

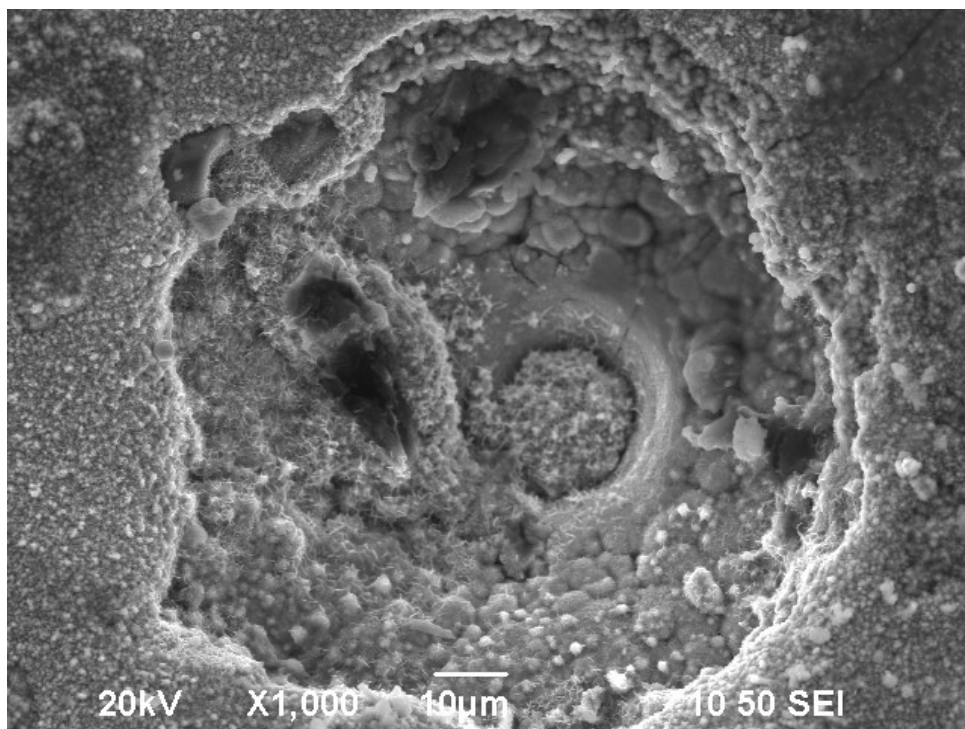


**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ  
Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>, Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ΕΠΙ ΧΑΛΥΒΑ Ο-6.  
ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**



**ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΟΥ**

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:  
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΚΟΛΛΙΑ  
ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ**

**ΕΜΠ - ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2018**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

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

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ κύριο Δημήτρη Παντελή για όλη τη βοήθεια που παρείχε ο ίδιος προσωπικά όσο και οι συνεργάτες του στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας καθώς και την κυρία Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για τη συμμετοχή της στην Εξεταστική Επιτροπή της εργασίας.

Ευχαριστώ ιδιαιτέρως την κυρία Χαρά Σαράφογλου, ΕΕΔΙΠ στη Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ για την καθοριστική συνεισφορά της στην εφαρμογή των τεχνικών της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDAX) από τις οποίες αποκόμισα ιδιαίτερα χρήσιμα και σημαντικά στοιχεία, καθώς και τον κύριο Χάρη Ξάνθη, ΕΤΕΠ, για την παραχώρηση των μηχανημάτων αμμοβολής και κοπής του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας ΕΜΠ. Επίσης, εκφράζω στον Καθηγητή της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ κύριο Δημήτρη Μανωλάκο και στο προσωπικό του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών τις θερμές

μου ευχαριστίες για τη σημαντική συμβολή τους στη διαδικασία κοπής και κατεργασία των δειγμάτων της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Ερευνητή Α' κύριο Βασίλη Ψυχάρη, Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης Νανοτεχνολογίας του Ε.ΚΕ.ΦΕ. «Δημόκριτος» για τη μεγάλη του συνεισφορά στη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των επικαλύψεων μου με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction, XRD).

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη συνάδελφο μου Διπλωματούχο της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ κυρία Βικτωρία Βλαντή, αφ' ενός γιατί ήταν αυτή που με εκπαίδευσε και συνέβαλε σε μεγάλο βαθμό στην εξοικείωσή μου με το χώρο του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας ΕΜΠ και τη διαδικασία διεξαγωγής των πειραμάτων ηλεκτραπόθεσης και αφ' ετέρου για τις καίριες και χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις της καθ' όλη την περίοδο εκτέλεσης των πειραμάτων. Επίσης, ευχαριστώ θερμά την Υποψήφια Διδάκτορα του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας ΕΜΠ κυρία Κάρμεν Μυλωνάκου-Κουφουδάκη για τη βοήθειά της στην ταυτοποίηση των κορυφών στα διαγράμματα που προέκυψαν από την τεχνική XRD καθώς και τις Υποψήφιες Διδάκτορες του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας ΕΜΠ κυρίες Χριστίνα Μιτζήθρα, Μυρτώ Δαρδαβίλα και Ελένη Ροσολύμου, για τις χρήσιμες συμβουλές και την πολύτιμη καθοδήγησή τους κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας καθώς και όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας για τη φιλικότητα και τις παρατηρήσεις τους.

Με εκτίμηση,

Αλέξανδρος Χριστοδούλου

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας ήταν η ηλεκτρολυτική παρασκευή, με μεταβολή επιλεγμένων παραμέτρων ηλεκτραπόθεσης: α) σύνθετων κραματικών επικαλύψεων Zn-Ni με ενισχυτικό μέσο μικροσωματίδια  $TiO_2$ , β) σύνθετων κραματικών επικαλύψεων Zn-Ni με ενισχυτικό μέσο μικροσωματίδια  $Al_2O_3$ , γ) σύνθετων κραματικών επικαλύψεων Zn-Ni με ενισχυτικό μέσο μικροσωματίδια  $TiO_2 + Al_2O_3$  καθώς και δ) ο χαρακτηρισμός και προσδιορισμός ιδιοτήτων των σύνθετων επιφανειών κραματικής μήτρας. Ειδικότερα, μελετήθηκε η κρυσταλλική δομή των επικαλύψεων με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction, XRD) καθώς και η μορφολογία της επιφάνειάς τους με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Επίσης, εκτιμήθηκε το εκατοστιαίο ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων εντός της μήτρας Zn-Ni με την τεχνική της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDAX, SEM-EDAX) και τέλος προσδιορίστηκε η τραχύτητα των επικαλύψεων εκφρασμένη από τις  $R_a$  τιμές.

Η παρούσα έρευνα που πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου σε συνεργασία με τη Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών αποτελεί συνέχεια πρόσφατης ερευνητικής προσπάθειας που αφορούσε στην ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Zn-Ni με σωματίδια ζirkονίας ( $ZrO_2$ ) επί χάλυβα O-6, για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του χάλυβα O-6 με ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα αυτά οδήγησαν στη συνέχιση της έρευνας προς την κατεύθυνση κυρίως της μεταβολής του τύπου του ενισχυτικού μέσου και της χρήσης σωματιδίων τιτανίας ή/και αλούμινας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας

Η πρωτοτυπία της εργασίας αυτής έγκειται στο γεγονός ότι για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία μελετάται η ηλεκτρολυτική συναπόθεση, επί χάλυβα O-6, κράματος ψευδαργύρου-νικελίου παρουσία σωματιδίων

τιτανίας, αλούμινας καθώς και συνδυασμού των δύο τύπων σωματιδίων ταυτόχρονα.

Εκτός από τη συναπόθεση των παραπάνω τύπων αδρανών σωματιδίων στην κραματική μήτρα Zn-Ni, στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκε και η επίδραση της μεταβολής των παραγόντων του ρεύματος ηλεκτραπόθεσης και της θερμοκρασίας του ηλεκτρολυτικού διαλύματος στις παραγόμενες επικαλύψεις.

Η βασική διαπίστωση που προέκυψε ήταν πως η μεταβολή των συνθηκών ηλεκτρόλυσης (ρεύμα απόθεσης, θερμοκρασία λουτρού) αλλά και η συναπόθεση των αδρανών σωματιδίων τιτανίας ( $\text{TiO}_2$ ) ή αλούμινας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ή συγχρόνως τιτανίας και αλούμινας ( $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) επηρεάζουν σημαντικά τη σύσταση του κράματος, τη κρυσταλλική δομή των σύνθετων επικαλύψεων, τη μορφολογία της επιφάνειάς τους καθώς και τις ιδιότητες τους.

## ABSTRACT

The purpose of this research was the production with the variation of selected electrolysis parameters of: a) composite alloys Zn-Ni/TiO<sub>2</sub> with the technique of electrodeposition onto the type O-6 tool steel, b) composite alloys Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with the technique of electrodeposition onto the type O-6 tool steel, c) composite alloys Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with the technique of electrodeposition onto the type O-6 tool steel and d) the identification of properties of the composite alloy surfaces. More specifically, the structure of the coatings and the surfaces morphology were studied and characterized by using the XRD and SEM techniques, respectively. Additionally, the estimation of the percentage of the TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microparticles, existing in the produced alloy coatings, was achieved with the use of the SEM-EDAX technique and finally, the surfaces roughness was determined by the  $R_a$  values.

The research was carried out in the Laboratory of General Chemistry, School of Chemical Engineering of the National Technical University of Athens in cooperation with the Section of Marine Constructions, School of Naval Architecture and Marine Engineering of the same University. It constitutes a follow up to a recent researching project concerning the production of composite alloys Zn-Ni/ZrO<sub>2</sub> with the technique of electrodeposition onto the type O-6 tool steel, in order to improve O6 tool steel properties, which had especially interesting results. Based on these results, the research was carried on, now focusing on the impact of the codeposition of different types of microparticles such as TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and both TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into Zn-Ni alloy matrix on the produced composite coatings.

The originality of this research lies on the fact that, for the first time in the literature composite Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>, Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy coatings were produced onto O-6 tool steel in acid bath.

Except for the impact of the above different types of microparticles on the produced Zn-Ni alloy electrocoatings, this research also examines the effect of the alternation of electrolysis parameters, such as

electrolyte temperature and deposition current density on the properties of the final composite products.

It was found out that the variation of bath temperature and deposition current density as well as the codeposition of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and both  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  microparticles into the Zn-Ni alloy matrix cause important changes in the structure, the surface morphology and the properties of the produced composite alloy electrocoatings.





## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ</b> .....	1
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</u></b> .....	1
1.1 ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	1
1.1.1 Ο ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ.....	1
1.1.2 ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ.....	2
1.1.3 ΚΡΑΜΑΤΑ.....	3
1.2 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	5
1.2.1 Η ΤΙΤΑΝΙΑ.....	6
1.2.2 Η ΑΛΟΥΜΙΝΑ.....	7
1.3 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	8
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ</u></b> .....	9
2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	9
2.2 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ.....	10
2.3 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ.....	10
2.4 ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ.....	11
2.5 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΙΝΩΝ.....	12
2.6 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	13
2.7 ΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	15
2.8 ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> ΚΑΙ Zn-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16
2.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	18
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: ΔΙΑΒΡΩΣΗ</u></b> .....	19
3.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ.....	19
3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΡΥΘΜΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	20
3.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ.....	20
3.3.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	21
3.3.2 ΠΡΟΤΥΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ.....	23
3.3.3 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ.....	28

3.3.4 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	30
3.3.5 ΠΑΘΗΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ.....	33
3.4 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	34
3.5 ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	35
3.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	37
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ.....</u>	<u>38</u>
4.1 ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗ.....	38
4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ.....	39
4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΛΟΥΤΡΟ.....	40
4.4 ΠΡΟΣΘΕΤΑ.....	41
4.5 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ.....	42
4.6 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ - ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ.....	43
4.7 ΤΑΣΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ.....	45
4.8 ΒΑΣΙΚΟΙ ΝΟΜΟΙ ΠΟΥ ΔΙΕΠΟΥΝ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ.....	46
4.9 ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ.....	48
4.9.1 ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΑΣ.....	50
4.9.2 ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ.....	50
4.10 ΕΠΙΨΕΥΔΑΡΓΥΡΩΣΗ.....	50
4.11 ΚΡΑΜΑ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ-ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΩΣ ΣΤΡΩΜΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ....	52
4.12 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	53
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ, ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ.....</u>	<u>54</u>
5.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΙΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ.....	54
5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM).....	55
5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΔΙΑΧΕΟΜΕΝΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (EDAX).....	57
5.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ- Χ (XRD).....	58
5.5 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ.....	62
5.6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ.....	65

5.7 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (ΜΕΘΟΔΟΣ LPR, ΜΕΘΟΔΟΣ TAFEL).....	69
5.8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	73
<b>ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>74</b>
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ.....</u>	<u>74</u>
6.1 ΣΥΝΘΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ - ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΜΙΚΡΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΑΣ Ή/ΚΑΙ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ.....	74
6.1.1 ΔΟΚΙΜΙΑ ΠΡΟΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ.....	75
6.1.2 ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ.....	75
6.1.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ.....	77
6.1.4 ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗΣ.....	80
6.2 ΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ- ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ.....	84
6.2.1 ΚΟΠΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	85
6.2.2 ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ SEM ΚΑΙ SEM – EDAΧ, ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ.....	86
6.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD) ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ.....	87
6.3.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ (XRD).....	87
6.3.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ.....	88
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....</u>	<u>90</u>
7.1 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΟ SEM.....	90
7.1.1 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΜΙΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ EDAΧ.....	91
7.1.2 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ.....	128
7.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ XRD ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ.....	137

7.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ.....	145
7.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ.....	146
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....</u>	<u>148</u>
8.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	148
8.2 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	151
<b>ΜΕΡΟΣ Γ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>153</b>
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	156



# ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

### 1.1 ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Ως μεταλλικά υλικά χαρακτηρίζονται όλες οι ανόργανες ουσίες που αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μεταλλικά στοιχεία τα οποία ενδέχεται είτε να είναι καθαρά είτε να περιέχουν προσμίξεις διαφόρων αμετάλλων. <sup>[1]</sup>

Το βασικότερο κριτήριο με βάση το οποίο προέκυψε η ομαδοποίηση των συγκεκριμένων ουσιών σε μία κατηγορία ήταν ο «μεταλλικός χαρακτήρας» τους δηλαδή μια σειρά από ιδιότητες που χαρακτηρίζουν κατά κανόνα όλα τα μέταλλα. Τέτοιες είναι το υψηλό ειδικό βάρος, η μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα, η υψηλή μηχανική αντοχή, η αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης με τη θερμοκρασία κ.ά. Επιπρόσθετα, στην πλειονότητά τους, τα μέταλλα είναι στερεά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (πλην του υδράργυρου) ενώ παρουσιάζουν και υψηλή πυκνότητα, καλή κατεργασιμότητα και σημαντική ολκιμότητα. <sup>[1]</sup>

#### 1.1.1 Ο ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι ένα από τα σημαντικότερα και πιο συχνά απαντώμενα σε διάφορες πτυχές της καθημερινότητάς μας μέταλλα. Παρουσιάζει διαμαγνητικό χαρακτήρα και η όψη του έχει ένα χαρακτηριστικό άσπρο γυαλιστερό χρώμα με μια ελαφριά γαλαζωπή απόχρωση. Βρίσκεται στην τέταρτη περίοδο του περιοδικού πίνακα (1<sup>η</sup> στοιχείων μετάβασης), ο ατομικός του αριθμός ισούται με 30 ενώ το ατομικό του βάρος με  $65.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Η θερμοκρασία τήξης του είναι στους  $419.53 \text{ }^\circ\text{C}$  ενώ το σημείο βρασμού του βρίσκεται στους  $907 \text{ }^\circ\text{C}$ . Παρουσιάζει εξαγωνική κρυσταλλική δομή και στην πλειονότητα των περιπτώσεων είναι σκληρός και εύθραυστος αν και δύναται να γίνει ελατός για θερμοκρασίες μεταξύ  $100$  και  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . <sup>[1],[8]</sup>

Η συχνότερη χρήση του ψευδαργύρου (πάνω από το 50% της παραγωγής του χρησιμοποιείται γι' αυτό το σκοπό) είναι ως μέσο

προστασίας από τη διάβρωση, η οποία, τις περισσότερες φορές, επιτυγχάνεται με τη δημιουργία επικαλύψεων ψευδαργύρου στην επιφάνεια άλλων μετάλλων ή κραμάτων (συνήθως σιδήρου ή χάλυβα). Η αντιδιαβρωτική του ικανότητα οφείλεται στο γεγονός ότι είναι δραστικότερος (ηλεκτραρνητικότερος) από τον σίδηρο και κατά συνέπεια όταν σχηματίζει γαλβανικό στοιχείο μαζί του οξειδώνεται ο ψευδάργυρος και προστατεύεται (ανάγεται) ο σίδηρος, δηλ. ο Zn οδηγεί στην αντιδιαβρωτική προστασία του Fe (βλ. κεφάλαιο διάβρωσης). Η ιδιότητα αυτή είναι που τον καθιστά και κατάλληλο για το ρόλο της “θυσιαζόμενης” ανόδου σε περιπτώσεις εφαρμογής καθοδικής προστασίας σε χάλυβες. <sup>[1], [2], [8]</sup>

*Σημειώνεται πως κατά την εκτέλεση των πειραμάτων για την παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε ως πηγή των ιόντων ψευδαργύρου, στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, ο επταϋδρικός θειικός ψευδάργυρος ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Αυτό το ένυδρο άλας είναι ένα κρυσταλλικό στερεό πυκνότητας ίσης με  $2.072 \text{ g/cm}^3$  και χρώματος λευκού. <sup>[4]</sup>*

### **1.1.2 ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ**

Το νικέλιο είναι ένα σκληρό, εύκαμπτο και όλκιμο μέταλλο με χαρακτηριστική αργυρόλευκη όψη που ανήκει στην πρώτη σειρά των στοιχείων μετάβασης του περιοδικού πίνακα. Ο ατομικός του αριθμός ισούται με 28, το ατομικό του βάρος με  $58.71 \text{ g.mol}^{-1}$  ενώ η πυκνότητά του στους  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  έχει υπολογιστεί  $8.9 \text{ g.cm}^{-3}$ . Η θερμοκρασία τήξης του ανέρχεται στους  $1453 \text{ }^\circ\text{C}$  ενώ το σημείο βρασμού του είναι στους  $2913 \text{ }^\circ\text{C}$ . <sup>[9], [10]</sup>

Το νικέλιο βρίσκει συχνά εφαρμογή στη δημιουργία κραμάτων με το χάλυβα με σκοπό την αύξηση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητας του τελευταίου καθώς είναι ανθεκτικότερο από το σίδηρο. Ακόμη χρησιμοποιείται για τη δημιουργία επικαλύψεων (επινικελώσεων), ενώ χρησιμεύει και στην κατασκευή διαφόρων αντικειμένων, (όπως διάφορα εργαλεία, χημικά όργανα κ.ά.). Αρκετά διαδεδομένη είναι και η εκμετάλλευση των καταλυτικών ιδιοτήτων που διαθέτει. <sup>[2], [9]</sup>

*Ως πηγή ιόντων νικελίου στα πλαίσια της υλοποίησης των πειραμάτων της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το εξαϋδρικό θειικό νικέλιο*

( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ). Το συγκεκριμένο άλας έχει τη μορφή κυανοπράσινων κρυστάλλων και διαλυόμενο στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα του προσδίδει μια πρασινωπή απόχρωση. Η πυκνότητά του ισούται με  $1.948 \text{ g/cm}^3$  ενώ το μοριακό του βάρος είναι ίσο με  $280.86 \text{ g/mol}$ .<sup>[4]</sup>

### 1.1.3 ΚΡΑΜΑΤΑ

Το κράμα είναι μεταλλικό στερεό που προκύπτει ως προϊόν ανάμιξης ενός αρχικού μετάλλου με ένα ή περισσότερα διαφορετικά χημικά στοιχεία. Τα εν λόγω στοιχεία μπορεί να είναι και αυτά μέταλλα, ενδέχεται όμως να είναι και μη μεταλλικά. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα παραγόμενα κράματα αποτελούνται από δύο μέταλλα ή από ένα μέταλλο και ένα αμέταλλο (π.χ. χάλυβας). Τα κράματα που αποτελούνται από δύο στοιχεία ονομάζονται διμερή.<sup>[2], [11]</sup>

Ο κυριότερος λόγος για τον οποίο κατασκευάζονται τα κράματα είναι ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των επιμέρους συστατικών τους με σκοπό τη βελτίωση ορισμένων βασικών χημικών ιδιοτήτων των αρχικών καθαρών μετάλλων. Κάποιες από αυτές είναι η σκληρότητα, η αντίσταση σε διάβρωση, το βάρος και η αντοχή. Η εσωτερική δομή των κραμάτων είναι πιο σύνθετη σε σχέση μ' αυτήν των καθαρών μετάλλων, γεγονός που οφείλεται στους πολλούς διαφορετικούς τύπους δομικών μονάδων (δύο ή περισσότεροι) στα πλέγματά τους και στα διαφορετικά μεγέθη τους.<sup>[4], [6], [11]</sup>

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι που σχετίζονται με την παρατήρηση της δομής των κραμάτων. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

- Η μικροσκοπική παρατήρηση δηλαδή η παρατήρηση της μορφολογίας των επιφανειών τους μέσω μεταλλογραφικού ή ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (**SEM**), εφόσον βέβαια αυτές υποστούν κατάλληλη κατεργασία (λείανση, καθαρισμός). Με τη συγκεκριμένη μέθοδο καθίστανται ευδιάκριτοι οι κόκκοι του μεταλλικού στερεού.
- Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής και ορισμένων ιδιοτήτων τους με τη χρήση του φαινομένου της περίθλασης ακτίνων-Χ (**XRD**).<sup>[4], [6]</sup>



Αξιοσημείωτη τεχνική είναι και η θερμική ανάλυση που μελετά τη θερμική συμπεριφορά του κράματος κατά την παροχή ή την απώλεια θερμότητας και οι ειδικές μέθοδοι που περιλαμβάνουν τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων κ.ά. [4]

Στο πειραματικό μέρος τη παρούσας διπλωματικής εργασίας, δύο κράματα είχαν πρωτεύοντα ρόλο: το κράμα ψευδαργύρου – νικελίου και ο εργαλειοχάλυβας.

- ✓ **Κράμα νικελίου - ψευδαργύρου:** Πραγματοποιήθηκε απόθεση κράματος ψευδαργύρου – νικελίου στην επιφάνεια εργαλειοχάλυβα τύπου O-6 μέσω κατάλληλου ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Ο μηχανισμός σχηματισμού του κράματος αυτού στις επιφάνειες των χαλύβδινων δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι ιδιότητες που προσδίδει σε αυτά περιγράφονται αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια.
- ✓ **Εργαλειοχάλυβας:** Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το υλικό των δοκιμίων (υπόστρωμα) πάνω στα οποία έγιναν οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις κατά τη διάρκεια των πειραμάτων είναι ο εργαλειοχάλυβας τύπου O-6, που όπως είναι προφανές εντάσσεται στην ευρύτερη κατηγορία των χαλύβων.

Οι χάλυβες αποτελούν κράματα σιδήρου (Fe) και άνθρακα (C) και χαρακτηριστικό τους είναι ότι η περιεκτικότητά τους σε άνθρακα δεν υπερβαίνει το 1.5% κατά βάρος με ελάχιστες εξαιρέσεις. Βέβαια, ανάλογα με τις ιδιότητες που απαιτεί η εκάστοτε χρήση τους συχνά «εφοδιάζονται» και με επιπλέον στοιχεία κραμάτωσης. Με βάση τη χρήση τους και τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται οι χάλυβες διακρίνονται σε: ανοξείδωτους χάλυβες, χάλυβες κατασκευών, χάλυβες ηλεκτρομαγνητικών κατασκευών και εργαλειοχάλυβες. [1], [12]

Οι εργαλειοχάλυβες καταλαμβάνουν ένα αρκετά μικρό μέρος της παγκόσμιας παραγωγής χαλύβων (περίπου 0.1%). Κάποιες βασικές ιδιότητές τους είναι η υψηλή αντοχή σε φθορά και τριβή, η αυξημένη σκληρότητα, η μεγάλη δυσθραυστότητα καθώς και η αντοχή εν θερμώ. Η περιεκτικότητά τους σε άνθρακα κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0.5%

και 1.5 % κ.β. ενώ μερικά από τα πρόσθετα στοιχεία κραμάτωσης που μπορεί να περιέχουν (ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή για την οποία προορίζονται) είναι το μαγγάνιο (Mn), το χρώμιο (Cr), το βολφράμιο (W), το μολυβδαίνιο (Mo) και το κοβάλτιο (Co) (βλ. παράρτημα, Πίνακας Π1).<sup>[1]</sup>

Η κωδική ονομασία των εργαλειοχαλύβων, κατά AISI-SAE\*, συνίσταται από δύο μέρη. Το πρώτο μέρος αποτελείται από ένα γράμμα του λατινικού αλφαβήτου το οποίο υποδηλώνει το είδος της θερμικής κατεργασίας που ο εκάστοτε χάλυβας έχει υποστεί ενώ το δεύτερο συμπληρώνει το πρώτο με έναν αριθμό, ο οποίος αντιστοιχεί σε επιπλέον πληροφορίες. Όπως προαναφέρθηκε, στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια εργαλειοχάλυβα τύπου O-6. Σημειώνεται πως στη σειρά «O» εντάσσονται σκληρυμένοι εργαλειοχάλυβες για εν ψυχρώ κατεργασία που έχουν υποστεί βαφή\*\* σε λάδι.<sup>[1], [12]</sup>

\* AISI-SAE: Σύστημα κωδικοποίησης χαλύβων που θεσπίστηκε από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Σιδήρου και Χάλυβα (AISI) και την Κοινότητα Μηχανικών SAE (Society of Automotive Engineers).

\*\*Η βαφή είναι η θερμική κατεργασία κατά την οποία ο χάλυβας, αρχικά θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, κάτι που αποσκοπεί στο σχηματισμό ωστενίτη ( $\gamma$ -Fe) και στη συνέχεια ψύχεται απότομα, με σκοπό το σχηματισμό μαρτενσίτη και τη συνεπαγόμενη βελτίωση της σκληρότητας του κράματος.

## 1.2 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Με τον όρο κεραμικά υλικά αναφερόμαστε σε ανόργανα μη μεταλλικά υλικά που χαρακτηρίζονται από ένα σημαντικό εύρος φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων και παράγονται με εφαρμογή συγκεκριμένων θερμικών κατεργασιών. Στις μέρες μας, στο σύνολο των κεραμικών εντάσσεται μια ευρεία ποικιλία υλικών, η οποία πέρα από τα παραδοσιακά κεραμικά από αργιλική πρώτη ύλη, περιλαμβάνει και τα προηγμένα κεραμικά όπως: ορυκτά, γυαλιά, οξειδία, καρβίδια, νιτρίδια, βορίδια κ.ά.

Με τη πάροδο των χρόνων, τα κεραμικά υλικά βρίσκουν όλο και περισσότερες εφαρμογές (ηλεκτροτεχνία, μηχανολογικές εφαρμογές,

βιοϊατρική κ.ά.) και μάλιστα, σε πολλές από αυτές, έχουν αντικαταστήσει ορισμένα μέταλλα από τα οποία κρίθηκαν καταλληλότερα. <sup>[3]</sup>

Ορισμένα βασικά πλεονεκτήματα των κεραμικών υλικών σε σχέση με τα μεταλλικά είναι η χαμηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητά τους, η αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά, η υψηλή σκληρότητά τους, το υψηλό σημείο τήξης, το υψηλό μέτρο ελαστικότητας, η μεγάλη αντίσταση σε θλίψη κ.ά. Εν τούτοις, υπάρχουν και αρκετά σημεία στα οποία υστερούν έναντι των μετάλλων, όπως είναι η περιορισμένη αντοχή τους σε εφελκυσμό, η ευκολότερη διάδοση των ρωγμών, η χαμηλή αντοχή τους σε κρούση ή κόπωση και το υψηλό κόστος παραγωγής αρκετών από αυτά. <sup>[3]</sup>

Σε κάθε περίπτωση, η απόφαση σχετικά με το ποια κατηγορία υλικών είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί κάθε φορά καθορίζεται από τις συνθήκες και τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. <sup>[3]</sup>

### **1.2.1 Η ΤΙΤΑΝΙΑ**

Η τιτανία ή αλλιώς διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ ) αποτελεί τη χημική ένωση το μόριο της οποίας αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου και ένα άτομο τιτανίου. Η συγκεκριμένη ένωση εμφανίζεται και βρίσκει εφαρμογή με τη μορφή μικρο- και νανοσωματιδίων. Το μοριακό της βάρος ισούται με 79.9378 g/mol ενώ η πυκνότητά της με 4.23 g/cm<sup>3</sup>. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, σωματίδια τιτανίας προστέθηκαν εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού με τη μορφή σκόνης και διατηρήθηκαν σε αιώρηση με μαγνητική ανάδευσή του. Το σημείο τήξης της βρίσκεται στους 1843 °C ενώ η αντίστοιχη θερμοκρασία βρασμού είναι οι 2972 °C. <sup>[13], [14]</sup>

Ορισμένα από τα βασικότερα χαρακτηριστικά του διοξειδίου του τιτανίου είναι η χημική του αδράνεια, ο υψηλός δείκτης διάθλασης, η μεγάλη ικανότητα σκέδασης, η αντίσταση στην υπεριώδη ακτινοβολία, η φωτοκαταλυτική ικανότητα και η υδροφιλία. Παρουσιάζει αξιοσημείωτη αντοχή σε διάβρωση (π.χ. σε θαλάσσιο περιβάλλον), γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για διάφορες εφαρμογές, όπως στη ναυπηγοεπισκευαστική και στη χημική βιομηχανία. <sup>[5], [13]</sup>

Με την αύξηση της θερμοκρασίας το διοξείδιο του τιτανίου παρουσιάζει έναν αξιοσημείωτο πολυμορφισμό φάσεων κάθε μία από τις οποίες χαρακτηρίζεται από τη δικιά της ξεχωριστή κρυσταλλική δομή. Συγκεκριμένα στους 600 °C η αρχική μορφή της τιτανίας (ανατάσης) περνάει στη φάση του ρουτιλίου ενώ στους 1000 °C εισέρχεται στη φάση του μπουρκίτη. <sup>[5]</sup>

Έχει γενικά παρατηρηθεί ότι τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας που ενισχύονται με σωματίδια τιτανίας εμφανίζουν ενδιαφέρουσα φωτοκαταλυτική συμπεριφορά καθώς και αξιοσημείωτη βελτίωση στις μηχανικές τους ιδιότητες. <sup>[7]</sup>

### **1.2.2 Η ΑΛΟΥΜΙΝΑ**

Το οξείδιο του αργιλίου ή αλλιώς αλούμινα είναι η χημική ένωση οξυγόνου και αργιλίου με χημικό τύπο  $Al_2O_3$  και αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προηγμένα κεραμικά υλικά. Σε συνθήκες περιβάλλοντος η ένωση αυτή είναι ένα κρυσταλλικό στερεό, άοσμο και χρώματος λευκού. Η σχετική μοριακή της μάζα ισούται με 101.96 g/mol ενώ η πυκνότητά της κυμαίνεται μεταξύ 3.95 και 4.1 g/cm<sup>3</sup> ανάλογα με την κρυσταλλική μορφή στην οποία βρίσκεται. Το σημείο τήξης της βρίσκεται στους 2072 °C ενώ το αντίστοιχο σημείο βρασμού είναι στους 2977 °C. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, σωματίδια αλούμινας προστέθηκαν, με τη μορφή σκόνης, εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού και διατηρήθηκαν σε αιώρηση με μαγνητική ανάδραση του. <sup>[15]</sup>

Χαρακτηριστικές χημικές ιδιότητες του οξειδίου του αργιλίου αποτελούν: ο επαμφοτερίζων χαρακτήρας του, η σκληρότητα, η ανθεκτικότητα και η χημική του αδράνεια. Χάρη στην αδράνεια αυτή εξάλλου, η αλούμινα ενισχύει την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των υλικών στα οποία περιέχεται ενώ συνιστά και το προστατευτικό στρώμα το οποίο δημιουργείται γύρω από το αλουμίνιο κατά τη διαδικασία της παθητικοποίησης και το προστατεύει από περαιτέρω διάβρωση. Αξίζει επίσης να αναφερθεί, ότι περίπου το 90% της παγκόσμιας παραγωγής της αλούμινας χρησιμοποιείται για την παρασκευή αλουμινίου. Το υπόλοιπο 10% βρίσκει διάφορες εφαρμογές, όπως είναι η χρήση των

ορυκτών της ως λειαντικών μέσων ή η εκμετάλλευση των καταλυτικών ιδιοτήτων της σε διεργασίες της χημικής βιομηχανίας. <sup>[15]</sup>

### 1.3 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, «Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008.

[2] Νικόλαος Σπυρέλλης, «Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1997.

[3] Δημήτρης Ι. Παντελής, «Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008.

[4] Βικτωρία Βλαντή, «Ηλεκτρολυτική παρασκευή απλών και σύνθετων επικαλύψεων Zn-Ni και Zn-Ni/ZrO<sub>2</sub> με και χωρίς την παρουσία Βουτινο-2-διόλης 1,4. Μελέτη ηλεκτροχημικής διάβρωσης συστημάτων», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 2017.

[5] Ιωάννα Δεληγκιόζη, «Παρασκευή και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου με οξείδια μετάλλων της ομάδας «4» του περιοδικού πίνακα», Μεταπτυχιακή Εργασία ΕΜΠ, 2009.

[6] V. Ravindran, V.S. Muralidharan, "Electrodeposition of Zinc-Nickel alloy", Journal of Scientific and Industrial Research (2003) 62(07): 718-722. [7] Tushar Borkar, "Electrodeposition of nickel composite coatings", Mumbai, Maharashtra, INDIA 2007,

[https://shareok.org/bitstream/handle/11244/9905/Borkar\\_okstate\\_0664M\\_11127.pdf?sequence=1](https://shareok.org/bitstream/handle/11244/9905/Borkar_okstate_0664M_11127.pdf?sequence=1)

[8]<http://www.rsc.org/periodic-table/element/30/zinc>

[9]<http://www.scientificlib.com/gr/Fysiki/Nickel.html>

[10]<https://www.lenntech.com/periodic/elements/ni.htm>

[11]<https://www.slideshare.net/AfzalZubair/alloys-and-their-properties>

[12][http://www.m3.tuc.gr/ANAGNWSTHRIO/YLIKA/SHMEIWSEIS/6%20SID\\_HROUXA%20KRAMATAw.pdf](http://www.m3.tuc.gr/ANAGNWSTHRIO/YLIKA/SHMEIWSEIS/6%20SID_HROUXA%20KRAMATAw.pdf)

[13]<https://www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/titanium-dioxide>

[14]<https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3357>

[15][http://195.134.76.37/chemicals/chem\\_Al2O3.htm](http://195.134.76.37/chemicals/chem_Al2O3.htm)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

### 2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα πολυάριθμα και διαφορετικά υλικά που υπάρχουν γύρω μας ταξινομούνται σε τρεις κύριες, μεγάλες κατηγορίες: στα μεταλλικά, στα κεραμικά και στα οργανικά. Σε πολλές περιπτώσεις όμως, παρατηρείται η χρήση υλικών που έχουν προκύψει από τη σύνθεση δύο ή περισσότερων επιμέρους υλικών και το συνδυασμό των παραπάνω κατηγοριών ανά δύο. Τα υλικά αυτά ονομάζονται σύνθετα και η χρήση τους γίνεται ολοένα και ευρύτερη σε πολυάριθμα προϊόντα της σύγχρονης ναυπηγικής και αεροναυπηγικής βιομηχανίας καθώς και της αυτοκινητοβιομηχανίας, ενώ τα πρώτα παραδείγματα εφαρμογής τους χρονολογούνται στα αρχαία κίολας χρόνια. <sup>[3]</sup>

Γενικά με τον όρο «σύνθετο υλικό» αναφερόμαστε στο υλικό το οποίο συνίσταται από τουλάχιστον δύο μακροσκοπικά διακρινόμενα συστατικά που συνδυάζονται με σκοπό την επίτευξη συγκεκριμένων ειδικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων που κανένα από τα επιμέρους συστατικά δε θα μπορούσε να επιτύχει από μόνο του. Το συστατικό του οποίου η ύπαρξη αποσκοπεί σε βελτιωμένες, μηχανικές ως επί το πλείστον, ιδιότητες καλείται συστατικό ενίσχυσης ενώ το δεύτερο συστατικό ονομάζεται μήτρα και ρόλος του είναι η εξασφάλιση της βέλτιστης αξιοποίησης των ιδιοτήτων του πρώτου. Το υλικό που αποτελεί τη μήτρα συνήθως προτιμάται να έχει χαμηλή πυκνότητα. Με βάση αυτό το κριτήριο (υλικό κατασκευής), οι μήτρες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή των προηγμένων σύνθετων υλικών διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- Στις οργανικές μήτρες
- Στις μεταλλικές μήτρες
- Στις κεραμικές μήτρες

Συγχρόνως, με βάση τη μορφή της ενίσχυσης, τα σύνθετα υλικά διακρίνονται σε:

- Σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών (άνθρακα, πολυμερών κ.ά.)

- Σύνθετα υλικά με ενίσχυση σωματιδίων
- Στρωματικά σύνθετα υλικά <sup>[3], [4]</sup>

## 2.2 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ

Οι οργανικές μήτρες ταξινομούνται σε θερμοπλαστικές και σε θερμοσκληρυνόμενες. <sup>[3]</sup>

Οι θερμοπλαστικές μήτρες αποτελούν πολυμερή με γραμμικές αλυσίδες. Έχουν γενικά μικρό κόστος και για την ενίσχυσή τους επιλέγονται επίσης χαμηλού κόστους υλικά με αποτέλεσμα την παραγωγή οικονομικά προσιτών σύνθετων υλικών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα μητρών που υπάγονται στη συγκεκριμένη κατηγορία αποτελούν οι μήτρες πολυστυρενίου (PS) και πολυαιθυλενίου (PE). <sup>[3]</sup>

Οι θερμοσκληρυνόμενες μήτρες προσδίδουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις θερμοπλαστικές. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται οι πολυεστερικές ρητίνες, οι οποίες κατά κανόνα ενισχύονται με ίνες γυαλιού για την παραγωγή σύνθετων υλικών, οι εποξειδικές ρητίνες που εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες και είναι λειτουργικές μέχρι και τη θερμοκρασία των 200 °C και οι φαινολικές ρητίνες, οι οποίες αν και χαρακτηρίζονται από μέτριες ιδιότητες και χαμηλή πλαστικότητα, μπορούν να αντέξουν μέχρι και τη θερμοκρασία των 400 °C. <sup>[3]</sup>

## 2.3 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ

Τα κεραμικά υλικά όπως έχει ήδη αναφερθεί αποτελούν ανόργανα στερεά που χαρακτηρίζονται από μεγάλη σκληρότητα, υψηλό σημείο τήξης, σημαντική χημική αδράνεια και αξιοσημείωτη αντοχή σε διάβρωση. Ακόμη παρουσιάζουν χαρακτηριστική ευθραυστότητα η οποία όμως περιορίζεται με τη χρήση κατάλληλων ενισχυτικών. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα κεραμικών που συναντάμε συχνά στο ρόλο της μήτρας σε σύνθετα υλικά είναι το ανθρακοκυρίτιο (SiC), η αλούμινα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), η ζιρκονία (ZrO<sub>2</sub>) καθώς και τα κεραμικά γυαλιά. Ένα

συχνά εμφανιζόμενο πρόβλημα των σύνθετων υλικών που φέρουν κεραμική μήτρα και ενίσχυση ινών είναι η δυσκολία συνάφειας των δύο υλικών λόγω των μεγάλων διαφορών του συντελεστή γραμμικής διαστολής μεταξύ τους. Ιδιαίτερα διαδεδομένη είναι η χρήση μητρών άνθρακα καθώς οδηγούν στην παραγωγή σύνθετων υλικών υψηλής πυκνότητας και καλής πρόσφυσης ίνας – μήτρας. Τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας βρίσκουν συχνά εφαρμογή ως μονωτικά υλικά λόγω περιορισμένης ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας. Ενδεικτικά παραδείγματα κεραμικών μητρών είναι το τσιμέντο και η γύψος. <sup>[3], [4]</sup>

## 2.4 ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ

Ως μεταλλικές χαρακτηρίζονται οι μήτρες που αποτελούνται από κάποιο μέταλλο ή μεταλλικό κράμα. Το εν λόγω μέταλλο προτιμάται να είναι όλκιμο, ισοτροπικό και πολλές φορές ελατό. Τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα υλικά για την παραγωγή μεταλλικών μητρών είναι τα κράματα αλουμινίου, τιτανίου, χαλκού, μαγνησίου, νικελίου ή κοβαλτίου. <sup>[4], [16]</sup>

Τα σύνθετα υλικά με μεταλλική μήτρα δύνανται να φέρουν ενίσχυση τριών ειδών. Το πρώτο είδος ενίσχυσης που συναντάται στα υλικά αυτά είναι τα σωματίδια τα οποία περιέχονται στη μήτρα σε ποσοστό 5 – 40% ενώ το μέγεθός τους κυμαίνεται μεταξύ 1 και 40  $\mu\text{m}$ . Μια άλλη μορφή ενίσχυσης των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας είναι τα μικροσωματίδια τα οποία απαντώνται στη μήτρα κατανομημένα με ομοιόμορφο τρόπο σε ποσοστό 1 – 15% κ.ό. και το μέγεθός τους δεν ξεπερνάει το 1  $\mu\text{m}$ . Τέλος, τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά πολλές φορές περιέχουν και ίνες ως ενισχυτικό υλικό, οι οποίες βρίσκονται στη μήτρα σε ποσοστό που μπορεί να φτάσει το 70% κατ' όγκον ενώ το μήκος τους κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 250  $\mu\text{m}$ . <sup>[4], [16]</sup>

Τα βασικότερα πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας είναι η μεγάλη όλκιμότητα, τα αυξημένο μέτρο ελαστικότητας, η καλή θερμοκρασιακή αντοχή και η ευκολία συγκόλλησης και λείανσης. Επιπλέον, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν βελτιωμένη αντοχή σε ακαμψία, καλύτερη αντίσταση σε τριβή και ερπυσμό και μεγαλύτερη



θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τα επιμέρους συστατικά τους. Εν τούτοις, το αυξημένο βάρος, το υψηλό κόστος, η δυσκολία κάποιων μεθόδων παραγωγής και η πολυπλοκότητα κατασκευής αποτελούν τα σημαντικότερα μειονεκτήματα των σύνθετων υλικών με μεταλλική μήτρα. Αξιοσημείωτα είναι επίσης και τα προβλήματα που εμφανίζονται και αφορούν τη συνάφεια και την αντοχή των ινών όταν συνδυάζονται με μεταλλικές μήτρες και οφείλονται είτε σε υψηλές θερμοκρασίες (διάλυση ινών) είτε στην ύπαρξη εύθραυστων μεσομεταλλικών ενώσεων στη διεπιφάνεια ίνας – μήτρας που συχνά οδηγούν σε αποκόλληση, ρωγμάτωση και θραύση των ινών. <sup>[3], [4]</sup>

Τα σύνθετα υλικά με μεταλλική μήτρα ενδέχεται να είναι συμπαγή ή ως επικαλύψεις. Η παραγωγή των συμπαγών υλικών πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Το πρώτο περιλαμβάνει την ενσωμάτωση της ενίσχυσης στη μήτρα και το δεύτερο την τελική μορφοποίηση του προϊόντος που μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους, όπως είναι η χύτευση και η συνδιέλαση. Από την άλλη πλευρά, οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις παράγονται με μεθόδους όπως η διέλαση, ο ψεκασμός τηγμένου μετάλλου και η ηλεκτρολυτική απόθεση. Επιπλέον, ιδιαίτερα διαδεδομένες είναι και η χημική απόθεση από αέρια φάση και η εμβάπτιση σε υγρή φάση. <sup>[3], [16]</sup>

Η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροναυπηγική και η βιομηχανία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων είναι τομείς στους οποίους τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή. <sup>[16]</sup>

*Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν, με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, σύνθετες επικαλύψεις μήτρας κράματος νικελίου–ψευδαργύρου με ενίσχυση μικροσωματιδίων τιτανίας ή/και αλούμινας.*

## **2.5 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΙΝΩΝ**

Οι ίνες αποτελούν τη συχνότερα χρησιμοποιούμενη μορφή ενίσχυσης στη μήτρα των σύνθετων υλικών. Η μεγάλη ποικιλία των γεωμετρικών χαρακτηριστικών και της σύστασής τους αλλά και οι διαφοροποιήσεις στη διάταξη και τον προσανατολισμό που ενδέχεται να έχουν στη μήτρα

διαμορφώνουν ένα μεγάλο εύρος κατηγοριών στις οποίες μπορούν να ταξινομηθούν τα σύνθετα υλικά που τις φέρουν. Ενδεικτικά, με βάση τον προσανατολισμό των ινών, τα ινώδη σύνθετα υλικά διακρίνονται σε μονοδιευθυντικά, στα οποία όλες οι ίνες χαρακτηρίζονται από την ίδια διεύθυνση και στα πολυδιευθυντικά, στα οποία οι ίνες προσανατολίζονται σε διάφορες διευθύνσεις. Τα τελευταία διαχωρίζονται, με τη σειρά τους, σ' αυτά όπου οι ίνες καταλαμβάνουν τυχαίες διευθύνσεις, σ' αυτά στα οποία οι ίνες σχηματίζουν πλέξη ύφανσης και σ' εκείνα όπου οι ίνες βρίσκονται σε τρισσορθογώνια ύφανση. <sup>[3], [4]</sup>

Επιπλέον, οι ίνες κατατάσσονται με βάση το μήκος τους ( $l$ ) και τη διάμετρό τους ( $d$ ) σε μακριές ή συνεχείς ( $l/d > 100$ ) και σε κοντές ή ασυνεχείς ( $l/d < 100$ ). Οι τελευταίες δεν μπορούν να σταθούν μονοδιευθυντικά λόγω μικρού μεγέθους αλλά μόνο με το σχηματισμό πλεγμάτων. Άλλες εμφανίζονται με τη μορφή μονοκρυστάλλων κεραμικού τύπου και ονομάζονται τριχίτες. <sup>[3]</sup>

Τέλος, ένας ακόμη διαχωρισμός των ινών πραγματοποιείται με βάση τη σύνθεσή τους. Σύμφωνα με αυτό το κριτήριο οι ίνες διακρίνονται σε οργανικές και ανόργανες. Στις οργανικές ίνες περιλαμβάνονται οι ίνες άνθρακα, οι κυτταριδικές ίνες, οι αραμιδικές ίνες, κ.ά. Χαρακτηρίζονται από μικρό βάρος ενώ παρουσιάζουν μεγάλη θερμοκρασιακή αντοχή και υψηλά μέτρα ελαστικότητας. Στις ανόργανες ίνες περιλαμβάνονται οι ίνες γυαλιού, οι ίνες μετάλλου, κ.ά. και παρουσιάζουν καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, και μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, σε μηχανικές καταπονήσεις και σε χημικές προσβολές. <sup>[3], [5]</sup>

## 2.6 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Μια άλλη μορφή ενισχυτικού υλικού που μπορεί να αποτελέσει επί μέρους συστατικό των σύνθετων υλικών είναι τα σωματίδια. Η ενίσχυση μέσω σωματιδίων είναι φθηνότερη σε σχέση με την ενίσχυση με μορφή ινών ενώ προσφέρει μεγαλύτερη αντοχή σε τριβή και φθορά ιδίως στην περίπτωση παρουσίας σκληρών σωματιδίων. Παράλληλα όμως, τα σωματίδια υστερούν των ινών στη γενικότερη ανθεκτικότητα που

προσφέρουν στο εκάστοτε σύνθετο υλικό, καθώς οι τελευταίες συμβάλλουν εντονότερα στον εν λόγω παράγοντα. Από μακροσκοπικής απόψεως, τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση σωματιδίων συμπεριφέρονται ως ισότροπα και σε περιπτώσεις καταπονήσεων εφελκυσμού παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά μ' αυτήν που έχουν τα ινώδη σύνθετα υλικά στις περιπτώσεις που οι εφελκυστικές δυνάμεις ασκούνται κάθετα στη διεύθυνση των ινών. [3], [4], [16]

Τα σωματίδια που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα σε σύνθετα υλικά διακρίνονται, με βάση το μέγεθός τους, σε σωματίδια μικρού μεγέθους και σε σωματίδια μεγάλου μεγέθους. Τα πρώτα είναι συνήθως οξειδία και έχουν διάμετρο μεταξύ 0.01 και 0.1  $\mu\text{m}$  και η περιεκτικότητά τους στο σύνθετο δεν ξεπερνά το 15% κατ' όγκο. Η παρουσία τους στο σύνθετο υλικό παρεμποδίζει τη διάδοση των διαταραχών προστατεύοντας έτσι τη μήτρα. Τα δεύτερα χαρακτηρίζονται από διάμετρο μερικών  $\mu\text{m}$ , ενώ, η συγκέντρωσή τους κατ' όγκον πολλές φορές φτάνει το 60-90%. Ως προς τη σκληρότητά τους τα ενισχυτικά σωματίδια των σύνθετων υλικών διακρίνονται σε σκληρά, τα οποία σε μικροσκοπικό επίπεδο προκαλούν απόξεση, ρωγμάτωση και κοπή, ενώ τα δεύτερα δύνανται να οδηγήσουν σε πλαστική παραμόρφωση και μικρορωγμάτωση. [3], [4], [16]

Η κυριότερη εφαρμογή της συγκεκριμένης κατηγορίας σύνθετων υλικών είναι η χρήση τους με σκοπό την προστασία αντικειμένων από την τριβή και τη φθορά. Η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη κατηγορία σύνθετων υλικών με διασπορά σωματιδίων είναι τα κεραμομεταλλικά (cermets). Χαρακτηριστικό τους είναι ο συνδυασμός μεταλλικής μήτρας και κεραμικού τύπου ενισχυτικών σωματιδίων και συχνότερη εφαρμογή τους η παρουσία τους σε κοπτικά εργαλεία. [3]

*Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν επικαλύψεις κεραμομεταλλικών σύνθετων υλικών με μεταλλική μήτρα κράμα νικελίου-ψευδαργύρου και συναπόθεση μικροσωματιδίων τιτανίας ή/και αλούμινας στο ρόλο του υλικού ενίσχυσης.*

## 2.7 ΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Τα στρωματικά σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται από τη διάταξη των επιμέρους υλικών που τα συνθέτουν σε διαδοχικές στρώσεις. Διακρίνονται στις ακόλουθες επιμέρους κατηγορίες:

- **Στρωματικά σύνθετα με λεπτά επιστρώματα:** Παράγονται τα τελευταία χρόνια με εφαρμογή μεθόδων απόθεσης υπό κενό. Το πάχος τους κυμαίνεται μεταξύ μερικών nm και λίγων μm. Βρίσκουν σημαντικές οπτικές, διακοσμητικές και ηλεκτρικές εφαρμογές.
- **Στρωματικά σύνθετα με επιστρώματα μεγαλύτερου πάχους:** Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα σύνθετα υλικά που προκύπτουν από τη δημιουργία επιστρωμάτων (με πάχος μεγαλύτερο από αυτό της προηγούμενης κατηγορίας) στην επιφάνεια αρχικών υλικών (υποστρωμάτων) με κύριο σκοπό τη βελτίωση της αντοχής των τελευταίων στην τριβή, τη φθορά και τη διάβρωση. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι παραγωγή τους είναι η ηλεκτρολυτική απόθεση, η εμφάνιση σε λουτρό τήγματος για μεταλλικά επιστρώματα και οι τεχνικές θερμού ψεκασμού για κεραμικά επιστρώματα. Τα πιο συχνά εμφανιζόμενα προβλήματα κατά τη δημιουργία των επιστρωμάτων αφορούν τη συνάφεια επιστρώματος και υποστρώματος και την ποιότητα της διεπιφάνειας που σχηματίζεται.
- **Διμεταλλικά σύνθετα υλικά:** Τα εν λόγω υλικά αποτελούνται από δύο στρώσεις επιμέρους μεταλλικών υλικών που έχουν το ίδιο πάχος σε αντίθεση με τις παραπάνω κατηγορίες στις οποίες το πάχος του υποστρώματος είναι εμφανώς μεγαλύτερο από αυτό του επιστρώματος. Η παραγωγή τους μπορεί να υλοποιηθεί με την εφαρμογή των τεχνικών της συνέλασης, της συνδιέλασης και της εκρηκτικής συγκόλλησης. Διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο σε εφαρμογές μέτρησης και ελέγχου της θερμοκρασίας.
- **Πολυστρωματικά σύνθετα υλικά:** Τα πολυστρωματικά σύνθετα υλικά συνίστανται από πολλές διαδοχικές στρώσεις επιμέρους υλικών. Ουσιαστικά ένα πολυστρωματικό υλικό προκύπτει από

την συνεχόμενη επανάληψη ενός καθορισμένου διστρωματικού υλικού με συγκεκριμένο πάχος που κυμαίνεται μεταξύ μερικών nm και λίγων δεκάτων του χιλιοστού και ονομάζεται περίοδος. Τουλάχιστον το ένα από τα υλικά που συνθέτουν το πολυστρωματικό είναι μέταλλο, ενώ το άλλο μπορεί να είναι κεραμικό, γυαλί, πολυμερές ή και μέταλλο. Βασικό πλεονέκτημα των πολυστρωματικών υλικών είναι το μεγάλο εύρος των μηχανικών ιδιοτήτων τους που οφείλεται στην παρεμπόδιση της διάδοσης των διαταραχών και των ρωγμών από τις πολυάριθμες διεπιφάνειες που φέρουν στο εσωτερικό τους.

