

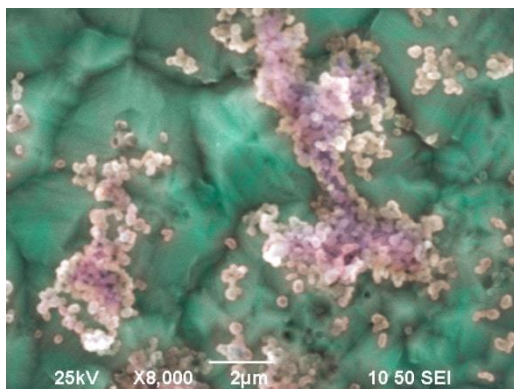


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΥΛΙΚΑ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ
ΚΑΙ ΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ
Ni/TiO₂ ΠΑΡΑΣΚΕΥΣΜΕΝΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ
ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΚΑΙ ΚΑΙ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΡΗΓΑ ΑΦΡΟΔΙΤΗ-ΑΡΧΟΝΤΟΥΛΑ



ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Κ. ΚΟΛΛΙΑ
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2019

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 εργασίας *«Η επίδραση της κουμαρίνης στη μικροδομή και τις ιδιότητες ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni και σύνθετων επικαλύψεων Ni/TiO₂ παρασκευασμένων σε συνθήκες συνεχούς και 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 ΕΜΠ.

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.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1.1. Νικέλιο και χρήσεις.....	7
1.2. Μεταλλικές Επικαλύψεις ή επιμεταλλώσεις.....	7
1.3. Ηλεκτροχημικές ή Γαλβανικές επιμεταλλώσεις.....	8
1.4. Ηλεκτρολυτική Επινικέλωση.....	9
1.4.1. Κατανόηση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης.....	9
1.4.2. Βασική διαδικασία Ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης.....	10
1.4.3. Ποσοστό Εναπόθεσης.....	11
1.4.4. Απόδοση Ρεύματος.....	12
1.4.5. Μέσο Παχος Επικάλυψης.....	13
1.4.6. Κατανομή Πάχους επίστρωσης.....	14
1.4.7. Κατανομή Ρεύματος.....	14
1.5. Χημεία και Διαλύματα επινικελώσεων.....	16
1.5.1. Διαλύματα Επινικέλωσης τύπου Watts.....	16
1.5.2. Λειτουργία των συστατικών.....	16
1.5.3. Ο ρόλος των προσθέτων.....	17
1.6. Διοξειδίο του Τιτανίου.....	20
1.6.1. Χρήσεις και Εφαρμογές.....	22
1.7. Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας.....	24
1.7.1. Επίδραση της Συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου στις ιδιότητες των σύνθετων υλικών.....	25
1.8. Κουμαρίνες.....	34
1.8.1. Ταξινόμηση κουμαρινών.....	35
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
2.1. Δημιουργία Δοκιμίων (Ni).....	42
2.1.1. Προκατεργασία δείγματος.....	42
2.1.2. Παρασκευή λουτρού.....	42
2.1.3. Συνθήκες ηλεκτρόλυσης.....	43
2.1.4. Πειραματική διάταξη.....	45
2.2. Μελέτη δομής, μορφολογίας επιφάνειας και μηχανικών ιδιοτήτων.....	45

2.2.1. Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	46
2.2.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (SEM-EDAX).....	48
2.2.3. Μικροσκληρότητα Vickers.....	49
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
3.1. Εισαγωγή.....	53
3.2. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X.....	54
3.3. Μορφολογία επιφάνειας δοκιμίων (SEM).....	75
3.4. Ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων TiO ₂ (EDAX).....	98
3.5. Μικροσκληρότητα κατά Vickers.....	100
3.6. Υπολογισμός πάχους δοκιμίων.....	105
3.7. Μορφολογία επιφάνειας δοκιμίων.....	107
3.7.1. Μακροσκοπική παρατήρηση.....	109
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	112
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	114
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	131

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου. Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής παρασκευάστηκαν απλές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου και σύνθετες επικαλύψεις Ni/TiO₂ σε υποστρώματα ορείχαλκου, από ηλεκτρολυτικό λουτρό τύπου Watts, παρουσία ενός γνωστού στη βιομηχανία επινικελώσεων οργανικού πρόσθετου της κουμαρίνης, υπό σταθερή θερμοκρασία λουτρού (θ=50 °C) και pH λουτρού (=4,4), με την επιβολή συνεχούς ρεύματος και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός της δομής τους με τη χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X (XRD) με σκοπό τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού. Ακολούθησε μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των απλών και σύνθετων επικαλύψεων και μετρήθηκε το ποσοστό των σωματιδίων τιτανίας που έχουν ενσωματωθεί στη μήτρα νικελίου με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDAX). Επιπλέον αυτή η τεχνική χρησιμοποιήθηκε και για την ανίχνευση στοιχειακού άνθρακα, ως ένδειξη παρουσίας του πρόσθετου στα δοκίμια. Τέλος μελετήθηκε η μικροσκληρότητα κατά Vickers και το πάχος απόθεσης των επικαλύψεων.

Διαπιστώθηκε ότι η επιφάνεια των σύνθετων αποθεμάτων νικελίου, ως επί το πλείστον, είναι τραχιά λόγω της κουμαρίνης με χαρακτηριστικό στροβιλισμό και μακροσκοπικά ιδιαίτερα στιλπνή. Αντίθετα, οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/TiO₂ έχουν πιο λεία επιφάνεια ενδεχομένως λόγω της συναπόθεσης των σωματιδίων τιτανίας. Οι προσανατολισμοί των κρυσταλλιτών νικελίου διαφέρουν ανάλογα με τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Το ποσοστό %κ.β. συναποτιθέμενων σωματιδίων τιτανίας είναι αρκετά υψηλό και το ποσοστό %κ.β. στοιχειακού άνθρακα επιβεβαιώνει την προσρόφηση του οργανικού πρόσθετου κουμαρίνης στο μεταλλικό πλέγμα. Τέλος, από τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων επικαλύψεων διαπιστώθηκε ότι η σκληρότητά τους είναι αυξημένη.

ABSTRACT

The diploma thesis was realized in the Laboratory of General Chemistry, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens. In the frame of this research, were investigated firstly the effect of varying the electroplating conditions at constant temperature and *pH* of the electrolytic solution and secondly the effect on composites of the crystalline development, the morphological characteristics and the mechanical properties of both addition TiO_2 particles and an organic additive, the coumarin.

The pure Ni and Ni/TiO_2 electrodeposits were obtained by direct current and pulse current techniques, on brass electrodes, from a Watts type bath in presence of a well known additive in nickel electroplating, the coumarin.

The X-ray Diffraction technique (XRD) was used in order to determine the texture of the electrocoatings. The study of the morphology of the surfaces and the detection of carbon element, as an indication for the coumarin presence, as well as the estimation of the TiO_2 particles incorporation percentage into the metal matrix, were attained by the application of Scanning Electron Microscopy (SEM) technique in combination with EDAX. Vickers microhardness of the deposits was tested as well as the roughness of their surfaces.

From the study of the Ni/TiO_2 composites, it was found that the surface of the deposits is smooth and microcrystalline. Their Vickers microhardness is increased. Also, it was found out that that the nickel crystallites oriented development depends from the electrolysis conditions. The % percentage content, in the nickel matrix, of TiO_2 particles is high while the carbon % percentage confirms the adsorption of coumarin.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Νικέλιο και οι χρήσεις του



Το νικέλιο αποτελεί το 5ο 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, 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 είναι η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητες που διαθέτει.

Το νικέλιο χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα μέσω του κράματος του σιδηρονικέλιου (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%).^[1]



1.2 Μεταλλικές επικαλύψεις ή επιμεταλλώσεις

Η προστασία μέσω μεταλλικών επικαλύψεων ή επιμεταλλώσεων (metal coatings, metallizing, metallische Ueberzuege) επιτυγχάνεται με σχετικά λεπτές στοιβάδες (στη

περίπτωση των ηλεκτροχημικών επιμεταλλώσεων 8-10 μm) που εφαρμόζονται στην επιφάνεια με διάφορους μεθόδους. Ως πλεονεκτήματα των μεταλλικών επικαλύψεων μπορούν να θεωρηθούν:

- Η σημαντική αντιδιαβρωτική ικανότητα
- Η υψηλή μηχανική αντοχή και
- Η καλή αισθητικά εμφάνιση της επιφάνειας.

Ως μειονεκτήματα μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- είναι εξαιρετικά δυσχερής η επίτευξη μεταλλικών επικαλύψεων χωρίς ελαττώματα, πόρους, ασυνέχεια, κ.ά.
- στην περίπτωση των γαλβανικών επιμεταλλώσεων συχνά εκλύεται υδρογόνο το οποίο μπορεί να προκαλέσει ρωγμές στην επικάλυψη,
- υψηλές εφελκυστικές και θλιπτικές τάσεις αναπτύσσονται στις επικαλύψεις που επίσης μπορούν να προκαλέσουν ρωγμές και
- τέλος η πρόσφυση της μεταλλικής επικάλυψης με το υποκείμενο μέταλλο (υπόστρωμα, substrate, Untergrund) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη προκατεργασία της επιφάνειας (π.χ. κατάλοιπα χημικών από τη φάση της απολίπανσης ή και της αποξείδωσης επιδρούν αρνητικά στη πρόσφυση).

Παρόλα αυτά η εφαρμογή των μεταλλικών επικαλύψεων είναι ευρύτατη. Οι μεταλλικές επικαλύψεις εντάσσονται στο εκτεταμένο αντικείμενο των επιφανειακών κατεργασιών.

1.3 Ηλεκτροχημικές ή γαλβανικές επιμεταλλώσεις

Ως γαλβανική επιμετάλλωση (electroplating, Galvanotechnik) νοείται η καθοδική αποβολή μετάλλου στην επιφάνεια μεταλλικών υλικών από ηλεκτρολυτικά λουτρά τα οποία περιέχουν το προς απόθεση μέταλλο. Τα σημαντικότερα μεταλλικά υλικά που επιμεταλλώνονται είναι:

- τα σιδηρούχα υλικά
- ο χαλκός και
- τα κράματά τους.

Ως επιμεταλλώσεις χρησιμοποιούνται εκτός των ευγενών μετάλλων (Au, Ag, Pt, Rh, κ.ά.) κυρίως τα εξής μέταλλα ή και κράματα:

- ο χαλκός
- το νικέλιο
- το χρώμιο
- ο ψευδάργυρος
- το κάδμιο
- ο κασσίτερος
- ο ορείχαλκος (CuZn)
- σιδηρονικέλιο (FeNi)

Συνήθως οι επιμεταλλώσεις χρησιμοποιούνται υπό μορφή πολλαπλών στοιβάδων, όπως π.χ. ο γνωστός συνδυασμός Cu- Ni-Cr ή και Cu- CuZn- Cr χρώμιο.^[2]

1.4 Ηλεκτρολυτική επινικέλωση

Η τεχνολογία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης του νικελίου αναπτύχθηκε εκτενώς, ιδίως τις τελευταίες πέντε δεκαετίες, για να καταστήσει δυνατή την αποτελεσματική παραγωγή ευρέος φάσματος βιομηχανικών επικαλύψεων τόσο για διακοσμητικές όσο και για λειτουργικές εφαρμογές. Το νικέλιο ως ηλεκτρολυτική επίστρωση είναι εμπορικά σημαντικό, με άνω των 150.000 τόνων ετησίως παγκοσμίως. Αυτή η ευρεία χρήση αντανακλά τις χρήσιμες ιδιότητες και την ευελιξία του νικελίου ως επίστρωση. Ένα χαρακτηριστικό του ως ηλεκτρολυτική επίστρωση είναι ότι, τροποποιώντας τη σύνθεση του ηλεκτρολύτη και τις συνθήκες λειτουργίας, οι ιδιότητες και η εμφάνιση του νικελίου μπορούν να προσαρμοστούν για την κάλυψη συγκεκριμένων αναγκών.

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση με νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως για την ενίσχυση της χρησιμότητας, της αξίας και των πωλήσεων καταναλωτικών αγαθών και προϊόντων. Άλλες επικαλύψεις νικελίου χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων, όπως αντοχή στη φθορά, αντίσταση στην θερμότητα ή αντοχή στη διάβρωση. Σε πολλές σημαντικές εφαρμογές, οι επικαλύψεις νικελίου εξυπηρετούν τον διπλό ρόλο της παροχής μιας λαμπερής διακοσμητικής επικάλυψης και προσδίδοντας βελτιωμένη αντοχή στη διάβρωση ή άλλες λειτουργικές ιδιότητες.

1.4.1 Κατανόηση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης

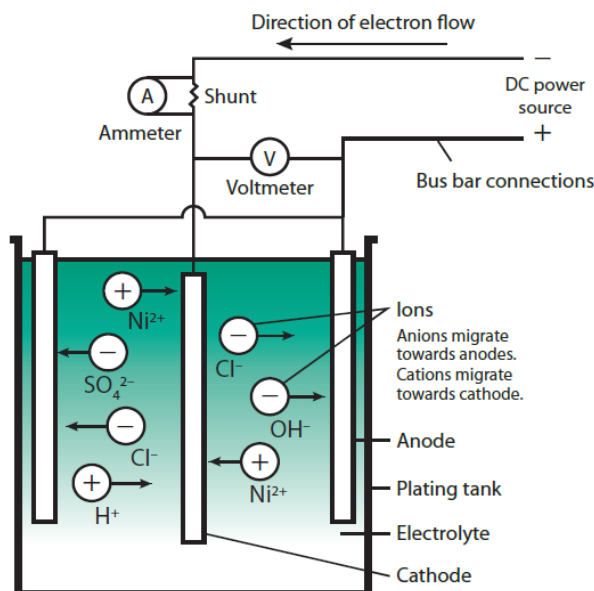
Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση είναι μια διαδικασία για την εναπόθεση ενός στρώματος μετάλλου πάνω σε ένα υπόστρωμα, για την ενίσχυση της εμφάνισης ή των

ιδιοτήτων του στοιχείου. Η ηλεκτρολυτική επικάλυψη είναι μια μορφή της ηλεκτροαπόθεσης. Παρόλο που μια ευρεία ποικιλία μετάλλων μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις, η παρούσα εργασία θα ασχοληθεί με την ηλεκτρολυτική επικάλυψη νικελίου.

1.4.2 Βασική διαδικασία ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης

Η διαδικασία ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης ουσιαστικά περιλαμβάνει τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ δύο ηλεκτροδίων βυθισμένα σε ηλεκτρολύτη. Το θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο είναι γνωστό ως η άνοδος ενώ το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο είναι η κάθοδος. Ο ηλεκτρολύτης περιέχει ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια ή ιόντα. Όταν υπάρχει ηλεκτρικό δυναμικό ή τάση που εφαρμόζονται μεταξύ των ηλεκτροδίων αυτά τα ιόντα μεταναστεύουν προς το ηλεκτρόδιο με το αντίθετη φόρτιση - θετικά φορτισμένα ιόντα στην κάθοδο και αρνητικά φορτισμένα ιόντα στην άνοδο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ηλεκτρονίων, που είναι μια ροή ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων, έτσι κλείνει το ηλεκτρικό κύκλωμα. Η ηλεκτρική ενέργεια παρέχεται από μια πηγή συνεχούς ρεύματος, όπως ένας ανορθωτής. Το βασικό ηλεκτρικό κύκλωμα απεικονίζεται στο Σχήμα 1.1.

Σχήμα 1.1
Βασικό ηλεκτρικό
κύκλωμα
ηλεκτρολυτικής
επιμετάλλωσης



Γενικά, στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, οι άνοδοι αποτελούνται από το μέταλλο που αποτίθεται. Αυτές αναφέρονται ως «θυσιαζόμενες» άνοδοι.

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης, τα θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα οδηγούνται στην κάθοδο (στο προς επίστροφή αντικείμενο) στην εναπόθεση μετάλλου στην επιφάνεια της. Η αντίστροφη επίδραση συμβαίνει στην άνοδο και με την «θυσιαζόμενη» άνοδο, σχηματίζονται μεταλλικά ιόντα μέσω της διάλυσης.

Για το νικέλιο, ο ηλεκτρολύτης περιέχει διαλυτά άλατα νικελίου μαζί με άλλα συστατικά τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω. Όταν διαλύονται, τα άλατα νικελίου διασπώνται σε δισθενή, θετικά φορτισμένα ιόντα νικελίου (Ni^{++}) και σε αρνητικά φορτισμένα ιόντα. Όταν ρέει ρεύμα, τα θετικά ιόντα αντιδρούν με δύο ηλεκτρόνια και μετατρέπονται σε μεταλλικό νικέλιο στην επιφάνεια της καθόδου. Στην άνοδο, το μεταλλικό νικέλιο διαλύεται για να σχηματίσει δισθενή, θετικά φορτισμένα ιόντα που εισέρχονται στο διάλυμα. Τα ιόντα νικελίου που εκκενώνονται στην κάθοδο ανατροφοδοτούνται έτσι από αυτά που σχηματίζονται στην άνοδο.

1.4.3 Ποσοστό εναπόθεσης

Στην ηλεκτραπόθεση, ο Michael Faraday έδειξε ότι η ποσότητα μετάλλου που έχει αποτεθεί στην κάθοδο και η ποσότητα που μετάλλου που έχει διαλυθεί από την άνοδο είναι άμεσα ανάλογες με την ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που πέρασε - με άλλα λόγια το ρεύμα και τη χρόνο ηλεκτραπόθεσης.

Ο Faraday επίσης συσχετίζει την ποσότητα εναπόθεσης ή διάλυσης ενός συγκεκριμένου μετάλλου, με το ατομικό του βάρος και τον αριθμό των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Ο αριθμός των εμπλεκόμενων ηλεκτρονίων ορίζεται ως το σθένος του μετάλλου. Το ατομικό βάρος διαιρούμενο με το σθένος αναφέρεται ως χημικό ισοδύναμο ή ισοδύναμο βάρος του μετάλλου.

Ο Faraday έδειξε ότι η ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την εναπόθεση ή τη διάλυση ενός 1 γραμμαρίου ισοδύναμου ενός μετάλλου είναι μια σταθερά και έχει μια τιμή 96.500 C (A·s). Αυτή είναι γνωστή ως η σταθερά του Faraday.

Χρησιμοποιώντας αυτές τις σχέσεις, μπορεί να αποδειχθεί ότι το βάρος του νικελίου που έχει εναποτεθεί στην κάθοδο και η ποσότητα που έχει διαλυθεί από την άνοδο μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη έκφραση:

$$W = 1.095 I \cdot t$$

Όπου W είναι η ποσότητα νικελίου που έχει εναποτεθεί στην κάθοδο (ή έχει διαλυθεί από την άνοδο) σε γραμμάρια, I η ένταση ρεύματος που ρέει μέσω της δεξαμενής επιμετάλλωσης σε A και t είναι ο χρόνος διαρκεί η ηλεκτρόλυση, σε ώρες.

Αυτό προϋποθέτει ότι όλο το ρεύμα χρησιμοποιείται αποτελεσματικά στην εναπόθεση ή τη διάλυση του νικελίου.

Ο παράγοντας 1.095 στον παραπάνω τύπο προέρχεται από το έργο του Faraday που συζητήθηκε στην προηγούμενη σελίδα. Για το νικέλιο, το ατομικό βάρος είναι 58,70 και το σθένος είναι 2, δίνοντας ισοδύναμο βάρος 29,35. Ως εκ τούτου, 26.799 A·h θα εναποθέσουν (ή θα διαλύσουν) 29,35 g Ni ή 1,095 g/A·

Γίνεται επομένως φανερό ότι απόδοση ρεύματος 100% σημαίνει ότι μια A·h θα εναποθέσει (ή θα διαλύσει) 1.095 g Ni.

1.4.4 Απόδοση ρεύματος

Στην πράξη, μπορούν να εμφανιστούν δευτερογενείς ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες καταναλώνουν μικρό ποσοστό του ρεύματος. Συνήθως, μια μικρή ποσότητα ρεύματος καταναλώνεται στην εκκένωση ιόντων υδρογόνου από το νερό. Το αποφορτισμένο υδρογόνο δημιουργεί φυσαλίδες αερίου υδρογόνου στην επιφάνεια της καθόδου.

Η απόδοση ρεύματος καθόδου εκφράζεται ως το ποσοστό του ρεύματος της πραγματικής εναπόθεσης νικελίου στην κάθοδο προς το συνολικό ρεύμα που εφαρμόζεται. Ομοίως, η απόδοση ρεύματος ανόδου αναφέρεται στο ποσοστό του ρεύματος της παραγωγής των ιόντων νικελίου στην άνοδο.

Η απόδοση του καθοδικού ρεύματος, διαφόρων διαλυμάτων νικελίου μπορεί να κυμαίνεται από 90% έως 97%. Οι χαμηλότερες τιμές είναι χαρακτηριστικές για ορισμένα διαλύματα νικελίου τα οποία έχουν διαμορφωθεί ώστε να παρέχουν μέγιστη επίπεδη στιλπνότητα σε χαμηλά πάχη. Οι τιμές 96% επιτυγχάνονται συνήθως σε διαλύματα νικελίου χωρίς πρόσθετα. Χρησιμοποιείται συνήθως ποσοστό 95,5% για σκοπούς εκτίμησης λόγω έλλειψης ακριβών αριθμών.

Η απόδοση της ανόδου για τη διάλυση του νικελίου είναι σχεδόν πάντα 100%, διατηρώντας τα επίπεδα pH και χλωρίου εντός των κανονικών ορίων λειτουργίας.

Επειδή η αποδοτικότητα της καθόδου είναι γενικά χαμηλότερη από την απόδοση της ανόδου, η συγκέντρωση ιόντων νικελίου και το pH του διαλύματος θα αυξηθεί αργά

κατά τη διάρκεια της λειτουργίας. Εντούτοις, σε πολλές περιπτώσεις, η αύξηση της συγκέντρωσης νικελίου μπορεί να αντισταθμιστεί από απώλειες διαλύματος μέσω διαρροών.

1.4.5 Μέσο πάχος επικάλυψης

Το μέσο πάχος επικάλυψης μπορεί να ληφθεί διαιρώντας το βάρος που έχει εναποτεθεί (σε g) από το προϊόν νικέλιο, πυκνότητας ($8.907 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) και της επιφάνειας περιοχή που πρόκειται να επιμεταλλωθεί (σε dm^2). Στη συνέχεια πολλαπλασιάζεται με το 100 για να αποδοθεί το πάχος σε μικρόμετρα (μm).

Εναλλακτικά, το μέσο πάχος μπορεί να υπολογιστεί απευθείας από το ρεύμα και τον χρόνο χρησιμοποιώντας τον ακόλουθο τύπο:

$$T = \frac{12.294 I \cdot t}{A}$$

Όπου T είναι το μέσο πάχος (μm) και A είναι η επιφάνεια που είναι επιμεταλλωμένη (dm^2), I είναι το ρεύμα που ρέει μέσω της δεξαμενής επιμετάλλωσης σε A και t είναι ο χρόνος που το ρεύμα ρέει σε ώρες.

Ο παραπάνω υπολογισμός βασίζεται σε απόδοση ρεύματος καθόδου ίσης με 100%.

Ο λόγος του ρεύματος προς την επιφάνεια επικάλυψης I / A είναι γνωστός ως πυκνότητα ρεύματος. Επομένως, θα παρατηρηθεί ότι το μέσο πάχος εξαρτάται από την πυκνότητα και το χρόνο ρεύματος, ενώ η μάζα του νικελίου που αποτίθεται (ή διαλύεται από την άνοδο) εξαρτάται από το ρεύμα και το χρόνο. Συνήθως σε επιμετάλλωση με νικέλιο, η πυκνότητα ρεύματος θα εκφραστεί ως $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

Στην πράξη θα είναι βέβαια χρήσιμο να αναφερθούμε σε πίνακες για την εκτίμηση των $A \cdot h$ ή του ρεύματος και του χρόνου που απαιτούνται για την επίτευξη ενός επιθυμητού μέσου πάχους (Βλέπε Πίνακα 1.1).

Πίνακας 1.1

Χρόνος ηλεκτραπόθεσης Ni σε διάφορες πυκνότητες ρεύματος

Time in minutes to deposit the indicated average thickness of nickel at various current densities.								
Current Density (A dm ⁻²)	5 μm	10 μm	15 μm	20 μm	25 μm	30 μm	40 μm	50 μm
1	26	51	77	100	128	154	200	255
1.5	17	34	51	68	85	102	140	170
2	13	26	39	51	65	78	100	130
2.5	11	22	32	42	53	64	84	105
3	8.5	17	26	34	43	52	68	85
4	6.5	13	20	26	33	40	51	65
5	5	10	15	20	25	30	41	50
6	4.5	8.5	13	17	22	26	34	43

Based on 95.5% cathode current efficiency.

1.4.6 Κατανομή πάχους επίστρωσης

Ιδιαίτερα σε μορφοποιημένα εξαρτήματα, το πάχος εναπόθεσης δεν θα είναι κανονικά ομοιόμορφο. Το πραγματικό πάχος σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας αναφέρεται συνήθως ως τοπικό πάχος. Ένα ελάχιστο τοπικό πάχος για την επίστρωση συνήθως καθορίζεται για να διασφαλιστούν οι επιθυμητές απαιτήσεις απόδοσης.

Επομένως, είναι σημαντικό να κατανοήσουμε τους παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή πάχους της επίστρωσης. Αυτοί οι παράγοντες είναι η κατανομή ρεύματος και η διεισδυτικότητα (throwing power) του διαλύματος επιμετάλλωσης.

1.4.7 Κατανομή ρεύματος

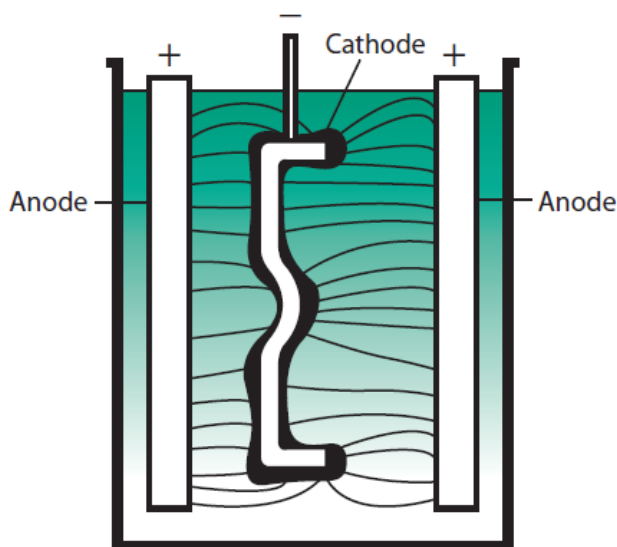
Το πραγματικό πάχος σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας εξαρτάται κυρίως από την πυκνότητα ρεύματος σε αυτό το σημείο. Η κατανομή ρεύματος καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από γεωμετρικούς παράγοντες όπως το σχήμα του αντικειμένου που πρόκειται να επιμεταλλωθεί, η θέση του εξαρτήματος σε σχέση με τις ανόδους και η τοποθέτηση των εξαρτημάτων στις σχάρες επιμετάλλωσης. Η πυκνότητα ρεύματος θα είναι υψηλότερη σε περιοχές πλησιέστερες προς τις ανόδους λόγω της μικρότερης αντίστασης στην ροή ρεύματος. Αντίστροφα, το ρεύμα θα είναι χαμηλότερο στις

εσοχές και σε περιοχές μακριά από τις ανόδους λόγω της αυξημένης αντίστασης στη ροή ρεύματος. Αυτές οι μεταβολές της πυκνότητας ρεύματος αναπόφευκτα σημαίνουν ότι οι προεξοχές θα λάβουν μια παχύτερη επίστρωση από τις εσοχές.

Η κατανομή ρεύματος είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την κατανομή μετάλλου στην επιμετάλλωση με νικέλιο. Για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων, χρησιμοποιείται καλύτερη τοποθέτηση των αντικειμένων, των ανόδων, χρήση ασπίδων και πρόσθετων ανόδων.. Ασπίδες είναι κατασκευασμένες από μη αγώγιμα υλικά και τοποθετημένο μεταξύ της ανόδου και της καθόδου για τον έλεγχο της ροής ρεύματος. Οι βοηθητικές άνοδοι τοποθετούνται πλησιέστερα στην κάθοδο για να κατευθύνουν το ρεύμα στην περιοχή που απαιτεί αυξημένο πάχος. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο «θυσιαζόμενες» όσο και μη «θυσιαζόμενες» άνοδοι. Στο παρακάτω Σχήμα 1.2 δείχνεται παραστατικά η μη ομοιόμορφη κατανομή του ρεύματος.

Σχήμα 1.2

Διακύμανση πάχους λόγω της μη ομοιόμορφης κατανομής ρεύματος



1.5 Χημεία και διαλύματα των επινικελώσεων

1.5.1 Διάλυμα επινικέλωσης τύπου Watts

Η πλειοψηφία των διαλυμάτων επινικέλωσης και ιδιαίτερος αυτών που χρησιμοποιούνται για διακοσμητική χρήση, βασίζονται στο λουτρό τύπου «Watts» που αναπτύχθηκε από τον καθηγητή Oliver P. Watts το 1916. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό του Watts συνδυάζει θειικό νικέλιο, χλωριούχο νικέλιο και βορικό οξύ. Ενώ οι αναλογίες μπορούν να διαφέρουν ανάλογα με την εφαρμογή, μία τυπική σύνθεση μαζί με τις λειτουργικές παραμέτρους δίδονται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2
Τυπική σύσταση και συνθήκες λειτουργίας του λουτρού Watts

Nickel Sulphate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	240 - 300 g L ⁻¹
Nickel Chloride ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	30 - 90 g L ⁻¹
Boric Acid (H_3BO_3)	30 - 45 g L ⁻¹
Temperature	40 - 60 °C
pH	3.5 - 4.5
Cathode Current Density	2 - 7 A dm ⁻²
Deposition Rate	25 - 85 μm h ⁻¹

1.5.2 Λειτουργία των συστατικών

Το θειικό νικέλιο είναι η κύρια πηγή ιόντων νικελίου (Ni^{2+}), με το χλωριούχο νικέλιο να έχει δύο σημαντικές λειτουργίες: αυξάνει αισθητά την αγωγιμότητα του διαλύματος μειώνοντας έτσι τις απαιτήσεις τάσης και είναι σημαντικό για την επίτευξη ικανοποιητικής διάλυσης των ανόδων του νικελίου.

Το βορικό οξύ είναι ρυθμιστικό διάλυμα και έχει ως βασική λειτουργία τον έλεγχο του pH του διαλύματος. Όπως αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα, λόγω της απόδοσης της καθόδου λιγότερο από 100% υπάρχει η τάση για αύξηση του pH καθώς μερικά ιόντα υδρογόνου (H^+) αποβάλλονται για να απελευθερώσουν αέριο υδρογόνο. Τακτικές προσθήκες θειικού οξέος πρέπει να γίνονται για να ρυθμίζεται το pH. Το βορικό οξύ περιορίζει την επίδραση στο pH που προκύπτει από την έκλυση υδρογόνου, έτσι με τον τρόπο αυτό, απλοποιείται ο έλεγχος του pH. Ο μηχανισμός με τον οποίο λειτουργεί το βορικό οξύ είναι περίπλοκος, αλλά είναι γενικά κατανοητός ότι υπάρχει στο διάλυμα ως μίγμα βορικών ιόντων και μη ιονισμένου βορικού οξέος.

Όταν το υδρογόνο εκλύεται, το βορικό οξύ θα ιονιστεί και θα αντικαταστήσει τα ιόντα του υδρογόνου που έχουν χαθεί και έτσι η αλλαγή του pH θα περιορισθεί. Ταυτόχρονα, σχηματίζονται βορικά ιόντα. Όταν προστίθεται οξύ για να ρυθμίσει το pH, αυτά τα βορικά ιόντα συνδυάζονται με ιόντα υδρογόνου για να μετατραπούν σε βορικό οξύ. Επομένως, το βορικό οξύ χάνεται μόνο λόγω απώλειας διαλύματος.

1.5.3 Ο ρόλος των προσθέτων

Τα διαλύματα επιμετάλλωσης νικελίου χρησιμοποιούνται συνήθως για λειτουργικές εφαρμογές, όπως θα συζητηθεί σε επόμενο κεφάλαιο. Οι αποθέσεις από τα διαλύματα Watts χωρίς πρόσθετα είναι μαλακά και όλκιμα, αλλά θαμπά σε εμφάνιση. Η εμφάνιση και οι ιδιότητες μπορούν ωστόσο να αλλάξουν δραματικά με τη χρήση προσθέτων. Τα πρόσθετα αποτελούνται από οργανικές και ορισμένες μεταλλικές ενώσεις που επιλέγονται για να κάνουν στιλπνές τις επιφάνειες και να ρυθμίζουν τις αποθέσεις.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα ηλεκτρολυτικά αποθέματα νικελίου που παρασκευάζονταν αρχικά από το λουτρό του Watts, ήταν θαμπά και με κακή πρόσφυση στο υπόστρωμα και, επομένως, ακατάλληλα για πολλές εφαρμογές. Αν όμως προστεθούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό μικρές ποσότητες ορισμένων ανόργανων ή, κυρίως, οργανικών ενώσεων, είναι δυνατόν να μεταβληθούν ριζικά οι ιδιότητες του αποθέματος. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι, με προσθήκη στο ηλεκτρολυτικό λουτρό τέτοιων ουσιών, είναι δυνατόν να ληφθούν αποθέματα με πολύ διαφορετική στιλπνότητα, σκληρότητα, με διαφορετικό τρόπο ανάπτυξης των κρυσταλλινών διαφορετικές εσωτερικές τάσεις και μορφολογία της επιφάνειας.

Μεγάλο πλήθος και ποικιλία οργανικών και ανόργανων προσθέτων (additives) έχουν κατά καιρούς δοκιμαστεί. Κατ' αρχήν ο M. Schlötter ^[3] προτείνει την προσθήκη αρωματικών σουλφονικών αλάτων στο διάλυμα για την ηλεκτραπόθεση του νικελίου και έκτοτε γενικεύεται η χρήση των προσθέτων στις βιομηχανικές εφαρμογές για τη λήψη λείων και στιλπνών αποθέσεων νικελίου.

Οι ενώσεις αυτές, όπως προαναφέρθηκε, ανάλογα με τις μεταβολές που προκαλούν στις μακροσκοπικές ιδιότητες των αποθεμάτων, ταξινομούνται σε:

- **Λειαντικές ουσίες** (leveling agents)
- **Στιλβωτικές ουσίες** (brightening agents) και

- Διαβρέκτες (wetting agents)

Στιλβωτική δράση των οργανικών προσθέτων

Η κατάταξη των οργανικών προσθέτων στις κατηγορίες που προαναφέρθηκαν είναι συμβατική και βασίζεται σε εμπειρικές παρατηρήσεις των επιδράσεων στις μακροσκοπικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων του νικελίου. Επομένως, με βάση την κατάταξη αυτή, δεν κατέστη δυνατή η ερμηνεία του μηχανισμού της δράσης των προσθέτων στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου.

Για την ερμηνεία του τρόπου με τον οποίο τα πρόσθετα παρεμβαίνουν στο μηχανισμό της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου, διάφοροι ερευνητές διατυπώνουν την άποψη ότι, τα μόρια του οργανικού προσθέτου προσροφώνται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης στην επιφάνεια της καθόδου. Στη συνέχεια μεταβάλλεται η χημική δομή του μορίου της οργανικής ένωσης, και τελικά είτε εκροφώνται είτε εγκλείονται στο απόθεμα. ^[4,5,6] Η άποψη, όμως, αυτή δεν ερμηνεύει ικανοποιητικά την στιλπνότητα των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων που παρασκευάζονται από διαλύματα με περισσότερα οργανικά πρόσθετα.

Προσπάθεια για να συσχετιστεί η στιλβωτική δράση των οργανικών προσθέτων με το μέγεθος των κρυσταλλιτών, έγινε από τους V. Kohlschutter ^[7] και R.B. Fischer ^[8] οι οποίοι απέδωσαν την στιλπνότητα στο μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών. Διαπιστώθηκε όμως ότι υπήρξαν και αποθέματα στιλπνά, τα οποία δεν είχαν μειωμένο μέγεθος κρυσταλλιτών, ενώ αντίθετα παράχθηκαν αποθέματα τα οποία δεν ήταν στιλπνά παρά το μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών που τα αποτελούσαν. ^[9,10,11]

Η σχέση που συνδέει τη στιλπνότητα με την παρουσία ορισμένων εκλεκτικών προσανατολισμών μελετήθηκε από τους F. Denise ^[12], R. Weil ^[13]. Συγκεκριμένα παρατήρησαν ότι τα στιλπνά αποθέματα νικελίου ήταν προσανατολισμένα κατά τους άξονες [311] ή [111] και τα θαμπά αποθέματα κατά τον άξονα [100] χρησιμοποιώντας ως πρόσθετο το ναφθαλινο-δισουλφονικό οξύ ή το βενζονιτρίλιο.

Η λειαντική δράση των οργανικών προσθέτων, σε αντίθεση με τη στιλπνότητα, έχει διευκρινιστεί σε ικανοποιητικό βαθμό.

Με τη μέθοδο της ισοτοπικής ιχνηθέτησης των μορίων των προσθέτων αποδείχθηκε ότι η λειαντική δράση δημιουργείται από την ανομοιόμορφη επικάλυψη της καθοδικής επιφάνειας από τα μόρια του προσθέτου τα οποία προσροφώνται κατά προτίμηση στις αιχμές και λιγότερο στις εσοχές, με αποτέλεσμα να ευνοείται η απόθεση του μετάλλου στις εσοχές και το απόθεμα να καθίσταται λείο. ^[11,14,15]

Η υπόθεση, ότι τα μόρια του προσθέτου προσροφώνται στην καθοδική επιφάνεια επιβεβαιώνεται και από τις εργασίες των G.T. Rogers και K.J. Taylor ^[62,63], οι οποίοι διαπίστωσαν ότι κατά την ηλεκτραπόθεση του νικελίου από λουτρό του Watts, παρουσία βουτινο-2-διόλης-1,4 ή κινναμωμικής αλκοόλης $C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$ (*cis*- και *trans*-), παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσης του ρεύματος σε νικέλιο και ταυτόχρονα αύξηση της πόλωσης κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Η μείωση της απόδοσης αποδίδεται στην υδρογόνωση των διπλών δεσμών, πάνω στην καθοδική επιφάνεια, κατά την ηλεκτραπόθεση του νικελίου, το δε σχηματιζόμενο κορεσμένο παράγωγο ανακτάται μετά την ηλεκτρόλυση.

Κατά τον R. Wiart ^[19] η αύξηση της πόλωσης που παρατηρείται, σχετίζεται άμεσα με την παρεμποδιστική δράση την οποία ασκεί το οργανικό πρόσθετο στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου και είναι συνάρτηση του βαθμού επικάλυψης της καθοδικής επιφάνειας από τα μόρια του οργανικού προσθέτου. Επομένως όταν η συγκέντρωση του προσθέτου είναι μικρή, αυτό προσροφάται κατά προτίμηση στα ενεργά κέντρα της καθοδικής επιφάνειας τα οποία και δεσμεύει, ενώ σε αυξημένες συγκεντρώσεις προσθέτου η απόθεση του νικελίου παρεμποδίζεται λόγω δέσμευσης σε μεγάλη έκταση της επιφάνειας της καθόδου από τα οργανικά μόρια του προσθέτου.

Στο πλαίσιο της μελέτης της δράσης των οργανικών προσθέτων στην ηλεκτροκρυστάλλωση του νικελίου, εντάσσονται και οι προσπάθειες να συσχετιστεί η δραστηριότητά τους με τη μοριακή τους δομή. Έχει διαπιστωθεί ότι η κατασκευή του μορίου ενός οργανικού προσθέτου επηρεάζει δραστικά τον τρόπο με τον οποίο αυτό παρεμβαίνει, επηρεάζοντας τόσο τις μακροσκοπικές ιδιότητες των επικαλύψεων του νικελίου όσο και την κρυσταλλική τους δομή.

Πολλοί ερευνητές έχουν διατυπώσει την άποψη ότι οι οργανικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν ακετυλενικό τριπλό δεσμό, παρουσιάζουν ισχυρή στιλβωτική δράση, ενώ εκείνες οι οποίες περιέχουν τον αιθυλενικό διπλό δεσμό $>C=C<$ δεν εμφανίζουν

αξιοσημείωτη δραστικότητα. Αργότερα, όμως, οι M. Froment ^[20] και T.A. Costavaras ^[21] διαπίστωσαν ότι οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν τον αιθυλενικό διπλό δεσμό, επηρεάζουν δραστικά τον εκλεκτικό προσανατολισμό των αποθεμάτων νικελίου. Παράλληλα ο H. Brown ^[16], διαπίστωσε ότι οι πολλαπλοί δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα, οξυγόνου ή αζώτου στα μόρια των οργανικών προσθέτων, επηρεάζουν άμεσα τη δραστικότητά τους.

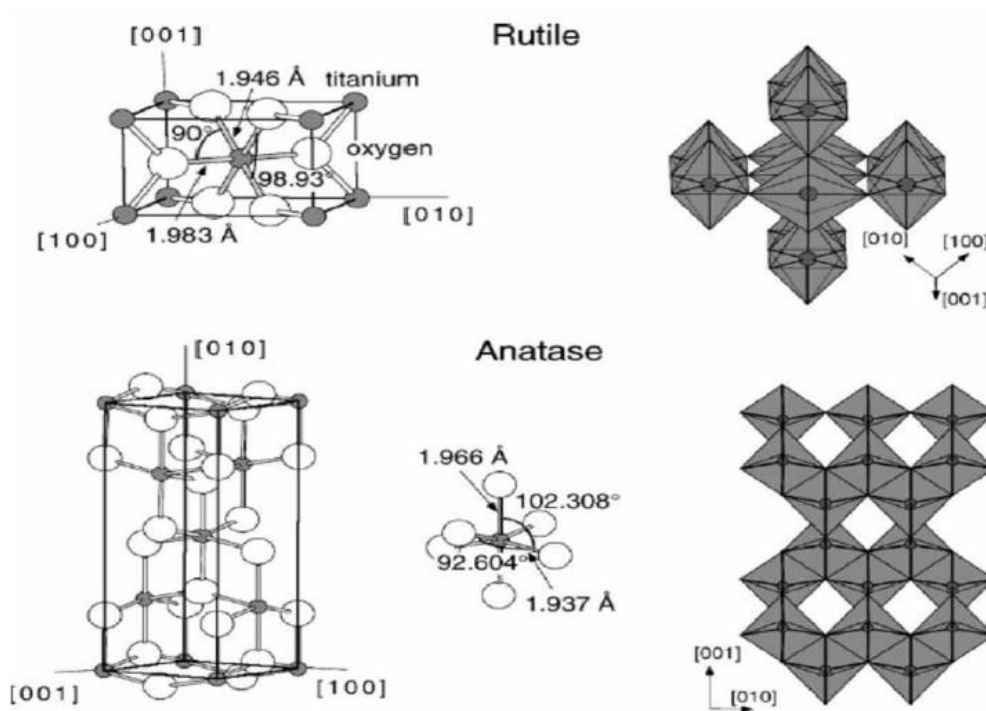
Το γεγονός ότι, ο εκλεκτικός προσανατολισμός καθώς και το μέγεθος των κρυσταλλιτών, συνδέεται με τη χημική δομή του μορίου των οργανικών προσθέτων, είχε διαπιστωθεί ήδη από τον H. Leidheiser ^[12] ο οποίος μελέτησε οργανικές ενώσεις σε μία μόνο συγκέντρωση στο λουτρό του Watts.

Σχετικά με την επίδραση της δομής των οργανικών ενώσεων στον εκλεκτικό προσανατολισμό των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων νικελίου, ο R. Weil ^[13], διαπίστωσε ότι ο προσανατολισμός κατά τον άξονα [100], ευνοείται από την παρουσία της κουμαρίνης, τύπος (I), στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, και αργότερα ο A. Durose ^[22], διαπίστωσε ότι, οι κρυσταλλίτες προσανατολίζονται κατά τον άξονα [211] όταν στο λουτρό υπάρχει η βουτινο-2-διόλη-1,4 τύπος (II).

1.6 Διοξείδιο του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου λαμβάνεται από μία σειρά μεταλλευμάτων που περιέχουν ιλμενίτη, ρουτίλιο, ανατάση και λευκόξενο. Μόνο ο ανατάσης και το ρουτίλιο έχουν καλές χρωστικές ιδιότητες . Ωστόσο, το ρουτίλιο είναι θερμικά σταθερότερο από ό, τι ο ανατάσης. Τα περισσότερα πηγμένα διοξειδίου του τιτανίου, παράγονται είτε από ρουτίλιο είτε από ανατάση.

Το TiO_2 είναι ένας ημιαγωγός n τύπου, εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου (σε πιέσεις οξυγόνου κοντά στην ατμόσφαιρα επικρατούν οι κενές θέσεις οξυγόνου). Οι δυο κοινές κρυσταλλογραφικές δομές του TiO_2 είναι το ρουτίλιο (rutile) και ο ανατάσης (anatase) των οποίων οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί. Υπάρχει και η δομή του μπρουκίτη (brookite) με ορθορομβικούς κρυστάλλους, που όμως δεν είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι του TiO_2 αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων οξυγόνου γύρω από το κατίον του τιτανίου, αλλά ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι ομάδες μεταξύ τους είναι διαφορετικός στην κάθε μορφή. Αυτές οι διαφορές στη δομή προκαλούν διαφορές στις πυκνότητες μάζας και στις ηλεκτρονικές δομές.

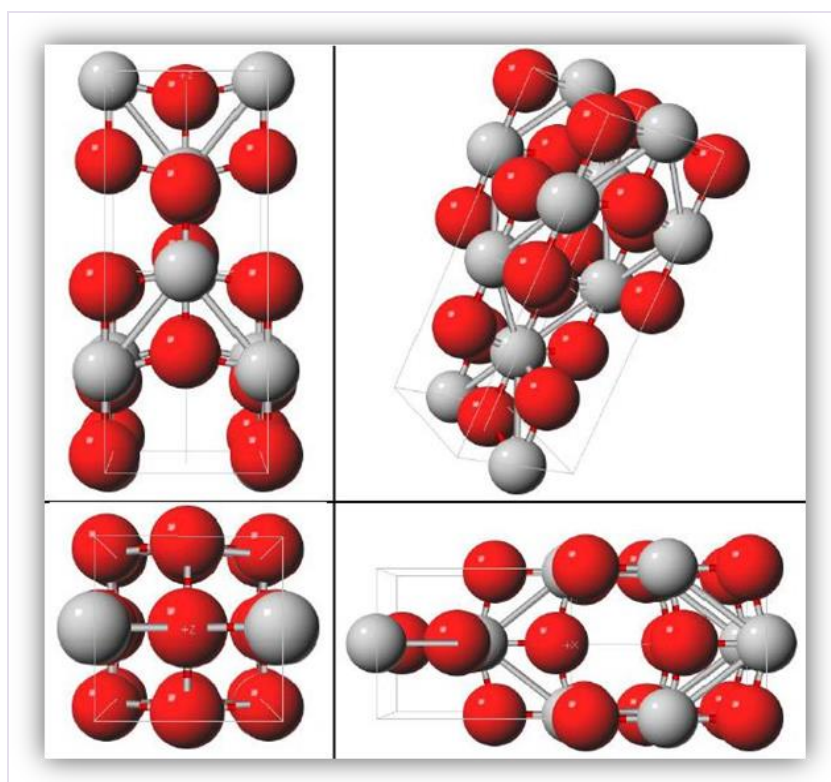


Σχήμα 1.3

Η δομή των κρυσταλλικών μορφών, ρουτιλίου και ανατάση, του TiO_2 . Οι τετραγωνικές μονάδες της δομής του ρουτιλίου έχουν διαστάσεις, $a=b=4.587 \text{ \AA}$, $c=2.953 \text{ \AA}$, και της δομής του ανατάση $a=b=3.782 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$.

Και στις δυο δομές, ελαφρώς στραμμένα οκτάεδρα είναι οι βασικές δομικές μονάδες.

Η δομή του ανατάση και του ρουτιλίου μπορεί να αποδοθεί από αλυσιδωτά TiO_6 οκτάεδρα. Οι δυο κρυσταλλικές δομές διαφέρουν τόσο στην παραμόρφωση όσο και στον τρόπο συναρμολόγησης των οκτάεδρων. Όπως φαίνεται από στο Σχήμα 1.4, κάθε ιόν Ti^{4+} περιβάλλεται από ένα οκτάεδρο από έξι O^{2-} . Οι αποστάσεις Ti-Ti είναι μεγαλύτερες από του ρουτιλίου. Στη δομή του ρουτιλίου κάθε οκτάεδρο είναι σε επαφή με δέκα γειτονικά οκτάεδρα ενώ στον ανατάση με οκτώ. Αυτές οι διαφορές στην κρυσταλλική δομή προκαλούν διαφοροποιήσεις στην πυκνότητα της μάζας, καθώς και στην ενεργειακή κατάσταση των δυο μορφών του TiO_2 .



Σχήμα 1.4: Κρυσταλλική δομή ανατάση

1.6.1. Χρήσεις και εφαρμογές

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Οι περισσότερες από τις πρακτικές εφαρμογές του TiO_2 προϋποθέτουν εναπόθεσή του με διάφορους τρόπους σε διαφορετικά υλικά. Ορισμένες ιδιότητες, όπως ο υψηλός δείκτης οπτικής διάθλασης και διαφάνειας στο ορατό φάσμα και η υπερυδροφιλικότητα επιτρέπουν σειρά πρακτικών εφαρμογών. Όταν χρησιμοποιείται σε μείγμα με τσιμέντο, το TiO_2 μπορεί να αποσυνθέσει οργανικές και ανόργανες ακαθαρσίες που περιλαμβάνουν όχι μόνο το πετρέλαιο, τα σωματίδια αιθάλης, αλλά και μικροοργανισμούς και

ατμοσφαιρικούς ρύπους, καθώς και τις πιο κοινές και επιβλαβείς πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs). Η παρασκευή φωτοκαταλυτικών πολυμερών είναι χρήσιμη για ένα ευρύ φάσμα σε εφαρμογές σε οικιακές συσκευές, την αυτοκινητοβιομηχανία, ηχομόνωση δρόμων και τέντες για εξωτερικούς χώρους. Διάφορες μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία αυτών των υλικών.

Στα αυτοκαθαριζόμενα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα επικαλυμμένα με ένα λεπτό διαφανές στρώμα του TiO_2 , η οργανική ύλη μπορεί να αποσυντίθεται, μαζί με τη μυρωδιά καπνού και τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Τέτοια αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αθλητικά, στρατιωτικές στολές και μοκέτες. Το πεδίο της φωτοκαταλυτικής δράσης στο χαρτί είναι πρωτοποριακό. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία του TiO_2 βελτιώνει επίσης την αδιαφάνεια και τη λευκότητα του χαρτιού. Μέταλλα και κράματα, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας, κράματα αλουμινίου, κλπ. μπορούν να ενεργοποιηθούν και δια μέσω του TiO_2 να παρουσιάζουν φωτοκαταλυτική δράση, επιφάνεια υπερυδροφιλικότητας και αντιβακτηριδιακή δραστηριότητα.

