



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

**ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ  
ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗ  
ΜΙΚΡΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ  $ZrO_2$  ΣΕ ΜΗΤΡΑ Ni  
ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΙΣΧΥΡΗΣ  
ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ-ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ  
ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Μαρίας Μυρτούς Δαρδαβίλα**

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού ΕΜΠ  
Κατόχου ΜΔΕ του ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» του ΕΜΠ

Επίβλεψη: Κόλλια Κωνσταντίνα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΕΜΠ 2019



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS  
SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING  
SECTION OF CHEMICAL SCIENCES  
LABORATORY OF GENERAL CHEMISTRY

**APPLICATION OF PULSE CURRENT  
FOR THE CO-ELECTRODEPOSITION OF  
MICRON-SIZED ZrO<sub>2</sub> PARTICLES IN  
Ni MATRIX UNDER STRONG AGITATION-  
STUDY OF MICROSTRUCTURE AND  
PROPERTIES OF THE COATINGS**

**DOCTORAL THESIS**

**Maria Myrto Dardavila**

Chemical Engineer of NTUA  
MSc «Materials Science and Technology» of NTUA

Supervision: Kollia Constantina, Professor of NTUA

NTUA 2019





**Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:**

ΚΟΛΛΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ, Καθηγήτρια ΕΜΠ  
ΛΟΪΖΟΣ ΖΑΦΕΙΡΙΟΣ, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ  
ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ ΧΡΗΣΤΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

**Εξεταστική Επιτροπή:**

ΚΟΜΠΙΤΣΑΣ ΜΙΧΑΗΛ, Ερευνητής Α΄, ΕΙΕ  
ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ  
ΠΑΝΤΕΛΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ  
ΧΑΜΗΛΑΚΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ, Καθηγητής ΕΜΠ



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







*Αφιερώνεται στις Φωτεινές της ζωής μου*



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Η εργασία αυτή ολοκληρώθηκε χάρη στη συμβολή πολλών ανθρώπων τους οποίους θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα της διδακτορικής μου διατριβής, κυρία Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου αναθέτοντάς μου την παρούσα μελέτη. Η συμβολή της και η συμπαράστασή της κατά τη διάρκεια της εκπόνησης και της συγγραφής της διατριβής ήταν περισσότερο από σημαντική. Η άρτια επιστημονική της κατάρτιση, το ακαδημαϊκό της ήθος και πάνω από όλα ο αδαμάντινος χαρακτήρας της, την καθιστούν για εμένα σπουδαίο παράδειγμα επιστήμονα και ανθρώπου προς μίμηση.

Επίσης, θερμά ευχαριστώ τον Ομότιμο Καθηγητή ΕΜΠ κύριο Λοΐζο Ζαφείριο και τον Καθηγητή ΕΜΠ κύριο Παναγόπουλο Χρήστο για τη συμμετοχή τους στη Συμβουλευτική Επιτροπή και τις πολύτιμες υποδείξεις τους κατά την εκπόνηση και συγγραφή της διατριβής.

Ευχαριστώ πολύ τους Καθηγητές ΕΜΠ κύριο Παντελή Δημήτριο, κύριο Μανωλάκο Δημήτριο και κύριο Χαμηλάκη Στυλιανό, καθώς και τον Ερευνητή Α΄ του ΕΙΕ κύριο Κομπίτσα Μιχαήλ, για τις παρατηρήσεις τους στο τελικό κείμενο και για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην Εξεταστική Επιτροπή της διατριβής αυτής.

Την ευγνωμοσύνη μου θα επιθυμούσα να εκφράσω στον κύριο Καραντώνη Αντώνιο, Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ, ο οποίος διέθεσε τον εξοπλισμό του εργαστηρίου του για την πραγματοποίηση του συνόλου των πειραμάτων μελέτης της αντίστασης στη διάβρωση και συνέβαλε καθοριστικά στην αποτίμηση των σχετικών αποτελεσμάτων και στην εξαγωγή των συμπερασμάτων.

Θα αποτελούσε παράλειψη αν δεν ευχαριστούσα τον κύριο Δρ. Ιωαννίδη Αθανάσιο για την σημαντική συμβολή του σε τεχνικό και επιστημονικό επίπεδο και για το ειλικρινές του ενδιαφέρον για εμένα. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κυρίους Δρ. Σχοινά Πέτρο, ΕΔΙΠ στο Οριζόντιο Εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας Διεργασιών και Προϊόντων και Δρ. Βασιλακόπουλο Δημήτριο, ΕΔΙΠ στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για την βοήθεια που μου παρείχαν με τις επιστημονικές τους γνώσεις αλλά και για τη φιλία τους.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου μεταπτυχιακούς σπουδαστές στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας, με τους οποίους μοιράστηκα πολλές, μοναδικές στιγμές χαράς και συγκίνησης. Εύχομαι σε όλους καλή σταδιοδρομία και κάθε επιτυχία.

Πρέπει να σημειωθεί ότι έλαβα υποτροφία από τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας (ΕΛΚΕ) του ΕΜΠ (Ιούνιος 2010–Ιούνιος 2014) για την εκπόνηση της παρούσας ερευνητικής εργασίας. Δράττομαι της ευκαιρίας να ευχαριστήσω τον ΕΛΚΕ για την οικονομική υποστήριξη.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου και ιδιαιτέρως τον σύζυγό μου, για την ηθική και οικονομική στήριξη, που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια. Δεν θα ήταν δυνατό να ολοκληρώσω τη διατριβή μου χωρίς τη βοήθειά τους.

Ιανουάριος 2019



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση της τεχνικής της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, για την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας, είναι διαδεδομένη καθώς παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής πλήθους σύνθετων επικαλύψεων επιλέγοντας διαφορετικούς τύπους ενισχυτικού μέσου και μεταλλικής μήτρας. Εν γένει, η ηλεκτρολυτική συναπόθεση προσφέρει υψηλό βαθμό ελέγχου των παραμέτρων λειτουργίας της διεργασίας, χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας (χαμηλές θερμοκρασίες εφαρμογής, δίχως την απαίτηση εφαρμογής κενού αέρος) συγκριτικά με άλλες τεχνικές, καλή αναπαραγωγιμότητα. Επιπρόσθετα, δίνει τη δυνατότητα απόθεσης ομοιόμορφου πάχους σε αντικείμενα πολύπλοκης γεωμετρίας καθώς και λεπτών υμενίων, πολυστρωματικών επικαλύψεων και επικαλύψεων κραματικής μήτρας. Θα πρέπει ακόμα να σημειωθεί ότι η παραγωγή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, σε βιομηχανική κλίμακα, μπορεί να πραγματοποιηθεί σχετικά εύκολα και άμεσα, καθώς δεν απαιτείται αλλαγή του ήδη υπάρχοντος εξοπλισμού στις βιομηχανίες επιμεταλλώσεων. Το πλήθος των διαφορετικών παραμέτρων από τις οποίες επηρεάζεται η ηλεκτρολυτική απόθεση –σύσταση, pH και θερμοκρασία ηλεκτρολυτικού λουτρού, χρήση προσθέτων σε αυτό, ανάδευση λουτρού και κίνηση καθόδου, πυκνότητα ρεύματος απόθεσης, μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας– επιτρέπουν την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας με συγκεκριμένη κρυσταλλική οργάνωση, δομή και σύσταση και κατ' επέκταση προκαθορισμένες ιδιότητες.

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> από λουτρό Watts, χρησιμοποιώντας την τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης. Οι επικαλύψεις αποτέθηκαν, με εφαρμογή τόσο συνεχούς (Direct Current, D.C.) όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (Pulse Current, P.C.) επί σταθερών (μη κινούμενων) ορειχάλκινων υποστρωμάτων κυλινδρικού σχήματος (κάθοδος). Για την ανάδευση του λουτρού και τη διασπορά-αίωρηση των σωματιδίων ζirkονίας σε αυτό χρησιμοποιήθηκε ομογενοποιητής, ο οποίος επέβαλε ισχυρές υδροδυναμικές συνθήκες εντός του ηλεκτρολυτικού κελλιού. Η ηλεκτροαπόθεση πραγματοποιήθηκε απουσία και παρουσία του λειαντικού οργανικού προσθέτου κουμαρίνη στο λουτρό. Επίσης, σε καθεστώς D.C. παρασκευάστηκαν απλές επικαλύψεις Ni οι οποίες χρησίμευσαν ως αναφορά.

Ειδικότερα, σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος παρασκευάστηκαν απλές και σύνθετες επικαλύψεις Ni και Ni/ZrO<sub>2</sub>, εφαρμόζοντας διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος ( $j=2, 5$  και  $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ) και pH λουτρού (1.5, 3.5 και 4.4). Επιπρόσθετα, παρασκευάστηκαν, για τις ίδιες τιμές  $j$  και pH, σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> παρουσία του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη εντός του λουτρού Watts, σε σταθερή συγκέντρωση  $C_{\text{coulm}}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Τέλος, σε καθεστώς D.C. παρασκευάστηκαν απλές και σύνθετες επικαλύψεις, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του οργανικού προσθέτου στο λουτρό ( $C_{\text{coulm}}=0.1, 0.5, 1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Για την παραγωγή των αποθεμάτων αυτών εφαρμόστηκαν καθορισμένες τιμές για την πυκνότητα ρεύματος και το pH του λουτρού και συγκεκριμένα  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και pH=4.4.

Σε καθεστώς παλμικού ρεύματος πραγματοποιήθηκε παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> μεταβάλλοντας τη συχνότητα παλμού,  $\nu$  ( $\nu=0.01, 0.1, 1, 10$  και  $100 \text{ Hz}$ ) και το duty cycle ( $d.c.=30\%, 50\%, 70\%$  και  $90\%$ ). Η πυκνότητα ρεύματος παλμού,  $j_p$ , διατηρήθηκε σταθερή και ίση με  $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και το pH του λουτρού ρυθμίστηκε στην τιμή 4.4. Επιπρόσθετα, σε συνθήκες P.C. παρήχθησαν σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> υπό όμοιες τιμές για την πυκνότητα ρεύματος παλμού και pH του λουτρού Watts, προσθέτοντας σε αυτό κουμαρίνη σε συγκέντρωση  $C_{\text{coulm}}=1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Σε ότι αφορά στις υπόλοιπες

παραμέτρους του παλμικού ρεύματος, το *d.c.* % διατηρήθηκε σταθερό και ίσο με 70%, ενώ μεταβλήθηκε η συχνότητα παλμού λαμβάνοντας τις τιμές 0.01, 0.1, 1, 10 και 100 Hz.

Στο σύνολο των παραχθέντων αποθεμάτων, κάνοντας χρήση της τεχνικής XRD, ελήφθησαν διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (διαγράμματα D.S.). Έπειτα από τη σχετική στατιστική επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν από τα ακτινοδιαγράμματα, κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός της προσανατολισμένης ανάπτυξης των αποθεμάτων μέσω των εκλεκτικών προσανατολισμών. Επίσης, υπολογίστηκε το φαινόμενο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου από την εξίσωση Scherrer. Η επιφανειακή τους μορφολογία μελετήθηκε με τη χρήση της τεχνικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Στα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα εκτιμήθηκε με τη τεχνική EDS, με την οποία προσδιορίστηκε και το ποσοστό του στοιχειακού άνθρακα στις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν παρουσία του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη.

Επίσης, σε όλα τα αποθέματα που παρήχθησαν, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της μικροσκληρότητας Vickers και της τραχύτητας της επιφάνειάς τους με τη βοήθεια ψηφιακού προφιλόμετρου. Σε ότι αφορά στις δοκιμές προσδιορισμού της αντίστασης στη διάβρωση, αυτές πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ηλεκτροχημικές τεχνικές, σε επιλεγμένα αποθέματα και συγκεκριμένα στις απλές και σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4.4$ , απουσία και παρουσία κουμαρίνης εντός του λουτρού Watts σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ( $C_{\text{coul}}=0.5, 1 \text{ και } 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε κατέστη δυνατή η διερεύνηση της επίδρασης των διαφορετικών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης που μεταβλήθηκαν κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου σε καθεστώς D.C. (*j*, *pH* και συγκέντρωση οργανικού προσθέτου κουμαρίνη στο ηλεκτρολυτικό λουτρό) και P.C. (duty cycle, συχνότητα παλμού, *v* και συγκέντρωση οργανικού προσθέτου κουμαρίνη στο ηλεκτρολυτικό λουτρό), στη μικροδομή και κατ' επέκταση στις ιδιότητες των επικαλύψεων.. Έναυσμα για την παρούσα διδακτορική διατριβή, αποτέλεσε η απουσία στην βιβλιογραφία που σχετίζεται με τα Ni/ZrO<sub>2</sub> σύνθετα αποθέματα, συστηματικής μελέτης της μεμονωμένης αλλά και συνδυαστικής δράσης των προαναφερθέντων παραμέτρων, ειδικά σε ότι αφορά στις παραμέτρους του παλμικού ρεύματος. Επίσης, βάσει της βιβλιογραφικής ανασκόπησης, η χρήση ομογενοποιητή ως μέσο ανάδευσης του λουτρού, στην παρασκευή απλών ηλεκτρολυτικών μεταλλικών επικαλύψεων ή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας, πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά, αποτελώντας κατά συνέπεια ένα ακόμα καινοτόμο στοιχείο της διατριβής. Από τα αποτελέσματα της έρευνας που πραγματοποιήθηκε, εκτιμήθηκε η χρήση ομογενοποιητή, ως μέσο κατάλληλο για την επίτευξη ομοιόμορφης διασποράς των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα και αποφυγής της συσσωμάτωσής τους, απουσία τασιενεργών ουσιών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

## ABSTRACT

The electrolytic co-deposition technique is widely applied for the production of metal matrix composite coatings, because it provides the potential to produce various composite electrodeposits by choosing different types of reinforcing materials and different metal matrixes. Generally speaking, electrolytic co-deposition provides superior control over the operating parameters of the process, it has relatively low operating and set up costs (simple equipment, low operating temperatures, no need for vacuum) and has very good reproducibility. Moreover, it provides the potential to deposit coatings with uniform thickness over substrates with complex geometry, as well as thin films, multilayered coatings and alloy matrix composite coatings. It must be also noted that the production of electrolytic composite coatings at an industrial scale can be realized relatively easy, as there is no need to make any changes at the already existing process lines of the plating industries. The large variety of the different parameters that impact on the electrodeposition of composite coatings –bath's composition, pH temperature and agitation, use of additives in the electrolyte, cathode's movement, current density, type of current applied– allow the production of metal matrix composite deposits with well-defined microstructure and composition and thus, with predefined properties.

In the frame of the present doctoral thesis, Ni/ZrO<sub>2</sub> composite electrodeposits were produced from a Watts type bath, by employing the electrolytic co-deposition technique. Direct (D.C.) and Pulse (P.C.) current regime was applied for the deposition of the coatings on non-moving brass cylindrical substrates. A homogenizer was used for the agitation of the electrolyte and the dispersion–suspension of the zirconia particles, causing the prevalence of strong hydrodynamic conditions in the electrolytic cell. The electrodeposition was realized in the absence and presence of coumarin in the bath, a well known in electroplating industry levelling organic additive. Plain Ni deposits were also produced under D.C. regime serving as reference.

In particular, under direct current regime plain Ni and Ni/ZrO<sub>2</sub> composite coatings were produced by employing different values for the current density ( $j=2, 5$  and  $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ) and pH (1.5, 3.5 and 4.4) of the electrolyte. Moreover, for all the previously mentioned values of  $j$  and pH, Ni/ZrO<sub>2</sub> composite coatings were produced from a Watts bath containing  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  coumarin. Finally, plain nickel and composite D.C. deposits were produced by varying coumarin's concentration ( $C_{\text{coum}}=0.1, 0.5, 1$  and  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in the bath. The deposition of those coatings was realized for defined current density and pH values, *i.e.*  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  and  $\text{pH}=4.4$ .

Under pulse current regime, Ni/ZrO<sub>2</sub> composite coatings were produced by altering the values of pulse frequency,  $\nu$  ( $\nu=0.01, 0.1, 1, 10$  and  $100 \text{ Hz}$ ) and duty cycle ( $d.c.=30\%, 50\%, 70\%$  and  $90\%$ ). The peak current density,  $j_p$ , was kept constant at  $j_p=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  and the pH of the electrolyte was adjusted at 4.4. Furthermore, for the just mentioned  $j_p$  and pH values at P.C. conditions, Ni/ZrO<sub>2</sub> composite coatings were produced by adding 1 and  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  of coumarin in the bath. As far as the rest pulse current parameters are concerned, duty cycle was kept constant and equal to 70% and pulse frequency,  $\nu$  was varying, taking the values 0.01, 0.1, 1, 10 and 100 Hz.

Using the XRD technique, D.S. diagrams were taken for all the produced deposits. After statistical analysis of the data obtained by the D.S. diagrams (calculation of relative texture coefficient  $RTC_{hkl}$ ), the texture of the coatings was determined. Moreover, the Scherrer formula method was employed for estimating the mean crystallite size of nickel. The surface morphology of the samples was investigated by means of SEM technique, whereas the



amount of co-deposited zirconia particles in the nickel matrix, in the case of the Ni/ZrO<sub>2</sub> composites, was evaluated from the zirconium element signal given by the EDS technique. In the case of the deposits that were produced with the addition of coumarin in the bath, their content in carbon was evaluated with the EDS technique as described.

The Vickers microhardness was determined for all the produced deposits, as well as their surface roughness using a digital profilometer. The corrosion resistance was evaluated by means of electrochemical techniques. Those tests were performed at plain nickel and Ni/ZrO<sub>2</sub> composite coatings, that were produced from Watts baths that contained different coumarin concentrations ( $C_{coulm}=0.5, 1 \text{ και } 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

From the above described study, the influence of the several electrolysis parameters that were altered during the electrochemical co-deposition of zirconia particles in the nickel matrix under D.C. ( $j, \text{pH}, C_{coulm}$ ) and P.C. ( $v, d.c.\%, C_{coulm}$ ) regime on the deposit's microstructure and properties was investigated. The goal to realize such investigation, was the lack in literature, related to Ni/ZrO<sub>2</sub> composite electrocoatings, of any systematic study over the individual and combined effects of the above mentioned electrolysis parameters, especially the pulse ones. Furthermore, according to the as of today bibliography, a homogenizer is used for the first time as bath agitation method for the production of metal electrodeposits or metal matrix composite electrodeposits, constituting one more innovating aspect. From the results presented in the present work, it is deduced that a homogenizer is a means of agitation suitable for achieving homogeneous dispersion of the reinforcing particles in the metal matrix and preventing particles from agglomerating without the necessity to add any dispersing chemical species in the electrolyte.

## ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ

Οι ιδιότητες της ζirkονίας ( $ZrO_2$ ) και ειδικότερα η σημαντική χημική σταθερότητα, η μεγάλη σκληρότητα, η εξαιρετική μηχανική αντοχή και φυσικά το γεγονός ότι διατηρεί τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες καθιστούν τα *νανο-* ή *μικρο-*σωματίδια ζirkονίας ιδανικά για χρήση ως ενισχυτική φάση στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου. Τα σύνθετα αποθέματα  $Ni/ZrO_2$  που παράγονται χρησιμοποιώντας την τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, έχει διαπιστωθεί ότι διακρίνονται από σημαντική σκληρότητα, η οποία σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να συγκριθεί με εκείνη του σκληρού χρωμίου. Επιπρόσθετα, έχει διαπιστωθεί ότι δεν υστερούν σε αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση και διακρίνονται από μικρούς συντελεστές τριβής σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις νικελίου. Επίσης, τα σύνθετα αποθέματα  $Ni/ZrO_2$  έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και σημαντική θερμική σταθερότητα.

Ωστόσο, ανατρέχοντας στη βιβλιογραφία που πραγματεύεται την ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου (βλ. ενότητα 6.5, Κεφάλαιο 6 και Παράρτημα I), διαπιστώνει κανείς ότι είναι εξαιρετικά περιορισμένα τα δεδομένα που αναφέρονται στη διερεύνηση της ιδιαίτερης επίδρασης των διαφορετικών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης (σύσταση,  $pH$  και θερμοκρασία ηλεκτρολυτικού λουτρού, χρήση προσθέτων σε αυτό, ανάδευση λουτρού και κίνηση καθόδου, πυκνότητα ρεύματος απόθεσης, μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας) στη συναπόθεση του συγκεκριμένου ενισχυτικού μέσου, στη μικροδομή των σύνθετων επικαλύψεων  $Ni/ZrO_2$  και κατά συνέπεια στις ιδιότητες που αυτές επιδεικνύουν. Ειδικότερα δε, σε ότι αφορά στις παραμέτρους του παλμικού ρεύματος, δεν θα αποτελούσε υπερβολή να ειπωθεί ότι διαπιστώθηκε παντελής απουσία σχετικού δημοσιευμένου επιστημονικού έργου. Η διαπίστωση αυτή είναι σημαντική καθώς αποτελεί κοινό τόπο η πεποίθηση ότι οι παράμετροι της ηλεκτρόλυσης διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της μικροδομής και κατ' επέκταση στις ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας (βλ. ενότητα 6.4, Κεφάλαιο 6).

Συνεπώς, η συστηματική μελέτη της μεμονωμένης αλλά και συνδυαστικής δράσης της μεταβολής ορισμένων εκ των προαναφερθέντων παραμέτρων (πυκνότητα ρεύματος  $j$ ,  $pH$  και συγκέντρωση οργανικού προσθέτου κουμαρίνη στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε καθεστώς D.C. και duty cycle, συχνότητα παλμού,  $\nu$  και συγκέντρωση οργανικού προσθέτου κουμαρίνη στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε καθεστώς P.C.) αποτελεί σημαντικό στοιχείο καινοτομίας της παρούσας διατριβής. Ειδικότερα, παρόλο που η χρήση της κουμαρίνης ως λειαντικό πρόσθετο στην ηλεκτροαπόθεση του νικελίου είναι διαδεδομένη στη βιομηχανική πρακτική και ευρύτατα μελετημένη σε ερευνητικό επίπεδο, χρησιμοποιείται για πρώτη φορά στην ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων  $Ni/ZrO_2$ . Η διαπίστωση της συνεργιστικής δράσης της κουμαρίνης και των σωματιδίων  $ZrO_2$  κατά την ηλεκτροαπόθεση νικελίου τόσο σε καθεστώς συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος, αποτελεί σημαντική συνεισφορά της διατριβής στο σχετικό ερευνητικό πεδίο.

Επιπρόσθετα, μελετώντας τη βιβλιογραφία, διαπιστώνεται ότι η επίτευξη υψηλών ποσοστών συναπόθεσης σωματιδίων  $ZrO_2$  στη μήτρα νικελίου και ταυτόχρονα η αποφυγή συσσωμάτωσής τους απασχολεί την ερευνητική κοινότητα. Σε ότι αφορά στο ποσοστό των ενσωματωμένων σωματιδίων, σύμφωνα με το δημοσιευμένο επιστημονικό έργο έχει διερευνηθεί, η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης των σωματιδίων ζirkονίας εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού όπως και της έντασης της μαγνητικής ανάδευσης. Στην παρούσα διατριβή το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων στη μήτρα νικελίου διαπιστώθηκε ότι επηρεάζεται σημαντικά από τις επιβαλλόμενες παραμέτρους ηλεκτρόλυσης και δύναται να μεγιστοποιηθεί με τον κατάλληλο συνδυασμό τους.

Ειδικότερα, για δεδομένους συνδυασμούς των  $j$  και  $pH$  σε καθεστώς D.C. και των  $d.c.\%$  και  $v$  σε καθεστώς P.C., παρασκευάζονται σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> στα οποία επιτυγχάνονται εξαιρετικά υψηλά ποσοστά συναπόθεσης ZrO<sub>2</sub> (μεγαλύτερα από %wt 10). Το ποσοστό συναπόθεσης %wt 19.7, που παρατηρήθηκε στο σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκε για  $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=3.5$ , αποτελεί την υψηλότερη τιμή που έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά για τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub>. Η ενσωμάτωση πολύ μεγάλης ποσότητας σωματιδίων ενισχυτικού μέσου στη μήτρα νικελίου αποτελεί σημαντική επιτυχία της παρούσας μελέτης καθώς, για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται συχνά από τους ερευνητές τασιενεργές ουσίες στο λουτρό που δρουν ως διασπορείς.

Διασπορείς προστίθενται συχνά στα λουτρά επινικέλωσης προκειμένου να αντιμετωπιστεί ταυτόχρονα και το πρόβλημα της συσσωμάτωσης των σωματιδίων ζirkονίας. Ωστόσο, στην παρούσα διδακτορική διατριβή, έγινε χρήση ομογενοποιητή ως μέσο ανάδευσης του λουτρού, διασποράς, αιώρησης των σωματιδίων ζirkονίας και αποφυγής συσσωμάτωσής τους, χωρίς να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε επιφανειοδραστικό. Με τον τρόπο αυτό απλοποιείται η διεργασία και καθίσταται περισσότερο οικονομική, καθώς αποφεύγεται η χρήση επιπρόσθετων χημικών ειδών στο λουτρό. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, η χρήση ομογενοποιητή πραγματοποιείται για πρώτη φορά, αποτελώντας συνεπώς ένα ακόμα σημαντικό καινοτόμο στοιχείο και αποτιμάται θετικά καθώς διαπιστώθηκε ότι οι συνθήκες ισχυρής ανάδευσης που διαμορφώνονται, έχουν ως αποτέλεσμα αφενός τη μη συσσωμάτωση των σωματιδίων και αφετέρου την ομοιόμορφη διασπορά τους στη μεταλλική μήτρα για το σύνολο των συνθηκών ηλεκτρόλυσης επιβλήθηκαν.

Στο πλαίσιο πραγματοποίησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής και βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, μέχρι στιγμής, έχουν προκύψει οι κάτωθι δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά, και σε διεθνή και εθνικά επιστημονικά συνέδρια:

#### **Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά με Κριτές**

1. M. Dardavila and C. Kollia: «*Pulse Electrolysis for the Production of Hard Ni/ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings*», Defect and Diffusion Forum **312-315** (2011) 235-239.
2. M.M. Dardavila, S. Hamilakis, Z. Loizos and C. Kollia: «*Ni/ZrO<sub>2</sub> composite electrodeposition in the presence of coumarin: textural modifications and properties*», Journal of Applied Electrochemistry **45** (2015) 503-514.

#### **Διεθνή Επιστημονικά Συνέδρια**

1. M.M. Dardavila and C. Kollia: «*Pulse Electrolysis for the Production of Hard Ni/ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings*», Proceedings of 6<sup>th</sup> DSL2010, Paris 5-7/07/2010.
2. M.M. Dardavila and C. Kollia: «*Composite electrodeposition under strong hydrodynamic conditions*» Proceeding of 9<sup>th</sup> European Symposium on Electrochemical Engineering, Chania, Greece 19-23/06/2011.
3. M.M. Dardavila, S. Hamilakis, Z. Loizos, A. Karantonis and C. Kollia: «*Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of Ni and Ni/ZrO<sub>2</sub> Electrocoatings Produced from a Watts-Coumarin Bath*», Proceedings of 10<sup>th</sup> European Symposium on Electrochemical Engineering, Sardinia, Italy, 28/09-02/10/2014.

#### **Εθνικά Επιστημονικά Συνέδρια**

1. M.M. Δαρδαβίλα, Κ. Κόλλια: «*Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νικελίου/οξειδίου του ζirkονίου με εφαρμογή παλμικών ρευμάτων και μελέτη της επίδρασής τους στην κρυσταλλική*

δομή και στις ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων», Πρακτικά 8<sup>ου</sup> Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη 26-28/05/2011.

2. Ο. Μουσλή, Μ.Μ. Δαρδαβίλα, Κ. Κόλλια: «Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου/μικρο- και νανο- ζirkονίας Πρακτικά 8<sup>ου</sup> Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη 26-28/05/2011.

3. Α. Αγγέλου, Μ.Μ. Δαρδαβίλα, Κ. Κόλλια: «Δράση κουμαρίνης στη δομή και στις ιδιότητες σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων», Πρακτικά 9<sup>ου</sup> Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, ΕΜΠ 23-25/05/2013.

4. Μ. Οικονομοπούλου, Μ.Μ. Δαρδαβίλα, Κ. Κόλλια: «Ανάπτυξη σύνθετων επικαλύψεων Ni-ZrO<sub>2</sub> και μελέτη μικροδομής και ιδιοτήτων τους», Πρακτικά 9<sup>ου</sup> Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, ΕΜΠ 23-25/05/2013.



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>Πρόλογος</b>	i
<b>Περίληψη</b>	iii
<b>Abstract</b>	v
<b>Καινοτομία</b>	vii
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Το Νικέλιο και η Ζιρκονία</b>	1
1.1 Το Νικέλιο	2
1.1.1 Οι Ιδιότητες του Νικελίου	3
1.1.2 Η Τοξικότητα του Νικελίου	3
1.1.3 Οι Χρήσεις του Νικελίου	4
1.1.4 Η Κρυσταλλική Δομή του Νικελίου–Στοιχεία Κρυσταλλογραφίας	6
1.2 Η Ζιρκονία	9
1.2.1 Η Κρυσταλλική Δομή της Ζιρκονίας	10
1.2.2 Η Ζιρκονία ως Προηγμένο Κεραμικό	11
1.2.3 Οι Ιδιότητες και οι Χρήσεις της Ζιρκονίας	12
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1	14
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Ηλεκτρολυτική Απόθεση Μετάλλων</b>	15
2.1 Βασικά Στοιχεία Ηλεκτροχημείας	16
2.1.1 Η Ηλεκτρόλυση–Νόμοι της Ηλεκτρόλυσης	16
2.1.2 Η Διεπιφάνεια Ηλεκτροδίου–Ηλεκτρολύτη	17
2.1.3 Κινητική των Ηλεκτροδιακών Δράσεων–Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας	20
2.1.4 Η Υπέρταση	21
2.2 Μεταλλικές Επικαλύψεις–Επιμεταλλώσεις	22
2.3 Ηλεκτρολυτικές Μεταλλικές Επικαλύψεις	23
2.3.1 Βασικές Αρχές Ηλεκτρολυτικής Επιμετάλλωσης	24
2.3.2 Η Ηλεκτροκρυστάλλωση Μετάλλων	25
2.3.3 Ο Μηχανισμός Ανάπτυξης Αποθεμάτων	28
2.4 Παράμετροι Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης Μετάλλων	29
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2	31
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Ηλεκτρολυτική Απόθεση Νικελίου</b>	33
3.1 Εισαγωγή	34
3.2 Ηλεκτρολυτικά Λουτρά και Άνοδοι για την Επινικέλωση	34
3.3 Μηχανισμός Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης Νικελίου	38
3.4 Προσανατολισμένη Ανάπτυξη Ηλεκτρολυτικών Αποθεμάτων Νικελίου	39
3.5 Προσπάθειες Ερμηνείας της Προσανατολισμένης Ανάπτυξης των Ηλεκτρολυτικών Αποθεμάτων Νικελίου	41
3.5.1 Θεωρία της Γεωμετρικής Επιλογής	41
3.5.2 Θεωρία της Διάστατης Πυρηνογένεσης	42
3.5.3 Θεωρία Reddy – Θεωρία Παρεμπόδισης από το Υδρογόνο	42
3.5.4 Θεωρία της Εκλεκτικής Προσρόφησης	43
3.6 Εκλεκτικοί Προσανατολισμοί Ηλεκτρολυτικών Αποθεμάτων Νικελίου	43
3.6.1 Προσανατολισμός κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα [100]	44
3.6.2 Προσανατολισμός κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα [211]	45
3.6.3 Προσανατολισμός κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα [110]	47
3.6.4 Προσανατολισμός κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα [210]	49
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3	51

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Επίδραση των Παραμέτρων Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης στην Ηλεκτροκρυστάλλωση του Νικελίου</b>	53
4.1 Η Επίδραση του Υποστρώματος	54
4.2 Η Επίδραση των Συνθηκών της Ηλεκτρόλυσης	54
4.2.1 Η Επίδραση της Πυκνότητας Ρεύματος Απόθεσης	56
4.2.2 Η Επίδραση του pH του Ηλεκτρολυτικού Λουτρού	57
4.2.3 Η Επίδραση της Ανάδευσης του Ηλεκτρολυτικού Λουτρού	58
4.2.4 Η Επίδραση της Θερμοκρασίας του Ηλεκτρολυτικού Λουτρού	59
4.3 Η Επίδραση της Σύστασης του Ηλεκτρολυτικού Λουτρού	60
4.4 Η Επίδραση Οργανικών Προσθέτων	63
4.4.1 Η Επίδραση της Κουμαρίνης ως Οργανικό Πρόσθετο	66
4.5 Η Επίδραση της Μορφής Πόλωσης του Ηλεκτρολυτικού Κελλιού	70
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4	73
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Η Τεχνική του Παλμικού Ρεύματος στην Ηλεκτρολυτική Απόθεση Μετάλλων</b>	77
5.1 Ιστορική Αναδρομή της Χρήσης Παλμικού Ρεύματος	78
5.2 Οι Παράμετροι του Παλμικού Ρεύματος	78
5.3 Η Επίδραση του Παλμικού Ρεύματος στη Φόρτιση και την Εκφόρτιση της Ηλεκτροχημικής Διπλοστοιβάδας	80
5.4 Η Επίδραση του Παλμικού Ρεύματος στα Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας της Ηλεκτροχημικής Διπλοστοιβάδας	82
5.5 Η Επίδραση του Παλμικού Ρεύματος στην Ηλεκτρολυτική Απόθεση των Μετάλλων	84
5.6 Η Επίδραση των Παραμέτρων του Παλμικού Ρεύματος στην Προσανατολισμένη Ανάπτυξη των Αποθεμάτων Νικελίου	88
5.6.1 Η Επίδραση της Συχνότητας του Παλμού, $\nu$ , και του duty cycle, <i>d.c.</i>	89
5.6.2 Η επίδραση της Πυκνότητας του Παλμικού Ρεύματος, $j_p$	96
5.6.3 Η επίδραση του Χρόνου Επιβολής του Παλμού, $T_{on}$	96
5.6.4 Η Επίδραση του Χρόνου μη Επιβολής του Παλμού, $T_{off}$	97
5.7 Η Επίδραση του Παλμικού Ρεύματος στις Ιδιότητες των Αποθεμάτων Νικελίου	97
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5	104
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μεταλλικής Μήτρας</b>	107
6.1 Τα Σύνθετα Υλικά	108
6.1.1 Σύνθετα Υλικά Μεταλλικής Μήτρας–MMCs	109
6.1.2 Σύνθετες Επικαλύψεις Μεταλλικής Μήτρας–MMCs deposits	109
6.2 Η Τεχνική της Ηλεκτρολυτικής Συναπόθεσης Σωματιδίων	110
6.2.1 Μηχανισμοί και Μοντέλα της Ηλεκτρολυτικής Συναπόθεσης Σωματιδίων	111
6.2.1.1 Τα Εμπειρικά Μοντέλα	112
6.2.1.2 Τα Προηγμένα Μοντέλα	115
6.3 Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Νικελίου Ενισχυμένες με Σωματίδια	119
6.4 Επίδραση των Παραμέτρων της Ηλεκτρόλυσης στη Μικροδομή και στις Ιδιότητες των Σύνθετων Επικαλύψεων Νικελίου	120
6.4.1 Η επίδραση των Χαρακτηριστικών των Σωματιδίων του Ενισχυτικού Μέσου	122
6.4.2 Η Επίδραση της Συγκέντρωσης των Σωματιδίων του Ενισχυτικού Μέσου στο Ηλεκτρολυτικό Λουτρό	125
6.4.3 Η Επίδραση της Χρήσης Προσθέτων στο Ηλεκτρολυτικό Λουτρό	126
6.4.4 Η Επίδραση των Επιβαλλόμενων Συνθηκών Ηλεκτρόλυσης	128

6.5	Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Ni/ZrO <sub>2</sub>	134
6.5.1	Η ηλεκτρολυτική Συναπόθεση των Σωματιδίων ZrO <sub>2</sub> στη Μήτρα Νικελίου	134
6.5.2	Οι ιδιότητες των Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Ni/ZrO <sub>2</sub>	136
6.5.3	Παρασκευή Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Ni/ZrO <sub>2</sub> σε Καθεστώς Παλμικού Ρεύματος	138
	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6	140
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Πειραματική Διαδικασία</b>	145
7.1	Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας	146
7.2	Παρασκευή Αποθεμάτων	147
7.2.1	Χαρακτηριστικά Ηλεκτρολυτικού Λουτρού και Σκόνης Ζιρκονίας	147
7.2.2	Προκατεργασία Υποστρωμάτων	150
7.2.3	Πειραματική Διάταξη Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης Επικαλύψεων	153
7.2.4	Παρασκευαστικές Συνθήκες σε καθεστώς D.C. και P.C.	156
7.3	Χαρακτηρισμός Αποθεμάτων	161
7.3.1	Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)	161
7.3.1.1	Προσδιορισμός Κρυσταλλογραφικού Προσανατολισμού	165
7.3.1.2	Προσδιορισμός του Φαινομένου Μέσου Μεγέθους των Κρυσταλλιτών	166
7.3.2	Τεχνικές Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και Φασματοσκοπίας Μικροανάλυσης με Διασπορά Ενέργειας Ακτίνων-X (EDS)	167
7.3.2.1	Μελέτη Επιφανειών και Προσδιορισμός Ποσοστού Συναπόθεσης ZrO <sub>2</sub>	170
7.4	Ιδιότητες Αποθεμάτων	170
7.4.1	Μικροσκληρότητα	170
7.4.1.1	Προσδιορισμός Μικροσκληρότητας Αποθεμάτων με τη μέθοδο Vickers	172
7.4.2	Τραχύτητα	174
7.4.2.1	Προσδιορισμός Τραχύτητας Αποθεμάτων με Ψηφιακό Προφίλιόμετρο	175
7.4.3	Αντίσταση στη Διάβρωση	177
7.4.3.1	Προσδιορισμός Αντίστασης στη Διάβρωση με Ηλεκτροχημικές Τεχνικές	180
	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 7	188
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Χαρακτηρισμός και Ιδιότητες Αποθεμάτων Ni &amp; Ni/ZrO<sub>2</sub> Παρασκευασμένων σε Καθεστώς D.C.</b>	191
8.1	Χαρακτηρισμός Αποθεμάτων Παρασκευασμένων Σε Καθεστώς D.C.	192
8.1.1	Χαρακτηρισμός Απλών και Σύνθετων D.C. Αποθεμάτων Σειρών A, B και C	193
8.1.2	Χαρακτηρισμός Απλών και Σύνθετων D.C. Αποθεμάτων Σειρών D και E	212
8.2	Ιδιότητες Αποθεμάτων Παρασκευασμένων σε καθεστώς D.C.	222
8.2.1	Προσδιορισμός Μικροσκληρότητας και Τραχύτητας Απλών και Σύνθετων D.C. Αποθεμάτων Σειρών A, B και C	222
8.2.2	Προσδιορισμός Μικροσκληρότητας και Τραχύτητας Απλών και Σύνθετων D.C. Αποθεμάτων Σειρών D και E	227
8.2.3	Προσδιορισμός Αντίστασης στη Διάβρωση Επιλεγμένων Απλών και Σύνθετων D.C. Αποθεμάτων	233
	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 8	241
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Χαρακτηρισμός και Ιδιότητες Αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> Παρασκευασμένων σε Καθεστώς P.C.</b>	243
9.1	Χαρακτηρισμός Σύνθετων Αποθεμάτων Παρασκευασμένων σε Καθεστώς P.C.	244
9.1.1	Χαρακτηρισμός Σύνθετων P.C. Αποθεμάτων Σειράς PC	245
9.1.2	Χαρακτηρισμός Σύνθετων P.C. Αποθεμάτων Σειράς PCc	267
9.2	Ιδιότητες Αποθεμάτων Παρασκευασμένων σε καθεστώς P.C.	279



9.2.1 Προσδιορισμός Μικροσκληρότητας και Τραχύτητας Σύνθετων P.C. Αποθεμάτων Σειράς PC	279
9.2.2 Προσδιορισμός Μικροσκληρότητας και Τραχύτητας Σύνθετων P.C. Αποθεμάτων Σειράς PCc	285
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 9	291
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Συμπεράσματα και Προοπτικές</b>	293
10.1 Συμπεράσματα Μελέτης Απλών Αποθεμάτων Ni και Σύνθετων Αποθεμάτων Ni/ZrO <sub>2</sub> Παρασκευασμένων σε Καθεστώς D.C.	294
10.2 Συμπεράσματα Μελέτης Σύνθετων Αποθεμάτων Ni/ZrO <sub>2</sub> Παρασκευασμένων σε Καθεστώς P.C.	304
10.3 Γενικά Συμπεράσματα	315
10.4 Προοπτικές Έρευνας	319
<b>Παράρτημα I</b>	321
<b>Παράρτημα II</b>	325

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Το Νικέλιο και η Ζιρκονία

*«Αρχάς είναι των όλων ατόμους και κενόν, τα δ' άλλα πάντα  
νενομίσθαι»*

*Τα άτομα και το κενό είναι η αρχή των πάντων και τα υπόλοιπα είναι  
κατασκευάσματα του νου.*

*Δημόκριτος, Αρχαίος Έλληνας Φιλόσοφος*

## 1.1 Το Νικέλιο

Το νικέλιο είναι μέταλλο και αποτελεί το πέμπτο πιο κοινό στοιχείο στη Γη. Από τον Αριστοτέλη, τον 4<sup>ο</sup> αιώνα προ Χριστού, αναφέρεται ως «ανίωτος σίδηρος», δηλαδή ανοξειδωτος σίδηρος, ενώ το σημερινό του όνομα nickel, το χρωστά στον Σουηδό A.F. Cronstedt, ο οποίος και το απομόνωσε το 1758. Η ονομασία αυτή είναι γερμανικής προέλευσης και προέρχεται από το όνομα ενός δαιμονίου που σύμφωνα με σχετικό μύθο κατοικούσε στα ορυχεία Nickel της Γερμανίας (nickel: διάβολος, αρχική ονομασία kurferrnickel: ο χαλκός του διαβόλου).

Στη φύση απαντάται κυρίως στη μορφή θειούχων ανόργανων ενώσεων και βέβαια στη μορφή οξειδίων και αλάτων. Τα σημαντικότερα ορυκτά του είναι ο νικελίτης και ο μιλλερίτης NiS, το αρσενονικό νικέλιο NiAs, το αντιμονονικό νικέλιο NiSb, ο αρσενονικελοπυρίτης (Ni,Fe)AsS, ο αντιμονονικελοπυρίτης NiSbS, ο γλωανθίτης (Ni,Co,Fe)As<sub>2</sub>, κ.ά. Στους μετεωρίτες εντοπίζεται στη μεταλλική του μορφή ή συνήθως σε σιδηρούχο κράμα του.



Εικόνα 1.1 Μερικά ορυκτά του νικελίου <sup>[1]</sup>

Η παγκόσμια παραγωγή του νικελίου, η οποία πραγματοποιείται κυρίως στη Ρωσία, στη Νότια Αφρική, στις ΗΠΑ και τον Καναδά, ανέρχεται στους 500000 t·y<sup>-1</sup>. Στην παγκόσμια βιομηχανική παραγωγή παραμερίζει σχεδόν όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα και αποτελεί ένα εξαιρετικά σημαντικό εμπορικό προϊόν.



Εικόνα 1.2 Νικέλιο <sup>[2]</sup>

Στην Ελλάδα απαντώνται φτωχά σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα τα οποία έχουν μέση περιεκτικότητα σε νικέλιο περί το 1%, ωστόσο, αποτελούν τα μόνα κοιτάσματα νικελίου στην Ε.Ε. και η ετήσια παραγωγή τους από την εταιρία ΛΑΡΚΟ κυμάνθηκε τα τελευταία χρόνια μεταξύ 1.9–2.3 εκατομμύρια  $t \cdot y^{-1}$ . Τα εκμεταλλεύόμενα κοιτάσματα βρίσκονται στην Κεντρική και Βόρειο Εύβοια, στη Λοκρίδα της Στερεάς Ελλάδος και στην Καστοριά. Στη περιοχή της Λάρυμνας βρίσκονται από το 1953 μεταλλουργικές εγκαταστάσεις σιδηρονικελίου με ταυτόχρονη εκμετάλλευση και του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος <sup>[1-4]</sup>.

### 1.1.1 Οι Ιδιότητες του Νικελίου

Το νικέλιο ανήκει στη κατηγορία των στοιχείων μετάβασης (μετάπτωσης) του Περιοδικού Πίνακα και το χημικό σύμβολό του είναι Ni. Έχει ατομικό αριθμό 28, η ατομική του μάζα είναι  $58.71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , και το ειδικό του βάρος  $8.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Η θερμοκρασία τήξης του νικελίου είναι  $1453 \text{ }^\circ\text{C}$ , η θερμοκρασία βρασμού του  $2732 \text{ }^\circ\text{C}$  και αποτελεί μίγμα 5 ισοτόπων του. Έχει αργυρόλευκο χρώμα και όταν υποστεί στίλβωση καθίσταται πολύ λαμπερό. Πρόκειται για ελατό και όλκιμο μέταλλο, καθώς και αμετάβλητο στον αέρα στη συμπαγή του μορφή. Χαρακτηρίζεται από σημαντική αντίσταση σε διάβρωση και δεν προσβάλλεται από το νερό. Δεν αντιδρά με τα αλκάλια, διαλύεται στο νιτρικό οξύ, ενώ η διάλυσή του στο υδροχλωρικό οξύ γίνεται αργά και εν βρασμό. Έχει σκληρότητα μεγαλύτερη του σιδήρου, ενώ κάτω από τους  $385 \text{ }^\circ\text{C}$  είναι ελαφρώς μαγνητικό. Εν γένει, τα χαρακτηριστικά που καθιστούν το νικέλιο και τα κράματα του σημαντικά εμπορικά αγαθά είναι η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα καθώς και οι μαγνητικές και καταλυτικές ιδιότητες που διαθέτει <sup>[2,4]</sup>.

### 1.1.2 Η Τοξικότητα του Νικελίου

Η τοξικότητα του είναι σημαντική, καθώς δημιουργεί αλλεργικές αντιδράσεις με βασικότερη μία δερματοπάθεια που ονομάζεται δερματίτιδα λόγω επαφής με το νικέλιο. Η συγκεκριμένη επίπτωση είναι αρκετά συνηθισμένη καθώς το 2.5–5% του πληθυσμού παρουσιάζει ευαισθησία στο μέταλλο. Ταυτόχρονα η έκθεση σε αυτό είναι πρακτικά αναπόφευκτη καθώς το νικέλιο απαντάται είτε ως κραματικό στοιχείο είτε ως επιμετάλλωση σε δεκάδες καταναλωτικά προϊόντα (κουμπιά, φερμουάρ, κοσμήματα οικιακά σκεύη, οικιακές συσκευές, βρύσες, σωλήνες, κ.ά.). Μεγαλύτερο κίνδυνο ωστόσο διατρέχουν οι εργαζόμενοι στη βιομηχανία επεξεργασίας του νικελίου. Η χημική ένωση διθειούχο τρινικέλιο, συστατικό της σκόνης που προκαλείται στις μονάδες παραγωγής του, δύναται να προκαλέσει καρκίνο των πνευμόνων. Ακόμα, το καρβονύλιο του νικελίου (πηκτικό υγρό) το οποίο επίσης σχηματίζεται στις σχετικές βιομηχανίες, αφενός προκαλεί άμεσα δηλητηρίαση και αφετέρου μακροχρόνιες επιπτώσεις στους πνεύμονες. Τέλος, οι εργαζόμενοι στις βιομηχανίες επινικελώσεων και οι συγκολλητές που εκτίθενται σε διάφορες ενώσεις του νικελίου μπορεί να εκδηλώσουν απώλεια όσφρησης, αλλεργίες του αναπνευστικού, όπως το άσθμα, καθώς και σοβαρές βλάβες της ρινικής κοιλότητας, όπως διάτρηση του διαφράγματος και χρόνιες μολύνσεις των ιγμορείων. Αντίθετα, το νικέλιο στα τρόφιμα και το νερό δεν θεωρείται επικίνδυνο, ενώ στοιχεία δείχνουν ότι μικρές ποσότητες του μπορούν να συμβάλλουν στην καλή υγεία του πληθυσμού <sup>[4,5]</sup>.

### 1.1.3 Οι Χρήσεις του Νικελίου

Το Νικέλιο χρησιμοποιείται στα κράματα από τα οποία κατασκευάζονται τα νομίσματα ασημί χρώματος (χαλκονικέλιο—cupronickel, 75% Cu/25% Ni). Ειδικότερα, κράμα χαλκονικελίου χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά σε νόμισμα στη σύγχρονη εποχή στο αμερικανικό cent το 1856. Οι Έλληνες βασιλείς του Ελληνιστικού βασιλείου της Βακτρίας, ο Αγαθοκλής, ο Πανταλέων και ο Ευκρατίδης, χρησιμοποιούσαν επίσης το χαλκονικέλιο στην κατασκευή νομισμάτων. Με το ίδιο κράμα, από τον 3<sup>ο</sup> αιώνα προ Χριστού, οι Κινέζοι κατασκεύαζαν σπαθιά και το ονόμαζαν λευκό χαλκό.

Το καθαρό νικέλιο λόγω της αντοχής του στη διάβρωση χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία και στη βιομηχανία τροφίμων. Συχνά, το νικέλιο εφαρμόζεται ως επένδυση από λεπτό φύλλο σε βάση από μαλακό χάλυβα για εξοικονόμηση πόρων [5].

Σύμφωνα με το Σχήμα 1.1, η μεγαλύτερη ποσότητα νικελίου καταναλώνεται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα μέσω του κράματος του σιδηρονικελίου (Fe 2–40%/Ni 60–80%), το οποίο χρησιμοποιείται στην εφαρμοσμένη μηχανική, τις μεταφορές, την ηλεκτρονική, τις κατασκευές και καθιστά δυνατή την παραγωγή πολύ χρήσιμων προϊόντων με ιδιότητες μαγνητικές, ηλεκτρονικές, ελεγχόμενης διαστολής, καταλυτικές και ιδιότητες σχετιζόμενες με την τεχνολογία των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών. Οι πλούσιοι σε Ni χάλυβες που περιέχουν και Cr αποτελούν τους ωστενιτικούς, ανοξειδωτούς χάλυβες (σειρά 300, stainless steel). Αυτοί είναι μη μαγνητικοί και το περιεχόμενό τους σε νικέλιο είναι μεταξύ 8.5 και 25%, ενισχύοντας την αντιδιαβρωτική τους αντίσταση. Αναλογώντας στο 70–75% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής, αποτελούν την πιο διαδεδομένη ομάδα ανοξειδωτών χάλυβων.



Σχήμα 1.1 Χρήσεις νικελίου [3]

Στο ίδιο Σχήμα παρατηρείται ότι εκτός από την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα σημαντικό ποσοστό νικελίου χρησιμοποιείται στην παρασκευή μη σιδηρούχων κραμάτων. Τα μη σιδηρούχα κράματα του νικελίου είναι πολυάριθμα, αν και δεν κατασκευάζονται σε μεγάλες ποσότητες, λόγω των εξειδικευμένων τους χρήσεων. Πολλά απ' αυτά περιέχουν μικρές ποσότητες πυριτίου, μαγγανίου, άνθρακα και θείου και το όνομα των περισσότερων προέρχεται από τα στοιχεία που τα αποτελούν.

Τα σημαντικότερα κράματα, σιδηρούχα και μη, του νικελίου είναι:

- ✓ Inconel (Ni+Fe+Cr), ανθεκτικό στη οξείδωση και στη διάβρωση, κατάλληλο για χρήση σε περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών
- ✓ Permalloy (Ni+Fe), μαγνητικό κράμα που χρησιμοποιείται ως μαγνητικός πυρήνας σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές
- ✓ Nichrome (Ni+Fe+Cr) διαφορετικό του Inconel, ανθεκτικό στη διάβρωση και σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιείται στα σύρματα αντιστάσεων
- ✓ Hastelloy (Ni+Fe+Mo), ανθεκτικό στα οξέα, κατάλληλο για χρήση στη χημική βιομηχανία
- ✓ Constantan (Ni+Cu), εμφανίζει σταθερή αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα σε όλες τις θερμοκρασίες
- ✓ Invar (Ni+Fe), διαφορετικό του Permalloy, έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και χρησιμοποιείται στα πρότυπα μέτρων και σταθμών και στους διμεταλλικούς θερμοστάτες
- ✓ Elinvar (Fe+Ni+Cr), διαφορετικό των Inconel και Nichrome, χρησιμοποιείται στη κατασκευή ελατηρίων ρολογιών και οργάνων ακριβείας, διακρίνεται για το μέτρο ελαστικότητάς του το οποίο δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα με τις θερμοκρασιακές αλλαγές
- ✓ Alnico (Al+Ni+Co), παρουσιάζει σιδηρομαγνητική συμπεριφορά, αποτελεί κράμα κατασκευής μαγνητών
- ✓ Cupronickel ή Alpaka (Ni+Cu), διαφορετικό του Constantan, χρησιμοποιείται στην κατασκευή εξαρτημάτων που έρχονται σε επαφή με θαλασσινό νερό λόγω της υψηλής αντοχής του στη διάβρωση σε αυτό το περιβάλλον. Αποτελεί το κράμα κατασκευής των νικελιούχων κερμάτων.

Μεγάλες ποσότητες νικελίου χρησιμοποιούνται επίσης για ηλεκτρολυτικές και μη ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, ως αντιδιαβρωτική προστασία σιδηρών σκευών χυτού χάλυβα και ψευδαργύρου καθώς και διαφόρων άλλων υλικών, κυρίως οικιακής χρήσης. Το νικέλιο αποτίθεται είτε μόνο του είτε σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα, ώστε να πληροί ποικίλες απαιτήσεις, καθώς εφαρμόζεται για διακοσμητικούς αλλά και λειτουργικούς σκοπούς. Κράμα νικελίου και αργύρου χρησιμοποιείται για επιμετάλλωση, η οποία δίνει επικαλύψεις ανώτερης ποιότητας από εκείνες του απλού αργύρου. Επιπροσθέτως, η απόθεση χημικού (μη ηλεκτρολυτικού) νικελίου καλύπτει τις απαιτήσεις για την προστασία κατά της φθοράς, διάβρωσης και τριβής και χρησιμοποιείται ως εναλλακτική διαδικασία της σκληρής επιχρωμίωσης. Επίσης, το νικέλιο χρησιμοποιείται και στην κατασκευή μπαταριών (μπαταρίες Ni-Cd). Σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές του όγκου του, οπότε και χρησιμοποιείται ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στη παρασκευή λιπών καθώς και για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου, ιδιαίτερα σε οχήματα που το χρησιμοποιούν ως καύσιμο <sup>[2-4,6,7]</sup>.



Εικόνα 1.3 επινικελωμένα πόμολα <sup>[8]</sup>

### 1.1.4 Η Κρυσταλλική Δομή του Νικελίου–Στοιχεία Κρυσταλλογραφίας

Τα μεταλλικά υλικά, όπως είναι το νικέλιο, είναι κρυσταλλικά στερεά, δηλαδή η σύνταξη των ατόμων που τα αποτελούν παρουσιάζει περιοδικότητα και στις τρεις διευθύνσεις του χώρου ή όπως αλλιώς αναφέρεται έχουν κρυσταλλική δομή. Η διάταξη των ατόμων σε μία κρυσταλλική δομή περιγράφεται με τη βοήθεια του κρυσταλλικού πλέγματος. Ως πλέγμα ορίζεται ένα σύνολο άπειρων σημείων στο χώρο, διατεταγμένων κατά τρόπο ώστε, για τυχόν σημείο του πλέγματος, τα γειτονικά του σημεία να έχουν την ίδια διάταξη κατά μήκος τυχαίας διεύθυνσης. Το τμήμα της στερεάς ύλης που σε όλη του την έκταση έχει την ίδια, συνεχή κρυσταλλική δομή ονομάζεται κρύσταλλος ή κρυσταλλίτης ή κόκκος.

Δομικό στοιχείο του κρυσταλλικού πλέγματος αποτελεί η μοναδιαία κυψελίδα (unit cell) ή απλά κυψελίδα. Η γεωμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας ορίζεται πλήρως από έξι παραμέτρους που ονομάζονται παράμετροι πλέγματος της κρυσταλλικής δομής: τα μήκη των τριών ακμών,  $a$ ,  $b$  και  $c$ , και τις τρεις γωνίες,  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\gamma$ , μεταξύ των αξόνων, από τους οποίους ορίζεται η κυψελίδα [9,10].

		Κρυσταλλικά συστήματα						
		Κυβικό	Τετραγωνικό	Ορθορομβικό	Ρομβοεδρικό	Μονοκλινές	Τρικλινές	Εξαγωνικό
Κρυσταλλικά πλέγματα	Απλό (P)							
	Χωροκεντρωμένο (I)							
	Εδροκεντρωμένο (F)							
	Μονοπλευρικά κεντρωμένο (C)							

Σχήμα 1.2 Οι στοιχειώδεις κυψελίδες των 14 πλεγμάτων Bravais, κατανεμημένες στα 7 κρυσταλλικά συστήματα [11, 12]

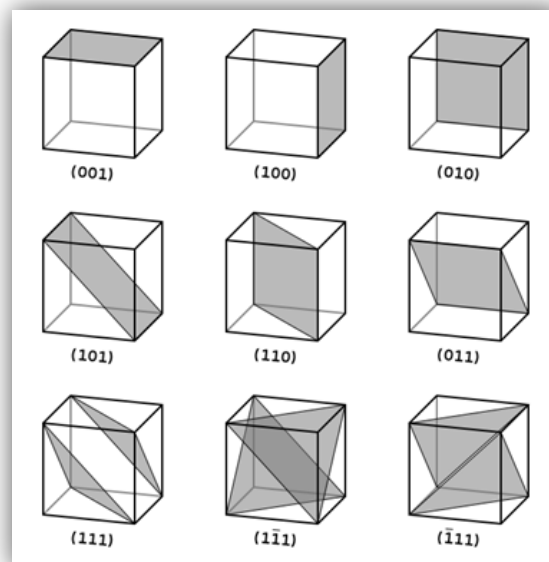
Σύμφωνα με τον παραπάνω τρόπο καθορισμού της γεωμετρίας της μοναδιαίας κυψελίδας, έχουν διαπιστωθεί επτά διαφορετικοί συνδυασμοί ακμών και γωνιών, που ο καθένας αντιπροσωπεύει ένα διαφορετικό κρυσταλλικό σύστημα. Το 1848, ο Γάλλος φυσικός A. Bravais, αφού διερεύνησε γεωμετρικά τα δυνατά είδη πλεγμάτων που μπορούν να προκύψουν, τα κατέταξε σε 14 είδη, τα οποία κατανέμονται στα 7 κρυσταλλικά συστήματα (Σχήμα 1.2).

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

αποκαλούμενους δείκτες Miller  $hkl$ , οι οποίοι αποτελούν διεθνείς συμβολισμούς και είναι ακέραιοι αριθμοί. Οι δείκτες αυτοί για κάθε ορισμένο επίπεδο είναι οι αντίστροφοι αριθμοί των αποτεμνουσών του επιπέδου αυτού με τους τρεις άξονες, οι οποίοι, συγχρόνως, έχουν μειωθεί στους ελάχιστους ακεραίους, μετά από διαίρεση με το μέγιστο κοινό διαιρέτη τους.

Οι δείκτες Miller γράφονται μέσα σε αγκύλες, [ ], όταν συμβολίζουν προσανατολισμούς κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων και εντός < >, όταν συμβολίζουν οικογένειες κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων, σε παρενθέσεις, ( ), όταν συμβολίζουν προσανατολισμούς κρυσταλλογραφικών επιπέδων και σε άγκυστρα, { }, όταν συμβολίζουν οικογένειες κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Όλα τα παράλληλα και ισαπέχοντα κρυσταλλογραφικά επίπεδα έχουν τους ίδιους δείκτες Miller. Οι αρνητικοί δείκτες γράφονται με μία παύλα πάνω από τον αντίστοιχο αριθμό <sup>[9, 10, 13]</sup>.

Στο κυβικό σύστημα και μόνο σε αυτό, οι δείκτες Miller μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης κάθετης σε ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο είναι οι ίδιοι με τους δείκτες Miller του επιπέδου αυτού (π.χ. η διεύθυνση [100] είναι κάθετη στο επίπεδο (100)) <sup>[9]</sup>. Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζονται οι δείκτες Miller των κρυσταλλογραφικών επιπέδων μίας κυβικής κυψελίδας.



**Σχήμα 1.3** Κρυσταλλογραφικά επίπεδα και δείκτες Miller σε κυβική κυψελίδα <sup>[14]</sup>

Τα άτομα των ηλεκτροθετικών μετάλλων έχουν από ένα έως τρία ηλεκτρόνια σθένους. Τα ηλεκτρόνια διατίθενται σε ολόκληρο τον κρύσταλλο αφού δεν υπάρχουν άλλα ηλεκτροαρνητικά άτομα για να σχηματίσουν ιοντικούς ή ομοιοπολικούς δεσμούς. Με τον τρόπο αυτό τα ηλεκτρόνια σθένους μοιράζονται σε όλα τα άτομα του μετάλλου δημιουργώντας το αποκαλούμενο ηλεκτρονιακό νέφος. Οι μεταλλικοί κρύσταλλοι συνεπώς, αποτελούνται από θετικά ιόντα, τα οποία περιβάλλονται από ένα νέφος αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων. Στον μεταλλικό δεσμό που σχηματίζεται, η έλξη μεταξύ των κατιόντων (μεταλλοκατιόντων) και των αρνητικών ηλεκτρονίων ευθύνεται για τη ισορροπία του συστήματος και εξουδετερώνει την άπωση που δημιουργείται μεταξύ των μεταλλοκατιόντων αλλά και μεταξύ των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια κινούνται ελεύθερα ανάμεσα στα ακίνητα θετικά ιόντα προσδίδοντας στα μέταλλα καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Στα μοντέλα

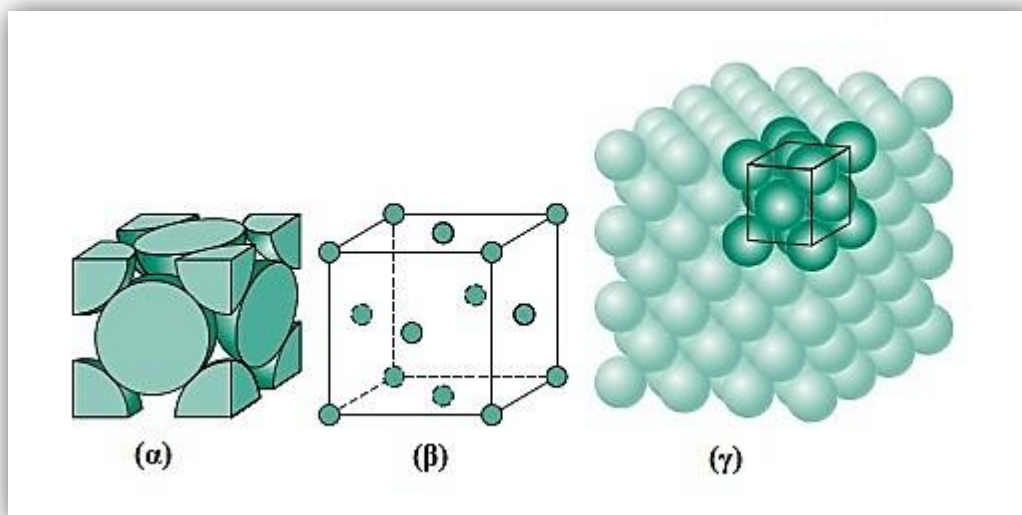


περιγραφής των κρυσταλλικών δομών θεωρούμε τα θετικά ιόντα ως συμπαγείς ισομεγέθεις σφαίρες, όπως οι μπάλες του μπιλιάρδου. Έτσι, οι κρυσταλλικές δομές προκύπτουν από τους διαφορετικούς τρόπους με τους οποίους γίνεται η πλήρωση του χώρου από τις σφαίρες αυτές. Από τους Goldschmidt και Laves διατυπώθηκαν τρεις αρχές βάση των οποίων πραγματοποιείται η πλήρωση του χώρου. Ειδικότερα:

- Τα άτομα σε μια κρυσταλλική δομή στοιβάζονται με πυκνό τρόπο, ώστε να προκύπτει η αποδοτικότερη πλήρωση του χώρου (close packing).
- Κατά την πλήρωση του χώρου τα άτομα τείνουν να καταλάβουν τέτοιες θέσεις στην κρυσταλλική δομή ώστε να προκύπτει η μέγιστη δυνατή συμμετρία.
- Τα άτομα σε μια κρυσταλλική δομή στοιβάζονται έτσι ώστε να έχουν τον μεγαλύτερο δυνατό αριθμό πλησιέστερων γειτονικών ατόμων. Ο αριθμός των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων ενός ατόμου σε ίσες αποστάσεις από αυτό σε μια κρυσταλλική δομή ονομάζεται αριθμός σύνταξης (coordination number, CN).

Συνεπώς, σύμφωνα με τα παραπάνω τα άτομα των μετάλλων συντάσσονται σε πυκνές δομές<sup>[15]</sup>.

Τα περισσότερα μέταλλα κρυσταλλώνονται σε έναν από τους παρακάτω τρεις τύπους κρυσταλλικής δομής: κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα (body-centered cubic, bcc), κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (face-centered cubic, fcc) και μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα (hexagonal close packed, hcp)<sup>[11, 15]</sup>.



**Σχήμα 1.4** Αναπαράσταση μοναδιαίας κυψελίδας του fcc συστήματος του νικελίου με το μοντέλο των σκληρών σφαιρών (α), τη χρήση μικρών σφαιρών (β) και ένα σύνολο πολλών ατόμων (γ)<sup>[13]</sup>

Το νικέλιο, κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (fcc) σύμφωνα με το οποίο τα άτομα είναι τοποθετημένα στις οκτώ κορυφές της μοναδιαίας κυβικής κυψελίδας, καθώς και στα κέντρα των έξι εδρών του κύβου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4. Ο συνολικός αριθμός ατόμων που αντιστοιχούν στην κυψελίδα fcc είναι 4 καθώς κάθε άτομο σε κορυφή ανήκει κατά το 1/8 στην εξεταζόμενη κυψελίδα, ενώ το άτομο στο κέντρο κάθε έδρας του κύβου ανήκει σε αυτό κατά το 1/2.

Στην περίπτωση του fcc συστήματος τα πυκνά επίπεδα είναι τα διαγώνια επίπεδα {111}, τα οποία έχουν από τρεις πυκνές διευθύνσεις του τύπου <110>, όπου τα άτομα εφάπτονται διαδοχικά<sup>[9,13,15]</sup>.

Η κρυσταλλική δομή ενός μετάλλου, με την περιοδική διάταξη των ατόμων στο χώρο όπως περιγράφηκε προηγουμένως, δύναται να διακοπεί από διάφορες ατέλειες (αταξίες), οι οποίες είναι πολύ σημαντικές στη διαμόρφωση των ιδιοτήτων του. Ειδικότερα, οι γνωστές ως σημειακές ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος είναι οι οπές (κενές θέσεις) και τα άτομα παρεμβολής, οι οποίες αυξάνονται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι σημειακές ατέλειες και κυρίως οι οπές, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διάχυση των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου.

Επιπρόσθετα, υπάρχουν και οι γραμμικές ατέλειες της κρυσταλλικής δομής, όπως είναι οι αταξίες ακμής και έλικα. Στις γραμμικές ατέλειες αποδίδεται η απόκλιση της πραγματικής αντοχής ενός κρυστάλλου από τη θεωρητική. Στην ολίσθηση των αταξιών αυτών οφείλεται η πλαστική παραμόρφωση του κρυστάλλου, οπότε η ισχυροποίηση ενός μετάλλου στηρίζεται μεταξύ άλλων και σε μηχανισμούς παρεμπόδισης της ολίσθησης των αταξιών αυτών.

Ατέλειες δύο διαστάσεων είναι τα λεγόμενα σφάλματα επιστοίβασης, δηλαδή ατέλειες που παρεμβαίνουν στην προβλεπόμενη από την κρυσταλλική δομή διαδοχή των επιπέδων κατά μήκος μίας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης. Επίσης, ατέλειες δύο διαστάσεων αποτελούν τα επίπεδα διδυμίας, δηλαδή επίπεδα ως προς τα οποία ένα μετατοπισμένο, σε σχέση με τον υπόλοιπο κρύσταλλο, τμήμα ενός κρυστάλλου αποτελεί κατοπτρικό είδωλο του υπόλοιπου κρυστάλλου. Διδυμίες δύνανται να σχηματιστούν κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου από την υγρή φάση ή κατά την ανακρυστάλλωση ενός στερεού, κατά την ανόπτηση και κατά την πλαστική παραμόρφωση του μεταλλικού υλικού.

Τέλος, σε έναν κρύσταλλο είναι δυνατόν να προκύψουν και ατέλειες τριών διαστάσεων οι οποίες επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες των μεταλλικών υλικών. Σε αυτές τις ατέλειες δομής, τμήμα του όγκου του μητρικού κρυστάλλου αντικαθίσταται από όγκο διαφορετικής ένωσης ή παραμένει κενό. Τα κατακρημνίσματα (σωματίδια μικρού μεγέθους μίας δεύτερης φάσης που σχηματίστηκε από το μέταλλο του μητρικού πλέγματος και ένα στοιχείο κραμάτωσης), τα εγκλείσματα (ακαθαρσίες, όπως οξείδια, θειούχες ή πυριτικές ενώσεις στο εσωτερικό του μετάλλου οι οποίες προκύπτουν κατά τη διαδικασία παραγωγής του από την υγρή κατάσταση) καθώς και λύσεις της συνέχειας του κρυστάλλου (π.χ. πόροι, ρωγμές) αποτελούν περιπτώσεις ατελειών τριών διαστάσεων<sup>[9]</sup>.

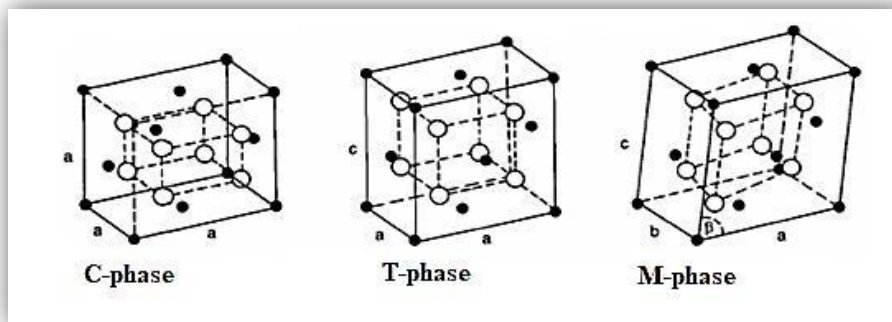
*Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ως προς την μικροδομή τους και τις ιδιότητές τους ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου καθώς και σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου. Τα σχετικά αποτελέσματα και ο σχολιασμός του περιλαμβάνονται στα Κεφάλαια 8 και 9 της παρούσας διατριβής.*

## 1.2 Η Ζιρκονία

Η ζιρκονία,  $ZrO_2$ , ταυτοποιήθηκε ως διοξείδιου του μετάλλου ζιρκόνιο το 1789 από τον Γερμανό χημικό Martin Heinrich Klaproth προκύπτοντας ως το προϊόν της θέρμανσης ορισμένων πολύτιμων λίθων. Για μεγάλο χρονικό διάστημα χρησιμοποιούνταν σε μίγμα με οξείδια σπάνιων γαιών, το οποίο αποτελούσε χρωστική για κεραμικά<sup>[16]</sup>.

### 1.2.1 Η Κρυσταλλική Δομή της Ζιρκονίας

Ανάλογα με την θερμοκρασία, η ζιρκονία προκύπτει σε τρεις αλλοτροπικές μορφές<sup>1</sup> και συγκεκριμένα, την κυβική δομή (C-phase), την τετραγωνική δομή (T-phase) και την δομή στο μονοκλινές σύστημα (M-phase). Σε θερμοκρασία δωματίου η ζιρκονία είναι μονοκλινής με τη φάση αυτή να είναι σταθερή μέχρι τους 1170 °C. Μονοκλινής ζιρκονία απαντάται στη φύση στο ορυκτό μπαντελλεΐτης (baddeleyite) (Εικόνα 1.4). Σε θερμοκρασιακό εύρος 1150–2680 °C έχει τετραγωνική δομή η οποία είναι μετασταθής και δεν απαντάται στη φύση, παρά μόνο συντίθεται στο εργαστήριο, ενώ προκειμένου να σταθεροποιηθεί θα πρέπει να προστεθούν μικρές ποσότητες σταθεροποιητικών οξειδίων. Σε θερμοκρασία  $T > 2680$  °C η ζιρκονία είναι κυβική και βρίσκεται σπάνια στη φύση σε ορυκτά ταζερανίτη (tazheranite) και αρκελίτη (arkelite). Ωστόσο, η κυβική ζιρκονία συντίθεται σε διάφορους χρωματισμούς προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στη θέση πολύτιμων λίθων στην αργυροχρυσοχοΐα, συχνά ως απομίμηση του διαμαντιού<sup>[1,16–18]</sup>.



Σχήμα 1.5 Οι αλλοτροπικές μορφές της ζιρκονίας<sup>[1]</sup>

Ειδικότερα, το ορυκτό μπαντελλεΐτης, πήρε την ονομασία του από τον ιδιοκτήτη φυτείας τσαγιού Joseph Baddeley, ο οποίος παρατήρησε πρώτος το ορυκτό στη Σρι Λάνκα το 1892. Έχει παγκόσμια εξάπλωση αλλά είναι εκμεταλλεύσιμο σε λίγες περιοχές. Απαντάται σε χώρες όπως η Ιταλία, η Γερμανία, η Ρωσία, η Βραζιλία, οι ΗΠΑ, η Αγγκόλα, η Νότιος Αφρική.

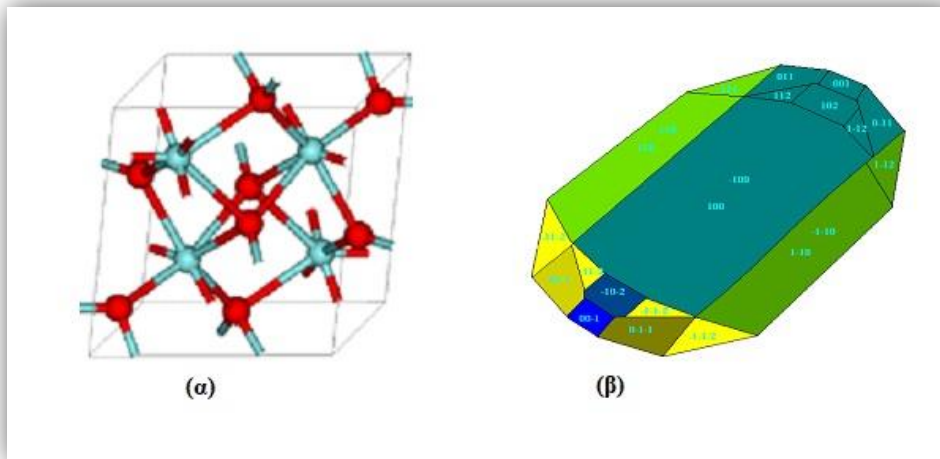


Εικόνα 1.4 Ορυκτό μπαντελλεΐτης<sup>[19]</sup>

<sup>1</sup> Πολλά κρυσταλλικά υλικά αλλάζουν κρυσταλλική δομή με τη μεταβολή της θερμοκρασίας ή της πίεσως ή ακόμα και όταν υπόκεινται σε μηχανικές κατεργασίες. Οι διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, τις οποίες μπορεί να έχει ένα κρυσταλλικό υλικό, ονομάζονται αλλοτροπικές μορφές, το δε φαινόμενο ονομάζεται αλλοτροπία<sup>[15]</sup>.

Ο μπαντελλεΐτης μπορεί να είναι διαφανής έως ημιδιαφανής και οι χρωματισμοί του είναι ποικίλοι. Τα χημικά στοιχεία Ca, Fe, Hf, Si και Ti αποτελούν συνήθεις ακαθαρσίες του μπαντελλεΐτη, ο οποίος κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές ή πρισματικό σύστημα κρυστάλλωσης (Σχήμα 1.6) και η θραύση του σε δοκιμή εφελκυσμού είναι ψαθυρή. Αποτελείται από 74.03% Zr και 25.97% O, στην κλίμακα Mohs η σκληρότητά του αντιστοιχεί σε 6½ βαθμούς, η μοριακή μάζα του είναι  $123.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  και η πυκνότητά του είναι ίση με  $5.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [20–22].

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε συνθετική μονοκλινής ζιρκονία τύπου μπαντελλεΐτη, ως φάση ενίσχυσης για την παραγωγή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων  $\text{Ni/ZrO}_2$ .



**Σχήμα 1.6** Κρυσταλλική δομή [22] (α) και πρισματικός κρύσταλλος (β) μονοκλινούς ζιρκονίας τύπου μπαντελλεΐτη [1]

Κατά τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό από την τετραγωνική στη μονοκλινή ζιρκονία, πραγματοποιείται αύξηση του όγκου της κατά 3–5%. Οι τάσεις που δημιουργούνται από την διόγκωση αυτή οδηγούν σε ρηγμάτωση του υλικού κάτι που έχει ως συνέπεια την καταστροφή των μηχανικών ιδιοτήτων της ζιρκονίας κατά τη ψύξη της, καθιστώντας την ακατάλληλη για δομικές και μηχανολογικές εφαρμογές.

Για τη σταθεροποίηση του πλέγματος και την αποτροπή ρηγμάτωσης, στη ζιρκονία προστίθενται τα οξειδία  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  και  $\text{CeO}_2$  (stabilizing oxides) σε μικρά ποσοστά, τα οποία διαλύονται στο πλέγμα της. Η σταθεροποιημένη πλέον κυβική ζιρκονία είναι ένα πυρίμαχο, τεχνολογικό υλικό που δεν υπόκειται σε μετασχηματισμούς φάσης κατά τη θέρμανση ή τη ψύξη του. Επί του παρόντος, η σταθεροποιημένη με υτρία ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ζιρκονία αποτελεί τον πλέον μελετημένο συνδυασμό καθώς διαθέτει τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Είναι γνωστή με την ονομασία τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζιρκονία (TZP, tetragonal zirconia polycrystalline) και ανάλογα με το ποσοστό της υτρίας το οποίο περιέχει προκύπτουν διάφορα είδη TZP με διαφορετικές ιδιότητες και εφαρμογές [1,16–18].

## 1.2.2 Η Ζιρκονία ως Προηγμένο Κεραμικό

Η ζιρκονία συγκαταλέγεται ανάμεσα στα προηγμένα κεραμικά. Ως τέτοια, ορίζονται τα ανόργανα, μη μεταλλικά, κατά κανόνα κρυσταλλικά υλικά, ιδιαίτερα ελεγχόμενης και συγκεκριμένης σύστασης, τα οποία παρασκευάζονται σύμφωνα με αυστηρούς

κανονισμούς και χρήση πρώτων υλών υψηλής καθαρότητας. Κατηγοριοποιούνται με κριτήριο το κύριο μη μεταλλικό στοιχείο των ενώσεών τους, επομένως διακρίνονται σε οξειδία, καρβίδια, νιτρίδια, βορίδια, πυριτίδια και φθορίδια. Έχουν σαφώς καθορισμένη μικροδομή, εξαιρετική χημική καθαρότητα και μικρό αριθμό φάσεων, συνεπώς, ανώτερες ιδιότητες σε σχέση με τα παραδοσιακά κεραμικά.

Χαρακτηρίζονται από εξαιρετική μηχανική αντοχή, μεγάλη σκληρότητα, υψηλή αντοχή σε φθορά και διάβρωση, αξιοσημείωτες μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, πολύ καλές θερμομηχανικές ιδιότητες που διατηρούνται σε υψηλές θερμοκρασίες, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και θερμομονωτικές ιδιότητες. Κατά συνέπεια, είναι κατάλληλα για χρήση στις πλέον σύγχρονες και απαιτητικές δομικές, ηλεκτρονικές, και μηχανολογικές εφαρμογές. Πληρούν ειδικές προδιαγραφές και μέσω της σύγχρονης προσέγγισης της επιστήμης των υλικών γνωρίζουν διαρκή εξέλιξη. Στις μέρες μας υπάρχουν κεραμικά προϊόντα τα οποία, για παράδειγμα, είναι το ίδιο ανθεκτικά και ηλεκτρικά αγωγή όπως ορισμένα μέταλλα, ενώ διατηρούν ταυτόχρονα τις ιδιότητες των παραδοσιακών κεραμικών. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι πάνω από το 70% της συνολικής παραγωγής των προηγμένων κεραμικών αξιοποιούνται σε ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Πέραν της ζιρκονίας ορισμένα άλλα προηγμένα κεραμικά είναι η αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ) και η τιτανία ( $TiO_2$ ), το ανθρακοπυρίτιο ( $SiC$ ) και το καρβίδιο του βολφραμίου ( $WC$ ), το βορονιτρίδιο ( $BN$ ), κ.ά. Σε γενικές γραμμές, χρησιμοποιούνται σε εξαρτήματα μηχανών, ως ιατρικά εμφυτεύματα, σε πυρίμαχα, λειαντικά και θερμομονωτικά υλικά, σε κοπτικά εργαλεία και αντιδιαβρωτικές επενδύσεις, ως καλούπια στις εν θερμό κατεργασίες μετάλλων, σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές αλλά και σε πλήθος άλλων εφαρμογών αναλόγως των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών καθενός από αυτά. Βεβαίως, σωματίδια προηγμένων κεραμικών βρίσκουν χρήση ως ενισχυτική φάση στα σύνθετα υλικά <sup>[23-25]</sup>.

*Στην παρούσα διδακτορική διατριβή σωματίδια ζιρκονίας χρησιμοποιήθηκαν, βάσει των προηγμένων ιδιοτήτων τους, ως φάση ενίσχυσης για την παραγωγή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων  $Ni/ZrO_2$ .*

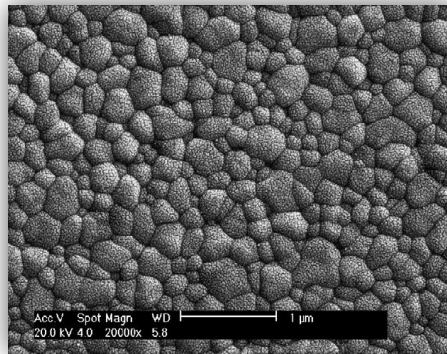
### 1.2.3 Οι Ιδιότητες και οι Χρήσεις της Ζιρκονίας

Η ζιρκονία είναι δύστηκτο και πυρίμαχο υλικό, που παρουσιάζει καλή ανταπόκριση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκρασίες άνω των 2400 °C. Διαθέτει πολύ καλή αντοχή στη διάβρωση, ακόμη και σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 2072 °C, το σημείο τήξεως δηλαδή της αλουμίνας. Επιπρόσθετα, επιδεικνύει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, ενώ πάνω από τους 600 °C εκδηλώνει ιοντική αγωγιμότητα. Επίσης, παρουσιάζει υψηλή πυκνότητα, σκληρότητα, δυσθραυστότητα, αντίσταση στη φθορά, στην τριβή και παρουσιάζει χαμηλό συντελεστή τριβής.

Λόγω των προαναφερθέντων χαρακτηριστικών της, η ζιρκονία χρησιμοποιείται για την κατασκευή τμημάτων μηχανολογικού εξοπλισμού που λειτουργούν σε ιδιαίτερες απαιτητικά περιβάλλοντα. Έτσι συναντάται σε τμήματα μηχανών εσωτερικής καύσης, χυτηρίων, κλιβάνων και μηχανών εξώθησης πλαστικών (εξωθητήρων) όπου απαιτείται αυξημένη αντίσταση στην τριβή, τη φθορά και τη διάβρωση αλλά και ανώτερες μηχανικές ιδιότητες σε πολύ υψηλές μάλιστα θερμοκρασίες. Οι λεπίδες ζιρκονίας χρησιμοποιούνται για την κοπή κέβλαρ, μαγνητικών ταινιών και φίλτρων τσιγάρων λόγω της αυξημένης αντοχής στην φθορά που επιδεικνύουν. Η ιοντική

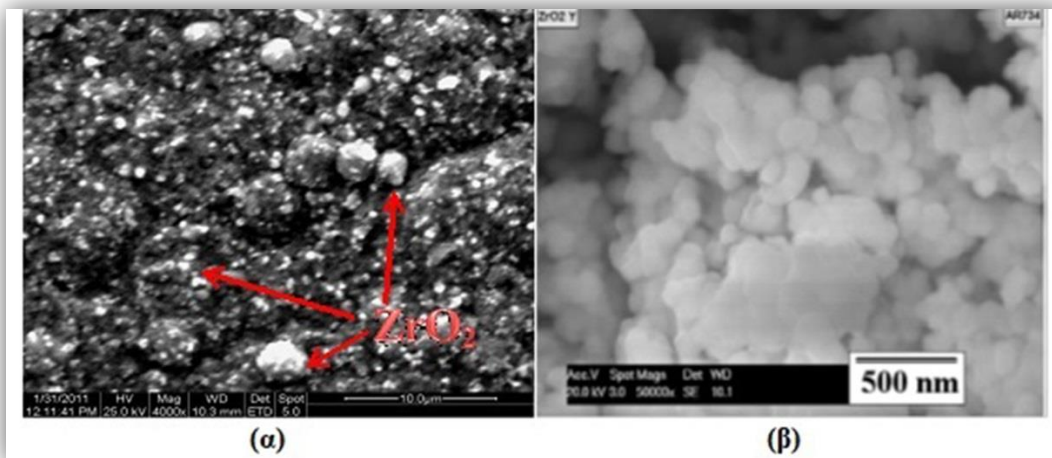
αγωγιμότητα που επιδεικνύει σε υψηλές θερμοκρασίες, καθιστά την ζιρκονία κατάλληλη για χρήση ως στερεός ηλεκτρολύτης σε κελιά καύσης και αισθητήρες οξυγόνου.

Η ζιρκονία δεν έχει τυχαία χαρακτηριστεί ως «κεραμικός χάλυβας» από τους R.C. Garvie *et al* <sup>[26]</sup>. Η χημική σταθερότητα, η μηχανική αντοχή και η σκληρότητα καθώς και το μέτρο ελαστικότητας και ο συντελεστής θερμικής διαστολής της (τα οποία είναι της τάξης μεγέθους των κραμάτων του ανοξείδωτου χάλυβα), την καθιστούν ιδανική ως βιοϋλικό. Ειδικότερα, η σταθεροποιημένη με υτρία ζιρκονία χρησιμοποιείται εκτενώς στις αντικαταστάσεις της σφαιρικής κεφαλής ισχύου και στην οδοντοπροσθετική, μεταξύ άλλων, ως οδοντικό εμφύτευμα <sup>[16–18,24,26–28]</sup>.



**Εικόνα 1.5** Μικρογραφία SEM σταθεροποιημένης με υτρία ζιρκονίας για οδοντιατρικές εφαρμογές <sup>[27]</sup>

Συχνά, η ζιρκονία απαντάται ως ενισχυτική φάση σε διαφορετικά σύνθετα υλικά μεταλλικής, κραματικής ή κεραμικής μήτρας. Τη χρήση αυτή τη οφείλει στις πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες που διαθέτει καθώς και στην εξαιρετική θερμική της σταθερότητα. Έτσι, τα σύνθετα υλικά που προκύπτουν διακρίνονται από βελτιωμένη σκληρότητα και αντοχή στη φθορά <sup>[29–31]</sup>. Εκτενής αναφορά στα σύνθετα υλικά γενικότερα και ειδικότερα στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις καθώς και στη συνεισφορά της ζιρκονίας στις ιδιότητές τους, πραγματοποιείται στο Κεφάλαιο 6 της παρούσας διδακτορικής διατριβής.



**Εικόνα 1.6** Μικρογραφίες SEM (α) σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub>, όπου επισημαίνονται τα συναποτιθέμενα μικρο-σωματίδια ζιρκονίας και (β) νανο-σωματιδίων ζιρκονίας <sup>[32]</sup>

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1

- [1] Ο. Μουσλή, «Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νανο-ZrO<sub>2</sub>», Μεταπτυχιακή Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα (2011).
- [2] <https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>.
- [3] <http://www.larco.gr/el.nickel.php>.
- [4] <https://el.wikipedia.org/wiki/Νικέλιο>
- [5] J. Harte, C. Holdren, R. Schneider, C. Shirley, «Τοξικά από το Α ως το Ω, Οδηγός για τα Συνθετέστερα Συναντούμενα Τοξικά», 1<sup>η</sup> Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2006).
- [6] J. Vernon, «Introduction to Engineering Materials», 3<sup>rd</sup> edition, MacMillan Press Ltd, London (1992).
- [7] J.R. Davis, «Nickel, Cobalt, and Their Alloys», ASM International, Ohio (2000).
- [8] <http://kaplanoglou.gr/%CE%B5%CF%80%CE%B9%CE%BC%CE%B5%CF%84%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CF%89%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%83-3/%CE%B5%CF%80%CE%B9%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%B5%CE%BB%CF%89%CF%83%CE%B7/>.
- [9] Γ.Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής, «Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών», 1<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα (2003).
- [10] Γ.Ν. Χαϊδεμενόπουλος, «Φυσική Μεταλλουργία», Εκδόσεις Τζιόλα, 1<sup>η</sup> Έκδοση, Θεσσαλονίκη (2007).
- [11] [http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais\\_lattice](http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice).
- [12] Μ. Βολιώτη, «Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Ni/φουλερενίων», Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα (2014).
- [13] W.D. Callister, D. G. Rethwisch «Materials Science and Engineering. An Introduction», 9<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons Inc New York (2013).
- [14] [http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal\\_structure](http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_structure).
- [15] [http://papers.uth.gr/ekp\\_yliko/Ch2t.pdf](http://papers.uth.gr/ekp_yliko/Ch2t.pdf).
- [16] C. Piconi, G. Maccauro, Biomaterials 20 (1999) 1.
- [17] P. F. Manicone, P. R. Iommetti, L. Raffaelli, Journal of Dentistry 35 (2007) 819.
- [18] [https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium\\_dioxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium_dioxide).
- [19] <https://www.mindat.org/photo-192434.html>.
- [20] <http://webmineral.com/data/Baddeleyite.shtml#.WdpUBmi0PIU>.
- [21] <https://www.mindat.org/min-480.html>.
- [22] <https://en.wikipedia.org/wiki/Baddeleyite>.
- [23] <http://www.britannica.com/technology/advanced-ceramics>.
- [24] [http://oldportal.demokritos.gr/parousiaseis/VEKINIS\\_150705.pdf](http://oldportal.demokritos.gr/parousiaseis/VEKINIS_150705.pdf)
- [25] Α. Βάρβογλης, «Πορτρέτα των χημικών στοιχείων», 1<sup>η</sup> Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο (2001)
- [26] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe, Nature 258 (1975) 703.
- [27] I. Denry, J. R. Kelly, Dental Materials 24 (2008) 299.
- [28] I. Birkby, R. Stevens, Key Engineering Materials 122–124 (1996) 527.
- [29] J. Hemanth, Materials Science and Engineering A 507 (2009) 110.
- [30] B. Yin, G. Liu, H. Zhou, J. Chen, F. Yan, Applied Surface Science 256 (2010) 4176.
- [31] F. Kern, P. Palmero, F. G. Marro, A. Mestra, Ceramics International 41 (2015) 889.
- [32] H. Simunkova, P. Pessenda-Garcia, J. Wosik, P. Angerer, H. Kronberger, G. E. Nauer, Surface & Coatings Technology 203 (2009) 1806.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## Ηλεκτρολυτική Απόθεση Μετάλλων

*«Οι αλχημιστές ψάχνοντας για χρυσάφι ανακάλυψαν πολλά άλλα πράγματα μεγαλύτερης αξίας»*

*Arthur Schopenhauer, Γερμανός Φιλόσοφος*

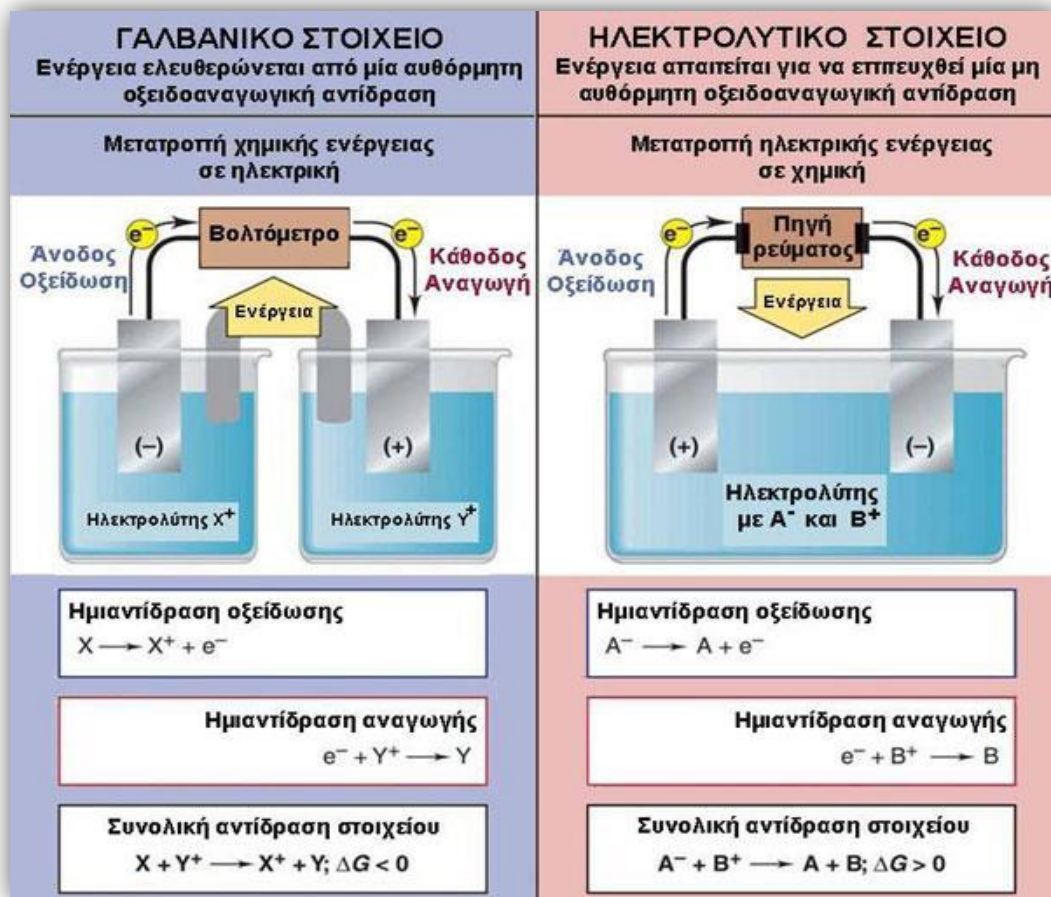


## 2.1 Βασικά Στοιχεία Ηλεκτροχημείας

Η ηλεκτροχημεία είναι εκείνος ο κλάδος της φυσικοχημείας που σχετίζεται με τη μελέτη χημικών αντιδράσεων που είτε καταναλώνουν είτε παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Αυτού του είδους οι χημικές αντιδράσεις καλούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Το σύστημα στο οποίο παράγεται ηλεκτρική ενέργεια σαν αποτέλεσμα χημικών ή φυσικών μετατροπών ονομάζεται γαλβανικό στοιχείο ή κελλί (από τον αγγλικό όρο cell) ενώ το σύστημα στο οποίο οι φυσικές ή οι χημικές μετατροπές πραγματοποιούνται καταναλώνοντας ηλεκτρική ενέργεια ονομάζεται ηλεκτρολυτικό στοιχείο ή κελλί (Σχήμα 2.1) <sup>[1-3]</sup>.

### 2.1.1 Η Ηλεκτρόλυση–Νόμοι της Ηλεκτρόλυσης

Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελλί, όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από τον ηλεκτρολύτη (διάλυμα ή τήγμα), τότε πραγματοποιείται το χημικό φαινόμενο που ονομάζεται ηλεκτρόλυση. Στον ηλεκτρολύτη βυθίζονται δύο ηλεκτρόδια που ενώνονται με τους πόλους ηλεκτρικής πηγής.



Σχήμα 2.1 Σχηματική απεικόνιση γαλβανικού και ηλεκτρολυτικού στοιχείου ή κελλιού <sup>[4]</sup>

Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στην περιοχή πλησίον αυτής, πραγματοποιούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη υπάρχουν κατιόντα και ανιόντα, ελεύθερα να κινηθούν. Τα κατιόντα κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται κάθοδος. Εκεί, πραγματοποιείται η λεγόμενη

ημιαντίδραση αναγωγής, σύμφωνα με την οποία τα θετικά φορτισμένα ιόντα μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια (ανάγονται). Αντιθέτως, τα ανιόντα κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο το οποίο αποκαλείται άνοδος. Εκεί, πραγματοποιείται η ημιαντίδραση της οξειδωσης, δηλαδή τα ανιόντα αποφορτίζονται αποβάλλοντας τα επιπλέον ηλεκτρόνια (οξειδώνονται). Τα ουδέτερα άτομα που προκύπτουν από τις δύο αυτές αντιδράσεις είτε ενώνονται μεταξύ τους είτε αντιδρούν με το νερό ή ακόμα και με τα ίδια τα ηλεκτρόδια. Σημειώνεται πως προκειμένου να αποφορτισθεί κάθε ιόν απαιτεί ορισμένη τάση, η οποία ονομάζεται τάση απόθεσης του ιόντος και διαφέρει ως προς την τιμή της ανάλογα με τον τύπο του ιόντος <sup>[1-3,5]</sup>.

Ο Άγγλος επιστήμονας Michael Faraday διατύπωσε το 1833 τους λεγόμενους νόμους της ηλεκτρόλυσης. Οι δύο αυτοί νόμοι, είναι θεμελιώδους σημασίας τόσο για την θεωρητική κατανόηση όσο και για την πρακτική εφαρμογή του συνόλου των ηλεκτρολυτικών διεργασιών. Σύμφωνα με τον 1<sup>ο</sup> νόμο, το βάρος ενός υλικού που καταναλώνεται ή παράγεται σε ένα ηλεκτρόδιο είναι ανάλογο της ποσότητας του ηλεκτρισμού που διέρχεται από τον ηλεκτρολύτη, ενώ σύμφωνα με τον 2<sup>ο</sup> νόμο τα βάρη των σωμάτων που καταναλώνονται ή παράγονται στα ηλεκτρόδια από την ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού είναι ανάλογα προς τα χημικά τους ισοδύναμα.

Ένα σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι, το ποσό των σωμάτων που καταναλώνονται ή παράγονται στην άνοδο ή την κάθοδο είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ρεύματος και όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος πραγματοποίησης της ηλεκτρόλυσης, εφόσον το ηλεκτρικό φορτίο είναι ίσο με το γινόμενο της έντασης του ρεύματος και του χρόνου που διαρρέεται το ηλεκτρολυτικό κύκλωμα από το ρεύμα αυτό.

Η σχέση μέσω της οποίας υπολογίζονται οι μάζες  $m$  των μετάλλων ή άλλων στοιχείων που καταναλώνονται ή παράγονται στα ηλεκτρόδια είναι γνωστή ως νόμος του Faraday και έχει ως εξής:

$$m = \frac{A}{n} \cdot \frac{I \cdot t}{F} \quad (2.1)$$

όπου  $A$ , είναι το ατομικό βάρος στοιχείου,  $n$ , το φορτίο του ιόντος του στοιχείου,  $I$ , η ένταση του ρεύματος (A),  $t$ , ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης (s) και  $F$ , η σταθερά Faraday ( $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) <sup>[1,6]</sup>.

### 2.1.2 Η Διεπιφάνεια Ηλεκτροδίου–Ηλεκτρολύτη

Γενικά, ηλεκτρόδιο ονομάζεται οποιοσδήποτε ηλεκτρικός αγωγός χρησιμοποιείται έτσι ώστε να δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο ή ηλεκτρικό ρεύμα. Στην ηλεκτροχημεία, ηλεκτρόδιο ονομάζεται ο μεταλλικός αγωγός που είναι εμβαπτισμένος μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Δεδομένου ότι η λειτουργία του ηλεκτροδίου ως τροφοδότη ηλεκτρικού ρεύματος δεν μπορεί να συμβεί απουσία ηλεκτρολυτικού διαλύματος, που να βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο, ο όρος ηλεκτρόδιο περιγράφει το συνδυασμό απαραίτητα ενός μεταλλικού αγωγού και ενός ιοντικού διαλύματος <sup>[1]</sup>.

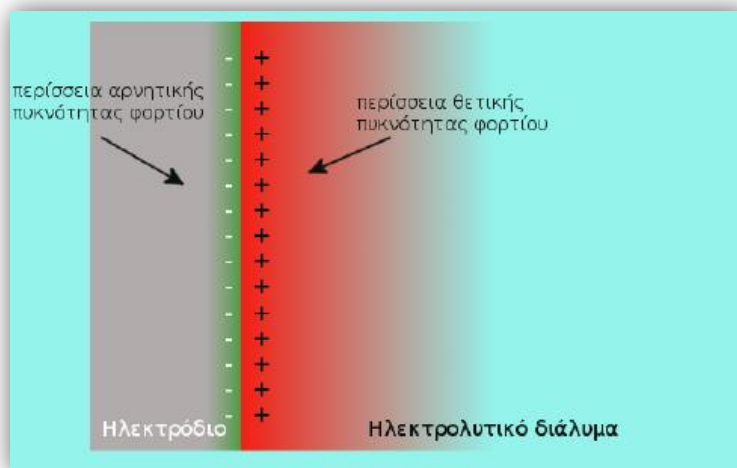
Είναι γνωστό ότι, σε συνθήκες ισορροπίας, στο εσωτερικό ενός ηλεκτρολύτη οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων και των ιόντων του είναι ίδιες προς όλες τις κατευθύνσεις, σε όλα τα σημεία του κύριου όγκου του ηλεκτρολύτη. Υπάρχει δηλαδή ομοιογένεια και δεν υπάρχουν ηλεκτρικά πεδία προνομιακής κατεύθυνσης. Ο προσανατολισμός των διπόλων είναι απολύτως τυχαίος και η κατανομή θετικών και

αρνητικών φορτίων είναι ίση σε κάθε περιοχή του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να συνολικά να επικρατεί ηλεκτροουδετερότητα.

Στην περίπτωση ωστόσο που υπάρχει διεπιφάνεια, δηλαδή επαφή μεταλλικού ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη οι δυνάμεις που υφίσταται ένα ιόν στο στον κύριο όγκο του ισότροπου ηλεκτρολύτη είναι διαφορετικές από αυτές που δέχεται ένα ιόν πλησίον της διεπιφάνειας <sup>[2]</sup>. Επίσης, ένα τυχαίο ιόν που βρίσκεται μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα αλλά μακριά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, θα αλληλεπιδρά με άλλα ιόντα που βρίσκονται στην ίδια περιοχή. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές δεν θα διαφέρουν αν το ιόν βρίσκεται σε κάποιο άλλο τυχαίο σημείο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, μακριά όμως πάντα από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, δεδομένου ότι το διάλυμα είναι ομογενές σύστημα.

Έστω ότι τώρα ότι ένα ιόν βρίσκεται πολύ κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Στο σημείο αυτό θα αλληλεπιδρά τόσο με τα γειτονικά του ιόντα, όπως όταν βρίσκονταν μακριά από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, όσο και με τα σωματίδια που αποτελούν το ηλεκτρόδιο. Προφανώς, στην περιοχή κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια οι δυνάμεις που ασκούνται στο εν λόγω ιόν θα είναι διαφορετικές από εκείνες που ασκούνται όταν αυτό βρίσκεται στον κύριο όγκο του διαλύματος και μάλιστα θα εξαρτώνται και από την απόσταση του ιόντος από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

Κατά συνέπεια οι ομοιόμορφες ιδιότητες του ηλεκτρολύτη διαταράσσονται στη διεπιφανειακή περιοχή από την παρουσία της άλλης φάσης με συνέπεια να διαφέρουν από εκείνες του κύριου όγκου του ηλεκτρολύτη. Η περιοχή αυτή κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπου οι δυνάμεις που ασκούνται στα ιόντα είναι διαφορετικές, ονομάζεται ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια ή ηλεκτροχημική (ή ηλεκτρική) διπλοστοιβάδα. Χάριν συντομίας, συχνά αποκαλείται απλώς διπλοστοιβάδα.

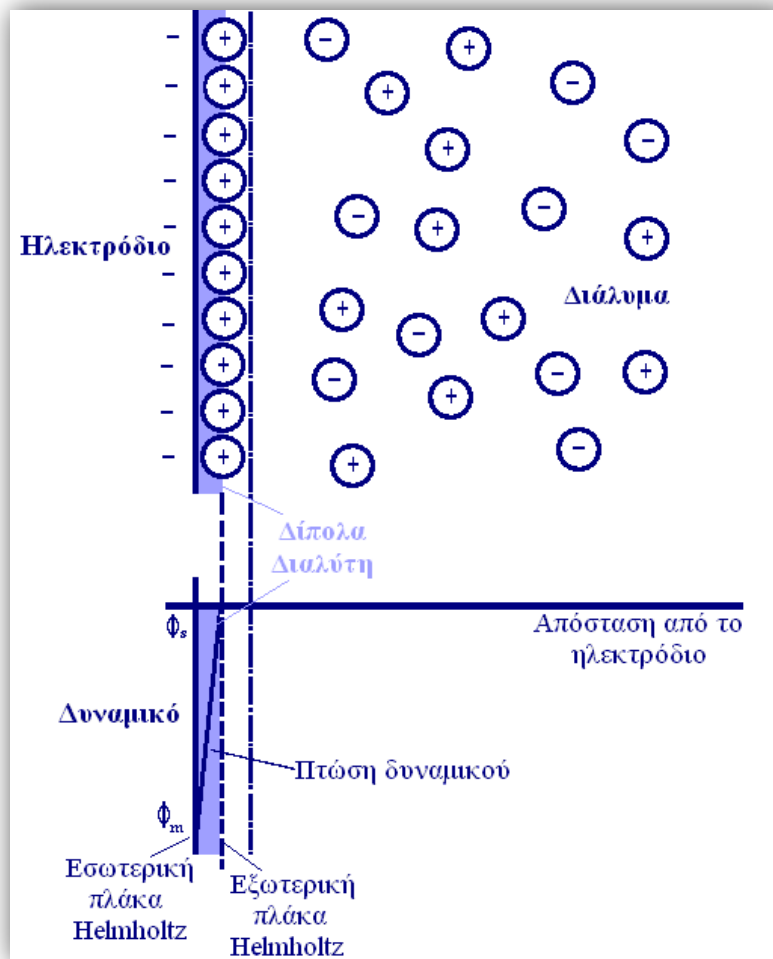


**Σχήμα 2.2** Σχηματική απεικόνιση της μεταβολής πυκνότητας φορτίου στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια<sup>[1]</sup>

Στην περίπτωση που τα ιόντα προσανατολιστούν έτσι ώστε περίσσεια θετικών ιόντων να βρίσκεται κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια τότε ηλεκτρόνια του μεταλλικού ηλεκτροδίου θα προσανατολιστούν προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου έτσι ώστε να αντισταθμίσουν το θετικό φορτίο από τη μεριά του διαλύματος. Η εικόνα που θα δημιουργηθεί θα προσομοιάζει με αυτή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2 όπου η σταδιακή μεταβολή του χρώματος της κάθε φάσης παριστάνει τη μεταβολή της πυκνότητας φορτίου στη φάση αυτή.

Παρόλο που εξετάζοντας χωριστά την κάθε πλευρά της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη παρατηρείται εμφάνιση φορτίου (θετικού ή αρνητικού και αντίστροφα), η διεπιφάνεια ως σύνολο είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Λόγω του διαχωρισμού του φορτίου στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια, αναπτύσσεται μια διαφορά δυναμικού, η διεπιφανειακή διαφορά δυναμικού ή ηλεκτροδιακό δυναμικό  $\Delta\Phi_{MS}$  ίση με  $(\Phi_M - \Phi_S)$ , όπου  $\Phi_M$  το δυναμικό του μετάλλου και  $\Phi_S$  το δυναμικό του διαλύματος (Σχήμα 2.3).

Η διαφορά δυναμικού που εμφανίζεται δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη (της τάξης του 1 V), αλλά επειδή το μήκος της διεπιφάνειας είναι της τάξης των 0.1 nm, η ένταση του πεδίου είναι τεράστια (της τάξης των  $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Η διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού στη διεπιφάνεια καθορίζει την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτροχημικό σύστημα και ως εκ τούτου είναι μεγάλης σημασίας <sup>[1-3]</sup>.



**Σχήμα 2.3** Σχηματική απεικόνιση της δομής της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας και της πτώσης δυναμικού κατά μήκος της στοιβάδας Helmholtz <sup>[7,4]</sup>

Για την κατανόηση της δομής της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα, όπως αυτά των Helmholtz, Gouy–Charman, Stern κ.ά. Το πρώτο και το απλούστερο μοντέλο που προτάθηκε ήταν αυτό του Helmholtz το 1879. Κάθε ένα από τα μοντέλα που ακολούθησαν συμπληρώνει ή/και διορθώνει τις ελλείψεις/παραλείψεις των προηγούμενων.

Σύμφωνα με το απλούστερο υπόδειγμα Helmholtz, η ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ηλεκτρικός πυκνωτής με παράλληλες πλάκες με ίσα και αντίθετα φορτία (στοιβάδα Helmholtz–Helmholtz layer) (Σχήμα 2.3). Η μία πλάκα του πυκνωτή ταυτίζεται με το νοητό επίπεδο που περνά από το κέντρο των φορτίων στην επιφάνεια του μετάλλου (εσωτερική πλάκα Helmholtz–Inner Helmholtz Plane) ενώ η άλλη πλάκα με το νοητό επίπεδο που περνά από το κέντρο των ιόντων στο διάλυμα που είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (εξωτερική πλάκα Helmholtz–Outer Helmholtz Plane).

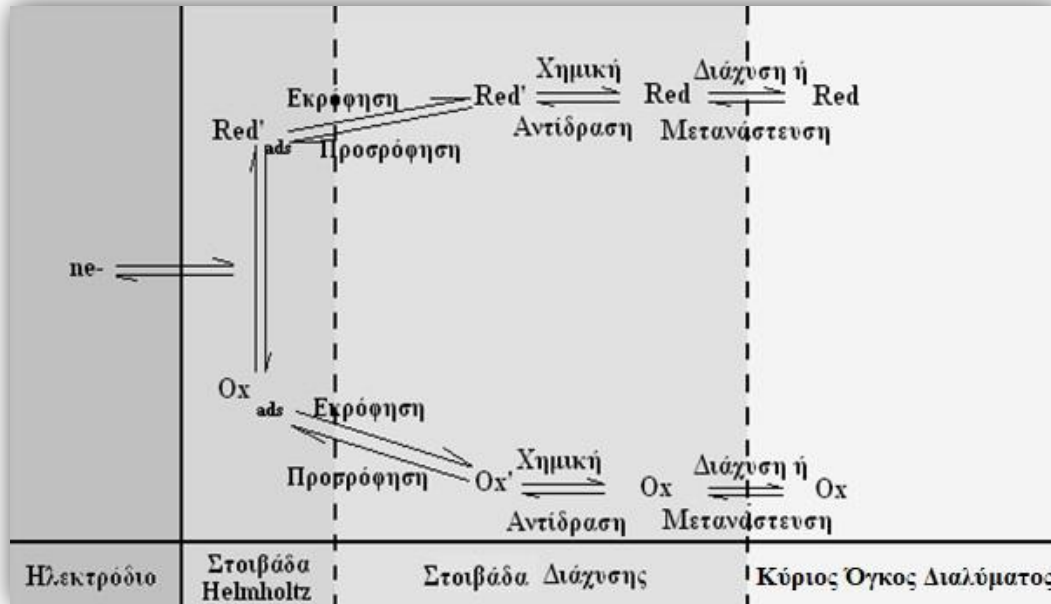
Καθώς απομακρυνόμαστε από την ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα προς τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου σταδιακά επικρατεί απόλυτη ηλεκτροουδετερότητα, μεσολαβεί μία περιοχή που ονομάζεται στοιβάδα διάχυσης (diffusion layer). Σε αυτή επικρατούν ιόντα με φορτίο αντίθετο προς αυτό του ηλεκτροδίου (Σχήμα 2.4), ενώ, το πάχος της εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και μπορεί να φτάσει σε αραιά διαλύματα μερικές εκατοντάδες Angstroms<sup>[1–3,7,8]</sup>.

### 2.1.3 Κινητική των Ηλεκτροδιακών Δράσεων–Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας

Αν θεωρήσουμε τη γενικής μορφής συνολική ηλεκτροδιακή δράση  $Ox + ne \leftrightarrow Red$ , η αναγωγή του διαλυμένου στον ηλεκτρολύτη  $Ox$  (οξειδωμένη κατάσταση) σε  $Red$  (αναηγμένη κατάσταση) το οποίο είναι επίσης διαλυτό στον ηλεκτρολύτη θα πραγματοποιηθεί μέσα από μία αλληλουχία διαδικασιών η οποία αναπαριστάται στο Σχήμα 2.4. Οι περισσότερο συνηθισμένες από τις διαδικασίες αυτές είναι:

- Η μεταφορά μάζας των  $Ox$  και  $Red$  με (i) διάχυση (diffusion), (ii) μετανάστευση (migration) από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη και αντίστροφα υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου ή/και με (iii) συναγωγή ή εξαναγκασμένη ροή (convection) λόγω κίνησης του ρευστού ηλεκτρολύτη. Η κίνηση αυτή μπορεί να οφείλεται είτε σε ανάδυσή του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (μαγνητική, μηχανική, δόνηση) ή σε κίνηση του ηλεκτροδίου της καθόδου (περιστροφή κ.τ.λ.).
- Οι διάφορες ομοιογενείς ή ετερογενείς χημικές αντιδράσεις που γίνονται στη στοιβάδα διάχυσης πριν ή μετά την κύρια ηλεκτροδιακή δράση (αντίδραση μεταφοράς φορτίου), όπως ισομεριώσεις, διμερισμοί, πρωτονιώσεις κ.ά.
- Οι φυσικές ή φυσικοχημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και εντός της στοιβάδας Helmholtz. Τέτοιες διεργασίες είναι η προσρόφηση (adsorption) και εκρόφηση (desorption) αντιδρώντων και προϊόντων, η ηλεκτροδιάλυση (electrodissolution) και η ηλεκτροαπόθεση–ηλεκτροκρυστάλλωση (electrodeposition–electrocrystallization) του ηλεκτροδιακού υλικού, ο σχηματισμός και η αποικοδόμηση στρώσεων ή επικαλύψεων αδιάλυτων συστατικών κ.ά.
- Η κύρια αντίδραση μεταφοράς φορτίου.

Η ταχύτητα της πιο αργής από τις παραπάνω διαδικασίες καθορίζει και την ταχύτητα του συνολικού ηλεκτροχημικού φαινομένου. Καθοριστικότερο παράγοντα ωστόσο, για τις περισσότερες περιπτώσεις, αποτελεί η μεταφορά μάζας<sup>[2,3,8–10]</sup>.



Σχήμα 2.4 Παραστατική πορεία μίας γενικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης <sup>[4]</sup>

### 2.1.4 Η Υπέρταση

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία ηλεκτροδιακή αντίδραση, πρέπει να υπερνικηθούν ενδιάμεσοι ενεργειακοί φραγμοί, δηλαδή απαιτείται επιπλέον ενέργεια (τάση), πέραν της θερμοδυναμικά προβλεπόμενης στην κατάσταση ισορροπίας για πλήρως αντιστρεπτή δράση. Η τάση αυτή ονομάζεται υπέρταση ηλεκτροδίου (electrode overpotential/overvoltage),  $\eta$ , και είναι αρνητική για τις αναγωγικές ή καθοδικές ημιαντιδράσεις (καθοδική υπέρταση) και θετική για τις οξειδωτικές ή ανοδικές ημιαντιδράσεις (ανοδική υπέρταση).

Η τιμή της υπέρτασης εξαρτάται από τη φύση και το είδος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, τη θερμοκρασία και την πυκνότητα του ρεύματος. Η απόλυτη τιμή της υπέρτασης είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μικρότερη είναι η αντιστρεπτικότητα της ηλεκτροδιακής ημιαντίδρασης <sup>[3]</sup>.

Στην περίπτωση που η ηλεκτροδιακή αντίδραση είναι η καθοδική ηλεκτροαπόθεση, μπορούν να διακριθούν συνολικά τέσσερα διαφορετικά ήδη υπέρτασης ανάλογα με τις διαδικασίες που διέπουν την κινητική των ηλεκτροδιακών δράσεων όπως περιγράφηκαν στην υποενότητα 2.1.5:

- Υπέρταση διάχυσης (diffusion overpotential),  $\eta_d$
- Υπέρταση αντίδρασης (reaction overpotential),  $\eta_r$
- Υπέρταση ηλεκτροκρυστάλλωσης (electrocrystallization overpotential),  $\eta_e$
- Υπέρταση κύριας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου (charge transfer overpotential),  $\eta_{ct}$

Η συνολική υπέρταση  $\eta$  μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελεί αποτέλεσμα των επιμέρους τεσσάρων <sup>[9]</sup>:

$$\eta = \eta_d + \eta_r + \eta_e + \eta_{ct} \quad (2.2)$$

Επίσης, ορίζεται και η υπέρταση αντίστασης ή ωμική υπέρταση,  $\eta_R$ , η οποία αποτελεί έκφραση της πτώσης τάσης εκτός της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη. Αυτή, σε αντίθεση με τα άλλα είδη υπέρτασης ακολουθεί το νόμο του Ohm, έχει δηλαδή γραμμική σχέση με την ένταση του ρεύματος <sup>[10]</sup>.

## 2.2 Μεταλλικές Επικαλύψεις–Επιμεταλλώσεις

Με τον όρο επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας, η οποία στοχεύει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται προστασία των υλικών από τη διάβρωση, αισθητική βελτίωση της εμφάνισής τους, βελτίωση των ιδιοτήτων τους (π.χ. σκληρότητα, αντοχή στην τριβή, στιλπνότητα, αντοχή σε θερμική κατεργασία κ.λπ.) καθώς και αποκατάσταση των αρχικών διαστάσεων φθαρμένων αντικειμένων. Το αποτιθέμενο επιφανειακό στρώμα ονομάζεται απόθεμα ή επικάλυψη ή επίστρωμα, ενώ το επικαλυπτόμενο υλικό χαρακτηρίζεται ως υπόστρωμα.

Οι μεταλλικές επικαλύψεις χρησιμοποιούνται εκτεταμένα και αφορούν κυρίως τομείς όπως:

- Η Ηλεκτροτεχνία και η ηλεκτρονική, για την κατασκευή αγωγών, ηλεκτρικών επαφών, ηλεκτρικών αντιστάσεων και ηλεκτρομονωτικών υλικών, φωτοκυττάρων, φωτοβολταϊκών στοιχείων και φωτοανιχνευτών, καθώς επίσης και υπεραγωγίων υλικών. Αναφέρεται ακόμη και η χρήση επικαλύψεων λεπτών υμενίων, ηλεκτρικά αγώγιμων σε οπτικο–ηλεκτρονικές διατάξεις και οι εφαρμογές μεταλλικών επικαλύψεων σε οθόνες υγρών κρυστάλλων ή ηλεκτροχρωμικές, σε θερμικά κάτοπτρα κ.ά.
- Η Μηχανολογία, για την ανάπτυξη επιφανειών λίπανσης, για την πραγματοποίηση επικαλύψεων ανθεκτικών στις διεργασίες της τριβής και της φθοράς, για την απόκτηση μεγάλης σκληρότητας στην επιφάνεια κοπτικών εργαλείων κ.ά.
- Η Χημική Τεχνολογία, για την κατασκευή επικαλύψεων ανθεκτικών στη διάβρωση, πλακών ηλεκτρικών συσσωρευτών, κεραμικών υλικών υψηλής συνεκτικότητας, καταλυτών κ.ά.
- Οι Διακοσμητικές Τέχνες, για τη διακόσμηση των δίσκων των ρολογιών, για την κατασκευή διακοσμητικών ταινιών, σκελετών γυαλιών, στην κοσμηματοποιία κ.λπ.
- Η Οπτική, για την κατασκευή ανακλαστικών επιφανειών, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε διατάξεις ακτίνων λέιζερ (laser) ή στην αρχιτεκτονική, για την κατασκευή κατόπτρων αυτοκινήτων και οικιακής χρήσης, για την κατασκευή επιφανειών που απορροφούν εκλεκτικά τις ηλιακές ακτινοβολίες κ.ά.

Σε διάφορους άλλους κλάδους της τεχνολογίας, όπως είναι η τεχνολογία τροφίμων και ειδικότερα η κονσερβοποιία και η πυρηνική τεχνολογία για την επένδυση ή την επικάλυψη των πυρηνικών καυσίμων. Με τον τρόπο αυτό, εξασφαλίζεται η προστασία των πυρηνικών καυσίμων από το έντονα διαβρωτικό περιβάλλον, μέσα στο οποίο λειτουργούν και αποφεύγεται η διαφυγή επικίνδυνων ραδιενεργών υλικών. Τέλος, αναφέρονται και ορισμένες χρήσεις στη βιοϊατρική που αφορούν στην κατασκευή ηλεκτροδίων, καρδιακών βαλβίδων και διαφόρων τεχνιτών οργάνων.

Οι ιδιότητες των επιμεταλλωμένων υλικών δεν εξαρτώνται μόνο από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος και του υλικού επικάλυψης αλλά επηρεάζονται και από τη μέθοδο με την οποία πραγματοποιήθηκε η επιμετάλλωση, καθώς και από την επίδραση που ασκεί το υπόστρωμα στην επικάλυψη και αντίστροφα.

Για την καθ' αυτή διαδικασία της επιμετάλλωσης έχει αναπτυχθεί μεγάλο πλήθος μεθόδων, όπου σύμφωνα με ένα ευρέως αποδεκτό σύστημα, μπορούν να διακριθούν σε:

i. Ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις (electrodeposition ή electroplating). Αυτές συνίστανται στην επικάλυψη ενός υλικού ηλεκτρικά αγωγίμου από ένα μέταλλο με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος. Συγγενείς τεχνικές προς την ηλεκτρολυτική επικάλυψη είναι η ηλεκτροστατική (electrostatic coating) και η ηλεκτροφορητική (electrophoretic deposition) επικάλυψη. Στην ίδια κατηγορία θα μπορούσε ακόμη να περιληφθεί και η τεχνική της ανοδικής κατεργασίας των μετάλλων, γνωστή ως ανοδίωση (anodizing).

*Θα ακολουθήσει λεπτομερής περιγραφή της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης στην ενότητα 2.3, καθώς αποτελεί τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή.*

ii. Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων (hot dipping). Η μέθοδος αυτή είναι η παλαιότερη που εφαρμόστηκε για την επικάλυψη του σιδήρου ή των χαλύβων με ψευδάργυρο (τεχνική γνωστή και ως γαλβανισμός), με κασσίτερο (τεχνική γνωστή και ως γάνωμα), με μόλυβδο και με αλουμίνιο.

iii. Επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους (electroless deposition). Σε αυτή τη μέθοδο η δημιουργία του μεταλλικού επιστρώματος είναι αποτέλεσμα χημικής αναγωγής ιόντων του αποτιθέμενου μετάλλου από το διάλυμά του. Το διάλυμα πρέπει να περιέχει και ένα αναγωγικό μέσο, ενώ η επιφάνεια πάνω στην οποία γίνεται η απόθεση πρέπει να υποβοηθά την αναγωγή και να διατηρεί αυτή την ιδιότητα κατά τη διάρκεια της απόθεσης.

iv. Επιμεταλλώσεις σε συνθήκες κενού (vacuum deposition). Οι τεχνικές αυτής της κατηγορίας διακρίνονται σε φυσικές (Physical Vapor Deposition, PVD) κατά τις οποίες πραγματοποιείται η απόθεση του επιθυμούμενου υλικού μέσω της συμπύκνωσης μίας ατμώδους φάσης του, όπως είναι π.χ. η επιμετάλλωση με εξάχνωση υπό κενό (evaporation), η καθοδική διασκόρπιση (sputtering), ο ψεκασμός (spraying) και σε χημικές (Chemical Vapor Deposition, CVD), κατά τις οποίες πραγματοποιείται μία ορισμένη χημική αντίδραση στη φάση των ατμών, πολύ κοντά ή ακριβώς πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το προϊόν της αντίδρασης είναι αυτό που δημιουργεί την επικάλυψη στην επιφάνεια του υποστρώματος, το οποίο μπορεί να είναι ένα μέταλλο, ένα κράμα, ένα ημιαγώγιμο ή ένα κεραμικό υλικό. Η συγκεκριμένη κατηγορία γνωρίζει μεγάλη επιστημονική εξέλιξη τα τελευταία χρόνια, ενώ οι τεχνικές της χρησιμοποιούνται, ως επί το πλείστον, για την παραγωγή αποθεμάτων λεπτών υμενίων προηγμένων τεχνολογικών εφαρμογών.

Η επιλογή της μεθόδου επιμετάλλωσης πραγματοποιείται με διάφορα κριτήρια μεταξύ των οποίων είναι η φύση του υλικού που πρόκειται να αποθεθεί και η συνάφειά του με το υλικό του υποστρώματος, οι περιορισμοί που επιβάλλονται από τη φύση του υποστρώματος και τις συνθήκες λειτουργίας, το είδος του απαιτούμενου εξοπλισμού και των πρώτων υλών, το συνολικό κόστος της διαδικασίας, καθώς και θέματα που σχετίζονται με την ασφάλεια της μεθόδου, την υγιεινή και το περιβάλλον [6,11–14].

## 2.3 Ηλεκτρολυτικές Μεταλλικές Επικαλύψεις

Με το όρο «ηλεκτρολυτικές μεταλλικές επικαλύψεις» αναφερόμαστε στην τεχνική με την οποία δημιουργείται ένα στρώμα μετάλλου ή κράματος πάνω σε μια επιφάνεια με



τη βοήθεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Οι επιφάνειες πάνω στις οποίες γίνεται η επικάλυψη είναι συνηθέστερα μεταλλικές και πριν επιμεταλλωθούν έχουν υποστεί κατάλληλη κατεργασία.

Η ηλεκτρολυτική επικάλυψη είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος βιομηχανικής επιμετάλλωσης και χρησιμοποιείται κυρίως:

- Για διακοσμητικούς λόγους, για την επικάλυψη διαφόρων μεταλλικών αντικειμένων, όπως είναι οι λαμαρίνες, οι προφυλακτήρες αυτοκινήτων, τα μεταλλικά έπιπλα, τα σκεύη οικιακής χρήσης, τα κοσμήματα κ.ά. με σκοπό τη βελτίωση της εμφάνισής τους.
- Για την προστασία των μεταλλικών αντικειμένων από διάφορες χημικές δράσεις (οξειδωση της επιφάνειάς τους) και μηχανικές καταπονήσεις, όπως είναι η τριβή που αναπτύσσεται μεταξύ των εξαρτημάτων ηλεκτρικών συσκευών, πολεμικού υλικού, μηχανολογικού εξοπλισμού κ.ά.
- Για ειδικούς σκοπούς, όπως είναι να αποκτήσουν οι επιφάνειες ορισμένες μηχανικές ιδιότητες (π.χ. σκληρότητα), ηλεκτρικές ή μαγνητικές ιδιότητες κ.ά.

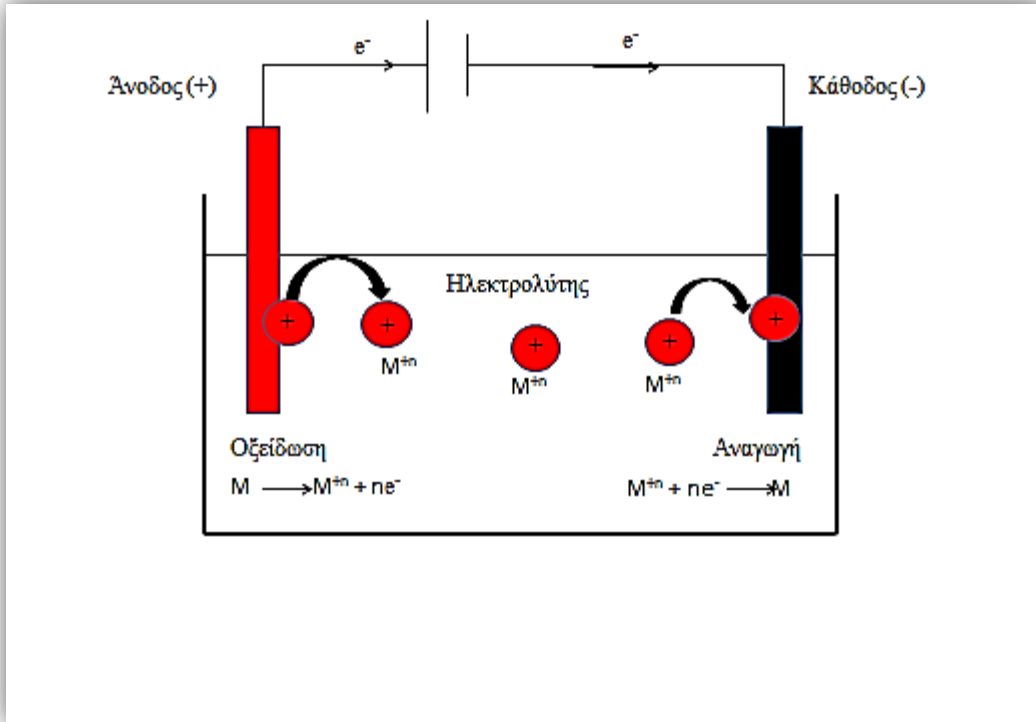
Χαρακτηριστικές περιπτώσεις ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων είναι η επιχάλκωση, η επιψευδαργύρωση, η επινικέλωση, η επιχρωμίωση, η επικασσιτέρωση, η επικαδμίσωση, οι επικαλύψεις ευγενών μετάλλων κ.λπ. <sup>[6]</sup>.

### 2.3.1 Βασικές Αρχές Ηλεκτρολυτικής Επιμετάλλωσης

Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μετάλλων πραγματοποιούνται στα ηλεκτρολυτικά κελιά τα οποία είναι δοχεία που περιέχουν το κατάλληλο, ανάλογο με το είδος της επιμετάλλωσης, ηλεκτρολυτικό διάλυμα (αποκαλείται και λουτρό ή μπάνιο), στο οποίο εμβαπτίζονται ένα ανοδικό και ένα καθοδικό ηλεκτρόδιο (Σχήμα 2.5). Συντά, τα δύο αυτά ηλεκτρόδια αναφέρονται και ως ανόδια και καθόδια αντιστοίχως.

Το καθοδικό ηλεκτρόδιο (Cathode) ή ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode, WE) είναι η προς επιμετάλλωση επιφάνεια (υπόστρωμα, substrate) και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι υδατικό διάλυμα ενός άλατος του μετάλλου,  $M$ , που πρόκειται να αποθεθεί. Με την εφαρμογή κατάλληλης εξωτερικής τάσης  $E$ , στην κάθοδο λαμβάνει χώρα η αναγωγή του μεταλλικού ιόντος  $M^{n+}$ . Έτσι, τα μεταλλικά κατιόντα αποφορτίζονται στην κάθοδο, μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα και αυτά με τη σειρά τους ενώνονται και σχηματίζουν τη μεταλλική επικάλυψη.

Το ηλεκτρόδιο της ανόδου (Anode) ή βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Auxiliary Electrode, AE) ή ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter Electrode, CE) μπορεί να είναι είτε αδρανές, είτε να αποτελείται από το μέταλλο από το οποίο παρασκευάζεται το απόθεμα. Στη δεύτερη περίπτωση, καθώς οξειδώνεται η άνοδος, τροφοδοτεί διαρκώς το ηλεκτρολυτικό διάλυμα με μεταλλοκατιόντα,  $M^{n+}$ . Επομένως, σε ορισμένο αριθμό κατιόντων μετάλλου που αποφορτίζονται και αποτίθενται στην κάθοδο, αντιστοιχεί ίσος αριθμός ατόμων μετάλλου που οξειδώνονται και διαλυτοποιούνται στην άνοδο, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό να παραμένει σταθερή στην επιθυμητή κάθε φορά τιμή. Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται αδρανείς άνοδοι, η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα διατηρείται σταθερή με την προσθήκη διαλυτών ενώσεων του μετάλλου <sup>[6]</sup>.

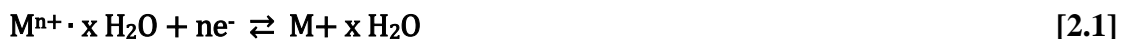


Σχήμα 2.5 Σχηματική απεικόνιση κελιού δύο ηλεκτροδίων ηλεκτρολυτικής απόθεσης μετάλλου

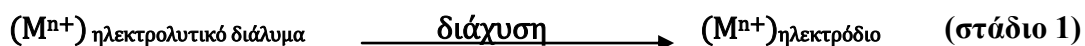
### 2.3.2 Ηλεκτροκρυστάλλωση Μετάλλων

Με τον όρο ηλεκτροκρυστάλλωση (electrocrystallization) περιγράφεται η επιστήμη και η τεχνική της απόθεσης (ηλεκτροαπόθεση–electrodeposition) ενός στερεού μετάλλου πάνω στην κάθοδο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού <sup>[15]</sup>. Όταν η συνολική υπέρταση ηλεκτροδίου (βλ. υποενότητα 2.1.4) είναι η κατάλληλη, τότε είναι δυνατή η αποφόρτιση των μεταλλοκατιόντων του προς απόθεση μετάλλου στην κάθοδο. Στην περίπτωση που το υλικό της καθόδου είναι όμοιο με το μέταλλο το οποίο επιθυμούμε να αποθέσουμε τότε το φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης ονομάζεται και ηλεκτροχημική κρυσταλλική ανάπτυξη (electrochemical crystal growth). Δυνατή βεβαίως είναι και η ηλεκτροαπόθεση επάνω σε υπόστρωμα διαφορετικού υλικού από το προς απόθεση μέταλλο. Στην περίπτωση αυτή ως πρόδρομος του συνολικού φαινομένου της ηλεκτροκρυστάλλωσης θεωρείται η διαδικασία της πυρήνωσης ή πυρηνογένεσης (nucleus formation ή nucleation) <sup>[16]</sup>.

Η συνολική δράση της ηλεκτροκρυστάλλωσης ενός μετάλλου από υδατικά διαλύματα απλών αλάτων του μπορεί να παρασταθεί από την χημική εξίσωση:



Η δράση [2.1] περιλαμβάνει πέντε στάδια. Αρχικά, τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα,  $M^{n+}$ , μεταφέρονται από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού λουτρού προς την επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου και προσεγγίζουν, μέσω διάχυσης, την εξωτερική πλάκα Helmholtz:



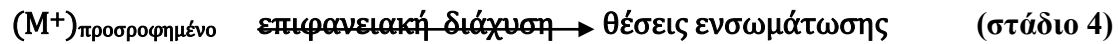
Στην εξωτερική πλάκα Helmholtz τα ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα,  $M^{n+}$ , μπορούν να προσλάβουν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια (ανάλογα με το σθένος τους), μέχρι να μεταπέσουν στην κατάσταση μονοσθενών ιόντων  $M^+$ :



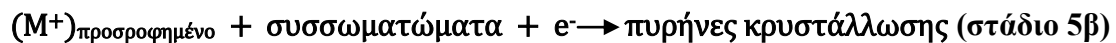
Μόνο στην κατάσταση μονοσθενών ιόντων,  $M^+$ , τα μεταλλικά κατιόντα μπορούν να μεταφερθούν στην επιφάνεια της καθόδου. Συνεπώς, τα ενυδατωμένα, μονοσθενή πλέον, μεταλλικά ιόντα  $M^+$  μεταφέρονται, μέσω φαινομένων μεταφοράς φορτίου, στην καθοδική επιφάνεια όπου και προσροφώνται. Στην κατάσταση αυτή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



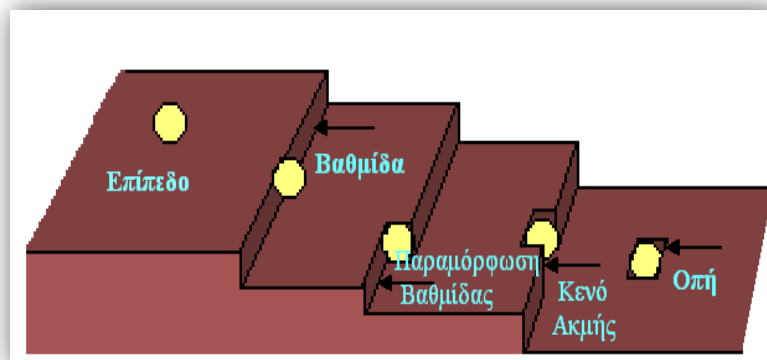
Τα μεταλλικά ιόντα που έχουν προσροφηθεί στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια καταλαμβάνουν μία τελική θέση ανάπτυξης στο μεταλλικό πλέγμα, μέσω επιφανειακής διάχυσης:



Τελικά, τα ιόντα ενσωματώνονται στο σχηματιζόμενο μεταλλικό πλέγμα:



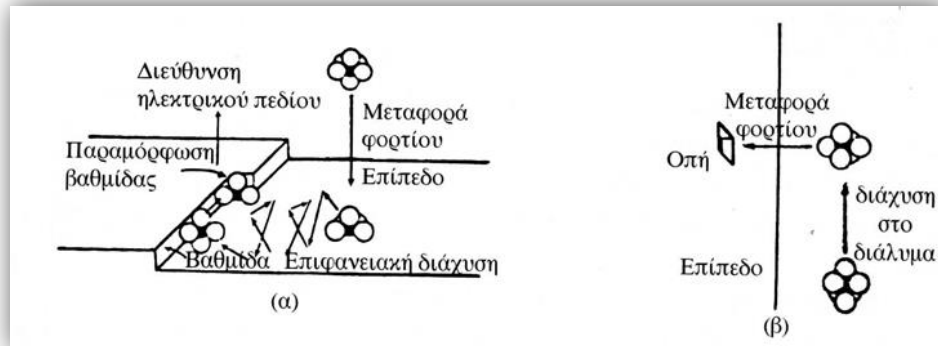
Η επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου μπορεί να παρουσιάζει ατέλειες δομής, όπως βαθμίδες ή/και παραμορφώσεις βαθμίδων, κενά ακμής και οπές (Σχήμα 2.6). Η αποφόρτιση του ιόντος μπορεί να γίνει σε κάποιο από τα παραπάνω ειδικά σημεία ενσωμάτωσης ή σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας μακριά από το τελικό σημείο ενσωμάτωσης.



**Σχήμα 2.6** Βαθμίδα, παραμόρφωση βαθμίδας, κενό ακμής και οπή επάνω σε ένα επίπεδο του κρυσταλλικού πλέγματος [2,4]

Το ιόν  $M^{n+}$ , πριν να αποτελέσει μέρος του κρυσταλλικού πλέγματος του ηλεκτροδίου, πρέπει να απολέσει τη στοιβάδα ενυδάτωσής του και το φορτίο του. Για την απομάκρυνση της στοιβάδας ενυδάτωσης απαιτείται μεγάλη ενεργειακή κατανάλωση,

γιατί οι ενέργειες ενυδάτωσης των ιόντων (εκτός των μονοσθενών μεγάλου μεγέθους) υπερβαίνουν τα  $100 \text{ kcal} \cdot \text{gion}^{-1}$ . Η ενσωμάτωση του ιόντος μπορεί να γίνει σε μία θέση παραμόρφωσης βαθμίδας, μέσω διαδοχικών σταδίων (Σχήμα 2.7(α)) ή με απευθείας μεταφορά ενός ενυδατωμένου ιόντος σε μία θέση-οπή πάνω στο επίπεδο ενός κρυσταλλικού πλέγματος (Σχήμα 2.7(β)).



**Σχήμα 2.7** Διαδοχικά στάδια για την ενσωμάτωση ενός ιόντος σε μία θέση παραμόρφωσης βαθμίδας (α), απευθείας μεταφορά ενός ενυδατωμένου ιόντος σε μία θέση-οπή πάνω στο επίπεδο ενός κρυσταλλικού πλέγματος (β) <sup>[2]</sup>

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

- i. Η μεταφορά ιόντων στην καθοδική επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός νέου, μερικώς ενυδατωμένου και φορτισμένου, είδους που ονομάζεται προσροφημένο ιόν ή προσ-ίον (adsorbed ion ή adion) και του οποίου η αφυδάτωση γίνεται σταδιακά. Η ελάχιστη παραμόρφωση της στοιβάδας συμβαίνει όταν το ιόν φθάνει σε τυχαίο σημείο του καθοδικού επιπέδου, οπότε χάνει ένα μόριο νερού. Στο σημείο αυτό, το μερικά αφυδατωμένο ιόν γειτνιάζει με ένα μόνο μεταλλικό άτομο, οπότε τα ηλεκτρόνια του μετάλλου μπορεί να εξουδετερώσουν μερικώς το θετικό φορτίο του. Στη συνέχεια, για να ενσωματωθεί το προσ-ίον στο κρυσταλλικό πλέγμα πρέπει, με επιφανειακή διάχυση, να μεταφερθεί κατά μήκος της ηλεκτροδιακής επιφάνειας μέχρις ότου φτάσει σε θέση περισσότερο ευνοϊκή για την ενσωμάτωσή του. Στις βαθμίδες η παραμόρφωση της στοιβάδας ενυδάτωσης είναι μεγαλύτερη, από την περίπτωση που το ιόν φθάνει σε τυχαίο σημείο του πλέγματος, γιατί χάνει δύο μόρια νερού, γεγονός που απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια. Ακόμη μεγαλύτερη ενέργεια απαιτείται όταν το ιόν φθάνει σε παραμόρφωση βαθμίδας, όπου απομακρύνονται τρία μόρια νερού. Κατά συνέπεια, οι συχνότερες μεταφορές φορτίου είναι εκείνες πάνω στα κρυσταλλικά επίπεδα, γιατί απαιτούν την ελάχιστη ενεργειακή μεταβολή (ενδεικτικά για το  $\text{Ni}^{2+}$ : επιφάνεια κρυσταλλικού πλέγματος =  $-5 \text{ Kcal/mol}$ , βαθμίδα =  $-29 \text{ Kcal/mol}$ , παραμόρφωση βαθμίδας =  $46 \text{ Kcal/mol}$ ). Το ιόν ενσωματώνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα μόνο όταν αφυδατώνεται και εξουδετερώνεται πλήρως.
- ii. Η μεταφορά του φορτίου γίνεται επίσης σε οποιοδήποτε σημείο της καθοδικής επιφάνειας, αλλά με ταυτόχρονη πλήρη αφυδάτωση και αποφόρτιση του ιόντος. Τα ροφημένα μεταλλικά άτομα που σχηματίζονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ονομάζονται προσροφημένα άτομα ή προσ-άτομα (adsorbed atoms ή adatoms). Για να ενσωματωθούν τα προσ-άτομα στο κρυσταλλικό πλέγμα πρέπει να μεταφερθούν, με επιφανειακή διάχυση, σε θέση περισσότερο ευνοϊκή για την ενσωμάτωσή τους.

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

- iii. Το μεταλλικό ίον μετακινείται μέσα στην εξωτερική πλάκα Helmholtz παράλληλα προς την καθοδική επιφάνεια, μέχρις ότου βρεθεί απέναντι από μία θέση κρυστάλλωσης, όπως μία οπή. Η ενσωμάτωση στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι άμεση και ακολουθεί την ταυτόχρονη αφυδάτωση και αποφόρτιση του ίοντος.

Η μεταφορά φορτίου στα λιγότερο ή περισσότερο διαλυτοποιημένα ίοντα, το υψηλό ηλεκτρικό πεδίο στην διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη ( $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), οποία είναι γνωστή και ως κατολύτης (catholyte), και η παρουσία των προσροφημένων προσ-iónτων και προσ-ατόμων καθιστούν το συνολικό φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης ιδιαίτερος σύνθετο <sup>[2,15,16,17]</sup>.

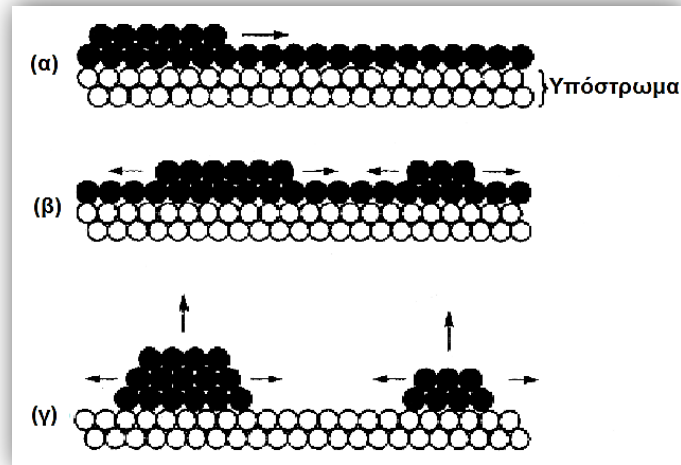
### 2.3.3 Μηχανισμός Ανάπτυξης Αποθεμάτων

Οι διαφορετικοί μηχανισμοί που έχουν προταθεί προκειμένου να περιγραφεί ο τρόπος με το οποίο αναπτύσσονται τα ηλεκτρολυτικά αποθέματα είναι κατά βάση οι εξής:

i. Ο μηχανισμός Volmer–Weber. Σύμφωνα με αυτόν πραγματοποιείται τρισδιάστατη πυρηνογένεση (three dimensional, 3D, nucleation) και εν συνεχεία οι διακριτοί πυρήνες (νησίδες) αναπτύσσονται και τελικά συνενώνονται (Σχήμα 2.8 (γ)). Ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός και ως ανάπτυξη με πυρηνογένεση–συνένωση (nucleation–coalescence growth). Η αλληλουχία δόμησης των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων μέσω του μηχανισμού αυτού περιλαμβάνει τέσσερα στάδια: (1) τον σχηματισμό μεμονωμένων πυρήνων και την ανάπτυξή τους σε τρισδιάστατους κρυσταλλίτες, (2) τη συνένωση των τρισδιάστατων κρυσταλλιτών, (3) το σχηματισμό ενός συνδεδεμένου δικτύου και (4) το σχηματισμό του αποθέματος.

ii. Ο μηχανισμός Frank–Van der Merwe. Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό σχηματίζονται δισδιάστατοι πυρήνες (two dimensional, 2D, nucleation) οι οποίοι αναπτύσσονται κατά διαδοχικές διακριτές στρώσεις. Όταν ολοκληρώνεται ο σχηματισμός μίας στρώσης νέοι δισδιάστατοι πυρήνες σχηματίζονται πάνω σε αυτή οι οποίοι με τη σειρά τους καθώς αναπτύσσονται ολοκληρώνουν τη νέα στρώση (Σχήμα 2.8 (α,β)). Ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός και ως ανάπτυξη κατά στρώση (layer growth).

iii. Ο μηχανισμός Stranski–Krastanov. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, πραγματοποιείται δισδιάστατη πυρηνογένεση για μία ή περισσότερες ατομικές στρώσεις της νέας φάσης. Από εκεί και έπειτα ακολουθεί τρισδιάστατη πυρηνογένεση και ανάπτυξη του αποθέματος <sup>[18,19]</sup>.



**Σχήμα 2.8** Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών ανάπτυξης κατά Volmer–Weber (α, β) και κατά Frank–Van der Merwe (γ) <sup>[18]</sup>

## 2.4 Παράμετροι Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης Μετάλλων

Ένα πλήθος διαφορετικών παραμέτρων επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική απόθεση μιας μεταλλικής επικάλυψης, και η μεταβολή αυτών οδηγεί σε επιμεταλώσεις με διαφορές στη μικροδομή και τις ιδιότητες, αλλά και σε σημαντικές διαφοροποιήσεις όσον αφορά τη μακροσκοπική εικόνα των αποθεμάτων. Ορισμένες από τις βασικότερες παραμέτρους είναι:

- Οι επιβαλλόμενες συνθήκες της ηλεκτρόλυσης, δηλ. η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης, η θερμοκρασία και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, οι συνθήκες ανάδευσής του.
- Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, καθώς και η παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων.
- Η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυβελίδας, δηλαδή η επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC), ή η επιβολή ενός τύπου ρεύματος περιοδικά μεταβαλλόμενου με το χρόνο όπως, παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς, (Pulse Current, PC) ή παλμικό ρεύμα μεταβαλλόμενης φοράς (Pulse Reversed Current, PRC).
- Η φύση του υποστρώματος πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η απόθεση. Το υπόστρωμα πάνω στο οποίο επιχειρείται η μεταλλική απόθεση μπορεί να επηρεάσει στα αρχικά στάδια τη δομή του αποθέματος μέσω του φαινομένου της επίταξης. Στην πορεία, ωστόσο, το σχηματιζόμενο απόθεμα αποκτά δομή που είναι ανεξάρτητη του υποστρώματος, αλλά εξαρτώμενη μόνο από το καθεστώς και τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης <sup>[6,20]</sup>.

Στην ειδική περίπτωση που πραγματοποιείται η ηλεκτροαπόθεση σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων, χαρακτηριστικά όπως ο τύπος, το μέγεθος, η συγκέντρωση του ενισχυτικού μέσου μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό καθώς και η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη διασπορά του αποτελούν επιπρόσθετες παράμετροι. Αυτή η περίπτωση θα εξεταστεί ξεχωριστά στο Κεφάλαιο 6.

**I. Ηλεκτρολυτικό Κελί**

- Διαστάσεις
- Γεωμετρία

**II. Ηλεκτρόδια**

- Άνοδος: αδρανής ή διαλυτή άνοδος, διαστάσεις, γεωμετρία ανόδου
- Κάθοδος/Υπόστρωμα: κινητή ή σταθερή κάθοδος, υλικό, προκαταργασία, διαστάσεις, γεωμετρία καθόδου
- Ηλεκτρόδιο Αναφοράς: είδος, διαστάσεις, γεωμετρία ηλεκτροδίου αναφοράς
- Αποστάσεις μεταξύ των ηλεκτροδίων

**III. Ηλεκτρολυτικό Λουτρό**

- Σύσταση
- Χρήση προσθέτων: λειαντικά, στίλβωτικά, διαβρέκτες

**IV. Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης**

- Θερμοκρασία και  $pH$  ηλεκτρολυτικού λουτρού
- Ανάδευση ηλεκτρολυτικού λουτρού : μηχανική, μαγνητική, χρήση υπερήχων ή ανακυκλοφορίας κτλ.
- Τιμή πυκνότητας ρεύματος,  $j$ , ( $A/dm^2$ )

**V. Συνθήκες Πόλωσης**

- Συνεχές ρεύμα, DC
- Παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς, PC
- Παλμικό ρεύμα μεταβαλλόμενης φοράς, PRC

**Σχήμα 2.9** Κατηγοριοποίηση σημαντικότερων παραμέτρων της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής αρκετών από τις παραμέτρους αυτές στην ηλεκτροαπόθεση του νικελίου. Συγκεκριμένα, μεταβλήθηκε το  $pH$  του ηλεκτρολυτικού λουτρού καθώς και η τιμή της πυκνότητας ρεύματος, ενώ έγινε χρήση προσθέτου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και εφαρμόστηκε τόσο συνεχές όσο και παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε μία νέα μέθοδος ανάδευσης του λουτρού, ενώ επιλέχτηκε σταθερή ορειχάλκινη κάθοδος για την απόθεση των επικαλύψεων. Κρίνεται συνεπώς σκόπιμο περαιτέρω λεπτομερής ανάλυση σχετικά με την επίδραση των παραμέτρων αυτών στην ηλεκτροκρυστάλλωση και την προσανατολισμένη κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου, η οποία πραγματοποιείται στο Κεφάλαιο 4.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2

---

- [1] Α. Καραντώνης, «Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας: Ιοντικά διαλύματα & Ηλεκτροχημική Κινητική», Ε.Μ.Π. (2014), <http://users.ntua.gr/antkar/EDUCATION/notes-2014-v4.pdf>.
- [2] Ν. Κουλουμπή, «Ηλεκτροχημεία», 1<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα (2002).
- [3] Ι. Α. Μουμτζής, Δ.Π. Σαζού, «Ηλεκτροχημεία», 2<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη (1997).
- [4] Ο. Μουσλή, «Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νανο-ZrO<sub>2</sub>», Μεταπτυχιακή Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα (2011).
- [5] Α. Λεκάτου, «Εισαγωγή στη Διάβρωση και Προστασία των Μετάλλων», 1<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Θεοδωρίδη, Ιωάννινα (2010).
- [6] Ν. Σπυρέλλης, Α. Ι. Χαραλάμπους, Κ. Κόλλια, Ε. Μάλλιου, «Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων», ΕΜΠ, Αθήνα (1997).
- [7] <http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/the-electrical-double-layer>.
- [8] Ν. Perez, «*Electrochemistry and Corrosion Science*», Kluwer Academic Publishes, Boston (2004).
- [9] Μ. Paunovic, Μ. Schlesinger «*Fundamentals of Electrochemical Deposition*», 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey (2006).
- [10] Ν. Kanani, «*Electroplating, Basic Principles, Processes and Practice*», 1<sup>st</sup> edition, Elsevier, Amsterdam (2004).
- [11] Π. Βασιλείου, Κ. Κόλλια, Κ. Σαμαρά, «Μη Ηλεκτρολυτικές Επιμεταλλώσεις (Από το Α ως το Ν)», 1<sup>η</sup> έκδοση, εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα (2005).
- [12] [http://en.wikipedia.org/wiki/Physical\\_vapor\\_deposition](http://en.wikipedia.org/wiki/Physical_vapor_deposition).
- [13] [http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical\\_vapor\\_deposition#Types](http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition#Types).
- [14] Α.Α. Tracton (editor), «*Coatings Technology Handbook*», 3<sup>rd</sup> edition, Taylor and Francis Group London (2006).
- [15] R. Winand, Hydrometallurgy, **29** (1992) 567.
- [16] Α. Milchev, «*Electrocrystallization, Fundamentals of Nucleation and Growth*», 1<sup>st</sup> edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002).
- [17] Β. Ε. Conway, J. Ο'Μ. Bockris, Electrochimica Acta **3** (1961) 340.
- [18] Μ. Schlesinger, Μ. Paunovic (editors), «*Modern Electroplating*», 5<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey (2010).
- [19] Y.D. Gamburg G. Zangari, «*Theory and Practice of Metal Electrodeposition*» 1<sup>st</sup> edition, Springer, New York (2011).
- [20] J.W. Dini, «*Electrodeposition the Materials Science of Coatings and Substrates*, Reprint edition, Noyes Publications, New Jersey (1993).





# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## Ηλεκτρολυτική Απόθεση Νικελίου

*«Δεν έχει σημασία πόσο ωραία είναι η θεωρία σου ή πόσο έξυπνος είσαι. Αν δεν επαληθεύεται πειραματικά, είναι λάθος»*

*Richard Feynman, Αμερικανός Φυσικός*

### 3.1 Εισαγωγή

Η ηλεκτρολυτική επινικέλωση είναι μια διεργασία εξευγενισμού (φινιρίσματος) των επιφανειών με πολλές εφαρμογές. Η σημαντική εμπορική σημασία της διεργασίας αυτής, μπορεί να εκτιμηθεί αν ληφθεί υπόψη η ποσότητα του νικελίου σε μορφή μετάλλου και των αλάτων του που καταναλώνονται ετησίως για την πραγματοποίησή της. Το νικέλιο διακρίνεται για την ευκολία με την οποία αποτίθεται ηλεκτρολυτικά, ενώ επιπλέον παρουσιάζει αυξημένη σκληρότητα, στιλπνότητα και αντοχή σε διάβρωση, με αποτέλεσμα να αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα μέταλλα επικαλύψεων. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της επινικέλωσης, αποτελεί η ποικιλία αποθεμάτων νικελίου που μπορούν να προκύπτουν με τη χρήση πολλών διαφορετικών ηλεκτρολυτικών λουτρών και με απλές μεταβολές των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης.

Η ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου χρησιμοποιείται για διακοσμητικούς σκοπούς προκειμένου να βελτιωθεί η αισθητική διαφόρων αντικειμένων, για προστασία από τη διάβρωση, αποκατάσταση της αρχικής γεωμετρίας φθαρμένων μηχανολογικών εξαρτημάτων καθώς και για την παρασκευή αντικειμένων από νικέλιο (ηλεκτροδιαμόρφωση ή ηλεκτροχύτευση, electroforming). Σε μηχανολογικές εφαρμογές τα αποθέματα νικελίου ή κραμάτων του αποτίθενται πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες με σκοπό τη βελτίωση της αντοχής τους στη διάβρωση και στη φθορά ή την τροποποίηση των μαγνητικών ή άλλων ιδιοτήτων τους

Ως υποστρώματα χρησιμοποιούνται κυρίως χάλυβας, χαλκός και κράματα χαλκού, ψευδάργυρος και σπανιότερα αλουμίνιο και μαγνήσιο στην αεροναυπηγική τεχνολογία. Η ηλεκτρολυτική επινικέλωση χρησιμοποιείται ευρέως σε πολυστρωματικές (multilayered) αποθέσεις οι οποίες κατά κανόνα, διακρίνονται από βελτιωμένες ιδιότητες έναντι μονοστρωματικών αντίστοιχου πάχους και χρησιμοποιούνται για την προστασία υλικών που υπόκεινται σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες. Ειδικότερα, στην διακοσμητική το νικέλιο συχνά συνδυάζεται με χαλκό και χρώμιο, με τελική απόθεση την επιχρωμίωση και αρχική την επιχάλκωση <sup>[1-3]</sup>.

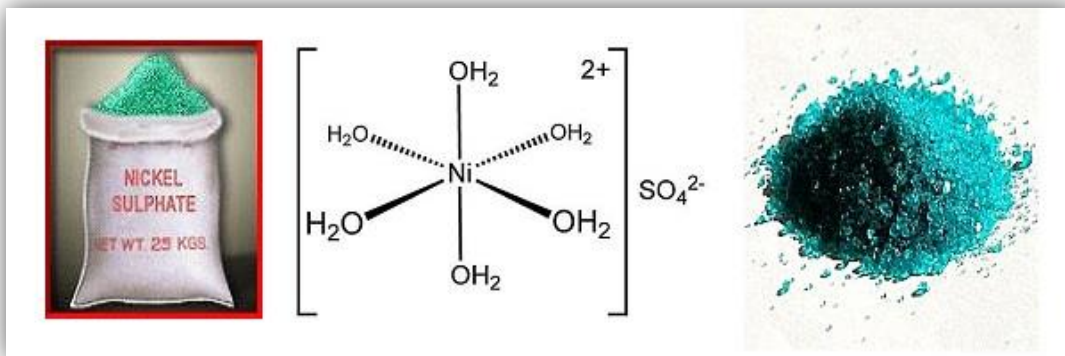
### 3.2 Ηλεκτρολυτικά Λουτρά και Άνοδοι για την Επινικέλωση

Παρά το γεγονός ότι η ιστορία των ηλεκτρολυτικών επινικελώσεων ξεκινά από τις αρχές του 19ου αιώνα, η βασικότερη πρόοδος πραγματοποιήθηκε το 1916 από τον O.P. Watts <sup>[4]</sup>. Οι μέχρι τότε προσπάθειες χαρακτηρίζονταν ως εμπειρικές, και περιορίζονται στην παρασκευή λεπτών επικαλύψεων νικελίου με σκοπό τη διακόσμηση των μεταλλικών επιφανειών. Τα αποτελέσματά τους συνήθως δεν είναι ικανοποιητικά εξαιτίας της ευθραυστότητας και της εύκολης αποκόλλησης των επικαλύψεων από το υπόστρωμα, γεγονός το οποίο οφείλεται στη χρήση διαλυμάτων ακάθαρτων αλάτων ως ηλεκτρολυτικών λουτρών.

Πριν τη παρασκευή και καθιέρωση του λουτρού του Watts, πολλοί ερευνητές είχαν συνεισφέρει στην προσπάθεια εξέλιξης της τεχνολογίας της επινικέλωσης. Ξεκινώντας από τους Bird (1837) και Shore (1840), η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια παρασκευής ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου αποδίδεται στον R. Böttger (1843), ο οποίος για ηλεκτρολυτικό λουτρό χρησιμοποίησε διάλυμα εναμμώνιου θεικού νικελίου. Το 1878 ο E. Weston εισήγαγε το βορικό οξύ στα ηλεκτρολυτικά λουτρά του νικελίου, ενώ ο R. Springer το 1900 πρόσθεσε ιόντα χλωρίου στο διάλυμα, για να επιλύσει το πρόβλημα της παθητικοποίησης των ανόδων <sup>[3,5]</sup>.

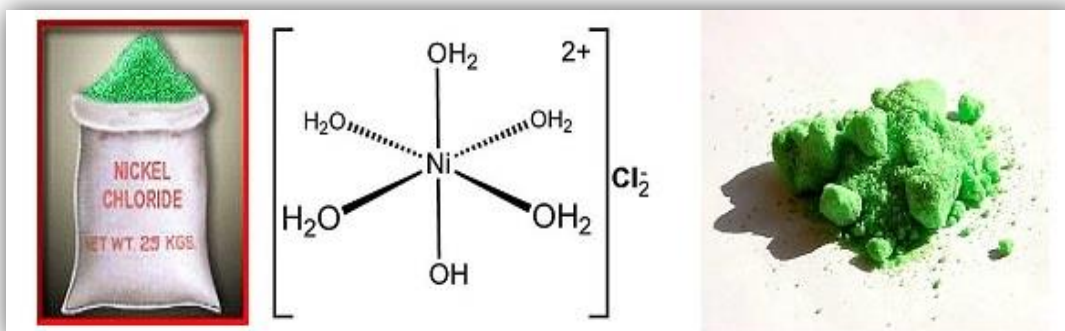
Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά τύπου Watts αποτελούν τη βάση των περισσότερων σύγχρονων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων για τη βιομηχανική επινικέλωση. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό που πρότεινε ο Watts είναι ένα διάλυμα που περιέχει ιόντα χλωρίου, βορικό οξύ και σε μεγάλη συγκέντρωση θειικό νικέλιο. Η ευρεία χρήση του οφείλεται στο ότι παρέχει τη δυνατότητα εφαρμογής υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος, μειώνοντας σημαντικά το χρόνο παρασκευής της επικάλυψης ενώ αυξάνει την απόδοση σε αποτιθέμενο μέταλλο. Το λουτρό αυτό θεωρείται κατάλληλο και για την παρασκευή λείων επιφανειών <sup>[1,3]</sup>.

Κάθε συστατικό του λουτρού Watts επηρεάζει τις ιδιότητες του αποτιθέμενου νικελίου και τα χαρακτηριστικά των αποθεμάτων που προκύπτουν. Το *θειικό νικέλιο* ( $\text{NiSO}_4$ ) είναι ένα άλας του νικελίου χαμηλού κόστους και αποτελεί την πηγή του μεγαλύτερου ποσοστού ιόντων νικελίου στο διάλυμα. Το ανιόν του άλατος είναι σταθερό, δεν ανάγεται στην κάθοδο και δεν οξειδώνεται στην άνοδο. Τα κατιόντα του νικελίου βρίσκονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε μορφή ένυδρων συμπλόκων  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Έχει σημαντική διαλυτότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά, ωστόσο η παρουσία του μπορεί να οδηγήσει σε φαινόμενα παθητικοποίησης των ανοδίων, καθώς αδιάλυτα προϊόντα καλύπτουν την επιφάνειά τους <sup>[3,7,8]</sup>.



**Εικόνα 3.1** Θεικό εξαϋδρικό άλας νικελίου ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>[6]</sup>

Η προσθήκη χλωριούχου νικελίου ( $\text{NiCl}_2$ ) στο λουτρό Watts, κατά βάση πραγματοποιείται για την αποτελεσματική απομάκρυνση των προϊόντων παθητικοποίησης της ανόδου (μονοξειδίου του νικελίου,  $\text{NiO}$ ) και κατά συνέπεια τη διευκόλυνση διάλυσής της. Επίσης, βελτιώνει την αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού λουτρού και οδηγεί στην παρασκευή επικαλύψεων ομοιόμορφου πάχους <sup>[3,7,9]</sup>.



**Εικόνα 3.2** Χλωριούχο εξαϋδρικό άλας νικελίου ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>[6]</sup>

Το βορικό οξύ ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό λειτουργεί ως ρυθμιστικό, σταθεροποιώντας το  $p\text{H}$  (buffer) στην περιοχή γύρω από την κάθοδο, εντός του εύρους που επιτυγχάνεται η καλύτερη απόθεση. Χωρίς τη ρύθμισή του, το  $p\text{H}$  μπορεί να αυξηθεί λόγω της ταυτόχρονης αναγωγής του υδρογόνου οδηγώντας σε καταβύθιση υδροξειδίου του νικελίου. Η παρουσία του βορικού οξέος επηρεάζει επίσης και την εμφάνιση των αποθεμάτων. Αν η συγκέντρωσή του είναι χαμηλή, τότε τα αποθέματα μπορεί να εμφανίζουν ρωγμές και τοπικά να έχουν εικόνα «καψίματος»<sup>[3,7]</sup>. Χωρίς το βορικό οξύ τα αποθέματα τείνουν να είναι σκληρά, να ρηγματώνονται και να παρουσιάζουν επιφανειακές ανωμαλίες, όπως έχει αναφερθεί από τον D.J. Macnaughtan<sup>[10]</sup>.



Εικόνα 3.3 Βορικό οξύ<sup>[11]</sup>

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή έγινε αποκλειστικά χρήση του ηλεκτρολυτικού λουτρού Watts το οποίο περιείχε σε ένυδρη μορφή τα άλατα του θεικού νικελίου και του χλωριούχου νικελίου και συγκεκριμένα στην εξαϋδρική (Εικόνες 3.1 και 3.2).

Στην ηλεκτρολυτική επινικέλωση χρησιμοποιούνται και άλλα λουτρά εκτός από αυτά τύπου Watts, όπως τα χλωριούχα (all chloride), τα θεικά (all sulfate) τα θεικά-χλωριούχα (high chloride), τα φθοριοβορικά (fluoborate) και τα σουλφαμικά (sulfamate) λουτρά ενώ γίνεται συνεχής προσπάθεια βελτίωσής τους. Κάθε ένα από τα λουτρά αυτά χρησιμοποιείται για την παρασκευή αποθεμάτων με ιδιαίτερες προδιαγραφές, καθώς οι ιδιότητες των επικαλύψεων νικελίου εξαρτώνται σημαντικά από τη σύσταση του λουτρού από το οποίο παρασκευάζονται. Σημειώνεται ότι όλα τα προαναφερθέντα λουτρά επινικέλωσης είναι όξινα και δίνουν αποθέματα μακροσκοπικά θαμπά<sup>[1,3,12]</sup>.

Η χρήση των λουτρών Watts και των θεικών-χλωριούχων συνιστάται για την παρασκευή επικαλύψεων για διακοσμητικούς και προστατευτικούς σκοπούς σε υποστρώματα χαλκού ή/ και νικελίου-χρωμίου. Τα ίδια λουτρά προτείνονται για την επιμετάλλωση χαλύβδινων εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία προκειμένου να βελτιωθεί η αντίστασή τους στη διάβρωση. Για την αποκατάσταση της γεωμετρίας φθαρμένων εξαρτημάτων ή στην ηλεκτροδιαμόρφωση καταλληλότερα είναι τα λουτρά Watts και τα φθοριοβορικά. Τα χλωριούχα και τα λουτρά Watts προτιμώνται για την απόθεση λεπτών στρωμάτων νικελίου, ως προαπόθεση (strike), πριν από την ηλεκτρολυτική επαργύρωση χαλύβδινων και χάλκινων αντικειμένων καθώς και αντικειμένων κατασκευασμένα από κράματα χαλκού. Τέλος, τα σουλφαμικά λουτρά προτείνονται στην ηλεκτροδιαμόρφωση και σε μηχανολογικές εφαρμογές όπου απαιτούνται επικαλύψεις με αυξημένη σκληρότητα και μειωμένες εσωτερικές τάσεις (internal, intrinsic ή residual stresses). Ωστόσο, μειονέκτημα τους αποτελεί το σχετικά υψηλό κόστος των αλάτων από τα οποία παρασκευάζονται<sup>[12]</sup>.

Προκειμένου να παραχθούν ιδιαίτερα στιλπνά ηλεκτρολυτικά αποθέματα νικελίου, κυρίως για χρήση στη διακοσμητική, προστίθενται στα λουτρά επινικέλωσης και άλλες χημικές ενώσεις σε μικρές ποσότητες. Οι ανόργανες και κυρίως οργανικές χημικές αυτές ενώσεις, εμπίπτουν στην κατηγορία των προσθέτων (additives). Τα πρόσθετα που οδηγούν σε λείες και στιλπνές επικαλύψεις νικελίου διακρίνονται σε στιλβωτικά (brighteners) και σε λειαντικά (levellers).

*Στην παρούσα διδακτορική διατριβή έγινε χρήση ενός τέτοιου προσθέτου στο λουτρό Watts και για το λόγο αυτό στην Ενότητα 4.4 του Κεφαλαίου 4 αναλύεται η δράση των προσθέτων στην ηλεκτρολυτική επινικέλωση.*

Επίσης, διακοσμητική κυρίως εφαρμογή βρίσκουν και τα λεγόμενα αποθέματα μαύρου νικελίου (black nickel deposits). Αυτά παράγονται από τροποποιημένα (modified) θειικά και χλωριούχα λουτρά τα οποία μεταξύ άλλων περιέχουν επίσης πηγή ιόντων ψευδαργύρου ( $Zn^{2+}$ ) και θειοκυανικών ( $CNS^-$ ), αντίστοιχα. Οι επικαλύψεις μαύρου νικελίου δεν διακρίνονται από αξιοσημείωτη αντοχή σε διάβρωση και φθορά και αποτίθενται συνήθως επάνω σε στρώμα νικελίου το οποίο με τη σειρά του έχει αποτεθεί από λουτρά που είτε περιέχουν είτε δεν περιέχουν πρόσθετα.

Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά Watts χρησιμοποιούνται επίσης για την παραγωγή κραματικών επικαλύψεων νικελίου-φωσφόρου (nickel-phosphorous deposits). Απαραίτητη είναι βεβαίως η προσθήκη πηγής φωσφόρου στο λουτρό, όπως είναι για παράδειγμα το φωσφορικό οξύ ( $H_3PO_4$ ) ή/και το φωσφορώδες ή φωσφονικό οξύ ( $H_3PO_3$ ). Τα αποθέματα αυτά διακρίνονται για την αυξημένη τους σκληρότητα καθώς και την αντοχή στη διάβρωση και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σε μηχανολογικές εφαρμογές σε διαβρωτικά περιβάλλοντα <sup>[1,3,12]</sup>.

Ως άνοδοι κατά την επινικέλωση χρησιμοποιούνται κυρίως πλάκες νικελίου υψίστης καθαρότητας (99.9%), από τις οποίες το νικέλιο καθώς οξειδώνεται μετατρέπεται σε ιόντα τα οποία ελευθερώνονται στο λουτρό και αναπληρώνουν τα ιόντα που αποτίθενται στην κάθοδο σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως (βλ. υποενότητα 2.3.2 Κεφαλαίου 2). Με αυτόν τον τρόπο διατηρείται συνεχώς σταθερή τη συγκέντρωση ιόντων νικελίου στο διάλυμα. Ωστόσο, οι άνοδοι νικελίου εξαιτίας της εύκολης παθητικοποίησης δεν διαλύονται ομοιόμορφα. Η συμπεριφορά των ανόδων από νικέλιο βελτιώνεται όταν θερμανθούν σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, έτσι ώστε να μεταβληθεί η κιονοειδής (columnar) δομή κρυσταλλικής ανάπτυξης του μετάλλου. Επίσης, σε λουτρά από τα οποία παρασκευάζονται στιλπνές επικαλύψεις, χρησιμοποιούνται συνήθως άνοδοι οι οποίες περιέχουν μέχρι και 1.5% κοβάλτιο. Σε περιπτώσεις όπου εφαρμόζεται υψηλή τιμή πυκνότητας ανοδικού ρεύματος, οι άνοδοι διαλύονται ομοιόμορφα και μολύνουν ελάχιστα το λουτρό. Σπανιότερα χρησιμοποιούνται αδρανείς άνοδοι, οι οποίες δε διαλύονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Οι άνοδοι αυτές κατασκευάζονται από γραφίτη, λευκόχρυσο ή ανοξειδωτο χάλυβα. Στην περίπτωση αυτή, η συγκέντρωση των ιόντων του νικελίου στο διάλυμα διατηρείται σταθερή με την διαρκή προσθήκη διαλυτών ενώσεων (αλάτων) του μετάλλου ανάλογα πάντα με τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού που έχει επιλεγεί <sup>[1]</sup>.