- **Σύνθετα υλικά «τύπου sandwich»:** Αποτελούνται από ένα ελαφρύ ενδιάμεσο υλικό χαμηλών μηχανικών ιδιοτήτων που ονομάζεται υλικό πλήρωσης και εκατέρωθεν αυτού δύο στρώσεις ενός άλλου υλικού σημαντικά υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων. Τα σύνθετα υλικά «τύπου sandwich» βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς, ένας από τους οποίους είναι και η ναυπηγική. <sup>[3], [5]</sup>

## 2.8 ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ Zn-Ni/TiO<sub>2</sub> & Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε η παρασκευή επικαλύψεων κράματος ψευδαργύρου–νικελίου με τη συναπόθεση σωματιδίων τιτανίας ή/και αλούμινας στην επιφάνεια δοκιμίων εργαλειοχάλυβα τύπου O-6 συγκεκριμένων διαστάσεων.

Συνεπώς, παρήχθησαν σύνθετα υλικά που υπάγονται σε δύο από τις κατηγορίες που παρουσιάστηκαν ανωτέρω. Βασιζόμενος μεμονωμένα στις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν θα διαπιστώσει κανείς πως αποτελούν σύνθετα υλικά κραματικής μήτρας με ενισχυτικό μέσο σωματίδια τιτανίας ή/και αλούμινας που υπάγονται στα κεραμικά υλικά. Αποτελούν δηλαδή κεραμομεταλλικά σύνθετα υλικά. Εστιάζοντας όμως στο συνολικό προϊόν που παράχθηκε από τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, δηλαδή στο σύστημα υπόστρωμα– επικάλυψη θα μπορούσε κανείς να πει πως αποτελεί ένα

στρωματικό σύνθετο υλικό όπου το επίστρωμα (Zn-Ni/TiO<sub>2</sub> ή Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) αποτέθηκε ηλεκτρολυτικά στην επιφάνεια του εργαλειοχάλυβα τύπου O-6 με σκοπό τη βελτίωση των επιφανειακών του κυρίως ιδιοτήτων. [3]

Γενικά, η επικάλυψη χάλυβα με κράμα ψευδαργύρου-νικελίου χρησιμοποιείται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία και αποσκοπεί κυρίως στην αύξηση της αντίστασης του χαλύβδινου υποστρώματος στη διάβρωση καθώς και στη βελτίωση διαφόρων μηχανικών ιδιοτήτων του. Όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό του νικελίου στο κράμα τόσο αυξάνονται η σκληρότητα και η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του, ενώ η μικροδομή του εμφανίζεται πιο χονδροκόκκη. [4], [17]

Κατά την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων η επιτυχία ή η αποτυχία της συναπόθεσης των αναφερόμενων μικροσωματιδίων καθώς και ο τρόπος απόθεσής τους (μεμονωμένα ή σε συσσωματώματα) εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες. Τέτοιοι είναι ο τύπος και η διάρκεια της ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού κατά την ηλεκτραπόθεση, η ποσότητα, το είδος και το μέγεθος των σωματιδίων που προστίθενται στο λουτρό, η σύσταση της κραματικής μήτρας, ο τύπος του εφαρμοζόμενου ρεύματος, η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, η θερμοκρασία και το pH του λουτρού, κ.ά. [4], [17]

Οι ιδιότητες μιας σύνθετης επικάλυψης επηρεάζονται τόσο από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε η παρασκευή της όσο και από τη συνάφεια και την αλληλεπίδραση μήτρας-ενισχυτικού υλικού. Έχει παρατηρηθεί ότι η συναπόθεση μικροσωματιδίων τιτανίας TiO<sub>2</sub> σε επικάλυψη κράματος ψευδαργύρου-νικελίου οδηγεί σε χαμηλότερο ρυθμό διάβρωσης συγκριτικά με τις αντίστοιχες επικαλύψεις που δεν περιέχουν τα σωματίδια αυτά. Η παρουσία της τιτανίας ενισχύει τους κόκκους του κράματος ψευδαργύρου-νικελίου αυξάνοντας έτσι την αντοχή της επικάλυψης σε διάβρωση ενώ συγχρόνως επέρχεται και αξιοσημείωτη αύξηση και στη μικροσκληρότητά της. [4], [19]

Βελτιωμένη συμπεριφορά ως προς το φαινόμενο της διάβρωσης και μεγαλύτερη μικροσκληρότητα παρουσιάζουν και οι επικαλύψεις μήτρας ψευδαργύρου-νικελίου με ενίσχυση σωματιδίων αλούμινας. Συγχρόνως, έχει παρατηρηθεί ότι η συναπόθεση σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οδηγεί σε πιο

συμπαγείς επικαλύψεις σε σχέση με αυτές που δεν περιέχουν ενίσχυση. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι, σύμφωνα με ορισμένους ερευνητές, η προσθήκη μικροσωματιδίων τιτανίας ή αλούμινας οδηγεί σε μείωση του τελικού ποσοστού νικελίου στη κραματική μήτρα σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό που προσδιορίζεται σε κράμα ψευδαργύρου-νικελίου χωρίς την ενίσχυση σωματιδίων. <sup>[18]</sup>

## 2.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[16] Ουρανία Π. Μουσλή, «Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/nano-ZrO<sub>2</sub>», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, 2011.

[17] M. Gavrilă, J.P. Millet, H. Mazille, D. Marchandise, J.M. Cuntz, “Corrosion Behaviour of Zinc – Nickel Coatings electrodeposited on Steel”, Surface & Coatings Technology, (2000) 123:164–172.

[18] Soroor Ghaziof, Wei Gao, “Mechanical and Chemical Properties of Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Coatings”, World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering (2015) 9(8): 997-1001.

[19] B.M. Praveen and T.V. Venkatesha, “Electrodeposition and Corrosion Resistance Properties of Zn-Ni/TiO<sub>2</sub> Nano composite Coatings” International Journal of Electrochemistry (2011), Article ID: 261407, doi:10.4061/2011/261407.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: ΔΙΑΒΡΩΣΗ

### 3.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ

Ο όρος διάβρωση αναφέρεται σε κάθε είδους καταστροφή ή υποβάθμιση της επιφάνειας ενός υλικού η οποία πραγματοποιείται σε βάθος χρόνου υπό την επίδραση του περιβάλλοντος. Τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα στις μηχανικές κατασκευές υλικά είναι τα μέταλλα και τα μεταλλικά κράματα. Η ανάγκη προστασίας των εν λόγω υλικών από τη διάβρωση είναι θεμελιώδης τόσο για την εξασφάλιση της πολύχρονης λειτουργίας των μηχανικών κατασκευών όσο και για την αποφυγή των σημαντικών οικονομικών επιπτώσεων που συνοδεύουν το συγκεκριμένο φαινόμενο. <sup>[1],[2]</sup>

Ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο εκτίθεται ένα μεταλλικό υλικό, η ηλεκτροχημικής φύσης επίδραση που υφίσταται από αυτό διακρίνεται σε:

- Υγρή διάβρωση η οποία παρατηρείται όταν το περιβάλλον λειτουργίας του υλικού είναι υδατικό.
- Ξηρή διάβρωση ή οξείδωση η οποία προκαλείται συνήθως σε ξηρό αέριο περιβάλλον και σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. <sup>[1]</sup>

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι μελέτης της ηλεκτροχημικής διάβρωσης οι οποίες μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αποτελεί τις καμπύλες πόλωσης μόνιμης κατάστασης και η δεύτερη τις μεταβατικές καμπύλες πόλωσης.

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναπτυχθεί ο μηχανισμός της διάβρωσης που λαμβάνει χώρα σε υδατικό περιβάλλον και θα αναφερθούν οι τρόποι προστασίας από αυτήν, δίνοντας έμφαση στη χρήση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης ως αντιδιαβρωτικής μεθόδου.



### 3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΡΥΘΜΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Δεδομένου ότι η διάβρωση είναι ένα φαινόμενο που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια μετάλλου–περιβάλλοντος, ο κυριότερος και βασικότερος παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα εκδήλωσής της είναι η αρχική κατάσταση της μεταλλικής επιφάνειας. <sup>[20]</sup>

Οι υπόλοιποι παράγοντες, από τους οποίους εξαρτάται τόσο ο ρυθμός της διάβρωσης όσο και άλλα γνωρίσματά της όπως το είδος, ο μηχανισμός και οι συνέπειές της, εξαρτώνται άμεσα από τα χαρακτηριστικά του διαβρωτικού μέσου. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τις διάφορες χημικές δράσεις και επιδρά σε παράγοντες που σχετίζονται με τη διάβρωση, όπως η διαλυτότητα και η διάχυση του οξυγόνου, το δυναμικό των γαλβανικών στοιχείων, το pH κ.ά. Επίσης, η εναλλαγή των ιδιοτήτων του διαβρωτικού περιβάλλοντος, η ραδιενέργεια και η ανομοιογένεια της μεταλλικής επιφάνειας (η οποία προκαλείται από γεωμετρικές ατέλειες, αταξίες δομής ή τοπικές αποθέσεις οφειλόμενες στο διαβρωτικό μέσο) αυξάνουν τη διάβρωση και την ταχύτητά της. Οι παραπάνω περιβαλλοντικοί παράγοντες είναι ορισμένοι από το σύνολο των παραγόντων που επηρεάζουν το ρυθμό εμφάνισης και εξέλιξης του φαινομένου της διάβρωσης. Στο σύνολο αυτό εντάσσονται επίσης και άλλοι παράγοντες, όπως είναι η συγκέντρωση του διαβρωτικού μέσου, η πολυπλοκότητά του, η επαφή ανόμοιων μετάλλων κ.ά. <sup>[4], [20]</sup>

### 3.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Η διάβρωση σε υδατικό περιβάλλον είναι ένα φαινόμενο που στηρίζεται στις μετακινήσεις ηλεκτρονίων και ιόντων και στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ αυτών. Συνεπώς, αποτελεί φαινόμενο ηλεκτροχημικής φύσης στο οποίο οι διάφορες δράσεις είτε καταναλώνουν εξωτερική ηλεκτρική ενέργεια είτε αποτελούν οι ίδιες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας. <sup>[20]</sup>

Για να είναι εφικτή από θερμοδυναμικής άποψης η πραγματοποίηση μιας ηλεκτροχημικής δράσης που οδηγεί στη μετάβαση από μια

κατάσταση A σε μια κατάσταση B, θα πρέπει η συγκεκριμένη μετάβαση να συνοδεύεται από μείωση της ενέργειας Gibbs (ελεύθερη ενθαλπία) του συστήματος. Συνεπώς, θα πρέπει η μεταβολή του δυναμικού μεταξύ των καταστάσεων A και B να είναι θετική, δηλαδή  $\Delta E = E_B - E_A > 0 \leftrightarrow E_A < E_B$ . Ταυτόχρονα, είναι αναγκαίο η ταχύτητα της δράσης αυτής να μην είναι αμελητέα. <sup>[1], [20]</sup>

Σε κάθε λοιπόν ηλεκτροχημική δράση ισχύει:

$$\Delta G = -n F E \quad (\text{Σχέση 3.1})$$

όπου:

**$\Delta G$** : Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs

**$n$** : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά της πραγματοποίηση της αντίδρασης

**$F$** : η σταθερά του Faraday που ισούται με  $96493 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

**$E$** : Το δυναμικό μεταξύ των καταστάσεων A και B.

Σημειώνεται πως η παρουσία του πρόσημου «-» στον παραπάνω τύπο εκφράζει την κατανάλωση ηλεκτρικού έργου από το περιβάλλον. <sup>[1], [20]</sup>

### 3.3.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Όταν μιλάμε για ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που διέπουν το φαινόμενο της διάβρωσης, αναφερόμαστε στις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής οι οποίες ουσιαστικά περιγράφουν μια διαδικασία μετακίνησης ηλεκτρονίων μεταξύ κάποιων στοιχείων. Συγκεκριμένα, κατά την οξείδωση πραγματοποιείται αποβολή ηλεκτρονίων ενώ κατά την αναγωγή πρόσληψη ηλεκτρονίων. Το στοιχείο που οξειδώνεται, δηλαδή αποβάλλει ηλεκτρόνια ονομάζεται αναγωγικό ενώ το στοιχείο που ανάγεται ή προσλαμβάνει ηλεκτρόνια χαρακτηρίζεται ως οξειδωτικό. Η αναγωγή και η οξείδωση είναι δύο αντιδράσεις που πραγματοποιούνται πάντα παράλληλα. Για το λόγο αυτό το φαινόμενο αυτό περιγράφεται στο σύνολο του από την ονομασία «οξειδοαναγωγή». <sup>[20]</sup>

Η πραγματοποίηση του φαινομένου της οξειδοαναγωγής μεταξύ δύο στοιχείων προϋποθέτει να βρίσκονται αυτά σε κάποιο είδος επαφής. Η

επαφή αυτή μπορεί να είναι είτε φυσική όπου τα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν με άμεσο τρόπο από το ένα στοιχείο στο άλλο είτε «ηλεκτρική» όπως είναι για παράδειγμα η σύνδεση δύο στοιχείων με μεταλλικό σύρμα ενώ δεν βρίσκονται σε φυσική επαφή μεταξύ τους. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο στοιχείων μπορεί να γίνεται φυσικά χωρίς τη μεσολάβηση εξωτερικής πηγής ρεύματος ή να ενισχύεται με τη χρήση κατάλληλης εξωτερικής πηγής ηλεκτρικής ενέργειας (ηλεκτρόλυση). Στην πρώτη περίπτωση, η φορά της αντίδρασης είναι συγκεκριμένη και εξαρτάται από τη δραστικότητα των δύο στοιχείων ενώ στη δεύτερη, μας δίνεται η δυνατότητα να προσδώσουμε στην αντίδραση τη φορά που επιθυμούμε. <sup>[1], [20]</sup>

Η γενική μορφή των αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής είναι η ακόλουθη:



Η οξείδωση μιας μεταλλικής περιοχής οδηγεί πάντα σε διαλυτοποίηση του μετάλλου της συγκεκριμένης περιοχής στο ηλεκτρολυτικό περιβάλλον του (διάβρωση) και αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων σ' αυτό. Η αναγωγή περιλαμβάνει τη μετακίνηση θετικών ιόντων από το ηλεκτρολυτικό περιβάλλον στη μεταλλική επιφάνεια τα οποία εκεί αποφορτίζονται λόγω της περίσσειας των ηλεκτρονίων που υπάρχει και αποτίθενται σ' αυτήν προστατεύοντάς την. <sup>[1], [20]</sup>

Γενικά, ένα σύστημα, στο οποίο παράγεται ηλεκτρική ενέργεια από τις διάφορες φυσικές και χημικές μετατροπές που λαμβάνουν χώρα εντός του, ονομάζεται **γαλβανικό στοιχείο**. Σ' ένα γαλβανικό στοιχείο, με τον όρο άνοδος (-) προσδιορίζεται το τμήμα της μεταλλικής επιφάνειας στο οποίο πραγματοποιείται το φαινόμενο της οξείδωσης ενώ ο όρος κάθοδος (+) αναφέρεται στο μέρος της μεταλλικής επιφάνειας στο οποίο πραγματοποιείται πρόσληψη ηλεκτρονίων, δηλαδή αναγωγή. <sup>[20]</sup>

Στην περίπτωση τώρα που το σύστημα καταναλώνει ηλεκτρική ενέργεια προκειμένου να πραγματοποιηθούν διάφορες φυσικές και χημικές μετατροπές στο εσωτερικό του, αυτό ονομάζεται **ηλεκτρολυτικό κελί**.

Αντίθετα με το σύστημα του γαλβανικού στοιχείου, στο ηλεκτρολυτικό κελί ο θετικός πόλος της χρησιμοποιούμενης πηγής συνδέεται με την άνοδο και ο αρνητικός πόλος με την κάθοδο. Ωστόσο, η ροή των ηλεκτροδίων και των ιόντων του εκάστοτε ηλεκτρολύτη είναι η ίδια και στις δύο περιπτώσεις (δηλ. η άνοδος οξειδώνεται και διαλυτοποιείται – διαβρώνεται και η κάθοδος ανάγεται και προστατεύεται προσλαμβάνοντας τα θετικά ιόντα του εκάστοτε ηλεκτρολυτικού περιβάλλοντος τα οποία με την αντίδραση της αναγωγής αποφορτίζονται και αποτίθενται στην καθοδική επιφάνεια). Συνεπώς, η φθορά του μετάλλου εμφανίζεται πάντα σε μεταλλικές περιοχές που δρουν ανοδικά. <sup>[1], [20]</sup>

Σε κάθε περίπτωση, η άνοδος και η κάθοδος αποτελούν τα **ηλεκτρόδια** και η οξείδωση και η αναγωγή ονομάζονται ανοδική και καθοδική αντίδραση αντίστοιχα. Επίσης, βασική αρχή της διάβρωσης συνιστά το γεγονός ότι οι αντιδράσεις της οξείδωσης και της αναγωγής γίνονται ταυτόχρονα και με ακριβώς ίδιο ρυθμό καθώς σε αντίθετη περίπτωση το μέταλλο θα αποκτούσε ηλεκτρικό φορτίο. <sup>[1], [2], [20]</sup>

### **3.3.2 ΠΡΟΤΥΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ**

Πώς όμως μπορούμε να προβλέψουμε την κατεύθυνση της μετακίνησης των ηλεκτρονίων στην περίπτωση που αυτή πραγματοποιείται φυσικά και δεν τη ρυθμίζουμε εμείς μέσω εξωτερικής πηγής ηλεκτρικής ενέργειας; Όταν δύο μέταλλα βρίσκονται σε κάποιο είδος επαφής, ποιο στοιχείο θα οξειδωθεί αποτελώντας την άνοδο και σε ποιο θα πραγματοποιηθεί αναγωγή λόγω καθοδικής δράσης;

Η απάντηση έγκειται στα δυναμικά οξειδοαναγωγής (ή δυναμικά ημιστοιχείου) των διαφόρων μετάλλων. Γενικά, το δυναμικό στοιχείου,  $\Delta E$ , (ή ηλεκτρεγερτική δύναμη) ορίζεται ως η τάση που εφαρμόζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων ενός γαλβανικού στοιχείου (ή με άλλα λόγια η διαφορά του δυναμικού που υπάρχει στα άκρα τους) όταν αυτό δε διαρρέεται από ρεύμα. Το δυναμικό κάθε επιμέρους στοιχείου του γαλβανικού ονομάζεται δυναμικό ημιστοιχείου ή δυναμικό οξειδοαναγωγής. Σημειώνεται πως για να πραγματοποιηθεί σύγκριση

μεταξύ των επιμέρους δυναμικών ενός γαλβανικού στοιχείου και για να υπολογιστεί η διαφορά τους πρέπει να είναι εκφρασμένα ως προς τον ίδιο τύπο αντίδρασης (δηλ. και τα δύο ως δυναμικά οξειδωσης ή και τα δύο ως δυναμικά αναγωγής). <sup>[1], [20]</sup>

Αν, δηλαδή,  $E_{\alpha}$  το δυναμικό ημιστοιχείου της ανόδου και  $E_{\kappa}$  το δυναμικό ημιστοιχείου της καθόδου, το δυναμικό του στοιχείου θα είναι: <sup>[1], [20]</sup>

$$\Delta E = E_{\kappa(\alpha\nu)} - E_{\alpha(\alpha\nu)} \quad (\text{Σχέση 3.2})$$

ή

$$\Delta E = E_{\kappa(\alpha\nu)} + E_{\alpha(\alpha\xi)} \quad (\text{Σχέση 3.3})$$

όπου:

$E_{\alpha(\alpha\nu)}$  : Δυναμικό αναγωγής ανόδου



$E_{\alpha(\alpha\xi)}$  : Δυναμικό οξειδωσης ανόδου.

**Ισχύει:**  $E_{\alpha(\alpha\xi)} = - E_{\alpha(\alpha\nu)}$

Η Σχέση 3.3 εκφράζει ότι η συνολική αντίδραση οξειδοαναγωγής που πραγματοποιείται αποτελεί άθροισμα των επιμέρους αντιδράσεων οξειδωσης και αναγωγής. <sup>[1], [20]</sup>

Όπως έχει ήδη αναφερθεί από τη στιγμή που δύο μέταλλα έρθουν σε κάποιο είδος φυσικής ή «ηλεκτρικής» επαφής θα ξεκινήσει μια μεταφορά ηλεκτρονίων με συγκεκριμένη κατεύθυνση από το ένα στο άλλο. Η πρόβλεψη σχετικά με το ποιο από τα δύο μέταλλα θα υποστεί οξείδωση και το σε ποιο θα πραγματοποιηθεί αναγωγή βασίζεται στη σειρά δραστηριότητας των μετάλλων με βάση το πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό οξειδοαναγωγής τους. Η κατάταξη αυτή δίνεται στον Πίνακα 3.1. <sup>[20]</sup>

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1: ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥΣ. [21]

ισχυρότερο οξειδωτικό 	$F_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 F(aq)$	2.87	ασθενέστερο αναγωγικό 
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	<b><math>2 H^+(aq) + 2 e^- \rightarrow H_2(g)</math></b>	<b>0</b>	
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13	
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.26	
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40	
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.45	
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76		
$2 H_2O(l) + 2 e^- \rightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83		
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66		
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37		
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71		
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.04	ισχυρότερο αναγωγικό	

Σχετικά με τον Πίνακα 3.1 κρίνεται αναγκαίο να αναφερθούν τα εξής:

- Τα παραπάνω ηλεκτροδιακά δυναμικά οξειδοαναγωγής ονομάζονται πρότυπα για τον λόγο ότι αναφέρονται σε πρότυπες συνθήκες, δηλαδή σε θερμοκρασία 25 °C, πίεση 1 atm και διάλυμα ιόντων με ενεργότητα  $\alpha=1$ .
- Το δυναμικό ενός μεμονωμένου ημιστοιχείου δεν είναι μετρήσιμο. Μετρήσιμη είναι μόνο η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ημιστοιχείων που συνθέτουν γαλβανικό στοιχείο. Έτσι τα πρότυπα δυναμικά οξειδοαναγωγής που δίνονται στον πίνακα είναι εκφρασμένα με βάση τη διαφορά τους από το αντίστοιχο δυναμικό του ημιστοιχείου του υδρογόνου στο οποίο έχει δοθεί αυθαίρετα η τιμή μηδέν (0).
- Οι τιμές των δυναμικών που αναγράφονται στον πίνακα αναφέρονται στις αντιδράσεις αναγωγής των σχετικών μετάλλων. Οι αντίστοιχες τιμές των δυναμικών οξείδωσης είναι ίδιες κατά απόλυτη τιμή αλλά με αντίθετο πρόσημο.

- Όσο θετικότερο είναι το πρότυπο δυναμικό οξειδοαναγωγής ενός στοιχείου τόσο πιο ευγενές είναι το στοιχείο αυτό. Όσο αρνητικότερο είναι το εν λόγω δυναμικό ενός στοιχείου τόσο πιο δραστικό είναι το συγκεκριμένο στοιχείο. <sup>[1], [20]</sup>

Όταν δύο ημιστοιχεία συνθέτουν ένα γαλβανικό στοιχείο τότε το ημιστοιχείο που θα υποστεί οξείδωση είναι αυτό που, σύμφωνα με τον Πίνακα 3.1, έχει το αρνητικότερο πρότυπο δυναμικό, δηλαδή το δραστικότερο στοιχείο. Στο άλλο ηλεκτρόδιο, που θα είναι το ευγενέστερο και ηλεκτροθετικότερο, θα πραγματοποιηθεί το φαινόμενο της αναγωγής κατά το οποίο τα θετικά ιόντα που βρίσκονται κοντά στην επιφάνειά του θα προσλάβουν ηλεκτρόνια από την περίσσεια που θα υπάρχει και θα αποφορτιστούν. <sup>[1], [20]</sup>

Επίσης, με βάση όσα έχουν ήδη αναφερθεί η διαφορά των πρότυπων δυναμικών αναγωγής δύο ημιστοιχείων από τον παραπάνω πίνακα ( $E^\circ_{\text{ευγενέστερου}} - E^\circ_{\text{δραστικότερου}}$ ) ισούται με το πρότυπο δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που αυτά θα συνέθεταν. <sup>[1], [20]</sup>

Οι τιμές των δυναμικών στον Πίνακα 3.1 αναφέρονται στην ειδική περίπτωση των πρότυπων συνθηκών κατά την οποία η ενεργότητα των αντιδρώντων στις διάφορες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι ίσες με 1. Αυτό όμως στην πραγματικότητα συμβαίνει σε ελάχιστες περιπτώσεις. Σε πραγματικές συνθήκες οι ενεργότητες των αντιδρώντων είναι διάφορες της μονάδας και οι αρχικές τιμές των δυναμικών των ημιστοιχείων, πριν ξεκινήσει το σύστημα τους να διαρρέεται από ρεύμα, είναι διαφορετικές των πρότυπων. Τα συγκεκριμένα δυναμικά ονομάζονται **δυναμικά ισορροπίας** και μπορούν να υπολογιστούν συναρτήσει των πρότυπων δυναμικών του παραπάνω πίνακα με τη βοήθεια της **εξίσωσης του Nernst** η οποία, για μια αντίδραση οξειδοαναγωγής της μορφής:



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}} \quad (\text{Σχέση 3.4})$$

όπου:

**E:** Το ηλεκτροδιακό δυναμικό ισορροπίας για την αντίστοιχη αντίδραση.

**$E^\circ$** : Το πρότυπο ηλεκτροδιακό δυναμικό για την αντίστοιχη αντίδραση.

**$R$** : Η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

**$T$** : Η απόλυτη θερμοκρασία.

**$n$** : Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται κατά την αντίδραση (αριθμός οξειδωσης).

**$F$** : Η σταθερά του Faraday που ισούται με  $96493 \text{ Cb}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**$\alpha_{Me^{n+}}$** : Η ενεργότητα των κατιόντων του μετάλλου (Me). <sup>[20]</sup>

Σημειώνεται πως η ενεργότητα ουδέτερων μετάλλων ισούται σε κάθε περίπτωση με 1, δηλαδή  $\alpha_{Me} = 1$  και στο γεγονός αυτό στηρίζεται η απόδειξη της σχέσης του Nernst. <sup>[20]</sup>

Τέλος, με δεδομένα ότι  $\ln x = 2.3 \cdot \log x$  και ότι η ενεργότητα ισούται με τη μοριακή συγκέντρωση (δηλαδή:  $\alpha_{Me^{n+}} = [Me^{n+}]$ ) στους  $25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ , η εξίσωση του Nernst μπορεί να εκφραστεί και με τις ακόλουθες μορφές:  
<sup>[20]</sup>

$$E = E^\circ + (2.3RT/nF) \cdot \log \alpha_{Me^{n+}} \quad (\text{Σχέση 3.5})$$

$$E = E^\circ + (0.059/n) \cdot \log [Me^{n+}] \quad (\text{Σχέση 3.6})$$



### 3.3.3 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

#### Α) ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ (ΣΚΟΥΡΙΑ)

Όταν ο σίδηρος υφίσταται την επίδραση υγρού περιβάλλοντος (π.χ. θαλασσινό νερό) ή του ατμοσφαιρικού αέρα ο οποίος περιέχει υγρασία, τότε σε κάποιες περιοχές του που δρουν ανοδικά πραγματοποιείται η εξής αντίδραση οξείδωσης: <sup>[20]</sup>



Τα δύο αυτά ηλεκτρόνια που εγκαταλείπουν τα άτομα του σιδήρου των παραπάνω περιοχών αντιδρούν καθοδικά, σε άλλα σημεία της μεταλλικής επιφάνειας, με το νερό και το οξυγόνο του διαβρωτικού περιβάλλοντος με την ακόλουθη αναγωγική αντίδραση: <sup>[20]</sup>



Τα κατιόντα σιδήρου και τα ανιόντα υδροξειδίου που προκύπτουν σχηματίζουν την ένωση  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  και από το διάλυμα που προκύπτει κατακρημνίζεται  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (υδροξείδιο του σιδήρου). <sup>[20]</sup>

Η τελευταία ένωση όμως δεν είναι σταθερή σε διαλύματα με οξυγόνο και οξειδώνεται με τη σειρά της σε σιδηρούχο οξείδιο. Το σιδηρούχο οξείδιο αποτελεί τη σκουριά που βλέπουμε στην επιφάνεια του σιδήρου μετά την αλληλεπίδρασή του με τους παραπάνω παράγοντες. <sup>[20]</sup>

*Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα δοκίμια χάλυβα που χρησιμοποιήθηκαν έπρεπε να είναι καθαρά από σκουριά πριν τη χρήση τους στα πειράματα κάτι που επιτεύχθηκε με τη διαδικασία της αμμοβολής.*

#### Β) ΔΙΑΛΥΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (Zn) ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΟΥ (HCl)

Στο διάλυμα αυτό περιέχονται κατιόντα υδρογόνου ( $\text{H}^+$ ) και ανιόντα χλωρίου ( $\text{Cl}^-$ ) τα οποία έχουν προέλθει από την αντίδραση διάστασης του υδροχλωρίου: <sup>[4], [20]</sup>



Η συνολική αντίδραση οξειδοαναγωγής πραγματοποιείται μεταξύ του ψευδαργύρου και των κατιόντων υδρογόνου και έχει τη μορφή: <sup>[4], [20]</sup>



Η παραπάνω αντίδραση ουσιαστικά αποτελεί το άθροισμα των επιμέρους αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής οι οποίες διαμορφώνονται ως εξής: <sup>[4], [20]</sup>



Έτσι, είτε σε μία συγκεκριμένη περιοχή του ψευδαργύρου (ομοιόμορφη οξείδωση) είτε σε περισσότερες διάσπαρτες παρατηρείται το φαινόμενο της οξείδωσης με αποτέλεσμα ο ψευδάργυρος να διαλυτοποιείται και να διαβρώνεται ενώ ταυτόχρονα «περνάει» στο διάλυμα όλο και υψηλότερη συγκέντρωση ιόντων  $\text{Zn}^{2+}$ . Οι συγκεκριμένες περιοχές δρουν ανοδικά. Παράλληλα, σε κάποιες άλλες περιοχές της επιφάνειας του ψευδαργύρου, που δρουν καθοδικά, πραγματοποιείται η αντίδραση της αναγωγής κατά την οποία κάθε κατιόν υδρογόνου ( $\text{H}^+$ ) που οδηγείται σ' αυτές προσλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο αποφορτίζεται με αποτέλεσμα την παραγωγή μοριακού υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ). Η εξέλιξη των αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής στη μεταλλική επιφάνεια πραγματοποιούνται ακριβώς με τον ίδιο ρυθμό και έτσι το συνολικό φορτίο του μετάλλου διατηρείται σταθερό και ουδέτερο. <sup>[4], [20]</sup>

### **Γ) ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΣΙΔΗΡΟΥ ΒΥΘΙΣΜΕΝΟ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΙΟΝΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ $\text{Fe}^{2+}$ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΙΟΝΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ $\text{Cu}^{2+}$ ΣΥΝΔΕΔΕΜΕΝΑ ΕΞΩΤΕΡΙΚΑ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΣΥΡΜΑ ΧΩΡΙΣ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΠΗΓΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ.**

Στην προκειμένη περίπτωση, εντοπίζοντας τα χημικά στοιχεία στον Πίνακα 3.1 μπορούμε αφ' ενός να υπολογίσουμε το πρότυπο δυναμικό οξειδοαναγωγής του γαλβανικού στοιχείου που δημιουργείται και αφ' ετέρου να προβλέψουμε την κατεύθυνση της μεταφοράς των ηλεκτρονίων. <sup>[1], [20]</sup>

Παρατηρείται ότι ο σίδηρος είναι δραστικότερος του χαλκού. Συνεπώς, ο σίδηρος θα υποστεί οξείδωση και ο χαλκός αναγωγή και άρα τα ηλεκτρόνια θα μεταφερθούν μέσω της εξωτερικής σύνδεσης από το σίδηρο στο χαλκό. Το πρότυπο δυναμικό ισορροπίας του γαλβανικού στοιχείου θα ισούται με: <sup>[1], [20]</sup>

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Fe}} = 0.342 + 0.447 = 0.789 \text{ V} \quad (\text{Σχέση 3.7})$$

Η αντίδραση οξείδωσης που θα λάβει χώρα στην επιφάνεια του σιδήρου θα είναι η εξής:



Όσο πραγματοποιείται η παραπάνω αντίδραση, τα άτομα του ψευδαργύρου αποβάλλουν από δύο ηλεκτρόνια το καθένα και μετατρέπονται σε κατιόντα σιδήρου  $\text{Fe}^{2+}$  τα οποία μεταβαίνουν στο αντίστοιχο διάλυμα που περιβάλλει το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο. Έτσι, όσο μεταφέρονται ηλεκτρόνια προς την κάθοδο χαλκού, η άνοδος σιδήρου διαβρώνεται και η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  στο αντίστοιχο διάλυμα ολοένα και αυξάνεται. <sup>[1], [20]</sup>

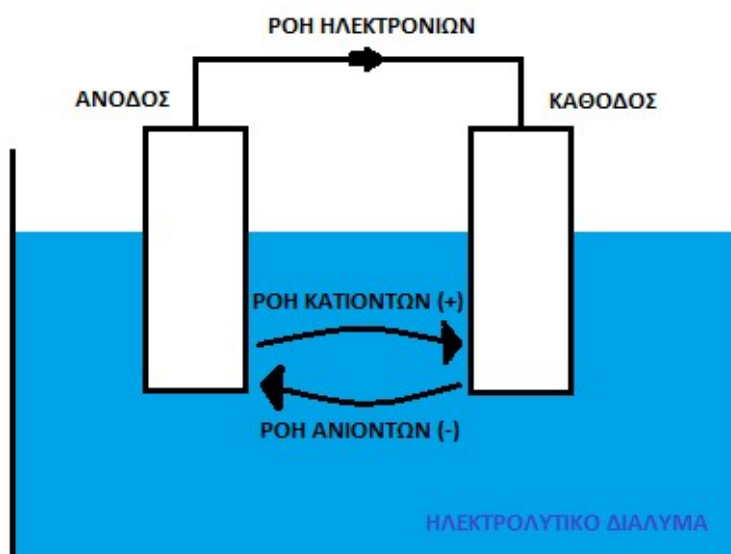
Στην επιφάνεια της αποτελούμενης από χαλκό καθόδου, τα  $\text{e}^{-}$  που έχουν μεταφερθεί από την άνοδο προσλαμβάνονται από τα κατιόντα χαλκού ( $\text{Cu}^{2+}$ ) του αντίστοιχου διαλύματος, τα οποία έτσι αποφορτίζονται και αποτίθενται στην επιφάνεια με τη μορφή ουδέτερων ατόμων χαλκού. Η αντίδραση αναγωγής που πραγματοποιείται και έχει ως αποτέλεσμα την προστασία της καθοδικής επιφάνειας του χαλκού είναι η εξής: <sup>[1], [20]</sup>



### 3.3.4 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η γαλβανική διάβρωση αποτελεί ένα είδος διάβρωσης που στηρίζεται απόλυτα στο μηχανισμό που περιγράφηκε μέχρι στιγμής στο παρόν κεφάλαιο. Εμφανίζεται σε περιπτώσεις που δύο ή περισσότερα ανόμοια μέταλλα ή μεταλλικά κράματα βρίσκονται σε επαφή και οδηγεί στην προσβολή ενός από αυτά. <sup>[20]</sup>

Συγκεκριμένα, όταν δύο μέταλλα συνδεθούν αγώγιμα όντας στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον ή εντός του ίδιου ηλεκτρολυτικού διαλύματος, τότε η διαφορά δυναμικού που, όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 3.3.2, υπάρχει μεταξύ τους, οδηγεί σε μια ροή ηλεκτρονίων τα οποία μεταφέρονται από το δραστικότερο (χαμηλότερο δυναμικό αναγωγής) στο ευγενέστερο (υψηλότερο δυναμικό αναγωγής). Το αποτέλεσμα της συγκεκριμένης ροής είναι η διάβρωση του δραστικότερου μετάλλου (άνοδος) και η προστασία του ευγενέστερου (κάθοδος) η οποία στηρίζεται στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 3.3.1. Πράγματι, τα άτομα της ανόδου μετατρέπονται σε θετικά ιόντα χάνοντας τον κατάλληλο αριθμό ηλεκτρονίων και μεταβαίνουν στο εκάστοτε ηλεκτρολυτικό περιβάλλον ενώ τα θετικά ιόντα που φτάνουν στη διεπιφάνεια καθόδου – περιβάλλοντος προσλαμβάνουν τα περισσεύοντα ηλεκτρόνια, αποφορτίζονται και αποτίθενται στην καθοδική επιφάνεια προστατεύοντάς την. <sup>[1], [20]</sup>



**ΣΧΗΜΑ 3.1:** ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΓΑΛΒΑΝΙΚΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΕ ΓΑΛΒΑΝΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ. Η ΑΝΟΔΟΣ ΔΙΑΒΡΩΝΕΤΑΙ, ΤΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΑΠΟΦΟΡΤΙΖΟΝΤΑΙ ΚΑΙ ΑΠΟΤΙΘΕΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΚΑΘΟΔΟ. ΤΑ ΑΝΙΟΝΤΑ ΠΟΥ ΕΓΚΑΤΑΛΕΙΠΟΥΝ ΤΗΝ ΚΑΘΟΔΟ ΕΙΝΑΙ ΕΛΑΧΙΣΤΑ Ή ΟΥΣΙΑΣΤΙΚΑ ΑΝΥΠΑΡΚΤΑ. <sup>[20]</sup>

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η πρόβλεψη της τάσης για διάβρωση, δηλαδή σχετικά με το ποιο στοιχείο θα οξειδωθεί και σε ποιο θα πραγματοποιηθεί αναγωγή βασίζεται στη σειρά δραστικότητας των μετάλλων. Η σειρά αυτή προκύπτει από την κατάταξη των μετάλλων με

βάση το πρότυπο δυναμικό αναγωγής τους η οποία αναφέρεται και ως «ηλεκτροχημική σειρά». Ένα άλλο είδος σειρών, που μας παρέχουν ίδιας φύσεως πληροφορίες με τις ηλεκτροχημικές είναι οι γαλβανικές. Σε αντίθεση, με τις ηλεκτροχημικές σειρές, οι γαλβανικές δεν περιλαμβάνουν μόνο καθαρά μέταλλα αλλά και κράματα. Οι πληροφορίες που παρέχουν δεν είναι ποσοτικές αλλά αντικατοπτρίζουν ποιοτικά τη σειρά δραστικότητας των μετάλλων. Επίσης, ενώ στις ηλεκτροχημικές σειρές τα δυναμικά είναι μετρημένα αυστηρά σε πρότυπες συνθήκες, στις γαλβανικές η εν λόγω μέτρηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε κάθε δυνατό συνδυασμό συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και είδους ηλεκτρόλυσης αρκεί να είναι κάθε φορά συγκεκριμένες και καθορισμένες με σαφήνεια. Γενικά, ισχύει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση δύο μετάλλων σε μία γαλβανική σειρά τόσο εντονότερη θα είναι η διάβρωση του δραστικότερου. <sup>[1], [20]</sup>

Άξιο αναφοράς είναι ότι η διαμόρφωση ή η εναλλαγή ορισμένων συνθηκών στο περιβάλλον διάβρωσης μπορεί να οδηγήσει σε αξιοσημείωτες αλλαγές στις γαλβανικές σειρές των μετάλλων και των κραμάτων, οι οποίες θα πρέπει να αντιμετωπίζονται με μεγάλη προσοχή. Για παράδειγμα, ο ψευδάργυρος είναι φυσιολογικά δραστικότερο μέταλλο από το σίδηρο, γεγονός που τον καθιστά και κατάλληλο για περιπτώσεις εφαρμογής καθοδικής προστασίας του χάλυβα. Σε συνθήκες όμως υψηλής θερμοκρασίας που προσεγγίζει τους 70 °C σε συστήματα πόσιμου νερού, η σειρά δραστικότητας αντιστρέφεται γεγονός που αν δεν αντιμετωπιστεί σωστά μπορεί να οδηγήσει σε ανοδική δράση και έντονη διάβρωση του χάλυβα. <sup>[20]</sup>

Όπως είναι αναμενόμενο, η πλειονότητα των παραγόντων που επηρεάζουν τη γαλβανική διάβρωση σχετίζεται με τη διαμόρφωση των εκάστοτε περιβαλλοντικών συνθηκών. Συγκεκριμένα, σημαντικό ρόλο παίζουν η διαβρωτικότητα (επαφή ανόμοιων μετάλλων με μεγάλη διαφορά δραστικότητας) και η αγωγιμότητα του περιβάλλοντος καθώς και τα ποσοστά της υγρασίας που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Επίσης, το συγκεκριμένο φαινόμενο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία ή μη ηλεκτρολύτη καθώς χωρίς αυτόν σε ένα ξηρό περιβάλλον θα ήταν αδύνατη η πραγματοποίηση γαλβανικής

διάβρωσης, ακόμα και αν υπήρχε επαφή ανόμοιων μετάλλων. Τέλος, καθοριστικός είναι και ο λόγος της ανοδικής προς την καθοδική επιφάνεια καθώς όσο μικρότερες είναι οι τιμές που αυτός παίρνει (μικρή επιφάνεια ανόδου και μεγάλη επιφάνεια καθόδου) τόσο αυξάνεται η τάση για γαλβανική διάβρωση. <sup>[20]</sup>

### **3.3.5 ΠΑΘΗΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ**

Ο όρος αυτός αναφέρεται σε ένα σχετικά σπάνιο φαινόμενο κατά το οποίο δημιουργείται ένα προστατευτικό στρώμα στην επιφάνεια ενός μετάλλου ή κράματος που βρίσκεται σε συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον. Το στρώμα αυτό συντίθεται όταν το ρεύμα διάβρωσης φτάνει σε αρκετά υψηλές τιμές και αποτελείται από προϊόντα της ίδιας της διάβρωσης του μετάλλου μέχρι εκείνη τη στιγμή. Η παρουσία του παρεμποδίζει την περαιτέρω διάλυση του μετάλλου και καθιστά την ταχύτητα διάβρωσης αμελητέα. Όταν επέλθει η καταστροφή αυτού του προστατευτικού στρώματος, η διάβρωση συνεχίζεται (υπερπαθητική κατάσταση), ξεκινώντας όμως από σημαντικά μικρότερη τιμή ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή πριν την κατάσταση παθητικοποίησης. <sup>[1], [20]</sup>

Το φαινόμενο της παθητικοποίησης εμφανίζεται σε συγκεκριμένα μέταλλα ή κράματα και υπό την επίδραση καθορισμένων συνθηκών διαβρωτικού περιβάλλοντος. Υλικά που χαρακτηρίζονται από την ιδιότητά τους να παθητικοποιούνται εύκολα είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας, το κράμα νικελίου χρωμίου καθώς και το τιτάνιο και τα κράματά του. <sup>[1], [20]</sup>

### 3.4 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Υπάρχουν πολυάριθμες μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση οι οποίες στο σύνολό τους αποσκοπούν στον έλεγχο του εκάστοτε ρυθμού διάβρωσης ή έστω στη διατήρησή του εντός αποδεκτών ορίων. Οι κύριες κατηγορίες στις οποίες ταξινομούνται οι συγκεκριμένες μέθοδοι είναι οι ακόλουθες:

- Μέθοδοι που επεμβαίνουν στη μικροδομή ή στη σύσταση του υλικού με στόχο την πρόληψη της διάβρωσης ή η εξ' αρχής επιλογή του καταλληλότερου κάθε φορά υλικού.
- Κατάλληλος σχεδιασμός της κατασκευής με γνώμονα την αποφυγή συνθηκών που ευνοούν τη διάβρωση.
- Μέθοδοι που επεμβαίνουν στο δυναμικό του συστήματος όπως για παράδειγμα η καθοδική προστασία.
- Επεμβάσεις στο διαβρωτικό περιβάλλον με σκοπό την επιβράδυνση της κινητικής του φαινομένου με χρήση κατάλληλων ουσιών (π.χ. αναστολέων διάβρωσης).
- Μέθοδοι επέμβασης στη μεταλλική επιφάνεια (π.χ. δημιουργία προστατευτικών επιστρωμάτων). <sup>[4], [20]</sup>

Στην περίπτωση της γαλβανικής διάβρωσης, οι ενδεικνυόμενοι τρόποι προστασίας σχετίζονται άμεσα με τους παράγοντες που εντείνουν το συγκεκριμένο φαινόμενο. Ο περιορισμός της επαφής μεταξύ ανόμοιων μετάλλων και ιδιαίτερα αυτών που χωρίζονται από μεγάλη απόσταση στις γαλβανικές σειρές είναι βασική επιδίωξη των σχεδιαστών των διαφόρων κατασκευών. Αυτό μπορεί να συμβεί με την παρεμβολή κατάλληλων μονώσεων με συνδέσμους και φλάντζες ανάμεσα στα εν λόγω μέταλλα. Γενικά, οι επικίνδυνες για γαλβανική διάβρωση μεταλλικές επαφές δεν είναι πάντα εφικτό να αποφεύγονται στο σύνολό τους. Σε περίπτωση λοιπόν που υπάρξει ένα τέτοιο γαλβανικό ζεύγος ημιστοιχείων, τα επικρατέστερα μέτρα πρόληψης ή αντιμετώπισης της διάβρωσης είναι οι εξής:

- ✓ Στο πάχος των ελασμάτων να συμπεριλαμβάνεται ένα περιθώριο διάβρωσης.

- ✓ Η ανοδική επιφάνεια να είναι μεγαλύτερη από την καθοδική.
- ✓ Η άνοδος να είναι εύκολα αντικαταστάσιμη. <sup>[20]</sup>

Συχνή είναι επίσης και η δημιουργία επικαλύψεων στην καθοδική περιοχή του γαλβανικού ζεύγους. <sup>[20]</sup>

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέθοδος της καθοδικής προστασίας από τη διάβρωση με την τεχνική των θυσιαζόμενων ανόδων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση επίστρωσης ψευδαργύρου σε τμήμα επιφάνειας χάλυβα, ο ψευδάργυρος αποτελεί τη θυσιαζόμενη άνοδο και ο χάλυβας τη κάθοδο. Έτσι, παρουσία υγρού ηλεκτρολυτικού περιβάλλοντος ο ψευδάργυρος διαλυτοποιείται. Τα ιόντα ψευδαργύρου που μεταβαίνουν στον ηλεκτρολύτη σχηματίζουν άλατα τα οποία γεμίζουν τους πόρους της επιφάνειας του χάλυβα, κατά μήκος συγκεκριμένης απόστασης από την άνοδο ψευδαργύρου. Έτσι η χαλύβδινη επιφάνεια προστατεύεται από κάθε είδους διάβρωση συμπεριλαμβανομένης και της δημιουργίας σκουριάς στη συγκεκριμένη περιοχή. Η προστατευτική αυτή δράση συνεχίζεται μέχρι την ολική διάλυση του ψευδαργύρου. <sup>[22]</sup>

### **3.5 ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ**

Η παρασκευή απλών ή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων για αντιδιαβρωτική προστασία είναι μία ευρέως διαδεδομένη πρακτική. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο ψευδάργυρος σε φυσιολογικές συνθήκες είναι δραστικότερος από το σίδηρο και το χάλυβα, γεγονός που καθιστά τις επιψευδαργυρώσεις ιδιαίτερα αποτελεσματικές στην προστασία από τη διάβρωση των χαλύβων. <sup>[2],[20]</sup>

*Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν, ηλεκτρολυτικά, σύνθετες επικαλύψεις αποτελούμενες από μήτρα κράματος νικελίου (Ni) και ψευδαργύρου (Zn) και ενίσχυση σωματιδίων τιτανίας ή/και αλούμινας πάνω στην επιφάνεια δοκιμίων εργαλειοχάλυβα Ο6. Οι ηλεκτρολυτικές αυτές επιμεταλλώσεις πραγματοποιήθηκαν σε περιβάλλον όξινου ηλεκτρολυτικού λουτρού. <sup>[4]</sup>*



Γενικά, το κράμα ψευδαργύρου-νικελίου παρουσιάζει βελτιωμένες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε σχέση με τον καθαρό ψευδάργυρο. Έχει παρατηρηθεί ότι το εκατοστιαίο ποσοστό κατά βάρος του νικελίου στο κράμα ψευδαργύρου-νικελίου επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την αντίσταση σε διάβρωση. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή του και μέχρι να φτάσει σε μια τιμή στην περιοχή του 10 – 15% κατά βάρος, τόσο ενισχύεται και η αντιδιαβρωτική φύση του κράματος. Ειδικότερα, σε αυτή την τιμή της συγκέντρωσης νικελίου, παρατηρείται και η βέλτιστη αντίσταση της επικάλυψης στη διάβρωση, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό της  $\gamma$ -φάσης του κράματος. Για ποσοστά συγκέντρωσης όμως μεγαλύτερα αυτής της τιμής, η αντοχή της επικάλυψης σε διάβρωση μειώνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του νικελίου στο κράμα. <sup>[4], [17]</sup>

Σύμφωνα με τους Wilcox και Gabe, το νικέλιο καθυστερεί τη μετατροπή του υδροξειδίου του ψευδαργύρου ( $Zn(OH)_2$ ), που παράγεται κατά τη διάβρωση, σε οξείδιο του ψευδαργύρου  $ZnO$  (αφυδάτωση). Το υδροξείδιο χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με το οξείδιο με αποτέλεσμα η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου του να είναι πιο αδύναμη. Έτσι, ο μηχανισμός αυτός οδηγεί σε βραδύτερο ρυθμό διάβρωσης. <sup>[17]</sup>

Όπως αναφέρεται και στο προηγούμενο κεφάλαιο, το δικό τους ρόλο στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά μιας σύνθετης επικάλυψης παίζουν και τα ενισχυτικά σωματίδια που συναποτίθενται στην κραματική μήτρα. Ειδικά σε ό,τι αφορά στα μικροσωματίδια τιτανίας ή αλούμινας με τα οποία ενισχύθηκαν οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής, έχει αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία ότι βελτιώνουν αμφότερα την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του κράματος ψευδαργύρου – νικελίου προκαλώντας ενίσχυση των κόκκων και δημιουργώντας συμπαγείς επικαλύψεις, αντίστοιχα. <sup>[18], [19]</sup>

### 3.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[20] Δ.Ι. Παντελής, Δ. Τσιούρβα, «Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών και Μηχανολογικών Κατασκευών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2012.

