



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

*Ηλεκτρολυτική συναπόθεση
νανο – σωματιδίων SiC σε μήτρα
Ni – P : Δομή και Μηχανικές ιδιότητες*

Διπλωματική εργασία
Κωνσταντίνου Ρήγα

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια :
Ε. Α. Παυλάτου
Επίκ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2011

Αφιερώνεται στην οικογένεια
μου που με έκανε αυτόν που
είμαι, στον εαυτό μου και σ'
αυτούς με τους οποίους
συνεργάστηκα

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία, που αφορούσε την παρασκευή και το χαρακτηρισμό των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/nano-SiC πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας κατέστη δυνατή χάρη στη βοήθεια και τη συμβολή πολλών ανθρώπων, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επικ. Καθηγήτρια κ. Ευαγγελία Παυλάτου για την υποστήριξή της, τη βοήθειά της και την καθοριστική συμβολή της κατά την ολοκλήρωση και τη διόρθωση αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια κ. Α. Μουτσάτσου και τον Αν. Καθηγητή κ. Κ. Χαριτίδη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην Δρ. Χημικό Μηχανικό. Π. Γύφτου και στον Δρ. Χημικό Μηχανικό Αλέξανδρο Ζώικη – Καραθανάση για το χρόνο που διέθεσαν και τη βοήθεια που μου πρόσφεραν μέσα από τις γνώσεις τους και την εμπειρία τους κατά την εκτέλεση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας.

Ένα ευχαριστώ επίσης οφείλω στον Δρ. Πέτρο Σχοινά και στον Δρ. Δημήτρη Βασιλακόπουλο για την πολύτιμη βοήθεια τους κατά την χρήση των οργάνων SEM και XRF αντίστοιχα.

Τέλος, το πιο μεγάλο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου και στους φίλους μου, που χωρίς την δική τους υποστήριξη δεν θα ήταν δυνατό να ολοκληρωθεί η παρούσα διπλωματική.

Η παρούσα εργασία παρουσιάσθηκε στο 8^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής που πραγματοποιήθηκε στη Θεσσαλονίκη τον Μάιο του 2011 με τίτλο «*Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανο- και μικρο- σωματιδίων SiC σε μήτρα Ni-P : Δομή και Μηχανικές Ιδιότητες*».

Περίληψη

Η συνεχόμενη εξέλιξη της τεχνολογίας, καθώς και οι απαιτήσεις που δημιουργούνται από αυτή, δημιουργούν την ανάγκη βελτιστοποίησης των μηχανολογικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε αυτές. Ιδιαίτερης σημασίας φαίνεται πως είναι οι ιδιότητες των μεταλλικών επιφανειών, εξαιτίας της αλληλεπίδρασής τους με το περιβάλλον.

Η ικανοποίηση των απαιτήσεων για ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες έχουν φέρει στο προσκήνιο, τόσο σε ερευνητικό όσο και σε τεχνολογικό επίπεδο, τις μεταλλικές επικαλύψεις. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μεταλλικές επικαλύψεις κράματος νικελίου – φωσφόρου, ενώ σταδιακά παρασκευάζονται και μελετώνται οι σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni – P.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni-P/nano-SiC, από τροποποιημένο λουτρό τύπου Watts, με χρήση τόσο συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος σε συγκεκριμένες παραμέτρους (duty cycle 50 %, $\nu=0.01-100$ Hz, pH=1.5-4). Ο στόχος της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η μελέτη της μορφολογίας, της δομής, της σύστασης, της μικροσκληρότητας και της τριβολογικής συμπεριφοράς των παραγόμενων επικαλύψεων ως συνάρτηση των επιβαλλόμενων συνθηκών ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης (pH, τύπος και παράμετροι ρεύματος: συνεχές και παλμικό).

Από τα πειραματικά αποτελέσματα των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/nano-SiC προέκυψε πως υπάρχει εξάρτηση του ποσοστού συναπόθεσης νανοσωματιδίων SiC από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης, καθώς αποδείχθηκε ότι το ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων SiC εξαρτάται ισχυρά από την τιμή pH.

Επίσης, το ποσοστό φωσφόρου στη μήτρα μειώθηκε με την αύξηση του ποσοστού SiC στο απόθεμα, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των σωματιδίων SiC, τα οποία πιθανόν παρεμποδίζουν την παραγωγή της φωσφίνης σύμφωνα με τον έμμεσο μηχανισμό δημιουργίας του κράματος Ni-P.

Παρατηρήθηκε ακόμα, ότι οι σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/nano-SiC που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σε $\text{pH} \leq 2.5$ χαρακτηρίζονται

από άμορφη δομή, ενώ αντίθετα οι σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάζονται σε $\text{pH} \geq 3.5$ μεταβαίνουν σε νανοκρυσταλλική κατάσταση. Γενικά, διαπιστώθηκε ότι η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος φαίνεται να επιφέρει αλλαγή και στην επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πιο ομοιόμορφες και πιο λείες επιφάνειες.

Ακολούθως, μελετήθηκαν οι τιμές της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων Ni-P/nano-SiC που έχουν παρασκευαστεί σε συγκεκριμένες συνθήκες επιβολής παλμικού ρεύματος και έδειξαν ότι με αύξηση της συχνότητας εμφανίζεται η μέγιστη τιμή μικροσκληρότητας επικάλυψης. Γενικά, οι τιμές μικροσκληρότητας όλων των αποθεμάτων Ni-P/SiC κυμαίνονται μεταξύ 500 και 640 HV. Στις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σημειώνεται σταδιακή αύξηση της μικροσκληρότητας καθώς αυξάνεται το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η παρατηρούμενη αύξηση μικροσκληρότητας μπορεί να αποδοθεί στη σταδιακή μετάβαση της άμορφης δομής της κραματικής μήτρας Ni-P σε νανοκρυσταλλική λόγω της αύξησης του pH.

Επιπροσθέτως, διαπιστώθηκε ότι μεταξύ της μικροσκληρότητας των σύνθετων επικαλύψεων και του ποσοστού συναπόθεσης ναμοσωματιδίων SiC δεν υπάρχει σημαντική συσχέτιση. Από την άλλη, διαπιστώθηκε ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό του φωσφόρου μειώνεται η τιμή της μικροσκληρότητας των σύνθετων επικαλύψεων.

Όσον αφορά στην τριβολογική μελέτη των αποθεμάτων διαπιστώθηκε ότι ο συντελεστής τριβής αυξάνεται αυξανόμενης της συχνότητας του παλμικού ρεύματος, που πιθανότατα συνδέεται με τη μη ομοιόμορφη διασπορά των ναμοσωματιδίων SiC στη μεταλλική μήτρα. Επίσης, η αύξηση του pH επιφέρει μείωση του συντελεστή τριβής των αποτιθέμενων τόσο υπό συνεχές όσο και υπό παλμικό ρεύμα λόγω της μεταβολής της δομής των επικαλύψεων.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι η επικάλυψη που έχει παρασκευαστεί σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος παρουσιάζει σχετικά υψηλό συντελεστή όγκου φθοράς σε σύγκριση με τα αποθέματα που προήλθαν με την εφαρμογή της παλμικής απόθεσης, ενώ σημειώνεται, επίσης, ότι ο συντελεστής όγκου φθοράς

μειώνεται με αύξηση της συχνότητας παλμών. Προκύπτει, επίσης, ότι η αύξηση της μικροσκληρότητας οδηγεί σε μείωση της φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης.

Τέλος όσον αφορά στους μηχανισμούς φθοράς των επικαλύψεων Ni-P/nano-SiC που υπέστησαν τις τριβολογικές δοκιμές, τα αποτελέσματα των τριβολογικών δοκιμών υποδεικνύουν ότι τα αποθέματα παρουσιάζουν φθορά λόγω εκτριβής και πρόσφυσης, ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός προστατευτικού στρώματος, το οποίο συντίθεται από τα οξειδωμένα προϊόντα τριβής.

Abstract

The ongoing evolution of technology as well as the resulting demands creates the need for optimization of engineering materials. Especially, of crucial importance seems to be the properties of metal surfaces due to their interaction with the environment. Both research and technology focus on the development of coatings that can fulfill this demand for enhanced mechanical properties. Among the plethora of used metallic and composite coatings, Ni-P alloy and Ni-P composite coatings have attracted the interest of research for industrial applications.

In this diploma thesis, Ni-P/nano-SiC electrolytic composite coatings were produced under direct and pulse plating conditions (duty cycle 50 %, frequency=0.01–100 Hz, pH=1.5–4). The aim of this work was to study the effect of imposed conditions of electrolytic co-deposition (pH, type of current, current parameters) on the morphology, structure, composition, microhardness and the tribological performance of the produced composite alloy coatings.

The experimental results concerning the Ni-P/nano-SiC composite coatings revealed that there is a dependence of the percentage of codeposited nanoparticles SiC on the pH value of the electrolytic bath. Moreover, the presence of nanoparticles SiC seems to inhibit the production of phosphine according to the indirect mechanism of alloy Ni-P production and thus, increased co-deposition rate of SiC nanoparticles were accompanied by a decrease of phosphorous content in the matrix.

Composite coatings Ni-P/nano-SiC produced under pulsed current conditions and $\text{pH} \leq 2.5$ are characterized by an amorphous structure, while those produced at $\text{pH} \geq 3.5$ seems to exhibit a nanocrystalline one. Overall, it was found that the application of pulsed current affects the surface morphology of composite coatings resulting to the production of more uniform and smoother coatings in comparison to those produced under direct current conditions.

The study of mechanical properties and specifically the microhardness measurements revealed that the coatings that were produced by utilizing high frequency pulse plating exhibited the highest microhardness. In general, the microhardness values of the produced coatings ranged between 500 and 640 HV.

Composite coatings produced utilizing pulsed current revealed a dependence of the microhardness on the pH of the electrolytic bath. Specifically, as the pH was increased gradually, the microhardness values also increased. This increase could be attributed to the transition of the amorphous phase of the Ni-P alloy matrix to the nanocrystalline structure.

Furthermore, it seems that there is no a straight dependence between microhardness values of composite coatings and the percentage of co-deposited SiC nanoparticles. However, it was found that increase of phosphorus content leads to a decrease of the microhardness values.