Η φωτοκατάλυση είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές και οικονομικά αποδοτικές τεχνολογίες καθαρισμού του αέρα και οι επιστήμονες εκτιμούν ότι θα μπορούσε να είναι η κύρια μέθοδος καθαρισμού του αέρα στο εγγύς μέλλον. Αυτή η μέθοδος έχει προσελκύσει την προσοχή της βιομηχανίας παραγωγής συσκευών κλιματισμού, με κύριο στόχο της τον καθαρισμό του αέρα στους εσωτερικούς χώρους των σπιτιών, νοσοκομείων, κτιρίων, αγροκτημάτων κλπ. Από την απαρχή της εμπορικής παραγωγής στις αρχές του εικοστού αιώνα, χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία σε χρώματα, επιχρίσματα, αντιηλιακά, αλοιφές και οδοντόπαστα. Το TiO_2 θεωρείται προϊόν συνυφασμένο με την «ποιότητα της ζωής» με τη ζήτηση να επηρεάζεται από το ακαθάριστο εγχώριο προϊόν στις διάφορες περιοχές του κόσμου. Τα πηγάδια του διοξειδίου του τιτανίου χρησιμοποιούνται για να προσδίδουν λευκότητα, φωτεινότητα και την αδιαφάνεια σε ένα ευρύ φάσμα των εφαρμογών. Έχει αξία ως πηγάδι χάρις στις λευκαντικές ιδιότητές του και την ικανότητα για αδιαφάνεια (που συνήθως αναφέρονται ως δυνατότητα κάλυψης). Με την έλευση της νανοτεχνολογίας, τα νανოსύνθετα διοξειδίου του τιτανίου έχουν βρει επίσης μεγάλες εφαρμογές ^[77].

Το TiO_2 χρησιμοποιείται επίσης σαν ενισχυτικό μέσο είτε ως μικρο- ή νανοσωματίδια για την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας.

Αποτέλεσμα αυτού είναι η παραγωγή επικαλύψεων με βελτιωμένες ιδιότητες. Αναλυτικότερη αναφορά περιλαμβάνεται στο κεφάλαιο «Σύνθετες Επικαλύψεις Μεταλλικής Μήτρας» που περιγράφεται παρακάτω.

1.7 Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας

Η ευελιξία της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης ως μέθοδος παρασκευής σύνθετων αποθεμάτων μεταλλικής μήτρας, και τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει έναντι των άλλων μεθόδων την κατατάσσει σε πολύ ανταγωνιστική θέση σε σχέση με τις άλλες βιομηχανικές μεθόδους παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων.

Με τον όρο ηλεκτρολυτική συναπόθεση (electrolytic codeposition), περιγράφεται η διαδικασία ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα, αδρανών σωματιδίων, τα οποία βρίσκονται ομογενώς διεσπαρμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό κατά τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης.

Η συναπόθεση των σωματιδίων μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

- είτε με την παραδοσιακή τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, κατά την οποία τα σωματίδια διατηρούνται ομογενώς διεσπαρμένα στο λουτρό της επιμετάλλωσης με την επιβολή μαγνητικής ανάδευσης, και ενσωματώνονται στο μεταλλικό απόθεμα συμπαρασυρόμενα από τα μεταλλικά ιόντα που ανάγονται στην κάθοδο,
- είτε με την τεχνική της κατακάθισης, κατά την οποία τα σωματίδια υφίστανται έντονη ανάδευση και στη συνέχεια καθιζάνουν στην καθοδική επιφάνεια και εγκλείονται στο απόθεμα κατά την αναγωγή του μετάλλου. Στην περίπτωση αυτή επιτυγχάνονται υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης.

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση, μπορεί να συνδυαστεί και με άλλες τεχνικές που αφορούν κυρίως στην προκατεργασία του ενισχυτικού μέσου πριν την εισαγωγή του στο λουτρό με σκοπό τη βελτίωση της συναπόθεσης και των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού. Η πρώτη απόπειρα ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης έγινε από τους C.G. Fink και J.D. Prince, όταν το 1928 με συναπόθεση σωματιδίων γραφίτη σε μεταλλική μήτρα χαλκού, επιτυγχάνουν την παραγωγή αυτολιπαινόμενων επικαλύψεων

χαλκού ^[9]. Η προσπάθεια αυτή δεν είχε την αναμενόμενη αποδοχή και έτσι η επόμενη αναφορά σύνθετης ηλεκτρολυτικής επικάλυψης είναι το 1962 όταν Spenceley ^[63], πρότεινε το σύστημα Ni/SiC με σκοπό την βελτίωση των τριβολογικών ιδιοτήτων του μετάλλου. Ουσιαστικά το πρώτο σύνθετο υλικό μεταλλικής μήτρας που χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη βιομηχανία είναι το σύστημα Al/SiC το οποίο παρασκευάστηκε το 1983 και χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή μηχανικών μερών μηχανών ντίζελ ^[24]. Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση αδρανών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα παρουσιάζει συνεχώς αυξανόμενο επιστημονικό αλλά και βιομηχανικό ενδιαφέρον λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει έναντι των άλλων τεχνικών συναπόθεσης.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι :

- οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες εφαρμογής της μεθόδου, και το χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας
- η δυνατότητα παραγωγής μεγάλου πλήθους σύνθετων επικαλύψεων, επιλέγοντας διαφορετικούς τύπους ενισχυτικού μέσου,
- η δυνατότητα επιλογής ελεγχόμενων συνθηκών, οι οποίες επιτρέπουν την παρασκευή αποθεμάτων με συγκεκριμένη κρυσταλλική οργάνωση και κατ' επέκταση καθορισμένες ιδιότητες,
- η παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων ελεγχόμενου πάχους, ακόμα και σε επιφάνειες με πολύπλοκο σχήμα, αλλά και σύνθετων πολυστρωματικών επικαλύψεων και επικαλύψεων κραματικής μήτρας.

1.7.1 Επίδραση της Συναπόθεσης του Ενισχυτικού Μέσου στις Ιδιότητες των Σύνθετων Υλικών

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση κάποιου ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα, προκαλεί σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες της μεταλλικής μήτρας και διευρύνει το πεδίο εφαρμογής των υλικών. Οι σύνθετες επικαλύψεις, ανάλογα με το είδος και τις ιδιότητες του συναποτιθέμενου ενισχυτικού υλικού κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες, εκ των οποίων οι σημαντικότερες και περισσότερο μελετημένες είναι: σύνθετες επικαλύψεις με αυξημένη σκληρότητα και βελτιωμένη τριβολογική συμπεριφορά, οι σύνθετες επικαλύψεις με αντιδιαβρωτικές και αντιοξειδωτικές

ιδιότητες, και οι αυτολιπαινόμενες σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας. Τα τελευταία χρόνια παρασκευάζονται σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις με αυξημένη καταλυτική δράση.

- **Σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με αυξημένη σκληρότητα και βελτιωμένη τριβολογική συμπεριφορά:** Οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις με αυξημένη σκληρότητα και βελτιωμένη τριβολογική συμπεριφορά, παρασκευάζονται με την ομοιογενή συναπόθεση στη μεταλλική μήτρα, σωματιδίων με εξαιρετικές θερμομηχανικές ιδιότητες. Τέτοια υλικά είναι συνήθως σωματίδια καρβιδίων ή οξειδίων όπως για παράδειγμα σωματίδια Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , SiC , WC , TiC κ.ά. Τα σωματίδια αυτά δεν αντιδρούν με τη μεταλλική μήτρα, αλλά είναι πιθανό να υποστούν επιφανειακές μετατροπές κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης. Τα σύνθετα υλικά εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, με αποτέλεσμα οι ιδιότητές τους να διατηρούνται ακόμα και σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο τήξης της μεταλλικής μήτρας ^[64]. Η ισοτροπία των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού, εξαρτάται άμεσα από το ποσοστό και την ομοιόμορφη διασπορά του ενισχυτικού υλικού στη μεταλλική μήτρα, μιας και το ενισχυτικό μέσο είναι αυτό που υφίσταται το μεγαλύτερο μέρος των φορτίσεων και αντιστέκεται στις καταπονήσεις που μεταφέρονται μέσω της μεταλλικής μήτρας. Επιπλέον, η ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων καθυστερεί την εκτεταμένη μεταφορά των παραμορφώσεων στη μεταλλική μήτρα, με αποτέλεσμα το υλικό να είναι ανθεκτικότερο στις πλαστικές παραμορφώσεις ^[65,66].
- **Σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με αντιδιαβρωτικές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες:** η συναπόθεση σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα αποδείχθηκε ότι βελτιώνει την συμπεριφορά του υλικού σε διαβρωτικό περιβάλλον. Έτσι ήδη από το 1960 η ενσωμάτωση αδρανών σωματιδίων αλούμινας ή θεικού βαρίου σε μεταλλική μήτρα χρωμίου, οδήγησε στην παραγωγή επικαλύψεων με αυξημένη αντιδιαβρωτική προστασία. Πολύ καλή συμπεριφορά μετά από έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο, επέδειξαν και τα συστήματα Ni/Al_2O_3 , Ni/SiC , Co/Cr_2C_3 ^[63,67]. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν αντοχή στην οξείδωση και την διάβρωση ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, διότι αφενός μεν τα συναποτιθέμενα σωματίδια είναι συμβατά με τη μεταλλική

μήτρα, αφετέρου τα προϊόντα οξείδωσης που δημιουργούνται είναι θερμοδυναμικά σταθερά [68].

- **Σύνθετες επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας με αυτολιπαινόμενες ιδιότητες:** Η τεχνολογία των σύνθετων υλικών και συγκεκριμένα η παραγωγή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων αποτελεί μια αποδοτική λύση στην περίπτωση των επιφανειών με αυξημένο συντελεστή τριβής. Αποδείχθηκε ότι η εισαγωγή στη μεταλλική μήτρα στερεού λιπαντικού υλικού μειώνει σημαντικά το συντελεστή τριβής και οδηγεί στην παραγωγή επικαλύψεων με αυτολιπαινόμενες ιδιότητες. Σωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικό μέσο, με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι σωματίδια, MoS_2 , WC , SiC , Cr_3C_2 αλλά και πολυμερικά σωματίδια όπως για παράδειγμα PRFE (polytetrafluoroethylene) και PCMF (polycarbon-monofluoride) [7]. Η ικανότητα αυτολίπανσης των επιφανειών αυτών συνίσταται στο γεγονός ότι κατά την επιβολή δυνάμεων τριβής τα επιφανειακά στρώματα του στερεού λιπαντικού, αποδεσμεύονται από το σώμα της μήτρας και καλύπτουν την επιφάνεια, μειώνοντας με τον τρόπο αυτό το συντελεστή τριβής. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται και τα σωματίδια που βρίσκονται μέσα στη μεταλλική μήτρα αποδεσμεύονται σταδιακά, καθώς η μήτρα φθείρεται, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο συντελεστής τριβής και η απώλεια υλικού λόγω φθοράς [67].

Συστήματα που λειτουργούν σύμφωνα με αυτή τη διαδικασία και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία είναι το σύστημα, Cu/SiC που χρησιμοποιείται ως επικάλυψη σε ηλεκτρικές επαφές, και Ni/SiC , $\text{CoNi/Cr}_3\text{C}_2$ που χρησιμοποιούνται σε επικαλύψεις ρουλεμάν και μηχανικών μερών αυτοκινήτων και αεροπλάνων [10,11].

Επίδραση των Παραμέτρων της Ηλεκτρόλυσης στην Παρασκευή Σύνθετων Μεταλλικών Επικαλύψεων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ηλεκτροαπόθεση των απλών μετάλλων, οι παράμετροι της ηλεκτρόλυσης παίζουν καθοριστικό ρόλο στην διαμόρφωση της δομής και των ιδιοτήτων των αποθεμάτων. Η μελέτη της επίδρασης αυτής γίνεται πιο πολύπλοκη στην περίπτωση των σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, όπου η εισαγωγή του ενισχυτικού μέσου στο λουτρό επηρεάζει σε πολύ σημαντικό βαθμό τη διαδικασία

της ηλεκτροαπόθεσης. Οι βασικότερες παράμετροι που μελετώνται κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση σύνθετων υλικών είναι οι εξής:

- ο η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η παρουσία προσθέτων,
- οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, δηλαδή η πυκνότητα ρεύματος, η θερμοκρασία, το pH, η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας (εφαρμογή συνεχούς ή παλμικού ρεύματος), και ο τρόπος ανάδευσης του λουτρού
- τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, όπως ο τύπος, το μέγεθος και το σχήμα τους, οι ιδιότητές τους, η συγκέντρωσή τους στο λουτρό και ο τρόπος που διατηρούνται σε αιώρηση στο λουτρό.

Επίδραση της Σύστασης του Ηλεκτρολυτικού Λουτρού – Παρουσία Προσθέτων

Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού που χρησιμοποιείται σε μια ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση σύνθετου υλικού, είναι πολύ βασική παράμετρος τόσο γιατί επιδρά στη ποιότητα των επικαλύψεων όσο και στο ποσοστό της συναποτιθέμενης φάσης. Σύνθετα συστήματα που αποτίθενται σε διαφορετικούς τύπους λουτρών, δίνουν διαφορετικούς ρυθμούς συναπόθεσης, ενώ για ορισμένους τύπους λουτρών η συναπόθεση μπορεί να είναι αδύνατη. Οι μεταβολές στη σύσταση που έχουν μελετηθεί είναι κυρίως ποιοτικές, ενώ μικρότερη επίδραση ασκούν οι ποσοτικές μεταβολές στη σύσταση ενός λουτρού.

Σημαντικό ρόλο στη σύσταση του λουτρού, είναι η γήρανσή του και οι αλλοιώσεις που επέρχονται στη σύστασή του μετά από συγκεκριμένες χρήσεις. Η γήρανση επηρεάζει ορισμένα συστήματα μετάλλου-σωματιδίων και ελέγχεται με διάφορες πειραματικές μετρήσεις και όπου κρίνεται αναγκαίο γίνεται αναγέννησή τους.

Επίσης σπουδαίο ρόλο στη δημιουργία συνθηκών πραγματοποίησης ή μη μιας ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, παίζει η παρουσία προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η παρουσία των προσθέτων δρα με διαφορετικό μηχανισμό, ανάλογα με το σύστημα, αλλά εν γένει αυξάνει τα ποσοστά συναπόθεσης ^[14,15]. Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι έχουν μελετηθεί και περιπτώσεις όπου η χρήση προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό μειώνουν το ποσοστό συναπόθεσης, εξαιτίας της προσρόφησής τους στην καθοδική επιφάνεια ^[69].

Επίδραση των χαρακτηριστικών των σωματιδίων

Ο σημαντικότερος ίσως παράγοντας, που καθορίζει τη δομή και τις ιδιότητες του σύνθετου αποθέματος είναι το ενισχυτικό μέσο. Στην περίπτωση της χρήσης σωματιδίων ως ενισχυτικό μέσο οι παράγοντες που καθορίζουν το ποσοστό ενσωμάτωσης τους στη μεταλλική μήτρα, είναι η συγκέντρωσή τους στο λουτρό, το μέγεθος, το σχήμα τους και οι επιφανειακές τους ιδιότητες.

Σχετικά με την επίδραση της καθεμίας από αυτές τις παραμέτρους στο ποσοστό ενσωμάτωσης έχουν γίνει πολλές μελέτες σε διαφορετικά συστήματα μετάλλου-σωματιδίων.

Αναφορικά με τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό οι περισσότεροι ερευνητές και για όλα σχεδόν τα συστήματα διαπίστωσαν ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα, αυξάνει αυξανόμενης της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο λουτρό. Μελετώντας σύνθετα αποθέματα μήτρας νικελίου με διαφορετικά είδη σωματιδίων διαπίστωσαν συνεχή αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης με αύξηση της συγκέντρωσης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ^[6]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι καθοριστικό ρόλο παίζει το μέγεθος των σωματιδίων, για το οποίο έχει παρατηρηθεί ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Οι Garcia et al μελετώντας το σύστημα Ni/SiC κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι σωματίδια μέσης διαμέτρου 5μm, ενσωματώνονται σε μεγαλύτερη ευκολία στη μεταλλική μήτρα από ότι σωματίδια μέσης διαμέτρου 0,3μm [70,71].

Σχετικά με το σχήμα των σωματιδίων, η επιστημονική μελέτη είναι περιορισμένη, παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι το σχήμα των σωματιδίων επιδρά στον τρόπο προσρόφησης των σωματιδίων στην κάθοδο, στην προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνειά τους καθώς επίσης και στην ευστάθεια της αιώρησής τους στο λουτρό. Φυσικά το σχήμα των σωματιδίων μπορεί να διαφοροποιηθεί ανάλογα με το μέγεθος τους και τη δημιουργία συσσωματώσεων ^[23].

Κεραμικά σωματίδια με εξαιρετικές θερμομηχανικές ιδιότητες (όπως ZrO₂, TiO₂, SiO₂, TiC₃, Cr₃C₂, SiC, WC, TiB₂ κ.ά.), τα οποία συναποτίθενται ομοιόμορφα στη μεταλλική μήτρα έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνουν τη σκληρότητα καθώς και την αντίσταση των αποθεμάτων σε φθορά και τριβή. Τα σωματίδια αυτά δεν αντιδρούν

με τη μεταλλική μήτρα, αλλά είναι πιθανόν να υποστούν επιφανειακές μετατροπές κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής απόθεσης.

Τα κεραμικά σωματίδια λειτουργούν ως εμπόδιο στην κίνηση των διαταραχών και στην ολίσθηση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων της μεταλλικής μήτρας, δηλαδή καθυστερούν την εκτεταμένη μεταφορά των παραμορφώσεων στη μεταλλική μήτρα, με αποτέλεσμα το υλικό να είναι ανθεκτικότερο στις πλαστικές παραμορφώσεις. Εξαιτίας του μηχανισμού αυτού είναι ιδιαίτερα σημαντική η ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων στη μήτρα. Επιπλέον, το ενισχυτικό μέσο υφίσταται το μεγαλύτερο μέρος των φορτίσεων και αντιστέκεται στις καταπονήσεις που μεταφέρονται μέσω της μεταλλικής μήτρας. Συνεπώς, όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό συναπόθεσης και όσο πιο ομοιόμορφη η διασπορά των κεραμικών σωματιδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η σκληρότητά του. Για συγκεκριμένες τιμές των P.C παραμέτρων (ν , $d.c.$), το ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων TiB_2 σε μήτρα νικελίου είναι μεγαλύτερο από ότι σε συνθήκες D.C. και η σκληρότητα των συνθέτων επικαλύψεων Ni/TiB₂ σχεδόν τριπλασιάζεται σε σύγκριση με τη σκληρότητα του απλού αποθέματος νικελίου που παρασκευάστηκε σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος ^[46].

Άλλη μία παράμετρος που συντελεί στην αύξηση της σκληρότητας του υλικού είναι η κοκκομετρία του μέσου ενίσχυσης, καθώς τα πιο λεπτόκοκκα σωματίδια (διαμέτρου της τάξεως των 10-100 nm) συντελούν και στην ανάπτυξη περισσότερο μικροκρυσταλλικών, ακόμη και νανοκρυσταλλικών, σύμφωνα με κάποιους ερευνητές, αποθεμάτων ^[27]. Επιπλέον, η συναπόθεση των ενισχυτικών σωματιδίων επιφέρει μεταβολές στην ανάπτυξη και το μέγεθος των κρυσταλλιτών, στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, άρα και στις ιδιότητες των αποθεμάτων [100].

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

των αποθεμάτων διαφέρουν από τον προσανατολισμό και τις ιδιότητες των ίδιων αποθεμάτων, όταν περιέχουν συσσωματώματα.

Έχει βρεθεί ότι η μορφολογία, ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός και η μικροσκληρότητα D.C. νανοσύνθετων αποθεμάτων Ni/ZrO₂ με μονοδιάσπαρτα σωματίδια ZrO₂ (d~20nm), που έχουν παραχθεί παρουσία οργανικού διασπορέα στο λουτρό της επιμετάλλωσης, διαφέρουν σημαντικά από τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά D.C. αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO₂ που περιέχουν συσσωματώματα. Ακόμη και αν το ηλεκτρολυτικό λουτρό περιέχει λιγότερο από 1% κ.β. μονοδιάσπαρτα σωματίδια νάνο-ZrO₂ η μικροσκληρότητα του προκύπτοντος αποθέματος είναι υψηλότερη από αυτή ενός σύνθετου αποθέματος που περιέχει συσσωματώματα και σημαντικά υψηλότερη της μικροσκληρότητας αποθεμάτων καθαρού νικελίου. Αυτή η αύξηση της μικροσκληρότητας οφείλεται στην ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων ZrO₂ σε συνδυασμό με την εκλέπτυνση των κόκκων του νικελίου ^[49].

Η μικροσκληρότητα και η τραχύτητα αποθεμάτων Ni/νάνο-ZrO₂, για σταθερό *duty cycle* (d.c.=70%), βελτιώνονται με την αύξηση της συχνότητας παλμού, καθώς υπό αυτές τις συνθήκες αυξάνεται το ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων, διατηρείται ο προσανατολισμός [111] και δεν παρατηρείται σχηματισμός συσσωματωμάτων ^[50].

Τα πιο μικροκρυσταλλικά αποθέματα έχει αποδειχθεί ότι έχουν και μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση, καθώς οι δομές τους είναι πιο συμπαγείς. Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος στην παρασκευή αποθεμάτων Ni/νάνο-SiC σε συνδυασμό με τη χρήση προσθέτων που αποτρέπουν τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των [100] κρυστάλλων του νικελίου, συντελώντας έτσι στην παρασκευή περισσότερο συμπαγών και για αυτό περισσότερο ανθεκτικών στη διάβρωση αποθεμάτων, ακόμη και σε περιβάλλον χλωριόντων ^[28]. Η αντοχή των επικαλύψεων στη διάβρωση βελτιώνεται και με την προσθήκη συγκεκριμένων αδρανών σωματιδίων. Τα συστήματα Ni/Al₂O₃, Ni/SiC, Co/Cr₂O₃ επιδεικνύουν πολύ καλή αντοχή στην οξείδωση και στη διάβρωση, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, διότι τα συναποτιθέμενα σωματίδια είναι συμβατά με τη μεταλλική μήτρα και τα προϊόντα οξείδωσης που δημιουργούνται είναι θερμοδυναμικά σταθερά ^[52,53].

Τα κεραμικά σωματίδια έχουν υψηλή αντοχή στη θερμότητα και παρεμποδίζουν την ανάπτυξη των μεταλλικών κόκκων της μήτρας σε περίπτωσης θέρμανσης του υλικού. Το υλικό αποκτά έτσι μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Για το λόγο αυτό, τις

τελευταίες δεκαετίες, αναπτύσσονται σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου, κοβαλτίου ή χρωμίου, ενισχυμένες με σκληρά σωματίδια, οι οποίες είναι πιθανόν να παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στη διάβρωση και φθορά, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Για παράδειγμα τα σύνθετα Ni/SiC και Co/Cr₃C₂ αναπτύχθηκαν ως ανθεκτικές σε υψηλές θερμοκρασίες επικαλύψεις σε μήτρες διέλασης (injection moulds) και αερο-μηχανές, αντίστοιχα. Το σύνθετο Ni/ThO₂ χρησιμοποιείται ως ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες δομικό υλικό στην πυρηνική βιομηχανία και στην αεροναυπηγική. Τέλος, αποδείχθηκε ότι η σύνθετη ηλεκτρολυτική επικάλυψη Ni/ZrO₂ παρουσιάζει υψηλότερη αντοχή σε οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών από το ηλεκτρολυτικό νικέλιο ^[54].

Οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις συστήνονται και στην περίπτωση επιφανειών με αυξημένο συντελεστή τριβής. Όταν εισάγονται στη μήτρα στερεά λιπαντικά υλικά, όπως PTFE (polytetrafluorethylene), PCMF (polycadrbon- monofluoride), γραφίτης και MoS₂, ο συντελεστής τριβής μειώνεται και η επικάλυψη αποκτά αυτολιπανόμενες ιδιότητες ^[55]. Η ικανότητα αυτολίπανσης των επιφανειών αυτών συνίσταται στο γεγονός ότι κατά την επιβολή δυνάμεων τριβής, τα επιφανειακά, κάθε φορά, στρώματα του στερεού λιπαντικού αποδεσμεύονται από το σώμα της μήτρας και καλύπτουν την επιφάνεια, μειώνοντας με τον τρόπο αυτό το συντελεστή τριβής και η απώλεια υλικού λόγω φθοράς ^[56].

Η Κ. Κόλλια και οι συνεργάτες της το 2005 ^[72] μελέτησαν την επίδραση της τιτανίας όπου χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό με σε ηλεκτρολυτικό λουτρό τύπου watts. Συγκεκριμένα αυτό εφαρμόστηκε ηλεκτροαπόθεση σε λουτρό watts σε συνθήκες συνεχές και παλμικού ρεύματος με συχνότητες παλμού 0,1, 1, 10 και 100 Hz και *d.c.* 10, 50, 90, 95%. Στη συνέχεια οι επιφάνειες μελετήθηκαν με SEM, υπολογίστηκε η μικροσκληρότητα κατά Vickers και μελετήθηκε η δομή με περίθλαση ακτίνων X. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων είναι υψηλότερο στις αποθέσεις Ni/TiO₂ που παράγονται από παλμικό ρεύμα. Επίσης η μικροσκληρότητα είναι σημαντικά αυξημένη σε σύγκριση με την ηλεκτροαπόθεση που παράγεται από DC. Για τους παραπάνω λόγους καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωση σωματιδίων TiO₂ στην μήτρα Ni εμφανίζει σίγουρα βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.

Οι S. S. Bhogal *et al* το 2014 ^[73] παρασκεύασαν δοκίμια με σύνθετη επικάλυψη Ni/TiO₂ μεταβάλλοντας την πυκνότητα του ρεύματος, το pH καθώς και τη συγκέντρωση σωματιδίων TiO₂ στο λουτρό. Στη συνέχεια μετά από χρήση SEM και περίθλασης ακτίνων X κατέληξαν ότι η μορφολογία της επικαλυμμένης επιφάνειας με Ni-TiO₂ εμφανίζει λεπτόκοκκους σχηματισμούς το οποίο σημαίνει ότι εμφανίζει μεγαλύτερη σκληρότητα. Έπειτα με τη μέτρηση μικροσκληρότητας κατά Vickers εμφανίστηκε αρκετά υψηλή τιμή στις συνθήκες 15mA/cm² και το διάλυμα Watts pH= 4,5.

Οι G. Yilmaz *et al* το 2016 ^[74] παρασκεύασαν δοκίμια με σύνθετη επικάλυψη μεταλλικής μήτρας Ni/TiO₂, σε συνθήκες παλμικού και συνεχούς ρεύματος υπό σταθερή θερμοκρασία 55 °C και pH 4. Στη συνέχεια μελετήθηκαν εκτενέστερα οι προσανατολισμοί. Διαπιστώθηκε ότι το νικέλιο παρουσιάζει προσανατολισμό [100], ενώ στα Ni/TiO₂ αποθέματα κυριαρχεί ο προσανατολισμός [211] σε συνθήκες DC. Επίσης παρατηρήθηκε ότι κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος και συγκεκριμένα για *d.c.*=50% και *v*= 10 Hz επικρατεί ο μικτός προσανατολισμός [100] + [211].

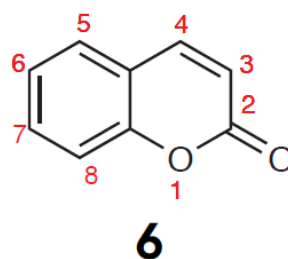
Οι I. Birlik *et al* το 2016 ^[75] παρασκεύασαν δοκίμια με σύνθετες επικαλύψεις Ni/TiO₂, με διαφορετικά μεγέθη νανοσωματιδίων TiO₂ σε συνθήκες μεταβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος. Παρατηρήθηκε, μετά από μελέτη με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X, ότι οι εντάσεις των κορυφών αυξάνονται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος. Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι όταν μειώθηκε το μέγεθος των νανοσωματιδίων υπήρξε και ανάλογη μείωση των εντάσεων των κορυφών Ni. Αυτό αποδίδεται στην επίδραση του μεγέθους των νανοσωματιδίων στη κρυσταλλική δομή του νικελίου που έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της έντασης των κορυφών στα διαγράμματα περίθλασης. Από τη μελέτη της μορφολογίας των επιφανειών (SEM), των επικαλύψεων προέκυψε ότι αυτές είναι λείες, με ομοιόμορφη δομή χωρίς ρωγμές. Έτσι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος σε συνδυασμό με τη μείωση στο μέγεθος των νανοσωματιδίων έχουν θετική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων. Οι ίδιοι επιστήμονες διαπίστωσαν ότι οι επικαλύψεις αυτές χαρακτηρίζονται και από αυξημένη αντοχή στη διάβρωση.

1.8 Κουμαρίνες

Οι κουμαρίνες οφείλουν το όνομά τους στο κουμαρού (cumaru), δηλαδή την μητρική ονομασία του φασολιού tonka (Σχήμα 1.5), από το οποίο απομονώθηκε για πρώτη φορά η απλή κουμαρίνη το 1820. Οι κουμαρίνες είναι παράγωγα των α-δενζοπυρανίων και αποτελούν μια ενδιαφέρουσα κατηγορία ετεροκυκλικών ενώσεων που απαντούν ευρύτατα στο φυτικό βασίλειο, είτε σε ελεύθερη κατάσταση, είτε ως δευτερογενείς μεταβολίτες. Εμφανίζουν μεγάλο συνθετικό ενδιαφέρον λόγω της βιολογικής τους δραστηριότητας ενώ πολλά παράγωγά τους χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην φαρμακευτική.



Σχήμα 1.5.
Φασόλι Tonka (Tonka bean,
Dipteryx odorata)



Σχήμα 1.6
Συντακτικός τύπος κουμαρίνης



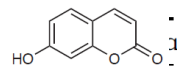
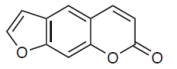
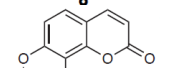
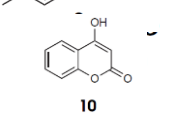
Σχήμα 1.7
Λευκό Τριφύλλι (*Melilotus alba*)

Η απλή κουμαρίνη απαντάται κυρίως στο τριφύλλι (*Melilotus albus*, Fabaceae, (Σχήμα 1.7) και σε αυτήν αποδίδεται η χαρακτηριστική οσμή του φρεσκοκομμένου χόρτου. Η κουμαρίνη 6 (Σχήμα 1.6), προκύπτει από την συμπύκνωση ενός βενζολικού δακτυλίου με την [e] πλευρά μίας α-πυρόνης. Σύμφωνα με τη συστηματική ονοματολογία που θεσπίστηκε από την IUPAC, η ονομασία της κουμαρίνης είναι 2H-χρωμεν-2-όνη. Η γενική (κοινή) ονομασία κουμαρίνη αποτελεί το εμπειρικό όνομα της ένωσης. Ενδεικτικά, εναλλακτικές ονομασίες της αποτελούν οι: 2H-1-βενζοπυραν-2-όνη, 2H-βενζο[b]πυραν-2-όνη, 1,2-βενζοπυρανόνη και κουμαρινικός ανυδρίτης.

Οι κουμαρίνες ανάλογα με τη δομή και τους υποκαταστάτες τους διακρίνονται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες: απλές κουμαρίνες, φουροκουμαρίνες, πυρανοκουμαρίνες και κουμαρίνες υποκατεστημένες στον πυρονικό δακτύλιο (Πίνακας 1.2) ^{[78] [79] [80]}.

Πίνακας 1.2

Κατηγορίες κουμαρινών

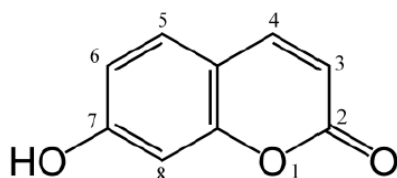
Κατηγορία	Χαρακτηριστικά	
Απλές κουμαρίνες	Υδροξυ-, αλκοξυ-, αλκυλο- υποκατάσταση στο βενζολικό δακτύλιο	
Φουροκουμαρίνες	Πενταμελής φουρανικός δακτύλιος προσκολλημένος στο βενζολικό	
Πυρανοκουμαρίνες	Εξαμελής πυρανικός δακτύλιος προσκολλημένος στο βενζολικό	
Κουμαρίνες υποκατεστημένες στον πυρονικό δακτύλιο	Υποκατάσταση στην 3- ή 4- θέση ή και στις δύο	 10 κουμαρίνη 10 (Σχήμα 1.4)

1.8.1 Ταξινόμηση των κουμαρινών

Η δομική ποικιλομορφία που παρουσιάζει αυτή η οικογένεια των ενώσεων οδήγησε στην υποδιαίρεση τους στις ακόλουθες κατηγορίες:

Απλές κουμαρίνες

Η κατηγορία αυτή αποτελείται από τα υδροξυ-, αλκοξυ- και αλκυλο-υποκατεστημένα -(στον αρωματικό δακτύλιο)- παράγωγα της κουμαρίνης και από αντίστοιχους γλυκοζίτες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα μιας απλής κουμαρίνης αποτελεί η 7-υδροξυκουμαρίνη (Σχήμα 1.7).

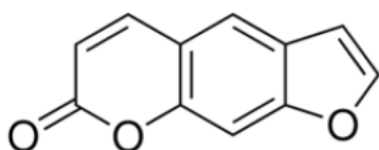


Σχήμα 1.7
Δομή της 7-υδροξυ-κουμαρίνης
(umbelliferone)

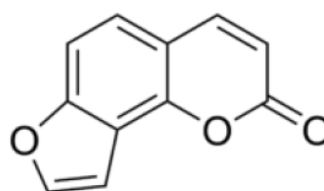
Φουρανοκουμαρίνες

Αυτές οι ενώσεις περιλαμβάνουν έναν πενταμελή φουρανικό δακτύλιο συμπυκνωμένο στον πυρήνα της κουμαρίνης, τον βενζολικό δακτύλιο. Τα περισσότερα μέλη αυτής της ομάδας είναι παράγωγα της κουμαρίνης γραμμικού τύπου, που ονομάζεται ψωραλλένιο (Σχήμα 1.8), ή της πιο σταθερής ισομερούς ένωσης της, γωνιακού τύπου, που ονομάζεται αγγελικίνη (Σχήμα 1.9).

Οι όροι γραμμικός και γωνιακός αναφέρονται στον προσανατολισμό του φουρανικού δακτυλίου σε σχέση με το μόριο της κουμαρίνης.



Σχήμα 1.8
Ψωραλλένιο (psoralen)

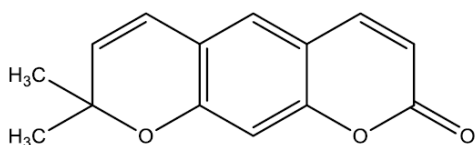


Σχήμα 1.9
Αγγελικίνη (angelicin)

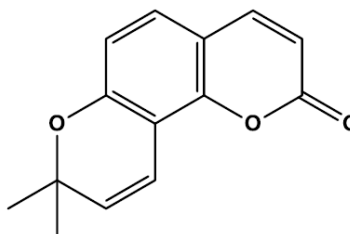
Οι διϋδροφουρανοκουμαρίνες και οι διϋδροπυρανοκουμαρίνες ανήκουν επίσης στην κατηγορία αυτή.

Πυρανοκουμαρίνες

Μέλη αυτής της κατηγορίας είναι ενώσεις ανάλογες με τις φουρανοκουμαρίνες, με τη διαφορά ότι διαθέτουν έναν εξαμελή δακτύλιο συμπυκνωμένο στον πυρήνα της κουμαρίνης. Και εδώ υπάρχουν ενώσεις γραμμικού τύπου, όπως η ξανθυλετίνη (Σχήμα 1.10) και γωνιακού τύπου, όπως η σεσελίνη (Σχήμα 1.11).^[79]



Σχήμα 1.10
Ξανθυλετίνη (xanthyletin)

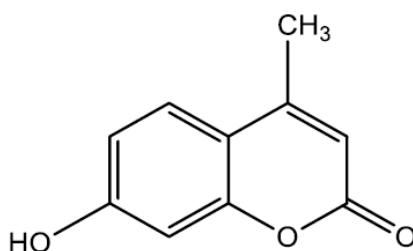


Σχήμα 1.11
Σεσελίνη (seselin)

Κουμαρίνες υποκατεστημένες στον πυρανικό δακτύλιο

Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι η 4-υδροξυκουμαρίνη και οι 3-μεθυλο-4-υδροξυκουμαρίνες. Γενικά περιλαμβάνονται οι υποκατεστημένες κουμαρίνες στην 3-ή στην 4-θέση ή και στις δύο θέσεις, καθώς και 3,4-συμπυκνωμένες κουμαρίνες.

Τα μέλη της κατηγορίας έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί ως φθοροφόρες ενώσεις. Οι 4-μεθυλο-7-υδροξυ-κουμαρίνες (Σχήμα 1.12) συνήθως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σήματος φθορισμού σε δοκιμασίες για την ανίχνευση βακτηριακής μόλυνσης^[81,82,83,84,85,86,87,88].

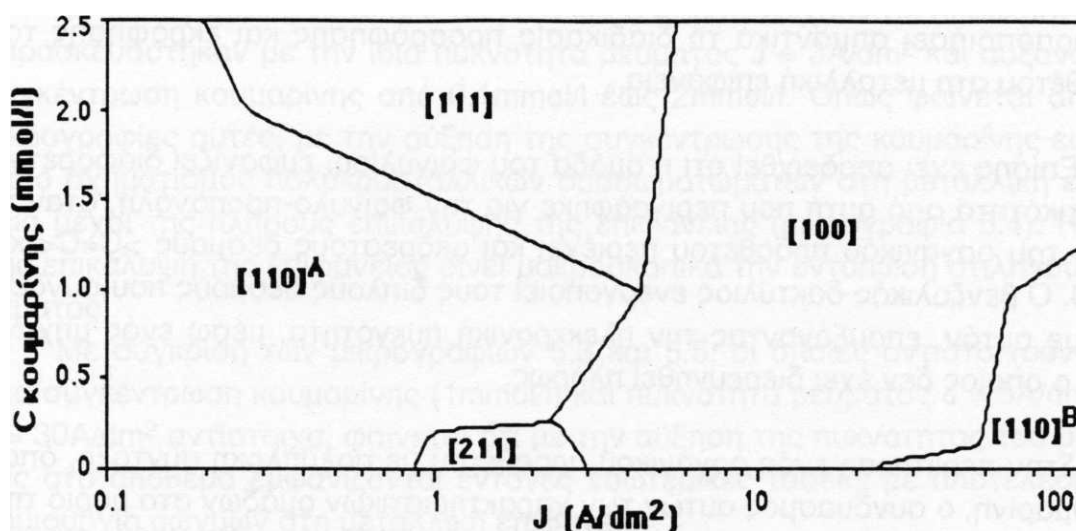


Σχήμα 1.12
Δομή της 4-μεθυλο-7-υδροξυκουμαρίνης
(4-methyl-7- hydroxycoumarin)

Οι κουμαρίνες ως πρόσθετα στην ηλεκτρολυτική επινικέλωση

Από την ηλεκτρολυτική επινικέλωση σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα προσανατολισμών (Σχήμα 1.13), συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος J και της συγκέντρωσης C του οργανικού προσθέτου^[5].

Παρατηρείται, κατ' αρχήν, ότι οι προσανατολισμοί κατά τους άξονες $[110]^A$ και $[100]$, επεκτείνονται σε μεγαλύτερες περιοχές του διαγράμματος με την αύξηση της συγκέντρωσης της κουμαρίνης, ενώ παράλληλα περιορίζεται ο προσανατολισμός κατά τον άξονα $[211]$, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις προσθέτου, ($C < 0,2 \text{ mmol/l}$). Η εμφάνιση του προσανατολισμού κατά τον άξονα $[110]^A$, επιβεβαιώνει την άποψη και άλλων ερευνητών (Th. Costavaras *et al*), ότι ο προσανατολισμός $[110]$, ευνοείται από την παρουσία της κουμαρίνης.



Σχήμα 1.13: Διάγραμμα προσανατολισμών αποθεμάτων νικελίου από λουτρό του Watts παρουσία κουμαρίνης συναρτήσει της συγκέντρωσης του προσθέτου και της πυκνότητας του ρεύματος

Αξιοσημείωτη είναι η επικράτηση του προσανατολισμού $[111]$, ο οποίος εμφανίζεται σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις της κουμαρίνης ($1 \text{ mmol/l} < C < 2.5 \text{ mmol/l}$), και για μικρές έως μεσαίες τιμές πυκνότητας ρεύματος, (από $J=0,2 \text{ A/dm}^2$ έως $J=6 \text{ A/dm}^2$), συνθήκες οι οποίες οδηγούν στην παρασκευή ιδιαίτερα στιλπνών και λείων αποθεμάτων.

Με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος σε τιμές μεγαλύτερες από 3A/dm^2 , και ανεξάρτητα από την συγκέντρωση του προσθέτου, επικρατεί ο λιγότερο παρεμποδιζόμενος προσανατολισμός, [100], ο οποίος καταλαμβάνει ένα μεγάλο τμήμα του διαγράμματος, γεγονός το οποίο και δικαιολογεί την ευρεία χρήση της κουμαρίνης ως βιομηχανικό πρόσθετο. Τέλος, σε πολύ υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, ($J > 30\text{A/dm}^2$), και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις της κουμαρίνης, ($C < 1,2\text{mmol/l}$), επικρατεί, σε μικρό τμήμα του διαγράμματος, ο προσανατολισμός κατά τον άξονα $[110]^B$, ο οποίος οφείλεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στη συνδυασμένη δράση του μοριακού υδρογόνου H_2 , και κολλοειδούς υδροξειδίου του νικελίου Ni(OH)_2 .

Έχει αναφερθεί, σε προηγούμενες μελέτες, ότι η παρουσία ακόρεστων χαρακτηριστικών ομάδων, στο μόριο του οργανικού προσθέτου, είναι δυνατόν να τροποποιήσει σημαντικά τη διαδικασία προσρόφησης και εκρόφησης του προσθέτου στη μεταλλική επιφάνεια.

Επίσης έχει αποδειχθεί ότι η ομάδα του φαινυλίου, εμφανίζει διαφορετική δραστηριότητα από αυτή που περιγράφηκε για την φαινυλο-προπανόλη, όταν το μόριο του οργανικού προσθέτου περιέχει και ακόρεστους δεσμούς $>\text{C}=\text{C}<$ και $>\text{C}=\text{O}$. Ο βενζολικός δακτύλιος ενεργοποιεί τους διπλούς δεσμούς που συνδέονται με αυτόν, επαυξάνοντας την ηλεκτρονική πυκνότητα, μέσω ενός μηχανισμού ο οποίος δεν έχει διερευνηθεί πλήρως.

Στην περίπτωση ενός οργανικού προσθέτου με πολύπλοκη σύνταξη, όπως η κουμαρίνη, ο συνδυασμός αυτών των χαρακτηριστικών ομάδων στο μόριο της, αναμένεται να επηρεάζει τους προσανατολισμούς των κρυσταλλινών καθώς και τα δομικά χαρακτηριστικά των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων κατά τρόπο διαφορετικό.

Πολλοί ερευνητές συσχετίζουν τη δράση της κουμαρίνης ως λειαντικό ή στιλβωτικό πρόσθετο, με τις διαφορετικές χαρακτηριστικές ομάδες οι οποίες είναι δυνατόν να προσροφηθούν πάνω στη μεταλλική επιφάνεια, με αποτέλεσμα τη διαφορετική κρυσταλλική ανάπτυξη των αποθεμάτων και το μέγεθος των κρυσταλλινών.

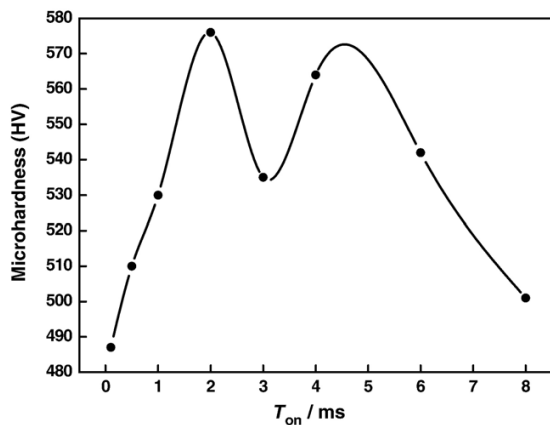
Η σύγκριση του διαγράμματος προσανατολισμών με το αντίστοιχο διάγραμμα της γ-φαινυλο-προπανόλης-1, αποδεικνύει ότι το στερεοχημικό περιβάλλον του βενζολικού δακτυλίου στο μόριο της κουμαρίνης επηρεάζει τη συμπεριφορά της. Το σχετικά μεγαλύτερο μόριο της κουμαρίνης δυσκολότερα προσροφάται και υδρογονώνεται

πάνω στη μεταλλική επιφάνεια, αφήνοντας τους κρυσταλλίτες του νικελίου να αναπτύσσονται ελεύθερα κατά τη διεύθυνση του άξονα [100].

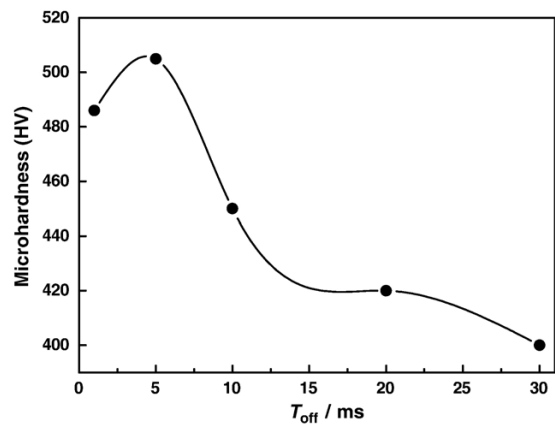
Η καταλληλότητα της κουμαρίνης ως πρόσθετο για βιομηχανικές εφαρμογές, σχετίζεται άμεσα με τη δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων νικελίου προσανατολισμένων κατά τον άξονα [100] ^[5].

Παρακάτω παρουσιάζεται αναφορά για την εφαρμογή κουμαρίνης ως οργανικό πρόσθετο σε ηλεκτρολυτικό λουτρό τύπου Watts.

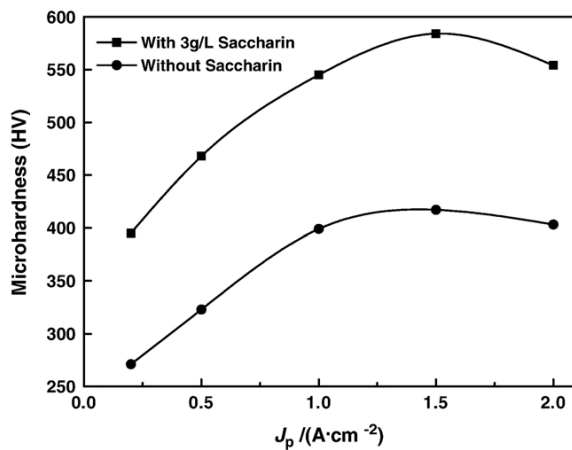
Ο Α. Βούρος και οι συνεργάτες του το 1998 ^[5] μελέτησαν την επίδραση της κουμαρίνης που χρησιμοποιείται ως οργανικό πρόσθετο σε ηλεκτρολυτικό λουτρό τύπου Watts. Συγκεκριμένα, κατασκεύασαν ένα διάγραμμα προσανατολισμών αποθεμάτων νικελίου συναρτήσει της συγκέντρωσης της κουμαρίνης (0,1 - 2,5 mmol) και της πυκνότητας ρεύματος συνεχούς ρεύματος (0,3 - 70 A/dm²). Επίσης, παρατήρησαν μέσω εικόνων SEM ότι για $j=3\text{A/dm}^2$ η αύξηση της συγκέντρωσης κουμαρίνης οδηγεί στη εκλέπτυνση των κρυσταλλιτών του αποθέματος νικελίου, ενώ για συγκέντρωση κουμαρίνης 1 mmol/L, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος προκαλεί όλο και πιο έντονες εσωτερικές τάσεις οι οποίες με τη σειρά τους δημιουργούν ρωγμές στην επιφάνεια του αποθέματος νικελίου. Εκτός από τα παραπάνω, διαπίστωσαν ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης της κουμαρίνης αυξάνεται η σκληρότητα ενώ με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος η σκληρότητα κατά βάση μειώνεται. Αντίθετα, η τραχύτητα επηρεάζεται με διαφορετικό και μη συνεκτικό τρόπο από τη συγκέντρωση κουμαρίνης και την πυκνότητα ρεύματος.



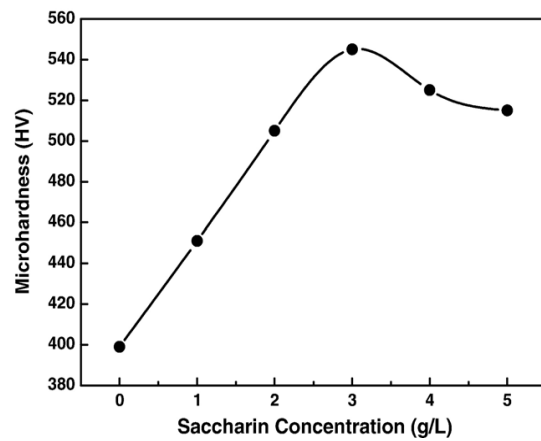
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 1.14: Μικροσκληρότητα συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος όταν η συγκέντρωση της κουμαρίνης είναι: α) 0,1mmol, β) 0,5mmol, γ) 1mmol, δ) 2mmol

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν απλές επικαλύψεις νικελίου και σύνθετες επικαλύψεις Ni/TiO₂ σε συνθήκες παλμικού και συνεχούς ρεύματος, παρουσία κουμαρίνης.

