



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ «ΥΛΙΚΑ»

**ΧΡΗΣΗ ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΣΤΗΝ
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΗΤΡΑΣ
ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΗΣ
ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ
ΖΙΡΚΟΝΙΑΣ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ
ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ**

ΕΠΙΒΛΕΨΗ: Κωνσταντίνα Κόλλια,
Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σουλελέ Μαρία Ελένη

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2018-2019.

Το θέμα της «Χρήση κουμαρίνης στην ανάπτυξη σύνθετων επικαλύψεων μήτρας νικελίου ενισχυμένης με μικροσωματίδια ζirkονίας σε συνθήκες παλμικού ρεύματος», ανατέθηκε από την επιβλέπουσα και μέλος της εξεταστικής επιτροπής Καθηγήτρια ΕΜΠ κυρία Κωνσταντίνα Κόλλια, στην οποία οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για τη συνεχή καθοδήγησή της κατά την εκπόνηση της εργασίας και την πολύτιμη συνεισφορά της κατά τη συγγραφή της.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής για την πρόθυμη συμμετοχή τους στην Εξεταστική Επιτροπή της εργασίας αυτής, καθώς και για τις παρατηρήσεις τους στο τελικό κείμενο.

Ανεκτίμητη κρίνεται επίσης η βοήθεια της κυρίας Χαρίκλειας Σαράφογλου για τη συνεισφορά στο χαρακτηρισμό της μορφολογίας των εξεταζόμενων επιφανειών, μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ αξίζει στην οικογένειά μου για τη στήριξη και τη βοήθεια που μου παρείχαν σε όλα τα στάδια της εργασίας, καθώς και σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την ομαλή συνεργασία μας.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	3
Περίληψη.....	8
Abstract.....	10
ΕΝΟΤΗΤΑ 1 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	13
1.1 Μεταλλικά Υλικά.....	13
1.1.1 Εισαγωγή.....	13
1.1.2 Ιστορική Αναδρομή.....	14
1.1.3 Δομή και Ιδιότητες Μεταλλικών Υλικών.....	16
1.1.3.1 Χαρακτηριστικά και Ιδιότητες.....	16
1.1.3.2 Μεταλλικός Χαρακτήρας.....	19
1.1.3.3 Κρυσταλλική Δομή.....	20
1.1.4 Το Νικέλιο.....	24
1.1.4.1 Ιστορική Αναδρομή.....	24
1.1.4.2 Δομή και Ιδιότητες.....	24
1.1.4.3 Προέλευση και Εφαρμογές.....	25
1.2 Κεραμικά Υλικά.....	26
1.2.1 Εισαγωγή.....	26
1.2.2 Ιστορική Αναδρομή.....	27
1.2.3 Δομή και Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών.....	28
1.2.3.1 Γενικές Ιδιότητες.....	28
1.2.3.2 Σύγκριση Κεραμικών – Μεταλλικών Υλικών.....	30
1.2.3.3 Δομή Κεραμικών Υλικών.....	30
1.2.4 Κατηγορίες και Εφαρμογές.....	32
1.2.5 Οξειδίο του Ζιρκονίου ή Ζιρκονία (ZrO_2).....	36
1.3 Σύνθετα Υλικά.....	38
1.3.1 Εισαγωγή.....	38
1.3.2 Ιστορική Αναδρομή.....	38
1.3.3 Σύσταση και Εφαρμογές.....	39
1.3.4 Κατηγορίες Σύνθετων Υλικών.....	41
1.3.4.1 Ταξινόμηση με βάση την Ενισχυτική Φάση.....	41
1.3.4.2 Ταξινόμηση με βάση το Μητρικό Υλικό – Εφαρμογές.....	42
1.3.5 Κουμαρίνη.....	47
1.3.5.1 Εισαγωγή.....	47
1.3.5.2 Ιστορική Αναδρομή.....	47
1.3.5.3 Ιδιότητες και Εφαρμογές.....	48
1.4 Ηλεκτρόλυση.....	51
1.4.1 Εισαγωγή.....	51
1.4.2 Νόμοι Ηλεκτρόλυσης.....	52
1.4.2.1 Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις.....	54
1.4.3 Ηλεκτροχημικά Στοιχεία.....	55
1.4.3.1 Γαλβανικό Στοιχείο.....	56
1.4.3.2 Ηλεκτρολυτικό Στοιχείο.....	56
1.4.4 Μεταφορά Μάζας με Διάχυση.....	57
1.4.5 Μεταλλικές Επικαλύψεις.....	58
1.4.5.1 Μέθοδοι Μεταλλικών Επικαλύψεων.....	59
1.4.5.2 Εφαρμογές Μεταλλικών Επικαλύψεων.....	61
1.4.6 Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Νικελίου.....	62
1.4.6.1 Ιστορική Αναδρομή.....	63
1.4.6.2 Μηχανισμός Επινικέλωσης.....	63

1.4.6.3	Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή επικάλυψης νικελίου.....	66
1.4.6.4	Συνθήκες Παλμικού Ρεύματος και Ηλεκτρολυτική Απόθεση Μετάλλων.....	68
1.4.6.5	Ηλεκτρολυτική Απόθεση Νικελίου με τη Χρήση Παλμικού Ρεύματος.....	69
ΕΝΟΤΗΤΑ 2 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....		73
2.1	Πειραματική Διαδικασία.....	73
2.1.1	Εισαγωγή.....	73
2.1.2	Προετοιμασία Δοκιμίων.....	73
2.1.3	Παρασκευή Λουτρού.....	74
2.1.4	Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης.....	75
2.1.5	Πειραματική Διάταξη.....	76
2.1.6	Πειραματική Διαδικασία.....	79
2.2	Χαρακτηρισμός Σύνθετων Αποθεμάτων.....	80
2.2.1	Εισαγωγή.....	80
2.2.2	Μέθοδοι Προσδιορισμού της Δομής των Δοκιμίων.....	80
2.2.2.1	Μέθοδος Περίθλασης Ακτίνων Χ–Προσδιορισμός της Κρυσταλλικής Δομής..	80
2.2.2.1.1	Εισαγωγή.....	80
2.2.2.1.2	Ιστορική Αναδρομή.....	82
2.2.2.2	Μέθοδοι Προσδιορισμού Μηχανικών Ιδιοτήτων των Δοκιμίων.....	84
2.2.2.2.1	Μικροσκληρότητα Αποθεμάτων.....	84
2.2.2.2.2	Τραχύτητα Αποθεμάτων.....	85
2.2.2.3	Ηλεκτρονική Μακροσκοπία Σάρωσης (SEM)–Προσδιορισμός Μικροδομής...88	
2.2.2.4	Φασματομετρία Διασποράς Ενέργειας ή Μικροανάλυση Ακτίνων-Χ με μέθοδο της Διασποράς Ενέργειας (EDS ή EDAX) –Προσδιορισμός της Χημικής Σύστασης των Σύνθετων Αποθεμάτων.....	91
ΕΝΟΤΗΤΑ 3 : Αποτελέσματα – Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....		92
3.1	Αποτελέσματα Πειραμάτων.....	92
3.2	Προσδιορισμός Κρυσταλλικής Δομής Δοκιμίων.....	93
3.3	Μικροσκοπική Παρατήρηση.....	108
3.4	Σκληρότητα κατά Vickers Δοκιμίων.....	130
3.5	Τραχύτητα Δοκιμίων.....	133
ΕΝΟΤΗΤΑ 4 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		137
4.1	Εισαγωγή.....	137
4.2	Ανακεφαλαίωση.....	137
4.3	Προσδιορισμός της Κρυσταλλικής Δομής των Αποθεμάτων.....	138
4.4	Μορφολογία Επιφάνειας Σύνθετων Αποθεμάτων.....	139
4.5	Εκτίμηση του Ποσοστού των Συναποτιθέμενων Σωματιδίων ZrO ₂	139
4.6	Προοπτικές Έρευνας.....	140
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		141
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....		145

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση απασχολεί την έρευνα και τη βιομηχανία από τη δεκαετία του 1970. Πρόκειται για τη διαδικασία ενσωμάτωσης αδρανών σωματιδίων, μέσης διαμέτρου, της τάξεως του μικρομέτρου (μm) ή και ακόμη μικρότερων, σε μεταλλική μήτρα, τα οποία βρίσκονται ομοιογενώς διασκορπισμένα στο λουτρό επιμετάλλωσης κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση ενός ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα χρησιμοποιείται κυρίως για τη βελτίωση των μηχανικών της ιδιοτήτων με ακριβή και ελεγχόμενο τρόπο. Οι ιδιότητες των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων εξαρτώνται από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, την αλληλεπίδραση του μέσου ενίσχυσης με τη μεταλλική μήτρα και τα χαρακτηριστικά των αδρανών σωματιδίων.

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και παρουσιάζεται έντονα ως εναλλακτική μέθοδος για την παρασκευή σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites – MMCs). Πρόκειται για μια κατηγορία σύνθετων υλικών, στην οποία εντάσσονται και οι σύνθετες μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις. Οι τελευταίες έχουν τη δυνατότητα να συνδυάζουν τις ιδιότητες των συστατικών από τα οποία αποτελούνται και να καταλήγουν στη σύνθεση ενός τεχνολογικά προηγμένου υλικού. Αυτό το υλικό είναι ικανό να διαθέτει τα απαραίτητα λειτουργικά χαρακτηριστικά για κάθε εφαρμογή, γι' αυτό και οι σύνθετες μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στη βιομηχανία σε διάφορους τομείς, όπως είναι η αεροναυπηγική, η ναυπηγική, η αυτοκινητοβιομηχανία, η βιομηχανία παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και άλλες.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/ZrO_2 παρουσία ενός γνωστού στη βιομηχανία επιμεταλλώσεων στιλβωτικού προσθέτου, της κουμαρίνης, πάνω σε ορειχάλκινα υποστρώματα, με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (Direct Current – D.C.) και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (Pulse Current – P.C.). Στη συνέχεια μελετήθηκε η δομή και οι ιδιότητές τους.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος, δηλαδή της συχνότητας παλμού και του duty cycle, σε συνδυασμό με τη χρήση διαφορετικής συγκέντρωσης κουμαρίνης, στην κρυσταλλική ανάπτυξη, τη μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO_2 . Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των σύνθετων επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X – XRD, η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμών μελετήθηκε μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης – SEM, το ποσοστό ενσωμάτωσης και η κατανομή των σωματιδίων ZrO_2 στη μήτρα νικελίου εκτιμήθηκαν με την τεχνική της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας – EDAX, η μικροσκληρότητα κατά Vickers των αποθεμάτων μετρήθηκε με το μικροσκληρόμετρο προσαρτημένο σε

μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και η τραχύτητα της επιφάνειάς τους με τη χρήση ψηφιακού τραχύμετρου μέσω των τιμών R_a .

Μέσα από τα πειράματα που διεξήχθησαν διαπιστώθηκε ότι η συναπόθεση των σωματιδίων ζirkονίας παρουσία κουμαρίνης σε μήτρα νικελίου είναι επιτυχής. Τα σωματίδια ZrO_2 συναποτίθενται επιλεκτικά στα όρια των κρυσταλλιτών του νικελίου σε ποσοστά που ποικίλουν ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και την ποσότητα κουμαρίνης που χρησιμοποιήθηκε. Εν γένει, επιβάλλεται η επικράτηση υψηλά παρεμποδιζόμενων προσανατολισμών και η προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών νικελίου ακολουθεί το μετασχηματισμό: $[100] \rightarrow [100]+[111] \rightarrow [111]$. Υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης και καλύτερη διασπορά σωματιδίων ZrO_2 επιτεύχθηκαν με χρήση παλμικού ρεύματος σε χαμηλά duty cycles και υψηλή συχνότητα ρεύματος.

Η μεταβολή της κρυσταλλικής δομής επηρεάζει άμεσα και τις ιδιότητες των επικαλύψεων. Οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/ZrO_2 παρουσία κουμαρίνης είναι ιδιαίτερα τραχιές και παρουσιάζουν στην επιφάνειά τους στροβιλισμό. Τέλος, η μικροσκληρότητα κατά Vickers των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος είναι μεγαλύτερη από εκείνη του συνεχούς και για τις δύο συγκεντρώσεις κουμαρίνης που χρησιμοποιήθηκαν.

ABSTRACT

Electrolytic co-deposition has been a highly interesting subject of investigation and industrial applications since 1970. It can be described as the process of incorporating micron- or submicron-sized inert particles into a metallic matrix, homogeneously distributed in the plating bath.

Electrolytic co-deposition method is an enhancing instrument to improve the mechanical properties of a surface in an accurate and controlled way. The properties of composite electrolytic coatings are depended on the electrolysis conditions, the composition of electrolytic bath, and the interaction of reinforced particles with the metallic matrix as well as the characteristics of the particles.

Electrolytic co-deposition has been widely investigated and introduced as an alternative method of producing metal matrix composites (MMCs). It refers to a special category of composites which also includes the metallic electrolytic composite coatings and is able to combine its components properties aiming to achieve the composition of a technologically advanced material. This material has the necessary functional characteristics applied to every single application. This is the main reason why the composite metallic electrolytic coatings are constantly applied in various types of industry, such as the aeronautics, the ship construction industry, the automotive sector, the integrated circuit manufacturing industry etc.

For the purpose of this diploma thesis, have been produced composite electrolytic coatings Ni/ZrO₂ by also using coumarin, on brass substrates under direct current and pulse current conditions. On a second phase was investigated their structure, the surface morphology as well as their properties.

Specifically, it was examined the influence of the variation of PC parameters (the pulse frequency and the duty cycle) in combination with the addition of different coumarin concentrations in the crystalline development, the microstructure as well as the mechanical properties of the composite electrocoatings Ni/ZrO₂. The determination of the crystalline composition of the composite coatings was performed by applying the XRD technique, the surface morphology of the deposits was examined through an Electronic Scanning Microscope – SEM while the the incorporation rate as well as the ZrO₂ particles distribution in the nickel matrix were estimated with Energy Dispersive X ray Analysis – EDAX Spectroscopy. Vickers microhardness of the composite electrocoatings was measured by using the microhardness meter attached to a metallographic microscope while the roughness of their surface was determined with the usage of a digital profilometer through the R_a values.

Through the performed experiments has been reached the conclusion that the co-deposition of zirconium particles in presence of coumarin in a nickel matrix was successful. ZrO₂ particles are co-deposited selectively at the limits of the nickel

crystallites at rates varying according to the applied electrolysis conditions and the amount of coumarin additive used. Generally, it is imposed highly inhibited orientations and the oriented development of nickel crystallites follows the scheme: $[100] \rightarrow [100]+[111] \rightarrow [111]$. Higher rates of incorporated particles as well as better dispersion of ZrO_2 particles were achieved using pulsed current at low duty cycles and high values of pulse frequencies.

The variation in crystalline development affects directly the coatings properties. Composite Ni/ ZrO_2 coatings in a presence of coumarin are significantly rough and also show turbulence on their surface. Finally, the Vickers micro-hardness of the deposits produced on pulse current conditions is proved to be greater than the one produced on direct current for both concentrations of coumarin used in this research.

ΕΝΟΤΗΤΑ 1 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

1.1.1 Εισαγωγή

Τα μεταλλικά υλικά είναι ανόργανες ουσίες οι οποίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μεταλλικά στοιχεία, που είναι δυνατόν να περιέχουν και προσμίξεις αμετάλλων. Η έννοια «μεταλλικά υλικά», δηλαδή, αφορά και τα καθαρά μέταλλα αλλά και τα κράματά τους. Τα μεταλλικά στοιχεία που συναντώνται συχνότερα στις εφαρμογές είναι ο σίδηρος (Fe), ο χαλκός (Cu), το αλουμίνιο (Al), το νικέλιο (Ni) και το τιτάνιο (Ti). Τα συνηθέστερα μη μεταλλικά στοιχεία πρόσμιξης είναι ο άνθρακας (C), το άζωτο (N), το οξυγόνο (O) και το θείο (S).

Ο κύριος ορισμός των μετάλλων δίνεται λαμβάνοντας υπόψιν τις φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες των λεγόμενων «μεταλλικών σωμάτων» σε στερεά κατάσταση. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι τα «μεταλλικά σώματα» ή όπως αλλιώς αναφέρονται «σώματα που έχουν μεταλλικό χαρακτήρα» έχουν χαρακτηριστικές ιδιότητες οι οποίες και παρουσιάζουν ομοιότητα στο μεγαλύτερο ποσοστό αυτών των σωμάτων. Τέτοιες είναι το υψηλό ειδικό βάρος, η μεταλλική λάμψη και άλλα πολλά που θα αναλυθούν στο Κεφάλαιο 1.1.3.1. ^[1]

Κάποια από τα πλεονεκτήματα των μεταλλικών υλικών είναι τα παρακάτω:

- Αξιόλογη μηχανική συμπεριφορά
- Δυνατότητα πλαστικής μορφοποίησης
- Καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Δυνατότητα τροποποίησης των μηχανικών ιδιοτήτων τους με μηχανική ή θερμική κατεργασία
- Δυνατότητα τροποποίησης ιδιοτήτων με αλλαγή της κραματικής σύστασης
- Δυνατότητα βελτίωσης της επιφάνειας με επιφανειακή κατεργασία
- Ευκολία συγκόλλησης
- Ευκολία μορφοποίησης (χύτευση, πλαστική παραμόρφωση, μηχανική κατεργασία, κονιομεταλλουργία)

Αντίθετα, κάποια μειονεκτήματά τους είναι τα εξής:

- Ευκολία στη διάβρωση σε υγρό περιβάλλον
- Παραμόρφωση σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες
- Υψηλό κόστος ^[2]

1.1.2 Ιστορική Αναδρομή

Ο Ρωμαίος ιστορικός Πλίνιος ο Πρεσβύτερος (1ος αι. μ.Χ.), στο έργο του “*Historia Naturalis Liber*”, αναφέρει ότι η λέξη «μέταλλο» αποτελεί παραφθορά των δύο ελληνικών λέξεων «μετ’ άλλου». Αιτία αυτής της παραφθοράς είναι το γεγονός ότι στην αρχαία Ελλάδα, η ύπαρξη κοιτασμάτων χρυσού ή αργύρου σε μία περιοχή πιθανολογούσε την ύπαρξη και άλλων ομοειδών, «μετ’ άλλων» υπαρχόντων, συνήθως, κοιτασμάτων σε γειτονικές περιοχές. Τα «μετ’ άλλα» υπάρχοντα στοιχεία, με ομοειδείς ως προς το χρυσό ή τον άργυρο ιδιότητες, ονομάστηκαν καταχρηστικά μέταλλα.^[3,4]

Στην πιο σύγχρονη ιστορία τώρα, είναι γνωστή η μεγάλη επίδραση που άσκησαν τα μέταλλα στη γενική εξέλιξη του ανθρώπου, καθώς και η σημασία τους για την οικονομική και κοινωνική πρόοδό του. Ο σημερινός πολιτισμός οφείλει πάρα πολλά στη χρήση των μετάλλων. Τα πρώτα μέταλλα, που χρησιμοποιήθηκαν περίπου πριν από 3500 χρόνια, ήταν ο χαλκός και κατόπιν ο σίδηρος. Με αυτά κατασκευάζονταν όπλα, νομίσματα, εργαλεία, οικιακά σκεύη και διάφορα διακοσμητικά στοιχεία. Η πρόοδος όμως στην αξιοποίηση των ιδιοτήτων των παραπάνω μετάλλων και των νέων που ανακαλύφθηκαν στο μεταξύ, ήταν βραδύτατη. Μόλις στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, χάρη στην εκμετάλλευση των δυνατοτήτων του ατμού και την κατασκευή ισχυρών μηχανών, άρχισε η πραγματική κυριαρχία των μετάλλων και των κραμάτων τους.

Στη δομική, η ευρεία χρησιμοποίηση των μετάλλων εφαρμόστηκε κάπως αργά. Μόνο όταν δημιουργήθηκε η ανάγκη κατασκευής μεγαλύτερων και συνθετότερων έργων, επιδιώχθηκε παρασκευή νέων υλικών με κατάλληλες ιδιότητες και χαμηλές τιμές. Μεταξύ αυτών τα μέταλλα και τα πλαστικά κατέλαβαν εξέχουσα θέση. Τα πρώτα μεταλλικά έργα κατασκευάστηκαν από χυτοσίδηρο και ήταν οδικές και σιδηροδρομικές γέφυρες, δοκοί και στύλοι για στέγες διαφόρων κτηρίων κ.ά. Οι προσπάθειες για την κατασκευή μεταλλικών γεφυρών άρχισαν το 1775 στη Γαλλία, αλλά εγκαταλείφθηκαν λόγω του υψηλού κόστους του υλικού. Η πρώτη γέφυρα από χυτοσίδηρο κατασκευάστηκε στην Αγγλία το 1779 με άνοιγμα 30,50 m (Σχήμα 1.1) και στις αρχές του 17^{ου} αιώνα κατασκευάστηκαν, από χυτοσίδηρους δοκούς και στύλους, στέγες κτιρίων και τρούλοι εκκλησιών.^[5]



Σχήμα 1.1: Γέφυρα Ποταμού Severn (1^η Μεταλλική Κατασκευή Γέφυρας)^[5]

Με τις νέες μεθόδους που μπήκαν σε εφαρμογή και με τη δημιουργία των διαφόρων κραμάτων του σιδήρου, η ποιότητα του υλικού βελτιώθηκε σημαντικά. Χαρακτηριστικό έργο, εξ ολοκλήρου χαλύβδινο, είναι ο πύργος του Άιφελ στο Παρίσι (1887 – 89) (Σχήμα 1.2). Σήμερα κατασκευάζονται γέφυρες από χάλυβα υψηλής αντοχής με ανοίγματα που υπερβαίνουν τα 1200 m. Η κρεμαστή γέφυρα του Mackinac στις ΗΠΑ, που κατασκευάστηκε το 1957 έχει συνολικό μήκος 2595 m και μέγιστο ελεύθερο άνοιγμα 1158 m. Η γέφυρα του Αγ. Φραγκίσκου (Golden Gate) στις ΗΠΑ επίσης κρεμαστή, που κατασκευάστηκε το 1937, έχει μέγιστο ελεύθερο άνοιγμα 1280 m. Επίσης κατασκευάζονται γέφυρες, κυρίως οδικές, από κράματα αλουμινίου. Η πρώτη οδική γέφυρα κατασκευάστηκε στο Κεμπέκ του Καναδά το 1950 και έχει μέγιστο ελεύθερο άνοιγμα 88,50m. Ζυγίζει μόνο 181,20 τόνους. Η πρώτη σιδηροδρομική γέφυρα, ολόκληρη από αλουμίνιο, κατασκευάστηκε το 1946 πάνω στον ποταμό Grasse της Νέας Υόρκης. Το άνοιγμά της είναι 30,50 m και το βάρος μόλις φτάνει τους 24 τόνους. Μια αντίστοιχη σιδερένια γέφυρα θα ζύγιζε 58 τόνους. ^[5]



Σχήμα 1.2: Πύργος Eiffel (1887-89) ^[5]

Επίσης χρήση του σιδήρου και του αλουμινίου γίνεται στην κατασκευή στεγών μεγάλων αιθουσών, υπόστεγων, και γενικά χώρων με μεγάλα ανοίγματα, οι οποίοι δεν είναι δυνατόν να καλυφθούν με άλλα υλικά σε χρήση. Κατασκευάζονται ακόμη πολυώροφα κτίρια, στα οποία τα κύρια υλικά είναι χάλυβας και γυαλί. Από μέταλλα κατασκευάζονται επίσης δομικά στοιχεία, τα οποία καλύπτουν διάφορες ανάγκες των κτιρίων και άλλων τεχνικών έργων. Κατασκευάζονται παράθυρα και πόρτες από σίδηρο και αλουμίνιο, σωλήνες από σίδηρο, αλουμίνιο, χαλκό και μολύβδο, σύρματα μεταφοράς ενέργειας, από χαλκό και αλουμίνιο, σύρματα και συρματόσχοινα πρόσδεσης από χάλυβα και πλήθος άλλα δευτερεύοντα δομικά υλικά. Τέλος η χρήση του χάλυβα, σε συνεργασία με το σκυρόδεμα, έδωσε τεράστια ώθηση στην κατασκευή τεχνικών έργων από οπλισμένο και προεντεταμένο σκυρόδεμα. ^[5]

1.1.3 Δομή και Ιδιότητες Μεταλλικών Υλικών

1.1.3.1 Χαρακτηριστικά και Ιδιότητες

Τα χαρακτηριστικά των μεταλλικών υλικών δεν εμφανίζονται σε όλα τα μέταλλα και κράματα με τον ίδιο βαθμό. Πολλές φορές οι διαφορές είναι μεγάλες και η επιλογή του καταλληλότερου υλικού για κάθε συγκεκριμένη εφαρμογή γίνεται με βάση το βαθμό εκδήλωσης των ιδιοτήτων του (χαρακτηριστικών) και τις απαιτήσεις του έργου, για το οποίο προορίζεται το υλικό. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει ένα σύνολο ιδιοτήτων που τα χαρακτηρίζουν και είναι κοινά στο μεγαλύτερο μέρος αυτών. ^[5,6,7]

Τα κύρια χαρακτηριστικά των μετάλλων και των κραμάτων είναι:

- Η μεταλλική λάμψη.
- Η μεγάλη μηχανική αντοχή που παρουσιάζουν σε οποιοδήποτε είδος καταπόνησης (εφελκυσμό, θλίψη, κάμψη, διάτμηση, στρέψη, κ.ά.).
- Η ελαστικότητα και η πλαστικότητα που εμφανίζουν μέσα σε ευρεία περιοχή φόρτισης, η οποία τους επιτρέπει να μην υφίστανται μόνιμες παραμορφώσεις.
- Η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Η αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης με τη θερμοκρασία
- Το υψηλό ειδικό βάρος
- Η μεγάλη πυκνότητα ατόμων των μεταλλικών κρυσταλλικών δομών που προκύπτουν. ^[3,6,7]

Οι ιδιότητες των μεταλλικών υλικών διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Φυσικές και Χημικές
- Μηχανικές
- Τεχνολογικές

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες περιλαμβάνουν κυρίως τα: ειδικό βάρος, θερμοκρασία τήξεως, ευχέρεια χημικής ένωσης, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, συντελεστής διαστολής, κ.ά. Οι μηχανικές ιδιότητες αναφέρονται κυρίως στη συμπεριφορά τους έναντι της επίδρασης των εξωτερικών και εσωτερικών δυνάμεων. Οι τεχνολογικές ιδιότητες τέλος, αναφέρονται στη συμπεριφορά τους κατά την εκτέλεση διαφόρων μηχανικών και θερμικών διεργασιών. ^[5,8]

Οι σπουδαιότερες Φυσικές Ιδιότητες των μεταλλικών υλικών είναι οι παρακάτω:

- Θερμικές Ιδιότητες.
 - Ειδική Θερμότητα: Κατά την απορρόφηση ποσού θερμότητας dQ από ένα υλικό, η θερμοκρασία του αυξάνεται κατά dT . Το διαφορικό πηλίκο (dQ/dT) ονομάζεται θερμοχωρητικότητα ή ειδική θερμότητα και συμβολίζεται με C . Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να προκληθεί είτε υπό σταθερό όγκο (C_v) είτε υπό σταθερή πίεση (C_p).
 - Θερμική Αγωγιμότητα: Χαρακτηρίζει την ικανότητα μεταφοράς θερμότητας μέσω ενός υλικού. Εξ' ορισμού η θερμική αγωγιμότητα προσδιορίζεται με τη σχέση: $J = -k\left(\frac{dT}{dx}\right)$, όπου J : η ροή της θερμότητας, δηλαδή το ποσό ενέργειας που μεταφέρεται μέσω του

υλικού, ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου και dT/dx : η θερμοκρασιακή βαθμίδα κατά τη διεύθυνση της ροής θερμότητας.

- Θερμική Διαστολή: Η αύξηση του πλάτους των ταλαντώσεων των ατόμων, χωρίς όμως να αλλάζει η μέση διατομική απόσταση, δημιουργεί διαστολή του κρυστάλλου.
- Θερμική Διαχυτότητα: Ο όρος της θερμικής διαχυτότητας ενός υλικού συνδέεται με την ικανότητα διάχυσης θερμότητας μέσα από το στερεό, μέσω της εξίσωσης Fourier, η οποία για μονοδιάστατο σύστημα καρτεσιανών συντεταγμένων γράφεται: $\frac{\theta T}{\theta t} = a \frac{\theta^2 T}{\theta x^2}$ [3]

ο Ηλεκτρικές Ιδιότητες.

- Ηλεκτρικοί Αγωγοί: Ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού θεωρείται το υλικό εκείνο όπου κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου τα ηλεκτρόνια του μπορούν να μεταβούν εύκολα σε ανώτερες ενεργειακές στάθμες. Συνεπώς τα υλικά μεταλλικών δεσμών είναι καλοί αγωγοί.
- Ημιαγωγοί: Οι ημιαγωγοί είναι μία ειδική κατηγορία υλικών, η οποία σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες γίνονται καλοί αγωγοί. Αυτοί χωρίζονται στους Ενδογενείς Ημιαγωγούς και τους Εξωγενείς Ημιαγωγούς.
- Υπεραγωγοί: Μερικά μέταλλα - καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού - παρουσιάζουν παραμένονσα ηλεκτρική ειδική αντίσταση στο απόλυτο μηδέν, ενώ κάποια άλλα παρουσιάζουν απότομο μηδενισμό της ειδικής ηλεκτρικής τους αντίστασης σε θερμοκρασίες λίγο μεγαλύτερες των 0K. Αυτό το φυσικό φαινόμενο ονομάζεται υπεραγωγιμότητα και τα υλικά που συνδέονται με αυτό υπεραγωγοί. [3]

ο Μαγνητικές Ιδιότητες. Αυτές οφείλονται στην ιδιοπεριστροφή των ηλεκτρονίων (spin) και στην τροχιακή τους κίνηση γύρω από τον πυρήνα (τροχιακά).

- Διαμαγνητισμός: Οφείλεται στην παραμόρφωση των ατομικών τροχιακών των υλικών υπό την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου. Τα αδρανή αέρια και ορισμένα στερεά είναι διαμαγνητικά. Η διαμαγνητική συνιστώσα της επιδεκτικότητας είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και της έντασης του πεδίου.
- Παραμαγνητισμός: Κάτω από την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου H, οι στοιχειώδεις μαγνητικές ροπές των υλικών τείνουν να παραλληλισθούν κατά τη διεύθυνση και φορά του πεδίου H, με αποτέλεσμα την αύξηση, τοπικά, της έντασης του ασκούμενου μαγνητικού πεδίου. Τα παραμαγνητικά υλικά έλκονται ελαφρά από ένα μόνιμο μαγνήτη και η επιδεκτικότητά τους μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία σύμφωνα με το νόμο Curie $\chi = C(T - T_C)^{-1}$. Παραμαγνητικά υλικά θεωρούνται τα στοιχεία των ομάδων IA και IIA του περιοδικού συστήματος, τα περισσότερα μεταβατικά στοιχεία, το οξυγόνο και τα περισσότερα άλατα σιδήρου.
- Σιδηρομαγνητισμός ή Φερρομαγνητισμός: Είναι αποτέλεσμα της κίνησης του συνόλου των ατόμων, τα οποία προσανατολίζουν τις μαγνητικές τους ροπές προς κοινή διεύθυνση. Τα σιδηρομαγνητικά

υλικά έλκονται έντονα από μαγνήτη. Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τη θερμική κινητικότητα των ατόμων με αποτέλεσμα την καταστροφή της ευθυγράμμισης των μαγνητικών του ροπών.

- Μαγνητικά Μεταλλικά Υλικά.
 - Μαλακά Μαγνητικά Μεταλλικά Υλικά: Εύκολα μαγνητίζονται και απομαγνητίζονται.
 - Σκληρά Μαγνητικά Μεταλλικά Υλικά ή Μόνιμοι Μαγνήτες: Δύσκολα μαγνητίζονται και απομαγνητίζονται.^[3]

Οι σπουδαιότερες Μηχανικές Ιδιότητες των μεταλλικών υλικών είναι οι παρακάτω:

- Σκληρότητα: Ονομάζεται η αντίσταση που προβάλλει η επιφάνεια ενός στερεού σώματος στη χάραξή του από άλλο σώμα. Η σκληρότητα των μεταλλικών υλικών συνήθως υπολογίζεται με τη Μέθοδο Vickers, Brinell ή τη Rockwell.^[5,9]
- Ελαστικότητα: Όλα τα στερεά εμφανίζουν κάτω από συνθήκες φόρτισης ένα όριο ελαστικότητας, δηλαδή μια τάση πάνω από την οποία αλλάζει η συμπεριφορά τους.
- Πλαστικότητα: Αυτή μαζί με την προηγούμενη ανήκουν στις πιο σπουδαίες ιδιότητες των μεταλλικών υλικών και αφορά και αυτή τον τρόπο που παραμορφώνονται κατά τη διάρκεια της φόρτισής τους από εξωτερικές δυνάμεις.
- Μηχανική Αντοχή: Αυτή καθορίζει την ικανότητα των στερεών σωμάτων να αντιστέκονται στις εξωτερικές δυνάμεις που τείνουν να τα παραμορφώσουν και να τα σπάσουν.^[3,5]

Οι σπουδαιότερες Τεχνολογικές Ιδιότητες των μεταλλικών υλικών είναι οι παρακάτω:

- Ελατότητα: Πρόκειται για την ικανότητα ενός μετάλλου να αλλάζει σχήμα και μορφή κάτω από την ενέργεια εξωτερικών δυνάμεων, χωρίς να επηρεάζονται οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητές του και χωρίς να υφίσταται ρήγματα ή θραύση.
- Ολκιμότητα: Πρόκειται για την ικανότητα των μετάλλων να παίρνουν τη μορφή σύρματος, εάν υποστούν εφελκυστικές δυνάμεις μέσω κατάλληλης συσκευής, γνωστής με το όνομα συρματοσύρτης.
- Το Εύχυτο: Πρόκειται για την ικανότητα των μετάλλων να παίρνουν οποιοδήποτε σχήμα, εάν μετά την τήξη τους χυθούν μέσα σε κατάλληλα καλούπια. Η εργασία αυτή λέγεται χύτευση και τα αντικείμενα που προκύπτουν ονομάζονται χυτά ή χυτευθέντα αντικείμενα και διατηρούν γενικά τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του μετάλλου.
- Το Συγκολλητό: Πρόκειται για την ιδιότητα την οποία έχουν δύο κομμάτια του ίδιου μεταλλικού υλικού να συγκολλούνται μεταξύ τους και να αποτελούν ενιαίο σύνολο, χωρίς να παρουσιάζεται στη διατομή συγκόλλησης ελάττωση των φυσικών ή μηχανικών ιδιοτήτων τους.^[5]

1.1.3.2 Μεταλλικός Χαρακτήρας

Τα άτομα των μεταλλικών υλικών συνδέονται με μεταλλικό δεσμό. Ο μεταλλικός δεσμός συναντάται τόσο σε καθαρά μέταλλα, όσο και σε κράματα μετάλλων και προσδίδει σε αυτά το μεταλλικό χαρακτήρα. Για να ερμηνευτεί η φύση του μεταλλικού δεσμού διατυπώθηκε από τον H. Lorentz το 1900 η θεωρία των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Στο μεταλλικό δεσμό, δηλαδή, τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων δεν κατέχουν συγκεκριμένες θέσεις, αλλά σχηματίζουν ένα «νέφος» από ελεύθερα περιφερόμενα ηλεκτρόνια, που είναι κοινό για όλα τα άτομα - κατιόντα, τα οποία σχηματίζουν το μεταλλικό πλέγμα. Με αυτόν τον τρόπο, εμφανίζονται δυνάμεις έλξης μεταξύ του ηλεκτρονιακού νέφους και των θετικών ιόντων και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των θετικών ιόντων και μεταξύ των ηλεκτρονίων του νέφους. Το νέφος των ηλεκτρονίων συνδέεται ασθενώς με τα θετικά ιόντα και μπορεί εύκολα να κινείται στη μεταλλική κρυσταλλική δομή, τα δε ιόντα έχουν την τάση να καταλαμβάνουν θέσεις υψηλής συμμετρίας και κατά τρόπο ώστε να υπάρχει μεγάλη πυκνότητα ατόμων.^[3,10]

Ο μεταλλικός χαρακτήρας είναι ένα όνομα που δίνεται στο σύνολο χημικών ιδιοτήτων που σχετίζονται με στοιχεία που είναι μέταλλα. Αυτές οι χημικές ιδιότητες προκύπτουν από το πόσο εύκολα τα μέταλλα χάνουν τα ηλεκτρόνια τους για να σχηματίσουν κατιόντα (θετικά φορτισμένα ιόντα).

Οι φυσικές ιδιότητες που σχετίζονται με μεταλλικό χαρακτήρα περιλαμβάνουν τα: μεταλλική λάμψη, λαμπερή εμφάνιση, υψηλή πυκνότητα, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα περισσότερα μέταλλα είναι εύπλαστα και μπορούν να παραμορφωθούν χωρίς να σπάσουν. Αν και πολλά μέταλλα είναι σκληρά και πυκνά, υπάρχει στην πραγματικότητα ένα ευρύ φάσμα τιμών για αυτές τις ιδιότητες, ακόμη και για στοιχεία που θεωρούνται εξαιρετικά μεταλλικά.^[11]

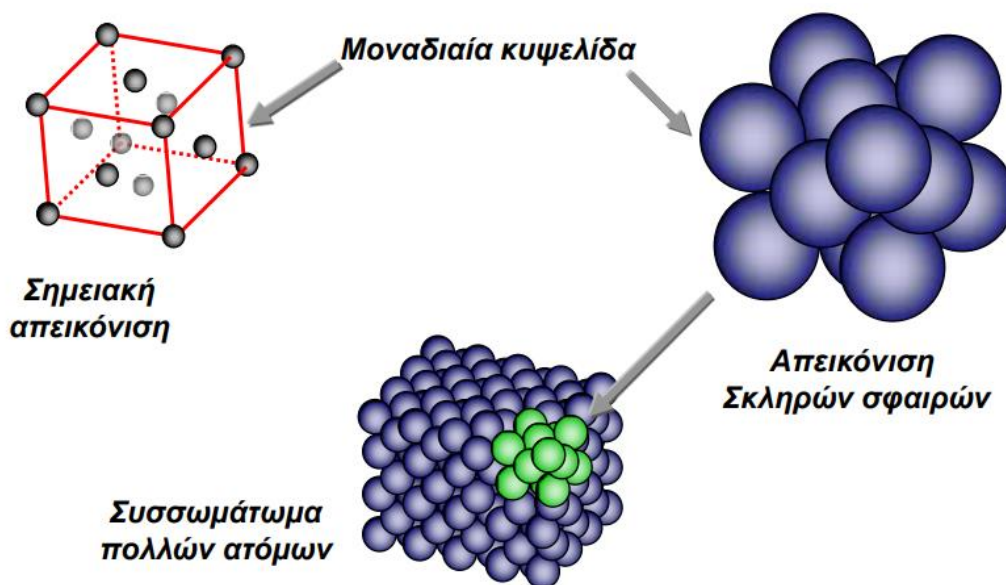
Συνοπτικά, τα μέταλλα χαρακτηρίζονται από τις παρακάτω ιδιότητες που είναι γνωστές ως ο μεταλλικός χαρακτήρας:

- Έχουν μικρή ενέργεια ionτισμού.
- Έχουν υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Έχουν μεγάλη σκληρότητα (μηχανική ισχύ).
- Είναι ελατά (σχηματίζουν λεπτά φύλλα) και όλκιμα (σχηματίζουν σύρματα).
- Έχουν χαρακτηριστική λάμψη.
- Έχουν υψηλά σημεία τήξης και σημεία ζέσης.
- Έχουν μεγάλη πυκνότητα.

Οι παραπάνω ιδιότητες μπορούν να ερμηνευθούν με βάση το μεταλλικό δεσμό, ο οποίος είναι ένας μη εντοπισμένος χημικός δεσμός που οδηγεί στη συγκρότηση κρυστάλλων. Οι δομικές μονάδες των μεταλλικών κρυστάλλων είναι άτομα μετάλλων τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ως συμπαγείς σφαίρες που εφάπτονται και συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρές δυνάμεις. Για το λόγο αυτό τα μέταλλα έχουν υψηλά σημεία τήξης και μεγάλες πυκνότητες.^[12]

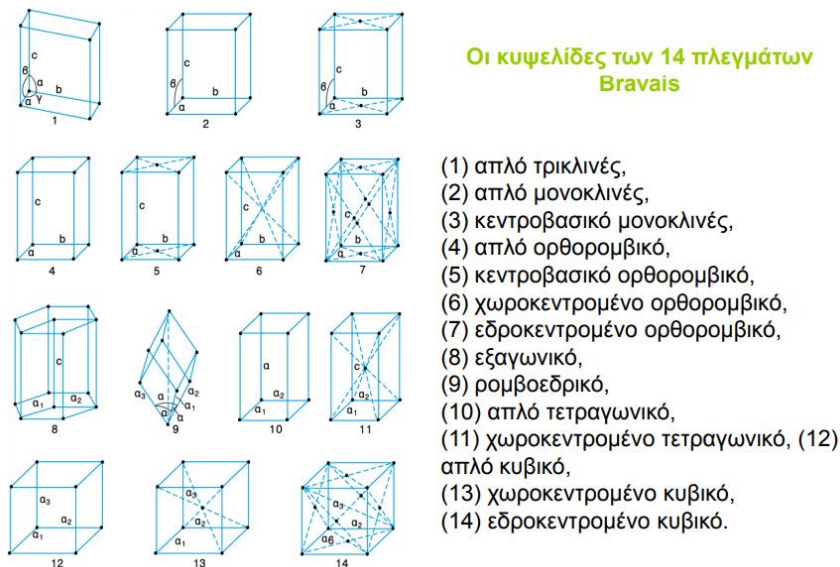
1.1.3.3 Κρυσταλλική Δομή

Τα μέταλλα είναι κρυσταλλικά στερεά, έχουν δηλαδή κρυσταλλική δομή, διότι η σύνταξη των ατόμων που τα αποτελούν παρουσιάζει περιοδικότητα και στις τρεις διευθύνσεις του χώρου. Η διάταξη των ατόμων σε μια κρυσταλλική δομή περιγράφεται με τη βοήθεια του κρυσταλλικού πλέγματος, με δομικό στοιχείο την μοναδιαία κυψελίδα (Σχήμα 1.3). Η μοναδιαία κυψελίδα είναι μια στοιχειώδης μονάδα η οποία επαναλαμβάνόμενη στο χώρο στις τρεις διαστάσεις μπορεί να αναπαράγει το πλέγμα. Έχει οριστεί για να αντιπροσωπεύσει τη συμμετρία της κρυσταλλικής δομής έτσι ώστε όλες οι θέσεις των ατόμων να μπορούν να δημιουργηθούν από μεταθέσεις ακέραιων αποστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας κατά μήκος κάθε μιας από τις ακμές της. Υπάρχουν δύο είδη κυψελίδας. Η θεμελιώδης (πρωτογενής), η οποία περιλαμβάνει μόνον ένα σημείο του πλέγματος και η δευτερογενής μοναδιαία κυψελίδα. ^[13,14,15]



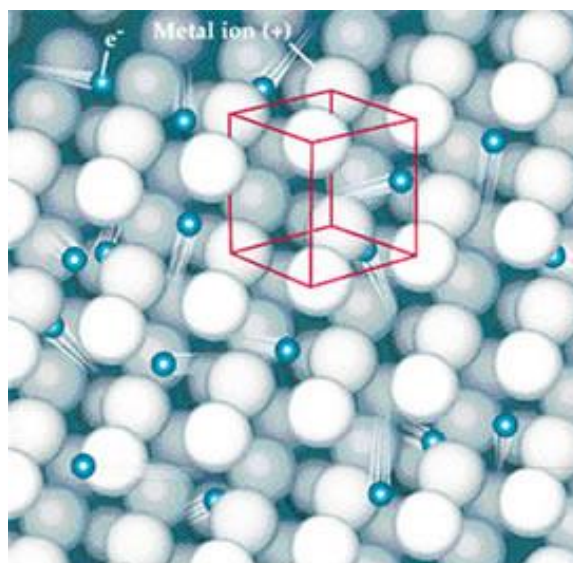
Σχήμα 1.3: Μοναδιαία Κυψελίδα ^[16]

Το 1848, ο Γάλλος φυσικός Auguste Bravais, αφού διερεύνησε γεωμετρικά τα δυνατά είδη πλεγμάτων, τα οποία είναι δυνατόν να προκύψουν, τα κατέταξε σε 14 είδη τα οποία διανέμονται σε 7 κρυσταλλικά συστήματα (Σχήμα 1.4). ^[3,16]



Σχήμα 1.4: Τα 14 είδη κρυσταλλικών πλεγμάτων ^[13]

Τα άτομα των μετάλλων ως ηλεκτροθετικά έχουν από ένα έως τρία ηλεκτρόνια σθένους. Τα ηλεκτρόνια διατίθενται σε ολόκληρο τον κρύσταλλο αφού δεν υπάρχουν ηλεκτροαρνητικά άτομα για να σχηματίσουν άλλους δεσμούς (ιοντικούς ή ομοιοπολικούς). Με τον τρόπο αυτό τα ηλεκτρόνια σθένους «μοιράζονται» σε όλα τα άτομα του μετάλλου δημιουργώντας το «νέφος» των ηλεκτρονίων (Σχήμα 1.5). Οι μεταλλικοί κρύσταλλοι αποτελούνται από τα θετικά ιόντα, τα οποία περιβάλλονται από το νέφος των αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων. Στον μεταλλικό δεσμό, που σχηματίζεται, η έλξη μεταξύ του κρυστάλλου των θετικών ιόντων και των αρνητικών ηλεκτρονίων είναι υπεύθυνη για τη δομική ισορροπία και εξισορροπεί την άπωση που δημιουργείται μεταξύ των θετικών ιόντων αλλά και μεταξύ των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια κινούνται ελεύθερα ανάμεσα στα ακίνητα θετικά ιόντα προσδίδοντας στα μέταλλα καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Το κρυσταλλικό πλέγμα των μετάλλων αποτελείται, λοιπόν, από τα θετικά ιόντα. ^[13,17]



Σχήμα 1.5: Ηλεκτρονιακό νέφος ^[13]

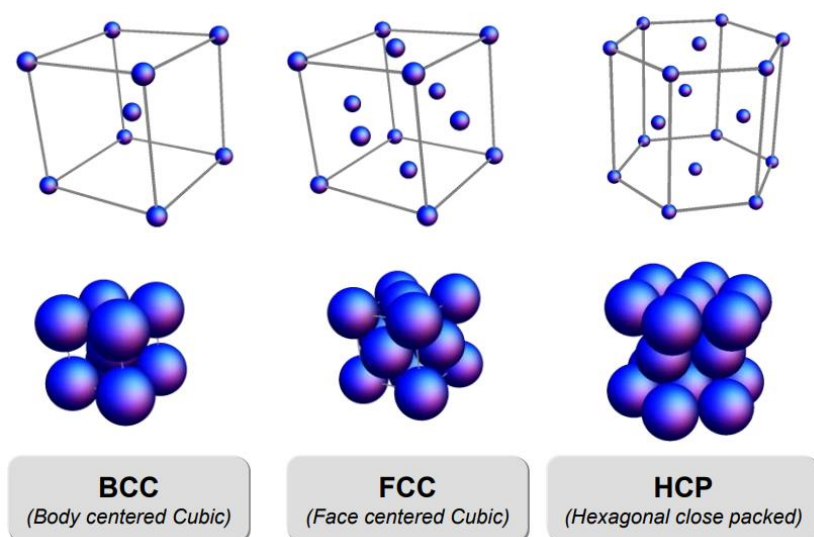
Για την περιγραφή των κρυσταλλικών δομών, που θα ακολουθήσει, είναι πολύ χρήσιμο να θεωρήσουμε τα θετικά ιόντα ως σκληρές ισομεγέθεις σφαίρες, όπως οι μπάλες του μπιλιάρδου. Τότε οι κρυσταλλικές δομές προκύπτουν από τους διαφορετικούς τρόπους, με τους οποίους γίνεται η πλήρωση του χώρου από τις σφαίρες αυτές. Οι Goldschmidt και Laves περιέγραψαν τρεις βασικές αρχές, από τις οποίες διέπεται η πλήρωση του χώρου:

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

Σύμφωνα λοιπόν με τις αρχές Goldschmidt - Laves, τα άτομα των μετάλλων συντάσσονται σε πυκνές δομές. ^[11]

Τα περισσότερα μέταλλα κρυσταλλώνονται σε μία από τις εξής τρεις απλές κρυσταλλικές δομές (Σχήμα 1.6):

- (1) Κυβικό Χωροκεντρωμένο (Body-Centered Cubic, BCC)
- (2) Κυβικό Εδροκεντρωμένο (Face-Centered Cubic, FCC)
- (3) Πυκνό Εξαγωνικό (Hexagonal Closed-Packed, HCP) ^[13,15]



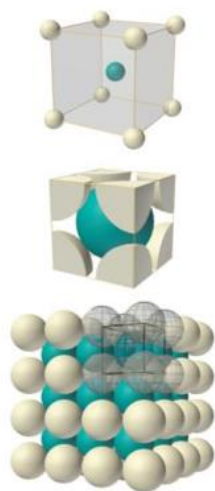
Σχήμα 1.6: Κύριες δομές κρυσταλλικών μετάλλων ^[15]

Στη Χωροκεντρωμένη Κυβική Δομή (BCC) τα άτομα είναι τοποθετημένα στις 8 κορυφές και μόνο ένα στο κέντρο του κύβου. Κάθε άτομο που βρίσκεται σε μία κορυφή του κύβου ανήκει ισοδύναμα σε 8 μοναδιαίες κυψελίδες, ενώ το κεντρικό

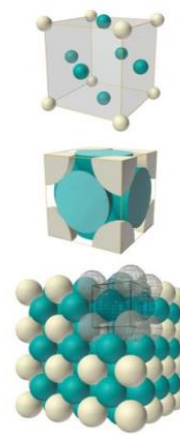
άτομο ανήκει μόνο σε μία. Ο αριθμός ένταξης (coordination number) είναι 8. Σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα αυτού του τύπου αντιστοιχούν 2 άτομα (Σχήμα 1.7).

Στην Εδροκεντρωμένη Κυβική Κρυσταλλική Δομή (FCC) κάθε άτομο που βρίσκεται στις κορυφές του κύβου μοιράζεται μεταξύ 8 μοναδιαίων κυψελίδων, ενώ το άτομο που βρίσκεται στο κέντρο των εδρών ανήκει μόνο σε δύο. Άρα, στην μοναδιαία κυψελίδα περιέχεται το $1/8$ των 8 ατόμων που βρίσκονται στις κορυφές του κύβου και το μισό των 6 ατόμων που βρίσκονται στις έδρες του κύβου ή συνολικά τέσσερα ακέραια άτομα. Σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα δηλαδή αυτού του τύπου αντιστοιχούν 4 άτομα. Ο αριθμός ένταξης είναι 12 (Σχήμα 1.8).

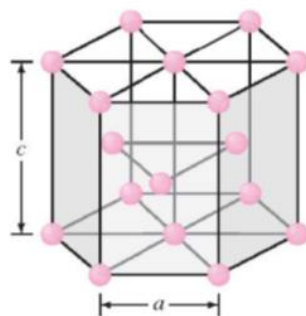
Στη Μέγιστης Πυκνότητας Εξαγωνική Δομή (HCP) οι πάνω και κάτω έδρες της κυψελίδας αποτελούνται από έξι άτομα που σχηματίζουν κανονικά εξάγωνα και περικλείουν από ένα άτομο στο κέντρο. Επίσης, υπάρχει άλλο ένα επίπεδο που αποτελείται από τρία άτομα και βρίσκεται ανάμεσα από τα πάνω και κάτω κανονικά εξάγωνα. Τα άτομα αυτού του ενδιάμεσου επιπέδου έχουν ως κοντινούς γείτονες τα άτομα και των δύο παρακείμενων επιπέδων. Σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα περιέχεται το ισοδύναμο 6 ατόμων ($1/6$ των 12) επάνω και κάτω εδρικών γωνιακών ατόμων, το $1/2$ των 2 κεντρικών εδρικών ατόμων και τα 3 άτομα του ενδιάμεσου επιπέδου. Όμως κάθε μεγάλη κυψελίδα αποτελείται από τρεις στοιχειώδεις κυψελίδες αντιστοιχούν 2 άτομα σε κάθε στοιχειώδη κυψελίδα. Ο αριθμός ένταξης εδώ είναι 12 (Σχήμα 1.9).^[17]



Σχήμα 1.7: Δομή BCC ^[17]



Σχήμα 1.8: Δομή FCC ^[17]



Σχήμα 1.9: Δομή HCP ^[17]

1.1.4 Το Νικέλιο

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

Οι παράγοντες που καθιστούν το νικέλιο και τα κράματα του πολύτιμα εμπορεύσιμα αγαθά είναι η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητες που διαθέτει.^[18,19]

1.1.4.1 Ιστορική Αναδρομή

Το νικέλιο αναφέρεται για πρώτη φορά από τον Αριστοτέλη τον 4^ο αι. π.Χ. σαν ανίωτος σίδηρος δηλαδή ανοξειδωτος σίδηρος. Την σημερινή ονομασία nickel, έδωσε το 1758 ο Σουηδός Cronstedt, από το όνομα ενός δαιμονίου που φημιολογείτο ότι κατοικούσε στα ορυχεία Nickel της Γερμανίας. Το χημικό σύμβολο του Νικελίου είναι Ni, και τήκεται στους 1455 °C. Το νικέλιο χρησιμοποιείται σαν κράμα με τον σίδηρο για παραγωγή ανοξειδωτου χάλυβα (stainless steel).

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

Το νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως στα κράματα που χρησιμοποιούνται για τα νομίσματα ασημί χρώματος. Το κράμα αυτό λέγεται χαλκονικέλιο (cupronickel), και αποτελείται από χαλκό και νικέλιο, σε αναλογίες 75/25. Στη σύγχρονη εποχή το κράμα χαλκονικελίου για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε στο αμερικανικό cent του 1856. Με το κράμα αυτό οι Κινέζοι από τον 3^ο π.Χ. αιώνα κατασκεύαζαν σπαθιά, και το ονόμαζαν λευκό χαλκό.^[18,19,20]

1.1.4.2 Δομή και Ιδιότητες

Το Νικέλιο (Ni) είναι μέταλλο, με ατομικό αριθμό 28. Το ατομικό του βάρος είναι 58,71, το ειδικό του βάρος 8,9, η θερμοκρασία τήξης του οι 1453 °C και η θερμοκρασία βρασμού του οι 2732 °C. Το σύνηθες νικέλιο είναι μίγμα 5 ισοτόπων των: 58 (66,4%), 60 (26,7%), 61 (1,6%), 62 (3,7%) και 64 (1,6%).^[21,22,23]

Το Ni είναι αργυρόλευκο και κάτω από τους 385 °C ελαφρώς μαγνητικό μέταλλο. Είναι σκληρό όπως ο σίδηρος ή και σκληρότερο. Επίσης είναι ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές. Στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη. Διαλύεται στο νιτρικό οξύ, ενώ στο υδροχλωρικό οξύ διαλύεται αργά και «εν βρασμό». Δεν αντιδρά με τα αλκάλια. Επειδή σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το

υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο του, χρησιμοποιείται ευρύτατα ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στην παρασκευή λιπών. [22,24]

Τα σημαντικότερα που θα έπρεπε κανείς να γνωρίζει γενικά για το νικέλιο είναι ότι πρόκειται για μέταλλο της 8^{ης} ομάδας του περιοδικού συστήματος. Παρασκευάστηκε για πρώτη φορά (1751) από το Σουηδό Cronstedt. Έχει σημαντικές φυσικές ιδιότητες, δύο από τις οποίες είναι η μαγνητική συμπεριφορά και η αντοχή του σε μεγάλες πιέσεις. Είναι ελατό και όλκιμο και σε θερμοκρασίες δωματίου έχει ιδιότητες όμοιες με αυτές του χάλυβα. Δεν οξειδώνεται στον αέρα και σε άλλα αναγωγικά μέσα και είναι καλός καταλύτης. Στη φύση δεν βρίσκεται σε αυτοφυή μορφή. Είναι όμως γνωστά μεταλλικά ορυκτά του Ni – Fe σε μετεωρίτες (οκταεδρίτες). [25,26]

1.1.4.3 Προέλευση και Εφαρμογές

Ελεύθερο νικέλιο ή (συνηθέστερα) ως κράμα με σίδηρο βρίσκεται σε μετεωρίτες. Ως ορυκτά νικελίου ενδιαφέρον έχουν ο νικελίτης (NiAs) και η παραλλαγή του νικελιοπυρίτης (NiS), ο πεντλανδίτης, (Ni,Fe)S, ο αρσενονικελοπυρίτης (Ni,Fe)AsS, ο χλωανθίτης (Ni,Co,Fe)As₂, κ.ά. Παγκοσμίως παράγονται περίπου 500.000 τόνοι μετάλλου το χρόνο, με κυριότερες παραγωγούς χώρες τη Ρωσία, τη Νότια Αφρική, τις ΗΠΑ και τον Καναδά. [22,23,24]

Το νικέλιο χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα μέσω του κράματος του σιδηρονικελίου (66%). Ωστόσο, χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων (12%), ειδικών κραμάτων χάλυβα (5%), στην επιμετάλλωση (7%), στη χύτευση των μετάλλων (3%) και στους συσσωρευτές (2%) (Σχήμα 1.10).



Σχήμα 1.10: Εφαρμογές Νικελίου [19]

Το σιδηρονικέλιο χρησιμοποιείται πρωτίστως στην κατασκευή Ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων (γνωστών και ως σειρές 200 και 300). Αυτοί είναι μη μαγνητικοί και περιέχουν μεταξύ 8,5% και 25% νικέλιο, ενισχύοντας την αντιδιαβρωτική τους αντίσταση. Είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη ομάδα ανοξειδωτων χαλύβων, αναλογώντας στο 70 – 75% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής. Οι Φερριτικοί ανοξειδωτοι χάλυβες (γνωστοί και ως σειρά 400) δεν περιέχουν νικέλιο.

Σήμερα, το σιδηρονικέλιο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε όλες τις ανεπτυγμένες και αναπτυσσόμενες οικονομίες. Χρησιμοποιείται σε μια πληθώρα εφαρμογών και τομείς: εφαρμοσμένη μηχανική, μεταφορές, ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά, κτίρια και κατασκευές, μεταλλικά αντικείμενα, σωλήνες και εξαρτήματα σωλήνων.

Επίσης καθιστά δυνατή την παραγωγή πολύ χρήσιμων προϊόντων με ειδικές ιδιότητες – μαγνητικές, ηλεκτρονικές, ελεγχόμενης διαστολής, καταλυτικές και ιδιότητες σχετιζόμενες με την τεχνολογία των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών.

Το σιδηρονικέλιο συμβάλλει σε αποδοτικές τηλεπικοινωνίες, ασφαλείς μεταφορές, αποδοτική παραγωγή πετρελαίου και βενζίνης, καθαρή και αξιόπιστη παραγωγή ενέργειας, υγιεινολογική κατεργασία τροφίμων και ποτών, ασφαλή και αξιόπιστο ιατρικό εξοπλισμό, καθώς και σε εξοπλισμό μειωμένων εκπομπών από συσκευές έκπλυσης απαερίων έως υβριδικά οχήματα.

Η χρήση του σιδηρονικελίου είναι εξαιρετικά καινοτόμος, ενώ η μεγάλη του χρησιμότητα αντισταθμίζει το σχετικά υψηλό του κόστος. Με αποδειγμένη την καινοτόμο πορεία του, το σιδηρονικέλιο θα διαδραματίζει έναν ακόμα πιο σημαντικό ρόλο στις μελλοντικές κοινωνίες από ότι σήμερα. ^[19]

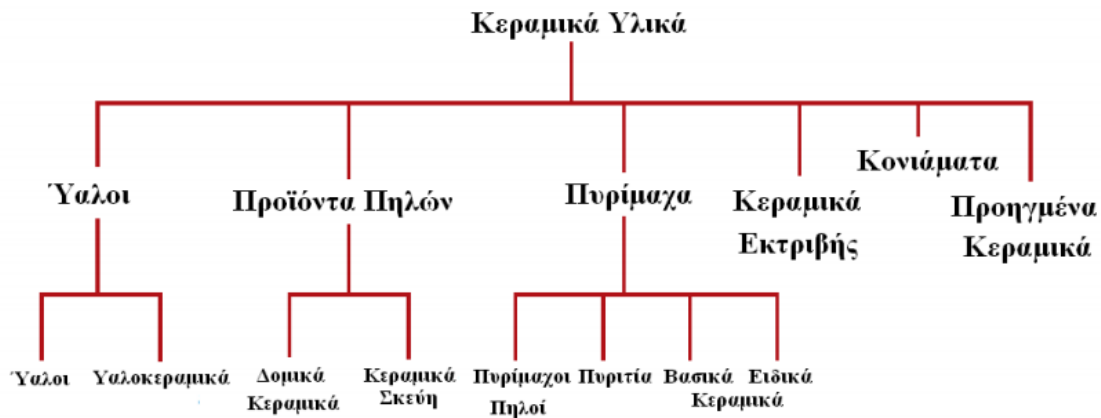
1.2 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

1.2.1 Εισαγωγή

Ο όρος κεραμικά υλικά έχει ευρύτερη χρήση και περιλαμβάνει όλα τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000 °C) είτε κατά το στάδιο της επεξεργασίας είτε κατά το στάδιο της εφαρμογής. Αποτελούνται από δύο ή περισσότερα στοιχεία, όπου το ένα από αυτά είναι μη μέταλλο ή μη μεταλλικό στοιχειακό στερεό. Σύμφωνα με άλλον ορισμό είναι τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά που παράγονται με θερμική κατεργασία και καλύπτουν ένα ευρύτατο φάσμα χημικών συστάσεων και φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων. ^[25,30,31]

Η ονομασία των κεραμικών υλικών προέρχεται από τη λέξη «κέραμος» που σημαίνει «οπτή άργιλος». Περιέχουν μεταλλικά και μη μεταλλικά στοιχεία και χαρακτηρίζονται από ιοντικό όσο και ομοιοπολικό δεσμό. Η δομή τους είναι ετερογενής και οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητές τους καλύπτουν ένα ευρύ πεδίο τιμών και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων, το είδος του δεσμού, το ποσοστό της κρυσταλλικής ή άμορφης δομής, τη μέθοδο και τις συνθήκες παραγωγής.

Τα υλικά αυτά είναι γνωστά από την αρχαιότητα και μέχρι και πριν 50 χρόνια περίπου ο όρος «κεραμικά υλικά» χρησιμοποιούνταν για να περιγράψει τα υλικά προερχόμενα από αργιλικές πρώτες ύλες (κυρίως οξειδία – παραδοσιακά κεραμικά). Τα προηγμένα κεραμικά (νιτρίδια, καρβίδια, βορίδια, κ.ά.) έχουν εντυπωσιακή εξάπλωση και πάμπολλες χρήσεις. Στο Σχήμα 1.11 φαίνεται η ταξινόμηση των κεραμικών υλικών. ^[26,32,33]



Σχήμα 1.11: Ταξινόμηση Κεραμικών Υλικών ^[31]

1.2.2 Ιστορική Αναδρομή

Η ιστορία των κεραμικών υφάινεται μέσα από την ιστορία του ανθρώπου. Η κοινωνία και η τεχνολογία επηρεάστηκε από τα κεραμικά με πολλούς τρόπους, αρχίζοντας από την πρώτη χρήση του πυρόλιθου (τσακμακόπετρα) και του οψιδιανού στη Λίθινη εποχή, την κατασκευή αγγείων από άργιλο, τη χρήση των πυρίμαχων υλικών στη βιομηχανία χάλυβα και σιδήρου, μέχρι την κατασκευή οπτικών ινών για γρήγορες επικοινωνίες.

Τα κεραμικά είναι στερεά υλικά και σχετίζονται άμεσα με τον τρόπο σύνδεσής τους, τη μικτή σύνδεση, «μικτούς δεσμούς». Η σύνδεση αυτή είναι ένας συνδυασμός ομοιοπολικού, ιοντικού και μερικές φορές μεταλλικού δεσμού. Συνίστανται από σειρές διασυνδεδεμένων ατόμων, χωρίς να υπάρχουν διακριτά μόρια. Αυτό το χαρακτηριστικό διαχωρίζει τα κεραμικά από άλλα στερεά μόρια, όπως οι κρύσταλλοι ιωδίου I₂ (αποτελούνται από διακριτά μόρια I₂) και το κερι παραφίνης (συνίσταται από μακρές αλυσίδες μορίων αλκανίων).

Η πλειονότητα των κεραμικών είναι ενώσεις μετάλλων ή μεταλλοειδών ή αμετάλλων. Είναι συνήθως οξειδία, νιτρίδια και καρβίδια. Όμως, στην κατηγορία των κεραμικών ταξινομούνται ο γραφίτης και το διαμάντι. Αυτοί οι τύποι του άνθρακα είναι ανόργανοι, με την πλέον βασική έννοια του όρου (δεν παρασκευάστηκαν από κάποιο ζώντα οργανισμό). ^[27,34]

Ιστορικά, η λέξη «κεραμικά» προέρχεται από την ελληνική λέξη «κέραμος ή κεράννυμι (=ανακατεύω)», που σημαίνει, κατ' επέκταση «πηλός αγγειοπλαστικής» (potter's clay) ή «κεραμική» (pottery). Κατ' άλλους η πιθανή προέλευσή της είναι από το λατινικό ρήμα *cremo* και σημαίνει «ψηήνω». Οι αρχαίοι Έλληνες χρησιμοποιούσαν τη λέξη «κέραμος», προκειμένου να περιγράψουν προϊόντα που προέρχονταν από την ανάμιξη και έψηση υλικών που περιείχαν άργιλο. Ο όρος, κατόπιν, περιλαμβάνει όλα τα προϊόντα που προέρχονται από ψημένη άργιλο, τούβλα, πυρίμαχα ψημένης αργίλου, είδη υγιεινής και είδη εστίασης κ.λπ.

Ο πλέον αποδεκτός ορισμός για τα κεραμικά έχει δοθεί από τον Kingery (Kingery, 1976): «κεραμικό είναι ένα μη μεταλλικό ανόργανο στερεό». Επομένως, σύμφωνα με τον ορισμό αυτό, όλοι οι ανόργανοι ημιαγωγοί είναι κεραμικά. Επίσης, από τον ορισμό προκύπτει ότι ένα υλικό παύει να είναι κεραμικό, όταν τήκεται. Το γυαλί ικανοποιεί τον ορισμό του στερεού που δόθηκε, έχει το δικό του σταθερό σχήμα, αλλά προκύπτει από ένα υγρό που υπερψύχθηκε. Αυτή η ιδιότητα γίνεται φανερή σε υψηλές θερμοκρασίες, όταν μαλακώνει και υφίσταται ξώδη παραμόρφωση. Τα γυαλιά ανήκουν στα κεραμικά, αλλά είναι ξεκάθαρα ειδικά κεραμικά. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα γυαλιά μπορούν να κρυσταλλωθούν και τότε προκύπτει μια νέα κατηγορία κεραμικών, τα «υαλοκεραμικά». Τέλος, όλοι οι αποκαλούμενοι Υψηλής Θερμοκρασίας Υπεραγωγοί (High Temperature Super Conductors, HTSCs), δηλαδή εκείνοι που χάνουν την ηλεκτρική τους αντίσταση σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου, είναι κεραμικά.

Μια άλλη κατηγορία κεραμικών είναι τα πυρίμαχα. Τα πυρίμαχα πυριτίας (SiO_2) κατασκευάστηκαν για πρώτη φορά το 1822. Αν και δεν περιέχουν άργιλο, η χρησιμοποιούμενη διαδικασία κατασκευής τους, δηλαδή, η μορφοποίηση, ξήρανση και έψηση, είναι παρόμοια με εκείνη των παραδοσιακών κεραμικών. Έτσι, ο όρος κεραμικό, παρά την καταστρατήγηση της αρχικής έννοιας του όρου, που αφορούσε προϊόν που έγινε από άργιλο, άρχισε να περιλαμβάνει άλλα προϊόντα που κατασκευάζονται με την ίδια διαδικασία. Η περιοχή των κεραμικών περιλαμβάνει όχι μόνον τα υλικά αυτά καθαυτά, αλλά και την τέχνη και την επιστήμη της κατασκευής και χρήσης στερεών αντικειμένων που περιέχουν ως βασικό συστατικό ένα κεραμικό. Ο ορισμός αυτός καλύπτει το ξεκαθάρισμα των πρώτων υλών, τη μελέτη και παραγωγή των χημικών ενώσεων που περιλαμβάνονται, το σχηματισμό τους σε συστατικά, και, τέλος, τη μελέτη της δομής της σύνθεσης και των ιδιοτήτων.^[34]

1.2.3 Δομικοί Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών

1.2.3.1 Γενικές Ιδιότητες

Τα κεραμικά, γενικά έχουν ιδιαίτερες χαρακτηριστικές ιδιότητες που σχετίζονται με τη δομή τους, αν και η γενίκευση αυτή, μπορεί να οδηγήσει σε παραπλάνηση δεδομένης της ευρύτητας του ορισμού των κεραμικών. Αν ανασκοπήσει κάποιος, όμως, μερικές χαρακτηριστικές ιδιότητες, διαπιστώνει πόσο στενά συνδέονται με το υλικό που συνθέτει ένα κεραμικό.

- Ευθραυστότητα: Η αιτία λόγω της οποίας τα κεραμικά είναι εύθραυστα, εντοπίζεται στον μικτό ιοντικό – ομοιοπολικό δεσμό που συνδέει τα άτομα που συνθέτουν το υλικό. Τα περισσότερα κεραμικά είναι εύθραυστα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά όχι απαραίτητα σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Υψηλή Θερμοχωρητικότητα
- Μικρή ηλεκτρική και θερμική αγωγή: Στα κεραμικά τα ηλεκτρόνια σθένους συγκρατούνται στο δεσμό και δεν είναι ελεύθερα όπως στην περίπτωση σύνδεσης των μετάλλων. Στα μέταλλα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια (ηλεκτρονιακό νέφος) είναι εκείνα που σε μεγάλο βαθμό προσδιορίζουν τις ηλεκτρικές και

θερμικές ιδιότητες. Τα κεραμικά μπορούν, επίσης, να έχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

- Υψηλά Σημεία Τήξης: Έχουν μεγαλύτερα από αυτά των μετάλλων
- Μεγάλη Σκληρότητα
- Υψηλό Μέτρο Ελαστικότητας
- Αντοχή σε θλίψη (Compressive Strength): Τα κεραμικά έχουν πολύ μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη από ότι σε εφελκυσμό, ενώ τα μέταλλα έχουν συγκρίσιμες αντοχές σε θλίψη και εφελκυσμό. Τα κεραμικά, γενικά, έχουν χαμηλό βαθμό δυσθραυστότητας, αν και, συνδυάζοντάς τα σε σύνθετα υλικά, μπορεί να αναβαθμιστεί πολύ αυτή η ιδιότητα.
- Αντοχή σε Διάβρωση
- Χημική Αδράνεια (Chemical Insensitivity): Τα κεραμικά είναι, συνήθως, σταθερά σε σκληρό χημικό και θερμικό περιβάλλον.
- Διαφάνεια (Transparent): Πολλά κεραμικά είναι διαφανή επειδή έχουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα (E_g).^[31,32,34,35]

Στους Πίνακες 1.1 και 1.2 γράφονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των Κεραμικών Υλικών.^[32,36]

Πίνακας 1.1: Πλεονεκτήματα Κεραμικών Υλικών

<u>ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</u>
✓ Σχετικά Χαμηλή Πυκνότητα (πιο ελαφριά)
✓ Υψηλό Σημείο Τήξης (μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών υψηλής θερμοκρασίας)
✓ Υψηλό Μέτρο Ελαστικότητας(πιο στιβαρά)
✓ Χαμηλή Θερμική και Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (μονωτές)
✓ Καλή Αντίσταση σε Θλίψη (πιο ανθεκτικά)
✓ Πολύ Υψηλή Σκληρότητα (πιο ανθεκτικά σε φθορά)
✓ Καλή Αντοχή στη Διάβρωση και την Τριβή
✓ Καλή Αντοχή στη Φωτιά

Πίνακας 1.2: Μειονεκτήματα Κεραμικών Υλικών

<u>ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</u>
✓ Μικρή Αντίσταση σε Εφελκυσμό και Κάμψη (ψαθυρή συμπεριφορά)
✓ Ευκολία Θραύσης
✓ Εύκολη Διάδοση Ρωγμών
✓ Μικρή Αντοχή σε Κόπωση, Λυγισμό και Κρούση
✓ Μεγάλη Επίδραση Μικροδομής και Πορώδους στις Μηχανικές και Φυσικές τους Ιδιότητες
✓ Συνήθως Υψηλό Κόστος Παραγωγής

1.2.3.2 Σύγκριση Κεραμικών – Μεταλλικών Υλικών

Τα Κεραμικά Υλικά υπερτερούν έναντι των Μεταλλικών λόγω των παρακάτω χαρακτηριστικών τους:

- Της σχετικά χαμηλής πυκνότητάς τους
- Του υψηλού σημείου τήξης τους
- Του υψηλού μέτρου ελαστικότητάς τους
- Της χαμηλής θερμικής και ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας
- Της καλής τους αντίστασης σε θλίψη
- Της πολύ υψηλής τους σκληρότητας
- Της πυρίμαχης, αντιδιαβρωτικής και αντιτριβικής τους συμπεριφοράς.

Όμως μειονεκτούν και λόγω άλλων χαρακτηριστικών τους, τα οποία είναι τα εξής:

- Η μικρή τους αντίσταση σε εφελκυσμό
- Η ευθραυστότητά τους
- Το υψηλό κόστος παραγωγής ορισμένων από αυτά
- Η εύκολη διάδοση των ρωγμών
- Η μεγάλη επίδραση της μικροδομής, των δευτερευουσών φάσεων και του πορώδους στην αντοχή σε θραύση και στις φυσικές τους ιδιότητες
- Η μικρή αντοχή τους σε κόπωση, λυγισμό και κρούση
- Η έλλειψη ειδικών μεθόδων μη καταστροφικών δοκιμών για τον έλεγχό τους. ^[31,33]

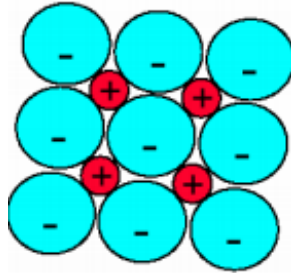
1.2.3.3 Δομή Κεραμικών Υλικών

Τα κεραμικά υλικά περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερα στοιχεία, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς, δηλ. ιοντικούς, ομοιοπολικούς ή συνδυασμό αυτών (μικτούς δεσμούς) και ακολουθούν είτε περιοδική διάταξη (κρυσταλλικά κεραμικά) είτε τυχαία διάταξη (άμορφα γυαλιά). Ο χαρακτήρας που επικρατεί προσδιορίζεται από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των συνδεομένων ατόμων. Με αυτό το κριτήριο υπάρχουν οι εξής δυνατότητες:

- Μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας: Ιοντικός χαρακτήρας.
- Μηδενική διαφορά ηλεκτραρνητικότητας: Ομοιοπολικός χαρακτήρας.
- Ενδιάμεσες τιμές διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας: Μικτός χαρακτήρας. ^[36]

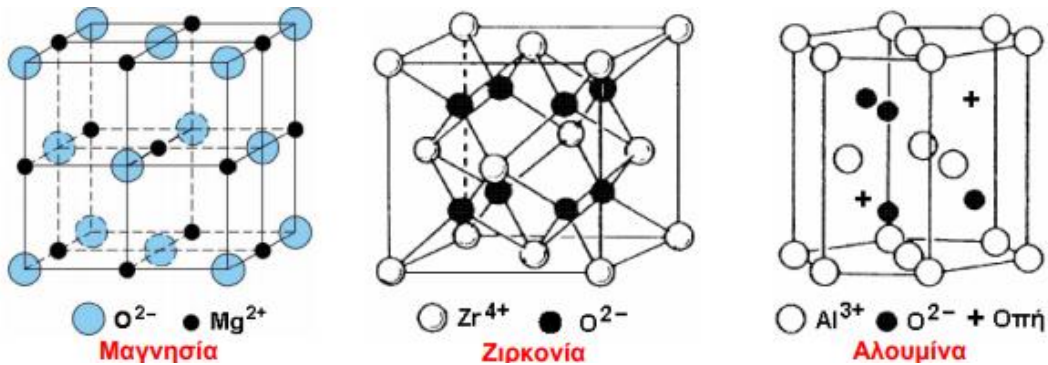
Τα χαρακτηριστικά των Ιοντικών Κεραμικών (Ionic Ceramics) είναι τα παρακάτω:

- Είναι ενώσεις μετάλλου – αμετάλλου με τη μορφή ιόντων που συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως. Τα κατιόντα είναι μικρότερα σε μέγεθος από τα ανιόντα, κάθε κατιόν πρέπει να εφάπτεται σε όλα τα ανιόντα που το περιβάλλουν, ενώ τα ανιόντα δεν πρέπει να εφάπτονται μεταξύ τους (Σχήμα 1.12).



Σχήμα 1.12: Ιοντικός Δεσμός^[36]

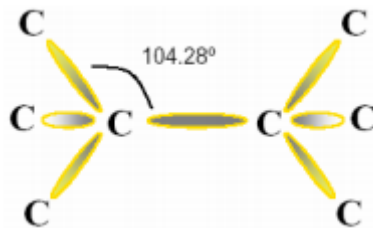
- Τα κεραμικά με πυκνότερη διάταξη ιόντων επιδεικνύουν σταθερότερη δομή (οι ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις δημιουργούν σταθερές κρυσταλλικές δομές).
- Οι συνηθέστερες κρυσταλλικές δομές των ιοντικών κεραμικών είναι (Σχήμα 1.13):
 - a) Η κυβική εδροκεντρωμένη (FCC), π.χ. η μαγνησία (MgO) και η κυβική ζirkονία (ZrO₂).
 - b) Η μέγιστης πυκνότητας εξαγωνική (HCP), π.χ. η αλουμίνα (Al₂O₃).^[31,36]



Σχήμα 1.13: Κρυσταλλικές Δομές Ιοντικών Κεραμικών^[36]

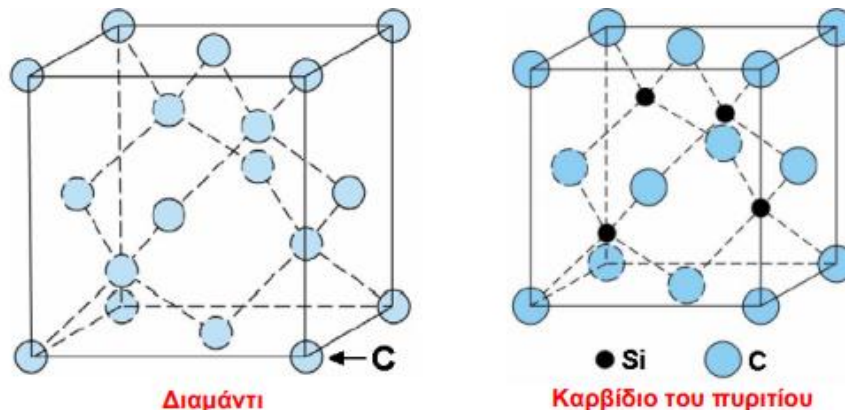
Τα χαρακτηριστικά των Ομοιοπολικών Κεραμικών (Covalent Ceramics) είναι τα παρακάτω:

- Είναι ενώσεις δύο αμετάλλων ή καθαρά στοιχεία, π.χ. η πυριτία (SiO₂), το διαμάντι (C), το πυρίτιο (Si). Τα άτομα συνδέονται με κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων της εξωτερικής τους στιβάδας (Σχήμα 1.14).