### 3.3 Μηχανισμός Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης Νικελίου

Σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία <sup>[13-18]</sup>, κατά την καθοδική ηλεκτροαπόθεση του νικελίου από όξινα υδατικά διαλύματά του, δύο είναι οι βασικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται:

1. Η αναγωγή των κατιόντων νικελίου προς τη μεταλλική μορφή του στοιχείου στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, σύμφωνα με την ημιαντίδραση:



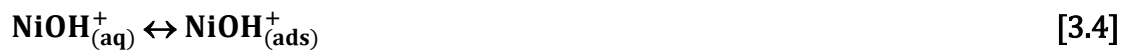
2. Η αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου προς μοριακό υδρογόνο στο ίδιο ηλεκτρόδιο:



Για την απόθεση του νικελίου προτείνεται ένας μηχανισμός αποτελούμενος από ένα σύνολο ενδιάμεσων σταδίων. Σε αυτόν, σημαντικό ρόλο στην μεταφορά φορτίου έχουν τα κατιόντα του μονοϋδροξειδίου του νικελίου,  $\text{NiOH}^+$ . Αυτό το χημικό είδος σχηματίζεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ως προϊόν της παρακάτω αντίδρασης:



Στη συνέχεια το σχηματισμένο  $\text{NiOH}_{(\text{aq})}^+$  προσροφάται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου:



Το προσροφημένο  $\text{NiOH}_{(\text{ads})}^+$  αποφορτίζεται στην κάθοδο λαμβάνοντας ηλεκτρόνια:



Τέλος, προκύπτει η μεταλλική μορφή του στοιχείου, δηλαδή αρχίζει η απόθεση του νικελίου επί του ηλεκτροδίου της καθόδου:



Αντίστοιχα, η αναγωγή του υδρογόνου πραγματοποιείται επίσης μέσω μίας αλληλουχίας σταδίων. Τα οξώνια,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , αποφορτίζονται εν μέρει και προσροφώνται με τη μορφή  $\text{H}_{(\text{ads})}$  στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σύμφωνα με την αντίδραση:



Επιπρόσθετα, το νικέλιο που μόλις έχει αποθεθεί δρα ως καταλύτης στην αποφόρτιση των οξωνίων:



Στη συνέχεια, τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου,  $\text{H}_{(\text{ads})}$ , που έχουν προκύψει από την αντίδραση [3.7] σχηματίζουν προσροφημένο μοριακό υδρογόνο,  $\text{H}_{2(\text{ads})}$ , βάσει των εξής αντιδράσεων:



Το τελευταίο βήμα στο μηχανισμό αποφόρτισης των υδρογονοκατιόντων, αποτελεί η εκρόφιση και έκλυση με τη μορφή φυσαλίδων των προσροφημένων μορίων υδρογόνου:



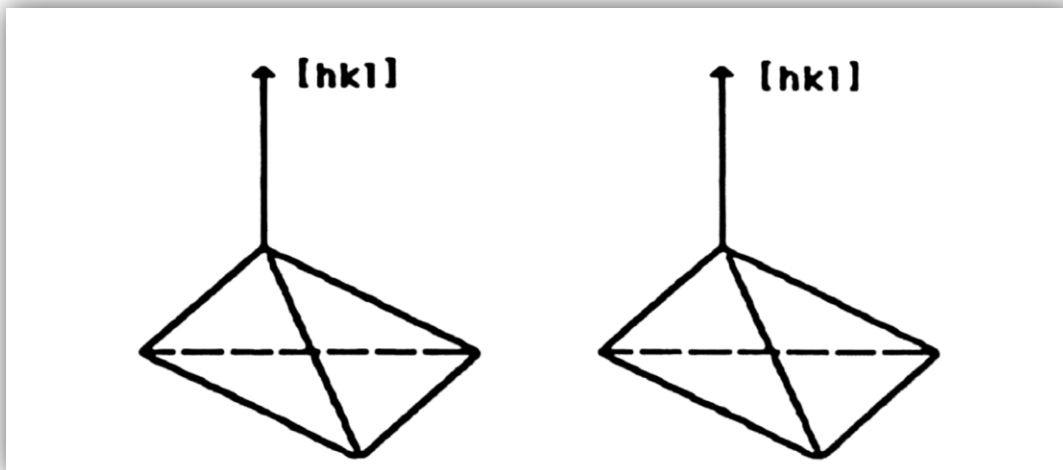
Όπως μόλις περιγράφηκε, λόγω της ταυτόχρονης ανταγωνιστικής ημιαντίδρασης αναγωγής των κατιόντων υδρογόνου με αυτή της αναγωγής των κατιόντων νικελίου,

στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη (κατολύτης) παρατηρείται τοπικά αύξηση του pH. Σε αυτό το αλκαλικό περιβάλλον ευνοείται ο σχηματισμός κolloειδούς διασποράς υδροξειδίου του νικελίου,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  <sup>[13,19]</sup>.

### 3.4 Προσανατολισμένη Ανάπτυξη Ηλεκτρολυτικών Αποθεμάτων Νικελίου

Τα ηλεκτρολυτικά αποθέματα μετάλλων και ειδικότερα του νικελίου, είναι πολυκρυσταλλικά και προσανατολισμένα. Δηλαδή, οι κρυσταλλίτες τους είναι οργανωμένοι στο χώρο κατά τέτοιο τρόπο ώστε να συνιστούν έναν ενιαίο κρύσταλλο, η διεύθυνση του οποίου είναι κάθετη στο επίπεδο απόθεσης και συμπίπτει με τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, κάτω από την επίδραση του οποίου πραγματοποιείται η απόθεση (Σχήμα 3.1) <sup>[20]</sup>. Ο R. M. Bozorth <sup>[21]</sup> διατύπωσε πρώτος την άποψη ότι η διεύθυνση αυτή μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης.

Η ιδιαίτερη αυτή οργάνωση των κρυσταλλιτών στο ηλεκτρολυτικό απόθεμα ονομάζεται συνυψής ή ινώδης υφή. Η διεύθυνση στην οποία είναι οργανωμένοι οι κρυσταλλίτες, συμπίπτει με έναν από τους κρυσταλλογραφικούς άξονες  $[\text{hkl}]$ , και ονομάζεται άξονας συνυψής ή άξονας ινώδους υψής ή κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός (texture). Το απόθεμα αποκτά εκλεκτικό προσανατολισμό (preferred orientation) εάν αναπτύσσεται ο μεγαλύτερος όγκος των κρυσταλλιτών του ως προς ένα συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό άξονα.



**Σχήμα 3.1** Σχηματική αναπαράσταση προσανατολισμένων κρυσταλλιτών ηλεκτρολυτικού αποθέματος <sup>[5]</sup>

Εν γένει, ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός εκφράζεται με δύο τρόπους:

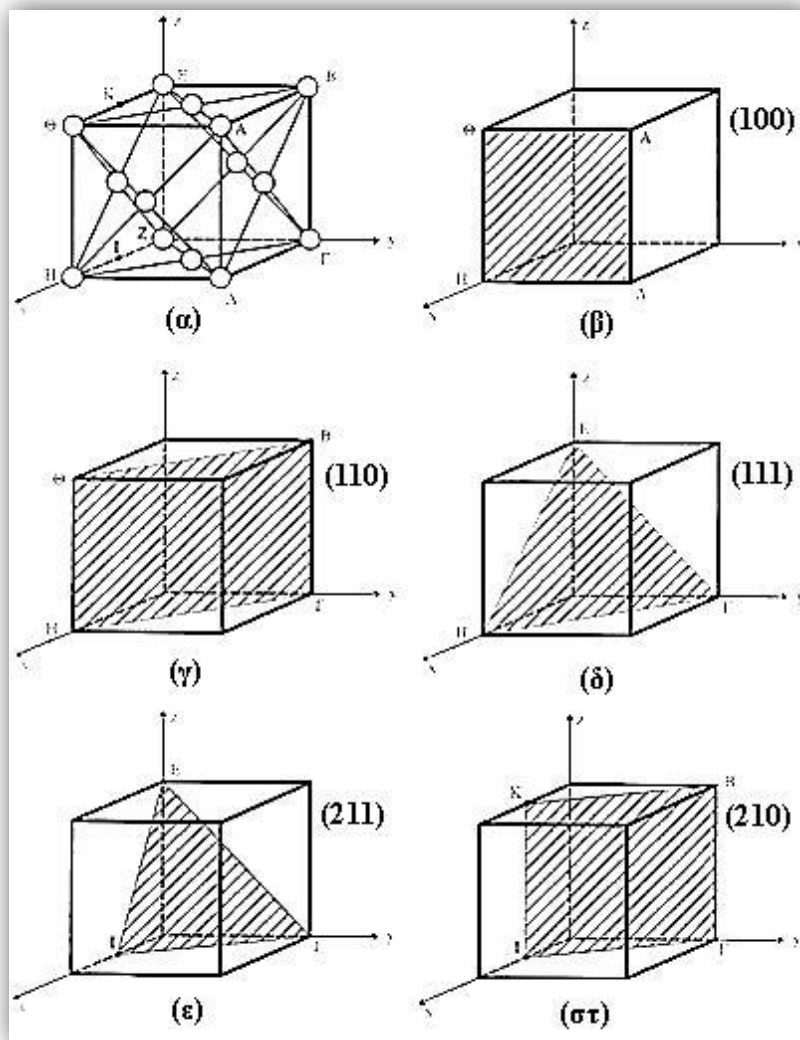
- i. Οι κρυσταλλίτες του μετάλλου τείνουν να διαταχθούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν έναν κοινό κρυσταλλογραφικό άξονα (crystallographic axis)  $[\text{hkl}]$ , κάθετο στην επιφάνεια του αποθέματος, δηλαδή παράλληλο προς το ηλεκτρικό πεδίο.
- ii. Οι κρυσταλλίτες τείνουν να διαταχθούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο (crystallographic plane)  $(\text{hkl})$ , παράλληλο στην επιφάνεια του αποθέματος.



Εάν υιοθετηθεί ο πρώτος ορισμός ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός εκφράζεται από τους δείκτες  $[hkl]$ , ή από τους δείκτες  $(hkl)$  εάν υιοθετηθεί ο δεύτερος.

Εφόσον πρόκειται για μέταλλο που κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα, όπως το νικέλιο, ο διαχωρισμός σύμφωνα με τους δυο αυτούς ορισμούς δεν έχει ιδιαίτερη σημασία αφού ο άξονας  $[hkl]$  είναι, σ' αυτή την περίπτωση, πάντοτε κάθετος στο επίπεδο  $(hkl)$  και κατά συνέπεια συμβολίζεται με τους ίδιους δείκτες (βλ. υποενότητα 1.1.4 Κεφαλαίου 1) <sup>[22]</sup>.

Στο Σχήμα 3.5 απεικονίζεται κρύσταλλος του εδροκεντρωμένου κυβικού συστήματος στο οποίο κρυσταλλώνεται το νικέλιο. Επίσης διακρίνονται και τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα, τα οποία είναι παράλληλα στο επίπεδο απόθεσης του μετάλλου, καθώς και εκείνο του «ψευδοπροσανατολισμού»  $(111)$ , αναφορά στον οποίο γίνεται από τους Amblard *et al* <sup>[23]</sup>.



**Σχήμα 3.2** Στοιχειώδης κυψελίδα του εδροκεντρωμένου κυβικού συστήματος (α), το επίπεδο ΑΔΗΘ είναι το κρυσταλλογραφικό επίπεδο  $(100)$  (β), το ΒΓΗΘ είναι το  $(110)$  (γ), το ΕΓΗ είναι το  $(111)$  (δ), το ΕΠΙ είναι το  $(211)$  (ε), το ΒΓΙΚ είναι το  $(210)$  (στ) <sup>[24]</sup>

### 3.5 Προσπάθειες Ερμηνείας της Προσανατολισμένης Ανάπτυξης των Ηλεκτρολυτικών Αποθεμάτων Νικελίου

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των μετάλλων εν γένει, και ειδικότερα του νικελίου, κατέστη δυνατή μέσω της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης (X-Ray Diffraction, XRD), καθώς και των τεχνικών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (Scanning Electron Microscopy, SEM και Transmission Electron Microscopy, TEM). Ως αποτέλεσμα, διατυπώθηκαν διάφορες θεωρίες σχετικά με τη δημιουργία και την επικράτηση των εκλεκτικών προσανατολισμών των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων. Η θεωρία της διδιάστατης πυρηνογένεσης, η θεωρία της γεωμετρικής επιλογής και η θεωρία του Reddy δεν κατάφεραν με απόλυτη επιτυχία να ερμηνεύσουν τη δημιουργία και επιβολή του συνόλου των κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών του νικελίου. Αντίθετα, με τη διατύπωση της θεωρίας της εκλεκτικής προσρόφησης έγινε δυνατή η ερμηνεία του μηχανισμού της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου και της συνεπακόλουθης ανάπτυξης των κρυσταλλιτών του προς συγκεκριμένους κρυσταλλογραφικούς άξονες. Η παράθεση των θεωριών κατωτέρω, γίνεται κατά χρονολογική σειρά διατύπωσής τους.

#### 3.5.1 Θεωρία της Γεωμετρικής Επιλογής

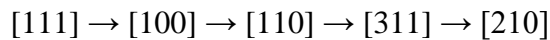
Σύμφωνα με τους Finch *et al* <sup>[25]</sup> και H. Wilman <sup>[26]</sup> τόσο ο σχηματισμός όσο και η επικράτηση των εκλεκτικών προσανατολισμών πραγματοποιούνται καθώς αναπτύσσεται το ηλεκτρολυτικό απόθεμα. Οι σχηματιζόμενοι κρυσταλλίτες κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων της ηλεκτροκρυστάλλωσης διατάσσονται τυχαία επάνω στο υπόστρωμα. Στη συνέχεια, κάποιοι από αυτούς βρίσκονται σε πλεονεκτική θέση και αναπτύσσονται ταχύτερα από άλλους κατά την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Σύμφωνα με τον A. Bravais, η ταχύτητα ανάπτυξης των κρυσταλλιτών κατά τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, εξαρτάται από τον προσανατολισμό των πλέον πυκνών κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων. Στην περίπτωση των μετάλλων με fcc δομή, η διεύθυνση αυτή είναι η [111].

Έτσι, υπερίσχυσε η υπόθεση ότι δύο είναι οι πιθανοί τρόποι ανάπτυξης: ένας τρόπος, σύμφωνα με τον οποίο οι πυκνές κρυσταλλικές διευθύνσεις είναι οριζόντιες (παράλληλες προς το υπόστρωμα) και ένας άλλος, όπου οι διευθύνσεις αυτές είναι κάθετες (παράλληλες προς τον άξονα ανάπτυξης του αποθέματος). Ο πρώτος τρόπος θεωρήθηκε ότι επικρατεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, όπου η επιφανειακή διάχυση των ιόντων είναι ταχύτερη από το ρυθμό εκφόρτισής τους στην κάθοδο. Η ανάπτυξη αυτή γίνεται «πλαγίως» και θα έπρεπε να οδηγεί σε αποθέματα προσανατολισμένα κατά τον άξονα [111]. Αντίθετα, ο δεύτερος τρόπος επιβάλλεται σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, όπου η ανάπτυξη των κρυσταλλιτών χαρακτηρίζεται ως «κανονική» και επικρατεί ο προσανατολισμός [110].

Η θεωρία της γεωμετρικής επιλογής ωστόσο, δεν καταφέρνει να ερμηνεύσει τον σχηματισμό των εκλεκτικών προσανατολισμών του νικελίου [100], [210] και [211] <sup>[27-29]</sup> ενώ, αποτυγχάνει επίσης, να ερμηνεύσει την επικράτηση του [110] και στις χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος <sup>[30]</sup>. Τέλος, η μελέτη πειραματικών δεδομένων, έδειξε ότι η προσανατολισμένη ανάπτυξη κατά τον άξονα [111], όσον αφορά στα αποθέματα νικελίου, δεν εμφανίζεται παρά μόνον κάτω από εξαιρετικές και αμφισβητούμενες συνθήκες <sup>[31]</sup>.

### 3.5.2 Θεωρία της Διδιάστατης Πυρηνογένεσης

Σύμφωνα με τον N. A. Pangaron <sup>[32-34]</sup>, η επιλογή του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου πραγματοποιείται κατά το στάδιο της πυρηνογένεσης και όχι κατά τη διάρκεια ανάπτυξης του αποθέματος, όπως υποστηρίζεται από τη θεωρία της γεωμετρικής επιλογής. Στην ηλεκτρολυτική απόθεση του νικελίου, απουσία της επιταξιακής επίδρασης του υποστρώματος, ο εκλεκτικός προσανατολισμός εξαρτάται από το σχηματισμό δισδιάστατων πυρήνων ορισμένου τύπου και επιλέγεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να αντιστοιχεί στο ελάχιστο έργο σχηματισμού, ανάλογα με τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Το έργο σχηματισμού των δισδιάστατων πυρήνων εξαρτάται μόνον από την καθοδική υπέρταση και συγκεκριμένα με την αύξησή της προβλέπεται η εξής διαδοχή προσανατολισμών:



Ωστόσο, η αλληλουχία αυτή δεν επαληθεύτηκε πειραματικά για το ηλεκτρολυτικό νικέλιο, γεγονός που αποδόθηκε στην προσρόφηση ξένων χημικών ειδών, που δημιουργούνται στην κάθοδο, η ύπαρξη των οποίων μεταβάλλει τη διαδικασία σχηματισμού των διαφόρων πυρήνων. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η πυρηνογένεση ξεκινά από τρισδιάστατους πυρήνες και ότι ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών δεν επιβάλλεται κατά το στάδιο της πυρηνογένεσης αλλά μεταγενέστερα, κατά τη συνένωση των αναπτυσσόμενων κρυσταλλιτών <sup>[35]</sup>.

### 3.5.3 Θεωρία Reddy – Θεωρία Παρεμπόδισης από το Υδρογόνο

Ο A.K.N. Reddy <sup>[36]</sup>, επανέρχεται στη βασική υπόθεση της θεωρίας της γεωμετρικής επιλογής, προσπαθώντας παράλληλα να ερμηνεύσει τα πειραματικά αποτελέσματα των μελετών της κατάλυσης της εποχής εκείνης.

Γενικεύοντας μία ιδέα των Finch *et al* <sup>[25]</sup>, διατύπωσε την άποψη ότι το ατομικό υδρογόνο, το οποίο συναποτίθεται με το μέταλλο στην επιφάνεια της καθόδου, είναι ικανό να μεταβάλλει τις ταχύτητες «κανονικής ανάπτυξης» των διαφόρων κρυσταλλικών επιπέδων. Τα επίπεδα αυτά δύνανται να παίζουν το ρόλο των πυκνών επιπέδων (111), όπως αναφέρονται στη θεωρία της γεωμετρικής επιλογής.

Το υδρογόνο προσροφάται εκλεκτικά στα λιγότερο πυκνά επίπεδα και ο Reddy πρότεινε την εξής διαδοχή επιπέδων «μέγιστης πυκνότητας»: (111) → (100) → (110) καθώς αυξάνεται η επικάλυψη της καθόδου από το προσροφημένο υδρογόνο. Συνεπώς, εάν η ανάπτυξη των κρυσταλλιτών είναι «πλάγιου» τύπου, δηλαδή κατά διεύθυνση παράλληλη προς το επίπεδο απόθεσης, η διαδοχή των προσανατολισμών, αυξανόμενης της υπέρτασης, θα πρέπει να είναι η εξής: [111] → [100] → [110].

Επίσης, βασιζόμενος στους Brenner *et al* <sup>[37]</sup>, ο Reddy αποδέχθηκε ότι, όταν η κρυσταλλική ανάπτυξη είναι «κανονικού» τύπου, δηλαδή κατά διεύθυνση κάθετη προς το επίπεδο απόθεσης, ισχύει η εξής διαδοχή προσανατολισμών: [110] → [100] → [210] με αυξανόμενη παρεμπόδιση από το προσροφημένο υδρογόνο.

Η μεταβολή όμως ορισμένων από τις παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης, όπως της θερμοκρασίας, της πυκνότητας του ρεύματος ή της συγκέντρωσης οξειδωτικών σωματιδίων στο διάλυμα, μειώνει το ποσοστό επικάλυψης της καθόδου από το προσροφημένο υδρογόνο και ως εκ τούτου η παραπάνω σειρά διαδοχής των προσανατολισμών μεταβάλλεται. Συγκρίνοντας τη θεωρία Reddy με εκείνη της γεωμετρικής επιλογής, παρατηρείται σύμπτωση στην κοινή βασική ιδέα, σύμφωνα με την οποία η προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών επιβάλλεται σταδιακά

στα αποθέματα νικελίου, με την προοδευτική αύξηση των διαστάσεων των κρυσταλλιτών του. Εξέλιξη πάνω στη θεωρία της γεωμετρικής επιλογής, αποτελεί η διατύπωση της άποψης εκ μέρους του Reddy ότι, η παρεμποδιστική δράση του προσροφημένου υδρογόνου αποτελεί τον παράγοντα σταθερότητας των κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών του νικελίου.

Ωστόσο, και οι δύο αυτές θεωρίες, εμφανίζονται αδύναμες να ερμηνεύσουν τα ήδη υπάρχοντα εκείνη της περιόδου πειραματικά δεδομένα και κυρίως την παρουσία των προσανατολισμών [210] και [110] τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, καθώς και την απουσία του προσανατολισμού [111].

### 3.5.4 Θεωρία της Εκλεκτικής Προσρόφησης

Η θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης η οποία διατυπώθηκε περί τα τέλη της δεκαετίας του 1970, αποτελεί εξέλιξη της θεωρίας του Reddy. Διατυπώθηκε ως απόρροια της συσσώρευσης των πειραματικών αποτελεσμάτων καθώς και του ποσοτικού προσδιορισμού των εκλεκτικών προσανατολισμών των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων του νικελίου. Ταυτόχρονα, χαρακτηρίζεται ως η πληρέστερη θεωρία για την ερμηνεία της προσανατολισμένης ανάπτυξης του ηλεκτρολυτικού νικελίου καθώς επιβεβαιώνεται πειραματικά.

Σύμφωνα με τις απόψεις των J. Amblard, N. Spyrellis, G. Maurin και M. Froment [19,29,30,38-40], ο προσανατολισμός των αποθεμάτων εξαρτάται από την ιδιαίτερη σύσταση του λουτρού στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη (κατολύτης), η οποία διαφέρει από εκείνη του κυρίου όγκου του ηλεκτρολύτη και μεταβάλλεται με τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Τα χημικά είδη (παρεμποδιστές—inhibitors) τα οποία υπάρχουν ή σχηματίζονται κατά την ηλεκτροαπόθεση στην περιοχή του κατολύτη, προσροφώνται εκλεκτικά στα κρυσταλλικά επίπεδα και αλλοιώνουν την ταχύτητα ανάπτυξης των κρυσταλλιτών προς τις διάφορες διευθύνσεις. Συνέπεια αυτού είναι η εκδήλωση των διαφόρων εκλεκτικών προσανατολισμών, η οποία πραγματοποιείται στη φάση της κρυσταλλικής ανάπτυξης μέσω μηχανισμού τρισδιάστατης πυρηνογένεσης.

*Στην παρούσα διδακτορική διατριβή η ερμηνεία της επιβολής των κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών των αποθεμάτων που παρήχθησαν πραγματοποιείται στη βάση της θεωρίας της εκλεκτικής προσρόφησης.*

## 3.6 Εκλεκτικοί Προσανατολισμοί Ηλεκτρολυτικών Αποθεμάτων Νικελίου

Η διαρκής βελτίωση των τεχνικών της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας καθώς και η διατύπωση της θεωρίας της εκλεκτικής προσρόφησης οδήγησαν στην διαπίστωση ότι κάθε εκλεκτικός προσανατολισμός χαρακτηρίζεται από διαφορετική και ιδιαίτερη εσωτερική δομή [30,41]. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι ο εκλεκτικός προσανατολισμός των αποθεμάτων είναι αποτέλεσμα ανταγωνισμού μεταξύ διαφορετικών αταξιών στη δομή των κρυσταλλιτών του νικελίου [19,30,41-44].

Οι απαραίτητες πληροφορίες προκειμένου να προσδιοριστεί η δομή κάθε εκλεκτικού προσανατολισμού και να κατανοηθεί ο μηχανισμός επικράτησής τους, σε συνθήκες σταθερής ανάπτυξης, προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου των «λεπτών ελασμάτων» (lames minces). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται τομή, είτε κάθετη είτε παράλληλη στο επίπεδο απόθεσης, και ακολουθεί παρατήρησή της

με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διείσδυσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) <sup>[29,40,45]</sup>.

### 3.6.1 Προσανατολισμός κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα [100]

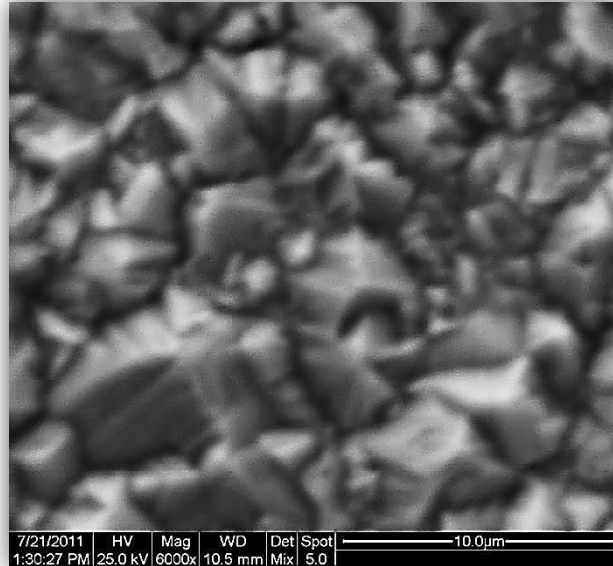
Ο εκλεκτικός προσανατολισμός [100] είναι ο πλέον μελετημένος στην ηλεκτροαπόθεση του νικελίου. Τα ηλεκτρολυτικά αποθέματα που είναι προσανατολισμένα κατά τον άξονα [100] εμφανίζουν υψηλή ολκιμότητα <sup>[46]</sup>, περιορισμένες εσωτερικές τάσεις <sup>[47]</sup> και σχετικά χαμηλές τιμές μικροσκληρότητας <sup>[48]</sup>. Παρασκευάζονται σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης τέτοιες ώστε η καθοδική απόδοση να προσεγγίζει το 100% (π.χ. από διάλυμα Watts με pH περίπου ίσο με 4, θερμοκρασία 50 °C και πυκνότητα ρεύματος από 5 μέχρι και 20 Adm<sup>-2</sup>).



**Εικόνα 3.4** Μικρογραφία TEM, σε κάθετη τομή, αποθέματος προσανατολισμένου κατά τον άξονα [100] <sup>[49]</sup>

Τα αποθέματα [100], αφού ξεπεράσουν τη μικρή επιταξιακή επίδραση του υποστρώματος, αποτελούνται από μακριές ίνες των οποίων η διάμετρος, σε συνθήκες σταθερής ανάπτυξης, αυξάνει στην αρχή γρήγορα και στη συνέχεια πιο αργά, με την αύξηση του πάχους του αποθέματος. Οι ίνες αυτές, χαρακτηρίζονται από την παρουσία πλάγιων επιπέδων διδυμίας, από περιορισμένο αριθμό ολισθήσεων (Εικόνα 3.4) και καταλήγουν σε τετραγωνικές πυραμίδες (Εικόνα 3.5).

Σύμφωνα με την θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης ο προσανατολισμός κατά τον άξονα [100] είναι ο «πλέον ελεύθερος από παρεμπόδιση τρόπος κρυσταλλικής ανάπτυξης» (free of inhibition mode of crystal growth), καθώς η επικράτησή του δεν αποδίδεται στην προσρόφηση κάποιου παρεμποδιστικού χημικού είδους. Ωστόσο, στην πραγματικότητα, η κρυσταλλική ανάπτυξη είναι αδύνατον να είναι εντελώς ελεύθερη από παρεμπόδιση. Έχει διαπιστωθεί ότι ο εκλεκτικός προσανατολισμός [100] παρεμποδίζεται ελάχιστα, σε σύγκριση με τους υπόλοιπους προσανατολισμούς του νικελίου, από τα χημικά είδη που συνδέονται με την έκλυση και την συναπόθεση του υδρογόνου καθώς και με την παρουσία προσροφημένων  $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$ <sup>[5]</sup>.



**Εικόνα 3.5** Μικρογραφία SEM αποθέματος νικελίου προσανατολισμένου κατά τον άξονα [100], όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές τετραγωνικές πυραμίδες

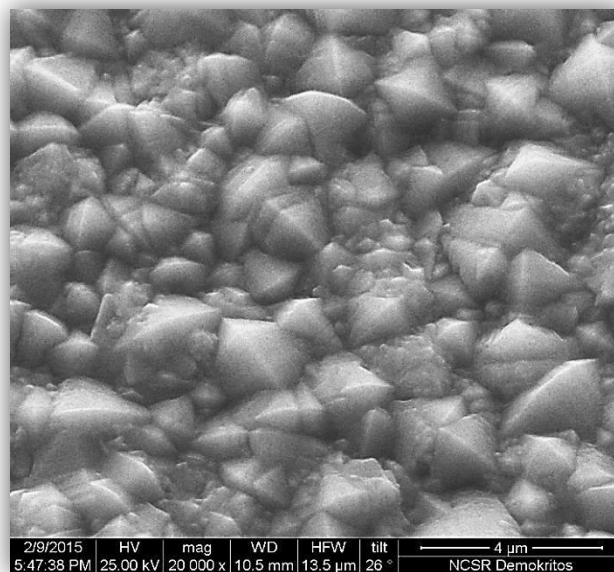
### 3.6.2 Προσανατολισμός κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα [211]

Ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών του νικελίου κατά τον άξονα [211] πραγματοποιείται σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος και υψηλές τιμές pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Ωστόσο, ο προσανατολισμός αυτός απουσιάζει εντελώς σε αποθέματα τα οποία έχουν παρασκευαστεί από ηλεκτρολυτικά λουτρά καθαρού θεικού νικελίου<sup>[50]</sup>.

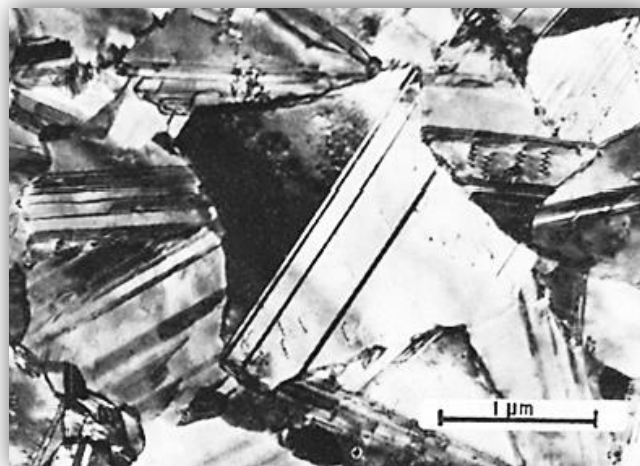
Η σταθερότητα του προσανατολισμού [211] σχετίζεται με αποθέματα τα οποία παρουσιάζουν μεγάλες εσωτερικές τάσεις<sup>[51]</sup> και σημαντικές συσσωματώσεις υδρογόνου<sup>[52,53]</sup> και οξυγόνου<sup>[54]</sup>. Σύμφωνα με τη θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης η επικράτηση του [211] αποδίδεται στον σχηματισμό κολλοειδούς διασποράς υδροξειδίου του νικελίου  $(\text{Ni}(\text{OH})_2)$  στην περιοχή του κατολύτη.

Η μελέτη των αποθεμάτων που ακολουθούν τον [211] κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό με χρήση των τεχνικών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, αποδεικνύει ότι κάθε κρυσταλλίτης έχει σχήμα επιμήκους κρυστάλλου (Εικόνα 3.6) με οριζόντιες διαστάσεις της τάξεως του  $1 \mu\text{m}$ <sup>[30,55]</sup>. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι οι κρυσταλλίτες [211] εμφανίζουν δυαδική συμμετρία, λόγω της παρουσίας κάθετων επιπέδων διδυμίας του τύπου (111), τα οποία αναπτύσσονται παράλληλα προς τη διεύθυνση ανάπτυξης του αποθέματος (Εικόνες 3.7 και 3.8). Μετά την αποκατάσταση του

προσανατολισμού, επεμβαίνει ένα φαινόμενο γεωμετρικής επιλογής, το οποίο επιτρέπει την ανάπτυξη κυρίως των κατακόρυφων κρυσταλλινών <sup>[38,40]</sup>.



**Εικόνα 3.6** Μικρογραφία SEM αποθέματος νικελίου προσανατολισμένου κατά τον άξονα [211] όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικοί επιμήκεις κρύσταλλοι



**Εικόνα 3.7** Μικρογραφία TEM αποθέματος νικελίου προσανατολισμένου κατά τον άξονα [211], όπου διακρίνονται τα παράλληλα επίπεδα διδυμίας που τέμνουν τα όρια των κρυσταλλινών <sup>[56]</sup>

Παλαιότερα, ορισμένοι ερευνητές <sup>[30,34]</sup> υποκαθιστούσαν τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [211] από τον [311]. Ωστόσο, το 1974 οι J. Amblard *et al* <sup>[23]</sup> απέδειξαν ότι ο [311] είναι, στην πραγματικότητα, ένας «ψευδοπροσανατολισμός». Το σφάλμα αποδόθηκε σε έξαρση της γραμμής (311) στα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων-X, τα οποία αφορούν σε αποθέματα με διεσπαρμένο προσανατολισμό κατά τον άξονα [211]. Ειδικότερα, ο προσανατολισμός των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου κατά τον άξονα [211] υποδηλώνεται από την ενισχυμένη

ένταση των κορυφών των κρυσταλλογραφικών επιπέδων (111) και (311) στα ακτινοδιαγράμματα XRD <sup>[19,57]</sup>.



**Εικόνα 3.8** Μικρογραφία TEM, σε οριζόντια τομή, αποθέματος προσανατολισμένου κατά τον άξονα [211] όπου διακρίνονται τα χαρακτηριστικά κάθετα επίπεδα διδυμίας <sup>[38,40]</sup>

### 3.6.3 Προσανατολισμός κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα [110]

Η θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης προβλέπει δύο διαφορετικούς τρόπους ανάπτυξης για τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [110] και ως εκ τούτου συμβολίζεται είτε ως  $[110]^A$  είτε ως  $[110]^B$ . Ειδικότερα, σε χαμηλές καθοδικές υπερτάσεις, όπου η κρυσταλλική ανάπτυξη πραγματοποιείται με αργό ρυθμό, επικρατεί ο προσανατολισμός κατά τον άξονα  $[110]^A$  ο οποίος αποδίδεται στην εκλεκτική προσρόφηση του ατομικού υδρογόνου ( $H_{ads}$ ). Αντίθετα, σε υψηλές καθοδικές υπερτάσεις, η ταχύτητα ανάπτυξης των κρυστάλλων είναι υψηλή και επικρατεί ο προσανατολισμός  $[110]^B$ . Αυτός ο προσανατολισμός οργανώνεται στα όρια της περιοχής, όπου μπορούν να παρασκευαστούν συμπαγή αποθέματα νικελίου. Ο ταυτόχρονος σχηματισμός κολλοειδούς διασποράς υδροξειδίου του νικελίου ( $Ni(OH)_2$ ) και μοριακού υδρογόνου ( $H_2$ ) στον κατόλυτη καθώς και η εκλεκτική προσρόφησή τους στην κάθοδο θεωρείται ότι επιβάλλουν την επικράτηση του προσανατολισμού  $[110]^B$ .

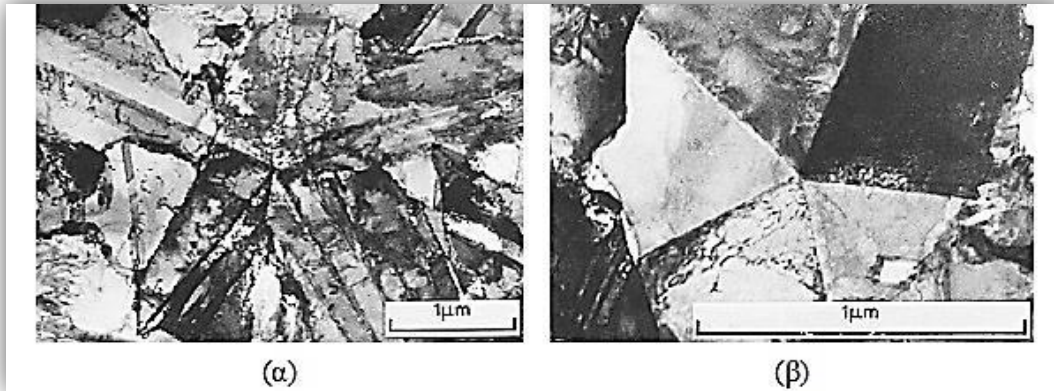
Η παρατήρηση, με χρήση των τεχνικών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, αποθεμάτων προσανατολισμένων κατά τον άξονα [110], έδωσε τη δυνατότητα να προσδιοριστούν οι διαφορές στη δομή των δύο αυτών τρόπων κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Τα αποθέματα του τύπου  $[110]^A$  χαρακτηρίζονται από πενταγωνική ψευδοσυμμετρία, επειδή οι κρυσταλλίτες αποτελούνται από πέντε κρυστάλλους, ο καθένας από τους οποίους είναι σε θέση διδυμίας ως προς τους γειτονικούς του <sup>[28,30,58]</sup>. Η συνεχής ανάπτυξη των πέντε αυτών κρυστάλλων κατά την διάρκεια της απόθεσης, προσδίδει στις ίνες  $[110]^A$  τη μορφή πενταγωνικών πρισμάτων (Εικόνα 3.9). Κατά την παρασκευή των κάθετων λεπτών ελασμάτων και την εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διείσδυσης, διαπιστώθηκε η ύπαρξη, σε όλες τις ίνες

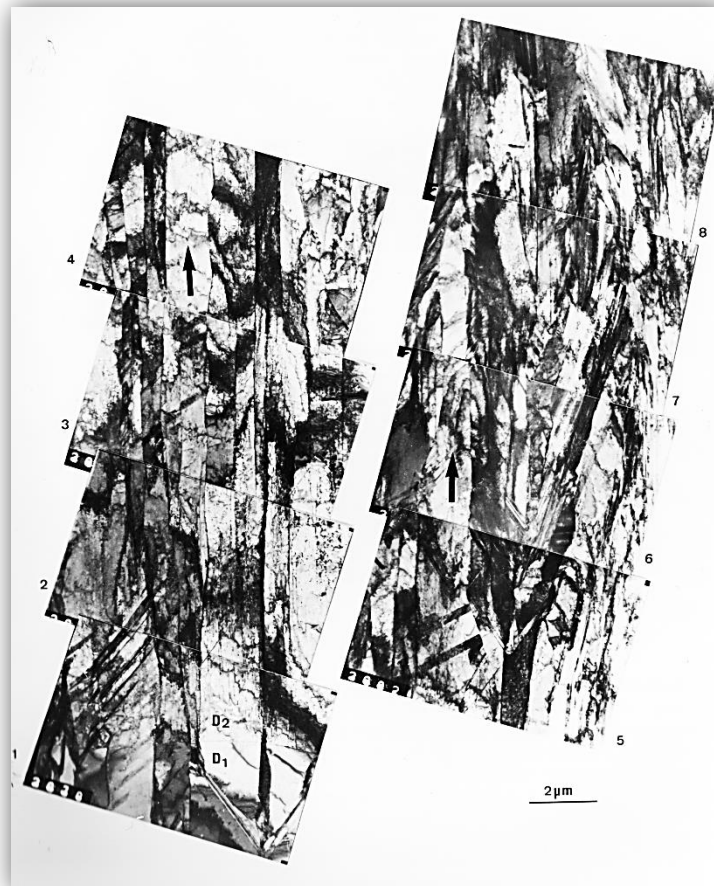


$[110]^A$ , κάθετων επιπέδων διδυμίας, ελαφρά κεκλιμένων σε σχέση με την κατακόρυφη διεύθυνση ανάπτυξης του αποθέματος (Εικόνα 3.10).

Παρατηρείται συνεπώς αντίστοιχη συμπεριφορά με τους κρυσταλλίτες του τύπου  $[211]$ , με τη διαφορά ότι, στην περίπτωση αυτή, το φαινόμενο είναι περισσότερο εκτεταμένο και η παρουσία των κάθετων επιπέδων διδυμίας δημιουργεί οργανωμένες συστοιχίες κρυσταλλιτών, οι οποίες εμφανίζουν πενταγωνική ψευδοσυμμετρία.



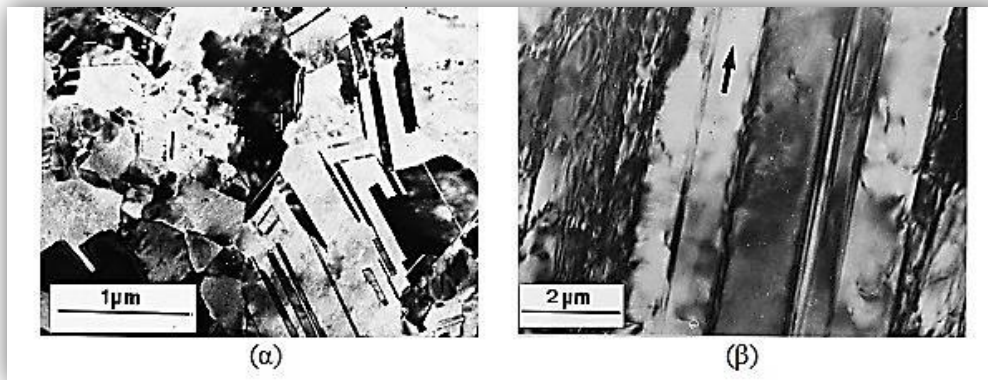
**Εικόνα 3.9** Μικρογραφίες TEM αποθέματος προσανατολισμένου κατά τον άξονα  $[110]^A$  όπου διακρίνεται η πενταγωνική ψευδοσυμμετρία.<sup>[59]</sup>



**Εικόνα 3.10** Μικρογραφία TEM, σε κάθετη τομή, αποθέματος προσανατολισμένου κατά τον άξονα  $[110]^A$ , όπου διακρίνονται τα χαρακτηριστικά κατακόρυφα επίπεδα διδυμίας.<sup>[38,40]</sup>

Ο τύπος ανάπτυξης  $[110]^B$  δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά στην επιφάνεια του αποθέματος (Εικόνα 3.11). Χαρακτηρίζεται από την παρουσία σημαντικών ποσοτήτων ξένων χημικών ειδών, κυρίως βασικών αλάτων στους κρυσταλλίτες  $[110]$  και το συνήθη σχηματισμό δενδριτών. Η παρουσία δενδριτών στα αποθέματα  $[110]^B$

ενισχύει την υπόθεση σύμφωνα με την οποία, η σταθερότητα αυτού του εκλεκτικού προσανατολισμού οφείλεται στο γεγονός ότι, στις συνθήκες επικράτησής του, η ηλεκτροκρυστάλλωση ελέγχεται από το ρυθμό διάχυσης των ιόντων νικελίου προς τη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη. Οι δενδρίτες αυτοί αποτελούν πηγή αναταραχής των υδροδυναμικών συνθηκών της ηλεκτρόλυσης.



Εικόνα 3.11 Μικρογραφίες TEM αποθέματος προσανατολισμένου κατά τον άξονα  $[110]^B$  [38,40]

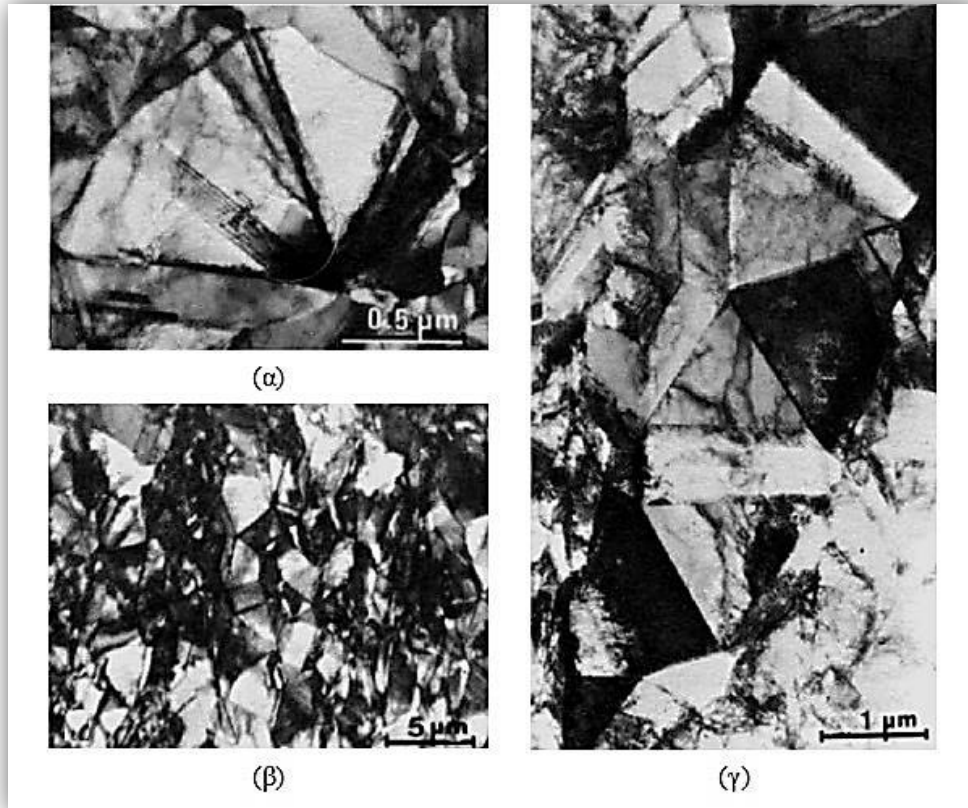
### 3.6.4 Προσανατολισμός κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα $[210]$

Ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών του νικελίου κατά τον άξονα  $[210]$  πραγματοποιείται σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος απόθεσης και σε πολύ όξινα ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Η επικράτηση του προσανατολισμού αυτού, σύμφωνα με τη θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης, αποδίδεται στην εκλεκτική παρεμπόδιση της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου από την παρουσία μοριακού υδρογόνου ( $H_2$ ).

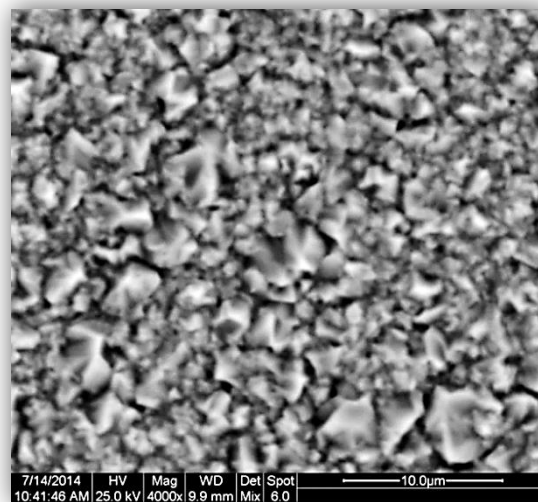
Η δομή των κρυσταλλιτών  $[210]$  είναι αρκετά ιδιόμορφη [60]. Με την τεχνική των λεπτών κάθετων ελασμάτων, διαπιστώθηκε η ύπαρξη πολλών αταξιών δομής (ολισθήσεις, επίπεδα διδυμίας) στους  $[210]$  κρυσταλλίτες. Οι δίδυμοι κρύσταλλοι εμφανίζονται συχνά με πενταγωνική ψευδοσυμμετρία, λόγω του ότι συνδέονται με κοινό άξονα  $[110]$ , ελαφρά κεκλιμένο σε σχέση με τον ορίζοντα και βαθμιαία μετατοπισμένο. Δημιουργούνται κατ' αυτό τον τρόπο κάθετες στήλες αποτελούμενες από τετράεδρα, ολοεδροκεντρωμένης κυβικής δομής, όπου το καθένα από αυτά βρίσκεται σε κατάσταση διδυμίας με τα γειτονικά του, σε χαρακτηριστική ελικοειδή διαμόρφωση. Δηλαδή, ο τρόπος σχηματισμού των στηλών αυτών αποδίδεται στην αλληλουχία δίδυμων κανονικών τετραέδρων (Εικόνα 3.12).

Αρχικά, εκδηλώνεται συμπαγής οργάνωση τετραέδρων, όπου το κάθε τετράεδρο έχει συνενωθεί με δύο πλευρές  $(111)$  σε θέση συμμετρικής διδυμίας με τα δύο γειτονικά του. Από τα τέσσερα επίπεδα διδυμίας  $(111)$ , τα δύο μετατρέπουν τον άξονα  $[210]$  σε άξονα προσανατολισμού πάλι του ίδιου τύπου, ενώ τα άλλα δύο τον μετατρέπουν σε άξονα  $[542]$ . Έτσι, δημιουργείται μια ιδιαίτερα συμπαγής στήλη, λόγω των διδυμιών οι οποίες διατηρούν μια κοινή διεύθυνση  $[210]$  κάθετη προς το επίπεδο απόθεσης. Η ελικοειδής δομή της αποδίδεται στην επιλογή της κρυσταλλικής ανάπτυξης μεταξύ

των δύο πιθανών τύπων διδυμίας. Στη συνέχεια, μπορούν να προστεθούν πλαγίως νέα τετράεδρα, τα οποία λόγω του ότι είναι σε θέση διδυμίας ως προς το επίπεδο (111), αναπτύσσονται κατά τη διεύθυνση [542]. Αυτής της μορφής η κρυσταλλική οργάνωση, ερμηνεύει το γεγονός ότι στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των αποθεμάτων με προσανατολισμό κατά τον άξονα [210], η γραμμή (420), χαρακτηριστική αυτού του προσανατολισμού, συνοδεύεται πάντοτε από έξαρση της γραμμής (542) <sup>[61,62]</sup>.



**Εικόνα 3.12** Μικρογραφίες TEM αποθέματος προσανατολισμένου κατά τον άξονα [210], όπου διακρίνεται η χαρακτηριστική ελικοειδής διαμόρφωση <sup>[60]</sup>



**Εικόνα 3.13** Μικρογραφία SEM αποθέματος νικελίου προσανατολισμένου κατά τον άξονα [210]

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3

- [1] Ν. Σπυρέλλης, Α. Ι. Χαραλάμπους, Κ. Κόλλια, Ε. Μάλλιου, «*Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα (1997).
- [2] Ε. Παυλάτου, Σημειώσεις Εργαστηριακής άσκησης «*Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας: παρασκευή και χαρακτηρισμός*», Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα (2012).  
[http://www.chemeng.ntua.gr/courses/tahb/files/askisi\\_8\\_TAHB.pdf](http://www.chemeng.ntua.gr/courses/tahb/files/askisi_8_TAHB.pdf).
- [3] Μ. Schlesinger, Μ. Paunovic (editors), «*Modern Electroplating*», 5<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey (2010).
- [4] O.P. Watts, Transactions of the American Electrochemical Society **29** (1916) 395.
- [5] Κ. Κόλλια, «*Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με χρήση παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενης φοράς*», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1990).
- [6] Ο. Μουσλή, «*Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύσεων Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>*», Μεταπτυχιακή Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα (2011).
- [7] <http://www.pfonline.com/articles/nickel-electroplating>.
- [8] H. Brown, Plating **55** (1968) 1047.
- [9] W. A. Wesley, E. J. Roehl, Transactions of Electrochemical Society **86** (1944) 419.
- [10] D. J. Macnaughtan, Monthly Revision of American Electroplaters Society **22** (1935) 49.
- [11] [http://en.wikipedia.org/wiki/Boric\\_acid](http://en.wikipedia.org/wiki/Boric_acid).
- [12] Α.Κ. Graham (editor), «*Electroplating Engineering Handbook*», 3<sup>rd</sup> edition, Van Nostrand Reinold Company, New York (1971).
- [13] J. Matulis, R. Slizys, Electrochimica Acta **9** (1964) 1177.
- [14] I. Epelboin, M. Jousselein, R. Wiart, Journal of Electroanalytical Chemistry **101** (1979) 281.
- [15] E. Chassaing, M. Jousselein, R. Wiart, Journal of Electroanalytical Chemistry **157** (1983) 75.
- [16] E. Vallés, R. Pollina, E. Gómez, Journal of Applied Electrochemistry **23** (1993) 508.
- [17] E. Gómez, R. Pollina, E. Vallés Journal of Electroanalytical Chemistry **386** (1995) 45.
- [18] M. Moharana, A. Mallik, Electrochimica Acta **98** (2013) 1.
- [19] J. Amblard, M. Froment, N. Spyrellis, Surface Technology **5** (1977) 205.
- [20] R. Glocker, E. Kaupp, Zeitschrift für Physik **24** (1924) 121.
- [21] R.M. Bozorth, Physical Review, **26** (1925) 390.
- [22] L.J. Durnay (editor), «*Electroplating Engineering Handbook*», 4<sup>th</sup> edition, Van Nostrand Reinold Company, New York (1984).
- [23] J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, Electrodeposition and Surface Treatment **2** (1974) 205.
- [24] Σ. Α. Πολυμένης, «*Δομή και Ιδιότητες των Ηλεκτρολυτικών Επιθεμάτων Ni από Υδατικά Διαλύματα. Επίδραση του pH, της Πυκνότητας Ρεύματος και της Θερμοκρασίας*», Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα (1998).
- [25] G.I. Finch, H. Willman, L. Yang, Discussions of the Faraday Society, **1** (1947) 144.
- [26] H. Wilman Transactions of the Institute of Materials Finishing, **32** (1955) 281.
- [27] B.C. Banerjee, A. Goswami, Journal of Electrochemical Society **106** (1959) 590.
- [28] H. Schlötterer, Zeitschrift Fur Kristallographie **119** (1964) 321.
- [29] M. Froment, G. Maurin, J. Thevenin, Comptes Rendus de l' Académie de Sciences, **264 C** (1967) 1520.
- [30] G. Maurin, Oberfläche-Surface, **11** (1970) 297, 309.
- [31] N.A. Pangarov, L.A. Uvarov, A.T. Vagramyan, Electrochimica Acta, **13** (1968) 1905.
- [32] N.A. Pangarov, Electrochimica Acta **7** (1962) 139.
- [33] N.A. Pangarov, Electrochimica Acta **9** (1964) 721.
- [34] N.A. Pangarov, Journal of Electroanalytical Chemistry **9** (1965) 70.
- [35] E. Trevisan-Picacz, Thèse de 3ème cycle, Paris (1981).
- [36] A.K.N. Reddy, Journal of Electroanalytical Chemistry (1963) **6** 141.
- [37] A. Brenner, V. Zentner and C.W. Jennings, Plating (1952) **39** 865.
- [38] N. Spyrellis, Thèse de 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1974).
- [39] J. Amblard, Thèse d' Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1976).
- [40] N. Spyrellis, Thèse d' Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1982).
- [41] I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, Plating (1969) **56** 1356.
- [42] R. Weil, J. B. C. Wu, Plating, **60** (1973) 62.
- [43] S. Nakahara, R. Weil, Journal of Electrochemical Society, **120** (1973) 1462.
- [44] J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, D. Mercier, E. Trevisan-Picacz, Journal of Electroanalytical Chemistry, **134** (1982) 345.

- [45] J. Thevenin, Thèse d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1974).
- [46] F. Denise H. Leidheiser Jr., Journal of Electrochemical Society **100** (1953) 490.
- [47] A. Knödler, Metallberfläche **20** (1966) 52.
- [48] D.J. Evans, Transactions of the Faraday Society **54** (1958) 1086.
- [49] J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, N. Spyrellis, E. Trevisan-Souteyrand, Electrochimica Acta (1983) **28** 909.
- [50] Α. Αργυρίου, «Μελέτη της Δομής Ηλεκτρολυτικών Αποθεμάτων Νικελίου» Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. Αθήνα (1988).
- [51] A. Knödler, Metalloberfläche **20** (1966) 52.
- [52] L. Yang, Journal of Electrochemical Society, **97** (1950) 241.
- [53] B.C. Banerjee, A. Goswami, Journal of Electrochemical Society, **106** (1959) 20, 590.
- [54] A. Brenner, V. Zentner, C.W. Jennings, Plating, **39** (1952) 865.
- [55] G. Maurin, M. Froment, Comptes Rendus de l' Académie de Sciences, **263C** (1966) 981.
- [56] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, Journal of Applied Electrochemistry, **9** (1979) 233.
- [57] J. Amblard, T.A. Costavaras, A. Hugot-Le Goff, N. Spyrellis, Oberfläche–Surface **18** (1977) 1.
- [58] M. Froment, G. Maurin, J. Thevenin, Comptes Rendus de l' Académie de Sciences **266 C** (1968) 1125.
- [59] C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, Journal of Applied Electrochemistry **20** (1990) 1025.
- [60] J. Amblard, G. Maurin, D. Mercier, N. Spyrellis, Scripta Metallurgica, **16** (1982) 549.
- [61] K. Hashimoto, Transactions of the Japan Institute of Metals, **6** (1965) 166.
- [62] J. Amblard, G. Maurin and R. Wiart, Techniques de l' Ingénieur **D 906** (1978) 14.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

## Επίδραση των Παραμέτρων Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης στην Ηλεκτροκρυστάλλωση του Νικελίου

*«Προσπαθούμε να κατανοήσουμε τα φαινόμενα, και στην πορεία  
συνειδητοποιούμε ότι όλη η κατανόηση αρχίζει με την αναγνώριση  
ομοιοτήτων και σταθερών επαναλήψεων στα φαινόμενα»*

*Werner Heisenberg, Γερμανός Φυσικός*

Στην ενότητα 2.4 του Κεφαλαίου 2, αναφερθήκαμε στις βασικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων, καθορίζοντας τόσο τη μικροδομή όσο και τις ιδιότητες των αποθεμάτων. Στο σημείο αυτό, θα αναλύσουμε την επίδραση των βασικότερων από αυτούς εστιάζοντας κυρίως στον τρόπο με τον οποίο επηρεάζεται η προσανατολισμένη ανάπτυξη των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου.

#### 4.1 Επίδραση του Υποστρώματος

Κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων της ηλεκτροαπόθεσης των μετάλλων ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός του αποθέματος είναι ελεγχόμενος από το υπόστρωμα. Συνεπώς, όταν το υπόστρωμα είναι μονοκρυσταλλικό ή προσανατολισμένο, δύναται να επιβάλει στο απόθεμα τη δομή του ακόμα και σε πάχος μερικών δεκάδων  $\mu\text{m}$ . Η κρυσταλλική ανάπτυξη στη φάση αυτή ονομάζεται «επιταξιακή» (epitaxial) και το πάχος της εξαρτάται από τη φύση του υποστρώματος και τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης <sup>[1]</sup>. Προκειμένου να αποφευχθεί η επιταξιακή ανάπτυξη, τόσο σε ερευνητικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, συχνά προηγείται της ηλεκτροαπόθεσης των μετάλλων η μηχανική λείανση των πολυκρυσταλλικών υποστρωμάτων.

Μετά από την επιταξιακή φάση, εκδηλώνεται μία προοδευτική αναδιοργάνωση της δομής και στη συνέχεια το απόθεμα αναπτύσσεται ανεξάρτητα από την επίδραση της δομής του υποστρώματος. Στη φάση της κρυσταλλικής ανάπτυξης, σε σταθερές συνθήκες, η οργάνωση των κρυσταλλιτών του αποθέματος εξαρτάται αποκλειστικά από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, όπως αναλύεται παρακάτω.

#### 4.2 Επίδραση των Συνθηκών της Ηλεκτρόλυσης

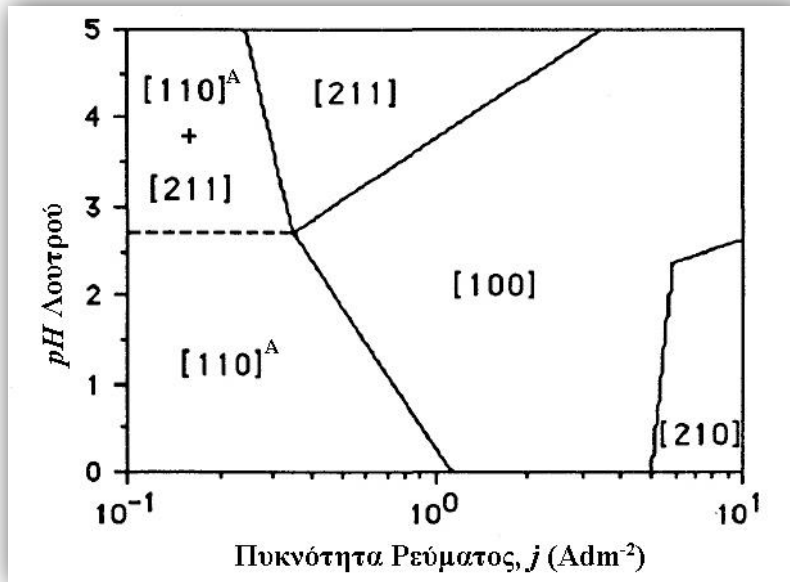
Από το 1970 και έπειτα μελετάται με συστηματικό τρόπο η επίδραση των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης (θερμοκρασία,  $pH$  και ανάδευση ηλεκτρολύτη, πυκνότητα ρεύματος απόθεσης) στη δομή των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου. Ειδικότερα, ο ποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών των αποθεμάτων νικελίου έγινε δυνατός με τη χρήση της τεχνικής της περιθλασης των ακτίνων X.

Έχει αποδειχθεί ότι η προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών κατά έναν άξονα  $[hkl]$ , αφορά μέρος μόνον του αποθέματος και πως είναι δυνατή η συνύπαρξη δύο ή περισσότερων προσανατολισμών στο ίδιο απόθεμα. Επίσης, τμήμα των κρυσταλλιτών μπορεί να παραμένει και ως τυχαία προσανατολισμένο. Όμως, σε καθορισμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ευνοείται συνήθως ένας μόνον προσανατολισμός, ο οποίος επιβάλλεται και επικρατεί έναντι των άλλων κατά τη διαδικασία ανάπτυξης του αποθέματος. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα των διαφορετικών ταχυτήτων με τις οποίες αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι προς τις διάφορες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

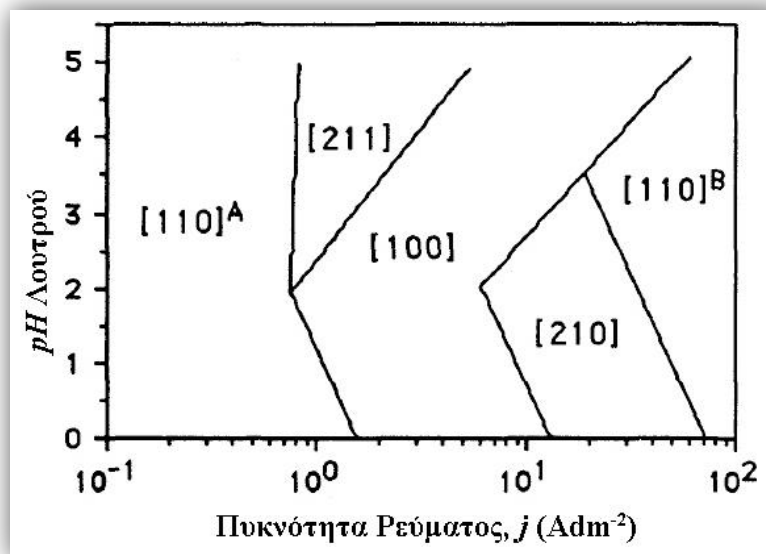
Αιτία της επικράτησης των εκλεκτικών προσανατολισμών, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι η επιλεκτική προσρόφηση στη μεταλλική επιφάνεια διαφόρων χημικών ειδών, τα οποία υπάρχουν ή σχηματίζονται στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης. Ο σχηματισμός των ουσιών αυτών εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η δε δράση τους είναι εκλεκτικά παρεμποδιστική

προς ορισμένους τύπους προσανατολισμένης ανάπτυξης, επιτρέποντας κατ' αυτό τον τρόπο την επικράτηση συνήθως ενός μόνον προσανατολισμού [2,3].

Επίσης, έχει γίνει δυνατή η χάραξη των πλήρων «διαγραμμάτων εκλεκτικών προσανατολισμών» (textural diagrams) συναρτήσεως της πυκνότητας του ρεύματος,  $j$  και του  $pH$  του ηλεκτρολυτικού διαλύματος [1-8]. Από αυτά προκύπτει ότι οι κρυσταλλίτες των αποθεμάτων νικελίου δύνανται να αναπτυχθούν ακολουθώντας αποκλειστικά τους τέσσερις απλούς προσανατολισμούς [100], [110], [210] και [211].



Σχήμα 4.1 Διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών, από λουτρό τύπου Watts, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, θερμοκρασία λουτρού 50 °C και ταχύτητα περιστροφής καθόδου 2000 rpm [2,3,8]



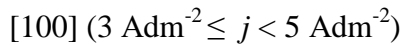
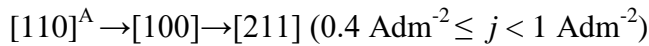
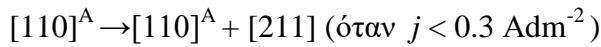
Σχήμα 4.2 Διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών, από λουτρό τύπου Watts, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, θερμοκρασία λουτρού 50 °C και ταχύτητα περιστροφής καθόδου 1200 rpm [2,3,8]



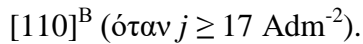
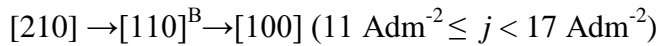
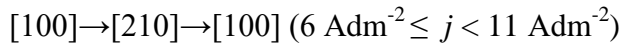
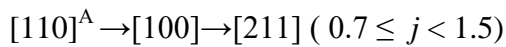
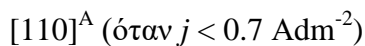
Από τα διαγράμματα των εκλεκτικών προσανατολισμών και τη σχετική βιβλιογραφία εξάγεται μία σειρά από συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης τα οποία παρουσιάζονται στις υποενότητες που ακολουθούν.

#### 4.2.1 Η επίδραση της Πυκνότητα Ρεύματος Απόθεσης

Ως πυκνότητα ρεύματος ορίζεται η ο λόγος της έντασης του ρεύματος ανά μονάδα επιφανείας ( $\frac{I[A]}{A[dm^2]}$ ) και εκφράζει την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η κρυσταλλική ανάπτυξη του αποθέματος. Η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του εκλεκτικού προσανατολισμού των αποθεμάτων αλλά και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου. Παρατηρώντας τα διαγράμματα των εκλεκτικών προσανατολισμών (Σχήμα 4.1 και 4.2) συμπεραίνεται η επικράτηση συγκεκριμένων προσανατολισμών και η απουσία άλλων για τις χαμηλές, ενδιάμεσες και υψηλές τιμές της πυκνότητας ρεύματος για λουτρό τύπου Watts. Ειδικότερα, σύμφωνα με το Σχήμα 4.1, η μεταβολή των εκλεκτικών προσανατολισμών συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, με αύξηση του pH και ταχύτητα περιστροφής καθόδου 2000 rpm, έχει ως εξής:



ενώ, σύμφωνα, με το Σχήμα 4.2, η μεταβολή των εκλεκτικών προσανατολισμών συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, με αύξηση του pH και ταχύτητα περιστροφής καθόδου 1200 rpm, είναι η ακόλουθη:



Επιπρόσθετα, η πυκνότητα του ρεύματος είναι ένας παράγοντας ιδιαίτερα καθοριστικός όσον αφορά στο μέγεθος των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων νικελίου. Η θεωρία της ηλεκτροκρυστάλλωσης προβλέπει ότι, σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος αύξηση στην τιμή της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη υπέρταση κρυστάλλωσης, η οποία επιταχύνει το ρυθμό πυρήνωσης. Συνεπώς, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών αναμένεται να μειώνεται αυξανόμενης της πυκνότητας του ρεύματος. Πράγματι, κάτι τέτοιο επιβεβαιώνεται στην περίπτωση που οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου παράγονται από λουτρό τύπου Watts [9-11]. Ωστόσο, η θεωρία δεν φαίνεται να επαληθεύεται στην περίπτωση των σουλφαμικών λουτρών, καθώς σε αυτά προκύπτει ότι μειούμενης της τιμής της πυκνότητας ρεύματος, μειώνεται το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου. Μάλιστα το φαινόμενο αυτό συνοδεύεται και βέβαια συνδέεται από την

αντικατάσταση του [100] κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού από τον περισσότερο παρεμποδιζόμενο [110]. Οι ερευνητές αποδίδουν αυτές τις αλλαγές στη μικροδομή των αποθεμάτων νικελίου σουλφαμικού λουτρού, στην προσρόφηση διαφορετικών παρεμποδιστικών χημικών ειδών-προσμίξεων (impurities), όπως O, H, C, Cl, στην επιφάνεια της καθόδου <sup>[12-15]</sup>.

#### 4.2.2 Η Επίδραση του pH του Ηλεκτρολυτικού Λουτρού

Το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τον εκλεκτικό προσανατολισμό των αποθεμάτων νικελίου. Η μεταβολή του επιφέρει αλλαγές στις περιοχές επικράτησης των εκλεκτικών προσανατολισμών, όπως αυτές αποτυπώνονται στα σχετικά διαγράμματα (Σχήμα 4.1 και Σχήμα 4.2). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, η επικράτηση κάθε εκλεκτικού προσανατολισμού συνδέεται με την παρουσία ορισμένων χημικών ειδών η οποία προϋποθέτει την επιβολή συγκεκριμένων τιμών pH στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Ειδικότερα, σύμφωνα με το Σχήμα 4.1, η μεταβολή των εκλεκτικών προσανατολισμών συναρτήσεται του pH, με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και ταχύτητα περιστροφής καθόδου 2000 rpm, έχει ως εξής:

$[110]^A \rightarrow [100] \rightarrow [210]$  (όταν  $pH < 2.5$ )

$[110]^A \rightarrow [211] \rightarrow [100] \rightarrow [210]$  ( $2.5 \leq pH < 3$ )

$[110]^A + [211] \rightarrow [211] \rightarrow [100]$  (όταν  $pH \geq 3$ )

ενώ, σύμφωνα με το Σχήμα 4.2 η μεταβολή των εκλεκτικών προσανατολισμών συναρτήσεται του pH, με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και ταχύτητα περιστροφής καθόδου 1200 rpm, είναι η ακόλουθη:

$[110]^A \rightarrow [100] \rightarrow [210] \rightarrow [110]^B$  (όταν  $pH < 2$ )

$[110]^A \rightarrow [211] \rightarrow [100] \rightarrow [210] \rightarrow [110]^B$  ( $2 \leq pH < 3.5$ )

$[110] \rightarrow [211] \rightarrow [100] \rightarrow [110]^B$  ( $pH \geq 3.5$ )

Αναπόφευκτη επίσης είναι και η τοπική αύξηση του pH στην περιοχή του κατόλυτη, η οποία πραγματοποιείται λόγω της αναγωγής των ιόντων υδρογόνου ταυτόχρονα με εκείνη των ιόντων νικελίου (βλ. ενότητα 3.3, Κεφαλαίου 3). Με δεδομένο ότι η τάση αναγωγής των ιόντων νικελίου εξαρτάται από την τιμή του pH, η τοπική «αλκαλοποίηση» του διαλύματος στην περιοχή του κατόλυτη επιδρά στην ηλεκτροαπόθεση του νικελίου.

Επιπρόσθετα, έχει διαπιστωθεί ότι το pH καθορίζει τη μέγιστη ( $j_{max}$ ) και την ελάχιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος ( $j_{min}$ ) για τις οποίες είναι δυνατό να παρασκευαστούν συμπαγή αποθέματα νικελίου. Έτσι η ελάχιστη τιμή,  $j_{min}$ , αυξάνεται καθώς ελαττώνεται το pH του λουτρού, ενδεχομένως λόγω ελάττωσης της υπέρτασης του υδρογόνου. Όμοια, παρατηρείται αύξηση της μέγιστης τιμής,  $j_{max}$ , με την ελάττωση του pH, γεγονός που αποδίδεται στην αυξανόμενη δυσκολία σχηματισμού του  $Ni(OH)_2$ , στην παρουσία του οποίου οφείλεται η θραύση των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου στις υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος <sup>[16]</sup>.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εκτιμήθηκε η επίδραση στη μικροδομή και τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων της μεταβολής των τιμών τόσο του pH του λουτρού Watts όσο και της τιμής πυκνότητας ρεύματος απόθεσης σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Τα σχετικά αποτελέσματα, καθώς και ο σχολιασμός τους περιέχονται στο Κεφάλαιο 8.

### 4.2.3 Η Επίδραση της Ανάδευσης του Ηλεκτρολυτικού Λουτρού

Οι υδροδυναμικές συνθήκες που επικρατούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό επηρεάζουν την κρυσταλλική οργάνωση των αποθεμάτων νικελίου. Η ταχύτητα της ανάδευσης επιδρά στην ηλεκτροαπόθεση του νικελίου, διότι από αυτήν εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό η τροφοδοσία της καθόδου με μεταλλοκατιόντα. Η χρήση περιστρεφόμενης καθόδου ως μεθόδου ανάδευσης, επιτρέπει αποτελεσματικά τον έλεγχο των υδροδυναμικών συνθηκών του λουτρού και για το λόγο αυτό έχει μελετηθεί συστηματικά. Επιπρόσθετα, αυξημένες ταχύτητες περιστροφής απελευθερώνουν τη καθοδική επιφάνεια από το σχηματιζόμενο αέριο υδρογόνο. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα αφενός την παραγωγή περισσότερο λείων αποθεμάτων και αφετέρου τον έλεγχο της ηλεκτροαπόθεσης από την πυκνότητα ρεύματος ακόμα και για μεγάλες τιμές της <sup>[17]</sup>.

Η επίδραση της μεταβολής της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου στη δομή των αποθεμάτων γίνεται εμφανής στα διαγράμματα εκλεκτικών προσανατολισμών ως μετατόπιση, επέκταση ή περιορισμός της περιοχής επικράτησης. Για παράδειγμα, συγκρίνοντας τα διαγράμματα εκλεκτικών προσανατολισμών των Σχημάτων 4.1 και 4.2, διαπιστώνεται ότι η επικράτηση του προσανατολισμού [210] επεκτείνεται όταν ελαττώνεται η ταχύτητα περιστροφής της καθόδου. Σε αυτές τις συνθήκες είναι εντονότερος ο σχηματισμός μοριακού υδρογόνου ( $H_2$ ), το οποίο και επιβάλλει την προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του νικελίου κατά τον [210] άξονα. Επίσης, περιορίζεται η περιοχή επικράτησης του [211] προσανατολισμού, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται η επικράτηση του προσανατολισμού [110], ακόμα και σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος. Αξιοσημείωτος είναι και περιορισμός της περιοχής του προσανατολισμού [100], ο οποίος είναι ο πλέον ελεύθερος από παρεμπόδιση. Συνεπώς, η ελάττωση της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου ευνοεί την προσρόφηση στην επιφάνεια του μετάλλου των διαφόρων χημικών ειδών που σχηματίζονται στον κατωλύτη, επιβάλλοντας την επικράτηση των περισσότερο παρεμποδιζόμενων προσανατολισμών.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ανάδευση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, εκτός από τις περιστρεφόμενες καθόδους, χρησιμοποιείται επίσης μηχανική ή μαγνητική ανάδευση, ανάδευση με ανακυκλοφορία του λουτρού, με παροχή αέρα καθώς και με χρήση συσκευής υπερήχων. Η τελευταία περίπτωση έχει κεντρίσει το ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, παρόλο που η εφαρμογή υπερήχων σε βιομηχανική κλίμακα είναι προς το παρόν περιορισμένη. Ωστόσο, σε εργαστηριακό επίπεδο, αυτή η μέθοδος ανάδευσης φαίνεται να έχει ευεργετικά αποτελέσματα, καθώς μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή μεταλλικών αποθεμάτων με αυξημένη σκληρότητα, περισσότερο στιλπνά, με βελτιωμένη πρόσφυση στο υπόστρωμα, περισσότερο μικροκρυσταλλικά καθώς και με μειωμένο πορώδες και εσωτερικές τάσεις <sup>[18]</sup>.

Η επιβολή υπερήχων κατάλληλης ισχύος ή συχνότητας ως μεθόδου ανάδευσης του ηλεκτρολύτη, έχει αποδειχθεί ότι δύναται να μεταβάλλει τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των επικαλύψεων νικελίου. Ειδικότερα, έχει παρατηρηθεί μείωση του ποσοστού των κρυσταλλιτών που προσανατολίζονται κατά τον άξονα [211], με ταυτόχρονη αύξηση της ποσότητας εκείνων που ακολουθούν την ελεύθερη από παρεμπόδιση κρυσταλλική ανάπτυξη, δηλαδή προς τον άξονα [100]. Επίσης, ένα μικρό μόνον ποσοστό των κρυστάλλων του μετάλλου βρίσκεται προσανατολισμένο στον άξονα [110] <sup>[19,20]</sup>. Συνολικά οι παραπάνω παρατηρήσεις υποδηλώνουν ότι, η παρουσία «φουσαλίδων σπηλαιώσεως» (cavitating bubbles) στην περιοχή του κατωλύτη, ως αποτέλεσμα της χρήσης υπερήχων, εξουδετερώνει την επίδραση της ανάδευσης

του λουτρού. Έτσι, μειώνονται τόσο η προσρόφηση του ατομικού υδρογόνου ( $H_{ads}$ ) όσο και η αλκαλοποίηση στη διεπιφάνεια καθόδου–ηλεκτρολύτη και συνεπώς περιορίζεται ο σχηματισμός κολλοειδούς διασποράς  $Ni(OH)_2$  και η προσρόφηση του στο σχηματιζόμενο απόθεμα. Επιπρόσθετα, η επίδραση των υπερήχων προκαλεί αλλοίωση της κιονοειδούς κρυσταλλικής ανάπτυξης του νικελίου και κατακερματισμό των κρυσταλλιτών του. Έτσι, παρόλο που το μεγαλύτερο ποσοστό των κρυστάλλων του νικελίου ακολουθεί τον [100] προσανατολισμό, η επιβαλλόμενη μικροκρυσταλλική δομή προκαλεί σημαντική αύξηση της σκληρότητας των αποθεμάτων<sup>[20]</sup>.

Ιδιαίτερα σημαντική είναι η ανάδευση του λουτρού στην περίπτωση των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων, ώστε να επιτευχθεί ομογενής διασπορά και αποτελεσματική αιώρηση των σωματιδίων ενίσχυσης στο λουτρό καθώς και αποφυγή συσσωμάτωσης των σωματιδίων. Με τον τρόπο αυτό γίνεται δυνατή η επιτυχής ενσωμάτωση και η ομοιόμορφη κατανομή των αδρανών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα<sup>[22–26]</sup>. Ανάλυση της δράσης της ανάδευσης του λουτρού στην παραγωγή και στις ιδιότητες των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας, πραγματοποιείται στην υποενότητα 6.4.4 του Κεφαλαίου 6.

*Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά «ομογενοποιητής» (homogenizer) για την ανάδευση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, ενώ η κάθοδος διατηρήθηκε σταθερή. Εκτιμήθηκε η επίδραση των υδροδυναμικών συνθηκών που επιβλήθηκαν από το συγκεκριμένο τύπο ανάδευσης τόσο στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των απλών αλλά και σύνθετων αποθεμάτων νικελίου όσο και στην αποτελεσματική ενσωμάτωση του ενισχυτικού μέσου ( $ZrO_2$ ) εντός της μήτρας νικελίου στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων.*

#### 4.2.4 Η Επίδραση της Θερμοκρασίας του Ηλεκτρολυτικού Λουτρού

Η θερμοκρασία δεν επιδρά με άμεσο τρόπο στην πορεία της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου αλλά, σε πολλές παραμέτρους της, όπως η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, το κινηματικό ιξώδες, η μεταφορά μάζας και η υπέρταση εκφόρτισης των κατιόντων νικελίου και υδρογόνου. Η διαδοχή των εκλεκτικών προσανατολισμών στα σχετικά διαγράμματα δεν αλλάζει με τη μεταβολή της θερμοκρασίας καθώς αυξάνει η πυκνότητα ρεύματος, ούτε φυσικά προκύπτουν νέοι προσανατολισμοί. Αυτό που αλλάζει όμως αισθητά, είναι οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος στις οποίες πραγματοποιείται η αντικατάσταση του ενός κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού από τον άλλο. Ειδικότερα, αυξανόμενης της θερμοκρασίας του διαλύματος παρατηρήθηκε μετατόπιση των περιοχών επικράτησης των εκλεκτικών προσανατολισμών προς μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος<sup>[27]</sup>. Για δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, οι L. Jinlong *et al* διαπίστωσαν σημαντική επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας στον προσανατολισμό των ναοκρυσταλλικών αποθεμάτων νικελίου. Οι επικαλύψεις αυτές παρήχθησαν από λουτρό Watts, παρουσία του οργανικού προσθέτου σακχαρίνη<sup>[28]</sup>.

Επιπρόσθετα, έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου<sup>[28]</sup>, την αύξηση της οριακής πυκνότητας ρεύματος όπου τα αποθέματα νικελίου εξακολουθούν να είναι συμπαγή και την αύξηση της απόδοσης σε αποτιθέμενο μέταλλο<sup>[27,29]</sup>. Επίσης, η μεταβολή της θερμοκρασίας του λουτρού προκαλεί την εμφάνιση ατελειών κρυσταλλικής δομής (ολισθήσεις, επίπεδα διδυμίας) και επηρεάζει το ρυθμό και το

ποσοστό προσρόφησης ή συναπόθεσης των διαφόρων χημικών ειδών στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη<sup>[29]</sup>.

Πρακτικά στην ηλεκτρολυτική απόθεση των μετάλλων το εύρος των θερμοκρασιών του λουτρού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί υφίσταται σε ορισμένους περιορισμούς. Οι υψηλές θερμοκρασίες από τη μία μεριά είναι ωφέλιμες καθώς αυξάνεται η διαλυτότητα και η ιοντική αγωγιμότητα, ενώ ταυτόχρονα, η τάση για παθητικοποίηση της ανόδου μειώνεται. Από την άλλη μεριά, σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνεται η τάση εξάτμισης του διαλύματος και η διάβρωση των αποτιθέμενων μεταλλικών επικαλύψεων, ενώ δυσχεραίνεται η δράση των προσθέτων στο λουτρό καθώς εμποδίζεται η προσρόφηση τους. Επίσης, προκειμένου να εφαρμοστούν χαμηλές θερμοκρασίες λουτρού, απαιτείται ταυτόχρονη μείωση της πυκνότητας ρεύματος (συνεπώς μειώνεται και ο ρυθμός απόθεσης) προκειμένου να περιοριστεί ο έλεγχος της συνολικής διεργασίας από φαινόμενα διάχυσης. Η επιβράδυνση της κινητικής σε χαμηλές θερμοκρασίες συχνά έχει ως επακόλουθο την παραγωγή αποθεμάτων που χαρακτηρίζονται από υψηλές εσωτερικές τάσεις, τα οποία είναι επιρρεπή σε ρηγμάτωση (embrittlement). Καταλήγει λοιπόν κανείς στο συμπέρασμα ότι για κάθε διαφορετική περίπτωση ηλεκτροαπόθεσης, θα πρέπει να εντοπίζεται το βέλτιστο εύρος θερμοκρασιών του λουτρού και εντός αυτού να πραγματοποιούνται οι επιμεταλλώσεις<sup>[30]</sup>.

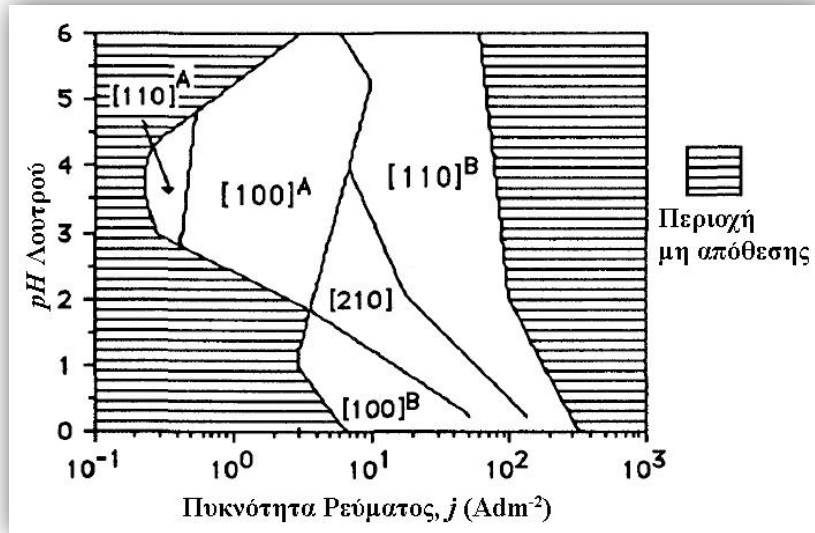
Η ηλεκτρολυτική απόθεση του νικελίου δύναται να πραγματοποιηθεί σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, ενώ ανάλογα με τη σύσταση του χρησιμοποιούμενου λουτρού και τις λοιπές συνθήκες ηλεκτρόλυσης μπορεί να γίνει ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για τα ηλεκτρολυτικά λουτρά τύπου Watts, η συνηθέστερα επιλεγόμενη θερμοκρασία, σε εργαστηριακή τουλάχιστον κλίμακα, είναι αυτήν των 50 °C<sup>[31]</sup>. Σε αυτή την θερμοκρασία πραγματοποιήθηκε η ηλεκτροαπόθεση του συνόλου των αποθεμάτων στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

### 4.3 Επίδραση της Σύστασης του Ηλεκτρολυτικού Λουτρού

Στην ενότητα 3.2 του Κεφαλαίου 3, έγινε εκτενής αναφορά στα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρολυτικά λουτρά επινικέλωσης, και στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων που προκύπτουν από κάθε ένα εξ αυτών. Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού αποτελεί σημαντικό παράγοντα μεταβολής της δομής των κρυσταλλιτών του νικελίου και επιβολής των εκλεκτικών προσανατολισμών. Ειδικότερα, προκύπτει ότι ο τύπος του ανιόντος του ηλεκτρολυτικού λουτρού επηρεάζει τη δομή των αποθεμάτων<sup>[32]</sup>.

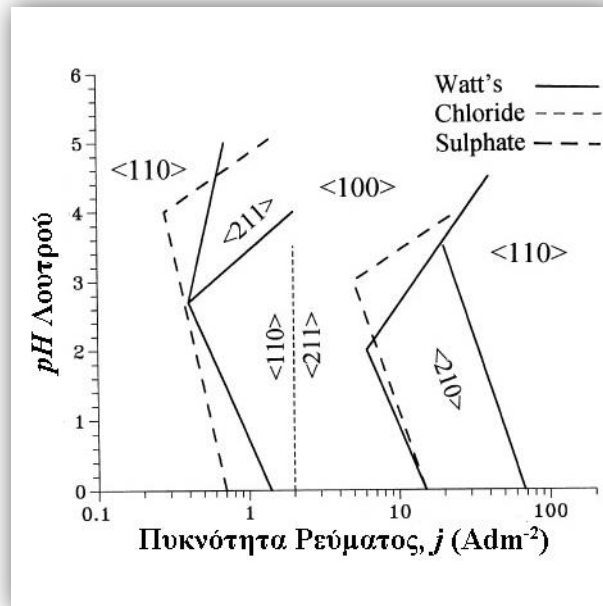
Η χρήση ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων θεικού νικελίου οδηγεί στην επικράτηση, κυρίως, των εκλεκτικών προσανατολισμών [110] και [100], όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.3. Επίσης, είναι εμφανής η παρουσία του προσανατολισμού [210], ο οποίος επεκτείνεται προς τις υψηλές τιμές pH. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των εκλεκτικών προσανατολισμών των επικαλύψεων νικελίου από λουτρό Watts και NiSO<sub>4</sub> (Σχήμα 4.4), διαπιστώνεται η πλήρης εξαφάνιση του προσανατολισμού κατά τον άξονα [211], κάτι που αποδίδεται στην αδυναμία σχηματισμού κολλοειδούς διασποράς υδροξειδίου του νικελίου. Παρατηρείται ακόμα, ο διαχωρισμός της περιοχής [100], γεγονός που συνδέεται με την επέκταση της περιοχής [210], η οποία έχει ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση σχηματισμού συμπαγών αποθεμάτων νικελίου μέχρι τα όρια επιβολής του, δηλαδή για pH περίπου ίσο με 2. Επίσης, διαπιστώνεται ότι περιορίζεται δραστικά η περιοχή [110]<sup>A</sup>, ενώ είναι εμφανής η αναγκαιότητα εφαρμογής υψηλότερων τιμών πυκνότητας ρεύματος προκειμένου να

παρασκευαστούν συμπαγή αποθέματα, σε σχέση με αυτές που απαιτούνται για την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου από το λουτρό του Watts <sup>[33-35]</sup>.



Σχήμα 4.3 Διάγραμμα προσανατολισμών, από λουτρό θεικού νικελίου, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, θερμοκρασία λουτρού 50 °C και ταχύτητα περιστροφής καθόδου 1200 rpm <sup>[8,34]</sup>

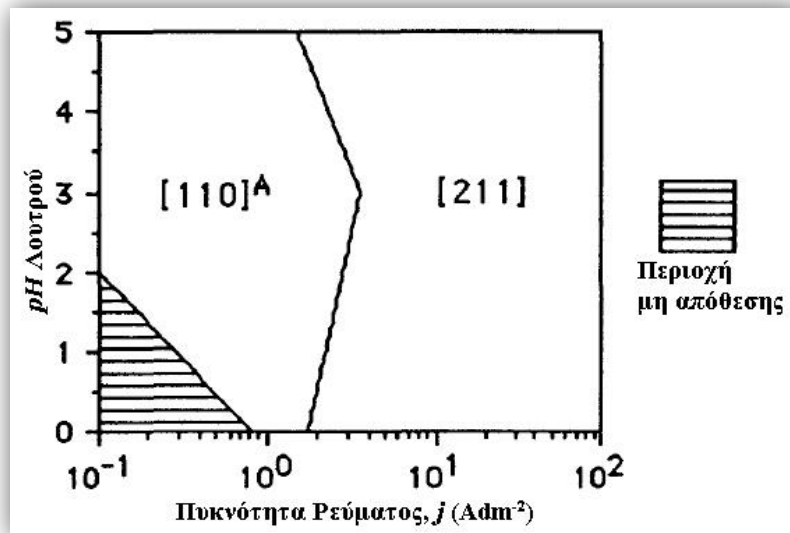
Οι A. Vicenzo *et al* <sup>[35]</sup> επισημαίνουν ότι, η προσθήκη βορικού οξέος σε θεικά λουτρά, έχει ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού [100] ή τη βελτίωση της ποιότητάς του στις υψηλές τιμές του pH. Η επίδραση αυτή, σχετίζεται με τη ρυθμιστική δράση (buffering) που έχει το βορικό οξύ στο όξινα λουτρά ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης και βρίσκεται σε συμφωνία με την αύξηση του ρυθμού απόθεσης του μετάλλου η οποία αποδίδεται στο H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.



Σχήμα 4.4 Συγκεντρωτικό διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών, από λουτρά τύπου Watts, χλωριούχου νικελίου και θεικού νικελίου, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, θερμοκρασία λουτρού 50 °C και ταχύτητα περιστροφής καθόδου 1200 rpm <sup>[36]</sup>

Όσον αφορά στη χρήση λουτρού χλωριόντων, σύμφωνα με το διάγραμμα των εκλεκτικών προσανατολισμών (Σχήμα 4.5) διαπιστώνεται ότι, τα αποθέματα νικελίου που παρασκευάζονται προσανατολίζονται αποκλειστικά κατά τους άξονες  $[110]^A$  και  $[211]$ , σε χαμηλές και υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, αντίστοιχα. Επίσης, προκύπτει ότι η αλλαγή του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών είναι σχεδόν ανεξάρτητη από το  $pH$  του λουτρού και εκδηλώνεται σε πυκνότητα ρεύματος περίπου ίση με  $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ . Εμφανής είναι αφενός, η απουσία του προσανατολισμού κατά τον άξονα  $[100]$ , του οποίου η σταθερότητα συνδέεται με την ύπαρξη θεικών ιόντων στο διάλυμα, αφετέρου, η σημαντική επέκταση της περιοχής  $[211]$  ανεξάρτητα από το  $pH$  του ηλεκτρολυτικού λουτρού (Σχήμα 4.4) <sup>[3,33-35]</sup>. Η δραστηριότητα των ιόντων νικελίου σε περιβάλλον χλωριούχων ιόντων επηρεάζεται σημαντικά από αυτά <sup>[37]</sup> και αυξάνεται λόγω της μεγάλης ταχύτητας ιοντοεναλλαγής των ασύμμετρων χλωριωμένων ιόντων <sup>[38,39]</sup>. Ο σχηματισμός συμπλόκων του τύπου  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$  πιθανά να είναι η αιτία της επικράτησης των προσανατολισμών κατά τους άξονες  $[110]$  και  $[211]$  των αποθεμάτων <sup>[40]</sup>.

Η επίδραση της προσθήκης βορικού οξέος σε λουτρό χλωριούχου νικελίου είναι ιδιαίτερα έντονη, καθώς σε  $pH > 4$  αντικαθίσταται ο προσανατολισμός  $[110]$  από τον  $[211]+[110]$  μεικτό τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με τη μικρή σχετικά ικανότητα αυτορρύθμισης (self-buffering) του ίδιου του λουτρού και την αλληλεπίδραση του βορικού οξέος με τα κατιόντα του νικελίου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση των σχηματιζόμενων συμπλόκων <sup>[35]</sup>.



Σχήμα 4.5 Διάγραμμα προσανατολισμών, από λουτρό χλωριούχου νικελίου, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, θερμοκρασία λουτρού  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  και ταχύτητα περιστροφής καθόδου  $1200 \text{ rpm}$  <sup>[8,34]</sup>

Τα αποτελέσματα που σχετίζονται με τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των επικαλύψεων νικελίου από σουλφαμικό λουτρό ( $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)$ ), αποδεικνύουν με σαφήνεια το ρόλο που διαδραματίζει το ανιόν στη σταθεροποίηση του  $[100]$  προσανατολισμού. Έτσι, είτε παρουσία είτε απουσία του  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , σε  $pH=2.5-4.5$  και  $j=0.5-2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  οι επικαλύψεις είναι ισχυρά προσανατολισμένες κατά τον άξονα  $[100]$ . Το γεγονός αυτό, ενδεχομένως να συνδέεται με τη μεγαλύτερη ικανότητα αυτορρύθμισης που έχουν τα σουλφαμικά λουτρά λόγω της ασθενούς υδρόλυσης του ανιόντος τους. Ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός  $[211]$  επιβάλλεται μόνο σε ακραίες συνθήκες  $pH$  και πυκνότητας ρεύματος <sup>[35]</sup>.

Εν γένει, ο τύπος του ανιόντος είναι δυνατόν να μεταβάλλει εκτός από τον εκλεκτικό προσανατολισμό και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Από λουτρά με αυξημένη συγκέντρωση ανιόντων χλωρίου παρασκευάζονται αποθέματα με μεγάλους κρυσταλλίτες, ενώ παρουσία αυξημένης συγκέντρωσης θεικών ιόντων τα αποθέματα είναι συνήθως μικροκρυσταλλικά. Επίσης, κατά την απόθεση από θεικά διαλύματα παρατηρείται πτώση της απόδοσης, συγκριτικά με αυτή που διαπιστώνεται κατά την απόθεση από χλωριούχα λουτρά, κάτι που αποδίδεται στην περιορισμένη δραστηριότητα των ιόντων νικελίου στην περίπτωση αυτή<sup>[41]</sup>. Η σκληρότητα των αποθεμάτων που παράγονται και από τα δύο λουτρά, σχετίζεται με το είδος της παρεμπόδισης που επιβάλλεται από τα προσροφούμενα στην κάθοδο χημικά είδη<sup>[34]</sup>.

#### 4.4 Επίδραση Οργανικών Προσθέτων

Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά απόθεσης μετάλλων συχνά περιέχουν ορισμένα χημικά είδη σε μικρές συγκεντρώσεις, της τάξης των  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  M, τα οποία είναι κοινώς γνωστά ως πρόσθετα (additives). Η παρουσία των προσθέτων αλλά και η συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης. Τα πρόσθετα μπορεί να είναι είτε ανόργανες είτε, συνηθέστερα, οργανικές ουσίες, των οποίων η χρήση εξυπηρετεί την επίτευξη διαφόρων στόχων, όπως είναι η βελτιστοποίηση των μακροσκοπικών χαρακτηριστικών των επικαλύψεων, δηλαδή η μείωση της τραχύτητας και η αύξηση της στιλπνότητάς τους, η αύξηση της σταθερότητας του λουτρού και η βελτίωση της κατανομής του αποτιθέμενου μετάλλου. Τα πρόσθετα δύνανται να επιδράσουν στις χημικές, φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των μεταλλικών ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, όπως είναι η αντοχή τους στη διάβρωση, στην τριβή και στη φθορά, η στιλπνότητα, η ολκιμότητα, οι εσωτερικές τάσεις<sup>[8,27,31,42]</sup> κ.ά. Επίσης, η προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων μπορεί να επηρεαστεί ριζικά από τη χρήση των προσθέτων<sup>[11,43-49]</sup>.

Η πρώτη αναφορά στα πρόσθετα γίνεται το 1935 από τον M. Schlötter<sup>[50]</sup>. Συγκεκριμένα, προτείνεται η χρήση αρωματικών σουλφονικών αλάτων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, καθώς διαπιστώνεται βελτίωση της ποιότητας των αποθεμάτων και αύξηση της στιλπνότητάς τους. Έκτοτε, η χρήση προσθέτων στη βιομηχανική πρακτική γενικεύεται, προκειμένου να παρασκευαστούν λεία αποθέματα.

Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται κυρίως οργανικά πρόσθετα, τα οποία ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το αποτέλεσμα που επιφέρουν στις μακροσκοπικές ιδιότητες των επικαλύψεων. Έτσι, διακρίνονται σε στιλβωτικές ουσίες (brighteners), λειαντικές ουσίες (levelers) και σε διαβρέκτες ή επιφανειοδραστικές ουσίες (wetting agents ή surfactants)<sup>[8,27,31,42,38,51]</sup>. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι είναι δυνατόν το ίδιο οργανικό πρόσθετο, ανάλογα με τις συνθήκες χρήσης του, να ανήκει ταυτόχρονα σε περισσότερες από μία κατηγορίες.

##### • Στιλβωτικές Ουσίες

Χρησιμοποιούνται για την παρασκευή στιλπνών (λείων) επικαλύψεων. Η στιλπνότητα είναι ένα οπτικό φαινόμενο, το οποίο συνδέεται με την ανάκλαση μέρους του προσπίπτοντος φωτός στη μεταλλική επιφάνεια και εξαρτάται από το μέγεθος των κρυσταλλιτών του αποθέματος και τη δομή του. Κατά σύμβαση, οι στιλβωτικές ουσίες διακρίνονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς. Οι πρωτογενείς



στιλβωτικές ουσίες (Class I brighteners) δίνουν στιλπνές επικαλύψεις όταν το υπόστρωμα είναι λείο και όχι όταν το υπόστρωμα είναι τραχύ. Περιέχουν στο μόριό τους, κατά κανόνα, την ομάδα ( $=C-SO_2-$ ). Η υποομάδα ( $=C-$ ) μπορεί να αποτελεί τμήμα ενός αρωματικού δακτυλίου ή μιας αιθυλενικής αλυσίδας και η υποομάδα ( $-SO_2-$ ) να προέρχεται από σουλφονικά οξέα ή άλατα, σουλφοναμίδια, σουλφονιμίδια ή σουλφόνες. Η επίδρασή τους στην ολκιμότητα και τις εσωτερικές τάσεις των αποθεμάτων είναι περιορισμένη. Συνηθέστερες πρωτογενείς στιλβωτικές ουσίες στη βιομηχανική εφαρμογή είναι η σακχαρίνη (saccharin), το τριναφθαλενο-σουλφονικό νάτριο (trinaphthalene-sodium sulfonate) και το παρατολουενο-σουλφοναμίδιο (paratoluene-sulfonamide). Οι δευτερογενείς στιλβωτικές ουσίες περιέχουν στο μόριό τους άκορεστους δεσμούς C-C, C-N, C-O, C-S κ.ά. Δημιουργούν στιλπνή επικάλυψη ακόμα και πάνω σε τραχύ υπόστρωμα. Συνήθως οδηγούν σε πολύ εύθραυστα αποθέματα, με υψηλές εσωτερικές τάσεις και για το λόγο αυτό κατά τη χρήση τους απαιτείται η ταυτόχρονη προσθήκη πρωτογενών στιλβωτικών ουσιών [8,27,31,42].

#### • Λειαντικές Ουσίες

Περιορίζουν τις επιφανειακές ανωμαλίες της επικάλυψης καθώς και τα ίχνη μηχανικού καθαρισμού που ενδεχομένως έχει υποστεί το υπόστρωμα. Το πρόσθετο επικάλυπτε την επιφάνεια της καθόδου και προσροφάται κυρίως στις αιχμές, ευνοώντας με τον τρόπο αυτό την απόθεση του μετάλλου στις εσοχές καθιστώντας λείο απόθεμα. Η δράση των λειαντικών ουσιών επηρεάζεται όταν μεταβάλλονται οι παράμετροι της ηλεκτρόλυσης, όπως η πυκνότητα του ρεύματος, το pH, η θερμοκρασία, η ανάδευση του λουτρού κ.λπ. Η λειαντική δράση ενισχύεται με την ανάδευση του ηλεκτρολύτη ή την κίνηση της καθόδου και αυξάνεται με την αύξηση του πάχους της επικάλυψης. Τα συνηθέστερα λειαντικά στη βιομηχανία είναι η κουμαρίνη (coumarin), το βενζοσουλφονικό νάτριο (sodium benzene sulphonate) και οι ενώσεις ακετυλενικού τύπου, όπως η βουτινο-2-διόλη-1,4 (butyne-2-diol 1,4) κ.ά. Πολλές φορές, στα λουτρά που περιέχουν κουμαρίνη προστίθεται και φορμαλδεΰδη, ώστε να παραταθεί ο χρόνος ζωής τους. Πολλές δευτερογενείς στιλβωτικές ουσίες (Class II brighteners) συμπεριφέρονται και ως λειαντικές [8,27,31,42].

#### • Διαβρέκτες

Είναι ουσίες οι οποίες προστίθενται στα ηλεκτρολυτικά λουτρά για να αποφευχθεί ο σχηματισμός βελονισμών στη μεταλλική επιφάνεια, ο οποίος οφείλεται στη συναπόθεση υδρογόνου. Δρώντας ως τασιενεργές ουσίες, μειώνουν την επιφανειακή τάση του ηλεκτρολύτη στην περιοχή της καθόδου και ελαττώνουν την πρόσφυση των φυσαλίδων υδρογόνου σε αυτήν. Ο πιο κοινός διαβρέκτης είναι το λαυρυλοσουλφονικό νάτριο (Sodium Lauryl Sulfate, SLS) [8,27,31,42].

Η ταξινόμηση των οργανικών προσθέτων που μόλις προηγήθηκε, δεν συνεισφέρει στην ερμηνεία του μηχανισμού επίδρασής τους στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου. Παρά τις συστηματικές προσπάθειες ερμηνείας του μηχανισμού αυτού εδώ και πολλές δεκαετίες, δεν έχει ακόμα αποσαφηνιστεί πλήρως και για όλα τα διαφορετικά οργανικά πρόσθετα. Έχει λοιπόν διατυπωθεί η άποψη ότι η παρασκευή στιλπνών αποθεμάτων οφείλεται στη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών τους, μέσω της δημιουργίας ενός προσροφημένου στρώματος προσθέτου στην επιφάνεια του αποτιθέμενου μετάλλου [8,52,53]. Ωστόσο, διαπιστώθηκε ότι είναι δυνατή τόσο η παρασκευή στιλπνών επικαλύψεων χωρίς ταυτόχρονη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του αποτιθέμενου μετάλλου [8,54] όσο και η παρασκευή θαμπών

επικαλύψεων οι οποίες έχουν μειωμένο μέγεθος κρυσταλλιτών <sup>[8,55,56]</sup>. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε προσπάθεια συσχέτισης της στιλπνότητας των επικαλύψεων με την προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων και τη βελτίωση της ποιότητας των εκλεκτικών τους προσανατολισμών <sup>[57,58]</sup>. Ωστόσο, διαπιστώθηκε αφενός ότι, παρά την αύξηση της στιλπνότητας των επικαλύψεων σημειώνεται υποβάθμιση της ποιότητας των εκλεκτικών προσανατολισμών και αφετέρου, προκύπτει δυσκολία στην εξεύρεση μίας σαφούς συσχέτισης της προσανατολισμένης ανάπτυξης με τη στιλπνότητα των αποθεμάτων <sup>[8,56,59-61]</sup>.

Αντίθετα, η στιλπνότητα συνδέθηκε επιτυχώς με την αύξηση της ανάκλασης του φωτός από την επιφάνεια των μεταλλικών επικαλύψεων κατά την πρόσπτωσή του σε αυτές. Διαπιστώθηκε επιπλέον ότι, η λειαντική δράση των οργανικών προσθέτων οδηγεί σε μείωση της τραχύτητας των παραγόμενων μεταλλικών επιφανειών <sup>[8,61-63]</sup>. Έχει διευκρινιστεί ότι τα οργανικά μόρια που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα κατευθύνονται μέσω διάχυσης στην καθοδική επιφάνεια, όπου προσροφώνται ή εγκλείονται στο αποτιθέμενο μέταλλο (συναποτίθενται) είτε καλύπτοντας ενεργά κέντρα είτε σχηματίζοντας σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα. Η τοπική αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου στην επιφάνεια της καθόδου, δημιουργεί αναπόφευκτα βαθμίδα συγκέντρωσης, η οποία μεταβάλλει τη δομή της διπλοστοιβάδας και μετατοπίζει προς αρνητικότερες τιμές το καθοδικό δυναμικό. Συνεπώς, ο ρυθμός διάχυσης των προσθέτων είναι μεγαλύτερος στις αιχμές από ότι στις εσοχές της καθοδικής επιφάνειας, οπότε τα οργανικά μόρια προσροφώνται κυρίως στις αιχμές, ευνοώντας έτσι την απόθεση του μετάλλου στις εσοχές. Μέσω αυτού του μηχανισμού το μεταλλικό επίστρωμα καθίσταται περισσότερο λείο και υπό αυτό το πρίσμα μπορεί να ερμηνευτεί η δράση των λειαντικών προσθέτων <sup>[8,64,65]</sup>.

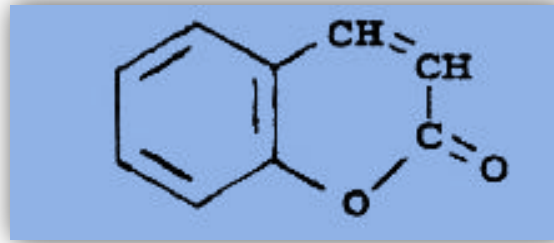
Η χρήση της βουτινο-2-διόλης-1,4 και της κινναμωμικής αλκοόλης (cinnamyl alcohol) ως πρόσθετα, διαπιστώθηκε ότι οδηγεί σε μείωση της απόδοσης σε αποτιθέμενο νικέλιο από λουτρό τύπου Watts και αύξηση της πόλωσης κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης <sup>[8,66,67]</sup>. Τα αποτελέσματα αυτά, αποδεικνύουν με τη σειρά τους την παρέμβαση των οργανικών προσθέτων στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου μέσω ενός μηχανισμού προσρόφησης στην καθοδική επιφάνεια. Επίσης, διατυπώνεται η άποψη ότι η παρατηρούμενη αύξηση της πόλωσης, η οποία εν γένει αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα της παρεμπόδισης, είναι συνάρτηση του βαθμού επικάλυψης των ενεργών κέντρων της επιφάνειας της καθόδου από τα μόρια του οργανικού προσθέτου. Έτσι, η προσθήκη μικρών συγκεντρώσεων οργανικών ουσιών οδηγεί σε δέσμευση, κατά προτίμηση, των ενεργών κέντρων της καθοδικής επιφάνειας, ενώ με την προσθήκη υψηλών συγκεντρώσεών τους, δεσμεύονται ζώνες της επιφάνειας του ηλεκτροδίου της καθόδου, παρεμποδίζοντας την απόθεση του νικελίου <sup>[17]</sup>.

Προκειμένου να διευκρινιστεί ακριβέστερα η δράση των οργανικών προσθέτων στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου, συσχετίζεται η χημική δομή των μορίων τους με τις μεταβολές που δύνανται να επιφέρουν στη δομή των αποθεμάτων. Έτσι, ο ρόλος που διαδραματίζουν οι οργανικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα στην ηλεκτροαπόθεση του νικελίου, θεωρείται ότι καθορίζεται από την παρουσία συγκεκριμένων τύπων ακόρεστων δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα, αζώτου και οξυγόνου, από την παρουσία αρωματικών δακτυλίων αλλά και από τη στερεοχημική τους δομή <sup>[8,43,68]</sup>. Ειδικότερα, σε ότι αφορά στους ακόρεστους δεσμούς των μορίων των οργανικών προσθέτων, θεωρείται ότι τα π-τροχιακά τους αλληλεπιδρούν με τα άτομα του αποτιθέμενου μετάλλου στην κάθοδο, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που πραγματοποιείται η αντίδραση υδρογόνωσης πάνω σε ένα καταλύτη νικελίου <sup>[43]</sup>. Οι

μεταβολές που πραγματοποιούνται παρουσία προσθέτων στον εκλεκτικό προσανατολισμό του νικελίου μπορούν να ερμηνευτούν μέσω ενός μηχανισμού προσρόφησης-εκρόφησης. Η προσρόφηση των οργανικών μορίων στην επιφάνεια της καθόδου μπλοκάρει συγκεκριμένα κέντρα του κρυσταλλικού πλέγματος του νικελίου τροποποιώντας τις ταχύτητες ανάπτυξης των διαφόρων κρυσταλλογραφικών επιπέδων <sup>[8,43,46]</sup>. Επίσης, η μεταφορά των προσθέτων στην καθοδική επιφάνεια πραγματοποιείται μέσω συναγωγής (convection, βλ. υποενότητα 2.1.3, Κεφάλαιο 2), συνεπώς η συγκέντρωσή τους στον κατολύτη επηρεάζεται άμεσα από την ταχύτητα ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού <sup>[43]</sup>.

#### 4.4.1 Επίδραση της Κουμαρίνης ως Οργανικό Πρόσθετο

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή ως οργανικό πρόσθετο χρησιμοποιήθηκε η κουμαρίνη. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κουμαρίνη αποτελεί μία από τις συνηθέστερες λειαντικές ουσίες στην ηλεκτροαπόθεση του νικελίου, ταυτόχρονα όμως, έχει και στυλβωτική δράση <sup>[46,51]</sup>. Οι C.-C. Cheng *et al* <sup>[69]</sup> με τη βοήθεια ηλεκτροχημικών μελετών εμπέδησης (impedance) εξακρίβωσαν ότι η κουμαρίνη επιδρά στην κινητική της ηλεκτροαπόθεσης του νικελίου. Ειδικότερα, συμπεραίνουν ότι το πρόσθετο προσροφάται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια ακολουθώντας μία ισοθερμική καμπύλη τύπου Langmuir. Εν συνεχεία, η προσροφημένη πλέον κουμαρίνη δρα παρεμποδιστικά στην απόθεση του μετάλλου και καταναλώνεται καθώς ενσωματώνεται εντός του αναπτυσσόμενου αποθέματος.

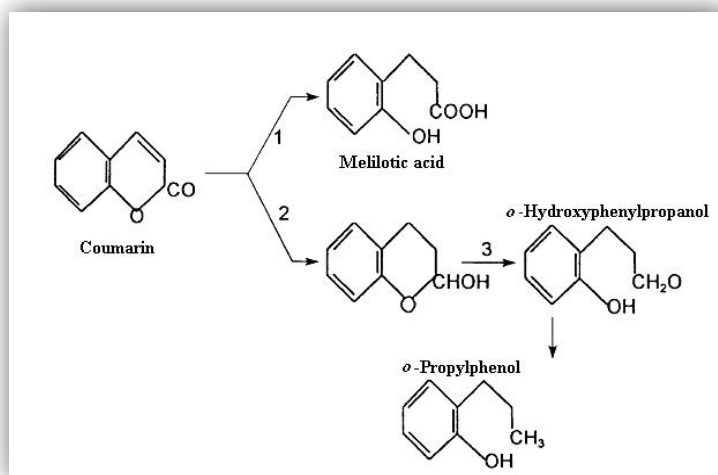


Σχήμα 4.6 Ο στερεοχημικός τύπος του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη

Ο μοριακός τύπος της κουμαρίνης είναι  $C_9H_6O_2$ , ενώ ο στερεοχημικός της τύπος φαίνεται στο Σχήμα 4.6. Το μόριο της κουμαρίνης είναι μεγάλο και πολύπλοκο στη δομή του, καθώς αποτελείται από ένα βενζολικό δακτύλιο ενωμένο με ένα λακτονικό δακτύλιο (πυρόνη). Στην πυρόνη διακρίνεται η παρουσία δύο διαφορετικών τύπων ακόρεστων δεσμών και συγκεκριμένα διπλός δεσμός μεταξύ ατόμων άνθρακα ( $>C=C<$ ) και μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου ( $>C=O<$ ). Σύμφωνα με τους T.A. Costavargas *et al* <sup>[43]</sup>, όταν ένας διπλός δεσμός συνυπάρχει σε ένα μόριο με μία βενζυλομάδα, όπως στην περίπτωση της κουμαρίνης, τότε είναι πιθανότερο να αλληλεπιδράσει ο διπλός δεσμός με το μέταλλο κατά την ηλεκτροαπόθεση. Μπορεί κανείς να υποθέσει ότι η ομάδα του βενζολίου ενεργοποιεί το διπλό δεσμό ενισχύοντας την πυκνότητα των  $\pi$ -ηλεκτρονίων, χωρίς η ίδια να αλληλεπιδρά άμεσα με τη μεταλλική επιφάνεια. Εξάλλου, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι βενζολικοί δακτύλιοι βρίσκονται πάντα άθικτοι εντός του λουτρού μετά το πέρας της ηλεκτροαπόθεσης. Στην περίπτωση της κουμαρίνης ειδικότερα, η ρήξη του μορίου της έχει διαπιστωθεί ότι πραγματοποιείται στον λακτονικό δακτύλιο, το ανθρακόατομο του οποίου εγκλείεται στο απόθεμα, ενώ ο αρωματικός δακτύλιος δεν καταστρέφεται και επιστρέφει στο διάλυμα <sup>[70]</sup>.

Υπάρχει ανταγωνισμός ανάμεσα στα δύο διαφορετικά είδη ακόρεστου δεσμού που εντοπίζονται στην πυρόνη του μορίου της κουμαρίνης, σε ότι αφορά στην αλληλεπίδρασή τους με την κάθοδο. Η βασική καθοδική αντίδραση της κουμαρίνης κατά την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου από λουτρό Watts είναι η αναγωγή σε 2-υδροξυφαινυλοπροπανοϊκό οξύ (melilotic acid ή 2 hydroxyphenylpropanoic acid) από την υδρογόνωση του ακόρεστου δεσμού  $>C=C<$  της λακτόνης της. Η υδρογόνωση της ομάδας του καρβονυλίου είναι επίσης δυνατή και δίνει ως τελικά προϊόντα τις χημικές ενώσεις *ο*-υδροξυφαινυλοπροπανόλη (*ο*-hydroxyphenylpropanol) και *ο*-προπυλοφαινόλη (*ο*-propylphenol), αλλά ευνοείται σε συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης (*pH* και *j*) καθώς απαιτούνται περισσότερα διαθέσιμα  $H_{(ads)}$ . Έτσι το 2-υδροξυφαινυλοπροπανοϊκό οξύ (melilotic acid) είναι πάντοτε παρόν ως βασικό προϊόν σε μεγαλύτερη ποσότητα <sup>[66,67]</sup>.

Η κουμαρίνη πιθανότατα προσροφάται στην επιφάνεια του νικελίου σε δυναμικά αρκετά καθοδικότερα των -718 mV στην κλίμακα του υδρογόνου (-960 mV vs SCE). Σε αυτό το δυναμικό αναμένεται το μόριο να προσδεθεί στην επιφάνεια του μετάλλου με σπάσιμο του διπλού δεσμού  $>C=C<$  της πυρόνης και να σχηματισθεί δεσμός C-Ni <sup>[67]</sup>. Οι δεσμοί αυτοί σχηματίζονται κατά προτίμηση στα κέντρα με τη χαμηλότερη ενέργεια, όπως είναι οι ολισθήσεις και τα επίπεδα διδυμίας. Έτσι η κάθοδος καλύπτεται μερικώς από χημικώς ενωμένα μόρια κουμαρίνης και μερικώς από προσροφημένο υδρογόνο, το οποίο έχει μία σχετική κινητικότητα. Το υδρογόνο αυτό μπορεί να αντικαταστήσει το νικέλιο στο δεσμό C-Ni και έτσι επιτρέπεται η εκρόφιση του οργανικού προσθέτου <sup>[43]</sup>. Σε περισσότερο αρνητικά δυναμικά και συγκέντρωση κουμαρίνης στο λουτρό άνω των  $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  η απόθεση του νικελίου παρεμποδίζεται ισχυρά και η δομή του αλλάζει από κιονοειδή (columnar) σε άμορφη (structureless). Σε αυτές τις συνθήκες ευνοείται ο σχηματισμός των *ο*-υδροξυφαινυλοπροπανόλη και *ο*-προπυλοφαινόλη, ως προϊόντων της καθοδικής αντίδρασης της κουμαρίνης <sup>[71]</sup>.



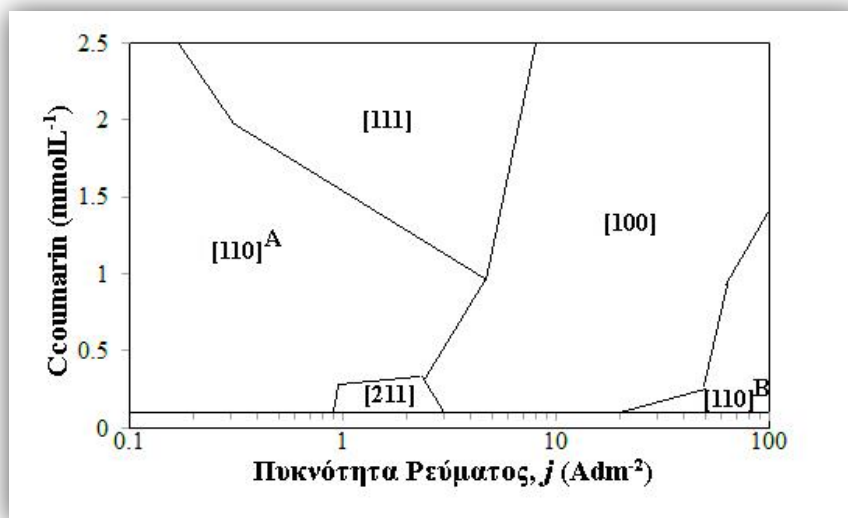
**Σχήμα 4.7** Προϊόντα καθοδικής αντίδρασης κουμαρίνης κατά την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου από λουτρό Watts <sup>[38]</sup>

Η παρεμποδιστική δράση της κουμαρίνης στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου βρέθηκε ότι ενισχύεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του ηλεκτρολυτικού λουτρού Watts από τους 30 στους 48.5 °C και με την αύξηση του *pH* του ηλεκτρολύτη από 2 σε 4.5. Το φαινόμενο αυτό σχετίζεται πιθανώς με το ρυθμό διάχυσης της κουμαρίνης (επίδραση της θερμοκρασίας του λουτρού) ή με το ρυθμό

αναγωγής της (επίδραση του pH του). Άλλες παράμετροι, όπως η πυκνότητα του ρεύματος, η συγκέντρωση της κουμαρίνης στο λουτρό, καθώς και η ταχύτητα περιστροφής της καθόδου επηρεάζουν ισχυρά την αύξηση της καθοδικής πόλωσης<sup>[72]</sup>.

Η δράση της κουμαρίνης ως λειαντικό ή στιλβωτικό οργανικό πρόσθετο στην ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων σχετίζεται με την παρουσία των διαφορετικών ομάδων που υπάρχουν στο μόριό της και την ικανότητά τους να προσροφώνται στη μεταλλική επιφάνεια<sup>[43,46]</sup>. Σε αυτό το μηχανισμό αποδίδεται και η επίδραση της κουμαρίνης στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των αποθεμάτων νικελίου καθώς και στο μέγεθος των κρυσταλλιτών τους. Ειδικότερα, από το διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών που εξήγαν οι J. Macheras *et al*<sup>[46]</sup> (Σχήμα 4.8), φαίνεται η τροποποίηση που επιφέρει στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου η μεταβολή της συγκέντρωσης της κουμαρίνης στο λουτρό.

Συγκρίνοντας το διάγραμμα του Σχήματος 4.8 με εκείνο του Σχήματος 4.2, παρατηρείται επέκταση των περιοχών όπου επικρατούν οι προσανατολισμοί  $[110]^A$  και  $[100]$  και περιορισμός της περιοχής επικράτησης του  $[211]$ . Εντούτοις, στο διάγραμμα του Σχήματος 4.8, περιλαμβάνεται ευρεία περιοχή επικράτησης του προσανατολισμού  $[111]$  των κρυσταλλιτών του νικελίου. Αυτός ο τρόπος απεικόνισης προσανατολισμών αποτελεί, θα έλεγε κανείς παλαιά γραφή, καθώς ο μεγαλύτερος αριθμός ερευνητών πλέον έχει υιοθετήσει την άποψη ότι ο προσανατολισμός  $[111]$  είναι «ψευδοπροσανατολισμός» και συνδέεται με την επικράτηση του προσανατολισμού  $[211]$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι οι Costavaras *et al*<sup>[43]</sup>, είχαν επισημάνει το γεγονός ότι η προσθήκη της κουμαρίνης ευνοεί την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του νικελίου κατά τον  $[110]$  άξονα.



**Σχήμα 4.8** Διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών, από λουτρό τύπου Watts με προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων κουμαρίνης, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, θερμοκρασία λουτρού 50 °C και ταχύτητα περιστροφής καθόδου 1200 rpm<sup>[43]</sup>

Πρόσφατα, μελετήθηκε από τους D.H. Nam *et al*<sup>[49]</sup> η δράση της κουμαρίνης ως οργανικό πρόσθετο στην ηλεκτροαπόθεση του νικελίου από τροποποιημένο (modified) λουτρό Watts (120 g·L<sup>-1</sup> NiSO<sub>4</sub>, 30 g·L<sup>-1</sup> NiCl<sub>2</sub>, 45 g·L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) σε πυκνότητα ρεύματος 20 A·dm<sup>-2</sup> και pH ηλεκτρολύτη ίσο με 3.7. Αποδεικνύεται ότι η κουμαρίνη μεταβάλλει τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των επικαλύψεων νικελίου σύμφωνα με το σχήμα  $[111]+[110] \rightarrow [100]$ . Ειδικότερα, η ποιότητα του

εκλεκτικού προσανατολισμού [100] αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Διαπιστώθηκε επίσης ότι παρουσία του προσθέτου παρασκευάζονται λεία αλλά και στιλπνά αποθέματα. Η στιλπνότητα των επικαλύψεων προσδιορίστηκε μέσω της ανάκλασης του φωτός από την επιφάνειά τους και βρέθηκε σημαντικά αυξημένη σε σχέση με το απόθεμα νικελίου που παρασκευάστηκε απουσία κουμαρίνης από το λουτρό, στη μέγιστη συγκέντρωση του προσθέτου. Συνεπώς, η δράση της κουμαρίνης τόσο ως λειαντικό όσο και ως στιλβωτικό πρόσθετο επιβεβαιώνεται και στη συγκεκριμένη έρευνα. Επιπρόσθετα, η μείωση της απόδοσης απόθεσης που διαπιστώθηκε, σε συνδυασμό με την αύξηση της καθοδικής πόλωσης, αποδόθηκε από τους ερευνητές, τόσο στην αναγωγή της κουμαρίνης στο ηλεκτρόδιο της καθόδου όσο και στην παρεμποδιστική της δράση στην πυρήνωση και την ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση της κουμαρίνης ως πρόσθετο στο υδροφοβικό ιοντικό υγρό (hydrophobic ionic liquid) BMPTFSA (bis trifluoromethylsulfonyl amide, TFSA<sup>-</sup>, και 1-butyl-1-methylpyrrolidinium, BMP<sup>+</sup>), το οποίο χρησιμοποιείται ως λουτρό ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης. Διαπιστώθηκε ότι σε αυτό το ιοντικό υγρό η κουμαρίνη δρα με τρόπο παρόμοιο με εκείνον που έχει προταθεί για τους κλασικούς υδατικούς ηλεκτρολύτες. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η κουμαρίνη προσροφάται στην καθοδική επιφάνεια, παρεμποδίζει την αναγωγή των κατιόντων του νικελίου και αλλάζει τη μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων. Επίσης, σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα η προσθήκη της κουμαρίνης στο λουτρό επιβάλλει μηχανισμό τρισδιάστατης προοδευτικής πυρήνωσης, ο οποίος ελέγχεται από τη διάχυση. Αντίθετα, κατά την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου από τον ηλεκτρολύτη BMPTFSA απουσία κουμαρίνης, διακρίνεται μηχανισμός τρισδιάστατης στιγμιαίας πυρήνωσης και ανάπτυξης. Σύμφωνα με αυτόν ο αριθμός των πυρήνων παραμένει σταθερός και η ανάπτυξή τους πραγματοποιείται στις αρχικές τους θέσεις πάνω στο υπόστρωμα, με αποτέλεσμα οι διαρκώς αναπτυσσόμενοι πυρήνες να οδηγούν σε περισσότερο τραχιά αποθέματα. Η μεταβολή όμως του μηχανισμού που επιφέρει η κουμαρίνη προκαλεί διαρκώς πυρηνογένεση σε νέες θέσεις, δημιουργώντας πυρήνες μικρότερου μεγέθους και συνεπακόλουθα πιο λεία αποθέματα<sup>[73]</sup>.

Χρήση της κουμαρίνης ως οργανικό πρόσθετο πραγματοποιείται κατά την ηλεκτροαπόθεση και άλλων μετάλλων εκτός από το νικέλιο. Στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής απόθεσης ψευδαργύρου από όξινο χλωριούχο λουτρό και συνθήκες συνεχούς ρεύματος, έχει διαπιστωθεί ότι η κουμαρίνη επιδρά στην κρυσταλλική οργάνωση του μετάλλου μεταβάλλοντας τον εκλεκτικό προσανατολισμό του. Επιπλέον, οδηγεί σε περισσότερο μικροκρυσταλλικές επικαλύψεις ψευδαργύρου. Η δράση αυτή αποδίδεται στην προσρόφηση και ενσωμάτωση εντός της μεταλλικής μήτρας της ίδιας της κουμαρίνης και όχι των προϊόντων της καθοδικής της αντίδρασης. Τα προϊόντα αυτά έχει διαπιστωθεί ότι είναι η *διυδροκουμαρίνη* (dihydrocoumarin) και το 2-υδροξυφαινυλοπροπανοϊκό οξύ (melilotic acid ή 2-hydroxyphenylpropanoic acid). Επίσης, παρατηρήθηκε αύξηση του βαθμού απόδοσης ρεύματος, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κουμαρίνη μεταβάλλει την κινητική των ανταγωνιστικών δράσεων της αναγωγής των κατιόντων του ψευδαργύρου και των κατιόντων του υδρογόνου, αυξάνοντας έτσι το ρυθμό αναγωγής του μετάλλου<sup>[74,75]</sup>. Τέλος, τα συμπεράσματα από την εξαγωγή των καμπυλών ανοδικής πόλωσης αποδεικνύουν ότι η προσθήκη κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό βελτιώνει την αντίσταση στη διάβρωση των επικαλύψεων ψευδαργύρου από διάλυμα 3.5% NaCl<sup>[74]</sup>.

Από τη συνδυασμένη επίδραση του παλμικού ρεύματος και της κουμαρίνης στην ηλεκτροαπόθεση του ψευδαργύρου βρέθηκε ότι μειώνεται σημαντικά το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Μάλιστα, η παρουσία κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό διαπιστώθηκε ότι μεταβάλλει τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των αποθεμάτων ψευδαργύρου και στην περίπτωση εφαρμογής παλμικού ρεύματος. Ωστόσο, προκύπτει ότι τα αποθέματα που παράγονται απουσία κουμαρίνης επιδεικνύουν μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση από τα αντίστοιχα που παράγονται παρουσία του προσθέτου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Αυτό αποδίδεται στην επικράτηση περισσότερο επιδεκτικών στη διάβρωση τύπων κρυσταλλικής ανάπτυξης όταν γίνεται χρήση της κουμαρίνης [76].

*Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης της κουμαρίνης στην ηλεκτροαπόθεση απλών επικαλύψεων νικελίου και σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> σε σταθερή κάθοδο, υπό έντονη ανάδευση του λουτρού με χρήση ομογενοποιητή και σε καθεστώς συνεχούς αλλά και παλμικού ρεύματος. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης (πυκνότητα ρεύματος απόθεσης και pH λουτρού) στη δραστηριότητα της κουμαρίνης κατά την ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> με συνεχές ρεύμα. Σε κάθε περίπτωση ερευνήθηκε η συσχέτιση της δράσης της κουμαρίνης στη μικροδομή των απλών και σύνθετων επικαλύψεων καθώς και στις ιδιότητές τους (σκληρότητα, τραχύτητα, αντίσταση στη διάβρωση). Όλα τα παραπάνω αποτελούν σημαντικά στοιχεία καινοτομίας της παρούσας διατριβής, καθώς δεν έχει προηγηθεί διερεύνηση της δράσης της κουμαρίνης στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων ζirkονίας σε μήτρα νικελίου. Τα σχετικά αποτελέσματα, καθώς και ο σχολιασμός τους περιέχονται στα Κεφάλαια 8 και 9.*

## 4.5 Επίδραση της Μορφής Πόλωσης της Ηλεκτρολυτικής Κυψελίδας

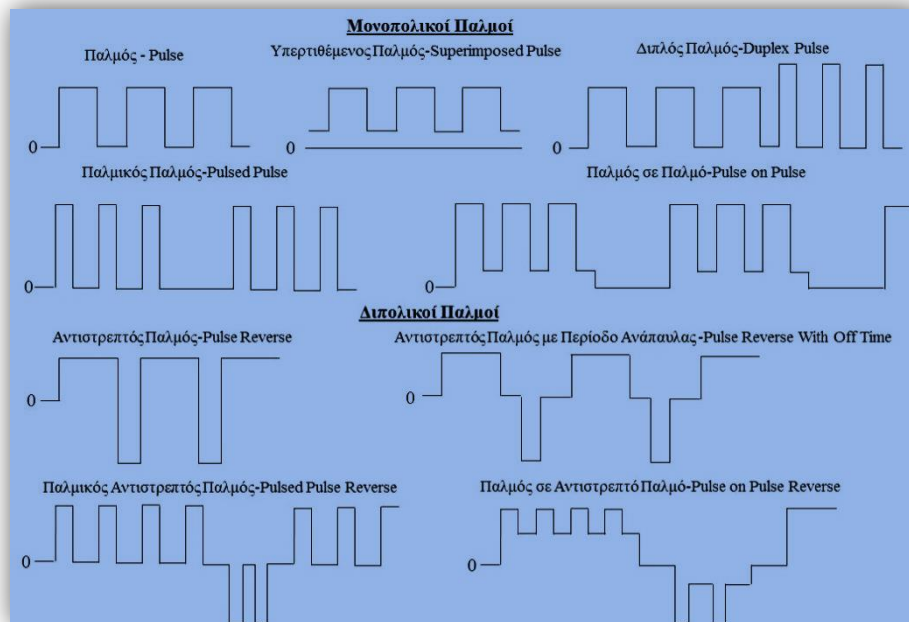
Με την έκφραση «μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας» αναφερόμαστε στον τύπο του ρεύματος που επιβάλλεται κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση των μετάλλων. Η ηλεκτρολυτική παρασκευή αποθεμάτων σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (Direct Current, D.C.) αποτέλεσε για διακόσια περίπου χρόνια την κύρια τεχνική βιομηχανικής επιμετάλλωσης. Αυτή πραγματοποιείται είτε με επιβολή μίας σταθερής τιμής καθοδικού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες) είτε με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος (γαλβανοστατικές συνθήκες). Στη βιομηχανία, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση πραγματοποιείται σε γαλβανοστατικές συνθήκες, ενώ αντίθετα, σε μικροκλίμακα, η ηλεκτροαπόθεση γίνεται, κατά κανόνα, σε ποτενσιοστατικές συνθήκες, όπου είναι απαραίτητη η εμβάπτιση στο λουτρό και τρίτου ηλεκτροδίου, του ηλεκτροδίου αναφοράς (Reference Electrode, R.E.) με δεδομένη τιμή δυναμικού ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου [8].

Από τη δεκαετία του 1970, η ανάπτυξη της ηλεκτρονικής τεχνολογίας παρείχε τη δυνατότητα δημιουργίας διατάξεων που παράγουν ρεύμα ή δυναμικό περιοδικά μεταβαλλόμενο με το χρόνο (τετραγωνικού, ημιτονοειδούς ή τριγωνικού παλμού). Οι A.J. Avila *et al* [77] εφαρμόζουν για πρώτη φορά παλμικό ρεύμα (Pulse Current, P.C.) στην ηλεκτρολυτική απόθεση χρυσού για την παρασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Από τη μελέτη αυτή διαπιστώνεται ότι μειώνεται κατά το ήμισυ σχεδόν το πάχος των αποθεμάτων χωρίς να μειώνεται και η αγωγιμότητά τους. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε σημαντική οικονομία χρυσού, ενώ ταυτοχρόνως τα αποθέματα είναι ιδιαίτερα συμπαγή και μικροκρυσταλλικά.

Οι τύποι παλμικών ρευμάτων που εφαρμόζονται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις ταξινομούνται κατά βάση σε δύο κατηγορίες: (α) στα μονοπολικά ρεύματα, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι μίας μόνον κατεύθυνσης (καθοδικοί παλμοί) και (β) στα διπολικά ρεύματα, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση (καθοδικοί και ανοδικοί παλμοί) [78].

Η παράμετρος που σχετίζεται με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος και μπορεί μεταβαλλόμενη να επιδράσει στην ηλεκτροκρυστάλλωση των μετάλλων, είναι η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης,  $j$ . Αντίθετα προς το συνεχές ρεύμα, η επιβολή παλμικών ρευμάτων εισαγάγει νέες παραμέτρους οι οποίες επιδρούν λιγότερο ή περισσότερο καθοριστικά στο φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης. Όσο περισσότερο πολύπλοκος είναι ο τύπος του επιβαλλόμενου παλμού τόσο περισσότερες είναι οι παράμετροι που υφίστανται.

Αποτέλεσμα αυτού είναι οι περισσότεροι ερευνητές να εστιάζουν στους τετραγωνικούς παλμούς (Σχήμα 4.9) και ειδικότερα στις απλούστερες μορφές τους, δηλαδή στο παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς (Pulse Current, P.C.), όπου επιβάλλονται απλοί τετραγωνικοί καθοδικοί παλμοί και στο παλμικό ρεύμα αντίστροφης ή μεταβαλλόμενης φοράς (Pulse Reverse Current, P.R.C.) όπου επιβάλλονται τετραγωνικοί παλμοί, οι οποίοι εναλλάσσονται περιοδικά σε καθοδικούς και ανοδικούς με αντιστροφή της πόλωσης του ηλεκτρολυτικού κελιού.



Σχήμα 4.9 Μορφές τετραγωνικών παλμικών ρευμάτων

Κατά την εφαρμογή παλμικών ρευμάτων επιτυγχάνονται μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος από τις αντίστοιχες σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού της πυρήνωσης και συνεπώς το σχηματισμό μικροκρυσταλλικών και λείων επικαλύψεων. Παρατηρείται επίσης, μείωση του πορώδους, αύξηση του ρυθμού απόδοσης της απόθεσης και βελτίωση μηχανικών, φυσικών και χημικών ιδιοτήτων. Μεταβάλλοντας τις τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος είναι δυνατόν να παραχθούν αποθέματα με επιθυμητή σύσταση



(στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής παρασκευής κραμάτων μετάλλων) και δομή, επιθυμητό πορώδες και ποσοστό περιεχόμενου υδρογόνου. Επίσης, μειώνονται οι απαιτήσεις σε οργανικά πρόσθετα σε ποσοστό 50–60%, βελτιώνεται η σταθερότητα των λουτρών και αυξάνεται ο βαθμός απόδοσης ρεύματος. Παράλληλα, επιτυγχάνεται καλύτερη κατανομή των ιόντων στον ηλεκτρολύτη, οδηγώντας σε περισσότερο αποτελεσματική κάλυψη του υποστρώματος από το αποτιθέμενο μέταλλο και γενικά σε επικαλύψεις βελτιωμένης ποιότητας <sup>[78-85]</sup>. Συνεπώς, η εφαρμογή ρευμάτων περιοδικά μεταβαλλόμενων με το χρόνο προτιμάται έναντι του παραδοσιακού συνεχούς ρεύματος, όταν απαιτείται η παραγωγή επικαλύψεων ποιοτικά αναβαθμισμένων και με προηγμένες ιδιότητες.

Έχει επίσης διαπιστωθεί ότι η χρήση παλμικού ρεύματος σταθερής ή μεταβαλλόμενης φοράς επιδρά καθοριστικά στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυστάλλων του αποθέματος. Ειδικότερα, κάθε μία από της παραμέτρους των ρευμάτων αυτών διαδραματίζει λιγότερο ή περισσότερο σημαντικό ρόλο στην προσανατολισμένη κρυσταλλική ανάπτυξη των επικαλύψεων, μεταβάλλοντας τα φαινόμενα προσρόφησης–εκρόφησης των διαφόρων χημικών ειδών που υπάρχουν ή σχηματίζονται στην περιοχή του κατόλυτη κατά την ηλεκτροαπόθεση <sup>[86-91]</sup>.

*Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εφαρμόστηκε παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς (P.C.) για την παραγωγή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> παρουσία και απουσία του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη. Λόγω της ιδιαίτερης σημασίας του παλμικού ρεύματος στη μικροδομή και στις ιδιότητες των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν, στο κεφάλαιο που ακολουθεί (Κεφάλαιο 5) αναπτύσσεται με λεπτομέρεια ο τρόπος με τον οποίο επιδρά αυτός ο τύπος ρεύματος στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου. Επιπρόσθετα, στο Κεφάλαιο 6 πραγματοποιείται αναφορά στην παρασκευή και στις ιδιότητες σύνθετων επικαλύψεων μήτρας νικελίου σε καθεστώς P.C. Από το σημείο αυτό και έπειτα, λόγω της αποκλειστικής χρήσης παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς ανάμεσα στους διάφορους τύπους ρεύματος που μεταβάλλεται περιοδικά με το χρόνο, θα αναφερόμαστε σε αυτό ως «παλμικό ρεύμα, ή P.C.». Τα σχετικά αποτελέσματα που αφορούν στη χρήση P.C., καθώς και ο σχολιασμός τους περιέχονται στο Κεφάλαιο 9.*

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4

- [1] J. Thevenin, Thèse d' Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1974)
- [2] J. Amblard, Thèse d' Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1976).
- [3] N. Spyrellis, Thèse d' Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1982).
- [4] J. Amblard, M. Froment, N. Spyrellis, *Surface Technology* **5** (1977) 205.
- [5] G. Maurin, *Oberfläche-Surface*, **11** (1970) 297.
- [6] N. Spyrellis, Thèse de 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1974).
- [7] T.A. Costavaras, Thèse de 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1971).
- [8] K. Κόλλια, «*Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με χρήση παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενης φοράς*», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1990).
- [9] A.M. Rashidi, A. Amadeh, *Surface & Coatings Technology* **202** (2008) 3772.
- [10] J.-X. Kang , W.-Z. Zhao, G.-F. Zhang, *Surface & Coatings Technology* **203** (2009) 1815.
- [11] N. P. Wasekar, P. Haridoss, S.K. Seshadri, G. Sundararajan, *Surface & Coatings Technology* **291** (2016) 130.
- [12] F. Ebrahimi, Z. Ahmed, *Journal of Applied Electrochemistry* **33** (2003) 733.
- [13] E.A. Marquis, A.A. Talin, J.J. Kelly, S.H. Goods, J.R. Michael, *Journal of Applied Electrochemistry* **36** (2006) 669.
- [14] A. Godon, J. Creus, X. Feugas, E. Conforto, L. Pichon, C. Armand, C. Savall, *Materials Characterization* **62** ( 2011) 164.
- [15] C. Savall, A. Godon, J. Creus, X. Feugas, *Surface & Coatings Technology* **206** (2012) 4394.
- [16] Σ. Α. Πολυμένης, «*Δομή και ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών επιθεμάτων Ni από υδατικά διαλύματα. Επίδραση του pH, της πυκνότητας ρεύματος και της θερμοκρασίας*», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1998).
- [17] R. Wiart, *Oberfläche Surface* **9** (1968) 218, 241, 275.
- [18] B.G. Pollet (editor), «*Power Ultrasound in Electrochemistry*», 5th edition , John Wiley & Sons Inc., New Jersey (2012).
- [19] K. Kobayasi, A. Chiba, N. Minami, *Ultrasonics* **38** (2000) 676.
- [20] I. Tudela, Y. Zhang, M. Pal , I. Kerr, T. J. Mason , A. J. Cobley, *Surface & Coatings Technology* **264** (2015) 49.
- [21] H.K. Lee, H.Y. Lee , J. M. Jeon, *Surface & Coatings Technology* **201** (2007) 4711.
- [22] E. García-Lecina, I. García-Urrutia, J.A. Díez, J. Fornell, E. Pellicer, J. Sort, *Electrochimica Acta* **114** (2013) 859.
- [23] F. Kılıç, H. Gül, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* **419** (2013) 53.
- [24] R. Sen, S. Das, K. Das, *Surface & Coatings Technology* **205** (2011) 3847.
- [25] G.S.H. Cho, D.J. Woo, S.W. Lee, *Transaction of the Institution of Metal Finishing* **90** (2012) 74.
- [26] H. Zhou, N. Du, L. Zhu, J. Shang, Z. Qian, X. Shen, *Electrochimica Acta* **151** (2015) 157.
- [27] Α. Αργυρίου, «*Μελέτη της δομής ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου*» Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1988).
- [28] L. Jinlong, L. Tongxiang , W. Chen, *Journal of Solid State Chemistry* **240** (2016) 109.
- [29] S. Nakahara, E.C. Felder, *Journal of Electrochemical Society* **129** (1982) 45.
- [30] Y. D. Gamburg, G. Zangari, «*Theory and Practice of Metal Electrodeposition*», 1<sup>st</sup> edition, Springer Science & Business Media, Berlin (2011).
- [31] Ν. Σπυρέλλης, Α. Ι. Χαράλαμπος, Κ. Κόλλια, Ε. Μάλλιου, «*Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*», Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα (1997).
- [32] R.M. Bozorth, *Physical Review* **26** (1925) 390.
- [33] H.S. Karayannis, G. Patermarakis, *Electrochimica Acta* **40** (1995) 1079.
- [34] A. Argyriou, N. Spyrellis, *Transactions of the Institution of Metal Finishing* **71** (1993) 82.
- [35] A. Vicenzo, P.L. Cavallotti, *Russian Journal of Electrochemistry* **44** (2008) 716.
- [36] F.Czerwinski, J.A. Szpunar, *Corrosion Science* **30** (1999) 729.
- [37] E. Raub and K. Müller «*Fundamentals of Metal Deposition*», 1<sup>st</sup> edition, Elsevier Publishing Company (1967).
- [38] E.H. Lyons Jr, *Journal of Electrochemical Society* **10** (1954) 363.
- [39] R. Piontelli *Electrochimica Metallorum* **1** (1966) 5.
- [40] J. Chevalet, V. Zutic, *Electroanalytical Chemistry* **44** (1973) 411.
- [41] J. Yeager, J.P. Cels, E. Yeager, F. Hovarka, *Journal of Electrochemical Society* **106** (1959) 328.
- [42] N. Kanani, «*Electroplating Basic Principles, Processes and Practice*», 1<sup>st</sup> edition, Elsevier Publishing Company, Oxford (2004).

- [43] T.A. Costavaras, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, C. Georgoulis, *Journal of the Electrochemical Society* **120** (1973) 867.
- [44] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, *Journal of Applied Electrochemistry* **9** (1979) 233.
- [45] F. Kotzia, C. Kollia, N. Spyrellis *Transactions of the Institution of Metal Finishing* **71** (1992) 34.
- [46] J. Macheras, D. Vouros, C. Kollia, N. Spyrellis, *Transactions of the Institution of Metal Finishing* **74** (1996) 55.
- [47] E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, *Surface & Coatings Technology* **201** (2007) 4571.
- [48] M.M. Dardavila, S. Hamilakis, Z. Loizos, C. Kollia, *Journal of Applied Electrochemistry* **45** (2015) 503.
- [49] D.-H. Nam, K.-S. Hong, J.-S. Kim, J.-L. Lee, G.-E. Kim, H.-S. Kwon, *Surface & Coatings Technology* **248** (2014) 30.
- [50] M. Schlötter, *Transactions of the Faraday Society* **31** (1935) 1177.
- [51] M. Paunovic, M. Schlezinger «*Fundamentals of Electrochemical Deposition*», 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey (2006).
- [52] V. Kohlschütter, *Transactions of the American Electrochemical Society* **45** (1924) 229.
- [53] R.B. Fischer, C.E. Ring, *Plating* **11**(1956) 1338.
- [54] C. Chaupart, *Diplôme d' Etudes Superieures*, Paris (1968).
- [55] W.R. Meyer, A. Philips, *Transactions of the American Electrochemical Society* **73** (1938) 377.
- [56] G.L. Clark, S.H. Simonsen, *Journal of Electrochemical Society* **98** (1952) 110.
- [57] F. Denise, H. Leidheiser Jr., *Journal of Electrochemical Society* **100** (1953) 490.
- [58] R. Weil, R. Paquin, *Journal of Electrochemical Society* **107** (1960) 87.
- [59] H.J. Read, R. Weil, *Plating* **37** (1950) 1257.
- [60] J.O'M. Bockris, G.A. Razumney «*Fundamental Aspects of Electrocrystallization*» 1<sup>st</sup> edition, Plenum Press, New York (1967).
- [61] V. Velinov, S. Vikova, N. Pangarov, *Surface Technology* **6** (1977) 19.
- [62] N. Atanassov, H. Bozhkov, S. Vitkova, S. Rashkov, *Surface Technology* **17** (1982) 291.
- [63] J.W. Dini, «*Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*», reprint edition, Noyes Publications, New Jersey (1993).
- [64] S.E. Beacom, B.J. Riley, *Journal of Electrochemical Society* **106** (1959) 309.
- [65] P. Janet, N. Ibl, H.E. Hintermann, *Electrochimica Acta* **12** (1967) 781.
- [66] G.T. Rogers, K.J. Taylor, *Electrochimica Acta* **8** (1963) 887.
- [67] G.T. Rogers, K.J. Taylor, *Electrochimica Acta* **11** (1966) 1685.
- [68] H. Brown, *Plating* **55** (1968) 1047.
- [69] C.-C. Cheng, A. C. West, *Journal of Electrochemical Society* **144** (1997) 3050.
- [70] J. Edwards, M. Levett, *Transactions of the Institution of Metal Finishing* **41** (1964) 157;  
**45** (1967) 12.
- [71] G.T. Rogers, K.J. Taylor, *Electrochimica Acta* **13** (1968) 109.
- [72] S.S. Kruglikov, N.T. Kudryavtsev, R.P. Sobolev, *Electrochimica Acta* **12** (1967) 1263.
- [73] Y.L. Zhu, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochimica Acta* **123** (2014) 303.
- [74] M. Mouanga, L. Ricq, G. Douglade, J. Douglade, P. Berçot, *Surface and Coatings Technology* **201** (2006) 762.
- [75] M. Mouanga, L. Ricq, L. Ismaili, B. Refouvelet, P. Berçot, *Surface and Coatings Technology* **201** (2007) 7143.
- [76] M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade, P. Berçot, *Corrosion Science* **51** (2009) 690.
- [77] A.J. Avila, M.J. Brown, *Plating and Surface Finishing* **57** (1970) 1105.
- [78] G. Devaraj, S. Guruviah, S.K. Seshadri, *Materials Chemistry and Physics* **25** (1990) 439.
- [79] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, *Electrochimica Acta* **53** (2008) 3313.
- [80] K.I. Popov, M.D. Maksimovic, M.S. Simic, *Surface Technology* **16** (1982) 209.
- [81] D. Landolt, A. Marlot, *Surface and Coatings Technology* **169–170** (2003) 8.
- [82] B. Tury, M. Lakatos-Varsányi, S. Roy, *Surface and Coatings Technology* **200** (2006) 6713.
- [83] N.S. Qu, D. Zhu, K.C. Chan, W.N. Lei, *Surface and Coatings Technology* **168** (2003) 123.
- [84] C. Kollia and N. Spyrellis, *Surface and Coatings Technology* **58** (1993) 101.
- [85] F. Nasirpouri, M.R. Sanaeian, A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, M.-G. Hosseini, M. Abdolmaleki, *Applied Surface Science* **292** (2014) 795.
- [86] C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, *Journal of Applied Electrochemistry* **20** (1990) 1025.

- [87] C. Kollia, Z. Loizos, N. Spyrellis, *Surface and Coatings Technology* **45** (1991) 155.
- [88] C. Kollia, N. Spyrellis, *Surface and Coatings Technology* **57** (1993) 71.
- [89] C. Kollia, N. Spyrellis, *Transactions of the Institution of Metal Finishing* **72** (1994) 124.
- [90] A.M. El-Sheric, U. Erb, J. Page, *Surface and Coatings Technology* **88** (1996) 70.
- [91] Y. Xuetao, W. Yu, S. Dongbai, Y. Hongying, *Surface and Coatings Technology* **202** (2008) 1895.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## Η Τεχνική του Παλμικού Ρεύματος στην Ηλεκτρολυτική Απόθεση Μετάλλων

*«Η επιστήμη αυτοκτονεί όποτε υιοθετεί ένα δόγμα»*

*Thomas Henry Huxley, Βρετανός Βιολόγος*

## 5.1 Ιστορική Αναδρομή της Χρήσης Παλμικού Ρεύματος

Τα πρώτα αποτελέσματα της εφαρμογής της τεχνικής αυτής στην ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων, απαντώνται σε μια γερμανική ευρεσιτεχνία το 1893. Ειδικότερα, ο A. Coehn διακόπτοντας περιοδικά το ρεύμα, κατορθώνει να παρασκευάσει συμπαγή αποθέματα ψευδαργύρου, τα οποία σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, ήταν σπογγώδη και εμφάνιζαν δενδρίτες στην επιφάνειά τους. Ακολουθεί μια μεγάλη περίοδος, όπου οι αναφορές στο αποκαλούμενο την εποχή εκείνη «διακοπόμενο ρεύμα» είναι ελάχιστες. Μοναδική ίσως εξαίρεση αποτελεί παρασκευή κραμάτων, κυρίως χρυσού–νικελίου, όπου η εφαρμογή παλμικού ρεύματος επιτρέπει τον ευκολότερο καθορισμό της σύστασής τους <sup>[1]</sup>. Κατά τη δεκαετία του 1970 και αφού είχε προηγηθεί το άρθρο για το χρυσό των A.J. Avila *et al* <sup>[2]</sup>, εμφανίζεται ένα πλήθος, θεωρητικών στην πλειοψηφία τους άρθρων, τα οποία προσπαθούν να περιγράψουν τις ειδικές συνθήκες μεταφοράς μάζας σε καθεστώς παλμικού ρεύματος.

Η βασικότερη συνεισφορά στον τομέα αυτό, τόσο από θεωρητική όσο και από πειραματική πλευρά, γίνεται από τον καθηγητή N. Ibl και τους συνεργάτες του. Η εν λόγω ερευνητική ομάδα, κατά την περίοδο 1972–1980 μελετούν συστηματικά την εφαρμογή του παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς στην παρασκευή ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων χαλκού <sup>[3-7]</sup>, καδμίου <sup>[4-7]</sup>, χρυσού <sup>[6-8]</sup>, αργύρου <sup>[4,5]</sup> και ρήνιου <sup>[8]</sup>. Ταυτόχρονα, πολλοί άλλοι ερευνητές ενδιαφέρονται για την εφαρμογή της τεχνικής του παλμικού ρεύματος και σε διάφορα άλλα μέταλλα, όπως τα χρώμιο και ρόδιο <sup>[9]</sup>, κοβάλτιο <sup>[10]</sup>, ψευδάργυρο <sup>[11]</sup> καθώς και σε κράματα <sup>[12-14]</sup>.

Ήδη από τις πρώτες μελέτες διαπιστώθηκε ότι η εφαρμογή παλμικών ρευμάτων υπερτερεί έναντι εκείνης του συνεχούς ρεύματος. Ειδικότερα, επιτυγχάνονται πολύ υψηλές τιμές στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος και άρα πολύ αρνητικών τιμών δυναμικού, γεγονός που οδηγεί τελικά στην επιβολή υψηλότερων τιμών μέσω πυκνοτήτων ρεύματος. Η υψηλή τιμή υπέρτασης παρέχει μεγαλύτερα ποσά ενέργειας για το σχηματισμό νέων πυρήνων, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό το ρυθμό απόθεσης του μετάλλου <sup>[4-6]</sup>. Η εφαρμογή παλμικών ρευμάτων επιδρά σημαντικά στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, στις συνθήκες ηλεκτροκρυστάλλωσης, καθώς και στα φαινόμενα προσρόφησης–εκρόφησης στην περιοχή του κατολύτη, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα, με τον κατάλληλο έλεγχο των συνθηκών ηλεκτρόλυσης, να παραχθούν αποθέματα με επιθυμητές ιδιότητες <sup>[4,15,16]</sup>.

## 5.2 Οι Παράμετροι του Παλμικού Ρεύματος

Για το περιοδικά μεταβαλλόμενο ρεύμα σταθερής φοράς –στη χρήση του οποίου θα περιοριστούμε στην παρούσα διδακτορική διατριβή– οι νέες παράμετροι της ηλεκτρόλυσης που εισάγονται είναι τρεις: η πυκνότητα του ρεύματος κατά την επιβολή του παλμού (peak current density),  $j_p$ , ο χρόνος επιβολής του παλμού ή χρόνος απόθεσης (on–time),  $T_{on}$ , και ο χρόνος μη επιβολής του παλμού ή χρόνος διακοπής ή χρόνος ανάπαυλας (off–time),  $T_{off}$ , κατά τη διάρκεια του οποίου μηδενίζεται το ρεύμα απόθεσης. Οι παράμετροι αυτές αντικαθιστούν τη βασική παράμετρο της πυκνότητας ρεύματος,  $j$ , του συνεχούς ρεύματος και μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα η μία από την άλλη <sup>[4,5]</sup>. Από τις παραμέτρους αυτές προκύπτουν τα τέσσερα ακόλουθα μεγέθη:

- Η περίοδος,  $T$  (s) και η συχνότητα,  $\nu$  (Hz), εφαρμογής του παλμού:

$$T = T_{on} + T_{off} \quad (5.1)$$

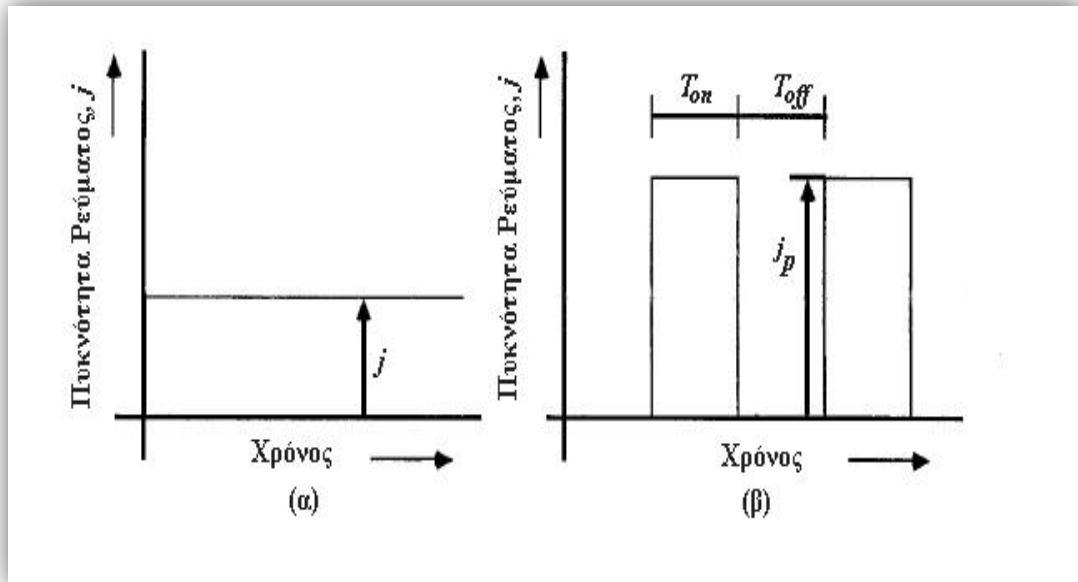
$$v = \frac{1}{T} \quad (5.2)$$

- Το επί τοις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής του παλμού (κύκλος φόρτισης – εκφόρτισης), κατά τη διάρκεια του οποίου η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα, duty cycle (d.c.):

$$d.c. \% = \frac{T_{on}}{T_{on}+T_{off}} \% \quad (5.3)$$

- Η μέση πυκνότητα ρεύματος,  $j_m$ :

$$j_m = j_p \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} = j_p \cdot d.c. \% \quad (5.4)$$



**Σχήμα 5.1** Χρονική εξάρτηση του ρεύματος κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (α) και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς τετραγωνικού παλμού (β)

Με βάση τα προαναφερθέντα, γίνεται αντιληπτό ότι η χρήση του παλμικού ρεύματος δίνει τη δυνατότητα εφαρμογής πλήθους συνδυασμών των παραπάνω παραμέτρων, κάτι που ταυτόχρονα καθιστά τη μελέτη της μεθόδου ιδιαίτερα σύνθετη. Έχει αποδειχθεί ότι ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών είναι καθοριστικός για τη μικροδομή και τη μορφολογία των ηλεκτρολυτικών μεταλλικών επικαλύψεων, συνεπώς, κρίνεται απαραίτητη η μελέτη της επίδρασης καθεμιάς από αυτές, ώστε να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης που θα οδηγήσουν σε επικαλύψεις με προδιαγεγραμμένες ιδιότητες.

Ωστόσο, θα πρέπει να επισημανθεί ότι υπάρχουν τρεις παράγοντες οι οποίοι θέτουν περιορισμούς στο χρήσιμο εύρος των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος. Οι παράγοντες αυτοί είναι η ποιότητα της κυματομορφής του επιβαλλόμενου παλμού και τα χωρητικά φαινόμενα της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, καθώς και τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς μάζας του μεταλλοκατιόντος. Στις ενότητες 5.3 και 5.4 που ακολουθούν οι παράγοντες αυτοί αναπτύσσονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια <sup>[5]</sup>.



### 5.3 Η Επίδραση του Παλμικού Ρεύματος στη Φόρτιση και την Εκφόρτιση της Ηλεκτροχημικής Διπλοστοιβάδας

Όταν εφαρμόζεται παλμικό ρεύμα, στην ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα (διεπιφάνεια ηλεκτροδίου καθόδου/ηλεκτρολύτη, βλ. υποενότητα 2.1.2 Κεφαλαίου 2), εκδηλώνονται χωρητικά φαινόμενα τα οποία οφείλονται στην περιοδική διακοπή του ρεύματος απόθεσης. Στην αρχή κάθε παλμού, το καθοδικό ρεύμα έχει την τιμή ισορροπίας και κατά συνέπεια δεν πραγματοποιείται απόθεση του μετάλλου. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αναγωγή των μεταλλοκατιόντων στην κάθοδο, θα πρέπει η διπλοστοιβάδα να φορτιστεί ώστε το δυναμικό της να αποκτήσει την τιμή εκείνη που αντιστοιχεί στην εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος  $j_p$ . Κατά την εφαρμογή λοιπόν του παλμικού ρεύματος, αρχικά, το ολικό εφαρμοζόμενο ρεύμα  $I_p$ , μετατρέπεται σε χωρητικό ρεύμα (capacitance current),  $I_c$ , χρησιμοποιείται δηλαδή για τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας. Καθώς το δυναμικό λαμβάνει αρνητικότερες τιμές και η διπλοστοιβάδα φορτίζεται, ένα μέρος του ολικού επιβαλλόμενου ρεύματος μετατρέπεται σε φαρανταϊκό (faradaic current),  $I_f$ , δηλαδή χρησιμοποιείται για την απόθεση του μετάλλου, και ταυτόχρονα μειώνεται το χωρητικό ρεύμα. Συνεπώς, προκύπτει η εξής σχέση <sup>[16]</sup>:

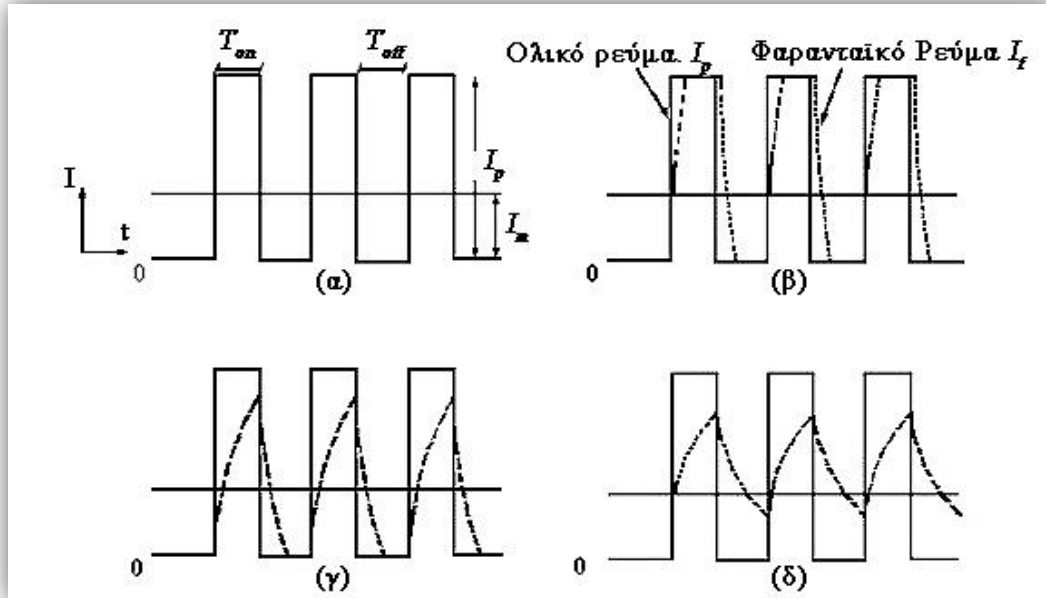
$$I_p = I_c + I_f \quad (5.5)$$

Το φαρανταϊκό ρεύμα αυξάνει διαρκώς, μέχρι να λάβει την τιμή του συνολικού επιβαλλόμενου ρεύματος, οπότε το χωρητικό ρεύμα μηδενίζεται και ολοκληρώνεται η φόρτιση της διπλοστοιβάδας. Ο χρόνος που απαιτείται για τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας καλείται χρόνος φόρτισης (charging time of the double layer),  $t_c$ , ενώ ο χρόνος που απαιτείται για την αποφόρτιση της διπλοστοιβάδας κατά τη χρονική διάρκεια διακοπής του ρεύματος, ονομάζεται χρόνος αποφόρτισης (discharging time of the double layer),  $t_d$ .

Οι συνθήκες φόρτισης της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας εξαρτώνται τόσο από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης –ειδικά από την πυκνότητα ρεύματος,  $j_p$ , και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του συστήματος ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη– όσο και από το πόσο μεγαλύτεροι ή μικρότεροι είναι οι χρόνοι φόρτισης και αποφόρτισης,  $t_c$  και  $t_d$ , της διπλοστοιβάδας από τους χρόνους επιβολής και μη επιβολής των παλμών  $T_{on}$  και  $T_{off}$ , αντίστοιχα <sup>[16]</sup>. Στο Σχήμα 5.2 που ακολουθεί, απεικονίζονται οι αλλοιώσεις που προκαλούν οι διάφοροι πιθανοί συνδυασμοί των χρόνων αυτών στη μορφή του εφαρμοζόμενου τετραγωνικού παλμού σταθερής φοράς.

Από το Σχήμα 5.2 (α), φαίνεται ότι όταν ο χρόνος φόρτισης,  $t_c$ , είναι πολύ μικρότερος σε σχέση με τον χρόνο επιβολής,  $T_{on}$ , τότε η μορφή του τετραγωνικού παλμού παραμένει αναλλοίωτη. Αντίθετα, σύμφωνα με το Σχήμα 5.2 (β), όταν ο χρόνος φόρτισης είναι μεν μικρότερος από το χρόνο επιβολής αλλά συγκρίσιμου μεγέθους, εμφανίζεται μικρή αλλοίωση της μορφής του παλμού. Κατά τη διάρκεια μη επιβολής του παλμού,  $T_{off}$ , το φαρανταϊκό ρεύμα,  $I_f$ , δεν μηδενίζεται ακαριαία, μιας και η πλήρης αποφόρτιση της διπλοστοιβάδας απαιτεί κάποιο χρόνο. Από το Σχήμα 5.2 (γ), προκύπτει ότι όταν ο χρόνος φόρτισης είναι μεγαλύτερος από το χρόνο επιβολής του παλμού και ταυτόχρονα ο χρόνος αποφόρτισης,  $t_d$ , μικρότερος από το χρόνο μη επιβολής του παλμού, τότε το φαρανταϊκό ρεύμα δεν μπορεί να λάβει την τιμή του συνολικού εφαρμοζόμενου ρεύματος και η διπλοστοιβάδα δεν φορτίζεται πλήρως. Τέλος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2 (δ), όταν ο χρόνος φόρτισης είναι μεγαλύτερος από το χρόνο επιβολής του παλμού και ταυτόχρονα ο χρόνος αποφόρτισης μεγαλύτερος από το χρόνο μη

επιβολής του παλμού, τότε το φαρανταϊκό ρεύμα δεν λαμβάνει την τιμή του συνολικού εφαρμοζόμενου ρεύματος, ενώ, δεν μηδενίζεται ποτέ, και η διπλοστοιβάδα δεν αποφορτίζεται πλήρως. Συνέπεια αυτού, είναι ότι αλλοιώνεται σημαντικά η μορφή του παλμού προσεγγίζοντας τις συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Όπως προκύπτει, το φαρανταϊκό ρεύμα μη μπορώντας να λάβει την επιβαλλόμενη από την γεννήτρια παλμών τιμή  $I_p$  ταλαντώνεται γύρω από μία μέση τιμή  $I_m$ .



**Σχήμα 5.2** Αλλοίωση της μορφής του τετραγωνικού παλμού σταθερής φοράς συναρτήσει των χρόνων φόρτισης και αποφόρτισης της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, όταν  $t_c \ll T_{on}$  (α)  $t_c < T_{on}$  (β),  $t_c > T_{on}$  και  $t_d < T_{off}$  (γ) και  $t_c > T_{on}$  και  $t_d > T_{off}$  (δ) <sup>[16]</sup>

Στις περιπτώσεις (γ) και (δ) που μόλις αναλύθηκαν, θα αναμενόταν η απόδοση του επιβαλλόμενου ρεύματος να είναι μειωμένη. Ωστόσο, κατά το χρόνο μη επιβολής του παλμού,  $T_{off}$ , το ρεύμα αποφόρτισης εξισορροπείται από ένα φαρανταϊκό ρεύμα, δηλαδή, το ηλεκτρικό φορτίο που χρησιμοποιείται για την φόρτιση της διπλοστοιβάδας κατά το χρόνο επιβολής του παλμού,  $T_{on}$ , τελικά χρησιμοποιείται για την ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου κατά τη διάρκεια μη επιβολής του παλμού,  $T_{off}$ . Με τον τρόπο αυτό, η απόδοση του ρεύματος σε καθεστώς τετραγωνικού παλμού δεν εμφανίζεται μειωμένη, σε σχέση με την επιβολή συνεχούς ρεύματος.

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, γίνεται κατανοητό ότι προκειμένου να αποφεύγεται η αλλοίωση του τετραγωνικού παλμού, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι σχέσεις που συνδέουν τους χρόνους φόρτισης και αποφόρτισης της διπλοστοιβάδας, με τους χρόνους επιβολής και διακοπής των παλμών. Συνεπώς, τίθενται εκ των πραγμάτων περιορισμοί στους πιθανούς συνδυασμούς των συνθηκών επιβολής του παλμικού ρεύματος και οι ενδεδειγμένες τιμές των χρόνων  $T_{on}$ ,  $T_{off}$ , και συνεπακόλουθα της συχνότητας ρεύματος,  $\nu$ , και του duty cycle είναι πεπερασμένες <sup>[17]</sup>.

Οι Puippe *et al* <sup>[17]</sup> πρότειναν έναν τρόπο υπολογισμού των χρόνων φόρτισης και αποφόρτισης της διπλοστοιβάδας, ο οποίος δεν λαμβάνει υπόψη τις φυσικοχημικές παραμέτρους του συστήματος. Έτσι προέκυψαν οι εξής σχέσεις:

$$t_c = \frac{17}{j_p} \quad (5.6)$$

$$t_d = \frac{120}{j_p} \quad (5.7)$$

Όπου, τα  $t_c$  και  $t_d$  εκφράζονται σε  $[\mu s]$  και η πυκνότητα ρεύματος,  $j_p$ , σε  $[A/cm^2]$ . Βάση των μελετών διαφόρων συστημάτων διαπιστώθηκε ότι ο χρόνος φόρτισης είναι της τάξης των δεκάδων ή και εκατοντάδων  $\mu s$ , ενώ ο χρόνος αποφόρτισης της τάξης μερικών χιλιάδων  $\mu s$ . Η πρόταση αυτή, συνιστά έναν συνοπτικό τρόπο για την ασφαλή επιλογή των χρόνων  $T_{on}$  και  $T_{off}$ , ώστε να αποφεύγεται η αλλοίωση του τετραγωνικού παλμού.

## 5.4 Η Επίδραση του Παλμικού Ρεύματος στα Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας της Ηλεκτροχημικής Διπλοστοιβάδας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η επιβολή τετραγωνικών παλμών στην ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων επιδρά στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στην περιοχή του κατολύτη. Για αυτό το λόγο, η ερμηνεία της επίδρασης αυτής έχει κατά καιρούς απασχολήσει αρκετούς ερευνητές και έχουν διατυπωθεί διάφορα πρότυπα. Η ερευνητική ομάδα του Ibl, είχε ιδιαίτερη συμβολή σε αυτόν τον τομέα, καθώς κατέληξε στη διατύπωση ενός θεωρητικού μοντέλου το οποίο κρίνεται ως σημαντικό από τους μετέπειτα ερευνητές και αποτελεί σημείο αναφοράς <sup>[18-20]</sup>. Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι το μοντέλο αυτό επιβεβαιώνεται πειραματικά μόνο για τις χαμηλές τιμές duty cycle <sup>[17]</sup>.

Ο N. Ibl <sup>[5]</sup> λοιπόν, πρότεινε την ύπαρξη μίας διπλής στοιβάδας διάχυσης κατά την επιβολή παλμικού ρεύματος με σύντομο παλμό, αντί της τυπικής στοιβάδας διάχυσης, που δημιουργείται κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος στην περιοχή του κατολύτη. Το συνολικό πάχος της,  $\delta$ , καθορίζεται από τις υδροδυναμικές συνθήκες. Αυτή λοιπόν η στοιβάδα διάχυσης, χωρίζεται σε δύο επιμέρους: σε μία εσωτερική παλλόμενη στοιβάδα διάχυσης κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια πάχους  $\delta_p$ , εντός της οποίας η συγκέντρωση των αναγόμενων κατιόντων μετάλλου είναι περιοδική συνάρτηση του χρόνου και σε μία εξωτερική στοιβάδα διάχυσης κοντά στον κύριο όγκο του διαλύματος, πάχους  $\delta_s = \delta - \delta_p$ , εντός της οποίας η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου είναι ανεξάρτητη του χρόνου. Εντός αυτής της διπλής στοιβάδας διάχυσης, το μοντέλο υποθέτει γραμμικές μεταβολές της συγκέντρωσης του μεταλλοκατιόντος συναρτήσει της απόστασης από την κάθοδο (Σχήμα 5.3).