Μελετήθηκαν η επίδραση τόσο της κουμαρίνης όσο και των σωματιδίων τιτανίας καθώς και των παραμέτρων του παλμικού ρεύματος στην κρυσταλλική δομή και της ιδιότητες των επικαλύψεων.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Δημιουργία Δοκιμίων Νικελίου (Ni)

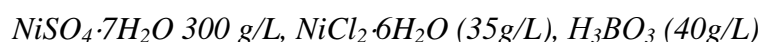
2.1.1 Προεργασία δείγματος

Για τη δημιουργία των αποθεμάτων χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια από ορείχαλκο, τα οποία είχαν ύψος 15mm και σχήμα κυλίνδρου διαμέτρου 25mm. Επιπλέον τα δοκίμια υποβάλλονται σε επιφανειακή κατεργασία πριν εισαχθούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Αρχικά πραγματοποιείται λείανση με χρήση σμυριδόχαρτο κοκκομετρίας 150 μm . Στη συνέχεια εφαρμόζεται βούρτσα η οποία λιπαίνεται με ειδικό σαπούνι, για να δημιουργηθεί μία επίπεδη επιφάνεια χωρίς εξογκώματα και εσοχές. Στο τέλος της μηχανικής στίλβωσης, χρησιμοποιείται μία βελούδινη βούρτσα έτσι ώστε να ολοκληρωθεί η λείανση της πειφάνειας. Επιπλέον για να καθαριστούν τα δοκίμια από το σαπούνι, βαπτίζονται σε διάλυμα κετόνης και τοποθετούνται σε συσκευή υπερήχων. Αυτή η διαδικασία γίνεται έτσι ώστε να αποφευχθεί η εμφάνιση του φαινομένου επιταξίας του υποστρώματος. Τέλος στο δοκίμιο τοποθετείται θερμοπλαστικό στην παράπλευρη επιφάνεια για μόνωση, διότι δεν θέλουμε εκεί να επιμεταλλωθεί.

2.1.2 Παρασκευή Λουτρού

Όσον αφορά το ηλεκτρολυτικό λουτρό έχει επιβεβαιωθεί ότι το είδος και η σύσταση του αποτελούν βασική παράμετρο της ηλεκτρόλυσης. Επίσης οποιαδήποτε μεταβολή αυτού, επηρεάζει άμεσα τη δομή των κρυσταλλιτών αλλά και τις μακροσκοπικές ιδιότητες των αποθεμάτων. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήσαμε λουτρό τύπου Watts το οποίο χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στη βιομηχανική επινικέλωση. Στα λουτρά τύπου Watts έχουμε τη δυνατότητα να εφαρμόσουμε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, ο χρόνος απόθεσης είναι μικρότερος και η απόδοση ρεύματος, σε αποτιθέμενο μέταλλο, αυξημένη.

Η σύσταση του λουτρού τύπου Vatts που χρησιμοποιήσαμε ήταν οι εξής:



Μετά από μελέτη ερευνητών έχει διαπιστωθεί ότι, τα ιόντα χλωρίου που υπάρχουν στο διάλυμα εξασφαλίζουν την αποπαθητικοποίηση της ανόδου παρουσία των θεικών ιόντων. Το βορικό οξύ χρησιμεύει ως πηγή ιόντων υδρογόνου για τον

περιορισμό της αλκαλικοποίησης του διαλύματος στην περιοχή της καθόδου η οποία δημιουργείται από την αποφόρτιση των ιόντων υδρογόνου στην επιφάνεια της καθόδου. Τέλος η προσθήκη μεγαλύτερης συγκέντρωσης θεικού νικελίου οφείλεται στη μεγάλη διαλυτότητα.

2.1.3 Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης

Στη συγκεκριμένη εργασία εφαρμόστηκαν τρεις σειρές πειραμάτων. Η πρώτη σειρά πειραμάτων έγινε παρουσία 1 mmol κουμαρίνης, ήτοι 0,11688g, σε συνεχές ρεύμα και έπειτα σε παλμικό ρεύμα με μεταβολή του *d.c.* 50%, 70% και 90%. Επίσης μεταβλήθηκε και η συχνότητα του παλμού και πήρε τις τιμές 0,01, 0,1, 1,0, 10Hz. Κατωτέρω δίνεται ο Πίνακας 3 με τις συνθήκες της πρώτης σειράς πειραμάτων.

Πίνακας 2.1: Συνθήκες παρασκευής δοκιμών- 1^{ης} σειράς πειραμάτων

A/A	v (Hz)	d.c
1	0,01	50%
2	0,1	50%
3	1	50%
4	10	50%
5	10	70%
6	1	70%
7	0,1	70%
8	0,01	70%
9	10	90%
10	1	90%
11	0,1	90%
12	0,01	90%
13		100%

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν 2mmol κουμαρίνης ή 0,23376g, και μεταβλήθηκαν οι παράμετροι του παλμικού ρεύματος, *d.c.* και *v.* Ο Πίνακας 2.2 που ακολουθεί περιλαμβάνει τις συνθήκες παρασκευής της δεύτερης σειράς πειραμάτων.

Πίνακας 2.2: Συνθήκες παρασκευής δοκιμίων-2^{ης} σειράς πειραμάτων

A/A	v (Hz)	d.c
14	0,01	50%
15	0,1	50%
16	1	50%
17	10	50%
18	0,01	70%
19	0,1	70%
20	1	70%
21	10	70%
22	0,01	90%
23	0,1	90%
24	1	90%
25	10	90%
26		100%

Τέλος στη τρίτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν και σωματίδια TiO₂ 40g/L και στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι συνθήκες παρασκευής των σύνθετων επικαλύψεων.

Πίνακας 2.3: Συνθήκες παρασκευής δοκιμίων- 3^{ης} σειράς πειραμάτων

A/A	C κουμαρίνης (mmol/L)	TiO ₂ (g/L0)	d.c
1	-	40	100%
2	1	40	100%
3	1	40	70%
4	1	40	70%
5	-	40	70%
6	-	40	70%

Σε όλες τις περιπτώσεις το pH=4,4 και η θερμοκρασία 50 °C του ηλεκτρολυτικού λουτρού, ενώ η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης διατηρήθηκε ίση με 5 A/dm².

2.1.4 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από:

Την ηλεκτρολυτική κυψελίδα η οποία αποτελείται από γυαλί και έχει χωρητικότητα 1 L. Η κυψελίδα είναι θερμοστατούμενη διότι είναι συνδεδεμένη με υδατόλουτρο που περιέχει θερμοστάτη σε θερμοκρασία 50 °C ($\pm 0,2$ °C). Η κυψελίδα καλύπτεται με plexiglass καπάκι, το οποίο έχει οπές για την εισαγωγή των ηλεκτροδίων και χρησιμοποιείται για να περιοριστεί η εξάτμιση του ηλεκτρολυτικού λουτρού αλλά και για την προστασία από τυχόν εισαγωγή ακαθαρσιών.

Επίσης χρησιμοποιείται ποτενσιοστάτης της εταιρείας Wenking για την εφαρμογή δυναμικού, ο οποίος διαθέτει αμπερόμετρο αναλογικής ένδειξης και κλίμακας 0,1 mA-3A. Στη συνέχεια έχουμε το βολτόμετρο με το οποίο ελέγχουμε το δυναμικό και την ένταση του ρεύματος που διαρρέουν την ηλεκτρολυτική κυψελίδα. Τέλος, συνδεδεμένα σε σειρά στο κύκλωμα μας είναι και το αμπερόμετρο.

Επιπλέον χρησιμοποιείται γεννήτρια τετραγωνικών παλμών της εταιρείας Wenking και μοντέλο DC 72, για να παρασκευαστούν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις σε συνθήκες παλμικού ρεύματος. Με αυτή τη γεννήτρια έχουμε τη δυνατότητα παραγωγής απλών ή διπλών τετραγωνικών παλμών, όπου επιβάλλονται στα ηλεκτρόδια ποτενσιοστατικές συνθήκες. Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά των παλμών (πλάτος, ύψος, πολικότητα και συχνότητα) καθορίζονται μέσω ειδικών ρυθμίσεων της γεννήτριας. Έτσι ο παλμός τίθεται σε ένα αρχικά ρυθμιζόμενο συνεχές δυναμικό (offset), το οποίο μπορεί να έχει συγκεκριμένο πλάτος, ύψος και πολικότητα.

2.2 Μελέτη δομής, μορφολογίας επιφάνειας και μηχανικών ιδιοτήτων

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα αναφερθούν οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για να γίνει η περιγραφή της δομής της μορφολογίας της επιφάνειας των αποθεμάτων νικελίου και επίσης και οι τεχνικές προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

Περίθλαση ακτίνων X (XRD) η οποία χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των επικαλύψεων, τον προσδιορισμό μεγέθους κρυστάλλων, κ.ά.

Μικροσκληρότητα κατά Vickers: με αυτή την τεχνική μελετάμε την ολική αντίσταση που προβάλλει η ύλη σε κάθε προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης της μεταλλικής επιφάνειάς της.

Φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDAX): Με αυτή την τεχνική σε συνδυασμό με την SEM αντλούμε πληροφορίες για τη δομή του υλικού και τη σύστασή του.

Συγκεκριμένα γίνεται συνδυασμός διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού διότι δεν υπάρχει μία τεχνική που να μπορεί να δώσει ταυτόχρονα τις πληροφορίες για τα ειδικά χαρακτηριστικά της δομής του υλικού. Στη συνέχεια γίνεται περιληπτική ανάπτυξη των βασικών αρχών και των οργανωτικών χαρακτηριστικών για τις τεχνικές χαρακτηρισμού και μελέτης ιδιοτήτων που χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα διπλωματική.

2.2.1 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Η χρήση φασματογράφου περίθλασης ακτίνων Χ γίνεται για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων και την κρυσταλλική δομή, είναι όργανο ποιοτικής χημικής ανάλυσης. Αρχικά το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες Χ υπό συγκεκριμένη γωνία και στη συνέχεια μετρίεται η ισχύς που περιθλάται σε διάφορες γωνίες. Όμως η ένταση της ισχύος σε διάφορες γωνίες περίθλασης εξαρτάται από τη μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια του υλικού. Στη συνέχεια γίνεται προσδιορισμός της χημικής σύστασης του δείγματος μέσω της σύγκρισης των μετρούμενων κορυφών με γνωστές κορυφές που είναι αποθηκευμένες σε μία βάση δεδομένων. Επιπλέον να σημειωθεί ότι η ένταση των κορυφών των ενώσεων είναι ανάλογη με τη συγκέντρωσή τους στο δείγμα. Τέλος, ο έλεγχος του οργάνου και η καταγραφή των μετρήσεων γίνεται μέσω υπολογιστή με τη χρήση του λογισμικού EVA, όπου εκεί βρίσκεται η βάση δεδομένων για τον προσδιορισμό των κορυφών.

Όσον αφορά στη συγκεκριμένη μέθοδο να σημειωθεί ότι βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ. Ανακαλύφθηκε το 1912 από τον von Laue, όπου έχουν γνωστό μήκος κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας Χ, σύμφωνα με το νόμο του Bragg έχουμε την παρακάτω σχέση-εξίσωση:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad n=1, 2, \dots$$

όπου: n : η τάξη της αρμονικής,

λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,

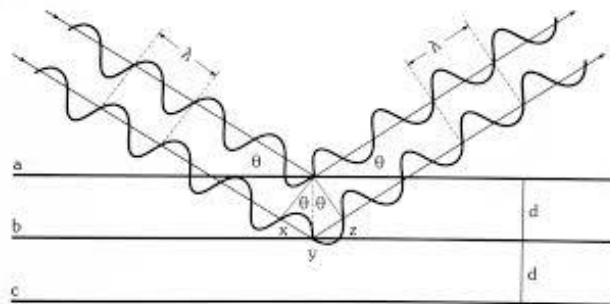
d : η απόσταση δύο διαδοχικών επιπέδων μιας οικογένειας
κρυσταλλογραφικών επιπέδων,

θ : η γωνία πρόσπτωσης (ή ανάκλασης) στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο.

Η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας γίνεται με τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση. Ενώ από την άλλη ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικής ένωσης γίνεται από τη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε μία επιλεγμένη γωνία θ .

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι παράλληλες ακτίνες X μήκος κύματος λ οι οποίες προσπίπτουν σε έναν κρύσταλλο με γωνία θ . Τα άτομα του πρώτου κρυσταλλικού επιπέδου (α) σκεδάζονται λόγω της ελαστικής πρόσκρουσης με το πρώτο κύμα ακτίνων X. Ίδιο μήκος κύματος έχει και το περιθλώμενο κύμα το οποίο ανακλάται με την ίδια γωνία θ και η ίδια διαδικασία συνεχίζεται και στο επόμενο και το μεθεπόμενο κρυσταλλικό επίπεδο. Όμως οι ακτίνες X που ανακλώνται από το δεύτερο κρυσταλλικό επίπεδο έχουν να διανύσουν μεγαλύτερη απόσταση σε αντίθεση με αυτή του πρώτου κρυσταλλικού επιπέδου. Η απόσταση αυτή υπολογίζεται από την σχέση $xyz=2d\sin\theta$.

Επίσης η ένταση της περιμένεις ακτινοβολίας θα είναι διάφορη του μηδενός στην περίπτωση μόνο που η διαφορά της απόστασης xyz να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην εξίσωση για περίθλαση του Bragg.



Σχήμα 2.3: Περίθλαση ακτίνων X από τον κρύσταλλο

Υπάρχει μόνο μία περίπτωση όπου οι ακτίνες X φαίνονται σαν ανακλώνται από τον κρύσταλλο και αυτή είναι η γωνία πρόσπτωσης $\sin\theta = n\lambda / 2d$.

Αντίθετα σε οποιαδήποτε άλλη γωνία θ η συμβολή γίνεται καταστρεπτική. Υπάρχουν δύο προϋποθέσεις για την ισχύ του νόμου Bragg. Αρχικά οι αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων πρέπει να είναι ίσες με του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Δεύτερον τα κέντρα σκέδασης θα πρέπει να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή ικανότητα και να μην υπάρχουν αταξίες στη δομή. Όσον αφορά την μελέτη προσδιορισμού της δομής των δοκιμίων στην παρούσα διπλωματική εργασία με την τεχνική XRD, πραγματοποιήθηκαν στο περιθλασίμετρο ακτίνων X τύπου D-8 Advance της BRUKER με αντικάθοδο χαλκού (Cu K α) και ρυθμού σάρωσης : 0,1 ⁰/s

2.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (SEM-EDAX)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

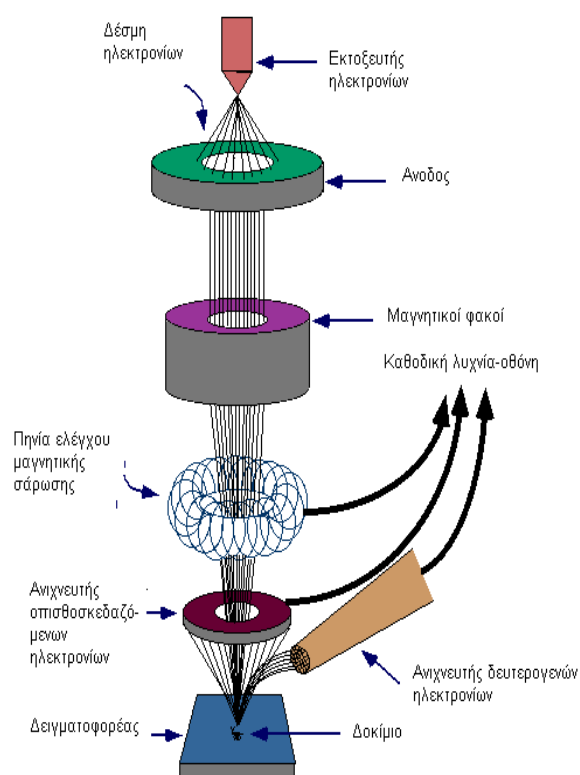
Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπιών περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως $\times 1000$ και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του 1930 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του $\times 10000$. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπιών. 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 επιφάνειας.

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 διείσδυσης. Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.



Σχήμα 2.4: Αρχή λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- 1) Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.

- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.



Σχήμα 2.5 : Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

Στην παρούσα διπλωματική εργασία για την μελέτη μορφολογίας των αποθεμάτων χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM, τύπου JMS-6390 της εταιρείας JOEL.

2.2.3 Μέθοδος Vickers (Μικροσκληρότητα)

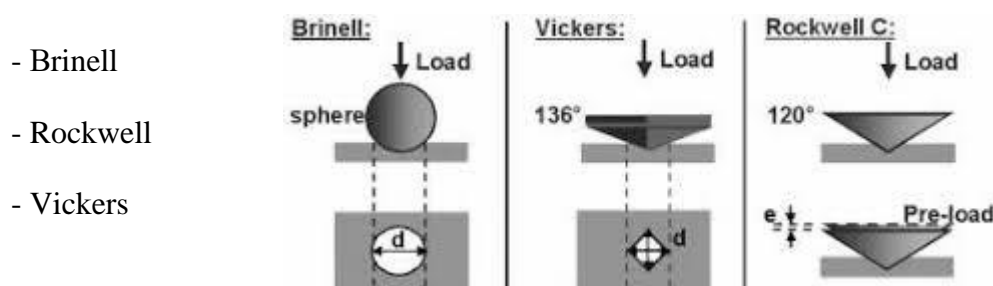
Σκληρότητα ενός υλικού είναι η αντίσταση που εμφανίζει το υλικό στη διείσδυση ενός ξένου σώματος που πιέζεται στην επιφάνεια του υλικού με κάποια συγκεκριμένη δύναμη και για ορισμένη χρονική διάρκεια. Θα μπορούσε μαθηματικά η σκληρότητα να εκφραστεί ως εξής :

$$H=P/A$$

όπου, P : η εφαρμοζόμενη δύναμη και A : η επιφάνεια του αποτυπώματος

Το σώμα αυτό που επιχειρεί να διεισδύσει στο προς εξέταση υλικό ονομάζεται διεισδυτής ή εντυπωτής. Η αρχή λειτουργίας των περισσότερων δοκιμών σκληρότητας βασίζεται στη μέτρηση των διαστάσεων του αποτυπώματος, που δημιουργεί ο διεισδυτής στο υλικό. Αν το αποτύπωμα αυτό είναι μικρό, σημαίνει ότι το υλικό αντιστέκεται στη διείσδυση και επομένως είναι σκληρό, ενώ αν το αποτύπωμα είναι μεγαλύτερο, το υλικό αντιστέκεται λιγότερο και επομένως είναι λιγότερο σκληρό.

Υπάρχουν τρεις βασικές μέθοδοι σκληρομετρικής:



Σχήμα 2.6 : Παραδείγματα για τις τρεις μεθόδους μικροσκληρότητας

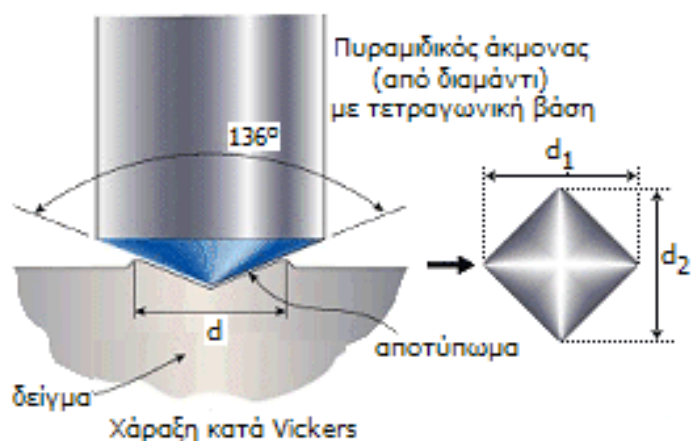
Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας εφαρμόστηκε η μέθοδος Vickers για την μέτρηση της σκληρότητας των δοκιμών μας. Η δοκιμή σκληρότητας κατά Vickers χρησιμοποιεί ως διεισδυτή πυραμίδα διαμαντιού, ανοίγματος 136°. Τα φορτία που εφαρμόζονται ξεκινούν από μερικά p και φθάνουν μέχρι κάποιες εκατοντάδες Kp. Με τη διείσδυση της πυραμίδας, μέσα στο υλικό, δημιουργείται ένα τετραγωνικό αποτύπωμα στην ιδανικότερη περίπτωση. Στην πραγματικότητα, το αποτύπωμα που δημιουργείται είναι σχήματος ρόμβου και οφείλεται στη μικροσκοπική ανισοτροπία του υλικού. Η τιμή της σκληρότητας δίδεται μαθηματικά από τον τύπο:

$$HV = 1,854 P/d^2$$

όπου P : η εφαρμοζόμενη δύναμη σε Kp και

d : ο μέσος όρος των διαγωνίων $[=(d_1+d_2)/2]$ του αποτυπώματος (mm)

Το αριθμητικό αποτέλεσμα έχει μονάδες Kp/mm^2 ή απλώς HV (HV: μονάδα σκληρότητας κατά Vickers). Η δοκιμή σκληρότητας κατά Vickers χρησιμοποιείται για ένα μεγάλο εύρος υλικών (σκληρών και μαλακών) λόγω της ποικιλίας φορτίων που χρησιμοποιεί. Επίσης, λόγω του ρηχού αποτυπώματος που δημιουργεί, μπορεί να χρησιμοποιηθεί άνετα και στη σκληρομέτρηση πολύ λεπτών ελασμάτων (λαμαρίνες, φύλλα αλουμινίου). Η δυνατότητα χρήσης επίσης πολύ μικρών φορτίων (μάζας μερικών μόλις γραμμαρίων) κάνει τη μέθοδο Vickers κατάλληλη για μικροσκληρομέτρηση υλικών, η οποία είναι πολύ βασική για τη μελέτη της κατανομής της σκληρότητας, αλλά και για τη μέτρηση της σκληρότητας των διαφόρων φάσεων και συστατικών, που εμπεριέχονται μέσα στο υλικό. Οι διαστάσεις των μικροαποτυπωμάτων μετρούνται στο οπτικό μικροσκόπιο.



Σχήμα 2.7: Μορφή αποτυπώματος κατά Vickers

Στην παρούσα διπλωματική εργασία η μέτρηση μικροσκληρότητας κατά Vickers των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια μικροσκληρόμετρου Wilson Instruments, AnInstronCompany, Model 402MVD.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

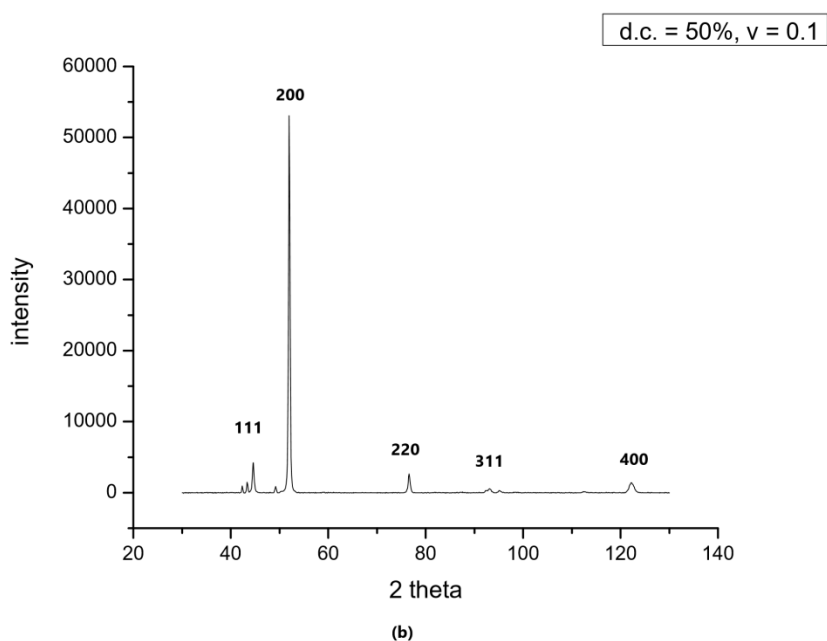
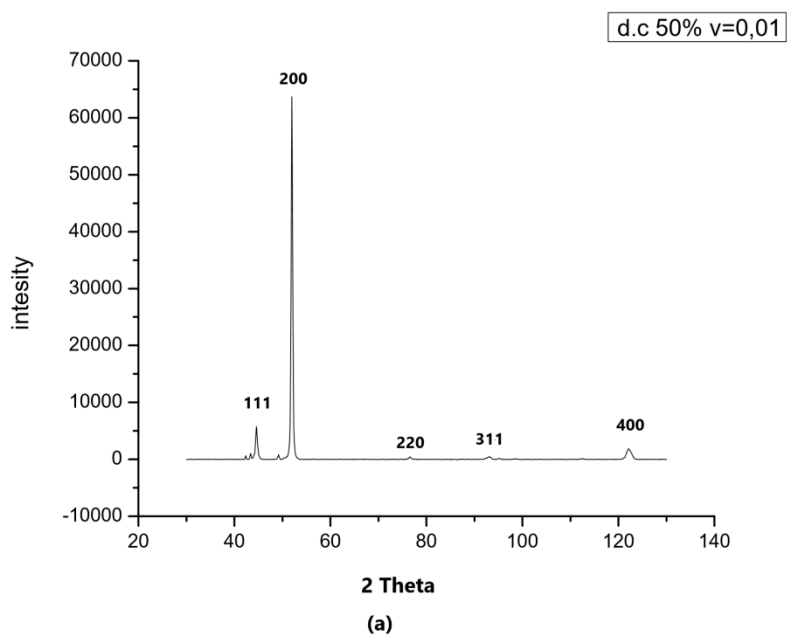
3.1 Εισαγωγή

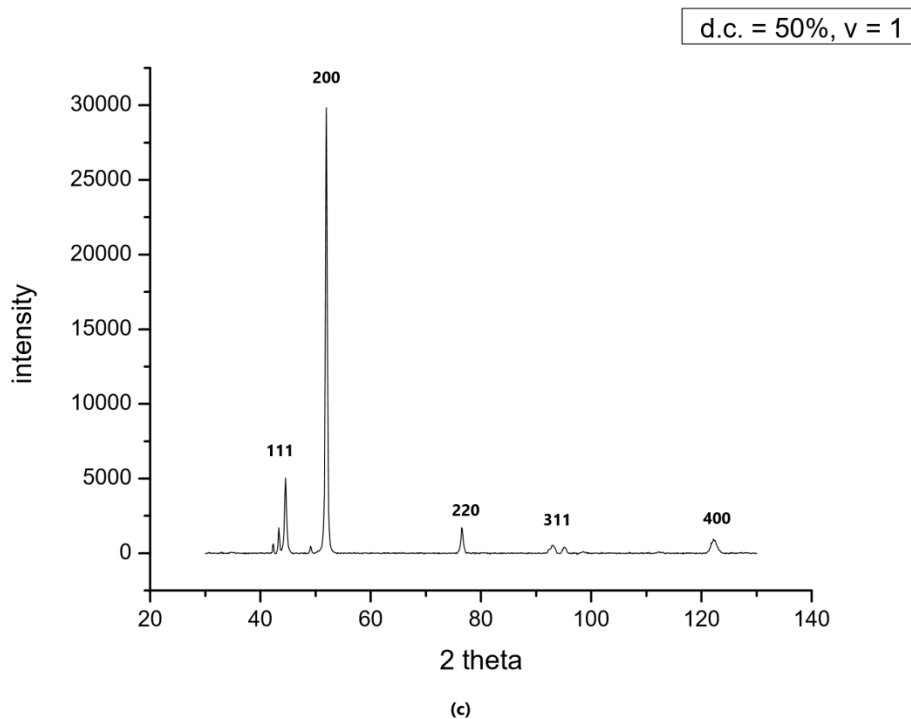
Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα γίνει παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων που αφορούν στις σύνθετες ηλεκτρολυτικές αποθέσεις Ni/TiO₂ όπου εφαρμόστηκαν σε υπόστρωμα ορείχαλκου και με την παρουσία οργανικού πρόσθετου (κουμαρίνης). Επίσης στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν έγινε επιβολή συνεχούς (DC) αλλά και παλμικού ρεύματος (PC). Στα συγκεκριμένα πειράματα μεταβάλλαμε το duty cycle (*d.c.*) καθώς και τη συχνότητα παλμού (ν), με σταθερό pH και σταθερή θερμοκρασία του λουτρού ($\theta=50$ °C).

Συγκεκριμένα από τα διαγράμματα XRD προσδιορίστηκε ο εκλεκτικός προσανατολισμός των κρυσταλλινών των δοκιμίων. Με χρήση του SEM μελετήθηκε η μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων, ενώ με τη SEM-EDAX τεχνική εκτιμήθηκε το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων TiO₂ στη μεταλλική μήτρα. Επιπλέον με το ηλεκτρονικό μικροσκληρόμετρο προσδιορίστηκε η μικροσκληρότητα κατά Vickers των δοκιμίων. Τέλος από τη μεταβολή μάζας των δοκιμίων υπολογίστηκε το πάχος κάθε δοκιμίου.

3.2 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X, πραγματοποιείται ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των σύνθετων Ni/TiO₂ και απλών επικαλύψεων Ni που παρασκευάστηκαν. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD τα οποία ελήφθησαν.

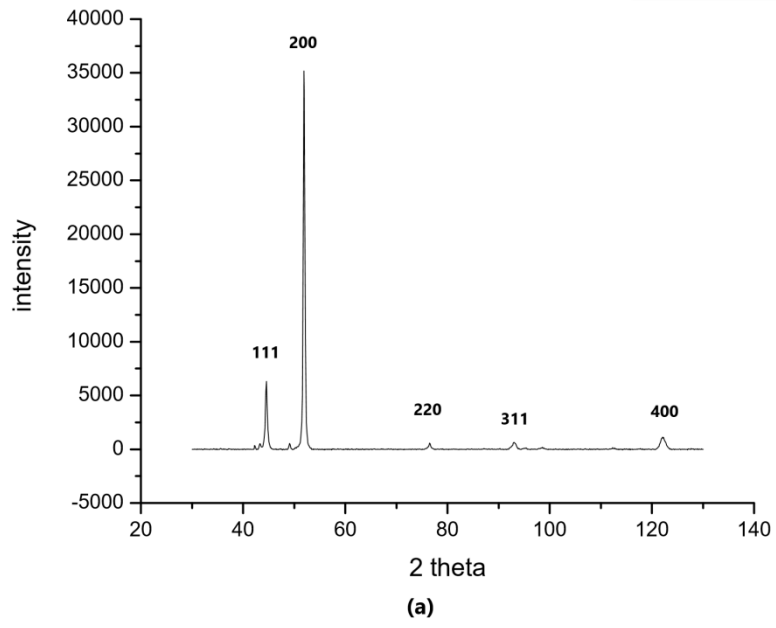




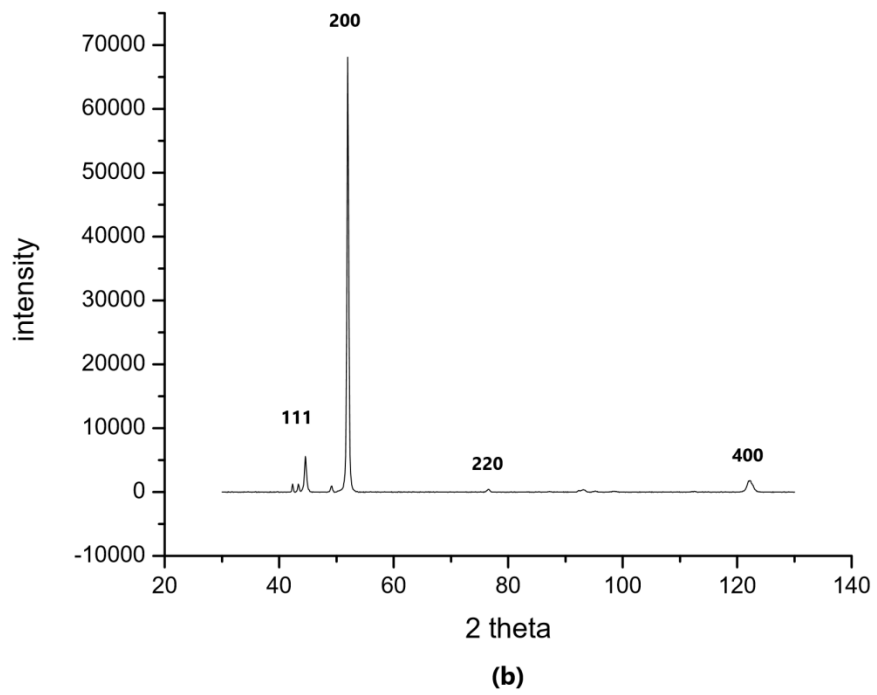
Σχήμα 3.1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni + 1mmol/L κουμαρίνη σε $d.c. = 50\%$ και $\nu = 0.01, 0.1$ και 1 Hz

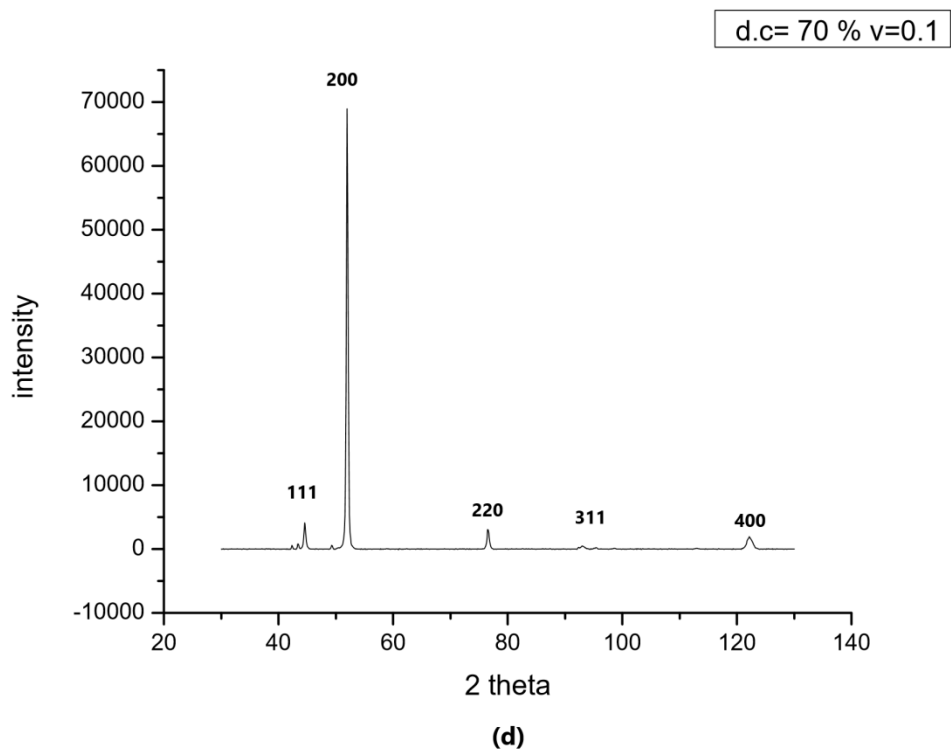
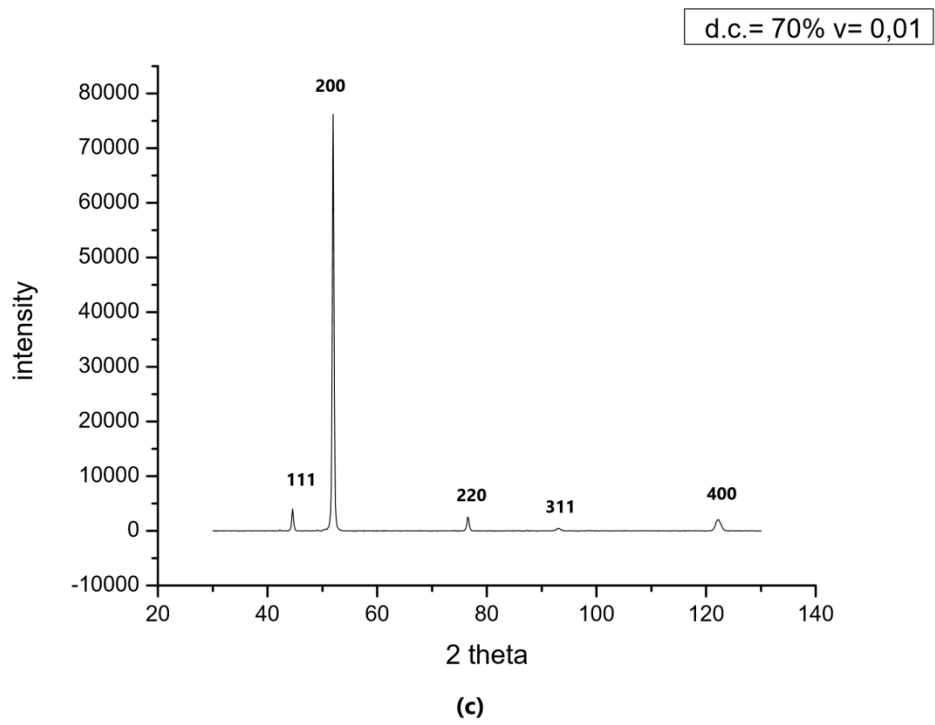
Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των απλών αποθεμάτων Ni τα οποία παρασκευάστηκαν από λουτρό τύπου Watts παρουσία 1 mmol/L κουμαρίνης σε σταθερό $d.c. = 50\%$ και τιμές συχνότητων παλμού 0,01, 0,1, 1 Hz. Διαπιστώθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις επικρατών προσανατολισμός είναι [100]. Η ποιότητα του προσανατολισμού [100] μεταβάλλεται με τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού, την υψηλότερη ποιότητα έχουν οι επικαλύψεις οι οποίες έχουν παρασκευαστεί στα 0,01 Hz και τη μικρότερη στα 1 Hz. Πάντως σ' όλες τις περιπτώσεις ο μεγαλύτερος όγκος των κρυσταλλιτών του Ni είναι προσανατολισμένος προς την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [100].

d.c.=70% , v=10



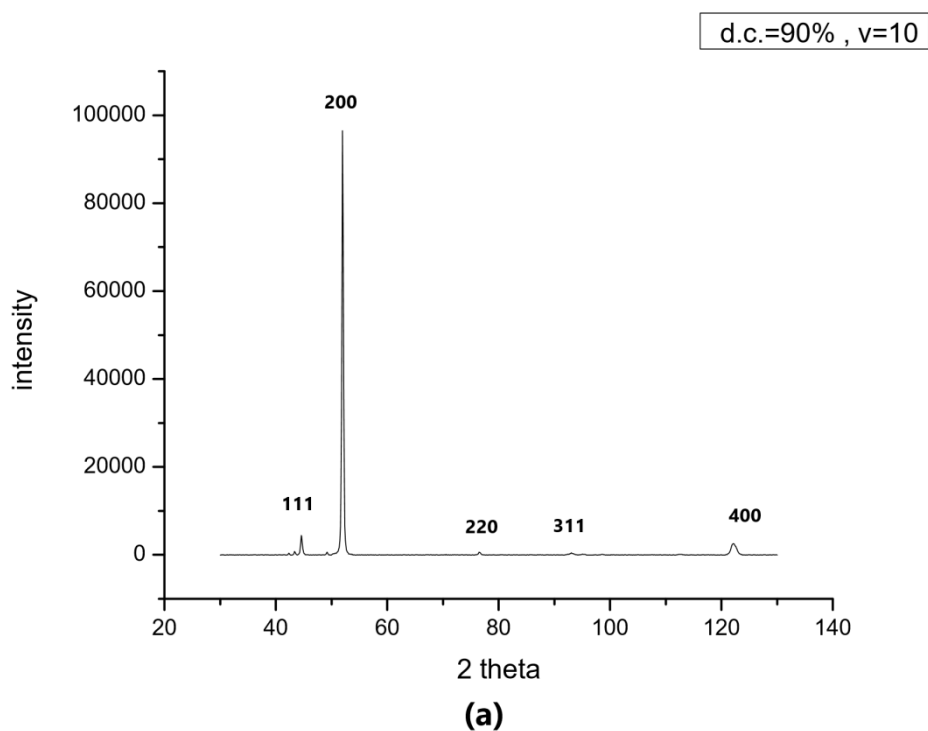
d.c = 70 % v=1

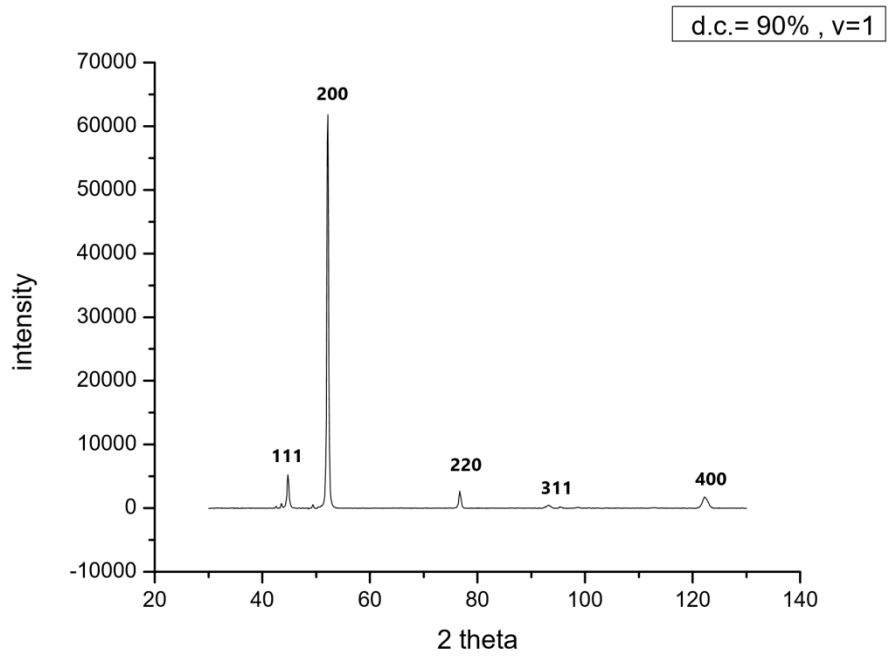




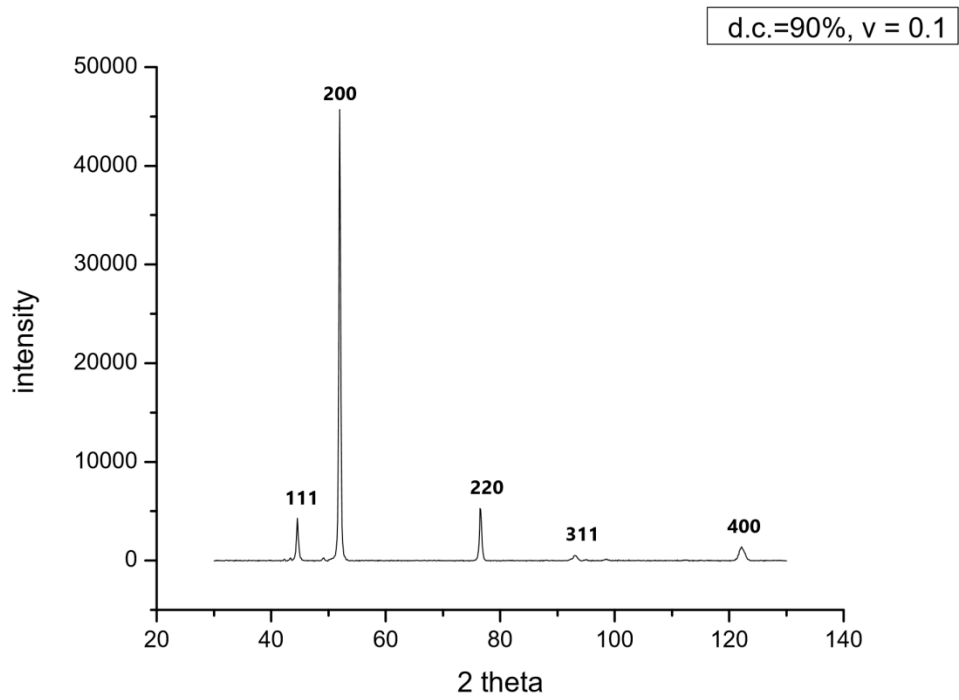
Σχήμα 3.2: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni + 1mmol/L κουμαρίνη σε $d.c. = 70\%$ και $\nu = 0.01, 0.1, 1, 10$ Hz

Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των απλών αποθεμάτων Ni τα οποία παρασκευάστηκαν από λουτρό τύπου Watts παρουσία 1 mmol/L κουμαρίνης σε σταθερό $d.c. = 70\%$ και τιμές συχνοτήτων παλμού 0,01, 0,1, 1 10 Hz. Διαπιστώθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις επικρατών προσανατολισμός είναι [100]. Η ποιότητα του προσανατολισμού [100] μεταβάλλεται με τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού. Επιβεβαιώνεται πάλι ότι στην μικρότερη συχνότητα έχουμε την καλύτερη ποιότητα [100] δηλαδή στα 0,01 Hz. Συγκρίνοντας τα Σχήματα 3.1 και 3.2 διαπιστώνεται ότι για $d.c. 70\%$ έχουμε ακόμα καλύτερη κρυστάλλωση του Ni προς τον άξονα [100].

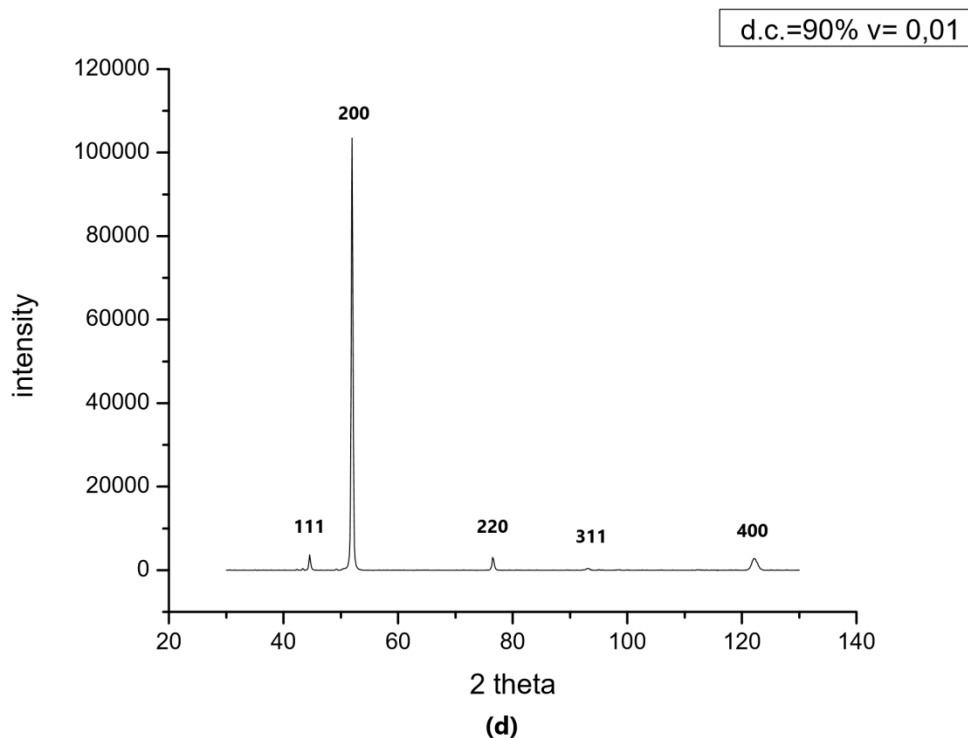




(b)



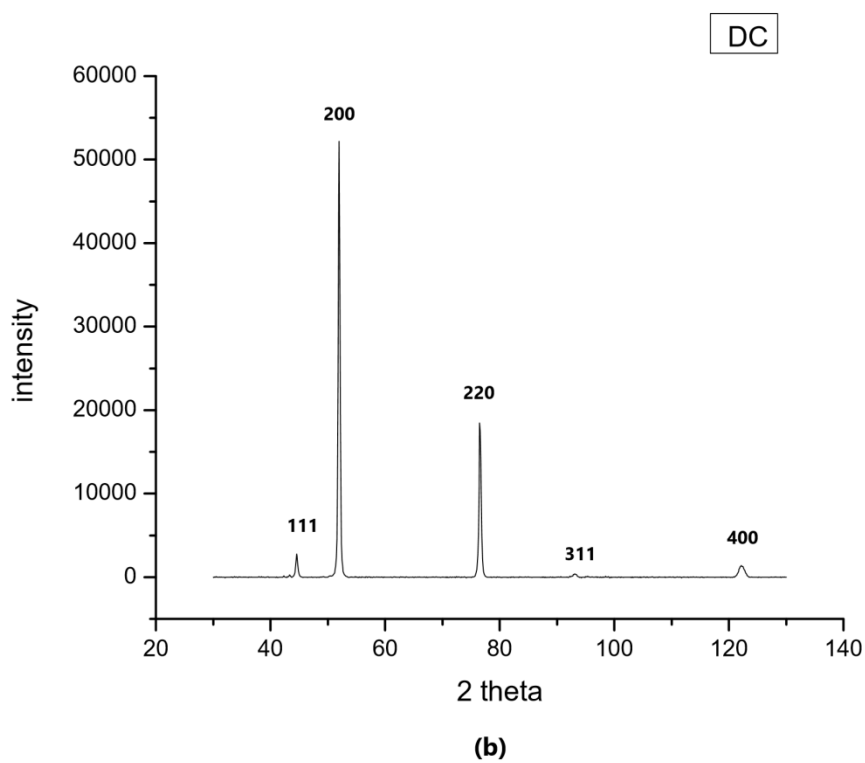
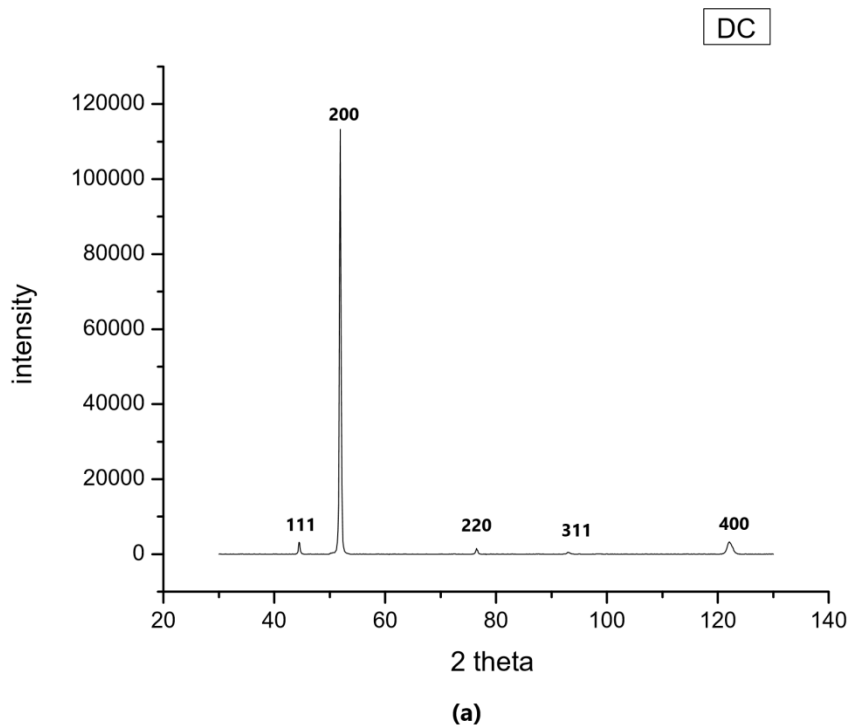
(c)



Σχήμα 3.3: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni + 1mmol/L κουμαρίνη σε $d.c. = 90\%$ και $\nu = 0,01, 0,1, 1, 10$ Hz

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των απλών αποθεμάτων Ni τα οποία παρασκευάστηκαν από λουτρό τύπου Watts παρουσία 1 mmol/L κουμαρίνης σε σταθερό $d.c. = 90\%$ και τιμές συχνοτήτων παλμού 0,01, 0,1, 1 10 Hz. Διαπιστώθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις επικρατών προσανατολισμός είναι [100]. Η ποιότητα του προσανατολισμού [100] μεταβάλλεται με τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού.

