεΐτη.

13-307					
d	3.16	2.83	2.62	5.04	ZrO <sub>2</sub>
I/I <sub>1</sub>	100	65	20	6	ZIRCONIUM OXIDE BADDELEYITE
Rad. CuKα	λ 1.5418	Filter Ni	Dia. 114.59mm ?	d Å	I/I <sub>1</sub>
Cut off	12.0	I/I <sub>1</sub> DIFFRACTOMETER		hkl	d Å
Ref.	LEWIS, GENERAL ELECTRIC CO., ANP DEPT., CINCINNATI 15, OHIO				
Sys.	MONOCLINIC		S.G. P2 <sub>1</sub> /c (14)		
a <sub>0</sub>	5.1477	b <sub>0</sub>	5.2030	c <sub>0</sub>	5.3156
α		β	99°23'	γ	Z 4 Dx 5.825
Ref.	IBID.				
ξ a	2.13	η ω β	2.19	ξ γ	2.20
2V	30°	D	5.4-6.02 mp	Color	VARIABLE BROWN TO COLORLESS
Ref.	D <sub>7</sub>				
CHEMICAL ANALYSIS SHOWS 0.055% FE, 0.04% C, 0.01% EACH OF CR, NA, <0.01% EACH OF HF, MN, NI, P, TI, ZN AND TRACES OF LI, S, V, W.					
				1.691	14
				1.656	14
				1.640	8
				1.608	8
				1.591	4
				1.581	4
				1.541	10
				1.508	6
				1.495	10
				1.476	6
				1.447	4
				1.420	6
				1.358	2
				1.348	2
				1.321	6
				1.309	2
				1.298	2
				1.269	2
				1.261	2
				1.221	6
				PLUS 34 LINES TO 0.8852	

### B.1.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [110] Παναγόπουλος Χρ. Ν., Κυριακοπούλου Ε., Τσοπάνη Α., Λαουτάρης Ι.,
- [111] 4ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, 4-5 Νοεμβρίου (2010), Θεσσαλονίκη, ISBN 978-960-6865-31-2.
- [112] Raub, E., Muller, K., "Fundamentals of Metal Deposition", Elsevier, (1967).
- [113] Zamin, M. & Ives, M.B., Corrosion **29** (1973) 319.
- [114] Berezina, S.T., Burnasheva, L.V., Gilmanov, A.N., Muzeev, I.K. & Saggeva, R.M., *Electrokhimiya*, **10** (1974) 948.
- [115] Spyrellis, N., Thèse d'Etat, Paris (1974).
- [116] [http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/picts/ZrO<sub>2</sub>.s.png](http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/picts/ZrO2.s.png)

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β.2.**  
**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ**  
**ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ**

## B.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

### B.2.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται στοιχεία σχετικά με τις μεθόδους μελέτης και χαρακτηρισμού της δομής, της σύστασης καθώς και των μηχανικών ιδιοτήτων των παρασκευασθέντων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων.

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> και του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών τους επιτεύχθηκε με χρήση της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD).

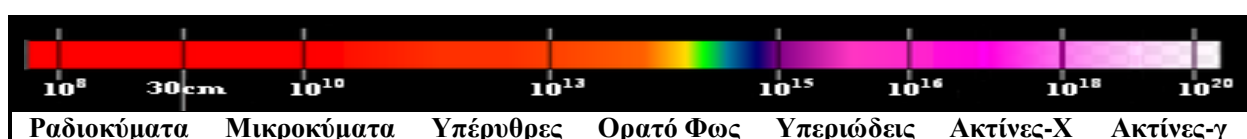
Η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων και η κατανομή των μικρο- και νανο-σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου μελετήθηκε μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Το ποσοστό ενσωμάτωσης σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μεταλλική μήτρα εκτιμήθηκε με την τεχνική της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDS ή EDAX) και με την τεχνική της ανάλυσης φθορισμού ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence, XRF).

Τέλος, μετρήθηκε η μικροσκληρότητα κατά Vickers των αποθεμάτων και η τραχύτητα της επιφάνειάς τους. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα μικροσκληρόμετρο, προσαρτημένο σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και ψηφιακό τραχύμετρο.

### B.2.2. Μέθοδοι προσδιορισμού της δομής των σύνθετων αποθεμάτων

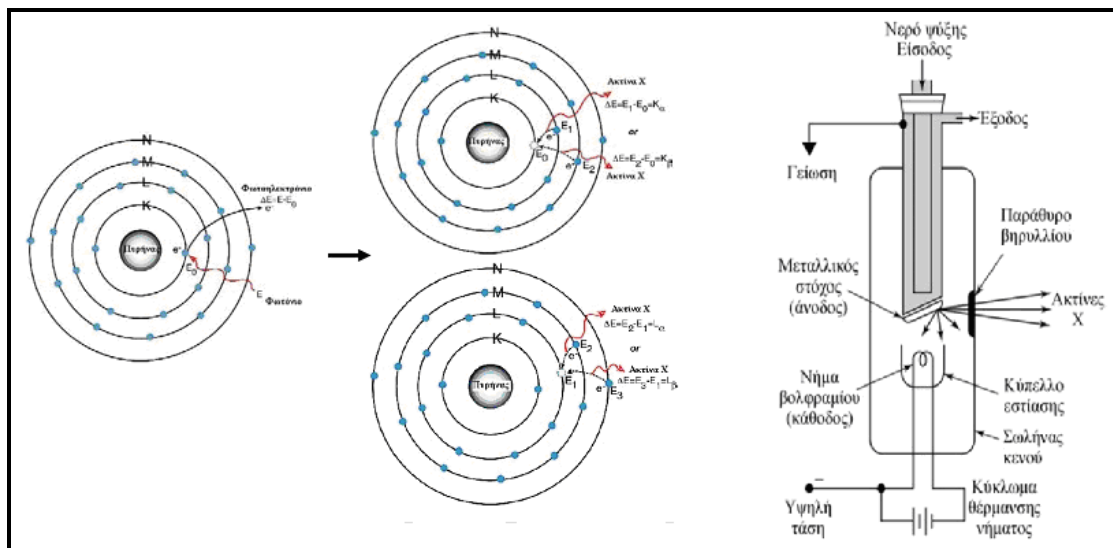
#### B.2.2.1. Μέθοδος περίθλασης ακτίνων-X - προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν από τον Wilhelm Röntgen το 1895. Ως ακτίνες-X (ή Röntgen) αποκαλείται ένα τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με περιοχή μηκών κύματος μεταξύ 10pm και 10nm ( $10^{-5}$ - $10^2$ Å,  $1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$ ). Οι ακτίνες-X διακρίνονται σε μαλακές και σκληρές ακτίνες, με μήκη κύματος  $1\text{Å}\leq\lambda\leq 100\text{Å}$  και  $10^{-5}\text{Å}\leq\lambda\leq 1\text{Å}$  [116]. Στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα η ακτινοβολία X εκτείνεται μεταξύ της περιοχής των ακτίνων-γ και του υπεριώδους (Σχήμα B.2.1).



Σχήμα B.2.5: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [117].

Η συνήθης φασματομετρία ακτίνων-X περιορίζεται στην περιοχή μηκών κύματος 0,1 έως 25Å. Οι ακτίνες-X, για αναλυτικούς σκοπούς, παράγονται από τη μεταλλική αντικάθοδο λυχνίας κενού (λυχνία εκκένωσης, που επινοήθηκε από τον Coolidge το 1913, Σχήμα B.2.2(β)), όταν σε αυτήν προσπίπτουν θερμοionικά ηλεκτρόνια, τα οποία εκπέμπονται από κατάλληλη κάθοδο και επιταχύνονται προς την αντικάθοδο (επιφάνεια ενός μετάλλου-στόχου, με μεγάλο ατομικό αριθμό) με την επιβολή υψηλής τάσης ( $V=20-100$  kV). Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο σκεδάζονται και διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων. Η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες-X, Σχήμα B.2.2(α)) [118, 119].

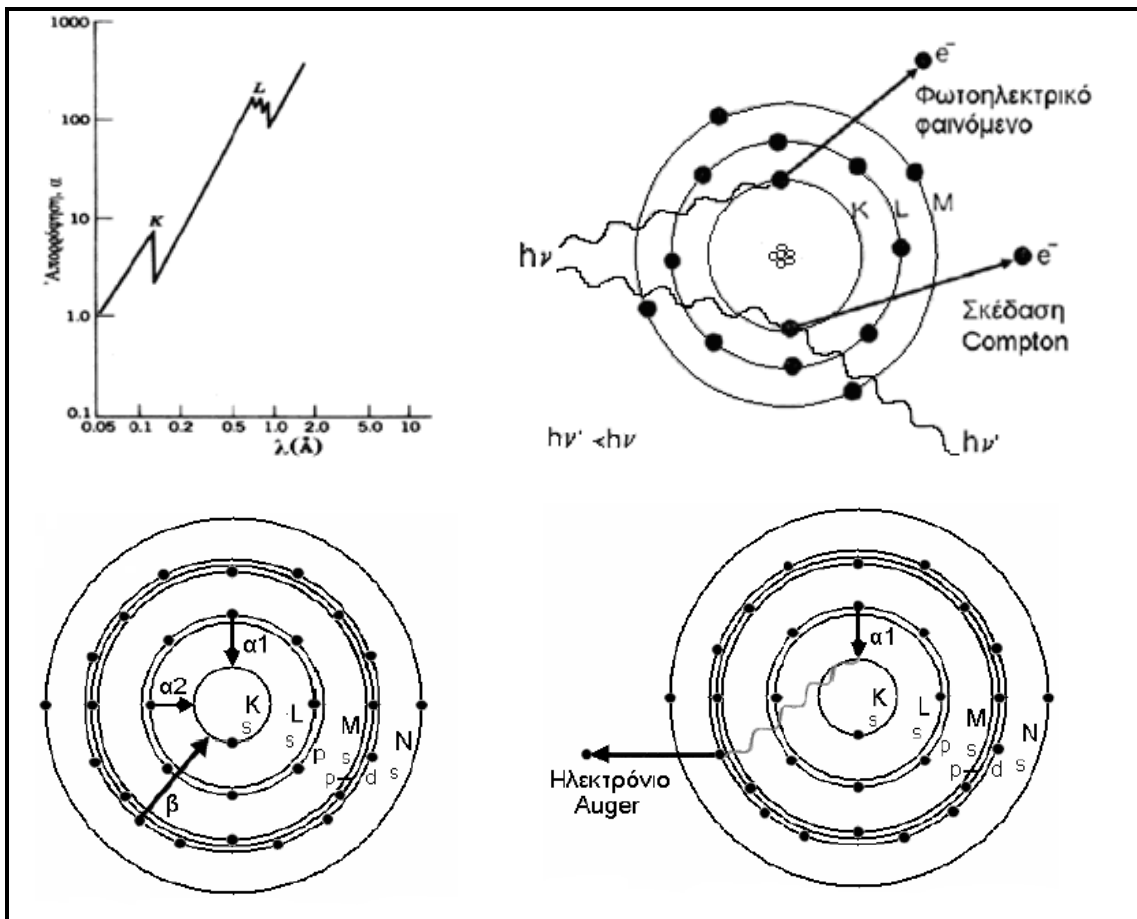


**Σχήμα B.2.6:** (α) παραγωγή ακτίνων-X, (β) σχηματική απεικόνιση σωλήνα Coolidge [119].

Όταν οι ακτίνες-X διέρχονται από την ύλη μπορεί να συμβούν τα ακόλουθα:

- Μη αλληλεπίδραση: υπάρχει πάντοτε μια πεπερασμένη πιθανότητα διαπεραίωσης της ακτινοβολίας χωρίς αλληλεπίδραση.
- Έκλυση θερμότητας.
- Φωτοηλεκτρική απορρόφηση (Σχήμα B.2.3 α): φαινόμενο που συνδέεται i) με την παραγωγή ελεύθερων (φωτο) ηλεκτρονίων, ii) με φθορισμό, και iii) με την παραγωγή ηλεκτρονίων Auger (Σχήμα B.2.3 γ).

- Σκέδαση Compton (Σχήμα B.2.3 β): φαινόμενο που συνδέεται με την παραγωγή φωτοηλεκτρονίων και ταυτόχρονα δευτερογενών φωτονίων με μικρότερη ενέργεια από τα προσπίπτοντα.
- Ελαστική σκέδαση: φαινόμενο κατά το οποίο τα φωτόνια της πρωτογενούς ακτινοβολίας εκτρέπονται από την πορεία τους διατηρώντας την ενέργειά τους.



**Σχήμα B.2.7:** (α) Εξασθένηση λόγω φωτοηλεκτρικής απορρόφησης, (β) Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και ανελαστική σκέδαση Compton, κατά την αλληλεπίδραση ενός ατόμου με φωτόνια ενέργειας  $h\nu$ , (γ) Μεταπτώσεις ηλεκτρονίων, που προκαλούνται από τον ιονισμό εσωτερικού (K) ηλεκτρονίου και οδηγούν σε φθορισμό (αριστερά) ή εκπομπή ηλεκτρονίου Auger (δεξιά) [118].

Εστιάζοντας στα αποτελέσματα της διέλευσης των ακτίνων-X από την ύλη, θα πρέπει να επισημανθούν τρεις κύριες διεργασίες:

- εξασθένηση της πρωτογενούς δέσμης
- σκέδαση
- φθορισμός

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους  $d$ , και μόνο όταν ισχύει  $\lambda > d$ . Οι ακτίνες-X έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1-10Å, επομένως είναι αδύνατον να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλασή τους, αφού με την υπάρχουσα τεχνολογία το  $d$  μπορεί να φτάσει τα 1000 Å. Ο von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1 Å και είναι ίσες μεταξύ τους. Έτσι, γνωρίζοντας το  $d$  μπορεί να υπολογιστεί το  $\lambda$  και ο κρύσταλλος να χρησιμοποιηθεί σαν φράγμα περίθλασης. Τα φάσματα περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ, είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία, όπως φαίνεται στο Σχήμα Β.2.4.

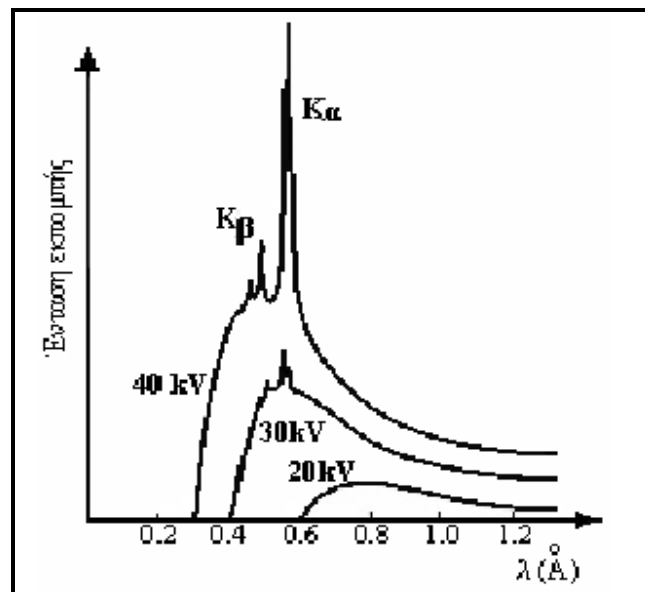


**Σχήμα Β.2.8:** (α) Περίθλαση ακτίνων-X κατά τη δίοδό τους από ένα κρυσταλλικό υλικό, (b) Αποτύπωμα των περιθλωμένων ακτίνων σε φωτογραφικό φιλμ [118].

Επειδή τα ηλεκτρόνια που έχουν επιταχυνθεί αρχικά εναποθέτουν συγκεκριμένες τιμές ενέργειας στα άτομα του στόχου, το φάσμα που προέρχεται από την αποδιέγερση και συμπλήρωση των στοιβάδων των ατόμων του μεταλλικού στόχου, είναι γραμμικό. Υπάρχει όμως και ένα συνεχές τμήμα του φάσματος των ακτίνων-X το οποίο προέρχεται από τη λεγόμενη ακτινοβολία πέδησης (*Bremsstrahlung*) που δίνεται από τα ηλεκτρόνια που επιταχύνονται από το ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο που υπάρχει κοντά στον, μεγάλου ατομικού αριθμού, πυρήνα (ουσιαστικά το συνεχές φάσμα παράγεται από συγκρούσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων της δέσμης και των τρισδιάστατων δομών των κρυστάλλων). Στο Σχήμα Β.2.5 παρουσιάζεται η εκπομπή ακτίνων-X από αντικάθοδο αργύρου (Ag) ως συνάρτηση της ηλεκτρικής τάσης στη λυχνία. Το συνεχές φάσμα ή ακτινοβολία *Bremsstrahlung* παρουσιάζει μια, χαρακτηριστική για κάθε τάση, μέγιστη ενέργεια (μήκος κύματος αποκοπής). Οι



κορυφές του γραμμικού φάσματος εμφανίζονται σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος, όταν η τάση είναι αρκετά υψηλή για να προκληθεί ιονισμός εσωτερικών ηλεκτρονίων.



Σχήμα B.2.9: Συνεχές φάσμα ή ακτινοβολία Bremsstrahlung [118].

Η μορφή του γραμμικού φάσματος που υπερτίθεται στο συνεχές εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου της αντικαθόδου. Τα συνεχή φάσματα από διαφορετικά μεταλλικά στοιχεία έχουν την ίδια μορφή, αλλά το ολοκλήρωμα της έντασης της ακτινοβολίας στις διάφορες ενέργειες αυξάνεται με τον ατομικό αριθμό. Το χαμηλότερο όριο μηκών κύματος του συνεχούς φάσματος ονομάζεται και μήκος κύματος αποκοπής, και αντιστοιχεί στην πλήρη μετατροπή της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων ( $V \cdot e$ ) σε ακτινοβολία ( $h \cdot \nu$ ), δηλ. στη μέγιστη κινητική ενέργεια των θερμοϊονικών ηλεκτρονίων. Η ενέργεια αυτή καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού στη λυχνία:

$$V \cdot e = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \Rightarrow \lambda_{min} = h \cdot c / V \cdot e \Rightarrow \lambda_{min} (\text{Å}) \approx 12400 / V$$

Η περίθλαση ακτίνων-X είναι μία από τις βασικότερες μεθόδους προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής, καθώς, όταν αυτές περιθλώνονται σε έναν κρύσταλλο, συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της δομής του. Όταν οι ακτίνες-X σκεδάζονται στο οργανωμένο περιβάλλον του κρυστάλλου (τα κέντρα σκέδασης κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα) συμβαίνει συμβολή (ενισχυτική ή καταστρεπτική) των σκεδαζόμενων ακτίνων, επειδή οι αποστάσεις των κέντρων σκέδασης είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με το

μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Αποτέλεσμα αυτού του τύπου σκέδασης είναι η περίθλαση της ακτινοβολίας [18].

Περίθλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-Χ από παράλληλα στρώματα ατόμων λαμβάνει χώρα όταν η διαφορά της απόστασης που διανύουν οι συμμασικές ακτίνες 1 και 2 (Σχήμα Β.2.6), που σκεδάζονται από διαφορετικά παράλληλα επίπεδα, είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Τότε η σκεδασθείσα δέσμη έχει μέγιστη ένταση, ως αποτέλεσμα εποικοδομητικής συμβολής. Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων  $hkl$  με διαχωριστική απόσταση  $d$ , που δέχονται μονοχρωματική ακτινοβολία υπό ορισμένη γωνία  $\theta$ , θα δίνει εποικοδομητική συμβολή όταν:

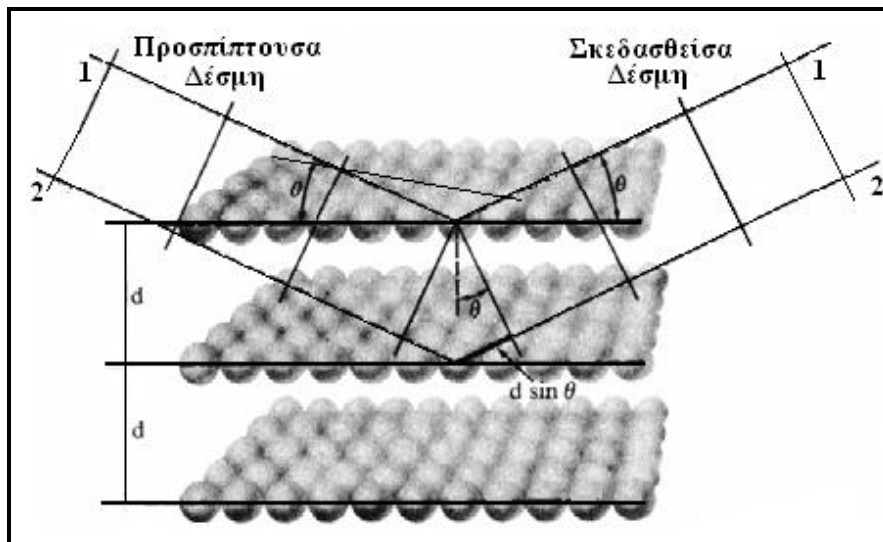
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \text{ (v. Bragg)}$$

Με τη σχέση αυτή εκφράζεται ότι η «διαφορά πορείας» ( $2 \cdot d \cdot \sin\theta$ ) μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα ( $hkl$ ) πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο ( $n$ ) του μήκους κύματος ( $\lambda$ ) της ακτινοβολίας, όπου  $n$  ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0,1,2,3,4 και αναφέρεται στις ανακλάσεις από τα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα (τάξη περίθλασης) [118]. Οι ακτίνες-Χ εμφανίζονται σαν να ανακλώνται από τον κρύσταλλο μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί τη σχέση:

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

Σε κάθε άλλη γωνία η συμβολή είναι καταστρεπτική [18].

Ο νόμος του Bragg είναι αναγκαία αλλά όχι πάντα ικανή συνθήκη για περίθλαση. Το φαινόμενο της απουσίας ορισμένων ανακλάσεων Bragg κατά τη μελέτη ενός κρυστάλλου με ακτίνες-Χ περιγράφεται με τον όρο συστηματικές απουσίες ή εξαλείψεις ανακλάσεων. Οι συστηματικές απουσίες παρέχουν ενδείξεις για την παρουσία μη θεμελιωδών μοναδιαίων κυψελίδων ή στοιχείων συμμετρίας χώρου (επιπέδων ολίσθησης και αξόνων ελίκωσης). Οι συστηματικές απουσίες οφείλονται στον τύπο του πλέγματος που περιγράφει τη δομή (Πίνακας Β.2.1), στην υφιστάμενη συμμετρία χώρου ή και στα δύο.



Σχήμα B.2.10: Σκέδαση από τα άτομα ενός στερεού και εκδήλωση φαινομένων περίθλασης [118].

Πίνακας B.2.4: Συστηματικές απουσίες ανακλάσεων Bragg που οφείλονται στον τύπο του πλέγματος που περιγράφει τη δομή [118].

Τύπος πλέγματος	Δεν παρατηρείται περίθλαση όταν:	Παρατηρείται περίθλαση όταν:
Θεμελιώδες (P)	Δεν υπάρχει περιορισμός	
Χωροκεντρωμένο (I)	$h+k+\ell =$ περιττός αριθμός.	$h+k+\ell =$ άρτιος αριθμός
Εδροκεντρωμένο (F)	ανάμεσα στους δείκτες υπάρχουν τόσο άρτιοι όσο και περιττοί αριθμοί	οι δείκτες είναι όλοι άρτιοι ή όλοι περιττοί αριθμοί
Εξαγωνικό μέγιστης πυκνότητας (HCP)	$(h+2k)=3n$ και $\ell =$ περιττός ( $n$ είναι ακέραιος)	όλες οι άλλες περιπτώσεις

Όπως αναφέρθηκε, η αναλυτική μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-X, χρησιμοποιεί την περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος για τον προσδιορισμό των εσωτερικών αποστάσεων  $d$ , βάσει του τύπου του Bragg, καθώς οι αποστάσεις των κρυσταλλικών ενώσεων είναι χαρακτηριστικές, οπότε είναι δυνατή η αναγνώριση των ενώσεων [120].

Ωστόσο, ακτινοβολώντας έναν απλό κρύσταλλο με μονοχρωματική ακτινοβολία, οι ακτίνες-X δεν παράγουν περιθλώμενες ακτίνες, με συνέπεια να μην παρέχονται πληροφορίες για τη δομή του κρυστάλλου. Το πρόβλημα αυτό παρακάμπτεται μεταβάλλοντας συνεχώς το μήκος

κύματος ή τη γωνία  $\theta$ , κατά τρόπο ώστε να ικανοποιούν το νόμο του Bragg [121]. Πρακτικά αυτό γίνεται:

- μεταβάλλοντας συνεχώς το μήκος κύματος των ακτίνων-X
- περιστρέφοντας τον κρύσταλλο
- χρησιμοποιώντας πολυκρυσταλλικό δείγμα.
- Ένα περιθλασίμετρο ακτίνων-X (Σχήμα Β.2.7) αποτελείται από πηγή ακτινοβολίας X συγκεκριμένου μήκους κύματος, φίλτρα ακτίνων-X, θάλαμο και τράπεζα τοποθέτησης του δείγματος, ανιχνευτή ακτίνων-X και ηλεκτρονικό σύστημα με ηλεκτρονικό υπολογιστή.



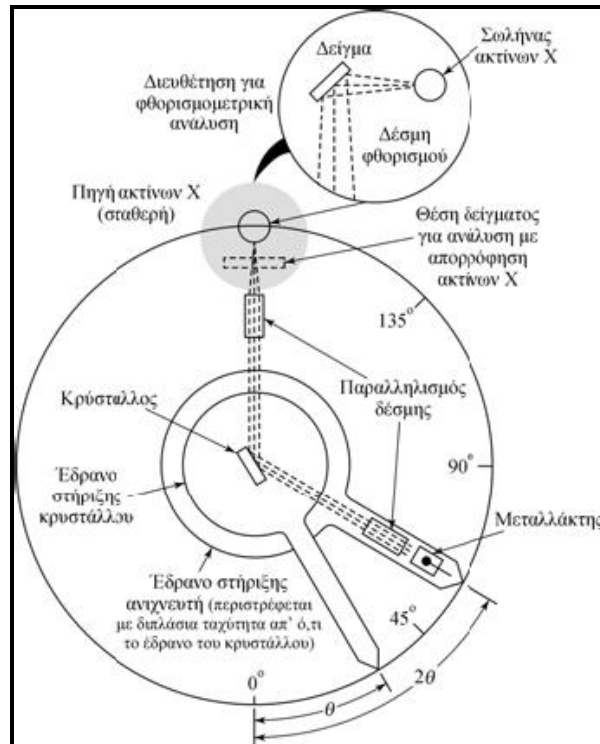
Σχήμα Β.2.11: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X [122].

Επειδή στην περίθλαση των ακτίνων-X πρέπει να παραχθεί δέσμη ακτίνων περιορισμένου εύρους τιμών μήκους κύματος, χρησιμοποιούνται φίλτρα και μονοχρωμάτορες (Σχήμα Β.2.8). Ένας μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα ζεύγος κατευθυντήρων δέσμης και ένα στοιχείο διασποράς. Το στοιχείο αυτό είναι ένας μονοκρύσταλλος προσαρμοσμένος σε ένα γωνιόμετρο ή μία περιστροφική τράπεζα, η οποία επιτρέπει τη μεταβολή και την ακριβή μέτρηση ή ρύθμιση της γωνίας  $\theta$ , μεταξύ της μετωπικής επιφάνειας του κρυστάλλου και της εισερχόμενης δέσμης.

Εάν μία μονοχρωματική ακτίνα κατευθυνθεί σε έναν απλό κρύσταλλο, τότε θα σχηματισθούν μόνο μία ή δύο περιθλώμενες ακτίνες, ενώ αν το δείγμα αποτελείται από δεκάδες, τυχαία προσανατολισμένους, απλούς κρυστάλλους, οι περιθλώμενες ακτίνες βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια κώνων που εμφανίζονται σε κάθε κατεύθυνση. Τέλος, για δείγμα αποτελούμενο από εκατοντάδες κρυστάλλους, οι περιθλώμενες ακτίνες σχηματίζουν διαδοχικούς κώνους.

Συνεπώς, για αναλυτικές μελέτες περίθλασης τα δείγματα λειοτριβούνται μέχρι να μετατραπούν σε λεπτή ομοιογενή σκόνη, με απειράριθμους κρυσταλλίτες

προσανατολισμένους προς κάθε δυνατή κατεύθυνση. Έτσι, όταν μία δέσμη ακτίνων-X διέλθει μέσω του υλικού αρκετά σωματίδια θα είναι προσανατολισμένα κατά τρόπο ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση,  $d$ , μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων.



**ΣχήμαB.2.12:** Συστήματα επιλογής μήκους κύματος ακτίνων-X [119].

Η ταυτοποίηση μιας ουσίας ή ενός δοκιμίου από το φάσμα περίθλασης βασίζεται στον προσδιορισμό της θέσης της γραμμής (σε μονάδες  $\theta$  ή  $2\theta$ ) και της έντασής της. Η γωνία περίθλασης  $2\theta$  προσδιορίζεται από την απόσταση μεταξύ καθορισμένων σειρών επιπέδων. Η απόσταση,  $d$ , υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Bragg από το γνωστό μήκος κύματος της πηγής και τη μετρούμενη γωνία. Οι εντάσεις των γραμμών εξαρτώνται από τον αριθμό και το είδος των ατομικών ανακλαστικών κέντρων σε κάθε σειρά επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος.

Μία από τις πιο παλιές τεχνικές για τη μελέτη λεπτόκκοκων κρυσταλλικών στερεών είναι η μέθοδος Debye-Scherrer. Σύμφωνα με αυτή, όταν ένα πολυκρυσταλλικό, απόλυτα τυχαία προσανατολισμένο, πρότυπο δοκίμιο νικελίου (σκόνη νικελίου) περιστρέφεται κατά γωνία  $\theta$ , δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία-X, η οποία περιθλάται, προσπίπτοντας σε συγκεκριμένη κάθε φορά οικογένεια παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων, με αποτέλεσμα

τη δημιουργία ενός συνόλου κώνων με κεντρικό άξονα την προσπίπτουσα ακτινοβολία- $X$  και ημιγωνία  $2\theta$ .

Οι κώνοι που σχηματίζονται από τις περιθλώμενες ακτίνες αντιστοιχούν σε όλα τα κρυσταλλικά επίπεδα του νικελίου. Η προβολή τους, στην περίπτωση της τυχαία προσανατολισμένης σκόνης, σε συνδυασμό με την καταγραφή των αντίστοιχων εντάσεων των περιθλώμενων ακτίνων συναρτήσει της γωνίας  $\theta$ , δίνουν ένα φάσμα γραμμών οι οποίες αποτελούν το διάγραμμα αναφοράς DS του νικελίου. Στο διάγραμμα αυτό εμφανίζονται οι οκτώ πρώτες γραμμές του φάσματος της σκόνης του νικελίου, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές και αποτελούν πρότυπο σύγκρισης με τις αντίστοιχες γραμμές που θα προκύψουν από τα διαγράμματα DS των αποθεμάτων νικελίου, εφόσον το πρότυπο δοκίμιο έχει κρυσταλλίτες της ίδιας τάξης μεγέθους με τους κρυσταλλίτες των προς εξέταση δοκιμίων. Η μέτρηση του προτύπου δοκιμίου γίνεται με αργό βήμα, προκειμένου να μειωθεί στο ελάχιστο η απόκλιση των αποτελεσμάτων.

Οι αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων  $d_{hkl}$  του νικελίου και οι αντίστοιχες γωνίες περίθλασης  $\theta_{hkl}$ , όπου για μονοχρωματική ακτινοβολία- $X$  εκδηλώνεται συμβολή κυμάτων καθώς και οι τιμές του λόγου των πειραματικά προσδιοριζόμενων εντάσεων των γραμμών περίθλασης,  $I_{hkl}$ , προς τις θεωρητικές εντάσεις,  $I_{hkl}^0$ , των γραμμών της σκόνης νικελίου παρουσιάζονται στον Πίνακα Β.2.2.

Ωστόσο, τα διαγράμματα DS που προκύπτουν από την ανάλυση των προσανατολισμένων αποθεμάτων νικελίου από περιθλασίμετρο ακτίνων- $X$  δεν παρουσιάζουν τη θεωρητικά προβλεπόμενη αναλογία  $I_{hkl}/I_{hkl}^0$  του πρότυπου δοκιμίου σκόνης νικελίου, με συνέπεια να μην οδηγούν απευθείας σε βέβαια αποτελέσματα σχετικά με τον εκλεκτικό τους προσανατολισμό. Συνεπώς, σε κάθε διάγραμμα η αποτίμηση των κορυφών και κατ' επέκταση ο προσδιορισμός του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών, επιτυγχάνεται με τη μέθοδο των «ανηγμένων εντάσεων», δηλαδή με τον υπολογισμό του συνόλου των λόγων  $R_{hkl} = I_{hkl}/I_{hkl}^0$ , όπου  $I_{hkl}$  οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων αποθεμάτων και  $I_{hkl}^0$  οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών που περιθλώνονται, στις ίδιες συνθήκες μέτρησης, από ένα τυχαία προσανατολισμένο πρότυπο δοκίμιο σκόνης νικελίου (Πίνακας Β.2.3).

**Πίνακας Β.2.5:** Θεωρητικές εντάσεις των οκτώ πρώτων γραμμών σκόνης Ni

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

**Πίνακας Β.2.6:** Πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των οκτώ πρώτων γραμμών περίθλασης ακτίνων-X σκόνης Ni

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

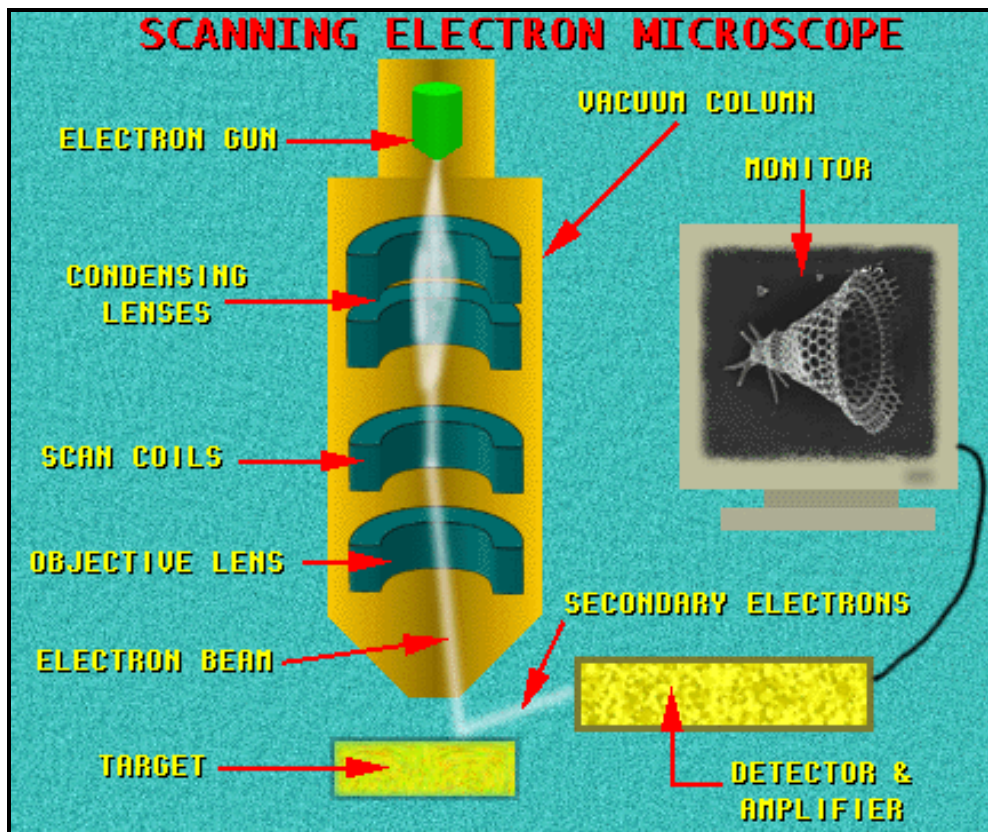
Το σύνολο των ανηγμένων εντάσεων,  $R_{hkl}$ , το οποίο λαμβάνεται από τη σύγκριση των διαγραμμάτων DS των αποθεμάτων νικελίου με το διάγραμμα αναφοράς, επιτρέπει κάθε φορά τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού  $[hkl]$  των κρυσταλλιτών, ο οποίος αντιστοιχεί στη γραμμή  $[hkl]$  με τη μέγιστη ανηγμένη ένταση,  $R_{hkl}^{max}$ . Η μέγιστη ανηγμένη ένταση αποτελεί μέτρο του όγκου του αποθέματος που είναι προσανατολισμένο προς την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση, ενώ παράλληλα εκτιμάται και ο όγκος των κρυσταλλιτών του αποθέματος που παραμένει αποπροσανατολιστος και είναι το πολύ ίσος με την ελάχιστη ανηγμένη ένταση,  $R_{hkl}^{min}$  [45, 18].

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> και του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών

τους επιτεύχθηκε σε περιθλασίμετο X-Ray Diffractometer 5000 της εταιρείας SIEMENS), χρησιμοποιώντας αντικάθοδο χαλκού (Cu K $\alpha$ ).