Regarding the tribological performance of the composite coatings, it was found that the coefficient of friction increased when the frequency of applied pulses increased. Probably this could be associated with a non-uniform dispersion of SiC nanoparticles in the metal matrix. Moreover, when pH was increased the friction coefficient of the coatings was reduced both for coatings produced under direct and pulse current conditions as a consequence of changes in the structure of coatings.

Moreover, it was observed that the coatings produced under direct current conditions had a relative high wear rate in comparison with the coatings produced in pulse current regime. The coefficient or wear rate decreases with increasing values of applied pulse frequency. Also, increased microhardness leads to a reduction of wear rate values and of sliding friction coefficient.

Finally, regarding the wear mechanisms in composite coatings Ni-P/nano-SiC during tribological tests, observation of the wear tracks utilizing SEM and EDAX techniques indicate that the coatings exhibited abrasion and adhesion wear, while simultaneously a formation of protective layer was observed that consists of oxidized products of friction.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	<i>i</i>
Περίληψη	<i>iii</i>
Abstract.....	<i>vii</i>
Περιεχόμενα.....	<i>ix</i>
Κεφάλαιο 1 ^ο	- 1 -
Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις	- 1 -
1.1. Ηλεκτρόλυση - Ηλεκτρολυτικό Κελί.....	- 1 -
1.2. Νόμοι της ηλεκτρόλυσης	- 3 -
1.3. Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα.....	- 4 -
1.4. Φαινόμενα μεταφοράς	- 6 -
1.4.1. Φαινόμενα προσρόφησης στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια	- 6 -
1.4.2. Φαινόμενα μεταφοράς σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα	- 9 -
1.5. Μεταλλικές επικαλύψεις	- 10 -
1.5.1. Βασικά στοιχεία μεταλλικών επικαλύψεων	- 10 -
1.5.2. Ηλεκτρόδιο εργασίας	- 11 -
1.5.3. Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική επικάλυψη	- 12 -
1.5.4. Είδη εφαρμοζόμενων ρευμάτων.....	- 13 -
1.6. Ηλεκτρολυτικές αποθέσεις.....	- 15 -
1.6.1. Ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων	- 15 -
1.6.2. Ηλεκτρολυτική απόθεση κραμάτων	- 16 -
1.6.3. Ηλεκτρολυτική απόθεση κράματος Ni-P	- 20 -
1.7. Παράμετροι ηλεκτρολυτικής απόθεσης.....	- 24 -
1.7.1. Κυριότεροι παράγοντες.....	- 24 -
1.7.2. Δευτερεύοντες παράγοντες.....	- 27 -
Βιβλιογραφία 1 ^{ου} κεφαλαίου.....	- 29 -
Κεφάλαιο 2 ^ο	- 33 -
Σύνθετες Επικαλύψεις	- 33 -

2.1. Σύνθετα υλικά.....	- 33 -
2.2. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας.....	- 35 -
2.3. Ηλεκτρολυτική συναπόθεση	- 36 -
2.3.1. Παράμετροι που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική συναπόθεση	- 37 -
2.3.2. Μηχανισμοί και μοντέλα συναπόθεσης ενισχυτικών σωματιδίων.....	- 43 -
2.4. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Ni-P/SiC	- 51 -
2.4.1. Ενισχυτικά μέσα.....	- 52 -
2.4.2. Μορφολογία και δομή.....	- 53 -
2.4.3. Ιδιότητες	- 55 -
2.5. Σύνθετες μη ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Ni – P	- 56 -
Βιβλιογραφία 2 ^{ου} Κεφαλαίου	- 59 -
Κεφάλαιο 3^ο.....	- 63 -
Μηχανικές Ιδιότητες Αποθεμάτων	- 63 -
3.1. Μηχανικές ιδιότητες	- 63 -
3.1.1. Εισαγωγή στις ιδιότητες των υλικών	- 63 -
3.2. Σκληρότητα.....	- 65 -
3.2.1. Μέθοδοι μέτρησης σκληρότητας.....	- 65 -
3.2.2. Μηχανισμοί σκλήρυνσης.....	- 66 -
3.3. Τριβή.....	- 71 -
3.3.1. Ορισμός.....	- 71 -
3.3.2. Είδη τριβής.....	- 73 -
3.3.3. Τριβολογία.....	- 74 -
3.4. Φθορά.....	- 76 -
3.4.1. Ορισμός.....	- 76 -
3.4.2. Μηχανισμοί φθοράς.....	- 77 -
Βιβλιογραφία 3 ^{ου} Κεφαλαίου	- 85 -
Κεφάλαιο 4^ο.....	- 87 -
Πειραματική Διαδικασία	- 87 -
4.1. Πειραματική διάταξη.....	- 87 -
4.2. Συνθήκες παρασκευής επικαλύψεων μήτρας Ni – P	- 91 -
4.2.1. Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού.....	- 91 -

4.2.2. Συνθήκες ηλεκτρόλυσης	92 -
4.2.3. Ενισχυτικό μέσο σύνθετων επικαλύψεων	94 -
4.3 Μέθοδοι προσδιορισμού δομής και μορφολογίας των αποθεμάτων	95 -
4.3.1. Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	95 -
4.3.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	98 -
4.3.3. Φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDAX)	100 -
4.3.4. Φθορισμός ακτίνων X (XRF)	101 -
4.4 Μέθοδοι προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων των αποθεμάτων	102 -
4.4.1. Σκληρότητα μεταλλικής επιφάνειας	102 -
4.4.2. Μέτρηση συντελεστή τριβής ολίσθησης.....	105 -
4.4.3. Μέτρηση του συντελεστή όγκου φθοράς.....	107 -
Βιβλιογραφία 4 ^{ου} Κεφαλαίου	108 -
Κεφάλαιο 5^ο.....	- 109 -
Περιεκτικότητα – Μορφολογία – Δομή Σύνθετων Επικαλύψεων Ni–	
P/SiC	- 109 -
5.1. Συνοπτική πειραματική διαδικασία.....	109 -
5.1.1. Διερευνητικά πειράματα	109 -
5.2. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni–P/SiC	113 -
5.2.1. Ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων SiC	114 -
5.2.2. Ποσοστό συναπόθεσης P στη μήτρα των αποθεμάτων Ni–P/SiC.....	117 -
5.3. Διερεύνηση της επίδρασης του pH στην ηλεκτροαπόθεση.....	120 -
5.4. Μορφολογία – Δομή σύνθετων επικαλύψεων Ni – P / SiC.....	123 -
5.4.1. Μορφολογία των επικαλύψεων Ni–P/SiC.....	123 -
5.4.2. Δομή των επικαλύψεων Ni–P/SiC.....	131 -
Βιβλιογραφία 5 ^{ου} Κεφαλαίου	137 -
Κεφάλαιο 6^ο.....	- 139 -
Μηχανικές Ιδιότητες Σύνθετων Επικαλύψεων Ni–P/SiC.....	- 139 -
6.1. Μικροσκληρότητα σύνθετων επικαλύψεων Ni–P/SiC	139 -
6.2. Τριβολογική συμπεριφορά σύνθετων επικαλύψεων Ni–P/SiC	147 -
6.2.1. Συντελεστής τριβής ολίσθησης	148 -
6.2.2. Φθορά λόγω τριβής ολίσθησης.....	154 -

6.3. Μηχανισμοί φθοράς σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/SiC	- 156 -
Βιβλιογραφία 6 ^{ου} Κεφαλαίου	- 161 -
Κεφάλαιο 7^ο.....	- 163 -
Συμπεράσματα – Προοπτικές	- 163 -
7.1. Συμπεράσματα	- 163 -
7.2. Προοπτικές μελλοντικής έρευνας	- 166 -

Κεφάλαιο 1^ο

Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις

1.1. Ηλεκτρόλυση - Ηλεκτρολυτικό Κελί

Η **ηλεκτρόλυση** είναι το χημικό φαινόμενο που δημιουργείται όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη και κατά τη διάρκεια του οποίου ο ηλεκτρολύτης διασπάται.

Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα σε ένα δοχείο που ονομάζεται **ηλεκτρολυτικό κελί**, στο οποίο τοποθετείται το διάλυμα ή το τήγμα ηλεκτρολύτη – το οποίο από εδώ και στο εξής στην παρούσα εργασία θα αναφέρεται ως **ηλεκτρολύτης** - και βυθίζονται δύο **ηλεκτρόδια** - από μέταλλο, γραφίτη ή ακόμη και από ημιαγώγιμα υλικά - τα οποία ενώνονται με τους πόλους μιας ηλεκτρικής πηγής.

Στη μάζα του ηλεκτρολύτη περιέχονται ελεύθερα ιόντα που μπορούν να κινηθούν προς οποιαδήποτε κατεύθυνση. Τα κατιόντα κινούνται προς το μέρος όπου είναι τοποθετημένο το αρνητικό ηλεκτρόδιο – το ηλεκτρόδιο δηλαδή που ενώθηκε με τον αρνητικό πόλο της πηγής – ενώ τα ανιόντα έλκονται αντίστοιχα από το θετικό ηλεκτρόδιο – αυτό που ενώθηκε με το θετικό πόλο της πηγής.

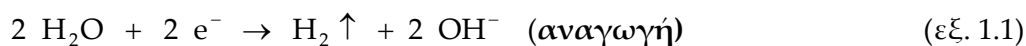
Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο – το οποίο ονομάζεται **κάθοδος** - τα κατιόντα προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και εξουδετερώνεται το φορτίο τους. Η μετατροπή αυτή ονομάζεται **αναγωγή**. Αντίθετα, στο θετικό ηλεκτρόδιο - που ονομάζεται **άνοδος** - τα ανιόντα αποβάλλουν τα επιπλέον ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται. Η μετατροπή αυτή ονομάζεται **οξειδωση**.

Τα ουδέτερα αυτά άτομα που προκύπτουν, τόσο από την αναγωγή των κατιόντων όσο και από την οξειδωση των ανιόντων, είτε ενώνονται μεταξύ τους είτε

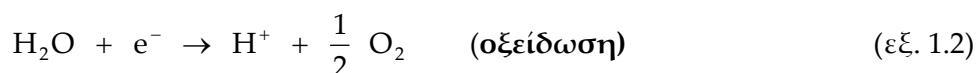
αντιδρούν με το νερό ή ακόμα και με τα ίδια τα ηλεκτρόδια. Τονίζεται ότι οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στην περιοχή γύρω από αυτά.