Με βάση τα προαναφερθέντα, κατά τη διάρκεια επιβολής του παλμού,  $T_{on}$ , η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στην παλλόμενη στοιβάδα διάχυσης μειώνεται με αποτέλεσμα αυτή να συστέλλεται, ενώ κατά τη διάρκεια μη επιβολής του παλμού,  $T_{off}$ , η συγκέντρωση αυξάνει ξανά, λόγω μεταφοράς μέσω διάχυσης νέων ιόντων από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη (μέσω της στατικής στοιβάδας διάχυσης) με αποτέλεσμα η παλλόμενη στοιβάδα διάχυσης να διαστέλλεται. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3 η συγκέντρωση των μεταλλοκατιόντων στην παλλόμενη στοιβάδα διάχυσης μπορεί να μηδενίζεται ή να μη μηδενίζεται πριν το τέλος κάθε παλμού, ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες.

Η στατική στοιβάδα διάχυσης εκτείνεται αμέσως μετά την παλλόμενη, προς την πλευρά του κύριου όγκου του διαλύματος. Μετά από την πάροδο ορισμένων παλμών, σε αυτή αποκαθίσταται στατική κατάσταση, με τη συγκέντρωση των κατιόντων του μετάλλου να εξαρτάται μόνο από τις υδροδυναμικές συνθήκες και την πυκνότητα του ρεύματος. Από αυτή τη στοιβάδα μεταφέρονται μέσω διάχυσης κατιόντα στην

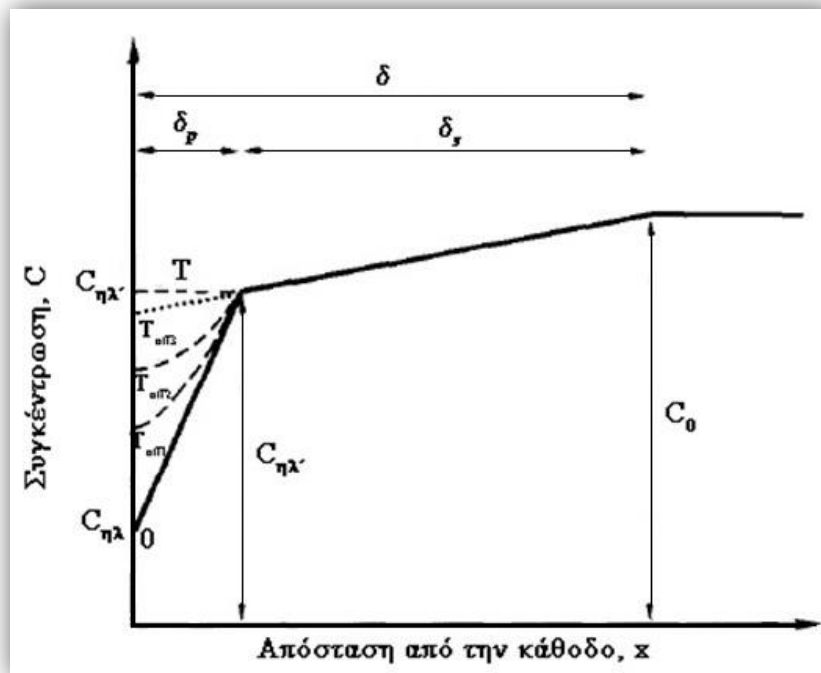
παλλόμενη στοιβάδα, κάτι που δικαιολογεί την εμφάνιση βαθμίδας συγκέντρωσης κατά μήκος της (Σχήμα 5.3).

Σύμφωνα με το πρότυπο που περιγράφεται, η πυκνότητα του παλμικού ρεύματος απόθεσης,  $j_p$ , είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης στην εσωτερική παλλόμενη στοιβάδα διάχυσης, ενώ, η μέση τιμή,  $j_m$ , είναι ανάλογη της βαθμίδας συγκέντρωσης στην εξωτερική στατική στοιβάδα διάχυσης. Επίσης, η διάρκεια επιβολής του παλμού,  $T_{on}$ , συνδέεται άμεσα με τις ειδικές συνθήκες μεταφοράς μάζας. Ειδικότερα, όταν  $T_{on} < T$  το μέγιστο πάχος,  $\delta_p$ , της εσωτερικής στοιβάδας διάχυσης, στην πλησίον της καθόδου περιοχή του ηλεκτρολύτη, δίνεται από τη σχέση:

$$\delta_p = 2 \sqrt{\frac{D T_{on}}{\pi}} \quad (5.8)$$

Όπου  $D$ : ο συντελεστής διάχυσης των κατιόντων του αποτιθέμενου μετάλλου.

Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι το πάχος της παλλόμενης στοιβάδας διάχυσης,  $\delta_p$ , εξαρτάται μόνο από το χρόνο απόθεσης,  $T_{on}$ , ενώ είναι ανεξάρτητο από την πυκνότητα του επιβαλλόμενου παλμικού ρεύματος και τη συγκέντρωση των κατιόντων του μετάλλου στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.



**Σχήμα 5.3** Μεταβολή της συγκέντρωσης των κατιόντων του αποτιθέμενου μετάλλου συναρτήσει της απόστασης  $x$  από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στις μεταβολές της συγκέντρωσης για διαφορετικούς χρόνους  $T_{off}$ , όπου  $T_{off1} < T_{off2} < T_{off3} < T$ , κατά τη διάρκεια επιβολής του παλμού. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις μεταβολές στη συγκέντρωση κατά τη διάρκεια διακοπής του παλμού.  $C_{ηλ}$  η συγκέντρωση στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη,  $C_{ηλ'}$  η συγκέντρωση στο εσωτερικό όριο της στατικής στοιβάδας διάχυσης,  $C_0$ , η συγκέντρωση στην κύρια μάζα του ηλεκτρολύτη <sup>[4,5]</sup>

Αν η τιμή του  $T_{on}$  είναι σχετικά μικρή συγκρινόμενη με την περίοδο,  $T$ , τότε το πάχος της εσωτερικής στοιβάδας διάχυσης θα είναι μικρό. Αυτό συμβαίνει διότι ο χρόνος δεν είναι αρκετός ώστε η στοιβάδα διάχυσης να προσλάβει νέα κατιόντα μετάλλου και συνεπώς να διασταλεί μέχρι εκείνο το σημείο του διαλύματος όπου επικρατεί η εξαναγκασμένη διάχυση. Επομένως, η μεταφορά των κατιόντων γίνεται μόνο μέσω

διάχυσης από τις πολύ μικρές αποστάσεις από την κάθοδο. Ειδικότερα, έχει διαπιστωθεί ότι για μία συνήθη τιμή του  $D$  ίση με  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  και μικρούς χρόνους επιβολής παλμού,  $T_{on}$ , π.χ.  $30 \mu\text{s} < T_{on} < 3 \text{ ms}$ , το πάχος της στοιβάδας διάχυσης κυμαίνεται από 0.2 έως 2  $\mu\text{m}$ , δηλαδή είναι κατά πολύ μικρότερο από το σύνηθες πάχος της στοιβάδας διάχυσης η οποία εγκαθίσταται σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και το οποίο κυμαίνεται από 10  $\mu\text{m}$  μέχρι μερικές εκατοντάδες  $\mu\text{m}$ , στις περιπτώσεις των ισχυρά αναδεδυμένων λουτρών<sup>[3-6]</sup>.

Τα πολύ μικρά πάχη της παλλόμενης στοιβάδας διάχυσης κατά το χρόνο επιβολής του παλμού, συνεπάγονται υψηλές στιγμιαίες τιμές πυκνότητας ρεύματος, δίνοντας ένα μεγάλο πλεονέκτημα στη χρήση του παλμικού ρεύματος έναντι του συνεχούς. Έτσι λοιπόν, μπορεί να ερμηνευτεί η ομοιογένεια και η στιλπνότητα των αποθεμάτων που έχουν παρασκευαστεί σε συνθήκες παλμικού ρεύματος<sup>[4,7]</sup>. Πάντως, η παρατήρηση ότι μικρο  $T_{on}$  οδηγεί σε στιλπνά αποθέματα, ενώ μεγάλο σε θαμπά, δεν μπορεί να γενικευτεί, καθώς υπεισέρχονται διάφοροι άλλοι παράγοντες και στις δύο περιπτώσεις. Όπως έχει ήδη αναλυθεί στο στην ενότητα 5.2, ένας πολύ βραχύς παλμός δεν παρέχει τον απαραίτητο χρόνο στην διπλοστοιβάδα να φορτισθεί πλήρως, με αποτέλεσμα την παραμόρφωση του τετραγωνικού παλμού και ακόμα και την επικράτηση συνθηκών ανάλογων με εκείνες του συνεχούς ρεύματος. Αντίθετα, ένας πολύ μεγάλος παλμός θα δίνει στην κάθοδο το χρόνο να εξαντλήσει το περιβάλλον της από τα μεταλλοκατιόντα, γεγονός το οποίο συνεπάγεται πτώση της απόδοσης σε αποτιθέμενο μέταλλο<sup>[6]</sup>.

## 5.5 Η Επίδραση του Παλμικού Ρεύματος στην Ηλεκτρολυτική Απόθεση των Μετάλλων

Όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 5.2, η επιβολή του παλμικού ρεύματος εισάγει επιπλέον παραμέτρους στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση. Η μεταβολή των παραμέτρων αυτών επιδρά στο μηχανισμό της ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων, και έτσι πολύ ερευνητές έχουν προσπαθήσει να ερμηνεύσουν τον τρόπο με το οποίο γίνεται αυτό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι παρά το πλήθος των διαφορετικών ερευνητικών εργασιών πάνω σε αυτό το θέμα, τα πειραματικά αποτελέσματα, ακόμα και στο ίδιο σύστημα ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, είναι δύσκολο να συγκριθούν, ενώ ορισμένες φορές είναι και αντικρουόμενα. Σύμφωνα με τους A.M. El – Sherik *et al*<sup>[21]</sup> αυτό οφείλεται (i) στην πολυπλοκότητα της διαδικασίας της ηλεκτροαπόθεσης, (ii) στο πλήθος των διαφορετικών πειραματικών παραμέτρων που υπεισέρχονται σε καθεστώς παλμικού ρεύματος και (iii) στην έλλειψη μίας προτυποποιημένης διαδικασίας μελέτης της γενικής επίδρασης κάθε επιμέρους παραμέτρου του P.C. Αναφορικά με την τρίτη παρατήρηση, οι περισσότεροι ερευνητές<sup>[22-24]</sup> συνήθως αναφέρονται στην επίδραση του duty cycle,  $d.c.$ , ή της συχνότητας του παλμού,  $\nu$ , στη μικροδομή και τη μορφολογία των αποθεμάτων. Ωστόσο, όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλ. ενότητα 5.2), αυτές οι παράμετροι αποτελούν μαθηματικά εξαγόμενα μεγέθη των τριών βασικών παραμέτρων του P.C. ( $T_{on}$ ,  $T_{off}$  και  $j_p$ ) και έτσι δεν αντανakλούν την ακριβή επίδραση των  $T_{on}$  ή  $T_{off}$ . Σε κάθε περίπτωση, προκειμένου να διαπιστωθεί η επιμέρους δράση κάθε μεμονωμένης παραμέτρου του παλμικού ρεύματος, θα πρέπει να μεταβάλλεται η τιμή κάθε μίας από αυτές, διατηρώντας ταυτόχρονα τις άλλες δύο σταθερές. Αναφορικά με τα μεγέθη  $j_p$ ,  $T_{on}$  και  $T_{off}$  μπορούμε να σημειώσουμε τα εξής:

➤ **Η επίδραση της πυκνότητας του παλμικού ρεύματος,  $j_p$**

Η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης είναι ιδιαίτερα καθοριστική στο φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων. Αύξηση της  $j_p$ , οδηγεί σε επιτάχυνση του ρυθμού δημιουργίας νέων πυρήνων κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή μικροκρυσταλλικών μεταλλικών επικαλύψεων με συμπαγή δομή, ομοιόμορφη και στιλπνή επιφάνεια [21,25]. Επίσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε συνθήκες P.C. επιτυγχάνονται υψηλότερες στιγμιαίες τιμές πυκνοτήτων ρεύματος σε σύγκριση με το D.C. κατά την επιβολή της ίδιας μέσης πυκνότητας ρεύματος [4-6].

Εν γένει, η μέγιστη τιμή που μπορεί να λάβει η πυκνότητα ρεύματος είναι εκείνη κατά την οποία η συγκέντρωση των αποτιθέμενων κατιόντων στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη μηδενίζεται,  $\lim C^{\eta\lambda} \rightarrow 0$  (βλ. Σχήμα 5.3) [5,6]. Αυτή η τιμή ονομάζεται οριακή πυκνότητα ρεύματος,  $j_{pL}$ , (limiting current density) και γενικά σε καθεστώς P.C. δίνεται από τη σχέση [25]:

$$j_{pL} = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_0}{\delta_p} \quad (5.9)$$

όπου,

$z$ : Το φορτίο του κατιόντος του αποτιθέμενου μετάλλου

$F$ : Η σταθερά Faraday

$D$ : Ο συντελεστής διάχυσης

$C_0$ : Η συγκέντρωση των μεταλλοκατιόντων στην κύρια μάζα του ηλεκτρολύτη

$\delta_p$ : Το πάχος της παλλόμενης εσωτερικής στοιβάδας διάχυσης

Από τη Σχέση 5.9 προκύπτει ότι με μείωση του πάχους της παλλόμενης στοιβάδας διάχυσης επιτυγχάνεται αύξηση της μέγιστης τιμής πυκνότητας ρεύματος. Σε καθεστώς P.C., με κατάλληλη επιλογή του  $T_{on}$ , μπορεί να επιτευχθεί πολύ μικρό πάχος στοιβάδας διάχυσης και επομένως υψηλή τιμή για την  $j_{pL}$ . Με τον τρόπο αυτό δίνεται η δυνατότητα αύξησης των τιμών της πυκνότητας του παλμικού ρεύματος που μπορούν να εφαρμοστούν. Εν τούτοις, η απεριόριστη αύξηση του  $j_p$  είναι αδύνατη, τόσο για θεωρητικούς όσο και για πρακτικούς λόγους. Επίσης, εάν δεν είναι επιθυμητός ο έλεγχος της διαδικασίας της ηλεκτροκρυστάλλωσης από φαινόμενα μεταφοράς μάζας, δεν θα πρέπει να επιβάλλονται τιμές  $j_p$  πλησίον της οριακής πυκνότητας ρεύματος ώστε να περιορίζεται η εξάντληση από κατιόντα της στατικής στοιβάδας διάχυσης [21].

➤ **Η επίδραση του χρόνου επιβολής του παλμού,  $T_{on}$**

Ο χρόνος  $T_{on}$  είναι ανάλογος του πάχους της παλλόμενης εσωτερικής στοιβάδας διάχυσης (βλ. Σχέση 5.8). Συνεπώς, όταν κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος επιλέγονται καταλλήλως μικροί χρόνοι  $T_{on}$  σε σχέση με την περίοδο του παλμού,  $T$ , προκύπτουν στρώματα διάχυσης μικρού πάχους, προκαλώντας αυξημένες τιμές στιγμιαίας πυκνότητας ρεύματος, με βάση τα προαναφερθέντα. Το γεγονός αυτό, σύμφωνα με τη θεωρία της ηλεκτροκρυστάλλωσης, προκαλεί αύξηση του καθοδικού δυναμικού το οποίο επιταχύνει τη διαδικασία της πυρηνογένεσης, με τελικό αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων. Ωστόσο, θα πρέπει να αποφεύγεται η επιβολή πολύ μικρών τιμών  $T_{on}$ , για τις οποίες προσεγγίζονται οι συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

Στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής απόθεσης του χρυσού <sup>[4]</sup> και του νικελίου <sup>[23]</sup>, διαπιστώνεται προσρόφηση υδρογόνου κατά τη διάρκεια επιβολής του παλμού, το οποίο εκροφάται κατά τη διάρκεια της παύσης του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται ελάττωση του βαθμού απόδοσης του ρεύματος κατά τη διάρκεια του  $T_{on}$  σε σχέση με το D.C. και αύξησή του κατά τη διάρκεια του  $T_{off}$  <sup>[4]</sup>.

Οι A.M. El-Sherik *et al* <sup>[21]</sup>, διαπίστωσαν την ύπαρξη μικρών κοιλοτήτων (pits) στην επιφάνεια των αποθεμάτων νικελίου που παρασκευάστηκαν σε καθεστώς P.C. από λουτρό Watts. Η παρατήρηση αυτή αποδόθηκε σε αέριο υδρογόνο το οποίο προσκολλάται στην κάθοδο κατά την επιβολή του παλμού. Μάλιστα, με αύξηση του  $T_{on}$  από 1ms έως 5ms ( $T_{off} = 15$  ms και  $j_p = 40$  A·dm<sup>-2</sup>) παρατηρήθηκε ότι οι κοιλοότητες αυτές πλήθυναν σε αριθμό. Κατέληξαν έτσι στο συμπέρασμα ότι η αύξηση του  $T_{on}$  αυξάνει την ποσότητα του αναγόμενου υδρογόνου. Η παρουσία του H<sub>2</sub> προκαλεί τοπική αλκαλοποίηση στην περιοχή του κατολύτη, η οποία ευνοεί το σχηματισμό και την προσρόφηση βασικών, αδιάλυτων χημικών ειδών, όπως το Ni(OH)<sub>2</sub>. Το τελευταίο, ενεργεί παρεμποδιστικά στην περαιτέρω ανάπτυξη των δημιουργούμενων πυρήνων και οδηγεί με τον τρόπο αυτό σε περισσότερο μικροκρυσταλλικά αποθέματα <sup>[24]</sup>. Πράγματι, καθώς το  $T_{on}$  αυξάνει, εντός του συγκεκριμένου εύρους τιμών, διαπιστώθηκε μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών <sup>[21]</sup>.

Ταυτόχρονα, το τελικό αυτό αποτέλεσμα μπορεί να αποδοθεί σε αύξηση του καθοδικού δυναμικού κατά την επιβολή των μεγαλύτερων χρόνων απόθεσης. Προτείνεται ότι, αυξάνοντας το χρόνο επιβολής του παλμού, ένα μικρότερο ποσοστό του  $T_{on}$  χρησιμοποιείται για τη φόρτιση της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση του φαρανταϊκού ρεύματος και συνεπακόλουθα υψηλότερα (περισσότερο αρνητικά) καθοδικά δυναμικά. Επίσης, η αύξηση του πάχους της παλλόμενης στοιβάδας διάχυσης σε μεγαλύτερα  $T_{on}$ , προκαλεί αύξηση της πόλωσης λόγω διαφοράς συγκέντρωσης (concentration polarization), που τελικά οδηγεί με τη σειρά της σε αύξηση του καθοδικού δυναμικού. Στα ίδια αποτελέσματα και συμπεράσματα καταλήγουν και οι Y. Xuetao *et al*, μεταβάλλοντας το χρόνο επιβολής του παλμού από 0.1 ms έως 3 ms ( $T_{off} = 15$  ms και  $j_p = 80$  A·dm<sup>-2</sup>) <sup>[26]</sup>.

Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι περαιτέρω αύξηση του  $T_{on}$  στα 8 ms οδηγεί σε περισσότερο μεγαλοκρυσταλλικά αποθέματα νικελίου. Θεωρείται, ότι σε τόσο μεγάλες τιμές χρόνου επιβολής του παλμού, ένα μεγαλύτερο τμήμα του ρεύματος καταναλώνεται στην ανταγωνιστική δράση αναγωγής των κατιόντων υδρογόνου, προκαλώντας μείωση του βαθμού απόδοσης και σχηματισμό κρυσταλλιτών μεγαλύτερου μεγέθους <sup>[21,26]</sup>.

Κατά την ηλεκτροαπόθεση καδμίου έχει, ομοίως, διαπιστωθεί αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου όταν επιβάλλονται πολύ μεγάλες τιμές  $T_{on}$  ( $T_{on} = 1000$  μs,  $T_{off} = 9$  ms και  $j_p = 4$  A·cm<sup>-2</sup>). Οι ερευνητές θεωρούν ότι υπό αυτές τις συνθήκες το ποσοστό του αποτιθέμενου καδμίου είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από αυτό των προσροφούμενων χημικών ειδών που σχηματίζονται στον κατολύτη. Κατά συνέπεια, δεν επιτυγχάνεται υψηλή παρεμπόδιση, προκύπτει λιγότερο διαταραγμένη κρυσταλλική ανάπτυξη και ελαττώνεται ο ρυθμός πυρηνογένεσης <sup>[4]</sup>.

### ➤ Η επίδραση του χρόνου μη επιβολής του παλμού, $T_{off}$

Ο τρόπος με τον οποίο επιδρά ο χρόνος διακοπής του παλμού είναι δυσκολότερο να ερμηνευθεί κατά τρόπο γενικό, φαίνεται ωστόσο να συνδέεται με φαινόμενα

προσρόφησης και εκρόφησης διαφόρων χημικών ειδών στη σχηματιζόμενη μεταλλική επιφάνεια.

Στην περίπτωση της απόθεσης χρυσού από λουτρό κυανιδίων ( $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ), αυξάνοντας το  $T_{\text{off}}$  διαπιστώθηκε μείωση τόσο του βαθμού απόδοσης όσο και της περιεκτικότητας των αποθεμάτων σε άνθρακα ο οποίος είναι προϊόν της αποσύνθεσης των κυανιδίων (cyanide). Κατά τη διάρκεια παύσης του παλμού πραγματοποιείται εκρόφηση του κυανιδίου και του υδρογόνου τα οποία προσροφώνται κατά το χρόνο  $T_{\text{on}}$ . Έτσι, όταν έρχεται ο νέος παλμός εννοείται η εκ νέου προσρόφηση του υδρογόνου, η οποία προκαλεί μείωση του βαθμού απόδοσης σε αποτιθέμενο μέταλλο. Επίσης, καθώς αυξάνεται ο χρόνος μη επιβολής του παλμού περιορίζεται η δυνατότητα των κυανιδίων ιόντων για αποσύνθεση και έτσι μειώνεται το ποσοστό άνθρακα στα αποθέματα <sup>[4,6]</sup>.

Κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση καδμίου, παρατηρείται μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών με την αύξηση του  $T_{\text{off}}$  από 4 ms έως 100 ms ( $T_{\text{on}} = 30 \mu\text{s}$  και  $j_p = 50 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Η παρατήρηση αυτή ερμηνεύεται με φαινόμενα προσρόφησης, και ειδικότερα θεωρείται ότι κάποιο χημικό είδος (πιθανώς τα θειικά ανιόντα του διαλύματος) προσροφάται με σχετικά αργό ρυθμό κατά το χρόνο  $T_{\text{off}}$  στις θέσεις ανάπτυξης –οι οποίες είχαν δημιουργηθεί κατά το χρόνο  $T_{\text{on}}$ – παρεμποδίζοντας την κρυσταλλική ανάπτυξη του μετάλλου. Με την επιβολή μεγάλων χρόνων παύσης του παλμού, αυξάνεται η ποσότητα του παρεμποδιστικού χημικού είδους που προσροφάται στη μεταλλική επιφάνεια και έτσι προκύπτουν περισσότερο μικροκρυσταλλικά αποθέματα <sup>[4]</sup>.

Σε φαινόμενα προσρόφησης–εκρόφησης αποδίδουν, επίσης, την επίδραση του χρόνου μη επιβολής του παλμού στην ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου από λουτρό Watts οι A.M. El – Sherik *et al* <sup>[21]</sup>. Για  $T_{\text{off}} = 5 \text{ ms}$  ( $T_{\text{on}} = 1 \text{ ms}$  και  $j_p = 400 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), φαίνεται ότι δεν διατίθεται ο απαιτούμενος χρόνος ώστε να αναπληρωθούν τα  $\text{Ni}^{2+}$  στην επιφάνεια της καθόδου, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσής τους στην παλλόμενη στιβάδα διάχυσης και την επικράτηση της ανταγωνιστικής δράσης της αναγωγής των  $\text{H}^+$ . Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από την παρατήρηση μικρών κοιλοτήτων στην επιφάνεια των αποθεμάτων, οι οποίες αποδίδονται στο σχηματισμό και την προσρόφηση αερίου υδρογόνου. Ωστόσο, η αύξηση του  $T_{\text{off}}$  από 15 ms έως 42 ms (διατηρώντας τα  $T_{\text{on}}$  και  $j_p$  σταθερά) οδηγεί σε μείωση της ποσότητας του αναγόμενου υδρογόνου, καθώς παρέχεται ο απαραίτητος χρόνος για την αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλοκατιόντων στον κατόλτη. Συνεπακόλουθα, παρατηρείται εξάλειψη των σχετικών με το αέριο υδρογόνο επιφανειακών κοιλοτήτων. Επίσης, αυξάνοντας το  $T_{\text{off}}$  παρατηρήθηκε αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου, η οποία αποδόθηκε στην ενεργοποίηση των κέντρων ανάπτυξης λόγω της εκρόφησης των χημικών ειδών  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  και  $\text{H}_2$  κατά το χρόνο μη επιβολής του παλμού. Μία άλλη ερμηνεία, σύμφωνα με τους ερευνητές, είναι ότι κατά την επιβολή μεγαλύτερου  $T_{\text{off}}$ , τα προσ-άτομα του νικελίου έχουν στη διάθεσή τους περισσότερο χρόνο ώστε να μεταναστεύσουν στη μεταλλική επιφάνεια πριν ενσωματωθούν στην τελική τους θέση εντός του κρυσταλλικού πλέγματος.

Οι E.T. Kádár *et al* <sup>[27]</sup> διαπίστωσαν ότι στην ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου, από λουτρό θεικών με οργανικά πρόσθετα, για δεδομένη τιμή πυκνότητας ρεύματος ( $20 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ) και χρόνου επιβολής παλμού ( $T_{\text{on}} = 0.001, 0.01, 0.1, 1$  ή  $10 \text{ s}$ ) και εφόσον ισχύει η συνθήκη  $T_{\text{off}} \geq T_{\text{on}}$  (το  $T_{\text{off}}$  μεταβάλλεται από 0.001 s έως 10s), προκύπτουν περισσότερο μικροκρυσταλλικά αποθέματα σε σχέση με τα αντίστοιχα που παράγονται σε καθεστώς D.C. Ωστόσο, το αποτέλεσμα αυτό δεν αποδίδεται από τους



συγκεκριμένους ερευνητές σε φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης διαφόρων παρεμποδιστικών χημικών ειδών κατά το χρόνο  $T_{off}$ . Θεωρείται λοιπόν ότι, υπό αυτές τις συνθήκες, παρέχεται ο απαραίτητος χρόνος κατά τη διάρκεια παύσης του παλμού ώστε να ανακτάται η συγκέντρωση των κατιόντων του νικελίου στον κατόλυ, προσεγγίζοντας μία τιμή κοντινή σε εκείνη του κύριου όγκου του ηλεκτρολύτη. Με αυτό τον τρόπο, περιορίζεται το φαινόμενο της εξάντλησης των μεταλλοκατιόντων που οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλοκρυσταλλικών αποθεμάτων, το οποίο αντιθέτως παρατηρείται σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος ή όταν  $T_{on} \geq T_{off}$  <sup>[27]</sup>.

Συνεπώς, η ιδιαιτερότητα της εφαρμογής του παλμικού ρεύματος –σε σχέση με το συνεχές– βασίζεται στην ύπαρξη ενός χρόνου διακοπής της ηλεκτροαπόθεσης, ο οποίος λειτουργεί καταλυτικά ως χρόνος ανάπαυλας του φαινομένου. Κατά τη διάρκειά του εκδηλώνονται διάφορες φυσικοχημικές δράσεις, όπως η διάχυση των μεταλλοκατιόντων προς την επιφάνεια της καθόδου και η αναπλήρωση της συγκέντρωσής τους καθώς και η προσρόφηση ή εκρόφηση των διαφόρων παρεμποδιστικών χημικών ειδών στη μεταλλική επιφάνεια. Κατά συνέπεια, προκύπτουν μεταβολές στη μικροδομή, στη μορφολογία και φυσικά στις ιδιότητες των αποθεμάτων.

Συμπερασματικά, η μεταβολή των τριών παραμέτρων του παλμικού ρεύματος δίνει τη δυνατότητα επέμβασης στο μηχανισμό της ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων, κάτι που τελικά οδηγεί σε μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων. Επομένως, η κατάλληλη επιλογή της πυκνότητας ρεύματος αλλά και του συνδυασμού των χρόνων επιβολής και παύσης του παλμού είναι σημαντική για την παρασκευή ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων με προκαθορισμένες επιθυμητές ιδιότητες.

## 5.6 Η Επίδραση των Παραμέτρων του Παλμικού Ρεύματος στην Προσανατολισμένη Ανάπτυξη των Αποθεμάτων Νικελίου

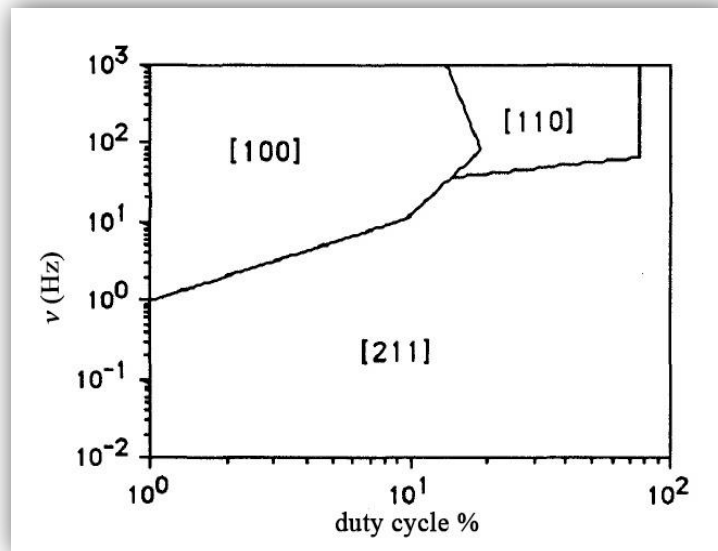
Όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 3.4 του Κεφαλαίου 3, η ηλεκτρολυτική απόθεση του νικελίου λαμβάνει χώρα μέσω ενός μηχανισμού ο οποίος περιλαμβάνει διάφορα ενδιάμεσα στάδια. Ωστόσο, κατά την επιβολή του παλμικού ρεύματος πραγματοποιείται διαφοροποίηση του μηχανισμού αυτού λόγω των διακοπόμενων καθοδικών παλμών και των υψηλών στιγμιαίων τιμών πυκνοτήτων ρεύματος. Προκύπτει ότι το παλμικό ρεύμα συνδέεται άμεσα με τη διαταραχή των φαινομένων προσρόφησης–εκρόφησης στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται ο εκλεκτικός προσανατολισμός των αποθεμάτων νικελίου. Οι δομικές αυτές αλλαγές μπορούν να αποδοθούν στη μεταβολή της συγκέντρωσης των διαφόρων χημικών ειδών, όπως  $H_2$ ,  $H_{ads}$  και  $Ni(OH)_2$ , τα οποία προσροφώνται εκλεκτικά στην κάθοδο και δρουν παρεμποδιστικά στην ελεύθερη ανάπτυξη του νικελίου <sup>[24,28–30]</sup>. Η επίδραση του P.C. στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των αποθεμάτων νικελίου δύναται να εκφραστεί συναρτήσει των παραμέτρων του  $v$ , *d.c.*,  $j_p$ ,  $T_{on}$  και  $T_{off}$ .

### 5.6.1 Η Επίδραση της Συχνότητας του Παλμού, $\nu$ , και του duty cycle, *d.c.*

Η μελέτη της επίδρασης του παλμικού ρεύματος στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου από λουτρά τύπου Watts, απουσία [24,28,30,31] και παρουσία [29-33] οργανικών προσθέτων, έδειξε ότι οι περιοχές επικράτησης των διαφόρων εκλεκτικών προσανατολισμών στα αντίστοιχα διαγράμματα διαφοροποιούνται σημαντικά συναρτήσει της συχνότητας του παλμού και του duty cycle.

Στα διαγράμματα των Σχημάτων 5.4–5.6 συνοψίζεται η επίδραση των δύο αυτών παραμέτρων στην προσανατολισμένη ανάπτυξη του νικελίου σε αυστηρά επιλεγμένες συνθήκες (θερμοκρασία, ανάδευση και pH ηλεκτρολυτικού λουτρού), έτσι ώστε σε καθεστώς D.C. να επιτυγχάνεται ο βέλτιστος προσανατολισμός κατά τους άξονες [211], [210], και [100], αντίστοιχα.

Κατά τους C. Kollia *et al* [24], στο διάγραμμα του Σχήματος 5.4, παρατηρείται η αντικατάσταση του προσανατολισμού [211] από τους προσανατολισμούς [100] και [110], για τις υψηλότερες συχνότητες παλμού. Δηλαδή, πραγματοποιείται μεταβολή κατά το σχήμα:



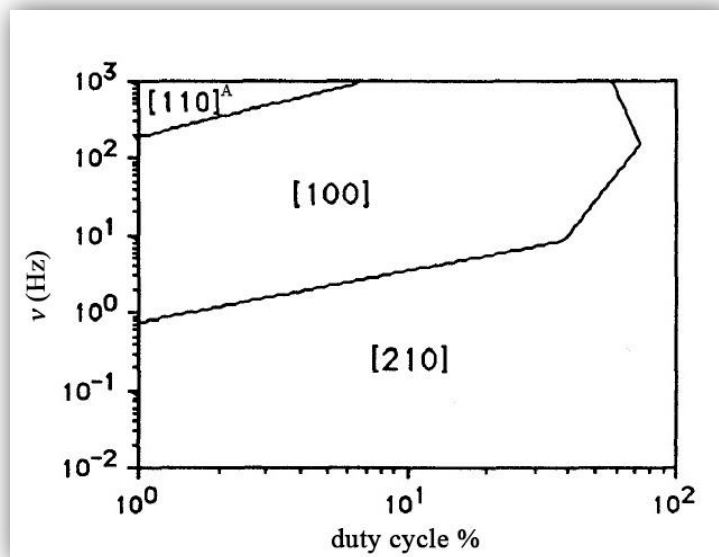
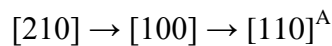
**Σχήμα 5.4** Μεταβολή του εκλεκτικού προσανατολισμού των αποθεμάτων νικελίου από λουτρό Watts, κατά την εφαρμογή P.C. σε συνθήκες D.C. όπου επιβάλλεται ο [211] [24,30]

Η μετατροπή του προσανατολισμού [211] στον [100], αποδόθηκε στην εκρόφιση ή την επαναδιάλυση κατά το χρόνο διακοπής του παλμού, του κολλοειδούς διασποράς Ni(OH)<sub>2</sub> το οποίο σχηματίζεται στη διάρκεια του  $T_{on}$ . Παρατηρήθηκε ακόμα ότι οι κρυσταλλίτες [100] έχουν μέγεθος της τάξης του 1  $\mu\text{m}$ , ενώ στις αντίστοιχες συνθήκες συνεχούς ρεύματος, το μέγεθος αυτών δεν ξεπερνά το 0.1  $\mu\text{m}$ . Το γεγονός αυτό οφείλεται στην εκρόφιση των παρεμποδιστικών χημικών ειδών από την καθοδική επιφάνεια κατά το χρόνο  $T_{off}$ , με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων κρυσταλλιτών στους οποίους παρατηρείται επίσης περιορισμένος αριθμός αταξιών δομής.

Από το διάγραμμα του Σχήματος 5.5 προκύπτει ότι επικρατεί ο προσανατολισμός κατά τον άξονα [210] για τις χαμηλές τιμές συχνότητας παλμού (μικρότερες από 1 Hz) σε όλο το εύρος τιμών duty cycle που μελετήθηκαν, όπως επίσης και στις υψηλές τιμές duty cycle. Για ενδιάμεσες τιμές συχνότητας παλμού (από 1 μέχρι 100 Hz) πραγματοποιείται αντικατάσταση του [210] από τον [100]. Η μετατροπή αυτή, συνδέεται άμεσα με την εκρόφιση του μοριακού υδρογόνου, H<sub>2</sub>, από την καθοδική επιφάνεια προς τον κατολύτη κατά τη διάρκεια της περιόδου ανάπαυλας.

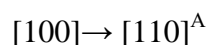
Η εφαρμογή υψηλών τιμών συχνότητας παλμού (πάνω από 400 Hz) και μικρών *d.c.* (μικρότερα από 10%) οδηγεί σε μετατροπή του [100] σε [110]<sup>A</sup>. Φαίνεται λοιπόν ότι, οι πολύ μικρές τιμές του χρόνου *T<sub>on</sub>* ευνοούν την προσρόφιση του ατομικού υδρογόνου στην καθοδική επιφάνεια, προκαλώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τη σταθερότητα του προσανατολισμού [110]<sup>A</sup>. Στις συνθήκες αυτές, όπου η διάρκεια του παλμού είναι πολύ βραχεία, η παλλόμενη στοιβάδα διάχυσης αποκτά μικρό πάχος<sup>[5]</sup> και ευνοείται η προσρόφιση του H<sub>ads</sub>, η οποία ελέγχεται από τη διάχυση<sup>[34]</sup>.

Συνοψίζοντας, αυξάνοντας την συχνότητα του παλμού, ο προσανατολισμός [210] μετατρέπεται σύμφωνα με το σχήμα:

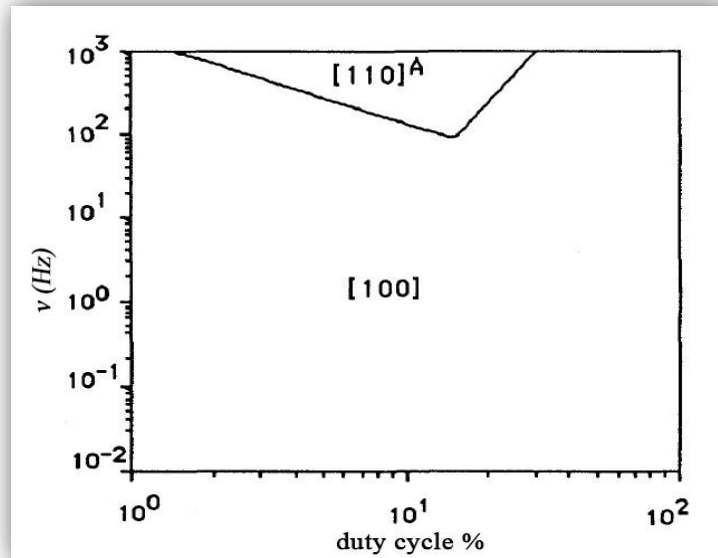


**Σχήμα 5.5** Μεταβολή του εκλεκτικού προσανατολισμού των αποθεμάτων νικελίου από λουτρό Watts, κατά την εφαρμογή P.C. σε συνθήκες D.C. όπου επιβάλλεται ο [210]<sup>[24,30]</sup>

Στο διάγραμμα του Σχήματος 5.6 φαίνεται ότι η επίδραση του παλμικού ρεύματος στον προσανατολισμό [100] των κρυσταλλιτών του νικελίου είναι μικρή, μιας και ο [100] διατηρείται σε εκτεταμένη περιοχή του διαγράμματος. Η σημαντική σταθερότητα του [100], συμφωνεί με την άποψη ότι η επικράτησή του δεν συνδέεται με κανένα διεπιφανειακό παρεμποδιστικό χημικό είδος και έτσι ο [100] αναπτύσσεται ελεύθερα με περιορισμένη παρουσία σφαλμάτων δομής. Αντικατάσταση του εκλεκτικού προσανατολισμού [100] από τον [110]<sup>A</sup> πραγματοποιείται μόνο σε υψηλές συχνότητες παλμού και ενδιάμεσες τιμές duty cycle. Η μετατροπή κατά το σχήμα:



αποδόθηκε στην προσρόφιση ατομικού υδρογόνου στην καθοδική επιφάνεια, όταν η συχνότητα του παλμού είναι πολύ μεγάλη και κατά συνέπεια ο χρόνος  $T_{off}$  πολύ μικρός.



**Σχήμα 5.6** Μεταβολή του εκλεκτικού προσανατολισμού των αποθεμάτων νικελίου από λουτρό Watts, κατά την εφαρμογή P.C. σε συνθήκες D.C. όπου επιβάλλεται ο [100] <sup>[24,30]</sup>

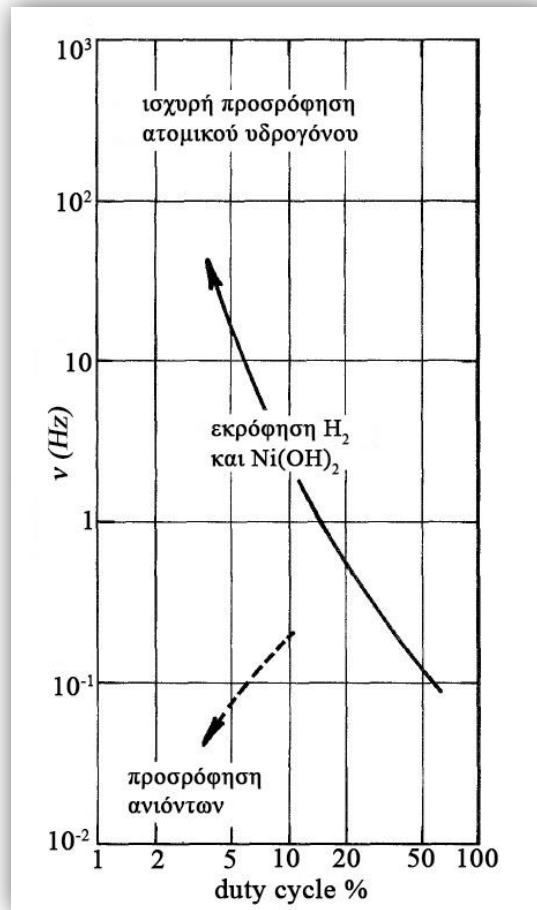
Με χρήση των τεχνικών της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (S.E.M.) και διείδυσης (T.E.M.), η σύγκριση των αποθεμάτων [100] τα οποία παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και σε «ήπιες» συνθήκες παλμικού ρεύματος ( $d.c. = 95\%$  και  $\nu = 10^{-2}$  Hz), οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα P.C. αποθέματα αποτελούνται από κρυσταλλίτες μεγάλου μεγέθους και με μικρό αριθμό αταξιών δομής. Αυτό, οφείλεται στο γεγονός ότι κατά το χρόνο διακοπής του παλμού, η καθοδική επιφάνεια απαλλάσσεται από τους διεπιφανειακούς παρεμποδιστές, όπως το  $H_2$  ή το  $Ni(OH)_2$ . Συνεπώς, η επιλογή «ήπιων» συνθηκών παλμικού ρεύματος, δηλαδή υψηλών τιμών duty cycle και μικρών τιμών συχνότητας παλμού, δίνει τη δυνατότητα παρασκευής ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων υψηλής καθαρότητας, με λιγότερες προσμίξεις από ξένα χημικά ήδη, περισσότερο μεγαλοκρυσταλλικών και μικρότερης σκληρότητας.

Η επίδραση των διαφορετικών παρεμποδιστικών χημικών ειδών στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου σε συνθήκες παλμικού ρεύματος συνοψίζεται στο διάγραμμα του Σχήματος 5.7. Ξεκινώντας από την επιβολή συνεχούς ρεύματος ( $d.c. = 100\%$ ) τα δύο βέλη υποδεικνύουν το είδος των φαινομένων προσρόφισης-εκρόφισης που πιθανότατα λαμβάνουν χώρα στις συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Το συνεχές βέλος δείχνει την κατεύθυνση επιβολής περισσότερο «έντονων» συνθηκών παλμικού ρεύματος, οι οποίες απαντώνται στους βραχύτερους χρόνους  $T_{on}$ , δηλαδή, στα χαμηλότερα duty cycles και στις υψηλότερες τιμές συχνότητας παλμού. Κατά μήκος του συνεχούς βέλους διακρίνονται τρεις περιπτώσεις:

- i. «Μικρή διαταραχή», όταν η συχνότητα είναι μικρή και η τιμή του duty cycle μεγάλη, όπου παράγονται μεγαλοκρυσταλλικά αποθέματα, θαμπά και με μικρό αριθμό αταξιών δομής, δηλαδή αναπτύσσονται με ελεύθερο τρόπο.

- ii. «Μεσαία διαταραχή», όταν η συχνότητα και το duty cycle έχουν ενδιάμεσες τιμές, οπότε εντείνεται η εκρόφιση των παρεμποδιστικών χημικών ειδών  $H_2$  και  $Ni(OH)_2$  καθώς και η προσρόφιση ατομικού υδρογόνου,  $H_{ads}$ .
- iii. «Υψηλή διαταραχή», όταν η συχνότητα του παλμού είναι μεγάλη και σε κάθε περίπτωση επικρατεί ο [110] κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, γεγονός που αποδίδεται σε ισχυρή παρεμπόδιση που επιβάλλεται από την προσρόφιση του  $H_{ads}$ .

Κατά μήκος του διακεκομμένου βέλους, ένα άλλο είδος διαταραχής υποδεικνύεται, για παρατεταμένους χρόνους παύσης του παλμού, σύμφωνα με το οποίο πραγματοποιείται ισχυρή προσρόφιση ανιόντων από τη κύρια μάζα του ηλεκτρολύτη, με ταυτόχρονη εκρόφιση των χημικών ειδών  $H_2$  και  $Ni(OH)_2$ .



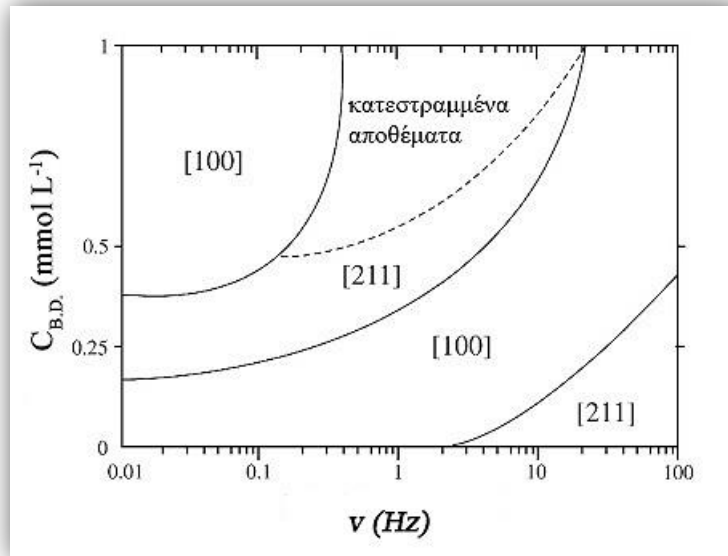
Σχήμα 5.7 Επίδραση του παλμικού ρεύματος στην ηλεκτροκρυστάλλωση των αποθεμάτων νικελίου<sup>[24]</sup>

Επίσης, έχει μελετηθεί η επίδραση του παλμικού ρεύματος στην προσανατολισμένη ανάπτυξη του νικελίου παρουσία του οργανικού προσθέτου βούτινο-2-διόλη 1,4 (2-butyn-1,4-diol, B.D.) σε λουτρό Watts<sup>[29-31]</sup>. Στο διάγραμμα του Σχήματος 5.8, αναπαριστούνται οι μεταβολές του εκλεκτικού προσανατολισμού των αποθεμάτων του νικελίου συναρτήσει της συγκέντρωσης της B.D. και της συχνότητας του παλμού, για  $d.c. = 50\%$ .

Από το διάγραμμα αυτό προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

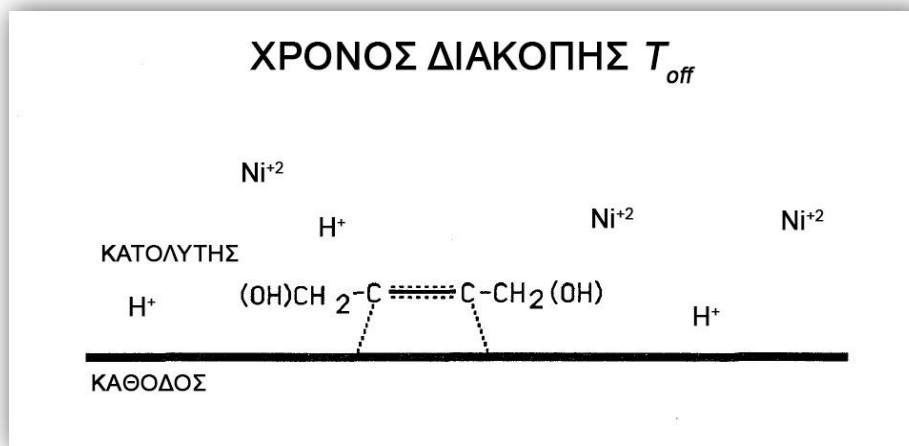
- i. Σε χαμηλές τιμές συχνότητας παλμού, με αύξηση της συγκέντρωσης της B.D., παρατηρείται μετατροπή της προσανατολισμένης ανάπτυξης των αποθεμάτων κατά το σχήμα  $[100] \rightarrow [211] \rightarrow [100]$ .

- ii. Σε υψηλές τιμές συχνότητας παλμού, με αύξηση της συγκέντρωσης της B.D., παρατηρείται μετατροπή της προσανατολισμένης ανάπτυξης των αποθεμάτων κατά το σχήμα  $[211] \rightarrow [100]$ .



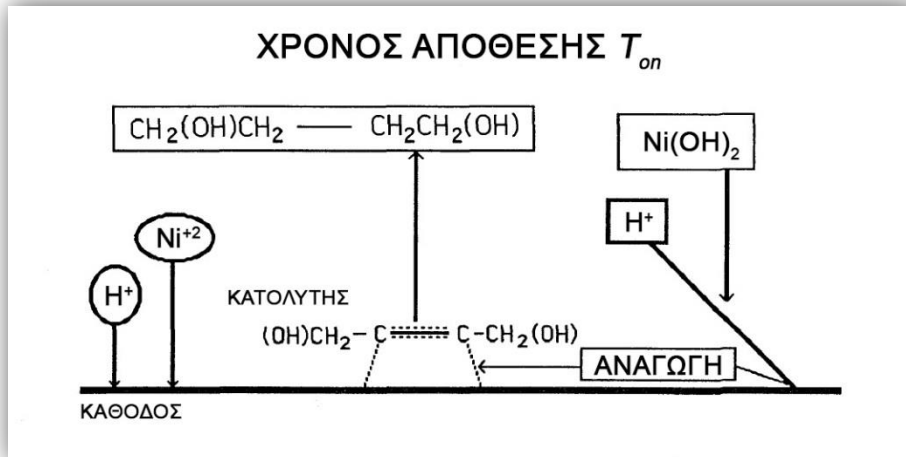
**Σχήμα 5.8** Μεταβολή του προσανατολισμού των αποθεμάτων νικελίου από λουτρό Watts, κατά την εφαρμογή του P.C. σε συνθήκες D.C.  $[100]$ , παρουσία αυξανόμενης συγκέντρωσης B.D., για  $d.c. = 50\%$  <sup>[31]</sup>

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μετατροπή  $[100] \rightarrow [211]$  σε χαμηλές συχνότητες παλμού, εκδηλώνεται σε συγκεντρώσεις B.D. μικρότερες από ότι συμβαίνει στην περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου σε καθεστώς D.C. <sup>[32,33]</sup>. Η ενίσχυση λοιπόν της δράσης της B.D. ως λειαντικό πρόσθετο, σε καθεστώς P.C., υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, αποδόθηκε στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια του  $T_{off}$  το πρόσθετο δεν ανάγεται και συνεπώς δεν καταναλώνεται. Αντίθετα, προσροφάται στην κάθοδο σε μεγάλες σχετικά ποσότητες (Σχήμα 5.9), με αποτέλεσμα η πραγματική συγκέντρωσή της B.D. στη μεταλλική επιφάνεια κατά το χρόνο  $T_{on}$  να εμφανίζεται σημαντικά αυξημένη. Έτσι, η ηλεκτρολυτική απόθεση του νικελίου πραγματοποιείται τελικά παρουσία μεγαλύτερης ποσότητας B.D.



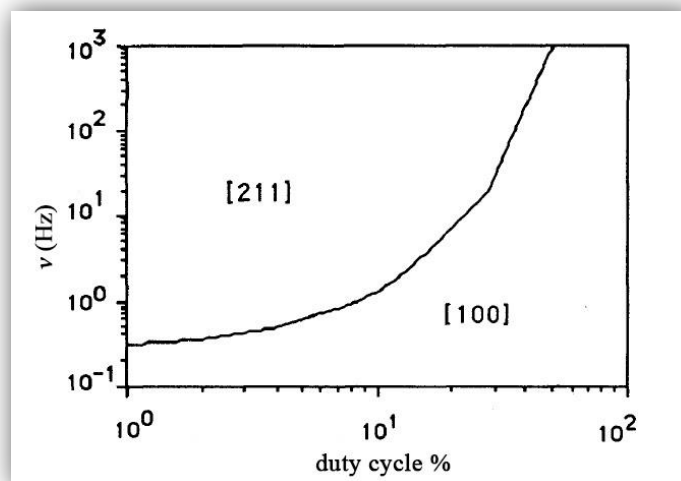
**Σχήμα 5.9** Προσρόφηση του προσθέτου στην επιφάνεια της καθόδου κατά το χρόνο διακοπής του παλμού <sup>[30]</sup>

Ταυτόχρονα επιταχύνεται και η αποφόρτιση των κατιόντων του υδρογόνου, σύμφωνα πάντα με το μηχανισμό δράσης της βούτινο-2-διόλης 1,4 που έχει προταθεί από τους Amblard *et al* [32,33]. Αυτή η διαδικασία προκαλεί έντονη αύξηση του pH στον κατόλυτη, ευνοώντας το σχηματισμό κolloειδούς διασποράς  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , το οποίο καθώς προσροφάται στην κάθοδο επιβάλλει την κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου προς τον [211] κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [29-31] (Σχήμα 5.10). Τα συμπεράσματα αυτά μπορεί να φανούν ιδιαίτερα χρήσιμα στη βιομηχανική πρακτική καθώς προκύπτει ότι σε συνθήκες παλμικού ρεύματος είναι δυνατόν να παραχθούν, μικροκρυσταλλικά, λεία και στιλπνά αποθέματα με χρήση μικρότερης ποσότητας B.D. από ότι ισχύει σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.



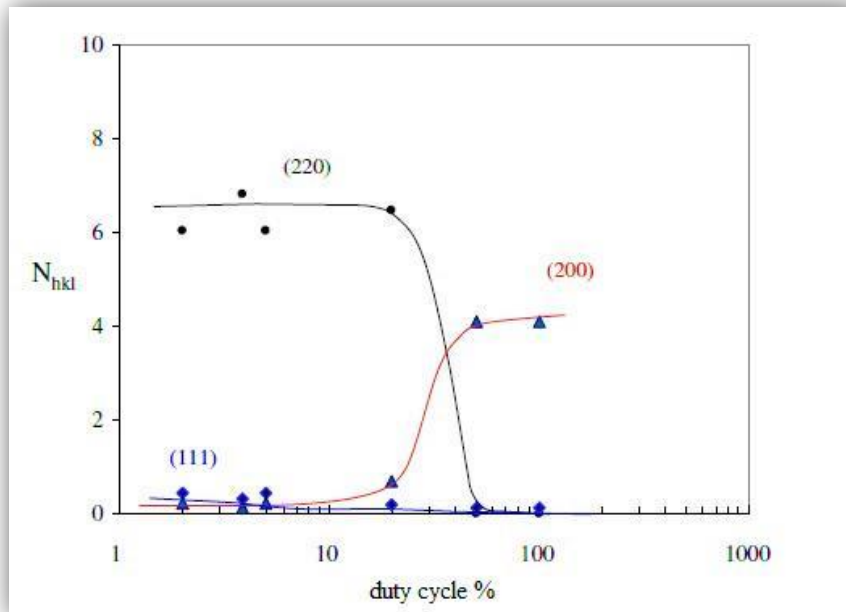
Σχήμα 5.10 Μηχανισμός αναγωγής του προσθέτου κατά το χρόνο απόθεσης [30]

Παρόλο που σε καθεστώς D.C. η αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου οδηγεί σε περαιτέρω σταθεροποίηση του προσανατολισμού [211], σε συνθήκες P.C. αυτός αντικαθίσταται από τον [100]. Ενδεχομένως, υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, η επιβολή του παλμικού ρεύματος τροποποιεί το μηχανισμό δράσης της B.D. κατά τέτοιο τρόπο ώστε να επιβάλλεται ο πλέον ελεύθερος από παρεμπόδιση κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός [100] [31].



Σχήμα 5.11 Μεταβολή του προσανατολισμού των αποθεμάτων νικελίου από λουτρό Watts, κατά την εφαρμογή του P.C. σε συνθήκες D.C. [100], παρουσία  $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  B.D [30]

Τέλος έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση B.D. σε καθεστώς παλμικού ρεύματος προκαλεί μεταβολές στο διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών του νικελίου συναρτήσει της συχνότητας του παλμού και του duty cycle. Σύμφωνα με το Σχήμα 5.11 που προηγείται, όταν η απόθεση πραγματοποιείται παρουσία  $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  βούτινο-2-διόλης 1,4 σε ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts και σε συνθήκες D.C. [100], προκύπτει ότι με αύξηση της συχνότητας του παλμού, ο προσανατολισμός κατά τον άξονα [100] αντικαθίσταται από τον [211]. Η μετατροπή αυτή οφείλεται στη συσσώρευση, του προσροφημένου στην καθοδική επιφάνεια, προσθέτου, όταν ο χρόνος διακοπής είναι αρκετά μεγάλος, όπως αναλύθηκε ανωτέρω<sup>[29,30]</sup>. Σε ότι αφορά στα σουλφαμικά λουτρά, οι C. Savall *et al*<sup>[35]</sup> διαπιστώνουν ότι η μεταβολή του *d.c.* επιδρά καθοριστικά στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των επικαλύψεων νικελίου που παρασκευάζονται σε  $j_p=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $\text{pH}=4.2$ . Όπως προκύπτει από το διάγραμμα του Σχήματος 5.12, σε καθεστώς D.C. (δηλαδή *d.c.*=100%) επιβάλλεται ο ελεύθερος από παρεμπόδιση τρόπος κρυσταλλικής ανάπτυξης <100>. Σε συνθήκες P.C. η μείωση του duty cycle επιφέρει μεταβολές στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του μετάλλου σύμφωνα με το σχήμα: <100> → <110> → R.O.



**Σχήμα 5.11** Μεταβολή του προσανατολισμού των αποθεμάτων νικελίου από σουλφαμικό λουτρό, κατά την εφαρμογή του P.C. για  $j_p=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ , ως συνάρτηση του duty cycle. Ο κάθετος άξονας αντιστοιχεί στο «δείκτη κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού», ο οποίος αποτελεί ένδειξη του ποσοστού των κρυσταλλιτών που βρίσκονται προσανατολισμένοι σε κάθε κρυσταλλογραφικό επίπεδο (hkl)<sup>[35]</sup>

Η εξάλειψη του ελεύθερου από παρεμπόδιση κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού σχετίζεται με την «μόλυνση» των αποθεμάτων από ελαφριά στοιχεία (κυρίως O, H, C, Cl), η οποία, εν γένει, είναι αυξημένη σε καθεστώς παλμικού ρεύματος. Ειδικότερα, η επιβολή μικρότερων τιμών *d.c.* και επομένως μεγαλύτερων τιμών  $T_{off}$ , έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης των εν λόγω στοιχείων στα αποθέματα.



### 5.6.2 Η επίδραση της Πυκνότητας του Παλμικού Ρεύματος, $j_p$

Κατά την επιβολή ενός μεγάλου εύρους τιμών  $j_p$  ( $20 - 200 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ) για την παραγωγή αποθεμάτων νικελίου από λουτρό Watts απουσία <sup>[21,25]</sup> και παρουσία <sup>[26]</sup> του οργανικού προσθέτου λαυρυλοσουλφονικό νάτριο (sodium lauryl sulfate), διαπιστώθηκε ότι αυξάνοντας την τιμή της πυκνότητας του παλμικού ρεύματος άνω των  $40 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  οι κρυσταλλίτες, από τυχαία προσανατολισμένοι, αποκτούν προσανατολισμό κατά τον άξονα [100]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε κάθε περίπτωση οι χρόνοι  $T_{on}$  και  $T_{off}$  διατηρούνται σταθεροί και ισχύει η συνθήκη  $T_{on} < T_{off}$ . Η επικράτηση του [100] ως εκλεκτικού προσανατολισμού αποδόθηκε από τους ερευνητές στο γεγονός ότι οι μεγαλύτερες τιμές  $j_p$  οδηγούν σε υψηλότερο ηλεκτροδιακό δυναμικό και μειωμένη συγκέντρωση  $\text{Ni}^{+2}$  στην επιφάνεια της καθόδου.

Σε σουλφαμικό ηλεκτρολυτικό λουτρό απουσία οργανικών προσθέτων, η αύξηση του πυκνότητας ρεύματος από  $40$  έως  $200 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  (με  $T_{on} = 1 \text{ ms}$  και  $T_{off} = 12 \text{ ms}$ ) προκαλεί σταδιακή αύξηση της έντασης των κορυφών των κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων (111) και (110) και ταυτόχρονη μείωση εκείνης της (100) διεύθυνσης. Τελικά, επικρατεί ένας μικτός προσανατολισμός [111]+[110] έναντι του αρχικού [100] <sup>[36]</sup>. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι όταν επιβάλλεται  $d.c. = 20\%$ , αύξηση του  $j_p$  από  $0.5$  έως  $25 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  επιφέρει μεταβολές στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του νικελίου κατά το σχήμα: R.O.  $\rightarrow$   $\langle 110 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$  <sup>[35]</sup>.

### 5.6.3 Η επίδραση του Χρόνου Επιβολής του Παλμού, $T_{on}$

Στην περίπτωση χρήσης ηλεκτρολυτικού λουτρού Watts η μεταβολή του  $T_{on}$  και ειδικότερα η αύξησή του από  $1 \text{ ms}$  έως  $8 \text{ ms}$  ( $j_p = 40 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $T_{off} = 15 \text{ ms}$ ), επιφέρει προοδευτική αλλαγή στον εκλεκτικό προσανατολισμό των επικαλύψεων νικελίου. Έτσι, τα αποθέματα από σχεδόν τυχαία προσανατολισμένα αρχικά, αποκτούν τελικά ισχυρό προσανατολισμό κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα [100] <sup>[21]</sup>. Επίσης, όταν στο λουτρό προστίθεται λαυρυλοσουλφονικό νάτριο η αύξηση του χρόνου επιβολής του παλμού από  $0.1 \text{ ms}$  έως  $8 \text{ ms}$  ( $j_p = 80 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $T_{off} = 15 \text{ ms}$ ) προκαλεί σταδιακή αύξηση του ποσοστού των κρυσταλλιτών νικελίου που προσανατολίζονται κατά τον άξονα [100] και ταυτόχρονα μείωση εκείνων που ακολουθούν τον [111]. Εν τέλει, επιβάλλεται η επικράτηση του [100] ως εκλεκτικού προσανατολισμού. Οι μεταβολές αυτές, θα πρέπει να αποδοθούν στην επίδραση που έχει ο αυξανόμενος χρόνος  $T_{on}$  σε μία σειρά από παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροκρυστάλλωση των μετάλλων όπως: (i) η εξάντληση των μεταλλοκατιόντων στην καθοδική επιφάνεια, (ii) το πάχος της παλλόμενης στοιβάδας διάχυσης, (iii) το καθοδικό δυναμικό, (iv) η προσρόφηση του αναγόμενου υδρογόνου και (v) η προσρόφηση άλλων παρεμποδιστικών χημικών ειδών, όπως το  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Ωστόσο, είναι δύσκολο να αποτιμήσει κανείς πως κάθε ένας από του παράγοντες που αναφέρονται, είτε κατά μόνας, είτε σε συνδυασμό μεταξύ τους, μπορεί να προκαλέσει τις μεταβολές στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό που παρατηρούνται <sup>[26]</sup>.

Αντίθετα, όταν χρησιμοποιείται σουλφαμικό ηλεκτρολυτικό λουτρό για την παραγωγή επικαλύψεων νικελίου σε καθεστώς P.C., αυξάνοντας το χρόνο  $T_{on}$  από  $1 \text{ ms}$  έως  $7.2 \text{ ms}$  ( $j_p = 40 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $T_{off} = 12 \text{ ms}$ ) δεν παρατηρείται αλλαγή του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών, οι οποίοι ακολουθούν τον [100] άξονα. Ωστόσο, όσο αυξάνει ο χρόνος επιβολής του παλμού, μειώνεται το ποσοστό των κρυσταλλιτών που αναπτύσσονται παράλληλα στο επίπεδο (100), ενώ αυξάνεται το ποσοστό εκείνων που προσανατολίζονται κατά τα επίπεδα (111), (110) και (311) <sup>[36]</sup>.

#### 5.6.4 Η Επίδραση του Χρόνου μη Επιβολής του Παλμού, $T_{off}$

Όπως έχει αναφερθεί, ο χρόνος ανάπαυλας σε συνθήκες παλμικού ρεύματος συνδέεται με φαινόμενα εκρόφησης διαφόρων χημικών παρεμποδιστικών ειδών, όπως το μοριακό υδρογόνο και το κολλοειδούς διασποράς υδροξειδίου του νικελίου, τα οποία έχουν σχηματιστεί και προσροφηθεί στη μεταλλική επιφάνεια κατά τη διάρκεια επιβολής του παλμού. Επίσης, αποτελεί το χρονικό διάστημα στο οποίο λαμβάνει χώρα η αναπλήρωση σε  $Ni^{+2}$  της παλλόμενης στοιβάδας διάχυσης.

Συνεπώς, θα ήταν αναμενόμενο η μεταβολή του  $T_{off}$  να επιδρά καθοριστικά στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου. Ωστόσο, σύμφωνα με τους A.M. El-Sherik *et al* [21] και τους Y. Xuetao *et al* [26], δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των αποθεμάτων που παράχθηκαν από λουτρό Watts συναρτήσει της μεταβολής του  $T_{off}$ , τουλάχιστον για τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης που εφαρμόστηκαν. Έτσι, οι ερευνητές αυτοί οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι το  $T_{off}$  είναι ένας «νεκρός» χρόνος σε ότι αφορά στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του νικελίου, ο οποίος αντιθέτως, καθορίζεται από το χρόνο  $T_{on}$ . Διαφορετική εικόνα παρουσιάζεται από τους K. Schüller *et al* [37] οι οποίοι χρησιμοποίησαν σουλφαμικό ηλεκτρολυτικό λουτρό παρουσία  $0.4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  σακχαρίνης σε καθεστώς P.C. Σύμφωνα με τα ευρήματά τους αυξάνοντας την τιμή του  $T_{off}$  από 10 έως 50 ms ( $j_p = 10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $T_{on} = 1 \text{ ms}$ ) ο εκλεκτικός προσανατολισμός μεταβάλλεται από [111] σε [100].

Εν κατακλείδι, συμπεραίνεται ότι, με την κατάλληλη επιλογή αλλά και τον κατάλληλο συνδυασμό των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος, δίνεται η δυνατότητα να παρασκευαστούν αποθέματα νικελίου με τον επιθυμητό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Φυσικά, άλλες παράμετροι ηλεκτρόλυσης, όπως το είδος του ηλεκτρολυτικού λουτρού ή η χρήση οργανικών προσθέτων σε αυτό, εξακολουθούν να επιδρούν καθοριστικά στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των επικαλύψεων – όπως άλλωστε διαπιστώνεται και σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος – και για το λόγο αυτό θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

### 5.7 Η Επίδραση του Παλμικού Ρεύματος στις Ιδιότητες των Αποθεμάτων Νικελίου

Έχει ήδη αναφερθεί ότι μεγαλοκρυσταλλικές επικαλύψεις με μειωμένο αριθμό αταξιών δομής είναι θαμπές, εύκαμπτες και λιγότερο σκληρές. Αντίθετα, οι μικροκρυσταλλικές ή νανοκρυσταλλικές επικαλύψεις με αυξημένο αριθμό αταξιών δομής είναι περισσότερο συμπαγείς, λείες, σκληρές και χαρακτηρίζονται από μικρότερο πορώδες. Γενικά, οι ιδιότητες των αποθεμάτων, όπως η σκληρότητα (hardness), η αντοχή στην τριβή (wear resistance) και η αντίσταση στην διάβρωση (corrosion resistance), εξαρτώνται σημαντικά από τη μικροδομή τους, η οποία επηρεάζεται ισχυρά από επιβολή ενός ρεύματος περιοδικά μεταβαλλόμενου με το χρόνο, όπως είναι το παλμικό ρεύμα.

Η ρύθμιση των παραμέτρων του P.C. επηρεάζει το μέγεθος των κρυσταλλιτών, τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό καθώς και την ανάπτυξη επιπέδων διδυμίας, και έτσι προκύπτει η δυνατότητα να σχεδιαστούν, εκ των προτέρων, αποθέματα με τις επιθυμητές ιδιότητες. Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση με εφαρμογή παλμικού ρεύματος έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί προνομιακή μέθοδο για την παρασκευή και νανοκρυσταλλικών επικαλύψεων, οι οποίες επιδεικνύουν προηγμένες

ιδιότητες και είναι ενδεδειγμένες για χρήση σε πλήθος απαιτητικών βιομηχανικών εφαρμογών<sup>[38-41]</sup>.

Για τα αποθέματα νικελίου που παρασκευάζονται σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στη μελέτη διαφόρων μηχανικών ιδιοτήτων τους, όπως η επικράτηση εσωτερικών τάσεων, η σκληρότητα, η αντοχή στην τριβή, αλλά και άλλων όπως, οι ηλεκτρικές και μαγνητικές καθώς και η τραχύτητα. Επίσης, η αντίσταση στη διάβρωση επηρεάζεται σημαντικά από την επιβολή του P.C. και αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης μελέτης λόγω της ιδιαίτερης συνεισφοράς της στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων.

#### • Μηχανικές ιδιότητες

Σε ότι αφορά στις εσωτερικές τάσεις (internal stresses) των επικαλύψεων, αυτές εξαρτώνται από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και τη σύσταση του ηλεκτρολύτη. Σε καθεστώς παλμικού ρεύματος και για λουτρό θεικού νικελίου, σε χαμηλές τιμές συχνότητας παλμού, διαπιστώνεται ότι κατά τη διάρκεια του  $T_{on}$  το προσροφημένο υδρογόνο προκαλεί διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου και συνεπακόλουθη επικράτηση θλιπτικών εσωτερικών τάσεων (compressive internal stresses). Αντιθέτως, κατά τη διάρκεια του  $T_{off}$  το υδρογόνο εκροφάται, συστέλλεται το πλέγμα και έτσι επικρατούν εφελκυστικές εσωτερικές τάσεις (tensile internal stresses). Τα αποθέματα που παρασκευάζονται σε συνθήκες P.C. παρουσιάζουν μειωμένες εφελκυστικές εσωτερικές τάσεις, συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα D.C. για τις ίδιες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Το εύρος αυτής της μείωσης αυξάνεται με την αύξηση της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη χαλάρωση των εφελκυστικών εσωτερικών τάσεων κατά τη χρονική διάρκεια παύσης του παλμού και στην αυξημένη ποσότητα προσροφημένου υδρογόνου. Επιπρόσθετα, μείωση των εφελκυστικών εσωτερικών τάσεων παρατηρείται με την αύξηση της συχνότητας του παλμού, κάτι που αποδίδεται επίσης στην αυξημένη ποσότητα προσροφημένου υδρογόνου<sup>[23]</sup>. Αύξηση των εσωτερικών τάσεων παρατηρείται με την αύξηση του  $j_p$  σε επικαλύψεις νικελίου που παρασκευάζονται από σουλφαμικό λουτρό, απουσία οργανικών προσθέτων. Όταν η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης που επιβάλλεται δεν υπερβαίνει τα  $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  οι εσωτερικές τάσεις των P.C. αποθεμάτων είναι μικρότερες των αντίστοιχων D.C. Προσθήκη μικρής ποσότητας σακχαρίνης στο παραπάνω λουτρό μετατρέπει τις εσωτερικές τάσεις από εφελκυστικές σε θλιπτικές, με το φαινόμενο αυτό να γίνεται εντονότερο με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου στον ηλεκτρολύτη<sup>[37]</sup>. Θλιπτικές εσωτερικές τάσεις παρατηρούνται και σε επικαλύψεις νικελίου παρασκευασμένες σε καθεστώς P.C. από λουτρό τύπου Watts παρουσία σακχαρίνης και λαυρυλοσουλφονικού νατρίου, με το μέγεθός τους να εξαρτάται από τη φύση του υποστρώματος<sup>[42]</sup>. Εν γένει, στις P.C. επικαλύψεις από λουτρό Watts καταγράφονται μεγαλύτερες θλιπτικές εσωτερικές τάσεις από ότι στις αντίστοιχες D.C., με το φαινόμενο να εντείνεται όταν γίνεται χρήση σακχαρίνης ως οργανικό πρόσθετο<sup>[43]</sup>.

Η χρήση παλμικού ρεύματος οδηγεί στην παραγωγή επικαλύψεων νικελίου με αυξημένες τιμές ορίου διαρροής (yield stress) και εφελκυστικής αντοχής (tensile strength), ειδικά στις υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, κάτι που αποδίδεται στην εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών του μετάλλου<sup>[23,44]</sup>. Ταυτόχρονα, υπό καθορισμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, δεν παρατηρείται αρνητική επίπτωση στο μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus) των επικαλύψεων αυτών<sup>[44,45]</sup>. Έχει διαπιστωθεί ότι κατά την ηλεκτροαπόθεση νικελίου από σουλφαμικό λουτρό σε καθεστώς P.C., ο κατάλληλος συνδυασμός των παραμέτρων  $T_{on}$  και  $j_p$  μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή αποθεμάτων με βέλτιστο συνδυασμό ολκιμότητας (ductility) και

μικροσκληρότητας (microhardness) <sup>[36]</sup>. Συνεπώς, μπορεί κανείς να διατυπώσει την άποψη ότι το παλμικό ρεύμα, με την εφαρμογή επιλεγμένων τιμών των παραμέτρων του, δύναται να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος παραγωγής μεταλλικών επικαλύψεων με αυξημένη αντοχή σε δοκιμή εφελκυσμού, χωρίς ωστόσο να σημειώνεται αρνητική επίπτωση στην ολκιμότητά τους.

Η μηχανική ιδιότητα της σκληρότητας,  $H$ , είναι ιδιαίτερα σημαντική για τις ηλεκτρολυτικές μεταλλικές επικαλύψεις, καθώς αποτελεί μέτρο της αντίστασης της επικάλυψης στη διείδυση υπό φορτίο,  $P$ , ενός άλλου σκληρότερου σώματος (διεισδυτής ή εισαγωγέας). Ειδικότερα, ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας (όπου  $P = 2 \text{ N} - 50 \text{ N}$ ) είναι ευρέως διαδεδομένος και απασχολεί πλήθος ερευνητών. Η σκληρότητα των ηλεκτρολυτικών μεταλλικών επικαλύψεων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η μικροδομή, οι εσωτερικές τάσεις, το πορώδες κ.ά.

Εν γένει, ένα μικροκρυσταλλικό υλικό, σε σύγκριση με ένα μεγαλοκρυσταλλικό, της ίδιας χημικής σύστασης, παρουσιάζει μεγαλύτερη συνολική επιφάνεια ορίων κόκκων και, συνεπώς, παρεμβάλλει μεγαλύτερα εμπόδια στη μετακίνηση των αταξιών. Δηλαδή, το μικροκρυσταλλικό υλικό αναμένεται σκληρότερο, στιβαρότερο και ανθεκτικότερο από το αντίστοιχο μεγαλοκρυσταλλικό <sup>[46,47]</sup>. Ειδικότερα, σε ότι αφορά στο νικέλιο, τόσο η σκληρότητα όσο και το όριο διαρροής ακολουθούν –τουλάχιστον καταρχήν– την εμπειρική σχέση που είναι γνωστή ως Hall–Petch <sup>[48,49]</sup>, σημειώνοντας σημαντική αύξηση με τη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών <sup>[47]</sup>. Σύμφωνα με τη σχέση Hall–Petch το όριο διαρροής,  $\sigma_y$ , είναι αντιστρόφως ανάλογο του μεγέθους των κόκκων (μέση διάμετρος  $d$ ):

$$\sigma_y = \sigma_o + k \cdot d^{-1/2} \quad (5.10) \quad [48,49]$$

όπου,

$\sigma_o$ : η πλεγματική αντίσταση ή το όριο διαρροής μονοκρυστάλλου

$k$ : συντελεστής σχετιζόμενος με το υλικό

$d$ : η μέση διάμετρος (μέγεθος) των κόκκων

Επιπλέον, η εξίσωση που συνδέει τη σκληρότητα των περισσότερων μεταλλικών υλικών με το όριο διαρροής τους είναι:

$$H \approx 3 \cdot \sigma_y \quad (5.11) \quad [50]$$

Ειδικότερα, σύμφωνα με τους F. Ebrahimi *et al* <sup>[51]</sup>, όσον αφορά στις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου, επιβεβαιώνεται η σχέση  $H \approx 3.3 \sigma_y$  για ένα μεγάλο εύρος τιμών μεγέθους κρυστάλλων.

Από τις εξισώσεις (5.10) και (5.11) εξάγεται η παρακάτω γενική μορφή της σχέσης Hall–Petch, η οποία συσχετίζει τη σκληρότητα με τη μέση διάμετρο των κόκκων:

$$H = H_o + k \cdot d^{-1/2} \quad (5.12) \quad [52]$$

Από την εξίσωση (5.12), προκύπτει άμεσα ότι η σχέση που συνδέει το  $H$  με το  $d^{-1/2}$  είναι γραμμική, με συντελεστή κλίσης της αντίστοιχης ευθείας ίσο με  $k$ . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ερμηνεία της σκληρότητας ενός υλικού βάση της σχέσης Hall–Petch δεν λαμβάνει υπόψη άλλους παράγοντες, όπως είναι οι εσωτερικές τάσεις και το πορώδες.

Ωστόσο, το φαινόμενο της ενίσχυσης της σκληρότητας με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων φαίνεται να έχει κάποιο όριο. Σύμφωνα με τον U. Erb <sup>[38]</sup>, στα ηλεκτρολυτικά αποθέματα νικελίου η σκληρότητα αυξάνει με τη μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων του αποθέματος μέχρι περίπου τα 11 nm. Εν συνεχεία,

παρατηρείται μείωση της σκληρότητας με την περαιτέρω εκλέπτυνση των κόκκων. Η συμπεριφορά αυτή αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως αντίστροφο φαινόμενο Hall–Petch (inverse Hall–Petch phenomenon) <sup>[47]</sup>. Παρουσία του οργανικού προσθέτου σακχαρίνη εντός του λουτρού Watts διαπιστώνεται αντίστροφο φαινόμενο Hall–Petch για μέσο μέγεθος κρυστάλλων νικελίου μικρότερο των 10 nm <sup>[53]</sup>.

Από πλήθος διαφορετικών βιβλιογραφικών πηγών προκύπτει ότι η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος μπορεί να βελτιώσει τη σκληρότητα των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου. Έχει διαπιστωθεί ότι, με κατάλληλη επιλογή και συνδυασμό των παραμέτρων του P.C. δύναται να παρασκευαστούν ιδιαίτερα μικροκρυσταλλικά αποθέματα, γεγονός που τα καθιστά σημαντικά σκληρότερα έναντι εκείνων του συνεχούς ρεύματος <sup>[25,26,31,36,54–57]</sup>. Επιπρόσθετα, παρουσιάζουν χαμηλότερες εσωτερικές τάσεις, περιορισμένο πορώδες και λιγότερες σε πλήθος επιφανειακές οπές, οι οποίες προκαλούνται από το μοριακό υδρογόνο. Τα ιδιαίτερα αυτά χαρακτηριστικά συνεισφέρουν με τη σειρά τους στην παρατηρούμενη αυξημένη σκληρότητα των P.C. επικαλύψεων <sup>[25,54]</sup>.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος απόθεσης  $j$ , σχετίζεται άμεσα με το μέγεθος των κρυσταλλιτών του αποτιθέμενου μετάλλου. Αύξηση της τιμής του  $j$  επιφέρει υψηλότερες τιμές υπέρτασης οι οποίες επιταχύνουν την πυρηνογένεση, οδηγώντας συνεπακόλουθα σε περισσότερο μικροκρυσταλλικά και κατά συνέπεια σκληρότερα αποθέματα. Ειδικότερα, σε συνθήκες παλμικού ρεύματος το φαινόμενο αυτό εντείνεται λόγω των πολύ υψηλών τιμών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος που επιτυγχάνονται. Διαπιστώνεται ότι, η σκληρότητα των επικαλύψεων αυξάνεται σταδιακά καθώς αυξάνει η τιμή της πυκνότητας ρεύματος του παλμού και οι επικαλύψεις καθίστανται ολοένα μικροκρυσταλλικότερες <sup>[26,36,54,57]</sup>. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, όταν η τιμή του  $j_p$  υπερβεί ένα ανώτερο όριο, η παρατηρούμενη περαιτέρω εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών του μεταλλικού αποθέματος προκαλεί μείωση του  $H$ , οπότε επαληθεύεται το αντίστροφο φαινόμενο Hall–Petch. Η μέγιστη αυτή τιμή του  $j_p$  δεν είναι συγκεκριμένη και εξαρτάται από άλλες παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης, όπως π.χ. το είδος του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολυτικού λουτρού ή/και την ύπαρξη οργανικών προσθέτων εντός αυτού <sup>[25,26,54]</sup>.

Επιπρόσθετα, έχει διαπιστωθεί ότι εκτός από την πυκνότητα ρεύματος επιβολής του παλμού,  $j_p$  και άλλες παράμετροι του P.C. επιδρούν στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων νικελίου καθώς μεταβάλουν το μέγεθος των κρυσταλλιτών του. Οι Y. Xuetao *et al* <sup>[26]</sup> διαπιστώνουν ικανοποίηση του νόμου Hall–Petch με τη σταδιακή αύξηση του χρόνου επιβολής του παλμού,  $T_{on}$  ή του χρόνου διακοπής του παλμού,  $T_{off}$ . Πιο συγκεκριμένα, όταν  $T_{on}=0.1–2$  ms (με  $T_{off}=15$  ms και  $j_p=80$  A·dm<sup>-2</sup>), μειώνεται το μέγεθος των κρυστάλλων του μετάλλου και αυξάνεται η μικροσκληρότητά του, ενώ αντίθετα όταν  $T_{on}=4–8$  ms ή όταν  $T_{off} = 5–30$  ms (με  $T_{on}=1$  ms και  $j_p=80$  A·dm<sup>-2</sup>) δημιουργούνται μεγαλοκρυσταλλικότερες επικαλύψεις νικελίου και ως εκ τούτου προκαλείται μείωση του  $H$ . Ωστόσο, παρατηρείται ότι για συγκεκριμένες τιμές τόσο του  $T_{on}$  όσο και του  $T_{off}$  επιτυγχάνεται τόσο δραματική εκλέπτυνση των κόκκων του αποτιθέμενου νικελίου, ώστε η εκδήλωση φαινομένων στη νανο–κλίμακα έχει ως αποτέλεσμα την αναίρεση των προϋποθέσεων ισχύος του νόμου Hall–Petch. Ακόμα, σύμφωνα με τους A. Ibáñez *et al* <sup>[36]</sup> καθώς αυξάνεται το  $T_{on}$  ( $T_{on}=1–7.2$  ms,  $T_{off}=12$  ms και  $j_p=40$  A·dm<sup>-2</sup>) διαπιστώνεται μεν σκλήρυνση των επικαλύψεων επειδή αυτές καθίστανται μικροκρυσταλλικότερες, ωστόσο δεν ακολουθείται η σχέση Hall–Petch καθώς δεν προκύπτει γραμμική συσχέτιση του  $H$  με το  $d^{-1/2}$ .

Επίσης, τόσο το duty cycle όσο και η συχνότητα παλμού, δύνανται να επιδράσουν στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων νικελίου. Πιο συγκεκριμένα οι P. Sivasakthi *et al* <sup>[55]</sup> αναφέρουν ότι μείωση των τιμών των δύο αυτών παραμέτρων ( $d.c.\% = 10, 20, 40, 80\%$  και  $\nu = 10, 25, 100$  Hz) οδηγεί στην παρασκευή σκληρότερων αποθεμάτων. Προκύπτει ότι, σε χαμηλότερα  $d.c.$  η χρονική διάρκεια επιβολής του παλμού είναι βραχύτερη, κατά συνέπεια το  $T_{off}$  αυξάνεται ευνοώντας έτσι τη διαδικασία πυρηνογένεσης έναντι της ανάπτυξης των ήδη σχηματισμένων πυρήνων. Επίσης, όταν επιβάλλονται μικρότερες τιμές συχνότητας παλμού, προκύπτουν λιγότεροι σε αριθμό κύκλοι φόρτισης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, κάτι που δίνει ευκαιρία στη διαρκή δημιουργία νέων πυρήνων. Και στις δύο περιπτώσεις, το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή μικροκρυσταλλικότερων και συνεπώς σκληρότερων επικαλύψεων.

Τέλος, έχει διαπιστωθεί ότι η τροποποίηση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού που επιβάλλεται από το P.C., μπορεί να ευθύνεται για την αυξημένη μικροσκληρότητα που εμφανίζουν τα αποθέματα αυτά, έναντι των αντίστοιχων του συνεχούς ρεύματος. Ειδικότερα, όταν οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης σε καθεστώς P.C. επιβάλουν ως προσανατολισμό των κρυστάλλων του νικελίου την [211] διεύθυνση, παράγονται επικαλύψεις με ιδιαίτερα αυξημένη τιμή  $H$ . Η επικράτηση του εν λόγω κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού συνδέεται με την προσρόφηση του παρεμποδιστικού χημικού είδους  $Ni(OH)_2$ , το οποίο προκαλεί κατακερματισμό των κρυστάλλων του νικελίου και σφάλματα δομής (crystalline dislocation), οδηγώντας κατά συνέπεια στην παραγωγή σκληρότερων αποθεμάτων <sup>[31,56]</sup>.

*Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής προσδιορίστηκε η μικροσκληρότητα κατά Vickers στο σύνολο των παραχθέντων επικαλύψεων, απλών και σύνθετων, τόσο σε καθεστώς συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος. Τα σχετικά αποτελέσματα καθώς και ο σχολιασμός τους παρατίθενται στα Κεφάλαια 8 και 9, ενώ λεπτομέρειες για τη μέθοδο και τις συνθήκες προσδιορισμού της μικροσκληρότητας στο περιλαμβάνονται στο Κεφάλαιο 7.*

Σε ότι αφορά στα τριβολογικά χαρακτηριστικά των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου, έχει διαπιστωθεί ότι η παραγωγή ναοκρυσταλλικών αποθεμάτων σε καθεστώς P.C. έχει ως αποτέλεσμα ιδιαίτερα αυξημένη αντοχή στην τριβή. Ο συντελεστής τριβής (Coefficient Of Friction, COF) που προσδιορίζεται στα P.C. αποθέματα είναι σημαντικά χαμηλότερος έναντι των αντίστοιχων D.C., ενώ προκύπτει ότι βαίνει μειούμενος καθώς μειώνεται το μέγεθος των κρυστάλλων του μετάλλου <sup>[36,53,57]</sup>. Επιπρόσθετα, η σταδιακή αύξηση της τιμής του επιβαλλόμενου  $j_p$  ( $j_p = 5-40$  A·dm<sup>-2</sup>,  $T_{on} = 0.2$  ms και  $T_{off} = 0.8$  ms) και η συνεπακόλουθη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου, οδηγούν σε αποθέματα με ολοένα αυξανόμενη αντίσταση στην φθορά λόγω τριβής και ολοένα μειούμενο συντελεστή τριβής. Ο μηχανισμός φθοράς (wear mechanism) που τελικά επικρατεί αποδίδεται στην αύξηση της σκληρότητας ως αποτέλεσμα της παραγωγής ναοκρυσταλλικών επικαλύψεων νικελίου <sup>[57]</sup>. Επίσης, η επιβολή μικρών τιμών για το duty cycle δρα ευεργετικά στην αντίσταση στη φθορά λόγω τριβής, κάτι που συνδέεται με την παραγωγή μικροκρυσταλλικότερων επικαλύψεων νικελίου υπό αυτές τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης <sup>[55]</sup>.

#### • **Ηλεκτρικές και Μαγνητικές ιδιότητες**

Οι C.T. Dervos *et al* <sup>[58]</sup>, μελέτησαν τη συμπεριφορά των P.C. αποθεμάτων νικελίου ως ηλεκτρικών επαφών. Διαπίστωσαν ότι οι εν λόγω επικαλύψεις επιδεικνύουν βελτιωμένη ηλεκτρική απόκριση (electrical response) σε σύγκριση με τις αντίστοιχες

D.C., και αξιοσημείωτη σταθερότητα όσον αφορά στην ηλεκτρική τους αντίσταση (electrical resistivity),  $\rho$ . Επιπρόσθετα, άλλα μεγέθη που σχετίζονται με τις ηλεκτρικές ιδιότητες, όπως ο θερμοκρασιακός συντελεστής αντίστασης (temperature coefficient of resistivity),  $\alpha$ , και η θερμοηλεκτρική ισχύς (thermopower),  $S$ , σχετίζονται με τα  $T_{on}$  και  $T_{off}$ . Ειδικότερα, όταν ικανοποιείται η συνθήκη  $T_{off} \geq T_{on}$ , τα  $\alpha$  και  $S$  αποκτούν τιμές που αποκλίνουν σημαντικά από εκείνες των D.C. αποθεμάτων [27]. Σε ότι αφορά στις μαγνητικές ιδιότητες, έχει αναφερθεί ότι το μέγεθος που αποκαλείται απομαγνητότητα (coercivity),  $H_c$ , αποκτά τιμές σημαντικά αυξημένες στις επικαλύψεις που παράγονται σε καθεστώς παλμικού ρεύματος έναντι εκείνων του συνεχούς ρεύματος, κάτι που αποδίδεται στη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου στα P.C. αποθέματα [54].

### • Τραχύτητα

Από τις σχετικές βιβλιογραφικές πηγές προκύπτει ότι η τραχύτητα (roughness) είναι μία ιδιότητα των επιφανειών η οποία εξαρτάται ισχυρά από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Ειδικότερα, στις P.C. επικαλύψεις προσδιορίζονται σημαντικά μικρότερες τιμές τραχύτητας (εκφρασμένες από τις τιμές  $R_a$  σε nm ή  $\mu\text{m}$ ) έναντι των αντίστοιχων D.C. [54,58]. Ειδικότερα, οι C.T. Dervos *et al* [58] αναφέρουν μείωση της τιμής  $R_a$  κατά 10  $\mu\text{m}$  για τα P.C. αποθέματα ( $R_a^{D.C.} = 12 \mu\text{m}$  και  $R_a^{P.C.} = 2 \mu\text{m}$ ) από λουτρό τύπου Watts χωρίς οργανικά πρόσθετα, ενώ σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος παρουσία βούτινο-2-διόλης 1,4 στο λουτρό προσδιορίστηκε  $R_a^{D.C.} = 7 \mu\text{m}$ . Συμπερασματικά, η επιβολή παλμικού ρεύματος αποτελεί προτεινόμενη μέθοδο, όταν είναι επιθυμητή η παραγωγή ιδιαίτερα λείων επικαλύψεων νικελίου με ταυτόχρονη αποφυγή χρήσης οργανικών προσθέτων.

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής προσδιορίστηκε η τραχύτητα εκφρασμένη σε τιμές  $R_a$  στο σύνολο των παραχθέντων επικαλύψεων, απλών και σύνθετων, τόσο σε καθεστώς συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος. Τα σχετικά αποτελέσματα καθώς και ο σχολιασμός τους παρατίθενται στα Κεφάλαια 8 και 9, ενώ λεπτομέρειες για τη μέθοδο και τις συνθήκες προσδιορισμού της τραχύτητας περιλαμβάνονται στο Κεφάλαιο 7.

### • Αντίσταση στη διάβρωση

Η επιβολή παλμικού ρεύματος παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου με βελτιωμένη αντίσταση στη διάβρωση. Οι μικροκρυσταλλικότερες P.C. επικαλύψεις επιδεικνύουν σημαντικά μικρότερο ρυθμό διάβρωσης (corrosion rate, C.R.) και μεγαλύτερη αντίσταση διάβρωσης (corrosion resistance,  $R_p$ ) σε σύγκριση με τις αντίστοιχες D.C. [43,59]. Η πιο συμπαγής μικροδομή των P.C. επικαλύψεων, η οποία οφείλεται στο σημαντικά μικρότερο μέγεθος των κρυσταλλιτών τους, καθιστά δυσκολότερη την ανοδική τους διάλυση [59].

Οι P. Sivasakthi *et al* [55] διαπίστωσαν ότι η επιβολή μικρότερων τιμών *duty cycle* και συχνότητας παλμού οδηγεί σε αύξηση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου (charge transfer resistance,  $R_{ct}$ ) και μείωση της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης (corrosion current density,  $i_{corr}$ ), δηλαδή σε υψηλότερη αντίσταση στη διάβρωση για τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν στις συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, τα οποία ήταν και τα περισσότερο μικροκρυσταλλικά. Έχει επίσης αναφερθεί ότι, τα ηλεκτρολυτικά αποθέματα νικελίου που έχουν παραχθεί σε χαμηλότερες τιμές  $j_p$ , επιδεικνύουν βελτιωμένες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες [60].

Το σημαντικά μειωμένο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου σε καθεστώς P.C., δεν αποτελεί τον μοναδικό παράγοντα που επιδρά στην αντοχή των επικαλύψεων σε

διάβρωση. Ειδικότερα, στην περίπτωση των ναοκρυσταλλικών επικαλύψεων, έχουν εν γένει αναφερθεί αντικρουόμενα αποτελέσματα σχετικά με τη συμπεριφορά τους σε διαβρωτικές συνθήκες <sup>[60]</sup>. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι η τραχύτητα και ο επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, δύνανται να επηρεάσουν την αντίσταση των επικαλύψεων σε διάβρωση <sup>[54,60]</sup>. Ειδικότερα, η μειωμένη επιφανειακή τραχύτητα των P.C. επικαλύψεων περιορίζει τα διαθέσιμα σημεία, εν δυνάμει εκδήλωσης φαινομένων διάβρωσης <sup>[54]</sup>. Επιπλέον, η επικράτηση των πυκνών (closely packed) {111} κρυσταλλογραφικών επιπέδων, συνεισφέρει στη σημαντική αντίσταση στη διάβρωση που επιδεικνύουν τα P.C. αποθέματα <sup>[54,60,61]</sup>. Τέλος, έχει διαπιστωθεί ότι, το σχηματιζόμενο στρώμα των προϊόντων διάβρωσης το οποίο παθητικοποιεί και προστατεύει το νικέλιο, είναι περισσότερο συμπαγές και σταθερό όταν οι κρυσταλλίτες του μετάλλου είναι προσανατολισμένοι κατά τον άξονα [211], κάτι που μπορεί να συμβεί σε καθεστώς παλμικού ρεύματος <sup>[60]</sup>.

Όπως γίνεται κατανοητό από τα παραπάνω, το φαινόμενο διάβρωσης είναι εξαιρετικά σύνθετο και πολυπαραγοντικό και η επιλογή και ο συνδυασμός των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος θα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη σπουδή ώστε να μπορέσει κανείς να καταλήξει με σαφήνεια στον ακριβή τρόπο με το οποίο επιδρά το P.C. στην αντίσταση σε διάβρωση.

*Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής προσδιορίστηκε η αντίσταση σε διάβρωση επιλεγμένων απλών και σύνθετων επικαλύψεων παρασκευασμένων σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος. Τα σχετικά αποτελέσματα καθώς και ο σχολιασμός τους παρατίθενται στο Κεφάλαιο 8, ενώ λεπτομέρειες για τις μεθόδους και τις συνθήκες προσδιορισμού της αντίστασης σε διάβρωση περιλαμβάνονται στο Κεφάλαιο 7.*



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 5

- [1] P. Bayens, Transactions of the Institute of Metal Finishing **31** (1963) 429.
- [2] A.J. Avila, M.J. Brawn, Plating and Surface Finishing **57** (1970) 1105.
- [3] M. Braun, N. Ibl, Proceedings of the «*Interfinish*» Bâle (1972) 142.
- [4] N. Ibl, J.C. Puipe, H. Angerer, Surface Technology **6** (1978) 287.
- [5] N. Ibl, Surface Technology **10** (1980) 81.
- [6] J.C. Puipe, N. Ibl, H. Angerer, H.J. Schenk, Oberfläche Surface **20** (1979) 77.
- [7] J.C. Puipe, N. Ibl, Plating and Surface Finishing **67** (1980) 68.
- [8] K. Hosokawa, H. Angerer, J.C. Puipe, N. Ibl, Plating and Surface Finishing **67** (1980) 52.
- [9] R. Olson, Plating and Surface Finishing **68** (1981) 38.
- [10] W. Sullivan, Plating and Surface Finishing **62** (1975) 139.
- [11] D.T. Chin, R. Sethi, J. Mc Breen, Journal of Electrochemical Society **129** (1982) 2677.
- [12] W.F. Fluemann, F.H. Reid, P.A. Mäusli, S.G. Steinemann, Plating and Surface Finishing **67** (1980) 62.
- [13] M.H. Gelchinski, L. Gal-Or, J. Yahalom, Journal of Electrochemical Society **129** (1982) 2677.
- [14] D.S. Lashmore, J.F. Weinroth, Plating and Surface Finishing **69** (1982) 72.
- [15] M.R. Kalantary, D.R. Gabe, M.R. Goodenough, Journal of Applied Electrochemistry **23** (1993) 231.
- [16] J.C. Puipe, F. Leaman (editors), «*Theory and Practice of Pulse Plating*», 1<sup>st</sup> edition, AESF Publication, Orlando (1986).
- [17] J.C. Puipe, N. Ibl, Journal of Applied Electrochemistry, **10** (1980) 775.
- [18] M. Datta, D. Landolt, Electrochimica Acta **26** (1981) 899.
- [19] M. Datta, D. Landolt, Surface Technology **25** (1985) 97.
- [20] R.T.C. Choo, J.M. Toguri, A.M. El-Sherik, U. Erb, Journal of Applied Electrochemistry **25** (1995) 384.
- [21] A.M. El-Sherik, U. Erb, J. Page, Surface and Coatings Technology **88** (1996) 70.
- [22] T. Sun, C.C. Wan, Y.M. Shy, Metal Finishing **77** (1979) 33.
- [23] W. Kim, R. Weil, Surface and Coatings Technology **38** (1989) 298.
- [24] C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, Journal of Applied Electrochemistry, **20** (1990) 1025.
- [25] N.S. Qu, D. Zhu, K.C. Chan, W.N. Lei, Surface and Coatings Technology **168** (2003) 123.
- [26] Y. Xuetao, W. Yu, S. Dongbai, Y. Hongying, Surface and Coatings Technology **202** (2008) 1895.
- [27] E.T. Kádár, I. Bakonyi, L. Pogány, Á. Cziráki, Surface and Coatings Technology **88** (1996) 57.
- [28] J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, N. Spyrellis, «*Fall Meeting of the Electrochemical Society*», San Diego, California (1986) Extended Abstract N<sup>o</sup> 469.
- [29] Κ. Κόλλια, Ν. Σπυρέλλης, J. Amblard, Π.Ο. Σακελλαρίδης, Πρακτικά «*12<sup>ο</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας*», Θεσσαλονίκη, **B** (1988) 758.
- [30] Κ. Κόλλια, «*Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με χρήση παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενης φοράς*», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1990).
- [31] E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, Surface and Coatings Technology **201** (2007) 4571.
- [32] J. Amblard, T. Costavaras, A. Hugot-Le Goff, N. Spyrellis, Oberfläche-Surface **18** (1977) 1.
- [33] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, Journal of Applied Electrochemistry **9** (1979) 233.
- [34] R.K. Dorsch, Journal of Electroanalytical Chemistry **21** (1969) 495.
- [35] C. Savall, A. Godon, J. Creus, X. Feaugas, Surface & Coatings Technology **206** (2012) 4394.
- [36] A. Ibáñez, R. Escudero-Cid, P. Ocón, E. Fatás, Surface and Coatings Technology **212** (2012) 94.
- [37] K. Schüler, B. Philippi, M. Weinmann, V.M. Marx, H. Vehoff, Acta Materialia **61** (2013) 3945.
- [38] U. Erb, Nanostructured Materials **6** (1995) 533.
- [39] D. Clark, D. Wood, U. Erb, Nanostructured Materials **9** (1997) 755.
- [40] H. Natter, R. Hempelmann, Electrochimica Acta **49** (2003) 51.
- [41] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Progress in Materials Science **51** (2006) 427.
- [42] A.M. El-Sherik, J. Shirokoff, U. Erb, Journal of Alloys and Compounds **389** (2005) 140.
- [43] R. Mishra, R. Balasubramaniam, Corrosion Science **46** (2004) 3019.
- [44] X. Weichang, D. Pinqiang, Rare Metal Materials and Engineering **38** (2009) 2075.
- [45] Y.F. Shen, W.Y. Xue, Y.D. Wang, Z.Y. Liu, L. Zuo, Surface and Coatings Technology **202** (2008) 5140.
- [46] G.E. Dieter, «*Mechanical Metallurgy*», McGraw-Hill, Boston (1961).

- [47] C.C. Koch (editor), «*Nanostructured Materials – Processing, Properties, and Applications*», 2<sup>nd</sup> edition, William Andrew Publishing, New York (2007).
- [48] E.O. Hall, Proceedings of the Physical Society B **64** (1951) 742.
- [49] N.J. Petch, Iron Steel Institute **174** (1953) 24.
- [50] F. Hou, W. Wang, H. Guo, Applied Surface Science **252** (2006) 3812.
- [51] F. Ebrahimi, D.G. Bourne, M.S. Kelly, T.E. Matthews, Nanostructured Materials **11** (1999) 343.
- [52] N. P. Wasekar, P. Haridoss, S.K. Seshadri, G. Sundararajan, Surface & Coatings Technology **291** (2016) 130.
- [53] R. Mishra, B. Basu, R. Balasubramaniam, Materials Science and Engineering A **373** (2004) 370.
- [54] F. Nasirpouri, M.R. Sanaeian, A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, M.-G. Hosseini, M. Abdolmaleki, Applied Surface Science **292** (2014) 795.
- [55] P. Sivasakthi, R. Sekar, G.N.K. Ramesh Babu, Materials Research Bulletin **70** (2015) 832.
- [56] E.A. Pavlatou, M. Stroubouli, P. Gyftou and N. Spyrellis, Journal of Applied Electrochemistry **36** (2006) 385.
- [57] L. Wang, Y. Gao, T. Xu, Q. Xue, Materials Chemistry and Physics **99** (2006) 96.
- [58] C.T. Dervos, C. Kollia, S. Psarrou, P. Vasiliou, N. Spyrellis, Transactions of the Institute of Materials Finishing **76** (4) (1998) 127.
- [59] A. Ul-Hamid, A. Quddus, H. Saricimen, H. Dafalla, Materials Research **18** (1) (2015) 20.
- [60] M. Sajjadnejad, H. Omidvar, M. Javanbakht, Surface Engineering **33** (2017) 94.
- [41] L. Jinlong, L. Tongxiang, W. Chen, Journal of Solid State Chemistry **240** (2016) 109.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

## Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μεταλλικής Μήτρας

*«Έχουν πει πως ανακάλυψη είναι ένα τυχαίο γεγονός που συναντά ένα  
προετοιμασμένο μυαλό»*

*Albert von Szent-Gyorgyi Nagypolt, Ούγγρος Φυσιολόγος*

## 6.1 Τα Σύνθετα Υλικά

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας και της βιομηχανίας, δημιούργησε την ανάγκη διαμόρφωσης νέων υλικών με προηγμένες ιδιότητες και βελτιωμένη συμπεριφορά στο περιβάλλον λειτουργίας τους. Το γεγονός αυτό είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή μιας νέας κατηγορίας υλικών, τα λεγόμενα σύνθετα υλικά (composite materials). Ως σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται τα πολυφασικά υλικά που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα διακριτά μεταξύ τους συστατικά, τα οποία μπορούν να ανήκουν στις κατηγορίες των μεταλλικών, των πολυμερικών και των κεραμικών υλικών. Τα συστατικά αυτά διαφέρουν ως προς τη μορφή και τη χημική σύσταση στις συνθήκες που χρησιμοποιούνται και θεωρούνται μη αναμίξιμα.

Σε πληθώρα σύγχρονων εφαρμογών απαιτείται συνδυασμός ιδιοτήτων που δε μπορεί να καλυφθεί από τα συμβατικά μεταλλικά, κεραμικά και πολυμερικά υλικά ή το κόστος του κατάλληλου υλικού είναι απαγορευτικό και κρίνεται αναγκαία η αντικατάσταση αυτού ή μέρους του, χωρίς όμως να μεταβληθούν οι ιδιότητές του. Τα σύνθετα υλικά δυναμικά συνδυάζουν τις βέλτιστες ιδιότητες των επιμέρους συστατικών από τα οποία αποτελούνται και κατά συνέπεια μπορούν να ανταπεξέλθουν στις πλέον απαιτητικές συνθήκες. Πεδία εφαρμογής των σύνθετων υλικών αποτελούν η αεροναυπηγική, η αυτοκινητοβιομηχανία, οι μεταφορές, οι κατασκευές, η ναυτιλία, η ιατρική, ο αθλητικός εξοπλισμός κ.ά. <sup>[1-5]</sup>.

Τα τυπικά σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο φάσεις, τη μήτρα (matrix) και τη φάση διασποράς ή ενίσχυσης (dispersion/reinforcement). Και οι δύο φάσεις μπορούν να είναι μεταλλικό, κεραμικό ή πολυμερικό υλικό. Η μήτρα είναι συνεχής και περιβάλλει τη φάση διασποράς, η οποία δύναται να έχει τη μορφή κόκκων/σωματιδίων (particulates), ινών (fibres) ή πλακιδίων-στρωμάτων (laminars). Το ενισχυτικό μέσο προσδίδει στο σύνθετο υλικό βελτιωμένες μηχανικές και μη μηχανικές ιδιότητες, ενώ η μήτρα εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της φάσης ενίσχυσης μέσω της συγκράτησής της, της μεταβίβασης σε αυτή των μηχανικών καταπονήσεων, καθώς και της προστασίας της από περιβαλλοντικές φθορές <sup>[1-3, 6,7]</sup>.

Τα σύνθετα υλικά, ταξινομούνται σε κατηγορίες με κριτήριο είτε το υλικό από το οποίο αποτελείται η μήτρα, είτε τη μορφή του ενισχυτικού μέσου. Ανάλογα λοιπόν με τη φύση της μήτρας, διακρίνονται σε σύνθετα υλικά μεταλλικής (MMCs, Metal Matrix Composites), κεραμικής (CMCs, Ceramic Matrix Composites) ή πολυμερικής (PMCs, Polymer Matrix Composites) μήτρας. Προφανώς, η επιλογή της κατάλληλης μήτρας εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το περιβάλλον χρήσης του συνθέτου. Αντίστοιχα, ανάλογα με τη μορφή της φάσης διασποράς, τα σύνθετα υλικά διακρίνονται σε ινώδη (fibrous composites), στρωματικά (laminated composites) ή κοκκώδη-σωματιδιακά (particulate composites) <sup>[5]</sup>.

Σε γενικές γραμμές τα πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών ως κατασκευαστικών στοιχείων σε σύγκριση με τα συμβατικά υλικά είναι:

- ✓ Εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες
- ✓ Ανάλυση φορτίου μετά την αστοχία
- ✓ Μεγαλύτερη διάρκεια ζωής
- ✓ Μείωση του αριθμού των τμημάτων της κατασκευής
- ✓ Βελτιωμένες αεροδυναμικές επιφάνειες
- ✓ Αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση
- ✓ Απόσβεση σε ταλαντώσεις
- ✓ Υψηλότερη αντοχή σε κρούσεις υψηλής ενέργειας

- ✓ Χαμηλότερο κόστος κατασκευής
- ✓ Μείωση του βάρους της κατασκευής
- ✓ Βελτίωση της θερμομόνωσης ή της θερμικής αγωγιμότητας
- ✓ Βελτίωση της ηχομόνωσης<sup>[4]</sup>.

### 6.1.1 Σύνθετα Υλικά Μεταλλικής Μήτρας–MMCs

Η απαίτηση για παραγωγή υλικών ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες και διαβρωτικά περιβάλλοντα, τα οποία ταυτόχρονα να επιδεικνύουν αξιοσημείωτες μηχανικές ιδιότητες, είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη της τεχνολογίας των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας. Τα μέταλλα ή κράματα μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι ιστροπικά, συνήθως ελατά και με την προσθήκη της κατάλληλης ενισχυτικής φάσης οδηγούν σε συστήματα με πλήθος εφαρμογών. Ωστόσο, η σημαντικότερη παράμετρος των MMCs είναι τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του μέσου ενίσχυσης. Έτσι, η ενισχυτική φάση μπορεί να είναι σε μορφή:

- ✓ Σωματιδίων (particle reinforced MMCs) μεγέθους 1–40  $\mu\text{m}$ , σε ποσοστό 5–40% κατά όγκο εντός της μεταλλικής μήτρας.
- ✓ Νανοςωματιδίων (dispersion hardened MMCs) μεγέθους μικρότερου του 1  $\mu\text{m}$ , σε ποσοστό 1–15% κατά όγκο εντός της μεταλλικής μήτρας.
- ✓ Ασυνεχών ινών και βελονών (fiber/whisker reinforced MMCs) μήκους 0.1–250  $\mu\text{m}$ , σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 10–60% κατά όγκο εντός της μεταλλικής μήτρας.

Τα MMCs χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς, όπως η αεροναυπηγική, η αυτοκινητοβιομηχανία, η ηλεκτρονική, οι κατασκευές κ.ά. Τα πλεονεκτήματά τους είναι η υψηλή αντοχή εφελκυσμού τους και το μέτρο ελαστικότητας σε διάτμηση, το υψηλό σημείο τήξης, ο χαμηλός συντελεστής διαστολής, η αντίσταση στην υγρασία, στη διάβρωση και στην ηλιακή ακτινοβολία, η ευκολία συγκόλλησης και λείανσης, η υψηλή ολκιμότητα και δυσθραυστότητα, η μη ευφλεκτότητα και η αντίσταση στην υποβάθμιση από οργανικούς διαλύτες. Εν γένει, οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας επηρεάζονται ισχυρά από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για την παρασκευή τους καθώς αυτή καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τη μικροδομή τους<sup>[5,8,9]</sup>.

### 6.1.2 Σύνθετες Επικαλύψεις Μεταλλικής Μήτρας–MMCs deposits

Ειδικότερα, σε ότι αφορά στις σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας (metal matrix composite deposits) οι συνηθέστερες παρασκευαστικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η κονιομεταλλουργία (powder metallurgy), η συγκαταβύθιση (coprecipitation), η μηχανική ανάμιξη (mechanical mixing), η εσωτερική οξείδωση (internal oxidation), η απόθεση μετάλλου με ψεκασμό (metal spray deposition), η χημική απόθεση από αέρια φάση (chemical vapor deposition), η χημική απόθεση από πλάσμα (plasma vapor deposition) και η ηλεκτρολυτική απόθεση (electrodeposition)<sup>[1–4, 8,9]</sup>.

Ωστόσο, η ευελιξία που προσφέρει η ηλεκτρολυτική απόθεση την καθιστά σε πλεονεκτική θέση έναντι των υπόλοιπων τεχνικών που χρησιμοποιούνται ως μέθοδοι παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας. Η ηλεκτρολυτική απόθεση δίνει τη δυνατότητα παραγωγής πλήθους σύνθετων επικαλύψεων επιλέγοντας διαφορετικούς τύπους ενισχυτικού μέσου, ενώ προσφέρει ταυτόχρονα υψηλό βαθμό ελέγχου των παραμέτρων λειτουργίας της διεργασίας, χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας (χαμηλές θερμοκρασίες εφαρμογής, δίχως την απαίτηση κενού

αέρος), καλή αναπαραγωγιμότητα. Επιπρόσθετα, δίνει τη δυνατότητα απόθεσης ομοιόμορφου πάχους σε αντικείμενα πολύπλοκης γεωμετρίας καθώς και λεπτών υμενίων, πολυστρωματικών επικαλύψεων και επικαλύψεων κραματικής μήτρας [10–13]. Θα πρέπει ακόμα να σημειωθεί ότι, η παραγωγή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων σε βιομηχανική κλίμακα, μπορεί να πραγματοποιηθεί σχετικά εύκολα και άμεσα, καθώς δεν απαιτείται αλλαγή του ήδη υπάρχοντος εξοπλισμού στις βιομηχανίες επιμεταλλώσεων.

Το πλήθος των διαφορετικών παραμέτρων από τις οποίες επηρεάζεται η ηλεκτρολυτική απόθεση –σύσταση, pH και θερμοκρασία ηλεκτρολυτικού λουτρού, χρήση προσθέτων σε αυτό, ανάδευση λουτρού και κίνηση καθόδου, πυκνότητα ρεύματος απόθεσης, μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας– επιτρέπουν την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας με συγκεκριμένη κρυσταλλική οργάνωση και δομή και κατ' επέκταση προκαθορισμένες ιδιότητες. Ως εκ τούτου, η ηλεκτρολυτική απόθεση, ως μέθοδος παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας συνδυάζει τα πλεονεκτήματα τόσο της ηλεκτροαπόθεσης μετάλλων όσο και των σύνθετων υλικών [14–16].

## 6.2 Η Τεχνική της Ηλεκτρολυτικής Συναπόθεσης Σωματιδίων

Η τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σωματιδίων (electrolytic codeposition of particles) για την παραγωγή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας ενισχυμένων με σωματίδια, αποτελεί αντικείμενο ερευνητικής μελέτης αρκετών δεκαετιών και βιομηχανικής εφαρμογής από το 1970. Συγκεκριμένα, η ηλεκτρολυτική συναπόθεση συνίσταται από την ηλεκτρόλυση ενός λουτρού επιμετάλλωσης εντός του οποίου βρίσκονται σε διασπορά αδρανή (inert) *μίκρο*– ή *νάνο*–σωματίδια· ποσοστό αυτών των σωματιδίων ενσωματώνεται εντός της ηλεκτροαποτιθέμενης στερεής φάσης (μεταλλική μήτρα), στην οποία προσδίδει βελτιωμένες ιδιότητες [17].

Η πρώτη αναφορά ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης έγινε από τους C.G. Fink *et al* [18] το 1928 και αφορούσε στην παρασκευή αυτολιπαινόμενων επικαλύψεων μήτρας χαλκού με φάση ενίσχυσης σωματίδια γραφίτη. Ωστόσο, περνούν πάνω από 30 χρόνια μέχρι την επόμενη δημοσίευση επιτυχούς παρασκευής σύνθετης ηλεκτρολυτικής επικάλυψης κάνοντας χρήση της τεχνικής αυτής. Πιο συγκεκριμένα, ο Spenceley [19] το 1962 πρότεινε τη χρήση των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/SiC με σκοπό τη βελτίωση των τριβολογικών ιδιοτήτων του νικελίου.

Έκτοτε, ο νέος αυτός επιστημονικός κλάδος γνωρίζει σημαντική ανάπτυξη λόγω της ποικιλίας των διαφορετικών επικαλύψεων που δύναται να παραχθούν. Μελετάται ιδιαίτερα ο μηχανισμός που διέπει την τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, καθώς και η δυνατότητα παραγωγής σύνθετων επικαλύψεων με βελτιωμένη αντοχή στη φθορά, κατάλληλων για χρήση στην αεροναυπηγική και την αυτοκινητοβιομηχανία. Σημαντικό ποσοστό της σχετικής βιβλιογραφίας της περιόδου 1960–1980, αφιερώνεται στη μελέτη της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σκληρών κεραμικών σωματιδίων (π.χ. βορίδια, SiC, WC) εντός μεταλλικών μητρών μηχανολογικών εφαρμογών, δηλαδή εντός μητρών νικελίου ή κοβαλτίου. Ένα σημαντικό τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η παραγωγή σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Ni/SiC για την επικάλυψη διαφορετικών μηχανικών τμημάτων των μηχανών εσωτερικής καύσης από τις εταιρίες Wankel, BMW και Porsche [13].

Όπως γίνεται κατανοητό, η ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής στοχεύει κυρίως στην παραγωγή επικαλύψεων για χρήση σε εφαρμογές όπου απαιτείται αυξημένη σκληρότητα, αντοχή στη διάβρωση και στην τριβή, αυτολίπανση κ.λπ. Σωματίδια προηγμένων κεραμικών με εξαιρετικές θερμομηχανικές ιδιότητες, όπως καρβίδια ή οξειδία μετάλλων ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ , κ.ά.) αλλά και η διαμαντόσκονη συναποτίθενται στη μεταλλική μήτρα ώστε να προκύψουν σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις με αυξημένη σκληρότητα και βελτιωμένα τριβολογικά χαρακτηριστικά. Επίσης, η ενσωμάτωση νανο-σωματιδίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  και  $\text{CrO}_3$  σε μεταλλικές επικαλύψεις δρα ευεργετικά στην αντίστασή τους απέναντι στη διάβρωση, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι μειώνει σημαντικά το ρυθμό διάβρωσης των μετάλλων και βελτιώνει την πρόσφυση των αντιδιαβρωτικών βερνικιών που εφαρμόζονται επί των παραχθέντων συνθέτων επικαλύψεων <sup>[12]</sup>. Για την παραγωγή επικαλύψεων με αυτολιπαινόμενες ιδιότητες εισάγονται στη μεταλλική μήτρα στερεά λιπαντικά υλικά (PTFE, γραφίτης ή  $\text{MoS}_2$ ) τα οποία μειώνουν σημαντικά το συντελεστή τριβής, ενώ έχει αναφερθεί και η χρήση μικροκαψουλών που περιέχουν υγρό λιπαντικό <sup>[12,13,20-26]</sup>.

### 6.2.1 Μηχανισμοί και Μοντέλα της Ηλεκτρολυτικής Συναπόθεσης Σωματιδίων

Η σημαντική βελτίωση διαφόρων ιδιοτήτων των μεταλλικών επικαλύψεων που επιτυγχάνεται με εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σωματιδίων, αποτέλεσε σημαντικό κίνητρο για τους ερευνητές ώστε να μελετήσουν το μηχανισμό που διέπει τον εγκλεισμό των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα.

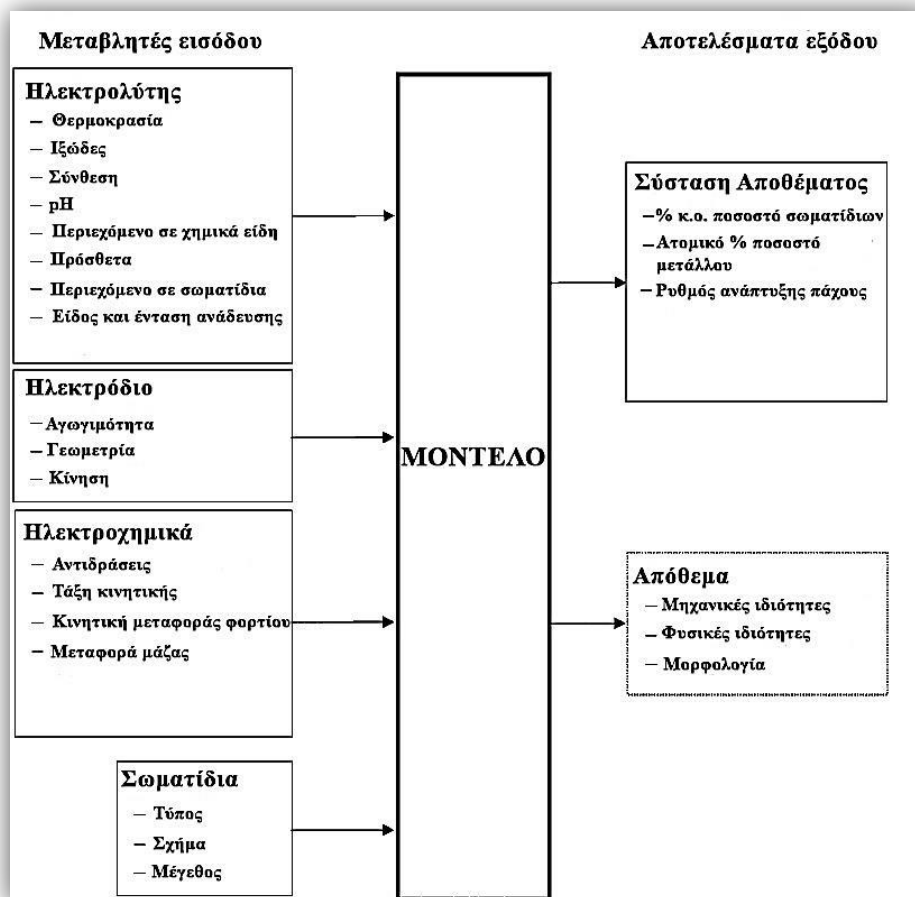
Η πρώτη προσπάθεια προσέγγισης του φαινομένου πραγματοποιήθηκε από τον Whithers <sup>[27]</sup> το 1962, ο οποίος διατύπωσε την άποψη ότι τα σωματίδια που έχουν θετικό φορτίο κατευθύνονται προς την κάθοδο μέσω ηλεκτροφόρησης (electrophoresis)<sup>2</sup>. Το 1964 οι Martin και Williams <sup>[28]</sup> αντέτειναν ότι, η ανάδευση του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι η αιτία μεταφοράς των σωματιδίων προς την κάθοδο, τα οποία εν συνεχεία παγιδεύονται εντός της αποτιθέμενης μεταλλικής μήτρας με μηχανικό τρόπο. Οι Brandes και Goldthorpe <sup>[29]</sup> το 1967 απέρριψαν την προαναφερθείσα ιδέα της μηχανικής παγίδευσης και αντιπρότειναν την παρουσία μιας δύναμης, πιθανά ηλεκτροστατικής φύσης, η οποία, έλκοντας τα σωματίδια, τα αναγκάζει να παραμένουν στην περιοχή του κατόλου για αρκετό χρονικό διάστημα, ώστε, τελικά, να ενσωματώνονται στο αποτιθέμενο μέταλλο. Διάφορα υπολογιστικά μοντέλα προσδιορισμού του ποσοστού ενσωμάτωσης των αδρανών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, τα οποία διατυπώθηκαν κατά τα πρώτα έτη ενασχόλησης των ερευνητών με την ηλεκτρολυτική συναπόθεση, κρίνονται αναξιόπιστα καθώς στερούνται επιστημονικής επάρκειας <sup>[30,31]</sup>.

Όπως γίνεται εύκολα κατανοητό από τα προαναφερθέντα, η διατύπωση τόσο διαφορετικών αλλά και αντικρουόμενων μεταξύ τους θεωριών για την ερμηνεία του μηχανισμού συναπόθεσης σωματιδίων, φανερώνει την πολυπλοκότητα του φαινομένου και την πολυπαραγοντική του φύση και υποδεικνύει την αναγκαιότητα ενδελεχούς και συστηματικής μελέτης ώστε να διατυπωθούν μοντέλα με ικανοποιητικά αποτελέσματα (Σχήμα 6.1). Από το 1970 περίπου έως και τις μέρες μας, πολλοί ερευνητές έχουν αναμετρηθεί με τη σπουδή του μηχανισμού που διέπει

<sup>2</sup> Ηλεκτροφόρηση: η επαγόμενη κίνηση των κolloειδών σωματιδίων ή μορίων τα οποία βρίσκονται σε διασπορά εντός ενός ιοντικού διαλύματος, ως αποτέλεσμα της εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου.



την ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων, καταλήγοντας στη διατύπωση διαφορετικών μοντέλων. Τα μοντέλα αυτά μπορούν να διαχωριστούν σε εμπειρικά και σε προηγμένα, με ορισμένα από τα σημαντικότερα να παρατίθενται ακολούθως.



**Σχήμα 6.1** Μεταβλητές εισόδου για την ανάπτυξη μοντέλου μηχανισμού ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης και επιδιωκόμενα αποτελέσματα σύμφωνα με τους F. C. Walsh *et al* <sup>[12]</sup>

### 6.2.1.1 Τα Εμπειρικά Μοντέλα

Περισσότερο εκτενείς μηχανισμοί και συνεπακόλουθα πιο ρεαλιστικά μοντέλα προτάθηκαν από τη μελέτη των πειραματικών δεδομένων πραγματικών συστημάτων μεταλλικής μήτρας/σωματιδίων. Τα μοντέλα αυτά είναι άκρως εμπειρικά, περιλαμβάνουν παραμέτρους των οποίων οι τιμές δεν έχουν καθολική ισχύ και έτσι είναι σχετικά περιορισμένης φυσικής σημασίας. Ωστόσο η συμβολή τους στη συνολική προσπάθεια εμβάθυνσης και κατανόησης του φαινομένου είναι πολύ σημαντική.

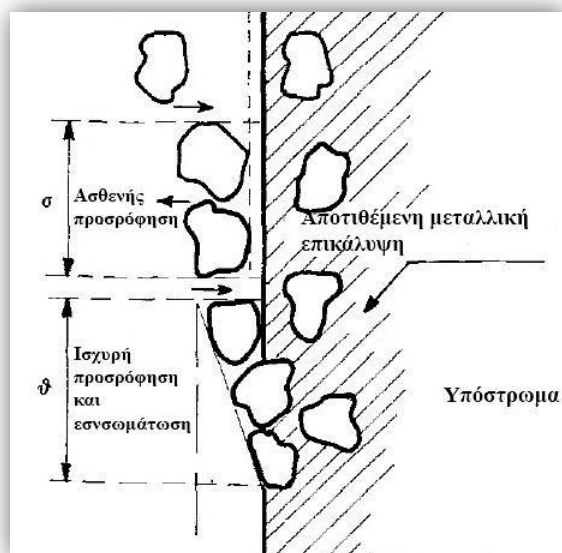
#### ➤ Το μοντέλο του Guglielmi <sup>[32]</sup>

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Guglielmi το 1972 αποτελεί αναμφίβολα μία σημαντική συνεισφορά στην κατανόηση του μηχανισμού της συναπόθεσης και σημείο αναφοράς για τους μετέπειτα ερευνητές. Αξίζει να σημειωθεί ότι μέχρι τις μέρες μας τυχαίνει αποδοχής και συχνά βρίσκει χρήση στην ερμηνεία των

πειραματικών αποτελεσμάτων. Στηρίχθηκε στα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/SiC και Ni/TiO<sub>2</sub>, με μέσο μέγεθος σωματιδίων 1–2 μm και επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος  $j = 2\text{--}10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ .

Το μοντέλο προτείνει ένα μηχανισμό που αποτελείται από δύο επιμέρους στάδια και λαμβάνει υπόψη τόσο την ηλεκτροφόρηση όσο και τη διάχυση. Το πρώτο στάδιο έχει φυσικό χαρακτήρα ενώ το δεύτερο ηλεκτροχημικό καθώς εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο της καθόδου. Σύμφωνα λοιπόν με το διατυπωθέν μοντέλο, κατά το πρώτο στάδιο, τα σωματίδια περιβάλλονται από ένα νέφος προσροφημένων ιόντων και σε αυτή την κατάσταση πλησιάζουν στην κάθοδο επί της οποίας προσροφώνται ασθενώς με δυνάμεις Van der Waals. Κατά το δεύτερο στάδιο τα σωματίδια απαλλάσσονται από το ιοντικό νέφος, προσροφώνται ισχυρά πλέον στην κάθοδο υπό την επίδραση δυνάμεων Coulomb και εν συνεχεία εγκλείονται στη σχηματιζόμενη μεταλλική επιφάνεια.

Το μοντέλο του Guglielmi εμπεριέχει ορισμένες παραμέτρους σχετιζόμενες με το σύστημα μεταλλικής μήτρας/σωματιδίων και με τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, οι τιμές των οποίων θα πρέπει να προσδιορίζονται πειραματικά για κάθε μεμονωμένη περίπτωση. Για το λόγο αυτό δεν μπορεί να προβλέψει το βαθμό συναπόθεσης για κάθε διαφορετικό σύστημα, ενώ επιπρόσθετα, δεν λαμβάνει υπόψη την ιδιαίτερως σημαντική επίδραση της ανάδευσης του ηλεκτρολύτη.



**Σχήμα 6.2** Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού συναπόθεσης των δύο σταδίων σύμφωνα με το μοντέλο του Guglielmi <sup>[32]</sup>

Σε ότι αφορά στο ρόλο που διαδραματίζει το ιοντικό νέφος που περιβάλλει τα σωματίδια, το μοντέλο του Guglielmi χαρακτηρίζεται από σχετική ασάφεια. Η σημασία της προσρόφησης των ιόντων επί των σωματιδίων έχει επισημανθεί και από άλλους ερευνητές, οι οποίοι συμπεραίνουν ότι αποτελεί την αιτία της ηλεκτροστατικής έλξης των σωματιδίων από την κάθοδο. Επιπλέον, η αναγωγή αυτών των προσροφημένων ιόντων δημιουργεί ένα φυσικό δεσμό μεταξύ των σωματιδίων και της καθόδου, ο οποίος διευκολύνει την ενσωμάτωσή τους εντός της μεταλλικής μήτρας <sup>[33,34]</sup>. Οι Bercot *et al* το 2002, πραγματοποίησαν βελτίωση στο μοντέλο του Guglielmi εισάγοντας ένα παράγοντα διόρθωσης, ο οποίος περιγράφει τα

φαινόμενα προσρόφησης αλλά και της κίνησης του ηλεκτρολύτη στο σύστημα Ni/PTFE<sup>[35]</sup>.

➤ Το μοντέλο των Celis et al<sup>[36–38]</sup>

Η συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα (1977–1987) πρότεινε ένα μοντέλο που στηρίχτηκε σε αποτελέσματα πειραματικής μελέτης των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με μέσο μέγεθος σωματιδίων αλουμίνιας 0.05 μm, επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος  $j=0-9 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και ηλεκτρόδιο καθόδου περιστρεφόμενου δίσκου (Rotating Disc Electrode, RDE) με ταχύτητα περιστροφής  $\omega=400-600 \text{ rpm}$ .

Για τα δεδομένα συστήματα και συνθήκες ηλεκτρόλυσης διαπιστώθηκε ότι, όταν ο ρυθμός αναγωγής των μεταλλοκατιόντων ελέγχεται από την υπέρταση μεταφοράς φορτίου, αυξάνεται ο αριθμός των σωματιδίων που εγκλείονται στη μεταλλική μήτρα αυξανόμενης της πυκνότητας του ρεύματος. Αντίθετα, όταν ο ρυθμός αναγωγής των κατιόντων του μετάλλου ελέγχεται από την υπέρταση συγκέντρωσης, μειώνεται ο αριθμός των σωματιδίων που εγκλείονται στη μεταλλική μήτρα καθώς αυξάνεται η πυκνότητα του ρεύματος.

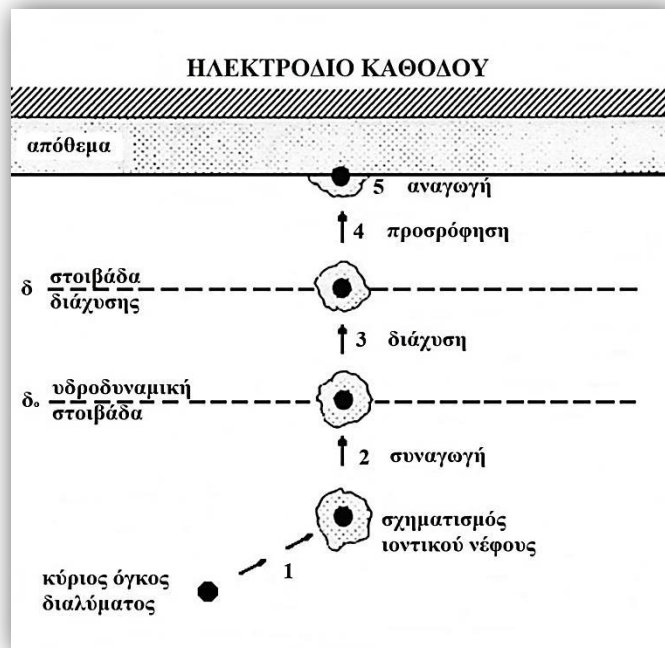
Σύμφωνα με τους Celis, Roos και Beulens, θεμελιώδη επίδραση στο μηχανισμό της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης έχουν αφενός, η προσρόφηση των ιόντων –ειδικά των μεταλλοκατιόντων– πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων και η εν συνεχεία αναγωγή μέρους αυτών στην κάθοδο και αφετέρου, η ανάδευση του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Επίσης, θεωρούν ότι η απόδοση του ρεύματος είναι 100% και ότι τα σωματίδια της ενισχυτικής φάσης είναι σφαιρικά. Βασιζόμενοι λοιπόν στα παραπάνω διατυπώνουν τον εξής μηχανισμό πέντε σταδίων:

- ✓ Στάδιο 1<sup>ο</sup> : Προσρόφηση ιόντων επί των σωματιδίων και σχηματισμός του ιοντικού νέφους που τα περιβάλλει στον κύριο όγκο του διαλύματος.
- ✓ Στάδιο 2<sup>ο</sup> : Μεταφορά σωματιδίων στα όρια της υδροδυναμικής στοιβάδας, με συναγωγή λόγω της κίνησης του ηλεκτρολύτη.
- ✓ Στάδιο 3<sup>ο</sup> : Διάχυση σωματιδίων προς την καθοδική επιφάνεια διαμέσου της στοιβάδας διάχυσης.
- ✓ Στάδιο 4<sup>ο</sup> : Προσρόφηση σωματιδίων στην κάθοδο ενώ εξακολουθούν να περιβάλλονται από το ιοντικό νέφος.
- ✓ Στάδιο 5<sup>ο</sup> : Ενσωμάτωση σωματιδίων στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα μέσω της αναγωγής ορισμένων από τα προσροφημένα ιόντα.

Στο μηχανισμό αυτό βασίστηκε η ανάπτυξη ενός υπολογιστικού μοντέλου προσδιορισμού του ποσοστού σωματιδίων που συναποτίθενται για δεδομένη πυκνότητα ρεύματος, αναλύοντας την πιθανότητα επιτυχούς ενσωμάτωσής τους στη μεταλλική μήτρα. Η βασική υπόθεση που διέπει το μοντέλο αυτό, είναι ότι τα σωματίδια δύνανται να εγκλειστούν στη σχηματιζόμενη μεταλλική μήτρα μόνο εφόσον ένα ικανό μέρος των προσροφημένων ιόντων αναχθεί ταυτόχρονα με τα κατιόντα του μετάλλου στην κάθοδο.

Το μοντέλο που προτάθηκε από τους Celis et al, αδυνατεί να προβλέψει το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων εντός του μεταλλικού αποθέματος απευθείας από τις πειραματικές συνθήκες. Επίσης, οι υποθέσεις που το διακατέχουν σχετικά με το μηχανισμό αναγωγής των προσροφημένων ιόντων και την επίδρασή του στην ενσωμάτωση του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα, χαρακτηρίζονται ως

ασαφείς και μη επαρκώς δικαιολογημένες. Ωστόσο, τα πέντε στάδια περιγραφής του συνολικού φαινομένου, όπως έχουν διατυπωθεί, είναι γενικώς αποδεκτά.



Σχήμα 6.3 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού των πέντε σταδίων της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, σύμφωνα με το μοντέλο των Celis *et al* [38]

➤ **Το μοντέλο των Hwang *et al* [39]**

Διατυπώνεται το 1993, είναι γενικότερο από αυτό που προτάθηκε από τους Celis, Roos και Beulens, ενώ βασίζεται σε εκείνο του Guglielmi. Οι Hwang *et al* μελέτησαν το σύστημα Co/SiC και συνέδεσαν τη συναπόθεση του μέσου ενίσχυσης με την αναγωγή των προσροφημένων κατιόντων στα σωματίδια, εν προκειμένω των  $H^+$  και  $Co^{2+}$ . Για διαφορετικά εύρη τιμών πυκνοτήτων ρεύματος, ο βαθμός συναπόθεσης καθορίζεται από τις ηλεκτροδιακές δράσεις των προσροφημένων χημικών ειδών στην επιφάνεια των σωματιδίων. Ο ρυθμός αυτών των δράσεων καθορίζεται από κινητικές παραμέτρους ή/και παραμέτρους σχετιζόμενες με τη διάχυση.

Ο μηχανισμός της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης μπορεί να γενικευτεί σε μία διεργασία δύο σταδίων, τα οποία είναι: (i) μεταφορά του σωματιδίου στην καθοδική επιφάνεια, (ii) αλληλεπίδραση καθόδου–σωματιδίου. Το μοντέλο βασίζεται ωστόσο στην αμφισβητήσιμη υπόθεση ότι η αναγωγή των προσροφημένων ιόντων διαφέρει εντελώς από εκείνη των αντίστοιχων ελεύθερων ιόντων του ηλεκτρολύτη.

**6.2.1.2 Τα Προηγμένα Μοντέλα**

Διαπιστώνει εύκολα κανείς ότι τα εμπειρικά μοντέλα που μέχρι στιγμής έχουν αναλυθεί, βασίζονται εν πολλοίς σε υποθέσεις σχετιζόμενες με την αλληλεπίδραση σωματιδίου–καθόδου οι οποίες υπόκεινται σε αμφισβήτηση. Ειδικότερα, μόνον έμμεση ένδειξη υφίσταται για την απαραίτητη, σύμφωνα με αυτά, αναγωγή των προσροφημένων στα σωματίδια ιόντων. Επιπρόσθετα, η μεταφοράς μάζας των σωματιδίων δεν λαμβάνεται επαρκώς υπόψη.

Ωστόσο, από διαφορετικά ερευνητικά πεδία, υπάρχουν πλέον διαθέσιμες λεπτομερείς περιγραφές σχετικά με τη μεταφορά μάζας των στερεών σωματιδίων και την αλληλεπίδραση σωματιδίου–επιφάνειας. Κάνοντας χρήση αυτών ερευνητικών ευρημάτων διατυπώνονται περισσότερο προηγμένα και εκτενή μοντέλα για την ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων. Οπωσδήποτε, ο περίπλοκος χαρακτήρας των μοντέλων αυτών καθιστά απαραίτητη τη χρήση H/Y για την επίλυση των μαθηματικών σχέσεων που προκύπτουν και δυσχεραίνει τη διαπίστωση της επίδρασης μεμονωμένων παραμέτρων της διεργασίας. Ωστόσο, με τα μοντέλα αυτά περιορίζεται σημαντικά ο αριθμός των αμφισβητήσιμων υποθέσεων και των παραμέτρων που εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά κάθε διαφορετικού συστήματος.

#### ➤ Το μοντέλο του Valdes <sup>[40]</sup>

Το 1987 ο Valdes ανέπτυξε ένα μοντέλο συναπόθεσης σε ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου (RDE), λαμβάνοντας υπόψη τους διάφορους τρόπους μεταφοράς μάζας των σωματιδίων από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Έτσι, εκτός από τη διάχυση κατά Brown (Brownian diffusion) έλαβε υπόψη και την συναγωγή.

Σε ότι αφορά την αλληλεπίδραση σωματιδίου–καθόδου, πρότεινε ένα μοντέλο γνωστό με την ονομασία *EIPET* (Electron–Ion–Particle–Electron–Transfer) σύμφωνα με το οποίο ο καθοριστικός παράγοντας για τον εγκλεισμό των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα είναι η αναγωγή των προσροφημένων ιόντων. Χρησιμοποιώντας αυτό το μοντέλο μπορεί να προβλεφθεί το πειραματικά παρατηρημένο μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων που επιτυγχάνεται με τη μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος.

Συμπερασματικά, το μοντέλο του Valdes κάνει χρήση μίας πολύ καλύτερης περιγραφής σε ότι αφορά τη μεταφορά μάζας των σωματιδίων, αλλά η αλληλεπίδραση σωματιδίου–ηλεκτροδίου εξακολουθεί να βασίζεται στην αμφισβητήσιμη υπόθεση της αναγωγής των προσροφημένων ιόντων.

#### ➤ Το μοντέλο των Guo *et al* <sup>[41]</sup>

Οι Guo *et al* το 1988 πρότειναν ένα μοντέλο βασισμένο στην περιγραφή των φαινομένων μεταφοράς μάζας από τους αποκαλούμενους αριθμούς ομοιότητας (similitude numbers), οι οποίοι είναι αδιάστατοι και προσδιορίζονται από παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά μάζας.

Σύμφωνα με το μοντέλο είναι δυνατός ο υπολογισμός του ρυθμού συναπόθεσης των σωματιδίων υπό σταθερή θερμοκρασία και σύσταση λουτρού. Λαμβάνονται υπόψη παράγοντες, όπως η φυσική προσρόφηση των σωματιδίων στην κάθοδο, η αλληλεπίδραση σωματιδίου–ηλεκτροδίου, η συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό καθώς και η μη ενσωμάτωση κάποιων σωματιδίων λόγω της απομάκρυνσής τους από την καθοδική επιφάνεια εξαιτίας της κίνησης του ηλεκτρολύτη.

Το μοντέλο αυτό έχει διαπιστωθεί ότι προβλέπει με επιτυχία τα πειραματικά αποτελέσματα του συστήματος Cu/SiC, αλλά λόγω περιορισμένου εύρους πειραματικών δεδομένων δεν μπορεί να εκτιμηθεί αν δύναται να προβλέψει σημαντικά χαρακτηριστικά, όπως το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος.

Εν ολίγοις, το μοντέλο των Guo *et al* περιγράφει ικανοποιητικά την αλληλεπίδραση σωματιδίου/καθόδου, αλλά ελλιπώς τη μεταφορά μάζας των σωματιδίων, τουλάχιστον σε σύγκριση με το εκείνο του Valdes.

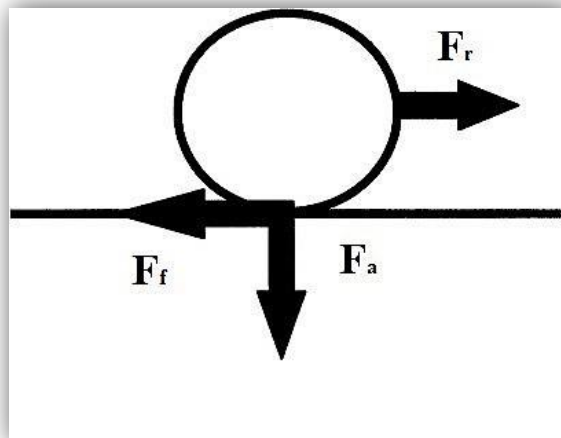
#### ➤ Το μοντέλο των Fransaer *et al* <sup>[42]</sup>

Το 1992 οι Fransaer, Celis και Roos πραγματοποίησαν μελέτες σε ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου (RDE) και πρότειναν ένα μοντέλο, γνωστό και ως μοντέλο ανάλυσης τροχιάς (trajectory analysis model), το οποίο αφορά στη συναπόθεση σωματιδίων μεγέθους μεγαλύτερου του 1  $\mu\text{m}$ . Βασίζεται σε μία ποσοτική ανάλυση όλων των δυνάμεων και ροπών που επιδρούν στα σωματίδια τόσο στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη όσο και πλησίον της καθόδου και οφείλονται στην κίνηση του ρευστού και των σωματιδίων. Ειδικότερα, περιλαμβάνει όσες δυνάμεις επιδρούν ευθέως στα σωματίδια, όπως η βαρύτητα, η άνωση, οι υδροδυναμικές δυνάμεις, η δύναμη ηλεκτροφόρησης και η δύναμη της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. Οι εκφράσεις που αναπτύχθηκαν για όλες αυτές τις δυνάμεις οδηγούν σε ένα σύνολο εξισώσεων που περιγράφουν την τροχιά των σωματιδίων. Γνωρίζοντας την τροχιά των σωματιδίων είναι δυνατό να προσδιοριστεί η ταχύτητα του ρευστού στην περιοχή πλησίον της καθόδου, κάνοντας δυνατή μία πληρέστερη στατιστική ανάλυση, η οποία τελικά οδηγεί στην εκτίμηση της πιθανότητας εγκλεισμού των σωματιδίων εντός του σχηματιζόμενου αποθέματος.

Οι Fransaer *et al* διαπίστωσαν ότι το μοντέλο ανάλυσης τροχιάς αποτυγχάνει όταν τα σωματίδια πλησιάσουν πολύ κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, οδηγώντας σε λάθος συμπεράσματα σχετικά με το ποσοστό συναπόθεσης. Έτσι οι ερευνητές θεώρησαν απαραίτητη την εισαγωγή ενός επιπλέον όρου ο οποίος περιγράφει την αλληλεπίδραση σωματιδίου–ηλεκτροδίου. Αυτός δεν είναι άλλος από μία συνιστώσα δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο όταν βρίσκεται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και οδηγεί στη διατύπωση μίας εξίσωσης η οποία υπολογίζει την πιθανότητα ενσωμάτωσης στο σχηματιζόμενο απόθεμα.

Η συνιστώσα αυτή δύναμη είναι αποτέλεσμα μίας δύναμης τριβής,  $F_f$ , μίας δύναμης πρόσφυσης,  $F_a$ , και μίας δύναμης απομάκρυνσης,  $F_r$  (Σχήμα 6.4). Η  $F_a$  συμπεριλαμβάνει όλες τις δυνάμεις που είναι υπεύθυνες για την πρόσφυση των σωματιδίων στην κάθοδο (δυνάμεις London, Wan der Waals, ηλεκτροοσμωτικές, ηλεκτροφορητικές), αντισταθμίζει τις δυνάμεις υδροδυναμικής φύσης που τείνουν να απομακρύνουν τα σωματίδια από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια και συμπεριλαμβάνονται στην  $F_r$ , ενώ είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση της  $F_f$ . Το μοντέλο ανάλυσης τροχιάς, κάνοντας χρήση της δύναμης πρόσφυσης, δίνει μία καλή περιγραφή του ποσοστού συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου σε συνάρτηση με την συγκέντρωσή του στον ηλεκτρολύτη στο σύστημα Cu/πολυστυρένιο.

Αντίθετα, διαπίστωσαν ότι το μοντέλο δεν μπορεί να προβλέψει το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων που παρατηρείται στην πειραματική καμπύλη ποσοστού ενσωμάτωσης–πυκνότητας ρεύματος. Το μέγιστο αυτό ποσοστό συναπόθεσης συνδέεται με το δυναμικό μηδενικής φόρτισης (zero charge potential, z.c.p.) του ηλεκτροδίου χαλκού. Διατύπωσαν λοιπόν την άποψη ότι είναι παρούσα μία ισχυρά απωθητική δύναμη σε μικρές αποστάσεις ανάμεσα στο σωματίδιο και την κάθοδο. Η δύναμη αυτή ονομάστηκε δύναμη ενυδάτωσης (hydration force ή structural force) και συνδέεται με τον προσανατολισμό των μορίων του διαλύματος στη διεπιφάνεια καθόδου–ηλεκτρολύτη όταν χρησιμοποιούνται πυκνοί ηλεκτρολύτες.



**Σχήμα 6.4** Σχηματική αναπαράσταση των δυνάμεων τριβής,  $F_f$ , πρόσφυσης,  $F_a$  και απομάκρυνσης  $F_r$  που ασκούνται στο σωματίδιο επί της ηλεκτροδιακής επιφάνειας σύμφωνα με το μοντέλο ανάλυσης τροχιάς των Fransaer *et al* <sup>[42, 20]</sup>

Η δύναμη ενυδάτωσης παίρνει την ελάχιστη τιμή της όταν το ηλεκτρικό πεδίο στο ηλεκτρόδιο είναι ελάχιστο, δηλαδή στο δυναμικό μηδενικής φόρτισης όπου, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το ποσοστό ενσωμάτωσης είναι μέγιστο. Επομένως, το μέγιστο που παρατηρείται στην καμπύλη ποσοστού ενσωμάτωσης–πυκνότητας ρεύματος μπορεί να προκληθεί από αλλαγές στη διάταξη των δίπολων του νερού λόγω μεταβολών στη φόρτιση του ηλεκτροδίου. Με βάση αυτή τη θεώρηση, μπορούν επίσης να ερμηνευθούν η ευκολία εναπόθεσης που εμφανίζουν τα υδρόφοβα σωματίδια, η δυσκολία εναπόθεσης που εμφανίζουν τα υδρόφιλα σωματίδια, καθώς και το γεγονός ότι μικρές ποσότητες κατιόντων μετάλλων ή ορισμένων τασιενεργών ουσιών (surfactants) αυξάνουν τα ποσοστά συναπόθεσης.

Το μοντέλο ανάλυσης τροχιάς αποδείχθηκε επιτυχές στην ποσοτική ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων των συστημάτων Ni/SiC <sup>[43]</sup> και Zn/πολυστυρένιο <sup>[44]</sup>. Σε αντίθεση με τα μοντέλα που προηγήθηκαν, βασίζεται σε ευρέως αποδεκτές περιγραφές σχετικά με τη μεταφορά μάζας των σωματιδίων και την αλληλεπίδραση σωματιδίου–ηλεκτροδίου, ενώ δεν στηρίζεται ιδιαίτερα σε αμφισβητήσιμες υποθέσεις. Ειδικότερα, η εισήγηση της συνιστώσας δύναμης αποτελεί ένα ισχυρό και ταυτόχρονα απλό εργαλείο κατανόησης του φαινομένου της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης.

Ωστόσο, οι εκτεταμένοι μαθηματικοί υπολογισμοί και η περίπλοκη προσαρμογή σε ηλεκτρόδια άλλων γεωμετριών πλην του RDE, έχουν δράσει αποτρεπτικά στη χρήση του μοντέλου αυτού σε περαιτέρω ποσοτικές μελέτες. Επιπλέον, απομένει να επιβεβαιωθεί πειραματικά η ύπαρξη της δύναμης ενυδάτωσης.

Με βάση την παραπάνω ανάλυση, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η συνολική κατανόηση της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σωματιδίων απαιτεί συνέργεια μεταξύ των θεωρητικών διατυπώσεων και των διεξοδικών πειραματικών μελετών. Παρά τις σημαντικές προσπάθειες βελτίωσης και ελέγχου των διατυπωμένων μοντέλων, είναι σαφές ότι, επί του παρόντος, η κατανόηση του φαινομένου παραμένει ατελής και μη ικανοποιητική. Σε γενικές γραμμές τα γνωστά μοντέλα έχουν τις εξής αδυναμίες:

- ✓ Τείνουν να περιλαμβάνουν παραμέτρους που περιορίζονται σε μεμονωμένα ηλεκτρολυτικά λουτρά και συστήματα μεταλλικής μήτρας/σωματιδίων.
- ✓ Δεν λαμβάνουν ικανοποιητικά υπόψη το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων.
- ✓ Συχνά αγνοούν τις αλληλεπιδράσεις σωματιδίων–μεταλλικής μήτρας.
- ✓ Δεν λαμβάνουν επαρκώς υπόψη την επίδραση της ταυτόχρονης ανάπτυξης του μεταλλικού αποθέματος.
- ✓ Τα δεδομένα που παρουσιάζουν προκύπτουν από περιορισμένο εύρος πειραματικών μεταβλητών.
- ✓ Αποτυγχάνουν να εκτιμήσουν την σημασία της διασποράς των σωματιδίων και της κολλοειδούς φύσης τους εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

Τα μοντέλα του μέλλοντος θα πρέπει να ξεπεράσουν τους παραπάνω περιορισμούς και ελλείψεις και να υιοθετήσουν μία απλή και διεπιστημονική προσέγγιση, η οποία να κάνει χρήση δημοφιλών υπολογιστικών εργαλείων που θα διευκολύνουν τις προβλέψεις και προσομοιώσεις <sup>[12]</sup>.

### 6.3 Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Νικελίου με Ενίσχυση Σωματιδίων

Οι σύνθετες επικαλύψεις μήτρας νικελίου έχουν αποτελέσει αντικείμενο συστηματικής μελέτης ήδη από τις απαρχές εφαρμογής της τεχνικής της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σωματιδίων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην εκτενή χρήση των επικαλύψεων νικελίου σε πλήθος μηχανολογικών και άλλων εφαρμογών, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, όπως είναι οι αυξημένες αντοχές σε μηχανικές καταπονήσεις, η υψηλή σκληρότητα, η αξιοσημείωτη αντίσταση στη διάβρωση, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητες. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο εγκλεισμός της ενισχυτικής φάσης μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τις ιδιότητες της μήτρας νικελίου, ώστε τελικά να παραχθούν προηγμένες σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις κατάλληλες για τις πιο απαιτητικές εφαρμογές. Θα πρέπει να επισημανθεί ωστόσο, ότι προκειμένου να αξιοποιηθεί στο έπακρο η συνεισφορά του ενισχυτικού μέσου στις ιδιότητες του τελικού υλικού, είναι απαραίτητη η επίτευξη συναπόθεσης επαρκούς αριθμού σωματιδίων, με ταυτόχρονη ομοιόμορφη διασπορά τους στη μεταλλική μήτρα και αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων τους, ώστε να προκύψει τελικά ένα ισότροπο σύνθετο υλικό <sup>[20,45]</sup>.

Τα σωματίδια που χρησιμοποιούνται εκτενώς ως ενισχυτικό μέσο για τα αποθέματα μήτρας νικελίου είναι διάφορα προηγμένα κεραμικά, όπως οξειδία μετάλλων (π.χ.  $\text{TiO}_2$  <sup>[46–50]</sup>,  $\text{SiO}_2$  <sup>[51,52]</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>[53–55]</sup>,  $\text{ZrO}_2$  <sup>[21,23,56–58]</sup>,  $\text{CeO}_2$  <sup>[59–61]</sup>), καρβίδια (π.χ.  $\text{WC}$  <sup>[62–64]</sup>,  $\text{TiC}$  <sup>[65,66]</sup>,  $\text{SiC}$  <sup>[67–71]</sup>), νιτρίδια (π.χ.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  <sup>[72]</sup>,  $\text{BN}$  <sup>[73]</sup>,  $\text{TiN}$  <sup>[74]</sup>) κ.ά. Τα κεραμικά σωματίδια εν γένει αποτελούν μια εξαιρετική επιλογή ενισχυτικής φάσης καθώς διακρίνονται από καλές θερμομηχανικές ιδιότητες και επιδεικνύουν αξιοσημείωτη αντίσταση στις καταπονήσεις που μεταφέρονται σε αυτά μέσω της μεταλλικής μήτρας. Αυτά τα χαρακτηριστικά έχουν ως αποτέλεσμα οι τελικές σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις, να αποκτούν σημαντικά βελτιωμένη σκληρότητα, καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση και την οξείδωση, τη φθορά και την τριβή, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, τα κεραμικά σωματίδια λειτουργούν ως εμπόδιο στην κίνηση των διαταραχών και στην ολίσθηση των αταξιών πάνω στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα της μεταλλικής μήτρας, δηλαδή



καθυστερούν την εκτεταμένη μεταφορά των παραμορφώσεων στη μεταλλική μήτρα, με αποτέλεσμα το υλικό να είναι ανθεκτικότερο στις πλαστικές παραμορφώσεις. Εξαιτίας του μηχανισμού αυτού είναι ιδιαίτερα σημαντική η ομοιόμορφη κατανομή τους εντός της μήτρας νικελίου <sup>[75]</sup>. Η ομογενής διασπορά της φάσης ενίσχυσης, καθώς και η αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων, μπορεί να εξασφαλιστεί με την επιβολή των κατάλληλων συνθηκών ηλεκτρόλυσης ακόμα και χωρίς τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών (surfactants) <sup>[21]</sup>.

Ως ενισχυτική φάση σε σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου χρησιμοποιούνται και άλλα σωματίδια πλην των κεραμικών, όπως διάφορες δομές άνθρακα, π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα <sup>[76,77]</sup> (carbon nanotubes, CNT's), διαμάντι <sup>[78-80]</sup>, φουλερένια <sup>[81,82]</sup> (fullerenes), γραφένια <sup>[83-85]</sup> (graphenes), ενώ με χρήση κατάλληλων επιφανειοδραστικών ουσιών είναι δυνατή η ενσωμάτωση σωματιδίων πολυμερών, όπως πολυαιθυλενίου <sup>[86]</sup> (polyethylene), πολυπυρόλης <sup>[87]</sup> (polypyrrole) και τεφλόν <sup>[88]</sup> (Polytetrafluoroethylene, PTFE). Οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/CNT's και Ni/graphene αποτελούν αντικείμενο μελέτης κυρίως για τις βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες (αντοχή, σκληρότητα, αντίσταση στη φθορά) που επιδεικνύουν καθώς και την ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση που παρουσιάζουν σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις νικελίου. Ομοίως, η συναπόθεση σωματιδίων διαμαντιού, φουλερενίων και πολυμερών έχει διαπιστωθεί ότι αυξάνει τη μικροσκληρότητα, την αντίσταση στη φθορά και τη διάβρωση των σύνθετων επικαλύψεων. Ειδικότερα, ο εγκλεισμός σωματιδίων PTFE εντός της μήτρας νικελίου μέσω της τεχνικής της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, οδηγεί στην παραγωγή υπερυδρόφοβων (superhydrophobic) σύνθετων αποθεμάτων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αυτοκαθαριζόμενες (self-cleaning) ή αντιψυκτικές (anti-icing) επιφάνειες. Επίσης, επιφάνειες με ιδιότητες αυτολίπανσης (self-lubricating properties) προκύπτουν μέσω της ενσωμάτωσης εντός των αποθεμάτων νικελίου πολυμερικών μικροκαψουλών (microcapsules) οι οποίες περιέχουν υγρά λιπαντικά <sup>[25,26,89]</sup>.

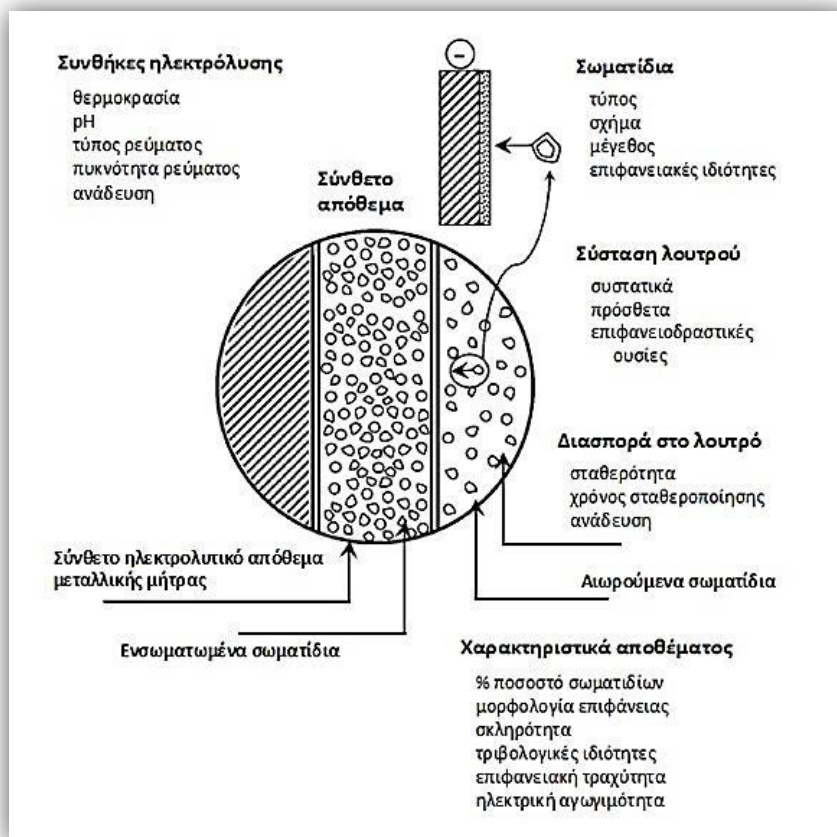
Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου με αξιοσημείωτες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες (anti-corrosion properties) παράγονται με τη χρήση σωματιδίων μετάλλων ως ενισχυτικού μέσου (π.χ. σωματίδια Cr <sup>[90]</sup>, Al <sup>[91]</sup>, Ti <sup>[92]</sup>, Zr <sup>[93]</sup>), καθώς τα μέταλλα αυτά διακρίνονται για την ικανότητά τους να σχηματίζουν προστατευτικά οξειδία σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα.

*Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου με ενισχυτική φάση κεραμικά σωματίδια οξειδίου του ζirkονίου (ζirkονίας, ZrO<sub>2</sub>) χρησιμοποιώντας την τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σε καθεστώς συνεχούς και παλμικού ρεύματος. Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> καθώς και των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης, στη σύσταση, τη μικροδομή και τις ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων. Τα σχετικά αποτελέσματα, καθώς και ο σχολιασμός τους, περιλαμβάνονται στα Κεφάλαια 8 και 9.*

## 6.4 Επίδραση των Παραμέτρων της Ηλεκτρόλυσης στη Μικροδομή και τις Ιδιότητες των Σύνθετων Επικαλύψεων Νικελίου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 4, οι παράμετροι της ηλεκτρόλυσης διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της μικροδομής και κατά επέκταση των ιδιοτήτων των αποθεμάτων του νικελίου. Επιπρόσθετα, η

εισαγωγή του ενισχυτικού μέσου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό για την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων μήτρας νικελίου, επηρεάζει με τη σειρά της σε σημαντικό βαθμό τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης.



**Σχήμα 6.5** Οι παράμετροι που επηρεάζουν την παρασκευή και τις ιδιότητες των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων σύμφωνα με τους F. C. Walsh *et al* <sup>[12]</sup>

Συνεπώς, οι παράμετροι που μελετώνται σε σχέση με την επίδρασή τους, ειδικά στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων εντός αποθεμάτων νικελίου, και γενικά στη μικροδομή και στις ιδιότητες του τελικού σύνθετου υλικού, είναι οι εξής:

- i. Τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων της φάσης διασποράς, δηλαδή το μέγεθος, το υλικό και ο τύπος τους καθώς και οι ιδιότητες τους, π.χ. η επιφανειακή σύσταση και το επιφανειακό φορτίο ή η αγωγιμότητα τους.
- ii. Η συγκέντρωση των σωματιδίων του μέσου ενίσχυσης εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού.
- iii. Η παρουσία πρόσθετων και ειδικότερα επιφανειοδραστικών ουσιών στο λουτρό επινικέλωσης.
- iv. Οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, δηλαδή η θερμοκρασία και το pH του λουτρού, η ανάδευση του ηλεκτρολύτη και η κίνηση της καθόδου, η πυκνότητα ρεύματος, η επιβολή παλμικού ρεύματος και η ιδιαίτερη συνεισφορά των παραμέτρων του.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, παρά την εκτενή μελέτη, μέχρι στιγμής δεν έχει καταστεί δυνατόν να διαμορφωθεί μία καθαρή εικόνα για τον ακριβή τρόπο επίδρασης κάθε μεμονωμένης παραμέτρου στην παρασκευή, τη μικροδομή και τις ιδιότητες των

σύνθετων επικαλύψεων νικελίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αλληλένδετη δράση αρκετών από αυτές, αλλά και στην εν γένει περίπλοκη φύση του φαινομένου της συναπόθεσης των σωματιδίων εντός της μεταλλικής μήτρας <sup>[12,13,34,45]</sup>. Ωστόσο, σύμφωνα με την πλειοψηφία των περισσότερων πρόσφατων μελετών, οι πλέον καθοριστικές παράμετροι που επιδρούν στη διεργασία της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης των σωματιδίων είναι ο τύπος των σωματιδίων και η συγκέντρωσή τους εντός του λουτρού, η επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος και η χρήση ρεύματος περιοδικά μεταβαλλόμενου με το χρόνο και τέλος η ανάδευση του ηλεκτρολύτη καθώς και η κίνηση της καθόδου.

#### 6.4.1 Η επίδραση των χαρακτηριστικών των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου

Είναι γνωστό ότι, η αλληλεπίδραση σωματιδίου–ηλεκτροδίου εξαρτάται σημαντικά από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, ενώ οι ιδιότητες των τελικών σύνθετων επιστρωμάτων επηρεάζονται ισχυρά όχι μόνο από το ποσοστό συναπόθεσης και από τον τρόπο διασποράς τους στη μεταλλική μήτρα (ομοιογενής ή μη κατανομή, με τη μορφή συσσωματωμάτων ή όχι) αλλά και από την επίδραση που έχουν τελικά τα σωματίδια στη μικροδομή και την κρυσταλλική οργάνωση του νικελίου.

##### ➤ Το μέγεθος των σωματιδίων

Σε γενικές γραμμές, για να επιτευχθεί η ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων συνιστάται το μέγεθός τους να είναι τέτοιο ώστε να εξασφαλίζεται, αφενός καθίζησή τους όταν το ηλεκτρολυτικό διάλυμα δεν αναδεύεται, αφετέρου αποτελεσματική διασπορά τους σε συνθήκες ανάδευσης του λουτρού <sup>[94]</sup>. Η επιλογή του κατάλληλου μεγέθους των σωματιδίων θα πρέπει επίσης να συναρτάται και από το πάχος του τελικού αποθέματος, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι προκύπτει δυσκολία συναπόθεσης πολύ μεγάλων σωματιδίων σε σχετικά λεπτά επιστρώματα νικελίου <sup>[26]</sup>. Επιπρόσθετα, όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια, τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση των κολλοειδών ιδιοτήτων τους (δυνάμεις Van der Waals, ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δυνάμεις αλληλεπίδρασης του διαλύματος), ενώ όταν το μέσο μεγέθός τους βρίσκεται στη νάνο–κλίμακα καθίσταται δυσκολότερη η συναπόθεσή τους, ενδεχομένως λόγω της αυξημένης τάσης σχηματισμού συσσωματωμάτων τους <sup>[95–97]</sup>.

Σύμφωνα με τους T. Lampke *et al* <sup>[98]</sup>, έχει διαπιστωθεί ότι αυξάνοντας το μέσο μέγεθος σωματιδίων TiO<sub>2</sub> και SiC, προκαλείται αύξηση του ποσοστού συναπόθεσής τους στις επικαλύψεις νικελίου, με ταυτόχρονη αύξηση της αντίστασης στην διάβρωση του τελικού σύνθετου υλικού. Επιπρόσθετα, διαπιστώνεται ότι η συναπόθεση *μίκρο*–σωματιδίων TiO<sub>2</sub> και SiC επιβάλλει τυχαίως προσανατολισμένη κρυσταλλική ανάπτυξη <sup>[98,99]</sup>. Από τους I. Garcia *et al* <sup>[100]</sup> αναφέρεται ότι η μείωση της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων SiC, έχει ως συνέπεια την αύξηση των τιμών του αριθμού πυκνότητας (number density) συναπόθεσης εντός των αποθεμάτων νικελίου. Επίσης, από τους I. Shao *et al* <sup>[101]</sup> διαπιστώθηκε ότι η ποσότητα των σωματιδίων Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεγέθους 50 nm που εγκλείονται στη μήτρα νικελίου είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των σωματιδίων με μέγεθος 300 nm.

Γίνεται αντιληπτό, ότι προκύπτουν αντιφάσεις σε ότι αφορά στην άμεση συσχέτιση του μεγέθους των σωματιδίων και του περιεχόμενου σε αυτά που επιτυγχάνεται εντός της μεταλλικής μήτρας. Το γεγονός αυτό πιθανώς οφείλεται στην επιλογή

διαφορετικών μονάδων μέτρησης (π.χ. v/v%, w/w%) ή διαφορετικής προσέγγισης (ποσοστό ενσωμάτωσης ή αριθμός πυκνότητας ενσωμάτωσης) για την έκφραση της περιεκτικότητας των σύνθετων επικαλύψεων σε σωματίδια. Επίσης, η χρήση διαφορετικών τεχνικών ανάλυσης (EDS, XRF ή XRD) από τους ερευνητές, σίγουρα αποτελεί ένα ακόμα στοιχείο διαφοροποίησης, το οποίο δεν επιτρέπει άμεσες συγκρίσεις αποτελεσμάτων ανάμεσα στις διαφορετικές εργασίες.

Τα *νάνο*-σωματίδια <sup>[67,102–105]</sup> σε αντίθεση με τα *μίκρο*-σωματίδια, δύνανται να συναποτεθούν όχι μόνο περικρυσταλλικά του νικελίου, αλλά και ενδοκρυσταλλικά, προκαλώντας σημαντικές αταξίες δομής και δραστική εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών της μεταλλικής μήτρας. Εν γένει, οι μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας συναπόθεσης των *νάνο*-σωματιδίων –παρά τα χαμηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσής τους στις επικαλύψεις σε σύγκριση με τα αντίστοιχα *μίκρο*-σωματίδια– σε συνδυασμό με τις σημαντικές επιπτώσεις τους στη μικροδομή του νικελίου και στον κρυσταλλογραφικό του προσανατολισμό, επιφέρουν αξιοσημείωτη αύξηση στη σκληρότητα και την αντίσταση στη φθορά και σημαντική βελτίωση στις νανομηχανικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων <sup>[104–106]</sup>.

### ➤ Το υλικό, ο τύπος και οι ιδιότητες των σωματιδίων

Υπό τις ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης έχει διαπιστωθεί ότι συναποτίθεται τριπλάσια ποσότητα σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  από ότι  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στη μήτρα νικελίου <sup>[107]</sup>, ενώ τα σωματίδια  $\text{SiC}$  ενσωματώνονται πολύ ευκολότερα στις επικαλύψεις νικελίου σε σύγκριση με αυτά του  $\text{SiO}_2$  <sup>[108]</sup>. Επίσης, όπως έχει διαπιστωθεί από τους T. Lampke *et al* <sup>[102]</sup>, τα σωματίδια  $\text{TiO}_2$ , σε αντίθεση με τα σωματίδια  $\text{SiC}$ , έχουν την ικανότητα να δημιουργούν επιπρόσθετες διαθέσιμες θέσεις πυρηνογένεσης για την ηλεκτροκρυστάλλωση του μετάλλου, σε άλλη βιβλιογραφική πηγή όμως διαπιστώνεται αδυναμία ομοιογενούς διασποράς τους εντός της μήτρας νικελίου, σε σύγκριση με τα σωματίδια ανθρακοπυριτίου <sup>[98]</sup>.

Οι Spyrellis *et al* <sup>[109]</sup> συμπέραναν ότι τα σωματίδια  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiC}$  και  $\text{WC}$  επιδρούν στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του νικελίου επιβάλλοντας ωστόσο την επικράτηση διαφορετικών εκλεκτικών προσανατολισμών. Η διαπίστωση αυτή είναι σημαντική καθώς υποδεικνύει ότι τα σωματίδια ανάλογα με το υλικό τους και τις επιφανειακές τους ιδιότητες επηρεάζουν με διαφορετικό τρόπο τα φαινόμενα προσρόφησης-εκρόφησης των παρεμποδιστικών χημικών ειδών στην περιοχή του κατολύτη.

Οι T. Borkar *et al* <sup>[58]</sup> διαπίστωσαν ότι οι σύνθετες επικαλύψεις  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  επιδεικνύουν υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας και ανώτερη αντίσταση στη φθορά σε σχέση με τις επικαλύψεις  $\text{Ni}/\text{SiC}$  και  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ , λόγω μεγαλύτερου ποσοστού ενσωμάτωσης σωματιδίων εντός της μεταλλικής μήτρας. Επίσης, οι I. Tudela *et al* <sup>[110]</sup> συγκρίνοντας τα συστήματα  $\text{Ni}/\text{WS}_2$  και  $\text{Ni}/\text{hBN}$  παρατήρησαν ότι η περιεκτικότητα σε σωματίδια είναι πέντε φορές μεγαλύτερη στις σύνθετες επικαλύψεις  $\text{Ni}/\text{WS}_2$ , με καλύτερη επίσης διασπορά. Κατά συνέπεια, δραστικότερες είναι οι μεταβολές στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, στην επιφανειακή μορφολογία, στη μικροδομή και στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου στις σύνθετες επικαλύψεις  $\text{Ni}/\text{WS}_2$ .