#### B.2.2.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) - Προσδιορισμός μικροδομής

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μη καταστροφική μέθοδος και χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη μελέτη της μικροδομής οργανικών και ανόργανων υλικών, καθώς επιτρέπει τη μεγεθυμένη απεικόνιση ενός αντικειμένου με διακριτική ικανότητα νανομέτρου. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM, Σχήμα B.2.9) χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για το σχηματισμό μιας εικόνας και οι μεγεθύνσεις που επιτυγχάνονται με τη χρήση του κυμαίνονται από 10 έως και  $5 \times 10^5$  φορές, ανάλογα με τον τύπο του.



Σχήμα B.2.13: Σχηματική αναπαράσταση SEM [123].

Τα κύρια μέρη από τα οποία αποτελείται εν γένει ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι:

- Η στήλη του μικροσκοπίου
- Ο θάλαμος του δοκιμίου

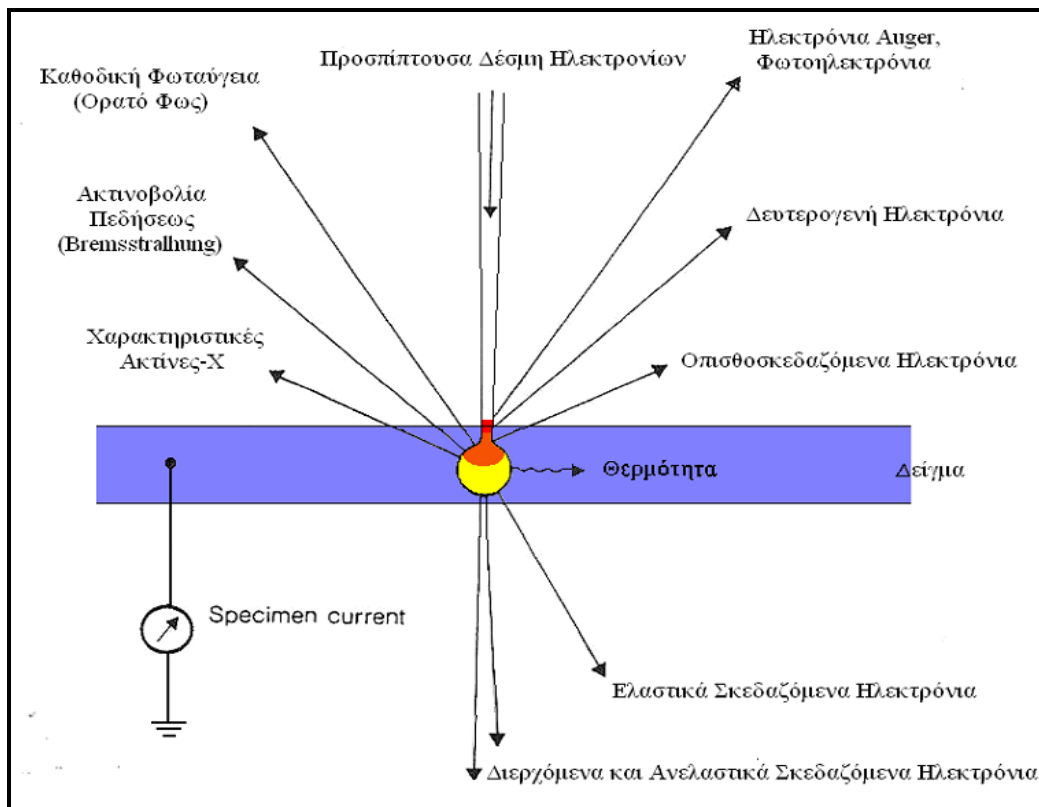


- Το σύστημα δημιουργίας κενού
- Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου
- Το σύστημα εικόνας

Μία δέσμη ηλεκτρονίων (ενέργειας από 0 έως 50 keV) παράγεται στο πάνω μέρος της διάταξης μέσω της θέρμανσης ενός νήματος βολφραμίου-καθόδου (θερμιονική εκπομπή) και καθώς διέρχεται από έναν επιταχυντή σταθερής τάσης (0-30 kV) αποκτά καθορισμένο μήκος κύματος. Στη συνέχεια, ακολουθεί μια κατακόρυφη διαδρομή διαμέσου του σωλήνα του μικροσκοπίου, στον οποίο προηγουμένως έχουμε δημιουργήσει κενό. Το κενό αυτό ( $<10^{-3}$  Pa) αποσκοπεί κατά πρώτο λόγο στην αποφυγή παρεμποδισμού της δέσμης από αιωρούμενα σωματίδια και κατά δεύτερον στην αποτροπή ιονισμού τους. Επιπλέον, παρουσία οξυγόνου, το νήμα βολφραμίου οξειδώνεται ταχύτατα, ενώ για ευαίσθητα δείγματα, η δέσμη είναι δυνατόν να αρχίσει να εξαχνώνει το δείγμα. Ο καθορισμός της πορείας των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ακολουθίας ηλεκτρομαγνητικών φακών– σωληνοειδών πηνίων, μέσω των οποίων η δέσμη εστιάζεται και κατευθύνεται προς το δείγμα, όπου σαρώνει μία επιφάνεια (raster).

Οι δύο ή τρεις συγκεντρωτικοί φακοί, συνδυασμένοι με κατάλληλα διαφράγματα, στο άνω μέρος της στήλης του μικροσκοπίου και ο αντικειμενικός φακός στο κάτω μέρος της, που έχουν ρυθμιζόμενη εστιακή απόσταση, σμικρύνουν τη διάμετρο της δέσμης, ώστε η ακτινοβολούμενη επιφάνεια του δείγματος να έχει διάμετρο περίπου 250 Angstrom, διαστάσεις που επιτρέπουν ακόμη και την εμφάνιση εγκλεισμάτων σε προς ανάλυση μήτρα. Η ελάχιστη τιμή της διαμέτρου της δέσμης (2-10 nm) περιορίζεται από το ελάχιστο αποδεκτό ρεύμα ανίχνευσης το οποίο δε μπορεί να είναι χαμηλότερο από μερικά pA ( $10^{-12}$  A), για λόγους εξασφάλισης ικανοποιητικού λόγου σήμα/θόρυβος [124, 125].

Με το βομβαρδισμό του δείγματος από τη δέσμη ηλεκτρονίων ενεργοποιείται μία περιοχή σε σχήμα αχλαδιού, συνολικού όγκου  $1-3 \mu\text{m}^3$  [124]. Καθώς τα πρωτογενή ηλεκτρόνια διέρχονται στην επιφάνεια του δείγματος, λαμβάνουν χώρα ποικίλες αλληλεπιδράσεις με αυτό (Σχήμα Β.2.10).



**Σχήμα B.2.14:** Αλληλεπιδράσεις δέσμης ηλεκτρονίων με την επιφάνεια του δείγματος.

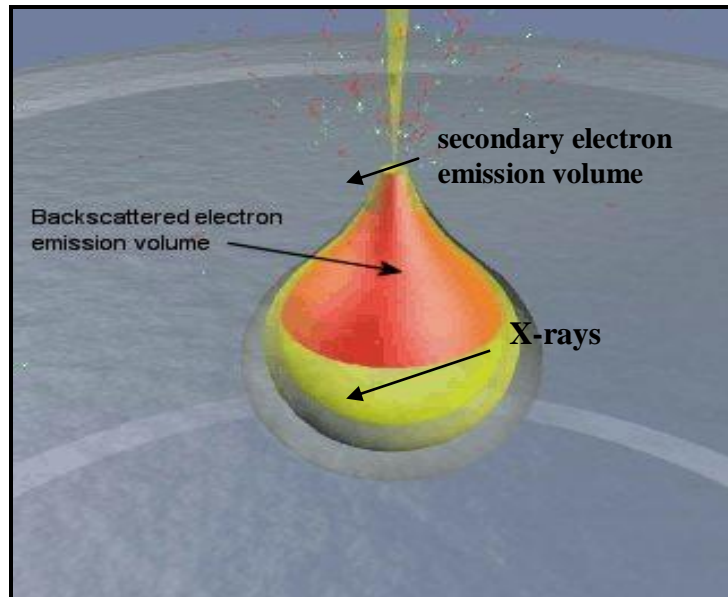
Τα αποτελέσματα των αλληλεπιδράσεων της προσπίπτουσας δέσμης με το δείγμα, ποικίλουν ανάλογα με το βάθος διείσδυσής της (Σχήμα B.2.11). Μεταξύ άλλων προκαλείται εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electrons, SEI), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Back-Scattered Electrons, BSE) και φωτονίων (χαρακτηριστικές ακτίνες-X).

Απορρόφηση ενέργειας παρατηρείται κατά τις ανελαστικές κρούσεις της πρωτογενούς δέσμης με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων (βάθους έως 10 nm) του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προέρχονται από τον ιονισμό των ατόμων της αμέσως επόμενης βαθμίδας της επιφάνειας και έχουν ενέργεια που κυμαίνεται από 50 έως 5 keV. Η ένταση, δηλαδή ο αριθμός ανά μονάδα χρόνου, των δευτερογενών ηλεκτρονίων σχετίζεται με την κλίση της επιφάνειας του δοκιμίου ως προς τον άξονα της προσπίπτουσας δέσμης και εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και την ανομοιογένεια της επιφάνειας. Οι πληροφορίες που συλλέγονται από τη δέσμη δευτερογενών ηλεκτρονίων αφορούν κυρίως στη μικροτοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από τις ελαστικές (χωρίς απορρόφηση ενέργειας) κρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων (χαμηλά στην περιοχή ενεργοποίησης, βάθους έως 100 nm). Η ενέργειά τους κυμαίνεται από 5-50 keV (περίπου ίση με αυτή της πρωτογενούς δέσμης) και η

ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό ( $Z$ ) των στοιχείων της επιφάνειας και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, ενώ η αντίθεση που δημιουργείται είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που επιτυγχάνεται με τη χρήση των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Συνεπώς, τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δίνουν πληροφορίες σχετικά με τη χημική σύσταση (στοιχειακή αναλογία στο δείγμα), την κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας. Συνήθως, το σήμα των βαρύτερων στοιχείων είναι πιο φωτεινό καθώς τα ηλεκτρόνια σθένους τους βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση από τον πυρήνα, οπότε είναι πιο εύκολο να αποσπαστούν και να φτάσουν πιο γρήγορα στην οθόνη.

Οι ακτίνες- $X$  παράγονται όταν η πρωτογενής δέσμη απομακρύνει ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων του δείγματος, προκαλώντας έτσι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις από τις εξωτερικές στοιβάδες, οι οποίες συνοδεύονται από την εκπομπή ενέργειας. Προέρχονται από το επιφανειακό στρώμα του δοκιμίου μέχρι βάθους έως  $1\mu\text{m}$  και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων της επιφάνειας. Η ανάλυση των εκπεμπόμενων ακτίνων- $X$  οδηγεί σε χημική ανάλυση της επιφάνειας (γνωστή ως μικροανάλυση ακτίνων- $X$ ), η οποία γίνεται συνήθως παράλληλα με την παρατήρηση στο SEM [124, 1].



**Σχήμα B.2.15:** Περιοχή ενεργοποίησης του δείγματος [126].

Τα σήματα των δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων συλλέγονται από ανιχνευτές που τα μετατρέπουν σε ηλεκτρικό σήμα που ενισχύεται και διαμορφώνει την ένταση μίας εξωτερικής καθοδικής δέσμης η οποία προσπίπτει σε φθορίζουσα οθόνη,

ακολουθώντας την ίδια σάρωση που οδηγεί τη δέσμη του μικροσκοπίου. Το αποτέλεσμα είναι η μεγεθυμένη απεικόνιση της επιφάνειας που σαρώνει η δέσμη του μικροσκοπίου στη φθορίζουσα οθόνη. Η εικόνα αυτή αναπαριστά με ιδιαίτερη ακρίβεια το ανάγλυφο της υπό εξέταση περιοχής και μπορεί να φωτογραφηθεί.

Ανάλογα με την επιλογή του σήματος που θα χρησιμοποιηθεί για την αναπαραγωγή της εικόνας, αναδεικνύονται διαφορετικά χαρακτηριστικά του δείγματος, δεδομένου ότι τόσο η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, όσο και ο συντελεστής οπισθοσκέδασης εξαρτώνται από τις τοπικές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης (τοπογραφικά χαρακτηριστικά), το μέσο ατομικό αριθμό (πληροφορίες για τη σύνθεση) και τον κρυσταλλικό προσανατολισμό (κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά) [18, 127].

Να σημειωθεί ότι, το βάθος πεδίου και η διακριτική ικανότητα του SEM είναι πολύ μεγάλα, οπότε δεν απαιτείται παρά η ελάχιστη δυνατή προετοιμασία των προς ανάλυση δοκιμίων. Έτσι, δοκίμια μετά από θραύση, κοπή ή λείανση και χημική προσβολή είναι δυνατόν να παρατηρηθούν στο SEM. Ωστόσο, επειδή το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για την παραγωγή της εικόνας, απαιτείται τα δείγματα να είναι αγωγίμα. Προκειμένου να απεικονίσουμε τα μη αγωγίμα υλικά πρέπει να δημιουργήσουμε στην επιφάνεια τους μία αγωγή επικάλυψη.

Οι επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι ιδιαίτερα αγωγίμες και δεν απαιτήθηκε προκατεργασία αυτών πριν από την παρατήρησή τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDAX, Quanta 200 της εταιρείας FEI).

### **B.2.3. Μέθοδοι προσδιορισμού της χημικής σύστασης των σύνθετων αποθεμάτων**

#### *B.2.3.1. Φασματομετρία διασποράς ενέργειας ή μικροανάλυση ακτίνων-X με τη μέθοδο της διασποράς ενέργειας (EDS ή EDAX)*

Η φασματοσκοπία διερχόμενης ενέργειας είναι μία ιδιαίτερα χρήσιμη μέθοδος ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των υλικών. Χρησιμοποιεί ένα φασματογράφο διασποράς ενέργειας στερεάς κατάστασης και η βασική της αρχή στηρίζεται στη συλλογή και ανίχνευση της ακτινοβολίας-X, που εκπέμπεται από ένα δοκίμιο, κατά τη μελέτη του με την τεχνική SEM. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις στοιβάδες των ατόμων, εξ αιτίας της ανελαστικής διασποράς των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στα επιφανειακά στρώματα του στερεού, έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή ακτίνων-X, χαρακτηριστικών της χημικής τους σύστασης.

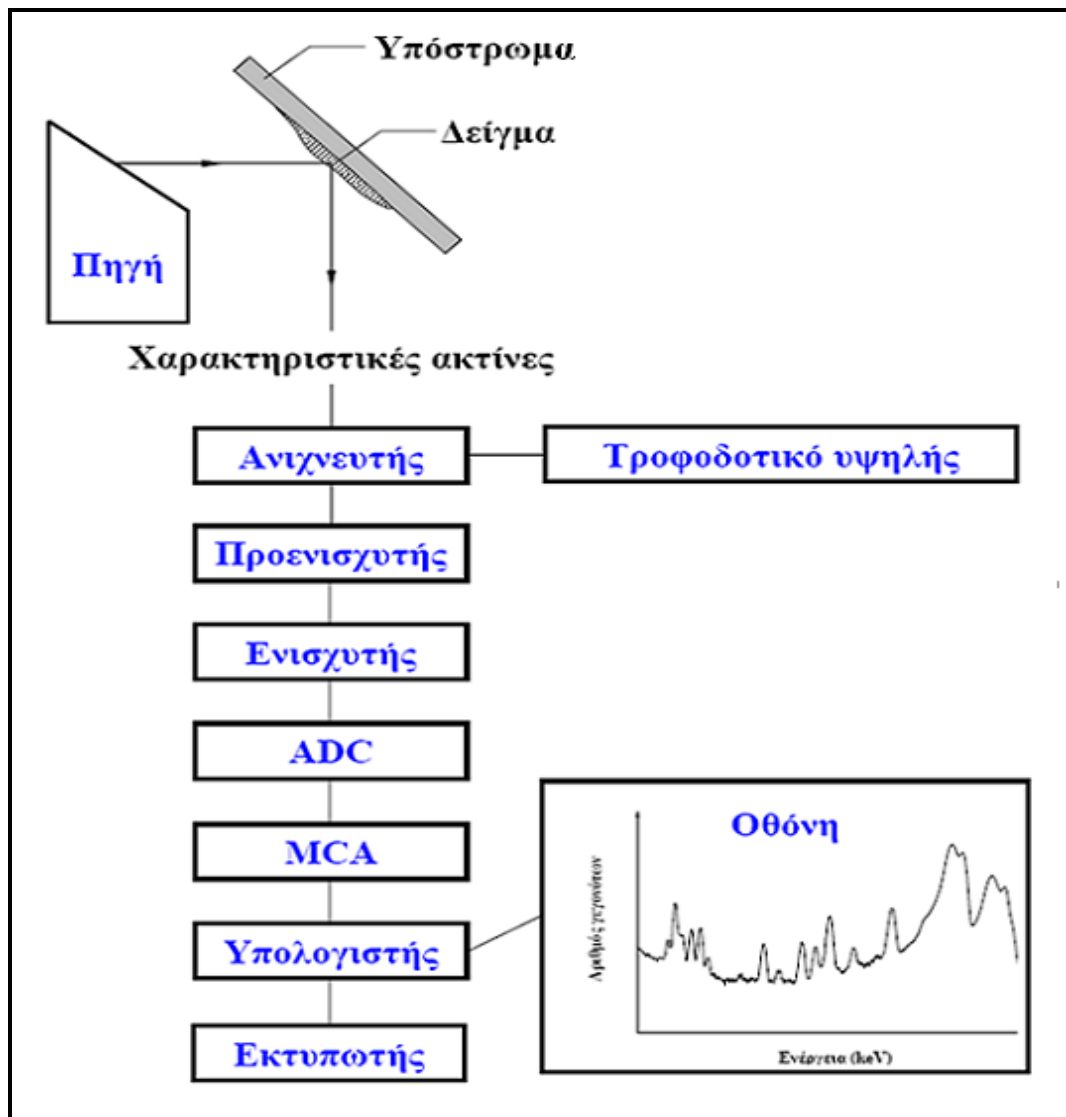
Οι χαρακτηριστικές ακτίνες- $X$  εισέρχονται στο φασματογράφο μέσω ενός παραθύρου από  $Be$  και συλλέγονται από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή στερεάς κατάστασης, ο οποίος είναι συνήθως ημιαγωγός  $Si$  με πρόσμιξη  $Li$  σε θερμοκρασία υγρού αζώτου [1]. Ο ανιχνευτής αυτός τοποθετείται πολύ κοντά στο δείγμα, προκειμένου να συλλέγει το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό της ακτινοβολίας- $X$  που εκπέμπεται από το υπό μελέτη δείγμα και διεγείρεται ανάλογα με την ενέργεια των ακτίνων- $X$  με αποτέλεσμα τη δημιουργία κάποιου χαρακτηριστικού παλμού. Ο παλμός αυτός ενισχύεται και μεταφέρεται σε έναν πολυκάναλο αναλυτή, όπου κάθε κανάλι αντιπροσωπεύει και ένα διαφορετικό ποσό ενέργειας ακτίνων- $X$ . Στη συνέχεια, ο ανιχνευτής, ταξινομώντας τα διάφορα σήματα ανάλογα με την έντασή τους, παράγει ένα ιστόγραμμα της ενέργειας (σε  $keV$ ) της ακτινοβολίας- $X$  που ανιχνεύεται. Τα δεδομένα αυτά συγκρίνονται με δεδομένα πρότυπων δειγμάτων που βρίσκονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή και προκύπτει η χημική ανάλυση του δείγματος. Ο περιορισμός των συνήθων φασματογράφων ακτίνων- $X$  είναι ότι η ανίχνευση των στοιχείων είναι δυνατή για ατομικό αριθμό ( $Z$ ) μεγαλύτερο του 11. Ωστόσο, η μέθοδος είναι αρκετά ακριβής με σφάλμα της τάξης του  $\pm 1-3\%$ . [48, 128].

#### *B.2.3.2. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων- $X$ (XRF)*

Η τεχνική του φθορισμού των ακτίνων- $X$  (X-Ray Fluorescence, XRF) είναι μια καθιερωμένη μη καταστροφική, πολυστοιχειακή αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται σήμερα σε ένα ευρύ φάσμα διεπιστημονικών εφαρμογών. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων απ' όλο σχεδόν τον περιοδικό πίνακα ( $Z=14-92$ ), αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των  $\mu g/g$  (ppm). Ως χαρακτηριστικές εφαρμογές της μεθόδου θα μπορούσαν να αναφερθούν ο προσδιορισμός της σύστασης μεταλλικών κραμάτων αλλά και λεπτών υμενίων με τεχνολογικές εφαρμογές, ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα (έδαφος, αερολύματα που έχουν εναποτεθεί σε φίλτρα), καθώς επίσης και η μη καταστροφική ανάλυση αρχαιολογικών αντικειμένων και έργων τέχνης [129].

Ιδιαίτερη σημασία, ωστόσο, έχει η προετοιμασία των δειγμάτων. Στα μέταλλα η επιφάνεια πρέπει να λειανθεί μηχανικά και να στιλβωθεί, ενώ σε υλικά σε μορφή κόκκων, τα οποία συμπίεζονται σε δισκία, η ομοιογένεια της επιφάνειας καθορίζεται από το μέγεθος του κόκκου. Η επιφάνεια των συμπιεσμένων δισκίων πρέπει να είναι εξαιρετικά λεία και εξόχως ομοιογενής για την επίτευξη ορθών και ακριβών αναλύσεων.

Ένα φασματόμετρο φθορισμού ακτίνων-X αποτελείται από τα μέρη που διακρίνονται στο Σχήμα Β.2.12.



Σχήμα Β.2.16: Σχηματική αναπαράσταση φασματόμετρου φθορισμού ακτίνων-X [129].

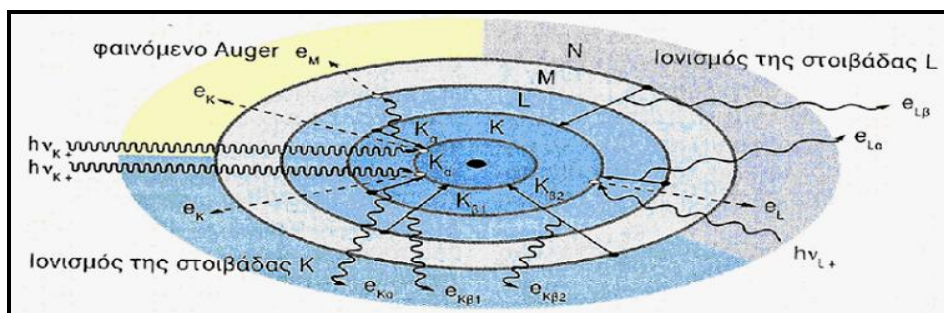
Προκειμένου να προκληθεί διέγερση ακτινοβολίας φθορισμού ακτίνων-X, ακτίνες ηλεκτρονίων, ιόντων, ακτίνες-X ή  $\gamma$  μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ακτινοβολίες υψηλής ενέργειας. Αυτές οι ακτίνες-X παράγονται σε λυχνία κενού (πηγή), όπου με την επιβολή υψηλής τάσης  $U_a$  επιταχύνονται τα ηλεκτρόνια που έχουν ελευθερωθεί μέσω εκπομπής από πυρακτωμένη κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτουν στην άνοδο/αντικάθοδο και εκεί επιβραδύνονται. Εκτός από θερμότητα παράγεται και ακτινοβολία-X με μήκη κύματος μεταξύ  $10^{-8}$  m και  $10^{-11}$  m (10 nm και 0,01 nm αντίστοιχα). Στο συνεχές φάσμα υπερτίθενται οι χαρακτηριστικές γραμμές εκπομπής.

Με την πρόπτωση αυτής της ακτινοβολίας-X στην επιφάνεια του προς ανάλυση δείγματος εμφανίζεται χαρακτηριστική ακτινοβολία Röntgen εξαιτίας της απομάκρυνσης ηλεκτρονίων από εσωτερικές ηλεκτρονικές στοιβάδες καθώς και ανακατάληψη των κενών θέσεων με ηλεκτρόνια από απομακρυσμένες στοιβάδες. Σύμφωνα με το ατομικό πρότυπο, για την παράσταση της διαδικασίας χρησιμοποιείται ο ατομικός φλοιός με τις ηλεκτρονικές στοιβάδες K, L, M και N (Σχήμα B.2.13). Αν η ενέργεια  $h\nu$  της διεγείρουσας ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης  $h\nu_K$  ενός ηλεκτρονίου  $e_K$  στη στοιβάδα K, τότε το ηλεκτρόνιο αυτό εγκαταλείπει τον ηλεκτρονικό φλοιό με μία ενεργειακή μετάπτωση. Στην περίπτωση αυτή εμφανίζεται ακτινοβολία φθορισμού του ατόμου. Αν π.χ. η ακτινοβολία φθορισμού  $K\alpha$  προκαλέσει απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου ( $e_M$ ) από τη στοιβάδα M, τότε υπεισέρχεται το φαινόμενο Auger και εξ αυτού διπλός ιονισμός. Το φαινόμενο Auger είναι ανταγωνιστική δράση της εκπομπής φθορισμού. Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων Auger ή των χαρακτηριστικών ακτίνων-X εξαρτώνται από τις στοιβάδες μεταξύ των οποίων παρατηρείται η ηλεκτρονιακή μετάπτωση. Η απόδοση του φθορισμού ελαττώνεται (ως ο λόγος του αριθμού των εκπεμπόμενων κβάντων ακτίνων φθορισμού προς τον αριθμό των παραγόμενων κενών θέσεων στον ίδιο χρόνο). Το μήκος κύματος μιας ακτινοβολίας  $K\alpha$  εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό  $Z$  του αντίστοιχου στοιχείου σύμφωνα με το νόμο του Moseley:

$$1/\lambda = \text{const} (Z - s^*)^2,$$

όπου  $s^*$  η σταθερά προάσπισης [130].

Κατά τη μέθοδο ανάλυσης φθορισμού ακτίνων-X (XRF) με ενεργειακή διασπορά (EDX, Σχήμα B.2.14 α), η εκπεμπόμενη ακτινοβολία φθορισμού διαχωρίζεται με βάση την ενέργειά της μέσω σταθερώς προσαρμοσμένου ανιχνευτή τύπου ημιαγωγού (κρύσταλλος του αναλυτή). Οι ακτίνες-X φθορισμού ανιχνεύονται μέσω της ενεργειακής απώλειάς τους (αντίστοιχης προς την ενέργειά τους) και αφού ενισχυθούν τα σήματα σε αναλυτή πολλαπλών καναλιών, απεικονίζονται ως φάσμα με βάση την ενέργειά τους.



**Σχήμα B.2.17:** Η αρχή της διέγερσης ακτινοβολίας φθορισμού ακτίνων-X [130].

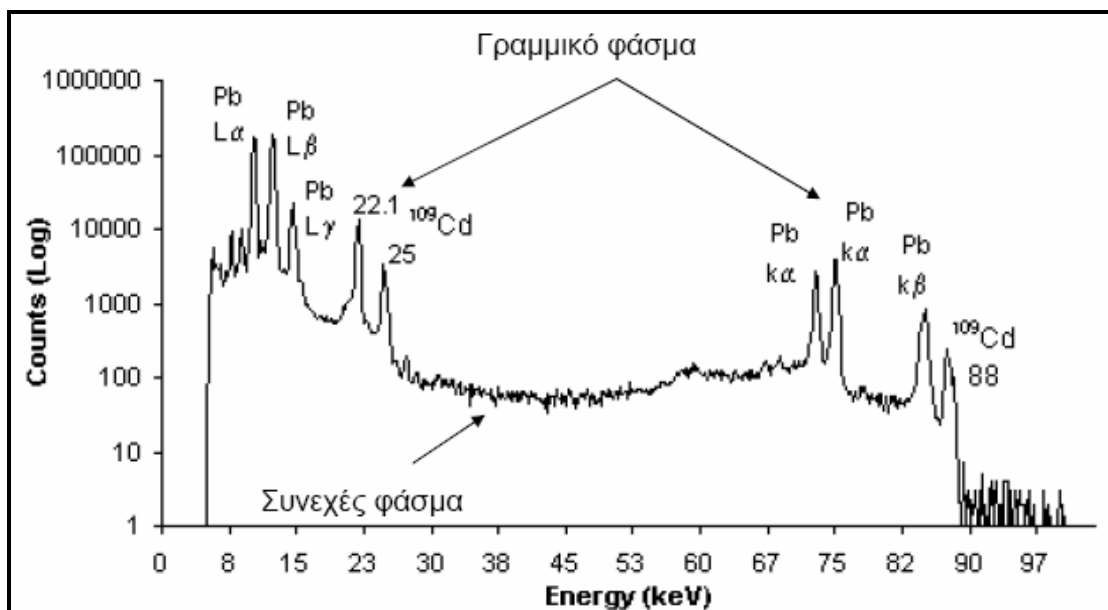
Κατά τη μέθοδο της ανάλυσης του φθορισμού ακτίνων-X με διασπορά μήκους κύματος (WDX, Σχήμα B.2.14β), η ακτινοβολία διέρχεται μέσω συστήματος ευθυγράμμισης και διαχωρίζεται με βάση το μήκος κύματός της μέσω περίθλασης στον κρύσταλλο του αναλυτή. Στον κρύσταλλο του αναλυτή ανιχνεύεται μόνο η ακτινοβολία με μήκος κύματος το οποίο αντιστοιχεί στη ρυθμιζόμενη γωνία του γωνιόμετρου, σύμφωνα με την εξίσωση Bragg. Με τη ρύθμιση της γωνίας του γωνιόμετρου λαμβάνονται τα διάφορα μήκη κύματος. Τα φασματόμετρα με διασπορά μήκους κύματος εμφανίζουν υψηλότερη διακριτική ικανότητα, ενώ αντίστοιχα τα φασματόμετρα με ενεργειακή διασπορά υψηλότερη ευαισθησία [130].



Σχήμα B.2.18: Ανάλυση του φθορισμού ακτίνων-X με διασπορά (α) ενέργειας και (β) μήκους κύματος.

Σε κάθε περίπτωση λαμβάνεται το γραμμικό φάσμα του προς ανάλυση δείγματος, το οποίο οφείλεται στην εκπομπή φωτονίων λόγω μετάπτωσης ηλεκτρονίων σε στιβάδες κατώτερης ενέργειας μαζί με το συνεχές φάσμα που οφείλεται σε μετατροπή της ενέργειας των ηλεκτρονίων σε φωτόνια λόγω επιβράδυνσης (Σχήμα B.2.15). Το γραμμικό φάσμα είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο ανεξάρτητα από τη φυσική και χημική του κατάσταση. Οι φασματικές γραμμές περιγράφονται από το μήκος κύματος,  $\lambda$ , είτε από την ενέργεια,  $E$ , όπου:  $E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$  και παίρνουν το κύριο συμβολισμό τους (K, L,...) από τη στιβάδα που μεταπίπτει το ηλεκτρόνιο. Η ενέργεια των φασματικών γραμμών αυξάνεται με τον ατομικό αριθμό και σε κάθε στοιχείο η ενέργεια των φασματικών γραμμών ελαττώνεται από τις K προς τις L γραμμές. Για την ανίχνευση των στοιχείων αρκεί η ανεύρεση 1-2 χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής της K ή L σειράς. Η διαδικασία περιπλέκεται από αλληλοεπικαλύψεις γραμμών, αλλά το πρόβλημα επιλύεται με τη χρήση και επιπλέον άλλων γραμμών. Επιπλέον, στην ποσοτική ανάλυση παρατηρούνται φαινόμενα επίδρασης της μήτρας του δείγματος. Σε κάθε περίπτωση, απαιτείται βαθμονόμηση με πρότυπα με σύσταση παρόμοια με του δείγματος ή η χρήση εσωτερικού προτύπου [131].





Σχήμα B.2.19: Φάσμα φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X [119].

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, οι αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο ακτίνων-X φθορισμού ενεργειακής διασποράς (EDXRF) τύπου ARL Advant XP της εταιρείας Thermo ARL.

### B.2.3. Μέθοδοι προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων

#### B.2.3.1. Μικροσκληρότητα αποθεμάτων

Ως σκληρότητα,  $H$ , μεταλλικής επιφάνειας ορίζεται η ολική αντίσταση που προβάλλει η ύλη σε κάθε προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης επιφάνειας της. Η σκληρότητα αποτελεί μηχανική ιδιότητα των μετάλλων και η μέτρησή της πραγματοποιείται κατά προσέγγιση στην επιφάνεια του μετάλλου. Η παραμόρφωση της επιφάνειας μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, όπως με μηχανική τριβή, διείδυση, κοπή ή δημιουργία ράβδωσης ή αποτυπώματος με τη βοήθεια ειδικών διειδυτών-εισαγωγέων, αποτελούμενων συνήθως από ιδιαίτερα σκληρά μέταλλα.

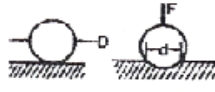

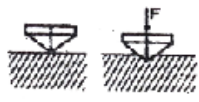

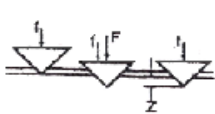

Η πρώτη εμπειρική κλίμακα σκληρότητας ήταν η κλίμακα Mohs, στην οποία η τιμή 1 αποδίδεται στον τάλκη και η τιμή 10 στο διαμάντι. Η αδυναμία της μεθόδου Mohs να διαχωρίσει ικανοποιητικά μέταλλα με παραπλήσια σκληρότητα οδήγησε στην ανάπτυξη άλλων μεθόδων προσδιορισμού της (μέθοδοι Brinell, Knoop, Rockwell και Vickers). Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στην παραμόρφωση της επιφάνειας με τη δημιουργία

αποτυπώματος, χρησιμοποιώντας διεισδυτή κατάλληλου γεωμετρικού σχήματος και υλικού, ανάλογα με τη σκληρότητα των επιφανειών (Σχήμα Β.2.16).

Η σκληρότητα,  $H$ , ορίζεται από το λόγο της πίεσης,  $P$ , που ασκεί ο διεισδυτής στην επιφάνεια προς το εμβαδόν της επιφάνειας του αποτυπώματος,  $M$ . Αν η  $P$  μετράται σε  $Kp$  και η  $M$  σε  $mm^2$ , η σκληρότητα υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$H = P / M \text{ σε } Kp/mm^2$$

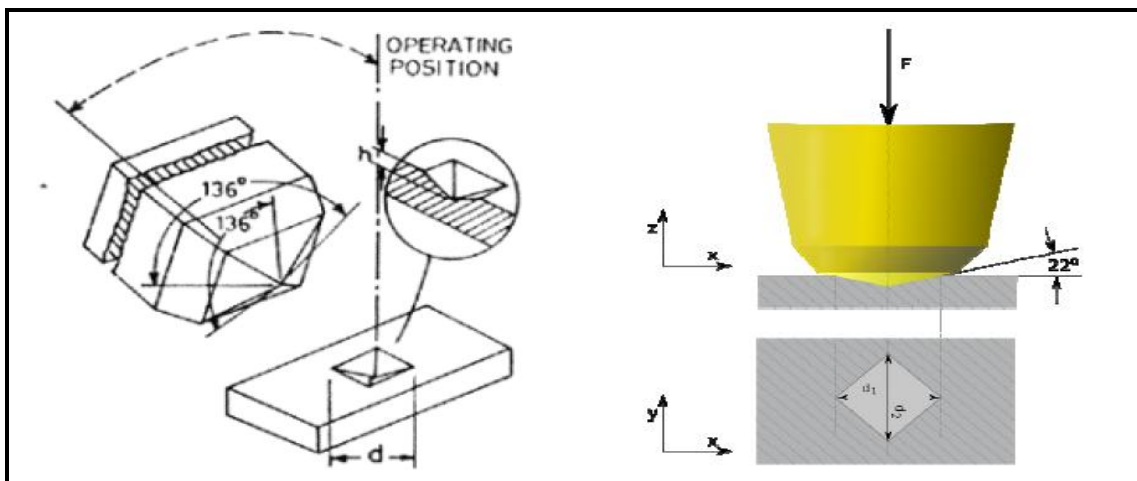
Στην παρούσα εργασία ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των μεταλλικών επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Vickers, σε μικροσκληρόμετρο, προσαρτημένο σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο MeF2 της εταιρείας Reichert [45]. Ο όρος μικροσκληρομέτρηση αναφέρεται στη μέτρηση της σκληρότητας με χρήση πολύ μικρών φορτίων δηλαδή 1gr-1kgr. Η μέθοδος χρησιμοποιείται όταν απαιτείται πολύ μικρό μέγεθος εντύπωσης, π.χ. σε επιφανειακά στρώματα, λεπτά υλικά, σκληρότητα μεταλλουργικών φάσεων, σκληρότητα κοντά στο άκρο κοπτικών εργαλείων [132].

ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΔΙΕΙΣΔΥΤΗ	ΦΟΡΤΙΟ (F)	ΑΡΧΗ ΔΟΚΙΜΗΣ	ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ
<b>Brinell</b>	Σφαίρα σκληρού χάλυβα ή καρβιδίου με διάμετρο 10mm	500 ή 3000kg		Διάμετρος αποτυπώματος (d)	$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$
<b>Vickers</b>	Πυραμίδα διαμαντιού τετραγωνικής βάσης με γωνία κορυφής 136° 	σκληρομέτρηση 5-100kg μικροσκληρομέτρηση 5-1000g		Διαγώνιος αποτυπώματος (d)	$HV = \frac{1,854 F}{d^2}$
<b>Rockwell C</b>	Κώνος διαμαντιού με γωνία κορυφής 120° 	προφόρτιση (f) 10kg φόρτιση (F) 150kg		Βάθος αποτυπώματος (z)	HRC = f(z)
<b>Rockwell B</b>	Σφαίρα σκληρού χάλυβα με διάμετρο 1,59mm	προφόρτιση (f) 10kg φόρτιση (F) 100kg	Ίδια αρχή με την Rockwell C	Βάθος αποτυπώματος (z)	HRC = f(z)
<b>Knoop</b>	Πυραμίδα από διαμάντι  l/b = 7,11 b/l = 4,00	5-1000g	Ίδια αρχή με την Vickers	Διαγώνιος αποτυπώματος (l)	$KHN = \frac{14,2 F}{l^2}$

Σχήμα Β.2.20: Χαρακτηριστικά των κυριότερων μεθόδων μέτρησης της σκληρότητας [18].

Η μέθοδος Vickers (ISO 4516-1980 (E)), στηρίζεται στη δημιουργία τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, με διεισδυτή από διαμάντι, σε σχήμα τετραγωνικής πυραμίδας, με γωνία κορυφής,  $\alpha$ , ίση με  $136^\circ$  (Σχήμα B.2.17). Η εντύπωση κατά τη σκληρομέτρηση αυτή έχει σχήμα τετραγώνου και με κατάλληλο μικροσκόπιο (το μέγεθος του αποτυπώματος είναι πολύ μικρό) μετρούνται οι διαγωνιοί του, υπολογίζεται η μέση τιμή του μήκους των διαγωνίων,  $d(mm)$  και στη συνέχεια η σκληρότητα Vickers από τον τύπο:

$$HV = 1,8544 \cdot P / d^2 \text{ (Kp/mm}^2\text{)}$$



Σχήμα B.2.21: Εισαγωγέας Vickers και αποτύπωμα [α, 133, β, 134].

Η διάταξη προσδιορισμού της σκληρότητας περιλαμβάνει τα ακόλουθα μέρη:

- Το μικροσκληρόμετρο, το οποίο αποτελείται από το κατώτερο ακίνητο τμήμα, για τη σύνδεση του μικροσκληρόμετρου με το υπόλοιπο όργανο και το ανώτερο κινητό τμήμα, στο οποίο περιέχονται ενσωματωμένα ο αντικειμενικός φακός και ο εισαγωγέας (αδαμάντινη πυραμίδα-HV). Με τον αντικειμενικό φακό γίνεται η εστίαση στην περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου όπου διεισδύει ο εισαγωγέας από διαμάντι και μετράται η διαγώνιος του τετραγωνικού αποτυπώματος. Η θέση λειτουργίας του αντικειμενικού φακού ή του εισαγωγέα ρυθμίζεται με τη μετακίνηση ενός μοχλού, ο οποίος βρίσκεται πάνω στο μικροσκληρόμετρο.
- Τον προσοφθάλμιο φακό μέτρησης, που συνοδεύεται από βαθμολογημένο τύμπανο. Μέσω του βαθμολογημένου τυμπάνου επιτυγχάνεται η μέτρηση της διαγωνίου του τετραγωνικού αποτυπώματος, εκφρασμένη σε υποδιαίρέσεις του βαθμολογημένου τυμπάνου

( $q$ ). Οι μονάδες ( $q$ ) μετατρέπονται σε mm (μονάδα που υπεισέρχεται στους τύπους υπολογισμού της σκληρότητας από τη διαγώνιο του αποτυπώματος) μέσω της σχέσης:

$$d = m \cdot q \cdot 10^{-3} \text{ (mm)}$$

όπου  $m$  η σταθερά μήκους του οργάνου, ίση με 0,1666  $\mu\text{m/}$  υποδιαίρεση. Η τιμή αυτή χρησιμοποιείται σε όλους τους υπολογισμούς για τον προσδιορισμό της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων. Η μεγέθυνση όπως προκύπτει από τον αντικειμενικό φακό, είναι ίση με 1008 (= 65 · 16) φορές.

Σε όλες τις μετρήσεις σκληρότητας που πραγματοποιήθηκαν το επιβαλλόμενο φορτίο επιλέχθηκε έτσι ώστε το αποτύπωμα του διαμαντιού να είναι ευδιάκριτο, για να μπορεί να μετρηθεί η σκληρότητα των δοκιμίων με ακρίβεια. Επιπλέον, για κάθε σειρά δοκιμίων, το επιβαλλόμενο φορτίο διατηρήθηκε σταθερό, ώστε τα αποτελέσματά τους να είναι μεταξύ τους συγκρίσιμα. Προκειμένου να προσδιοριστεί η σκληρότητα με τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία, από κάθε δοκίμιο λήφθηκαν τουλάχιστον πέντε μετρήσεις σκληρότητας, τόσο από το κέντρο, όσο και την περιφέρειά του, για να δοθεί τελικά η μέση τιμή HV.

#### *B.2.3.2. Τραχύτητα αποθεμάτων νικελίου*

Η τραχύτητα (Roughness,  $R$ ), είναι μία μηχανική ιδιότητα η οποία προσδιορίζει την τοπογραφία, δηλαδή κυρίως τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Συνεπώς, η τραχύτητα αποτελεί βασικό κριτήριο της ποιότητας των επιφανειών και επηρεάζεται από τις χημικές ή μηχανικές κατεργασίες τις οποίες υφίσταται η επιφάνεια των υλικών.

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

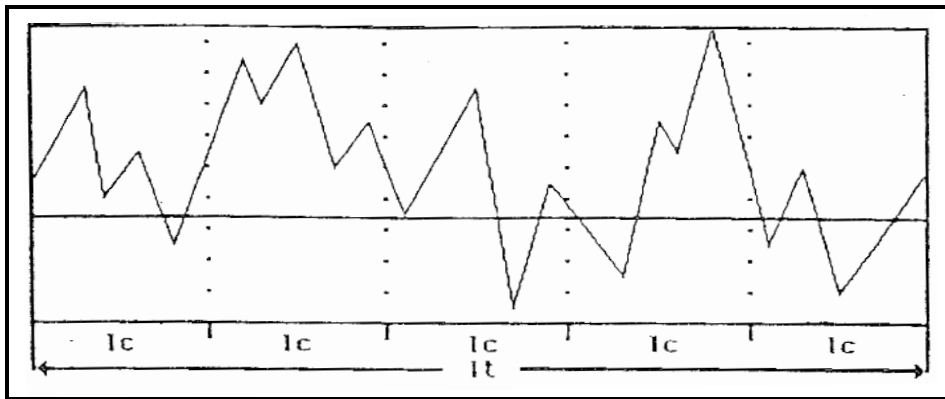
Η προσδιοριζόμενη, με μηχανικό τρόπο, τραχύτητα επηρεάζεται από τη δομή των κρυσταλλιτών αλλά και από τις ατέλειες της επιφάνειας, οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε μηχανικές ή/ και χημικές δράσεις.

Η μετρολογία της μικρογεωμετρίας των επιφανειών συνίσταται στη μέτρηση σφαλμάτων, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται μεταξύ 1mm και 1nm στις ακραίες περιπτώσεις. Ο προσδιορισμός της τραχύτητας έχει κωδικοποιηθεί κατά διάφορα πρότυπα, όπως το αμερικανικό ASTM. Η ανάλυση της τραχύτητας των επιφανειών γίνεται συνήθως σε δισδιάστατες τομές και εκφράζεται μέσω του προσδιορισμού των τιμών  $R_z$ ,  $R_t$  και  $R_a$ . Από

τις τιμές αυτές, η  $Ra$  θεωρείται η πλέον αξιόπιστη, γι' αυτό και η τραχύτητα εκφράζεται συνήθως μέσω της τιμής αυτής.

Αν  $l_t$  είναι το συνολικό μήκος που διανύει η ακίδας του ανιχνευτή τραχύτητας πάνω στην εξεταζόμενη μεταλλική επιφάνεια (Σχήμα B.2.18), αυτό χωρίζεται σε πεπερασμένο πλήθος ίσων τμημάτων, τα οποία ονομάζονται βήματα,  $l_c$  και συνήθως είναι πέντε. Δηλαδή:

$$l_t = 5 \cdot l_c$$



Σχήμα B.2.22: Γράφημα της μορφολογίας μίας επιφάνειας κατά τη λειτουργία του τραχύμετρου [45].

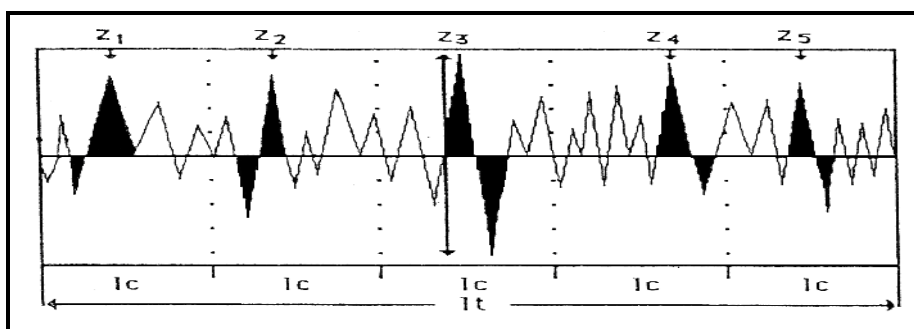
Η τραχύτητα των αποθεμάτων προσδιορίζεται από τις τιμές  $R_z$ ,  $R_t$  και  $R_a$ , όπου:

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

$$R_z = (z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 / 5)$$

- Μέγιστη τραχύτητα ( $R_t$ ): είναι η μέγιστη απόκλιση,  $z_{max}$ , η οποία αφορά στο συνολικό διανυόμενο μήκος της ακίδας,  $l_t$  (Σχήμα B.2.19):

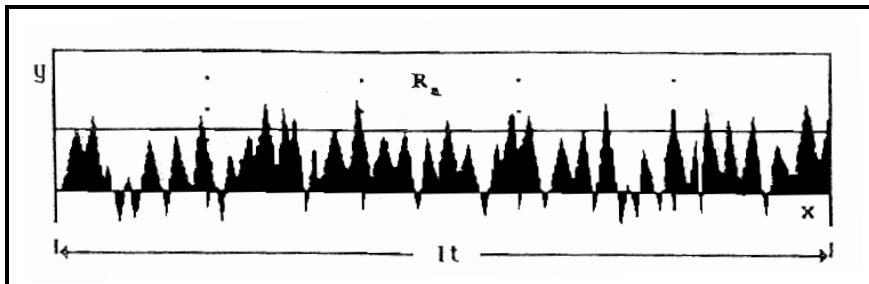
$$R_t = z_{max} = z_3$$



Σχήμα B.2.23: Προσδιορισμός των τιμών  $R_z$  και  $R_t$  [45].

- Ολική μέση τραχύτητα ( $Ra$ ): είναι ο ολικός μέσος όρος της επιφάνειας που περιγράφεται από τις αποκλίσεις της ακίδας ως προς μία γραμμή αναφοράς, κατά τη μέτρηση του  $lt$  (Σχήμα Β.2.20):

$$Ra = (1/lt) \cdot \int_0^{lt} |y| \cdot dx$$



Σχήμα Β.2.24: Προσδιορισμός της τιμής  $Ra$  [45].

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ο προσδιορισμός των τιμών τραχύτητας των σύνθετων αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με ψηφιακό τραχύμετρο τύπου Hommel Tester T1000, με ενσωματωμένο αυτόματο εκτυπωτή και καταγραφέα του «προφίλ» της επιφάνειας. Οι μετρήσεις τραχύτητας εκφράζονται με τις τιμές  $Rz$ ,  $Rt$  και  $Ra$ , εκ των οποίων ως πιο αντιπροσωπευτική, σε σχέση με την πραγματική τιμή, θεωρήθηκε η τιμή  $Ra$ .

Το βήμα μετακίνησης της ακίδας,  $lc$ , που επιλέχθηκε ήταν ίσο με 0,8mm και το συνολικό διανυόμενο μήκος,  $lt$ , ίσο με 4,8mm. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με τη βοήθεια πρότυπου δοκιμίου (δοκιμίου αναφοράς) γνωστής τραχύτητας και από κάθε δοκίμιο λήφθηκαν τουλάχιστον τρεις μετρήσεις τραχύτητας, προκειμένου να εξασφαλισθεί η μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία. Η τιμή τραχύτητας του εκάστοτε αποθέματος αποτελεί μέσο όρο των τιμών  $Ra$  των οποίων τα  $Rz$  και  $Rt$  δεν αποκλίνουν σημαντικά [45].

#### B.2.4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [110] <http://el.wikipedia.org/wiki/Ακτίνες-X>
- [111] [http://el.wikipedia.org/wiki/EM\\_Spectrum\\_Properties\\_edit\\_frequency.png](http://el.wikipedia.org/wiki/EM_Spectrum_Properties_edit_frequency.png)
- [112] Σταυρούλη Ν., Μεταπτυχιακή εργασία, Πάτρα (2009).
- [113] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., «*Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*», Εκδόσεις Κωσταράκη (2002).
- [114] Χανδρινός Α., Μεταπτυχιακή Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα (2004).
- [115] Cullity, B.D., «*Elements of X-Ray Diffraction*», 2<sup>nd</sup> Edition, Addison-Wesley Publishing.CO., Inc. Reading, MA,USA (1978).

- [116] Χατζηγιάννης Σ., Χριστοδούλου Χ. Ν., Καραγιώργης Γ. Ν., Καλογήρου Ο., Σαραφίδης Χ., *The Cyprus Journal of Science and Technology* (1995).
- [117] <http://materials.science.uoregon.edu/ttsem/SEMbasics.html>
- [118] Παπαδημητρίου Γ.Δ., «*Ηλεκτρονική Μικροσκοπία, Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Μεταλλογνωσίας*», ΕΜΠ, Αθήνα (2000).
- [119] Παναγιώτογλου Μ., Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα. (2006).
- [120] <http://www.x-raymicroanalysis.com>
- [121] Goodhew, P.J., Humphreys, F. J., “*Electron Microscopy and Analysis*”, 2<sup>nd</sup> ed., Taylor & Francis Inc., (1988), p.106-110, 154-166.
- [122] Shackelford, J.F., “*Introduction to Material Science for Engineers*”, 4<sup>th</sup> ed., Prentice Hall, (1996), p. 152-158, 555-557.
- [123] [http://physics.teiath.gr/activities/XRF\\_LAB/ylika/kalamata.pdf](http://physics.teiath.gr/activities/XRF_LAB/ylika/kalamata.pdf)
- [124] Schwedt, G., απόδοση στα ελληνικά Δ. Κ. Υφαντής, «*Εγχειρίδιο των Φυσικών και Χημικών Μεθόδων Ανάλυσης*», Επιστημονικές Εκδόσεις Γρ. Παρισιάνου, Αθήνα (1999), p. 98-102.
- [125] Στράτη Ι.Α., Θεμελή Δ.Γ., Ζαχαριάδη Γ.Α., Ανθεμίδα Α.Ν., Οικονόμου Α.Σ., «*Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ*», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, (2004), Κεφ. 4
- [126] [http://www.mie.uth.gr/ekp\\_yliko/ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ\\_ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ\\_ΦΥΣΙΚΗΣ\\_ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ.pdf](http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ_ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ_ΦΥΣΙΚΗΣ_ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ.pdf)
- [127] <http://www.vreccosis.gr/datafiles/files/COMPANIES/CV/hardness1.pdf>
- [128] <http://ikaros.teipir.gr/phyche/Subjects/Routoulas/Petyl/>

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β.3.**  
**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-**  
**ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**



### **B.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

#### **B.3.1. Εισαγωγή**

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στη μελέτη των ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, που παρασκευάστηκαν, τόσο πριν όσο και μετά τη θερμική κατεργασία τους σε επιλεγμένη τιμή θερμοκρασίας.

Οι σύνθετες επικαλύψεις παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. και επιλεγμένες τιμές P.C. ( $\nu = 0,01, 0,1, 1, 10, 100$  Hz και  $d.c.=70\%$ ). Αφότου μελετήθηκαν οι ιδιότητές τους, υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία, υπό αδρανή ατμόσφαιρα (0,2 bar Ar), στους 350 °C (ο φούρνος προγραμματίστηκε έτσι ώστε να αποκτήσει την προεπιλεγμένη θερμοκρασία σε διάστημα 1 hr), για 4 hrs και ακολούθησε ήρεμη απόψυξη τους μέσα στο φούρνο. Κατόπιν, μελετήθηκαν και πάλι οι ιδιότητές τους, προκειμένου να διαπιστωθούν οι μεταβολές που πιθανόν προκλήθηκαν κατά τη θερμική κατεργασία.

Τα πειραματικά αποτελέσματα, αφορούν στον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων, μέσω των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X, από όπου φαίνεται το κατά πόσο τα σωματίδια και οι συνθήκες παρασκευής επηρεάζουν την προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλ-λιτών του νικελίου. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται μικρογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), μέσω των οποίων μελετάται η μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων.

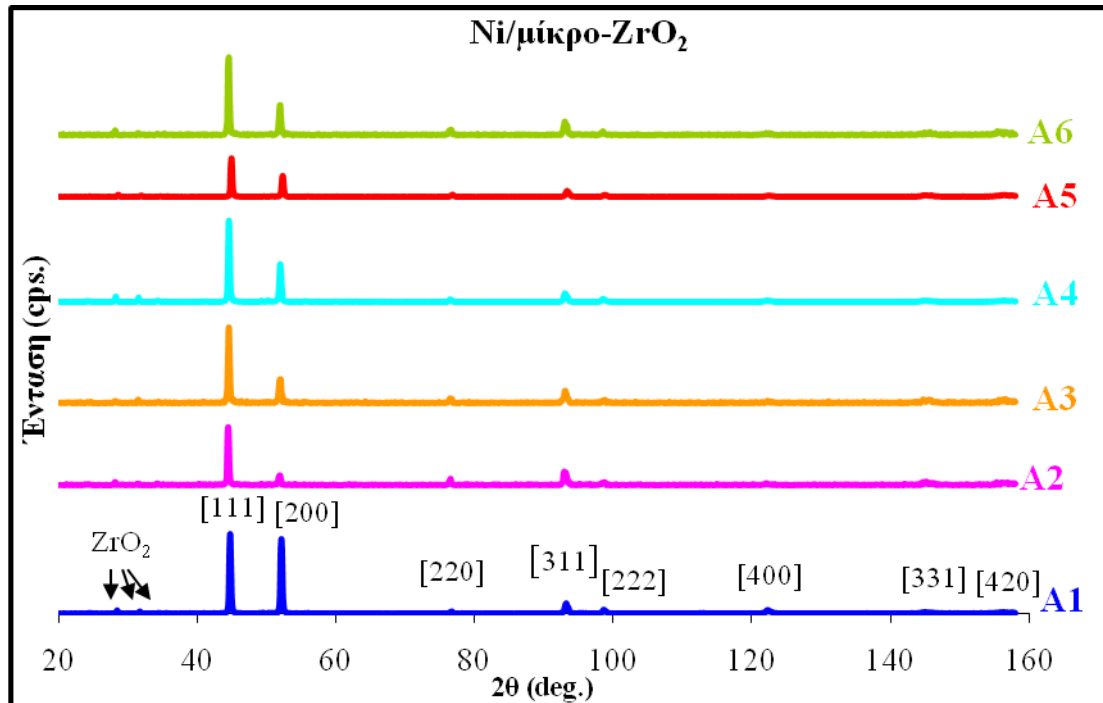
Συμπληρωματικά, με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDAX), πραγματοποιούνται αναλύσεις της επιφάνειας για την επιτόπια ταυτοποίηση των στοιχείων και την εκτίμηση του ποσοστού ενσωμάτωσης ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου. Ημιοσοτική εκτίμηση του ποσοστού συναπόθεσης ZrO<sub>2</sub> πραγματοποιείται και με την τεχνική XRF. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις της μικροσκληρότητας και της τραχύτητας των αποθεμάτων. Σημειώνεται ότι τα δοκίμια Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> συμβολίζονται με (A) πριν από τη θερμική κατεργασία και με (A') μετά από αυτή και τα δοκίμια Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> με (B) και (B'), αντίστοιχα.

#### **B.3.2. Προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των αποθεμάτων**

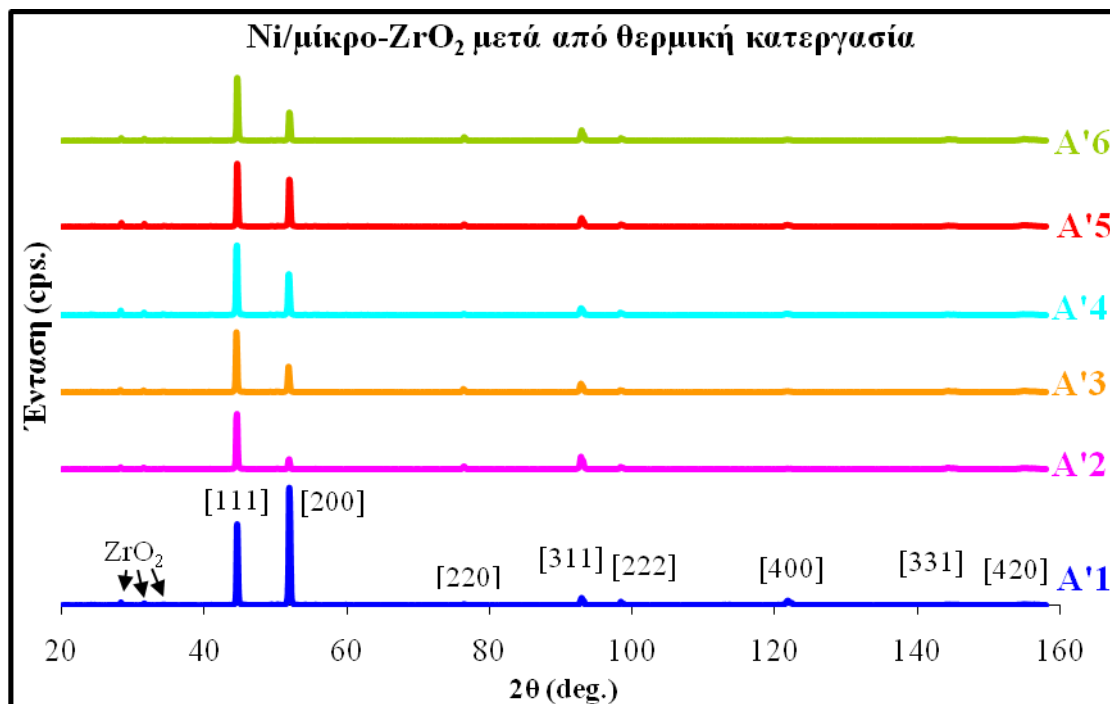
##### *B.3.2.1. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X*

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> επιτεύχθηκε με χρήση της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων-X (XRD, X-Ray Diffractometer 5000 της εταιρείας SIEMENS), χρησιμοποιώντας αντικάθοδο χαλκού (Cu K $\alpha$ ). Η

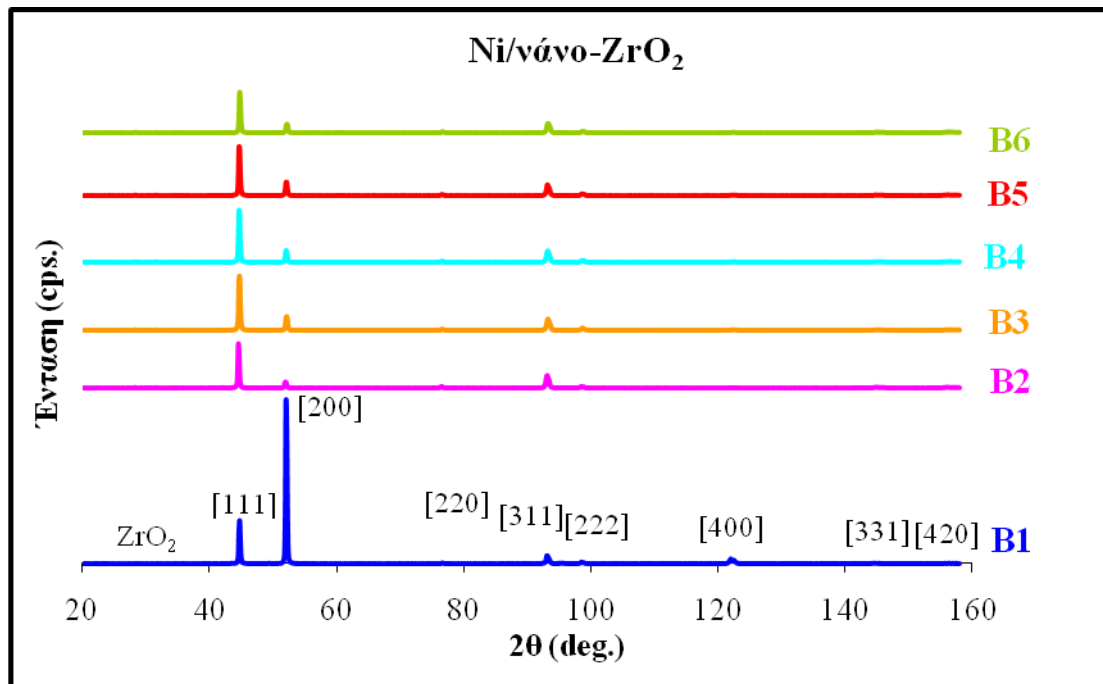
ακτινοκρυσταλλογραφική ανάλυση καθενός προσανατολισμένου σύνθετου αποθέματος, έδωσε και ένα διάγραμμα D.S. που αποτελείται από φάσμα γραμμών (Σχ. Β.3.1, Β.3.2, Β.3.3 και Β.3.4, διαγρ. Α1-Α6, Α'1-Α'6, Β1-Β6 και Β'1-Β'6, αντίστοιχα).



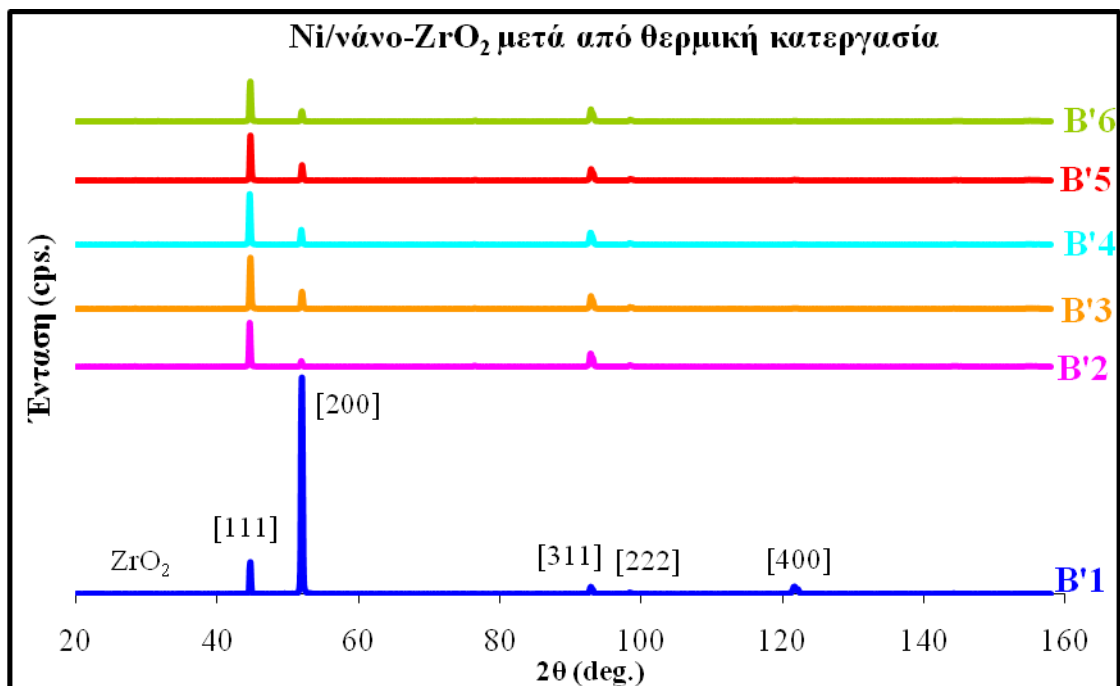
Σχήμα Β.3.25: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>.



Σχήμα Β.3.26: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>, μετά από θερμική κατεργασία.



Σχήμα B.3.27: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>.



Σχήμα B.3.28: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, μετά από θερμική κατεργασία.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X, ο εκλεκτικός προσανατολισμός των D.C. αποθεμάτων διαφοροποιείται από αυτόν των P.C., τόσο για τα αποθέματα Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> όσο και για τα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>. Επιπλέον, είναι προφανές ότι όλα τα P.C. Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> αποθέματα αποκτούν τον ίδιο εκλεκτικό κρυσταλλογραφικό

προσανατολισμό, κάτι που δεν ισχύει και για τα P.C. Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> αποθέματα. Τέλος, η θερμική κατεργασία δεν φαίνεται να μεταβάλλει την προσανατολισμένη ανάπτυξη των επικαλύψεων, αλλά συντελεί στην αύξηση του όγκου των κρυσταλλιτών του μετάλλου που αναπτύσσονται προς τους δύο κύριους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς [111] και [100]· πιο οξείες κορυφές στα διαγράμματα XRD μετά τη θερμική κατεργασία, όπου οι δευτερεύοντες προσανατολισμοί [331] και [420] εξαφανίζονται, ενώ δεν παρατηρείται σχηματισμός οξειδίων.

### B.3.2.2. Εκλεκτικοί προσανατολισμοί (textures) των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ ZrO<sub>2</sub>

Οι εκλεκτικοί προσανατολισμοί των κρυσταλλιτών των σύνθετων αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, σύμφωνα με τη μέθοδο των ανηγμένων εντάσεων, που περιγράφεται στην ενότητα B.2.2.1, συνοψίζονται στον Πίνακα B.3.1.

**Πίνακας B.3.7:** Εκλεκτικοί προσανατολισμοί (textures) των D.C. και P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> (A) και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> (B).

Δοκίμιο		g ZrO <sub>2</sub> /L λουτρού	Τύπος ρεύματος	$\nu$ (Hz)	d.c.%	texture
A1	Ni/μίκρο-ZrO <sub>2</sub>	40	D.C.	-	100	[100]+[111]
A2	Ni/μίκρο-ZrO <sub>2</sub>	40	P.C.	0,01	70	[111]
A3	Ni/μίκρο-ZrO <sub>2</sub>	40	P.C.	0,1	70	[111]
A4	Ni/μίκρο-ZrO <sub>2</sub>	40	P.C.	1	70	[111]+[100]
A5	Ni/μίκρο-ZrO <sub>2</sub>	40	P.C.	10	70	[111]+[100]
A6	Ni/μίκρο-ZrO <sub>2</sub>	40	P.C.	100	70	[111]
B1	Ni/νάνο- ZrO <sub>2</sub>	10	D.C.	-	100	[100]
B2	Ni/νάνο- ZrO <sub>2</sub>	10	P.C.	0,01	70	[111]
B3	Ni/νάνο- ZrO <sub>2</sub>	10	P.C.	0,1	70	[111]
B4	Ni/νάνο- ZrO <sub>2</sub>	10	P.C.	1	70	[111]
B5	Ni/νάνο- ZrO <sub>2</sub>	10	P.C.	10	70	[111]
B6	Ni/νάνο- ZrO <sub>2</sub>	10	P.C.	100	70	[111]

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία [114], ο εκλεκτικός προσανατολισμός των αποθεμάτων νικελίου, που παρασκευάζονται στις συγκεκριμένες τιμές πυκνότητας ρεύματος απόθεσης (5A/dm<sup>2</sup>) και pH (4,4) ηλεκτρολυτικού λουτρού, είναι ο [100], προσανατολισμός που θεωρείται ο πλέον ελεύθερος από παρεμπόδιση τρόπος κρυσταλλικής ανάπτυξης. Εντούτοις, η παρουσία σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> παρεμπο-δίζει αυτή την ελεύθερη ανάπτυξη των

κρυστάλλων του μετάλλου και ένα μεγάλο ποσοστό του όγκου τους προσανατολίζεται προς τον προσανατολισμό [111]. Κατά συνέπεια, το απόθεμα Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκε σε συνθήκες D.C. εμφανίζει μικτό προσανατολισμό [100]+[111], ενώ το αντίστοιχο απόθεμα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> διατηρεί τον προσανατολισμό [100], εφόσον, στις συγκεκριμένες συνθήκες, δεν παρεμποδίζεται η ανάπτυξη των κρυστάλλων νικελίου προς τη διεύθυνση αυτή (Σχήματα B.3.1 και B.3.3: Διαγρ. **A1** και **B1**, αντίστοιχα).

Σε συνθήκες P.C., όμως, το ποσοστό των κρυσταλλιτών νικελίου που προσανατολίζεται προς τον άξονα [111] αυξάνεται εις βάρος αυτών που αναπτύσσονται προς τον [100]. Έτσι, τα αποθέματα Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκαν για  $\nu=0,01$ , 0,1 και 100 Hz και όλα τα αποθέματα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> είναι προσανατολισμένα στον [111] (Σχήμα B.3.1: Διαγρ. **A1**, **A3**, **A6** και Σχήμα B.3.3: Διαγρ. **B2** έως **B6**). Τα αποθέματα Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκαν για  $\nu=1$  και 10 Hz εμφανίζουν μικτό προσανατολισμό [111]+[100] (Σχήμα B.3.1: Διαγρ. **A4**, **A5**).

Συνεπώς, όλα τα P.C. αποθέματα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> και τα περισσότερα Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> είναι προσανατολισμένα προς τον υψηλά παρεμποδιζόμενο προσανατολισμό [111], ενώ σε συνθήκες D.C., ο προσανατολισμός [100] διατηρείται σε μεγάλο βαθμό. Ο προσανατολισμός [100] διατηρείται και στα P.C. αποθέματα Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκαν για  $\nu=1$  και 10 Hz και  $d.c.=70\%$ , ώστε, τελικά, η μεταβολή του προσανατολισμού των επικαλύψεων μπορεί να αποδοθεί σε συνέργεια του P.C. και των συναποτιθέμενων σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>.

Ο εκλεκτικός προσανατολισμός των σύνθετων αποθεμάτων δεν μεταβλήθηκε κατά τη θερμική κατεργασία τους. Ωστόσο, συγκρίνοντας τις εντάσεις των δύο κύριων κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών (Πίνακας B.3.2), [111] και [100], πριν και μετά τη θερμική κατεργασία, παρατηρείται ότι μετά τη θερμική κατεργασία ο λόγος  $I_{[111]}/I_{[100]}$  μειώνεται για όλα τα σύνθετα αποθέματα, εξαιρουμένων αυτών που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C.  $\nu=0,01\text{Hz}$  και  $d.c.=70\%$ . Αυτό σημαίνει ότι για τα περισσότερα αποθέματα, στις συγκεκριμένες συνθήκες θέρμανσης λαμβάνει χώρα μεγαλοκρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου.

**Πίνακας Β.3.8:** Σύγκριση των εντάσεων των δύο κύριων κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών, [111] και [100], πριν και μετά τη θερμική κατεργασία.

Δοκίμιο	texture	$(I_{[111]}/I_{[100]})_{\text{πριν}}$	Δοκίμιο	texture	$(I_{[111]}/I_{[100]})_{\text{μετά}}$
A1	[100]+[111]	1,07	A'1	[100]+[111]	0,69
A2	[111]	5,01	A'2	[111]	5,52
A3	[111]	3,17	A'3	[111]	2,34
A4	[100]+[111]	2,15	A'4	[100]+[111]	1,7
A5	[100]+[111]	1,84	A'5	[100]+[111]	1,33
A6	[111]	2,58	A'6	[111]	2,22
B1	[100]	0,27	B'1	[100]	0,15
B2	[111]	7,21	B'2	[111]	7,82
B3	[111]	3,91	B'3	[111]	2,99
B4	[111]	4,29	B'4	[111]	3,37
B5	[111]	3,62	B'5	[111]	2,92
B6	[111]	4,6	B'6	[111]	3,88

### B.3.3. Μορφολογία επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων

#### B.3.3.1. Μακροσκοπική παρατήρηση

Η μορφολογία της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία απεικονίζεται στις μακρο-σκοπικές φωτογραφίες που συνοψίζονται στα σχήματα B.3.5-B.3.8.

Συγκρίνοντας τα σχήματα B.3.5 και B.3.7 προκύπτει ότι η επιφάνεια των επι-καλύψεων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> είναι εν γένει πιο στιλπνή από την επιφάνεια των επικαλύψεων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>. Η παρατήρηση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα αποθέματα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> είναι πιο μικροκρυσταλλικά, κάτι που είναι λογικό καθώς τα ενισχυτικά σωματίδια είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκα ( $d \leq 100\text{nm}$ ).