Στο παραπάνω οφείλεται κι ο μηχανισμός με τον οποίο σχηματίζονται οι ηλεκτρολυτικές μεταλλικές επικαλύψεις. Πιο συγκεκριμένα, τα μεταλλικά κατιόντα αποφορτίζονται στην κάθοδο, μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα και στη συνέχεια ενώνονται και σχηματίζουν τη μεταλλική επικάλυψη. Στην περίπτωση που στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιέχονται περισσότερα από ένα κατιόντα – το ίδιο θα ισχύει και στην περίπτωση που υπάρχουν ανιόντα -, θα αποφορτιστούν πρώτα εκείνα που έχουν τη μικρότερη **τάση απόθεσης**.

Εκτός από τα ιόντα γύρω από τα ηλεκτρόδια, όμως, υπάρχουν και μόρια νερού, τα οποία ανάγονται ή οξειδώνονται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις :



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



δηλαδή, ένα μόριο νερού αποβάλλει ένα ηλεκτρόνιο και παράγεται αέριο οξυγόνο και ιόντα υδρογόνου.

Σημειώνεται, επίσης, ότι όταν τα ηλεκτρόδια δεν είναι κατασκευασμένα από αδρανές υλικό – όπως για παράδειγμα γραφίτη ή λευκόχρυσο - είναι πιθανό να οξειδωθεί η ίδια η άνοδος. Σε αυτού του τύπου τις ηλεκτρολύσεις βασίζεται η ανοδίωση του αλουμινίου και ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός των μετάλλων [1, 2].

1.2. Νόμοι της ηλεκτρόλυσης

Οι χημικές μετατροπές που συμβαίνουν σε κάθε ηλεκτρόδιο του κελιού, σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης, ως το αποτέλεσμα της μεταφοράς φορτίου στη διεπιφανειακή περιοχή, υπακούουν στους νόμους του Faraday. Οι νόμοι αυτοί, που περιγράφουν το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης, διατυπώθηκαν το 1832 από τον Faraday και αναφέρονται παρακάτω [2, 3]:

- **1^{ος} νόμος Faraday**

Ο 1^{ος} νόμος του Faraday είναι ο βασικός νόμος που εκφράζει τη σχέση που υπάρχει μεταξύ της ποσότητας του ηλεκτρικού φορτίου που διέρχεται μέσα από το ηλεκτρολυτικό κελί και του ποσού της ύλης που αντέδρασε χημικά.

Το φορτίο του ηλεκτρισμού είναι ίσο με το γινόμενο της έντασης του ρεύματος και του χρόνου που το ρεύμα αυτό διαρρέει το ηλεκτρολυτικό κύκλωμα. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση του ρεύματος και ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσό των σωμάτων που αποτίθενται στην κάθοδο ή στην άνοδο. Επίσης, για να αποθεθεί ορισμένη ποσότητα υλικού, όταν χρησιμοποιείται μεγάλη ένταση ρεύματος απαιτείται μικρότερος χρόνος ενώ όταν η ένταση είναι μικρή ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης αυξάνεται.

Σύμφωνα με το νόμο αυτό ισχύει:

$$\Delta m = K \cdot I \cdot t = K \cdot Q \quad (\text{εξ. 1.3})$$

όπου

Δm : η ποσότητα της μάζας που αντέδρασε χημικά (g)

Q : το ποσό του ηλεκτρισμού - $Q = I \cdot t$ - (Amperes · s)

I : η ένταση του ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση της δράσης (Amperes)

t : ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης (s)

K : συντελεστής αναλογίας – ηλεκτροχημικό ισοδύναμο – (g/Amperes · s)

♦ **2^{ος} νόμος Faraday**

Οι μάζες των ηλεκτροξειδούμενων ή ηλεκτροαναγόμενων ουσιών στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια από τη διέλευση ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) είναι ανάλογες των ηλεκτροχημικών – ή χημικών - τους ισοδυνάμων.

Από το νόμο αυτό είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι ποσότητες των μετάλλων ή των άλλων στοιχείων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια. Η μάζα (m), επομένως, του στοιχείου που αποτίθεται κατά την ηλεκτροαπόθεση είναι [1, 2, 3]:

$$m = \left(\frac{A}{n} \right) \cdot \left(\frac{I \cdot t}{F} \right) \quad (\text{εξ. 1.4})$$

όπου

A : το ατομικό βάρος στοιχείου

n : το φορτίο του ιόντος του στοιχείου

I : η ένταση του ρεύματος (Amperes)

t : ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης (s)

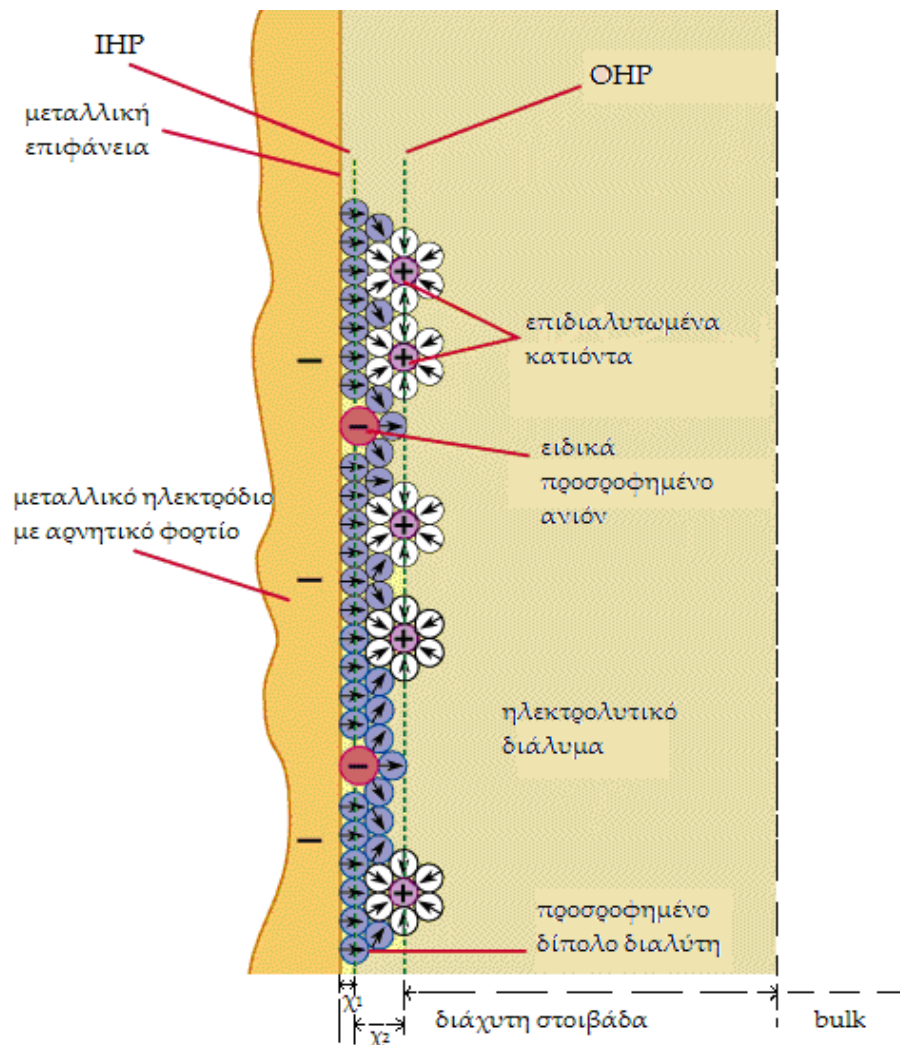
F : η σταθερά του Faraday (F = 96500 Cb)

1.3. Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα

Όταν ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο βυθίζεται σε έναν ηλεκτρολύτη δημιουργείται μια ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια που ονομάζεται **ηλεκτρική διπλοστοιβάδα**. Η δημιουργία της διπλοστοιβάδας αυτής αποδίδεται κυρίως στο γεγονός ότι τα μέταλλα τείνουν να υποβαθμιστούν ενεργειακά καθώς οξειδώνονται προς μεταλλοκατιόντα, με αποτέλεσμα ιόντα του μεταλλικού πλέγματος να μεταπηδούν στον ηλεκτρολύτη δημιουργώντας, λόγω της συσσώρευσής τους στο όριο της διεπιφάνειας προς την πλευρά του διαλύματος, μια περίσσεια φορτίου, η οποία είναι ίση και αντίθετη με το φορτίο των ηλεκτρονίων που παραμένει στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο. Παρ' όλο που σε κάθε πλευρά της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου

– ηλεκτρολύτη παρατηρείται η εμφάνιση φορτίου, η διεπιφάνεια στο σύνολό της είναι ηλεκτρικά ουδέτερη.

Σύμφωνα με τις σύγχρονες απόψεις, το εκτεινόμενο στην πλευρά του διαλύματος τμήμα της διπλοστοιβάδας αποτελείται από περισσότερα στρώματα. Πλησιέστερα στο ηλεκτρόδιο εντοπίζεται ένα μονομοριακό στρώμα από δίπολα του διαλύτη και από ειδικώς προσροφημένα ανιόντα από το διάλυμα. Αυτό το στρώμα ονομάζεται *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz* (IHP, inner Helmholtz plane). Το επίπεδο αυτό εκτείνεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου ως τη θέση των κέντρων ηλεκτρικού φορτίου των ειδικά προσροφημένων σωματιδίων του στρώματος, δηλαδή το πάχος χ_1 , όπως παριστάνεται στο σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 : Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα αρνητικά φορτισμένου ηλεκτροδίου – ηλεκτρολυτικού διαλύματος

Ύστερα από το εσωτερικό επίπεδο Helmholtz, ακολουθεί ένα στρώμα από επιδιαλυτωμένα ιόντα, το οποίο ονομάζεται **εξωτερικό επίπεδο Helmholtz** (OHP, outer Helmholtz plane), το οποίο με τη σειρά του εκτείνεται από τη θέση των κέντρων των ειδικά προσροφημένων σωματιδίων ως τα κέντρα ηλεκτρικού φορτίου των πλησιέστερων προς το ηλεκτρόδιο επιδιαλυτωμένων ιόντων που αντιστοιχεί στο πάχος χ_2 . Τα δυο αυτά επίπεδα Helmholtz αποτελούν τη **σταθερή στοιβάδα** ή **στοιβάδα Helmholtz** (Helmholtz layer).