Σχήμα 1.14: Ομοιοπολικός Δεσμός^[36]

- Συνηθέστερη δομή είναι η κυβική είτε κρυσταλλική (με δημιουργία αλυσίδων, επίπεδων ή τρισδιάστατων πλεγμάτων), π.χ. το ανθρακοπυρίτιο (β -SiC), είτε άμορφη, π.χ. όλα τα εμπορικά γυαλιά, τα οποία έχουν βασική μονάδα τετράεδρα SiO_2 που ενώνονται μεταξύ τους με διάφορους τρόπους δίνοντας κεραμικά διαφορετικών μικροδομών (Σχήμα 1.15).^[36]



Σχήμα 1.15: Κρυσταλλικές Δομές Ομοιοπολικών Κεραμικών^[36]

1.2.4 Κατηγορίες και Εφαρμογές

Τα Κεραμικά Υλικά ταξινομούνται στις εξής δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Παραδοσιακά (Traditional)

Ο όρος «παραδοσιακό» δηλώνει κάτι σχετικά συμβατικό, το οποίο συναντάται σε αφθονία στη φύση, κατεργάζεται εύκολα και φθηνά και είναι ευρείας χρήσης στην καθημερινή ζωή για πολλά χρόνια. Υπάρχουν δύο κλάδοι της βιομηχανίας παραδοσιακών κεραμικών:

- Ο πρώτος κλάδος χρησιμοποιεί αργιλικά ορυκτά χωρίς άλλες προσθήκες για την παραγωγή δομικών υλικών (τούβλα, πλακίδια, σωλήνες, κλπ.) σε μεγάλη έκταση παραγωγής.
- Ο δεύτερος κλάδος αφορά σε κεραμικά αργιλοπυριτικής βάσης, τα οποία παράγονται από πρώτες ύλες που περιέχουν 20% αργιλικά ορυκτά (china clay, ball clay, calcined flint, feldspar). Το μίγμα που προκύπτει περιέχει 50 – 60% άργιλο, υπόκειται σε έψηση σε υψηλή θερμοκρασία (της τάξης των 850 – 1200 °C) και προκύπτει υλικό μικροπορώδες φάση με μικτή δομή, όπου διακρίνεται κρυσταλλική και υαλώδης φάση. Για τον έλεγχο του πορώδους προστίθεται συνήθως ευτηκτικό υλικό (άστριοι-feldspar) μέχρι ποσοστού ~50%. Το τελικό προϊόν είναι διάφορα είδη πορσελάνης.

Στον Πίνακα 1.3 παρουσιάζονται μερικά βασικά παραδοσιακά κεραμικά μαζί με τις εφαρμογές τους.^[36,37]

Πίνακας 1.3: Παραδοσιακά Κεραμικά και Εφαρμογές

ΚΕΡΑΜΙΚΟ	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
Γυαλί (με βάση το SiO_2)	Τζάμια, είδη κουζίνας, επισμαλτώσεις, εφυσάλωματα, κ.λπ.
Πηλός, άργιλος (π.χ. καολίνης $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Πήλινα αγγεία, τούβλα, αποχετευτικοί αγωγοί, πιατικά
Τσιμέντο ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)	Οικοδομικά υλικά, σκυρόδεμα
Πυρίμαχα (MgO , CaO , SiO_2)	Πυρότουβλα, καλούπια, χωνευτήρια
Πορσελάνη	Πιάτα, βάζα, διακοσμητικά είδη, οδοντιατρικά υλικά, ηλεκτροτεχνικά υλικά

Τα βασικά συστατικά στα περισσότερα παραδοσιακά κεραμικά είναι τα παρακάτω:

- a) Άργιλος ή Πηλός: Προστίθεται στο μίγμα με τη μορφή λεπτών κόκκων, διαμέτρου $\sim 1\mu\text{m}$. Είναι ένυδρο πυριτικό αργίλιο (τριμερές σύστημα): Al_2O_3 , SiO_2 και H_2O . Μίγμα της με νερό δίνει εύπλαστη μάζα που διαμορφώνεται εύκολα και διατηρεί το σχήμα της μετά από ξήρανση ή έψηση. Το χρώμα του τελικού προϊόντος εξαρτάται από την περιεκτικότητα της αργίλου σε ακαθαρσίες (οξειδία).
- b) Πυριτική Άμμος: Αποτελείται από μικροσκοπικούς κόκκους άνυδρου SiO_2 . Προστίθεται στην άργιλο, προκειμένου να της αυξήσει τη δυστηκτότητα και να διατηρήσει την πλαστικότητα του τελικού προϊόντος.
- c) Προστιθέμενα Ευτηκτικά Οξειδία: Είναι ενώσεις χαμηλού σημείου τήξης. Συνήθως χρησιμοποιούνται $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ή $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Στο αρχικό μίγμα (υγρή κατάσταση) διαβρέχουν τα σωματίδια αργίλου και άμμου και ελαττώνουν το πορώδες. Στο τελικό προϊόν αποτελούν την υαλώδη φάση.^[36,38]
 - ο Προηγμένα ή Νεότερα (Advanced)

Τα προηγμένα κεραμικά υλικά είναι υλικά αυξημένων απαιτήσεων, με ειδικές προδιαγραφές που δημιουργήθηκαν με την ανάπτυξη των νέων τεχνολογιών. Είναι κυρίως οξειδία, καρβίδια, νιτρίδια και βορίδια που συνδυάζουν μοναδικές ιδιότητες, όπως εξαιρετική μηχανική αντοχή, μεγάλη σκληρότητα, μοναδικές μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, πολύ καλές θερμομηχανικές ιδιότητες που διατηρούνται σε υψηλή θερμοκρασία, θερμομονωτικές ιδιότητες, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, κ.λ.π.

Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζονται μερικά βασικά προηγμένα κεραμικά μαζί με τις εφαρμογές τους.^[36,37]

Πίνακας 1.4: Προηγμένα Κεραμικά και Εφαρμογές

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ/ΚΕΡΑΜΙΚΟ	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ-ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
<p>Τεχνικά κεραμικά</p> <ul style="list-style-type: none"> - καρβίδια (WC, TiC, SiC, B₄C) - νιτρίδια (TiN, Si₃N₄, BN) - οξειδία (Al₂O₃, ZrO₂) - οξυνιτρίδια (Si-Al-O-N) 	<p>Μεγάλη σκληρότητα και αντοχή στη φθορά-τριβή. Κατασκευή εργαλείων κοπής, εδράνων, τριβέων, παξιμαδιών, ακροφυσίων, εξαρτημάτων μηχανών εσωτερικής καύσης, αεριοστροβίλων, κ.λπ.</p>
<p>Ηλεκτροκεραμικά</p> <ul style="list-style-type: none"> - Al₂O₃, ZnO, BaTiO₃, PbZrO₃ 	<p>Ηλεκτρομονωτικές ιδιότητες, πιεζοηλεκτρικό και σιδηροηλεκτρικό φαινόμενο. Κατασκευή μονωτήρων (μπουζί), αισθητήρων.</p>
<p>Μαγνητικά κεραμικά</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fe₃O₄, NiFe₂O₄ 	<p>Μαγνητικές ιδιότητες. Κατασκευή μαγνητών, πυρήνων, κ.λπ.</p>
<p>Υπεραγώγιμα κεραμικά</p> <ul style="list-style-type: none"> - YBa₂Cu₃O₇, Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ 	<p>Μηδενική αντίσταση σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Κατασκευή συρμάτων, πηνίων, ηλεκτρογεννητριών, αισθητήρων, αιωρούμενων μαγνητικά τρένων, κ.λπ.</p>
<p>Καταλύτες</p> <ul style="list-style-type: none"> - Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, 2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂ 	<p>Προσροφητικές ιδιότητες, καταλυτικές ιδιότητες. Χρήση στη χημική και πετροχημική βιομηχανία, καταλύτες αυτοκινήτων.</p>
<p>Βιοκεραμικά</p> <ul style="list-style-type: none"> - Υδροξυαπατίτης Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ - TiN - Al₂O₃, ZrO₂ 	<p>Συμβατότητα με τον ανθρώπινο οργανισμό (βιοσυμβατότητα). Ιατρικές εφαρμογές: εμφυτεύματα ορθοπεδικά, οδοντιατρικά, κ.λπ.</p>

Επίσης, τα προηγμένα κεραμικά κατατάσσονται και με βάση τη χημική τους σύσταση με κριτήριο το βασικό μη μεταλλικό στοιχείο των ενώσεών τους (O, C, N, B, Si, F) σε κατηγορίες, οι οποίες είναι οι παρακάτω:

- Οξειδία (Al₂O₃, ZrO₂, UO₂, πυριτικά γυαλιά)
- Καρβίδια (SiC, B₄C, WC, TiC)
- Νιτρίδια (Si₃N₄, TiN, AlN, GaN, BN)
- Βορίδια (ZrB₂, TiB₂)
- Πυριτίδια (MoSi₂, TiSi₂)
- Φθορίδια (CaF₂, LiF)

Όσον αφορά τις χρήσεις των προηγμένων κεραμικών είναι οι εξής:

- Θερμικές
- Μηχανικές
- Χημικές ή Βιολογικές
- Ηλεκτρικές ή Μαγνητικές
- Οπτικές

Στον Πίνακα 1.5 αναλύονται οι παραπάνω χρήσεις ως προς τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους. ^[36,39]

Πίνακας 1.5: Κατηγορίες Εφαρμογών Προηγμένων Κεραμικών

ΧΡΗΣΕΙΣ	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
Θερμικές	Πυριμαχικότητα, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, κατάλληλη θερμική αγωγιμότητα (υψηλή ή χαμηλή)	Στοιχεία υψηλών θερμοκρασιών, στόμια καυστήρων, θερμαντικά στοιχεία εναλλακτών θερμότητας, θερμομονωτές, υποδοχείς τηγμένων μετάλλων.
Μηχανικές	Μακρόχρονη αντοχή σε κόπωση, θερμικό αιφνιδιασμό, αντοχή σε τριβή υπό υψηλές θερμοκρασίες	Αντιτριβικά μέρη, κοπτικά εργαλεία, μέρη μηχανών κινητήρων και τουρμπίνων.
Χημικές/Βιολογικές	Αντοχή σε διάβρωση, βιοσυμβατότητα	Αντιδιαβρωτικά μέρη, καταλυτικοί φορείς, περιβαλλοντική προστασία, αισθητήρες, ιατρικά εμφυτεύματα.
Ηλεκτρικές/Μαγνητικές	Κατάλληλη ηλεκτρική αγωγιμότητα (υψηλή ή χαμηλή), διηλεκτρικές, πιεζοηλεκτρικές, ημιαγώγιμες ιδιότητες, κλπ.	Θερμαντικά στοιχεία, μονωτές, μαγνήτες, υποστρώματα, ηλεκτρονικά πακέτα, στερεοί ηλεκτρολύτες, υπεραγωγοί.
Οπτικές	Χαμηλή απορροφητικότητα	Λάμπες, οπτικές ίνες, οπτικά παράθυρα.

Τέλος, κάποιες γενικές εφαρμογές που αφορούν τα κεραμικά υλικά είναι οι παρακάτω:

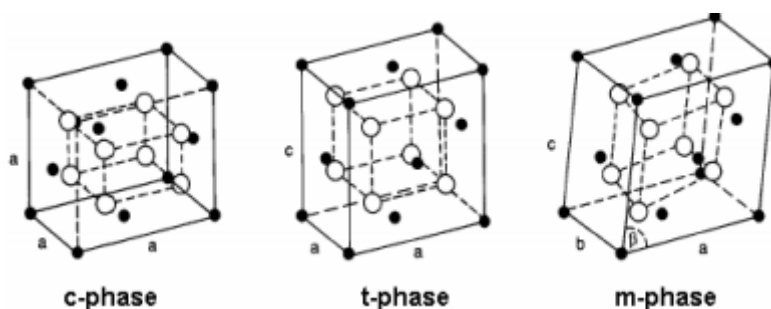
- Σε συνήθεις χρήσεις: Όπως είναι τα γυάλινα σκεύη, κεραμικά πλακίδια, οπτόπλινθοι, κεραμίδια, μαγνήτες κτλ.
- Στην Ιατρική: Όπως είναι τα βιοκεραμικά εμφυτεύματα, οδοντιατρική αποκατάσταση κτλ.
- Στις Τηλεπικοινωνίες: Όπως είναι τα μικρόφωνα, οπτικές ίνες κτλ.
- Στην Αυτοκινητοβιομηχανία: Όπως είναι τα μπουζί, καταλύτες κτλ.
- Στην Αεροδιαστημική: Όπως είναι τα παράθυρα υψηλής αντοχής στη θερμοκρασία, κεραμικές επικαλύψεις, συσσωρευτές κτλ.
- Στην Ηλεκτρονική: Όπως είναι οι μονωτές, πυκνωτές, υπεραγωγοί, ηλεκτρονικά εξαρτήματα κτλ. ^[32]

1.2.5 Οξείδιο του Ζιρκονίου ή Ζιρκονία (ZrO_2)

Ο Garvie, το 1975, αναφέρθηκε στη ζιρκονία, χαρακτηρίζοντάς την ως «κεραμικό ατσάλι». Οι τιμές των μηχανικών της ιδιοτήτων είναι πολύ υψηλές.

Η ζιρκονία είναι πολυφασικό υλικό και έχει υψηλό σημείο τήξης, στους $2680\text{ }^\circ\text{C}$. Η ζιρκονία υψηλής καθαρότητας κρυσταλλώνεται σε τρία διαφορετικά κρυσταλλογραφικά συστήματα, όπως φαίνονται και στο Σχήμα 1.16, και έχουν ως εξής:

- Σε θερμοκρασία $T > 2680\text{ }^\circ\text{C}$: Κυβική Δομή (c-phase)
- Σε θερμοκρασία μεταξύ $1150 - 2680\text{ }^\circ\text{C}$: Τετραγωνική Δομή (t-phase)
- Σε θερμοκρασία $T < 1150\text{ }^\circ\text{C}$: Δομή στο Μονοκλινές Σύστημα (m-phase)



Σχήμα 1.16: Κρυσταλλικές Δομές Ζιρκονίας^[36]

Κάθε μετατροπή μεταξύ των τριών φάσεων συμβαίνει λόγω άσκησης δύναμης στην επιφάνεια του υλικού, η οποία προκαλεί μία ογκομετρική μεταβολή στον κρύσταλλο. Από την τετραγωνική στη μονοκλινή φάση, η ζιρκονία παρουσιάζει ογκομετρική διαστολή 3% έως 5% (~4,5% περίπου), ενώ από τη μονοκλινή στην τετραγωνική εμφανίζει μείωση του όγκου 3% έως 5%. Οι εναλλαγές του όγκου εισάγουν τάσεις και δημιουργούν ρωγμές στη μάζα του υλικού, επηρεάζοντας δραματικά τις μηχανικές του ιδιότητες. Ελέγχοντας ή περιορίζοντας το φαινόμενο αυτό, προκύπτουν θετικές επιπτώσεις στη συμπεριφορά του υλικού. Προσθέτοντας σταθεροποιητικά οξείδια, όπως MgO , CaO ή Y_2O_3 , ελέγχεται η ογκομετρική διαστολή και σταθεροποιείται στην τετραγωνική φάση σε θερμοκρασία δωματίου.^[36,40]

Ανάλογα με το ποσοστό του προστιθέμενου οξειδίου σταθεροποίησης, λαμβάνονται διάφορα είδη ζιρκονίας. Για παράδειγμα, στην περίπτωση προσθήκης υττρίας (Y_2O_3):

- Προσθήκη υττρίας σε ποσοστό mol μεγαλύτερο από 9% δίνει ζιρκονία κυβικής δομής, γνωστή ως πλήρως σταθεροποιημένη ζιρκονία (fully stabilized zirconia, FSZ). Η FSZ χρησιμοποιείται σε ηλεκτρικές εφαρμογές.
- Προσθήκη υττρίας σε ποσοστό mol μεταξύ 3 – 9% δίνει τη μερικώς σταθεροποιημένη ζιρκονία (partially stabilized zirconia, PSZ), στην οποία συνυπάρχουν και οι τρεις κρυσταλλικές δομές. Η PSZ έχει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα που παραμένει σταθερή με μεταβολή της θερμοκρασίας και υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής.
- Προσθήκη υττρίας σε ποσοστό mol μικρότερο από 3% δίνει λεπτόκοκκη τετραγωνική πολυκρυσταλλική ζιρκονία (Tetragonal Zirconia Polycrystals, TZP), με πολύ καλή μηχανική αντοχή.

Κάποιες από τις ιδιότητες της ζirkονίας είναι οι παρακάτω:

- Αντοχή στην υγρασία
- Υψηλή αντοχή στην κάμψη: 1400 Mpa
- Σκληρότητα κατά Vickers: 1200 HV
- Αντοχή στην πίεση: 2000 Mpa
- Πολύ υψηλό σημείο τήξης: 2680 °C ^[36,41]

1.3 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

1.3.1 Εισαγωγή

«Σύνθετα είναι τα υλικά, τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους» είπε ο Agarwal το 1990.

Για ένα σύστημα ο όρος «σύνθετο» σημαίνει ότι τούτο αποτελείται από δύο ή περισσότερα διακριτά μέρη. Από γενική άποψη, λοιπόν, ένα υλικό αποτελούμενο από δύο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά ή φάσεις, μπορεί να χαρακτηριστεί ως σύνθετο υλικό (composite material).

Πιο ειδικά σήμερα ως σύνθετα αναγνωρίζονται εκείνα τα υλικά, τα οποία συντίθενται από επιμέρους υλικά με σημαντικά διαφορετικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες μεταξύ τους, ενώ και το ίδιο το σύνθετο υλικό έχει επίσης σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες των συστατικών του.

Για να καταταχθεί ένα υλικό στην κατηγορία των σύνθετων, θα ακολουθείται ο εξής κανόνας: Το υλικό πρέπει να προκύπτει ως συνδυασμός συστατικών μερών, στα οποία οι ιδιότητες του ενός από τα μέρη αυτά να είναι σημαντικά μεγαλύτερες από του άλλου (τουλάχιστον 5πλάσιες) και η κατ' όγκο περιεκτικότητα του ενός να μην είναι πολύ μικρή (> 10 %).^[42,43,45]

1.3.2 Ιστορική Αναδρομή

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρύτατα από τον άνθρωπο από αρχαιοτάτων χρόνων. Υλικά που εύκολα βρίσκουμε στη φύση (ξύλο, πέτρα, πηλός, κόκαλα) χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα από τον άνθρωπο, ο οποίος σύντομα έμαθε να βελτιώνει τις ιδιότητές τους ενισχύοντας τα υλικά αυτά με πρόσθετα συστατικά.

Για παράδειγμα, οι Αιγύπτιοι (5000 π.Χ.) χρησιμοποιούσαν την τεχνική της ενίσχυσης τούβλων πηλού με πλέγμα άχυρων, με αποτέλεσμα τη μείωση των τάσεων συστολής που αναπτύσσονταν κατά την ξήρανση του πηλού. Επίσης, παρατήρησαν ότι οι πλάκες από πολύστρωτες βέργες ξύλου, παρουσίαζαν πολύ μεγαλύτερη αντοχή από το φυσικό ξύλο έναντι στρέβλωσης που οφειλόταν στην απορρόφηση υγρασίας.

Στη Μεσοποταμία (1000 π.Χ.) εφαρμόστηκε η τεχνική του βερνικόματος των τούβλων και των πλακιδίων με σκοπό τον περιορισμό της επιφανειακής φθοράς, ενώ, κατά τους Ρωμαϊκούς χρόνους, η οδοποιία στηρίχθηκε στην ενίσχυση του οδοστρώματος με τρίμματα κεραμιδιών.

Η χρήση της σιδηρόβεργας για προεντεταμένο σκυρόδεμα, που χρησιμοποιείται στις οικοδομές της σύγχρονης εποχής, δεν είναι παρά η μετεξέλιξη της τεχνικής της ανάμιξης γύψου με ζωικό τρίχωμα, η οποία ήταν μια πρακτική μέθοδος ενίσχυσης εύθραυστων υλικών κατασκευής στους αναπτυσσόμενους πολιτισμούς.

Το πρώτο σύνθετο υλικό βασισμένο σε μήτρα πλαστικού εμφανίστηκε τη δεκαετία του 1920 και επρόκειτο για μίγμα ινιδίων ξύλου με φαινολική φορμαλδεΰδη, γνωστό αργότερα ως βακελίτης προς τιμή του Βέλγου επιστήμονα Leo Baekeland.^[42,44]

Η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών με ενίσχυση ινών κατά τη διάρκεια των τελευταίων 30 ετών υπήρξε ραγδαία και συνδυάστηκε με την προηγηθείσα ανάπτυξη των υψηλής αντοχής ινών γυαλιού και των υψηλής δυσκαμψίας ινών βορίου (1960) και την έντονη τάση της αεροδιαστημικής βιομηχανίας για μεγαλύτερη απόδοση με παράλληλη μείωση βάρους αεροσκαφών και διαστημοπλοίων.

Το 1964 διατέθηκαν στην αγορά, αρχικά σε μικρές ποσότητες, οι ίνες άνθρακα (carbon fibers), οι οποίες τελευταία αποτελούν τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες ενισχύσεις στις αεροδιαστημικές κατασκευαστικές εφαρμογές.

Το 1971 διατέθηκαν στο εμπόριο οι ίνες αραμιδίου, οι οποίες τώρα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα ελαστικά αυτοκινήτων, καθώς και σε αρκετές αεροδιαστημικές και ναυπηγικές κατασκευές.

Η ειδική αντοχή (λόγος αντοχής προς πυκνότητα) και η ειδική δυσκαμψία (λόγος δυσκαμψίας προς πυκνότητα) των ενισχυτικών ινών βαίνουν συνεχώς αυξανόμενες τα τελευταία 30 χρόνια, π.χ. η ειδική αντοχή και η ειδική δυσκαμψία των ινών γυαλιού, άνθρακα, αραμιδίου και βορίου έχουν φθάσει στο 10 – 14πλάσιο των αντίστοιχων τιμών του αλουμινίου (ελαφρό μέταλλο).

Τα σύνθετα υλικά καλύπτουν μεγάλο μέρος των εφαρμογών των νέων τεχνολογιών αιχμής στις κατασκευές και έχουν μεταβάλλει σημαντικά τις ακολουθούμενες διαδικασίες σχεδίασης, παραγωγής, ελέγχου και συντήρησης.

Η μεγάλη ποικιλία ινών και ρητινών, καθώς και οι διάφορες μέθοδοι κατασκευής παρέχουν στο σχεδιαστή τη δυνατότητα να επιλέξει το πιο κατάλληλο σύστημα υλικών που καλύπτει τις απαιτήσεις του, σύστημα που έχει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, που πολλές φορές μπορεί να είναι και μοναδικά.

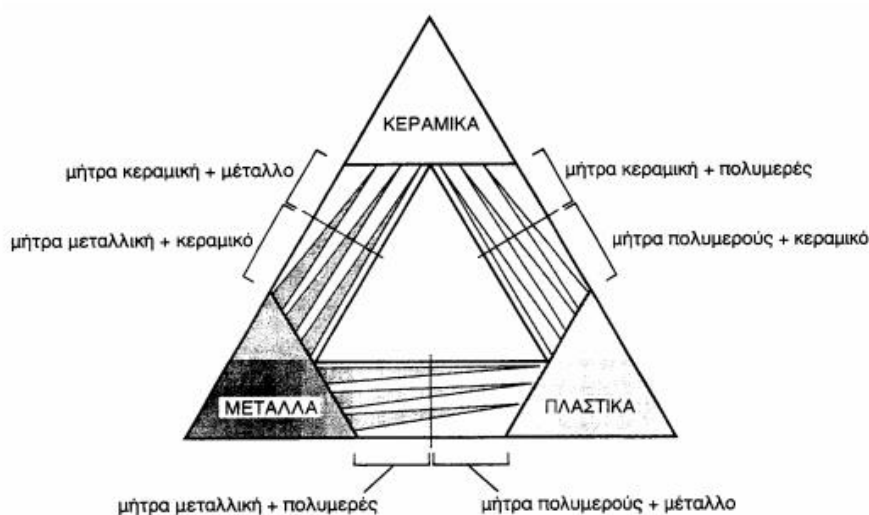
Το μικρό βάρος, η υψηλή αντοχή, η εξαιρετική αντοχή σε διάβρωση, η πολύ καλή συμπεριφορά σε κόπωση, σε κρούση και στη διάδοση ρωγμών, οι σχετικά εύκολες διαδικασίες παραγωγής και το μικρό κόστος συντήρησης είναι μερικοί από τους παράγοντες εκείνους που έχουν οδηγήσει τα σύνθετα υλικά στην πρώτη θέση μεταξύ των κατασκευαστικών υλικών για μεγάλο πλήθος εφαρμογών.

Μερικά μειονεκτήματα των σύνθετων υλικών, όπως: τα υψηλά επίπεδα ερπυσμού, η μικρή αντίσταση σε μηχανική φθορά, η ιδιαίτερη και πολλές φορές ευαίσθητη συμπεριφορά σε δυσμενείς συνθήκες περιβάλλοντος (θαλάσσιο περιβάλλον, υψηλές θερμοκρασίες, χημικό περιβάλλον, κλπ.) καθώς και το αρκετά υψηλό αρχικό τους κόστος, βαθμιαία αντιμετωπίζονται πιο αποτελεσματικά μέσω της συνεχούς τεχνολογικής ανάπτυξης στην παραγωγή νέων και καλλίτερων ινών, ρητινών και εξέλιξης των μεθόδων παραγωγής.^[42]

1.3.3 Σύσταση και Εφαρμογές

Τα σύνθετα υλικά είναι δομικά υλικά που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα συστατικά συνδυασμένα σε μακροσκοπικό επίπεδο και όχι διαλυτά το ένα στο άλλο. Το ένα συστατικό, επονομαζόμενο και ενισχυτική φάση (reinforcing phase), είναι ενσωματωμένο στο δεύτερο συστατικό, που ονομάζεται μήτρα (matrix). Το υλικό της

ενισχυτικής φάσης μπορεί να είναι στη μορφή ινών, σωματιδίων ή νιφάδων, ενώ το υλικό μήτρας είναι συνήθως συνεχές. Παράδειγμα σύνθετου υλικού που βρίσκεται σε καθημερινή χρήση αποτελεί το οπλισμένο σκυρόδεμα, που είναι ενισχυμένο με χαλύβδινες ράβδους. Άλλο παράδειγμα είναι το fiberglass, όπου οι γυάλινες ίνες είναι εμφυτευμένες σε ρητίνη. Το υλικό αυτό χρησιμοποιείται για την κατασκευή θαλασσίων σκαφών και αεροσκαφών. Στο Σχήμα 1.17 παρουσιάζεται ο συνδυασμός ανά δύο των βασικών οικογενειών υλικών – μεταλλικά, πολυμερικά και κεραμικά υλικά – και οι ομάδες σύνθετων που προκύπτουν. ^[42,46]



Σχήμα 1.17: Κατηγορίες Σύνθετων Υλικών ^[46]

Συνδυάζοντας δύο ή περισσότερα υλικά μπορεί να προκύψουν σύνθετα υλικά με καλύτερες ιδιότητες από αυτές των απλών. Π.χ., τα μέταλλα και τα κράματά τους δεν μπορούν πάντα να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις της σύγχρονης τεχνολογίας. Αναφέρουμε χαρακτηριστικά ότι τα υλικά που χρησιμοποιούνται στους δορυφόρους πρέπει να διατηρούν τις διαστάσεις τους ενώ εκτίθενται στο διάστημα σε αλλαγές της θερμοκρασίας από 160 °C έως 90 °C. Η λειτουργία υπό αυτές τις ακραίες συνθήκες θέτει αυστηρούς περιορισμούς στο συντελεστή θερμικής διαστολής, που δεν μπορούν να ικανοποιηθούν από τα συνήθη μέταλλα, άλλα μόνο από σύνθετα υλικά, όπως π.χ. ο συνδυασμός γραφίτη – εποξικής ρητίνης.

Σε πολλές περιπτώσεις, η χρήση σύνθετων υλικών είναι πιο αποδοτική. Για παράδειγμα, στο εξαιρετικά ανταγωνιστικό περιβάλλον των αεροπορικών εταιριών, αναζητούνται συνεχώς τρόποι μείωσης της συνολικής μάζας του αεροπλάνου, χωρίς όμως να ελαττωθεί η σκληρότητα και η αντοχή των δομικών μερών του. Κάτι τέτοιο είναι εφικτό με την αντικατάσταση των συνήθων μεταλλικών κραμάτων από σύνθετα υλικά. Αν και το κόστος αυτών των υλικών μπορεί να είναι υψηλότερο, η ελάττωση του βάρους και η μείωση του κόστους καυσίμου που αυτή συνεπάγεται, κάνουν τη χρήση τους επικερδή. Μείωση του βάρους ενός εμπορικού αεροπλάνου κατά 0.5 kg μπορεί να εξοικονομήσει μέχρι περίπου 1400 L καυσίμου το χρόνο. Αυτό αποτελεί μεγάλο κίνητρο για τη χρήση σύνθετων υλικών, αν αναλογιστεί κανείς ότι τα καύσιμα συνεισφέρουν σημαντικά στο λειτουργικό κόστος των εμπορικών αερογραμμών.

Φυσικά σημαντική είναι η παρουσία των σύνθετων υλικών και στο χώρο των κατασκευών. Τα σύνθετα υλικά που σήμερα χρησιμοποιούνται στις κατασκευές αποτελούνται από ίνες υψηλής εφελκυστικής αντοχής εμποτισμένες με «θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη». Οι συνήθεις τύποι ινών που χρησιμοποιούνται είναι από γυαλί ή αραμίδιο ή άνθρακα. Έχουν μικρό βάρος, εξαιρετικά υψηλή εφελκυστική αντοχή, υψηλή αντοχή σε διάβρωση και δεν επηρεάζονται από τα ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Τα μειονεκτήματα βέβαια που παρατηρούνται στη μηχανική συμπεριφορά των παραπάνω υλικών είναι η παντελής έλλειψη ολκιμότητάς τους, η χαμηλή αντίστασή τους σε ορισμένες περιβαλλοντικές δράσεις και η σημαντική μείωση της αντοχής τους όταν βρίσκονται σε μόνιμη τάση.^[46,47,48]

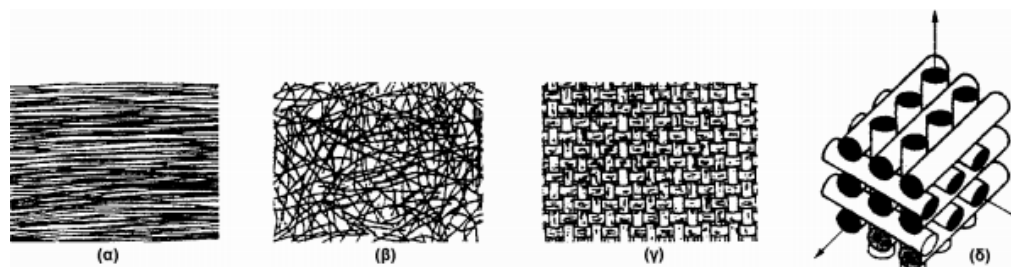
1.3.4 Κατηγορίες Σύνθετων Υλικών

1.3.4.1 Ταξινόμηση με βάση την Ενισχυτική Φάση

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τη γεωμετρία της ενισχυτικής φάσης στις ακόλουθες κατηγορίες:

- (1) Σωματιδιακά (particulate): Αυτά αποτελούνται από σωματίδια μέσα σε μήτρες κραμάτων και κεραμικών. Είναι συνήθως ιστροπικά, δηλαδή παρουσιάζουν τις ίδιες ιδιότητες προς όλες τις κατευθύνσεις, γιατί τα σωματίδια προστίθενται στη μήτρα κατά τυχαίο τρόπο. Τα σωματιδιακά σύνθετα παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όπως βελτιωμένη αντοχή, αυξημένη θερμοκρασία λειτουργίας, αντίσταση οξείδωσης κλπ.
- (2) Νιφάδων (flake): Αυτά αποτελούνται από επίπεδα ενισχυτικά ενσωματωμένα στο μητρικό υλικό. Τα συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των νιφάδων είναι γυαλί, μίκα, αλουμίνιο, και άργυρος. Τα σύνθετα νιφάδων παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όπως μεγαλύτερη αντίσταση στην κάμψη όταν υπό τη μορφή πλάκας στηρίζουν ένα βάρος, υψηλότερη αντοχή, και χαμηλό κόστος. Επειδή όμως δεν είναι εύκολο να δοθεί συγκεκριμένος προσανατολισμός στις νιφάδες, μόνο ένας περιορισμένος αριθμός τέτοιων υλικών είναι διαθέσιμος για χρήση.
- (3) Ινών (fiber): Αυτά αποτελούνται από μητρικά υλικά ενισχυμένα με βραχείς (ασυνεχείς) ή μακριές (συνεχείς) ίνες. Οι ίνες είναι γενικά ανισοτροπικές, αφού έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Σαν μητρικά υλικά χρησιμοποιούνται ρητίνες π.χ. εποξικές, μέταλλα όπως το αλουμίνιο, αλλά και κεραμικά. Τα ινώδη σύνθετα υλικά διακρίνονται περαιτέρω ανάλογα με τον προσανατολισμό και τη διάταξη των ινών μέσα στη μήτρα στα εξής:
 - Μονοδιευθυντικά Σύνθετα: Οι ίνες έχουν όλες την ίδια διεύθυνση.
 - Πολυδιευθυντικά σύνθετα: Οι ίνες έχουν διαφορετικές διευθύνσεις. Αυτά με τη σειρά τους κατατάσσονται στις τρεις παρακάτω υποκατηγορίες:
 - Σύνθετα με ίνες τυχαίας διεύθυνσης.
 - Σύνθετα με ίνες σε πλέξη ύφανσης.
 - Σύνθετα με ίνες σε τρισσορθογώνια ύφανση.

Στο Σχήμα 1.18 φαίνονται κάποιοι τύποι ινών. Συγκεκριμένα στο (α) πρόκειται για μονοδιευθυντικές ίνες, στο (β) για ίνες τυχαίου προσανατολισμού, στο (γ) για ίνες με πλέξη ύφανσης και στο (δ) για ίνες σε τρισσορθογώνια πλέξη. ^[37,42,46]



Σχήμα 1.18: Τύποι Διάταξης Ινών ^[37]

Επιπλέον, τα ινώδη σύνθετα υλικά διακρίνονται και με βάση το λόγο μήκους προς διάμετρο των ινών του (l/d) στις παρακάτω κατηγορίες:

- Συνεχείς ή μεγάλοι μήκους ίνες (continuous fibers): Για $l/d \geq 100$.
- Ασυνεχείς ή κοντές ίνες (discontinuous fibers): Για $l/d < 100$.
- Νηματίδια ή τριχίτες (whiskers): Για $d < 1 \mu\text{m}$ και $l \cong 100 \mu\text{m}$ (πρόκειται για λεπτούς μονοκρυστάλλους κεραμικού υλικού). ^[37,42,46]

1.3.4.2 Ταξινόμηση με βάση το Μητρικό Υλικό – Εφαρμογές

Τα σύνθετα υλικά μπορούν επίσης να ταξινομηθούν με βάση το υλικό μήτρας στο οποίο ενσωματώνεται η ενισχυτική φάση στις ακόλουθες κατηγορίες:

- (1) Πολυμερή (polymer): Τα πιο συνηθισμένα προχωρημένα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούν πολυμερές σαν μητρικό υλικό (π.χ. εποξικές ρητίνες, πολυεστέρα) και λεπτές ίνες σαν ενισχυτικό (γραφίτη, αραμίδια, βόριο). Για παράδειγμα, τα σύνθετα υλικά γραφίτη – εποξικής ρητίνης είναι πέντε φορές ισχυρότερα από το ατσάλι (για το ίδιο βάρος). Ο λόγος που αυτά τα υλικά είναι τα πιο συνηθισμένα σύνθετα είναι το χαμηλό τους κόστος, η υψηλή αντοχή, και η απλή διαδικασία παραγωγής. Το μειονέκτημά τους είναι ότι δεν αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες.
- (2) Μεταλλικά (metal): Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως σαν μητρικά υλικά είναι το αλουμίνιο, το μαγνήσιο και το τιτάνιο, ενώ οι συνήθεις ενισχυτικές ίνες είναι το ανθρακόνημα και το καρβίδιο του πυριτίου. Τα μέταλλα ενισχύονται ώστε να αυξήσουν ή να μειώσουν τις ιδιότητές τους, ανάλογα με τις απαιτήσεις του σχεδιασμού. Για παράδειγμα, οι μεγάλοι συντελεστές θερμικής διαστολής και θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας των μετάλλων μπορούν να μειωθούν με την προσθήκη ινών, όπως το καρβίδιο του πυριτίου. Τα μεταλλικά συνθετικά υλικά παρουσιάζουν πλεονεκτήματα έναντι των αντίστοιχων πολυμερών, π.χ. μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αλλά φυσικά έχουν μεγαλύτερο βάρος.

- (3) Κεραμικά (ceramic): Τα σύνθετα κεραμικά υλικά παρουσιάζουν υψηλή αντοχή, σκληρότητα, αντοχή στη θερμοκρασία, χημική αδράνεια, και χαμηλή πυκνότητα. Ωστόσο, τα κεραμικά υλικά από μόνα τους είναι εύθραυστα. Ενισχύοντάς τα με ίνες άνθρακα ή καρβιδίου του πυριτίου, γίνονται πιο ανθεκτικά και ελκυστικά για εφαρμογές όπου απαιτούνται υψηλές μηχανικές ιδιότητες και αντοχή σε ακραίες θερμοκρασίες. Αυτό συμβαίνει γιατί με την προσθήκη των ινών η καταστροφή του υλικού λαμβάνει χώρα βαθμιαία και όχι απότομα.
- (4) Άνθρακα (carbon): Υπάρχουν και σύνθετα υλικά που το μητρικό υλικό είναι ο άνθρακας ενώ οι ενισχυτικές ίνες είναι από ανθρακόνημα. Χρησιμοποιούνται σε περιβάλλοντα πολύ υψηλής θερμοκρασίας (μέχρι περίπου 3000 °C), ενώ είναι 20 φορές ισχυρότερα και 30% ελαφρύτερα από τις ίνες γραφίτη. Ο άνθρακας από μόνος του είναι σκληρός αλλά εύθραυστος, όπως τα κεραμικά. Η ενίσχυση από ανθρακόνημα του προσδίδει πλεονεκτήματα όπως αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλή πυκνότητα, αντίσταση στην καταπόνηση από επαναλαμβανόμενη χρήση, υψηλή θερμική αγωγιμότητα, και υψηλό συντελεστή τριβής. Στα μειονεκτήματα περιλαμβάνονται το υψηλό κόστος και η τάση για οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες. ^[37,46]

Παρακάτω θα αναφερθούν οι εφαρμογές των παραπάνω κατηγοριών:

- Τα προηγμένα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας χρησιμοποιούνται ως υλικά υψηλών προδιαγραφών στη ναυπηγική, αεροναυπηγική και αυτοκινητοβιομηχανία, αλλά και στην κατασκευή εδράνων, τριβέων, οδοντωτών τροχών και άλλων στοιχείων μηχανών, που εκτός της μηχανικής αντοχής παίζει σπουδαίο ρόλο και η ελαχιστοποίηση του βάρους της κατασκευής.
- Τα σύνθετα υλικά αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην πολεμική αεροπορία αντικαθιστώντας τα βαρύτερα μεταλλικά εξαρτήματα. Στην πολιτική αεροπορία χρησιμοποιούνται λιγότερο για λόγους ασφαλείας, κυρίως για δευτερεύουσες δομές όπως το πηδάλιο, το επίστρωμα του δαπέδου κ.λπ. Η υψηλή αντοχή των σύνθετων πολυμερών και η σταθερότητα που παρουσιάζουν σε μεγάλες μεταβολές της θερμοκρασίας, τα καθιστούν ελκυστικά και για διαστημικές εφαρμογές. Το Spaceship One, το πρώτο επανδρωμένο αεροσκάφος που πέταξε πάνω από τη γήινη ατμόσφαιρα το 2004 φτάνοντας σε ύψος 100 km, ήταν φτιαγμένο από σύνθετο υλικό γραφίτη εποξικής ρητίνης. Το ίδιο υλικό χρησιμοποιήθηκε και για τις πόρτες φορτοεκφόρτωσης του διαστημικού λεωφορείου. Αναφέρουμε ακόμη ότι οι ίνες αραμιδίου (Kevlar) χρησιμοποιούνται σε κράνη και αλεξίσφαιρα γιλέκα.
- Τα προηγμένα σύνθετα μεταλλικής μήτρας χρησιμοποιούνται για την κατασκευή στοιχείων μηχανών εσωτερικής καύσης, αεροστροβίλων αλλά και εργαλείων (cermet WC/Co) και γενικά εξαρτημάτων, που απαιτείται να αντέχουν σε έντονες μηχανικές καταπονήσεις και σε διαβρωτικό περιβάλλον. Ένα σύνθετο υλικό βορίου-αλουμινίου χρησιμοποιήθηκε για να στηρίξει το κυρίως σώμα του διαστημικού λεωφορείου, μειώνοντας το βάρος (σε σχέση

με άλλα μέταλλα) αλλά και τις απαιτήσεις για θερμομόνωση, λόγω της χαμηλής θερμικής του αγωγιμότητας.

- Τα προηγμένα σύνθετα κεραμικής μήτρας βρίσκουν επίσης εφαρμογή στην κατασκευή εργαλείων και εξαρτημάτων, όπως της μεταλλικής. Όμως αυτά βρίσκουν κυρίως εφαρμογή σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών, όπου τα πολυμερή και μεταλλικά σύνθετα δεν μπορούν να ανταπεξέλθουν, π.χ. στις θερμικές ασπίδες διαστημικών οχημάτων.
- Τα σύνθετα υλικά αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται στα φρένα αεροπλάνων, αν και πιο ακριβά από τα αντίστοιχα μεταλλικά, γιατί είναι πιο ανθεκτικά, μειώνουν τη διάρκεια του φρεναρίσματος, και είναι ελαφρύτερα. Επίσης, χρησιμοποιούνται στις κωνικές μύτες των διαστημικών λεωφορείων λόγω του μικρού τους βάρους και της ανθεκτικότητας στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την επαναφορά στη γήινη ατμόσφαιρα.^[37,46]

Παρακάτω δίνεται ο Πίνακας 1.6 στον οποίο γίνεται μία σύνοψη των εφαρμογών των σύνθετων υλικών.

Πίνακας 1.6: Προηγμένα Σύνθετα Υλικά και Εφαρμογές

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
Πολυμερικής Μήτρας - ίνες Kevlar / εποξική ρητίνη - ίνες γραφίτη / πολυεστέρας	Αεροναυπηγική-ναυπηγική, είδη σπορ Αεροναυπηγική-αυτοκινητοβιομηχανία
Μεταλλικής Μήτρας - Al ₂ O ₃ / Al - SiC / Al - SiC / Cu - WC / Co	Κατασκευή εμβόλων ΜΕΚ Έδρανα, τριβείς Προπέλες, πτερωτές Εργαλεία κοπής
Κεραμικής Μήτρας - ίνες άνθρακα / άνθρακας - ίνες SiC / Si ₃ N ₄ - SiC / γυαλί	Αεροναυπηγική-αεροδιαστημική Θερμομονωτικά υλικά Αντιτριβικές εφαρμογές
Μήτρας Άνθρακα	Αεροναυπηγική-αεροδιαστημική

Ο ρόλος της μήτρας συνίσταται σε:

- Συγκράτηση των ιών μεταξύ τους.
- Προστασία των ιών από περιβαλλοντικές φθορές και προσβολές.
- Μεταβίβαση των μηχανικών τάσεων που ασκούνται συνολικά στο σύνθετο υλικό προς τις ίνες.
- Ανακοπή της διάδοσης των ρωγμών, που ξεκινούν από θραύση των ιών.

Για να ικανοποιεί το ρόλο, με τον οποίο είναι επιφορτισμένη η μήτρα, πρέπει να χαρακτηρίζεται από:

- Ολκιμότητα
- Ανθεκτικότητα
- Σχετική ευκαμψία
- Σημείο τήξης μεγαλύτερο από τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του συνθέτου υλικού.

Οι ιδιότητες αυτές πρέπει επίσης να παρουσιάζουν «συμβατότητα» με τις αντίστοιχες ιδιότητες των ενισχυτικών ινών. Συνήθως, το υλικό της μήτρας έχει χαμηλότερη πυκνότητα, αντοχή και δυσκαμψία από τις ίνες. Τέλος, για τη σωστή λειτουργία του συνθέτου υλικού, καθοριστικός παράγοντας είναι η καλή πρόσφυση ίνας – μήτρας.^[42]

Ανάλογα με το υλικό της μήτρας διακρίνουμε τις ακόλουθες ομάδες υλικών μήτρας για σύνθετα υλικά:

- Οργανικές (PMC – Polymer Matrix Composite): Αυτές διακρίνονται σε:
 - Θερμοπλαστικές: Πρόκειται για πολυμερή με γραμμικές αλυσίδες. Παρουσιάζουν δομή, όπου οι μοριακές αλυσίδες διασυνδέονται με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, που λύνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας με αντιστρεπτή όμως διαδικασία, καθιστώντας το υλικό μαλακότερο σε υψηλές θερμοκρασίες.
 - Θερμοσκληρυνόμενες: Χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου απαιτούνται καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή παρουσιάζουν τρισδιάστατη δομή πλέγματος από πρωτογενείς ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των μοριακών αλυσίδων. Αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το πλήθος των διαμοριακών δεσμών καθιστώντας τα υλικά αυτά σκληρότερα και ψαθυρότερα. Τέτοιες μήτρες είναι:
 - Πολυεστερικές ρητίνες: Ενισχύονται με ίνες γυαλιού.
 - Εποξιδικές ρητίνες: Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους 200 °C, καλλίτερες μηχανικές ιδιότητες από τις προηγούμενες και χρήση στη αεροναυπηγική.
 - Φαινολικές ρητίνες: Έχουν χαμηλή πλαστικότητα και μέτριες μηχανικές ιδιότητες. Η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους φτάνει τους 400 °C.
- Μεταλλικές (MMC – Metal Matrix Composite): Μέταλλα, όπως το αλουμίνιο, το τιτάνιο και το νικέλιο, χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο ως υλικά μήτρας προσφέροντας σημαντικά πλεονεκτήματα. Για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών επιβάλλεται η χρήση μεταλλικών ή κεραμικών μήτρων, αφού η μέγιστη επιτρεπτή θερμοκρασία χρησιμοποίησης οργανικών μήτρων είναι πολύ χαμηλή (~300 °C), ενώ οι ανθρακούχες μήτρες οξειδώνονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 500 °C. Σε σχέση με τις οργανικές μήτρες, οι μεταλλικές παρουσιάζουν πλεονεκτήματα, αλλά και μειονεκτήματα, τα σπουδαιότερα των οποίων φαίνονται στους Πίνακες 1.7 και 1.8 αντίστοιχα.
- Κεραμικές (CMC – Ceramic Matrix Composite): Τα κεραμικά υλικά είναι σκληρά, δύστηκτα, μεγάλης στιβαρότητας και μεγάλης αντοχής στη διάβρωση και την χημική προσβολή. Στην περίπτωση της κεραμικής μήτρας, οι ίνες αποβλέπουν αφενός στη βελτίωση της αντοχής του κεραμικού στους θερμικούς αιφνιδιασμούς και αφετέρου στην αύξηση της μηχανικής του

αντοχής. Η ολκιμότητα και το ποσοστό των ιών επιδρούν ευνοϊκά στη βελτίωση της αντοχής της μήτρας. Το σημαντικότερο πρόβλημα στη χρήση κεραμικών μητρών εντοπίζεται στη συνάφεια ιών-μήτρας και οφείλεται στη μεγάλη διαφορά μεταξύ των συντελεστών γραμμικής διαστολής της κεραμικής μήτρας και των συνήθων ενισχυτικών ιών.^[42]

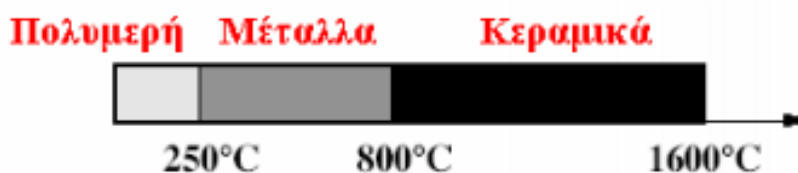
Πίνακας 1.7: Πλεονεκτήματα Μεταλλικών Μητρών (έναντι των οργανικών)

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Μεγαλύτερη ολκιμότητα και καλλίτερες μηχανικές ιδιότητες. ▪ Βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων του συνθέτου σε καταπονήσεις ασκούμενες σε διευθύνσεις διαφορετικές από αυτές του προσανατολισμού των ιών. ▪ Βελτίωση της ακαμψίας και αύξηση του μέτρου ελαστικότητας του συνθέτου. ▪ Μείωση της ευαισθησίας του συνθέτου στην παρουσία διαλυτών και διεύρυνση των θερμοκρασιακών ορίων χρήσης του συνθέτου. ▪ Βελτίωση της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συνθέτου για ειδικές εφαρμογές. ▪ Ευκολότερη σύνδεση τεμαχίων του συνθέτου υλικού (συγκόλληση, κόλληση).

Πίνακας 1.8: Μειονεκτήματα Μεταλλικών Μητρών (έναντι των οργανικών)

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Δημιουργία εύθραυστων μεσομεταλλικών ενώσεων στη διεπιφάνεια μετάλλου-ίνας συμβάλλουν στην αποκόλληση ιών από τη μήτρα που οδηγεί στη μικρορωγμάτωση και τη θραύση των ιών. ▪ Μεγαλύτερη πυκνότητα και επομένως μεγαλύτερο βάρος της συνολικής κατασκευής. ▪ Φαινόμενα διάλυσης ιών στη μήτρα, σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. διάλυση ιών SiO₂ σε μήτρα Al). ▪ Ασυνέχεια της καμπύλης εφελκυσμού των συνθέτων υλικών στο όριο διαρροής της μήτρας. ▪ Δύσκολη παραγωγή συνθέτου υλικού και μεγαλύτερο κόστος.

Η επιλογή κατάλληλης μήτρας εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το περιβάλλον χρήσης του συνθέτου. Μία γενική οδηγία αναφορικά με τα θερμοκρασιακά όρια για κάθε ομάδα υλικών παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.19.^[42]



Σχήμα 1.19: Θερμοκρασιακά Όρια Χρήσης των Υλικών^[42]

1.3.5 Κουμαρίνη

1.3.5.1 Εισαγωγή

Η κουμαρίνη είναι μια αρωματική οργανική χημική ένωση στην χημική κατηγορία της βενζοπυρόνης, αν και μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως υποκατηγορία λακτονών. Οι βενζοπυρόνες ουσιαστικά αποτελούνται από δακτύλιο βενζολίου ενωμένο με δακτύλιο πυρόνης και υποδιαιρούνται σε δύο κατηγορίες:

- Τις βενζο-αλφα-πυρόνες, στις οποίες ανήκουν και οι κουμαρίνες και
- Τις βενζο-γαμα-πυρόνες, στις οποίες κύρια μέλη είναι τα φλαβονοειδή.

Ο τύπος της κουμαρίνης είναι $C_9H_6O_2$ και πρόκειται για μία τοξική κρυσταλλική οργανική ένωση με μία οσμή νεοσύστατου χόρτου. Βρίσκεται στα φυτά ή παρασκευάζεται συνθετικά και χρησιμοποιείται ειδικά σε αρωματοποιία και ως μητρική ένωση μέσα σε αντιπηκτικά. Οι πιο διαδεδομένες κουμαρίνες στη φύση είναι οι Umbelliferone, Esculetin και Scopoletin. Η κουμαρίνη είναι μία άχρωμη κρυσταλλική ουσία στην κανονική της μορφή και μία φυσική ουσία που βρίσκεται σε πολλά φυτά. Σε υψηλή συγκέντρωση βρίσκεται κυρίως στα Tonka Bean, Woodruff και Bison Grass (Σχήματα 1.20, 1.21, 1.22).^[49,50,51,52]



Σχήμα 1.20: TonkaBeans^[50]



Σχήμα 1.21: Woodruff^[50]



Σχήμα 1.22: BisonGrass^[50]

Το όνομα προέρχεται από έναν γαλλικό όρο για το φασόλι Tonka, “Coumarou”, μία από τις πηγές από τις οποίες η κουμαρίνη απομονώθηκε για πρώτη φορά ως φυσικό προϊόν το 1820. Έχει μια γλυκιά μυρωδιά και χρησιμοποιήθηκε στα αρώματα από το 1882. Τα γλυκά δέντρα, τα λιβάδια, τα γλυκά γρασίδια και τα γλυκά τριφύλλια ονομάζονται έτσι λόγω της γλυκιάς τους (δηλαδή ευχάριστη) οσμής, η οποία με τη σειρά της συνδέεται με την υψηλή περιεκτικότητα σε κουμαρίνη. Όταν εμφανίζεται όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις στα φυτά κτηνοτροφίας, η κουμαρίνη είναι μια κάπως καταστροφική για την όρεξη, έχοντας πικρή γεύση, και θεωρείται ότι παράγεται από τα φυτά ως αμυντική χημική ουσία για την αποθάρρυνση της θήρευσης.^[50]

1.3.5.2 Ιστορική Αναδρομή

Η παρουσία κουμαρίνης στο φασόλι tonka, η οποία εμφανίζεται σε συνδυασμό με τη γλυκόζη ζάχαρης, παρατηρήθηκε το 1820 και η σύνθεσή της πραγματοποιήθηκε το 1868 από τον Αγγλικό χημικό William Henry Perkin. Αρκετές άλλες ενώσεις που

υπάρχουν στα φυτά, είτε ελεύθερες είτε συνδυασμένες με γλυκόζη, έχουν τη δομή κουμαρίνης.

Η κουμαρίνη απομονώθηκε για πρώτη φορά από φασόλια tonka και γλυκό τριφύλλι το 1820 από τον A. Vogel του Μονάχου, ο οποίος αρχικά την πήρε «βίαια» για το βενζοϊκό οξύ. Επίσης, το 1820, ο Nicholas Jean Baptiste Gaston Guibourt (1790 – 1867) της Γαλλίας ανεξάρτητα απομόνωσε κουμαρίνη, αλλά συνειδητοποίησε ότι δεν ήταν βενζοϊκό οξύ. Σε ένα επόμενο δοκίμιο που παρουσίασε στο τμήμα φαρμακείων της Académie Royale de Médecine, ο Guibourt ονόμασε τη νέα ουσία «κουμαρίνη». Το 1835 ο Γάλλος φαρμακοποιός A. Guillemette απέδειξε ότι οι Vogel και Guibourt είχαν απομονώσει την ίδια ουσία.^[50,53]

1.3.5.3 Ιδιότητες και Εφαρμογές

Οι κουμαρίνες περιλαμβάνουν μια πολύ μεγάλη κατηγορία ενώσεων που βρίσκονται σε όλο το φυτικό βασίλειο. Βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα σε μερικά αιθέρια έλαια, ιδιαίτερα σε έλαιο φλοιού κανέλλας (7,000 ppm), έλαιο φύλλων κασίας (έως 87,300 ppm) και λάδι λεβάντας. Η κουμαρίνη απαντάται επίσης σε φρούτα (π.χ. μύρτιλο), πράσινο τσάι και άλλα τρόφιμα. Οι περισσότερες κουμαρίνες εμφανίζονται σε ανώτερα φυτά, με τις πλουσιότερες πηγές να είναι οι Rutaceae και Umbelliferae. Αν και διανέμονται σε όλα τα μέρη του φυτού, οι κουμαρίνες εμφανίζονται στα υψηλότερα επίπεδα στους καρπούς, ακολουθούμενες από τις ρίζες, τα στελέχη και τα φύλλα. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες και οι εποχιακές μεταβολές μπορούν να επηρεάσουν την εμφάνιση σε διάφορα μέρη του φυτού. Πρόσφατα έχουν απομονωθεί έξι νέες μικρές κουμαρίνες από τα φρούτα και το φλοιό στέλεχος του *Calophyllum dispar* (Clusiaceae). Το γένος *Calophyllum*, το οποίο αποτελείται από 200 είδη, διανέμεται ευρέως στο τροπικό δάσος όπου χρησιμοποιούνται διάφορα είδη στη λαϊκή ιατρική. Αν και τα περισσότερα από τα φυσικά κουμαρινικά που υπάρχουν έχουν απομονωθεί από τα ανώτερα φυτά, ορισμένα μέλη έχουν ανακαλυφθεί σε μικροοργανισμούς. Μερικά σημαντικά μέλη κουμαρίνης έχουν απομονωθεί από μικροβιακές πηγές π.χ. νεονοβιοκίνη και κουμερμυκίνη από *Streptomyces* και αφλατοξίνες από είδη *Aspergillus*.^[53]

Οι κουμαρίνες, ως κατηγορία, αποτελούνται από πολυάριθμες ενώσεις βενζο-άλφα-πυρόνης με σημαντικές και ποικίλες φυσιολογικές δραστηριότητες. Η μητρική ένωση, η κουμαρίνη, απαντάται φυσικά σε πολλά φυτά, σε φυσικά μπαχαρικά και σε τρόφιμα όπως κριθάρι tonka, κασσία (καστανιά, κανέλλα ή κινέζικη κανέλα), κανέλα, πράσινο τσάι, μέντα, σέλινο, μύρτιλλο, λεβάντα, μέλι (προέρχεται από το γλυκό τριφύλλι και τη λεβάντα) και καρότα, καθώς και στη μπίρα, τον καπνό, το κρασί και άλλα τρόφιμα. Οι συγκεντρώσεις κουμαρίνης σε αυτά τα φυτά, τα μπαχαρικά και τα τρόφιμα κυμαίνονται από 1 mg / kg σε σέλινο, 7000 mg / kg σε κανέλα και έως 87.000 mg / kg σε κασία. Μια εκτίμηση της έκθεσης του ανθρώπου σε κουμαρίνη από τη διατροφή υπολογίστηκε ότι είναι 0,02 mg / kg / ημέρα.

Η κουμαρίνη χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στα αρώματα και τα αρωματισμένα καταναλωτικά προϊόντα σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,5% έως 6,4% σε λεπτά αρώματα έως 0,01% σε απορρυπαντικά. Μια εκτίμηση για τη συστηματική

έκθεση των ανθρώπων από τη χρήση αρωματισμένων καλλυντικών προϊόντων είναι 0,4 mg / kg BW / ημέρα, υποθέτοντας πλήρη διείσδυση στο δέρμα. ^[51]

Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης ως βελτιωτικό του αρώματος σε ορισμένα αλκοολούχα ποτά, αν και γενικά απαγορεύεται ως πρόσθετο τροφίμων αρωματισμού, λόγω ανησυχιών σχετικά με την ηπατοτοξικότητά της σε ζωικά μοντέλα. Η χρήση κουμαρίνης ως πρόσθετου τροφίμων απαγορεύτηκε από το FDA το 1954 βάσει αναφορών ηπατοτοξικότητας σε αρουραίους. Λόγω των πιθανών ηπατοτοξικών επιδράσεων στον άνθρωπο, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή περιορίζει την κουμαρίνη από φυσικά συστατικά ως άμεσο πρόσθετο τροφίμων στα 2 mg / kg τροφής / ημέρα, με εξαιρέσεις για υψηλότερα επίπεδα αλκοολούχων ποτών, καραμέλας, τσίγλας και ορισμένων «παραδοσιακών τροφίμων». ^[50,51]

Εκτός από την έκθεση του ανθρώπου σε κουμαρίνη από διαιτητικές πηγές και καταναλωτικά προϊόντα, η κουμαρίνη χρησιμοποιείται και στην ιατρική για να μειώσει την τάση του αίματος να πήξει. Έχει κλινική ιατρική αξία από μόνη της, ως τροποποιητή οίδημα. Η κουμαρίνη και άλλες βενζοπυρόνες, όπως η 5,6-βενζοπυρόνη, η 1,2-βενζοπυρόνη, η διοσμίνη και άλλοι, είναι γνωστό ότι διεγείρουν μακροφάγα ώστε να αποικοδομούν την εξωκυτταρική αλβουμίνη, επιτρέποντας την ταχύτερη επαναρρόφηση των οξειδωτικών υγρών. Άλλες βιολογικές δραστηριότητες που μπορούν να οδηγήσουν σε άλλες ιατρικές χρήσεις έχουν προταθεί, με διάφορους βαθμούς αποδεικτικών στοιχείων. ^[2]

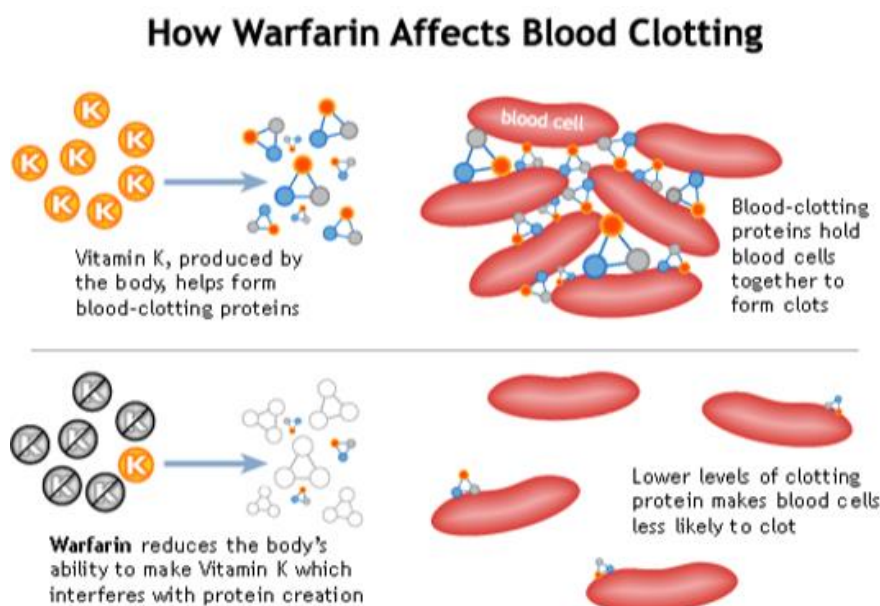
Χρησιμοποιείται επίσης κλινικά ως αντινεοπλασματικό φάρμακο και για τη θεραπεία του λεμφοειδήματος και της φλεβικής ανεπάρκειας. Η έκθεση κυμαίνεται από 11 mg / ημέρα για κατανάλωση φυσικών συστατικών τροφίμων έως 7 g / ημέρα μετά από κλινική χορήγηση. Αν και οι δυσμενείς επιδράσεις στον άνθρωπο μετά από την έκθεση στην κουμαρίνη είναι σπάνιες και συνδέονται μόνο με κλινικές δόσεις, πρόσφατα στοιχεία δείχνουν ότι η κουμαρίνη προκαλεί όγκους του ήπατος σε αρουραίους και ποντίκια και κυτταρική τοξικότητα Clara και όγκους πνεύμονα σε ποντίκια.

Τα πολλαπλά αποτελέσματα καθώς και η συνεχιζόμενη έκθεση του ανθρώπου στην κουμαρίνη έχουν οδηγήσει σε σημαντική ερευνητική προσπάθεια που εστιάζεται στην κατανόηση του μηχανισμού της επαγόμενης από την κουμαρίνη τοξικότητας / καρκινογένεσης και της ανθρώπινης συνάφειάς της. Αυτές οι έρευνες έχουν αποκαλύψει σημαντικές διαφορές των ειδών όσον αφορά τον μεταβολισμό και την τοξικότητα της κουμαρίνης, ώστε ο μηχανισμός των προκαλούμενων από την κουμαρίνη επιδράσεων στα τρωκτικά και η συνάφεια αυτών των ευρημάτων για την εκτίμηση της ασφάλειας της έκθεσης της κουμαρίνης στον άνθρωπο.

Τον Οκτώβριο του 2004, η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA, 2004) επανεξέτασε την κουμαρίνη για να καθορίσει μια ανεκτή ημερήσια πρόσληψη (TDI) στα τρόφιμα. Η ΕΑΑΤ εξέδωσε γνώμη που υποδεικνύει ότι η κουμαρίνη δεν είναι γονοτοξική και ότι η κατώτατη προσέγγιση της αξιολόγησης της ασφάλειας ήταν η πλέον ενδεδειγμένη. Η ΕΑΑΤ πρότεινε ένα TDI από 0 έως 0,1 mg / kg BW / ημέρα. Συμπεριλαμβανομένων των διαιτητικών συνεισφορών, η συνολική έκθεση του ανθρώπου εκτιμάται σε 0,6 mg / kg / ημέρα. Ως φάρμακο, η κουμαρίνη

έχει χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες εφαρμογές με μεγάλη ποικιλία δοσολογιών. Σε αντίθεση με την κουμαρίνη και άλλα παράγωγα κουμαρίνης, η κουμαρίνη δεν έχει αντιθρομβωτική δράση. Ωστόσο, σε χαμηλές δόσεις (τυπικά 7 έως 10 mg / ημέρα), η κουμαρίνη έχει χρησιμοποιηθεί ως «βενζοτονική» για να προάγει την υγεία των φλεβών και τη μικρή ροή αίματος των φλεβών. Επιπρόσθετα, η κουμαρίνη έχει χρησιμοποιηθεί κλινικά για τη θεραπεία του λεμφαιθέματος υψηλής πρωτεΐνης διαφόρων αιτιολογιών. [50,51,53]

Η κουμαρίνη χρησιμοποιείται και στη φαρμακευτική βιομηχανία ως πρόδρομο αντιδραστήριο στη σύνθεση ενός συνόλου συνθετικών αντιπηκτικών φαρμακευτικών ουσιών παρόμοιων της δισκουμαρόλης. Οι 4-υδροξυκουμαρίνες είναι ένας τύπος ανταγωνιστή της βιταμίνης K. Οι φαρμακευτικές (τροποποιημένες) κουμαρίνες αναπτύχθηκαν όλες από τη μελέτη της νόσου τριφυλλιού. Ωστόσο, η ίδια η μη τροποποιημένη κουμαρίνη, όπως συμβαίνει στα φυτά, δεν έχει καμία επίδραση στο σύστημα πήξης της βιταμίνης K ή στη δράση φαρμάκων αυτού του τύπου (Σχήμα 1.23). [51]



Σχήμα 1.23: Χρήση Κουμαρίνης στη Φαρμακευτική Βιομηχανία [51]

Οι κουμαρίνες παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των φαρμακολογικών ιδιοτήτων τους. Συγκεκριμένα, η φυσιολογική, βακτηριοστατική και αντικαρκινική τους δραστηριότητα καθιστά αυτές τις ενώσεις ελκυστικές για τη χρήση αυτών ως νέους θεραπευτικούς παράγοντες.

Υπάρχουν τέσσερις κύριοι υπο-τύποι κουμαρίνης:

- Οι απλές κουμαρίνες, π.χ. κουμαρίνη, 7-υδροξυκουμαρίνη και 6,7-διυδροξυκουμαρίνη, οι οποίες είναι τα υδροξυλιωμένα, αλκοξυλιωμένα και αλκυλιωμένα παράγωγα της μητρικής ένωσης, κουμαρίνης, μαζί με τις γλυκοσίδες τους.
- Οι φουρανοκουμαρίνες, οι οποίες αποτελούνται από πενταμελή δακτύλιο φουρανίου προσαρτημένο στον πυρήνα της κουμαρίνης, διαιρούμενο σε

γραμμικούς ή γωνιακούς τύπους με υποκατάσταση σε μία ή και στις δύο υπόλοιπες θέσεις βενζοϊδίων.

- Οι πυρανοκουμαρίνες, τα μέλη των οποίων είναι ανάλογα με αυτά των φουρανοκουμαρίνων, αλλά περιέχουν εξαμελή δακτύλιο.
- Οι κουμαρίνες υποκατεστημένες με πυρόνη, οι οποίες περιλαμβάνουν την 4-υδροξυκουμαρίνη. Η συνθετική ένωση, η βαρφαρίνη, ανήκει σε αυτόν τον υποτύπο κουμαρίνης.

Λόγω της δομικής απλότητας της, η κουμαρίνη έχει ανατεθεί ως επικεφαλής της βενζο-αλφα-πυρόνης, αν και είναι γενικά αποδεκτό ότι η 7-υδροξυκουμαρίνη θεωρείται ως η μητρική ένωση των πιο σύνθετων κουμαρινών. Είναι ένα φυσικό συστατικό της σόγιας και έχει διερευνηθεί εντατικά ως χημειοπροστατευτικός παράγοντας, κυρίως κατά των ορμονικά ρυθμιζόμενων καρκίνων μαστού και προστάτη σε ζωικά μοντέλα. ^[53]

1.4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

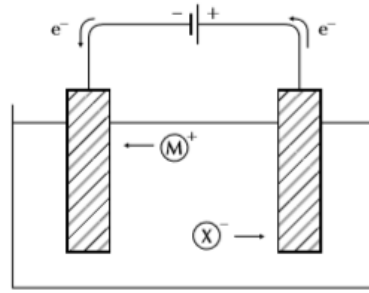
1.4.1 Εισαγωγή

Ηλεκτρόλυση ονομάζεται η διαδικασία της διάσπασης μιας ουσίας με τη βοήθεια του ηλεκτρικού ρεύματος. Η ηλεκτρόλυση αξιοποιείται ειδικά τόσο στην εξαγωγή καθαρών μετάλλων από τα μεταλλεύματά τους, όσο και στις επιμεταλλώσεις. Θεωρείται ειδική χημική αντίδραση και αποτελεί αντικείμενο έρευνας και μελέτης της Ηλεκτροχημείας. ^[54,57]

Οι αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος, κατά ένα απλουστευμένο σχήμα, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- i. Τους μεταλλικούς αγωγούς ή ηλεκτρονικούς, όπου οι φορείς του ρεύματος είναι τα ηλεκτρόνια. Τέτοιοι είναι κυρίως τα μέταλλα και τα κράματα των μετάλλων, ο άνθρακας κ.ά.
- ii. Τους ηλεκτρολυτικούς αγωγούς, όπου οι φορείς του ρεύματος είναι τα ιόντα. Σ' αυτούς κατατάσσονται τα διαλύματα οξέων, βάσεων ή αλάτων καθώς και τα τήγματα βάσεων, αλάτων και οξειδίων.

Ένα τυπικό παράδειγμα ηλεκτρόλυσης είναι εάν συνδεθεί μία πηγή συνεχούς ρεύματος με δύο μεταλλικά ελάσματα, τα ηλεκτρόδια, τα οποία βυθίζονται στο διάλυμα ή το τήγμα του ηλεκτρολύτη και διαβιβάζεται ηλεκτρικό ρεύμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.24. Στα ηλεκτρόδια και τα σύρματα της συνδεσμολογίας η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος γίνεται με ηλεκτρόνια, ενώ στη μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη κατά κανόνα λαμβάνουν χώρα δράσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στα ηλεκτρόδια και τα ιόντα που προέρχονται από τον ηλεκτρολύτη. Οι δράσεις αυτές ονομάζονται ηλεκτροχημικές.



Σχήμα 1.24: Ηλεκτρόλυση ^[58]

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.24, στο ηλεκτρόδιο που έχει συνδεθεί με τον αρνητικό πόλο της πηγής λαμβάνει χώρα η αναγωγή και άρα εκεί είναι η κάθοδος, ενώ στο ηλεκτρόδιο που έχει συνδεθεί με το θετικό πόλο της πηγής λαμβάνει χώρα η οξείδωση και άρα εκεί είναι η άνοδος. Η συνέχιση της ηλεκτρόλυσης εξασφαλίζεται με τη διαρκή μετανάστευση ιόντων προς τον καθοδικό και τον ανοδικό χώρο. ^[55,58]

1.4.2 Νόμοι Ηλεκτρόλυσης

Η πειραματική μελέτη του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης οδήγησε τον Faraday (1833) στο προσδιορισμό σχέσεων μεταξύ των μαζών που ελευθερώνονται (προϊόντα ηλεκτρόλυσης) και της ποσότητας ηλεκτρισμού που διέρχεται από τον ηλεκτρολυτικό αγωγό. Οι ποσοτικές αυτές σχέσεις περιγράφονται από τους ακόλουθους δύο νόμους:

1. Πρώτος Νόμος: Η μάζα της ουσίας που αποτίθεται σε κάθε ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη της ποσότητας του ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) που διέρχεται από τον ηλεκτρολυτικό αγωγό.
Με άλλα λόγια, μεταξύ της ποσότητας υλικού που αποτίθεται κατά την ηλεκτρόλυση και της ποσότητας ηλεκτρισμού που διέρχεται μέσω του ηλεκτρολύτη, υπάρχει μια νομοτελής σχέση η οποία λέει ότι η εναποτιθέμενη ποσότητα υλικού m , είναι ανάλογη της ποσότητας ηλεκτρισμού Q . Εξωτερικές συνθήκες, όπως διαφορετικές συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, διαφορετικές θερμοκρασίες, αποστάσεις ηλεκτροδίων κ.λπ. δεν έχουν καμία επίδραση. Αυτή η νομοτέλεια φέρει το όνομα του ερευνητή που την ανακάλυψε και ονομάζεται 1^{ος} νόμος του Faraday.
2. Δεύτερος Νόμος: Οι μάζες των διαφορετικών ιόντων που αποτίθενται στα ηλεκτρόδια κατά τη δίοδο της ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) είναι χημικά ισοδύναμες, είναι δηλαδή ανάλογες προς τα γραμμοϊσοδύναμα (g-eq) αυτών.

Με άλλα λόγια, η ελευθερούμενη ποσότητα υλικού προσδιορίζεται εύκολα με τη βοήθεια των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην ηλεκτρόλυση.

- Τα μονοσθενή ιόντα (π.χ. Ag^+) χρειάζονται, για να αποτεθούν, $1e^-$ ανά ιόν.
- Τα δισθενή ιόντα (π.χ. Cu^{2+}) χρειάζονται, για να αποτεθούν, $2e^-$ ανά ιόν.

- Τα τρισθενή ιόντα (π.χ. Al^{3+}) χρειάζονται, για να αποτεθούν, $3e^-$ ανά ιόν.

Για την εναπόθεση 1 mol ($6,023 \times 10^{23}$ σωματιδίων) πρέπει:

- Στα μονοσθενή ιόντα να μεταφέρονται $1 \times 6,023 \times 10^{23} e^-$
- Στα δισθενή ιόντα να μεταφέρονται $2 \times 6,023 \times 10^{23} e^-$
- Στα τρισθενή ιόντα να μεταφέρονται $3 \times 6,023 \times 10^{23} e^-$

Αν καθορίσει κανείς την ποσότητα φορτίου που χρειάζεται για την απόθεση 1 mol μιας ουσίας με μονοσθενή ιόντα, θα βρει τον αριθμό $F = 96485$ C. Ο αριθμός αυτός ονομάζεται σταθερά Faraday.

Αν συγκρίνει κανείς τις ποσότητες μάζας των διαφορετικών στοιχείων, τα οποία εκφορτίστηκαν κατά την ηλεκτρόλυση μέσω της ποσότητας φορτίου $Q = 96485$ C βρίσκει:

- Από ηλεκτρολυτικό διάλυμα Ag^+ (μονοσθενές ιόν) αποτίθεται 1 mol Ag
- Από ηλεκτρολυτικό διάλυμα Cu^{2+} (δισθενές ιόν) αποτίθεται 1/2 mol Cu
- Από ηλεκτρολυτικό διάλυμα Al^{3+} (τρिसθενές ιόν) αποτίθεται 1/3 mol Al.

Οι διαφορετικές ποσότητες υλικών που αποτίθενται είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι για την εκφόρτιση ενός ιόντος Ag^+ χρειάζεται 1 e^- , ενώ για ένα ιόν Cu^{2+} χρειάζονται 2 e^- και για την εκφόρτιση ενός ιόντος Al^{3+} χρειάζονται 3 e^- . Αυτό οδηγεί στην απόθεση ισοδύναμων ποσοτήτων υλικού από μια ορισμένη ποσότητα φορτίου. Αυτό σημαίνει ότι το φορτίο $Q=96485$ Coulomb εκφορτίζει, από διαφορετικούς ηλεκτρολύτες, κάθε φορά ποσότητα 1 mol ιόντων, της ουσίας που ηλεκτρολύεται, διαιρεμένης δια του φορτίου των ιόντων. Αυτή η σχέση αποτελεί τον 2^ο νόμο του Faraday. ^[56,59,60]



Σχήμα 1.25: Faraday ^[60]

Για τους υπολογισμούς, είτε της ποσότητας του φορτίου που πρέπει να περάσει από ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο ώστε να πραγματοποιηθεί μία ηλεκτρόλυση, είτε της ποσότητας των προϊόντων που παίρνουμε από μία διαδικασία ηλεκτρόλυσης, πρέπει αρχικά να γραφούν οι σχετικές ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής που πραγματοποιούνται αντίστοιχα στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου και στη συνέχεια

με βάση αυτές τις χημικές εξισώσεις να γίνουν οι σχετικοί στοιχειομετρικοί υπολογισμοί. Θα πρέπει να γνωρίζουμε επίσης ότι η απόλυτη τιμή του φορτίου κάθε ηλεκτρονίου είναι $Q_{e^-} = 1,6 \times 10^{-19}$ C (στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο), και συνεπώς, 1 mol e^- έχει ηλεκτρικό φορτίο:

$$F \approx (6,023 \times 10^{23}) \times (1,6 \times 10^{-19}) \approx 96500 \text{ C / mol } e^-$$

Σήμερα είναι κατανοητό ότι οι νόμοι αυτοί είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι το ηλεκτρικό ρεύμα αποτελείται από διακριτά σωματίδια, τα ηλεκτρόνια. Έτσι ο αριθμός των μορίων ή ατόμων ενός σώματος που παράγεται κατά μία αντίδραση σε ηλεκτρόδιο, συνδέεται με απλό τρόπο με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση αυτή. Αν η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο είναι γνωστή, είναι δυνατός ο υπολογισμός της ποσότητας που παράγεται με τη διέλευση ωρίμανσης ποσότητας ρεύματος.

Πλέον για τον υπολογισμό των ποσοτήτων των ουσιών που ελευθερώνονται στην κάθοδο και στην άνοδο δε χρειάζεται να χρησιμοποιούμε τους νόμους του Faraday. Εξάλλου τα τελευταία χρόνια οι εκφράσεις γραμμοϊσοδύναμο (g-eq) τείνουν να εξαλειφθούν από τη διεθνή βιβλιογραφία. Ο υπολογισμός των ηλεκτρολυόμενων μαζών μπορεί εύκολα να γίνει με βάση τη στοιχειομετρία των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση. ^[58,60]

1.4.2.1 Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις

Τα φαινόμενα της οξείδωσης και της αναγωγής έχουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον γιατί συμβαίνουν σε πολλές σημαντικές διεργασίες, με μεγάλη σημασία για τη ζωή του ανθρώπου. Κοινό γνώρισμα όλων αυτών των αντιδράσεων είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρωσών ουσιών και επομένως η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης ορισμένων από τα στοιχεία που συμμετέχουν στις αντιδράσεις αυτές. Στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων από την ουσία που οξειδώνεται (την αναγωγική ουσία) στην ουσία που ανάγεται (την οξειδωτική ουσία).

- Οξείδωση είναι η ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο ή η αφαίρεση υδρογόνου από μία ένωση. Διαφορετικά, οξείδωση είναι η αλγεβρική αύξηση του αριθμού οξείδωσης (ΑΟ).
- Αναγωγή είναι η ένωση ενός στοιχείου με το υδρογόνο ή η αφαίρεση οξυγόνου από μία ένωση. Διαφορετικά, αναγωγή είναι η αλγεβρική μείωση του αριθμού οξείδωσης (ΑΟ).