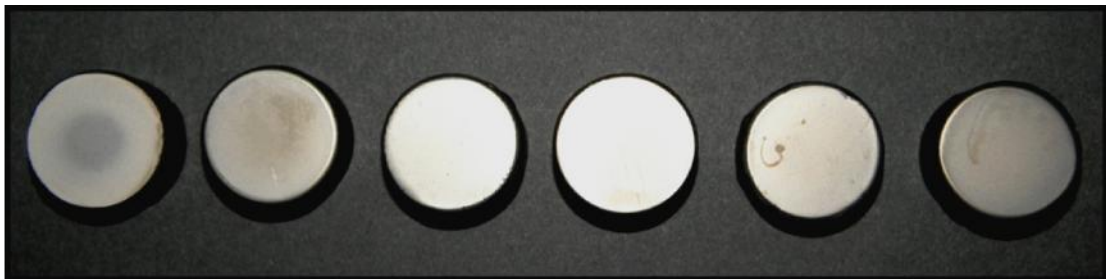
Η διαφοροποίηση των δύο τύπων σύνθετων επικαλύψεων είναι ακόμη πιο έντονη μετά τη θερμική τους κατεργασία. Τα αποθέματα με ενισχυτικά σωματίδια μίκρο-ZrO<sub>2</sub> απέκτησαν ένα υποκίτρινο χρώμα με εξαίρεση τα δοκίμια που παρήχθη-σαν σε συνθήκες D.C. και σε συνθήκες P.C.  $\nu=1\text{Hz}$  και  $d.c.=70\%$ , τα οποία παρουσιάζουν μπλε-μωβ ιριδισμούς (Σχήμα B.3.6). Αντίθετα, όλα τα αποθέματα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> απέκτησαν μπλε-μωβ χρώμα με ιριδισμούς, σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό (Σχήμα B.3.8).



**Σχήμα Β.3.29:** Επικαλύψεις Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>, οι οποίες (από αριστερά προς τα δεξιά) παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. και επιλεγμένες τιμές P.C.:  $\nu=0,01, 0,1, 1, 10$  και 100Hz, για σταθερό  $d.c.=70\%$ .



**Σχήμα Β.3.30:** Επικαλύψεις Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>, οι οποίες (από αριστερά προς τα δεξιά) παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. και επιλεγμένες τιμές P.C.:  $\nu=0,01, 0,1, 1, 10$  και 100Hz, για σταθερό  $d.c.=70\%$  και κατόπιν υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία.



**Σχήμα Β.3.31:** Επικαλύψεις Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, οι οποίες (από αριστερά προς τα δεξιά) παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. και επιλεγμένες τιμές P.C.:  $\nu=0,01, 0,1, 1, 10$  και 100Hz, για σταθερό  $d.c.=70\%$ .



**Σχήμα Β.3.32:** Επικαλύψεις Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, οι οποίες (από αριστερά προς τα δεξιά) παρασκευάστηκαν σε συνθήκες D.C. και επιλεγμένες τιμές P.C.:  $\nu=0,01, 0,1, 1, 10$  και 100Hz, για σταθερό  $d.c.=70\%$  και κατόπιν υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία.

### *B.3.3.1. Μικροσκοπική παρατήρηση*

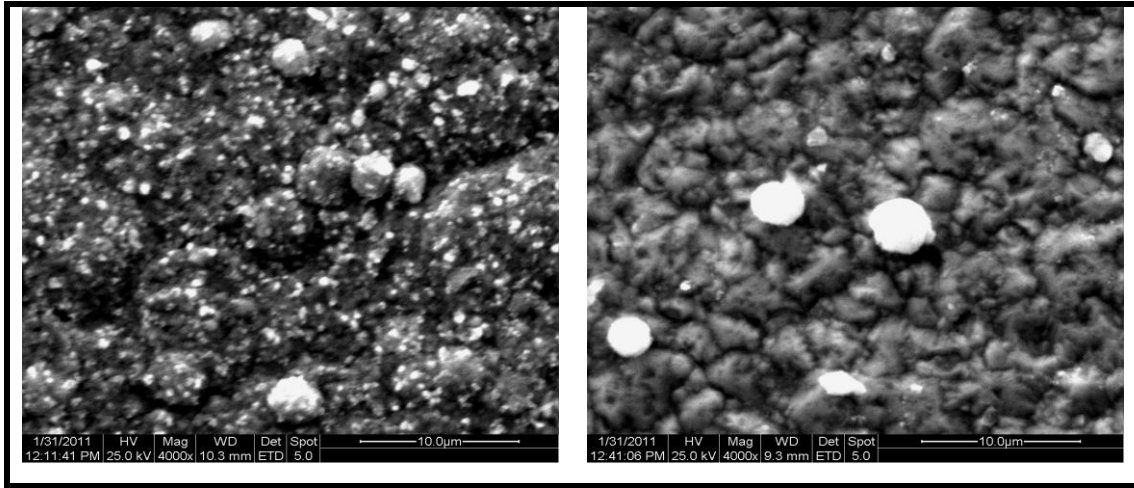
Η μορφολογία της επιφάνειας των σύνθετων επικαλύψεων μελετήθηκε με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM, Quanta 200 της εταιρείας FEI). Οι λευκές περιοχές που εμφανίζονται στις SEM μικρογραφίες (Σχήματα B.3.9 έως B.3.20) περιγράφουν σωματίδια  $ZrO_2$ , τα οποία είναι διασπαρμένα ομοιόμορφα στη μεταλλική μήτρα. Ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και την κοκκομετρία τους, τα σωματίδια  $ZrO_2$  συναποτίθενται μεμονωμένα ή ως συσσωματώματα.

Στις SEM μικρογραφίες που περιγράφουν τη μορφολογία της επιφάνειας των D.C. σύνθετων επικαλύψεων, όπως αυτές παρατίθενται στο Σχήμα B.3.9, διαπιστώνει κανείς ότι το απόθεμα Ni/μίκρο- $ZrO_2$  χαρακτηρίζεται από δομή «cauliflower» (Σχήμα B.3.9 α), καθώς σημαντικό ποσοστό σωματιδίων μίκρο- $ZrO_2$  διασπείρεται ομοιόμορφα στη μεταλλική μήτρα. Ωστόσο, όπως φαίνεται από το Σχήμα B.3.11 α, τα σωματίδια μίκρο- $ZrO_2$  δεν είναι μονοδιάσπαρτα, καθώς η μέση διάμετρος ενός σωματιδίου δεν ξεπερνά τα 5  $\mu m$ , ενώ η διάμετρος του συσσωματώματος που απεικονίζεται στη συγκεκριμένη μικρογραφία ισούται περίπου με 30  $\mu m$ .

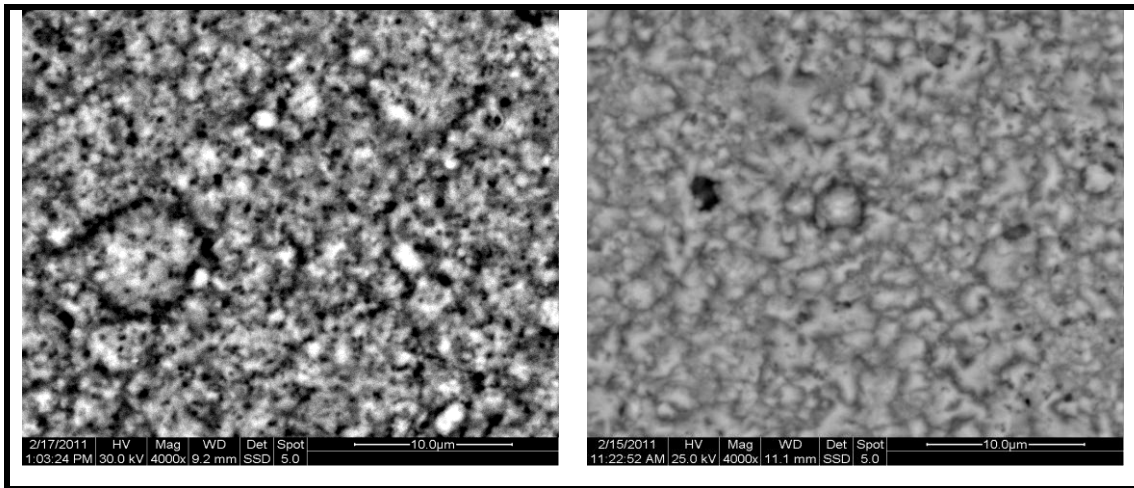
Όσον αφορά στο απόθεμα Ni/μίκρο- $ZrO_2$  που παρασκευάστηκε στις ίδιες συνθήκες, φαίνεται ότι ενσωματώνονται πολύ λιγότερα σωματίδια νάνο- $ZrO_2$ , υπό τη μορφή συσσωματωμάτων ( $d \approx 5 \mu m$ , έναντι  $d \leq 100 nm$ , Σχήμα B.3.11 β), με αποτέλεσμα να διατηρούνται ως ένα βαθμό οι τυπικοί [100] κρυσταλλίτες του μετάλλου (Σχ. B.3.9 β).

Μετά τη θερμική κατεργασία (Σχ. B.3.10), παρατηρείται αύξηση του πορώδους των D.C. αποθεμάτων και καλύτερη διασπορά των σωματιδίων ζirkονίας (D.C. απόθεμα Ni/μίκρο- $ZrO_2$ , Σχ. B.3.10 α). Ειδικότερα, στο D.C. απόθεμα Ni/νάνο- $ZrO_2$ , μετά τη θερμική κατεργασία, διακρίνονται σαφέστερα οι [100] κρυσταλλίτες νικελίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα B.3.10 β. Οι αλλαγές στη δομή του αποθέματος αυτού είναι περισσότερο εμφανείς στις μικρογραφίες που συνοψίζονται στο Σχήμα B.3.12.

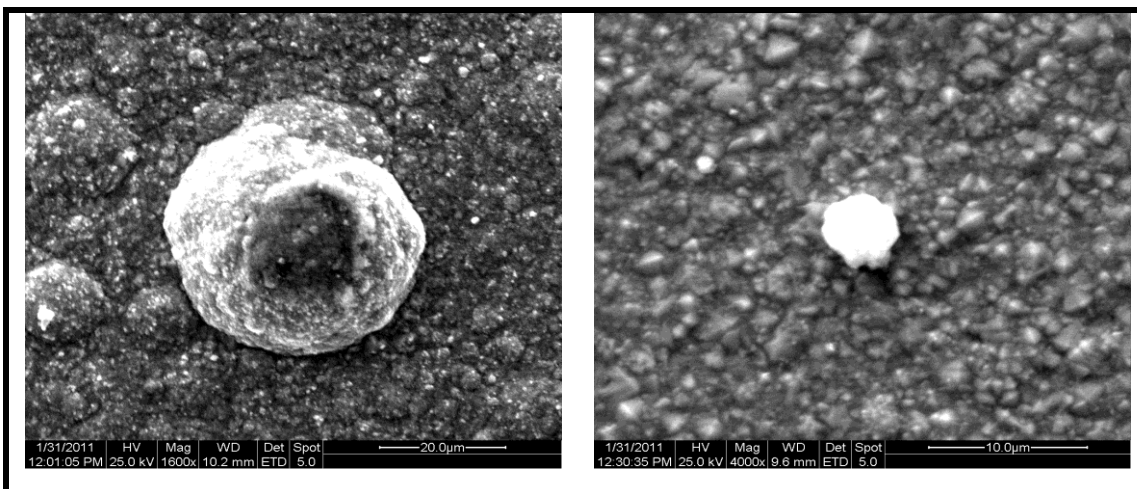




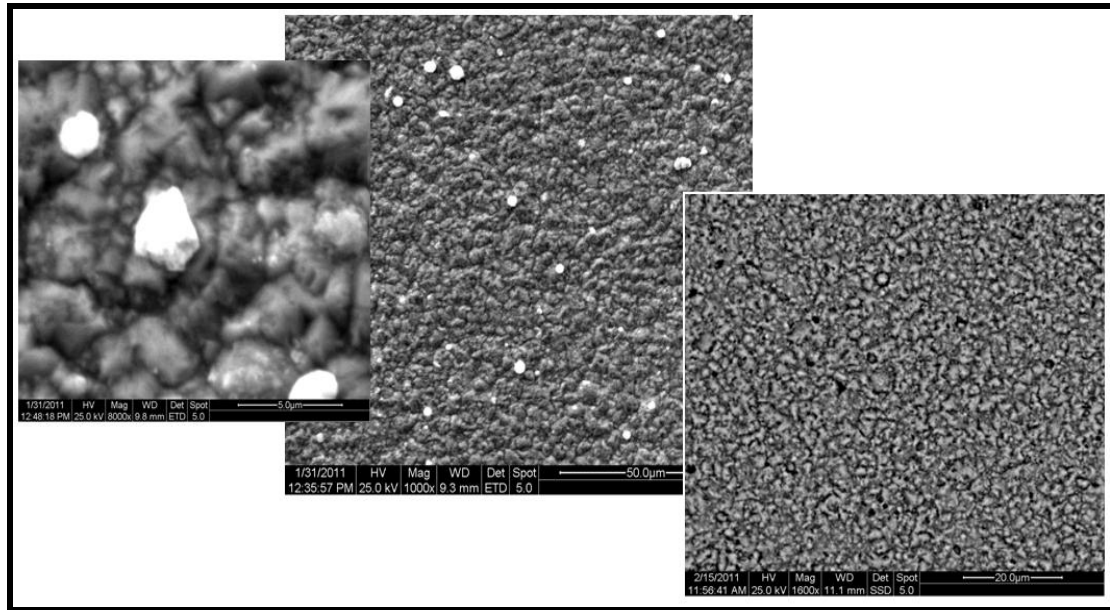
**Σχήμα Β.3.33:** SEM μικρογραφίες που περιγράφουν τη μορφολογία της επιφάνειας των D.C. αποθεμάτων (α) Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> και (β) Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> (×4000).



**Σχήμα Β.3.34:** SEM μικρογραφίες που περιγράφουν τη μορφολογία της επιφάνειας των D.C. αποθεμάτων (α) Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> και (β) Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> (×4000) μετά από θερμική κατεργασία.

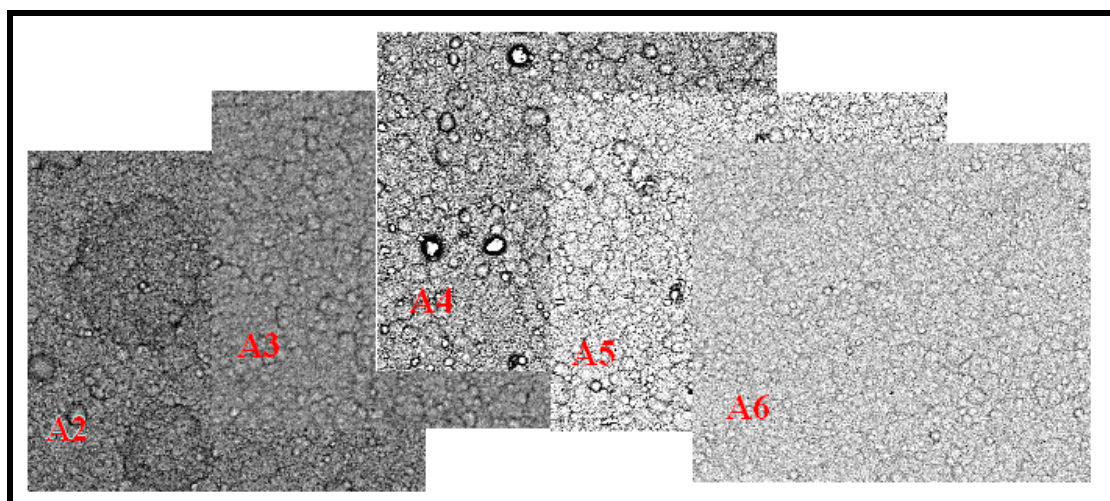


**Σχήμα Β.3.35:** SEM μικρογραφίες συσσωματωμάτων (α) μικρο-ZrO<sub>2</sub> (×1600, 23,03%κ.β.Zr) και (β) νάνο-ZrO<sub>2</sub> (×4000, 86,88%κ.β.Zr).

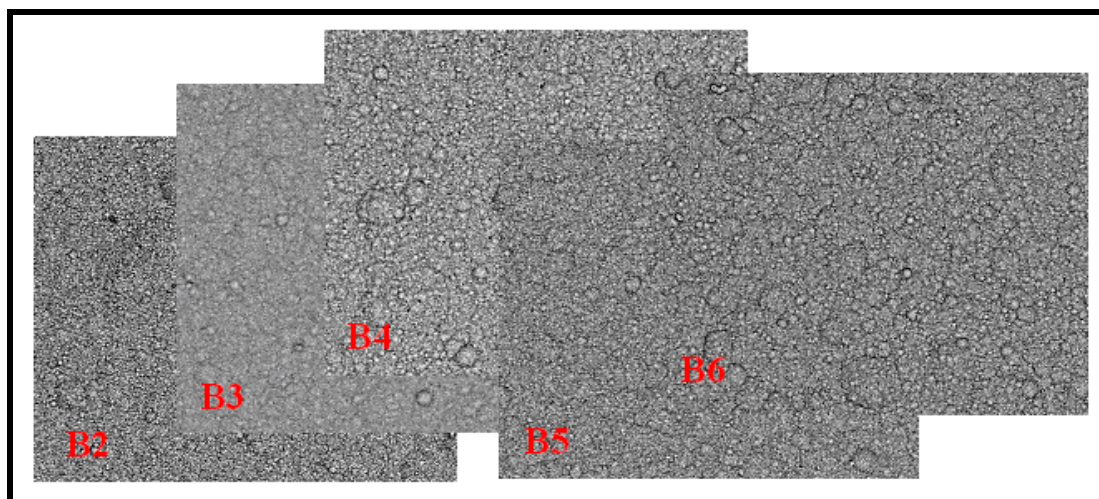


**Σχήμα B.3.36:** SEM μικρογραφίες του D.C. αποθέματος Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> πριν τη θερμική κατεργασία (α) (×8000) και (β) (×1000) καθώς και (γ) μετά από αυτή (×1600).

Σε συνθήκες παλμικού ρεύματος, η διασπορά των σωματιδίων είναι ομοιόμορφη, τόσο για τα αποθέματα Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> (Σχήμα B.3.13) όσο και για τα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> (Σχήμα B.3.14), ενώ και τα δύο είδη επικαλύψεων χαρακτηρίζονται από δομή «cauliflower». Ωστόσο, αν συγκρίνουμε τις SEM μικρογραφίες του Σχήματος B.3.14 με αυτές του Σχήματος B.3.13, φαίνεται ότι τα αποθέματα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> είναι πιο μικροκρυσταλλικά και πιο συμπαγή, αποτέλεσμα που έρχεται σε συμφωνία και με τη διεθνή βιβλιογραφία [73].

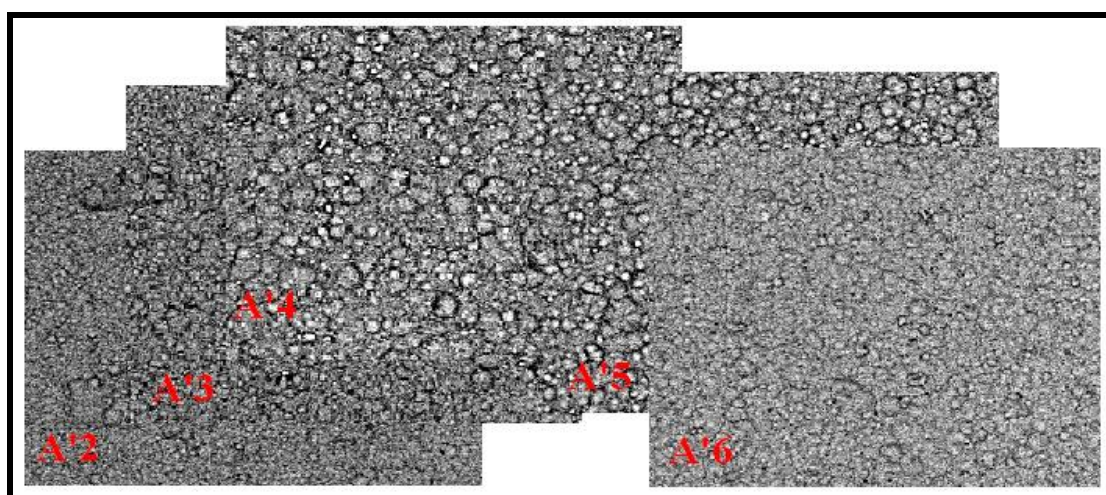


**Σχήμα B.3.13:** SEM μικρογραφίες (×1000) που περιγράφουν τη μορφολογία της επιφάνειας των P.C. αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>, που παρασκευάστηκαν σε :  $d.c.=70\%$  και  $\nu=0,01, 0,1, 1, 10, 100$  Hz.

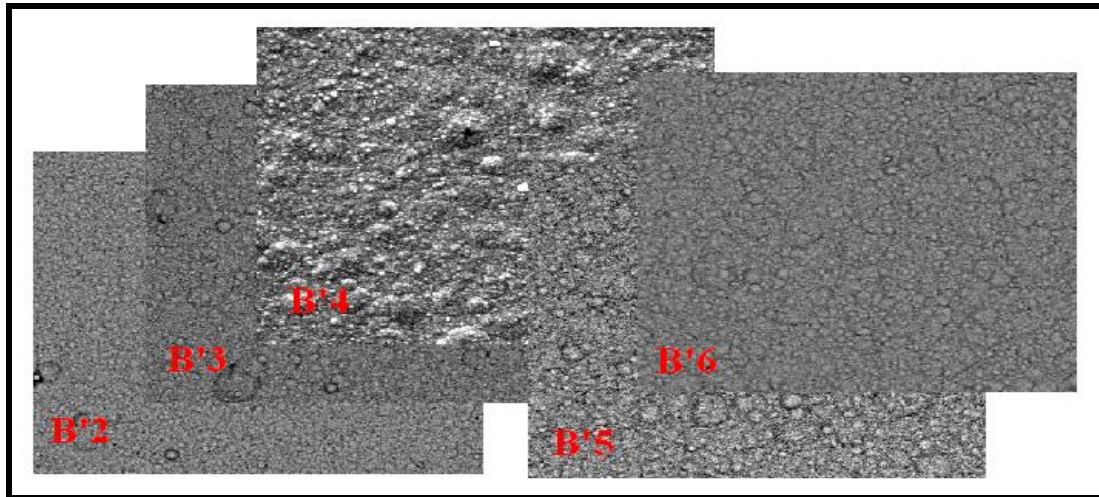


**Σχήμα B.3.14:** SEM μικρογραφίες που περιγράφουν τη μορφολογία της επιφάνειας των P.C. αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες: *d.c.*=70% και  $\nu$ = 0,01 ( $\times 800$ ), 0,1 ( $\times 1000$ ), 1 ( $\times 1200$ ), 10 ( $\times 1000$ ) και 100 Hz ( $\times 1000$ ).

Η δομή «cauliflower» διατηρείται και μετά την υποβολή των σύνθετων επικαλύψεων σε θερμική κατεργασία (Σχ. B.3.15 και B.3.16). Τα αποθέματα που διαφοροποιούνται μετά τη θερμική κατεργασία είναι κυρίως αυτά που παρήχθησαν σε συνθήκες  $\nu=1\text{Hz}$  και *d.c.*=70%. Έτσι, στο απόθεμα A'4 παρατηρείται ενδεχομένως καλύτερη διασπορά των σωματιδίων μικρο-ZrO<sub>2</sub>, ενώ στο απόθεμα B'4 διακρίνονται σαφέστερα οι κρυσταλλίτες νικελίου. Τέλος, τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε χαμηλότερες τιμές συχνότητας παλμού (A'2, A'3, B'2 και B'3), φαίνονται πιο μικροκρυσταλλικά.

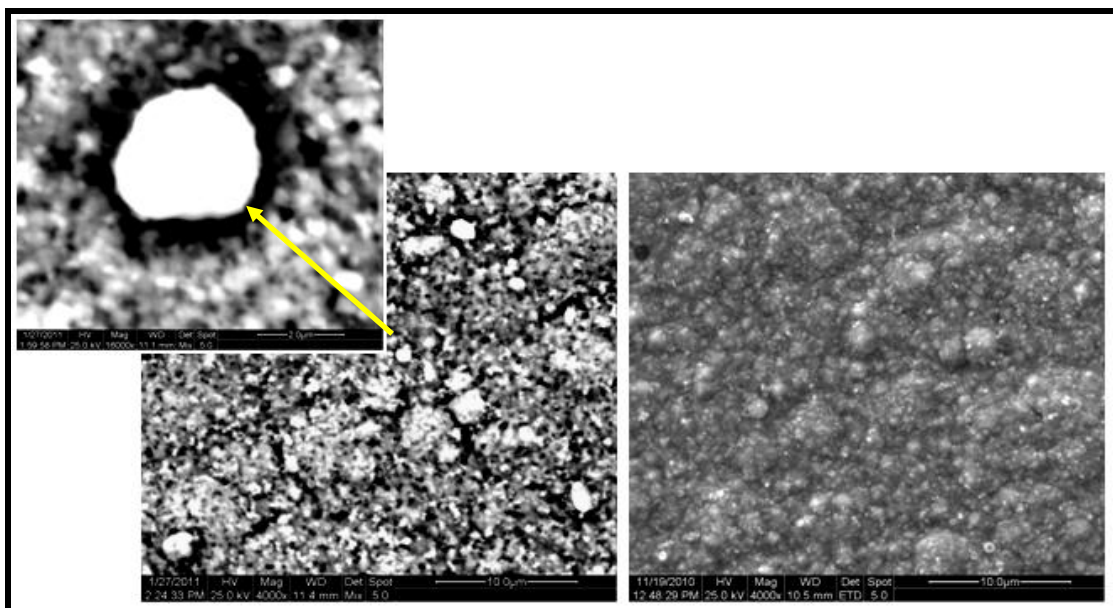


**Σχήμα B.3.15:** SEM μικρογραφίες ( $\times 1000$ ) που περιγράφουν τη μορφολογία της επιφάνειας των P.C. αποθεμάτων Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub>, που παρασκευάστηκαν σε  $\nu$ = 0,01, 0,1, 1, 10 και 100 Hz, για σταθερό *d.c.*=70%, μετά από θερμική κατεργασία.

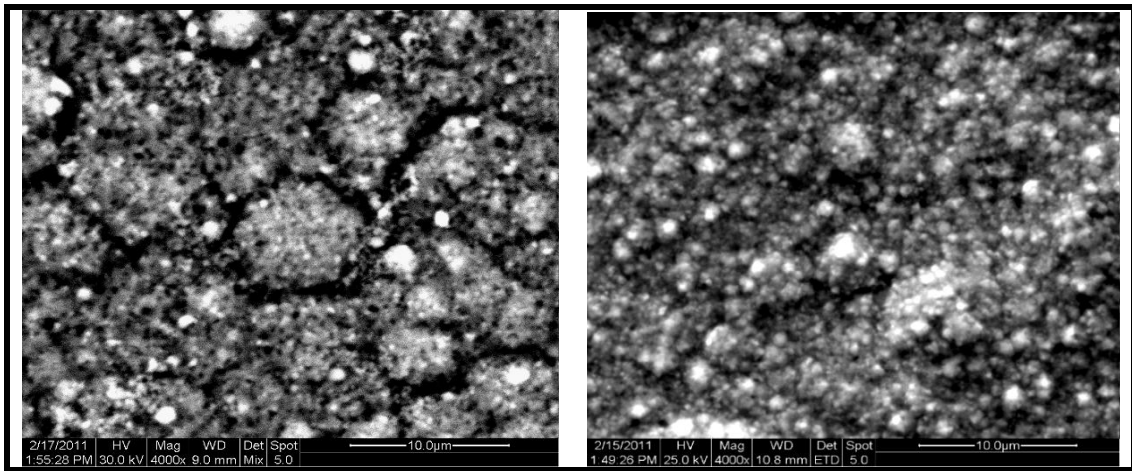


**Σχήμα B.3.16:** SEM μικρογραφίες ( $\times 1000$ ) που περιγράφουν τη μορφολογία της επιφάνειας των P.C. αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, που παρασκευάστηκαν σε συχνότητες παλμού  $\nu=0,01, 0,1, 1, 10$  και  $100$  Hz, για σταθερό  $d.c.=70\%$ , μετά από θερμική κατεργασία.

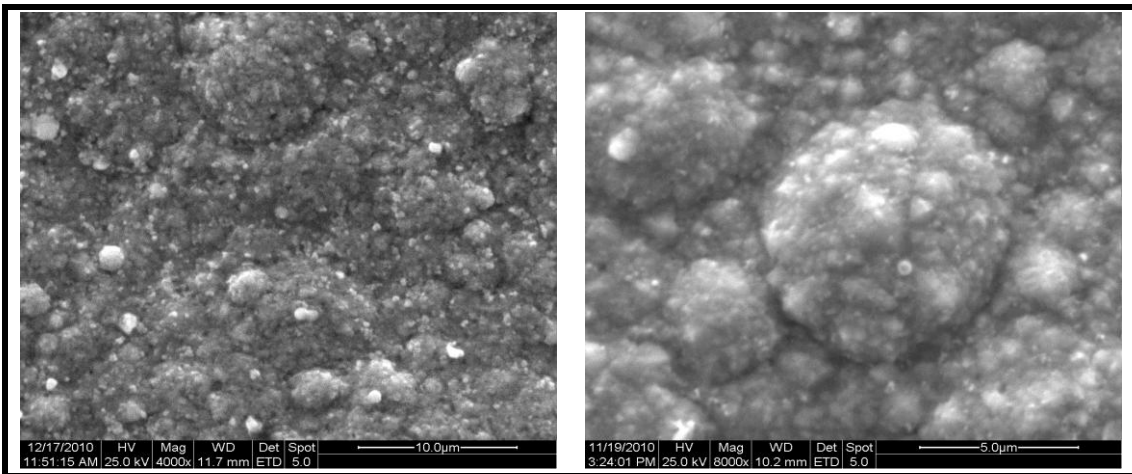
Στα σχήματα που ακολουθούν (Σχήματα B.3.17 έως B.3.20) παρουσιάζονται ορισμένες SEM μικρογραφίες των αποθεμάτων Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, τα οποία φαίνεται να παρουσιάζουν τα υψηλότερα ποσοστά συναποτιθέμενων σωματιδίων οξειδίου του ζirkονίου. Πρόκειται για τα αποθέματα **A4** και **B6**, τα οποία συγκρίνονται με τα αποθέματα **B4** και **A6**, που παρασκευάστηκαν στις ίδιες ακριβώς συνθήκες, ενώ παρατίθενται και μικρογραφίες τους μετά την υποβολή τους σε θερμική κατεργασία (Σχήματα B.3.18 και B.3.20).



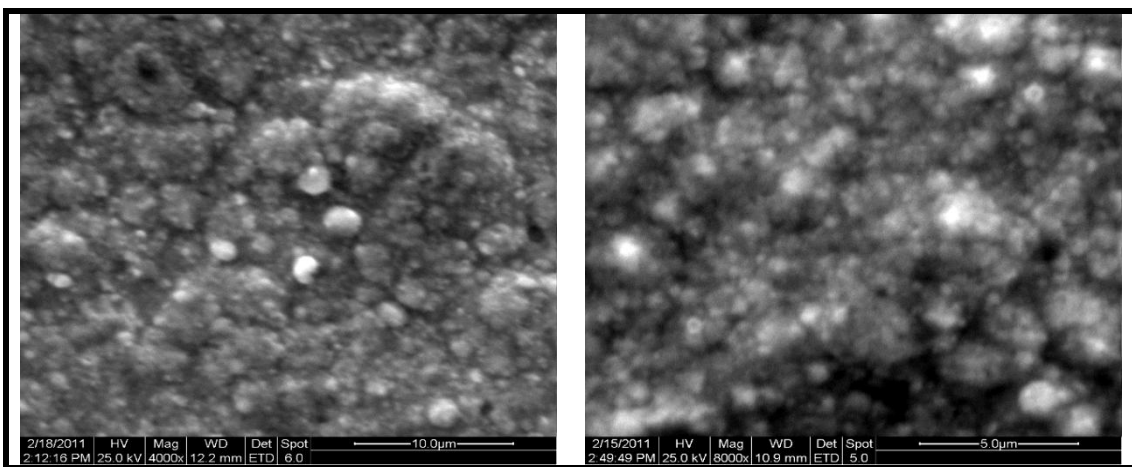
**Σχήμα B.3.17:** SEM μικρογραφίες P.C. αποθεμάτων ( $\nu=1$ Hz και  $d.c.=70\%$ ). (α) Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> ( $\times 4000$ ) και συσσωμάτωμα ZrO<sub>2</sub> ( $\times 16000$ ) και (β) Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> ( $\times 4000$ ).



**Σχήμα Β.3.18:** SEM μικρογραφίες αποθεμάτων (α) Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και (β) Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες:  $\nu=1\text{Hz}$  και  $d.c.=70\%$  ( $\times 4000$ ), μετά από θερμική κατεργασία.



**Σχήμα Β.3.19:** SEM μικρογραφίες αποθεμάτων (α) Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> ( $\times 4000$ ) και (β) Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> ( $\times 8000$ ), που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες:  $\nu=100\text{ Hz}$  και  $d.c.=70\%$ .



**Σχήμα Β.3.20:** SEM μικρογραφίες αποθεμάτων (α) Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> ( $\times 4000$ ) και (β) Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> ( $\times 8000$ ), που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες:  $\nu=100\text{ Hz}$  και  $d.c.=70\%$ , μετά από θερμική κατεργασία.

### B.3.4. Εκτίμηση του ποσοστού των συναποτιθέμενων σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>

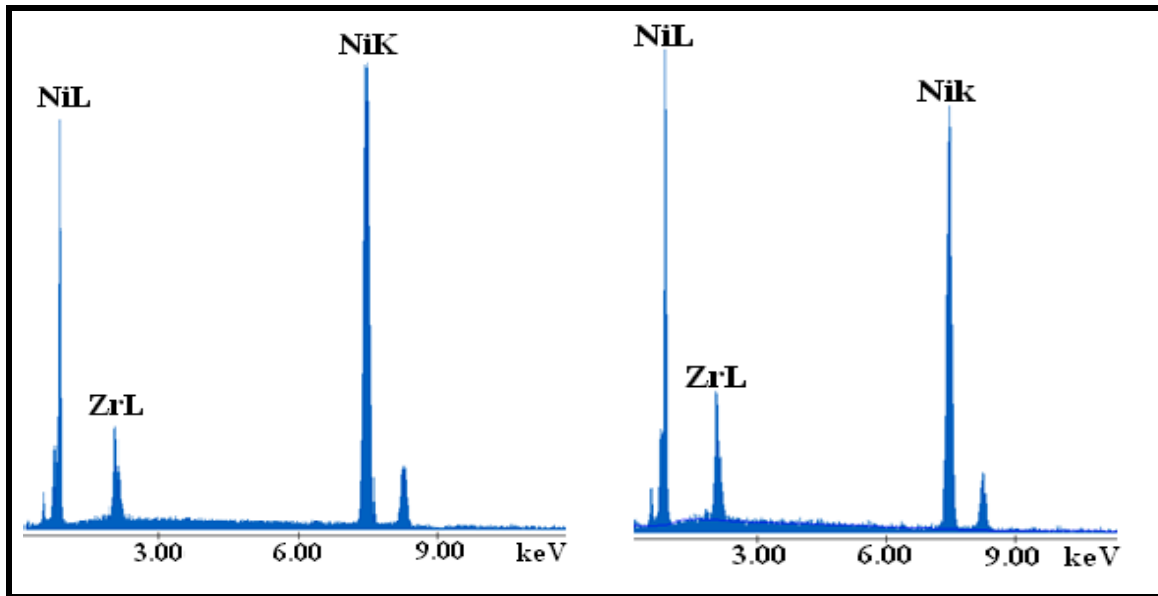
Ημιοσοτική εκτίμηση του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων οξειδίου του ζirkονίου στη μήτρα νικελίου επιτυγχάνεται με την τεχνική της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDAX) και με την τεχνική της ανάλυσης φθορισμού ακτίνων-X (XRF, ARL Advant XP της εταιρείας Thermo ARL). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συνοψίζονται στον Πίνακα B.3.3. Σημειώνεται ότι το ποσοστό των συναποτιθέμενων ενισχυτικών σωματιδίων δεν μεταβάλλεται κατά τη θερμική κατεργασία, οπότε δεν παρατίθενται σχετικά αποτελέσματα.