Ακολουθώς, υπάρχει μια περιοχή που εκτείνεται πέρα από τη στοιβάδα Helmholtz και προς το εσωτερικό του διαλύματος, στην οποία επικρατούν σε ποσότητα τα ιόντα με αντίθετο φορτίο συγκριτικά με το ηλεκτρόδιο λόγω ηλεκτροστατικών έλξεων. Η περιοχή αυτή αποκαλείται **διάχυτη στοιβάδα** και το πάχος της – σε αραιά διαλύματα – μπορεί να φτάσει τα μερικά εκατοντάδες Ångströms ανάλογα με τη συγκέντρωση του διαλύματος.

Τέλος, καθώς η περιοχή εκτείνεται προς το εσωτερικό του διαλύματος – δηλαδή μακριά από τα τοιχώματα του δοχείου ή το μεταλλικό ηλεκτρόδιο – η περίσσεια φορτίου ελαττώνεται μέχρις ότου επικρατήσει απόλυτη ηλεκτροουδετερότητα. Η περιοχή αυτή ονομάζεται **bulk** [2 – 8]. Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζεται συνολικά η δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας καθώς αναπτύσσεται από την επιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου ως το εσωτερικό του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

1.4. Φαινόμενα μεταφοράς

1.4.1. Φαινόμενα προσρόφησης στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολυτικού διαλύματος υπάρχουν προσροφημένα ιόντα των συστατικών του διαλύματος.

Τα αίτια της προσρόφησης αυτής οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις του ηλεκτροδιακού υλικού με τα προσροφούμενα σωματίδια είτε με ηλεκτροστατικές

δυνάμεις – τύπου van der Waals – είτε με χημικής φύσεως δυνάμεις, ακόμα και με δυνάμεις που ασκεί σε αυτά τα σωματίδια η ζώνη αγωγιμότητας της μεταλλικής επιφάνειας. Επίσης, στη διεπιφάνεια εμφανίζονται κι άλλες αλληλεπιδράσεις, όπως ιόντος – ιόντος, ιόντος – διπόλου και διπόλου – διπόλου που ασκούνται μεταξύ των προσροφούμενων σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Εκτός των προαναφερθέντων, αξίζει να αναφερθούν και διάφοροι φυσικοχημικοί παράγοντες που συντελούν στην προσρόφηση ουδέτερων σωματιδίων στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Τέτοιοι παράγοντες είναι η περιορισμένη διαλυτότητα και η μικρή πολικότητα σε σύγκριση με το διαλυτικό μέσο.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα φαινόμενα της διεπιφανειακής προσρόφησης διακρίνονται σε :

- i. Μη ειδική προσρόφηση*
- ii. Ειδική προσρόφηση ιόντων και*
- iii. Ειδική προσρόφηση ουδέτερων σωματιδίων*

i. Μη ειδική προσρόφηση

Η προσρόφηση αυτή οφείλεται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ηλεκτροδίου – ιόντων και ηλεκτροδίου – διπόλων διαλύτη, οι οποίες έχουν ως συνέπεια τη συσσώρευση των σωματιδίων στη διεπιφάνεια.

Τα ιόντα προσροφούνται επιδιαλυτωμένα στην επιφάνεια, και με την προϋπόθεση τόσο ότι το προσροφούμενο επιδιαλυτωμένο ιόν είναι το ηλεκτροδραστικό συστατικό της αντίδρασης που πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο όσο και ότι οι αναπτυσσόμενες ηλεκτροστατικές δυνάμεις είναι μέχρι 100 φορές ισχυρότερες από τις πλευρικές αλληλεπιδράσεις ιόντος – διπόλου και διπόλου – διπόλου, μπορούν να διώχνουν εύκολα όλα τα άλλα προσροφημένα σωματίδια από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, τα επιδιαλυτωμένα ιόντα προσροφούνται σε δεύτερο στρώμα και τα κέντρα τους καθορίζουν τα όρια του εξωτερικού επιπέδου Helmholtz όπως έχει αναλυθεί παραπάνω.

Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ του ηλεκτροδίου και των διπόλων του διαλύτη είναι αρκετά ασθενέστερες από αυτές ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και τα επιδιαλυτωμένα ιόντα. Σε μεγάλες τιμές δυναμικού του ηλεκτροδίου, παρ' όλα αυτά, όλα τα δίπολα του διαλύτη προσανατολίζονται κάθετα, με αποτέλεσμα οι δυνάμεις να μεγιστοποιούνται.

ii. Ειδική προσρόφηση ιόντων

Αυτού του είδους η προσρόφηση αφορά ιόντα που μπορούν να αποβάλουν την πρώτη και κυριότερη στοιβάδα επιδιαλύτωσης τους και να προσροφηθούν χωρίς αυτήν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα ιόντα αυτά, πλέον, θα συγκρατούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με φυσική ρόφηση αλλά και με χημειορρόφηση.

Η ειδική προσρόφηση μπορεί να πραγματοποιηθεί για ιόντα σχετικά μεγάλης διαμέτρου που επιδιαλυτώνονται εύκολα από το διαλύτη. Τέτοια είναι για παράδειγμα τα ιόντα I^- , Cl^- , SCN^- , Cs^+ και αρκετά άλλα.

iii. Ειδική προσρόφηση ουδέτερων σωματιδίων

Η προσρόφηση αφόρτιστων σωματιδίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου οφείλεται σε χημικής φύσης δυνάμεις ή δυνάμεις van der Waals. Πιο συγκεκριμένα, είναι αποτέλεσμα της μικρής πολικότητας των σωματιδίων αυτών σε σχέση με το διαλύτη, της ελάχιστης διαλυτότητας τους αλλά και κατά πόσο έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν χημικό δεσμό.

Τα ειδικώς προσροφημένα ουδέτερα σωματίδια ονομάζονται **τασενεργές ουσίες** και επηρεάζουν τις χαρακτηριστικές ιδιότητες της διπλοστοιβάδας, εξαιτίας της ισχυρής προσρόφησης τους στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ωστόσο, σε μεγάλες θετικές ή αρνητικές φορτίσεις του ηλεκτροδίου οι τασενεργές ουσίες εκροφούνται από την επιφάνεια του, επειδή τα πολικότερα μόρια του διαλύτη διώχνουν τα λιγότερο πολικά μόρια της τασενεργής ουσίας.

Υπάρχουν, τέλος, και άλλες τασενεργές ουσίες, οι **παρεμποδιστές**, που είναι ηλεκτροχημικά ανενεργές και προσροφούνται εξίσου ισχυρά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου χωρίς, όμως, να δίνουν τη δυνατότητα να πραγματοποιηθούν άλλες ηλεκτροχημικές δράσεις στην περιοχή του ηλεκτροδίου όπου βρίσκονται αυτές προσροφημένες [2, 3, 7, 9].

1.4.2. Φαινόμενα μεταφοράς σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα

Όταν εφαρμοστεί ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, τότε παρατηρείται ότι στο διάλυμα αλλά και στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - διαλύματος συμβαίνουν διάφορα φαινόμενα μεταφοράς. Ειδικότερα, κατά την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου τα ιόντα του κυρίου όγκου του διαλύματος κατευθύνονται κατά μήκος των δυναμικών γραμμών του πεδίου, ανάλογα με το φορτίο τους, προς τα ηλεκτρόδια. Η κίνηση αυτή φτάνει μέχρι τα όρια της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και ονομάζεται **μετανάστευση ιόντων** (ion migration). Τα φαινόμενα μεταφοράς εμφανίζονται με διάφορους τρόπους μέσα στο διάλυμα, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι [2, 3, 7, 8, 9] :

- i. Μεταφορά μάζας με διάχυση*
- ii. Μεταφορά μάζας ή ενέργειας λόγω εφαρμογής εξωτερικών δυνάμεων*
- iii. Μεταφορά μάζας και φορτίου λόγω εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου*
- iv. Μεταφορά ενέργειας λόγω θερμότητας*

i. Μεταφορά μάζας με διάχυση

Πραγματοποιείται μεταφορά μάζας από περιοχή υψηλής συγκέντρωσης μιας συγκεκριμένης ουσίας προς την περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης ή αλλιώς, από την περιοχή υψηλότερου σε περιοχή χαμηλότερου χημικού δυναμικού της ουσίας.

Μεταφορά μάζας με διάχυση πραγματοποιείται, επίσης, και στην περίπτωση που τα ιόντα κινούνται προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει επειδή, όταν ξεκινά η απόθεση ιόντων στα ηλεκτρόδια, η συγκέντρωση τους στη διπλοστοιβάδα ελαττώνεται ενώ αντίθετα στον κύριο όγκο του διαλύματος η συγκέντρωση θεωρείται σταθερή, με συνέπεια να δημιουργείται διαφορά στη συγκέντρωση μεταξύ διπλοστοιβάδας και του κυρίου μέρους του διαλύματος.

ii. Μεταφορά μάζας ή ενέργειας λόγω εφαρμογής εξωτερικών δυνάμεων

Πραγματοποιείται μεταφορά μάζας ή ενέργειας εξαιτίας της επίδρασης εξωτερικών μηχανικών δυνάμεων, όπως είναι η μηχανική ανάδευση του ηλεκτρολύτη και η χρήση περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου.

iii. Μεταφορά μάζας και φορτίου λόγω εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου

Πραγματοποιείται όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την κίνηση ηλεκτρικά φορτισμένων ιόντων.

iv. Μεταφορά ενέργειας λόγω θερμότητας

Πραγματοποιείται λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας που υπάρχει ανάμεσα στο σύστημα και το περιβάλλον του.

1.5. Μεταλλικές επικαλύψεις

1.5.1. Βασικά στοιχεία μεταλλικών επικαλύψεων

Ως *επιμετάλλωση* ή *μεταλλική επικάλυψη* χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας, η οποία αποβλέπει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Τα επιμεταλλωμένα υλικά μπορούν να θεωρηθούν κι ως *σύνθετα υλικά*.