Επιπλέον παρατηρείται ότι σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις των Σχημάτων 3.1, 3.2, 3.3 η κορυφή [111] προσανατολισμού παραμένει σχετικά σταθερή. Εμφανίζεται αμυδρά και η κορυφή που αφορά στον προσανατολισμό [220] κυριώς στα αποθέματα που παρασκευάστηκαν στις χαμηλές συχνότητες παλμού ανεξάρτητα από την εποβαλλόμενη τιμή $d.c.$

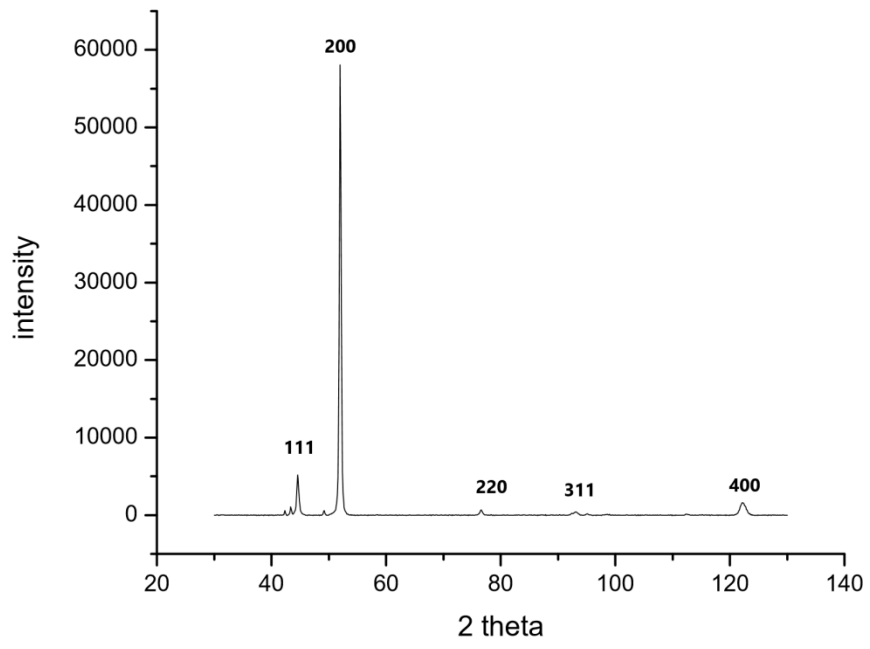


Σχήμα 3.4: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni σε συνεχές ρεύμα: (a) για 1mmol κουμαρίνης και (b) για 2 mmol κουμαρίνης

Στα παραπάνω διαγράμματα (a) και (b) όπου έχει εφαρμοστεί συνεχές ρεύμα αλλά με διαφορετική ποσότητα κουμαρίνης, δηλαδή 1 mmol/L και 2 mmol/L αντίστοιχα, εμφανίζονται οι τέσσερις από τις κύριες κορυφές του νικελίου (Ni) οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα: (111), (200), (311), (400). Παρομοίως παρατηρείται ότι ο επικρατέστερος προσανατολισμός των κρυστάλλων είναι [100], όμως εδώ παρατηρούμε ότι ο προσανατολισμός αυτός είναι πιο ισχυρός στο διάγραμμα (a) σε σχέση το διάγραμμα (b), δηλαδή η αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου μειώνει την ποιότητα του [100] προσανατολισμού. Αντίθετα στο διάγραμμα του Σχήματος 3.4 (b) αυξάνεται σημαντικά η κορυφή που αφορά στον προσανατολισμό [220].

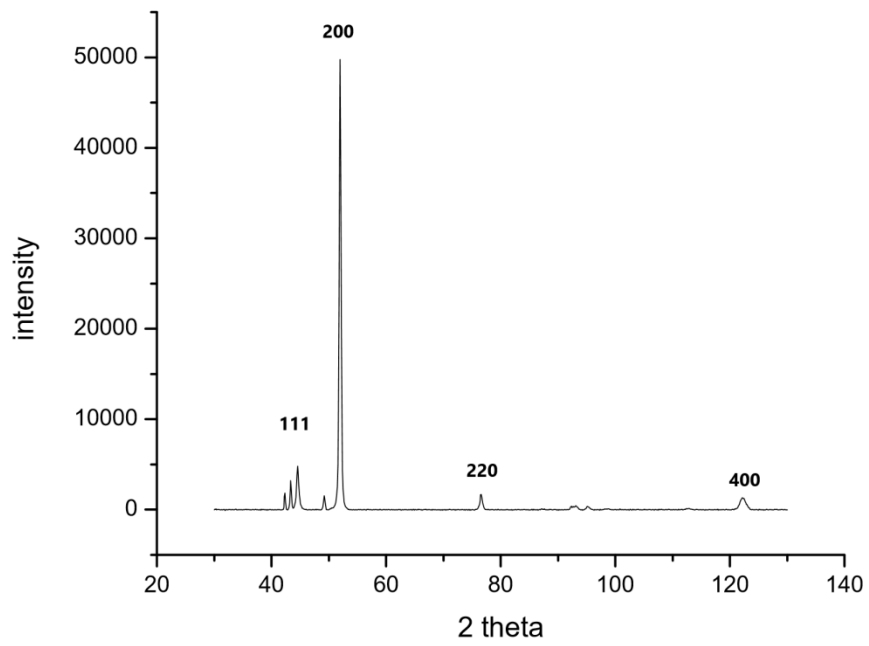
Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα συμπεράσματα των Βούρος *et al* ^[25] δηλαδή ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου και ανάλογα με τις εφαρμοζόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης εκτός από τον ελεύθερο τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης [100] επικρατούν και παραμποδιζόμενοι προσανατολισμοί, όπως ο [220].

d.c. = 50% , $\nu = 0.01$

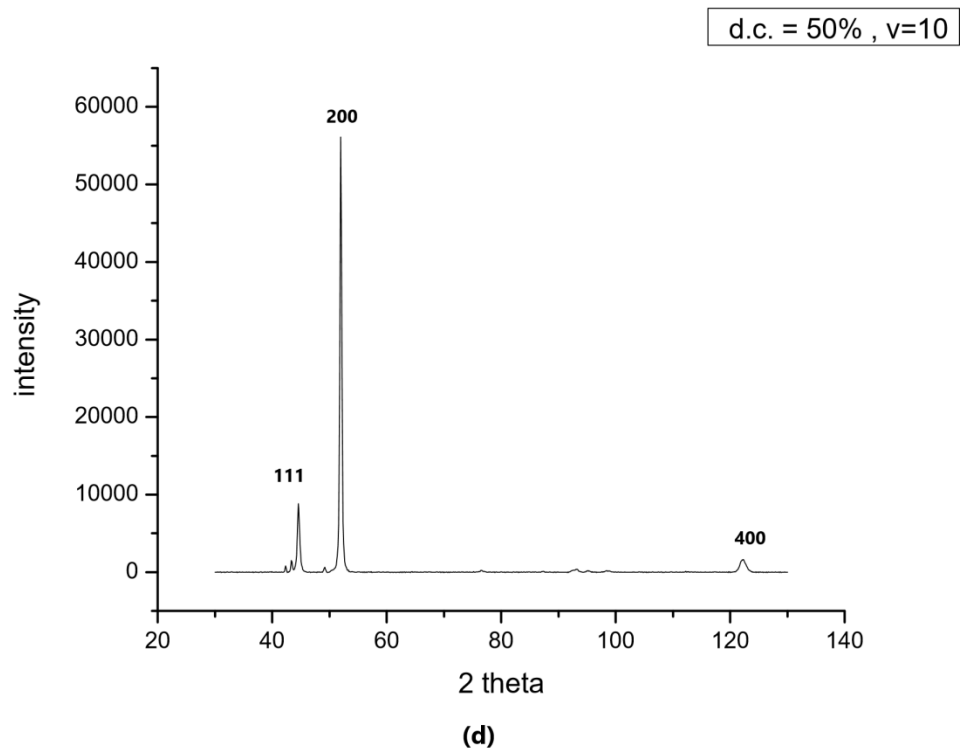
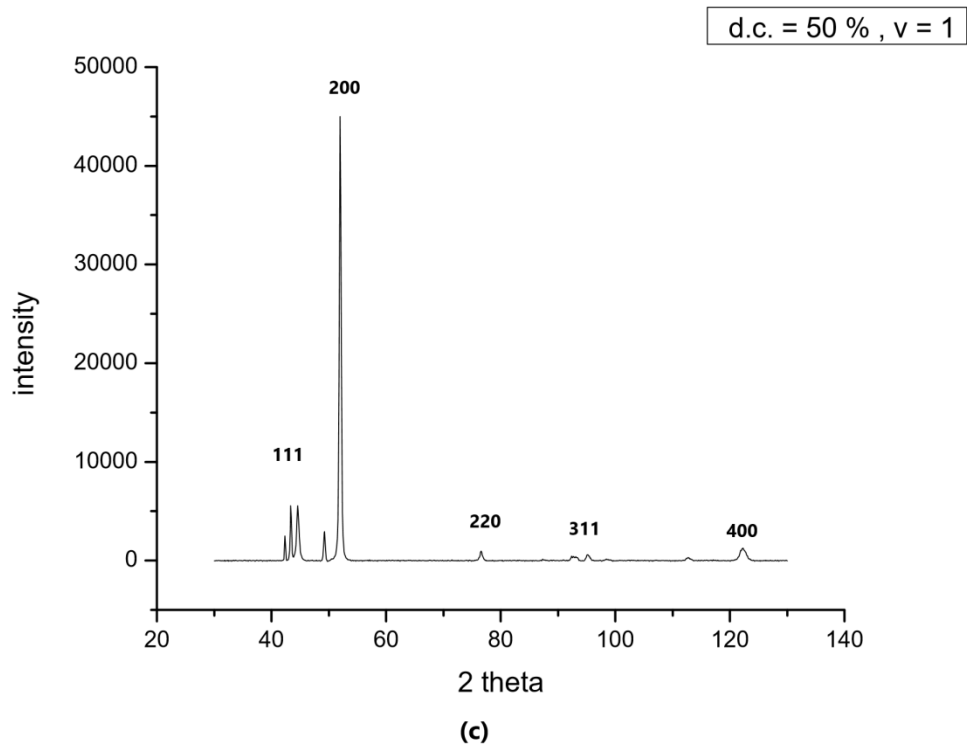


(a)

d.c. = 50% , $\nu=0.1$

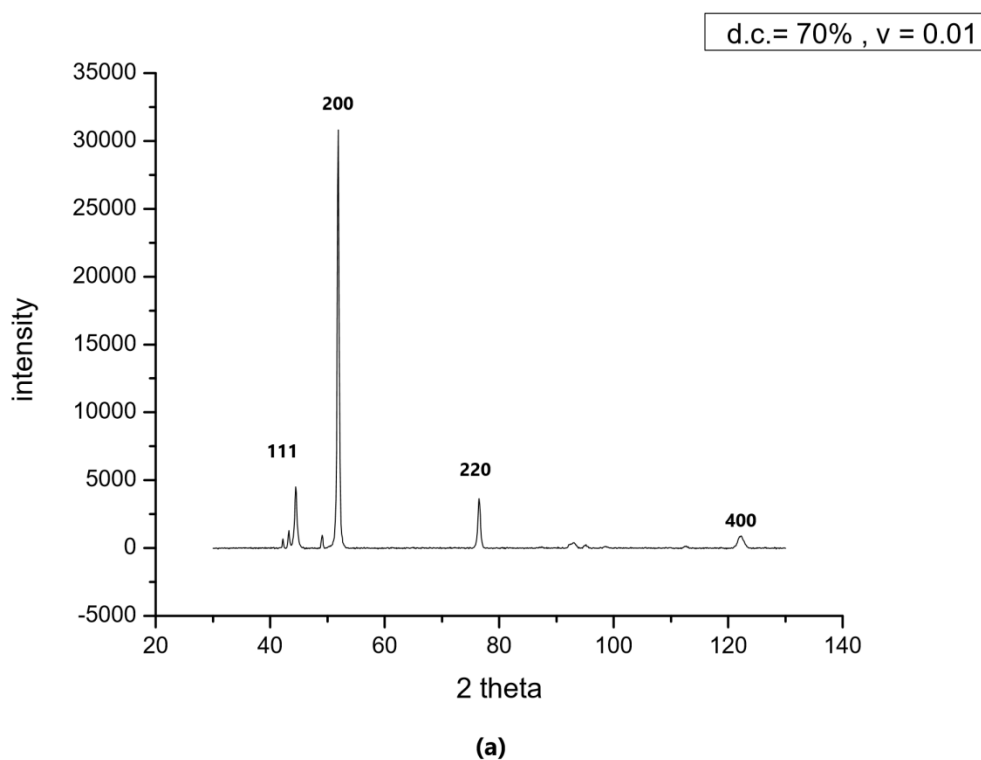


(b)

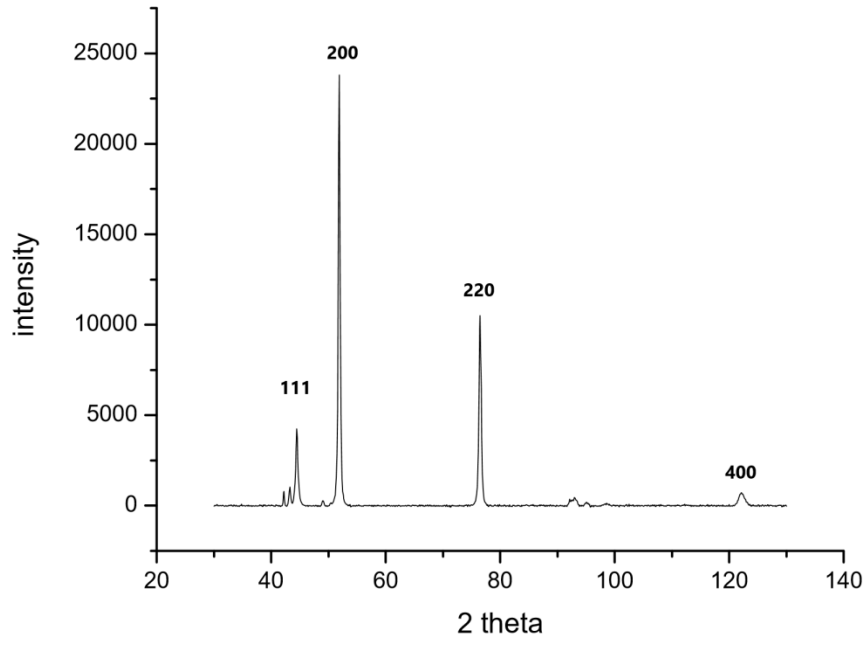


Σχήμα 3.5: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni + 2 mmol/L κουμαρίνη σε $d.c. = 50\%$ και $\nu = 0,01, 0,1, 1, 10$ Hz

Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των απλών αποθεμάτων Ni τα οποία παρασκευάστηκαν από λουτρό τύπου Watts παρουσία 2 mmol/L κουμαρίνης σε σταθερό *d.c.* = 50% και τιμές συχνότητας παλμού 0,01, 0,1, 1 10 Hz, παρατηρούμε ότι εμφανίζονται τέσσερις από τις οκτώ κορυφές νικελίου, οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα: (111), (200), (220) και (400). Από τα διαγράμματα XRD παρατηρούμε ότι ο κύριος προσανατολισμός των κρυστάλλων είναι ο [100]. Επιπλέον συγκρίνοντας τα ύψη (counts) των κορυφών της πρώτης σειράς πειραμάτων και της δεύτερης σειράς πειραμάτων, συμπεραίνουμε ότι στην πρώτη σειρά πειραμάτων οι κορυφές φτάνουν σε υψηλότερα counts. Έπειτα από την σύγκριση των διαγραμμάτων για διαφορετική συγκέντρωση κουμαρίνης, διαπιστώνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης μειώνει την ποιότητα του κύριου προσανατολισμού [100].

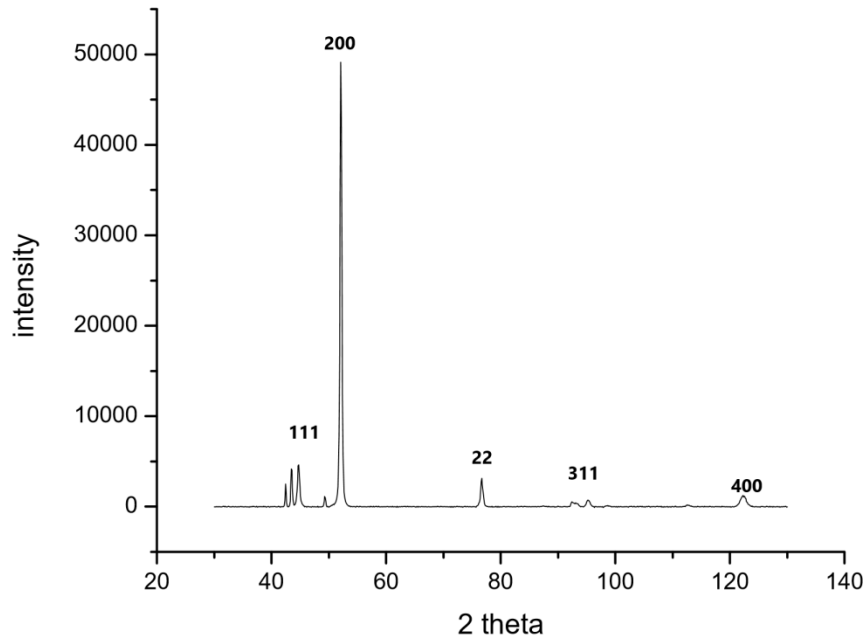


d.c. = 70% , $\nu = 0.1$

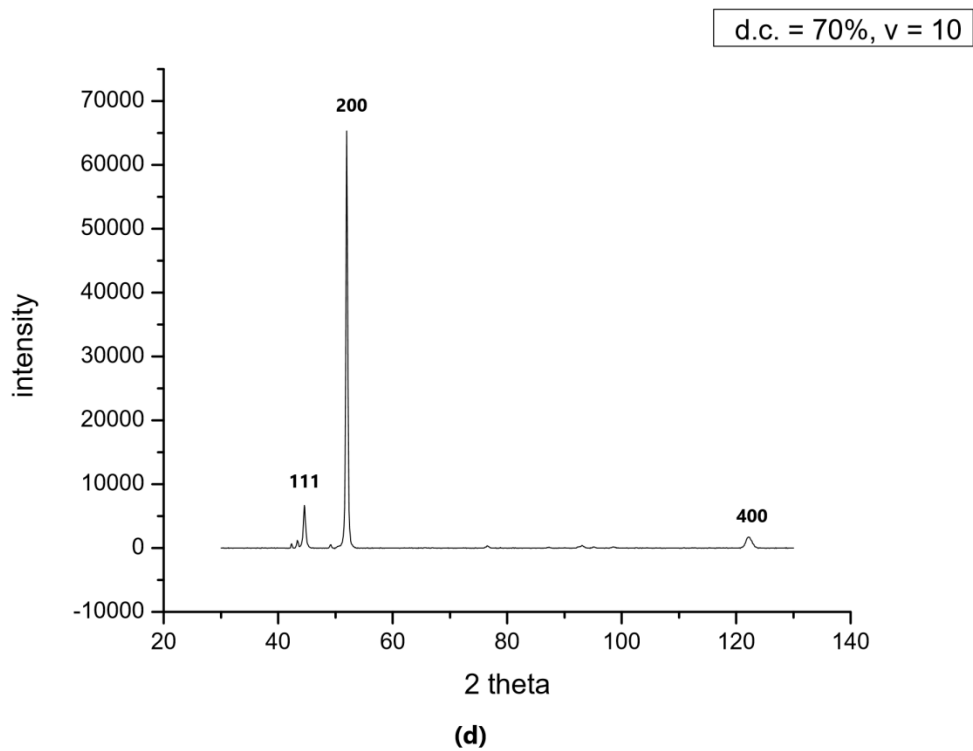
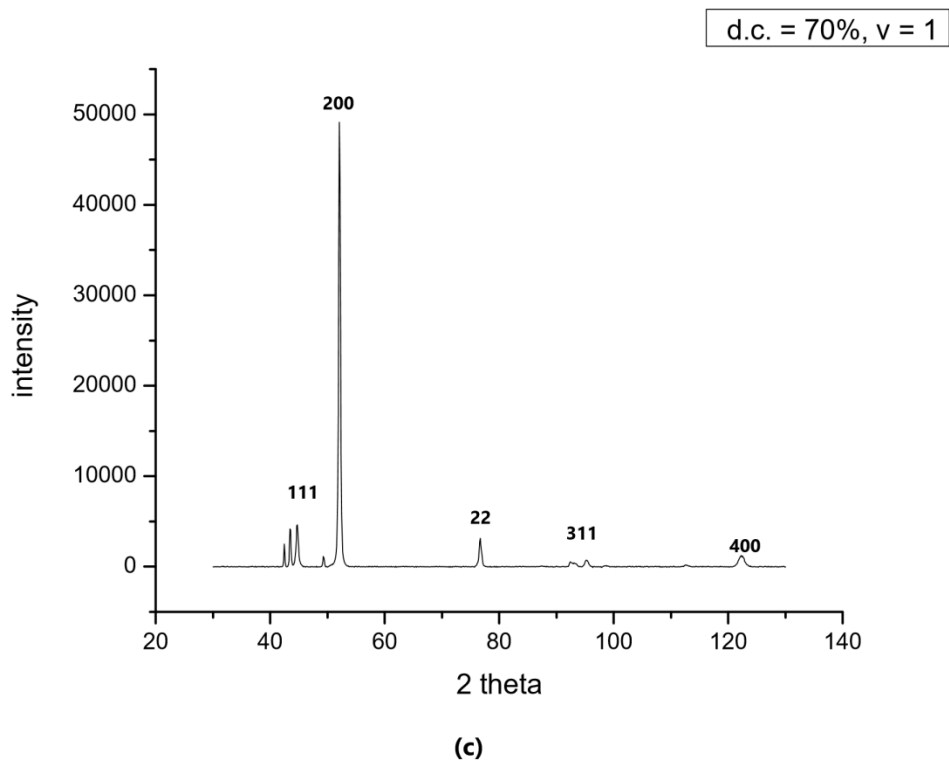


(b)

d.c. = 70%, $\nu = 1$

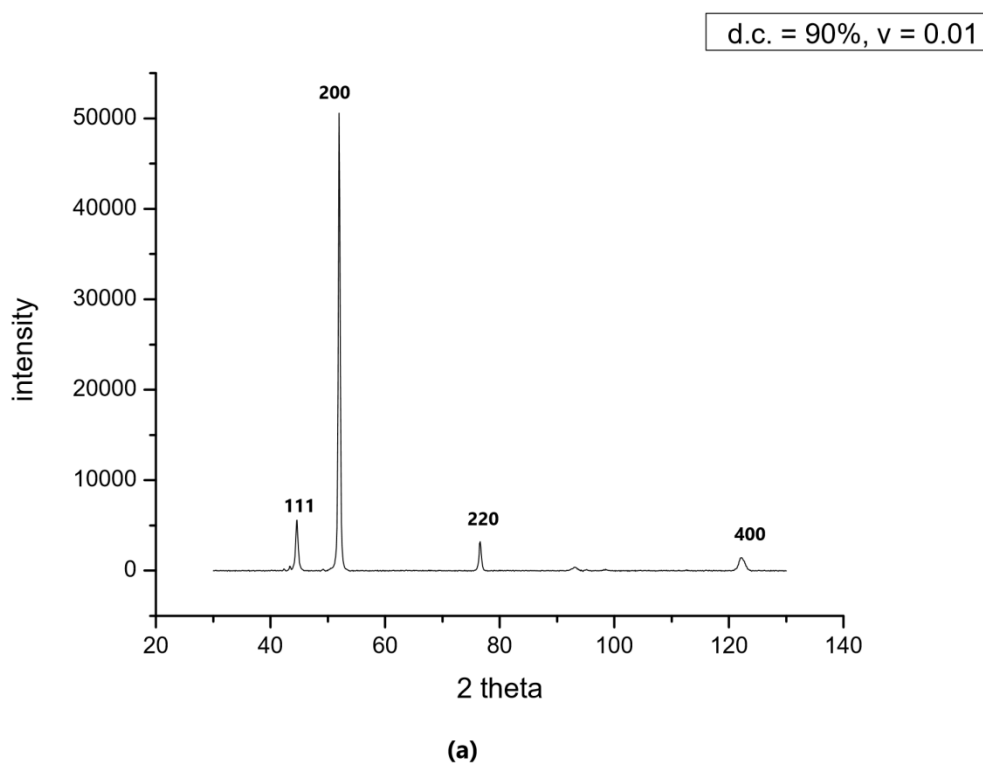


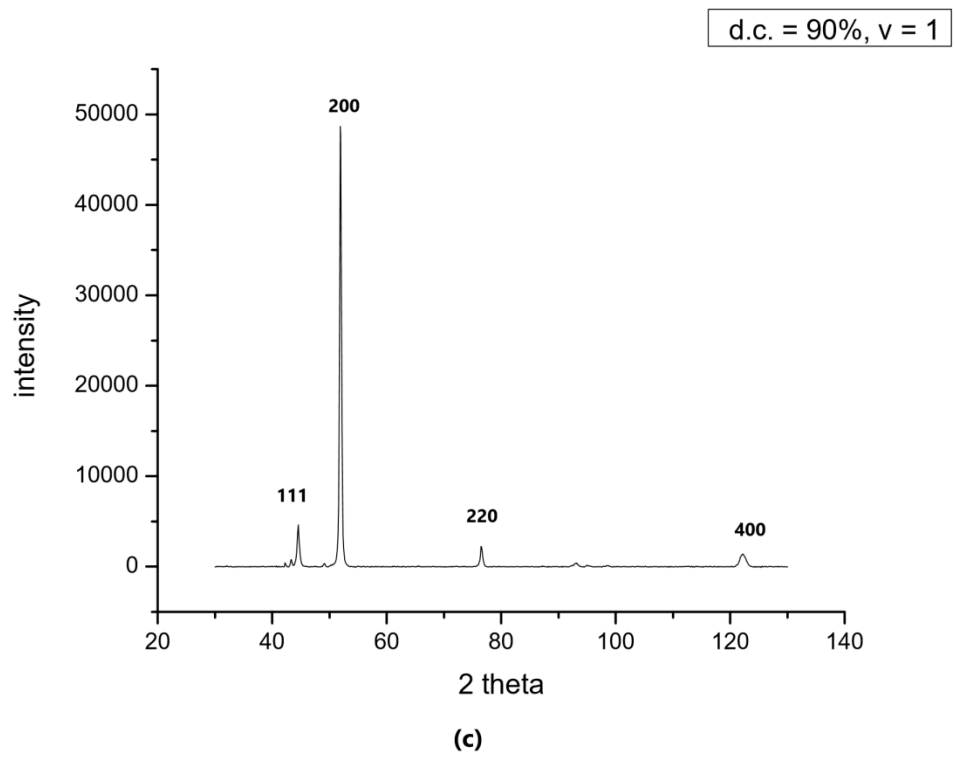
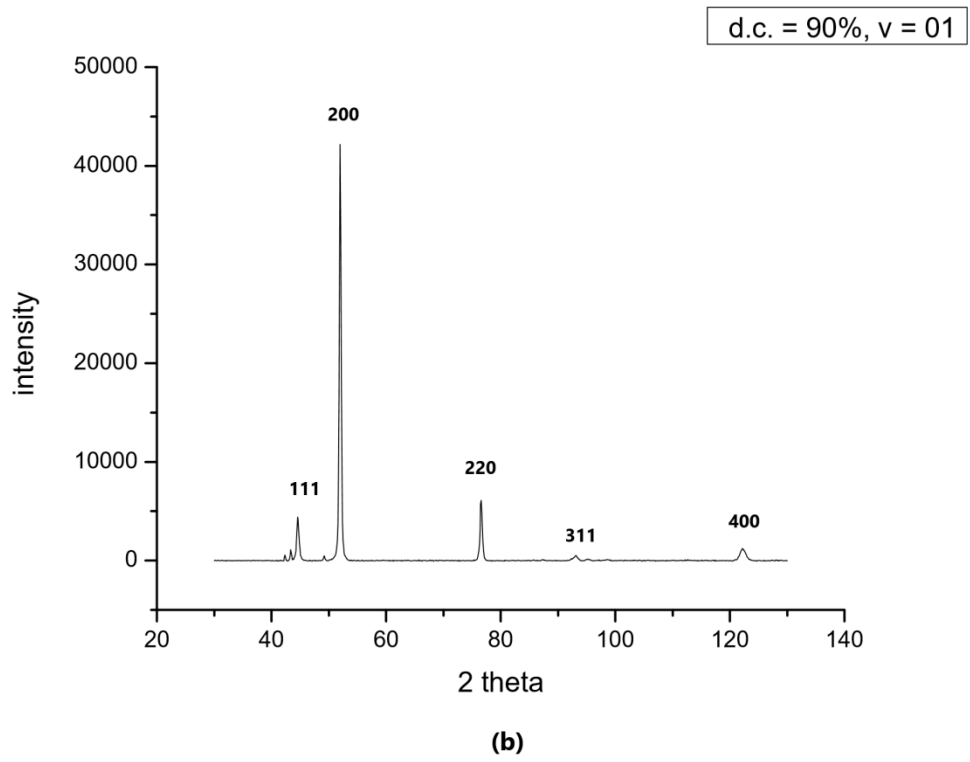
(c)

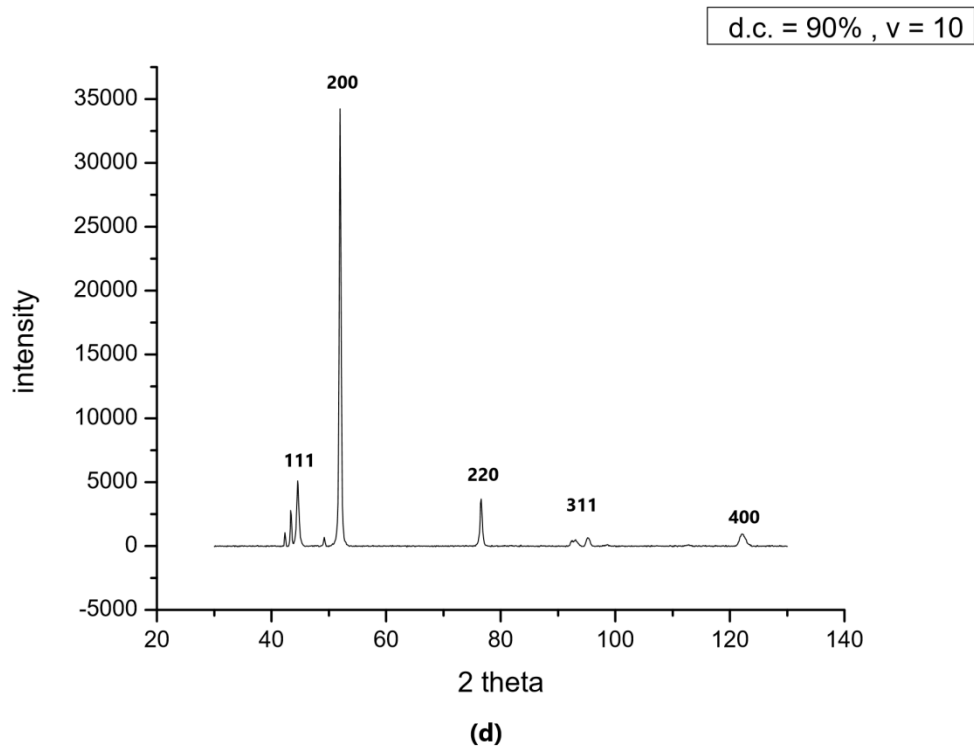


Σχήμα 3.6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni + 2 mmol κουμαρίνη σε $d.c. = 70\%$ και $\nu = 0,01, 0,1, 1, 10$ Hz

Στα παραπάνω διαγράμματα του Σχήματος 3.6 παρατηρείται ότι εμφανίζονται τέσσερις από τις οκτώ κορυφές νικελίου, οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα: (111), (200), (220) και (400). Όμως υπάρχει μία διαφοροποίηση στις εντάσεις των γραμμών περίθλασης (220), διότι στο δοκίμιο με συνθήκες $d.c. = 70\%$ και $\nu = 0,1$ Hz παρατηρείται ότι αυξάνεται με αποτέλεσμα να δημιουργεί παρεμπόδιση που οφείλεται στην προσρόφηση κουμαρίνης στο μεταλλικό απόθεμα. Γι' αυτό το λόγο η ποιότητα του κύριου προσανατολισμού των κρυστάλλων [100] μειώνεται.

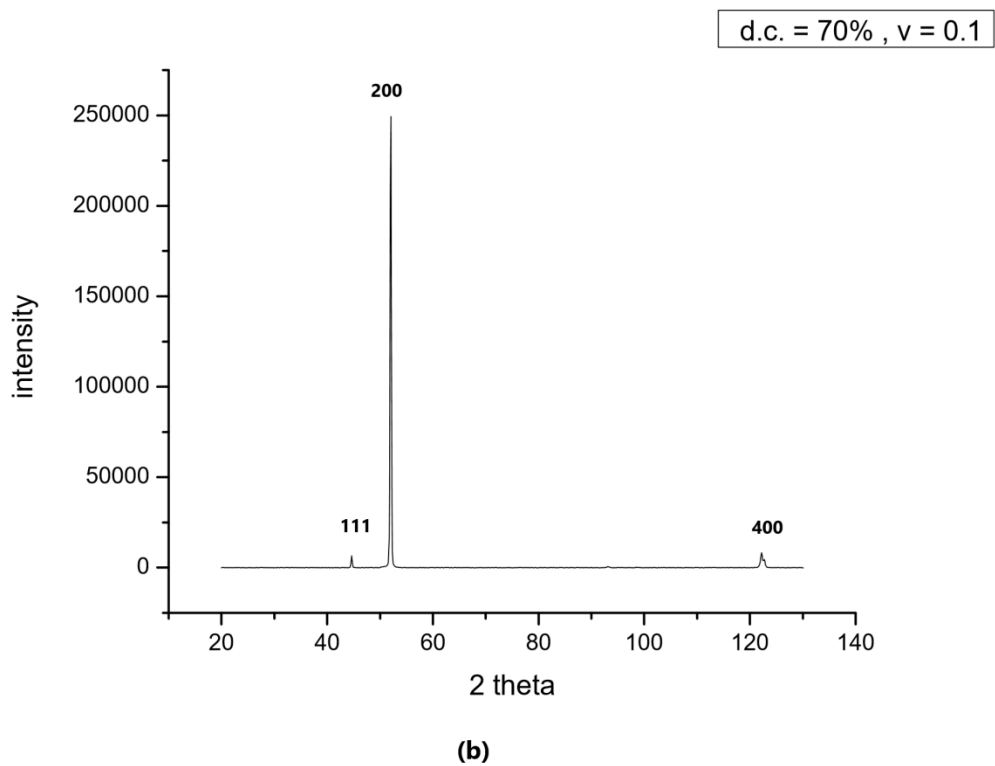
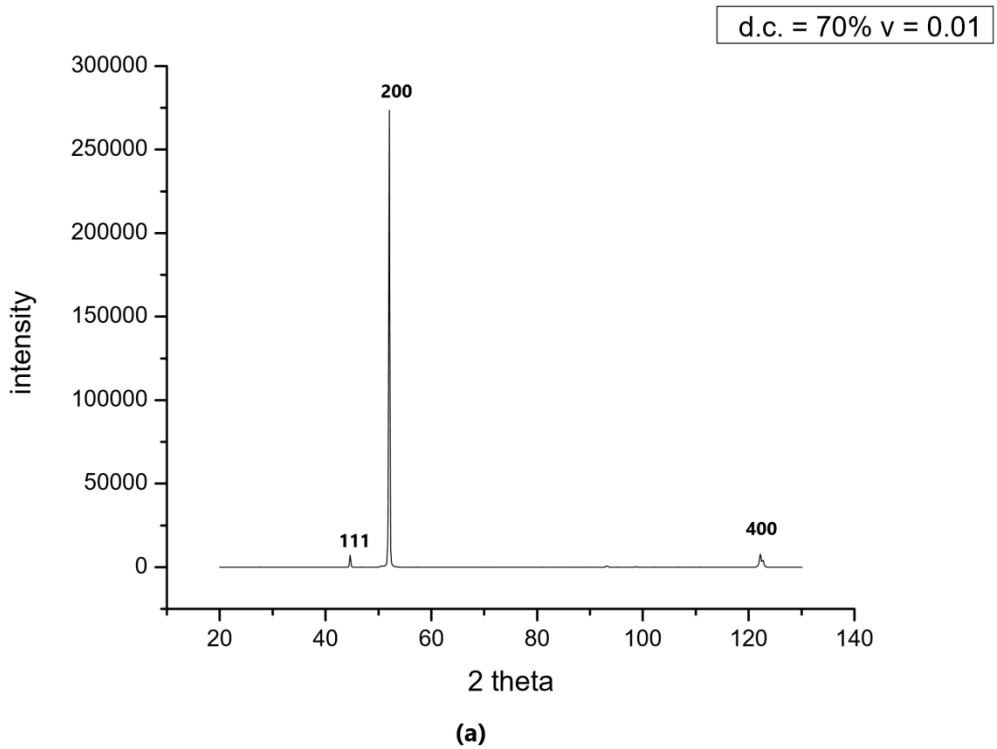




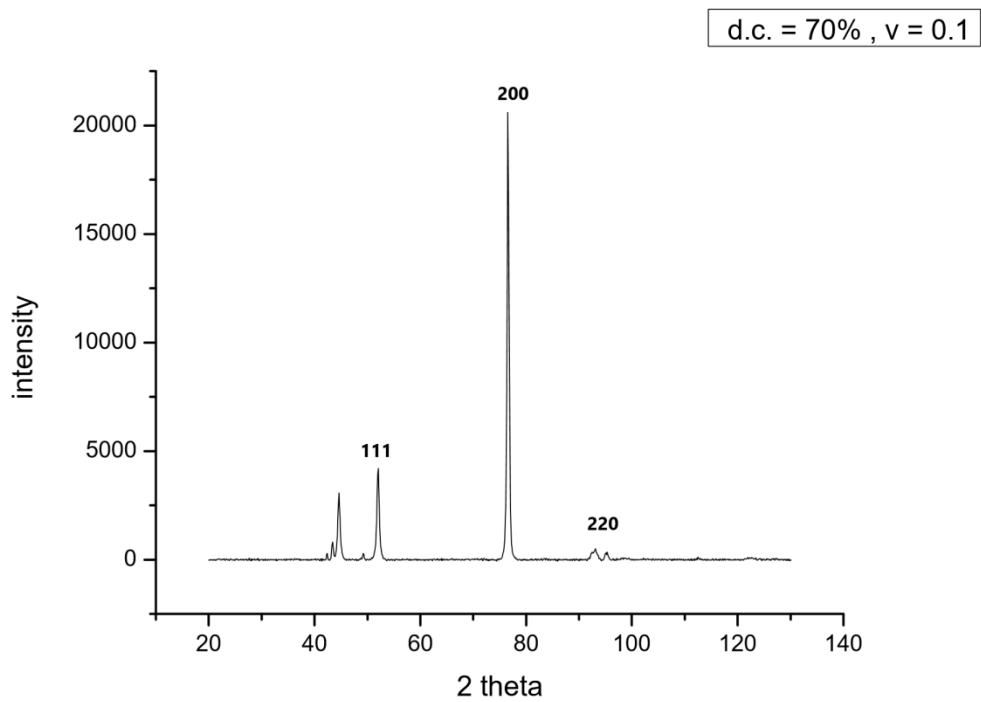
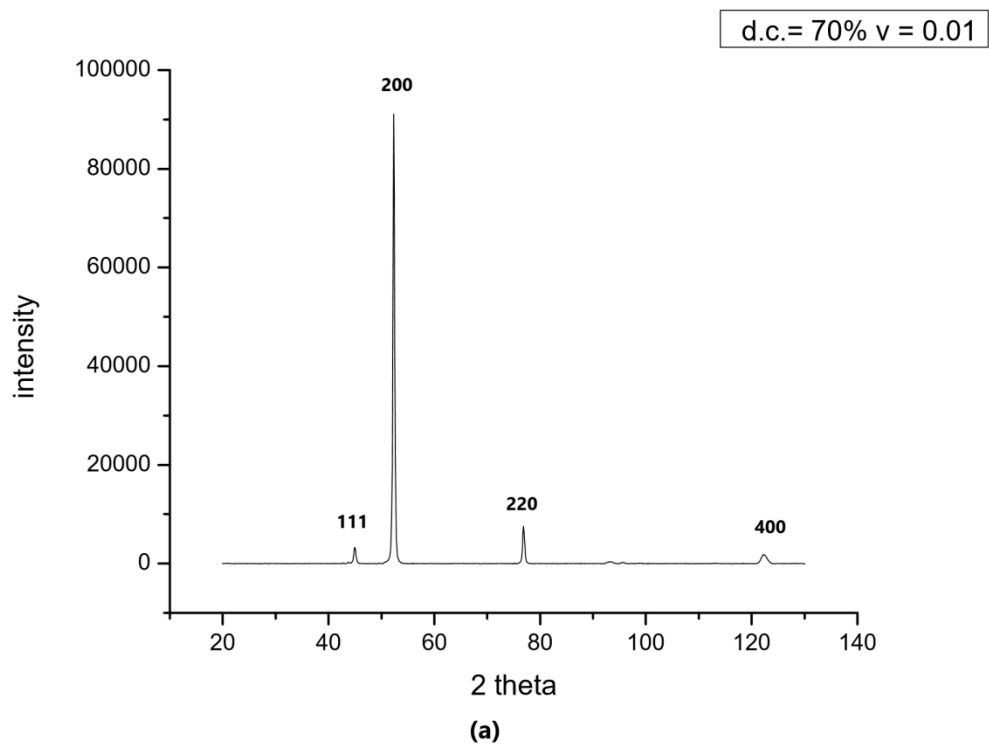


Σχήμα 3.7: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni + 2 mmol κουμαρίνη σε $d.c. = 90\%$ και $\nu = 0,01, 0,1, 1, 10$ Hz

Στα παραπάνω διαγράμματα όπου έχει μεταβληθεί το $d.c.$ από 70% σε 90% και για συχνότητες 0,01, 0,1, 1, 10 Hz, παρατηρείται ομοιότητα όσον αφορά της κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα: (111), (200), (220) και (400). Επιπλέον υπάρχει πάλι μια αύξηση της γραμμής περίθλασης (220), όπου μειώνει την ποιότητα του κύριου προσανατολισμού των κρυστάλλων. Όμως σε σύγκριση με το $d.c.= 70\%$ παρατηρούμε ότι τα αποθέματα για τις συνθήκες $d.c.= 90\%$ είναι καλύτερα κρυσταλλωμένα.

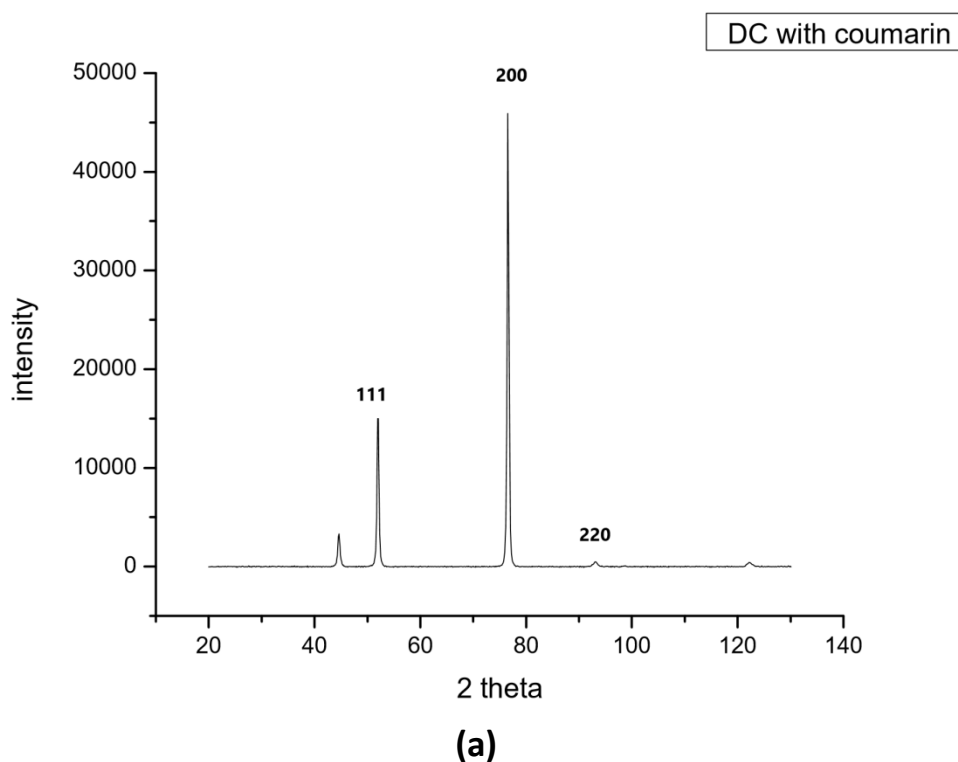


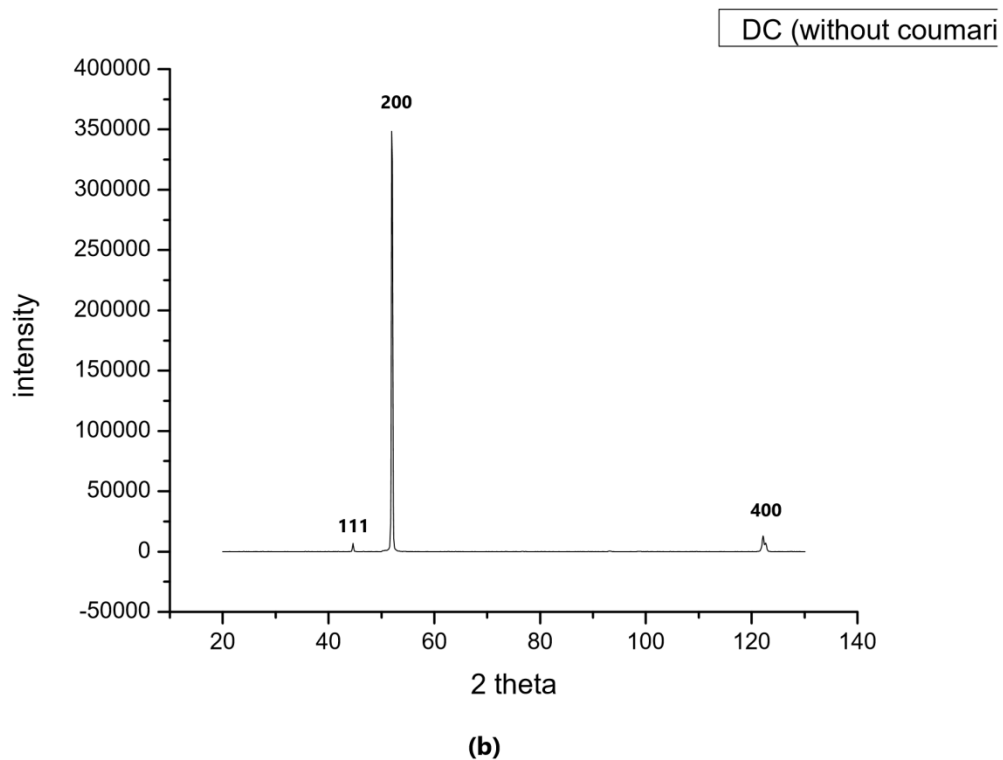
Σχήμα 3.8: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni με TiO₂ (40g/L) χωρίς κουμαρίνη



Σχήμα 3.9: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni με TiO₂ (40g/L) με 1 mmol/L κουμαρίνη

Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των σύνθετων αποθεμάτων Ni/TiO₂ τα οποία παρασκευάστηκαν από λουτρό τύπου Watts παρουσία 1 mmol/L κουμαρίνης και 40g/L τιτανία σε σταθερό *d.c.* = 70% και τιμές συχνοτήτων παλμού 0,01, 0,1, Hz και επίσης παρασκευάστηκαν δοκίμια ίδιων συνθηκών χωρίς κουμαρίνη παρά μόνο με 40g/L τιτανίας. Παρατηρείται ότι σε πολυ μικρές συχνότητες παλμού όπως $\nu = 0,01$ Hz, η επίδραση της κουμαρίνης η οποία εκδηλώνεται σε συνεχές ρεύμα σχετίζεται με την επιβολή του [200] προσανατολισμού γι' αυτή τη συχνότητα φαίνεται να περιορίζεται. Γι' αυτό το λόγο παρατηρείται ότι όταν αυξάνεται η συχνότητα του ρεύματος το διάγραμμα είναι παρόμοιο με το Σχήμα 3.10 (a).





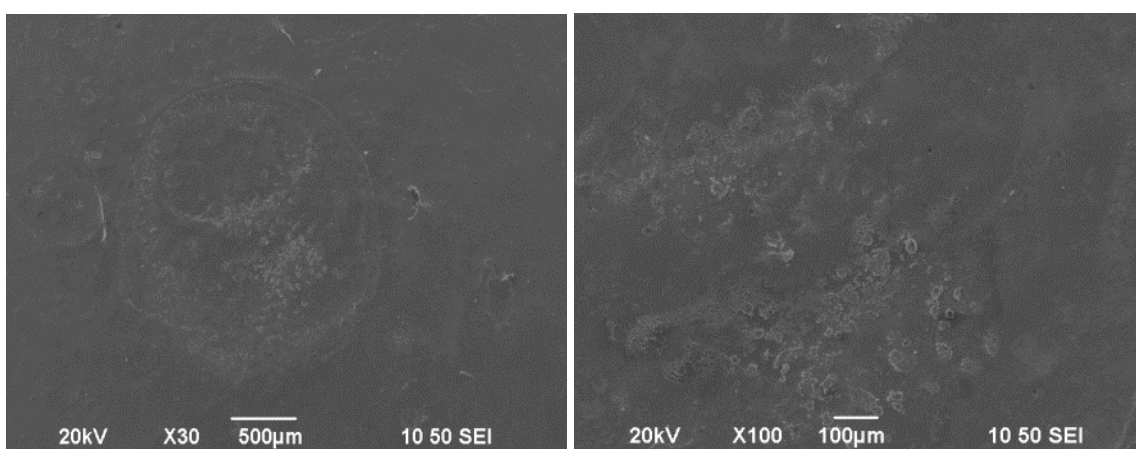
Σχήμα 3.10: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni με TiO_2 (40g/L) σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος

Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ TiO_2 τα οποία παρασκευάστηκαν από λουτρό τύπου Watts παρουσία 1 mmol/L (a) και χωρίς κουμαρίνη (b). Στα δοκίμια εφαρμόστηκε συνεχές ρεύμα και παρατηρήθηκε η επίδραση της κουμαρίνης η οποία εκδηλώνεται και σχετίζεται με την επιβολή του [220] προσανατολισμού σε σύγκριση με το συνεχές χωρίς κουμαρίνη.