[21] <http://electrochemistry.web.auth.gr/cells/index.php/2013-10-30-11-16-16/2013-10-30-11-18-57>

[22] <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/dpm/pdf-files/22-galvanized-saratsioti-panay.pdf>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ

### 4.1 ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗ

Με τον όρο επιμετάλλωση ή μεταλλική επικάλυψη ορίζουμε κάθε διαδικασία επιφανειακής επεξεργασίας που έχει ως στόχο της απόθεση ενός στρώματος, αποτελούμενου από κάποιο μέταλλο ή κράμα, στην επιφάνεια κάποιου άλλου υλικού. Ο συνηθέστερος λόγος για τον οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί μια μεταλλική επικάλυψη είναι η προστασία του υλικού που την υφίσταται από τη διάβρωση (ενίσχυση αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων). Παράλληλα όμως, ιδιαίτερα συχνή είναι και η βελτίωση τόσο της αισθητικής εμφάνισης των υλικών όσο και ενός συνόλου άλλων ιδιοτήτων, όπως η τραχύτητα ή η σκληρότητα μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου. <sup>[2]</sup>

Η διαφορετική φύση και σύσταση του εκάστοτε επιφανειακού αποθέματος σε σχέση με το υπόλοιπο τμήμα του προϊόντος κάθε διαδικασίας επιμετάλλωσης, δίνει τη δυνατότητα συνδυασμού πολλών και διαφορετικών μεταξύ τους ιδιοτήτων, όπως της σκληρότητας και της αντοχής της επιφάνειας με τη συνεκτικότητα της υπόλοιπης μάζας του υλικού. Λαμβάνοντας υπόψη το συγκεκριμένο πλεονέκτημα συμπεραίνουμε πως οι μεταλλικές επικαλύψεις οδηγούν στη δημιουργία σύνθετων υλικών τα οποία μπορούν να φανούν ιδιαίτερα χρήσιμα σε πολυάριθμες εφαρμογές της σύγχρονης τεχνολογίας. <sup>[2]</sup>

Σε κάθε προϊόν επιμετάλλωσης το επιφανειακό στρώμα που αποτίθεται συνιστά την επικάλυψη ενώ το αρχικό υλικό πάνω στο οποίο έχει γίνει η απόθεση καλείται υπόστρωμα. Η διαμόρφωση του συνόλου των ιδιοτήτων των προϊόντων δε σχετίζεται αποκλειστικά με τις επιμέρους ιδιότητες της επικάλυψης και του αντίστοιχου υποστρώματος αλλά εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως είναι η μέθοδος επιμετάλλωσης που επιλέγεται κάθε φορά και η αλληλεπίδραση μεταξύ υποστρώματος και επικάλυψης. <sup>[2]</sup>

Οι πιο διαδεδομένες και ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές επιμετάλλωσης είναι οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις, οι επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους, οι επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα

μετάλλων ή κραμάτων, οι επικαλύψεις υπό κενό, οι μεταλλικές επικαλύψεις σε μαζική κλίμακα, οι μεταλλικές επικαλύψεις σε κλίμακα ατόμων, οι μεταλλικές επικαλύψεις σε κλίμακα σωματιδίων κolloειδών διαστάσεων, οι επιμεταλλώσεις με εκτόξευση από «πιστολέτο» (ψεκασμός) κ.ά. [2]

#### **4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ**

Η ηλεκτρολυτική επικάλυψη είναι η τεχνική επιμετάλλωσης κατά την οποία η απόθεση του επικαλυπτικού στρώματος πάνω στο (συνήθως μεταλλικό) υπόστρωμα πραγματοποιείται με τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Πριν την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης μεθόδου, οι επιφάνειες πάνω στις οποίες γίνεται η επικάλυψη υπόκεινται σε συγκεκριμένες κατάλληλες κατεργασίες (π.χ. αμμοβολή για αφαίρεση σκουριάς στο χάλυβα και το σίδηρο, βλ. Κεφάλαιο 3). Χαρακτηριστικά παραδείγματα ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων αποτελούν η επιχάλκωση, η επινικέλωση, η επιψευδαργύρωση και η επικαδμίσωση και η επικασσιτέρωση, κ.ά. [2]

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται συνήθως για τους ακόλουθους σκοπούς:

- Προστασία από συγκεκριμένα χημικά ή μηχανικά φαινόμενα στα οποία εκτίθενται τα μεταλλικά αντικείμενα στο περιβάλλον λειτουργίας τους (π.χ. διάβρωση, οξείδωση επιφάνειας, τριβή)
- Αισθητική βελτίωση διαφόρων μεταλλικών προϊόντων, εξαρτημάτων ή γενικότερα αντικειμένων (π.χ. προφυλακτήρες αυτοκινήτων, κοσμήματα, μεταλλικά έπιπλα)
- Απόκτηση ή βελτίωση συγκεκριμένων μηχανικών ιδιοτήτων στις επιφάνειες των μεταλλικών αντικειμένων που υφίστανται την ηλεκτρολυτική επικάλυψη (π.χ. σκληρότητα, αντοχή, στιλπνότητα) [2]

### 4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΛΟΥΤΡΟ

Σε κάθε διεργασία ηλεκτρολυτικής επικάλυψης πρωτεύοντα ρόλο παίζει το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Πρόκειται, συνήθως, για ένα κατάλληλης σύστασης υδατικό διάλυμα ενός άλατος του προς απόθεση μετάλλου και κατασκευάζεται με σκοπό να αποτελέσει το περιβάλλον διεξαγωγής της ηλεκτρόλυσης. Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις διακρίνονται σε τρεις επιμέρους κατηγορίες: τα όξινα, τα αλκαλικά και τα σύνθετα. <sup>[2], [4]</sup>

#### 1. Όξινα λουτρά

Τα όξινα διαλύματα χρησιμοποιούνται σε επικαλύψεις νικελίου, κασσιτέρου, χαλκού και ψευδαργύρου και για την παρασκευή τους χρησιμοποιούνται θειικά ή χλωριούχα άλατα του εκάστοτε προς απόθεση μετάλλου. Χαρακτηριστικό τους είναι ότι αποτελούνται από απλά ιόντα στα οποία μπορούν να εφαρμοστούν υψηλές πυκνότητες ρεύματος. *Για την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της παρούσας διπλωματικής εργασίας στην οποία πραγματοποιήθηκε επικάλυψη κράματος νικελίου και ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε όξινο διάλυμα  $pH=2.5$ . Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του διαλύματος ήταν ο επταϋδρικός θειικός ψευδάργυρος και το εξαϋδρικό θειικό νικέλιο.*

#### 2. Αλκαλικά λουτρά

Τα αλκαλικά διαλύματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για επιχάλκωση, επιχρύσωση, επιψευδαργύρωση κ.ά. Είναι κυανιούχα και περιέχουν πιο σύνθετα ιόντα σε σχέση με τα όξινα με συνέπεια τη δυνατότητα εφαρμογής μικρότερων τάσεων ρεύματος αλλά και την παρουσίαση χαμηλότερων αποδόσεων από τα τελευταία.

#### 3. Σύνθετα λουτρά

Τα σύνθετα ηλεκτρολυτικά διαλύματα μπορούν να είναι είτε ουδέτερα είτε όξινα. Στα συστατικά των σύνθετων ουδέτερων διαλυμάτων περιέχονται πυροφωσφορικά τα οποία χρησιμεύουν κυρίως στην επιχάλκωση και τελευταία για την επιμετάλλωση Sn, Pb, Zn, Ni. Από την άλλη πλευρά, στα συστατικά που αποτελούν τα σύνθετα όξινα

διαλύματα περιλαμβάνονται φθοριοβορικά, φθοριοπυριτικά για την επιμετάλλωση Sn, Pb, Zn κ.ά. και σουλφαμικά που χρησιμεύουν στην επιμετάλλωση Ni, Pb κλπ. <sup>[2], [4]</sup>

Μεγάλης σημασίας είναι η σωστή συντήρηση των ηλεκτρολυτικών λουτρών καθώς και ο τακτικός τους έλεγχος για πιθανές μολύνσεις. Τα ενδεικνυόμενα μέτρα για μια πετυχημένη συντήρηση του διαλύματος είναι:

- Η φύλαξη και η προστασία των ηλεκτροδίων (άνοδοι, κάθοδος) με τη χρήση κατάλληλων καλυμμάτων όταν δε χρησιμοποιούνται και ο προσεκτικός καθαρισμός τους πριν από κάθε χρήση τους
- Η χρήση δοχείων που καθιστούν εύκολο τον καθαρισμό και τη συντήρηση των διαλυμάτων
- Η προστασία των δοχείων που περιέχουν τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα με κατάλληλα καλύμματα <sup>[2]</sup>.

Σημαντική, επίσης, είναι και η ρύθμιση του επιθυμητού pH σε κάθε ηλεκτρολυτικό λουτρό που πραγματοποιείται πριν τη διαδικασία της ηλεκτραπόθεσης με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας συγκεκριμένων οξέων ή βάσεων (αναλόγως αν θέλουμε να ανεβάσουμε ή να κατεβάσουμε το pH). Συγχρόνως, βασικό ρόλο παίζει και η σταθεροποίηση του συγκεκριμένου pH, η επίτευξη της οποίας επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλων ρυθμιστικών\* διαλυμάτων, όπως το βορικό οξύ ( $H_3BO_3$ ) στην περίπτωση των επικαλύψεων νικελίου. <sup>[2]</sup>

\*Τα ρυθμιστικά είναι διαλύματα που δεν επιτρέπουν μεγάλες μεταβολές του pH τους κατά την προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων οξέων ή βάσεων.

#### 4.4 ΠΡΟΣΘΕΤΑ

Τα πρόσθετα είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις που προστίθενται σε μικρές ποσότητες στα ηλεκτρολυτικά λουτρά (η συγκέντρωσή τους μέσα στα λουτρά κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-4}$  και  $10^{-2}$  M) με σκοπό να διαμορφώσουν κατά τον εκάστοτε επιθυμητό τρόπο τα χαρακτηριστικά

της παραγόμενης επικάλυψης. Διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Στιλβωτικά: Αποσκοπούν στην αύξηση της στιλπνότητας της επιφάνειας της δημιουργούμενης επικάλυψης.
- Λειαντικά: Χρησιμοποιούνται με σκοπό να κάνουν την επιφάνεια λεία και ομοιόμορφη.
- Διάβρεκτες: Τοποθετούνται στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα με σκοπό την παρεμπόδιση της δημιουργίας βελονισμών στις επικαλύψεις. <sup>[2], [4]</sup>

#### 4.5 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

Όπως αναφέρεται και στο 3ο Κεφάλαιο της παρούσας εργασίας, τα ηλεκτρόδια σε κάθε ηλεκτρολυτική διάταξη συνίστανται από την άνοδο και την κάθοδο. Στις περισσότερες των περιπτώσεων ενδείκνυται η χρήση είτε μίας ανόδου τοποθετούμενης κοντά στην κάθοδο στο εσωτερικό του ηλεκτρολυτικού λουτρού ή δύο ανόδων εκατέρωθεν της καθόδου. Οι συνήθεις τιμές του λόγου ανοδική επιφάνεια/καθοδική επιφάνεια στις επιψευδαργυρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 1/1 και 2/1. <sup>[2], [20]</sup>

Στις περισσότερες περιπτώσεις ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων οι άνοδοι που επιλέγονται είναι διαλυτές (δηλαδή διαβρώνονται όσο το σύστημα διαρρέεται από ρεύμα, βλ. Κεφάλαιο 3) και αποτελούνται από το μέταλλο το οποίο πρόκειται να αποτελέσει την επικάλυψη (ή ένα από τα μέταλλα που θα αποτελέσουν την επικάλυψη σε περιπτώσεις απόθεσης κράματος). Λιγότερο συνηθισμένη, είναι η χρήση ανόδων που δεν διαλύονται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα (αδρανείς). Οι συγκεκριμένες άνοδοι συνήθως αποτελούνται από ανοξείδωτο χάλυβα ή γραφίτη. Σε μικρή απόσταση από την άνοδο ή τις ανόδους τοποθετείται η κάθοδος το ρόλο της οποίας, σε κάθε ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, παίζει το προς επιμετάλλωση αντικείμενο. <sup>[2]</sup>

#### 4.6 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ – ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Μετά την παρασκευή του, για την πραγματοποίηση του πειράματος, το ηλεκτρολυτικό διάλυμα τοποθετείται σε κατάλληλο δοχείο που ονομάζεται ηλεκτρολυτική κυψελίδα. Το άλας με το οποίο παρασκευάστηκε το συγκεκριμένο διάλυμα (βλ. Κεφάλαιο 4.3), από τη στιγμή που έχει διαλυθεί στο νερό, έχει υποστεί **διάσταση** με αποτέλεσμα να έχει πάρει τη μορφή θετικών ιόντων (κατιόντων) του προς απόθεση μετάλλου και αρνητικών ιόντων (ανιόντων) όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση: <sup>[2]</sup>



Η κυψελίδα φέρει κατάλληλα διαμορφωμένα τμήματα στα οποία μπορούν να αναρτώνται σταθερά τα ηλεκτρόδια (κάθοδος και άνοδος ή άνοδοι) έτσι ώστε το μεγαλύτερο μέρος τους να βρίσκεται βυθισμένο στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε κάθε ηλεκτρολυτικό κελί, η ροή του ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων διαμορφώνεται και ενισχύεται με την παρουσία εξωτερικής πηγής συνεχούς ρεύματος. Ο θετικός πόλος της συγκεκριμένης πηγής συνδέεται πάντα με την άνοδο (ή τις ανόδους) ενώ ο αρνητικός με την κάθοδο. Από τη στιγμή που η πηγή του ρεύματος τίθεται σε λειτουργία, δημιουργείται ηλεκτρικό κύκλωμα το οποίο κλείνει από τα ιόντα που βρίσκονται συγκεντρωμένα στο εσωτερικό του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. <sup>[2], [4], [20]</sup>

Έτσι λοιπόν, τα θετικά ιόντα ( $M^{k+}$ , έχουν έλλειμα  $k$  ηλεκτρονίων) του διαλύματος δηλαδή τα ιόντα του προς απόθεση μετάλλου (ή των προς απόθεση μετάλλων) ωθούνται προς το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, την κάθοδο όπου προφανώς υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων. Εκεί προσλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια που τους λείπουν και έτσι το φορτίο τους γίνεται ουδέτερο (αποφόρτιση), δηλαδή μετατρέπονται σε αφόρτιστα άτομα. Στη συνέχεια, τα άτομα αυτά αντιδρούν τόσο μεταξύ τους όσο και με το νερό ή τα ηλεκτρόδια και τα προϊόντα τους εγκαθίστανται στην προς επικάλυψη επιφάνεια. Κατά συνέπεια, όσο διαρρέει ρεύμα την εγκατάσταση, δημιουργείται



σταδιακά μια μεταλλική επίστρωση στην επιφάνεια της καθόδου η οποία συνιστά την επικάλυψη. <sup>[2], [4], [23]</sup>

Όπως είναι ήδη γνωστό η αντίδραση που πραγματοποιείται στην κάθοδο και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του στρώματος επικάλυψης ονομάζεται **ημιαντίδραση αναγωγής**: <sup>[2], [4], [23]</sup>



Παράλληλα τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα έλκονται από τα θετικά φορτισμένα ηλεκτρόδια δηλαδή τις ανόδους. Εκεί, αποσπώνται τα παραπάνω ηλεκτρόνια που έχουν με αποτέλεσμα την ουδετεροποίηση του φορτίου τους ή αλλιώς την αποφόρτισή τους. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται **ημιαντίδραση οξειδωσης** και πραγματοποιείται ως εξής: <sup>[2], [4], [23]</sup>

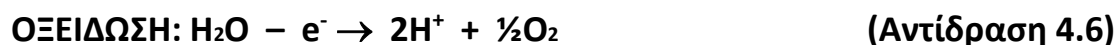


Επιπρόσθετα, απόσπαση ηλεκτρονίων πραγματοποιείται και στα άτομα του μετάλλου των ανόδων της διάταξης, εφόσον αυτές είναι διαλυτές. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, το εν λόγω μέταλλο συνήθως επιλέγεται έτσι ώστε να συμπίπτει με αυτό που πρόκειται να αποτεθεί στο προς επικάλυψη αντικείμενο. Έτσι, τα ουδέτερα άτομα των ανόδων μετατρέπονται σε θετικά ιόντα του προς απόθεση μετάλλου, αποδεσμεύονται από τις ανόδους και μεταβαίνουν ελεύθερα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Έτσι, το μέταλλο **διαλυτοποιείται** σύμφωνα με το μηχανισμό της γαλβανικής διάβρωσης και συνεπώς, η **αντίδραση οξειδωσης** που υφίσταται είναι η ακόλουθη: <sup>[2], [4], [23]</sup>



Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης καθώς χάρη σ' αυτήν, ο αριθμός των ιόντων του προς απόθεση μετάλλου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα διατηρείται σταθερός. Πράγματι, για ορισμένο αριθμό ιόντων  $M^{k+}$  που εγκαταλείπουν το διάλυμα και αποτίθενται στην κάθοδο αντιστοιχεί ίσος αριθμός ίδιων ιόντων που ελευθερώνονται στο διάλυμα εξ' αιτίας της οξειδωσης των ατόμων του μετάλλου κατασκευής των ανόδων. <sup>[2], [4], [23]</sup>

Σημειώνεται πως τα φαινόμενα της αναγωγής και της οξείδωσης, πέρα από τις περιπτώσεις που αναφέραμε, πραγματοποιούνται και στα μόρια του νερού του ηλεκτρολυτικού διαλύματος με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα να είναι οι εξής: <sup>[2], [4]</sup>



Οι αντιδράσεις αυτές είναι ο λόγος που, κατά τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης, πολλές φορές παρατηρούνται φυσαλίδες υδρογόνου στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Γενικά, θα πρέπει να λαμβάνεται ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφεύγεται η συναπόθεση υδρογόνου στα ηλεκτρόδια διότι το εν λόγω στοιχείο μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία επικαλύψεων με σπές. <sup>[4]</sup>

#### 4.7 ΤΑΣΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ

Στο σημείο αυτό θα γίνει μια σύντομη αναφορά στην ηλεκτρική τάση που πρέπει να ασκηθεί μεταξύ των ηλεκτροδίων για να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης που οδηγεί στη δημιουργία της επικάλυψης. Οι μικρές ποσότητες υλικών που αρχίζουν να αποτίθενται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων δημιουργούν γαλβανικό στοιχείο το οποίο αναπτύσσει δυναμικό αντίθετο της εξωτερικά επιβαλλόμενης τάσης (πόλωση ηλεκτροδίων). Συνεπώς, για να αποφορτιστούν τα ιόντα έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση θα πρέπει να ασκηθεί στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης τάση μεγαλύτερη του δυναμικού του γαλβανικού στοιχείου που αναπτύσσεται από τα υλικά που αποτίθενται στα ηλεκτρόδια. <sup>[2], [4]</sup>

Βέβαια, καθώς η διάταξη αρχίζει να διαρρέεται από ρεύμα η εξωτερικά επιβαλλόμενη τάση υφίσταται μια σχετική μείωση η οποία οφείλεται στους εξής παράγοντες:

- Την πόλωση των ηλεκτροδίων που προκαλείται από την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων στις περιοχές του λουτρού γύρω από αυτά.

- Τη δημιουργία αγώγιμων στρωμάτων στην επιφάνεια της ανόδου και της καθόδου τα οποία οδηγούν σε ωμική πτώση της τάσης ίση με  $I \cdot R$ . [2]

Έτσι, συνοψίζοντας τα παραπάνω, μπορούμε να αποφανθούμε ότι η συνολική εξωτερική τάση που πρέπει να ασκηθεί μεταξύ της ανόδου και της καθόδου της ηλεκτρολυτικής διάταξης είναι: [2]

$$V = E + P + I \cdot R \quad (\text{Σχέση 4.1})$$

όπου:

**E:** Το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που δημιουργείται στα ηλεκτρόδια. Αναφέρεται και ως «τάση απόθεσης» ή «τάση διάσπασης».

**P:** Η πτώση της επιβαλλόμενης τάσης λόγω της προκαλούμενης από τη συγκέντρωση των ιόντων γύρω από τα ηλεκτρόδια πόλωσης των ηλεκτροδίων.

**I:** Το επιβαλλόμενο ρεύμα από την πηγή συνεχούς ρεύματος.

**R:** Η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού που επιβαρύνει την κινητικότητα των ιόντων που περιέχονται σ' αυτό. [2]

#### 4.8 ΒΑΣΙΚΟΙ ΝΟΜΟΙ ΠΟΥ ΔΙΕΠΟΥΝ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Ο Michael Faraday ήταν ουσιαστικά ο πρώτος επιστήμονας που μελέτησε σε βάθος το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Η ενασχόλησή του με το εν λόγω φαινόμενο τον οδήγησε το 1833 στη διατύπωση των δύο θεμελιωδών νόμων της ηλεκτρόλυσης, γνωστών και ως νόμων του Faraday. [25], [26]

**1<sup>ος</sup> νόμος του Faraday:** Οι μάζες των στρωμάτων επικάλυψης που αποτίθενται στην άνοδο και στην κάθοδο είναι ανάλογες της ποσότητας του ηλεκτρισμού (ή με άλλα λόγια του ηλεκτρικού φορτίου) που διέρχεται από τον ηλεκτρολυτικό αγωγό. Κατά συνέπεια, όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος με την οποία τροφοδοτείται η εγκατάσταση και ο χρόνος που διαρκεί η ηλεκτρόλυση, τόσο αυξάνεται η μάζα που αναμένεται να αποτεθεί σε κάθε ηλεκτρόδιο. Έτσι, η τελική μάζα της επικάλυψης μπορεί να διατηρηθεί

σταθερή για μειωμένη ένταση επιβαλλόμενου ρεύματος, αρκεί να αυξηθεί κατάλληλα η χρονική διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. <sup>[25], [26]</sup>

**2<sup>ος</sup> νόμος του Faraday:** Οι μάζες των σωμάτων που αποτίθενται στα ηλεκτρόδια, υπό την επίδραση ίδιας ποσότητας ηλεκτρικού φορτίου, είναι ανάλογες των γραμμοϊσοδυνάμων ( $g-eq$ ) τους και κατ' επέκταση χημικά ισοδύναμες μεταξύ τους. Σημειώνεται πως το γραμμοϊσοδύναμο ενός ιόντος ισούται με το πηλίκο του ατομικού του βάρους προς τον αριθμό οξείδωσης του. <sup>[25], [26]</sup>

Στη μαθηματική κατανόηση των ανωτέρω νόμων συμβάλλει σημαντικά ο ορισμός της **σταθεράς Faraday** που συμβολίζεται με  $F$ . Η εν λόγω σταθερά ισοδυναμεί με το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο που θα πρέπει να διαπεράσει την ηλεκτρολυτική εγκατάσταση ώστε η μάζα που θα αποτεθεί στα ηλεκτρόδια από κάθε στοιχείο να ισούται με το γραμμοϊσοδύναμό του. Η τιμή αυτή είναι σταθερή για οποιαδήποτε διαδικασία ηλεκτρόλυσης και ισούται με:  $F = 96493 \text{ C/mol}$ . <sup>[25]</sup>

Από τον τελευταίο ορισμό μπορούμε να αποφανθούμε ότι η μάζα απόθεσης κάθε στοιχείου στο εκάστοτε ηλεκτρόδιο υπολογίζεται από τη σχέση:

$$M = Q \cdot (g-eq)/F \quad (\text{Σχέση 4.2})$$

όπου:

**Q:** το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα καθ' όλη τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης

**g-eq:** το γραμμοϊσοδύναμο του στοιχείου απόθεσης

**F:** η σταθερά Faraday

Παρατηρούμε πως αν ασκηθεί στην εγκατάσταση συνολικό ηλεκτρικό φορτίο  $Q=F=96493 \text{ C}$  η σχέση 4.2, όπως ήταν αναμενόμενο, γίνεται:

$$m = g-eq \quad (\text{Σχέση 4.3})$$

Στη Σχέση 4.2 περιγράφονται μαθηματικά και οι δύο νόμοι του Faraday καθώς είναι προφανής η αναλογία της μάζας ( $m$ ) με το ηλεκτρικό φορτίο ( $Q$ ) και το γραμμοϊσοδύναμο ( $g-eq$ ).

Αν εκφράσουμε τώρα στη Σχέση 4.2 το ηλεκτρικό φορτίο  $Q$  ως το γινόμενο του σταθερού ηλεκτρικού ρεύματος ( $I$ ) και του χρόνου της ηλεκτραπόθεσης ( $t$ ) ( $Q=I \cdot t$ , Σχέση 4.4) και το γραμμοϊσοδύναμο του στοιχείου επικάλυψης ως το πηλίκο του ατομικού βάρους του προς το βαθμό οξείδωσής του αντίστοιχου ιόντος ( $g-eq= A_r/n$ , Σχέση 4.5), η Σχέση 4.2 παίρνει τη μορφή: <sup>[4], [23], [25], [26]</sup>

$$M = (A_r) \cdot I \cdot t / n \cdot F \quad (\text{Σχέση 4.6})$$

όπου:

$A_r$ : Ατομικό βάρος στοιχείου

$I$  ( $A$ ): Ένταση επιβαλλόμενου ρεύματος στην εγκατάσταση

$t$  ( $s$ ): Χρόνος ηλεκτρόλυσης

$n$ : Αριθμός οξείδωσης που ισούται με τον αριθμό ηλεκτρονίων σθένους του στοιχείου

$F$ : Σταθερά Faraday

Η Σχέση 4.6 συνοψίζει τους δύο νόμους του Faraday και δείχνει ότι η μάζα που αποτίθεται σε κάθε ηλεκτρόδιο εξαρτάται από το επιβαλλόμενο ρεύμα ( $I$ ), το ατομικό βάρος ( $A_r$ ) του στοιχείου απόθεσης, τη χρονική διάρκεια ( $t$ ) της ηλεκτρόλυσης και τον αριθμό οξείδωσης ( $n$ ) του μεταλλικού στοιχείου. <sup>[4], [23], [25]</sup>

#### 4.9 ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ

Το νικέλιο έχει κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που ευνοούν τη χρήση του ως μέταλλο επικάλυψης. Τα βασικότερα από αυτά είναι η αντίστασή του σε διάβρωση, η ευκολία απόθεσής του, η σκληρότητά του καθώς και η μεγάλη ποικιλία επικαλύψεων που δύναται να προσφέρει. Οι επικαλύψεις με νικέλιο είναι συνήθως στιλπνές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο με σκοπό την προστασία από τη διάβρωση (όπως και οι επιψευδαργυρώσεις) όσο και ως μέσο αισθητικής βελτίωσης αντικειμένων ή επισκευής εξαρτημάτων. <sup>[2]</sup>

Η επινικέλωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση μια ευρείας ποικιλίας ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Ανάλογα με τις ιδιότητες που επιθυμούμε να προσδώσουμε στην παραγόμενη επικάλυψη νικελίου μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε και το ανάλογο λουτρό. Για παράδειγμα, το ηλεκτρολυτικό διάλυμα θειικού-χλωριούχου νικελίου οδηγεί στο σχηματισμό επικάλυψης ανθεκτικής σε θερμικές μεταβολές ενώ τα λουτρά τύπου Watts\* και τα λουτρά σουλφαμικού νικελίου ενδείκνυνται στις περιπτώσεις που σκοπός είναι η προστασία των επιμεταλλωμένων αντικειμένων σε υψηλές θερμοκρασίες. <sup>[2], [4]</sup>

\*Τα λουτρά Watts αποτελούνται κυρίως από θειικό νικέλιο ενώ περιέχουν και ιόντα χλωρίου και βορικό οξύ. Χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή επινικελώσεων επειδή επιτρέπουν την άσκηση υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος κάτι που, με βάση τον πρώτο νόμο του Faraday, συνεπάγεται μικρότερο χρόνο απόθεσης και καλύτερη απόδοση επικάλυψης.

Το νικέλιο είναι ακριβότερο μέταλλο από τον χαλκό αλλά πολύ οικονομικότερο από άλλα μέταλλα που έχουν παραπλήσιες ιδιότητες. Στη βιομηχανική πρακτική καθίσταται αναγκαίος ο τακτικός και προσεκτικός έλεγχος των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων του, ώστε να παραμένει στα ίδια επίπεδα η όποια ποσότητα νικελίου έχει προστεθεί κατά την παρασκευή τους και αυτά να διατηρούνται σε καλή κατάσταση. Σε ορισμένες περιπτώσεις για να μειωθεί το πάχος του νικελίου ως επικάλυψη μπορεί να πραγματοποιηθεί προαπόθεση χαλκού στο προς επιμετάλλωση αντικείμενο. <sup>[2]</sup>

Ένα μειονέκτημα είναι η τάση των ανόδων νικελίου να παθητικοποιούνται εύκολα κάτι που οδηγεί στη μη ομοιόμορφη διαλυτοποίηση τους. Για την αντιμετώπιση του συγκεκριμένου φαινομένου συχνά οι άνοδοι θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες κάτι που μεταβάλλει την κολονοειδή κρυσταλλογραφική δομή τους. Επίσης, η συμπεριφορά των ανόδων βελτιώνεται και με την εφαρμογή υψηλών τιμών πυκνότητας ανοδικού ρεύματος. <sup>[2]</sup>

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως για την παρασκευή στιλπνών επικαλύψεων, συχνά επιλέγονται άνοδοι που περιέχουν και μικρή ποσότητα κοβαλτίου (1.5%). Η απόκτηση στιλπνών και λείων

επικαλύψεων νικελίου επιτυγχάνεται κυρίως με τη χρήση κατάλληλων προσθέτων. [2]

#### **4.9.1 ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΑΣ**

Έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη σωματιδίων τιτανίας ( $TiO_2$ ) σε επικαλύψεις νικελίου οδηγεί σε σημαντική αύξηση της μικροσκληρότητας. Συγχρόνως, τα σωματίδια τιτανίας περιορίζουν την άμεση επαφή της μεταλλικής μήτρας με άλλες επιφάνειες εμποδίζοντας ενδεχόμενες φθορές της λόγω τριβής. Έτσι, αυξάνεται η αντοχή των επικαλύψεων στην τριβή κυρίως χάρη στην υψηλή σκληρότητα και στο χαμηλό συντελεστή τριβής. Τέλος, η παρουσία των σωματιδίων τιτανίας στις επικαλύψεις νικελίου αναστέλλει την εκδήλωση και την ανάπτυξη του φαινομένου της διάβρωσης ενισχύοντας την αντίσταση των τελευταίων στο συγκεκριμένο παράγοντα. [7]

#### **4.9.2 ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ**

Σε ό,τι αφορά τις περιπτώσεις προσθήκης σωματιδίων αλούμινας σε επικαλύψεις νικελίου διαπιστώνεται μια σημαντική αύξηση της σκληρότητας των εν λόγω επικαλύψεων ενώ χαρακτηρίζονται και από υψηλή αντίσταση σε τριβή και διάβρωση. Αυτό οφείλεται αφ' ενός στη μεγάλη σκληρότητα της αλούμινας και αφ' ετέρου στην υψηλή αντιδιαβρωτική ικανότητα του νικελίου ενώ σημαντικό ρόλο παίζει και η εκάστοτε συγκέντρωση των σωματιδίων αυτών στη μεταλλική μήτρα. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι στη διαμόρφωση των παραπάνω χαρακτηριστικών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο και η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης η οποία εφαρμόζεται και πραγματοποιείται η απόθεση. Για παράδειγμα, όσο αυξάνεται η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης τόσο η σκληρότητα της επικάλυψης που δημιουργείται βαίνει φθίνουσα. [7]

#### **4.10 ΕΠΙΨΕΥΔΑΡΓΥΡΩΣΗ**

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, ο ψευδάργυρος είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται συχνά για τη παραγωγή επικαλύψεων οι οποίες στην πλειονότητά τους έχουν αντιδιαβρωτικό ρόλο. Είναι

ηλεκτραρνητικότερος σε σχέση με το σίδηρο και αυτό αποτελεί μια ιδιότητα μεγάλης σημασίας στην οποία οφείλεται και η προστασία από τη διάβρωση που παρέχουν οι επικαλύψεις ψευδαργύρου. Ένα άλλο βασικό πλεονέκτημα του συγκεκριμένου είδους επιμεταλλώσεων είναι η καταλληλότητά τους για περιπτώσεις μικρών και λεπτών κατασκευών και για επικάλυψη ενώσεων, συγκολλήσεων και αντικειμένων αυστηρά περιορισμένων διαστάσεων. Χαρακτηριστικό της επιψευδαργύρωσης είναι ο εύκολος σχηματισμός ομοιόμορφων, λείων επιφανειών και η δυνατότητα αρκετά λεπτομερούς προσδιορισμού των περιοχών όπου θα γίνει η απόθεση (π.χ. για την αποφυγή κάλυψης εσοχών ή τρυπών για εισαγωγή βιδών). Συγχρόνως, η διεξαγωγή επικάλυψης με ψευδάργυρο έχει σημαντικά χαμηλότερο κόστος σε σχέση με τη μέθοδο του θερμού γαλβανισμού που χρησιμοποιείται ευρέως για την κάλυψη μεγαλύτερων επιφανειών. <sup>[2]</sup>

Τα λουτρά που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις ψευδαργύρου είναι κυρίως είτε αλκαλικά κυανιούχα είτε όξινα που περιέχουν κυρίως θειικό ψευδάργυρο. Σπανιότερη είναι η χρήση διαλυμάτων παρασκευασμένων από πυροφωσφορικά ή φθοριοβορικά άλατα. Στις περιπτώσεις απόθεσης ψευδαργύρου σε χάλυβα καταλληλότερα θεωρούνται τα όξινα λουτρά καθώς η χρήση τους συνοδεύεται με χαμηλότερη έκλυση υδρογόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης (Κεφάλαιο 4.6 → επιπτώσεις παρουσίας υδρογόνου). Συγχρόνως, τα εν λόγω διαλύματα χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλό κόστος ενώ οδηγούν σε αύξηση της ταχύτητας της απόθεσης. Οδηγούν σε ανοικτόχρωμες και θαμπές επικαλύψεις με μεγαλοκρυσταλλική δομή. <sup>[2],[4]</sup>

Ένα σημαντικό μειονέκτημα του ψευδαργύρου, που αφορά τη χρήση του ως μέταλλο επικάλυψης για προστασία από τη διάβρωση, είναι η ευκολία διάβρωσής του σε συνθήκες υψηλής υγρασίας. Σε τέτοιες περιπτώσεις συνήθως αντικαθίσταται από το κάδμιο, το οποίο όμως είναι ένα μέταλλο υψηλής τοξικότητας και μεγάλου κόστους. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται οργανικά πρόσθετα, για τον περιορισμό της θαμπάδας της επικάλυψης συνήθως αποφεύγονται οι υψηλές θερμοκρασίες του ηλεκτρολυτικού



λουτρού καθώς θα προκαλούσαν τη διάσπασή των τελευταίων. Συγχρόνως, βέβαια, οι χαμηλές θερμοκρασίες συνήθως οδηγούν σε λεπτά στρώματα επικάλυψης καθώς συνεπάγονται μείωση της καθοδικής απόδοσης του ηλεκτρικού ρεύματος. Τέλος, ενδεχόμενες μεταλλικές ακαθαρσίες θα πρέπει να απομακρύνονται από το εσωτερικό των διαλυμάτων, ιδίως σε περιπτώσεις εφαρμογής υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος, έτσι ώστε να διαφυλάσσεται η σωστή συμπεριφορά και λειτουργία των λουτρών. [2]

#### **4.11 ΚΡΑΜΑ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ - ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΩΣ ΣΤΡΩΜΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ**

Εφόσον λοιπόν αναφερθήκαμε προηγουμένως ξεχωριστά στα μέταλλα Zn και Ni, μπορούμε τώρα να εστιάσουμε στη συμπεριφορά του κράματος που συντίθεται από αυτά και αποτίθεται στην επιφάνεια διαφόρων υλικών ένα από τα οποία είναι ο χάλυβας που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση μας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι επικαλύψεις του συγκεκριμένου κράματος εμφανίζουν μεγαλύτερη αντίσταση σε διάβρωση σε σχέση με τις επικαλύψεις καθαρού ψευδαργύρου. Βέβαια, οι αντιδιαβρωτικές ικανότητες της εν λόγω επικάλυψης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό και από τις συνθήκες διεξαγωγής της ηλεκτραπόθεσης, όπως για παράδειγμα την πυκνότητα του επιβαλλόμενου ρεύματος, τη θερμοκρασία καθώς και το λόγο  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή του ηλεκτρολυτικού λουτρού. [6]

Το ποσοστό του νικελίου στο κράμα επηρεάζει σημαντικά τη σκληρότητα της επικάλυψης με τη τιμή της να είναι εμφανώς μεγαλύτερη συγκριτικά με την αντίστοιχη της σκληρότητας του καθαρού ψευδαργύρου (ειδικά για συγκεντρώσεις νικελίου 10 – 20% κατά βάρος). Επιπρόσθετα, όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση του νικελίου, τόσο πιο λεπτόκοκκη η δομή του επιστρώματος. [4], [6], [17]

Βασικό χαρακτηριστικό όλων των επιμεταλλώσεων αυτού του είδους είναι το γεγονός ότι το ποσοστό του ψευδαργύρου που αποτίθεται στο τελικό στρώμα επικάλυψης είναι υψηλότερο από αυτό του νικελίου (αυτός είναι και ο λόγος που συνήθως διαλύουμε περισσότερη

ποσότητα νικελίου, με συγκεκριμένη αναλογία  $Zn^{2+}/Ni^{2+}<1$ ). Αυτό, κατά την επικρατέστερη άποψη, οφείλεται στην παρεμπόδιση της αποφόρτισης των ευγενών ιόντων του νικελίου και της απόθεσής τους στην κάθοδο από τα παραγόμενα οξείδια του ψευδαργύρου. [6], [24]

Γενικά η παρουσία του νικελίου στο κράμα εξαρτάται από το είδος του χρησιμοποιούμενου διαλύματος και από την πυκνότητα του ρεύματος. Συγκεκριμένα, τα όξινα λουτρά σε συνδυασμό με υψηλές πυκνότητες ρεύματος οδηγούν σε χαμηλή περιεκτικότητα και ανομοιόμορφη κατανομή του νικελίου, τη στιγμή που τα αλκαλικά λουτρά και οι χαμηλές πυκνότητες ρεύματος έχουν αντίθετα αποτελέσματα. [4], [6]

Τέλος, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο της διάβρωσης κάποιες περιεκτικότητες ψευδαργύρου και νικελίου οδηγούν στο σχηματισμό της  $\gamma$ -φάσης του συγκεκριμένου κράματος η οποία εκτός από σημαντικές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες παρουσιάζει και μια γκρι-λευκή όψη επιφάνειας με εσωτερικές θλιπτικές τάσεις και μεγαλύτερες τιμές υπέρτασης σε σχέση με τον ψευδάργυρο. [4], [6], [17]

#### 4.12 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[23] Μαρία Καλύβα, «Μελέτη ηλεκτροπόθεσης κράματος Zn-Ni σε εργαλειοχάλυβα O-6 με προσθήκη σωματιδίων ζirkονίας  $ZrO_2$  και εκτίμηση επίδρασης στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και αντοχής στη διάβρωση», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 2016.

[24] Olfa Hammami, Leila Dhoubi, Ezzeddine Triki, "Influence of Zn-Ni Alloy Electrodeposition Techniques on the Coating Corrosion Behaviour in chloride Solution", Surface & Coatings Technology (2009) 203:2863–2870.

[25]<http://ebooks.edu.gr/modules/ebook/show.php/DSGL-B130/472/3128,12571/>

[26]<https://eclass.gunet.gr/modules/document/file.php/LABGU101/%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%B7%CF%81%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%AE%20%CE%86%CF%83%CE%BA%CE%B7%CF%83%CE%B7%206/Sintomi%20Parousi%20Theorias.ppt>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΜΗΣ, ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

### 5.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΙΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Μετά την παρασκευή κάθε ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τόσο η μικροσκοπική παρατήρηση της δομής και της σύστασης της επικάλυψης όσο και η μελέτη της ως προς ορισμένες βασικές ιδιότητες. Η παρουσία του στρώματος επικάλυψης στην επιφάνεια του δοκιμίου – καθόδου είναι ευδιάκριτη και με γυμνό οφθαλμό, ωστόσο η λεπτομερέστερη μικροσκοπική παρατήρηση και η μελέτη των ιδιοτήτων της επιφάνειας είναι αυτές που καθορίζουν τελικά την επιτυχία και τη χρησιμότητα της επικάλυψης. <sup>[4], [16]</sup>

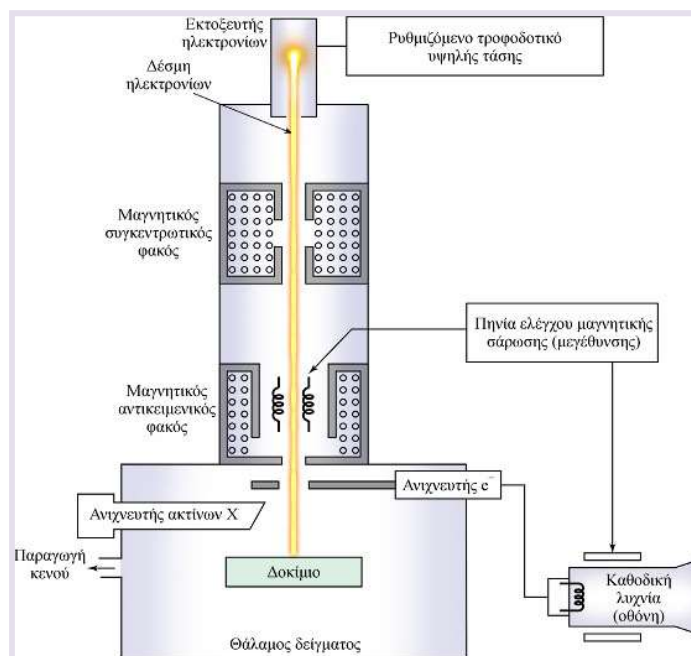
Πιο συγκεκριμένα, κάποιες βασικές ενέργειες-διαδικασίες που κρίνονται αναγκαίες για τη διαμόρφωση μιας πλήρους εικόνας σχετικά με το αποτέλεσμα ενός πειράματος ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης είναι οι ακόλουθες:

- Παρατήρηση επικαλύψεων με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).
- Ο προσδιορισμός της σύστασης σε περιοχές (mapping) ή σε συγκεκριμένα σημεία (spot analysis) των επικαλύψεων με τη χρήση φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDAX) και SEM .
- Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των επικαλύψεων με τη χρήση περίθλασης ακτίνων-X (XRD).
- Η μελέτη της τραχύτητας των επικαλύψεων.
- Ο υπολογισμός του πάχους των επικαλύψεων.
- Η μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε συνθήκες διάβρωσης. <sup>[4], [16]</sup>

## 5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope) είναι ένα από τα σημαντικότερα όργανα που διαθέτουμε για την παρατήρηση της μικροδομής οργανικών και ανόργανων υλικών και χρησιμοποιείται ευρέως στην οπτική μελέτη των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων. Παρέχει μεγεθύνσεις από 10 έως  $5 \times 10^5$  φορές και διακριτική ικανότητα νανομέτρου (nm). Με το οπτικό μικροσκόπιο είναι εφικτό να γίνουν ορατά αντικείμενα μεγέθους από 200 nm και πάνω. [4], [5]

Η παρατήρηση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι μη καταστρεπτική μέθοδος και η υλοποίησή της στηρίζεται στην αλληλεπίδραση του υπό μελέτη αντικειμένου (συνήθως δείγμα του εξεταζόμενου δοκιμίου) με μια δέσμη ηλεκτρονίων. Ο έλεγχος τόσο της προσπίπτουσας στο υπό μελέτη δείγμα δέσμης όσο και των σκεδαζόμενων από αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση μαγνητικών φακών. Ακολουθούν τα βασικά μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου καθώς και μία αντιπροσωπευτική απεικόνισή του: [4], [5]



ΕΙΚΟΝΑ 5.1: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ [5]

- ✓ Η στήλη του μικροσκοπίου.

- ✓ Ο θάλαμος του δοκιμίου.
- ✓ Το σύστημα δημιουργίας κενού.
- ✓ Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου.
- ✓ Το σύστημα εικόνας.

Στο σημείο αυτό θα γίνει συνοπτική περιγραφή του μηχανισμού λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Αρχικά, λοιπόν, μία δέσμη ηλεκτρονίων, ενέργειας 0 έως 50 keV, εκτοξεύεται από τον εκτοξευτή. Η εν λόγω δέσμη διέρχεται από μια σειρά δύο ή τριών μαγνητικών φακών ή οποίοι συνδυάζονται με κατάλληλα διαφράγματα με σκοπό να προκαλέσουν την απομεγέθυνσή της. Έτσι, η δέσμη καταλήγει να έχει διάμετρο μεταξύ 2 και 10 nm. Σημειώνεται πως η τιμή της διαμέτρου της δε θα πρέπει να είναι χαμηλότερη από αυτήν που αντιστοιχεί στο ελάχιστο αποδεκτό ρεύμα της δέσμης ανίχνευσης (μερικά  $pA = 10^{-12}A$ ) έτσι ώστε να μην επηρεαστεί αρνητικά ο λόγος σήμα/θόρυβος. Τελικά, η δέσμη ηλεκτρονίων φτάνει στην υπό μελέτη επιφάνεια, την οποία και σαρώνει περιοδικά κινούμενη υπό την επίδραση ενός πηνίου οδήγησης. <sup>[5], [16]</sup>

Από την πρόσπτωση της παραπάνω δέσμης στην εξεταζόμενη επιφάνεια του δείγματος, προκαλείται η εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, ακτίνων-Χ, φωταύγειας (φως χωρίς θέρμανση) και ηλεκτρονίων που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση. Από τις ανωτέρω εκπομπές τα σήματα των δευτερογενών ηλεκτρονίων, που εκλύονται με ενέργειες 2-5 eV και των οπισθοσκεδαζόμενων, που εκλύονται με ενέργειες μεταξύ της ενέργειας της προσπίπτουσας δέσμης και των 50 eV, μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα μέσω κατάλληλων ανιχνευτών. Το παραγόμενο ηλεκτρικό σήμα ενισχύεται και διαμορφώνει την ένταση μιας ανεξάρτητης καθοδικής δέσμης η οποία με τη σειρά της προσπίπτει σε φθορίζουσα οθόνη ακολουθώντας την ίδια σάρωση απ' την οποία οδηγείται η δέσμη του μικροσκοπίου. Έτσι, επιτυγχάνεται η μεγεθυμένη απεικόνιση της επιφάνειας που σαρώνεται από τη δέσμη του μικροσκοπίου στη φθορίζουσα οθόνη με αποτέλεσμα την

αναπαράσταση της υπό εξέταση περιοχής του δείγματος με σημαντική ακρίβεια και τη δυνατότητα λεπτομερούς φωτογράφισής της. <sup>[5], [16]</sup>

Δεδομένου ότι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χαρακτηρίζεται από αρκετά μεγάλη διακριτική ικανότητα και αξιοσημείωτο βάθος πεδίου, δεν απαιτείται κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία των προς παρατήρηση αντικειμένων πριν την είσοδο τους σ' αυτό. Η μόνη βασική προϋπόθεση για την αποτελεσματική λειτουργία του SEM είναι η αγωγιμότητα των προς παρατήρηση δειγμάτων κάτι που εξηγείται αν αναλογιστούμε ότι η αποτύπωση της εικόνας μέσω του SEM στηρίζεται στην κίνηση και στη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων. Συνεπώς, για να επιτευχθεί η παρατήρηση ενός αντικειμένου από μη αγώγιμο υλικό πρέπει πρώτα να αποτεθεί στην επιφάνειά του μια αγώγιμη επικάλυψη. Οι σύνθετες επικαλύψεις  $Zn-Ni/TiO_2$  και  $Zn-Ni/Al_2O_3$ , που παρασκευάστηκαν και παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, παρουσιάζουν ικανοποιητική αγωγιμότητα και έτσι δεν απαιτήθηκε περαιτέρω ενέργεια για την μικροσκοπική παρατήρηση τους στο SEM, πέρα από την κοπή των δοκιμίων, με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματιστούν δείγματα διαστάσεων κατάλληλων για τοποθέτηση στο εσωτερικό του θαλάμου δείγματος. <sup>[4], [5], [16]</sup>

### **5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΔΙΑΧΕΟΜΕΝΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (EDAX)**

Η φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη και ιδιαίτερος χρήσιμη μέθοδο που αποσκοπεί τόσο στην ποιοτική όσο και στην ποσοτική ανάλυση των υλικών. Η συγκεκριμένη μέθοδος αξιοποιεί την ακτινοβολία-Χ που παράγεται από κάθε δείγμα κατά την παρατήρησή του στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και μέσω αυτής προσδιορίζει με αρκετά μεγάλη ακρίβεια τη χημική σύσταση της επιφάνειας (σφάλμα της τάξης του  $\pm 1-3\%$ ). <sup>[5], [16]</sup>

Πιο συγκεκριμένα, η ανελαστική συμπεριφορά των ηλεκτρονίων, που προσπίπτουν στην επιφάνεια του εκάστοτε δείγματος κατά την οπτική

μελέτη του στο SEM, προκαλεί ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στις στιβάδες του στερεού. Οι εν λόγω κινήσεις συνοδεύονται από έκλυση ακτίνων-Χ η ένταση των οποίων είναι σε μεγάλο βαθμό χαρακτηριστική του χημικού στοιχείου που τις παράγει. <sup>[5], [16]</sup>

Το σύστημα EDAX διαμορφώνεται ως εξής: Σε μικρή απόσταση από το εξεταζόμενο αντικείμενο τοποθετείται ένας ανιχνευτής κατασκευασμένος συνήθως από πυρίτιο (βλ. Σχήμα 5.1). Η θέση του είναι τέτοια ώστε να δέχεται όσο γίνεται μεγαλύτερο ποσοστό της ακτινοβολίας-Χ που εκλύεται από το δείγμα. Κάθε ακτίνα-Χ που φτάνει στον ανιχνευτή, ανάλογα με την έντασή της, διεγείρει έναν αντίστοιχο αριθμό ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας του πυριτίου προκαλώντας έναν παλμό. Ο παλμός αυτός ενισχύεται και στη συνέχεια ταξινομείται στο κατάλληλο κανάλι ενός πολυκάναλου αναλυτή, κάθε κανάλι του οποίου αντιστοιχεί και σε μια διαφορετική ενέργεια ακτίνων-Χ. Με βάση τη συγκεκριμένη ταξινόμηση των εκλυόμενων σημάτων, ο ανιχνευτής παράγει ένα ιστόγραμμα αντιπροσωπευτικό της ενέργειας της ακτινοβολίας-Χ που ανιχνεύτηκε. Έτσι, από τη σύγκριση των δεδομένων που διαμορφώνονται, με αντίστοιχα δεδομένα πρότυπων δειγμάτων που βρίσκονται αποθηκευμένα στη μνήμη του υπολογιστή επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των στοιχείων που απαντώνται στην υπό μελέτη επιφάνεια και προκύπτει η χημική σύσταση της τελευταίας. <sup>[5], [16]</sup>

#### **5.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)**

Μία ευρέως εφαρμοζόμενη μέθοδος που αποσκοπεί στον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής υλικών είναι η μέθοδος περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD, X-RAY DIFFRACTION). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αλληλεπίδραση κατάλληλης ακτινοβολίας-Χ με τους κρυστάλλους του υπό μελέτη υλικού και την ιδιότητα των προσπιπτουσών στους κρυστάλλους ακτίνων-Χ να περιθλώνται κάτω από ορισμένες συνθήκες. <sup>[4], [5], [16]</sup>

Η ακτινοβολία-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική και δημιουργείται είτε από εσωτερικές ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις στιβάδες ατόμων είτε μέσω επιβραδύνσεων σε ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που καλύπτει η ακτινοβολία-Χ κυμαίνεται μεταξύ των μηκών κύματος  $10^{-5} \text{ \AA}$  και  $100 \text{ \AA}$ , με πιο συνηθισμένο όμως το εύρος  $0.1 \text{ \AA}$  έως  $25 \text{ \AA}$ , όπου  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ . Μια περαιτέρω διάκριση της εν λόγω φασματικής περιοχής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι ο διαχωρισμός των ακτίνων-Χ σε μαλακές ( $1 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 100 \text{ \AA}$ ) και σκληρές ( $10^{-5} \text{ \AA} \leq \lambda \leq 1 \text{ \AA}$ ).<sup>[5], [16]</sup>

Όταν μια δέσμη ακτίνων-Χ προσπέσει σε ένα υλικό και διέλθει μέσα από έναν κρύσταλλο, το ηλεκτρονικό διάνυσμα της ακτινοβολίας-Χ αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια του υλικού και προκαλείται σκέδαση\*. Κάθε κρυσταλλικό πλέγμα παρουσιάζει μια χαρακτηριστική συμμετρία και αποτελείται από διάφορες ομάδες διαδοχικών, παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων. Η απόσταση  $d$  μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος είναι χαρακτηριστική της ομάδας στην οποία αυτά υπάγονται και κατ' επέκταση της ένωσης στην οποία ανήκουν.<sup>[4], [5]</sup>

Το φαινόμενο της περίθλασης\*\* δύναται να συμβεί μόνο στην περίπτωση που η ακτινοβολία συναντήσει φράγμα αποτελούμενο από παράλληλες σχισμές πλάτους  $d$  και συγχρόνως ισχύει  $\lambda > d$ . Συνεπώς, η προαναφερόμενη σκέδαση της ακτινοβολίας-Χ στο οργανωμένο περιβάλλον του κρυστάλλου είναι εφικτό να οδηγήσει σε ενισχυτική συμβολή\* και συνεπώς σε περίθλαση των σκεδαζόμενων ακτίνων.