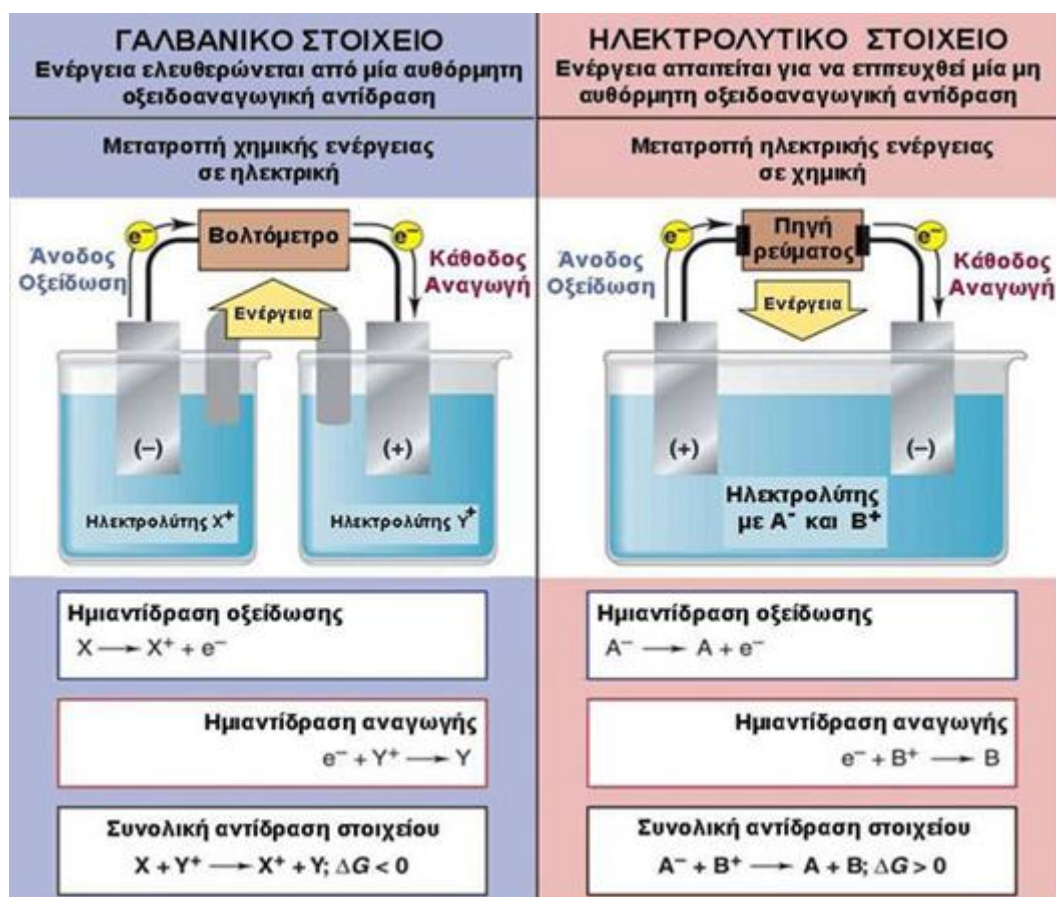
Η οξείδωση και η αναγωγή είναι αλληλένδετες χημικές μεταβολές, δηλαδή για να οξειδωθεί μια ουσία πρέπει ταυτόχρονα να αναχθεί μια άλλη ουσία. Αυτό οφείλεται στο ότι τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνει η οξειδούμενη ουσία πρέπει να προσληφθούν από την αναγόμενη ουσία. Η οξειδωτική ουσία οξειδώνει μια άλλη ουσία, ενώ η ίδια ανάγεται. Αντίστοιχα η αναγωγική ουσία ανάγει μια άλλη ουσία, ενώ η ίδια οξειδώνεται. Όταν η αναγωγική και η οξειδωτική ουσία (το «αναγωγικό» και το «οξειδωτικό») βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους, η μεταφορά

ηλεκτρονίων είναι άμεση, οπότε έχουμε μια κλασική οξειδοαναγωγική αντίδραση. ^[61,62]

1.4.3 Ηλεκτροχημικά Στοιχεία

Η οξειδοαναγωγική αντίδραση που προκύπτει από μία οξειδοαναγωγική αντίδραση μπορεί να δίνει και διαφορετικά κατά ηλεκτρικό/ηλεκτροχημικό τρόπο με τη χρήση των ηλεκτροχημικών στοιχείων, οπότε ελευθερώνεται ηλεκτρική ενέργεια. Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Τα γαλβανικά στοιχεία. Σε ένα τέτοιο γίνεται μια αυθόρμητη χημική αντίδραση και παράγεται ηλεκτρική ενέργεια.
- Τα ηλεκτρολυτικά στοιχεία. Σε ένα τέτοιο εφαρμόζεται στο στοιχείο ηλεκτρική διαφορά δυναμικού (ηλεκτρική τάση) από μία εξωτερική ηλεκτρική πηγή και συμβαίνει στο στοιχείο μια μη αυθόρμητη (μια εξαναγκασμένη) χημική αντίδραση.



Σχήμα 1.26: Σύγκριση γαλβανικού και ηλεκτρολυτικού στοιχείου ^[61]

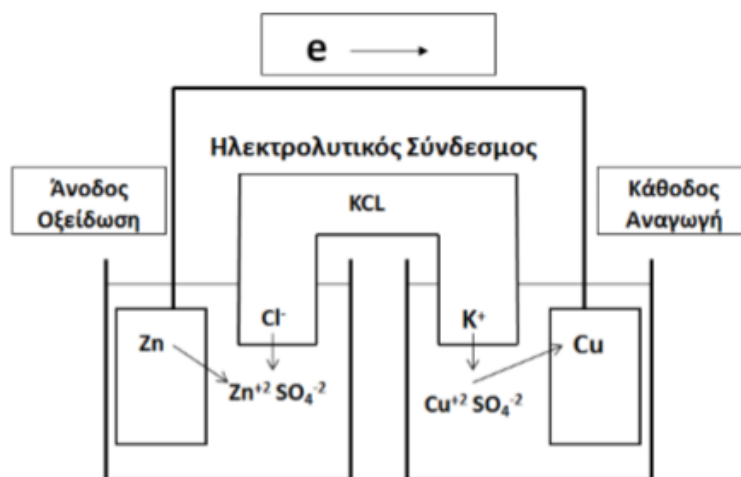
Έχει παρατηρηθεί ότι η αντίδραση σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο είναι αντίστροφη της δράσης στο αντίστοιχο γαλβανικό στοιχείο.

Στην περίπτωση που εφαρμοστεί εξωτερικά στον ηλεκτρολύτη ηλεκτρική τάση, συνδέοντας δύο ηλεκτρόδια που είναι βυθισμένα μέσα στον ηλεκτρολύτη με μια εξωτερική πηγή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος (μια μπαταρία ή έναν

κατάλληλοφορτιστή), τότε στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις. ^[61,63]

1.4.3.1 Γαλβανικό Στοιχείο

Ως ηλεκτροχημικό ή γαλβανικό στοιχείο ορίζεται ένα ετερογενές σύστημα αγωγίμων φάσεων, σε επαφή η μία με την άλλη, από τις οποίες η μία τουλάχιστον, είναι ηλεκτρολύτης. Εάν το στοιχείο χρησιμοποιείται για την μετατροπή της ελεύθερης ενέργειας (χημική), που εμφανίζει το σύστημα κατά την λειτουργία του, σε ηλεκτρική, τότε ονομάζεται γαλβανικό στοιχείο (Σχήμα 1.27).



Σχήμα 1.27: Ηλεκτροχημικό Στοιχείο Daniel ^[64]

Το συνολικό δυναμικό του ηλεκτροχημικού στοιχείου προκύπτει από το αλγεβρικό άθροισμα των δυναμικών των δύο ημιστοιχείων. Για να μελετηθεί ένα γαλβανικό στοιχείο πρέπει να ορισθεί η πολικότητα και να είναι γνωστή η χημική αντίδραση λειτουργίας του. Η άνοδος ορίζεται ο πόλος του στοιχείου που πραγματοποιείται οξείδωση και κάθοδος ο πόλος που πραγματοποιείται αναγωγή. Στο γαλβανικό στοιχείο η άνοδος είναι αρνητική και η κάθοδος θετική σε αντίθεση με το ηλεκτρολυτικό στοιχείο που η άνοδος είναι θετική και η κάθοδος αρνητική. Όταν ορισθεί ο αρνητικός (άνοδος) και ο θετικός (κάθοδος) πόλος του στοιχείου είναι εύκολο να γραφούν οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων και η τελική αντίδραση λειτουργίας του η οποία αποτελεί, την αντίδραση της αυθόρμητης λειτουργίας του.

Η αντίδραση του στοιχείου γίνεται αυθόρμητα, όταν τα ηλεκτρόδια συνδεθούν εξωτερικά μεταξύ τους. Το στοιχείο θα πρέπει να έχει κατασκευασθεί έτσι ώστε να εμποδίζεται η απ' ευθείας χημική αντίδραση των συστατικών που συμμετέχουν. Αυτό επιτυγχάνεται εάν τα ηλεκτρόδια βρίσκονται σε χωριστά δοχεία και η επαφή γίνεται με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο, είτε χωρίζονται από πορώδες διάφραγμα κλπ. ^[64,65,66]

1.4.3.2 Ηλεκτρολυτικό Στοιχείο

Η ηλεκτρόλυση γίνεται μέσα σε ειδικές συσκευές, που ονομάζονται ηλεκτρολυτικά στοιχεία και, συνήθως, αποτελούνται από:

- ένα δοχείο που περιέχει έναν ηλεκτρολύτη σε κατάσταση τήξης ή σε υδατικό διάλυμα
- μία πηγή ηλεκτρικού ρεύματος
- δύο ηλεκτρόδια που συνδέονται με αυτή.

Για να γίνει ηλεκτρόλυση, πρέπει η τάση της πηγής να είναι κατά ένα ορισμένο ποσό μεγαλύτερη από αυτήν που παρέχει ένα γαλβανικό στοιχείο το οποίο λειτουργεί με την αντίστροφη (αυθόρμητη) αντίδραση. Τα ηλεκτρόδια, που μπορεί να είναι ράβδοι ή επιφάνειες, αφενός συνδέονται με τους πόλους της πηγής και αφετέρου βρίσκονται σε επαφή με το τήγμα ή το διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρόδιο το οποίο συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής αποτελεί την κάθοδο του ηλεκτρολυτικού στοιχείου, ενώ εκείνο που συνδέεται με τον θετικό πόλο της πηγής αποτελεί την άνοδο. Γενικά, είναι επιθυμητό τα ηλεκτρόδια να είναι αδρανή, δηλαδή να μην αντιδρούν με τον ηλεκτρολύτη ή τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης. Ως αδρανή ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται συνήθως ηλεκτρόδια από γραφίτη ή λευκόχρυσο.^[67]

Κατά τη λειτουργία ενός ηλεκτρολυτικού στοιχείου, τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται από τον αρνητικό πόλο της πηγής προς την κάθοδο του στοιχείου. Έτσι, η κάθοδος εμφανίζει περίσσεια ηλεκτρονίων και ασκεί έλξη στα κατιόντα του ηλεκτρολύτη που βρίσκονται γύρω από αυτή. Τα κατιόντα αυτά κινούνται προς την κάθοδο, όπου και εκφορτίζονται προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια. Αυτό δημιουργεί μία κλίση συγκέντρωσης γύρω από το ηλεκτρόδιο, οπότε νέα κατιόντα έρχονται με διάχυση στην περιοχή, τα οποία με τη σειρά τους έλκονται, οδεύουν προς την κάθοδο και εκφορτίζονται, κ.ο.κ.

Σε αντίθεση με την κάθοδο, η άνοδος παρουσιάζει έλλειμμα ηλεκτρονίων και έλκει τα ανιόντα του ηλεκτρολύτη που βρίσκονται γύρω από αυτή. Τα ανιόντα αυτά κινούνται προς την άνοδο, όπου και εκφορτίζονται αποβάλλοντας ηλεκτρόνια. Αυτό δημιουργεί μία κλίση συγκέντρωσης γύρω από το ηλεκτρόδιο, οπότε νέα ανιόντα έρχονται με διάχυση στην περιοχή, τα οποία με τη σειρά τους έλκονται, οδεύουν προς την άνοδο και εκφορτίζονται, κ.ο.κ.^[67]

1.4.4 Μεταφορά Μάζας με Διάχυση

Όταν μία φάση περιέχει δύο ή περισσότερα συστατικά των οποίων οι συγκεντρώσεις διαφέρουν από σημείο σε σημείο, τότε διαμορφώνεται η φυσική τάση να μεταφερθεί μάζα συστατικού από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι διαφορές. Η μεταφορά μάζας ελέγχει το ρυθμό προόδου των περισσότερων φυσικών διεργασιών και πολλών χημικών και βιολογικών φαινομένων. Σε αρκετές περιπτώσεις η μεταφορά μάζας συνδυάζεται με ταυτόχρονη μεταφορά θερμότητας, όπως για παράδειγμα στις διεργασίες ύγρανσης-αφύγρανσης.

Η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα με δύο μηχανισμούς:

- 1) Με απλή διάχυση, δηλαδή με μοριακό μηχανισμό, όταν η μέση ταχύτητα κίνησης είναι παντού μηδενική.

- 2) Με συναγωγή, δηλαδή με συνδυασμό μακροσκοπικής ροής και διάχυσης, όταν υπάρχει μη – μηδενική μέση ταχύτητα κίνησης. Η διάχυση είναι μία αργή διαδικασία ιδιαίτερα στα υγρά. ^[68]

Η διάχυση είναι η μετακίνηση μάζας μέσα στο υλικό και αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους μηχανισμούς, με τους οποίους πραγματοποιούνται οι μεταλλουργικές διεργασίες. Η κινούσα δύναμη για διάχυση είναι η κλίση (gradient) του χημικού δυναμικού ενός συστατικού, που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ανάλογο με την κλίση της συγκεντρώσεως. Η διάχυση ατόμων σε στερεά διαλύματα αντικαταστάσεως πραγματοποιείται με μετακινήσεις ατόμων σε οπές, ενώ η διάχυση ατόμων παρεμβολής πραγματοποιείται με μετακίνηση ατόμων σε κενές θέσεις παρεμβολής. Πολλές φορές οι μετακινήσεις των ατόμων πραγματοποιούνται μέσα από δρόμους γρήγορης διαχύσεως, όπως είναι τα σύνορα των κόκκων και οι γραμμικές αταξίες.

Σύμφωνα με τον 1^ο νόμο του Fick η ροή ενός συστατικού είναι ανάλογη με την κλίση της συγκεντρώσεως. Ο συντελεστής αναλογίας ονομάζεται συντελεστής διαχύσεως και εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από τη σύσταση. Η χρονική μεταβολή του προφίλ συγκεντρώσεως ενός συστατικού περιγράφεται από το 2^ο νόμο του Fick. Ο προσδιορισμός του προφίλ πραγματοποιείται με λύση της εξισώσεως διαχύσεως. Στα στερεά διαλύματα αντικαταστάσεως η διάχυση προκαλεί μακροσκοπική ροή μάζας (επίδραση Kirkendall). Στην περίπτωση αυτή είναι προτιμότερο η περιγραφή του 2^{ου} νόμου του Fick να γίνεται με τη χρήση του συντελεστή ενδοδιαχύσεως, που είναι δυνατόν να προσδιοριστεί σαν συνάρτηση της συστάσεως με την ανάλυση Matano. Η διάχυση αποτελεί τον κύριο μηχανισμό για την πραγματοποίηση των διαχυτικών μετασχηματισμών των φάσεων στα μεταλλικά κράματα και συμβάλει στη διαμόρφωση της δομής των χυτών κατά την στερεοποίηση των μετάλλων. Η διάχυση παίζει σημαντικό ρόλο στην πλαστική παραμόρφωση των μετάλλων σε υψηλές θερμοκρασίες (ερπυσμός). Επίσης με την βοήθεια της διάχυσης πραγματοποιούνται πολλές θερμικές και επιφανειακές κατεργασίες, όπως η εναθράκωση και η εναζώτωση. ^[69,70]

1.4.5 Μεταλλικές Επικαλύψεις

Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας, με σκοπό την απόθεση ενός μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Ο λόγος που γίνονται οι επιφανειακές κατεργασίες, άρα και οι επιμεταλλώσεις, είναι η τροποποίηση των ιδιοτήτων των επιφανειών των υλικών, όπως είναι η προστασία από τη διάβρωση, η αποκατάσταση διαστάσεων φθαρμένων αντικειμένων, η αισθητική βελτίωση της εμφάνισής τους, η βελτίωση των ιδιοτήτων του, όπως είναι η στιλπνότητα, η σκληρότητα και άλλα.

Η προστασία μέσω μεταλλικών επικαλύψεων ή επιμεταλλώσεων επιτυγχάνεται με σχετικά λεπτές στοιβάδες που εφαρμόζονται στην επιφάνεια με διάφορες μεθόδους. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που φέρουν οι μεταλλικές επικαλύψεις, όπως αυτά αναφέρθηκαν και παραπάνω, είναι τα παρακάτω:

- Η σημαντική αντιδιαβρωτική ικανότητα
- Η υψηλή μηχανική αντοχή
- Η καλή αισθητικά εμφάνιση της επιφάνειας ^[71,72]

Υπάρχουν βέβαια και κάποια μειονεκτήματα που παρουσιάζουν, τα σημαντικότερα των οποίων είναι τα παρακάτω:

- Τα ελαττώματα που φέρουν. Είναι εξαιρετικά δύσκολη η επίτευξη μεταλλικών επικαλύψεων χωρίς ελαττώματα, πόρους, ασυνέχεια κ.ά. Ειδικά στην περίπτωση των γαλβανικών επιμεταλλώσεων συχνά εκλύεται υδρογόνο το οποίο μπορεί να προκαλέσει ρωγμές στην επικάλυψη.
- Οι υψηλές εφελκυστικές και θλιπτικές τάσεις που αναπτύσσονται. Επίσης αυτές μπορούν να προκαλέσουν ρωγμές.
- Η πρόσφυση της μεταλλικής επικάλυψης με το υποκείμενο μέταλλο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την προκατεργασία της επιφάνειας. Για παράδειγμα πιθανά κατάλοιπα χημικών από τη φάση της απολίπανσης ή και της αποξειδωσης επιδρούν αρνητικά στην πρόσφυση.

Στο σύγχρονο τεχνολογικό κόσμο τα περισσότερα υλικά που χρησιμοποιούνται θεωρούνται σύνθετα υλικά. Η επιφάνεια αυτών των υλικών συνηθίζεται να έχει διαφορετικές ιδιότητες από την υπόλοιπη μάζα, κάτι που επιτυγχάνεται και με την επιμετάλλωση. Επομένως τα επιμεταλλωμένα υλικά μπορούν τα θεωρηθούν σύνθετα υλικά.

Οι ιδιότητες των επιμεταλλωμένων υλικών δεν εξαρτώνται μόνο από τις ιδιότητες του υποστρώματος ή / και του υλικού επικάλυψης, αλλά και από τη μέθοδο επικάλυψης που χρησιμοποιήθηκε και από την αλληλεπίδραση υποστρώματος – επικάλυψης. Καθοριστικός είναι ο ρόλος της δομής και των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας επικάλυψης – υποστρώματος στη συμπεριφορά των μεταλλικών επικαλύψεων. Κάτι τέτοιο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επιτυχία μιας διαδικασίας επιμετάλλωσης, δηλαδή η επιτυχία της προσκόλλησης της επικάλυψης του μετάλλου στην επιφάνεια του υποστρώματος, συνδέεται άμεσα με την εξασφάλιση των παραπάνω συνθηκών. ^[71,72,79]

1.4.5.1 Μέθοδοι Μεταλλικών Επικαλύψεων

Έχουν αναπτυχθεί πολλές διαφορετικές μέθοδοι μεταλλικών επικαλύψεων, οι κύριες κατηγορίες των οποίων περιγράφονται παρακάτω:

- ❖ Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις: Πρόκειται για την επικάλυψη ενός υλικού από ένα μέταλλο με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος. Παρόμοιες τεχνικές είναι η ηλεκτροστατική και η ηλεκτροφορητική επικάλυψη. Κατά την ηλεκτροστατική επικάλυψη, το υλικό το οποίο πρόκειται να αποτεθεί φέρεται με τη μορφή ιόντος σε υγρό φορέα, συνήθως με τη χρήση ενός κατάλληλου διαλύτη. Ακολουθώς τα ιόντα κατευθύνονται προς το υπόστρωμα με τη βοήθεια ηλεκτροστατικού πεδίου. Με εξάτμιση του διαλύτη επιτυγχάνεται το τελικό στερεό στρώμα επικάλυψης του αντικειμένου.

Στην περίπτωση της ηλεκτροφορητικής επικάλυψης, αντί του ηλεκτρολυτικού λουτρού, χρησιμοποιούνται σωματίδια σε κολλοειδή διασπορά. Το προς επικάλυψη αντικείμενο τοποθετείται σε ένα υδατικό κολλοειδές σύστημα, που περιέχει αρνητικά φορτισμένα σωματίδια και θετικά ιόντα. Το αντικείμενο συνδέεται με το θετικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος και τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του κολλοειδούς διαλύματος μεταφέρονται προς την άνοδο, δηλαδή το αντικείμενο. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ηλεκτροφόρηση. Τα σωματίδια αυτά αφού χάσουν το ηλεκτρικό φορτίο τους, αποτίθενται πάνω στο αντικείμενο σχηματίζοντας ένα επικαλυπτικό στρώμα στην επιφάνειά του.

Στην ίδια κατηγορία θα μπορούσε ακόμα να περιληφθεί και η τεχνική της ανοδικής κατεργασίας των μετάλλων, γνωστή ως ανοδίωση. Αυτή εφαρμόζεται στην περίπτωση περιορισμένου αριθμού ειδικών μετάλλων. Το αντικείμενο συνδέεται με την άνοδο ηλεκτρολυτικής διάταξης, οξειδώνεται και επικαλύπτεται από ένα επιφανειακό στρώμα μεταλλικών οξειδίων. Η αντιδιαβρωτική ικανότητα των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων εξαρτάται κυρίως από τις εξής παραμέτρους:

- Την προκατεργασία της επιφάνειας
 - Τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης
 - Το είδος και το πάχος της επιμετάλλωσης
 - Τη δομή της επικάλυψης
- ❖ Επιμεταλλώσεις υπό κενό: Οι τεχνικές αυτής της κατηγορίας διακρίνονται σε φυσικές, όπως είναι η επιμετάλλωση με εξάχνωση σε κενό, και σε χημικές τεχνικές, κατά τις οποίες πραγματοποιείται ορισμένη χημική αντίδραση στη φάση των ατμών, πολύ κοντά ή πάνω ακριβώς στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το προϊόν της αντίδρασης είναι αυτό που δημιουργεί το στρώμα της επικάλυψης στην επιφάνεια του υποστρώματος, το οποίο μπορεί να είναι ένα μέταλλο, ένα κράμα, ένας ημιαγωγός ή μια πυρίμαχη ουσία.
 - ❖ Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων: Η μέθοδος αυτή είναι η παλαιότερη μέθοδος επικάλυψης που εφαρμόστηκε για την επικάλυψη του σιδήρου ή των χαλύβων με ψευδάργυρο (γαλβανισμός), με κασσίτερο (επικασσιτέρωση ή γάνωμα), με μόλυβδο και με αλουμίνιο.
 - ❖ Επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους: Αυτές συνίστανται στην πραγματοποίηση μιας απλής χημικής αντίδρασης ανάμεσα στο προς επικάλυψη μέταλλο και σε ένα άλλο μέταλλο, λιγότερο ηλεκτροθετικό από αυτό, το οποίο βρίσκεται υπό μορφή ιόντων σε υδατικό διάλυμα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η επιχάλκωση του σιδήρου, η επινικέλωση, η επαργύρωση και η επιχρύσωση λιγότερο ευγενών μετάλλων.
 - ❖ Επιμεταλλώσεις με επιφανειακή θερμική επεξεργασία: Η συγκεκριμένη γίνεται και σε στερεό και σε υγρό και σε αέριο περιβάλλον.
 - ❖ Επιμεταλλώσεις με επίχρισμα: Σ' αυτή την περίπτωση το επίχρισμα περιέχει μεταλλικές σκόνες εν αιωρήσει σε κατάλληλο υγρό μέσο διασποράς, το οποίο στη συνέχεια απομακρύνεται με εξάτμιση.
 - ❖ Επιμεταλλώσεις με εκτόξευση από πιστολέτο.
 - ❖ Επιμεταλλώσεις με ψεκασμό μετάλλου: Πρόκειται για μια μέθοδο κατά την οποία τήγμα μετάλλου διασκορπίζεται σε μικρά σωματίδια με τη βοήθεια

πεπιεσμένου αέρα και μέσω ακροφυσίου εκτοξεύεται στην προκατεργασμένη προς επιμετάλλωση επιφάνεια.

- ❖ Επιμεταλλώσεις με τη μέθοδο διάχυσης: Πρόκειται για επιφανειακές κατεργασίες χαλύβων θερμοχημικού χαρακτήρα. Επειδή μέσω της διάχυσης επηρεάζονται μόνο οι οριακές ζώνες της επιφάνειας, ο σχηματισμός μικροκρυστάλλων εξελίσσεται μέχρι πολύ μικρά βάθη. Κατά συνέπεια, οι νέες ιδιότητες που αποκτά η επιφάνεια περιορίζονται στις οριακές αυτές ζώνες. Παρ' όλα αυτά, από τη σκοπιά της αντιδιαβρωτικής προστασίας το αποτέλεσμα είναι κατά κανόνα ικανοποιητικό, όπως είναι η χρωμίωση.
- ❖ Θερμομηχανικές επιμεταλλώσεις: Η μηχανική συναρμογή ενός μετάλλου με άλλο μέταλλο μέσω μηχανικής συμπίεσης για την αντιδιαβρωτική του προστασία.^[71,72,80]

Η επιλογή της μεθόδου επιμετάλλωσης που χρειάζεται για την εκάστοτε περίπτωση είναι αποτέλεσμα μιας σειράς παραγόντων, οι σημαντικότεροι των οποίων είναι οι παρακάτω:

- Η φύση του υλικού που πρόκειται να αποτεθεί.
- Η ταχύτητα πραγματοποίησης της απόθεσης.
- Οι περιορισμοί που επιβάλλονται από τη φύση του υποστρώματος (π.χ. η ανώτατη θερμοκρασία μέχρι την οποία μπορεί αυτό να πυρωθεί χωρίς να υποστεί αλλοιώσεις).
- Η συνάφεια μεταξύ επικάλυψης και υποστρώματος.
- Ο βαθμός χημικής καθαρότητας του υποστρώματος, αφού από αυτόν θα εξαρτηθεί και η περιεκτικότητα σε προσμίξεις του στρώματος επικάλυψης.
- Το είδος του εξοπλισμού που απαιτεί η συγκεκριμένη μέθοδος.
- Το συνολικό κόστος της διαδικασίας.
- Θέματα που συνδέονται με την ασφάλεια της μεθόδου, την υγιεινή και το περιβάλλον.
- Η ευκολία εξασφάλισης των απαιτούμενων πρώτων υλών (κυρίως εκείνων που συνιστούν το υλικό επικάλυψης).^[71,81]

1.4.5.2 Εφαρμογές Μεταλλικών Επικαλύψεων

Οι μεταλλικές επικαλύψεις προτιμώνται ιδιαίτερα σε πολλούς χώρους, γι' αυτό και η ποικιλία εφαρμογών τους είναι αρκετά μεγάλη. Παρακάτω αναφέρονται οι σημαντικότεροι τομείς που βρίσκουν εφαρμογή οι μεταλλικές επικαλύψεις:

- Στην ηλεκτροτεχνία και την ηλεκτρονική, για την κατασκευή αγωγών, ηλεκτρικών επαφών, αντιστάσεων και ηλεκτρομονωτικών υλικών, φωτοκύτταρων, φωτοβολταϊκών στοιχείων και φωτοανιχνευτών καθώς επίσης και υπεραγώγιμων υλικών. Αναφέρεται ακόμη και η χρήση διαφανών επικαλύψεων, ηλεκτρικά αγωγίμων σε οπτικό – ηλεκτρονικές διατάξεις και οι εφαρμογές μεταλλικών επικαλύψεων σε οθόνες υγρών κρυστάλλων ή ηλεκτροχρωμικές, σε θερμικά κάτοπτρα κ.ά.

- Στη μηχανολογία για την ανάπτυξη επιφανειών λίπανσης, για την πραγματοποίηση επικαλύψεων ανθεκτικών στην τριβή και τη φθορά, για την πρόσδοση μεγάλης σκληρότητας στην επιφάνεια κοπτικών εργαλείων κ.ά.
- Στη χημική τεχνολογία, για την κατασκευή επικαλύψεων ανθεκτικών στη διάβρωση, πλακών ηλεκτρικών συσσωρευτών, κεραμικών υλικών υψηλής συνεκτικότητας, καταλυτών κ.ά.
- Στις διακοσμητικές τέχνες, για τη διακόσμηση των δίσκων των ρολογιών, για την κατασκευή διακοσμητικών ταινιών, σκελετών γυαλιών, στην κοσμηματοποιία κλπ.
- Στην οπτική, για την κατασκευή ανακλαστικών επιφανειών οι οποίες χρησιμοποιούνται σε διατάξεις ακτινών laser ή στην αρχιτεκτονική, για την κατασκευή κατόπτρων αυτοκινήτων και οικιακής χρήσης, για την κατασκευή επιφανειών που απορροφούν εκλεκτικά τις ηλιακές ακτινοβολίες κ.ά.
- Στην τεχνολογία τροφίμων και ειδικότερα στην κονσερβοποιία
- Στην πυρηνική τεχνολογία, την επένδυση ή την επικάλυψη των πυρηνικών καυσίμων. Με τον τρόπο αυτόν εξασφαλίζεται η προστασία των πυρηνικών καυσίμων από το έντονα διαβρωτικό περιβάλλον, μέσα στο οποίο λειτουργούν και αποφεύγεται η διαφυγή επικίνδυνων ραδιενεργών υλικών.
- Στη βιοϊατρική τεχνολογία, για την κατασκευή ηλεκτροδίων καρδιακών βαλβίδων και διαφόρων τεχνητών οργάνων. ^[72,82]

1.4.6 Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Νικελίου

Το νικέλιο διακρίνεται για την ευκολία του να αποτίθεται και για τα γενικότερα χαρακτηριστικά του, γι' αυτό και συναντάται σε πάρα πολλές εφαρμογές και η χρήση του είναι ευρεία. Κάποια από τα πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά που το ξεχωρίζουν έναντι των άλλων είναι η αντίστασή του στη διάβρωση, η αυξημένη σκληρότητά του και η μεγάλη ποικιλία των επικαλύψεων που δίνει με απλές μεταβολές των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης.

Η επινικέλωση χρησιμοποιείται, όπως και γενικότερα οι επιμεταλλώσεις, ως επί το πλείστον για αντιδιαβρωτική προστασία, βελτίωση της αισθητικής αντικειμένων, επισκευή φθαρμένων εξαρτημάτων των μηχανών και για άλλους λόγους. Συνήθως η επινικέλωση γίνεται σε συνθήκες που οδηγούν σε στιλπνές επικαλύψεις. Βασικό πλεονέκτημα της επινικέλωσης αποτελεί ο μεγάλος αριθμός λουτρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, καθώς και η μεγάλη ποικιλία τύπων αποθεμάτων νικελίου που επιτυγχάνονται από αυτά.

Το νικέλιο είναι ένα σχετικά ακριβό υλικό και έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες ώστε να μειωθεί κατά το δυνατόν η κατανάλωσή του. Για τον ίδιο λόγο, έχει επιχειρηθεί η υποκατάστασή του, ολικά ή μερικά, από άλλα μέταλλα. Ο προσεκτικός έλεγχος και οι συχνές αναλύσεις και διορθώσεις των λουτρών μειώνουν σημαντικά την απώλεια σε νικέλιο. Επίσης, έχει διαπιστωθεί ότι όταν προηγείται μια μικρής διάρκειας προαπόθεση με χαλκό, μειώνεται η ποσότητα του απαιτούμενου νικελίου και βελτιώνεται η αντίσταση της επικάλυψης στη διάβρωση.

Για τον περιορισμό του κόστους της επινικέλωσης, σε εγκαταστάσεις συνεχούς παραγωγής, πρέπει τα λουτρά να διατηρούνται σε καλή κατάσταση, δηλαδή:

- Να ρυθμίζεται το pH του λουτρού δύο φορές ημερησίως
- Να ελέγχεται η συγκέντρωση των προσθέτων δύο φορές τη βδομάδα και
- Να γίνεται, δύο φορές το μήνα, χημική ανάλυση του λουτρού, κυρίως ως προς την περιεκτικότητα του σε νικέλιο και βορικό οξύ. [71,73,79]

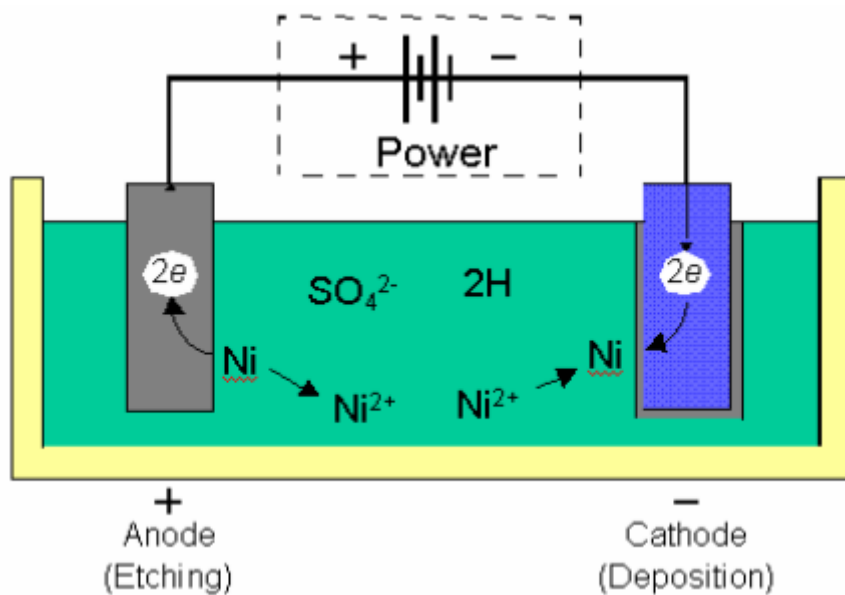
1.4.6.1 Ιστορική Αναδρομή

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

Η πρώτη ουσιαστική επιστημονική ερμηνεία των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση και του μηχανισμού των αντιδράσεων, ωστόσο, δόθηκε γύρω στις αρχές της δεκαετίας του 1960 και μόλις στις αρχές του 1980 μελετήθηκε η δυνατότητα εφαρμογής και άλλων τύπων ρεύματος πέραν του συνεχούς. Τότε, για πρώτη φορά, ο N. Ibl και οι συνεργάτες του μελέτησαν την εφαρμογή στην ηλεκτροκρυστάλλωση τετραγωνικών κυρίως παλμικών ρευμάτων, σταθερής ή μεταβαλλόμενης φοράς. [74,81]

1.4.6.2 Μηχανισμός Επινικέλωσης

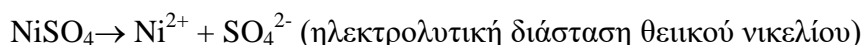
Τα λουτρά επινικέλωσης περιέχουν άλατα νικελίου, χλωριούχο αμμώνιο, για την αύξηση της αγωγιμότητας, βορικό οξύ, για την καταπολέμηση της παθητικότητας της ανόδου και τη ρύθμιση της οξύτητας, και ποικιλία άλλων προσμίξεων. Υπάρχει μεγάλος αριθμός συνταγών σύνθεσης των λουτρών αυτών, όμως οι βασικές ουσίες που περιέχουν είναι αυτές που αναφέρθηκαν (Σχήμα 1.28).

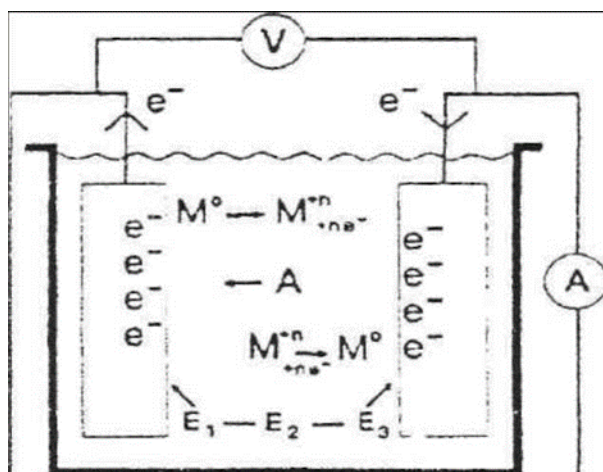


Σχήμα 1.28: Απεικόνιση Επινικέλωσης ^[74]

Το ανοδικό ηλεκτρόδιο είναι μεταλλικό νικέλιο ενώ το καθοδικό ηλεκτρόδιο το αποτελούν τα αντικείμενα που πρόκειται να επινικελωθούν. Το νικέλιο μπορεί να αποτελεί μόνο το τελευταίο στρώμα από το αντικείμενο, όμως ακόμα κι αυτό το στρώμα βοηθάει ιδιαίτερα στη μεγαλύτερη αντοχή αυτού στη διάβρωση. ^[72]

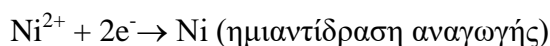
Κατά τη διαδικασία της επινικέλωσης δημιουργείται ένα στρώμα νικελίου πάνω σε μια επιφάνεια, με τη βοήθεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Οι επιφάνειες πάνω στις οποίες γίνεται η επικάλυψη είναι κυρίως μεταλλικές και πριν χρησιμοποιηθούν έχουν υποστεί κατάλληλη κατεργασία. Ειδικότερα, χρησιμοποιείται μια διάταξη που αποτελείται από ένα δοχείο (ηλεκτρολυτική κυψελίδα) το οποίο περιέχει το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό λουτρό (μπάνιο) ανάλογα με το είδος της επιμετάλλωσης που θα γίνει. Το λουτρό, συνήθως είναι υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου που πρόκειται να αποθεθεί. Στην περίπτωσή μας το λουτρό είναι τύπου Watts και περιέχει ιόντα χλωρίου, βορικό οξύ και σε μεγάλη συγκέντρωση θειικό νικέλιο. Έτσι το άλας διίστανται στο νερό και βρίσκεται μέσα στην κυψελίδα με τη μορφή θετικών ιόντων νικελίου και αρνητικών ιόντων. Παρακάτω φαίνεται η διάσταση του θειικού νικελίου:





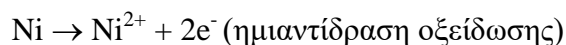
Σχήμα 1.29: Ηλεκτρολυτική Κυψελίδα [72]

Μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι βυθισμένα τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι συνδεδεμένο με το θετικό και το ηλεκτρόδιο της καθόδου με το αρνητικό πόλο μιας πηγής ρεύματος. Η ροή του ρεύματος εξασφαλίζεται, δηλαδή το κύκλωμα «κλείνει», με τα ιόντα που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα. Κατά την εφαρμογή μιας τάσης στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης τα ιόντα του μετάλλου (Ni^{2+}) μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολυτικού λουτρού προς την κάθοδο (ορειχάλκινο δοκίμιο στην παρούσα εργασία). Εκεί, προσλαμβάνονται ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται (ανάγονται). Δηλαδή, παίρνουν ($n=2$) ηλεκτρόνια, χάνουν το θετικό φορτίο τους και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα μετάλλου (Ni) σύμφωνα με την ακόλουθη ημιαντίδραση αναγωγής:



Έτσι τα μεταλλικά άτομα αποτίθενται στην επιφάνεια της καθόδου και την καλύπτουν.

Συνήθως, στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλώσεις η άνοδος αποτελείται από το μέταλλο που πρόκειται να αποθεθεί, π.χ. νικέλιο. Στην περίπτωση αυτή είναι δυνατόν εκτός από την οξείδωση των ανιόντων του άλατος, να εκδηλωθεί και οξείδωση του μετάλλου της ανόδου. Το μέταλλο μετατρέπεται σε κατιόντα (Ni^{2+}) και περνάει στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, δηλαδή το μέταλλο διαλυτοποιείται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση,



Επομένως, σε ορισμένο αριθμό κατιόντων μετάλλου που αποφορτίζονται και αποτίθενται στην κάθοδο, αντιστοιχεί ίσος αριθμός ατόμων μετάλλων M που οξειδώνονται και διαλυτοποιούνται στην άνοδο, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό να παραμείνει σταθερή στην επιθυμητή κάθε φορά τιμή. [71,82]

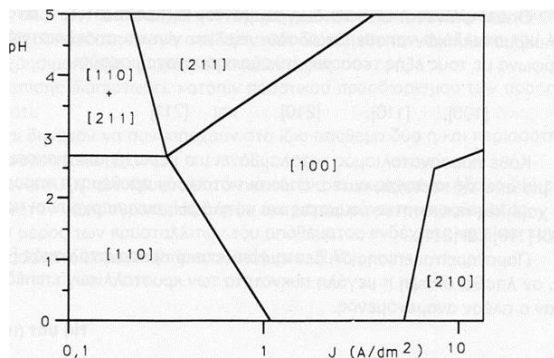
1.4.6.3 Παράγοντες που Επηρεάζουν την Κρυσταλλική Δομή της Επικάλυψης Νικελίου

Η κρυσταλλική δομή των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων των μετάλλων μπόρεσε να μελετηθεί και να διευκρινιστεί μόνο μετά την ανακάλυψη των ακτίνων X. Αρχικά, οι R. Glocker και E. Kaup διαπίστωσαν ότι στα ηλεκτρολυτικώς παρασκευαζόμενα μέταλλα, οι κρυσταλλίτες τους τείνουν να προσανατολίζονται κατά μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση (στην περίπτωση του νικελίου η [100]), η οποία συμπίπτει με τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου το οποίο προκαλεί την απόθεση.

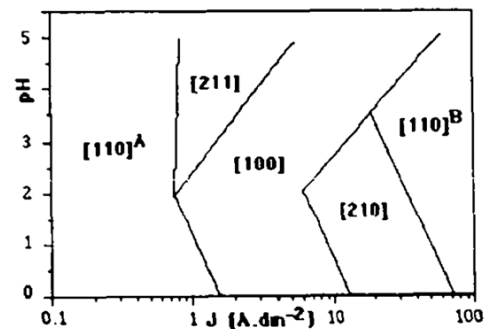
Κατά την ηλεκτρολυτική ανάπτυξη ενός μεταλλικού αποθέματος, ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών εξαρτάται από ένα πλήθος παραμέτρων. Στα αρχικά στάδια απόθεσης, καθοριστικό ρόλο παίζει η κρυσταλλική δομή του υποστρώματος (επιταξιακή δράση). Στη συνέχεια, αφού δημιουργηθεί απόθεμα ορισμένου πάχους, το οποίο επηρεάζεται από τη φύση του υποστρώματος και τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης, η κρυσταλλική ανάπτυξη συνεχίζεται ανεξάρτητα από τη φύση του υποστρώματος και εξαρτάται από τους υπόλοιπους παράγοντες, οι σπουδαιότεροι των οποίων είναι:

1. Οι συνθήκες της ηλεκτρόλυσης. Τέτοιες είναι:
 - ◆ η πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει την κάθοδο
 - ◆ το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού
 - ◆ οι συνθήκες ανάδευσης
 - ◆ η θερμοκρασία
 - ◆ οι συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας
2. Το υπόστρωμα
3. Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και ο ρόλος των ανιόντων
4. Η παρουσία οργανικών προσθέτων^[74]

Οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης είναι πολύ σημαντικοί στη δομή, τον προσανατολισμό και τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων του νικελίου που προκύπτουν, γι' αυτό και έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα από διάφορους ερευνητές. Συγκεκριμένα, οι J. Amblard και N. Spyrellis μέσω την αποτελεσμάτων που πέτυχαν κατάφεραν να χαράξουν το πλήρες «διάγραμμα των εκλεκτικών προσανατολισμών» σε συνάρτηση με το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και την πυκνότητα του ρεύματος σε διάφορες ταχύτητες περιστροφής της καθόδου, τα οποία απεικονίζονται στα Σχήματα 1.30 και 1.31.^[75,78]



Σχήμα 1.30: Διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών αποθεμάτων νικελίου (Λουτρό: Watts – Ταχύτητα περιστροφής καθόδου: 2000 rpm – Θερμοκρασία: 50 °C – Συνεχές ρεύμα) ^[73]



Σχήμα 1.31: Διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών αποθεμάτων νικελίου (Λουτρό: Watts – Ταχύτητα περιστροφής καθόδου: 1200 rpm – Θερμοκρασία: 50 °C – Συνεχές ρεύμα) ^[75]

Η πυκνότητα του ρεύματος επηρεάζει τον εκλεκτικό προσανατολισμό και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επικράτηση των συγκεκριμένων εκλεκτικών προσανατολισμών και απουσία άλλων για τις υψηλές, τις ενδιάμεσες και τις χαμηλές τιμές της πυκνότητας ρεύματος.

Επίσης η ανάδευση επηρεάζει τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών, γιατί μεταβάλλει τις περιοχές επικράτησης των εκλεκτικών προσανατολισμών, όπως φαίνεται και στα Σχήματα 1.30 και 1.31. Επίσης, η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μεταφοράς μάζας στην περιοχή του καταλύτη, άρα και τη μείωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης, επομένως την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος και του ρυθμού ηλεκτροαπόθεσης. Από τα παραπάνω είναι κατανοητό ότι η ανάδευση πρέπει να είναι ελεγχόμενη και σταθερή, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται με την περιστροφή καθόδου.

Στα Σχήματα 1.30 και 1.31 παρατηρείται ακόμη ότι το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι σημαντικό για την επικράτηση των εκλεκτικών προσανατολισμών. Η οξύτητα του διαλύματος επιδρά στη σκληρότητα, τη δομή των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων, καθώς και στο δυναμικό αποφόρτισης των ιόντων νικελίου. Γι' αυτό το λόγο θα πρέπει να επιλέγεται το κατάλληλο pH ανάλογα με το αποτέλεσμα που επιθυμείται.

Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι εξίσου σημαντική με όλες τις προηγούμενες γιατί επηρεάζει το κινηματικό ιξώδες, την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, καθώς και τα δυναμικά αποφόρτισης των ιόντων Ni^{2+} και H^+ . Για τα λουτρά τύπου Watts αποφεύγονται οι υψηλές θερμοκρασίες λόγω της έντονης εξάτμισης του ηλεκτρολυτικού λουτρού, αλλά και οι χαμηλές λόγω της μεγάλης υπέρτασης υδρογόνου. Η συνηθέστερη τιμή θερμοκρασίας είναι 50 °C. ^[79,80,81]

Οι συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας αναφέρονται κατά κύριο λόγο στην ένταση του ρεύματος το οποίο την διαρρέει και στο εφαρμοζόμενο δυναμικό το οποίο προκαλεί την αναγωγή των ιόντων νικελίου.

Κατά την εφαρμογή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος, η παραγωγή του ηλεκτρολυτικού αποθέματος είναι δυνατόν να γίνει είτε με εφαρμογή σταθερής τιμής

καθοδικού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες), είτε με εφαρμογή σταθερής έντασης ρεύματος (γαλβανοστατικές συνθήκες). Σε ποτενσιοστατικές συνθήκες, είναι πρακτικά δύσκολος ο ακριβής προσδιορισμός και ο έλεγχος του δυναμικού εξ' αιτίας του παράγοντα «ωμική πτώση» ο οποίος οφείλεται στην ωμική αντίσταση που εμφανίζει το ηλεκτρολυτικό λουτρό κατά τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από αυτό. Σε μικρές πυκνότητες ρεύματος, ο παράγοντας αυτός είναι αμελητέος ενώ αντίθετα σε μεγάλες πυκνότητες ρεύματος αυξάνει σε τιμές της τάξης μεγέθους του καθοδικού δυναμικού. Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι περισσότερες εργασίες για την ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου πραγματοποιούνται σε γαλβανοστατικές συνθήκες και τα πειραματικά αποτελέσματα εκφράζονται με την πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης J , η οποία εκφράζει την ταχύτητα της κρυσταλλικής ανάπτυξης.^[79,80]

Κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, (Pulse Current – P.C.) στην ηλεκτροπόθεση του νικελίου, παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στη δομή των κρυσταλλιτών, τη μορφολογία της επιφάνειας και τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων τόσο απουσία όσο και παρουσία οργανικών προσθέτων.

Η φύση του υποστρώματος επηρεάζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρολυτικού αποθέματος (επιταξιακή δράση). Αν η απόθεση γίνεται πάνω σε υπόστρωμα μονοκρυσταλλικό ή προσανατολισμένο, είναι δυνατόν να επιβάλλει στο απόθεμα την κρυσταλλική δομή του υποστρώματος σε πάχος ανάπτυξης που μπορεί να φτάσει μέχρι μερικές δεκάδες μm . Συνεπώς, για να περιοριστεί κατά το δυνατόν η επιταξιακή δράση του υποστρώματος κατά τα πρώτα στάδια της απόθεσης, τα υποστρώματα προτιμάται να είναι πολυκρυσταλλικά και να έχουν υποστεί μηχανική λείανση.

Τέλος, καταλυτική είναι η σημασία της κατάλληλης επιλογής του ηλεκτρολυτικού λουτρού που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή αποθεμάτων νικελίου, καθώς εκτός από τα κατιόντα Ni^{2+} περιέχουν και ένα μεγάλο ή μικρό αριθμό ανιόντων, το είδος και η συγκέντρωση των οποίων, επηρεάζει αποφασιστικά τη δομή, τον προσανατολισμό και τις μακροσκοπικές ιδιότητες των αποθεμάτων.^[78,83]

1.4.6.4 Συνθήκες Παλμικού Ρεύματος και Ηλεκτρολυτική Απόθεση Μετάλλων

Τα χαρακτηριστικά των αποθεμάτων εξαρτώνται σημαντικά από τις παραμέτρους που θα χρησιμοποιηθούν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος.

Κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος η στιγμιαία τιμή της πυκνότητας ρεύματος αυξάνεται, ειδικά όταν η διάρκεια του παλμού (T_{on}) μειώνεται, σε σύγκριση με την τιμή της κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος. Η στιγμιαία αύξηση αυτή οδηγεί σε πολύ υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος άρα και σε πολύ αρνητικές τιμές δυναμικού. Η υψηλή συχνότητα παλμικού ρεύματος δημιουργεί υψηλή υπέρταση και αυτή η υψηλή ενέργεια που είναι ελεύθερη βοηθάει στο σχηματισμό νέων πυρήνων με αποτέλεσμα να επηρεάζεται ο ρυθμός πυρήνωσης. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα

ότι για μικρούς χρόνους απόθεσης ο ρυθμός απόθεσης του μετάλλου αυξάνεται και η προκύπτουσα επικάλυψη αποκτά ομοιόμορφη επιφάνεια και συμπαγή δομή.

Ο μικρός χρόνος απόθεσης, T_{on} , επηρεάζει επίσης το πάχος της στοιβάδας διάχυσης, δP , το οποίο παραμένει μικρό και οδηγεί σε παρασκευή μικροκρυσταλλικών αποθεμάτων. Αντίθετα, όταν ο χρόνος απόθεσης, T_{on} , είναι μεγάλος, το πάχος της στοιβάδας διάχυσης, δP , είναι κι αυτό μεγάλο με αποτέλεσμα να προκύπτουν αποθέματα πορώδη, εύθρυπτα, με κακή πρόσφυση στο υπόστρωμα. [75,77,78]

Κατά το χρόνο μη απόθεσης, T_{off} , λαμβάνουν χώρα σημαντικά φαινόμενα προσρόφησης – εκρόφησης διαφόρων χημικών ειδών στη μεταλλική επιφάνεια, καθώς και φαινόμενα ανακρυστάλλωσης του αποθέματος. Όταν ο χρόνος διακοπής της απόθεσης, T_{off} , είναι μεγάλος, τα αποθέματα που προκύπτουν είναι μικροκρυσταλλικά με πυκνότερη δομή και μικρότερο πορώδες. Αξιοσημείωτο είναι ότι το χρόνο διακοπής απόθεσης, T_{off} , διαδέχεται ο χρόνος απόθεσης, T_{on} , με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν περισσότερα ενεργά κέντρα και να γίνει δυνατή η αύξηση της προσρόφησης των διαφόρων χημικών ειδών. Βάσει όλων των παραπάνω, είναι προφανές ότι η επιλογή του κατάλληλου συνδυασμού χρόνου απόθεσης και χρόνου διακοπής είναι κρίσιμη για την παρασκευή αποθεμάτων με επιθυμητές ιδιότητες.

Εκτός από τους χρόνους απόθεσης και διακοπής, πολύ σημαντική για την ποιότητα των αποθεμάτων είναι και η επίδραση της συχνότητας του παλμικού ρεύματος, ν . Γενικά οι υψηλές τιμές της συχνότητας παλμού ευνοούν την παρασκευή αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες. Όμως, πολλές φορές η μεγάλη αύξηση της συχνότητας οδηγεί σε παραμόρφωση της παλμικής κυματομορφής, κάτι που να προσομοιάζει τις συνθήκες επιβολής συνεχούς ρεύματος. Σε υψηλές τιμές ν , η επίτευξη των βέλτιστων επιλογών είναι πιθανό να παρεμποδιστούν από τα χωρητικά φαινόμενα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη, ενώ σε χαμηλές μπορεί να παρεμποδιστεί από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Από τα παραπάνω εύκολα κανείς καταλήγει στο ότι η επιλογή κατάλληλης συχνότητας και η επίγνωση των πιθανών κινδύνων είναι σημαντικές για την παρασκευή αποθεμάτων με επιθυμητές ιδιότητες.

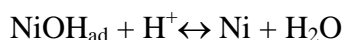
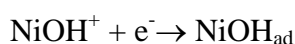
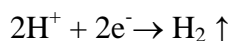
Η χρήση παλμικού ρεύματος μπορεί να εφαρμοστεί με διάφορους συνδυασμούς τιμών των παραμέτρων ώστε να βρεθεί ο κατάλληλος για την εκάστοτε περίπτωση για να δοθεί και το επιθυμητό αποτέλεσμα. Πάντα βέβαια υπάρχει η πιθανότητα κινδύνων οι οποίοι θα το παρεμποδίσουν, όπως είναι τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, τα χωρητικά φαινόμενα στη διπλοστοιβάδα, οι τεχνικοί περιορισμοί όπως είναι οι δυνατότητες της παλμογεννήτριας και άλλα. [77,78,79]

1.4.6.5 Ηλεκτρολυτική Απόθεση Νικελίου με χρήση Παλμικού Ρεύματος

Η διαδικασία της κρυσταλλικής ανάπτυξης κατά την ηλεκτροπόθεση νικελίου με τη χρήση συνεχούς ρεύματος επηρεάζεται από την παρουσία διαφόρων χημικών ειδών τα οποία υπάρχουν ή δημιουργούνται κατά την ηλεκτρόλυση στην περιοχή του κατολύτη (διεπιφάνεια καθόδου – ηλεκτρολύτη), εξαιτίας της συναπόθεσης υδρογόνου. Κατά την εκλεκτική προσρόφησης τους στα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα, αυτά τα είδη δρουν παρεμποδιστικά επεμβαίνοντας στην ταχύτητα

ανάπτυξης των κρυσταλλιτών νικελίου. Έτσι τροποποιούν τον επικρατούντα κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των αποθεμάτων με αποτέλεσμα να προκύπτουν επικαλύψεις με ελεγχόμενες ιδιότητες.

Τα σημαντικότερα από τα στάδια ηλεκτρολυτικής απόθεσης είναι τα εξής:



Κατά την εφαρμογή παλμικών ρευμάτων στην ηλεκτρόλυση τα φαινόμενα προσρόφησης και εκρόφησης στην περιοχή του κατολύτη διαταράσσονται σημαντικά. Έτσι, ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, είναι δυνατόν να ελεγχθούν οι ιδιότητες των αποθεμάτων, οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από την κρυσταλλική τους δομή. Οι ιδιότητες που συνήθως ενδιαφέρουν είναι η σκληρότητα, η τραχύτητα, το πορώδες, η αντοχή στη διάβρωση, η ανάπτυξη εσωτερικών τάσεων, οι ηλεκτρικές ιδιότητες κ.ά. Οι συνθήκες του παλμικού ρεύματος οδηγούν στην περιοδική αύξηση της κατανάλωσης των ιόντων υδρογόνου, δηλαδή στην αύξηση του pH στην περιοχή του κατολύτη, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κolloειδούς διασποράς υδροξειδίου του νικελίου, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ και, στη συνέχεια, την πιθανή δημιουργία μικκυλίων της μορφής $\{\text{Ni}^{+2} [\text{Ni}(\text{OH})_2]\}_{\text{col}}$.^[52,78]

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

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

Η επίδραση των παρεμποδιστικών παραγόντων απεικονίζεται στο Σχήμα 1.32, όπου, ξεκινώντας από τις συνθήκες επιβολής συνεχούς ρεύματος (duty cycle=100%), το συνεχές βέλος δείχνει την πιθανή μεταβολή των φαινομένων ρόφησης και εκρόφησης, όσο οι συνθήκες επιβολής του παλμικού ρεύματος γίνονται εντονότερες ($T_{\text{on}} \downarrow, \nu \uparrow$). Οι περιπτώσεις αυτές είναι οι τρεις παρακάτω:

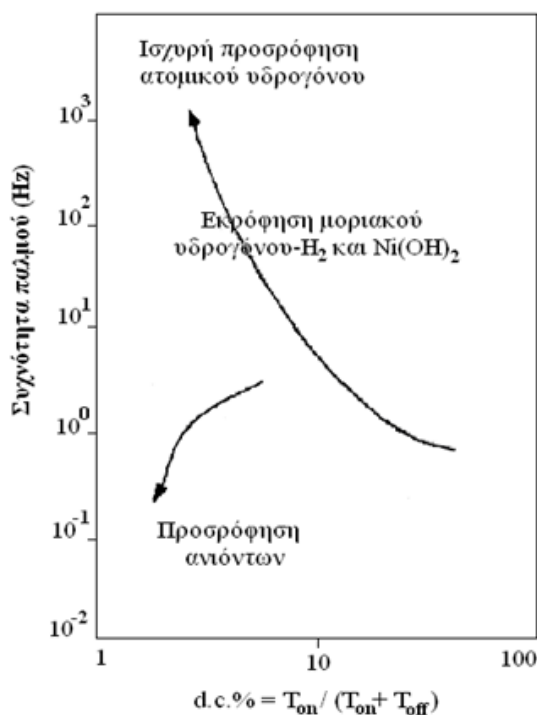
- μικρή διαταραχή, όταν η συχνότητα παλμού είναι χαμηλή και το duty cycle υψηλό, οπότε τα παραγόμενα αποθέματα αναπτύσσονται με ελεύθερο τρόπο

- μεσαία διαταραχή, όταν η συχνότητα παλμού και το duty cycle έχουν ενδιάμεσες τιμές, οπότε ευνοείται η εκρόφιση χημικών ειδών, όπως, H_2 , $Ni(OH)_2$, αλλά και η προσρόφιση ατομικού υδρογόνου
- μεγάλη διαταραχή, όταν η συχνότητα παλμού είναι υψηλή, οπότε η προσρόφιση ατομικού υδρογόνου είναι έντονη.^[78]

Όσο ο χρόνος μη απόθεσης, T_{off} , αυξάνεται, τόσο αυξάνεται η εκρόφιση των παρεμποδιστών H_2 και $Ni(OH)_2$, συνοδευόμενη από αυξημένη ρόφιση των ιόντων του διαλύματος (διακεκριμένο βέλος, Σχήμα 1.32).

Η αύξηση του χρόνου μη απόθεσης, T_{off} , με σταθερές τις τιμές των J και T_{on} , οδηγεί στη μείωση των ενεργών κέντρων κρυστάλλωσης, λόγω της προκαλούμενης αυξημένης ρόφισης του ατομικού υδρογόνου και των ιόντων του διαλύματος (Σχήμα 1.32). Έτσι, κατά τη διάρκεια κάθε νέου παλμού δημιουργούνται πυρήνες κρυστάλλωσης, γεγονός που συνεπάγεται τη δημιουργία κρυσταλλιτών μικρότερου μεγέθους και αυξημένου αριθμού δομικών αταξιών, χωρίς να παρατηρείται αλλαγή του εκλεκτικού προσανατολισμού.

Η σκληρότητα των αποθεμάτων νικελίου αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών τους και την αύξηση των σφαλμάτων δομής, αλλά και με την αυξημένη προσρόφιση υδρογόνου ή ενσωμάτωση $Ni(OH)_2$ στο απόθεμα. Η ενσωμάτωση $Ni(OH)_2$ στο απόθεμα αυξάνεται μειώνοντας τη συχνότητα παλμού και το duty cycle. Ακόμη, περίσσεια Cl^- στο λουτρό επηρεάζει σημαντικά τη σκληρότητα και τις αναπτυσσόμενες εσωτερικές τάσεις.^[75,76,77,78]



Σχήμα 1.32: Επίδραση της εφαρμογής του παλμικού ρεύματος στην ηλεκτροκρυστάλλωση των αποθεμάτων νικελίου^[78]

Προκειμένου η επικάλυψη να έχει καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα, πρέπει οι εσωτερικές τάσεις σε αυτό να είναι μειωμένες. Η ανάπτυξη των τάσεων αυτών

εξαρτάται από το τελικό πάχος των παραγόμενων αποθεμάτων και έχει διαπιστωθεί ότι P.C. αποθέματα περιέχουν μειωμένες εσωτερικές τάσεις σε σχέση με αποθέματα ίσου πάχους που παρασκευάζονται με τη χρήση συνεχούς ρεύματος. Η χρήση παλμικού ρεύματος, ακόμη και με μεγάλες πυκνότητες ρεύματος, μπορεί να δώσει αποθέματα με καλύτερη πρόσφυση στο υπόστρωμα, όπου η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος δεν ενδείκνυται.

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

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

Η επίδραση της εφαρμογής του παλμικού ρεύματος στα πολυστρωματικά αποθέματα νικελίου έχει αποδειχθεί σημαντική. Επιπλέον, η χρήση του τροποποιεί τη σύσταση των κραμάτων νικελίου ή επιτρέπει την παρασκευή κραμάτων που δεν είναι δυνατόν να παρασκευαστούν με τις συνήθεις πρακτικές και βελτιώνει τις ιδιότητες των αποθεμάτων τους, όπως το πορώδες, η σκληρότητα και η τραχύτητα.^[82,83]

ΕΝΟΤΗΤΑ 2 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1.1 Εισαγωγή

Σ' αυτό το κεφάλαιο θα περιγραφεί η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη σύνθετων επικαλύψεων μήτρας νικελίου ενισχυμένης με μικροσωματίδια ζirkονίας με χρήση κουμαρίνης σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς, καθώς επίσης και η μελέτη της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας των δοκιμίων και εν τέλει των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Ξεκινάει η περιγραφή από την προετοιμασία των δειγμάτων, την παρασκευή του ηλεκτρολυτικού λουτρού, τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης και την πειραματική διάταξη και διαδικασία παραθέτοντας τα αντίστοιχα στοιχεία σε πίνακες και φωτογραφίες. Εν συνεχεία, δίνονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις που προέκυψαν σχετικά με τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των δοκιμίων, της μορφολογίας της επιφάνειάς τους και των μηχανικών ιδιοτήτων τους με αναλυτικά διαγράμματα και σύγκριση μεταξύ αυτών.

2.1.2 Προετοιμασία Δοκιμίων

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Υλικό: Ορείχαλκος
- Σχήμα: Κυλινδρικό
- Διάμετρος: 25 mm
- Ύψος: 15 mm

Στη συνέχεια υποβάλλονται σε επιφανειακή κατεργασία, με την εξής σειρά:

- Μηχανικός καθαρισμός: Σ' αυτό το στάδιο το δοκίμιο υπόκειται σε λείανση και στίλβωση σε τροχό με κατάλληλες βούρτσες και σαπούνια ώστε να περιοριστεί η επιταξιακή δράση του υποστρώματος στις πρώτες μόνο φάσεις ανάπτυξης του αποθέματος. Η λείανση ξεκινάει με λειαντικά χαρτιά, αρκετά τραχιά ώστε να καθαριστεί το μεγαλύτερο μέρος του δοκιμίου και να φύγουν τα τυχόν υπολείμματα από άλλες ουσίες ή βρωμιές. Η λείανση συνεχίζει με τις βούρτσες, οι οποίες λιπαίνονται με ειδικό σαπούνι, ώστε να εξομαλυνθεί η τραχεία επιφάνεια που έχει δημιουργηθεί από τα λειαντικά χαρτιά. Πιο συγκεκριμένα, το δοκίμιο από τα λειαντικά χαρτιά έχει αποκτήσει στην επιφάνειά του ραβδώσεις προσανατολισμένες προς μία διεύθυνση, οι οποίες με τη βοήθεια της πρώτης βούρτσας εξαφανίζονται και πλέον δίνουν μία λεία επιφάνεια δοκιμίου. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της δεύτερης βούρτσας επιτυγχάνεται η στίλβωση του δοκιμίου και δίνεται στην επιφάνεια του δοκιμίου ένα αποτέλεσμα τόσο λαμπερό σαν καθρέφτη.
- Καθαρισμός με σύστημα υπερήχων: Σ' αυτό το στάδιο το δοκίμιο υπόκειται σε καθαρισμό σε λουτρό υπερήχων, ώστε να απομακρυνθούν όλες οι ακαθαρσίες που έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνεια του δοκιμίου κατά τις

προηγούμενες κατεργασίες. Ο καθαρισμός του δοκιμίου στο λουτρό υπερήχων ξεκινάει χρησιμοποιώντας ακετόνη, συνεχίζει με τη χρήση υπερκαθαρής ακετόνης και τελειώνει με τη χρήση απιονισμένου νερού. Η διάρκεια παραμονής του δοκιμίου στο λουτρό υπερήχων είναι 2 min τη φορά.

- Μόνωση δοκιμίου: Σ' αυτό το στάδιο το δοκίμιο μονώνεται στα σημεία ότι δε χρειάζεται να επιμεταλλωθεί, δηλαδή στην παράπλευρη επιφάνειά του. Η μόνωση επιτυγχάνεται με τη βοήθεια θερμοπλαστικού υλικού, το οποίο είναι σε μορφή σωλήνα με διάμετρο ίση με αυτή του δοκιμίου, και είναι ανθεκτικό στους 50 °C όπου λαμβάνει χώρα η επινικέλωση. Το θερμοπλαστικό αυτό υλικό με τη βοήθεια θέρμανσης συστέλλεται και «αγκαλιάζει» το δοκίμιο.

Μετά από τα παραπάνω στάδια κατεργασίας, τα δοκίμια, έχοντας ελεύθερη επιφάνεια απόθεσης εμβαδού 0,049 dm², ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας ώστε να προσδιοριστεί η αρχική τους μάζα.

Η επιλογή του σχήματος και του πάχους των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν έγινε κατά τέτοιο τρόπο, ώστε τα αποθέματα να ικανοποιούν τις λειτουργικές απαιτήσεις της μεθόδου της περίθλασης των ακτίνων – X, για τον ακριβή προσδιορισμό των εκλεκτικών προσανατολισμών των κρυσταλλιτών του νικελίου.

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

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

2.1.3 Παρασκευή Λουτρού

Το είδος και η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού που χρησιμοποιείται για την ηλεκτρόλυση έχει αποδειχθεί ότι παίζει πολύ σημαντικό ρόλο και οποιαδήποτε μεταβολή αυτού επηρεάζει τόσο τη δομή των κρυσταλλιτών όσο και τις μακροσκοπικές ιδιότητες των αποθεμάτων. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα είναι το λεγόμενο Watts (Σχήμα 2.4), το οποίο αποτελεί τη βάση των περισσότερων σύγχρονων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων για τη βιομηχανική επινικέλωση, και η σύστασή του έχει ως εξής:

- 300 g/L NiSO₄·7H₂O: Η προσθήκη μεγαλύτερης, σε σχέση με τα άλλα συστατικά, συγκέντρωσης θειικού νικελίου οφείλεται στη σημαντική διαλυτότητα αυτού (Σχήμα 2.1).

- 35 g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Η παρουσία των χλωριόντων είναι απαραίτητη, προκειμένου να αποφευχθεί η παθητικοποίηση της ανόδου, η οποία προκαλείται από τα θειικά ανιόντα (Σχήμα 2.2).
- 40 g/L H_3BO_3 : Το βορικό οξύ προστίθεται προκειμένου να παρέχονται συνεχώς ιόντα υδρογόνου για τον περιορισμό της αλκαλοποίησης του κατολύτη, λόγω της συνεχούς αποφόρτισης των υδρογονοϊόντων στην καθοδική επιφάνεια (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.1: Επταϋδρικό άλας θειικού νικελίου



Σχήμα 2.2: Εξαϋδρικό άλας χλωριούχου νικελίου



Σχήμα 2.3: Βορικό οξύ



Σχήμα 2.4: Διάλυμα Watts

Από το διάλυμα αυτό χρειάστηκαν μόνο τα 800 mL για την πραγματοποίηση των πειραμάτων. Τα λουτρά τύπου “Watts” παρέχουν τη δυνατότητα εφαρμογής υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος, ο χρόνος απόθεσης είναι σημαντικά μικρότερος και η απόδοση ρεύματος σε αποτιθέμενο μέταλλο, αυξημένη. Επίσης, τα λουτρά αυτά θεωρούνται κατάλληλα για την παρασκευή λείων μεταλλικών επιφανειών.

2.1.4 Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο κύκλους.

1. Ο πρώτος περιείχε 1 mmol κουμαρίνη, το οποίο για 800 mL Watts αντιστοιχεί σε 0,11688 g.
2. Ο δεύτερος περιείχε 2 mmol κουμαρίνη, το οποίο για 800 mL Watts αντιστοιχεί σε 0,23376 g.

Και στους δύο κύκλους πειραμάτων διατηρήθηκε σταθερή η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης J και ίση με 5 A/dm^2 . Για κάθε έναν από τους παραπάνω κύκλους μεταβλήθηκαν οι παράμετροι του παλμικού ρεύματος, ήτοι:

1. Επελέγησαν οι τιμές duty cycle: $d.c.=50\%$, 70% και 90% . Επίσης έγινε μία μέτρηση και σε συνεχές ρεύμα.
2. Η συχνότητα παλμού (ν) πήρε τις τιμές $0,01\text{Hz}$, $0,1\text{Hz}$, 1Hz και 10Hz .

Οι σταθερές συνθήκες των πειραμάτων ήταν οι εξής:

1. Ποσότητα σωματιδίων ζirkονίας: 32 g
2. Θερμοκρασία λουτρού: $50-55\text{ }^\circ\text{C}$
3. $p\text{H}$ λουτρού: $4,4$.

2.1.5 Πειραματική Διάταξη

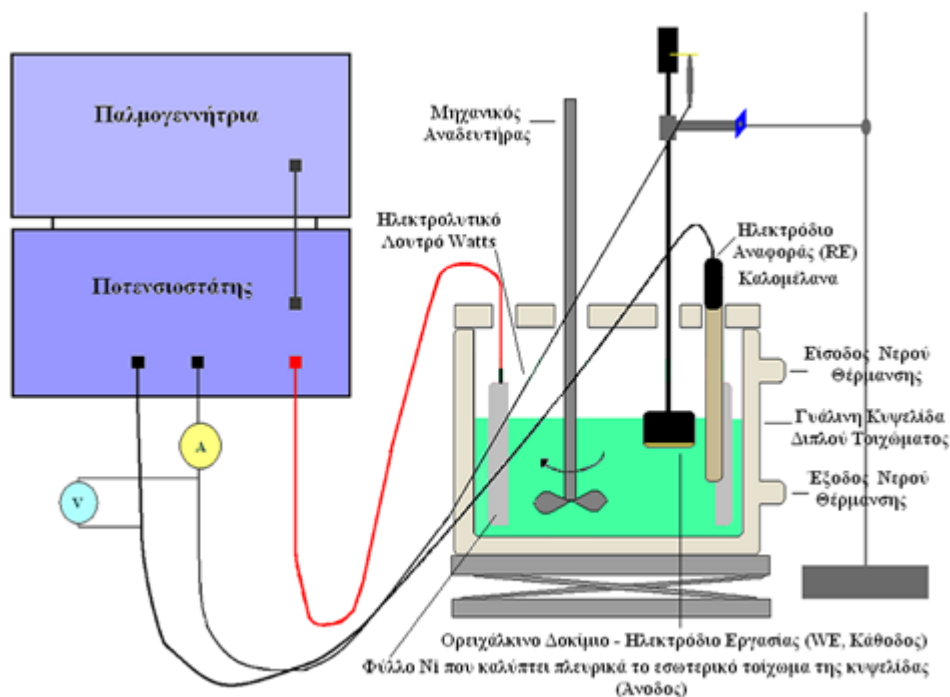
Η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα περιγράφεται στο Σχήμα 2.5 και αποτελείται από τα εξής επί μέρους μέρη:



Σχήμα 2.5: Ηλεκτρολυτική διάταξη

- Ηλεκτρολυτική Κυψελίδα: Είναι γυάλινη με διπλό τοίχωμα κυκλοφορίας νερού για ομοιόμορφη και σταθερή θέρμανση. Το πάνω μέρος της καλύπτεται με ένα κάλυμα plexiglass με τις κατάλληλες οπές που είναι απαραίτητες για την τοποθέτηση των ηλεκτροδίων και του δοκιμίου. Από πάνω κλείνει με μία μεμβράνη κατά τη διάρκεια των πειραμάτων για επιπλέον προστασία από τυχαία εισαγωγή ακαθαρσιών αλλά και αποφυγή από πιθανή εξάτμιση του περιεχομένου της κυψελίδας. Έχει χωρητικότητα ενός λίτρου περίπου και είναι θερμοστατούμενη με τη βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος υδατόλουτρου.
 - Εξωτερικό Κύκλωμα Υδατόλουτρου: Είναι καταλυτική η παρουσία για την κυψελίδα διότι τη βοηθάει να διατηρήσει τη θερμοκρασία της στους $50-55\text{ }^\circ\text{C}$, το οποίο είναι βασικό για τα πειράματα. Σ' αυτή τη θερμοκρασία παρασκευάστηκαν όλα τα δοκίμια.

- Αναδευτήρας: Στην κεντρική οπή του καλύμματος της κυψελίδας εισέρχεται στο λουτρό το δοκίμιο μέσω του αναδευτήρα, η περιστροφή του οποίου αντιστοιχεί σε 800 rpm.
- Μαγνητικός Αναδευτήρας: Σημαντικός ήταν και ο ρόλος του μαγνητικού αναδευτήρα που βρισκόταν κάτω από την κυψελίδα και με τη βοήθεια του μαγνήτη που βρισκόταν μέσα στο λουτρό επιτεύχθηκε ανάδευση καθόδου ίση με 250 rpm. Αυτή η ανάδευση ήταν αναπόφευκτη ώστε να εξασφαλιστεί ένα ομογενοποιημένο διάλυμα και να διαλυθεί η ζirkονία μέσα σε αυτό. Αξιοσημείωτη είναι και η διάρκεια της ανάδευσης πριν από την πραγματοποίηση των πειραμάτων, η οποία είναι 12 ώρες περίπου.
- pH – μετρο: Απαραίτητη προϋπόθεση για να ξεκινήσει ένα πείραμα είναι η μέτρηση του pH. Ρυθμίζεται η θερμοκρασία στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου 25 °C) και στη συνέχεια με τη βοήθεια δύο πρότυπων διαλυμάτων αναφοράς (ένα pH=4 και ένα pH=7) κοντά στο επιθυμητό pH ρυθμίζεται το pH του οργάνου. Αυτό γίνεται για να είναι πιο ακριβής η μέτρηση του pH που απαιτείται να έχει το λουτρό. Μετά ρυθμίζεται ως θερμοκρασία η θερμοκρασία του λουτρού (περίπου 50 °C) και με τη βοήθεια ενός ηλεκτροδίου μετριέται το pH στο διάλυμα. Η επιθυμητή τιμή του pH είναι 4,4, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με τη βοήθεια ενός βασικού και ενός όξινου διαλύματος που προστίθενται στο λουτρό αναλόγως την περίπτωση. Στην περίπτωση αυτών των πειραμάτων τα διαλύματα αυτά ήταν η αμμωνία και το θειικό οξύ αντίστοιχα.



Σχήμα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρολυτικής διάταξης

- Ποτενσιοστάτης: Χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή του δυναμικού στο λουτρό. Είναι της εταιρείας Wenking, μοντέλο ST 88 και διαθέτει

ενσωματωμένο αμπερόμετρο αναλογικής ένδειξης με κλίμακα 0,1 mA – 3 A. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό και η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα ελέγχονται παράλληλα και από ένα βολτόμετρο που είναι συνδεδεμένο με το κύκλωμα και ένα αμπερόμετρο που παρεμβάλλεται κατά σειρά στο κύκλωμα (Σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7: Ποτενσιοστάτης Wenking, ST 88

- Γεννήτρια Παλμών: Χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή παλμικού ρεύματος στο λουτρό. Είναι της εταιρείας Wenking, μοντέλο DC 72 και έχει τη δυνατότητα παραγωγής απλών ή διπλών τετραγωνικών παλμών οι οποίοι επιβάλλονται στα ηλεκτρόδια υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Τα χαρακτηριστικά των παλμών (ύψος, πλάτος, συχνότητα και πολικότητα) καθορίζονται μέσω ειδικών ρυθμίσεων της γεννήτριας. Ο κάθε παλμός υπερτίθεται σε ένα αρχικά ρυθμιζόμενο συνεχές δυναμικό (offset), το οποίο μπορεί να είναι συγκεκριμένου ύψους, πλάτους και πολικότητας. Οι επιβαλλόμενες τιμές σταθερού δυναμικού για το offset δυναμικό καθώς και για τους υπερτιθέμενους σε αυτό παλμούς, μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ 0 V και ± 10 V. Το πλάτος των τετραγωνικών παλμών μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ 1 msec και 100 msec, οπότε το duty cycle του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 0 έως 99%. Η χρονική διάρκεια του offset δυναμικού μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ 10 ms και 1000 ms, επομένως η περίοδος του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 10^{-2} – 10^2 Hz (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Γεννήτρια Τετραγωνικών Παλμών Wenking, DC 72

- Κύκλωμα Ηλεκτροδίων: Παράλληλα για να συνδεθούν τα παραπάνω μεταξύ τους αναγκαία ήταν η παρουσία των ηλεκτροδίων, τα οποία ήταν τρία και είναι τα εξής:
 - Ηλεκτρόδιο Εργασίας (Working Electrode, WE, Κάθοδος). Πρόκειται για τα ορειχάλκινα, προς επιμετάλλωση δοκίμια, διαμέτρου, $d=25$ mm, τα οποία είναι κατάλληλα προσαρμοσμένα σε μεταλλικό στέλεχος.

- Ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode, RE). Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται πρότυπο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (Standard Calomel Electrode, SCE), με σύσταση KCl(κορ) Hg₂Cl₂|Hg₂Cl₂|Hg και δυναμικό +0,24 V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ελέγχει ανά πάσα στιγμή τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, η οποία πρέπει να διατηρείται σταθερή. Θεωρείται ότι το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει μηδενικό δυναμικό, οπότε η τιμή του δυναμικού είναι ουσιαστικά η τιμή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς.
- Βοηθητικό ή αντίθετο ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter Electrode, CE, Άνοδος). Πρόκειται για κυλινδρική πλάκα νικελίου καθαρότητας 99,9% με ύψος περίπου ίσο με το μισό του ύψους της κυψελίδας, η οποία τοποθετείται στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. Η άνοδος οξειδώνεται – διαλύεται, σύμφωνα με την αντίδραση: $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$, τροφοδοτώντας συνεχώς το διάλυμα με Ni²⁺. Δηλαδή, η συγκέντρωση του διαλύματος παραμένει σταθερή, οπότε το φαινόμενο δεν εξαντλείται, ενώ έχουμε τη δυνατότητα να σταματήσουμε την ηλεκτρόλυση, ακριβώς μόλις επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος νικελίου. Σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος οι άνοδοι νικελίου διαλύονται ομοιόμορφα και δεν μολύνουν το ηλεκτρολυτικό λουτρό. Για την αποφυγή παθητικοποίησης των ανόδων και ομοιόμορφη διάλυσή τους εφαρμόζονται σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η συνολική επιφάνεια της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της καθόδου, ώστε να διευκολύνεται η διάλυσή της και να αποφεύγονται φαινόμενα πόλωσης της κυψελίδας.

2.1.6 Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από τα βήματα που έχουν ήδη προαναφερθεί. Σε μία σύνοψη, είναι τα παρακάτω:

1. Ξεκινώντας από την προετοιμασία των δοκιμών ετοιμάζονται τα δοκίμια τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για τις μετρήσεις.
2. Στη συνέχεια παρασκευάζεται το διάλυμα που θα μπει μέσα στο λουτρό και μένει σκεπασμένο σε ανάδευση (μαγνητική) για 12 περίπου ώρες ώστε να διαλυθεί καλά η ζirkονία μέσα στο Watts.
3. Όταν περάσει αυτό το χρονικό περιθώριο, μπαίνει σε λειτουργία το εξωτερικό κύκλωμα υδατόλουτρου ώστε να επιτευχθεί η απαραίτητη θερμοκρασία για τα πειράματα (50-55 °C).
4. Έπειτα το δοκίμιο «βιδώνει» στον πάνω αναδευτήρα και εισέρχεται στο λουτρό με περιστροφή.
5. Ρυθμίζονται οι εκάστοτε συνθήκες στον ποτενσιοστάτη και στη γεννήτρια παλμών, ελέγχεται ότι τα ηλεκτρόδια και τα καλώδια είναι σωστά τοποθετημένα και ανοίγει το ρεύμα.
6. Η κυψελίδα σκεπάζεται και αφήνεται σε πάνω και κάτω ανάδευση για 1 – 2 ώρες, αναλόγως τις συνθήκες.

7. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες συνθήκες παλμικού και συνεχούς ρεύματος για 1 και 2 mmol κουμαρίνης.

Στη συνέχεια τα δοκίμια μελετώνται με την παρακάτω σειρά σε όργανα μελέτης δομής, μορφολογίας επιφάνειας, καθώς επίσης και μηχανικών ιδιοτήτων.

- i. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)
- ii. Μέτρηση Μικροσκληρότητας Vickers
- iii. Μέτρηση Τραχύτητας
- iv. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Φασματοσκοπία Διαχεόμενης Ενέργειας (SEM – EDAX).

2.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

2.2.1 Εισαγωγή

Σ' αυτό το κεφάλαιο δίνονται στοιχεία για τις μεθόδους μελέτης και χαρακτηρισμού των δοκιμίων ως προς τη δομή, τη σύσταση και τις μηχανικές ιδιότητές τους.

Αρχικά τα δοκίμια μελετήθηκαν ως προς την κρυσταλλική δομή και τον εκλεκτικό προσανατολισμό των κρυσταλλιτών τους με τη χρήση της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων X (X – Ray Diffraction, XRD).

Στη συνέχεια μετρήθηκαν η μικροσκληρότητα κατά Vickers των δοκιμίων με τη βοήθεια του μικροσκληρομέτρου προσαρτημένο σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και η τραχύτητα της επιφάνειάς τους με τη βοήθεια ψηφιακού τραχύμετρου.

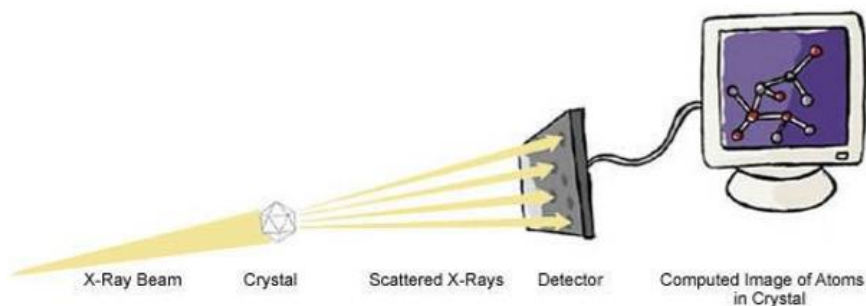
Τέλος, τα δοκίμια μελετήθηκαν ως προς τη μορφολογία της επιφάνειάς τους και της κατανομής των σωματιδίων ζirkονίας στη μήτρα νικελίου με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

2.2.2 Μέθοδοι Προσδιορισμού της Δομής των Δοκιμίων

2.2.2.1 Μέθοδος Περίθλασης Ακτίνων X – Προσδιορισμός της Κρυσταλλικής Δομής

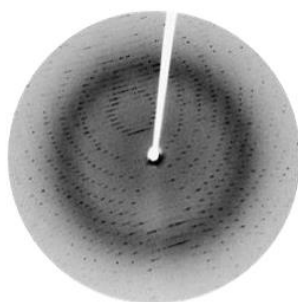
2.2.2.1.1 Εισαγωγή

Στη μέθοδο αυτή οι ακτίνες προσκρούουν στα διάφορα άτομα και εξέρχονται από τον κρύσταλλο με διαφορετικές γωνίες. Μελετώντας την περίθλαση του εξερχομένου φωτός οι επιστήμονες εξάγουν συμπεράσματα σχετικά με τη θέση των ατόμων και τη δομή του μορίου (Σχήμα 2.9).



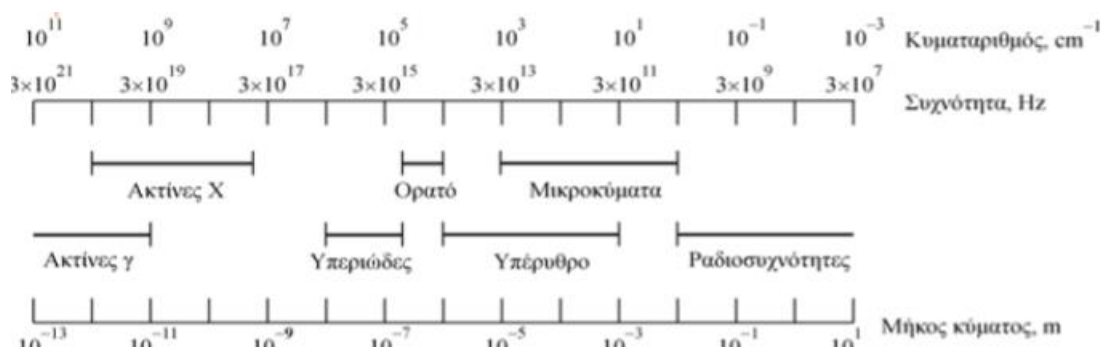
Σχήμα 2.9: Διαδικασία Μεθόδου ^[83]

Μια δέσμη ακτίνων X πέφτει πάνω στα μικροσκοπικά σωματίδια ενός κρυστάλλου και το μοτίβο περίθλασης (diffraction pattern) που δημιουργείται αποτυπώνεται πάνω σε ένα φιλμ σαν μια τακτοποιημένη σειρά κουκίδων (Σχήμα 2.10), η οποία δεν είναι τυχαία, αλλά δίνει πλούσιες πληροφορίες για τη δομή του κρυστάλλου.



Σχήμα 2.10: Αποτύπωμα Κρυστάλλου ^[83]

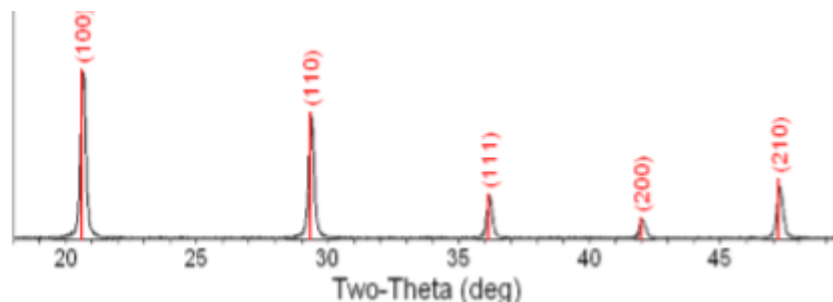
Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος της τάξης του 10^{-10} m. Η κατασκευή ενός φράγματος με τόσο μικρό εύρος σχισμών είναι πρακτικά αδύνατη. ^[83,84]



Σχήμα 2.11: Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα ^[84]

Η περίθλαση ακτίνων X από δείγματα σε μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις (φάσεις). Μπορούν να μελετηθούν στερεά οιασδήποτε

χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. Σε ένα φάσμα περίθλασης ακτίνων X κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε μια οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων (hkl). Για κάθε οικογένεια επιπέδων θα υπάρχει ένα μικρό ποσοστό κρυσταλλιτών οι οποίοι είναι κατάλληλα προσανατολισμένοι για να περιθλούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία.



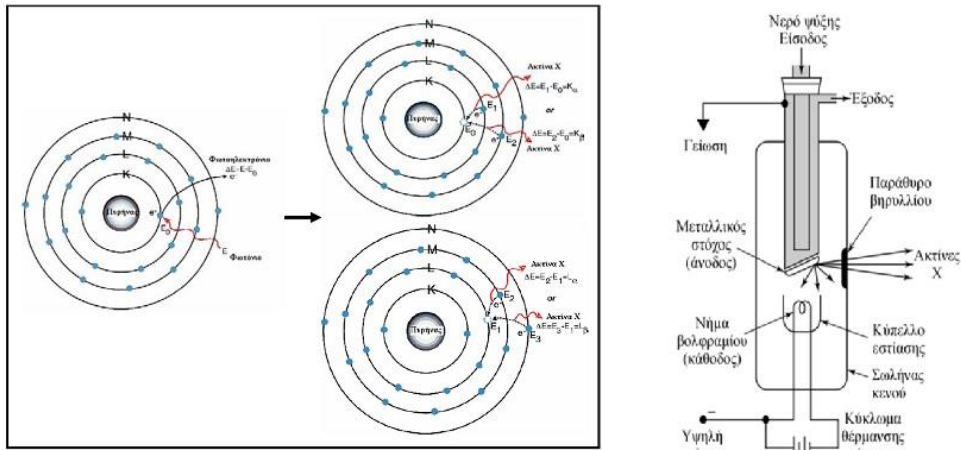
Σχήμα 2.12: Διάγραμμα XRD ^[84]

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για κάθε κρυσταλλική φάση είναι μοναδικό, όπως ακριβώς και το δακτυλικό αποτύπωμα. Οπότε φάσεις με την ίδια χημική σύσταση να έχουν πολύ διαφορετικά διαγράμματα περίθλασης. Χρησιμοποιούμε την θέση και την σχετική ένταση μιας σειράς κορυφών έτσι ώστε να ταυτοποιήσουμε τα πειραματικά δεδομένα με αποθηκευμένα φάσματα σε μια βάση δεδομένων. ^[84]

2.2.2.1.2 Ιστορική Αναδρομή

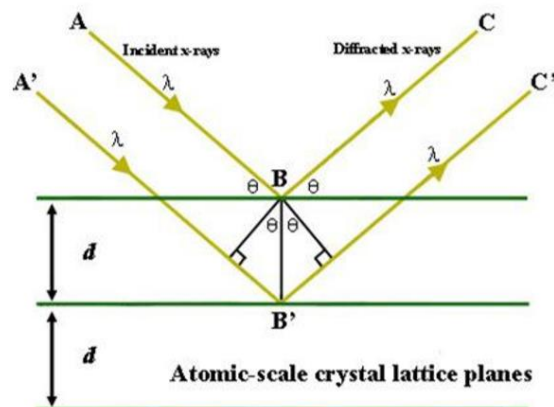
Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Roentgen στο Πανεπιστήμιο του Wurzburg στη Γερμανία. Παρατήρησε πως μερικοί κρύσταλλοι του συμπλόκου βαρίου με κυανιούχο λευκόχρυσο (barium platincyanide) που βρίσκονταν δίπλα σε ένα σωλήνα εκκένωσης, καλυμμένοι με μαύρο χαρτί, άρχισαν να φθορίζουν όταν δημιουργήθηκε εκκένωση. Εξετάζοντας τις σκιές που δημιουργήθηκαν από τις ακτίνες, ο Roentgen εντόπισε την προέλευση των ακτινών στα τοιχώματα του σωλήνα εκκένωσης. Η ονομασία, ακτίνες X (άγνωστες), δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του Roentgen, καθώς οι ακτίνες είχαν ξεκάθαρες ομοιότητες με το φως αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής, πόλωση, περίθλαση, ανάκλαση και διάθλαση. Για τη σημαντική του ανακάλυψη τιμήθηκε με το πρώτο Νόμπελ Φυσικής το 1901, ενώ ακολούθησαν ακόμα πέντε απονομές.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων X είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενεργείας στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων. Η επιπλέον ενέργεια, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες X). ^[85,86]



Σχήμα 2.13: Παραγωγή ακτίνων Χ – Σχηματική Απεικόνιση Σωλήνα Coolidge [85]

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και μόνο όταν ισχύει $\lambda > d$. Οι ακτίνες Χ έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1 – 10 Å, επομένως είναι αδύνατον να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλαση, αφού με την υπάρχουσα τεχνολογία το d μπορεί να φτάσει τα 1000 Å. Ο von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων ως φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1 Å και είναι ίσες μεταξύ τους. Έτσι γνωρίζοντας το d μπορεί να υπολογιστεί το λ και ο κρύσταλλος να χρησιμοποιηθεί σαν φράγμα περίθλασης. Τα φάσματα περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ, είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία. Η αναγκαία συνθήκη για να υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης, βρέθηκε από τους W.H και W. L. Bragg (πατέρα και γιο) και είναι : $n \cdot \lambda = 2d \cdot \eta\mu\theta$, όπου n ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0, 1, 2, 3, 4 και αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα, λ το μήκος κύματος των ακτίνων Χ, d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων στα οποία διατάσσονται τα άτομα του κρυστάλλου και $\eta\mu\theta$ το ημίτονο της γωνίας μεταξύ των επιπέδων των ακτίνων Χ.



Σχήμα 2.14: Περίθλαση Ακτίνων Χ από έναν κρύσταλλο [83]

Τα τελευταία 100 χρόνια, 28 Νόμπελ έχουν δοθεί σε εργασίες που χρησιμοποίησαν άμεσα ή έμμεσα την κρυσταλλογραφία. Τα σημαντικότερα αυτών:

- Προσδιορισμός της δομής του DNA από τους Crick, Watson & Wilkins (τεράστια η συμβολή της R. Franklin)
- Προσδιορισμός της δομής σφαιρικών πρωτεϊνών
- Προσδιορισμός της δομής της βιταμίνης B12 και της ινσουλίνης από την Dorothy Hodgkin
- Προσδιορισμός της δομής του ριβοσώματος ^[66,68]

2.2.2.2 Μέθοδοι Προσδιορισμού Μηχανικών Ιδιοτήτων των Δοκιμίων

2.2.2.2.1 Μικροσκληρότητα Αποθεμάτων

Σκληρότητα χαρακτηρίζεται η αντίσταση που προβάλλει ένα σώμα όταν μέσα σ' αυτό τείνει να διεισδύσει ένα άλλο σκληρότερο. Για αυτό όλες οι μέθοδοι σκληρομέτρησης χρησιμοποιούν σκληρά διεισδυτικά έμβολα (από σκληρό χάλυβα ή διαμάντι) που δημιουργούν στο ελεγχόμενο υλικό τοπικές πλαστικές παραμορφώσεις και αποτυπώματα.

Συνήθως το διεισδυτικό έμβολο επιδρά με μια ορισμένη δύναμη πάνω στο εξεταζόμενο σώμα για ένα χρονικό διάστημα και εκτιμάται το μέγεθος του αποτυπώματος. Η δοκιμή γενικά είναι πολύ απλή και οδηγεί συμπεράσματα που χαρακτηρίζουν την κατάσταση του υλικού. Ως μέτρηση παίρνεται η δύναμη διείσδυσης αναγόμενη στην επιφάνεια του αποτυπώματος ή του βάθος διείσδυσης.

Η σκληρότητα ιδιαίτερα για τα μέταλλα, δίνει χρήσιμες πληροφορίες που αφορούν:

- Την ποιότητα της θερμικής κατεργασίας των μετάλλων
- Τις δυνατότητες κατεργασίας μεταλλικών υλικών σε τόνους και φρέζες (π.χ. ταχύτητα κοπής κλπ)
- Την κατεργασιμότητα του μετάλλου (σφυρηλάτηση κλπ)
- Τη σύγκριση όμοιων υλικών
- Την ποιότητα συγκολλήσεων

Οι μέθοδοι σκληρομέτρησης διακρίνονται στις ακόλουθες τρεις κύριες κατηγορίες:

- i. Μέθοδος στατικής δοκιμής σκληρότητας
- ii. Μέθοδος δυναμικής δοκιμής σκληρότητας
- iii. Μέθοδος μέτρησης σκληρότητας με εγχάραξη

Οι δυο πρώτες κατηγορίες και ιδιαίτερα η μέθοδος σταθερού φορτίου, όπως είναι η μέθοδος μέτρησης σκληρότητας κατά Brinell, Vickers και Rockwell είναι οι πιο συνηθισμένες. ^[87]

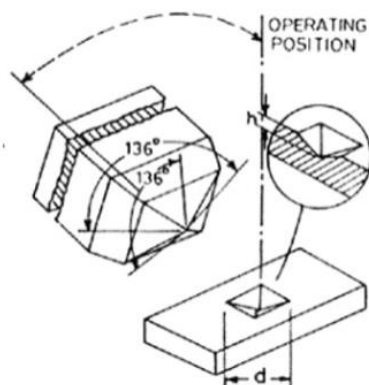
Η μέθοδος Vickers είναι παρεμφερής της μεθόδου Brinell. Θεωρείται ιδιαίτερα αξιόπιστη και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου τα δοκίμια είναι λεπτά και από

πολύ σκληρό υλικό όπως επίσης και αν έχουν δεχθεί οποιαδήποτε επιφανειακή θερμική κατεργασία και η επιφάνεια τους έχει καταστεί πολύ σκληρή.

Βασίζεται στην αργή επιβολή ενός φορτίου, μέσω ενός αδαμάντινου διεισδυτή, σε ένα δοκίμιο το οποίο έχει υποστεί πολύ καλή λείανση. Ο διεισδυτής έχει σχήμα κανονικής τετραγωνικής πυραμίδας με γωνία απέναντι εδρών 136° . Το φορτίο κυμαίνεται από 1 έως 120 Kg και ο χρόνος εφαρμογής του είναι περίπου 10 – 15 s. Τα τυποποιημένα σκληρόμετρα Vickers έχουν σύστημα αυτόματης επιβολής και απελευθέρωσης του εκλεγόμενου κάθε φορά φορτίου (Σχήμα 2.15).

Η μέτρηση της σκληρότητας του δοκιμίου γίνεται από την μέτρηση των διαστάσεων του αποτυπώματος μέσω ενός ενσωματωμένου συστήματος φωτισμού και μεγεθυντικών φακών.

Η τιμή της σκληρότητας κατά Vickers προκύπτει από την χρήση του τύπου $HV=1,854 (F/D^2)$ όπου F είναι το φορτίο εφαρμογής (σε Kg) και D^2 η επιφάνεια του αποτυπώματος (σε mm^2).



Σχήμα 2.15: Διαδικασία μικροσκληρομέτρησης ^[87]

Η σκληρότητα κατά Vickers δίνεται υπό την μορφή, για παράδειγμα, 800 HV / 10 που δηλώνει σκληρότητα 800 Vickers με χρήση φορτίου 10 Kg.

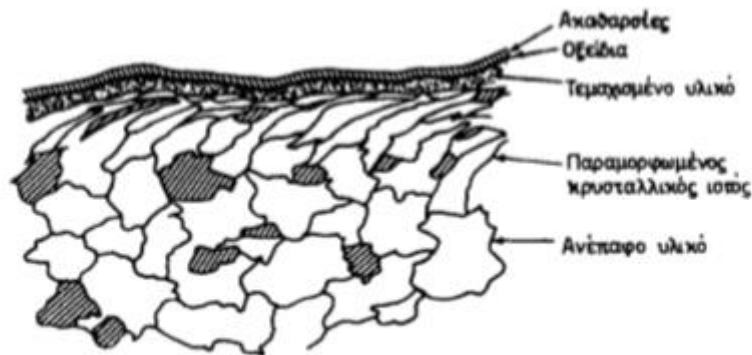
Μερικά από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι οι ιδιαίτερα αξιόπιστες μετρήσεις, η χρήση μόνο ενός τύπου διεισδυτή η δυνατότητα μέτρησης σκληρών, μαλακών ακόμα και κεραμικών υλικών.

Σαν μειονεκτήματα μπορούν να θεωρηθούν το μεγάλο κόστος αγοράς καθώς και η ανάγκη για πολύ καλή προετοιμασία-λείανση του δοκιμίου. ^[88]

2.2.2.2.2 Τραχύτητα Αποθεμάτων

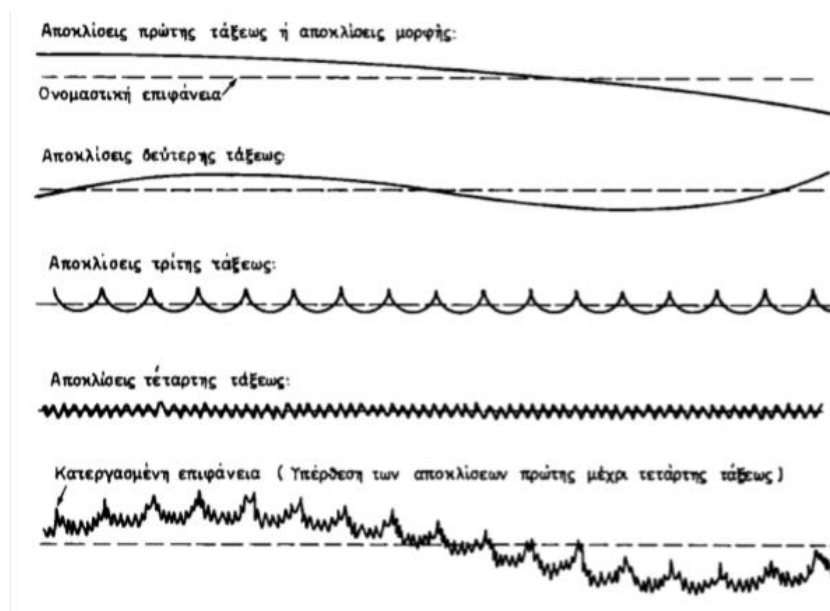
Η ποιότητα μιας κατεργασμένης επιφάνειας εξαρτάται από την κατεργασία, από την οποία προέρχεται. Η κατεργασία δεν προσδίδει μόνο τη χαρακτηριστική γεωμετρική μορφή στην επιφάνεια, αλλά επιδρά και στην επιφανειακή στοιβάδα προξενώντας διάφορες αλλαγές στο υλικό, τις οποίες μπορούμε να αποδώσουμε σε μηχανικές επιδράσεις, σε χημικές αντιδράσεις ή σε κρυσταλλογραφικούς μετασχηματισμούς.

Στο Σχήμα 2.16 εικονίζεται κάθετη τομή μιας κατεργασμένης με κοπή επιφάνειας, όπου η επιρροή της κατεργασίας, πέρα από τη γεωμετρική μορφή της επιφάνειας, παρουσιάζεται εμφανής στο υλικό με τη δημιουργία επαλλήλων κατά βάθος διαφορετικής φύσης στρωμάτων.



Σχήμα 2.16: Κάθετη τομή κατεργασμένης επιφάνειας ^[89]

Η τραχύτητα επιφάνειας, με την οποία θα ασχοληθούμε εδώ, αφορά τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της τεχνικής επιφάνειας. Μια κατεργασμένη επιφάνεια παρουσιάζει γενικά αποκλίσεις από τη θεωρητική μορφή της (ή από τη λεγόμενη ονομαστική επιφάνεια, της οποίας η μορφή και οι διαστάσεις δίνονται στο κατασκευαστικό σχέδιο του κομματιού), οι οποίες μπορούν να καταταγούν στις κατηγορίες, που φαίνονται στο Σχήμα 2.17. ^[89,90,91]



Σχήμα 2.17: Κατηγορίες Αποκλίσεων μιας κατεργασμένης επιφάνειας από την ονομαστική επιφάνεια ^[89]

Η τραχύτητα (Roughness, R), είναι μία μηχανική ιδιότητα η οποία προσδιορίζει την τοπογραφία, δηλαδή κυρίως τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας.

Συνεπώς, η τραχύτητα αποτελεί βασικό κριτήριο της ποιότητας των επιφανειών και επηρεάζεται από τις χημικές ή μηχανικές κατεργασίες τις οποίες υφίσταται η επιφάνεια των υλικών.

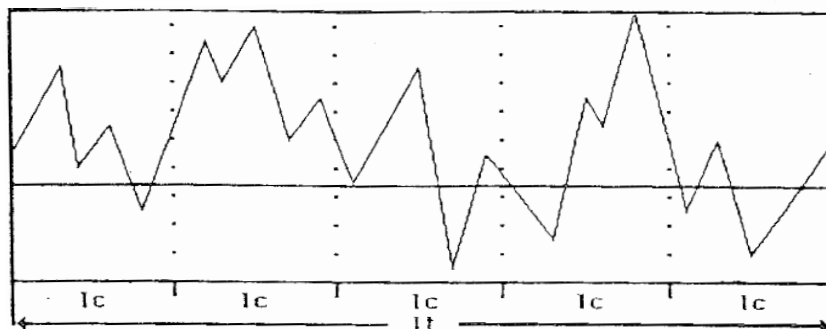
Η επιφανειακή τραχύτητα επιδρά σε σημαντικές ιδιότητες των μετάλλων όπως είναι η ανακλαστικότητα, η διάβρωση, η αντοχή στην κόπωση, η ηλεκτρική αντίσταση, η θερμική εναλλαγή, η φθορά και ο θόρυβος των κινητών μερών διάφορων μηχανών, όπως επίσης και στη δυνατότητα χρήσης τους ως επικαλυπτικά μέσα ή μέσα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

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

Η μετρολογία της μικρογεωμετρίας των επιφανειών συνίσταται στη μέτρηση σφαλμάτων, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται μεταξύ 1 mm και 1 nm στις ακραίες περιπτώσεις. Ο προσδιορισμός της τραχύτητας έχει κωδικοποιηθεί κατά διάφορα πρότυπα, όπως το αμερικανικό ASTM. Η ανάλυση της τραχύτητας των επιφανειών γίνεται συνήθως σε δισδιάστατες τομές και εκφράζεται μέσω του προσδιορισμού των τιμών R_z , R_t και R_a . Από τις τιμές αυτές, η R_a θεωρείται η πλέον αξιόπιστη, γι' αυτό και η τραχύτητα εκφράζεται συνήθως μέσω της τιμής αυτής. ^[89,90]

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

$$l_t = 5 \cdot l_c$$



Σχήμα 2.18: Γράφημα μορφολογίας επιφάνειας μέσω τραχύμετρου ^[90]

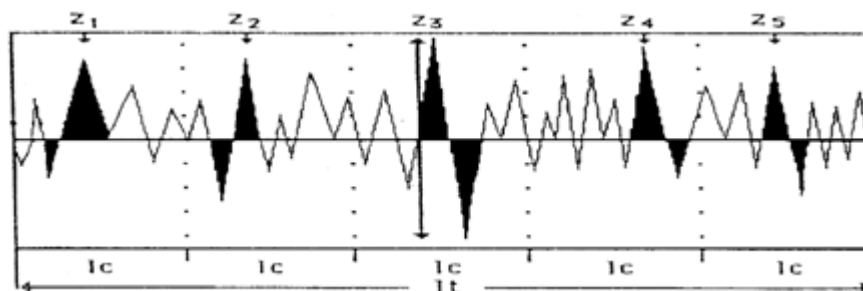
Η τραχύτητα των αποθεμάτων προσδιορίζεται από τις τιμές R_z , R_t και R_a , όπου:

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

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

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

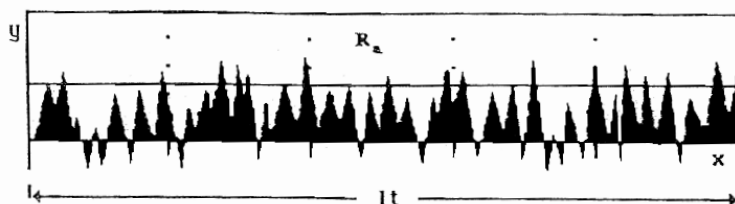
$$R_t = z_{\max} = z_3$$



Σχήμα 2.19: Προσδιορισμός των τιμών R_z και R_t [90]

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

$$R_a = (1/l_t) \int_0^{l_t} |y| \cdot dx \quad [90,91]$$



Σχήμα 2.20: Προσδιορισμός της τιμής R_a [90]

2.2.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) – Προσδιορισμός Μικροδομής

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (ΗΜΣ) είναι ένα από τα όργανα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, με το οποίο μπορούμε να εξετάζουμε την επιφάνεια αντικειμένων με την χρήση ηλεκτρονικής δέσμης. Σε αντιστοιχία με τα μικροσκόπια που χρησιμοποιούν φως και κοινούς φακούς για την δημιουργία ειδώλου ενός αντικειμένου, στο ΗΜΣ χρησιμοποιούνται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικοί φακοί για την δημιουργία ειδώλου της επιφάνειας ενός αντικειμένου στην οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή ή μιας τηλεόρασης. Για τη λειτουργία αυτού του οργάνου είναι απαραίτητη συνθήκη να δημιουργείται ικανοποιητικό «κενό» με διαρκή άντληση του αέρα μετά την εισαγωγή του προς εξέταση αντικειμένου (δείγματος) στο μικροσκόπιο. [92,93]

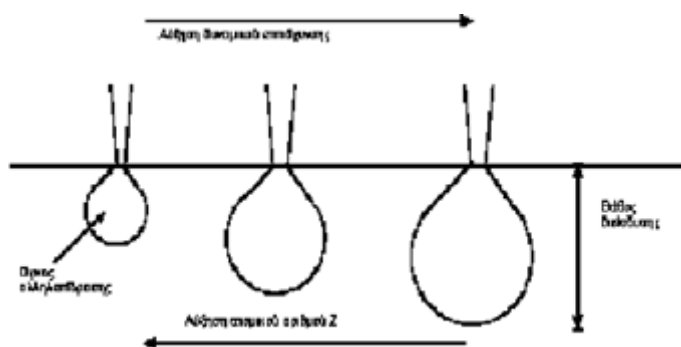
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως $1000\times$ και σε διακριτική ικανότητα έως $0,2 \mu\text{m}$. Στις αρχές της δεκαετίας του 1930 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του

εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10000×. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίον αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.^[94,95,96]

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.



Σχήμα 2.21: Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης^[95]

Η διείδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω τέσσερις παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

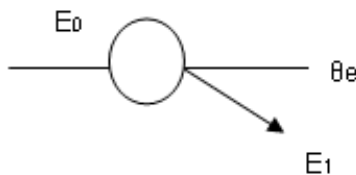
- ✓ Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- ✓ Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- ✓ Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- ✓ Είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης (Σχήμα 2.22) περιλαμβάνουν:

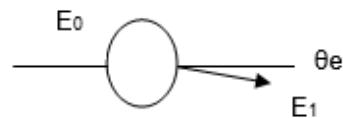
- ✓ Φόρτιση (Charging) Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)
- ✓ Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας) (Σχήμα 2.23)
- ✓ Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας) (Σχήμα 2.24)
- ✓ Θέρμανση του δείγματος ^[94,97,98]



Σχήμα 2.22: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης – δείγματος ^[97]



Σχήμα 2.23: Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων ^[97]



Σχήμα 2.24: Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων ^[97]

2.2.2.4 Φασματομετρία Διασποράς Ενέργειας ή Μικροανάλυση Ακτίνων-Χ με τη μέθοδο της Διασποράς Ενέργειας (EDS ή EDAX) – Προσδιορισμός της Χημικής Σύστασης των Σύνθετων Αποθεμάτων

Η μικροανάλυση βασίζεται στη συλλογή των ακτίνων Χ, που εκπέμπουν τα άτομα του δείγματος, όταν αποδιεγείρονται μετά από το βομβαρδισμό τους από τη δέσμη των ηλεκτρονίων και στην ανάλυση τους με βάση την ενέργεια τους, καθιστώντας δυνατό τον προσδιορισμό των :

- χημικών στοιχείων ενός δείγματος (ποιοτική ανάλυση)
- τον ποσοτικό τους προσδιορισμό (ποσοτική ανάλυση)
- την κατανομή τους στο δείγμα (χαρτογράφηση)

Η αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα παράγει μια ποικιλία εκπομπών, συμπεριλαμβανομένων των ακτίνων Χ. Χρησιμοποιείται ανιχνευτής ενεργειακής διασποράς (EDS) για τον διαχωρισμό των χαρακτηριστικών ακτίνων Χ διαφορετικών στοιχείων σε ένα ενεργειακό φάσμα και το λογισμικό συστήματος EDS χρησιμοποιείται για την ανάλυση του ενεργειακού φάσματος προκειμένου να προσδιοριστεί η αφθονία των συγκεκριμένων στοιχείων. Το EDS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση της χημικής σύνθεσης των υλικών σε πολύ μικρό μέγεθος και για τη δημιουργία χαρτών σύνθεσης στοιχείων σε μια πολύ ευρύτερη περιοχή. Μαζί, αυτές οι δυνατότητες παρέχουν θεμελιώδεις πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση για μια μεγάλη ποικιλία υλικών.^[99,100]

Τα συστήματα EDS συνήθως ενσωματώνονται είτε σε ένα μέσο SEM είτε σε ένα EPMA. Τα συστήματα EDS περιλαμβάνουν έναν ευαίσθητο ανιχνευτή ακτίνων Χ, ένα υγρό αζώτου για ψύξη και λογισμικό για τη συλλογή και την ανάλυση φάσματος ενέργειας. Ο ανιχνευτής τοποθετείται στο θάλαμο δειγματοληψίας του κύριου οργάνου στο τέλος ενός μακριού βραχίονα, ο οποίος ψύχεται από υγρό άζωτο. Οι πιο συνηθισμένοι ανιχνευτές είναι κατασκευασμένοι από κρυστάλλους Si(Li) που λειτουργούν σε χαμηλές τάσεις για να βελτιώσουν την ευαισθησία, αλλά οι πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία των ανιχνευτών καθιστούν διαθέσιμους τους αποκαλούμενους «ανιχνευτές μετατόπισης πυριτίου» που λειτουργούν σε υψηλότερους ρυθμούς μέτρησης χωρίς ψύξη υγρού αζώτου.

Ο ανιχνευτής EDS περιέχει ένα κρύσταλλο που απορροφά την ενέργεια των εισερχόμενων ακτίνων Χ με ιονισμό, αποδίδοντας ελεύθερα ηλεκτρόνια στον κρύσταλλο που γίνονται αγωγία και παράγουν ηλεκτρικό φορτίο. Η απορρόφηση ακτίνων Χ μετατρέπει έτσι την ενέργεια των μεμονωμένων ακτίνων Χ σε ηλεκτρικές τάσεις αναλογικού μεγέθους. Οι ηλεκτροκοίπαλμοι αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ακτίνες Χ του στοιχείου.^[100]

Στο πλαίσιο της διπλωματικής αυτής εργασίας και σε συνέχεια της έρευνας που πραγματοποιείται τόσο στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας του ΕΜΠ όσο και διεθνώς^[101-110] παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης στο λουτρό του Watts σε συνθήκες D.C. και P.C.

ΕΝΟΤΗΤΑ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων μαζί με τις συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν είναι καταγεγραμμένα στον Πίνακα 3.1. Ορισμένα πειράματα επαναλήφθηκαν για καλύτερα αποτελέσματα, γι' αυτό και φαίνονται στον πίνακα οι ίδιες συνθήκες. Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε 1 mmol κουμαρίνης είναι τα: 1 – 14 και 26, ενώ αυτά που παρασκευάστηκαν σε 2 mmol κουμαρίνης είναι τα: 15 – 25 και 27 – 28.

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα Πειραμάτων

Δοκίμιο	Χρόνος (min)	Duty cycle (d.c.%)	Συχνότητα παλμού (ν, Hz)	Αρχ.Μάζα (g)	Τελ.Μάζα (g)	Δm (g)	$V (10^{-6} \text{ m}^3)$	H (μm)	pH
1	55	90	0,01	56,2898	56,4418	0,152	0,017	34,69	4,8
2	90	90	0,1	55,4989	55,7548	0,2559	0,029	58,67	4,9
3	50	90	1	50,6371	50,7737	0,1366	0,015	30,61	4,85
4	80	90	10	57,8984	58,14	0,2416	0,027	55,41	3,88
5	90	90	0,01	55,7563	56,0882	0,3319	0,037	76,1	4,9
6	80	90	1	54,9743	55,1146	0,1403	0,016	32,16	4,5
7	105	70	0,01	57,4173	57,7114	0,2941	0,033	67,35	4,48
8	100	70	0,1	55,0307	55,3086	0,2779	0,031	63,67	4,47
9	90	70	1	54,3256	54,5543	0,2287	0,026	52,45	4,5
10	90	70	10	55,6010	55,8540	0,253	0,028	57,96	4,48
11	120	50	0,01	54,2388	54,4617	0,2229	0,025	51,02	4,5
12	120	50	0,1	53,9770	54,2535	0,2765	0,031	63,27	4,47
13	105	50	1	52,8174	53,0267	0,2093	0,024	47,96	4,48
14	115	50	10	53,2660	53,4679	0,2019	0,023	46,31	4,46
15	90	90	0,01	57,4447	57,7220	0,2773	0,031	63,27	4,52
16	90	90	0,1	55,2611	55,5674	0,3063	0,034	69,39	4,8
17	80	90	1	53,0218	53,2725	0,2507	0,028	57,14	4,85
18	120	50	0,01	54,6949	54,8955	0,2006	0,023	46,94	4,5
19	120	50	0,1	54,3242	54,5366	0,2124	0,024	48,98	4,9
20	80	90	10	55,3571	55,5678	0,2107	0,024	48,98	4,5

21	60	Συνεχής		54,0752	4,3223	0,2471	0,025	56,73	4,48
22	105	70	0,01	57,3353	57,6488	0,3135	0,035	71,43	4,47
23	100	70	0,1	57,1923	57,4721	0,2798	0,031	63,27	4,5
24	90	70	1	55,9412	56,1460	0,2048	0,023	46,94	4,48
25	90	70	10	56,7513	56,9465	0,1952	0,022	44,9	4,49
26	60	Συνεχής		53,3191	53,5644	0,2453	0,028	56,33	4,5
27	105	50	1	53,8334	54,0135	0,1801	0,02	40,82	4,5
28	115	50	10	54,4112	54,5735	0,1623	0,018	36,73	4,49

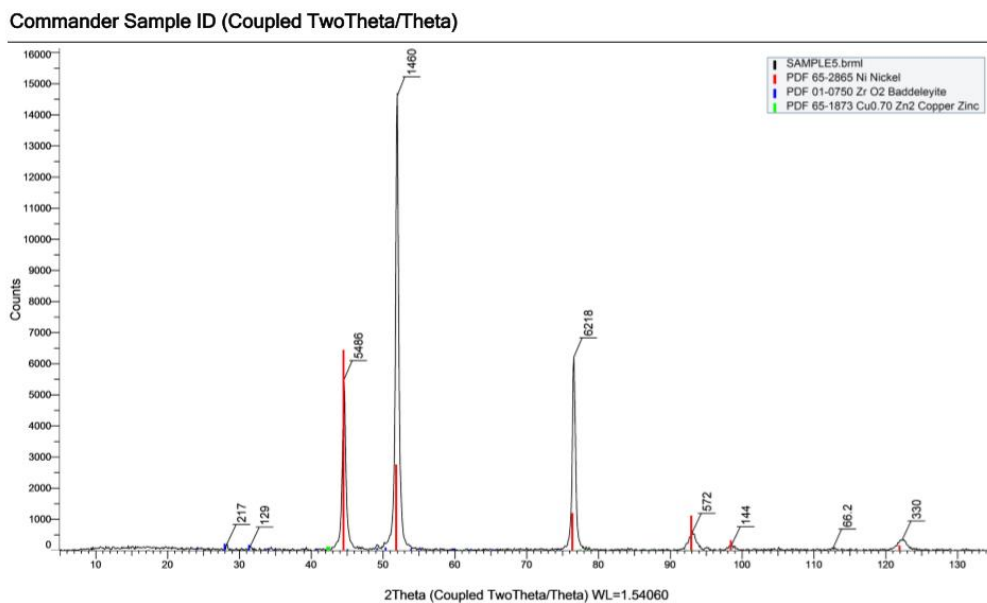
Στον παραπάνω πίνακα καταγράφονται τα εξής:

- ✓ Ο αριθμός του δοκιμίου
- ✓ Ο χρόνος παραμονής του δοκιμίου μέσα στο λουτρό, σε min
- ✓ Ο λόγος dutycycle που εφαρμόστηκε
- ✓ Η συχνότητα παλμού (σε Hz)
- ✓ Η αρχική και η τελική μάζα του δοκιμίου, σε g, η μάζα δηλαδή πριν την ηλεκτραπόθεση και η μάζα μετά
- ✓ Η διαφορά μάζας Δm σε g, δηλ. η μάζα του αποθέματος
- ✓ Το πάχος της επικάλυψης, σε μm
- ✓ Το pH μετά το τέλος του πειράματος

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι τα δοκίμια Νο 1, 3 και 6, λόγω προβλημάτων κατά τη διάρκεια παρασκευής τους δεν συμπεριλήφθησαν στις μετρήσεις, γι' αυτό και επαναλήφθησαν. Επομένως, τα συγκεκριμένα δοκίμια δεν μελετήθηκαν περαιτέρω.

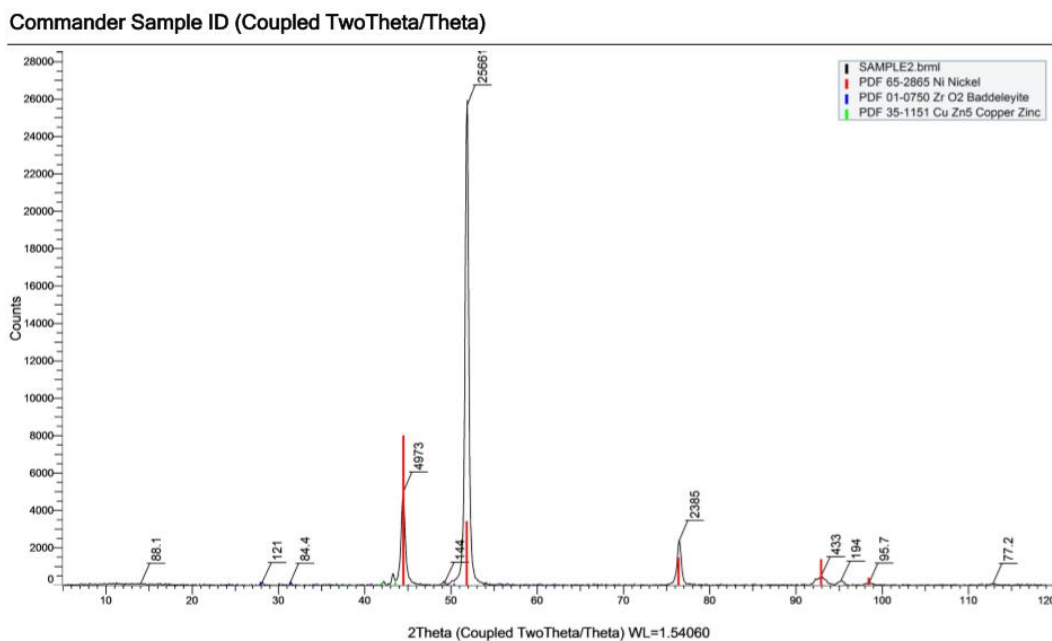
3.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής της επικάλυψης Ni/ZrO₂ + Coumarin επιτεύχθηκε με χρήση της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων – X (XRD, X – Ray Diffractometer 5000 της εταιρείας SIEMENS), χρησιμοποιώντας αντικάθοδο χαλκού (Cu K α). Η ακτινοκρυσταλλογραφική ανάλυση καθενός προσανατολισμένου αποθέματος, έδωσε και ένα διάγραμμα D.S. που αποτελείται από φάσμα γραμμών, τα οποία παρατίθενται παρακάτω.



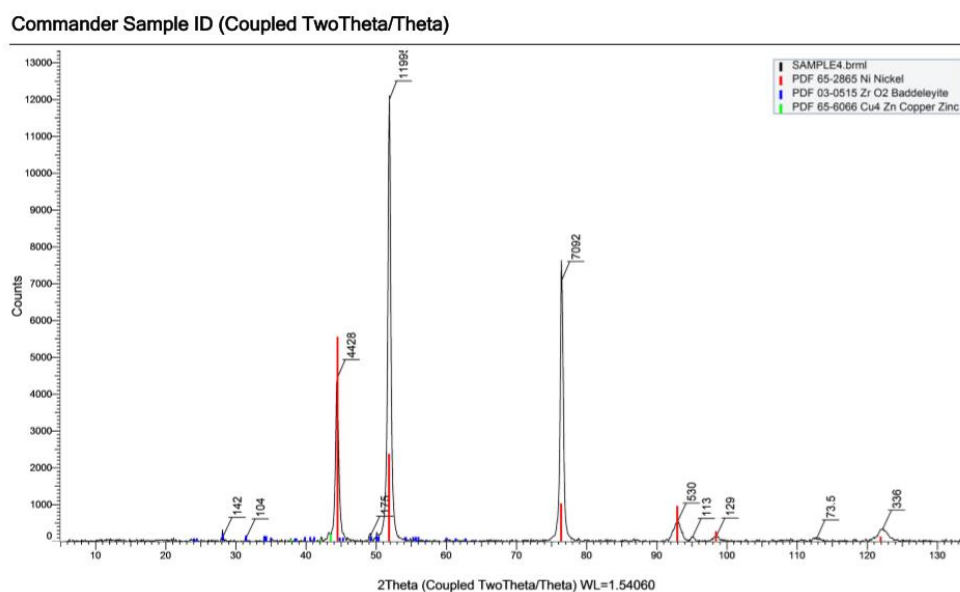
Σχήμα 3.1: Διάγραμμα XRD 5^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.1 αντιστοιχεί σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=90\%$ και $\nu=0,01\text{Hz}$. Επικρατών προσανατολισμός στο απόθεμα αυτό είναι ο [100].



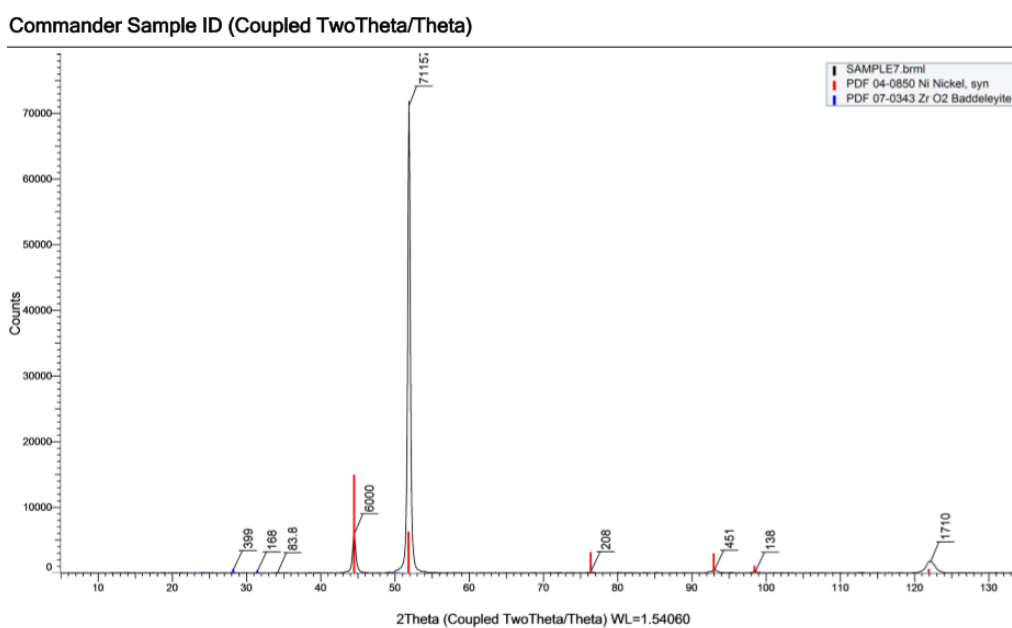
Σχήμα 3.2: Διάγραμμα XRD 2^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.2 αντιστοιχεί σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=90\%$ και $0,1\text{Hz}$. Η κύρια κορυφή αντιστοιχεί στον προσανατολισμό $[100]$, ο οποίος είναι καλύτερης ποιότητας συγκριτικά με αυτόν που επικρατεί για $\nu=0,01\text{Hz}$ (Σχήμα 3.1).



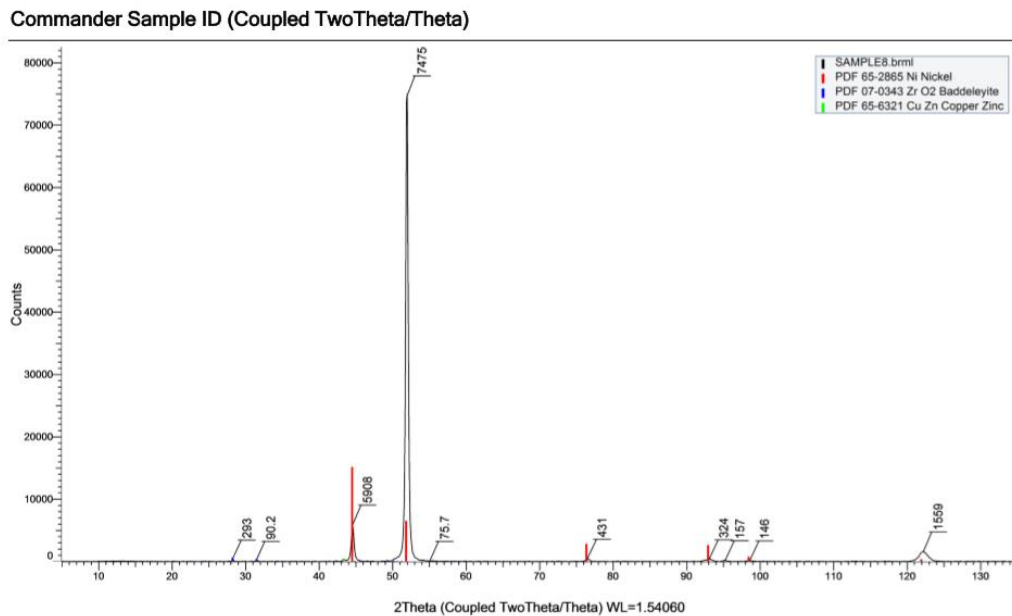
Σχήμα 3.3: Διάγραμμα XRD 4^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.3 αντιστοιχεί σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=90\%$ και $\nu=10\text{Hz}$. Το απόθεμα έχει κρυσταλλωθεί κυρίως κατά τον $[100]$ προσανατολισμό, ενώ διακρίνονται ασθενώς και οι κορυφές που αντιστοιχούν στα σωματίδια ζirkονίας.



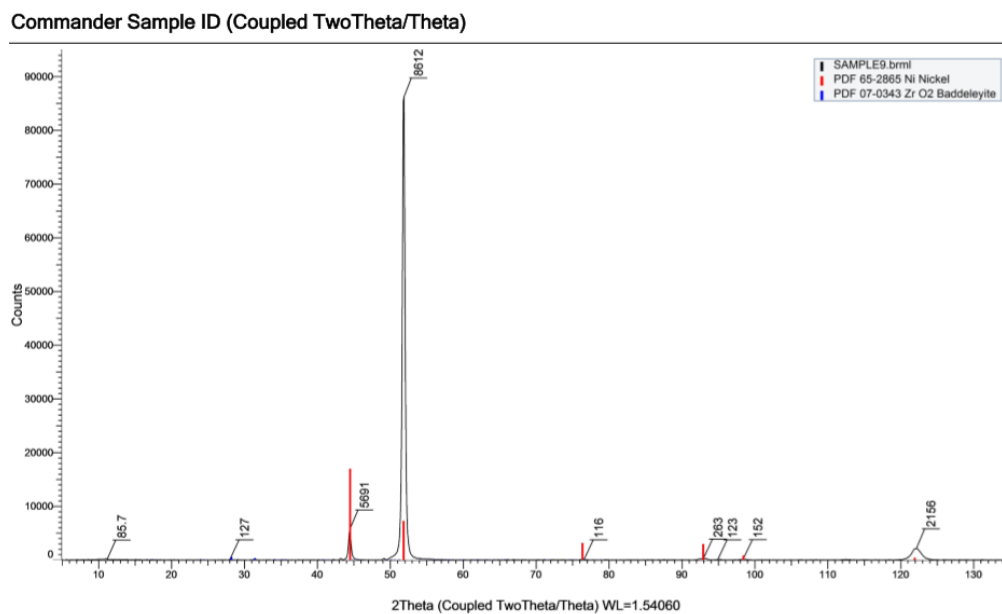
Σχήμα 3.4: Διάγραμμα XRD 7^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.4 αντιστοιχεί σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=70\%$ και $\nu=0,01\text{Hz}$. Οι κορυφές που διακρίνονται αντιστοιχούν σε κρυσταλλίτες νικελίου πολύ καλά προσανατολισμένους κατά τον [100] άξονα.



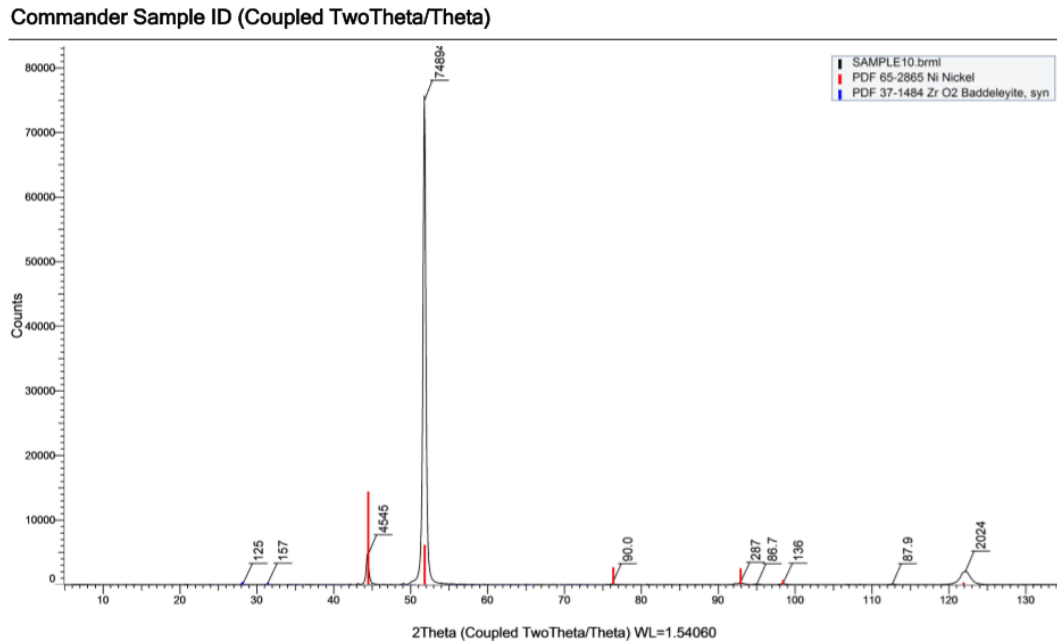
Σχήμα 3.5: Διάγραμμα XRD 8^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.5 αντιστοιχεί σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=70\%$ και $\nu=0,1\text{Hz}$. Αφορά σε εξαιρετικά προσανατολισμένο νικέλιο κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα [100].



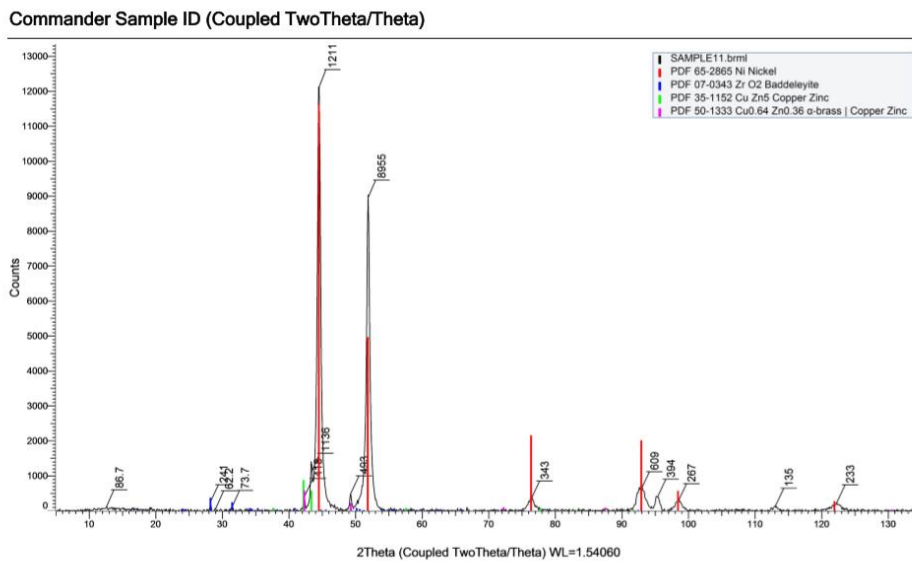
Σχήμα 3.6: Διάγραμμα XRD 9^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.6 αντιστοιχεί σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=70\%$ και $\nu=1\text{Hz}$. Ομοίως, και σε αυτή την τιμή συχνότητας παλμού, το δοκίμιο είναι εξαιρετικά προσανατολισμένο κατά τον άξονα [100].



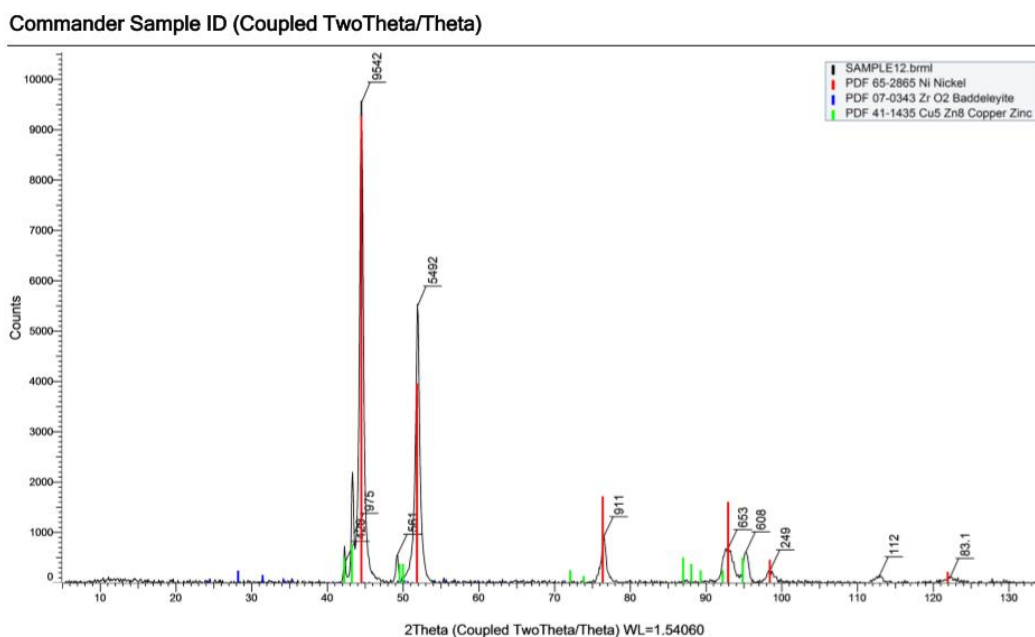
Σχήμα 3.7: Διάγραμμα XRD 10⁰⁰ Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.7 αντιστοιχεί σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=70\%$ και $\nu=10\text{Hz}$. Οι κορυφές που διακρίνονται αντιστοιχούν σε άριστης ποιότητας προσανατολισμό [100].



Σχήμα 3.8: Διάγραμμα XRD 11⁰⁰ Δοκιμίου

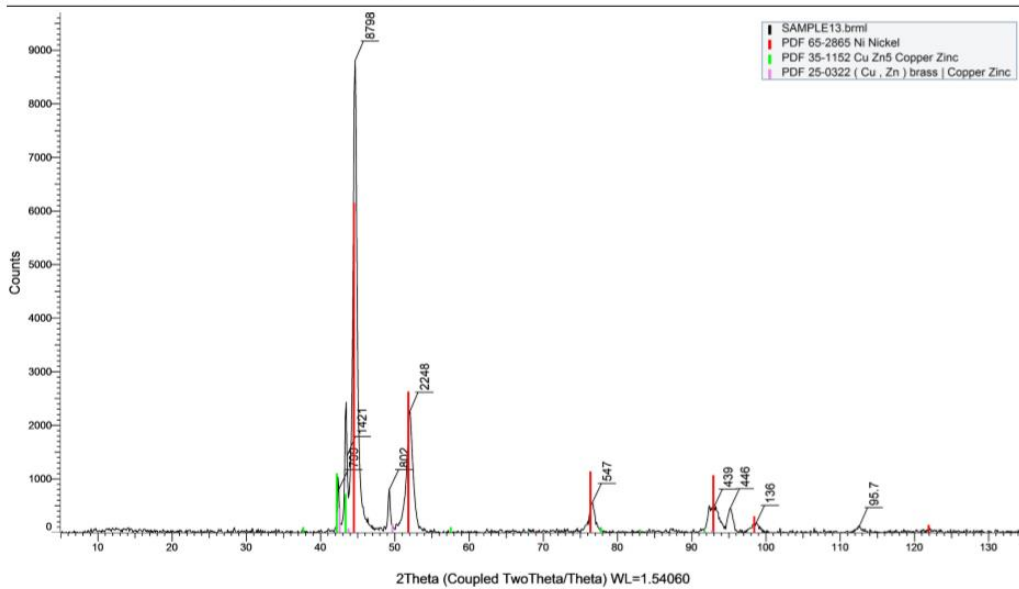
Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.8 αντιστοιχεί σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=50\%$ και $\nu=0,01\text{Hz}$. Στις συνθήκες αυτές, επικρατών προσανατολισμός είναι ο [111] και σε μικρότερο ποσοστό ο [100]. Η μείωση της τιμής του $d.c.$ σε χαμηλή συχνότητα παλμού, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου διακοπής T_{off} κατά τη διάρκεια του οποίου ευνοείται η εκδήλωση φαινομένων προσρόφησης – εκρόφησης διαφόρων χημικών ειδών (π.χ. κolloειδούς διασποράς $\text{Ni}(\text{OH})_2$) κατά την ηλεκτραπόθεση του νικελίου. Ως συνέπεια αυτού είναι η επιβολή υψηλά παρεμποδιζόμενων προσανατολισμένων, όπως ο [111].



Σχήμα 3.9: Διάγραμμα XRD $12^{\text{ου}}$ Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.9 αντιστοιχεί σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=50\%$ και $\nu=0,1\text{Hz}$. Στην περίπτωση αυτή το ποσοστό που αφορά στον προσανατολισμό [111] είναι μεγαλύτερο (συγκριτικά με το Σχήμα 3.8) ενώ το αντίστοιχο του [100] παραμένει χαμηλό.

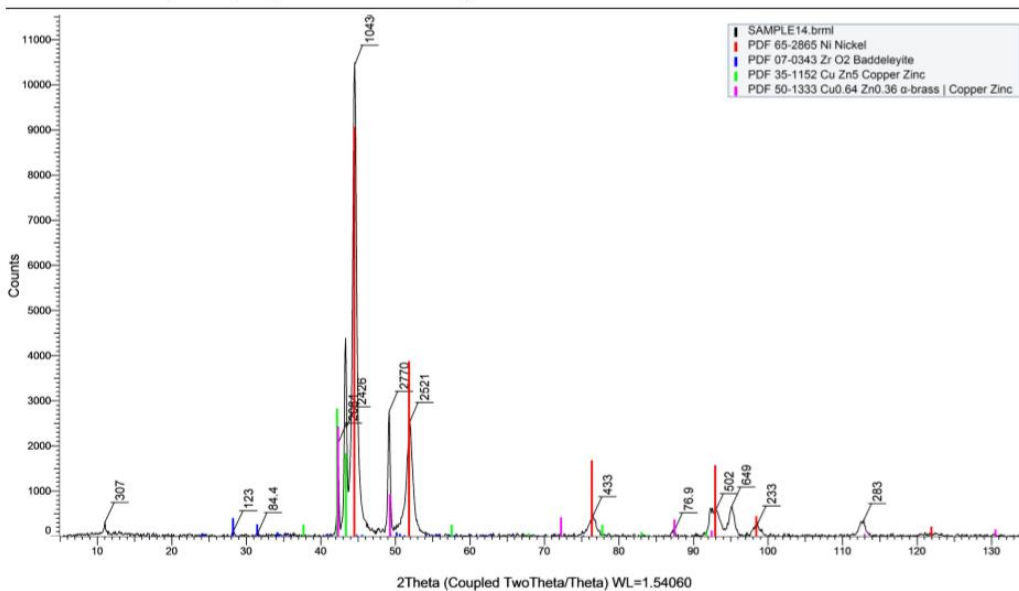
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Σχήμα 3.10: Διάγραμμα XRD 13^{ου} Δοκιμίου

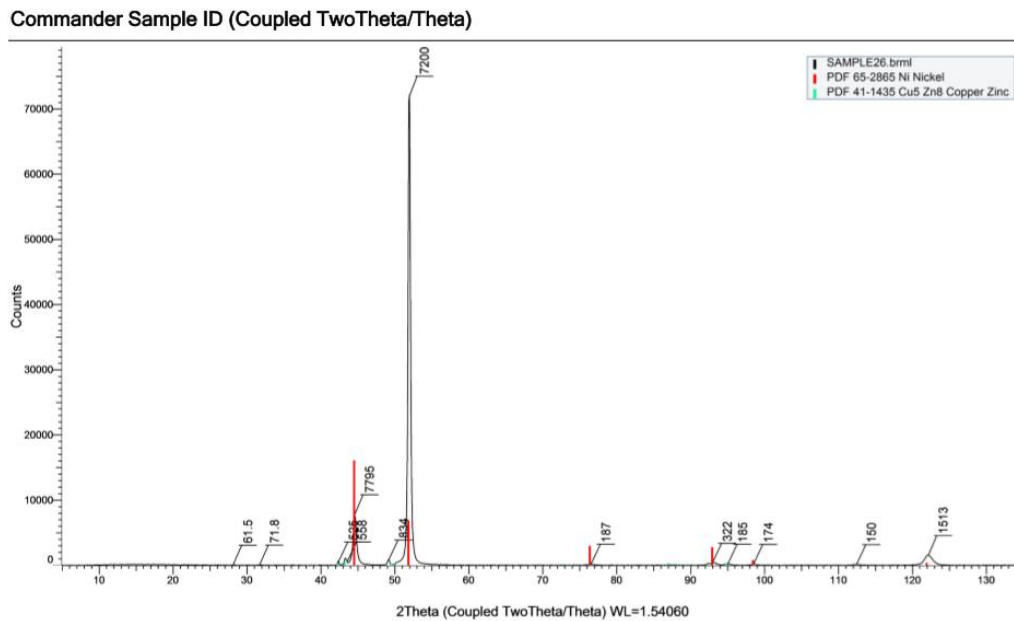
Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.10 αντιστοιχεί σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=50\%$ και $\nu=1\text{Hz}$. Επικρατών προσανατολισμός είναι ο [111] ενώ διακρίνονται και οι κορυφές της ζirkονίας.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



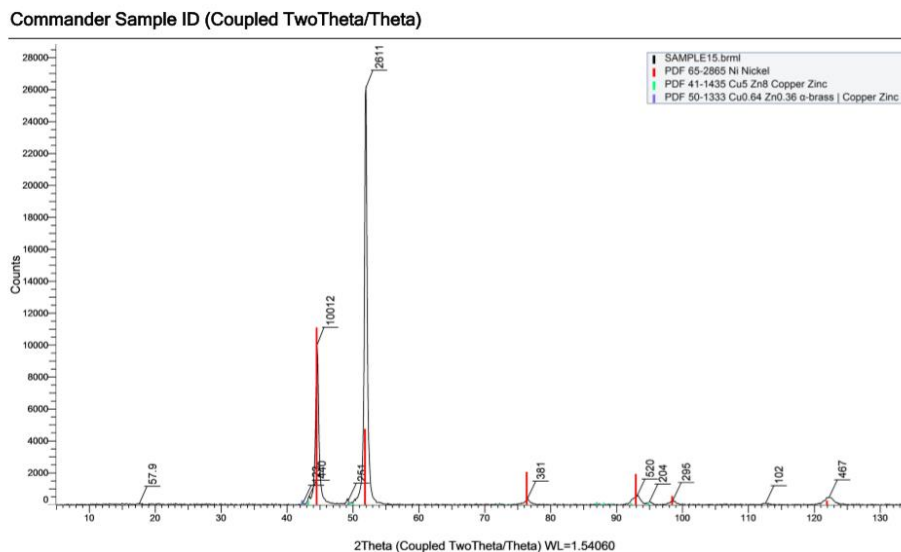
Σχήμα 3.11: Διάγραμμα XRD 14^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.11 αντιστοιχεί σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=50\%$ και $\nu=10\text{Hz}$. Επικρατών προσανατολισμός και εδώ είναι ο [111] ενώ διακρίνονται και οι κορυφές της ζirkονίας.



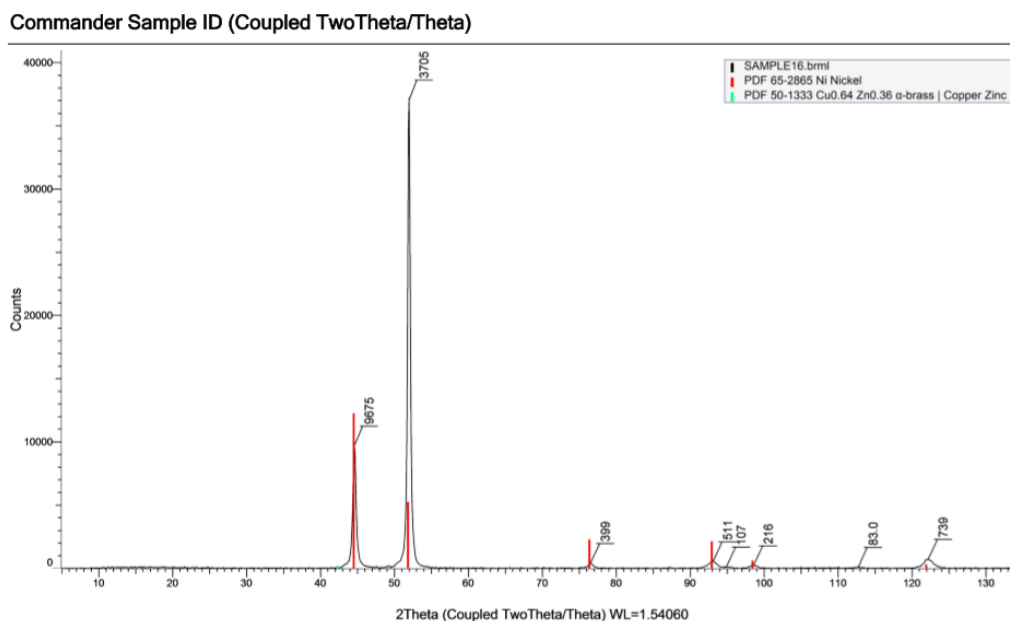
Σχήμα 3.12: Διάγραμμα XRD 26^{ου} Δοκίμιου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.12 αντιστοιχεί στο δοκίμιο που παρασκευάστηκε υπό συνεχές ρεύμα. Αφορά σε άριστα προσανατολισμένο κατά τον άξονα [100] νικέλιο.



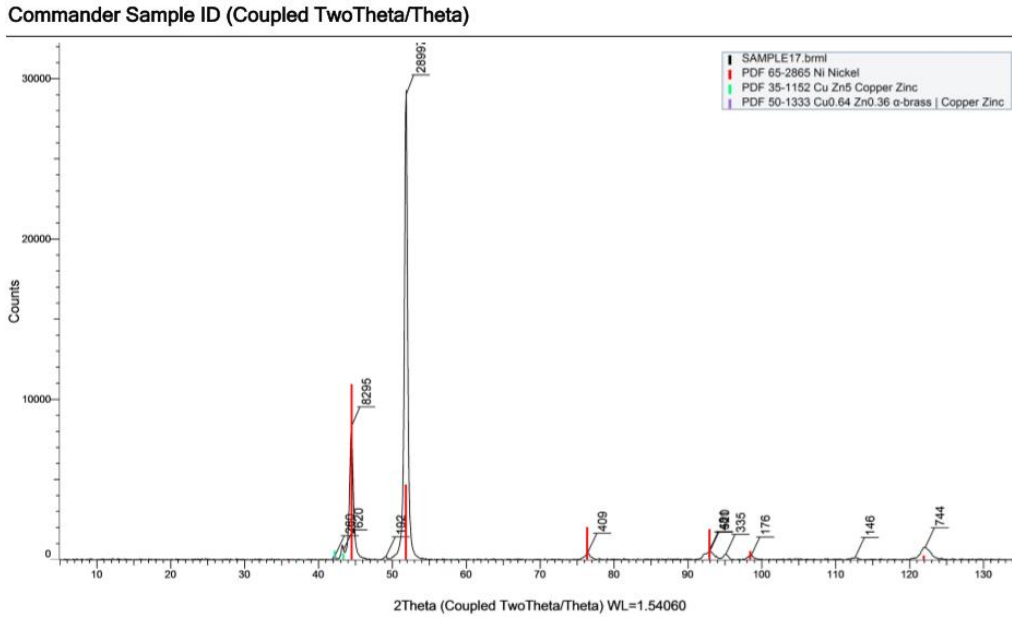
Σχήμα 3.13: Διάγραμμα XRD 15^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.13 αντιστοιχεί σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=90\%$ και $\nu=0,01\text{Hz}$. Το δοκίμιο είναι πολύ καλά κρυσταλλωμένο κατά τον [100] προσανατολισμό ενώ εμφανίζεται και μικρό ποσοστό του [111], λόγω του διπλασιασμού της ποσότητας της κουμαρίνης στο λουτρό.



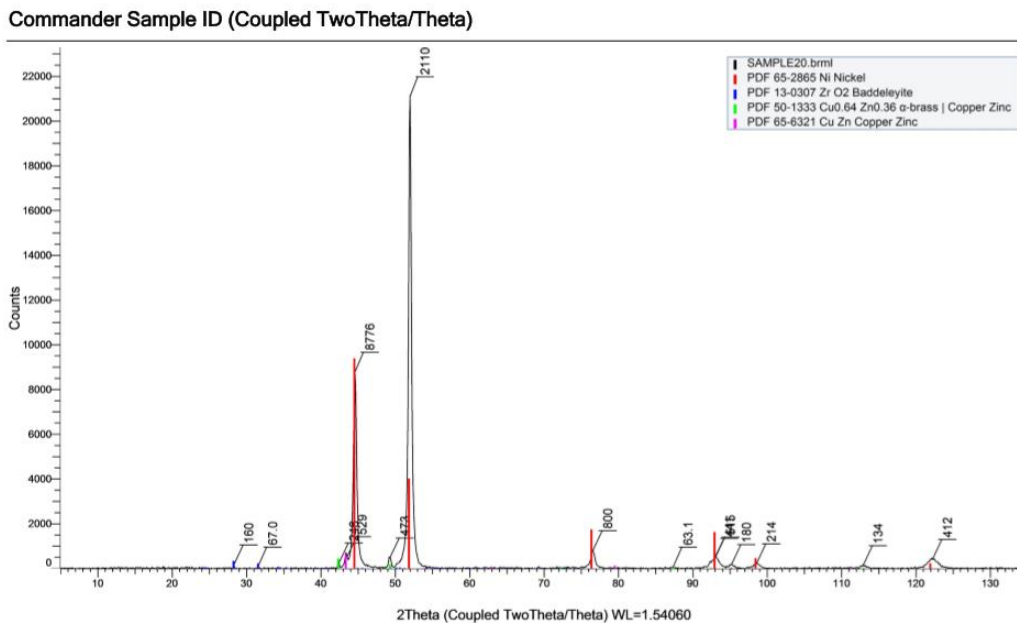
Σχήμα 3.14: Διάγραμμα XRD 16^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.14 αντιστοιχεί σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=90\%$ και $\nu=0,1\text{Hz}$. Και εδώ, το δοκίμιο είναι πολύ καλά κρυσταλλωμένο κατά τον [100] προσανατολισμό ενώ εμφανίζεται και μικρό ποσοστό του [111].



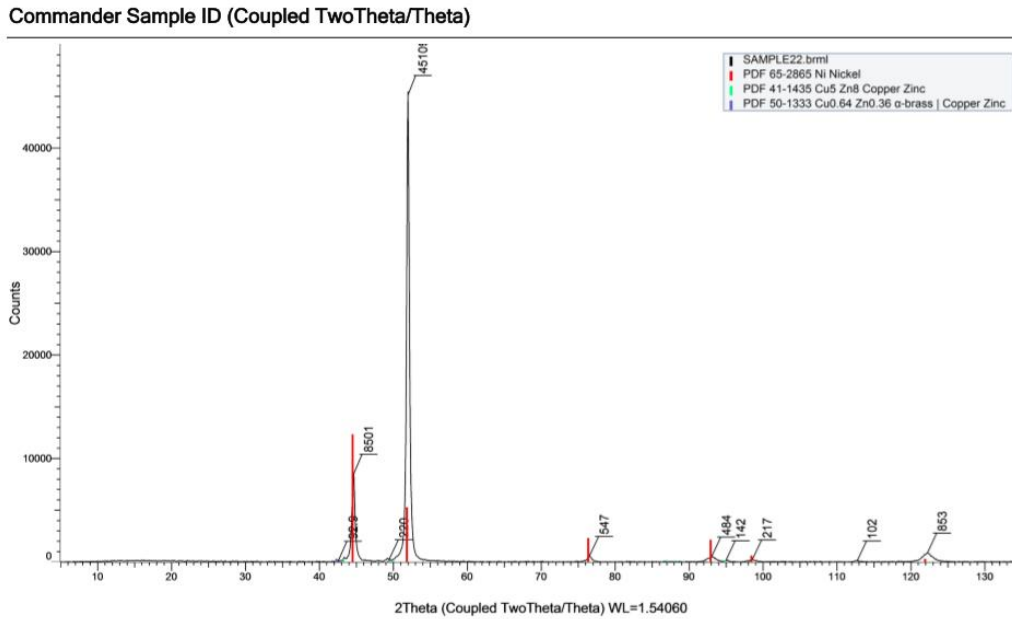
Σχήμα 3.15: Διάγραμμα XRD 17⁰⁰ Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.15 αντιστοιχεί σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=90\%$ και $\nu=1\text{Hz}$. Η κύρια κορυφή αντιστοιχεί στον προσανατολισμό [100] και μία μικρότερη στον [111].



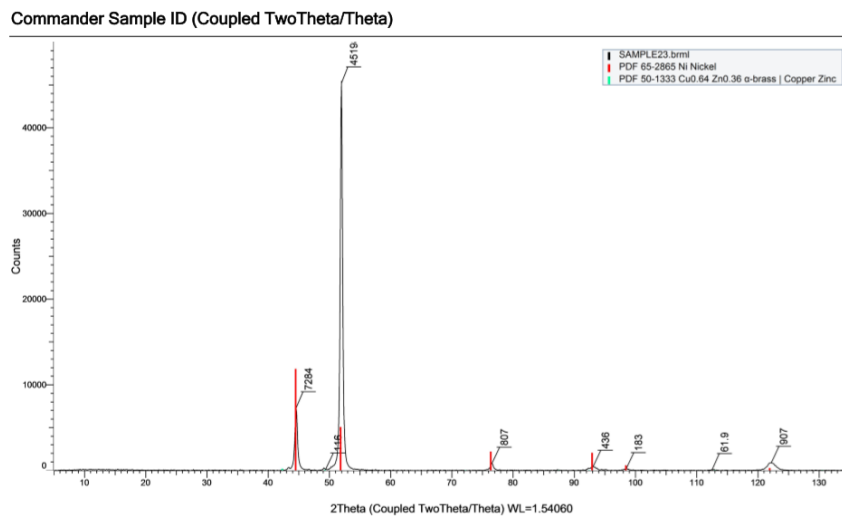
Σχήμα 3.16: Διάγραμμα XRD 20⁰⁰ Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.16 αντιστοιχεί σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=90\%$ και $\nu=10\text{Hz}$. Η κύρια κορυφή αντιστοιχεί στον προσανατολισμό [100] και μία μικρότερη στον [111].



Σχήμα 3.17: Διάγραμμα XRD 22^{ου} Δοκιμίου

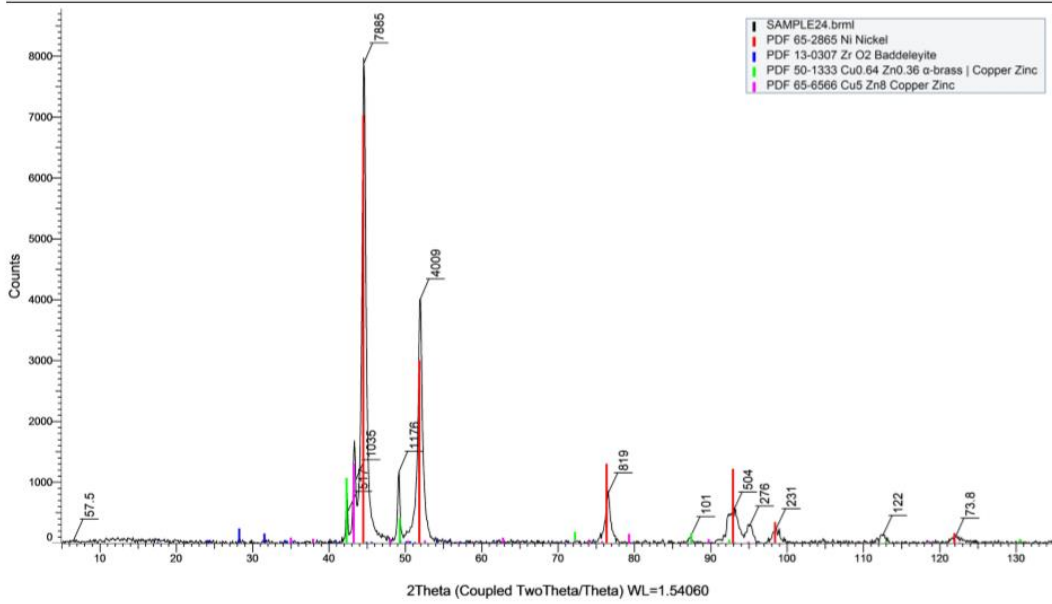
Το Διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.17 αντιστοιχεί σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=70\%$ και $\nu=0,01\text{Hz}$. Η κύρια κορυφή αντιστοιχεί στον προσανατολισμό [100].