3.3 Μορφολογία επιφάνειας δοκιμίων (SEM)

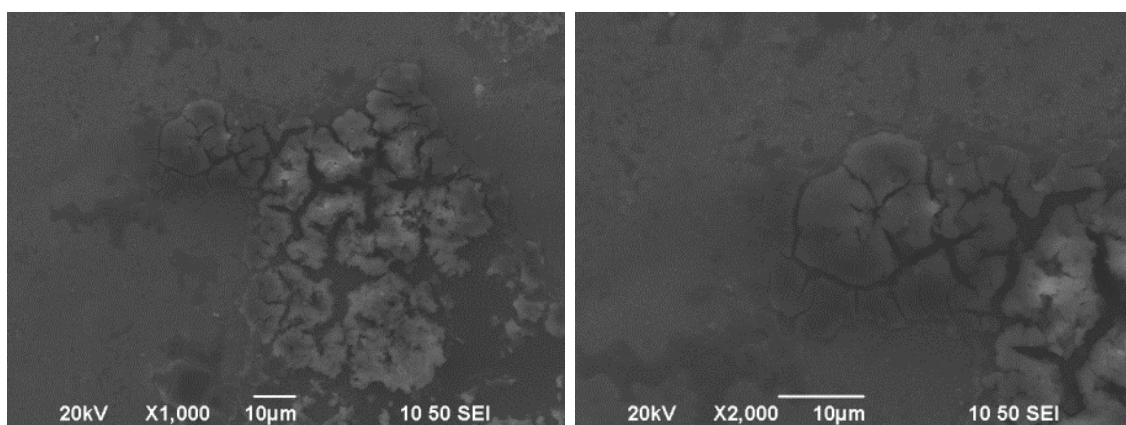
Με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM μπορούμε να προσδιορίσουμε την μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων. Παρακάτω παρουσιάζονται οι μικρογραφίες οι οποίες ελήφθησαν από έναν αριθμό δοκιμίων.

Όσον αφορά στις μικρογραφίες SEM, όλα τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν παρουσία κουμαρίνης έχουν ιδιαίτερα τραχιά επιφάνεια, με χαρακτηριστικούς στροβιλισμούς, όπως άλλωστε φαίνεται και μακροσκοπικά. Επίσης στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις διαπιστώνεται ότι η δομή των δοκιμίων είναι αρκετά συμπαγής.



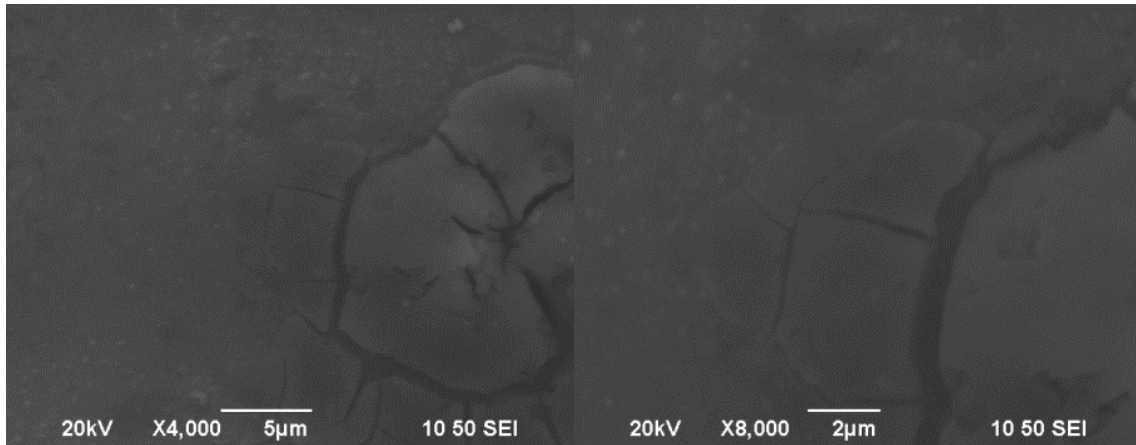
(α) ×30

(β) ×100



(c) ×1000

(d) ×2000

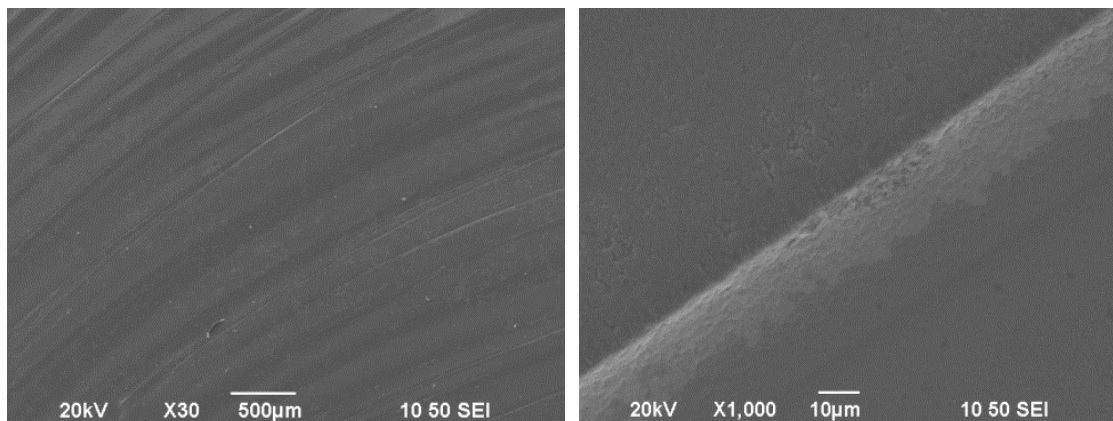


(e) ×4000

(f) ×8000

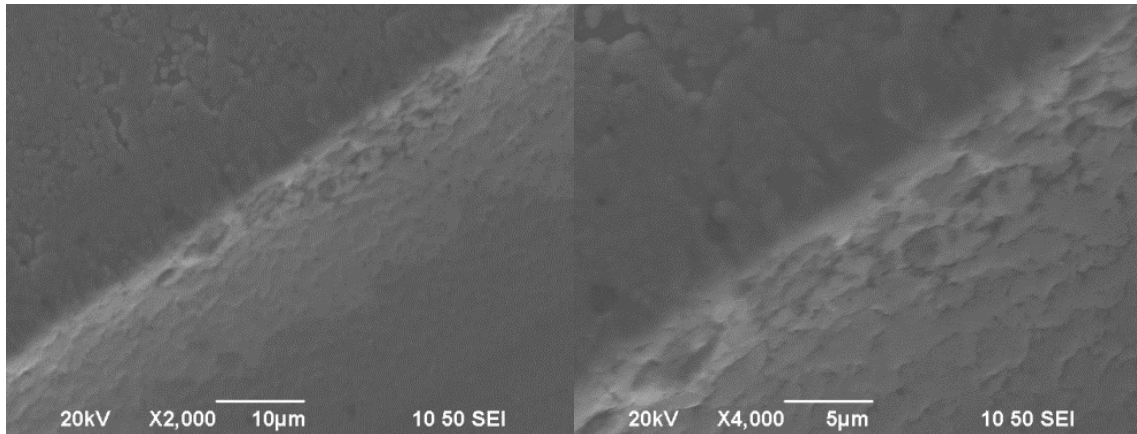
Σχήμα 3.11: SEM μικρογραφίες δοκίμιο 18 – περιφέρεια δοκιμίου

Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 18 με συνθήκες $d.c.=70\%$, $\nu=0,01\text{Hz}$, και συγκεκριμένα από την περιφέρεια του δοκιμίου. Από τις μεγεθύνσεις $\times 1000$, $\times 2000$, $\times 4000$ φαίνονται ξεκάθαρα οι λεπτομέρειες της επιφάνειας του δοκιμίου και έτσι διαπιστώνεται η μικροκρυσταλλικότητα του δοκιμίου. Επιπλέον στις μεγεθύνσεις $\times 1000$, $\times 2000$, $\times 4000$ $\times 8000$ παρατηρούνται κάποιες ρωγμές στην επιφάνεια του δοκιμίου.



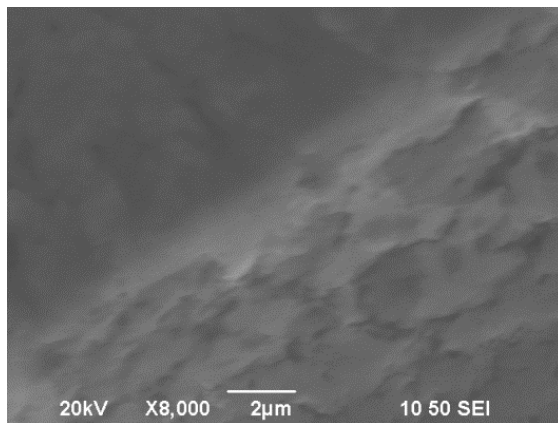
(α) ×30

(b)×1000



(c) ×2000

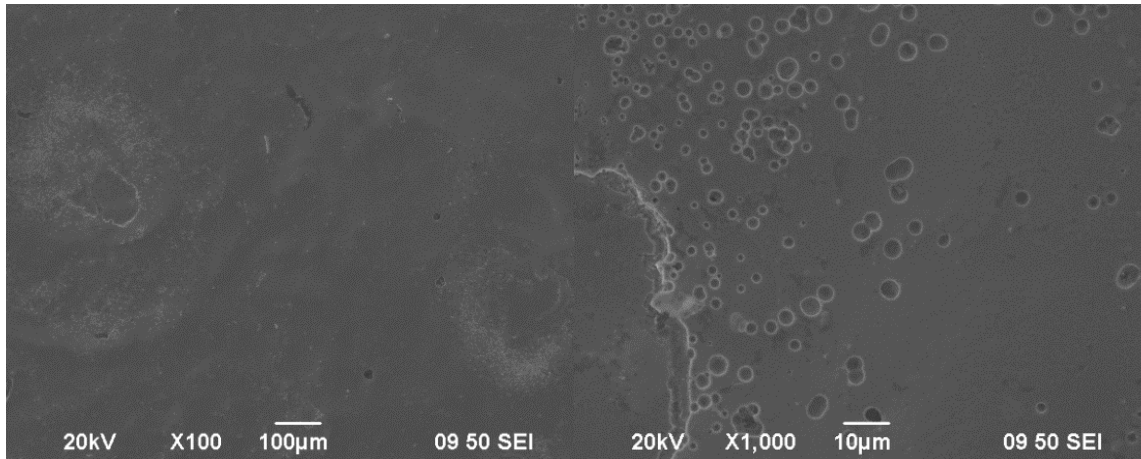
(d) ×4000



(e) ×8000

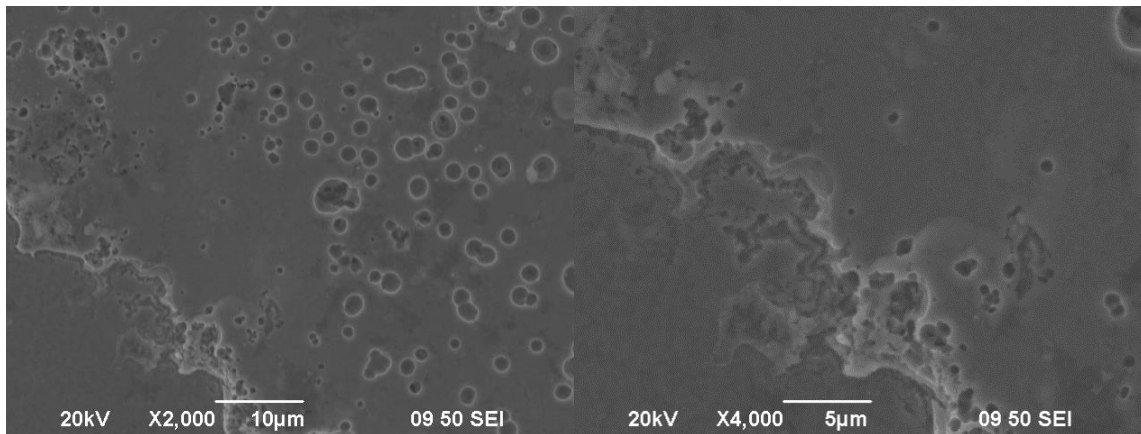
Σχήμα 3.12: Μικρογραφία SEM δοκίμιο 18 – κέντρο επιφάνειας

Οι παραπάνω φωτογραφίες αφορούν το δοκίμιο 18 και οι μικρογραφίες είναι από το κέντρο της επιφάνειας του. Όσο αφορά τη μεγέθυνση $\times 30$ διαπιστώνεται η μεγάλη τραχύτητα της επιφάνειάς του. Επιπλέον στις μεγεθύνσεις $\times 2000$ $\times 4000$ και $\times 8000$ παρατηρούνται πάλι οι ρωγμές που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια του δοκίμιου και επίσης παρατηρείται ότι οι ρωγμές είναι πιο έντονες εσωτερικά των ήπιων στροβιλισμών που έχουν δημιουργηθεί.



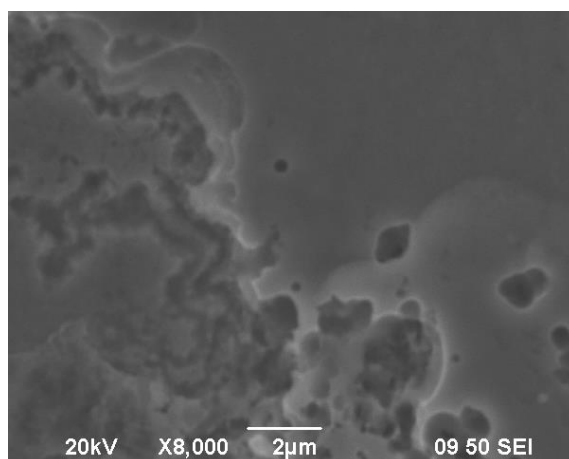
(a) ×100

(b) ×1000



(c) ×2000

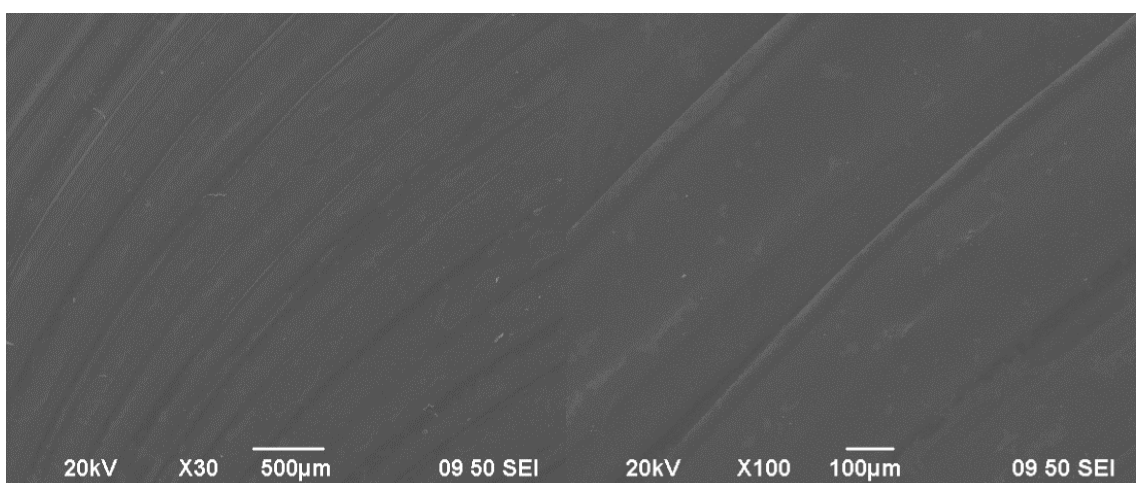
(d) ×4000



(e) ×8000

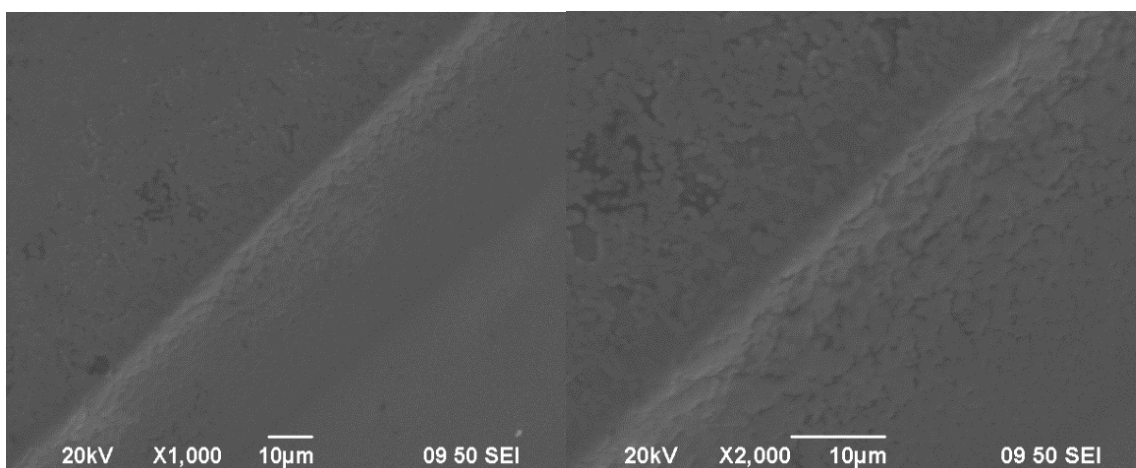
Σχήμα 3.13: Μικρογραφία SEM δοκίμιο 19 – κέντρο επιφάνειας

Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 19 με συνθήκες $d.c.=70\%$, $\nu=0,1$ Hz, και συγκεκριμένα από το κέντρο του δοκιμίου με προσθήκη 2 mmol/L κουμαρίνης. Αρχικά από τη μεγέθυνση $\times 100$ διαπιστώνεται η μικροκρυσταλλικότητα της δομής του δοκιμίου. Παρατηρώντας τις μεγεθύνσεις $\times 1000$, $\times 2000$, γίνονται αντιληπτοί οι πολλοί μικροί κύκλοι, όπου είναι κρατήρες λόγω της έκλυσης υδρογόνου. Στη συνέχεια όσο μεγαλώνει η μεγέθυνση, δηλαδή στις μεγεθύνσεις $\times 4000$ και $\times 8000$ είναι ακόμα πιο έντονο το φαινόμενο με τους κρατήρες, με αποτέλεσμα να δημιουργούν τοπικά ανομοιογένεια της επιφάνειας.



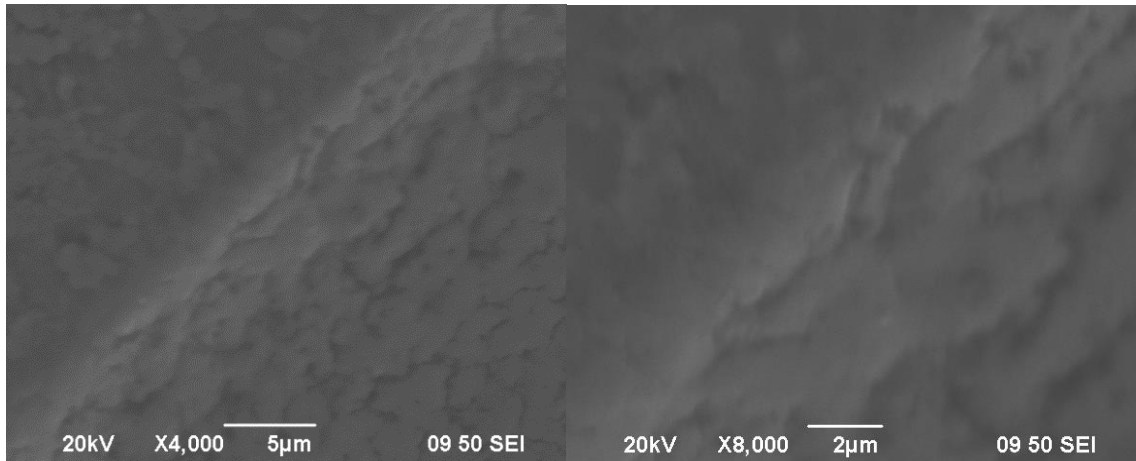
(a) $\times 30$

(b) $\times 100$



(c) $\times 1000$

(d) $\times 2000$

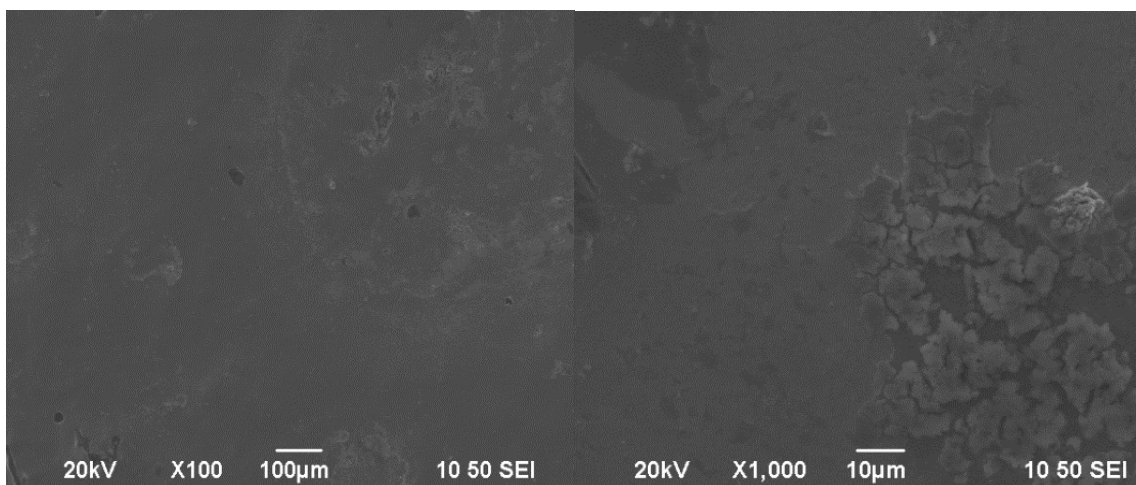


(e) ×4000

(f) ×8000

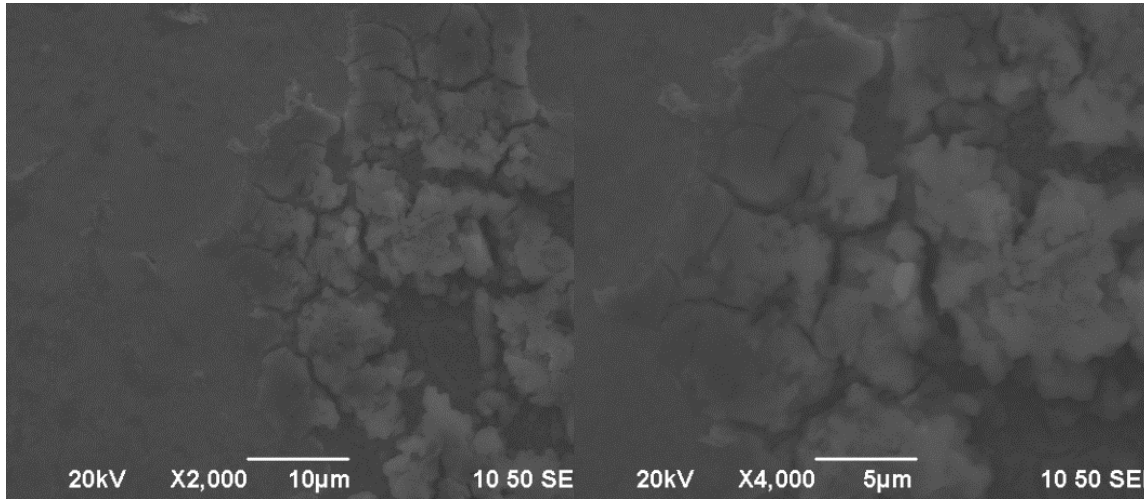
Σχήμα 3.14: Μικρογραφία SEM δοκίμιο 19 – περιφέρεια δοκιμίου

Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 19 με συνθήκες $d.c.=70\%$, $\nu=0.1$ Hz, και συγκεκριμένα από την περιφέρεια του δοκιμίου με προσθήκη 2 mmol/L κουμαρίνης. Παρατηρώντας τις παραπάνω μικρογραφίες γίνεται αντιληπτό ότι η επιφάνεια του δοκιμίου είναι τραχιά και ειδικότερα στις μικρές μεγεθύνσεις (×30 και ×100) διακρίνονται οι χαρακτηριστικοί στροβιλισμοί. Στις μεγεθύνσεις ×2000, ×4000 και ×8000 φαίνεται ότι το δοκίμιο έχει μεν μικροκρυσταλλική δομή αλλά δεν είναι συνεχής, γιατί εμφανίζει μικρορωγμές.



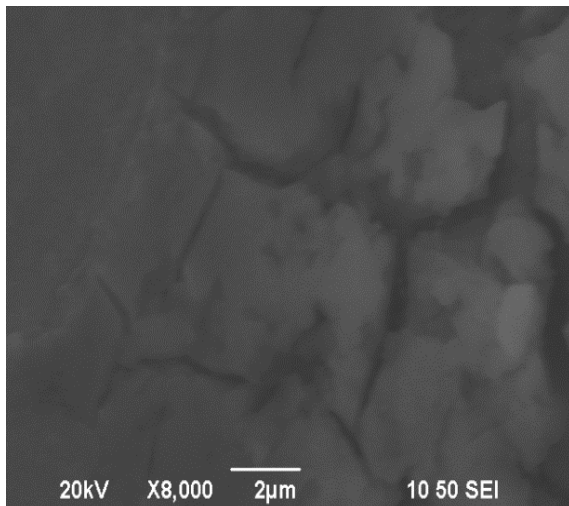
(α) ×100

(b) ×1000



(c) ×2000

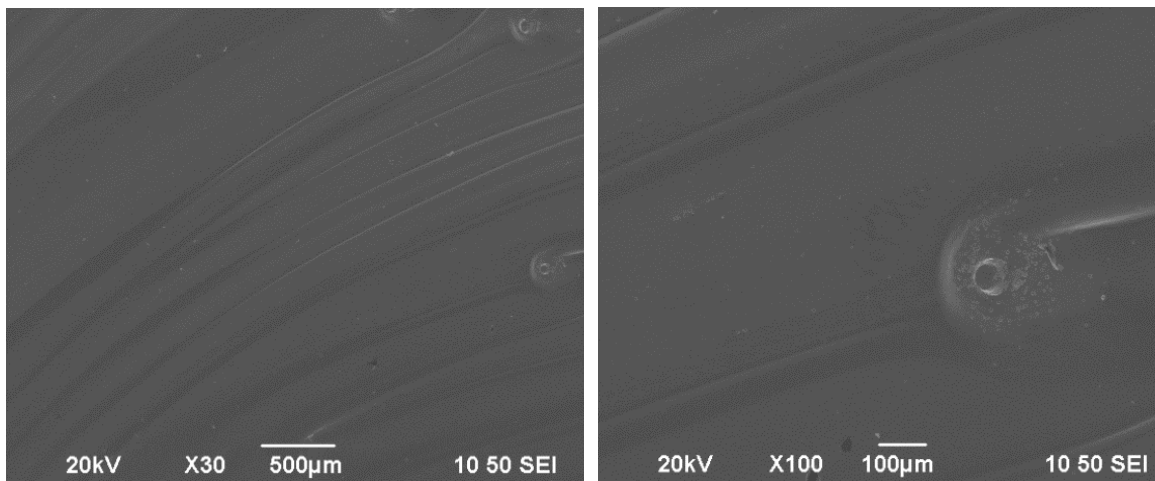
(d) ×4000



(e) ×8000

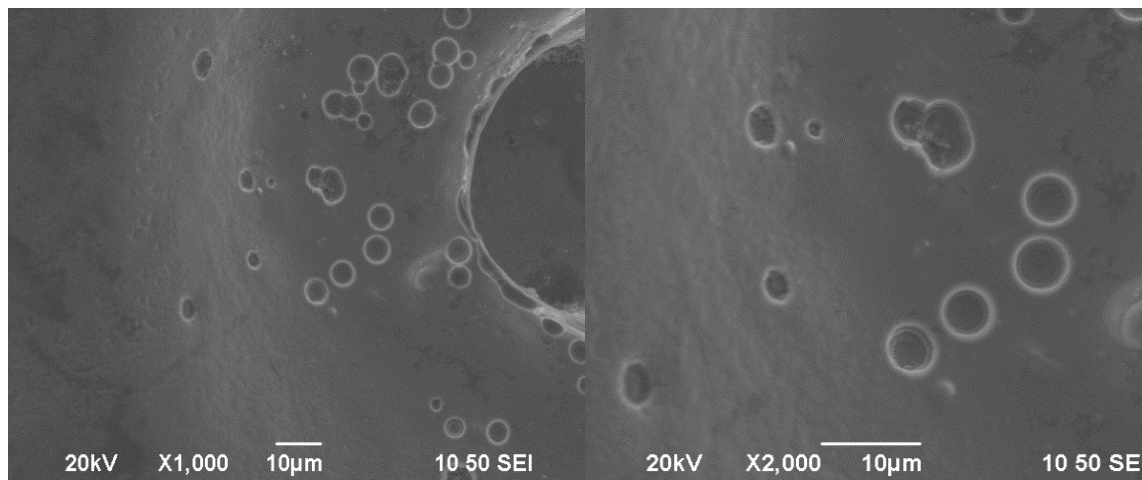
Σχήμα 3.15: Μικρογραφία SEM δοκίμιο 22 – κέντρο επιφάνειας

Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 22 με συνθήκες $d.c.=90\%$, $\nu=0,01$ Hz, και συγκεκριμένα από στο κέντρο της επιφάνειας του δοκιμίου με προσθήκη 2 mmol/L κουμαρίνης. Παρατηρώντας τις μικρογραφίες του δοκιμίου 22, στις μεγεθύνσεις $\times 2000$, $\times 4000$ και $\times 8000$ διακρίνονται οι ρωγμές στους κρυστάλλους του μετάλλου.



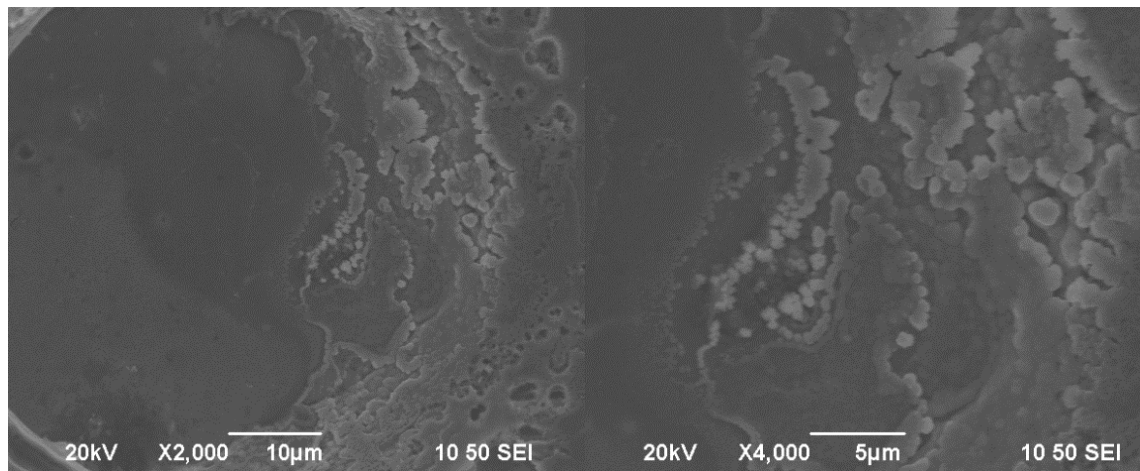
(a) $\times 30$

(b) $\times 100$



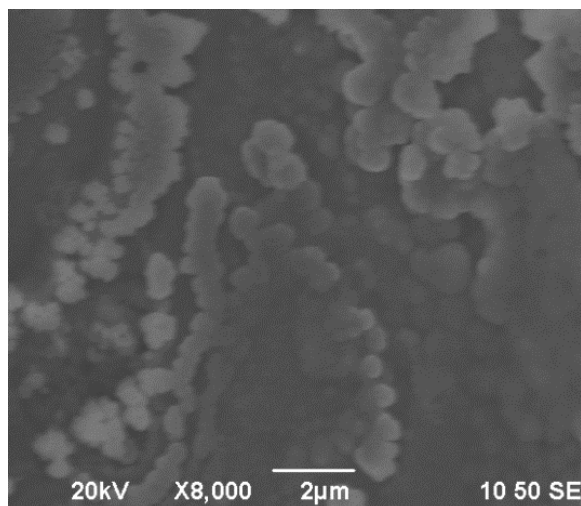
(c) $\times 1000$

(d) $\times 2000$



(e) ×2000

(f) ×4000

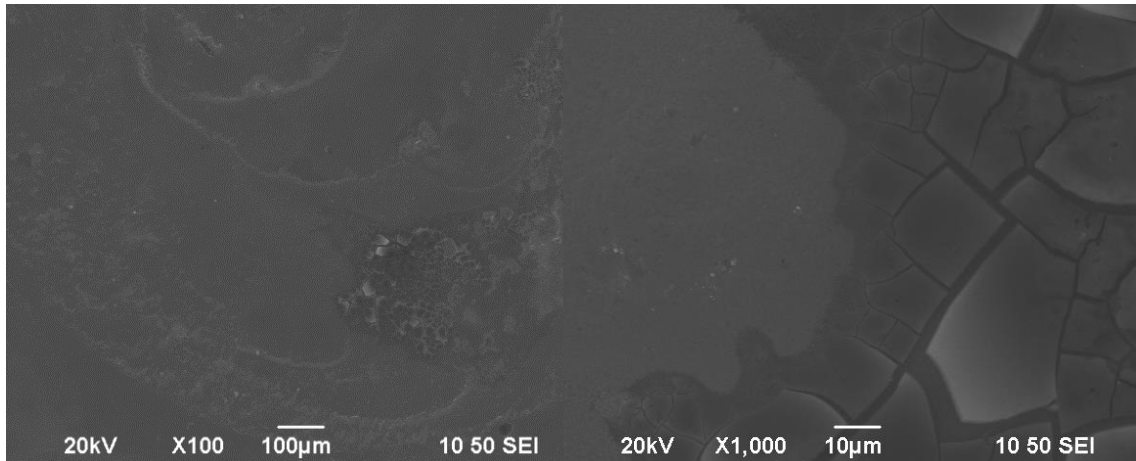


(g) ×8000

Σχήμα 3.16: Μικρογραφία SEM δοκίμιο 22 – περιφέρεια δοκιμίου

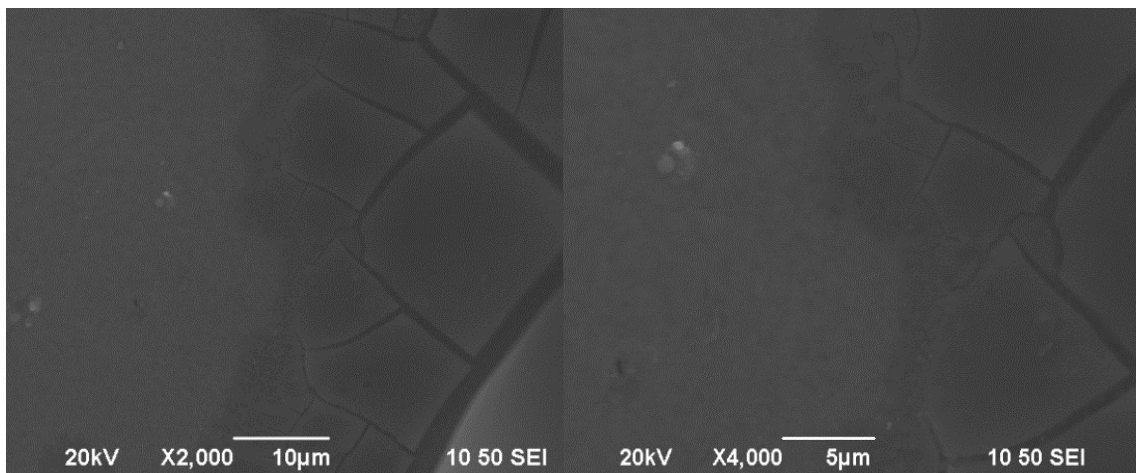
Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 22 με συνθήκες $d.c.=90\%$, $\nu=0,01$ Hz, και συγκεκριμένα από στην περιφέρεια του δοκιμίου με προσθήκη 2 mmol/L κουμαρίνης. Στις παραπάνω μικρογραφίες βρισκόμαστε στην περιφέρεια του δοκιμίου. Αρχικά, στις μεγεθύνσεις $\times 30$ και $\times 100$ διακρίνονται ήπιοι στροβιλισμοί που προσδίδουν τραχύτητα στην επιφάνεια. Στη μεγέθυνση $\times 1000$ διακρίνεται κρατήρας ο οποίος έχει δημιουργηθεί από την έκλυση υδρογόνου. Στις μεγεθύνσεις $\times 2000$, $\times 4000$ και $\times 8000$ έχουμε σε λεπτομέρεια τα τοιχώματα του

κρατήρα. Τέλος οι μικροί κύκλοι που εμφανίζονται στη μεγέθυνση $\times 2000$ είναι μικρότεροι κρατήρες που οφείλονται στην ελευθέρωση του υδρογόνου.



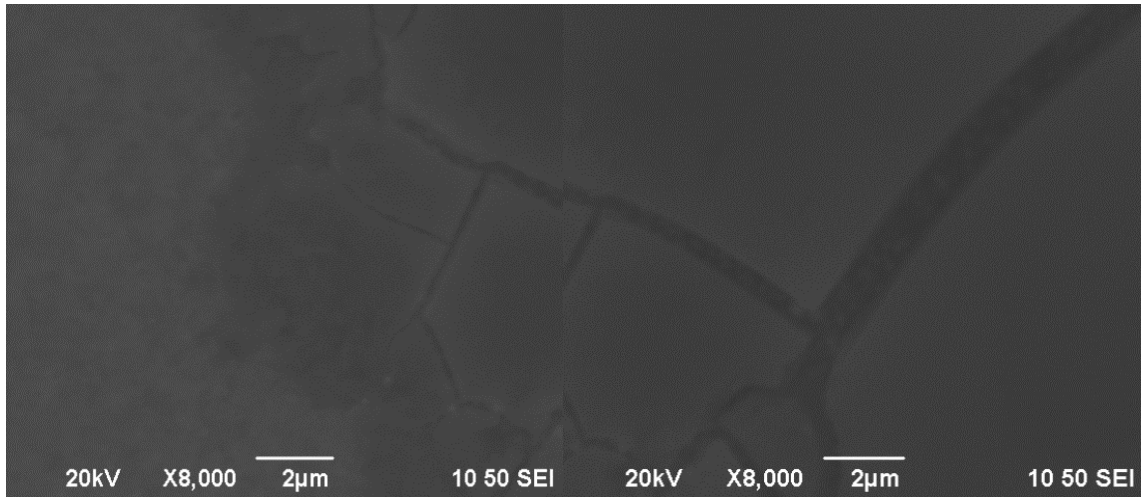
(a) $\times 100$

(b) $\times 1000$



(c) $\times 2000$

(d) $\times 4000$



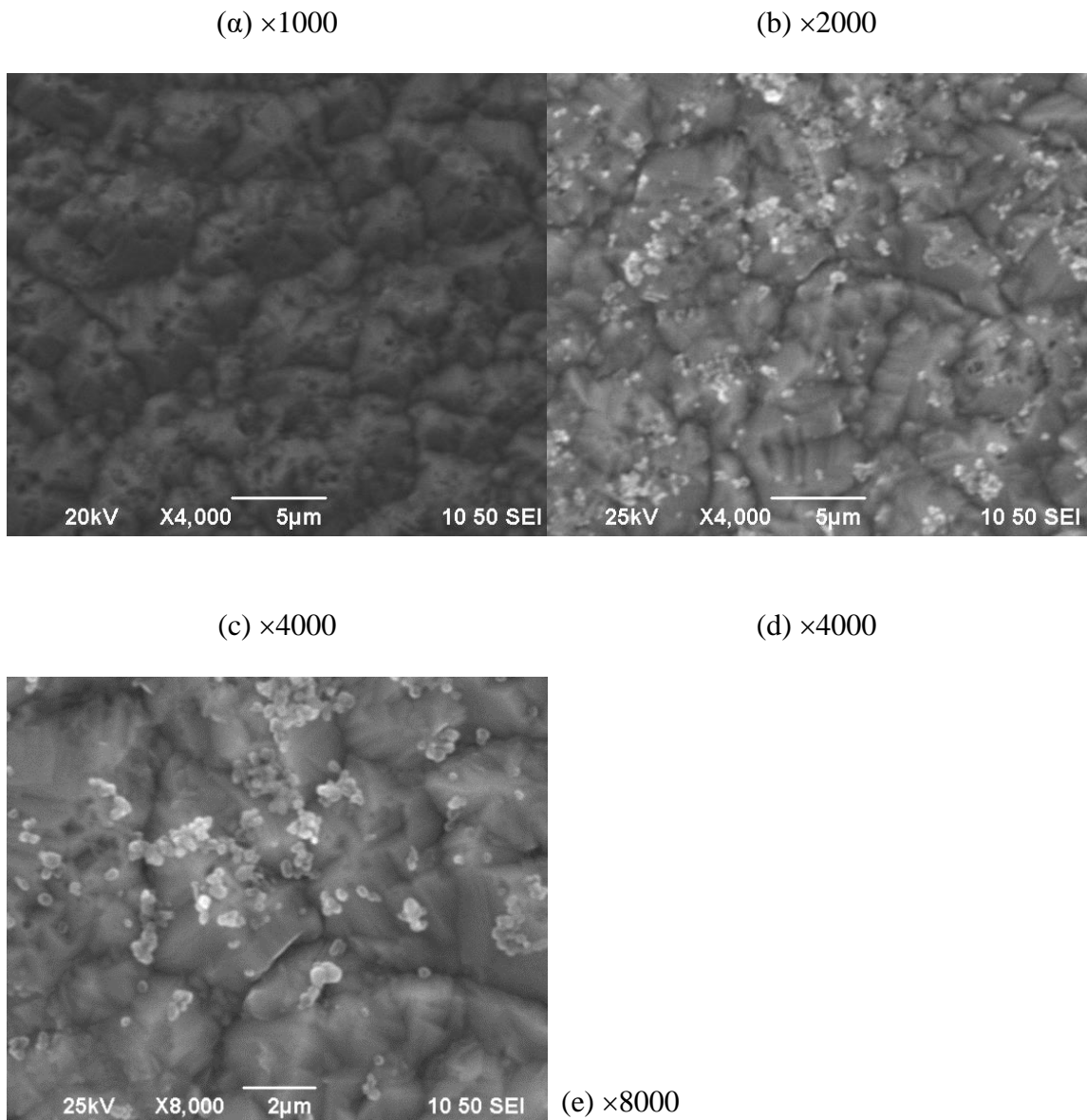
(e) ×8000

(f) ×8000

Σχήμα 3.17: Μικρογραφία SEM δοκίμιο 26 – κέντρο επιφάνειας

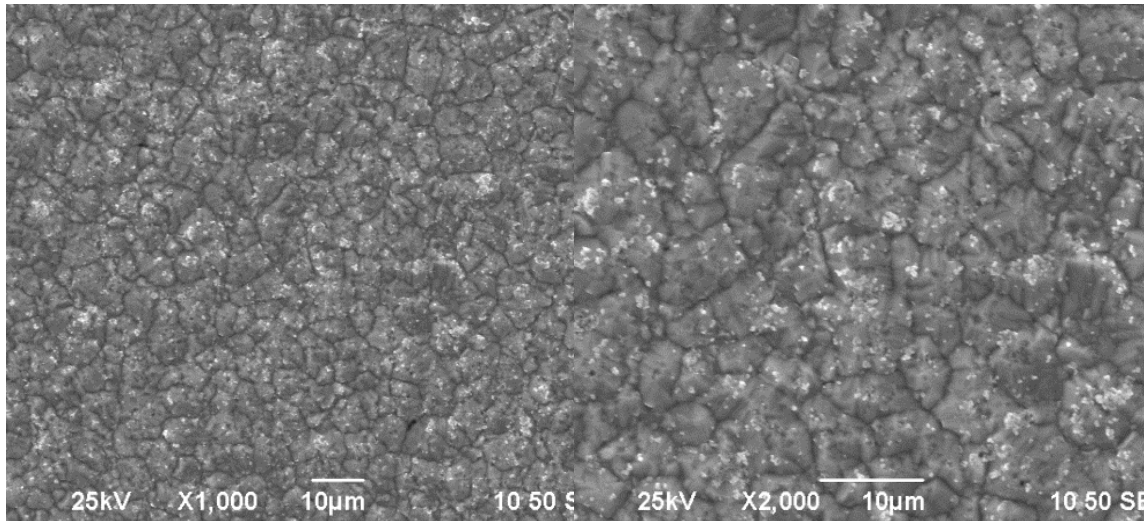
Σε αυτές τις SEM μικρογραφίες αποτυπώνεται το κέντρο του δοκιμίου 26 σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος με προσθήκη 2 mmol/L κουμαρίνης, όπου είναι εμφανείς οι ρωγματώσεις στην εξαιρετικά μικροκρυσταλλική, αλλά «ευαίσθητη» επιφάνεια του νικελίου, ενδεχομένως λόγω των συνθηκών παρασκευής του δοκιμίου

Στη συνέχεια παρουσιάζονται μικρογραφίες από την τρίτη σειρά πειραμάτων όπου κατά την ηλεκτρολυτική επινικέλωση χρησιμοποιήθηκαν τιτανία (TiO_2) και κουμαρίνη. Στα πρώτα τρία δοκίμια δεν υπήρχε κουμαρίνη αλλά μόνο τιτανία, ενώ στα επόμενα τρία προστέθηκε και κουμαρίνη στο λουτρό.



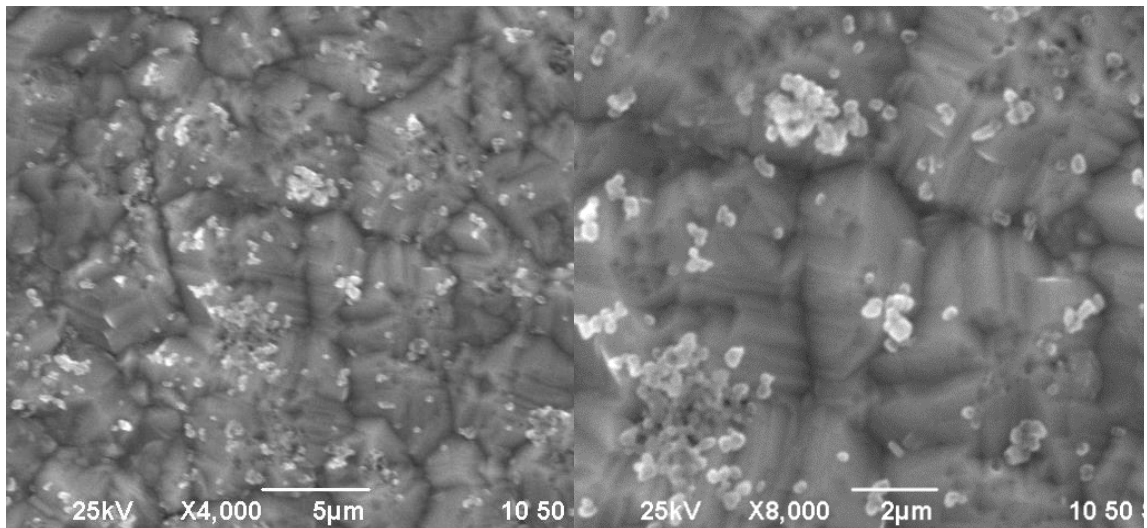
Σχήμα 3.17: Μικρογραφία SEM δοκίμιο 27 – κέντρο επιφάνειας

Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 27 με συνθήκες συνεχούς ρεύματος χωρίς προσθήκη κουμαρίνης και συγκεκριμένα στο κέντρο της επιφάνειας του. Από τις μικρογραφίες ×1000 και ×2000, παρατηρούμε ότι το δοκίμιο αυτό είναι μικροκρυσταλλικό και συμπαγές. Σε μεγαλύτερη λεπτομέρεια (×4000 και ×8000) διακρίνονται λευκοί κόκκοι που αφορούν στα σωματίδια τιτανίας, διάσπαρτα συναποτιθέμενα στη μεταλλική μήτρα.



(α) ×1000

(β) ×2000

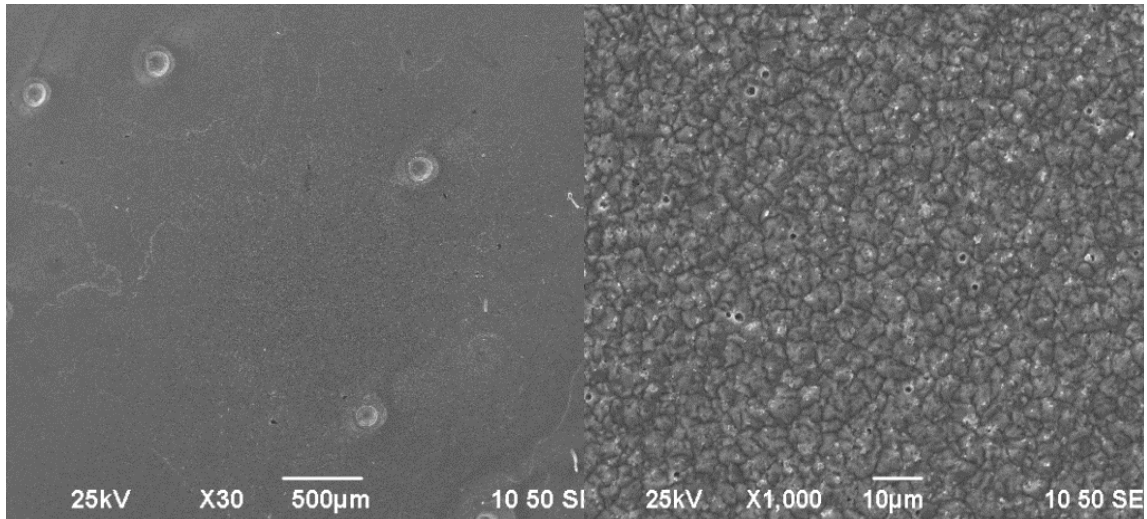


(γ) ×4000

(δ) ×8000

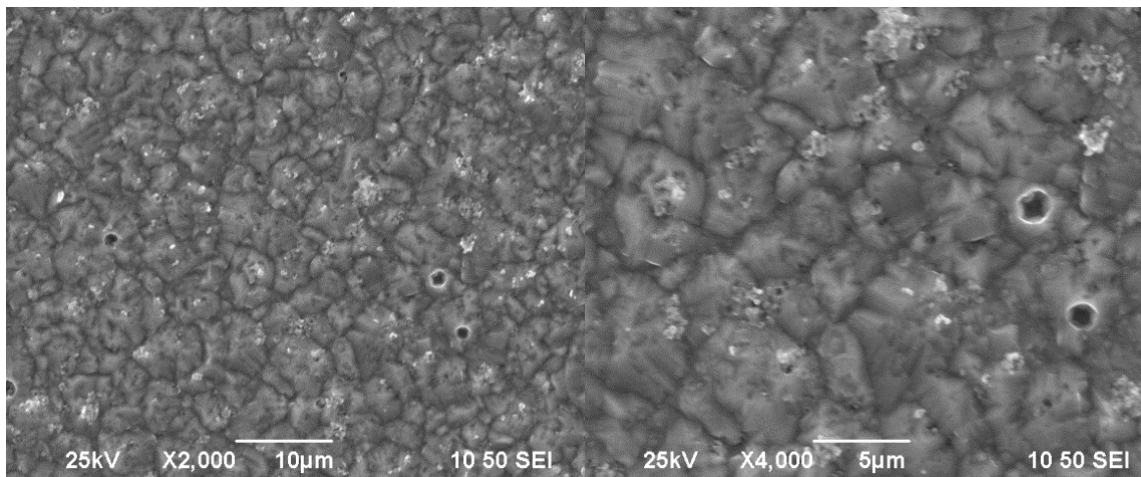
Σχήμα 3.18: Μικρογραφία SEM δοκίμιο 27 – περιφέρεια δοκιμίου

Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 27 σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και συγκεκριμένα από στην περιφέρεια του δοκιμίου χωρίς προσθήκη κουμαρίνης. Παρατηρώντας τις μικρογραφίες (×4000 και ×8000) του ίδιου δοκιμίου στην περιφέρεια, διακρίνονται οι χαρακτηριστικοί λευκοί κόκκοι των συναποτιθέμενων σωματιδίων τιτανίας, τα οποία ως επί το πλείστον σχηματίζουν συσσωματώματα.