\*Σκέδαση: Ο διασκορπισμός των ακτίνων όταν αυτές προσπίπτουν σε μικροσκοπικά σωματίδια.<sup>[31]</sup>

\*\*Περίθλαση: Πολυάριθμες ανακλάσεις μεταξύ των ατόμων του κρυστάλλου η διάταξη των οποίων στο χώρο είναι περιοδική.<sup>[29]</sup>

Σύμφωνα με τον William L. Bragg για να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο της περίθλασης θα πρέπει να ισχύει η σχέση:<sup>[5], [16], [28], [29]</sup>

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{Σχέση 5.1})$$



όπου:

$n$ : ακέραιος αριθμός

$\lambda$ : μήκος κύματος ακτινοβολίας

$d_{hkl}$ : απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων στους κρυστάλλους του υλικού του δείγματος

$\theta$ : γωνία πρόσπτωσης ακτινοβολίας



ΣΧΗΜΑ 5.2: ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ <sup>[30]</sup>

Στην περίπτωση που δεν ισχύει η σχέση του Bragg η συμβολή είναι καταστρεπτική\*\* και δεν μπορούμε να βγάλουμε κάποιο συμπέρασμα για τη δομή του υπό μελέτη υλικού. Έτσι, από τη στιγμή που πραγματοποιείται το φαινόμενο της περίθλασης, γνωρίζοντας το μήκος κύματος  $\lambda$  και τη γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  της ακτινοβολίας καθίσταται εφικτό, με χρήση της σχέσης του Bragg, να υπολογιστεί η απόσταση  $d$  που χαρακτηρίζει την ένωση στην οποία ανήκει ο κρύσταλλος και οδηγεί στην ταυτοποίηση της τελευταίας. <sup>[5], [16]</sup>

\*Ενισχυτική συμβολή: Το αποτέλεσμα των συγχρονισμένων κυμάτων όταν αυτά προστίθενται μεταξύ τους και το τελικό κύμα που προκύπτει έχει υψηλότερη ένταση από τα δύο επιμέρους που το δημιουργούν. <sup>[28]</sup>

\*\*Καταστροφική συμβολή: Το αποτέλεσμα των συγχρονισμένων κυμάτων όταν αυτά αλληλοαναιρούνται και έτσι το παράγωγο κύμα τους έχει μηδενικό πλάτος. <sup>[28]</sup>

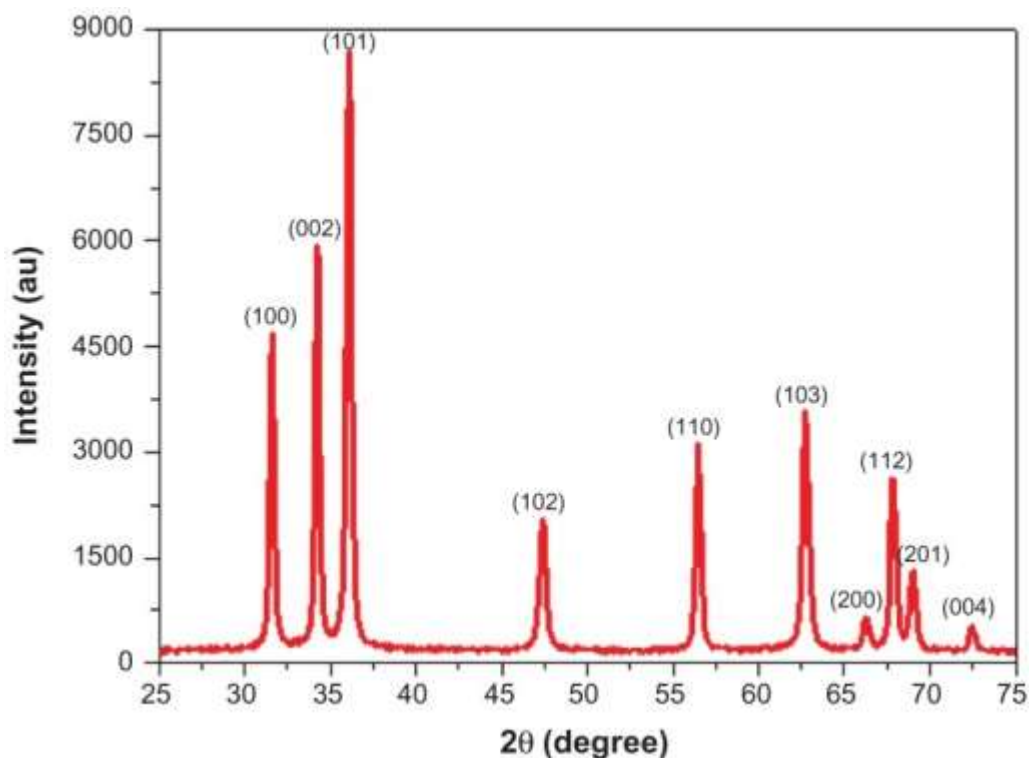
Ενδέχεται, με κατάλληλη προσαρμογή της γωνίας πρόσπτωσης και του μήκους κύματος, να ισχύει ο νόμος του Bragg και να μπορεί να εφαρμοστεί η παραπάνω σχέση χωρίς όμως να πραγματοποιείται το φαινόμενο της περίθλασης. <sup>[16]</sup>

Επίσης, για διάφορες τιμές της γωνίας  $\theta$ , η ένταση της ακτινοβολίας που περιθλάται δίνει ποιοτικές πληροφορίες της εκάστοτε ένωσης. Έτσι, το υλικό του δείγματος ταυτοποιείται μέσω σύγκρισης με ήδη αποθηκευμένα σε βάσεις δεδομένων φάσματα αντίστοιχων περιθλώμενων ακτινοβολιών.

Ολοκληρώνοντας το παρόν κεφάλαιο παρατίθεται παρακάτω ένα τυπικό διάγραμμα XRD ψευδαργύρου (Σχήμα 5.3) στο οποίο φαίνονται οι διάφορες τιμές της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας συναρτήσει των γωνιών περίθλασης  $2\theta^*$ . <sup>[4]</sup>

\*Γωνία περίθλασης  $2\theta$ : Με δεδομένο ότι η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας-Χ ισούται με  $\theta$  και δύο ακτίνες-Χ προσπίπτουν σε δύο διαδοχικά παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα, εφόσον έχω περίθλαση και άρα ενισχυτική συμβολή, η περιθλώμενη ακτίνα θα σχηματίζει γωνία  $2\theta$  με τον διαμήκη άξονα της επιφάνειας πρόσπτωσης (ίση με το άθροισμα των δύο παραπάνω που τη δημιουργούν). <sup>[28]</sup>

Κάθε ένωση και κάθε στοιχείο έχει το δικό του χαρακτηριστικό διάγραμμα XRD καθώς εμφανίζει κορυφές έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε συγκεκριμένες γωνίες (στις οποίες προφανώς πραγματοποιείται η περίθλαση από τους κρυστάλλους του). Έτσι, καθίσταται εφικτή τόσο η ταυτοποίηση των στοιχείων που υπάρχουν στην μελετώμενη επιφάνεια όσο και η διερεύνηση της ενδεχόμενης ύπαρξης κάποιου κράματος σε αυτήν. Συγχρόνως, σε περίπτωση που έχει επιχειρηθεί η συναπόθεση σωματιδίων σε κάποιο κράμα, όπως συνέβη στην παρούσα διπλωματική εργασία, μπορούμε να διαπιστώσουμε μέσω της τεχνικής XRD την επιτυχία ή την αποτυχία της απόθεσης γιατί ανάλογα θα εμφανιστούν ή όχι οι τυπικές κορυφές του ενισχυτικού μέσου. <sup>[4]</sup>



ΣΧΗΜΑ 5.3: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ XRD ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (au: arbitrary unit= αυθαίρετη μονάδα) <sup>[27]</sup>

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας η μελέτη της δομής των δειγμάτων με εφαρμογή της τεχνικής XRD πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ του τύπου SIEMENS D-5000 του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.ΚΕ.ΦΕ «Δημόκριτος» με αντικάθοδο χαλκού (Cu Kα,  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) και ρυθμό σάρωσης  $0.1^\circ/\text{s}$ .

## 5.5 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Μια σημαντική παράμετρος της ποιότητας μιας επικάλυψης είναι η τραχύτητά της. Αποτελεί μακροσκοπικό χαρακτηριστικό κάθε επιφάνειας και σχετίζεται με την υφή αυτής. Η τραχύτητα μπορεί να επηρεαστεί από διάφορες κατεργασίες (χημικές ή μηχανικές) στις οποίες υπόκεινται συχνά οι επικαλύψεις ενώ συνδέεται και με αρκετές άλλες σημαντικές μεταλλικές ιδιότητες όπως η ηλεκτρική αντίσταση, η ανακλαστικότητα, η αντίσταση σε διάβρωση, η αντοχή σε κόπωση κ.ά. <sup>[2], [4]</sup>

Το όργανο μέτρησης της τραχύτητας των επιφανειών ονομάζεται τραχύμετρο ή προφιλόμετρο. Αποτελείται από δύο βασικά τμήματα:

Μια ακίδα (ανιχνευτής) που σύρεται πάνω στην υπό μελέτη επιφάνεια και ένα πιεζοηλεκτρικό (καταγραφέας) που καταγράφει όλες τις κατακόρυφες ανωμαλίες (κορυφές και κοιλάδες) της επιφάνειας και αποτυπώνει το «προφίλ» της. [2], [4]



ΕΙΚΟΝΑ 5.4: ΨΗΦΙΑΚΟ ΤΡΑΧΥΜΕΤΡΟ (ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜ. ΜΗΧ. ΕΜΠ)

Ο προσδιορισμός της τραχύτητας μιας επιφάνειας γίνεται με τη χρήση τριών τιμών: Της μέσης τραχύτητας  $R_z$ , της μέγιστης τραχύτητας  $R_t$  και της ολικής μέσης τραχύτητας  $R_a$ . Για τον ξεκάθαρο ορισμό και τη βέλτιστη κατανόηση των ανωτέρω τιμών, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το συνολικό διανυόμενο μήκος του ανιχνευτή του τραχυμέτρου πάνω στην υπό μελέτη επιφάνεια ισούται με  $l_t$  και ότι το μήκος αυτό χωρίζεται σε πεπερασμένο αριθμό ίσων διαδοχικών τμημάτων που ονομάζονται βήματα και συμβολίζονται με  $l_c$ . Ο συνηθέστερος αριθμός βημάτων που συνιστούν ένα ολικό μήκος  $l_t$  είναι 5. Κατά συνέπεια, συνήθως ισχύει: [2], [5]

$$l_t = 5 \cdot l_c$$

(Σχέση 5.2)

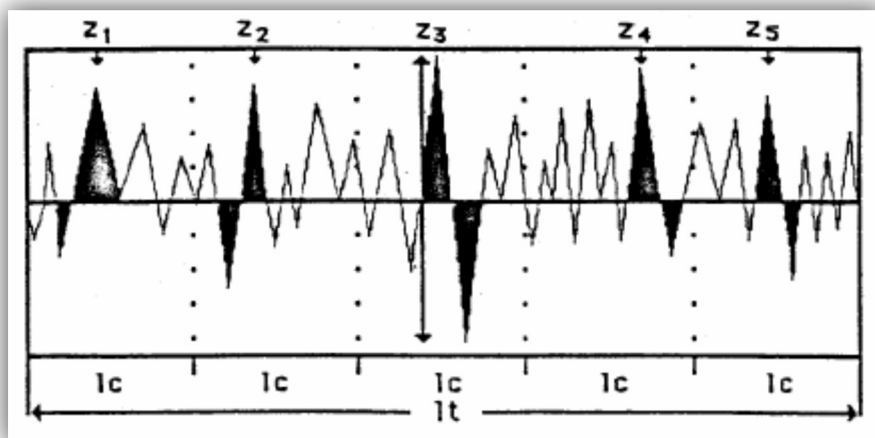
Επίσης, χρησιμοποιούμε τη μεταβλητή  $z$  για να εκφράσουμε το σύνολο των κατακόρυφων αποκλίσεων που ανιχνεύει η ακίδα. Αν σε κάθε ένα από τα 5 επιμέρους διαστήματα  $l_c$  απομονώσουμε τη μεγαλύτερη απόκλιση που εντόπισε ο ανιχνευτής (έστω  $z_1, z_2, z_3, z_4, z_5$  αντίστοιχα) και υπολογίσουμε τον αριθμητικό μέσο όρο των εν λόγω 5 αποκλίσεων θα προκύψει η τιμή της μέσης τραχύτητας  $R_z$ . Δηλαδή, ισχύει: <sup>[2], [5]</sup>

$$R_z = 1/5 \cdot (z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5) \quad (\text{Σχέση 5.3})$$

Επίσης, η μέγιστη απόκλιση  $z_{max}$ , που εντόπισε ο ανιχνευτής σε όλο το διανυόμενο μήκος  $l_t$  της υπό μελέτη επιφάνειας, ισούται με την τιμή της μέγιστης τραχύτητας  $R_t$ . Δηλαδή ισχύει: <sup>[2], [5]</sup>

$$R_t = z_{max} \quad (\text{Σχέση 5.4})$$

Είναι προφανές ότι η ολική μέγιστη απόκλιση  $z_{max}$  θα είναι μία από τις επιμέρους που αναφέραμε προηγουμένως ( $z_1, z_2, z_3, z_4, z_5$ ).

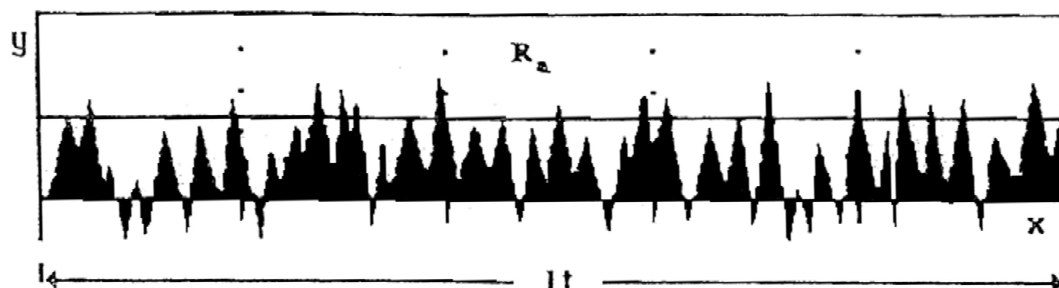


ΣΧΗΜΑ 5.5 : ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ  $R_z$  και  $R_t$ . Η ΤΙΜΗ  $R_z$  ΙΣΟΥΤΑΙ ΜΕ ΤΗ ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΤΩΝ ΑΠΟΚΛΙΣΕΩΝ  $z_1, z_2, z_3, z_4, z_5$  ΕΝΩ Η ΤΙΜΗ  $R_t$  ΣΤΗΝ ΠΡΟΚΕΙΜΕΝΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΙΣΟΥΤΑΙ ΜΕ  $z_3$ . <sup>[2], [5]</sup>

Ολοκληρώνοντας το παρόν κομμάτι του κεφαλαίου θα γίνει αναφορά στην πιο αντιπροσωπευτική και αξιόπιστη παράμετρο για τον προσδιορισμό της τραχύτητας που είναι η ολική μέση τραχύτητα  $R_a$ . Το σύνολο των αποκλίσεων (κορυφών και κοιλάδων) στο μήκος  $l_t$  περιγράφουν μια νοητή επιφάνεια. Ο ολικός μέσος όρος της επιφάνειας ως προς μια γραμμή αναφοράς ισούται με την ολική μέση τραχύτητα και προκύπτει με ολοκλήρωση σε όλο το μήκος  $l_t$  όλων των

κατακόρυφων αποκλίσεων  $|y|$  που συναντάει ο ανιχνευτής και διαίρεση με το συγκεκριμένο μήκος. Κατά συνέπεια: <sup>[2], [4], [5]</sup>

$$R_a = \frac{1}{l_t} \cdot \int_0^{l_t} |y| \cdot dx \quad (\text{Σχέση 5.5})$$



ΣΧΗΜΑ 5.6: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΙΜΗΣ  $R_a$ . ΔΙΑΚΡΙΝΟΥΜΕ ΤΟ ΣΥΝΟΛΟ ΤΩΝ ΑΠΟΚΛΙΣΕΩΝ ΠΟΥ ΕΝΤΟΠΙΣΕ Ο ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΣΤΟ ΜΗΚΟΣ  $l_t$ , ΤΗΝ ΓΡΑΜΜΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ  $x$  ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΥΘΕΙΑ ΠΟΥ ΕΚΦΡΑΖΕΙ ΤΗΝ ΟΛΙΚΗ ΜΕΣΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ  $R_a$ . <sup>[16]</sup>

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας η μελέτη της τραχύτητας των παραχθέντων επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με χρήση ψηφιακού τραχυμέτρου HOMMEL TESTER T1000 το οποίο βρίσκεται στο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Διαθέτει ακίδα – ανιχνευτή της μελετώμενης επιφάνειας καθώς και εκτυπωτή.

## 5.6 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες μιας επικάλυψης, που καθορίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την ποιότητά της, είναι το πάχος της. Συνήθως είναι της τάξης του  $\mu\text{m}$  και ανεξάρτητα από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του το αποτέλεσμα πρέπει να είναι συγκεκριμένο για κάθε επικάλυψη και να διατηρείται σταθερό. Γενικά υπάρχουν ποικίλες μέθοδοι μέτρησης του πάχους μιας επικάλυψης. Το βασικό κριτήριο επιλογής της εκάστοτε κατάλληλης μεθόδου είναι το εμβαδόν της επιφάνειας της οποίας θέλουμε να μετρήσουμε το πάχος. Οι επιφάνειες επικάλυψης ταξινομούνται σε τρεις κύριες κατηγορίες με βάση το συγκεκριμένο κριτήριο:

- σ' αυτές που έχουν εμβαδόν μικρότερο του  $1 \text{ cm}^2$ ,
- σ' αυτές με εμβαδόν μεταξύ  $1 \text{ cm}^2$  και  $1 \text{ m}^2$
- και στις επιφάνειες με εμβαδόν μεγαλύτερο του  $1 \text{ m}^2$ .<sup>[2]</sup>

Στην πρώτη κατηγορία υπολογίζεται συνήθως το μέσο πάχος με χρήση της σχέσης:<sup>[2]</sup>

$$h = V/A \quad (\text{Σχέση 5.6})$$

όπου:

**h**: το πάχος της επικάλυψης

**V**: ο συνολικός όγκος της επικάλυψης

**A**: η επιφάνεια απόθεσης.

Στη δεύτερη και στην τρίτη κατηγορία το πάχος της επικάλυψης προσδιορίζεται με βάση το τοπικό ελάχιστο πάχος\*. Στη δεύτερη περίπτωση επιλέγεται μια περιοχή της τάξης του  $1 \text{ cm}^2$  ενώ στην τρίτη της τάξης του  $1 \text{ dm}^2$  για τη μέτρηση του τοπικού πάχους.<sup>[2]</sup>

\*Τοπικό πάχος είναι το πάχος που έχει η επικάλυψη σε μία συγκεκριμένη περιοχή, συνήθως της τάξης του  $1 \text{ cm}^2$ . Ελάχιστο πάχος καλείται το τοπικό πάχος όταν η περιοχή στην οποία προσδιορίζεται είναι η λεπτότερη της επικάλυψης.<sup>[2]</sup>

Οι βασικές κατηγορίες στις οποίες ταξινομούνται οι μέθοδοι υπολογισμού του πάχους των επικαλύψεων είναι τρεις και είναι οι ακόλουθες:

- ✓ Οι μετρικές στις οποίες είτε γίνεται άμεση μέτρηση του πάχους σε περιπτώσεις επικαλύψεων μεγάλου πάχους (π.χ. επικαλύψεις νικελίου με μεγάλο πάχος) είτε μετριέται το πάχος στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο εφόσον πραγματοποιηθεί κατάλληλη μικρογραφική τομή σε περιπτώσεις επικαλύψεων ιδιαίτερα μικρού πάχους.
- ✓ Οι μέθοδοι κατά τις οποίες ο προσδιορισμός του πάχους διενεργείται εφόσον πραγματοποιηθεί κάποιο είδος χημικής ή

ανοδικής διαλυτοποίησης της επικάλυψης. Όταν η διάλυση που πραγματοποιείται είναι χημική, ο υπολογισμός του πάχους γίνεται είτε σταθμικά (μέτρηση μάζας διαλυθέντος μετάλλου) είτε αεριομετρικά (μέτρηση όγκου εκλυόμενων αερίων) είτε με μέτρηση του χρόνου που απαιτήθηκε για να διαλυθεί η επικάλυψη σε συγκεκριμένο διαλυτικό μέσο. Όταν η διάλυση είναι ανοδική, ο προσδιορισμός του πάχους επιτυγχάνεται με μέτρηση του χρόνου διάλυσης.

- ✓ Άλλες μη καταστροφικές μέθοδοι υπολογισμού του πάχους που αναφέρονται ως «φυσικές μέθοδοι» και προσδιορίζουν το πάχος κάνοντας χρήση συγκεκριμένων μαγνητικών, ηλεκτρικών, ηλεκτρονικών και άλλων φυσικών ιδιοτήτων της επικάλυψης. <sup>[2]</sup>

*Στην περίπτωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας η μάζα της επικάλυψης, σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, προέκυψε από τη διαφορά μάζας του δοκιμίου εργαλειοχάλυβα O-6 πριν και μετά την ηλεκτραπόθεση.*

Έτσι, θεωρώντας ως στοιχείο κραμάτωσης τον ψευδάργυρο, καθώς καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του κράματος που αποτέθηκε, υπολογίστηκε το πάχος της επικάλυψης ως εξής:

Ισχύει:

$$V = A \cdot h \Rightarrow h = V/A \quad (\text{Σχέση 5.7})$$

όπου:

**h**: το πάχος της επικάλυψης

**V**: ο συνολικός όγκος της επικάλυψης

**A**: η επιφάνεια απόθεσης.

Επίσης:

$$\rho_{\text{ψευδαργύρου}} = m_{\text{επικάλυψης}}/V \Rightarrow V = m_{\text{επικάλυψης}}/\rho_{\text{ψευδαργύρου}} \quad (\text{Σχέση 5.8})$$

Από τις σχέσεις: (5.7) και (5.8) έχουμε:

$$h = m_{\text{επικάλυψης}}/(A \cdot \rho_{\text{ψευδαργύρου}}) \quad (\text{Σχέση 5.9})$$



όπου:

**V:** ο όγκος που καταλαμβάνει η επικάλυψη

**A:** η επιφάνεια απόθεσης

**h:** το πάχος της επικάλυψης

**m:** η μάζα της επικάλυψης

**$\rho$ :** η πυκνότητα του ψευδαργύρου που ισούται με  $7.14 \text{ g/cm}^3$ .

Όπως αναφέρεται και στο Κεφάλαιο 4.8 η θεωρητικά αναμενόμενη τιμή της μάζας μιας επικάλυψης υπολογίζεται από το νόμο του Faraday ως εξής:

$$m = (A_r) \cdot I \cdot t / n \cdot F \quad (\text{Σχέση 5.10})$$

όπου:

**A<sub>r</sub>:** Ατομικό βάρος ψευδαργύρου (στοιχείο κραμάτωσης) που ισούται με 65.38

**I (A):** Ένταση επιβαλλόμενου ρεύματος στη διάταξη

**t (s):** Χρόνος ηλεκτρόλυσης

**n:** Αριθμός οξείδωσης ψευδαργύρου (στοιχείο κραμάτωσης) που ισούται με 2)

**F:** Σταθερά Faraday.

Η θεωρητική τιμή της μάζας που υπολογίζεται από την παραπάνω σχέση που προκύπτει από τους νόμους του Faraday συγκρίνεται με την πραγματική που παίρνουμε από τη ζύγιση των δοκιμίων πριν και μετά την ηλεκτραπόθεση.<sup>[4]</sup>

Μια ανάλογη σύγκριση μπορεί να γίνει και μεταξύ του θεωρητικά αναμενόμενου και του πραγματικού πάχους. Το θεωρητικό πάχος της επικάλυψης υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται πιο πάνω για το πραγματικό, με τη διαφορά ότι η μάζα που υπάρχει στους τύπους είναι η θεωρητική που έχει προκύψει από τη σχέση των νόμων του Faraday. Έτσι, συγκρίνουμε  $h_{\text{θεωρητικό}}$  με  $h_{\text{πραγματικό}}$  περιμένοντας τις δύο τιμές να είναι αρκετά κοντά.<sup>[4]</sup>

## 5.7 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (ΜΕΘΟΔΟΣ LPR, ΜΕΘΟΔΟΣ TAFEL)

Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες, αν όχι η σημαντικότερη, μιας επικάλυψης είναι η ικανότητά της να προστατεύει το υπόστρωμα από το φαινόμενο της διάβρωσης. Η αλήθεια είναι ότι ο μόνος 100% αποτελεσματικός τρόπος εξέτασης της ιδιότητας αυτής είναι η παρατήρηση ενός αντικειμένου σε πραγματικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της χρήσης του. Στην περίπτωση αυτή όμως το φαινόμενο της διάβρωσης επέρχεται αργά και σταδιακά και πιθανότατα χρειάζονται χρόνια για την απόκτηση πλήρους εικόνας ενώ η ικανότητα αντίστασης ενός υλικού στη διάβρωση είναι μια ιδιότητα που πρέπει να είναι γνωστή εξ' αρχής. Για το λόγο αυτό, εφαρμόζονται οι λεγόμενες μέθοδοι «επιταχυνόμενης διάβρωσης» με σκοπό την ταχεία πρόκληση του φαινομένου και την άμεση εξέταση της συμπεριφοράς των διαφόρων κατασκευών υπό την επίδρασή του. <sup>[2]</sup>

Χαρακτηριστικά παραδείγματα μεθόδων «επιταχυνόμενης διάβρωσης» μιας επικάλυψης είναι η έκθεσή της στο δραστικό διαβρωτικό περιβάλλον που δημιουργείται από μια υψηλής θερμοκρασία και πυκνότητας ομίχλη άλατος (δοκιμή σε θάλαμο αλατονέφωσης) καθώς και η μέθοδος Corrodokote κατά την οποία η διάβρωση προκαλείται με επάλειψη μίγματος νιτρικού χαλκού, δισθενούς χλωριούχου σιδήρου και χλωριούχου αμμωνίου. Η πρώτη μέθοδος εφαρμόζεται συχνά σε επικαλύψεις καθαρού νικελίου ή κράματος νικελίου – χαλκού σε επιφάνειες σιδηρούχων υλικών ενώ η δεύτερη συνηθίζεται σε περιπτώσεις επικαλύψεων νικελίου μεγάλου πάχους. <sup>[2]</sup>

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι μελέτης της διάβρωσης είναι ευρέως διαδεδομένες καθώς επιτρέπουν την ταχεία μέτρηση του ρυθμού διάβρωσης με, συνήθως, μη καταστρεπτικό τρόπο. *Δύο χαρακτηριστικές μέθοδοι αυτής της κατηγορίας στις οποίες γίνεται συνοπτική αναφορά στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου είναι η μέθοδος αντίστασης γραμμικής πόλωσης (LPR) και η μέθοδος προεκβολής ευθειών Tafel.*

Η δύο αυτές μέθοδοι εφαρμόζονται με την επιβολή καθοδικού ρεύματος από ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) στο ηλεκτρόδιο εργασίας στη θέση του οποίου βρίσκεται το δοκίμιο που φέρει την

επικάλυψη (άνοδος). Στη διάταξη των συγκεκριμένων πειραμάτων διάβρωσης συμμετέχει και ένα τρίτο ηλεκτρόδιο που ονομάζεται ηλεκτρόδιο αναφοράς και ως προς αυτό μετριέται το εκάστοτε δυναμικό της ανόδου και της καθόδου. Η μέτρηση γίνεται με τη χρήση κυκλώματος ποτενσιοστάτη, ο οποίος δίνει τη δυνατότητα παροχής σταθερού δυναμικού και ταυτόχρονα μέτρησης του ρεύματος του συστήματος. <sup>[4]</sup>

Πριν αρχίσει η διαρροή γαλβανικού ρεύματος μεταξύ του βοηθητικού ηλεκτροδίου και του ηλεκτροδίου εργασίας, η τιμή του δυναμικού στην επιφάνεια του καθενός από τα δύο ηλεκτρόδια ισούται με το δυναμικό ισορροπίας του. Από τη στιγμή που ξεκινάει η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ τους, το δυναμικό τους μεταβάλλεται κατά συγκεκριμένο τρόπο. Συγκεκριμένα, το δυναμικό της ανόδου τείνει να πλησιάσει προς το αρχικό δυναμικό της καθόδου δηλαδή κινείται ανοδικά ενώ το δυναμικό της καθόδου παρουσιάζει αντίστροφη μετατόπιση (καθοδικά). Η διαφορά της εκάστοτε τιμής του δυναμικού κάθε ηλεκτροδίου από το αρχικό δυναμικό ισορροπίας του ονομάζεται **πόλωση**. Η πόλωση οφείλεται στη ροή του ρεύματος και εκφράζεται σε όρους υπέρτασης ( $\eta$ ). Δηλαδή ισχύει: <sup>[4], [5], [20]</sup>

$$\eta = E - E_{eq} \quad \text{(Σχέση 5.11)}$$

όπου:

$E$ : η εκάστοτε τιμή του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου καθώς η διάταξη διαρρέεται από ρεύμα

$E_{eq}$ : η αρχική τιμή του δυναμικού ισορροπίας του ηλεκτροδίου. <sup>[4], [5]</sup>

### **ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ (LPR)**

Η μέθοδος αντίστασης γραμμικής πόλωσης παρέχει τη δυνατότητα ανάπτυξης γρήγορων ρυθμών διάβρωσης, οδηγώντας σε άμεσα αποτελέσματα εντός ολίγων λεπτών ενώ συγχρόνως, αποτελεί μη καταστρεπτική μέθοδο. <sup>[35], [36]</sup>

Η γραφική απεικόνιση της μεθόδου έχει μορφή γραμμικής συνάρτησης του δυναμικού σε σχέση με το ρεύμα. Η κλίση της ευθείας που αναπαριστά την συγκεκριμένη συνάρτηση ισούται με την αντίσταση πόλωσης που αναπτύσσεται, δηλαδή ισχύει: <sup>[35], [36]</sup>

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad (\text{Σχέση 5.12})$$

Με γνωστή την αντίσταση πόλωσης, καθίσταται εφικτός ο υπολογισμός του ρεύματος διάβρωσης  $i_{corr}$  μέσω της σχέσης που ακολουθεί:

$$i_{corr} = B / R_p \quad (\text{Σχέση 5.13})$$

όπου:

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 \cdot (b_a + b_c)} : \text{η σταθερά των Stern και Geary σε mV}$$

$i_{corr}$ : η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης σε A/cm<sup>2</sup>

$R_p$ : η αντίσταση πόλωσης σε Ω·cm<sup>2</sup> <sup>[35], [36]</sup>

Σημειώνεται πως οι παράμετροι  $b_a$  και  $b_c$  ονομάζονται παράμετροι tafel και αποτελούν, αντίστοιχα, τις κλίσεις της ανοδικής και της καθοδικής γραμμικής καμπύλης πόλωσης στην περιοχή tafel (Σχήμα 5.7), στην οποία γίνεται αναφορά στην περιγραφή της μεθόδου προεκβολής ευθειών tafel που ακολουθεί. <sup>[35], [36]</sup>

Γνωρίζοντας την τιμή του ρεύματος διάβρωσης  $i_{corr}$  μπορούμε για κάθε χρονική στιγμή να υπολογίσουμε το ρυθμό διάβρωσης από την παρακάτω σχέση:

$$CR = [0.13 \cdot i_{corr} \cdot (EW)] / \rho \quad (\text{Σχέση 5.14})$$

όπου:

**CR**: ο ρυθμός διάβρωσης

$i_{corr}$ : το ρεύμα διάβρωσης (μΑ)

$\rho$ : η πυκνότητα του μετάλλου (g/cm<sup>3</sup>)

**(EW)**: Το ισοδύναμο βάρος του υπό εξέταση μετάλλου (g) <sup>[4], [5], [20], [35], [36]</sup>

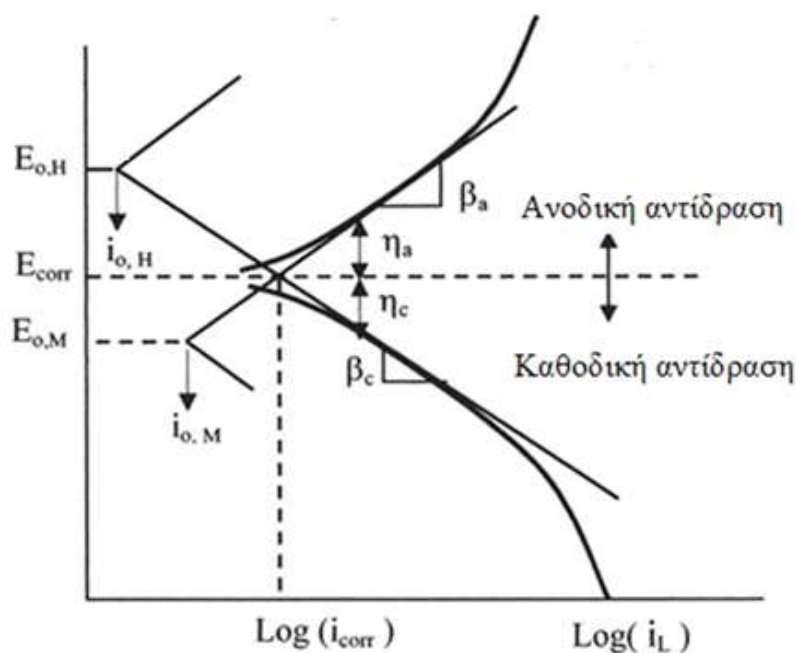
## ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΕΚΒΟΛΗΣ ΕΥΘΕΙΩΝ TAFEL

Η μέθοδος προεκβολής ευθειών Tafel αποτελεί καταστρεπτική μέθοδο μελέτης της διάβρωσης γεγονός που συνεπάγεται ότι μπορεί να εφαρμοστεί μόνο μία φορά σε κάθε εξεταζόμενο δείγμα. Περιλαμβάνει μεταβατικές καμπύλες πόλωσης και προσδιορίζει με σημαντική ακρίβεια τους βασικούς παράγοντες της διάβρωσης (δυναμικό, ρεύμα, ρυθμός διάβρωσης). [4], [5], [20]

Καθώς το κελί διαρρέεται από ρεύμα, από τα δεδομένα δυναμικού και ρεύματος που παρέχει η διάταξη που περιγράφηκε παραπάνω, λαμβάνονται πειραματικά οι συναρτήσεις  $I = f(E)$  για την άνοδο και την κάθοδο, με βάση τις οποίες πραγματοποιείται ο σχεδιασμός των καμπυλών ανοδικής και καθοδικής πόλωσης σε ένα διάγραμμα με κατακόρυφο άξονα το δυναμικό και οριζόντιο άξονα το λογάριθμο της πυκνότητας του ρεύματος. Η περιοχή του διαγράμματος στην οποία οι καμπύλες πόλωσης είναι γραμμικές λέγεται περιοχή Tafel. [4], [5], [20]

Οι συντεταγμένες του σημείου τομής των γραμμικών καμπυλών ανοδικής και καθοδικής πόλωσης αντιστοιχούν στο δυναμικό διάβρωσης  $E_{corr}$  και στο λογάριθμο του ρεύματος διάβρωσης  $\log i_{corr}$  από τον οποίο προκύπτει το ρεύμα διάβρωσης  $i_{corr}$ . Με γνωστό το ρεύμα διάβρωσης  $i_{corr}$ , υπολογίζεται εύκολα ο ρυθμός διάβρωσης (Corrosion Rate) του ηλεκτροδίου εργασίας, από τη σχέση 5.14 [4], [5], [20].

Στο Σχήμα 5.7 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης της ανόδου (ηλεκτρόδιο εργασίας) και της καθόδου (βοηθητικό ηλεκτρόδιο). Το δυναμικό και το ρεύμα διάβρωσης αντιστοιχούν στο σημείο τομής της καμπύλης ανοδικής πόλωσης του πρώτου και της καμπύλης καθοδικής πόλωσης του δεύτερου. Δεξιότερα αυτού του σημείου η υπέρταση ( $\eta$ ) αντιστοιχεί στη διαφορά του κάθε δυναμικού από την τιμή  $E_{corr}$ .



ΣΧΗΜΑ 5.7: ΟΙ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΕΡΓΑΣΙΑΣ (Μ) ΚΑΙ ΤΟΥ ΒΟΗΘΗΤΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ (Η) <sup>[5]</sup>

## 5.8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [27] Akhtar MJ, Ahamed M, Kumar S, Khan MM, Ahmad J, Alrokayan SA, "Zinc oxide nanoparticles selectively induce apoptosis in human cancer cells through reactive oxygen species", International Journal of Nanomedicine (2012) 7:845–857.
- [28] <http://ecourse.uoi.gr/course/view.php?id=1356>
- [29] [http://old-2017.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy\\_minanalysis\\_05a](http://old-2017.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_minanalysis_05a)
- [30] <http://www.acutech.gr/gr/articles.asp?catid=33&artid=75>
- [31] <http://www.materials.uoi.gr/polymers/assets/lectures%20pdfs/Xraytheory.pdf>
- [32] Gomes A, Almeida I, Frade T, Tavares AC, "Stability of Zn-Ni-TiO<sub>2</sub> and Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings in near-neutral sulphate solutions". Journal of Nanoparticle Research (2012) 14:692.
- [33] Gomes A, Almeida I, Frade T, Tavares AC, "Zn-TiO<sub>2</sub> and ZnNi-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: Corrosion behavior", Materials Science Forum (2010) 636-637: 1079-1083.
- [34] Tulio PC, Rodrigues Seb, Carlos IA, "The influence of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micrometric particles on the electrodeposition of ZnNi films and the obtainment of ZnNi-SiC and ZnNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrocomposite coatings from slightly acidic solutions", Surface and Coatings Technology (2007) 202(1):91-99.
- [35] Άννα Ευθυμίου, «Μελέτη της Μικροδομής και της Συμπεριφοράς Διάβρωσης Συγκολλήσεων δια Τριβής με Ανάδευση Χαλύβων Υψηλής Αντοχής», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 2016.
- [36] <https://corrosion-doctors.org/Electrochem/LPR.htm>

## ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

#### 6.1 ΣΥΝΘΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ - ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΜΙΚΡΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΑΣ Ή/ΚΑΙ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ

Στο πλαίσιο του εργαστηριακού μέρους την παρούσας διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν σύνθετες επικαλύψεις, με μεταλλική μήτρα κράματος ψευδαργύρου – νικελίου και ενίσχυση σωματιδίων τιτανίας ή/και αλούμινας, οι οποίες αποτέθηκαν στην επιφάνεια δοκιμίων εργαλειοχάλυβα O-6 με τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης.

Έτσι, παρουσιάστηκε η δυνατότητα αφ' ενός διερεύνησης της ικανότητας συναπόθεσης των συγκεκριμένων σωματιδίων στο κράμα ψευδαργύρου – νικελίου και αφ' ετέρου προσδιορισμού της επίδρασής τους σε διάφορες χαρακτηριστικές ιδιότητες των παραγόμενων επικαλύψεων, όπως η κρυσταλλική δομή, η μορφολογία της επιφάνειάς τους και η τραχύτητα. Σημαντική και ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα ήταν και η ευκαιρία σύγκρισης των εν λόγω επικαλύψεων (Zn – Ni/TiO<sub>2</sub> ή/και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ως προς τους ανωτέρω παράγοντες, είτε με αντίστοιχες απλές κραματικές επικαλύψεις (Zn – Ni χωρίς τη συναπόθεση κάποιου τύπου αδρανών σωματιδίων) είτε με άλλες, που περιείχαν, ως συστατικό ενίσχυσης, μικροσωματίδια ζirkονίας (Zn – Ni/ZrO<sub>2</sub>). Αμφότερες παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν στο πλαίσιο πρόσφατων παρόμοιων διπλωματικών εργασιών ([4], [23]).

Στη συνέχεια, θα παρουσιαστούν όλες οι λεπτομέρειες των πειραμάτων, οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν και οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν τόσο κατά την εκτέλεσή τους όσο και στο στάδιο της προετοιμασίας γι' αυτά. Επίσης, θα γίνει λεπτομερής αναφοράς στις μεθόδους μελέτης της δομής και της μορφολογίας των επικαλύψεων καθώς και σ' αυτές του προσδιορισμού των ιδιοτήτων τους που πραγματοποιήθηκαν μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων.

### **6.1.1 ΔΟΚΙΜΙΑ ΠΡΟΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ**

Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκαν 12 δοκίμια εργαλειοχάλυβα τύπου O – 6, η προμήθεια των οποίων έγινε από το εμπόριο. Οι διαστάσεις τους ήταν  $10 \times 5.6 \times 0.6$ . Ο σχετικά μεγάλος αριθμός δοκιμίων, που υπήρχαν διαθέσιμα για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, έδωσε τη δυνατότητα δοκιμής αρκετών διαφορετικών συνθηκών ηλεκτρόλυσης ως προς τους παράγοντες του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού ρεύματος, της θερμοκρασίας και του είδους των εκάστοτε προστιθέμενων μικροσωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Έτσι, με την εφαρμογή κατάλληλων συνδυασμών, ως προς τους παραπάνω παράγοντες, αναζητήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες απόθεσης για κάθε κατηγορία επικαλύψεων που παρασκευάστηκε.

### **6.1.2 ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ**

Όπως έχει αναφερθεί ήδη και στο κεφάλαιο της διάβρωσης, όταν ο σίδηρος (που αποτελεί το βασικό μέταλλο του χάλυβα) έρθει σε επαφή για κάποιο χρονικό διάστημα με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ειδικά σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, ευνοείται ο σχηματισμός σιδηρούχου οξειδίου που αποτελεί την ευρέως γνωστή «σκουριά». Για τον καθαρισμό των προς απόθεση μεταλλικών επιφανειών τόσο από το οξείδιο αυτό όσο και από άλλα είδη ακαθαρσιών (άλλα οξείδια, λιπαρές ουσίες κ.ά.) που ενδέχεται να υπάρχουν, τα δοκίμια υποβλήθηκαν στη διεργασία της αμμοβολής. Η συγκεκριμένη διεργασία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση κατάλληλης συσκευής που διαθέτει το Μηχανουργείο της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 6.1.





**ΣΧΗΜΑ 6.1: ΣΥΣΚΕΥΗ ΑΜΜΟΒΟΛΗΣ ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΕΙΟΥ ΣΧΟΛΗΣ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ. ΣΤΗΝ ΑΡΙΣΤΕΡΗ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΕΞΩΤΕΡΙΚΑ ΚΑΙ ΣΤΗ ΔΕΞΙΑ ΕΣΩΤΕΡΙΚΑ**



**ΣΧΗΜΑ 6.2: ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΠΡΙΝ (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ ΜΕΤΑ (ΔΕΞΙΑ) ΤΗΝ ΥΠΟΒΟΛΗ ΤΟΥ ΣΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΜΜΟΒΟΛΗΣ**

Μετά την ολοκλήρωση της αμμοβολής τα δοκίμια καθαρίστηκαν με απιονισμένο νερό με σκοπό την απομάκρυνση διαφόρων υπολειμμάτων από ακαθαρσίες που ενδεχομένως να είχαν παραμείνει στη μεταλλική επιφάνεια.

Ο καθαρισμός των μεταλλικών επιφανειών, πριν την ηλεκτρολυτική παρασκευή επικαλύψεων σ' αυτές, είναι μεγάλης σημασίας, καθώς έτσι εξασφαλίζεται η καλή συνάφεια της επικάλυψης με το υπόστρωμα και συγχρόνως βελτιώνονται οι ιδιότητές της.

Σημειώνεται πως, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.2, πριν τη διαδικασία της αμμοβολής, σε κάθε δοκίμιο ανοίχτηκαν δύο διαμπερείς οπές κατάλληλης διαμέτρου και θέσης για τη μετέπειτα σταθερή τοποθέτησή του στην ηλεκτρολυτική διάταξη. Για την πραγματοποίηση των οπών χρησιμοποιήθηκαν τρυπάνια κοβαλτίου διαμέτρου 5 mm.

### 6.1.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ

Μείζονος σημασίας παράγοντας για κάθε διαδικασία ηλεκτρολυτικής επικάλυψης είναι το ηλεκτρολυτικό λουτρό (βλ. μέρος Α, Κεφ. 4.3). Ο καθοριστικός ρόλος του γίνεται εύκολα αντιληπτός αν αναλογιστεί κανείς ότι αποτελεί το ηλεκτρολυτικό περιβάλλον μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα η επιμετάλλωση και συγχρόνως το μέσο που εξασφαλίζει τη συνέχιση της ροής του εξωτερικά επιβαλλόμενου ρεύματος μέσω της μετακίνησης ιόντων από και προς τα ηλεκτρόδια.

Τα πειράματα της συγκεκριμένης εργασίας πραγματοποιήθηκαν σε όξινο ηλεκτρολυτικό διάλυμα με λόγο περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο και νικέλιο  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1/4$  και  $pH=2.5$ . Η θερμοκρασία διεξαγωγής των 8 εκ των 12 πειραμάτων που εκπονήθηκαν ήταν στους 25 °C ενώ τα υπόλοιπα 4 διεξήχθησαν στους 40 °C. Η τιμή λόγου  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 1/4$  επελέγη αντί της τιμής 1/3 διότι από πρόσφατη έρευνα στο εργαστήριο προέκυψαν τόσο απλές όσο και σύνθετες επικαλύψεις Zn-Ni και Zn-Ni/ZrO<sub>2</sub> με καλύτερες ιδιότητες. <sup>[4]</sup>

Για την παρασκευή 1000 mL του ηλεκτρολυτικού λουτρού χρησιμοποιήθηκαν οι στερεές κρυσταλλικές ενώσεις: ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, στις ποσότητες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Επίσης, σε κάθε περίπτωση προστίθετο και ποσότητα διαλύματος θειικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) για τη ρύθμιση του pH στην τιμή 2.5. Τα συστατικά του Πίνακα 6.1 διαλύονται σε απιονισμένο νερό με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση στα 800 RPM για 2 ώρες (Σχήμα 6.3).

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1: ΣΥΣΤΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΓΙΑ  $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = \frac{1}{4}$

ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (σε g/L)
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	57.50
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	210.0
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9.30
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56.80

Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετείται σε κατάλληλη φιάλη όπου φυλάσσεται μέχρι τη χρήση του. Σημειώνεται πως για τη διεξαγωγή του πειράματος απαιτούνται περίπου 1500 mL λουτρού γεγονός που κατέστησε αναγκαία την επανάληψη της παραπάνω διαδικασίας παραγωγής, με σκοπό την απόκτηση ικανοποιητικής ποσότητας ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Πριν την έναρξη κάθε σειράς πειραμάτων, τοποθετούνται στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα 1500 mL από το παραπάνω λουτρό. Στη συνέχεια, προστίθενται σ' αυτό 20 g από επιθυμητά ενισχυτικά μικροσωματίδια, σε μορφή σκόνης και το νέο διάλυμα αναδεύεται στα 1000 RPM για μιάμιση ώρα.

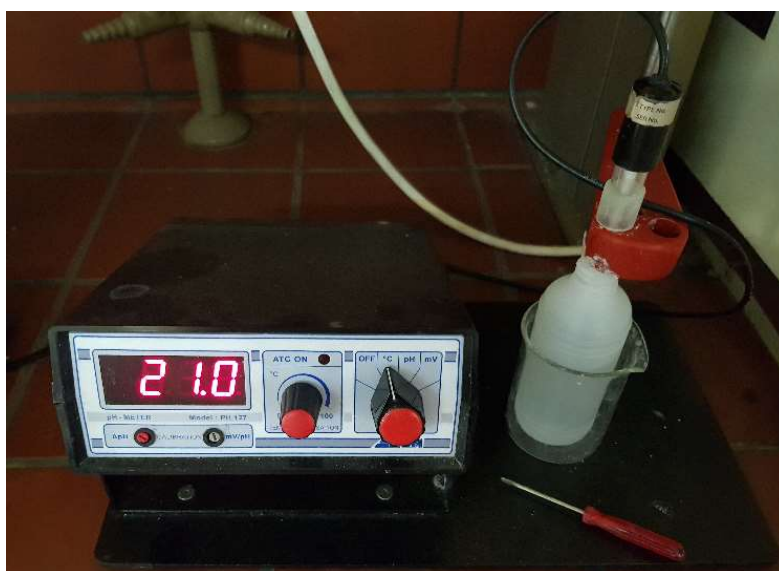


(α)

(β)

ΣΧΗΜΑ 6.3: (α) Η ΖΥΓΑΡΙΑ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΜΕΤΡΗΘΗΚΑΝ ΟΙ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΑΠΟΤΕΛΕΣΑΝ ΤΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ. (β) ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ ΥΠΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗ 800 RPM.

Το τελευταίο βήμα προετοιμασίας του λουτρού ήταν η ρύθμιση του pH που επιτυγχάνεται, όπως προαναφέρθηκε, με τη σταδιακή προσθήκη στο διάλυμα κατάλληλης ποσότητας θειικού οξέος ( $H_2SO_4$ , 1 M), η οποία πραγματοποιείται παράλληλα με χαμηλόστροφη ανάδευση (200 RPM) και με ταυτόχρονη μέτρηση του pH (με χρήση ψηφιακού pHμέτρου) έως ότου φτάσει στην τιμή 2.5 στην εκάστοτε επιθυμητή θερμοκρασία (Σχήμα 6.4). Με την ολοκλήρωση και της ρύθμισης αυτής το ηλεκτρολυτικό λουτρό έχει αποκτήσει την τελική σύστασή του και είναι έτοιμο για τη διεξαγωγή πειράματος. Σημειώνεται ότι, η μέτρηση του pH επαναλαμβανόταν και μετά τη λήξη του πειράματος για να ελεγχθεί εάν υπήρχαν αποκλίσεις από την επιθυμητή τιμή.



**ΣΧΗΜΑ 6.4: ΤΟ ΨΗΦΙΑΚΟ pH-ΜΕΤΡΟ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΟΠΟΙΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΗΚΕ Η ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΟΥ pH ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ**

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων και καθεμία από αυτές καθορίστηκε από το είδος των προστιθέμενων κάθε φορά μικροσωματιδίων στο λουτρό. Συγκεκριμένα, στην πρώτη σειρά πειραμάτων το ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιείχε 20 g μικροσωματιδίων τιτανίας ( $TiO_2$ ) (Σχήμα 6.5), στη δεύτερη σειρά πειραμάτων προστέθηκαν 20 g μικροσωματιδίων αλούμινας ( $Al_2O_3$ ) ενώ στην τρίτη επιχειρήθηκε η ταυτόχρονη συναπόθεση αμφότερων των παραπάνω ειδών μικροσωματιδίων καθώς τοποθετήθηκαν στο λουτρό 10 g τιτανίας ( $TiO_2$ ) και 10 g αλούμινας ( $Al_2O_3$ ) μαζί.



**ΣΧΗΜΑ 6.5: ΑΝΑΔΕΥΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΕΦΟΣΟΝ ΕΧΟΥΝ ΠΡΟΣΤΕΘΕΙ Σ' ΑΥΤΟ 20 g ΜΙΚΡΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΑΣ ( $\text{TiO}_2$ )**

Επισημαίνεται, πως σε όλες τις παραπάνω πειραματικές σειρές, πριν την εκτέλεση κάθε πειράματος, το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αναδευόταν, εκ νέου, για περίπου 1 ώρα με σκοπό την ομογενοποίησή του και επίσης επαναλαμβανόταν η ίδια διαδικασία ρύθμισης του pH καθώς αυτό μεταβαλλόταν κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής του κάθε πειράματος. Τέλος, κάθε φορά που ολοκληρωνόταν μια σειρά πειραμάτων και πριν ξεκινήσει η επόμενη, πραγματοποιείτο αντικατάσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και προσεκτικός καθαρισμός της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. Το νέο λουτρό προέκυπτε από την ίδια ακριβώς διαδικασία που περιγράφηκε με μόνη διαφοροποίηση στον τύπο μικροσωματιδίων που προστίθετο.