Πιο συγκεκριμένα, το επιφανειακό στρώμα συνιστά την *επικάλυψη*, ενώ το επικαλυπτόμενο υλικό χαρακτηρίζεται ως *υπόστρωμα*. Η επιφάνεια του υποστρώματος υποβάλλεται σε επιμελημένη κατεργασία καθαρισμού και προετοιμασίας, πριν από τη διαδικασία της επιμετάλλωσης, η οποία μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το είδος του μετάλλου που πρόκειται να την επικαλύψει και την επιλεγόμενη μέθοδο επικάλυψης.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι μεταλλικών επικαλύψεων, όπως είναι η επιμετάλλωση με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων, η επιμετάλλωση με χημικές μεθόδους και η επιμετάλλωση υπό κενό. Η πιο διαδεδομένη, όμως, μέθοδος βιομηχανικής επιμετάλλωσης είναι η *ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση*. Σύμφωνα με τη

μέθοδο αυτή, με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης από εξωτερική πηγή σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί που περιέχει ανοδικό και καθοδικό ηλεκτρόδιο, λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Ειδικότερα, στο καθοδικό ηλεκτρόδιο πραγματοποιούνται δράσεις αναγωγής των ιόντων του μετάλλου που περιέχονται στο λουτρό, με συνέπεια πάνω στο ηλεκτρόδιο αυτό να αποτίθεται το αντίστοιχο μέταλλο [1].

1.5.2. Ηλεκτρόδιο εργασίας

Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί υπάρχουν, όπως έχει ήδη αναφερθεί, μια κάθοδος – το ηλεκτρόδιο εργασίας στην προκειμένη περίπτωση που μπορεί να είναι ακίνητο ή κινούμενο, μια άνοδος – ή διαφορετικά το βοηθητικό ηλεκτρόδιο – και το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Όταν το ηλεκτρόδιο της καθόδου κινείται – πιο συγκεκριμένα, εκτελεί περιστροφική κίνηση – τότε ονομάζεται περιστρεφόμενο, με πιο συνηθέστερο είδος να είναι το ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου (rotating disc electrode – RDE).

Το ηλεκτρόδιο RDE παρέχει μια σειρά πλεονεκτημάτων έναντι των υπολοίπων ηλεκτροδίων, τα οποία είναι τα εξής [8] :

- ✓ Μπορεί να λειτουργεί υπό σταθερές και καλά ελεγχόμενες υδροδυναμικές συνθήκες μεταφοράς μάζας για ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας
- ✓ Μπορεί να λειτουργεί ως μέσο ανάδευσης κρατώντας σε αιώρηση τα ενισχυτικά σωματίδια για την παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων
- ✓ Μπορεί να παρέχει ομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας ρεύματος και παράλληλα να διατηρεί στρωτή τη ροή κοντά στην επιφάνεια του για ένα μεγάλο εύρος τιμών ταχύτητας περιστροφής του
- ✓ Επιτρέπει την αποβολή των εκλυόμενων φυσαλίδων υδρογόνου που δημιουργούνται στην επιφάνεια της καθόδου εγκαίρως, παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο αποθέματα επιφανειακώς ομοιόμορφα

1.5.3. Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική επικάλυψη

Για να γίνει ηλεκτρόλυση πρέπει στους πόλους του ηλεκτρολυτικού κελιού να εφαρμοστεί ηλεκτρική τάση (V) . Η τάση αυτή είναι απαραίτητο να είναι ίση ή μεγαλύτερη από μια ορισμένη τιμή που λέγεται **τάση απόθεσης (E)**, η οποία είναι διαφορετική για κάθε ηλεκτροχημική αντίδραση. Πρέπει να τονιστεί ότι, αν η τάση της πηγής είναι μικρότερη από την τάση απόθεσης, το μέταλλο δε θα αποθεθεί.

Κατά την ηλεκτρόλυση, οι μικρές ποσότητες των υλικών που αρχίζουν να αποτίθενται στα δύο ηλεκτρόδια δημιουργούν ένα γαλβανικό στοιχείο, το οποίο εμφανίζει αντίθετο δυναμικό από την εφαρμοζόμενη τάση που επιβάλλεται. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **πόλωση των ηλεκτροδίων**. Έτσι, για να ξεκινήσει το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης, είναι απαραίτητο η τάση που εφαρμόζεται να είναι μεγαλύτερη από το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου. Ομοίως, θα πρέπει να ξεπεραστεί και η τάση που εμφανίζεται κατά τη δημιουργία αγωγίμων στρωμάτων κοντά στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Για να πραγματοποιηθεί τελικά η ηλεκτρόλυση, θα πρέπει η τάση U που εμφανίζεται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου να είναι τουλάχιστον ίση με :

$$U = E + \text{πόλωση ηλεκτροδίων} + (I \cdot R) \quad (\text{εξ. 1.5})$$

όπου

E : η τάση απόθεσης

I : η ένταση του ρεύματος

R : η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού

Τέλος, η διαφορά που υπάρχει ανάμεσα στη θεωρητική τάση απόθεσης (E) και στην τάση που εφαρμόζεται στην πραγματικότητα σε μια συγκεκριμένη αντίδραση ονομάζεται **υπέρταση**. Η τιμή της εξαρτάται από το υλικό που είναι κατασκευασμένα τα ηλεκτρόδια και από την πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει το λουτρό. Όταν στα ηλεκτρόδια ελευθερώνονται αέριες ενώσεις, η υπέρταση έχει μεγαλύτερη τιμή [5].

1.5.4. Είδη εφαρμοζόμενων ρευμάτων

Η κύρια τεχνική για την ηλεκτρολυτική παρασκευή μεταλλικών αποθεμάτων είναι η εφαρμογή **συνεχούς ρεύματος** (direct current, DC). Η ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων με χρήση συνεχούς ρεύματος συμβαίνει είτε με την επιβολή σταθερής τιμής καθοδικού δυναμικού – δηλαδή υπό **ποτενσιοστατικές** συνθήκες – είτε με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος – υπό **γαλβανοστατικές** συνθήκες αντίστοιχα [5]. Στην πρώτη περίπτωση, η κύρια παράμετρος είναι το **εφαρμοζόμενο δυναμικό**, ενώ στη δεύτερη είναι η **πυκνότητα του ρεύματος** (current density).

Για τη βελτίωση και τον έλεγχο της μορφολογίας της επιφάνειας, της δομής και των ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων εφαρμόστηκαν διάφοροι τύποι ρευμάτων, οι οποίοι έχουν το χαρακτηριστικό της περιοδικής μεταβολής τους με το χρόνο. Η σταδιακή ανάπτυξη και εφαρμογή των παλμικών ρευμάτων έδωσε νέο ενδιαφέρον στους ερευνητές, καθώς παρουσιάζουν δύο σημαντικά προτερήματα έναντι της εφαρμογής συνεχούς ρεύματος [10, 11, 12] :

- ✓ Παρέχουν τη δυνατότητα επίτευξης πολύ υψηλών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος, γεγονός που οδηγεί στην εφαρμογή υψηλότερων μέσω πυκνοτήτων ρεύματος από τις συνήθεις τιμές που παρουσιάζονται με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος. Σαν αποτέλεσμα, παρατηρείται αύξηση στο ρυθμό απόθεσης του μετάλλου
- ✓ Επηρεάζουν το φαινόμενο ρόφησης – εκρόφησης στην περιοχή του καταλύτη, αλλά και αυτό της ανακρυστάλλωσης του αποθέματος. Έτσι, παρουσιάζεται η δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες μεταβάλλοντας τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης

Υπάρχουν αρκετά είδη παλμών, όπως είναι οι τετραγωνικής, τριγωνικής και ημιτονοειδούς μορφής – τόσο σταθερής όσο και αντίστροφης φοράς για κάθε παλμό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τόσο οι τετραγωνικοί παλμοί σταθερής φοράς, στους οποίους οι παλμοί είναι απλοί καθοδικοί τετράγωνοι, όσο και οι τετραγωνικοί παλμοί αντίθετης φοράς, όπου οι παλμοί είναι τετράγωνοι και εναλλάσσονται

περιοδικά από καθοδικούς σε ανοδικούς αντιστρέφοντας με αυτόν τον τρόπο την πόλωση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.

Τα νέα στοιχεία που διαφοροποιούνται – μερικά εμφανίζονται για πρώτη φορά - στα παλμικά ρεύματα σε σχέση με αυτά του συνεχούς ρεύματος φαίνονται παρακάτω [7] :

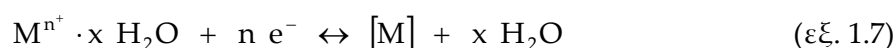
- ♦ Η **περίοδος T** του παλμού ισούται με $T = T_{on} + T_{off}$ (s), όπου T_{on} είναι ο χρόνος επιβολής του παλμού κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιείται η απόθεση, και T_{off} είναι ο χρόνος διακοπής του παλμού κατά τη διάρκεια του οποίου το σύστημα δεν διαρρέεται από το επιβαλλόμενο ρεύμα. Αντίστοιχα η συχνότητα εφαρμογής του παλμού είναι $\nu = \frac{1}{T}$ (Hz)
- ♦ Το **επί τις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής** του παλμού κατά τη διάρκεια του οποίου η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα, δηλαδή $\text{duty cycle \%} = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}}$
- ♦ Η **μέση πυκνότητα**, i_m , του ρεύματος είναι ίσο με το γινόμενο της πυκνότητας του ρεύματος κατά την επιβολή του παλμού, i_p , επί το τις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής του παλμού κατά τη διάρκεια του οποίου η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα, δηλαδή είναι
$$i_m = i_p \cdot \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \left(\frac{\text{Amperes}}{\text{μονάδα επιφάνειας}} \right) \quad (\text{εξ. 1.6})$$

Στη συγκεκριμένη εργασία εφαρμόστηκε συνεχές ρεύμα, αλλά και παλμικό ρεύμα, το οποίο ήταν της μορφής τετραγωνικών παλμών σταθερής φοράς.

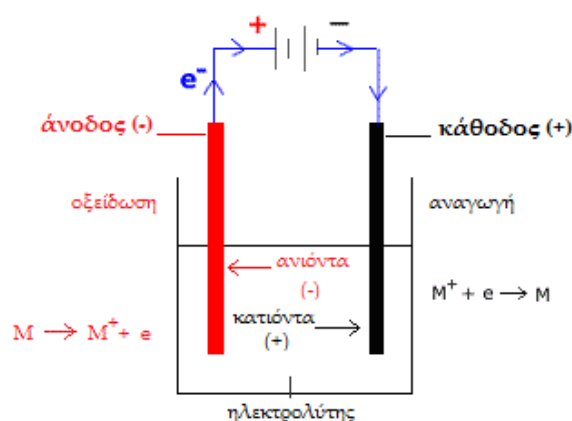
1.6. Ηλεκτρολυτικές αποθέσεις

1.6.1. Ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων

Όταν ηλεκτροαποτίθεται μέταλλο από λουτρό που περιέχει άλατά του, τότε η συνολική δράση μπορεί να εκφραστεί ως εξής (Σχήμα 1.2) :



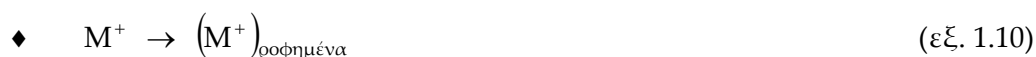
Η ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων δεν είναι μια απλή αντίδραση αποφόρτισης με μεταφορά ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο προς τα ιόντα του διαλύματος, αλλά πρόκειται για μια διαδικασία μετάβασης του ιόντος από μια φάση (διάλυμα) σε μια άλλη φάση (μέταλλο).