Σε ότι αφορά την επίδραση των διαφορετικών τύπων των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου, η επιστημονική διερεύνηση είναι σχετικά περιορισμένη. Στα σύνθετα αποθέματα  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  που περιέχουν σωματίδια τιτανίας, φάσης ανατάση, μέσης διαμέτρου 12 nm, διαπιστώθηκε υψηλότερη σκληρότητα και αντοχή στη

διάβρωση από εκείνα που περιέχουν σωματίδια τιτανίας, φάσης ρουτίλιου, μέσης διαμέτρου  $1 \mu\text{m}$  <sup>[111]</sup>. Επίσης, οι S.T. Aruna *et al* <sup>[112]</sup> μελέτησαν σύνθετες επικαλύψεις  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ενισχυμένες με διαφορετικές φάσης αλουμίνας και συγκεκριμένα  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και αλουμίνα που αποτελούσε μίγμα των φάσεων  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  και  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Παρατήρησαν αλλαγές στη μικροδομή των σύνθετων επικαλύψεων αλλά και στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου ανάλογα με τον τύπο της φάσης των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, οι επικαλύψεις που περιείχαν το μίγμα των τριών φάσεων εμφάνισαν την περισσότερη μικροκρυσταλλική δομή (11 nm), ενώ αυτές που περιείχαν την  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ήταν οι πιο μεγαλοκρυσταλλικές (25 nm).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημανθεί ότι η σύγκριση σωματιδίων διαφορετικού υλικού ή ακόμα και τύπου είναι εγγενώς δύσκολη, καθώς υπάρχουν οπωσδήποτε διαφοροποιήσεις και ως προς τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά τους. Είναι σαφές ότι, οι διαφορές στην πυκνότητα των σωματιδίων και στην επιφανειακή τους σύσταση επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική τους συναπόθεση. Συνεπώς, οποιαδήποτε συσχέτιση εμπεριέχει κάποιο βαθμό αβεβαιότητας, ενώ ενδεχομένως η ασφαλέστερη σύγκριση να αφορά στην επίδραση των διαφορετικών σωματιδίων στις φυσικοχημικές ιδιότητες των τελικών συνθέτων υλικών, εφόσον βέβαια η παρασκευή τους έχει πραγματοποιηθεί σε όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Ενώ θεωρείται ότι η τεχνική της σύνθετης ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης περιλαμβάνει αδρανή (inert) σωματίδια εντός του λουτρού, στην πραγματικότητα αυτά πάντα αλληλεπιδρούν με τον ηλεκτρολύτη λόγω των επιφανειακών τους ιδιοτήτων. Η χημική και φυσική προσρόφηση των ιόντων του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και η επιφανειακή σύσταση των σωματιδίων καθορίζουν το επιφανειακό τους φορτίο, το οποίο επάγει τη δημιουργία μίας διπλοστοιβάδας (double layer) ιόντων γύρω από τα σωματίδια. Το γεγονός αυτό επιδρά καθοριστικά στον τρόπο που αλληλεπιδρούν τα σωματίδια μεταξύ τους καθώς και στην αλληλεπίδραση σωματιδίου-ηλεκτροδίου. Λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερθέντα, οι Tomaszewski *et al* <sup>[113]</sup> διατύπωσαν την άποψη ότι τα σωματίδια που έχουν αποκτήσει θετικό επιφανειακό φορτίο εντός του λουτρού, συναποτίθενται ευκολότερα λόγω της έλξης που τους ασκείται από την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο.

Το αποκαλούμενο ζ-δυναμικό (zeta potential ή ζ-potential) ορίζεται ως το ηλεκτρικό δυναμικό στη διεπιφάνεια σωματιδίου/ηλεκτρολύτη, είναι ένα μέτρο του επιφανειακού φορτίου των σωματιδίων, και αποτελεί ένδειξη της σταθερότητάς τους εντός του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Το ζ-δυναμικό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το pH του λουτρού, την ιοντική ισχύ και το είδος των ιόντων, τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό, κ.ά. Σε τιμές pH χαμηλότερες από το σημείο μηδενικής φόρτισης (point of zero charge), τα σωματίδια φορτίζονται θετικά οπότε αναμένεται να έλκονται ηλεκτροστατικά από την κάθοδο και να ενσωματώνονται στο σχηματιζόμενο μεταλλικό απόθεμα. Από την άλλη μεριά, σε τιμές pH υψηλότερες από το σημείο μηδενικής φόρτισης, τα σωματίδια φορτίζονται αρνητικά και αναμένεται να απωθούνται από την κάθοδο. Ωστόσο, μελέτες έχουν αποδείξει ότι ακόμα και σωματίδια με αρνητικό φορτίο μπορούν να συναποτεθούν, κάτι που αποδόθηκε στην απόλυτη τιμή του ζ-δυναμικού η οποία αποτελεί ουσιαστικά τον καθοριστικό παράγοντα. Πιο συγκεκριμένα, όσο υψηλότερη είναι η απόλυτη τιμή του ζ-δυναμικού, τόσο λιγότερο επιρρεπή είναι τα κολλοειδή σωματίδια σε κροκίδωση (aggregation). Το περιεχόμενο των σύνθετων επικαλύψεων σε σωματίδια καθορίζεται γενικά από την επιφανειακή τους σύσταση και όχι αποκλειστικά από το επιφανειακό τους φορτίο. Η ύπαρξη διαφόρων δυνάμεων αλληλεπίδρασης (London, Wan der Waals, δύναμη ενυδάτωσης) είναι εν γένει

υπεύθυνη για την επίδραση του υλικού των σωματιδίων στη συναπόθεσή τους στη μεταλλική μήτρα <sup>[20,34,45]</sup>.

#### 6.4.2 Η επίδραση της συγκέντρωσης των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό

Αναμφίβολα, μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης στη συναπόθεση των σωματιδίων είναι η συγκέντρωσή τους εντός του λουτρού. Εν γένει, καθώς αυξάνεται η ποσότητα των σωματιδίων εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού αναφέρεται αύξηση του ποσοστού συναπόθεσής τους εντός της μήτρας νικελίου. Κατά συνέπεια, επιφέρεται ολοένα βελτιούμενη σκληρότητα και αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση των σύνθετων αποθεμάτων, ενώ η μεταβολή της προσανατολισμένης ανάπτυξης του νικελίου και η μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων του είναι εντονότερες <sup>[49,51,58,84,91,114–116]</sup>.

Συχνά, η αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης συναρτήσκει της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο λουτρό, επιδεικνύει μειούμενο ρυθμό μέχρι την επίτευξη μίας οριακής μέγιστης τιμής. Η περιεκτικότητα του λουτρού σε σωματίδια που αντιστοιχεί στο μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης στη μεταλλική μήτρα, αποτελεί τη βέλτιστη συγκέντρωση των σωματιδίων στον ηλεκτρολύτη (optimum particle bath concentration), καθώς τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάζονται επιδεικνύουν, κατά κανόνα, τις καλύτερες ιδιότητες. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων εντός του διαλύματος έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ποσοστού συναπόθεσης και συχνά την υποβάθμιση των ιδιοτήτων των σύνθετων επικαλύψεων νικελίου <sup>[48,88,92,95,117–121]</sup>.

Φαίνεται λοιπόν ότι, στη βέλτιστη αυτή περιεκτικότητα του λουτρού σε σωματίδια, προκύπτει κάποιου είδους κορεσμός αναφορικά με την ποσότητα των σωματιδίων που δύνανται να συναποτεθούν εντός της μεταλλικής μήτρας. Οι Lee *et al* <sup>[95]</sup> μελετώντας το σύστημα Ni/SiC, απέδειξαν ότι το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων ανθρακοπυριτίου πραγματοποιείται στην ισορροπία μόνιμης κατάστασης (steady state equilibrium), όπου ο αριθμός των σωματιδίων που ενσωματώνονται στο απόθεμα ισούται με τον αριθμό των σωματιδίων που πλησιάζουν στην καθοδική επιφάνεια. Όταν η περιεκτικότητα του λουτρού σε σωματίδια υπερβαίνει τη βέλτιστη τιμή, τα διασπαρμένα εντός του λουτρού σωματίδια συσσωματώνονται και από εκεί και πέρα η ποσότητα των ενσωματωμένων σωματιδίων στη μήτρα νικελίου μειώνεται. Επιπρόσθετα, όταν η περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη σε σωματίδια είναι πολύ υψηλή, τα συσσωματώματα που σχηματίζονται συναποτίθενται με δυσκολία και δημιουργούν ένα φραγμό στην καθοδική επιφάνεια ο οποίος παρεμποδίζει την απρόσκοπτη προσέγγιση των εισερχόμενων σωματιδίων από τον κύριο όγκο του διαλύματος <sup>[122]</sup>.

Βέβαια, η επίτευξη κορεσμού, δεν παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις στην ίδια τιμή συγκέντρωσης του λουτρού σε σωματίδια, καθώς εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η σύσταση του ηλεκτρολύτη, το μέγεθος και το υλικό των σωματιδίων, η ανάδευση του λουτρού και η κίνηση της καθόδου. Όπως έχει αναφερθεί, τα σωματίδια μπορούν να ενσωματωθούν στη μήτρα νικελίου μέσω μηχανικών ή/και ηλεκτροφορητικών οδών. Στην πρώτη περίπτωση, οι υδροδυναμικές συνθήκες μπορούν να επηρεάσουν το ρυθμό κίνησης των σωματιδίων προς την κάθοδο και συνεπώς την ποσότητα που τελικά ενσωματώνεται στο απόθεμα. Στη δεύτερη περίπτωση, το επιφανειακό φορτίο και η επίδραση της δύναμης ενυδάτωσης είναι σημαντικοί παράγοντες <sup>[12,34,120]</sup>.

### 6.4.3 Η επίδραση της χρήσης προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό

Στην ενότητα 4.4 του Κεφαλαίου 4, αναφέρθηκε ότι η χρήση των διαφόρων προσθέτων στα ηλεκτρολυτικά λουτρά επινικέλωσης είναι ιδιαίτερα συνήθης τόσο σε εργαστηριακή/ερευνητική κλίμακα όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Τα πρόσθετα, ανάλογα με το είδος τους, επιδρούν ποικιλοτρόπως στην ηλεκτροκρυστάλλωση των μετάλλων βελτιώνοντας τις φυσικοχημικές ιδιότητες των απλών αλλά και σύνθετων αποθεμάτων. Σε ότι αφορά στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου έχει διερευνηθεί ιδιαίτερος η χρήση διαφόρων επιφανειοδραστικών (surfactants) ουσιών (π.χ. hexadecylpyridinium bromide/HPB, cetyltrimethylammonium bromide/CTAB, sodium dodecyl sulfate /SDS ή sodium lauryl sulfate/SLS), με βασικό σκοπό την παρεμπόδιση της συσσωμάτωσης των σωματιδίων και την αύξηση της ποσότητας που εγκλείεται στη μεταλλική μήτρα.

Γενικά, οι επιφανειοδραστικές ουσίες (κατιονικές, ανιονικές ή μη ιονικές) βρίσκουν χρήση σε αιωρήματα, προκειμένου να παρεμποδιστεί η κροκίδωση των σωματιδίων που περιέχονται σε αυτά. Στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλώσεις, η σχηματιζόμενη διπλοστοιβάδα των σωματιδίων υφίσταται ισχυρή συμπίεση από τα ιόντα του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων να είναι αμελητέες σε σχέση με τις ελκτικές και τα σωματίδια τελικά να συσσωματώνονται. Οι διάφορες επιφανειοδραστικές ουσίες έχουν την ικανότητα να προσροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων περιορίζοντας τη συσσωμάτωσή τους και για το λόγο αυτό, συχνά στη βιβλιογραφία, αναφέρονται ως διασπορείς (dispersants)<sup>[20]</sup>.

Στην περίπτωση ορισμένων υδρόφοβων σωματιδίων (π.χ. πολυστυρένιο<sup>[123]</sup>, PTFE<sup>[73,88]</sup>) ή πολυμερικών μικροκαψουλών<sup>[26]</sup> θεωρείται απαραίτητη η προσθήκη κάποιας επιφανειοδραστικής ουσίας στο λουτρό, προκειμένου να αποφευχθεί η κροκίδωσή τους και να συναποτεθούν σε ικανοποιητικό ποσοστό στη μήτρα νικελίου. Συνήθης είναι επίσης η χρήση επιφανειοδραστικών κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση νάνο-σωματιδίων τα οποία έχουν μεγάλη τάση συσσωμάτωσης. Σε γενικές γραμμές, αυξάνοντας τη συγκέντρωση των διαφορετικών επιφανειοδραστικών ουσιών στον ηλεκτρολύτη προκαλείται αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων μέσω της αποτροπής σχηματισμού συσσωματωμάτων. Η αποτελεσματικότερη διασπορά των σωματιδίων εντός της μήτρας νικελίου έχει ως φυσικό επακόλουθο την αύξηση στη σκληρότητα και τη βελτίωση της αντοχής στη φθορά των σύνθετων επικαλύψεων<sup>[54,124-127]</sup>.

Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, έχει παρατηρηθεί ότι με αύξηση της συγκέντρωσης των επιφανειοδραστικών ουσιών στο λουτρό πέραν μίας ανώτερης τιμής, επιφέρονται τα αντίθετα αποτελέσματα, δηλαδή αύξηση της τάσης συσσωμάτωσης των σωματιδίων, μείωση του ποσοστού συναπόθεσής τους και φυσικά υποβάθμιση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων νικελίου. Η μέγιστη αυτή τιμή, αντιστοιχεί στη βέλτιστη συγκέντρωση της επιφανειοδραστικής ουσίας αναφορικά με την επίδρασή της στη μικροδομή και τις ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων, για δεδομένες πάντα συνθήκες ηλεκτρόλυσης<sup>[59,62,114,123,128-130]</sup>.

Παρά τη σχετικά εκτενή μελέτη, η επίδραση των επιφανειοδραστικών ουσιών στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση διαφορετικών σωματιδίων δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως και δεν έχει διατυπωθεί κάποια καθολική ερμηνεία σχετικά με αυτήν. Φαίνεται να υπάρχουν διαφοροποιήσεις ανάλογα με τον τύπο του

επιφανειοδραστικού (κατιονικό, ανιονικό ή μη ιονικό) και το είδος του επιφανειακού φορτίου που μπορεί να επιβάλει στα σωματίδια, σε συνδυασμό με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των διαφορετικών σωματιδίων και τις άλλες παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης, π.χ. pH και ανάδευση λουτρού, επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος και περιεκτικότητα λουτρού σε σωματίδια.

Επίσης, αρκετοί ερευνητές έχουν πραγματοποιήσει προσδιορισμό του ζ-δυναμικού σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των διαφορετικών επιφανειοδραστικών εντός του λουτρού <sup>[54,62,114,116,123,130]</sup>. Ωστόσο, και από αυτή τη διερεύνηση δεν προκύπτει μία άμεση και ασφαλής συσχέτιση ανάμεσα στον τρόπο δράσης των επιφανειοδραστικών ουσιών και το περιεχόμενο των σύνθετων επικαλύψεων σε σωματίδια που επιτυγχάνεται. Βέβαια, θα πρέπει να σημειωθεί ότι συχνά το ζ-δυναμικό δεν μετράται σε συνθήκες ακριβώς όμοιες με εκείνες που πραγματοποιείται η ηλεκτροαπόθεση των σύνθετων επικαλύψεων (pH, θερμοκρασία, ανάδευση, σύσταση και ιοντική ισχύς ηλεκτρολυτικού διαλύματος) γεγονός που εισάγει αμφιβολίες σχετικά με τα όποια συμπεράσματα μπορούν να προκύψουν.

Πέραν των επιφανειοδραστικών ουσιών, έχει διερευνηθεί η επίδραση και άλλων πρόσθετων στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου. Οι S.-C. Wang *et al* <sup>[131]</sup> συμπέραναν ότι το πρόσθετο sodium hexanitrocobaltate ( $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ) μπορεί να ενισχύσει την ενσωμάτωση των σωματιδίων SiC στη μεταλλική μήτρα, αυξάνοντας το ποσοστό συναπόθεσής τους έως και 20 φορές. Προτείνεται ότι το σύμπλοκο ιόν  $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$  δρα ως καταλύτης κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης. Επίσης, οι S. Mirzamohammadi *et al* <sup>[155]</sup> έκαναν χρήση διαφόρων οργανικών διαλυτών ως πρόσθετα για την παραγωγή σύνθετων αποθεμάτων Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Διαπίστωσαν λοιπόν ότι, επιτυγχάνεται αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των νάνο-σωματιδίων αλουμίνιας εντός της μεταλλικής μήτρας, καθώς και στο ζ-δυναμικό. Επίσης, οι επικαλύψεις Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> επέδειξαν αυξημένη σκληρότητα και αντοχή στη φθορά. Τα αυξημένα ποσοστά συναπόθεσης με τη χρήση των οργανικών διαλυτών ως πρόσθετα στο λουτρό, αποδίδονται στη μείωση της πιθανότητας των ελαστικών συγκρούσεων ανάμεσα στα σωματίδια και της ποσότητας των σωματιδίων που φθάνουν στην καθοδική επιφάνεια αλλά δεν καταφέρνουν να ενσωματωθούν στο απόθεμα, στη μείωση του φαινομένου δημιουργίας ασπίδας (shield effect) πλησίον της καθόδου και στην αύξηση της ικανότητας διαβροχής (wetting power) του ηλεκτρολύτη.

Από την άλλη μεριά, η προσθήκη οργανικών λειαντικών ή/και στιλβωτικών ουσιών, όπως η σακχαρίνη (saccharin) ή η βουτινο-2-διόλη-1,4 (butyne-2-diol 1,4) και το βενζοσουλφονικό νάτριο (sodium benzene sulphonate) στα λουτρά απόθεσης σύνθετων επικαλύψεων νικελίου, δεν επηρεάζουν ούτε τη διασπορά των σωματιδίων της ενισχυτικής φάσης ούτε το ποσοστό συναπόθεσής τους. Ωστόσο, όπως αναμένεται, επιδρούν στη μικροδομή της μήτρας του νικελίου προκαλώντας εκλέπτυνση των κρυστάλλων του και αλλαγές στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Κατά συνέπεια, οι σύνθετες επικαλύψεις που παράγονται παρουσία αυτών των προσθέτων, επιδεικνύουν υψηλότερη σκληρότητα από τις αντίστοιχες που παράγονται απουσία τους <sup>[68,132,133]</sup>.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης της κουμαρίνης ως πρόσθετο στην ηλεκτροαπόθεση απλών επικαλύψεων νικελίου και σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης (πυκνότητα ρεύματος απόθεσης και pH λουτρού) στη δραστηριότητα της κουμαρίνης κατά την



ηλεκτρολυτική παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> με συνεχές ρεύμα. Σε κάθε περίπτωση ερευνήθηκε η δράση της κουμαρίνης στη μικροδομή των απλών και σύνθετων επικαλύψεων καθώς και στις ιδιότητές τους (σκληρότητα, τραχύτητα, αντοχή στη διάβρωση). Τα σχετικά αποτελέσματα καθώς και ο σχολιασμός τους, περιλαμβάνονται στο Κεφάλαιο 8 και 9.

#### 6.4.4 Η επίδραση των επιβαλλόμενων συνθηκών ηλεκτρόλυσης

##### ➤ Η θερμοκρασία και το pH του λουτρού

Ο G.N.K. Ramesh Baru <sup>[134]</sup> διαπιστώνει διαρκή αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων TiC στη μήτρα νικελίου καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία εντός του εύρους 30–70 °C. Ωστόσο, προτείνει τους 50 °C ως βέλτιστη θερμοκρασία για την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων Ni/TiC λόγω της λαμπερής όψης που παρουσιάζουν. Επίσης, οι περισσότερες βιβλιογραφικές πηγές αναφέρουν αύξηση της περιεκτικότητας των αποθεμάτων σε σωματίδια του ενισχυτικού μέσου με την αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 50 °C, γεγονός που αποδίδεται στην αύξηση της απόδοσης του ρεύματος. Πέραν των 50 °C διαπιστώνεται μείωση του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων εντός της μήτρας νικελίου λόγω της μείωσης της προσροφησιμότητας των σωματιδίων. Κατά συνέπεια, τόσο η υπέρταση της καθόδου όσο και η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου μειώνονται καθιστώντας δυσκολότερο τον εγκλεισμό των σωματιδίων της φάσης διασποράς στο σχηματιζόμενο απόθεμα <sup>[86,135–138]</sup>.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των R. Sen *et al* <sup>[59]</sup> στην ηλεκτρολυτική απόθεση των σύνθετων επικαλύψεων Ni/CeO<sub>2</sub>. Διαπίστωσαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 45 °C έχει ως αποτέλεσμα τόσο τη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών της μήτρας νικελίου όσο και την αύξηση της ποσότητας των σωματιδίων δημητριάς που ενσωματώνονται στο απόθεμα αλλά και της προσδιοριζόμενης μικροσκληρότητας των επικαλύψεων, ενώ με περαιτέρω αύξησή της προκύπτουν τα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα. Οι ερευνητές διακρίνουν ανακολουθία ανάμεσα στο θεωρητικό μοντέλο και τα πειραματικά αποτελέσματα αναφορικά με την επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στο κρυσταλλικό μέγεθος του ηλεκτροαποτιθέμενου μετάλλου, η οποία αποδίδεται στα αντικρουόμενα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής και της κινητικής ωθούσας δύναμης κρυστάλλωσης. Κατέληξαν λοιπόν στο συμπέρασμα ότι, κάτω των 45 °C η κινητική ωθούσα δύναμη είναι ο κυρίαρχος παράγοντας που καθορίζει το μέγεθος των κρυσταλλιτών, ενώ άνω των 45 °C η θερμοδυναμική ωθούσα δύναμη ελέγχει τον ρυθμό πυρήνωσης του νικελίου.

Αποδεικνύεται από τα προαναφερθέντα ότι η θερμοκρασία δεν σχετίζεται αποκλειστικά και μόνο με την συναπόθεση των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου. Αντίθετα, επηρεάζει ταυτόχρονα τη μικροδομή της μεταλλικής μήτρας η οποία σχετίζεται άμεσα με τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Η διαπίστωση αυτή είναι απόλυτα λογική και αναμενόμενη, αν ληφθούν υπόψη όσο έχουν αναφερθεί στην υποενότητα 4.2.4 του Κεφαλαίου 4.

Η τιμή του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην συναπόθεση των σωματιδίων της φάσης διασποράς και δεν είναι τυχαίο ότι λαμβάνεται υπόψη ως ο καθοριστικότερος παράγοντας που επιδρά στο ζ–δυναμικό των σωματιδίων. Ειδικότερα, αναφέρεται αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης των

νάνο-σωματιδίων SiC καθώς αυξάνεται η τιμή του  $pH$  εντός του εύρους της όξινης περιοχής, κάτι που οι ερευνητές συνδέουν με την ταυτόχρονη αύξηση του  $\zeta$ -δυναμικού. Σύμφωνα με τη σχετική θεωρία, όταν αυξάνεται το  $\zeta$ -δυναμικό αυξάνεται και η ταχύτητα κίνησης των σωματιδίων λόγω ηλεκτροφόρησης. Συνεπώς, η συγκέντρωση των σωματιδίων πλησίον της καθόδου είναι μεγαλύτερη και έτσι η πιθανότητα ισχυρής προσρόφησης στο ηλεκτρόδιο και τελικά ενσωμάτωσής τους στην αναπτυσσόμενη μεταλλική επιφάνεια είναι αυξημένη<sup>[131]</sup>.

Οι Z. Abdel Hamid *et al*<sup>[86]</sup> διαπιστώνουν αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων πολυαιθυλενίου στη μεταλλική μήτρα καθώς αυξάνει το  $pH$  παίρνοντας τιμές από 1 έως 4. Λόγω αύξησης του ιξώδους του λουτρού και μείωσης της απόδοσης ηλεκτροαπόθεσης του νικελίου, για τιμές  $pH > 4$  σημειώνεται σημαντική μείωση στην περιεκτικότητα των σύνθετων επικαλύψεων σε σωματίδια. Οι G.N.K. Ramesh Baru *et al*<sup>[138]</sup> παρατηρούν ίδια ακριβώς τάση αναφορικά με τα ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων TiCN στη μήτρα νικελίου σε συνάρτηση με το  $pH$ . Επιπρόσθετα, η μέγιστη περιεκτικότητα του σύνθετου αποθέματος σε σωματίδια επιτυγχάνεται ομοίως σε  $pH=4$ , για δεδομένη θερμοκρασία λουτρού και επιβαλλόμενη πυκνότητας ρεύματος. Αναφέρουν ότι, ανάλογα με την τιμή του  $pH$  του λουτρού κατιόντα υδρογόνου ή ανιόντα υδροξυλίου προσροφώνται στα σωματίδια TiCN προσδίδοντάς τους το ανάλογο φορτίο. Με βάση λοιπόν τα αποτελέσματά τους, διατυπώνουν την άποψη ότι σε  $pH \leq 4$  θα πρέπει τα σωματίδια να είναι θετικά φορτισμένα, ενώ αντίθετα σε  $pH > 4$  τα σωματίδια αποκτούν αρνητικό φορτίο. Τα θετικά φορτισμένα σωματίδια έλκονται ηλεκτροστατικά από την κάθοδο και κατά συνέπεια εγκλείονται ευκολότερα στο σχηματιζόμενο απόθεμα νικελίου. Η σύνθετη επικάλυψη Ni/TiCN, με το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σκληρότητα και την υψηλότερη αντοχή σε φθορά και διάβρωση.

Επιπρόσθετα, έχει διαπιστωθεί από τους C. H. Yeh *et al*<sup>[139]</sup> ότι στα σωματίδια SiC ευνοείται η προσρόφηση  $H^+$  σε πολύ χαμηλές τιμές  $pH$  ( $pH \leq 2$ ). Η συνεπακόλουθη αναγωγή των υδρογονοκατιόντων, απομακρύνει τα ασθενώς προσροφημένα επί της καθοδικής επιφάνειας σωματίδια SiC, με αποτέλεσμα να μειώνεται το ποσοστό συναπόθεσής τους εντός της μήτρας νικελίου. Κατά συνέπεια είναι δύσκολο να παραχθεί ένα συμπαγές σύνθετο απόθεμα Ni/SiC από πολύ όξινα λουτρά, το οποίο να περιέχει μία ικανοποιητική ποσότητα σωματιδίων.

Αντίθετα, το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων TiC και TiO<sub>2</sub> παρουσιάζει διαρκή μείωση καθώς το  $pH$  του ηλεκτρολυτικού λουτρού αυξάνεται εντός του εύρους τιμών 1 έως 5<sup>[134,49]</sup>. Για τις σύνθετες επικαλύψεις Ni/TiC το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αύξηση του ιξώδους του λουτρού και στη μείωση της απόδοσης απόθεσης του νικελίου<sup>[134]</sup>. Σε ότι αφορά στα σύνθετα αποθέματα Ni/TiO<sub>2</sub>, η ερμηνεία του αποτελέσματος προκύπτει από το συνδυασμό των ευρημάτων του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων και της μεταβολής του επιβαλλόμενου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού σε συνάρτηση με το  $pH$  του λουτρού. Διατυπώθηκε λοιπόν η άποψη ότι, σε χαμηλές τιμές  $pH$ , τα σωματίδια τιτανίας αποκτούν θετικό φορτίο από τα προσροφούμενα κατιόντα υδρογόνου πάνω σε αυτά, οπότε προσροφώνται ισχυρότερα στην κάθοδο και ενισχύεται ο εγκλεισμός τους στη μεταλλική μήτρα<sup>[49]</sup>.

Γίνεται αντιληπτό ότι, η επίδραση της μεταβολής του  $pH$  του λουτρού στην ηλεκτροαπόθεση των σύνθετων επικαλύψεων νικελίου δεν είναι μονοσήμαντη. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να συσχετίζεται με τις υπόλοιπες μεταβλητές των

συνθηκών ηλεκτρόλυσης και φυσικά με το υλικό των σωματιδίων και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους.

*Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής του pH του λουτρού στην ηλεκτρολυτική απόθεση του νικελίου και των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος. Ειδικότερα, διερευνήθηκε η επίδραση του pH στο ποσοστό συναπόθεσης της ζirkονίας και στη μικροδομή των απλών και σύνθετων επικαλύψεων καθώς και στις ιδιότητές τους (σκληρότητα, τραχύτητα). Τα σχετικά αποτελέσματα καθώς και ο σχολιασμός τους περιλαμβάνονται στο Κεφάλαιο 8.*

### ➤ Η ανάδευση του λουτρού και η κίνηση της καθόδου

Η επιβολή κάποιου είδους ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι απαραίτητη, καθώς εξυπηρετεί στο να διατηρούνται τα σωματίδια σε αιώρηση και σε όσο το δυνατόν περισσότερο ομοιογενή διασπορά. Είναι επίσης σαφές ότι, η ανάδευση συνεισφέρει ιδιαίτερα καθοριστικά στο μηχανισμό μεταφοράς των σωματιδίων από τον κύριο όγκο του διαλύματος στην καθοδική επιφάνεια, ώστε να εγκλειστούν στην αναπτυσσόμενη μεταλλική μήτρα. Επιπλέον, με την επιβολή των κατάλληλων υδροδυναμικών συνθηκών είναι δυνατό να παρεμποδιστεί ο σχηματισμός συσσωματωμάτων. Συνήθως, επιβάλλεται μαγνητική ή μηχανική ανάδευση και ανάδευση με ανακυκλοφορία του λουτρού ή με χρήση υπερήχων και φυσαλίδων αέρα. Επιπρόσθετα, σε εργαστηριακό επίπεδο, η κίνηση της καθόδου και συνηθέστερα η περιστροφή της όταν είναι κυλινδρική ή έχει μορφή δίσκου, αποτελεί μία ακόμα μέθοδο ανάδευσης του λουτρού, η οποία, όπως έχει επισημανθεί στην υποενότητα 4.2.3 του Κεφαλαίου 4, επιδρά σημαντικά στη διεργασία ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου και στην προσανατολισμένη του ανάπτυξη.

Κοινό τόπο αποτελεί η διαπίστωση ότι ο ρυθμός ανάδευσης του ηλεκτρολύτη επηρεάζει την συναπόθεση των σωματιδίων με δύο αντίθετους τρόπους, καθώς από τη μία μεριά με την αύξησή του αυξάνεται η συναπόθεση, αλλά από την άλλη μεριά, η υπερβολικά έντονη ανάδευση οδηγεί σε μείωση της ποσότητας των σωματιδίων που ενσωματώνονται στο μεταλλικό απόθεμα. Αποδεικτικό στοιχείο της παραπάνω διαπίστωσης είναι η εμφάνιση μεγίστου στις καμπύλες μεταβολής του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων συναρτήσεως του ρυθμού ανάδευσης, που αναφέρεται στις σχετικές ερευνητικές εργασίες. Όταν επιβάλλεται πολύ χαμηλός ρυθμός ανάδευσης θεωρείται ότι η ροή του ηλεκτρολύτη δεν είναι ικανή να μεταφέρει το σύνολο των διαθέσιμων σωματιδίων στην καθοδική επιφάνεια και η διεργασία της συναπόθεσης ελέγχεται από τη μεταφορά μάζας των σωματιδίων. Αντιθέτως, όταν η ανάδευση είναι πολύ έντονη, η τυρβώδης ροή που επικρατεί στο λουτρό παρασύρει τα σωματίδια που έχουν φτάσει στην καθοδική επιφάνεια πριν προλάβουν να εγκλειστούν στη μήτρα νικελίου. Επίσης, σε συνθήκες πολύ έντονων υδροδυναμικών συνθηκών τα σωματίδια προσκρούουν έντονα στην κάθοδο με αποτέλεσμα να αφαιρούν από το απόθεμα κάποια από αυτά που έχουν ήδη συναποτεθεί [48,59,79,95,119,130,137,140,141].

Η ηλεκτροχημική μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων Ni/C<sub>αδάμας</sub> αποκάλυψε ότι η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα έχει υψηλότερη ένταση ηλεκτρικού πεδίου, μεγαλύτερη φαρανταϊκή αντίσταση και μικρότερη χωρητικότητα σε ενδιάμεση ανάδευση του λουτρού από ότι σε χαμηλή ή έντονη. Τα χαρακτηριστικά αυτά μεταφράζονται σε μεγαλύτερο ποσοστό μάζας εγκλεισμένων σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, όταν η ανάδευση είναι μέτριας έντασης [79]. Κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση

σωματιδίων ηφαιστειακού σπόγγου (pumice stone particles) σε επικαλύψεις νικελίου διαπιστώθηκε ότι, σε καθεστώς ήπιας ανάδευσης ευνοείται η ενσωμάτωση των μεγαλύτερων σωματιδίων. Σε αυτές τις υδροδυναμικές συνθήκες, τα μεγάλα σωματίδια δεν απομακρύνονται εύκολα από την επιφάνεια της καθόδου και έτσι αυξάνεται η πιθανότητα εγκλεισμού τους στη μεταλλική μήτρα <sup>[142]</sup>.

Η χρήση υπερήχων για την ανάδευση του λουτρού έναντι της μαγνητικής ή μηχανικής ανάδευσης, δύναται να οδηγήσει σε καλύτερα αποτελέσματα στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων. Τα παραγόμενα σύνθετα αποθέματα, επιδεικνύουν περισσότερο συμπαγή και ομοιόμορφη επιφανειακή μορφολογία καθώς και πιο μικροκρυσταλλική δομή. Οι υπερήχοι βελτιώνουν τη διασπορά των σωματιδίων τόσο εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού όσο και εντός της μεταλλικής μήτρας, παρεμποδίζουν το σχηματισμό συσσωματωμάτων και, υπό κατάλληλες συνθήκες, οδηγούν σε μεγαλύτερα ποσοστά συναπόθεσης. Συνεπακόλουθα, οι σύνθετες επικαλύψεις νικελίου που προκύπτουν από λουτρά που αναδεύονται με υπερήχους παρουσιάζουν περαιτέρω βελτίωση στις μηχανικές τους ιδιότητες <sup>[102,110,141,143-145]</sup>.

Σχετικά με την επίδραση της ανάδευσης του λουτρού από κάθοδο περιστρεφόμενου δίσκου (RDE), έχουν διακριθεί τρία διαφορετικά καθεστώτα ροής καθώς αυξάνεται σταδιακά η ταχύτητα περιστροφής και συγκεκριμένα η στρωτή, η μεταβατική και η τυρβώδης ροή. Σε καθεστώς στρωτής ροής, η ταχύτητα περιστροφής της καθόδου δεν έχει κάποια επίδραση. Στη μεταβατική κατάσταση ροής, καθώς αυξάνεται η ταχύτητα περιστροφής της καθόδου το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων αρχικά μειώνεται και εν συνεχεία αυξάνεται. Όπως αναμένεται, όταν επιβάλλεται τυρβώδης ροή, πραγματοποιείται διαρκής μείωση της ποσότητας των σωματιδίων που ενσωματώνονται στη μεταλλική μήτρα <sup>[37]</sup>. Σε υψηλές ταχύτητες περιστροφής, όπου ασκείται έντονα η φυγόκεντρος δύναμη στα σωματίδια επί της καθοδικής επιφάνειας, έχει διαπιστωθεί σταδιακή μείωση του ποσοστού συναπόθεσής τους κατά μήκος της ακτίνας του ηλεκτροδίου από το κέντρο προς την περιφέρεια. Το μέσο μέγεθος των συναποτιθέμενων σωματιδίων επίσης μειώνεται ακτινικά, καθώς τα μεγαλύτερα σωματίδια απομακρύνονται ευκολότερα <sup>[43]</sup>. Βεβαίως, θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η χρήση περιστρεφόμενης καθόδου ως μέσου για την ανάδευση του ηλεκτρολύτη δεν κρίνεται επαρκής για την συναπόθεση των σωματιδίων και θα πρέπει να συνοδεύεται από κάποιο άλλο είδος ανάδευσης, όπως η μαγνητική ή η μηχανική ανάδευση.

*Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, όπως έχει ήδη αναφερθεί, χρησιμοποιήθηκε, ως μέσο ανάδευσης, ομογενοποιητής. Μάλιστα, σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία, η εν λόγω μέθοδος ανάδευσης του λουτρού χρησιμοποιείται για πρώτη φορά και ως εκ τούτου αποτελεί ένα από τα στοιχεία καινοτομίας της έρευνας. Στα Κεφάλαια 8 και 9 κρίνεται η αποτελεσματικότητα της χρήσης του ομογενοποιητή στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα σε καθεστώς D.C. και P.C. Η επίδραση της χρήσης του στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των απλών αποθεμάτων νικελίου κρίνεται στο Κεφάλαιο 8.*

### ➤ **Η πυκνότητα ρεύματος, $i$**

Αναμφίβολα, η επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος αποτελεί εκείνη τη μεταβλητή των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης που έχει μελετηθεί περισσότερο ενδελεχώς από κάθε άλλη. Η σχετική βιβλιογραφία που δίνεται κατωτέρω είναι πραγματικά εκτενέστατη και τα πειραματικά ευρήματα αποδεικνύουν ότι, η αύξηση της

πυκνότητας ρεύματος οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Επίσης, εξαιρετικά συνήθως, σε πολλές από τις αναφερόμενες εργασίες, είναι η εμφάνιση μεγίστου στις καμπύλες που αναπαριστούν το περιεχόμενο των σύνθετων επικαλύψεων σε σωματίδια συναρτήσει του  $j$ . Όπως αναμένεται, τόσο η τιμή της μέγιστης περιεκτικότητας, όσο και η πυκνότητα του ρεύματος στην οποία προκύπτει, εξαρτώνται και από άλλες παραμέτρους, όπως η ανάδευση και το pH του ηλεκτρολύτη, η περιεκτικότητα του λουτρού σε σωματίδια και ο τύπος των σωματιδίων.

Όπως έχει αναφερθεί, η μεταφορά ιόντων και σωματιδίων από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη προς την επιφάνεια της καθόδου πραγματοποιείται υπό την επίδραση του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και της ανάδευσης του λουτρού. Από τη στιγμή που οι υδροδυναμικές συνθήκες δεν μεταβάλλονται, καθοριστικής σημασίας είναι το ηλεκτρικό πεδίο. Όταν η τιμή της πυκνότητας ρεύματος είναι μικρή, η μεταφορά και η αναγωγή των κατιόντων νικελίου πραγματοποιούνται με αργό ρυθμό και έτσι τα προσροφημένα σωματίδια, επί της καθοδικής επιφάνειας, απομακρύνονται από αυτήν, λόγω της ανάδευσης του ηλεκτρολύτη, πριν προλάβουν να εγκλειστούν στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα. Καθώς αυξάνεται το  $j$ , αφενός αυξάνεται ο ρυθμός μεταφοράς των σωματιδίων προς την κάθοδο, αφετέρου ο ρυθμός αναγωγής των  $Ni^{2+}$  μεγαλώνει κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την εξάντλησή τους στην περιοχή του κατολύτη, οπότε τόσο η υπέρταση όσο και ο ρυθμός συναπόθεσης των σωματιδίων αυξάνονται. Στην βέλτιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος, ο ρυθμός μεταφοράς των μεταλλοκατιόντων προς την καθοδική επιφάνεια ισούται με τον ρυθμό απόθεσης και έτσι επιτυγχάνεται η μέγιστη περιεκτικότητα. Περαιτέρω αύξηση του  $j$ , επιδρά ουσιαστικά μόνο στην κινητικότητα των κατιόντων του νικελίου και η ανάπτυξη της μεταλλικής μήτρας είναι τόσο ταχεία που τα προσροφημένα σωματίδια δεν έχουν τον απαιτούμενο χρόνο να ενσωματωθούν στην αναπτυσσόμενη μεταλλική επιφάνεια, οπότε προκύπτει μείωση του ποσοστού συναπόθεσης. Επιπρόσθετα, σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, λαμβάνει χώρα σε σημαντικό βαθμό η ανταγωνιστική δράση της αναγωγής του υδρογόνου, η οποία παρεμποδίζει τον εγκλεισμό των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα [46,48,51,65,66,86,105,119-122,129,134,137,138,146-148].

Από την άλλη μεριά, ορισμένοι ερευνητές έχουν διαπιστώσει ότι καθώς αυξάνεται η τιμή της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος, το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων στη μήτρα νικελίου μειώνεται σταδιακά. Ωστόσο, τα ευρήματα αυτά θα μπορούσε κανείς να πει ότι ουσιαστικά δεν βρίσκονται σε ανακολουθία με τα προαναφερθέντα. Είναι πιθανόν, το εύρος τιμών της πυκνότητας του ρεύματος που εφαρμόστηκε στις συγκεκριμένες μελέτες, σε συνδυασμό βέβαια με τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, για κάθε δεδομένο σύστημα μεταλλικής μήτρας/σωματιδίων, να ευρίσκεται πέραν του σημείου της μέγιστης περιεκτικότητας στα διαγράμματα μεταβολής της ποσότητας των εγκλεισμένων σωματιδίων συναρτήσει του  $j$  [91,116,146,149-151].

Οι Góral *et al* [152] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η πυκνότητα του ρεύματος επιδρά και στη διασπορά των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου. Ειδικότερα, στα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε χαμηλές τιμές του  $j$  (2 και 3  $A \cdot dm^{-2}$ ) παρατηρήθηκε ανομοιογενής κατανομή των σωματιδίων  $\alpha-Al_2O_3$  στο μεταλλικό απόθεμα. Αντίθετα, όταν επιβάλλονται υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος, τα σωματίδια όχι μόνο διασπείρονται ομοιόμορφα, αλλά ταυτόχρονα παρεμποδίζεται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων και το ποσοστό συναπόθεσης είναι υψηλότερο. Οι σύνθετες επικαλύψεις  $Ni/\alpha-Al_2O_3$  που παρασκευάστηκαν κάτω από αυτές τις

συνθήκες, επέδειξαν υψηλότερη αντίσταση στη διάβρωση και μεγαλύτερη σκληρότητα.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος στην ηλεκτρολυτική απόθεση του νικελίου και των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος. Ειδικότερα, διερευνήθηκε η πιθανή επιρροή του  $j$  στο ποσοστό συναπόθεσης της ζirkονίας και στη μικροδομή των απλών και σύνθετων επικαλύψεων καθώς και στις ιδιότητές τους (σκληρότητα, τραχύτητα).

### ► **Η επιβολή παλμικού ρεύματος και η ιδιαίτερη συνεισφορά των παραμέτρων του**

Η επιβολή ρεύματος περιοδικά μεταβαλλόμενου με το χρόνο δύναται, με την κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων του, να επιφέρει περαιτέρω βελτίωση στις ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων νικελίου. Από πλήθος διαφορετικών ερευνητικών εργασιών έχει διαπιστωθεί ότι τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάζονται σε καθεστώς P.C. επιδεικνύουν μεγαλύτερη σκληρότητα και αντίσταση στη φθορά και στη διάβρωση έναντι των αντίστοιχων του συνεχούς ρεύματος, ενώ παρουσιάζουν περισσότερο ομοιόμορφη και συμπαγή μικροδομή καθώς και μειωμένη τραχύτητα και πορώδες [58,67,80,103,104,106,135,151,153].

Επιβεβαιωμένη είναι η επίδραση του παλμικού ρεύματος στη μικροδομή της μήτρας νικελίου. Ανάλογα με τις επιβαλλόμενες τιμές duty cycle,  $d.c.$ , και της συχνότητας εφαρμογής του παλμού,  $\nu$ , είναι δυνατόν να επιτευχθεί σημαντική εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών της μεταλλικής μήτρας, οι οποίοι μπορούν να αποκτήσουν ακόμα και μέγεθος ολίγων nm. Κατά συνέπεια, η ηλεκτρολυτική συναπόθεση σε καθεστώς P.C. αποτελεί κατάλληλη μέθοδο για την παρασκευή νάνο-σύνθετων αποθεμάτων (nano-composite deposits) [58,59,70,74,104,106,153,154]. Ειδικότερα, οι R. Sen *et al* [59], διαπιστώνουν ότι καθώς αυξάνεται το duty cycle, παίρνοντας τις τιμές 6%, 9% και 17%, το μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου μεταβάλλεται από τη μικρο στη νάνο-κλίμακα και ταυτόχρονα αυξάνεται η σκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων Ni/CeO<sub>2</sub>. Σύμφωνα με ορισμένους ερευνητές, οι μικροκρυσταλλικότερες επικαλύψεις παράγονται όταν επιβάλλονται χαμηλές τιμές  $d.c.$ , καθώς υπό αυτές τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης ο χρόνος παύσης του παλμού,  $T_{off}$ , είναι μεγαλύτερος από τον χρόνο επιβολής του,  $T_{on}$ , οπότε ευνοείται η διεργασία της δημιουργίας νέων κρυστάλλων έναντι της ανάπτυξής τους [78,143,153].

Επίσης, καθοριστική είναι η επίδραση του παλμικού ρεύματος στην προσανατολισμένη ανάπτυξη της μεταλλικής μήτρας, όπως έχει εξάλλου αναλυθεί λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 5. Συνεισφορά στις βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες που διαπιστώνονται στα P.C. σύνθετα αποθέματα, έχει η επικράτηση κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών υψηλής παρεμπόδισης, όπως είναι ο [211], ή η υποβάθμιση της ποιότητας του προσανατολισμού κατά τον άξονα [100] [22,46,58,59,67,78,155].

Επιπρόσθετα, η επιλογή των κατάλληλων τιμών  $d.c.$  και  $\nu$  μπορεί να οδηγήσει σε αποθέματα με αυξημένο ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων και περισσότερο ομοιογενή διασπορά τους, συμβάλλοντας και με αυτό τον τρόπο στη βελτίωση των ιδιοτήτων των P.C. σύνθετων επικαλύψεων [22,58,103,104,106,109,151]. Συχνά, αναφέρεται ότι αυξάνεται η ποσότητα των εγκλεισμένων σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα με τη μείωση του duty cycle και την αύξηση της συχνότητας του παλμού. Η τάση αυτή ερμηνεύεται στη βάση της επίδρασης των παραμέτρων  $T_{on}$  και  $T_{off}$ . Για παράδειγμα, στις χαμηλές τιμές  $d.c.$  ο χρόνος κατά τον οποίο παύει η επιβολή του παλμού είναι

μεγαλύτερος. Επομένως, κατά τη διάρκεια του εκτεταμένου  $T_{off}$ , ένα μεγαλύτερο ποσοστό σωματιδίων έχει τη δυνατότητα να μεταφερθεί με την ανάδευση του λουτρού από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη στην καθοδική επιφάνεια, χωρίς να παρεμποδίζεται η προσρόφηση του πάνω σε αυτήν από την απόθεση του νικελίου. Εν συνεχεία, κατά τη χρονική διάρκεια του  $T_{on}$ , ευνοείται ο εγκλεισμός στη μεταλλική μήτρα των προσροφημένων σωματιδίων, οπότε επιτυγχάνονται υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης [46,67,80,103,104,116,151,155,156–158].

## 6.5 Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>

Οι ιδιότητες της ζirkονίας και ειδικότερα η σημαντική χημική σταθερότητα, η μεγάλη σκληρότητα, η εξαιρετική μηχανική αντοχή και φυσικά το γεγονός ότι διατηρεί τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (βλ. ενότητα 1.2 του Κεφαλαίου 1) καθιστούν τα *νάνο-* ή *μίκρο-* σωματίδια ζirkονίας ιδανικά ως ενισχυτική φάση στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου.

Τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> διακρίνονται από σημαντική σκληρότητα, η οποία σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να συγκριθεί με εκείνη του σκληρού χρωμίου. Επιπρόσθετα, έχει διαπιστωθεί ότι δεν υστερούν σε αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση και διακρίνονται από μικρούς συντελεστές τριβής σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις νικελίου. Επίσης, τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και σημαντική θερμική σταθερότητα.

Με βάση λοιπόν τα προαναφερθέντα, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι τα εν λόγω υλικά αποτελούν μία ιδανική λύση για χρήση σε απαιτητικά περιβάλλοντα εργασίας, όπου αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιούνται διαβρωτικά μέσα και παράλληλα λαμβάνουν χώρα έντονες μηχανικές καταπονήσεις. Για τον λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια είναι έντονο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>.

### 6.5.1 Η Ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα Νικελίου

Τα συναποτιθέμενα σωματίδια ZrO<sub>2</sub>, δεν αλληλεπιδρούν με τη μήτρα νικελίου καθώς έχει διαπιστωθεί ότι στο σύνθετο απόθεμα που προκύπτει δεν διαμορφώνονται νέες φάσεις στη διεπιφάνεια μήτρας/σωματιδίου [159]. Επίσης, έχει επιβεβαιωθεί ότι σχηματίζεται υδροξείδιο του ζirkονίου στην επιφάνεια των διασπαρμένων σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> σε λουτρό Watts και ότι οι αρχικές τιμές του ζ-δυναμικού τους σε απιονισμένο νερό είναι θετικές [160].

Οι S.-C. Wang *et al* [131] αναφέρουν ότι είναι δυνατός ο εγκλεισμός των *νάνο-*σωματιδίων ζirkονίας χωρίς τη χρήση κάποιου επιφανειοδραστικού συστατικού, αρκεί το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος να είναι μικρότερο από εκείνο που αντιστοιχεί στο ισοηλεκτρικό σημείο (IsoElectric Point, IEP) ή σημείο μηδενικής φόρτισης (Point of Zero Potential, PZP) των σωματιδίων. Οι G. Parida *et al* [161] προσδιόρισαν το ισοηλεκτρικό σημείο των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> που χρησιμοποίησαν σε pH=5.35, χωρίς όμως να διευκρινίζουν το είδος του ηλεκτρολύτη που πραγματοποιήθηκαν οι συγκεκριμένες μετρήσεις.

Ωστόσο, η διασπορά των *νάνο-*σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> είναι δύσκολη σε πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα και αυτό έχει ως συνέπεια να συσσωματώνονται και

αναπόφευκτα να συναποτίθενται με τη μορφή αυτή στη μεταλλική μήτρα <sup>[131,160–162]</sup>. Προκειμένου να αποτραπεί αυτό το φαινόμενο, προτείνεται η προσθήκη διασπορέα εντός του λουτρού από τους F. Hou *et al* <sup>[162]</sup>. Με τον τρόπο αυτό, αναφέρεται ότι επιτυγχάνεται ομοιόμορφη μονοδιασπορά (δηλαδή αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων) των σωματιδίων ζirkονίας στα αποθέματα και οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> που προκύπτουν παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη μικροσκληρότητα έναντι εκείνων που παρασκευάζονται απουσία επιφανειοδραστικού προσθέτου.

Έχει επιπλέον διαπιστωθεί ότι, σε λουτρό Watts τα σχηματιζόμενα συσσωματώματα ζirkονίας έχουν μικρότερο μέγεθος σε pH=2 από ότι σε pH=3.9. Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης είναι λιγότερο έντονο στις χαμηλότερες τιμές pH λόγω των στερικών εμποδίων (steric hindrances) που επιβάλλονται ανάμεσα στα σωματίδια από τα προσροφημένα στην επιφάνειά τους θεικά ιόντα. Εξάλλου, το αρνητικό ζ-δυναμικό των σωματιδίων σε pH=2 αποτελεί απόδειξη της ύπαρξης των θεικών ιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων. Όπως αναμένεται, όσο μεγαλύτερο κατά απόλυτη τιμή είναι το ζ-δυναμικό, τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα της ζirkονίας που ενσωματώνεται στις επικαλύψεις νικελίου <sup>[160]</sup>.

Το ποσοστό της συναποτιθέμενης ζirkονίας εξαρτάται φυσικά και από τη συγκέντρωσή της εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Ειδικότερα, αναφέρεται ότι καθώς αυξάνεται η ποσότητα των *μίκρο*-σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> που διασπείρονται στο λουτρό, προκαλείται αύξηση και της ποσότητας που τελικά εγκλείεται στο απόθεμα <sup>[163,164]</sup>. Ωστόσο, σύμφωνα με τους R. Argavanian *et al* <sup>[164]</sup>, παρατηρείται μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης για συγκέντρωση ζirkονίας 80 g·L<sup>-1</sup> σε τροποποιημένο λουτρό Watts, ενώ με περαιτέρω προσθήκη σωματιδίων προκαλείται μείωση της ποσότητας του ZrO<sub>2</sub> που ενσωματώνεται στο απόθεμα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο σχηματισμό συσσωματωμάτων λόγω της αυξημένης επαφής ανάμεσα στα σωματίδια, όταν η συγκέντρωσή τους στο λουτρό είναι μεγαλύτερη των 80 g·L<sup>-1</sup>.

Ανάλογη είναι και η επίδραση της μαγνητικής ανάδευσης του ηλεκτρολύτη στο περιεχόμενο των σύνθετων επικαλύψεων σε σωματίδια. Οι B. Bostani *et al* <sup>[165]</sup> διαπιστώνουν ότι, όταν επιβάλλεται ρυθμός μαγνητικής ανάδευσης 250 rpm, επιτυγχάνεται το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης των *μίκρο*-σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Εντονότερη ανάδευση έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ασθενώς προσροφημένων στην καθοδική επιφάνεια σωματιδίων, πριν την ενσωμάτωσή τους στη μήτρα νικελίου. Κατά συνέπεια, ενώ αρχικά η αύξηση της έντασης ανάδευσης ευνοεί την ηλεκτρολυτική συναπόθεση της ζirkονίας, έχει τα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα όταν υπερβαίνεται τη βέλτιστη τιμή.

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε από την L. Benea <sup>[166]</sup> αποδεικνύει ότι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου δεν μεταβάλλει το μηχανισμό ηλεκτροκρυστάλλωσης του μετάλλου. Ωστόσο, προκύπτει ότι η ζirkονία αυξάνει το ρυθμό απόθεσης του νικελίου δρώντας ως καταλύτης. Το γεγονός αυτό, πιθανώς να οφείλεται στα διαφορετικά χημικά είδη που προσροφώνται ή σχηματίζονται στην επιφάνεια των σωματιδίων, τα οποία εν συνεχεία ανάγονται στην καθοδική επιφάνεια. Η καταλυτική αυτή δράση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στην αναγωγή των μεταλλοκατιόντων, αυξάνει το πλήθος των ενεργών σημείων πυρήνωσης και έχει τελικά ως αποτέλεσμα τη σημαντική εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Η ισχυρή επίδραση της ζirkονίας στη μείωση του κρυσταλλικού μεγέθους των αποθεμάτων έχει επιβεβαιωθεί από πλήθος ερευνητών <sup>[58,162,164–169]</sup>, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο εγκλεισμός των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη



μήτρα νικελίου αποτελεί μέθοδο παραγωγής μικροκρυσταλλικών ή νανοκρυσταλλικών σύνθετων επικαλύψεων. Επιπρόσθετα, η συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στα αποθέματα μπορεί να επηρεάσει τον εκλεκτικό προσανατολισμό της μήτρας νικελίου, είτε υποβαθμίζοντας την ποιότητά του, είτε μεταβάλλοντάς τον πλήρως <sup>[58,162,167]</sup>.

### 6.5.2 Οι ιδιότητες των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub>

Πλήθος διαφορετικών μελετών επιβεβαιώνουν ότι τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή σκληρότητα. Έχει μάλιστα παρατηρηθεί ότι ανάλογα με τις επιβαλλόμενες παραμέτρους ηλεκτρόλυσης και τη συνεπακόλουθη επίδραση που έχουν τόσο στο ποσοστό συναπόθεσης της ζirkονίας όσο και στη μικροδομή (κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός και μέγεθος κρυσταλλιτών) της μήτρας νικελίου, η μετρούμενη σκληρότητα μπορεί να λαμβάνει μέχρι και διπλάσιες ή τριπλάσιες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες απλές επικαλύψεις νικελίου <sup>[58,160–163,165–167,170–173]</sup>. Η ενισχυμένη σκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub>, αναφέρεται ότι αποτελεί επακόλουθο της παρεμπόδισης της κίνησης των αταξιών από τα σωματίδια της ενισχυτικής φάσης <sup>[58]</sup>.

Η μικροσκληρότητα επικαλύψεων νικελίου με πολύ υψηλό περιεχόμενο εγκλεισμένων σωματιδίων ζirkονίας, συγκρίνεται με εκείνη του σκληρού χρωμίου <sup>[166]</sup>. Γενικότερα, οι τιμές σκληρότητας των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>, σχετίζονται με το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και όπως αναμένεται, η σκληρότητα αυξάνεται αυξανόμενου του ποσοστού συναπόθεσης <sup>[58,160,161,163,165,166,170,172]</sup>. Βεβαίως, εξίσου σημαντικές παράμετροι είναι το μέγεθος του ενισχυτικού μέσου και ο τρόπος με τον οποίο διασπείρεται στη μήτρα. Επομένως, όταν επιτυγχάνεται ομοιογενής μονοδιασπορά της ζirkονίας, η προσδιοριζόμενη σκληρότητα των επιστρωμάτων είναι μεγαλύτερη. Ακόμα και ο εγκλεισμός ενός μικρότερου ποσοστού μη συσσωματωμένων σωματιδίων (ειδικά όταν το μέγεθός τους είναι στην *νάνο-κλίμακα*) είναι ικανός να ενισχύσει σημαντικά τη σκληρότητα των αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> <sup>[162, 171]</sup>.

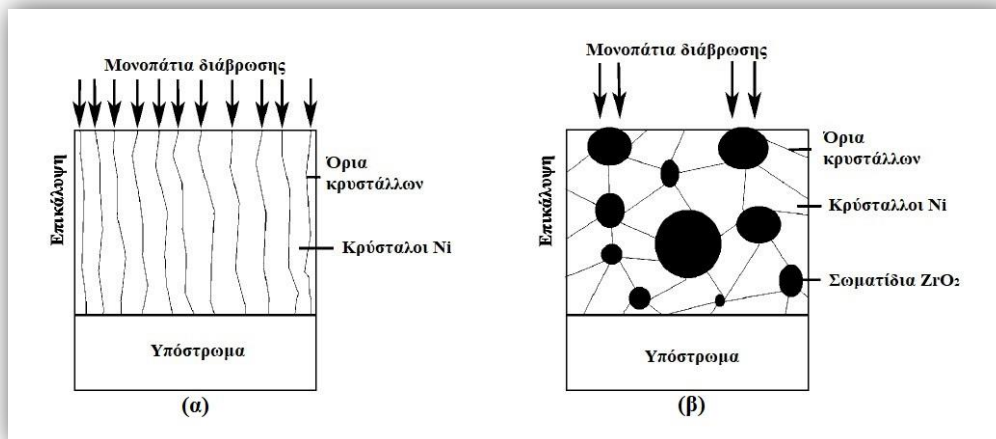
Εν γένει, η εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών της μεταλλικής μήτρας των σύνθετων επικαλύψεων και ο επικρατών κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός τους, αποτελούν επίσης σημαντικούς παράγοντες ενίσχυσης της σκληρότητάς τους <sup>[162]</sup>. Έχει ήδη αναφερθεί ότι η συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του μέσου μεγέθους των κρυστάλλων της μήτρας νικελίου <sup>[58,162,164–169]</sup>, επομένως η αυξημένη σκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> ερμηνεύεται και σε αυτή τη βάση <sup>[162,165]</sup>. Σε ότι αφορά στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> και την επίδρασή της στη σκληρότητα, τα σχετικά ερευνητικά ευρήματα είναι εξαιρετικά ανεπαρκή.

*Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, έχει πραγματοποιηθεί εκτενής μελέτη και ανάλυση της επίδρασης της συναπόθεσης της ζirkονίας αλλά και άλλων παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης (pH λουτρού, j, P.C. συνθήκες, χρήση κουμαρίνης ως οργανικό πρόσθετο) στην προσανατολισμένη ανάπτυξη και το μέγεθος των κρυστάλλων της μήτρας νικελίου, ώστε να εκτιμηθεί εν τέλει η συνεισφορά τους στην αυξημένη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub>.*

Τα αποτελέσματα των μελετών της αντοχής σε φθορά λόγω τριβής αποδεικνύουν ότι τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> είναι πολύ ανθεκτικά σε τέτοιου είδους

καταπονήσεις. Η απώλεια μάζας λόγω φθοράς είναι σημαντικά μειωμένη στις σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> έναντι των απλών επικαλύψεων νικελίου, ενώ μειώνεται διαρκώς με την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα<sup>[58,161]</sup>. Επίσης, η διερεύνηση της αντοχής σε φθορά παρουσία διαβρωτικού μέσου (tribocorrosion studies), απέδειξε ότι η συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας βελτιώνει τη συμπεριφορά των αποθεμάτων σε αυτή τη δοκιμή. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στις δομικές αλλαγές και στην ενίσχυση της μήτρας νικελίου που επιφέρονται από τον εγκλεισμό και τη διασπορά των σωματιδίων στα αποθέματα<sup>[166]</sup>.

Οι R. Arghavanian *et al*<sup>[164,169]</sup> διαπιστώνουν ότι η αντοχή στη διάβρωση των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> σε διάλυμα NaCl, είναι ανώτερη σε σχέση με εκείνη των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Ni. Τα εγκλεισμένα σωματίδια ZrO<sub>2</sub> αναφέρεται ότι μεταβάλλουν τη μικροδομή της μεταλλικής μήτρας δρώντας ως εμπόδια στην απρόσκοπτη κίονοειδή (columnar) ανάπτυξη των κρυσταλλινών του νικελίου. Συνεπώς, τα κρυσταλλικά όρια παύουν να είναι απολύτως ευθυγραμμισμένα και αποκτούν μία κοκκώδη ακανόνιστη γεωμετρία. Καθώς η πορεία της διάβρωσης πραγματοποιείται κατά μήκος των κρυσταλλικών ορίων, στα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> τα μη ευθεία αυτά μονοπάτια, παρεμποδίζουν την διεργασία της διάβρωσης (Σχήμα 6.6). Επίσης, αναφέρεται ότι με αύξηση του περιεχομένου των σύνθετων επικαλύψεων σε σωματίδια ζirkονίας, η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης μειώνεται, κάτι που υποδεικνύει αύξηση της αντίστασής τους στη διάβρωση.



**Σχήμα 6.6** Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας διάβρωσης απλών επικαλύψεων Ni (α) και σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> (β) σε διάλυμα NaCl 3% w/v σύμφωνα με τους R. Arghavanian *et al*<sup>[169]</sup>

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, μελετήθηκε η επίδραση της συναπόθεσης της ζirkονίας και της χρήσης της κουμαρίνης ως οργανικό πρόσθετο στη μελέτη διάβρωσης των D.C. σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> σε διάλυμα % w/v 3.5 NaCl. Τα σχετικά αποτελέσματα καθώς και ο σχολιασμός τους περιλαμβάνονται στο Κεφάλαιο 8.

Τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> επιδεικνύουν ανώτερες μηχανικές ιδιότητες ακόμα και όταν υποβάλλονται σε θερμικές κατεργασίες και ως εκ τούτου θεωρούνται κατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών. Ειδικότερα, έχει διαπιστωθεί ότι, τα σωματίδια ζirkονίας ελέγχουν αποτελεσματικότερα, σε σχέση με

άλλα κεραμικά σωματίδια, τη διεργασία ανάπτυξης των κρυστάλλων, όταν πραγματοποιείται γήρανση των αποθεμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο ρυθμός μείωσης της σκληρότητας να είναι περισσότερο αργός στις σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> έναντι άλλων συνθέτων αποθεμάτων<sup>[163]</sup> ή λιγότερο έντονος σε σύγκριση με τις απλές επικαλύψεις νικελίου<sup>[171]</sup>. Επίσης, οι σύνθετες ναοκρυσταλλικές επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> επιδεικνύουν ανώτερη υπερπλαστική παραμόρφωση σε σύγκριση με τις ναοκρυσταλλικές επικαλύψεις νικελίου. Το ιδιαίτερο αυτό χαρακτηριστικό, αποδίδεται στη σημαντική εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών της μεταλλικής μήτρας με τη συναπόθεση των σωματιδίων και στην παρεμπόδιση της ανάπτυξης των κρυστάλλων της κατά την πραγματοποίηση της δοκιμής εφελκυσμού σε περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών<sup>[168]</sup>. Επιπλέον, τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> επιδεικνύουν μικρότερο ρυθμό οξειδωσης, εκδηλώνοντας ανωτερότητα, έναντι των απλών επικαλύψεων νικελίου, στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών<sup>[173]</sup>.

Οι P. Tirlapur *et al*<sup>[56]</sup>, πραγματοποίησαν συγκριτική μελέτη των ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων Ni/SiC, Ni/YSZ και Ni/ZrO<sub>2</sub>, για την παρασκευή των οποίων χρησιμοποιήθηκαν όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Από τη μελέτη αυτή διαπιστώνεται ότι οι επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> επιδεικνύουν τη βέλτιστη αντοχή στη διάβρωση σε περιβάλλον NaSO<sub>4</sub>, αλλά παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απώλεια μάζας στη δοκιμή αντοχής στη φθορά. Τα Ni/YSZ αποθέματα, εμφανίζουν τα καλύτερα αποτελέσματα αντοχής σε φθορά παρουσία διαβρωτικού μέσου, αποδεικνύοντας ότι η σταθεροποιημένη ζirkονία με υτρία (YSZ) αποτελεί ένα αποτελεσματικό ενισχυτικό μέσο βελτίωσης μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων νικελίου.

### 6.5.2 Παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> σε καθεστώς παλμικού ρεύματος

Η μελέτη των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> παρασκευασμένων σε καθεστώς παλμικού ρεύματος είναι περιορισμένη. Αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι, σε καμία από τις σχετικές ερευνητικές εργασίες δεν εκτιμάται η ιδιαίτερη επίδραση των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος στη διεργασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου καθώς και στη συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας<sup>[58,171,172,173]</sup>.

Σε γενικές γραμμές, οι μελέτες που έχουν μέχρι στιγμής δημοσιευθεί εστιάζουν κυρίως στο ότι η επιβολή του παλμικού ρεύματος μπορεί να οδηγήσει σε ναοκρυσταλλικές σύνθετες επικαλύψεις καθώς και στο ότι δύναται να αυξήσει το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου. Βάση των ευρημάτων αυτών ερμηνεύεται από τους ερευνητές η σημαντικά ανώτερη μικροσκληρότητα και αντίσταση στη φθορά λόγω τριβής των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάζονται σε καθεστώς P.C. έναντι των αντίστοιχων D.C.<sup>[58,172]</sup>.

Τέλος, σε ότι αφορά στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των σύνθετων αποθεμάτων, διαπιστώνεται από τους T. Borkar *et al*<sup>[58]</sup> ότι η επιβολή ρεύματος περιοδικά μεταβαλλόμενου με το χρόνο, έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της έντασης της κορυφής που αντιστοιχεί στο (111) κρυσταλλογραφικό επίπεδο στο ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X. Το αποτέλεσμα αυτό, αποτελεί ένδειξη επικράτησης ενός περισσότερο τυχαίου τρόπου κρυσταλλικής ανάπτυξης, στα P.C. σύνθετα αποθέματα ZrO<sub>2</sub>. Φαίνεται λοιπόν ότι, κατά τη χρονική διάρκεια παύσης του παλμού,  $T_{off}$ , τα άτομα του νικελίου «μεταναστεύουν» από τα ανώτερης ενέργειας στα fcc μέταλλα (100) κρυσταλλογραφικά επίπεδα, στα χαμηλότερης ενέργειας (111) κρυσταλλογραφικά επίπεδα.

*Οι σημαντικές ελλείψεις που επισημάνθηκαν παραπάνω, σχετικά με την διερεύνηση της επίδρασης των παραμέτρων του P.C. στη μικροδομή των σύνθετων αποθεμάτων ZrO<sub>2</sub> και στη συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα (ποσοστό και τρόπος διασποράς), αποτέλεσαν σημαντικό κίνητρο, μεταξύ άλλων, για την παραγματοποίηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Έτσι πραγματοποιήθηκε εκτενής μελέτη των παραχθέντων αποθεμάτων σε καθεστώς παλμικού ρεύματος για διαφορετικές τιμές συχνότητας παλμού και duty cycle. Ακολούθως, έγινε χαρακτηρισμός της μικροδομής και συσχέτισή της με τα ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων καθώς και με τη μικροσκληρότητα και την τραχύτητα των επικαλύψεων. Τα σχετικά αποτελέσματα καθώς και ο σχολιασμός τους περιλαμβάνονται στο Κεφάλαιο 9.*

Στο Παράρτημα I, περιλαμβάνεται πίνακας ο οποίος εμπεριέχει το σύνολο των επιστημονικών εργασιών που αφιερώνονται στην παρασκευή και στη μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub>, στο οποίο βασίστηκε η παρούσα βιβλιογραφική ανασκόπηση. Για κάθε βιβλιογραφική πηγή παρατίθενται αναλυτικά οι παρασκευαστικές συνθήκες, οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των αποθεμάτων και οι προσδιοριζόμενες ιδιότητες.

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 6

- [1] W.D. Callister Jr., «*Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*», 5<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2004).
- [2] W.D. Callister Jr., D.G. Rethwisch, «*Fundamentals of Materials Science and Engineering. An Introduction*», 9<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons Inc., New York (2013).
- [3] J. Newell, «*Essentials of Modern Materials Science and Engineering*», 1<sup>st</sup> edition, John Wiley & Sons Inc., New York (2009).
- [4] Γ. Παπανικολάου, Δ. Μουζάκης, «*Σύνθετα υλικά*», 1<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα, (2007).
- [5] F.C. Campbell «*Introduction to Composite Materials*», Structural Composite Materials, 1<sup>st</sup> edition, ASM International, Ohio (2010).
- [6] J. A. Jacobs, T.F. Kilduff, «*Engineering Materials Technology: Structures, Processing, Properties and Selection*», 5<sup>th</sup> edition, Pearson Prentice Hall, New Jersey (2005).
- [7] Ι. Χ. Σμιτζής, «*Επιστήμη και τεχνική πολυμερών και σύνθετων υλικών*», ΕΜΠ, Αθήνα (2013).
- [8] M.M. Schwartz, «*Composite Materials, Volume I: Properties, Nondestructive testing and repair*», 1<sup>st</sup> edition, Pearson Prentice Hall, New Jersey (1997).
- [9] I.A. Ibrahim, F.A. Mohamed, E.J. Lavernia, Journal of Materials Science **26** (1991) 1137.
- [10] C.C. Koch (editor), «*Nanostructured Materials – Processing, Properties, and Applications*», 2<sup>nd</sup> edition, William Andrew Publishing, New York (2007).
- [11] V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, S. Seal, Materials Science & Engineering R **54** (2006) 121.
- [12] F.C. Walsh, C. Ponce de Leon, Transactions of the IMF **92** (2014) 83.
- [13] A. Hovestad, L.J.J. Janssen, Journal of Applied Electrochemistry **25** (1995) 519.
- [14] N. Kanani, «*Electroplating – Principles, Processes and Practice*», 1<sup>st</sup> edition, Elsevier, Oxford (2004).
- [15] M. Schlesinger, M. Paunovic (editors), «*Modern Electroplating*», 4<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons Inc., New York (2010).
- [16] Y.D. Gamburg, G. Zangari, «*Theory and Practice of Metal Electrodeposition*», 1<sup>st</sup> edition, Springer, New York (2011).
- [17] M. Musiani, Electrochimica Acta **45** (2000) 3397.
- [18] C. G. Fink, J. D. Prince, Transactions of the American Electrochemical Society **54** (1928) 315.
- [19] G. D. Spenceley, BISRA Report, MW/INT/10 (1962) 62.
- [20] B.E. Conway, C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Adelco (editors) «*Modern Aspects of Electrochemistry*» Volume 38, Chapter 6, 1<sup>st</sup> edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2005).
- [21] M.M. Dardavila, S. Hamilakis, Z. Loizos C. Kollia, Journal of Applied Electrochemistry **45** (2015) 503.
- [22] C. Kollia, C. Patta, R. Vassiliou, V. Kasselouri Revista de Metallurgia **41** (2005) 227.
- [23] M.M. Dardavila, C. Kollia, Defect and Diffusion Forum **312–315** (2011) 235.
- [24] C. Kollia, I. Deligkiozi, M.M. Dardavila, Defect and Diffusion Forum **297–301** (2010) 930.
- [25] S. Alexandridou, C. Kiparissides, J. Fransaer, J.P. Celis, Surface and Coatings Technology **71** (1995) 267.
- [26] A. Kentepozidou, C. Kiparissides, F. Kotzia, C. Kollia, N. Spyrellis, Journal of Materials Science **31**(5) (1996) 1175.
- [27] J.C. Withers, Production Finishing **26** (1962) 62.
- [28] R.V. Williams, P. W. Martin, Transactions of the IMF **42** (1964) 182.
- [29] E.A. Brandes, D. Goldthorpe, Metallurgia **76** (1967) 195.
- [30] R.S. Saifullin, R. G. Khalilova, Journal of Applied Chemistry USSR **43** (1970) 1274.
- [31] R. Bazard, P. J. Boden, Transactions of the IMF **50** (1972) 63.
- [32] N. Guglielmi, Journal of Electrochemical Society **119** (1972) 1009.
- [33] A.M.J. Kariapper and J. Foster, Transactions of the IMF **52** (1974) 87.
- [34] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, Surface and Coatings Technology **201**(2006) 371.
- [35] P. Bercot, E. Pena-Munoz, J. Pagetti, Surface and Coatings Technology **157** (2002) 282.
- [36] J.P. Celis, J.R. Ross, Journal of Electrochemical Society **124** (1977) 1508.
- [37] C. Buelens, J.P. Celis, J.R. Roos, Journal of Applied Electrochemistry **13** (1983) 541.
- [38] J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, Journal of Electrochemical Society **134** (6) (1987) 1402.
- [39] B.J. Hwang, C.S. Hwang, Journal of Electrochemical Society **140** (1993) 979.
- [40] J.L. Valdes, Journal of Electrochemical Society **134** (1987) 223C.

- [41] H.-T. Guo, Q.-X. Qin, A.-M. Wang, Proceedings of Electrochemical Society **88-18** (1988) 46.
- [42] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, Journal of Electrochemical Society **139** (1992) 413.
- [43] G. Maurin, A. Lavanant, Journal of Applied Electrochemistry **25** (1995) 1113.
- [44] A. Hovenstad, R. J. C. H. L. Heesen, L. J. J. Janssen, Journal of Applied Electrochemistry **29** (1999) 331.
- [45] Y.H. Ahmad, A.M.A. Mohamed, International Journal of Electrochemical Science **9** (2014) 1942.
- [46] S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, Applied Surface Science **256** (2010) 6775.
- [47] W.Chen, Y. He, W. Gao, Surface & Coatings Technology **204** (2010) 2487.
- [48] P. Bagheri, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini, Surface & Coatings Technology **204** (2010) 3804.
- [49] S. Spanou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Electrochimica Acta **54** (2009) 2547.
- [50] S. Spanou, E. A. Pavlatou, Journal of Applied Electrochemistry **40** (2010) 1325.
- [51] S. Kasturibai G. Paruthimal Kalaiganan, Ionics **19** (2013) 763.
- [52] P. Nowak, R.P. Socha, M. Kaisheva, J. Fransaer, J.-P. C.elis, Z. Stoinov, Journal of Applied Electrochemistry **30** (2000) 429.
- [53] A. Góral, N. Marek K. Berent, B. Kania, Journal of Alloys and Compounds **615** (2014) S406.
- [54] S.W. Jiang, L. Yang, J.N. Pang, H. Lin, Z.Q.Wang, Surface & Coatings Technology **286** (2016) 197.
- [55] S. Mirzamohammadi, H. Khorsand, M. Aliofkhaezai, Surface & Coatings Technology **313** (2017) 202.
- [56] P. Tirapur, M. Muniprakash, M. Srivastava, Journal of Materials Engineering and Performance **25** (2016) 2563.
- [57] Y. E. Sknar, N. V. Amirulloeva, I. V. Sknar, F. I. Danylov, Materials Science, **51** (2016) 877.
- [58] T. Borkar, S. P. Harimkar, Surface & Coatings Technology **205** (2011) 4124.
- [59] R. Sen, S. Das, K. Das, Materials Research Bulletin **47** (2012) 478.
- [60] X. Zhou, Y. Shen, Surface & Coatings Technology **235** (2013) 433.
- [61] S. Kasturibai, G. Paruthimal Kalaiganan, Materials Chemistry and Physics **147** (2014) 1042.
- [62] M. Kartal, M. Uysal, H. Gül, A. Alp, H. Akbulut, Applied Surface Science **354** (2015) 328.
- [63] L. Kodandarama , M. Krishna, International Journal of Materials Science **11** (2016) 9.
- [64] N. Elkhoshkhany, A. Hafnway, A. Khaled, Journal of Alloys and Compounds **695** (2017) 1505
- [65] M. Karbasi, N. Yazdian, A. Vahidian, Surface & Coatings Technology **207** (2012) 587.
- [66] D.K. Singh, V.B. Singh, Materials Science and Engineering A **532** (2012) 493.
- [67] P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Applied Surface Science **254** (2008) 5910.
- [68] G. Gyawali, K. Hamal, B. Joshi, A. Rajbhandari (Nyachhyon), S. W. Lee, Materials Letters **26** (2014) 228.
- [69] S.T. Aruna, C. Anandan, V.K. William Grips, Applied Surface Science **301** (2014) 383.
- [70] V. Zarghami , M. Ghorbani, Journal of Alloys and Compounds **598** (2014) 236.
- [71] Y. Zhou, F.Q. Xie, X.Q. Wu, W.D. Zhao, X. Chen, Journal of Alloys and Compounds **699** (2017) 366.
- [72] C.M.P. Kumar, T.V. Venkatesha, Physica Scripta **86** (2012) 015804.
- [73] E. Pompei, L. Magagnin, N. Lecis, P.L. Cavallotti, Electrochimica Acta **54** (2009) 2571.
- [74] F. Xia, C. Liu, C. Ma, D. Chu , L. Miao, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials **35** (2012) 295.
- [75] Ο. Μουσλή, «Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύσεων Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νάνο-ZrO<sub>2</sub>», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα (2011).
- [76] C.R. Carpenter, P.H. Shipway, Y. Zhu, Wear **271** (2011) 2100.
- [77] F. Daneshvar-Fatah, F. Nasirpouri, Surface & Coatings Technology **248** (2014) 63.
- [78] M. Sajjadnejad , H. Omidvar, M. Javanbakht, A. Mozafari, Journal of Alloys and Compounds **704** (2017) 809.
- [79] H. Zhou, N. Du, L. Zhu, J. Shang, Z. Qian, X. Shen, Electrochimica Acta **151** (2015) 157.
- [80] C. Gheorghies, D.E. Rusu, A. Bund, S. Condurache-Bota, L.P. Georgescu, Applied Nanoscience **4** (2014) 1021.
- [81] V. N. Tseluikin, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, **53** (2017) 433.
- [82] Μ. Βολιώτη, «Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύσεων Ni/Φουλερενίων» Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα (2014).
- [83] J. Li, Z. An, Z. Wang, M. Toda, T. Ono, ACS Applied Materials & Interfaces **8** (2016) 3969.
- [84] H. Algul, M. Tokur, S. Ozcan, M. Uysal, T. Cetinkaya, H. Akbulut, A. Alp, Applied Surface Science **359** (2015) 340.
- [85] C.M. Praveen Kumar, T.V. Venkatesha, R. Shabadi, Materials Research Bulletin **48** (2013) 1477.
- [86] Z. Abdel Hamid, I.M. Ghayad, Materials Letters **53** (2002) 238.

- [87] Y. Haseko, N.K. Shrestha, S. Teruyama, T. Saji, *Electrochimica Acta* **51** (2006) 3652.
- [88] D. Iacovetta, J. Tam, U. Erb, *Surface & Coatings Technology* **279** (2015) 134.
- [89] S.T. Aruna, S. Arunima, S. Latha, V. K. William Grips, *Materials and Manufacturing Processes* **31**(2016) 107.
- [90] X. Peng, Y. Zhang, J. Zhao, F. Wang, *Electrochimica Acta* **51** (2006) 4922.
- [91] F.Cai, C. Jiang, X. Wu, *Journal of Alloys and Compounds* **604** (2014) 292.
- [92] Y. Zhao, C. Jiang, Z. Xu, F. Cai, Z. Zhang, P. Fu, *Materials and Design* **85** (2015) 39.
- [93] F. Cai, C. Jiang, Z. Zhang, E. Muttini, P. Fu, Y. Zhao, V. Ji, *Journal of Alloys and Compounds* **635** (2015) 73.
- [94] Z. Abdel Hamid, *Journal of Metallurgical Engineering* **3** (2014) 29.
- [95] H.K. Lee, H.Y. Lee, J. M. Jeon, *Surface & Coatings Technology* **201** (2007) 4711.
- [96] P. Narasimman, M. Pushpavanam, V.M. Periasamy, *Applied Surface Science* **258** (2011) 590.
- [97] Ο. Μουσλή, Μ.Μ. Δαρδαβίλα και Κ. Κόλλια: «Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου/μίκρο- και νάνο-ζιρκονίας», Πρακτικά 8ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη (26-28 Μαΐου 2011) (σε CD).
- [98] T. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage, *Surface & Coatings Technology* **201** (2006) 3510.
- [99] I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaer, J.P. Celis, *Corrosion Science* **45** (2003) 1173.
- [100] I. Garcia, J. Fransaer, J.-P. Celis, *Surface and Coatings Technology* **148** (2001) 171.
- [101] I. Shao, P. M. Vereecken, R. C. Cammarata, and P. C. Searson, *Journal of The Electrochemical Society* **149** (2002) 610.
- [102] T. Lampke, B. Wielage, D. Dietrich, A. Leopold, *Applied Surface Science* **253** (2006) 2399.
- [103] P. Gyftou, M. Stroubouli, E.A. Pavlatou, P. Asimidis, N. Spyrellis, *Electrochimica Acta* **50** (2005) 4544.
- [104] E.A. Pavlatou, M. Stroubouli, P. Gyftou and N. Spyrellis, *Journal of Applied Electrochemistry* **36** (2006) 385.
- [105] A. Sohrabi, A. Dolati, M. Ghorbania, A. Monfared, P. Stroeve, *Materials Chemistry and Physics* **121** (2010) 497.
- [106] C. Zanella, M. Lekka, P. L. Bonora, *J Appl Electrochem* **39** (2009) 31.
- [107] V. P. Greco, W. Baldauf, *Plating* **55** (1968) 250.
- [108] P. Nowak, R.P. Socha, M. Kaisheva, J. Fransaer, J. P. Celis, Z. Stoinov, *Journal of Applied Electrochemistry* **30** (2000) 429.
- [109] N. Spyrellis, E.A. Pavlatou, S. Spanou, A. Zoikis–Karathanasis, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **19** (2009) 800.
- [110] I. Tudela, Y. Zhang, M. Pal, I. Kerr, A. J. Cobley, *Surface & Coatings Technology* **276** (2015) 89.
- [111] J. Li, Y. Sun, X. Sun, J. Qiao, *Surface & Coatings Technology* **192** (2005) 331.
- [112] S.T. Aruna, V. K. William Grips, K. S. Rajam, *Journal of Applied Electrochemistry* **40** (2010) 2161.
- [113] T.W. Tomaszewski, L.C. Tomaszewski, H. Brown, *Plating* **56** (1967)195.
- [114] H. Gül, F. Kılıç, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, *Wear* **267** (2009) 976.
- [115] E. Aghaie, A. Najafi, H. Maleki-Ghaleh, H. Mohebi, *Surface Engineering* **29** (2013) 117.
- [116] M. Adabi, A. Amadeh, *Surface Engineering* **31** (2014) 650.
- [117] H. Gül, F.Kılıç, M.Uysal, S.Aslan, A.Alp, H.Akbulut, *Applied Surface Science* **258** (2012) 4260.
- [118] Y.B. Zeng, N.S. Qu, X.Y. Hu, *International Journal of Electrochemical Science* **9** (2014) 8145.
- [119] S. Özkan, G. Hapçı, G. Orhan, K. Kazmanlı, *Surface & Coatings Technology* **232** (2013) 734.
- [120] F. C. Walsh, C. T. J. Low, J. O. Bello, *Transactions of the IMF* **93** (2015) 147.
- [121] S. Dehgahi, R. Amini, M. Alizadeh, *Journal of Alloys and Compounds* **692** (2017) 622.
- [122] A. Abdel Aal, K. M. Ibrahim, Z. Abdel Hamid, *Wear* **260** (2006) 1070.
- [123] C. Filiâtre, C. Pignolet, A. Foissy, M. Zembala, P. Warszyński, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* **222** (2003) 55.
- [124] K.H. Hou, M.D. Ger, L.M. Wang, S.T. Ke, *Wear* **253** (2002) 994.
- [125] M–D. Ger, *Materials Chemistry and Physics* **87** (2004) 67.
- [126] E. Rudnik, L. Burzyńska, Ł. Dolasiński, M. Misiak, *Applied Surface Science* **256** (2010) 7414.
- [127] G. Parida, D. Chaira, M. Chopkar, A. Basu, *Surface & Coatings Technology* **205** (2011) 4871.
- [128] R.Sen, S. Bhattacharya, S. Das, K. Das, *Journal of Alloys and Compounds* **489** (2010) 650.
- [129] S. Mohajeri, A. Dolati, S. Rezagholibeiki, *Materials Chemistry and Physics* **129** (2011) 746
- [130] F. Kılıç, H. Gül, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* **419** (2013) 53.

- [131] S.-C. Wang, W.-C.J. Wei, *Materials Chemistry and Physics* **78** (2003) 574.
- [132] H.B. Temam, A. Chala, S. Rahmane, *Surface & Coatings Technology* **205** (2011) S161.
- [133] A. Góral, *Surface & Coatings Technology* **319** (2017) 23.
- [134] G. N. K. Ramesh Babu, *Surface and Coatings Technology* **67** (1994) 105.
- [135] W.-H. Lee, S.-C. Tang, K.-C. Chung, *Surface and Coatings Technology* **120–121** (1999) 607.
- [136] M. Surender, B. Basu, R. Balasubramaniam, *Tribology International* **37** (2004) 743.
- [137] M.R. Vaezi, S.K. Sadrezaad, L. Nikzad, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* **315** (2008) 176.
- [138] G.N.K. Ramesh Babu, S. Jayakrishnan, *Surface & Coatings Technology* **206** (2012) 2330.
- [139] C.H. Yeh, C.C. Wan, *Journal of Applied Electrochemistry* **24** (1994) 993.
- [140] R.Q. Fratari, A. Robin, *Surface & Coatings Technology* **200** (2006) 4082 .
- [141] E. García-Lecina, I. García-Urrutia, J.A. Díez, J. Fornell, E. Pellicer, J. Sort, *Electrochimica Acta* **114** (2013) 859.
- [142] S.T. Aruna, S. Roy, A. Sharma, G. Savitha, V.K. William Grips, *Surface & Coatings Technology* **251** (2014) 201.
- [143] N.S. Qu, K.C. Chan, D. Zhu, *Scripta Materialia* **50** (2004) 1131.
- [144] E. García-Lecina, I. García-Urrutia, J.A. Díez, J. Morgiel, P. Indyka, *Surface & Coatings Technology* **206** (2012) 2998.
- [145] A. Gupta, S. Barkam, D. Lahiri, R. Balasubramaniam, K. Balani, *Journal of Materials Science and Technology* **30** (2014) 808.
- [146] R.K. Saha, T.I. Khan, *Surface & Coatings Technology* **205** (2010) 890.
- [147] M. Raja, G. N. K. Ramesh Babu, J. Maharaja, R. Sekar, *Surface Engineering*, **30** (2014) 697.
- [148] A. Abdel Aal, H.A. Gobran, F. Muecklich, *Journal of Alloys and Compounds* **473** (2009) 250.
- [149] Z. Zhang, C. Jiang, P. Fu, F. Cai, N. Ma, *Journal of Alloys and Compounds* **626** (2015) 118.
- [150] R. N. Gupta, A. K. Das, Nagahanumaiah, S. Henal, *Materials and Manufacturing Processes* **31** (2016) 42.
- [151] M.E. Bahrololoom, R. Sani, *Surface & Coatings Technology* **192** (2005) 154.
- [152] A. Góral, M. Nowak, K. Berent, B. Kania, *Journal of Alloys and Compounds* **615** (2014) S406.
- [153] E. A. Pavlatou , N. Spyrellis, *Russian Journal of Electrochemistry* **44** (2008) 745.
- [154] Jan Steinbach, Hans Ferkel, *Scripta materialia* **44** (2001) 1813.
- [155] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, T. Xu, *Surface & Coatings Technology* **201** (2006) 599.
- [156] S.A. Lajevardi , T. Shahrabi, J.A. Szpunar, A. Sabour Rouhaghdam, S. Sanjabi, *Surface & Coatings Technology* **232** (2013) 851.
- [157] D. Thiemig, R. Lange, A. Bund, *Electrochimica Acta* **52** (2007) 7362.
- [158] F. Xia, J. Tian, W. Wang, Y. He, *Ceramics International* **42** (2016) 13268.
- [159] W. Wang, H.T. Guo, J.P. Gao, X.H. Dong, Q.X. Qin, *Journal of Materials Science* **35** (2000) 1495.
- [160] H. Simunkova, P. Pessenda-Garcia, J. Wosik, P. Angerer, H. Kronberger, G. E. Nauer, *Surface & Coatings Technology* **203** (2009) 1806.
- [161] G. Parida, D. Chaira, A. Basu, *Transactions of the Indian Institute of Metals* **66** (2013) 5.
- [162] F. Hou, W. Wang, H. Guo, *Applied Surface Science* **252** (2006) 3812.
- [163] M. J. Kim, J. S. Kim, D. J. Kim, H.P. Kim, *Metals and Materials International* **15** (2009) 789.
- [164] R. Arghavanian, N. Parvini-Ahmadi, *Journal of Solid State Electrochemistry* **15** (2011) 2199.
- [165] B. Bostani, N. Parvini-Ahmadi, S. Yazdani, *Surface Engineering* **32** (2016) 495.
- [166] L. Benea, *Journal of Applied Electrochemistry* **39** (2009) 1671.
- [167] P. Angerer, H. Simunkova, E. Schafler, M.B. Kerber, J. Wosik, G.E. Nauer, *Surface & Coatings Technology* **203** (2009) 1438.
- [168] K.F. Zhang, S. Ding, G.F. Wang, *Materials Letters* **62** (2008) 719.
- [169] R. Arghavanian, N. Parvini-Ahmadi, S. Yazdani, B. Bostani, *Surface Engineering* **28** (2012) 508.
- [170] A. Möller, H. Hahn, *Nanostructured Materials* **12** (1999) 259.
- [171] B.S.B. Reddy, K. Das, A. K. Datta, S.Das, *Nanotechnology* **19** (2008) 115603.
- [172] W. Wang, F.-Y. Hou, H. Wang, H.-T. Guo, *Scripta Materialia* **53** (2005) 613.
- [173] G.N.K. Ramesh Babu, S. Jayakrishnan, *Materials Chemistry and Physics* **96** (2006) 321.





# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

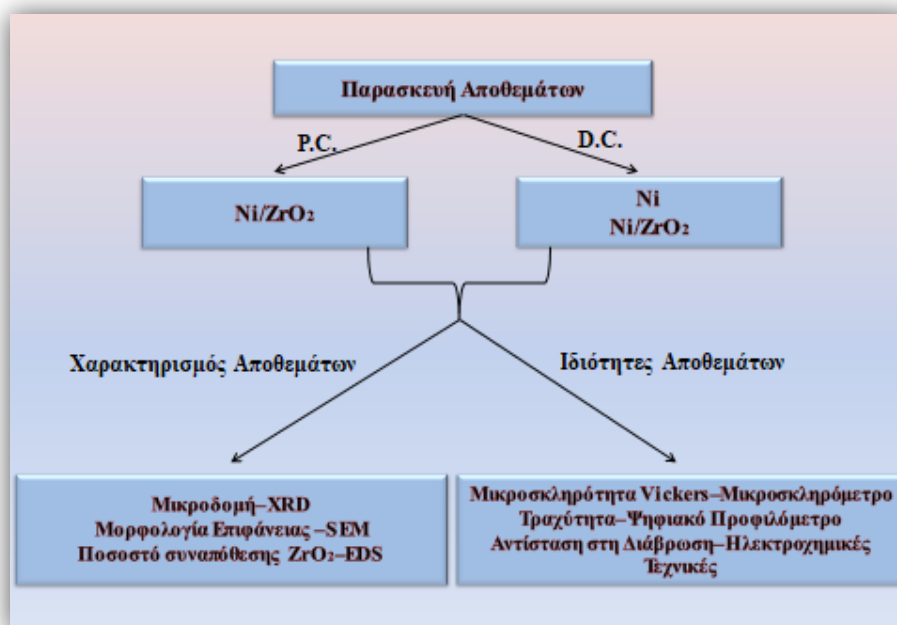
## Πειραματική Διαδικασία

*«Αυτό που παρατηρούμε δεν είναι η ίδια η φύση, αλλά το κομμάτι της φύσης που αποκαλύπτεται στη μέθοδο έρευνας που χρησιμοποιούμε»*

*Werner Heisenberg, Γερμανός Φυσικός*

## 7.1 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρασκευάστηκαν απλές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου και σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>. Για την παραγωγή των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> σε καθεστώς παλμικού ρεύματος (P.C.) επιλέχθηκε να μεταβληθούν οι παράμετροι duty cycle (*d.c.*) και συχνότητα επιβολής του παλμού (*v*). Επίσης, απλές και σύνθετες επικαλύψεις παρασκευάστηκαν με χρήση συνεχούς ρεύματος (D.C.) για διαφορετικές τιμές pH και πυκνότητας ρεύματος, *j*, απουσία και παρουσία του λειαντικού οργανικού προσθέτου κουμαρίνη σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η κουμαρίνη χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο και για την παραγωγή ορισμένων P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>, διατηρώντας σταθερές τις τιμές των παραμέτρων *d.c.* και *v* του παλμικού ρεύματος.



Σχήμα 7.1 Σχηματικό διάγραμμα πειραματικής διαδικασίας

Εν συνεχεία, το σύνολο των αποθεμάτων χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μικροδομή (κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών) τους και την επιφανειακή τους μορφολογία με τη βοήθεια της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, στα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα εκτιμήθηκε με τη βοήθεια της τεχνικής φασματοσκοπίας μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων-X (EDS). Με την ίδια τεχνική προσδιορίστηκε και το ποσοστό του στοιχειακού άνθρακα στις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν παρουσία της κουμαρίνης.

Ακολούθως, προσδιορίστηκαν η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων κατά Vickers και η τραχύτητα της επιφάνειάς τους. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα μικροσκληρόμετρο και ψηφιακό προφιλόμετρο. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντίστασης στη διάβρωση επιλεγμένων απλών και σύνθετων επικαλύψεων με τη βοήθεια ηλεκτροχημικών τεχνικών. Ειδικότερα, έγιναν δοκιμές ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (Potentiodynamic Polarization), γραμμικής πόλωσης (Linear Polarization) και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS).

## 7.2 Παρασκευή Αποθεμάτων

Η παρασκευαστική διαδικασία της παρούσας διδακτορικής διατριβής συντίθεται από μία αυστηρά καθορισμένη αλληλουχία ενεργειών, η επανάληψη της οποίας πραγματοποιήθηκε κάθε φορά με το ίδιο ακριβώς τρόπο. Επίσης, θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι κατέστη δυνατή η μελέτη της επίδρασης κάθε μίας μεταβλητής της διεργασίας, διατηρώντας όλες τις υπόλοιπες μεταβλητές σταθερές. Η μέθοδος αυτή, βεβαιώνει την ασφάλεια των αποτελεσμάτων της έρευνας και συνεισφέρει στην αποτελεσματική αντιπαράθεση και σύγκριση των διαφορετικών αποθεμάτων ως προς τη μικροδομή και τις ιδιότητές τους.

### 7.2.1 Χαρακτηριστικά Ηλεκτρολυτικού Λουτρού και Σκόνης Ζιρκονίας

Το σύνολο των επικαλύψεων, απλών και σύνθετων, παρασκευάστηκε από λουτρό τύπου Watts όγκου 700 mL, απουσία και παρουσία του λειαντικού προσθέτου κουμαρίνη σε διάφορες συγκεντρώσεις (Πίνακας 7.1). Η θερμοκρασία του λουτρού διατηρήθηκε σταθερή σε κάθε περίπτωση και η τιμή της επιλέχθηκε ίση με 50 °C, καθώς είναι η συνηθέστερη στη βιομηχανική παραγωγή ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου.

**Πίνακας 7.1** Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού παρασκευής απλών αποθεμάτων Ni και σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>

<b>Σύσταση Ηλεκτρολυτικού Λουτρού</b>	
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Alfa Aesar, 98% min)	300 g·L <sup>-1</sup>
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Alfa Aesar, 99.3% metal basis)	35 g·L <sup>-1</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (Penta, 99.5% min)	40 g·L <sup>-1</sup>
ZrO <sub>2</sub> (Sigma Aldrich, 99% trace metals basis)	0 και 40 g·L <sup>-1</sup>
Coumarin (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) (Sigma Aldrich 98% min)	0, 0.1, 0.5, 1 και 2 mmol·L <sup>-1</sup>

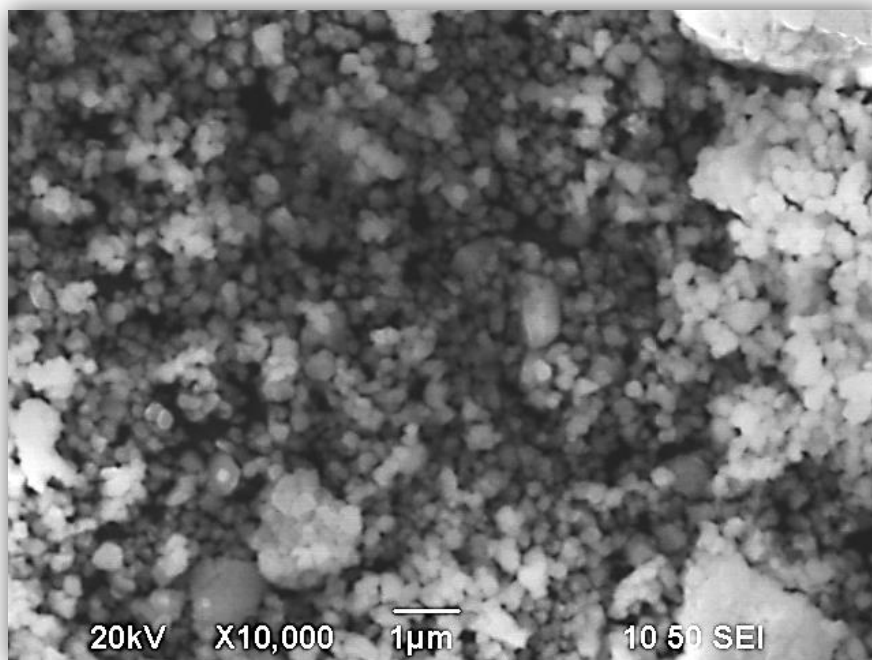
Ως οργανικό πρόσθετο εντός του λουτρού Watts χρησιμοποιήθηκε η κουμαρίνη, η οποία δρα κυρίως ως λειαντική ουσία στην ηλεκτρολυτική απόθεση του νικελίου, έχοντας ταυτόχρονα και στυλβωτική δράση. Εν γένει, λεπτομερής περιγραφή των προσθέτων και ειδικότερα της κουμαρίνης αναφορικά με τη χημική της δομή, την επίδρασή της στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου και τη χρήση της ως οργανικό πρόσθετο στα ηλεκτρολυτικά λουτρά περιλαμβάνεται στην ενότητα 4.4 του Κεφαλαίου 4.

Σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, έγινε χρήση της κουμαρίνης σε συγκέντρωση  $C_{coulm}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  για την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub>, με  $j=2, 5$  και  $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=1.5, 3.5$  και  $4.4$  καθώς και σε συγκεντρώσεις  $C_{coulm}=0.1, 0.5, 1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  για την παραγωγή απλών αποθεμάτων νικελίου και σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> για  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4.4$ . Σε συνθήκες P.C. και ειδικότερα για  $d.c.=70\%$  και  $\nu=0.01, 0.1, 1, 10$  και  $100 \text{ Hz}$ , προστέθηκαν  $1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  κουμαρίνης στο λουτρό Watts για την παραγωγή παλμικών Ni/ZrO<sub>2</sub> σύνθετων αποθεμάτων.



**Εικόνα 7.1** Σκόνη εμπορικής ζιρκονίας (Sigma Aldrich, 99% trace metals basis)

Για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> προστέθηκε στο λουτρό σκόνη εμπορικής ζιρκονίας (βλ. ενότητα 1.2, Κεφάλαιο 1), πολύ υψηλής καθαρότητας, δομής μπαντελεϊτή, μέσης διαμέτρου κόκκου  $d \leq 5 \mu\text{m}$ , σε συγκέντρωση  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Όπως φαίνεται στην Εικόνα 7.1 μακροσκοπικά η σκόνη ζιρκονίας είναι λευκού χρώματος, ενώ μικροσκοπικά (Εικόνα 7.2) διαπιστώνεται ότι τα σωματίδια έχουν τη μορφή λευκών σφαιριδίων με μέσο μέγεθος μικρότερο των  $5 \mu\text{m}$ .

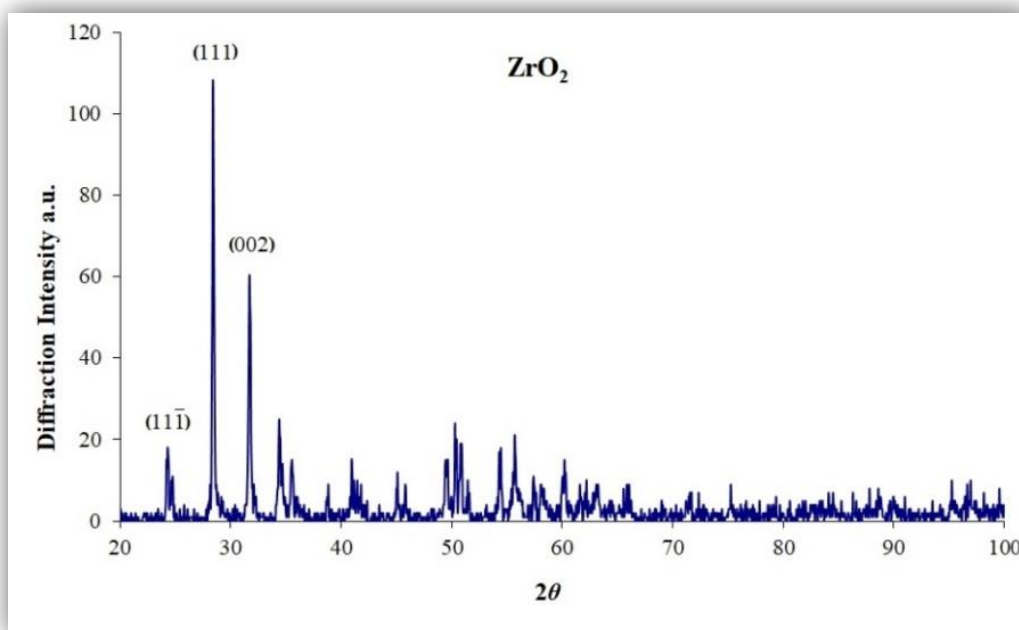


**Εικόνα 7.2** Μικρογραφία SEM ( $\times 10,000$ ) εμπορικής ζιρκονίας

Προκειμένου να διατηρηθούν τα σωματίδια της ζιρκονίας σε αιώρηση στο λουτρό και να αποφευχθεί ο σχηματισμός συσσωματωμάτων, προηγήθηκε μαγνητική ανάδευση του ηλεκτρολύτη, έντασης 250 rpm, για χρονική διάρκεια τουλάχιστον

12 h από τη στιγμή της προσθήκης τους στο διάλυμα. Για τους ίδιους λόγους, το ηλεκτρολυτικό λουτρό βρισκόταν υπό έντονη μαγνητική ανάδευση κατά την χρονική διάρκεια παύσης της διεξαγωγής των αποθέσεων.

Όπως έχει αναφερθεί, ως μέθοδος ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης της απόθεσης τόσο των απλών όσο και των σύνθετων επικαλύψεων, επιλέχθηκε η χρήση ομογενοποιητή. Αυτή η μέθοδος ανάδευσης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά βάση της βιβλιογραφικής ανασκόπησης, στην παρασκευή απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μήτρας νικελίου και συνεπώς αποτελεί καινοτόμο στοιχείο της διατριβής. Η ένταση της ανάδευσης ορίστηκε ίση με 12000 rpm, με κριτήρια αφενός τη βελτίωση της μακροσκοπικής εμφάνισης των αποθεμάτων (αποφυγή σχηματισμού κρατήρων που οφείλονται στην έκλυση αερίου υδρογόνου) και αφετέρου την αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα.



Σχήμα 7.2 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X ( $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ ) της εμπορικής σκόνης ζirkονίας

Προκειμένου να διερευνηθεί η κρυσταλλική δομή της ζirkονίας, δείγμα της σκόνης αναλύθηκε με τη βοήθεια της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-X. Στο διάγραμμα που δίνεται στο Σχήμα 7.2 έχουν επισημανθεί οι κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις που αντιστοιχούν στις τρεις πρώτες βασικές κορυφές της σκόνης ZrO<sub>2</sub>. Συγκρίνοντας τις πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές των γωνιών περίθλασης,  $\theta$ , και των αποστάσεων μεταξύ των επιπέδων των ατόμων,  $d$  (Πίνακας 7.2), με τις αντίστοιχες που προέρχονται από βιβλιογραφικά δεδομένα προτύπων (Εικόνα 7.1), καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα ότι η χρησιμοποιούμενη σκόνη είναι δομής μπαντελεϊτή (μονοκλινής ζirkονία). Μάλιστα, αν ληφθούν υπόψη οι σχετικές εντάσεις των κορυφών του διαγράμματος του Σχήματος 7.2, διαπιστώνεται ότι ένα σημαντικό ποσοστό των κρυσταλλιτών του ZrO<sub>2</sub>, αναπτύσσεται παράλληλα στο επίπεδο (111).

Πίνακας 7.2 Πειραματικές τιμές γωνιών περίθλασης,  $\theta$ , και των αποστάσεων μεταξύ των επιπέδων των ατόμων,  $d$ , της χρησιμοποιούμενης σκόνης ζirkονίας

ZrO <sub>2</sub>		
$hkl$	$d_{hkl}$	$\theta_{hkl}$
11 $\bar{1}$	3.155	14.130
111	2.833	15.780
002	2.615	17.136

13-307										
$d$	3.16	2.83	2.62	5.04	ZrO <sub>2</sub>					★
$I/I_1$	100	65	20	6	ZIRCONIUM OXIDE	BADDELEYITE				
Rad. CuK $\alpha$	$\lambda$ 1.5418	Filter Ni	Dia. 114.59mm ?	$d$ Å	$I/I_1$	$hkl$	$d$ Å	$I/I_1$	$hkl$	
Cut off	12.0	$I/I_1$ DIFFRACTOMETER		5.04	6	100	1.691	14	300, 202	
Ref.	LEWIS, GENERAL ELECTRIC CO., ANP DEPT., CINCINNATI 15, OHIO				3.69	18	011	1.656	14	013, 221
Sys.	MONOCLINIC S.G. P2 <sub>1</sub> /c (14)				3.63	14	110	1.640	8	130
$a_0$	5.1477	$b_0$	5.2030	$c_0$	5.3156	A	0.989	C	1.022	
$\alpha$		$\beta$	99.023°	$\gamma$		Z	4	Dx	5.825	
Refs	IBID.				3.16	100	111	1.608	8	311, 212+
$\epsilon_a$	2.13	$n_{\omega\beta}$	2.19	$\epsilon_\gamma$	2.20	Sign	-			
2V	30°	D	5.4-6.02 mp	Color	VARIABLE BROWN TO COLORLESS					
Ref.	D <sub>7</sub>				2.834	65	111	1.591	4	131
CHEMICAL ANALYSIS SHOWS	0.055% Fe, 0.04% C, 0.01% EACH OF CR, NA, <0.01% EACH OF Hf, Mn, Ni, P, Ti, ZN AND TRACES OF Li, S, V, W.				2.617	20	002	1.581	4	222
					2.598	12	020	1.541	10	131
					2.538	14	200	1.508	6	113
					2.488	4	102	1.495	10	213
					2.328	6	021	1.476	6	311
					2.285	2	210	1.447	4	123
					2.252	4	112	1.420	6	321, 320+
					2.213	14	211	1.358	2	132
					2.182	6	102	1.348	2	123
					2.015	8	112	1.321	6	104
					1.989	8	202	1.309	2	232
					1.845	18	022	1.298	2	213
					1.818	12	220	1.269	2	400
					1.001	12	122	1.261	2	041
					1.780	6	221	PLUS 34 LINES TO 0.8852		

Εικόνα 7.3 Βιβλιογραφικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων-X ζirkονίας δομής μπαντελλείτη [1]

## 7.2.2 Προκατεργασία Υποστρωμάτων

Ως υποστρώματα για την απόθεση των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια κοινού εμπορικού ορειγάλκου (70% wt. Cu, 30% wt. Zn), διαμέτρου  $\delta=25$  mm ( $\approx 1$  inch) και εμβαδού ελεύθερης επιφάνειας απόθεσης  $E=0,049$  dm<sup>2</sup>. Προκειμένου τα δοκίμια αυτά να καταστούν κατάλληλα προς επινικέλωση, είναι απαραίτητο να ακολουθηθούν τα ακόλουθα στάδια προκατεργασία τους:

- Λείανση και στίλβωση

Αρχικά η ελεύθερη επιφάνεια απόθεσης των δοκιμίων δεν είναι λεία λόγω της κατεργασίας που έχουν υποστεί στο μηχανουργείο. Έτσι, απαραίτητη είναι η λείανση και η στίλβωση της επιφάνειας αυτής, ώστε αφενός να επιτευχθεί άριστη πρόσφυση

των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου, αφετέρου να περιοριστεί η επιταξιακή δράση του υποστρώματος κατά τις πρώτες φάσεις ανάπτυξης των αποθεμάτων.



Εικόνα 7.4 Τριβείο (α) και στίλβωτήριο (β)

Η λείανση πραγματοποιείται, καταρχήν, σε τριβείο με χρήση κατάλληλων λειαντικών χαρτιών (γυαλόχαρτα) ολοένα μειούμενης κοκκομετρίας. Με τον τρόπο αυτό, το προς επιμετάλλωση υπόστρωμα αποκτά ελεγχόμενη τραχύτητα φέροντας ραβδώσεις προσανατολισμένες σε μία διεύθυνση. Στη συνέχεια, λειαίνεται με ειδικές πάνινες βούρτσες σε στίλβωτήριο, οπότε και απαλλάσσεται από οποιοσδήποτε πτυχώσεις και εκδορές. Τέλος, με βελούδινες βούρτσες επιτυγχάνεται η στίλβωση του δοκιμίου και η προς επικάλυψη επιφάνειά του γίνεται λεία ως καθρέπτης. Πριν από κάθε στάδιο λείανσης και στίλβωσης, οι χρησιμοποιούμενες βούρτσες του στίλβωτηρίου λιπαίνονται με κατάλληλου τύπου λιπαντικό (σαπουνιού).

- Καθαρισμός σε λουτρό υπερήχων

Απαραίτητη είναι η απομάκρυνση των ακαθαρσιών (σκόνη, οξείδια, υπολείμματα λιπαντικών ουσιών) που έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνεια των δοκιμίων από την συνολική κατεργασία που έχει προηγηθεί. Ο καθαρισμός πραγματοποιείται σε λουτρό υπερήχων για χρονική διάρκεια 5 min όσες φορές κριθεί απαραίτητο, αρχικά με ακετόνη και τέλος με απιονισμένο νερό. Τα καθαρά δοκίμια αποθηκεύονται σε ξηραντήρα μέχρι τη χρήση τους.

- Μόνωση

Πριν από τη χρήση κάθε δοκιμίου ως υπόστρωμα, είναι απαραίτητη η μόνωση της πλευρικής επιφάνειάς του ώστε να μην επιμεταλλωθεί. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται θερμοπλαστικό πολυμερές κυκλικής διατομής, διαμέτρου περίπου ίσης με εκείνη του δοκιμίου. Το υλικό από το οποίο αποτελείται είναι ανθεκτικό στις συνθήκες που πραγματοποιείται η επινικέλωση. Το θερμοπλαστικό εφαρμόζεται στο δοκίμιο και στη συνέχεια θερμαίνεται με πιστόλι θερμού αέρα, οπότε συστέλλεται και τελικά επιτυγχάνεται η επιθυμούμενη μόνωση.





**Εικόνα 7.5** Δοκίμια πριν (δεξιά) και μετά (αριστερά) από τη συνολική διαδικασία προκατεργασίας τους (α), επιμεταλλωμένο δοκίμιο (β)

Με το πέρας της συνολικής διαδικασίας προκατεργασίας και πριν την επιμετάλλωση κάθε δοκίμιου, πραγματοποιείται ζύγιση σε αναλυτικό ζυγό ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, ώστε να προσδιοριστεί η αρχική του μάζα  $m_{αρχ.}$ . Επίσης, ζύγιση της επικάλυψης πραγματοποιείται και μετά την ολοκλήρωση της ηλεκτροαπόθεσης, οπότε προσδιορίζεται η τελική μάζα της,  $m_{τελ.}$ . Η μάζα του αποθέματος,  $m_{απ.}$  προκύπτει από τη διαφορά  $m_{τελ.}-m_{αρχ.}$ . Βάσει της γεωμετρίας της επικάλυψης υπολογίζεται το πάχος της από τη σχέση:

$$h = \frac{m_{απ.}}{\rho_{Ni} \cdot S} \quad (7.1)$$

όπου  $\rho_{Ni} = 8.9 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  είναι η πυκνότητα του νικελίου και  $S=0.049 \text{ dm}^2$  το εμβαδό της επιφάνειας της επικάλυψης, το οποίο προφανώς ταυτίζεται με εκείνο της επιφάνειας του υποστρώματος.

Προκειμένου να επιτευχθεί ο ποσοτικός προσδιορισμός των εκλεκτικών προσανατολισμών αλλά και ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων απλών και σύνθετων αποθεμάτων με το καλύτερο δυνατό τρόπο, έχει υπολογιστεί ότι το πάχος τους θα πρέπει να είναι τουλάχιστον  $50 \mu\text{m}$  <sup>[3]</sup>. Συνεπώς, για δεδομένες πάντα συνθήκες ηλεκτρόλυσης, κάνοντας χρήση του νόμου Faraday (βλ. σχέση (2.1), Κεφάλαιο 2) και της σχέσης (7.1) υπολογίζεται ο χρόνος  $t$  [s] που απαιτείται ώστε να αποκτηθεί το επιθυμητό πάχος. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε καθεστώς παλμικού ρεύματος η ηλεκτροαπόθεση πραγματοποιείται μόνο κατά το χρόνο  $T_{on}$ . Επομένως ο νόμος του Faraday παίρνει τη μορφή <sup>[4]</sup>:

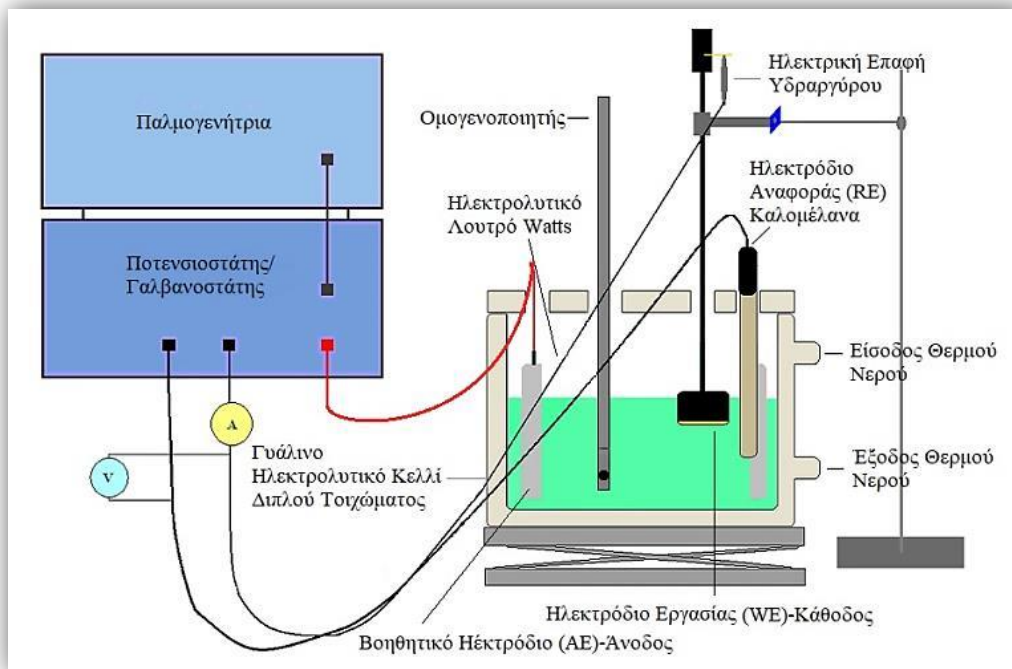
$$m = \frac{A}{n} \cdot \frac{I \cdot t' \cdot d.c.}{F} \quad (7.2)$$

Από τις σχέσεις (7.1) και (7.2) μπορεί να υπολογιστεί ο χρόνος  $t'$  ο οποίος απαιτείται για την επίτευξη του επιθυμητού πάχους όταν επιβάλλεται P.C.

Ωστόσο, λόγω των υδροδυναμικών συνθηκών και της γεωμετρίας του ηλεκτροδίου της καθόδου (δοκίμιου) το πάχος της επικάλυψης είναι μικρότερο από το θεωρητικά αναμενόμενο στο κέντρο του, ενώ αυξάνεται προς την περιφέρεια <sup>[3]</sup>. Έτσι, για να εξασφαλιστεί ότι τα παρασκευαζόμενα αποθέματα έχουν πάχος μεγαλύτερο των  $50 \mu\text{m}$  σε κάθε σημείο τους, ο πραγματικός χρόνος της απόθεσης είναι πάντα αυξημένος σε σχέση με τον θεωρητικό.

### 7.2.3 Πειραματική Διάταξη Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης Επικαλύψεων

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να παρασκευαστούν οι επικαλύψεις παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.3. καθώς και στην Εικόνα 7.6 σε κατάσταση λειτουργίας. Τα επιμέρους στοιχεία από τα οποία αποτελείται η συγκεκριμένη πειραματική διάταξη καθώς και η λεπτομερής περιγραφή τους αναλύονται ακολούθως.



**Σχήμα 7.3** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των απλών αποθεμάτων Ni και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>



**Εικόνα 7.6** Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των απλών αποθεμάτων Ni και των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>

- Ηλεκτρολυτικό Κελλί (Κυψελίδα)

Το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολυτικό κελλί είναι κατασκευασμένο από πυρίμαχο γυαλί. Διαθέτει διπλά τοιχώματα, ώστε να είναι δυνατή η διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας του λουτρού (50 °C) με τη βοήθεια ενός θερμοστατούμενου υδρόλουτρου ανακυκλοφορούμενου νερού μέσω εξωτερικού κυκλώματος. Ο όγκος της κυψελίδας είναι 2 λίτρα και η επιφάνειά της καλύπτεται με πώμα από plexiglass, ώστε αφενός να περιορίζεται η εξάτμιση του διαλύτη του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και αφετέρου να προστατεύεται το λουτρό από εξωτερικές ακαθαρσίες. Το πώμα διαθέτει κατάλληλες οπές για να εισέρχονται και να στηρίζονται τα ηλεκτρόδια. Επίσης, από συγκεκριμένη οπή εισάγεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ο ομογενοποιητής, ώστε να επιτυγχάνονται πάντα όμοιες υδροδυναμικές συνθήκες.

- Ποτενσιοστάτης

Ο ποτενσιοστάτης της διάταξης που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή δυναμικού στο κύκλωμα είναι της εταιρίας BANK Electronik, μοντέλο Wenking ST 88. Είναι εξοπλισμένος με ενσωματωμένο αμπερόμετρο αναλογικής ένδειξης, κλίμακας 0.1mA–3A. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό και η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την ηλεκτρολυτική κυψελίδα ελέγχονται αντιστοίχως από ένα βολτόμετρο, παράλληλα συνδεδεμένο στο κύκλωμα και ένα αμπερόμετρο, σε σειρά με το κύκλωμα.



Εικόνα 7.7 Ποτενσιοστάτης (κάτω) και γεννήτρια παλμών (πάνω)

- Παλμογεννήτρια

Κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση σε καθεστώς παλμικού ρεύματος τίθενται σε λειτουργία η γεννήτρια παλμών της εταιρείας BANK Electronik, μοντέλο Wenking DPC 72, η οποία συνδέεται με τον ποτενσιοστάτη. Η γεννήτρια αυτή έχει τη δυνατότητα παραγωγής απλών ή διπλών τετραγωνικών παλμών, τα χαρακτηριστικά των οποίων (ύψος, πλάτος, συχνότητα και πολικότητα) καθορίζονται μέσω χειροκίνητων ρυθμίσεων. Κάθε επιβαλλόμενος παλμός υπερτίθεται σε ένα ρυθμιζόμενο συνεχές δυναμικό (offset), συγκεκριμένου ύψους, πλάτους και πολικότητας. Οι επιβαλλόμενες τιμές σταθερού δυναμικού για το offset δυναμικό καθώς και για τους υπερτιθέμενους σε αυτό παλμούς, μπορούν να μεταβληθούν από 0V έως ± 10V. Το πλάτος των τετραγωνικών παλμών δύναται να λάβει τιμές εντός του εύρους 1ms–100ms, επομένως το duty cycle του P.C. μπορεί να κυμανθεί από 0

έως 99%. Η χρονική διάρκεια του offset δυναμικού μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ 10 ms και 1000 ms, επομένως η περίοδος του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 10<sup>-2</sup>–10<sup>2</sup> Hz.

- Το Σύστημα των τριών ηλεκτροδίων

Προκειμένου να εναποτεθούν ηλεκτρολυτικά οι επικαλύψεις νικελίου, στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιείται σύστημα τριών ηλεκτροδίων, δηλαδή δημιουργείται κύκλωμα αποτελούμενο από άνοδο, κάθοδο και ηλεκτρόδιο αναφοράς.

1. Ηλεκτρόδιο Εργασίας–Κάθοδος (Working Electrode, WE–Cathode): Το προς επιμετάλλωση ορειχάλκινο δοκίμιο, το οποίο έχει υποστεί την προκατεργασία που έχει ήδη αναφερθεί, καθίσταται κάθοδος προσαρμοζόμενο μέσω σπειρώματος στην άκρη ενός άξονα ανοξειδωτού χάλυβα. Η κάθοδος παραμένει σταθερή (δεν κινείται) και βυθισμένη στο ηλεκτρολυτικό λουτρό κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης των ηλεκτροαποθέσεων.

2. Ηλεκτρόδιο Αναφοράς (Reference Electrode, RE): Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο καλομέλανος (Standard Calomel Electrode, SCE), σύστασης KCl<sub>(κορ)</sub>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>|Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>|Hg και δυναμικού ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου ίσο με +0,24V/NHE. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ελέγχει ανά πάσα στιγμή τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, η οποία πρέπει να διατηρείται σταθερή. Η τιμή του δυναμικού απόθεσης είναι ουσιαστικά η τιμή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ της καθόδου και του ηλεκτροδίου αναφοράς.

3. Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο ή Ηλεκτρόδιο Μέτρησης–Άνοδος (Auxiliary Electrode, AE ή Counter Electrode, CE–Anode): Πρόκειται για ένα έλασμα νικελίου πολύ υψηλής καθαρότητας (Sigma Aldrich, 99.9 % min), το οποίο με κατάλληλη κατεργασία έχει υποστεί κάμψη, ώστε να εφαρμόζει εσωτερικά στα τοιχώματα του κυλινδρικού ηλεκτροχημικού κελιού, περιβάλλοντας την κάθοδο. Κατά την πραγματοποίηση των ηλεκτροαποθέσεων, ολόκληρη η άνοδος βρίσκεται βυθισμένη στο λουτρό. Η άνοδος οξειδώνεται σύμφωνα με την ημιαντίδραση: Ni → Ni<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> και επομένως σταδιακά διαλύεται. Με τον τρόπο αυτό, τροφοδοτεί διαρκώς το λουτρό Watts με τα απαραίτητα μεταλλοκατιόντα τα οποία αναγόμενα στην κάθοδο σχηματίζουν το ηλεκτρολυτικό απόθεμα. Η συγκέντρωση λοιπόν των Ni<sup>2+</sup> παραμένει πάντα σταθερή και έτσι έχουμε τη δυνατότητα χρήσης του ίδιου λουτρού για πολύ μεγάλο αριθμό αποθέσεων, χωρίς να μειώνεται η απόδοσή του. Η συνολική επιφάνεια της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη της καθόδου, ώστε να διευκολύνεται η διάλυσή της και να αποφεύγονται φαινόμενα πόλωσης της κυψελίδας. Σε τακτά χρονικά διαστήματα η άνοδος αποξειδώνεται και αποπαθητικοποιείται με εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα HNO<sub>3</sub> 1:1.

- Ομογενοποιητής

Ως μέσο ανάδευσης του λουτρού χρησιμοποιήθηκε ομογενοποιητής μοντέλου T25 ULTRA-TURRAX<sup>®</sup> της εταιρίας IKA, αποσκοπώντας στην αποτελεσματική αιώρηση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> και στην ομοιόμορφη κατανομή τους εντός του λουτρού, καθώς και στην παρεμπόδιση της συσσωμάτωσής τους. Εν γένει, η ανάδευση του ηλεκτρολύτη κρίνεται απαραίτητη στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση. Συνεισφέρει στην μεταφορά των σωματιδίων (βλ. υποενότητα 6.4.4, Κεφαλαίου 6) αλλά και των διαφόρων χημικών ειδών από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη (βλ. υποενότητα 2.1.3, Κεφαλαίου 2) στην περιοχή του κατόλυτη, περιορίζοντας την επίδραση του φαινομένου της διάχυσης. Επιπρόσθετα, εξασφαλίζει την απομάκρυνση από την κάθοδο του σχηματιζόμενου κατά την απόθεση μοριακού υδρογόνου.



Εικόνα 7.8 Ομογενοποιητής T25 digital ULTRA-TURRAX<sup>®</sup> της εταιρείας IKA [2]

Το στέλεχος του ομογενοποιητή που βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα κατάλληλο για χρήση στη θερμοκρασία και στο pH της ηλεκτρόλυσης. Ο ρότορας του στελέχους αυτού δύναται να περιστραφεί με ταχύτητες που λαμβάνουν τιμές από 0 έως 25000 rpm. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, επιλέχθηκε ρυθμός ανάδευσης ίσος με 12000 rpm, κάτι που επιφέρει την επικράτηση αρκετά έντονων υδροδυναμικών συνθηκών εντός του ηλεκτρολυτικού κελιού.

#### 7.2.4 Παρασκευαστικές Συνθήκες σε καθεστώς D.C. και P.C.

Προκειμένου να καταστεί δυνατή η μελέτη της μεμονωμένης δράσης της συναπόθεσης των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μικροδομή, την επιφανειακή μορφολογία και τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>, παρασκευάστηκαν σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος απλές και σύνθετες επικαλύψεις Ni και Ni/ZrO<sub>2</sub>. Τα αποθέματα αυτά αντιστοιχούν στις Σειρές A και B (Πίνακας 7.3) και παρήχθησαν σε διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος ( $j=2, 5$  και  $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ) καθώς και pH λουτρού (1.5, 3.5 και 4.4). Η σύγκριση των αποτελεσμάτων που αφορούν στις ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης (ίδιες τιμές για τα  $j$  και pH) ανάμεσα στις Σειρές A και B επιτρέπει την διερεύνηση της δράσης της ενσωμάτωσης του ενισχυτικού μέσου στη μήτρα νικελίου.

Με την μεταβολή των δύο αυτών παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης ( $j$  και pH) καθίσταται δυνατή η μελέτη της επίδρασής τους στην προσανατολισμένη ανάπτυξη και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου, καθώς και στην επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων, στη μικροσκληρότητα και στην τραχύτητά τους. Ειδικά σε ότι αφορά στις σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>, μελετήθηκε επίσης και η τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται η συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου στην μεταλλική μήτρα από τη μεταβολή των παραμέτρων αυτών.

Επιπρόσθετα, παρασκευάστηκε η Σειρά αποθεμάτων C, η οποία διαφοροποιείται από τη Σειρά B ως προς την παρουσία της κουμαρίνης εντός του λουτρού Watts σταθερής συγκέντρωσης  $C_{\text{coulm}}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Έτσι, καθίσταται δυνατή η διερεύνηση της συνεργιστικής δράσης του προσθέτου και της συναπόθεσης της ζirkονίας για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Σύμφωνα με προηγηθείσα μελέτη [5], προκειμένου να εκδηλωθεί αξιοσημείωτη λειαντική δράση της κουμαρίνης στις

επικαλύψεις Ni, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί τουλάχιστον η προαναφερθείσα ποσότητά της.

Οι τιμές  $j$  και  $pH$  που επιλέχθηκαν ώστε να παρασκευαστούν τα αποθεμάτων των Σειρών A, B και C, σύμφωνα με την βιβλιογραφία <sup>[6,7]</sup> οδηγούν στην παραγωγή συμπαγών και ποιοτικών ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni από λουτρό Watts. Επίσης, αποφεύχθηκε η επιβολή ιδιαίτερος χαμηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος, οι οποίες θα απαιτούσαν μεγάλους χρόνους ηλεκτροαπόθεσης για την παραγωγή αποθεμάτων μεγάλου πάχους <sup>[8]</sup>. Επιπρόσθετα, η χρήση  $pH < 2$  ή  $pH > 5$  δεν συνιστάται στα λουτρά Watts <sup>[9]</sup>.

**Πίνακας 7.3** Συνθήκες παρασκευής απλών επικαλύψεων Ni (Σειρά A) και σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> σε καθεστώς D.C., απουσία (Σειρά B) και παρουσία (Σειρά C) κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts, συγκέντρωσης  $C_{coulm} = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Στο συμβολισμό των αποθεμάτων ο δείκτης αναφέρεται στο  $j$  και ο εκθέτης στο  $pH$

Απόθεμα	$j \text{ (A}\cdot\text{dm}^{-2}\text{)}$	$pH$	$C_{coulm} \text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$
<b>D.C. Απλές Επικαλύψεις Ni, Σειρά A</b>			
$A_2^{1.5}$	2	1.5	0
$A_2^{3.5}$	2	3.5	0
$A_2^{4.4}$	2	4.4	0
$A_5^{1.5}$	5	1.5	0
$A_5^{3.5}$	5	3.5	0
$A_5^{4.4}$	5	4.4	0
$A_{10}^{1.5}$	10	1.5	0
$A_{10}^{3.5}$	10	3.5	0
$A_{10}^{4.4}$	10	4.4	0
<b>D.C. Σύνθετες Επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>, Σειρά B</b>			
$B_2^{1.5}$	2	1.5	0
$B_2^{3.5}$	2	3.5	0
$B_2^{4.4}$	2	4.4	0
$B_5^{1.5}$	5	1.5	0
$B_5^{3.5}$	5	3.5	0
$B_5^{4.4}$	5	4.4	0
$B_{10}^{1.5}$	10	1.5	0
$B_{10}^{3.5}$	10	3.5	0
$B_{10}^{4.4}$	10	4.4	0
<b>D.C. Σύνθετες Επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> Παρουσία Κουμαρίνης, Σειρά C</b>			
$C_2^{1.5}$	2	1.5	0.5
$C_2^{3.5}$	2	3.5	0.5
$C_2^{4.4}$	2	4.4	0.5
$C_5^{1.5}$	5	1.5	0.5
$C_5^{3.5}$	5	3.5	0.5
$C_5^{4.4}$	5	4.4	0.5
$C_{10}^{1.5}$	10	1.5	0.5
$C_{10}^{3.5}$	10	3.5	0.5
$C_{10}^{4.4}$	10	4.4	0.5

Προκειμένου να διερευνηθεί ενδελεχώς η επίδραση της κουμαρίνης στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου και βέβαια στη μικροδομή και στις ιδιότητες των αποθεμάτων, κρίθηκε απαραίτητη η μεταβολή της συγκέντρωσης του προσθέτου στο λουτρό. Συνεπώς, παρασκευάστηκαν οι Σειρές *D* και *E* απλών και σύνθετων επικαλύψεων αντίστοιχα, οι οποίες περιλαμβάνονται στον Πίνακα 7.4. Τα αποθέματα των δύο αυτών Σειρών, διαφέρουν μεταξύ τους αποκλειστικά ως προς τη συγκέντρωση του οργανικού προσθέτου που χρησιμοποιήθηκε στο λουτρό, η οποία έλαβε τις τιμές  $C_{coulm}=0.1, 0.5, 1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Για την επιλογή των συγκεκριμένων τιμών, ελήφθησαν υπόψη ευρήματα προηγούμενης ερευνητικής εργασίας [10], που σχετίζονται με τις μεταβολές στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των απλών επικαλύψεων νικελίου συναρτήσει της συγκέντρωσης της κουμαρίνης στο λουτρό Watts. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάμεσα στις Σειρές *D* και *E*, επιτρέπει την διερεύνηση της δράσης της ενσωμάτωσης του ενισχυτικού μέσου στη μήτρα νικελίου σε συνδυασμό με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του προσθέτου.

**Πίνακας 7.4** Συνθήκες παρασκευής απλών επικαλύψεων Ni (Σειρά *D*) και σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> (Σειρά *E*) σε καθεστώς D.C., παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts. Στο συμβολισμό των αποθεμάτων ο δείκτης αναφέρεται στην συγκέντρωση της κουμαρίνης εντός του λουτρού

Απόθεμα	$j \text{ (A}\cdot\text{dm}^{-2}\text{)}$	pH	$C_{coulm} \text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$
<b>D.C. Απλές Επικαλύψεις Ni Παρουσία Κουμαρίνης</b>			
<i>D</i> <sub>0.1</sub>	5	4.4	0.1
<i>D</i> <sub>0.5</sub>	5	4.4	0.5
<i>D</i> <sub>1</sub>	5	4.4	1
<i>D</i> <sub>2</sub>	5	4.4	2
<b>D.C. Σύνθετες Επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> Παρουσία Κουμαρίνης</b>			
<i>E</i> <sub>0.1</sub>	5	4.4	0.1
<i>E</i> <sub>0.5</sub>	5	4.4	0.5
<i>E</i> <sub>1</sub>	5	4.4	1
<i>E</i> <sub>2</sub>	5	4.4	2

Για τα αποθέματα αυτά οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος, *j* και του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού επελέγησαν κατά τρόπο ώστε, σε καθεστώς D.C., σε λουτρό Watts χωρίς πρόσθετα και θερμοκρασία ηλεκτροαπόθεσης 50 °C, να οδηγούν στην παρασκευή επικαλύψεων Ni πολύ καλά προσανατολισμένων κατά τον άξονα [100] [6]. Κάτι τέτοιο είναι πολύ σημαντικό, καθώς αυτός ο τρόπος κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι ο πλέον απαλλαγμένος από παρεμπόδιση. Συνεπώς, οποιαδήποτε μετατροπή της προσανατολισμένης ανάπτυξης, προκαλείται από την παρουσία παρεμποδιστικών χημικών ειδών, ο σχηματισμός των οποίων οφείλεται στη συναπόθεση του ZrO<sub>2</sub> ή/και την παρουσία της κουμαρίνης στο λουτρό. Έτσι, η πυκνότητα του ρεύματος ορίστηκε ίση με  $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και το pH ίσο με 4.4.

Σε καθεστώς P.C. παρασκευάστηκαν σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>, μεταβάλλοντας τη συχνότητα του παλμού,  $\nu$ , και το duty cycle (Πίνακας 7.5). Για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε προηγουμένως και με σκοπό την εξακρίβωση της επίδρασης αποκλειστικά των *d.c.* και  $\nu$  στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των αποθεμάτων, η πυκνότητα ρεύματος του παλμού,  $j_p$ , διατηρήθηκε σταθερή και ίση με

5 A·dm<sup>2</sup> και το pH του λουτρού ρυθμίστηκε στην τιμή 4.4. Τα αποθέματα αυτά αποτελούν τη Σειρά PC.

**Πίνακας 7.5** Συνθήκες παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> (Σειρά PC) σε καθεστώς P.C. Στο συμβολισμό των αποθεμάτων ο δείκτης αναφέρεται στο d.c. και ο εκθέτης στη συχνότητα του παλμού

Απόθεμα	$j_p$ (A·dm <sup>-2</sup> )	pH	duty cycle d.c.%	Συχνότητα Παλμού ν (Hz)
<b>P.C. Σύνθετες Επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>, Σειρά PC</b>				
PC <sub>30</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	30%	0.01
PC <sub>30</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	30%	0.1
PC <sub>30</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	30%	1
PC <sub>30</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	30%	10
PC <sub>30</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	30%	100
PC <sub>50</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	50%	0.01
PC <sub>50</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	50%	0.1
PC <sub>50</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	50%	1
PC <sub>50</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	50%	10
PC <sub>50</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	50%	100
PC <sub>70</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	70%	0.01
PC <sub>70</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	70%	0.1
PC <sub>70</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	70%	1
PC <sub>70</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	70%	10
PC <sub>70</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	70%	100
PC <sub>90</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	90%	0.01
PC <sub>90</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	90%	0.1
PC <sub>90</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	90%	1
PC <sub>90</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	90%	10
PC <sub>90</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	90%	100

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.5 το duty cycle που εφαρμόστηκε έλαβε τις τιμές 30%, 50%, 70% και 90%. Για κάθε μία από αυτές, η συχνότητα του παλμού, ν, μεταβλήθηκε οριζόμενη ίση με 0.01, 0.1, 1, 10 και 100 Hz. Η επιλογή των συγκεκριμένων τιμών για τα d.c.% και ν, πραγματοποιήθηκε με κριτήριο τη δυνατότητα σύγκρισης των εξαγόμενων αποτελεσμάτων, με εκείνα της εργασίας των C. Kollia *et al* <sup>[11]</sup>, σε ότι αφορά στην επίδραση των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος στον προσανατολισμό των κρυστάλλων του νικελίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν εφαρμόστηκαν d.c.% < 30%, καθώς κάτι τέτοιο θα απαιτούσε ιδιαίτερα μεγάλους χρόνους ηλεκτροαπόθεσης.



Μελετώντας τα δοκίμια της Σειράς PC, διαπιστώθηκε η επίδραση των δύο αυτών παραμέτρων του παλμικού ρεύματος στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> και κατέστη δυνατή η χάραξη του διαγράμματος των εκλεκτικών προσανατολισμών συναρτήσεως των *d.c.* και *v.* Επίσης, έγινε δυνατός ο συσχετισμός των παραμέτρων αυτών του P.C. με τη συναπόθεση της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου και με το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου καθώς και με τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων.

**Πίνακας 7.6** Συνθήκες παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> (Σειρά PCc) σε καθεστώς P.C. παρουσία κουμαρίνης. Στο συμβολισμό των αποθεμάτων ο δείκτης αναφέρεται στη συγκέντρωση του προσθέτου και ο εκθέτης στη συχνότητα του παλμού

Απόθεμα	$j_p$ (A·dm <sup>-2</sup> )	pH	duty cycle d.c. %	Συχνότητα Παλμού $\nu$ (Hz)	$C_{\text{coul}}$ (mmol·L <sup>-1</sup> )
<b>P.C. Σύνθετες Επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> Παρουσία Κουμαρίνης, Σειρά PCc</b>					
PCc <sub>1</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	70%	0.01	1
PCc <sub>1</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	70%	0.1	1
PCc <sub>1</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	70%	1	1
PCc <sub>1</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	70%	10	1
PCc <sub>1</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	70%	100	1
PCc <sub>2</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	70%	0.01	2
PCc <sub>2</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	70%	0.1	2
PCc <sub>2</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	70%	1	2
PCc <sub>2</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	70%	10	2
PCc <sub>2</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	70%	100	2

Η σειρά των παλμικών σύνθετων αποθεμάτων, συμπληρώθηκε με την παραγωγή δέκα ακόμα δοκιμίων σε σταθερό *d.c.* και ίσο με 70%, με μεταβαλλόμενη τιμή συχνότητας παλμού ( $\nu=0.01, 0.1, 1, 10, \text{ και } 100 \text{ Hz}$ ) και με προσθήκη κουμαρίνης στο λουτρό σε συγκέντρωση 1 και 2 mmol·L<sup>-1</sup> (Πίνακας 7.6). Τα αποθέματα αυτά αποτελούν τη Σειρά PCc και για παρασκευή τους επιλέχθηκε η χρήση των δύο μέγιστων συγκεντρώσεων του προσθέτου, καθώς στις αντίστοιχες D.C. επικαλύψεις E<sub>1</sub> και E<sub>2</sub>, προσδιορίστηκαν οι μέγιστες τιμές μικροσκληρότητας στο σύνολο των παραχθέντων σύνθετων Ni/ZrO<sub>2</sub> D.C. αποθεμάτων για  $j=2 \text{ A·dm}^{-2}$  και pH=4.4 (βλ. υποενότητα 8.2.2, Κεφάλαιο 8). Επιπρόσθετα, εφαρμόστηκε αποκλειστικά *d.c.*%=70%, καθώς σύμφωνα με τα εξαγόμενα αποτελέσματα της Σειράς PC που αφορούν στις τιμές μικροσκληρότητας (βλ. υποενότητα 9.1.1, Κεφάλαιο 9) και στα ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> (βλ. υποενότητα 9.2.1, Κεφάλαιο 9) ήταν συγκριτικά τα βέλτιστα και μάλιστα χωρίς να απαιτείται μεγάλος χρόνος ηλεκτροαπόθεσης. Η μελέτη της μικροδομής και των ιδιοτήτων των αποθεμάτων του Πίνακα 7.6, έδωσε τη δυνατότητα να διαπιστωθεί η επίδραση της εφαρμογής του P.C. και ειδικότερα της μεταβολής της συχνότητας του παλμού στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου, σε συνδυασμό με την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων κουμαρίνης στον ηλεκτρολύτη.

## 7.3 Χαρακτηρισμός Αποθεμάτων

Ο χαρακτηρισμός ενός υλικού εν γένει, περιγράφει τα ακριβή γνωρίσματα της σύστασης και της μικροδομής του. Η γνώση τους είναι απαραίτητη, καθώς συνεισφέρει στη διαλεύκανση του τρόπου με τον οποίο μία συγκεκριμένη παρασκευαστική διεργασία μπορεί με πλήρως ελεγχόμενο και επαναλήψιμο τρόπο να οδηγήσει στην παραγωγή υλικών με συγκεκριμένες ιδιότητες. Δεν υπάρχει κάποια τεχνική η οποία να είναι σε θέση να παρέχει ταυτόχρονα όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για τα ειδικά χαρακτηριστικά όλων των ειδών των διαφορετικών υλικών. Συνεπώς ανάλογα με το υπό μελέτη υλικό, είναι απαραίτητος ο συνδυασμός των κατάλληλων διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού.

Στην παρούσα ενότητα παρατίθενται βασικά στοιχεία σχετικά με τις διαφορετικές μεθόδους χαρακτηρισμού του συνόλου των παραχθέντων αποθεμάτων. Ειδικότερα, ο πλήρης προσδιορισμός της προσανατολισμένης ανάπτυξης των κρυσταλλιτών του νικελίου επιτεύχθηκε με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD). Κάνοντας χρήση των δεδομένων της ίδιας τεχνικής, πραγματοποιήθηκε και η εκτίμηση του μέσου φαινόμενου μεγέθους των κρυστάλλων των επικαλύψεων. Με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), μελετήθηκε η επιφανειακή μορφολογία των αποθεμάτων και με την τεχνική της φασματοσκοπίας μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων-X (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) προσδιορίστηκε τόσο το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων Ni/ZrO<sub>2</sub> όσο και ο τρόπος με τον οποίο ενσωματώνονται εντός της μεταλλικής μήτρας. Στην περίπτωση των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν παρουσία του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη στο λουτρό, με την τεχνική EDS έγινε ο προσδιορισμός στοιχειακού άνθρακα, η ύπαρξη του οποίου συσχετίζεται με την προσρόφηση του προσθέτου στα αποθέματα.

### 7.3.1 Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD)

Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητικής φύσης και παρουσιάζουν όλες τις ιδιότητες των φωτεινών ακτίνων. Αντιστοιχούν σε φωτόνια με υψηλές τιμές ενέργειας (20 eV–120 keV) και έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος ( $10^{-5}$ – $10^2$  Å), το οποίο είναι συγκρίσιμο με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στους κρυστάλλους (0.1–2.5 Å). Στην έρευνα της δομής των κρυσταλλικών υλικών χρησιμοποιούνται ακτίνες-X με μήκος κύματος που βρίσκεται σε εξαιρετικά περιορισμένη περιοχή, συνήθως από 0.5 έως 3 Å. <sup>[12]</sup>

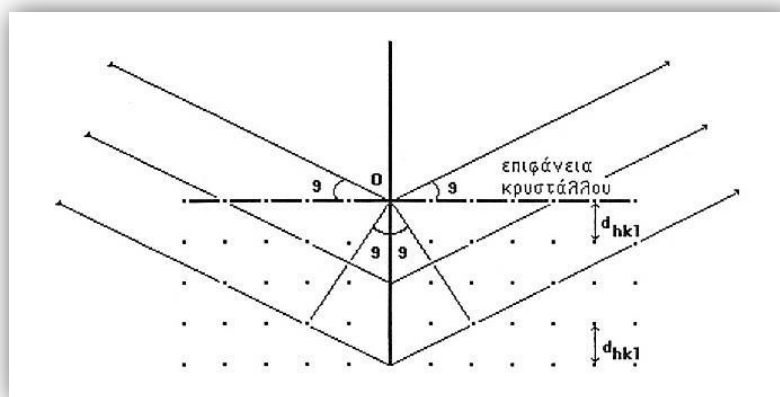
Όταν πρόκειται να γίνει χρήση τους για αναλυτικούς σκοπούς, οι ακτίνες-X, παράγονται από μεταλλική αντικάθοδο (συνήθως κατασκευασμένη από Cr, Fe, Co, Ni, Cu ή Mo) λυχνίας κενού. Πάνω στην αντικάθοδο προσπίπτουν θερμιονικά ηλεκτρόνια, τα οποία εκπέμπονται από κατάλληλη κάθοδο και επιταχύνονται προς αυτήν μέσω της επιβολής διαφοράς δυναμικού (V=20–100 kV). Τα προερχόμενα από την κάθοδο ηλεκτρόνια, προσπίπτοντας στο στόχο σκεδάζονται και διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου της αντικαθόδου, προκαλώντας την απόσπασή τους. Τα ηλεκτρόνια των υψηλότερων ενεργειακά εξωτερικών στοιβάδων, μεταπίπτουν στις εσωτερικές συμπληρώνοντας το «κενό» που δημιουργήθηκε. Η ενεργειακή διαφορά εξωτερικών και εσωτερικών στοιβάδων, εκδηλώνεται με την εκπομπή φωτονίου <sup>[13]</sup>.

Οι ακτίνες-X αλληλεπιδρούν με την ύλη με διαφορετικούς τρόπους, καθώς ένα μέρος τους μπορεί να απορροφηθεί, ενώ ένα άλλο μέρος τους σκεδάζεται ή περιθλάται ή

ανακλάται. Ειδικότερα, περίθλαση μιας ακτινοβολίας δύναται να πραγματοποιηθεί όταν προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους  $d$ . Ο von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων ως φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων τους μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους ίσες αποστάσεις της τάξης του 1 Å.

Ο William L. Bragg έδειξε ότι όταν οι ακτίνες-X περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο δύναται να συμπεριφερθούν ως δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής. Ωστόσο, το φαινόμενο της περίθλασης ενός κύματος προς μία ορισμένη διεύθυνση εκδηλώνεται μόνο όταν:

- Τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος περιθλούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε φάση προς τη διεύθυνση αυτή.
- Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων του πλέγματος.



Σχήμα 7.4 Περίθλαση ακτίνων-X πάνω σε μία οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων  $\{hkl\}$  [3]

Συνεπώς, αν  $\theta$  είναι η γωνία πρόσπτωσης μίας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-X, σε μία οικογένεια παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων  $\{hkl\}$ , τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση  $d_{hkl}$ , περίθλαση θα πραγματοποιηθεί όταν ικανοποιηθεί η σχέση:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (7.3)$$

όπου:

$\lambda$ , το μήκος κύματος της ακτινοβολίας-X και

$n=1,2,3,\dots$ , η τάξη περίθλασης.

Η σχέση (7.3) είναι γνωστή ως συνθήκη του Bragg και μέσω αυτής εκφράζεται ότι, η «διαφορά πορείας»  $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$  μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα  $\{hkl\}$  πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο  $n$  του μήκους κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας (Σχήμα 7.4).

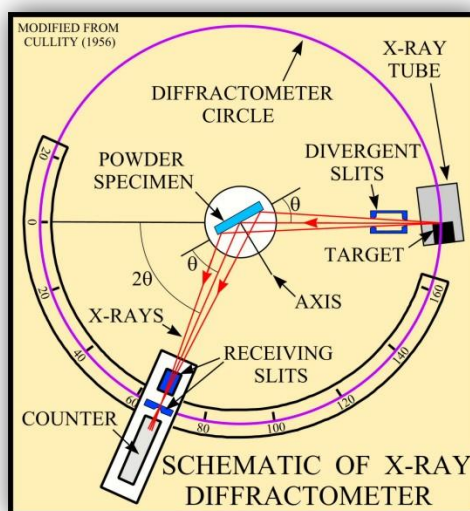
Άρα, προκειμένου να εκδηλωθεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X θα πρέπει να ισχύει ότι  $d_{hkl} > \lambda/2$ . Με άλλα λόγια, αποτέλεσμα περίθλασης σε κρυστάλλους μπορεί να δώσει η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, το μήκος κύματος της οποίας δεν ξεπερνά τις χαρακτηριστικές αποστάσεις της κρυσταλλικής δομής,

ιδιότητα που διαθέτουν οι ακτίνες-X. Το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας και η γωνία  $\theta$  είναι γνωστά μεγέθη. Έτσι, μεταβάλλοντας το  $\theta$ , κατά τρόπο ώστε να ικανοποιείται διαρκώς η συνθήκη του Bragg, μπορούν να προσδιοριστούν οι εσωτερικές αποστάσεις  $d_{hkl}$  των κρυσταλλικών επιπέδων. Καθώς αυτές είναι χαρακτηριστικές των διαφορετικών κρυσταλλικών ενώσεων, τελικά, είναι δυνατή η λεγόμενη δομική ανάλυσή τους (structure analysis) και βέβαια η αναγνώρισή τους (ποιοτική ανάλυση) [14].

Εν γένει, η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X βασίζεται στην ακόλουθη διαδικασία: Μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-X προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό μελέτη κρυσταλλικού στερεού και η ανακλώμενη, σύμφωνα με τη συνθήκη Bragg, ακτινοβολία συλλέγεται από κατάλληλο ανιχνευτή. Η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης μεταβάλλεται στρέφοντας το δείγμα με σταθερή γωνιακή ταχύτητα  $\theta(t)$ . Τα δεδομένα του ανιχνευτή καταγράφονται με τη χρήση ενός μετρητή σπινθηρισμών ως διαγράμματα έντασης της περιθλώμενης δέσμης/γωνίας  $2\theta$ .

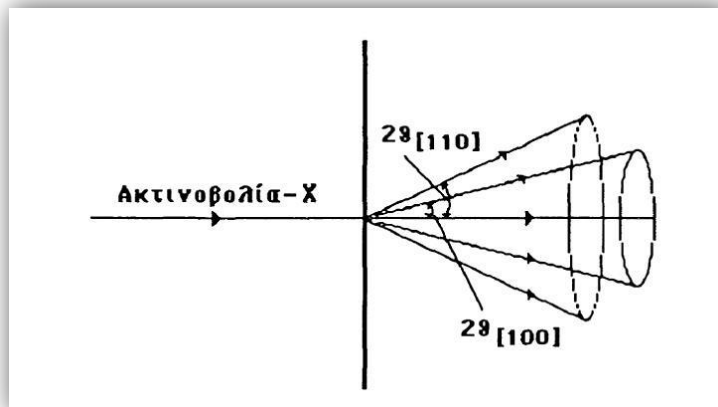
Οι πληροφορίες που μπορούν να αποκτηθούν από την επεξεργασία ενός διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X οδηγούν σε μία σειρά συμπερασμάτων όπως:

- Ταυτοποίηση του υπό εξέταση κρυσταλλικού υλικού συγκρίνοντας τις πειραματικά μετρούμενες γωνίες και εντάσεις των κορυφών ή τις ενδοπλεγματικές αποστάσεων με τιμές αναφοράς από βάσεις δεδομένων.
- Εκτίμηση τόσο της ποιότητας όσο και της έκτασης της κρυστάλλωσης του υλικού από την ένταση και την κατανομή των κορυφών.
- Προσδιορισμός της υφής (texture) του κρυσταλλικού πλέγματος.
- Εκτίμηση του φαινομένου μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών χρησιμοποιώντας το πλάτος στο μέσον μίας γραμμής (ή κορυφής) περίθλασης (Full Width Half Maximum, *FWHM*) [15].



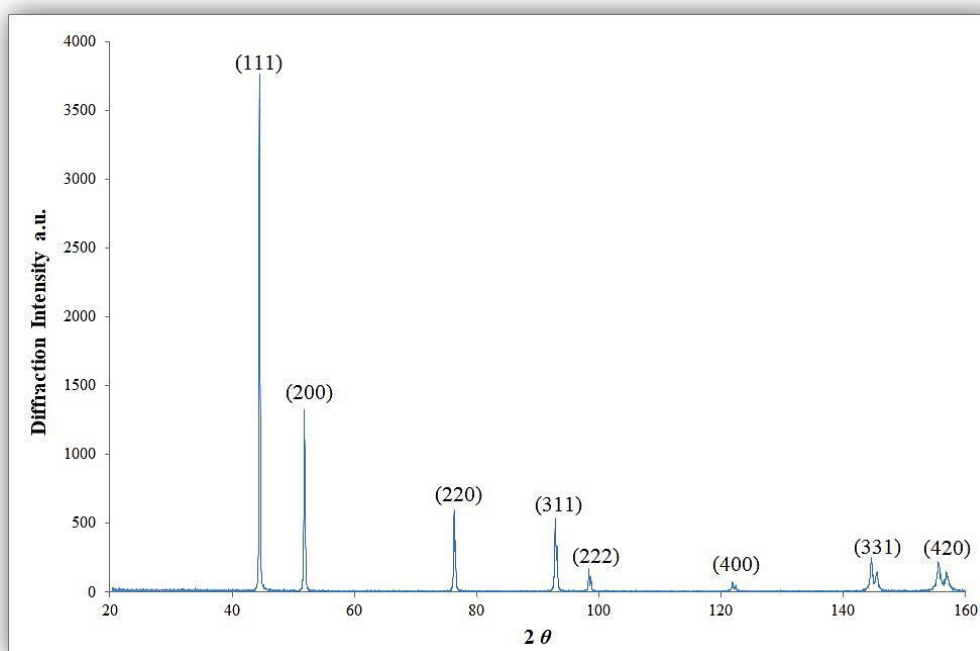
Σχήμα 7.5 Σχηματική απεικόνιση ενός περιθλασίμετρου ακτίνων-X [16]

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων-X του Οριζοντίου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ της εταιρείας Siemens, μοντέλο D5000, αντικαθόδου χαλκού ( $\lambda_{Cu} k_{\alpha}=1,54 \text{ \AA}$ ), ενώ εφαρμόστηκε εύρος σάρωσης (γωνία  $2\theta$ ) από  $20^{\circ}$  έως  $160^{\circ}$ .



Σχήμα 7.6 Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου Debye-Scherrer [3]

Μία από τις σημαντικότερες τεχνικές μελέτης των λεπτόκκοκων κρυσταλλικών στερεών είναι η μέθοδος Debye-Scherrer (D.S.). Σύμφωνα με αυτή, ένα πολυκρυσταλλικό, απόλυτα τυχαία προσανατολισμένο, πρότυπο δοκίμιο νικελίου (σκόνη νικελίου) περιστρέφεται κατά γωνία  $\theta$  και δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία-Χ, η οποία σύμφωνα με τη συνθήκη του Bragg, περιθλάται προσπίπτοντας σε συγκεκριμένη κάθε φορά οικογένεια παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία ενός συνόλου κώνων με κεντρικό άξονα την προσπίπτουσα ακτινοβολία-Χ και ημιγωνία  $2\theta$  (Σχήμα 7.6), κάθε ένας από τους οποίους αντιστοιχεί στα διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα του νικελίου. Η προβολή τους, στην περίπτωση της τυχαία προσανατολισμένης σκόνης, σε συνδυασμό με την καταγραφή των αντίστοιχων εντάσεων των περιθλόμενων ακτίνων συναρτήσει της γωνίας  $\theta$ , δίνει ένα φάσμα γραμμών οι οποίες αποτελούν το διάγραμμα αναφοράς D.S. του νικελίου (Σχήμα 7.7).



Σχήμα 7.7 Διάγραμμα αναφοράς D.S. σκόνης νικελίου με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών

Στο διάγραμμα του Σχήματος 7.7, εμφανίζονται οι οκτώ πρώτες γραμμές του φάσματος της σκόνης νικελίου, ενώ έχουν επισημανθεί και τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε μία από αυτές. Οι γραμμές του διαγράμματος είναι χαρακτηριστικές και αποτελούν το πρότυπο σύγκρισης με τις αντίστοιχες γραμμές που προκύπτουν από τα διαγράμματα D.S. των παραχθέντων απλών και σύνθετων επικαλύψεων νικελίου<sup>[3]</sup>.

Οι τιμές των εντάσεων των γραμμών της σκόνης νικελίου του Σχήματος 7.7, καθώς και οι αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων  $d_{hkl}$  και οι αντίστοιχες γωνίες περίθλασης  $\theta$ , συνοψίζονται στον Πίνακα 7.7. Οι ανηγμένες εντάσεις που επίσης συμπεριλαμβάνονται στον ίδιο Πίνακα, ισούνται με το εκατονταπλάσιο του ηλίκου της έντασης κάθε γραμμής περίθλασης προς την ένταση της γραμμής περίθλασης που εμφανίζει τη μεγαλύτερη ένταση.

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι, σύμφωνα με τους J. Amblard *et al*<sup>[17]</sup>, το δοκίμιο της τυχαίας προσανατολισμένης σκόνης νικελίου θα πρέπει να αποτελείται από κρυσταλλίτες της ίδιας τάξης μεγέθους με τους κρυσταλλίτες των προς εξέταση δειγμάτων, ώστε να αποτελεί τελικά ασφαλές μέτρο σύγκρισης. Επίσης, σημειώνεται ότι το διάγραμμα του Σχήματος 7.7, προέκυψε από τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων-X αντικαθόδου χαλκού και για αυτό το λόγο δεν εμφανίζεται το σύνολο των διαφορετικών κρυσταλλογραφικών επιπέδων του νικελίου. Συνεπώς, δεν επιτρέπεται η άμεση ταυτοποίηση του προσανατολισμού κατά τον άξονα [211], κάτι που είναι δυνατό όταν γίνεται χρήση περιθλασίμετρου αντικαθόδου μολυβδαινίου<sup>[3]</sup>.

**Πίνακας 7.7** Οι τιμές των εντάσεων των γραμμών του διαγράμματος D.S. της απόλυτα τυχαία προσανατολισμένης σκόνης νικελίου,  $I_p$ , οι αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων,  $d_{hkl}$  και οι αντίστοιχες γωνίες περίθλασης  $\theta$

$hkl$	$d_{hkl}$ (Å)	$\theta$	$I_p$ $hkl$	$I_p$ $hkl$ ανηγμένες
111	2.0345	22.25	3768	100
200	1.7619	25.93	1276	33.9
220	1.2459	38.17	595	15.8
311	1.0625	46.45	536	14.2
222	1.0172	49.2	169	4.5
400	0.8810	60.95	76	2
331	0.8084	72.32	250	6.6
420	0.7880	77.83	207	5.5

### 7.3.1.1 Προσδιορισμός Κρυσταλλογραφικού Προσανατολισμού

Κάνοντας χρήση της τεχνικής XRD, για κάθε προσανατολισμένο απλό ή σύνθετο απόθεμα νικελίου προκύπτει ένα διάγραμμα D.S.. Εν γένει, μία συνήθης μέθοδος εκτίμησης της ιώδους υφής ενός αποθέματος νικελίου είναι η απλή σύγκριση του διαγράμματος XRD του αποθέματος αυτού με τα δεδομένα του προτύπου που περιλαμβάνονται συνήθως στη βάση δεδομένων, η οποία συνοδεύει το περιθλασίμετρο ακτίνων-X. Διαδεδομένη είναι επίσης, η παραβολή του διαγράμματος XRD του δείγματος με το αντίστοιχο διάγραμμα μίας τυχαίας προσανατολισμένης σκόνης Ni, όπως αυτό του Σχήματος 7.7. Με τις μεθόδους αυτές, προκύπτει μία γενική ιδέα για τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του δείγματος, αλλά δεν είναι δυνατός ο ακριβής ποσοτικός προσδιορισμός.

Για τον λόγο αυτό, στην παρούσα διδακτορική διατριβή ο προσδιορισμός του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού του συνόλου των παραχθέντων αποθεμάτων, πραγματοποιήθηκε κάνοντας χρήση της μεθόδου του Σχετικού Συντελεστή Υφής (Relative Texture Coefficient, *RTC*), η οποία βασίζεται στη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων των διαγραμμάτων D.S.. Αναλυτικά, η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής <sup>[18,19]</sup>:

- Λαμβάνεται το διάγραμμα XRD για κάθε παραχθείσα επικάλυψη νικελίου, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που περιγράφηκε για το διάγραμμα αναφοράς της τυχαίας προσανατολισμένης σκόνης νικελίου. Συνεπώς, το διάγραμμα αυτό αποτελείται κατά μέγιστο από οκτώ γραμμές περίθλασης με κάθε μία από αυτές να αντιστοιχεί και σε συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό επίπεδο. Από τα δεδομένα του διαγράμματος γίνεται γνωστή η τιμή της ανηγμένης έντασης κάθε γραμμής περίθλασης,  $I_S$ . Οι αντίστοιχες τιμές ανηγμένων εντάσεων της πρότυπης σκόνης νικελίου,  $I_P$ , είναι γνωστές και περιλαμβάνονται στον Πίνακα 7.7.

- Για τον υπολογισμό του *RTC* δεν λαμβάνονται υπόψη και οι οκτώ γραμμές περίθλασης του Ni, παρά μόνον οι έξι εκείνες που αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα βάσης. Οι γραμμές αυτές είναι οι (111), (200), (220), (311), (331) και (420).

- Ο *RTC* υπολογίζεται για κάθε κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό από τη σχέση:

$$RTC_{hkl} = \frac{I_{S\ hkl}/I_{P\ hkl}}{\sum_1^6 I_{S\ hkl}/I_{P\ hkl}} \times 100 \quad (7.4)$$

Συνεπώς, ο Σχετικός Συντελεστής Υφής, *RTC*, εκφράζει τη σχετική ένταση ενός συγκεκριμένου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού, ως ποσοστό επί τοις εκατό του αθροίσματος των σχετικών εντάσεων των έξι κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών του Ni που αναφέρθηκαν. Όταν ικανοποιείται η συνθήκη  $RTC_{hkl} \geq 16.66$  ( $100 \div 6$ ), ο προσανατολισμός *hkl* χαρακτηρίζεται ως εκλεκτικός ή προτιμώμενος (preferred orientation). Προφανώς, είναι δυνατό να συνυπάρχουν περισσότεροι από ένας εκλεκτικοί προσανατολισμοί ταυτόχρονα σε κάποιο απόθεμα και φυσικά υπάρχει πιθανότητα η επικάλυψη να είναι εντελώς τυχαία προσανατολισμένη (Randomly Oriented, R.O.). Ο προσανατολισμός που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή *RTC*, αποκαλείται συχνά και «επικρατών».

### 7.3.1.2 Προσδιορισμός του Φαινομένου Μέσου Μεγέθους των Κρυσταλλιτών

Όταν αναλύεται μέσω της τεχνικής XRD ένα καλά οργανωμένο ως προς την κρυσταλλική του δομή δείγμα σκόνης με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών 10  $\mu\text{m}$ , οι γραμμές περίθλασης είναι οξείες, συμμετρικές και σαφώς καθορισμένες. Ωστόσο, αν το δείγμα αποτελείται από κρυσταλλίτες μικρότερους των 500 nm, εντοπίζονται μεγάλες εσωτερικές μικροπαραμορφώσεις (microstrains) ή μεγάλη πυκνότητα σφαλμάτων επιστοιβάξης (stacking faults), αλλά και άλλων αταξιών γενικότερα, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διευρυμένων και ασύμμετρων γραμμών περίθλασης στο διάγραμμα XRD.

Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών, *d*, μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Scherrer:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (7.5)$$

όπου:

$d$ , το φαινόμενο μέσο μέγεθος των κρυστάλλων σε nm

$K$ , σταθερά η οποία λαμβάνεται συνήθως ίση με 0.94

$\lambda$ , το μήκος κύματος της ακτινοβολίας-X σε nm ( $\lambda_{Cu K\alpha}=0.154$  nm)

$FWHM$ , το πλάτος μίας γραμμής περίθλασης στο μέσον της σε ακτίνια

Μέσω της σχέσης (7.5) συσχετίζεται το φαινόμενο μέσο μέγεθος των κρυστάλλων με την παρατηρούμενη διεύρυνση των γραμμών περίθλασης των διαγραμμάτων XRD. Ωστόσο, στην παρούσα διατριβή δεν έχει ληφθεί υπόψη μία δεύτερη αιτία διεύρυνσης των γραμμών περίθλασης, η οποία έχει να κάνει με τις εσωτερικές παραμένουσες τάσεις,  $\epsilon$ , των κρυσταλλιτών<sup>[15]</sup>.

### 7.3.2 Τεχνικές Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και Φασματοσκοπίας Μικροανάλυσης με Διασπορά Ενέργειας Ακτίνων-X (EDS)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, λειτουργεί, περίπου, όπως και ένα οπτικό μικροσκόπιο, χρησιμοποιώντας βέβαια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για ορατό φως και μάλιστα σε συνθήκες κενού. Τα ηλεκτρόνια, μπορούν να εστιαστούν σε πολύ μικρή επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού) και έτσι καθίσταται δυνατή η μελέτη δειγμάτων σε *μικρο*-κλίμακα. Η δέσμη των ηλεκτρονίων (πρωτεύοντα ηλεκτρόνια, primary electrons) παράγεται από μία θερμαινόμενη κάθοδο βολφραμίου εβρισκόμενη στην κορυφή μιας στήλης υπό κενό και καθώς διέρχεται διαμέσου ενός επιταχυντή σταθερής τάσης, αποκτά σταθερό μήκος κύματος. Η επιτάχυνση της δέσμης πραγματοποιείται με την εφαρμογή τάσεων από 5 έως και μερικές δεκάδες keV (accelerating voltage) και σαρώνει εν συνεχεία την επιφάνεια του υπό εξέταση δείγματος μέσω συστημάτων ηλεκτροστατικής εκτροπής. Οι πληροφορίες λαμβάνονται ανιχνεύοντας δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons, SE) ή οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Back-Scattered Electrons, BSE) ή ακτινοβολίες διαφόρων μηκών κύματος (π.χ. ακτίνες-X) που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος. Τα ηλεκτρονικά ή φωτονικά αυτά σήματα (αποκαλούμενα συχνά με τον όρο «δευτερεύουσα ακτινοβολία») συλλέγονται, ενισχύονται και οδηγούνται σε οθόνη καθοδικού σωλήνα.

Η περιοχή όπου πρωτεύοντα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το δείγμα και ως αποτέλεσμα παράγονται και ανιχνεύονται οι προαναφερθείσες μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας, ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Η διείδυση της δέσμης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δείγματος καθορίζεται από την ποσότητά τους στη δέσμη (emission current), από τη διάμετρο (spot size) και από την ενέργεια επιτάχυνσης (accelerating voltage) της δέσμης και φυσικά από το είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος).

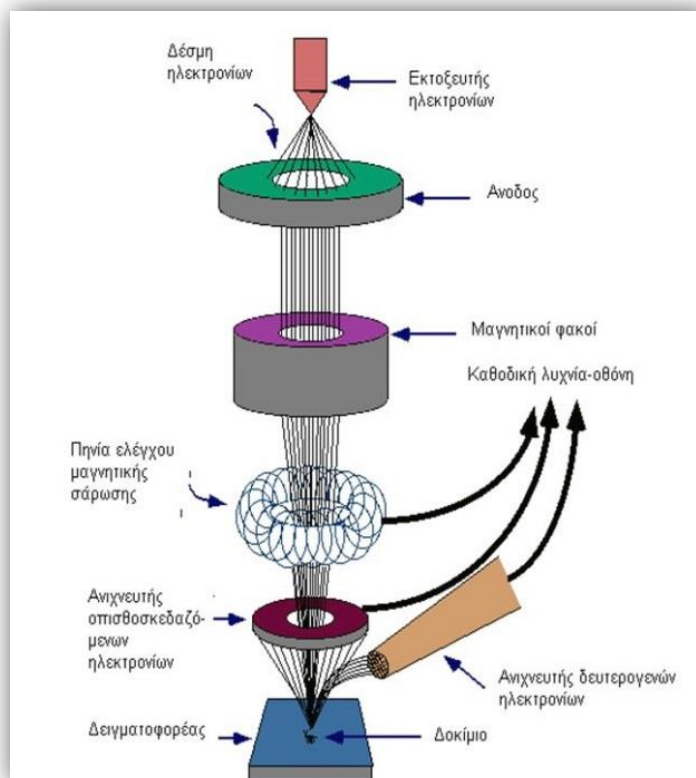
Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης φθάσουν την υπό εξέταση επιφάνεια, διεισδύουν σε αυτή και ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις. Δύνανται λοιπόν να συγκρουστούν ελαστικά με τον πυρήνα των ατόμων του δείγματος (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και ως αποτέλεσμα σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν έως και το 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται με γωνία 180° είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα, έχουν μεγαλύτερη ενέργεια (είναι συγκρίσιμη με εκείνη των ηλεκτρονίων της δέσμης), εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα, ενώ το ποσοστό εκπομπής τους εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των ατόμων του δείγματος. Όσο μεγαλύτερος



είναι ο ατομικός αριθμός, τόσο πιθανότερη είναι η παραγωγή των BSE και έτσι προκύπτει διαφοροποίηση στο προκύπτων σήμα και κατά συνέπεια στην απεικόνιση της επιφάνειας. Οι «βαρύτερες» φάσεις φαίνονται λαμπερότερες από τις «ελαφρύτερες», με αποτέλεσμα μέσω των BSE να αποκτώνται πληροφορίες σχετικά την επιφανειακή σύσταση του δείγματος.

Όταν τα πρωτεύοντα ηλεκτρόνια συγκρούονται μη ελαστικά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος, τότε μπορεί να μεταφέρουν σε αυτά την απαιτούμενη ενέργεια ώστε τελικά να εκπεμφθούν από τα άτομα. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια αποτελούν τα δευτερογενή (SE) και έχουν ενέργεια μικρότερη των 50 eV. Το μεγαλύτερο ποσοστό των SE, παράγονται από τα πρώτα nm της επιφάνειας του δείγματος, καθώς αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος απορροφώνται εύκολα από τη μάζα του εξεταζόμενου υλικού λόγω απώλειας της ενέργειάς τους από επιπρόσθετες ανελαστικές συγκρούσεις. Κατά συνέπεια, η ανίχνευση των SE οδηγεί στην απεικόνιση της επιφανειακής μορφολογίας του δείγματος.

Συνεπώς, οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως σε ένα SEM, είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE), όπως ο ανιχνευτής Everhart–Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD) και ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector, GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου–πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύεται η ενεργειακή διασπορά ακτίνων–X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS).



Σχήμα 7.8 Σχηματική απεικόνιση οργάνολογίας SEM–EDS [20]

Η χρήση της τεχνικής φασματοσκοπίας μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων–X (EDS), χρησιμοποιείται για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό της

επιφανειακής στοιχειακής σύνθεσης του δείγματος και λειτουργεί αποκλειστικά σε συνδυασμό με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Η τεχνική EDS βασίζεται στην παραγωγή φάσματος ακτίνων-X το οποίο είναι χαρακτηριστικό των στοιχείων από τα οποία αποτελείται το δείγμα. Το εν λόγω φάσμα προκύπτει από τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που προκαλούνται από την σύγκρουση των ηλεκτρονίων της δέσμης με εκείνα των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων. Το σήμα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας-X κατατάσσεται βάσει της ενέργειας από τον ανιχνευτή διόδου λιθίου-πυριτίου και η αριθμητική επεξεργασία των δεδομένων αυτών συγκρινόμενη με πρότυπα που περιλαμβάνονται στη βάση δεδομένων του οργάνου, επιτρέπει τον καθορισμό των ποσοστιαίων αναλογιών των συστατικών στο υπό μελέτη δείγμα. Μειονέκτημα της τεχνικής είναι ότι τα αποτελέσματα των μετρήσεων δεν διακρίνονται από εγκυρότητα όταν ανιχνεύονται στοιχεία με ατομικό αριθμό μικρότερο ή ίσο του 8.

Εν γένει, τα βασικά πλεονέκτημα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση μίας μεγάλης ποικιλίας διαφορετικών δειγμάτων (π.χ. βιολογικά υλικά, λεπτά υμένα, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές και κραματικές επιφάνειες) με την ελάχιστη απαιτούμενη προετοιμασία τους. Ο σωστός χειρισμός του οργάνου και η προσεκτική προετοιμασία των δειγμάτων έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή απεικονίσεων υψηλής ευκρίνειας ακόμα και σε πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις καθώς και αξιόπιστες φασματομετρικές πληροφορίες.