#### **6.1.4 ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗΣ**

Μετά την περάτωση όλων των διαδικασιών παρασκευής και προετοιμασίας του ηλεκτρολυτικού λουτρού όλα είναι έτοιμα για να ξεκινήσει η εκτέλεση του πειράματος. Η τελική στάθμη του διαλύματος, επιλέγεται τέτοια ώστε, μετά την τοποθέτηση των ηλεκτροδίων στην κυψελίδα, να εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή επιφάνεια επικάλυψης, με την προϋπόθεση όμως, ότι δε θα έρθει σε επαφή το διάλυμα με τα χάλκινα μεταλλικά στηρίγματα των ηλεκτροδίων καθ' όλη τη διάρκεια



του πειράματος. Η επαφή του χαλκού είναι κατάλληλα μονωμένη και έτσι αποφεύγεται η διάλυσή του κατά την εξέλιξη των πειραμάτων.

Πριν από κάθε πείραμα, τα ηλεκτρόδια πλένονται επιμελώς με απιονισμένο νερό, σκουπίζονται και στεγνώνονται. Στη συνέχεια, το προς απόθεση δοκίμιο εργαλειοχάλυβα O-6 ζυγίζεται και τοποθετείται στο κέντρο του κελιού. Εκατέρωθεν αυτού τοποθετούνται οι δύο άνοδοι. Στο Ως άνοδοι χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια καθαρού ψευδαργύρου (καθαρότητα 99.99%) (Σχήμα 6.6). Ο μαγνητικός αναδευτήρας ρυθμίζεται να προκαλεί σταθερό ρυθμό ανάδευσης ίσο με 800 RPM.



(α)

(β)

**ΣΧΗΜΑ 6.6: (α) Η ΖΥΓΑΡΙΑ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΣΤΗ ΟΠΟΙΑ ΖΥΓΙΣΤΗΚΑΝ ΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΕΡΓΑΛΕΙΟΧΑΛΥΒΑ O-6, ΤΟΣΟ ΠΡΙΝ ΟΣΟ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗΣ, ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ ΤΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ. ΣΤΗ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΗ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ ΖΥΓΙΖΕΤΑΙ ΤΟ ΔΟΚΙΜΙΟ Νο9 ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΣΤΟ ΚΕΛΙ ΚΑΙ ΤΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗΣ. (β) Η ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΚΕΛΙ. ΣΤΗ ΜΕΣΗ ΒΡΙΣΚΕΤΑΙ Η ΚΑΘΟΔΟΣ ΕΝΩ ΕΚΑΤΕΡΩΘΕΝ ΤΗΣ ΟΙ ΑΝΟΔΟΙ. ΦΡΟΝΤΙΖΟΥΜΕ Η ΣΤΑΘΜΗ ΤΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ ΝΑ ΕΙΝΑΙ ΤΕΤΟΙΑ ΟΣΤΕ ΝΑ ΑΠΟΦΕΥΓΕΤΑΙ Η ΕΠΑΦΗ ΤΟΥ ΜΕ ΤΑ ΧΑΛΚΙΝΑ ΣΤΗΡΙΓΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ.**

Για να ξεκινήσει η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης απαραίτητη είναι η εξωτερική παροχή ρεύματος στο κελί. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε γαλβανοστάτης, ο θετικός πόλος του οποίου ήταν συνδεδεμένος με τις ανόδους και ο αρνητικός με την κάθοδο. Ο γαλβανοστάτης ήταν ρυθμισμένος κατάλληλα ώστε από τη στιγμή που

τεθεί σε λειτουργία να παρέχει συνεχές ρεύμα στην επιθυμητή ένταση (Σχήμα 6.7).



**ΣΧΗΜΑ 6.7: ΣΥΝΔΕΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΜΕ ΤΟ ΓΑΛΒΑΝΟΣΤΑΤΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΟΧΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ. ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΑ Η ΕΝΤΑΣΗ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΕΙΝΑΙ ΡΥΘΜΙΣΜΕΝΗ ΣΤΟ 1 Α.**

Η διάρκεια κάθε πειράματος είναι 4 ώρες και εντός αυτών ο ρυθμός ανάδευσης διατηρείται σταθερός στα 800 RPM και η ένταση του παρεχόμενου ρεύματος επίσης σταθερή στην εκάστοτε επιθυμητή τιμή. Με την ολοκλήρωση του 4ώρου, ο γαλβανοστάτης και ο μαγνητικός αναδευτήρας τίθενται εκτός λειτουργίας και τα ηλεκτρόδια απομακρύνονται από το ηλεκτρολυτικό κελί, ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και αφήνονται να στεγνώσουν. Όταν το δοκίμιο – κάθοδος πάνω στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί η απόθεση είναι πλήρως στεγνό, ζυγίζεται εκ νέου σε ζυγό ακριβείας.

Η διαφορά μεταξύ των δύο μετρήσεων της μάζας του ηλεκτροδίου της καθόδου (εργαλειοχάλυβας O-6), που πραγματοποιούνται αντίστοιχα πριν και μετά τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, ισούται με τη μάζα που αποτίθεται στην καθοδική επιφάνεια στη διάρκεια του πειράματος ή με άλλα λόγια με τη μάζα της επικάλυψης.

Στον Πίνακα 6.2 που ακολουθεί συνοψίζονται όλες οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής καθώς και οι μεταβολές των μαζών που προέκυψαν για τα 12 δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ως κάθοδοι.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2: ΣΥΝΟΨΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ**

t=4 h ΔΙΑΛΥΜΑ [Zn <sup>2+</sup> ]/[Ni <sup>2+</sup> ] = ¼ Ω= 800 RPM pH= 2.5 V= 1500 mL				
ΔΟΚΙΜΙΟ No	ΕΙΔΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΩΝ ΜΙΚΡΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	ΕΝΤΑΣΗ ΕΠΙΒΑΛΛΟΜΕΝΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ (A)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΛΟΥΤΡΟΥ (°C)	ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΜΑΖΑΣ (g)
1	TiO <sub>2</sub> (20 g/L)	0.5	25	1.23
2		0.8	25	2.88
3		1.0	25	4.22
4		0.5	40	1.30
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20 g/L)	0.5	25	1.66
6		0.8	25	3.21
7		1.0	25	4.09
8		1.0	40	4.52
9	TiO <sub>2</sub> (10 g/L) & Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 g/L)	0.5	25	1.66
10		0.8	25	3.33
11		0.5	40	1.49
12		0.8	40	3.04

Σημειώνεται πως κατά τη διάρκεια κάθε πειραματικής διαδικασίας ηλεκτρόλυσης, στην επιφάνεια των ανόδων σχηματίζονται διάφορα οξειδία προσδίδοντάς τους μια χαρακτηριστική μαύρη απόχρωση. Για το λόγο αυτό, μετά την ολοκλήρωση ενός πειράματος και πριν την επαναχρησιμοποίηση τους στο επόμενο, οι άνοδοι καθαρίζονται σε πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl, 1M), όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.8.





(α)

(β)

**ΣΧΗΜΑ 6.8: ΑΝΟΔΟΣ ΚΑΘΑΡΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΠΡΙΝ (α) ΚΑΙ ΜΕΤΑ (β) ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΣΕ ΠΥΚΝΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl.**

Τόσο η διαδικασία παρασκευής του ηλεκτρολυτικού λουτρού όσο και τα πειράματα των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων που περιγράφηκαν, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

## **6.2 ΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ**

Η μορφολογία και η χημική σύσταση μιας επικάλυψης αποτελούν πολύ βασικά χαρακτηριστικά αυτής. Μια αρκετά ξεκάθαρη εικόνα γι' αυτά τα χαρακτηριστικά αποκομίζουμε από τη μελέτη των επικαλυμμένων δοκιμίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, σύστημα SEM - EDAX), μια διαδικασία που συνήθως πραγματοποιείται αμέσως μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων ηλεκτραπόθεσης. Ο τρόπος και ο μηχανισμός λειτουργίας του συστήματος SEM – EDAX παρουσιάζονται αναλυτικά στο 5ο Κεφάλαιο του θεωρητικού μέρους της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής, μετά την ολοκλήρωση κάθε σειράς πειραμάτων, τα δοκίμια που αποτέλεσαν τις καθόδους πάνω στις οποίες δημιουργήθηκαν οι επικαλύψεις της σειράς, παρατηρήθηκαν και

μελετήθηκαν με χρήση του συστήματος SEM – EDAX στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που βρίσκεται στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου.

### 6.2.1 ΚΟΠΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Λόγω του αυστηρού περιορισμού που υπάρχει στις διαστάσεις που πρέπει να έχει ένα αντικείμενο για να τοποθετηθεί στον ειδικό θάλαμο του SEM, μια απαραίτητη προκατεργασία που υφίστανται όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια πριν τη μελέτη τους με το σύστημα SEM – EDAX είναι η κοπή τους, η οποία πραγματοποιείται με τέτοιο τρόπο ώστε να προκύπτουν μικρά δείγματα κατάλληλων διαστάσεων που θα φέρουν στην επιφάνειά τους την υπό μελέτη επικάλυψη.

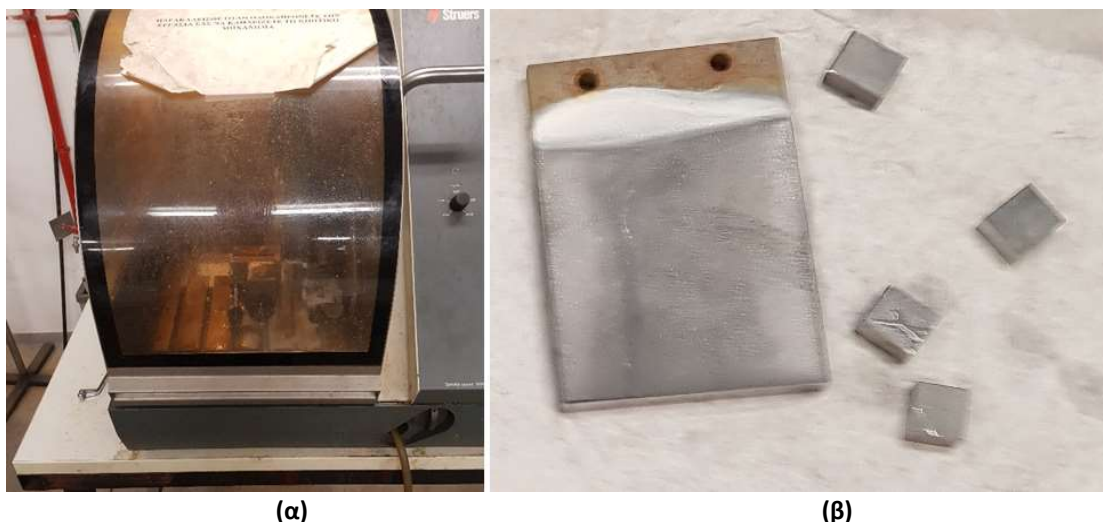
Η κοπή των δοκιμίων σε δείγματα κατάλληλων διαστάσεων για τοποθέτηση στο SEM πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ με χρήση της συσκευής Unitom Struers. Στα Σχήματα 6.9 και 6.10α φαίνεται η συσκευή κοπής πριν και κατά τη λειτουργία της, αντίστοιχα.



(α)

(β)

ΣΧΗΜΑ 6.9: (α) Η ΣΥΣΚΕΥΗ ΚΟΠΗΣ ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΚΟΠΗΚΑΝ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ. (β) Ο ΤΡΟΧΟΣ ΚΟΠΗΣ



**ΣΧΗΜΑ 6.10: (α) Η ΣΥΣΚΕΥΗ UNITOM STRUERS ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΝΑΥΠΗΓΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΣΕ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ. (β) ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΟ ΔΟΚΙΜΙΟ ΕΡΓΑΛΕΙΟΧΑΛΥΒΑ Ο-6 ΜΑΖΙ ΜΕ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΕΚΥΨΑΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΟΠΗ ΤΟΥ.**

### **6.2.2 ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ SEM ΚΑΙ SEM – EDAX, ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ**

Μετά την κοπή των δοκιμίων, τα δείγματα που παράχθηκαν (Σχήμα 6.10β) μεταφέρθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (τύπου GSM-8390 της JEOL) της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών (Σχήμα 6.11). Εκεί επιλέχθηκε ένα δείγμα από κάθε δοκίμιο και τοποθετήθηκε στον ειδικό θάλαμο του SEM, όπου πραγματοποιήθηκε η μελέτη της μορφολογίας της επικαλυμμένης επιφάνειάς του και η λήψη ενδεικτικών μικρογραφιών σε διάφορες μεγεθύνσεις. Στη συνέχεια, έγινε ανάλυση της χημικής σύστασης της επικάλυψης με χρήση της τεχνικής φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDAX) τόσο σε ευρύτερες περιοχές της (mapping) όσο και σε συγκεκριμένα και κατάλληλα επιλεγμένα σημεία της (spot analysis).

Οι μικρογραφίες που προέκυψαν από τη μελέτη των δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς και τα ποσοστά των χημικών στοιχείων, που εντοπίστηκαν σε διάφορες περιοχές αλλά και σε συγκεκριμένα σημεία αυτών, παρουσιάζονται λεπτομερώς στο επόμενο κεφάλαιο.



**ΕΙΚΟΝΑ 6.11: ΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) ΣΤΟ ΟΠΟΙΟ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

### **6.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD) ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ**

Μετά την ολοκλήρωση της μελέτης των αποθεμάτων στο σύστημα SEM – EDAX ακολούθησε ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής τους με τη χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) καθώς και η μελέτη της τραχύτητάς τους.

#### **6.3.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ (XRD)**

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας η μελέτη της δομής των δειγμάτων με εφαρμογή της τεχνικής XRD πραγματοποιήθηκε στο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ του τύπου SIEMENS D-5000 του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.ΚΕ.ΦΕ «Δημόκριτος» με αντικάθοδο χαλκού (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) και ρυθμό σάρωσης  $0.1^\circ/\text{s}$ .

### 6.3.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Η επιφανειακή τραχύτητα μιας επικάλυψης αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό της. Λεπτομερής αναφορά τόσο στο συγκεκριμένο παράγοντα όσο και στις μεθόδους προσδιορισμού του γίνεται στο Κεφάλαιο 5.5 του θεωρητικού μέρους της παρούσας εργασίας.

Η μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του τραχυμέτρου τύπου HOMMEL TESTER T1000 (Σχήμα 6.12) που διαθέτει το Εργαστήριο Γενικής Χημείας στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.



ΣΧΗΜΑ 6.12: ΤΟ ΤΡΑΧΥΜΕΤΡΟ HOMMEL TESTER T1000

Οι μετρήσεις της τραχύτητας πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα που είχαν ήδη προκύψει από την κοπή των δοκιμίων πριν την εξέτασή τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Από κάθε επικαλυμμένο δοκίμιο, εξετάστηκε ενδεικτικά ένα δείγμα. Προκειμένου να πραγματοποιηθούν επιτυχώς οι τραχυμετρήσεις, η ακίδα (ανιχνευτής)



τοποθετήθηκε στην επιφάνεια των δειγμάτων σε απόλυτα οριζόντια θέση, ώστε να σχηματίζει με αυτήν γωνία (Σχήματα 6.13 και 6.14). Σε κάθε δείγμα έγιναν τουλάχιστον δέκα μετρήσεις τραχύτητας.



**ΣΧΗΜΑ 6.13: ΚΑΤΑΛΛΗΛΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΑΚΙΔΑΣ (ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ) ΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ**



**ΣΧΗΜΑ 6.14: ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ**

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων τραχύτητας που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 7.1 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΟ SEM

Η παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων θα ξεκινήσει με όσα αποκομίσαμε από τη μελέτη των δοκιμών (δειγμάτων) στο σύστημα SEM – EDAX. Στα συγκεκριμένα αποτελέσματα, που θα παρουσιαστούν ευθύς αμέσως, περιλαμβάνονται αφ’ ενός μικρογραφίες διαφόρων μεγεθύνσεων στις οποίες αποτυπώνονται βασικά χαρακτηριστικά της μορφολογίας των επικαλύψεων και αφ’ ετέρου δεδομένα στοιχειακής ημιποσοτικής ανάλυσης (EDAX) που αναφέρονται είτε σε συγκεκριμένα, επιλεγμένα σημεία (spot analysis) της επιφάνειας των δειγμάτων είτε σε ευρύτερες περιοχές της (mapping).

### 7.1.1 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΜΙΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ EDAX

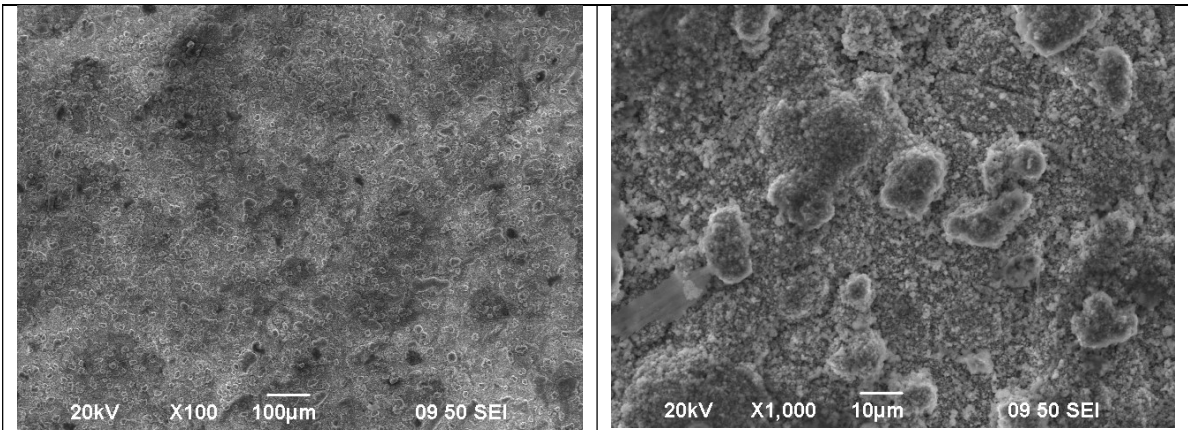
#### ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 1 (ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>, 0.5 A, 25 °C)

Στη SEM μικρογραφία ( $\times 100$ ) του Σχήματος 7.1 περιγράφεται η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 1. Η επιφάνεια φαίνεται ανομοιογενής και σχετικά μικροκρυσταλλική. Η στοιχειακή ανάλυση που έγινε με την τεχνική EDAX σε όλη την περιοχή που περιγράφεται στο Σχήμα 7.1 έδειξε τη σύσταση της κραματικής μήτρας και συγκεκριμένα επί τοις εκατό (%) κατά βάρος αναλογία Ni:Zn ίση περίπου με 4:67. Επίσης, αποδεικνύεται και η συναπόθεση σωματιδίων τιτανίας εντός της μήτρας με ποσοστό συναποτιθέμενου τιτανίου ίσου με 6.77% (Πίνακας 7.1).

Στο Σχήμα 7.2 περιγράφεται η επιφάνεια του ίδιου δοκιμίου σε μεγαλύτερη μεγέθυνση ( $\times 1000$ ). Εδώ φαίνεται καλύτερα η ανομοιογένεια της επιφάνειας όπου διακρίνονται μικροί και μεγάλοι κρύσταλλοι του κράματος. Η σύσταση της επιφάνειας παραμένει περίπου ίδια (Πίνακας 7.2).

Στο Σχήμα 7.3 δίνεται η SEM μικρογραφία του ίδιου δοκιμίου σε μεγέθυνση ( $\times 4000$ ). Τα λευκού χρώματος μικροσφαιρίδια τα οποία καλύπτουν ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειας του κράματος αφορούν στα σωματίδια TiO<sub>2</sub> τα οποία έχουν ενσωματωθεί εντός αυτού. Από επιτόπια ανάλυση (spot analysis) που έγινε στο σημείο που σημειώνεται στη μικρογραφία, δηλαδή σε λευκόχρωμη περιοχή επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για σωματίδια TiO<sub>2</sub> όπως δίνεται στον Πίνακα 7.3 και στο Σχήμα 7.4. Λεπτομέρεια των συναποτιθέμενων σωματιδίων παρουσιάζεται στη μικρογραφία του Σχήματος 7.5 ( $\times 8000$ ).





**ΣΧΗΜΑ 7.1: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 1 (100×)**

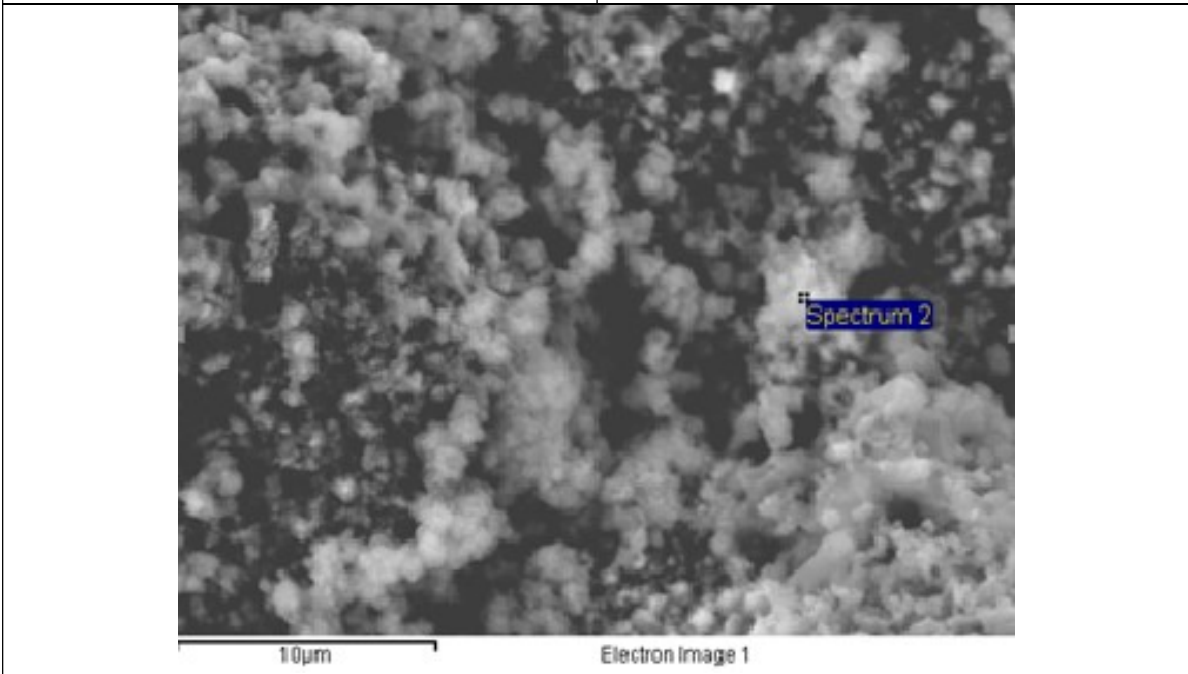
**ΣΧΗΜΑ 7.2: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 1 (1000×)**

Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	22.46	53.29
Ti K	6.77	5.36
Ni K	3.86	2.49
Zn K	66.91	38.85
Totals	100.00	

Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	20.60	50.60
Ti K	6.37	5.23
Ni K	3.89	2.60
Zn K	69.14	41.57
Totals	100.00	

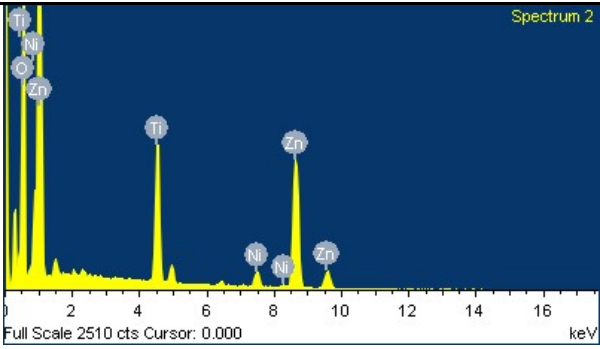
**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 1 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.1**

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 1 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.2**



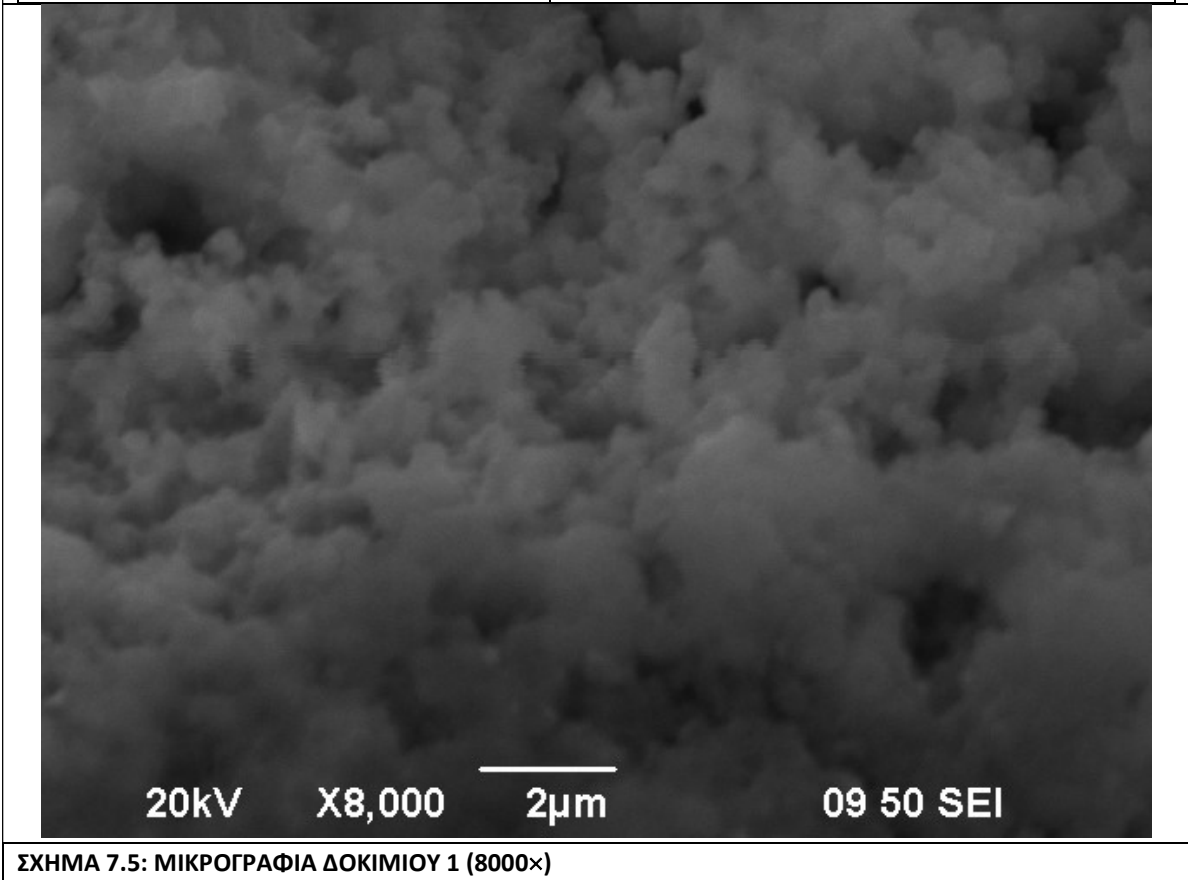
**ΣΧΗΜΑ 7.3: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 1 (4000×)**

Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	47.05	77.21
Ti K	9.66	5.29
Ni K	2.49	1.12
Zn K	40.88	16.39
Totals	100.00	



**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.3: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 1 ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.3**

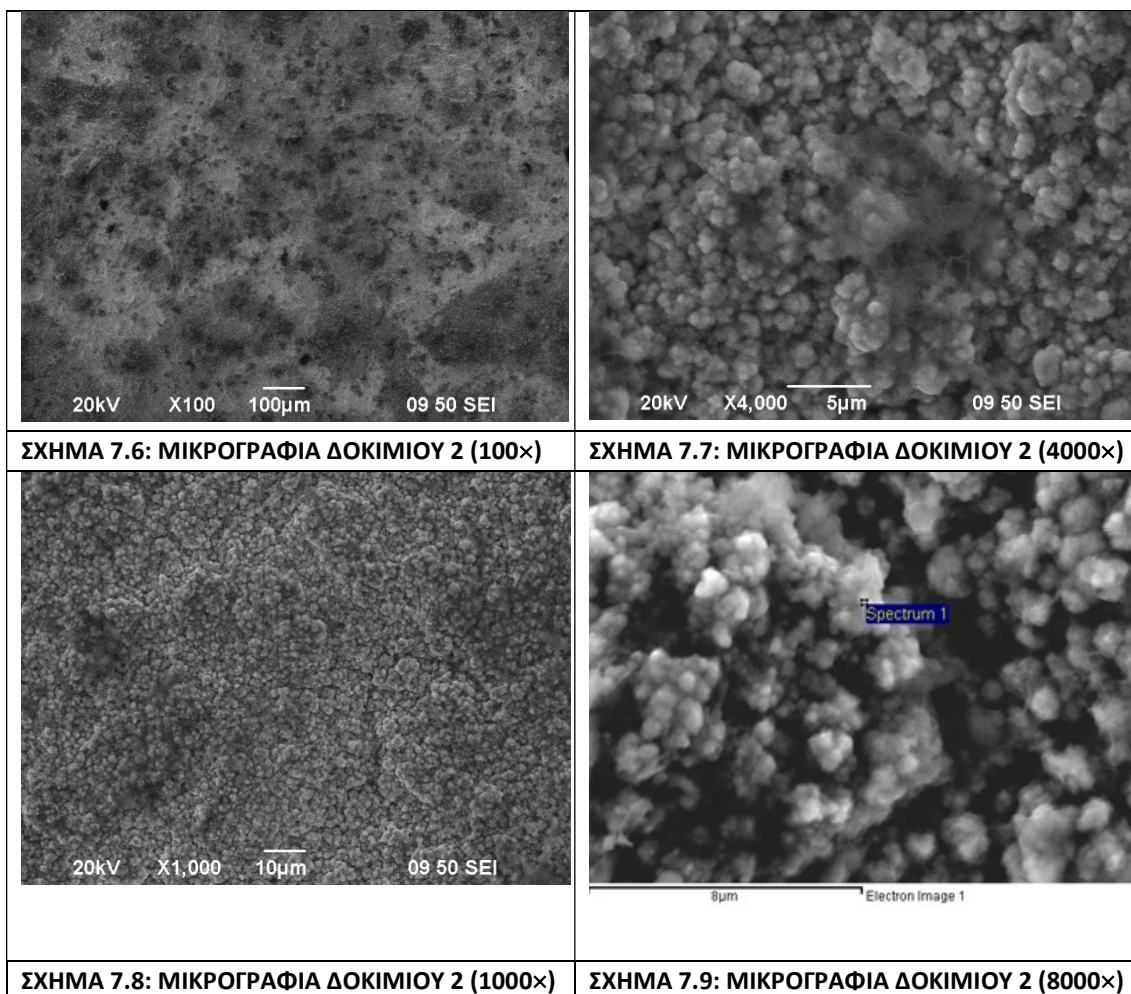
**ΣΧΗΜΑ 7.4: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΔΑΧ ΠΟΥ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΙ ΣΤΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ 7.3**



**ΣΧΗΜΑ 7.5: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 1 (8000x)**

## ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 2 (ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>, 0.8 A, 25 °C)

Οι SEM μικρογραφίες (Σχήματα 7.6, 7.7) του δοκιμίου Νο 2 ( $\times 100$ ,  $\times 4000$ , αντίστοιχα) περιγράφουν τη μορφολογία της επιφάνειάς του. Η δομή και εδώ είναι σχετικά μικροκρυσταλλική, συμπαγής και εμφανίζει μεγαλύτερη ομοιογένεια από αυτή του δοκιμίου Νο 1, όπως φαίνεται στη μικρογραφία του Σχήματος 7.8 ( $\times 1000$ ). Η χημική ανάλυση στην περιοχή που περιγράφεται στο Σχήμα 7.8 έδειξε ότι η σύσταση του κράματος Ni:Zn είναι περίπου 5.7:79, δηλαδή η αύξηση του ρεύματος απόθεσης από 0.5 σε 0.8 A οδήγησε σε μικρή μείωση του ποσοστού του νικελίου μέσα στο κράμα. Επίσης, και το συναποτιθέμενο TiO<sub>2</sub> βρίσκεται σε μικρότερο ποσοστό ίσο με 2.44% (Πίνακας 7.4).



Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	12.49	36.42	O K	25.31	57.21
Ti K	2.44	2.38	Ti K	5.74	4.33
Ni K	5.66	4.50	Ni K	4.97	3.06
Zn K	79.42	56.70	Zn K	63.98	35.39
Totals	100.00		Totals	100.00	

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.4: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 2 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.8</b>	<b>ΠΙΝΑΚΑΣ 7.5: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 2 ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.9</b>
--	--

20kV X10,000 1μm 09 50 SEI

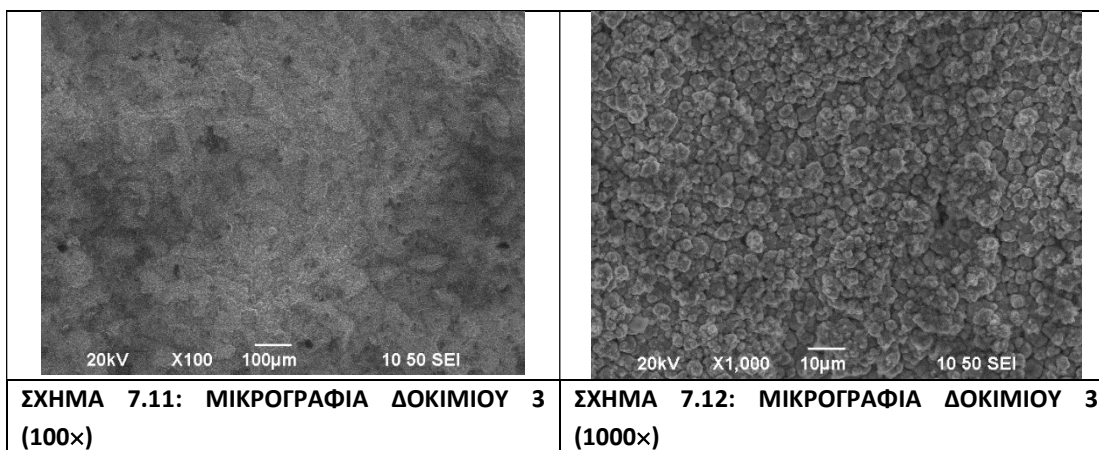
**ΣΧΗΜΑ 7.10: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 2 (10000x).**

Στη μικρογραφία του Σχήματος 7.9 ( $\times 8000$ ) φαίνεται σε λεπτομέρεια η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου. Η επιτόπια χημική ανάλυση δίνεται στον Πίνακα 7.5 όπου επιβεβαιώνεται η παρουσία των σωματιδίων τιτανίας στην κραματική μήτρα. Στη μικρογραφία του Σχήματος 7.10 παρουσιάζεται η ίδια επιφάνεια σε μεγέθυνση  $\times 10000$  η οποία φαίνεται να καλύπτεται από ένα ημιδιάφανο υμένιο.

### ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 3 (ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>, 1.0 A, 25 °C)

Στη SEM μικρογραφία του Σχήματος 7.11 περιγράφεται η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 3 ( $\times 100$ ), η οποία είναι αρκετά συμπαγής και ομοιόμορφη. Στον Πίνακα 7.6 δίνεται η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε όλη την περιοχή της μικρογραφίας αυτής, όπου διαπιστώνεται ότι η αναλογία Ni:Zn = 7.1:77.0, δηλαδή με την αύξηση του ρεύματος απόθεσης επιτυγχάνουμε και αύξηση του ποσοστού του περιεχόμενου νικελίου μέσα στο κράμα. Το ποσοστό της συναποτιθέμενης τιτανίας εκφρασμένο σε ποσοστό του τιτανίου είναι περίπου 2.8% κατά βάρος. Παρόμοια κατάσταση εμφανίζεται σε όλη την έκταση της επιφάνειας του δοκιμίου όπως αυτή περιγράφεται από τη μικρογραφία του Σχήματος 7.12 και τη στοιχειακή ανάλυση που έχει γίνει σ' αυτήν την περιοχή (Πίνακας 7.7).

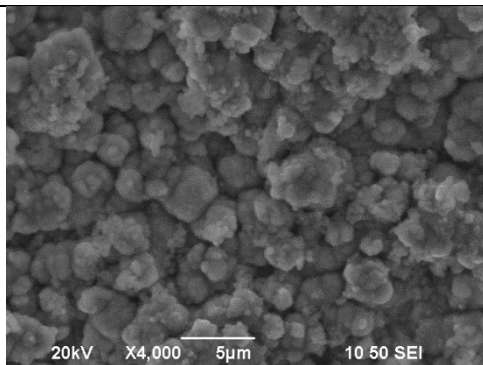
Οι μικρογραφίες που περιγράφονται στα Σχήματα 7.13 και 7.14 δίνουν λεπτομέρειες της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 3 ( $\times 4000$ ,  $\times 8000$ , αντίστοιχα). Στο Σχήμα 7.15 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα EDAX που αντιστοιχεί σε επιτόπια ανάλυση όπως είναι σημειωμένη στο σημείο που σημειώνεται στο Σχήμα 7.14. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής συνοψίζονται στον Πίνακα 7.8.





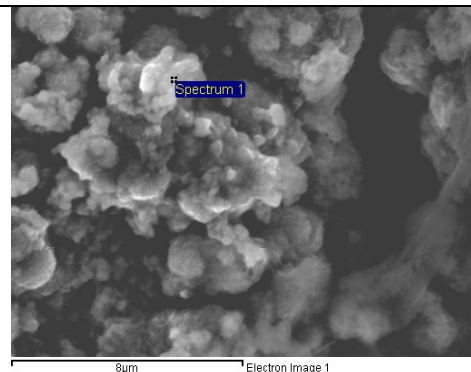
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	13.08	37.57	O K	9.85	30.43
Ti K	2.82	2.71	Ti K	2.54	2.62
Ni K	7.15	5.60	Ni K	7.88	6.64
Zn K	76.95	54.12	Zn K	79.73	60.31
Totals	100.00		Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.6: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 3 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.11**

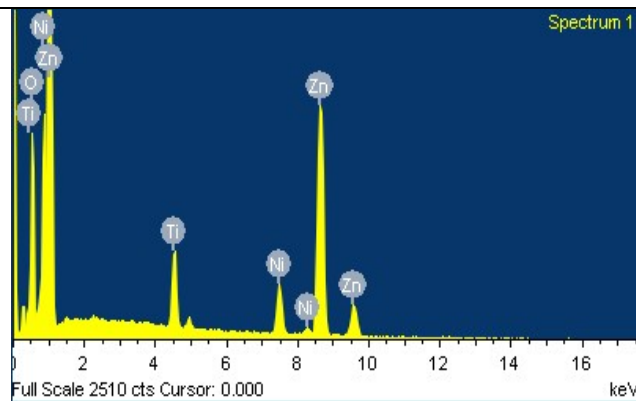


**ΣΧΗΜΑ 7.13: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 3 (4000x)**

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.7: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 3 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.12**



**ΣΧΗΜΑ 7.14: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 3 (8000x)**



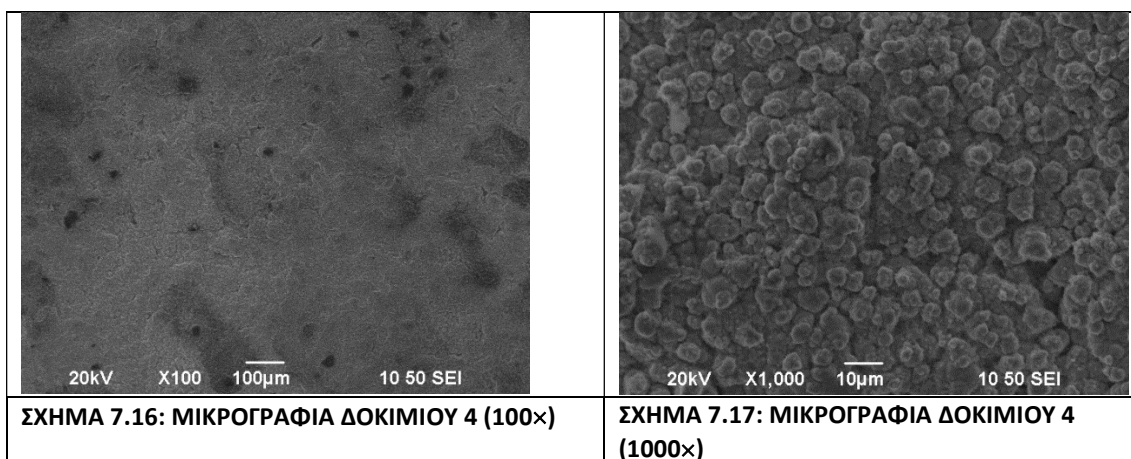
**ΣΧΗΜΑ 7.15: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ EDAX ΠΟΥ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΙ ΣΤΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ 7.8**

Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	19.47	48.89
Ti K	5.10	4.28
Ni K	7.01	4.80
Zn K	68.41	42.04
Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.8: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 3 ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.14**

#### ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 4 (ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>, 0.5 A, 40 °C)

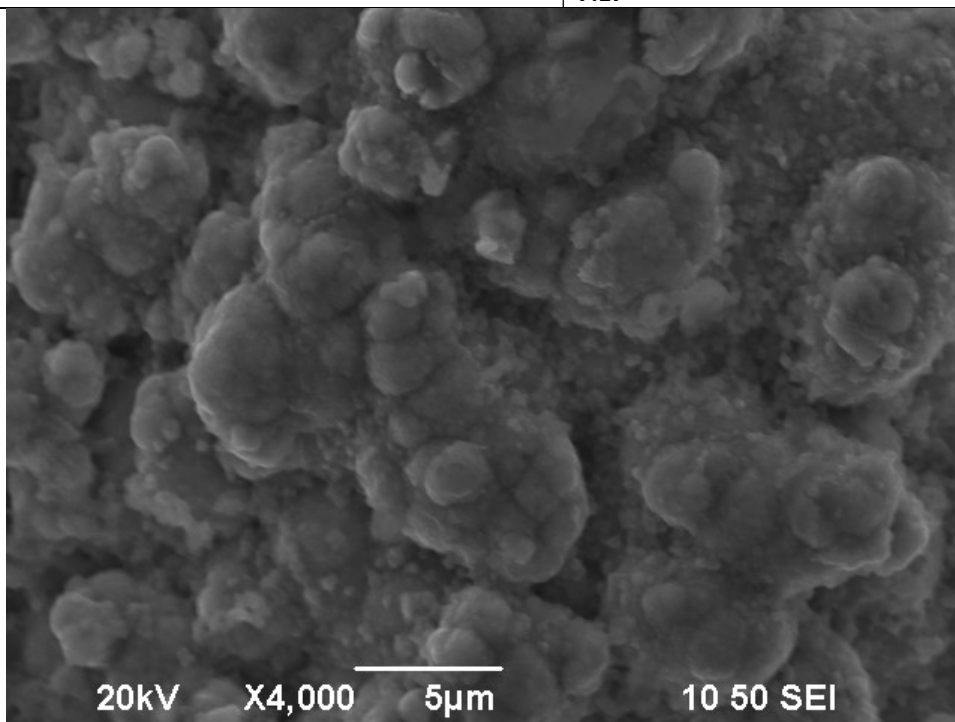
Το Σχήμα 7.16 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 4 (×100) το οποίο έχει παρασκευαστεί στις ίδιες συνθήκες με το δοκίμιο Νο 1 αλλά σε θερμοκρασία 40 °C. Η χημική ανάλυση (Πίνακας 7.9) που έγινε στην περιοχή που περιγράφεται από το Σχήμα 7.16 έδειξε αναλογία κράματος Ni:Zn = 7.5:75.0 περίπου και ποσοστό συναποτιθέμενης τιτανίας περίπου ίσο με 5.1%. Στο Σχήμα 7.17 δίνεται η μορφολογία της επιφάνειας του ίδιου δοκιμίου (×1000) και στον Πίνακα 7.10 η στοιχειακή ανάλυση στην ίδια περιοχή. Λεπτομέρεια της επιφάνειας φαίνεται στις μικρογραφίες των Σχημάτων 7.18 και 7.19 (×4000 και ×8000, αντίστοιχα). Στο Σχήμα 7.19 φαίνονται καθαρά τα μικροσωματίδια τιτανίας να είναι μονοδιασπαρμένα και επιλεκτικά ενσωματωμένα στις έδρες και στα όρια των κρυστάλλων του κράματος. Η χημική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στη σημειωμένη περιοχή του Σχήματος 7.19 έδωσε το διάγραμμα EDAX του Σχήματος 7.20 και τα δεδομένα που δίνονται στον Πίνακα 7.11.



Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	12.15	35.41	O K	11.58	34.19
Ti K	5.07	4.94	Ti K	4.83	4.77
Ni K	7.45	5.92	Ni K	7.51	6.04
Zn K	75.33	53.73	Zn K	76.08	55.00
Totals	100.00		Totals	100.00	

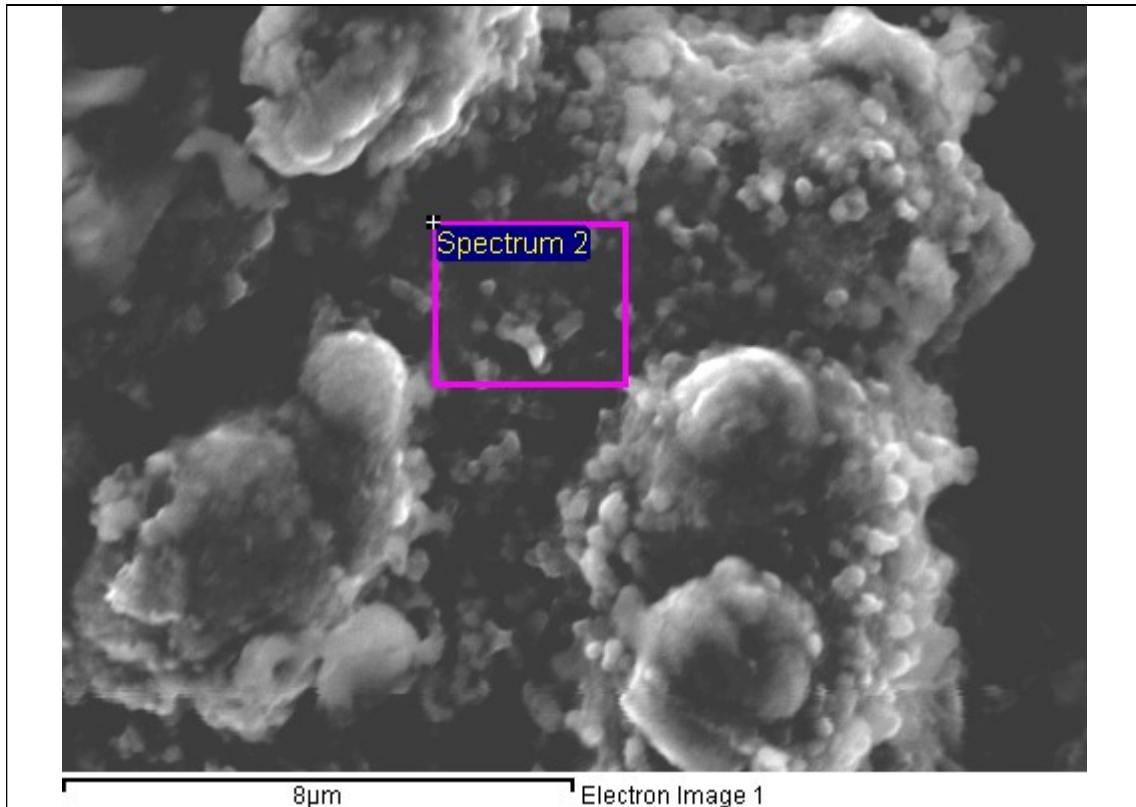
**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.9: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 4 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.16**

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.10: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 4 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.17**

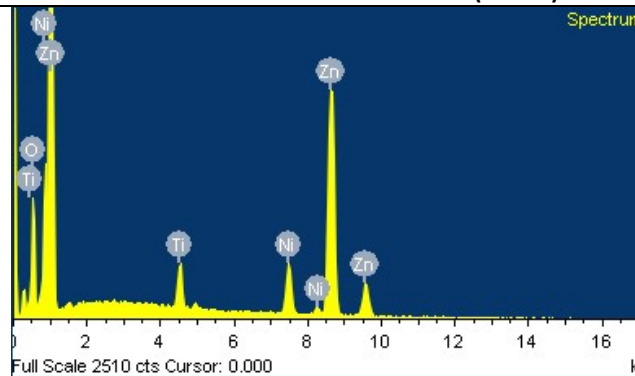


**ΣΧΗΜΑ 7.18: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 4 (4000x)**





ΣΧΗΜΑ 7.19: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 4 (8000x)



Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	13.03	37.41
Ti K	3.22	3.09
Ni K	7.80	6.10
Zn K	75.95	53.39
Totals	100.00	

ΣΧΗΜΑ 7.20: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΔΑΧ ΠΟΥ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΙ ΣΤΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ 7.11

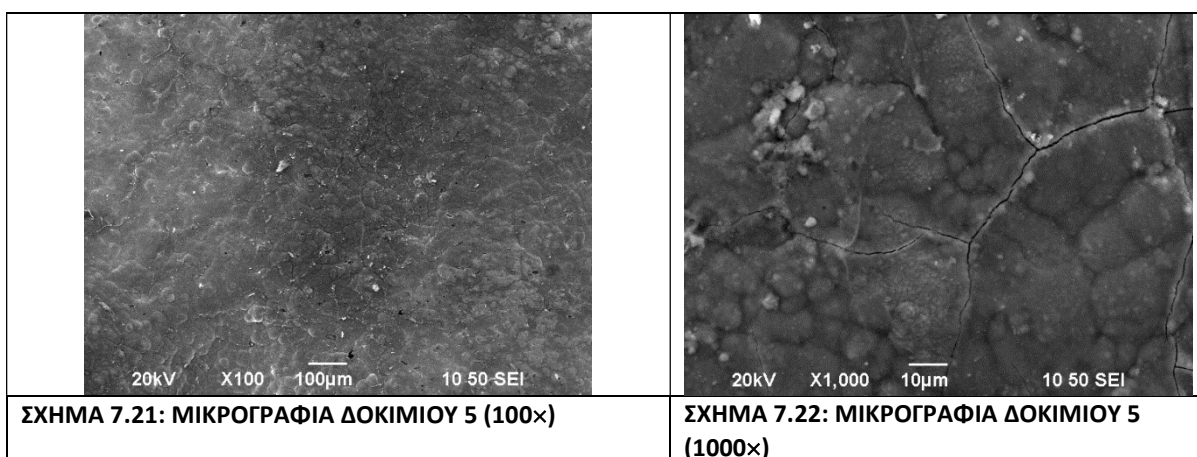
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.11: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 4 ΣΤΗ ΣΗΜΕΙΩΜΕΝΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.19

Η σύγκριση του δοκιμίου Νο 4 με το δοκίμιο Νο 1 έδειξε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί αφ' ενός σε αύξηση του ποσοστού του περιεχομένου νικελίου στο κράμα και αφ' ετέρου σε μείωση του ποσοστού συναπόθεσης σωματιδίων τιτανίας εντός αυτού.

## ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 5 (ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5 A, 25 °C)

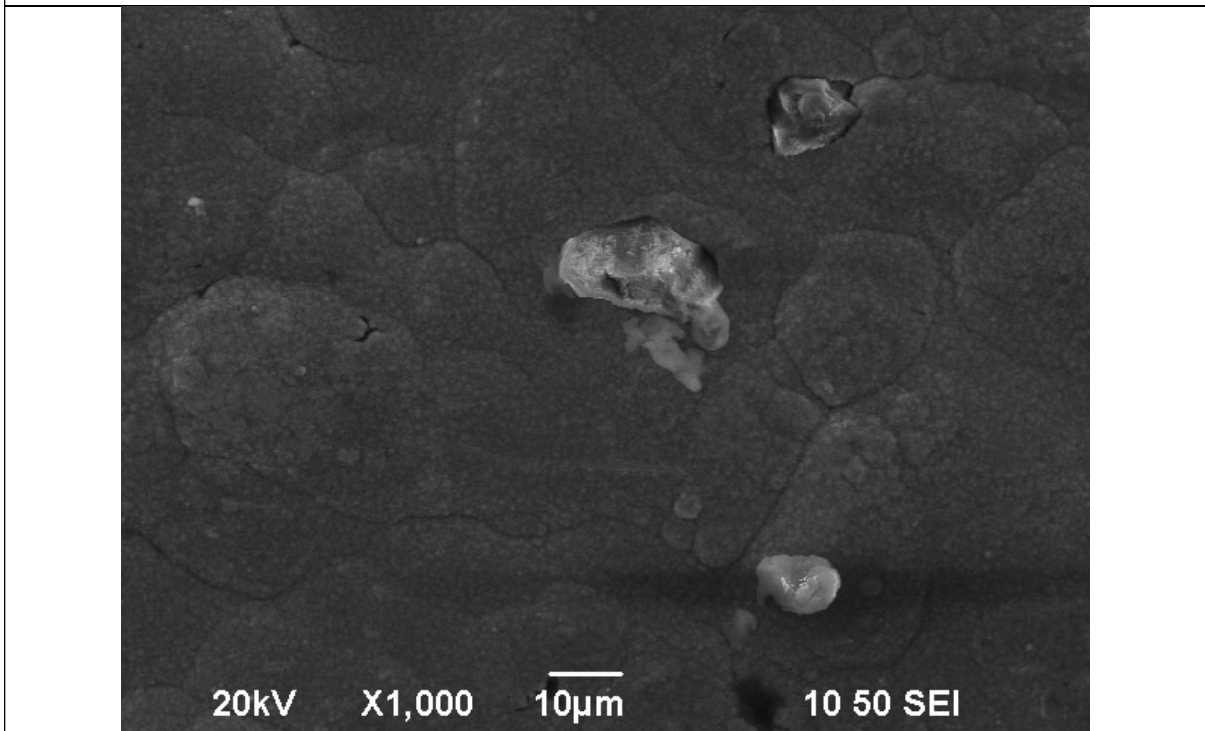
Η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 5 περιγράφεται στη SEM μικρογραφία ( $\times 100$ ) του Σχήματος 7.21. Η επιφάνεια είναι μικροκρυσταλλική, συμπαγής με ευδιάκριτα τα όρια των κόκκων. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή δίνονται στον Πίνακα 7.12 όπου διαπιστώνεται αύξηση του ποσοστού του νικελίου στο κράμα και αναλογία Ni:Zn = 8.3:75.3. Το ποσοστό της συναποτιθέμενης αλούμινας εκφρασμένο από το ποσοστό του στοιχειακού αλουμινίου στον Πίνακα είναι πολύ χαμηλό και ίσο με 0.27% κατά βάρος. Στη μικρογραφία ( $\times 1000$ ) του ίδιου δοκιμίου (Σχήμα 7.22) φαίνονται καθαρά τα όρια των κόκκων και ορισμένες ρηγματώσεις επί της επιφάνειας. Η στοιχειακή ανάλυση στην περιοχή αυτή δίνει χαμηλό ποσοστό σωματιδίων αλούμινας (0.23% κατά βάρος).

Η μικρογραφία ( $\times 1000$ ) του Σχήματος 7.23 επιβεβαιώνει ότι η επιφάνεια είναι ιδιαίτερα μικροκρυσταλλική και συμπαγής ενώ διακρίνονται και τα σωματίδια αλούμινας τα οποία έχουν ενσωματωθεί στην κραματική μήτρα. Στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε επί του σωματιδίου που δίνεται σε λεπτομέρεια στη μικρογραφία του Σχήματος 7.24 ( $\times 4000$ ) αποδεικνύει ότι το σωματίδιο αυτό είναι αλούμινα (διάγραμμα EDAX Σχήματος 7.25). Πράγματι, το ποσοστό του αλουμινίου είναι περίπου 42% σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 7.13. Τα χαρακτηριστικά του σωματιδίου αλούμινας φαίνονται σε μεγαλύτερη λεπτομέρεια στη μικρογραφία του Σχήματος 7.26 ( $\times 8000$ ).

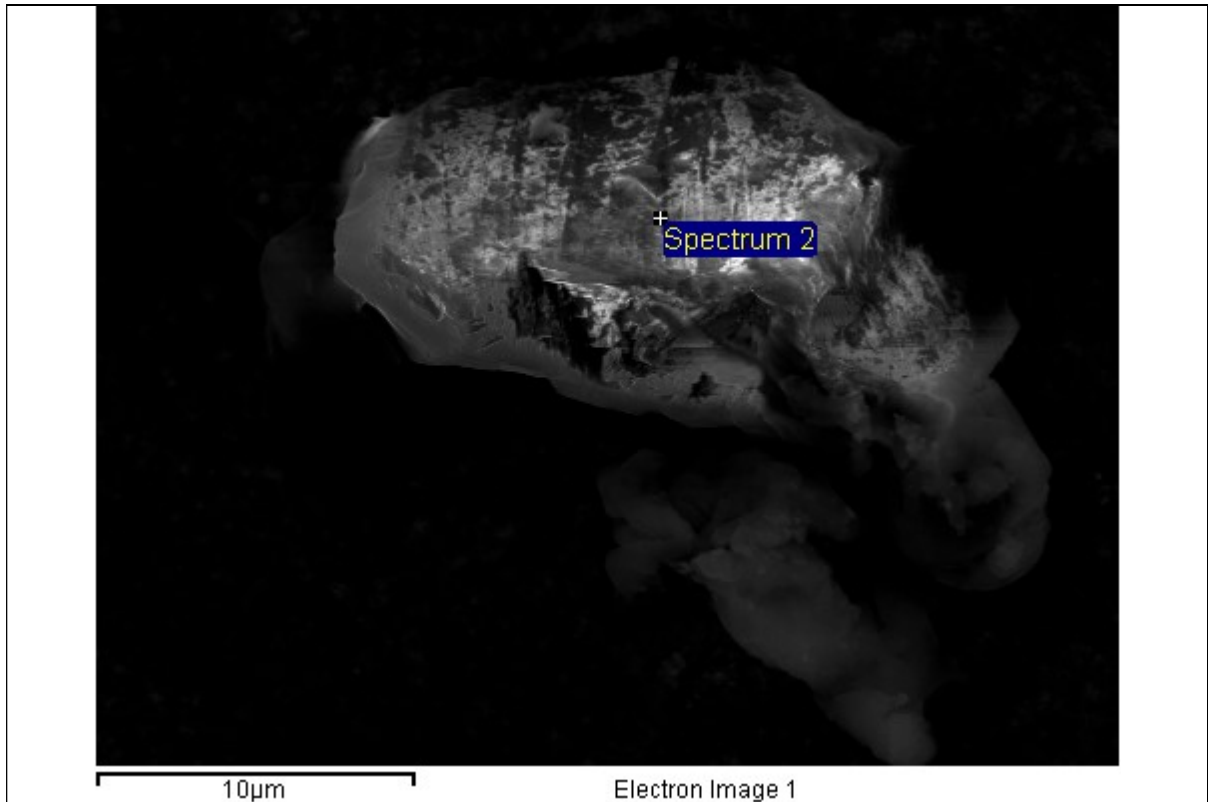


Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	16.15	43.66
Al K	0.27	0.44
Ni K	8.30	6.11
Zn K	75.28	49.79
Totals	100.00	

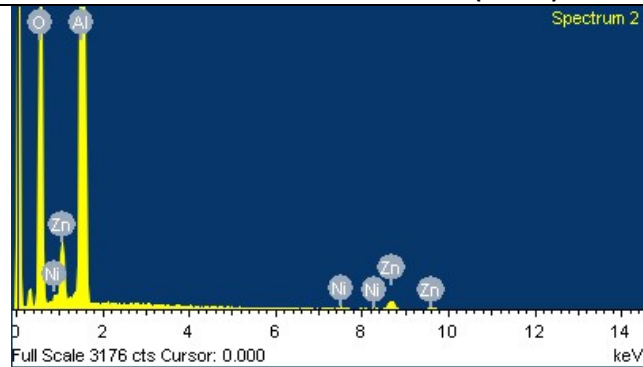
**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.12: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 5 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.21**



**ΣΧΗΜΑ 7.23: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 5 (1000x)**



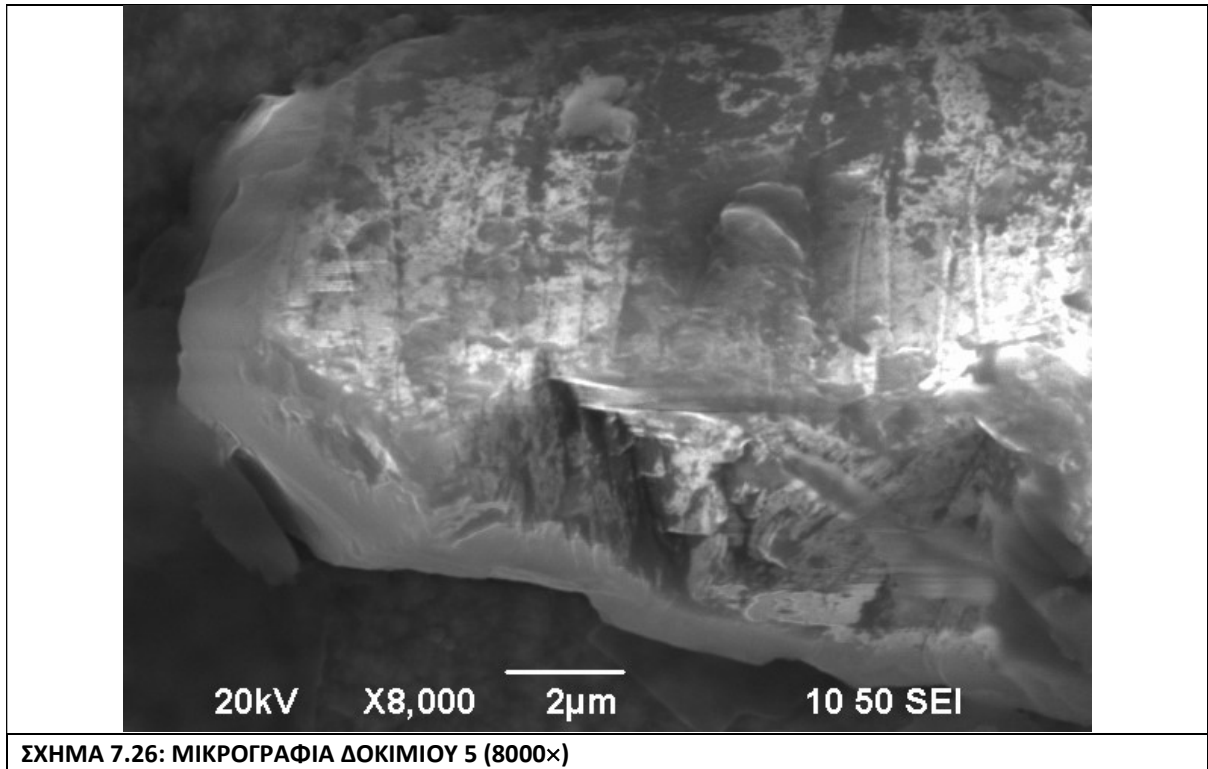
**ΣΧΗΜΑ 7.24: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 5 (4000x)**



**ΣΧΗΜΑ 7.25: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ EDAX ΠΟΥ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΙ ΣΤΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ 7.13**

Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	54.52	67.95
Al K	41.86	30.93
Ni K	0.48	0.16
Zn K	3.14	0.96
Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.13: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 5 ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.24**

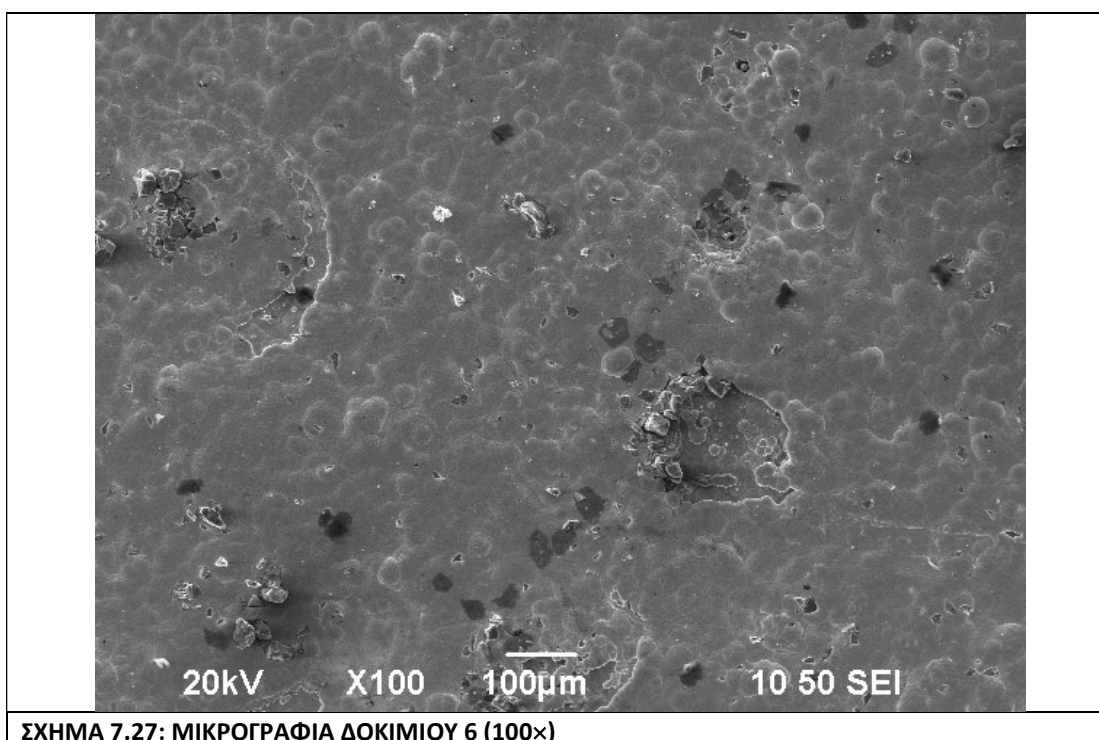


## ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 6 (ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.8 A, 25 °C)

Η SEM μικρογραφία (×100) του Σχήματος 7.27 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 6. Η επιφάνεια είναι μικροκρυσταλλική, συμπαγής, και διακρίνονται τα όρια των κόκκων. Η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή της μικρογραφίας (Πίνακας 7.14) έδωσε αναλογία Ni:Zn περίπου ίση με 9.9:79.1 και ποσοστό συναποτιθέμενης αλούμινας εκφρασμένο από το % κατά βάρος ποσοστό αλουμινίου ίσο με 3.9.

Οι SEM μικρογραφίες (×1000) των σχημάτων 7.28 και 7.29 δίνουν λεπτομέρεια της επιφάνειας του δοκιμίου όπου και στις δύο περιπτώσεις φαίνεται καθαρά ο μηχανισμός ενσωμάτωσης των σωματιδίων αλούμινας στην κραμακτική μήτρα. Επίσης, διακρίνει κανείς και τη μικροκρυσταλλικότητα του κράματος καθώς και τα όρια των κόκκων. Η στοιχειακή ανάλυση που έγινε στην περιοχή της επιφάνειας που δίνεται στο σχήμα 7.28 αποδεικνύει την επιτυχή συναπόθεση των σωματιδίων αλούμινας στο κράμα (Πίνακας 7.15). Η επιτόπια ανάλυση σε σωματίδιο αλούμινας (Σχήμα 7.30) επιβεβαίωσε την παρουσία αυτού του τύπου σωματιδίου στην κραμακτική μήτρα (Πίνακας 7.16).

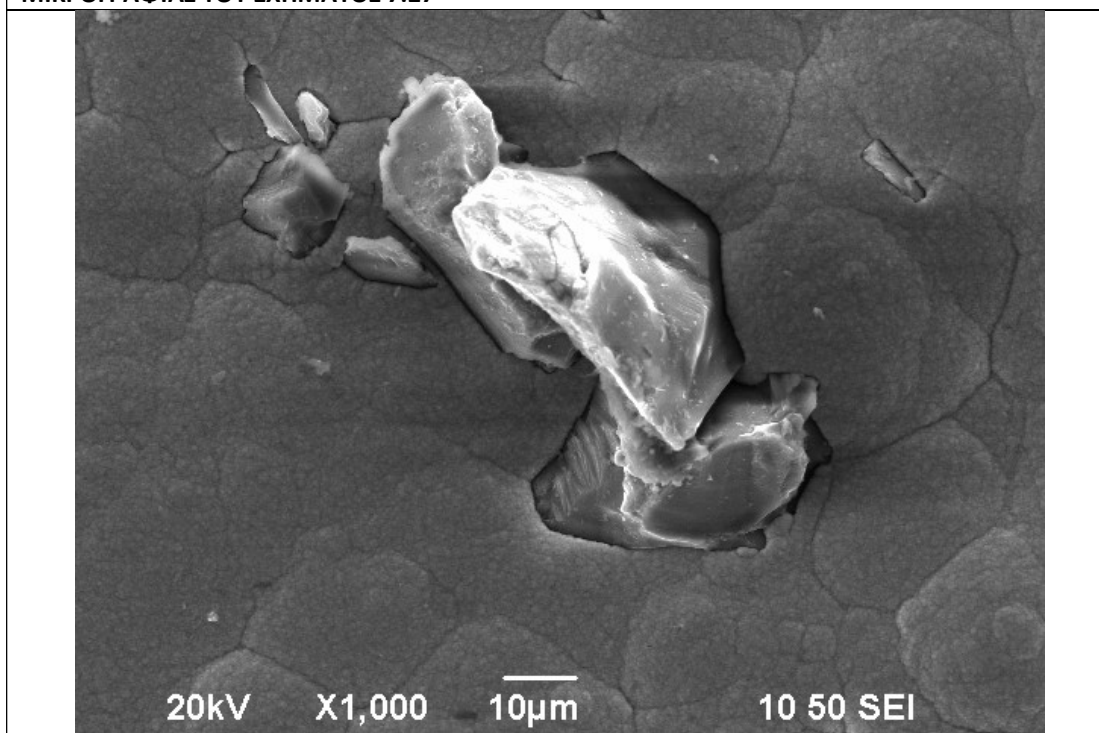
Διαπιστώνεται λοιπόν, ότι η αύξηση της έντασης του ρεύματος από 0.5 A σε 0.8 A αυξάνει σημαντικά το ποσοστό συναποτιθέμενης αλούμινας στη σύνθετη κραμακτική επικάλυψη.



ΣΧΗΜΑ 7.27: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 6 (100×)

Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	7.11	22.59
Al K	3.91	7.37
Ni K	9.83	8.51
Zn K	79.14	61.53
Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.14: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 6 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.27**

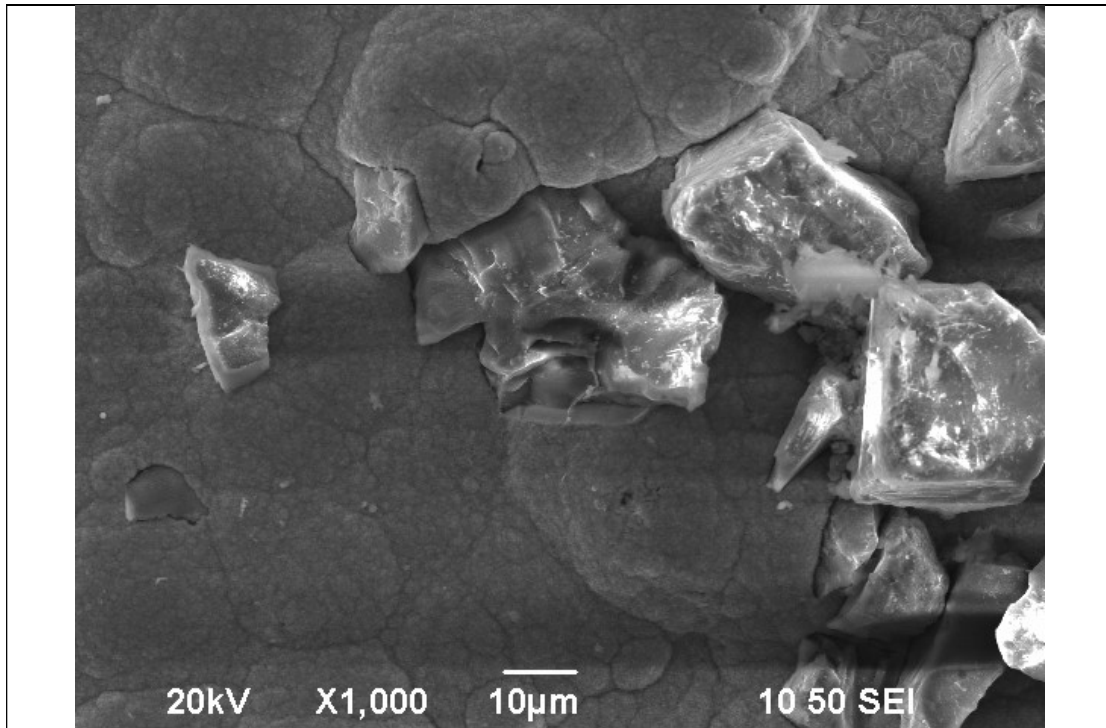


**ΣΧΗΜΑ 7.28: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 6 (1000x)**

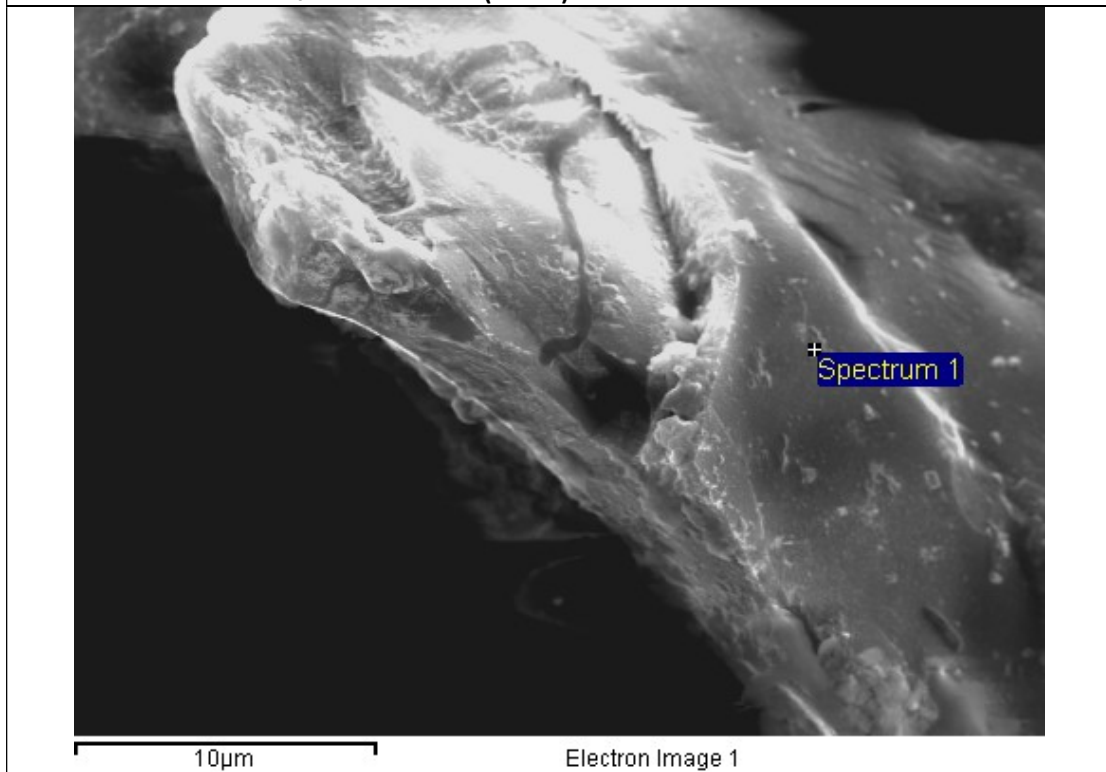
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	13.61	33.93
Al K	14.78	21.84
Ni K	7.97	5.41
Zn K	63.65	38.82
Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.15: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 6 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.28**





ΣΧΗΜΑ 7.29: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 6 (1000x)



ΣΧΗΜΑ 7.30: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 6 (4000x)



Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	57.57	70.80
Al K	38.31	27.94
Ni K	0.56	0.19
Zn K	3.56	1.07
Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.16: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 6 ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.30**

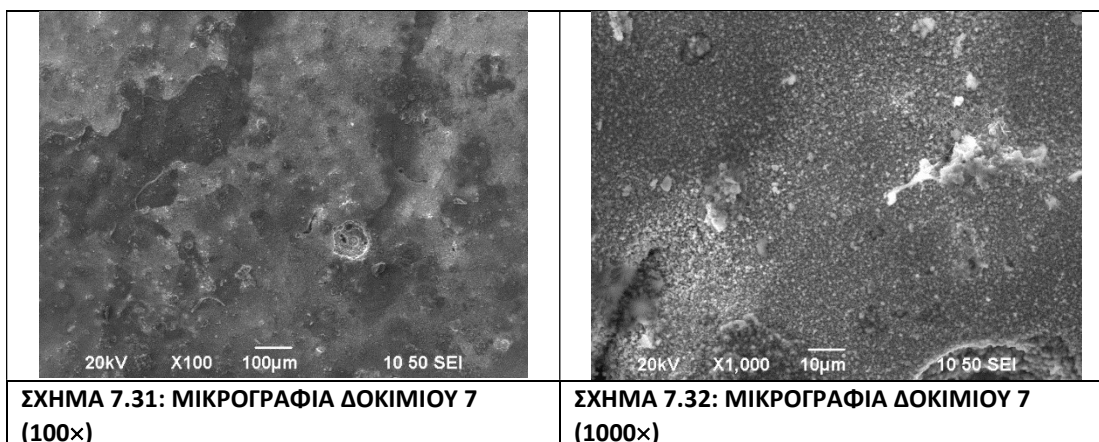
### ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 7 (ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0 A, 25 °C)

Η αύξηση της έντασης του ρεύματος σε 1.0 A οδηγεί στη μορφολογία της επιφάνεια του δοκιμίου Νο 7 που περιγράφεται στο Σχήμα 7.31 (×100). Η επιφάνεια είναι μικροκρυσταλλική και εμφανίζει διάσπαρτους χαρακτηριστικούς κρατήρες. Η χημική σύσταση της επιφάνειας δίνεται στον Πίνακα 7.17 όπου για τις συγκεκριμένες συνθήκες παρασκευής της σύνθετης κραματικής επικάλυψης Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Το ποσοστό της συναποτιθέμενης αλούμινας είναι ιδιαίτερα χαμηλό (% κατά βάρος Al= 0.45) και το ποσοστό του νικελίου στο κράμα είναι Ni:Zn = 5.8:78.6.

Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (×1000) η SEM μικρογραφία του δοκιμίου Νο 7 περιγράφεται στο Σχήμα 7.32 και η ανάλυση στην περιοχή αυτή στον Πίνακα 7.18.

Λεπτομέρεια ενός κρατήρα δίνεται στη μικρογραφία του Σχήματος 7.33 (×1000) όπου φαίνεται καθαρά η συναπόθεση των σωματιδίων αλούμινας επιλεκτικά στα τοιχώματά του καθώς και βελονοειδείς σχηματισμοί. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης στην περιοχή αυτή συνοψίζονται στον Πίνακα 7.19.

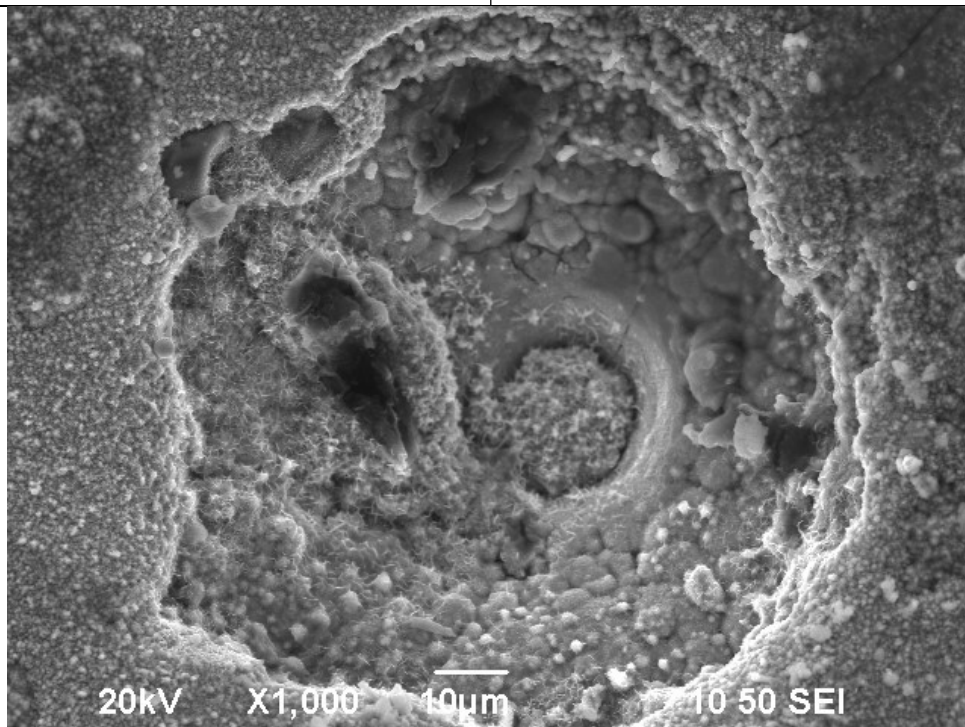
Επιτόπια ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε λευκού χρώματος συσσωμάτωμα σωματιδίων (μικρογραφία Σχήματος 7.34, (×4000) επιβεβαιώνει ότι πρόκειται περί αλούμινας (Πίνακας 7.20). Στη μικρογραφία του Σχήματος 7.35 (×8000) φαίνεται σε λεπτομέρεια η περιοχή μεταξύ του συσσωματώματος και του βελονοειδούς σχηματισμού της κραματικής μήτρας.



Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	15.20	41.91	O K	11.25	33.86
Al K	0.45	0.74	Al K	0.27	0.48
Ni K	5.76	4.33	Ni K	6.08	4.99
Zn K	78.58	53.02	Zn K	82.40	60.67
Totals	100.00		Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.17: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (ΜΑΡΡΙΝΓ) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 7 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.31**

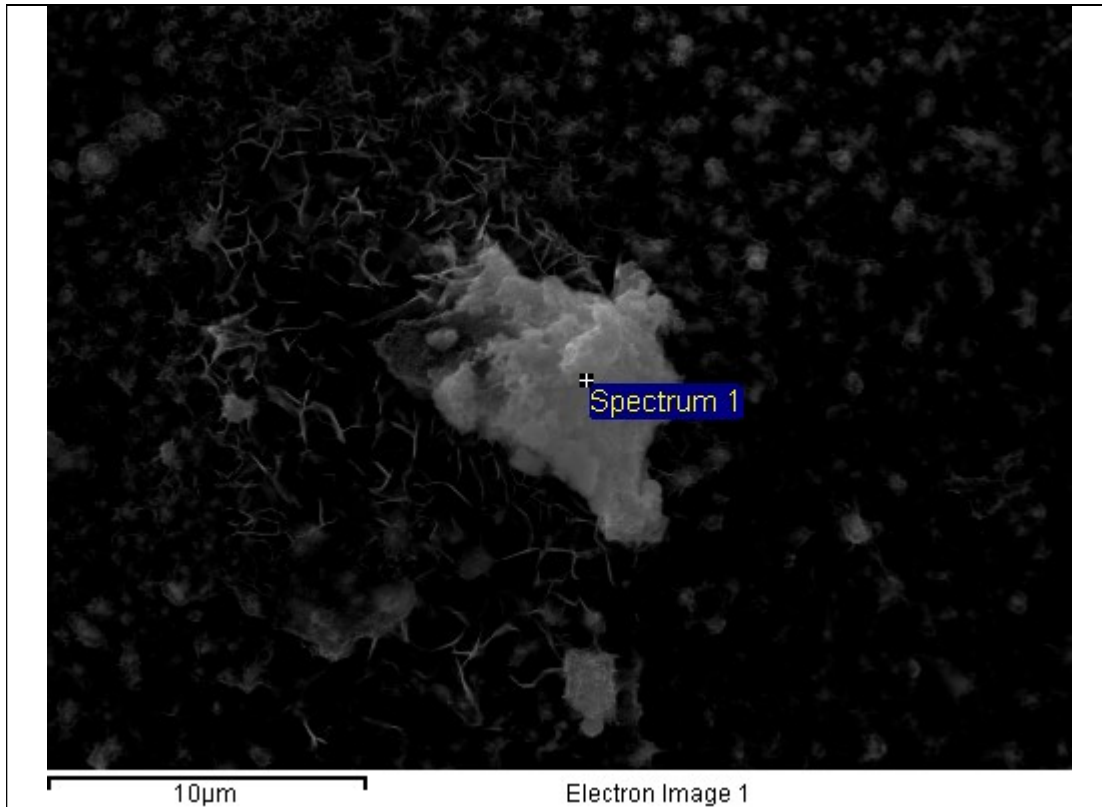
**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.18: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (ΜΑΡΡΙΝΓ) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 7 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.32**



**ΣΧΗΜΑ 7.33: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 7 (1000x)**

Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	18.16	46.21
Al K	2.58	3.89
Ni K	7.35	5.10
Zn K	71.92	44.80
Totals	100.00	

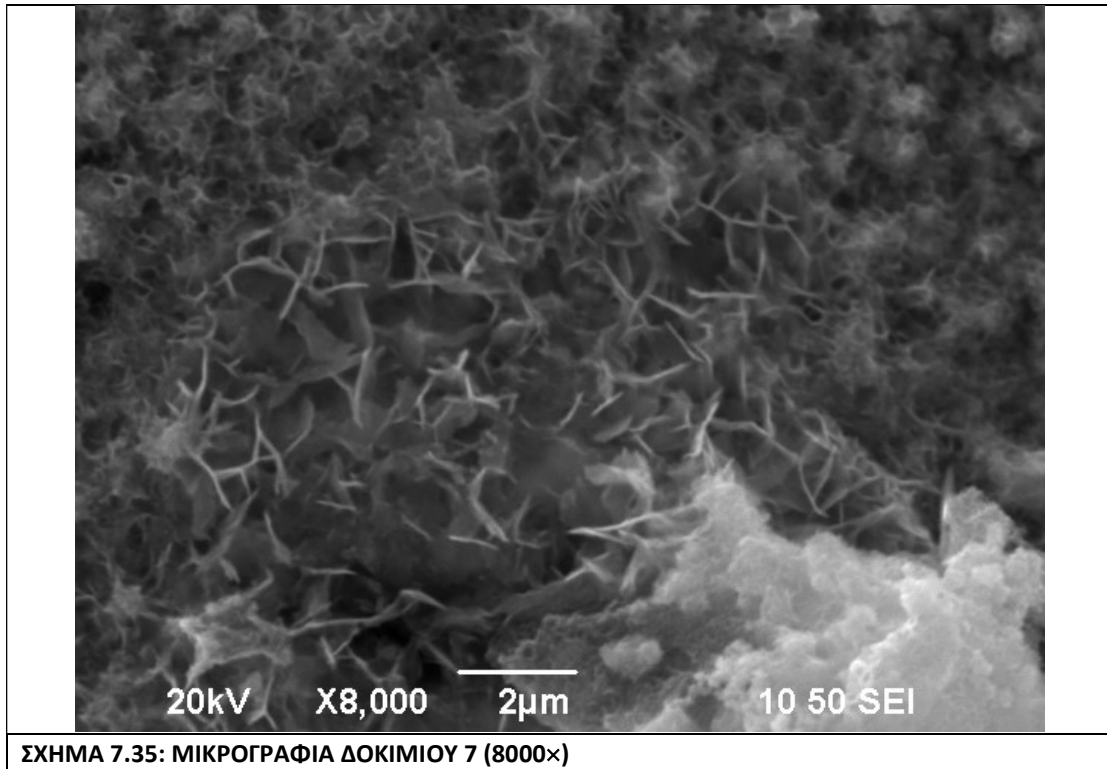
**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.19: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (ΜΑΡΡΙΝΓ) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 7 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.33**



**ΣΧΗΜΑ 7.34: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 7 (4000x)**

Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	39.25	70.46
Al K	4.29	4.57
Ni K	3.28	1.61
Zn K	53.17	23.36
Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.20: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 7 ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.34**



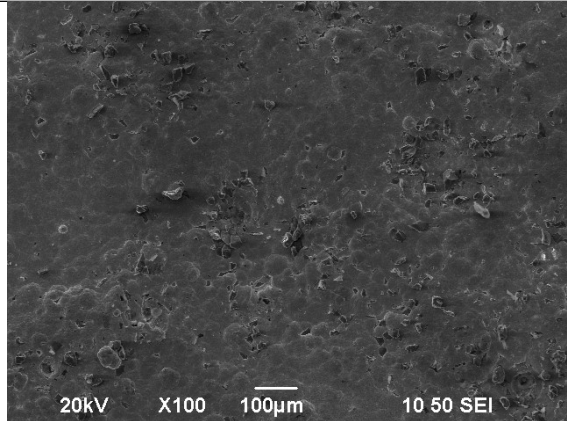
ΣΧΗΜΑ 7.35: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 7 (8000x)

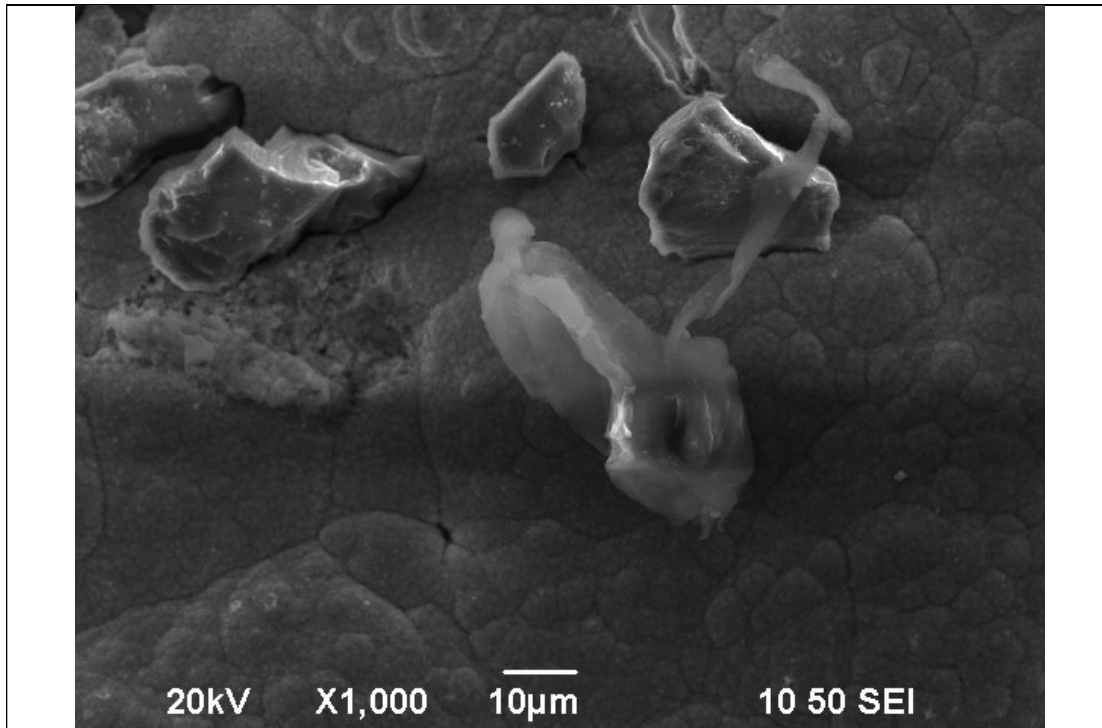
### ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 8 (ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0 A, 40 °C)

Η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 8 περιγράφεται στη μικρογραφία του Σχήματος 7.36 (×100). Η επιφάνεια είναι μικροκρυσταλλική και συμπαγής. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης στην περιοχή δίνονται στον Πίνακα 7.21. Διαπιστώνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασία από 25 °C σε 40 °C σχεδόν διπλασιάζει το ποσοστό της συναποτιθέμενης αλούμινας (% κ.β. Al = 7.7%) ενώ διατηρεί πολύ υψηλό και το ποσοστό του νικελίου στο κράμα (Ni:Zn = 9:71).

Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, η επιφάνεια περιγράφεται από τη μικρογραφία του Σχήματος 7.37 (×1000) και τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης στην περιοχή συνοψίζονται στον Πίνακα 7.22. Διακρίνει κανείς τα σωματίδια αλούμινας μονοδιάσπαρτα να είναι ενσωματωμένα στην κραματική μήτρα.

Λεπτομέρεια ενός συναποτιθέμενου σωματιδίου στην κραματική μήτρα δίνεται στις μικρογραφίες των σχημάτων 7.38 και 7.39 (×4000). Στο Σχήμα 7.39 διακρίνεται εμφανώς ο μηχανισμός ενσωμάτωσης του σωματιδίου στο κράμα.

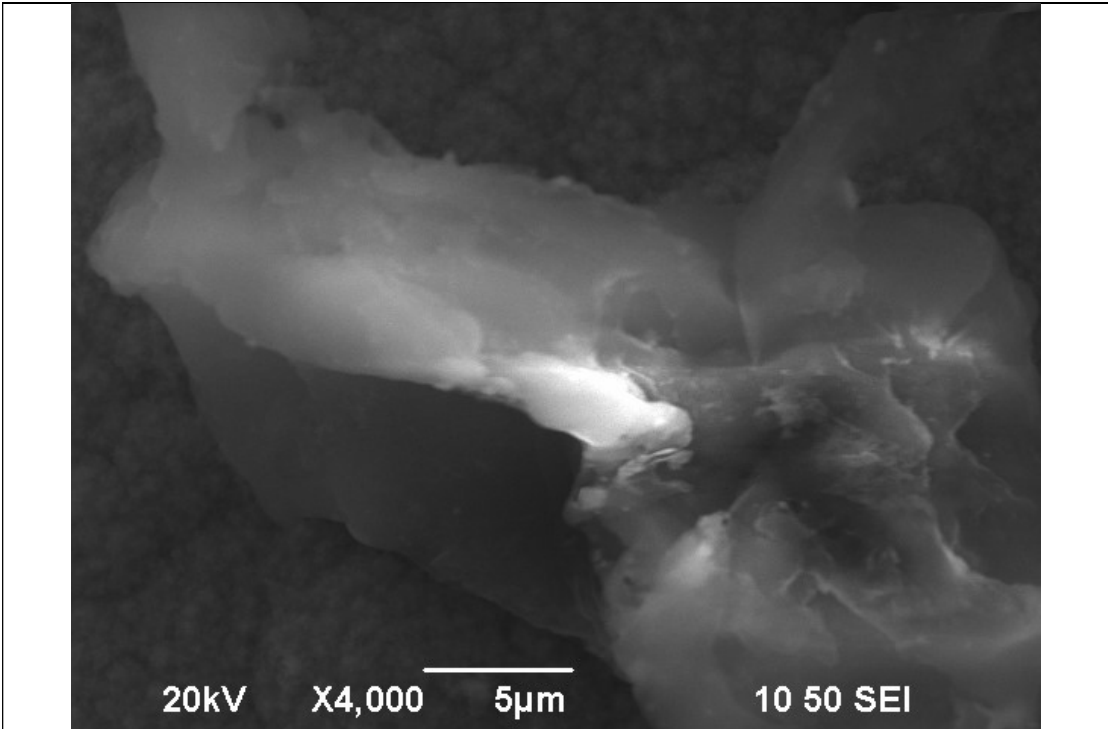
	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
	O K	11.84	32.56
	Al K	7.72	12.59
	Ni K	9.11	6.83
	Zn K	71.34	48.03
	Totals	100.00	
ΣΧΗΜΑ 7.36: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 8 (100×)	ΠΙΝΑΚΑΣ 7.21: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 8 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.36		



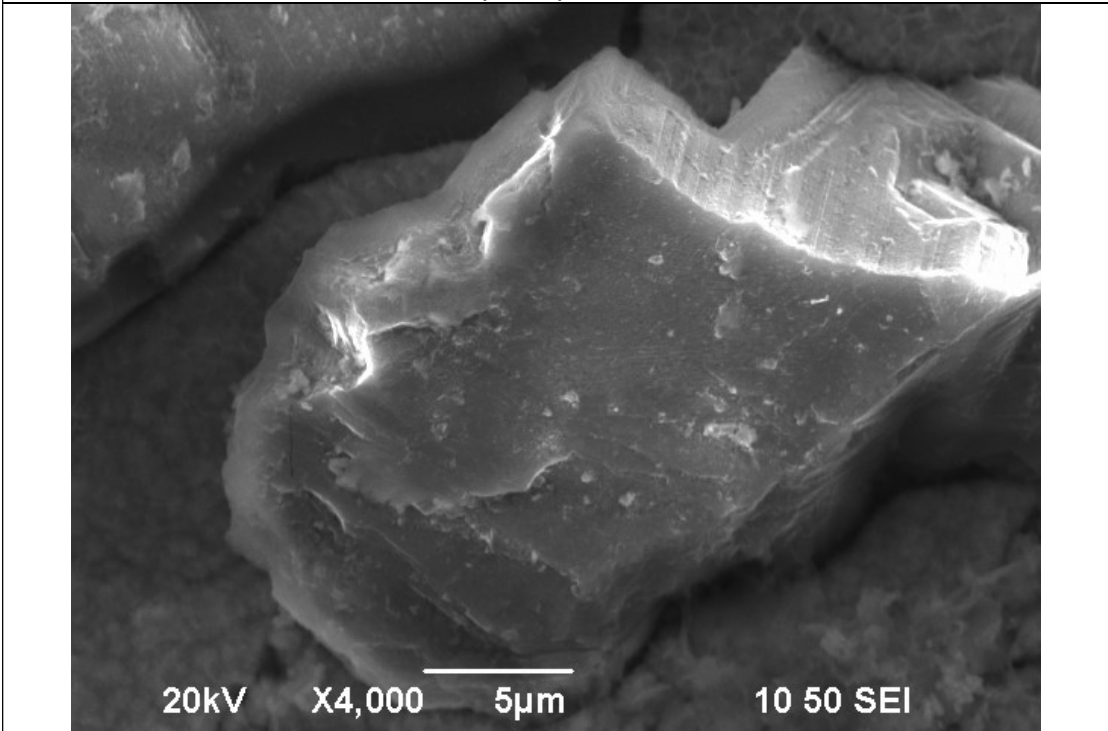
ΣΧΗΜΑ 7.37: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 8 (1000x)

Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	13.01	34.00
Al K	10.74	16.63
Ni K	8.61	6.13
Zn K	67.64	43.24
Totals	100.00	

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.22: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 8 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.37



ΣΧΗΜΑ 7.38: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 8 (4000x)



ΣΧΗΜΑ 7.39: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 8 (4000x)

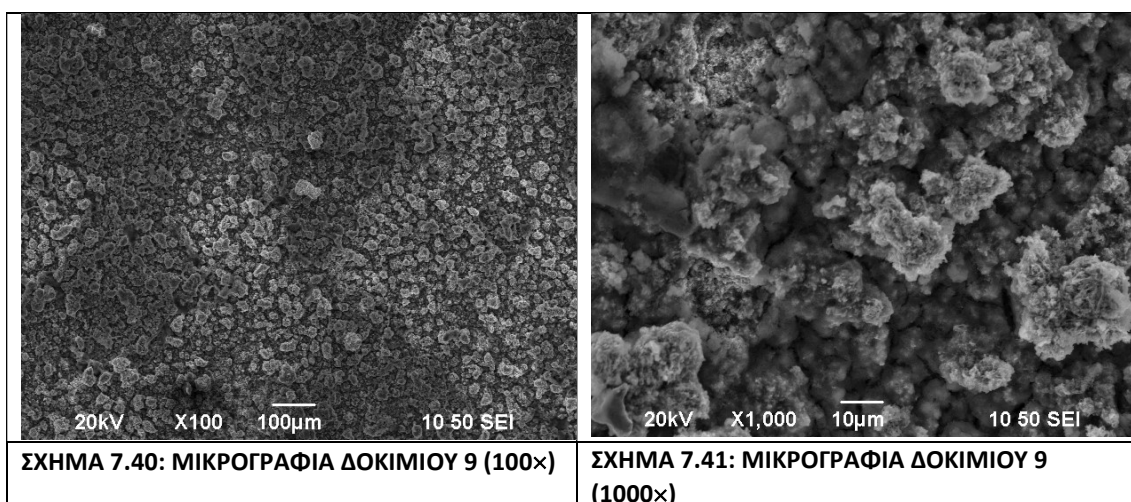


### ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 9 (ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO<sub>2</sub> & Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5 A, 25 °C)

Η μικρογραφία του Σχήματος 7.40 (×100) περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 9. Η επιφάνεια είναι μεγαλοκρυσταλλική και παρουσιάζει δομή τύπου cauliflower. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που δίνονται στον Πίνακα 7.23 αποδεικνύουν ότι έχουν συναποτεθεί ταυτόχρονα αλούμινα και τιτανία στην κραματική μήτρα, αλλά τα ποσοστά των συναποτιθέμενων σωματιδίων αλούμινας (% κ.β. Al= 0.03) και τιτανίας (% κ.β. Ti= 1.33) είναι ιδιαίτερα χαμηλά. Παρ' όλα αυτά, το ποσοστό της συναποτιθέμενης τιτανίας είναι 45 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της αλούμινας. Αντίθετα, έχει αυξηθεί σημαντικά το % ποσοστό του νικελίου στο κράμα και η αναλογία Ni:Zn είναι περίπου 11:59.

Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (×1000), η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου περιγράφεται στη μικρογραφία του Σχήματος 7.41. Η στοιχειακή ανάλυση στην περιοχή αυτή συνοψίζεται στον Πίνακα 7.24. Επιβεβαιώνεται η ταυτόχρονη συναπόθεση αλούμινας και τιτανίας και το αυξημένο ποσοστό του νικελίου στο κράμα που προσεγγίζει το 12.3%.

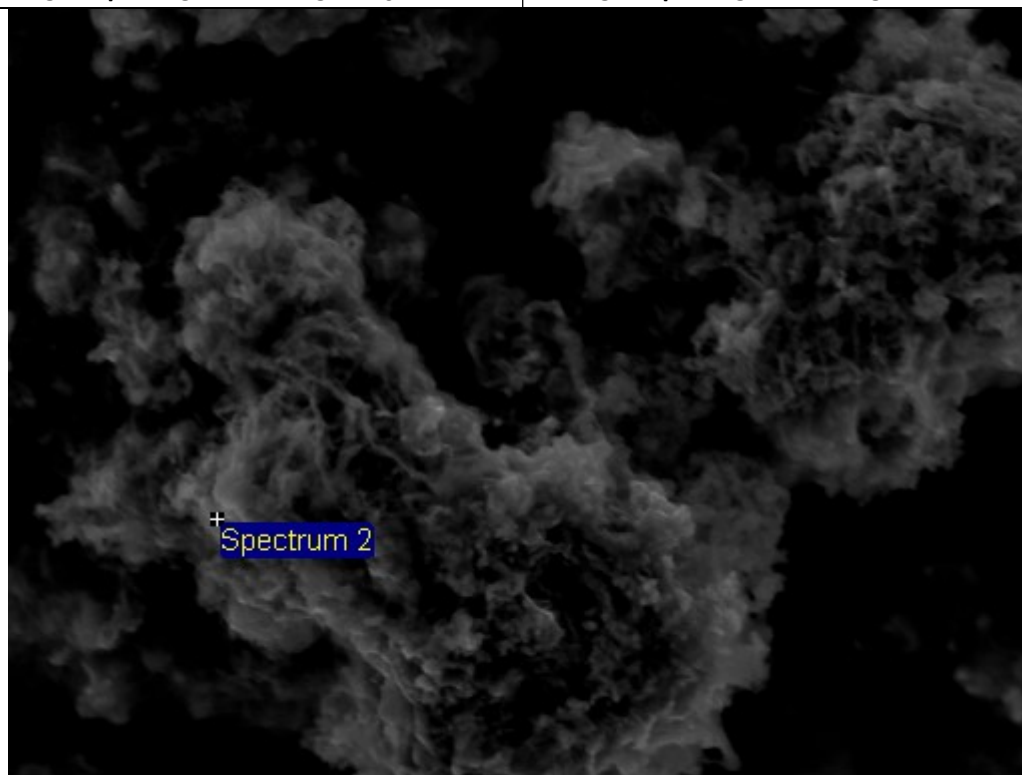
Στο Σχήμα 7.42 (×4000) βλέπουμε σε λεπτομέρεια δενδριτική περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 9. Η επιτόπια στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε έδωσε τα αποτελέσματα που συνοψίζονται στον Πίνακα 7.25.



Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	29.04	62.01	O K	27.48	60.03
Al K	0.03	0.04	Al K	0.17	0.22
Ti K	1.33	0.95	Ti K	1.64	1.19
Ni K	10.57	6.15	Ni K	12.27	7.31
Zn K	59.04	30.86	Zn K	58.45	31.25
Totals	100.00		Totals	100.00	

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.23: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 9 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.40

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.24: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 9 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.41



10μm

Electron Image 1

ΣΧΗΜΑ 7.42: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 9 (4000x)

Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	10.50	31.96
Al K	0.08	0.14
Ti K	0.62	0.63
Ni K	13.47	11.17
Zn K	75.32	56.10
Totals	100.00	

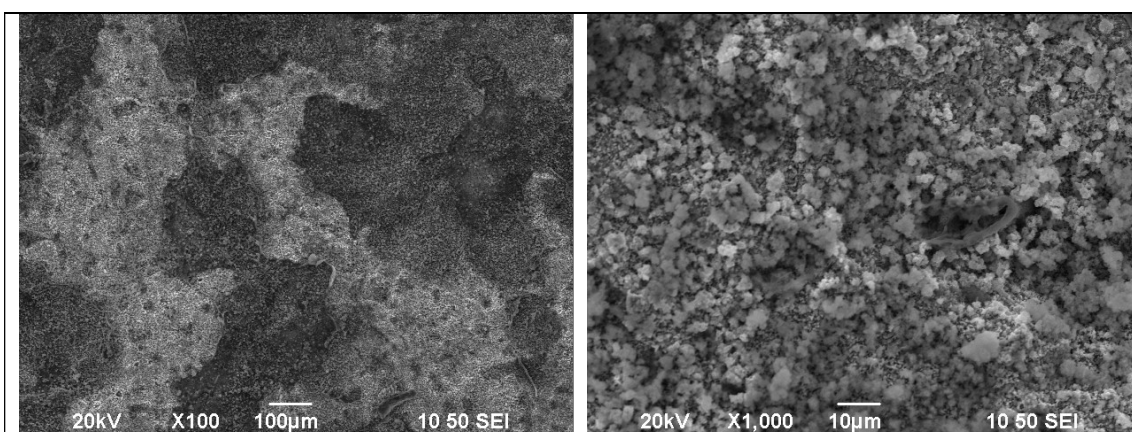
**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.25: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 9 ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.42**

## ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 10 (ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO<sub>2</sub> & Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.8 A, 25 °C)

Η μικρογραφία του Σχήματος 7.43 ( $\times 100$ ) περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 10. Η επιφάνεια είναι μικροκρυσταλλική και συμπαγής. Η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε επί αυτής έδωσε τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.26. Διαπιστώνεται ότι σ' αυτές τις συνθήκες παρασκευής (0.8 A, 25 °C) αυξάνει σημαντικά το ποσοστό της συναποτιθέμενης τιτανίας ενώ βελτιώνεται και το ποσοστό της συναποτιθέμενης αλούμινας, συγκριτικά με τα EDAX δεδομένα που προέκυψαν από το δοκίμιο Νο 9. Από την άλλη, μειώνεται το ποσοστό του νικελίου στο κράμα και είναι ίσο με 6%, γεγονός που επιβεβαιώνει την ανταγωνιστική δράση των σωματιδίων προς το νικέλιο.

Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, η επιφάνεια του ίδιου δοκιμίου περιγράφεται από τη μικρογραφία του Σχήματος 7.44 ( $\times 1000$ ). Στην περιοχή αυτή, η στοιχειακή ανάλυση επιβεβαίωσε το υψηλό ποσοστό της συναποτιθέμενης τιτανίας στο κράμα (% κ.β. Ti = 8.2 %), το αυξημένο ποσοστό συναποτιθέμενης αλούμινας (% κ. β. Al = 0.6%) και Ni:Zn = 6.8:59 (Πίνακας 7.27). Το ιδιαίτερα υψηλό ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων τιτανίας αποδεικνύεται και από τη λεπτομέρεια της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 10 που περιγράφεται στη μικρογραφία του Σχήματος 7.45 ( $\times 4000$ ) όπου διακρίνονται εμφανώς τα μικροσωματίδια να καλύπτουν σχεδόν όλη την επιφάνεια της κραματικής μήτρας.

Επιτόπια στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε σωματίδιο (Σχήμα 7.46,  $\times 8000$ ) επιβεβαιώνει ότι πρόκειται κυρίως για σωματίδιο τιτανίας (Πίνακας 7.28).



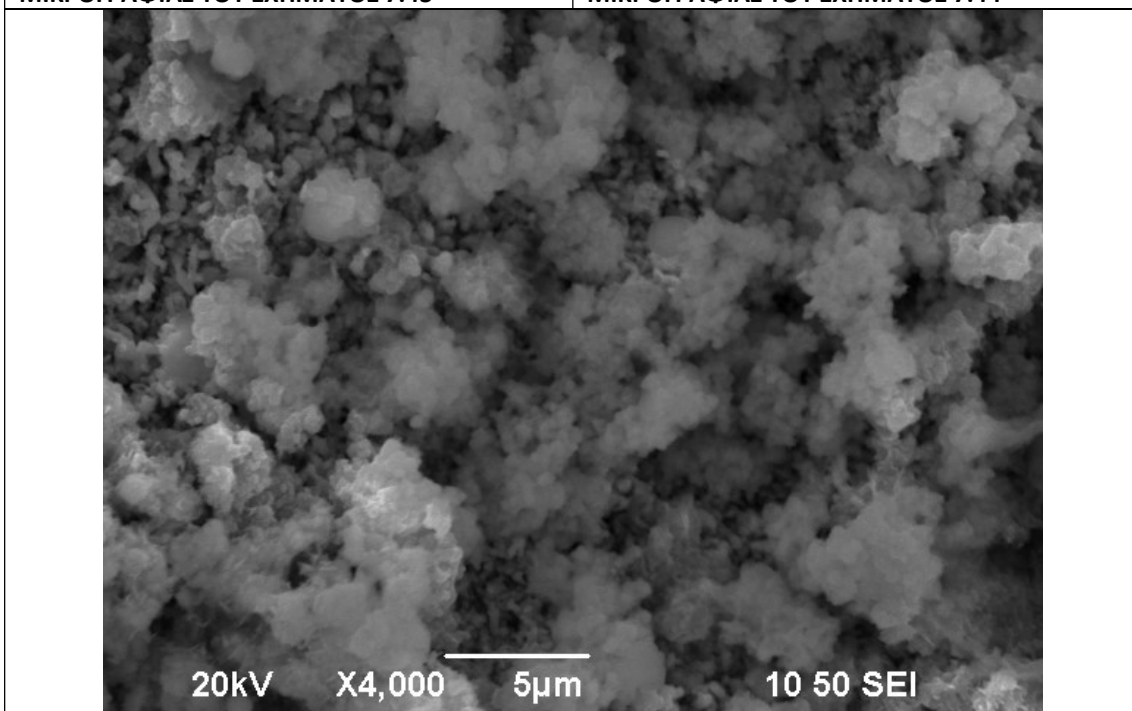
**ΣΧΗΜΑ 7.43: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 10 (100x)**

**ΣΧΗΜΑ 7.44: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 10 (1000x)**

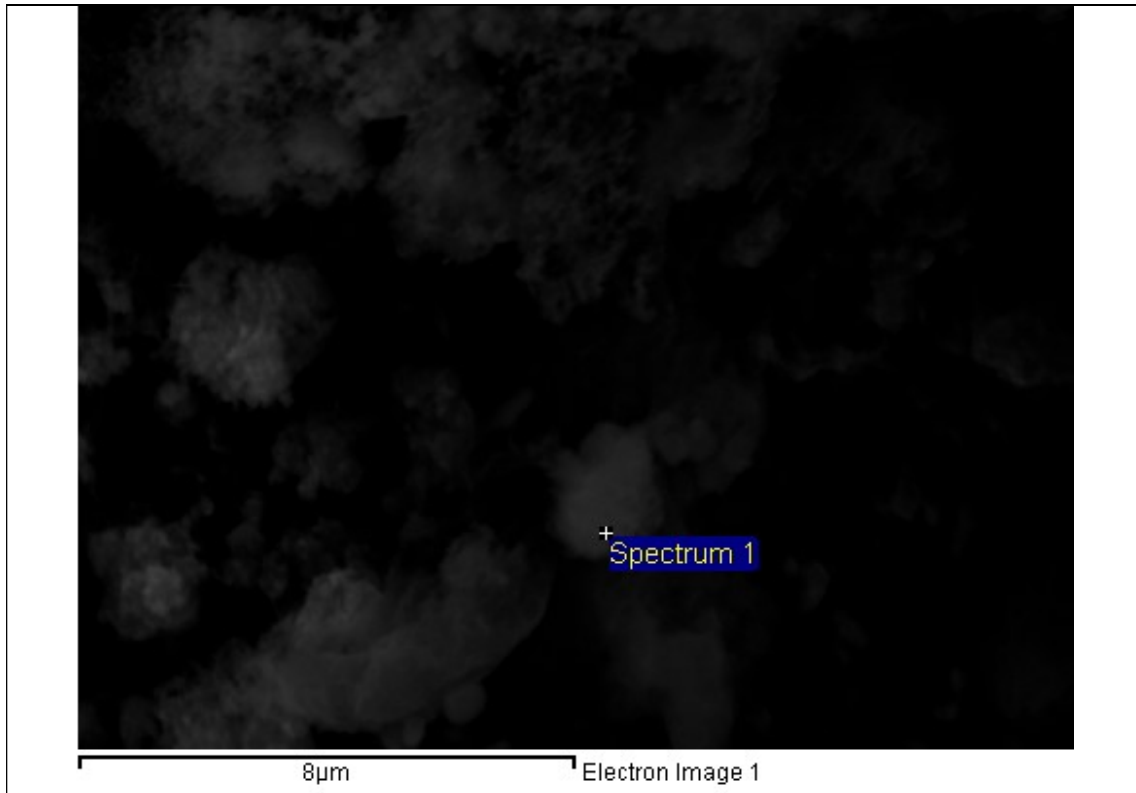
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	28.55	60.89	O K	25.45	56.80
Al K	0.40	0.51	Al K	0.55	0.73
Ti K	6.25	4.45	Ti K	8.20	6.11
Ni K	5.59	3.25	Ni K	6.80	4.14
Zn K	59.20	30.90	Zn K	59.00	32.23
Totals	100.00		Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.26: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 10 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.43**

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.27: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 10 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.44**



**ΣΧΗΜΑ 7.45: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 10 (4000x)**



**ΣΧΗΜΑ 7.46: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 10 (8000x)**

Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	37.81	70.36
Al K	0.24	0.26
Ti K	5.46	3.40
Ni K	5.07	2.57
Zn K	51.42	23.42
Totals	100.00	

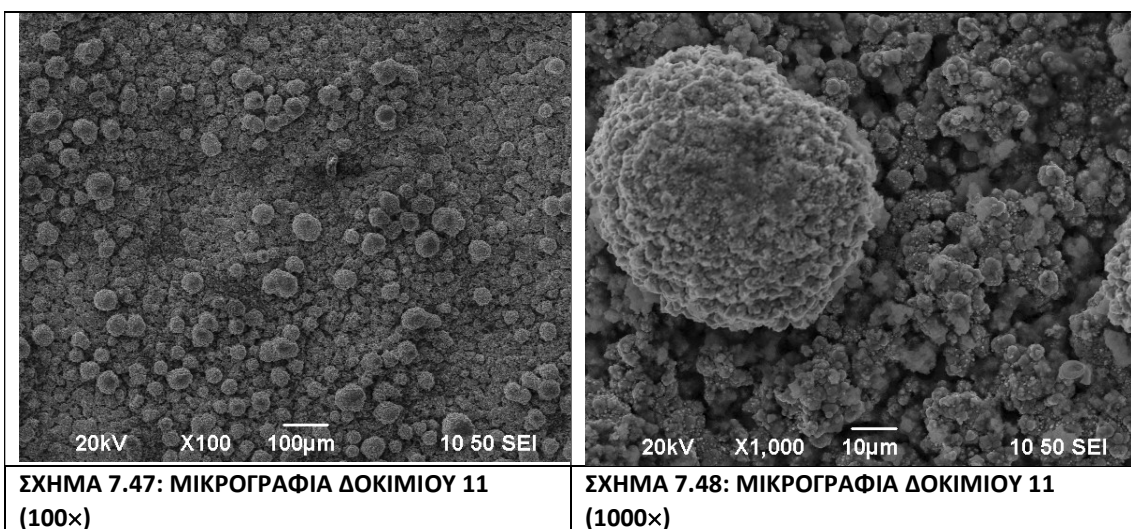
**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.28: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 10 ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.46**

### ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 11 (ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO<sub>2</sub> & Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5 A, 40 °C)

Η μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 11 περιγράφεται στη μικρογραφία του Σχήματος 7.47 (×100). Η αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού σε 40 °C ευνοεί την ανάπτυξη δομής τύπου cauliflower. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (Πίνακας 7.29) επιβεβαίωσαν τη συναπόθεση σωματιδίων αλούμινας και τιτανίας στην κραματική μήτρα με το ποσοστό της τιτανίας (% κ.β. Ti = 4.2%) να είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό της αλούμινας (% κ.β. Al = 0.24%). Αυτό όμως που είναι εξαιρετικά σημαντικό είναι ότι το ποσοστό του νικελίου στο κράμα αυξάνει ραγδαία και προσεγγίζει το 18%.

Η επιφάνεια του ίδιου δοκιμίου σε μεγέθυνση περιγράφεται στη μικρογραφία του Σχήματος 7.48 (×1000). Τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης στην περιοχή αυτή ( Πίνακας 7.30) είναι παραπλήσια αυτών που περιγράφονται στον Πίνακα 7.29. Λεπτομέρεια της επιφάνειας του δοκιμίου Νο 11 περιγράφεται στη μικρογραφία του Σχήματος 7.49 (×4000). Διακρίνονται εμφανώς τα ενσωματωμένα σωματίδια στους cauliflower σχηματισμούς της κραματική μήτρας.

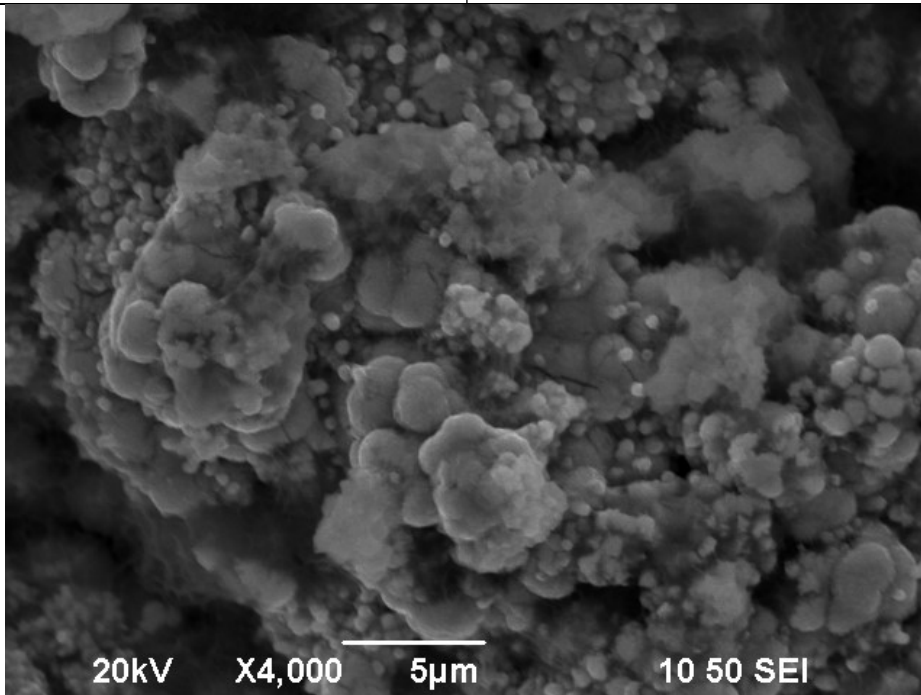
Επιτόπια στοιχειακή ανάλυση (Πίνακας 7.31) που πραγματοποιήθηκε στο σημείο που υποδεικνύεται στη μικρογραφία του Σχήματος 7.50 (×8000) επιβεβαιώνει την ταυτόχρονη παρουσία σωματιδίων αλούμινας και τιτανίας στο κράμα αλλά και το πολύ υψηλό ποσοστό των σωματιδίων τιτανίας που προσεγγίζει το 16%.



Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	20.14	49.58	O K	19.51	48.52
Al K	0.24	0.35	Al K	0.28	0.42
Ti K	4.16	3.42	Ti K	4.14	3.44
Ni K	17.51	11.74	Ni K	18.83	12.77
Zn K	57.95	34.91	Zn K	57.24	34.85
Totals	100.00		Totals	100.00	

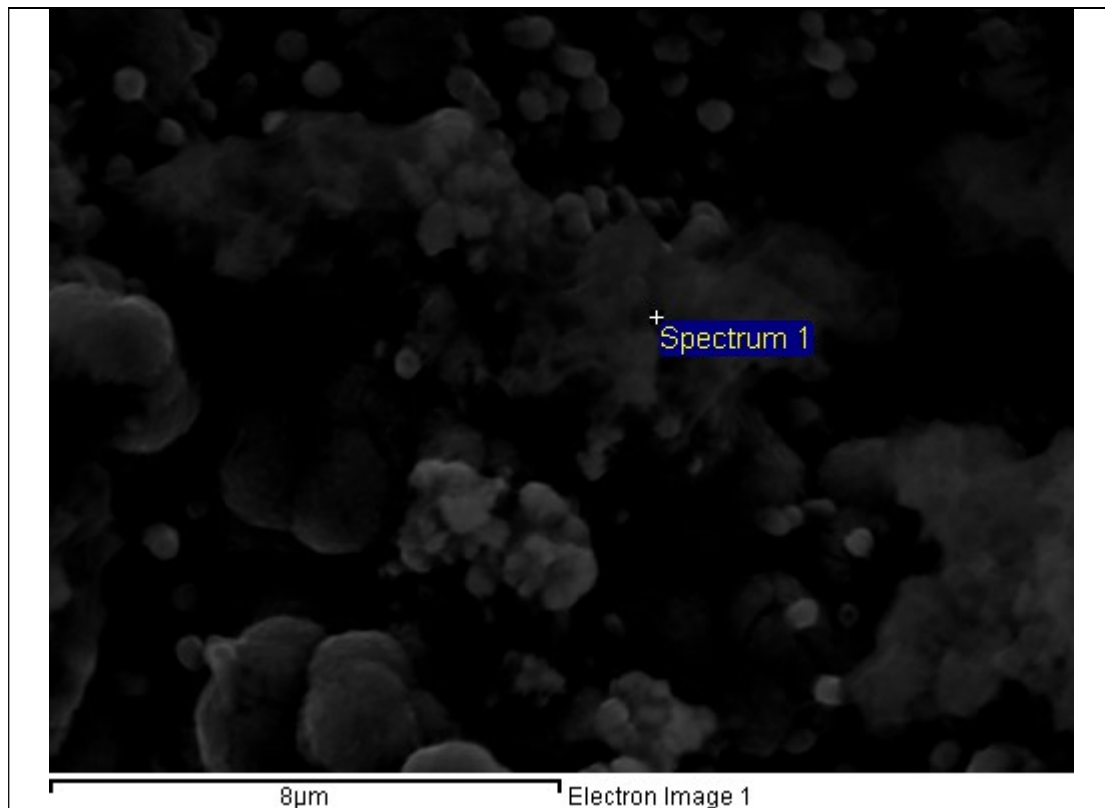
**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.29: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 11 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.47**

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.30: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 11 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.48**



**ΣΧΗΜΑ 7.49: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 11 (4000x)**





**ΣΧΗΜΑ 7.50: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 11 (8000x)**

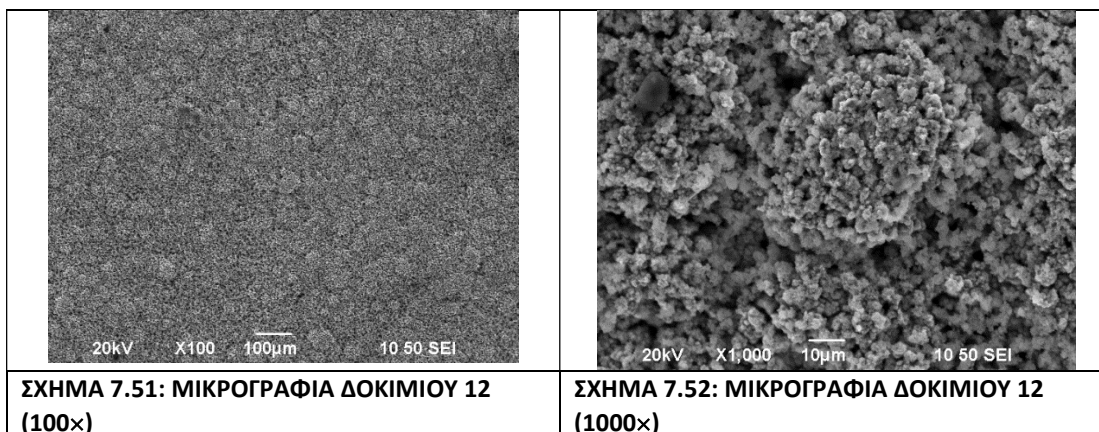
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	42.49	72.57
Al K	0.78	0.79
Ti K	15.52	8.85
Ni K	11.80	5.49
Zn K	29.41	12.29
Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.31: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 11 ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.50**

## ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 12 (ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO<sub>2</sub> & Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.8 A, 40 °C)

Η επιφάνεια του δοκίμιου Νο 12 περιγράφεται στη μικρογραφία του Σχήματος 7.51 (×100). Η επιφάνεια είναι ομοιόμορφη και έχει δομή σπογγώδη. Τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης που συνοψίζονται στον Πίνακα 7.32 επιβεβαιώνουν ότι και σε αυτές τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, το ποσοστό συναποτιθέμενης τιτανίας παραμένει πολύ υψηλό (% κ.β. Ti = 12%), το ποσοστό συναποτιθέμενης αλούμινας διατηρείται χαμηλό (% κ.β. Al = 0.23%) και το ποσοστό νικελίου στο κράμα προσεγγίζει το 16%. Παραπλήσια αποτελέσματα προκύπτουν και από τη στοιχειακή ανάλυση (Πίνακας 7.33) της περιοχής του δοκίμιου που περιγράφεται στο Σχήμα 7.52 (×1000).

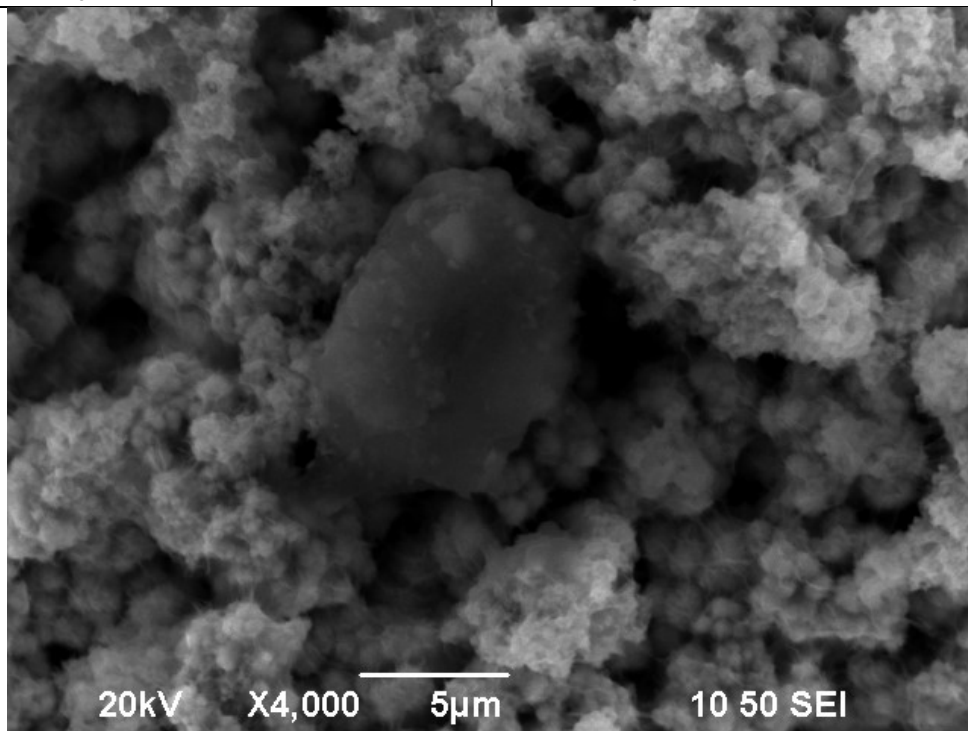
Λεπτομέρεια της επιφάνειας δίνεται στις μικρογραφίες των Σχημάτων 7.53 και 7.54 (×4000). Και στις 2 μικρογραφίες φαίνονται τα μικροσωματίδια τιτανίας κυρίως να καλύπτουν το κράμα (Σχήμα 7.54) ενώ διακρίνεται και σωματίδιο αλούμινας να έχει συναποτεθεί μαζί με τιτανία στην κραματική μήτρα (Σχήμα 7.53). Η επιτόπια στοιχειακή ανάλυση (Πίνακας 7.34) που πραγματοποιήθηκε σε σημείο που υποδεικνύεται στη μικρογραφία του Σχήματος 7.55 (×8000) επιβεβαιώνει την υπεροχή των συναποτιθέμενων σωματιδίων τιτανίας έναντι της αλούμινας εντός της κραματικής μήτρας.



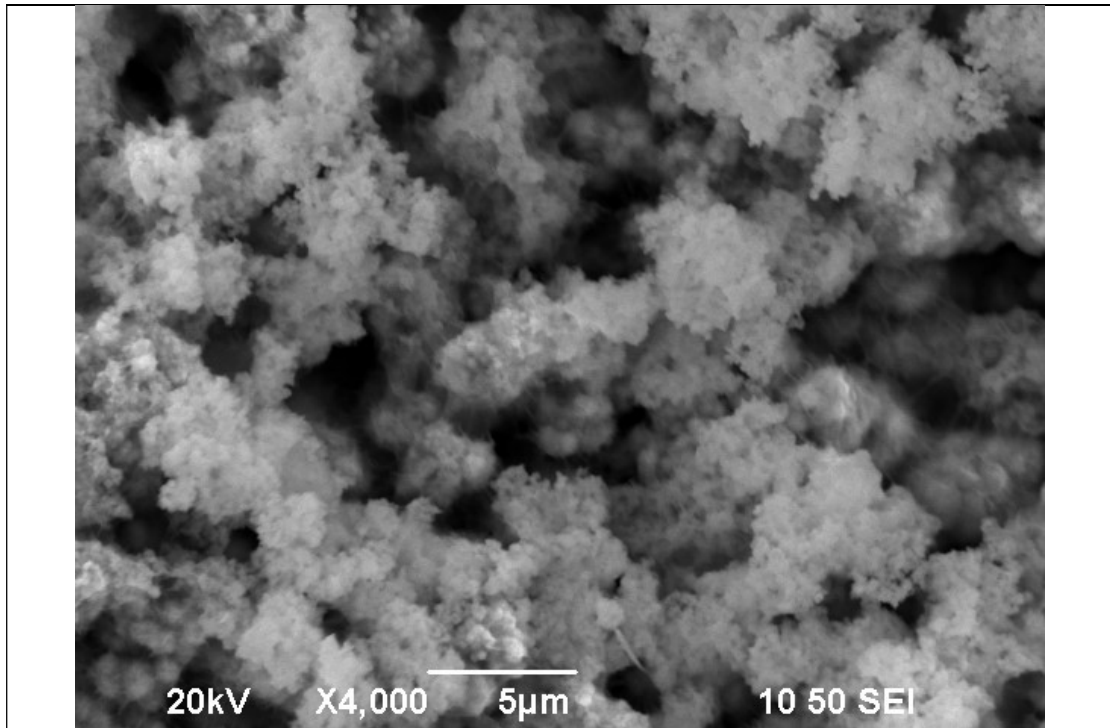
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	23.39	53.50	O K	21.72	51.14
Al K	0.23	0.31	Al K	0.33	0.46
Ti K	11.92	9.10	Ti K	11.51	9.05
Ni K	15.69	9.78	Ni K	16.17	10.38
Zn K	48.77	27.30	Zn K	50.26	28.97
Totals	100.00		Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.32: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 12 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.51**

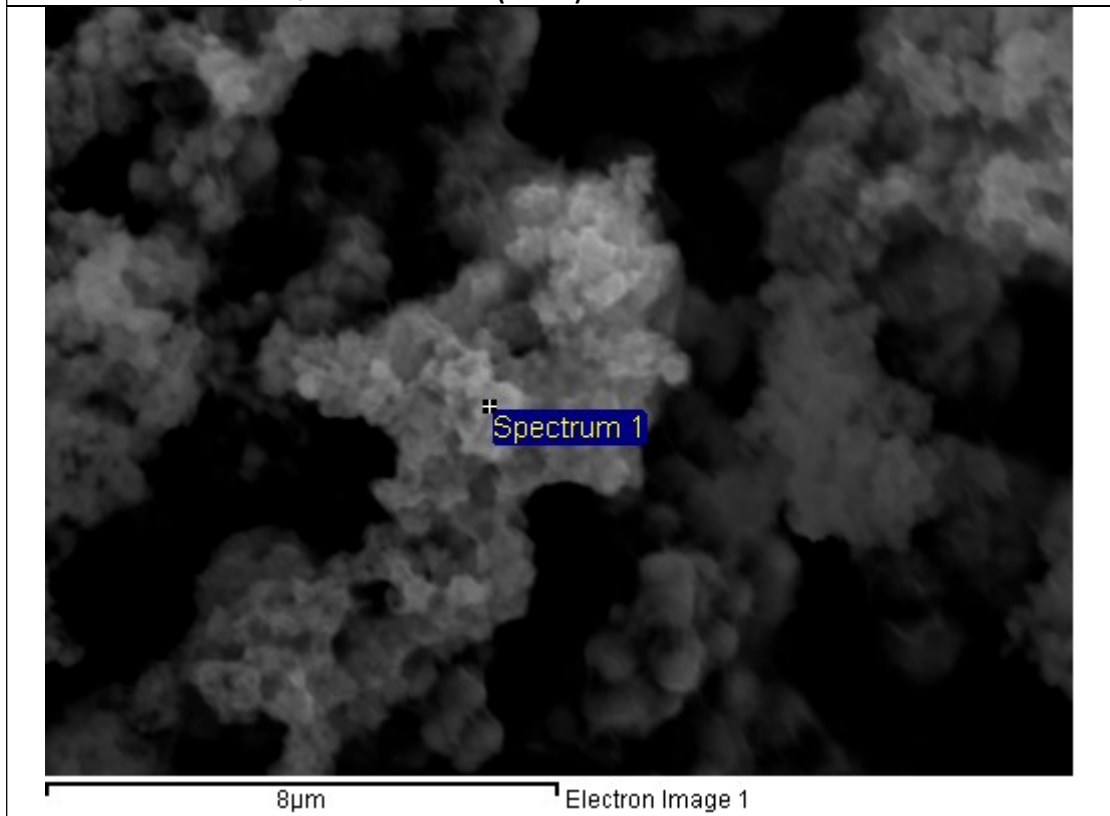
**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.33: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (MAPPING) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 12 ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.52**



**ΣΧΗΜΑ 7.53: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 12 (4000x)**



ΣΧΗΜΑ 7.54: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 12 (4000x)



ΣΧΗΜΑ 7.55: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΔΟΚΙΜΙΟΥ 12 (8000x)

Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	51.77	78.51
Al K	0.10	0.09
Ti K	23.71	12.01
Ni K	7.75	3.20
Zn K	16.66	6.18
Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.34: ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (SPOT ANALYSIS) ΔΟΚΙΜΙΟΥ 12 ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΠΟΥ ΦΑΙΝΕΤΑΙ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.55**

### 7.1.2 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

#### A) ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΕΔΑΧ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΡΕΥΜΑ ΑΠΟΘΕΣΗΣ

##### ➤ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΤΙΤΑΝΙΑΣ (TiO<sub>2</sub>)

Στον πίνακα 7.35 που ακολουθεί παρατίθενται τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης που προέκυψαν από SEM μικρογραφίες (σε μεγέθυνση  $\times 1000$ ) της μορφολογίας της επιφάνειας σύνθετων επικαλύψεων μήτρα Zn-Ni με μικροσωματίδια τιτανίας, του τύπου Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>, (δοκίμια Νο 1,2,3) ως προς το εφαρμοζόμενο ρεύμα απόθεσης.

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ( $\times 1000$ ) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 1: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> , $\theta = 25^\circ\text{C}$ , $I = 0.5\text{ A}$			ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ( $\times 1000$ ) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 2: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> , $\theta = 25^\circ\text{C}$ , $I = 0.8\text{ A}$			ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ( $\times 1000$ ) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 3: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> , $\theta = 25^\circ\text{C}$ , $I = 1.0\text{ A}$		
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	20.60	50.60	O K	12.49	36.42	O K	9.85	30.43
Ti K	6.37	5.23	Ti K	2.44	2.38	Ti K	2.54	2.62
Ni K	3.89	2.60	Ni K	5.66	4.50	Ni K	7.88	6.64
Zn K	69.14	41.57	Zn K	79.42	56.70	Zn K	79.73	60.31
Totals	100.00		Totals	100.00		Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.35 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ( $\times 1000$ ) ΔΟΚΙΜΙΩΝ 1, 2, 3 ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΡΕΥΜΑ ΑΠΟΘΕΣΗΣ**

Το μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου στο κράμα (7.9%) εμφανίζεται στο δοκίμιο No 3 που παρασκευάσθηκε για  $I = 1.0$  A και το μικρότερο ποσοστό (3.9%) για  $I = 0.5$  A. Θα μπορούσε κανείς να πει ότι ο διπλασιασμός της τιμής του εφαρμοζόμενου ρεύματος κατά την ηλεκτροπόθεση του κράματος διπλασίασε το ποσοστό του νικελίου στο κράμα. Αντίθετα, στη χαμηλότερη τιμή ρεύματος (0.5 A) έχουμε το μεγαλύτερο ποσοστό συναποτιθέμενης τιτανίας (% κ.β. Ti = 6.4%). Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με άλλες μελέτες <sup>18</sup> κατά τις οποίες υπάρχει ανταγωνιστική δράση μεταξύ νικελίου στο κράμα και συναποτιθέμενων σωματιδίων τιτανίας.

➤ **ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Στον Πίνακα 7.36 συνοψίζονται τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης των δοκιμίων Νο 5,6,7 (Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ως προς το εφαρμοζόμενο ρεύμα απόθεσης. Το μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου στο κράμα (9.9%) καθώς και το μεγαλύτερο ποσοστό συναποτιθέμενης αλούμινας (% κ.β. Al = 3.9%) επιτεύχθηκε για I = 0.8 A.

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×100) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 5: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , θ = 25 °C, I = 0.5 A			ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×100) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 6: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , θ = 25 °C, I = 0.8 A			ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×100) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 7: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , θ = 25 °C, I = 1.0 A		
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	16.15	43.66	O K	7.11	22.59	O K	15.20	41.91
Al K	0.27	0.44	Al K	3.91	7.37	Al K	0.45	0.74
Ni K	8.30	6.11	Ni K	9.83	8.51	Ni K	5.76	4.33
Zn K	75.28	49.79	Zn K	79.14	61.53	Zn K	78.58	53.02
Totals	100.00		Totals	100.00		Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.36 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ (×100) ΔΟΚΙΜΙΩΝ 5, 6, 7 ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΡΕΥΜΑ ΑΠΟΘΕΣΗΣ**

➤ **ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΤΙΤΑΝΙΑΣ (TiO<sub>2</sub>) ΚΑΙ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Στον Πίνακα 7.37 παρουσιάζονται τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης της μορφολογίας της επιφάνειας των συνθέτων επικαλύψεων Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (δοκίμια Νο9 και 10) σε σχέση με το ρεύμα απόθεσης.

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 9: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> &Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , θ = 25 °C, I = 0.5 A			ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 10: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> &Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , θ = 25 °C, I = 0.8 A		
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	27.48	60.03	O K	25.45	56.80
Al K	0.17	0.22	Al K	0.55	0.73
Ti K	1.64	1.19	Ti K	8.20	6.11
Ni K	12.27	7.31	Ni K	6.80	4.14
Zn K	58.45	31.25	Zn K	59.00	32.23
Totals	100.00		Totals	100.00	

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.37 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΩΝ 9, 10 ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΡΕΥΜΑ ΑΠΟΘΕΣΗΣ

Διαπιστώνεται ότι για I = 0.5 A έχουμε το μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου στο κράμα (12.3%) από όλα τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία διαλύματος ίση με 25 °C. Αντίθετα όμως, σ' αυτήν την τιμή του ρεύματος το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων τιτανίας και αλούμινας είναι πολύ χαμηλό. Η αύξηση της έντασης του ρεύματος στα 0.8 A αυξάνει σημαντικά κυρίως το ποσοστό συναποτιθέμενης τιτανίας στην κραματική μήτρα ενώ διατηρεί σχετικά υψηλό και το περιεχόμενο νικελίου στο κράμα ( περίπου ίσο με 7%).



Στον Πίνακα 7.38 παρουσιάζονται τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης των επικαλύψεων Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (δοκίμια Νο 11,12) οι οποίες παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία 40 °C σε σχέση με το επιβαλλόμενο ρεύμα απόθεσης. Σε όλες τις περιπτώσεις το ποσοστό νικελίου στο κράμα είναι εξαιρετικά υψηλό και λαμβάνει την υψηλότερή του τιμή ( περίπου 19%) για I = 0.5 A. Αντίθετα, το υψηλότερο ποσοστό συναποτιθέμενης τιτανίας (% κ.β. Ti = 11.5%) προκύπτει για I = 0.8 A ενώ το ποσοστό συναποτιθέμενης αλούμινας παραμένει χαμηλό.

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 11: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> &Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , θ = 40 °C, I = 0.5 A			ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 12: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> &Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , θ = 40 °C, I = 0.8 A		
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	19.51	48.52	O K	21.72	51.14
Al K	0.28	0.42	Al K	0.33	0.46
Ti K	4.14	3.44	Ti K	11.51	9.05
Ni K	18.83	12.77	Ni K	16.17	10.38
Zn K	57.24	34.85	Zn K	50.26	28.97
Totals	100.00		Totals	100.00	
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.38 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΩΝ 11, 12 ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΡΕΥΜΑ ΑΠΟΘΕΣΗΣ					

## Β) ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΕΔΑΧ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ

### ➤ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΤΙΤΑΝΙΑΣ (TiO<sub>2</sub>) ΚΑΙ ΡΕΥΜΑ ΑΠΟΘΕΣΗΣ I = 0.5 A

Στον Πίνακα 7.39 παρουσιάζονται τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης των επικαλύψεων Zn-Ni/TiO<sub>2</sub> (δοκίμια Νο 1 και 4) που παρασκευάστηκαν υπό συνεχές ρεύμα απόθεσης I = 0.5 A, ως προς τη θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 1: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> , I = 0.5 A, θ = 25°C			ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 4: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> , I = 0.5, θ = 40°C		
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	20.60	50.60	O K	11.58	34.19
Ti K	6.37	5.23	Ti K	4.83	4.77
Ni K	3.89	2.60	Ni K	7.51	6.04
Zn K	69.14	41.57	Zn K	76.08	55.00
Totals	100.00		Totals	100.00	

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.39 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ (×1000)  
ΔΟΚΙΜΙΩΝ 1, 4 ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ

Η αύξηση της θερμοκρασίας από 25 °C (δοκίμιο Νο 1) σε 40 °C (δοκίμιο Νο 4) παρατηρείται ότι αυξάνει το ποσοστό του νικελίου στο κράμα σχεδόν διπλασιάζοντάς το (από 3.89% σε 7.51%). Το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων τιτανίας είναι υψηλό και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζει ωστόσο μια μικρή μείωση από το δοκίμιο Νο 1 (% κ.β. Ti = 6.37%) δοκίμιο Νο 4 (% κ.β. Ti = 4.83%).

➤ **ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ΚΑΙ ΡΕΥΜΑ ΑΠΟΘΕΣΗΣ I = 1.0 A**

Στον Πίνακα 7.40 συνοψίζονται τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης των δοκιμών Νο 7 και 8 (Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ως προς τη θερμοκρασία του λουτρού. Το επιβαλλόμενο ρεύμα απόθεσης και για τις δύο επικαλύψεις ήταν 1.0 A. Στη θερμοκρασία των 40°C επιτεύχθηκε το μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου στο κράμα (8.61%) και το μεγαλύτερο ποσοστό συναποτιθέμενης αλούμινας (% κ.β. Al = 10.74%).

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 7: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , I = 1.0 A, θ = 25°C			ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 8: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , I = 1.0 A, θ = 40°C		
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	11.25	33.86	O K	13.01	34.00
Al K	0.27	0.48	Al K	10.74	16.63
Ni K	6.08	4.99	Ni K	8.61	6.13
Zn K	82.40	60.67	Zn K	67.64	43.24
Totals	100.00		Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.40 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ (×1000)  
ΔΟΚΙΜΙΩΝ 7, 8 ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ**

➤ **ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΤΙΤΑΝΙΑΣ (TiO<sub>2</sub>) ΚΑΙ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ΚΑΙ ΡΕΥΜΑ ΑΠΟΘΕΣΗΣ I = 0.5 A**

Στον Πίνακα 7.41 παρουσιάζονται τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης των επικαλύψεων Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (δοκίμια Νο 9 και 11), οι οποίες παρασκευάστηκαν υπό την επιβολή συνεχούς ρεύματος απόθεσης I = 0.5 A, σε σχέση με τη θερμοκρασία του λουτρού.

ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΟ No 9: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> &Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , I = 0.5 A, θ = 25°C			ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΟ No 11: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> &Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , I = 0.5, θ = 40°C		
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	27.48	60.03	O K	19.51	48.52
Al K	0.17	0.22	Al K	0.28	0.42
Ti K	1.64	1.19	Ti K	4.14	3.44
Ni K	12.27	7.31	Ni K	18.83	12.77
Zn K	58.45	31.25	Zn K	57.24	34.85
Totals	100.00		Totals	100.00	

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.41 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΩΝ 9, 11 ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ**

Διαπιστώνεται πως η αύξηση της θερμοκρασία από 25 °C (δοκίμιο Νο 9) σε 40 °C (δοκίμιο Νο 11) επέφερε σημαντική αύξηση στο ποσοστό του νικελίου στο κράμα (από 12.27% σε 18.83%) καθώς και σ' αυτό της συναποτιθέμενης τιτανίας (από 1.64% κ.β. Ti σε 4.14% κ.β. Ti). Το ποσοστό της συναποτιθέμενης αλούμινας παρέμεινε και στις δύο περιπτώσεις σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

➤ **ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΤΙΤΑΝΙΑΣ (TiO<sub>2</sub>) ΚΑΙ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ΚΑΙ ΡΕΥΜΑ ΑΠΟΘΕΣΗΣ I = 0.8 A**

Στον Πίνακα 7.42 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των επικαλύψεων Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (δοκίμια Νο 10 και 12), οι οποίες παρασκευάστηκαν υπό την επιβολή συνεχούς ρεύματος απόθεσης I = 0.8 A, σε σχέση με τη θερμοκρασία διεξαγωγής της ηλεκτρόλυσης.

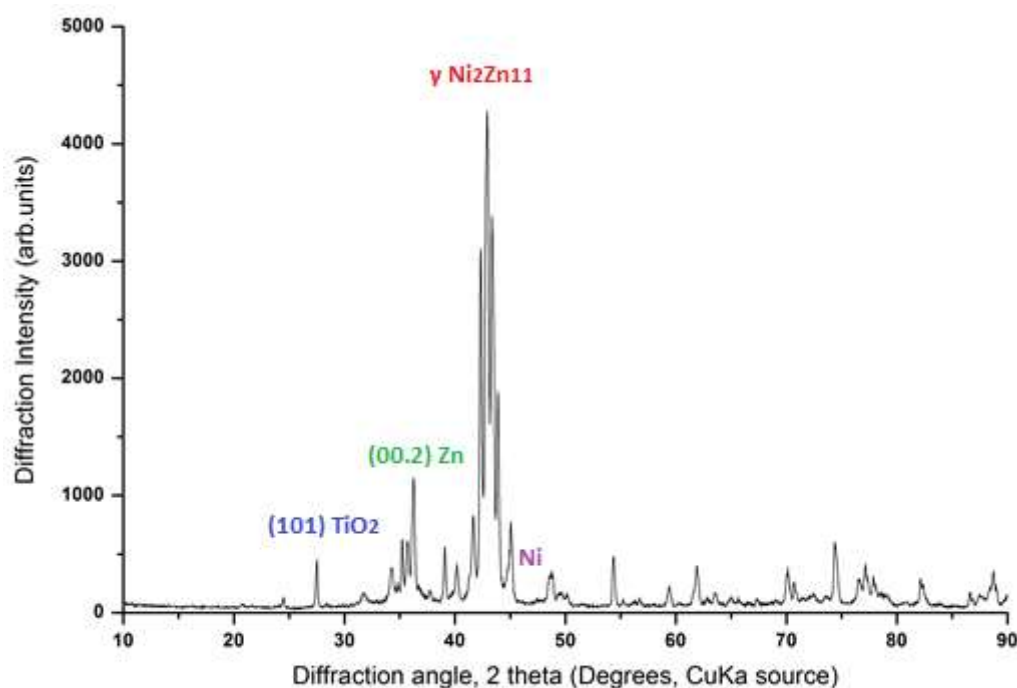
ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 10: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> &Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , I = 0.8 A, θ = 25°C			ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (×1000) ΔΟΚΙΜΙΟ Νο 12: ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ Zn-Ni/TiO <sub>2</sub> &Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , I = 0.8, θ = 40°C		
Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων	Στοιχείο	%κ.β.	%ατόμων
O K	25.45	56.80	O K	21.72	53.50
Al K	0.55	0.73	Al K	0.33	0.31
Ti K	8.20	6.11	Ti K	11.91	9.10
Ni K	6.80	4.14	Ni K	16.17	9.78
Zn K	59.00	32.23	Zn K	50.26	27.30
Totals	100.00		Totals	100.00	

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.42 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ (×1000)  
ΔΟΚΙΜΙΩΝ 10, 12 ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ

Η μεταβολή της θερμοκρασία από 25 °C (δοκίμιο Νο 10) σε 40 °C (δοκίμιο Νο 12) οδήγησε σε αξιοσημείωτη αύξηση του ποσοστού του νικελίου στο κράμα (από 6.80% σε 16.17%). Το ποσοστό της συναποτιθέμενης τιτανίας διατηρήθηκε υψηλό και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζοντας επίσης αύξηση (από 8.20% κ.β. Ti σε 11.91% κ.β. Ti). Το ποσοστό της συναποτιθέμενης αλούμινας παρέμεινε εξαιρετικά χαμηλό και στις δύο θερμοκρασίες διεξαγωγής της ηλεκτρολυτικής απόθεσης.

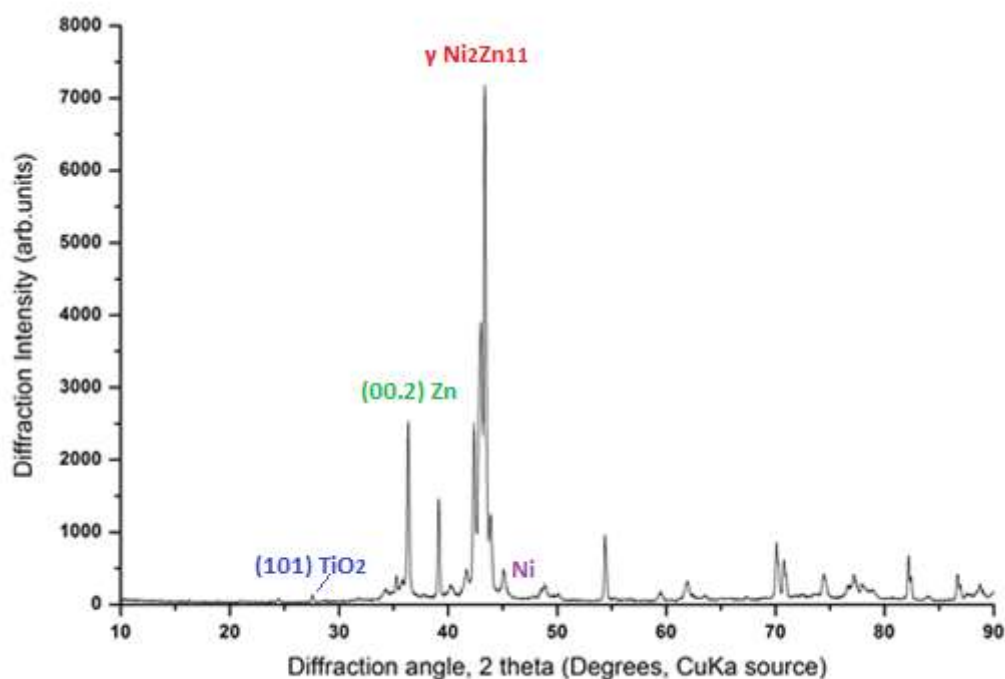
## 7.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ ΧRD ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Στο διάγραμμα ΧRD του Σχήματος 7.56 περιγράφεται η κρυσταλλική δομή του δοκιμίου Νο 1. Διακρίνονται μεικτές κορυφές μεταξύ  $2\theta$   $43^\circ$  και  $44^\circ$  οι οποίες αποδίδονται στο σχηματισμό μιας μορφής κράματος ψευδαργύρου και νικελίου του τύπου  $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$   $\gamma\text{-Ni}_2\text{Zn}_{11}$ , αποτέλεσμα που αποδεικνύει το σχηματισμό κράματος Zn-Ni σε αυτές τις συνθήκες ηλεκτραπόθεσης. Η κύρια κορυφή του ψευδαργύρου η οποία αντιστοιχεί στον κρυσταλλογραφικό άξονα (10.1) για  $2\theta = 43.23^\circ$ , βρίσκεται ενός της μεικτής κορυφής του κράματος ενώ διακρίνεται και η κορυφή του ψευδαργύρου που αντιστοιχεί στον άξονα (00.2). Επίσης, είναι ευδιάκριτη η κύρια κορυφή (101) της τιτανίας (βλ. Παράρτημα, Σχήμα Π1), γεγονός που αποδεικνύει τη συναπόθεση σωματιδίων τιτανίας εντός της μήτρας Zn-Ni. Οι τυπικές κορυφές του νικελίου δε διακρίνονται εμφανώς λόγω του χαμηλού ποσοστού του μετάλλου στο κράμα. Υποθέτουμε ότι η κύρια κορυφή (111) του νικελίου βρίσκεται στην περιοχή της μεικτής κορυφής του κράματος.



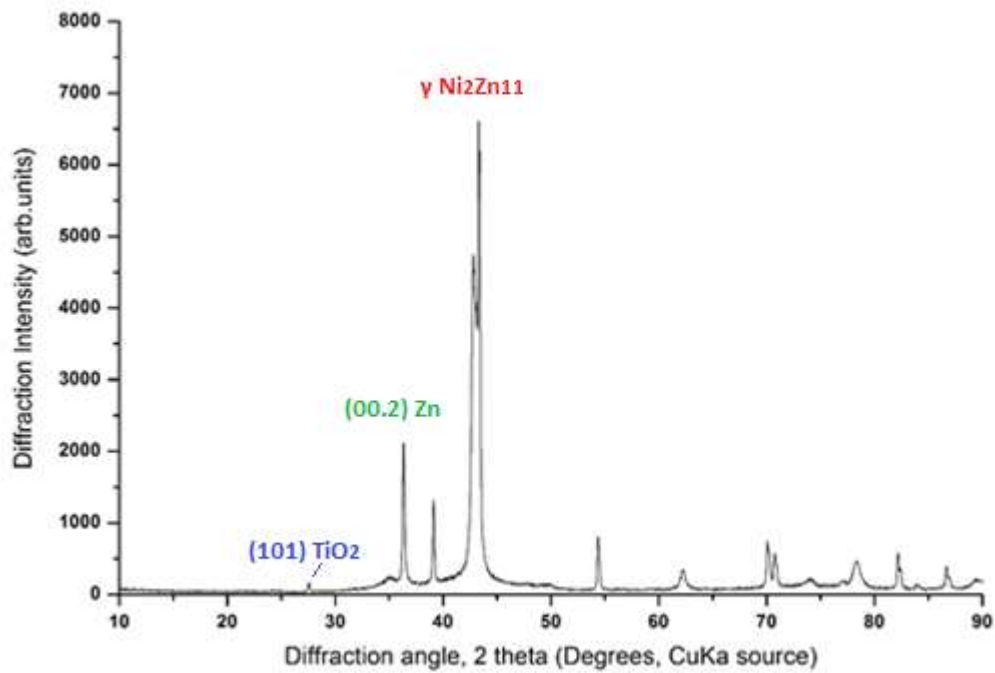
ΣΧΗΜΑ 7.56 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΧRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ Νο 1

Στο διάγραμμα XRD του Σχήματος 7.57 περιγράφεται η κρυσταλλική δομή του δοκιμίου No 2. Στις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης φαίνεται ότι έχουμε καλύτερη κρυστάλλωση του κράματος, γεγονός που αποδεικνύεται από τη σχεδόν διπλάσια τιμή έντασης περίθλασης (περίπου ίση με 7000 counts). Η κορυφή που αντιστοιχεί στα σωματίδια τιτανίας είναι σαφώς ασθενέστερη, όπως αναμένεται, μια και το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων τιτανίας στο δοκίμιο αυτό είναι πολύ μικρότερο από ό,τι στο δοκίμιο No 1.