**Πίνακας B.3.9:** Εκτίμηση της επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητας των δοκιμίων σε Zr.

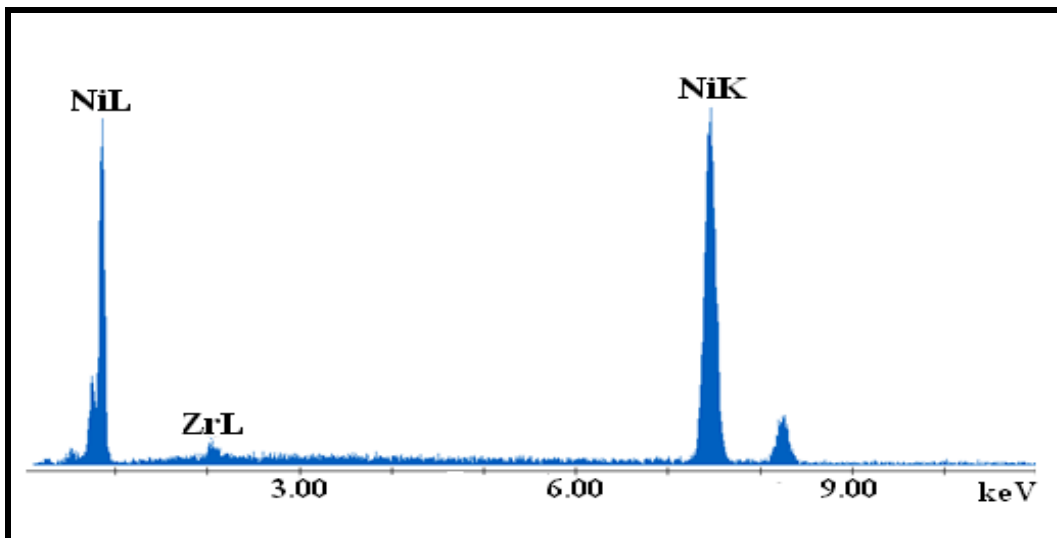
Δοκίμιο	% κ.β. Zr (EDAX)	% κ.β. Zr (XRF)
A1	9,74	5,11
A2	6,90	4,05
A3	8,78	5,06
A4	13,97	8,78
A5	13,71	7,32
A6	8,90	5,19
B1	3,09	0,56
B2	4,77	1,78
B3	3,11	2,27
B4	3,86	2,57
B5	3,49	2,53
B6	4,36	2,70

Παρατηρείται ότι, με εξαίρεση τα δοκίμια **A2** και **A3**, το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων μικρο-ZrO<sub>2</sub> στα αποθέματα αυξάνεται με τη χρήση παλμικού ρεύματος. Το αντίστοιχο ποσοστό νάνο-ZrO<sub>2</sub> αυξάνεται με την αύξηση της συχνότητας παλμού, αλλά είναι γενικά μικρότερο από το ποσοστό συναπόθεσης μικρο-ZrO<sub>2</sub>, που καθίσταται μέγιστο για  $\nu=1\text{Hz}$  και  $d.c.=70\%$  (Σχήμα B.3.21). Το γεγονός ότι το ποσοστό συναπόθεσης νάνο-ZrO<sub>2</sub> είναι γενικά χαμηλότερο, ενδεχο-μένως να οφείλεται στη μικρότερη περιεκτικότητα του ηλεκτρολυτικού λουτρού σε νάνο-ZrO<sub>2</sub> (10g/L) σε σχέση με το λουτρό που περιέχει μικρο-ZrO<sub>2</sub> (40g/L).

Στα Σχήματα B.3.21 και B.3.22 παρουσιάζονται τα φάσματα EDAX των αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, τα οποία παρουσιάζουν τα υψηλότερα ποσοστά συναποτιθέμενων σωματιδίων οξειδίου του ζιρκονίου. Το φάσμα του Σχήματος B.3.21 β προέκυψε από σημειακή ανάλυση σε λευκή περιοχή (συσσωμάτωμα ζιρκονίας) στο απόθεμα A4.



**Σχήμα B.3.21:** Φάσματα EDAX του αποθέματος Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκε σε συνθήκες:  $\nu=1$  Hz και  $d.c.=70\%$ . Τα φάσματα (α) και (β) αντιστοιχούν στις μικρογραφίες της επιφάνειας ( $\times 4000$ , 14,43% κ.β. Zr) του αποθέματος και του συσσωμάτωματος ZrO<sub>2</sub> ( $\times 16000$ , 21,27% κ.β. Zr), που απεικονίζονται στο Σχήμα B.3.17 α.



**Σχήμα B.3.22:** Φάσμα EDAX του αποθέματος Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκε σε συνθήκες:  $\nu=100$  Hz και  $d.c.=70\%$ . Το φάσμα αντιστοιχεί στη μικρογραφία ( $\times 8000$ , 4,25% κ.β. Zr) που απεικονίζεται στο Σχήμα B.3.19 β.

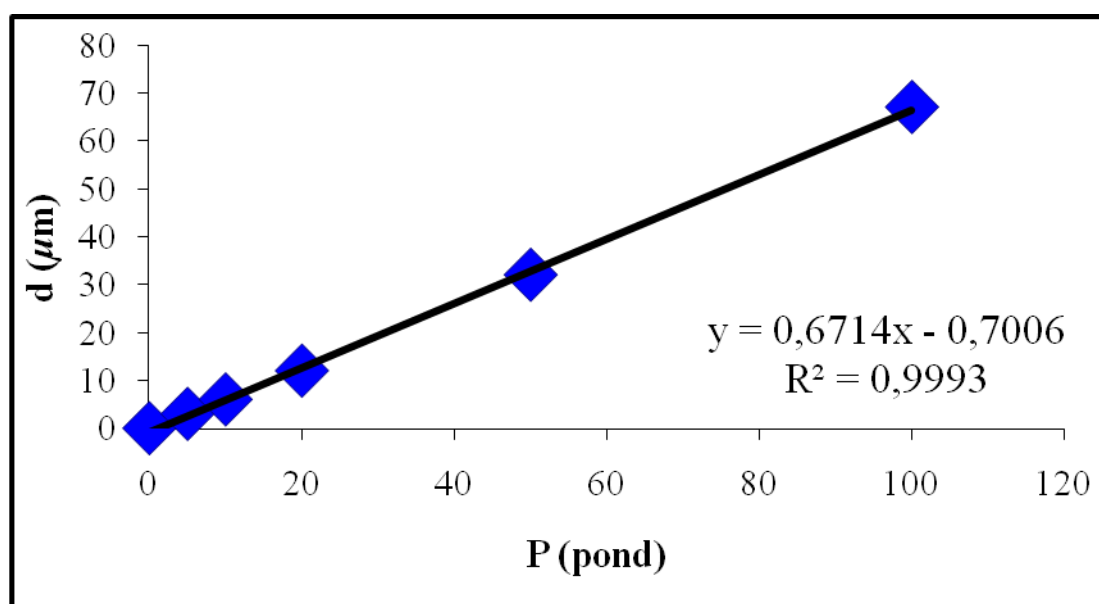
Συνεπώς, από τις αναλύσεις SEM-EDAX και XRF, αποδείχθηκε ότι υψηλό-τερα ποσοστά συναπόθεσης σωματιδίων  $ZrO_2$  και περισσότερο μικροκρυσταλλικές δομές επιτυγχάνονται σε συνθήκες παλμικού ρεύματος. Ειδικότερα, η συναπόθεση νάνο- $ZrO_2$  ευνοεί την παρασκευή περισσότερο μικροκρυσταλλικών αποθεμάτων, συγκριτικά με τα αυτά που παρασκευάζονται παρουσία των σωματιδίων μικρο- $ZrO_2$ . Τα υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης επιτυγχάνονται για  $\nu=1\text{Hz}$  και  $d.c.=70\%$  στην περίπτωση των αποθεμάτων Ni/μικρο- $ZrO_2$  καθώς και για  $\nu=100\text{Hz}$  και  $d.c.=70\%$  στα αποθέματα Ni/νάνο- $ZrO_2$ .

### B.3.5. Προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων των αποθεμάτων

Οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων εξαρτώνται από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος καθώς και από το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων  $ZrO_2$ , ενώ επηρεάζονται και από τη θερμική τους κατεργασία.

#### B.3.5.1. Μικροσκληρότητα Vickers

Η μικροσκληρότητα κατά Vickers των αποθεμάτων προσδιορίστηκε με τη βοήθεια μικροσκληρόμετρου, προσαρτημένου σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο MeF 2 της εταιρείας Reichert. Το επιβαλλόμενο φορτίο για κάθε μέτρηση προσδιορίστηκε από την καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου (Σχήμα B.3.23) και ποικίλει, καθώς είναι ανάλογο της σκληρότητας των αποθεμάτων.



Σχήμα B.3.37: Καμπύλη βαθμονόμησης μικροσκληρόμετρου.



Οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων των μετρήσεων μικρομικροσκληρότητας κατά Vickers (HV) των σύνθετων επικαλύψεων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία, μαζί με τις τιμές του εκάστοτε επιβαλλόμενου φορτίου συνοψίζονται στον Πίνακα B.3.4 και κατόπιν απεικονίζονται γραφικά στα Σχήματα B.3.25 έως B.3.28. Οι μέσες τιμές επιλέγονται για λόγους αξιοπιστίας.

Από τις τιμές του Πίνακα B.3.4 συμπεραίνουμε ότι τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος παρουσιάζουν μεγαλύτερη μικρο-σκληρότητα από τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το απόθεμα Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκε σε συνθήκες P.C., για  $\nu=100\text{Hz}$  και  $d.c.=70\%$  (δοκ. **A6**) η μικροσκληρότητα του οποίου είναι ίση με του D.C. αποθέματος (δοκ. **A1**), καθώς τα ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων μίκρο-ZrO<sub>2</sub> στα δύο δοκίμια είναι παρεμφερή.

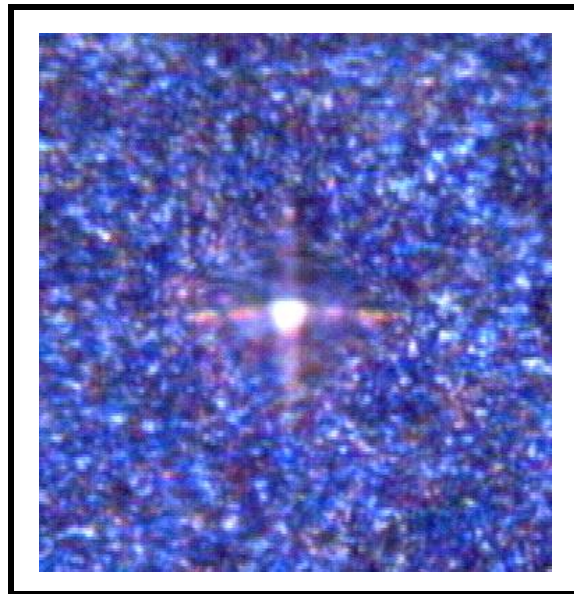
**Πίνακας B.3.10:** Μέσες τιμές μικροσκληρότητας κατά Vickers των δοκιμίων.

$\nu$ (Hz)	Δοκίμιο	F(pond)	HV (kp/mm <sup>2</sup> )	Δοκίμιο	F(pond)	HV (kp/mm <sup>2</sup> )
-	A1	45,73	395	A'1	45,73	370
0,01	A2	45,73	400	A'2	53,17	390
0,1	A3	45,73	380	A'3	53,17	390
1	A4	45,73	470	A'4	60,62	490
10	A5	45,73	450	A'5	53,17	400
100	A6	45,73	395	A'6	53,17	380
-	B1	23,38	285	B'1	30,83	220
0,01	B2	23,38	340	B'2	38,28	390
0,1	B3	23,38	380	B'3	38,28	400
1	B4	23,38	400	B'4	38,28	380
10	B5	23,38	395	B'5	38,28	360
100	B6	23,38	420	B'6	38,28	390

Επιπλέον, οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> παρουσιάζουν γενικά υψηλότερη μικροσκληρότητα από τις επικαλύψεις Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκαν στις ίδιες συνθήκες, αν και θα περίμενε κανείς το αντίθετο, λόγω της εκλέπτυνσης των κόκκων που προκαλεί η παρουσία σωματιδίων νάνο-ZrO<sub>2</sub>. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του λουτρού σε σωματίδια μίκρο-ZrO<sub>2</sub> (40g/L) και κατ' επέκταση στα μεγαλύτερα ποσοστά συναπόθεσής τους. Άλλωστε, η μικροσκληρότητα του αποθέματος **B5**

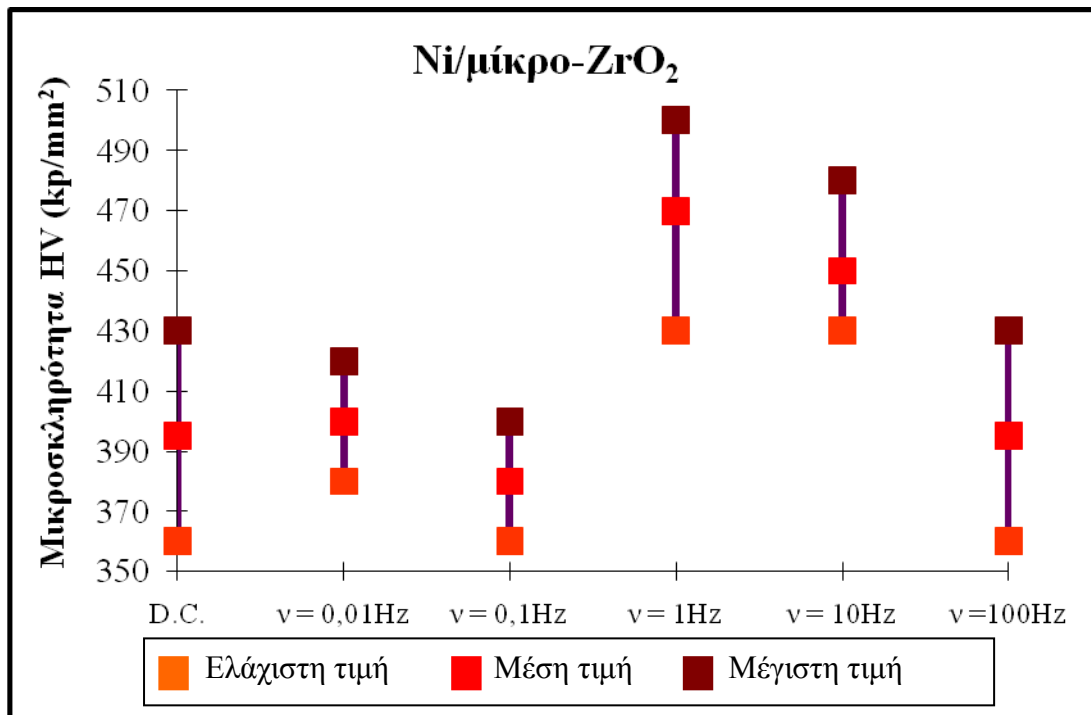
(Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>) είναι παρεμφερής με αυτή των αποθεμάτων **A1** και **A6** (Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>), έχοντας συναποτεθεί το ήμισυ μόνον ποσοστό σωματιδίων νάνο-ZrO<sub>2</sub> .(βλ. Πίνακες B.3.3 και B.3.4.).

Τέλος, η θερμική κατεργασία επέφερε πολύ μικρές μεταβολές, της τάξης των  $\pm 10$  έως  $65 \text{ kp/mm}^2$  (HV), στη μικροσκληρότητα των αποθεμάτων, η οποία αυξήθηκε μόνο για τα P.C. Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε συχνότητες παλμού  $\nu=0,1$  και  $1 \text{ Hz}$  (δοκ. **A'3** και **A'4**, κατά  $10$  και  $20 \text{ kp/mm}^2$  αντίστοιχα) και για τα P.C. Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε συχνότητες παλμού  $\nu=0,01$  και  $0,1 \text{ Hz}$  (δοκ. **B'2** και **B'3** κατά  $50$  και  $20 \text{ kp/mm}^2$ , αντίστοιχα) για σταθερό  $d.c.=70\%$ . Στο σχήμα B.3.24 διακρίνεται το αποτύπωμα του εισαγωγέα Vickers στην επιφάνεια του θερμικά κατεργασμένου αποθέματος **A'4**.



**Σχήμα B.3.24:** Αποτύπωμα του εισαγωγέα Vickers στην επιφάνεια του θερμικά κατεργασμένου αποθέματος **A'4**.

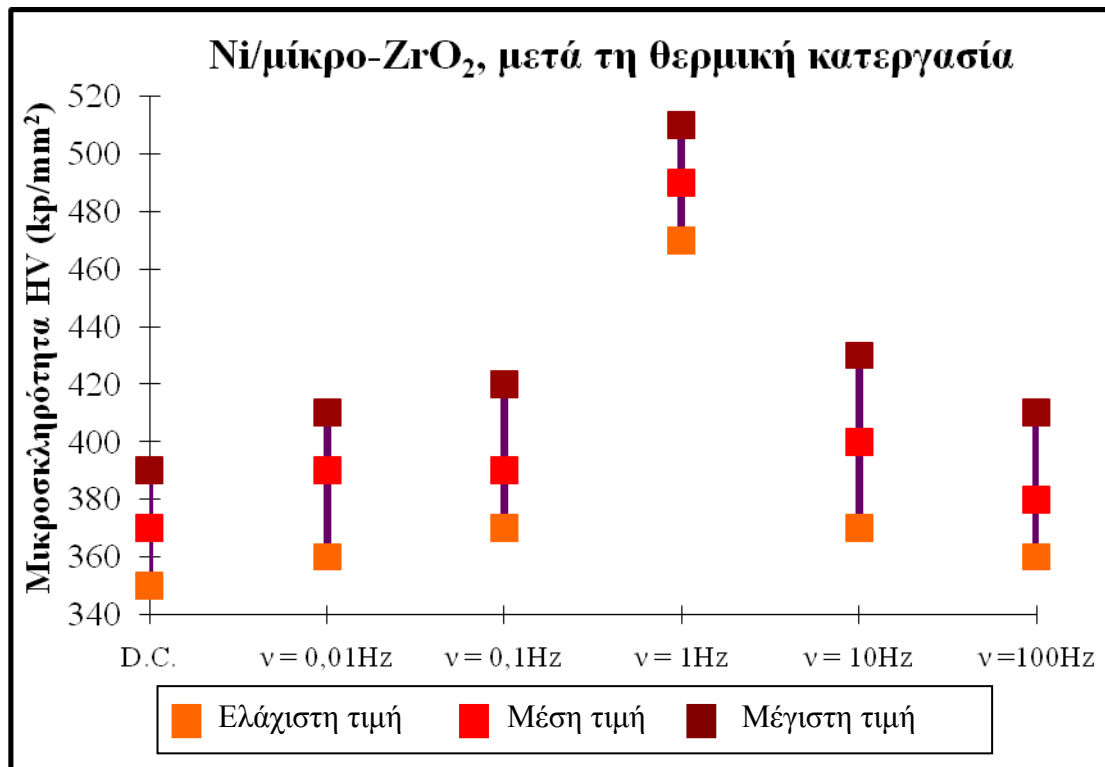
Στο διάγραμμα του Σχήματος B.3.25 συνοψίζεται η μεταβολή της μικροσκληρότητας κατά Vickers των επικαλύψεων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>, πριν τη θερμική κατεργασία, συναρτήσει της συχνότητας του παλμού,  $\nu$ . Εν γένει, παρατηρούμε ότι οι μέσες τιμές μικροσκληρότητας κυμαίνονται από  $395-470 \text{ kp/mm}^2$ , με τη μέγιστη τιμή να μετράται στο δοκίμιο που παρασκευάστηκε για συχνότητα παλμού  $1 \text{ Hz}$ .



Σχήμα B.3.25: Μεταβολή της μικροσκληρότητας κατά Vickers του D.C. και των P.C. αποθεμάτων Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub>, συναρτήσει της συχνότητας παλμού, ν, για d.c.=70%.

Τα αποθέματα Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub>, με τη μεγαλύτερη μικροσκληρότητα (δοκ. A4, ν=1Hz και d.c.=70% και A5, ν=10Hz και d.c.=70%), παρουσιάζουν και τα μεγαλύτερα ποσοστά συναπόθεσης ZrO<sub>2</sub> όπως επίσης και μικτό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [111]+[100]. Για τα υπόλοιπα P.C. αποθέματα Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> επικρατεί ο [111] κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός. Με δεδομένο ότι οι [111] δομές είναι πιο πυκνές και μικροκρυσταλλικές, αναμένεται οι μεταλλικές επικαλύψεις που οι κρύσταλλοί τους αναπτύσσονται κυρίως προς την κατεύθυνση του άξονα [111] να παρουσιάζουν και μεγαλύτερη μικροσκληρότητα. Συνεπώς, όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό των κρυσταλλιτών του νικελίου που είναι προσανατολισμένο κατά τον άξονα [111] τόσο μεγαλύτερη είναι η μικροσκληρότητά τους. Έτσι, η μικροσκληρότητα των [111] δοκιμίων ακολουθεί τη σειρά HV<sub>A2</sub> > HV<sub>A3</sub> > HV<sub>A6</sub>, παρά το γεγονός ότι το ποσοστό συναποτιθέμενης ZrO<sub>2</sub> μειώνεται.

Παρατηρούμε ότι, μετά τη θερμική κατεργασία στο αντίστοιχο διάγραμμα μεταβολής της μικροσκληρότητας συναρτήσει της συχνότητας παλμού, για σταθερό d.c. (Σχ. B.3.25), τη μικρότερη τιμή μικροσκληρότητας (370 kp/mm<sup>2</sup>) εμφανίζει το δοκίμιο A'1, το οποίο έχει παρασκευαστεί σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, ενώ την μεγαλύτερη τιμή μικροσκληρότητας εξακολουθεί να έχει αυτό που παρασκευάστηκε σε συχνότητα 1 Hz (δοκ. A'4).

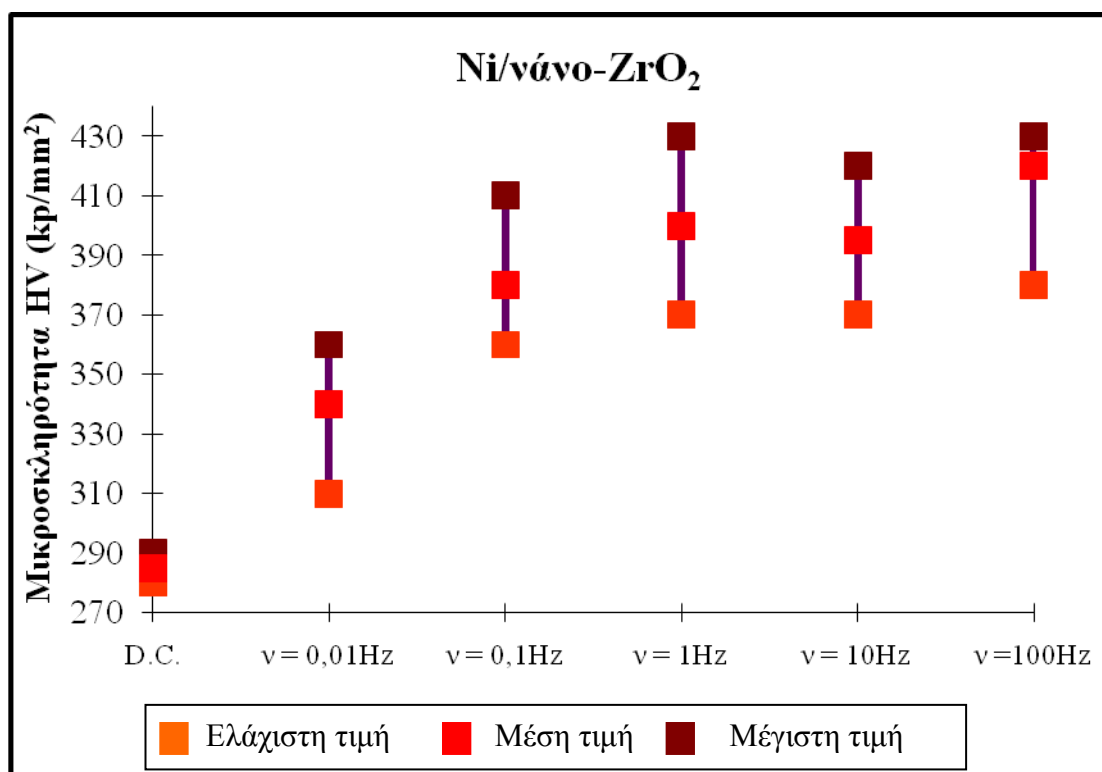


**Σχήμα B.3.26:** Μεταβολή της μικροσκληρότητας κατά Vickers του D.C. και των P.C. αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>, συναρτήσει της συχνότητας παλμού, ν, για d.c.=70%, μετά την υποβολή τους σε θερμική κατεργασία.

Το αποτέλεσμα, που προκύπτει από τα δύο παραπάνω διαγράμματα (Σχ. B.3.25 και B.3.26) είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι στις συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτρό-λυσης (ν=1 Hz, d.c.=70%) παρατηρήθηκε το μεγαλύτερο ποσοστό συναποτιθέμενης ζirkονίας στη μήτρα νικελίου και έχει αποδειχθεί ότι η συναπόθεση σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> σε μεταλλική μήτρα συντελεί σε αύξηση της σκληρότητάς της.

Από το διάγραμμα μεταβολής της μικροσκληρότητας κατά Vickers των επικαλύψεων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, πριν τη θερμική κατεργασία, συναρτήσει της συχνότητας παλμού, ν (Σχ. B.3.27) φαίνεται ότι η μέση μικροσκληρότητα μεταβάλλεται στην περιοχή 285-420 kp/mm<sup>2</sup>. Εδώ υπάρχει σαφής διαφορά στη μικροσκληρότητα της επικάλυψης που παρασκευάστηκε σε συνθήκες D.C. από τις υπόλοιπες που παρασκευάστηκαν υπό P.C. Για την ακρίβεια, παρατηρούμε σαφή επίδραση του παλμικού ρεύματος και υπεροχή αυτού έναντι του συνεχούς όσον αφορά στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων. Συγκεκριμένα, στη σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε υπό συνεχές ρεύμα, η μέση τιμή μικροσκληρότητας κατά Vickers ισούται με 285 kp/mm<sup>2</sup>, ενώ, στα P.C. δοκίμια, παρουσιάζεται αυξημένη κατά 1,2 έως 1,5 φορές. Επιπλέον, φαίνεται ότι η μεταβολή της συχνότητας παλμού κατά την

εφαρμογή του παλμικού ρεύματος δεν μεταβάλλει σημαντικά τη μέση μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων, κυρίως για τιμές από 0,1-100 Hz.

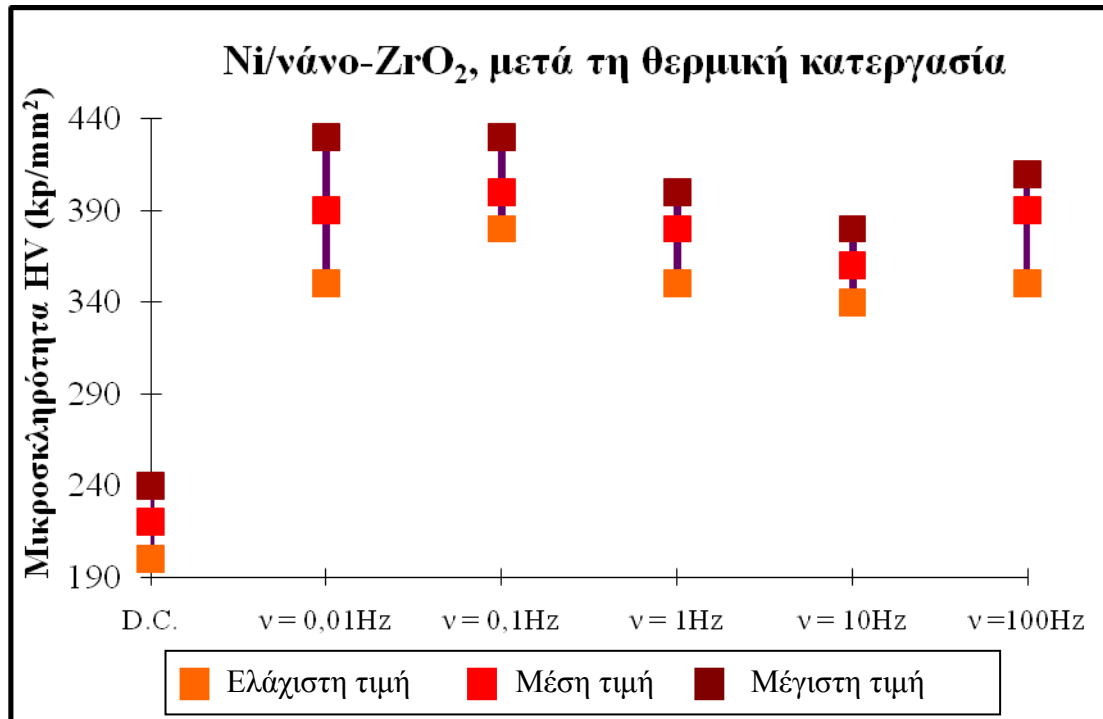


**Σχήμα B.3.27:** Μεταβολή της μικροσκληρότητας κατά Vickers του D.C. και των P.C. αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, συναρτήσει της συχνότητας παλμού, ν, για d.c.=70%.

Σε συνθήκες D.C. συναποτίθεται ένα πολύ μικρό ποσοστό σωματιδίων νάνο-ZrO<sub>2</sub>, υπό τη μορφή συσσωματωμάτων, με αποτέλεσμα η μέση μικροσκληρότητα του αντίστοιχου αποθέματος να μη διαφοροποιείται σημαντικά από αυτή ενός D.C. αποθέματος καθαρού νικελίου (210 kp/mm<sup>2</sup>) [101].

Όσον αφορά στα P.C. αποθέματα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, τα οποία είναι όλα προσανατολισμένα κατά τον άξονα [111], η μικροσκληρότητά τους εξαρτάται από το ποσοστό συναπόθεσης και την ομοιομορφία διασποράς της νάνο-ZrO<sub>2</sub>. Πράγματι, οι τιμές μικροσκληρότητας των δοκιμίων **B2** έως **B6** αυξάνονται, αυξανόμενου του ποσοστού συναπόθεσης νάνο-ZrO<sub>2</sub> και της συχνότητας παλμού. Για ν=100Hz, η σύνθετη επικάλυψη Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> που προκύπτει χαρακτηρίζεται από την υψηλότερη τιμή μικροσκληρότητας (420 kp/mm<sup>2</sup>), γεγονός που συμφωνεί με τα SEM-EDAX και XRF δεδομένα, από όπου διαπιστώθηκε ότι έχουμε τα υψηλότερα ποσοστά συναποτιθέμενης νάνο-ZrO<sub>2</sub>.

Στο Σχήμα Β.3.28 συνοψίζεται η μεταβολή της μικροσκληρότητας κατά Vickers των αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, συναρτήσει της συχνότητας παλμού,  $\nu$ , μετά την υποβολή τους σε θερμική κατεργασία.



**Σχήμα Β.3.28:** Μεταβολή της μικροσκληρότητας κατά Vickers του D.C. και των P.C. αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, συναρτήσει της συχνότητας παλμού,  $\nu$ , για  $d.c.=70\%$ , μετά την υποβολή τους σε θερμική κατεργασία.

Μετά την υποβολή των αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> σε θερμική κατεργασία, γίνεται ακόμη πιο εμφανής η διαφοροποίηση του D.C. αποθέματος. Από τον Πίνακα Β.3.2 φαίνεται ότι ο λόγος  $I_{[111]}/I_{[100]}$  για το δοκίμιο Β'1 σχεδόν υποδιπλασιάζεται (0,27 πριν τη θερμική κατεργασία, έναντι 0,15 μετά από αυτή), κάτι που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι λαμβάνει χώρα μεγαλοκρυσταλλική ανάπτυξη του μετάλλου.

Αντίθετα, οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν υπό P.C. συνθήκες, ακόμη και μετά τη θερμική κατεργασία, διατηρούν υψηλά επίπεδα μικροσκληρότητας, τα οποία κυμαίνονται από 360-400 kp/mm<sup>2</sup>. Συνεπώς, η μικροσκληρότητά τους είναι σχεδόν διπλάσια αυτής του D.C. αποθέματος. Επιπλέον, τα P.C. αποθέματα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, στις συγκεκριμένες συνθήκες θέρμανσης, φαίνονται περισσότερο ανεπηρέαστα από τα αντίστοιχα Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> αποθέματα. Αφενός το γεγονός αυτό αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος σωματιδίων (μικροκρυσταλλικό απόθεμα, καλύτερη διασπορά στα όρια των κόκκων) και αφετέρου στο γεγονός ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος φαίνεται να οδηγεί στην παραγωγή περισσότερο

σταθερών δομών. Βέβαια, προκειμένου να είναι απόλυτα ασφαλές ένα τέτοιο συμπέρασμα, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση, καθώς οι επικαλύψεις Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> έχουν παρασκευαστεί σε συγκεκριμένες συνθήκες P.C. και έχει μελετηθεί η συμπεριφορά τους σε μία μόνο θερμοκρασία.

### B.3.6. Τραχύτητα σύνθετων αποθεμάτων

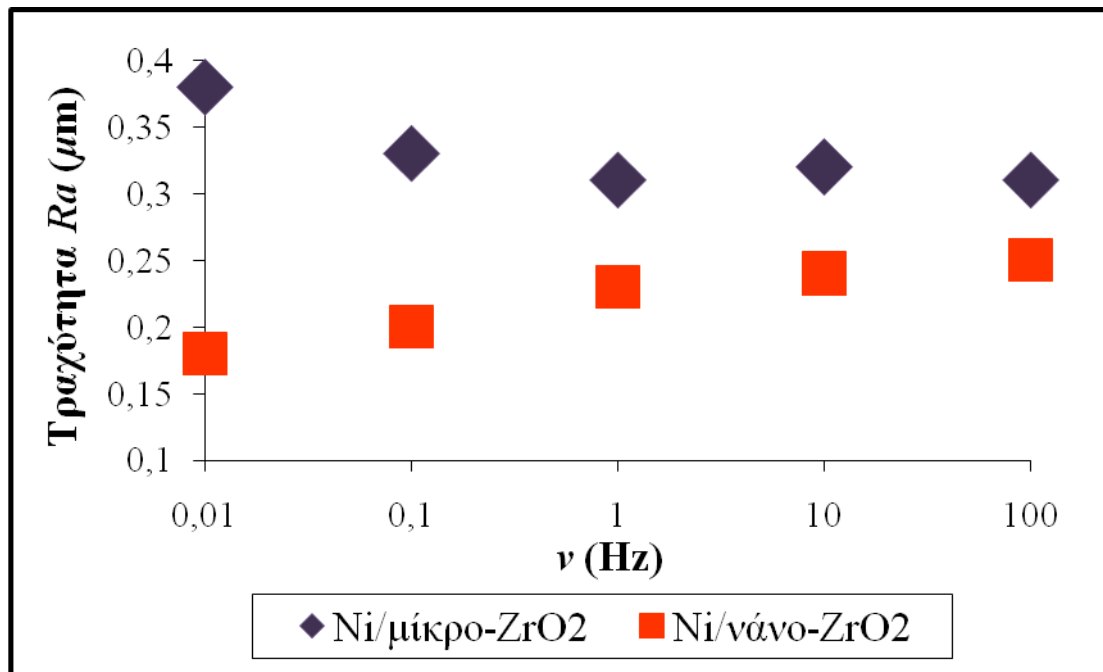
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της τραχύτητας των σύνθετων αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία. Ο προσδιορισμός της τραχύτητας πραγματοποιήθηκε με ψηφιακό τραχύμετρο τύπου Hommel Tester T1000, με βήμα μετακίνησης ακίδας  $lc=0,8\text{mm}$  και συνολικό διανυόμενο μήκος,  $lt=4,8\text{mm}$ . Τα αποτελέσματα (τιμές  $Ra$ ) συνοψίζονται στον Πίνακα B.3.5, ενώ οι τιμές τραχύτητας των P.C. αποθεμάτων αναπαρίστανται γραφικά στα Σχήματα B.3.29 και B.3.30.