Προϋποθέσεις για τη χρήση της τεχνικής, είναι τα δείγματα να επιδεικνύουν αντοχή στο υψηλό κενό και στη δέσμη των ηλεκτρονίων και βέβαια να είναι ηλεκτρικά αγωγίμα ή να έχουν καταστεί αγωγίμα με επικάλυψή τους με χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο. Η αγωγή αυτή επίστρωση πρέπει να είναι αρκετά παχιά ούτως ώστε να δημιουργεί ένα αγωγίμο μονοπάτι, αλλά ταυτόχρονα όσο γίνεται πιο λεπτή, ώστε να αποφεύγεται η κάλυψη των λεπτομερειών των επιφανειών. Αν κατά τη διάρκεια της μελέτης του δείγματος με το SEM πραγματοποιείται φόρτιση της επιφάνειάς του, τότε παρατηρείται ανάκλαση της πρωτεύουσας ακτινοβολίας, κάτι που φαίνεται στην απεικόνιση και έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της εκπομπής των δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση ανιχνευτή για μη αγωγίμα υλικά σε περιβάλλον χαμηλού κενού και αγωγίμων επικαλυπτικών στρωμάτων<sup>[13,20,21]</sup>.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του Οριζοντίου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, Quanta 200 της εταιρείας FEI, συνδυασμένο με φασματομέτρο μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων-X (EDS) της εταιρείας EDAX. Τα αποτελέσματα της ακτινοανάλυσης παρουσιάζονται μέσω του λογισμικού EDAX Genesis και υπάρχει η δυνατότητα ημιποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης είτε σε ένα σημείο του δείγματος (spot analysis) είτε σε ευρύτερη περιοχή (full frame analysis). Το Quanta 200, σε ιδανικές συνθήκες λειτουργίας του, επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 100000× με διακριτική ικανότητα 6 nm. Διαθέτει δύο δειγματοφορείς, έναν διαμέτρου 2 cm και έναν 5 cm, των οποίων η κίνηση κατά τους x, y, z άξονες ελέγχεται ηλεκτρονικά. Δύναται να λειτουργήσει σε διαφορετικές πίεσης στον θάλαμο: υψηλού κενού *High Vacuum* ≈ 2·10<sup>-3</sup> Pa, χαμηλού κενού *Low Vacuum* ≈ 3-12 Pa και περιβάλλοντος *Environmental Scanning Electron Microscopy ESEM*, ώστε να μπορεί να μελετηθεί ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων (από αγωγίμα υλικά έως βιολογικά δείγματα) χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία τους. Διαθέτει τρεις διαφορετικούς ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων, για κάθε

διαφορετικό τρόπο λειτουργίας κενού: Everhart–Thornley (ETD), Large Field Detector (LFD), Gaseous Electron Detector (GED), έναν ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων Solid State Electron Detector (SSED) καθώς και ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS) [20].

### 7.3.2.1 Μελέτη Επιφανειών και Προσδιορισμός Ποσοστού Συναπόθεσης ZrO<sub>2</sub>

Η μελέτη των επιφανειών σε μικροσκοπικό επίπεδο του συνόλου των αποθεμάτων που παρήχθησαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του SEM. Ανάλογα με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά κάθε μελετώμενης επιφάνειας, χρησιμοποιήθηκαν οι ανιχνευτές ETD ή LFD με κριτήριο την όσο το δυνατό περισσότερο ποιοτική και λεπτομερή απεικόνιση των επιφανειών των επικαλύψεων, ενώ σε κάθε περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε ο ανιχνευτής SSED ώστε να απεικονιστεί διακριτά η φάση διασποράς (σωματίδια ζirkονίας) εντός της μεταλλικής μήτρας. Μέσω της τεχνικής EDS, στο σύνολο των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής έγινε δυνατός ο προσδιορισμός του %wt Zr, μέσω full frame αναλύσεων σε μεγέθυνση 50× σε τουλάχιστον 5 διαφορετικές περιοχές του κάθε αποθέματος. Στη συνέχεια, το %wt ZrO<sub>2</sub> υπολογίστηκε κάνοντας αναγωγή των αποτελεσμάτων των EDS αναλύσεων. Επίσης, στις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν παρουσία του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη, με χρήση της τεχνικής EDS προσδιορίστηκε με το ίδιο τρόπο το ποσοστό του στοιχειακού άνθρακα, το οποίο σχετίζεται με την προσρόφηση του προσθέτου στα παραχθέντα αποθέματα. Τα %wt ZrO<sub>2</sub> και %wt C που αναφέρονται στα Κεφάλαια 8 και 9 και 10 αποτελούν των μέσο όρο των αποτελεσμάτων των EDS αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν.

## 7.4 Ιδιότητες Αποθεμάτων

Οι ιδιότητες των απλών επικαλύψεων Ni και σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> οι οποίες ελέγχθησαν στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, είναι η μικροσκληρότητα, η τραχύτητα και η αντίσταση στη διάβρωση. Οι ιδιότητες αυτές συνδέονται άμεσα με τις δυναμικές εφαρμογές των απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων και κατά συνέπεια έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη βιομηχανία η οποία αποτελεί τον τελικό χρήστη κάθε νέου υλικού. Σε κάθε περίπτωση, επιχειρήθηκε ο συσχετισμός της μεταβολής των επιλεγμένων παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης σε καθεστώς D.C. και P.C., με τις προσδιοριζόμενες ιδιότητες των παραχθέντων επικαλύψεων.

### 7.4.1 Μικροσκληρότητα

Η «σκληρότητα» (Hardness, *H*) αποτελεί χαρακτηριστική μηχανική ιδιότητα και εκφράζει την τοπική αντίσταση ενός υλικού σε πλαστική παραμόρφωση. Εξαρτάται από ένα πλήθος διαφορετικών φυσικών και μηχανικών παραμέτρων των οποίων η ακριβής επίδραση δεν είναι σαφώς διευκρινισμένη. Σε αντίθεση με άλλες μηχανικές ιδιότητες, η σκληρότητα προσδιορίζεται στην επιφάνεια των υλικών και κατά συνθήκη μπορεί να αντιπροσωπεύει την αντίσταση ενός υλικού στη χάραξη (scratching) ή στη δημιουργία αποτυπώματος (indentation) από άλλο αντικείμενο.

Σε ότι αφορά στον προσδιορισμό της σκληρότητας των υλικών, έχουν αναπτυχθεί διαφορετικές ποσοτικές μέθοδοι μέτρησης (δοκιμές). Για τη μέτρηση της

σκληρότητας κυρίως των μετάλλων, χρησιμοποιούνται οι μέθοδοι Brinell (*HB*), Rockwell (*HR*), Knoop (*HK*) και Vickers (*HV*). Σύμφωνα με αυτές, μετράται η αντίσταση που προβάλλει ένα υλικό στην επιφανειακή διείσδυση ενός σκληρού σώματος (διείσδυτης ή εισαγωγέας) συγκεκριμένης γεωμετρίας και υλικού κατασκευής, υπό ελεγχόμενες και επιλεγμένες συνθήκες φορτίου και ρυθμού διείσδυσης. Στη μέθοδο Brinell ο εισαγωγέας έχει σφαιρικό σχήμα και αποτελείται από χάλυβα ή WC, στη μέθοδο Rockwell είναι διαμάντι κωνικού σχήματος, διαμάντι πυραμιδικής τετραγωνικής βάσης στη μέθοδο Vickers και διαμάντι ρομβικής βάσης στη μέθοδο Knoop.

Η μέτρηση του βάθους ή των διαστάσεων του σχήματος του αποτυπώματος που προκαλείται ως αποτέλεσμα της διείσδυσης του εισαγωγέα, σχετίζεται με την τιμή της σκληρότητας. Η σκληρότητα, *H* λοιπόν, ορίζεται από το λόγο του φορτίου/δύναμης, *P*, που ασκεί ο εισαγωγέας προς το εμβαδόν της επιφάνειας του αποτυπώματος, *M*. Αν το *P* μετράται σε kp (ή kg<sub>f</sub> ή απλούστερα kg που είναι βαρυτική μονάδα δύναμης) και το *M* σε mm<sup>2</sup>, η σκληρότητα υπολογίζεται από τον τύπο:

$$H = P/M \text{ [kp}\cdot\text{mm}^{-2}] \quad (7.6)$$

Συνεπώς, όσο μεγαλύτερο και βαθύτερο είναι το αποτύπωμα τόσο μαλακότερο είναι το υλικό και τόσο μικρότερη η τιμή της σκληρότητας που προκύπτει. Θα πρέπει ωστόσο να διευκρινιστεί ότι οι τιμές της σκληρότητας που προσδιορίζονται με τις προαναφερθείσες ποσοτικές μεθόδους, δεν είναι απόλυτες και μπορούν να δώσουν πληροφορίες μόνον για τη σχετική μεταβολή της σκληρότητας σε συνάρτηση με μια μεταβλητή. Επίσης, δεν είναι πάντα ασφαλής ο συσχετισμός των τιμών σκληρότητας που λαμβάνονται με μια μέθοδο, με εκείνες μιας άλλης μεθόδου, καθώς δεν υπάρχουν πάντοτε μαθηματικές σχέσεις μετατροπής. Ακόμα, η σύγκριση τιμών σκληρότητας που έχουν ληφθεί με τη χρήση της ίδιας μεθόδου, εμπεριέχει ένα βαθμό επισφάλειας, καθώς είναι απόλυτα λογικό να υπάρχουν διαφοροποιήσεις στο φορτίο ή στο ρυθμό και τη χρονική διάρκεια διείσδυσης του εισαγωγέα που επιλέγονται από κάθε διαφορετικό ερευνητή για το ίδιο υλικό.

Για τον προσδιορισμό της μικροσκληρότητας ενός υλικού θα πρέπει το επιβαλλόμενο φορτίο και το μέγεθος του εισαγωγέα να είναι αρκούντως μικρά, ώστε τα αποτυπώματα που προκύπτουν να έχουν διαστάσεις ολίγων μm. Κατάλληλες μέθοδοι για το σκοπό αυτό είναι οι Knoop και Vickers, ενώ η παρατήρηση και μέτρηση των διαστάσεων των αποτυπωμάτων πραγματοποιείται με τη βοήθεια ειδικών οπτικών μικροσκοπιών τα οποία φέρουν διατάξεις επιλογής του απαιτούμενου φορτίου (*P*=1–1000 g) που πρέπει να εφαρμοστεί προκειμένου να προκύψει αποτύπωμα με σαφές περίγραμμα. Εν γένει, οι μέθοδοι προσδιορισμού μικροσκληρότητας ενδείκνυνται για την μέτρηση της σκληρότητας πολύ μικρών σε διαστάσεις και σαφώς επιλεγμένων περιοχών στο υπό εξέταση δείγμα. Για παράδειγμα, ενδείκνυνται για τον προσδιορισμό της σκληρότητας ενός κόκκου, διαμέτρου μερικών δεκάδων μm ή μιας επιφάνειας μικρού πάχους. Επίσης, οι δοκιμές μικροσκληρότητας θεωρούνται κατάλληλες για υλικά των οποίων η επιφάνεια παρουσιάζει μεγαλύτερη σκληρότητα από την κύρια μάζα τους, για υλικά που επιδεικνύουν διαφορετικά επίπεδα σκληρότητας σε διαφορετικές περιοχές τους και για δείγματα τα οποία μακροσκοπικά δεν είναι επίπεδα. Η νανοσκληρότητα (*P*=1–1000 mN) είναι ενδεδειγμένη για λεπτά υμένα <sup>[3,22,23]</sup>.

Εισαγωγή στην έννοια της σκληρότητας έχει πραγματοποιηθεί στην ενότητα 5.4 του Κεφαλαίου 5 της παρούσας διατριβής, όπου αναλύθηκε η σύνδεσή της με το όριο

διαρροής και η εξάρτησή της από το μέγεθος των κρυσταλλιτών των μεταλλικών επικαλύψεων. Σε ότι αφορά στις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου, στην προαναφερθείσα ενότητα αναλύθηκαν η επίδραση των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος στην μικροσκληρότητα και οι συνθήκες υπό τις οποίες μπορεί να επαληθευτεί η σχέση Hall-Petch. Εν γένει, παράγοντες όπως η επιβολή P.C. (βλ. ενότητα 5.4 του Κεφαλαίου 5), η πυκνότητα του ρεύματος (βλ. υποενότητα 4.2.1 Κεφαλαίου 4) και η χρήση προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (βλ. ενότητα 4.4 Κεφαλαίου 4) δύνανται, με κατάλληλη επιλογή τους, να οδηγήσουν στην παραγωγή πιο μικροκρυσταλλικών και συνεπώς σκληρότερων επικαλύψεων. Επιπρόσθετα, η προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του νικελίου φαίνεται να σχετίζεται και με τη σκληρότητα των αποθεμάτων του. Η επικράτηση περισσότερο παρεμποδιζόμενων προσανατολισμών όπως π.χ. ο [211], έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή σκληρότερων αποθεμάτων. Αυτό, συνδέεται με την προσρόφηση των διαφορετικών παρεμποδιστικών χημικών ειδών τα οποία εισαγάγουν σφάλματα δομής στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου που δρουν ως εμπόδια στην μετακίνηση των διαταραχών και προκαλούν κατακερματισμό των κρυσταλλιτών του [3,24]. Επίσης, όπως προκύπτει από το Κεφάλαιο 6 της παρούσας διδακτορικής διατριβής, οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου επιδεικνύουν υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας σε σχέση με τα απλά αποθέματα Ni. Το γεγονός αυτό οφείλεται αναμφισβήτητα στην εγγενή σκλήρυνση του ενισχυτικού μέσου, στην ενίσχυση λόγω διασποράς (dispersion strengthening), αλλά και στην μεταβολή στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και στην εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων που προκαλούνται από τη συναπόθεση των σωματιδίων [25,26].

#### 7.4.1.1 Προσδιορισμός Μικροσκληρότητας Αποθεμάτων με τη μέθοδο Vickers [3,23]

Η μέθοδος Vickers στηρίζεται στη δημιουργία ενός τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του υπό εξέταση υλικού, με τη βοήθεια ενός αδαμάντινου εισαγωγέα, σχήματος πυραμίδας τετραγωνικής βάσης, με γωνία κορυφής,  $\alpha$ , ίση με 136° (Σχήμα 7.9). Ανάλογα με το εφαρμοζόμενο φορτίο διείσδυσης, με τη μέθοδο Vickers προσδιορίζονται η μικροσκληρότητα, η νανοσκληρότητα αλλά και η σκληρότητα ενός υλικού. Λόγω της ιδιαίτερα μεγάλης σκληρότητας του αδαμάντινου εισαγωγέα, η μέθοδος Vickers μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα μέταλλα και κράματα, καθώς και σε πολύ σκληρά υλικά, όπως τα κεραμικά, οι βαμμένοι χάλυβες κ.ά. Προϋπόθεση για τη χρήση της, είναι οι επιφάνειες προς μέτρηση να είναι καθарές και να έχουν μικρή τραχύτητα.

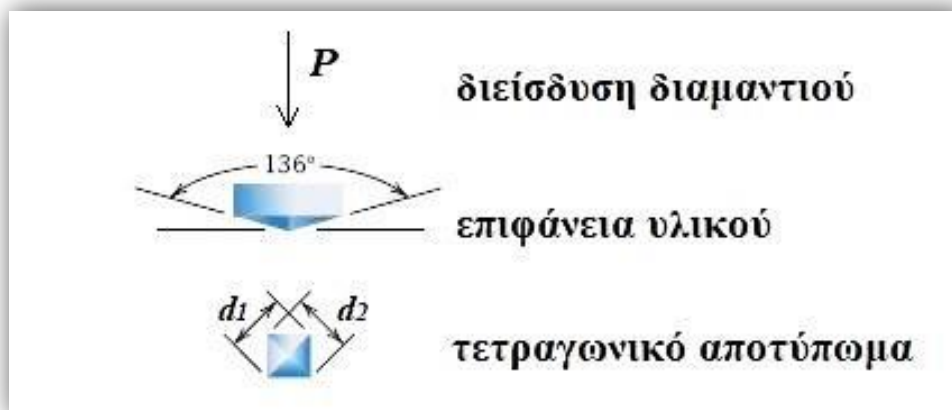
Το εμβαδόν της επιφάνειας του τετραγωνικού αποτυπώματος που φαίνεται στο Σχήμα 7.9, υπολογίζεται γεωμετρικά και δίνεται από τη σχέση:

$$M = d^2 / \{2 \sin (\alpha/2)\} [\text{mm}^2] \quad (7.7)$$

Όπου  $d$ , το ημιάθροισμα των μηκών των διαγωνίων του τετραγωνικού αποτυπώματος, σε mm. Οι διαγώνιοι μετρούνται με τη βοήθεια εξειδικευμένου οπτικού μικροσκοπίου.

Από την αντικατάσταση της σχέσης (7.7) στη σχέση (7.6) προκύπτει ο γενικός τύπος της σκληρότητας κατά Vickers, HV:

$$HV = (1.854) \cdot P/d^2 [\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}] \quad (7.8)$$



Σχήμα 7.9 Αρχή προσδιορισμού της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων με τη μέθοδο Vickers

Για τον προσδιορισμό της μικροσκληρότητας του συνόλου των παραχθέντων επικαλύψεων έγινε χρήση της μεθόδου Vickers, με τη βοήθεια του μικροσκληρομέτρου 402 MVD Microhardness Tester της εταιρείας Wolpert Wilson Instruments, του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Το συγκεκριμένο όργανο έχει τη δυνατότητα εφαρμογής φορτίου από 10 g μέχρι 2 kg, ενώ για την πραγματοποίηση των μετρήσεων επιλέχθηκε φορτίο 50–250 g, 15 s χρόνος εφαρμογής του και ταχύτητα διείσδυσης 0.3 mm·s<sup>-1</sup>. Επίσης το μικροσκληρόμετρο αυτό διαθέτει αυτοματοποιημένο σύστημα επιβολής του επιλεγμένου φορτίου καθώς και ενσωματωμένο λογισμικό το οποίο υπολογίζει την τιμή της μικροσκληρότητας με βάση τα προσδιοριζόμενα από τον ερευνητή  $d_1$  και  $d_2$ .



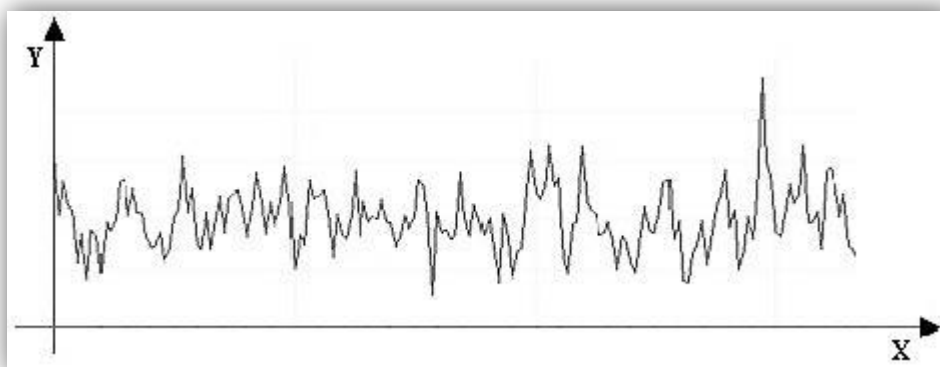
Εικόνα 7.9 Τετραγωνικό αποτύπωμα μέτρησης μικροσκληρότητας κατά Vickers, όπως απεικονίζεται σε μεγέθυνση 40× με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου Leitz Aristomet

Η εστίαση στο επιλεγμένο σημείο της επιφάνειας των αποθεμάτων όπου επιθυμεί ο ερευνητής να μετρήσει τη μικροσκληρότητα, καθώς και ο προσδιορισμός των  $d_1$  και  $d_2$ , πραγματοποιούνται με τη βοήθεια του αντικειμενικού φακού του οπτικού μικροσκοπίου. Προκειμένου να προσδιοριστεί η μικροσκληρότητα με τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια, λήφθηκε μεγάλος αριθμός μετρήσεων (τουλάχιστον 30) σε όλη την

έκταση της επιφάνειας κάθε αποθέματος. Έπειτα από στατιστική επεξεργασία, εξήχθη η τιμή της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων ως η μέση τιμή των περισσότερο αξιόπιστων μετρήσεων.

## 7.4.2 Τραχύτητα

Στα στερεά σώματα, η έννοια της απολύτως λείας επιφάνειας δεν είναι εφικτό να υλοποιηθεί. Η παρατήρηση της επιφάνειας, ακόμη και σε ατομικό επίπεδο, θα αναδείξει ανωμαλίες της μικρογεωμετρίας της, με τη μορφή διαδοχικών «κορυφών» και «κοιλιάδων», το σύνολο των οποίων συνιστά την επιφανειακή τοπογραφία (Σχήμα 7.10) <sup>[27]</sup>. Η «τραχύτητα» (Roughness, *R*) είναι μία ιδιότητα η οποία περιγράφει την τοπογραφία μίας επιφάνειας, αναφέρεται δηλαδή στα μικρογεωμετρικά χαρακτηριστικά της και αποτελεί ένα από τα βασικά κριτήρια της ποιότητάς της. Επιδρά σε σημαντικές ιδιότητες των μετάλλων όπως είναι η ανακλαστικότητα, η αντοχή στην κόπωση, η αντίσταση στη διάβρωση, η ηλεκτρική αντίσταση, η θερμική εναλλαγή, η φθορά των κινητών μερών των μηχανολογικών εξαρτημάτων διαφόρων μηχανών. Συνεπώς, αποτελεί κριτήριο ως προς τη δυνατότητα χρήσης των μεταλλικών υλικών ως ηλεκτρικές επαφές ή ως επικαλύψεις για μηχανολογικές εφαρμογές. Επίσης, μπορεί να αποτελέσει μέτρο της δράσης των διαφόρων λειαντικών προσθέτων που χρησιμοποιούνται στα λουτρά παραγωγής ηλεκτρολυτικών μεταλλικών επικαλύψεων <sup>[3]</sup>.



Σχήμα 7.10 Κάθετη τομή πραγματικής επιφάνειας υλικού όπου διακρίνεται η τοπογραφία της <sup>[27]</sup>

Η τραχύτητα διαμορφώνεται από τις διαφορετικές μηχανικές ή χημικές κατεργασίες τις οποίες υφίσταται η επιφάνεια των μεταλλικών υλικών αλλά και από την μικροδομή τους. Συνεπώς, στις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου, καθοριστικός παράγοντας μεταβολής της είναι η εκλεκτική παρεμπόδιση της κρυσταλλικής ανάπτυξης από την προσρόφιση διαφόρων χημικών ειδών στη μεταλλική επιφάνεια <sup>[3,12,28]</sup>. Ο Α. Αργυρίου <sup>[24]</sup> μάλιστα, διαπίστωσε ότι, από λουτρά καθαρού θεικού νικελίου, τα αποθέματα με τη μικρότερη τραχύτητα αφορούν στην επικράτηση των έντονα παρεμποδιζόμενων προσανατολισμών  $[110]^A$ ,  $[210]$  και  $[110]^B$ , ενώ τα τραχύτερα είναι προσανατολισμένα κατά τον άξονα  $[100]$ . Επίσης, έχει αναφερθεί ότι με τη χρήση ρευμάτων περιοδικά μεταβαλλόμενων με το χρόνο, ακόμα και απουσία λειαντικών προσθέτων στο λουτρό, παρασκευάζονται αποθέματα μικρότερης τραχύτητας <sup>[3, 29-35]</sup>.

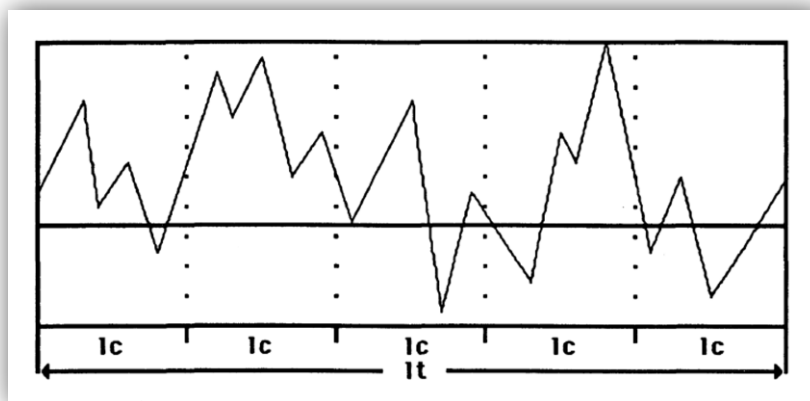
Η ανάλυση της τραχύτητας των επιφανειών για επιτόπιες μετρήσεις σε εργαστηριακή ή βιομηχανική κλίμακα, γίνεται συνήθως σε δισδιάστατες τομές. Το «προφίλ»

(profile) της υπό εξέταση επιφάνειας προσδιορίζεται με την ιχνηλάτηση των ανωμαλιών της κάνοντας χρήση τεχνικών που στηρίζονται σε μηχανικά, ηλεκτρικά ή οπτικά φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά τη σάρωση της επιφάνειας. Τα όργανα με τα οποία πραγματοποιείται η ιχνηλάτηση καλούνται προφιλόμετρα ή τραχύμετρα.

#### 7.4.2.1 Προσδιορισμός Τραχύτητας Αποθεμάτων με Ψηφιακό Προφιλόμετρο

Τα ηλεκτρομηχανικά τραχύμετρα θεωρούνται γρήγορα και αξιόπιστα καθώς επιτρέπουν αφενός την άμεση καταγραφή και αναπαραγωγή του προφίλ της επιφάνειας και αφετέρου την απευθείας ποσοτικοποίησή του, με τον αυτόματο υπολογισμό των διαφόρων μέτρων τραχύτητας, όπως είναι τα  $R_z$ ,  $R_t$  και  $R_a$ . Η αρχή λειτουργίας αυτών των προφιλόμετρων, στηρίζεται στην «ανάγνωση» του ανάγλυφου μιας επιφάνειας, κατά μήκος μιας προεπιλεγμένης ευθείας γραμμής, καθώς ολισθαίνει επ' αυτής ένας άξονας στην άκρη του οποίου είναι προσαρμοσμένη ευαίσθητη αδαμάντινη ακίδα τυποποιημένης γεωμετρίας. Μέσω της παράλληλης στην επιφάνεια ολίσθησης του άξονα, η ακίδα ακολουθεί το προφίλ της και έτσι ο άξονας πραγματοποιεί κατακόρυφες μετατοπίσεις οι οποίες καταγράφονται και μετατρέπονται σε ηλεκτρικά σήματα <sup>[27]</sup>.

Αν  $l_t$  είναι το συνολικό μήκος που διανύει η ακίδα πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια (Σχήμα 7.11), αυτό χωρίζεται σε πεπερασμένο πλήθος ίσων τμημάτων, τα οποία ονομάζονται βήματα  $l_c$  και συνήθως είναι πέντε, επομένως  $l_t = 5 \cdot l_c$ .



Σχήμα 7.11 Γράφημα του προφίλ μίας επιφάνειας από τη χρήση του τραχύμετρου <sup>[3]</sup>

Η τραχύτητα λοιπόν της εξεταζόμενης επιφάνειας, προσδιορίζεται από τις τιμές  $R_z$ ,  $R_t$  και  $R_a$ , σε nm ή  $\mu\text{m}$  όπου,

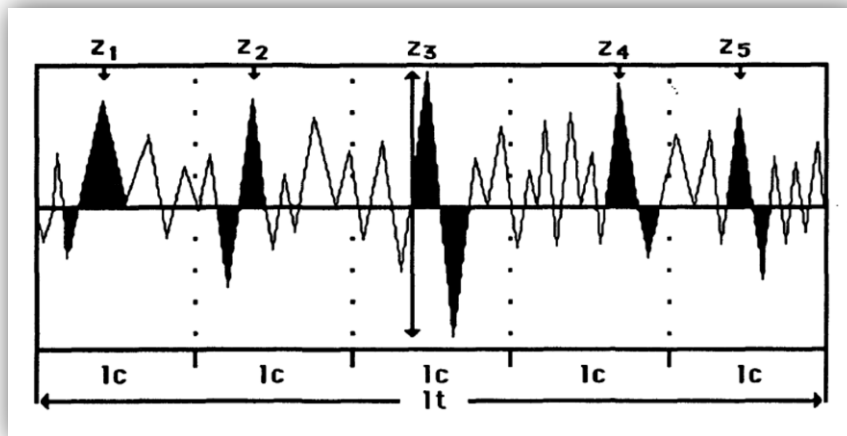
- $R_z$  είναι η «Μέση Τραχύτητα» και αποτελεί τον αριθμητικό μέσο των μέγιστων αποκλίσεων (κορυφών και κοιλάδων),  $z$ , ως προς μία γραμμή αναφοράς, οι οποίες αντιστοιχούν σε καθένα από τα πέντε βήματα  $l_c$ , επομένως σύμφωνα με το Σχήμα 7.12 :

$$R_z = \frac{z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5}{5} \quad (7.9)$$

- $R_t$  είναι η «Μέγιστη Τραχύτητα» και αποτελεί τη μέγιστη απόκλιση (κορυφή ή κοιλάδα),  $z_{\max}$ , ως προς μία γραμμή αναφοράς, η οποία αντιστοιχεί στο συνολικό διανυόμενο από την ακίδα μήκος  $l_t$ , επομένως σύμφωνα με το Σχήμα 7.12:

$$R_t = z_{\max} = z_3 \quad (7.10)$$



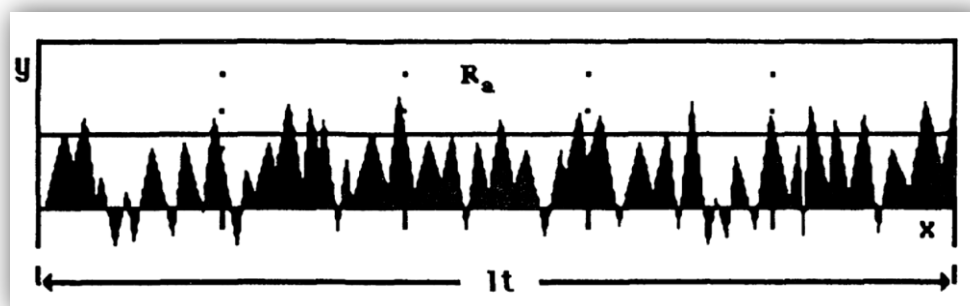


Σχήμα 7.12 Προσδιορισμός των τιμών  $R_z$  και  $R_t$  [3]

Το  $R_t$  έχει το μειονέκτημα να παρουσιάζει ευαισθησία σε τυχαίες τοπικές ανωμαλίες (π.χ. αμυχή στην επιφάνεια) εντός του μήκους δειγματοληψίας  $l_t$ , οι οποίες δεν είναι χαρακτηριστικές του συνολικού προφίλ.

•  $R_a$  είναι η «Ολική Μέση Τραχύτητα» και αποτελεί τον ολικό μέσο όρο της επιφάνειας που περιγράφεται από τις αποκλίσεις της ακίδας ως προς μία γραμμή αναφοράς, κατά τη χάραξη του συνολικού μήκους  $l_t$ , επομένως σύμφωνα με το Σχήμα 7.13:

$$R_a = \left(\frac{1}{l_t}\right) \cdot \int_0^{l_t} |y| dx \quad (7.11)$$



Σχήμα 7.13 Προσδιορισμός της τιμής  $R_a$  [3]

Η τραχύτητα των μεταλλικών επιφανειών εκφράζεται συνήθως από την τιμή  $R_a$ , καθώς θεωρείται η πλέον αξιόπιστη και αντιπροσωπευτική της πραγματικής τραχύτητας [3].

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι τιμές  $R_a$  του συνόλου των επικαλύψεων, στην παρούσα διδακτορική διατριβή έγινε χρήση του φορητού ψηφιακού προφιλόμετρου Hommel Tester T1000 της εταιρείας Hommel Werke, του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Αυτό το όργανο προσδιορισμού της τραχύτητας εκτός από την άμεση καταγραφή του επιφανειακού προφίλ των αποθεμάτων και τον αυτόματο υπολογισμό των  $R_z$ ,  $R_t$  και  $R_a$ , διαθέτει και ενσωματωμένο εκτυπωτή ο οποίος μπορεί να δώσει το σύνολο των αποτελεσμάτων της δοκιμής εκτυπωμένο. Το συνολικό διανυόμενο μήκος,  $l_t$ , επιλέχθηκε ίσο με 4.8

mm και από κάθε δοκίμιο ελήφθησαν τουλάχιστον πέντε μετρήσεις τραχύτητας σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειάς του. Η τιμή τραχύτητας του εκάστοτε αποθέματος αποτελεί το μέσο όρο των τιμών  $R_a$  για τις οποίες τα αντίστοιχα  $R_z$  και  $R_t$  δεν αποκλίνουν σημαντικά, ώστε η προσδιοριζόμενη τραχύτητα να είναι η πλέον αντιπροσωπευτική.

### 7.4.3 Αντίσταση στη Διάβρωση

Ακόμα και οι ηλεκτρολυτικές μεταλλικές επικαλύψεις με τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες, έχουν μικρή αξία όταν στις συνθήκες χρήσης τους παρουσιάζουν μη ικανοποιητική διάρκεια ζωής λόγω της φθοράς που υφίστανται, ως αποτέλεσμα του φαινομένου της διάβρωσης. Οποιαδήποτε αλλοίωση της γεωμετρίας τους ή υποβάθμιση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους λόγω διάβρωσης, μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία υλικού, η οποία να προκαλέσει ολέθριες οικονομικές συνέπειες και το πιο σημαντικό, να θέσει σε κίνδυνο ακόμα και ανθρώπινες ζωές. Συνεπώς, ανάμεσα στον έλεγχο των διαφορετικών ιδιοτήτων απλών ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων και σύνθετων αποθεμάτων μεταλλικής μήτρας, πολύ σημαντικός είναι και ο έλεγχος της αντίστασής τους στη διάβρωση. Εν γένει, το νικέλιο ως υλικό, είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη σύγχρονη βιομηχανία λόγω της ανθεκτικότητάς του σε ένα μεγάλο εύρος ακραίων συνθηκών λειτουργίας, οι οποίες συχνά περιλαμβάνουν διαβρωτικά μέσα, πολλές φορές σε συνδυασμό με υψηλές θερμοκρασίες και έντονες μηχανικές καταπονήσεις. Το νικέλιο επιδεικνύει ολκιμότητα και αντοχή, ταυτόχρονα με καλή αντίσταση στη διάβρωση στις συνήθεις ατμοσφαιρικές συνθήκες, στο καθαρό νερό, και στα απαερωμένα μονοπρωτικά οξέα και εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση στα καυστικά αλκάλια <sup>[36]</sup>.

Η αιτία της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων τους, όπως υπαγορεύεται από το 2<sup>ο</sup> νόμο της θερμοδυναμικής, οφείλεται στην εγγενή προδιάθεσή τους προς ενεργειακή υποβάθμιση, με σχηματισμό των χαμηλής ενεργειακής στάθμης μορφών τους (οξειδία ή σουλφίδια), με τις οποίες απαντώνται, κατά κανόνα, στη φύση στα διάφορα μεταλλεύματά τους. Οι περισσότερες διεργασίες διάβρωσης είναι ηλεκτροχημικής φύσης, αποτελούμενες από δύο ή περισσότερες ηλεκτροδιακές δράσεις και συγκεκριμένα την οξείδωση του μετάλλου (ανοδική ημιαντίδραση) και την αναγωγή ενός οξειδωτικού παράγοντα (καθοδική ημιαντίδραση). Προκειμένου να γίνουν πλήρως κατανοητές οι δράσεις αυτές, η μελέτη της ηλεκτροχημικής θερμοδυναμικής και κινητικής τους είναι απαραίτητη <sup>[37]</sup>.

Για την ακριβή περιγραφή του όρου «διάβρωση» (corrosion) υφίστανται διάφοροι ορισμοί. Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8044-99, «διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του, η οποία συχνά μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος των οποίων αποτελεί τμήμα» <sup>[38]</sup>. Όπως προέκυψε από συζητήσεις μελών της Ευρωπαϊκής Ομοσπονδίας Διάβρωσης, της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων και λοιπών Διεθνών Συνεδρίων, «διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατά επέκταση εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατά επέκταση χημικής, κατά επέκταση μηχανικής κατά επέκταση βιολογικής φύσης, αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων, που οδηγεί σε απώλεια του υλικού» <sup>[39]</sup>. Αυτό ωστόσο δεν σημαίνει πάντοτε ελάττωση του βάρους του σώματος που διαβρώνεται, καθώς, σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι δυνατός ο σχηματισμός στην επιφάνεια του ενώσεων με έντονη πρόσφυση σε αυτήν, κάτι που προκαλεί αύξηση του βάρους του υλικού.

Συνεπώς, ως απώλεια υλικού νοείται η απώλεια ως προς την αρχική του μορφή. Επίσης, ως επιφάνεια δεν νοείται η γεωμετρική, αλλά η πραγματική, δηλαδή εκείνη που συμπεριλαμβάνει τις όποιες επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους, τα ενεργά κέντρα και τις ενεργές διαδρομές που οφείλονται σε αταξίες δομής. Η έδρα εκδήλωσης των φαινομένων της διάβρωσης είναι η πραγματική επιφάνεια και όχι ολόκληρη η μάζα του σώματος που διαβρώνεται <sup>[40]</sup>.

Τα μέταλλα, όταν βρεθούν σε δεδομένο διαβρωτικό περιβάλλον, δύνανται να εκδηλώσουν είτε ενεργή είτε παθητική συμπεριφορά. Δηλαδή, είτε διαβρώνονται σχηματίζοντας διαλυτά, μη προστατευτικά προϊόντα διάβρωσης, τα οποία δεν μπορούν να εμποδίσουν τη συνέχιση του φαινομένου, οπότε παρατηρείται ελάττωση του βάρους του υλικού, είτε διαβρώνονται σχηματίζοντας παράλληλα ένα αδιάλυτο προϊόν που δρα προστατευτικά επιβραδύνοντας την αντίδραση της διάβρωσης και οδηγώντας τη σε χαμηλά επίπεδα. Αν αυτό το προστατευτικό στρώμα διαλυθεί, αποκολληθεί, ή παρουσιάσει ρωγμές σε κάποια σημεία του, τότε το μέταλλο μπορεί να αποκτήσει ενεργή συμπεριφορά. Μερικά μέταλλα που εμφανίζουν παθητική συμπεριφορά υπό συνθήκες και σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα, είναι ο σίδηρος, το χρώμιο, το τιτάνιο, το νικέλιο και τα κράματά τους. Εξαιρέση στις προαναφερθείσες συμπεριφορές, αποτελούν τα ευγενή μέταλλα τα οποία εκδηλώνουν αδρανή συμπεριφορά λόγω της θερμοδυναμικής τους σταθερότητας <sup>[36]</sup>.

Το παθητικό στρώμα διαμορφώνεται επί του νικελίου αρκετά εύκολα, έχοντας πάχος από 0.9 mm έως 1.2 mm. Σε ότι αφορά στη σύστασή του, υπάρχουν δύο διαφορετικές θεωρίες. Σύμφωνα με αυτές, είτε αποτελείται αποκλειστικά από NiO, είτε αποτελείται από ένα εσωτερικό στρώμα NiO και ένα εξωτερικό στρώμα άνυδρου Ni(OH)<sub>2</sub>. Από τη στιγμή που το παθητικό στρώμα οξειδίων του νικελίου σχηματίζεται, δεν είναι εύκολο να απομακρυνθεί με καθοδική κατεργασία ή χημική διάλυση. Ωστόσο, το παθητικό αυτό υμένιο δεν είναι ικανό να προστατεύσει το νικέλιο σε οξειδωτική ατμόσφαιρα νιτρικού οξέος. Στα κράματα νικελίου-χρωμίου, διαμορφώνεται ένα αρκετά βελτιωμένο προστατευτικό στρώμα, το οποίο μπορεί να παράσχει ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση σε ένα πλήθος διαφορετικών διαβρωτικών μέσων. Παρόλα αυτά, τα κράματα νικελίου-χρωμίου είναι επιδεκτικά στη διάβρωση σε περιβάλλον χλωριόντων ή άλλων αλογονοϊόντων, ειδικά αν βρίσκονται παρόντες οξειδωτικοί παράγοντες. Η παρατηρούμενη διάβρωση έχει τη μορφή βελονισμών (pitting corrosion), ενώ η αντίσταση στη διάβρωση μπορεί να βελτιωθεί με την προσθήκη μολυβδενίου ή βολφραμίου <sup>[37]</sup>.

Γεγονός αποτελεί, η βελτιωμένη συμπεριφορά στη διάβρωση που εκδηλώνεται από τα P.C. αποθέματα νικελίου, όπως έχει ήδη αναλυθεί στην ενότητα 5.7 του Κεφαλαίου 5 της παρούσας διατριβής. Βάσει των καμπυλών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των διαφορετικών ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni, διαπιστώνεται ότι εκδηλώνεται ενεργή (active)–παθητική (passive)–διαπαθητική (transpassive) συμπεριφορά, σε διαλύματα NaOH, NaCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sup>[41–46]</sup>, με το υμένιο των οξειδίων που διαμορφώνεται σε περιβάλλον H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> να παρουσιάζει εγγενώς ασυνεχή και ελαττωματική φύση <sup>[41,46–48]</sup>. Εν γένει, εκτός από το διαβρωτικό περιβάλλον, η αντίσταση στη διάβρωση των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου εξαρτάται από τη μικροδομή τους. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου <sup>[41–43,46,47,49,50]</sup>, ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός <sup>[41,44,51,52]</sup>, η παρουσία εσωτερικών τάσεων <sup>[44]</sup> και διαφορετικών ατελειών δομής <sup>[42,44,53,54]</sup>, αλλά και άλλοι παράγοντες, όπως η επιφανειακή μορφολογία <sup>[55]</sup> και η τραχύτητα <sup>[41]</sup>, επιδρούν τόσο μεμονωμένα όσο και συνδυαστικά στη συμπεριφορά των αποθεμάτων στη διάβρωση, συχνά με διαφορετικό τρόπο στα διαφορετικά διαβρωτικά μέσα. Συνεπώς, η βαθύτερη

κατανόηση όλων αυτών των παραμέτρων είναι απαραίτητη προκειμένου να ερμηνευθούν ορισμένα από τα φαινομενικά αντικρουόμενα αποτελέσματα τα οποία έχουν κατά καιρούς δημοσιευθεί σε ερευνητικές εργασίες.

Ειδικότερα, σύμφωνα με τη θεωρία διάβρωσης, η μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των τοπικών ηλεκτροχημικών μικροκελλιών που διαμορφώνονται στα όρια των κρυστάλλων, γεγονός που αναμένεται να επιταχύνει το ρυθμό της διάβρωσης <sup>[41,43]</sup>. Συνεπώς, η υψηλή πυκνότητα των κρυσταλλικών ορίων που απαντάται στα νανοκρυσταλλικά υλικά, έχει ως συνέπεια τη δημιουργία πολλών ενεργών σημείων εκδήλωσης διάβρωσης, όταν βεβαίως εκτεθούν σε διαβρωτικό περιβάλλον. Ωστόσο, η επίδραση της αυξημένης πυκνότητας των κρυσταλλικών ορίων των νανοκρυσταλλικών υλικών στην αντίστασή τους στη διάβρωση, δεν μπορεί να εκτιμηθεί σωστά αν δεν ληφθεί υπόψη η φύση του διαμορφούμενου παθητικού στρώματος. Έτσι, αν τα προϊόντα της διάβρωσης είναι διαλυτά, ο ρυθμός διάβρωσης τελικά αυξάνεται, ενώ αν είναι αδιάλυτα μειώνεται καθώς διαμορφώνεται ένα πυκνό παθητικό στρώμα, το οποίο παρεμποδίζει τη συνέχιση του φαινομένου <sup>[41,55]</sup>.

Έχει αναφερθεί επίσης ότι, η επικράτηση των πυκνών κρυσταλλικών επιπέδων {111} στα αποθέματα νικελίου, σχετίζεται με τη ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση που εμφανίζουν <sup>[41,44,52]</sup>. Εν γένει, η κρυσταλλική ανάπτυξη παράλληλα σε πυκνά κρυσταλλογραφικά επίπεδα (closely packed), τα οποία διαθέτουν υψηλή πυκνότητα ατόμων (high atom density) και συνεπώς χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια, καθιστά την απομάκρυνση των ατόμων από αυτά δυσκολότερη οδηγώντας σε υψηλότερη αντίσταση στη διάβρωση <sup>[41,44,52,56]</sup>. Επιπρόσθετα, έχει διαπιστωθεί ότι, το σχηματιζόμενο στρώμα των προϊόντων διάβρωσης, είναι περισσότερο συμπαγές και σταθερό όταν οι κρυσταλλίτες του νικελίου είναι προσανατολισμένοι κατά τον άξονα [211] <sup>[44]</sup>.

Οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου δύνανται, υπό προϋποθέσεις, να παρουσιάσουν μειωμένους ρυθμούς διάβρωσης σε σχέση με τις αντίστοιχες του απλού νικελίου. Ωστόσο, ο ακριβής ηλεκτροχημικός μηχανισμός ο οποίος είναι υπεύθυνος για την αντίστασή τους στη διάβρωση δεν είναι πλήρως διευκρινισμένος, ενώ φαίνεται να υπάρχουν διαφοροποιήσεις ανάλογα με τον τύπο και το μέγεθος των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου, το ποσοστό συναπόθεσής τους στη μήτρα νικελίου και φυσικά τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτροχημική δραστηριότητα των ίδιων των σωματιδίων, οι ιδιότητες της διεπιφάνειας μετάλλου/σωματιδίων και οι μεταβολές στη μικροδομή της μεταλλικής μήτρας που οφείλονται στη συναπόθεση, αποτελούν ορισμένους από τους βασικότερους παράγοντες που συνεισφέρουν στην συμπεριφορά στη διάβρωση των σύνθετων αποθεμάτων νικελίου <sup>[57]</sup>.

Ειδικότερα, η συναπόθεση των σωματιδίων, έχει ως αποτέλεσμα τη μερική κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου από αυτά και συνεπώς τη μείωση της συνολικής ενεργής επιφάνειας, γεγονός που μπορεί να μετατοπίσει ηλεκτροθετικότερα το δυναμικό διάβρωσης των επικαλύψεων <sup>[58]</sup>. Επιπρόσθετα, θεωρείται ότι τα σωματίδια μπορούν να παρεμποδίσουν την έναρξη της σημειακής διάβρωσης, δρώντας ως φυσικά εμπόδια καθώς πληρώνουν τους πόρους και τις ρωγμές που ενδεχομένως εντοπίζονται στα αποθέματα <sup>[59-61]</sup>. Η διασπορά των σωματιδίων προκαλεί το σχηματισμό πολλών μικροκελλιών διάβρωσης (corrosion microcells), στα οποία τα σωματίδια, λόγω του ηλεκτροθετικότερου πρότυπου δυναμικού τους, δρουν ως κάθοδος, ενώ το νικέλιο ως άνοδος. Με τον τρόπο αυτό, προκαλείται ανοδική

πόλωση της επιφάνειας των επικαλύψεων και έτσι περιορίζεται η τοπική διάβρωση και λαμβάνει χώρα ομογενής διάβρωση<sup>[59,60]</sup>.

Συνήθως, η διάβρωση προχωρά κατά μήκος των ορίων των κρυστάλλων των μετάλλων λόγω της υψηλής τους ενέργειας. Η συναπόθεση των σωματιδίων στη μήτρα νικελίου, αφενός δύναται να κατακερματίσει τους κρυστάλλους του, αφετέρου να παρεμποδίσει την απρόσκοπτη κιονοειδή (columnar) ανάπτυξή τους. Η επίδραση αυτή στη μικροδομή των επικαλύψεων, έχει ως αποτέλεσμα η πορεία της διάβρωσης να ακολουθεί μακρύτερα και τεθλασμένα μονοπάτια, γεγονός που συνεισφέρει στην αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση των σύνθετων αποθεμάτων νικελίου<sup>[59,60,61]</sup>. Βεβαίως, η επιβολή κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών παράλληλων στα πυκνά κρυσταλλικά επίπεδα που μπορεί να επιτευχθεί με την ενσωμάτωση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, όπως έχει αναφερθεί, αποτελεί ακόμα ένα παράγοντα βελτίωσης της συμπεριφοράς στη διάβρωση των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων<sup>[60]</sup>.

Για την εκτίμηση της αντίστασης στη διάβρωση ενός δεδομένου υλικού, υπάρχουν διαφορετικές δοκιμές. Αυτές, μπορούν να ταξινομηθούν κατά διαφόρους τρόπους, με γενικότερο αυτόν που στηρίζεται στην κλίμακα εφαρμογής τους. Έτσι, οι δοκιμές διάβρωσης διακρίνονται σε πεδίου (field), πιλοτικές (pilot-plant) και εργαστηριακές (laboratory). Οι τελευταίες χρησιμοποιούνται για να προβλεφθεί η συμπεριφορά στη διάβρωση ενός υλικού για το οποίο δεν υπάρχουν δεδομένα από τη χρήση του σε βιομηχανικό επίπεδο και χρονικοί ή οικονομικοί περιορισμοί απαγορεύουν την πραγματοποίηση δοκιμών πεδίου. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως δοκιμές αξιολόγησης ενός υλικού πριν την πραγματοποίηση δοκιμών πεδίου. Αποτελούν σημαντικά εργαλεία ποιοτικού ελέγχου, επιλογής των κατάλληλων υλικών και μελέτης των μηχανισμών της διάβρωσης. Οι βασικότερες εργαστηριακές δοκιμές είναι οι ηλεκτροχημικές τεχνικές, ο θάλαμος αλατονέφωσης και ο κλιματιστικός θάλαμος. Οι συνθήκες στις εργαστηριακές δοκιμές είναι αυστηρά καθορισμένες και ελεγχόμενες, αλλά συνήθως διαφέρουν από αυτές της πράξης, καθώς ενισχύεται ένας ή περισσότεροι διαβρωτικοί παράγοντες ώστε να επιταχυνθεί η διαβρωτική δράση<sup>[36,62]</sup>.

#### 7.4.3.1 Προσδιορισμός Αντίστασης στη Διάβρωση με Ηλεκτροχημικές Τεχνικές

Η διάβρωση, ως ηλεκτροχημική διεργασία, απαιτεί ανόδους και καθόδους σε ηλεκτρική επαφή και βέβαια ένα αγωγίμο ιοντικό μονοπάτι μέσω ενός ηλεκτρολύτη. Περιλαμβάνει τη ροή ηλεκτρονίων ανάμεσα στις ανοδικές και τις καθοδικές περιοχές, ο ρυθμός της οποίας αντιστοιχεί στο ρυθμό των οξειδωτικών και αναγωγικών δράσεων στις επιφάνειες όπου εκδηλώνεται η διάβρωση. Η παρακολούθηση της ροής των ηλεκτρονίων παρέχει τη δυνατότητα εκτίμησης της κινητικής του φαινομένου και όχι απλά της αποτίμησης των θερμοδυναμικών τάσεων αυθόρμητης εκδήλωσής του. Οι μετρήσεις αυτού του τύπου, πραγματοποιούνται με τις ηλεκτροχημικές τεχνικές διάβρωσης.

Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς στην έρευνα της διάβρωσης αλλά και στις εφαρμογές της μηχανικής καθώς είναι πρακτικές, ταχύτερες και ταυτόχρονα πολύ ακριβείς, ενώ μπορούν να δώσουν πληροφορίες τόσο του μηχανισμού όσο και της κινητικής των ηλεκτροχημικών δράσεων που πραγματοποιούνται κατά τη διάβρωση. Η πρόσφατη εξέλιξή τους, δίνει τη δυνατότητα πραγματοποίησης μελετών τόσο *in situ* (στο πεδίο) όσο και *ex situ* (στο εργαστήριο), επομένως παρέχεται η δυνατότητα μέτρησης του ρυθμού διάβρωσης

ενός αντικειμένου ακόμα και χωρίς να απαιτείται η απομάκρυνσή του από το περιβάλλον χρήσης του. Οι περισσότεροι τύποι διάβρωσης αλλά και ζητήματα όπως η παθητικοποίηση, η καθοδική και ανοδική προστασία και οι προστατευτικές ή θυσιαζόμενες επικαλύψεις σε μεταλλικά υποστρώματα, μπορούν να διερευνηθούν με τις ηλεκτροχημικές τεχνικές. Επίσης, μετρήσεις μπορούν να διεξαχθούν σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις αλλά και σε μη υδατικά περιβάλλοντα. Επιπρόσθετα, υπάρχουν εξειδικευμένες ηλεκτροχημικές τεχνικές οι οποίες έχουν διαμορφωθεί έτσι ώστε να μελετούν φαινόμενα διάβρωσης που ελέγχονται από μεταφορά μάζας ή αντίθετα, έχουν σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφεύγεται ο έλεγχος του φαινομένου από τη μεταφορά μάζας. Τα παραπάνω ιδιαίτερα χαρακτηριστικά δίνουν προβάδισμα στις ηλεκτροχημικές τεχνικές έναντι των υπόλοιπων εργαστηριακών δοκιμών για τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης στο σύνολό του <sup>[62]</sup>.

Ανάμεσα στις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες ηλεκτροχημικές τεχνικές μελέτης της διάβρωσης των ηλεκτρολυτικών μεταλλικών επικαλύψεων και των σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας, είναι οι καμπύλες πόλωσης και η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης, οι οποίες και χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη μη αναδεδυμένο υδατικό διάλυμα NaCl συγκέντρωσης % w/v 3.5, ενώ ο τύπος του ηλεκτροχημικού κελιού διάβρωσης (flat-cell) που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.10. Το υπό μελέτη απόθεμα αποτέλεσε το ηλεκτρόδιο εργασίας (WE), ως ηλεκτρόδιο μέτρησης (CE) χρησιμοποιήθηκε πλέγμα πλατίνας (2.54 cm x 2.54 cm) και καλομέλανας (SCE) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE). Η εκτεθειμένη στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα επιφάνεια των αποθεμάτων ήταν ίση με 1 cm<sup>2</sup>. Η μελέτη αντίστασης στη διάβρωση με τη βοήθεια των ηλεκτροχημικών τεχνικών που προαναφέρθηκαν, πραγματοποιήθηκε σε επιλεγμένες D.C. απλές και σύνθετες επικαλύψεις (βλ. υποενότητα 8.2.3, Κεφάλαιο 8).



Εικόνα 7.10 Ηλεκτροχημικό κελί διάβρωσης τύπου flat-cell <sup>[63]</sup>

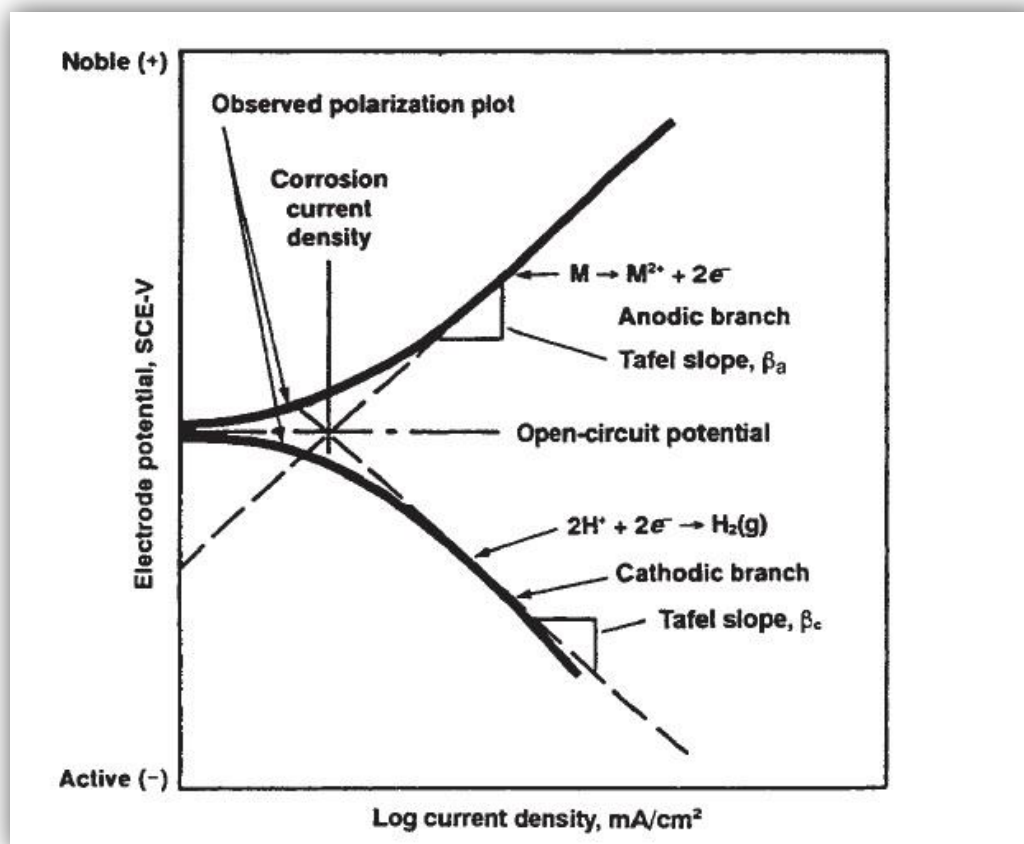
Κάνοντας χρήση του Ποτενσιοστάτη/Γαλβανοστάτη EG και E Princeton Applied Research Model 263A, έγινε δυνατή η πραγματοποίηση της ποτενσιοδυναμικής και της γραμμικής πόλωσης και η επεξεργασία των καμπυλών πόλωσης που προέκυψαν πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Powersuit/Powercorr. Για την υλοποίηση των δοκιμών EIS, χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια επιβολής ημιτονοειδών παλμών δυναμικού Solatron SI 1260 και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το

λογισμικό Zview και Zplot. Το σύνολο του προαναφερθέντος εξοπλισμού βρίσκεται στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, όπου και πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.

### ➤ Καμπύλες Πόλωσης

Εν γένει, τα πειράματα πόλωσης ενός υπό μελέτη μεταλλικού δοκιμίου, περιλαμβάνουν τη μέτρηση της σχέσης ανάμεσα στο ηλεκτροχημικό δυναμικό και το ρεύμα στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Όταν πραγματοποιούνται ποτενσιοδυναμικά (Potensiodynamic Polarization), το δυναμικό μεταβάλλεται με το χρόνο, εντός ενός συγκεκριμένου εύρους τιμών, με μικρή ταχύτητα ώστε να αποκαθίσταται πάντα σχεδόν μόνιμη κατάσταση και καταγράφεται το αντίστοιχο ρεύμα.

Συνεπώς, είναι δυνατή η γραφική αναπαράσταση της συνάρτησης  $E=f(\log i)$  (διάγραμμα Evans), η οποία για ένα μέταλλο που επιδεικνύει ενεργή συμπεριφορά έχει ιδανικά τη μορφή της καμπύλης του Σχήματος 7.14. Στο διάγραμμα αυτό, η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί στην παρατηρούμενη καμπύλη πόλωσης, όπου διακρίνεται το καθοδικό (cathodic branch) και το ανοδικό (anodic branch) τμήμα της. Όπως φαίνεται, για μικρές αποκλίσεις από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Potential, OCP), η καμπύλη πόλωσης δεν είναι γραμμική.



Σχήμα 7.14 Χαρακτηριστική καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης ενός μετάλλου που επιδεικνύει ενεργή συμπεριφορά [36]

Το ανοδικό τμήμα αντιστοιχεί στην αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου και λαμβάνεται καθώς το δυναμικό γίνεται ηλεκτροθετικότερο του OCP. Σε δυναμικά κατά προσέγγιση μεγαλύτερα των 100 mV ηλεκτροθετικότερα του OCP η συνάρτηση

$E=f(\log i)$ , υπό προϋποθέσεις, είναι γραμμική και η κλίση της ισούται με την ανοδική σταθερά Tafel  $\beta_a$ . Καθώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου καθίσταται θετικότερο, η διάλυση του μετάλλου αυξάνεται.

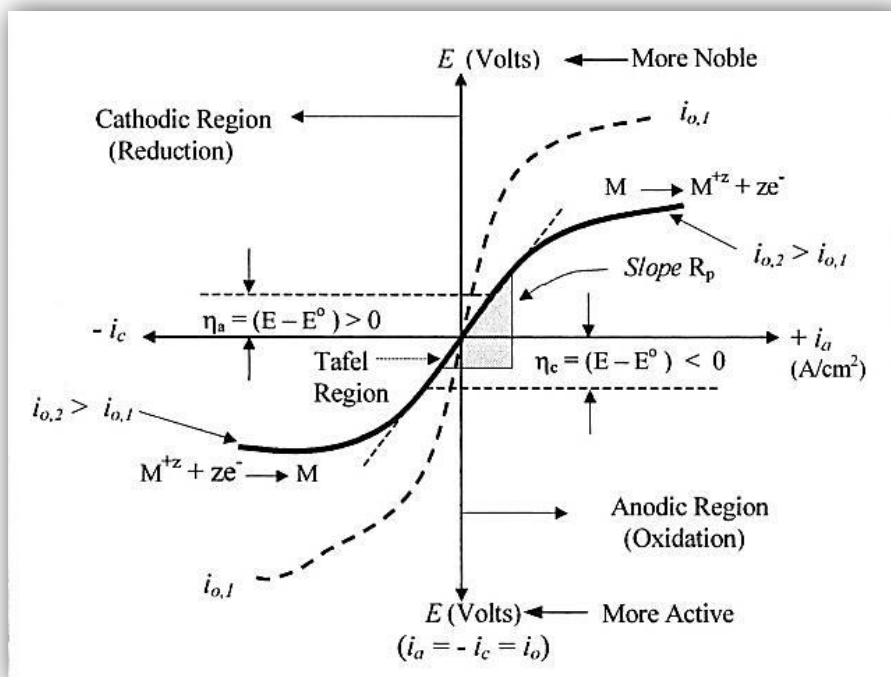
Το καθοδικό τμήμα λαμβάνεται ηλεκτροαρνητικότερα του OCP και αντιστοιχεί στην αντίδραση αναγωγής κάποιου οξειδωτικού είδους, όπως π.χ. στην αναγωγή των H<sup>+</sup>. Σε δυναμικά περισσότερο αρνητικά κατά 100 mV, κατά προσέγγιση, από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, η συνάρτηση  $E=f(\log i)$ , υπό προϋποθέσεις, είναι επίσης γραμμική και η κλίση της ισούται με την καθοδική σταθερά Tafel  $\beta_c$ . Καθώς το δυναμικό γίνεται αρνητικότερο, ο ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής αυξάνει.

Είναι δυνατό, να πραγματοποιηθεί προεκβολή (extrapolation) των γραμμικών τμημάτων του ανοδικού και του καθοδικού τμήματος της καμπύλης πόλωσης (περιοχή Tafel). Το σημείο τομής των δύο γραμμικών τμημάτων αντιστοιχεί στο δυναμικό διάβρωσης,  $E_{corr}$  και στην πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης,  $i_{corr}$ , η οποία ισούται με το ρυθμό της ανοδικής ή της καθοδικής αντίδρασης σε συνθήκες ανεμπόδιστης διάβρωσης. Η μέθοδος αυτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης μεταλλικών δοκιμίων με αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα, όταν είτε το ανοδικό είτε το καθοδικό τμήμα επιδεικνύει μία σαφώς καθορισμένη γραμμική περιοχή. Η εμφάνιση πόλωσης συγκέντρωσης ή πτώσης τάσης (IR), μπορούν να οδηγήσουν σε αισθητή μείωση της γραμμικής περιοχής και να δυσχεράνουν το υπολογισμό του  $i_{corr}$ . Προβλήματα επίσης ανακύπτουν όταν στην περιοχή Tafel εμφανίζονται περισσότερες της μίας διαφορετικές καθοδικές δράσεις [36,38].

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή τα επιλεγμένα απλά και σύνθετα αποθέματα νικελίου πολώθηκαν 1000 mV ανοδικά και καθοδικά του OCP, με ρυθμό σάρωσης (sweeping rate) 10 mV·s<sup>-1</sup>. Στις εξαχθείσες καμπύλες πραγματοποιήθηκε προεκβολή Tafel με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού, από την οποία προσδιορίστηκαν τα μεγέθη  $E_{corr}$  και  $i_{corr}$ .

Όταν η ανοδική και η καθοδική πόλωση πραγματοποιούνται σε ένα εύρος δυναμικών  $\pm 20$  mV του OCP, συχνά παρατηρείται γραμμική μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού (Σχήμα 7.15). Η εφαρμογή δυναμικών περισσότερο θετικών από το δυναμικό διάβρωσης, οδηγούν σε ανοδικό ρεύμα, ενώ δυναμικά αρνητικότερα του δυναμικού διάβρωσης οδηγούν σε καθοδικό ρεύμα στο υπό μελέτη δοκίμιο. Σε δυναμικά πολύ μακριά από το  $E_{corr}$ , η γραμμική σχέση δυναμικού και ρεύματος που περιγράφηκε παύει να ισχύει. Η κλίση του ευθύγραμμου αυτού τμήματος για δυναμικό  $E=E_{corr}$ , έχει μονάδες αντίστασης ανά επιφάνεια και συνιστά την αντίσταση πόλωσης  $R_p$ . Κατά συνέπεια, η πραγματοποίηση δοκιμών γραμμικής πόλωσης, δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού της  $R_p$ , με δεδομένο ότι είναι γνωστή η έκταση της εκτεθειμένης επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας στον ηλεκτρολύτη. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής, είναι ότι γίνεται ταχύτατα και έτσι είναι χρήσιμη ιδιαίτερα για περιπτώσεις όπου δεν απαιτείται μεγάλη ακρίβεια, ενώ λόγω της πολύ μικρής εφαρμοζόμενης πόλωσης η εξεταζόμενη επιφάνεια δεν επηρεάζεται σημαντικά. Ωστόσο, προβλήματα ανακύπτουν όταν οι ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις δεν ελέγχονται αποκλειστικά από τη μεταφορά φορτίου, ενώ η τεχνική δεν μπορεί να εκτιμήσει την μεμονωμένη επίδραση της αντίστασης του ηλεκτρολύτη,  $R_s$ , ή της χωρητικής υστέρησης (capacitive hysteresis),  $C$  [36,62,64].





Σχήμα 7.15 Σχηματική απεικόνιση γραμμικής καμπύλης πόλωσης [64]

Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης εφαρμόστηκε στα επιλεγμένα αποθέματα σε εύρος δυναμικού  $\pm 20$  mV του OCP, με ρυθμό σάρωσης  $0.116 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  και η τιμή της  $R_p$ , προσδιορίστηκε μέσω του εξειδικευμένου λογισμικού.

### ➤ Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Σύνθετης Αντίστασης (EIS)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στην πραγματικότητα, τα συστήματα που μελετώνται εκδηλώνουν πολύπλοκη συμπεριφορά ως προς τα στοιχεία που συνιστούν την αντίστασή τους στη ροή του ρεύματος. Επομένως αναγκαζόμαστε να εγκαταλείψουμε την απλή περίπτωση της ωμικής αντίστασης και να την αντικαταστήσουμε με την εμπέδηση  $Z$  ή σύνθετη αντίσταση. Η εμπέδηση, αποτελεί ένα μέτρο της τάσης που εκδηλώνει ένα κύκλωμα να αντιστέκεται στη ροή ηλεκτρικού ρεύματος, το οποίο μεταβάλλεται περιοδικά με το χρόνο (εναλλασσόμενο ρεύμα).

Η τεχνική EIS παρέχει την δυνατότητα απομόνωσης και επιμέρους προσδιορισμού της συνεισφοράς των μεμονωμένων παραγόντων που επηρεάζουν ένα σύστημα κατά τη διάρκεια της εξέλιξης των διαφόρων φαινομένων, ενώ ταυτόχρονα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε μικρές μεταβολές του υπό εξέταση συστήματος. Έτσι, πλεονεκτεί σε σχέση με άλλες ηλεκτροχημικές τεχνικές αποτελώντας μία από τις πλέον αξιόπιστες μεθόδους μελέτης των ηλεκτροχημικών φαινομένων γενικότερα.

Η τεχνική συνίσταται στην μέτρηση της απόκρισης του συστήματος,  $I = I_0 \sin(\omega t + \phi)$ , σε μία μικρού πλάτους ημιτονοειδή τάση,  $E = E_0 \sin \omega t$ , (εναλλασσόμενο ρεύμα), εντός ενός προκαθορισμένου εύρους συχνοτήτων. Από τις τιμές της επιβαλλόμενης εναλλασσόμενης τάσης και του παραγόμενου ρεύματος, δύναται να υπολογιστεί η σύνθετη αντίσταση του συστήματος, η οποία με κατάλληλη ερμηνεία μπορεί να παρέχει συμπεράσματα για την εξέλιξη διαφόρων φαινομένων. Εν γένει, οι ηλεκτρικές ιδιότητες ενός συστήματος καθορίζονται από την ικανότητά του να

αποθηκεύει και να μεταφέρει ρεύμα, δηλαδή από τη χωρητικότητά του και την αγωγιμότητά του.

Η συνολική σύνθετη αντίσταση  $Z$ , η οποία εκδηλώνεται με την επιβολή της εξωτερικής διαταραχής (εναλλασσόμενο ρεύμα) δίνεται από τη σχέση (7.12):

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 + \omega t}{I_0 + (\omega t + \varphi)} \quad (7.12)$$

Εκφράζοντας τα  $E$  και  $I$  σε μιγαδική μορφή η σχέση (7.12) μετατρέπεται τελικά σε:

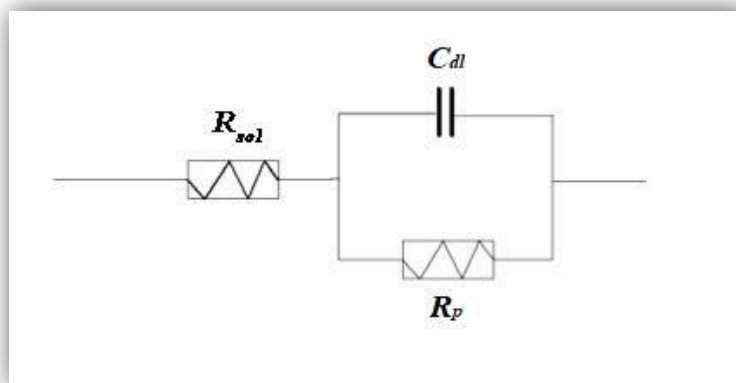
$$Z = |Z|(\cos\varphi + j\sin\varphi) = Z' + jZ'' \quad (7.13)$$

όπου,  $|Z|$  το μέτρο της εμπέδησης και  $Z'$ ,  $Z''$  το πραγματικό και μιγαδικό μέρος της  $Z$ . Επομένως, η εμπέδηση είναι άλλη μία ημιτονοειδής συνάρτηση, η οποία αποτελείται από ένα πραγματικό μέρος που αναπαριστά τον ωμικό όρο σε φάση με το σήμα εισόδου και ένα φανταστικό μέρος που αναπαριστά τον χωρητικό όρο με διαφορά φάσης 90° από το σήμα εισόδου.

Η μελέτη των διαφόρων συστημάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί με μεγάλη ακρίβεια μέσω της διαμόρφωσης ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων, τα στοιχεία των οποίων εξομοιώνουν τα μεμονωμένα ηλεκτροχημικά φαινόμενα και τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο υπό εξέταση σύστημα και επιτρέπουν τη μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της τεχνικής EIS. Γενικά, τα ισοδύναμα αυτά κυκλώματα μπορεί να περιλαμβάνουν ιδανικά στοιχεία κυκλωμάτων, όπως αντιστάσεις, πυκνωτές, στοιχεία αυτεπαγωγής, κ.λπ. Η χρήση ωστόσο των ιδανικών αυτών στοιχείων, συνήθως δεν επαρκεί για να περιγράψει επακριβώς τα φαινόμενα που εξελίσσονται σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα, δεδομένου ότι τα πραγματικά συστήματα χαρακτηρίζονται, ως επί το πλείστον, από σημαντικό βαθμό ανομοιογένειας. Το γεγονός αυτό, οδηγεί στο σχηματισμό μη ισοδυναμικής διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και σε κατανομή ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης που εξαρτάται από την εκάστοτε εφαρμοζόμενη συχνότητα διέγερσης. Επιπρόσθετα τα πραγματικά στοιχεία δεν είναι σημειακά, αλλά κατανεμημένα και εκτείνονται σε μία συγκεκριμένη περιοχή στο χώρο. Κατά συνέπεια, μία πραγματική αντίσταση εμπεριέχει και κάποια χωρητικότητα ή αυτεπαγωγή, οπότε η απόκριση του συστήματος παρουσιάζει υστέρηση.

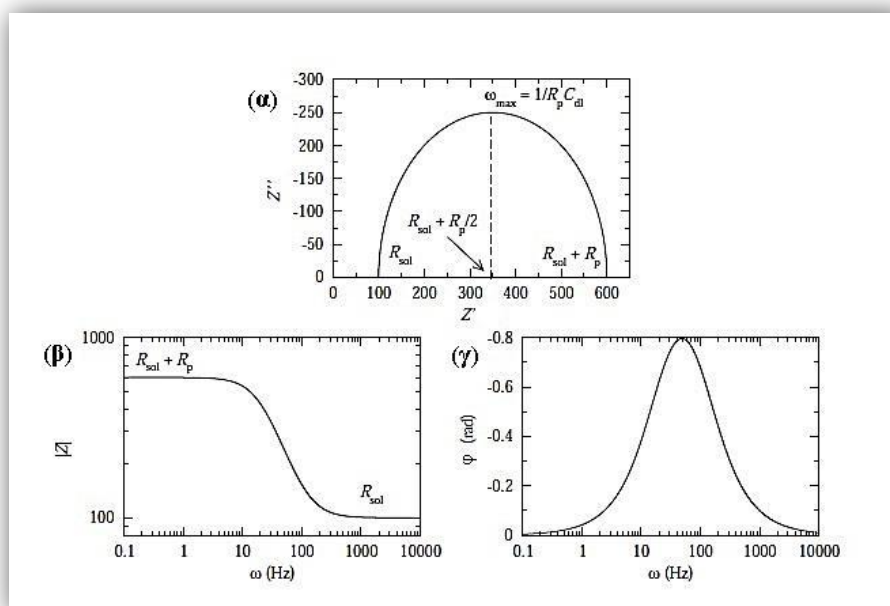
Για να αντιμετωπιστεί η προαναφερθείσα απόκλιση από την ιδανικότητα, συνιστάται η χρήση στα ισοδύναμα κυκλώματα μη κατανεμημένων στοιχείων, τα συνηθέστερα εκ των οποίων είναι το στοιχείο σταθερής φάσης (Constant Phase Element, CPE,  $Q$ ), το οποίο αντικατοπτρίζει τον βαθμό ανομοιογένειας των συστημάτων και διάφορα στοιχεία διάχυσης, όπως το στοιχείο Warburk ( $W$ ) το οποίο περιγράφει την απόκριση σε περίπτωση διάχυσης άπειρου μήκους<sup>[65]</sup>.

Ένα από τα απλούστερα και περισσότερο συνήθη ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα, το οποίο χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τη διαβρωτική διαδικασία σε ένα μέταλλο εκτεθειμένο σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον αναπαριστάται στο Σχήμα 7.16. Το κύκλωμα αυτό, αποτελείται από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη,  $R_{sol}$ , ένα πυκνωτή,  $C_{dl}$ , που αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη, ο οποίος συνδέεται παράλληλα με μία αντίσταση,  $R_p$ , που περιγράφει την αντίσταση μεταφοράς φορτίου μέσω της διπλοστοιβάδας. Το κύκλωμα του Σχήματος 7.16 είναι γνωστό ως μοντέλο Randles και αποτελεί συχνά το σημείο εκκίνησης για άλλα πιο περίπλοκα μοντέλα<sup>[65,66]</sup>.



Σχήμα 7.16 Μοντέλο Randles <sup>[66]</sup>

Ανάλογα με τα συμπεράσματα που θέλει να εξάγει ο κάθε ερευνητής και τις λεπτομέρειες που θέλει να αναδείξει, επιλέγεται ο τρόπος παρουσίασης των δεδομένων που προκύπτουν από την EIS. Η πιο συνηθισμένη μορφή παρουσίασης είναι η χρήση των διαγραμμάτων που περιέχονται στο Σχήμα 7.17. Το διάγραμμα Nyquist ή Cole-Cole (Σχήμα 7.17 (α)) απεικονίζει το μιγαδικό μέρος της σύνθετης αντίστασης συναρτήσει του πραγματικού. Η ημικυκλική καμπύλη είναι χαρακτηριστική του ελέγχου του φαινομένου από τη μεταφορά φορτίου και αντιστοιχεί στο απλό ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα του Σχήματος 7.16. Το διάγραμμα Bode (Σχήμα 7.17 (β)) απεικονίζει, σε λογαριθμική κλίμακα, το μέτρο της εμπέδησης  $|Z|$  συναρτήσει της συχνότητας. Το διάγραμμα διαφοράς φάσης (Σχήμα 7.17 (γ)) απεικονίζει τη διαφορά φάσης της εμπέδησης σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων <sup>[65]</sup>.



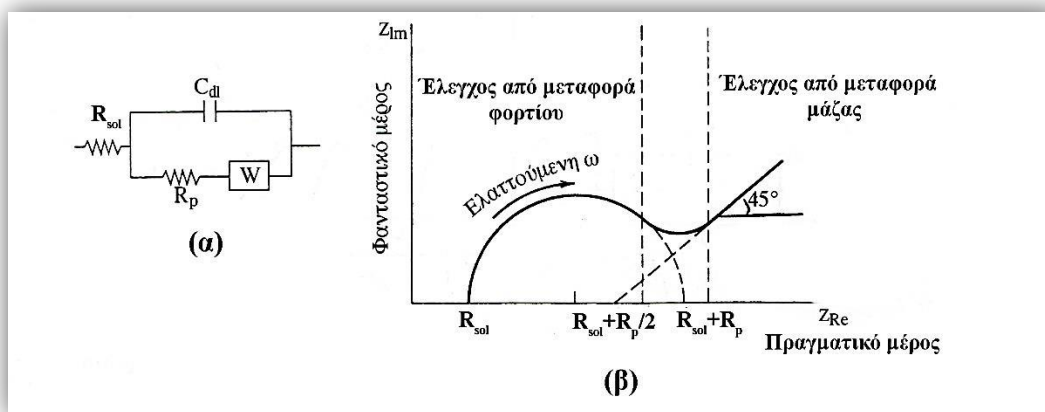
Σχήμα 7.17 Διάγραμμα Nyquist ή Cole-Cole (α), διάγραμμα Bode (β) και διάγραμμα διαφοράς φάσης (γ) <sup>[67]</sup>

Οι τιμές των αντιστάσεων  $R_{sol}$  και  $R_p$  υπολογίζονται από την προέκταση των δύο οριζόντιων τμημάτων του διαγράμματος Bode (Σχήμα 7.17 (α)) και από τα δύο

σημεία τομής του ημικυκλίου του διαγράμματος Nyquist (Σχήμα 7.17 (γ)) με τον άξονα  $Z' [61]. Επίσης, από το διάγραμμα Nyquist διαπιστώνεται ότι  $Z' = R_{sol} + R_p/2$  όταν η συχνότητα  $\omega$  παίρνει την τιμή  $\omega_{max} = \frac{1}{R_p C_{dl}}$ , που αντιστοιχεί στο μέγιστο$

του ημικυκλίου. Με τον τρόπο αυτό, δύναται να προσδιοριστεί η χωρητικότητα της διεπιφάνειας μετάλλου/ηλεκτρολύτη,  $C_{dl}$  [63]. Επιπρόσθετα, οι τιμές της χωρητικότητας υπολογίζονται προεκτείνοντας το επικλινές ευθύγραμμο τμήμα του διαγράμματος Bode με θεωρητική κλίση -1. Στο σημείο τομής της προέκτασης με τον άξονα  $|Z|$  ισχύει  $|Z| = 1/C_{dl}$ .

Συχνά, στα διαγράμματα Nyquist περιέχονται περισσότερες της μίας ημικυκλικές καμπύλες ή και καμπύλες άλλου σχήματος ανάλογα με την πολυπλοκότητα του συστήματος, όπως στην περίπτωση του κυκλώματος μεικτού ελέγχου από μεταφορά φορτίου και μεταφορά μάζας. Συνεπώς από τη μορφή τους μπορούν να προκύψουν συμπεράσματα ως προς το κινητικό σχήμα το οποίο ελέγχει τη δράση και να διαμορφωθεί το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα το οποίο προσομοιάζει με το βέλτιστο δυνατό τρόπο τα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 7.18 Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα με στοιχείο διάχυσης (α) μαζί με το διάγραμμα Nyquist για έλεγχο από μεταφορά φορτίου και διάχυση (β) στο οποίο αντιστοιχεί [65]

Κατά την εκτίμηση των φασμάτων EIS, μία από τις παραδοχές που γίνονται είναι η γραμμική απόκριση του συστήματος, θεωρείται δηλαδή ότι η σχέση μεταξύ τάσης και ρεύματος είναι γραμμική και η σύνθετη αντίσταση είναι ανεξάρτητη του πλάτους του εφαρμοζόμενου σήματος. Ωστόσο, τα πλάτη των σημάτων διέγερσης που επιβάλλονται είναι πολύ μικρά (της τάξης των 10–100 mV), κάτι που συντελεί στο να διατηρηθεί μία γραμμικότητα στο σύστημα [65].

Η τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης εφαρμόστηκε στα επιλεγμένα αποθέματα στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, με πλάτος διέγερσης 10 mV και συχνότητα  $\omega = 10^{-2} - 10^5$  Hz. Η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του εξειδικευμένου λογισμικού, οπότε κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός της αντίστασης πόλωσης,  $R_p$  και η διαμόρφωση του ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 7

- [1] Ο. Μουσλή, «Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/μικρο-ZrO<sub>2</sub> και Ni/νανο-ZrO<sub>2</sub>», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα (2011).
- [2] <https://www.ika.com/laboratory-equipment/products/dispersers/products/2098/t-25-digital-ultra-turrax>.
- [3] Κ. Κόλλια, «Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με χρήση παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενης φοράς», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1990).
- [4] ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, «Προχωρημένες Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών» ΕΜΠ, Αθήνα (2011).
- [5] Α. Βούρος, «Επίδραση οργανικών προσθέτων στη δομή και στις ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου» Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1998).
- [6] N. Spyrellis, Thèse d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1982).
- [7] J. Amblard, Thèse d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1976).
- [8] Ν. Σπυρέλλης, Α. Ι. Χαραλάμπους, Κ. Κόλλια, Ε. Μάλλιου, «Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα (1997).
- [9] A.K. Graham (editor), «*Electroplating Engineering Handbook*», 3<sup>rd</sup> edition, Van Nostrand Reinold Company, New York (1971).
- [10] J. Macheras, D. Vouros, C. Kollia, N. Spyrellis, Transactions of the Institution of Metal Finishing **74** (1996) 55.
- [11] C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, Journal of Applied Electrochemistry, **20** (1990) 1025.
- [12] Μ. Σ. Μπουρουσιάν, «Χημεία Στερεάς Κατάστασης», Ε.Μ.Π., Αθήνα (2004).
- [13] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, «*Principles of Instrumental Analysis*», 5<sup>th</sup> Edition, Thompson Learning, Academic Resource Center, USA (1998).
- [14] B.D. Cullity, «*Elements of X-Ray diffraction*», 2<sup>nd</sup> Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts (1978).
- [15] Ρ. Κούτσικου, «Παλμική ηλεκτροαπόθεση και χαρακτηρισμός λεπτών φιλμ χαλκοπυριτικού CuInSe<sub>2</sub>» Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2016).
- [16] <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm>.
- [17] J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, Electrodeposition and Surface Treatment **2** (1973/4) 205.
- [18] X. Ye, J.P. Celis, M. De Bonte, J.R. Roos, Journal of Electrochemical Society **141** (1994) 2698.
- [19] L.P. Bérubé, G. L'Espérance Journal of Electrochemical Society **136** (1989) 2314.
- [20] Μ. Οξενκιουν-Πετροπούλου, Α. Παππά (συντονισμός και επιμέλεια), «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις», 3<sup>η</sup> έκδοση, ΕΜΠ, Αθήνα (2009).
- [21] C.R. Brundle, C.A. Evans Jr., S. Wilson (editors), «*Encyclopedia of Materials Characterization, Surfaces, Interfaces, Thin Films*» 1<sup>st</sup> Edition, Butterworth-Heinemann Books, Oxford (1992).
- [22] D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright, «*The Science and Engineering of Materials*» 6<sup>th</sup> Edition, Cengage Learning, Boston (2010).
- [23] W. D. Callister Jr., D. G. Rethwisch, «*Materials Science and Engineering, an Introduction*» 9<sup>th</sup> Edition, John Wiley και Sons, New Jersey (2014).
- [24] Α. Αργυρίου, «Μελέτη της δομής ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου» Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1988).
- [25] M. M. Dardavila, S. Hamilakis, Z. Loizos, C. Kollia, Journal of Applied Electrochemistry **45** (2015) 503.
- [26] S. Spanou, E.A. Pavlatou, Journal of Applied Electrochemistry **40** (2010) 1325.
- [27] [http://triblab.teipir.gr/files/TRB/Notes/CH1\\_Roughness\\_N.pdf](http://triblab.teipir.gr/files/TRB/Notes/CH1_Roughness_N.pdf).
- [28] Ν. Σπυρέλλης, Πρακτικά 9<sup>ου</sup> Συνεδρίου Χημείας, Αθήνα **A** (1984) 279.
- [29] N. Ibl, J. C. Puippe, H. Angerer, Surface Technology **6** (1978) 287.
- [30] N. Ibl, Surface Technology **10** (1980) 81.
- [31] J. C. Puippe, N. Ibl, H. Angerer, H.J. Schenk, Oberfläche-Surface **20** (1979) 77.
- [32] J. C. Puippe, N. Ibl, Plating and Surface Finishing **67** (1980) 68.
- [33] J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, N. Spyrellis, Fall Meeting of the Electrochemical Society, San Diego, California (1986) Extended Abstract No 469.
- [34] F. Nasirpouri, M.R. Sanaeian, A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, M.-G. Hosseini, M. Abdolmaleki, Applied Surface Science **292** (2014) 795.
- [35] C.T. Dervos, C. Kollia, S. Psarrou, P. Vasiliou, N. Spyrellis, Transactions of the Institute of Materials Finishing **76** (4) (1998) 127.

- [36] J.R. Davis (editor), «Corrosion, Understanding the Basics», 1<sup>st</sup> Edition, ASM International, Ohio (2000).
- [37] P.A. Schweitzer, «Corrosion Engineering Handbook, Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals», 2<sup>nd</sup> Edition, CRC Press, Florida (2007).
- [38] Ε. Ντάφλου, «Ανθεκτικότητα οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2012).
- [39] Θ.Ν. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου, «Διάβρωση και Προστασία Υλικών», 2<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα (2000).
- [40] Θ.Ν. Σκουλικίδης, «Διάβρωση και Συντήρηση των Δομικών Υλικών των Μνημείων», 1<sup>η</sup> Έκδοση Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο (2000).
- [41] F. Nasirpour, M.R. Sanaeian, A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, M.-G. Hosseini, M. Abdolmaleki, Applied Surface Science **292** (2014) 795.
- [42] L. Qin, J. Lian, Q. Jiang, Transactions of Nonferrous Metals Society of China **20** (2010) 82.
- [43] L. Wang, J. Zhang, Y. Gao, Q. Xue, L. Hu, T. Xu, Scripta Materialia **55** (2006) 657.
- [44] M. Sajjadnejad, H. Omidvar, M. Javanbakht, Surface Engineering **33** (2016) 94.
- [45] H. Zhao, L. Liu, J. Zhu, Y. Tang, W. Hu, Materials Letters **61** (2007) 1605.
- [46] R. Mishra, R. Balasubramaniam, Corrosion Science **46** (2004) 3019.
- [47] R. Rofagha, R. Langer, A.M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K.T. Aust, Scripta Metallurgica et Materialia **25** (1991) 2867.
- [48] R. Rofagha, S.J. Splinter, U. Erb, N.S. McIntyre, Nano Structured Materials, **4** (1994) 69.
- [49] W. Cheng, W. Ge, Q. Yang, X. Qu, Applied Surface Science **276** (2013) 604.
- [50] A. Ul-Hamid, A. Quddus, H. Saricimen, H. Dafalla, Materials Research **18(1)** (2015) 20.
- [51] P.T. Tang, T. Watanabe, J.E.T. Andersen, G. Bench-Nielsen, Journal of Applied Electrochemistry **25** (1995) 347.
- [52] L. Jinlong, L. Tongxiang, W. Chen, Journal of Solid State Chemistry **240** (2016) 109.
- [53] I. Roy, H. Yang, L. Dinh, I. Lund, J. Earthman and F. Mohamed, Scripta Materialia **59** (2008) 305.
- [54] G. Meng, Y. Li, Y. Shao, T. Zhang, Y. Wang, F. Wang, X. Cheng, C. Dong, X. Li, Journal of Materials Science και Technology **31** (2015) 1186.
- [55] M.R. Zamanzad-Ghavidel, K. Raeissi, A. Saatchi, Materials Letters **63** (2009) 1807.
- [56] J. Schultze, B. Davepon, F. Karman, C. Rosenkranz, A. Schreiber, O. Voigt Corrosion Engineering, Science and Technology **39 (1)** (2004) 45.
- [57] B.E. Conway, C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Adelco (editors), «Modern Aspects of Electrochemistry» Volume 38, Chapter 6, 1<sup>st</sup> edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2005).
- [58] I. García, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaeer, J.P. Celis, Corrosion Science **45** (2003) 1173.
- [59] M. Sajjadnejad, H. Omidvar, M. Javanbakht, A. Mozafari, Journal of Alloys and Compounds **704** (2017) 809.
- [60] A. Hefnawy, N. Elkoshkhany, A. Essam, Journal of Alloys and Compounds **735** (2018) 600.
- [61] Y. Zhou, F.Q. Xie, X.Q. Wu, W.D. Zhao, X. Chen, Journal of Alloys and Compounds **699** (2017) 366.
- [62] L.J. Korb, D. L. Olson (volume chairmen), «Metals Handbook», Volume 13 «Corrosion», 9<sup>th</sup> Edition, ASM International, USA (1987).
- [63] <http://www.ameteksi.com/products/electrochemical-accessories/k0235-flat-cell-kit>.
- [64] Nestor Perez, «Electrochemistry and Corrosion Science», 1<sup>st</sup> Edition, Kluwer Academic Publisher, Boston (2004).
- [65] Ν. Κουλουμπή, «Ηλεκτροχημεία» 1<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα (2002).
- [66] Θ. Αργυρόπουλος, «Μελέτη Αντιδιαβρωτικών Επιστρωμάτων με Πιγμέντο από Ερυθρά Ιλύ για Προστασία Χαλύβων», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2007).
- [67] [http://users.ntua.gr/antkar/EDUCATION/tafel\\_and\\_impedance\\_methods.pdf](http://users.ntua.gr/antkar/EDUCATION/tafel_and_impedance_methods.pdf).



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

**Χαρακτηρισμός και Ιδιότητες  
Αποθεμάτων Ni & Ni/ZrO<sub>2</sub>  
Παρασκευασμένων σε  
Καθεστώς D.C.**

*«Έχω μετατραπεί σε ένα είδος μηχανής που αλέθει δεδομένα και  
βγάζει συμπεράσματα»*

*Charles Darwin, Βρετανός Φυσιολόγος*



## 8.1 Χαρακτηρισμός Αποθεμάτων Παρασκευασμένων Σε Καθεστώς D.C.

Σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος (D.C.) παρασκευάστηκαν απλές και σύνθετες επικαλύψεις Ni και Ni/ZrO<sub>2</sub>. Τα αποθέματα αυτά αντιστοιχούν στις Σειρές A και B και προκειμένου να παραχθούν εφαρμόστηκαν διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος ( $j=2, 5$  και  $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ) και pH (1.5, 3.5 και 4.4). Επιπρόσθετα, παρασκευάστηκαν για τις ίδιες τιμές  $j$  και pH τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς C, η οποία διαφοροποιείται από τη Σειρά B αποκλειστικά ως προς την παρουσία της κουμαρίνης εντός του λουτρού Watts σε σταθερή συγκέντρωση  $C_{\text{coulm}}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Τέλος, σε καθεστώς D.C. παρασκευάστηκαν οι Σειρές D και E, απλών και σύνθετων επικαλύψεων αντίστοιχα, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του οργανικού προσθέτου που χρησιμοποιήθηκε στο λουτρό ( $C_{\text{coulm}}=0.1, 0.5, 1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Για την παραγωγή των αποθεμάτων αυτών εφαρμόστηκαν καθορισμένες τιμές για την πυκνότητα ρεύματος και το pH του λουτρού, δηλ.  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και pH=4.4.

Ακριβής αναφορά σχετικά με τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης του συνόλου των D.C. αποθεμάτων περιλαμβάνονται στους Πίνακες 7.3 και 7.4, της υποενότητας 7.3.4 του Κεφαλαίου 7. Στην ίδια υποενότητα αναλύεται και η μεθοδολογία σύμφωνα με την οποία επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες παρασκευαστικές συνθήκες προκειμένου να παραχθούν οι D.C. επικαλύψεις.

**Πίνακας 8.1** Παρασκευαστικές συνθήκες για την παραγωγή απλών και σύνθετων αποθεμάτων Ni και Ni/ZrO<sub>2</sub> σε καθεστώς D.C.

<b>Ηλεκτρολυτικό Λουτρό</b>	Watts
<b>Θερμοκρασία Λουτρού</b>	50 °C
<b>Ανάδευση Λουτρού</b>	12000 rpm με χρήση ομογενοποιητή
<b>pH Λουτρού</b>	1.5, 3.5 και 4.4
<b>Πυκνότητα Ρεύματος, <math>j</math></b>	2, 5 και $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$
<b>Συγκέντρωση ZrO<sub>2</sub> στο Λουτρό</b>	0 και $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
<b>Συγκέντρωση Κουμαρίνης στο Λουτρό, <math>C_{\text{coulm}}</math></b>	0, 0.1, 0.5, 1 και $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Κάνοντας χρήση της τεχνικής XRD, ελήφθησαν διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (διαγράμματα D.S.) για το σύνολο των επικαλύψεων που παράχθηκαν σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος. Έπειτα από τη σχετική στατιστική επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν από τα ακτινοδιαγράμματα, υπολογίστηκαν οι τιμές  $RTC$  και έτσι έγινε δυνατός ο προσδιορισμός της προσανατολισμένης ανάπτυξης των αποθεμάτων μέσω των εκλεκτικών προσανατολισμών (βλ. §7.3.1.1 Κεφαλαίου 7). Στο σημείο αυτό, είναι σκόπιμο να υπενθυμισθεί ότι με βάση τα αναφερθέντα στην υποενότητα 7.3.1 του Κεφαλαίου 7, με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων-X αντικαθόδου χαλκού, δεν γίνεται επιτρεπτή η άμεση ταυτοποίηση του [211] προσανατολισμού. Στην περίπτωση αυτή, ο προσανατολισμός των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου κατά τον άξονα [211] υποδηλώνεται από την ενισχυμένη ένταση των κορυφών των κρυσταλλογραφικών επιπέδων (111) και (311) στα ακτινοδιαγράμματα XRD<sup>[1]</sup>. Ειδικότερα, ο [311] έχει χαρακτηριστεί από τους J. Amblard *et al*<sup>[2]</sup> ως «ψευδοπροσανατολισμός» (βλ. υποενότητα 3.6.2, Κεφαλαίου 3). Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου στις D.C. επικαλύψεις υπολογίστηκε από την εξίσωση Scherrer (βλ. §7.3.1.1 Κεφαλαίου 7) και η επιφανειακή τους μορφολογία

μελετήθηκε με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Στα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα εκτιμήθηκε με τη τεχνική EDS, με την οποία προσδιορίστηκε και το ποσοστό του στοιχειακού άνθρακα στις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν παρουσία του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη.

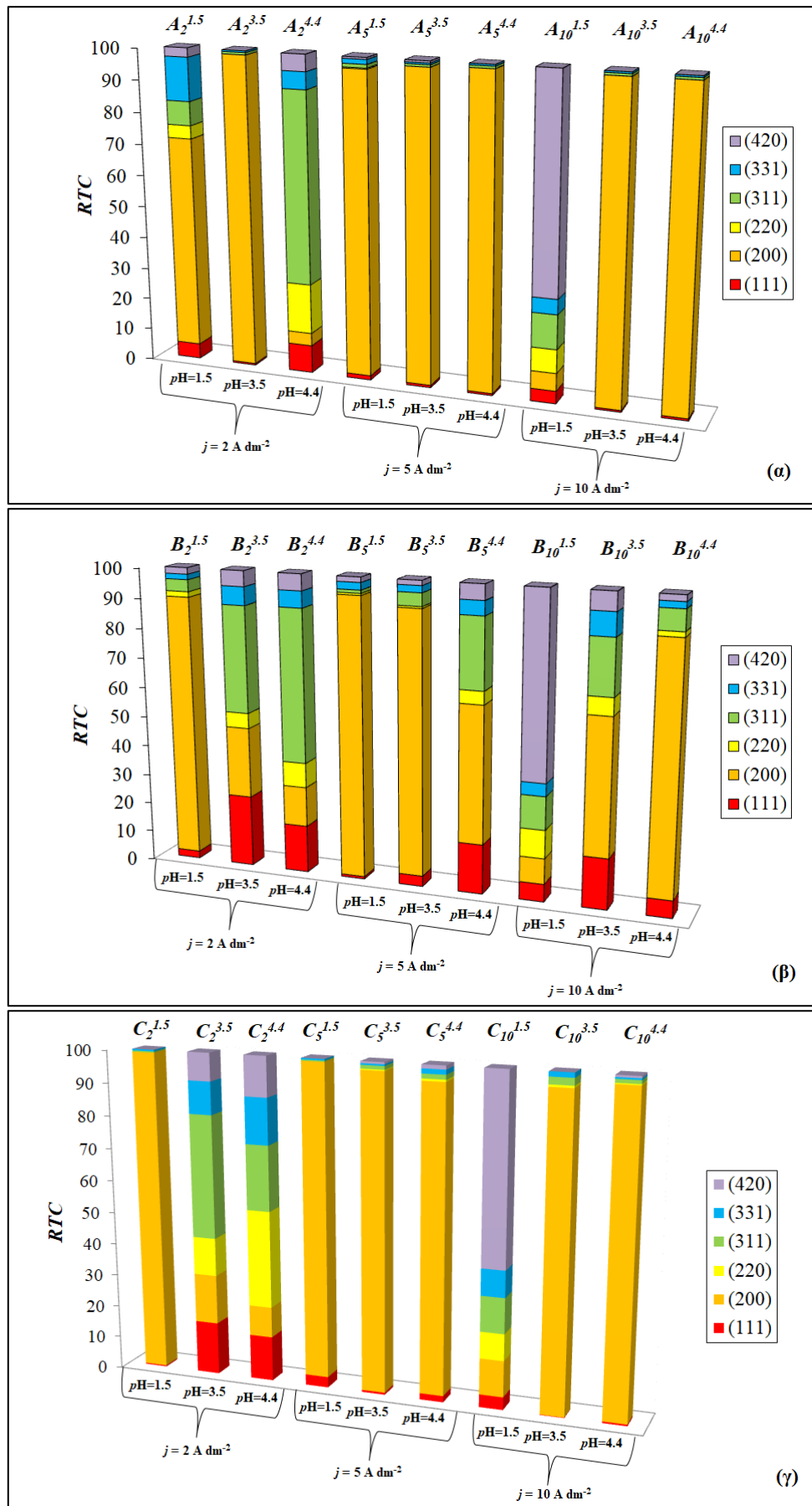
### 8.1.1 Χαρακτηρισμός Απλών και Σύνθετων D.C. Αποθεμάτων Σειρών A, B και C

Τα αποτελέσματα που αφορούν στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (Texture) και το φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος ( $d$ ) για το σύνολο των απλών και σύνθετων αποθεμάτων A, B και C, παρατίθενται από κοινού στον Πίνακα 8.2. Επίσης, στον ίδιο Πίνακα έχουν συμπεριληφθεί οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης υπό τις οποίες έχουν παρασκευαστεί οι επικαλύψεις, τα ποσοστά της συναποτιθέμενης ζirkονίας για τα σύνθετα αποθέματα των Σειρών B και C καθώς και του στοιχειακού άνθρακα για εκείνα της Σειράς C, που προέκυψαν από τις αναλύσεις EDS.

Στα διαγράμματα που περιλαμβάνονται στο Σχήμα 8.1, φαίνεται η μεταβολή των τιμών  $RTC$  των έξι κρυσταλλογραφικών επίπεδων βάσης του νικελίου (111), (200), (220), (311), (331) και (420), για τα αποθέματα αυτά. Τονίζεται ότι, για το νικέλιο που ακολουθεί το κυβικό κρυσταλλικό σύστημα, οι δείκτες Miller μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης κάθετης σε ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο είναι οι ίδιοι με τους δείκτες Miller του επιπέδου αυτού. Για παράδειγμα η κρυσταλλογραφική διεύθυνση [100] είναι κάθετη στο επίπεδο (100) (βλ. υποενότητα 1.1.4 του Κεφαλαίου 1). Σε όλα τα ακτινοδιαγράμματα D.S. που περιλαμβάνονται στην παρούσα υποενότητα αλλά και στην 8.1.2 που ακολουθεί, σημειώνονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ( $hkl$ ) στη γραμμή περίθλασης που αντιστοιχούν.

Πίνακας 8.2 Παρασκευαστικές συνθήκες και αποτελέσματα χαρακτηρισμού, των D.C. αποθεμάτων των Σειρών A, B, C

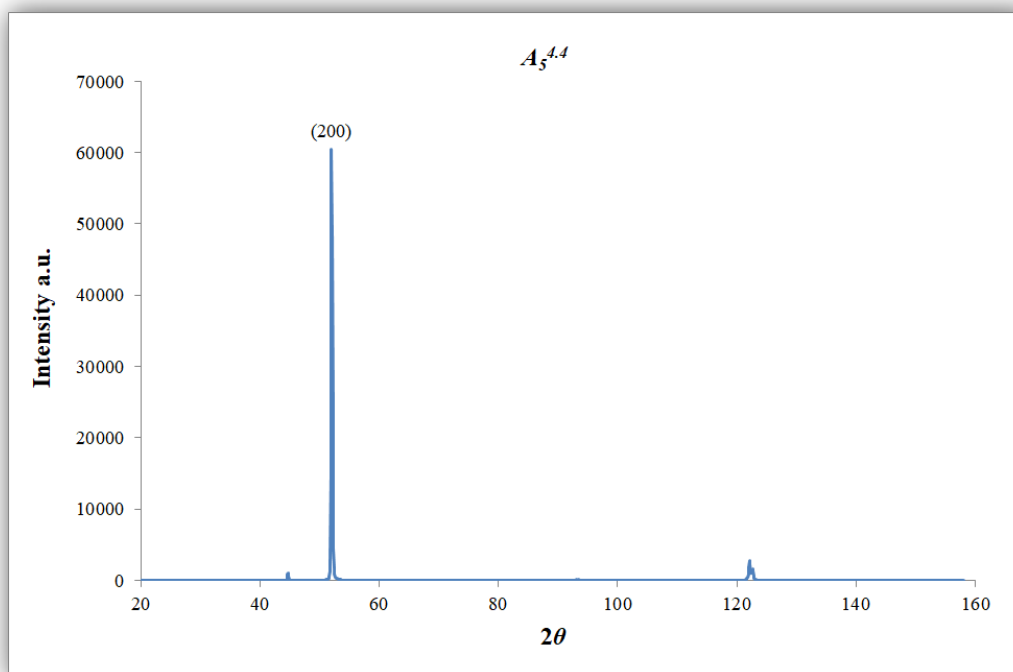
Σειρά	Απόθεμα	$j$ (A·dm <sup>-2</sup> )	pH	$C_{\text{coulm}}$ (mmol·L <sup>-1</sup> )	Texture	$d$ (nm)	ZrO <sub>2</sub> (% wt)	C (% wt)
<b>A</b> D.C. Απλές επικαλύψεις Ni	A <sub>2</sub> <sup>1.5</sup>	2	1.5	0	[100]	33.91 <sub>[100]</sub>	–	–
	A <sub>2</sub> <sup>3.5</sup>	2	3.5	0	[100]	33.66 <sub>[100]</sub>	–	–
	A <sub>2</sub> <sup>4.4</sup>	2	4.4	0	[211]	23.58 <sub>[211]</sub>	–	–
	A <sub>5</sub> <sup>1.5</sup>	5	1.5	0	[100]	38.13 <sub>[100]</sub>	–	–
	A <sub>5</sub> <sup>3.5</sup>	5	3.5	0	[100]	39.25 <sub>[100]</sub>	–	–
	A <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	5	4.4	0	[100]	38.45 <sub>[100]</sub>	–	–
	A <sub>10</sub> <sup>1.5</sup>	10	1.5	0	[210]	47.37 <sub>[210]</sub>	–	–
	A <sub>10</sub> <sup>3.5</sup>	10	3.5	0	[100]	34.41 <sub>[100]</sub>	–	–
	A <sub>10</sub> <sup>4.4</sup>	10	4.4	0	[100]	36.76 <sub>[100]</sub>	–	–
<b>B</b> D.C. Σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> <sup>1.5</sup>	2	1.5	0	[100]	36.63 <sub>[100]</sub>	0.7	–
	B <sub>2</sub> <sup>3.5</sup>	2	3.5	0	[211]+[100]	31.38 <sub>[100]</sub> 21.65 <sub>[211]</sub>	14.2	–
	B <sub>2</sub> <sup>4.4</sup>	2	4.4	0	[211]	23.65 <sub>[211]</sub>	4.8	–
	B <sub>5</sub> <sup>1.5</sup>	5	1.5	0	[100]	37.49 <sub>[100]</sub>	5.4	–
	B <sub>5</sub> <sup>3.5</sup>	5	3.5	0	[100]	32.93 <sub>[100]</sub>	10.8	–
	B <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	5	4.4	0	[100]+[211]	27.06 <sub>[100]</sub> 21.02 <sub>[211]</sub>	12.2	–
	B <sub>10</sub> <sup>1.5</sup>	10	1.5	0	[210]	54.28 <sub>[210]</sub>	2	–
	B <sub>10</sub> <sup>3.5</sup>	10	3.5	0	[100]+[211]	29.36 <sub>[100]</sub> 18.62 <sub>[211]</sub>	19.7	–
	B <sub>10</sub> <sup>4.4</sup>	10	4.4	0	[100]	32.25 <sub>[100]</sub>	3.4	–
<b>C</b> D.C. Σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO <sub>2</sub> , παρουσία κουμαρίνης	C <sub>2</sub> <sup>1.5</sup>	2	1.5	0.5	[100]	33.52 <sub>[100]</sub>	2.2	2.0
	C <sub>2</sub> <sup>3.5</sup>	2	3.5	0.5	[211]	19.17 <sub>[211]</sub>	7.3	2.6
	C <sub>2</sub> <sup>4.4</sup>	2	4.4	0.5	[110]+[211]	15.43 <sub>[211]</sub> 18.39 <sub>[110]</sub>	7.8	3.6
	C <sub>5</sub> <sup>1.5</sup>	5	1.5	0.5	[100]	34.14 <sub>[100]</sub>	7.6	2.0
	C <sub>5</sub> <sup>3.5</sup>	5	3.5	0.5	[100]	27.68 <sub>[100]</sub>	2.8	2.0
	C <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	5	4.4	0.5	[100]	20.60 <sub>[100]</sub>	4.5	2.1
	C <sub>10</sub> <sup>1.5</sup>	10	1.5	0.5	[210]	26.17 <sub>[210]</sub>	1.9	2.0
	C <sub>10</sub> <sup>3.5</sup>	10	3.5	0.5	[100]	22.95 <sub>[100]</sub>	6.1	3.1
	C <sub>10</sub> <sup>4.4</sup>	10	4.4	0.5	[100]	27.16 <sub>[100]</sub>	6.3	2.1



Σχήμα 8.1 Μεταβολή των τιμών RTC των έξι κρυσταλλογραφικών επίπεδων βάσης του νικελίου (111), (100), (110), (311), (331) και (210) των επικαλύψεων των Σειρών A (α), B (β) και C (γ)

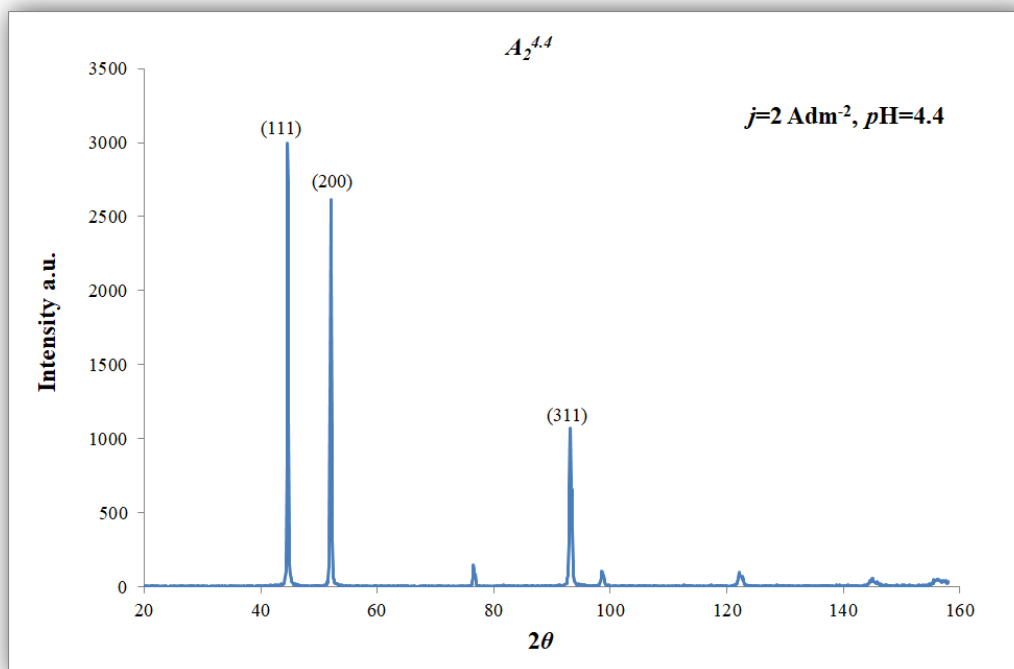
### ➤ Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 8.2 καθώς και το διάγραμμα (α) του Σχήματος 8.1, διαπιστώνεται ότι τα περισσότερα από τα αποθέματα Ni της Σειράς A, ακολουθούν τον [100] τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης. Σύμφωνα με τη θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης (βλ. υποενότητα 3.5.3 Κεφαλαίου 3), ο συγκεκριμένος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός θεωρείται ο περισσότερο ελεύθερος από παρεμπόδιση για το ηλεκτραποτιθέμενο νικέλιο, καθώς η επικράτησή του δεν συνδέεται με την προσρόφηση εντός του αποθέματος κάποιου παρεμποδιστικού χημικού είδους<sup>[1]</sup>. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 8.2 φαίνεται το ακτινοδιάγραμμα XRD του αποθέματος A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, το οποίο βρίσκεται πολύ καλά προσανατολισμένο κατά τον άξονα [100] ( $RTC_{(100)}=98\%$ ). Σε αυτό παρατηρείται ουσιαστικά μία μόνον κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στην περίθλαση του επιπέδου (200).

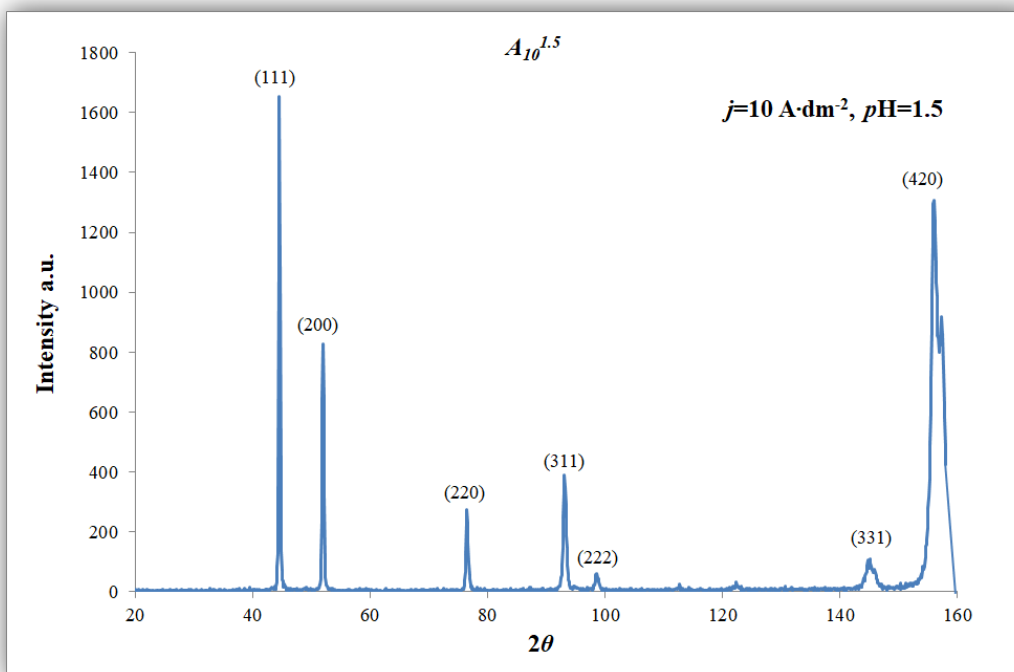


**Σχήμα 8.2** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του αποθέματος A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [100]

Εξαίρεση στα προαναφερθέντα, αποτελούν τα αποθέματα Ni A<sub>2</sub><sup>4.4</sup> και A<sub>10</sub><sup>1.5</sup>, τα οποία παράχθηκαν στις συνθήκες  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $pH=4.4$  και  $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $pH=1.5$  και προσανατολίζονται κατά τους άξονες [211] και [210], αντίστοιχα. Σύμφωνα με τη θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης, η επικράτηση της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης [211] στις επικαλύψεις Ni παρασκευασμένες από λουτρό Watts, αποδίδεται στην προσρόφηση στη μεταλλική επιφάνεια κolloειδούς διασποράς Ni(OH)<sub>2</sub>, σχηματιζόμενης στην περιοχή του κατολύτη. Η παρουσία του εν λόγω παρεμποδιστικού χημικού είδους, οφείλεται στην τοπική αλκαλοποίηση του κατολύτη που ευνοείται στις υψηλότερες τιμές pH. Επιπρόσθετα, η αυξημένη παρουσία μοριακού υδρογόνου στον κατολύτη, η οποία ευνοείται σε ισχυρά όξινα λουτρά και υψηλά καθοδικά δυναμικά, παρεμποδίζει την ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου και επιβάλλει τον εκλεκτικό προσανατολισμό [210]<sup>[1]</sup>. Στα Σχήματα 8.3 και 8.4, παρατίθενται τα ακτινοδιαγράμματα XRD των συγκεκριμένων επικαλύψεων.



Σχήμα 8.3 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του αποθέματος  $A_2^{4.4}$  με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [211]

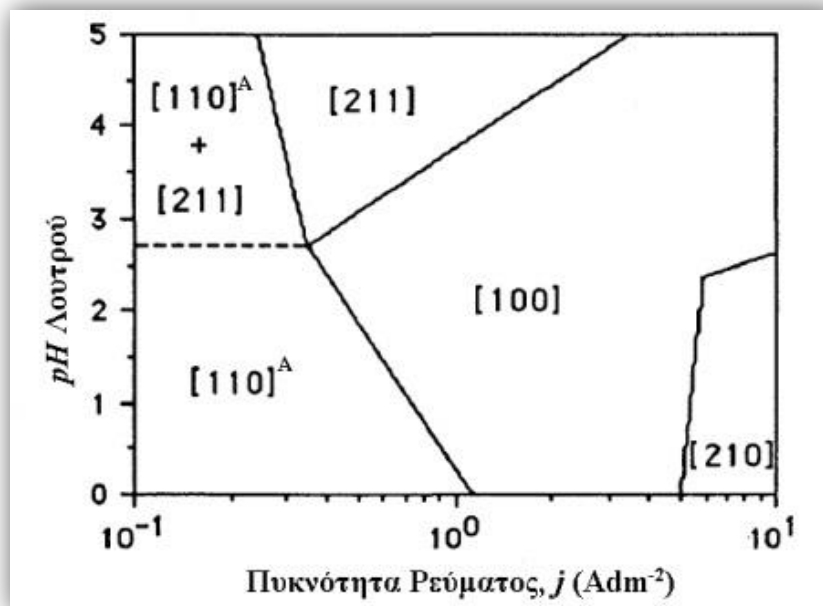


Σχήμα 8.4 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του αποθέματος  $A_{10}^{1.5}$  με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [210]

Συγκρίνοντας τα αντινοδιαγράμματα XRD των Σχημάτων 8.2–8.4, από τις γραμμές περίθλασης των διαφορετικών επιπέδων του νικελίου γίνεται άμεσα αντιληπτή η διαφορά στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των επικαλύψεων Ni που παρασκευάζονται σε διαφορετικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Το φάσμα του αποθέματος  $A_2^{4.4}$  με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [100], παρουσιάζει ουσιαστικά μία κορυφή που αντιστοιχεί στο επίπεδο (200). Αισθητή είναι η αύξηση

της έντασης των γραμμών περίθλασης των επιπέδων (111) και (311) στο διάγραμμα D.S. του Σχήματος 8.3 (απόθεμα A<sub>2</sub><sup>4.4</sup>) η οποία είναι ενδεικτική της επικράτησης του [211] προσανατολισμού, στη βάση όσων αναφέρθηκαν προηγουμένως αναφορικά με την ταυτοποίησή του όταν χρησιμοποιείται περιθλασίμετρο ακτίνων-X αντικαθόδου χαλκού. Για το απόθεμα A<sub>10</sub><sup>1.5</sup> (Σχήμα 8.4) που είναι προσανατολισμένο κατά τον άξονα [210], έντονα εμφανής είναι η γραμμή περίθλασης του επιπέδου (420) η οποία δεν παρατηρείται καθόλου στα άλλα δύο ακτινοδιαγράμματα.

Όπως αναμενόταν βάση της ανάλυσης που έχει προηγηθεί στην ενότητα 4.2 του Κεφαλαίου 4, επιβεβαιώνεται ότι οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, επιδρούν καθοριστικά στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των αποθεμάτων Ni της Σειράς Α. Τα παραπάνω αποτελέσματα των κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών συνολικά των απλών D.C. αποθεμάτων νικελίου, βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τη σχετική βιβλιογραφία [3-5]. Πιο συγκεκριμένα, οι επικαλύψεις της παρούσας διατριβής ακολουθούν την προσανατολισμένη ανάπτυξη που προβλέπεται από το διάγραμμα κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών του νικελίου, το οποίο διαμορφώνεται σε καθεστώς D.C., με χρήση λουτρού Watts απαλλαγμένου από πρόσθετα σε θερμοκρασία 50 °C και κάθοδο περιστρεφόμενου δίσκου με ταχύτητα περιστροφής 2000 rpm, το οποίο παρατίθεται κατωτέρω (Σχήμα 8.5).



Σχήμα 8.5 Διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών, από λουτρό τύπου Watts, σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, θερμοκρασία λουτρού 50 °C και ταχύτητα περιστροφής καθόδου 2000 rpm [3-5]

Στην παρούσα διδακτορική χρησιμοποιήθηκαν όμοιες με τις προαναφερθείσες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, με μόνη διαφορά το μέσο και την ένταση ανάδευσης του λουτρού. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη την ταύτιση των αποτελεσμάτων αναφορικά με την προσανατολισμένη ανάπτυξη των επικαλύψεων για τις ίδιες τιμές  $j$  και  $pH$ , συμπεραίνεται ότι η μεταβολή των υδροδυναμικών συνθηκών που επέρχεται από τη χρήση του ομογενοποιητή, ως μέσο ανάδευσης του λουτρού, δεν επηρεάζει την διαδοχή των προσανατολισμών των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων νικελίου. Η διαπίστωση αυτή, αποτελεί σημαντικό εύρημα της παρούσας διατριβής, ειδικά αν ληφθεί υπόψη ότι η συγκεκριμένη μέθοδος ανάδευσης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στην παρασκευή απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων στο πλαίσιο αυτής της έρευνας.

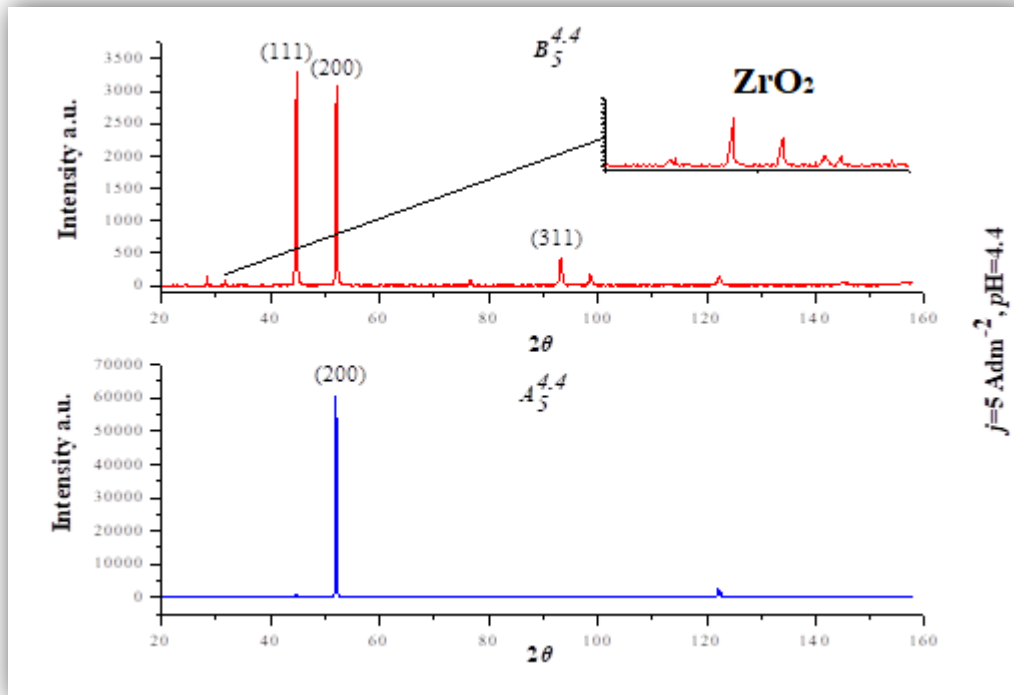
Σε ότι αφορά στις επικαλύψεις της Σειράς Β, συγκρίνοντας τα διαγράμματα (α) και (β) του Σχήματος 8.1, διαπιστώνεται ότι το ποσοστό των κρυσταλλιτών που ακολουθεί την [211] κρυσταλλογραφική διεύθυνση αυξάνεται σχεδόν σε όλα τα Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθέματα. Αυτό υποδεικνύεται από την αύξηση των τιμών  $RTC_{(111)}$  και  $RTC_{(311)}$  που σημειώνεται στις σύνθετες επικαλύψεις σε σύγκριση με τις αντίστοιχες απλές. Επίσης, σχεδόν σε όλες τις επιλεγμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, παρατηρείται αύξηση των τιμών  $RTC_{(220)}$  και  $RTC_{(420)}$  σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> και βέβαια μειώνεται το ποσοστό των κρυσταλλιτών που ακολουθούν την διεύθυνση [100].

Υπό ορισμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, στα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> αντικαθίσταται ο προσανατολισμός κατά τον άξονα [100], ο οποίος είναι ο επικρατών στα αντίστοιχα απλά αποθέματα Ni, από ένα μεικτό τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης, όπου οι προσανατολισμοί [100] και [211] είναι ταυτόχρονα εκλεκτικοί. Πιο συγκεκριμένα, για  $j=5$  και  $pH=4.4$  και  $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=3.5$  (αποθέματα  $B_5^{4.4}$  και  $B_{10}^{3.5}$  αντίστοιχα), καθώς και για  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=3.5$  (απόθεμα  $B_2^{3.5}$ ), η τροποποίηση της προσανατολισμένης ανάπτυξης που επιτυγχάνεται λόγω της συναπόθεσης της ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα, ακολουθεί το σχήμα:  $[100] \rightarrow [100]+[211]$  και  $[100] \rightarrow [211]+[100]$  αντίστοιχα.

Ενδεικτικά, παρατίθενται από κοινού στο Σχήμα 8.6 τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X της απλής και σύνθετης επικάλυψης  $A_5^{4.4}$  και  $B_5^{4.4}$ , οι οποίες έχουν παρασκευαστεί σε  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4.4$ , ώστε να γίνει περισσότερο ευκρινής η προαναφερθείσα τροποποίηση στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό κατά το σχήμα:  $[100] \rightarrow [100]+[211]$ . Στο ακτινοδιάγραμμα του σύνθετου αποθέματος έχει επιπρόσθετα επικολληθεί σε μεγέθυνση το τμήμα που αντιστοιχεί στις κορυφές της συναποτιθέμενης στη μεταλλική μήτρα ζirkονίας. Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα, γίνεται φανερή η αντικατάσταση του [100] προσανατολισμού του αποθέματος  $A_5^{4.4}$ , από τον μεικτό προσανατολισμό  $[100]+[211]$  για το απόθεμα  $B_5^{4.4}$ . Παρατηρείται η έντονη ενίσχυση των εντάσεων των γραμμών των (111) και (311) επιπέδων, οι οποίες είναι ενδεικτικές της επικράτησης του έντονα παρεμποδιζόμενου [211] προσανατολισμού και ταυτόχρονα η μείωση της έντασης της κορυφής (200) που αντιστοιχεί στον [100].

Με βάση τα προαναφερθέντα, θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι η συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίου στη μήτρα νικελίου, για τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης που μελετήθηκαν σε καθεστώς D.C., ευνοεί την προσρόφηση στην αναπτυσσόμενη μεταλλική επιφάνεια των διαφόρων παρεμποδιστικών χημικών ειδών που σχηματίζονται στον κατόλυτη. Έτσι, το συγκεκριμένο ενισχυτικό μέσο δύναται να επιδράσει στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των σύνθετων επικαλύψεων μειώνοντας την ποιότητα του επικρατούντος προσανατολισμού. Επιπρόσθετα, για δεδομένες τιμές  $j$  και  $pH$ , επέρχεται αντικατάσταση του προσανατολισμού [100], από ένα μεικτό τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης, όπου οι προσανατολισμοί [100] και [211] είναι ταυτόχρονα εκλεκτικοί. Σύμφωνα με τα αναφερθέντα στην υποενότητα 6.4.1 του Κεφαλαίου 6, τα σωματίδια που χρησιμοποιούνται εν γένει ως φάση διασποράς για την παραγωγή σύνθετων ηλεκτρολυτικών μεταλλικών επικαλύψεων, δύναται να προσροφήσουν χημικά ή φυσικά διάφορα χημικά είδη που ενυπάρχουν ή σχηματίζονται στον ηλεκτρολύτη μεταβάλλοντας με τον τρόπο αυτό τη σύσταση της περιοχής του κατόλυτη όταν μεταφέρονται σε αυτήν. Έτσι, τα σωματίδια ζirkονίας μέσω της προσρόφησης  $H^+$  σε αυτά και της αποφόρτισής τους, δύναται να προκαλέσουν τοπική αλκαλοποίησή της διεπιφάνειας καθόδου/ηλεκτρολύτη. Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, υπό αυτές τις συνθήκες ευνοείται ο σχηματισμός κολλοειδούς διασποράς  $Ni(OH)_2$  του παρεμποδιστικού δηλαδή χημικού είδους το οποίο προσροφόμενο στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα επιβάλλει τον [211] τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης.



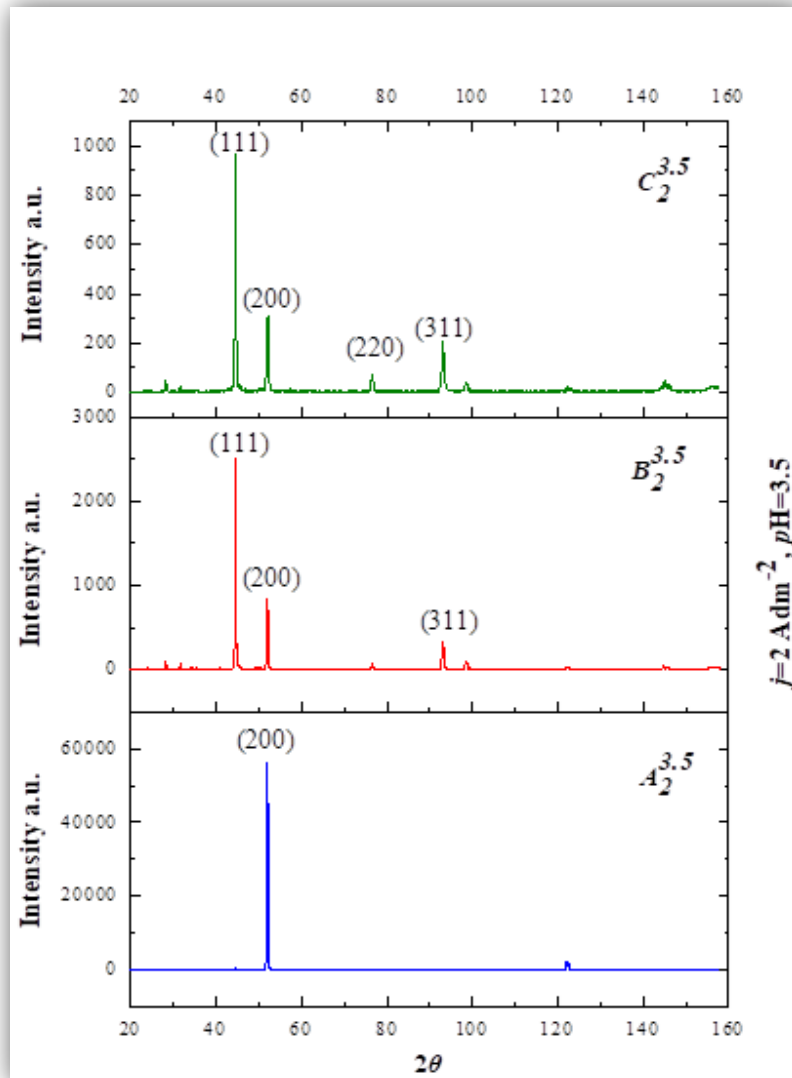


**Σχήμα 8.6** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των αποθεμάτων  $A_5^{4.4}$  και  $B_5^{4.4}$  με κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς [100] και [100]+[211] αντίστοιχα

Σύμφωνα με πλήθος διαφορετικών βιβλιογραφικών πηγών, όπως έχει αναλυθεί εκτενέστατα στην υποενότητα 6.4.1 του Κεφαλαίου 6, είναι εξακριβωμένη η δυνητική επίδραση της συναπόθεσης, των διαφορετικών σωματιδίων, στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των σύνθετων επικαλύψεων μήτρας νικελίου. Ειδικότερα, για τα σωματίδια ζirkονίας, έχει διαπιστωθεί και από άλλες ερευνητικές μελέτες ότι η ενσωμάτωσή τους στα αποθέματα νικελίου, μπορεί να οδηγήσει είτε σε υποβάθμιση της ποιότητας του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού που ακολουθείται, είτε ακόμα σε πλήρη μεταβολή της προσανατολισμένης ανάπτυξης [6-8]. Ωστόσο, δεν έχει προηγηθεί η συσχέτιση της προαναφερθείσας επίδρασης της ζirkονίας στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, με τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης στη βάση της θεωρίας της εκλεκτικής προσρόφησης, η οποία πραγματοποιείται στην παρούσα διατριβή.

Βάσει των περιεχομένων τόσο του Πίνακα 8.2, όσο και του Σχήματος 8.2, διαπιστώνεται ότι η προσανατολισμένη ανάπτυξη των σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς C, παρουσιάζει περισσότερες ομοιότητες με εκείνη των απλών αποθεμάτων νικελίου της Σειράς A. Ειδικότερα, ο [100] προσανατολισμό φαίνεται να επικρατεί στις περισσότερες από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης που μελετήθηκαν. Η μετατροπή κατά το σχήμα: [100]→[100]+[211] που πραγματοποιήθηκε στις σύνθετες επικαλύψεις  $B_5^{4.4}$  και  $B_{10}^{3.5}$ , δεν σημειώνεται στις  $C_5^{4.4}$  και  $C_{10}^{3.5}$ , οι οποίες ακολουθούν την ελεύθερη από παρεμπόδιση κρυσταλλική οργάνωση [100], όπως και οι απλές επικαλύψεις  $A_5^{4.4}$ ,  $A_{10}^{3.5}$ . Συνεπώς, για  $j=5$  και  $10 \text{ A dm}^{-2}$  και  $\text{pH}=4.4$  και  $3.5$  αντίστοιχα, η παρουσία της κουμαρίνης στο λουτρό Watts σε συγκέντρωση  $C_{\text{coum}}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , περιορίζει τη δράση των σωματιδίων ζirkονίας και αποκαθιστά την ελεύθερη από παρεμπόδιση προσανατολισμένη ανάπτυξη. Μάλιστα, η περιεκτικότητα σε ζirkονία των συγκεκριμένων σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς C είναι σημαντικά μειωμένη συγκριτικά με εκείνη της Σειράς B, όπως προκύπτει από τα αντίστοιχα ποσοστά συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου (βλ. Πίνακα 8.2).

Ωστόσο, σε  $j = 2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $\text{pH}=3.5$ , (απόθεμα  $C_2^{3.5}$ ) πραγματοποιείται τροποποίηση στον προσανατολισμό σύμφωνα με το σχήμα:  $[100] \rightarrow [211]$ , έχοντας πάντα ως αναφορά το αντίστοιχο απλό απόθεμα. Υπενθυμίζεται ότι η αντίστοιχη σύνθετη επικάλυψη,  $B_2^{3.5}$ , της Σειράς B ακολουθεί το μεικτό τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης  $[211]+[100]$ . Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι για τις συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η προστιθέμενη –δεδομένης συγκέντρωσης– κουμαρίνη στον ηλεκτρολύτη, δρα σε συνέργεια με τα συναποτιθέμενα σωματίδια ZrO<sub>2</sub> και παρεμποδίζει ισχυρά την διεργασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου, επιβάλλοντας αποκλειστικά τον  $[211]$  τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης.



**Σχήμα 8.7** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των αποθεμάτων  $A_2^{3.5}$ ,  $B_2^{3.5}$  και  $C_2^{3.5}$  με κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς  $[100]$ ,  $[211]+[100]$  και  $[211]$  αντίστοιχα

Στο Σχήμα 8.7, περιλαμβάνονται τα ακτινοδιαγράμματα των επικαλύψεων  $A_2^{3.5}$ ,  $B_2^{3.5}$  και  $C_2^{3.5}$ . Σε αυτά διαπιστώνονται οι μεταβολές στην προσανατολισμένη ανάπτυξη κατά το σχήμα:  $[100] \rightarrow [211]+[100] \rightarrow [211]$  αντίστοιχα, μέσω της σταδιακής ενίσχυση των εντάσεων των γραμμών των κρυσταλλικών επιπέδων (111) και (311) και ταυτόχρονα τη μείωση της έντασης της κορυφής (200), ως αποτέλεσμα τις ενσωμάτωσης της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου (επικάλυψη  $B_2^{3.5}$ ) και της συνεργιστικής δράσης του προσθέτου και των σωματιδίων (επικάλυψη  $C_2^{3.5}$ ). Στα

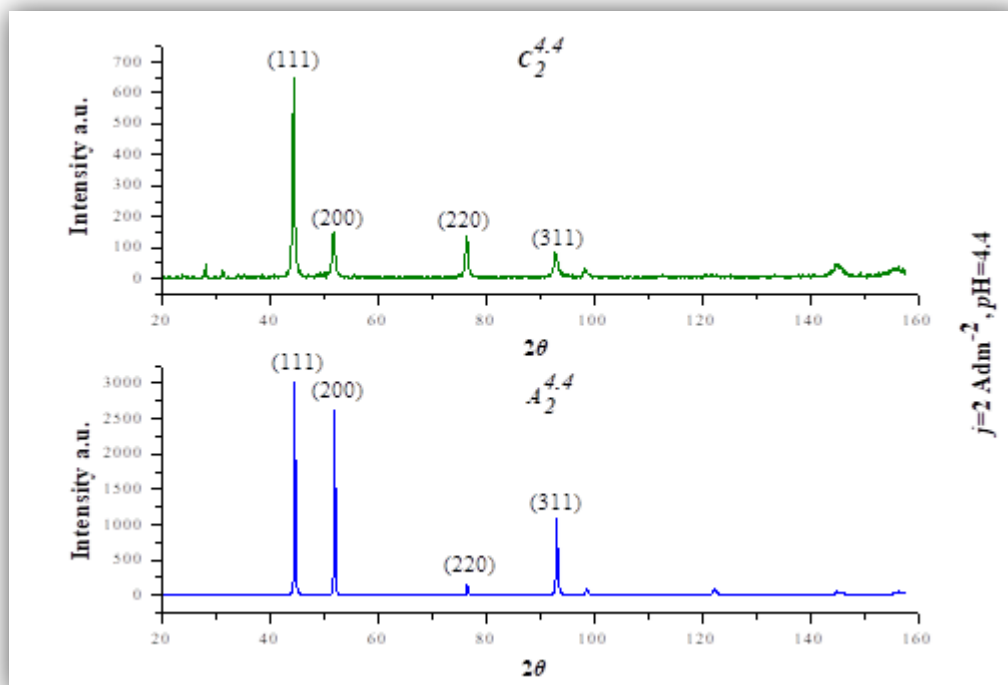
ακτινοδιαγράμματα των σύνθετων αποθεμάτων διακρίνονται ( $2\theta=20^\circ-36^\circ$ ) οι κορυφές που αντιστοιχούν στη ζirkονία.

Σύμφωνα με τη λεπτομερή ανάλυση που έχει προηγηθεί στην υποενότητα 4.4.1 του Κεφαλαίου 4, η κουμαρίνη προσροφάται στην αναπτυσσόμενη ηλεκτροδιακή επιφάνεια και δρα παρεμποδιστικά στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου<sup>[9]</sup>. Το μόριο της, αποτελείται από ένα βενζολικό δακτύλιο ενωμένο με μία πυρόνη (λακτονικός δακτύλιος), στην οποία διακρίνεται η παρουσία δύο διαφορετικών τύπων ακόρεστων δεσμών και συγκεκριμένα, διπλός δεσμός μεταξύ ατόμων άνθρακα ( $>C=C<$ ) και μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου ( $>C=O<$ ). Έχει διαπιστωθεί ότι μετά την προσρόφηση της κουμαρίνης, πραγματοποιείται ρήξη του μορίου της στον λακτονικό δακτύλιο, το ανθρακοάτομο του οποίου εγκλείεται στο απόθεμα<sup>[10]</sup>. Ανταγωνισμός υπάρχει ανάμεσα στα δύο διαφορετικά είδη ακόρεστου δεσμού που εντοπίζονται στην πυρόνη του μορίου της κουμαρίνης, σε ότι αφορά στην αλληλεπίδρασή τους με τη μεταλλική επιφάνεια. Η βασική καθοδική αντίδραση της κουμαρίνης κατά την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου από λουτρό Watts, είναι η αναγωγή σε 2-υδροξυφαινυλοπροπανοϊκό οξύ (2 hydroxyphenylpropanoic acid ή melilotic acid) από την υδρογόνωση του ακόρεστου δεσμού  $>C=C<$  της λακτόνης της. Η υδρογόνωση της ομάδας του καρβονυλίου είναι επίσης δυνατή και δίνει ως τελικά προϊόντα τις χημικές ενώσεις ο-υδροξυφαινυλοπροπανόλη (o-hydroxyphenylpropanol) και ο-προπυλοφαινόλη (o-propylphenol), αλλά ευνοείται σε συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης (pH και j) καθώς απαιτούνται περισσότερα διαθέσιμα  $H_{(ads)}$ <sup>[11,12]</sup>. Στην παρούσα διατριβή, η παρουσία στοιχειακού άνθρακα, σύμφωνα με τα δεδομένα της ανάλυσης EDS (Πίνακας 8.2), πιστοποιεί την προσρόφηση και την αναγωγή της κουμαρίνης εντός της μεταλλικής επιφάνειας.

Με βάση τα παραπάνω, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι, για  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=3.5$ , ευνοείται ιδιαίτερος η προαναφερθείσα αναγωγή του προσροφημένου στην μεταλλική επιφάνεια μορίου της κουμαρίνης, μέσω της υδρογόνωσης των ακόρεστων δεσμών της πυρόνης της. Έτσι, σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη ενσωμάτωση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, προκαλείται έντονη αλκαλοποίηση στην περιοχή του κατολύτη, ενισχύοντας το σχηματισμό του κολλοειδούς  $Ni(OH)_2$ , το οποίο προσροφούμενο στα σύνθετα αποθέματα επιβάλλει τον ισχυρά παρεμποδιζόμενο προσανατολισμό [211].

Επιπρόσθετα, σε  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4.4$  (απόθεμα  $C_2^{4.4}$ ), ο παρεμποδιζόμενος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός [110] καθίσταται εκλεκτικός από κοινού με τον [211]. Σε αυτή λοιπόν την περίπτωση σημειώνεται τροποποίηση της προσανατολισμένης ανάπτυξης κατά το σχήμα:  $[211] \rightarrow [110] + [211]$ . Σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, όπως στην προκειμένη περίπτωση, ο [110] προσανατολισμός αναφέρεται ως  $[110]^A$  (βλ. υποενότητα 3.6.3, Κεφάλαιο 3) και σχετίζεται με το σχηματισμό ατομικού υδρογόνου ( $H_{ads}$ ) στον κατολύτη και την προσρόφηση του στο μεταλλικό απόθεμα<sup>[1]</sup>. Οι Macheras *et al*<sup>[13]</sup>, διαπιστώνουν ότι για  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4$ , ο  $[110]^A$  είναι ο επικρατών προσανατολισμός στις απλές επικαλύψεις νικελίου που παρασκευάζονται από λουτρό Watts με προσθήκη κουμαρίνης συγκέντρωσης  $C_{coulm}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Επίσης, από τη μελέτη των Costavaras *et al*<sup>[14]</sup> επιβεβαιώνεται ότι ευνοείται ο προσανατολισμός κατά τον άξονα [110] των αποθεμάτων Ni, παρουσία της κουμαρίνης σε λουτρό Watts. Σύμφωνα με μία περισσότερο πρόσφατη εργασία των D.H. Nam *et al*<sup>[15]</sup> (χρήση τροποποιημένου λουτρού Watts και για  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4$ ), διαπιστώθηκε ότι με προσθήκη κουμαρίνης συγκέντρωσης  $C_{coulm}=0.68 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , το μεγαλύτερο ποσοστό των κρυσταλλιτών ( $RTC_{(221)}=45\%$ ) των απλών επικαλύψεων νικελίου ακολουθεί τον άξονα [110]. Συνεπώς, μπορεί να διατυπωθεί η άποψη ότι η επιβολή του μεικτού τύπου  $[110] + [211]$  προσανατολισμού στο σύνθετο απόθεμα  $C_2^{4.4}$ , αποτελεί απόρροια της συνδυασμένης χρήσης των σωματιδίων ζirkονίας και της κουμαρίνης.

Στο Σχήμα 8.8 περιλαμβάνονται τα διαγράμματα D.S. της επικάλυψης C<sub>2</sub><sup>4.4</sup>, για την οποία, όπως παρατηρήθηκε ανωτέρω, υφίσταται η μετατροπή στον προσανατολισμό σύμφωνα με το σχήμα: [211]→[110]+[211] και του αντίστοιχου απλού αποθέματος νικελίου A<sub>2</sub><sup>4.4</sup>, με προσανατολισμό [211]. Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα, στο απόθεμα C<sub>2</sub><sup>4.4</sup> διαπιστώνεται σημαντική ενίσχυση της έντασης της κορυφής (220), η οποία αντιστοιχεί στον [110] προσανατολισμό, καθώς και μεγάλη μείωση της σχετικής έντασης της γραμμής (200) που αντιστοιχεί στον [100] προσανατολισμό. Τα ευρήματα αυτά είναι ενδεικτικά της υψηλής παρεμπόδισης στην προσανατολισμένη ανάπτυξη του σύνθετου απόθεματος C<sub>2</sub><sup>4.4</sup>, που επιβάλλεται από τη συνεργιστική δράση των σωματιδίων ζirkονίας και της κουμαρίνης.



**Σχήμα 8.8** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των αποθεμάτων A<sub>2</sub><sup>4.4</sup> και C<sub>2</sub><sup>4.4</sup> με κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς [211] και [110]+[211] αντίστοιχα

Βάση της υφιστάμενης μέχρι στιγμής βιβλιογραφίας (βλ. υποενότητα 4.4.1 Κεφάλαιο 4), έχει μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό ο μηχανισμός προσρόφησης και αναγωγής της κουμαρίνης στις επικαλύψεις νικελίου, η δράση της ως λειαντικό πρόσθετο ή/και δευτερογενές στιλβωτικό πρόσθετο (brightener class II) στην ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου και βέβαια η επίδρασή της στην προσανατολισμένη ανάπτυξή του. Στην παρούσα διατριβή, η κουμαρίνη χρησιμοποιείται για πρώτη φορά ως οργανικό πρόσθετο εντός του λουτρού Watts κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου. Κατά συνέπεια η εξακρίβωση της συνεργιστικής δράσης του προσθέτου και των σωματιδίων στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> και μάλιστα υπό διαφορετικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης, σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, αποτελεί σημαντικό εύρημα.

### ➤ Φαινόμενο Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών

Αναφορικά με το φαινόμενο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων νικελίου (Σειρά A), διαπιστώνεται ότι αυτό σχετίζεται άμεσα με την προσανατολισμένη ανάπτυξη η οποία επιβάλλεται από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Στις [100] επικαλύψεις της

Σειράς A, το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος διαμορφώνεται περίπου στα 33–39 nm με τις μεγαλύτερες τιμές να αφορούν στα αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ , ανεξάρτητα από το pH του ηλεκτρολύτη. Το πιο μεγαλοκρυσταλλικό απόθεμα ( $d\approx 47 \text{ nm}$ ), είναι το  $A_{10}^{1,5}$ , του οποίου οι κρύσταλλοι ακολουθούν τη διεύθυνση [210]. Αυτό το εύρημα ενδεχομένως σχετίζεται με την ιδιαίτερη εσωτερική δομή των κρυσταλλιτών {210}<sup>[31]</sup>. Αισθητά μικρότεροι ( $d\approx 24 \text{ nm}$ ) είναι οι κρύσταλλοι της επικάλυψης  $A_2^{4,4}$ , οι οποίοι βρίσκονται προσανατολισμένοι στον άξονα [211]. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς το κolloειδές υδροξείδιο του νικελίου, στην παρουσία του οποίου αποδίδεται η επικράτηση του [211] προσανατολισμού, προσροφάται ισχυρά εντός του μεταλλικού πλέγματος, προκαλώντας ατέλειες στην κρυσταλλική δομή και κατακερματισμό των κρυστάλλων<sup>[11]</sup>. Έτσι, το απόθεμα που ακολουθεί τον [211] κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό είναι το πιο μικροκρυσταλλικό από όλα της Σειράς A.

Για τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς B, προκύπτουν παρόμοιες παρατηρήσεις με αυτές που αφορούν στη Σειρά A των απλών επικαλύψεων Ni, δηλαδή, ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου βρίσκεται σε άμεση συσχέτιση με τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό. Έτσι και στα σύνθετα αποθέματα το πλέον μεγαλοκρυσταλλικό είναι το προσανατολισμένο κατά τον άξονα [210]  $B_{10}^{1,5}$ , με μέσο μέγεθος κρυστάλλων περίπου ίσο με 54 nm, ενώ το μικροκρυσταλλικότερο είναι το  $B_2^{4,4}$  που ακολουθεί τον προσανατολισμό [211] με  $d\approx 24 \text{ nm}$ . Επίσης, στις σύνθετες επικαλύψεις  $B_5^{4,4}$ ,  $B_{10}^{3,5}$ , και  $B_2^{3,5}$  οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον μεικτό τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης [100]+[211] ή [211]+[100] το φαινόμενο μέσο μέγεθος είναι ελαφρώς μειωμένο συγκριτικά με εκείνο των αντίστοιχων απλών της Σειράς A οι οποίες είναι προσανατολισμένες κατά τον [100] άξονα. Επιβεβαιώνεται συνεπώς και εδώ ότι, η προσρόφηση της κolloειδούς διασποράς Ni(OH)<sub>2</sub> στα αποθέματα και η επακόλουθη επιβολή του [211] προσανατολισμού ως εκλεκτικού, είτε αποκλειστικά είτε συνδυαστικά με τον [100], έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή μικροκρυσταλλικότερων επικαλύψεων. Οι σύνθετες επικαλύψεις  $B_2^{1,5}$ ,  $B_5^{1,5}$ ,  $B_5^{3,5}$ ,  $B_{10}^{4,4}$  με επικρατούντα προσανατολισμό τον [100], επιδεικνύουν περίπου 32–37 nm φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος, παρόμοιο με εκείνο των αντίστοιχων απλών επικαλύψεων της Σειράς A, που εμφανίζουν τον ίδιο τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Βάση της βιβλιογραφικής ανασκόπησης που έχει προηγηθεί στην υποενότητα 6.4.1 του Κεφαλαίου 6, προκύπτει ότι, εν γένει, η ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων στη μήτρα νικελίου, δύναται υπό προϋποθέσεις να προκαλέσει μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Ωστόσο, δεν έχει επιτευχθεί πλήρης κατανόηση του φαινομένου αυτού και δεν έχει διατυπωθεί κάποια καθολικά αποδεκτή ερμηνεία αναφορικά με το μηχανισμό με τον οποίο επεμβαίνει η συναπόθεση των σωματιδίων στις δράσεις της πυρηνογένεσης και της κρυσταλλικής ανάπτυξης του μετάλλου. Η συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> ειδικότερα, έχει διαπιστωθεί ότι μπορεί να οδηγήσει σε μικροκρυσταλλικότερα σύνθετα αποθέματα συγκριτικά με εκείνα του νικελίου<sup>[6-8,16-20]</sup>. Η παρατήρηση αυτή δεν έχει ερμηνευτεί από τους ερευνητές στη βάση επικράτησης συγκεκριμένων προσανατολισμών, οι οποίοι συνδέονται με την μεταβολή του μηχανισμού της κρυσταλλικής ανάπτυξης από την προσρόφηση των διαφορετικών παρεμποδιστικών χημικών ειδών στη μεταλλική επιφάνεια. Η L. Benea<sup>[19]</sup> αναφέρει πως η ζirkονία δρα ως καταλύτης στην αναγωγή των κατιόντων νικελίου αυξάνοντας το πλήθος των ενεργών σημείων πυρήνωσης, με τελικό αποτέλεσμα τη σημαντική εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Στην παρούσα διατριβή ωστόσο, καθίσταται σαφές ότι η συναπόθεση ZrO<sub>2</sub> στη μεταλλική μήτρα δε φαίνεται να επεμβαίνει δραστικά στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου. Η εκλέπτυνσή τους, όταν αυτή επιτυγχάνεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης σε συνδυασμό με την ενσωμάτωση των σωματιδίων, σχετίζεται με την προσανατολισμένη ανάπτυξη που

έχουν τελικά τα αποθέματα και συγκεκριμένα με την επικράτηση του [211] προσανατολισμού ως εκλεκτικού.

Το φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς C, διαπιστώνεται μειωμένο για όλες τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, συγκρινόμενο τόσο με εκείνο των απλών αποθεμάτων της Σειράς A, όσο και των σύνθετων της Σειράς B. Για τα περισσότερα αποθέματα, η μείωση του φαινομένου κρυσταλλικού μεγέθους κυμαίνεται περίπου από 10 έως και 18 nm, σε σχέση με τα αντίστοιχα αποθέματα Ni.

Μικροκρυσταλλικότερες είναι οι σύνθετες επικαλύψεις C<sub>2</sub><sup>3.5</sup>, και C<sub>2</sub><sup>4.4</sup>, με μέσο μέγεθος κρυστάλλων περίπου 15–19 nm και προσανατολισμό [211] και [110]+[211] αντίστοιχα. Συνεπώς, διαπιστώνεται και στην περίπτωση αυτή, η συσχέτιση του [211] εκλεκτικού προσανατολισμού με την διαμόρφωση ιδιαίτερος μικροκρυσταλλικών δομών. Σημαντικά μειωμένο είναι το κρυσταλλικό μέγεθος για την επικάλυψη C<sub>10</sub><sup>1.5</sup> (~26 nm), σε σχέση με τις A<sub>10</sub><sup>1.5</sup> και B<sub>10</sub><sup>1.5</sup>, οι οποίες αποτελούν τις μεγαλοκρυσταλλικότερες επικαλύψεις των Σειρών A και B, με μέσο μέγεθος κρυστάλλων περί τα 47 nm και 54 nm, αντίστοιχα.

Κατά συνέπεια, η προσρόφηση και αναγωγή της κουμαρίνης στα αποθέματα, με την ταυτόχρονη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>, επιβάλλουν μεταβολές στην κρυσταλλική δομή ικανές να οδηγήσουν σε ιδιαίτερος μικροκρυσταλλικές σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>.

#### ➤ Ποσοστό Συναπόθεσης Σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>

Με βάση τα δεδομένα των αναλύσεων EDS που πραγματοποιήθηκαν στα σύνθετα αποθέματα της Σειράς B, τα υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας, %wt 10.8 12.2, 14.2 και 19.7, παρουσιάζονται στα αποθέματα B<sub>5</sub><sup>3.5</sup>, B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, B<sub>2</sub><sup>3.5</sup> και B<sub>10</sub><sup>3.5</sup> αντίστοιχα. Σύμφωνα με το μέχρι στιγμής δημοσιευμένο επιστημονικό έργο (βλ. βιβλιογραφικές αναφορές Παραρτήματος I), συναποθέσεις υψηλής περιεκτικότητας σε σωματίδια μπορούν να θεωρηθούν ποσοστά μεγαλύτερα του 10 %wt. Ωστόσο, στις περισσότερες ερευνητικές εργασίες, προκειμένου να βελτιωθεί η διαδικασία συναπόθεσης προστίθεται κάποια επιφανειοδραστική χημική ένωση (συνηθέστερα SDS) στο λουτρό. Κατά συνέπεια, σημαντική επιτυχία μπορεί να θεωρηθεί η παραγωγή αποθεμάτων με πολύ υψηλή συναπόθεση, χωρίς τη ταυτόχρονη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών. Μάλιστα, η τιμή %wt 19.7 που παρατηρήθηκε στο σύνθετο απόθεμα B<sub>10</sub><sup>3.5</sup>, αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό συναπόθεσης που έχει αναφερθεί για τις σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>. Όλες οι επικαλύψεις στις οποίες σημειώθηκε η μέγιστη περιεκτικότητα σε σωματίδια ζirkονίας, ακολουθούν τον μεικτού τύπου κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, άρα μπορεί να θεωρηθεί ότι η επικράτησή του συναρτάται άμεσα με τα πολύ υψηλά ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>.

Παρατηρείται επίσης ότι τα χαμηλότερα ποσοστά συναπόθεσης για κάθε επιλεγμένη τιμή πυκνότητας ρεύματος, λαμβάνονται σε pH=1.5. Σύμφωνα με τα αναφερθέντα στην υποενότητα 6.4.4 του Κεφαλαίου 6, το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού αποτελεί έναν από τους πλέον καθοριστικούς παράγοντες, οι οποίοι δύνανται να επηρεάσουν τη συναπόθεση των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα. Βάσει της άποψης που επικρατεί, ανάλογα με την τιμή του pH του λουτρού κατιόντα υδρογόνου ή ανιόντα υδροξυλίου προσροφώνται στα σωματίδια. Οι C. H. Yeh *et al* <sup>[21]</sup> αναφέρουν ότι στα σωματίδια SiC ευνοείται η προσρόφηση H<sup>+</sup> σε πολύ χαμηλές τιμές pH (pH≤2). Η συνεπακόλουθη αναγωγή των υδρογονοκατιόντων, απομακρύνει τα ασθενώς προσροφημένα επί της καθοδικής επιφάνειας σωματίδια SiC, με αποτέλεσμα να μειώνεται το ποσοστό συναπόθεσής τους εντός της μήτρας

νικελίου. Κατά αναλογία, θα μπορούσε να διατυπωθεί η άποψη ότι, όταν το λουτρό Watts είναι ιδιαιτέρως όξινο και σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες συνθήκες ηλεκτρόλυσης που εφαρμόστηκαν (j, σύσταση, θερμοκρασία και ανάδευση λουτρού) στα σωματίδια ζirkονίας ενδεχομένως ευνοείται η προσρόφηση των ευρισκόμενων σε αφθονία H<sup>+</sup>, τα οποία μέσω της αναγωγής τους στην καθοδική επιφάνεια προς αέριο H<sub>2</sub>, απομακρύνουν τα ασθενώς προσροφημένα σωματίδια ζirkονίας και οδηγούν σε χαμηλά ποσοστά συναπόθεσής της στα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub>.

Επίσης, σύμφωνα με την αρχή της ηλεκτροουδετερότητας, όταν ένα σωματίδιο εντός ενός ηλεκτρολύτη παρουσιάζει κάποιο επιφανειακό φορτίο, τότε υπαγορεύεται ο σχηματισμός μίας ιοντικής στοιβάδας ίσου και αντίθετου φορτίου η οποία περιβάλλει το σωματίδιο. Συνεπώς αν υποτεθεί ότι σε pH=1.5, υπάρχει έντονη προσρόφηση των υδρογονοκατιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων ζirkονίας, τότε θα πρέπει αυτά τελικά να περιβληθούν από ένα νέφος αρνητικά φορτισμένων ιόντων. Το ιοντικό αυτό νέφος, ενδεχομένως να δυσχεραίνει την ηλεκτροφορητική μεταφορά των σωματιδίων στην αρνητική κάθοδο, οδηγώντας τελικά σε χαμηλά ποσοστά συναπόθεσης ζirkονίας στη μήτρα νικελίου.

Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη τα συγκριτικά χαμηλά ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα που προκύπτουν για pH=1.5, θα μπορούσε να υποστηριχθεί ότι σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, η χρήση πολύ όξινου λουτρού Watts δεν αποτελεί την ιδανικότερη επιλογή για την παραγωγή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub>.

Ωστόσο, η έλλειψη γραμμικότητας αναφορικά με τη συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου καθώς αυξάνεται η τιμή του pH του λουτρού, ή η μη παρατήρηση μέγιστης περιεκτικότητας σε σωματίδια σε κάποια δεδομένη τιμή pH, επιβεβαιώνει το σχολιασμό που έχει στην υποενότητα 6.4.4 του Κεφαλαίου 6 σχετικά με την επίδραση του pH στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι στο ιδιαιτέρως σύνθετο φαινόμενο της συναπόθεσης, η επίδραση της μεταβολής του pH του λουτρού είναι μεν σημαντική, εντούτοις δεν είναι μονοσήμαντη και θα πρέπει σε κάθε περίπτωση να συσχετίζεται με τις υπόλοιπες μεταβλητές των συνθηκών ηλεκτρόλυσης (π.χ. j, σύσταση και μέθοδος ανάδευσης του ηλεκτρολύτη) και φυσικά με το υλικό των σωματιδίων, τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους και τις επιφανειακές φυσικές ιδιότητές τους.

Η παρουσία της κουμαρίνης εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού φαίνεται να επιδρά σημαντικά στη διεργασία ενσωμάτωσης των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου. Δεν σημειώνονται τα πολύ υψηλά ποσοστά συναπόθεσης (άνω του %wt 10) που απαντώνται στα σύνθετα αποθέματα της Σειράς B, αλλά παρατηρείται ότι στις περισσότερες επικαλύψεις το περιεχόμενο των αποθεμάτων σε σωματίδια κυμαίνεται από %wt 6 έως 8, ανεξάρτητα από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Μπορεί λοιπόν να εξαχθεί το γενικό συμπέρασμα ότι η χρήση της κουμαρίνης ως οργανικό πρόσθετο στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου, δύναται να οδηγήσει σε ικανοποιητικά ποσοστά συναπόθεσης, τα οποία επιπρόσθετα δεν παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση με τη μεταβολή των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης.

Επίσης, από τη μειωμένη συναπόθεση που προκύπτει στα αποθέματα C<sub>2</sub><sup>3.5</sup>, C<sub>5</sub><sup>3.5</sup>, C<sub>5</sub><sup>4.4</sup> και C<sub>10</sub><sup>3.5</sup>, σε σχέση με τα αντίστοιχα της Σειράς B, φαίνεται ότι για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η κουμαρίνη παρεμποδίζει μέχρι ενός βαθμού τη ενσωμάτωση της ζirkονίας, ενδεχομένως μειώνοντας τον αριθμό των πιθανών σημείων εγκλεισμού των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, λόγω της επιλεκτικής προσρόφησής της σε αυτά.

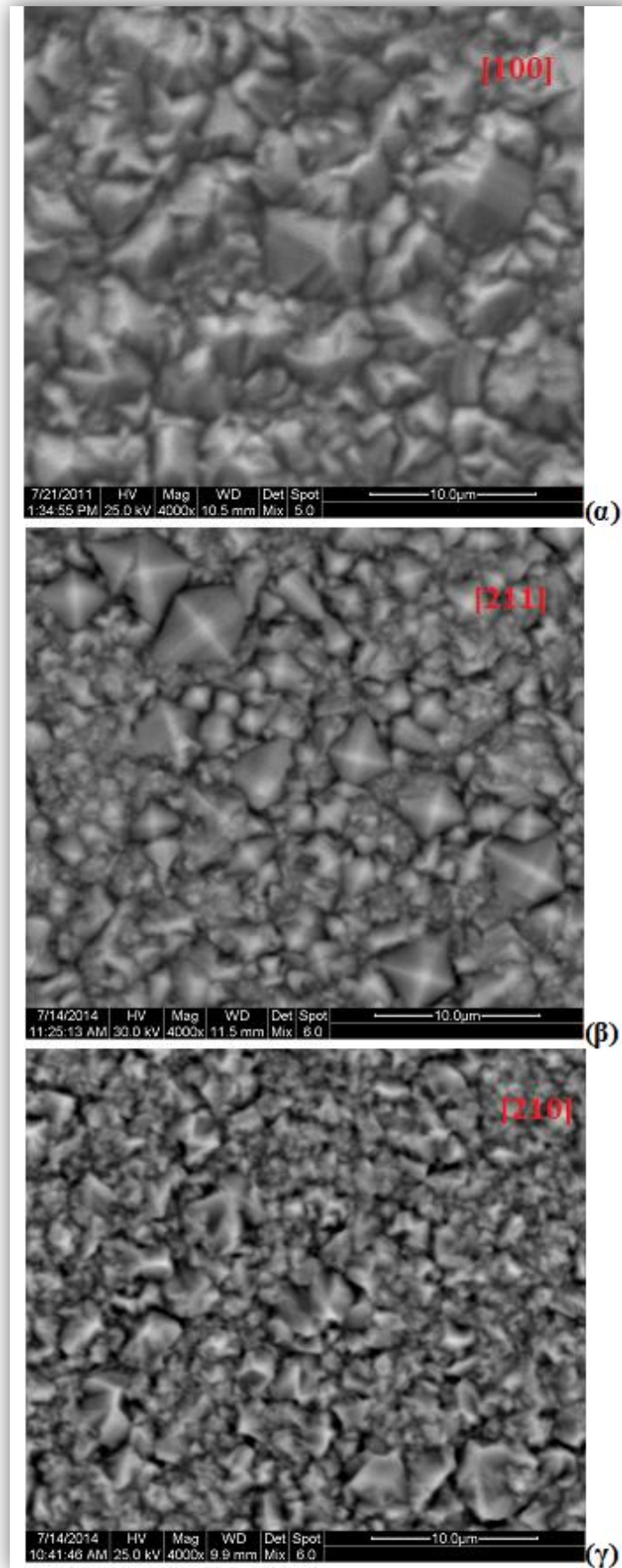
Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι για τη Σειρά C, το απόθεμα C<sub>2</sub><sup>4.4</sup>, στο οποίο σημειώνεται το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης ζirkονίας, ακολουθεί το μεικτό προσανατολισμό [110]+[210], δηλαδή η κρυσταλλική του ανάπτυξη της μεταλλικής μήτρας χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή παρεμπόδιση.

➤ **Μελέτη Μορφολογίας της Επιφάνειας** Αναφορικά με τις επικαλύψεις Ni της Σειράς A, ακολούθως παρατίθενται ενδεικτικά μικρογραφίες SEM των αποθεμάτων A<sub>2</sub><sup>1.5</sup>, A<sub>2</sub><sup>4.4</sup> και A<sub>10</sub><sup>1.5</sup>, τα οποία ακολουθούν τους προσανατολισμούς [100], [211] και [210] αντίστοιχα, όπως επισημάνθηκε ανωτέρω.

Παρατηρώντας τις τρεις μικρογραφίες SEM της Εικόνας 8.1, γίνονται άμεσα αντιληπτές οι σημαντικές διαφορές στην επιφανειακή μορφολογία των απλών αποθεμάτων νικελίου, ανάλογα με τον επικρατούντα κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Βάση της ανάλυσης που έχει προηγηθεί στην ενότητα 3.6 του Κεφαλαίου 3 της παρούσας διατριβής, στην Εικόνα 8.1 (α) που αντιστοιχεί στην επικάλυψη A<sub>2</sub><sup>3.5</sup>, διακρίνονται εμφανώς οι κορυφές των τετραγωνικών πυραμίδων του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών νικελίου κατά τον άξονα [100]. Το απόθεμα A<sub>2</sub><sup>3.5</sup>, αποτελεί χαρακτηριστική περίπτωση του [100] προσανατολισμού, καθώς εμφανίζει  $RTC_{(100)}=98.26\%$ , οπότε μπορεί να θεωρηθεί ότι οι κρύσταλλοί του αναπτύσσονταν απαλλαγμένοι από οποιαδήποτε παρεμπόδιση. Όλα τα υπόλοιπα απλά αποθέματα νικελίου της Σειράς A που ακολουθούν τον [100] προσανατολισμό, εμφανίζουν παρόμοια μορφολογία επιφάνειας, σύμφωνα με τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε με την τεχνική SEM. Εντελώς διαφορετική είναι η επιφανειακή μορφολογία του αποθέματος A<sub>2</sub><sup>4.4</sup> στην Εικόνα 8.2 (β), όπου φαίνονται οι επιμήκεις κρύσταλλοι οι οποίοι χαρακτηρίζουν τον [211] προσανατολισμό που ακολουθείται από τη συγκεκριμένη απλή επικάλυψη νικελίου. Στην Εικόνα 8.1 (γ), διακρίνεται η αρκετά ιδιόμορφη δομή των κρυσταλλιτών [210] του αποθέματος A<sub>10</sub><sup>1.5</sup>.

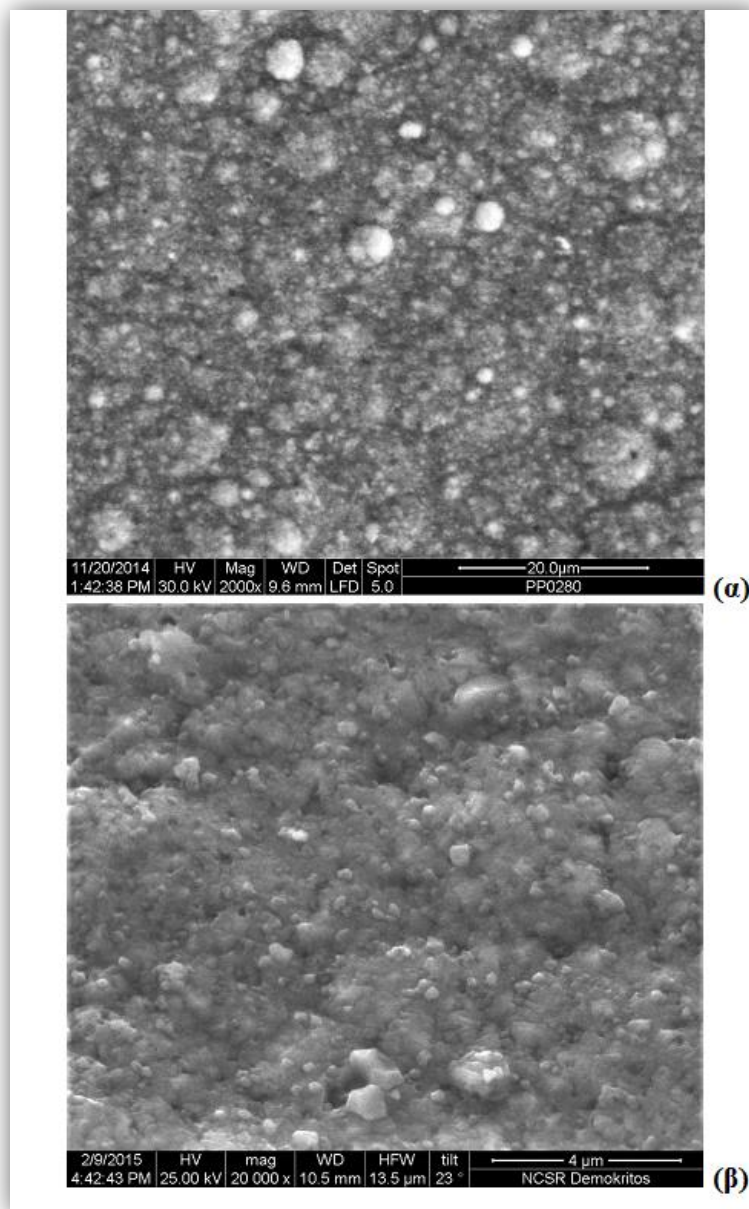
Με προσεκτική παρατήρηση των παρακάτω τριών μικρογραφιών SEM, είναι εμφανής η πιο μικροκρυσταλλική δομή του [211] αποθέματος σε σύγκριση με τα άλλα δύο, κάτι που διαπιστώθηκε και μέσω του προσδιορισμού του φαινόμενου μέσου κρυσταλλικού μεγέθους, όπως έχει ήδη αναλυθεί. Στην Εικόνα 8.1 (β), μπορεί κανείς να διακρίνει ορισμένους σχετικά μεγάλους κρυστάλλους νικελίου στην επιφάνεια του αποθέματος, οι οποίοι όμως περιβάλλονται από πολυάριθμους ιδιαίτερος μικρούς σε μέγεθος κρυστάλλους, με δυσχέρεια ορατούς στη μικρογραφία SEM.