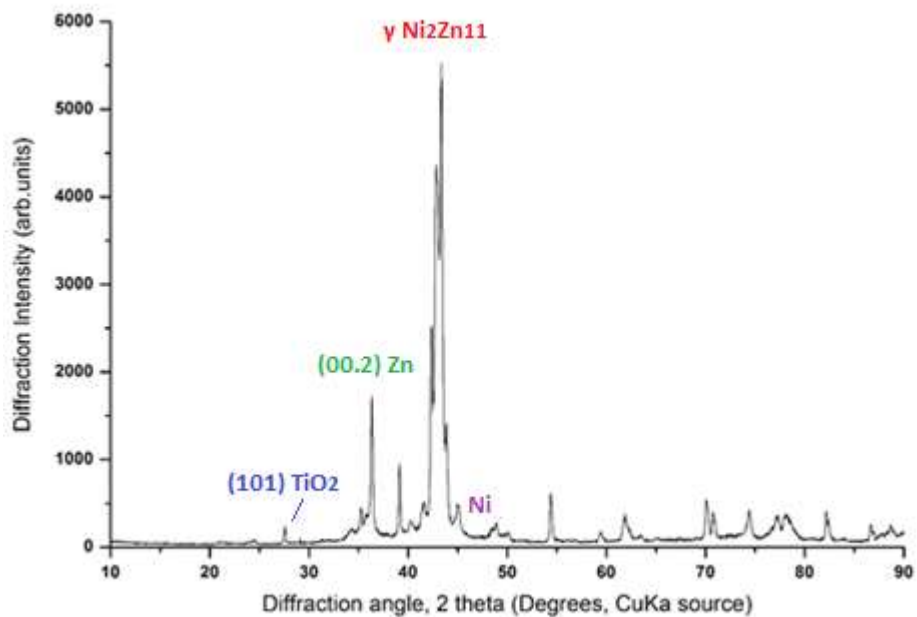
ΣΧΗΜΑ 7.57 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ XRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ No 2

Η κρυσταλλική δομή του δοκιμίου No 3 περιγράφεται από το διάγραμμα XRD του Σχήματος 7.58. Και στο δοκίμιο αυτό αποδεικνύεται ο σχηματισμός μιας μορφής κράματος ψευδαργύρου και νικελίου του τύπου  $Ni_2Zn_{11}$   $\gamma$ - $Ni_2Zn_{11}$  καθώς και η συναπόθεση των σωματιδίων τιτανίας, παρ' όλο που η σχετική κορυφή είναι ασθενής.



ΣΧΗΜΑ 7.58 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ XRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ Νο 3

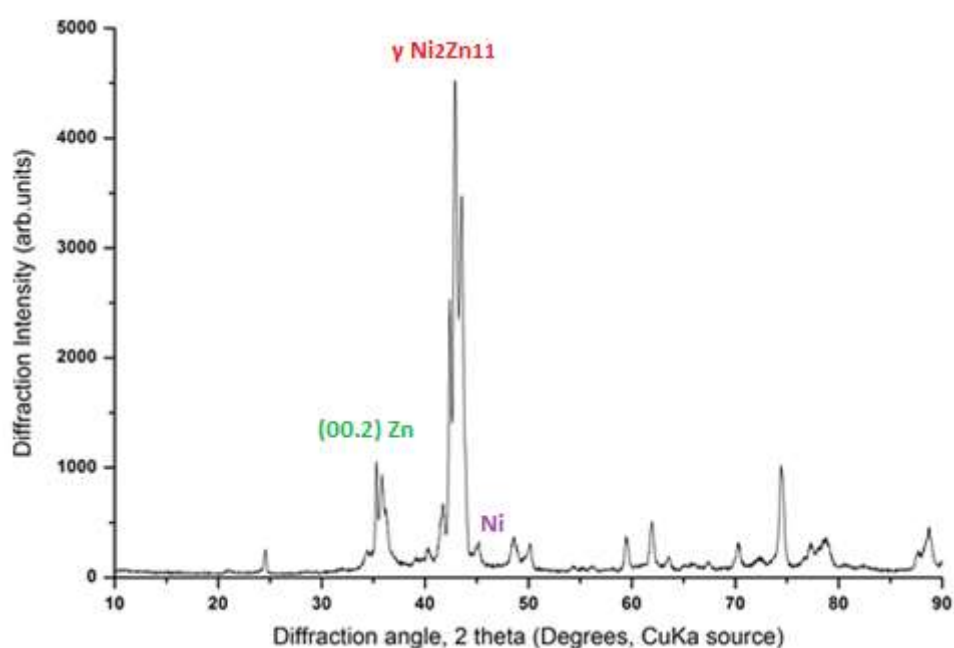
Στο διάγραμμα XRD του Σχήματος 7.59 εμφανίζεται η μεικτή κορυφή του κράματος, η κορυφή που αντιστοιχεί στην τιτανία και ελαφρώς ενισχυμένη η κορυφή που αφορά στο νικέλιο.



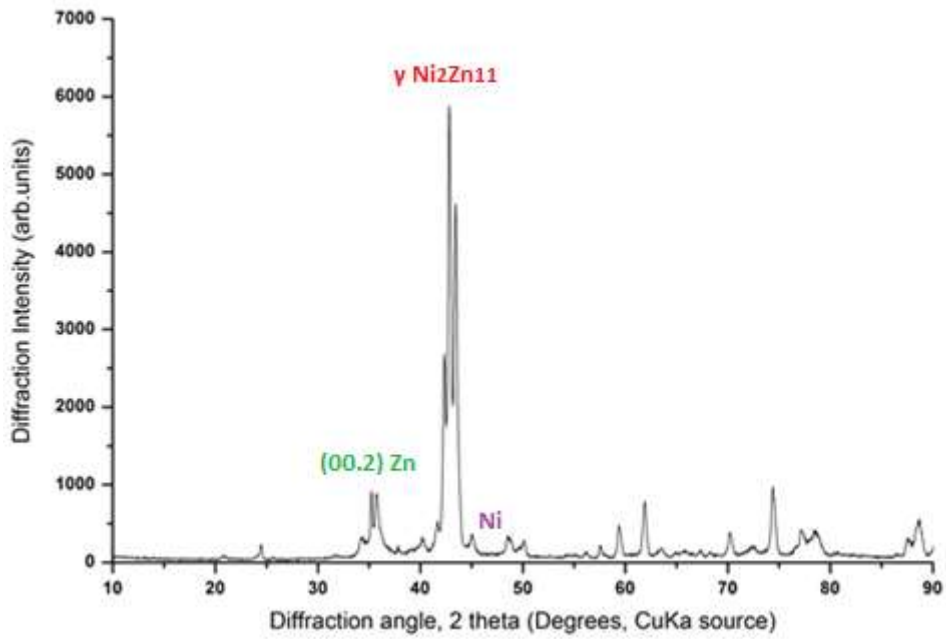
ΣΧΗΜΑ 7.59 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ XRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ Νο 4



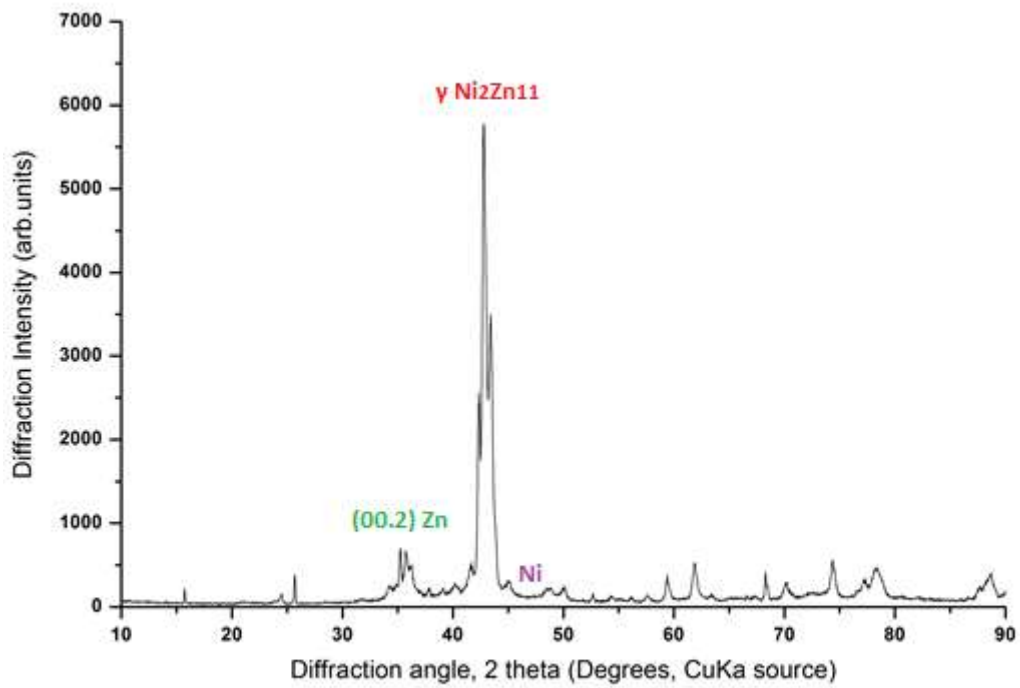
Στα XRD διαγράμματα των Σχημάτων 7.60 έως 7.62 περιγράφεται η κρυσταλλική δομή των δοκιμίων No 5, 6 και 7 αντίστοιχα. Σε όλα τα διαγράμματα διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του κράματος και του ψευδαργύρου ενώ η απουσία κορυφής που να αντιστοιχεί στην αλούμινα οφείλεται στο πολύ χαμηλό ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων στην κραματική μήτρα. Η ενισχυμένη κορυφή που παρατηρείται στο XRD διάγραμμα (Σχήμα 7.63) του δοκιμίου No 8, στη γωνία  $2\theta = 35^\circ$ , οφείλεται και στα συναποτιθέμενα σωματίδια αλούμινας, της οποίας η κύρια κορυφή εμφανίζεται περί αυτή τη γωνία (βλ. Παράρτημα, Σχήμα Π2).



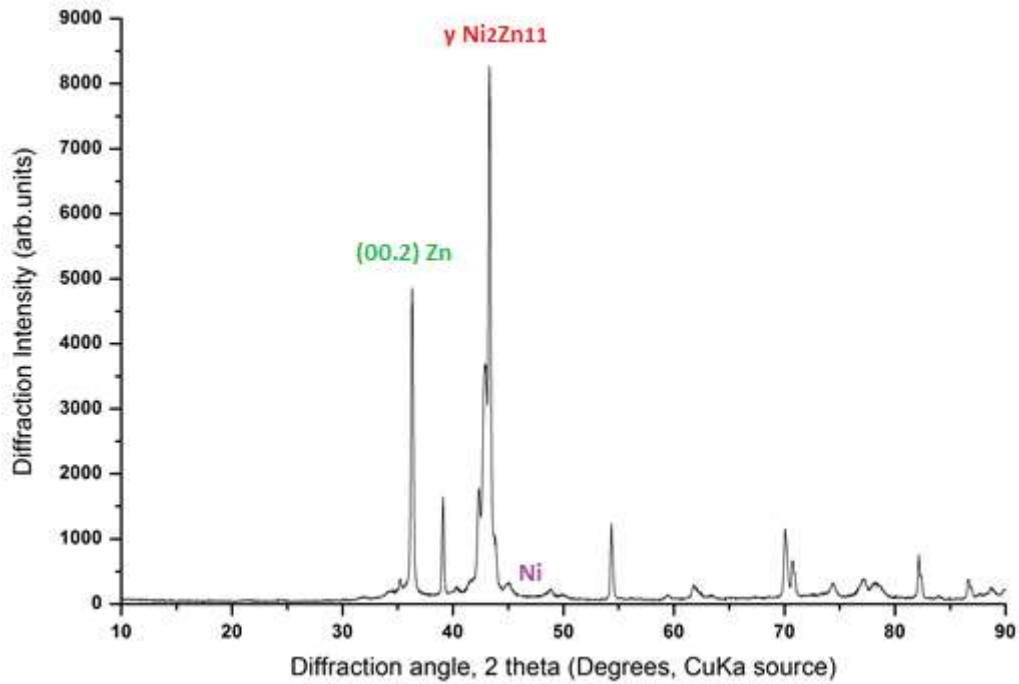
ΣΧΗΜΑ 7.60 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ XRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ No 5



ΣΧΗΜΑ 7.61 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΧRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ No 6

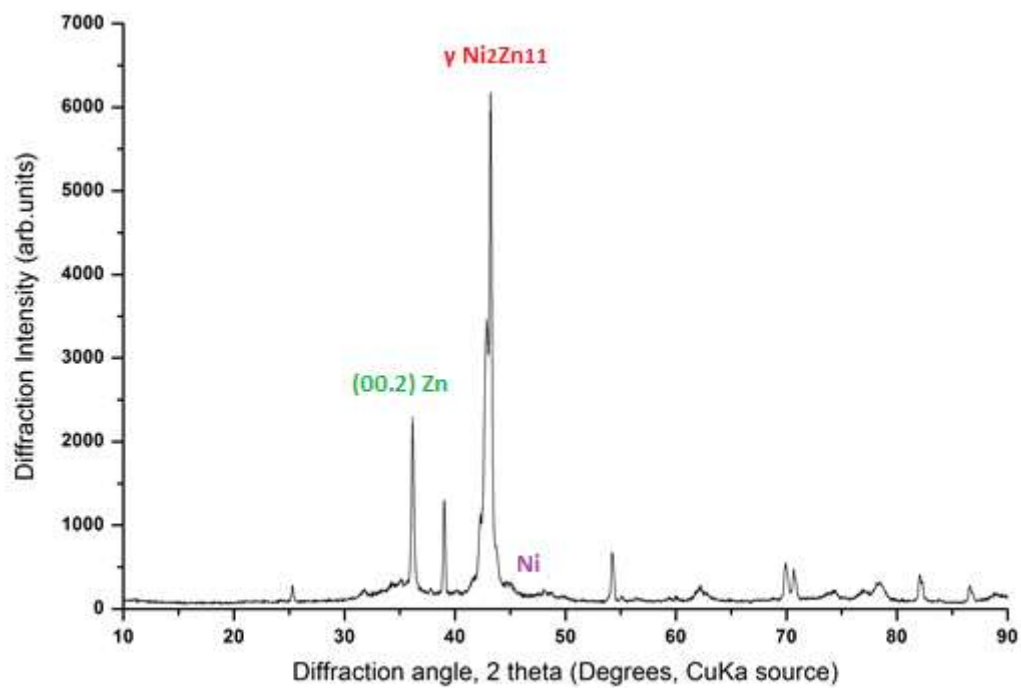


ΣΧΗΜΑ 7.62 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΧRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ No 7

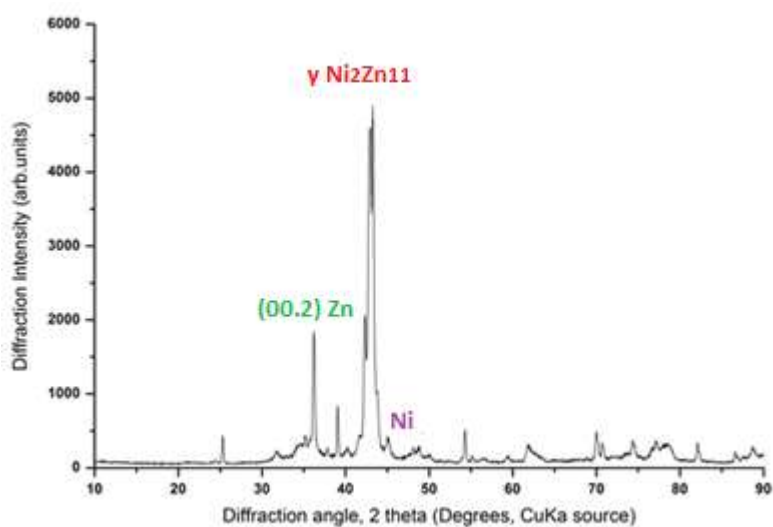


ΣΧΗΜΑ 7.63 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ XRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ Νο 8

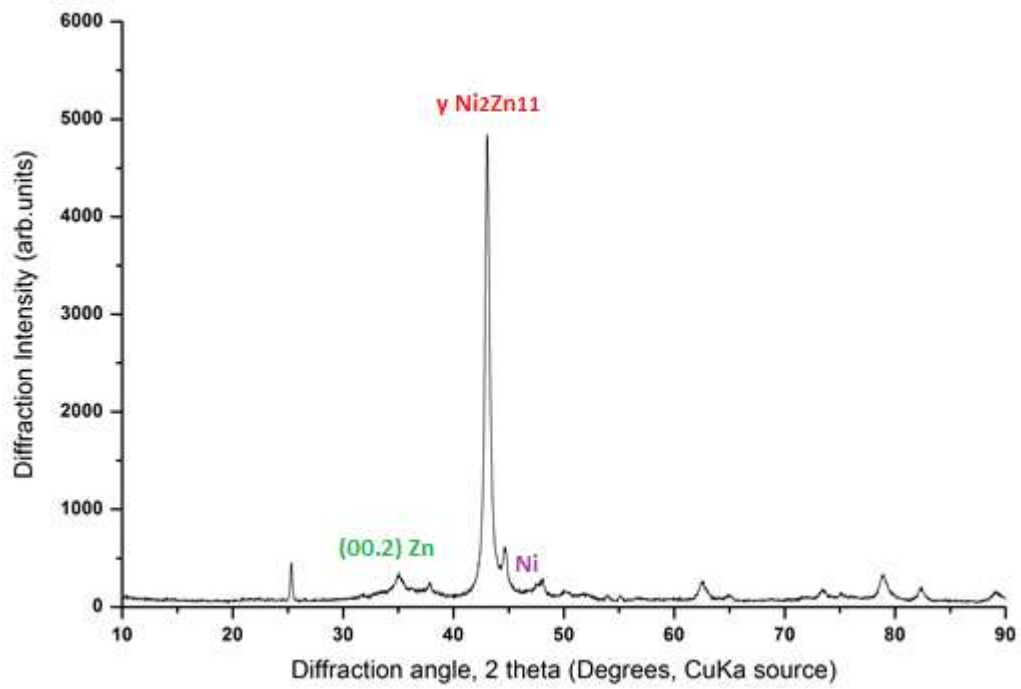
Στα XRD διαγράμματα των σχημάτων 7.64 έως 7.67 περιγράφεται η κρυσταλλική δομή των δοκιμών Νο 9, 10, 11, 12. Σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζονται οι κορυφές του κράματος και του ψευδαργύρου ενώ δεν εντοπίζονται οι κορυφές που αφορούν στα σωματίδια αλούμινας και τιτανίας.



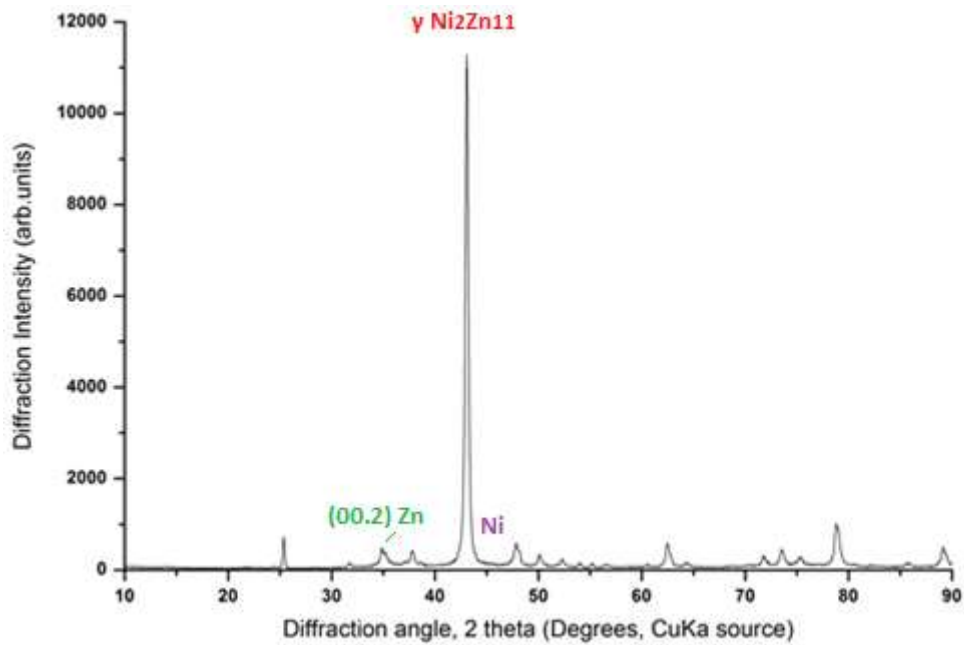
ΣΧΗΜΑ 7.64 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΧRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ No 9



ΣΧΗΜΑ 7.65 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΧRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ No 10



ΣΧΗΜΑ 7.66 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ XRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ No 11



ΣΧΗΜΑ 7.67 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ XRD ΔΟΚΙΜΙΟΥ No 12

### 7.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, για τις μετρήσεις της επιφανειακής τραχύτητας των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν, επιλέχθηκε ένα δείγμα από κάθε ένα εκ των 12 δοκιμίων.

Σε κάθε δοκίμιο, πραγματοποιήθηκαν δέκα μετρήσεις τραχύτητας σε διάφορες περιοχές και κάθε φορά προέκυπτε μία τριάδα τιμών η οποία περιείχε τις παραμέτρους: μέση τραχύτητα  $R_z$ , μέγιστη τραχύτητα  $R_t$  και ολική μέση τραχύτητα  $R_a$ . Οι τιμές που αντικατοπτρίζουν ουσιαστικά την επιφανειακή τραχύτητα των δειγμάτων είναι οι  $R_a$ . Για να θεωρηθεί όμως κάθε φορά μια τιμή  $R_a$  αξιόπιστη, θα πρέπει η διαφορά μεταξύ των τιμών  $R_z$  και  $R_t$  να είναι σχετικά μικρή.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων τραχύτητας (εκφρασμένης από τις μέσες τιμές της παραμέτρου  $R_a$ , σε  $\mu\text{m}$ ) των δοκιμίων συνοψίζονται στον Πίνακα 7.43 που ακολουθεί.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.43 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΕΚΦΡΑΣΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΤΙΜΗ ΤΗΣ ΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ  $R_a$

ΔΟΚΙΜΙΟ	ΟΛΙΚΗ ΜΕΣΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )
1	4.832
2	3.886
3	5.403
4	5.285
5	5.050
6	5.172
7	5.132
8	5.243
9	5.934
10	4.500
11	5.800
12	6.232

Διαπιστώνεται ότι το πιο λείο σύνθετο απόθεμα αφορά στο δοκίμιο Νο 2 το οποίο έχει χαρακτηριστεί από μικροκρυσταλλική δομή και το πιο τραχύ στο δοκίμιο Νο 12 (σπογγώδης δομή).

#### 7.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Ο υπολογισμός του πάχους των επικαλύψεων έγινε με βάση τη διαδικασία που περιγράφεται στο πέμπτο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας (σχέσεις 5.7, 5.8, 5.9) η οποία καταλήγει στη σχέση:

$$h = m_{\text{επικάλυψης}} / (A \cdot \rho_{\text{ψευδαργύρου}}) \quad (\text{Σχέση 7.1})$$

όπου:

**A:** η επιφάνεια απόθεσης ( $A = 62.69 \text{ cm}^2$ )

**h:** το πάχος της επικάλυψης

**m:** η μάζα της επικάλυψης

**$\rho$ :** η πυκνότητα του ψευδαργύρου που ισούται με  $7.14 \text{ g/cm}^3$ .

Για κάθε δοκίμιο, προέκυψε μια πραγματική τιμή μάζας επικάλυψης ( $m_{\text{πραγματική}}$ ) από τις μετρήσεις στη ζυγαριά ακριβείας κατά την εκτέλεση των πειραμάτων (βλ. Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>, Πίνακας 6.2) και μια θεωρητική η οποία υπολογίστηκε με βάση τους νόμους του Faraday που συνοψίζονται στη σχέση που ακολουθεί:

$$M_{\text{θεωρητική}} = (A_r) \cdot I \cdot t / n \cdot F \quad (\text{Σχέση 7.2})$$

όπου:

**A<sub>r</sub>:** Ατομικό βάρος ψευδαργύρου (στοιχείο κραμάτωσης) που ισούται με 65.38

**I (A):** Ένταση επιβαλλόμενου ρεύματος στη διάταξη

**t (s):** Χρόνος ηλεκτρόλυσης

**n:** Αριθμός οξείδωσης ψευδαργύρου (στοιχείο κραμάτωσης) που ισούται με 2)

**F:** Σταθερά Faraday.

Αντίστοιχα, υπολογίστηκαν από τη Σχέση 7.1, για κάθε δοκίμιο, μια πραγματική και μια θεωρητική τιμή για το πάχος της επικάλυψης του.

Η επιφάνεια απόθεσης ήταν σταθερή σε όλα τα δοκίμια και ίση με  $A = 62.69 \text{ cm}^2$ .

Τα αποτελέσματα των παραπάνω υπολογισμών συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα:

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.44 ΜΑΖΕΣ ΚΑΙ ΠΑΧΗ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ (ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ)**

<b>ΔΟΚΙΜΙΟ No</b>	<b><math>m_{\text{θεωρητική}}</math> (g)</b>	<b><math>h_{\text{θεωρητικό}}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>m_{\text{πραγματική}}</math> (g)</b>	<b><math>h_{\text{πραγματικό}}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	2.44	54	1.23	27
2	3.90	87	2.88	64
3	4.88	109	4.22	94
4	2.44	54	1.30	29
5	2.44	54	1.66	37
6	3.90	87	3.21	72
7	4.88	109	4.09	91
8	4.88	109	4.52	101
9	2.44	54	1.66	37
10	3.90	87	3.33	74
11	2.44	54	1.49	33
12	3.90	87	3.04	68



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

### 8.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΑΣ

Μια πρώτη παρατήρηση, η οποία έγινε κατά την εκτέλεση των επιμέρους πειραμάτων κάθε κύκλου, αφορά την εξάρτηση της μάζας της παραγόμενης κάθε φορά επικάλυψης από το ρεύμα απόθεσης. Είναι εμφανές πως όσο αυξάνεται το επιβαλλόμενο ρεύμα ( $0.5 \text{ A} \rightarrow 0.8 \text{ A} \rightarrow 1.0 \text{ A}$ ) τόσο μεγαλύτερη είναι και η μάζα της επικάλυψης που προκύπτει. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει τον πρώτο νόμο του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο όσο αυξάνεται η ένταση του ρεύματος με το οποίο τροφοδοτείται μια εγκατάσταση κατά την ηλεκτρόλυση τόσο μεγαλύτερη είναι η μάζα που αναμένεται να αποτεθεί στην επιφάνεια της καθόδου.

Τα αποτελέσματα, τόσο της τεχνικής της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDAX, SEM-EDAX) σε όλα τα δοκίμια όσο και αυτής της περίθλασης ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction, XRD) απέδειξαν την επιτυχία της συναπόθεσης των σωματιδίων τιτανίας ( $\text{TiO}_2$ ) και αλούμινας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) στη μεταλλική μήτρα Zn-Ni γεγονός που αποτελούσε και το βασικό στόχο των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η εξέταση των επιφανειών των επικαλύψεων στο SEM έδειξε ότι η μορφολογία τους ήταν στις περισσότερες των περιπτώσεων μικροκρυσταλλική ενώ σε κάποιες από αυτές ευνοήθηκε ο σχηματισμός δομής «cauliflower» (δοκίμια No 9 και 11) καθώς και σπογγώδους δομής (δοκίμιο No 12). Εμφανής είναι και η διαφορά μεταξύ του μηχανισμού συναπόθεσης των σωματιδίων τιτανίας και του αντίστοιχου μηχανισμού των σωματιδίων αλούμινας στην κραματική μήτρα. Συγκεκριμένα, η συναπόθεση των πρώτων παρουσιάζει μεγαλύτερη ομοιομορφία σχηματίζοντας συχνά λευκού χρώματος μικροσφαιρίδια που καλύπτουν μεγάλο τμήμα της επιφάνειας της κραματικής μήτρας (βλ. Παράρτημα, Σχήμα Π3α), σε αντίθεση με τα σωματίδια αλούμινας που εμφανίζονται να έχουν συναποτεθεί διάσπαρτα και επιλεκτικά στη μεταλλική μήτρα (βλ. Παράρτημα, Σχήμα Π3β).

Οι στοιχειακές αναλύσεις (mapping, spot analysis) που πραγματοποιήθηκαν μέσω της τεχνικής της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDAX, SEM-EDAX), πέρα από την απόδειξη της επιτυχίας της συναπόθεσης των σωματιδίων  $TiO_2$  και  $Al_2O_3$ , οδήγησαν σε ιδιαίτερα ενδιαφέροντα ευρήματα.

Στα δοκίμια No 1, 2 και 3 (επικάλυψη Zn-Ni/  $TiO_2$ ) η αύξηση του ρεύματος απόθεσης οδήγησε σε σημαντική μείωση του ποσοστού της συναποτιθέμενης τιτανίας (από 6.4% σε 2.5%) στην κραματική μήτρα Zn-Ni. Από την άλλη πλευρά όμως, ενίσχυσε σημαντικά την παρουσία του νικελίου στο κράμα καθώς ο διπλασιασμός του ρεύματος από 0.5 A σε 1.0 A φαίνεται πως διπλασίασε το ποσοστό του νικελίου (από 3.9% σε 7.9%). Στα δοκίμια No 5, 6 και 7 (επικάλυψη Zn-Ni/  $Al_2O_3$ ), τόσο το υψηλότερο ποσοστό συναποτιθέμενης αλούμινας όσο και η ισχυρότερη παρουσία του νικελίου στο κράμα εμφανίζονται για ρεύμα απόθεσης  $I = 0.8$  A (δοκίμιο No 6). Εν γένει, τα ποσοστά της περιεκτικότητας των επικαλύψεων των δοκιμίων No 5, 6 και 7 σε αλούμινα ήταν εμφανώς μειωμένα σε σχέση με τα αντίστοιχα ποσοστά περιεκτικότητας των δοκιμίων No 1,2,3 σε τιτανία, γεγονός που καθιστά την ικανότητα συναπόθεσης των σωματιδίων  $Al_2O_3$  στο κράμα Zn-Ni σημαντικά μικρότερη από αυτήν των σωματιδίων  $TiO_2$ . Στα δοκίμια που επιχειρήθηκε ταυτόχρονη συναπόθεση  $TiO_2$  και  $Al_2O_3$ , η αύξηση του ρεύματος απόθεσης από 0.5 A σε 0.8 A οδήγησε σε ιδιαίτερα μεγάλη αύξηση του ποσοστού της συναποτιθέμενης τιτανίας και μείωση της περιεκτικότητας του κράματος σε νικέλιο. Το ποσοστά της συναποτιθέμενης αλούμινας διατηρήθηκαν στα ίδια πολύ χαμηλά επίπεδα. Διαπιστώνεται πως ενώ στα δοκίμια No 1, 2 και 3 που δεν επιχειρήθηκε η συναπόθεση αλούμινας, το ποσοστό της τιτανίας μειώνεται με την αύξηση του ρεύματος, στα δοκίμια No 9 και 10 και No 11 και 12 που χρησιμοποιήθηκαν και τα δύο είδη σωματιδίων η συναποτιθέμενη τιτανία παρουσιάζει σημαντική αύξηση καθώς αυξάνεται το ρεύμα απόθεσης.

Παρόμοια διαπίστωση προκύπτει για τα σωματίδια τιτανίας και αλούμινας και ως προς τον παράγοντα της θερμοκρασίας διεξαγωγής

των πειραμάτων. Στα δοκίμια No 1 και 4 στα οποία επιχειρήθηκε μόνο η συναπόθεση σωματιδίων τιτανίας το ποσοστό των τελευταίων μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας (από 6.4% σε 4.9%). Στην περίπτωση όμως των δοκιμών No 9 και 11 και No 10 και 12, στα οποία επιχειρήθηκε ταυτόχρονη συναπόθεση σωματιδίων  $TiO_2$  και  $Al_2O_3$ , η αύξηση της θερμοκρασίας επέφερε και αύξηση στο ποσοστό της συναποτιθέμενης τιτανίας (από 1.6% σε 4.1% και από 8.2% σε 11.9% αντίστοιχα).

Σημειώνεται, επίσης, πως η θερμοκρασιακή αύξηση οδήγησε σε αύξηση του ποσοστού του νικελίου στο κράμα σε όλες τις περιπτώσεις ενώ τα σωματίδια αλούμινας διατηρήθηκαν σε ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα. Εξαιρετικά αποτελέσματα, τόσο ως προς τη παρουσία του νικελίου (16.2%) στο κράμα Zn-Ni όσο και ως προς το ποσοστό της συναποτιθέμενης τιτανίας (11.9%) στην κραματική μήτρα είχαμε στην επικάλυψη του δοκιμίου No 12 η οποία παρασκευάσθηκε σε θερμοκρασία 40 °C υπό συνεχές ρεύμα  $I = 0.8$  A. Η υψηλή παρουσία τόσο του νικελίου όσο και των σωματιδίων τιτανίας στη συγκεκριμένη επικάλυψη αναμένεται να της προσδίδει αξιοσημείωτη αντοχή στη διάβρωση.

Σε ό,τι αφορά τη τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD), η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των επικαλύψεων στα δοκίμια No 1, 2, 3 και 4 απέδειξε το σχηματισμό κράματος Zn-Ni και συγκεκριμένα της  $\gamma$ -φάσης του. Επίσης, στα XRD διαγράμματα των δοκιμών αυτών διακρίνεται και η κύρια κορυφή της τιτανίας, γεγονός που αποδεικνύει την επιτυχή ενσωμάτωση των σωματιδίων  $TiO_2$  στην κραματική μήτρα Zn-Ni. Στα XRD διαγράμματα των δοκιμών No 5, 6 και 7 αποδεικνύεται επίσης η ύπαρξη της  $\gamma$ -φάσης του κράματος Zn-Ni. Δε διακρίνεται όμως κάποια κορυφή που να αντιστοιχεί σε αλούμινα γεγονός που οφείλεται πιθανότατα στη χαμηλή εκατοστιαία περιεκτικότητα κ.β. των επικαλύψεων αυτών στο συγκεκριμένο είδος σωματιδίων. Στο XRD διάγραμμα του δοκιμίου No 8 παρατηρείται μια ενισχυμένη κορυφή για γωνία περίθλασης ίση με  $2\theta = 35^\circ$  η οποία οφείλεται και στην παρουσία των σωματιδίων αλούμινας. Επίσης, στη συγκεκριμένη επικάλυψη υπάρχει ιδιαίτερα ενισχυμένη παρουσία της

γ-φάσης του κράματος Zn-Ni, κάτι που γίνεται αντιληπτό από το ύψος της αντίστοιχης κορυφής. Τέλος, στα διαγράμματα XRD των δοκιμίων Νο 9 έως 12 αποδεικνύεται εν νέου η παρουσία της γ-φάσης του κράματος Zn-Ni ενώ ωστόσο δεν εμφανίζονται καθόλου οι κορυφές της τιτανίας και της αλούμινας. Στο δοκίμιο Νο 12 εντοπίζεται εξαιρετικά ενισχυμένη η γ-φάση του κράματος Zn-Ni με την αντίστοιχη κορυφή να φτάνει κοντά στα 12000 counts.

Η μελέτη της τραχύτητας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ψηφιακού τραχυμέτρου και βασίστηκε στις τιμές της αντιπροσωπευτικής παραμέτρου της ολικής μέσης τραχύτητας  $R_a$ . Με βάση αυτήν, τη μεγαλύτερη τραχύτητα παρουσίασε η επικάλυψη του δοκιμίου Νο 12 (επικάλυψη Zn-Ni/TiO<sub>2</sub> & Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.8 A, 40 °C), κάτι που ήταν αναμενόμενο σε μεγάλο βαθμό καθώς κατά τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειάς του στο SEM, παρατηρήθηκε η σπογγώδης δομή της. Η πιο λεία επιφάνεια ήταν αυτή της επικάλυψης του δοκιμίου Νο 2 (επικάλυψη Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>, 0.8 A, 25 °C) του οποίου η δομή είχε χαρακτηριστεί ως μικροκρυσταλλική κατά τη μικροσκοπική παρατήρησή του στο SEM.

Κατά τον υπολογισμό του πάχους των επικαλύψεων, διαπιστώθηκε, όπως ήταν αναμενόμενο, αύξηση του πάχους καθώς αυξάνεται το ρεύμα απόθεσης. Η επικάλυψη με το μεγαλύτερο πάχος (101 μm) ήταν αυτή του δοκιμίου Νο 8 (επικάλυψη Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0 A, 40 °C) γεγονός που πιθανότατα την καθιστά ιδιαίτερα ανθεκτική. Από την άλλη πλευρά, η λεπτότερη επικάλυψη (27 μm) παρασκευάσθηκε στην επιφάνεια του δοκιμίου Νο 1 (επικάλυψη Zn-Ni/TiO<sub>2</sub>, 0.5 A, 25 °C).

## 8.2 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Στην παρούσα έρευνα παρασκευάσθηκαν επικαλύψεις κραματικής μήτρας Zn-Ni επί εργαλειοχάλυβα O-6 στην οποία πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η συναπόθεση των μικροσωματιδίων τιτανίας TiO<sub>2</sub> και αλούμινας Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Εφαρμόσθηκαν συγκεκριμένοι συνδυασμοί συνθηκών ηλεκτρόλυσης (πυκνότητα ρεύματος απόθεσης, θερμοκρασία λουτρού) και είδους προστιθέμενων μικροσωματιδίων (TiO<sub>2</sub> ή Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή TiO<sub>2</sub> &

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και διερευνήθηκε η επίδραση του καθενός από αυτούς στη μορφολογία της επιφάνειας, τη σύσταση και σε άλλες ιδιότητες των επικαλύψεων.

Υπάρχουν αρκετές κατευθύνσεις προς τις οποίες μπορεί να πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα, οι βασικότερες εκ των οποίων είναι:

- Ενδελεχής μελέτη της συμπεριφοράς και της αντοχής των επικαλύψεων σε συνθήκες διάβρωσης (μέθοδος Tafel, μέθοδος καμπυλών γραμμικής πόλωσης LPR, δοκιμή σε θάλαμο αλατονέφωσης, κ.ά.). Η ισχυρή παρουσία τόσο του νικελίου στο κράμα Zn-Ni όσο και της αποτιθέμενης τιτανίας σε πολλές από τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα τη διερεύνηση του αντιδιαβρωτικού ρόλου που μπορούν να επιτελέσουν σε αυτές.
- Χρήση και άλλων τύπων αδρανών σωματιδίων στο ρόλο του ενισχυτικού μέσου στις σύνθετες επικαλύψεις κραματικής μήτρας Zn-Ni (π.χ. ανθρακοπυρίτιο).
- Μεταβολή και άλλων συνθηκών ηλεκτρόλυσης όπως η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, το pH του λουτρού, η εφαρμογή μεταβαλλόμενου με το χρόνο ρεύματος κ.ά.).

## ΜΕΡΟΣ Γ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

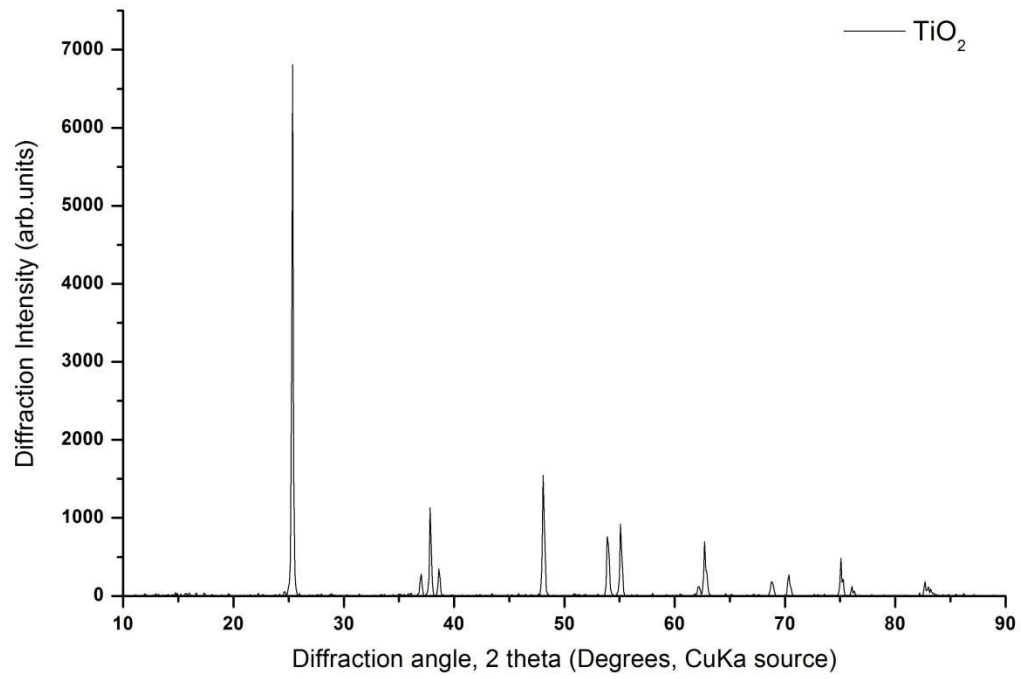
- [1] Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, «Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008.
- [2] Νικόλαος Σπυρέλλης, «Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1997.
- [3] Δημήτρης Ι. Παντελής, «Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2008.
- [4] Βικτωρία Βλαντή, «Ηλεκτρολυτική παρασκευή απλών και σύνθετων επικαλύψεων Zn-Ni και Zn-Ni/ZrO<sub>2</sub> με και χωρίς την παρουσία Βουτινο-2-διόλης 1,4. Μελέτη ηλεκτροχημικής διάβρωσης συστημάτων», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 2017.
- [5] Ιωάννα Δεληγκιόζη, «Παρασκευή και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου με οξειδία μετάλλων της ομάδας «4» του περιοδικού πίνακα», Μεταπτυχιακή Εργασία ΕΜΠ, 2009.
- [6] V. Ravindran, V.S. Muralidharan, "Electrodeposition of Zinc-Nickel alloy", Journal of Scientific and Industrial Research (2003) 62(07): 718-722.
- [7] Tushar Borkar, "Electrodeposition of nickel composite coatings", Mumbai, Maharashtra, INDIA, 2007  
[https://shareok.org/bitstream/handle/11244/9905/Borkar\\_okstate\\_0664M\\_11127.pdf?sequence=1](https://shareok.org/bitstream/handle/11244/9905/Borkar_okstate_0664M_11127.pdf?sequence=1)
- [8] <http://www.rsc.org/periodic-table/element/30/zinc>
- [9] <http://www.scientificlib.com/gr/Fysiki/Nickel.html>
- [10] <https://www.lenntech.com/periodic/elements/ni.htm>
- [11] <https://www.slideshare.net/AfzalZubair/alloys-and-their-properties>
- [12] [http://www.m3.tuc.gr/ANAGNWSTHRIO/YLIKA/SHMEIWSEIS/6%20SID\\_HROUXA%20KRAMATAw.pdf](http://www.m3.tuc.gr/ANAGNWSTHRIO/YLIKA/SHMEIWSEIS/6%20SID_HROUXA%20KRAMATAw.pdf)
- [13] <https://www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/titanium-dioxide>
- [14] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3357>
- [15] [http://195.134.76.37/chemicals/chem\\_Al2O3.htm](http://195.134.76.37/chemicals/chem_Al2O3.htm)
- [16] Ουρανία Π. Μουσλή, «Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/nano-ZrO<sub>2</sub>», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, 2011.

- [17] M. Gavrilă, J.P. Millet, H. Mazille, D. Marchandise, J.M. Cuntz, “Corrosion Behaviour of Zinc – Nickel Coatings electrodeposited on Steel”, Surface & Coatings Technology, (2000) 123:164–172.
- [18] Soroor Ghaziof, Wei Gao, “Mechanical and Chemical Properties of Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Coatings”, World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering (2015) 9(8): 997-1001.
- [19] B.M. Praveen and T.V. Venkatesha, “Electrodeposition and Corrosion Resistance Properties of Zn-Ni/TiO<sub>2</sub> Nano composite Coatings” International Journal of Electrochemistry (2011), Article ID: 261407, doi:10.4061/2011/261407.
- [20] Δ.Ι. Παντελής, Δ. Τσιούρβα, «Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών και Μηχανολογικών Κατασκευών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2012.
- [21] <http://electrochemistry.web.auth.gr/cells/index.php/2013-10-30-11-16-16/2013-10-30-11-18-57>
- [22] <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/dpm/pdf-files/22-galvanized-saratsioti-panay.pdf>
- [23] Μαρία Καλύβα, «Μελέτη ηλεκτραπόθεσης κράματος Zn-Ni σε εργαλειοχάλυβα O-6 με προσθήκη σωματιδίων ζirkονίας ZrO<sub>2</sub> και εκτίμηση επίδρασης στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και αντοχής στη διάβρωση», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 2016.
- [24] Olfa Hammami, Leila Dhouibi, Ezzeddine Triki, “Influence of Zn-Ni Alloy Electrodeposition Techniques on the Coating Corrosion Behaviour in chloride Solution”, Surface & Coatings Technology (2009) 203:2863–2870.
- [25] <http://ebooks.edu.gr/modules/ebook/show.php/DSGL-B130/472/3128,12571/>
- [26] <https://eclass.gunet.gr/modules/document/file.php/LABGU101/%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%B7%CF%81%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%AE%20%CE%86%CF%83%CE%BA%CE%B7%CF%83%CE%B7%206/Sintomi%20Parousi asi%20Theorias.ppt>
- [27] Akhtar MJ, Ahamed M, Kumar S, Khan MM, Ahmad J, Alrokayan SA, “Zinc oxide nanoparticles selectively induce apoptosis in human cancer cells through reactive oxygen species”, International Journal of Nanomedicine (2012) 7:845–857.
- [28] <http://ecourse.uoi.gr/course/view.php?id=1356>
- [29] [http://old-2017.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy\\_minanalysis\\_05a](http://old-2017.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_minanalysis_05a)
- [30] <http://www.acutech.gr/gr/articles.asp?catid=33&artid=75>
- [31] <http://www.materials.uoi.gr/polymers/assets/lectures%20pdfs/Xraytheory.pdf>

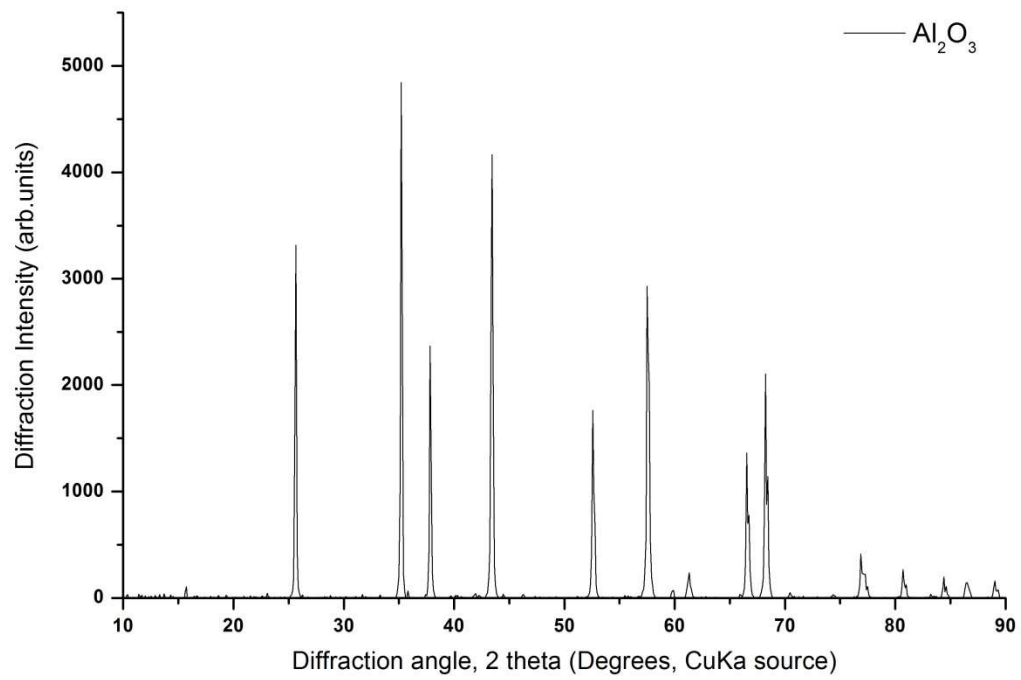
- [32] Gomes A, Almeida I, Frade T, Tavares AC, *“Stability of Zn-Ni-TiO<sub>2</sub> and Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings in near-neutral sulphate solutions”*. Journal of Nanoparticle Research (2012) 14:692.
- [33] Gomes A, Almeida I, Frade T, Tavares AC, *“Zn-TiO<sub>2</sub> and ZnNi-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: Corrosion behavior”*, Materials Science Forum (2010) 636-637: 1079-1083
- [34] Tulio PC, Rodrigues Seb, Carlos IA, *“The influence of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micrometric particles on the electrodeposition of ZnNi films and the obtainment of ZnNi-SiC and ZnNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrocomposite coatings from slightly acidic solutions”*, Surface and Coatings Technology (2007) 202(1):91-99.
- [35] Άννα Ευθυμίου, «Μελέτη της Μικροδομής και της Συμπεριφοράς Διάβρωσης Συγκολλήσεων δια Τριβής με Ανάδευση Χαλύβων Υψηλής Αντοχής», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 2016.
- [36] <https://corrosion-doctors.org/Electrochem/LPR.htm>



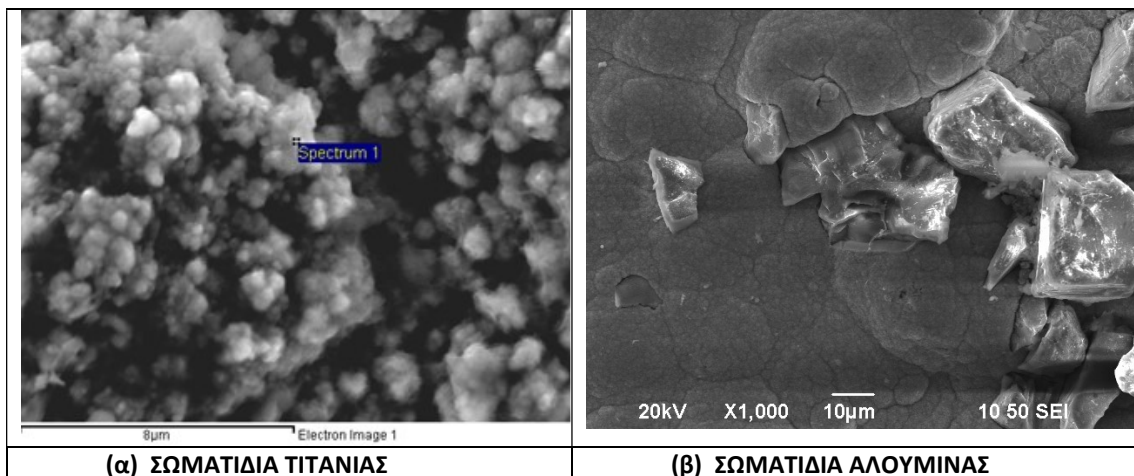
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



ΣΧΗΜΑ Π1 XRD ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΑΣ



ΣΧΗΜΑ Π2 XRD ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ



**ΣΧΗΜΑ Π3 SEM ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΓΡΑΦΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΤΟΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΑΣ (α) ΜΕ ΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ (β) ΕΝΤΟΣ ΤΗΣ ΚΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ Zn-Ni**

**ΠΙΝΑΚΑΣ Π1 ΤΥΠΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΡΓΑΛΕΙΟΧΑΛΥΒΑ ΤΥΠΟΥ Ο-6 <sup>[4]</sup>**

<b>ΣΤΟΙΧΕΙΟ</b>	<b>ΠΟΣΟΣΤΟ %</b>
Cr	0.28
Mn	0.39
Fe	98.24
Ni	0.15
Cu	0.35
Mo	0.02
Sn	0.02
W	0.04
Si	0.39
P	0.07