Σχήμα 1.2: Ηλεκτρολυτική κυψελίδα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

Έτσι, η συνολική αναγωγική δράση αποτελείται από περισσότερα του ενός στάδια. Στο πρώτο στάδιο, τα ιόντα που βρίσκονται στον κύριο όγκο του διαλύματος πλησιάζουν το καθοδικό ηλεκτρόδιο με το φαινόμενο της διάχυσης και ύστερα, προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια, μεταπίπτουν στην κατάσταση μονοσθενών ιόντων M^+ . Έπειτα, τα ιόντα αυτά μεταφέρονται και προσροφούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και τελικά, μεταπίπτουν στη μεταλλική κατάσταση με τη μεταφορά ενός ακόμα ηλεκτρονίου. Σε αυτή την κατάσταση πλέον, καταλαμβάνουν μια θέση στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό πλέγμα.

Τα τέσσερα αυτά στάδια που περιγράφηκαν παραπάνω είναι τα εξής [13] :



1.6.2. Ηλεκτρολυτική απόθεση κραμάτων

Κράμα θεωρείται το προϊόν ανάμειξης μετάλλων με μέταλλα ή αμέταλλα. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, είναι εφικτό να συναποτεθούν μέταλλα σε κράματα, τα οποία είναι αδύνατον να αποτεθούν μόνα τους, σε καθαρή κατάσταση, από τα αντίστοιχα διαλύματά τους. Επιπλέον μπορούν να αποτεθούν κράματα που έχουν ως βάση μέταλλα με μεγάλα σημεία τήξης. Ωστόσο, η μελέτη της ηλεκτροαπόθεσης των κραμάτων εμφανίζει περισσότερες δυσκολίες από τη μελέτη της ηλεκτρολυτικής απόθεσης ενός μετάλλου, λόγω των ταυτόχρονων αναγωγών δύο ή περισσότερων τύπων ιόντων.

Οι διεργασίες απόθεσης κραμάτων χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες [14, 15]:

i. **Ομαλές συναποθέσεις (normal codeposition)**

ii. **Μη ομαλές συναποθέσεις (abnormal codeposition)**

Οι ομαλές συναποθέσεις χαρακτηρίζονται από τον ποσοτικό προσδιορισμό των σχετικών αναλογιών των μετάλλων στο κράμα λαμβάνοντας υπόψη τα δυναμικά ισορροπίας των μετάλλων αυτών, όπως επίσης και από το γεγονός ότι η αναλογία του ευγενέστερου μετάλλου στο κράμα είναι μεγαλύτερη από αυτή στο διάλυμα. Αντίθετα, στις μη ομαλές απόθεσεις, δεν μπορεί να γίνει πρόβλεψη για τη σύσταση του κράματος.

Στις ομαλές συναποθέσεις περιέχονται οι παρακάτω τύποι αποθέσεων :

- **Κανονική συναπόθεση (Regular codeposition)**
- **Μη κανονική συναπόθεση (Irregular codeposition)**
- **Συναπόθεση ισορροπίας (Equilibrium codeposition)**

ενώ στις μη ομαλές συναποθέσεις περιλαμβάνονται οι εξής τύποι :

- **Ανώμαλη συναπόθεση (Anomalous codeposition)**
- **Παρακινούμενη συναπόθεση (Induced codeposition)**

- **Κανονική συναπόθεση**

Η κανονική συναπόθεση είναι μια διεργασία η οποία ελέγχεται από το φαινόμενο της διάχυσης. Οι επιδράσεις των διαφόρων παραμέτρων στη σύσταση του αποθέματος καθορίζονται από τις αλλαγές που γίνονται στη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στη στοιβάδα διάχυσης του καθοδικού ηλεκτροδίου, οι οποίες προβλέπονται από τη θεωρία διάχυσης. Το ποσοστό του ευγενέστερου - ή αλλιώς ηλεκτροθετικότερου - μετάλλου μπορεί να αυξηθεί στο απόθεμα μεταβάλλοντας τις παραμέτρους που αυξάνουν τη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων του κοντά στην κάθοδο, όπως με αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης στο λουτρό, με μείωση της πυκνότητας ρεύματος, με αύξηση της θερμοκρασίας κ.α.

- **Μη κανονική συναπόθεση**

Στη μη κανονική συναπόθεση παρατηρείται ότι το δυναμικό της καθόδου παίζει σημαντικότερο ρόλο σε σχέση με τα φαινόμενα διάχυσης [16]. Αυτός ο τύπος της συναπόθεσης μπορεί να θεωρηθεί ότι περικλείει όλα τα συστήματα απόθεσης κραμάτων που δεν ανήκουν σε κάποιον άλλον από τους υπόλοιπους τύπους.

- **Συναπόθεση ισορροπίας**

Είναι το είδος της συναπόθεσης, στην οποία τα διαλύματα χαρακτηρίζονται από ιόντα των δύο μετάλλων που βρίσκονται σε χημική ισορροπία. Αυτό σημαίνει ότι, η αναλογία των μετάλλων στο απόθεμα είναι ίδια με την αναλογία των ιόντων των μετάλλων στο διάλυμα.

- **Ανώμαλη συναπόθεση**

Η ανώμαλη συναπόθεση χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι το λιγότερο ευγενές μέταλλο αποτίθεται εκλεκτικά. Με δεδομένη τη σύνθεση του λουτρού, ο τύπος αυτής της απόθεσης συμβαίνει κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες συγκέντρωσης των μετάλλων και παραμέτρων λειτουργίας του λουτρού. Αυτός ο τύπος απόθεσης συνδέεται συχνά με την ηλεκτροαπόθεση κραμάτων που περιέχουν ένα ή περισσότερα από τα μέταλλα της ομάδας του σιδήρου, τα οποία είναι αντίστοιχα ο σίδηρος, το κοβάλτιο ή το νικέλιο.

- **Παρακινούμενη συναπόθεση**

Στον τύπο αυτό της συναπόθεσης κραμάτων είναι εφικτό να συναποτεθούν μέταλλα όπως το βολφράμιο, το μολυβδαίνιο, το γερμάνιο και ο φώσφορος, τα οποία δεν είναι δυνατόν να αποτεθούν μόνα τους, όταν στο λουτρό βρίσκονται μέταλλα της ομάδας του σιδήρου. Τα μέταλλα που προξενούν την απόθεση ονομάζονται «**παρακινήτες**» (inducing metals), ενώ τα στοιχεία που δεν μπορούν να αποτεθούν από μόνα τους ονομάζονται «**απρόθυμα**» (reluctant) [14 – 16].

Σύμφωνα με τη θεωρία μικτού δυναμικού που διατυπώθηκε το 1938 από τους Wagner και Traud [17] και βρίσκει εφαρμογή στη διάβρωση, σ' ένα ηλεκτροχημικό σύστημα το ρεύμα που μετράται είναι ίσο με το άθροισμα των επί μέρους ανοδικών και καθοδικών ρευμάτων σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση :

$$I = \sum I_{\text{ανοδικό},k} + \sum I_{\text{καθοδικό},k} \quad (\text{εξ. 1.12})$$

όπου

k : δηλώνει την κάθε ημιαντίδραση

Για να πραγματοποιηθεί, ωστόσο, η απόθεση των κραμάτων θα πρέπει να ληφθούν υπόψη το λιγότερο δύο, αν και στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτούνται κατά κύριο λόγο τρεις ή περισσότερες, ημιαντιδράσεις. Χρειάζεται τουλάχιστον μια ημιαντίδραση για κάθε συστατικό του κράματος, και μία για την αναγωγή των υδρογονοκατιόντων στην περίπτωση υδατικών διαλυμάτων.

Κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση κραμάτων, όμως, είναι πιθανή η αλληλεπίδραση μεταξύ των μερικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Για το λόγο αυτό, οι συναποθέσεις κραμάτων διακρίνονται στους παρακάτω τύπους [15] :

- *Μη αλληλεπιδρούμενη συναπόθεση (Non interactive codeposition)*
- *Συναπόθεση με σύζευξη μεταφοράς φορτίου (Charge transfer coupled codeposition)*
- *Συναπόθεση με σύζευξη μεταφοράς μάζας (Mass transport coupled codeposition)*

- *Μη αλληλεπιδρούμενη συναπόθεση*

Σε αυτό το είδος της συναπόθεσης, τα μερικά καθοδικά ρεύματα είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, κάτι που έχει ως συνέπεια η σύσταση του κράματος να μπορεί να προβλεφθεί από την κινητική των απλών μετάλλων. Παράδειγμα τέτοιου είδους απόθεσης είναι το κράμα νικελίου – χαλκού [18, 19].

- *Συναπόθεση με σύζευξη μεταφοράς φορτίου*

Σε αυτό τον τύπο συναπόθεσης, η τιμή του καθοδικού ρεύματος ενός συγκεκριμένου συστατικού του κράματος διαφέρει από αυτή που παρατηρείται κατά την απόθεση του μετάλλου στην καθαρή του μορφή. Κατά την διάρκεια της συναπόθεσης, όμως, είναι πιθανόν κάποια ενδιάμεσα προϊόντα αντιδράσεων μέσω προσροφήσεών τους στην επιφάνεια να παρεμποδίζουν την ομαλή απόθεση του ενός συστατικού. Ο τύπος αυτός ονομάζεται *παρεμποδιστική συναπόθεση* (inhibited codeposition) [20]. Απεναντίας, κάποια μέταλλα μπορούν να έχουν καταλυτική δράση σε ένα συστατικό του κράματος, περίπτωση που είναι γνωστή ως *καταλυόμενη συναπόθεση* (catalyzed codeposition) [21, 22]. Παράδειγμα τέτοιου είδους συναπόθεσης κραμάτων είναι η αντίστοιχη κατηγορία της «παρακινούμενης συναπόθεσης».