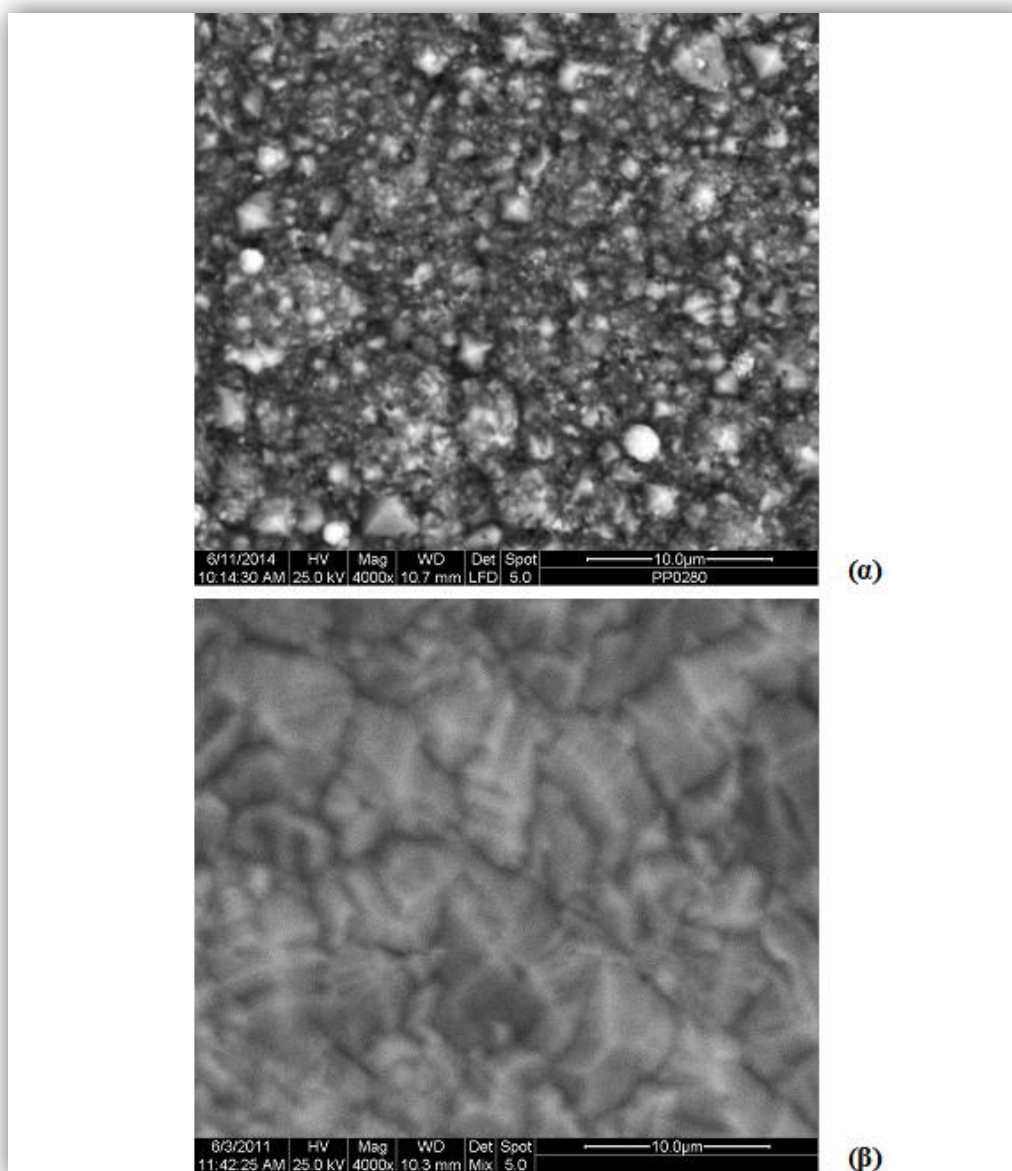
**Εικόνα 8.1** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των απλών αποθεμάτων νικελίου  $A_{2}^{3.5}$  (α),  $A_{2}^{4.4}$  (β) και  $A_{10}^{1.5}$ , (γ)

Για της σύνθετες επικαλύψεις της Σειράς B, παρατίθενται οι μικρογραφίες SEM των αποθεμάτων B<sub>2</sub><sup>3,5</sup>, B<sub>5</sub><sup>4,4</sup> και B<sub>10</sub><sup>3,5</sup>, στις οποίες αφενός βάση των ευρημάτων των αναλύσεων EDS εμφανίζονται τα τρία μεγαλύτερα ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας (περίπου %wt 14 12 και 20 αντίστοιχα) και αφετέρου πραγματοποιούνται τροποποιήσεις της προσανατολισμένης ανάπτυξης σύμφωνα με τα σχήματα [100]→[211]+[100] και [100]→[100]+[211], όπως έχει αναφερθεί. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των τοπικών EDS αναλύσεων (spot analyses) που πραγματοποιήθηκαν, στις μικρογραφίες SEM όλων των σύνθετων αποθεμάτων τα λευκού χρώματος σφαιρίδια που διακρίνονται, ταυτοποιήθηκαν ως τα σωματίδια της συναποτιθέμενης ζirkονίας στη μήτρα νικελίου (βλ και μικρογραφία SEM σκόνης ζirkονίας στην υποενότητα 7.2.1 του Κεφαλαίου 7).



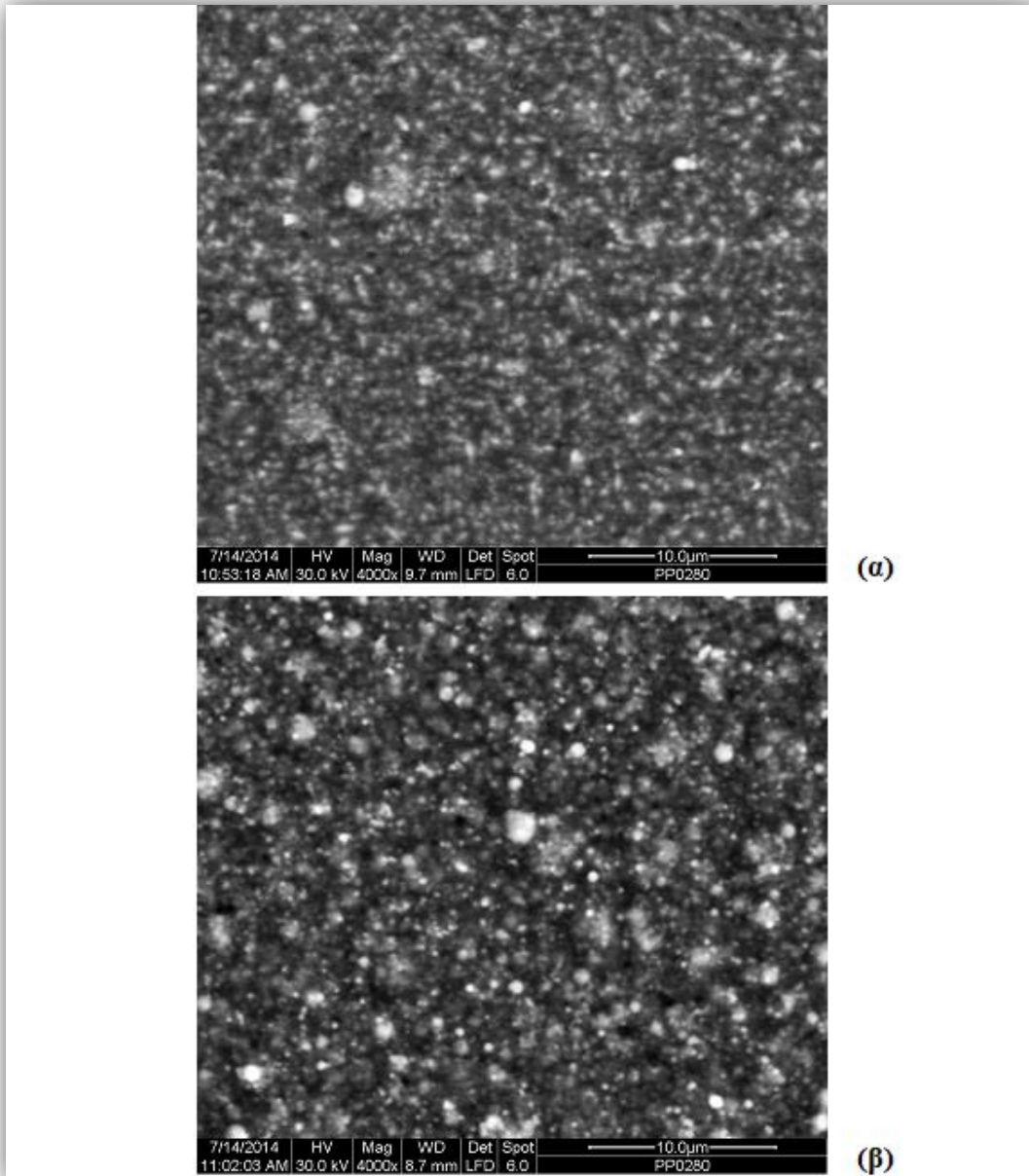
**Εικόνα 8.2** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του σύνθετου αποθέματος B<sub>2</sub><sup>3,5</sup> με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [211]+[100] και ποσοστό συναπόθεσης ZrO<sub>2</sub> %wt 14.2 (α) και του σύνθετου αποθέματος B<sub>10</sub><sup>3,5</sup> με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [100] + [211] και ποσοστό συναπόθεσης ZrO<sub>2</sub> %wt 19.7 (β)

Στη μικρογραφία SEM της Εικόνας 8.2 (α) φαίνεται ότι η επιφανειακή μορφολογία της σύνθετης επικάλυψης Ni/ZrO<sub>2</sub> B<sub>2</sub><sup>3.5</sup>, είναι σημαντικά διαφοροποιημένη συγκρινόμενη με εκείνη της αντίστοιχης απλής A<sub>2</sub><sup>3.5</sup> της Εικόνας 8.1 (α). Δεν μπορεί κανείς να διακρίνει τους κρυσταλλίτες της μεταλλικής μήτρας, ενώ συνολικά επικρατεί η μορφολογία τύπου «κουνουπιδιού» (*cauliflower type morphology*), όπως συνηθίζεται να περιγράφεται. Ομοίως, παρατηρώντας της μικρογραφία SEM της Εικόνας 8.2 (β), διακρίνεται εμφανώς η επικράτηση μορφολογίας *cauliflower* και στην επικάλυψη B<sub>10</sub><sup>3.5</sup>. Τα σωματίδια του ενισχυτικού μέσου και στα δύο αυτά σύνθετα αποθέματα φαίνονται ομοιόμορφα διασπαρμένα στη μεταλλική μήτρα, ενώ το μέσο μέγεθός τους είναι μικρότερο των 5 μm. Από αυτά τα ευρήματα, μπορεί να διαπιστώσει κανείς ότι τα σωματίδια ZrO<sub>2</sub> δεν σχηματίζουν συσσωματώματα και ταυτόχρονα, η διασπορά τους είναι εξαιρετικά ομοιογενής.



**Εικόνα 8.3** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του σύνθετου αποθέματος B<sub>5</sub><sup>4.4</sup> με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [100]+[211] και ποσοστό συναπόθεσης ZrO<sub>2</sub> % wt 12.2 (α) και του απλού αποθέματος νικελίου A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> με προσανατολισμό [100] (β)

Παρατηρώντας τις μικρογραφίες SEM της Εικόνας 8.3, εμφανής είναι η μεταβολή στην επιφανειακή μορφολογία του σύνθετου αποθέματος B<sub>5</sub><sup>4.4</sup> (Εικόνα 8.3 (α)) σε σχέση με το αντίστοιχο απλό A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> (Εικόνα 8.3 (β)), παρατήρηση που συνάδει με τη τροποποίηση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού κατά το σχήμα: [100]→[100]+[211] που πραγματοποιείται στο συγκεκριμένο σύνθετο απόθεμα. Επικρατεί η μορφολογία «κουνουπιδιού», ενώ ορατοί είναι και ορισμένοι κρύσταλλοι [100] και [211] του νικελίου. Η σύνθετη επικάλυψη φαίνεται πιο μικροκρυσταλλική της απλής, κάτι που έχει διαπιστωθεί και από τον προσδιορισμό του φαινόμενου μέσου μεγέθους των κρυστάλλων μέσω της εξίσωσης Scherrer (βλ. Πίνακα 8.2). Διακρίνονται επίσης τα σωματίδια ζirkονίας, ομογενώς μονοδιασπαρμένα εντός της μήτρας νικελίου.



**Εικόνα 8.4** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του σύνθετου αποθέματος C<sub>2</sub><sup>3.5</sup> με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [211] και ποσοστό συναπόθεσης ZrO<sub>2</sub> %wt 7.3 (α) και του σύνθετου αποθέματος C<sub>2</sub><sup>4.4</sup> με μεικτό προσανατολισμό [110]+[211] και ποσοστό συναπόθεσης ZrO<sub>2</sub> %wt 7.8 (β)

Στην Εικόνα 8.4 περιέχονται οι μικρογραφίες SEM C<sub>2</sub><sup>3.5</sup> και C<sub>2</sub><sup>4.4</sup> των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς C, με ποσοστό συναπόθεσης %wt 7.3 και 7.8 αντίστοιχα, των οποίων η κρυσταλλική οργάνωση παρουσιάζει έντονη παρεμπόδιση βάση των

αποτελεσμάτων της περίθλασης ακτίνων-X, όπως έχει ήδη αναλυθεί. Η σύνθετη επικάλυψη C<sub>2</sub><sup>3.5</sup>, ακολουθεί τον [211] κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, του οποίου οι χαρακτηριστικοί επιμήκης κρύσταλλοι μπορούν να διακριθούν στην Εικόνα 8.4 (α). Αντίθετα, το σύνθετο απόθεμα C<sub>2</sub><sup>4.4</sup>, το οποίο παρουσιάζει το μεικτό προσανατολισμό [110]+[211], χαρακτηρίζεται από έντονη επιφανειακή μορφολογία «κουνουπιδιού» και δεν μπορούν να διακριθούν οι [211] κρυσταλλίτες.

Επίσης, όπως προκύπτει από τις μικρογραφίες SEM οι σύνθετες επικαλύψεις C<sub>2</sub><sup>3.5</sup> (Εικόνα 8.4 (α)) και C<sub>2</sub><sup>4.4</sup> (Εικόνα 8.4 (β)), είναι εμφανώς μικροκρυσταλλικότερες συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες απλές A<sub>2</sub><sup>3.5</sup> (Εικόνα 8.1 (α)) και A<sub>2</sub><sup>4.4</sup> (Εικόνα 8.1 (β)). Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του φαινομένου μέσου κρυσταλλικού μεγέθους, που παρατίθενται στον Πίνακα 8.2, σύμφωνα με τα οποία τα δύο αυτά σύνθετα D.C. αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσία κουμαρίνης, αποτελούν τα πλέον μικροκρυσταλλικά των Σειρών A, B και C. Επιπρόσθετα, η διασπορά των σωματιδίων της ζirkονίας είναι ομοιογενής και δεν διαπιστώνεται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων. Έπειτα από τοπική ανάλυση EDS στα σημεία τα οποία στις μικρογραφίες της Εικόνας 8.4 φαίνονται ως μαύρες κηλίδες, διαπιστώθηκε σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό στοιχειακού άνθρακα (της τάξης του %wt 20) από ότι στις full frame αναλύσεις. Κατά συνέπεια, κρίνεται ότι αυτά ενδεχομένως αντιστοιχούν στο, επιφανειακά προσροφημένο, οργανικό πρόσθετο κουμαρίνη.

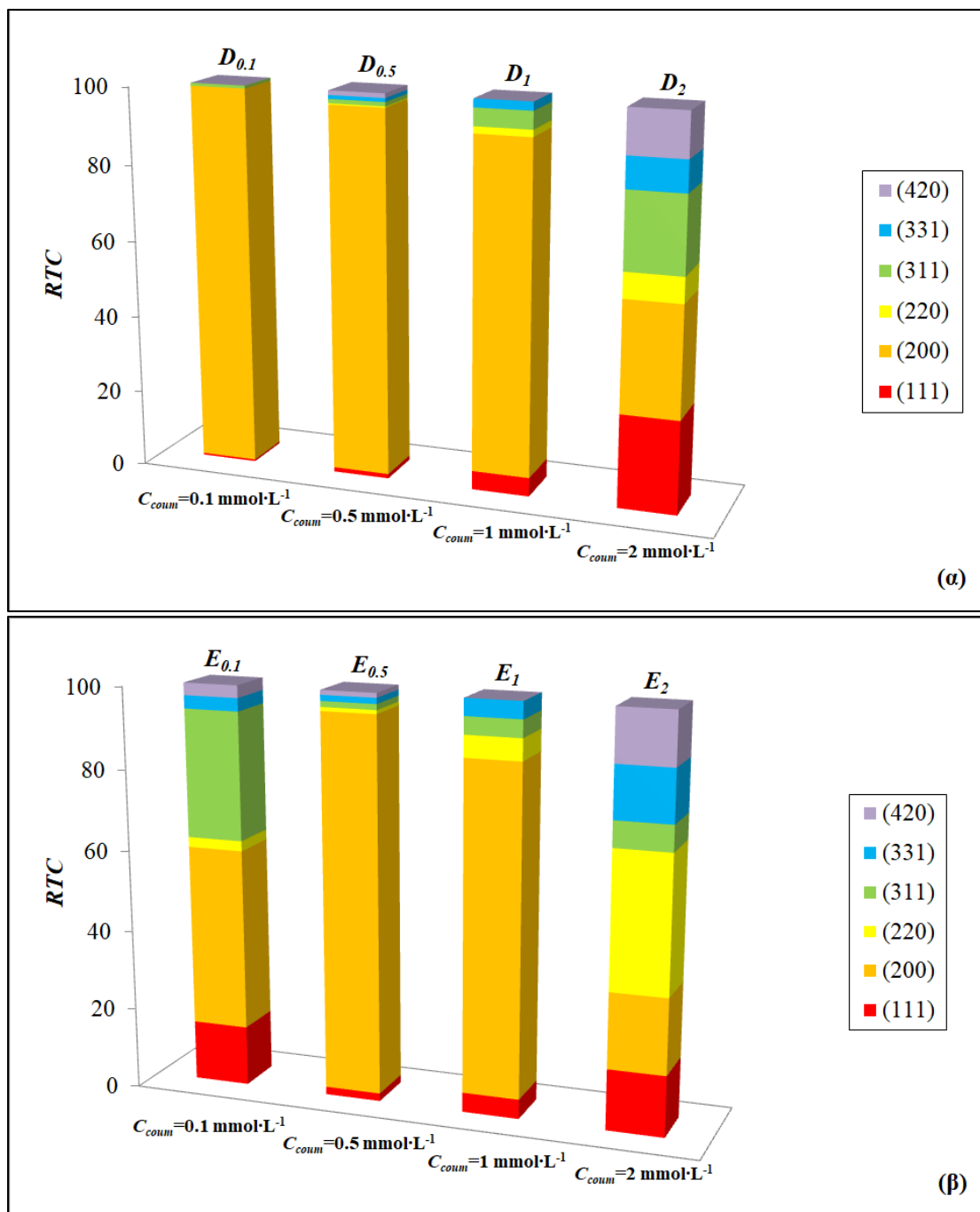
Σύμφωνα με τα ευρήματα της ανάλυσης μέσω της τεχνικής SEM, επιτυχημένη κρίνεται η συναπόθεση των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα συνολικά για τα σύνθετα αποθέματα, καθώς όχι μόνον επετεύχθη η ενσωμάτωση πολύ ικανοποιητικής ή ακόμα και πολύ υψηλής ποσότητας ζirkονίας εντός αυτής, αλλά, σημαντικότερα, η διασπορά των σωματιδίων χαρακτηρίζεται ομοιογενής, ενώ ταυτόχρονα έχει αποφευχθεί η συσσωμάτωσή τους. Τα δύο αυτά τελευταία χαρακτηριστικά, όπως προκύπτει και από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση που παρατίθεται στο Κεφάλαιο 6 της παρούσας διατριβής, είναι ιδιαίτερος σημαντικά για τις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας, καθώς θεωρούνται απαραίτητα προκειμένου να επιτευχθούν οι βέλτιστες δυνατές ιδιότητες. Δεδομένης της μη χρήσης ειδικών τασιενεργών ουσιών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οι οποίες δρουν ως διασπορείς των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου, θα πρέπει η προαναφερθείσα επιτυχημένη συναπόθεση της ζirkονίας να αποδοθεί στο μέσο ανάδευσης του λουτρού που επιλέχθηκε, δηλαδή στον ομογενοποιητή.

### 8.1.2 Χαρακτηρισμός Απλών και Σύνθετων D.C. Αποθεμάτων Σειρών D και E

Στον Πίνακα 8.3, περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα που αφορούν συνολικά στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (Texture) και το φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος (*d*) των συγκεκριμένων απλών και σύνθετων επικαλύψεων, καθώς και τα ποσοστά τόσο της συναποτιθέμενης ζirkονίας για τα σύνθετα αποθέματα όσο και του στοιχειακού άνθρακα, που προέκυψαν από τις αναλύσεις EDS για το σύνολο των αποθεμάτων. Στο Σχήμα 8.9 περιέχονται τα διαγράμματα μεταβολής των τιμών RTC των έξι κρυσταλλογραφικών επίπεδων βάσης του νικελίου (111), (200), (220), (311), (331) και (420) για τα αποθέματα των Σειρών D και E, το σύνολο των οποίων παρασκευάστηκε σε  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4.4$ . Σύμφωνα με τις προαναφερθείσες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η αντίστοιχη απλή επικάλυψη νικελίου A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, αποτελεί την αναφορά, βάση της οποίας αξιολογούνται τα αποθέματα της Σειράς D, (βλ. Πίνακα 8.2 για τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της μικροδομής του αποθέματος A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>).

**Πίνακας 8.3** Παρασκευαστικές συνθήκες και αποτελέσματα χαρακτηρισμού, των D.C. αποθεμάτων των Σειρών *D*, *E*

<i>Σειρά</i>	<i>Απόθεμα</i>	$C_{coulm}$ ( $mmol \cdot L^{-1}$ )	$j$ ( $A \cdot dm^{-2}$ )	<i>pH</i>	<i>Texture</i>	<i>d</i> ( <i>nm</i> )	<i>ZrO<sub>2</sub></i> (% wt)	<i>C</i> (% wt)
<b><i>D</i></b> D.C. Απλές επικαλύψεις Ni, παρουσία κουμαρίνης	<i>D</i> <sub>0.1</sub>	0.1	5	4.4	[100]	31.92 <sub>[100]</sub>	–	1.7
	<i>D</i> <sub>0.5</sub>	0.5	5	4.4	[100]	21.87 <sub>[100]</sub>	–	2.1
	<i>D</i> <sub>1</sub>	1	5	4.4	[100]	20.46 <sub>[100]</sub>	–	2.2
	<i>D</i> <sub>2</sub>	2	5	4.4	[100]+[211]	12.64 <sub>[100]</sub> 12.3 <sub>[211]</sub>	–	2.5
<b><i>E</i></b> D.C. Σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO <sub>2</sub> , παρουσία κουμαρίνης	<i>E</i> <sub>0.1</sub>	0.1	5	4.4	[100]+[211]	29.49 <sub>[100]</sub> 26.29 <sub>[211]</sub>	3.56	2.1
	<i>E</i> <sub>0.5</sub>	0.5	5	4.4	[100]	20.46 <sub>[100]</sub>	3.69	2.2
	<i>E</i> <sub>1</sub>	1	5	4.4	[100]	18.24 <sub>[100]</sub>	9.92	2.3
	<i>E</i> <sub>2</sub>	2	5	4.4	[100]+[110] ή R.O.	11.35 <sub>[100]</sub> 18.07 <sub>[110]</sub>	6.37	2.4

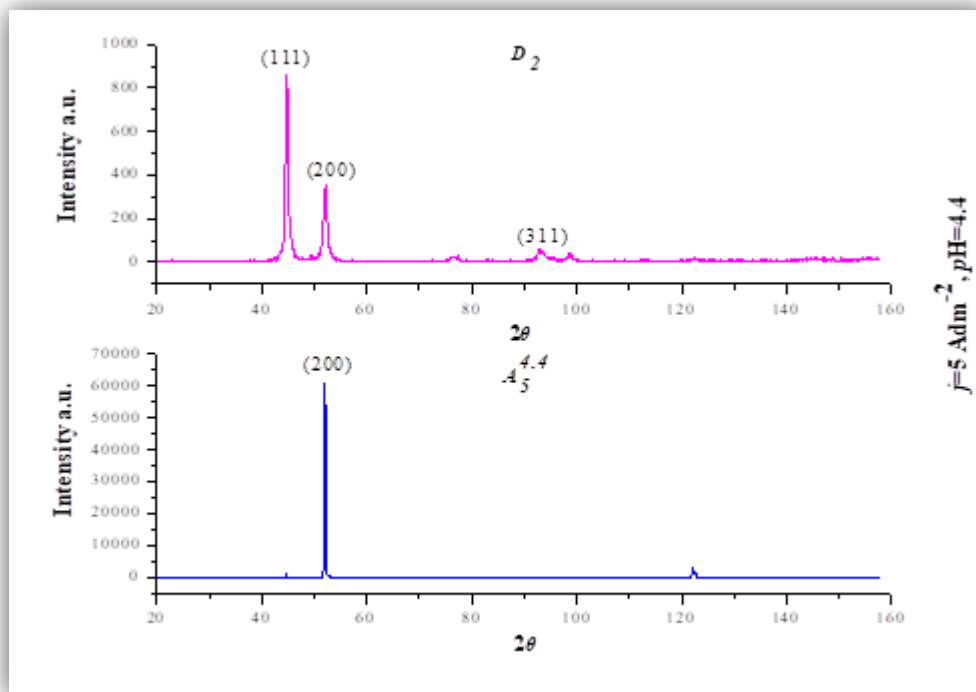


Σχήμα 8.9 Μεταβολή των τιμών RTC των έξι κρυσταλλογραφικών επίπεδων βάσης του νικελίου (111), (100), (110), (311), (331) και (210) των επικαλύψεων των Σειρών D (α) και E (β)

### ➤ Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός

Στα απλά αποθέματα Ni της Σειράς D, ακολουθείται ο [100] προσανατολισμός για όλες τις συγκεντρώσεις της κουμαρίνης που μελετήθηκαν, πλην της τιμής των  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Επομένως, διατηρείται η προσανατολισμένη ανάπτυξη που σημειώνεται στην επικάλυψη Ni, A<sub>5</sub><sup>4,4</sup>, η οποία παρασκευάζεται από λουτρό Watts χωρίς κουμαρίνη. Ωστόσο, σύμφωνα με το διάγραμμα του Σχήματος 8.9 (α), οι τιμές  $RTC_{(200)}$  βαίνουν διαρκώς μειούμενες με την αύξηση της συγκέντρωσης της κουμαρίνης στο λουτρό. Συνεπώς, περιορίζεται σταδιακά η ελεύθερη από παρεμπόδιση κρυσταλλική οργάνωση κατά τον άξονα [100], μέσω της προσρόφησης του προσθέτου στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα. Τελικά για το D<sub>2</sub>, το οποίο παρασκευάστηκε από λουτρό Watts με

τη μέγιστη περιεκτικότητα σε κουμαρίνη,  $C_{\text{count}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ένα σημαντικό ποσοστό κρυσταλλιτών ( $RTC_{(111)}=24.4\%$  και  $RTC_{(311)}=20\%$ ) ακολουθεί τον [211] προσανατολισμό, οπότε προκύπτει μεταβολή σύμφωνα με το σχήμα:  $[100]\rightarrow[100]+[211]$  σε σχέση με το απόθεμα αναφοράς  $A_5^{4.4}$ . Στο Σχήμα 8.10, περιλαμβάνονται από κοινού τα διαγράμματα D.S. των επικαλύψεων  $D_2$  και  $A_5^{4.4}$ . Εμφανής είναι η προαναφερθείσα μεταβολή στον προσανατολισμό, μέσω της παρουσίας των γραμμών περίθλασης (111) και (311) και της ταυτόχρονης σημαντικής μείωσης της σχετικής έντασης της γραμμής (200) στο σύνθετο απόθεμα  $D_2$ .



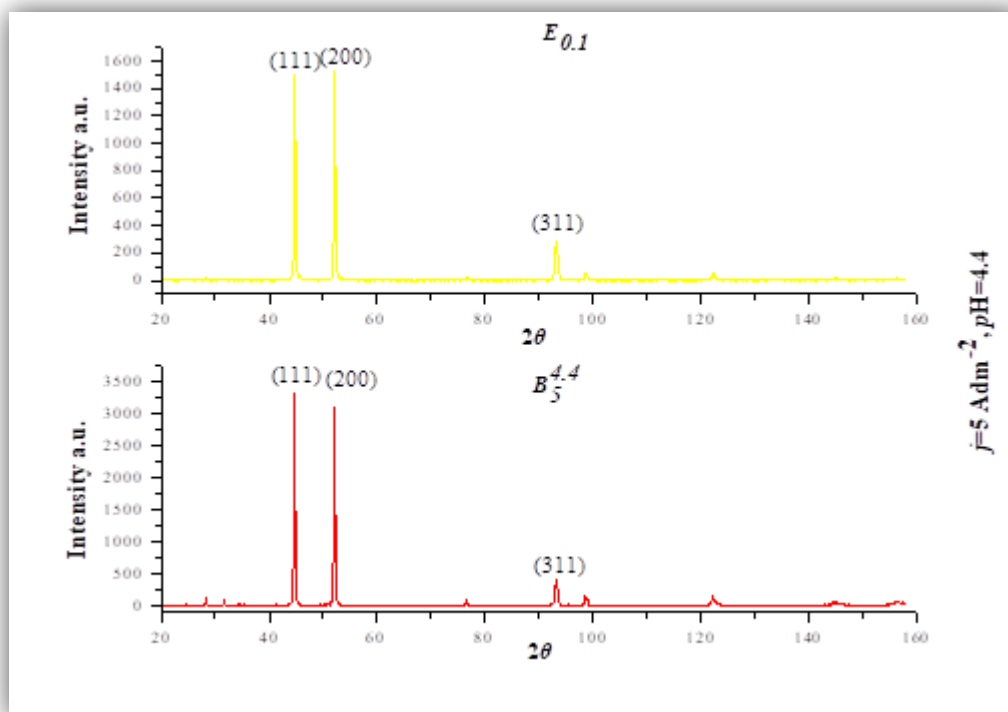
Σχήμα 8.10 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των αποθεμάτων  $A_5^{4.4}$  και  $D_2$  με κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς [100] και [100]+[211] αντίστοιχα

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα συμπεράσματα των Macheras *et al* <sup>[13]</sup> (βλ. Σχήμα 4.3, Κεφάλαιο 4 και σχολιασμό) για την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου παρουσία κουμαρίνης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, με χρήση περιστρεφόμενης καθόδου ( $\omega=1200 \text{ rpm}$ ). Αποδεικνύεται επομένως ότι στις συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η μεταβολή των υδροδυναμικών συνθηκών που επέρχεται από τη χρήση του ομογενοποιητή ως μέσο ανάδευσης του λουτρού, δεν επηρεάζει την διαδοχή των προσανατολισμών των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων νικελίου, αυξανόμενη της συγκέντρωσης της κουμαρίνης. Σύμφωνα με την ίδια βιβλιογραφική πηγή <sup>[13]</sup>, η διατήρηση του προσανατολισμού [100] ακόμα και σε υψηλές σχετικά συγκεντρώσεις του προσθέτου και υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, οφείλεται στην πολυπλοκότητα του μορίου της κουμαρίνης, η οποία καθιστά σχετικά δύσκολη την προσρόφηση της στο μεταλλικό απόθεμα.

Στις σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς E, σημειώνεται μεταβολή στην προσανατολισμένη ανάπτυξη σύμφωνα με το σχήμα:  $[100]\rightarrow[100]+[211]$ , για το απόθεμα  $E_{0.1}$ , που παρασκευάστηκε σε  $C_{\text{count}}=0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Εξαιρετικά ενδιαφέρον είναι ότι εμφανίζεται ταύτιση στην προσανατολισμένη ανάπτυξη του σύνθετου  $E_{0.1}$  αποθέματος με εκείνη του σύνθετου  $B_5^{4.4}$ , το οποίο παρασκευάστηκε απουσία οργανικού προσθέτου στο λουτρό, υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης (βλ. Πίνακα 8.2



και Σχήμα 8.6). Εμφανής είναι η ομοιότητα και των ακτινοδιαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X των δύο αυτών επικαλύψεων σύμφωνα με το Σχήμα 8.11. Επομένως, μπορεί κανείς να οδηγηθεί στο συμπέρασμα ότι για τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> σε χαμηλές συγκεντρώσεις κουμαρίνης, καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτροκρυστάλλωση του μετάλλου, έχει η συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας. Αντίθετα, καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του προσθέτου έως 1 mmol·L<sup>-1</sup>, περιορίζεται σημαντικά η επίδραση των σωματιδίων, καθώς επικρατών προσανατολισμός είναι αποκλειστικά ο [100].

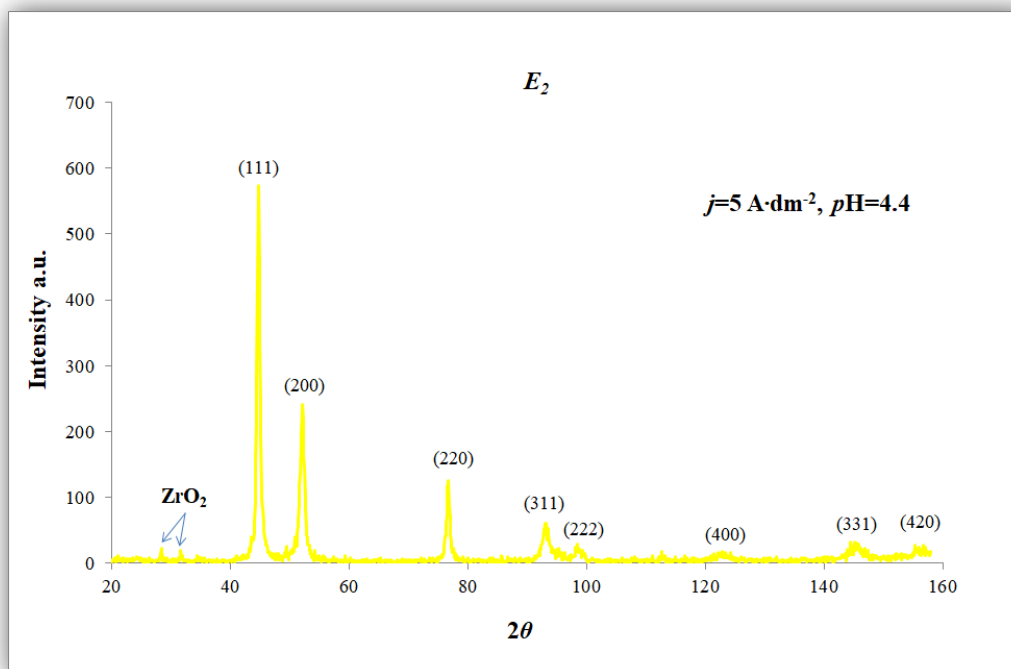


Σχήμα 8.11 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των αποθεμάτων  $E_{0.1}$  και  $B_5^{4.4}$  με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [100]+[211]

Επιπρόσθετα, σύμφωνα με το Σχήμα 8.9 (β), για  $C_{\text{coulm}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  το ποσοστό των [100] κρυσταλλιτών είναι δραστικά μειωμένο και ταυτόχρονα αυξημένο εκείνο των [110], οπότε επιβάλλεται τελικά ένας μεικτός τρόπος κρυσταλλικής οργάνωσης για τη σύνθετη επικάλυψη  $E_2$  και σημειώνεται μεταβολή στον προσανατολισμό κατά το σχήμα:  $[100] \rightarrow [100] + [110]$ . Όπως έχει με λεπτομέρεια αναλυθεί στην υποενότητα 8.1.1 του παρόντος κεφαλαίου, η προσθήκη κουμαρίνης στο λουτρό Watts ευνοεί, υπό προϋποθέσεις, τον προσανατολισμό των επικαλύψεων νικελίου κατά τον άξονα [110]. Ωστόσο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>[13-15]</sup> το φαινόμενο αυτό παρατηρείται με την επιβολή μικρότερων τιμών πυκνότητας ρεύματος και συγκεκριμένα για  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ . Επομένως, η παρουσία του [110] προσανατολισμού, σε συνδυασμό με τον [100], στο απόθεμα  $E_2$  που παρασκευάζεται σε  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ , θα πρέπει να αποδοθεί στη συνεργιστική δράση του προσθέτου και των σωματιδίων ζirkονίας. Η κοινή τους παρουσία στην περιοχή του κατολύτη δημιουργεί, υπό τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, τις κατάλληλες προϋποθέσεις για τον σχηματισμό ατομικού υδρογόνου ( $H_{\text{ads}}$ ), η προσρόφηση του οποίου στο αναπτυσσόμενο σύνθετο Ni/ZrO<sub>2</sub> απόθεμα, καθιστά τον [110] προσανατολισμό εκλεκτικό.

Παρατηρώντας το διάγραμμα D.S. του σύνθετου αποθέματος  $E_2$  που περιλαμβάνεται στο Σχήμα 8.12, διαπιστώνεται η ύπαρξη όλων των δυνατών γραμμών περίθλασης του νικελίου. Επιπρόσθετα, συγκρίνοντάς το με το αντίστοιχο της απόλυτα τυχαίας

προσανατολισμένης σκόνης νικελίου (βλ. Σχήμα 7.7, Κεφάλαιο 7), γίνεται αντιληπτή η εξαιρετική ομοιότητά τους. Επίσης, από τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων που προκύπτουν από την XRD ανάλυση για τον προσδιορισμό των τιμών RTC των έξι κρυσταλλογραφικών επιπέδων βάσης του νικελίου (111), (200), (220), (311), (331) και (420) (Σχήμα 8.9 (β)), προκύπτει ότι ένα σημαντικό ποσοστό των κρυσταλλιτών του σύνθετου αποθέματος E<sub>2</sub> προσανατολίζεται σε κάθε μία από τις αντίστοιχες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Με βάση λοιπόν τα προαναφερθέντα το συγκεκριμένο σύνθετο απόθεμα, μπορεί να χαρακτηριστεί είτε τυχαία προσανατολισμένο (Randomly Oriented, R.O.) είτε μεικτού προσανατολισμού [100]+[110].



Σχήμα 8.12 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X των αποθεμάτων E<sub>2</sub> με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό είτε [100]+[110] είτε R.O.

### ➤ Φαινόμενο Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών

Η μείωση στο φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος, η οποία έχει ήδη συζητηθεί στην υποενότητα 8.1.1 για τα σύνθετα αποθέματα της Σειράς C και αποδοθεί στην προσρόφηση και αναγωγή της κουμαρίνης επί του μεταλλικού επιστρώματος, γίνεται ιδιαίτερως εμφανής στα αποθέματα των Σειρών D και E. Πιο συγκεκριμένα, τόσο για τις απλές επικαλύψεις Ni της Σειράς D, όσο και για τις σύνθετες Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς E, διαπιστώνεται σταδιακή εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών του νικελίου καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του προσθέτου εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Έτσι, για τις απλές επικαλύψεις νικελίου, το φαινόμενο μέσο μέγεθος των [100] κρυστάλλων κυμαίνεται από 13 nm έως 32 nm και για τις σύνθετες από 11 nm έως 29 nm. Υπενθυμίζεται ότι για το απλό απόθεμα Ni αναφοράς, A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, το φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος έχει προσδιοριστεί ίσο με 38.45 nm.

Τα σύνθετα αποθέματα της Σειράς E, φαίνεται συνολικά να επιδεικνύουν ελαφρώς μικρότερο φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυστάλλων από τα αντίστοιχα απλά της Σειράς D. Επομένως, η δράση της κουμαρίνης ενισχύεται από την ενσωμάτωση των σωματιδίων ζirkονίας οπότε εκδηλώνεται σημαντικός κατακερματισμός των κρυστάλλων της μεταλλικής μήτρας των σύνθετων επικαλύψεων. Μπορεί να υποστηριχθεί ότι η χρήση της μέγιστης συγκέντρωσης του οργανικού προσθέτου (2 mmol·L<sup>-1</sup>), υπό τις δεδομένες πάντα συνθήκες ηλεκτρόλυσης, σε συνδυασμό με την ενσωμάτωση των σωματιδίων της

ζirkονίας αποτελούν ικανές προϋποθέσεις παραγωγής ιδιαίτερας μικροκρυσταλλικών σύνθετων αποθεμάτων μήτρας νικελίου, καθώς για τη σύνθετη Ni/ZrO<sub>2</sub> επικάλυψη E<sub>2</sub>, προκύπτει ότι ένα σημαντικό ποσοστό των κρυσταλλιτών του νικελίου παρουσιάζει φαινόμενο μέσο μέγεθος κατά προσέγγιση ίσο με 11 nm. Αυτή η σύνθετη επικάλυψη χαρακτηρίζεται ως η πλέον μικροκρυσταλλική όλων όσων παρήχθησαν σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος.

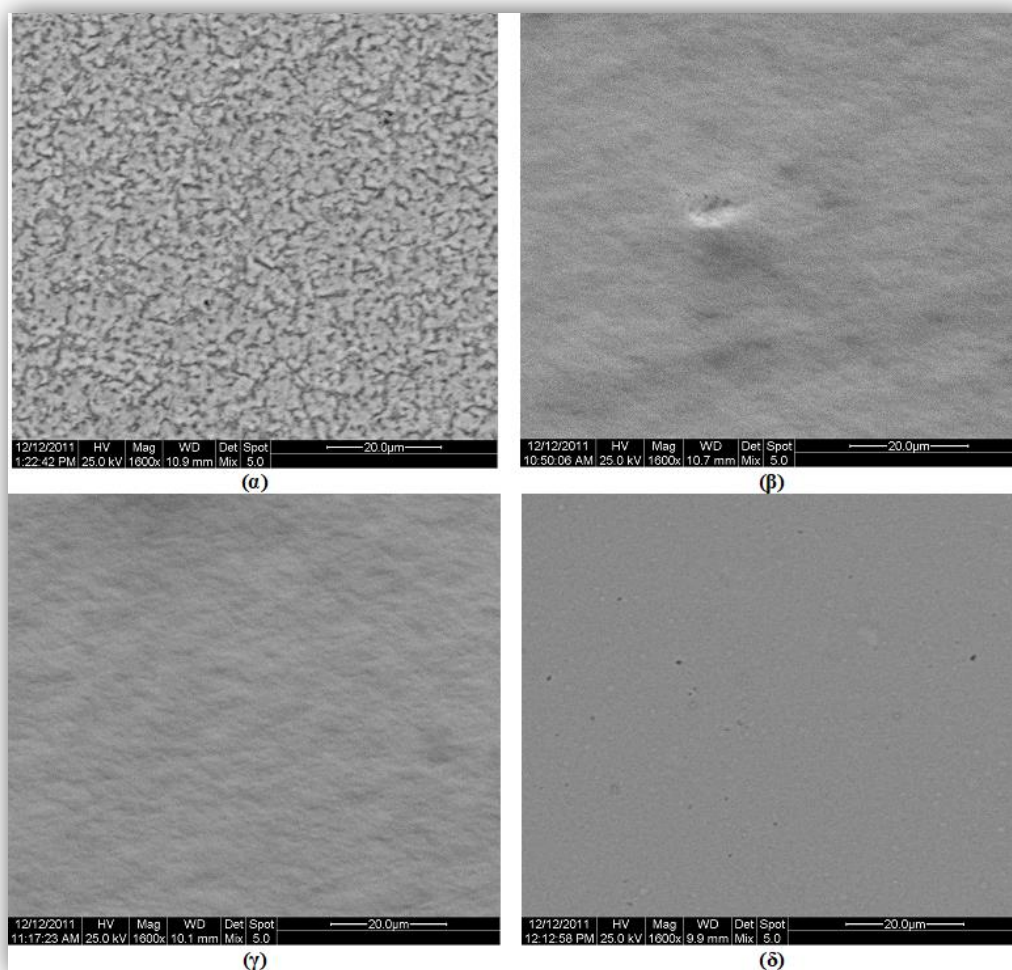
#### ➤ Ποσοστό Συναπόθεσης Σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>

Στα σύνθετα αποθέματα της Σειράς E, το ποσοστό συναπόθεσης της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου κυμαίνεται από %wt 3.56 έως %wt 6.37. Συνεπώς δεν φαίνεται να προκύπτει σημαντική διακύμανση του περιεχόμενου των σύνθετων αποθεμάτων σε σωματίδια με τη μεταβολή της συγκέντρωσης της κουμαρίνης εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Εξαιρέση αποτελεί το απόθεμα E<sub>1</sub>, το οποίο λαμβάνεται από το λουτρό με συγκέντρωση κουμαρίνης  $C_{coulm}=1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , παρουσιάζοντας ποσοστό συναπόθεσης %wt 9.92, το μέγιστο για τη Σειρά E.

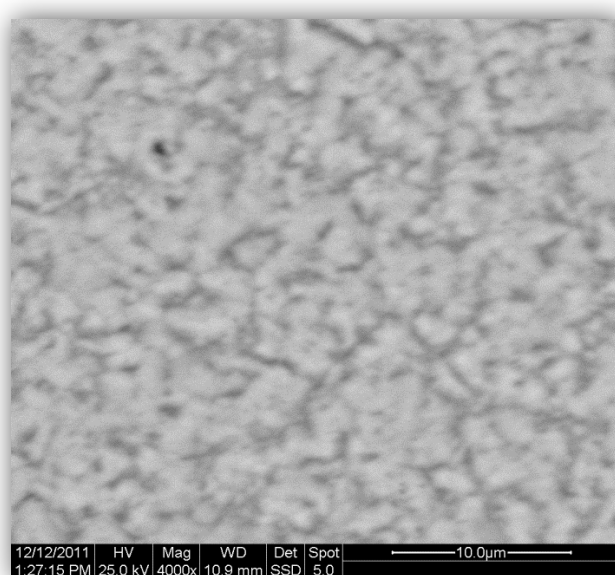
Εν γένει, στις σύνθετες Ni/ZrO<sub>2</sub> επικαλύψεις της Σειράς E, δεν σημειώνεται για καμία συγκέντρωση του προσθέτου το πολύ υψηλό ποσοστό συναπόθεσης %wt 12.2, το οποίο απαντάται στο σύνθετο απόθεμα B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, που παρασκευάστηκε υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης χωρίς την προσθήκη κουμαρίνης στο λουτρό. Άρα, διαπιστώνεται ότι η παρουσία της κουμαρίνης εντός του λουτρού, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσής της, επιδρά ισχυρά στη διεργασία της συναπόθεσης των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου παρεμποδίζοντας μέχρι ενός βαθμού την ενσωμάτωσή της εντός του αναπτυσσόμενου επιστρώματος, μειώνοντας ενδεχομένως τον αριθμό των πιθανών σημείων εγκλεισμού των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, λόγω της επιλεκτικής προσρόφησής της σε αυτά. Η ίδια διαπίστωση έχει ήδη αναφερθεί στην υποενότητα 8.1.1, αναφορικά με τη δράση της κουμαρίνης στη συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στα σύνθετα αποθέματα της Σειράς C.

#### ➤ Μελέτη Μορφολογίας της Επιφάνειας

Οι μικρογραφίες SEM του συνόλου των απλών αποθεμάτων Ni της Σειράς D, περιλαμβάνονται στην Εικόνα 8.5. Σε αυτές, παρατηρείται ότι επιφανειακά σαφής κρυσταλλική δομή προκύπτει μόνο για το απόθεμα D<sub>0.1</sub> που παρασκευάζεται στην ελάχιστη συγκέντρωση της κουμαρίνης  $C_{coulm}=0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Ειδικότερα, στην Εικόνα 8.5 (α), μπορούν να διακριθούν οι κρύσταλλοι του νικελίου που είναι χαρακτηριστικοί του προσανατολισμού κατά τον άξονα [100]. Για την ίδια επικάλυψη παρατίθεται μικρογραφία SEM μεγέθυνσης 4000× στην Εικόνα 8.6, όπου οι [100] κρύσταλλοι είναι περισσότερο ευκρινείς. Επίσης, αν πραγματοποιηθεί σύγκριση των μικρογραφιών SEM των Εικόνων 8.6 και 8.3 (β) των απλών αποθεμάτων νικελίου D<sub>0.1</sub> και A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> αντίστοιχα, γίνεται αντιληπτό ότι το D<sub>0.1</sub> είναι περισσότερο μικροκρυσταλλικό από το A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, όπως εξάλλου προκύπτει και από τον προσδιορισμό του φαινόμενου μέσου κρυσταλλικού μεγέθους μέσω της εξίσωσης Scherrer (βλ. τιμές d, στους Πίνακες 8.2 και 8.2). Το γεγονός αυτό σχετίζεται με τη δράση της κουμαρίνης κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή περισσότερο μικροκρυσταλλικών επικαλύψεων και έχει ήδη συζητηθεί κατά το σχολιασμό των σχετικών αποτελεσμάτων για τα αποθέματα τις Σειράς C.

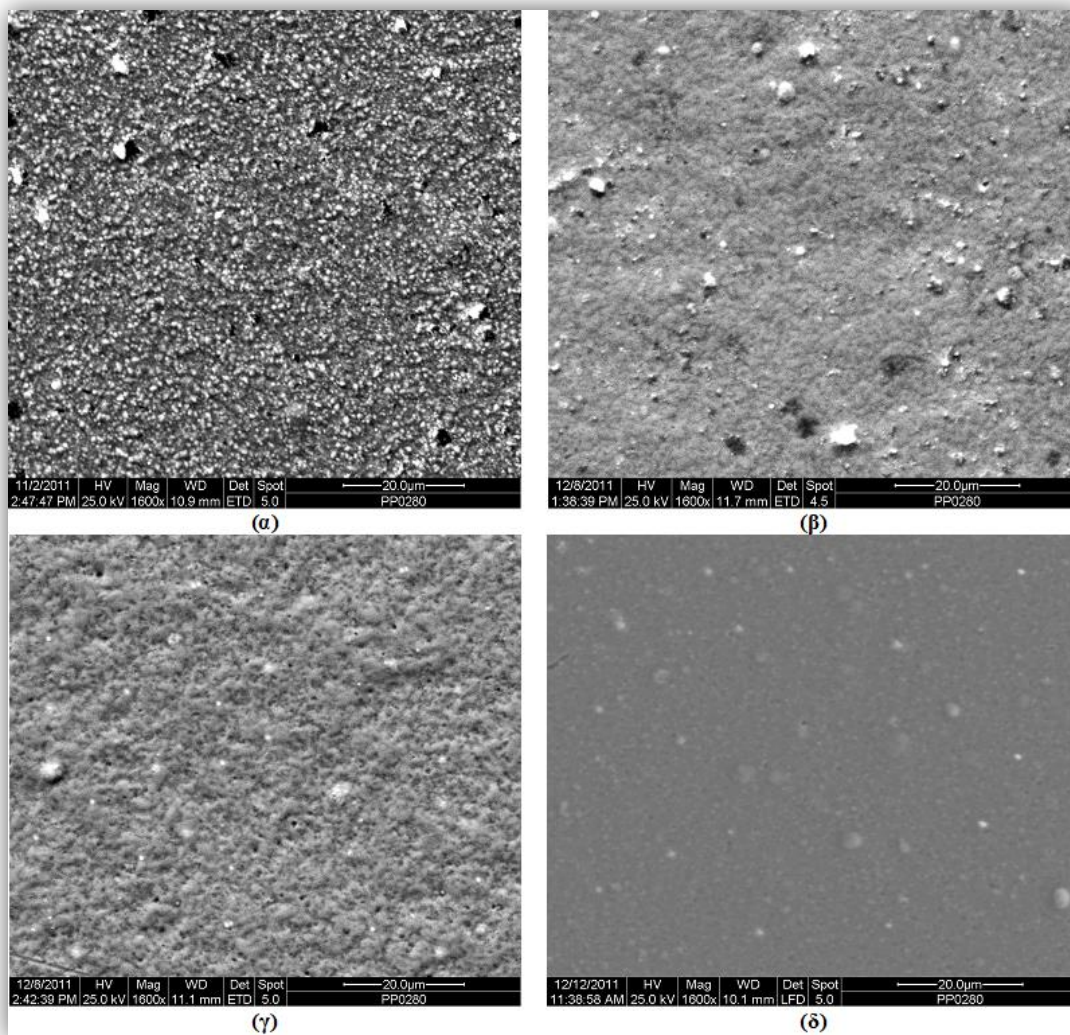


**Εικόνα 8.5** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των απλών αποθεμάτων νικελίου  $D_{0.1}$  με προσανατολισμό [100] (α),  $D_{0.5}$  με προσανατολισμό [100] (β),  $D_1$  με προσανατολισμό [100] (γ) και  $D_2$  με μεικτό προσανατολισμό [100]+[211] (δ)



**Εικόνα 8.6** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του απλού αποθέματος νικελίου  $D_{0.1}$  με προσανατολισμό [100]

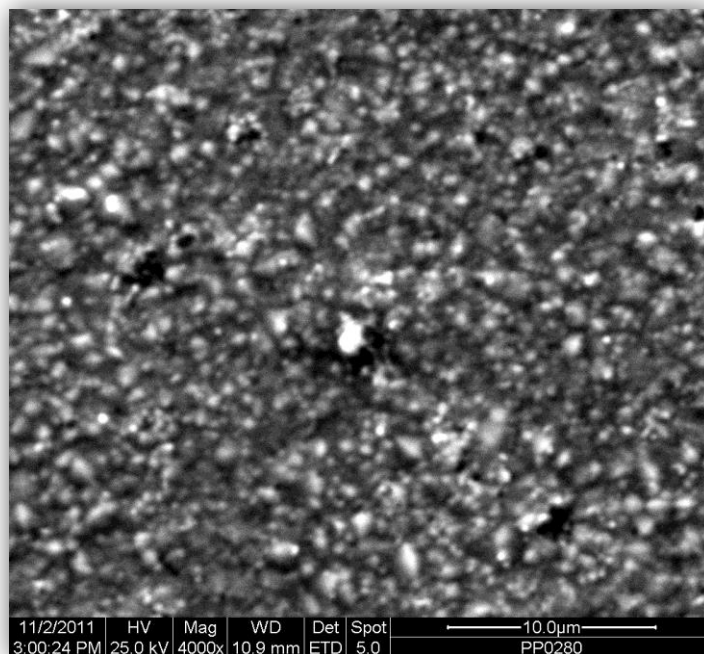
Για τα αποθέματα  $D_{0.5}$ ,  $D_1$ , και  $D_2$ , (Εικόνα 8.5 (β), (γ) και (δ)), δεν είναι δυνατόν να διακριθούν οι χαρακτηριστικοί κρύσταλλοι των προσανατολισμών που επικρατούν σε αυτά, γεγονός που πρέπει να αποδοθεί στην διαμόρφωση εξαιρετικά μικροκρυσταλλικών δομών. Συνεπώς, χαρακτηρίζοντας την επιφανειακή μορφολογία των επικαλύψεων  $D_{0.5}$ ,  $D_1$ , και  $D_2$ , μέσω της τεχνικής SEM, μπορεί να εξακριβωθεί η επίδραση της κουμαρίνης στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου, η οποία έχει διαπιστωθεί και από τον προσδιορισμό του φαινόμενου μέσου κρυσταλλικού μεγέθους μέσω της εξίσωσης Scherrer.



**Εικόνα 8.7** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>  $E_{0.1}$  με προσανατολισμό [100]+[211] (α),  $E_{0.5}$  με προσανατολισμό [100] (β),  $E_1$  με προσανατολισμό [100] (γ) και  $E_2$  με μεικτό προσανατολισμό [100]+[110] ή R.O. (δ)

Στην Εικόνα 8.7 περιλαμβάνονται οι μικρογραφίες SEM όλων των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς E. Και εδώ σαφής επιφανειακή κρυσταλλική δομή, μέσω της τεχνικής της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, διαπιστώνεται μόνο για το σύνθετο απόθεμα  $E_{0.1}$ , το οποίο παρασκευάζεται από λουτρό Watts με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε κουμαρίνη,  $C_{\text{coum}}=0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ειδικότερα, στην Εικόνα 8.8, όπου περιέχεται μικρογραφία SEM της επικάλυψης  $E_{0.1}$  σε μεγέθυνση 4000 $\times$ , είναι εμφανείς οι χαρακτηριστικοί κρύσταλλοι των κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων [100] και [211], καθώς το συγκεκριμένο απόθεμα ακολουθεί το μεικτού τύπου προσανατολισμό [100]+[211]. Επίσης, συγκρίνοντας τις μικρογραφίες SEM των Εικόνων 8.8, 8.6 και

8.3 (β), των επικαλύψεων  $E_{0.1}$ ,  $D_{0.1}$  και  $A_5^{4.4}$  αντίστοιχα, προκύπτει, όπως εξάλλου αναμενόταν σύμφωνα με το προσδιοριζόμενο φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος, ότι η  $E_{0.1}$  είναι η περισσότερο μικροκρυσταλλική. Έτσι με τη βοήθεια της τεχνικής SEM, ενισχύεται το επιχείρημα σχετικά με τη συνεργιστική δράση της προσροφημένης κουμαρίνης και της συναποτιθέμενης ζirkονίας, μέσω της οποίας εκδηλώνεται σημαντικός κατακερματισμός των κρυστάλλων της μεταλλικής μήτρας στις σύνθετες επικαλύψεις.



**Εικόνα 8.8** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του απλού αποθέματος νικελίου  $E_{0.1}$  με προσανατολισμό [100]+[211]

Διαφοροποιημένη είναι η μορφολογία της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων  $E_{0.5}$ ,  $E_1$ , και  $E_2$ , (Εικόνα 8.7 (β), (γ) και (δ)), που λαμβάνεται με την τεχνική SEM, συγκριτικά με όλα τα υπόλοιπα D.C. σύνθετα αποθέματα. Αφενός, δεν διακρίνονται οι χαρακτηριστικοί κρύσταλλοι των προσανατολισμών που επικρατούν σε αυτά, αφετέρου η μορφολογία «cauliflower» που χαρακτηρίζει γενικά τις σύνθετες επικαλύψεις των Σειρών B και C (βλ. μελέτη επιφανειακής μορφολογίας υποενότητα 8.1.1), είναι εμφανής αλλά περιορισμένη. Οι διαπιστώσεις αυτές θα πρέπει να αποδοθούν στην επικράτηση εξαιρετικά μικροκρυσταλλικών δομών, που προσεγγίζουν αυτές των νανοδιαστάσεων, λόγω του κατακερματισμού των κρυσταλλιτών της μεταλλικής μήτρας, που οφείλεται στη συνέργεια του προσθέτου και του ενισχυτικού μέσου.

Όπως προκύπτει από τις μικρογραφίες SEM της Εικόνας 8.7, για το σύνολο των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς E, η συναπόθεση της ζirkονίας (λευκά σφαιρίδια, σύμφωνα με τις τοπικές EDS αναλύσεις) χαρακτηρίζεται ομοιογενής και χωρίς συσσωματώματα. Συνεπώς, παρόλο που τα ποσοστά συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου δεν είναι ιδιαίτερος υψηλά, η ηλεκτρολυτική συναπόθεση μπορεί να χαρακτηριστεί επιτυχής και θα πρέπει να αποδοθεί κυρίως στο μέσο ανάδευσης του λουτρού που επιλέχθηκε, δηλαδή στον ομογενοποιητή, καθώς υπενθυμίζεται ότι στο ηλεκτρολυτικό λουτρό δεν προστέθηκαν ειδικά επιφανειοδραστικά, που δρουν ως διασπορείς των σωματιδίων.

Εν γένει, στις απλές επικαλύψεις της Σειράς D, αλλά και στις σύνθετες της Σειράς E που παράγονται για  $C_{coulm}=0.5, 1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , από τις μικρογραφίες SEM αποδεικνύεται η λειαντική δράση του προσθέτου, καθώς διακρίνεται «εξομάλυνση» των επιφανειών τους όταν συγκριθούν με τις αντίστοιχες απλές και σύνθετες επικαλύψεις που παράγονται απουσία κουμαρίνης στο λουτρό, υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Τέλος, όπως αναλύθηκε στη υποενότητα 8.1.1, η προσρόφηση του οργανικού προσθέτου εντός της αναπτυσσόμενης μεταλλικής επιφάνειας των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν παρουσία κουμαρίνης στο λουτρό, αποδεικνύεται στην παρούσα διατριβή από τον προσδιορισμό στοιχειακού άνθρακα μέσω της τεχνικής EDS. Η επιφανειακά προσροφημένη κουμαρίνη στις επικαλύψεις των Σειρών D και E αποδίδεται, όπως έχει διατυπωθεί κατά το σχολιασμό της μορφολογίας των αποθεμάτων της Σειράς C, βάσει των spot EDS analyses στα μαύρου χρώματος στίγματα, τα οποία είναι εμφανή στο σύνολο των μικρογραφιών SEM των Εικόνων 8.5–8.8.

## 8.2 Ιδιότητες Αποθεμάτων Παρασκευασμένων σε καθεστώς D.C.

Στο σύνολο των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος (Σειρές A, B, C, D, E) πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της μικροσκληρότητας κατά Vickers και της τραχύτητας της επιφάνειάς τους με τη βοήθεια ψηφιακού προφιλόμετρου. Λεπτομέρειες για τις δύο αυτές ιδιότητες, τις μεθόδους προσδιορισμού τους τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις και τη στατιστική επεξεργασία που ακολούθησε στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, περιλαμβάνονται στις υποενότητες 7.4.1 και 7.4.2 του Κεφαλαίου 7.

Σε ότι αφορά στις δοκιμές προσδιορισμού της αντίστασης στη διάβρωση, αυτές πραγματοποιήθηκαν αποκλειστικά σε επιλεγμένα αποθέματα των Σειρών D και E, δηλαδή στις απλές και σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4.4$ , με την προσθήκη κουμαρίνης εντός του λουτρού Watts σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ( $C_{coulm}=0.1, 0.5, 1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Επίσης, αντίστοιχες δοκιμές έγιναν και στα αποθέματα  $A_5^{4.4}$  και  $B_5^{4.4}$ . Στην υποενότητα 7.4.3, πραγματοποιείται ανάλυση σχετικά με την αντίσταση στη διάβρωση των μετάλλων γενικότερα και ειδικότερα των απλών και σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου. Στην §7.4.3.1, γίνεται αναφορά τόσο στις ηλεκτροχημικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της αντίστασης στη διάβρωση των επιλεγμένων αποθεμάτων όσο και στις πειραματικές συνθήκες πραγματοποίησης των συγκεκριμένων μετρήσεων.

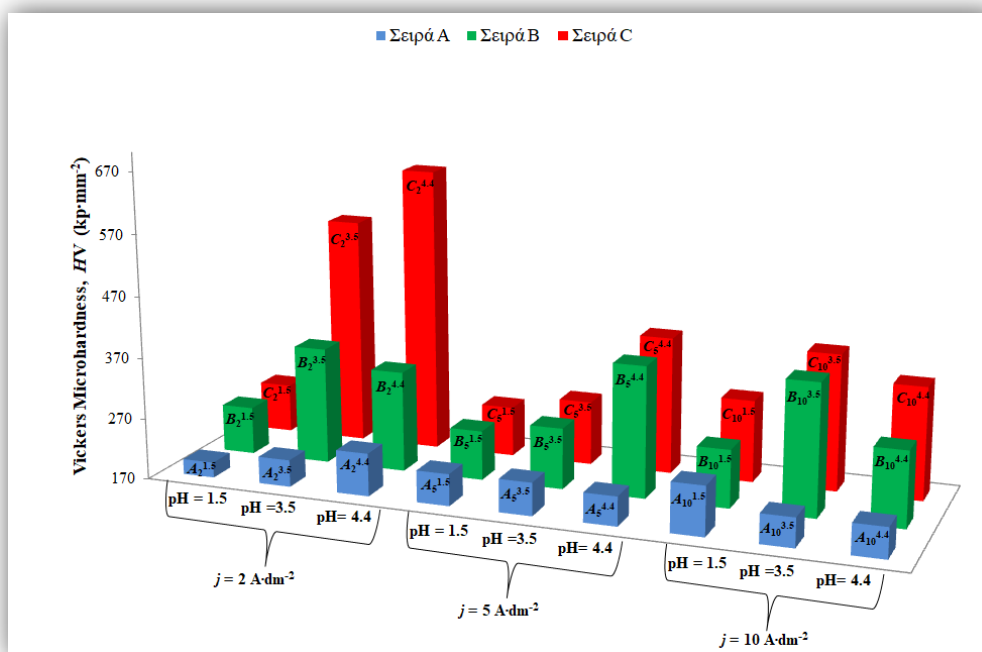
### 8.2.1 Προσδιορισμός Μικροσκληρότητας και Τραχύτητας Απλών και Σύνθετων D.C. Αποθεμάτων Σειρών A, B και C

Στα Σχήματα 8.13 και 8.14 αναπαριστώνται με τη μορφή διαγράμματος τα αποτελέσματα προσδιορισμού της μικροσκληρότητας Vickers (HV) και της τραχύτητας (τιμές  $R_a$ ) αντίστοιχα, των αποθεμάτων των Σειρών A, B και C. Από τα Σχήματα αυτά, γίνεται εμφανής η μεταβολή των τιμών των δύο αυτών ιδιοτήτων σε συνάρτηση με τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης που εφαρμόστηκαν για να παραχθεί κάθε επικάλυψη.

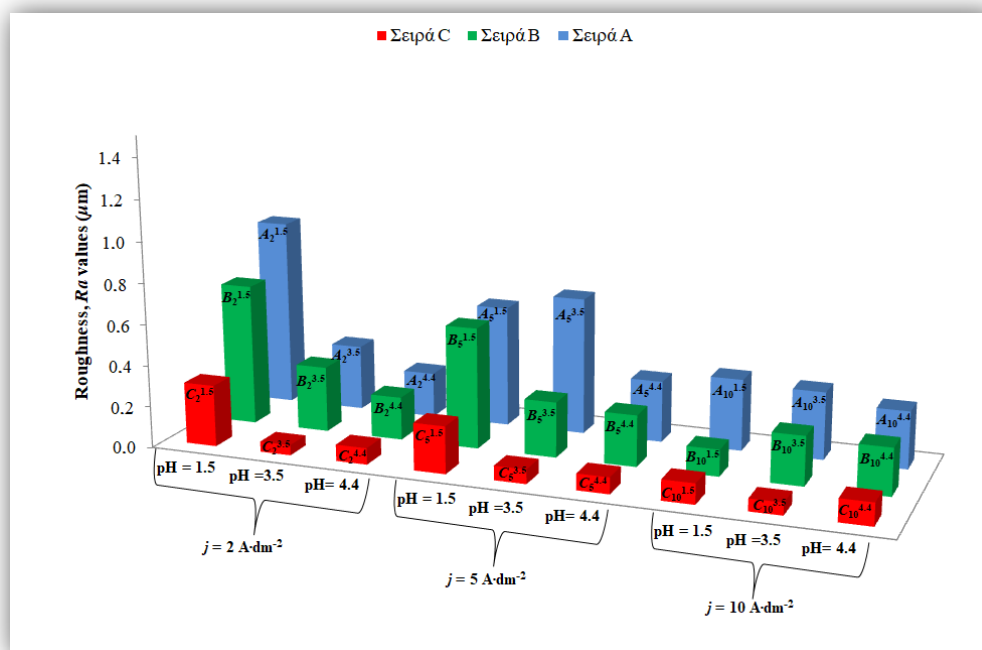
Στον Πίνακα 8.4 περιλαμβάνονται συγκεντρωτικά οι ακριβείς τιμές της μικροσκληρότητας Vickers και της τραχύτητας των προαναφερθέντων απλών και σύνθετων επικαλύψεων. Στον ίδιο πίνακα εκτός από τις παρασκευαστικές συνθήκες

έχουν συμπεριληφθεί και τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της μικροδομής των αποθεμάτων αυτών, καθώς και τα ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου για τα σύνθετα Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθέματα των Σειρών B και C.

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων κατά τον τρόπο αυτό, αφενός διευκολύνει την παρακολούθηση της ανάλυσής τους, αφετέρου καθιστά εφικτή την συσχέτιση της μικροδομής των επικαλύψεων και του συναποτιθέμενου ενισχυτικού μέσου και του οργανικού προσθέτου με τις ιδιότητες οι οποίες μελετήθηκαν στο πλαίσιο της διατριβής.



Σχήμα 8.13 Μικροσκληρότητα κατά Vickers των D.C. αποθεμάτων των Σειρών A, B, C



Σχήμα 8.14 Τραχύτητα των D.C. αποθεμάτων των Σειρών A, B, C



**Πίνακας 8.4** Παρασκευαστικές συνθήκες, αποτελέσματα χαρακτηρισμού δομής και προσδιορισμού μικροσκληρότητας και τραχύτητας των D.C. αποθεμάτων των Σειρών A, B, C

Σειρά	Απόθεμα	$j$ (A·dm <sup>-2</sup> )	pH	$C_{\text{coum}}$ (mmol·L <sup>-1</sup> )	Texture	$d$ (nm)	ZrO <sub>2</sub> (% wt)	C (% wt)	HV (kp·mm <sup>-2</sup> )	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>A</b> D.C. Απλές επικαλύψεις Ni	A <sub>2</sub> <sup>1.5</sup>	2	1.5	0	[100]	33.91 <sub>[100]</sub>	–	–	195±8	0.92±0.03
	A <sub>2</sub> <sup>3.5</sup>	2	3.5	0	[100]	33.66 <sub>[100]</sub>	–	–	214±10	0.32±0.01
	A <sub>2</sub> <sup>4.4</sup>	2	4.4	0	[211]	23.58 <sub>[211]</sub>	–	–	240±9	0.22±0.01
	A <sub>5</sub> <sup>1.5</sup>	5	1.5	0	[100]	38.13 <sub>[100]</sub>	–	–	222±10	0.59±0.02
	A <sub>5</sub> <sup>3.5</sup>	5	3.5	0	[100]	39.25 <sub>[100]</sub>	–	–	224±12	0.67±0.03
	A <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	5	4.4	0	[100]	38.45 <sub>[100]</sub>	–	–	218±9	0.30±0.01
	A <sub>10</sub> <sup>1.5</sup>	10	1.5	0	[210]	47.37 <sub>[210]</sub>	–	–	251±16	0.35±0.02
	A <sub>10</sub> <sup>3.5</sup>	10	3.5	0	[100]	34.41 <sub>[100]</sub>	–	–	218±8	0.33±0.01
	A <sub>10</sub> <sup>4.4</sup>	10	4.4	0	[100]	36.76 <sub>[100]</sub>	–	–	220±13	0.28±0.01
<b>B</b> D.C. Σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> <sup>1.5</sup>	2	1.5	0	[100]	36.63 <sub>[100]</sub>	0.7	–	248±11	0.69±0.02
	B <sub>2</sub> <sup>3.5</sup>	2	3.5	0	[211]+[100]	31.38 <sub>[100]</sub> 21.65 <sub>[211]</sub>	14.2	–	361±6	0.32±0.01
	B <sub>2</sub> <sup>4.4</sup>	2	4.4	0	[211]	23.65 <sub>[211]</sub>	4.8	–	335±12	0.21±0.01
	B <sub>5</sub> <sup>1.5</sup>	5	1.5	0	[100]	37.49 <sub>[100]</sub>	5.4	–	251±7	0.59±0.03
	B <sub>5</sub> <sup>3.5</sup>	5	3.5	0	[100]	32.93 <sub>[100]</sub>	10.8	–	270±12	0.27±0.01
	B <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	5	4.4	0	[100]+[211]	27.06 <sub>[100]</sub> 21.02 <sub>[211]</sub>	12.2	–	385±6	0.25±0.01
	B <sub>10</sub> <sup>1.5</sup>	10	1.5	0	[210]	54.28 <sub>[210]</sub>	2	–	265±7	0.13±0.01
	B <sub>10</sub> <sup>3.5</sup>	10	3.5	0	[100]+[211]	29.36 <sub>[100]</sub> 18.62 <sub>[211]</sub>	19.7	–	386±7	0.24±0.01
	B <sub>10</sub> <sup>4.4</sup>	10	4.4	0	[100]	32.25 <sub>[100]</sub>	3.4	–	294±11	0.23±0.01
<b>C</b> D.C. Σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO <sub>2</sub> , παρουσία κουμαρίνης	C <sub>2</sub> <sup>1.5</sup>	2	1.5	0.5	[100]	33.52 <sub>[100]</sub>	2.2	2.0	250±4	0.30±0.01
	C <sub>2</sub> <sup>3.5</sup>	2	3.5	0.5	[211]	19.17 <sub>[211]</sub>	7.3	2.6	544±15	0.05±0.01
	C <sub>2</sub> <sup>4.4</sup>	2	4.4	0.5	[110]+[211]	15.43 <sub>[211]</sub> 18.39 <sub>[110]</sub>	7.8	3.6	638±16	0.08±0.03
	C <sub>5</sub> <sup>1.5</sup>	5	1.5	0.5	[100]	34.14 <sub>[100]</sub>	7.6	2.0	252±9	0.23±0.03
	C <sub>5</sub> <sup>3.5</sup>	5	3.5	0.5	[100]	27.68 <sub>[100]</sub>	2.8	2.0	275±16	0.07±0.01
	C <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	5	4.4	0.5	[100]	20.60 <sub>[100]</sub>	4.5	2.1	400±10	0.08±0.01
	C <sub>10</sub> <sup>1.5</sup>	10	1.5	0.5	[210]	26.17 <sub>[210]</sub>	1.9	2.0	305±9	0.10±0.01
	C <sub>10</sub> <sup>3.5</sup>	10	3.5	0.5	[100]	22.95 <sub>[100]</sub>	6.1	3.1	394±12	0.06±0.01
	C <sub>10</sub> <sup>4.4</sup>	10	4.4	0.5	[100]	27.16 <sub>[100]</sub>	6.3	2.1	355±13	0.11±0.02

### ➤ Μικροσκληρότητα κατά Vickers

Σε ότι αφορά στη μικροσκληρότητα των απλών επικαλύψεων νικελίου της Σειράς A, διαπιστώνεται βάση των δεδομένων του Πίνακα 8.4 ότι αυτή συναρτάται από τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό. Ειδικότερα, τις μικρότερες τιμές μικροσκληρότητας ( $HV \approx 200-220 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) παρουσιάζουν τα αποθέματα Ni που ακολουθούν τον ελεύθερο από παρεμπόδιση τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης [100]. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο, καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα αποθέματα που είναι προσανατολισμένα κατά τον άξονα [100], παρουσιάζουν σχετικά χαμηλές τιμές μικροσκληρότητας [22]. Αντιθέτως, οι επικαλύψεις  $A_2^{4,4}$  και  $A_5^{4,4}$ , οι οποίες ακολουθούν τους παρεμποδιζόμενους προσανατολισμούς [211] και [210] αντίστοιχα, είναι οι σκληρότερες της Σειράς A, με τιμές  $HV 240 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$  και  $251 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Η προσρόφηση των χημικών ειδών Ni(OH)<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> σε αυτά τα αποθέματα νικελίου, η οποία επιβάλλει την επικράτηση των προσανατολισμών [211] και [210] αντίστοιχα, προκαλεί το σχηματισμό ατελειών δομής, οι οποίες διακόπτουν την κανονικότητα του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου (βλ. ενότητα 3.6, Κεφάλαιο 3). Οι αταξίες αυτές δρουν ως εμπόδια στην μετακίνηση της διαταραχής κατά την πλαστική παραμόρφωση που επιβάλλεται στη μεταλλική επιφάνεια όταν πραγματοποιείται η μέτρηση της μικροσκληρότητας και προκαλούν κατακερματισμό των κρυσταλλιτών του μετάλλου, με αποτέλεσμα τα αποθέματα αυτά να επιδεικνύουν μεγαλύτερη σκληρότητα (βλ. υποενότητα 7.4.1, Κεφάλαιο 7). Οι A. Godon *et al* [23], συμπεραίνουν επίσης ότι οι τιμές μικροσκληρότητας των D.C. ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου σουλφαμικού λουτρού, αυξάνονται κατά τη μετατροπή του προσανατολισμού τους σύμφωνα με το σχήμα:  $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle \rightarrow \text{R.O.}$

Εν γένει, τα διασπαρμένα στη μήτρα νικελίου αδρανή σωματίδια της ενισχυτικής φάσης, παρεμποδίζουν την κίνηση των διαταραχών και την ολίσθηση των αταξιών πάνω στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα της μεταλλικής μήτρας, οπότε οι σύνθετες επικαλύψεις εμφανίζονται σημαντικά σκληρότερες (βλ. Ενότητα 6.3, Κεφάλαιο 6). Το προαναφερθέν φαινόμενο, είναι γνωστό ως μηχανισμός σκλήρυνσης των σύνθετων επικαλύψεων εκ διασποράς (dispersion strengthening) [7]. Όπως αναμένεται λοιπόν, όλα τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς B παρουσιάζουν μεγαλύτερη σκληρότητα από τα αντίστοιχα απλά της Σειράς A, που έχουν παρασκευαστεί υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης (βλ. Σχήμα 8.13). Επιπρόσθετα, οι μεγαλύτερες τιμές μικροσκληρότητας  $361 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ,  $385 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$  και  $386 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ , αφορούν στα αποθέματα,  $B_2^{3,5}$ ,  $B_5^{4,4}$ , και  $B_{10}^{3,5}$  αντίστοιχα, τα οποία αφενός εμφανίζουν τα τρία υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας στη Σειρά B, αφετέρου ακολουθούν το μεικτού τύπου κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [211]+[100] ή [100]+[211]. Ακολουθεί σε σκληρότητα, η επικάλυψη  $B_2^{4,4}$  ( $HV=335 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) που προσανατολίζεται κατά τον άξονα [211]. Συνεπώς, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωση μεγάλης ποσότητας σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου και η ισχυρά παρεμποδιζόμενη κρυσταλλική ανάπτυξη της μήτρας νικελίου, οδηγούν στην παραγωγή των σκληρότερων σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>.

Σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία έχει παρατηρηθεί ότι ανάλογα με τις επιβαλλόμενες παραμέτρους ηλεκτρόλυσης και τη συνεπακόλουθη επίδραση που έχουν τόσο στο ποσοστό συναπόθεσης της ζirkονίας όσο και στη μικροδομή (κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός και μέγεθος κρυσταλλιτών) της μήτρας νικελίου, η μετρούμενη σκληρότητα μπορεί να λαμβάνει μέχρι και διπλάσιες ή τριπλάσιες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες απλές επικαλύψεις νικελίου [6,-8,16,19,24-30]. Στην προκειμένη περίπτωση σημειώνεται περίπου διπλασιασμός της προσδιοριζόμενης τιμής της μικροσκληρότητας στη σύνθετη επικάλυψη με το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης  $B_{10}^{3,5}$ , συγκρινόμενη με την αντίστοιχη απλή  $A_{10}^{3,5}$  (βλ. Πίνακα

8.4). Επίσης, από άλλες ερευνητικές εργασίες έχει διαπιστωθεί ότι η σκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> αυξάνεται αυξανομένης της περιεκτικότητάς τους σε σωματίδια ZrO<sub>2</sub> [6,16,19,23–26,28]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής διαπιστώνεται ότι, για τις επικαλύψεις της Σειράς B, το ποσοστό συναπόθεσης της φάσης διασποράς είναι σημαντικό για τη σκληρότητά τους. Ειδικότερα, προκύπτει ότι, στις σύνθετες επικαλύψεις της Σειράς B που σημειώνονται τα μικρότερα ποσοστά συναπόθεσης, δηλαδή στις B<sub>2</sub><sup>1.5</sup>, B<sub>5</sub><sup>1.5</sup> και B<sub>10</sub><sup>1.5</sup> οι οποίες παρασκευάζονται σε pH = 1.5 για κάθε επιβαλλόμενη τιμή πυκνότητας ρεύματος (βλ. υποενότητα 8.1.1), προσδιορίζονται οι χαμηλότερες τιμές μικροσκληρότητας. Ωστόσο, πολύ σημαντική επίδραση στη μικροσκληρότητα έχει ταυτόχρονα και ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, όπως σημειώθηκε και ανωτέρω. Για παράδειγμα το απόθεμα B<sub>5</sub><sup>1.5</sup>, με ποσοστό συναπόθεσης %wt 5.4 και προσανατολισμό [100], εμφανίζει μικρότερη τιμή μικροσκληρότητας (HV=251 kp·mm<sup>-2</sup>) από το B<sub>10</sub><sup>1.5</sup> (HV=265 kp·mm<sup>-2</sup>) με ποσοστό συναπόθεσης %wt 2.0 και προσανατολισμό [210].

Η χρήση της κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ως οργανικό πρόσθετο σε συγκέντρωση C<sub>coum</sub>=0.5 mmol·L<sup>-1</sup>, έχει ιδιαίτερος ευεργετική επίδραση στη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς C, καθώς όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.13, οι επικαλύψεις αυτές είναι οι σκληρότερες όλων ανάμεσα στις τρεις Σειρές που εξετάζονται. Μάλιστα, η μικροσκληρότητα της επικάλυψης C<sub>2</sub><sup>4.4</sup>, είναι κατά προσέγγιση 400 HV μονάδες μεγαλύτερη από εκείνη της απλής επικάλυψης Ni A<sub>2</sub><sup>4.4</sup>, η οποία παρασκευάζεται σε όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Οι μέγιστες τιμές HV οι οποίες προσδιορίστηκαν στις επικαλύψεις C<sub>2</sub><sup>3.5</sup> και C<sub>2</sub><sup>4.4</sup> (544 και 638 kp·mm<sup>-2</sup>), είναι αντίστοιχες εκείνων που σημειώνονται στις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις χρωμίου [31]. Τα δύο αυτά αποθέματα ακολουθούν τους παρεμποδιζόμενους τύπους κρυσταλλικής ανάπτυξης [211] και [110]+[211], παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας (άνω του %wt 7.0), ενώ ταυτοχρόνως είναι τα περισσότερο μικροκρυσταλλικά όλων των αποθεμάτων.

Επιπρόσθετα σημειώνεται αξιοσημείωτη σκλήρυνση (περίπου από 130 έως 200 HV μονάδες) στις σύνθετες επικαλύψεις C<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, C<sub>10</sub><sup>3.5</sup> και C<sub>10</sub><sup>4.4</sup>, παρόλο που ακολουθούν τον ελεύθερο από παρεμπόδιση τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης, που όπως αναφέρθηκε ανωτέρω σχετίζεται με σχετικά χαμηλές τιμές μικροσκληρότητας. Σε αυτές τις επικαλύψεις, παρατηρείται σημαντική εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών του νικελίου (μείωση του φαινομένου μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών μεγαλύτερη των 10 nm) σε σύγκριση με τις αντίστοιχες απλές της Σειράς A και ποσοστά συναπόθεσης από %wt 4.5 έως %wt 6.3. Εν γένει, ένα μικροκρυσταλλικό υλικό, σε σύγκριση με ένα μεγαλοκρυσταλλικό της ίδιας χημικής σύστασης, παρουσιάζει μεγαλύτερη συνολική επιφάνεια ορίων κόκκων και, συνεπώς, προβάλλει μεγαλύτερα εμπόδια στη μετακίνηση των αταξιών. Δηλαδή, το μικροκρυσταλλικό υλικό αναμένεται σκληρότερο από το αντίστοιχο μεγαλοκρυσταλλικό [32,33].

Συνεπώς, μπορεί να υποστηριχθεί ότι η αυξημένες τιμές μικροσκληρότητας που προσδιορίζονται στα σύνθετα αποθέματα της Σειράς C, καθιστώντας τα σκληρότερα όλων, θα πρέπει να αποδοθούν όχι μόνο στην συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου εντός της μεταλλικής μήτρας αλλά και στη διαμόρφωση περισσότερο μικροκρυσταλλικών δομών, οι οποίες οφείλονται στη συνέργεια κουμαρίνης και σωματιδίων ζirkονίας, σύμφωνα με την ανάλυση που έχει προηγηθεί στην υποενότητα 8.1.1. Ταυτοχρόνως, σημαντικός είναι και ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των αποθεμάτων καθώς η παρουσία των υψηλά παρεμποδιζόμενων προσανατολισμένων [211] και [110] σε ορισμένα από αυτά συνεισφέρει στην παραγωγή ιδιαίτερος σκληρών επικαλύψεων που επιδεικνύουν τιμές HV αντίστοιχες του ηλεκτροαποτιθέμενου χρωμίου.

### ➤ **Τραχύτητα**

Από τη μελέτη της τραχύτητας, διαπιστώνεται ότι για τις Σειρές A και C, οι επικαλύψεις που εμφανίζουν τις μικρότερες τιμές  $R_a$  (0.22  $\mu\text{m}$  και 0.05  $\mu\text{m}$  αντίστοιχα) είναι οι A<sub>2</sub><sup>4.4</sup> και C<sub>2</sub><sup>3.5</sup>, οι οποίες προσανατολίζονται κατά τον άξονα [211]. Το πλέον λείο απόθεμα της Σειράς B είναι το B<sub>10</sub><sup>1.5</sup> ( $R_a=0.13 \mu\text{m}$ ) με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [210], ενώ ακολουθεί το B<sub>2</sub><sup>4.4</sup> ( $R_a=0.21 \mu\text{m}$ ) το οποίο προσανατολίζεται κατά τον [211] άξονα. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η τραχύτητα των αποθεμάτων των Σειρών A, B, C, σχετίζεται με την κρυσταλλική τους οργάνωση και ειδικότερα προκύπτει ότι η επικράτηση παρεμποδιζόμενων προσανατολισμών οδηγεί σε περισσότερο λεία αποθέματα.

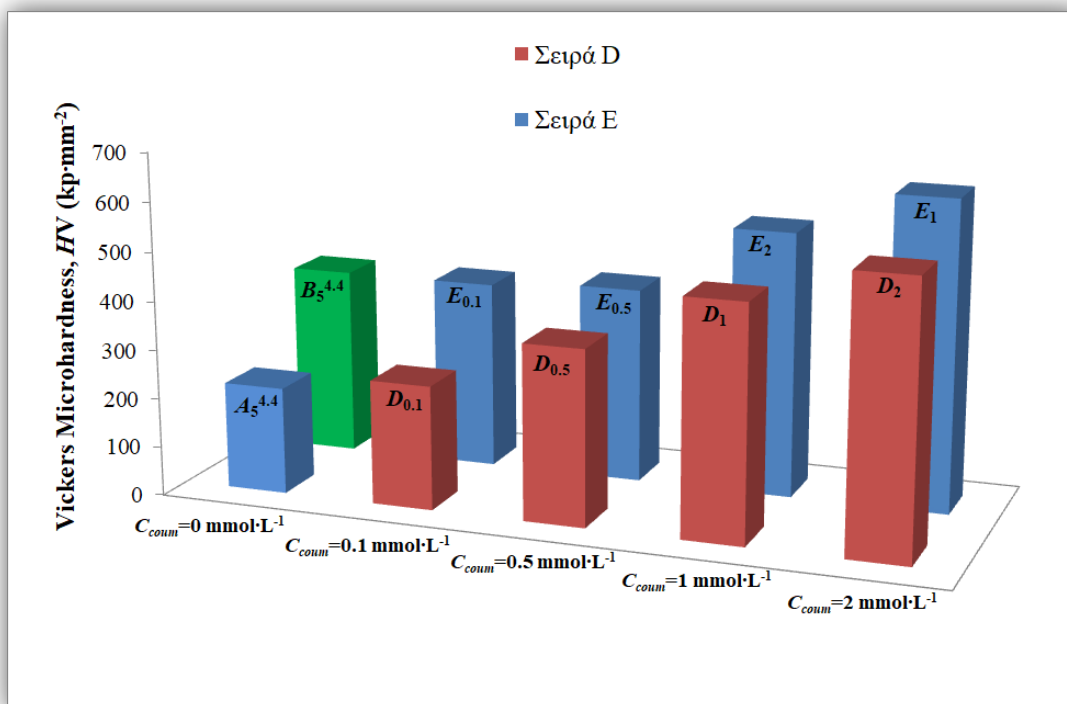
Σύμφωνα με το Σχήμα 8.14, προκύπτει ότι η τραχύτητα (τιμές  $R_a$ ) των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς B είναι μικρότερη εκείνων της Σειράς A που παρασκευάζονται υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Συνεπώς, μπορεί να υποστηριχθεί ότι η ενσωμάτωση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου οδηγεί σε περισσότερο λεία αποθέματα. Ανάμεσα στις τρεις Σειρές αποθεμάτων που εξετάζονται στην παρούσα υποενότητα, εκείνες που επιδεικνύουν μακράν τη μικρότερη τραχύτητα (τιμές  $R_a$  περίπου ίσες με 0.1  $\mu\text{m}$ ) είναι οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς C οι οποίες παρασκευάζονται παρουσία κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με συγκέντρωση  $C_{\text{coum}}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Η ιδιαίτερως λεία επιφάνεια των σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς C, σε συνδυασμό με τη μικροκρυσταλλική δομή τους και τη μακροσκοπικά στιλπνή όψη, αποδεικνύουν τη λειαντική και στιλβωτική δράση της κουμαρίνης κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου (βλ. ενότητα 4.4, Κεφάλαιο 4).

### **8.2.2 Προσδιορισμός Μικροσκληρότητας και Τραχύτητας Απλών και Σύνθετων D.C. Αποθεμάτων Σειρών D και E**

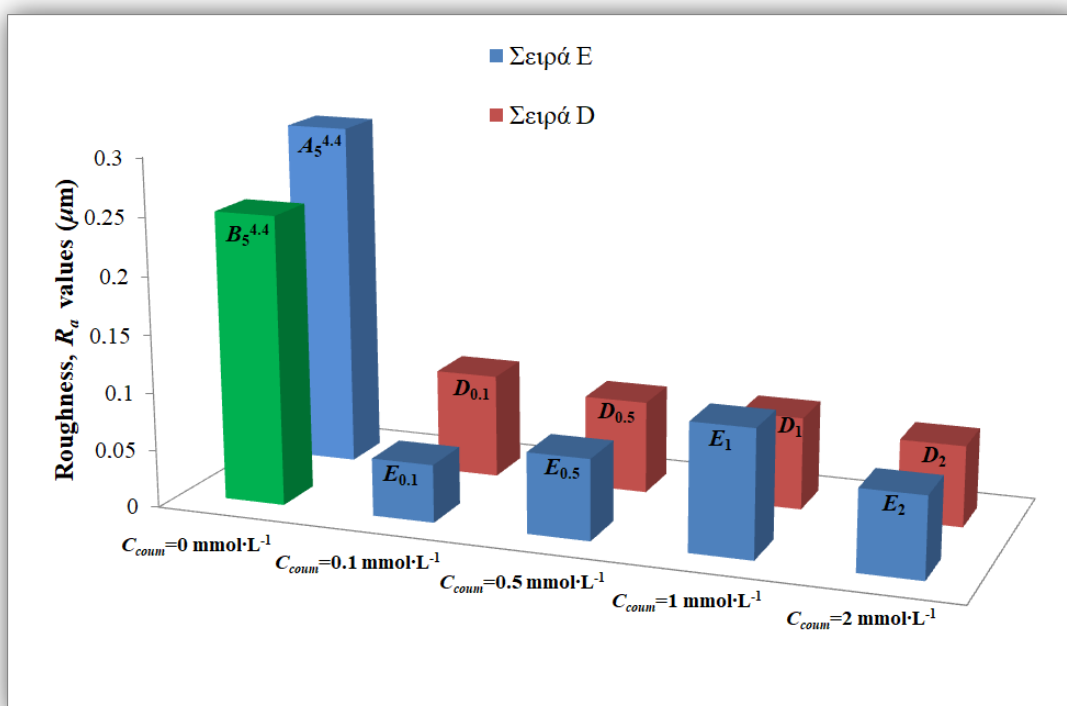
Στα Σχήματα 8.15 και 8.16 αναπαριστώνται με τη μορφή διαγράμματος τα αποτελέσματα προσδιορισμού της μικροσκληρότητας Vickers (HV) και της τραχύτητας (τιμές  $R_a$ ) αντίστοιχα, των αποθεμάτων των Σειρών D και E συναρτήσει της συγκέντρωσης της κουμαρίνης στο λουτρό επιμετάλλωσης.

Επιπρόσθετα, στον Πίνακα 8.5 περιλαμβάνονται συγκεντρωτικά οι ακριβείς τιμές της μικροσκληρότητας Vickers και της τραχύτητας των προαναφερθέντων απλών και σύνθετων επικαλύψεων. Στον ίδιο πίνακα εκτός από τις παρασκευαστικές συνθήκες έχουν συμπεριληφθεί και τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της μικροδομής των αποθεμάτων αυτών, καθώς και τα ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου για τα σύνθετα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς E.

Στα προαναφερθέντα διαγράμματα των Σχημάτων 8.15 και 8.16 έχουν συμπεριληφθεί οι τιμές των μελετώμενων ιδιοτήτων της απλής επικάλυψης νικελίου A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> και της σύνθετης B<sub>5</sub><sup>4.4</sup> οι οποίες παρασκευάστηκαν υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης με εκείνες των Σειρών D και E, αλλά απουσία κουμαρίνης από το λουτρό Watts, δηλαδή για  $C_{\text{coum}}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (βλ. Πίνακα 8.4). Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων κατά τον τρόπο αυτό, αφενός διευκολύνει την παρακολούθηση της ανάλυσής τους, αφετέρου καθιστά εφικτή τη συσχέτιση της μικροδομής των επικαλύψεων, του συναποτιθέμενου ενισχυτικού μέσου και της συγκέντρωσης του οργανικού προσθέτου με τις ιδιότητες οι οποίες μελετήθηκαν στο πλαίσιο της διατριβής.



Σχήμα 8.15 Μικροσκληρότητα κατά Vickers των D.C. αποθεμάτων των Σειρών D, E



Σχήμα 8.16 Τραχύτητα των D.C. αποθεμάτων των Σειρών D, E

**Πίνακας 8.5** Παρασκευαστικές συνθήκες, αποτελέσματα χαρακτηρισμού δομής και προσδιορισμού μικροσκληρότητας και τραχύτητας των D.C. αποθεμάτων των Σειρών D, E

Σειρά	Απόθεμα	$C_{coul}$ ( $mmol \cdot L^{-1}$ )	$j$ ( $A \cdot dm^{-2}$ )	pH	Texture	$d$ (nm)	ZrO <sub>2</sub> (% wt)	C (% wt)	HV ( $kp \cdot mm^{-2}$ )	R <sub>a</sub> ( $\mu m$ )
<b>D</b> D.C. Απλές επικαλύψεις Ni, παρουσία κουμαρίνης	D <sub>0.1</sub>	0.1	5	4.4	[100]	31.92 <sub>[100]</sub>	–	1.7	254±12	0.09±0.002
	D <sub>0.5</sub>	0.5	5	4.4	[100]	21.87 <sub>[100]</sub>	–	2.1	359±10	0.08±0.03
	D <sub>1</sub>	1	5	4.4	[100]	20.46 <sub>[100]</sub>	–	2.2	478±21	0.08±0.01
	D <sub>2</sub>	2	5	4.4	[100]+[211]	12.64 <sub>[100]</sub> 12.3 <sub>[211]</sub>	–	2.5	554±23	0.07±0.01
<b>E</b> D.C. Σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO <sub>2</sub> , παρουσία κουμαρίνης	E <sub>0.1</sub>	0.1	5	4.4	[100]+[211]	29.49 <sub>[100]</sub> 26.29 <sub>[211]</sub>	3.56	2.1	385±9	0.05±0.01
	E <sub>0.5</sub>	0.5	5	4.4	[100]	20.46 <sub>[100]</sub>	3.69	2.2	400±11	0.07±0.005
	E <sub>1</sub>	1	5	4.4	[100]	18.24 <sub>[100]</sub>	9.92	2.3	542±11	0.11±0.02
	E <sub>2</sub>	2	5	4.4	[100]+[110] ή R.O.	11.35 <sub>[100]</sub> 18.07 <sub>[110]</sub>	6.37	2.4	633±11	0.07±0.01

### ➤ Μικροσκληρότητα κατά Vickers

Παρατηρώντας το Σχήμα 8.15, διαπιστώνει κανείς ότι η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του προσθέτου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι καθοριστική στη μικροσκληρότητα των αποθεμάτων των Σειρών D και E. Ειδικότερα, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της κουμαρίνης εντός του λουτρού επιμετάλλωσης, παρουσιάζεται σταδιακή αύξηση στην προσδιοριζόμενη τιμή HV, τόσο για τα απλά αποθέματα Ni παίρνοντας τιμές από 254 έως 554  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ , όσο και για τα σύνθετα Ni/ZrO<sub>2</sub> λαμβάνοντας τιμές από 385 έως 633  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$  (βλ. Πίνακα 8.5). Αν ληφθεί υπόψη ότι στην επικάλυψη-αναφορά, A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, για τις Σειρές D και E, προσδιορίστηκε μικροσκληρότητα ίση με 218  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ , συμπεραίνεται η ιδιαίτερως ευεργετική δράση του οργανικού προσθέτου στη σκλήρυνση των αποθεμάτων, ειδικά για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις του. Έτσι, παράγονται αποθέματα (D<sub>2</sub>, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>) που επιδεικνύουν τιμές HV έως και τριπλάσιες του απλού ηλεκτροαποτιθέμενου Ni από λουτρό Watts, αντίστοιχες δηλαδή των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων χρωμίου.

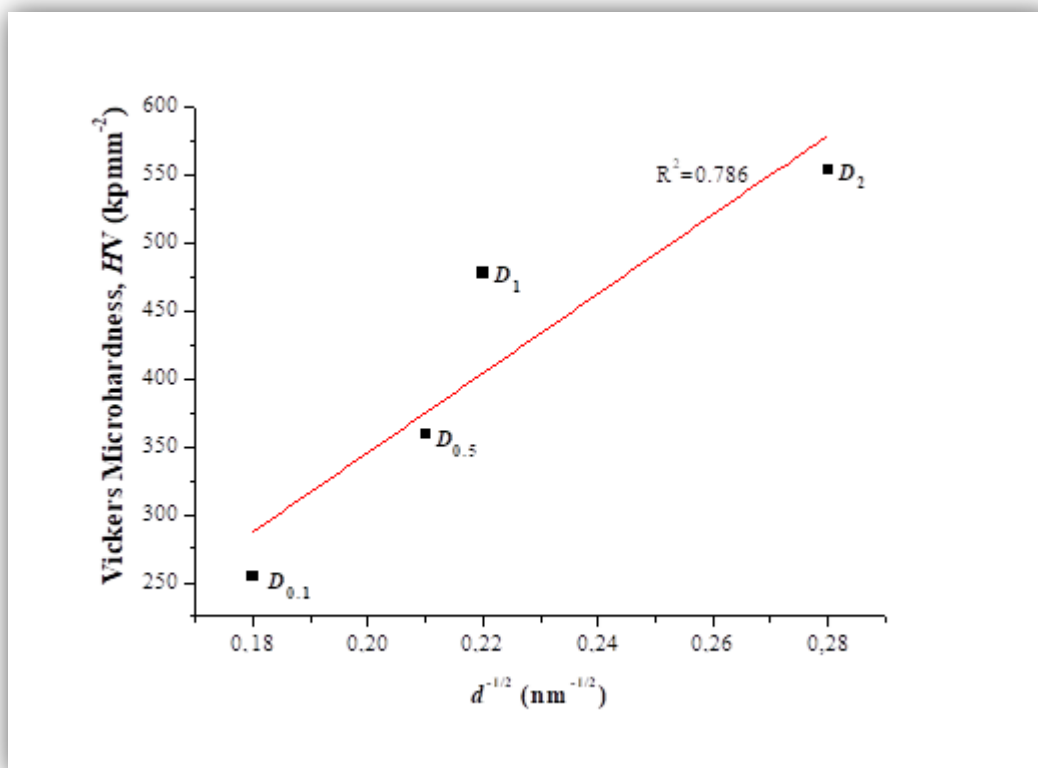
Για τις απλές επικαλύψεις της Σειράς D, το προαναφερθέν φαινόμενο της σημαντικής σκλήρυνσής τους αυξανόμενης της συγκέντρωσης της κουμαρίνης, θα πρέπει να αποδοθεί στην εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών του νικελίου η οποία προκαλείται από το οργανικό πρόσθετο (βλ. φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυστάλλων στον Πίνακα 8.5) και έχει συζητηθεί ήδη στην υποενότητα 8.1.2. Βεβαίως δεν μπορεί να παραβλεφθεί και η συνεισφορά του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού στην αυξημένη μικροσκληρότητα. Το σκληρότερο απόθεμα D<sub>2</sub> (HV = 554  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ), αποτελεί το πλέον μικροκρυσταλλικό της Σειράς D (με φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος μικρότερο των 13 nm) και ταυτόχρονα ακολουθεί το μεικτό προσανατολισμό [100]+[211]. Εμφανής είναι συνεπώς και εδώ η συσχέτιση της επιβολής του παρεμποδιζόμενου προσανατολισμού [211] ως εκλεκτικού, με την παραγωγή σκληρότερων επικαλύψεων, σύμφωνα με την ανάλυση που προηγήθηκε στην υποενότητα 8.2.1.

Από το Σχήμα 8.15, διαπιστώνεται ότι κάθε σύνθετη επικάλυψη της Σειράς D είναι σκληρότερη της αντίστοιχης απλής της Σειράς E. Επομένως, η ενσωμάτωση των σωματιδίων της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου, αποτελεί επιπρόσθετο παράγοντα ενίσχυσης της σκληρότητας των σύνθετων αποθεμάτων, πέραν από εκείνον της εκλέπτυνσης των κρυστάλλων της μεταλλικής μήτρας που προκαλείται από την κουμαρίνη. Επίσης, εμφανής είναι η επίδραση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού στην προσδιοριζόμενη μικροσκληρότητα. Σημαντική αύξησή της, συγκεκριμένα κατά 131 HV μονάδες, σημειώνεται για την σύνθετη επικάλυψη E<sub>0.1</sub>, η οποία δεν ακολουθεί τον ελεύθερο από παρεμπόδιση προσανατολισμό κατά τον άξονα [100], όπως η αντίστοιχη απλή D<sub>0.1</sub>, αλλά τον μεικτού τύπου [100]+[211] προσανατολισμό. Επίσης, το σκληρότερο απόθεμα, με HV = 633  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ , είναι το σύνθετο E<sub>2</sub> το οποίο είναι αφενός το πιο μικροκρυσταλλικό των εξεταζόμενων στην παρούσα υποενότητα Σειρών D και E και αφετέρου σύμφωνα με τον χαρακτηρισμό που προηγήθηκε στην υποενότητα 8.1.2, είτε ακολουθεί τον μεικτό προσανατολισμό [100]+[110], είτε είναι απολύτως τυχαία προσανατολισμένο. Συνεπώς, γίνεται και σε αυτή την περίπτωση αντιληπτή η συσχέτιση της ισχυρής παρεμπόδισης της ελεύθερης ηλεκτροκρυστάλλωσης της μεταλλικής μήτρας με τη διαμόρφωση περισσότερο σκληρών αποθεμάτων, σύμφωνα με την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην υποενότητα 8.2.1.

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 5.7 του Κεφαλαίου 5 της παρούσας διατριβής, το φαινόμενο της ενίσχυσης της σκληρότητας του νικελίου μέσω της ελάττωσης του κρυσταλλικού μεγέθους, είναι πιθανόν να διέπεται υπό συνθήκες, από την εμπειρική σχέση Hall-Petch. Ειδικότερα, η σχέση ανάμεσα στη σκληρότητα και τη μέση

διάμετρο των κόκκων είναι η  $H = H_0 + k \cdot d^{-1/2}$ , δηλαδή αναμένεται γραμμική μεταβολή του  $H$  με το  $d^{-1/2}$ , με συντελεστή κλίσης της αντίστοιχης ευθείας ίσο με  $k$  [34–37]. Παρόλο που η εμπειρική σχέση Hall–Petch αναπτύχθηκε για μεγαλοκρυσταλλικά μεταλλικά υλικά με διαστάσεις κρυστάλλων έως αρκετές εκατοντάδες  $\mu\text{m}$ , έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι δύναται να περιγράψει με σχετικά ικανοποιητική ακρίβεια τη μικροσκληρότητα μετάλλων με μέγεθος κρυστάλλων στη νάνο–κλίμακα [38]. Ειδικά για τις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου, έχει αναφερθεί ότι η σχέση Hall–Petch ικανοποιείται ακόμα και σε νανοκρυσταλλικά αποθέματα με μέσο κρυσταλλικό μέγεθος 12 nm [39] και 11 nm [40].

Προκειμένου λοιπόν να διερευνηθεί η επαλήθευση ή όχι της σχέσης Hall–Petch για τα αποθέματα των Σειρών D και E, πραγματοποιήθηκαν γραφικές απεικονίσεις των πειραματικών αποτελεσμάτων της μέτρησης μικροσκληρότητας, συναρτήσει της αντίστροφης τετραγωνικής ρίζας του προσδιοριζόμενου με τη μέθοδο Scherrer φαινόμενου μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου (Σχήματα 8.17 και 8.18, αντίστοιχα). Στα διαγράμματα αυτά, περιέχεται η ευθεία ανάλυσης γραμμικής παλινδρόμησης ελαχίστων τετραγώνων (κόκκινη ευθεία), η οποία προέκυψε από τη σχετική στατιστική επεξεργασία με τη βοήθεια του λογισμικού OriginPro. Επίσης, παρατίθεται ο συντελεστής προσαρμογής,  $R^2$ , ο οποίος παίρνει τιμές στο κλειστό διάστημα [0,1]. Όσο πλησιέστερα στο 1 είναι ο  $R^2$ , τόσο καλύτερη είναι η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων ως εκτίμηση της ευθείας παλινδρόμησης.

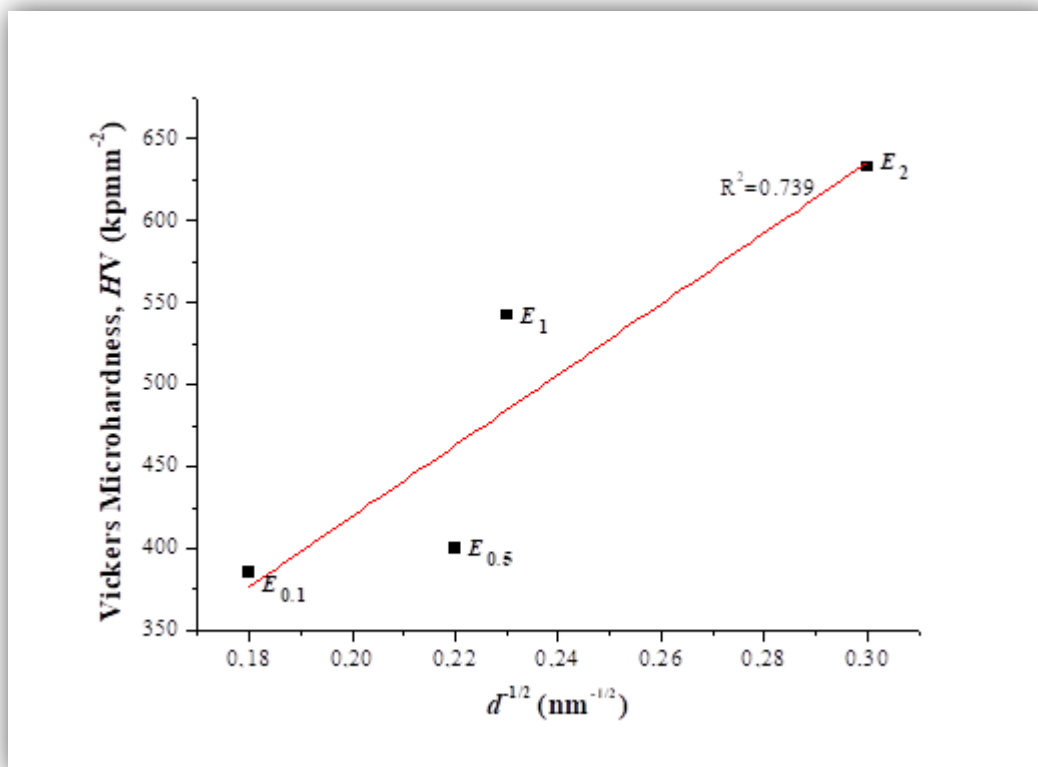


**Σχήμα 8.17** Μικροσκληρότητα κατά Vickers (HV) συναρτήσει της αντίστροφης τετραγωνικής ρίζας του φαινόμενου μέσου μεγέθους των κρυστάλλων του νικελίου ( $d^{-1/2}$ ) για τα αποθέματα της Σειράς D

Παρατηρώντας τα Σχήματα 8.17 και 8.18, διαπιστώνεται ότι δεν υφίσταται ικανοποιητική γραμμική συσχέτιση των μεγεθών HV και  $d^{-1/2}$ . Συνεπώς, δεν επαληθεύεται η εμπειρική σχέση Hall–Petch για τις απλές επικαλύψεις Ni της Σειράς D



και τις σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς E. Είναι γνωστό ότι η σχέση Hall–Petch, λαμβάνει υπόψη μόνο την ενίσχυση ενός υλικού μέσω της παρεμπόδισης στη μετακίνηση των αταξιών που οφείλεται στην αύξηση της επιφάνειας των ορίων των κόκκων η οποία επέρχεται μέσω του κατακερματισμού των κρυσταλλιτών του μετάλλου.



Σχήμα 8.18 Μικροσκληρότητα κατά Vickers (HV) συναρτήσει της αντίστροφης τετραγωνικής ρίζας του φαινόμενου μέσου μεγέθους των κρυστάλλων του νικελίου ( $d^{-1/2}$ ) για τα αποθέματα της Σειράς E

Άλλοι παράγοντες ενίσχυσης, όπως: οι εσωτερικές τάσεις, ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός ή η ενσωμάτωση στη μεταλλική μήτρα των σωματιδίων της φάσης διασποράς στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων, δεν συνυπολογίζονται. Επομένως, η παραπάνω διαπίστωση επιβεβαιώνει την ανάλυση που προηγήθηκε αναφορικά με την σκληρότητα των επικαλύψεων Ni της Σειράς D, σύμφωνα με την οποία εκτός από την εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών συνεισφορά έχει και ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός. Για τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς E, στο μηχανισμό σκλήρυνσης της μεταλλικής μήτρας σημαντική συμμετοχή έχει επιπρόσθετα και η διασπορά των σωματιδίων της ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα. Στο συμπέρασμα περί μη ικανοποίησης της σχέσης Hall–Petch στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> καταλήγει και σχετική ερευνητική εργασία των Hou *et al* [7], στην οποία ωστόσο προκειμένου να βετιωθεί η διασπορά στη μήτρα νικελίου των χρησιμοποιούμενων νάνο- σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>, έγινε προσθήκη διασπορέα στο λουτρό.

### ➤ Τραχύτητα

Παρατηρείται ότι η τραχύτητα των αποθεμάτων των Σειρών D και E κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα ( $R_a \leq 0.1 \mu\text{m}$ ), ενώ σύμφωνα με το Σχήμα 8.16, διαπιστώνεται η

δραματική μείωση της τραχύτητας των αποθεμάτων αυτών σε σύγκριση με τα A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> και B<sub>5</sub><sup>4.4</sup> αντίστοιχα, τα οποία παράγονται απουσία του προσθέτου στο λουτρό ( $C_{\text{coulm}}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Κάτι τέτοιο βεβαίως είναι αναμενόμενο, καθώς η κουμαρίνη ανήκει στην κατηγορία των λειαντικών οργανικών προσθέτων και στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής η δράση της ως τέτοιου είδους πρόσθετο στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου έχει ήδη διαπιστωθεί στις σύνθετες επικαλύψεις της Σειράς C (βλ. υποενότητα 8.2.1). Επίσης, δεν παρατηρείται σημαντική διακύμανση των προσδιοριζόμενων τιμών  $R_a$  συναρτήσει της συγκέντρωσης του οργανικού προσθέτου. Οι τιμές  $R_a$  των σύνθετων Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθεμάτων της Σειράς D είναι, εν γένει, εφάμιλλες με εκείνες των αντίστοιχών τους απλών αποθεμάτων Ni της Σειράς E. Συνεπώς, η συναπόθεση της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου παρουσία της κουμαρίνης, δεν φαίνεται να επιδρά στην τραχύτητα των σύνθετων αποθεμάτων.

### 8.2.3 Προσδιορισμός Αντίστασης στη Διάβρωση Επιλεγμένων Απλών και Σύνθετων D.C. Αποθεμάτων

Ο μελέτη της αντίστασης στη διάβρωση και της διερεύνησης του μηχανισμού του φαινομένου, πραγματοποιήθηκε σε επιλεγμένα απλά και σύνθετα D.C. αποθέματα. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι απλές επικαλύψεις Ni A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, D<sub>0.5</sub>, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> και οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, E<sub>0.5</sub>, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, οι οποίες παρασκευάστηκαν υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης,  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και pH=4.4, κάνοντας χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη στο λουτρό Watts. Ειδικότερα, τα A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> και B<sub>5</sub><sup>4.4</sup> προέκυψαν από λουτρό δίχως την προσθήκη κουμαρίνης, δηλαδή για  $C_{\text{coulm}}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ενώ για τα αποθέματα D<sub>0.5</sub>, D<sub>1</sub> και D<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκε  $C_{\text{coulm}}=0.5, 1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  αντίστοιχα, όπως βεβαίως και για τα σύνθετα E<sub>0.5</sub>, E<sub>1</sub> και E<sub>2</sub>.

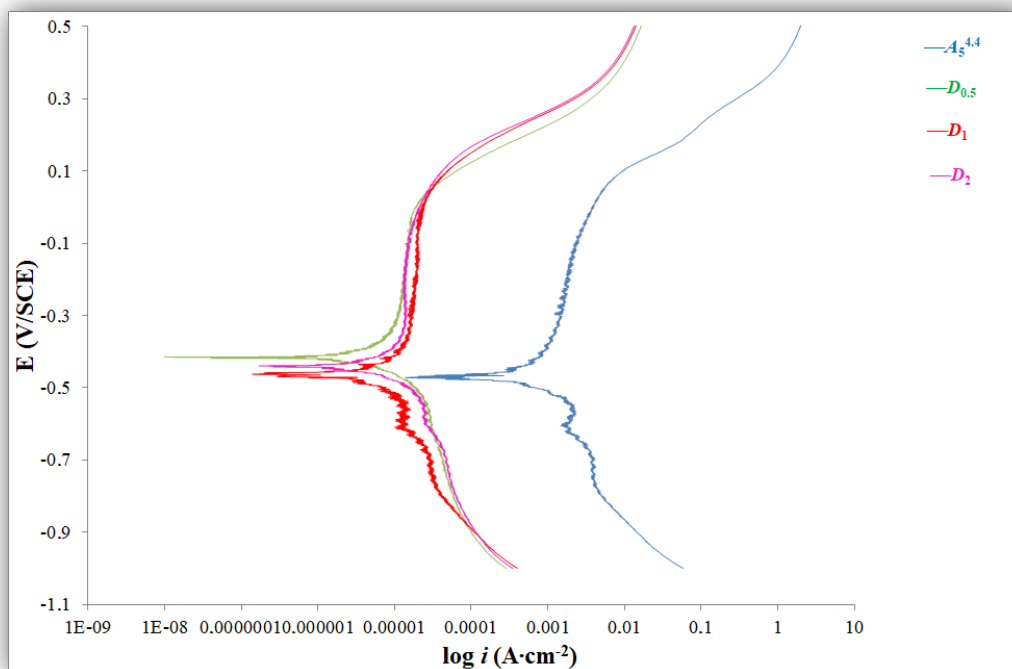
Βασικό κριτήριο επιλογής των συγκεκριμένων αποθεμάτων, αποτέλεσε η έλλειψη δημοσιευμένου επιστημονικού έργου αναφορικά με τη δράση της κουμαρίνης στην ιδιότητα αυτή στις απλές επικαλύψεις νικελίου, αλλά και στις σύνθετες Ni/ZrO<sub>2</sub> σε συνέργια με τη συναπόθεση των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου. Επίσης, σημαντικό κίνητρο αποτέλεσε η ιδιαίτερα αυξημένη σκληρότητα που παρουσίασαν τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν στις υψηλότερες συγκεντρώσεις του προσθέτου, οπότε κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί επιπρόσθετα και η αντίστασή τους στη διάβρωση.

Για τη μελέτη διάβρωσης έγινε με χρήση των ηλεκτροχημικών τεχνικών της ποτενσιοδυναμικής και γραμμικής πόλωσης και της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης, σε μη αναδεδυμένο υδατικό διάλυμα NaCl συγκέντρωσης % w/v 3.5, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Λεπτομέρειες για τις συγκεκριμένες τεχνικές καθώς και για τις ακριβείς συνθήκες πραγματοποίησης των μετρήσεων αναφέρονται στην § 7.4.3.1. του Κεφαλαίου 7.

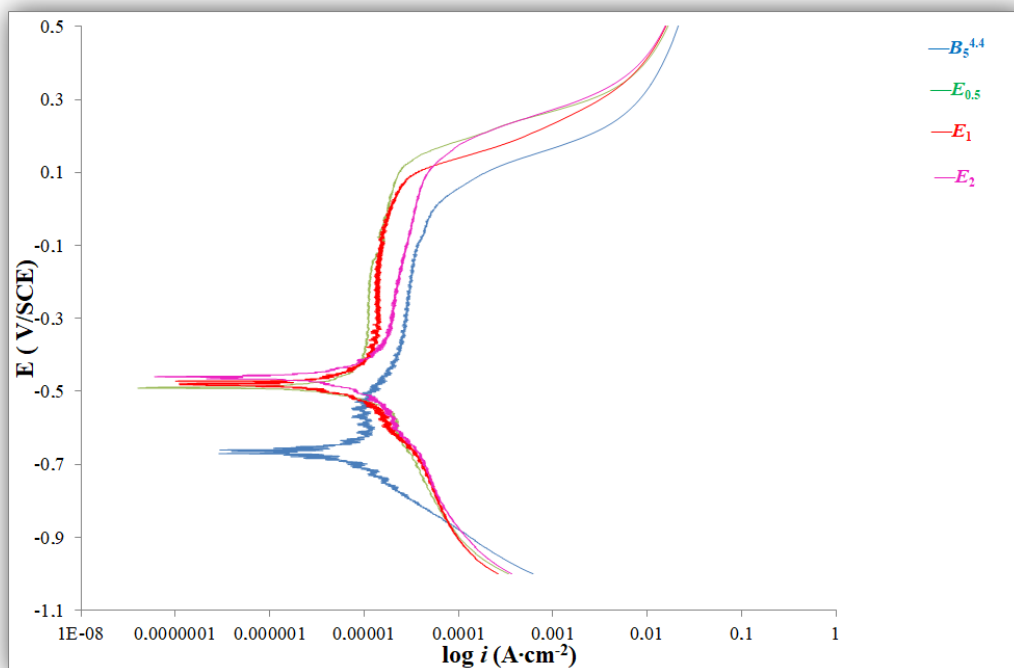
#### ➤ Ποτενσιοδυναμική και Γραμμική Πόλωση

Στα Σχήματα 8.19 και 8.20, περιλαμβάνονται οι καμπύλες ανοδικής και καθοδικής πόλωσης των απλών και σύνθετων επικαλύψεων αντίστοιχα οι οποίες μελετήθηκαν ως προς την συμπεριφορά τους στη διάβρωση. Για κάθε απόθεμα προσδιορίστηκε η περιοχή Tafel των καμπυλών αυτών και με τη βοήθεια του λογισμικού Powersuit/Powercorr υπολογίστηκαν το δυναμικό διάβρωσης,  $E_{\text{corr}}$  και η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης,  $i_{\text{corr}}$ . Ωστόσο, οι προσδιοριζόμενες τιμές  $i_{\text{corr}}$  μέσω της προεκβολής (extrapolation) των γραμμικών τμημάτων του ανοδικού και του

καθοδικού τμήματος των καμπυλών πόλωσης, δεν κρίθηκαν αξιόπιστες και για αυτό το λόγο επιλέχθηκε να μην αναφερθούν. Οι τιμές  $E_{corr}$  περιέχονται στον Πίνακα 8.6, όπου περιλαμβάνονται επίσης και οι τιμές της αντίστασης πόλωσης,  $R_p$ , που προέκυψαν από τις δοκιμές γραμμικής πόλωσης κάνοντας χρήση του προαναφερθέντος λογισμικού.



Σχήμα 8.18 Καμπύλες ανοδικής και καθοδικής πόλωσης των απλών αποθεμάτων Ni  $A_5^{4.4}$ ,  $D_{0.5}$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  σε διάλυμα NaCl συγκέντρωσης % w/v 3.5



Σχήμα 8.19 Καμπύλες ανοδικής και καθοδικής πόλωσης των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>  $B_5^{4.4}$ ,  $E_{0.5}$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  σε διάλυμα NaCl συγκέντρωσης % w/v 3.5

Από το Σχήμα 8.18, προκύπτει ότι οι καμπύλες πόλωσης των απλών αποθεμάτων Ni D<sub>0.5</sub>, D<sub>1</sub> και D<sub>2</sub> που παρασκευάζονται παρουσία κουμαρίνης στο λουτρό, είναι ελάχιστα μετατοπισμένες ηλεκτροθετικότερα σε σχέση με εκείνη του A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>. Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του Πίνακα 8.6 διαπιστώνεται ότι η χρήση του συγκεκριμένου προσθέτου προκαλεί μικρή μείωση στο δυναμικό διάβρωσης των απλών αποθεμάτων νικελίου, ενώ η μεταβολή της συγκέντρωσής του για την παραγωγή τους δεν επιφέρει ιδιαίτερα σημαντικές αλλαγές στις τιμές E<sub>corr</sub>. Ανάμεσα στις απλές επικαλύψεις νικελίου στις οποίες πραγματοποιήθηκε ποτενσιοδυναμική πόλωση, η D<sub>0.5</sub>, αποτελεί εκείνη για την οποία λαμβάνεται η πλέον ηλεκτροθετική τιμή για το δυναμικό διάβρωσης (0.411 V/SCE).

Εξετάζοντας το Σχήμα 8.19, διαπιστώνεται ότι στις σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>, προκύπτει εμφανής μετατόπιση των καμπυλών πόλωσης προς περισσότερο ηλεκτροθετικές τιμές δυναμικών για τα αποθέματα E<sub>0.5</sub>, E<sub>1</sub> και E<sub>2</sub>, που παρασκευάζονται από λουτρά με προσθήκη κουμαρίνης, σε σύγκριση με το B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>. Ωστόσο, όπως και στις απλές επικαλύψεις, η μεταβολή της συγκέντρωσης του οργανικού προσθέτου για την παραγωγή των προαναφερθέντων σύνθετων αποθεμάτων δεν φαίνεται να έχει κάποια ιδιαίτερη επίδραση στις εξαγόμενες καμπύλες πόλωσης. Με τις προαναφερθείσες παρατηρήσεις συμβαδίζουν και οι προσδιοριζόμενες τιμές E<sub>corr</sub> που περιλαμβάνονται στον Πίνακα 8.6, καθώς τα δυναμικά διάβρωσης των αποθεμάτων E<sub>0.5</sub>, E<sub>1</sub> και E<sub>2</sub> προκύπτουν αφενός αρκετά μεγαλύτερα του E<sub>corr</sub> του B<sub>5</sub><sup>4.4</sup> και αφετέρου παρόμοια μεταξύ τους.

**Πίνακας 8.6** Αποτελέσματα χαρακτηρισμού, προεκβολής Tafel και γραμμικής πόλωσης των επιλεγμένων απλών και σύνθετων D.C. αποθεμάτων

Απόθεμα	C <sub>coum</sub> (mmol·L <sup>-1</sup> )	ZrO <sub>2</sub> (% wt)	Texture	d (nm)	E <sub>corr</sub> (V/SCE)	R <sub>p</sub> Linear (Ohm)
A <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	0	–	[100]	38.45 <sub>[100]</sub>	-0.471	36238
D <sub>0.5</sub>	0.5	–	[100]	21.87 <sub>[100]</sub>	-0.411	67180
D <sub>1</sub>	1	–	[100]	20.46 <sub>[100]</sub>	-0.467	54611
D <sub>2</sub>	2	–	[100]+[211]	12.64 <sub>[100]</sub> 12.3 <sub>[211]</sub>	-0.439	41161
B <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	0	12.2	[100]+[211]	27.06 <sub>[100]</sub> 21.02 <sub>[211]</sub>	-0.611	26546
E <sub>0.5</sub>	0.5	2.73	[100]	20.46 <sub>[100]</sub>	-0.491	70508
E <sub>1</sub>	1	7.35	[100]	18.24 <sub>[100]</sub>	-0.482	45786
E <sub>2</sub>	2	4.72	[100]+[110] ή R.O.	11.35 <sub>[100]</sub> 18.07 <sub>[110]</sub>	-0.477	29889

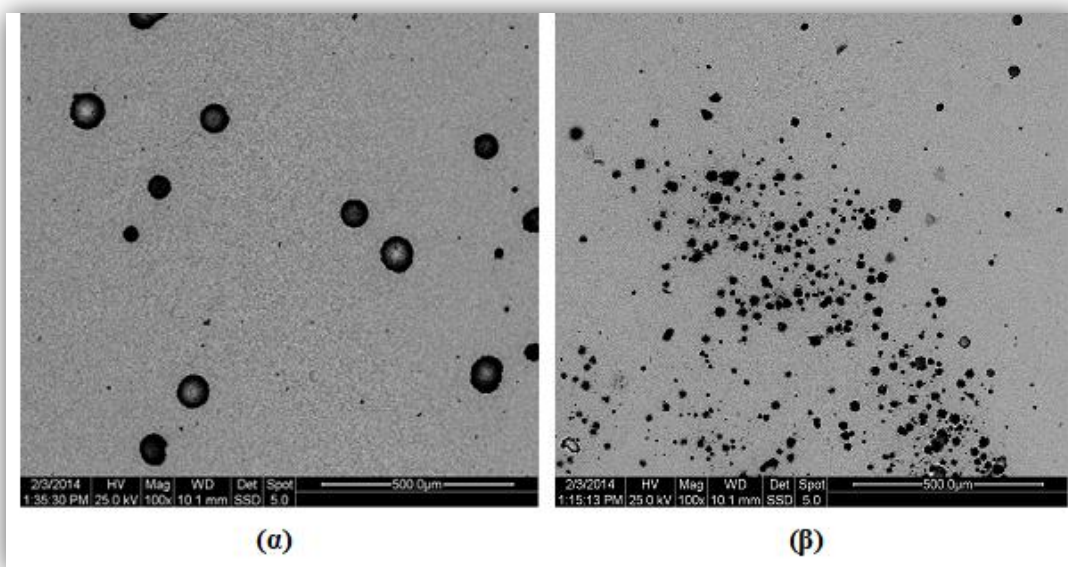
Οι τιμές R<sub>p</sub> που προσδιορίστηκαν στα αποθέματα νικελίου D<sub>0.5</sub>, D<sub>1</sub> και D<sub>2</sub> είναι αρκετά αυξημένες σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή για το απόθεμα A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>. Ειδικότερα, η επικάλυψη D<sub>0.5</sub>, που προκύπτει από το λουτρό Watts με συγκέντρωση κουμαρίνης C<sub>coum</sub>=0.5 mmol·L<sup>-1</sup>, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντίσταση πόλωσης (R<sub>p</sub>=67180 Ohm), με τιμή σχεδόν διπλάσια εκείνης του A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> αποθέματος (R<sub>p</sub>=36238 Ohm). Ομοίως, οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> E<sub>0.5</sub>, E<sub>1</sub> και E<sub>2</sub> εμφανίζουν υψηλότερες τιμές R<sub>p</sub> από την

$B_5^{4,4}$ , με τη μέγιστη αντίσταση πόλωσης να προσδιορίζεται επίσης στο απόθεμα  $E_{0.5}$  (70580 Ohm) που παράγεται από λουτρό Watts με προσθήκη κουμαρίνης συγκέντρωσης  $C_{\text{coulm}}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ειδικότερα, η  $R_p$  του  $E_{0.5}$  προκύπτει περισσότερο από δύομιση φορές μεγαλύτερη από εκείνη του  $B_5^{4,4}$  αποθέματος. Ταυτοχρόνως, αποτελεί τη μέγιστη αντίσταση πόλωσης που προσδιορίστηκε σε απλές και σύνθετες επικαλύψεις στις οποίες πραγματοποιήθηκε δοκιμή γραμμικής πόλωσης.

Συνεπώς, θα μπορούσε να υποστηριχθεί ότι εν γένει, η προσθήκη της κουμαρίνης στο λουτρό επιμετάλλωσης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή απλών επικαλύψεων Ni και σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> με ανώτερη την αντίσταση στη διάβρωση σε διάλυμα % w/v 3.5 NaCl. Σύμφωνα με την ανάλυση που προηγήθηκε στην υποενότητα 8.1.2, οι επικαλύψεις  $D_{0.5}$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $E_{0.5}$ ,  $E_1$  και  $E_2$  που παρασκευάστηκαν παρουσία του συγκεκριμένου λειαντικού προσθέτου χαρακτηρίζονται από σημαντικά μικρότερο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος συγκρινόμενες με τις  $A_5^{4,4}$  και  $B_5^{4,4}$  οι οποίες παρήχθησαν από λουτρό Watts απαλλαγμένο από πρόσθετα. Βάση της θεωρίας διάβρωσης, η μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των τοπικών ηλεκτροχημικών μικροκελλιών που διαμορφώνονται στα όρια των κόκκων, γεγονός που αναμένεται να επιταχύνει το ρυθμό της διάβρωσης <sup>[41,42]</sup>. Συνεπώς, η υψηλή πυκνότητα των κρυσταλλικών ορίων που απαντάται στα ιδιαίτερα μικροκρυσταλλικά ή νανοκρυσταλλικά αποθέματα, έχει ως συνέπεια τη δημιουργία πολλών ενεργών σημείων εκδήλωσης διάβρωσης. Ωστόσο, η επίδραση της αυξημένης πυκνότητας των κρυσταλλικών ορίων στην αντίσταση στη διάβρωση, δεν μπορεί να εκτιμηθεί σωστά αν δεν ληφθεί υπόψη η φύση του διαμορφούμενου στρώματος οξειδίων. Έτσι, αν τα προϊόντα της διάβρωσης είναι διαλυτά, ο ρυθμός διάβρωσης τελικά αυξάνεται, ενώ αν είναι αδιάλυτα μειώνεται καθώς δρουν παρεμποδιστικά στη συνέχιση του φαινομένου <sup>[41,43]</sup>. Θα μπορούσε λοιπόν να υποθεθεί ότι στις εξαιρετικά μικροκρυσταλλικές επικαλύψεις νικελίου που παράγονται όταν γίνεται χρήση της κουμαρίνης, υπό τις δεδομένες συνθήκες πραγματοποίησης των δοκιμών αντίστασης στη διάβρωση, διαμορφώνεται ένα συμπαγές και ανθεκτικό φιλμ οξειδίων το οποίο δρα παρεμποδιστικά στην εξέλιξη της διεργασίας διάβρωσης <sup>[43]</sup>.

Εν γένει, η συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου φαίνεται να επιδρά ελαφρώς αρνητικά στην επιδεκτικότητα στη διάβρωση των σύνθετων επικαλύψεων, αν συγκριθούν μία προς μία με τις αντίστοιχες τους απλές, σύμφωνα με τις τιμές  $E_{\text{corr}}$  που προσδιορίστηκαν μέσω της προεκβολής Tafel. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο μέγεθος των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία <sup>[44-49]</sup>, η χρήση διαφόρων νάνο-σωματιδίων ως φάση διασποράς στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου, έχει συχνά ως αποτέλεσμα την πλήρωση επιφανειακών πόρων και ρωγμών μεγέθους μερικών nm, τα οποία αποτελούν σημεία έναρξης της διάβρωσης, με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η αντίστασή τους σε αυτή. Στην προκειμένη περίπτωση, είναι πιθανό η ενσωματωμένη στη μεταλλική μήτρα ζirkονία μέσης διαμέτρου 5 μm, να μην αποτέλεσε φυσικό εμπόδιο στην εκδήλωση σημειακής διάβρωσης στις προαναφερθείσες επιφανειακές ατέλειες. Επιπρόσθετα, μπορεί να θεωρηθεί ότι η ενσωμάτωση των σημαντικά μεγαλύτερων από το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών της μεταλλικής μήτρας σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>, είναι πιθανό να έχει επιφέρει τη δημιουργία επιφανειακών ανωμαλιών οι οποίες δρουν ως ενεργά σημεία εκδήλωσης διάβρωσης στα σύνθετα αποθέματα. Πράγματι, παρατηρώντας τις μικρογραφίες SEM των Εικόνων 8.5 και 8.7, διαπιστώνεται ότι οι σύνθετες επικαλύψεις  $E_{0.5}$  (8.5 (β)),  $E_1$  (8.5 (γ)) και  $E_2$  (8.5 (δ)) χαρακτηρίζονται περισσότερο «ανάγλυφες», σε σύγκριση με τις απλές  $D_{0.5}$  (8.7 (β)),  $D_1$  (8.7 (γ))  $D_2$  (8.7 (δ)). Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης,

καθώς και η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι κοινές για κάθε απόθεμα Ni και του αντίστοιχου σύνθετου Ni/ZrO<sub>2</sub>, η παρατηρούμενες επιφανειακές «ανωμαλίες» θα πρέπει να συσχετισθούν με τη συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι και οι τιμές της αντίστασης πόλωσης των σύνθετων επικαλύψεων προκύπτουν μειωμένες συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες τους απλές. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η σύνθετη επικάλυψη E<sub>0.5</sub>, της οποίας η R<sub>p</sub> εμφανίζεται ελάχιστη μεγαλύτερη από εκείνη της απλής επικάλυψης Ni D<sub>0.5</sub>. Συσχέτιση του μεγέθους των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου με τις παρατηρούμενες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των παραχθέντων σύνθετων αποθεμάτων έχει πραγματοποιηθεί και από άλλους ερευνητές. Οι Garcia *et al* [50] κάνοντας χρήση σωματιδίων SiC μέσης διαμέτρου 5 μm ή 300 nm, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι αξιοσημείωτη βελτίωση της αντίστασης στη σημειακή διάβρωση παρουσιάζεται στις σύνθετες Ni/SiC επικαλύψεις στις οποίες συναποτέθηκαν τα νάνο-σωματίδια ανθρακοπυριτίου. Οι C. Zanella *et al* [51] συναπόθεσαν σωματίδια SiC μέσης διαμέτρου είτε 5 μm, είτε 20 nm και διαπίστωσαν ότι η ενσωμάτωση των μικρο-σωματιδίων στη μήτρα νικελίου, οδηγεί σε σύνθετες επικαλύψεις με μειωμένη τιμή δυναμικού διάβρωσης και αυξημένη τιμή πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης, αποδίδοντας την παρατήρηση αυτή σε μειωμένη διεπαφή μεταξύ των μικρο-σωματιδίων και της μεταλλικής μήτρας.



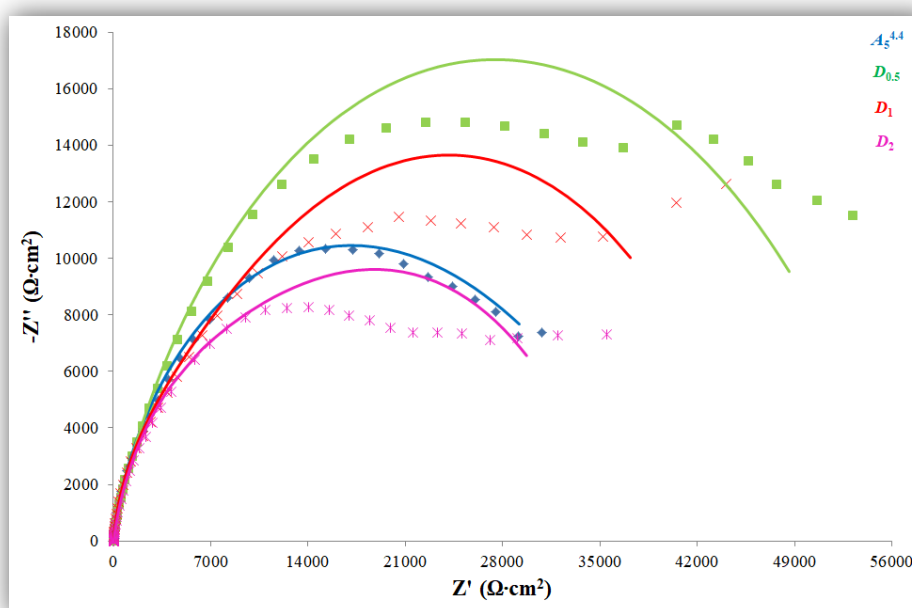
**Εικόνα 8.9** Μικρογραφίες SEM των επιφανειών του απλού αποθέματος νικελίου A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> και του σύνθετου B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, έπειτα από τη δοκιμή της ποτενοδυναμικής πόλωσης

Συγκριτικά, αρκετά περισσότερο επιδεικτικό στην εκδήλωση του φαινομένου της διάβρωσης εμφανίζεται το σύνθετο απόθεμα B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, σύμφωνα με τις προσδιοριζόμενες τιμές E<sub>corr</sub> και R<sub>p</sub>, γεγονός που πιθανώς συνδέεται με την επιφανειακή του μορφολογία [52]. Σύμφωνα με τις μικρογραφίες SEM οι οποίες περιλαμβάνονται στις Εικόνες 8.3, 8.5(β), (γ), (δ) και 8.7(β), (γ), (δ), το B<sub>5</sub><sup>4.4</sup> χαρακτηρίζεται από αρκετά περισσότερο έντονη επιφανειακή μορφολογία «cauliflower». Τα μικρο-κενά που σχηματίζονται επιφανειακά λόγω της προαναφερθείσας μορφολογίας, ενδεχομένως αποτελούν επιπρόσθετα σημεία εκδήλωσης διάβρωσης, οδηγώντας τελικά στον προσδιορισμό σημαντικά περισσότερο ηλεκτροαρνητικής τιμής E<sub>corr</sub>, αλλά και της μικρότερης αντίστασης πόλωσης, R<sub>p</sub> [53].

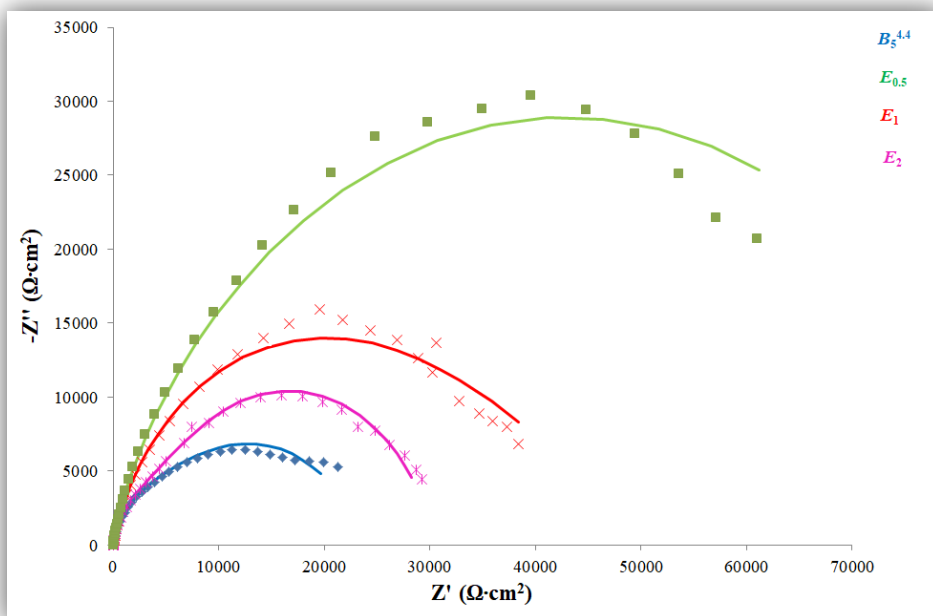
Παρατηρώντας τις μικρογραφίες SEM της Εικόνας 8.9, διαπιστώνονται ευκρινώς τα αποτελέσματα της διάβρωσης που επέρχονται στην επιφάνεια των επικαλύψεων A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> και B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, έπειτα από την πραγματοποίηση των δοκιμών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Προκύπτει ότι η διάβρωση στην επιφάνεια του αποθέματος είναι ακανόνιστη και σημειακή («οπές» μαύρου χρώματος). Είναι επίσης εμφανές ότι τα σημεία εκδήλωσης του φαινομένου είναι πολυπληθέστερα στο σύνθετο απόθεμα B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>. Η παρατήρηση αυτή ενισχύει την υπόθεση που έγινε ανωτέρω σύμφωνα με την οποία η μορφολογία «cauliflower» της συγκεκριμένης σύνθετης Ni/ZrO<sub>2</sub> επικάλυψης και εν γένει η παρουσία περισσότερων επιφανειακών ανωμαλιών συνολικά στα σύνθετα αποθέματα, πολλαπλασιάζουν τα δυνατά σημεία έναρξης της διάβρωσης.

### ➤ Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Σύνθετης Αντίστασης (EIS)

Στα Σχήματα 8.20 και 8.21 που ακολουθούν, περιλαμβάνονται τα διαγράμματα Nyquist των απλών και σύνθετων επικαλύψεων αντιστοίχως, στις οποίες πραγματοποιήθηκαν δοκιμές φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS). Για το σύνολο των επικαλύψεων οι καμπύλες των διαγραμμάτων Nyquist προκύπτουν παρόμοιες σε σχήμα, γεγονός που υποδεικνύει ότι το φαινόμενο της διάβρωσης ακολουθεί τον ίδιο κατά προσέγγιση μηχανισμό σε κάθε απόθεμα. Οι καμπύλες εμφανίζονται, εν γένει, ως μονά ημικύκλια τα οποία δεν τέμνουν τον άξονα των τιμών του πραγματικού μέρους της εμπέδησης. Ωστόσο, είναι εμφανής η διαφορά στο μέγεθος των ακτινών των ημικυκλίων αυτών, υποδηλώνοντας ότι η αντίσταση στη διάβρωση δεν είναι όμοια. Όπως είναι γνωστό, η ακτίνα τους αντιπροσωπεύει την αντίσταση πόλωσης του ηλεκτροδίου εργασίας, δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση των επικαλύψεων που μελετήθηκαν. Συνεπώς σύμφωνα με τα διαγράμματα Nyquist μπορεί να υποστηριχθεί ότι, εν γένει, η χρήση της κουμαρίνης ως οργανικό πρόσθετο έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή απλών αποθεμάτων Ni και σύνθετων Ni/ZrO<sub>2</sub> με αυξημένη αντίσταση πόλωσης σε σύγκριση με τα αποθέματα A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> και B<sub>5</sub><sup>4.4</sup> αντιστοίχως, που παρασκευάζονται απουσία του προσθέτου στο λουτρό Watts.

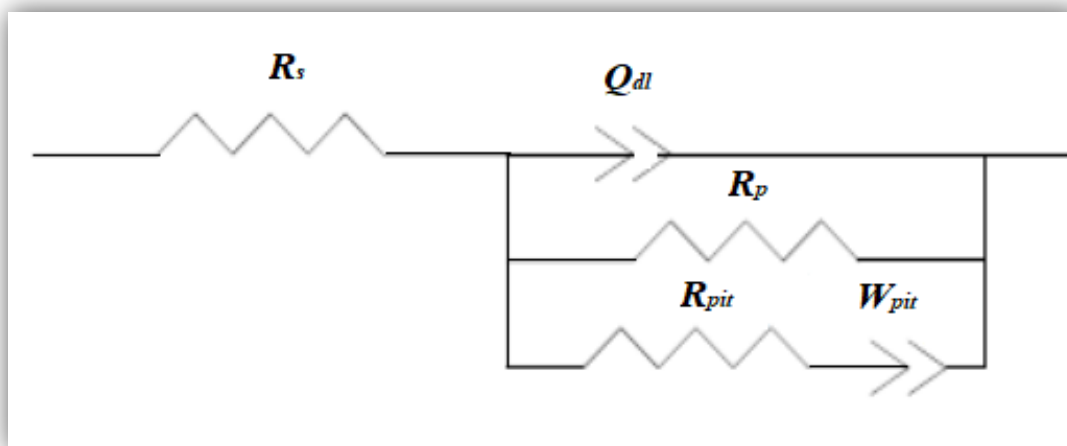


Σχήμα 8.20 Διάγραμμα Nyquist απλών αποθεμάτων Ni. Σύμβολο: πειραματικά δεδομένα, γραμμή: προσομοιωμένα δεδομένα εκ του προτεινόμενου μοντέλου



**Σχήμα 8.22** Διάγραμμα Nyquist σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>. Σύμβολο: πειραματικά δεδομένα, γραμμή: προσομοιωμένα δεδομένα εκ του προτεινόμενου μοντέλου

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά αποτελέσματα των δοκιμών EIS και με τη βοήθεια του λογισμικού Zview, έγινε δυνατή η διαμόρφωση ενός ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος (Σχήμα 8.24), το μοντέλο του οποίου παρέχει την καλύτερη δυνατή προσέγγιση του μηχανισμού της διάβρωσης για το σύνολο των αποθεμάτων. Σύμφωνα λοιπόν με το διατυπωμένο μοντέλο, θεωρείται ότι το φαινόμενο της διάβρωσης εκδηλώνεται και εξελίσσεται επιφανειακά των επικαλύψεων μέσω σημειακής διάβρωσης. Κατά συνέπεια, στο ισοδύναμο κύκλωμα διακρίνεται η αντίσταση πόλωσης  $R_p$ , οι οποία αντιστοιχεί στο τμήμα εκείνο της επιφάνειας των επικαλύψεων το οποίο παραμένει άθικτο και η  $R_{pit}$  που αντιστοιχεί στα σημεία εκδήλωσης του φαινομένου της διάβρωσης (pits).



**Σχήμα 8.24** Ισοδύναμο κύκλωμα των απλών και σύνθετων αποθεμάτων που ελέγχθησαν ως προς τη συμπεριφορά τους στη διάβρωση



Τα υπόλοιπα στοιχεία του ισοδύναμου κυκλώματος είναι η αντίσταση του διαλύματος,  $R_{sol}$ , το στοιχείο σταθερής φάσης,  $Q_{dl}$ , το οποίο αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα της ηλεκτροδιακής διεπιφάνειας και ένα στοιχείο Warburk το οποίο αντιστοιχεί στη μεταφορά φορτίου στις περιοχές εκδήλωσης της σημειακής διάβρωσης. Στον Πίνακα 8.7 περιέχονται οι τιμές των προαναφερθέντων παραμέτρων του ισοδύναμου κυκλώματος.

**Πίνακας 8.7** Στοιχεία ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος των επιλεγμένων απλών και σύνθετων D.C. αποθεμάτων

Απόθεμα	$R_{sol}$ ( <i>Ohm</i> )	$R_p$ EIS ( <i>Ohm</i> )	$Q_{dl}$ ( <i>F</i> )	$R_{pit}$ ( <i>Ohm</i> )	$W_{pit}$ ( <i>Ohm</i> )
$A_5^{4.4}$	18.3	27518	$1.81 \cdot 10^{-5}$	1009	$3.53 \cdot 10^{-5}$
$D_{0.5}$	17.96	57001	$5.5 \cdot 10^{-6}$	6394	$4.98 \cdot 10^{-5}$
$D_1$	17.65	46535	$2.32 \cdot 10^{-5}$	12063	$3.83 \cdot 10^{-5}$
$D_2$	18.82	35849	$2.82 \cdot 10^{-5}$	23654	$3.64 \cdot 10^{-5}$
$B_5^{4.4}$	15.36	22493	$6 \cdot 10^{-5}$	7181	$4.5 \cdot 10^{-5}$
$E_{0.5}$	16.03	87977	$2.27 \cdot 10^{-5}$	42261	$1.07 \cdot 10^{-5}$
$E_1$	17.47	52230	$2.65 \cdot 10^{-5}$	30258	$1.98 \cdot 10^{-5}$
$E_2$	16.73	30496	$2.36 \cdot 10^{-5}$	11160	$3.64 \cdot 10^{-5}$

Αν ληφθούν υπόψη οι προσδιοριζόμενες τιμές των αντιστάσεων πόλωσης μέσω του διατυπωθέντος μοντέλου, εν γένει, διαπιστώνεται συμφωνία ανάμεσα στα αποτελέσματα των καμπυλών πόλωσης και της δοκιμής EIS, σε ότι αφορά στην αντίσταση στη διάβρωση απλών και σύνθετων επικαλύψεων. Ειδικότερα, προκύπτει ότι η προσθήκη της κουμαρίνης στο λουτρό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή απλών και σύνθετων επικαλύψεων που επιδεικνύουν βελτιωμένη αντίσταση στη διάβρωση, σε διάλυμα % w/v 3.5 NaCl, ενώ η καταλληλότερη συγκέντρωσή αναφορικά με την ιδιότητα αυτή, είναι  $C_{cum}=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Όπως έχει ήδη αναλυθεί ανωτέρω, το γεγονός αυτό θα πρέπει να συσχετισθεί με την δράση του συγκεκριμένου οργανικού προσθέτου κατά την διεργασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου (βλ. υποενότητες 8.1.1 και 8.1.2), η οποία προκαλεί κατακερματισμό των κρυσταλλιτών του, με αποτέλεσμα την παραγωγή αποθεμάτων σημαντικά περισσότερο μικροκρυσταλλικών.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 8

---

- [1] J. Amblard, M. Froment, N. Spyrellis, *Surface Technology* **5** (1977) 205.
- [2] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, *Journal of Applied Electrochemistry* **9** (1979) 233.
- [3] J. Amblard, Thèse d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1976).
- [4] N. Spyrellis, Thèse d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1982).
- [5] Κ. Κόλλια, «*Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με χρήση παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενης φοράς*», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1990).
- [6] T. Borkar, S. P. Harimkar, *Surface και Coatings Technology* **205** (2011) 4124.
- [7] F. Hou, W. Wang, H. Guo, *Applied Surface Science* **252** (2006) 3812.
- [8] P. Angerer, H. Simunkova, E. Schafner, M.B. Kerber, J. Wosik, G.E. Nauer, *Surface και Coatings Technology* **203** (2009) 1438.
- [9] C.-C. Cheng, A. C. West, *Journal of Electrochemical Society* **144** (1997) 3050.
- [10] J. Edwards, M. Levett, *Transactions of the Institution of Metal Finishing* **41** (1964) 157; **45** (1967) 12.
- [11] G.T. Rogers, K.J. Taylor, *Electrochimica Acta* **8** (1963) 887.
- [12] G.T. Rogers, K.J. Taylor, *Electrochimica Acta* **11** (1966) 1685.
- [13] J. Macheras, D. Vouros, C. Kollia, N. Spyrellis, *Transactions of the Institution of Metal Finishing* **74** (1996) 55.
- [14] T.A. Costavaras, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, C. Georgoulis, *Journal of the Electrochemical Society* **120** (1973) 867.
- [15] D.-H. Nam, K.-S. Hong, J.-S. Kim, J.-L. Lee, G.-E. Kim, H.-S. Kwon, *Surface και Coatings Technology* **248** (2014) 30–37.
- [16] B. Bostani, N. Parvini Ahmadi, S. Yazdani, *Surface Engineering* **36** (2016) 495.
- [17] R. Arghavani, N. Parvini-Ahmadi, S. Yazdani, B. Bostani, *Surface Engineering* **28** (2012) 508.
- [18] K.F. Zhang, S. Ding, G.F. Wang, *Materials Letters* **62** (2008) 719.
- [19] L. Benea, *Journal of Applied Electrochemistry* **39** (2009) 1671.
- [20] R. Arghavani, N. Parvini-Ahmadi, *Journal of Solid State Electrochemistry* **15** (2011) 2199.
- [21] C.H. Yeh, C.C. Wan, *Journal of Applied Electrochemistry* **24** (1994) 993.
- [22] D.J. Evans, *Transactions of the Faraday Society* **54** (1958) 1086.
- [23] A. Godon, J. Creus, S. Cohendoz, E. Conforto, X. Feaugas, P. Girault, C. Savalla, *Scripta Materialia* **62** (2010) 403.
- [24] H. Simunkova, P. Pessenda-Garcia, J. Wosik, P. Angerer, H. Kronberger, G. E. Nauer, *Surface και Coatings Technology* **203** (2009) 1806.
- [25] G. Parida, D. Chaira, A. Basu, *Transactions of the Indian Institute of Metals* **66** (2013) 5.
- [26] M. J. Kim, J. S. Kim, D. J. Kim, H.P. Kim, *Metals and Materials International* **15** (2009) 789.
- [27] A. Möller, H. Hahn, *Nanostructured Materials* **12** (1999) 259.
- [28] B.S.B. Reddy, K. Das, A. K. Datta, S. Das, *Nanotechnology* **19** (2008) 115603.
- [29] W. Wang, F.-Y. Hou, H. Wang, H.-T. Guo, *Scripta Materialia* **53** (2005) 613.
- [30] G.N.K. Ramesh Babu, S. Jayakrishnan, *Materials Chemistry and Physics* **96** (2006) 321.
- [31] G.A. Lausmann, *Surface Technology* **86–87** (1996) 814.
- [32] G.E. Dieter, «*Mechanical Metallurgy*», McGraw-Hill, Boston (1961).
- [33] C.C. Koch (editor), «*Nanostructured Materials – Processing, Properties, and Applications*», 2<sup>nd</sup> edition, William Andrew Publishing, New York (2007).
- [34] E.O. Hall, *Proceedings of the Physical Society B* **64** (1951) 742.
- [35] N.J. Petch, *Iron Steel Institute* **174** (1953) 24.
- [36] F. Ebrahimi, D.G. Bourne, M.S. Kelly, T.E. Matthews, *Nanostructured Materials* **11** (1999) 343.
- [37] N. P. Wasekar, P. Haridoss, S.K. Seshadri, G. Sundararajan, *Surface και Coatings Technology* **291** (2016) 130.
- [38] N. Hansen, *Scripta Materialia* **51** (2004) 80.
- [39] G.D. Hughes, S.D. Smith, C.S. Pande, H.R. Jhonson, R.W. Armstrong, *Scripta Metallurgica* **20** (1986) 93.
- [40] U. Erb, *Nanostructured Materials* **6** (1995) 533.
- [41] F. Nasirpour, M.R. Sanaeian, A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, M.-G. Hosseini, M. Abdolmaleki, *Applied Surface Science* **292** (2014) 795.
- [42] L. Wang, J. Zhang, Y. Gao, Q. Xue, L. Hu, T. Xu, *Scripta Materialia* **55** (2006) 657.
- [43] M.R. Zamanzad-Ghavidel, K. Raeissi, A. Saatchi, *Materials Letters* **63** (2009) 1807.
- [44] Y. Zhao, C. Jiang, Z. Xu, F. Cai, Z. Zhang, P. Fu, *Materials and Design* **85** (2015) 39.

- [45] F. Cai, C. Jiang, Z. Zhang , E. Muttini, P. Fu, Y. Zhao, V. Ji, *Journal of Alloys and Compounds* **635** (2015) 73.
- [46] M. Sajjadnejad, H. Omidvar, M. Javanbakht, A. Mozafari, *Journal of Alloys and Compounds* **704** (2017) 809.
- [47] S. Dehgahi, R. Amini, M. Alizadeh, *Journal of Alloys and Compounds* **692** (2017) 622.
- [48] A. Jabbar, G. Yasin, W. Q. Khan, M. Y. Anwar, R. M. Korai, M. N. Nizamb, G. Muhyodin, *RSC Advances* **7** (2017) 31100.
- [49] A. Hefnawy, N. Elkhoshkhany, A. Essam, *Journal of Alloys and Compounds* **735** (2018) 600.
- [50] I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaer, J.P. Celis, *Corrosion Science* **45** (2003) 1173.
- [51] C. Zanella, M. Lekka, P. L. Bonora, *Journal of Applied Electrochemistry* (2009) **39** 31.
- [52] M. R. Zamanzad–Ghavidel, K. Raeissi, A. Saatchi, *Materials Letters* **63** (2009) 1807.
- [53] Y. Zhou, F.Q. Xie, X.Q. Wu, W.D. Zhao, X. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* **699** (2017) 366.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Χαρακτηρισμός και Ιδιότητες  
Αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>  
Παρασκευασμένων σε  
Καθεστώς P.C.

*«Συμφωνούμε όλοι πως η θεωρία σας είναι τρελή.  
Είναι όμως αρκετά τρελή;»*

*Niels Bohr, Δανός Φυσικός*

## 9.1 Χαρακτηρισμός Σύνθετων Αποθεμάτων Παρασκευασμένων Σε Καθεστώς P.C.

Σε καθεστώς παλμικού ρεύματος (P.C.) πραγματοποιήθηκε παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> μεταβάλλοντας τη συχνότητα του παλμού,  $\nu$  ( $\nu=0.01, 0.1, 1, 10$  και  $100$  Hz), και το duty cycle ( $d.c.=30\%, 50\%, 70\%$  και  $90\%$ ). Η πυκνότητα ρεύματος του παλμού,  $j_p$ , διατηρήθηκε σταθερή και ίση με  $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και το pH του λουτρού ρυθμίστηκε στην τιμή 4.4. Υπό τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, σε καθεστώς D.C., οι επικαλύψεις Ni που παρασκευάζονται από λουτρό Watts χωρίς πρόσθετα και θερμοκρασία ηλεκτροαπόθεσης  $50^\circ\text{C}$ , είναι πολύ καλά προσανατολισμένες κατά τον άξονα  $[100]$  (βλ. υποενότητα 8.1.1, Κεφάλαιο 8). Έτσι, καθίσταται δυνατή η εξακρίβωση της επίδρασης αποκλειστικά των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος,  $d.c.$  και  $\nu$ , στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των P.C. αποθεμάτων. Αυτές οι σύνθετες επικαλύψεις αποτελούν τη Σειρά PC.

Επιπρόσθετα, σε καθεστώς παλμικού ρεύματος παρήχθησαν τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc, υπό όμοιες τιμές για την πυκνότητα ρεύματος παλμού και το pH του λουτρού Watts, προσθέτοντας σε αυτό κουμαρίνη σε συγκέντρωση  $C_{\text{coum}}=1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Σε ότι αφορά στις υπόλοιπες παραμέτρους του παλμικού ρεύματος, το  $d.c.$  διατηρήθηκε σταθερό και ίσο με  $70\%$  ενώ μεταβλήθηκε η συχνότητα παλμού λαμβάνοντας τις τιμές  $0.01, 0.1, 1, 10$  και  $100$  Hz.

Ακριβής αναφορά σχετικά με τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης του συνόλου των P.C. αποθεμάτων περιλαμβάνονται στους Πίνακες 7.5 και 7.6 της υποενότητας 7.3.4 του Κεφαλαίου 7. Στην ίδια υποενότητα αναλύεται και η μεθοδολογία σύμφωνα με την οποία επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες παρασκευαστικές συνθήκες προκειμένου να παραχθούν οι P.C. επικαλύψεις. Στις ενότητες 7.3 και 7.4, παρατίθεται όλες οι απαραίτητες πληροφορίες αναφορικά με το χαρακτηρισμό και το προσδιορισμό των ιδιοτήτων των επικαλύψεων.

**Πίνακας 9.1** Παρασκευαστικές συνθήκες για την παραγωγή των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> σε καθεστώς P.C.

<b>Ηλεκτρολυτικό Λουτρό</b>	Watts
<b>Θερμοκρασία Λουτρού</b>	$50^\circ\text{C}$
<b>Ανάδευση Λουτρού</b>	12000 rpm με χρήση ομογενοποιητή
<b>pH Λουτρού</b>	4.4
<b>Πυκνότητα Ρεύματος, <math>j_p</math></b>	$5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$
<b>duty cycle, <math>d.c.</math></b>	30%, 50%, 70% & 90%
<b>Συχνότητα παλμού, <math>\nu</math></b>	0.01, 0.1, 1, 10 & 100 Hz
<b>Συγκέντρωση ZrO<sub>2</sub> στο Λουτρό</b>	$40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
<b>Συγκέντρωση Κουμαρίνης στο Λουτρό, <math>C_{\text{coum}}</math></b>	0, 1 & $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Κάνοντας χρήση της τεχνικής XRD, ελήφθησαν διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (διαγράμματα D.S.) για το σύνολο των επικαλύψεων που παράχθηκαν σε καθεστώς παλμικού ρεύματος. Έπειτα από τη σχετική στατιστική επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν από τα ακτινοδιαγράμματα, υπολογίστηκαν οι τιμές RTC και έτσι έγινε δυνατός ο προσδιορισμός της προσανατολισμένης ανάπτυξης των αποθεμάτων μέσω των εκλεκτικών προσανατολισμών (βλ. §7.3.1.1 Κεφαλαίου 7). Στο σημείο αυτό, είναι σκόπιμο να υπενθυμισθεί ότι με βάση τα αναφερθέντα στην υποενότητα 7.3.1 του Κεφαλαίου 7, με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων-X αντικαθόδου

χαλκού, δεν γίνεται επιτρεπτή η άμεση ταυτοποίηση του [211] προσανατολισμού. Στην περίπτωση αυτή, ο προσανατολισμός των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου κατά τον άξονα [211] υποδηλώνεται από την ενισχυμένη ένταση των κορυφών των κρυσταλλογραφικών επιπέδων (111) και (311) στα ακτινοδιαγράμματα XRD <sup>[1]</sup>. Ειδικότερα, ο [311] έχει χαρακτηριστεί από τους J. Amblard *et al* <sup>[2]</sup> ως «ψευδοπροσανατολισμός» (βλ. υποενότητα 3.6.2, Κεφαλαίου 3). Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου στις P.C. επικαλύψεις υπολογίστηκε από την εξίσωση Scherrer (βλ. §7.3.1.1 Κεφαλαίου 7) και η επιφανειακή τους μορφολογία μελετήθηκε με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Στα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub>, το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα εκτιμήθηκε με τη τεχνική EDS, με την οποία προσδιορίστηκε και το ποσοστό του στοιχειακού άνθρακα στις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν παρουσία του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη.

### 9.1.1 Χαρακτηρισμός Σύνθετων P.C. Αποθεμάτων της Σειράς PC

Τα αποτελέσματα που αφορούν στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (texture) και το φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος ( $d$ ) για το σύνολο σύνθετων Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθεμάτων της Σειράς PC, παρατίθενται από κοινού στους Πίνακες 9.2 (α) και (β). Σε αυτούς έχουν συμπεριληφθεί οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης υπό τις οποίες έχουν παρασκευαστεί οι επικαλύψεις και τα ποσοστά της συναποτιθέμενης ζirkονίας που προέκυψαν από τις αναλύσεις EDS. Στο διάγραμμα που περιλαμβάνονται στα Σχήματα 9.1 (α) και (β), φαίνεται η μεταβολή των τιμών  $RTC$  των έξι κρυσταλλογραφικών επιπέδων βάσης του νικελίου: (111), (200), (220), (311), (331) και (420), για τα αποθέματα αυτά.

*Τα αποτελέσματα που αφορούν στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των P.C. Ni/ZrO<sub>2</sub> επικαλύψεων συνοψίζονται στο διάγραμμα των εκλεκτικών προσανατολισμών συναρτήσει των  $d.c.$  και  $v$  του Σχήματος 9.2. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα περιγράφεται η διαταραχή του προσανατολισμού [100] των σύνθετων αποθεμάτων και η μετατροπή του σε άλλους τύπους κρυσταλλικής ανάπτυξης με τη μεταβολή των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος.*

Σε όλα τα ακτινοδιαγράμματα D.S. που περιλαμβάνονται στην παρούσα υποενότητα αλλά και στην 9.1.2 που ακολουθεί, σημειώνονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ( $hkl$ ) στη γραμμή περίθλασης που αντιστοιχούν. Τονίζεται ότι, για το νικέλιο που ακολουθεί το κυβικό κρυσταλλικό σύστημα, οι δείκτες Miller μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης κάθετης σε ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο είναι οι ίδιοι με τους δείκτες Miller του επιπέδου αυτού. Για παράδειγμα η κρυσταλλογραφική διεύθυνση [100] είναι κάθετη στο επίπεδο (100) (βλ. υποενότητα 1.1.4 του Κεφαλαίου 1).

Τόσο στους Πίνακες 9.2(α) και (β) όσο και στο Σχήματα 9.1(α) και (β), έχουν συμπεριληφθεί τα αποθέματα  $A_5^{4,4}$  και  $B_5^{4,4}$ , τα οποία παρασκευάστηκαν σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος από όμοιο λουτρό και υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j$  και  $pH$ ) με εκείνα της Σειράς PC. Συγκρίνοντάς τα συγκεκριμένα D.C. αποθέματα με τα παρασκευασθέντα σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, καθίσταται δυνατή η διερεύνηση της δράσης της μεταβολής των παραμέτρων του P.C. στη μικροδομή των σύνθετων επικαλύψεων και στη συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου, κάτι που σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία (βλ. Ενότητα 6.5 Κεφάλαιο 6) πραγματοποιείται για πρώτη φορά.

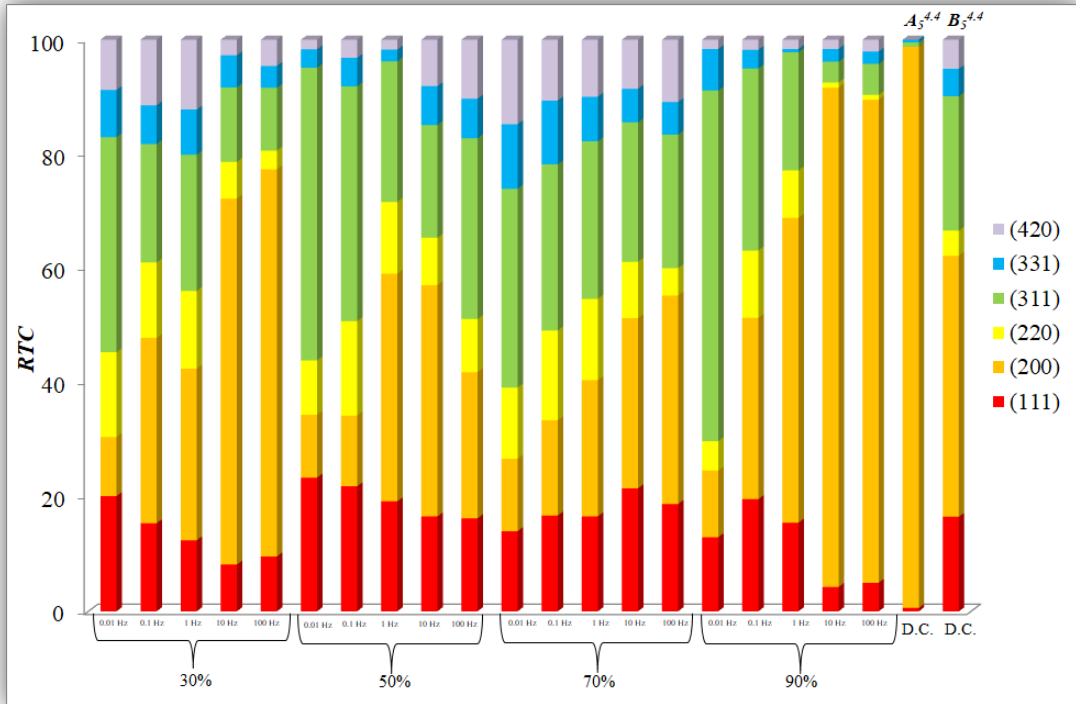
**Πίνακας 9.2(α)** Παρασκευαστικές συνθήκες και αποτελέσματα χαρακτηρισμού των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC συναρτήσει της συχνότητας παλμού για τις δεδομένες τιμές d.c.%

<i>Απόθεμα</i>	<i>J (A·dm<sup>-2</sup>)</i>	<i>pH</i>	<i>d.c.%</i>	<i>ν (Hz)</i>	<i>Texture</i>	<i>d (nm)</i>	<i>ZrO<sub>2</sub> (% wt)</i>
<i>PC<sub>30</sub><sup>0.01</sup></i>	5	4.4	30	0.01	[211]	20.73 <sub>[211]</sub>	12.83
<i>PC<sub>30</sub><sup>0.1</sup></i>	5	4.4	30	0.1	[100]+[211]	30.26 <sub>[100]</sub> 18.97 <sub>[211]</sub>	11.62
<i>PC<sub>30</sub><sup>1</sup></i>	5	4.4	30	1	[100]+[211]	26.80 <sub>[100]</sub> 19.81 <sub>[211]</sub>	8.68
<i>PC<sub>30</sub><sup>10</sup></i>	5	4.4	30	10	[100]	25.05 <sub>[100]</sub>	6.86
<i>PC<sub>30</sub><sup>100</sup></i>	5	4.4	30	100	[100]	25.01 <sub>[100]</sub>	12.53
<i>PC<sub>50</sub><sup>0.01</sup></i>	5	4.4	50	0.01	[211]	21.15 <sub>[211]</sub>	10.21
<i>PC<sub>50</sub><sup>0.1</sup></i>	5	4.4	50	0.1	[211]	19.91 <sub>[211]</sub>	12.30
<i>PC<sub>50</sub><sup>1</sup></i>	5	4.4	50	1	[100]+[211]	26.90 <sub>[100]</sub> 19.68 <sub>[211]</sub>	11.04
<i>PC<sub>50</sub><sup>10</sup></i>	5	4.4	50	10	[100]+[211]	25.69 <sub>[100]</sub> 20.36 <sub>[211]</sub>	13.15
<i>PC<sub>50</sub><sup>100</sup></i>	5	4.4	50	100	[211] + [100]	29.58 <sub>[100]</sub> 23.12 <sub>[211]</sub>	10.50
<i>PC<sub>70</sub><sup>0.01</sup></i>	5	4.4	70	0.01	[211]	19.13 <sub>[211]</sub>	7.90
<i>PC<sub>70</sub><sup>0.1</sup></i>	5	4.4	70	0.1	[211]	21.01 <sub>[211]</sub>	10.61
<i>PC<sub>70</sub><sup>1</sup></i>	5	4.4	70	1	[211]+[100]	25.99 <sub>[100]</sub> 20.86 <sub>[211]</sub>	7.97
<i>PC<sub>70</sub><sup>10</sup></i>	5	4.4	70	10	[100]+[211]	27.46 <sub>[100]</sub> 17.87 <sub>[211]</sub>	14.38
<i>PC<sub>70</sub><sup>100</sup></i>	5	4.4	70	100	[100]+[211]	27.44 <sub>[100]</sub> 22.28 <sub>[211]</sub>	12.02
<i>PC<sub>90</sub><sup>0.01</sup></i>	5	4.4	90	0.01	[211]	24.25 <sub>[211]</sub>	7.33
<i>PC<sub>90</sub><sup>0.1</sup></i>	5	4.4	90	0.1	[211]+[100]	30.67 <sub>[100]</sub> 22.78 <sub>[211]</sub>	3.17
<i>PC<sub>90</sub><sup>1</sup></i>	5	4.4	90	1	[100]+[211]	31.05 <sub>[100]</sub> 20.81 <sub>[211]</sub>	3.08
<i>PC<sub>90</sub><sup>10</sup></i>	5	4.4	90	10	[100]	32.71 <sub>[100]</sub>	6.90
<i>PC<sub>90</sub><sup>100</sup></i>	5	4.4	90	100	[100]	32.25 <sub>[100]</sub>	9.61
<i>A<sub>5</sub><sup>4.4</sup></i>	5	4.4	100	—	[100]	38.45 <sub>[100]</sub>	—
<i>B<sub>5</sub><sup>4.4</sup></i>	5	4.4	100	—	[100]+[211]	27.06 <sub>[100]</sub> 21.02 <sub>[211]</sub>	12.2

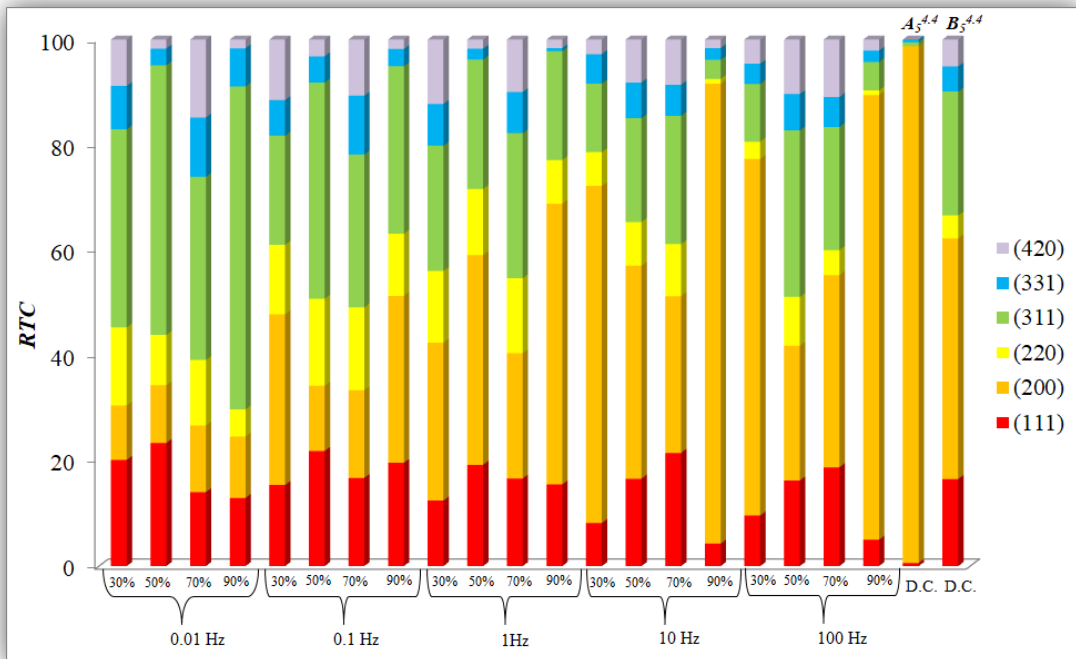
**Πίνακας 9.2(β)** Παρασκευαστικές συνθήκες και αποτελέσματα χαρακτηρισμού των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC συναρτήσει του d.c.% για τις δεδομένες τιμές συγκρότησης παλμού

Απόθεμα	$j$ (A·dm <sup>-2</sup> )	pH	d.c.%	$\nu$ (Hz)	Texture	$d$ (nm)	ZrO <sub>2</sub> (% wt)
PC <sub>30</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	30	0.01	[211]	20.73 <sub>[211]</sub>	12.83
PC <sub>50</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	50	0.01	[211]	21.15 <sub>[211]</sub>	10.21
PC <sub>70</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	70	0.01	[211]	19.13 <sub>[211]</sub>	7.90
PC <sub>90</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	90	0.01	[211]	24.25 <sub>[211]</sub>	7.33
PC <sub>30</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	30	0.1	[100]+[211]	30.26 <sub>[100]</sub> 18.97 <sub>[211]</sub>	11.62
PC <sub>50</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	50	0.1	[211]	19.91 <sub>[211]</sub>	12.30
PC <sub>70</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	70	0.1	[211]	21.01 <sub>[211]</sub>	10.61
PC <sub>90</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	90	0.1	[211]+[100]	30.67 <sub>[100]</sub> 22.78 <sub>[211]</sub>	3.17
PC <sub>30</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	30	1	[100]+[211]	26.80 <sub>[100]</sub> 19.81 <sub>[211]</sub>	8.68
PC <sub>50</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	50	1	[100]+[211]	26.90 <sub>[100]</sub> 19.68 <sub>[211]</sub>	11.04
PC <sub>70</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	70	1	[211]+[100]	25.99 <sub>[100]</sub> 20.86 <sub>[211]</sub>	7.97
PC <sub>90</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	90	1	[100]+[211]	31.05 <sub>[100]</sub> 20.81 <sub>[211]</sub>	3.08
PC <sub>30</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	30	10	[100]	25.05 <sub>[100]</sub>	6.86
PC <sub>50</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	50	10	[100]+[211]	25.69 <sub>[100]</sub> 20.36 <sub>[211]</sub>	13.15
PC <sub>70</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	70	10	[100]+[211]	27.46 <sub>[100]</sub> 17.87 <sub>[211]</sub>	14.38
PC <sub>90</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	90	10	[100]	32.71 <sub>[100]</sub>	6.90
PC <sub>30</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	30	100	[100]	25.01 <sub>[100]</sub>	12.53
PC <sub>50</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	50	100	[211] + [100]	29.58 <sub>[100]</sub> 23.12 <sub>[211]</sub>	10.50
PC <sub>70</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	70	100	[100]+[211]	27.44 <sub>[100]</sub> 22.28 <sub>[211]</sub>	12.02
PC <sub>90</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	90	100	[100]	32.25 <sub>[100]</sub>	9.61
A <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	5	4.4	100	—	[100]	38.45 <sub>[100]</sub>	—
B <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	5	4.4	100	—	[100]+[211]	27.06 <sub>[100]</sub> 21.02 <sub>[211]</sub>	12.2





**Σχήμα 9.1(α)** Μεταβολή των τιμών *RTC* των έξι κρυσταλλογραφικών επίπεδων βάσης του νικελίου (111), (100), (110), (311), (331) και (210) των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC συναρτήσει της συχνότητας παλμού για τις δεδομένες τιμές *d.c.*%



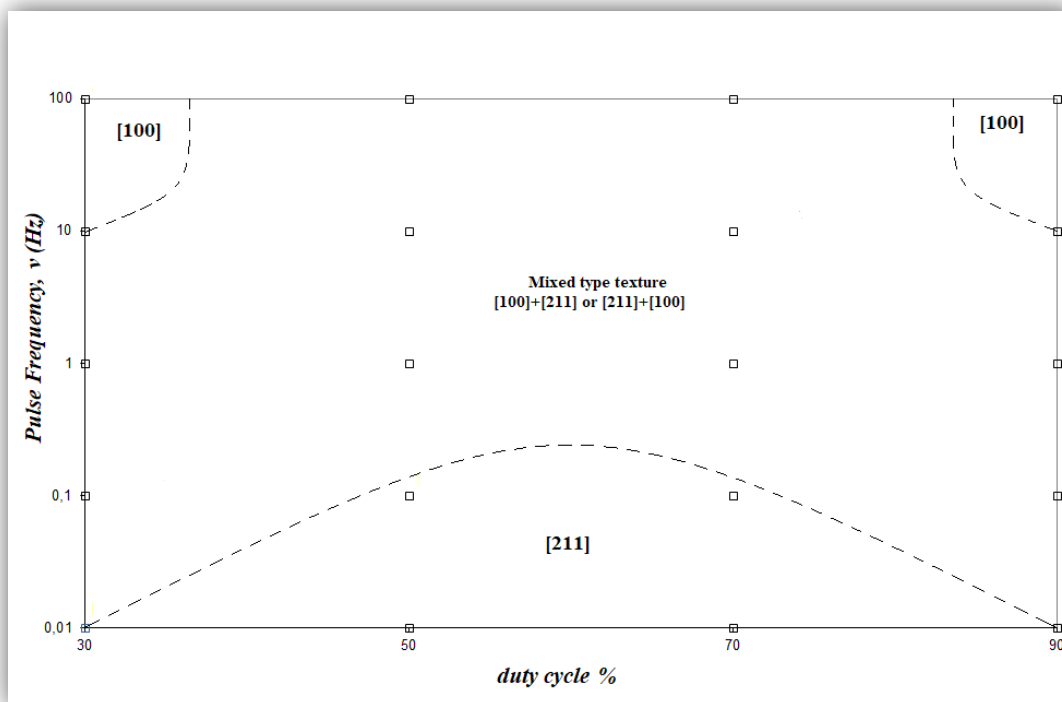
**Σχήμα 9.1(β)** Μεταβολή των τιμών *RTC* των έξι κρυσταλλογραφικών επίπεδων βάσης του νικελίου (111), (100), (110), (311), (331) και (210) των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC συναρτήσει του *d.c.*% για τις δεδομένες τιμές συχνότητας παλμού

### ➤ Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός

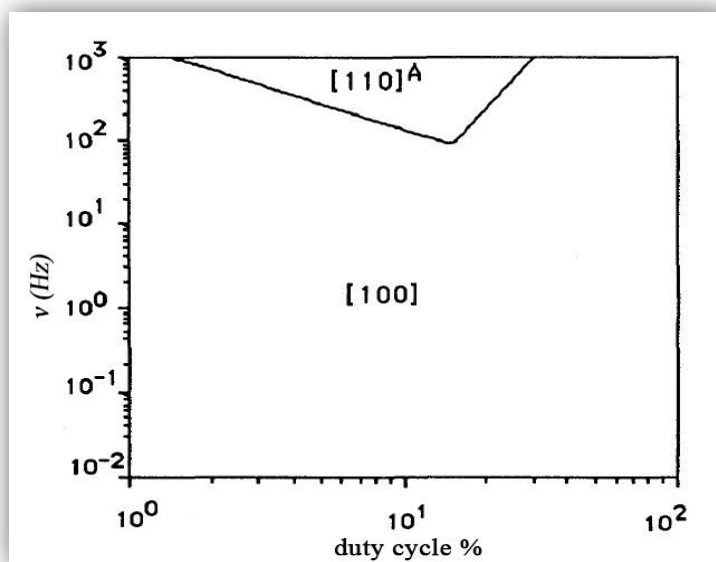
Σύμφωνα με τα περιεχόμενα των Πινάκων 9.2(α) και (β) καθώς και των Σχημάτων 9.1(α) και (β) διαπιστώνεται ότι οι P.C. σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> στην πλειοψηφία τους ακολουθούν ένα μεικτού τύπου προσανατολισμό [100]+[211] ή [211]+[100], ενώ για συγκεκριμένες τιμές d.c.% και ν, επικρατεί είτε ο [100], είτε ο [211] προσανατολισμός. Υπενθυμίζεται ότι, σύμφωνα με τη θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης (βλ. υποενότητα 3.5.3 Κεφαλαίου 3), ο [100] κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός θεωρείται ο περισσότερο ελεύθερος από παρεμπόδιση για το ηλεκτραποτιθέμενο νικέλιο, καθώς η επικράτησή του δεν συνδέεται με την προσρόφηση εντός του αποθέματος κάποιου παρεμποδιστικού χημικού είδους. Αντιθέτως, η επικράτηση της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης [211] στις επικαλύψεις Ni, παρασκευασμένες από λουτρό Watts, αποδίδεται στην προσρόφηση στη μεταλλική επιφάνεια κολλοειδούς διασποράς Ni(OH)<sub>2</sub>, που σχηματίζεται στην διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη λόγω τοπικής αλκαλοποίησης<sup>[3]</sup>.