Σχήμα 3.18: Διάγραμμα XRD 23^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.18 αντιστοιχεί σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=70\%$ και $\nu=0,1\text{Hz}$. Η κύρια κορυφή αντιστοιχεί στον προσανατολισμό [100].

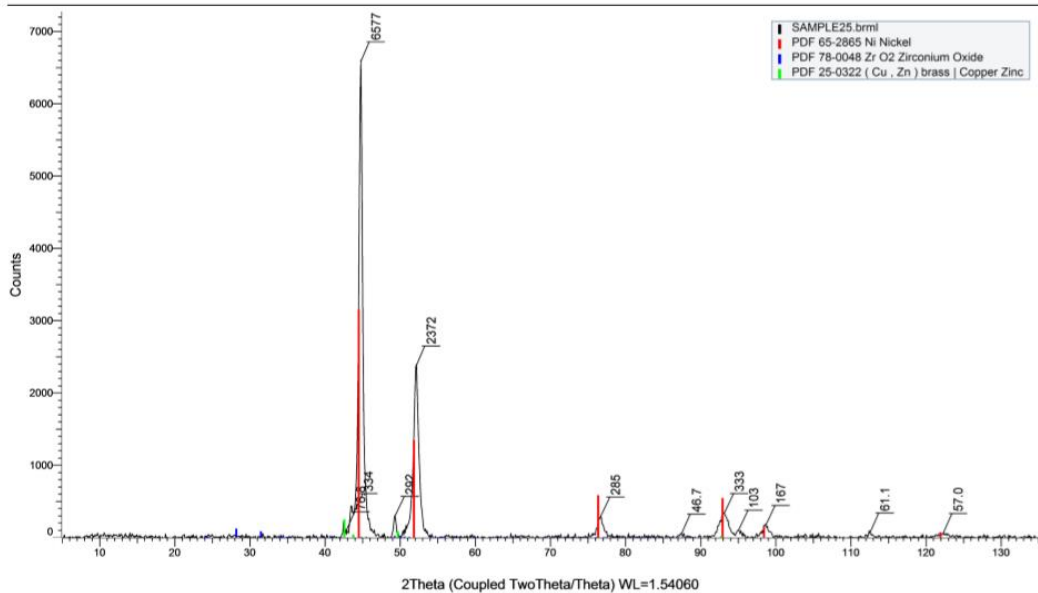
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Σχήμα 3.19: Διάγραμμα XRD 24^{ου} Δοκιμίου

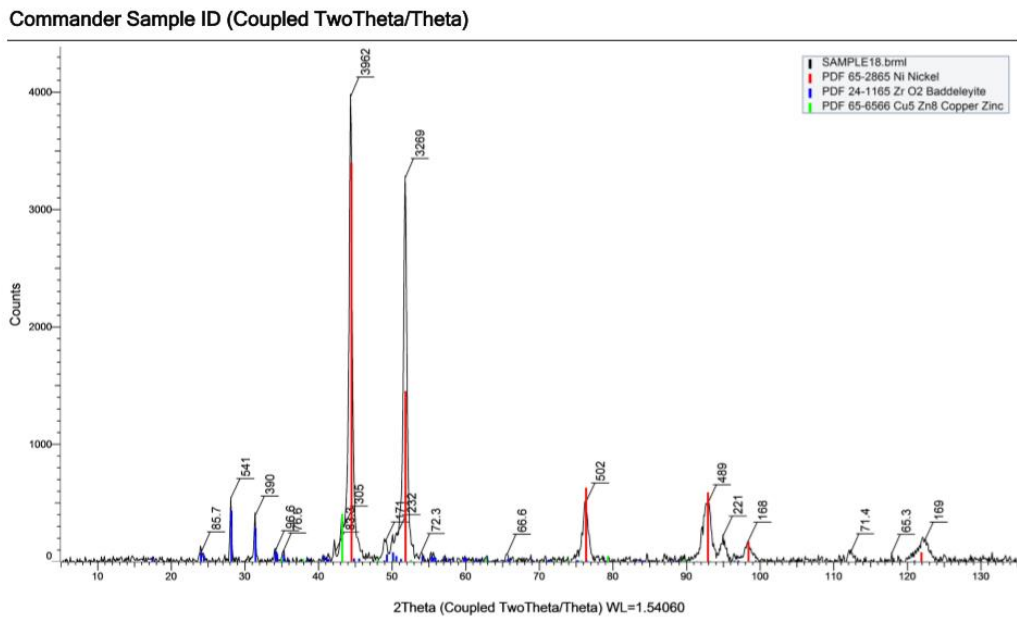
Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.19 αντιστοιχεί σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=70\%$ και $\nu=1\text{Hz}$. Το δοκίμιο χαρακτηρίζεται κυρίως ως [111] και λ [100].

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



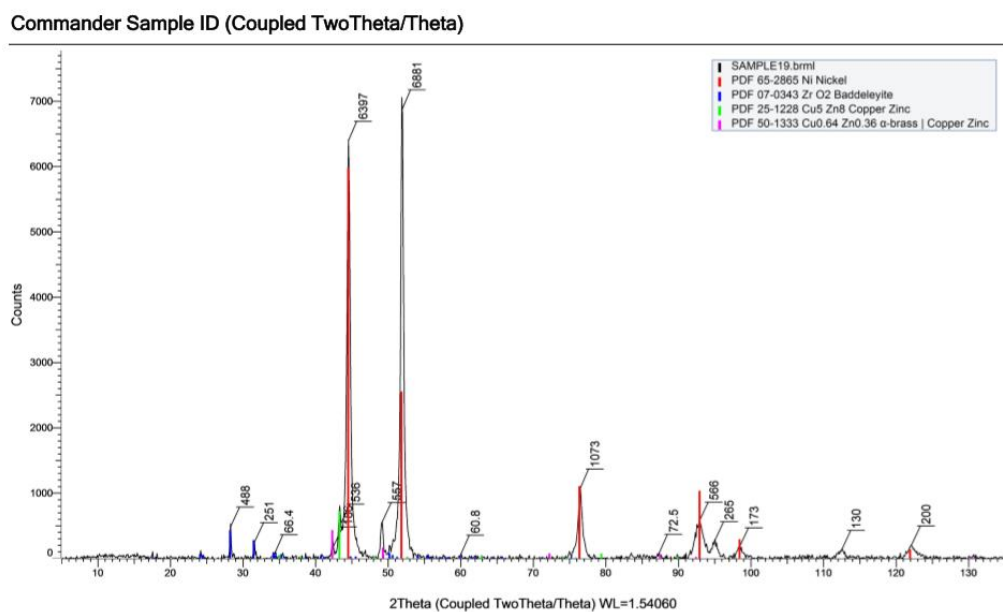
Σχήμα 3.20: Διάγραμμα XRD 25^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.20 αντιστοιχεί σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=70\%$ και $\nu=10\text{Hz}$. Ομοίως, το δοκίμιο χαρακτηρίζεται κυρίως ως [111] και λ [100].



Σχήμα 3.21: Διάγραμμα XRD 18^{ου} Δοκιμίου

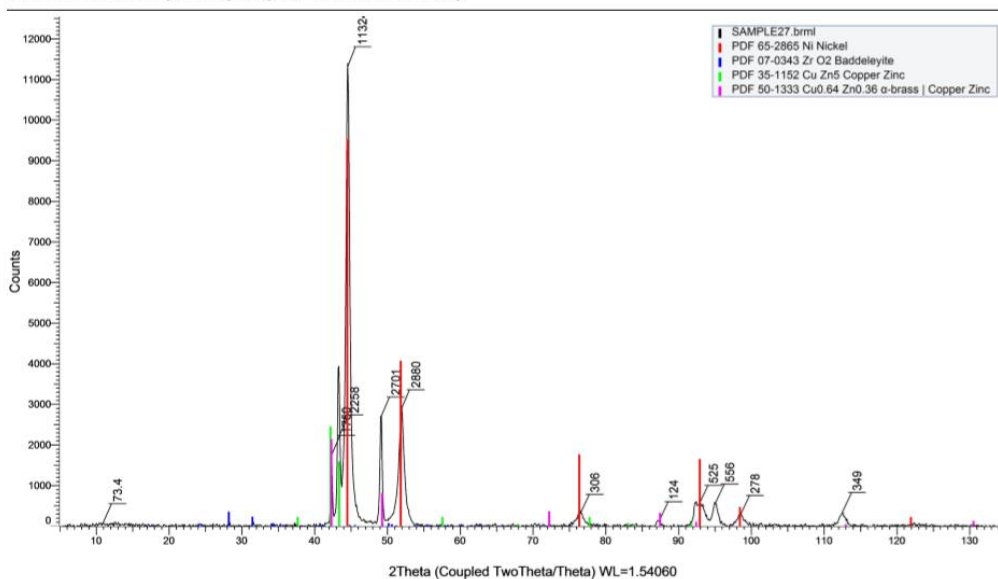
Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.21 αντιστοιχεί σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=50\%$ και $\nu=0,01\text{Hz}$. Επικρατούσες κορυφές είναι αυτές των προσανατολισμών [111] και [100]. Ευδιάκριτες είναι και οι κορυφές της ζirkονίας.



Σχήμα 3.22: Διάγραμμα XRD 19^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.22 αντιστοιχεί σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=50\%$ και $\nu=0,1\text{Hz}$. Επικρατούσες κορυφές είναι αυτές των προσανατολισμών [111] και [100]. Ευδιάκριτες είναι και οι κορυφές της ζirkονίας.

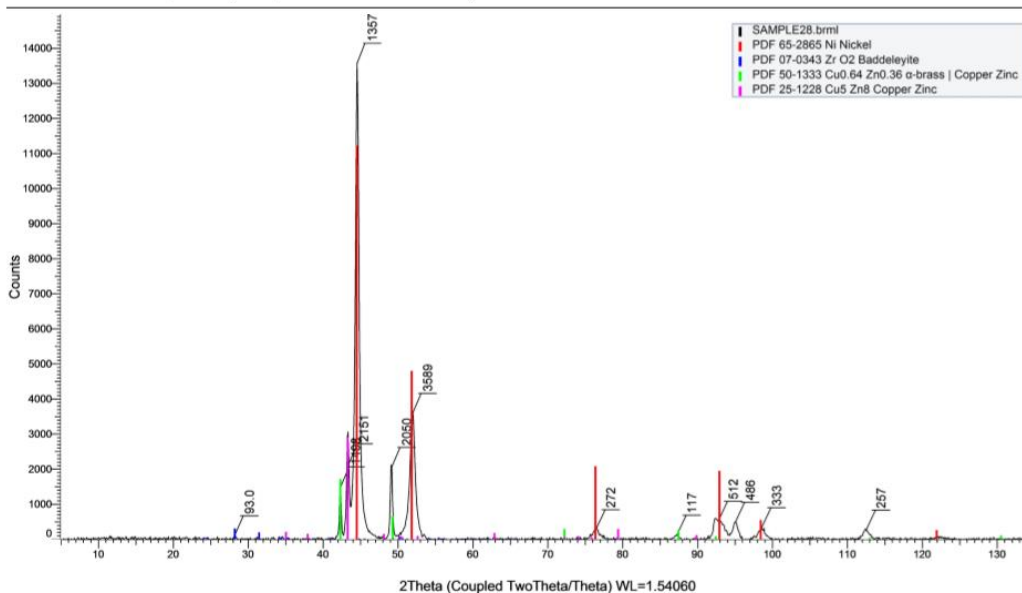
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Σχήμα 3.23: Διάγραμμα XRD 27^{ου} Δοκιμίου

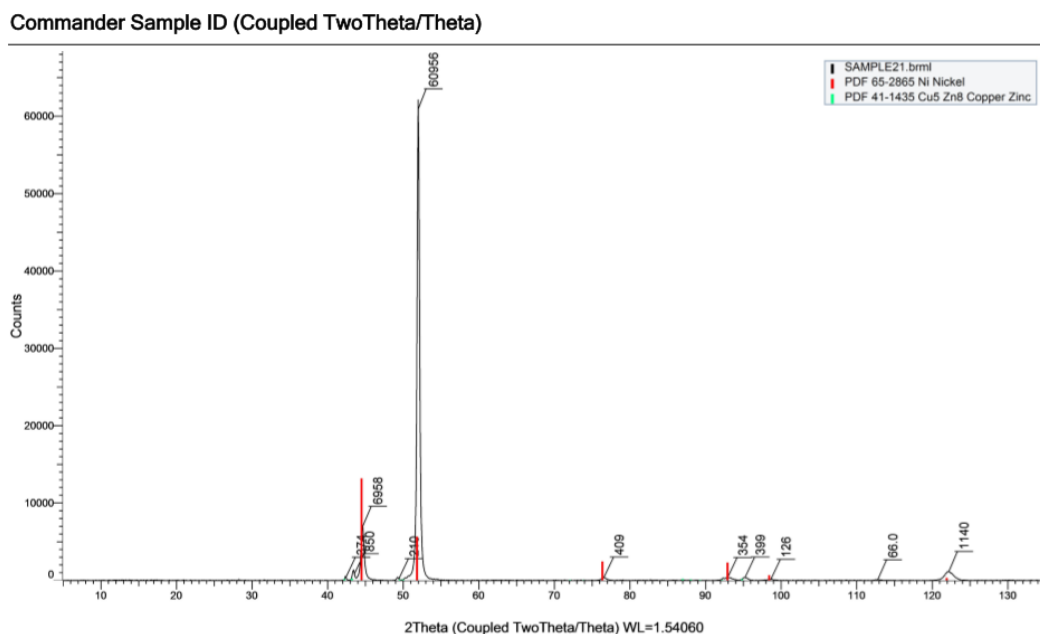
Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.23 αντιστοιχεί σε 2 mmol κουμαρίνης, *d.c.*=50% και $\nu=1\text{Hz}$. Επικρατών προσανατολισμός είναι ο υψηλά παραμποδιζόμενος [111].

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Σχήμα 3.24: Διάγραμμα XRD 28^{ου} Δοκιμίου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.24 αντιστοιχεί σε 2 mmol κουμαρίνης, *d.c.*=50% και $\nu=10\text{Hz}$. Επικρατών προσανατολισμός είναι ο [111].



Σχήμα 3.25: Διάγραμμα XRD 21^{ου} Δοκίμιου

Το διάγραμμα XRD στο Σχήμα 3.25 αντιστοιχεί δοκίμιο που παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Επικρατών προσανατολισμός είναι ο [100] ο οποίος είναι και άριστης ποιότητας.

Συνοπτικά παρατηρούνται τα παρακάτω:

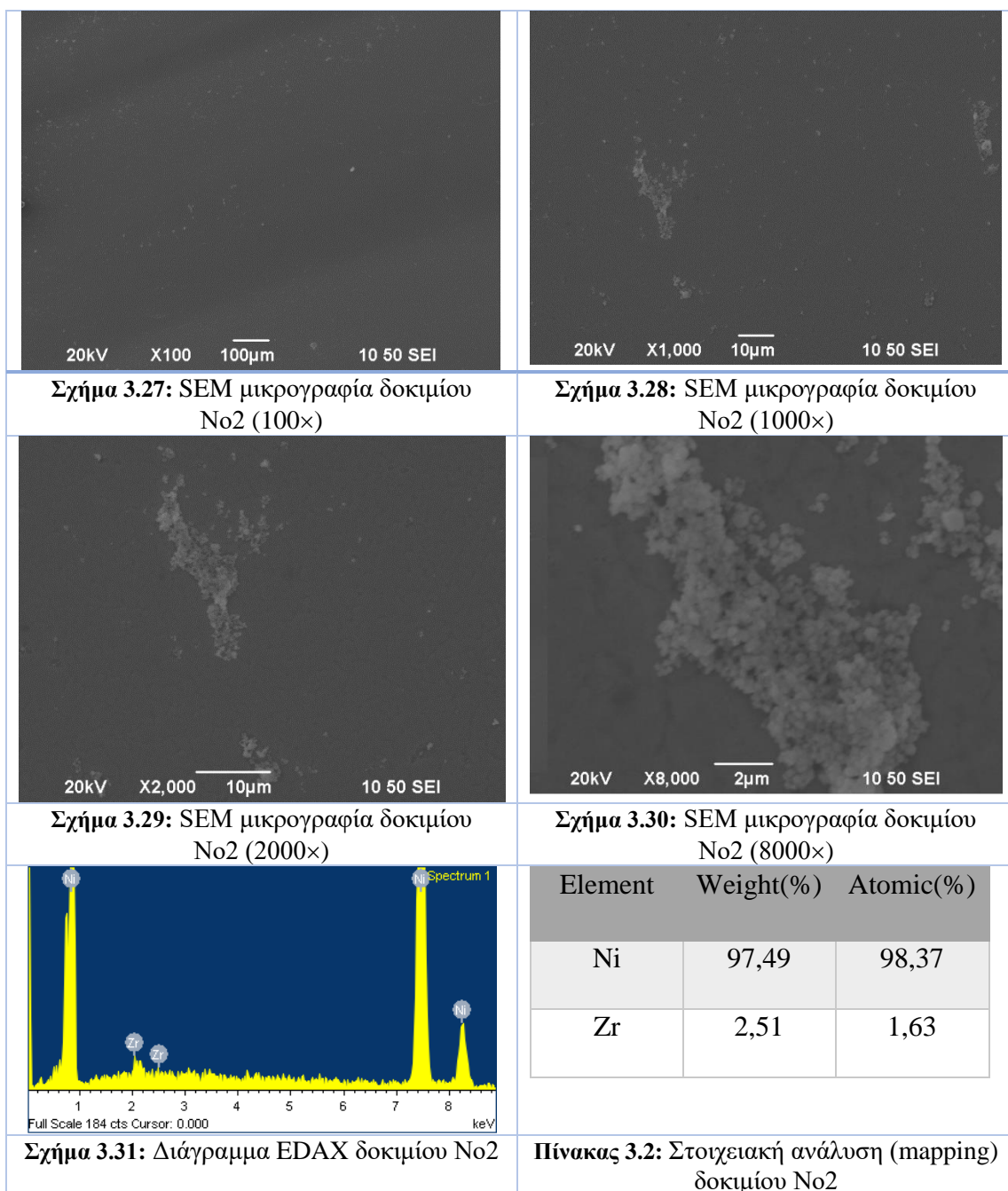
- Τα δοκίμια για $d.c.=90\%$ και ανεξάρτητα από την επιβαλλόμενη συχνότητα παλμού, έχουν αποκλειστικά προσανατολισμό [100] παρουσία 1 mmol κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Ενώ για 2 mmol κουμαρίνης, έχουν κυρίως [100] προσανατολισμό και σε μικρότερο ποσοστό [111].
- Τα δοκίμια για $d.c.=70\%$ και ανεξάρτητα από την επιβαλλόμενη συχνότητα παλμού, έχουν αποκλειστικά προσανατολισμό [100] για 1 mmol κουμαρίνης. Ενώ για 2 mmol επικρατεί ο προσανατολισμός [111] στις υψηλές συχνότητες παλμού ($\nu=1$ και 10Hz).
- Τα δοκίμια για $d.c.=50\%$ και χαμηλές συχνότητες παλμού ($\nu=0,01$ και 0,1Hz) έχουν ως επικρατέστερο προσανατολισμό τον [111] για 1 mmol κουμαρίνης, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στα 2 mmol προσθέτου. Στις πιο υψηλές συχνότητες παλμού όμως ($\nu=1$ και 10Hz) ο προσανατολισμός του νικελίου είναι αποκλειστικά [111] και για τις δύο ποσότητες κουμαρίνης.
- Τα δοκίμια με συνεχές ρεύμα έχουν επικρατούντα προσανατολισμό τον [100].
- Οι τυπικές κορυφές των σωματιδίων ζirkονίας παρατηρούνται ως επί το πλείστον στα δοκίμια που έχουν παρασκευαστεί με 1 mmol κουμαρίνης, καθώς και σε αυτά των 2 mmol για $d.c.=50\%$.

3.3 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ

Η μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων μελετήθηκε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM, τύπου JSM – 6390 της εταιρίας JEOL (Σχήμα 3.26). Σε διάφορες μεγεθύνσεις παρατηρείται η μορφολογία των δοκιμίων καθώς και οι ανοιχτόχρωμες περιοχές που αναμμένεται να αφορούν στα σωματίδια ζirkονίας. Στη συνέχεια πραγματοποιείται Spot Analysis πάνω σε ένα από τα ανοιχτόχρωμα σημεία για την επιβεβαίωση της ύπαρξης ζirkονίας και Spectrum Analysis για να βρεθεί το ποσοστό ζirkονίας κατά βάρος στο εκάστοτε δοκίμιο. Παρακάτω δίνονται οι μικρογραφίες SEM που ελήφθησαν.



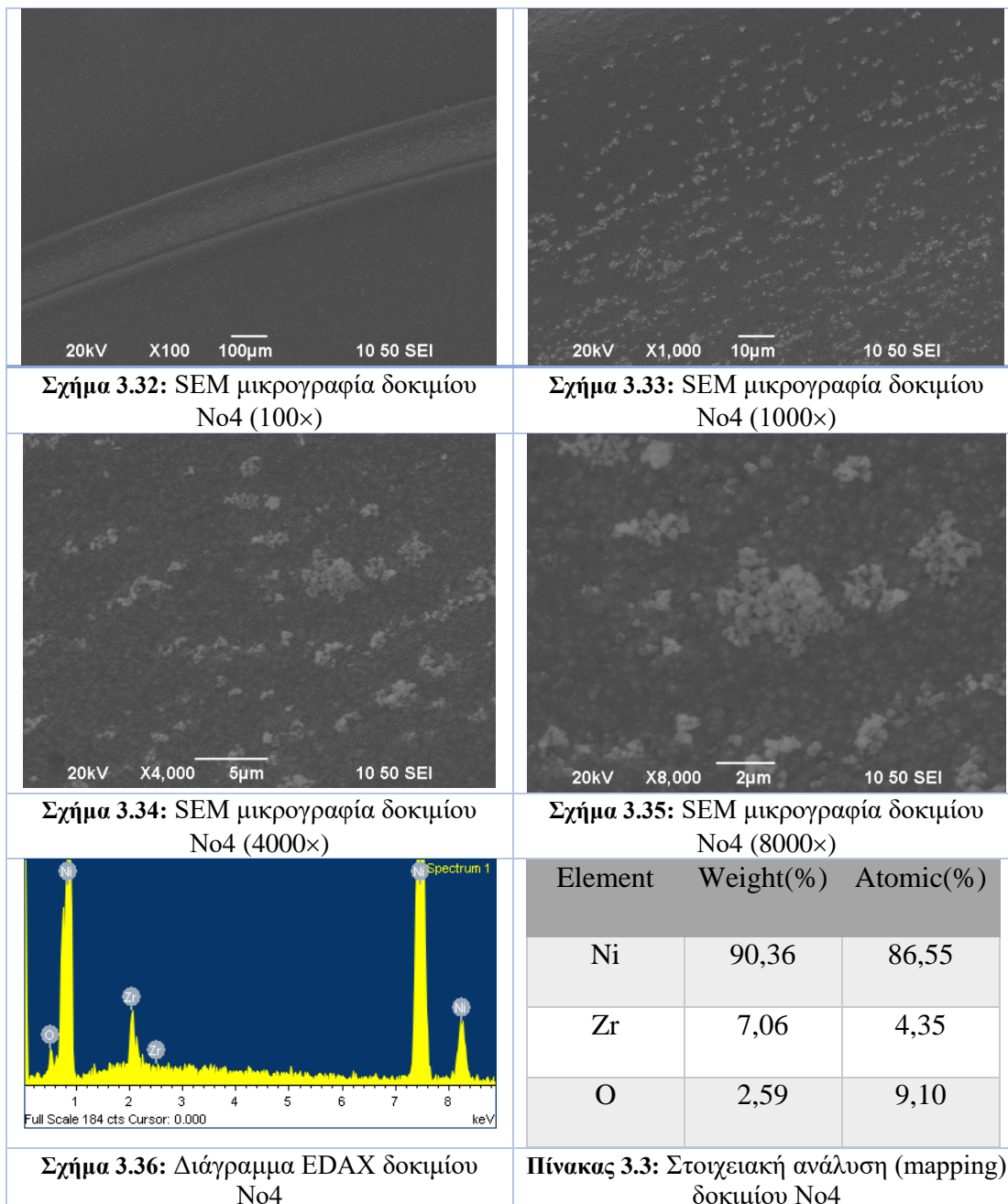
Σχήμα 3.26: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM, JSM-6390



Τα Σχήματα 3.27, έως και 3.31, καθώς και ο Πίνακας 3.2 αντιστοιχούν σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=90\%$, $\nu=0,1\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.27 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No2 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 100$. Αυτή του Σχήματος 3.28 σε μεγέθυνση $\times 1000$, του 3.29 σε $\times 2000$ και του 3.30 σε $\times 8000$. Το Σχήμα 3.31 και ο Πίνακας 3.2 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

Από τα παραπάνω παρατηρούνται η εξαιρετικά μικροκρυσταλλική δομή του νικελίου καθώς και διάσπαρτες ανοιχτόχρωμες περιοχές κυρίως στις μικρές μεγεθύνσεις, ενώ στις μεγαλύτερες φαίνεται ότι η επιφάνεια του δοκιμίου αποτελείται από

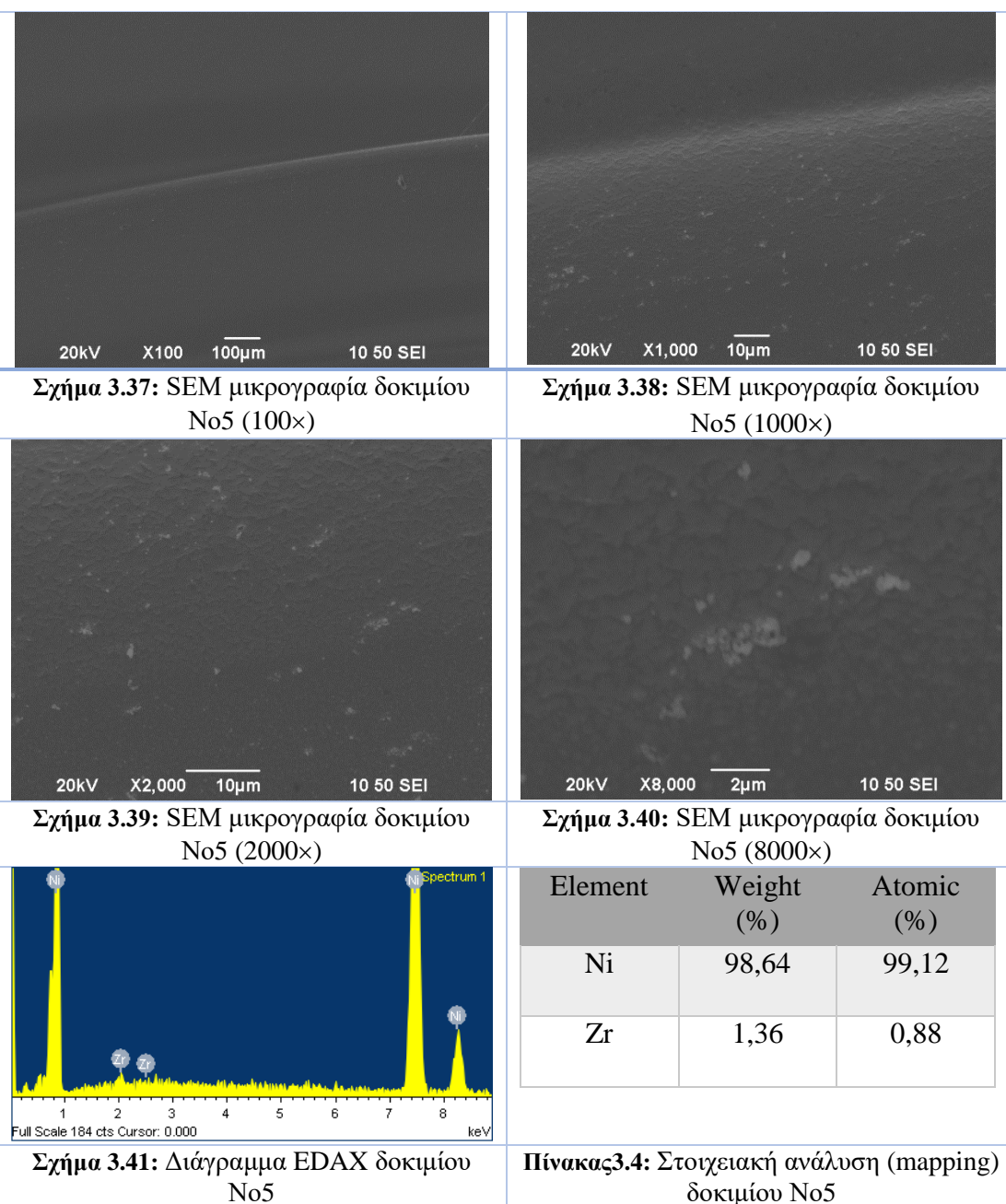
συσσωματωμένα μικροσωματίδια σφαιρικού σχήματος. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή που περιγράφεται στο Σχήμα 3.29, αποδεικνύεται η ύπαρξη στοιχειακού ζirkονίου σε ποσοστό 2,51% w/w. Επίσης στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις φαίνεται καθαρά ο τρόπος ενσωμάτωσης των σωματιδίων μέσα στη μήτρα νικελίου, όπως επίσης διακρίνονται τα όρια των κόκκων – κρυστάλλων του μετάλλου.



Τα Σχήματα 3.32 έως και 3.36, καθώς και ο Πίνακας 3.3 αντιστοιχούν σε 1 mmol κουμαρίνης, *d.c.*=90%, ν =10Hz. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.32 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No4 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση ×100. Αυτή του Σχήματος

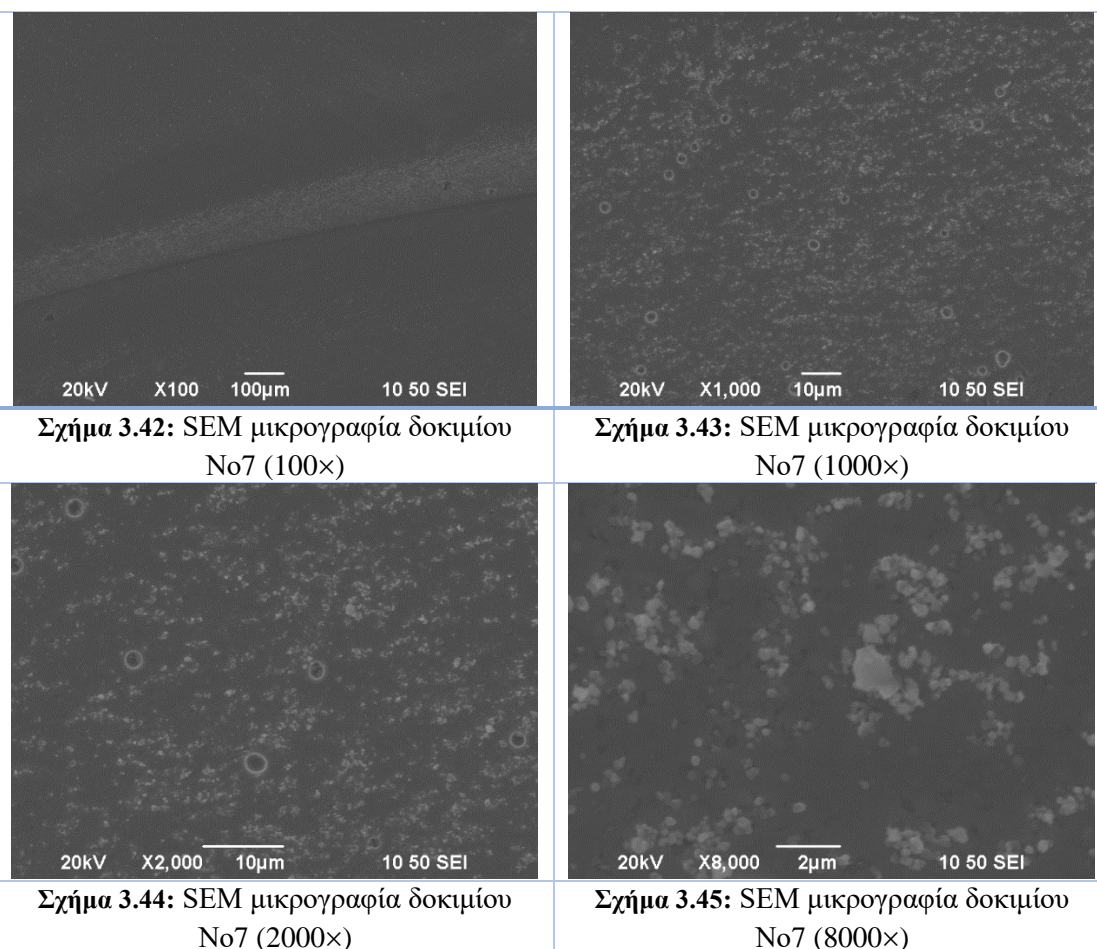
3.33 σε μεγέθυνση $\times 1000$, του 3.34 σε $\times 4000$ και του 3.35 σε $\times 8000$. Το Σχήμα 3.36 και ο Πίνακας 3.3 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια που περιγράφεται στο Σχήμα 3.34 και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO_2 εντός της μεταλλικής μήτρας. Διαπιστώνεται ότι με τη μεταβολή μόνον της συχνότητας του παλμού αυξάνεται σημαντικά το ποσοστό συναποτιθέμενης ζirkονίας και από 2,5 γίνεται 7% w/w.

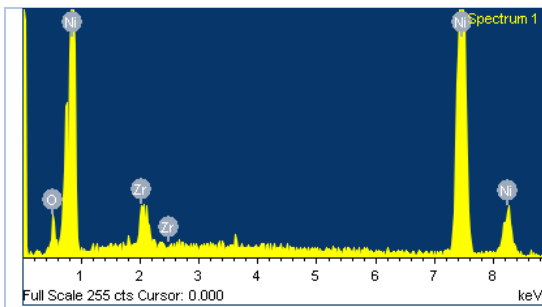
Στις μικρότερες μεγεθύνσεις παρατηρούνται ομοιόμορφα διάσπαρτες ανοιχτόχρωμες περιοχές πάνω στη μεταλλική μήτρα καθώς και οι τυπικές αυλακώσεις που παρουσιάζονται στα δοκίμια με χρήση κουμαρίνης. Στις μεγαλύτερες φαίνονται πιο καθαρά τα συσσωματώματα ZrO_2 .



Τα Σχήματα 3.37 έως και 3.41, καθώς και ο Πίνακας 3.4 αντιστοιχούν σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=90\%$, $\nu=0,01\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.37 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο5 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 100$. Αυτή του Σχήματος 3.38 σε μεγέθυνση $\times 1000$, του 3.39 σε $\times 2000$ και του 3.40 σε $\times 8000$. Το Σχήμα 3.41 και ο Πίνακας 3.4 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

Στις μικρότερες μεγεθύνσεις φαίνονται και εδώ η μικροκρυσταλλική δομή καθώς και οι χαρακτηριστικές αυλακώσεις. Σε πιο μεγάλες μεγεθύνσεις παρατηρούνται λίγες διάσπαρτες περιορισμένου εύρους ανοιχτόχρωμες περιοχές καθώς και ρηγματώσεις στη μεταλλική μήτρα. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή που περιγράφεται στο Σχήμα 3.39, διαπιστώνεται η ύπαρξη μικρής ποσότητας στοιχειακού ζirkονίου που αναλογεί σε ποσοστό 1,36% w/w. Εδώ, η μεγάλη περίοδος παλμού, στις δεδομένες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, φαίνεται να μην ευνοεί την συναπόθεση σωματιδίων ζirkονίας.





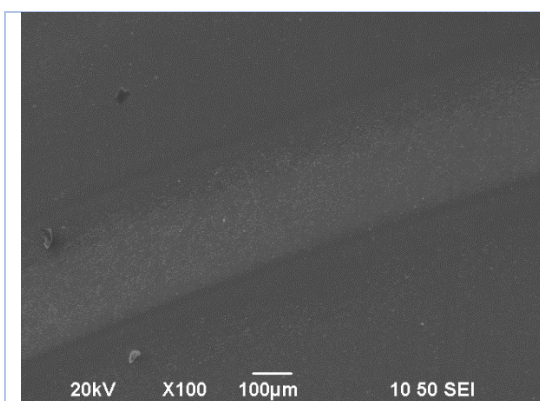
Σχήμα 3.46: Διάγραμμα EDAX δοκιμίου No7

Element	Weight (%)	Atomic (%)
Ni	89,26	82,89
Zr	6,94	4,14
O	3,81	12,97

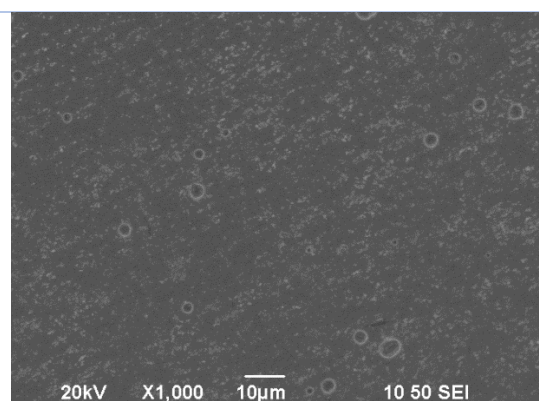
Πίνακας 3.5: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) δοκιμίου No7

Τα Σχήματα 3.42 έως και 3.46, καθώς και ο Πίνακας 3.5 αντιστοιχούν σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=70\%$, $\nu=0,01\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία της του Σχήματος 3.42 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No7 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 100$. Αυτή του Σχήματος 3.43 σε μεγέθυνση $\times 1000$, του 3.44 σε $\times 2000$ και του 3.45 σε $\times 8000$. Το Σχήμα 3.46 και ο Πίνακας 3.5 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

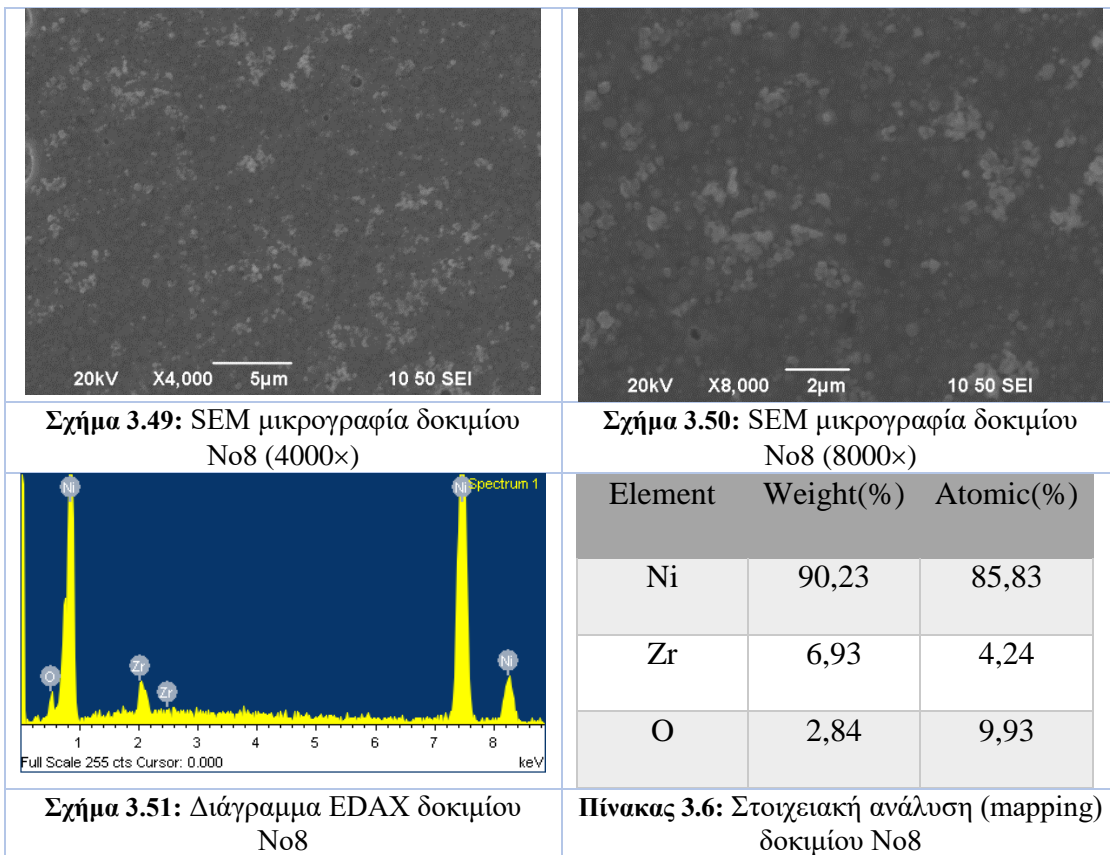
Από τα παραπάνω παρατηρούνται εξαιρετικά μικροκρυσταλλική δομή και οι χαρακτηριστικές αυλακώσεις που παρουσιάζονται στα δοκίμια με χρήση κουμαρίνης στις μικρές μεγεθύνσεις, ενώ στις μεγαλύτερες διακρίνονται πάρα πολλές ομοιόμορφα κατανεμημένες ανοιχτόχρωμες περιοχές καθώς και διάσπαρτες φυσαλίδες. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του Σχήματος 3.44, διαπιστώνεται η ύπαρξη στοιχειακού ζirkονίου σε ποσοστό 6,94% w/w. Εδώ, παρατηρείται ότι η αύξηση του χρόνου διακοπής σε συνδυασμό με τη μεγάλη περίοδος παλμού ευνοεί την συναπόθεση σωματιδίων ζirkονίας και σε σύγκριση με το δοκίμιο 5 (Πίνακας 3.4) φαίνεται ότι σχεδόν πενταπλασιάζει το ποσοστό συναποτιθέμενης ZrO₂ στη μήτρα νικελίου (Πίνακας 3.5).



Σχήμα 3.47: SEM μικρογραφία δοκιμίου No8 (100 \times)

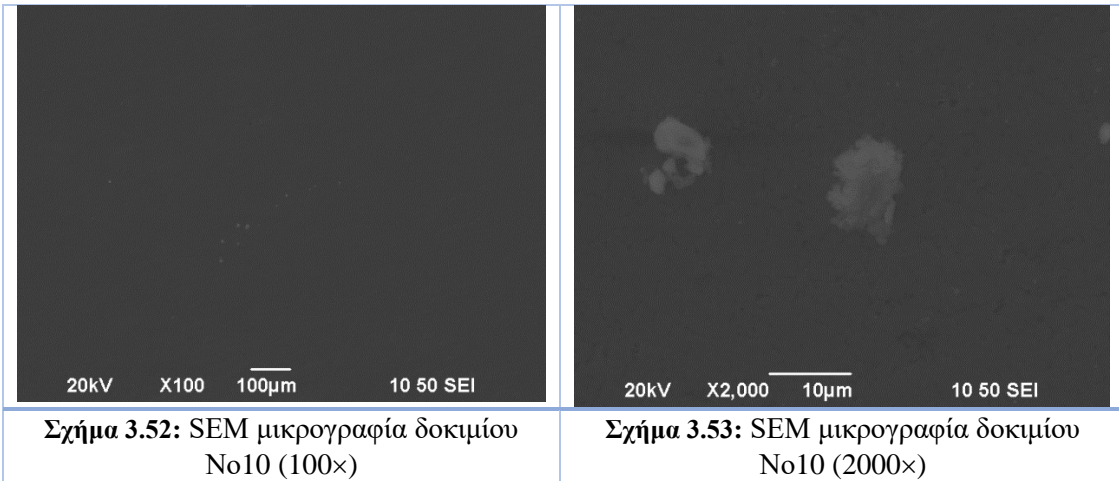


Σχήμα 3.48: SEM μικρογραφία δοκιμίου No8 (1000 \times)

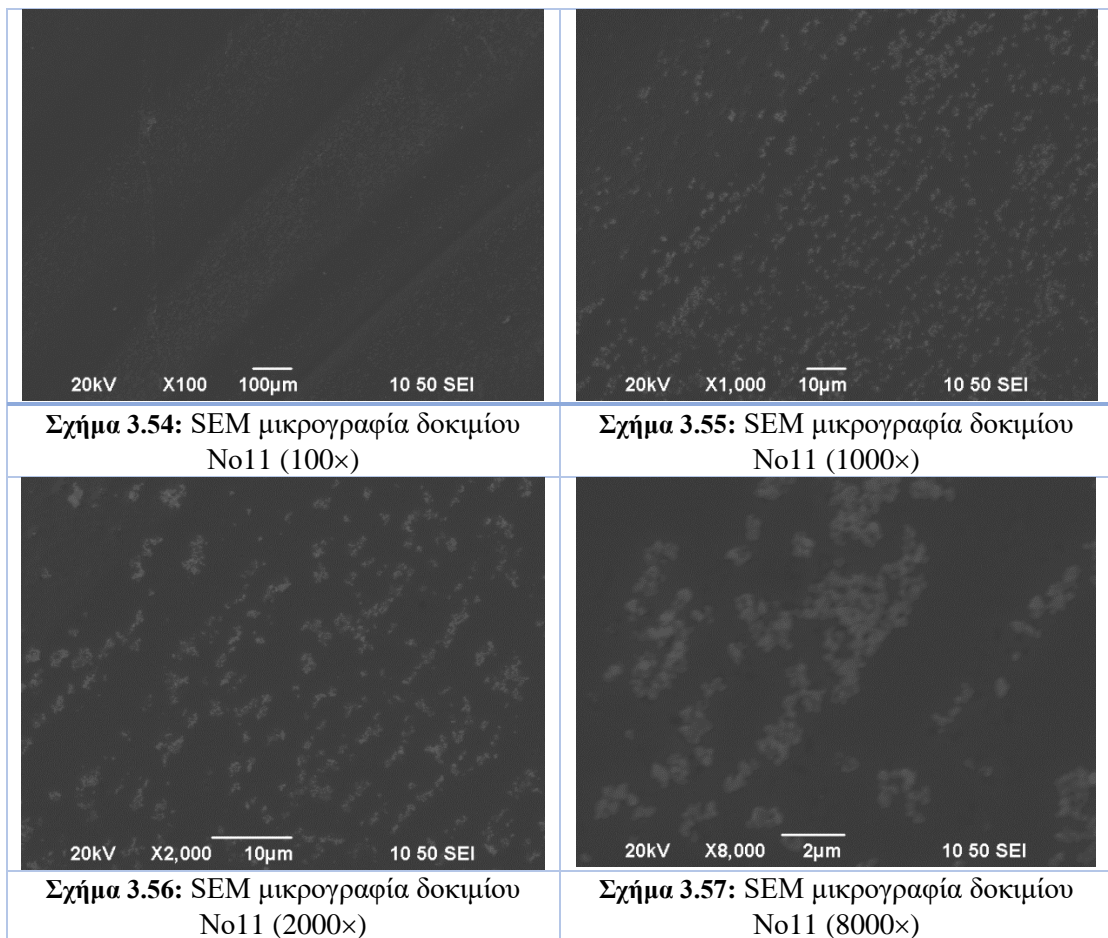


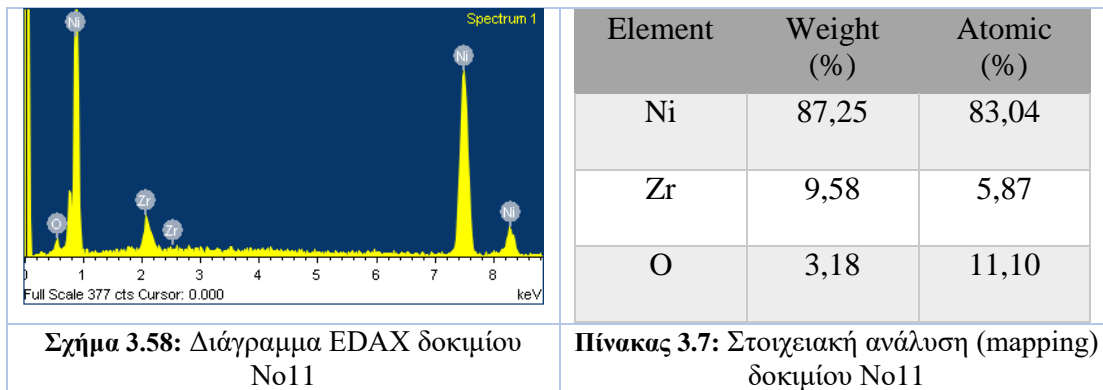
Τα Σχήματα 3.47 έως και 3.51, καθώς και ο Πίνακας 3.6 αντιστοιχούν σε 1 mmol κουμαρίνης, *d.c.*=70%, $\nu=0,1\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.47 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No8 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 100$. Αυτή του Σχήματος 3.48 σε μεγέθυνση $\times 1000$, του 3.49 σε $\times 4000$ και του 3.50 σε $\times 8000$. Το Σχήμα 3.51 και ο Πίνακας 3.6 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

Από τα παραπάνω παρατηρούνται η εξαιρετική μικροκρυσταλλική δομή της μήτρας νικελίου και οι χαρακτηριστικές αυλακώσεις που παρουσιάζονται στα δοκίμια με χρήση κουμαρίνης στις μικρές μεγεθύνσεις, ενώ στις μεγαλύτερες διακρίνονται πάρα πολλές ομοιόμορφα κατανεμημένες ανοιχτόχρωμες περιοχές καθώς και διάσπαρτες φυσαλίδες. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του δοκιμίου που περιγράφεται στο Σχήμα 3.49, φαίνεται η ύπαρξη στοιχειακού ζirkονίου σε ποσοστό 6,93% w/w.



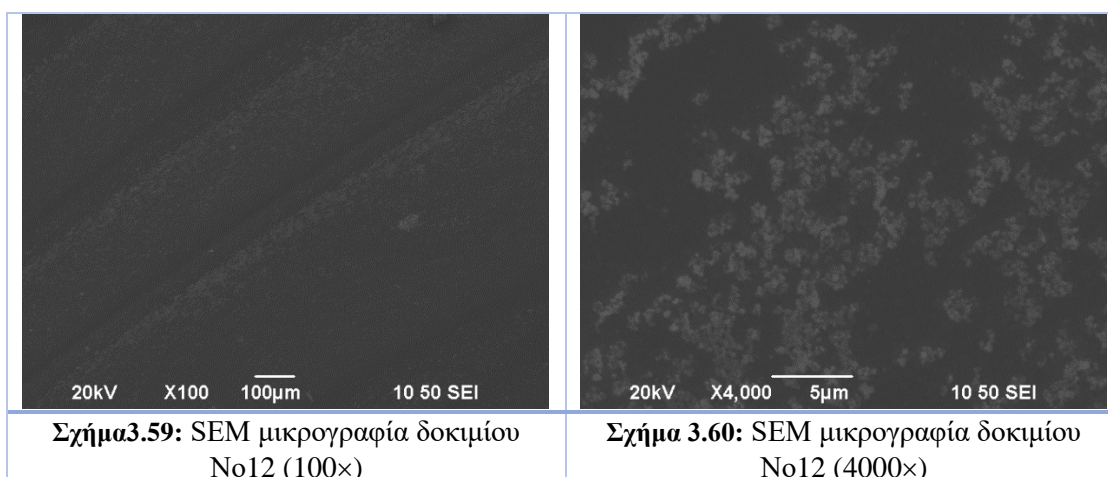
Τα Σχήματα 3.52 και 3.53 αντιστοιχούν σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=70\%$, $\nu=10\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.52 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No10 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO_2 παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 100$ και του Σχήματος 3.53 σε μεγέθυνση $\times 2000$. Στο δοκίμιο αυτό το ποσοστό συναποτιθέμενης ζirkονίας ήταν αρκετά χαμηλό και μικρότερο του 1%w/w.





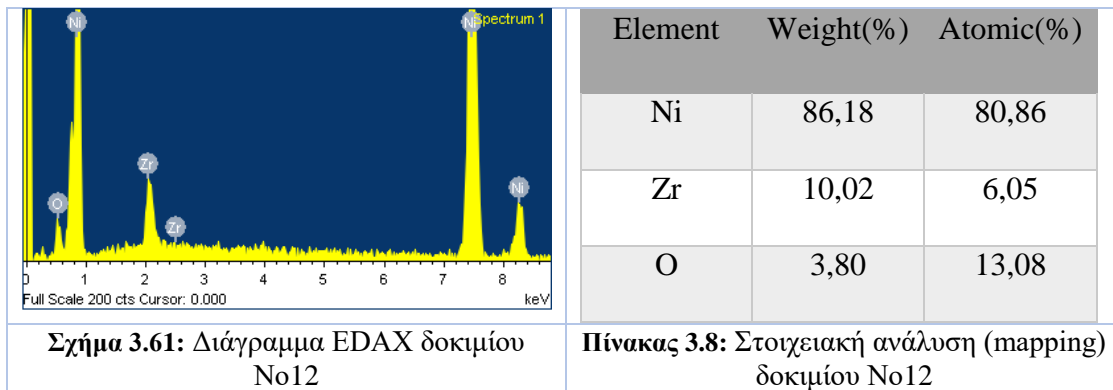
Τα Σχήματα 3.54 έως και 3.58, καθώς και ο Πίνακας 3.7 αντιστοιχούν σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=50\%$, $\nu=0,01\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.54 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No11 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 100$. Αυτή του Σχήματος 3.55 σε μεγέθυνση $\times 1000$, του 3.56 σε $\times 2000$ και του 3.57 σε $\times 8000$. Το Σχήμα 3.58 και ο Πίνακας 3.7 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

Από τα παραπάνω παρατηρούνται πολλά συσσωματώματα κυρίως μέσα στις αυλακώσεις. Από τα EDS Analysis δεδομένα, όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του δοκιμίου που περιγράφεται στο Σχήμα 3.56, διαπιστώνεται η ύπαρξη μεγάλου ποσοστού στοιχειακού ζirkονίου η οποία αντιστοιχεί σε ποσοστό 9,58% w/w. Οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, δηλ. 50% $d.c.$, $\nu=0,01\text{Hz}$ φαίνεται να ευνοούν τα συναπόθεση ζirkονίας γεγονός που αποδίδεται κυρίως στη μεγάλη διάρκεια του χρόνου T_{off} .



Σχήμα 3.59: SEM μικρογραφία δοκιμίου No12 (100×)

Σχήμα 3.60: SEM μικρογραφία δοκιμίου No12 (4000×)

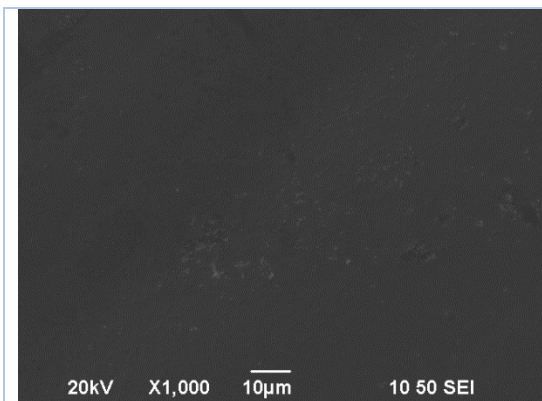


Σχήμα 3.61: Διάγραμμα EDAX δοκιμίου No12

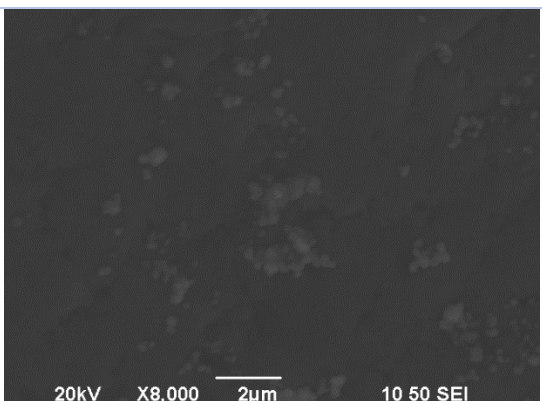
Πίνακας 3.8: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) δοκιμίου No12

Τα Σχήματα 3.59, 3.60 και 3.61, καθώς και ο Πίνακας 3.8 αντιστοιχούν σε 1 mmol κουμαρίνης, $d.c.=50\%$, $\nu=0,1\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.59 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No12 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 100$. Αυτή του Σχήματος 3.60 σε μεγέθυνση $\times 4000$. Το Σχήμα 3.61 και ο Πίνακας 3.8 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

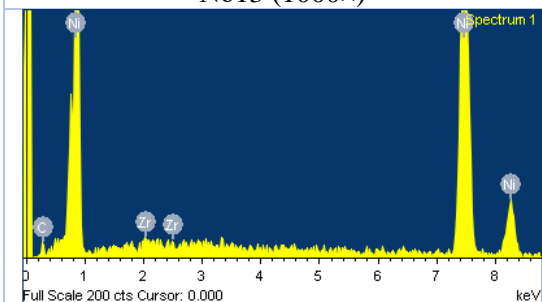
Παρατηρούνται πολλά συσσωματώματα κυρίως μέσα στις αυλακώσεις. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του δοκιμίου που περιγράφεται στο Σχήμα 3.60, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη μεγάλου ποσοστού στοιχειακού ζirkονίου η οποία αντιστοιχεί σε ποσοστό 10,02% w/w.



Σχήμα 3.62: SEM μικρογραφία δοκιμίου No13 (1000×)



Σχήμα 3.63: SEM μικρογραφία δοκιμίου No13 (8000×)



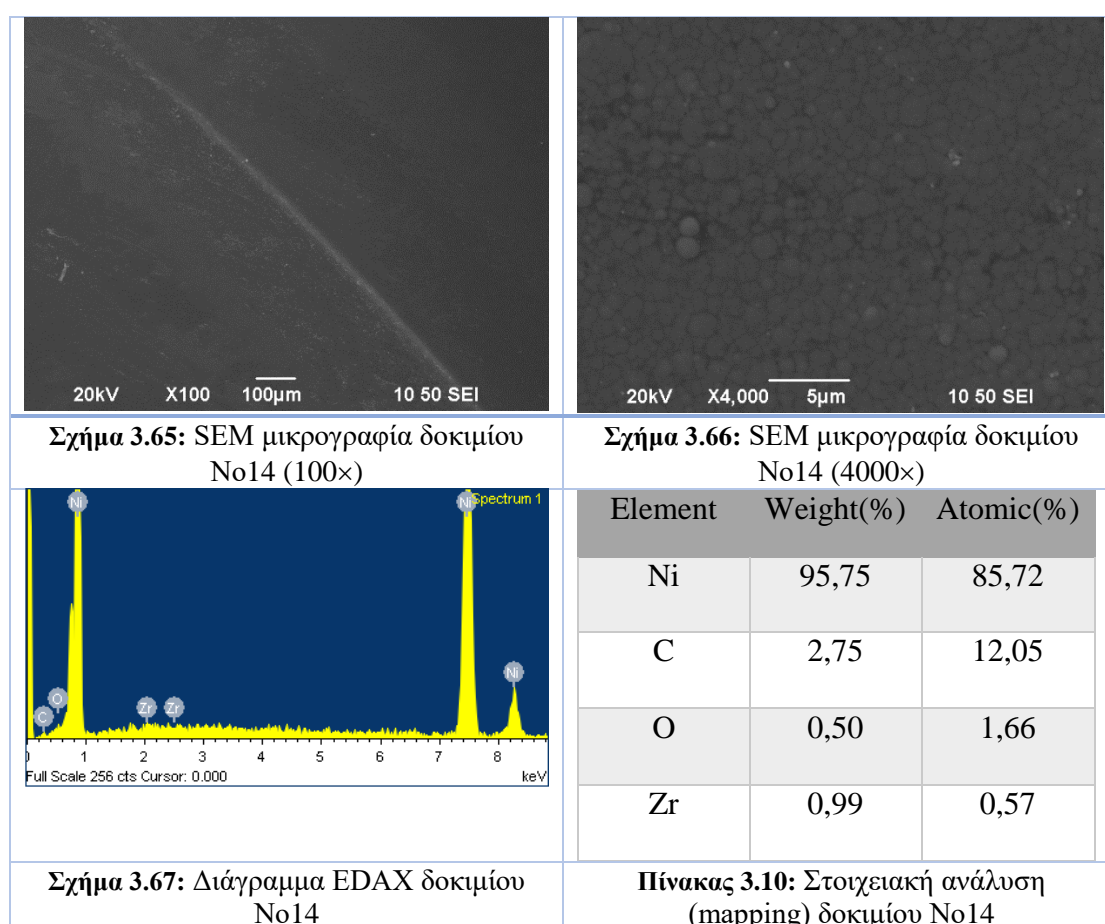
Σχήμα 3.64: Διάγραμμα EDAX δοκιμίου No13

Element	Weight (%)	Atomic (%)
Ni	94,08	78,20
Zr	0,64	0,34
C	5,28	21,45

Πίνακας 3.9: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) δοκιμίου No13

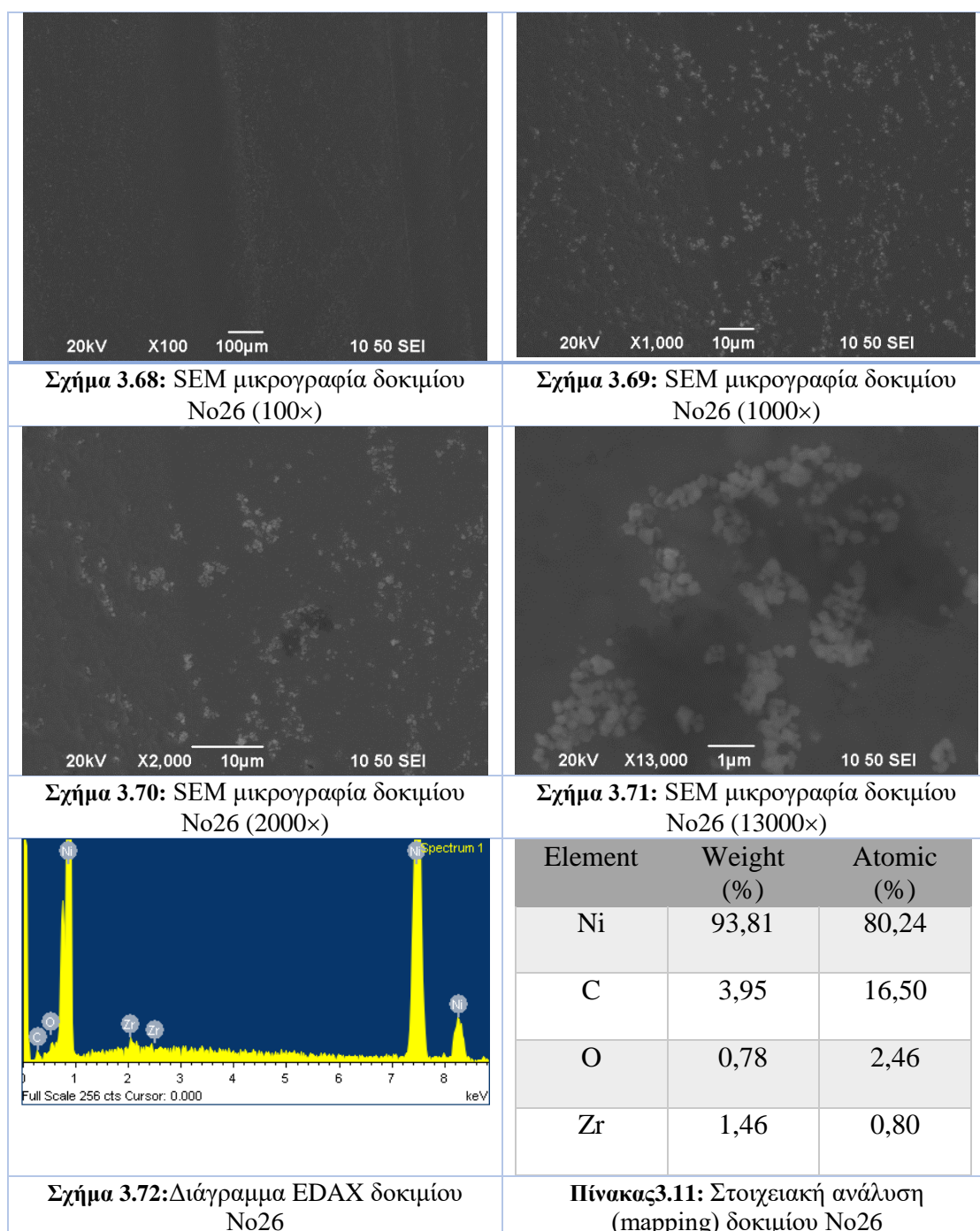
Τα Σχήματα 3.62, 3.63 και 3.64, καθώς και ο Πίνακας 3.9 αντιστοιχούν σε 1 mmol κουμαρίνης, *d.c.*=50%, ν =1Hz. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.62 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο13 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση \times 1000. Αυτή του Σχήματος 3.63 σε μεγέθυνση \times 8000. Το Σχήμα 3.64 και ο Πίνακας 3.9 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

Εδώ παρατηρούνται ελάχιστες ανοιχτόχρωμες περιοχές. Στις μεγάλες μεγεθύνσεις δε, διακρίνονται σωματίδια τα οποία συναποτίθενται στα όρια των κρυστάλλων. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του δοκιμίου που περιγράφεται στο Σχήμα 3.63, διαπιστώνεται η ύπαρξη ελάχιστου στοιχειακού ζirkονίου που αντιστοιχεί σε ποσοστό 0,64% w/w, ενώ σημαντική παρουσία έχει ο στοιχειακός άνθρακας περίπου 5,3% w/w.



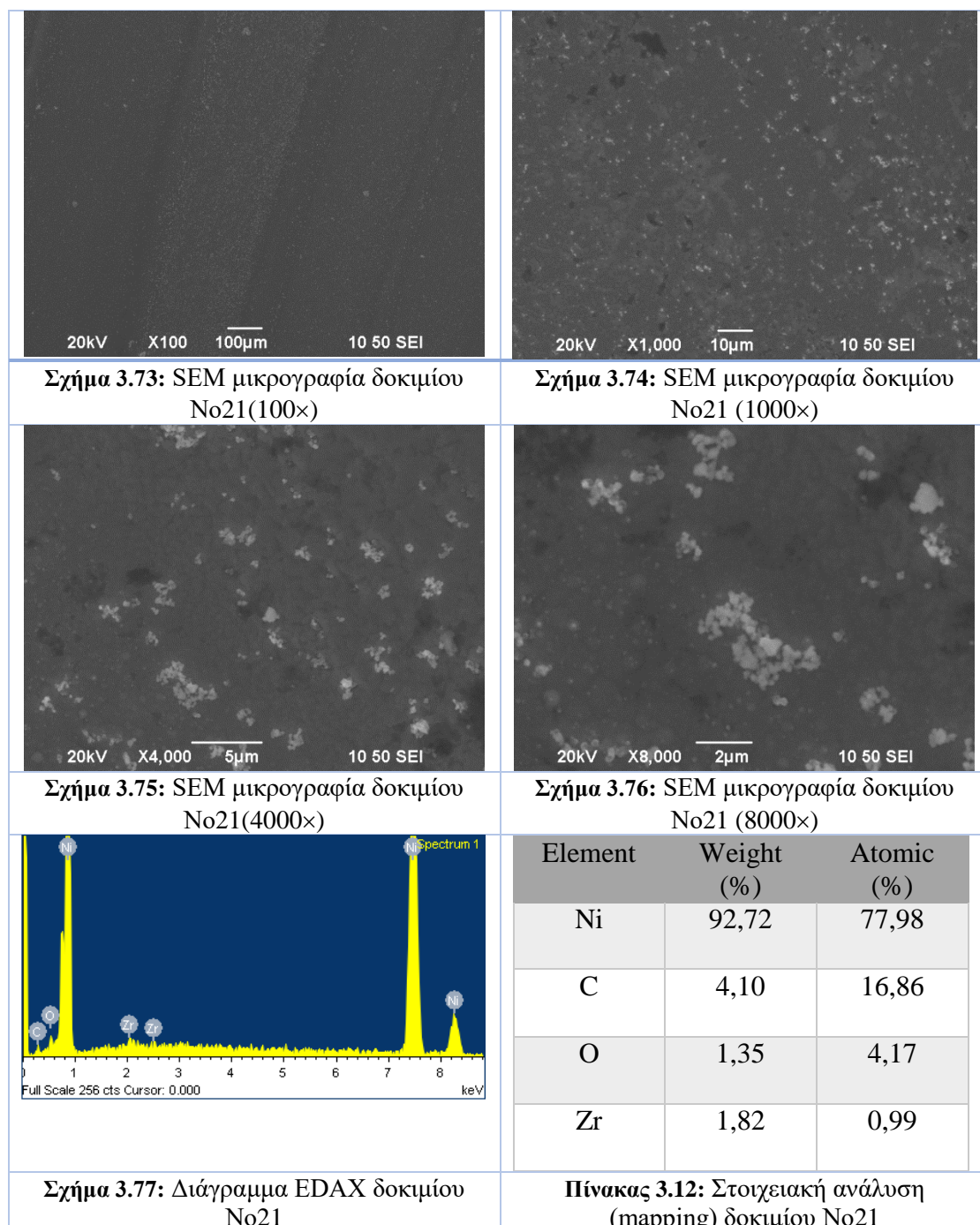
Τα Σχήματα 3.65, 3.66 και 3.67, καθώς και ο Πίνακας 3.10 αντιστοιχούν σε 1 mmol κουμαρίνης, *d.c.*=50%, ν =10Hz. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.65 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο14 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση \times 100. Αυτή του Σχήματος 3.66 σε μεγέθυνση \times 4000. Το Σχήμα 3.67 και ο Πίνακας 3.10 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

Εδώ παρατηρούνται πάλι οι χαρακτηριστικές αυλακώσεις, ωστόσο η διαφορά αυτού του δοκιμίου με τα υπόλοιπα είναι η μορφολογία του. Το δοκίμιο αυτό παρουσιάζει διαφορετική μορφολογία από αυτή που παρουσίασε το μεγαλύτερο ποσοστό των δοκιμίων, με ανομοιογενή επιφάνεια και όχι πολύ μικροκρυσταλλική δομή. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του δοκιμίου που περιγράφεται στο Σχήμα 3.66, διαπιστώνεται η ύπαρξη ελάχιστου στοιχειακού ζιρκονίου που αντιστοιχεί σε ποσοστό 0,99% w/w, ενώ παρουσιάζεται και άνθρακας περί τα 2,75%.



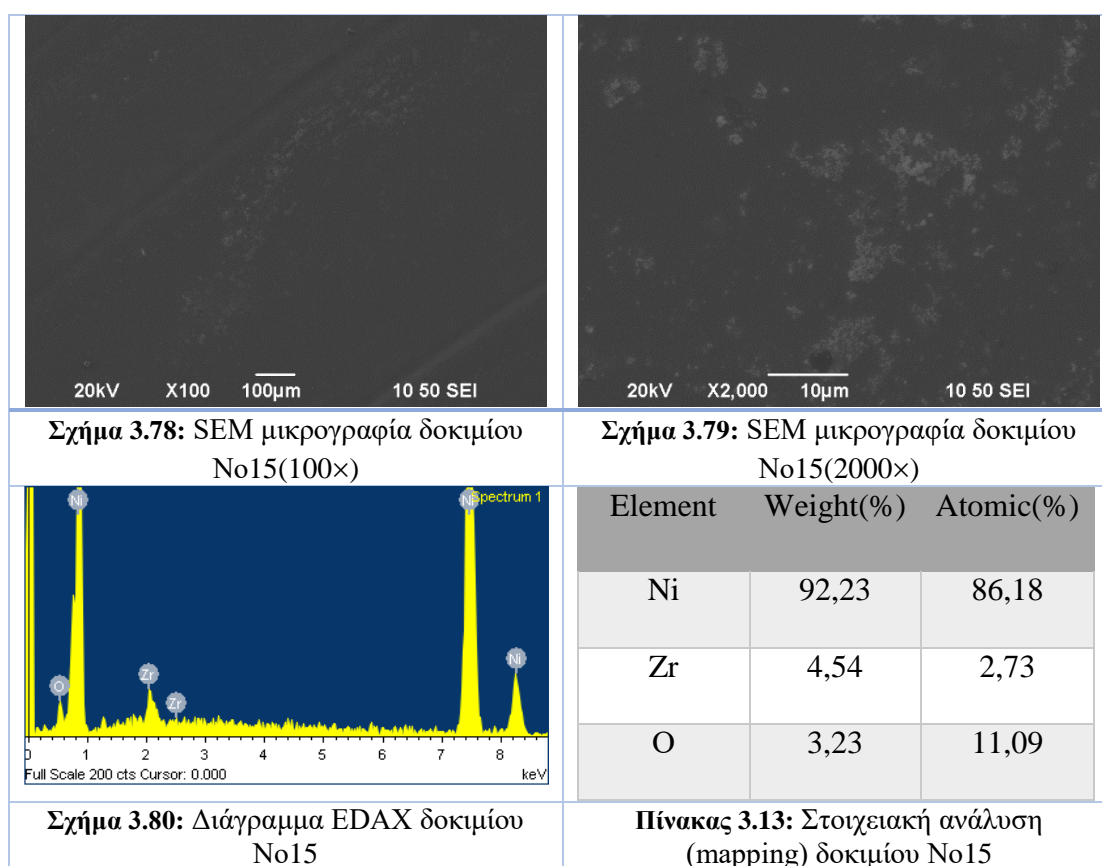
Τα Σχήματα 3.68, έως 3.72, καθώς και ο Πίνακας 3.11 αντιστοιχούν σε 1 mmol κουμαρίνης σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.68 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No26 το οποίο αφορά σε

σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση ×100. Αυτή του Σχήματος 3.69 σε μεγέθυνση ×1000, του 3.70 σε ×2000 και του 3.71 σε ×13000. Το Σχήμα 3.72 και ο Πίνακας 3.11 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας. Παρατηρούνται πολλές ανοιχτόχρωμες περιοχές κυρίως μέσα στις αυλακώσεις. Η επιφάνεια είναι τόσο πολύ μικροκρυσταλλική που τείνει προς άμορφη. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του δοκιμίου που περιγράφεται στο Σχήμα 3.70, διαπιστώνεται μικρού ποσοστού στοιχειακού ζirkονίου και συγκεκριμένα 1,46% w/w.



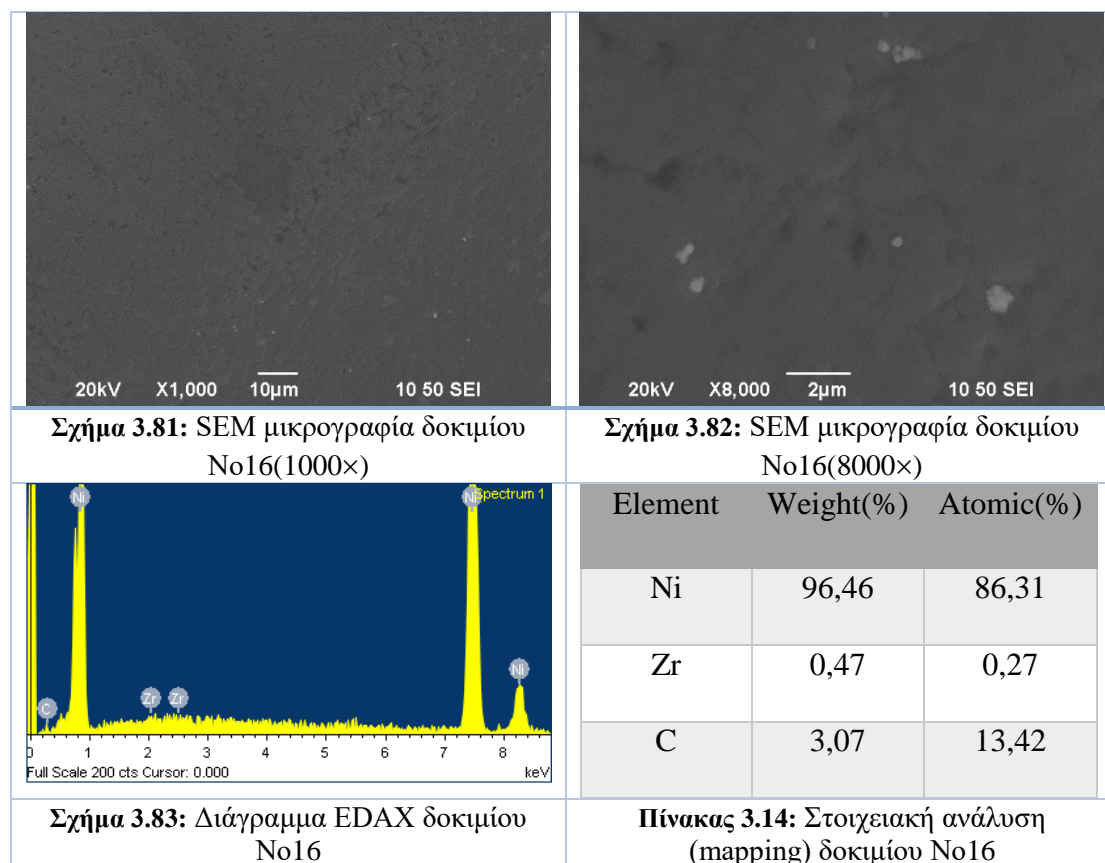
Τα Σχήματα 3.73 έως και 3.77, καθώς και ο Πίνακας 3.12 αντιστοιχούν σε 2 mmol κουμαρίνης σε συνεχές ρεύμα. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.73 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No21 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση ×100. Αυτή του Σχήματος 3.74 σε μεγέθυνση ×1000, του 3.75 σε ×4000 και του 3.76 σε ×8000. Το Σχήμα 3.77 και ο Πίνακας 3.12 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

Διακρίνονται πολλές ανοιχτόχρωμες περιοχές κυρίως μέσα στις αυλακώσεις. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του δοκιμίου που περιγράφεται στο Σχήμα 3.75, διαπιστώνεται η ύπαρξη στοιχειακού ζirkονίου σε μικρό ποσοστό, πιο συγκεκριμένα σε 1,82% w/w.



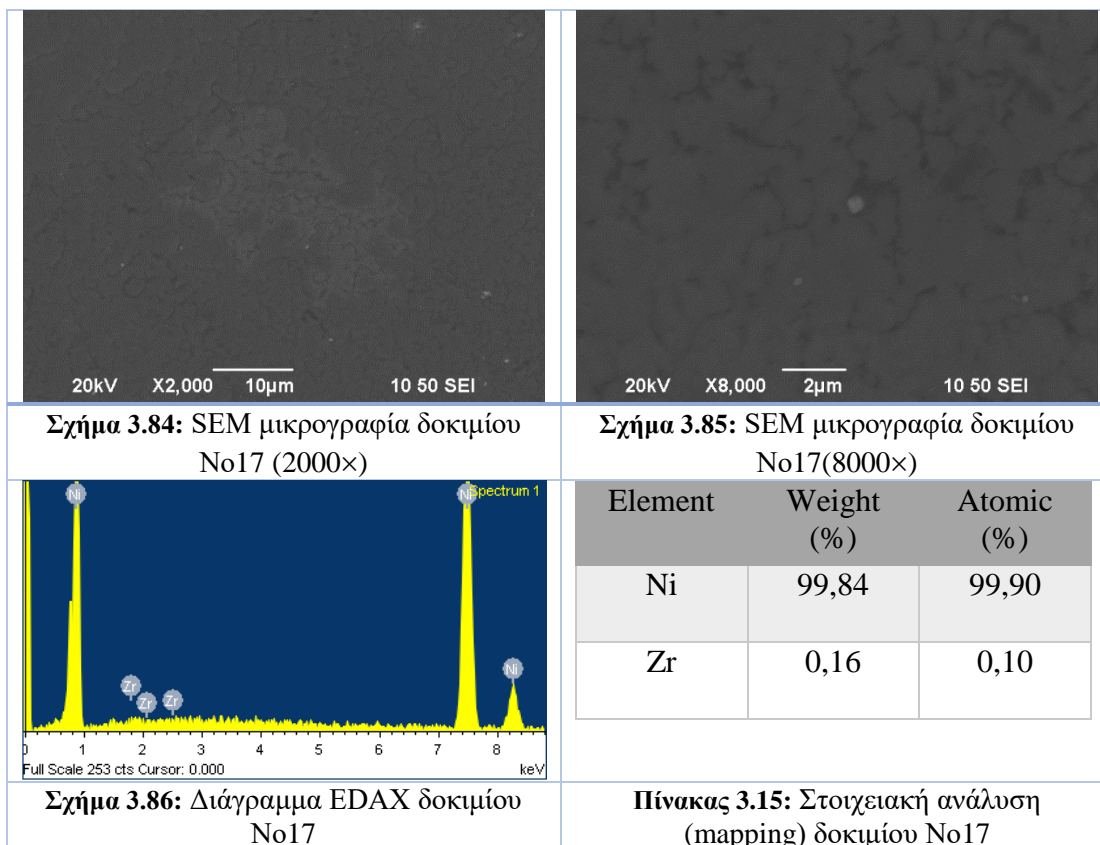
Τα Σχήματα 3.78, 3.79 και 3.80, καθώς και ο Πίνακας 3.13 αντιστοιχούν σε 2 mmol κουμαρίνης, *d.c.*=90%, *v*=0,01Hz. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.78 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No15 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση ×100. Αυτή του Σχήματος 3.80 σε μεγέθυνση ×2000. Το Σχήμα 3.81 και ο Πίνακας 3.14 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση ζirkονίας εντός της μεταλλικής μήτρας.

Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι στα 2 mmol κουμαρίνης αλλάζει η μορφολογία της επιφάνειας σε σύγκριση με το 1 mmol. Στο συγκεκριμένο δοκίμιο παρατηρούνται πολλά συσσωματώματα κυρίως μέσα στις αυλακώσεις. Από τα EDS Analysis δεδομένα, όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του δοκιμίου που περιγράφεται στο Σχήμα 3.79, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη στοιχειακού ζirkονίου η οποία αντιστοιχεί σε ποσοστό 4,54% w/w.



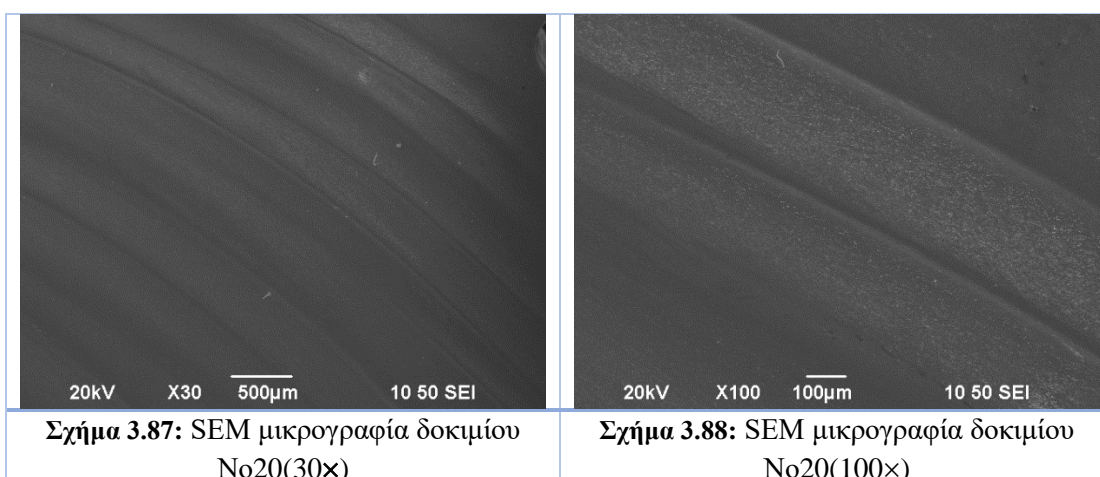
Τα Σχήματα 3.81, 3.82 και 3.83, καθώς και ο Πίνακας 3.14 αντιστοιχούν σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=90\%$, $\nu=0,1\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.81 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No16 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 1000$. Αυτή του Σχήματος 3.82 σε μεγέθυνση $\times 8000$. Το Σχήμα 3.83 και ο Πίνακας 3.15 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

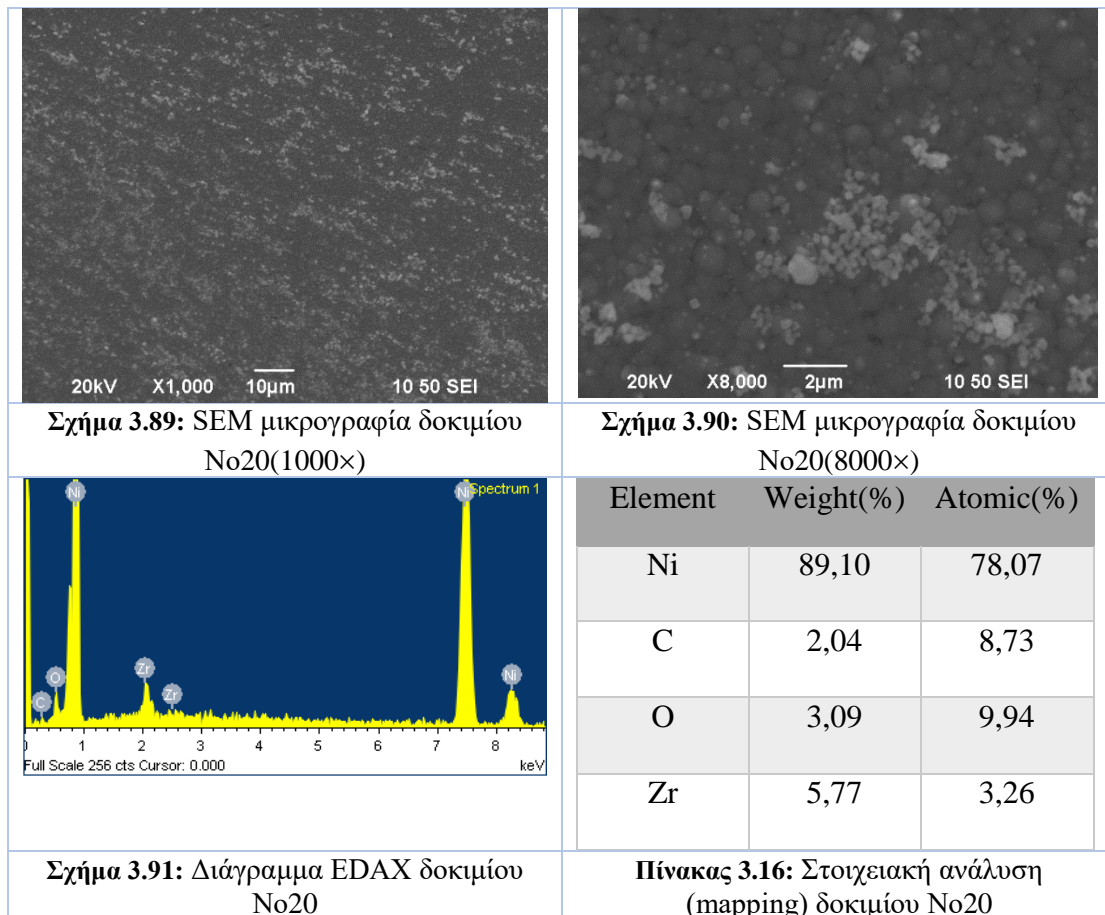
Η επιφάνεια φαίνεται άμορφη με διάσπαρτα και ελάχιστα σωματίδια. Από τα EDS Analysis δεδομένα, όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε (Σχήμα 3.82), επιβεβαιώνεται η ελάχιστη ύπαρξη στοιχειακού ζirkονίου που αντιστοιχεί σε ποσοστό 0,47% w/w.



Τα Σχήματα 3.84, 3.85 και 3.86, καθώς και ο Πίνακας 3.15 αντιστοιχούν σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=90\%$, $\nu=1\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.84 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No17 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 2000$. Αυτή του Σχήματος 3.865 σε μεγέθυνση $\times 8000$. Το Σχήμα 3.86 και ο Πίνακας 3.15 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

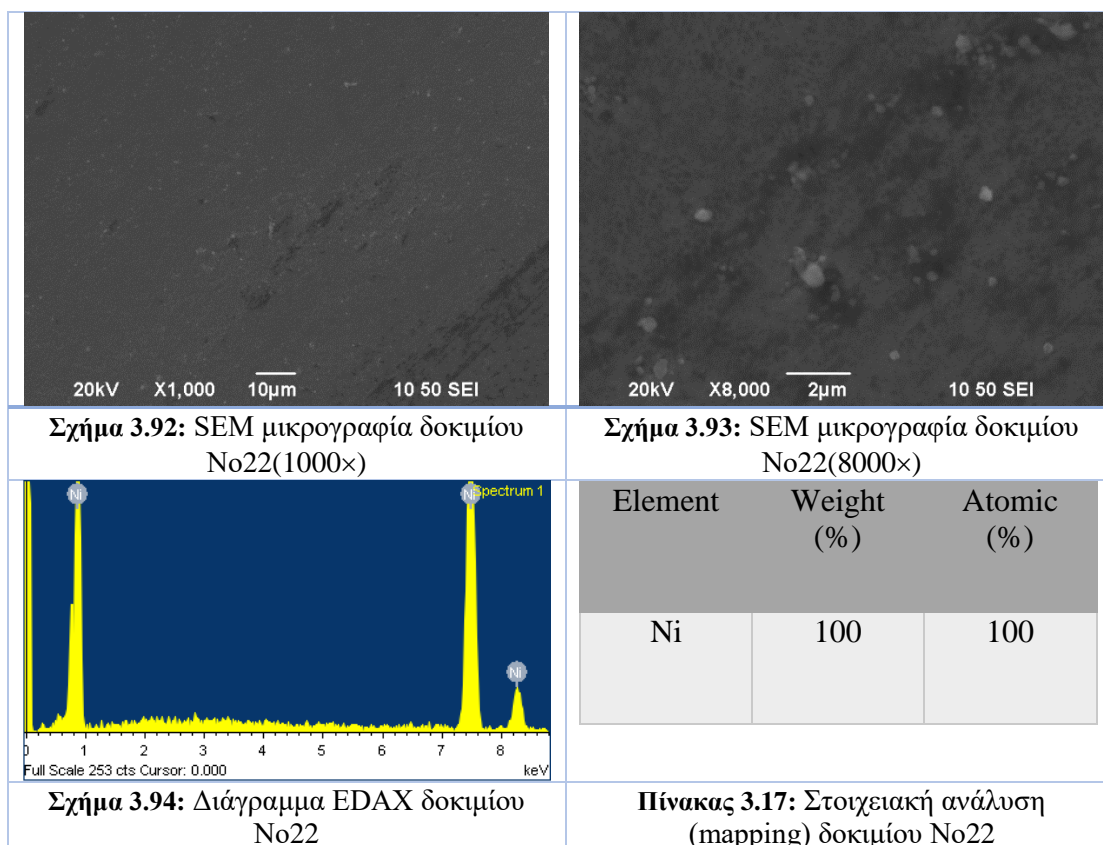
Από τα παραπάνω παρατηρείται μία άμορφη μορφολογία με διάσπαρτα και ελάχιστα σωματίδια. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε (Σχήμα 3.85) επιβεβαιώνεται η ύπαρξη απειροελάχιστου στοιχειακού ζιρκονίου που αντιστοιχεί σε ποσοστό 0,16% w/w.



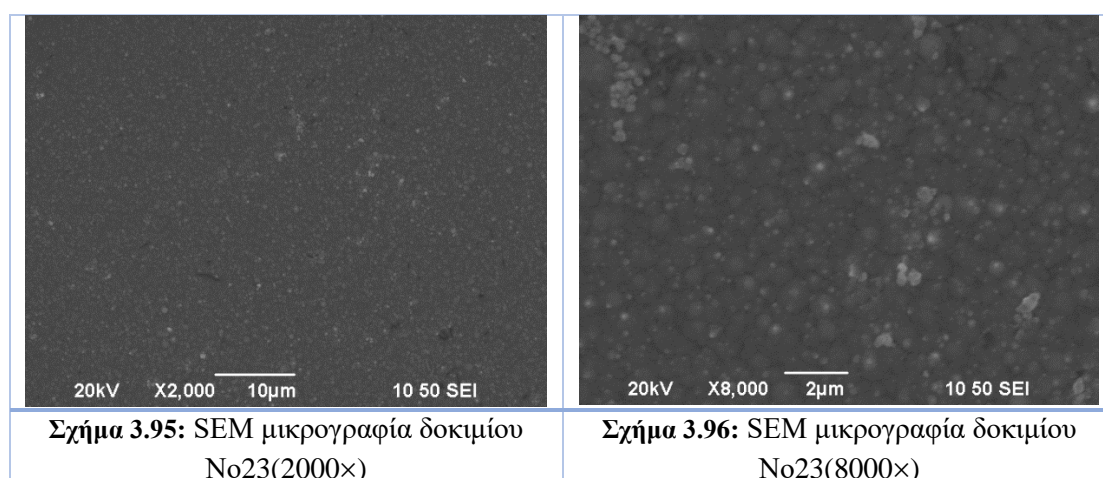


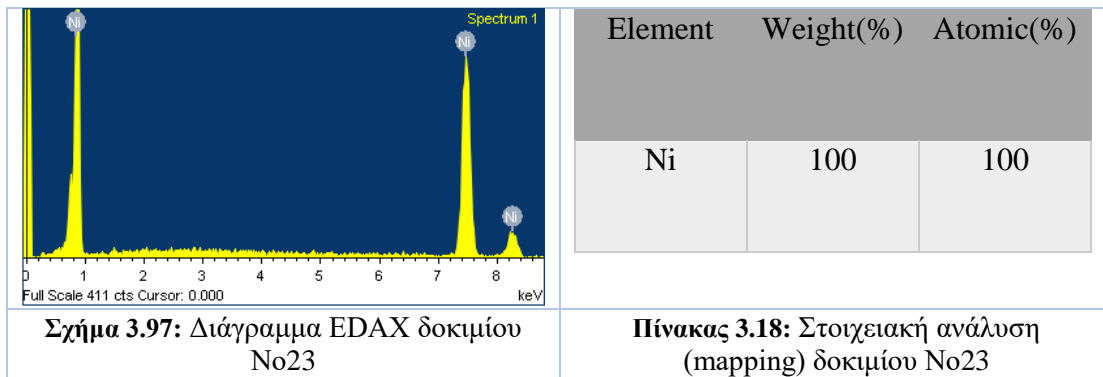
Τα Σχήματα 3.87 έως και 3.91, καθώς και ο Πίνακας 3.16 αντιστοιχούν σε 2 mmol κουμαρίνη, $d.c.=90\%$, $\nu=10\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.87 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No20 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 30$. Αυτή του Σχήματος 3.88 σε μεγέθυνση $\times 100$, του 3.89 σε $\times 1000$ και του 3.90 σε $\times 8000$. Το Σχήμα 3.91 και ο Πίνακας 3.16 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

Από τα παραπάνω παρατηρούνται πάρα πολλά σωματίδια, κυρίως στις αυλακώσεις, του στροβιλισμού. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του δοκιμίου που περιγράφεται στο Σχήμα 3.90, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη υψηλού ποσοστού στοιχειακού ζirkονίου που αντιστοιχεί σε ποσοστό 5,77% w/w, ενώ παρουσιάζεται και μικρό ποσοστό άνθρακα το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην προσρόφηση της κουμαρίνης.



Τα Σχήματα 3.92, 3.93 και 3.94, καθώς και ο Πίνακας 3.17 αντιστοιχούν σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=70\%$, $\nu=0,01\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.92 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No22 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 1000$. Αυτή του Σχήματος 3.93 σε μεγέθυνση $\times 8000$. Το Σχήμα 3.94 και ο Πίνακας 3.17 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν την απουσία μετρήσιμου ποσοστού συναποτιθέμενης ζirkονίας εντός της μήτρας νικελίου.

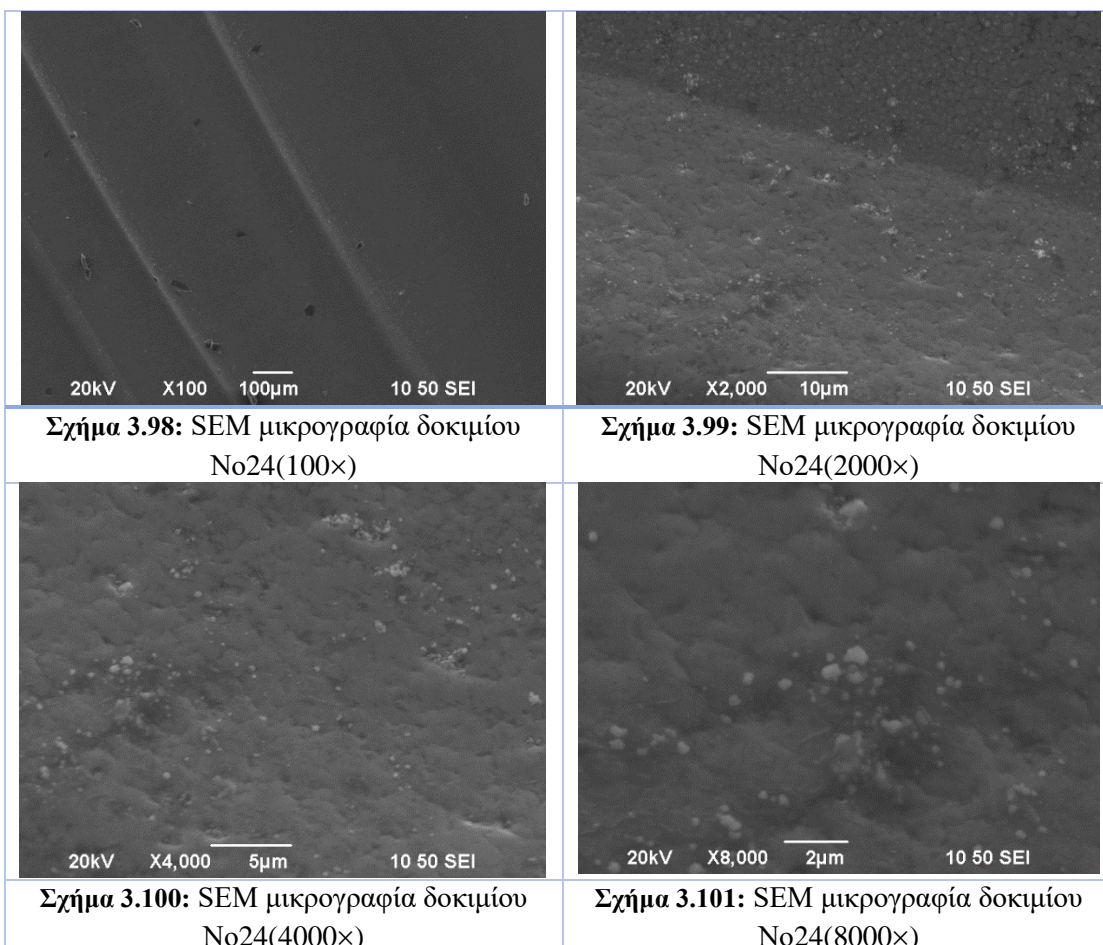




Σχήμα 3.97: Διάγραμμα EDAX δοκιμίου No23

Πίνακας 3.18: Στοιχειακή ανάλυση (mapping) δοκιμίου No23

Τα Σχήματα 3.95, 3.96 και 3.97, καθώς και ο Πίνακας 3.18 αντιστοιχούν σε 2 mmol κουμαρίνης, *d.c.*=70%, $\nu=0,1\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.95 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No23 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 2000$. Αυτή του Σχήματος 3.96 σε μεγέθυνση $\times 8000$. Το Σχήμα 3.97 και ο Πίνακας 3.18 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν και εδώ τη συναπόθεση μη μετρήσιμου ποσοστού σωματιδίων ZrO₂.

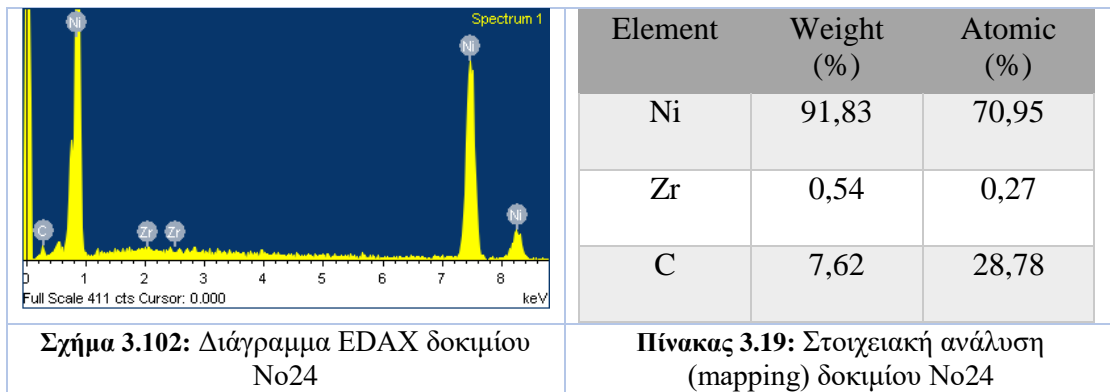


Σχήμα 3.98: SEM μικρογραφία δοκιμίου No24(100 \times)

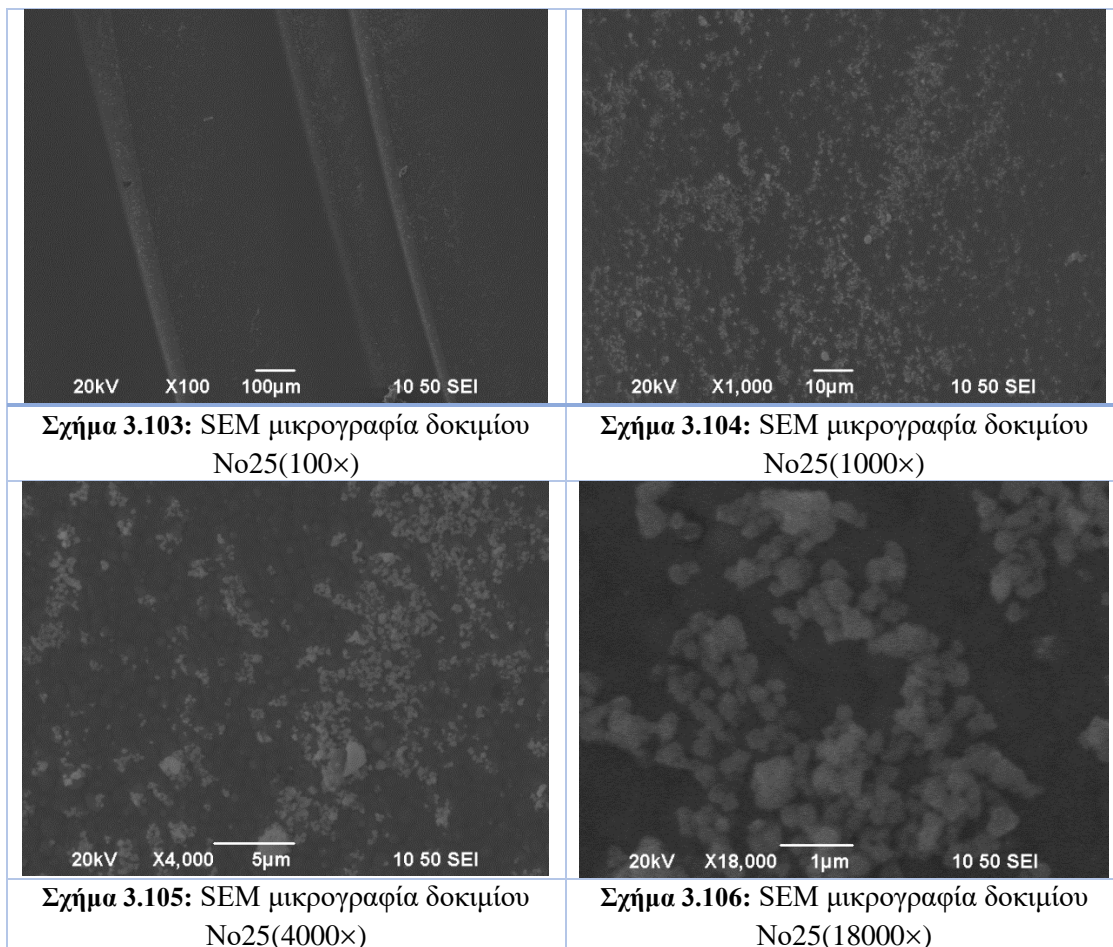
Σχήμα 3.99: SEM μικρογραφία δοκιμίου No24(2000 \times)

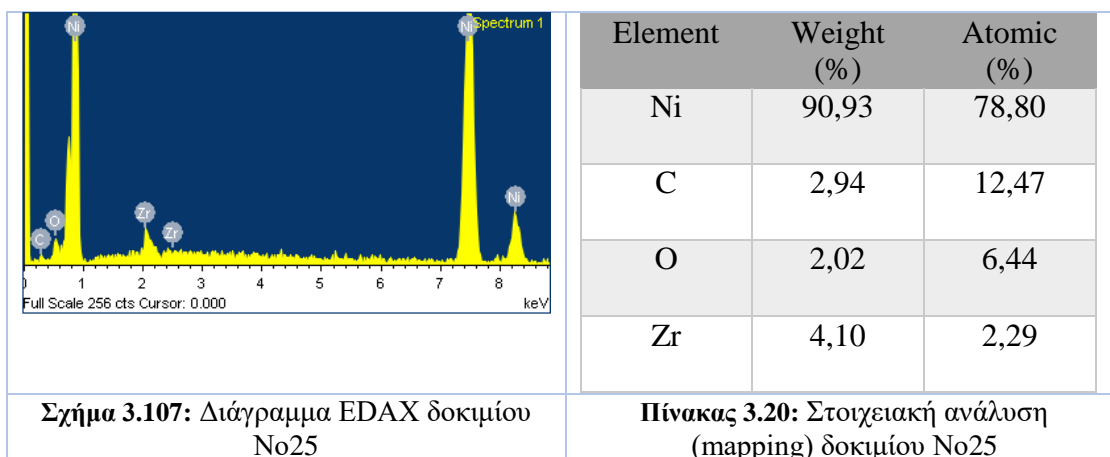
Σχήμα 3.100: SEM μικρογραφία δοκιμίου No24(4000 \times)

Σχήμα 3.101: SEM μικρογραφία δοκιμίου No24(8000 \times)



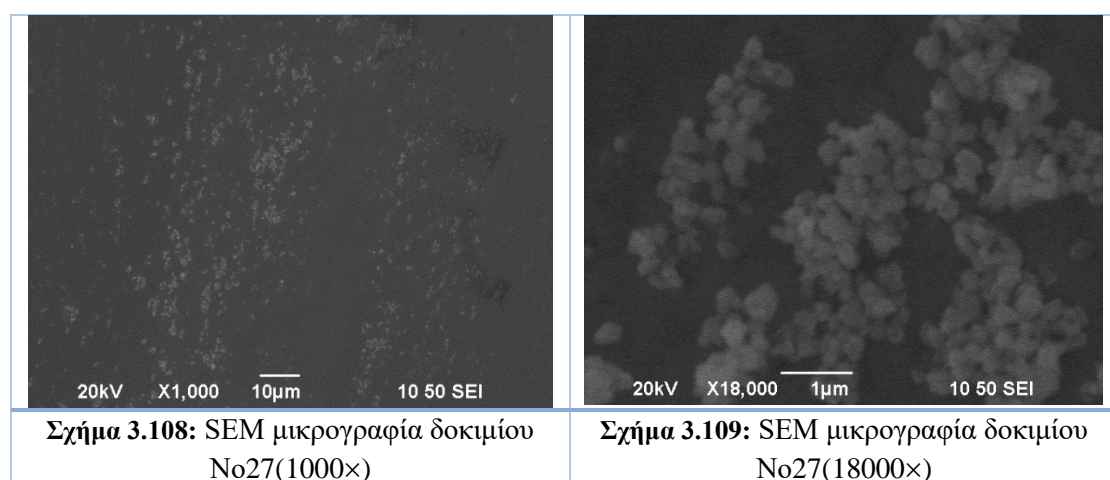
Τα Σχήματα 3.98 έως και 3.102, καθώς και ο Πίνακας 3.19 αντιστοιχούν σε 2 mmol κουμαρίνη, $d.c.=70\%$, $\nu=1\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.98 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No24 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 100$. Αυτή του Σχήματος 3.99 σε μεγέθυνση $\times 2000$, του 3.100 σε $\times 4000$ και του 3.101 σε $\times 8000$. Το Σχήμα 3.102 και ο Πίνακας 3.19 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε και επιβεβαιώνεται η ύπαρξη ελάχιστου στοιχειακού ζirkονίου που αντιστοιχεί σε ποσοστό 0,54% w/w.

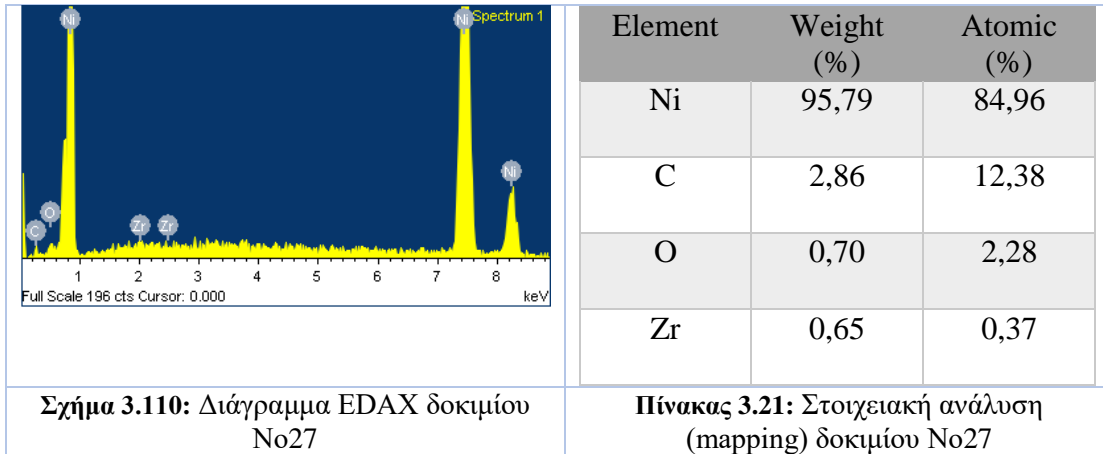




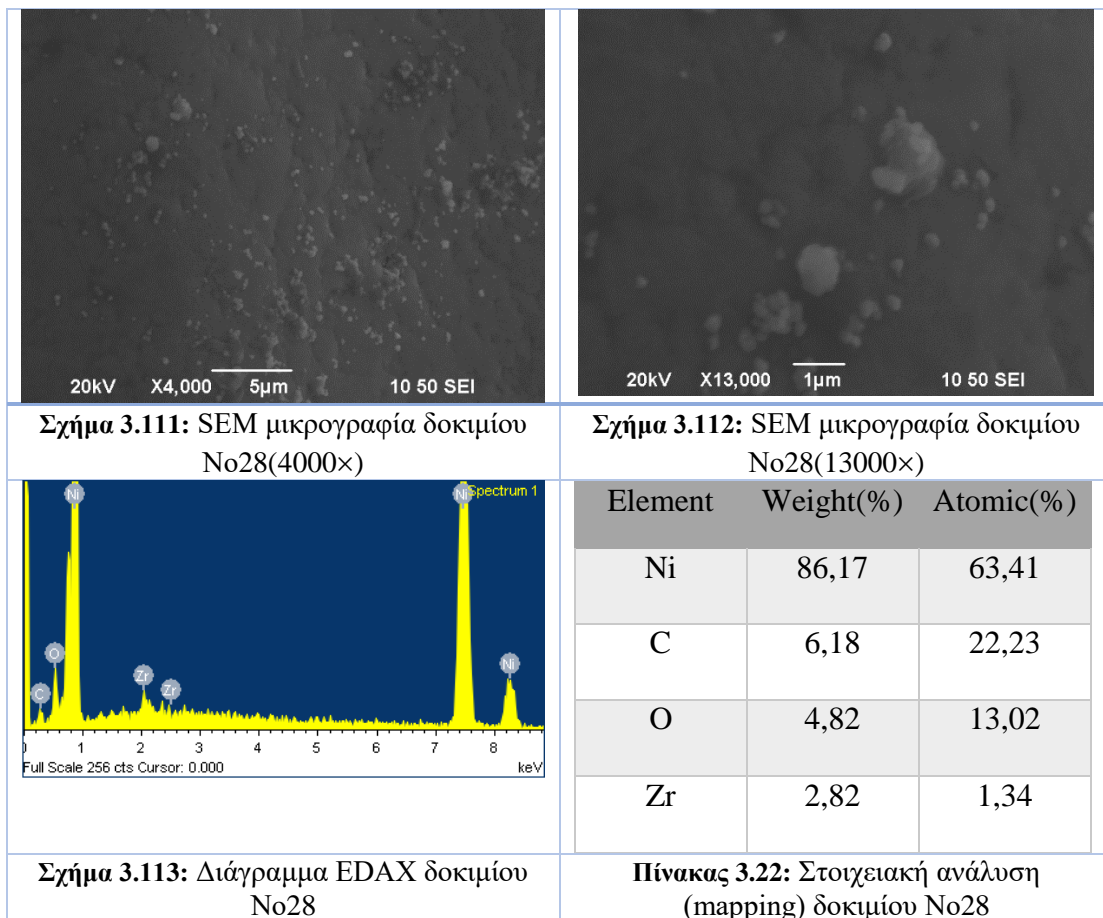
Τα Σχήματα 3.103 έως και 3.107, καθώς και ο Πίνακας 3.20 αντιστοιχούν σε 2 mmol κουμαρίνη, *d.c.*=70%, $\nu=10\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.103 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No25 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 100$. Αυτή του Σχήματος 3.104 σε μεγέθυνση $\times 1000$, του 3.105 σε $\times 4000$ και του 3.106 σε $\times 18000$. Το Σχήμα 3.107 και ο Πίνακας 3.20 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

Από τα παραπάνω παρατηρούνται πολλές ανοιχτόχρωμες περιοχές, κυρίως μέσα στις αυλακώσεις. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που στην περιοχή του δοκιμίου που περιγράφεται στο Σχήμα 3.105, διαπιστώνεται η ύπαρξη στοιχειακού ζirkονίου που αντιστοιχεί σε ποσοστό 4,1% w/w.





Τα Σχήματα 3.108, 3.109 και 3.110, καθώς και ο Πίνακας 3.21 αντιστοιχούν σε 2 ppmol κουμαρίνης, $d.c.=50\%$, $\nu=1\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.108 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου No27 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 1000$. Αυτή του Σχήματος 3.109 σε μεγέθυνση $\times 18000$. Το Σχήμα 3.110 και ο Πίνακας 3.21 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX και την ύπαρξη ελάχιστου ποσοστού στοιχειακού ζirkονίου (0,65% w/w).



Τα Σχήματα 3.111, 3.112 και 3.113, καθώς και ο Πίνακας 3.22 αντιστοιχούν σε 2 mmol κουμαρίνης, $d.c.=50\%$, $\nu=10\text{Hz}$. Η SEM μικρογραφία του Σχήματος 3.111 περιγράφει τη μορφολογία της επιφάνειας του δοκιμίου Νο28 το οποίο αφορά σε σύνθετη επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης σε μεγέθυνση $\times 4000$. Αυτή του Σχήματος 3.112 σε μεγέθυνση $\times 13000$. Το Σχήμα 3.113 και ο Πίνακας 3.22 παρουσιάζουν τα δεδομένα της ανάλυσης EDAX που πραγματοποιήθηκε σε όλη την επιφάνεια και αποδεικνύουν τη συναπόθεση των σωματιδίων ZrO₂ εντός της μεταλλικής μήτρας.

Στα παραπάνω παρατηρούνται αρκετά σωματίδια, κυρίως μέσα στις αυλακώσεις, ενώ διακρίνεται και η τυπική δομή [111] στο νικέλιο. Από τα EDS Analysis δεδομένα όπως αυτά προκύπτουν από τη στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του δοκιμίου που περιγράφεται στο Σχήμα 3.111, διαπιστώνεται παρουσιάζεται η ύπαρξη μικρού ποσοστού στοιχειακού ζirkονίου η οποία αντιστοιχεί σε 2,82% w/w.

3.4 ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑ VICKERS ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων προσδιορίστηκε με τη βοήθεια μικροσκληρομέτρου WilsonInstruments, AnInstronCompany, Model 402MVD (Σχήμα 3.114).



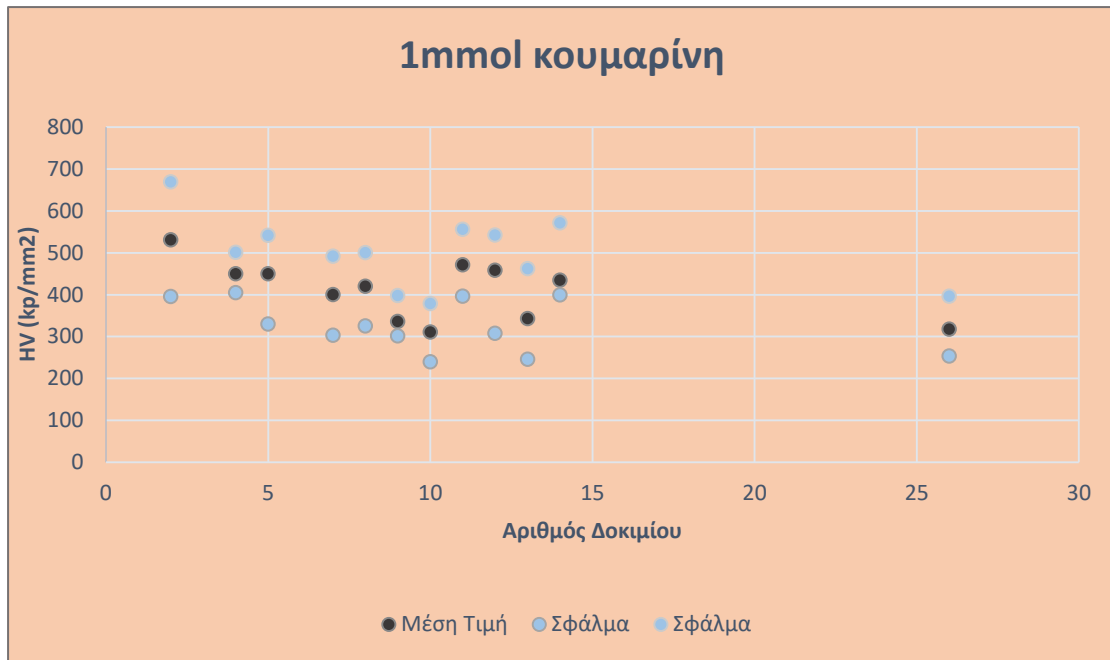
Σχήμα 3.114: Μικροσκληρόμετρο WilsonInstruments, 402MVD

Το επιβαλλόμενο φορτίο ποικίλει ανάλογα με τη σκληρότητα των αποθεμάτων παίρνοντας τιμές από 50 – 200 g. Παρακάτω, παρατίθενται ένας συγκεντρωτικός πίνακας συναρτήσεως της μέσης τιμής μικροσκληρότητας κατά Vickers των δοκιμίων, καθώς και των ελάχιστων και μέγιστων τιμών της (Πίνακας 3.23).

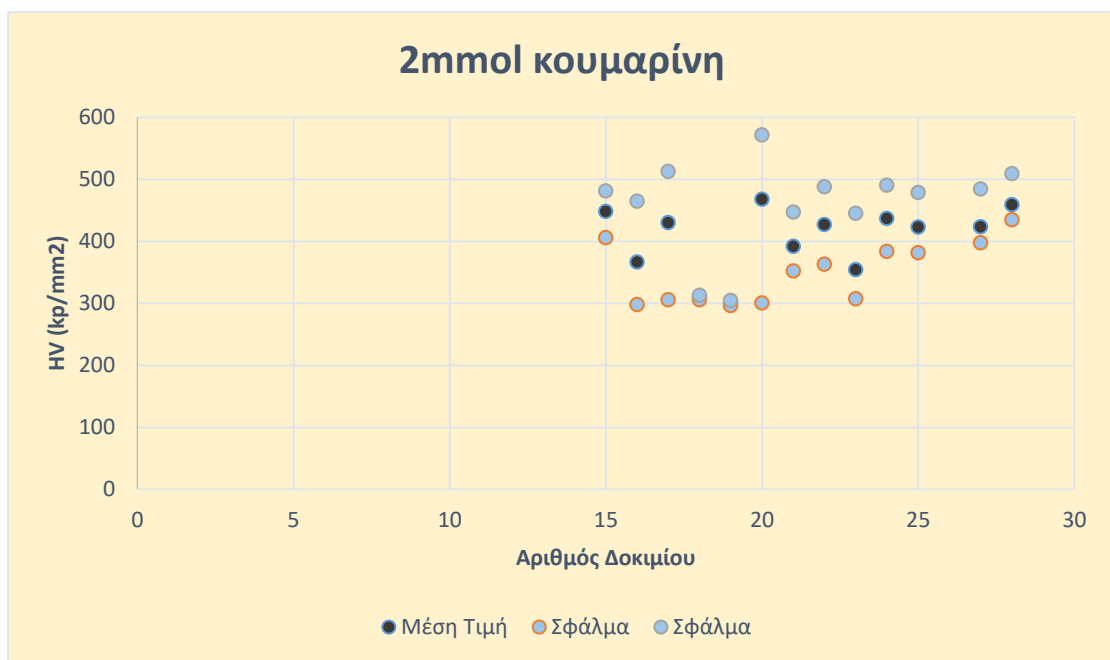
Πίνακας 3.23: Αποτελέσματα μικροσκληρότητας κατά Vickers των δοκιμίων

1 mmol κουμαρίνης			
Αρ. Δοκιμίου	HV (kp/mm²)	Min (kp/mm²)	Max (kp/mm²)
2	530,79	395,6	668,9
4	449,82	404,7	500,9
5	449,66	329,9	541,5
7	400,37	303,2	491,5
8	419,89	325,1	499,9
9	335,87	301,3	397,6
10	311,04	239,6	378,8
11	470,87	396,4	555,6
12	457,96	307,9	541,8
13	342,71	245,4	461,8
14	434,21	399,3	571,4
26	317,58	253,6	396,5
2mmol κουμαρίνης			
Αρ. Δοκιμίου	HV (kp/mm²)	Min (kp/mm²)	Max (kp/mm²)
15	448,01	405,6	481,2
16	366,63	298	464,5
17	429,97	305,6	512,9
18	309,79	305,6	313
19	300,21	296,5	304,5
20	467,99	300,3	571,4
21	391,85	351,8	447,1
22	426,91	362,7	487,9
23	353,95	306,9	445,2
24	436,61	383,5	490,7
25	422,7	381,6	478,6
27	423,41	397,5	484,2
28	459,12	434,7	508,9

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 3.23 σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα μικροσκληρότητας για 1 και 2 mmol κουμαρίνης, όπως φαίνονται στα Σχήματα 3.115 και 3.116.



Σχήμα 3.115: Διάγραμμα μικροσκληρότητας για 1mmol κουμαρίνης



Σχήμα 3.116: Διάγραμμα μικροσκληρότητας για 2mmol κουμαρίνης

Παρατηρούνται τα εξής:

- Τα δοκίμια με $d.c.=90\%$ έχουν σκληρότητα περίπου ίση με 450 HV.
- Τα δοκίμια με $d.c.=70\%$ με 1 mmol κουμαρίνη έχουν σκληρότητα περίπου ίση με 300 – 400 HV, ενώ με 2 mmol μεγαλύτερη, της τάξης των 350 – 450 HV.
- Τα δοκίμια με $d.c.=50\%$ με 1 mmol κουμαρίνη έχουν σκληρότητα περίπου ίση με 450 HV για 0,01 και 0,1 Hz και 350 HV για 1 και 10 Hz. Ενώ με 2 mmol κουμαρίνη το αντίθετο.

- Τα δοκίμια με συνεχές ρεύμα έχει σκληρότητα περίπου ίση με 350 HV.

2.5 ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Η τραχύτητα των αποθεμάτων προσδιορίστηκε με τη βοήθεια ψηφιακού προφιλόμετρου τύπου Hommel Tester T1000, με βήμα μετακίνησης ακίδας $l_c=0,8\text{mm}$ και συνολικό διανυόμενο μήκος $l_t=4,8\text{mm}$ (Σχήμα 3.117).



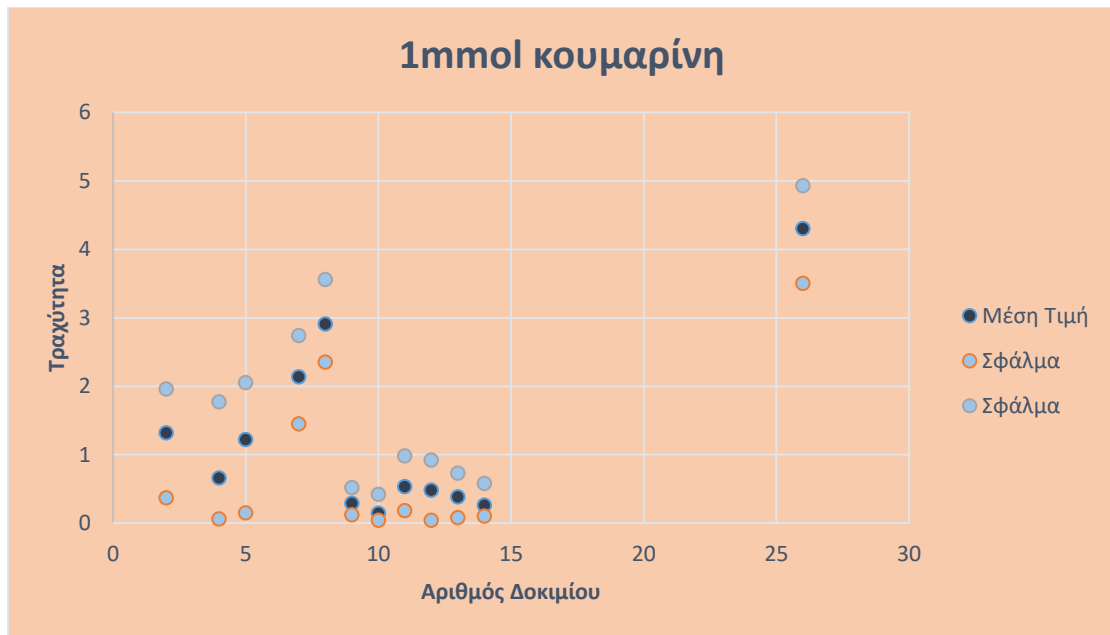
Σχήμα 3.117: Ψηφιακό προφιλόμετρο Hommel T1000

Παρακάτω, παρατίθενται συγκεντρωτικός πίνακας συναρτήσεως της μέσης τιμής τραχύτητας των δοκιμίων, καθώς και των ελάχιστων και μέγιστων τιμών R_a (Πίνακας 3.24).

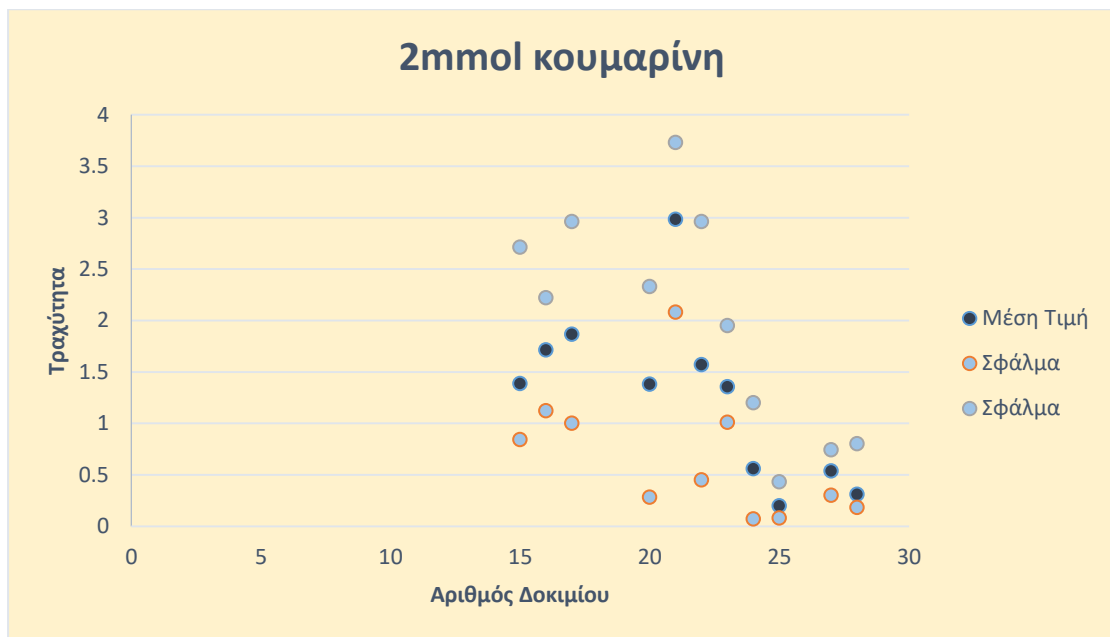
Πίνακας 3.24: Αποτελέσματα τραχύτητας των δοκιμίων

1 mmol κουμαρίνη			
Αρ. Δοκιμίου	R_a (μm)	Min (μm)	Max (μm)
2	1,317	0,37	1,96
4	0,659	0,06	1,77
5	1,218	0,15	2,05
7	2,136	1,45	2,74
8	2,906	2,35	3,56
9	0,287	0,12	0,52
10	0,145	0,04	0,42
11	0,533	0,18	0,98
12	0,479	0,04	0,92
13	0,384	0,08	0,73
14	0,261	0,1	0,58
26	4,304	3,5	4,93
2mmol κουμαρίνη			
Αρ. Δοκιμίου	R_a (μm)	Min (μm)	Max (μm)
15	1,385	0,84	2,71
16	1,713	1,12	2,22
17	1,864	1	2,96
20	1,38	0,28	2,33
21	2,982	2,08	3,73
22	1,569	0,45	2,96
23	1,354	1,01	1,95
24	0,557	0,07	1,2
25	0,198	0,08	0,43
27	0,535	0,3	0,74
28	0,309	0,18	0,8

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 3.25 σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα τραχύτητας για 1 και 2 mmol κουμαρίνης, όπως φαίνονται στα Σχήματα 3.119 και 3.120.



Σχήμα 3.118: Διάγραμμα τραχύτητας για 1mmol



Σχήμα 3.119: Διάγραμμα τραχύτητας για 2mmol

Παρατηρούνται τα εξής:

- Τα δοκίμια με $d.c.=90\%$, ανεξάρτητα από τη συχνότητα παλμού, έχουν τραχύτητα περίπου ίση με $1,5 \mu\text{m}$.
- Τα δοκίμια με $d.c.=70\%$ και συχνότητα παλμού 0,01 και 0,1Hz, με 1 mmol κουμαρίνη έχουν τραχύτητα περίπου ίση με $2,5 \mu\text{m}$, ενώ με 2 mmol έχουν περίπου $1,5 \mu\text{m}$.

- Τα δοκίμια με $d.c.=70\%$ και συχνότητα παλμού 1 και 10Hz έχουν τραχύτητα περίπου ίση με 0,2 μm .
- Τα δοκίμια με $d.c.=50\%$, ανεξάρτητα από τη συχνότητα παλμού, έχουν τραχύτητα περίπου ίση με 0,4 μm .
- Τα δοκίμια με συνεχές ρεύμα, για 1 mmol κουμαρίνη έχει τραχύτητα περίπου ίση με 4,3 μm , ενώ για 2 mmol μικρότερη και ίση με 2,9 μm .

ΕΝΟΤΗΤΑ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη συγκεκριμένη εργασία παρασκευάσθηκαν αποθέματα νικελίου παρουσία κουμαρίνης με προσθήκη μικρο – σωματιδίων ζirkονίας σε συνθήκες παλμικού ρεύματος. Επίσης, μελετήθηκε η κρυσταλλική δομή και η μορφολογία των αποθεμάτων όπως επίσης και η μικροσκληρότητα και η τραχύτητα αυτών.

Στην παράγραφο αυτή γίνεται ανακεφαλαίωση των βασικών συμπερασμάτων που προέκυψαν στα διάφορα στάδια της διπλωματικής εργασίας και βγαίνουν και κάποια συνολικά συμπεράσματα. Τέλος, αναφέρονται προοπτικές αυτής της έρευνας.

4.2 ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

Στον Πίνακα 4.1 αναγράφονται συνοπτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό των δοκιμών μέσω των μεθόδων XRD και SEM. Συγκεκριμένα, στον Πίνακα δίνονται ο αριθμός δοκιμίου, το duty cycle και η συχνότητα παλμού, που εφαρμόστηκαν, ο προσανατολισμός που προέκυψε από το XRD ποιοτικά και ποσοτικά καθώς και το επί τοις εκατό ποσοστό συναποτιθέμενης ζirkονίας, που βρέθηκε σύμφωνα με την τεχνική SEM – EDAX.

Πίνακας 4.1: Συνολικά Αποτελέσματα Πειραμάτων

Δοκίμιο	Duty cycle (d.c.%)	Συχνότητα παλμού (ν, Hz)	Προσανατολισμός	XRD (counts)		SEM (%w/w)
				[100]	[111]	Zr
2	90	0,1	[100]	25661	4973	2,51
4	90	10	[100]	11995	4428	7,06
5	90	0,01	[100]	14606	5486	1,36
7	70	0,01	[100]	71157	6000	6,94
8	70	0,1	[100]	74755	5908	6,93
9	70	1	[100]	86123	5691	5,4
10	70	10	[100]	74894	4545	-
11	50	0,01	[111] λ[100]	8955	12112	9,58
12	50	0,1	[111] λ[100]	5492	9542	10,02
13	50	1	[111]	2248	8798	0,64
14	50	10	[111]	2521	10436	0,99
15	90	0,01	[100] λ[111]	26111	10012	4,54
16	90	0,1	[100] λ[111]	37051	9675	0,47

17	90	1	[100] λ[111]	28997	8295	0,16
18	50	0,01	[100] +[111]	3269	3962	30,25
19	50	0,1	[100] +[111]	6881	6397	12,88
20	90	10	[100] λ[111]	21102	8776	5,77
21	Συνεχές		[100]	60956	6958	1,82
22	70	0,01	[100]	45109	8501	-
23	70	0,1	[100]	45198	7284	-
24	70	1	[111] λ[100]	4009	7885	0,54
25	70	10	[111] λ[100]	2372	6577	4,1
26	Συνεχές		[100]	72008	7795	1,46
27	50	1	[111]	2880	11324	0,65
28	50	10	[111]	3589	13570	0,36

4.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, ο εκλεκτικός προσανατολισμός των P.C. αποθεμάτων νικελίου, που παρασκευάζονται σε πυκνότητα ρεύματος απόθεσης 5A/dm^2 και $p\text{H}_{\text{λουτρού}}=4,4$ ηλεκτρολυτικού λουτρού, είναι ο [100], προσανατολισμός που θεωρείται ο πλέον ελεύθερος από παρεμπόδιση τρόπος κρυσταλλικής ανάπτυξης. Εντούτοις, η παρουσία σωματιδίων ZrO_2 με κουμαρίνη παρεμποδίζει αυτή την ελεύθερη ανάπτυξη των κρυστάλλων του μετάλλου και ένα μεγάλο ποσοστό του όγκου τους προσανατολίζεται προς τον προσανατολισμό [111].

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των σύνθετων επικαλύψεων επιτεύχθηκε με χρήση της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων – X (XRD, X – Ray Diffractometer 5000 της εταιρείας SIEMENS), χρησιμοποιώντας αντικάθοδο χαλκού (Cu Kα).

Διαπιστώθηκε ότι ορισμένα από τα P.C. αποθέματα παρέμειναν προσανατολισμένα στον προσανατολισμό [100], κυρίως στα υψηλά duty cycles (70 και 90%) και για 1mmol κουμαρίνης. Μικτό προσανατολισμό [100]+[111] παρουσίασαν τα αποθέματα που αφορούν σε $d.c.=50\%$ και χαμηλές συχνότητες παλμού 0,01 και 0,1Hz, καθώς και στα 2mmol κουμαρίνης για $d.c.=90\%$ και 70% στις συχνότητες παλμού 1 και 10Hz. Προσανατολισμένα αποκλειστικά κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [111] ήταν τα δοκίμια για $d.c.=50\%$ στις συχνότητες παλμού 1 και 10Hz και στις δύο συγκεντώσεις κουμαρίνης. Τέλος, τα D.C. αποθέματα προσανατολίζονται προς τον άξονα [100].

Οι παραπάνω παρατηρήσεις μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο προσανατολισμός των επικαλύψεων μεταβάλλεται ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης και η επικράτηση τόσο του [111] όσο και του μικτού

προσανατολισμού [111]+[100] μπορεί να αποδοθεί κυρίως στη συνέργεια του P.C., των συναποτιθέμενων σωματιδίων ZrO_2 καθώς και της παρουσίας κουμαρίνης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

4.4 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

Η μορφολογία της επιφάνειας των σύνθετων επικαλύψεων μελετήθηκε μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM, τύπου JSM – 6390 της εταιρίας JEOL). Από τις SEM μικρογραφίες προκύπτει ότι όλα τα αποθέματα είναι μικροκρυσταλικά και ορισμένα έχουν την εικόνα άμορφων. Επίσης σε μεγάλες μεγεθύνσεις διακρίνονται τόσο οι τυπικοί κρύσταλλοι [100] όσο και οι [111] (δομή «cauliflower»). Επίσης παρουσιάζουν στροβιλισμούς, χαρακτηριστική μορφή επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν παρουσία κουμαρίνης. Τα σωματίδια ZrO_2 (λευκές κουκίδες) είναι διασπαρμένα ομοιόμορφα στη μεταλλική μήτρα και ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης συναποτίθενται είτε μεμονωμένα είτε ως συσσωματώματα.

4.5 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΟΥ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΤΩΝ ΣΥΝΑΠΟΤΙΘΕΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ZrO_2

Σύμφωνα με την EDS Analysis που πραγματοποιήθηκε μέσω του όργανου SEM, βρέθηκε ότι τη μεγαλύτερη επί τις εκατό περιεκτικότητα σε ζirkονία έχουν τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε $d.c.=50\%$ στις χαμηλές συχνότητες παλμού (0,1 και 1Hz) και προσέγγισε το 10%w/w σε Zr. Εν γένει μεγαλύτερα ποσοστά έδωσαν τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με 1mmol κουμαρίνης συγκριτικά με αυτά των 2mmol. Επιβεβαιώνεται και σε αυτή την εργασία το αποτέλεσμα ότι υπάρχει ανταγωνιστική δράση μεταξύ της παρουσίας κουμαρίνης (προσθέτου) και των σωματιδίων ζirkονίας και όταν αυξάνεται η συγκέντρωση προσθέτου μειώνεται το ποσοστό σωματιδίων που ενσωματώνονται στη μεταλλική μήτρα.

Τέλος, από τη μακροσκοπική παρατήρηση καθώς και τις μετρήσεις τραχύτητας και μικροσκληρότητας Vickers, φαίνεται κατ' αρχήν ότι όλα τα δοκίμια έχουν πολύ τραχιά επιφάνεια λόγω του στροβιλισμού που προαναφέρθηκε εξαιτίας της κουμαρίνης, ενώ η μικροσκληρότητα κυμάνθηκε κατά μέσο όρο από 530 έως 300 kp/mm^2 . Η μεγαλύτερη τιμή μικροσκληρότητας μετρήθηκε για $d.c.=90\%$ $\nu=0,1Hz$, 1mmol κουμαρίνης ενώ η μικρότερη τιμή τραχύτητας $R_a=0,14\mu m$ αφορούσε στο σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκε για $d.c.=70\%$, $\nu=10Hz$ και 1mmol κουμαρίνης.

4.6 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Με δεδομένο ότι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση επηρεάζεται από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, η παρασκευή των Ni/ ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης επικαλύψεων πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω. Ενδεχομένως:

- Να εφαρμοστούν και άλλες συνθήκες P.C.(*d.c.* και *v*).
- Να μεταβληθεί η συγκέντρωση των σωματιδίων ZrO₂, προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδρασή της στο ποσοστό συναπόθεσης των αδρανών σωματιδίων στο απόθεμα και κατά συνέπεια στις ιδιότητές του.
- Να μεταβληθεί η συγκέντρωση κουμαρίνης, προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδρασή της στο ποσοστό συναπόθεσης των αδρανών σωματιδίων στο απόθεμα και κατά συνέπεια στις ιδιότητές του.
- Να μελετηθεί η συναπόθεση σωματιδίων ZrO₂ παρουσία κουμαρίνης, υπό συνεχές ρεύμα και παλμικό ρεύμα, σε διαφορετικές τιμές pH ηλεκτρολυτικού λουτρού ή πυκνότητας ρεύματος απόθεσης.
- Να διερευνηθούν περαιτέρω οι συνθήκες *d.c.=50%*, *v=0,1Hz* και *1 Hz* για τις οποίες βρέθηκαν τα υψηλότερα ποσοστά ζιρκονίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

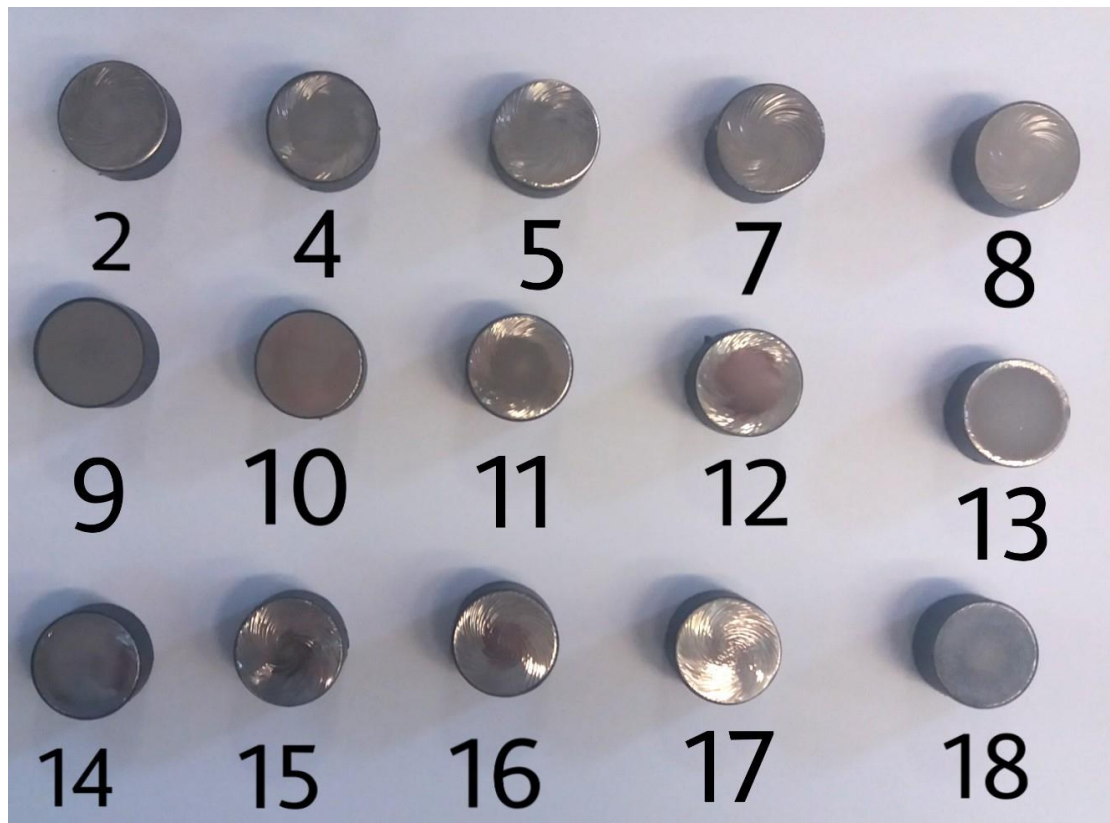
- [1] Callister, W.D. Jr., «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών», 5η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα (2004).
- [2] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%AD%CF%84%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CE%B1>
- [3] Χρυσουλάκης Γ.Δ. και Παντελής Δ.Ι., «Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα (2008).
- [4] Χαϊδεμενόπουλος Γ.Ν., «Φυσική Μεταλλουργία», Εκδόσεις Τζιόλα (2007).
- [5] <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/ARCH405/0-N-On-Metals-1.pdf>
- [6] Λεκάτου Α., «Μετασχηματισμοί Φάσεων στα Κράματα», Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2005).
- [7] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/metallurgical-material>
- [8] <https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/ARCH405/0-O-On-Metals-2.pdf>
- [9] <https://eclass.teicrete.gr/modules/document/file.php/GT128/%CE%9C%CE%B5%CF%84%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%AC%20%CE%A5%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%AC.pdf>
- [10] Χατζημπαλάση Θ.Α., Μεταπτυχιακή Εργασία, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη (2007).
- [11] <https://www.thoughtco.com/metallurgical-character-periodic-table-trends-608790>
- [12] https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/1250/1/02_chapter_10.pdf
- [13] http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/Ch2t.pdf
- [14] Πήττας Κωνσταντίνος, «Επιστήμη Υλικών Ι», Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα (2014).
- [15] https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY141/notes/Ch_05_Structure.pdf
- [16] http://papers.uth.gr/ekp_yliko/Ch2f.pdf
- [17] Βασιλική Μπέλεση, «Υλικά Γραφικών Τεχνών (Θ)», Ενότητα 1, Τμήμα Γραφιστικής Κατεύθυνσης Τεχνολογίας Γραφικών Τεχνών, Αθήνα (2013)
- [18] Möller, A., Hahn, H., NanoStructured Materials, 12 (1999), 259.
- [19] <http://www.larco.gr/el.nickel.php>
- [20] Λεκάτου Α., «Βιομηχανικά Κράματα», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2005.
- [21] <http://www.jewelpedia.com/lex101-nikelio-nickel.html>
- [22] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B9%CE%BA%CE%AD%CE%BB%CE%B9%CE%BF>
- [23] <https://www.thebalance.com/metal-profile-nickel-2340147>
- [24] http://195.134.76.37/quali/quali_C03_Ni.htm
- [25] Δεληγκιόζη, Ι., Μεταπτυχιακή Εργασία, «Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni με οξειδία μετάλλων της ομάδας "4" του περιοδικού πίνακα», ΕΜΠ, Αθήνα (2009)
- [26] Hemanth, J., Materials Science and Engineering A 507 (1-2) (2009) 110-113.
- [27] Yin, B., Liu, G., Zhou, H., Chen, J., Yan, F., Applied Surface Science 256 (2010) 4176–4184.
- [28] http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/ni.pdf
- [29] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3296>
- [30] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9A%CE%B5%CF%81%CE%B1%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%85%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CF%8C>

- [31] Βασιλική Μπελέση, «Υλικά Γραφικών Τεχνών (Θ)», Ενότητα 2, Τμήμα Γραφιστικής Κατεύθυνσης Τεχνολογίας Γραφικών Τεχνών, Αθήνα (2013)
- [32] Θωμάς Μπενέτος, «Τεχνολογία Υλικών-Κεραμικά Υλικά», Γενικό Τμήμα Θετικών Επιστημών, Κρήτη (2011)
- [33] <http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/Ceramics.pdf>
- [34] https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/4925/3/02_chapter_1.pdf
- [35] <https://www.britannica.com/topic/ceramic-composition-and-properties-103137>
- [36] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/B1_Keramika_1.pdf
- [37] <http://www.m3.tuc.gr/ANAGNWSHTHRIO/YLIKA/SHMEIWSEIS/8%20MH%20METALLIKA%20YLIKAw.pdf>
- [38] <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/1769-what-are-ceramics>
- [39] Αναμούρλη Μαρία Αναστασία, «Προηγμένα Κεραμικά Υλικά-Τεχνολογικές Εφαρμογές τους», Πτυχιακή Εργασία, Ηράκλειο (2014)
- [40] <http://www.digident.gr/files/Zirkonia.pdf>
- [41] http://www.digident.gr/?page_id=2704
- [42] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
- [43] Volume editor: Clyne, T.W., Series editors: Kelly, A. and Zweben, C., Pergamon, Oxford UK, (2000).
- [44] Hull, D., Clyne, T.W., “An Introduction to Composite Materials”, Cambridge University Press (1981).
- [45] <http://www.episkeves2.civil.upatras.gr/wp-content/uploads/2015/07/M1-%CE%95%CE%B9%CF%83%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE-%CF%83%CF%84%CE%B1-%CE%A3%CF%8D%CE%BD%CE%B8%CE%B5%CF%84%CE%B1-%CE%A5%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%AC.pdf>
- [46] http://users.otenet.gr/~elpida_1/Dionisis_Stefanatos/Ylika_Stefanatos.pdf
- [47] http://www.redstar.gr/Foto_red/Other/Compozit.html
- [48] http://library.tee.gr/digital/m2173/m2173_dritsos.pdf
- [49] <https://www.merriam-webster.com/dictionary/coumarin>
- [50] <https://en.wikipedia.org/wiki/Coumarin>
- [51] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/coumarin#section=Top>
- [52] P.K. Jain and Himanshu Joshi, “Coumarin: Chemical and Pharmacological Profile”, Kanpur, India (2012)
- [53] <https://www.britannica.com/science/coumarin>
- [54] Λεκάτου Α., «Εισαγωγή στη Διάβρωση και Προστασία των Μετάλλων» Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, (2005).
- [55] Σπυρέλλης Ν., Χαραλάμπους Α. Ι., Κόλλια Κ., Μάλλιου Ε., «Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα (1997).
- [56] Bard, A. J., Faulkner, L. R., “Electrochemical Methods Fundamentals and Applications”, John Wiley & Sons, p.15-23 (2001).
- [57] <https://el.wikipedia.org/wiki/Ηλεκτρόλυση>
- [58] [file:///C:/Users/marma/AppData/Local/Packages/Microsoft.MicrosoftEdge_8wekyb3d8bbwe/TempState/Downloads/cid_00038-0049-abs%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/marma/AppData/Local/Packages/Microsoft.MicrosoftEdge_8wekyb3d8bbwe/TempState/Downloads/cid_00038-0049-abs%20(1).pdf)
- [59] <http://users.sch.gr/xbalasi/electrochem/sect04/page45.html>
- [60] <http://ebooks.edu.gr/modules/ebook/show.php/DSGL-B130/472/3128,12571/>
- [61] <https://docplayer.gr/948299-Πλεκτρολυτες-kai-galvanika-stoiheia.html>
- [62] http://users.sch.gr/marbagana/eKef02/page02_4.html
- [63] http://users.sch.gr/marbagana/eKef08/page08_4.html

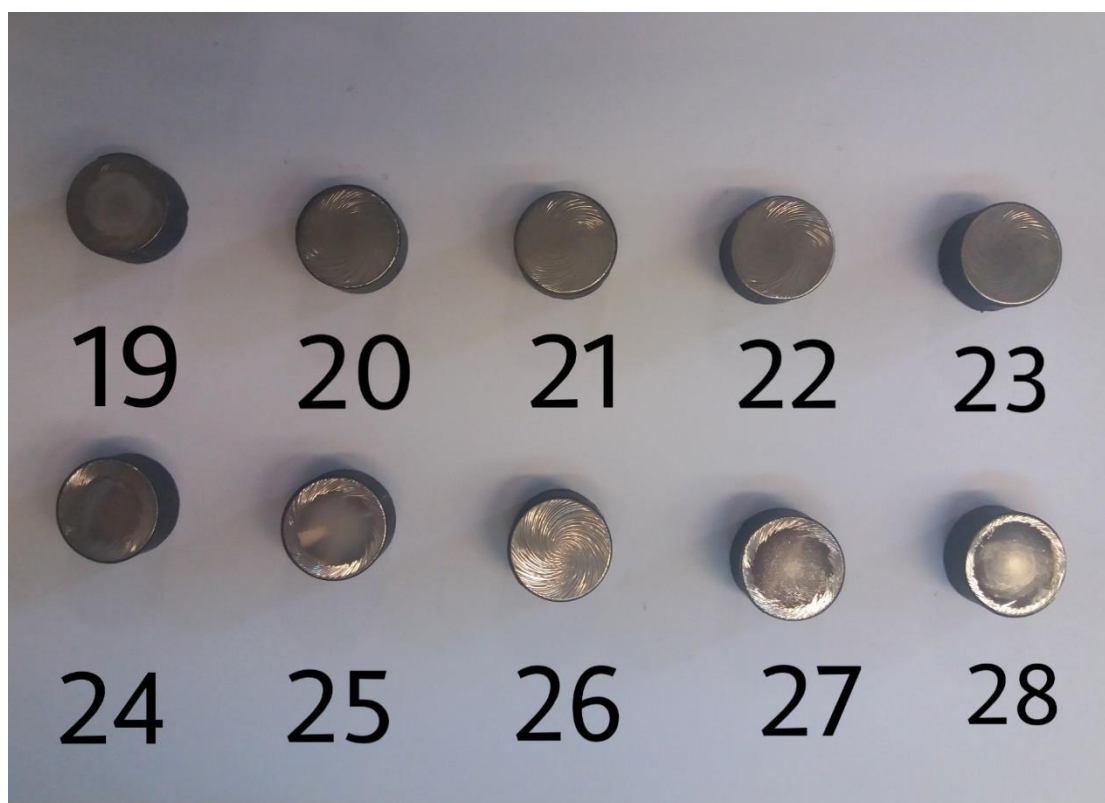
- [64] <http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/405/guide-7.pdf>
- [65] <http://electrochemistry.web.auth.gr/cells/index.php/2013-10-26-20-33-6/daniel-3>
- [66] Ευάγγελος Φουντουκίδης, «Χημική Τεχνολογία», Ενότητα 9, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε., Αθήνα (2013)
- [67] http://users.sch.gr/marbagana/eKef08/page08_4.html
- [68] https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/83/1/05_chapter_03.pdf
- [69] <http://old-2017.metal.ntua.gr/uploads/3463/421/Ph-Met-II-9-AOC.pdf>
- [70] http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/ch5t.pdf
- [71] Αγγέλου Αγγελική, «Δράση Οργανικών Προσθέτων στη Δομή και τις Ιδιότητες Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων», Μεταπτυχιακά Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα (2012)
- [72] Κατρατζής Π., Κωνσταντακοπούλου Μ., «Διάβρωση και Προστασία Υλικών – Επιμεταλλώσεις», Αθήνα (2012)
- [73] Κόλλια Κωνσταντίνα, «Ηλεκτρολυτική Απόθεση Νικελίου με Χρήση Παλμικού Ρεύματος Μεταβαλλόμενης Φοράς», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (1990)
- [74] Μουσλή Ουρανία, «Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Ni/μικρο-ZrO₂ και Ni/νανο-ZrO₂», Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα (2011)
- [75] Ψαρρού Σταυρούλα, «Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Νικελίου», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2000)
- [76] Γύφτου Πηνελόπη, «Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Νικελίου Με Νανο-σωματίδια Ανθρακοπυριτίου», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2002)
- [77] Στρουμπούλη Μαρία, «Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Νικελίου με Καρβίδια του Πυριτίου και του Βολφραμίου», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2006)
- [78] C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment and G. Maurin: «Nickel plating by Pulse electrolysis: textural and microstructural modifications due to the adsorption/desorption phenomena», J. Appl. Electrochem., **20** (1990) 1025-1032.
- [78] Yoshimura, S., Chida, S., Sato, E., Kubota, N., Metal Finishing 84 (1986) 39-42
- [79] Barlett, P.K.N., Industrial Training Report AKZO, Arnhem, (1980)
- [80] Watson, S.A., “Compendium of Nickel Electroplating and Electroforming Nickel Development Institute”, Technical Reports 100047-10055 (1989).
- [81] Celis, J.P., Ross, J.R., Electrochem. Soc, 124 (10) (1977) 1508-1511
- [82] <https://chemistryclass.eu/pluginfile.php/171/coursecat/description/crystallography.pdf>
- [83] <https://eclass.teiwm.gr/modules/video/file.php?course=GETA155&id=104>
- [84] <http://chimikoergastirio.blogspot.com/2011/03/xrd.html>
- [85] www.physics.ntua.gr/ergasthria/askhseis_ergasthriou/efsy_askhsh_1.pdf
- [86] <https://core.ac.uk/download/pdf/132805591.pdf>
- [87] <https://qcontrol.gr/αταξινόμητα/sklirometrisi/>
- [88] <https://e-class.teilar.gr/modules/document/file.php/MH150/TPAXYTHHTA.pdf>
- [89] https://www.chemeng.ntua.gr/courses/ts/yliko/katergasies_epifanieies.pdf

- [90] <https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/MECH123/08%20machined%20surfaces.pdf>
- [91] https://el.wikipedia.org/wiki/Ηλεκτρονικό_μικροσκόπιο_σάρωσης
- [92] Κυριακίδης Γ., Μπίνας Β., «Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία», Ηράκλειο (2014)
- [93] Κουή Μ., Λυμπεροπούλου Θ., «Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων Χ», ΕΜΠ, Αθήνα (2011)
- [94] http://www.physics.ntua.gr/~micronano/ERG%20TECHNIKES/Simeioseis_TEM.pdf
- [95] http://ph277.edu.physics.uoc.gr/files/2017_VB_Electron_Microscopy_Lecture_11_Scanning_Electron_Microscopy.pdf
- [96] https://opencourses.uoc.gr/courses/pluginfile.php/16132/mod_resource/content/1/5.%20VB_Electron_Microscopy_Lecture_5.pdf
- [97] <http://theory.materials.uoc.gr/courses/een/projects2016/papanikolaou.pdf>
- [98] <http://www.electronmicroscopylab.upatras.gr/index.php/el/2015-12-29-12-04-05/2016-02-07-10-06-51/eds>
- [99] https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html
- [100] M. M. Dardavila, S. Hamilakis, Z. Loizos, C. Kollia, “Ni/ZrO₂ composite electrodeposition in the presence of coumarin: textural modifications and properties”, Journal of Applied Electrochemistry **45** (5) (2015) 503–514
- [101] K. Arunsunai Kumar, P. Mohan, G. Paruthimal, V. S. Muralidharan, “Electrodeposition and characterization of Ni-ZrO₂ nanocomposites by direct and pulse current methods”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **12**(11) (2012) 8364-71
- [102] J. Macheras, D. Vouros, C. Kollia, N. Spyrellis, “Nickel electrocrystallization: Influence of unsaturated organic additives on the mechanism of oriented crystal growth”, Trans. Inst. Met. Finish., **74** (2) (1996) 55-58
- [103] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205008639>
- [104] https://www.researchgate.net/publication/248193448_Effect_of_the_Dispersibility_of_ZrO2_Nanoparticles_in_Ni-ZrO2_Electroplated_Nanocomposite_Coatings_on_the_Mechanical_Properties_of_Nanocomposite_Coatings
- [105] <https://scinapse.io/papers/2066427193>
- [106] <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/1743294410Y.0000000002?journalCode=ysue20>
- [107] <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/1743294410Y.0000000002>
- [108] <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/1743294412Y.0000000108>
- [109] G. Parida, D. Chaira, A. Basu, “Ni-ZrO₂ composite coating by electro-co-deposition”, Transactions of the Indian Institute of Metals **66**(1) (2012)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Σχήμα Π1: Δοκίμια Νο 2-18



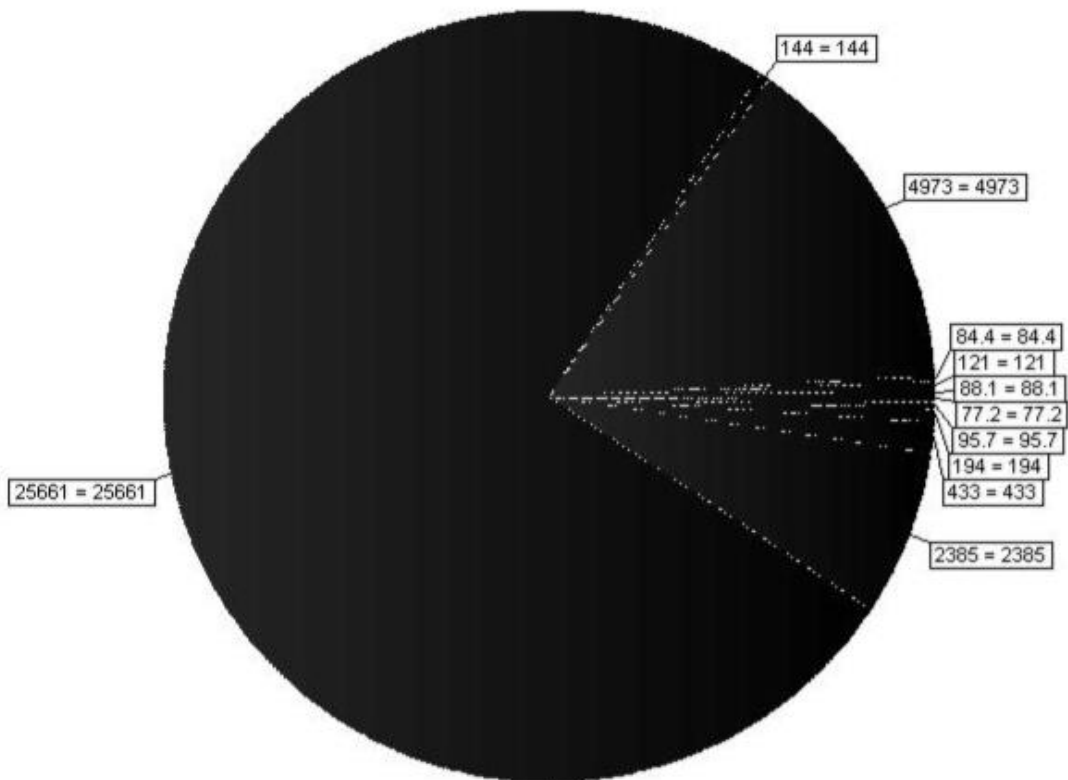
Σχήμα Π2: Δοκίμα No 19-28

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	■	0	Peak#1	PeakList#3	88.1	SAMPLE2.brml#1	14.035
Yes	█	■	1	Peak#2	PeakList#3	121	SAMPLE2.brml#1	28.074
Yes	█	■	2	Peak#3	PeakList#3	84.4	SAMPLE2.brml#1	31.315
Yes	█	■	3	Peak#4	PeakList#3	4973	SAMPLE2.brml#1	44.468
Yes	█	■	4	Peak#5	PeakList#3	144	SAMPLE2.brml#1	49.272
Yes	█	■	5	Peak#6	PeakList#3	25661	SAMPLE2.brml#1	51.877
Yes	█	■	6	Peak#7	PeakList#3	2385	SAMPLE2.brml#1	76.479
Yes	█	■	7	Peak#8	PeakList#3	433	SAMPLE2.brml#1	92.866
Yes	█	■	8	Peak#9	PeakList#3	194	SAMPLE2.brml#1	95.181
Yes	█	■	9	Peak#10	PeakList#3	95.7	SAMPLE2.brml#1	98.466
Yes	█	■	10	Peak#11	PeakList#3	77.2	SAMPLE2.brml#1	112.850

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
6.30510	88.1	618	0.3%	n.a.
3.17587	121	678	0.5%	n.a.
2.85414	84.4	625	0.3%	n.a.
2.03571	4973	5556	19.4%	n.a.
1.84792	144	737	0.6%	n.a.
1.76105	25661	26265	100.0%	n.a.
1.24452	2385	2892	9.3%	n.a.
1.06311	433	929	1.7%	n.a.
1.04328	194	686	0.8%	n.a.
1.01707	95.7	570	0.4%	n.a.
0.92455	77.2	484	0.3%	n.a.