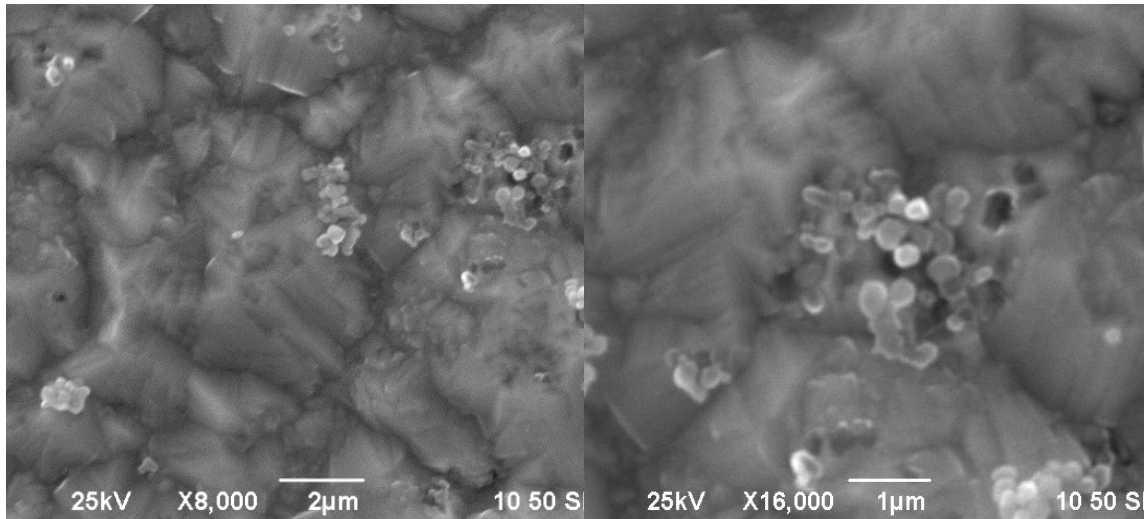
(a) ×30

(b) ×1000



(c) ×2000

(d) ×4000

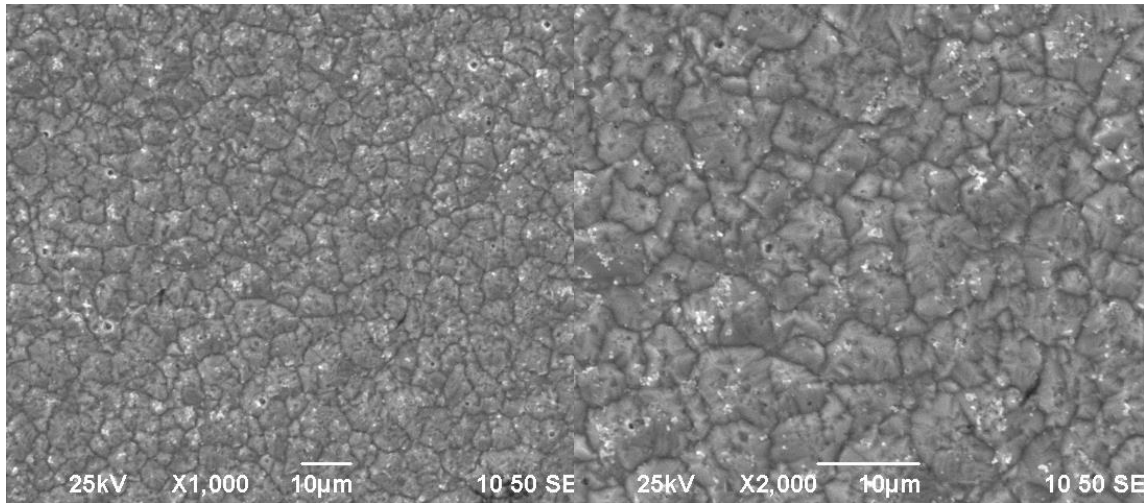


(e) $\times 8000$

(f) $\times 16000$

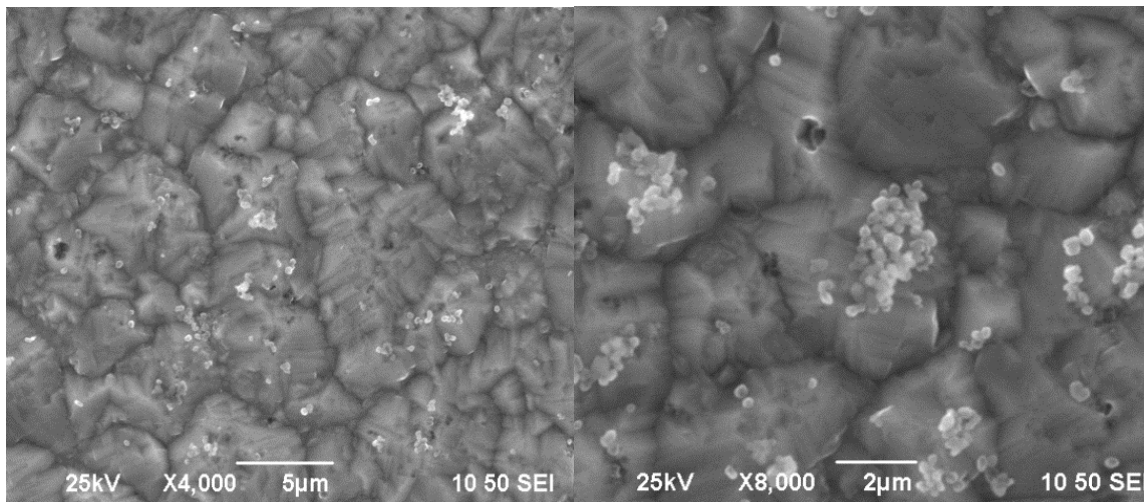
Σχήμα 3.19 : Μικρογραφία SEM δοκίμιο 28 – κέντρο επιφάνειας

Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 28 με συνθήκες $d.c.=70\%$, $\nu=0,01$ Hz, και συγκεκριμένα από το κέντρο της επιφάνειας του δοκιμίου χωρίς προσθήκη κουμαρίνης. Και αυτό το δοκίμιο είναι μικροκρυσταλλικό όπως όλα τα παραπάνω, όμως περιέχει λιγότερους λευκούς κόκκους, δηλαδή μικροσωματίδια τιτανίας. Επιπλέον παρατηρούμε και μερικές μαύρες κηλίδες -ειδικά στις μεγεθύνσεις $\times 2000$ και $\times 4000$ - οι οποίες αφορούν ενδεχομένως σε σωματίδια τα οποία είτε δεν μπόρεσαν να ενσωματωθούν είτε έχουν μερικώς ενσωματωθεί και δεν τα κάλυψε πλήρως το νικέλιο.



(α) ×1000

(β) ×2000

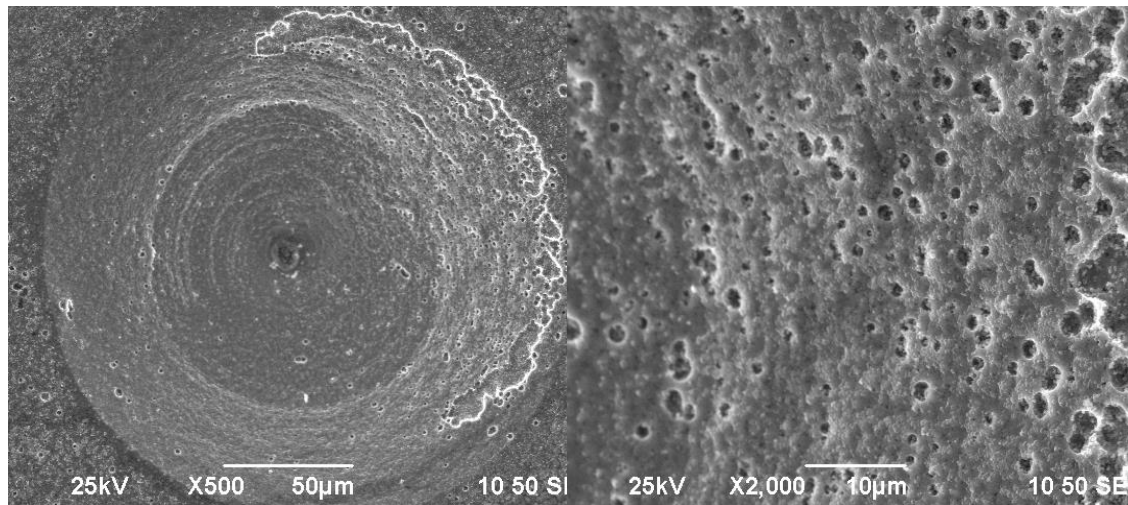


(γ) ×4000

(δ) ×8000

Σχήμα 3.20 : Μικρογραφία SEM δοκίμιο 28 – περιφέρεια δοκιμίου

Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 28 με συνθήκες $d.c.=70\%$, $\nu=0.01$ Hz, και συγκεκριμένα από στην περιφέρεια του δοκιμίου χωρίς προσθήκη κουμαρίνης. Στις παραπάνω μικρογραφίες, που περιγράφουν την περιφέρεια του δοκιμίου 28, διακρίνονται οι λευκοί κόκκοι που αφορούν στα σωματίδια τιτανίας, ενώ στη λεπτομέρεια ($\times 16000$) φαίνεται ότι αυτά αποτίθενται επιλεκτικά κυρίως στα όρια των κρυστάλλων νικελίου.

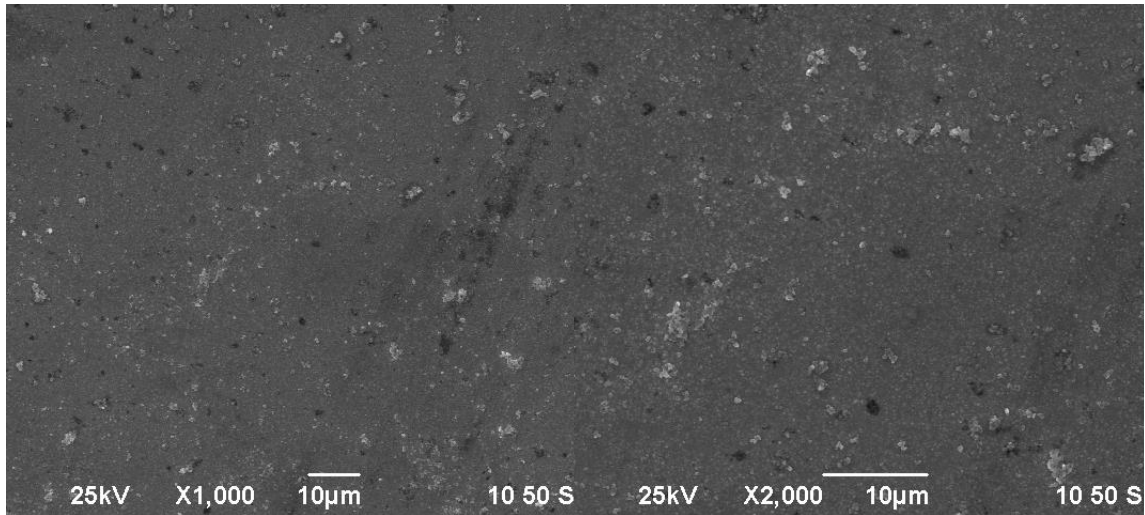


(a) ×500

(b) ×2000

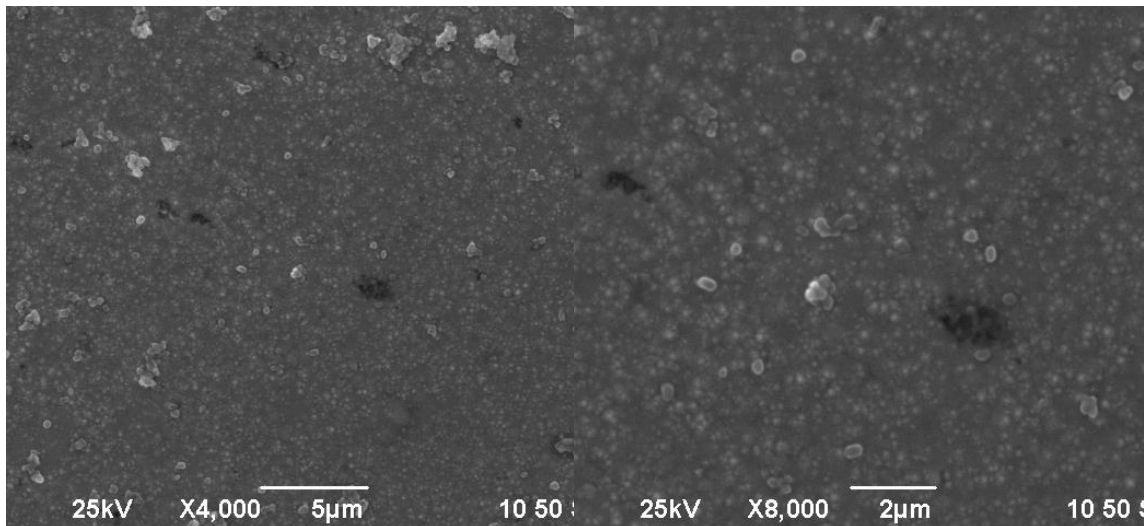
Σχήμα 3.21: Μικρογραφία SEM δοκίμιο 28 – περιφέρεια δοκίμιου

Στην περιφέρεια του ίδιου δοκίμιου παρατηρήσαμε έναν κρατήρα αρκετά μεγάλων διαστάσεων και παρατηρώντας με λεπτομέρεια το τοιχώματά του παρατηρήθηκε ξανά το φαινόμενο με τις μαύρες κηλίδες, οι οποίες ενδεχομένως αποδίδονται στα σωματίδια τιτανίας που δεν μπόρεσαν πλήρως να εσωκλειστούν στη μεταλλική μήτρα.



(α) ×1000

(β) ×2000

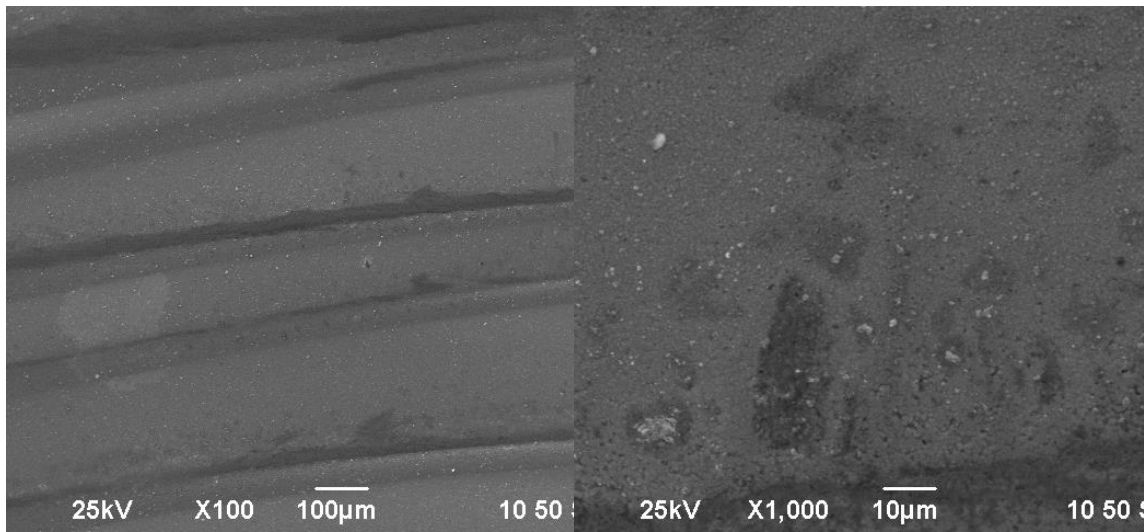


(γ) ×4000

(δ) ×8000

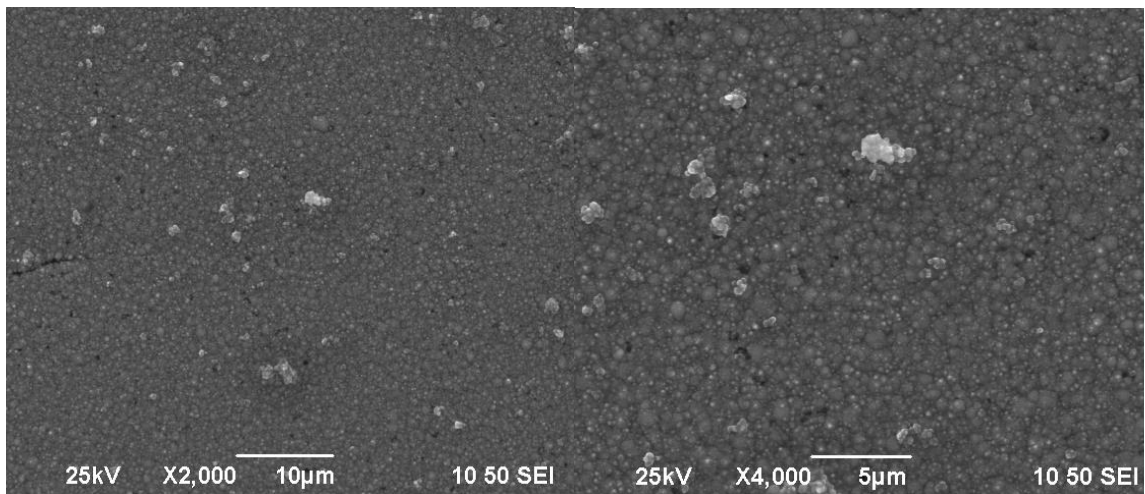
Σχήμα 3.22: Μικρογραφία SEM δοκίμιο 30 – κέντρο επιφάνειας

Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 30 σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και συγκεκριμένα στο κέντρο της επιφάνειας του δοκιμίου με προσθήκη 1 mmol/L κουμαρίνης. Στις μικρογραφίες του δοκιμίου 30, που παρασκευάστηκε παρουσία 1 mmol/L κουμαρίνης, παρατηρείται ότι αυτό παρουσιάζει ιδιαίτερα μικροκρυσταλλική δομή συγκεκριμένα στις μεγεθύνσεις ×1000, ×2000, ενώ στην μεγέθυνση ×8000 διακρίνονται και τα σωματίδια της τιτανίας διάσπαρτα στην επιφάνειά του.



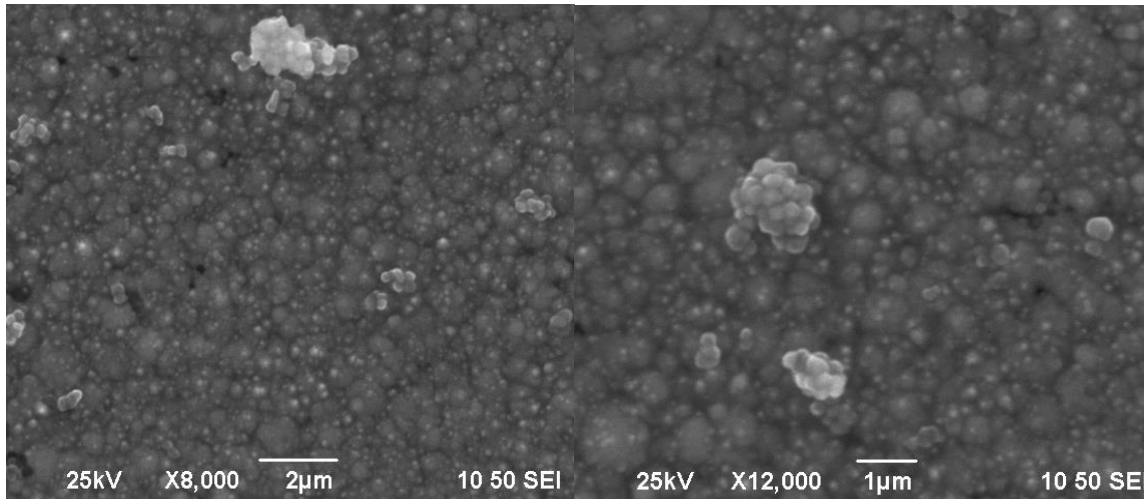
(a) $\times 100$

(b) $\times 1000$



(c) $\times 2000$

(d) $\times 4000$

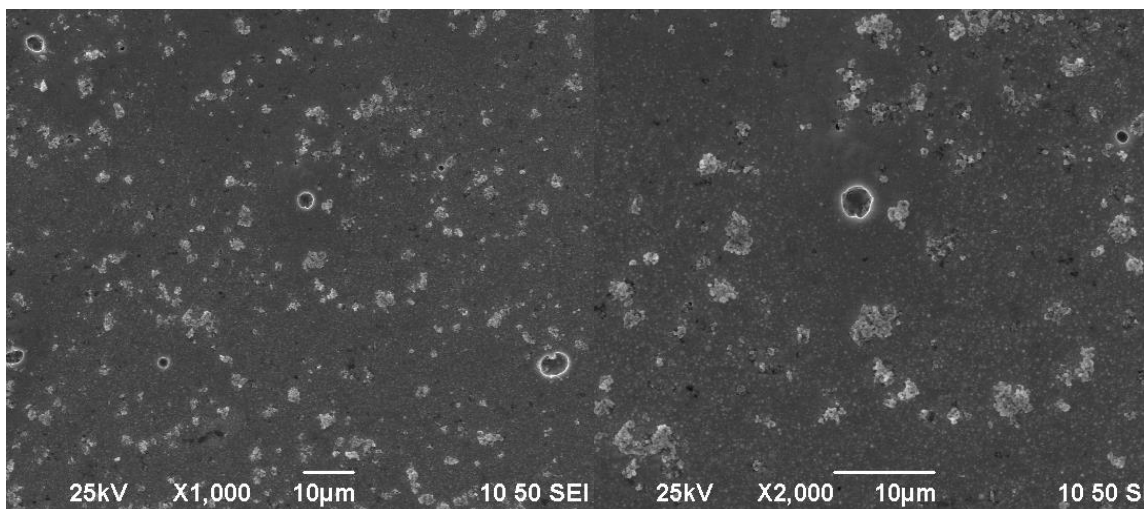


(e) $\times 8000$

(f) $\times 12000$

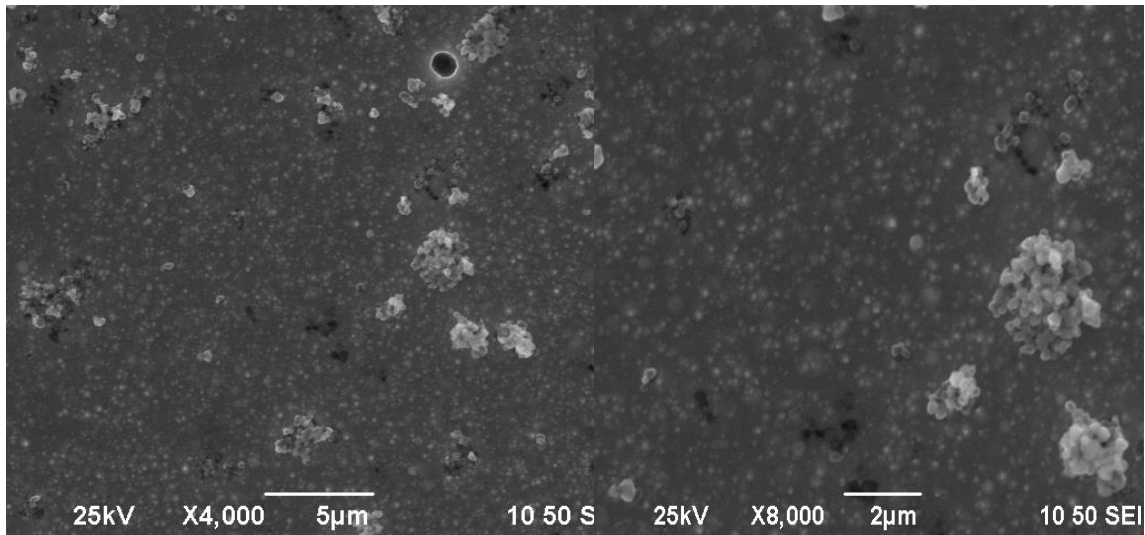
Σχήμα 3.23: Μικρογραφία SEM δοκίμιο 30 – περιφέρεια δοκιμίου

Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 30 σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, και συγκεκριμένα από στην περιφέρεια του δοκιμίου με προσθήκη 1 mmol/L κουμαρίνης. Στην περιφέρεια του ίδιου δοκιμίου, εκτός ότι παρατηρούμε την εξαιρετικά μικροκρυσταλλική δομή του, στη μεγέθυνση $\times 100$ διακρίνονται οι ήπιοι στροβιλισμοί λόγω της κουμαρίνης, ενώ είναι πιο έντονη η ύπαρξη σωματιδίων τιτανίας στις μεγεθύνσεις $\times 8000$ και $\times 12000$.



(a) $\times 1000$

(b) $\times 2000$

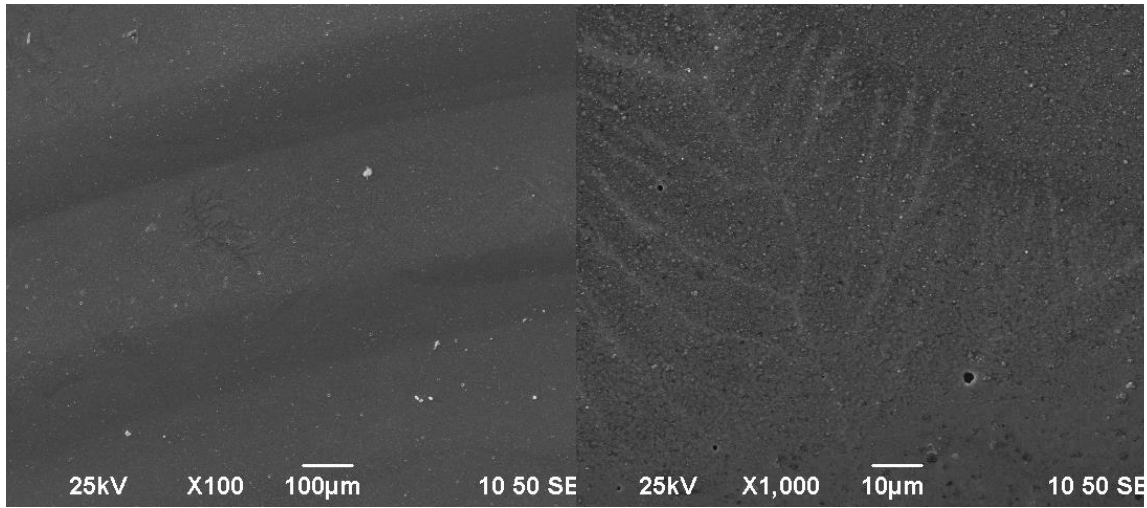


(c) $\times 4000$

(d) $\times 8000$

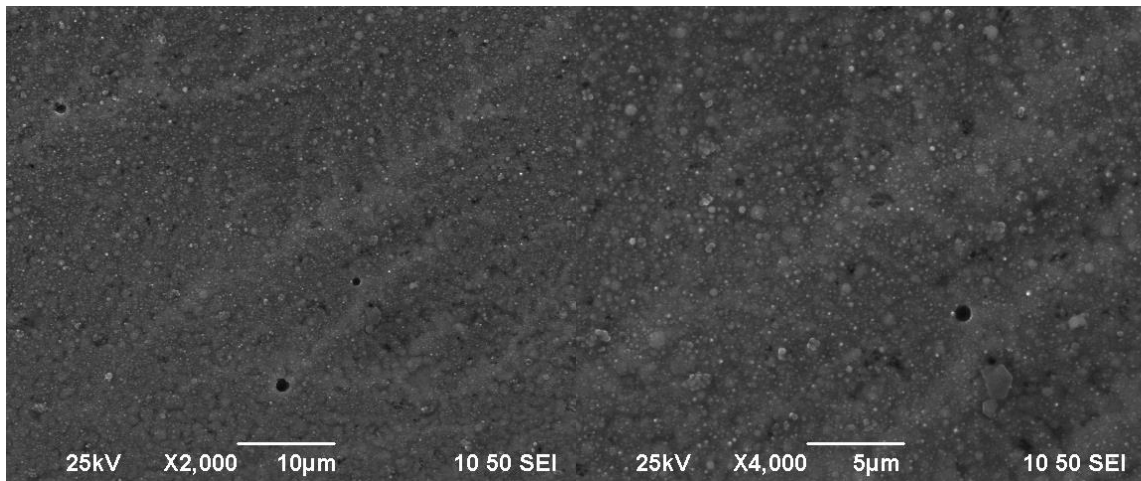
Σχήμα 3.24: Μικρογραφία SEM δοκίμιο 31 – κέντρο επιφάνειας

Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 31 με συνθήκες $d.c.=70\%$, $\nu=0,01$ Hz, και συγκεκριμένα από στο κέντρο της επιφάνειας του δοκιμίου με προσθήκη 1 mmol/L κουμαρίνης. Στις μικρογραφίες του δοκιμίου 31 στις μεγεθύνσεις $\times 1000$, $\times 2000$ παρατηρείται ότι η δομή είναι ακόμα πιο μικροκρυσταλλική και συμπαγής, ενώ είναι εμφανή τα σωματίδια τιτανίας καθώς και τα συσσωματώματα τιτανίας στις μεγεθύνσεις $\times 4000$ και $\times 8000$.



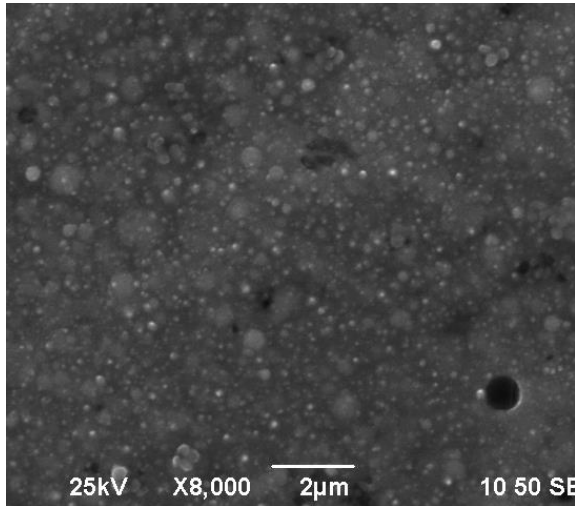
(a) ×100

(b) ×1000



(c) ×2000

(d) ×4000



(e) $\times 8000$

Σχήμα 3.25 : Μικρογραφία SEM δοκίμιο 31 – περιφέρεια δοκιμίου

Οι παραπάνω μικρογραφίες αφορούν στο δοκίμιο 31 με συνθήκες $d.c.=70\%$, $\nu=0,01$ Hz, και συγκεκριμένα από στην περιφέρεια του δοκιμίου με προσθήκη 1 mmol/L κουμαρίνης. Στη μεγέθυνση $\times 100$ είναι εμφανείς οι στροβιλισμοί λόγω κουμαρίνης καθώς και η μικροκρυσταλλική δομή της επιφάνειας, επίσης στις μεγεθύνσεις $\times 4000$ και $\times 8000$ διακρίνονται και τα συσσωματώματα σωματιδίων τιτανίας.

3.4 Ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων TiO₂ (EDAX)

Με χρήση της τεχνικής EDAX (τεχνική φασματομετρίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων X), μπορούμε να υπολογιστεί το ποσοστό % ενσωμάτωσης οξειδίου του τιτανίου στη μήτρα νικελίου παρουσία κουμαρίνης ή απουσία της. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 3.1 : Ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων TiO₂

Δοκίμα	d.c.	v (Hz)	Κουμαρίνη (mmol/L)	% κ.β. Ti
27	100%		-	2.29
28	70%	0.01	-	2.44
29	70%	0.1	-	0.70
30	100%		1	0.43
31	70%	0.01	1	0.80
32	70%	0.1	1	0.46

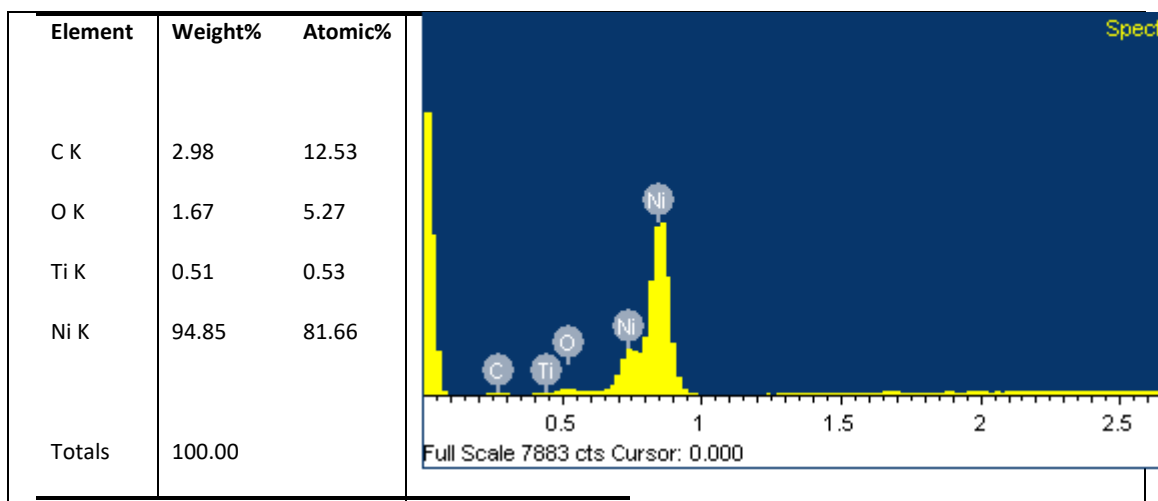
Στον πίνακα αυτό παρατηρούμε αρχικά ότι τα δοκίμια που δεν περιέχουν κουμαρίνη έχουν μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης τιτανίας στη μεταλλική μήτρα. Στα δοκίμια όπου περιέχεται κουμαρίνη το ποσοστό ενσωμάτωσης μειώνεται απότομα. Επίσης παρατηρείται ότι με τη μείωση της συχνότητας του παλμού μειώνεται και το ποσοστό συναπόθεσης τιτανίας.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται πίνακας για το ποσοστό % στοιχειακού άνθρακα που ανιχνεύεται στα δοκίμια No 30, 31, 32.

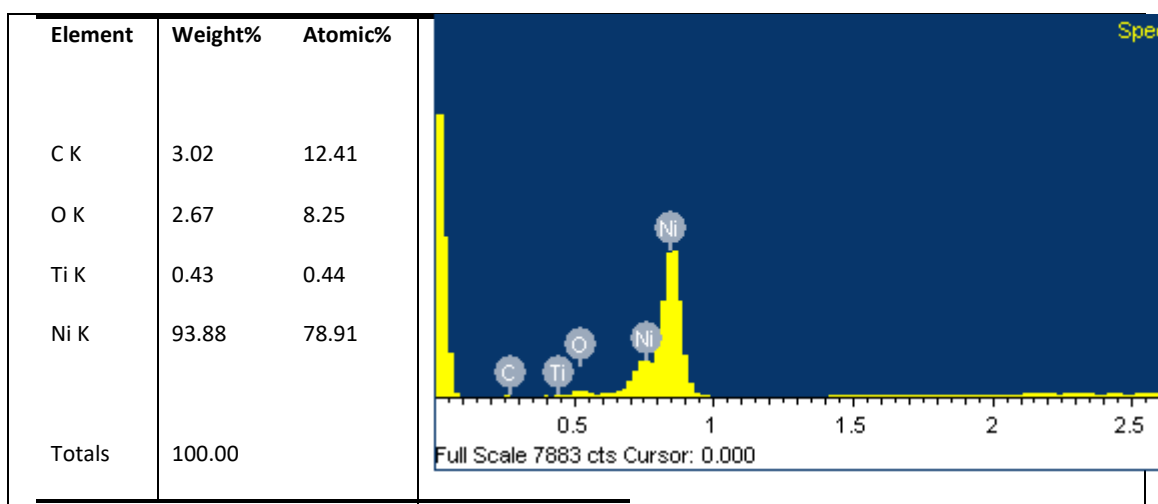
Πίνακας 3.2 : Ποσοστό % στοιχειακού άνθρακα

Δοκίμα	d.c.	v (Hz)	Κουμαρίνη (mmol/L)	% κ.β. C
30	1		1	3.29
31	0.7	0.01	1	2.91
32	0.7	0.1	1	3.23

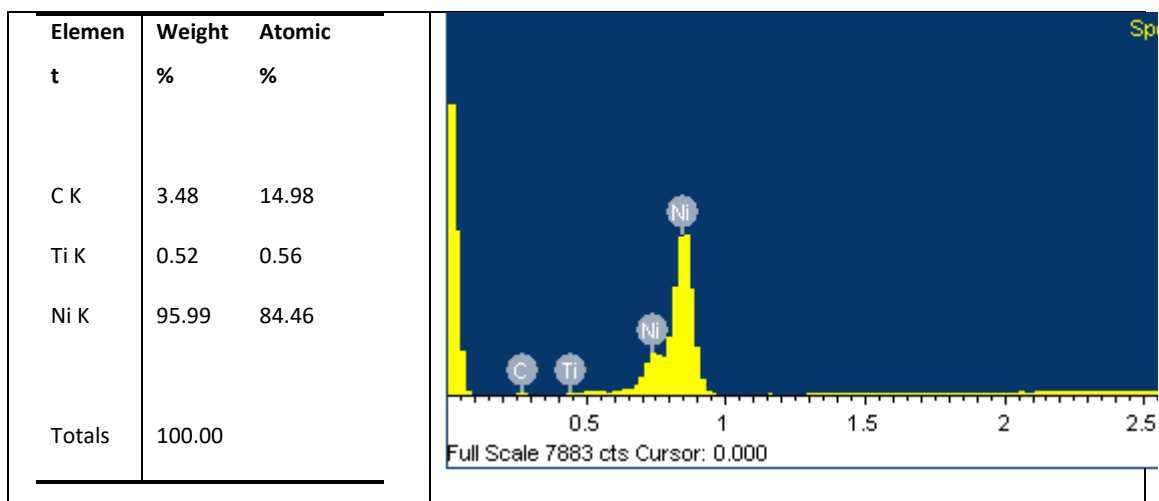
Επιπλέον παρακάτω δίνονται ενδεικτικά διαγράμματα EDAX, στα οποία αποδεικνύεται τόσο η προσρόφηση του προσθέτου όσο και η συναπόθεση τιτανίας στα δοκίμια No 30, 31, 32.



Σχήμα 3.26 : Φάσμα EDAX του σύνθετου αποθέματος Ni/TiO₂ παρουσία κουμαρίνης (1 mmol/L) σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (No 30)



Σχήμα 3.27 : Φάσμα EDAX του σύνθετου αποθέματος Ni/TiO₂ παρουσία κουμαρίνης (1 mmol/L) σε συνθήκες παλμικού ρεύματος *d.c.* = 70% και $\nu = 0,01$ Hz (No 31)



Σχήμα 3.28 : Φάσμα EDAX του σύνθετο αποθέματος Ni/TiO₂ παρουσία κουμαρίνης (1 mmol/L) σε συνθήκες παλμικού ρεύματος *d.c.* = 70% και $\nu = 0,1$ Hz (No 32)

3.5 Μικροσκληρότητα κατά Vickers των δοκιμίων

Η μικροσκληρότητα των δοκιμίων υπολογίστηκε με τη χρήση μικροσκληρόμετρου Wilson Instruments, AnInstronCompany, Model 402MVD. Παρακάτω δίνεται πίνακας συναρτήσεως της μέσης τιμής μικροσκληρότητας κατά Vickers των δοκιμίων και για τις τρεις σειρές πειραμάτων.

Πίνακας 3.3: Πίνακας μικροσκληρότητας κατά Vickers των δοκιμίων της Α' Σειράς πειραμάτων με 1mmol/L κουμαρίνης

A/Δ	HV (kp/mm ²)	απόκλιση
1	357.32	24.39
2	345.1	26.8
3	386.79	19.25
4	479.58	18.58
5	417.6	21.4
6	389.87	15.97

7	434.14	21.39
8	398.76	23.648
9	238.68	26.65
10	500.4	23.57
11	469.81	26.03
12	418.35	23.3
13	293.51	20.35

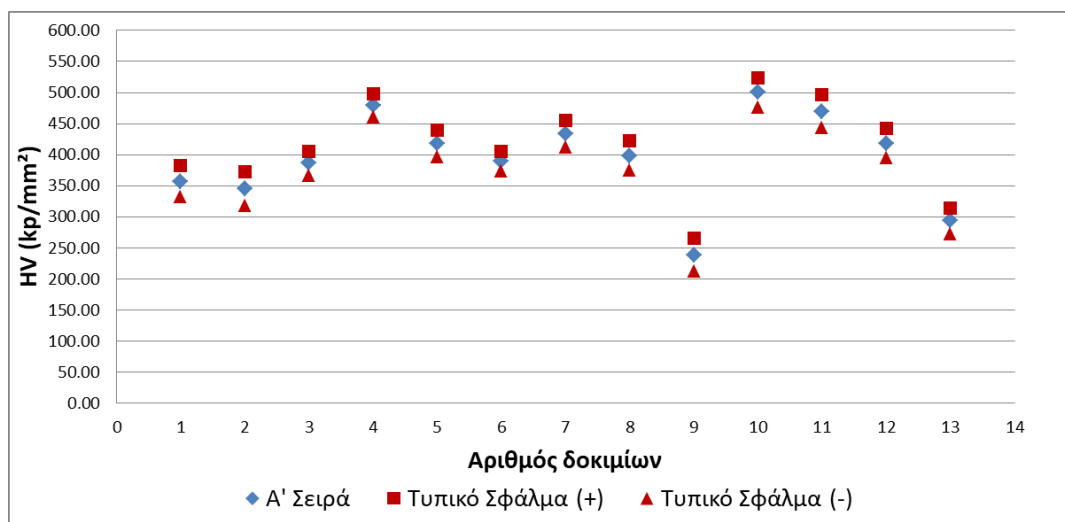
Πίνακας 3.4: Πίνακας μικροσκληρότητας κατά Vickers των δοκιμίων της Β' Σειράς πειραμάτων με 2 mmol/L κουμαρίνης

A/Δ	HV (κρ/mm ²)	απόκλιση
14	485.34	20.48
15	403.63	21.27
16	433.51	24.84
17	442.63	25.47
18	549.78	20.73
19	443.22	16.6
20	589.5	22.7
21	428.85	21.67
22	432.3	20.57
23	552.13	27.36
24	506.48	12.04
25	487.73	25.44
26	475.47	19.95

Πίνακας 3.5 : Πίνακας μικροσκληρότητας κατά Vickers των δοκιμών της Γ' Σειράς πειραμάτων με TiO_2 40g/L

A/Δ	HV (kp/mm ²)	απόκλιση
27	250.77	25.88
28	245.49	25.03
29	250.04	23.23
30	573.62	24
31	557.62	22
32	583.73	24.81

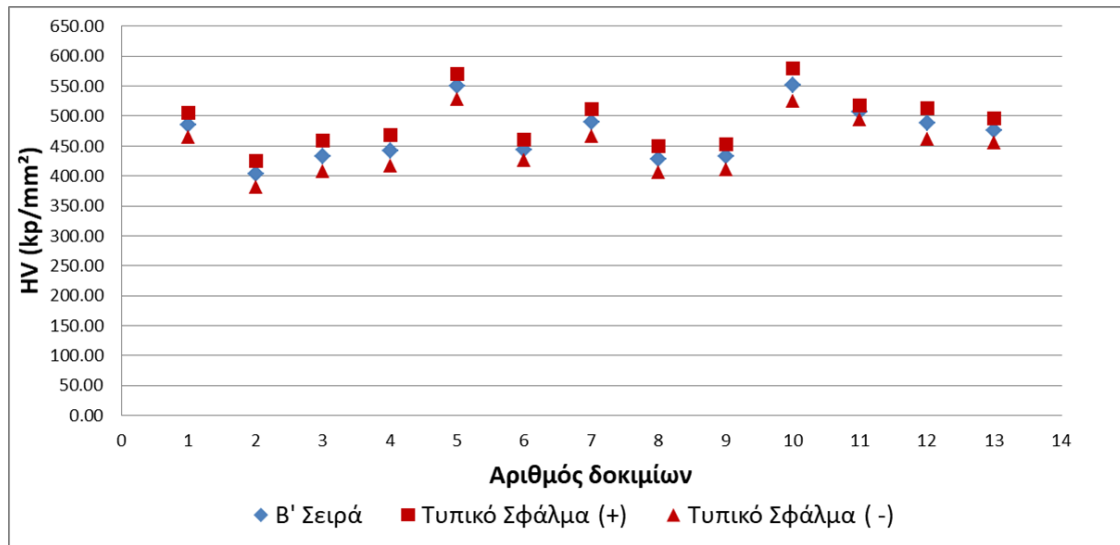
Σύμφωνα με τα δεδομένα των παραπάνω πινάκων δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα μεταβολής μικροσκληρότητας κατά Vickers των δοκιμών συναρτήσει της συχνότητας του παλμού.



Σχήμα 3.29: Μικροσκληρότητας αποθεμάτων Ni-1 mmol/L κουμαρίνης

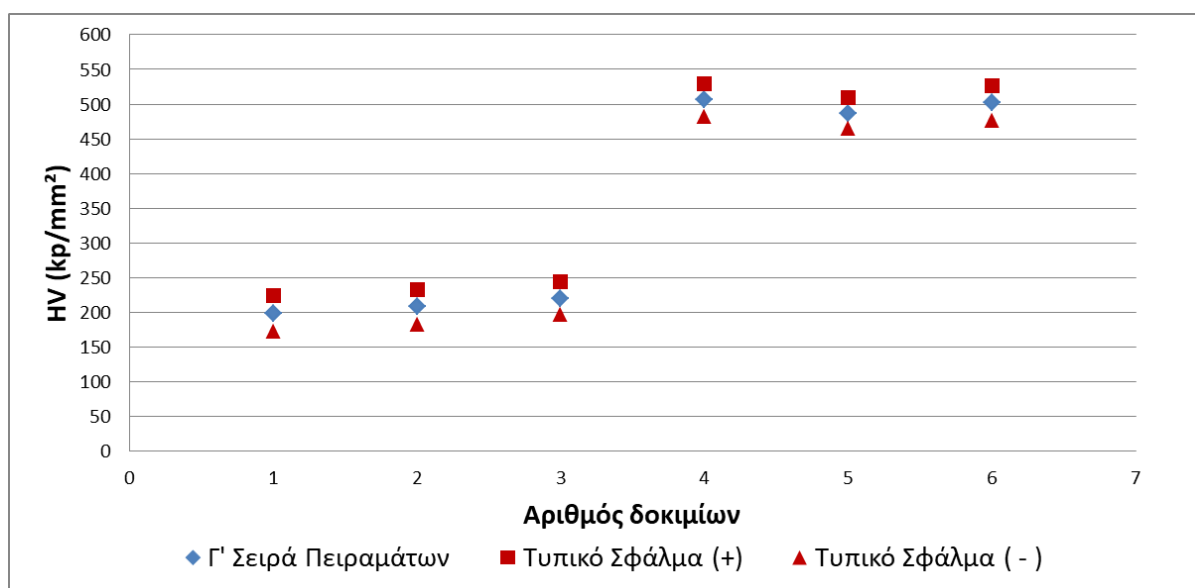
Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή της μικροσκληρότητας κατά Vickers των δοκιμών παρουσία 1mmol/L κουμαρίνης σε συνεχές και παλμικό ρεύμα σε συνάρτηση με τη μεταβολή της συχνότητας του παλμού. Αρχικά παρατηρούμε ότι με

την αύξηση της συχνότητας αυξάνεται και η σκληρότητα των δοκιμίων. Όπως φαίνεται, το δοκίμιο 4, όπου οι συνθήκες δημιουργίας του είναι $d.c.= 50\%$ και $\nu = 10$ Hz, παρουσιάζει μεγαλύτερη σκληρότητα σε αντίθεση με το δοκίμιο 1 που παρασκευάστηκε με εφαρμογή ίδιου $d.c.= 50\%$ αλλά για $\nu = 0,01$ Hz. Από αυτή τη σύγκριση συμπεραίνουμε ότι αυξάνοντας τη συχνότητα αυξάνεται και η σκληρότητα του δοκιμίου.



Σχήμα 3.30: Διάγραμμα μικροσκληρότητας αποθεμάτων Ni-2 mmol/L κουμαρίνης

Παρατηρώντας τώρα τη δεύτερη σειρά πειραμάτων που αφορά στα 2 mmol/L κουμαρίνη συμπεραίνουμε ότι η συχνότητα του παλμού και η επίδραση του παλμικού ρεύματος δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο, διότι φαίνεται ότι αυξάνεται η μικροσκληρότητα των δοκιμίων λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης κουμαρίνης. Μάλιστα παρατηρείται αύξηση σκληρότητας των δοκιμίων έως και 100 kp/mm² στα περισσότερα δοκίμια. Για παράδειγμα, το δοκίμιο που παράχθηκε με εφαρμογή συνεχούς ρεύμα και 1 mmol/L κουμαρίνης εμφανίζει περίπου 300 kp/mm² ενώ στα 2 mmol/L κουμαρίνης εμφανίζει περίπου 475 kp/mm².