Από τα Σχήματα 9.1(α) και 9.1(β) τα οποία αναπαριστούν τη μεταβολή των τιμών RTC των έξι κρυσταλλογραφικών επίπεδων βάσης του νικελίου, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> εντός της μήτρας νικελίου, σε συνθήκες παλμικού ρεύματος, έχει ως αποτέλεσμα την έντονη διαταραχή της του προσανατολισμού [100], ο οποίος επικρατεί όταν η απόθεση γίνεται σε καθεστώς D.C. και όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης (απόθεμα A<sub>5</sub><sup>4,4</sup>). Ανεξάρτητα από τον τύπο της προσανατολισμένης ανάπτυξης που τελικά επιβάλλεται, οι τιμές RTC<sub>(200)</sub> του συνόλου των αποθεμάτων της Σειράς PC είναι σημαντικά μικρότερες από την αντίστοιχη τιμή του αποθέματος A<sub>5</sub><sup>4,4</sup>, γεγονός που υποδηλώνει την υποβάθμιση της ποιότητας του [100] προσανατολισμού. Επίσης, σύμφωνα με τα προσδιοριζόμενα RTC<sub>(111)</sub> και RTC<sub>(311)</sub>, το ποσοστό των κρυσταλλιτών που ακολουθεί την [211] κρυσταλλογραφική διεύθυνση είναι αυξημένο σε όλα τα P.C. Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθέματα. Άξια αναφοράς, είναι η παρατηρούμενη ενίσχυση των τιμών RTC<sub>(220)</sub> και RTC<sub>(420)</sub>, στο σύνολο των σύνθετων παλμικών αποθεμάτων σε σύγκριση πάντα με την απλή D.C. επικάλυψη A<sub>5</sub><sup>4,4</sup>, χωρίς ωστόσο να καθίστανται εκλεκτικοί οι προσανατολισμοί [110] και [210].

Η μεταβολή του εκλεκτικού προσανατολισμού των P.C. σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> συναρτήσει των παραμέτρων duty cycle και συχνότητας παλμού, γίνεται περισσότερο σαφής μέσω του διαγράμματος του Σχήματος 9.2. Είναι φανερό ότι, ένας μεικτός τύπος κρυσταλλικής οργάνωσης επικρατεί στο μεγαλύτερο τμήμα του διαγράμματος, σύμφωνα με τον οποίο οι προσανατολισμοί [211] και [100] συνυπάρχουν ως εκλεκτικοί. Επίσης, σε πιο περιορισμένη περιοχή, που εντοπίζεται στις μικρότερες τιμές του ν που εφαρμόστηκαν, οι κρυσταλλίτες του μετάλλου ακολουθούν αποκλειστικά τον [211] άξονα. Ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός [100] επικρατεί μόνο σε δύο πολύ μικρές περιοχές, οι οποίες αντιστοιχούν στις υψηλότερες τιμές συχνότητα παλμού για d.c.%=30% και 90%. Θα πρέπει βεβαίως να διευκρινιστεί ότι το σημείο μεταβολής της προσανατολισμένης ανάπτυξης δεν μπορεί να γίνει γνωστό με απόλυτη ακρίβεια και για αυτό το λόγο έχει γίνει χρήση διακεκομμένων διαχωριστικών γραμμών των περιοχών επικράτησης των διαφορετικών προσανατολισμών στο διάγραμμα του Σχήματος 9.2. Τα τετράγωνα που διακρίνονται στο διάγραμμα προσανατολισμών, αντιστοιχούν στα παρασκευασθέντα P.C. σύνθετα αποθέματα.



**Σχήμα 9.2** Διάγραμμα μεταβολής του εκλεκτικού προσανατολισμού των σύνθετων Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθεμάτων από λουτρό Watts, κατά την εφαρμογή P.C. σε συνθήκες D.C. όπου επιβάλλεται ο προσανατολισμός [100]



**Σχήμα 9.3** Μεταβολή του εκλεκτικού προσανατολισμού των αποθεμάτων νικελίου από λουτρό Watts, κατά την εφαρμογή P.C. σε συνθήκες D.C. όπου επιβάλλεται ο προσανατολισμός [100] <sup>[4,5]</sup>

Αν συγκριθεί το διάγραμμα μεταβολής των προσανατολισμών των P.C. σύνθετων Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθεμάτων της Σειράς PC με το αντίστοιχο των P.C. απλών επικαλύψεων Ni του Σχήματος 9.3 το οποίο έχει εξαχθεί από προγενέστερη ερευνητική εργασία <sup>[4,5]</sup>, διαπιστώνονται σημαντικές διαφορές. Σύμφωνα με αυτό, για τις συγκεκριμένες τιμές *d.c.%* και *ν* που επιλέχθηκαν στη παρούσα διατριβή, στα P.C. αποθέματα

νικελίου, οι κρύσταλλοι του μετάλλου αναπτύσσονται ελεύθερα δίχως να παρεμποδίζονται σημαντικά από κανένα χημικό είδος, ακολουθώντας αποκλειστικά τον [100] άξονα, κάτι που όπως εξηγήθηκε προηγουμένως δεν ισχύει για το σύνολο των P.C. σύνθετων Ni/ZrO<sub>2</sub>.

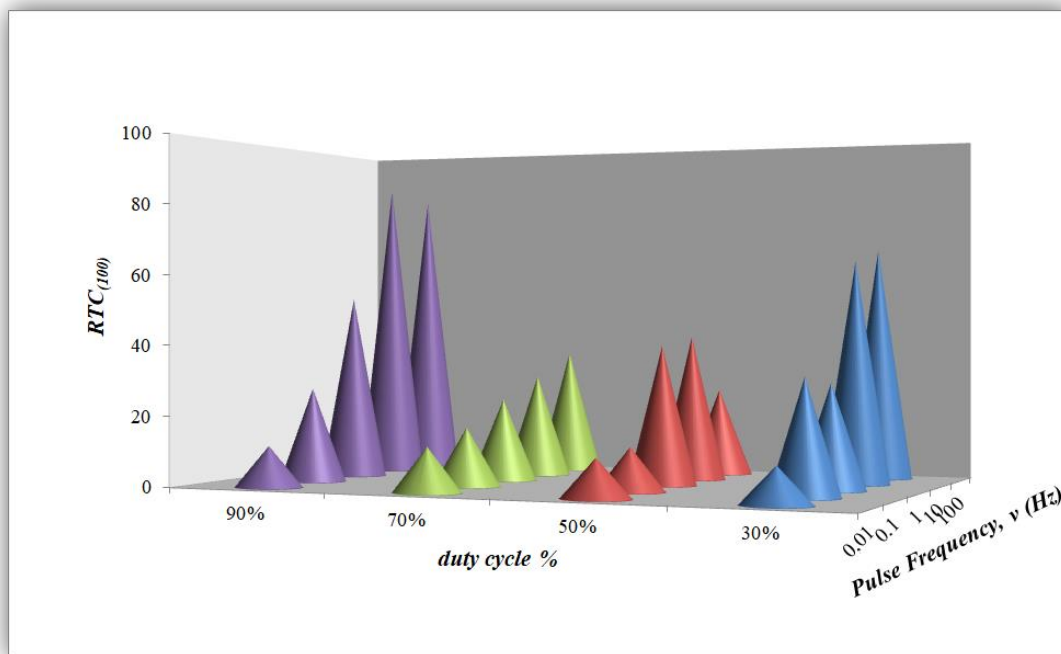
Εν γένει, βάση των αναφερθέντων στην υποενότητα 6.4.1 του Κεφαλαίου 6, μέσω της προσρόφησης των διαφορετικών ιόντων, που υπάρχουν ή σχηματίζονται στον ηλεκτρολύτη, επί της επιφάνειας των διαφόρων σωματιδίων που χρησιμοποιούνται ως φάση διασποράς στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές μεταλλικές επικαλύψεις και της συνεπακόλουθης διαμόρφωσης ιοντικής διπλοστοιβάδας γύρω από αυτά, επηρεάζεται ισχυρά ο τρόπος με τον οποίο τα σωματίδια αλληλεπιδρούν με την καθοδική επιφάνεια. Σύμφωνα λοιπόν με τον μηχανισμό αυτό, είναι πιθανό τα συγκεκριμένα σωματίδια ζirkονίας που χρησιμοποιήθηκαν, λόγω των φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών να μπορούν να μεταβάλλουν την σύσταση της περιοχής του κατολύτη, μέσω της προσρόφησης κυρίως υδρογονοκατιόντων επί αυτών. Η αναγωγή των H<sup>+</sup>, όταν το κελλί διαρρέεται από ρεύμα, έχει ως αποτέλεσμα την τοπική αλκαλοποίηση του κατολύτη<sup>161</sup>. Με τον τρόπο αυτό, κατά τη διάρκεια του χρόνου επιβολής του παλμού, T<sub>on</sub>, ευνοείται ο σχηματισμός κolloειδούς διασποράς Ni(OH)<sub>2</sub>, ένας παρεμποδιστής ο οποίος κατά τη χρονική διάρκεια παύσης του παλμού, T<sub>off</sub>, προσροφάτε στο σύνθετο απόθεμα. Έτσι, δημιουργούνται σφάλματα στην κρυσταλλική δομή του μετάλλου, τα οποία είναι και υπεύθυνα για τον προσανατολισμό σημαντικού ποσοστού των κρυστάλλων κατά τον άξονα [211]. Ως αποτέλεσμα, ο «αναμενόμενος» [100] προσανατολισμός σύμφωνα με το Σχήμα 9.3 αντικαθίσταται στην πλειονότητα των σύνθετων P.C. σύνθετων επικαλύψεων από ένα μεικτό τύπο κρυσταλλικής οργάνωσης [100]+[211] ή [211]+[100]. Η συμπεριφορά αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τη μεταβολή στην προσανατολισμένη ανάπτυξη σύμφωνα με το σχήμα: [100]→[100]+[211] που παρατηρείται στο αντίστοιχο D.C. σύνθετο απόθεμα B<sub>5</sub><sup>4,4</sup> και έχει ήδη αναλυθεί στην υποενότητα 8.1.1 του Κεφαλαίου 8.

Για δεδομένες τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος, ο προαναφερθείς μηχανισμός φαίνεται να είναι περισσότερο έντονος, καθώς τα σύνθετα απόθεματα PC<sub>30</sub><sup>0,01</sup>, PC<sub>50</sub><sup>0,01</sup>, PC<sub>50</sub><sup>0,1</sup>, PC<sub>70</sub><sup>0,01</sup>, PC<sub>70</sub><sup>0,1</sup> και PC<sub>90</sub><sup>0,01</sup> προσανατολίζονται αποκλειστικά κατά τον άξονα [211]. Στις συγκεκριμένες επικαλύψεις ο χρόνος ανάπαυλας του παλμού, T<sub>off</sub>, που προκύπτει, είναι συγκριτικά μεγάλος (70, 50, 5, 30, 3 και 1 s αντίστοιχα). Κατά τη διάρκεια του εκτεταμένου T<sub>off</sub> παρέχεται χρόνος ικανός να επιτευχθεί προσρόφηση υψηλής συγκέντρωσης του κolloειδούς διασποράς Ni(OH)<sub>2</sub> το οποίο σχηματίζεται λόγω της προαναφερθείσας τοπικής αλκαλοποίησης του κατολύτη οπότε τελικά επιβάλλεται αποκλειστικά ο [211] προσανατολισμός ως εκλεκτικός.

Αξιοσημείωτη είναι η πλήρης απελευθέρωση από παρεμποδιστικά φαινόμενα του μηχανισμού ηλεκτροκρυστάλλωσης της μήτρας Ni όταν ν=10 και 100 Hz, και d.c.%=30% και 90%, οπότε οι κρύσταλλοι του νικελίου αναπτύσσονται ακολουθώντας την διεύθυνση [100]. Η ταχεία εναλλαγή μεταξύ χρόνου απόθεσης και χρόνου διακοπής της απόθεσης, που πραγματοποιείται υπό αυτές τις συνθήκες, ενδεχομένως δρα ως «ασπίδα» προστασίας της κρυσταλλικής οργάνωσης του μετάλλου, αποτρέποντας την «εισβολή» των παρεμποδιστών που υπάρχουν ή σχηματίζονται στην διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη.

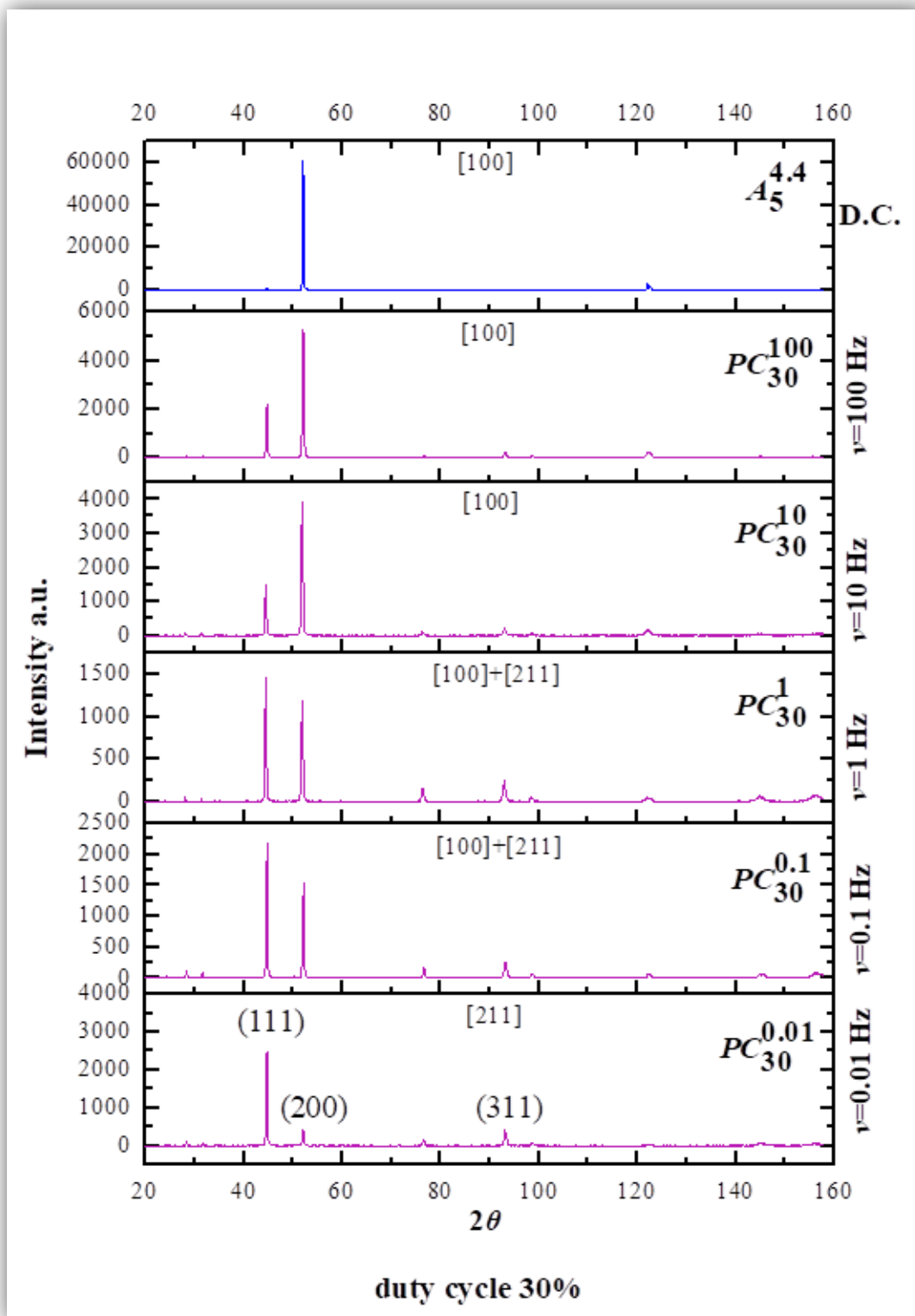
Παρατηρώντας το διάγραμμα του Σχήματος 9.4 μπορεί εύκολα να διακρίνει κανείς την έντονη διακύμανση των τιμών RTC<sub>(200)</sub> συναρτήσει της συχνότητας του παλμού και του duty cycle. Συνεπώς προκύπτει το συμπέρασμα ότι η μεταβολή των δύο αυτών παραμέτρων του παλμικού ρεύματος επιδρά σημαντικά στην ελεύθερη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του νικελίου των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς PC. Επιπρόσθετα,

θα μπορούσε να παρατηρηθεί ότι για τις δεδομένες τιμές d.c.% που επιλέχθηκαν για την παραγωγή των P.C. σύνθετων Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθεμάτων, η μείωση της συχνότητας του παλμού, φαίνεται να προκαλεί αύξηση της παρεμπόδισης και συνεπακόλουθα μείωση της ποιότητας του προσανατολισμού κατά τη διεύθυνση [100]. Το φαινόμενο αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα προαναφερθέντα, καθώς εν γένει, η εφαρμογή μικρότερων τιμών ν, έχει ως αποτέλεσμα τη βραδύτερη εναλλαγή μεταξύ επιβολής και παύσης του παλμού και την επιμήκυνση του χρόνου T<sub>off</sub>. Όπως αναφέρθηκε, υπό αυτές τις συνθήκες, περιορίζεται έντονα η ελεύθερη κρυσταλλική οργάνωση του νικελίου μέσω της προσρόφησης των παρεμποδιστικών χημικών ειδών στην αναπτυσσόμενη μεταλλική επιφάνεια, κατά τη διάρκεια του χρόνου ανάπαυλας.

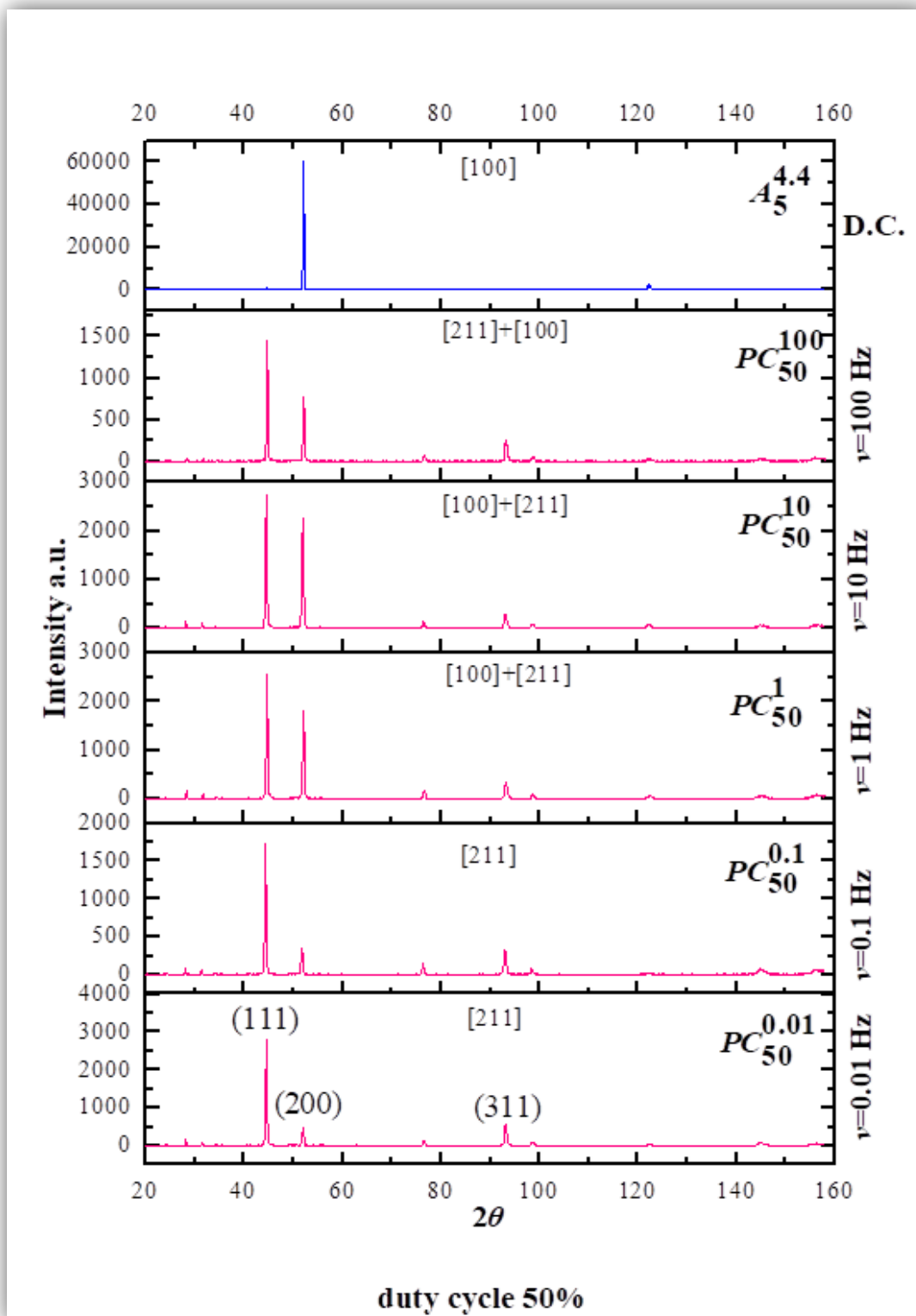


Σχήμα 9.4 Επίδραση της μεταβολής της συχνότητας παλμών, ν και του duty cycle στην ποιότητα του προσανατολισμού [100] του συνόλου παλμικών σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC

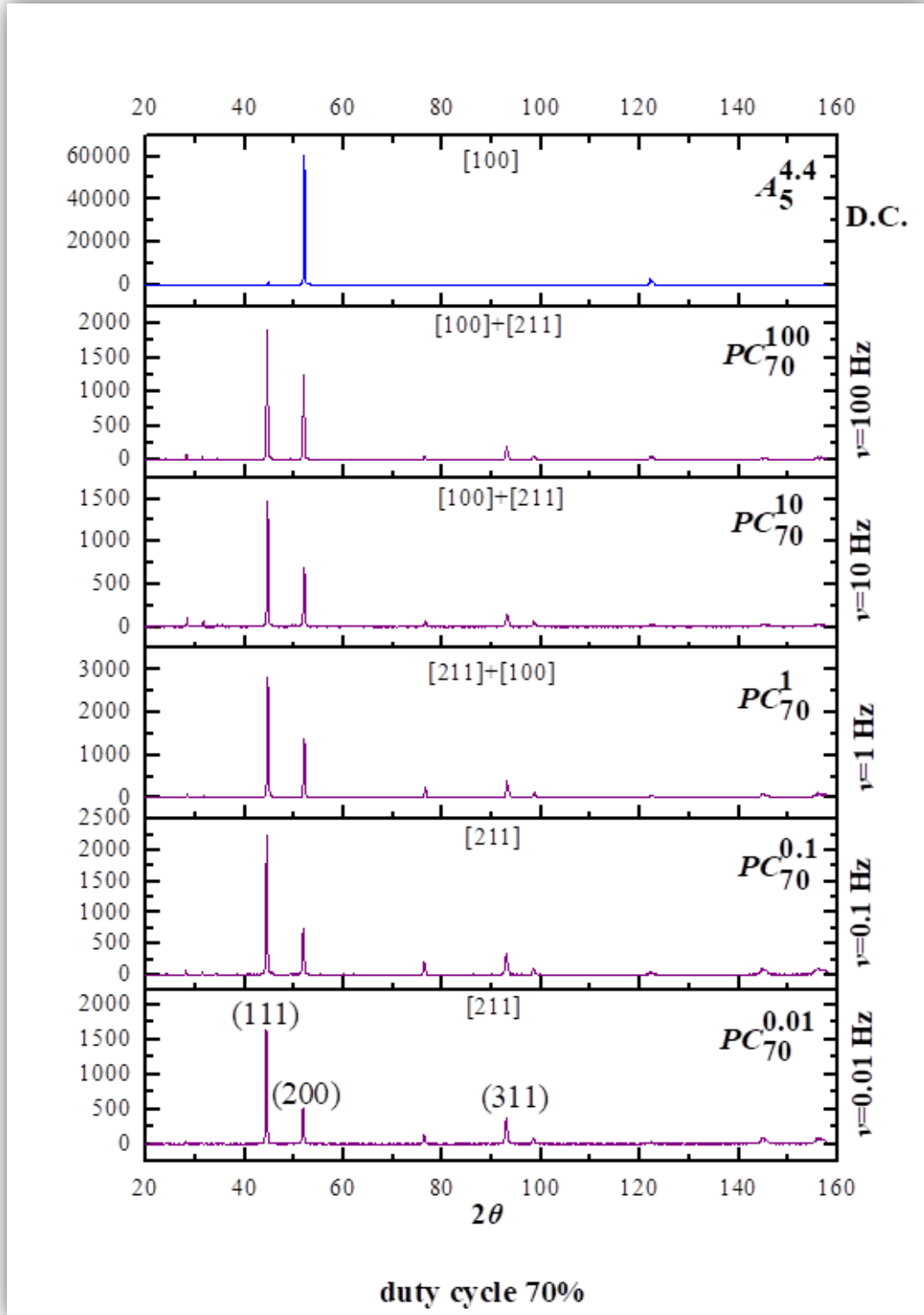
Επίσης, από το Σχήμα 9.4, εξάγεται το συμπέρασμα ότι όταν επιβάλλεται d.c.=90%, για κάθε τιμή συχνότητας παλμού που χρησιμοποιήθηκε, η διαταραχή του [100] προσανατολισμού είναι η μικρότερη που επέρχεται. Υπό d.c.=90% και ανεξάρτητα από την συχνότητα παλμού, ισχύει ότι  $T_{on} > T_{off}$ . Επομένως, είναι αναμενόμενο μικρότερη ποσότητα των διαφόρων παρεμποδιστών που σχηματίζονται κατά την επιβολή του παλμού να έχει την ευκαιρία να προσροφηθεί στην καθοδική επιφάνεια κατά τη διάρκεια της ανάπαυλας. Ως αποτέλεσμα, η παρεμπόδιση της ελεύθερης κρυσταλλικής ανάπτυξης κατά τον άξονα [100] είναι σχετικά περιορισμένη. Ειδικότερα, υπό d.c.=90% και ν=10 και 100 Hz, το προαναφερθέν φαινόμενο είναι εντονότερο καθώς οι χρόνοι T<sub>off</sub> είναι πολύ μικροί (0.01 και 0.001 s αντίστοιχα) και έτσι τα αποθέματα PC<sub>90</sub><sup>10</sup> και PC<sub>90</sub><sup>100</sup> ακολουθούν τελικά τον [100] τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης.



**Σχήμα 9.5** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> τα οποία παρασκευάστηκαν υπό *d.c.*=30% και  $\nu=0.01, 0.1, 1, 10$  & 100 Hz, καθώς και του απλού D.C. αποθέματος Ni A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>

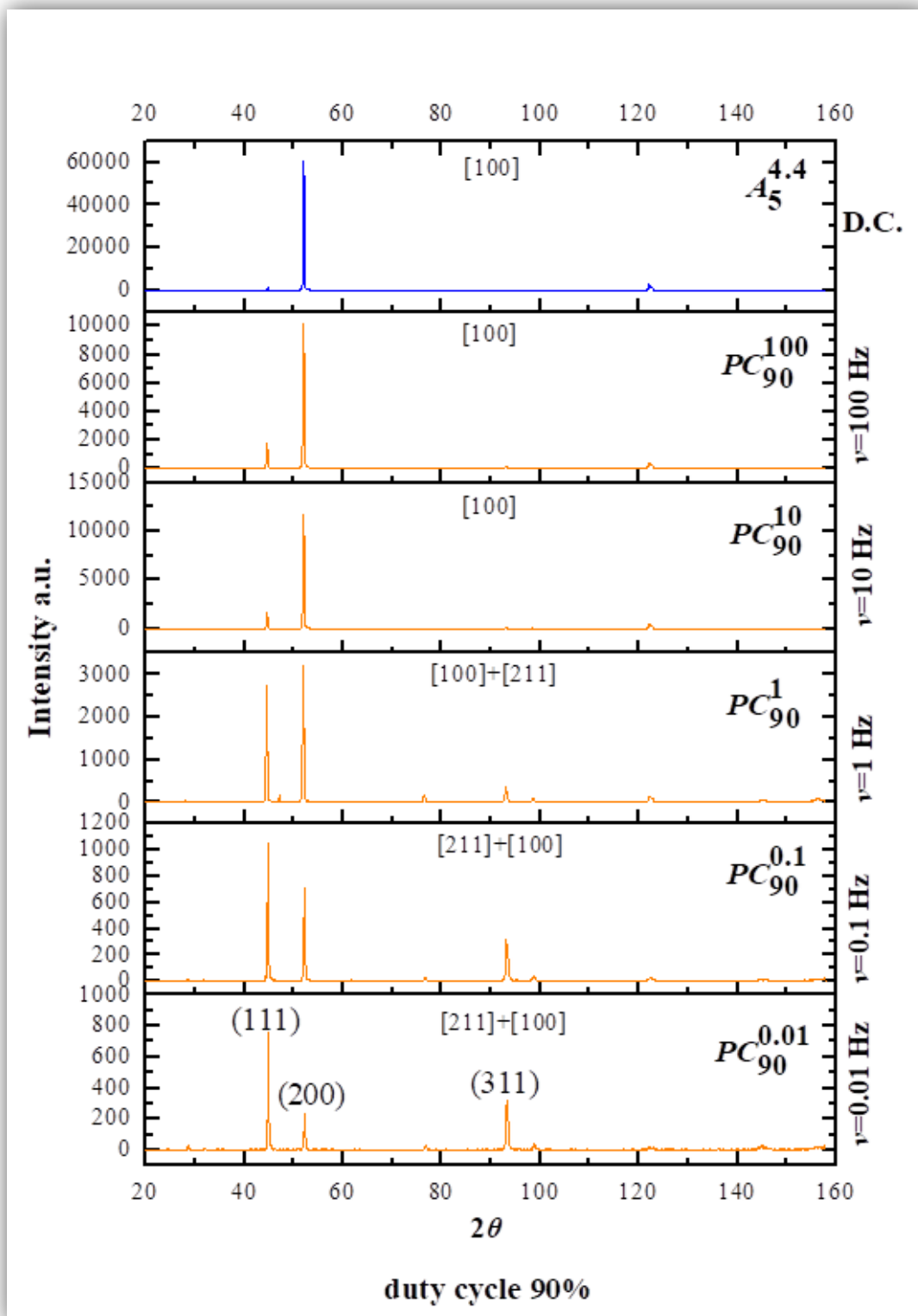


**Σχήμα 9.6** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> τα οποία παρασκευάστηκαν υπό  $d.c.=50\%$  και  $\nu=0.01, 0.1, 1, 10$  &  $100$  Hz, καθώς και του απλού D.C. αποθέματος Ni  $A_5^{4.4}$



**Σχήμα 9.7** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> τα οποία παρασκευάστηκαν υπό *d.c.*=70% και  $\nu=0.01, 0.1, 1, 10$  & 100 Hz, καθώς και του απλού D.C. αποθέματος Ni A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>





**Σχήμα 9.8** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> τα οποία παρασκευάστηκαν υπό *d.c.*=90% και  $\nu=0.01, 0.1, 1, 10$  & 100 Hz, καθώς και του απλού D.C. αποθέματος Ni A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>

Στα Σχήματα 9.5–9.8 περιλαμβάνονται τα ακτινοδιαγράμματα του συνόλου των σύνθετων P.C. επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν. Επίσης, έχει συμπεριληφθεί σε αυτά το διάγραμμα περιθλασης ακτίνων–X του απλού D.C. αποθέματος A<sub>5</sub><sup>4,4</sup>, ώστε μέσω αντιπαραβολής να γίνει εμφανής η επίδραση της συναπόθεσης των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στην προσανατολισμένη ανάπτυξη του μετάλλου σε καθεστώς παλμικού ρεύματος. Ακόμα, έχει επισημανθεί και ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός που επικρατεί σε κάθε απόθεμα. Η μείωση της έντασης της γραμμής περιθλασης του κρυσταλλογραφικού επίπεδου (200) και η ταυτόχρονη αύξηση των αντίστοιχων γραμμών των επιπέδων (111) και (311) στα P.C. σύνθετα αποθέματα, σε σύγκριση με το A<sub>5</sub><sup>4,4</sup>, επιβεβαιώνει τα προαναφερθέντα περί παρεμπόδισης της ελεύθερης κρυσταλλικής οργάνωσης του μετάλλου σε καθεστώς παλμικού ρεύματος. Η παρατήρηση αυτή ισχύει ακόμα και για τις P.C. επικαλύψεις που διατηρούν τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό κατά τον άξονα [100]. Επιπρόσθετα, μέσω των εντάσεων των γραμμών περιθλασης καθίσταται σαφής η αύξηση της κρυσταλλικής παρεμπόδισης μειούμενης της συχνότητας του παλμού, όπως έχει ήδη αναλυθεί.

Αξιίζει αν σημειωθεί ότι οι T. Borkar *et al* <sup>[7]</sup>, διαπιστώνουν επίσης ενίσχυση της γραμμής (111) έναντι της (200) στα διαγράμματα περιθλασης ακτίνων–X του P.C. σύνθετου αποθέματος Ni/ZrO<sub>2</sub> που παρασκεύασαν από λουτρό Watts απαλλαγμένο από πρόσθετα επιβάλλοντα  $d.c.=20\%$ ,  $v=10$  Hz και  $j_p=3$  A·dm<sup>-2</sup>, σε σύγκριση με το D.C. απόθεμα. Συνεπακόλουθα, αναφέρεται από τους ερευνητές αυτούς αύξηση της τιμής του  $RTC_{(111)}$  και ταυτόχρονη μείωση  $RTC_{(200)}$  σε καθεστώς παλμικού ρεύματος.

Στα παραπάνω ακτινοδιαγράμματα των σύνθετων P.C. αποθεμάτων διακρίνονται ( $2\theta=20^\circ-36^\circ$ ) οι κορυφές που αντιστοιχούν στην συναποτιθέμενη, στη μεταλλική μήτρα, ζirkονία.

### ➤ Φαινόμενο Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών

Παρατηρώντας τους Πίνακες 9.2(α) και (β), μπορεί να υποστηριχθεί ότι σύμφωνα με το προσδιοριζόμενο φαινόμενο μέσο μέγεθος,  $d$ , των κρυστάλλων της μήτρας νικελίου, τα σύνθετα αποθέματα της Σειράς PC χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερος μικροκρυσταλλικά. Κάτι τέτοιο δεν αποτελεί έκπληξη καθώς σύμφωνα με όσα έχουν διατυπωθεί στο Κεφάλαιο 5, εν γένει η εφαρμογή παλμικού ρεύματος αποτελεί κατάλληλη μέθοδο για την παραγωγή πολύ μικροκρυσταλλικών ή ακόμα και νανοκρυσταλλικών μεταλλικών επικαλύψεων. Σε καθεστώς P.C., επιτυγχάνονται πολύ υψηλές τιμές στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος, οι οποίες επιφέρουν αυξημένες τιμές υπέρτασης, παρέχοντας έτσι μεγαλύτερα ποσά ενέργειας για το σχηματισμό νέων πυρήνων και τελικά τη δημιουργία αποθεμάτων με σημαντικά μειωμένο μέγεθος κρυσταλλιτών <sup>[8–10]</sup>.

Επιπρόσθετα, συμπεραίνεται ότι το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων των P.C. σύνθετων επικαλύψεων σχετίζεται άμεσα με τον κρυσταλλογραφικό άξονα τον οποίο ακολουθούν οι κρύσταλλοι της μεταλλικής μήτρας καθώς αναπτύσσονται. Η ίδια διαπίστωση έχει γίνει και για τις σύνθετες D.C. επικαλύψεις της Σειράς B, όπως αναφέρεται στην υποενότητα 8.1.1 του Κεφαλαίου 8. Έτσι, τα P.C. αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> με προσανατολισμό [100], εμφανίζονται ελαφρώς περισσότερο μεγαλοκρυσταλλικά ( $d\approx 25-33$  nm) από τα εκείνα που αναπτύσσονται κατά τον άξονα [211] ( $d\approx 20-24$  nm). Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς το κolloειδές υδροξείδιο του νικελίου, στην παρουσία του οποίου αποδίδεται η επικράτηση του [211] προσανατολισμού, προσροφάτε ισχυρά εντός του μεταλλικού πλέγματος, προκαλώντας ατέλειες στην κρυσταλλική δομή και κατακερματισμό των κρυστάλλων <sup>[3]</sup>. Αξιίζει να σημειωθεί ότι

σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρατίθενται στην υποενότητα 8.1.2 του Κεφαλαίου 8, προκειμένου να παραχθούν σύνθετες D.C. Ni/ZrO<sub>2</sub> επικαλύψεις φαινόμενου μέσου μεγέθους κρυστάλλων  $d \approx 20$  nm (βλ. Πίνακα 8.3, Σειρά E), απαιτείται η προσθήκη κουμαρίνης στο λουτρό σε συγκέντρωση  $C_{\text{coul}} = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Οι επικαλύψεις που ακολουθούν τον μεικτό τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης [100]+[211] ή [211]+[100], διακρίνονται από παρόμοιο μεταξύ τους κρυσταλλικό μέγεθος. Ειδικότερα, κατά μέσο όρο οι κρύσταλλοι των επικαλύψεων αυτών που ακολουθούν τον [100] άξονα παρουσιάζουν  $d_{[100]} \approx 28$  nm και εκείνοι που ακολουθούν τον [211] άξονα παρουσιάζουν  $d_{[211]} \approx 20$  nm. Συνεπώς, το κρυσταλλικό μέγεθος των P.C. αποθεμάτων με τον μεικτού τύπου προσανατολισμό είναι συγκρίσιμο με εκείνο της D.C. σύνθετης επικάλυψης  $B_5^{4,4}$ , η οποία ακολουθεί επίσης τον μεικτό τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης.

Επομένως, μπορεί να διατυπωθεί η άποψη ότι με την κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος είναι δυνατό να παραχθούν σύνθετα Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθέματα περισσότερο μικροκρυσταλλικά από ότι σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j_p$  και pH) και από λουτρό Watts χωρίς να απαιτείται η χρήση του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη. Ειδικότερα, οι καταλληλότερες τιμές duty cycle και συχνότητας παλμού είναι εκείνες που οδηγούν σε σύνθετα αποθέματα τα οποία προσανατολιζονται αποκλειστικά κατά τον [211] κρυσταλλογραφικό άξονα. Μάλιστα, υπό αυτές τις τιμές d.c. και  $\nu$ , δύναται να παρασκευαστούν P.C. σύνθετα Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθέματα περισσότερο μικροκρυσταλλικά από ότι αναφέρεται από τους T. Borkar *et al* <sup>[7]</sup> (d.c.%=20%,  $\nu=10$  Hz,  $j_p=3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ), οι οποίοι προσδιορίζουν το κρυσταλλικό μέγεθος της P.C. Ni/ZrO<sub>2</sub> επικάλυψης που παρασκεύασαν ίσο με 28 nm.

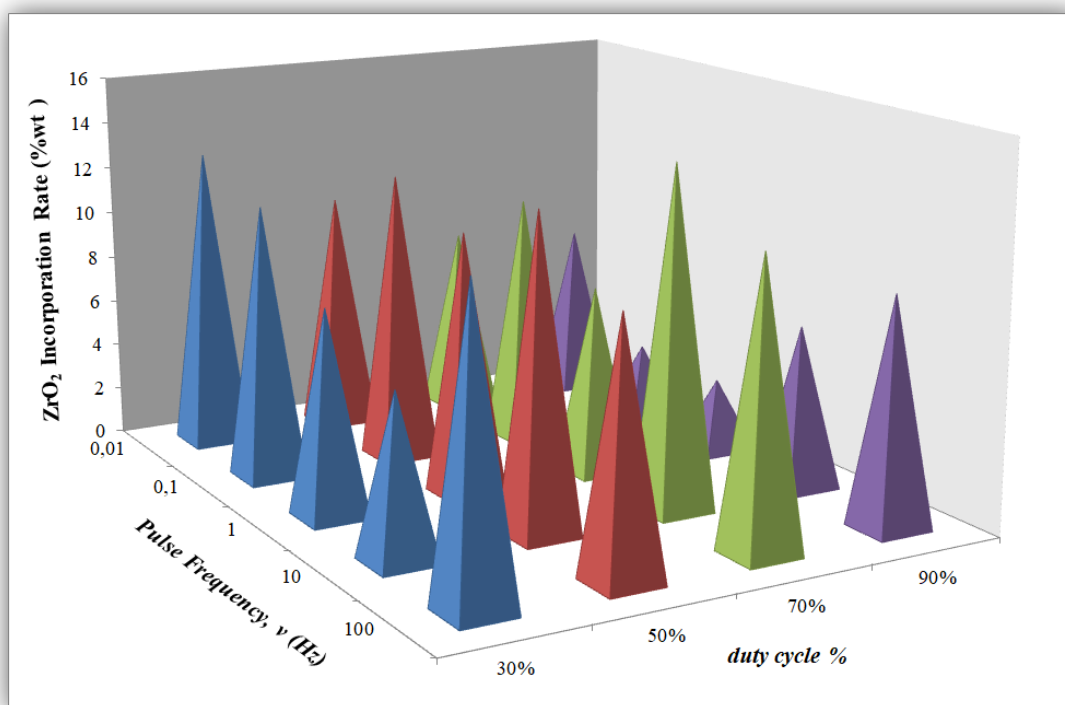
Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει το γεγονός ότι τα P.C. σύνθετα αποθέματα  $PC_{30}^{10}$ ,  $PC_{30}^{100}$ ,  $PC_{90}^{10}$ ,  $PC_{90}^{100}$ , που προσανατολιζονται κατά τον άξονα [100], εμφανίζουν μικρότερους κρυσταλλίτες νικελίου από την απλή D.C. επικάλυψη  $A_5^{4,4}$ , η οποία ακολουθεί τον ίδιο τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης. Το γεγονός αυτό, σύμφωνα και με την άποψη που έχει διατυπωθεί στην υποενότητα 8.1.1 του Κεφαλαίου 8 αναφορικά με την δράση των σωματιδίων ζirkονίας στο μέγεθος των κρυστάλλων της μεταλλικής μήτρας, δεν οφείλεται πιθανότατα στη συναπόθεσή τους σε αυτή. Συνεπώς, θα πρέπει να αποδοθεί κατά κύριο λόγο στις συνθήκες που επικρατούν κάνοντας χρήση των μεγαλύτερων τιμών συχνότητας παλμού ( $\nu=10$  και 100 Hz) υπό τις οποίες παρασκευάζονται τα συγκεκριμένα αποθέματα. Είναι λοιπόν πιθανό, ο πολύ σύντομος κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας ο οποίος διαμορφώνεται από την επιβολή των σχετικά υψηλότερων τιμών  $\nu$ , να μην ευνοεί τη διεργασία της ανάπτυξης των σχηματιζόμενων κρυστάλλων, με αποτέλεσμα να παράγονται περισσότερο μικροκρυσταλλικές σύνθετες επικαλύψεις.

### ➤ Ποσοστό Συναπόθεσης Σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>

Το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου (βλ. Πίνακες 9.1(α) και (β)), το οποίο εκτιμήθηκε μέσω των αναλύσεων EDS που πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο των σύνθετων επικαλύψεων, κυμαίνεται κατά προσέγγιση από %wt 7 έως και περισσότερο από %wt 14 στην πλειονότητα των P.C Ni/ZrO<sub>2</sub> σύνθετων αποθεμάτων. Σύμφωνα με το μέχρι στιγμής δημοσιευμένο επιστημονικό έργο που αφορά στην ηλεκτρολυτική απόθεση σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> σε συνθήκες παλμικού ρεύματος <sup>[7,11-13]</sup>, τα ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας που επιτυγχάνονται στην παρούσα διατριβή σε καθεστώς P.C. μπορούν να

χαρακτηριστούν ως ιδιαίτερα υψηλά, ειδικά αν ληφθεί υπόψη ότι δεν έγινε χρήση οποιασδήποτε επιφανειοδραστικής ουσίας.

Επιπρόσθετα, στις P.C. επικαλύψεις  $PC_{30}^{0,01}$ ,  $PC_{30}^{100}$ ,  $PC_{50}^{0,1}$ ,  $PC_{50}^{10}$ ,  $PC_{70}^{10}$ , εκτιμήθηκε ότι η ενσωμάτωση της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου ξεπερνά σε ποσότητα εκείνη του D.C. αποθέματος  $B_5^{4,4}$ , καθώς τα ποσοστά συναπόθεσης στα συγκεκριμένα αποθέματα προσδιορίστηκαν λίγο μεγαλύτερα από %wt 12.2. Κατά συνέπεια, σύμφωνα με τα προσδιορισθέντα ποσοστά συναπόθεσης, η επιβολή παλμικού ρεύματος για την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> δύναται, με την κατάλληλη επιλογή των τιμών *duty cycle* και  $\nu$ , να έχει ως αποτέλεσμα τον εγκλεισμό ελαφρώς μεγαλύτερης ποσότητας σωματιδίων ζirkονίας από ότι επιτυγχάνεται σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, χωρίς να απαιτείται η προσθήκη τασιενεργής ουσίας στο λουτρό Watts. Η επίτευξη υψηλότερων ποσοστών συναπόθεσης σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου που παρατηρήθηκε σε καθορισμένες συνθήκες του P.C., βρίσκεται σε συμφωνία με πλήθος διαφορετικών βιβλιογραφικών πηγών σχετιζόμενων με την ηλεκτρολυτική συναπόθεση διαφορετικών αδρανών σωματιδίων σε καθεστώς παλμικού ρεύματος [7,14–20]. Σε ότι αφορά στην ποσότητα σωματιδίων ζirkονίας που ενσωματώνεται στη μήτρα νικελίου, οι βέλτιστες τιμές *d.c.%* και  $\nu$ , για  $j_p=5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  και  $pH=4.4$ , είναι *d.c.%*=70% και  $\nu=10$ , καθώς στην επικάλυψη  $PC_{70}^{10}$  σημειώνεται το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης (%wt ~14.40).



**Σχήμα 9.9** Επίδραση της μεταβολής της συχνότητας παλμού,  $\nu$  και του *duty cycle* στο ποσοστό συναπόθεσης % wt των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου στο σύνολο των παλμικών σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC

Παρατηρώντας το Σχήμα 9.9, προκύπτει ότι για κάθε τιμή συχνότητας παλμού που εφαρμόστηκε, όταν επιβάλλεται *d.c.*=90% εγκλείεται στη μεταλλική μήτρα η μικρότερη ποσότητα σωματιδίων. Έχει διαπιστωθεί από πολλούς ερευνητές ότι η συναπόθεση των σωματιδίων σε καθεστώς P.C., εν γένει, ευνοείται όταν ο χρόνος παύσης του

παλμού είναι επαρκώς εκτεταμένος, δηλαδή υπό μικρότερες τιμές του *duty cycle* [15,16,19,21–28]. Όταν το *duty cycle* είναι 90%, οι χρόνοι  $T_{off}$  είναι μικρότεροι από τους χρόνους  $T_{on}$ , συνεπώς μικρότερη ποσότητα σωματιδίων έχει την ευκαιρία να μεταβεί από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη στην καθοδική επιφάνεια και να προσροφηθεί, καταρχίν, ασθενώς επί αυτής. Έτσι, λιγότερα είναι τελικά τα διαθέσιμα σωματίδια τα οποία δύνανται να ενσωματωθούν στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα κατά τη διάρκεια επιβολής του παλμού, γεγονός που οδηγεί σε χαμηλότερα ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας. Είναι επίσης πιθανό η μειωμένη συναπόθεση που παρατηρείται υπό αυτές τις συνθήκες να συσχετίζεται και με την σχετικά περιορισμένη διαταραχή του [100] προσανατολισμού που παρατηρείται υπό *d.c.*%=90% και για κάθε τιμή  $\nu$ , σύμφωνα με την ανάλυση που προηγήθηκε.

Ενδεχομένως, μέσω ενός παρόμοιου μηχανισμού με αυτόν που μόλις περιγράφηκε, να μπορεί να ερμηνευτεί η παρατηρούμενη μικρή διακύμανση της ποσότητας των σωματιδίων που ενσωματώνονται στη μήτρα νικελίου (%wt ~10.0–13.0) όταν *d.c.*%=50% για τις διαφορετικές τιμές συχνότητας παλμού που επιβλήθηκαν. Υπό τις συνθήκες αυτές, ο χρόνος απόθεσης είναι πάντα ίσος με το χρόνο μη απόθεσης ( $T_{on}=T_{off}$ ), επομένως είναι πιθανό να διαμορφώνεται μία ισορροπία μόνιμης κατάστασης, όπου ο αριθμός των σωματιδίων που ενσωματώνονται στο απόθεμα κατά τη διάρκεια του  $T_{on}$  είναι παραπλήσιος του αριθμού των σωματιδίων που φθάνουν στην καθοδική επιφάνεια κατά τη διάρκεια του  $T_{off}$ .

Σύμφωνα με το Σχήμα 9.9, δεν διαφαίνεται κάποιος σαφής μηχανισμός μέσω του οποίου η μεταβολή της συχνότητας του παλμού επιδρά στο ποσοστό της συναποτιθέμενης ζirkονίας για τις τιμές *d.c.*% και τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης που επιβλήθηκαν. Το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό της πολυπλοκότητας του φαινομένου της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης και της πολυπαραγοντικής φύσης της, όπως έχει αναλυθεί στο Κεφάλαιο 6. Όταν χρησιμοποιείται παλμικό ρεύμα, στην πυκνότητα ρεύματος, στο pH και στη θερμοκρασία του λουτρού, στην ανάδευση του ηλεκτρολύτη, στο είδος των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου κτλ., προστίθενται επιπλέον παράμετροι οι οποίες δύνανται να επηρεάσουν τη διεργασία, όπως τα  $T_{on}$  και  $T_{off}$  καθώς και η μεταξύ τους αναλογία, σύμφωνα με τα παραπάνω. Ενδεικτικό είναι ότι έχουν δημοσιευτεί αντικρουόμενες ερευνητικές εργασίες αναφορικά με την ευεργετική [20,25] ή μη [19,29] δράση της εφαρμογής υψηλών τιμών συχνότητας παλμού ( $\nu \geq 1000$  Hz), στην ποσότητα των σωματιδίων που ενσωματώνονται στη μήτρα νικελίου.

Επίσης, σύμφωνα με το διατυπωθέν μοντέλο των Celis *et al* [30], θεωρείται απαραίτητη η αναγωγή στην κάθοδο ταυτόχρονα με τα μεταλλοκατιόντα ενός σημαντικού ποσοστού των προσροφημένων στα σωματίδια χημικών ειδών, προκειμένου αυτά να ενσωματωθούν στην στο μεταλλικό απόθεμα. Η διεργασία της αναγωγής, μεταξύ άλλων, επηρεάζεται από την επιβαλλόμενη υπέρταση [31–33]. Επομένως, αναμένεται το ποσοστό των σωματιδίων να είναι μεγαλύτερο όταν η τιμή της υπέρτασης καθιστά δυνατή την αναγωγή των προσροφημένων στα σωματίδια ιόντων [32,34,35]. Επομένως, η απόκτηση στιγμιαίων υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος, η οποία έχει παρατηρηθεί σε καθεστώς P.C. για συγκεκριμένα *d.c.*% και  $\nu$ , δύναται να επιβάλει την πλέον κατάλληλη τιμή υπέρτασης και ως εκ τούτου να παραχθούν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις με υψηλότερο περιεχόμενο σε σωματίδια [36].

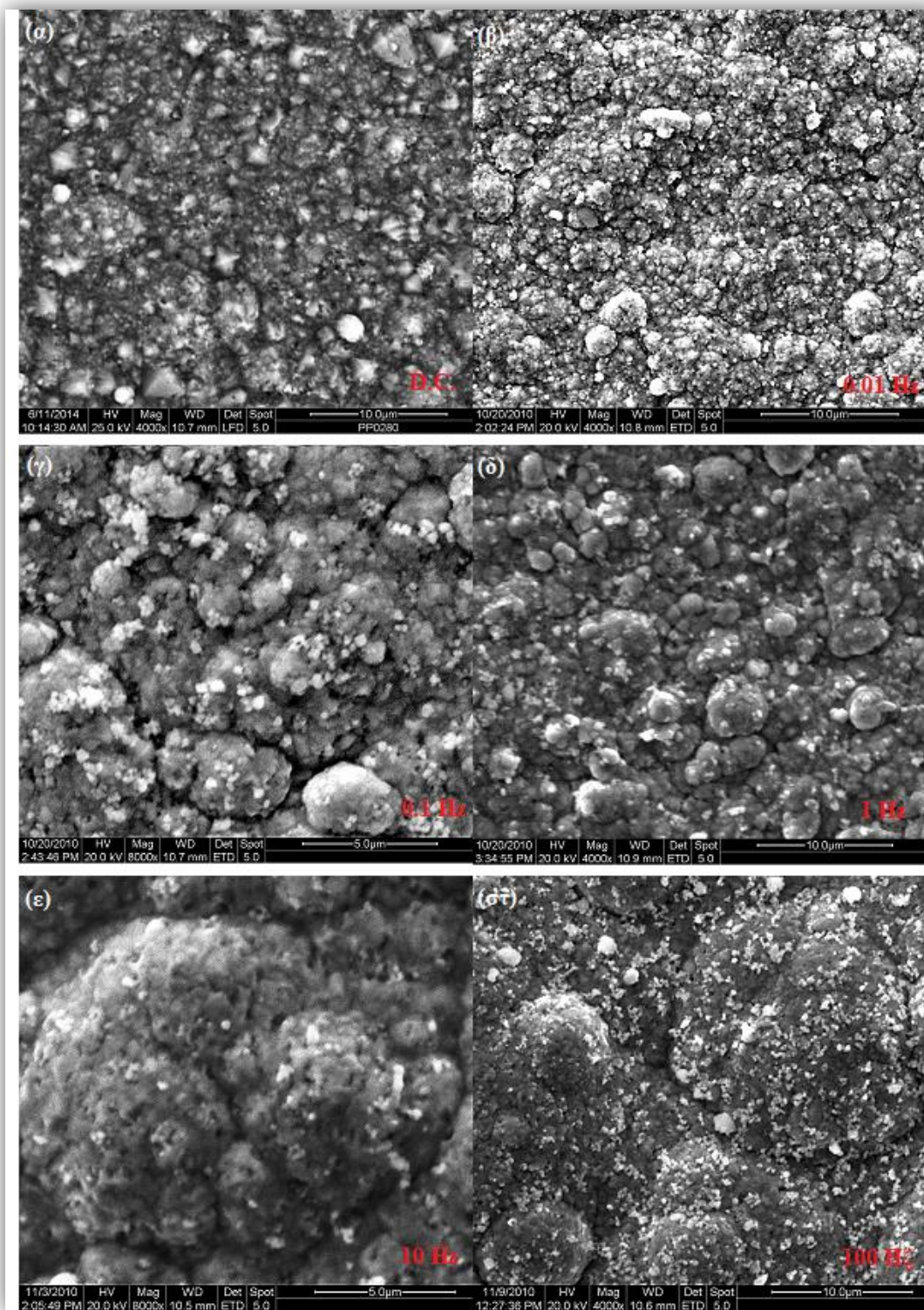
### ➤ Μελέτη Μορφολογίας της Επιφάνειας

Στις Εικόνες 9.1–9.4 που ακολουθούν παρατίθενται μικρογραφίες SEM του συνόλου των σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς P.C. Σε αυτές έχει συμπεριληφθεί μικρογραφία SEM του αντίστοιχου D.C. σύνθετου αποθέματος B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, του οποίου η επιφανειακή μορφολογία έχει ήδη σχολιαστεί (βλ. Εικόνα 8.3, υποενότητα 8.1.1, Κεφάλαιο 8). Συγκεκριμένα, η μορφολογία του έχει χαρακτηριστεί ως τύπου «cauliflower», με ταυτόχρονα ευδιάκριτους τους χαρακτηριστικούς κρυστάλλους [100] και [211] του νικελίου.

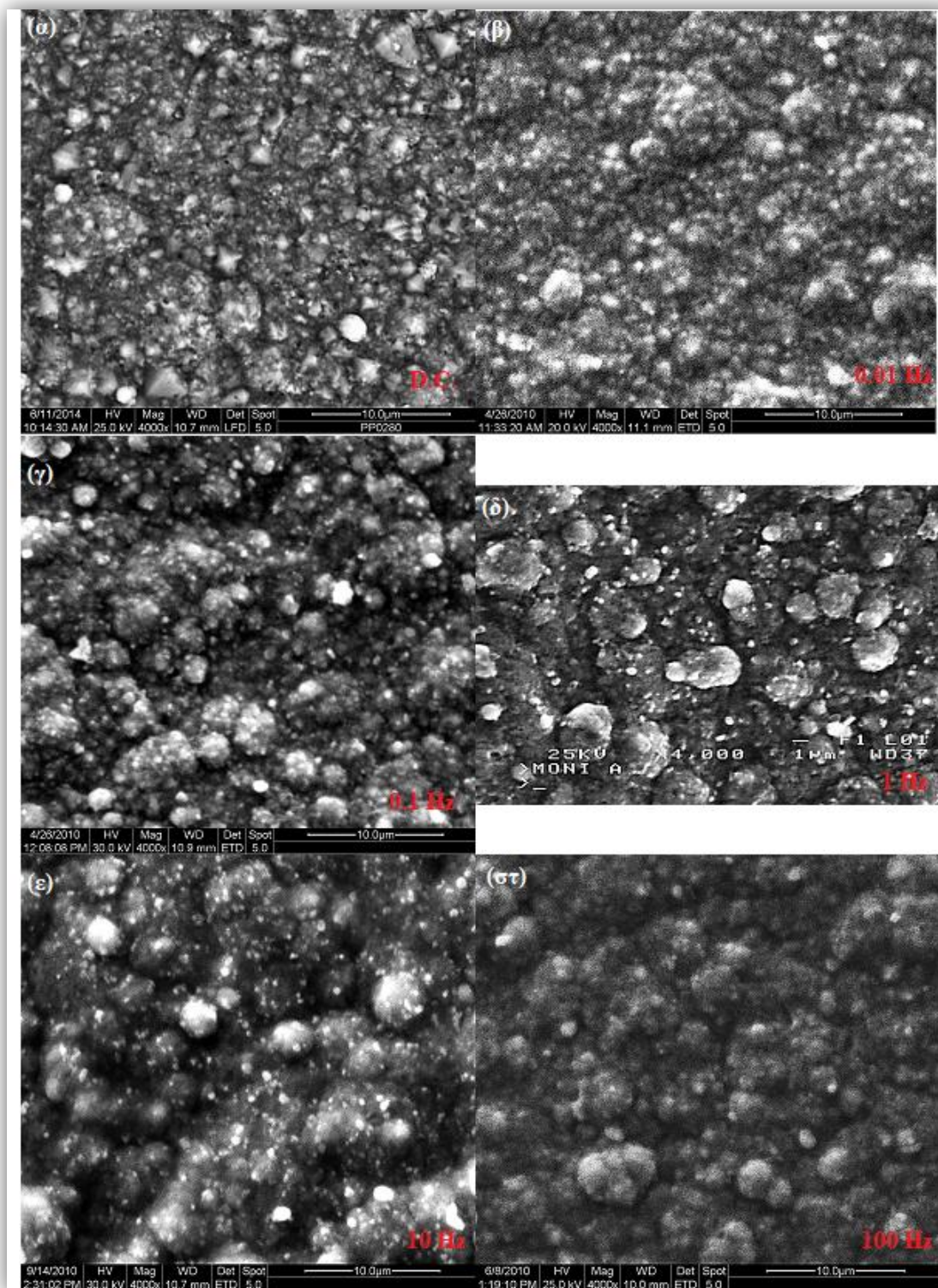
Συγκρίνοντας τις μικρογραφίες SEM των σύνθετων P.C. αποθεμάτων με το D.C., συμπεραίνει κανείς ότι για duty cycle 30%, 50%, 70% και για το σύνολο των τιμών ν, η επιβολή παλμικού ρεύματος επιδρά καθοριστικά στην επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων. Ειδικότερα, επικρατεί ιδιαίτερα έντονη μορφολογία «cauliflower», με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η διάκριση των προσανατολισμένων κατά τους άξονες [100] και [211] τυπικών κρυστάλλων της μεταλλικής μήτρας (βλ. υποενότητες 3.6.1 και 3.6.2, Κεφάλαιο 3).

Ωστόσο, για το σύνολο των P.C. επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν υπό d.c.% = 90% η επιφανειακή μορφολογία τύπου «cauliflower» περιορίζεται σημαντικά. Το φαινόμενο αυτό είναι περισσότερο έντονο στις μικρότερες συχνότητες παλμού 0.01 Hz και 0.1 Hz και πρέπει να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι συνθήκες παλμικού ρεύματος που διαμορφώνονται όταν επιβάλλονται υψηλές τιμές duty cycle και χαμηλές τιμές ν, είναι «ήπιες» και δεν απέχουν πολύ από τις συνθήκες του συνεχούς ρεύματος (βλ. υποενότητα 5.6.1, Κεφάλαιο 5). Ως αποτέλεσμα, η επιφανειακή μορφολογία των επικαλύψεων PC<sub>90</sub><sup>0.01</sup>, PC<sub>90</sub><sup>0.1</sup> προσιδιάζει με εκείνη του D.C. σύνθετου αποθέματος.

Επιπρόσθετα, στην επικάλυψη PC<sub>90</sub><sup>0.01</sup>, η οποία ακολουθεί τον [211] τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης, μπορούν να διακριθούν οι χαρακτηριστικοί [211] κρύσταλλοι του νικελίου, ενώ στην επικάλυψη PC<sub>90</sub><sup>0.1</sup> διακρίνονται οι τυπικοί κρύσταλλοι των προσανατολισμών [100] και [211], καθώς σε αυτήν επικρατεί ο μεικτού τύπου τρόπος κρυσταλλικής ανάπτυξης [211]+[100]. Ομοίως, στα αποθέματα PC<sub>90</sub><sup>10</sup> και PC<sub>90</sub><sup>100</sup> που αναπτύσσονται ακολουθώντας διεύθυνση [100], είναι εμφανείς οι χαρακτηριστικοί [100] κρύσταλλοι. Μάλιστα, αν συγκριθούν οι μικρογραφίες SEM των επικαλύψεων αυτών (Εικόνα 9.4 (ε) και (στ)) με εκείνη του D.C. αποθέματος νικελίου A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> (Εικόνα 9.5), παρατηρεί κανείς ότι οι [100] κρύσταλλοι των συγκεκριμένων P.C. σύνθετων αποθεμάτων φαίνονται μικρότεροι σε μέγεθος. Ως εκ τούτου επιβεβαιώνονται τα ευρήματα του φαινομένου μέσου κρυσταλλικού μεγέθους, d, που προκύπτουν από την εξίσωση Scherrer, τα οποία έχουν συζητηθεί ανωτέρω.

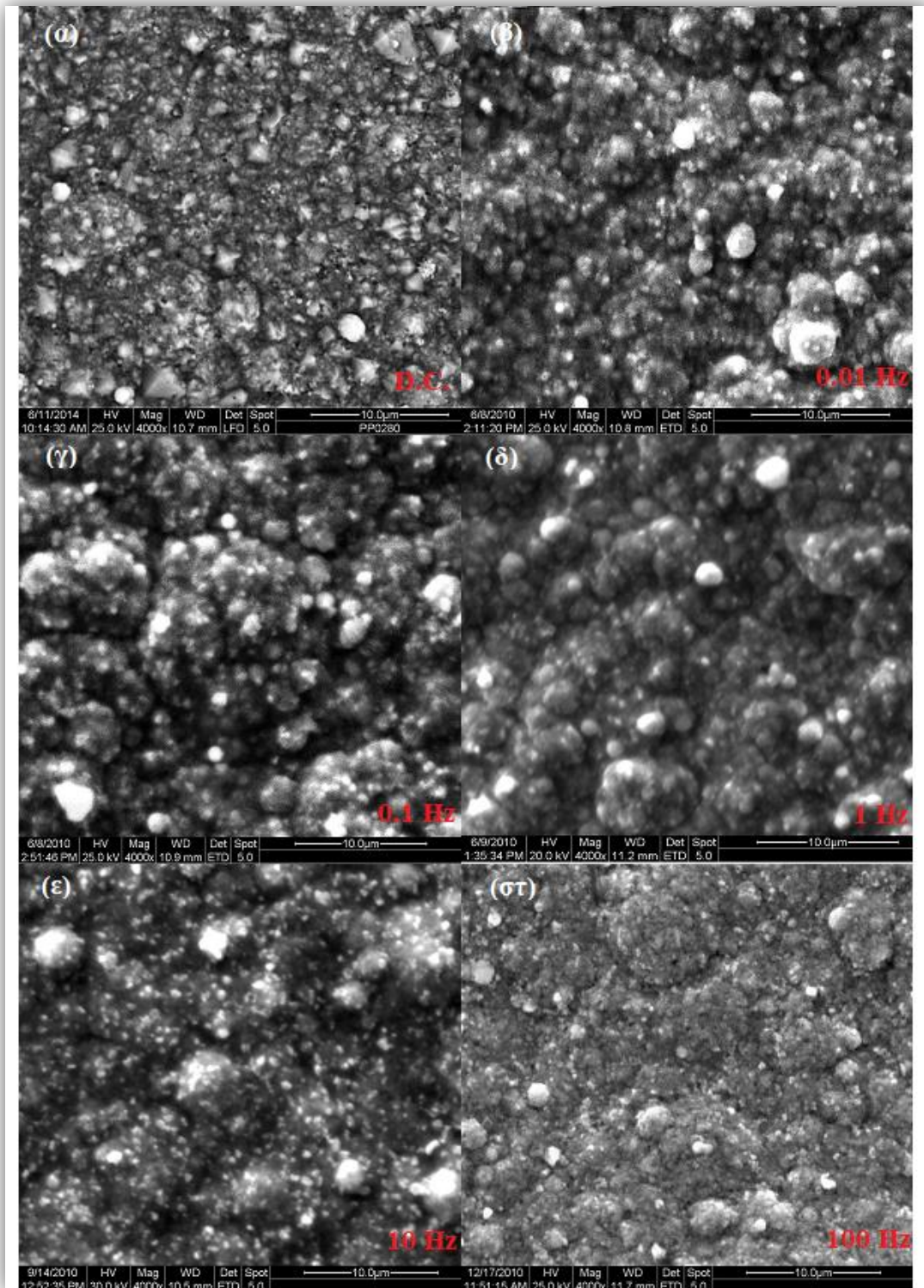


**Εικόνα 9.1** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του D.C. σύνθετου αποθέματος  $B_5^{4.4}$  (α) και των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> παρασκευασμένων υπό  $d.c.\%=30\%$   $PC_{30}^{0.01}$  (β),  $PC_{30}^{0.1}$  (γ),  $PC_{30}^1$  (δ),  $PC_{30}^{10}$  (ε) και  $PC_{30}^{100}$  (στ)

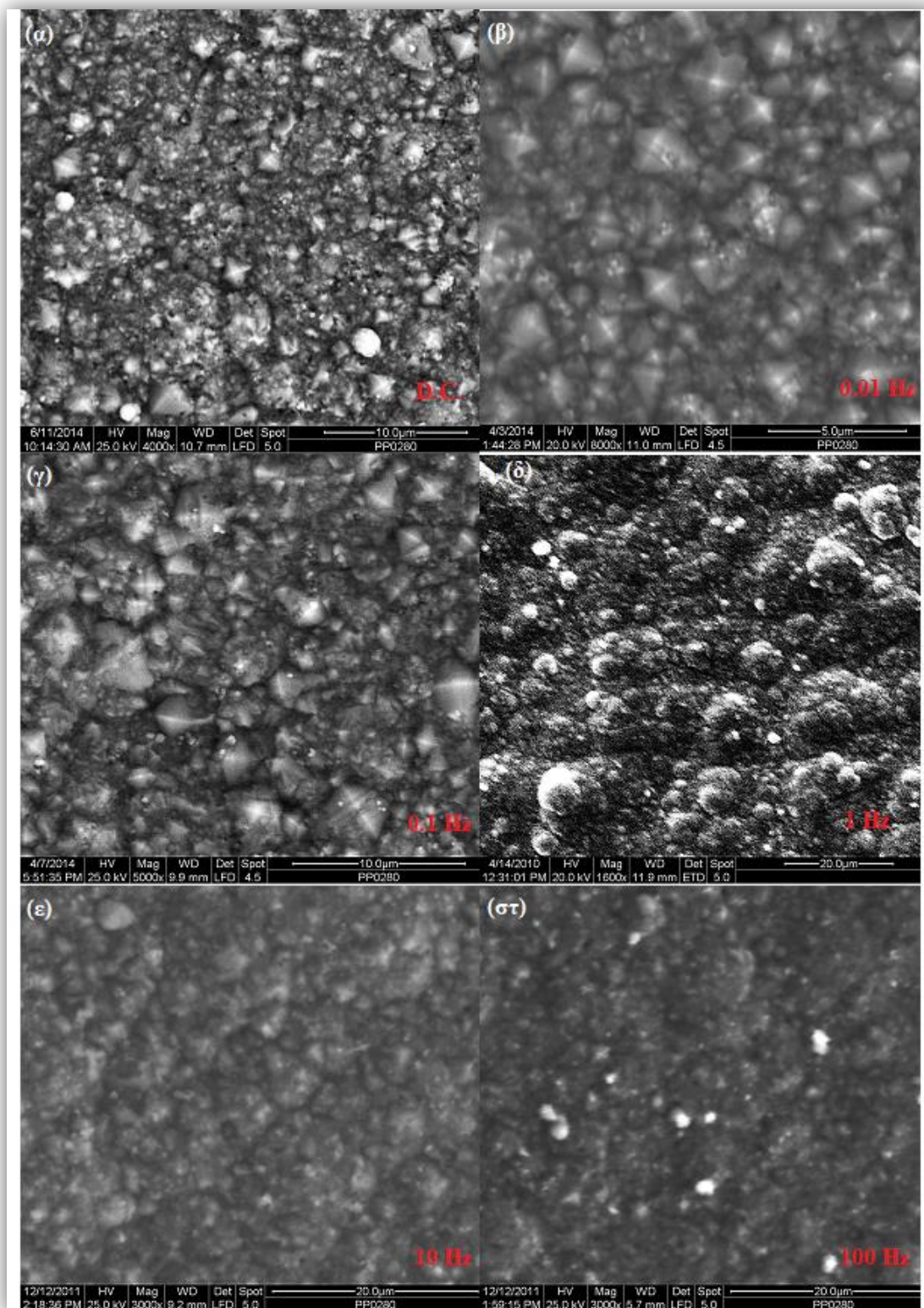


**Εικόνα 9.2** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του D.C. σύνθετου αποθέματος B<sub>5</sub><sup>4.4</sup> (α) και των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> παρασκευασμένων υπό d.c.%=50% PC<sub>50</sub><sup>0.01</sup> (β), PC<sub>50</sub><sup>0.1</sup> (γ), PC<sub>50</sub><sup>1</sup> (δ), PC<sub>50</sub><sup>10</sup> (ε) και PC<sub>50</sub><sup>100</sup> (στ)

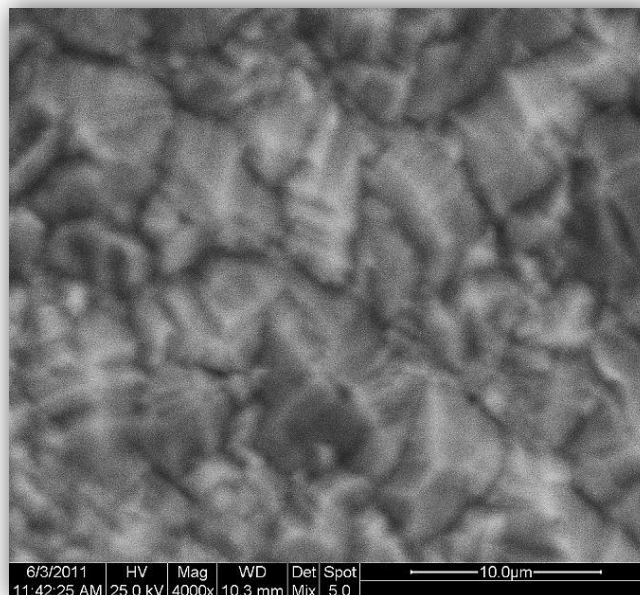




**Εικόνα 9.3** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του D.C. σύνθετου αποθέματος B<sub>5</sub><sup>4.4</sup> (α) και των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> παρασκευασμένων υπό *d.c.*=70% PC<sub>70</sub><sup>0.01</sup> (β), PC<sub>70</sub><sup>0.1</sup> (γ), PC<sub>70</sub><sup>1</sup> (δ), PC<sub>70</sub><sup>10</sup> (ε) και PC<sub>70</sub><sup>100</sup> (στ)



**Εικόνα 9.4** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του D.C. σύνθετου αποθέματος  $B_5^{4.4}$  (α) και των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> παρασκευασμένων υπό  $d.c.=90\%$   $PC_{90}^{0.01}$  (β),  $PC_{90}^{0.1}$  (γ),  $PC_{90}^1$  (δ),  $PC_{90}^{10}$  (ε) και  $PC_{90}^{100}$  (στ)



**Εικόνα 9.5** Μικρογραφία SEM σε μεγέθυνση της επιφάνειας του απλού αποθέματος νικελίου A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>

Όπως έχει επισημανθεί και στην υποενότητα 8.1.1 του Κεφαλαίου 8, τα σωματίδια της συναποτιθέμενης ζirkονίας στη μήτρα νικελίου, ταυτοποιήθηκαν ως τα λευκού χρώματος σφαιρίδια που διακρίνονται, στις μικρογραφίες SEM όλων των σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς PC, σύμφωνα με τα αποτελεσμάτα των τοπικών EDS αναλύσεων (spot analyses) που πραγματοποιήθηκαν. Συνεπώς, μπορεί κανείς να παρατηρήσει μελετώντας τις Εικόνες 9.1–9.4, ότι εν γένει, σε καθεστώς παλμικού ρεύματος η διασπορά των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα είναι εξαιρετικά ομοιογενής. Επίσης, βάσει του μεγέθους των συναποτιθέμενων σωματιδίων ζirkονίας το οποίο προκύπτει σημαντικά μικρότερο των 5 μm, εξάγεται το συμπέρασμα ότι στις P.C. επικαλύφεται η συσσωμάτωση των σωματιδίων ζirkονίας. Βεβαίως οι ίδιες παρατηρήσεις έχουν γίνει και για τα σύνθετα D.C. αποθέματα και με δεδομένη της μη προσθήκη στο λουτρό Watts ουσιών που δρουν ως διασπορείς, η περιγραφείσα επιτυχημένη διασπορά και για τις δύο μορφές πόλωσης του ηλεκτρολυτικού κελιού αποδίδεται στο μέσο ανάδευσης του λουτρού που επιλέχθηκε, δηλαδή στον ομογενοποιητή (βλ. σχετική υποενότητα 8.1.1, Κεφάλαιο 8).

Επιπρόσθετα, τουλάχιστον επιφανειακά των P.C. αποθεμάτων που παρασκευάζονται σε duty cycle 30%, 50%, 70% και για το σύνολο των τιμών ν, φαίνεται να ευνοείται η ενσωμάτωση επιλεκτικά των μικρότερων σε μέγεθος σωματιδίων έναντι των μεγαλύτερων, σε σύγκριση με το D.C. απόθεμα B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>. Είναι πιθανό κατά τη χρονική διάρκεια μη απόθεσης, τα ασθενώς προσροφημένα στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους να απομακρύνονται ευκολότερα από αυτή λόγω της ισχυρής ανάδευσης του ηλεκτρολύτη, πριν προλάβουν να εγκλειστούν στο αναπτυσσόμενο απόθεμα όταν επιβάλλεται ο παλμός. Για τις επικαλύψεις που παράγονται επιβάλλοντας d.c.%=90%, δεν προκύπτει κάποια αξιοσημείωτη διαφορά από την αντίστοιχη D.C. αναφορικά με το μέγεθος των συναποτιθέμενων σωματιδίων. Αυτό, ενδεχομένως να συνδέεται με το γεγονός ότι η επιβολή υψηλών τιμών για το duty cycle διαμορφώνει συνθήκες που δεν διαφέρουν ιδιαίτερα από εκείνες του συνεχούς ρεύματος.

Συμπερασματικά λοιπόν μπορεί να ειπωθεί ότι για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και ανάδευσης του λουτρού, η χρήση παλμικού ρεύματος με κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων του, δύναται να οδηγήσει σε ακόμα περισσότερη επιτυχημένη διασπορά της ζirkονίας. Επιτυγχάνεται εξαιρετικά ομοιογενής συναπόθεση ενώ αποφεύγεται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων και επιπλέον φαίνεται να ευνοείται ο εγκλεισμός στη μεταλλική μήτρα επιλεκτικά των μικρότερων σε μέγεθος σωματιδίων. Τα ευρήματα αυτά που σχετίζονται με τον τρόπο που συναποτίθενται τα σωματίδια ZrO<sub>2</sub> σε καθεστώς P.C. αξιολογούνται ως σημαντικά καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, που παρατίθεται στο Κεφάλαιο 6 της παρούσας διατριβής, για τις σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας θεωρούνται απαραίτητα χαρακτηριστικά προκειμένου να επιτευχθούν οι βέλτιστες δυνατές ιδιότητες.

### 9.1.2 Χαρακτηρισμός Σύνθετων P.C. Αποθεμάτων της Σειράς PCc

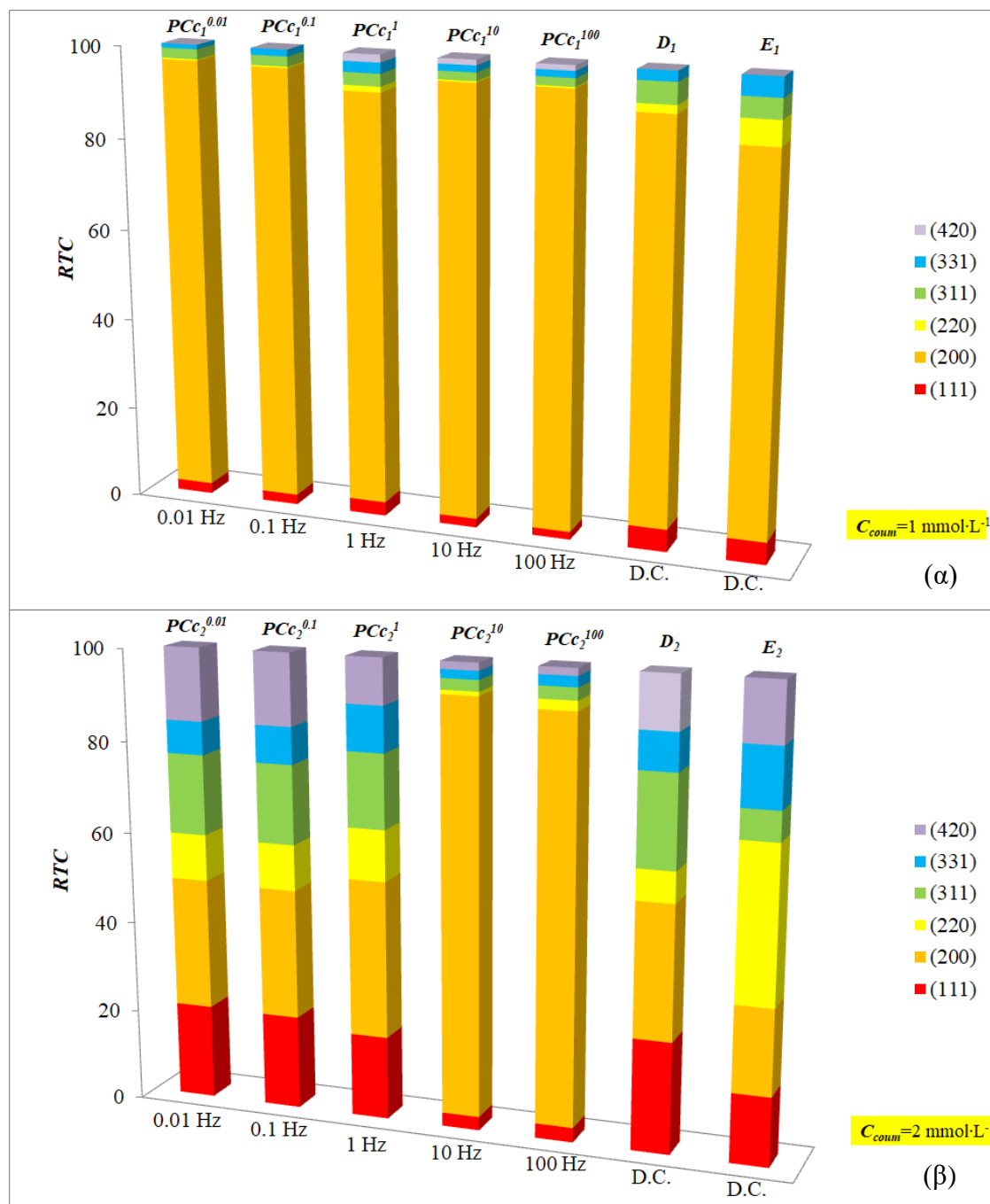
Στον Πίνακα 9.3 περιέχονται τα αποτελέσματα που αφορούν συνολικά στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (Texture) και το φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος ( $d$ ) των P.C. σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς PCc, καθώς και τα ποσοστά της συναποτιθέμενης ζirkονίας. Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί στις υποενότητες 8.1.1 και 8.1.2 του Κεφαλαίου 8, η αποδεδειγμένη προσρόφηση του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη στην αναπτυσσόμενη μεταλλική επιφάνεια και η αναγωγή των ακόρεστων δεσμών του [37–40], συσχετίζεται στην παρούσα εργασία με τον προσδιορισμό, μέσω των αναλύσεων EDS, στοιχειακού άνθρακα στις επικαλύψεις. Το ποσοστό του άνθρακα που ανιχνεύθηκε στα αποθέματα της Σειράς PCc, κυμαίνεται, κατά προσέγγιση, σε όλες τις περιπτώσεις από %wt 1.5 έως 3 και για το λόγο αυτό δεν έχει συμπεριληφθεί η αναφορά του στον Πίνακα 9.3. Στο διάγραμμα που περιλαμβάνεται στο Σχήμα 9.10, φαίνεται η μεταβολή των τιμών RTC των έξι κρυσταλλογραφικών επιπέδων βάσης του νικελίου: (111), (200), (220), (311), (331) και (420), για τα αποθέματα αυτά.

Τόσο στον Πίνακα 9.3 όσο και στα Σχήματα 9.10, έχουν συμπεριληφθεί τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των απλών και σύνθετων αποθεμάτων  $D_1$ ,  $E_1$  και  $D_2$ ,  $E_2$  τα οποία παρασκευάστηκαν σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, από όμοια λουτρά ( $C_{coulm}=1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  αντίστοιχα) και υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $\text{pH}=4.4$ ) με εκείνα της Σειράς PCc. Τέλος, στον Πίνακα 9.3 έχουν προστεθεί τα αποτελέσματα που αφορούν στα αντίστοιχα P.C. σύνθετα αποθέματα της Σειράς PC, τα οποία παρήχθησαν απουσία του προσθέτου στο λουτρό ( $C_{coulm}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), υπό όμοιες τιμές  $d.c.\%$  (70%) και  $\nu$  (0.01, 0.1, 1, 10 και 100 Hz) και όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των παραπάνω D.C. και P.C. αποθεμάτων, καθίσταται δυνατή η διερεύνηση της δράσης της μεταβολής της συχνότητας του παλμού αλλά και της συγκέντρωσης του προσθέτου στη μικροδομή των σύνθετων επικαλύψεων και στη συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου, κάτι που σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία (βλ. Ενότητα 6.5 Κεφάλαιο 6) πραγματοποιείται για πρώτη φορά.

**Πίνακας 9.3** Παρασκευαστικές συνθήκες και αποτελέσματα χαρακτηρισμού των D.C. και P.C. απλών και σύνθετων αποθεμάτων Ni και Ni/ZrO<sub>2</sub> παρασκευασμένων παρουσία κουμαρίνης συγκέντρωσης 1 και 2 mmol·L<sup>-1</sup> στο λουτρό Watts

Σειρά	Απόθεμα	$C_{coulm}$ (mmol·L <sup>-1</sup> )	$j$ (A·dm <sup>-2</sup> )	pH	d.c. %	$\nu$ (Hz)	Texture	$d$ (nm)	ZrO <sub>2</sub> (% wt)
<b>PCc</b>	$PCc_1^{0.01}$	1	5	4.4	70	0.01	[100]	22.49 <sub>[100]</sub>	12.06
	$PCc_1^{0.1}$	1	5	4.4	70	0.1	[100]	22.55 <sub>[100]</sub>	7.95
	$PCc_1^1$	1	5	4.4	70	1	[100]	21.50 <sub>[100]</sub>	6.53
	$PCc_1^{10}$	1	5	4.4	70	10	[100]	21.53 <sub>[100]</sub>	4.66
	$PCc_1^{100}$	1	5	4.4	70	100	[100]	22.22 <sub>[100]</sub>	3.31
<b>D</b>	$D_1$	1	5	4.4	—	—	[100]	20.46 <sub>[100]</sub>	—
<b>E</b>	$E_1$	1	5	4.4	—	—	[100]	18.24 <sub>[100]</sub>	9.92
<b>PCc</b>	$PCc_2^{0.01}$	2	5	4.4	70	0.01	[100]+[211]	11.41 <sub>[100]</sub> 7.97 <sub>[211]</sub>	12.29
	$PCc_2^{0.1}$	2	5	4.4	70	0.1	[100]+[211]	13.49 <sub>[100]</sub> 12.70 <sub>[211]</sub>	11.84
	$PCc_2^1$	2	5	4.4	70	1	[100]+[211]	13.25 <sub>[100]</sub> 8.85 <sub>[211]</sub>	11.21
	$PCc_2^{10}$	2	5	4.4	70	10	[100]	19.66 <sub>[100]</sub>	8.53
	$PCc_2^{100}$	2	5	4.4	70	100	[100]	19.30 <sub>[100]</sub>	6.09
<b>D</b>	$D_2$	2	5	4.4	—	—	[100]+[211]	12.64 <sub>[100]</sub> 12.3 <sub>[211]</sub>	—
<b>E</b>	$E_2$	2	5	4.4	—	—	[100]+[110] ή R.O.	11.35 <sub>[100]</sub> 18.07 <sub>[110]</sub>	6.37
<b>PC</b>	$PC_{70}^{0.01}$	0	5	4.4	70	0.01	[211]	19.13 <sub>[211]</sub>	7.90
	$PC_{70}^{0.1}$	0	5	4.4	70	0.1	[211]	21.01 <sub>[211]</sub>	10.61
	$PC_{70}^1$	0	5	4.4	70	1	[211]+[100]	25.99 <sub>[100]</sub> 20.86 <sub>[211]</sub>	7.97
	$PC_{70}^{10}$	0	5	4.4	70	10	[100]+[211]	27.46 <sub>[100]</sub> 17.87 <sub>[211]</sub>	14.38
	$PC_{70}^{100}$	0	5	4.4	70	100	[100]+[211]	27.44 <sub>[100]</sub> 22.28 <sub>[211]</sub>	12.02

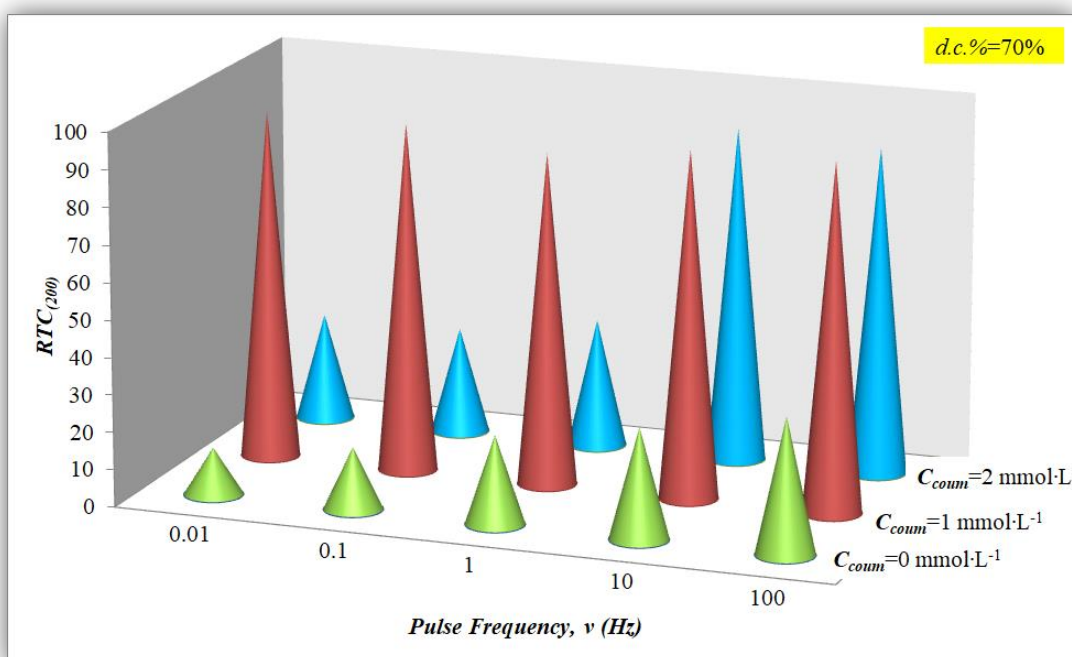


Σχήμα 9.10 Μεταβολή των τιμών RTC των έξι κρυσταλλογραφικών επίπεδων βάσης του νικελίου (111), (100), (110), (311), (331) και (210) των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc για  $C_{coul} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (α) και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (β) συναρτήσει της συχνότητας παλμού,  $\nu$ , για  $d.c.\%=70\%$

### ➤ Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα που σχετίζονται με την προσανατολισμένη ανάπτυξη των σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς PCc τα οποία περιλαμβάνονται στον Πίνακα 9.3, διαπιστώνεται ότι ανεξάρτητα από την επιβαλλόμενη συχνότητα παλμού διατηρείται ο προσανατολισμός [100] των κρυσταλλιτών του νικελίου όταν  $C_{coul} = 1 \text{ mmol/L}$  στον ηλεκτρολύτη. Πράγματι, σε συνθήκες D.C. τόσο το απλό απόθεμα  $D_1$ , όσο και το σύνθετο  $E_1$  που παρασκευάστηκαν από όμοια λουτρά και υπό τις ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ακολουθούν τον [100] τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης. Συνεπώς, σε καθεστώς P.C. χρησιμοποιώντας  $d.c.\%=70\%$  και υπό στις συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης, τόσο η συναπόθεση των σωματιδίων και η χρήση του προσθέτου, όσο και η μεταβολή της συχνότητας του παλμού δεν φαίνεται να

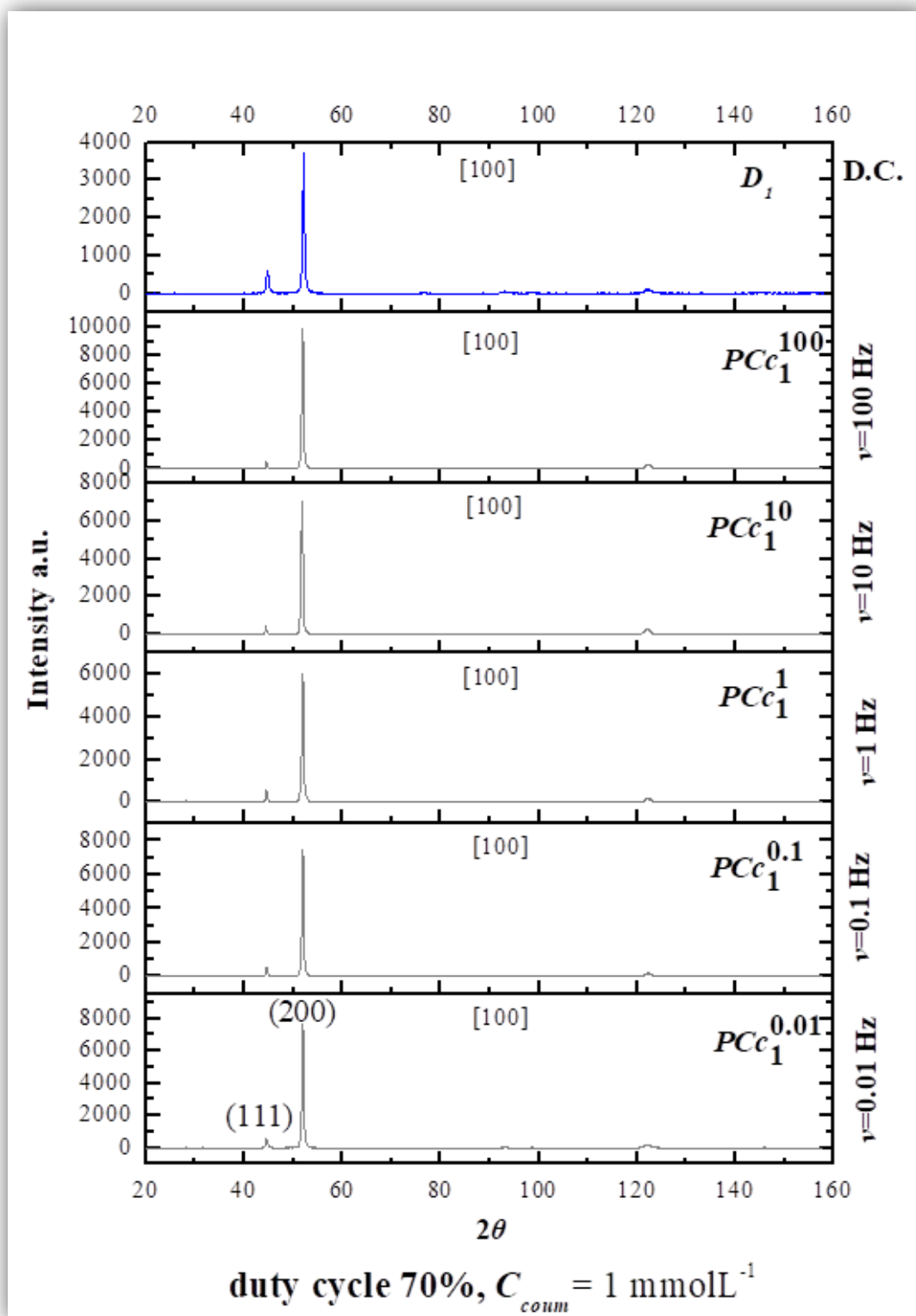
μεταβάλλουν τον ελεύθερο τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης του νικελίου. Το συγκεκριμένο εύρημα παρουσιάζει ενδιαφέρον, καθώς η ελεύθερη κρυσταλλική οργάνωση των αντίστοιχων σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς PC (Πίνακα 9.3, αποθέματα Σειράς PC) παρεμποδίζεται ισχυρά από την προσρόφηση κολλοειδούς διασποράς Ni(OH)<sub>2</sub>, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την επιβολή του προσανατολισμού [211] ως εκλεκτικού, είτε αποκλειστικά, είτε συνδυαστικά με τον [100], ανάλογα με την επιβαλλόμενη τιμή της συχνότητας του παλμού (βλ. υποενότητα 9.1.1). Θα μπορούσε να ειπωθεί ότι, στην προκειμένη περίπτωση, εκδηλώνεται ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στο οργανικό πρόσθετο και το παλμικό ρεύμα κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου, η οποία έχει τελικά το αποτέλεσμα αυτό. Έτσι, λόγω της παρουσίας της κουμαρίνης, οι διαφορετικοί παρεμποδιστές –σύμφωνα με τη θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης (βλ. υποενότητα 3.5.4 και ενότητα 3.6, Κεφάλαιο 3)– είτε δεν σχηματίζονται στην περιοχή του κατολύτη κατά την επιβολή του παλμού, είτε δεν προσροφούνται στο απόθεμα κατά τη χρονική διάρκεια παύσης του παλμού,  $T_{off}$ .



**Σχήμα 9.11** Επίδραση της μεταβολής της συχνότητας παλμού,  $\nu$ , στην ποιότητα του προσανατολισμού [100] του συνόλου των παλμικών σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC ( $C_{coum}=1$  και 2 mmol·L<sup>-1</sup>) καθώς και των αντίστοιχων της Σειράς PC ( $C_{coum}=0$  mmol·L<sup>-1</sup>)

Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από τα δεδομένα του Σχήματος 9.10 (α), όπου σύμφωνα με τις τιμές  $RTC$  το μεγαλύτερο ποσοστό των κρυστάλλων του μετάλλου ακολουθεί τον πλέον απαλλαγμένο από παρεμπόδιση τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης [100], για κάθε τιμή της συχνότητας παλμού,  $\nu$ . Επίσης, από το Σχήμα 9.11 προκύπτει εμφανώς ότι η ποιότητα του προσανατολισμού [100] είναι ανεξάρτητη από τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού, όταν  $C_{coum}=1$  mmol/L στον ηλεκτρολύτη, καθώς η τιμές  $RTC_{(200)}$  που προσδιορίστηκαν παραμένουν σταθερές.

Στο Σχήμα 9.12 περιλαμβάνονται τα ακτινοδιαγράμματα του συνόλου των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς PC που παρασκευάστηκαν από λουτρό Watts με περιεκτικότητα σε κουμαρίνη  $C_{coum}=1$  mmol·L. Επίσης, έχει συμπεριληφθεί σε αυτά το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του αντίστοιχου απλού D.C. αποθέματος  $D_1$ . Στα διαγράμματα έχει επισημανθεί ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός που επικρατεί σε κάθε απόθεμα.



**Σχήμα 9.12** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCC καθώς και του απλού D.C. αποθέματος Ni D<sub>1</sub>, τα οποία παρασκευάστηκαν από λουτρό Watts με περιεκτικότητα σε κουμαρίνη C<sub>comm</sub>=1 mmol·L

Στα παραπάνω διαγράμματα D.S. επί της ουσίας προκύπτει μία μόνον κορυφή που αντιστοιχεί στην περίθλαση του επιπέδου (200) για κάθε τιμή της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμού. Οι διαφορές στις εντάσεις των γραμμών περίθλασης συναρτήσκει της μεταβολής της συχνότητα παλμού είναι ανεπαίσθητες.

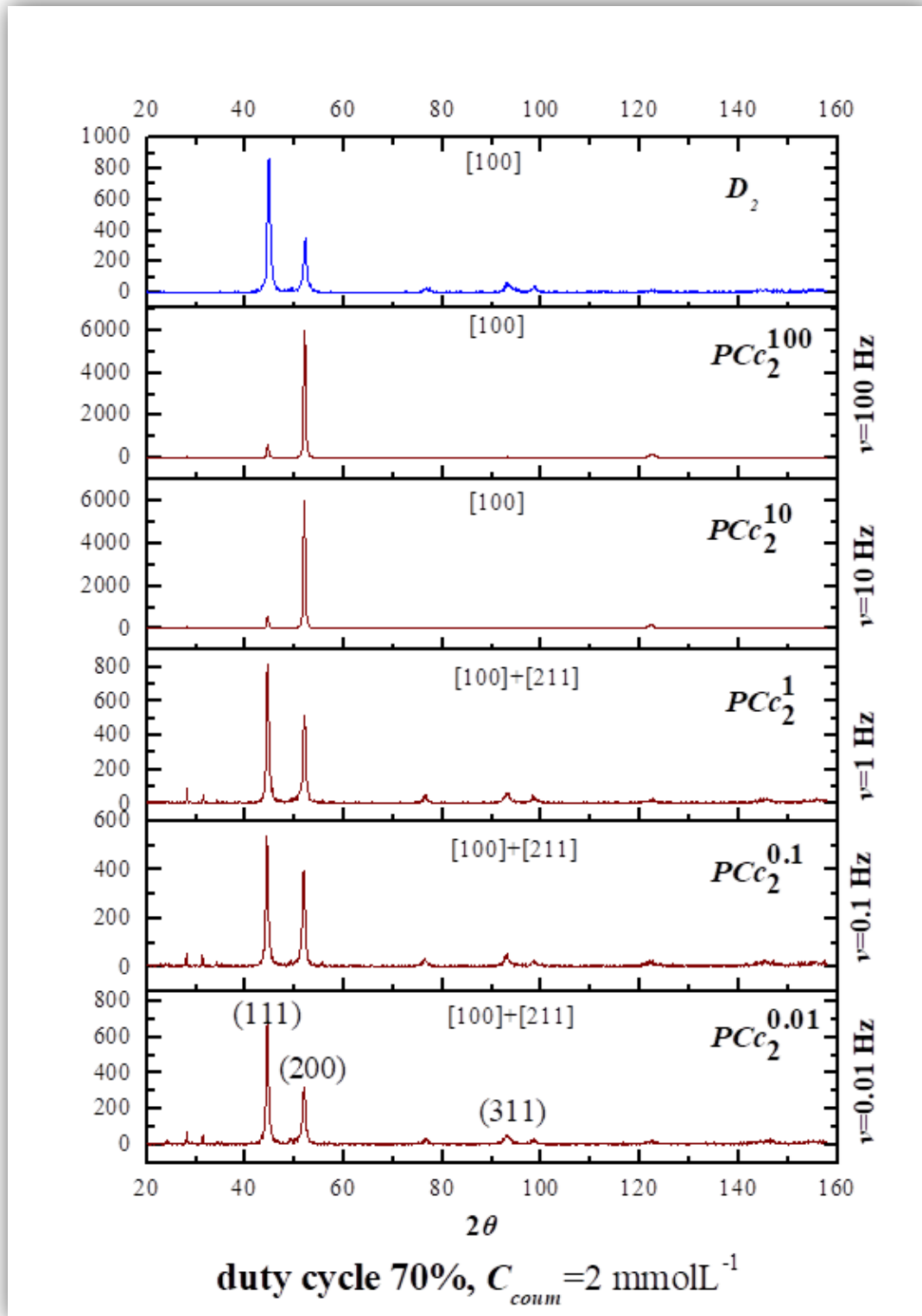


Η επίδραση της προσθήκης κουμαρίνης σε συγκέντρωση  $C_{coulm}=2$  mmol/L στο λουτρό Watts στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των P.C. σύνθετων Ni/ZrO<sub>2</sub> επικαλύψεων που μελετώνται στην παρούσα υποενότητα, θα πρέπει να συσχετισθεί με τη μεταβολή της επιβαλλόμενης συχνότητας ρεύματος. Έτσι, προκύπτει από τα δεδομένα του Πίνακα 9.3 ότι για  $\nu \leq 1$  Hz όλα τα παλμικά σύνθετα αποθέματα που παράγονται ακολουθούν τον μεικτού τύπου προσανατολισμό [100]+[211], όπως άλλωστε και το D<sub>2</sub> το οποίο είναι το αντίστοιχο απλό D.C. απόθεμα. Όταν η τιμή της συχνότητας του παλμού υπερβαίνει το 1 Hz, επικρατεί αποκλειστικά ο πλέον απαλλαγμένος από παρεμπόδιση προσανατολισμός [100]. Ειδικότερα, από τα Σχήματα 9.10 (β) και 9.11, προκύπτει ότι καθώς αυξάνεται η τιμή της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμού οι τιμές  $RTC_{(200)}$  σημειώνουν αύξηση, κάτι που σημαίνει ότι η διαταραχή του προσανατολισμού [100] περιορίζεται.

Όπως αναφέρθηκε στην υποενότητα 9.1.1 του παρόντος Κεφαλαίου, η αύξηση της ταχύτητας εναλλαγής του παλμού με την επιβολή υψηλότερων τιμών  $\nu$ , περιορίζει την δυνατότητα προσρόφησης στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα των παρεμποδιστικών χημικών ειδών που σχηματίζονται στον κατόλυ. Στην προκειμένη περίπτωση, το φαινόμενο αυτό ενισχύεται από την παρουσία της κουμαρίνης σε συγκέντρωση  $C_{coulm}=2$  mmol·L<sup>-1</sup> στον ηλεκτρολύτη όταν επιβάλλονται οι υψηλότερες τιμές συχνότητας παλμού ( $\nu=10$  και 100 Hz), ενδεχομένως μέσω της ισχυρής προσρόφησης και αναγωγής του προσθέτου στην κάθοδο υπό αυτές τις συνθήκες. Ως αποτέλεσμα, τα παλμικά σύνθετα αποθέματα  $PCc_2^{10}$  και  $PCc_2^{100}$  προσανατολίζονται αποκλειστικά κατά τον άξονα [100], σε αντίθεση με τα αντίστοιχα που παράγονται απουσία κουμαρίνης ( $C_{coulm}=0$  mmol·L<sup>-1</sup>),  $PC_70^{10}$  και  $PC_70^{100}$ , τα οποία ακολουθούν τον μεικτού τύπου προσανατολισμό [100]+[211].

Αξίζει να σημειωθεί ότι έχει ανιχνευθεί το ίδιο μοτίβο εξάρτησης της ποιότητας του [100] προσανατολισμού από τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού, όταν επιβάλλεται d.c.%=70% απουσία του οργανικού προσθέτου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (βλ. Σχήμα 9.4). Ωστόσο, παρατηρώντας το Σχήμα 9.11, γίνεται εμφανές ότι οι τιμές  $RTC_{(200)}$  αυτών των παλμικών επικαλύψεων είναι κατά απόλυτη τιμή σημαντικά μικρότερες των αντίστοιχων τιμών των επικαλύψεων της Σειράς PC που προκύπτουν από λουτρό με συγκέντρωση κουμαρίνης  $C_{coulm}=2$  mmol·L<sup>-1</sup>. Έτσι, στο σύνολο των αποθεμάτων της Σειράς PC που παράγονται υπό d.c.%=70% χωρίς την προσθήκη προσθέτου ο προσανατολισμός [211] καθίσταται εκλεκτικός, είτε αποκλειστικά, είτε συνδυαστικά με τον [100] (βλ. Πίνακα 9.3, αποθέματα Σειράς PC).

Στο Σχήμα 9.13 περιέχονται τα ακτινοδιαγράμματα του συνόλου των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς PC που παρασκευάστηκαν από λουτρό Watts με περιεκτικότητα σε κουμαρίνη  $C_{coulm}=2$  mmol·L<sup>-1</sup>. Σε αυτά έχει επιπροσθέτως συμπεριληφθεί το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του αντίστοιχου απλού D.C. του αποθέματος D<sub>2</sub>, ενώ έχει επισημανθεί και ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός που επικρατεί σε κάθε απόθεμα. Στα διαγράμματα D.S. του Σχήματος 9.12 διακρίνονται, επί της ουσίας, αποκλειστικά οι γραμμές περίθλασης των επιπέδων (111), (200) και (311) του νικελίου. Είναι εμφανές ότι καθώς αυξάνεται η τιμή της συχνότητας του παλμού λαμβάνοντας τις τιμές 0.01, 0.1, 1, 10 και 100 Hz, η ένταση της κορυφής του επιπέδου (200) αυξάνεται, ενώ ταυτόχρονα μειώνονται οι εντάσεις των κορυφών των επιπέδων (111) και (311).



**Σχήμα 9.13** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc καθώς και του απλού D.C. αποθέματος Ni D<sub>2</sub>, τα οποία παρασκευάστηκαν από λουτρό Watts με περιεκτικότητα σε κουμαρίνη  $C_{coum} = 2 \text{ mmol L}^{-1}$

Συμπερασματικά, θα μπορούσε να διατυπωθεί η άποψη ότι σε καθεστώς παλμικού ρεύματος για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος ( $j_p = 5 \text{ A d m}^{-2}$ ,  $\text{pH} = 4.4$ ,  $d.c.\% = 70\%$ ,  $\nu = 0.01, 0.1, 1, 10, 100 \text{ Hz}$ ) η προσρόφηση και αναγωγή της κουμαρίνης στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα, εν

γένει, περιορίζει την εκδήλωση των παρεμποδιστικών φαινομένων στην περιοχή του κατολύτη. Ως αποτέλεσμα, η διαταραχή του [100] προσανατολισμού των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς PCc είναι σημαντικά μικρότερη από εκείνη που παρατηρείται στις αντίστοιχες επικαλύψεις της Σειράς PC.

### ➤ Φαινόμενο Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών

Όπως έχει διατυπωθεί στην υποενότητα 8.1.1 του Κεφαλαίου 8 η προσρόφηση και αναγωγή της κουμαρίνης στα αποθέματα, με την ταυτόχρονη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>, επιβάλλουν μεταβολές στην κρυσταλλική δομή ικανές να οδηγήσουν σε ιδιαιτέρως μικροκρυσταλλικές σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>. Εν γένει, η δράση του προσθέτου στο μέγεθος των κρυστάλλων των αποθεμάτων είναι εμφανής και επιβεβαιώνει για μία ακόμα φορά το μηχανισμό επέμβασής του στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου.

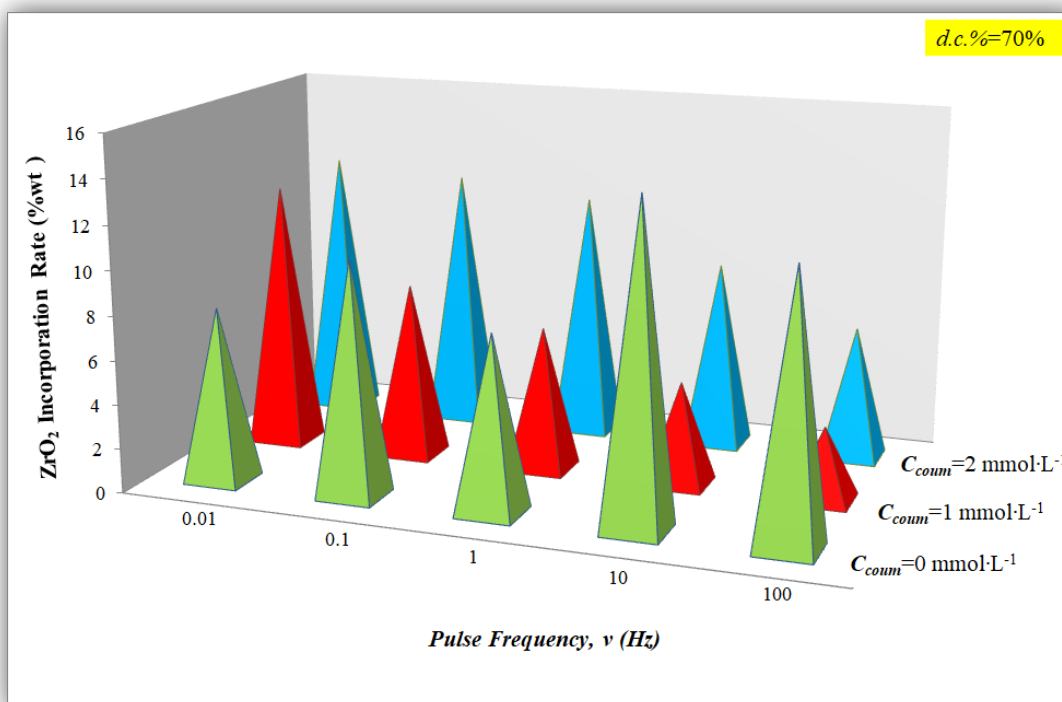
Για τα σύνθετα αποθέματα της Σειράς PCc ειδικότερα, σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 9.3, αφενός διαπιστώνεται, εν γένει, πολύ μικροκρυσταλλική δομή, αφετέρου συμπεραίνεται, ότι η συγκέντρωση του προσθέτου επιδρά στο προσδιοριζόμενο φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος,  $d$ . Έτσι, όπως εξάλλου αναμενόταν από τα ευρήματα της αντίστοιχης διερεύνησης στα D.C. αποθέματα των Σειρών D και E που πραγματοποιήθηκε στην υποενότητα 8.1.2 του Κεφαλαίου 8, στις παλμικές σύνθετες επικαλύψεις της Σειράς PCc σημειώνεται εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών του νικελίου αυξανομένης της συγκέντρωσης του προσθέτου εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Θα πρέπει να σημειωθεί ωστόσο, ότι σε σύγκριση με τα αντίστοιχα παλμικά αποθέματα της Σειράς PC που παράγονται δίχως την προσθήκη κουμαρίνης, κατ' ουσία περισσότερο μικροκρυσταλλικά είναι εκείνα της Σειράς PCc που παράγονται κάνοντας χρήση του προσθέτου σε συγκέντρωση  $C_{\text{coum}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Επίσης, το φαινόμενο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των σύνθετων παλμικών επικαλύψεων της Σειράς PCc, δεν διαφοροποιείται ουσιαστικά από εκείνο των αντίστοιχων σύνθετων D.C. αποθεμάτων, E<sub>1</sub> και E<sub>2</sub>, που παράγονται από όμοιας σύστασης λουτρά και υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Επιπρόσθετα, γίνεται φανερό ότι στο μέγεθος των κρυσταλλιτών της μεταλλικής μήτρας επιδρά και ο προσανατολισμός τους. Έτσι τα σύνθετα αποθέματα που παρήχθησαν παρουσία κουμαρίνης συγκέντρωσης  $C_{\text{coum}}=1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , τα οποία ακολουθούν τον [100] τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης, παρουσιάζουν παραπλήσιο μεταξύ τους μέσο κρυσταλλικό μέγεθος, κατά προσέγγιση της τάξης των 22 nm, ανεξάρτητα από τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού για σταθερό d.c.%=70%. Μάλιστα, το μέγεθος αυτό δεν διαφέρει ουσιαστικά από εκείνο του αντίστοιχου σύνθετου D.C. αποθέματος E<sub>1</sub> το οποίο προσανατολίζεται επίσης κατά τον άξονα [100].

Στις σύνθετες P.C. επικαλύψεις που προέκυψαν από λουτρό με  $C_{\text{coum}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , η διαφοροποίηση στην προσανατολισμένη ανάπτυξη συναρτήσει της συχνότητας παλμού, έχει ως αποτέλεσμα διακυμάνσεις και στο κρυσταλλικό μέγεθος. Έτσι οι επικαλύψεις PC<sub>70</sub><sup>0,01</sup> PC<sub>70</sub><sup>0,1</sup> και PC<sub>70</sub><sup>1</sup> (με προσδιοριζόμενο  $d_{[100]}\approx 13 \text{ nm}$ ) που ακολουθούν τον μεικτού τύπου τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης [100]+[211] είναι ελαφρά περισσότερο μικροκρυσταλλικές από τις PC<sub>70</sub><sup>10</sup> και PC<sub>70</sub><sup>100</sup> (με προσδιοριζόμενο  $d_{[100]}\approx 19 \text{ nm}$ ) που προσανατολίζονται αποκλειστικά κατά τον άξονα [100]. Μάλιστα, τα δύο αυτά παλμικά αποθέματα προκύπτουν περισσότερο μεγαλοκρυσταλλικά ακόμα και από το αντίστοιχο σύνθετο D.C. απόθεμα E<sub>2</sub>. Όπως έχει πολλάκις αναφερθεί, το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς το κολλοειδές υδροξείδιο του νικελίου, στην παρουσία του οποίου αποδίδεται η επικράτηση του [211] προσανατολισμού, προσροφάται ισχυρά εντός του μεταλλικού πλέγματος, προκαλώντας ατέλειες στην κρυσταλλική δομή και κατακερματισμό των κρυστάλλων του νικελίου [3].

### ➤ Ποσοστό Συναπόθεσης Σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>

Για τα αποθέματα της Σειράς PCc, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ευρήματα που σχετίζονται με την ποσότητα των εγκλεισμένων σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μεταλλική μήτρα. Ειδικότερα, όπως προκύπτει από τα δεδομένα του Πίνακα 9.3 και από το Σχήμα 9.14, για τις δύο συγκεντρώσεις του οργανικού προσθέτου ( $C_{coulm}=1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ή  $C_{coulm}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) που χρησιμοποιήθηκαν στο λουτρό για την παραγωγή τους των επικαλύψεων, το ποσοστό συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου εξαρτάται από τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού και μάλιστα τείνει να μειώνεται καθώς αυξάνεται η τιμή του  $\nu$ . Αντιθέτως, δεν παρατηρήθηκε καμία συγκεκριμένη τάση μεταβολής του ποσοστού συναπόθεσης της ζirkονίας στα σύνθετα αποθέματα της Σειράς PC που προέκυψαν απουσία κουμαρίνης ( $C_{coulm}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) από το λουτρό και υπό όμοιες τιμές για τις παραμέτρους του παλμικού ρεύματος.



**Σχήμα 9.14** Επίδραση της μεταβολής της συχνότητας παλμών,  $\nu$ , στο ποσοστό συναπόθεσης % wt των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου στο σύνολο των παλμικών σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc ( $C_{coulm}=1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) καθώς και των αντίστοιχων της Σειράς PC ( $C_{coulm}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Συνεπώς, βάση των προαναφερθέντων παρατηρήσεων, μπορεί να υποστηριχθεί ότι η προσρόφηση του οργανικού προσθέτου στο σύνθετο απόθεμα— για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και παραμέτρους του παλμικού ρεύματος— ενδεχομένως ευνοείται καθώς αυξάνεται η συχνότητα του παλμού. Ως αποτέλεσμα, καταλαμβάνονται επιλεκτικά από τα μόρια της κουμαρίνης διαρκώς περισσότερες πιθανές θέσεις ενσωμάτωσης των σωματιδίων στο απόθεμα νικελίου, προκαλώντας τελικά διαρκή μείωση της ποσότητας της εγκλεισμένης ζirkονίας στις σύνθετες επικαλύψεις της Σειράς PCc, αυξανόμενης της τιμής του  $\nu$ . Μπορεί επίσης να ειπωθεί ότι το φαινόμενο που περιγράφηκε είναι εντονότερο στις σύνθετες επικαλύψεις της Σειράς PCc που προκύπτουν από λουτρό Watts με συγκέντρωση κουμαρίνης  $C_{coulm}=1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , καθώς σε αυτά για  $\nu \geq 0.1 \text{ Hz}$  τα ποσοστά συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα προκύπτουν χαμηλότερα από εκείνο της αντίστοιχης D.C. σύνθετης επικάλυψης E<sub>1</sub>, μικρότερα δηλαδή από %wt 10. Αντιθέτως, όταν γίνεται χρήση κουμαρίνης σε συγκέντρωση  $C_{coulm}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , όλα τα παλμικά αποθέματα της Σειράς PCc που

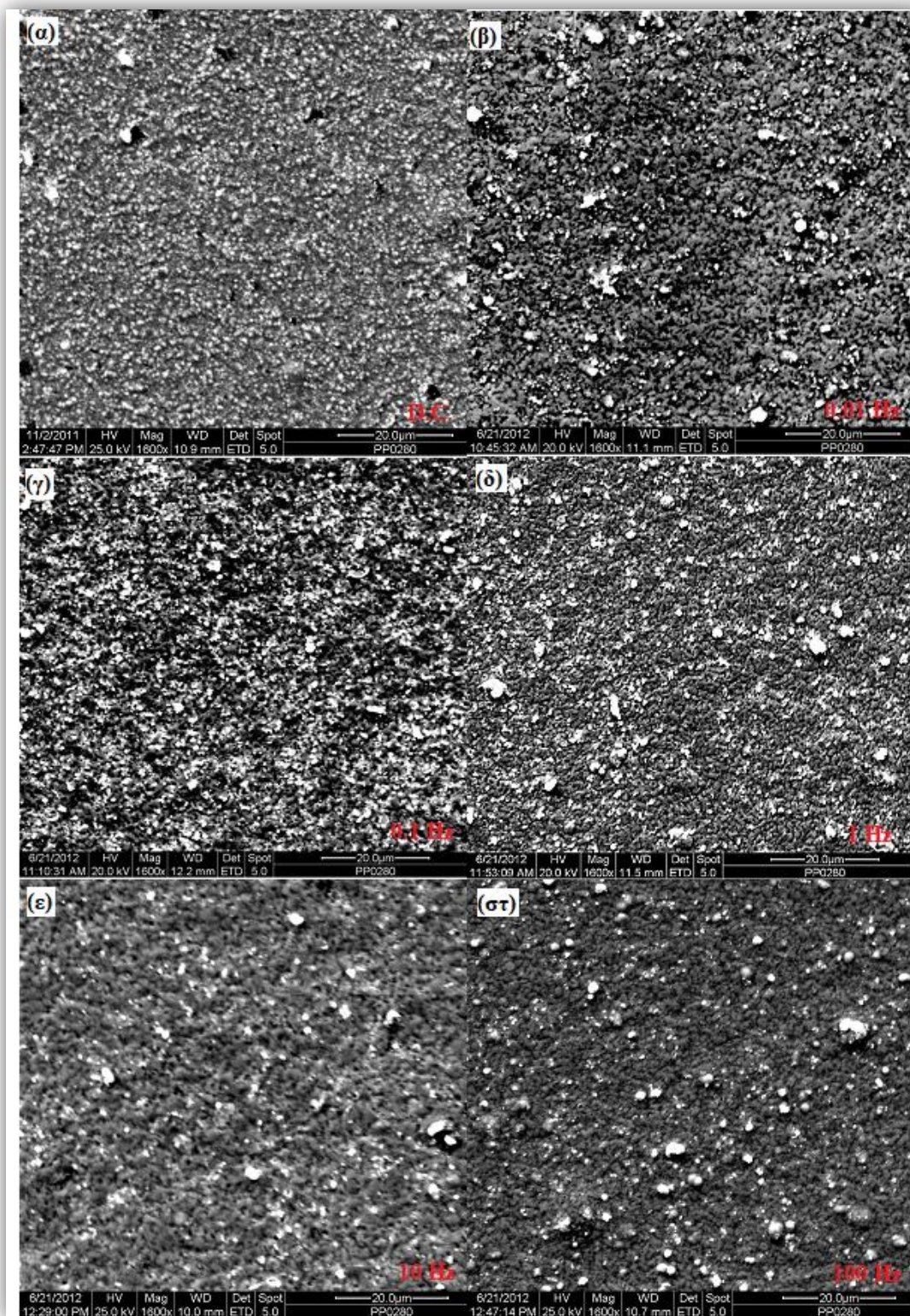
προκύπτουν παρουσιάζουν ίσα ή μεγαλύτερα ποσοστά συναπόθεσης ζirkονίας από το αντίστοιχο D.C. σύνθετο απόθεμα E<sub>2</sub> (≥ % wt 6).

### ► Μελέτη Μορφολογίας της Επιφάνειας

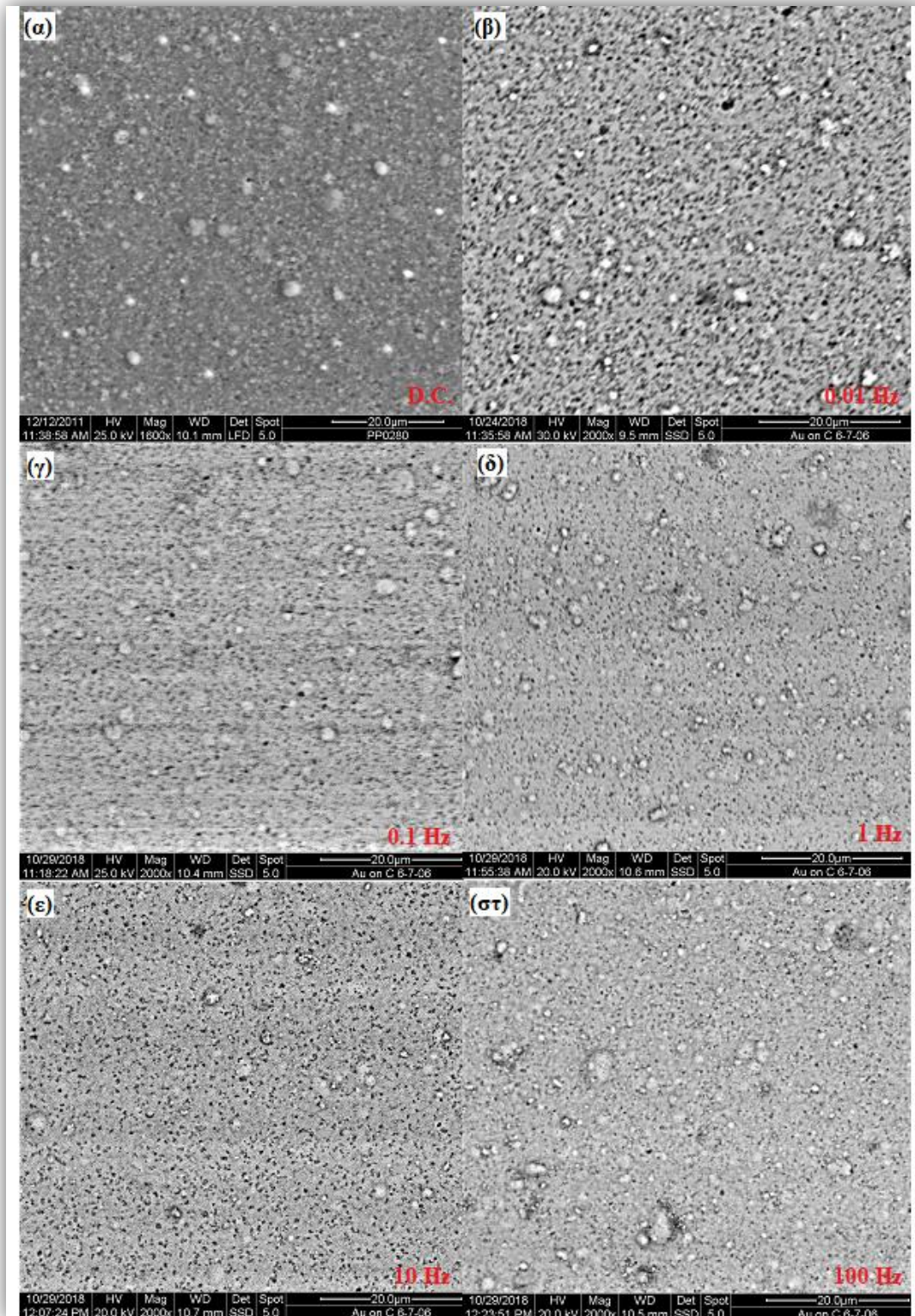
Στις Εικόνες 9.6 και 9.7 που ακολουθούν παρατίθενται μικρογραφίες SEM του συνόλου των σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς PCc. Σε αυτές έχουν συμπεριληφθεί μικρογραφίες SEM των αντίστοιχων D.C. σύνθετων αποθεμάτων E<sub>1</sub> και E<sub>2</sub>, των οποίων η επιφανειακή μορφολογία έχει ήδη σχολιαστεί (βλ. Εικόνες 8.7 (γ) και (δ) υποενότητα 8.1.2, Κεφάλαιο 8). Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί για τα αποθέματα αυτά ότι κάνοντας χρήση της τεχνικής SEM αφενός, δεν καθίσταται δυνατόν να διακριθεί η κρυσταλλική τους δομή, αφετέρου η επιφανειακή μορφολογία τύπου «cauliflower» που χαρακτηρίζει γενικά τις σύνθετες D.C. επικαλύψεις των Σειρών B και C (βλ. μελέτη επιφανειακής μορφολογίας υποενότητα 8.1.1), είναι εμφανής αλλά περιορισμένη. Οι διαπιστώσεις αυτές έχουν αποδοθεί στην επικράτηση εξαιρετικά μικροκρυσταλλικών δομών, που προσεγγίζουν αυτές των νάνο-διαστάσεων, λόγω του κατακερματισμού των κρυσταλλιτών της μεταλλικής μήτρας, που οφείλεται στη συνέργεια του προσθέτου και του ενισχυτικού μέσου, και βέβαια στη λειαντική δράση της κουμαρίνης.

Συγκρίνοντας τις μικρογραφίες SEM των παλμικών σύνθετων αποθεμάτων PCc<sub>1</sub><sup>0.01</sup>, PCc<sub>1</sub><sup>0.1</sup>, PCc<sub>1</sub><sup>1</sup>, PCc<sub>1</sub><sup>10</sup> και PCc<sub>1</sub><sup>100</sup> (Εικόνες 9.6 (β)–(στ)) με εκείνη του D.C. αποθέματος E<sub>1</sub> (Εικόνα 9.6(α)), δεν διαπιστώνονται διαφοροποιήσεις στην επιφανειακή τους μορφολογία. Η ίδια ακριβώς παρατήρηση μπορεί να γίνει αν συγκριθούν οι μικρογραφίες SEM των P.C. σύνθετων επικαλύψεων PCc<sub>2</sub><sup>0.01</sup>, PCc<sub>2</sub><sup>0.1</sup>, PCc<sub>2</sub><sup>1</sup>, PCc<sub>2</sub><sup>10</sup> και PCc<sub>2</sub><sup>100</sup> (Εικόνες 9.6 (β)–(στ)) με εκείνη της D.C. επικάλυψης E<sub>2</sub> (Εικόνα 9.6(α)). Στο σύνολο των παραπάνω αποθεμάτων δεν είναι δυνατό να διακριθεί η κρυσταλλική τους δομή, πιθανότατα λόγω του έντονου κατακερματισμού των κρυσταλλιτών του νικελίου ο οποίος επέρχεται από τη χρήση του προσθέτου σε συγκεντρώσεις C<sub>coum</sub>=1 mmol·L<sup>-1</sup> και 2 mmol·L<sup>-1</sup> και από τη συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας. Έτσι, συμπεραίνεται ότι, εν γένει, η επιβολή παλμικού ρεύματος κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα Ni παρουσία του οργανικού προσθέτου και ειδικότερα η μεταβολή της συχνότητας του παλμού υπό duty cycle=70%, δεν φαίνεται να επιδρούν στην επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων που προκύπτουν.

Η χαρακτηριστική επιφανειακή μορφολογία τύπου «cauliflower» η οποία επικρατεί στο σύνολο των σύνθετων παλμικών επικαλύψεων της Σειράς PC που παράγονται υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και από λουτρό απαλλαγμένο από κουμαρίνη (βλ. Εικόνες 9.3 (β)–(στ)), παρατηρείται σημαντικά περιορισμένη στα αποθέματα της Σειράς PCc. Συνεπώς, μπορεί να υποστηριχθεί ότι η χρήση του συγκεκριμένου λειαντικού προσθέτου εντός του λουτρού σε συγκεντρώσεις C<sub>coum</sub>=1 mmol·L<sup>-1</sup> και 2 mmol·L<sup>-1</sup> επιφέρει «εξομάλυνση» της επιφάνειας των επικαλύψεων που παράγονται σε καθεστώς παλμικού ρεύματος.



**Εικόνα 9.6** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του D.C. σύνθετου αποθέματος  $E_1$  (α) και των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>  $PCc_1^{0.01}$  (β),  $PCc_1^{0.1}$  (γ),  $PCc_1^1$  (δ),  $PCc_1^{10}$  (ε) και  $PCc_1^{100}$  (στ) παρασκευασμένων υπό μεταβαλλόμενη συχνότητα παλμού,  $d.c.\%=70\%$  και με προσθήκη κουμαρίνης στο λουτρό σε συγκέντρωση  $C_{cum}=1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$



**Εικόνα 9.7** Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας του D.C. σύνθετου αποθέματος E<sub>2</sub> (α) και των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> PCC<sub>2</sub><sup>0.01</sup> (β), PCC<sub>2</sub><sup>0.1</sup> (γ), PCC<sub>2</sub><sup>1</sup> (δ), PCC<sub>2</sub><sup>10</sup> (ε) και PCC<sub>2</sub><sup>100</sup> (στ) παρασκευασμένων υπό μεταβαλλόμενη συχνότητα παλμού, d.c.=70% και με προσθήκη κουμαρίνης στο λουτρό σε συγκέντρωση C<sub>com</sub>=2 mmol·L<sup>-1</sup>

Όπως έχει επισημανθεί ήδη στην υποενότητα 8.1.1 του Κεφαλαίου 8, τα σωματίδια της συναποτιθέμενης ζirkονίας στη μήτρα νικελίου έχουν ταυτοποιηθεί ως τα λευκού χρώματος σφαιρίδια που διακρίνονται στις μικρογραφίες SEM όλων των σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς PCC, βάσει των αποτελεσμάτων των τοπικών EDS

αναλύσεων (spot analyses) που πραγματοποιήθηκαν. Συνεπώς, μπορεί κανείς να παρατηρήσει μελετώντας τις Εικόνες 9.6–9.7, ότι εν γένει, στα αποθέματα της Σειράς PCc η διασπορά των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα κρίνεται ομοιογενής. Επίσης, βάσει του μεγέθους των συναποτιθέμενων σωματιδίων ζirkονίας το οποίο προκύπτει σημαντικά μικρότερο των 5 μm, συμπεραίνεται ότι στις επικαλύψεις της Σειράς PCc αποφεύγεται η συσσωμάτωση των σωματιδίων ζirkονίας. Θα πρέπει ακόμα να επισημανθεί ότι σε ότι αφορά στον τρόπο με τον οποίο διασπείρεται η ζirkονία στη μεταλλική μήτρα των συγκεκριμένων σύνθετων παλμικών επικαλύψεων, δεν προκύπτει κάποια εμφανής διαφοροποίηση σε σχέση με τα αντίστοιχα D.C. αποθέματα E<sub>1</sub> και E<sub>2</sub>.

## 9.2 Ιδιότητες Σύνθετων Αποθεμάτων Παρασκευασμένων σε καθεστώς P.C.

Στο σύνολο των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν σε καθεστώς παλμικού ρεύματος (Σειρές PC και PCc) πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της μικροσκληρότητας κατά Vickers και της τραχύτητας της επιφάνειάς τους με τη βοήθεια ψηφιακού προφιλόμετρου. Λεπτομέρειες για τις δύο αυτές ιδιότητες, τις μεθόδους προσδιορισμού τους τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις και τη στατιστική επεξεργασία που ακολούθησε στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, περιλαμβάνονται στις υποενότητες 7.4.1 και 7.4.2 του Κεφαλαίου 7.

### 9.2.1 Προσδιορισμός Μικροσκληρότητας και Τραχύτητας των Σύνθετων P.C. Αποθεμάτων της Σειράς PC

Στους Πίνακες 9.4 (α) και (β) περιλαμβάνονται συγκεντρωτικά οι ακριβείς τιμές της μικροσκληρότητας Vickers (HV) και της τραχύτητας (τιμές R<sub>a</sub>) των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς PC συναρτήσεως της μεταβολής της συχνότητας του παλμού και του duty cycle αντιστοίχως. Επίσης, έχουν συμπεριληφθεί και τα αντίστοιχα αποτελέσματα της απλής επικάλυψης Ni, A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> και της σύνθετης επικάλυψης Ni/ZrO<sub>2</sub> B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, οι οποίες παρασκευάστηκαν σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος από όμοιο λουτρό και υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ , pH=4.4) με εκείνες της Σειράς PC. Στους πίνακες αυτούς, εκτός από τις παρασκευαστικές συνθήκες περιλαμβάνονται ακόμα τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της μικροδομής των αποθεμάτων, καθώς και τα ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου για το σύνολο των σύνθετων Ni/ZrO<sub>2</sub> επικαλύψεων που εξετάζονται στην παρούσα υποενότητα.

Στα Σχήματα 9.15 και 9.16 αναπαριστώνται με τη μορφή διαγράμματος τα αποτελέσματα προσδιορισμού της μικροσκληρότητας και της τραχύτητας αντίστοιχα, των αποθεμάτων της Σειράς PC. Από τα Σχήματα αυτά, γίνεται εμφανής η μεταβολή των τιμών των δύο αυτών ιδιοτήτων σε συνάρτηση με τις τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος, duty cycle και συχνότητα παλμού, ν, που εφαρμόστηκαν για να παραχθεί κάθε επικάλυψη.

Συγκρίνοντας τα D.C. αποθέματα A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> και B<sub>5</sub><sup>4.4</sup> με τα παλμικά της Σειράς PC, καθίσταται δυνατή η διερεύνηση της δράσης της μεταβολής των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος στη μικροσκληρότητα κατά Vickers και στην τραχύτητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub>, ως συνάρτηση βεβαίως της μικροδομής τους και της συναπόθεσης των σωματιδίων ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα, κάτι που σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία (βλ. Ενότητα 6.5 Κεφάλαιο 6) πραγματοποιείται για πρώτη φορά.

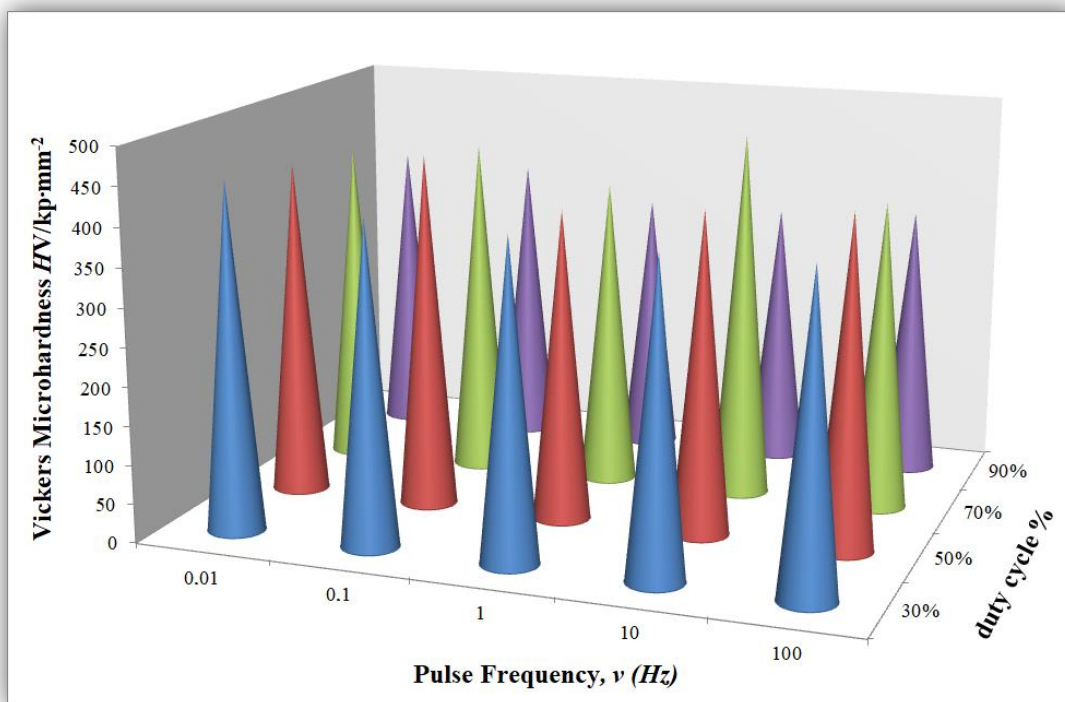


**Πίνακας 9.4(α)** Παρασκευαστικές συνθήκες και αποτελέσματα χαρακτηρισμού και προσδιορισμού μικροσκληρότητας και τραχύτητας των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC συναρτήσει της συχνότητας παλμού για τις δεδομένες τιμές d.c.%

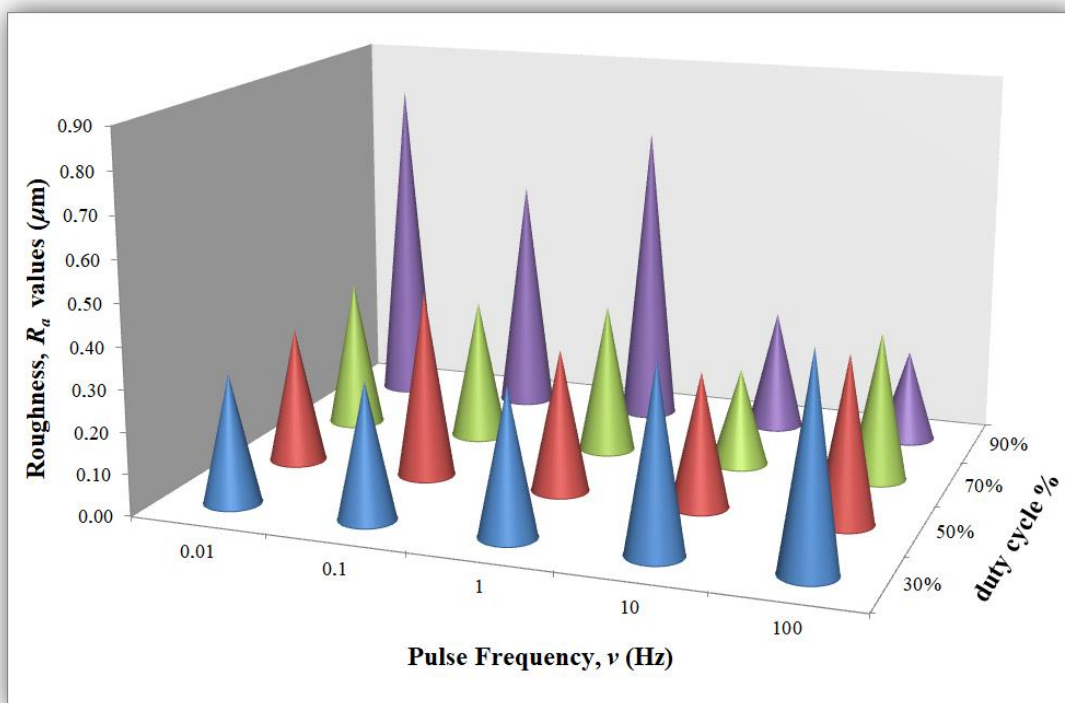
Απόθεμα	$j$ (A·dm <sup>-2</sup> )	pH	d.c.%	$\nu$ (Hz)	Texture	$d$ (nm)	ZrO <sub>2</sub> (% wt)	HV (kp·mm <sup>-2</sup> )	R <sub>a</sub> (μm)
PC <sub>30</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	30	0.01	[211]	20.73 <sub>[211]</sub>	12.83	451±5	0.31±0.03
PC <sub>30</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	30	0.1	[100]+[211]	30.26 <sub>[100]</sub> 18.97 <sub>[211]</sub>	11.62	416±8	0.33±0.02
PC <sub>30</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	30	1	[100]+[211]	26.80 <sub>[100]</sub> 19.81 <sub>[211]</sub>	8.68	409±9	0.35±0.03
PC <sub>30</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	30	10	[100]	25.05 <sub>[100]</sub>	6.86	402±12	0.44±0.05
PC <sub>30</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	30	100	[100]	25.01 <sub>[100]</sub>	12.53	404±6	0.50±0.09
PC <sub>50</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	50	0.01	[211]	21.15 <sub>[211]</sub>	10.21	437±10	0.33±0.01
PC <sub>50</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	50	0.1	[211]	19.91 <sub>[211]</sub>	12.30	459±14	0.45±0.04
PC <sub>50</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	50	1	[100]+[211]	26.90 <sub>[100]</sub> 19.68 <sub>[211]</sub>	11.04	402±9	0.34±0.02
PC <sub>50</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	50	10	[100]+[211]	25.69 <sub>[100]</sub> 20.36 <sub>[211]</sub>	13.15	416±9	0.32±0.01
PC <sub>50</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	50	100	[211] + [100]	29.58 <sub>[100]</sub> 23.12 <sub>[211]</sub>	10.50	427±11	0.40±0.04
PC <sub>70</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	70	0.01	[211]	19.13 <sub>[211]</sub>	7.90	425±10	0.36±0.02
PC <sub>70</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	70	0.1	[211]	21.01 <sub>[211]</sub>	10.61	440±7	0.34±0.03
PC <sub>70</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	70	1	[211]+[100]	25.99 <sub>[100]</sub> 20.86 <sub>[211]</sub>	7.97	400±9	0.36±0.03
PC <sub>70</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	70	10	[100]+[211]	27.46 <sub>[100]</sub> 17.87 <sub>[211]</sub>	14.38	476±13	0.24±0.02
PC <sub>70</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	70	100	[100]+[211]	27.44 <sub>[100]</sub> 22.28 <sub>[211]</sub>	12.02	402±18	0.36±0.01
PC <sub>90</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	90	0.01	[211]	24.25 <sub>[211]</sub>	7.33	387±10	0.80±0.06
PC <sub>90</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	90	0.1	[211]+[100]	30.67 <sub>[100]</sub> 22.78 <sub>[211]</sub>	3.17	379±10	0.57±0.06
PC <sub>90</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	90	1	[100]+[211]	31.05 <sub>[100]</sub> 20.81 <sub>[211]</sub>	3.08	343±7	0.73±0.05
PC <sub>90</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	90	10	[100]	32.71 <sub>[100]</sub>	6.90	343±10	0.29±0.01
PC <sub>90</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	90	100	[100]	32.25 <sub>[100]</sub>	9.61	353±9	0.22±0.01
A <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	5	4.4	100	—	[100]	38.45 <sub>[100]</sub>	—	218±9	0.30±0.01
B <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	5	4.4	100	—	[100]+[211]	27.06 <sub>[100]</sub> 21.02 <sub>[211]</sub>	12.2	385±13	0.25±0.01

**Πίνακας 9.4(β)** Παρασκευαστικές συνθήκες και αποτελέσματα χαρακτηρισμού των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC συναρτήσει του d.c.% για τις δεδομένες τιμές συχνότητας παλμού

Απόθεμα	$j$ (A·dm <sup>-2</sup> )	pH	d.c. %	$\nu$ (Hz)	Texture	$d$ (nm)	ZrO <sub>2</sub> (% wt)	HV (kp·mm <sup>-2</sup> )	R <sub>a</sub> (μm)
PC <sub>30</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	30	0.01	[211]	20.73 <sub>[211]</sub>	12.83	451±5	0.31±0.03
PC <sub>50</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	50	0.01	[211]	21.15 <sub>[211]</sub>	10.21	437±10	0.33±0.01
PC <sub>70</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	70	0.01	[211]	19.13 <sub>[211]</sub>	7.90	425±10	0.36±0.02
PC <sub>90</sub> <sup>0.01</sup>	5	4.4	90	0.01	[211]	24.25 <sub>[211]</sub>	7.33	387±10	0.80±0.06
PC <sub>30</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	30	0.1	[100]+[211]	30.26 <sub>[100]</sub> 18.97 <sub>[211]</sub>	11.62	416±8	0.33±0.02
PC <sub>50</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	50	0.1	[211]	19.91 <sub>[211]</sub>	12.30	459±14	0.45±0.04
PC <sub>70</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	70	0.1	[211]	21.01 <sub>[211]</sub>	10.61	440±7	0.34±0.03
PC <sub>90</sub> <sup>0.1</sup>	5	4.4	90	0.1	[211]+[100]	30.67 <sub>[100]</sub> 22.78 <sub>[211]</sub>	3.17	379±10	0.57±0.06
PC <sub>30</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	30	1	[100]+[211]	26.80 <sub>[100]</sub> 19.81 <sub>[211]</sub>	8.68	409±9	0.35±0.03
PC <sub>50</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	50	1	[100]+[211]	26.90 <sub>[100]</sub> 19.68 <sub>[211]</sub>	11.04	402±9	0.34±0.02
PC <sub>70</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	70	1	[211]+[100]	25.99 <sub>[100]</sub> 20.86 <sub>[211]</sub>	7.97	400±9	0.36±0.03
PC <sub>90</sub> <sup>1</sup>	5	4.4	90	1	[100]+[211]	31.05 <sub>[100]</sub> 20.81 <sub>[211]</sub>	3.08	343±7	0.73±0.05
PC <sub>30</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	30	10	[100]	25.05 <sub>[100]</sub>	6.86	402±12	0.44±0.05
PC <sub>50</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	50	10	[100]+[211]	25.69 <sub>[100]</sub> 20.36 <sub>[211]</sub>	13.15	416±9	0.32±0.01
PC <sub>70</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	70	10	[100]+[211]	27.46 <sub>[100]</sub> 17.87 <sub>[211]</sub>	14.38	476±13	0.24±0.02
PC <sub>90</sub> <sup>10</sup>	5	4.4	90	10	[100]	32.71 <sub>[100]</sub>	6.90	343±10	0.29±0.01
PC <sub>30</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	30	100	[100]	25.01 <sub>[100]</sub>	12.53	404±6	0.50±0.09
PC <sub>50</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	50	100	[211] + [100]	29.58 <sub>[100]</sub> 23.12 <sub>[211]</sub>	10.50	427±11	0.40±0.04
PC <sub>70</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	70	100	[100]+[211]	27.44 <sub>[100]</sub> 22.28 <sub>[211]</sub>	12.02	402±18	0.36±0.01
PC <sub>90</sub> <sup>100</sup>	5	4.4	90	100	[100]	32.25 <sub>[100]</sub>	9.61	353±9	0.22±0.01
A <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	5	4.4	100	—	[100]	38.45 <sub>[100]</sub>	—	218±9	0.30±0.01
B <sub>5</sub> <sup>4.4</sup>	5	4.4	100	—	[100]+[211]	27.06 <sub>[100]</sub> 21.02 <sub>[211]</sub>	12.2	385±13	0.25±0.01



Σχήμα 9.15 Μικροσκληρότητα κατά Vickers των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC ως συνάρτηση της μεταβολής των τιμών του duty cycle % και της συχνότητας του παλμού,  $\nu$



Σχήμα 9.16 Τραχύτητα (τιμές  $R_a$ ) των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC ως συνάρτηση της μεταβολής των τιμών του duty cycle % και της συχνότητας του παλμού,  $\nu$

### ➤ Μικροσκληρότητα κατά Vickers

Το σύνολο των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς PC, χαρακτηρίζεται από σημαντικά μεγαλύτερη σκληρότητα από το απλό απόθεμα Ni, A<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, το οποίο παράγεται από όμοιο λουτρό και υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Μάλιστα, για d.c.%=70% και ν=10 Hz, παράγεται η σκληρότερη επικάλυψη της Σειράς PC, PC<sub>70</sub><sup>10</sup> (HV=476 kr·mm<sup>-2</sup>), επιδεικνύοντας τιμή μικροσκληρότητας κατά Vickers περίπου 2.5 φορές μεγαλύτερη ότι η A<sub>5</sub><sup>4.4</sup> (HV=218 kr·mm<sup>-2</sup>). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, στη συγκεκριμένη επικάλυψη σημειώνεται πολύ υψηλό ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>, ίσο με % wt 14.38, το οποίο μάλιστα αποτελεί το μέγιστο της Σειράς PC.

Σύμφωνα με το Σχήμα 9.15 οι μεταβολές των προσδιοριζόμενων τιμών μικροσκληρότητας κατά Vickers των παλμικών σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC, συναρτήσεως των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος είναι σχετικά μικρές. Παρατηρώντας τα σχετικά αποτελέσματα που περιλαμβάνονται στους Πίνακες 9.4(α) και (β), διαπιστώνεται ότι, για duty cycle 30%, 50%, και 70% και για το σύνολο των τιμών συχνότητας παλμού που εφαρμόστηκαν, οι τιμές HV που μετρήθηκαν κυμαίνονται κατά προσέγγιση από 400 έως 480 kr·mm<sup>-2</sup>. Συνεπώς, για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιήθηκαν και τις προαναφερθείσες τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος που εφαρμόστηκαν, τα παλμικά σύνθετα αποθέματα που παράγονται επιδεικνύουν τιμές μικροσκληρότητας μεγαλύτερες από εκείνη του αντίστοιχου D.C. σύνθετου αποθέματος B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>, στο οποίο προσδιορίστηκε HV=385 kr·mm<sup>-2</sup>.

Ειδικότερα, ανάμεσα στα προαναφερθέντα σύνθετα αποθέματα της Σειράς PC, εκείνα που παρουσιάζουν τις πλέον υψηλές τιμές σκληρότητας είναι τα PC<sub>70</sub><sup>10</sup> (HV =476 kr·mm<sup>-2</sup>), PC<sub>50</sub><sup>0.1</sup> (HV =459 kr·mm<sup>-2</sup>), PC<sub>30</sub><sup>0.01</sup> (HV =451 kr·mm<sup>-2</sup>), PC<sub>70</sub><sup>0.1</sup> (HV =440 kr·mm<sup>-2</sup>) και PC<sub>50</sub><sup>0.01</sup> (HV =437 kr·mm<sup>-2</sup>). Σε αυτά, προκύπτει αύξηση των προσδιοριζόμενων τιμών HV κατά 50–100 περίπου μονάδες σε σύγκριση με το D.C. σύνθετο απόθεμα B<sub>5</sub><sup>4.4</sup>. Στο σύνολο των επικαλύψεων αυτών, προσδιορίστηκαν πολύ υψηλά ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα και συγκεκριμένα μεγαλύτερα από %wt 10. Επίσης, οι κρύσταλλοι του Ni στις προαναφερθείσες επικαλύψεις προσανατολίζονται είτε αποκλειστικά κατά τον άξονα [211] (PC<sub>50</sub><sup>0.1</sup>, PC<sub>30</sub><sup>0.01</sup>, PC<sub>70</sub><sup>0.1</sup>, PC<sub>50</sub><sup>0.01</sup>) είτε ακολουθούν τον μεικτό τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης [100]+[211] (PC<sub>70</sub><sup>10</sup>). Συνεπώς, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωση μεγάλης ποσότητας των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου και ταυτόχρονα η υψηλά παρεμποδιζόμενη κρυσταλλική ανάπτυξη, έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή των σκληρότερων παλμικών σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC.

Η προσρόφηση κolloειδούς διασποράς Ni(OH)<sub>2</sub> στα παραπάνω παλμικά σύνθετα αποθέματα νικελίου, η οποία επιβάλει την επικράτηση του προσανατολισμού [211] ως εκλεκτικού, προκαλεί το σχηματισμό ατελειών δομής, οι οποίες διακόπτουν την κανονικότητα του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου (βλ. ενότητα 3.6, Κεφάλαιο 3). Οι αταξίες αυτές δρουν ως εμπόδια στην μετακίνηση της διαταραχής κατά την πλαστική παραμόρφωση που επιβάλλεται στη μεταλλική επιφάνεια όταν πραγματοποιείται η μέτρηση της μικροσκληρότητας και επίσης προκαλούν κατακερματισμό των κρυσταλλιτών του μετάλλου, με αποτέλεσμα τα αποθέματα αυτά να επιδεικνύουν μεγαλύτερη σκληρότητα (βλ. υποενότητα 7.4.1, Κεφάλαιο 7). Επίσης, τα διασπαρμένα στη μήτρα νικελίου αδρανή σωματίδια της ενισχυτικής φάσης, παρεμποδίζουν την κίνηση των διαταραχών και την ολίσθηση των αταξιών πάνω στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα της μεταλλικής μήτρας, οπότε οι σύνθετες επικαλύψεις που παρουσιάζουν τα υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> εμφανίζονται σημαντικά σκληρότερες (βλ. Ενότητα 6.3, Κεφάλαιο 6).

Ωστόσο, όπως προκύπτει από τα δεδομένα του Πίνακα 9.4(β) και από το Σχήμα 9.15, για κάθε δεδομένη τιμή της συχνότητας του παλμού, όταν επιβάλλεται d.c.%=90% το σύνολο των

παλμικών επικαλύψεων που προκύπτουν παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές μικροσκληρότητας που προσδιορίστηκαν. Μάλιστα στα παλμικά αποθέματα που παράγονται για  $d.c.\%=90\%$  και  $\nu \geq 0.1$  Hz οι τιμές HV προσδιορίστηκαν μικρότερες από εκείνη του D.C. σύνθετου αποθέματος,  $B_5^{4.4}$ . Το εύρημα αυτό είναι λογικό, καθώς όπως έχει επισημανθεί στην υποενότητα 9.1.1, όταν χρησιμοποιείται  $d.c.\%=90\%$  για κάθε τιμή συχνότητας παλμού, εγκλείεται στη μεταλλική μήτρα η μικρότερη ποσότητα σωματιδίων ζirkονίας. Επίσης, υπό  $d.c.\%=90\%$  η ποιότητα του προσανατολισμού [100] στα παραγόμενα παλμικά αποθέματα προκύπτει ενισχυμένη σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα της Σειράς PC. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>[41]</sup> ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών νικελίου κατά τον άξονα [100] σχετίζεται με την παραγωγή συγκριτικά λιγότερο σκληρών αποθεμάτων.

Οι διαπιστώσεις που προκύπτουν από την παρούσα μελέτη αναφορικά με τον προσδιορισμό της μικροσκληρότητας στα σύνθετα P.C. αποθέματα της Σειράς PC, βρίσκονται σε συμφωνία με πλήθος άλλων ερευνητικών εργασιών των οποίων αντικείμενο μελέτης αποτελεί η επίδραση της επιβολής παλμικού ρεύματος στην ιδιότητα της σκληρότητας των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων μήτρας νικελίου (βλ. υποενότητα 6.4.4, Κεφαλαίο 6). Κοινή παραδοχή αποτελεί ότι σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, με την κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων του, δύναται να προκύψουν σύνθετες επικαλύψεις ενισχυμένης σκληρότητας<sup>[7,15,16,18,19,22,23,42,43]</sup>. Εν προκειμένω, σύμφωνα με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, οι πλέον ιδανικές τιμές των duty cycle και  $\nu$ , για την παραγωγή σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> σημαντικά σκληρότερων από το αντίστοιχο σύνθετο DC απόθεμα, είναι εκείνες που οδηγούν σε ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων στη μήτρα νικελίου μεγαλύτερα από % wt 10, επιβάλλοντας ταυτόχρονα τον [211] κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό ως εκλεκτικό. Συγκεκριμένα θα πρέπει να εφαρμοστούν  $d.c.=30\%$  και  $\nu=0.01$  Hz,  $d.c.=50\%$  και  $\nu=0.1$ ,  $0.01$  Hz,  $d.c.=70\%$  και  $\nu=0.1$ ,  $10$  Hz, δηλαδή αυτές οι τιμές παραμέτρων υπό τις οποίες παράγονται οι προαναφερθείσες P.C. επικαλύψεις, οι οποίες επιδεικνύουν έως και 100 μονάδες HV υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας από την αντίστοιχη D.C. σύνθετη επικάλυψη  $B_5^{4.4}$ .

Σύμφωνα λοιπόν με την ανάλυση που προηγήθηκε, μπορεί να διατυπωθεί η άποψη ότι σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j_p=5$  A·dm<sup>-2</sup>,  $pH=4.4$ ) και τιμές των  $d.c.\%$  και  $\nu$  που εφαρμόστηκαν, οι πλέον καθοριστικοί παράγοντες που επιδρούν στη μικροσκληρότητα των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PC, είναι η ποσότητα του ενισχυτικού μέσου που εγκλείεται στη μεταλλική μήτρα σε συνδυασμό με την προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών της. Υπό τις πλέον ιδανικές τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος, επιτυγχάνονται πολύ υψηλά ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων ζirkονίας και επιβάλλεται πολύ υψηλά παρεμποδιζόμενη προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του νικελίου, οπότε τελικά παράγονται σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> σημαντικά αυξημένης σκληρότητας.

### ► Τραχύτητα

Όπως γίνεται εμφανές από το Σχήμα 9.16, η μεταβολή των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος,  $d.c.\%$  και  $\nu$ , δεν επιδρά ιδιαίτερα καθοριστικά στις τιμές  $R_a$  που προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας το ψηφιακό προφίλομετρο. Σύμφωνα με τον Πίνακες 9.4(α) και (β), οι πλειονότητα των παλμικών σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς PC, παρουσιάζει κατά μέσο όρο τιμή  $R_a \approx 0.35$   $\mu\text{m}$ , κάτι που τις καθιστά ελάχιστα περισσότερο τραχείς από τις D.C. επικαλύψεις  $A_5^{4.4}$  ( $R_a=0.30$   $\mu\text{m}$ ) και  $B_5^{4.4}$  ( $R_a=0.25$   $\mu\text{m}$ ). Το γεγονός αυτό ενδεχομένως οφείλεται στην ιδιαίτερος έντονη επιφανειακή μορφολογία «cauliflower» που χαρακτηρίζει εν γένει, τα αποθέματα της Σειράς PC, σύμφωνα με την ανάλυση που προηγήθηκε στην υποενότητα 9.1.1. Συγκριτικά περισσότερο τραχιά προκύπτουν τα αποθέματα  $PC_{100}^{30}$  ( $R_a=0.50$   $\mu\text{m}$ ),  $PC_{0.01}^{90}$  ( $R_a=0.80$   $\mu\text{m}$ ),  $PC_{0.1}^{90}$  ( $R_a=0.57$   $\mu\text{m}$ ) και  $PC_1^{90}$  ( $R_a=0.53$   $\mu\text{m}$ ). Σύμφωνα με τον χαρακτηρισμό της μικροδομής των αποθεμάτων αυτών, δεν φαίνεται να

προκύπτει κάποια άμεση συσχέτιση με την μεγαλύτερη τραχύτητα που εμφανίζουν. Έτσι μπορεί να υποστηριχθεί ότι αυτή ενδεχομένως να οφείλεται σε τυχαίες επιφανειακές ατέλειες που μπορεί να διαθέτουν, όπως το μικροπορώδες.

## 9.2.2 Προσδιορισμός Μικροσκληρότητας και Τραχύτητας των Σύνθετων P.C. Αποθεμάτων της Σειράς PCc

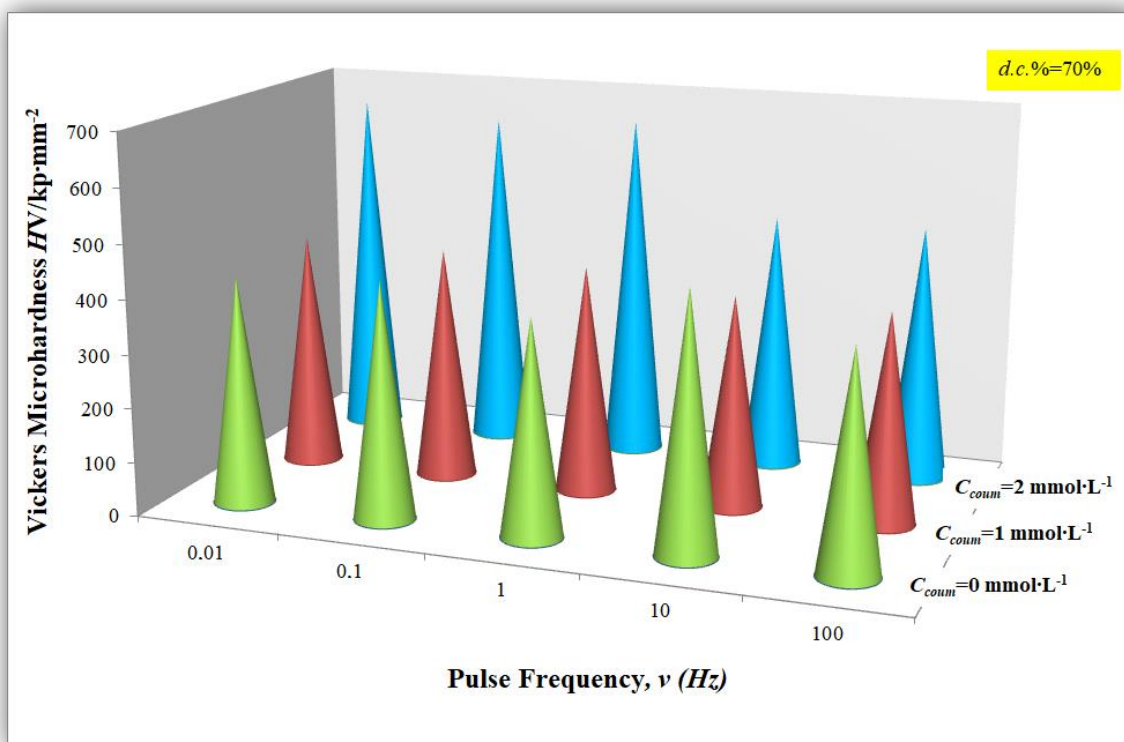
Στον Πίνακα 9.5 περιλαμβάνονται συγκεντρωτικά οι ακριβείς τιμές της μικροσκληρότητας Vickers (*HV*) και της τραχύτητας (τιμές *R<sub>a</sub>*) των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς PCc. Επίσης, έχουν συμπεριληφθεί τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των συγκεκριμένων ιδιοτήτων των απλών και σύνθετων αποθεμάτων *D<sub>1</sub>*, *E<sub>1</sub>* και *D<sub>2</sub>*, *E<sub>2</sub>* τα οποία παρασκευάστηκαν σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος από όμοια λουτρά (*C<sub>coum</sub>*=1 και 2 mmol·L<sup>-1</sup> αντίστοιχα) και υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης (*j*=5 A·dm<sup>-2</sup>, pH=4.4) με εκείνα της Σειράς PCc. Στον ίδιο πίνακα, καθώς και στα Σχήματα 9.17 και 9.18, έχουν προστεθεί τα σχετικά αποτελέσματα που αφορούν στα P.C. σύνθετα αποθέματα της Σειράς PC, τα οποία παρήχθησαν απουσία του προσθέτου στο λουτρό (*C<sub>coum</sub>*=0 mmol·L<sup>-1</sup>), υπό όμοια *d.c.*% (70%) και *ν* (0.01, 0.1, 1, 10 και 100 Hz) και όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης με εκείνα της Σειράς PCc. Στον ίδιο πίνακα, περιλαμβάνονται ακόμα οι παρασκευαστικές συνθήκες και τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού της μικροδομής των προαναφερθέντων αποθεμάτων, καθώς και τα ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου, για το σύνολο των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> που εξετάζονται στην παρούσα υποενότητα.

Στα Σχήματα 9.17 και 9.18 αναπαριστώνται με τη μορφή διαγράμματος τα αποτελέσματα προσδιορισμού της μικροσκληρότητας Vickers και της τραχύτητας αντίστοιχα, των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc. Από τα Σχήματα αυτά, γίνεται εμφανής η μεταβολή των τιμών των δύο αυτών ιδιοτήτων σε συνάρτηση με την τιμή της συχνότητας παλμού, *ν*, και της συγκέντρωσης του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη που εφαρμόστηκαν προκειμένου να παραχθεί κάθε επικάλυψη. Επιπρόσθετα, στα Σχήματα 9.17 και 9.18, έχουν συμπεριληφθεί τα αποτελέσματα των μελετώμενων ιδιοτήτων των P.C. σύνθετων αποθέματα της Σειράς PC, τα οποία παρήχθησαν απουσία του προσθέτου στο λουτρό (*C<sub>coum</sub>*=0 mmol·L<sup>-1</sup>) υπό όμοια *d.c.*%, *ν* και συνθήκες ηλεκτρόλυσης με εκείνα της Σειράς PCc.