Σχήμα Π3: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 2^{ου} δοκιμίου

Net Intensity



Σχήμα Π4: Ποσοστιαία Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 2^{οο} δοκιμίου

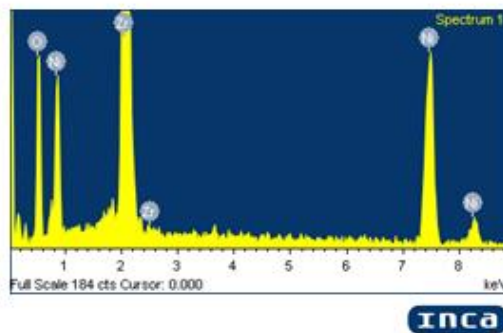
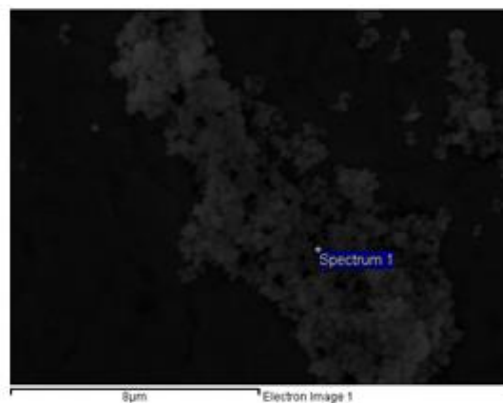
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Not omitted)
Number of iterations = 4

Standard :

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	26.23	61.83
Ni K	33.47	21.51
Zn L	40.30	16.66
Totals	100.00	



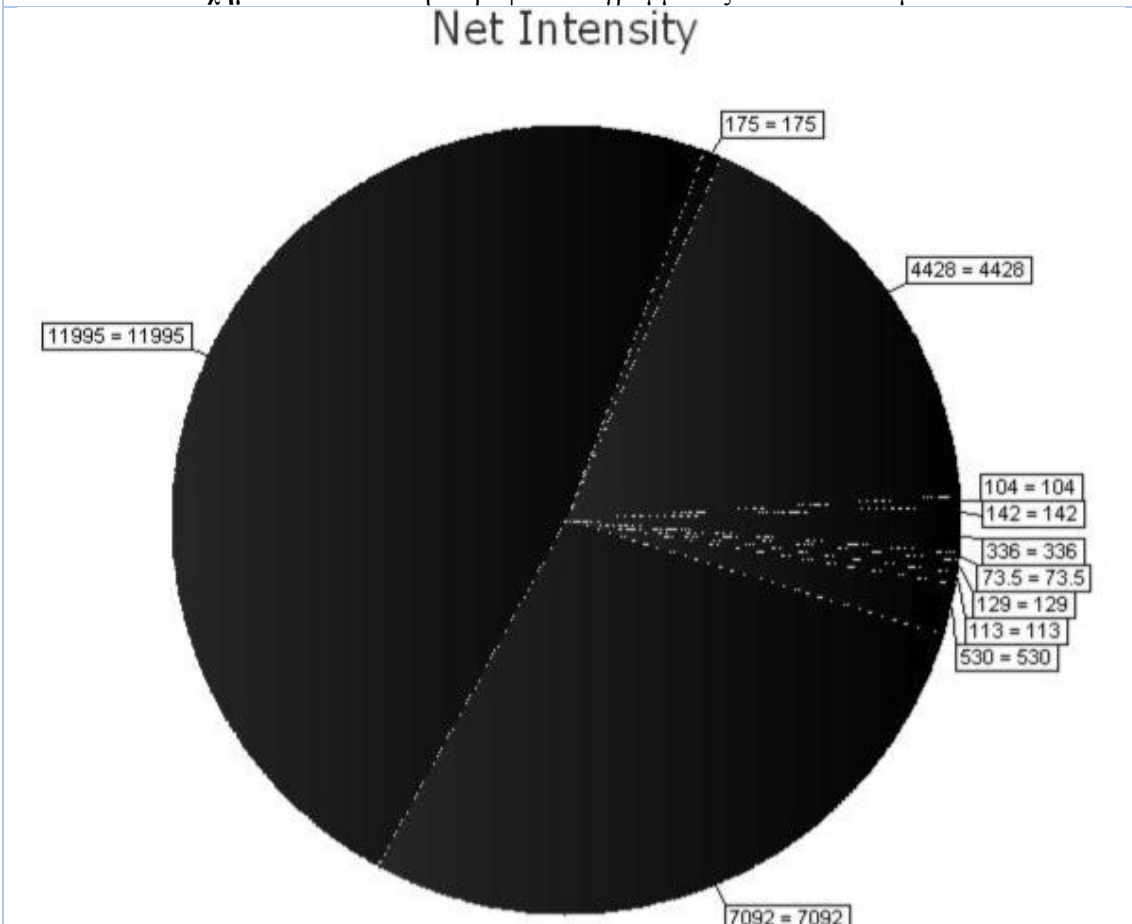
Comment:

ΣχήμαΠ5: EDAX Spot Analysis 2^{οο}δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes		■	0	Peak#1	PeakList#5	142	SAMPLE4.brml#1	28.194
Yes		■	1	Peak#2	PeakList#5	104	SAMPLE4.brml#1	31.502
Yes		■	2	Peak#3	PeakList#5	4428	SAMPLE4.brml#1	44.459
Yes		■	3	Peak#4	PeakList#5	175	SAMPLE4.brml#1	49.267
Yes		■	4	Peak#5	PeakList#5	11995	SAMPLE4.brml#1	51.889
Yes		■	5	Peak#6	PeakList#5	7092	SAMPLE4.brml#1	76.483
Yes		■	6	Peak#7	PeakList#5	530	SAMPLE4.brml#1	92.949
Yes		■	7	Peak#8	PeakList#5	113	SAMPLE4.brml#1	95.096
Yes		■	8	Peak#9	PeakList#5	129	SAMPLE4.brml#1	98.474
Yes		■	9	Peak#10	PeakList#5	73.5	SAMPLE4.brml#1	112.811
Yes		■	10	Peak#11	PeakList#5	336	SAMPLE4.brml#1	122.217

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
3.16261	142	630	1.2 %	n.a.
2.83765	104	599	0.9 %	n.a.
2.03613	4428	4972	36.9 %	n.a.
1.84808	175	740	1.5 %	n.a.
1.76067	11995	12560	100.0 %	n.a.
1.24448	7092	7625	59.1 %	n.a.
1.06239	530	1064	4.4 %	n.a.
1.04399	113	643	0.9 %	n.a.
1.01701	129	652	1.1 %	n.a.
0.92476	73.5	581	0.6 %	n.a.
0.87980	336	843	2.8 %	n.a.

Σχήμα Π6: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 4^ο δοκιμίου

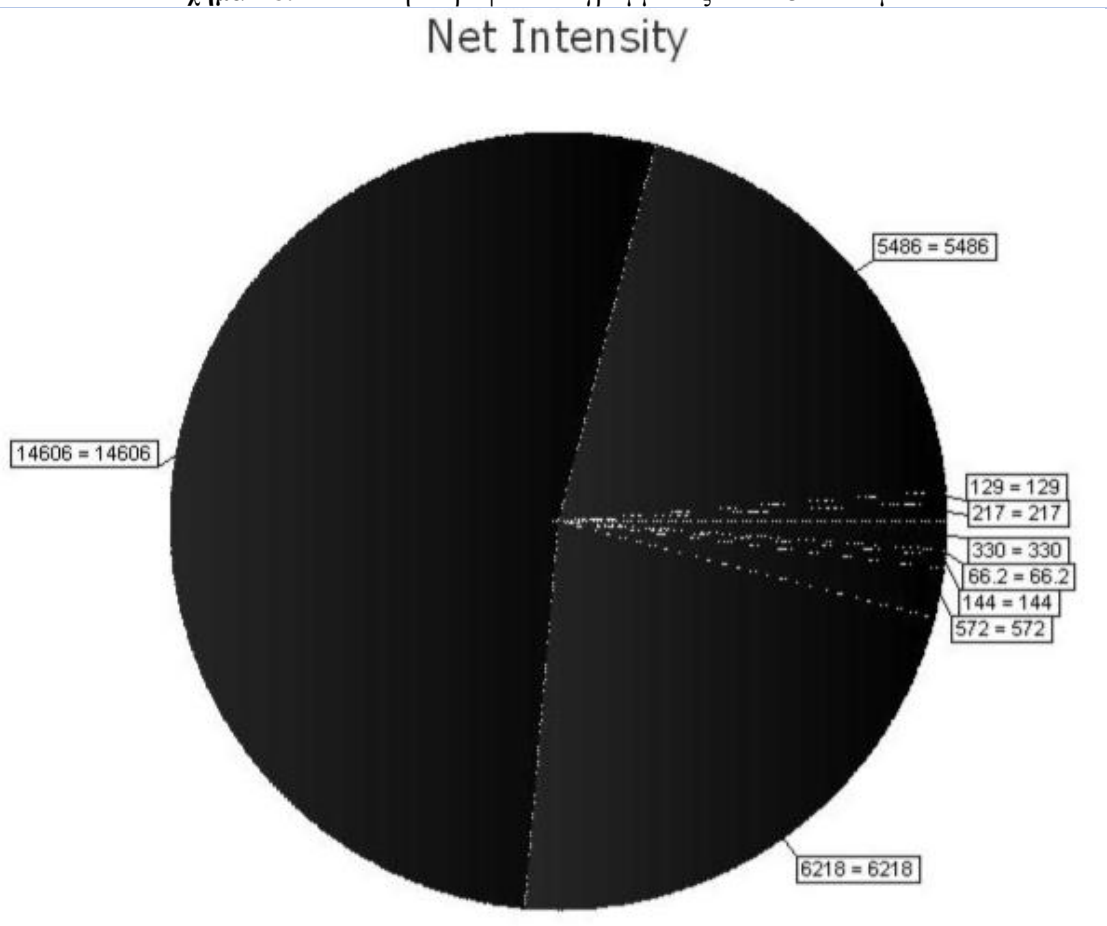


Σχήμα Π7: Ποσοστιαία Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 4^ο δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	■	0	Peak #1	Peak List#10	217	SAMPLE5.brml #1	28.292
Yes	█	■	1	Peak #2	Peak List#10	129	SAMPLE5.brml #1	31.533
Yes	█	■	2	Peak #3	Peak List#10	5486	SAMPLE5.brml #1	44.583
Yes	█	■	3	Peak #4	Peak List#10	14606	SAMPLE5.brml #1	51.990
Yes	█	■	4	Peak #5	Peak List#10	6218	SAMPLE5.brml #1	76.597
Yes	█	■	5	Peak #6	Peak List#10	572	SAMPLE5.brml #1	93.088
Yes	█	■	6	Peak #7	Peak List#10	144	SAMPLE5.brml #1	98.506
Yes	█	■	7	Peak #8	Peak List#10	66.2	SAMPLE5.brml #1	112.675
Yes	█	■	8	Peak #9	Peak List#10	330	SAMPLE5.brml #1	122.292

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
3.15185	217	736	1.5 %	n.a.
2.83495	129	652	0.9 %	n.a.
2.03076	5486	6053	37.6 %	n.a.
1.75751	14606	15188	100.0 %	n.a.
1.24290	6218	6757	42.6 %	n.a.
1.06116	572	1092	3.9 %	n.a.
1.01676	144	640	1.0 %	n.a.
0.92549	66.2	500	0.5 %	n.a.
0.87949	330	738	2.3 %	n.a.

Σχήμα Π8: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 5^ο δοκιμίου



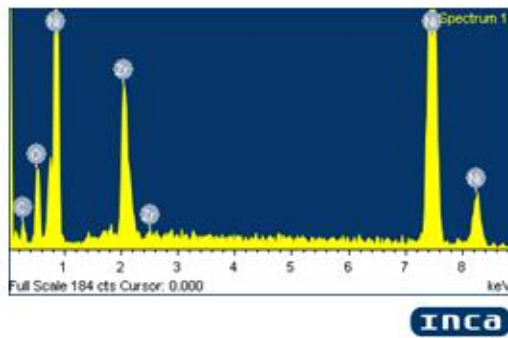
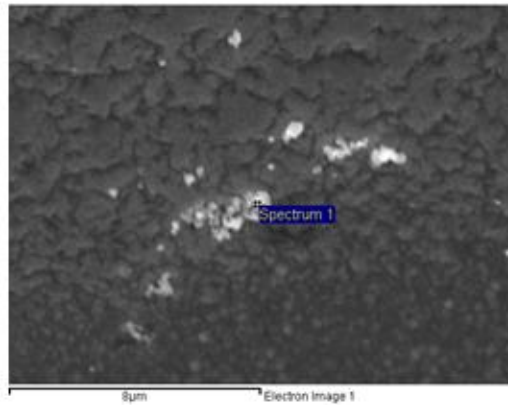
Σχήμα Π9: Ποσοστιαία Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 5^ο δοκιμίου

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	7.79	25.60
O K	9.21	22.72
Ni K	65.78	44.23
Zn L	17.23	7.46
Totals	100.00	



Comment:

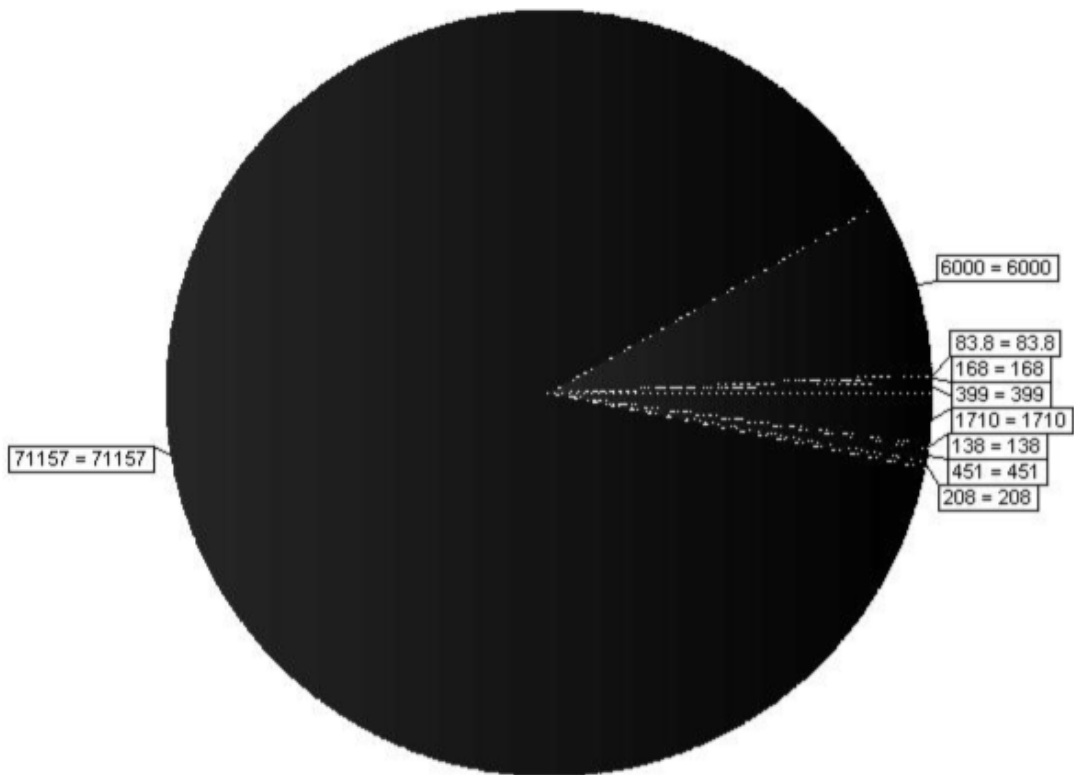
Σχήμα Π10: EDAX Spot Analysis 5^{ου} δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	█	0	Peak#1	Peak List#15	399	SAMPLE7.brml #1	28.197
Yes	█	█	1	Peak#2	Peak List#15	168	SAMPLE7.brml #1	31.423
Yes	█	█	2	Peak#3	Peak List#15	83.8	SAMPLE7.brml #1	34.219
Yes	█	█	3	Peak#4	Peak List#15	6000	SAMPLE7.brml #1	44.546
Yes	█	█	4	Peak#5	Peak List#15	71157	SAMPLE7.brml #1	51.903
Yes	█	█	5	Peak#6	Peak List#15	208	SAMPLE7.brml #1	76.412
Yes	█	█	6	Peak#7	Peak List#15	451	SAMPLE7.brml #1	93.052
Yes	█	█	7	Peak#8	Peak List#15	138	SAMPLE7.brml #1	98.555
Yes	█	█	8	Peak#9	Peak List#15	1710	SAMPLE7.brml #1	122.158

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
3.16228	399	907	0.6 %	n.a.
2.84465	168	682	0.2 %	n.a.
2.61831	83.8	601	0.1 %	n.a.
2.03236	6000	6616	8.4 %	n.a.
1.76026	71157	71869	100.0 %	n.a.
1.24546	208	747	0.3 %	n.a.
1.06148	451	1007	0.6 %	n.a.
1.01639	138	683	0.2 %	n.a.
0.88006	1710	2227	2.4 %	n.a.

Σχήμα Π11: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 7^{ου} δοκιμίου

Net Intensity



Σχήμα Π12: Ποσοστιαία Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 7^{ου} δοκιμίου

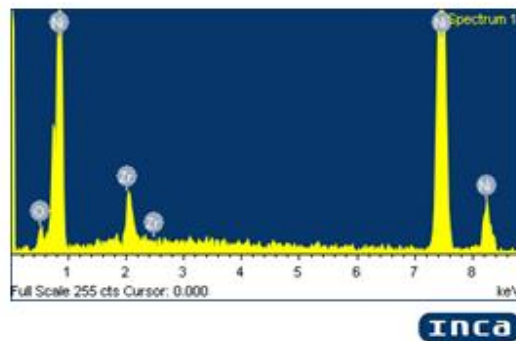
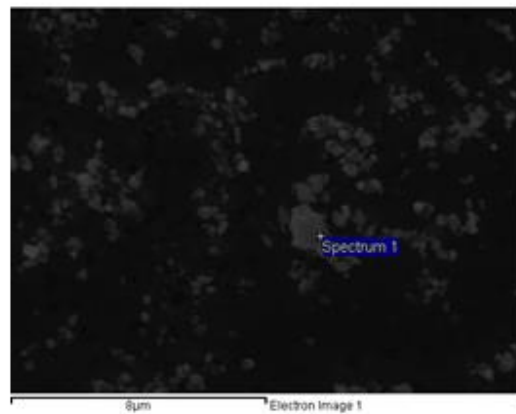
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalized)
Number of iterations = 3

Standard :

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zr Zr 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	3.10	10.83
Ni K	88.15	83.81
Zr L	8.75	5.36
Totals	100.00	



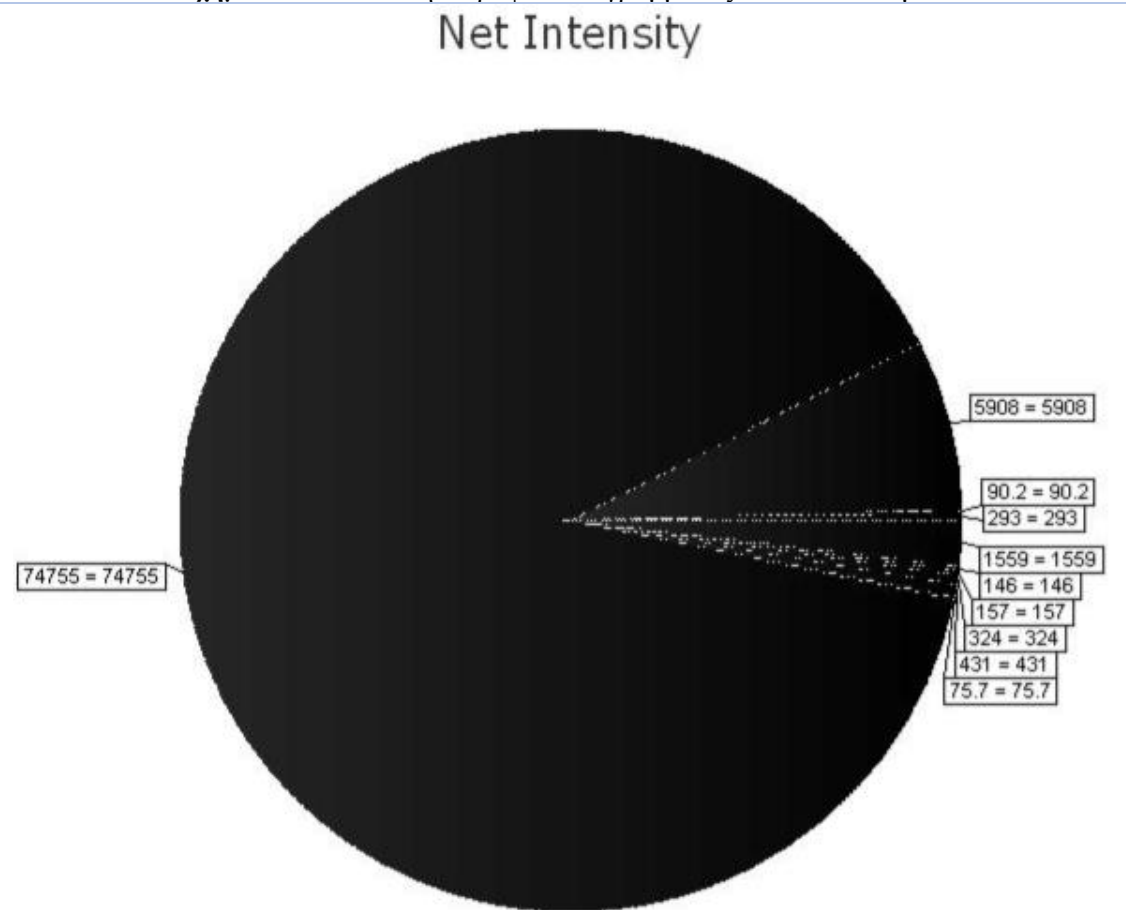
Comment:

Σχήμα Π13: EDAX Spot Analysis 7^{ου} δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	■	0	Peak #1	PeakList#20	293	SAMPLE8.brml #1	28.181
Yes	█	■	1	Peak #2	PeakList#20	90.2	SAMPLE8.brml #1	31.423
Yes	█	■	2	Peak #3	PeakList#20	5908	SAMPLE8.brml #1	44.573
Yes	█	■	3	Peak #4	PeakList#20	74755	SAMPLE8.brml #1	51.982
Yes	█	■	4	Peak #5	PeakList#20	75.7	SAMPLE8.brml #1	55.066
Yes	█	■	5	Peak #6	PeakList#20	431	SAMPLE8.brml #1	76.509
Yes	█	■	6	Peak #7	PeakList#20	324	SAMPLE8.brml #1	93.043
Yes	█	■	7	Peak #8	PeakList#20	157	SAMPLE8.brml #1	95.243
Yes	█	■	8	Peak #9	PeakList#20	146	SAMPLE8.brml #1	98.594
Yes	█	■	9	Peak #10	PeakList#20	1559	SAMPLE8.brml #1	122.218

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
3.16405	293	875	0.4 %	n.a.
2.84459	90.2	661	0.1 %	n.a.
2.03117	5908	6542	7.9 %	n.a.
1.75776	74755	75478	100.0 %	n.a.
1.66637	75.7	798	0.1 %	n.a.
1.24411	431	992	0.6 %	n.a.
1.06156	324	879	0.4 %	n.a.
1.04276	157	711	0.2 %	n.a.
1.01609	146	662	0.2 %	n.a.
0.87980	1559	2035	2.1 %	n.a.

Σχήμα Π14: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 8^{ου} δοκιμίου



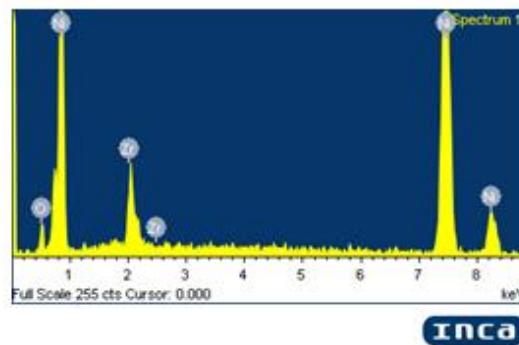
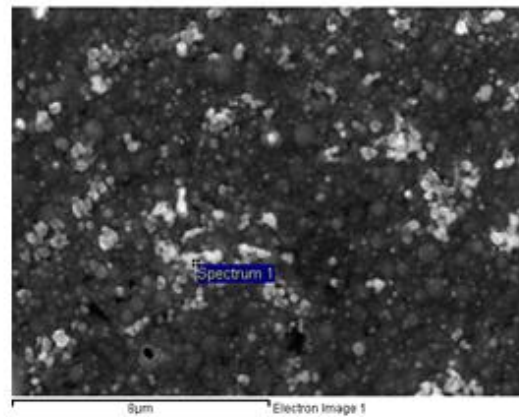
Σχήμα Π15: Ποσοστιαία Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 8^{ου} δοκιμίου

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalized)
Number of iterations = 4

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	4.72	16.05
Ni K	81.95	75.99
Zn L	13.33	7.96
Totals	100.00	



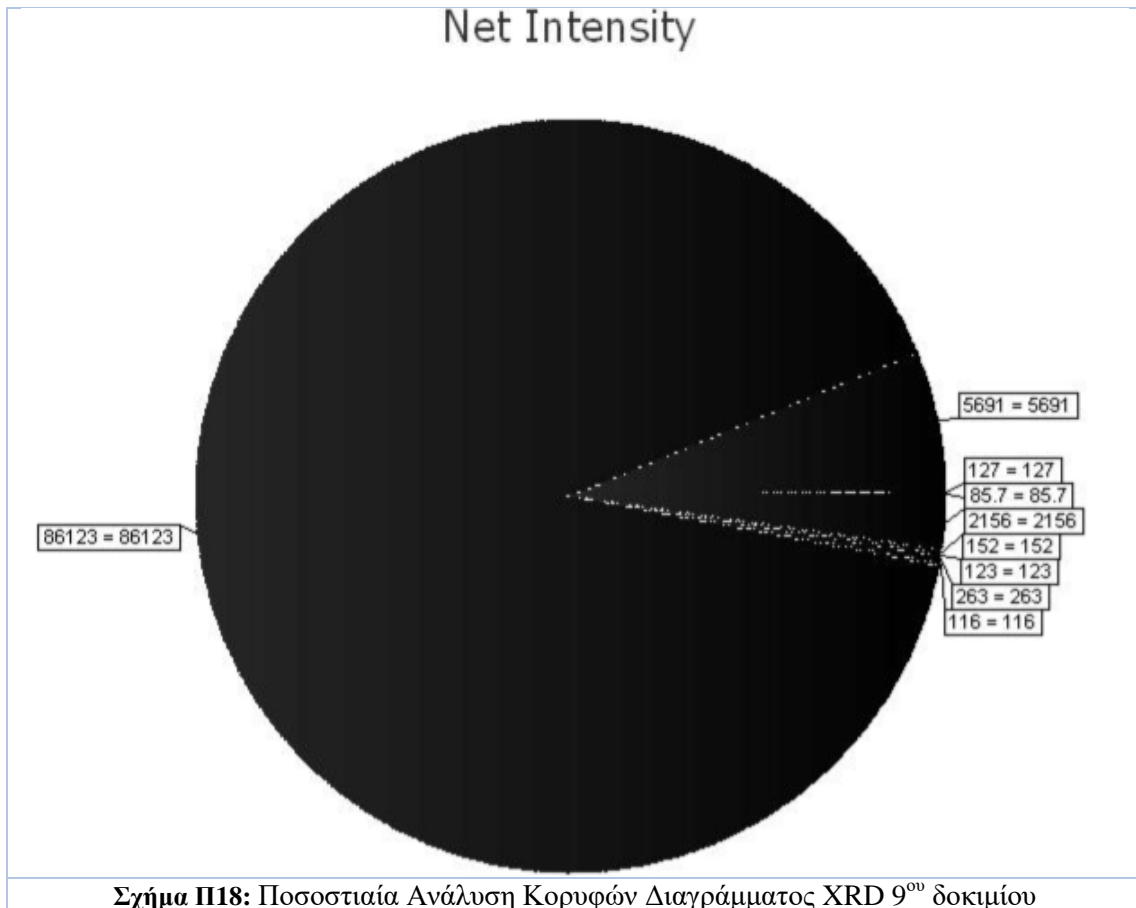
Comment:

Σχήμα Π16: EDAX Spot Analysis 8^ο δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	█	0	Peak #1	Peak List#25	85.7	SAMPLE9.brml #1	11.184
Yes	█	█	1	Peak #2	Peak List#25	127	SAMPLE9.brml #1	28.029
Yes	█	█	2	Peak #3	Peak List#25	5691	SAMPLE9.brml #1	44.466
Yes	█	█	3	Peak #4	Peak List#25	86123	SAMPLE9.brml #1	51.878
Yes	█	█	4	Peak #5	Peak List#25	116	SAMPLE9.brml #1	76.606
Yes	█	█	5	Peak #6	Peak List#25	263	SAMPLE9.brml #1	92.946
Yes	█	█	6	Peak #7	Peak List#25	123	SAMPLE9.brml #1	94.948
Yes	█	█	7	Peak #8	Peak List#25	152	SAMPLE9.brml #1	98.415
Yes	█	█	8	Peak #9	Peak List#25	2156	SAMPLE9.brml #1	122.170

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
7.90509	85.7	717	0.1 %	n.a.
3.18086	127	733	0.1 %	n.a.
2.03581	5691	6314	6.6 %	n.a.
1.76103	86123	86823	100.0 %	n.a.
1.24277	116	652	0.1 %	n.a.
1.06241	263	808	0.3 %	n.a.
1.04523	123	664	0.1 %	n.a.
1.01746	152	681	0.2 %	n.a.
0.88000	2156	2693	2.5 %	n.a.

Σχήμα Π17: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 9^ο δοκιμίου

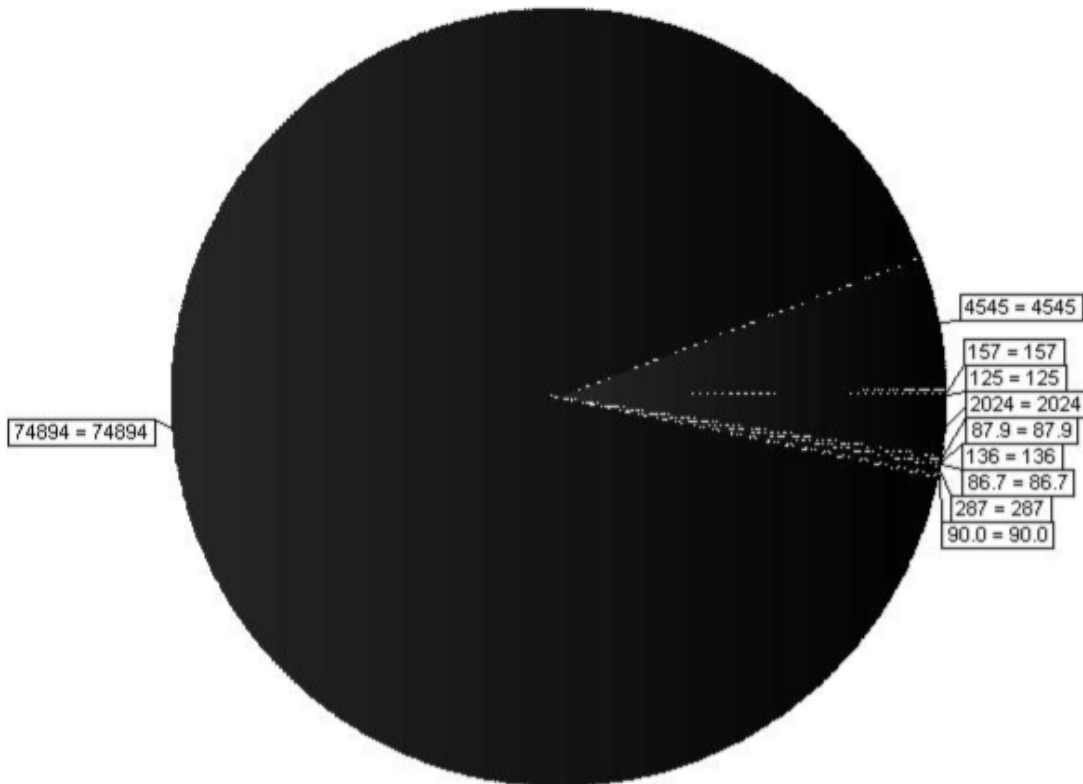


Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	█	0	Peak #1	PeakList#33	125	SAMPLE10.brml #1	28.193
Yes	█	█	1	Peak #2	PeakList#33	157	SAMPLE10.brml #1	31.397
Yes	█	█	2	Peak #3	PeakList#33	4545	SAMPLE10.brml #1	44.448
Yes	█	█	3	Peak #4	PeakList#33	74894	SAMPLE10.brml #1	51.805
Yes	█	█	4	Peak #5	PeakList#33	90.0	SAMPLE10.brml #1	76.222
Yes	█	█	5	Peak #6	PeakList#33	287	SAMPLE10.brml #1	92.887
Yes	█	█	6	Peak #7	PeakList#33	86.7	SAMPLE10.brml #1	95.055
Yes	█	█	7	Peak #8	PeakList#33	136	SAMPLE10.brml #1	98.415
Yes	█	█	8	Peak #9	PeakList#33	87.9	SAMPLE10.brml #1	112.649
Yes	█	█	9	Peak #10	PeakList#33	2024	SAMPLE10.brml #1	122.154

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
3.16277	125	564	0.2 %	n.a.
2.84685	157	588	0.2 %	n.a.
2.03658	4545	5068	6.1 %	n.a.
1.76334	74894	75515	100.0 %	n.a.
1.24808	90.0	578	0.1 %	n.a.
1.06293	287	790	0.4 %	n.a.
1.04433	86.7	597	0.1 %	n.a.
1.01746	136	641	0.2 %	n.a.
0.92563	87.9	594	0.1 %	n.a.
0.88007	2024	2565	2.7 %	n.a.

Σχήμα Π19: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 10^{ov} δοκιμίου

Net Intensity



Σχήμα Π20: Ποσοστιαία Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 10⁰⁰ δοκιμίου

Spectrum processing :
No peaks omitted

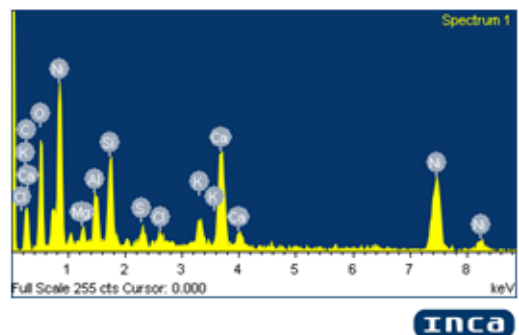
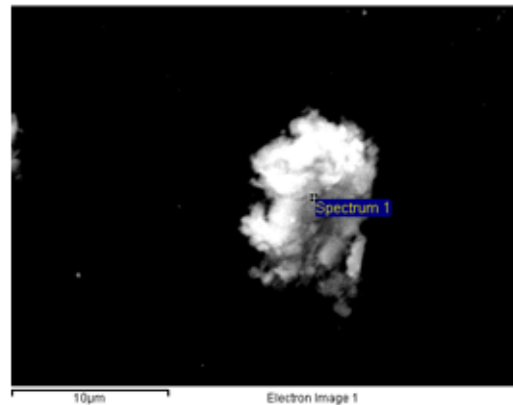
Processing option : All elements analyzed (Normalized)
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM
K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Calcite 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	22.27	37.98
O K	30.63	39.21
Mg K	1.38	1.16
Al K	3.28	2.49
Si K	5.53	4.03
S K	1.01	0.65
Cl K	0.68	0.39
K K	2.03	1.06
Ca K	8.92	4.56
Ni K	24.27	8.47
Totals	100.00	

Comment:

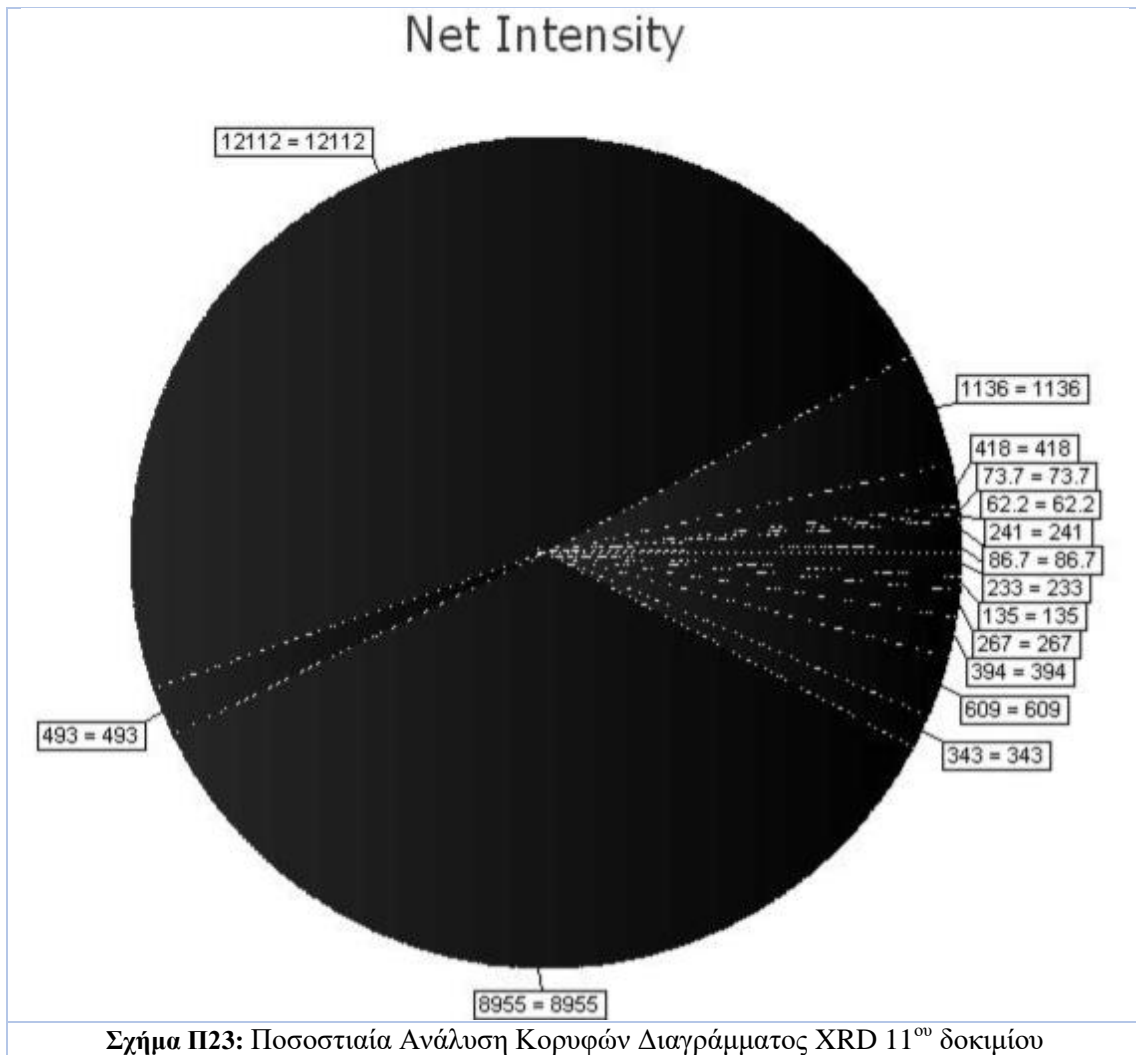


Σχήμα Π21: EDAX Spot Analysis 10⁰⁰ δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes		■	0	Peak #1	PeakList#5	86.7	SAMPLE11.brml #1	12.539
Yes		■	1	Peak #2	PeakList#5	241	SAMPLE11.brml #1	28.187
Yes		■	2	Peak #3	PeakList#5	62.2	SAMPLE11.brml #1	29.015
Yes		■	3	Peak #4	PeakList#5	73.7	SAMPLE11.brml #1	31.397
Yes		■	4	Peak #5	PeakList#5	418	SAMPLE11.brml #1	42.353
Yes		■	5	Peak #6	PeakList#5	1136	SAMPLE11.brml #1	43.494
Yes		■	6	Peak #7	PeakList#5	12112	SAMPLE11.brml #1	44.536
Yes		■	7	Peak #8	PeakList#5	493	SAMPLE11.brml #1	49.290
Yes		■	8	Peak #9	PeakList#5	8955	SAMPLE11.brml #1	51.906
Yes		■	9	Peak #10	PeakList#5	343	SAMPLE11.brml #1	76.411
Yes		■	10	Peak #11	PeakList#5	609	SAMPLE11.brml #1	92.901
Yes		■	11	Peak #12	PeakList#5	394	SAMPLE11.brml #1	95.356
Yes		■	12	Peak #13	PeakList#5	267	SAMPLE11.brml #1	98.474
Yes		■	13	Peak #14	PeakList#5	135	SAMPLE11.brml #1	113.066
Yes		■	14	Peak #15	PeakList#5	233	SAMPLE11.brml #1	122.295

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
7.05383	86.7	642	0.7 %	n.a.
3.16335	241	844	2.0 %	n.a.
3.07493	62.2	657	0.5 %	n.a.
2.84688	73.7	667	0.6 %	n.a.
2.13238	418	1057	3.5 %	n.a.
2.07903	1136	1799	9.4 %	n.a.
2.03280	12112	12792	100.0 %	n.a.
1.84726	493	1202	4.1 %	n.a.
1.76015	8955	9647	73.9 %	n.a.
1.24547	343	912	2.8 %	n.a.
1.06281	609	1200	5.0 %	n.a.
1.04183	394	996	3.3 %	n.a.
1.01701	267	853	2.2 %	n.a.
0.92340	135	644	1.1 %	n.a.
0.87948	233	720	1.9 %	n.a.

Σχήμα Π22: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 11^{ου} δοκιμίου

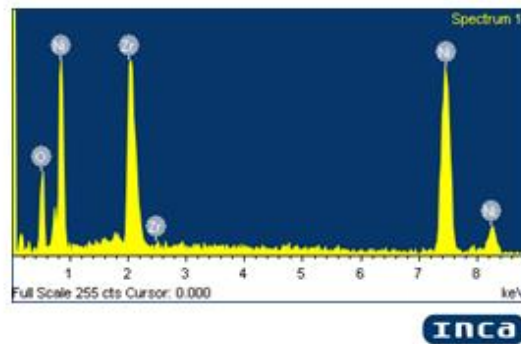
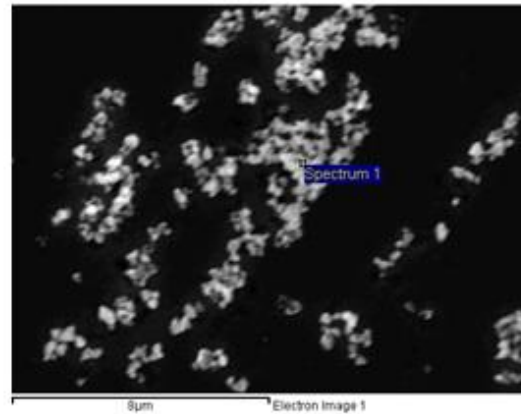


Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Successful)
Number of iterations = 4

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zr Zr 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	16.58	45.55
Ni K	53.36	39.96
Zr L	30.07	14.49
Totals	100.00	



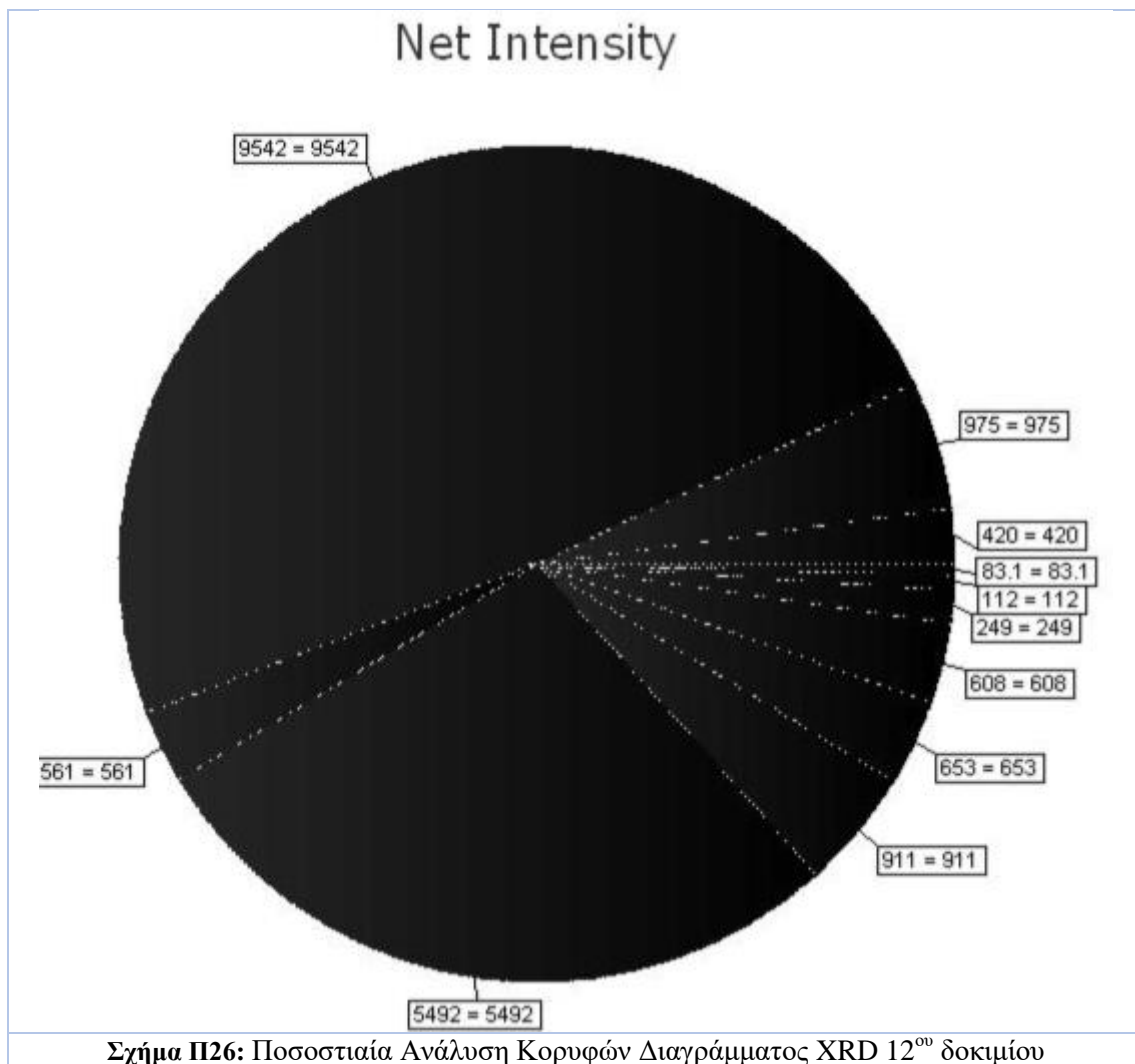
Comment:

Σχήμα Π24: EDAX Spot Analysis 11^{ου} δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	█	0	Peak #1	PeakList#22	420	SAMPLE12.brml #1	42.392
Yes	█	█	1	Peak #2	PeakList#22	975	SAMPLE12.brml #1	43.548
Yes	█	█	2	Peak #3	PeakList#22	9542	SAMPLE12.brml #1	44.542
Yes	█	█	3	Peak #4	PeakList#22	561	SAMPLE12.brml #1	49.277
Yes	█	█	4	Peak #5	PeakList#22	5492	SAMPLE12.brml #1	51.915
Yes	█	█	5	Peak #6	PeakList#22	911	SAMPLE12.brml #1	76.496
Yes	█	█	6	Peak #7	PeakList#22	653	SAMPLE12.brml #1	92.865
Yes	█	█	7	Peak #8	PeakList#22	608	SAMPLE12.brml #1	95.270
Yes	█	█	8	Peak #9	PeakList#22	249	SAMPLE12.brml #1	98.497
Yes	█	█	9	Peak #10	PeakList#22	112	SAMPLE12.brml #1	112.819
Yes	█	█	10	Peak #11	PeakList#22	83.1	SAMPLE12.brml #1	122.200

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
2.13049	420	1059	4.4 %	n.a.
2.07658	975	1630	10.2 %	n.a.
2.03253	9542	10209	100.0 %	n.a.
1.84774	561	1244	5.9 %	n.a.
1.75986	5492	6157	57.6 %	n.a.
1.24430	911	1482	9.5 %	n.a.
1.06312	653	1239	6.8 %	n.a.
1.04254	608	1201	6.4 %	n.a.
1.01683	249	825	2.6 %	n.a.
0.92472	112	622	1.2 %	n.a.
0.87988	83.1	573	0.9 %	n.a.

Σχήμα Π25: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 12^{ου} δοκιμίου

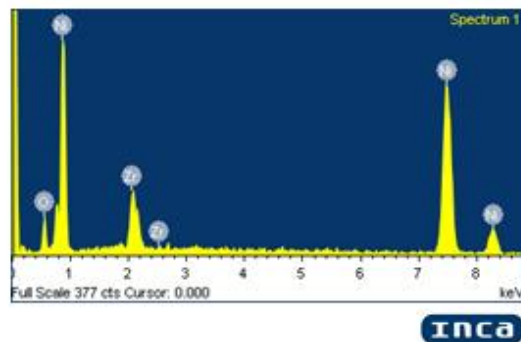
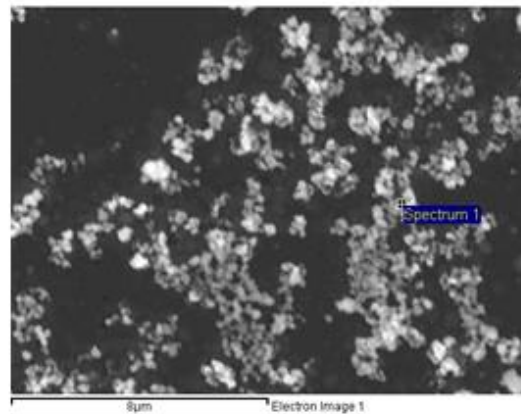


Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Not removed)
Number of iterations = 4

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	9.05	27.95
Ni K	75.88	63.88
Zn L	15.07	8.17
Totals	100.00	



Comment:

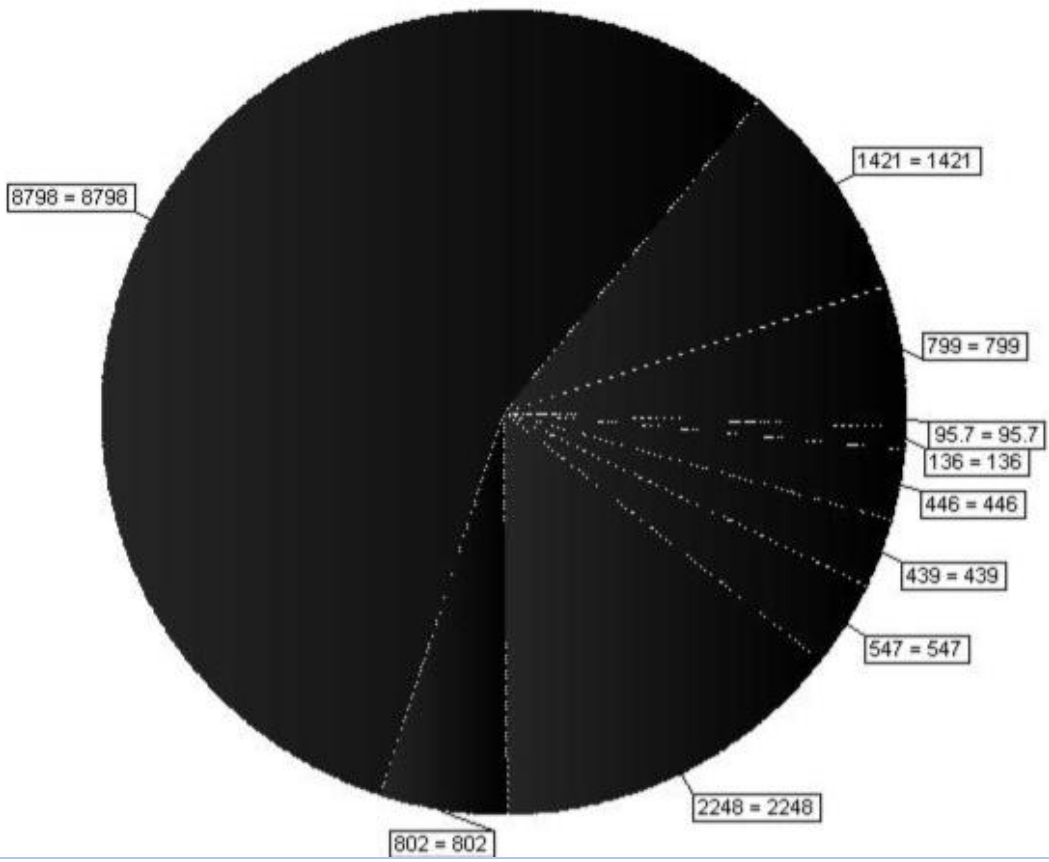
Σχήμα Π27: EDAX Spot Analysis 12^{οο} δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	█	0	Peak #1	PeakList#10	799	SAMPLE13.brml #1	42.469
Yes	█	█	1	Peak #2	PeakList#10	1421	SAMPLE13.brml #1	43.583
Yes	█	█	2	Peak #3	PeakList#10	8798	SAMPLE13.brml #1	44.665
Yes	█	█	3	Peak #4	PeakList#10	802	SAMPLE13.brml #1	49.275
Yes	█	█	4	Peak #5	PeakList#10	2248	SAMPLE13.brml #1	52.022
Yes	█	█	5	Peak #6	PeakList#10	547	SAMPLE13.brml #1	76.595
Yes	█	█	6	Peak #7	PeakList#10	439	SAMPLE13.brml #1	92.911
Yes	█	█	7	Peak #8	PeakList#10	446	SAMPLE13.brml #1	95.186
Yes	█	█	8	Peak #9	PeakList#10	136	SAMPLE13.brml #1	98.570
Yes	█	█	9	Peak #10	PeakList#10	95.7	SAMPLE13.brml #1	112.544

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
2.12679	799	1340	9.1 %	n.a.
2.07500	1421	1973	16.2 %	n.a.
2.02722	8798	9357	100.0 %	n.a.
1.84778	802	1371	9.1 %	n.a.
1.75651	2248	2807	25.6 %	n.a.
1.24293	547	1005	6.2 %	n.a.
1.06272	439	882	5.0 %	n.a.
1.04324	446	890	5.1 %	n.a.
1.01627	136	564	1.5 %	n.a.
0.92619	95.7	468	1.1 %	n.a.

Σχήμα Π28: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 13^{οο} δοκιμίου

Net Intensity



Σχήμα Π29: Ποσοστιαία Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 13^ο δοκιμίου

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Successful)
Number of iterations = 4

Standard :

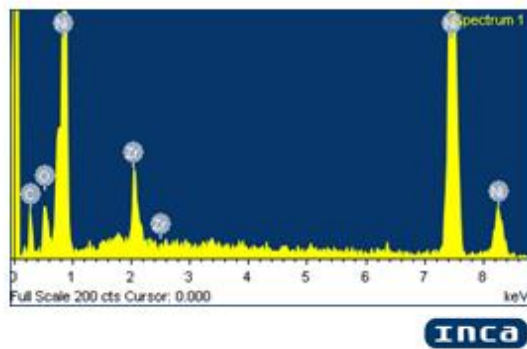
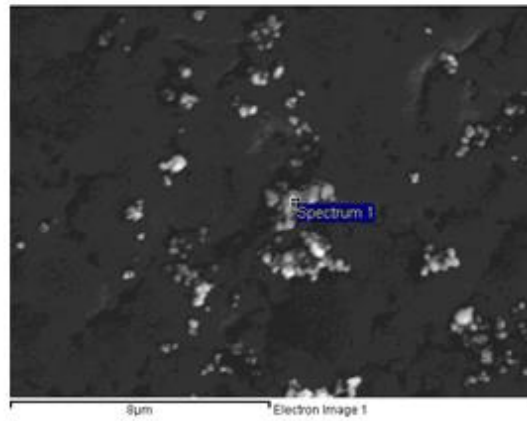
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	12.63	38.11
O K	5.90	13.36
Ni K	73.42	45.33
Zn L	8.05	3.20
Totals	100.00	



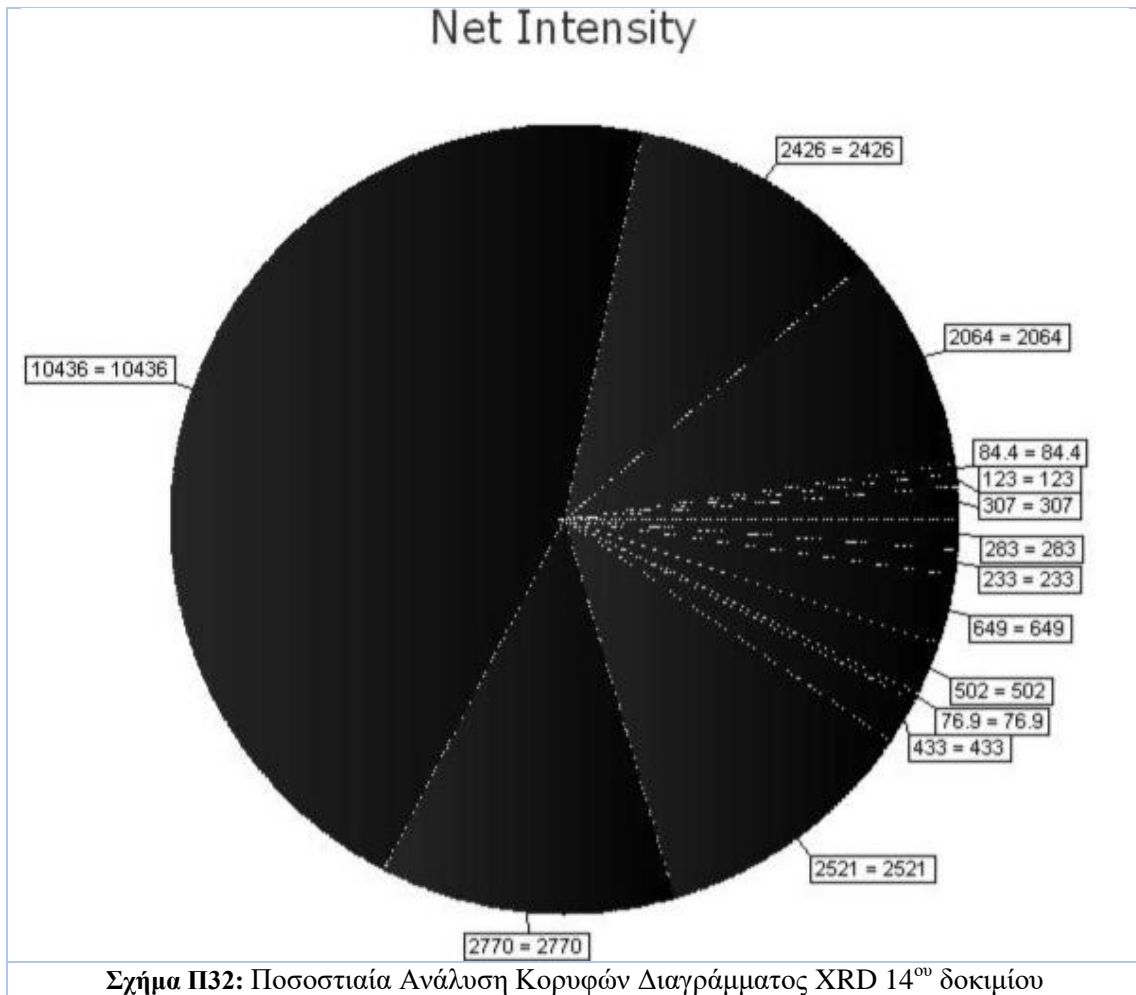
Comment:

Σχήμα Π30: EDAX Spot Analysis 13⁰⁰ δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes			0	Peak#1	Peak List#15	307	SAMPLE14.brml #1	11.031
Yes			1	Peak#2	Peak List#15	123	SAMPLE14.brml #1	28.297
Yes			2	Peak#3	Peak List#15	84.4	SAMPLE14.brml #1	31.608
Yes			3	Peak#4	Peak List#15	2064	SAMPLE14.brml #1	42.337
Yes			4	Peak#5	Peak List#15	2426	SAMPLE14.brml #1	43.495
Yes			5	Peak#6	Peak List#15	10436	SAMPLE14.brml #1	44.556
Yes			6	Peak#7	Peak List#15	2770	SAMPLE14.brml #1	49.183
Yes			7	Peak#8	Peak List#15	2521	SAMPLE14.brml #1	51.924
Yes			8	Peak#9	Peak List#15	433	SAMPLE14.brml #1	76.471
Yes			9	Peak#10	Peak List#15	76.9	SAMPLE14.brml #1	87.335
Yes			10	Peak#11	Peak List#15	502	SAMPLE14.brml #1	92.773
Yes			11	Peak#12	Peak List#15	649	SAMPLE14.brml #1	95.101
Yes			12	Peak#13	Peak List#15	233	SAMPLE14.brml #1	98.485
Yes			13	Peak#14	Peak List#15	283	SAMPLE14.brml #1	112.646

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
8.01444	307	832	2.9 %	n.a.
3.15129	123	685	1.2 %	n.a.
2.82841	84.4	636	0.8 %	n.a.
2.13315	2064	2666	19.8 %	n.a.
2.07900	2426	3035	23.2 %	n.a.
2.03192	10436	11049	100.0 %	n.a.
1.85104	2770	3387	26.5 %	n.a.
1.75959	2521	3127	24.2 %	n.a.
1.24464	433	970	4.1 %	n.a.
1.11561	76.9	617	0.7 %	n.a.
1.06393	502	1050	4.8 %	n.a.
1.04395	649	1194	6.2 %	n.a.
1.01693	233	763	2.2 %	n.a.
0.92564	283	740	2.7 %	n.a.

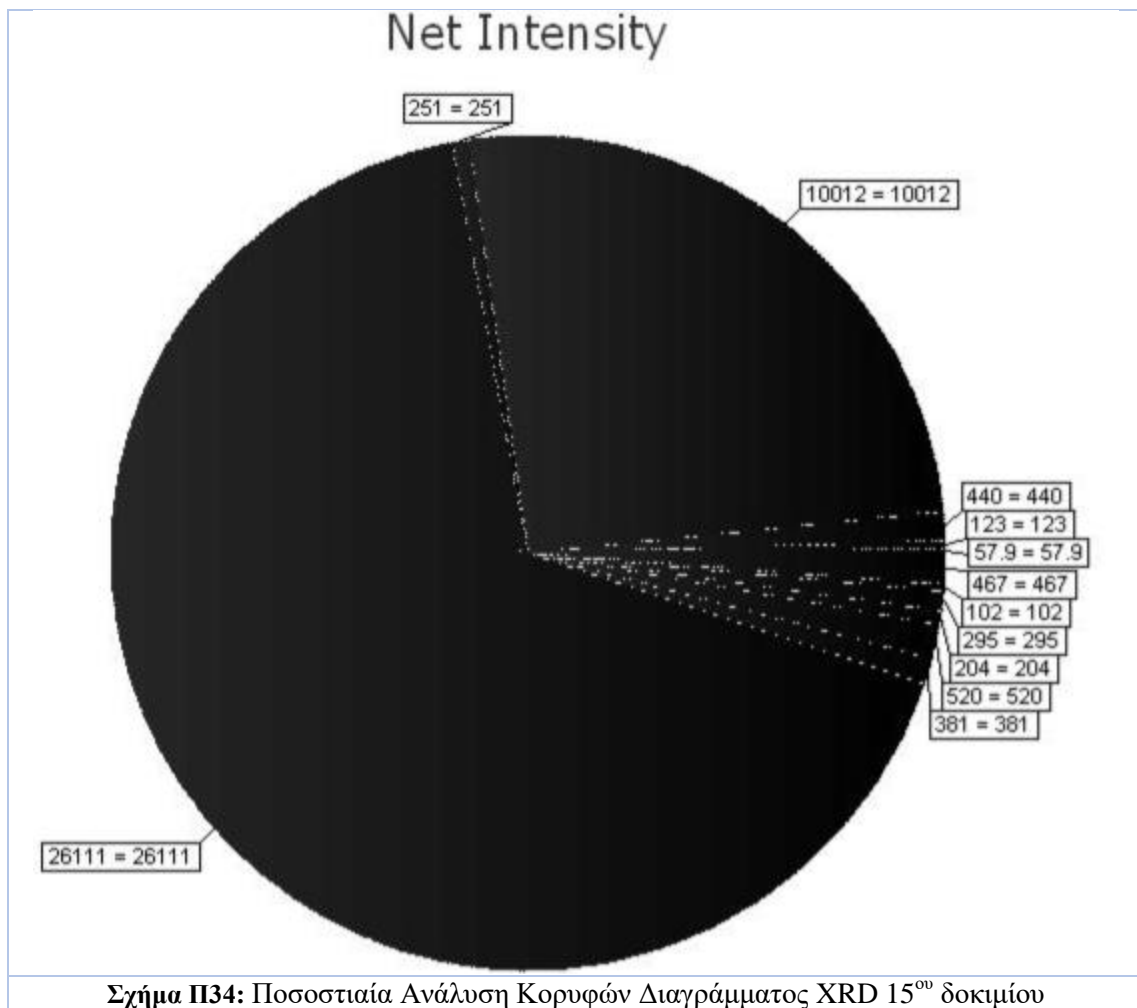
Σχήμα Π31: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 14^ο δοκιμίου



Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	■	0	Peak #1	PeakList#20	57.9	SAMPLE15.brml #1	17.580
Yes	█	■	1	Peak #2	PeakList#20	123	SAMPLE15.brml #1	42.439
Yes	█	■	2	Peak #3	PeakList#20	440	SAMPLE15.brml #1	43.261
Yes	█	■	3	Peak #4	PeakList#20	10012	SAMPLE15.brml #1	44.579
Yes	█	■	4	Peak #5	PeakList#20	251	SAMPLE15.brml #1	49.296
Yes	█	■	5	Peak #6	PeakList#20	26111	SAMPLE15.brml #1	51.984
Yes	█	■	6	Peak #7	PeakList#20	381	SAMPLE15.brml #1	76.496
Yes	█	■	7	Peak #8	PeakList#20	520	SAMPLE15.brml #1	93.071
Yes	█	■	8	Peak #9	PeakList#20	204	SAMPLE15.brml #1	95.032
Yes	█	■	9	Peak #10	PeakList#20	295	SAMPLE15.brml #1	98.559
Yes	█	■	10	Peak #11	PeakList#20	102	SAMPLE15.brml #1	112.622
Yes	█	■	11	Peak #12	PeakList#20	467	SAMPLE15.brml #1	122.267

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
5.04075	57.9	511	0.2 %	n.a.
2.12826	123	694	0.5 %	n.a.
2.08970	440	1020	1.7 %	n.a.
2.03091	10012	10604	38.3 %	n.a.
1.84704	251	869	1.0 %	n.a.
1.75769	26111	26730	100.0 %	n.a.
1.24429	381	918	1.5 %	n.a.
1.06131	520	1050	2.0 %	n.a.
1.04453	204	731	0.8 %	n.a.
1.01636	295	804	1.1 %	n.a.
0.92577	102	539	0.4 %	n.a.
0.87959	467	887	1.8 %	n.a.

Σχήμα Π33: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 15^{ου} δοκιμίου

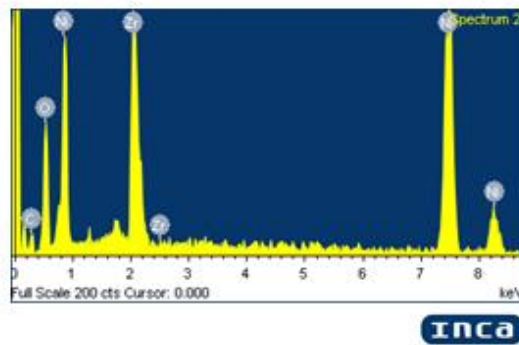
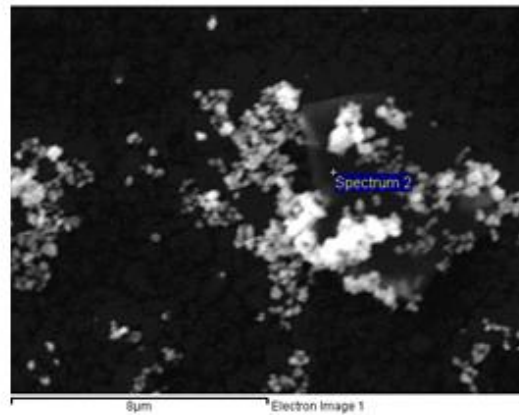


Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalized)
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	5.90	17.97
O K	17.37	39.75
Ni K	51.64	32.21
Zn L	25.09	10.07
Totals	100.00	



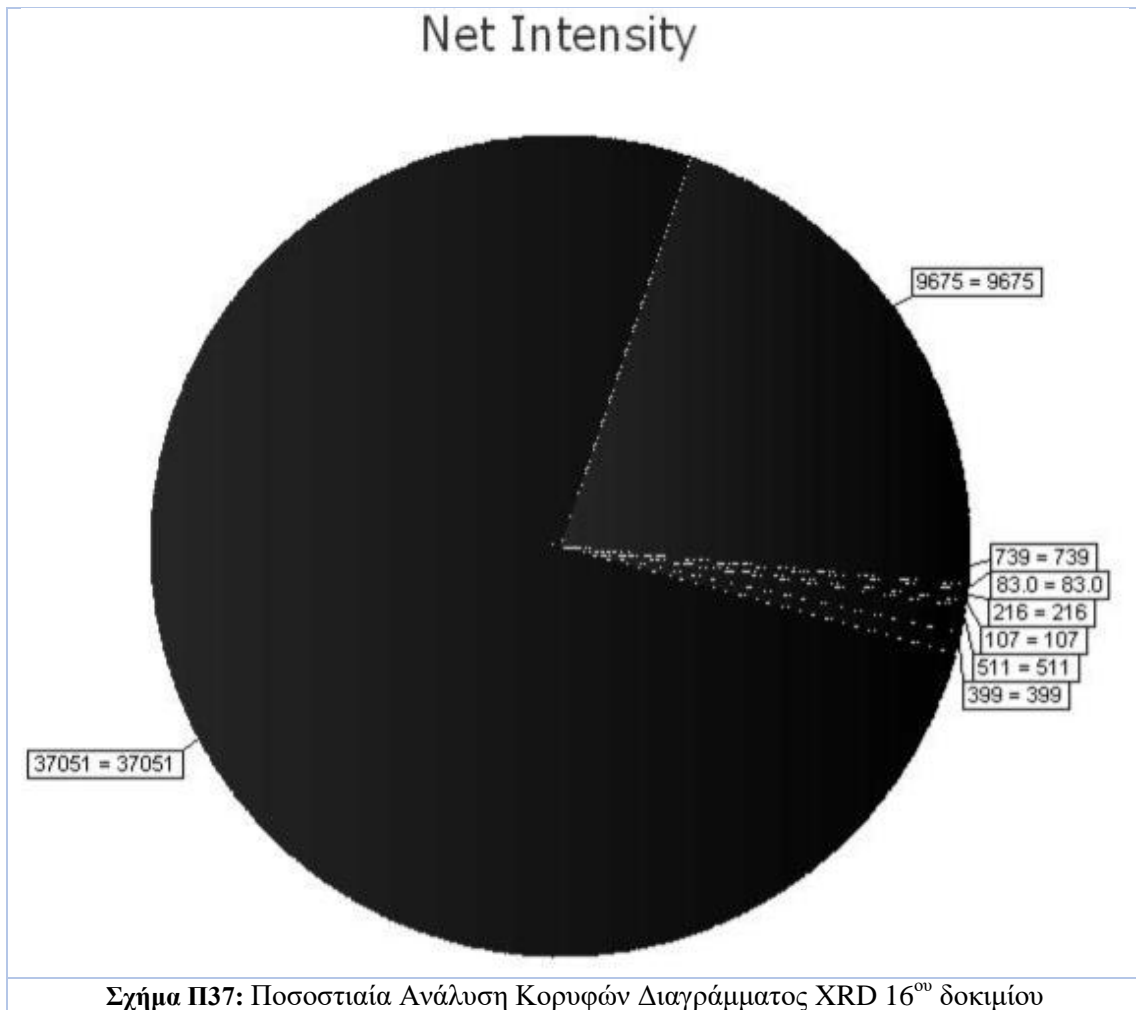
Comment:

Σχήμα Π35: EDAX Spot Analysis 15^{οο} δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	█	0	Peak #1	Peak List#25	9675	SAMPLE16.brml #1	44.589
Yes	█	█	1	Peak #2	Peak List#25	37051	SAMPLE16.brml #1	51.992
Yes	█	█	2	Peak #3	Peak List#25	399	SAMPLE16.brml #1	76.529
Yes	█	█	3	Peak #4	Peak List#25	511	SAMPLE16.brml #1	93.067
Yes	█	█	4	Peak #5	Peak List#25	107	SAMPLE16.brml #1	94.899
Yes	█	█	5	Peak #6	Peak List#25	216	SAMPLE16.brml #1	98.575
Yes	█	█	6	Peak #7	Peak List#25	83.0	SAMPLE16.brml #1	112.750
Yes	█	█	7	Peak #8	Peak List#25	739	SAMPLE16.brml #1	122.206

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
2.03048	9675	10296	26.1 %	n.a.
1.75744	37051	37700	100.0 %	n.a.
1.24384	399	940	1.1 %	n.a.
1.06134	511	1013	1.4 %	n.a.
1.04563	107	603	0.3 %	n.a.
1.01623	216	699	0.6 %	n.a.
0.92508	83.0	498	0.2 %	n.a.
0.87985	739	1152	2.0 %	n.a.

Σχήμα Π36: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 16^{οο} δοκιμίου

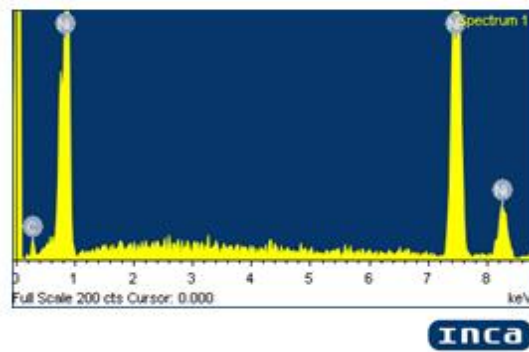
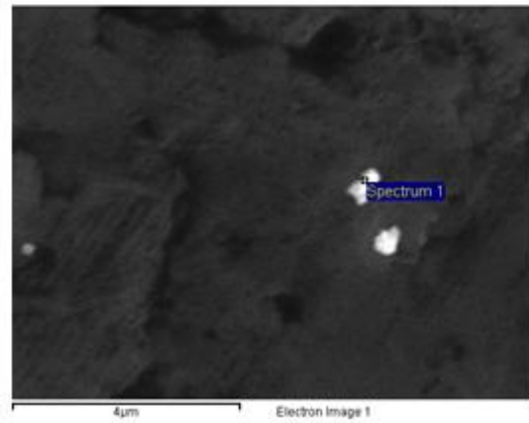


Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Not used)
Number of iterations = 3

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	6.28	24.67
Ni K	93.72	75.33
Totals	100.00	



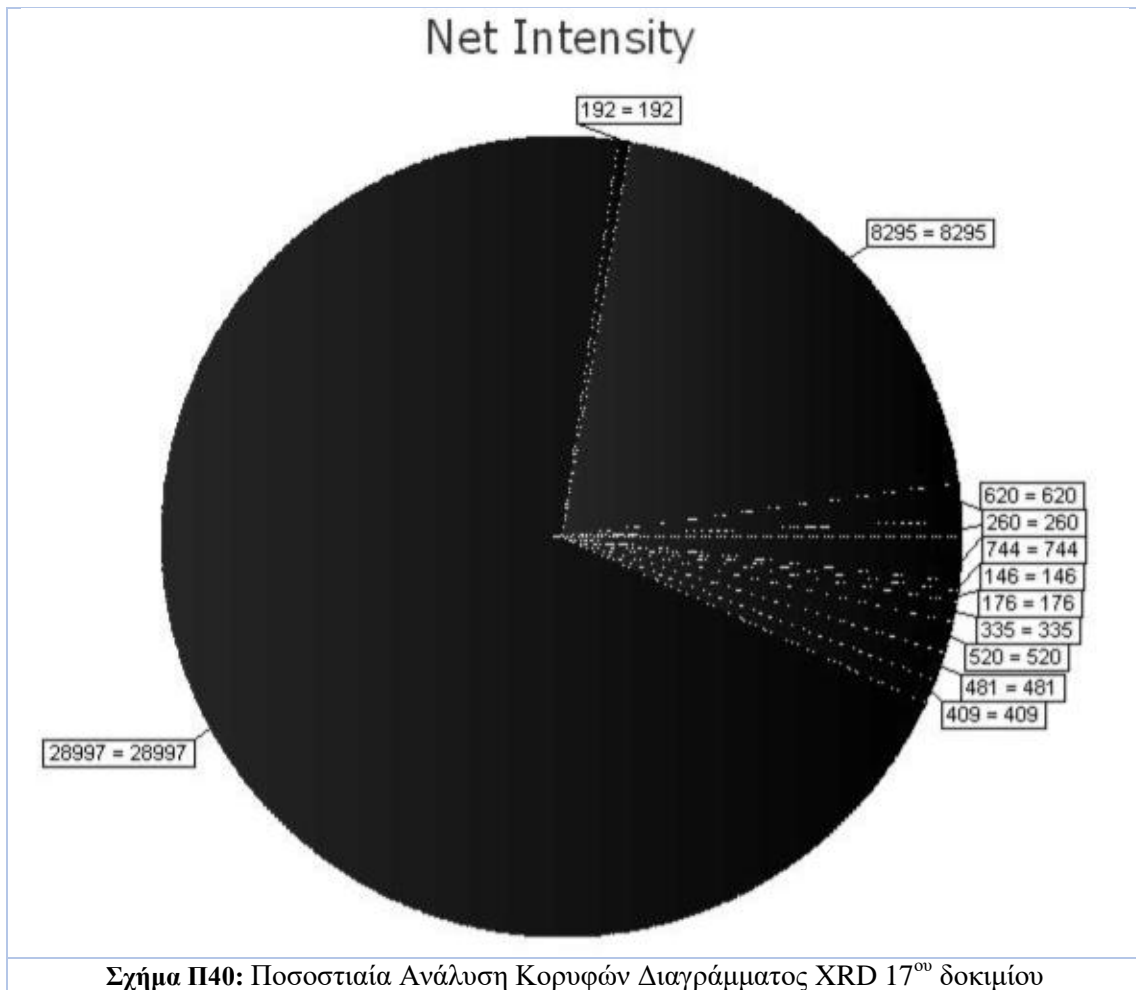
Comment:

Σχήμα Π38: EDAX Spot Analysis 16^{ου} δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	■	0	Peak#1	PeakList#30	260	SAMPLE17.brml #1	42.271
Yes	█	■	1	Peak#2	PeakList#30	620	SAMPLE17.brml #1	43.413
Yes	█	■	2	Peak#3	PeakList#30	8295	SAMPLE17.brml #1	44.474
Yes	█	■	3	Peak#4	PeakList#30	192	SAMPLE17.brml #1	49.168
Yes	█	■	4	Peak#5	PeakList#30	28997	SAMPLE17.brml #1	51.879
Yes	█	■	5	Peak#6	PeakList#30	409	SAMPLE17.brml #1	76.419
Yes	█	■	6	Peak#7	PeakList#30	481	SAMPLE17.brml #1	92.823
Yes	█	■	7	Peak#8	PeakList#30	520	SAMPLE17.brml #1	92.972
Yes	█	■	8	Peak#9	PeakList#30	335	SAMPLE17.brml #1	95.154
Yes	█	■	9	Peak#10	PeakList#30	176	SAMPLE17.brml #1	98.494
Yes	█	■	10	Peak#11	PeakList#30	146	SAMPLE17.brml #1	112.648
Yes	█	■	11	Peak#12	PeakList#30	744	SAMPLE17.brml #1	122.114

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
2.13631	260	813	0.9 %	n.a.
2.08272	620	1202	2.1 %	n.a.
2.03547	8295	8899	28.6 %	n.a.
1.85158	192	849	0.7 %	n.a.
1.76099	28997	29654	100.0 %	n.a.
1.24536	409	939	1.4 %	n.a.
1.06350	481	1035	1.7 %	n.a.
1.06218	520	1075	1.8 %	n.a.
1.04351	335	896	1.2 %	n.a.
1.01686	176	731	0.6 %	n.a.
0.92563	146	647	0.5 %	n.a.
0.88024	744	1264	2.6 %	n.a.