- *Συναπόθεση με σύζευξη μεταφοράς μάζας*

Στα συστήματα αυτά ο ρυθμός απόθεσης ενός συστατικού του κράματος εξαρτάται από τη μεταφορά μάζας των ουσιών που καταναλώνονται ή παράγονται

στην κάθοδο, εξαιτίας της συναπόθεσης ενός άλλου συστατικού. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τόσο η ταυτόχρονη έκλυση υδρογόνου, η οποία μπορεί να μεταβάλλει το pH της περιοχής της καθόδου με αποτέλεσμα τη μεταβολή της κινητικής της απόθεσης των άλλων στοιχείων, όσο και η ανταγωνιστική δράση διαφορετικών κατιόντων για το σχηματισμό συμπλόκων παρουσία κοινού συμπλοκοποιητή [23 – 26].

1.6.3. Ηλεκτρολυτική απόθεση κράματος Ni-P

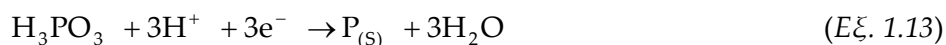
Καθώς η μη ηλεκτρολυτική απόθεση Ni-P παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα όσον αφορά στο κόστος αλλά και στη λειτουργία του λουτρού, η ομάδα του Brenner προχώρησε στην ηλεκτρολυτική παρασκευή του κράματος χρησιμοποιώντας ένα τροποποιημένο λουτρό Watts με προσθήκη χημικής ουσίας ως πηγή φωσφόρου. Πράγματι, η ηλεκτροαπόθεση του κράματος Ni-P παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα της απλότητας της μεθόδου και της δημιουργίας αποθεμάτων με μεγάλο πάχος (έως 300 μm).

Μηχανισμοί ηλεκτροαπόθεσης Ni-P

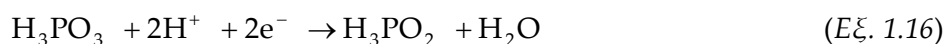
Για την ηλεκτρολυτική απόθεση του κράματος φωσφόρου με νικέλιο, έχουν προταθεί μέχρι σήμερα δύο διαφορετικοί μηχανισμοί. Ο άμεσος (direct) από τον Brenner (1963) [14] και ο έμμεσος (indirect) που αρχικά προτάθηκε από τον Fedot'ev (1959) [27], και ακολούθως από τον Ratzker (1986) [28].

Σύμφωνα με τον άμεσο μηχανισμό, ο φώσφορος που περιέχεται στη πηγή φωσφόρου που υπάρχει στο λουτρό (π.χ. H_3PO_3) ανάγεται απευθείας στη στοιχειακή μορφή. Ο Brenner περιέγραψε την συναπόθεση του φωσφόρου ως μια μη ομαλή απόθεση - παρακινούμενη συναπόθεση (induced co-deposition) - κατά την οποία ο φώσφορος, αποτίθεται ως κράμα μαζί με μέταλλα της ομάδας του σιδήρου, ενώ δεν μπορεί να αποτεθεί σε στοιχειακή μορφή από υδατικά του διαλύματα. Η απόθεση του κράματος φαίνεται να ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από το ρυθμό απόθεσης του νικελίου [29]. Η παρακινούμενη συναπόθεση λαμβάνει χώρα καθώς η

υπέρταση που υπάρχει κατά τη απόθεση νικελίου βοηθά την συναπόθεση του φωσφόρου [26, 30]. Οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο σύμφωνα με τον άμεσο μηχανισμό είναι η απευθείας αναγωγή της πηγής του φωσφόρου και των ιόντων νικελίου (εξισ. 1.13 και 1.14), καθώς και η αναγωγή του υδρογόνου (εξισ. 1.15).



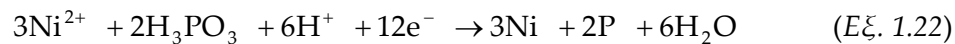
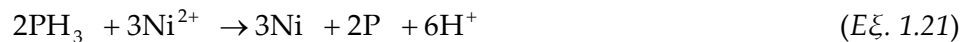
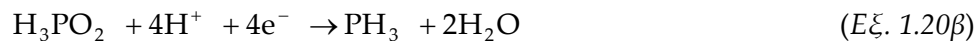
Πέρα, όμως, από τις παραπάνω αντιδράσεις είναι δυνατόν να υπάρξουν και άλλες παράλληλες αντιδράσεις, ανάλογα με τα συστατικά του λουτρού. Έτσι, σύμφωνα με τον άμεσο μηχανισμό, το φωσφορώδες οξύ μπορεί να αναχθεί αρχικά σε υποφωσφορώδες στα -0.74 V/SCE (εξισ. 1.16), το οποίο ανάγεται στη συνέχεια σε στοιχειακό φώσφορο στα -0.75 V/SCE (εξισ. 1.17). Καθώς όμως το υποφωσφορώδες ιόν (H_2PO_2^-) χρησιμοποιείται στην χημική απόθεση ως αναγωγικό μέσο, είναι δυνατόν να οξειδωθεί (εξισ. 1.18) με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της απόδοσης του ρεύματος και την ισχυρή έκλυση υδρογόνου [10].



Πρέπει να σημειωθεί ότι ο άμεσος μηχανισμός, βασική παράμετρος του οποίου είναι η απ' ευθείας αναγωγή του φωσφόρου στη στοιχειακή μορφή, έρχεται σε αντίθεση με το γεγονός ότι είναι αδύνατον να αποτεθεί καθαρός φώσφορος με ηλεκτροχημικές μεθόδους.

Σύμφωνα με τον έμμεσο μηχανισμό, πριν την απόθεση του κράματος, δημιουργείται η ενδιάμεση αέρια ένωση της φωσφίνης (PH_3). Με αυτόν τον τρόπο, η πηγή του φωσφόρου αρχικά ανάγεται σε φωσφίνη (εξισ. 1.20), η οποία

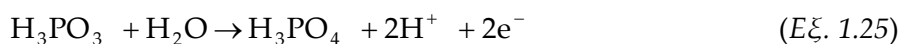
επακολούθως λαμβάνει μέρος σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση με τα ιόντα Ni²⁺, προκειμένου να παραχθούν νικέλιο και φώσφορος στην στοιχειακή κατάσταση (εξίσ. 1.21). Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν πάνω στην κάθοδο σύμφωνα με τον έμμεσο μηχανισμό φαίνονται ακολούθως:



Ο έμμεσος μηχανισμός της συναπόθεσης του κράματος νικελίου φωσφόρου έχει θεμελιωθεί επαρκώς. Οι Harris και Dang [26] και οι Zeller και Landau [31] ανίχνευσαν αέρια φωσφίνη κατά την ηλεκτροαπόθεση Ni-P. Μάλιστα, βάση των παρατηρήσεων των τελευταίων, όχι μόνο υποστηρίζεται ο έμμεσος μηχανισμός, αλλά υποδεικνύεται ότι η παραγωγή φωσφίνης μπορεί να ξεπεράσει την κατανάλωσή της κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση με το νικέλιο. Επιπλέον οι Zeng και Zhou [32] εφαρμόζοντας επί τόπου επιφανειακά ενισχυόμενη φασματοσκοπία Raman (surface enhanced Raman spectroscopy) ανίχνευσαν το ενδιάμεσο σύμπλοκο Ni(PH₃)_n κατά την διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης του κράματος. Μελέτη του Harris [26] έδειξε ότι με χρήση H₃PO₂ αντί για H₃PO₃ τόσο η έκλυση φωσφίνης, όσο και το ποσοστό φωσφόρου στο απόθεμα αυξάνονται, συσχετίζοντας έτσι άμεσα την παραγωγή της φωσφίνης με τη συναπόθεση του φωσφόρου. Επίσης είναι πιθανόν το υποφωσφορώδες οξύ να αποτελεί ένα ενδιάμεσο προϊόν πριν την οξείδωση του φωσφορώδους σε φωσφίνη. Η μη ανίχνευση υποφωσφορώδους σε λουτρά φωσφορώδους οξέος υποδεικνύει ότι, η κατανάλωση του για σχηματισμό της φωσφίνης είναι ταχύτερη από την παραγωγή του. Τελικά η φωσφίνη οξειδώνεται από τα ιόντα Ni²⁺ σε στοιχειακό φώσφορο [32].

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του έμμεσου μηχανισμού είναι ότι, η τελική αντίδραση βάση της οποίας θα αποτεθεί ο φώσφορος, δεν είναι ηλεκτροχημική αντίδραση αλλά χημική. Πράγματι, το γεγονός ότι από λουτρό Ni-P σε χαμηλές θερμοκρασίες (°C), πρακτικά αποτίθεται μόνο νικέλιο [33], υποδεικνύει ότι η ηλεκτροαπόθεση Ni-P απαιτεί κάποιο είδος ενεργοποίησης. Η ενεργοποίηση μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας αποτελεί χαρακτηριστικό χημικών αντιδράσεων όπως είναι η αντίδραση 1.22 και έτσι, ενισχύεται περαιτέρω ο έμμεσος μηχανισμός [34].

Οι ανοδικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αδρανή άνοδο λευκόχρυσου αναμένονται να είναι η έκλυση του χλωρίου και του οξυγόνου (εξισ. 1.23 και 1.24), καθώς και πιθανή οξείδωση της πηγής φωσφόρου (εξισ. 1.25). Σε περίπτωση όπου χρησιμοποιείται άνοδος νικελίου και η οξείδωση του νικελίου (εξισ. 1.26).



Συνοψίζοντας, στην κάθοδο φαίνεται να λαμβάνουν χώρα τόσο αντιδράσεις σύμφωνα με τον άμεσο μηχανισμό (εξισ. 1.13 και 1.14) όσο και αντιδράσεις που σύμφωνα με τον έμμεσο μηχανισμό (εξισ. 1.19-1.21). Βάσει της εξίσωσης 1.21 προκύπτει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό φωσφόρου που είναι δυνατόν να συναποτεθεί σε κράμα Ni-P είναι 40 at.%. Μικρότερα ποσοστά επιτυγχάνονται όταν λαμβάνει χώρα η απ' ευθείας αναγωγή του Ni²⁺ (άμεσος μηχανισμός). Για επίτευξη ποσοστών φωσφόρου μεγαλύτερων από 40 at.%, θα πρέπει να γίνει αποδεκτή η ενεργοποίηση ενός άλλου μηχανισμού ή ίσως η μεταβολή της στοιχειομετρίας της εξίσωσης 1.21 λόγω υψηλών θερμοκρασιών ή χαμηλών πυκνοτήτων ρεύματος [26].