Σχήμα 3.31: Διάγραμμα μικροσκληρότητας αποθεμάτων Ni παρουσία TiO₂ με κουμαρίνη και χωρίς κουμαρίνη

Τέλος στη τρίτη σειρά πειραμάτων να σημειωθεί ότι τα πρώτα τρία δοκίμια δεν περιέχουν κουμαρίνη παρα μόνον σωματίδια TiO₂, ενώ τα επόμενα τρία παρασκευάστηκαν παρουσία 1 mmol/L κουμαρίνης και 40g/L TiO₂. Αρχικά επιβεβαιώνουμε ότι η παρουσία κουμαρίνης αυξάνει κατά μεγάλο ποσοστό τη μικροσκληρότητα των δοκιμίων, το ίδιο φαινόμενο παρουσιάστηκε και στη σύγκριση των προηγούμενων δύο διαγραμμάτων. Όμως έχουμε και ένα νέο συμπέρασμα όσον αφορά την παρουσία TiO₂ κατά την παρασκευή της τρίτης σειράς δοκιμίων. Παρατηρούμε ότι ο συνδυασμός TiO₂ και κουμαρίνης αυξάνει την μικροσκληρότητα των δοκιμίων παραπάνω του διπλάσιου. Για παράδειγμα το δοκίμιο 1 του όπου έχει εφαρμοστεί συνεχές ρεύμα παρουσιάζει σκληρότητα ίση με 200 kp/mm², ενώ το

δοκίμιο 4 που παρασκευάστηκε σε συνεχές ρεύμα παρουσία κουμαρίνης παρουσιάζει 500 kp/ mm², δηλαδή παρατηρείται αύξηση της τάξης του 75%. Επίσης, συγκρίνοντας το δοκίμιο που δημιουργήθηκε με συνεχές ρεύμα αλλά χωρίς κουμαρίνη παρά μόνον παρουσία σωματιδίων TiO₂ παρουσιάζει σκληρότητα 200 kp/mm², ενώ το δοκίμιο 13, το οποίο έχει παρασκευαστεί παρουσία μόνον κουμαρίνης παρουσιάζει σκληρότητα 300 kp/ mm². Φαίνεται λοιπόν ότι η τιτανία δεν βοηθάει τόσο στην αύξηση μικροσκληρότητας των δοκιμίων, αλλά όταν συνδυάζεται με την κουμαρίνη προσφέρει εντυπωσιακή αύξησή της.

3.6 Υπολογισμός πάχους δοκιμίων

Πριν τη χρήση κάθε δοκιμίου έγινε ζύγιση καθώς και μετά την επιμετάλλωση. Η διαφορά των δύο μετρήσεων δίνει τη μάζα του κάθε αποθέματος. Με τη χρήση της παρακάτω σχέσης υπολογίζεται το πάχος των αποθεμάτων:

$$h = V/S = (m_{\text{αποθ}}/\rho_{\text{Ni}})/S = m_{\text{αποθ}}/(\rho_{\text{Ni}} \cdot S)$$

όπου:

- h : το πάχος του αποθέματος,
- V : ο όγκος του αποθέματος
- S : η ελεύθερη επιφάνεια απόθεσης ίση με 0,049 dm²
- $m_{\text{αποθ}}$: η μάζα του αποθέματος
- ρ_{Ni} : η πυκνότητα του νικελίου ίση με 8900 g/dm³

Πίνακας 3.5: Μάζα και πάχος απόθεσης κάθε δοκιμίου 1ης σειράς πειραμάτων

A/Δ	ν	dc	m απόθ (g)	h (μm)
1	0.01	50%	0.28	65.08
2	0.10	50%	0.27	62.21
3	1.00	50%	0.21	49.03
4	10.00	50%	0.22	51.23
5	10.00	70%	0.28	65.19
6	1.00	70%	0.16	37.67
7	0.10	70%	0.21	48.27
8	0.01	70%	0.23	53.59
9	10.00	90%	0.26	58.86
10	1.00	90%	0.24	54.02
11	0.10	90%	0.25	57.88
12	0.01	90%	0.23	52.51
13	DC	100%	0.32	72.94

Πίνακας 3.6: Μάζα και πάχος απόθεσης κάθε δοκιμίου 2ης σειράς πειραμάτων

A/Δ	ν	dc	m απόθ (g)	h (μm)
14	0.01	50%	0.20	46.66
15	0.10	50%	0.19	44.05
16	1.00	50%	0.19	44.55
17	10.00	50%	0.18	40.31
18	0.01	70%	0.19	44.51
19	0.10	70%	0.21	47.58
20	1.00	70%	0.16	37.17
21	10.00	70%	0.17	39.26
22	0.01	90%	0.24	54.44
23	0.10	90%	0.17	39.81
24	1.00	90%	0.20	45.40
25	10.00	90%	0.25	56.82
26	DC	100%	0.29	66.45

Πίνακας 3.7 : Μάζα και πάχος απόθεσης κάθε δοκιμίου 3ης σειράς πειραμάτων

A/Δ	ν	dc	m απόθ (g)	h (μm)
27	DC	100%	0.39	90.30
28	0.01	70%	0.30	68.47
29	0.1	70%	0.30	68.20

Πίνακας 3.8 : Μάζα και πάχος απόθεσης κάθε δοκιμίου 3ης σειράς πειραμάτων με κουμαρίνη

A/Δ	v	dc	m απόθ (g)	h (μm)
30	DC	100%	0.31	72.16
31	0.01	70%	0.27	62.74
32	0.1	70%	0.22	50.75

Μελετώντας τους παραπάνω Πίνακες και για τις τρεις σειρές πειραμάτων αρχικά παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη απόθεση την έχουμε όταν η συχνότητα παλμού είναι 10 Hz, και αυτό παρουσιάζεται σε κάθε σειρά πειραμάτων. Στη συνέχεια παρατηρούμε ότι πιο μεγάλη εναπόθεση παρουσιάζουν τα δοκίμια στα οποία έχει εφαρμοστεί συνεχές ρεύμα τα οποία είναι τα 13, 26, 27 και 30. Αυτό το γεγονός είναι λογικό διότι το ρεύμα που προσφέρεται στο δοκίμιο είναι συνεχές και όχι περιοδικό όπως στα άλλα δοκίμια και μ' αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται στον ίδιο χρόνο ηλεκτρόλυσης μεγαλύτερη απόθεση του νικελίου. Τέλος, μετά τη σύγκριση των δοκιμίων στα οποία έχει εφαρμοστεί συνεχές ρεύμα, παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη απόθεση την έχει το δοκίμιο 27 το οποίο περιέχει μόνο τιτανία και καθόλου κουμαρίνη, ενώ την μικρότερη απόθεση την παρουσιάζει το δοκίμιο 26 το οποίο έχει 2 mmol/L κουμαρίνη. Σύμφωνα με αυτές τις συγκρίσεις καθώς και τις συγκρίσεις των διαγραμμάτων μικροσκληρότητας συμπεραίνουμε ότι η κουμαρίνη δεν βοηθάει να υπάρξει μεγάλο ποσοστό απόθεσης αλλά προσφέρει μεγάλες τιμές μικροσκληρότητας.

3.7 Μορφολογία επιφάνειας δοκιμίων

3.7.1 Μακροσκοπική παρατήρηση

Από τη μακροσκοπική παρατήρηση των δοκιμίων προκύπτουν ορισμένα συμπεράσματα σχετικά με τη μορφολογία της επιφάνειάς τους. Με την πρώτη ματιά διαπιστώνουμε ότι η επιφάνεια των δοκιμίων που περιέχουν κουμαρίνη παρουσιάζει έντονη τραχύτητα με τη μορφή δίνης, η οποία οφείλεται κυρίως στην παρουσία της κουμαρίνης και δευτερευόντως στην περιστροφή του δοκιμίου κατά την ηλεκτρόλυση..

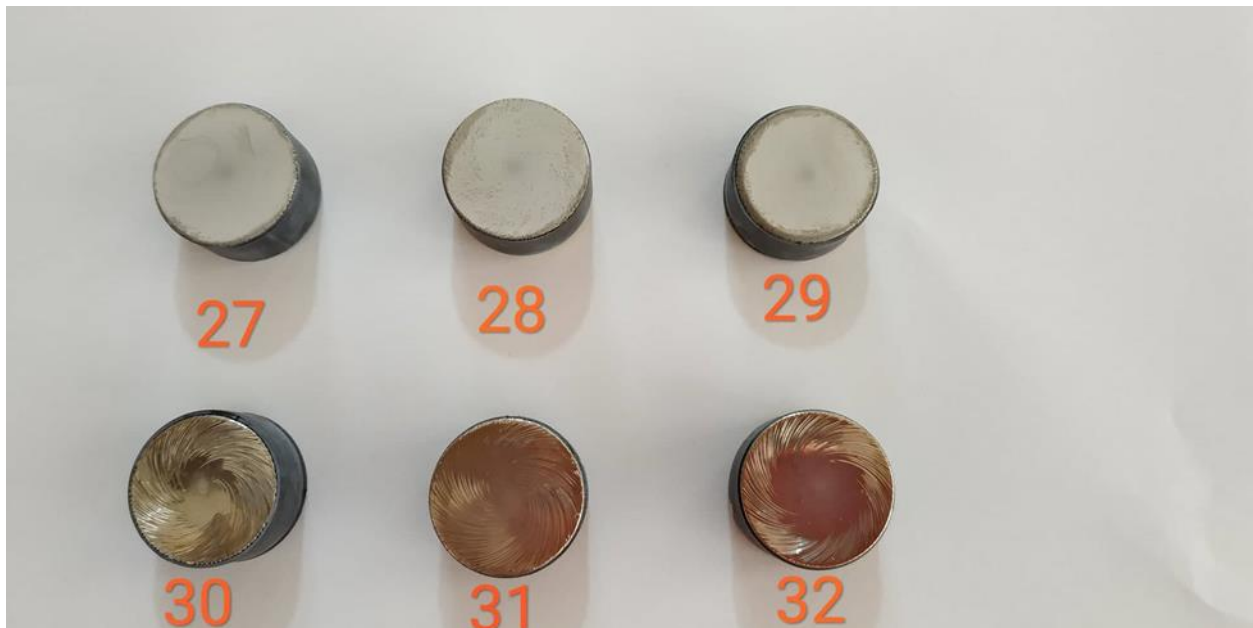


Σχήμα 3.8: Μακροσκοπική παρατήρηση Α' Σειράς πειραμάτων



Σχήμα 3.9: Μακροσκοπική παρατήρηση Β' Σειράς πειραμάτων

Παρατηρώντας την δεύτερη σειρά πειραμάτων όπου έχει χρησιμοποιηθεί διπλάσια ποσότητα κουμαρίνης, δηλαδή 2 mmol/L, διαπιστώνουμε ότι η δίνη που υπάρχει στην επιφάνεια των δοκιμίων είναι ακόμα πιο έντονη.



Σχήμα 3.10: Μακροσκοπική Παρατήρηση Γ' Σειράς πειραμάτων

Στην τρίτη σειρά πειραμάτων όπου χρησιμοποιήθηκε τιτανία (TiO_2) και στα πρώτα τρία (δηλαδή τα δοκίμια με αριθμό 27, 28, 29) δεν έχουμε προσθέσει κουμαρίνη, παρατηρούμε ότι τα δοκίμια είναι στιλπνά και δεν παρουσιάζουν κάποια ατέλεια. Αυτό φαίνεται να οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει μόνο τιτανία στον λουτρό μας. Σε αντίθεση με τα άλλα τρία δοκίμια μας (30, 31, 32), τα οποία περιέχουν τιτανία αλλά και 1 mmol/L κουμαρίνη, εμφανίζουν πάλι τη δίνη πάνω στην επιφάνειά τους και την χαρακτηριστική στιλπνότητα. Όμως εδώ ο στροβιλισμός είναι πιο ήπιος, σε σχέση με την πρώτη και τη δεύτερη σειρά πειραμάτων. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει και τιτανία στο λουτρό μας που φαίνεται να περιορίζει αυτό το φαινόμενο. Τα δοκίμια αυτά στο κέντρο τους είναι λεία ο ήπιος στροβιλισμός περιορίζεται στην περιφέρεια.



Σχήμα 3.11: Μακροσκοπική παρατήρηση δοκιμίων Α' σειράς και Β' σειράς πειραμάτων

Στο παραπάνω Σχήμα επιλέχθηκαν δύο ζεύγη δοκιμών από τη δεύτερη σειρά πειραμάτων με τα 2 mmol/L κουμαρίνης, το 14 ($d.c.=50\%$ και $\nu=0,01$ Hz) και το 15 ($d.c. = 50\%$ και $\nu = 0,1$ Hz), το 20 ($d.c.= 70\%$ και $\nu = 1$ Hz) και το 21 ($d.c.= 70\%$ και $\nu= 10$ Hz). Αυτά τα δοκίμια επιλέχθηκαν διότι υπάρχουν έντονα κάποιες κουκίδες οι οποίοι μοιάζουν με μικρούς κρατήρες (βαθουλώματα). Αυτό το φαινόμενο υπάρχει στα περισσότερα δοκίμια της πρώτης και της δεύτερης σειράς πειραμάτων αλλά πιο έντονα σ αυτά τα τέσσερα δοκίμια. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως αποδίδεται στην έκλυση υδρογόνου το οποίο δεν προλαβαίνει να εγκλειστεί στην επιφάνεια και έτσι αφήνει αυτό το αποτύπωμα που μοιάζει με κρατήρα καθώς και τις υδροδυναμικές συνθήκες που επικρατούν κατά την ηλεκτραπόθεση. Τέλος παρατηρείται ότι αυτό το φαινόμενο γίνεται πιο έντονο στα δοκίμια που έχουν παρασκευαστεί για μικρότερη συχνότητα παλμού, δηλαδή στα δοκίμιο 14 και 15.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν να παρασκευαστούν δοκίμια νικελίου παρουσία κουμαρίνης στο λουτρό καθώς και με προσθήκη τιτανίας σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος. Επιπλέον μελετήθηκαν η κρυσταλλική δομή καθώς και η μορφολογία των παραπάνω δοκιμίων. Επίσης μετρήθηκε η μικροσκληρότητα των δοκιμίων αλλά και το πάχος επικάλυψης κάθε δοκιμίου.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα γίνει ανακεφαλαίωση των σημαντικότερων συμπερασμάτων που προέκυψαν σε όλα τα στάδια της εργασίας. Τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραματικών αποτελεσμάτων συνοψίζονται στα παρακάτω συμπεράσματα.

1. Σύμφωνα με τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι ο επικρατέστερος προσανατολισμός στα περισσότερα δοκίμια είναι [100].
2. Όσον αφορά τη μακροσκοπική μελέτη των δοκιμίων διαπιστώθηκε ότι τα δοκίμια νικελίου που είχαν κουμαρίνη, είχαν τραχιά επιφάνεια με τη μορφή στροβιλισμών και ήταν ιδιαίτερα στιλπνά. Σε αντίθεση με αυτά τα δοκίμια που περιλάμβαναν τιτανία είχαν λεία επιφάνεια δίχως ανωμαλίες.
3. Από τις μικρογραφίες του SEM συμπεραίνεται ότι τα δοκίμια που είχαν μόνο κουμαρίνη ήταν πολύ καλά κρυσταλλωμένα. Όσον αφορά τα δοκίμια τα οποία αποτελούνταν από τιτανία και συνδυασμό τιτανίας-κουμαρίνης διαπιστώθηκε αρχικά ότι είναι μικροκρυσταλλικά, ενώ εντοπίστηκαν και κρατήρες οι οποίοι ενδεχομένως οφείλονταν στην έκλυση υδρογόνου από μικροσωματίδια τα οποία δεν κατάφεραν να εγκλειστούν στη μεταλλική μήτρα. Τέλος, εντοπίστηκαν και σωματίδια τιτανίας τα οποία ήταν διάσπαρτα πάνω στην επιφάνεια των δοκιμίων.
4. Από τις αναλύσεις SEM-EDAX διαπιστώθηκε ότι το μεγαλύτερο επί τοις εκατό ποσοστό συναποτιθέμενων σωματιδίων τιτανίας έχουν τα δοκίμια 27, 28 τα οποία παρασκευάστηκαν αφενός σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος χωρίς κουμαρίνη και αφετέρου σε συνθήκες παλμικού ρεύματος ($d.c. = 70\%$, $\nu = 0.01$ Hz) χωρίς κουμαρίνη, αντίστοιχα. Επιπλέον, το μεγαλύτερο ποσοστό επί τοις εκατό σε στοιχειακό άνθρακα έχουν: το δοκίμιο 30 (σε συνθήκες DC, με προσθήκη 1 mmol/L κουμαρίνης) με ποσοστό 3,29% κ.β. σε C., καθώς και το δοκίμιο 32 (σε συνθήκες PC, $d.c. = 70\%$, $\nu = 0.1$ Hz, με προσθήκη 1 mmol/L κουμαρίνης) με ποσοστό 3,23% κ.β. σε C.

5. Όσον αφορά τις μετρήσεις μικροσκληρότητας κατά Vickers όλα τα δοκίμια εμφάνισαν αρκετά υψηλές τιμές. Ως πρώτο συμπέρασμα προέκυψε ότι η αύξηση της συχνότητας παλμού αυξάνει τη σκληρότητα των δοκιμίων. Στη συνέχεια διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της κουμαρίνης αυξάνει την σκληρότητα των δοκιμίων. Όμως παρατηρήθηκε ότι ο συνδυασμός τιτανίας-κουμαρίνης αυξάνει πάνω από το διπλάσιο τη σκληρότητα των δοκιμίων.

ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

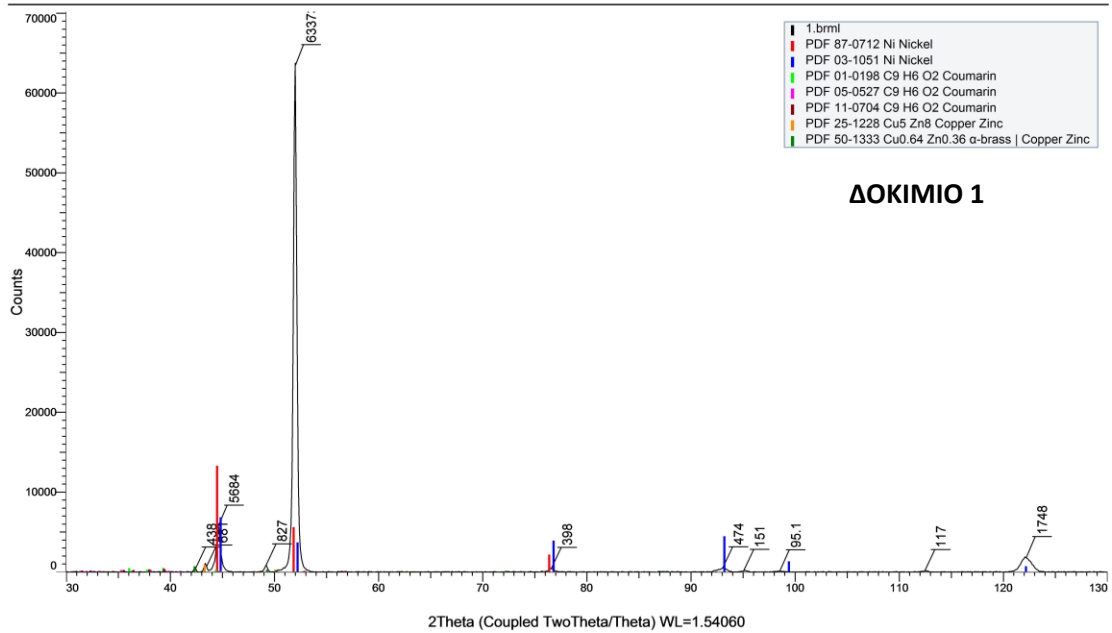
Όσον αφορά στη μελέτη των αποτελεσμάτων της συγκεκριμένης εργασίας, διαπιστώθηκε ότι είναι θετική η επίδραση οργανικού πρόσθετη στη σύνθετη επιμετάλλωση νικελίου-μικροσωματιδίων τιτανίας σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος. Είναι γνωστό ότι η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική συναπόθεση. Όμως η παρασκευή σύνθετων δοκιμίων νικελίου θα πρέπει να διερευνηθεί εκτενέστερα.

Η έρευνα θα μπορούσε να περιλαμβάνει:

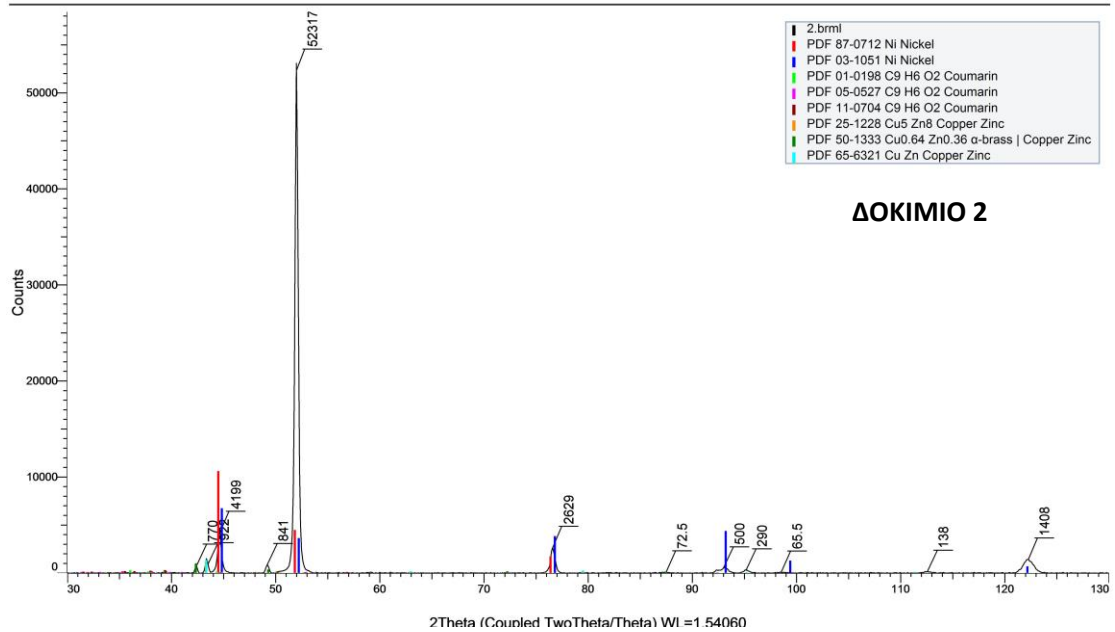
- 1) τη μελέτη διαφορετικών οργανικών πρόσθετων καθώς και ανόργανων υλικών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με σκοπό δημιουργίας σύνθετων δοκιμίων νικελίου με βελτιωμένες ιδιότητες.
- 2) τη μελέτη διαφορετικών συγκεντρώσεων σωματιδίων τιτανίας (TiO_2), έτσι ώστε να τεκμηριωθεί η επίδρασή τους στο ποσοστό συναπόθεσης των αδρανών σωματιδίων στο απόθεμα και κατά συνέπεια στις ιδιότητές του.
- 3) θα μπορούσε να γίνει διερεύνηση διαφορετικού μεγέθους κόκκων σωματιδίων τιτανίας στη σύνθετη επιμετάλλωση παρουσία οργανικού πρόσθετου.
- 4) επίσης να γίνει εφαρμογή άλλων συνθηκών επιμετάλλωσης, για παράδειγμα διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος D.C., διαφορετικές τιμές λόγου *d.c.* καθώς και συχνότητες παλμού *v* για P.C.
- 5) επίσης θα μπορούσε να γίνει συστηματικότερη διερεύνηση του ενδεχομένου εξάντλησης οργανικού πρόσθετου ή της μείωσης της συγκέντρωσης του ενισχυτικού μέσου με το χρόνο χρήσης του λουτρού.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

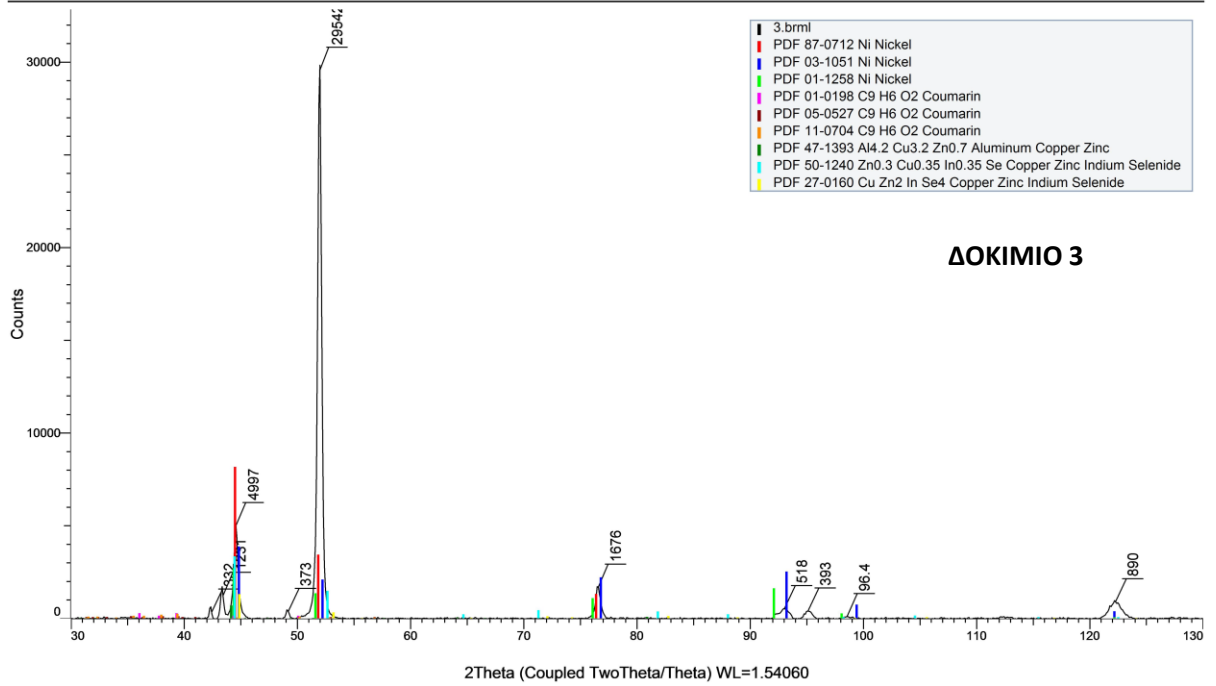
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



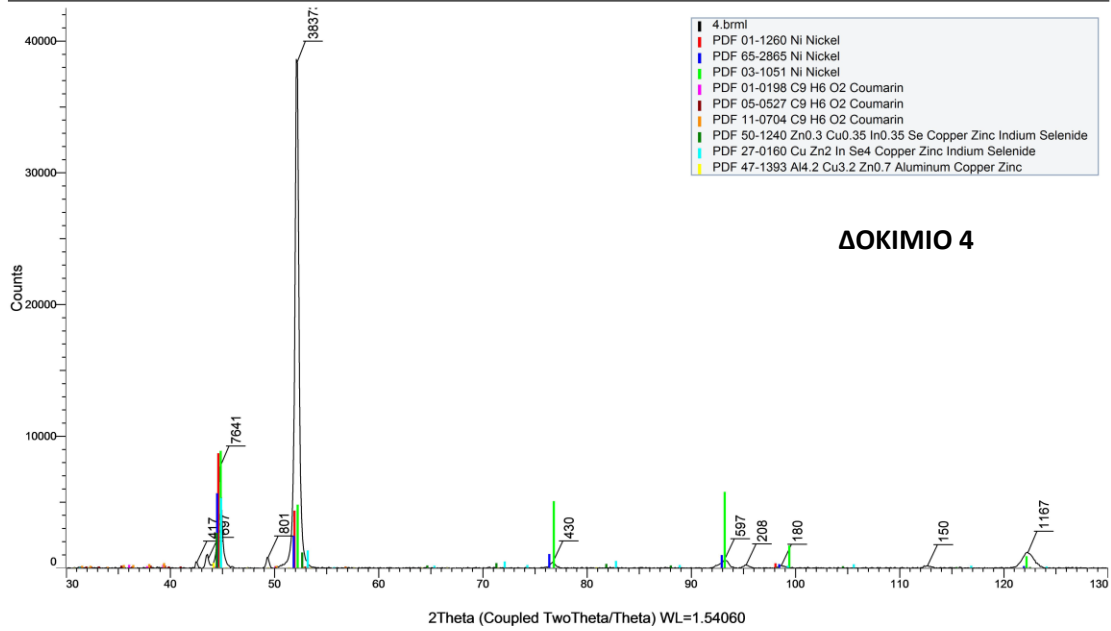
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



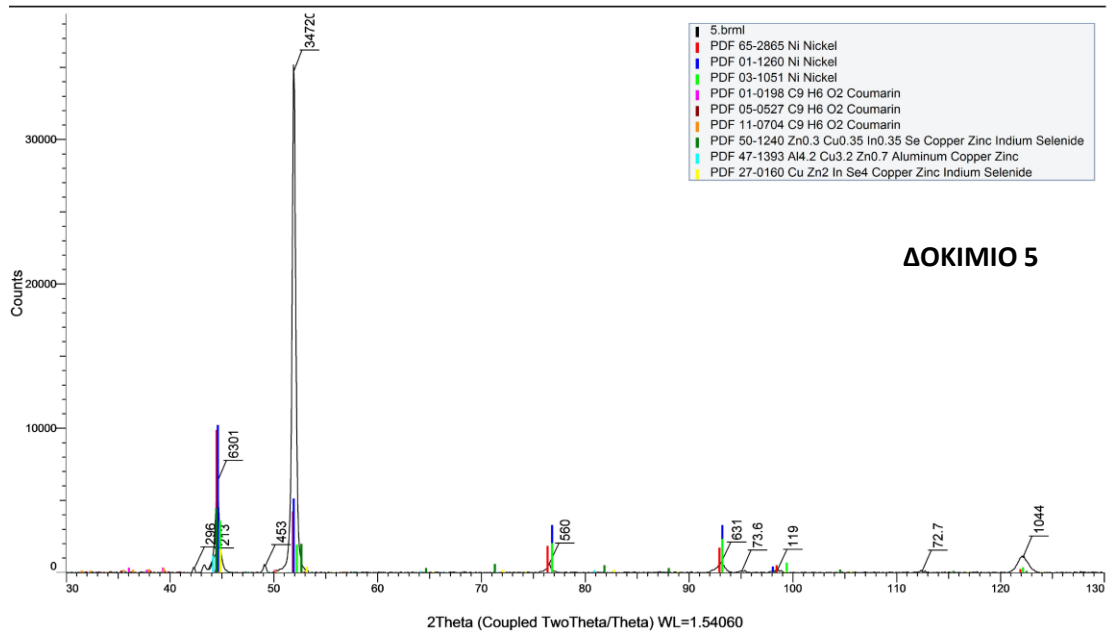
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



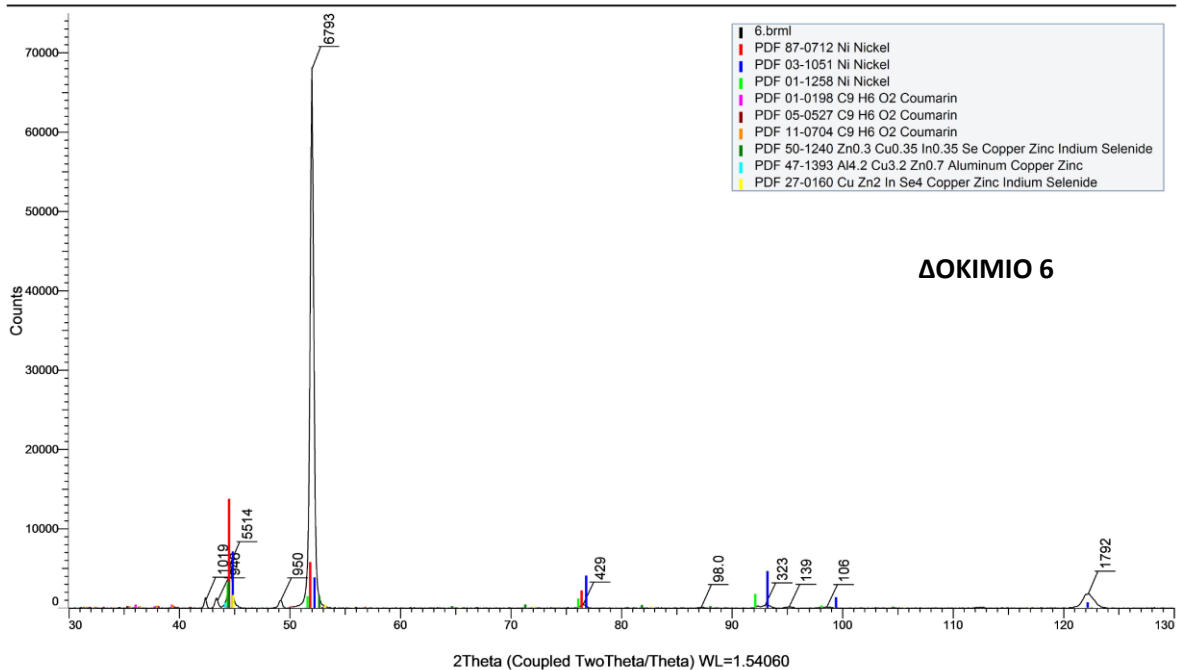
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



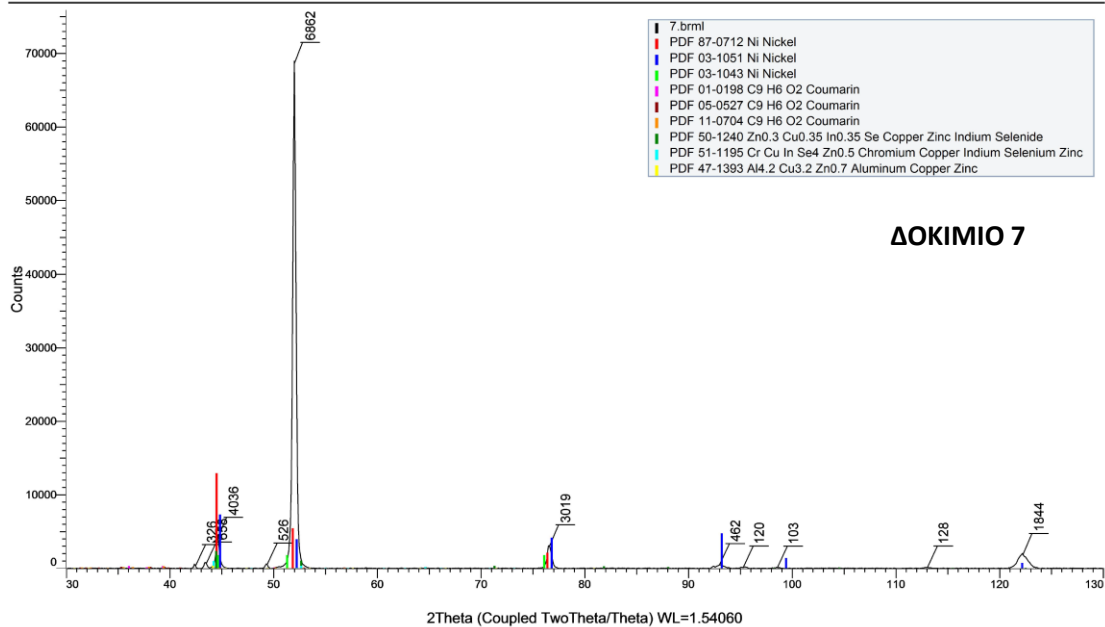
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



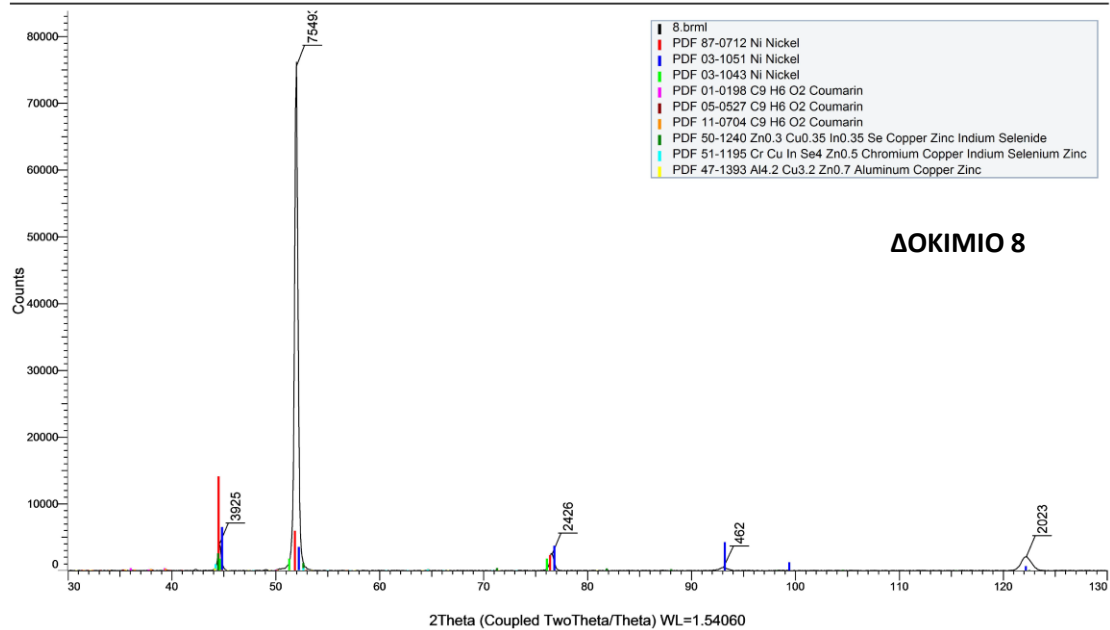
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



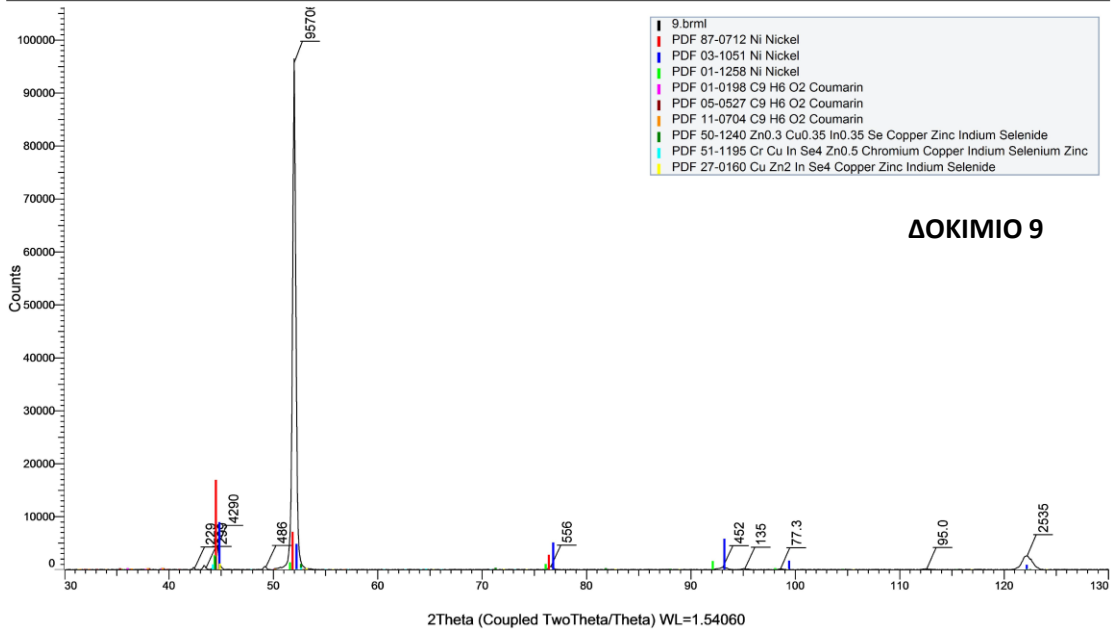
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



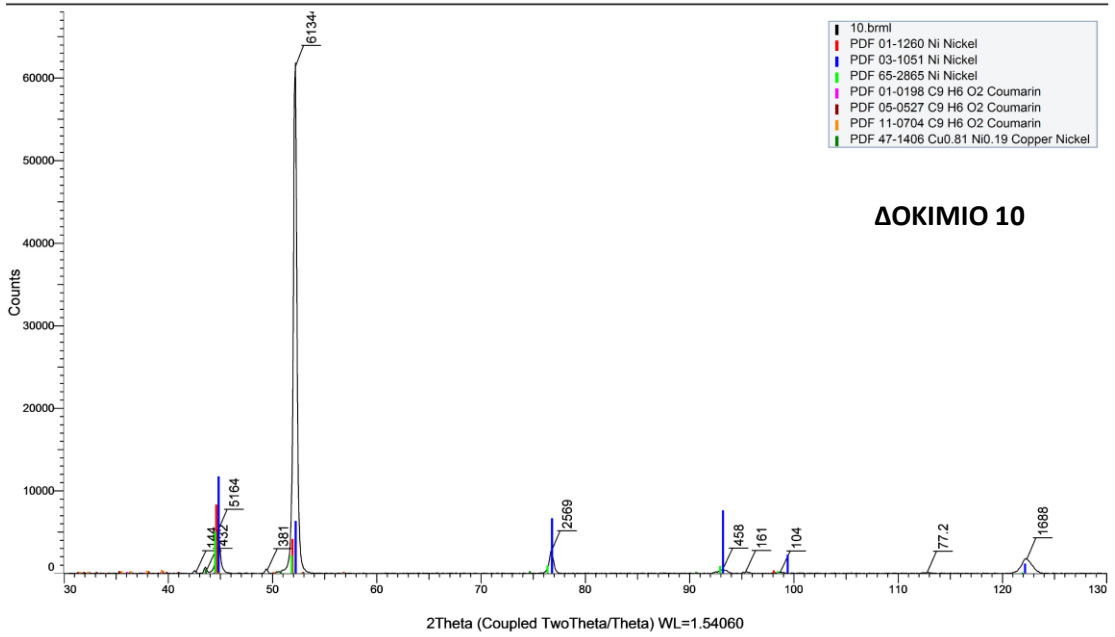
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



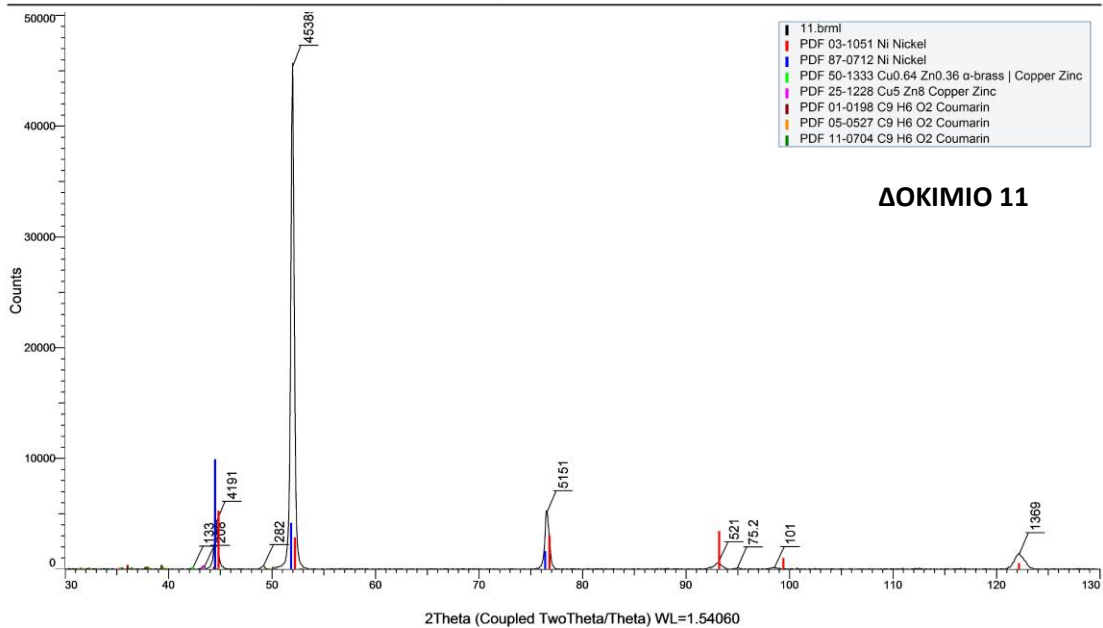
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



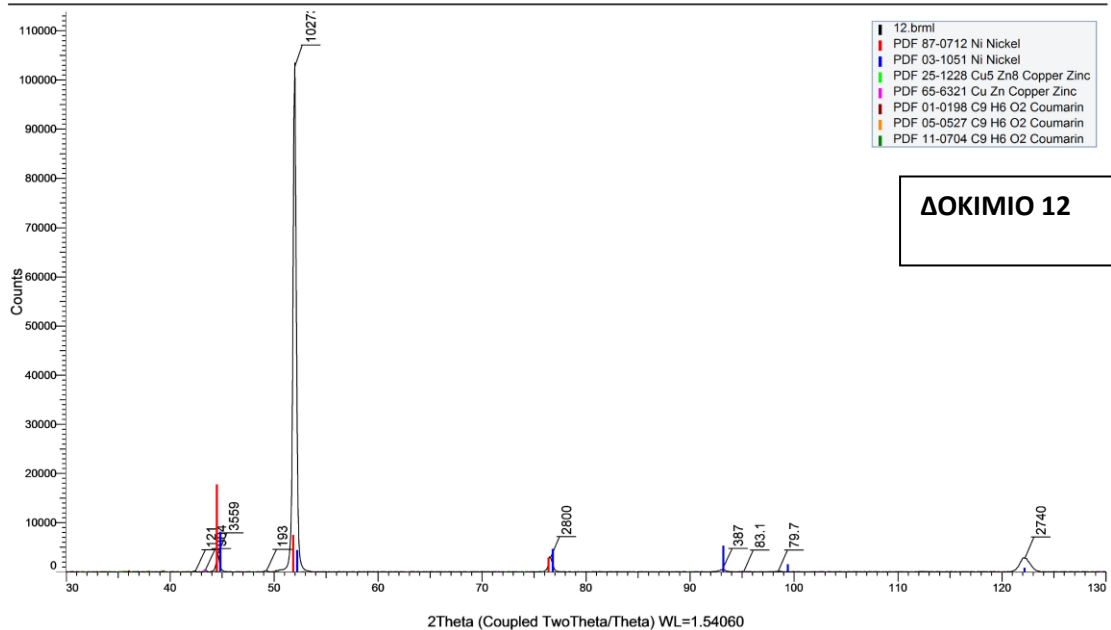
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



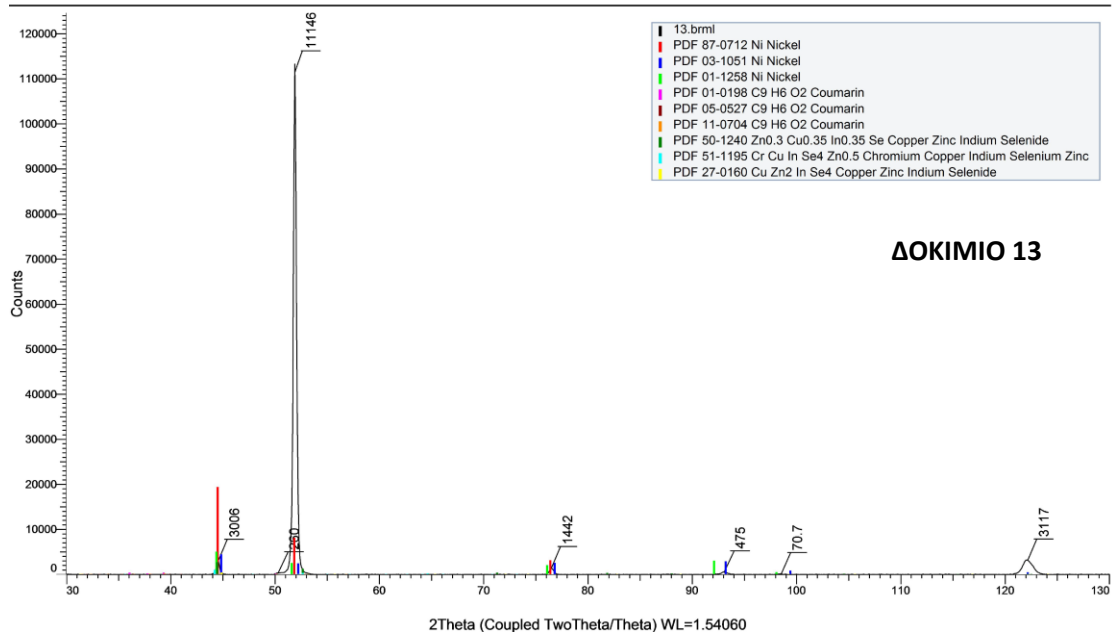
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



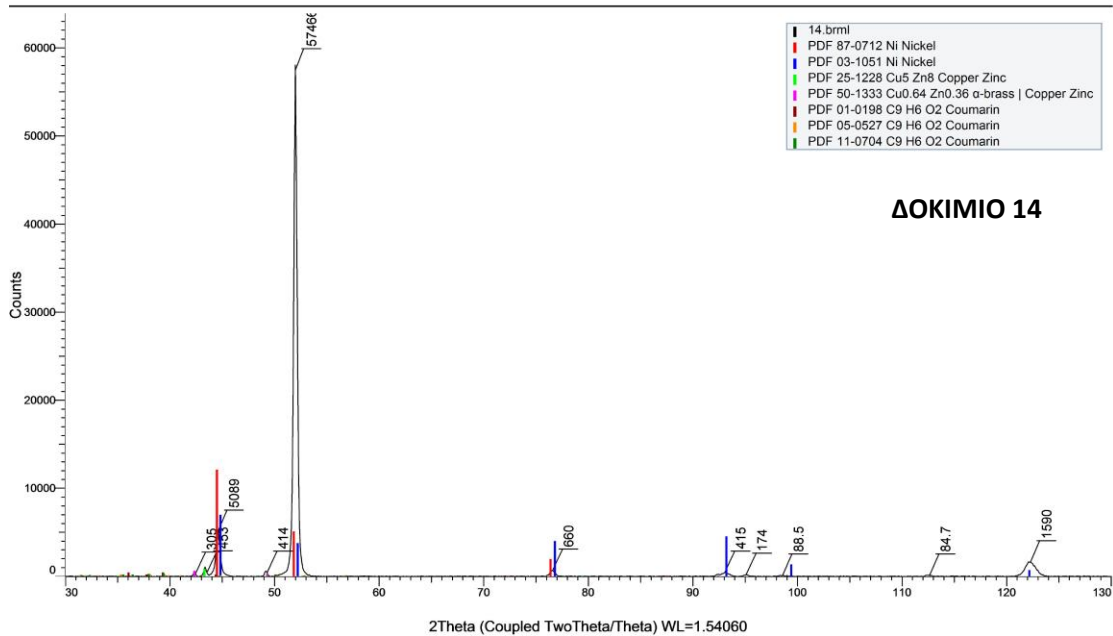
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