**Πίνακας B.3.11:** Τιμές τραχύτητας των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ ZrO<sub>2</sub>

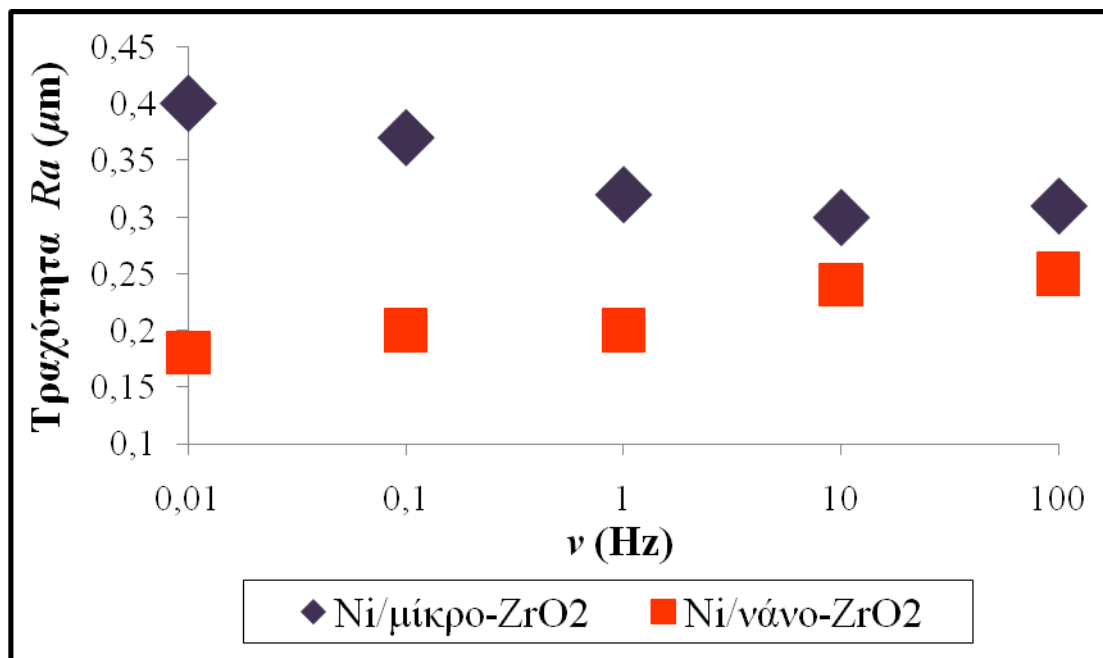
$\nu$ (Hz)	Δοκίμιο	$Ra$ ( $\mu\text{m}$ )	Δοκίμιο	$Ra$ ( $\mu\text{m}$ )
-	A1	0,30	A'1	0,25
0,01	A2	0,38	A'2	0,40
0,1	A3	0,33	A'3	0,37
1	A4	0,31	A'4	0,32
10	A5	0,32	A'5	0,30
100	A6	0,31	A'6	0,31
-	B1	0,10	B'1	0,09
0,01	B2	0,18	B'2	0,18
0,1	B3	0,20	B'3	0,20
1	B4	0,23	B'4	0,20
10	B5	0,24	B'5	0,24
100	B6	0,25	B'6	0,25

Οι μέσες τιμές τραχύτητας των σύνθετων αποθεμάτων, πριν την υποβολή τους σε θερμική κατεργασία, κυμαίνονται από 0,30 έως 0,38  $\mu\text{m}$  για τις επικαλύψεις Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και από 0,10 έως 0,25  $\mu\text{m}$  για τις επικαλύψεις Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, τη στιγμή που η τραχύτητα D.C.

αποθεμάτων καθαρού νικελίου έχει προσδιοριστεί στα  $0,23\mu\text{m}$  [101]. Μετά τη θερμική κατεργασία, πρακτικά δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές.



Σχήμα Β.3.29: Μεταβολή της τραχύτητας των P.C. αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, πριν την υποβολή τους σε θερμική κατεργασία, συναρτήσει της συχνότητας παλμού, ν, για d.c.=70%.



Σχήμα 38: Μεταβολή της τραχύτητας των P.C. αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, μετά την υποβολή τους σε θερμική κατεργασία, συναρτήσει της συχνότητας παλμού, ν, για d.c.=70%.



Όσον αφορά στα αποτελέσματα πριν τη θερμική κατεργασία, η τραχύτητα του D.C. αποθέματος Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> είναι η μικρότερη ( $Ra=0,30\mu m$ ) από τις μετρηθείσες τιμές τραχύτητας των επικαλύψεων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>. Χαμηλές, ωστόσο, είναι και οι τιμές τραχύτητας των P.C. αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> που παρουσιάζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά συναπόθεσης ZrO<sub>2</sub> (δοκ. A4 και A5), πιθανώς λόγω της καλής διασποράς των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και της απουσίας σχηματισμού συσσωματωμάτων. Ωστόσο όλες οι τιμές είναι μεγαλύτερες από τη μέση τραχύτητα του καθαρού νικελίου (D.C.) καθώς και από τις τιμές τραχύτητας των επικαλύψεων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες.

Το D.C. σύνθετο απόθεμα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> είναι εν γένει πιο μικροκρυσταλλικό από τα D.C. αποθέματα νικελίου [101], γεγονός που πιστοποιείται τόσο από τις SEM παρατηρήσεις, όσο και από τη μετρούμενη μέση τραχύτητα ( $Ra=0,10\mu m$ ), με δεδομένο ότι η μέση τραχύτητα του καθαρού νικελίου είναι ίση με  $0,23\mu m$  [101].

Όσον αφορά στα P.C. αποθέματα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, οι τιμές τραχύτητας αυξάνονται, αυξανόμενου του ποσοστού συναπόθεσης νάνο-ZrO<sub>2</sub> και της συχνότητας παλμού και κυμαίνονται από  $0,18$  έως  $0,25\mu m$ , επιβεβαιώνοντας για άλλη μία φορά τη μικροκρυσταλλικότητα των επικαλύψεων, ενώ τα ποσοστά συναποτιθέμενης ζirkονίας είναι αρκετά υψηλά (Zr: 1,78-2,70%κ.β.).

Οι  $Ra$  τιμές που μετρήθηκαν μετά τη θερμική κατεργασία, είναι παραπλήσιες με αυτές που μετρήθηκαν πριν από αυτή. Ιδιαίτερα, η τραχύτητα ( $0,09 \leq Ra \leq 0,25\mu m$ ) των επικαλύψεων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> παραμένει αμετάβλητη και εξαιρετικά χαμηλή.

Συνοψίζοντας τις μηχανικές ιδιότητες, η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων εξαρτάται από τη μικροκρυσταλλικότητα και τον επικρατούντα προσανατολισμό καθώς και από το ποσοστό συναπόθεσης και την ομοιομορφία διασποράς των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μεταλλική μήτρα, αλλά επηρεάζεται και από το πορώδες της επικάλυψης. Κατά συνέπεια, η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων συνδέεται άμεσα με την επικράτηση του [111] προσανατολισμού και αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης ZrO<sub>2</sub>, κυρίως όταν αυτή συναποτίθεται υπό τη μορφή διακριτών σωματιδίων, ενώ μειώνεται με την αύξηση του πορώδους, όπως παρατηρείται μετά τη θερμική κατεργασία.

Στις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, όπως αυτές περιγράφονται ανωτέρω, η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> είναι παρεμφερής με αυτή των αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>, έχοντας συναποτεθεί το ήμισυ μόνον ποσοστό σωματιδίων νάνο-ZrO<sub>2</sub> και βελτιώνεται με την αύξηση της συχνότητας παλμού για  $d.c.=70\%$ , συνθήκες υπό τις οποίες αυξάνεται το ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων, διατηρείται ο προσανατολισμός [111]

και δεν παρατηρείται σχηματισμός συσ-σωματωμάτων, χωρίς, ωστόσο να μεταβάλλεται σημαντικά για τιμές από 0,1-100 Hz.

Η θερμική κατεργασία επέφερε πολύ μικρές μεταβολές στη μικροσκληρότητα των αποθεμάτων, η οποία αυξήθηκε μόνο για τα P.C. Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε συχνότητες παλμού  $\nu=0,1$  και 1Hz και για τα P.C. Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε συχνότητες παλμού  $\nu=0,01$  και 0,1Hz, για σταθερό *d.c.*=70%, ενώ και πάλι τις χαμηλότερες τιμές μικροσκληρότητας παρουσιάζουν τα D.C. αποθέματα (Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>). Ειδικότερα, η σαφής διαφορά στη μικροσκληρότητα της D.C. Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> επικάλυψης από αυτές που παρασκευάστηκαν υπό P.C., γίνεται ακόμη πιο εμφανής μετά την υποβολή των αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> σε θερμική κατεργασία. Αντίθετα, οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν υπό P.C. συνθήκες, ακόμη και μετά τη θερμική κατεργασία, διατηρούν υψηλά επίπεδα μικροσκληρότητας.

Η θερμική κατεργασία τόσο των Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>, όσο και των Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> αποθεμάτων δεν φαίνεται να επηρεάζει την τραχύτητα των επιφανειών αυτών, η οποία σε όλες τις περιπτώσεις παραμένει χαμηλή. Δηλαδή, όλες οι σύνθετες επικαλύψεις που παρήχθησαν και υπέστησαν θερμική κατεργασία είναι ιδιαίτερα λείες. Συγκρίνοντας τις δύο παραπάνω κατηγορίες, διαπιστώνεται ότι οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> είναι πιο λείες από τις Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και η τραχύτητά τους κυμαίνεται από 0,10 έως και 0,25 $\mu$ m.

## **ΜΕΡΟΣ Γ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

## Γ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### Γ.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παρασκευάστηκαν σύνθετα αποθέματα Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και νάνο-ZrO<sub>2</sub> υπό συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς και μελετήθηκε η κρυσταλλική δομή και η μορφολογία καθώς και η μικροσκληρότητα και τραχύτητα των σύνθετων επικαλύψεων. Κατόπιν, τα αποθέματα αυτά υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία, υπό αδρανή ατμόσφαιρα, στους 350 °C, για 4 hrs και αποψύχθηκαν ήρεμα στο περιβάλλον του φούρνου. Τέλος, μελετήθηκαν και πάλι οι ιδιότητές τους, προκειμένου να διαπιστωθούν οι μεταβολές που πιθανόν προκλήθηκαν κατά τη θερμική κατεργασία.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία και γίνεται συνολική εκτίμησή τους.

### Γ.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία [114], ο εκλεκτικός προσανατολισμός των D.C. αποθεμάτων νικελίου, που παρασκευάζονται στις συγκεκριμένες τιμές πυκνότητας ρεύματος απόθεσης (5A/dm<sup>2</sup>) και pH (4,4) ηλεκτρολυτικού λουτρού, είναι ο [100], προσανατολισμός που θεωρείται ο πλέον ελεύθερος από παρεμπόδιση τρόπος κρυσταλλικής ανάπτυξης. Εντούτοις, η παρουσία σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> παρεμπο-δίζει αυτή την ελεύθερη ανάπτυξη των κρυστάλλων του μετάλλου και ένα μεγάλο ποσοστό του όγκου τους προσανατολίζεται προς τον προσανατολισμό [111].

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> επιτεύχθηκε με χρήση της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων-X (XRD, X-Ray Diffractometer 5000 της εταιρείας SIEMENS), χρησιμοποιώντας αντικάθοδο χαλκού (Cu K $\alpha$ ).

Διαπιστώθηκε ότι όλα τα P.C. αποθέματα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> και τα περισσότερα Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> είναι προσανατολισμένα προς τον υψηλά παρεμποδιζόμενο προσανατολισμό [111], ενώ το D.C. απόθεμα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> είναι προσανατολισμένο προς τον προσανατολισμό [100]. Ο προσανατολισμός [100] διατηρείται σε μεγάλο βαθμό στο απόθεμα Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκε υπό συνεχές ρεύμα (μικτός προσανατολισμός [100]+[111]) καθώς και στα αντίστοιχα P.C. αποθέματα που παρασκευάστηκαν για  $\nu=1$  και 10 Hz και  $d.c.=70\%$  (μικτός προσανατολισμό [111] +[100]).

Οι παραπάνω παρατηρήσεις μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι, τελικά, η μεταβολή του προσανατολισμού των επικαλύψεων μπορεί να αποδοθεί σε συνέργεια του P.C. και των συναποτιθέμενων σωματιδίων  $ZrO_2$ .

Ο εκλεκτικός προσανατολισμός των σύνθετων αποθεμάτων, επίσης, δεν μεταβάλλεται κατά τη θερμική κατεργασία τους, αλλά, συγκρίνοντας τις εντάσεις των δύο κύριων κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών, [111] και [100], πριν και μετά τη θερμική κατεργασία, παρατηρείται ότι μετά τη θερμική κατεργασία ο λόγος  $I_{[111]}/I_{[100]}$  μειώνεται για όλα τα σύνθετα αποθέματα, εξαιρουμένων αυτών που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες P.C.  $v=0,01\text{Hz}$  και  $d.c.=70\%$ . Αυτό σημαίνει ότι για τα περισσότερα αποθέματα, στις συγκεκριμένες συνθήκες θέρμανσης λαμβάνει χώρα μεγαλοκρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου. Τέλος, από τη σύγκριση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία, δεν παρατηρείται σχηματισμός οξειδίων.

### Γ.3. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

Η μορφολογία της επιφάνειας των σύνθετων επικαλύψεων μελετήθηκε μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM, Quanta 200 της εταιρείας FEI). Από τις SEM μικρογραφίες προκύπτει ότι τα σωματίδια  $ZrO_2$  (λευκές περιοχές) είναι διασπαρμένα ομοιόμορφα στη μεταλλική μήτρα και ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και την κοκκομετρία τους συναποτίθενται μεμονωμένα ή ως συσσωματώματα. Συσσωματώματα απαντώνται συχνότερα στα αποθέματα που παρασκευάζονται υπό συνεχές ρεύμα.

Συγκρίνοντας τη μορφολογία της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων Ni/μίκρο- $ZrO_2$  και Ni/νάνο- $ZrO_2$ , πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία, προκύπτει ότι τα αποθέματα Ni/νάνο- $ZrO_2$  είναι εν γένει πιο μικροκρυσταλλικά και συμπαγή, κάτι που είναι λογικό καθώς τα ενισχυτικά σωματίδια είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκα ( $d \leq 100\text{nm}$ ).

Ακόμη, όλα τα P.C. αποθέματα Ni/μίκρο- $ZrO_2$  και Ni/νάνο- $ZrO_2$ , όπως και το D.C. απόθεμα Ni/μίκρο- $ZrO_2$  παρουσιάζουν δομή «cauliflower», ενώ το D.C. απόθεμα Ni/νάνο- $ZrO_2$  διατηρεί τους χαρακτηριστικούς [100] κρυσταλλίτες του νικελίου. Η ίδια δομή διατηρείται και μετά τη θερμική κατεργασία, ενώ παράλληλα παρατηρείται αύξηση του πορώδους των D.C. αποθεμάτων. Ειδικότερα, στο D.C. απόθεμα Ni/μίκρο- $ZrO_2$  παρατηρείται καλύτερη διασπορά των σωματιδίων ζirkονίας, ενώ στο D.C. απόθεμα Ni/νάνο- $ZrO_2$  διακρίνονται σαφέστερα οι [100] κρυσταλλίτες νικελίου. Ανάλογες μεταβολές παρουσιάζονται και στα αποθέματα Ni/μίκρο- $ZrO_2$  και Ni/νάνο- $ZrO_2$  που παρασκευάστηκαν

για  $\nu=1\text{Hz}$  και  $d.c.=70\%$ , ενώ τα αυτά που παρασκευάστηκαν σε χαμηλότερες τιμές συχνότητας παλμού (0,01 και 0,1 Hz), φαίνονται πιο μικροκρυσταλλικά.

#### **Γ.4. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΤΩΝ ΣΥΝΑΠΟΤΙΘΕΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{ZrO}_2$**

Ημιοσοτική εκτίμηση του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων οξειδίου του ζirkονίου στη μήτρα νικελίου επετεύχθη με την τεχνική της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDAX) και με την τεχνική της ανάλυσης φθορισμού ακτίνων-X (XRF, ARL Advant XP της εταιρείας Thermo ARL).

Από τις αναλύσεις SEM-EDAX και XRF, αποδείχθηκε ότι υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης σωματιδίων  $\text{ZrO}_2$  και περισσότερο μικροκρυσταλλικές δομές αποκτώνται σε συνθήκες παλμικού ρεύματος. Ειδικότερα, η συναπόθεση νάνο- $\text{ZrO}_2$  αυξάνεται με την αύξηση της συχνότητας παλμού. Ωστόσο, το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων νάνο- $\text{ZrO}_2$  είναι γενικά μικρότερο από αυτό των σωματιδίων μικρο- $\text{ZrO}_2$ , ενδεχομένως λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας του ηλεκτρολυτικού λουτρού σε νάνο- $\text{ZrO}_2$  (10g/L) σε σχέση με το λουτρό που περιέχει μικρο- $\text{ZrO}_2$  (40g/L). Τα υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης επιτυγχάνονται για  $\nu=1\text{Hz}$  και  $d.c.=70\%$  στην περίπτωση των αποθεμάτων Ni/μικρο- $\text{ZrO}_2$  καθώς και για  $\nu=100\text{Hz}$  και  $d.c.=70\%$  στα αποθέματα Ni/νάνο- $\text{ZrO}_2$  και προφανώς δεν μεταβάλλονται από τη θερμική κατεργασία.

#### **Γ.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ**

Η μικροσκληρότητα και η τραχύτητα των σύνθετων αποθεμάτων προσδιορίστηκαν, αντίστοιχα, με τη βοήθεια μικροσκληρόμετρου, προσαρτημένου σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο MeF 2 της εταιρείας Reichert και με ψηφιακό τραχύμετρο τύπου Hommel Tester T1000.

Συνοψίζοντας τις μηχανικές ιδιότητες, η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων εξαρτάται από τη μικροκρυσταλλικότητα και τον επικρατούντα προσανατολισμό καθώς και από το ποσοστό συναπόθεσης και την ομοιομορφία διασποράς των σωματιδίων  $\text{ZrO}_2$  στη μεταλλική μήτρα, αλλά επηρεάζεται και από το πορώδες της επικάλυψης. Κατά συνέπεια, η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων συνδέεται άμεσα με την επικράτηση του [111] προσανατολισμού και αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης  $\text{ZrO}_2$ , κυρίως

όταν αυτή συναποτίθεται υπό τη μορφή διακριτών σωματιδίων, ενώ μειώνεται με την αύξηση του πορώδους, όπως παρατηρείται μετά τη θερμική κατεργασία.

Στις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, όπως αυτές περιγράφονται ανωτέρω, η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> είναι παρεμφερής με αυτή των αποθεμάτων Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>, έχοντας συναποτεθεί το ήμισυ μόνον ποσοστό σωματιδίων νάνο-ZrO<sub>2</sub> και βελτιώνεται με την αύξηση της συχνότητας παλμού για *d.c.*=70%, συνθήκες υπό τις οποίες αυξάνεται το ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων, διατηρείται ο προσανατολισμός [111] και δεν παρατηρείται σχηματισμός συσ-σωματωμάτων, χωρίς, ωστόσο να μεταβάλλεται σημαντικά για τιμές από 0,1-100 Hz.

Η θερμική κατεργασία επέφερε πολύ μικρές μεταβολές στη μικροσκληρότητα των αποθεμάτων, η οποία αυξήθηκε μόνο για τα P.C. Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε συχνότητες παλμού  $\nu=0,1$  και 1Hz και για τα P.C. Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε συχνότητες παλμού  $\nu=0,01$  και 0,1Hz, για σταθερό *d.c.*=70%, ενώ και πάλι τις χαμηλότερες τιμές μικροσκληρότητας παρουσιάζουν τα D.C. αποθέματα (Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>). Ειδικότερα, η σαφής διαφορά στη μικροσκληρότητα της D.C. Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> επικάλυψης από αυτές που παρασκευάστηκαν υπό P.C., γίνεται ακόμη πιο εμφανής μετά την υποβολή των αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> σε θερμική κατεργασία. Αντίθετα, οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν υπό P.C. συνθήκες, ακόμη και μετά τη θερμική κατεργασία, διατηρούν υψηλά επίπεδα μικροσκληρότητας.

Η θερμική κατεργασία τόσο των Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub>, όσο και των Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> αποθεμάτων δεν φαίνεται να επηρεάζει την τραχύτητα των επιφανειών αυτών, η οποία σε όλες τις περιπτώσεις παραμένει χαμηλή. Δηλαδή, όλες οι σύνθετες επικαλύψεις που παρήχθησαν και υπέστησαν θερμική κατεργασία είναι ιδιαίτερα λείες. Συγκρίνοντας τις δύο παραπάνω κατηγορίες, διαπιστώνεται ότι οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> είναι πιο λείες από τις Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και η τραχύτητά τους κυμαίνεται από 0,10 έως και 0,25 $\mu\text{m}$ .

## Γ.6. ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Στις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η συναπόθεση σωματιδίων μίκρο-ZrO<sub>2</sub> και νάνο-ZrO<sub>2</sub> είναι επιτυχής, τόσο σε συνθήκες D.C. όσο και P.C. Τα σωματίδια ενσωματώνονται στη μήτρα νικελίου επεμβαίνοντας στην κρυσταλλική του ανάπτυξη και επιβάλλοντας τον υψηλά παρεμποδιζόμενο προσανατολισμό [111], για καθορισμένες τιμές των P.C. παραμέτρων.

Η μορφολογία των P.C. αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> παρουσιάζεται βελτιωμένη και η μικροσκληρότητά τους είναι 1,2 έως 1,5 φορές μεγαλύτερη, σε σύγκριση με το D.C. απόθεμα, ενώ η τραχύτητά τους είναι εξαιρετικά χαμηλή (0,18 έως και 0,25 μm).

Εν γένει, τα P.C. αποθέματα Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>, στις συγκεκριμένες συνθήκες θέρμανσης, φαίνονται περισσότερο ανεπηρέαστα από τα αντίστοιχα Ni/μίκρο-ZrO<sub>2</sub> αποθέματα. Το γεγονός αυτό αφενός αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος σωματιδίων (μικροκρυσταλλικό απόθεμα, καλύτερη διασπορά στα όρια των κόκκων) και αφετέρου στην εφαρμογή παλμικού ρεύματος η οποία φαίνεται να οδηγεί στην παραγωγή περισσότερο σταθερών δομών. Βέβαια, προκειμένου να είναι απόλυτα ασφαλές ένα τέτοιο συμπέρασμα, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση, καθώς οι επικαλύψεις Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> έχουν παρασκευαστεί σε συγκεκριμένες συνθήκες P.C. και έχει μελετηθεί η συμπεριφορά τους σε μία μόνο τιμή θερμοκρασίας.

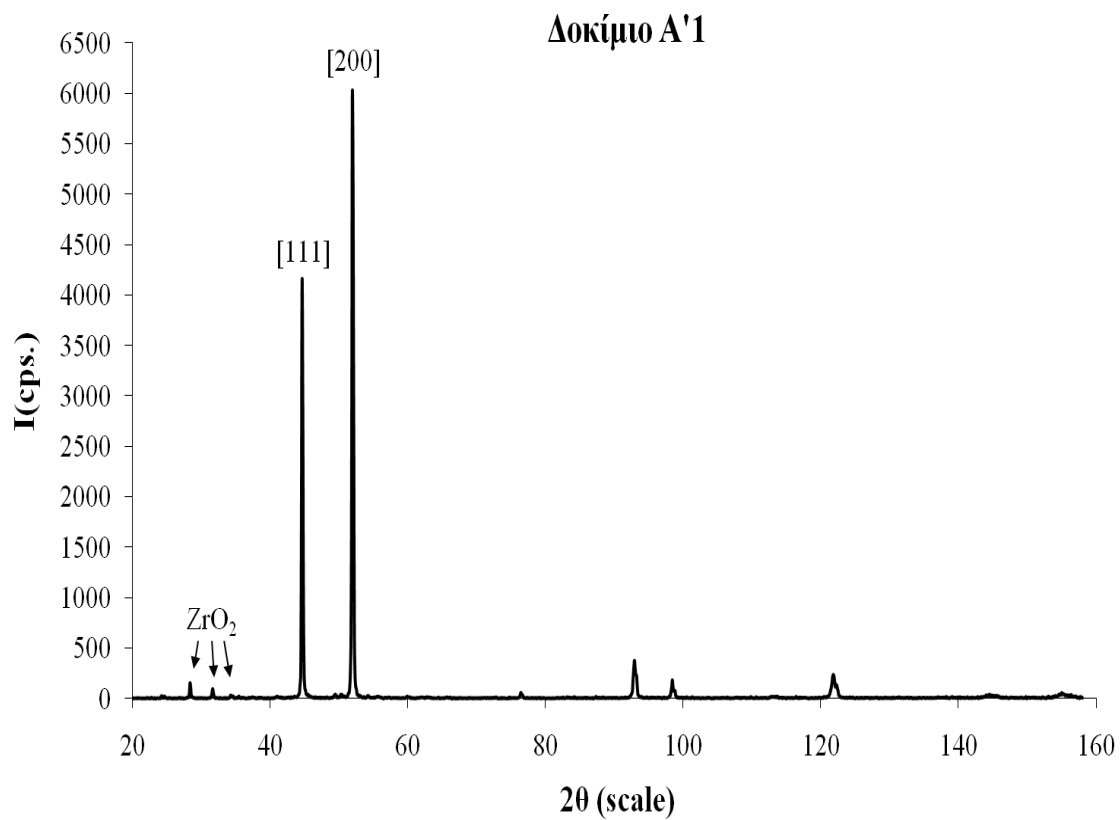
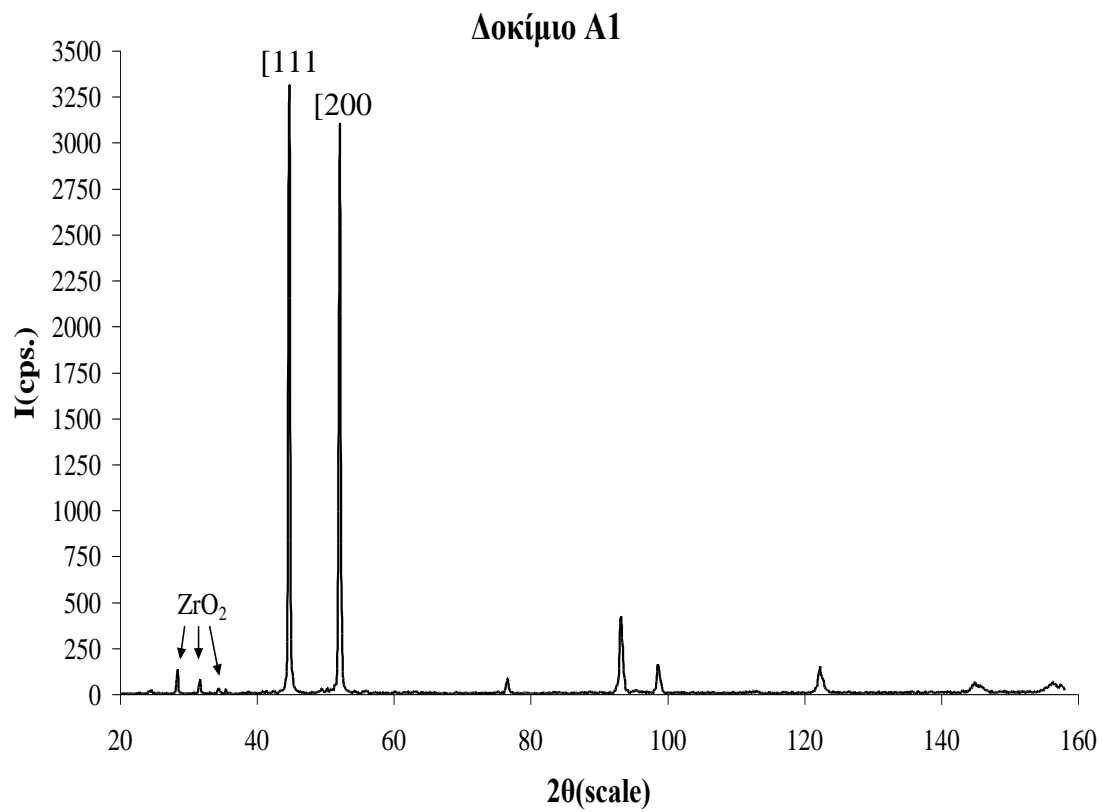
## Γ.7. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Με δεδομένο ότι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση επηρεάζεται από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η παρασκευή των Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub> επικαλύψεων πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω. Ενδεχομένως:

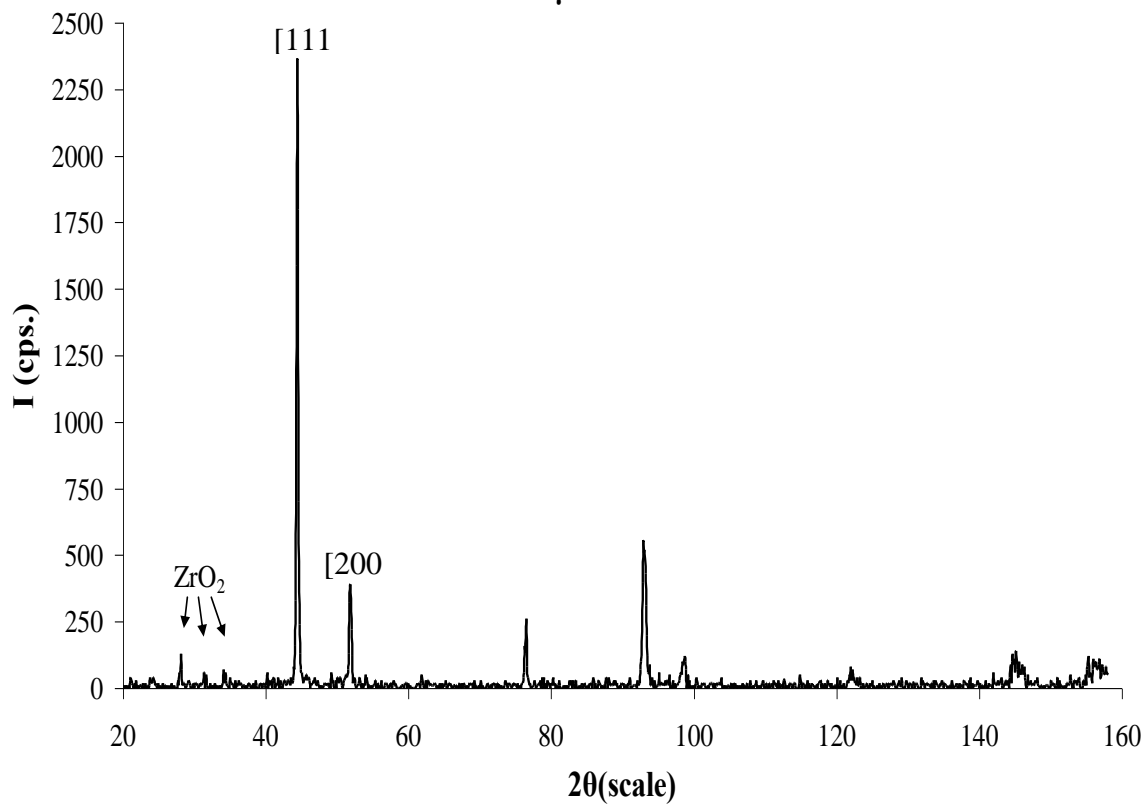
- Να εφαρμοστούν και άλλες συνθήκες P.C., όπως και άλλες τιμές λόγου *d.c.* και συχνότητας παλμού.
- Να διερευνηθεί η αναγκαιότητα χρήσης οργανικών προσθέτων (διασπορέων) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.
- Να μεταβληθεί η συγκέντρωση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>, προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδρασή της στο ποσοστό συναπόθεσης των αδρανών σωματιδίων στο απόθεμα και κατά συνέπεια στις ιδιότητές του.
- Να μελετηθεί η συναπόθεση νανο-σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>, υπό συνεχές ρεύμα, σε διαφορετικές τιμές pH ηλεκτρολυτικού λουτρού ή πυκνότητας ρεύματος απόθεσης.
- Να πραγματοποιηθεί θερμική κατεργασία των σύνθετων επικαλύψεων σε σειρά διαφορετικών θερμοκρασιών.
- Να μελετηθεί η αντοχή των σύνθετων επικαλύψεων σε συνθήκες διάβρωσης, μετά την υποβολή τους σε θερμική κατεργασία.