Σχήμα Π39: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 17^{οο} δοκιμίου

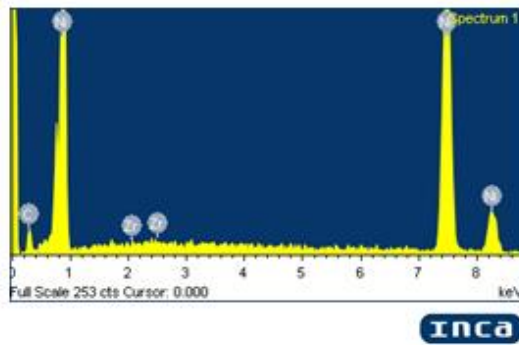
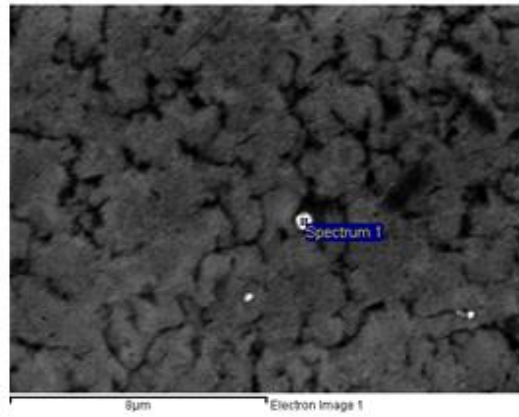


Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalized)
Number of iterations = 3

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	10.98	37.62
Ni K	88.94	62.34
Zn L	0.07	0.03
Totals	100.00	



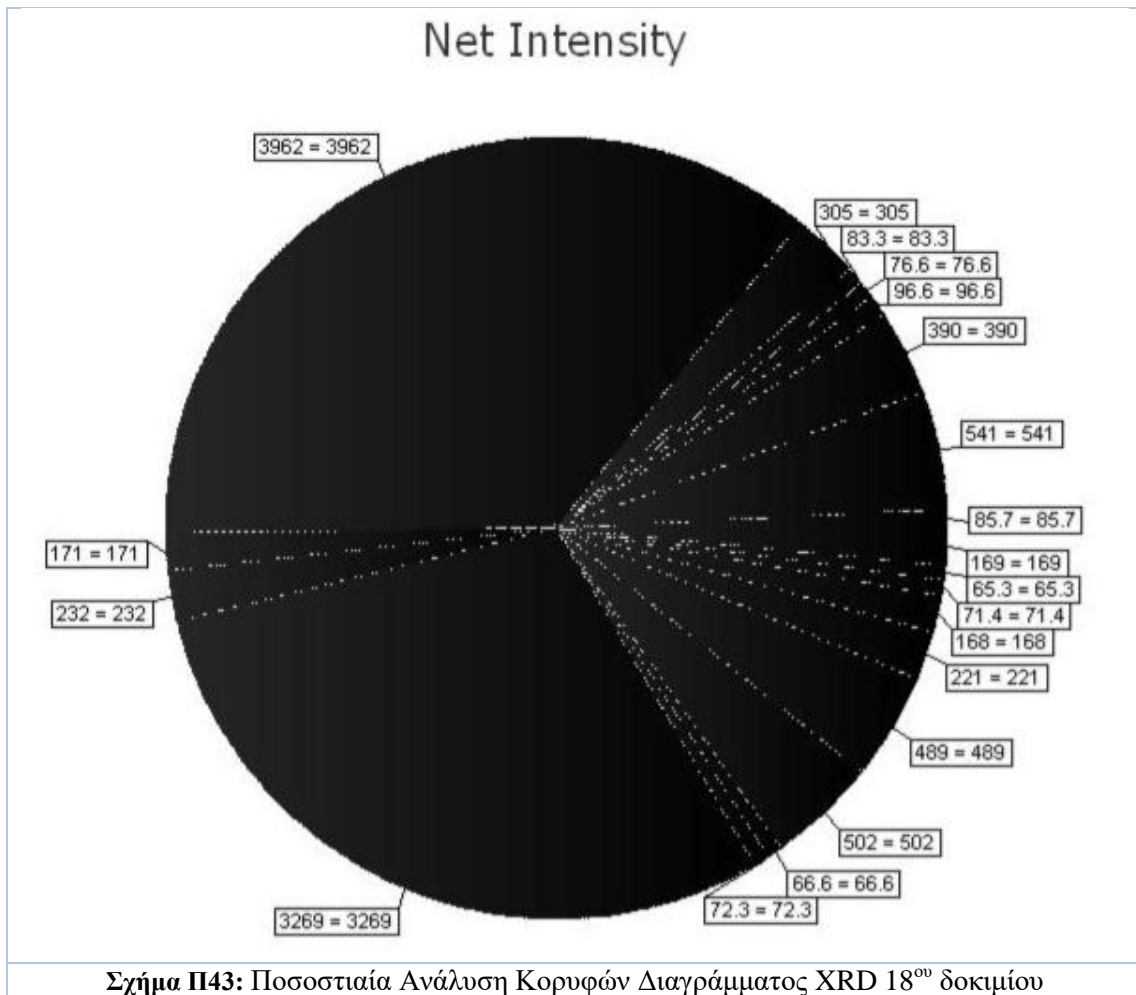
Comment:

Σχήμα Π41: EDAX Spot Analysis 17^{ου} δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	■	■	0	Peak #1	Peak List #35	85.7	SAMPLE18.brml #1	24.105
Yes	■	■	1	Peak #2	Peak List #35	541	SAMPLE18.brml #1	28.100
Yes	■	■	2	Peak #3	Peak List #35	390	SAMPLE18.brml #1	31.392
Yes	■	■	3	Peak #4	Peak List #35	96.6	SAMPLE18.brml #1	34.196
Yes	■	■	4	Peak #5	Peak List #35	76.6	SAMPLE18.brml #1	35.146
Yes	■	■	5	Peak #6	Peak List #35	83.3	SAMPLE18.brml #1	42.319
Yes	■	■	6	Peak #7	Peak List #35	305	SAMPLE18.brml #1	43.513
Yes	■	■	7	Peak #8	Peak List #35	3962	SAMPLE18.brml #1	44.373
Yes	■	■	8	Peak #9	Peak List #35	171	SAMPLE18.brml #1	49.091
Yes	■	■	9	Peak #10	Peak List #35	232	SAMPLE18.brml #1	50.656
Yes	■	■	10	Peak #11	Peak List #35	3269	SAMPLE18.brml #1	51.793
Yes	■	■	11	Peak #12	Peak List #35	72.3	SAMPLE18.brml #1	53.950
Yes	■	■	12	Peak #13	Peak List #35	66.6	SAMPLE18.brml #1	65.661
Yes	■	■	13	Peak #14	Peak List #35	502	SAMPLE18.brml #1	76.295
Yes	■	■	14	Peak #15	Peak List #35	489	SAMPLE18.brml #1	92.824
Yes	■	■	15	Peak #16	Peak List #35	221	SAMPLE18.brml #1	94.986
Yes	■	■	16	Peak #17	Peak List #35	168	SAMPLE18.brml #1	98.342
Yes	■	■	17	Peak #18	Peak List #35	71.4	SAMPLE18.brml #1	112.275
Yes	■	■	18	Peak #19	Peak List #35	65.3	SAMPLE18.brml #1	117.859
Yes	■	■	19	Peak #20	Peak List #35	169	SAMPLE18.brml #1	122.281

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
3.68905	85.7	371	2.2 %	n.a.
3.17301	541	837	13.7 %	n.a.
2.84736	390	697	9.8 %	n.a.
2.62001	96.6	415	2.4 %	n.a.
2.55133	76.6	398	1.9 %	n.a.
2.13402	83.3	435	2.1 %	n.a.
2.07816	305	662	7.7 %	n.a.
2.03988	3962	4321	100.0 %	n.a.
1.85428	171	545	4.3 %	n.a.
1.80060	232	608	5.8 %	n.a.
1.76373	3269	3647	82.5 %	n.a.

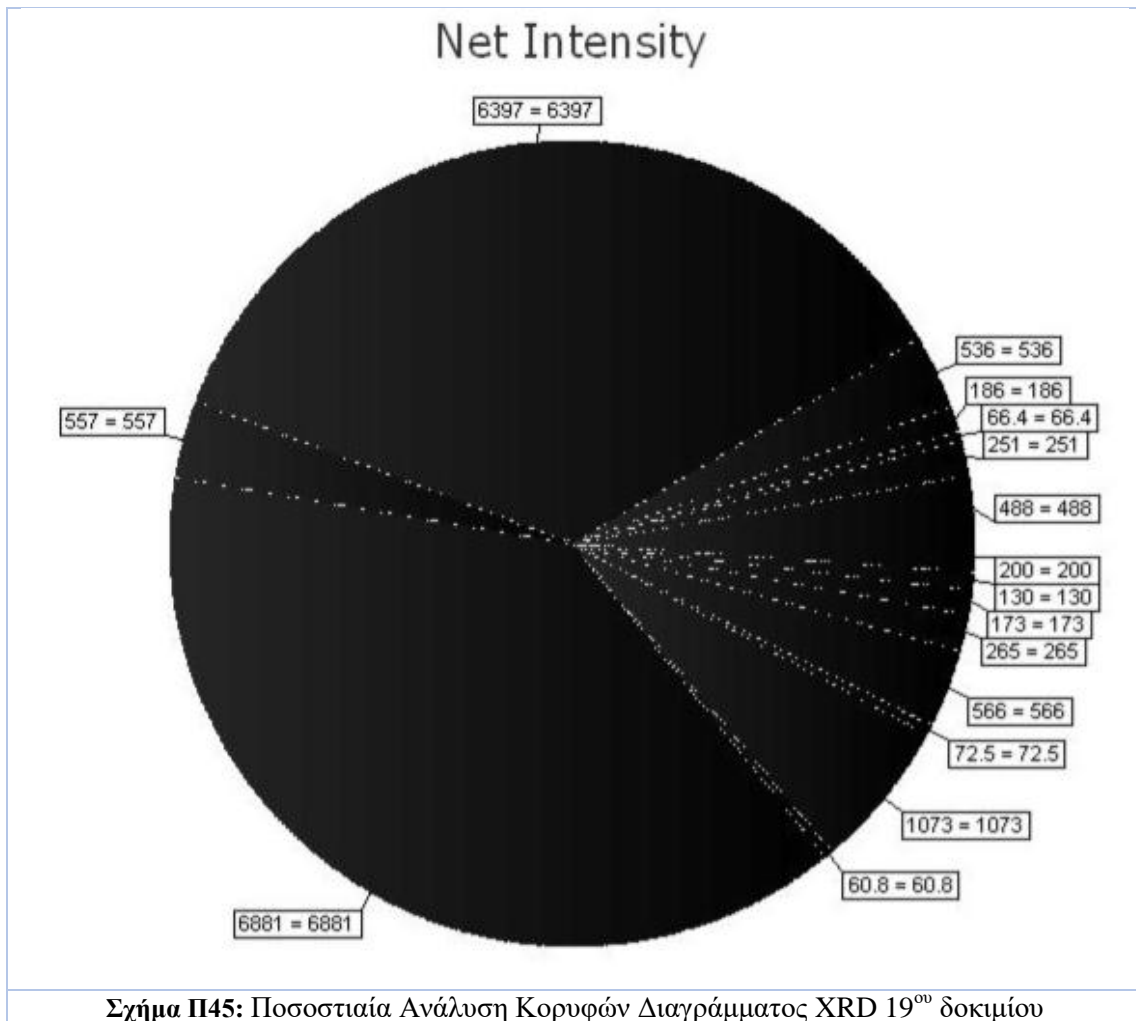
Σχήμα Π42: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 18^{ου} δοκιμίου



Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes		■	0	Peak #1	PeakList#41	488	SAMPLE19.brml #1	28.311
Yes		■	1	Peak #2	PeakList#41	251	SAMPLE19.brml #1	31.603
Yes		■	2	Peak #3	PeakList#41	66.4	SAMPLE19.brml #1	34.323
Yes		■	3	Peak #4	PeakList#41	186	SAMPLE19.brml #1	42.475
Yes		■	4	Peak #5	PeakList#41	536	SAMPLE19.brml #1	43.512
Yes		■	5	Peak #6	PeakList#41	6397	SAMPLE19.brml #1	44.564
Yes		■	6	Peak #7	PeakList#41	557	SAMPLE19.brml #1	49.180
Yes		■	7	Peak #8	PeakList#41	6881	SAMPLE19.brml #1	51.968
Yes		■	8	Peak #9	PeakList#41	60.8	SAMPLE19.brml #1	60.017
Yes		■	9	Peak #10	PeakList#41	1073	SAMPLE19.brml #1	76.491
Yes		■	10	Peak #11	PeakList#41	72.5	SAMPLE19.brml #1	87.326
Yes		■	11	Peak #12	PeakList#41	566	SAMPLE19.brml #1	92.890
Yes		■	12	Peak #13	PeakList#41	265	SAMPLE19.brml #1	94.991
Yes		■	13	Peak #14	PeakList#41	173	SAMPLE19.brml #1	98.429
Yes		■	14	Peak #15	PeakList#41	130	SAMPLE19.brml #1	112.508
Yes		■	15	Peak #16	PeakList#41	200	SAMPLE19.brml #1	122.128

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
3.14978	488	962	7.1 %	n.a.
2.82884	251	734	3.7 %	n.a.
2.61060	66.4	553	1.0 %	n.a.
2.12653	186	717	2.7 %	n.a.
2.07823	536	1077	7.8 %	n.a.
2.03156	6397	6947	93.0 %	n.a.
1.85114	557	1127	8.1 %	n.a.
1.75821	6881	7448	100.0 %	n.a.
1.54019	60.8	588	0.9 %	n.a.
1.24436	1073	1595	15.6 %	n.a.
1.11571	72.5	560	1.1 %	n.a.
1.06291	566	1062	8.2 %	n.a.
1.04486	265	751	3.8 %	n.a.
1.01735	173	641	2.5 %	n.a.
0.92639	130	547	1.9 %	n.a.

Σχήμα Π44: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 19^{οο} δοκιμίου

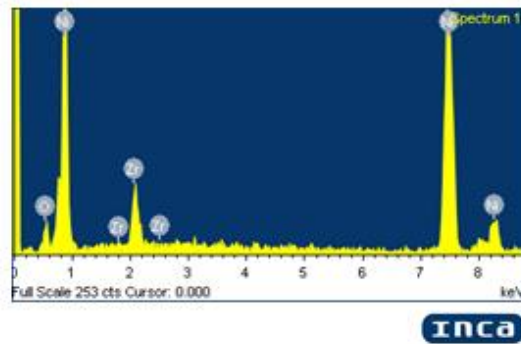
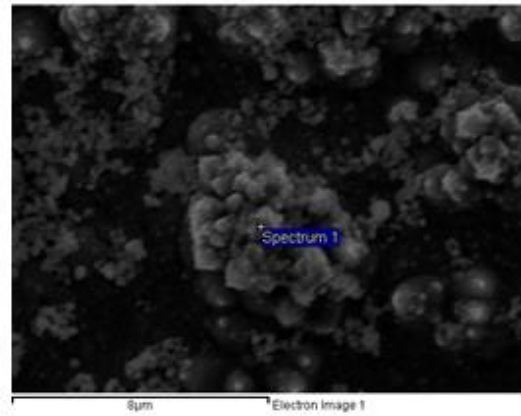


Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 4.149 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalized)
Number of iterations = 3

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	4.05	13.96
Ni K	83.57	78.55
Zn L	12.39	7.49
Totals	100.00	



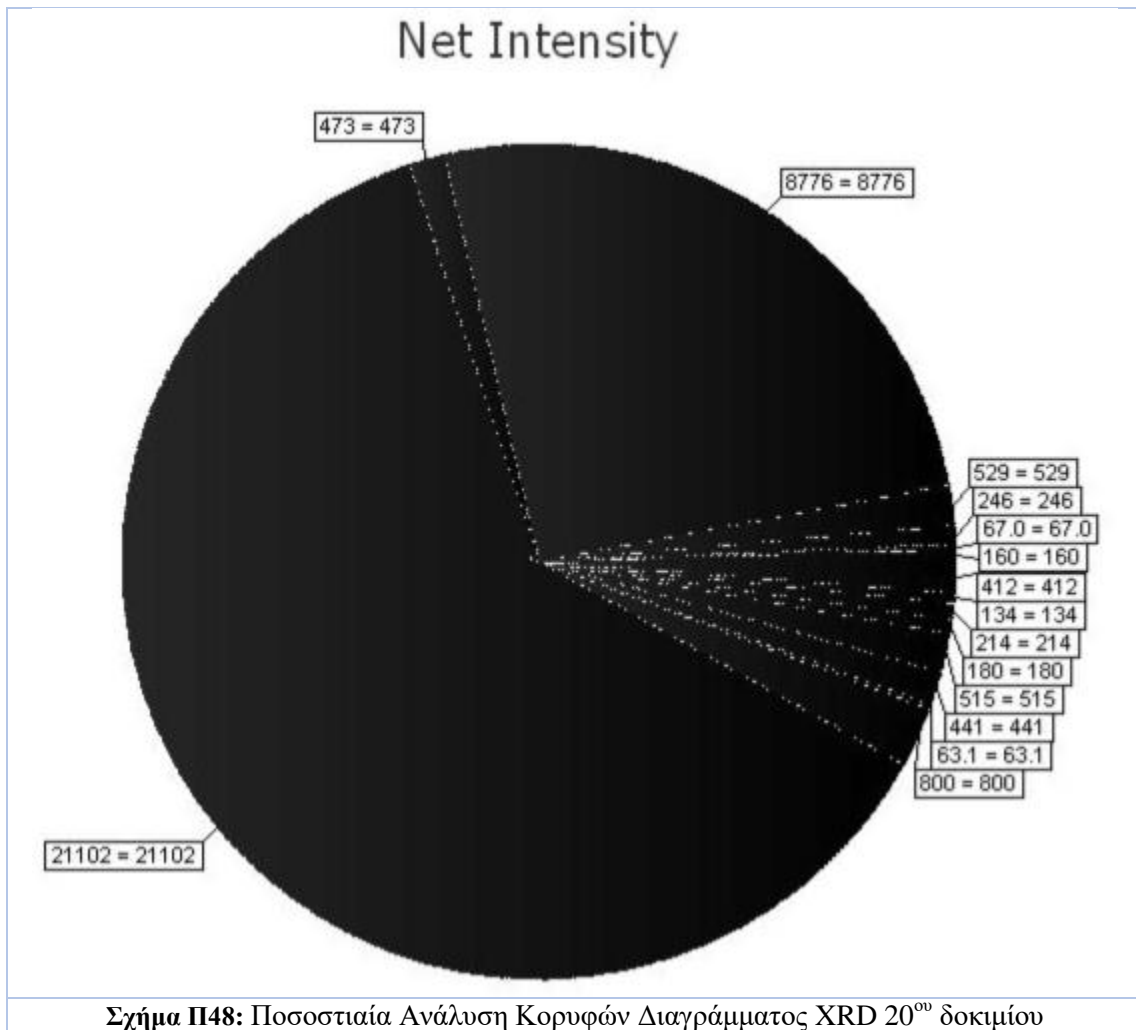
Comment:

Σχήμα Π46: EDAX Spot Analysis 19⁰⁰ δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes			0	Peak #1	PeakList#46	160	SAMPLE20.brml #1	28.295
Yes			1	Peak #2	PeakList#46	67.0	SAMPLE20.brml #1	31.536
Yes			2	Peak #3	PeakList#46	246	SAMPLE20.brml #1	42.445
Yes			3	Peak #4	PeakList#46	529	SAMPLE20.brml #1	43.538
Yes			4	Peak #5	PeakList#46	8776	SAMPLE20.brml #1	44.587
Yes			5	Peak #6	PeakList#46	473	SAMPLE20.brml #1	49.285
Yes			6	Peak #7	PeakList#46	21102	SAMPLE20.brml #1	51.995
Yes			7	Peak #8	PeakList#46	800	SAMPLE20.brml #1	76.583
Yes			8	Peak #9	PeakList#46	63.1	SAMPLE20.brml #1	87.360
Yes			9	Peak #10	PeakList#46	441	SAMPLE20.brml #1	92.919
Yes			10	Peak #11	PeakList#46	515	SAMPLE20.brml #1	93.069
Yes			11	Peak #12	PeakList#46	180	SAMPLE20.brml #1	95.219
Yes			12	Peak #13	PeakList#46	214	SAMPLE20.brml #1	98.567
Yes			13	Peak #14	PeakList#46	134	SAMPLE20.brml #1	112.912
Yes			14	Peak #15	PeakList#46	412	SAMPLE20.brml #1	122.241

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
3.15158	160	660	0.8 %	n.a.
2.83470	67.0	574	0.3 %	n.a.
2.12796	246	803	1.2 %	n.a.
2.07702	529	1102	2.5 %	n.a.
2.03056	8776	9361	41.6 %	n.a.
1.84745	473	1089	2.2 %	n.a.
1.75735	21102	21718	100.0 %	n.a.
1.24310	800	1317	3.8 %	n.a.
1.11536	63.1	557	0.3 %	n.a.
1.06265	441	938	2.1 %	n.a.
1.06133	515	1012	2.4 %	n.a.
1.04296	180	678	0.9 %	n.a.
1.01630	214	699	1.0 %	n.a.
0.92422	134	550	0.6 %	n.a.
0.87970	412	815	2.0 %	n.a.

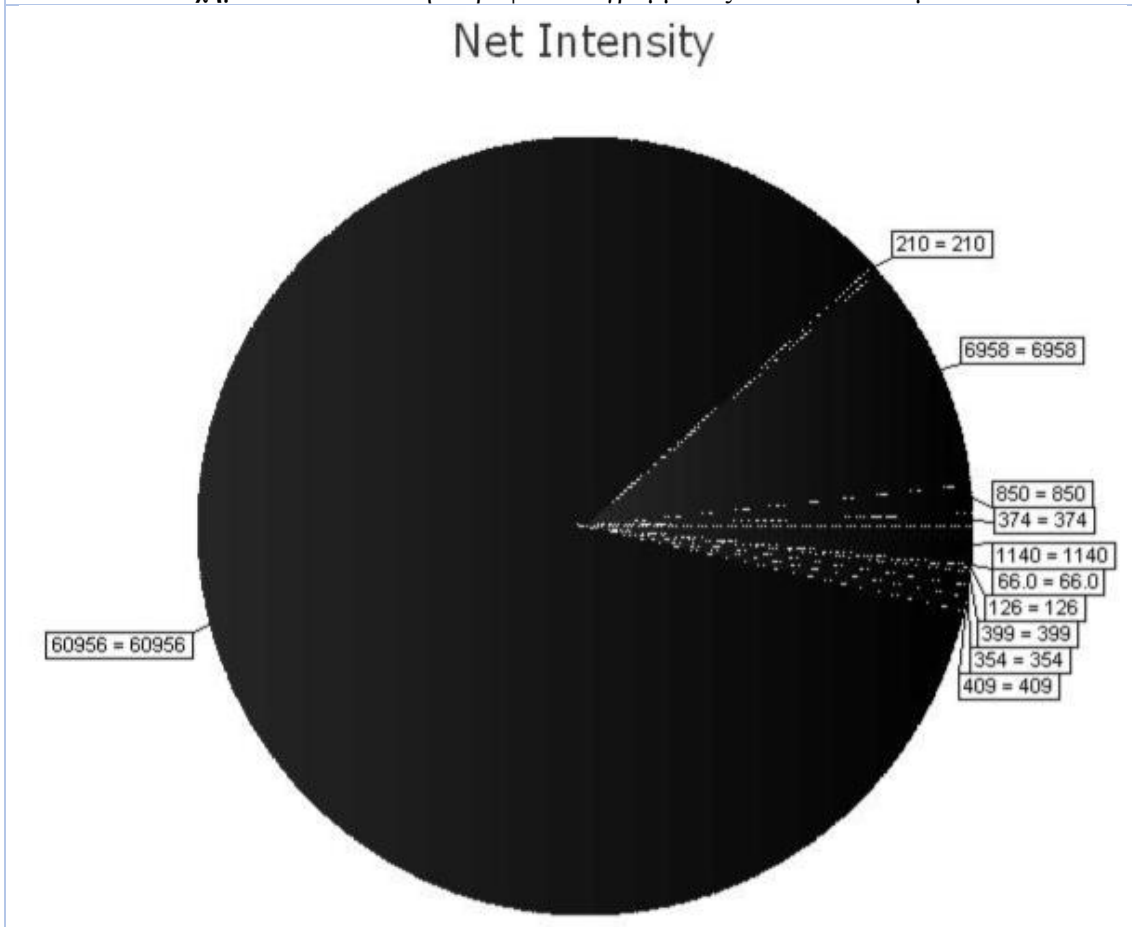
Σχήμα Π47: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 20^ο δοκιμίου



Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	■	0	Peak#1	PeakList#51	374	SAMPLE21.brml #1	42.449
Yes	█	■	1	Peak#2	PeakList#51	850	SAMPLE21.brml #1	43.564
Yes	█	■	2	Peak#3	PeakList#51	6958	SAMPLE21.brml #1	44.656
Yes	█	■	3	Peak#4	PeakList#51	210	SAMPLE21.brml #1	49.447
Yes	█	■	4	Peak#5	PeakList#51	60956	SAMPLE21.brml #1	52.012
Yes	█	■	5	Peak#6	PeakList#51	409	SAMPLE21.brml #1	76.602
Yes	█	■	6	Peak#7	PeakList#51	354	SAMPLE21.brml #1	92.953
Yes	█	■	7	Peak#8	PeakList#51	399	SAMPLE21.brml #1	95.258
Yes	█	■	8	Peak#9	PeakList#51	126	SAMPLE21.brml #1	98.664
Yes	█	■	9	Peak#10	PeakList#51	66.0	SAMPLE21.brml #1	112.796
Yes	█	■	10	Peak#11	PeakList#51	1140	SAMPLE21.brml #1	122.218

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
2.12776	374	954	0.6 %	n.a.
2.07588	850	1453	1.4 %	n.a.
2.02759	6958	7578	11.4 %	n.a.
1.84176	210	869	0.3 %	n.a.
1.75680	60956	61640	100.0 %	n.a.
1.24284	409	894	0.7 %	n.a.
1.06235	354	821	0.6 %	n.a.
1.04264	399	860	0.7 %	n.a.
1.01556	126	570	0.2 %	n.a.
0.92484	66.0	467	0.1 %	n.a.
0.87980	1140	1545	1.9 %	n.a.

Σχήμα Π49: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 21^{οο} δοκιμίου

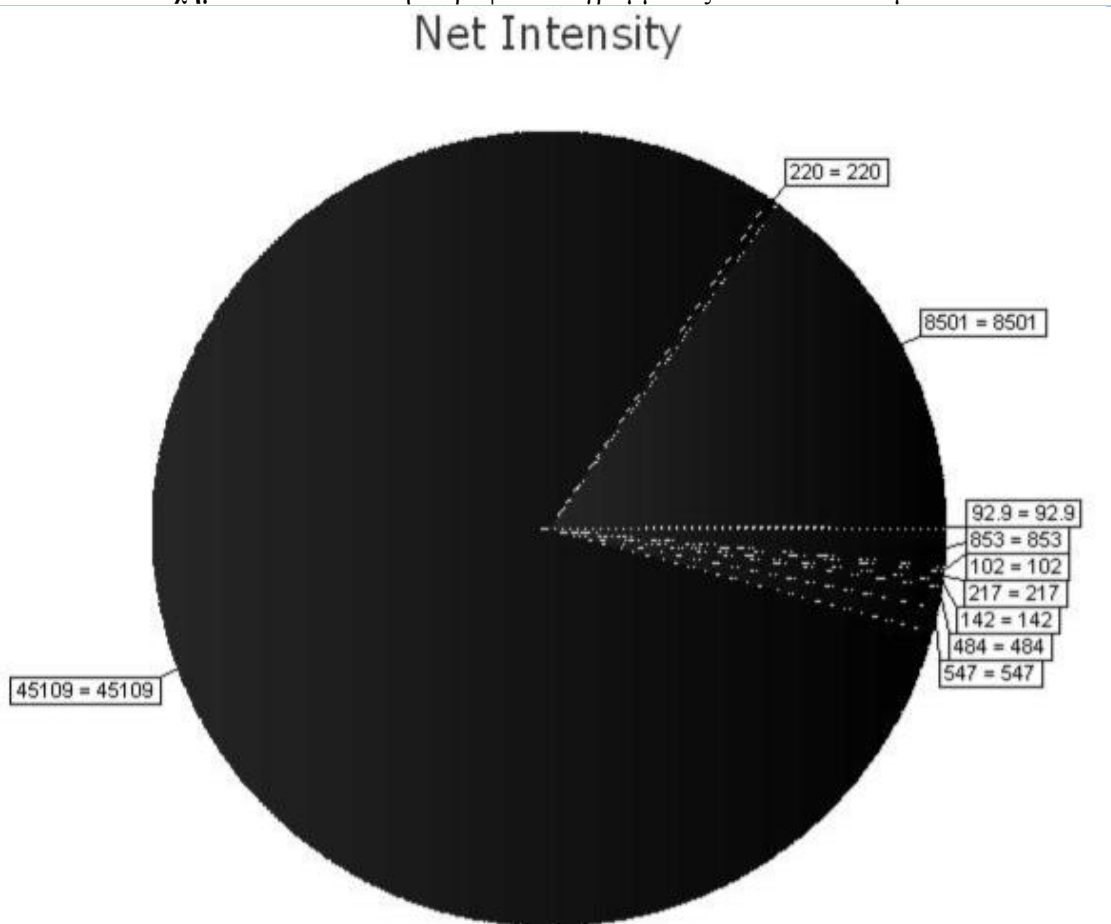


Σχήμα Π50: Ποσοστιαία Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 21^{οο} δοκιμίου

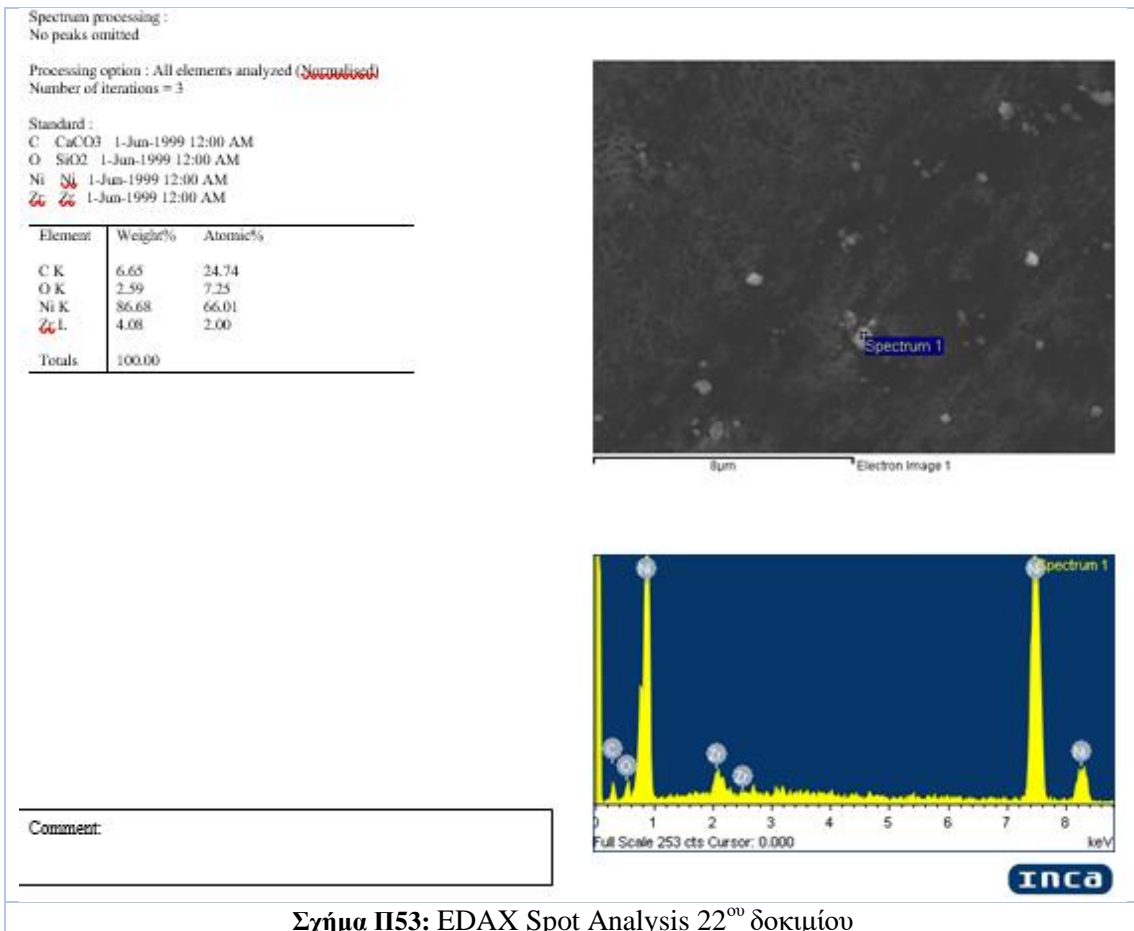
Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	■	0	Peak #1	Peak List #56	92.9	SAMPLE22.brml #1	42.562
Yes	█	■	1	Peak #2	Peak List #56	8501	SAMPLE22.brml #1	44.643
Yes	█	■	2	Peak #3	Peak List #56	220	SAMPLE22.brml #1	49.437
Yes	█	■	3	Peak #4	Peak List #56	45109	SAMPLE22.brml #1	52.002
Yes	█	■	4	Peak #5	Peak List #56	547	SAMPLE22.brml #1	76.531
Yes	█	■	5	Peak #6	Peak List #56	484	SAMPLE22.brml #1	93.061
Yes	█	■	6	Peak #7	Peak List #56	142	SAMPLE22.brml #1	94.997
Yes	█	■	7	Peak #8	Peak List #56	217	SAMPLE22.brml #1	98.578
Yes	█	■	8	Peak #9	Peak List #56	102	SAMPLE22.brml #1	112.760
Yes	█	■	9	Peak #10	Peak List #56	853	SAMPLE22.brml #1	122.227

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
2.12239	92.9	660	0.2 %	n.a.
2.02816	8501	9082	18.8 %	n.a.
1.84213	220	822	0.5 %	n.a.
1.75713	45109	45715	100.0 %	n.a.
1.24381	547	1074	1.2 %	n.a.
1.06140	484	972	1.1 %	n.a.
1.04481	142	623	0.3 %	n.a.
1.01622	217	682	0.5 %	n.a.
0.92503	102	520	0.2 %	n.a.
0.87976	853	1244	1.9 %	n.a.

Σχήμα Π51: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 22^ο δοκιμίου



Σχήμα Π52: Ποσοστιαία Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 22^ο δοκιμίου

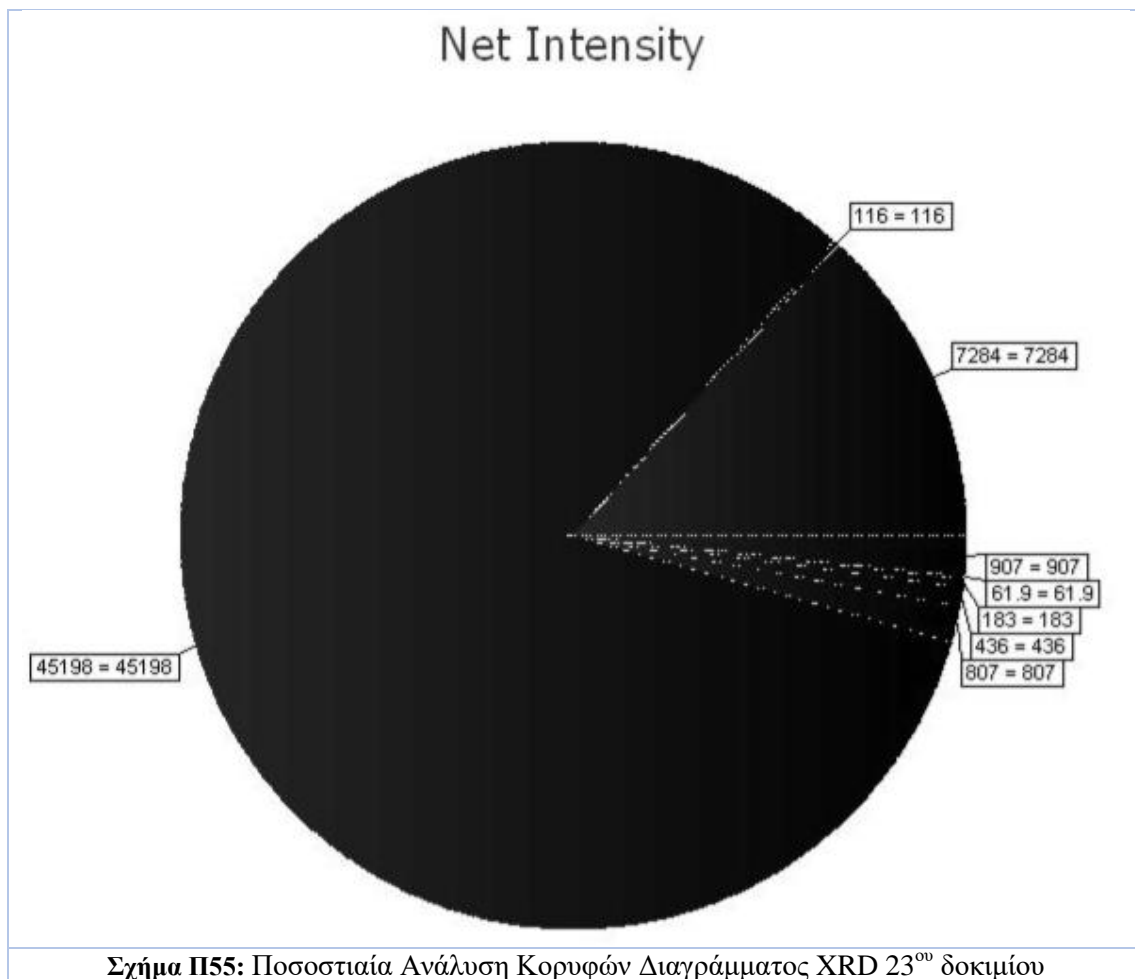


Σχήμα Π53: EDAX Spot Analysis 22⁰⁰ δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	█	0	Peak #1	Peak List#61	7284	SAMPLE23.brml #1	44.584
Yes	█	█	1	Peak #2	Peak List#61	116	SAMPLE23.brml #1	49.398
Yes	█	█	2	Peak #3	Peak List#61	45198	SAMPLE23.brml #1	51.993
Yes	█	█	3	Peak #4	Peak List#61	807	SAMPLE23.brml #1	76.576
Yes	█	█	4	Peak #5	Peak List#61	436	SAMPLE23.brml #1	93.092
Yes	█	█	5	Peak #6	Peak List#61	183	SAMPLE23.brml #1	98.491
Yes	█	█	6	Peak #7	Peak List#61	61.9	SAMPLE23.brml #1	112.545
Yes	█	█	7	Peak #8	Peak List#61	907	SAMPLE23.brml #1	122.209

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
2.03069	7284	7881	16.1 %	n.a.
1.84348	116	754	0.3 %	n.a.
1.75742	45198	45841	100.0 %	n.a.
1.24320	807	1323	1.8 %	n.a.
1.06113	436	943	1.0 %	n.a.
1.01688	183	676	0.4 %	n.a.
0.92619	61.9	501	0.1 %	n.a.
0.87984	907	1323	2.0 %	n.a.

Σχήμα Π54: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 23⁰⁰ δοκιμίου

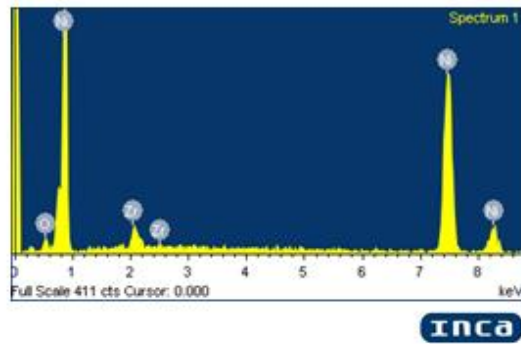
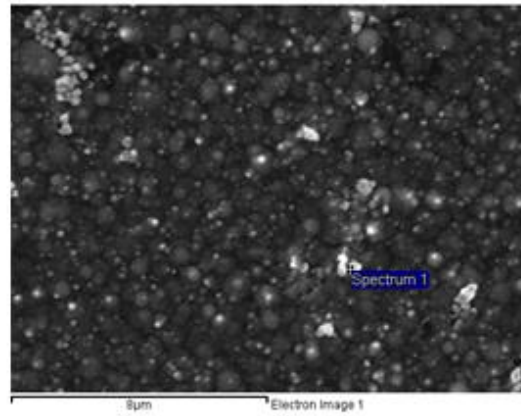


Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (~~Normalized~~)
Number of iterations = 3

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zr Zr 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	2.93	10.22
Ni K	90.04	85.48
Zr L	7.03	4.29
Totals	100.00	



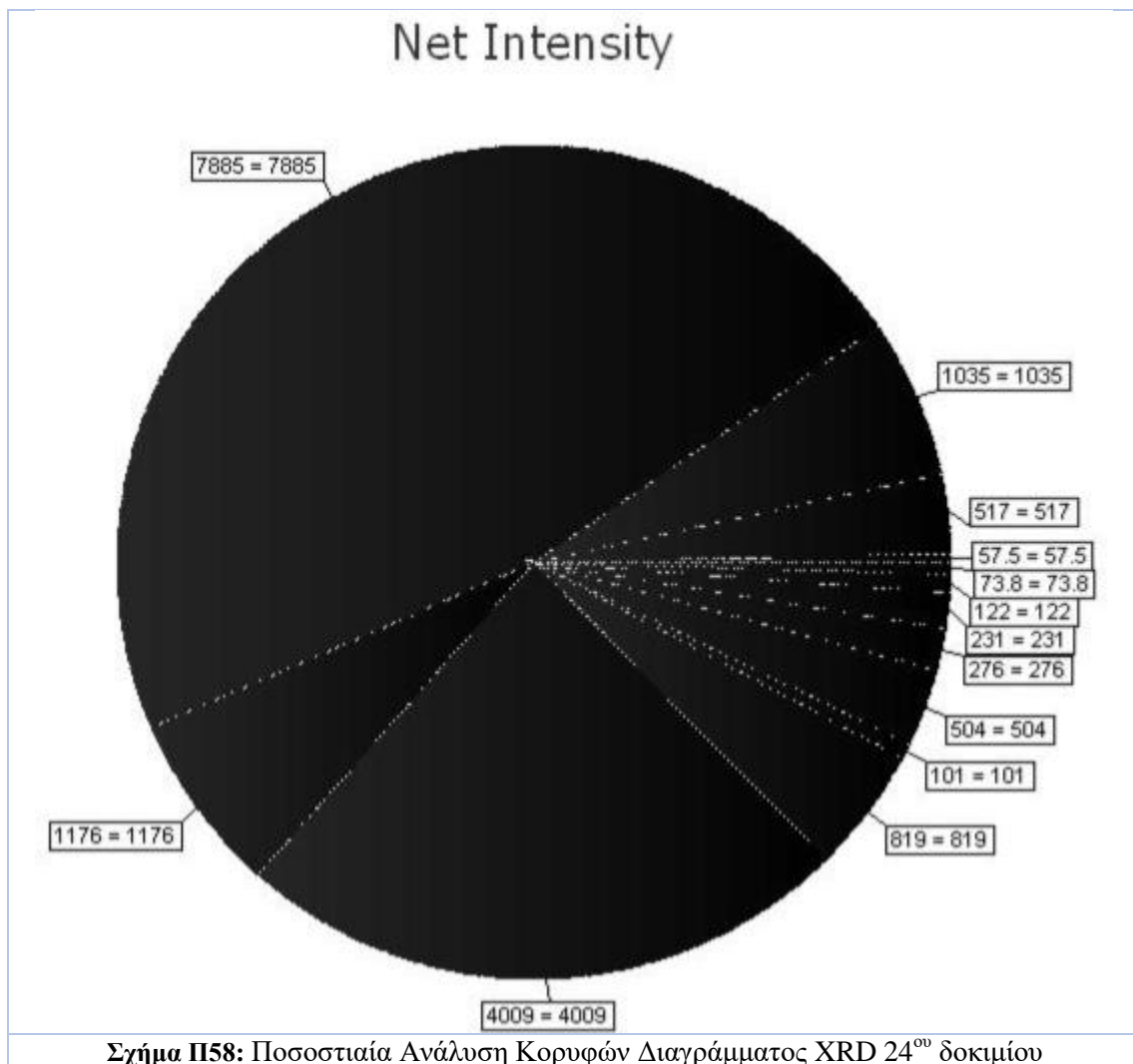
Comment:

Σχήμα Π56: EDAX Spot Analysis 23⁰⁰ δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes		■	0	Peak #1	Peak List#66	57.5	SAMPLE24.brml #1	6.612
Yes		■	1	Peak #2	Peak List#66	517	SAMPLE24.brml #1	42.462
Yes		■	2	Peak #3	Peak List#66	1035	SAMPLE24.brml #1	43.514
Yes		■	3	Peak #4	Peak List#66	7885	SAMPLE24.brml #1	44.586
Yes		■	4	Peak #5	Peak List#66	1176	SAMPLE24.brml #1	49.185
Yes		■	5	Peak #6	Peak List#66	4009	SAMPLE24.brml #1	51.977
Yes		■	6	Peak #7	Peak List#66	819	SAMPLE24.brml #1	76.571
Yes		■	7	Peak #8	Peak List#66	101	SAMPLE24.brml #1	87.373
Yes		■	8	Peak #9	Peak List#66	504	SAMPLE24.brml #1	92.871
Yes		■	9	Peak #10	Peak List#66	276	SAMPLE24.brml #1	95.074
Yes		■	10	Peak #11	Peak List#66	231	SAMPLE24.brml #1	98.568
Yes		■	11	Peak #12	Peak List#66	122	SAMPLE24.brml #1	112.530
Yes		■	12	Peak #13	Peak List#66	73.8	SAMPLE24.brml #1	121.996

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
13.35773	57.5	237	0.7 %	n.a.
2.12715	517	1029	6.6 %	n.a.
2.07810	1035	1554	13.1 %	n.a.
2.03060	7885	8410	100.0 %	n.a.
1.85097	1176	1714	14.9 %	n.a.
1.75792	4009	4547	50.8 %	n.a.
1.24326	819	1325	10.4 %	n.a.
1.11523	101	591	1.3 %	n.a.
1.06307	504	996	6.4 %	n.a.
1.04417	276	761	3.5 %	n.a.
1.01629	231	697	2.9 %	n.a.
0.92627	122	531	1.5 %	n.a.
0.88074	73.8	453	0.9 %	n.a.

Σχήμα Π57: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 24^{οο} δοκιμίου

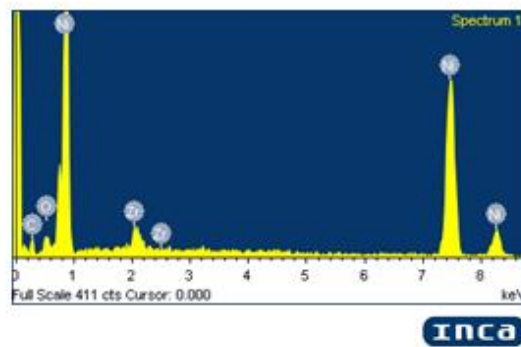
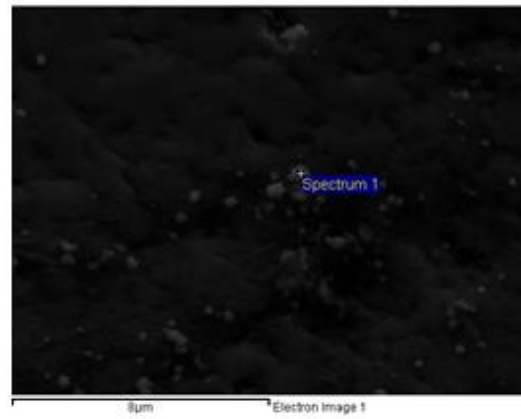


Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
C - CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O - SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni - Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zr - Zr 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	12.23	38.15
O K	4.18	9.79
Ni K	78.04	49.79
Zr L	5.55	2.28
Totals	100.00	



Comment:

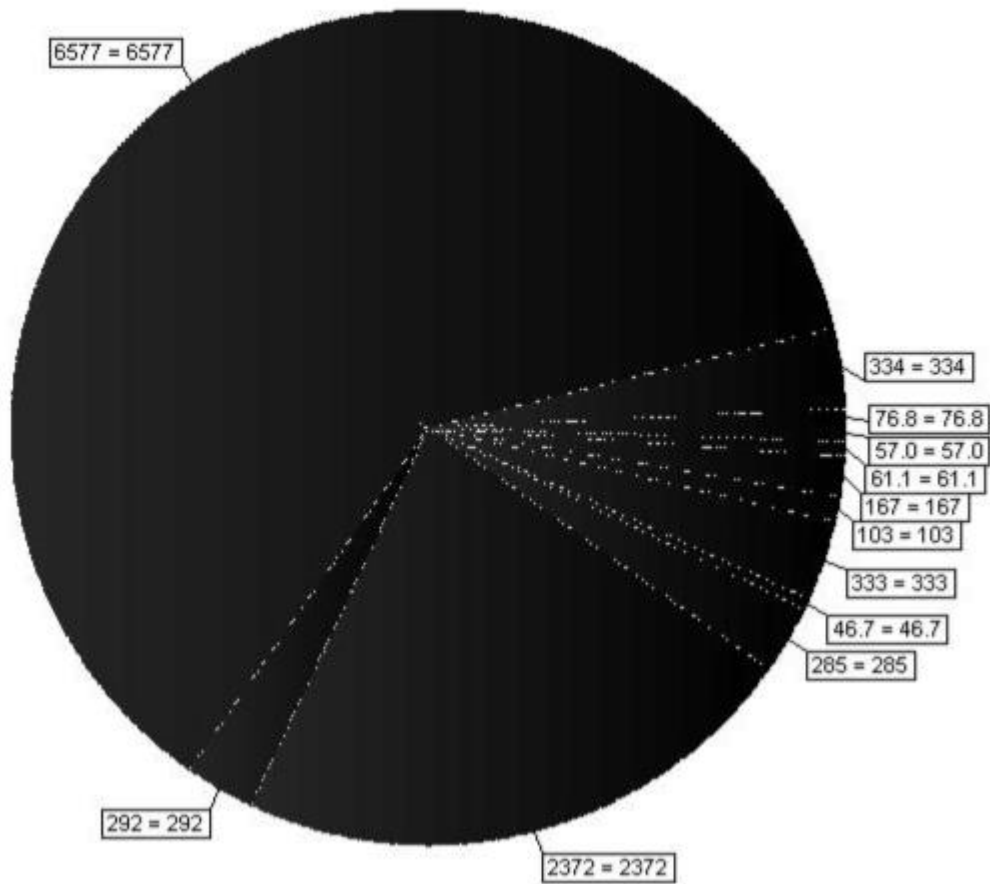
Σχήμα Π59: EDAX Spot Analysis 24⁰⁰ δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	■	0	Peak #1	Peak List#71	76.8	SAMPLE25.brml #1	42.762
Yes	█	■	1	Peak #2	Peak List#71	334	SAMPLE25.brml #1	43.795
Yes	█	■	2	Peak #3	Peak List#71	6577	SAMPLE25.brml #1	44.762
Yes	█	■	3	Peak #4	Peak List#71	292	SAMPLE25.brml #1	49.317
Yes	█	■	4	Peak #5	Peak List#71	2372	SAMPLE25.brml #1	52.132
Yes	█	■	5	Peak #6	Peak List#71	285	SAMPLE25.brml #1	76.671
Yes	█	■	6	Peak #7	Peak List#71	46.7	SAMPLE25.brml #1	87.447
Yes	█	■	7	Peak #8	Peak List#71	333	SAMPLE25.brml #1	93.139
Yes	█	■	8	Peak #9	Peak List#71	103	SAMPLE25.brml #1	95.066
Yes	█	■	9	Peak #10	Peak List#71	167	SAMPLE25.brml #1	98.665
Yes	█	■	10	Peak #11	Peak List#71	61.1	SAMPLE25.brml #1	112.544
Yes	█	■	11	Peak #12	Peak List#71	57.0	SAMPLE25.brml #1	122.278

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
2.11290	76.8	445	1.2 %	n.a.
2.06545	334	713	5.1 %	n.a.
2.02302	6577	6965	100.0 %	n.a.
1.84633	292	692	4.4 %	n.a.
1.75306	2372	2760	36.1 %	n.a.
1.24189	285	595	4.3 %	n.a.
1.11447	46.7	343	0.7 %	n.a.
1.06071	333	649	5.1 %	n.a.
1.04423	103	414	1.6 %	n.a.
1.01555	167	469	2.5 %	n.a.
0.92620	61.1	335	0.9 %	n.a.
0.87955	57.0	323	0.9 %	n.a.

Σχήμα Π60: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 25^ο δοκιμίου

Net Intensity



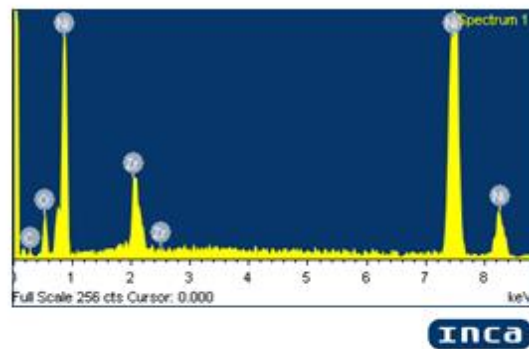
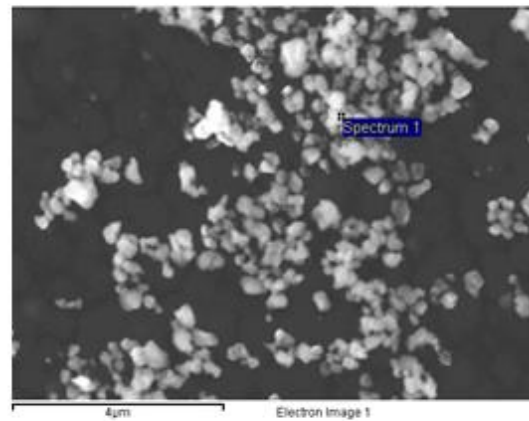
Σχήμα Π61: Ποσοστιαία Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 25^ο δοκιμίου

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	1.52	6.27
O K	6.59	20.34
Ni K	78.79	66.30
Zn L	13.10	7.09
Totals	100.00	



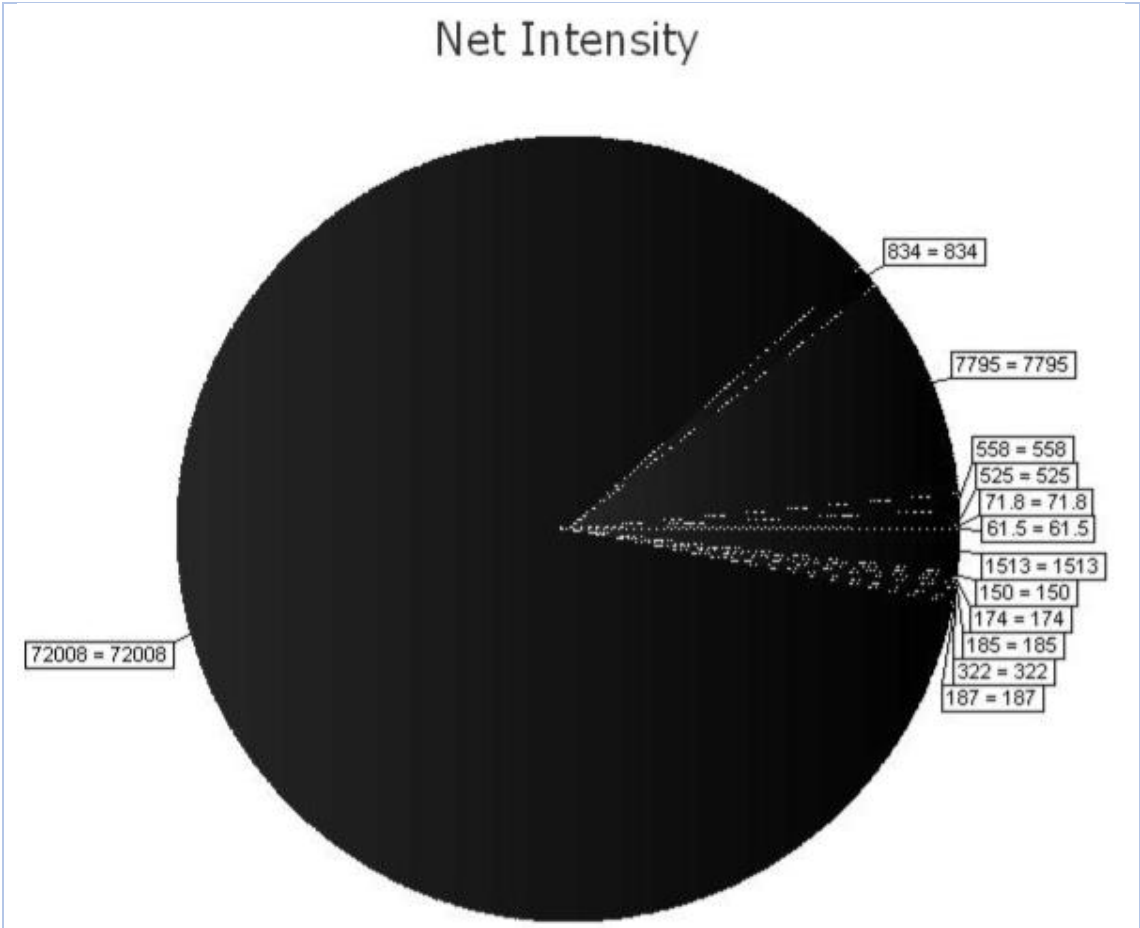
Comment:

Σχήμα Π62: EDAX Spot Analysis 25⁰⁰ δοκιμίου

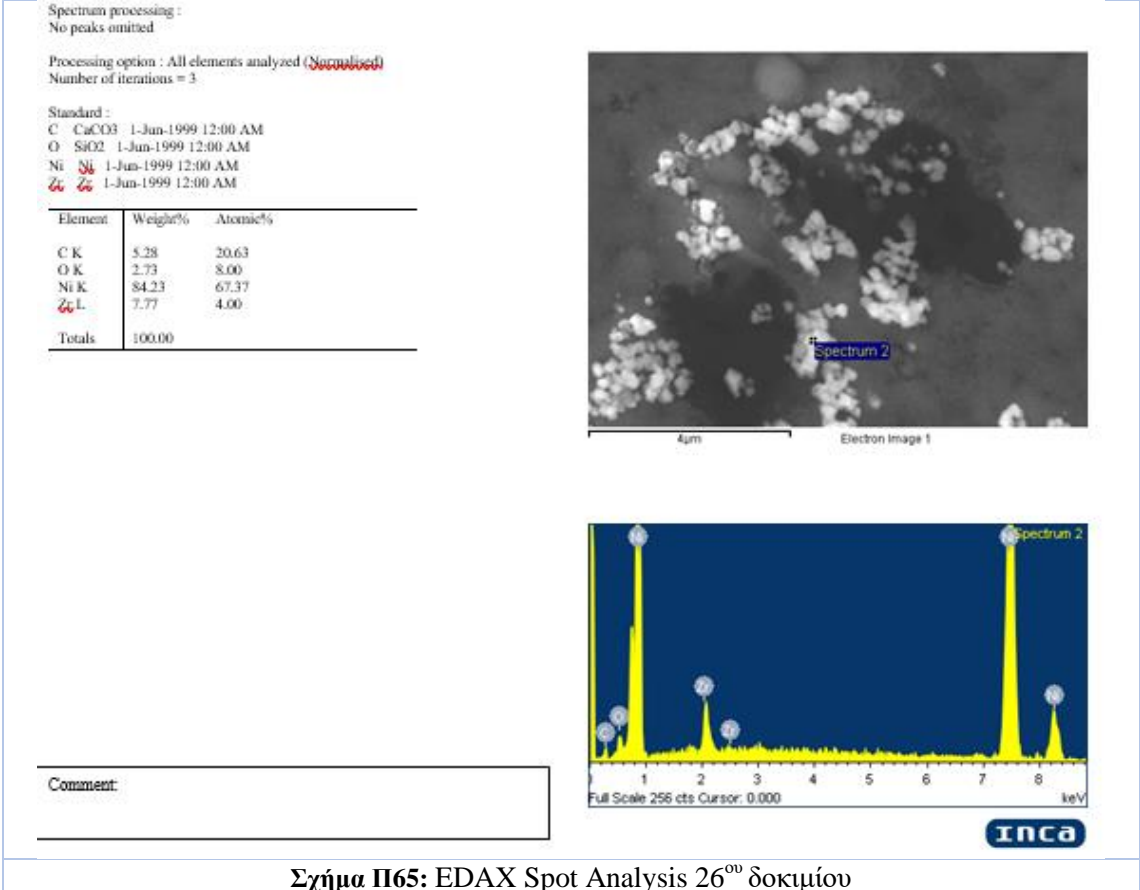
Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	■	0	Peak #1	Peak List#76	61.5	SAMPLE26.brml #1	28.119
Yes	█	■	1	Peak #2	Peak List#76	71.8	SAMPLE26.brml #1	31.729
Yes	█	■	2	Peak #3	Peak List#76	525	SAMPLE26.brml #1	42.388
Yes	█	■	3	Peak #4	Peak List#76	558	SAMPLE26.brml #1	43.562
Yes	█	■	4	Peak #5	Peak List#76	7795	SAMPLE26.brml #1	44.585
Yes	█	■	5	Peak #6	Peak List#76	834	SAMPLE26.brml #1	49.195
Yes	█	■	6	Peak #7	Peak List#76	72008	SAMPLE26.brml #1	51.984
Yes	█	■	7	Peak #8	Peak List#76	187	SAMPLE26.brml #1	76.544
Yes	█	■	8	Peak #9	Peak List#76	322	SAMPLE26.brml #1	92.964
Yes	█	■	9	Peak #10	Peak List#76	185	SAMPLE26.brml #1	95.046
Yes	█	■	10	Peak #11	Peak List#76	174	SAMPLE26.brml #1	98.527
Yes	█	■	11	Peak #12	Peak List#76	150	SAMPLE26.brml #1	112.458
Yes	█	■	12	Peak #13	Peak List#76	1513	SAMPLE26.brml #1	122.174

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
3.17088	61.5	611	0.1 %	n.a.
2.81786	71.8	627	0.1 %	n.a.
2.13066	525	1120	0.7 %	n.a.
2.07595	558	1166	0.8 %	n.a.
2.03068	7795	8413	10.8 %	n.a.
1.85060	834	1481	1.2 %	n.a.
1.75770	72008	72659	100.0 %	n.a.
1.24364	187	717	0.3 %	n.a.
1.06226	322	833	0.4 %	n.a.
1.04441	185	692	0.3 %	n.a.
1.01661	174	664	0.2 %	n.a.
0.92666	150	579	0.2 %	n.a.
0.87998	1513	1925	2.1 %	n.a.

Σχήμα Π63: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 2θ^ο δοκιμίου



Σχήμα Π64: Ποσοστιαία Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 26^{οο} δοκιμίου

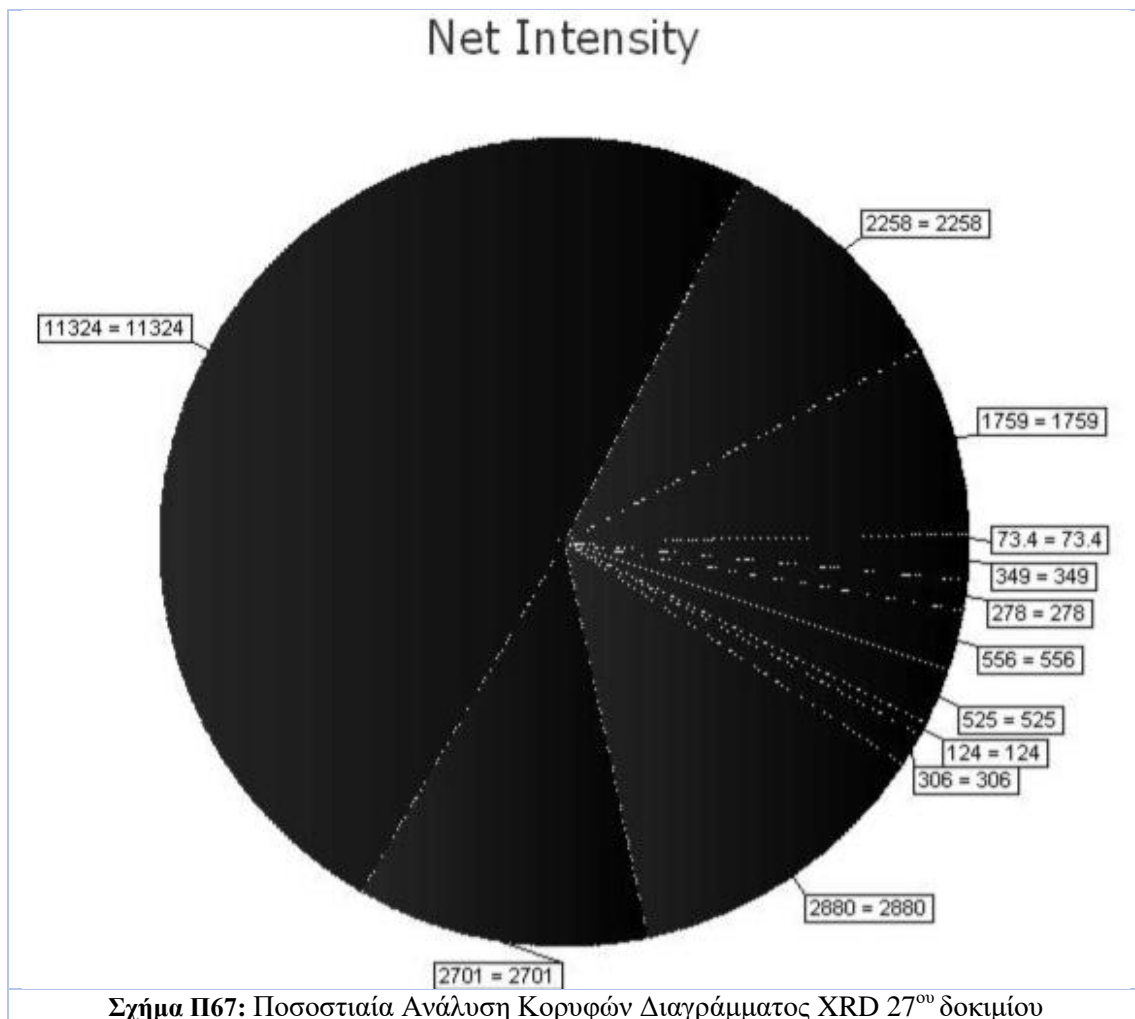


Σχήμα Π65: EDAX Spot Analysis 26^{οο} δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	■	0	Peak#1	PeakList#81	73.4	SAMPLE27.brml #1	10.937
Yes	█	■	1	Peak#2	PeakList#81	1759	SAMPLE27.brml #1	42.364
Yes	█	■	2	Peak#3	PeakList#81	2258	SAMPLE27.brml #1	43.493
Yes	█	■	3	Peak#4	PeakList#81	11324	SAMPLE27.brml #1	44.574
Yes	█	■	4	Peak#5	PeakList#81	2701	SAMPLE27.brml #1	49.167
Yes	█	■	5	Peak#6	PeakList#81	2880	SAMPLE27.brml #1	51.929
Yes	█	■	6	Peak#7	PeakList#81	306	SAMPLE27.brml #1	76.489
Yes	█	■	7	Peak#8	PeakList#81	124	SAMPLE27.brml #1	87.333
Yes	█	■	8	Peak#9	PeakList#81	525	SAMPLE27.brml #1	92.808
Yes	█	■	9	Peak#10	PeakList#81	556	SAMPLE27.brml #1	95.052
Yes	█	■	10	Peak#11	PeakList#81	278	SAMPLE27.brml #1	98.517
Yes	█	■	11	Peak#12	PeakList#81	349	SAMPLE27.brml #1	112.538

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
8.08270	73.4	548	0.6 %	n.a.
2.13182	1759	2353	15.5 %	n.a.
2.07906	2258	2864	19.9 %	n.a.
2.03113	11324	11940	100.0 %	n.a.
1.85158	2701	3332	23.8 %	n.a.
1.75941	2880	3502	25.4 %	n.a.
1.24439	306	843	2.7 %	n.a.
1.11564	124	655	1.1 %	n.a.
1.06363	525	1071	4.6 %	n.a.
1.04435	556	1096	4.9 %	n.a.
1.01668	278	790	2.5 %	n.a.
0.92623	349	791	3.1 %	n.a.

Σχήμα Π66: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 27^{ου} δοκιμίου

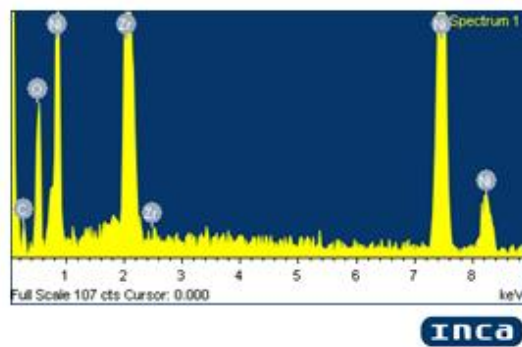
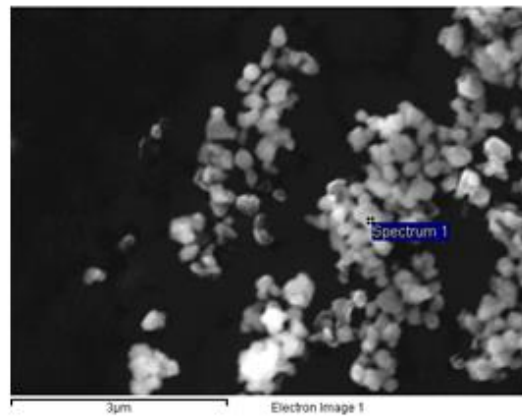


Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (~~Normalized~~)
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni ~~Ni~~ 1-Jun-1999 12:00 AM
~~Zn~~ ~~Zn~~ 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	9.96	29.39
O K	13.69	30.32
Ni K	49.49	29.86
Zn L	26.85	10.43
Totals	100.00	



Comment:

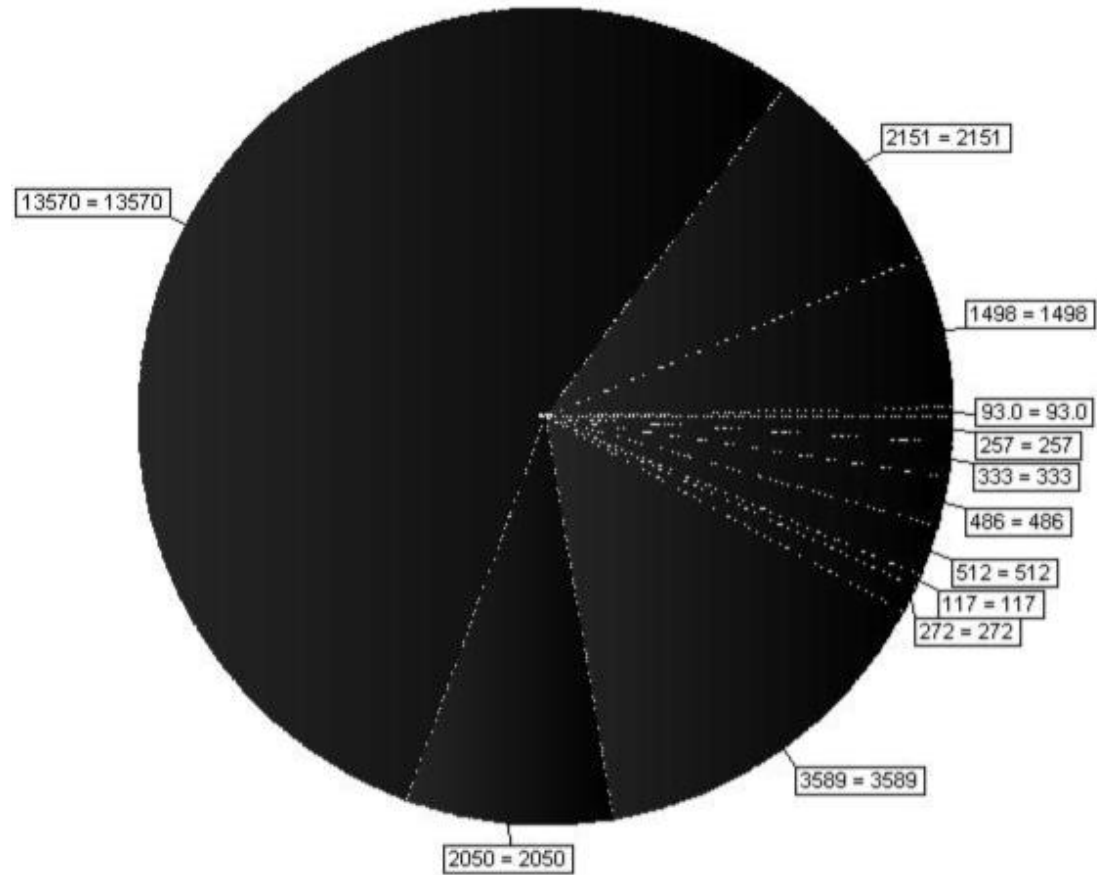
Σχήμα Π68: EDAX Spot Analysis 27⁰⁰ δοκιμίου

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan	Angle
Yes	█	■	0	Peak #1	PeakList#86	93.0	SAMPLE28.brml #1	28.167
Yes	█	■	1	Peak #2	PeakList#86	1498	SAMPLE28.brml #1	42.352
Yes	█	■	2	Peak #3	PeakList#86	2151	SAMPLE28.brml #1	43.455
Yes	█	■	3	Peak #4	PeakList#86	13570	SAMPLE28.brml #1	44.567
Yes	█	■	4	Peak #5	PeakList#86	2050	SAMPLE28.brml #1	49.169
Yes	█	■	5	Peak #6	PeakList#86	3589	SAMPLE28.brml #1	51.968
Yes	█	■	6	Peak #7	PeakList#86	272	SAMPLE28.brml #1	76.426
Yes	█	■	7	Peak #8	PeakList#86	117	SAMPLE28.brml #1	87.229
Yes	█	■	8	Peak #9	PeakList#86	512	SAMPLE28.brml #1	92.768
Yes	█	■	9	Peak #10	PeakList#86	486	SAMPLE28.brml #1	95.043
Yes	█	■	10	Peak #11	PeakList#86	333	SAMPLE28.brml #1	98.573
Yes	█	■	11	Peak #12	PeakList#86	257	SAMPLE28.brml #1	112.512

d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l
3.16556	93.0	619	0.7 %	n.a.
2.13243	1498	2096	11.0 %	n.a.
2.08083	2151	2771	15.8 %	n.a.
2.03142	13570	14209	100.0 %	n.a.
1.85153	2050	2717	15.1 %	n.a.
1.75821	3589	4234	26.5 %	n.a.
1.24526	272	811	2.0 %	n.a.
1.11670	117	638	0.9 %	n.a.
1.06398	512	1071	3.8 %	n.a.
1.04443	486	1047	3.6 %	n.a.
1.01625	333	873	2.5 %	n.a.
0.92637	257	709	1.9 %	n.a.

Σχήμα Π69: Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 28⁰⁰ δοκιμίου

Net Intensity



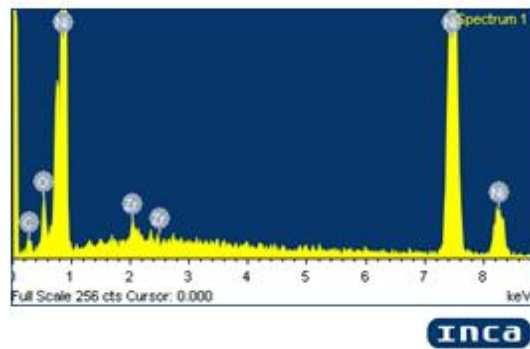
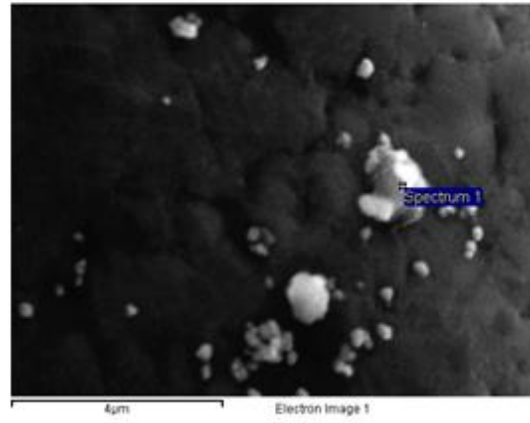
Σχήμα Π70: Ποσοστιαία Ανάλυση Κορυφών Διαγράμματος XRD 28^ο δοκιμίου

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalized)
Number of iterations = 3

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM
Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	6.18	22.23
O K	4.82	13.02
Ni K	86.17	63.41
Zn L	2.82	1.34
Totals	100.00	



Comment:

Σχήμα Π71: EDAX Spot Analysis 28⁰⁰ δοκιμίου