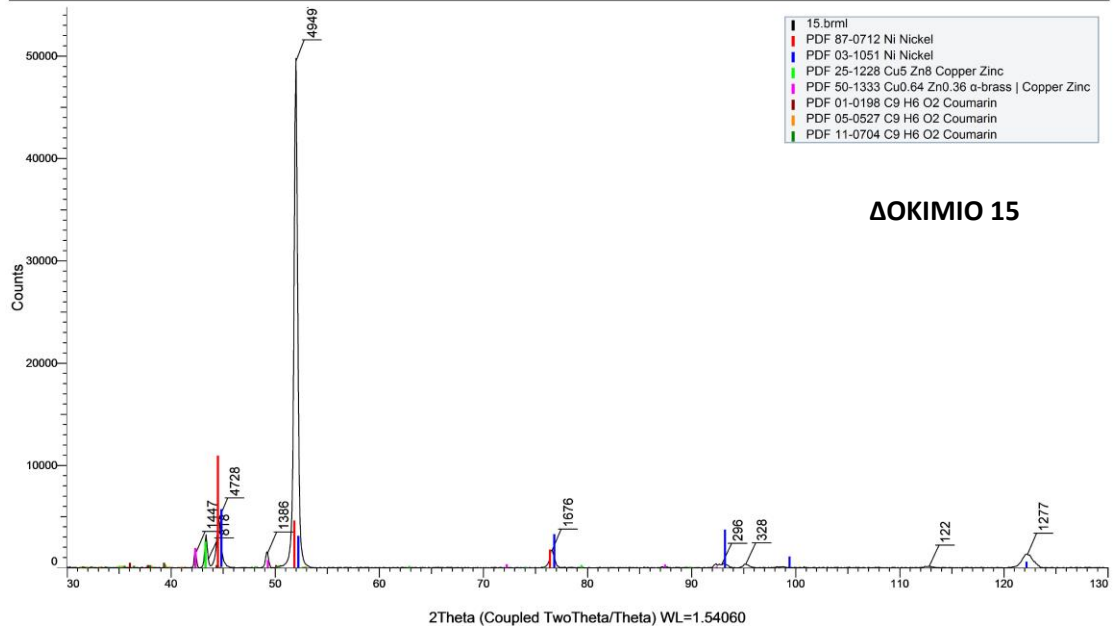
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



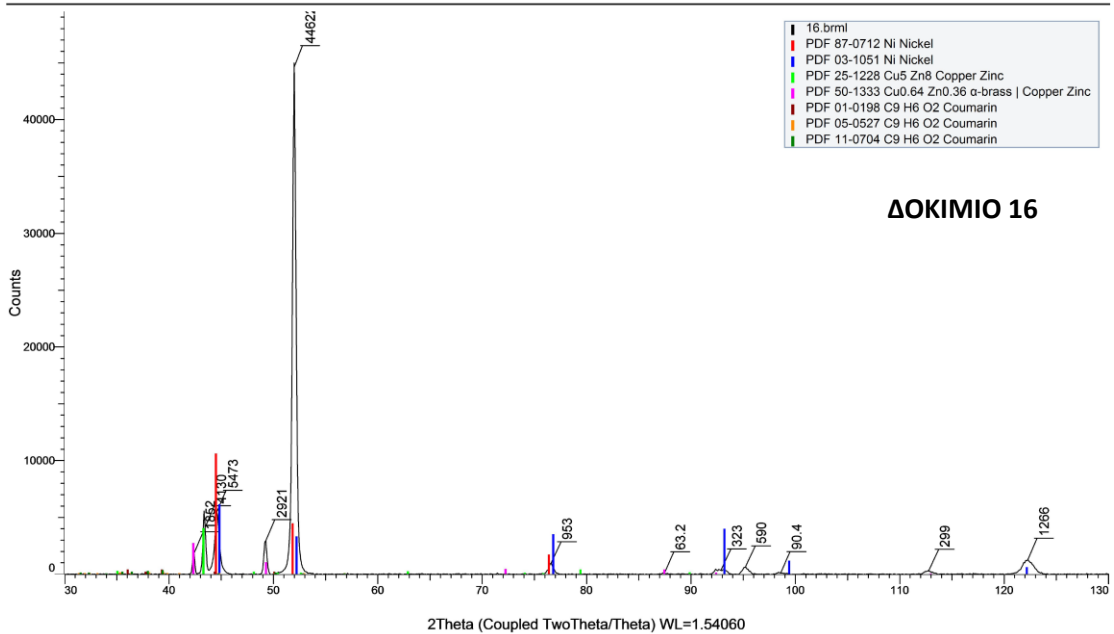
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



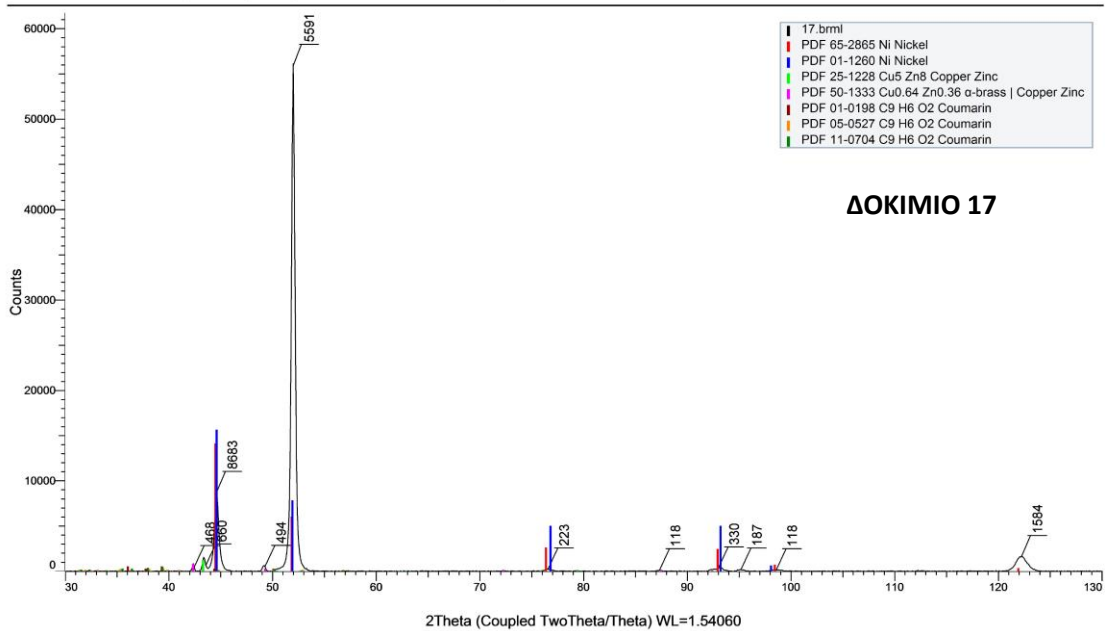
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



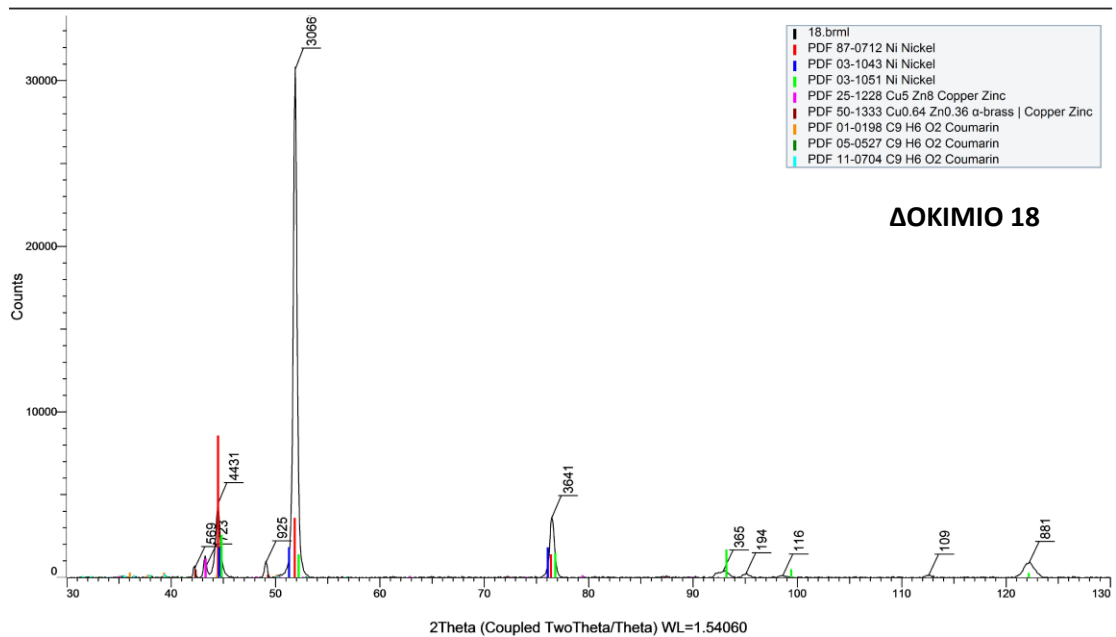
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



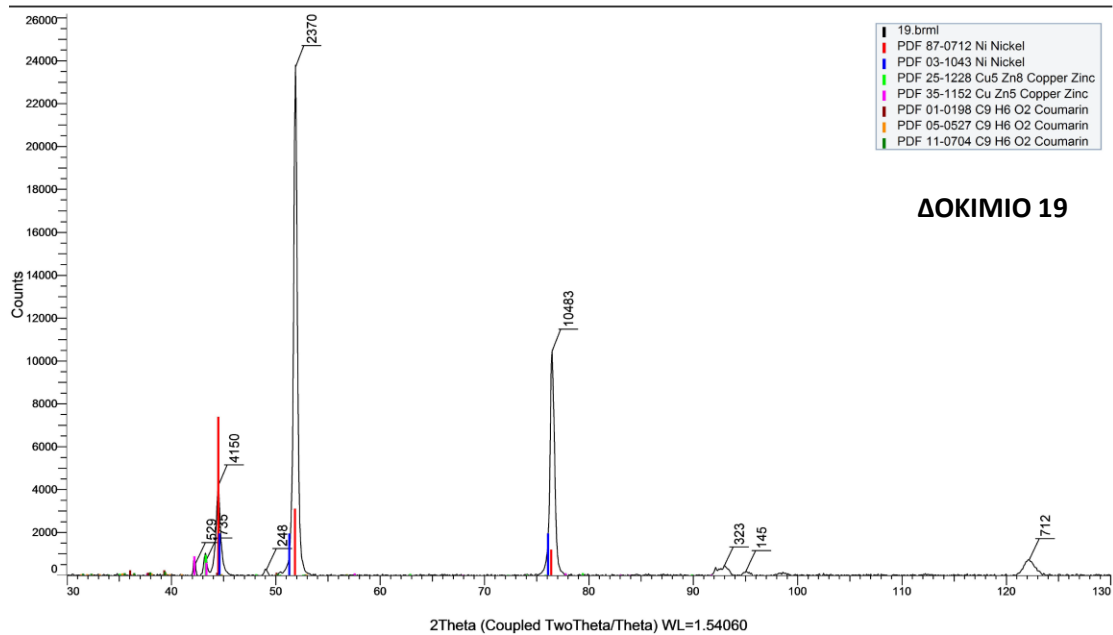
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



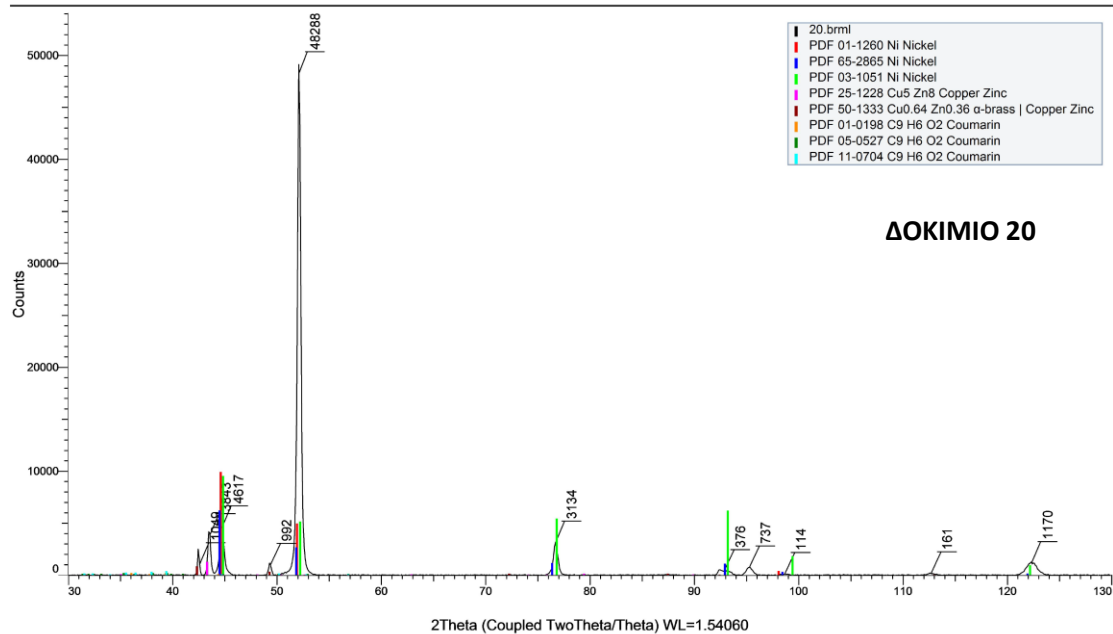
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



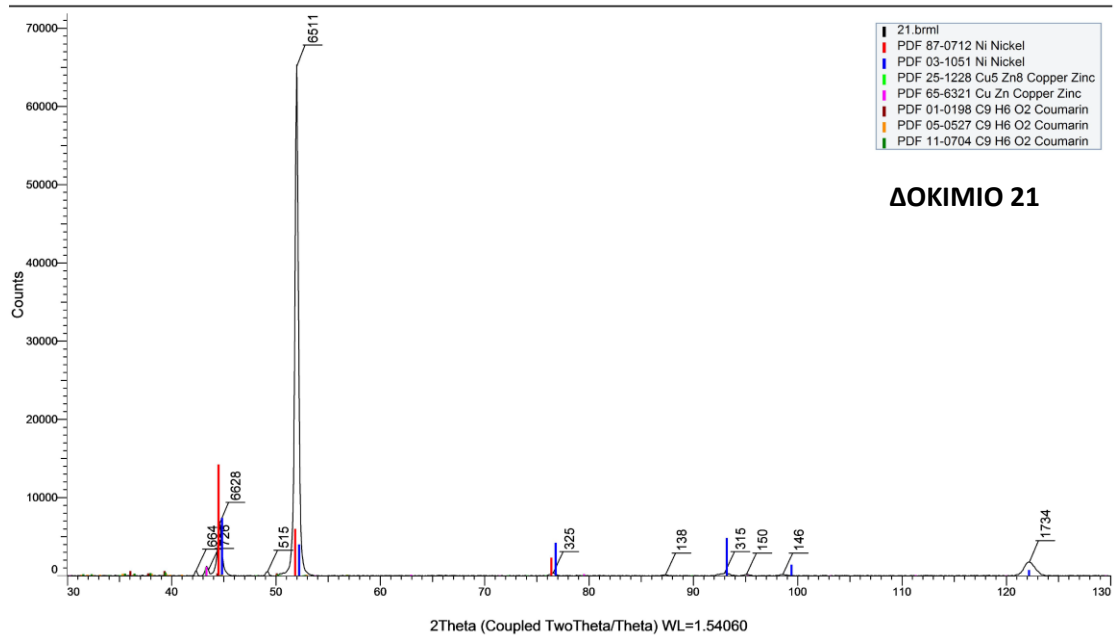
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



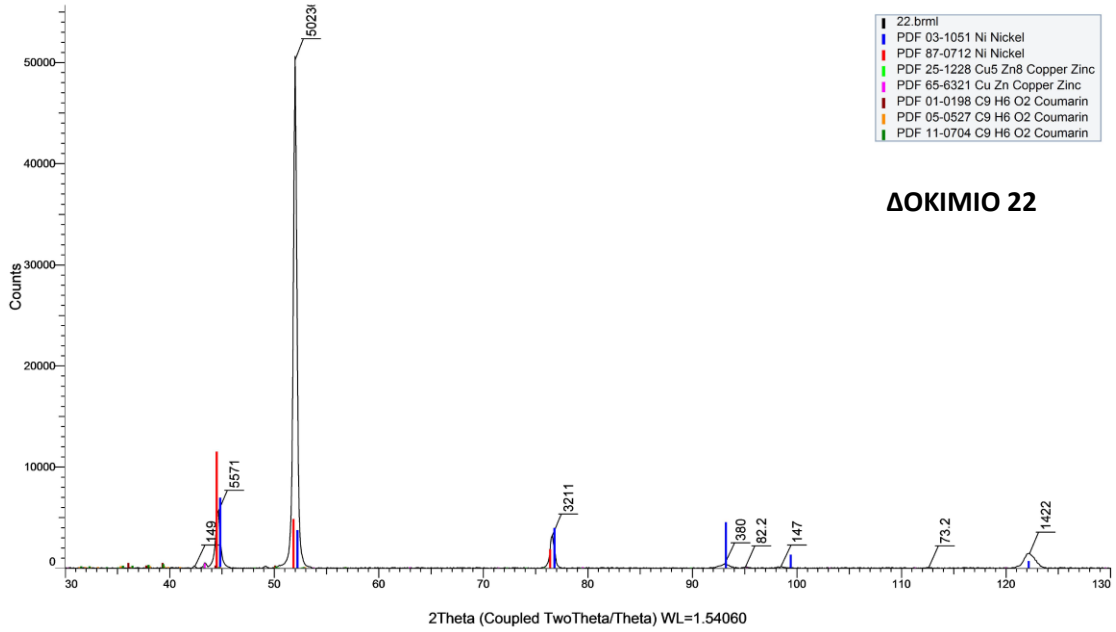
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



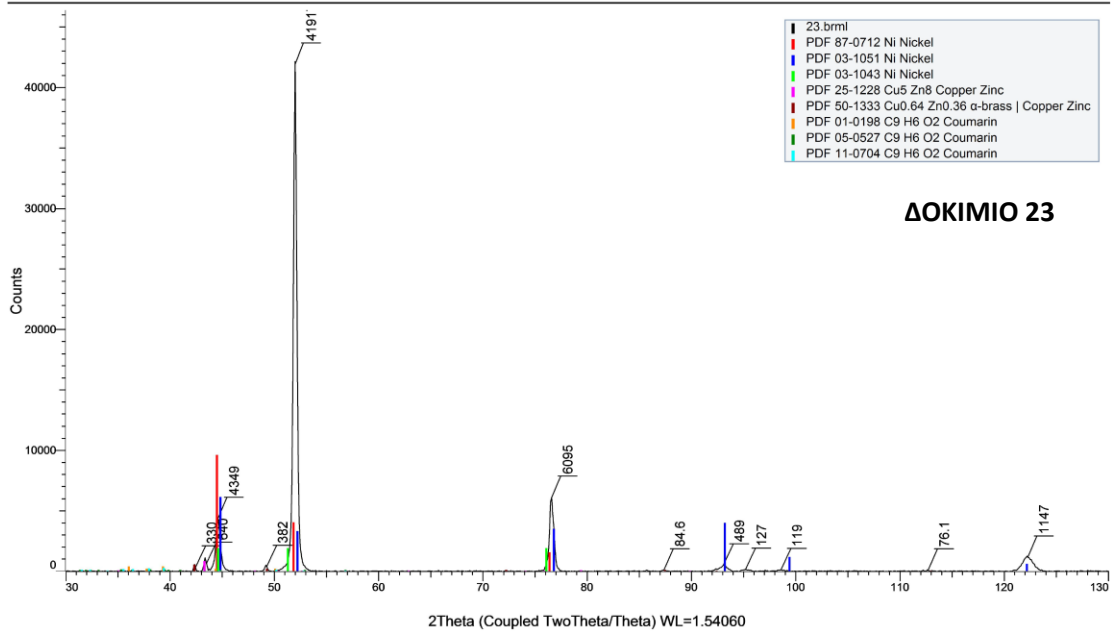
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



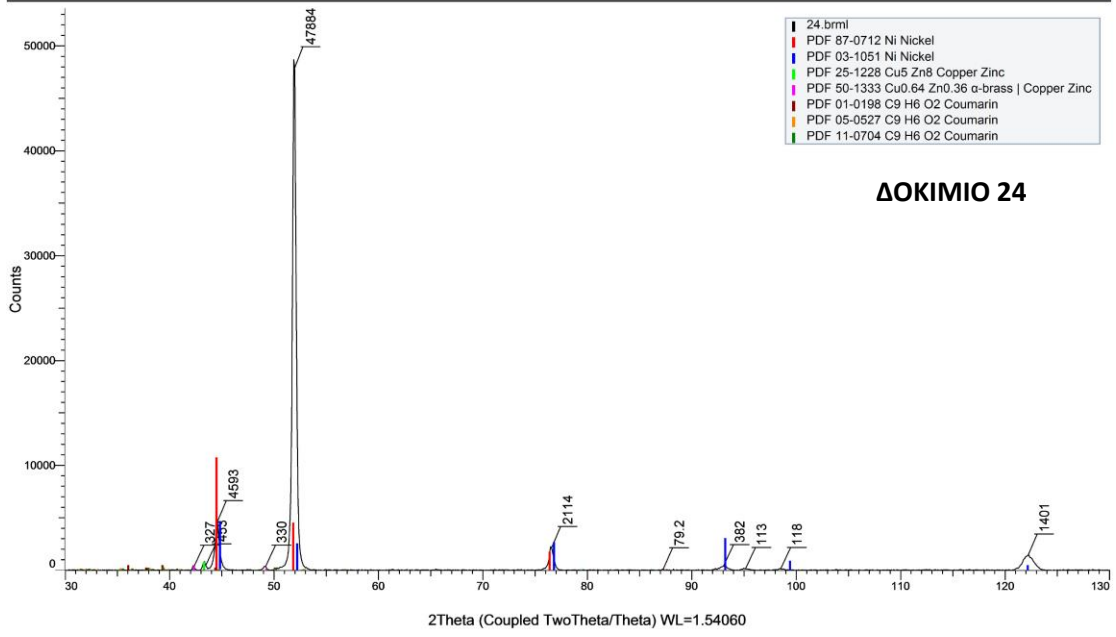
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



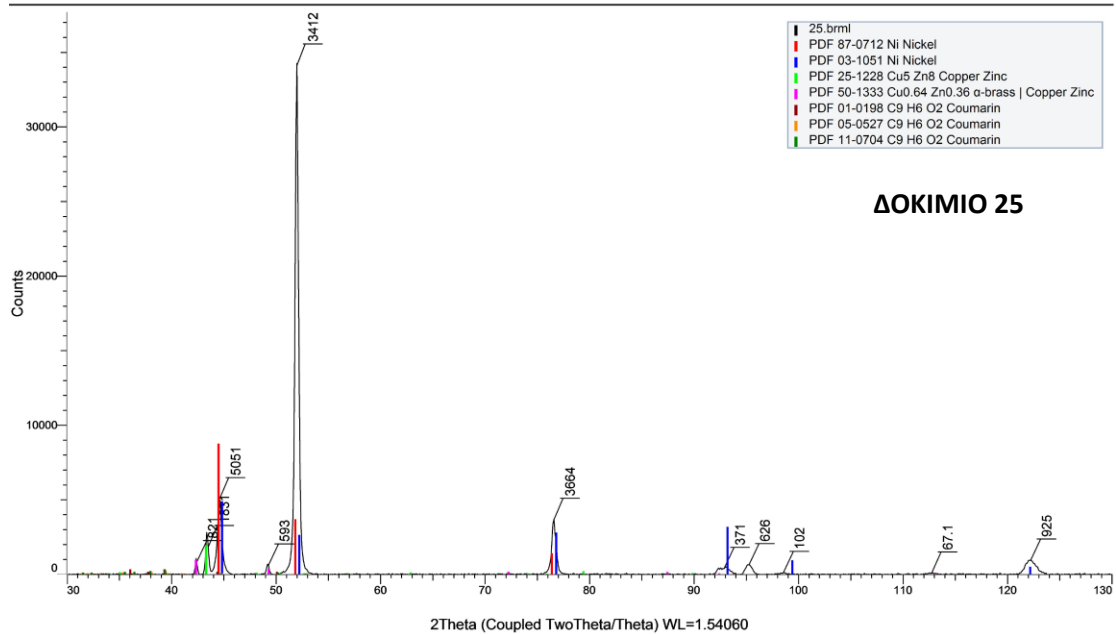
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



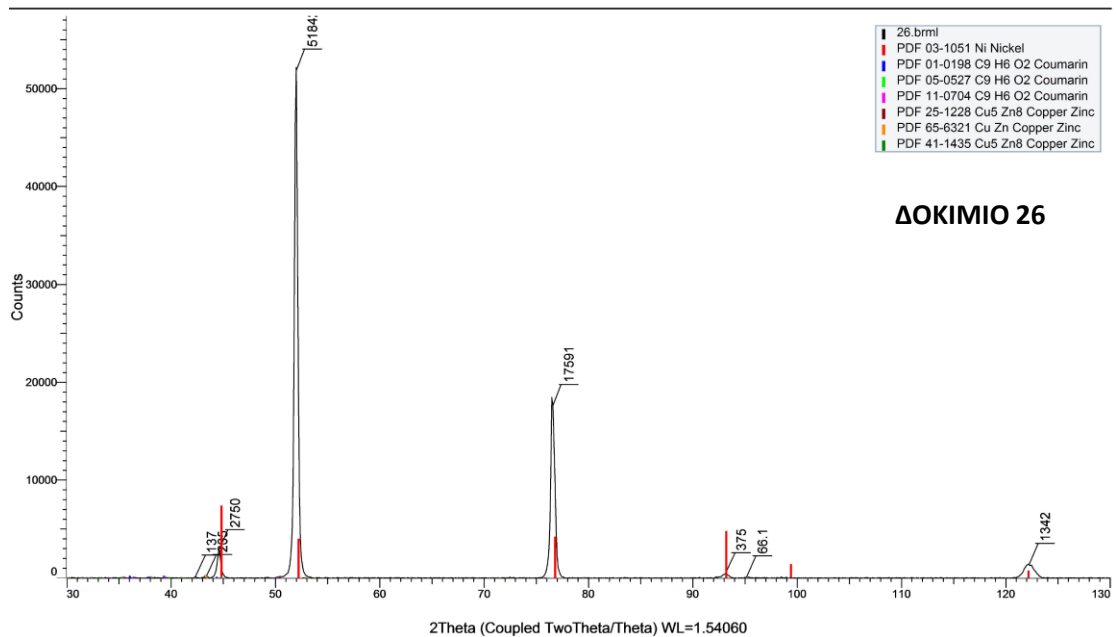
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



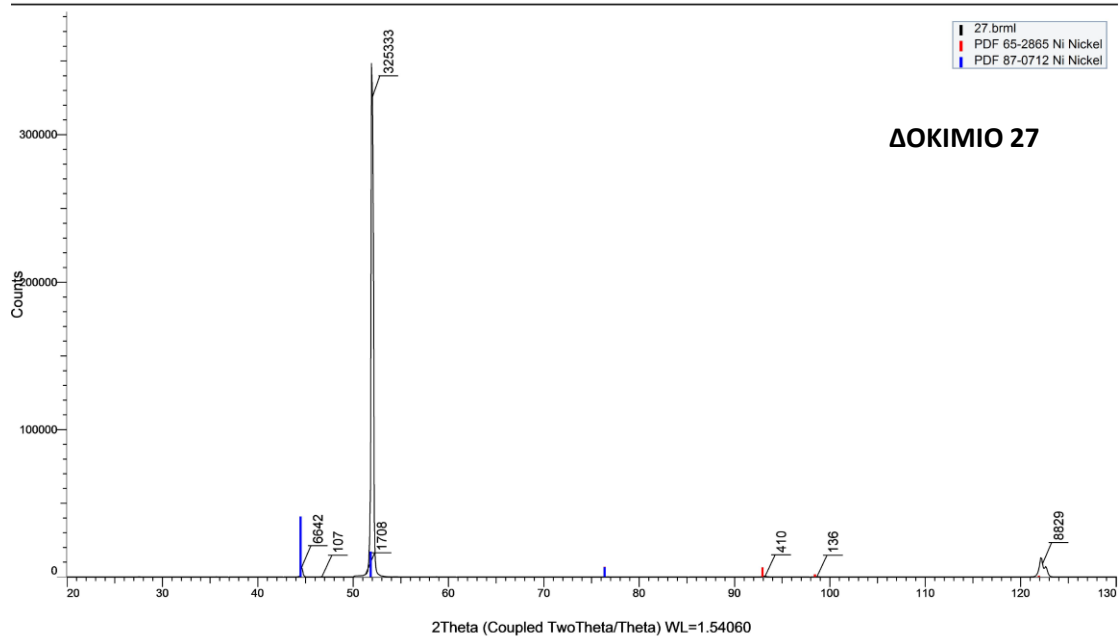
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



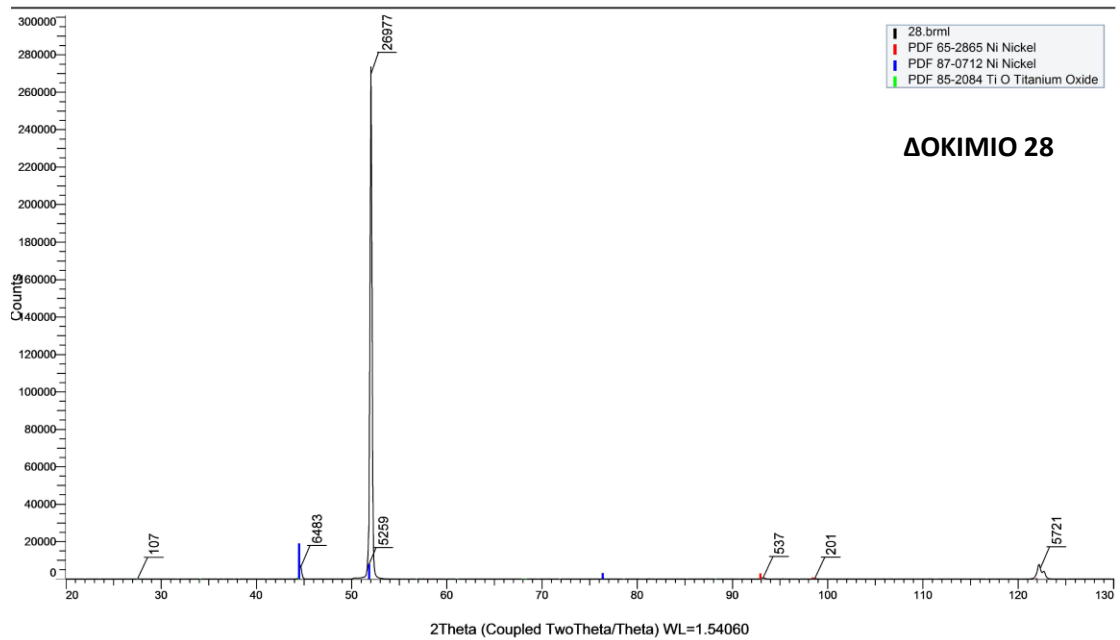
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



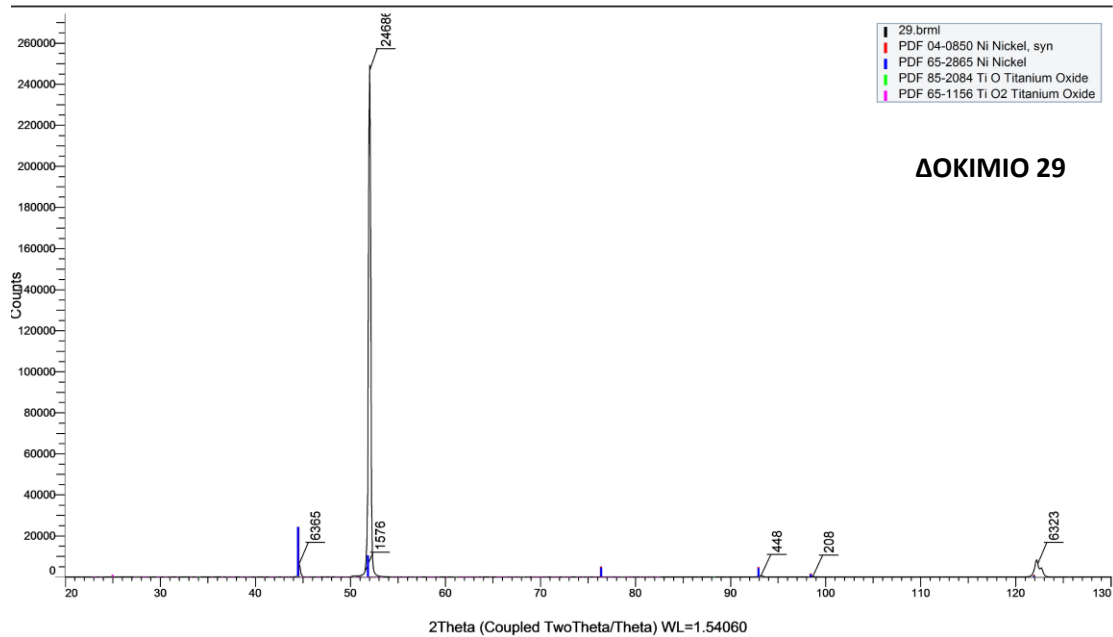
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



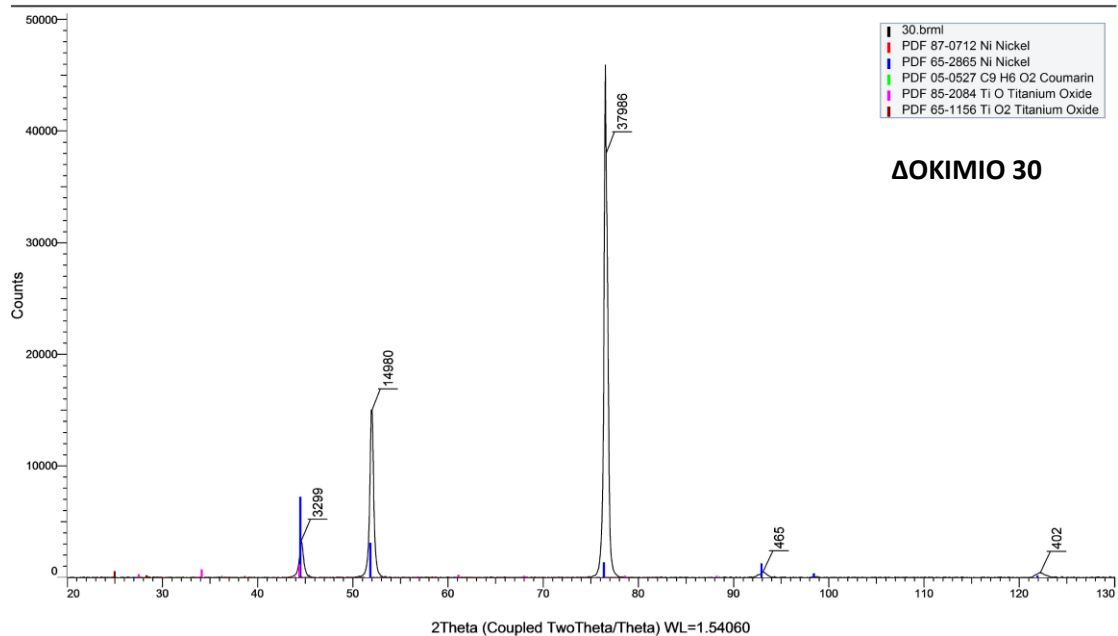
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



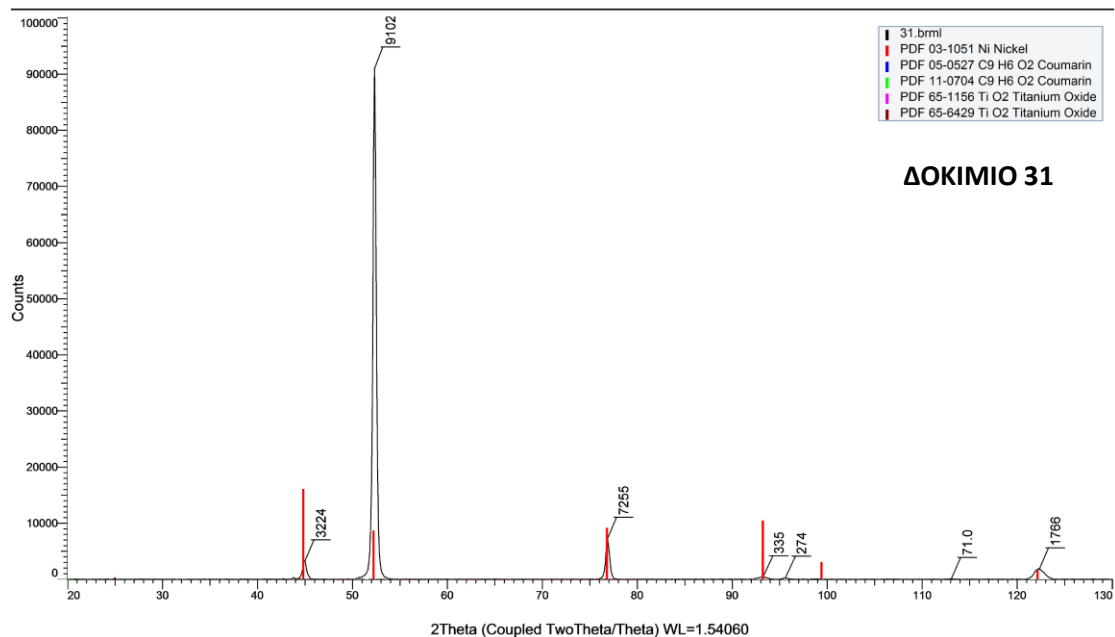
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



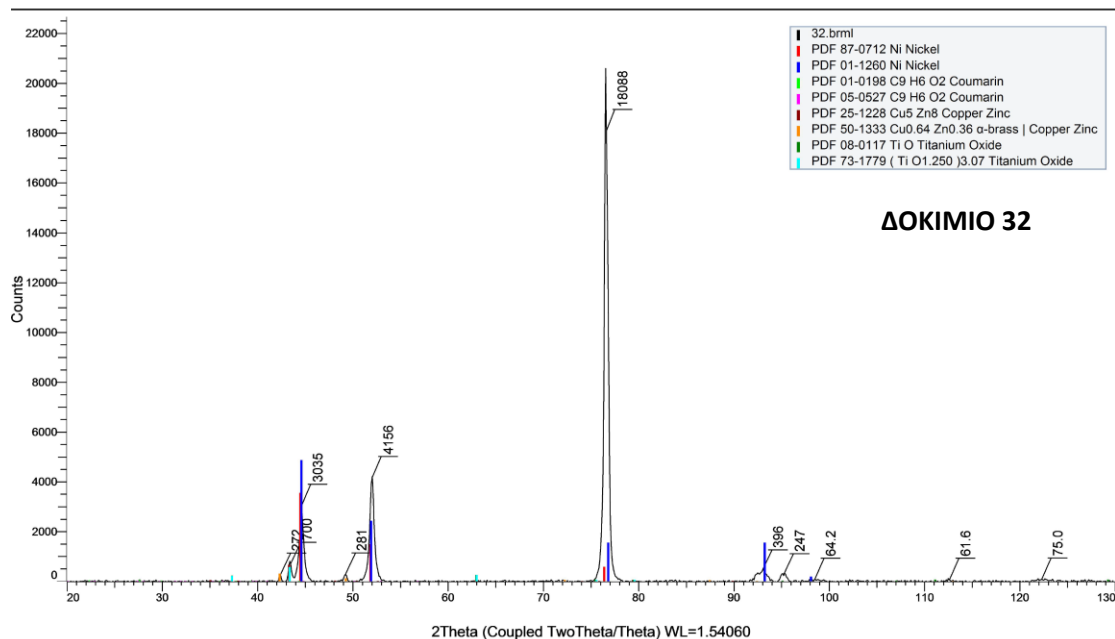
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] www.larco.gr
- [2] Δ.Κ. Υφαντής, «Υλικά Διάβρωση και Προστασία», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2005
- [3] M. Schlötter, Trans. Far. Soc., 31 (1935) 1177
- [4] N.A. Kostin, A.K.Krivtsov, V.S. Abdulin, V.A. Zabludovskii, Elektrokimiya, 18 (1982) 210
- [5] K. Muller, Met. Finishing, 57(4) (1959) 80
- [6] H. Braun, Electroplat. and Metal Finish., 15 (1962) 398
- [7] V. Kohlschutter, Trans. Am. Electrochem. Soc., 45 (1924) 229
- [8] R.B. Fischer, C. E. Ring, Plating, 11(1956) 1338
- [9] C. Chaupart, *Diplome d'Etudes Superieures*, Paris (1968)
- [10] W. R. Meyer, A. Philips, Trans. Am. Electrochem. Soc., 73 (1938) 377
- [11] G. L. Clarck, S. H. Simonsen, J. Electrochem. Soc., 98 (1952) 110
- [12] F. Denise, H. Leidheiser Jr, J. Electrochem. Soc., 100 (1953) 490
- [13] R. Weil, R Raquin, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 87
- [14] H.J. Read, Plating, 6 (1962) 602
- [15] J.O. Bockris, G.A. Razumney, «*Fundamental Aspects of Electrocrystallization*», Plenum Press, New York (1967)
- [16] S. E. Beacom, B. J. Riley, J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 309
- [17] P. Janet, N. Ibl, H.E. Hintermann, Electrochimica Acta, 12 (1967) 781
- [18] H. Brown, Plating, 55 (1968) 1047
- [19] R. Wiart, These d' Etat, Paris (1968), R. Wiart, Oberflache Surface 9 (1968) 218, 241, 275
- [20] M. Froment, G. Maurin., J. Thevenin, Comptes Rendus Acad. Sci., 266 C (1968) 1125
- [21] T. A. Costavaras, *Thèse de 3ème cycle*, Paris 1971
- [22] A. H. Durose, Proceedings of "Interfinish", Hanovre (1968) 54

- [23] Yuan Xuetao, Wang Yu, Sun Dongbai, Yu Hongying, *Surface and Coatings Technology*, 202(9) (2008) 1895-1903
- [24] T. A. Costavaras, M. Froment, A. Hugot-Le Golf, C. Georgoulis, *J. Electrochem. Soc.*, 7 (1973) 867
- [25] Α. Βούρος, «*Επίδραση Οργανικών Προσθέτων στη Δομή και τις Ιδιότητες των Ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων Νικελίου*», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ (1998)
- [26] C.G. Fick, J.D. Prince, *Trans. Electrochem. Soc.*, 54 (1982) 10
- [27] G.D. Spenceley, *BISRA Report MW/INT 10* (1962) 10
- [28] M. Ohring, *Engineering Materials Science*, Academic Press, USA (1995) 471-472, 484-486
- [29] Γ. Ζολώτας, *Διπλωματική Εργασία*, ΕΜΠ (2008)
- [30] J.P. Celis, J.R. Roos, *Reviews on Coatings and Corrosion*, V(1-4) (1982) 30
- [31] J.P. Roos, J.P. Celis, J.Fransaer, C. Buelens, *JOM*, 42 (11) (1990) 60
- [32] G.R. Lakshminarayanan, E.S. Chen, F.K. Sauter, *Plat. Surf. Fin.*, 63 (1976) 38
- [33] V.O. Nwoko, L.L. Shreir, *Corrossion*, 31 (1975) 252
- [34] B.P. Cameron, J.A. Carew, J. Foster, *Proc. 10th Inter. Congr. Metal Finishing*, (1980) 219
- [35] F.K Sautter, *J. Electrochem. Soc.*, 110(6) (1963) 557
- [36] K. Naitoh, S.Matsumura, K. Araki, *Proc. 10th Inter. Congr. Metal Finishing*, (1980) 224
- [37] M. Taya, R.J. Arsenault, *Metal Matrix Composites-Thermomechanical Behavior*, Pergamon Press (1989), 1-8, 17, 101-109, 113-173, 160-161, 177-207
- [38] W. Metzger, R. Ott, *Galvanotechnik*, 61 (1970) 12
- [39] M. Ruimi, R. Martinou, *Proc. of "Interfinish"*, Paris (1988) 12
- [40] T.W. Tomaszewski, R.J. Claus, H. Brown, *Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, 50 (1963) 169
- [41] V.P. Greco, W. Baldauf., *Plating*, 55 (1968) 250
- [42] O. Berkh, A. Bodnevas, J. Zahavi, *Plat. Surf. Finish.*, 82(11) (1995) 62

- [43] I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaer, J.P. Celis, Corrosion Science 45 (2003) 1173
- [44] I. Garcia, J. Fransaer, J.P. Celis, Surf. Coat. Techn., 148 (2001) 171
- [45] E.J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 413
- [46] P.K.N. Barlett, Industrial Training Report AKZO, Arnhem (1980) 10
- [47] <http://www.amichemcorp.com>
- [48] Ο. Μουσλή, Μεταπτυχιακή Εργασία «Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Ni-μικροZrO₂ και Ni-νανοZrO₂», ΕΜΠ (2011)
- [49] Podlaha, E.J., Landolt, D., Electrochem. Soc., 139 (1992) 413
- [50] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 371
- [51] Α. Μπούτσικου, Ο. Λαθύρη, Κ. Κόλλια και Β. Κασελούρη, Πρακτικά 3^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Κεραμικών, Αθήνα (12-13/12/ 2002) 157-166
- [52] P. Angerer, H. Simunkova, E. Schafler, M.B. Kerber, J. Wosik, G.E. Nauer, Surface & Coatings Technology 203 (2009) 1438-1443
- [53] M.M. Dardavila, C. Kollia, Proc. of 6th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids-DSL 2010, Paris, France (5-7 July 2010)
- [54] F.Y Hou, W. Wang, H.T. Guo, Applied Surface Science 252 (2006) 3812
- [55] Ο. Μουσλή, Μ.Μ. Δαρδαβίλια, Κ. Κόλλια, Πρακτικά 8ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Θεσ/νίκη 26-28 Μαΐου 2011
- [56] M.J. Kim, J.S. Kim, D.J. Kim and H.P. Kim, Met. Mater. Int., 15(5) (2009) 789-795
- [57] V.O. Nwoko, L.L. Sheir, Corrosion 31 (1975) 252
- [58] B.P. Cameron, J.A. Carew, J. Foster, Proc. 10th Inter. Congr. Metal Finishing, 1980, 219
- [59] F.J. Jr. Anders, G.B. Alexander, W.S. Wartel, Met. Prog. 82 (1962) 88
- [60] K Naitoh, S. Matsumura, K. Araki, , Proc. 10th Inter. Congr. Metal Finishing, (1980) 224

- [61] G.T. Rogers, K.J. Taylor, *Electrochimica Acta*, 8 (1963) 12 887
- [62] G.T. Rogers, K.J. Taylor, *Electrochimica Acta*, 11 (1966) 1685
- [63] J.L. Marti, G. P. Lanza, *Plating* 56 (1969) 377
- [64] N. Spyrellis, Πρακτικά 9^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας', Αθήνα Α (1984) 279
- [65] E. Raub, *Zeitschrift Metallforschung*, 2 (1947) 87
- [66] A. Brenner, C. W. Jennings, *Proc. Am. Electroplaters Soc.*, 35 (1948)
- [67] R. J. Kendrick, *Trans. Inst. Met. Finishing*, 42 (1964) 235
- [68] G.C. Ye, K.S. Kim, *The Journal of the Metal Finishing Society of Corea*, 16(1) (1983)
- [69] Α. Αργυρίου, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ (1988)
- [70] G. Raichevski, *Zashch. Met.*, 17(6) (1981) 719
- [71] V.A. Zabludovskii, *Zashch Met.*, 19(5) (1983) 818
- [72] C. Kollia, C. Patta, P. Vassiliou and V. Kasselouri «*Ni/TiO₂ composite electrocoatings*», *Revista de Metalurgia, Madrid, Special Volume* (2005) 227-231
- [73] S.S. Bhogal, V. Kumar, S.S. Dhama and B.S. Pabla, «*Preparation and properties of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coating*», *J. Electrochem. Sci. Eng.* 5(1) (2015) 37-45, doi: 10.5599/jese.135
- [74] G. Yilmaz, G. Hapçı Ağaoğlu, G. Orhan, «*Ni/TiO₂ Nanocomposite Coating Prepared by Direct and Pulse Current Methods*», 18th International Metallurgy & Materials Congress IMMC (2016)
- [75] I. Birlik, N. Funda Ak Azem, M. Toparli, E. Celik, T. Koc Delice, S. Yildirim, O. Bardakcioglu and T. Dikici, «*Preparation and characterization of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings produced by electrodeposition technique*» (2016) doi: 10.3389/fmats.2016.00046
- [76] Nickel Plating Handbook 2014, www.nickelinstitute.org
- [77] Γ. Ξενούλης, «*Το τιτάνιο και οι εφαρμογές του*», Διπλωμ. Εργασία ΕΜΠ (2014)
- [78] J. Bruenton, «*Pharmacognosy, Phytochemistry, Medicinal Plants*», Second Edition, Intercept Ltd, London, 1999

- [79] R.D.H. Murray, J. Mendez, and S.A. Brown, «*The Natural Coumarins*», John Wiley & Sons, New York, 1982
- [80] R.O' Kennedy and R.D. Thornes, «*Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action*». JohnWiley & Sons, England, 1997
- [81] F. Borges, F. Roleira, N. Milhazes, L. Santana and E. Uriarte, «*Simple Coumarins and Analogues in Medical Chemistry: Occurrence, Synthesis and Biological Activity*», *Current Med. Chem.*, 12 (2005) 887-916
- [82] A. Vogel, *Gilbert's Am. Phys.*, 64 (1820) 161
- [83] B.G. Lake, «*Coumarin Metabolism, Toxicity and Carcinogenicity: Relevance for Human Risk Assessment*», *Food and Chemical Toxicology* 37 (1999) 423-453
- [84] R.O' Kennedy, R. Douglas Thornes, «*Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action*», John Wiley and Sons, 1997, ISBN 0-471-96997-4
- [85] J.R.S. Hoult and M. Payat, «*Pharmacological and Biochemical Actions of Simple Coumarins: Natural Products with Therapeutic Potential*», *Gen. Pharmac.*, 27 (1996) 713-722
- [86] N.N. Farshori, M.R. Banday, A. Ahmad, A.U. Khan, A. Rauf, «*7-Hydroxy-coumarin derivatives: synthesis, characterization and preliminary antimicrobial activities*», *Med. Chem. Res.*, 20 (2011) 535-541
- [87] L.M. Kabeya, C.N. Fuzissaki, S.H. Taleb-Contini, A.M. da C. Ferreira, Z. Naal, E.O.L. Santos, A.S.G. Figueiredo-Rinhel, A.E.C.S. Azzoloni, R.B. Vermelho, A. Malvezzi, A.T.-do Amaral, J.L.C. Lopes, Y. Maria Lucisano-Valim, «*7-Hydroxy-coumarin modulates the oxidative metabolism, degranulation and microbial killing of human neutrophils*», *Chemico-Biological Interactions*, 206 (2013) 63-75
- [88] J. Macheras, D. Vouros, C. Kollia, N. Spyrellis, *Trans. I. M. F.*, 74(2) (1996) 55.