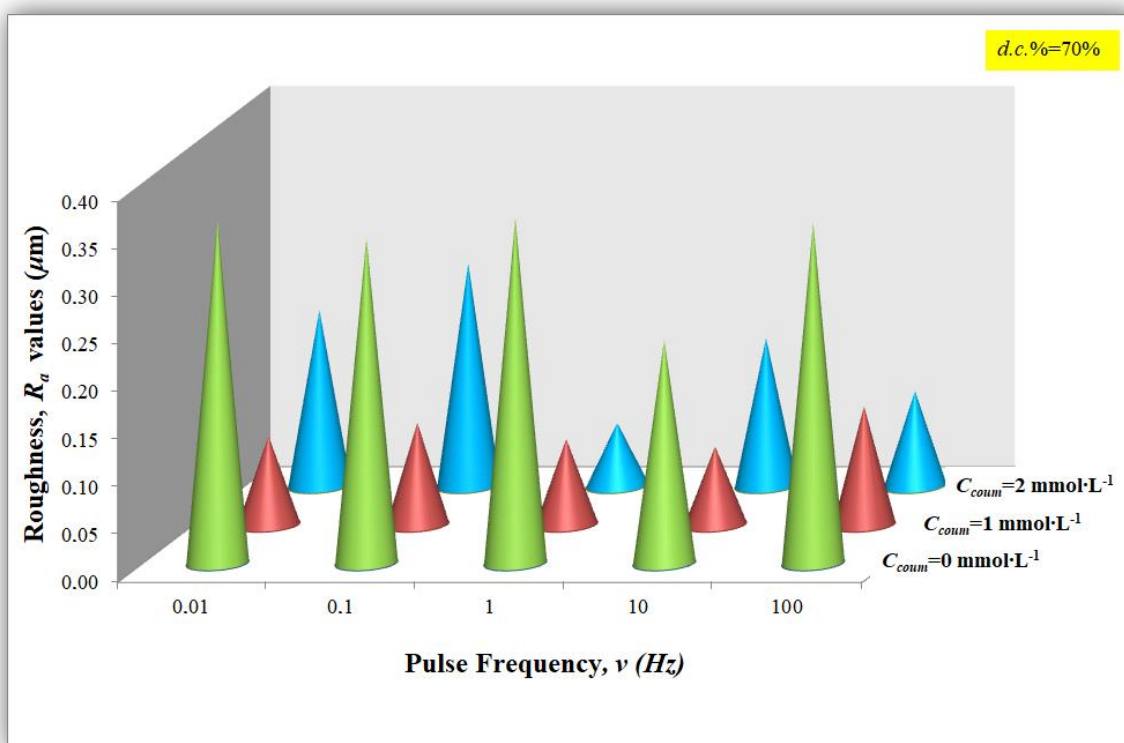
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των προαναφερθέντων D.C. και P.C. αποθεμάτων, καθίσταται δυνατή η διερεύνηση της δράσης της μεταβολής της συχνότητας του παλμού αλλά και της συγκέντρωσης του προσθέτου, στη μικροσκληρότητα κατά Vickers και στην τραχύτητα των παλμικών σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub>, ως συνάρτηση βεβαίως της μικροδομής τους και του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα, κάτι που σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία (βλ. Ενότητα 6.5 Κεφάλαιο 6) πραγματοποιείται για πρώτη φορά.

**Πίνακας 9.5** Παρασκευαστικές συνθήκες και αποτελέσματα χαρακτηρισμού των D.C. και P.C. απλών και σύνθετων αποθεμάτων Ni και Ni/ZrO<sub>2</sub> παρασκευασμένων παρουσία κουμαρίνης συγκέντρωσης 1 και 2 mmol·L<sup>-1</sup> στο λουτρό Watts

Σειρά	Απόθεμα	$C_{coul}$ (mmol·L <sup>-1</sup> )	$j$ (A·dm <sup>-2</sup> )	pH	d.c. %	$\nu$ (Hz)	Texture	$d$ (nm)	ZrO <sub>2</sub> (% wt)	HV (kp·mm <sup>-2</sup> )	$R_a$ (μm)
PCc	PCc <sub>1</sub> <sup>0.01</sup>	1	5	4.4	70	0.01	[100]	22.49 <sub>[100]</sub>	12.06	437±13	0.09±0.01
	PCc <sub>1</sub> <sup>0.1</sup>	1	5	4.4	70	0.1	[100]	22.55 <sub>[100]</sub>	7.95	434±13	0.11±0.03
	PCc <sub>1</sub> <sup>1</sup>	1	5	4.4	70	1	[100]	21.50 <sub>[100]</sub>	6.53	424±8	0.09±0.01
	PCc <sub>1</sub> <sup>10</sup>	1	5	4.4	70	10	[100]	21.53 <sub>[100]</sub>	4.66	394±5	0.08±0.01
	PCc <sub>1</sub> <sup>100</sup>	1	5	4.4	70	100	[100]	22.22 <sub>[100]</sub>	3.31	391±11	0.12±0.01
D	D <sub>1</sub>	1	5	4.4	—	—	[100]	20.46 <sub>[100]</sub>	—	478±21	0.08±0.01
E	E <sub>1</sub>	1	5	4.4	—	—	[100]	18.24 <sub>[100]</sub>	9.92	554±23	0.07±0.01
PCc	PCc <sub>2</sub> <sup>0.01</sup>	2	5	4.4	70	0.01	[100]+[211]	11.41 <sub>[100]</sub> 7.97 <sub>[211]</sub>	12.29	655±14	0.18±0.02
	PCc <sub>2</sub> <sup>0.1</sup>	2	5	4.4	70	0.1	[100]+[211]	13.49 <sub>[100]</sub> 12.70 <sub>[211]</sub>	11.84	636±12	0.23±0.02
	PCc <sub>2</sub> <sup>1</sup>	2	5	4.4	70	1	[100]+[211]	13.25 <sub>[100]</sub> 8.85 <sub>[211]</sub>	11.21	648±10	0.07±0.002
	PCc <sub>2</sub> <sup>10</sup>	2	5	4.4	70	10	[100]	19.66 <sub>[100]</sub>	8.53	480±12	0.16±0.02
	PCc <sub>2</sub> <sup>100</sup>	2	5	4.4	70	100	[100]	19.30 <sub>[100]</sub>	6.09	480±10	0.10±0.01
D	D <sub>2</sub>	2	5	4.4	—	—	[100]+[211]	12.64 <sub>[100]</sub> 12.3 <sub>[211]</sub>	—	542±11	0.11±0.02
E	E <sub>2</sub>	2	5	4.4	—	—	[100]+[110] ή R.O.	11.35 <sub>[100]</sub> 18.07 <sub>[110]</sub>	6.37	633±11	0.07±0.01
PC	PC <sub>70</sub> <sup>0.01</sup>	0	5	4.4	70	0.01	[211]	19.13 <sub>[211]</sub>	7.90	425±10	0.36±0.02
	PC <sub>70</sub> <sup>0.1</sup>	0	5	4.4	70	0.1	[211]	21.01 <sub>[211]</sub>	10.61	440±7	0.34±0.03
	PC <sub>70</sub> <sup>1</sup>	0	5	4.4	70	1	[211]+[100]	25.99 <sub>[100]</sub> 20.86 <sub>[211]</sub>	7.97	400±9	0.36±0.03
	PC <sub>70</sub> <sup>10</sup>	0	5	4.4	70	10	[100]+[211]	27.46 <sub>[100]</sub> 17.87 <sub>[211]</sub>	14.38	476±13	0.24±0.02
	PC <sub>70</sub> <sup>100</sup>	0	5	4.4	70	100	[100]+[211]	27.44 <sub>[100]</sub> 22.28 <sub>[211]</sub>	12.02	402±18	0.36±0.01



**Σχήμα 9.17** Μικροσκληρότητα κατά Vickers των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc ως συνάρτηση της συχνότητας του παλμού,  $\nu$  και της συγκέντρωσης της κουμαρίνης ( $C_{coum}=1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) στο λουτρό, καθώς και των αντίστοιχων της Σειράς PC ( $C_{coum}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )



**Σχήμα 9.18** Τραχύτητα (τιμές  $R_a$ ) των P.C. σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc ως συνάρτηση της συχνότητας του παλμού,  $\nu$  και της συγκέντρωσης της κουμαρίνης ( $C_{coum}=1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) στο λουτρό, καθώς και των αντίστοιχων της Σειράς PC ( $C_{coum}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )



### ► Μικροσκληρότητα κατά Vickers

Παρατηρώντας το Σχήμα 9.17, διαπιστώνεται άμεσα ότι η επίδραση της συγκέντρωσης του προσθέτου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι καθοριστική στη μετρούμενη μικροσκληρότητα των αποθεμάτων της Σειράς PCc. Ειδικότερα, η αύξηση της συγκέντρωσης της κουμαρίνης στο λουτρό από 1 σε 2 mmol·L<sup>-1</sup>, υπό όμοιες τιμές συχνότητας παλμού, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή σημαντικά σκληρότερων παλμικών σύνθετων αποθεμάτων. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 9.5, τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc που παράγονται όταν η συγκέντρωση της κουμαρίνης στο λουτρό Watts είναι C<sub>coum</sub>=1 mmol·L<sup>-1</sup> χαρακτηρίζονται από τιμές μικροσκληρότητας κατά Vickers που κυμαίνονται από 391 έως 437 kp·mm<sup>-2</sup>, ενώ όταν C<sub>coum</sub>=2 mmol·L<sup>-2</sup> κυμαίνονται από 480 έως 655 kp·mm<sup>-2</sup>. Το γεγονός αυτό είναι απολύτως λογικό καθώς, τα αποθέματα της Σειράς PCc που παράγονται από λουτρό με περιεκτικότητα σε κουμαρίνη C<sub>coum</sub>=2 mmol·L<sup>-2</sup>, σε σύγκριση με εκείνα τα οποία παράγονται με χρήση του προσθέτου C<sub>coum</sub>=1 mmol·L<sup>-2</sup>, παρουσιάζουν ένα προς ένα σαφώς μικρότερο φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυστάλλων, μεγαλύτερη ποσότητα εγκλειόμενης ζirkονίας στη μήτρα νικελίου και εν γένει, υψηλότερη παρεμπόδιση της ελεύθερης ηλεκτροκρυστάλλωσης της μεταλλικής μήτρας (βλ. υποενότητα 9.1.2). Όπως έχει ήδη επισημανθεί στην σχετική ανάλυση που προηγήθηκε στις υποενότητες 8.2.1 και 8.2.2 του Κεφαλαίου 8, τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά της μικροδομής των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου συναρτώνται άμεσα με τον προσδιορισμό αυξημένων τιμών μικροσκληρότητας σε αυτά.

Ενδιαφέρουσα παρατήρηση αποτελεί ότι, οι σύνθετες παλμικές επικαλύψεις της Σειράς PCc που προκύπτουν από λουτρά και με τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις της κουμαρίνης που μελετήθηκαν (C<sub>coum</sub>=1 και 2 mmol·L<sup>-1</sup>), παρουσιάζουν τιμές μικροσκληρότητας κατά Vickers οι οποίες μειώνονται καθώς αυξάνεται η τιμή της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμού. Η προαναφερθείσα τάση, πιθανότατα θα πρέπει να αποδοθεί στο γεγονός ότι καθώς μεταβάλλεται αυξανόμενη η τιμή του ν, προκαλείται μείωση του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων ζirkονίας, όπως συζητήθηκε στην υποενότητα 9.1.2.

Όπως γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 9.17 τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc που παράγονται με χρήση κουμαρίνης C<sub>coum</sub>=1 mmol·L<sup>-1</sup>, επιδεικνύουν μικροσκληρότητα, εν γένει, παραπλήσια με εκείνων της Σειράς PC, που παράγονται απουσία του προσθέτου (C<sub>coum</sub>=0 mmol·L<sup>-1</sup>) και υπό όμοιες τιμές για τα d.c.% και ν. Αισθητή διαφορά εντοπίζεται μόνον ανάμεσα στις αντίστοιχες επικαλύψεις PCc<sub>1</sub><sup>10</sup> (HV =394 kp·mm<sup>-2</sup>) και PC<sub>70</sub><sup>10</sup> (HV =476 kp·mm<sup>-2</sup>). Η αρκετά υψηλότερη τιμή HV η οποία προσδιορίστηκε στην επικάλυψη PC<sub>70</sub><sup>10</sup> θα πρέπει να αποδοθεί στο σημαντικά υψηλότερο ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων ζirkονίας (% wt 14.38) το οποίο επιδεικνύει. Συνεπώς, σε καθεστώς παλμικού ρεύματος και για τις δεδομένες τιμές συχνότητας παλμού που εφαρμόστηκαν, η προσθήκη της κουμαρίνης στο λουτρό σε συγκέντρωση C<sub>coum</sub>=1 mmol·L<sup>-1</sup> δεν φαίνεται να μεταβάλλει καθοριστικά την προσδιοριζόμενη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων. Αντιθέτως, οι επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc που παράγονται με χρήση κουμαρίνης C<sub>coum</sub>=2 mmol·L<sup>-1</sup> προκύπτουν μία προς μία περισσότερο σκληρές από τις αντίστοιχες τους της Σειράς PC, που παράγονται απουσία του προσθέτου (C<sub>coum</sub>=0 mmol·L<sup>-1</sup>). Το γεγονός αυτό, πιθανότατα οφείλεται στη διαμόρφωση αισθητά περισσότερο μικροκρυσταλλικών αποθεμάτων, όταν προστίθεται στο λουτρό κουμαρίνη συγκέντρωσης C<sub>coum</sub>=2 mmol·L<sup>-1</sup>, σε καθεστώς παλμικού ρεύματος.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι, το σύνολο των σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς PCc που παρασκευάζονται με χρήση κουμαρίνης συγκέντρωσης  $C_{\text{coulm}}=1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , εμφανίζει μικροσκληρότητα μικρότερη από εκείνη του αντίστοιχου σύνθετου αποθέματος Ni/ZrO<sub>2</sub>, E<sub>1</sub> (HV=554  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ), αλλά και του αντίστοιχου απλού αποθέματος Ni, D<sub>1</sub> (HV=478  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ). Η διαπίστωση αυτή, ενισχύει την υπόθεση περί εκδήλωσης ανταγωνιστικής δράσης ανάμεσα στο πρόσθετο και το παλμικό ρεύμα κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου, η οποία διατυπώθηκε στην υποενότητα 9.1.2, κατά το σχολιασμό των αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού της μικροδομής των συγκεκριμένων επικαλύψεων. Στα αποθέματα που προκύπτουν από λουτρά με προσθήκη κουμαρίνης συγκέντρωσης  $C_{\text{coulm}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  και παρασκευάζονται υπό  $\nu \leq 1 \text{ Hz}$ , προσδιορίζονται υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας από εκείνη του αντίστοιχου D.C. σύνθετου αποθέματος Ni/ZrO<sub>2</sub>, E<sub>2</sub> (HV =633  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) αλλά και του αντίστοιχου D.C. απλού αποθέματος Ni, D<sub>2</sub> (HV =542  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ). Ειδικότερα, στις επικαλύψεις PCc<sub>2</sub><sup>0.01</sup>, PCc<sub>2</sub><sup>0.1</sup> και PCc<sub>2</sub><sup>1</sup>, με HV=655, 636 και 648  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$  αντίστοιχα, προσδιορίζονται ποσοστά συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου περίπου %wt 11.0, τα οποία είναι σχεδόν διπλάσια από εκείνο της επικάλυψης D<sub>2</sub>. Αντιθέτως τα χαμηλότερα ποσοστά συναπόθεσης που προσδιορίστηκαν στις επικαλύψεις PCc<sub>2</sub><sup>10</sup> και PCc<sub>2</sub><sup>100</sup>, σε συνδυασμό με τη διαμόρφωση συγκριτικά λιγότερο μικροκρυσταλλικών δομών και τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του μετάλλου κατά τον άξονα [100], ευθύνονται για τη χαμηλότερη μικροσκληρότητα των 480  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$  που προσδιορίζεται σε αυτά.

Η παλμική σύνθετη Ni/ZrO<sub>2</sub> επικάλυψη PCc<sub>2</sub><sup>0.01</sup> με HV=655  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$  αποτελεί τη σκληρότερη της Σειράς PCc, αλλά και του συνόλου των επικαλύψεων που παρήχθησαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, τόσο σε καθεστώς συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος. Το απόθεμα PCc<sub>2</sub><sup>0.01</sup> συγκρινόμενο με το σύνολο των αποθεμάτων της Σειράς PCc, χαρακτηρίζεται από το υψηλότερο ποσοστό συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου (% wt 12.29) και το μικρότερο προσδιοριζόμενο φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών ( $d_{[100]}=11.41$  και  $d_{[211]}=7.97$ ).

Σύμφωνα λοιπόν με τις ανωτέρω παρατηρήσεις που σχετίζονται με τον προσδιορισμό της μικροσκληρότητας κατά Vickers των παλμικών σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς PCc, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση του οργανικού προσθέτου επί της αναπτυσσόμενης μεταλλικής επιφάνειας, σε συνδυασμό με τη συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας υπό καθεστώς παλμικού ρεύματος, δύνανται να επιφέρουν μεταβολές στη μικροδομή οι οποίες επιδρούν καθοριστικά στη σκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>, που παράγονται. Ειδικότερα, υπό duty cycle=70% με κατάλληλη επιλογή της συχνότητας του παλμού ( $\nu=0.01$ , 0.1 και 1 Hz) και προσθέτοντας κουμαρίνη σε συγκέντρωση  $C_{\text{coulm}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , παράγονται εξαιρετικά μικροκρυσταλλικές σύνθετες επικαλύψεις, υψηλά παρεμποδιζόμενης κρυσταλλικής ανάπτυξης, οι οποίες χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλά ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων (άνω του % wt 11). Ως αποτέλεσμα τα αποθέματα αυτά χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα ενισχυμένη σκληρότητα, καθώς προσδιορίζονται τιμές HV της τάξης των 650  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ .

### ➤ Τραχύτητα

Παρατηρώντας το διάγραμμα του Σχήματος 9.18 προκύπτει ότι οι σύνθετες παλμικές επικαλύψεις της Σειράς PCc που προκύπτουν από λουτρά Watts με προσθήκη κουμαρίνης  $C_{\text{coulm}}=1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , παρουσιάζουν τιμές  $R_a$  αρκετά μικρότερες από εκείνες των επικαλύψεων της Σειράς PC, που παράγονται απουσία του προσθέτου

( $C_{\text{coulm}}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) στο λουτρό και υπό όμοιες τιμές για τα d.c.% και ν. Επομένως, καθίσταται άμεσα αντιληπτή η λειαντική δράση της κουμαρίνης κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, κάτι που έχει βεβαίως διαπιστωθεί και σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, κατά τη μελέτη της τραχύτητας των επικαλύψεων των Σειρών C (βλ. υποενότητα 8.2.1, Κεφάλαιο 8) και D, E (βλ. υποενότητα 8.2.2, Κεφάλαιο 8).

Ειδικότερα, όσον αφορά στα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc που παράγονται με χρήση κουμαρίνης  $C_{\text{coulm}}=1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , αυτά χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερας λεία καθώς σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 9.5, προσδιορίζονται σε αυτά πολύ χαμηλές τιμές  $R_a$ , οι οποίες κυμαίνονται από 0.09–0.1  $\mu\text{m}$ . Συνεπώς, αφενός οι τιμές  $R_a$  είναι εφάμιλλες εκείνων που προσδιορίζονται στο αντίστοιχο D.C. σύνθετο απόθεμα Ni/ZrO<sub>2</sub>,  $E_1(R_a=0.07 \mu\text{m})$  αλλά και στο αντίστοιχο D.C. απλό απόθεμα Ni,  $D_1(R_a=0.08 \mu\text{m})$ , αφετέρου δεν μεταβάλλονται αξιοσημείωτα συναρτήσει της συχνότητας παλμού. Οι σύνθετες επικαλύψεις της Σειράς PCc που παράγονται με χρήση κουμαρίνης  $C_{\text{coulm}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς τραχύτερες, καθώς σε αυτές προσδιορίζονται τιμές  $R_a$ , οι οποίες κυμαίνονται από 0.07–0.23  $\mu\text{m}$ . Στα αποθέματα  $PCc_2^{0.01}$ ,  $PCc_2^{0.1}$  και  $PCc_2^{0.1}$ , προσδιορίζονται οι μέγιστες τιμές  $R_a$  (0.18, 0.23 και 0.16  $\mu\text{m}$  αντίστοιχα), καθιστώντας τα, τα πλέον τραχιά της Σειράς PCc αλλά και περισσότερο τραχιά από τα αντίστοιχά τους D.C. αποθέματα  $E_2(R_a=0.07 \mu\text{m})$  και  $D_2(R_a=0.11 \mu\text{m})$ . Ωστόσο, δεν φαίνεται να προκύπτει κάποια συσχέτιση της μικροδομής των προαναφερθέντων επικαλύψεων με την αυξημένη συγκριτικά τραχύτητα που εμφανίζουν, συνεπώς αυτή θα πρέπει πιθανότατα να αποδοθεί σε κάποιες τυχαίες επιφανειακές ανωμαλίες.

Συμπερασματικά, έκδηλη είναι η λειαντική δράση του προσθέτου κουμαρίνη κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, χωρίς ωστόσο να προκύπτει κάποια εμφανής συσχέτιση της τραχύτητας των αποθεμάτων της Σειράς PCc με τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού, για τις δεδομένες βέβαια συνθήκες ηλεκτρόλυσης καθώς και για επιβαλλόμενο duty cycle=70%.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 9

- [1] N. Spyrellis, Thèse d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1982).
- [2] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, Journal of Applied Electrochemistry **9** (1979) 233.
- [3] J. Amblard, M. Froment, N. Spyrellis, Surface Technology **5** (1977) 205.
- [4] C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, Journal of Applied Electrochemistry, **20** (1990) 1025.
- [5] K. Κόλλια, «Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με χρήση παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενης φοράς», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1990).
- [6] C.S. Lin, K. C. Huang, Journal of Applied Electrochemistry **34** (2004) 1013.
- [7] T. Borkar, S. P. Harimkar, Surface & Coatings Technology **205** (2011) 4124.
- [8] N. Ibl, J.C. Puipe, H. Angerer, Surface Technology **6** (1978) 287.
- [9] N. Ibl, Surface Technology **10** (1980) 81.
- [10] J.C. Puipe, N. Ibl, H. Angerer, H.J. Schenk, Oberfläche Surface **20** (1979) 77.
- [11] W.Wang F.–Y. Hou, H. Wang, H.–T. Guo, Scripta Materialia **53** (2005) 613.
- [12] B. S. B. Reddy, K. Das, A. K. Datta S. Das, Nanotechnology **19** (2008) 115603.
- [13] K.F. Zhang, S. Ding, G.F. Wang, Materials Letters **62** (2008) 719.
- [14] C. Kollia, C. Patta, R. Vassiliou, V. Kasselouri Revista de Metallurgia **41** (2005) 227.
- [15] P. Gyftou, M. Stroubouli, E.A. Pavlatou, P. Asimidis, N. Spyrellis, Electrochimica Acta **50** (2005) 4544.
- [16] E.A. Pavlatou, M. Stroubouli, P. Gyftou and N. Spyrellis, Journal of Applied Electrochemistry **36** (2006) 385.
- [17] N. Spyrellis, E.A. Pavlatou, S. Spanou, A. Zoikis–Karathanasis, Transactions of Nonferrous Metals Society of China **19** (2009) 800.
- [18] C. Zanella, M. Lekka, P. L. Bonora, J Appl Electrochem **39** (2009) 31.
- [19] M.E. Bahrololoom, R. Sani, Surface & Coatings Technology **192** (2005) 154.
- [20] S. Spanou, E. A. Pavlatou, Journal of Applied Electrochemistry **40** (2010) 1325.
- [21] S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, Applied Surface Science **256** (2010) 6775.
- [22] P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Applied Surface Science **254** (2008) 5910.
- [23] C. Gheorghies, D.E. Rusu, A. Bund, S. Condurache-Bota, L.P. Georgescu, Applied Nanoscience **4** (2014) 1021.
- [24] M. Adabi, A. Amadeh, Surface Engineering **31** (2014) 650.
- [25] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, T. Xu, Surface & Coatings Technology **201** (2006) 599.
- [26] S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, J.A. Szpunar, A. Sabour Rouhaghdam, S. Sanjabi, Surface & Coatings Technology **232** (2013) 851.
- [27] D. Thiemig, R. Lange, A. Bund, Electrochimica Acta **52** (2007) 7362.
- [28] F. Xia, J. Tian, W. Wang, Y. He, Ceramics International **42** (2016) 13268.
- [29] N.S. Qu, K.C. Chan, D. Zhu, Scripta Materialia **50** (2004) 1131–1134.
- [30] J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, Journal of Electrochemical Society **134** (6) (1987) 1402.
- [31] R.T.C. Choo, J.M. Toguri, A.M. El–Sheric, U. Erb, Journal of Applied Electrochemistry **25** (1995) 384.
- [32] J.P. Celis, J.R. Ross, Journal of Electrochemical Society **124** (1977) 1508.
- [33] N. Tantavichet, M. Pritzker, Electrochimica Acta **50** (2005) 1849.
- [34] M.J. Bhagwat, J.P. Celis, J.R. Ross Transactions of the IMF **61** (1983) 72.
- [35] J.R. Roos, J.P. Celis, J. Fransaer, C. Buelens, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society **42** (11) (1990) 60.
- [36] Σ. Σπανού, «Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίων με βάση TiO<sub>2</sub> επί μεταλλικής μήτρας και μελέτη φωτοκαταλυτικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων τους» Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2009).
- [37] C.–C. Cheng, A. C. West, Journal of Electrochemical Society **144** (1997) 3050.
- [38] J. Edwards, M. Levett, Transactions of the Institution of Metal Finishing **41** (1964) 157; **45** (1967) 12.
- [39] G.T. Rogers, K.J. Taylor, Electrochimica Acta **8** (1963) 887.
- [40] G.T. Rogers, K.J. Taylor, Electrochimica Acta **11** (1966) 1685.
- [41] D.J. Evans, Transactions of the Faraday Society **54** (1958) 1086.
- [42] W.–H. Lee, S.–C. Tang, K.–C. Chung, Surface and Coatings Technology **120–121** (1999) 607.
- [43] E. A. Pavlatou, N. Spyrellis, Russian Journal of Electrochemistry **44** (2008) 745.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

## Συμπεράσματα και Προοπτικές

*«Η ικανοποίηση της περιέργειάς μας είναι μια από τις μεγαλύτερες  
πηγές ευτυχίας στη ζωή»*

*Linus Pauling, Αμερικανός Χημικός*

## 10.1 Συμπεράσματα Μελέτης Απλών Αποθεμάτων Ni και Σύνθετων Αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> Παρασκευασμένων σε Καθεστώς D.C.

Σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος (D.C.) παρασκευάστηκαν απλές και σύνθετες επικαλύψεις Ni και Ni/ZrO<sub>2</sub>. Τα αποθέματα αυτά αντιστοιχούν στις Σειρές A και B και προκειμένου να παραχθούν εφαρμόστηκαν διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος ( $j=2, 5$  και  $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ) και  $pH$  (1.5, 3.5 και 4.4). Επιπρόσθετα, παρασκευάστηκαν για τις ίδιες τιμές  $j$  και  $pH$  τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς C, η οποία διαφοροποιείται από τη Σειρά B αποκλειστικά ως προς την παρουσία της κουμαρίνης εντός του λουτρού Watts σε σταθερή συγκέντρωση  $C_{\text{coulm}}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Τέλος, σε καθεστώς D.C. παρασκευάστηκαν οι Σειρές D και E, απλών και σύνθετων επικαλύψεων αντίστοιχα, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του οργανικού προσθέτου που χρησιμοποιήθηκε στο λουτρό ( $C_{\text{coulm}}=0.1, 0.5, 1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Για την παραγωγή των αποθεμάτων αυτών εφαρμόστηκαν καθορισμένες τιμές για την πυκνότητα ρεύματος και το  $pH$  του λουτρού και συγκεκριμένα  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4.4$ .

Ακριβής αναφορά σχετικά με τις παρασκευαστικές συνθήκες του συνόλου των D.C. αποθεμάτων περιλαμβάνονται στους Πίνακες 7.3 και 7.4, της υποενότητας 7.3.4 του Κεφαλαίου 7. Στην ίδια υποενότητα αναλύεται και η μεθοδολογία σύμφωνα με την οποία επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες παρασκευαστικές συνθήκες προκειμένου να παραχθούν οι D.C. επικαλύψεις. Στις ενότητες 7.3 και 7.4, παρατίθεται όλες οι απαραίτητες πληροφορίες αναφορικά με το χαρακτηρισμό και το προσδιορισμό των ιδιοτήτων των επικαλύψεων.

Από τη συνολική θεώρηση των αποτελεσμάτων, τα οποία παρατίθενται στο Κεφάλαιο 8 της παρούσας διδακτορικής διατριβής και αφορούν στη μελέτη των προαναφερθέντων D.C. απλών επικαλύψεων Ni και των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub>, εξάγονται τα συμπεράσματα που ακολουθούν.

### ➤ Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός

Αποδεικνύεται από την παρούσα διατριβή ότι, οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και ειδικότερα η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος,  $j$  και του  $pH$  του λουτρού, σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος (D.C.), επιδρούν καθοριστικά στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των απλών αποθεμάτων Ni (Σειρά A). Διαπιστώνεται ότι τα περισσότερα από τα αποθέματα Ni της σειράς αυτής, ακολουθούν τον πλέον ελεύθερο από παρεμπόδιση τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης, [100]. Ωστόσο, επικρατούν και οι παρεμποδιζόμενοι προσανατολισμοί [211] και [210] στα αποθέματα που παρασκευάστηκαν στις συνθήκες  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $pH=4.4$  και  $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $pH=1.5$  αντίστοιχα. Σύμφωνα με τη θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης, η επικράτηση της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης [211] στις επικαλύψεις Ni παρασκευασμένες από λουτρό Watts, αποδίδεται στην προσρόφηση στη μεταλλική επιφάνεια κολλοειδούς διασποράς Ni(OH)<sub>2</sub>, σχηματιζόμενης στην περιοχή του κατολύτη (διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη). Η παρουσία του εν λόγω παρεμποδιστικού χημικού είδους, οφείλεται στην τοπική αλκαλοποίηση του κατολύτη που ευνοείται στις υψηλότερες τιμές  $pH$  ( $pH=4.4$ ). Επιπρόσθετα, η αυξημένη

παρουσία μοριακού υδρογόνου στον κατολύτη, η οποία ευνοείται σε ισχυρά όξινα λουτρά ( $pH=1.5$ ) και υψηλά καθοδικά δυναμικά, παρεμποδίζει την ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου και επιβάλλει τον εκλεκτικό προσανατολισμό [210]. Διαπιστώνεται λοιπόν ότι η μεταβολή των υδροδυναμικών συνθηκών που επέρχεται από τη χρήση του ομογενοποιητή (12000 rpm), ως μέσο ανάδευσης του λουτρού και σταθερής καθόδου, δεν επηρεάζει την διαδοχή των προσανατολισμών των κρυσταλλιτών των απλών αποθεμάτων νικελίου, καθώς τα προαναφερθέντα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα που προκύπτουν με χρήση περιστρεφόμενης καθόδου (2000 rpm).

Σε ότι αφορά στα D.C. σύνθετα Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθέματα (Σειρά B), αποδεικνύεται ότι το ποσοστό των κρυσταλλιτών που ακολουθεί την [211] κρυσταλλογραφική διεύθυνση αυξάνεται σχεδόν σε όλα τα αποθέματα της σειράς αυτής. Σε καθορισμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4.4$ ,  $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=3.5$ ,  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=3.5$ ) επικρατεί ο μεικτού τύπου προσανατολισμός [100]+[211] ή [211]+[100]. Επομένως, συμπεραίνεται ότι υπό αυτές τις συνθήκες, η συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας εντός της μήτρας νικελίου επιφέρει τροποποίηση της προσανατολισμένης ανάπτυξης [100] σύμφωνα με το σχήμα: [100]→[100]+[211] και [100]→[211]+[100]. Αντίθετα, για όλες τις υπόλοιπες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, παραμένει ο προσανατολισμός που επικρατεί στα απλά αποθέματα Ni. Θεωρείται ότι, στα σωματίδια ζirkονίας προσροφώνται H<sup>+</sup>, τα οποία αναγόμενα προκαλούν τοπική αλκαλοποίηση του κατολύτη, σχηματισμό κολλοειδούς διασποράς Ni(OH)<sub>2</sub> και επιβολή του [211] τρόπου κρυσταλλικής οργάνωσης.

Η παρουσία της κουμαρίνης (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) σε συγκέντρωση  $C_{\text{coulm}}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-2}$  στο λουτρό Watts (ενός ευρέως χρησιμοποιούμενου στην ηλεκτρολυτική επινικέλωση οργανικού προσθέτου με λειαντική και στιλβωτική δράση), έχει ως αποτέλεσμα την επικράτηση του προσανατολισμού [100] στα περισσότερα D.C. σύνθετα Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθέματα (Σειρά C). Δηλαδή, διαπιστώνεται ότι τα αποθέματα αυτά, έχουν παρόμοια κρυσταλλική οργάνωση με εκείνα που παρήχθησαν απουσία σωματιδίων ζirkονίας (Σειρά A). Θα μπορούσε να υποθεθεί ότι η παρουσία της κουμαρίνης στο λουτρό, στις συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, περιορίζει τη δράση των σωματιδίων ζirkονίας και αποκαθιστά την ελεύθερη από παρεμπόδιση προσανατολισμένη ανάπτυξη του νικελίου κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα [100]. Εν τούτοις, σε  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=3.5$ , επιβάλλεται αποκλειστικά ο προσανατολισμός [211], γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στη συνέργεια της κουμαρίνης και των συναποτιθέμενων σωματιδίων, η οποία ευνοεί την επικράτηση συνθηκών υψηλής παρεμπόδισης της κρυσταλλικής οργάνωσης του μετάλλου. Για τις προαναφερθείσες συνθήκες ηλεκτρόλυσης εκτιμάται ότι, ευνοείται ιδιαίτερος η αναγωγή του προσροφημένου στη μεταλλική επιφάνεια μορίου της κουμαρίνης, μέσω της υδρογόνωσης των ακόρεστων δεσμών της πυρόνης της. Έτσι, σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη ενσωμάτωση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, προκαλείται έντονη αλκαλοποίηση στην περιοχή του κατολύτη, ενισχύοντας το σχηματισμό του κολλοειδούς Ni(OH)<sub>2</sub>, το οποίο προσροφούμενο επιβάλλει τον ισχυρά παρεμποδιζόμενο προσανατολισμό [211]. Τέλος, σε  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4.4$ , καθίσταται εκλεκτικός ο παρεμποδιζόμενος προσανατολισμός [110] από κοινού με τον [211]. Σε αυτή την περίπτωση σημειώνεται τροποποίηση της προσανατολισμένης ανάπτυξης κατά το σχήμα: [211]→[110]+[211]. Σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, όπως στην προκειμένη περίπτωση, ο [110] προσανατολισμός αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως [110]<sup>A</sup> και η επικράτησή του αποδίδεται στο σχηματισμό ατομικού υδρογόνου (H<sub>ads</sub>) στον κατολύτη και την προσρόφησή του στο μεταλλικό



απόθεμα. Συνεπώς, μπορεί να διατυπωθεί η άποψη ότι η επιβολή του μεικτού τύπου [110]+[211] προσανατολισμού, ενδεχομένως αποτελεί απόρροια της συνδυασμένης δράσης των σωματιδίων ζirkονίας και της κουμαρίνης.

Στα απλά αποθέματα Ni της Σειράς D, που παρασκευάστηκαν υπό  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $\text{pH}=4.4$ , ακολουθείται ο [100] προσανατολισμός για όλες τις συγκεντρώσεις της κουμαρίνης που μελετήθηκαν πλην της μέγιστης,  $C_{\text{coul}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-2}$ . Επομένως, διατηρείται η προσανατολισμένη ανάπτυξη κατά τον άξονα [100] που σημειώνεται στην αντίστοιχη επικάλυψη Ni της Σειράς A, η οποία παρασκευάζεται υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης αλλά από λουτρό Watts χωρίς την προσθήκη του συγκεκριμένου οργανικού προσθέτου ( $C_{\text{coul}}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-2}$ ). Ειδικότερα, για  $C_{\text{coul}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-2}$  πραγματοποιείται μεταβολή στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό σύμφωνα με το σχήμα: [100]→[100]+[211]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ποιότητα του προσανατολισμού [100] μειώνεται σταδιακά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της κουμαρίνης. Κατά συνέπεια μπορεί να υποστηριχθεί ότι μέσω της προσρόφησης του προσθέτου στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα, περιορίζεται σταδιακά η ελεύθερη από παρεμπόδιση κρυσταλλική οργάνωση κατά τον άξονα [100].

Στις D.C. σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς E, ο μεικτός τύπος κρυσταλλικής ανάπτυξης [100]+[211] επικρατεί μόνο όταν χρησιμοποιείται η ελάχιστη συγκέντρωση της κουμαρίνης,  $C_{\text{coul}}=0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-2}$ . Ενδιαφέρον είναι ότι, με τον ίδιο τρόπο αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι της αντίστοιχης επικάλυψης της Σειράς B, η οποία παρασκευάστηκε απουσία οργανικού προσθέτου στο λουτρό ( $C_{\text{coul}}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-2}$ ), υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $\text{pH}=4.4$ ). Επομένως, μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι, για τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> σε χαμηλές συγκεντρώσεις κουμαρίνης, καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτροκρυστάλλωση του μετάλλου, έχει η συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας. Για  $C_{\text{coul}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-2}$ , επιβάλλεται ένας μεικτός τρόπος κρυσταλλικής οργάνωσης, σύμφωνα με τον οποίο παράλληλα με τον [100] προσανατολισμό, εκλεκτικός είναι και ο [110]. Άρα, σημειώνεται μεταβολή στον προσανατολισμό κατά το σχήμα: [100]→[100]+[110]. Όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, η επικράτηση του [110] κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού του νικελίου παρουσία κουμαρίνης, παρατηρείται για χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος ( $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ). Επομένως, η παρουσία του [110] προσανατολισμού, σε συνδυασμό με τον [100], στο απόθεμα της Σειράς E που παρασκευάζεται για  $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $C_{\text{coul}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-2}$ , θα πρέπει να αποδοθεί στη συνεργιστική δράση του προσθέτου και των σωματιδίων ζirkονίας. Η κοινή τους παρουσία στην περιοχή του κατολύτη δημιουργεί, υπό τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, τις κατάλληλες προϋποθέσεις για τον σχηματισμό ατομικού υδρογόνου (H<sub>ads</sub>), η προσρόφηση του οποίου στο αναπτυσσόμενο σύνθετο Ni/ZrO<sub>2</sub> απόθεμα, καθιστά τον [110] προσανατολισμό εκλεκτικό. Ωστόσο, το συγκεκριμένο σύνθετο απόθεμα ενδεχομένως να μπορεί να χαρακτηριστεί και ως τυχαία προσανατολισμένο (Randomly Oriented, R.O.), καθώς το D.S. διάγραμμά του ομοιάζει εξαιρετικά με εκείνο της απόλυτα τυχαίας προσανατολισμένης σκόνης νικελίου.

### ➤ Φαινόμενο Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιδίων

Το φαινόμενο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιδίων των απλών αποθεμάτων νικελίου της Σειράς A, σχετίζεται άμεσα με την προσανατολισμένη ανάπτυξη η οποία επιβάλλεται από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Στις [100] επικαλύψεις το μέσο κρυσταλλικό

μέγεθος προσδιορίζεται περί τα 35 nm. Το πιο μεγαλοκρυσταλλικό απόθεμα ( $d \approx 47$  nm) της σειράς αυτής, παρασκευάζεται για  $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=1.5$  και έχει προσανατολισμό [210]. Αυτό το εύρημα ενδεχομένως σχετίζεται με την ιδιαίτερη εσωτερική δομή των κρυσταλλιτών {210}. Αντιθέτως το πιο μικροκρυσταλλικό ( $d \approx 24$  nm) έχει προσανατολισμό [211] και αφορά στις συνθήκες ηλεκτρόλυσης:  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4.4$ . Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς το κολλοειδές υδροξείδιο του νικελίου, στην παρουσία του οποίου αποδίδεται η επικράτηση του [211] προσανατολισμού, προσροφάτε ισχυρά εντός του μεταλλικού πλέγματος, προκαλώντας ατέλειες στην κρυσταλλική δομή και κατακερματισμό των κρυστάλλων και κατά συνέπεια περισσότερο μικροκρυσταλλική δομή.

Για τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς B, προκύπτουν παρόμοιες παρατηρήσεις, δηλαδή, ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου βρίσκεται σε άμεση συσχέτιση με τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό. Και σε αυτή την περίπτωση το πλέον μεγαλοκρυσταλλικό σύνθετο απόθεμα, με  $d \approx 54$  nm, είναι το [210] ( $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=1.5$ ), ενώ το περισσότερο μικροκρυσταλλικό, με  $d \approx 24$  nm, απόθεμα ( $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4.4$ ) προσανατολίζεται κατά τον άξονα [211]. Επομένως, η συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μεταλλική μήτρα δε φαίνεται να επεμβαίνει δραστικά στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου.

Το φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς C, είναι μειωμένο για όλες τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, συγκρινόμενο τόσο με εκείνο των απλών αποθεμάτων της Σειράς A όσο και των σύνθετων της Σειράς B. Για τα περισσότερα αποθέματα, η μείωση του φαινομένου κρυσταλλικού μεγέθους κυμαίνεται από 10 έως και 18 nm, σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά αποθέματα Ni. Οι πιο μικροκρυσταλλικές επικαλύψεις της σειράς είναι αυτές στις οποίες επικρατεί ο προσανατολισμός [211], είτε αποκλειστικά είτε ως μεικτό σχήμα [110]+[211]. Κατά συνέπεια, η προσρόφηση και αναγωγή της κουμαρίνης στα αποθέματα, με την ταυτόχρονη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>, επιβάλλουν μεταβολές στην κρυσταλλική δομή ικανές να οδηγήσουν σε ιδιαίτερος μικροκρυσταλλικές σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>.

Ομοίως, τόσο για τις απλές επικαλύψεις Ni της Σειράς D, όσο και για τις σύνθετες Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς E, διαπιστώνεται σταδιακή εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών του νικελίου καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του προσθέτου εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Έτσι, για τις απλές επικαλύψεις νικελίου, το φαινόμενο μέσο μέγεθος των [100] κρυστάλλων κυμαίνεται από 13 nm έως 32 nm και για τις σύνθετες από 11 nm έως 29 nm. Τα σύνθετα αποθέματα της Σειράς E, συνολικά να επιδεικνύουν ελαφρώς μικρότερο φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυστάλλων από τα αντίστοιχα απλά της Σειράς D. Επομένως, η δράση της κουμαρίνης ενισχύεται από την ενσωμάτωση των σωματιδίων ζirkονίας οπότε εκδηλώνεται εντονότερος κατακερματισμός των κρυστάλλων του νικελίου. Η σύνθετη επικάλυψη που προκύπτει από λουτρό με τη μέγιστη περιεκτικότητα σε κουμαρίνη ( $C_{\text{coun}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-2}$ ), χαρακτηρίζεται ως η πλέον μικροκρυσταλλική όλων όσων παρήχθησαν σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος.

### ➤ Ποσοστό Συναπόθεσης Σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>

Στα σύνθετα αποθέματα της Σειράς B, το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων παρουσιάζει μεταβολές ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες ηλεκτρόλυσης συνθήκες. Τα υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης κυμαίνονται κατά προσέγγιση από %wt 10.0 έως 20.0. Τα ποσοστά αυτά θεωρούνται ιδιαίτερος υψηλά, γεγονός που αποτελεί επιτυχία στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, καθώς δεν έγινε χρήση καμίας

επιφανειοδραστικής ουσίας στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, όπως συνηθίζεται ευρύτατα στη σχετική βιβλιογραφία, προκειμένου να αυξηθεί η περιεκτικότητα των σύνθετων επικαλύψεων μετάλλων σε σωματίδια του ενισχυτικού μέσου. Ειδικότερα, το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης %wt 19.7, που παρατηρήθηκε στο σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκε για  $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $\text{pH}=3.5$ , αποτελεί την υψηλότερη τιμή που έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά για τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub>. Όλες οι επικαλύψεις στις οποίες σημειώθηκε η μέγιστη περιεκτικότητα σε σωματίδια ζirkονίας, ακολουθούν τον μεικτού τύπου κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Κατά συνέπεια, μπορεί να θεωρηθεί ότι η επικράτησή του συναρτάται άμεσα με τα πολύ υψηλά ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>. Τα χαμηλότερα ποσοστά συναπόθεσης για κάθε επιλεγμένη τιμή πυκνότητας ρεύματος, λαμβάνονται σε  $\text{pH}=1.5$ . Βάσει της άποψης που επικρατεί, ανάλογα με την τιμή του  $\text{pH}$  του λουτρού, δύνανται να προσροφηθούν, επί των σωματιδίων, κατιόντα υδρογόνου ή ανιόντα υδροξυλίου. Επομένως, όταν το λουτρό Watts είναι ιδιαίτερος όξινο και σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες συνθήκες ηλεκτρόλυσης που εφαρμόστηκαν, ενδεχομένως ευνοείται η προσρόφηση πάνω στα σωματίδια ζirkονίας των ευρισκόμενων σε αφθονία H<sup>+</sup>, τα οποία μέσω της αναγωγής τους προς αέριο H<sub>2</sub> στην καθοδική επιφάνεια, απομακρύνουν τα ασθενώς προσροφημένα σωματίδια ζirkονίας πριν αυτά ενσωματωθούν στη μήτρα νικελίου και οδηγούν σε χαμηλά ποσοστά συναπόθεσής τους.

Η παρουσία της κουμαρίνης εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού φαίνεται να επιδρά σημαντικά στη διεργασία ενσωμάτωσης του ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου. Στα σύνθετα αποθέματα της Σειράς C, δεν σημειώνονται τα πολύ υψηλά ποσοστά συναπόθεσης (άνω του %wt 10.0) που απαντώνται στα σύνθετα αποθέματα της Σειράς B, αλλά παρατηρείται ότι στις περισσότερες επικαλύψεις το περιεχόμενο των αποθεμάτων σε σωματίδια κυμαίνεται περίπου από %wt 6.0 έως 8.0, ανεξάρτητα από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Μπορεί λοιπόν να εξαχθεί το γενικό συμπέρασμα ότι η χρήση της κουμαρίνης ως οργανικό πρόσθετο στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου, δύνανται να οδηγήσει σε ικανοποιητικά ποσοστά συναπόθεσης, τα οποία επιπρόσθετα δεν παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση με τη μεταβολή των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης. Εν γένει, η μειωμένη συναπόθεση που προκύπτει για τις σύνθετες επικαλύψεις της Σειράς C υποδεικνύει ότι για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η κουμαρίνη παρεμποδίζει μέχρι ενός βαθμού τη ενσωμάτωση της ζirkονίας, ενδεχομένως μειώνοντας τον αριθμό των πιθανών σημείων εγκλεισμού των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, λόγω της επιλεκτικής προσρόφησης της σε αυτά.

Σε παρόμοια συμπεράσματα αναφορικά με την επίδραση που έχει η κουμαρίνη στην ποσότητα των εγκλειόμενων σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> καταλήγει κανείς για τις σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς E, οι οποίες προκύπτουν κάνοντας χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων του προσθέτου στο λουτρό. Το ποσοστό συναπόθεσης της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου κυμαίνεται κατά προσέγγιση από %wt 3.60 έως %wt 6.40. Εξάιρεση αποτελεί το απόθεμα E<sub>1</sub>, το οποίο λαμβάνεται από το λουτρό με συγκέντρωση κουμαρίνης  $C_{\text{coulm}}=1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , παρουσιάζοντας ποσοστό συναπόθεσης %wt 9.90, το μέγιστο για τη Σειρά E.

### ➤ Μελέτη Μορφολογίας της Επιφάνειας

Παρατηρώντας με τη βοήθεια των μικρογραφιών SEM την επιφανειακή μορφολογία των απλών επικαλύψεων νικελίου της Σειράς A, γίνονται άμεσα αντιληπτές οι

σημαντικές διαφορές, ανάλογα με τον επικρατούντα κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Ειδικότερα, στην πλειοψηφία των αποθεμάτων διακρίνονται εμφανώς οι τυπικές κορυφές των τετραγωνικών πυραμίδων του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών νικελίου κατά τον άξονα [100]. Όσον αφορά στο απόθεμα που παρασκευάστηκε για  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $\text{pH}=4.4$ , οι επιμήκεις κρύσταλλοι που παρουσιάζονται στη σχετική μικρογραφία SEM της επιφάνειάς του, είναι χαρακτηριστικοί του [211] προσανατολισμού, ενώ στη μικρογραφία SEM της επικάλυψης Ni που παράγεται για  $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $\text{pH}=1.5$ , διακρίνεται η τυπική ιδιόμορφη δομή των κρυσταλλιτών [210].

Η μορφολογία της επιφάνειας των σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς B είναι αρκετά διαφοροποιημένη συγκρινόμενη με εκείνη των απλών επικαλύψεων της Σειράς A. Εν γένει, διακρίνονται οι χαρακτηριστικοί κρύσταλλοι των προσανατολισμών που επικρατούν στις επικαλύψεις της Σειράς B, ωστόσο το βασικό χαρακτηριστικό γνώρισμα των επιφανειών των συγκεκριμένων αποθεμάτων είναι η μορφολογία τύπου «cauliflower». Μπορεί να ειπωθεί ότι η μορφολογία αυτή καθίσταται εντονότερη στα αποθέματα στα οποία προσδιορίστηκαν τα υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου.

Από την παρατήρηση των επιφανειών των D.C. σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς C με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, είναι ευδιάκριτη η περισσότερο μικροκρυσταλλική δομή τους, σε σύγκριση με τα αποθέματα των Σειρών A και B, κάτι που επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα του προσδιορισμού του φαινομένου μέσου κρυσταλλικού μεγέθους. Στο απόθεμα το οποίο παρασκευάζεται για  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $\text{pH}=4.4$  και παρουσιάζει το μεικτό προσανατολισμό [110]+[211], η επιφανειακή μορφολογία τύπου «cauliflower», σε συνδυασμό με το πολύ μικρό κρυσταλλικό μέγεθος, καθιστούν τη διάκριση των κρυσταλλιτών εξαιρετικά δύσκολη. Από τοπικές αναλύσεις EDS (spot analyses) στα σημεία τα οποία φαίνονται ως μαύρες κηλίδες στις μικρογραφίες SEM, διαπιστώθηκε σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό στοιχειακού άνθρακα (της τάξης του %wt 20.0) από ότι στις full frame αναλύσεις. Κατά συνέπεια, κρίνεται ότι αυτά ενδεχομένως αντιστοιχούν στο επιφανειακά προσροφημένο οργανικό πρόσθετο κουμαρίνη.

Στα D.C. σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub>, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των τοπικών EDS αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν, τα λευκού χρώματος σφαιρίδια που διακρίνονται, στις μικρογραφίες SEM, ταυτοποιήθηκαν ως τα σωματίδια της συναποτιθέμενης ζirkονίας στη μήτρα νικελίου. Σημαντική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι, στις μικρογραφίες SEM των σύνθετων επικαλύψεων των Σειρών B και C τα σωματίδια της ζirkονίας φαίνονται ομοιόμορφα διασπαρμένα, ενσωματωμένα επιλεκτικά στις έδρες και τις κορυφές των κρυσταλλιτών του νικελίου, ενώ το μέσο μέγεθός τους είναι μικρότερο των 5  $\mu\text{m}$ , συνεπώς δεν σχηματίζουν συσσωματώματα. Σύμφωνα με τα ευρήματα αυτά, επιτυχημένη κρίνεται η συναπόθεση των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα για τα προαναφερθέντα σύνθετα αποθέματα.

Σε ότι αφορά στις απλές και σύνθετες επικαλύψεις των Σειρών D και E αντίστοιχα, από τις σχετικές μικρογραφίες SEM προκύπτει σαφής κρυσταλλική δομή τόσο για το απλό απόθεμα Ni όσο και για το σύνθετο απόθεμα Ni/ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάζονται από λουτρό με την ελάχιστη περιεκτικότητα σε κουμαρίνη ( $C_{\text{coum}}=0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Για όλες τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις του προσθέτου, στις επιφάνειες των παραγόμενων επικαλύψεων δεν διακρίνονται οι χαρακτηριστικοί κρύσταλλοι των προσανατολισμών που επικρατούν σε αυτές, γεγονός που πρέπει να αποδοθεί στη διαμόρφωση εξαιρετικά μικροκρυσταλλικών δομών ως αποτέλεσμα της δράσης της

κουμαρίνης κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου. Επίσης, για  $C_{\text{coul}}=0.5, 1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , από τις μικρογραφίες SEM αποδεικνύεται η λειαντική δράση του προσθέτου, καθώς διακρίνεται «εξομάλυνση» των επιφανειών τους όταν συγκριθούν με τις αντίστοιχες απλές και σύνθετες επικαλύψεις που παράγονται απουσία κουμαρίνης στο λουτρό, υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Η μορφολογία «cauliflower» που χαρακτηρίζει γενικά τις σύνθετες επικαλύψεις των Σειρών *B* και *C* απαντάται και σε αυτές της Σειράς *E*, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Η συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στα σύνθετα αποθέματα της Σειράς *E* κρίνεται ικανοποιητική, καθώς δεν παρατηρούνται συσσωματώματα των σωματιδίων, ενώ η διασπορά τους εντός της μήτρας νικελίου χαρακτηρίζεται ως ομοιογενής. Τέλος, η επιφανειακά προσροφημένη κουμαρίνη στις επικαλύψεις των Σειρών *D* και *E* αποδίδεται, όπως έχει διατυπωθεί κατά το σχολιασμό της μορφολογίας των αποθεμάτων της Σειράς *C*, στα μαύρου χρώματος στίγματα, τα οποία είναι εμφανή στο σύνολο των μικρογραφιών SEM.

Δεδομένης της μη χρήσης ειδικών τασιενεργών ουσιών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, οι οποίες δρουν ως διασπορείς των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου, θα πρέπει η προαναφερθείσα επιτυχημένη συναπόθεση του  $\text{ZrO}_2$  στο σύνολο των D.C. σύνθετων επικαλύψεων (Σειρές *B, C E*) να αποδοθεί στο μέσο ανάδευσης του λουτρού που επιλέχθηκε, δηλαδή στον ομογενοποιητή.

#### ➤ Μικροσκληρότητα κατά Vickers

Η μικροσκληρότητα των απλών επικαλύψεων νικελίου της Σειράς *A* συναρτάται από τον επικρατούντα σε αυτά κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Ειδικότερα, η μικρότερες τιμές μικροσκληρότητας ( $HV \approx 200-220 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) προσδιορίστηκαν στα αποθέματα Ni που ακολουθούν τον ελεύθερο από παρεμπόδιση τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης [100], ενώ οι μεγαλύτερες τιμές  $HV$   $240 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$  και  $251 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ , προσδιορίστηκαν στα αποθέματα που ακολουθούν τους παρεμποδιζόμενους προσανατολισμούς [211] και [210] αντίστοιχα. Η προσρόφηση των χημικών ειδών  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  και  $\text{H}_2$  σε αυτά τα αποθέματα νικελίου, η οποία επιβάλλει την επικράτηση των προσανατολισμών [211] και [210], προκαλεί το σχηματισμό ατελειών δομής, οι οποίες διακόπτουν την κανονικότητα του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου. Οι αταξίες αυτές δρουν ως εμπόδια στην μετακίνηση των διαταραχών και προκαλούν κατακερματισμό των κρυσταλλιτών του μετάλλου, αυξάνοντας έτσι τη συνολική επιφάνεια των ορίων των κόκκων. Αποτέλεσμα των προαναφερθέντων είναι τα αποθέματα αυτά να επιδεικνύουν μεγαλύτερη σκληρότητα.

Εν γένει, η διασπορά των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου δρα παρεμποδιστικά στη κίνηση των διαταραχών και στην ολίσθηση των αταξιών πάνω στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα της μεταλλικής μήτρας. Ως αποτέλεσμα, οι σύνθετες επικαλύψεις  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$  της Σειράς *B*, εμφανίζονται σημαντικά σκληρότερες συγκρινόμενες μία προς μία με τις αντίστοιχές τους απλές επικαλύψεις Ni της Σειράς *A*. Ειδικότερα, σε καθορισμένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $\text{pH}=3.5$ ) σημειώνεται περίπου διπλασιασμός της προσδιοριζόμενης τιμής της μικροσκληρότητας στην παραχθείσα σύνθετη επικάλυψη, σε σχέση με την αντίστοιχη απλή. Οι υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας κατά Vickers,  $361 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ,  $385 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$  και  $386 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ , προσδιορίστηκαν στα σύνθετα αποθέματα τα οποία αφενός εμφανίζουν τα τρία υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας στη Σειρά *B*, αφετέρου ακολουθούν τον μεικτού τύπου κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [211]+[100] ή [100]+[211]. Ακολουθεί σε σκληρότητα ( $HV=335 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) η

επικάλυψη που παρασκευάζεται για  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $\text{pH}=4.4$ , η οποία προσανατολίζεται κατά τον άξονα [211]. Κατά συνέπεια, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωση μεγάλης ποσότητας σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου, σε συνδυασμό με την ισχυρά παρεμποδιζόμενη κρυσταλλική ανάπτυξη της μήτρας νικελίου, οδηγούν στην παραγωγή των σκληρότερων σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>.

Η χρήση της κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ως οργανικό πρόσθετο σε συγκέντρωση  $C_{\text{coulm}}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , έχει ιδιαίτερος ευεργετική επίδραση στη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς C. Σύμφωνα με τις προσδιοριζόμενες τιμές μικροσκληρότητας, κάθε επικάλυψη της Σειράς C προκύπτει σκληρότερη από την αντίστοιχη της απλής της Σειράς A και σύνθετη της Σειράς B. Αξίζει να σημειωθεί ότι η σκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς C, αυξάνεται κατά προσέγγιση από 55 έως και 400 μονάδες HV σε σχέση με τα απλά αποθέματα Ni της Σειράς A. Έτσι, παρουσία κουμαρίνης συγκέντρωσης  $C_{\text{coulm}}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  παράγονται επικαλύψεις οι οποίες επιδεικνύουν τιμές μικροσκληρότητας έως και υπερδιπλάσιες των απλών επικαλύψεων νικελίου που παράγονται απουσία του προσθέτου ( $C_{\text{coulm}}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Τα αποθέματα τα οποία παρουσιάζουν τις μέγιστες τιμές μικροσκληρότητας, 544 και 638  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ , ακολουθούν τους παρεμποδιζόμενους τύπους κρυσταλλικής ανάπτυξης [211] και [110]+[211] και χαρακτηρίζονται από υψηλά ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας (άνω του % wt 7.0), ενώ ταυτόχρονα είναι και τα περισσότερο μικροκρυσταλλικά. Συνεπώς, μπορεί να υποστηριχθεί ότι οι αυξημένες τιμές μικροσκληρότητας που προσδιορίζονται στα σύνθετα αποθέματα της Σειράς C, θα πρέπει να αποδοθούν όχι μόνο στην συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου εντός της μεταλλικής μήτρας αλλά και στην επιβολή των υψηλά παρεμποδιζόμενων προσανατολισμένων [211] και [110] και βέβαια στη διαμόρφωση περισσότερο μικροκρυσταλλικών δομών, λόγω της συνέργειας κουμαρίνης και σωματιδίων ζirkονίας, σύμφωνα με την ανάλυση που έχει προηγηθεί.

Η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του προσθέτου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι καθοριστική στη μικροσκληρότητα των αποθεμάτων των Σειρών D και E. Ειδικότερα, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της κουμαρίνης εντός του λουτρού επιμετάλλωσης, παρουσιάζεται σταδιακή αύξηση στην προσδιοριζόμενη τιμή HV, τόσο για τα απλά αποθέματα Ni (Σειρά D), παίρνοντας τιμές από 254 έως 554  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ , όσο και για τα σύνθετα Ni/ZrO<sub>2</sub> (Σειρά E), λαμβάνοντας τιμές από 385 έως 633  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Συνεπώς, παράγονται επικαλύψεις στις οποίες προσδιορίστηκαν τιμές μικροσκληρότητας Vickers, έως και τριπλάσιες εκείνης του απλού αποθέματος Ni ( $HV=218 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) που παρασκευάζεται από λουτρό Watts δίχως την προσθήκη κουμαρίνης υπό όμοιες τιμές για τα  $j$  και  $\text{pH}$ . Η σημαντική σκλήρυνση των αποθεμάτων των Σειρών D και E αυξανόμενης της συγκέντρωσης της κουμαρίνης, θα πρέπει να αποδοθεί στη σταδιακή εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών του νικελίου, η οποία προκαλείται από το οργανικό πρόσθετο και έχει ήδη συζητηθεί. Ωστόσο, δεν μπορεί να παραβλεφθεί και η συνεισφορά του επικρατούντος κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού, καθώς τα σκληρότερα αποθέματα των δύο αυτών σειρών αποτελούν τα πλέον μικροκρυσταλλικά, ταυτόχρονα όμως ακολουθούν τον μεικτού τύπου προσανατολισμό [100]+[211] και [100]+[110] ή R.O. αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, γίνεται και σε αυτή την περίπτωση αντιληπτή η συσχέτιση της ισχυρής παρεμπόδισης της ελεύθερης ηλεκτροκρυστάλλωσης της μεταλλικής μήτρας με τη διαμόρφωση περισσότερο σκληρών αποθεμάτων. Επίσης, κάθε σύνθετη επικάλυψη της Σειράς D είναι σκληρότερη της αντίστοιχης απλής της Σειράς E, κατά συνέπεια, η ενσωμάτωση των σωματιδίων της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου, αποτελεί

επιπρόσθετο παράγοντα ενίσχυσης της σκληρότητας. Για τις επικαλύψεις των σειρών *D* και *E*, διαπιστώθηκε ότι η μεταβολή της σκληρότητάς τους συναρτήσκει του μεγέθους των κρυστάλλων, δεν ακολουθεί την εμπειρική σχέση Hall-Petch. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την προαναφερθείσα ανάλυση σύμφωνα με την οποία ο μηχανισμός σκλήρυνσης των συγκεκριμένων αποθεμάτων είναι περισσότερο σύνθετος και περιλαμβάνει διαφορετικούς παράγοντες ενίσχυσης της σκληρότητας.

### ➤ Τραχύτητα

Από τη μελέτη της τραχύτητας, διαπιστώνεται ότι για τις Σειρές *A* και *C*, οι επικαλύψεις που εμφανίζουν τις μικρότερες τιμές  $R_a$  (0.22  $\mu\text{m}$  και 0.08  $\mu\text{m}$  αντίστοιχα) είναι εκείνες που παρασκευάζονται για  $j=2 \cdot \text{Adm}^{-2}$  και  $\text{pH}=4.4$  και προσανατολίζονται κατά τον άξονα [211]. Το πλέον λείο απόθεμα της Σειράς *B* με τιμή  $R_a=0.13 \mu\text{m}$  έχει κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [210], ενώ ακολουθεί σε τραχύτητα ( $R_a=0.21 \mu\text{m}$ ) εκείνο το απόθεμα που προσανατολίζεται κατά τον [211] άξονα. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η τραχύτητα των αποθεμάτων των Σειρών *A*, *B* και *C*, σχετίζεται με την κρυσταλλική τους οργάνωση και ειδικότερα προκύπτει ότι η επικράτηση υψηλά παρεμποδιζόμενων προσανατολισμών οδηγεί σε περισσότερο λεία αποθέματα.

Η τραχύτητα (τιμές  $R_a$ ) των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς *B* είναι μικρότερη εκείνων της Σειράς *A* που παρασκευάζονται υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Συνεπώς, μπορεί να υποστηριχθεί ότι η ενσωμάτωση των σωματιδίων  $\text{ZrO}_2$  στη μήτρα νικελίου οδηγεί σε περισσότερο λεία αποθέματα. Ανάμεσα στις επικαλύψεις των Σειρών *A*, *B* και *C*, εκείνες που επιδεικνύουν μακράν τη μικρότερη τραχύτητα (τιμές  $R_a \approx 0.1 \mu\text{m}$ ) είναι οι σύνθετες επικαλύψεις  $\text{Ni/ZrO}_2$  της Σειράς *C* οι οποίες παρασκευάζονται παρουσία κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με συγκέντρωση  $C_{\text{cum}}=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Η τραχύτητα των αποθεμάτων των Σειρών *D* και *E*, κυμαίνεται επίσης σε χαμηλά επίπεδα ( $R_a \leq 0.1 \mu\text{m}$ ), ενώ δεν παρατηρείται σημαντική διακύμανση των προσδιοριζόμενων τιμών  $R_a$  συναρτήσκει της συγκέντρωσης του οργανικού προσθέτου. Οι τιμές  $R_a$  των σύνθετων  $\text{Ni/ZrO}_2$  αποθεμάτων της Σειράς *D* είναι, εν γένει, εφάμιλλες με εκείνες των αντίστοιχων απλών αποθεμάτων  $\text{Ni}$  της Σειράς *E*. Συνεπώς, η συναπόθεση της ζirkονίας στη μήτρα νικελίου παρουσία της κουμαρίνης, δεν φαίνεται να επιδρά στην τραχύτητα των σύνθετων αποθεμάτων.

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, διαπιστώνεται ότι η χρήση κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό οδηγεί στην παραγωγή σημαντικά περισσότερο λείων απλών (Σειρά *D*) και σύνθετων αποθεμάτων (Σειρές *C* και *E*). Η διαπίστωση αυτή σε συνδυασμό με τη μικροκρυσταλλική δομή τους και τη μακροσκοπικά στιλπνή όψη του συνόλου των αποθεμάτων που παράγονται κάνοντας χρήση του προσθέτου, αποδεικνύουν τη λειαντική και στιλβωτική δράση της κουμαρίνης κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου.

### ➤ Μελέτη Αντίστασης στη Διάβρωση

Η μελέτη της αντίστασης στη διάβρωση και της διερεύνησης του μηχανισμού του φαινομένου, πραγματοποιήθηκε σε επιλεγμένα απλά και σύνθετα D.C. αποθέματα. Ειδικότερα, μελετήθηκαν οι απλές επικαλύψεις  $\text{Ni}$  και οι σύνθετες επικαλύψεις  $\text{Ni/ZrO}_2$  οι οποίες παρασκευάστηκαν υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης,  $j=5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  και  $\text{pH}=4.4$ , κάνοντας χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων του

οργανικού προσθέτου κουμαρίνη στο λουτρό Watts και συγκεκριμένα για  $C_{coulm}=0, 0.5, 1, 2, \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Η μελέτη διάβρωσης πραγματοποιήθηκε με χρήση των ηλεκτροχημικών τεχνικών της ποτενσιοδυναμικής και γραμμικής πόλωσης και της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης εντός ηλεκτροχημικού κελιού σε μη αναδεδυμένο διάλυμα % w/v 3.5 NaCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, της γραμμικής πόλωσης και της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS), οι απλές και σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάζονται από λουτρά Watts στα οποία έχει προστεθεί κουμαρίνη, εμφανίζουν αυξημένες τιμές αντίστασης πόλωσης  $R_p$ , σε σχέση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν απουσία του προσθέτου στο λουτρό ( $C_{coulm}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Επίσης, μικρή μεταβολή των δυναμικών διάβρωσης,  $E_{corr}$ , προς ηλεκτροθετικότερες τιμές διαπιστώθηκε για το σύνολο των επικαλύψεων που παράγονται χρησιμοποιώντας το οργανικό πρόσθετο σε οποιαδήποτε συγκέντρωσή του στον ηλεκτρολύτη, σύμφωνα με την προεκβολή Tafel που πραγματοποιήθηκε στις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι, εν γένει, η προσθήκη της κουμαρίνης στο λουτρό επιμετάλλωσης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή απλών επικαλύψεων Ni και σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> με αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση σε διάλυμα % w/v 3.5 NaCl.

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, το σύνολο των επικαλύψεων που παράγονται παρουσία του συγκεκριμένου οργανικού προσθέτου, χαρακτηρίζονται από σημαντικά μικρότερο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος, συγκρινόμενες με εκείνες που παράγονται για  $C_{coulm}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Βάση της θεωρίας διάβρωσης, η μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των τοπικών ηλεκτροχημικών μικροκελλιών που διαμορφώνονται στα όρια των κόκκων, γεγονός που αναμένεται να επιταχύνει το ρυθμό διάβρωσης. Συνεπώς, η υψηλή πυκνότητα των κρυσταλλικών ορίων που απαντάται στα ιδιαίτερα μικροκρυσταλλικά ή νανοκρυσταλλικά αποθέματα, έχει ως συνέπεια τη δημιουργία πολλών ενεργών σημείων εκδήλωσης διάβρωσης. Ωστόσο, η επίδραση της αυξημένης πυκνότητας των κρυσταλλικών ορίων στην αντίσταση στη διάβρωση, δεν μπορεί να εκτιμηθεί σωστά αν δεν ληφθεί υπόψη η φύση του διαμορφούμενου στρώματος οξειδίων. Έτσι, αν τα προϊόντα της διάβρωσης είναι διαλυτά, ο ρυθμός διάβρωσης τελικά αυξάνεται, ενώ αν είναι αδιάλυτα μειώνεται καθώς δρουν παρεμποδιστικά στη συνέχιση του φαινομένου. Θα μπορούσε λοιπόν να υποθεθεί ότι στις εξαιρετικά μικροκρυσταλλικές επικαλύψεις νικελίου που παράγονται όταν γίνεται χρήση κουμαρίνης, υπό τις δεδομένες συνθήκες πραγματοποίησης των δοκιμών αντίστασης στη διάβρωση, διαμορφώνεται επιφανειακά ένα συμπαγές και ανθεκτικό υμένιο οξειδίων το οποίο δρα παρεμποδιστικά στην εξέλιξη της διεργασίας διάβρωσης.

Συγκριτικά, αρκετά περισσότερο επιδεκτικό στην εκδήλωση του φαινομένου της διάβρωσης εμφανίζεται το σύνθετο απόθεμα που προκύπτει για  $C_{coulm}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  στο λουτρό, σύμφωνα με τις προσδιοριζόμενες τιμές  $E_{corr}$  και  $R_p$ , γεγονός που πιθανώς συνδέεται με την επιφανειακή του μορφολογία. Σύμφωνα με τις μικρογραφίες SEM το συγκεκριμένο απόθεμα χαρακτηρίζεται από αρκετά περισσότερο έντονη επιφανειακή μορφολογία τύπου «cauliflower». Τα μικρο-κενά που σχηματίζονται επιφανειακά λόγω της προαναφερθείσας μορφολογίας, ενδεχομένως αποτελούν επιπρόσθετα σημεία εκδήλωσης φαινομένου διάβρωσης, οδηγώντας τελικά στον προσδιορισμό σημαντικά περισσότερο ηλεκτροαρνητικής τιμής  $E_{corr}$ , αλλά και της μικρότερης αντίστασης πόλωσης,  $R_p$ . Την πλέον ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση, επιδεικνύουν τα δύο αποθέματα (απλό απόθεμα Ni και σύνθετο απόθεμα Ni/ZrO<sub>2</sub>)



που παράγονται από λουτρό Watts με περιεκτικότητα σε κουμαρίνη  $C_{\text{coul}} = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Αναφορικά με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές (EIS), για το σύνολο των επικαλύψεων οι καμπύλες των διαγραμμάτων Nyquist προκύπτουν παρόμοιες σε σχήμα, γεγονός που υποδεικνύει ότι το φαινόμενο της διάβρωσης ακολουθεί τον ίδιο κατά προσέγγιση μηχανισμό σε κάθε απόθεμα. Οι καμπύλες εμφανίζονται, εν γένει, ως μονά ημικύκλια τα οποία δεν τέμνουν τον άξονα των τιμών του πραγματικού μέρους της εμπέδησης. Ωστόσο, είναι εμφανής η διαφορά στο μέγεθος των ακτίνων των ημικυκλίων αυτών, υποδηλώνοντας ότι η αντίσταση στη διάβρωση δεν είναι όμοια. Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά αποτελέσματα, έγινε δυνατή η διαμόρφωση ενός ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος το μοντέλο του οποίου παρέχει την καλύτερη δυνατή προσέγγιση του μηχανισμού της διάβρωσης για το σύνολο των αποθεμάτων (βλ. Σχήμα 8.24, Κεφάλαιο 8). Σύμφωνα λοιπόν με το διατυπωμένο μοντέλο, θεωρείται ότι το φαινόμενο της διάβρωσης εκδηλώνεται και εξελίσσεται επιφανειακά των επικαλύψεων μέσω σημειακής διάβρωσης.

## 10.2 Συμπεράσματα Μελέτης Σύνθετων Αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> Παρασκευασμένων σε Καθεστώς P.C.

Σε καθεστώς παλμικού ρεύματος (P.C.) πραγματοποιήθηκε παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> μεταβάλλοντας τη συχνότητα του παλμού,  $\nu$  ( $\nu=0.01, 0.1, 1, 10$  και  $100 \text{ Hz}$ ), και το duty cycle ( $d.c.=30\%, 50\%, 70\%$  και  $90\%$ ). Η πυκνότητα ρεύματος του παλμού,  $j_p$ , διατηρήθηκε σταθερή και ίση με  $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  και το pH του λουτρού ρυθμίστηκε στην τιμή 4.4. Υπό τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, σε καθεστώς D.C., οι επικαλύψεις Ni που παρασκευάζονται από λουτρό Watts χωρίς πρόσθετα και θερμοκρασία ηλεκτροαπόθεσης  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , είναι πολύ καλά προσανατολισμένες κατά τον άξονα [100]. Έτσι, καθίσταται δυνατή η εξακρίβωση της επίδρασης αποκλειστικά των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος,  $d.c.$  και  $\nu$ , στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των P.C. αποθεμάτων. Αυτές οι σύνθετες επικαλύψεις αποτελούν τη Σειρά PC.

Επιπρόσθετα, σε καθεστώς παλμικού ρεύματος παρήχθησαν τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc, υπό όμοιες τιμές για την πυκνότητα ρεύματος παλμού και pH του λουτρού Watts, προσθέτοντας σε αυτό κουμαρίνη σε συγκέντρωση  $C_{\text{coul}}=1$  και  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Σε ότι αφορά στις υπόλοιπες παραμέτρους του παλμικού ρεύματος, το  $d.c.\%$  διατηρήθηκε σταθερό και ίσο με  $70\%$ , ενώ μεταβλήθηκε η συχνότητα παλμού λαμβάνοντας τις τιμές  $0.01, 0.1, 1, 10$  και  $100 \text{ Hz}$ .

Ακριβής αναφορά σχετικά με τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης του συνόλου των P.C. αποθεμάτων περιλαμβάνονται στους Πίνακες 7.5 και 7.6 της υποενότητας 7.3.4 του Κεφαλαίου 7. Στην ίδια υποενότητα αναλύεται και η μεθοδολογία σύμφωνα με την οποία επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες συνθήκες παρασκευής προκειμένου να παραχθούν οι P.C. επικαλύψεις. Στις ενότητες 7.3 και 7.4, παρατίθενται όλες οι απαραίτητες πληροφορίες αναφορικά με το χαρακτηρισμό και το προσδιορισμό των ιδιοτήτων των επικαλύψεων.

Από τη συνολική θεώρηση των αποτελεσμάτων, τα οποία περιλαμβάνονται στο Κεφάλαιο 9 της παρούσας διδακτορικής διατριβής και αφορούν στη μελέτη των προαναφερθέντων P.C. σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub>, εξάγονται τα συμπεράσματα που ακολουθούν.

### ► Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός

Τα αποτελέσματα που αφορούν στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των P.C. Ni/ZrO<sub>2</sub> επικαλύψεων της Σειράς PC συνοψίζονται στο διάγραμμα των εκλεκτικών προσανατολισμών συναρτήσει των duty cycle, *d.c.* και συχνότητας παλμού,  $\nu$ , του Σχήματος 9.2 του Κεφαλαίου 9. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα περιγράφεται η διαταραχή του προσανατολισμού [100] των σύνθετων αποθεμάτων και η μετατροπή του σε άλλους τύπους κρυσταλλικής ανάπτυξης με τη μεταβολή των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος. Ειδικότερα, στο μεγαλύτερο τμήμα του συγκεκριμένου διαγράμματος εκλεκτικών προσανατολισμών, οι προσανατολισμοί [211] και [100] συνυπάρχουν από κοινού σε ένα μεικτού τύπου τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης [100]+[211] ή [211]+[100]. Σε πιο περιορισμένη περιοχή, που εντοπίζεται στις μικρότερες τιμές συχνότητας παλμού που εφαρμόστηκαν, οι κρυσταλλίτες του μετάλλου ακολουθούν αποκλειστικά τον [211] άξονα. Ο προσανατολισμός [100] επικρατεί μόνο σε δύο πολύ μικρές περιοχές, οι οποίες αντιστοιχούν στις υψηλότερες τιμές συχνότητας παλμού για *d.c.*%=30% και 90%. Συνεπώς, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> εντός της μήτρας νικελίου, σε συνθήκες παλμικού ρεύματος, έχει ως αποτέλεσμα την έντονη διαταραχή της ηλεκτροκρυστάλλωσης του μετάλλου προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα [100], η οποία επικρατεί όταν η απόθεση γίνεται σε καθεστώς D.C. και όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $\text{pH}=4.4$ ). Εν γένει, μέσω της προσρόφησης των διαφορετικών ιόντων, που υπάρχουν ή σχηματίζονται στον ηλεκτρολύτη, επί της επιφάνειας των διαφόρων σωματιδίων που χρησιμοποιούνται ως φάση διασποράς στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές μεταλλικές επικαλύψεις και της συνεπακόλουθης διαμόρφωσης ιοντικής διπλοστοιβάδας γύρω από αυτά, επηρεάζεται ισχυρά ο τρόπος με τον οποίο τα σωματίδια αλληλεπιδρούν με την καθοδική επιφάνεια. Σύμφωνα λοιπόν με τον μηχανισμό αυτό, είναι πιθανόν τα συγκεκριμένα σωματίδια ζirkονίας που χρησιμοποιήθηκαν, λόγω των φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών, να μπορούν να μεταβάλουν τη σύσταση του κατόλυτη, μέσω της προσρόφησης κυρίως υδρογονοκατιόντων επί αυτών. Η αναγωγή των H<sup>+</sup> όταν το κελί διαρρέεται από ρεύμα, έχει ως αποτέλεσμα την τοπική αλκαλοποίηση στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη. Με τον τρόπο αυτό, κατά τη διάρκεια του χρόνου επιβολής του παλμού,  $T_{on}$ , ευνοείται ο σχηματισμός κolloειδούς διασποράς Ni(OH)<sub>2</sub>, ένας παρεμποδιστής ο οποίος κατά τη χρονική διάρκεια παύσης του παλμού,  $T_{off}$ , προσροφάται στο σύνθετο απόθεμα. Έτσι, δημιουργούνται σφάλματα στην κρυσταλλική δομή του μετάλλου, τα οποία και επιβάλλουν την οργάνωση σημαντικού ποσοστού των κρυστάλλων κατά τον άξονα [211]. Ως αποτέλεσμα, ο «αναμενόμενος» [100] προσανατολισμός αντικαθίσταται στην πλειονότητα των σύνθετων P.C. σύνθετων επικαλύψεων από ένα μεικτό τύπο κρυσταλλικής οργάνωσης [100]+[211] ή [211]+[100]. Η συμπεριφορά αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τη μεταβολή στην προσανατολισμένη ανάπτυξη σύμφωνα με το σχήμα: [100]→[100]+[211] που παρατηρείται στο αντίστοιχο D.C. σύνθετο απόθεμα και έχει ήδη αναλυθεί προηγουμένως. Για δεδομένες τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος (*d.c.*=30% και  $\nu=0.01 \text{ Hz}$ , *d.c.*=50% και  $\nu=0.1, 0.01 \text{ Hz}$ , *d.c.*=70% και  $\nu=0.1, 0.01 \text{ Hz}$ , *d.c.*=90% και  $\nu=0.01 \text{ Hz}$ ), ο προαναφερθείς μηχανισμός φαίνεται να είναι περισσότερο έντονος, καθώς τα σύνθετα αποθέματα που παράγονται προσανατολίζονται αποκλειστικά κατά τον άξονα [211]. Στις συγκεκριμένες επικαλύψεις ο χρόνος ανάπαυλας του παλμού,  $T_{off}$ , που προκύπτει, είναι συγκριτικά μεγάλος (70, 50, 5, 30, 3 και 1 s αντίστοιχα). Κατά τη διάρκεια της εκτεταμένης  $T_{off}$  περιόδου παρέχεται χρόνος ικανός να επιτευχθεί προσρόφηση υψηλής συγκέντρωσης κolloειδούς διασποράς Ni(OH)<sub>2</sub> το οποίο σχηματίζεται λόγω της τοπικής

αλκαλοποίησης του κατόλυτη, οπότε και τελικά επιβάλλεται αποκλειστικά ο [211] προσανατολισμός ως εκλεκτικός. Αξιοσημείωτη είναι η πλήρης απελευθέρωση από παρεμποδιστικά φαινόμενα του μηχανισμού ηλεκτροκρυστάλλωσης της μήτρας Νί όταν  $\nu=10$  και 100 Hz, και  $d.c.\%=30\%$  και 90%, όπου οι κρύσταλλοι του νικελίου αναπτύσσονται ακολουθώντας τη διεύθυνση [100]. Η ταχεία εναλλαγή μεταξύ χρόνου απόθεσης και χρόνου διακοπής της απόθεσης, που πραγματοποιείται υπό αυτές τις συνθήκες, ενδεχομένως δρα ως «ασπίδα» προστασίας της κρυσταλλικής οργάνωσης του μετάλλου, αποτρέποντας την «εισβολή» των παρεμποδιστών που υπάρχουν ή σχηματίζονται στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη.

Η έντονη διακύμανση των τιμών  $RTC_{(200)}$  συναρτήσει της συχνότητας του παλμού και του duty cycle αποδεικνύει ότι η μεταβολή των δύο αυτών παραμέτρων του παλμικού ρεύματος επιδρά σημαντικά στην ελεύθερη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών νικελίου των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς PC, μεταβάλλοντας τελικά την ποιότητα του [100] προσανατολισμού. Ειδικότερα, για τις δεδομένες τιμές  $d.c.$  που επιλέχθηκαν για την παραγωγή των συγκεκριμένων P.C. σύνθετων Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθεμάτων, η μείωση της συχνότητας του παλμού, προκαλεί αύξηση της παρεμπόδισης και ως εκ τούτου μείωση της ποιότητας του προσανατολισμού κατά τη διεύθυνση [100]. Το φαινόμενο αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα προαναφερθέντα, καθώς εν γένει, η εφαρμογή μικρότερων τιμών  $\nu$ , έχει ως αποτέλεσμα τη βραδύτερη εναλλαγή μεταξύ επιβολής και παύσης του παλμού και την επιμήκυνση του χρόνου  $T_{off}$ . Όπως αναφέρθηκε, υπό αυτές τις συνθήκες, περιορίζεται έντονα η ελεύθερη κρυσταλλική οργάνωση του νικελίου μέσω της προσρόφησης των παρεμποδιστικών χημικών ειδών στην αναπτυσσόμενη μεταλλική επιφάνεια, κατά τη διάρκεια του χρόνου ανάπαυλας. Επιπρόσθετα, προκύπτει ότι όταν επιβάλλεται  $d.c.\%=90\%$ , για κάθε τιμή συχνότητας παλμού που χρησιμοποιήθηκε, η διαταραχή του [100] προσανατολισμού είναι η μικρότερη που επέρχεται. Υπό  $d.c.\%=90\%$  και ανεξάρτητα από τη συχνότητα παλμού, ισχύει ότι  $T_{on} > T_{off}$ . Επομένως, είναι αναμενόμενο μικρότερη ποσότητα των διαφόρων παρεμποδιστών που σχηματίζονται κατά την επιβολή του παλμού να έχει την ευκαιρία να προσροφηθεί στην καθοδική επιφάνεια κατά τη διάρκεια της ανάπαυλας. Ως αποτέλεσμα, η παρεμπόδιση της ελεύθερης κρυσταλλικής ανάπτυξης κατά τον άξονα [100] είναι σχετικά περιορισμένη. Ειδικότερα, υπό  $d.c.\%=90\%$  και  $\nu=10$  και 100 Hz, το προαναφερθέν φαινόμενο είναι εντονότερο καθώς οι χρόνοι  $T_{off}$  είναι πολύ μικροί (0.01 και 0.001 s αντίστοιχα) και έτσι τελικά τα παραγόμενα υπό αυτές τις συνθήκες αποθέματα ακολουθούν τον πλέον ελεύθερο από παρεμπόδιση τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης [100].

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που σχετίζονται με την προσανατολισμένη ανάπτυξη των παλμικών σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάζονται παρουσία της κουμαρίνης στον ηλεκτρολύτη (Σειρά PCc), διαπιστώνεται ότι ανεξάρτητα από την επιβαλλόμενη συχνότητα παλμού διατηρείται ο προσανατολισμός [100] των κρυσταλλιτών του νικελίου όταν  $C_{coulm}=1$  mmol/L στον ηλεκτρολύτη. Υπενθυμίζεται ότι σε συνθήκες D.C. τόσο το απλό απόθεμα όσο και το σύνθετο που παρασκευάστηκαν από το ίδιο λουτρό και υπό τις ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j=5$  A·dm<sup>-2</sup> και  $pH=4.4$ ) ακολουθούν τον [100] τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης. Συνεπώς, σε καθεστώς P.C. χρησιμοποιώντας  $d.c.\%=70\%$  και υπό στις συγκεκριμένες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης, τόσο η συναπόθεση των σωματιδίων και η χρήση του προσθέτου όσο και η μεταβολή της συχνότητας του παλμού δεν φαίνεται να μεταβάλλουν τον ελεύθερο τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης του νικελίου. Το συγκεκριμένο εύρημα παρουσιάζει ενδιαφέρον, καθώς η ελεύθερη κρυσταλλική οργάνωση των αντίστοιχων σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς PC όπως προαναφέρθηκε παρεμποδίζεται ισχυρά από την προσρόφηση κολλοειδούς διασποράς

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ , η οποία έχει ως αποτέλεσμα την επιβολή του προσανατολισμού [211] ως εκλεκτικού, είτε αποκλειστικά, είτε συνδυαστικά με τον [100], ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τιμή συχνότητας παλμού. Θα μπορούσε να ειπωθεί ότι, στην προκειμένη περίπτωση, εκδηλώνεται ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στο οργανικό πρόσθετο και το παλμικό ρεύμα κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων  $\text{ZrO}_2$  στη μήτρα νικελίου, η οποία έχει τελικά το αποτέλεσμα αυτό. Έτσι, λόγω της παρουσίας της κουμαρίνης, οι διαφορετικοί παρεμποδιστές –σύμφωνα με τη θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης– είτε δεν σχηματίζονται στην περιοχή του κατολύτη κατά την επιβολή του παλμού, είτε δεν προσροφώνται στο μεταλλικό απόθεμα κατά τη χρονική διάρκεια παύσης του παλμού,  $T_{off}$ . Η επίδραση της προσθήκης κουμαρίνης σε συγκέντρωση  $C_{coulm}=2 \text{ mmol/L}$  στο λουτρό Watts, στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των P.C. σύνθετων  $\text{Ni/ZrO}_2$  επικαλύψεων της Σειράς  $PCc$ , θα πρέπει να συσχετισθεί με τη μεταβολή της επιβαλλόμενης συχνότητας ρεύματος. Έτσι, προκύπτει ότι για  $\nu \leq 1 \text{ Hz}$  όλα τα παλμικά σύνθετα αποθέματα που παράγονται ακολουθούν τον μεικτού τύπου προσανατολισμό [100]+[211], όπως άλλωστε και το αντίστοιχο απλό D.C. απόθεμα. Όταν η τιμή της συχνότητας του παλμού υπερβαίνει το 1 Hz, επικρατεί αποκλειστικά ο πλέον απαλλαγμένος από παρεμπόδιση κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός [100]. Ειδικότερα, προκύπτει ότι καθώς αυξάνεται η τιμή της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμού οι τιμές  $RTC_{(200)}$  σημειώνουν αύξηση, κάτι που σημαίνει ότι η διαταραχή του προσανατολισμού [100] περιορίζεται. Όπως έχει αναφερθεί ανωτέρω, η αύξηση της ταχύτητας εναλλαγής του παλμού με την επιβολή υψηλότερων τιμών  $\nu$ , περιορίζει τη δυνατότητα προσρόφησης, στην επιφάνεια του νικελίου, των παρεμποδιστικών χημικών ειδών που σχηματίζονται στον κατολύτη. Στην προκειμένη περίπτωση, το φαινόμενο αυτό ενισχύεται από την παρουσία της κουμαρίνης σε συγκέντρωση  $C_{coulm}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  όταν επιβάλλονται οι υψηλότερες τιμές συχνότητας παλμού ( $\nu=10$  και  $100 \text{ Hz}$ ), ενδεχομένως μέσω της ισχυρής προσρόφησης και αναγωγής του προσθέτου στην κάθοδο υπό αυτές τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Ως αποτέλεσμα, τα συγκεκριμένα παλμικά σύνθετα αποθέματα της Σειράς  $PCc$  προσανατολίζονται αποκλειστικά κατά τον άξονα [100], σε αντίθεση με τα αντίστοιχα της Σειράς  $PC$  που παράγονται απουσία κουμαρίνης ( $C_{coulm}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), τα οποία ακολουθούν τον μεικτού τύπου προσανατολισμό [100]+[211]. Συμπερασματικά, θα μπορούσε να διατυπωθεί η άποψη ότι σε καθεστώς παλμικού ρεύματος για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος ( $j_p=5 \text{ Ad}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $\text{pH}=4.4$ ,  $d.c\%=70\%$ ,  $\nu=0.01, 0.1, 1, 10, 100 \text{ Hz}$ ) η προσρόφηση και αναγωγή της κουμαρίνης στη μεταλλική επιφάνεια, εν γένει, περιορίζει την εκδήλωση των παρεμποδιστικών φαινομένων στην περιοχή του κατολύτη. Ως αποτέλεσμα, η διαταραχή του [100] προσανατολισμού των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς  $PCc$  είναι σημαντικά μικρότερη από εκείνη που παρατηρείται στις αντίστοιχες επικαλύψεις της Σειράς  $PC$ .

### ➤ Φαινόμενο Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών

Το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων των P.C. σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς  $PC$  σχετίζεται άμεσα με τον κρυσταλλογραφικό άξονα τον οποίο ακολουθούν οι κρύσταλλοι της μεταλλικής μήτρας καθώς αναπτύσσονται, όπως εξάλλου έχει διαπιστωθεί και για τις σύνθετες D.C. επικαλύψεις της Σειράς  $B$ . Έτσι, τα P.C. αποθέματα  $\text{Ni/ZrO}_2$  με προσανατολισμό [100], εμφανίζονται ελαφρώς περισσότερο μεγαλοκρυσταλλικά ( $d \approx 25\text{--}33 \text{ nm}$ ) από εκείνα που αναπτύσσονται κατά τον άξονα [211] ( $d \approx 20\text{--}24 \text{ nm}$ ). Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς το κολλοειδές

υδροξείδιο του νικελίου, στην παρουσία του οποίου αποδίδεται η επικράτηση του [211] προσανατολισμού, προσροφάται ισχυρά εντός του μεταλλικού πλέγματος, προκαλώντας ατέλειες στην κρυσταλλική δομή και κατακερματισμό των κρυστάλλων. Αξίζει να σημειωθεί ότι, προκειμένου να παραχθούν σύνθετες D.C. Ni/ZrO<sub>2</sub> επικαλύψεις φαινόμενου μέσου μεγέθους κρυστάλλων  $d \approx 20$  nm, απαιτείται η προσθήκη κουμαρίνης στο λουτρό σε συγκέντρωση  $C_{coulm} = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Οι επικαλύψεις που ακολουθούν τον μεικτό τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης [100]+[211] ή [211]+[100], διακρίνονται από παρόμοιο μεταξύ τους μέγεθος κρυστάλλων, το οποίο είναι μάλιστα συγκρίσιμο με εκείνο της αντίστοιχης D.C. σύνθετης επικάλυψης, η οποία ακολουθεί επίσης τον μεικτού τύπου προσανατολισμό. Επομένως, μπορεί να διατυπωθεί η άποψη ότι με την κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος είναι δυνατό να παραχθούν σύνθετα Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθέματα περισσότερο μικροκρυσταλλικά από ότι σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j_p$  και  $pH$ ) και από λουτρό Watts χωρίς να απαιτείται η χρήση του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη. Ειδικότερα, οι καταλληλότερες τιμές duty cycle και συχνότητας παλμού είναι εκείνες που οδηγούν σε σύνθετα αποθέματα τα οποία προσανατολίζονται αποκλειστικά κατά τον [211] κρυσταλλογραφικό άξονα.

Όπως έχει προαναφερθεί, η προσρόφηση και αναγωγή της κουμαρίνης στα αποθέματα, με την ταυτόχρονη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>, επιβάλλουν μεταβολές στην κρυσταλλική δομή ικανές να οδηγήσουν σε ιδιαίτερος μικροκρυσταλλικές σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>. Εν γένει, η δράση του προσθέτου στο κρυσταλλικό μέγεθος των αποθεμάτων είναι εμφανής και επιβεβαιώνει για μία ακόμα φορά το μηχανισμό επέμβασής του στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου και κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος. Για τα σύνθετα αποθέματα της Σειράς PCc, αφενός διαπιστώνεται, εν γένει, πολύ μικροκρυσταλλική δομή, αφετέρου συμπεραίνεται ότι η συγκέντρωση του προσθέτου επιδρά στο προσδιοριζόμενο φαινόμενο μέσο κρυσταλλικό μέγεθος,  $d$ . Ειδικότερα, σημειώνεται εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών του νικελίου αυξανόμενης της συγκέντρωσης του προσθέτου εντός του ηλεκτρολυτικού λουτρού. Θα πρέπει να σημειωθεί ωστόσο, ότι σε σύγκριση με τα αντίστοιχα παλμικά αποθέματα της Σειράς PC που παράγονται δίχως την προσθήκη κουμαρίνης, κατ' ουσία περισσότερο μικροκρυσταλλικά είναι εκείνα της Σειράς PCc που παράγονται κάνοντας χρήση του προσθέτου σε συγκέντρωση  $C_{coulm} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Επίσης, το φαινόμενο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των σύνθετων παλμικών επικαλύψεων της Σειράς PCc, δεν διαφοροποιείται ουσιαστικά από εκείνο των αντίστοιχων σύνθετων D.C. αποθεμάτων που παράγονται από όμοιας σύστασης λουτρά και υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Επιπρόσθετα, γίνεται φανερό ότι στο μέγεθος των κρυσταλλιτών της μεταλλικής μήτρας επιδρά και ο προσανατολισμός τους. Έτσι τα σύνθετα αποθέματα που παρήχθησαν παρουσία κουμαρίνης συγκέντρωσης  $C_{coulm} = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , τα οποία ακολουθούν τον [100] τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης, παρουσιάζουν παραπλήσιο μεταξύ τους μέσο κρυσταλλικό μέγεθος, κατά προσέγγιση της τάξης των 22 nm, ανεξάρτητα από τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού για σταθερό  $d.c.\% = 70\%$ . Μάλιστα, το μέγεθος αυτό δεν διαφέρει ουσιαστικά από εκείνο του αντίστοιχου σύνθετου D.C. αποθέματος το οποίο προσανατολίζεται επίσης κατά τον άξονα [100]. Στις σύνθετες P.C. επικαλύψεις που προέκυψαν από λουτρό με  $C_{coulm} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , η διαφοροποίηση στην προσανατολισμένη ανάπτυξη συναρτίζει της συχνότητας παλμού, έχει ως αποτέλεσμα διακυμάνσεις και στο μέγεθος των κρυστάλλων τους. Έτσι οι επικαλύψεις που παράγονται για  $\nu \leq 1$  Hz και ακολουθούν τον μεικτού τύπου τρόπο κρυσταλλικής οργάνωσης [100]+[211] είναι ελαφρά περισσότερο μικροκρυσταλλικές

από αυτές που παράγονται για  $\nu > 1$  Hz και προσανατολίζονται αποκλειστικά κατά τον άξονα [100].

### ➤ Ποσοστό Συναπόθεσης Σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>

Το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου κυμαίνεται κατά προσέγγιση από %wt 7.0 έως και περισσότερο από %wt 14.0 στην πλειονότητα των P.C Ni/ZrO<sub>2</sub> σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς PC. Τα ποσοστά αυτά θεωρούνται υψηλά, γεγονός που αποτελεί επιτυχία στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, καθώς δεν έγινε χρήση καμίας επιφανειοδραστικής ουσίας στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, όπως συνηθίζεται ευρύτατα στη σχετική βιβλιογραφία, προκειμένου να αυξηθεί η περιεκτικότητα των σύνθετων επικαλύψεων μετάλλων σε σωματίδια του ενισχυτικού μέσου. Σύμφωνα με τα προσδιορισθέντα ποσοστά συναπόθεσης, η επιβολή παλμικού ρεύματος για την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> δύναται, με την κατάλληλη επιλογή των τιμών duty cycle και  $\nu$ , να έχει ως αποτέλεσμα τον εγκλεισμό ελαφρώς μεγαλύτερης ποσότητας σωματιδίων ζirkονίας από ότι επιτυγχάνεται σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Οι βέλτιστες τιμές *d.c.%* και  $\nu$  για  $j_p=5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  και  $pH=4.4$  σε ότι αφορά στην ποσότητα σωματιδίων που ενσωματώνεται στη μεταλλική μήτρα, είναι *d.c.%*=70% και  $\nu=10$  Hz, καθώς στην επικάλυψη Ni/ZrO<sub>2</sub> που παράγεται υπό τις συνθήκες αυτές σημειώνεται το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης στη Σειρά PC (%wt ~14.4). Όταν επιβάλλεται *d.c.%*=90%, για κάθε τιμή συχνότητας παλμού που εφαρμόστηκε, εγκλείεται στη μεταλλική μήτρα η μικρότερη ποσότητα σωματιδίων. Για duty cycle 90%, οι χρόνοι  $T_{off}$  είναι μικρότεροι από τους χρόνους  $T_{on}$ , συνεπώς μικρότερη ποσότητα σωματιδίων έχει την ευκαιρία να μεταβεί από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη στην καθοδική επιφάνεια και να προσροφηθεί, καταρχήν, ασθενώς επ' αυτής. Έτσι, λιγότερα είναι τελικά τα διαθέσιμα σωματίδια τα οποία δύνανται να ενσωματωθούν στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα κατά τη διάρκεια επιβολής του παλμού, γεγονός που οδηγεί σε χαμηλότερα ποσοστά συναπόθεσης της ζirkονίας. Είναι επίσης πιθανό η μειωμένη συναπόθεση που παρατηρείται υπό αυτές τις συνθήκες να συσχετίζεται και με την σχετικά περιορισμένη διαταραχή του [100] προσανατολισμού που παρατηρείται υπό *d.c.%*=90% και για κάθε τιμή του  $\nu$ , σύμφωνα με την ανάλυση που προηγήθηκε. Ενδεχομένως, μέσω ενός παρόμοιου μηχανισμού με αυτόν που μόλις περιγράφηκε, να μπορεί να ερμηνευτεί η παρατηρούμενη μικρή διακύμανση της ποσότητας των σωματιδίων που ενσωματώνονται στη μήτρα νικελίου (%wt ~10–13) όταν *d.c.%*=50% για τις διαφορετικές τιμές συχνότητας παλμού που επιβλήθηκαν. Υπό τις συνθήκες αυτές, ο χρόνος απόθεσης είναι πάντα ίσος με το χρόνο μη απόθεσης ( $T_{on}=T_{off}$ ), επομένως είναι πιθανό να διαμορφώνεται μία ισορροπία μόνιμης κατάστασης, όπου ο αριθμός των σωματιδίων που ενσωματώνονται στο απόθεμα κατά τη διάρκεια του  $T_{on}$  είναι παραπλήσιος του αριθμού των σωματιδίων που φθάνουν στην καθοδική επιφάνεια κατά τη διάρκεια του  $T_{off}$ .

Ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του οργανικού προσθέτου ( $C_{coulm}=1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ή  $C_{coulm}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) που χρησιμοποιήθηκε στο λουτρό για την παραγωγή των επικαλύψεων της Σειράς PCc, το ποσοστό συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου εξαρτάται από τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού και μάλιστα τείνει να μειώνεται καθώς αυξάνεται η τιμή του  $\nu$ . Αντιθέτως, δεν παρατηρήθηκε καμία συγκεκριμένη τάση μεταβολής του ποσοστού συναπόθεσης της ζirkονίας στα σύνθετα αποθέματα της Σειράς PC που προέκυψαν απουσία κουμαρίνης ( $C_{coulm}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) από το λουτρό και υπό όμοιες τιμές για τις παραμέτρους του

παλμικού ρεύματος ( $d.c.\%=70\%$  και  $\nu=0.01, 0.1, 1, 10, 100$  Hz). Συνεπώς, μπορεί να υποστηριχθεί ότι η προσρόφηση του οργανικού προσθέτου στο σύνθετο απόθεμα –για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και παραμέτρους του παλμικού ρεύματος– ενδεχομένως ευνοείται καθώς αυξάνεται η συχνότητα του παλμού. Ως αποτέλεσμα, καταλαμβάνονται επιλεκτικά από τα μόρια της κουμαρίνης διαρκώς περισσότερες πιθανές θέσεις ενσωμάτωσης των σωματιδίων στην αναπτυσσόμενη μεταλλική επιφάνεια, προκαλώντας τελικά διαρκή μείωση της ποσότητας της εγκλειόμενης ζirkονίας στις σύνθετες επικαλύψεις της Σειράς *PCc*, αυξανομένης της τιμής του  $\nu$ . Μπορεί επίσης να ειπωθεί ότι το φαινόμενο που περιγράφηκε είναι εντονότερο στις σύνθετες επικαλύψεις της Σειράς *PCc* που προκύπτουν από λουτρό Watts με συγκέντρωση κουμαρίνης  $C_{coulm}=1$  mmol·L<sup>-1</sup>, καθώς σε αυτά για  $\nu \geq 0.1$  Hz τα ποσοστά συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα προκύπτουν χαμηλότερα από εκείνο της αντίστοιχης D.C. σύνθετης επικάλυψης της Σειράς *E*, μικρότερα δηλαδή από %wt 10. Αντιθέτως, όταν γίνεται χρήση κουμαρίνης σε συγκέντρωση  $C_{coulm}=2$  mmol·L<sup>-1</sup>, όλα τα παλμικά αποθέματα της Σειράς *PCc* που προκύπτουν παρουσιάζουν μεγαλύτερα ή ίσα ποσοστά συναπόθεσης ζirkονίας από το αντίστοιχο D.C. σύνθετο απόθεμα  $E_2$  ( $\geq$  %wt 6).

### ➤ Μελέτη Μορφολογίας της Επιφάνειας

Για duty cycle 30%, 50%, 70% και για το σύνολο των τιμών  $\nu$ , η επιβολή παλμικού ρεύματος επιδρά καθοριστικά στην επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς *PC*. Ειδικότερα, από τις μικρογραφίες SEM προκύπτει ότι επικρατεί ιδιαίτερα έντονη μορφολογία «cauliflower», με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η διάκριση των προσανατολισμένων κατά τους άξονες [100] και [211] κρυστάλλων της μεταλλικής μήτρας. Ωστόσο, για το σύνολο των P.C. επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν υπό  $d.c.\%=90\%$  η επιφανειακή μορφολογία τύπου «cauliflower» περιορίζεται σημαντικά, ενώ μπορούν να διακριθούν στις μικρογραφίες SEM οι χαρακτηριστικοί κρύσταλλοι των προσανατολισμών που επικρατούν. Το φαινόμενο αυτό είναι περισσότερο έντονο στις μικρότερες συχνότητες παλμού 0.01 Hz και 0.1 Hz και πρέπει να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι συνθήκες παλμικού ρεύματος που διαμορφώνονται όταν επιβάλλονται υψηλές τιμές duty cycle και χαμηλές τιμές  $\nu$ , είναι «ήπιες» και δεν απέχουν πολύ από τις συνθήκες του συνεχούς ρεύματος. Ως αποτέλεσμα η επιφανειακή μορφολογία των P.C. σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάζονται για  $d.c.\%=90\%$  και  $\nu=0.01$  Hz και 0.1 Hz, προσιδιάζει με εκείνη του αντίστοιχου D.C. σύνθετου αποθέματος της Σειράς *B*. Όπως έχει επισημανθεί, τα λευκού χρώματος σφαιρίδια που διακρίνονται, στις μικρογραφίες SEM όλων των σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς *PC*, βάσει των αποτελεσμάτων των τοπικών EDS αναλύσεων (spot analyses) που πραγματοποιήθηκαν, ταυτοποιήθηκαν ως σωματίδια ζirkονίας ενσωματωμένα εντός της μήτρα νικελίου. Επίσης από τις μικρογραφίες SEM αποδεικνύεται η εξαιρετικά ομοιογενής διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Από το μέγεθος των συναποτιθέμενων σωματιδίων ζirkονίας το οποίο προκύπτει σημαντικά μικρότερο των 5  $\mu\text{m}$ , εξάγεται το συμπέρασμα ότι στις P.C. επικαλύψεις αποφεύγεται η συσσωμάτωσή τους. Βεβαίως οι ίδιες παρατηρήσεις έχουν γίνει και για τα σύνθετα D.C. αποθέματα και δεδομένης της μη προσθήκης στο λουτρό Watts ουσιών που δρουν ως διασπορείς, η περιγραφείσα επιτυχημένη διασπορά και για τις δύο μορφές πόλωσης του ηλεκτρολυτικού κελιού αποδίδεται στο μέσο ανάδευσης του λουτρού που επιλέχθηκε, δηλαδή στον ομογενοποιητή. Επιπρόσθετα, τουλάχιστον επιφανειακά των P.C. αποθεμάτων που παρασκευάζονται σε duty cycle 30%, 50%,

70% και για το σύνολο των τιμών  $v$ , φαίνεται να ευνοείται η ενσωμάτωση των μικρότερων σε μέγεθος σωματιδίων έναντι των μεγαλύτερων, σε σύγκριση με το D.C. αντίστοιχο σύνθετο απόθεμα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς B. Είναι πιθανό κατά τη χρονική διάρκεια μη απόθεσης, τα ασθενώς προσροφημένα στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους να απομακρύνονται ευκολότερα από αυτή λόγω της έντονης ανάδευσης του ηλεκτρολύτη, πριν προλάβουν να εγκλειστούν στο αναπτυσσόμενο απόθεμα όταν επιβάλλεται ο παλμός. Για τις επικαλύψεις που παράγονται επιβάλλοντας  $d.c.\% = 90\%$ , δεν προκύπτει κάποια αξιοσημείωτη διαφορά από την αντίστοιχη D.C. αναφορικά με το μέγεθος των συναποτιθέμενων σωματιδίων. Αυτό, ενδεχομένως να συνδέεται με το γεγονός ότι η επιβολή υψηλών τιμών duty cycle διαμορφώνει συνθήκες που δεν απέχουν ιδιαίτερα από εκείνες του συνεχούς ρεύματος.

Συμπερασματικά λοιπόν μπορεί να ειπωθεί ότι για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, ανάδευσης και σύστασης του λουτρού, η χρήση παλμικού ρεύματος με κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων του, δύναται να οδηγήσει σε ακόμα περισσότερη επιτυχημένη διασπορά της ζirkονίας. Επιτυγχάνεται εξαιρετικά ομοιογενής συναπόθεση ενώ αποφεύγεται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων και επιπλέον φαίνεται να ευνοείται επιλεκτικά ο εγκλεισμός στη μεταλλική μήτρα των μικρότερων σε μέγεθος σωματιδίων.

Στο σύνολο σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς PCc δεν είναι δυνατό να διακριθεί η κρυσταλλική τους δομή, πιθανότατα λόγω του έντονου κατακερματισμού των κρυσταλλιτών του νικελίου ο οποίος επέρχεται από τη χρήση του προσθέτου σε συγκεντρώσεις  $C_{coul} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  και από τη συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας. Επίσης, δεν προκύπτει από τις μικρογραφίες SEM κάποια διαφοροποίηση στις επιφάνειές τους αν συγκριθούν με τα αντίστοιχα D.C. σύνθετα αποθέματα της Σειράς E που παράγονται για τις δύο αυτές συγκεντρώσεις της κουμαρίνης. Έτσι, συμπεραίνεται ότι, εν γένει, η επιβολή παλμικού ρεύματος κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα Ni παρουσία του οργανικού προσθέτου και ειδικότερα η μεταβολή της συχνότητας του παλμού υπό duty cycle=70%, δεν επιδρούν στην επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων που προκύπτουν. Η χαρακτηριστική μορφολογία τύπου «cauliflower» η οποία επικρατεί στο σύνολο των σύνθετων παλμικών επικαλύψεων της Σειράς PC που παράγονται υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και από λουτρό απαλλαγμένο από κουμαρίνη, παρατηρείται σημαντικά περιορισμένη στα αποθέματα της Σειράς PCc. Συνεπώς, μπορεί να υποστηριχθεί ότι η χρήση του συγκεκριμένου λειαντικού προσθέτου εντός του λουτρού σε συγκεντρώσεις  $C_{coul} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  επιφέρει «εξομάλυνση» της επιφάνειας των επικαλύψεων που παράγονται σε καθεστώς παλμικού ρεύματος. Από τις μικρογραφίες SEM διαπιστώνεται ότι η διασπορά των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα κρίνεται ομοιογενής. Επίσης, βάσει του μεγέθους των συναποτιθέμενων σωματιδίων ζirkονίας το οποίο προκύπτει σημαντικά μικρότερο των  $5 \mu\text{m}$ , συμπεραίνεται ότι και στις επικαλύψεις της Σειράς PCc αποφεύγεται η συσσωμάτωση των σωματιδίων ζirkονίας. Θα πρέπει ακόμα να επισημανθεί ότι σε ότι αφορά στον τρόπο με τον οποίο διασπείρεται η ζirkονία στη μεταλλική μήτρα των συγκεκριμένων σύνθετων παλμικών επικαλύψεων, δεν προκύπτει κάποια εμφανής διαφοροποίηση σε σχέση με τα αντίστοιχα D.C. αποθέματα της Σειράς E.



### ➤ Μικροσκληρότητα κατά Vickers

Το σύνολο των σύνθετων επικαλύψεων της Σειράς *PC*, χαρακτηρίζεται από σημαντικά μεγαλύτερη σκληρότητα από το απλό απόθεμα  $\text{Ni}$  της Σειράς *A*, το οποίο παράγεται από όμοιο λουτρό και υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Μάλιστα, για  $d.c.\%=70\%$  και  $\nu=10$  Hz, παράγεται η σκληρότερη σύνθετη επικάλυψη της Σειράς *PC* ( $HV=476 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) επιδεικνύοντας τιμή μικροσκληρότητας κατά Vickers περίπου 2.5 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη απλή ( $HV=218 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ ). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, στη συγκεκριμένη επικάλυψη σημειώνεται ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων  $\text{ZrO}_2$ , περίπου ίσο με  $\% \text{wt } 14.40$ , το οποίο αποτελεί το μέγιστο της Σειράς *PC*. Οι μεταβολές των προσδιοριζόμενων τιμών μικροσκληρότητας κατά Vickers των παλμικών σύνθετων αποθεμάτων  $\text{Ni/ZrO}_2$  της Σειράς *PC*, συναρτηθεί των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος είναι σχετικά μικρές. Διαπιστώνεται ότι, για duty cycle 30%, 50%, και 70% και για το σύνολο των τιμών συχνότητας παλμού που εφαρμόστηκαν, οι τιμές  $HV$  που μετρήθηκαν κυμαίνονται κατά προσέγγιση από 400 έως 480  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Συνεπώς, για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιήθηκαν και τις προαναφερθείσες τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος που εφαρμόστηκαν, τα παλμικά σύνθετα αποθέματα που παράγονται επιδεικνύουν τιμές μικροσκληρότητας μεγαλύτερες από εκείνη του αντίστοιχου D.C. σύνθετου αποθέματος της Σειράς *B* στο οποίο προσδιορίστηκε  $HV=385 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Ειδικότερα, για δεδομένες τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος και συγκεκριμένα για  $d.c.=30\%$  και  $\nu=0.01$  Hz,  $d.c.=50\%$  και  $\nu=0.1, 0.01$  Hz,  $d.c.=70\%$  και  $\nu=0.1, 10$  Hz, οι P.C. σύνθετες επικαλύψεις που παράγονται επιδεικνύουν έως και 100 μονάδες  $HV$  υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας από την αντίστοιχη D.C. σύνθετη επικάλυψη. Στο σύνολο των επικαλύψεων αυτών, προσδιορίστηκαν πολύ υψηλά ποσοστά συναπόθεσης ζirkονίας στη μεταλλική μήτρα και συγκεκριμένα μεγαλύτερα από  $\% \text{wt } 10$ . Επίσης, οι κρύσταλλοι του  $\text{Ni}$  προσανατολίζονται είτε αποκλειστικά κατά τον άξονα [211], είτε ακολουθούν τον μεικτό τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης [100]+[211]. Οι χαμηλότερες τιμές μικροσκληρότητας κατά Vickers προσδιορίστηκαν στις επικαλύψεις που παρήχθησαν υπό  $d.c.\%=90\%$  για κάθε δεδομένη τιμή της συχνότητας του παλμού που εφαρμόστηκε. Μάλιστα για  $d.c.\%=90\%$  και  $\nu \geq 0.1$  Hz οι τιμές  $HV$  των παλμικών σύνθετων αποθεμάτων που προσδιορίστηκαν είναι μικρότερες από εκείνη του D.C. σύνθετου αποθέματος της Σειράς *B*. Όπως έχει επισημανθεί, όταν χρησιμοποιείται  $d.c.\%=90\%$  για κάθε τιμή συχνότητας παλμού, εγκλείεται στη μεταλλική μήτρα η μικρότερη ποσότητα σωματιδίων ζirkονίας. Επίσης, υπό  $d.c.\%=90\%$  η ποιότητα του προσανατολισμού [100] στα παραγόμενα παλμικά αποθέματα προκύπτει ενισχυμένη σε σχέση με τα υπόλοιπα της Σειράς *PC*. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών νικελίου κατά τον άξονα [100] σχετίζεται με την παραγωγή συγκριτικά λιγότερο σκληρών αποθεμάτων.

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί ότι σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j_p=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $pH=4.4$ ) και τιμές των  $d.c.\%$  και  $\nu$  που εφαρμόστηκαν, οι πλέον καθοριστικοί παράγοντες που επιδρούν στη μικροσκληρότητα των P.C. σύνθετων αποθεμάτων  $\text{Ni/ZrO}_2$  της Σειράς *PC*, είναι η ποσότητα του ενισχυτικού μέσου που εγκλείεται στη μεταλλική μήτρα σε συνδυασμό με την προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών της. Υπό τις πλέον ιδανικές τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος, επιτυγχάνονται πολύ υψηλά ποσοστά συναπόθεσης σωματιδίων ζirkονίας και επιβάλλεται πολύ υψηλά παρεμποδιζόμενη προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του νικελίου, οπότε τελικά παράγονται σύνθετες επικαλύψεις  $\text{Ni/ZrO}_2$  σημαντικά αυξημένης σκληρότητας.

Η επίδραση της συγκέντρωσης της κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι καθοριστική στη μετρούμενη μικροσκληρότητα των αποθεμάτων της Σειράς *PCc*. Ειδικότερα, η αύξηση της συγκέντρωσης της κουμαρίνης στο λουτρό από 1 σε 2 mmol·L<sup>-1</sup>, υπό όμοιες τιμές συχνότητας παλμού, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή σημαντικά σκληρότερων παλμικών σύνθετων αποθεμάτων. Συγκεκριμένα τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς *PCc* που παράγονται όταν η συγκέντρωση της κουμαρίνης στο λουτρό Watts είναι  $C_{coulm}=1$  mmol·L<sup>-1</sup> χαρακτηρίζονται από τιμές μικροσκληρότητας κατά Vickers που κυμαίνονται από 391 έως 437 kp·mm<sup>-2</sup>, ενώ όταν  $C_{coulm}=2$  mmol·L<sup>-2</sup> κυμαίνονται από 480 έως 655 kp·mm<sup>-2</sup>. Τα αποθέματα της Σειράς *PCc* που παράγονται από λουτρό με περιεκτικότητα σε κουμαρίνη  $C_{coulm}=2$  mmol·L<sup>-2</sup>, σε σύγκριση με εκείνα τα οποία παράγονται με χρήση του προσθέτου  $C_{coulm}=1$  mmol·L<sup>-2</sup>, παρουσιάζουν ένα προς ένα σαφώς μικρότερο φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυστάλλων, μεγαλύτερη ποσότητα εγκλεισμένης ζirkονίας στη μήτρα νικελίου και εν γένει, υψηλότερη παρεμπόδιση της ελεύθερης κρυσταλλικής οργάνωσης της μεταλλικής μήτρας. Όπως έχει ήδη επισημανθεί, τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά της μικροδομής των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων νικελίου συναρτώνται άμεσα με τον προσδιορισμό αυξημένων τιμών μικροσκληρότητας σε αυτά. Επίσης οι σύνθετες παλμικές επικαλύψεις της Σειράς *PCc* που προκύπτουν από λουτρά και με τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις της κουμαρίνης που μελετήθηκαν ( $C_{coulm}=1$  και 2 mmol·L<sup>-1</sup>), παρουσιάζουν τιμές μικροσκληρότητας κατά Vickers οι οποίες μειώνονται καθώς αυξάνεται η τιμή της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμού. Η τάση αυτή, πιθανότατα θα πρέπει να αποδοθεί στο γεγονός ότι καθώς αυξάνεται η τιμή του  $\nu$ , προκαλείται μείωση του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων ζirkονίας. Μόνον οι επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς *PCc* που παράγονται με χρήση κουμαρίνης  $C_{coulm}=2$  mmol·L<sup>-1</sup> προκύπτουν μία προς μία περισσότερο σκληρές από τις αντίστοιχες της Σειράς *PC*, που παράγονται απουσία του προσθέτου ( $C_{coulm}=0$  mmol·L<sup>-1</sup>). Το γεγονός αυτό, πιθανότατα οφείλεται στη διαμόρφωση αισθητά περισσότερο μικροκρυσταλλικών αποθεμάτων, όταν προστίθεται στο λουτρό κουμαρίνη συγκέντρωσης  $C_{coulm}=2$  mmol·L<sup>-1</sup>, σε καθεστώς παλμικού ρεύματος. Το σύνολο των σύνθετων αποθεμάτων της Σειράς *PCc* που παρασκευάζονται με χρήση κουμαρίνης συγκέντρωσης  $C_{coulm}=1$  mmol·L<sup>-1</sup>, εμφανίζει μικροσκληρότητα μικρότερη από εκείνη του αντίστοιχου σύνθετου αποθέματος Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς *E* ( $HV=554$  kp·mm<sup>-2</sup>), αλλά και του αντίστοιχου απλού αποθέματος Ni της Σειράς *D* ( $HV=478$  kp·mm<sup>-2</sup>). Η διαπίστωση αυτή, ενισχύει την υπόθεση περί εκδήλωσης ανταγωνιστικής δράσης ανάμεσα στο πρόσθετο και το παλμικό ρεύμα κατά την συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου, η οποία έχει διατυπωθεί ανωτέρω. Αντιθέτως, στα αποθέματα που προκύπτουν από λουτρά με προσθήκη κουμαρίνης συγκέντρωσης  $C_{coulm}=2$  mmol·L<sup>-1</sup> και παρασκευάζονται υπό  $\nu \leq 1$  Hz, προσδιορίζονται υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας από εκείνη του αντίστοιχου D.C. απλού αποθέματος Ni της Σειράς *D* ( $HV=542$  kp·mm<sup>-2</sup>) αλλά και από εκείνη του αντίστοιχου D.C. σύνθετου αποθέματος Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς *E* ( $HV=633$  kp·mm<sup>-2</sup>). Ειδικότερα, στις επικαλύψεις αυτές προσδιορίζονται ποσοστά συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου περί τα % wt 11,0, δηλαδή σχεδόν διπλάσια από ότι στην αντίστοιχη σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO<sub>2</sub> της Σειράς *E*. Αντιθέτως, τα χαμηλότερα ποσοστά συναπόθεσης που προσδιορίστηκαν στις επικαλύψεις που παρασκευάζονται υπό  $\nu=10$  και 100 Hz, σε συνδυασμό με τη διαμόρφωση συγκριτικά λιγότερο μικροκρυσταλλικών δομών και τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του μετάλλου κατά τον άξονα [100], ευθύνονται για τη μικρότερη τιμή μικροσκληρότητας (480 kp·mm<sup>-2</sup>) που προσδιορίζεται σε αυτά.

Η παλμική σύνθετη Ni/ZrO<sub>2</sub> επικάλυψη της Σειράς PCc που προκύπτει από λουτρό με συγκέντρωση κουμαρίνης  $C_{\text{coulm}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  υπό  $\nu=0.01 \text{ Hz}$ , αποτελεί τη σκληρότερη όλων των επικαλύψεων που παρήχθησαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, τόσο σε καθεστώς συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος, με προσδιοριζόμενη μικροσκληρότητα κατά Vickers  $HV=655 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Το συγκεκριμένο απόθεμα συγκρινόμενο με το σύνολο των αποθεμάτων της Σειράς PCc, χαρακτηρίζεται από το υψηλότερο ποσοστό συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου (% wt 12.30) και το μικρότερο προσδιοριζόμενο φαινόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών ( $d_{[100]}\approx 11.40$  και  $d_{[211]}\approx 8.00$ ).

Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι, η προσρόφηση του οργανικού προσθέτου επί της αναπτυσσόμενης μεταλλικής επιφάνειας, σε συνδυασμό με τη συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας υπό καθεστώς παλμικού ρεύματος, δύνανται να επιφέρουν μεταβολές στη μικροδομή οι οποίες επιδρούν καθοριστικά στη σκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>, που παράγονται. Ειδικότερα, υπό duty cycle=70% με κατάλληλη επιλογή της συχνότητας του παλμού ( $\nu=0.01, 0.1$  και  $1 \text{ Hz}$ ) και προσθέτοντας κουμαρίνη σε συγκέντρωση  $C_{\text{coulm}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , παράγονται εξαιρετικά μικροκρυσταλλικές σύνθετες επικαλύψεις, υψηλά παρεμποδιζόμενης κρυσταλλικής ανάπτυξης, οι οποίες χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλά ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων (άνω του % wt 11.0). Ως αποτέλεσμα τα αποθέματα αυτά χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα ενισχυμένη σκληρότητα, καθώς προσδιορίζονται τιμές  $HV$  της τάξης των  $660 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ .

### ➤ Τραχύτητα

Η μεταβολή των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος, *d.c.%* και  $\nu$ , δεν επιδρά ιδιαίτερα καθοριστικά στις τιμές  $R_a$  που προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας το ψηφιακό προφίλομετρο στα παλμικά σύνθετα αποθέματα της Σειράς PC. Η πλειονότητα των επικαλύψεων αυτών, παρουσιάζει κατά μέσο όρο τιμή  $R_a\approx 0.35 \mu\text{m}$ , γεγονός που τις καθιστά ελάχιστα περισσότερο τραχείς από την αντίστοιχη D.C. απλή επικάλυψη Ni της Σειράς A ( $R_a=0.30 \mu\text{m}$ ) και την αντίστοιχη D.C. σύνθετη επικάλυψη NiZrO<sub>2</sub> της Σειράς B ( $R_a=0.25 \mu\text{m}$ ). Το γεγονός αυτό ενδεχομένως οφείλεται στην ιδιαίτερος έντονη επιφανειακή μορφολογία τύπου «cauliflower» που χαρακτηρίζει εν γένει, τα αποθέματα της Σειράς PC.

Οι σύνθετες παλμικές επικαλύψεις της Σειράς PCc που προκύπτουν από λουτρά Watts με προσθήκη κουμαρίνης  $C_{\text{coulm}}=1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , παρουσιάζουν τιμές  $R_a$  αρκετά μικρότερες από εκείνες των επικαλύψεων της Σειράς PC, που παράγονται απουσία του προσθέτου ( $C_{\text{coulm}}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) στο λουτρό και υπό όμοιες τιμές για τα *d.c.%* και  $\nu$ . Συμπερασματικά, έκδηλη είναι η λειαντική δράση του προσθέτου κουμαρίνη κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, χωρίς ωστόσο να προκύπτει κάποια εμφανής συσχέτιση της τραχύτητας των αποθεμάτων της Σειράς PCc με τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού, για τις δεδομένες βέβαια συνθήκες ηλεκτρόλυσης καθώς και για επιβαλλόμενο duty cycle=70%.

### 10.3 Γενικά Συμπεράσματα

Σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και ειδικότερα η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος,  $j$  και του  $pH$  του λουτρού, επιδρούν καθοριστικά στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των απλών αποθεμάτων Ni, η πλειονότητα των οποίων ακολουθεί τον πλέον ελεύθερο από παρεμπόδιση τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης κατά τον άξονα [100]. Εν γένει, ο εγκλεισμός των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μήτρα νικελίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παρεμπόδισης της ελεύθερης ηλεκτροκρυστάλλωσης του μετάλλου στα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub>. Σε καθορισμένες τιμές πυκνότητας ρεύματος και  $pH$  του λουτρού, η συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας σε συνθήκες D.C. επιφέρει τροποποίηση της προσανατολισμένης ανάπτυξης [100] σύμφωνα με το σχήμα: [100]→[100]+[211] και [100]→[211]+[100]. Η προσθήκη του οργανικού προσθέτου κουμαρίνη στο λουτρό, σε συγκέντρωση  $C_{coulm}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Watts σε συνέργεια με τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub>, έχει ως αποτέλεσμα υπό δεδομένες τιμές των  $j$  και  $pH$  να επέρχεται η τροποποίηση στον προσανατολισμό κατά το σχήμα: [100]→[100]+[211] και [211]→[110]+[211] στις σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO<sub>2</sub>. Όταν μεταβάλλεται η συγκέντρωση του προσθέτου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό διατηρώντας σταθερά τα  $j$  και  $pH$ , σημειώνεται πολύ ισχυρή παρεμπόδιση της κρυσταλλικής οργάνωσης για τη μέγιστη συγκέντρωση κουμαρίνης,  $C_{coulm}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , οπότε το συγκεκριμένο σύνθετο απόθεμα που παράγεται υπό αυτές τις συνθήκες μπορεί πιθανώς να χαρακτηριστεί τυχαία προσανατολισμένο (Randomly Oriented, R.O.).

Σε συνθήκες παλμικού ρεύματος, η συναπόθεση των σωματιδίων ZrO<sub>2</sub> εντός της μήτρας νικελίου, έχει ως αποτέλεσμα την έντονη διαταραχή της ηλεκτροκρυστάλλωσης του μετάλλου προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα [100] για το σύνολο των τιμών duty cycle και συχνότητας παλμού,  $\nu$ , που εφαρμόστηκαν. Ως αποτέλεσμα, στο μεγαλύτερο τμήμα διαγράμματος εκλεκτικών προσανατολισμών που προέκυψε, οι προσανατολισμοί [211] και [100] συνυπάρχουν από κοινού σε ένα μεικτού τύπου τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης [100]+[211] ή [211]+[100]. Σε πιο περιορισμένη περιοχή, που εντοπίζεται στις μικρότερες τιμές συχνότητας παλμού που εφαρμόστηκαν, οι κρυσταλλίτες του μετάλλου ακολουθούν αποκλειστικά τον [211] άξονα. Ο προσανατολισμός [100] επικρατεί μόνο σε δύο πολύ μικρές περιοχές, οι οποίες αντιστοιχούν στις υψηλότερες τιμές συχνότητας παλμού για  $d.c.\%=30\%$  και  $90\%$ . Για τις δεδομένες τιμές  $d.c.$  που επιλέχθηκαν για την παραγωγή των P.C. σύνθετων Ni/ZrO<sub>2</sub> αποθεμάτων, η μείωση της συχνότητας του παλμού, προκαλεί αύξηση της παρεμπόδισης και ως εκ τούτου μείωση της ποιότητας του προσανατολισμού κατά τη διεύθυνση [100]. Η προσρόφηση και αναγωγή της κουμαρίνης ( $C_{coulm}=1$  και  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  στο λουτρό) στη μεταλλική επιφάνεια, σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος ( $j_p=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $pH=4.4$ ,  $d.c.\%=70\%$ ,  $\nu=0.01, 0.1, 1, 10, 100 \text{ Hz}$ ) που εφαρμόστηκαν, εν γένει, περιορίζει την εκδήλωση των παρεμποδιστικών φαινομένων στην περιοχή του κατολύτη, καθώς η διαταραχή του [100] προσανατολισμού που επέρχεται είναι μικρότερη από ότι όταν χρησιμοποιείται λουτρό απαλλαγμένο από κουμαρίνη για την παραγωγή των παλμικών σύνθετων επικαλύψεων.

Το φαινόμενο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του συνόλου των επικαλύψεων που παρήχθησαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, σχετίζεται άμεσα με την

προσανατολισμένη ανάπτυξη η οποία επιβάλλεται από τις εφαρμοζόμενες παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης, τόσο σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος όσο και παλμικού. Έτσι, εν γένει, οι κρύσταλλοι του νικελίου που προσανατολίζονται κατά τον άξονα [100] είναι μεγαλύτεροι σε μέγεθος από εκείνους που ακολουθούν τον ισχυρά παρεμποδιζόμενο προσανατολισμό. Η προσρόφηση και αναγωγή της κουμαρίνης στα αποθέματα, με την ταυτόχρονη συναπόθεση των σωματιδίων  $ZrO_2$ , επιβάλλουν μεταβολές στην κρυσταλλική δομή ικανές να οδηγήσουν σε ιδιαίτερος μικροκρυσταλλικές σύνθετες επικαλύψεις  $Ni/ZrO_2$ . Ως εκ τούτου, παρουσία της κουμαρίνης στο λουτρό παράγονται αισθητά περισσότερο μικροκρυσταλλικά αποθέματα, ενώ η σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσής της οδηγεί σε ολοένα μεγαλύτερο κατακερματισμό των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Κατά συνέπεια, και για τις δύο μορφές πόλωσης της κυψελίδας που χρησιμοποιήθηκαν, τα πλέον μικροκρυσταλλικά αποθέματα  $Ni/ZrO_2$ , προέκυψαν για τη μέγιστη συγκέντρωση του προσθέτου,  $C_{coulm} = 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Στα D.C. σύνθετα αποθέματα, το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων παρουσιάζει μεταβολές ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Τα υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης κυμαίνονται κατά προσέγγιση από %wt 10.0 έως 20.0. Ειδικότερα, το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης (%wt 19.7), που παρατηρήθηκε στο σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκε για  $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=3.5$ , αποτελεί την υψηλότερη τιμή που έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά για τα σύνθετα αποθέματα  $Ni/ZrO_2$ . Όλες οι επικαλύψεις στις οποίες σημειώθηκε η μέγιστη περιεκτικότητα σε σωματίδια ζirkονίας, ακολουθούν μεικτού τύπου κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Κατά συνέπεια, μπορεί να θεωρηθεί ότι η επικράτησή του συναρτάται άμεσα με τα πολύ υψηλά ποσοστά συναπόθεσης των σωματιδίων  $ZrO_2$ . Εν γένει, η μειωμένη συγκριτικά συναπόθεση που προκύπτει για τις D.C. σύνθετες επικαλύψεις που παράγονται παρουσία οποιασδήποτε συγκέντρωσης κουμαρίνης υποδεικνύει ότι για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, το συγκεκριμένο πρόσθετο παρεμποδίζει μέχρι ενός βαθμού τη ενσωμάτωση της ζirkονίας, ενδεχομένως μειώνοντας τον αριθμό των πιθανών σημείων εγκλεισμού των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, λόγω της επιλεκτικής προσρόφησης του προσθέτου σε αυτά.

Το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου κυμαίνεται κατά προσέγγιση από %wt 7.0 έως και περισσότερο από %wt 14.0 στην πλειονότητα των P.C  $Ni/ZrO_2$  σύνθετων αποθεμάτων. Η επιβολή παλμικού ρεύματος για την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων  $Ni/ZrO_2$  δύναται, με την κατάλληλη επιλογή των τιμών duty cycle και  $\nu$ , να έχει ως αποτέλεσμα τον εγκλεισμό ελαφρώς μεγαλύτερης ποσότητας σωματιδίων ζirkονίας από ότι επιτυγχάνεται σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης ( $j_p=5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $pH=4.4$ ). Όταν επιβάλλεται  $d.c.\% = 90\%$  και για κάθε τιμή συχνότητας παλμού που εφαρμόστηκε, εγκλείεται στη μεταλλική μήτρα η μικρότερη ποσότητα σωματιδίων. Σε καθεστώς P.C., ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του οργανικού προσθέτου ( $C_{coulm}=1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ή  $C_{coulm}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) που χρησιμοποιήθηκε στο λουτρό για την παραγωγή των επικαλύψεων, το ποσοστό συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου εξαρτάται από τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού και μάλιστα τείνει να μειώνεται καθώς αυξάνεται η τιμή του  $\nu$ . Το φαινόμενο αυτό προκύπτει εντονότερο στις σύνθετες επικαλύψεις που προκύπτουν από λουτρό Watts με συγκέντρωση κουμαρίνης  $C_{coulm}=1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , καθώς σε αυτές για  $\nu \geq 0.1 \text{ Hz}$  τα ποσοστά συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα προκύπτουν χαμηλότερα από εκείνο της αντίστοιχης D.C. σύνθετης επικάλυψης, δηλαδή μικρότερα από %wt 10.0. Αντιθέτως, όταν γίνεται

χρήση κουμαρίνης σε συγκέντρωση  $C_{\text{coulm}}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , όλα τα παλμικά αποθέματα που προκύπτουν παρουσιάζουν μεγαλύτερα ή ίσα ποσοστά συναπόθεσης ζirkονίας από το αντίστοιχο D.C. σύνθετο απόθεμα ( $\geq \text{wt } 6.0$ ).

Εν γένει, τα ποσοστά συναπόθεσης που επιτυγχάνονται θεωρούνται ιδιαίτεως υψηλά, γεγονός που αποτελεί επιτυχία στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, καθώς δεν έγινε χρήση καμίας επιφανειοδραστικής ουσίας στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, όπως συνηθίζεται ευρύτατα στη σχετική βιβλιογραφία, προκειμένου να αυξηθεί η περιεκτικότητα των σύνθετων επικαλύψεων μετάλλων σε σωματίδια του ενισχυτικού μέσου. Ειδικότερα, το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης  $\text{wt } 19.7$ , που παρατηρήθηκε στο σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκε για  $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  και  $\text{pH}=3.5$ , αποτελεί την υψηλότερη τιμή που έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά για τα σύνθετα αποθέματα Ni/ZrO<sub>2</sub>.

Από τη μελέτη της μορφολογίας των επιφανειών των D.C. επικαλύψεων με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, συμπεραίνεται ότι στην πλειονότητα των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>, επικρατεί λιγότερο ή περισσότερο έντονη μορφολογία τύπου «cauliflower» ανάλογα με την ποσότητα του ενισχυτικού μέσου που εγκλείεται στη μήτρα νικελίου. Αυτή η επιφανειακή μορφολογία είναι ιδιαίτερα έντονη στα αποθέματα που παράγονται σε καθεστώς παλμικού ρεύματος. Ως εκ τούτου, στα περισσότερα αποθέματα δεν διακρίνονται οι τυπικοί κρύσταλλοι των προσανατολισμών του νικελίου που επικρατούν σε αυτά. Η χρήση κουμαρίνης, σε οποιαδήποτε συγκέντρωση, τόσο σε συνεχές όσο και παλμικό ρεύμα, έχει ως αποτέλεσμα την «εξομάλυνση» των επιφανειών των αποθεμάτων, περιορίζοντας την μορφολογία τύπου «cauliflower». Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα σχετίζεται με τη λειαντική δράση του προσθέτου. Φανερή είναι επίσης, η περισσότερο μικροκρυσταλλική δομή των επικαλύψεων αυτών.

Από τις μικρογραφίες SEM αποδεικνύεται η εξαιρετικά ομοιογενής διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα στο σύνολο των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>. Από το μέγεθος των συναποτιθέμενων σωματιδίων ζirkονίας το οποίο προκύπτει σημαντικά μικρότερο των  $5 \mu\text{m}$ , εξάγεται το συμπέρασμα ότι αποφεύγεται η συσσωμάτωσή τους. Η περιγραφείσα επιτυχημένη διασπορά και για τις δύο μορφές πόλωσης του ηλεκτρολυτικού κελιού αποδίδεται στο μέσο ανάδευσης του λουτρού που επιλέχθηκε, δηλαδή στον ομογενοποιητή. Επιπρόσθετα, τουλάχιστον επιφανειακά των P.C. αποθεμάτων που παρασκευάζονται απουσία του προσθέτου, σε duty cycle 30%, 50%, 70% και για το σύνολο των τιμών  $\nu$ , φαίνεται να ευνοείται η ενσωμάτωση των μικρότερων σε μέγεθος σωματιδίων έναντι των μεγαλύτερων, σε σύγκριση με το D.C. αντίστοιχο σύνθετο απόθεμα Ni/ZrO<sub>2</sub>. Για τις επικαλύψεις που παράγονται, επιβάλλοντας  $d.c.\%=90\%$ , δεν προκύπτει κάποια αξιοσημείωτη διαφορά από την αντίστοιχη D.C. επικάλυψη, αναφορικά με το μέγεθος των συναποτιθέμενων σωματιδίων. Αυτό, ενδεχομένως να συνδέεται με το ότι η επιβολή υψηλών τιμών duty cycle διαμορφώνει συνθήκες που δεν απέχουν ιδιαίτερα από εκείνες του συνεχούς ρεύματος.

Συμπερασματικά λοιπόν μπορεί να ειπωθεί ότι για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, ανάδευσης και σύστασης του λουτρού, η χρήση παλμικού ρεύματος με κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων του, δύναται να οδηγήσει σε ακόμα περισσότερη επιτυχημένη διασπορά της ζirkονίας. Επιτυγχάνεται εξαιρετικά ομοιογενής συναπόθεση, ενώ αποφεύγεται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων και επιπλέον φαίνεται να ευνοείται επιλεκτικά ο εγκλεισμός στη μεταλλική μήτρα των μικρότερων σε μέγεθος σωματιδίων. Η συναπόθεση σωματιδίων μικρότερων σε

μέγεθος αποτελεί ζητούμενο, καθώς συσχετίζεται με την παραγωγή σύνθετων αποθεμάτων με σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες.

Το σύνολο των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO<sub>2</sub>, παρασκευασμένων σε συνθήκες D.C. και P.C., παρουσιάζει τιμές μικροσκληρότητας σημαντικά μεγαλύτερες από εκείνες των αντίστοιχων απλών επικαλύψεων Ni που παρασκευάζονται υπό όμοιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Ειδικότερα, για δεδομένες τιμές των  $j$ , pH, duty cycle και  $\nu$ , η συναπόθεση πολύ μεγάλης ποσότητας του ενισχυτικού μέσου, σε συνδυασμό την επιβολή πολύ υψηλά παρεμποδιζόμενης προσανατολισμένης ανάπτυξης των κρυσταλλιτών του νικελίου, οδηγούν σε D.C. και P.C. σύνθετα αποθέματα που επιδεικνύουν έως και υπερδιπλάσια αύξηση στη μικροσκληρότητα Vickers. Επίσης, σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, η πλειονότητα των σύνθετων επικαλύψεων που παράγονται, για τις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιήθηκαν και τιμές των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος που εφαρμόστηκαν, επιδεικνύουν τιμές μικροσκληρότητας μεγαλύτερες από εκείνη του αντίστοιχου D.C. σύνθετου αποθέματος. Ο κατακερματισμός των κρυσταλλιτών του νικελίου, ο οποίος επέρχεται κάνοντας χρήση της κουμαρίνης στο λουτρό, σε συνδυασμό με τη συναπόθεση των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και με την ισχυρή παρεμπόδιση της ελεύθερης ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου, έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή, σε δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, των πλέον σκληρών σύνθετων αποθεμάτων. Οι επικαλύψεις αυτές παρουσιάζουν έως και τριπλάσια μικροσκληρότητα κατά Vickers αν συγκριθούν με την αντίστοιχη απλή επικάλυψη νικελίου. Ειδικότερα, για τη μέγιστη συγκέντρωση του προσθέτου ( $C_{coulm}=2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) στο λουτρό, σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, υπό  $\nu=0.01 \text{ Hz}$  και  $d.c.\%=70\%$ , παρασκευάζεται η σκληρότερη επικάλυψη, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, με μικροσκληρότητα κατά Vickers  $HV=655 \text{ kp}\cdot\text{mm}^{-2}$ .

Σημαντική διαφοροποίηση στην προσδιοριζόμενη τραχύτητα των παρασκευασμένων αποθεμάτων διαπιστώνεται για όσα παράγονται από λουτρά που περιέχουν κουμαρίνη. Οι επικαλύψεις αυτές χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα λείες, κάτι που σε συνδυασμό με τη μακροσκοπικά στιλπνή όψη και τη σημαντικά περισσότερο μικροκρυσταλλική τους δομή, αποτελούν απόδειξη της λειαντικής δράσης του προσθέτου, κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου. Τα P.C. σύνθετα αποθέματα, εν γένει, είναι λίγο περισσότερο τραχιά από τα D.C., κάτι που πιθανώς οφείλεται στην ιδιαιτέρως έντονη επιφανειακή μορφολογία τύπου «cauliflower» που τα χαρακτηρίζει.

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών αντίστασης στη διάβρωση συμπεραίνεται ότι, εν γένει, η προσθήκη κουμαρίνης στο λουτρό επιμετάλλωσης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή D.C. απλών επικαλύψεων Ni και σύνθετων επικαλύψεων Ni/ZrO<sub>2</sub> με αυξημένη αντίσταση στη διάβρωση σε διάλυμα %w/v 3.5 NaCl, κάτι που πιθανώς σχετίζεται με τη διαμόρφωση ιδιαιτέρως μικροκρυσταλλικών δομών παρουσία του προσθέτου. Την πλέον ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση, επιδεικνύουν τα δύο αποθέματα (απλό απόθεμα Ni και σύνθετο απόθεμα Ni/ZrO<sub>2</sub>) που παράγονται από λουτρό Watts με περιεκτικότητα σε κουμαρίνη  $C_{coulm}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Συγκριτικά, αρκετά περισσότερο επιδεκτικό στην εκδήλωση του φαινομένου της διάβρωσης εμφανίζεται το σύνθετο απόθεμα που προκύπτει για  $C_{coulm}=0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  στο λουτρό, γεγονός που πιθανώς συνδέεται με την επιφανειακή του μορφολογία. Σύμφωνα με τις μικρογραφίες SEM το συγκεκριμένο απόθεμα χαρακτηρίζεται από αρκετά περισσότερο έντονη επιφανειακή μορφολογία τύπου «cauliflower». Τα μικρο-κενά που σχηματίζονται επιφανειακά λόγω της προαναφερθείσας μορφολογίας, ενδεχομένως αποτελούν επιπρόσθετα σημεία εκδήλωσης φαινομένου διάβρωσης.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές EIS διατυπώθηκε η άποψη ότι το φαινόμενο της διάβρωσης εκδηλώνεται ως επί το πλείστον σε διακεκριμένα σημεία πάνω στην επιφάνεια των αποθεμάτων.

## 10.4 Προοπτικές Έρευνας

Με την ολοκλήρωση της μελέτης των αποτελεσμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής και της εξαγωγής των συμπερασμάτων, η συνέχεια της εργασίας σε ότι αφορά στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση των σωματιδίων  $ZrO_2$  στη μήτρα νικελίου και τη μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων που παράγονται, θα μπορούσε να περιλαμβάνει τα εξής:

- ✓ Μία περισσότερο ενδελεχή μελέτη της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των παραχθέντων αποθεμάτων. Κάνοντας χρήση της τεχνικής φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS), θα μπορούσε να διερευνηθεί η φύση των οξειδίων που σχηματίζονται επιφανειακά των επικαλύψεων, ενώ η μελέτη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε πολύ ευρύτερη περιοχή ανοδικών δυναμικών θα μπορούσε να δώσει πληροφορίες αναφορικά με την πιθανή παθητικοποίηση των αποθεμάτων. Σκόπιμη επίσης κρίνεται και η μελέτη της αντίστασης στη διάβρωση των σύνθετων επικαλύψεων  $NiZrO_2$  της Σειράς C, οι οποίες προέκυψαν για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος και  $pH$ , με προσθήκη κουμαρίνης στο λουτρό σε συγκέντρωση  $C_{coulm}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , καθώς με τη χρήση αυτής της συγκέντρωσης του προσθέτου, τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν για δεδομένα  $j$  και  $pH$ , επέδειξαν την βέλτιστη αντίσταση στη διάβρωση.
- ✓ Χρήση της τεχνικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) στα παραχθέντα αποθέματα, προκειμένου να απεικονιστεί η μικροδομή τους και να εξαχθούν περισσότερο ακριβή και αναλυτικά αποτελέσματα σε ότι αφορά στο μέγεθος των κρυστάλλων του νικελίου.
- ✓ Πραγματοποίηση μετρήσεων αντοχής σε φθορά λόγω τριβής κάνοντας χρήση της τεχνικής ball on disc στις παραχθείσες επικαλύψεις.
- ✓ Αναλυτικότερη μελέτη της τοπογραφίας και της τραχύτητας των επιφανειών των παραχθέντων αποθεμάτων με τη βοήθεια της τεχνικής μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (AFM) ή προφιλόμετρου laser 3D απεικόνισης.
- ✓ Παραγωγή και μελέτη μικροδομής και ιδιοτήτων σύνθετων επικαλύψεων  $Ni/ZrO_2$  παρασκευασθέντων σε καθεστώς παλμικού ρεύματος, κάνοντας χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων κουμαρίνης για το σύνολο των τιμών duty cycle και συχνότητας παλμού που εφαρμόστηκαν στην παρούσα διατριβή. Εξαγωγή διαγραμμάτων μεταβολής του εκλεκτικού προσανατολισμού.
- ✓ Παραγωγή και μελέτη μικροδομής και ιδιοτήτων σύνθετων επικαλύψεων  $Ni/ZrO_2$  παρασκευασθέντων σε καθεστώς παλμικού ρεύματος για διαφορετικές τιμές των  $j_p$  και  $pH$  του λουτρού για το σύνολο των τιμών duty cycle και συχνότητας παλμού που εφαρμόστηκαν στην παρούσα διατριβή. Εξαγωγή διαγραμμάτων μεταβολής του εκλεκτικού προσανατολισμού.





# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Συνοπτική παρουσίαση ερευνητικών εργασιών  
αφιερωμένων στη μελέτη των Ni/ZrO<sub>2</sub>  
σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ & ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΟΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΡΦΗ ΠΟΛΩΣΗΣ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΕΙΔΟΣ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ	ΣΥΣΤΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΛΟΥΤΡΟΥ	ΕΙΔΟΣ/ΕΝΤΑΣΗ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΛΟΥΤΡΟΥ
W.Wang <i>et al</i> , Scripta Materialia 53 (2005) 613	SEM, μικροσκληρότητα, αντοχή στη φθορά	D.C. P.C. P.R.C.	$pH=3$ , $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ D.C.: $j=3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ P.C.: $j_p=3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ $T_{on}=0.1\text{ ms}$ $T_{off}=0.9\text{ ms}$ P.R.C.: $j_p=3.3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ και $j_p'=0.3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ $T_{on}=0.1\text{ ms}$ , $T_{off}=0.9\text{ ms}$ $T'_{on}=0.2\text{ ms}$ , $T'_{off}=0.8\text{ ms}$	10–30 nm, ZrO <sub>2</sub> , 10 g·L <sup>-1</sup>	Διάλυμα 5 L 260 g·L <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 30 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 30 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> επιφανειοδραστικό	Μηχανική/Δ.Κ.*
F. Hou <i>et al</i> , Applied Surface Science 252 (2006) 3812	XRD, SEM, EDS, κατανομή μεγέθους σωματιδίων, κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, μικροσκληρότητα	D.C. γαλβανοστατικά	$pH=\Delta.K.*$ , $T=\Delta.K.$ $j=3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	20 nm, ZrO <sub>2</sub> , 5 g·L <sup>-1</sup>	Διάλυμα 250 mL 290 g·L <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 50 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 40 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , PEDA (διασπορέας)	Μαγνητική/Δ.Κ.
H. Simunkova <i>et al</i> , Surface & Coatings Technology 203 (2009) 1806	Μετρήσεις ζ–δυναμικού και κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων ZrO <sub>2</sub> , SEM, EDS, μικροσκληρότητα	D.C. γαλβανοστατικά	$pH=2-4.5$ , $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ $j=13.3\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	200 nm και 40 nm, 3Y–TZP, 50 g·L <sup>-1</sup>	Διάλυμα 400 mL 1.14 M NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0.17 M NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0.65 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> < 0.01N	Μηχανική/ 1050 rpm**.
P. Angerer <i>et al</i> , Surface & Coatings Technology 203 (2009) 1438	XRD, SEM-FIB, κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, μικροσκληρότητα	D.C. γαλβανοστατικά	$pH=4.2$ , $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ $j=10\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	5–10 nm, YSZ–9, 50 g·L <sup>-1</sup>	300 g·L <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 40 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 40 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Μαγνητική/ 900 rpm
S.–C. Wang <i>et al</i> , Materials Chemistry and Physics 78 (2003) 574	Μετρήσεις ζ–δυναμικού, TEM	D.C. γαλβανοστατικά	$pH=2-6$ , $T=25-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $j=0.15-8\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	60 nm, κυβική, 1.5 % vol	90 g·L <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> , 3 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> , 40 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Ήπια ανάδευση με φυσαλίδες αέρα
A. Möller <i>et al</i> , Nanostructured Materials 12 (1999) 259	XRD, HRSEM, EDS, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, εσωτερικές τάσεις, μικροσκληρότητα	D.C. γαλβανοστατικά	$pH=2.5$ , $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $j=1-10\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	4–10 nm, μίγμα τετραγωνικής και μονοκλινούς, 10-50 g·L <sup>-1</sup>	300 g·L <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> , 45 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> , 45 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 1 g·L <sup>-1</sup> saccharin	Δ.Κ.
G.N.K. Ramesh Bapu <i>et al</i> , Materials Chemistry and Physics 96 (2006) 321	XRD, SEM, αντοχή στην οξειδωση	D.C. γαλβανοστατικά	$pH=3$ , $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $j=6\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	810 nm, ZrO <sub>2</sub> , 50 g·L <sup>-1</sup>	280 g·L <sup>-1</sup> Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 5 g·L <sup>-1</sup> BF <sub>4</sub> H, 40 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 0.1 g·L <sup>-1</sup> Sodium Lauryl Sulfate	Μηχανική/ Δ.Κ.
M. J. Kim <i>et al</i> , Metal and Materials International 15 (2009) 789	Οπτική μικροσκοπία, TEM, SEM, μικροσκληρότητα, αντοχή σε εφελκυσμό, θερμική σταθερότητα	D.C. γαλβανοστατικά	$pH=\Delta.K.$ , $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $j=10\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$	20–30 μm 0.02–0.1 mol·L <sup>-1</sup>	1.39 mol Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 0.65 mol H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Φυσαλίδες αέρα

L. Benea, Journal of Applied Electrochemistry <b>39</b> (2009) 1671	SEM, EDS, μελέτη επίδρασης συναπόθεσης ZrO <sub>2</sub> στην ηλεκτροκρυστάλλωση του Ni με ηλεκτροχημικές μεθόδους, μικροσκληρότητα, αντοχή στη φθορά παρουσία διαβρωτικού μέσου, τραχύτητα, μικροτοπογραφία	Δ.Κ.	pH=Δ.Κ., T=45 °C j=Δ.Κ.	10 μm ZrO <sub>2</sub> , 20 g·L <sup>-1</sup>	1 M NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0.1 M NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0.2 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 1.2·10 <sup>-3</sup> M Sodium Dodecyl Sulfate	Μαγνητική/ 200 και 1000 rpm
B.S.B. Reddy <i>et al</i> , Nanotechnology <b>19</b> (2008) 115603	XRD, SEM, HRTEM, μικροσκληρότητα, θερμική σταθερότητα	P.C.	pH=3.8 και 4.2, T=45 °C j <sub>p</sub> =50 A·dm <sup>-2</sup> T <sub>on</sub> =0.001s T <sub>off</sub> =0.01 s ν=90 Hz, d.c.%=9%	25–40 nm, ασβεστοποιημένη τετραγωνική 30 g·L <sup>-1</sup>	Διάλυμα 500 mL 1 M NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0.1 M NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0.2 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 0.5 g·L <sup>-1</sup> Saccharin 0.5 g·L <sup>-1</sup> Sodium Dodecyl Sulfate	Μαγνητική/ 300 rpm
K.F. Zhang <i>et al</i> , Materials Letters <b>62</b> (2008) 719	SEM, TEM, αντοχή σε εφελκυσμό	P.C.	pH=Δ.Κ., T=50 °C j <sub>p</sub> =2 A·dm <sup>-2</sup> T <sub>on</sub> = Δ.Κ. T <sub>off</sub> = Δ.Κ. ν=Δ.Κ., d.c.%=Δ.Κ.	40 nm, ZrO <sub>2</sub> , 30 g·L <sup>-1</sup>	300 g·L <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> , 15 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> , 30 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 1 g·L <sup>-1</sup> Saccharin	Δ.Κ./ 500 rpm
W. Wang <i>et al</i> , Journal of Materials Science <b>35</b> (2000) 1495	XPS, UPS, ESR, TEM	D.C.	pH=2.8 T=40 °C j= Δ.Κ.	2.3 μm, ZrO <sub>2</sub> , 3–24 g·L <sup>-1</sup>	290.1 g·L <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 50 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 40 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Δ.Κ.
P. Tirlapur <i>et al</i> , Journal of Materials Engineering and Performance <b>25</b> (2016) 2563	XRD, FESEM, EDS, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, μικροσκληρότητα, αντοχή στη φθορά, στη διάβρωση και στη φθορά παρουσία διαβρωτικού μέσου	D.C. γαλβανοστατικά	pH=4.5 T=30 °C j= 0.8 A·dm <sup>-2</sup>	1–3 μm, YSZ και ZrO <sub>2</sub> , 100 g·L <sup>-1</sup>	550 g·L <sup>-1</sup> Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> 30 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 0.2 g·L <sup>-1</sup> Sodium Dodecyl Sulfate	Μηχανική/ 40 spm <sup>***</sup>
T. Borkar <i>et al</i> , Surface & Coatings Technology <b>205</b> (2011) 4124	XRD, SEM, EDS, οπτική μικροσκοπία, κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, μικροσκληρότητα, αντοχή στη φθορά	D.C. P.C. P.R.C.	pH=3, T=40 °C D.C.: j=3 A·dm <sup>-2</sup> P.C.: j <sub>p</sub> =3 A·dm <sup>-2</sup> ν=10 Hz, d.c.%=20% P.R.C.: j <sub>p</sub> =3 A·dm <sup>-2</sup> και j <sub>p</sub> '=3 A·dm <sup>-2</sup> ν=1000 Hz, d.c.%=10% και ν'=1000 Hz, d.c.%=20%	200 nm, ZrO <sub>2</sub> , 20 g·L <sup>-1</sup>	265 g·L <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 48 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 31 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 0.2 g·L <sup>-1</sup> Sodium Dodecyl Sulfate	Μαγνητική/ 200 rpm

G. Parida <i>et al</i> , Transactions of the Indian Institute of Technology <b>66</b> (2012) 5	XRD, SEM, EDS, AFM, , κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, μικροσκληρότητα, αντοχή στη φθορά, τραχύτητα	D.C.	$pH=4$ $T=60$ °C $j=5$ A·dm <sup>-2</sup>	~1 μm, τετραγωνική, 5–15 g·L <sup>-1</sup>	Διάλυμα 200 mL 350 g·L <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 45 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 37 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 0.2 g·L <sup>-1</sup> Sodium Dodecyl Sulfate	Μαγνητική/Δ.Κ.
R. Arghavani <i>et al</i> , Journal of Solid State Electrochemistry <b>15</b> (2011) 2199	XRD, SEM, EDS, αντοχή στη διάβρωση	D.C.	$pH=3.8-4$ $T=54$ °C $j=3$ A·dm <sup>-2</sup>	1–5 μm, ZrO <sub>2</sub> , 10–130 g·L <sup>-1</sup>	250 g·L <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 40 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 45 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 50 g·L <sup>-1</sup> Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> , 0.1 g·L <sup>-1</sup> Sodium Dodecyl Sulfate	Μαγνητική/ 200 rpm
R. Arghavani <i>et al</i> , Surface Engineering <b>28</b> (2012) 508	SEM, EDS, αντοχή στη διάβρωση	D.C.	$pH=3.8-4$ $T=54$ °C $j=3$ A·dm <sup>-2</sup>	Μικρότερο από 5 μm, ZrO <sub>2</sub> , 90 g·L <sup>-1</sup>	250 g·L <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 40 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 45 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 50 g·L <sup>-1</sup> Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> , 0.1 g·L <sup>-1</sup> Sodium Dodecyl Sulfate	Μαγνητική/ 200 rpm
B. Bostani <i>et al</i> , Surface Engineering <b>36</b> (2016) 495	XRD, SEM, EDS, μικροσκληρότητα	D.C.	$pH=Δ.Κ.$ $T=54$ °C $j=3$ A·dm <sup>-2</sup>	1–5 μm, μονοκλινής ZrO <sub>2</sub> , 90 g·L <sup>-1</sup>	250 g·L <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 40 g·L <sup>-1</sup> NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 45 g·L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 50 g·L <sup>-1</sup> Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> , 0.1 g/l Sodium Dodecyl Sulfate	Μαγνητική/ 100–300 rpm

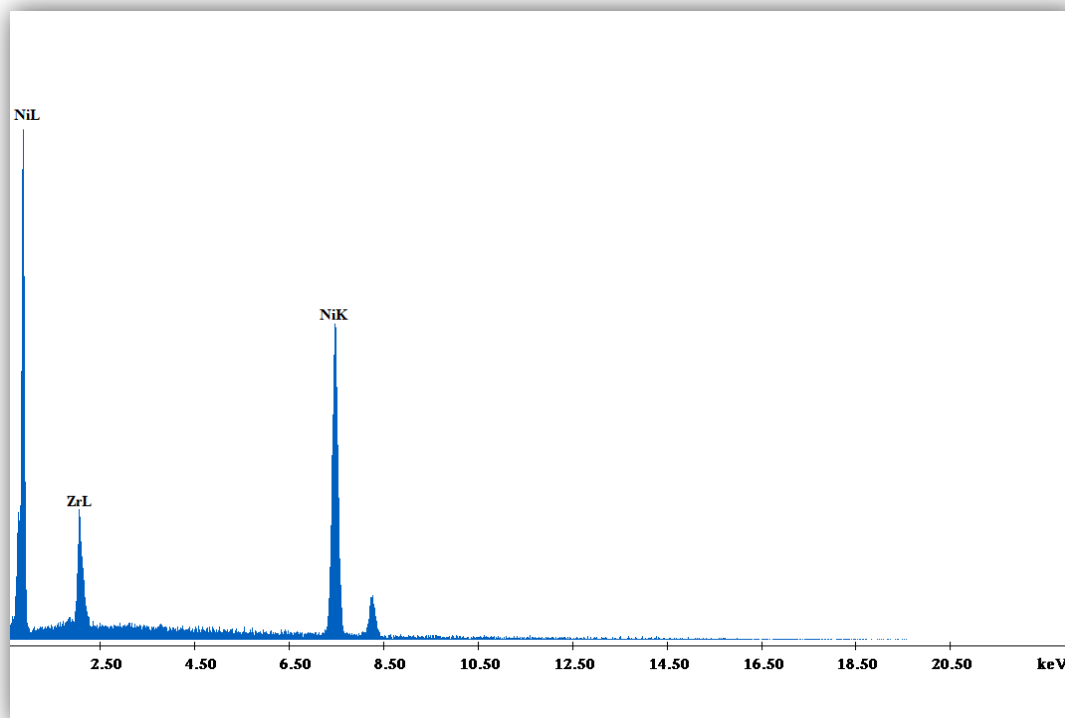
\* Δ.Κ.: Δεν καθορίζεται

\*\*rpm: rounds per minute

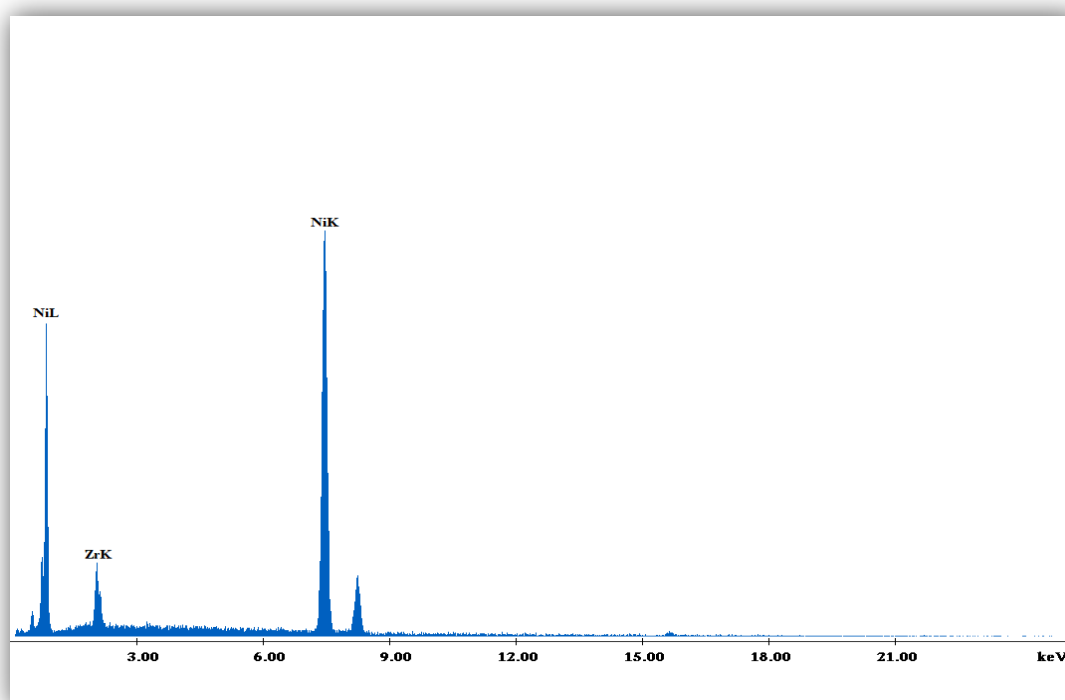
\*\*\*spm: strokes per minute

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

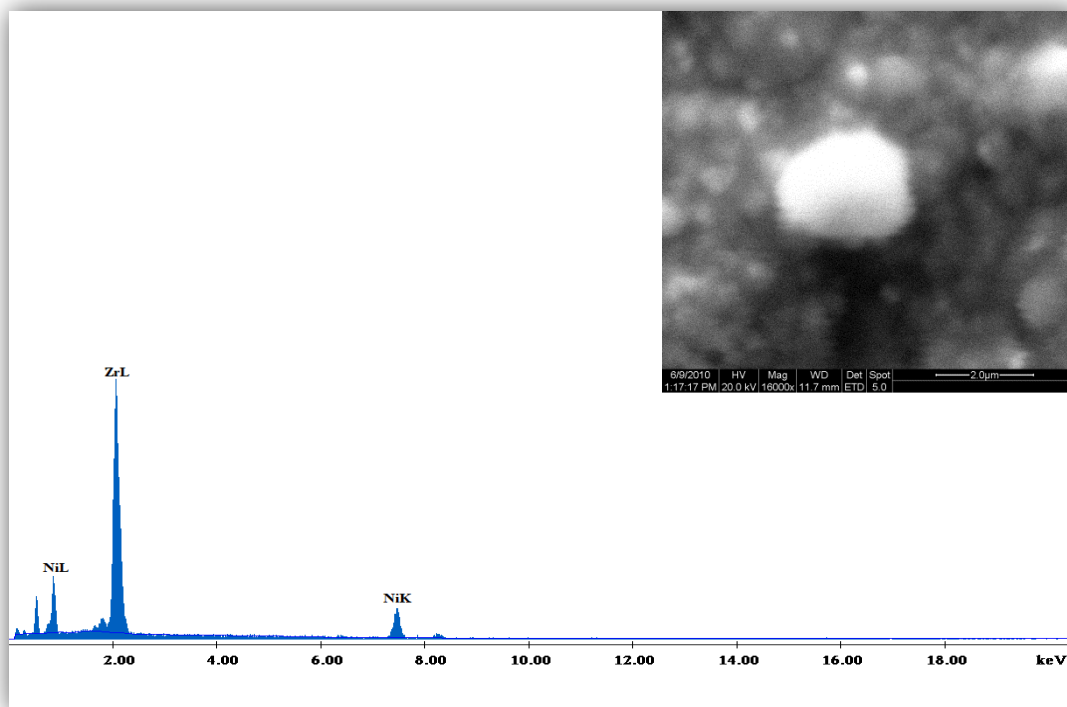
**Αντιπροσωπευτικά φάσματα EDS αναλύσεων**



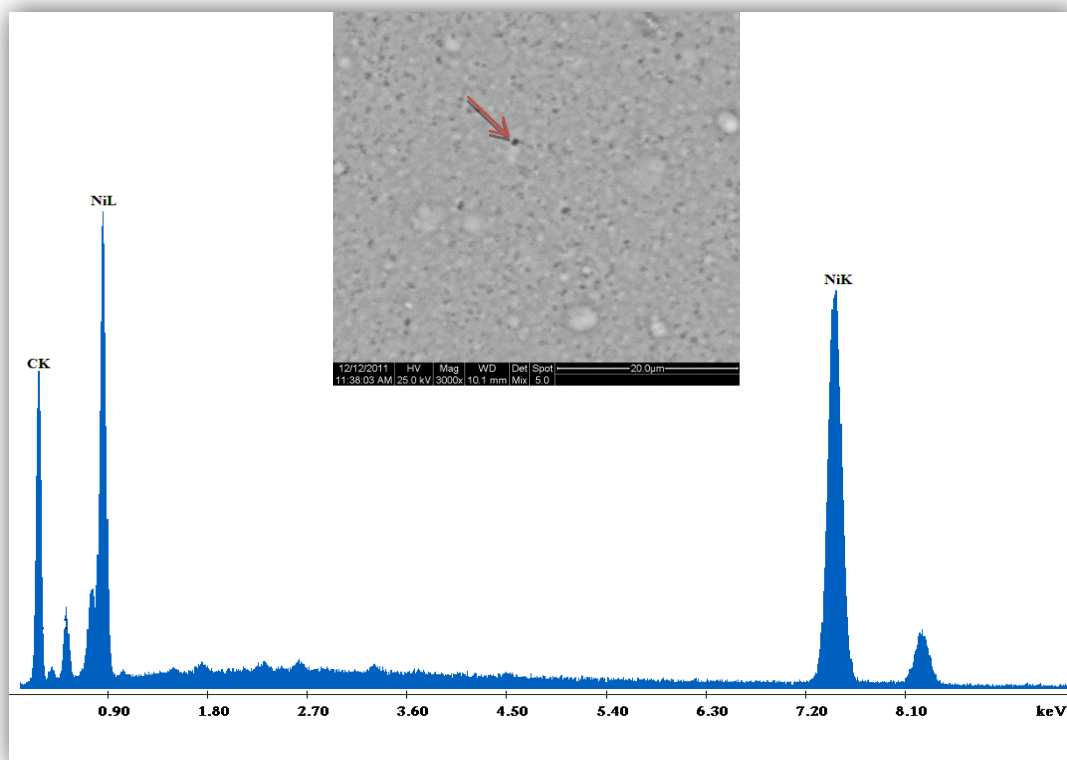
**Σχήμα Π Π.1:** Φάσμα EDS full frame ανάλυσης του σύνθετου αποθέματος Ni/ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκε σε καθεστώς D.C. και συνθήκες ηλεκτρόλυσης  $j=10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $pH=3.5$  (%wt 14.6 Zr)



**Σχήμα Π Π.2:** Φάσμα EDS full frame ανάλυσης του σύνθετου αποθέματος Ni/ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκε σε καθεστώς P.C. και  $d.c.\%=70\%$ ,  $\nu=10 \text{ Hz}$  (%wt 10.67 Zr)

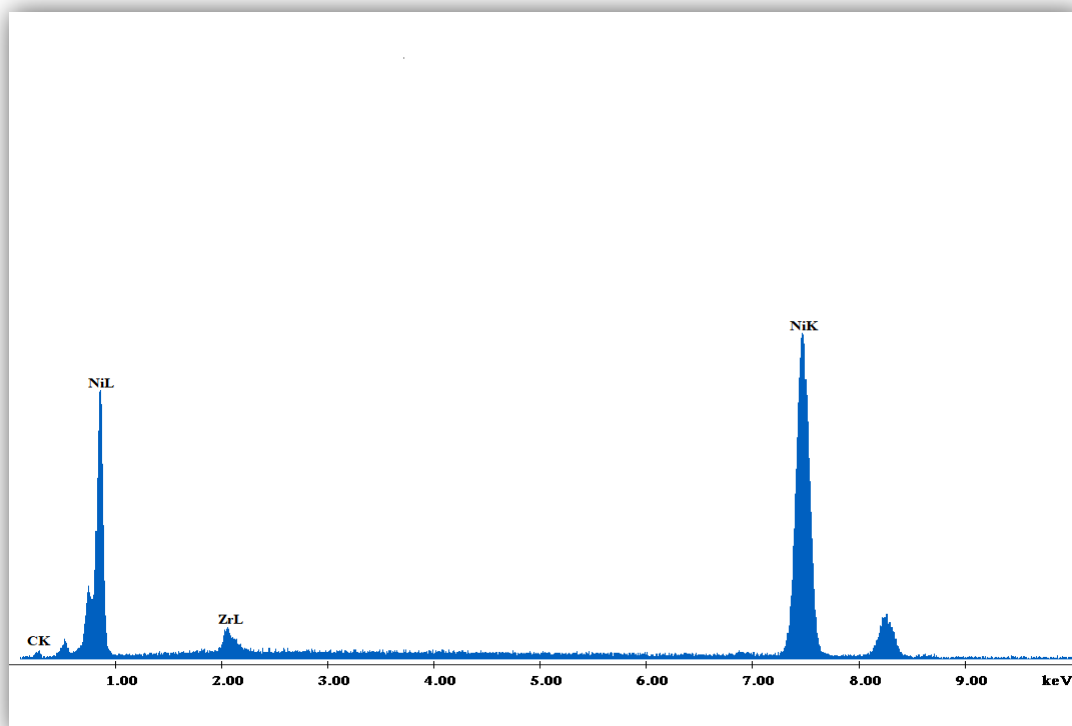


**Σχήμα Π Π.3:** Χαρακτηριστικό φάσμα EDS σημειακής ανάλυσης σωματιδίου ζιρκονίας –λευκό σφαιρίδιο (% wt 63.11 Zr). Αφορά στο σύνθετο απόθεμα Ni/ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκε σε καθεστώς P.C. και *d.c.* %=70%,  $\nu=1\text{Hz}$



**Σχήμα Π Π.4:** Χαρακτηριστικό φάσμα EDS σημειακής ανάλυσης επιφανειακά προσροφημένης κουμαρίνης –μαύρο στίγμα (% wt 20.25 C). Αφορά στο απλό απόθεμα Ni που παρασκευάστηκε σε καθεστώς D.C., συνθήκες ηλεκτρόλυσης  $j=5\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $\text{pH}=4.4$  και  $C_{\text{count}}=2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$





**Σχήμα Π Π.5:** Φάσμα EDS full frame ανάλυσης του σύνθετου αποθέματος Ni/ZrO<sub>2</sub> που παρασκευάστηκε σε καθεστώς D.C. και συνθήκες ηλεκτρόλυσης  $j=2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ,  $pH=4.4$  και  $C_{\text{coum}}=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (% wt 5.36 Zr, % wt 2.64 C)