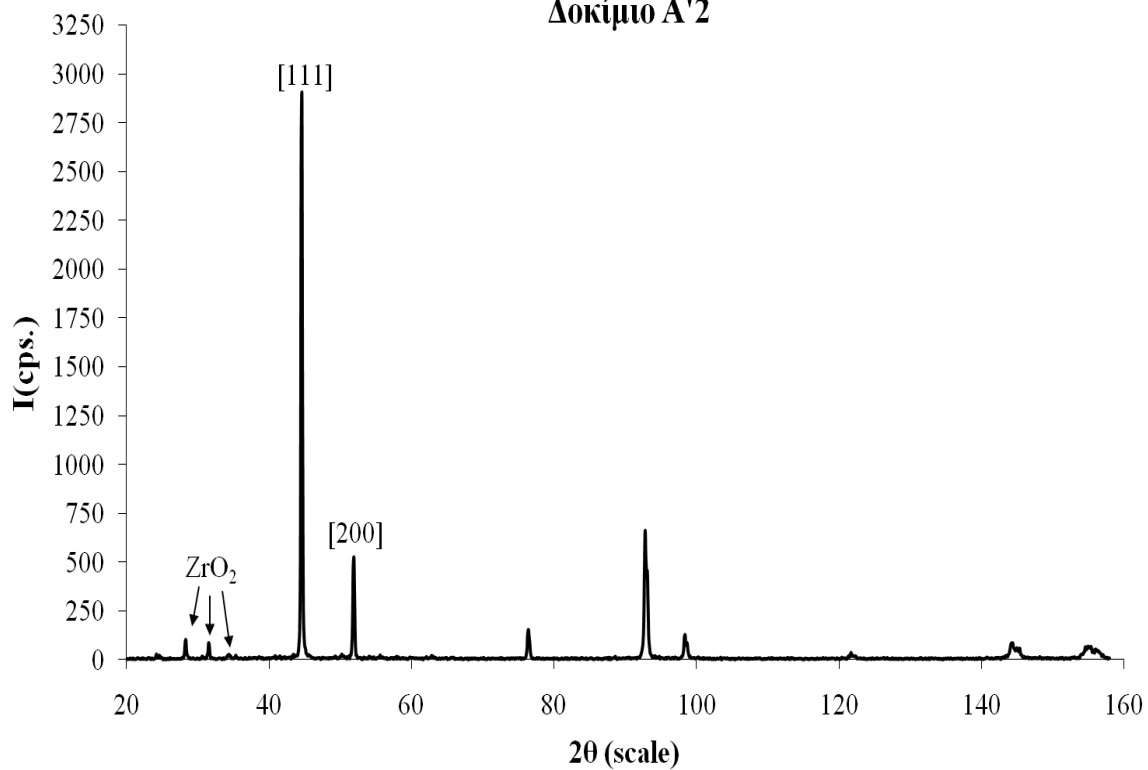




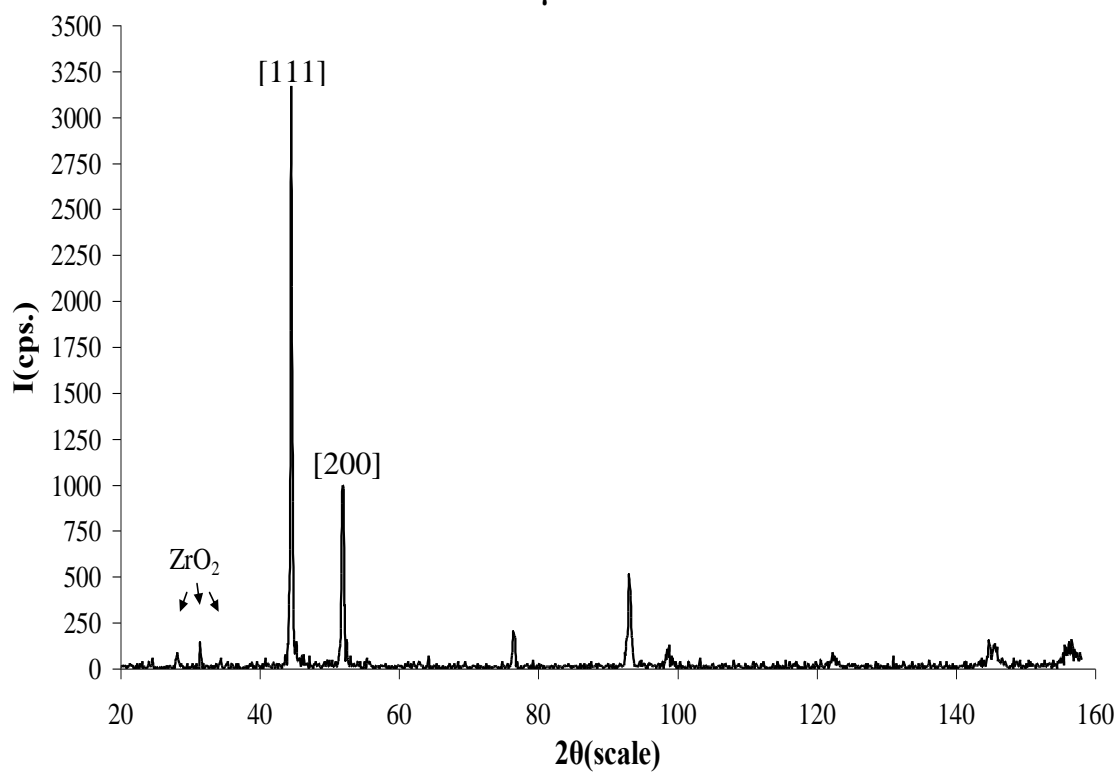
### Δοκίμιο Α2



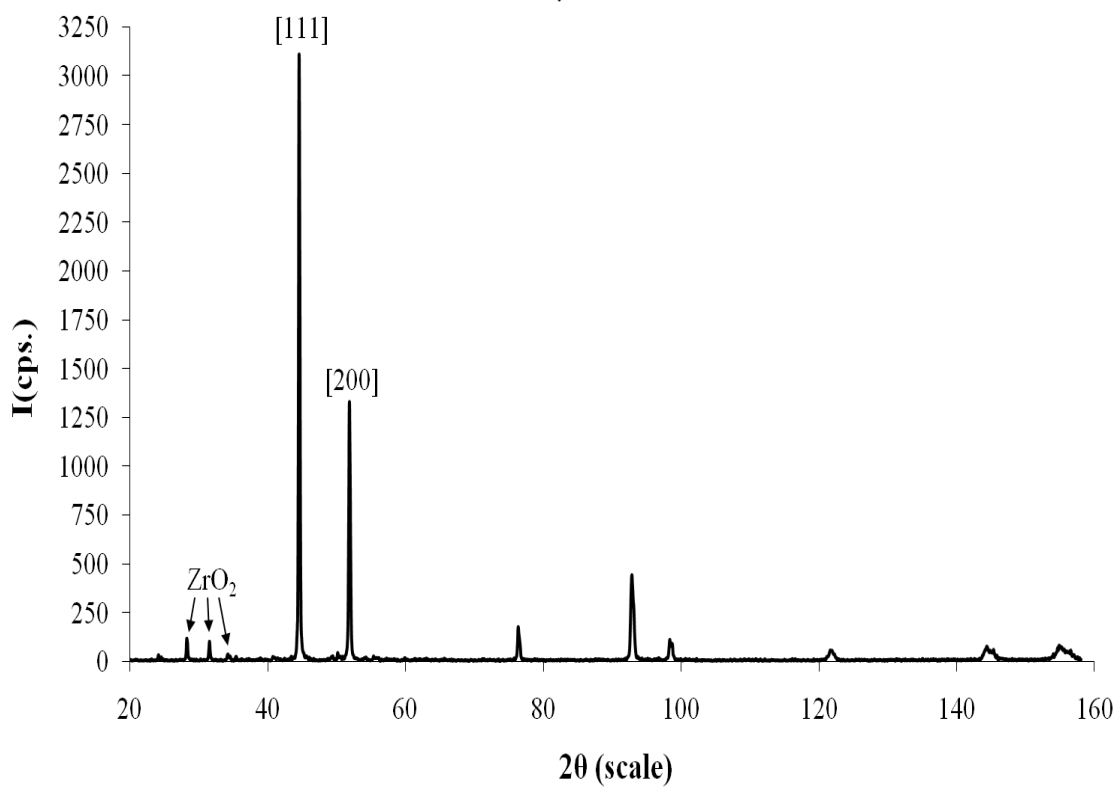
### Δοκίμιο Α'2



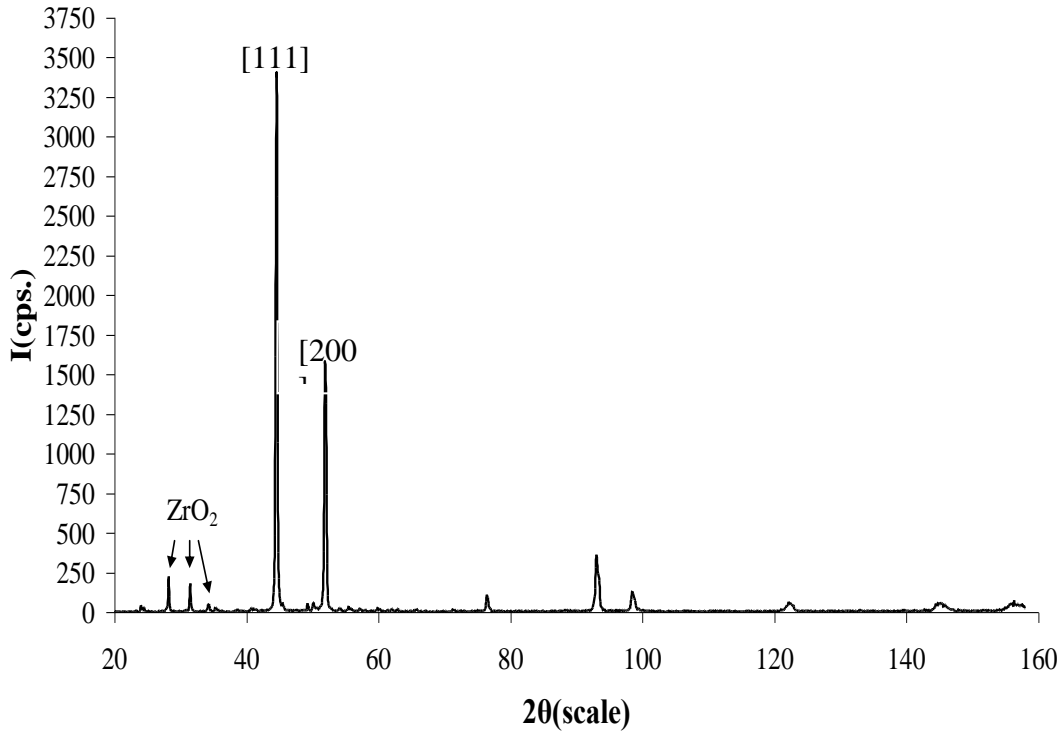
### Δοκίμιο Α3



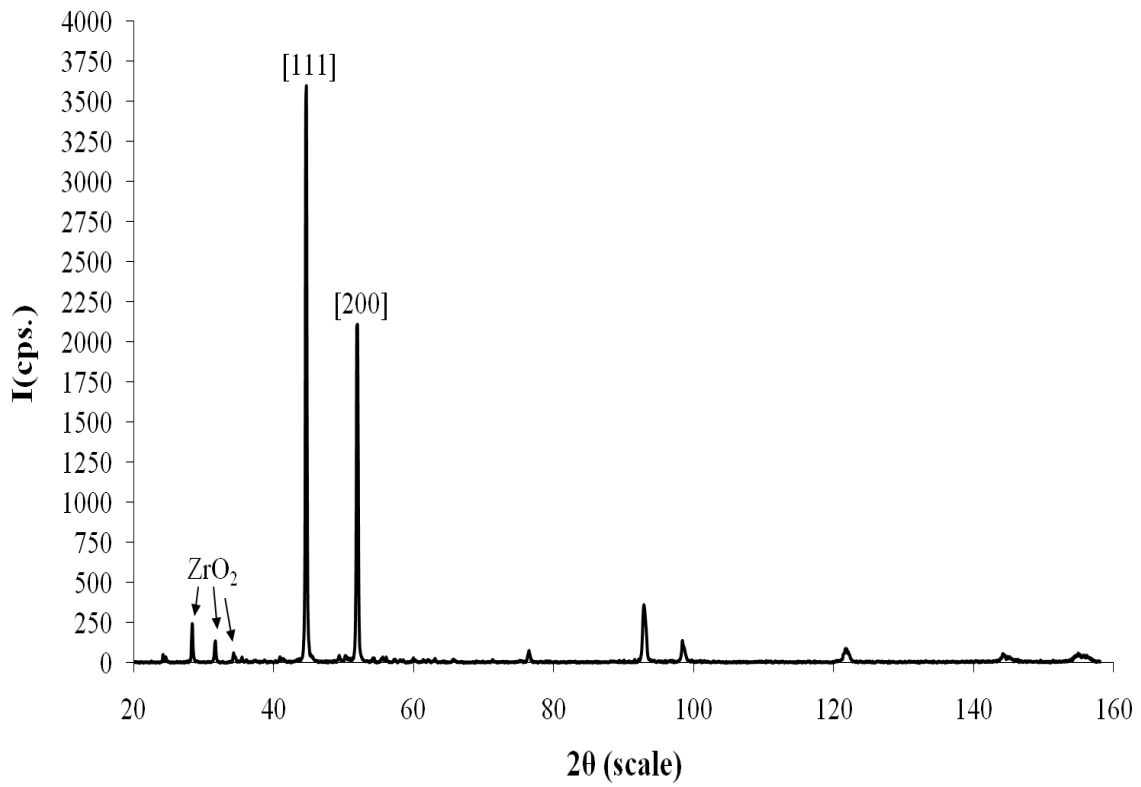
### Δοκίμιο Α'3



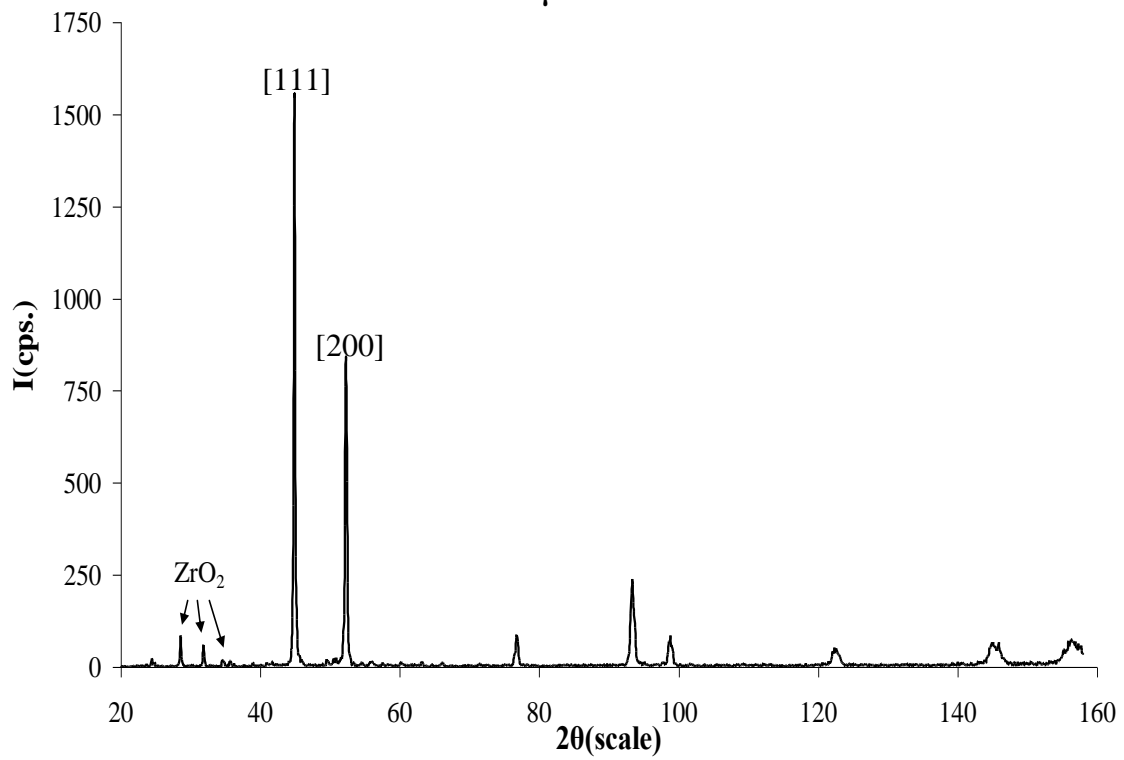
### Δοκίμιο A4



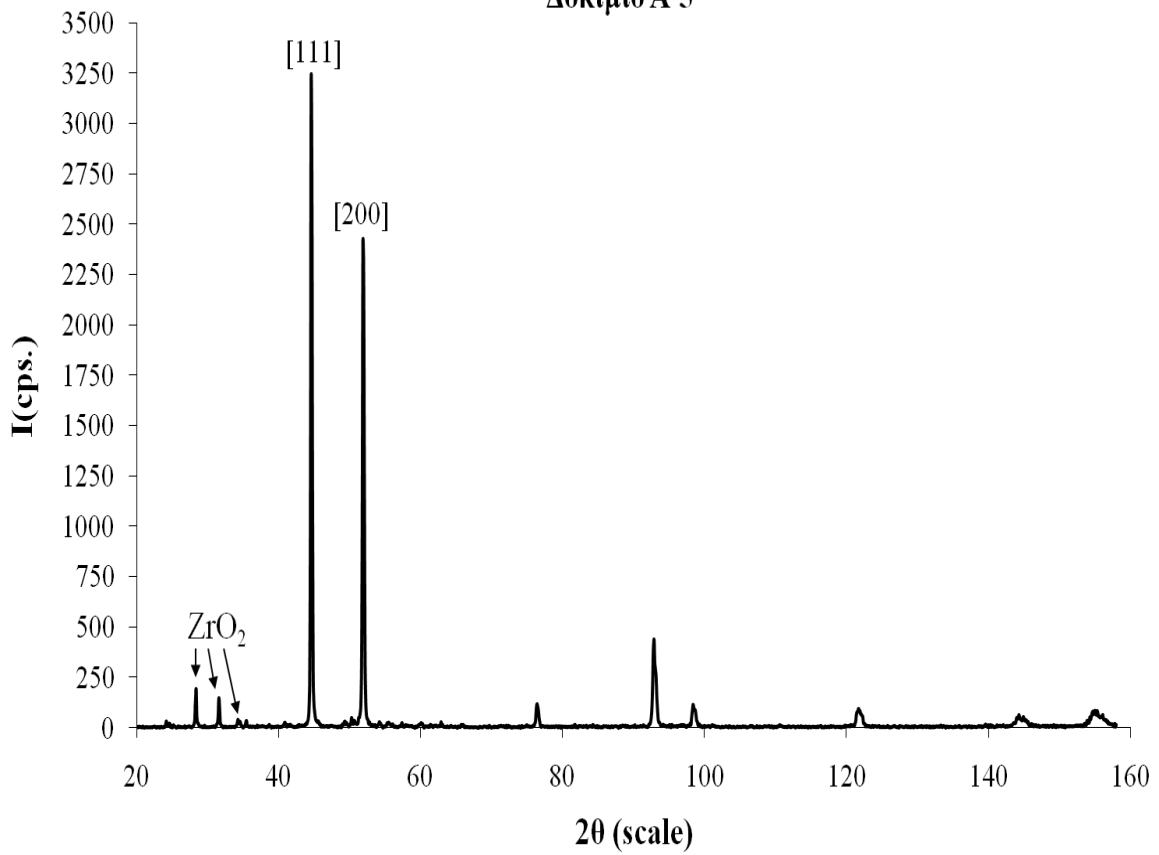
### Δοκίμιο A'4



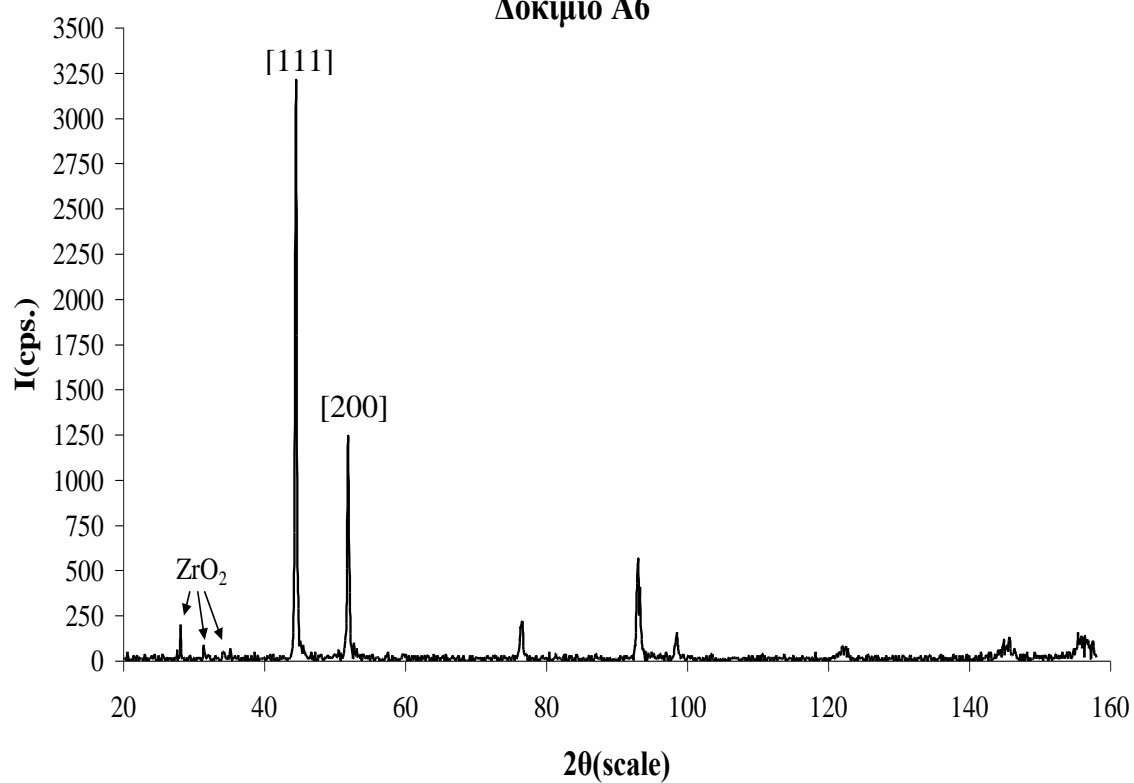
### Δοκίμιο A5



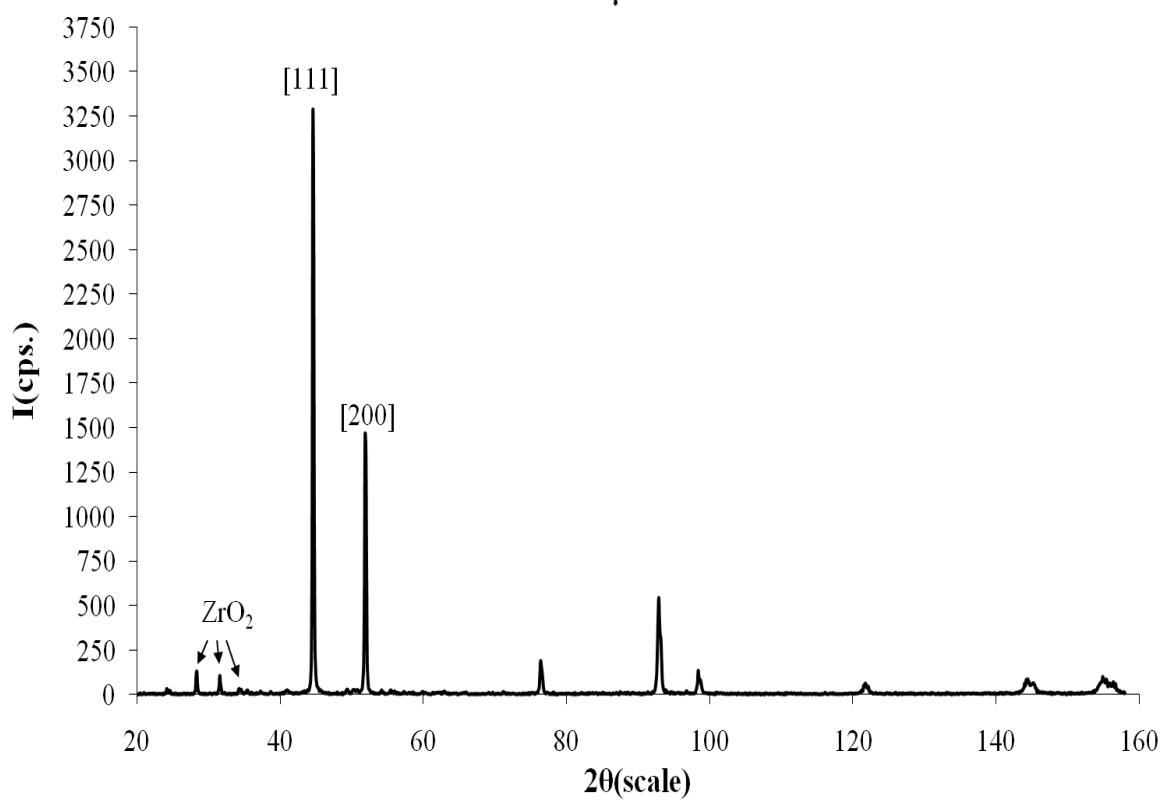
### Δοκίμιο A'5

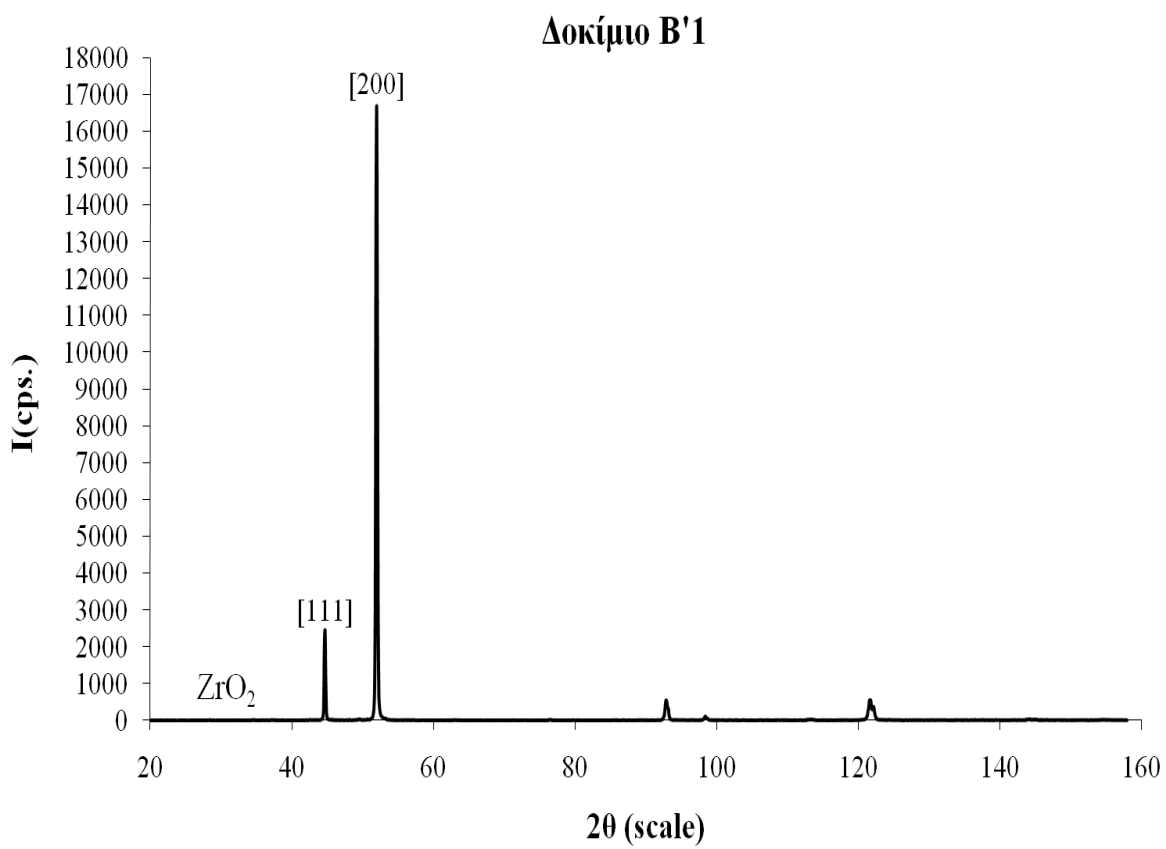
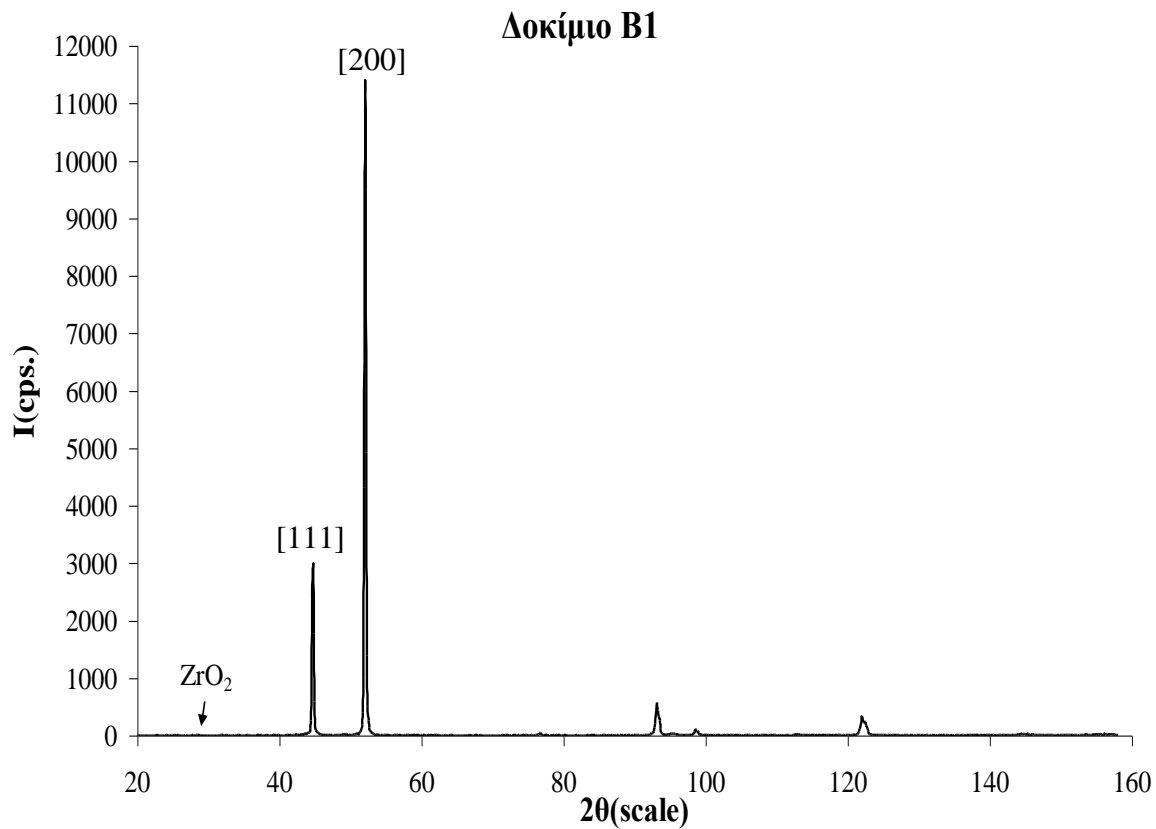


### Δοκίμο Α6

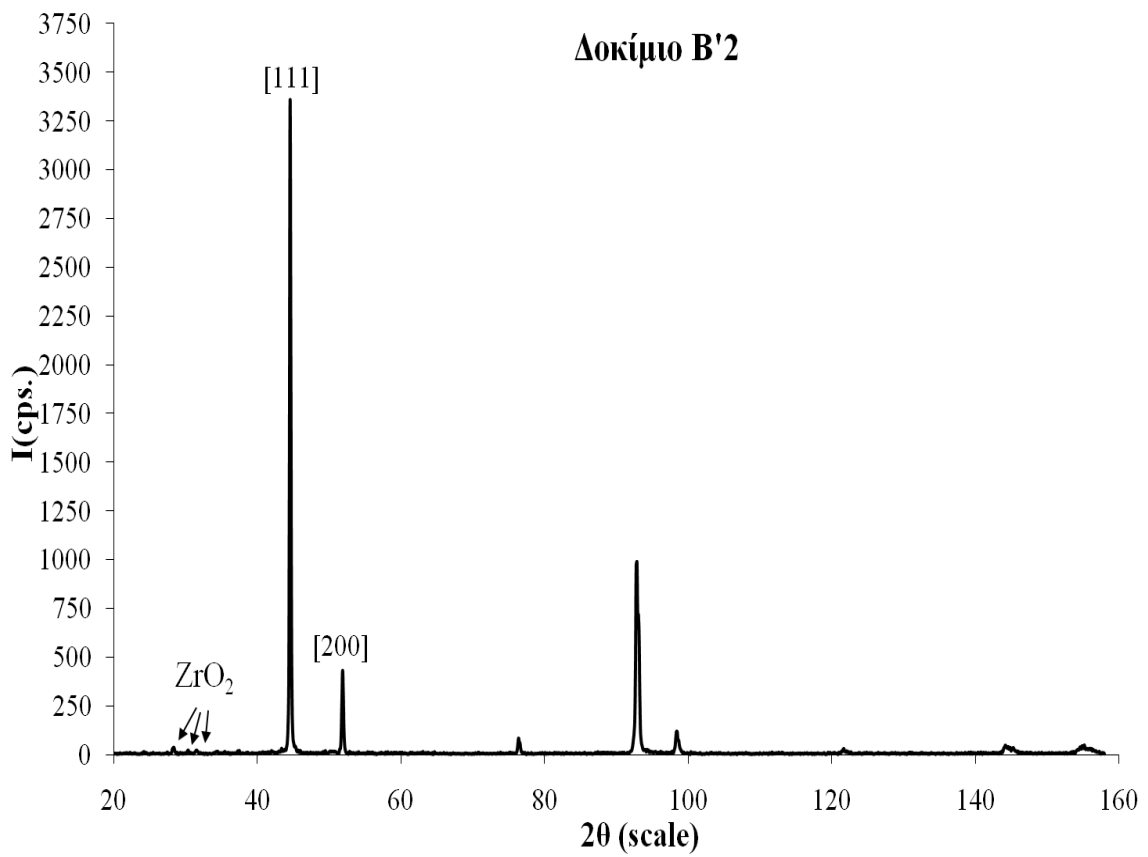
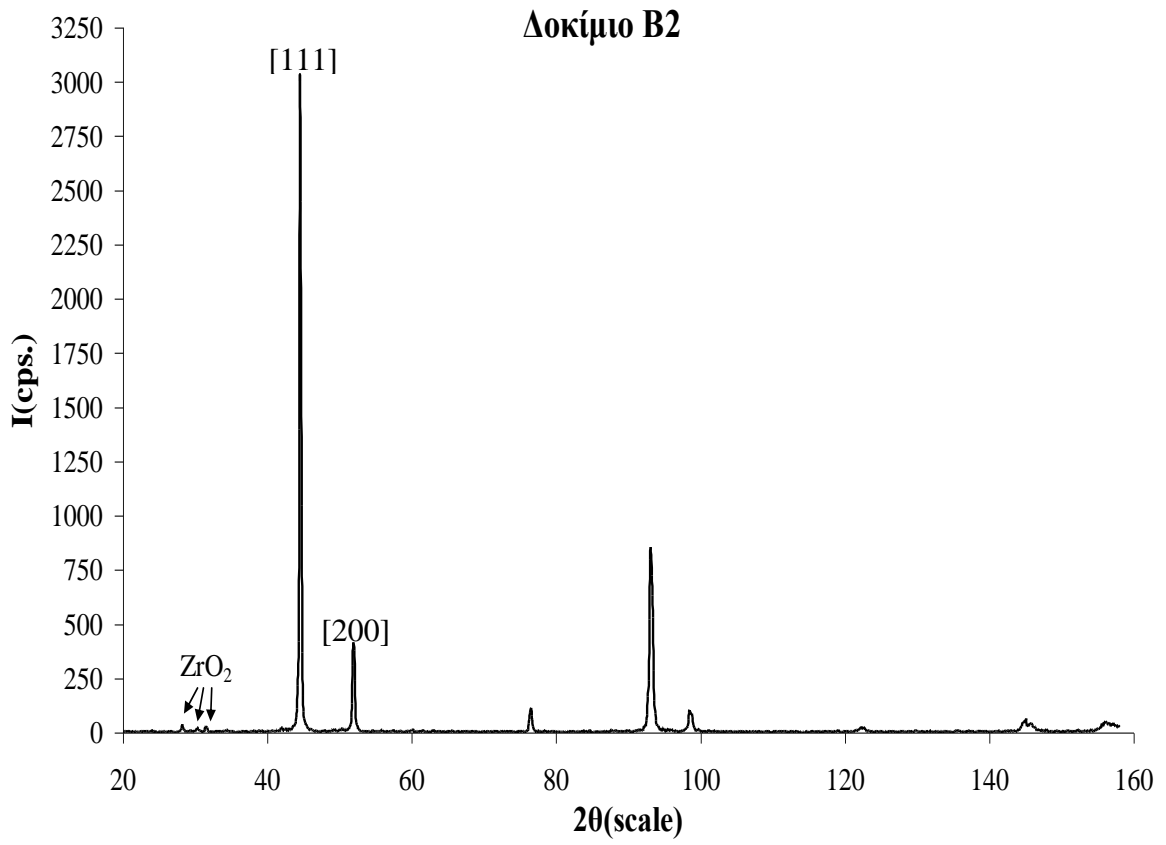


### Δοκίμο Α'6

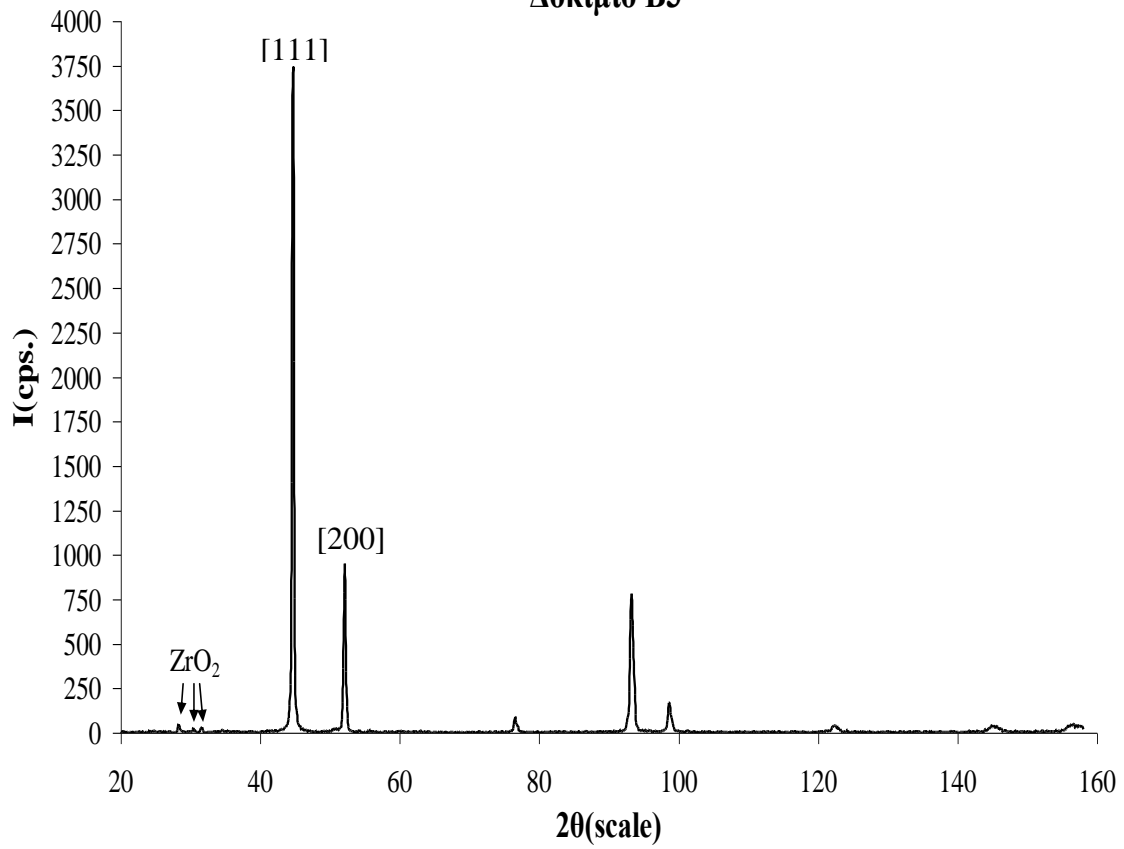




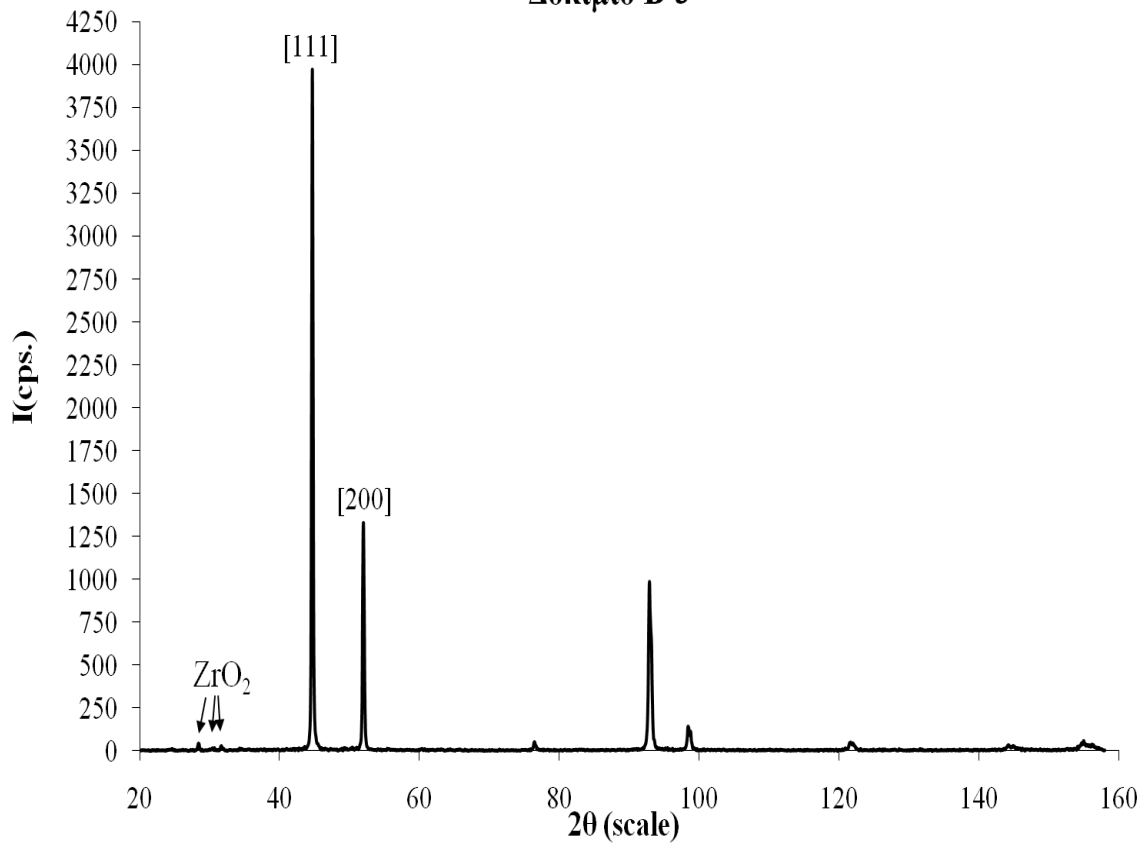




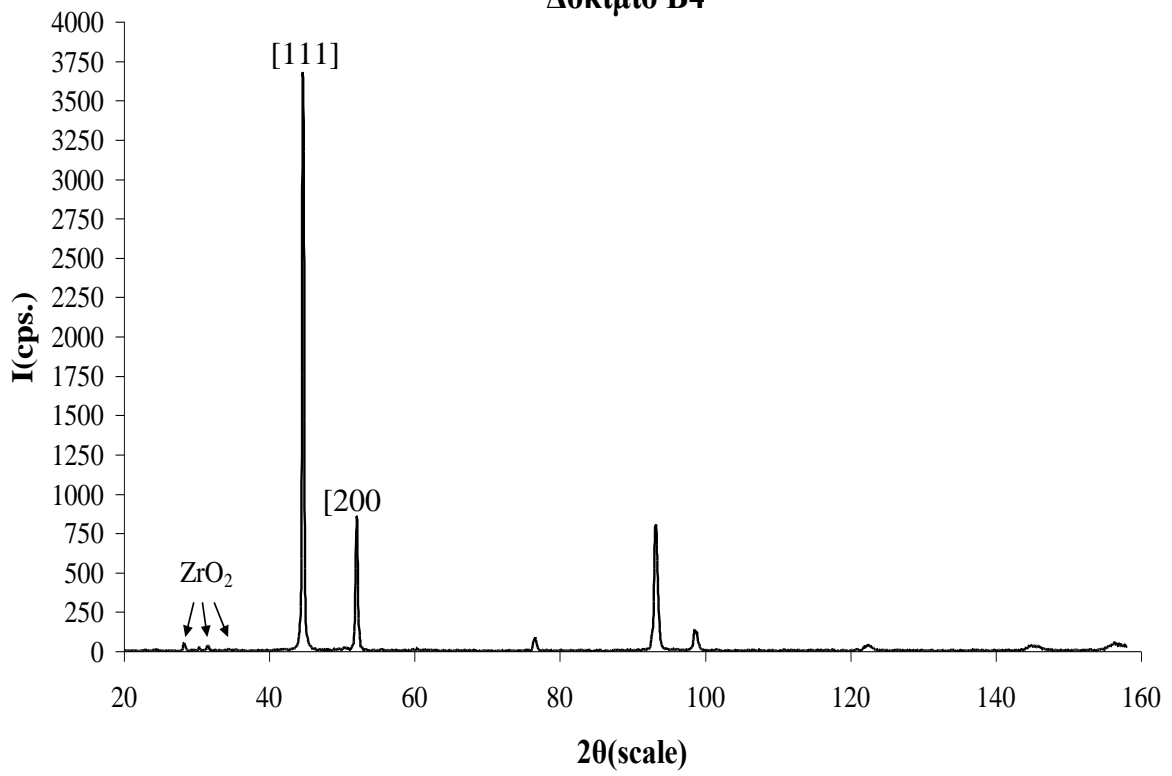
### Δοκίμιο Β3



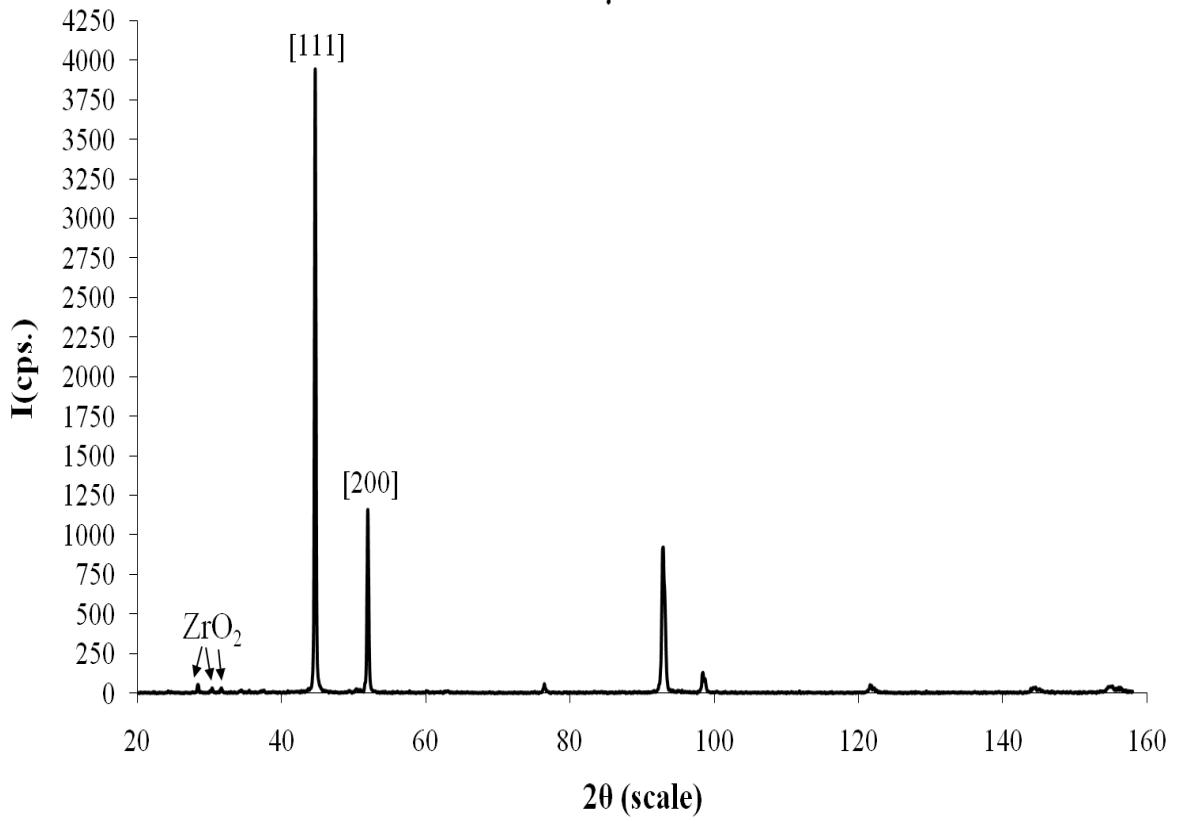
### Δοκίμιο Β'3

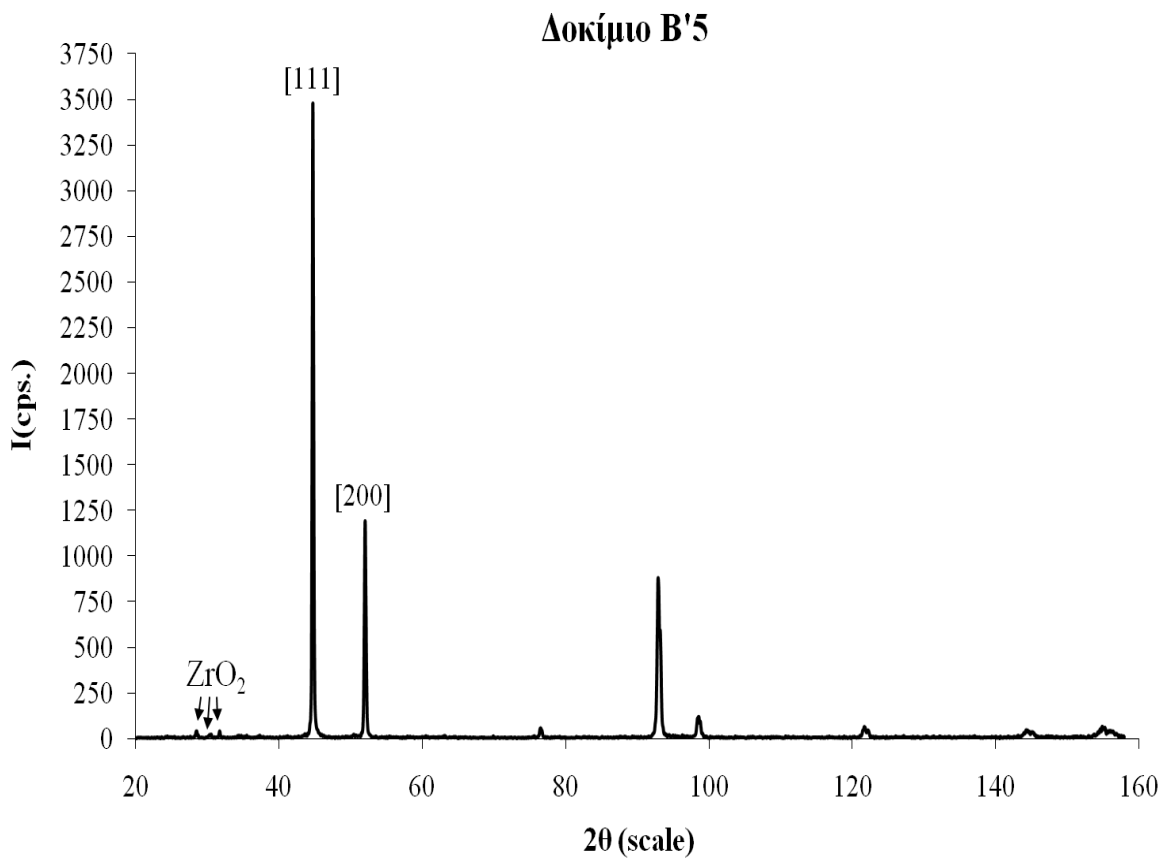
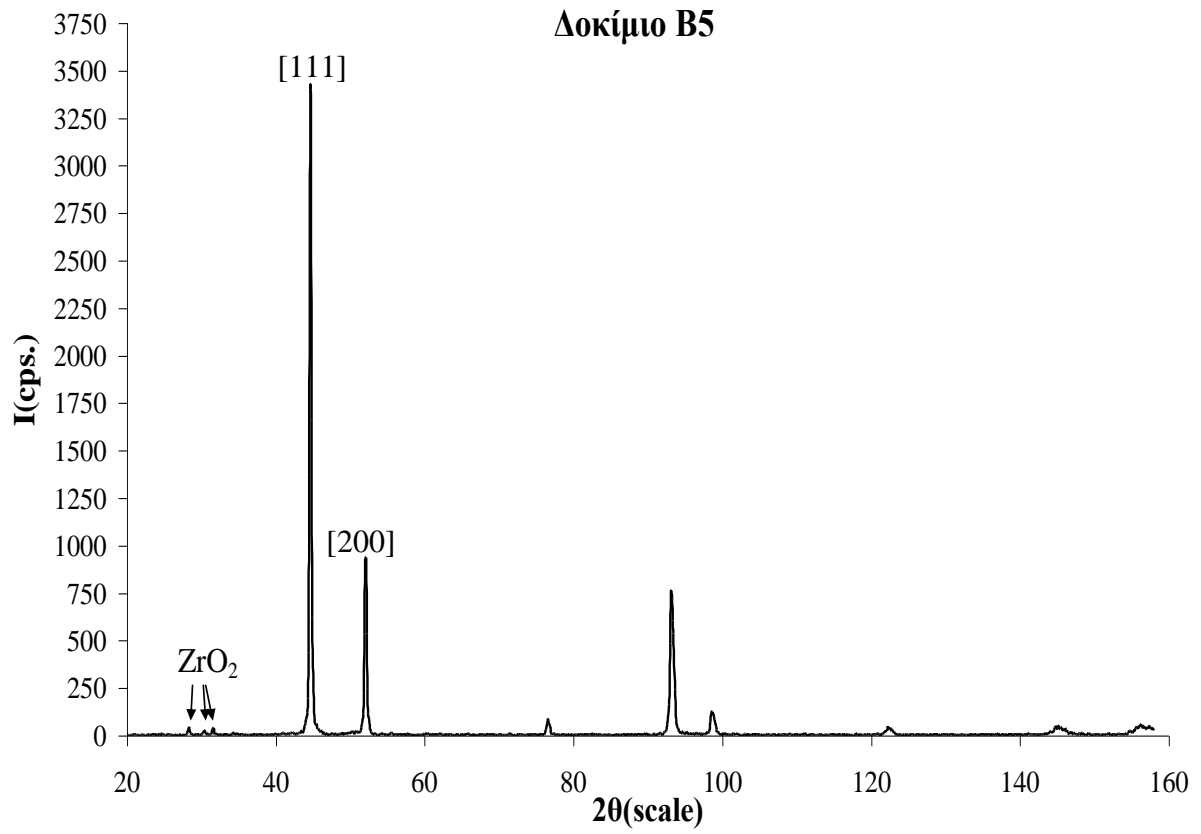


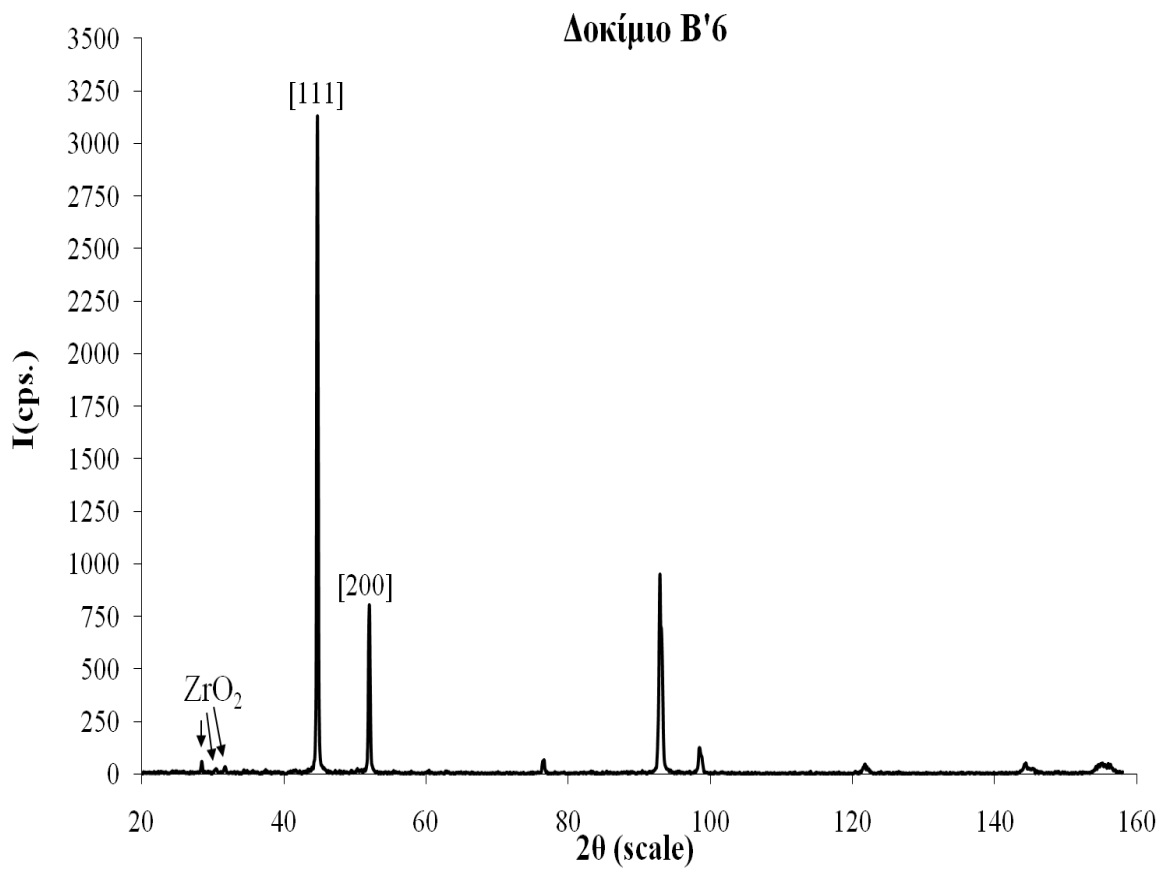
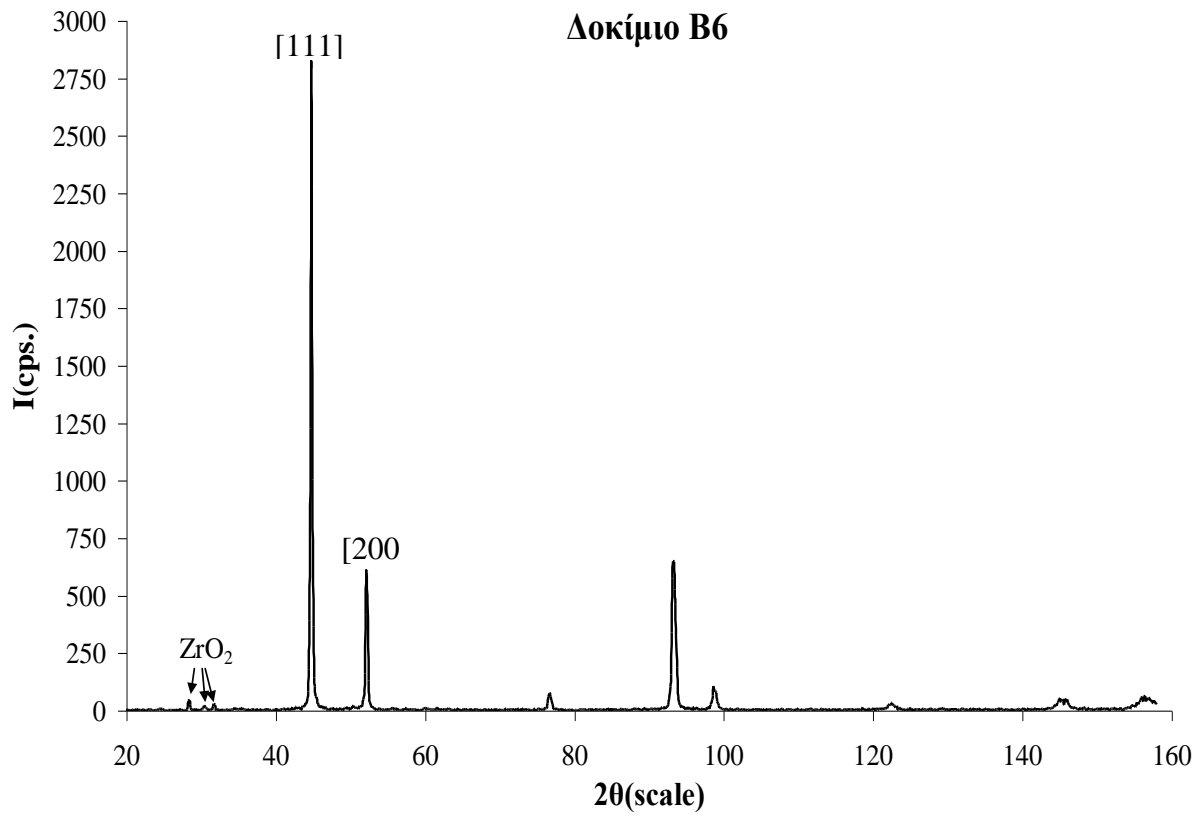
### Δοκίμιο Β4



### Δοκίμιο Β'4







# **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Χρυσουλάκης Γ.Δ. και Παντελής Δ.Ι., «*Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα (2003).
- [2] Callister, W.D. Jr., «*Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*», 5η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα (2004).
- [3] Χαϊδεμενόπουλος Γ.Ν., «*Φυσική Μεταλλουργία*», Εκδόσεις Τζιόλα (2007).
- [4] [http://el.wikipedia.org/wiki/Lattice\\_systems.svg](http://el.wikipedia.org/wiki/Lattice_systems.svg)
- [5] [http://el.wikipedia.org/wiki/Miller\\_indices\\_Cubes.svg](http://el.wikipedia.org/wiki/Miller_indices_Cubes.svg)
- [6] [http://el.wikipedia.org/wiki/Close\\_packing.svg](http://el.wikipedia.org/wiki/Close_packing.svg)
- [7] [http://el.wikipedia.org/wiki/Cristal\\_densite\\_surface.svg](http://el.wikipedia.org/wiki/Cristal_densite_surface.svg)
- [8] Λεκάτου Α., «*Μετασχηματισμοί Φάσεων στα Κράματα*», Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2005).
- [9] Χατζημπαλάση Θ.Α., Μεταπτυχιακή Εργασία, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη (2007).
- [10] [http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/B1\\_Keramika\\_1.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/B1_Keramika_1.pdf)
- [11] Möller, A., Hahn, H., *NanoStructured Materials*, **12** (1999), 259.
- [12] <http://www.larco.gr/el.nickel.php>
- [13] [http://www.jewelpedia.com/technics\\_details.php?catid=8&id=534](http://www.jewelpedia.com/technics_details.php?catid=8&id=534)
- [14] [http://www.chem.uoa.gr/quali/quali\\_C03\\_Ni.htm](http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Ni.htm)
- [15] <http://el.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- [16] Λεκάτου Α., «*Βιομηχανικά Κράματα*», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2005.
- [17] <http://www.amichemcorp.com>.
- [18] Δεληγκιόζη, Ι., Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, (2009).
- [19] [http://oldportal.demokritos.gr/parousiaseis/VEKINIS\\_150705.pdf](http://oldportal.demokritos.gr/parousiaseis/VEKINIS_150705.pdf)
- [20] <http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/baddeleyite.pdf>
- [21] <http://www.mindat.org/min-480.html>
- [22] <http://www.minweb.co.uk/oxides/baddeleyite.html>
- [23] <http://www.uwfr.edu/~wc01/baddeleyite.htm>
- [24] <http://en.wikipedia.org/wiki/Baddeleyite>
- [25] <http://www.webmineral.com/data/Baddeleyite.shtml>
- [26] Drabińska, A., Grodecki, K., Strupiński, W., Bożek, R., Korona, K.P., Wyszkołek, A., Stępniewski, R., Baranowski, J. M., *Physical Review B* **81** (2010), doi:10.1103/PhysRevB.81.245410.
- [27] Djerad, S., Geiger, B., Schott, F.J.P. and Kureti, S., *Catalysis Communications*, **10** (7) (2009) 1103-1106.

- [28] Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Du, S.W. and Wong, B.K., *Materials Science and Engineering B* **130** (2006) 114–119
- [29] Hemanth, J., *Materials Science and Engineering A* **507 (1-2)** (2009) 110-113.
- [30] Yin, B., Liu, G., Zhou, H., Chen, J., Yan, F., *Applied Surface Science* **256** (2010), 4176–4184.
- [31] [http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1\\_Sintheta\\_ilika.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf)
- [32] Comprehensive Composite Materials, **Vol.3: “Metal Matrix Composites”**, Volume editor: Clyne, T.W., Series editors: Kelly, A. and Zweben, C., Pergamon, Oxford UK, (2000).
- [33] Hull, D., Clyne, T.W., “*An Introduction to Composite Materials*”, Cambridge University Press (1981).
- [34] Taya, M., Arsenault, R.J., “*Metal Matrix Composites-Thermoanalytical Behavior*”, Pergamon Press, (1989), p.1-8,17, 101-109, 113-173, 160-161, 177-207.
- [35] Λεκάτου Α., «*Εισαγωγή στη Διάβρωση και Προστασία των Μετάλλων*» Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, (2005).
- [36] Greef, R., Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D., Robinson, J., “*Instrumental Methods in Electrochemistry*”. New York: John Wiley & Sons, (1985).
- [37] [http://web.nmsu.edu/~snsm/classes/chem435/Lab14/double\\_layer.html](http://web.nmsu.edu/~snsm/classes/chem435/Lab14/double_layer.html)
- [38] Ibl, N., Surf. Techn., **10** (1980), 81 – 104.
- [39] <http://www.bath.ac.uk>
- [40] Σπυρέλλης Ν., Χαραλάμπους Α. Ι., Κόλλια Κ., Μάλλιου Ε., «*Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα (1997).
- [41] <http://www.metrohm-autolab.com>
- [42] Bard, A. J., Faulkner, L. R., “*Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*”, John Wiley & Sons, p.15-23 (2001).
- [43] Μαγκανάρης, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα (2000).
- [44] Γύφτου Π., Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1997).
- [45] Κόλλια Κ., Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1990)
- [46] Cheh, H.Y., *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 551 & 1132.
- [47] Ozerov, A.M., Litvishko, N.P., Chervetov, I.N. & Zhak, Y. a. E., *J. Appl. Chem.*, USSR, **40** (1967) 1101.
- [48] Yoshimura, S., Chida, S., Sato, E., Kubota, N., *Metal Finishing* **84** (1986), 39
- [49] Barlett, P.K.N., Industrial Training Report AKZO, Arnhem, (1980), p. 10.



- [50] Kleinekarthofer, W., Raud, Ch., J., *Surf. Techn.*, **7** (1978) 23.
- [51] Puippe, J.C. & Leaman, F. (eds), “*Theory and Practice of Pulse Plating*”, A.E.S.F., Orlando (1986), p. 21-23, 41-63.
- [52] Tang, P.E., Watanabe, W., Andersen, J. E. T., Bench-Nielsen, G., *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995), 347.
- [53] Bard, A.J. (ed), “*Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements*”, Marcel Dekker, NY, (1982), Chapter III-3.
- [54] Amblard, J., Froment, M., Maurin, G., Spyrellis, N., *Fall Meeting of the Electrochem. Soc.*, San Diego, California, (1986), Ext. Abstr. No 469.
- [55] Κόλλια Κ., Σπυρέλλης Ν., Amblard, J., Σακελλαρίδης Π.Ο., Πρακτικά 12ου Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας, Θεσσαλονίκη, **B** (1988), 758.
- [56] Kollia, C., Spyrellis, N, Amblard, J., Froment, M., Maurin, G., *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990), 1025.
- [57] Armyanov, S., Sotirova-Charakova, G., *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992), 3454.
- [58] Watson, S.A., “*Compedium of Nickel Electroplating and Electroforming Nickel Development Institute*”, Technical Reports 100047-10055 (1989).
- [59] Gabrielli, C., Keddani, M., Takenouti, H., *J. Chim. Phys.*, **69** (1972), 737.
- [60] Αργυρίου Α., Σπυρέλλης Ν., Σακελλαρίδης Π.Ο., Πρακτικά 12ου Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας, Θεσσαλονίκη, **B** (1988), 764.
- [61] Garcia, I., Fransaer, J., Celis., J. P., *Surf. Coat. Techn.*, **148** (2001) 171.
- [62] Cherkaoui, M., Chassaing, E., Quang, K. Vu, *Plat. Surf. Fin.*, **10** (1987) 50.
- [63] Kollia, C., Patta, C., Vassiliou, P., Kasselouri, V., *Revista de Metalurgia spv.* **227** (2005).
- [64] Celis, J.P., Ross, J.R., *Electrochem. Soc.*, **124 (10)** (1977) 1508.
- [65] Wang, W., Hou F.Y., Guo H.T., *Scripta Materialia* **53** (2005) 613.
- [66] Benea, L., Wenger, F., Ponthiaux, P., Celis, J.P., The Annals of “*Dunarea de Jos*” University of Galați Fascicle ix Metallurgy and Materials Science, ISSN. 1453 – 083X. N° 1 – 2006.
- [67] Fink, C.G., Prince, J. D., *Trans. Electrochem. Soc.*, **54** (1982) 10.
- [68] Williams, R.V., *Electroplat. Met. Finish.* **19 (3)** (1966) 92.
- [69] Spenceley, G. D., BISRA Report MW/INT &10 (1962) 10.
- [70] Ohring, M., *Engineering Materials Science*, Academic Press, USA, (1995), p. 471-472, 484-486.
- [71] Musiani, M., *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3397.

- [72] Dervos, C.T., Kollia, C., Psarrou, S., Vassiliou, P., Spyrellis, N., *Trans IMF* **76(4)** (1998) 127.
- [73] Low, C.T.J., Wills, R.G.A., Walsh, F.C., *Surface & Coatings Technology*, **201** (2006) 371.
- [74] Lekka, M., Zanella, C., Klorikowska, A., Bonora, P.L., *Electrochimica Acta* (2010) doi:10.1016/j.electacta.2010.02.081.
- [75] Celis, J.P., Ross, J.R., *Reviews on Coatings and Corrosion* **1-4** (1982) 1.
- [76] Ross, J.R., Celis, J.P., Fransaer, J., Buelens, C., *JOM* **42(11)** (1990) 60.
- [77] Angerer, P., Pessenda-Garcia, P., Neubauer, E., Nauer, G. E., *Z. Kristallogr. Suppl.* **26** (2007) 235.
- [78] Hovestadt, A., Jansen, L.J.J., *J. Appl. Electrochemistry*, **25** (1995) 519-527.
- [79] Broszeit, E., Heimke, G., Wiegand, H., *Metall*, **25** (1971), 470.
- [80] Ghose, M., Viswanathan, M., Ramachandran, E.G., *Metal Finishing*, **78(4)** (1980) 44.
- [81] Tomaszewski T.W., Claus R.J., Brown H., *Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, **50** (1963) 169.
- [82] Greco, V.P., Baldauf, W., *Plating* **55** (1968) 250.
- [83] Berkh, O., Bodnevas, A., Zahavi, J., *Plat. Surf. Finish.*, **82(11)** (1995) 62.
- [84] Guglielmi, N., *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 1009.
- [85] Mathis, F., Pierrag, B., Lavelle, B., Criqui, B., *Proc. 24<sup>th</sup> ISATA-Int. Sympos. Automotive Tech and Atomation*, 230-24 May, (1991), Florence.
- [86] Kim, S.K., Yoo, H.J., *Surf. Coat. Tech.*, **108-109** (1998) 564.
- [87] Fawzy, M.H., Ashour, M., El-Halim, A.M. Abd., *Trans. Inst. Met. Finish.*, **74(2)** (1996) 72.
- [88] Σ. Ψαρρού, Π. Γύφτου, Κ. Κόλλια και Ν. Σπυρέλλης, Πρακτικά 2ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Θεσ/νίκη (27-29 Μαΐου 1999) 273-276.
- [89] Σ. Ψαρρού, Κ. Κόλλια και Ν. Σπυρέλλης, Πρακτικά 2ου Πανελληνίου Συνεδρίου Κεραμικών, Αθήνα (2-3/12/1999) 205-214.
- [90] Celis, J.P., Ross, J.R., Van Vooren, W., Vanhumbecck, J., *Oberflache Surface*, **6** (1987)16.
- [91] Δεληγκιόζη Ι., Κόλλια Κ., Πρακτικά 7ου Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Πάτρα (3-5 Ιουνίου, 2009) σε CD.
- [92] Deligkiozi, I., Dardavila, M.M., Kollia, C., *Defect and Diffusion Forum* **297-301** (2010) 930.

- [93] Kentepozidou, A., Kiparissides, C., Kotzia, F., Kollia, C. and Spyrellis, N., J. *Materials Science*, **31** (1996) 1175-1181.
- [94] Dervos, C.T., Kollia, C., Psarrou, S. and Vassiliou, P., *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, **22** No 3 (September 1999) 460-466.
- [95] Στρουμπούλη Μ., Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π. Αθήνα, (2006).
- [96] Gyftou, P., Psarrou, S., Paulatou, E., Kollia, C. and Spyrellis, N., Proceedings of 51<sup>st</sup> Annual ISE Meeting 2000, Warsaw, Poland (3-8 Σεπτεμβρίου 2000).
- [97] Garcia, I., Conde, A., Langelaan, G., Fransaeer, J., Celis, J. P., *Corrosion Science* **45** (2003) 1173.
- [98] Podlaha, E.J., Landolt, D., *Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 413.
- [99] Μπούτσικου Α., Λαθύρη Ο., Κόλλια Κ. και Κασελούρη Β., Πρακτικά 3<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου Κεραμικών, Αθήνα (12-13/12/ 2002) σελ. 157-166.
- [100] Angerer, P., Simunkova, H., Schafner, E., Kerber, M.B., Wosik, J., Nauer G.E., *Surface & Coatings Technology* **203** (2009) 1438–1443.
- [101] Dardavila, M. M., Kollia, C., Proc. of 6<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Solids and Liquids-DSL 2010, Paris, France (5-7 July 2010).
- [102] Hou, F.Y., Wang, W., Guo, H.T., *Applied Surface Science* **252** (2006) 3812.
- [103] Μουσλή Ο., Δαρδαβίλα Μ.Μ., Κόλλια Κ., Πρακτικά 8ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Θεσ/νίκη (26-28 Μαΐου 2011) σε CD.
- [104] Kim, M.J., Kim, J.S., Kim, D.J. and Kim, H.P., *Met. Mater. Int.*, **15** No. 5 (2009), 789-795.
- [105] Nwoko, V.O., Sheir, L.L., *Corrosion*, **31** (1975) 252.
- [106] Cameron, B.P., Carew, J. A., Foster, J., *Proc. 10<sup>th</sup> Inter. Congr. Metal Finishing*, 1980, 219.
- [107] Anders, F.J. Jr., Alexander, G.B., Wartel, W.S., *Met. Prog.* **82** (1962) 88.
- [108] Naitoh, K., Matsumura, S., Araki, K., *Proc. 10<sup>th</sup> Inter. Congr. Metal Finishing*, 1980, 224.
- [109] Smith, W. F., “*Principles of Materials Science and Engineering. An Introduction*”, 3<sup>rd</sup> Edition, New York, 1994.
- [110] Παναγόπουλος Χρ.Ν., Κυριακοπούλου Ε., Τσοπάνη Α., Λαουτάρης Ι., 4ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, 4-5 Νοεμβρίου (2010), Θεσσαλονίκη, ISBN 978-960-6865-31-2.
- [111] Raub, E., Muller, K., “*Fundamentals of Metal Deposition*”, Elsevier, (1967).
- [112] Zamin, M. & Ives, M.B., *Corrosion* **29** (1973) 319.

- [113] Berezina, S.T., Burnasheva, L.V., Gilmanov, A.N., Muzeev, I.K. & Saggeva, R.M., *Electrokhimiya*, **10** (1974) 948.
- [114] Spyrellis, N., Thèse d'Etat, Paris (1974).
- [115] <http://est-www.nrl.navy.mil/lattice/struk.picts/ZrO2.s.png>
- [116] <http://el.wikipedia.org/wiki/Ακτίνες-X>
- [117] [http://el.wikipedia.org/wiki/EM\\_Spectrum\\_Properties\\_edit\\_frequency.png](http://el.wikipedia.org/wiki/EM_Spectrum_Properties_edit_frequency.png)
- [118] Σταυρούλη Ν., Μεταπτυχιακή εργασία, Πάτρα (2009).
- [119] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., «*Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*», Εκδόσεις Κωσταράκη (2002).
- [120] Χανδρινός Α., Μεταπτυχιακή Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα (2004).
- [121] Cullity, B.D., “*Elements of X-Ray Diffraction*”, 2<sup>nd</sup> Edition, Addison-Wesley Publishing.CO., Inc. Reading, MA,USA (1978).
- [122] Χατζηγιάνης Σ., Χριστοδούλου Χ. Ν., Καραγιώργης Γ. Ν., Καλογήρου Ο., Σαραφίδης Χ., *The Cyprus Journal of Science and Technology* (1995).
- [123] <http://materialsscience.uoregon.edu/ttsem/SEMbasics.html>
- [124] Παπαδημητρίου Γ.Δ., «*Ηλεκτρονική Μικροσκοπία, Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Μεταλλογνωσίας*», ΕΜΠ, Αθήνα (2000).
- [125] Παναγιώτογλου Μ., Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα. (2006).
- [126] <http://www.x-raymicroanalysis.com>
- [127] Goodhew, P.J., Humphreys, F. J., “*Electron Microscopy and Analysis*”, 2<sup>nd</sup> ed., Taylor & Francis Inc., (1988), p.106-110, 154-166.
- [128] Shackelford, J.F., “*Introduction to Material Science for Engineers*”, 4<sup>th</sup> ed., Prentice Hall, (1996), p. 152-158, 555-557.
- [129] [http://physics.teiath.gr/activities/XRF\\_LAB/ylika/kalamata.pdf](http://physics.teiath.gr/activities/XRF_LAB/ylika/kalamata.pdf)
- [130] Schwedt, G., απόδοση στα ελληνικά Δ. Κ. Υφαντής, «*Εγχειρίδιο των Φυσικών και Χημικών Μεθόδων Ανάλυσης*», Επιστημονικές Εκδόσεις Γρ. Παρισιάνου, Αθήνα (1999), p. 98-102.
- [131] Στράτη Ι.Α., Θεμελή Δ.Γ., Ζαχαριάδη Γ.Α., Ανθεμίδη Α.Ν., Οικονόμου Α.Σ., «*Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ*», Κεφ. 4, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, (2004).
- [132] [http://www.mie.uth.gr/ekp\\_yliko/ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ\\_ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ\\_ΦΥΣΙΚΗΣ\\_ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ.pdf](http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ_ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ_ΦΥΣΙΚΗΣ_ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ.pdf)
- [133] <http://www.vrecossis.gr/datafiles/files/COMPANIES/CV/hardness1.pdf>
- [134] <http://ikaros.teipir.gr/phyche/Subjects/Routoulas/Petyl/>