Η απόδοση του ρεύματος για τον άμεσο μηχανισμό είναι μεγαλύτερη από αυτήν του έμμεσου μηχανισμού λόγω του σχηματισμού της φωσφίνης ως ενδιάμεσου προϊόντος. Μελέτες έχουν δείξει ότι η απόδοση του ρεύματος συνδέεται

με την περιεκτικότητα του φωσφόρου στο κράμα και επομένως με τη δομή του. Για αυτό, ο Roos οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης Ni-P λαμβάνουν χώρα χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και των δύο μηχανισμών. Έτσι, η μετάβαση από ένα κράμα υψηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο σε ένα άλλο κράμα με χαμηλή περιεκτικότητα μπορεί να σηματοδοτεί τη μετάβαση από τον έναν μηχανισμό στον άλλον [35].

1.7. Παράμετροι ηλεκτρολυτικής απόθεσης

1.7.1. Κυριότεροι παράγοντες

Η διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης, και πιο συγκεκριμένα του κράματος Ni - P που εξετάζεται στο πείραμα αυτό, επηρεάζεται σημαντικά από τις πειραματικές συνθήκες που επικρατούν. Ειδικότερα, οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροαπόθεση είναι :

- *το pH του διαλύματος*
- *η συγκέντρωση της πηγής φωσφόρου*
- *η πυκνότητα ρεύματος*
- *η θερμοκρασία του λουτρού*
- *το δυναμικό απόθεσης*

➤ *pH διαλύματος*

Η τιμή του pH του διαλύματος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ηλεκτροαπόθεση του κράματος Ni - P, καθώς μπορεί να επηρεάσει, εκτός από την απόδοση, και τη σύσταση του. Έτσι σε χαμηλές τιμές pH, όπου υπάρχει έντονη παραγωγή υδρογόνου με συνολική απόδοση ρεύματος, παράγονται επικαλύψεις με μεγάλο ποσοστό φωσφόρου. Η παραγωγή του υδρογόνου, όπως προαναφέρθηκε, οδηγεί σε τοπική μείωση της συγκέντρωσης των Ni²⁺ στην περιοχή του καταλύτη με αποτέλεσμα να ευνοείται η απόθεση του φωσφόρου. Αντίθετα, όταν το pH παίρνει μεγαλύτερες τιμές, η παραγωγή παύει να είναι τόσο έντονη, οδηγώντας σε

επικαλύψεις με μειωμένο ποσοστό φωσφόρου [29, 36]. Ως σταθεροποιητής του pH χρησιμοποιείται είτε το βορικό οξύ είτε το φωσφορικό οξύ, καθώς με σταθερό pH επιτυγχάνεται πιο σταθερή ποιότητα κράματος. Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στην περιοχή του καταλύτη η τιμή του pH μπορεί να απέχει πολύ από αυτή του κύριου διαλύματος, εξαιτίας της κακής ανάδευσης ή από αναγωγή του υδρογόνου, οδηγώντας με αυτό τον τρόπο σε σχηματισμό στρωματικών αποθέσεων [37].

✦ *συγκέντρωση της πηγής φωσφόρου*

Διάφορες βιβλιογραφικές πληροφορίες για την επίδραση της συγκέντρωσης της πηγής του φωσφόρου καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στο λουτρό, αυξάνεται και ο φώσφορος που αποτίθεται στο υλικό [29, 30, 38 - 44]. Ωστόσο, η ανομοιόμορφη αύξηση του φωσφόρου στο απόθεμα συγκριτικά με τη συγκέντρωση της πηγής φωσφόρου στο λουτρό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, η απόθεση P δεν ελέγχεται από την ηλεκτροχημική αναγωγή της πηγής φωσφόρου, καθώς και ότι η απόθεση του Ni επιταχύνεται από τη συναπόθεση του φωσφόρου [41]. Οι Lin et al. διαπίστωσαν ότι αυξάνοντας την πηγή φωσφόρου μειώνεται τόσο η τιμή του pH όσο και η απόδοση του ρεύματος [30].

Επιπλέον, η κρυσταλλογραφική δομή του Ni-P επηρεάζεται από την ποσότητα του φωσφόρου στο κράμα ανεξάρτητα από τις υπάρχουσες παραμέτρους απόθεσης. Έχει παρατηρηθεί ότι όταν η ποσότητα του φωσφόρου μέσα στο απόθεμα αυξάνεται, το μέσο μέγεθος του κρυστάλλου μειώνεται. Από την άλλη, το ποσοστό φωσφόρου μέσα στο λουτρό αυξάνεται, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της πηγής του φωσφόρου, ενώ τέλος, ανάλογα με την πηγή νικελίου μπορεί να παρατηρηθεί διαφορετική αύξηση του φωσφόρου στο απόθεμα, για την ίδια αύξηση της συγκέντρωσης πηγής φωσφόρου [36, 39, 40, 42].

✦ *πυκνότητα ρεύματος*

Όσον αφορά την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στην περιεκτικότητα του φωσφόρου στο απόθεμα αποδεικνύεται ότι καθώς αυξάνεται η πυκνότητα του ρεύματος, το ποσοστό φωσφόρου τείνει να μειώνεται [33, 43, 45]. Ο ρυθμός της μείωσης του φωσφόρου επηρεάζεται από τη θερμοκρασία του λουτρού και πιο

συγκεκριμένα, με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας του λουτρού η μείωση του P περιορίζεται [43]. Ακόμη, με μείωση της θερμοκρασίας και ταυτόχρονη αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος παρατηρείται σημαντική μείωση του φωσφόρου, καθώς η θερμοκρασία επηρεάζει τον έμμεσο μηχανισμό απόθεσης [46, 47]. Ωστόσο, ύστερα από έρευνες αποδείχθηκε ότι η πυκνότητα ρεύματος επηρεάζει το ποσοστό φωσφόρου μόνο όταν υπερβεί την τιμή των 10 A/dm^2 , καθώς για χαμηλότερες τιμές παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητο [41]. Παρόλα αυτά, από άλλες έρευνες προέκυψε ότι το ποσοστό φωσφόρου μπορεί να μεταβληθεί, όταν οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος είναι χαμηλότερες από 1 A/dm^2 [48], με αποτέλεσμα, το καθοδικό ρεύμα να αντιστοιχεί κατά κύριο λόγο στην αποφόρτιση των ιόντων νικελίου και υδρογόνου.

➤ **Θερμοκρασία του λουτρού**

Η θερμοκρασία είναι από τους παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόθεση του νικελίου – φωσφόρου. Έχει εξακριβωθεί ότι η απόδοση του ρεύματος εξαρτάται από τη θερμοκρασία, αφού με αύξηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνονται μεγαλύτερες αποδόσεις ρεύματος, ενώ παρατηρείται επίσης, ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία στο λουτρό το ποσοστό του φωσφόρου που αποτίθεται αυξάνει. Παρόλα αυτά, ύστερα από διάφορες μελέτες προέκυψε ότι η αύξηση αυτή πραγματοποιείται μέχρι τους $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Όταν η θερμοκρασία υπερβεί την τιμή αυτή, το ποσοστό P στο κράμα μειώνεται.

➤ **δυναμικό απόθεσης**

Η ηλεκτροαπόθεση του κράματος Ni-P πραγματοποιείται σε όλα τα δυναμικά που είναι καθοδικότερα από αυτό της απόθεσης του καθαρού νικελίου [10, 49]. Ωστόσο, αυτή η μετατόπιση σε καθοδικότερα δυναμικά αυξάνει το ρυθμό αναγωγής του υδρογόνου, με συνέπεια ο ρυθμός της συναπόθεσης του φωσφόρου στο κράμα να μειώνεται [10]. Γενικά, η συναπόθεση του φωσφόρου με το νικέλιο επιτυγχάνεται σε όλες τις τιμές δυναμικού στις οποίες αποτίθεται το νικέλιο. Όμως, για να ληφθεί ένα ομοιογενές υλικό θα πρέπει η κατανομή της πυκνότητας του ρεύματος να είναι ομοιόμορφη [37, 43].

1.7.2. Δευτερεύοντες παράγοντες

Οι μελέτες που αναφέρονται στις επιδράσεις άλλων παραγόντων στην ηλεκτρολυτική απόθεση είναι περιορισμένες στη βιβλιογραφία. Παρόλα αυτά, είναι ενδεικτικές όσον αφορά στον τρόπο με τον οποίο επηρεάζουν την παραγωγή του κράματος.

• *συμπλοκοποιητές – χημικές ουσίες*

Με την προσθήκη κατάλληλων συμπλοκοποιητών ή χημικών ουσιών μπορεί να επηρεαστεί σε σημαντικό βαθμό η ηλεκτρολυτική απόθεση του Ni-P. Πιο συγκεκριμένα, με την προσθήκη κιτρικού οξέος στο λουτρό προκύπτουν αποθέματα με ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά φωσφόρου [50], ενώ στην περίπτωση που προστίθενται αμμωνιακά άλατα στο λουτρό Ni-P, διαπιστώνεται επίσης αύξηση του ποσοστού του συναποτιθέμενου φωσφόρου. Παρόλα αυτά, η ύπαρξη των ιόντων αμμωνίου έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφορετικής μορφολογίας στις Ni-P επικαλύψεις, καθώς δημιουργούνται ρωγμές στην επιφάνεια [51].

• *υδροδυναμικές συνθήκες*

Η μελέτη της επίδρασης των υδροδυναμικών συνθηκών του λουτρού στην ηλεκτρολυτική παρασκευή του κράματος Ni-P είναι περιορισμένη [40, 52]. Οι Yuan et al. μελέτησαν τη σχέση μεταξύ της ταχύτητας μεταφοράς μάζας στην υγρή φάση και του ποσοστού φωσφόρου στο απόθεμα, μεταβάλλοντας τον ρυθμό ανάδευσης [52]. Έτσι, βρέθηκε ότι για μεγαλύτερους ρυθμούς ανάδευσης και με σταθερές όλες τις άλλες ηλεκτρολυτικές παραμέτρους, το ποσοστό του φωσφόρου στο απόθεμα αυξάνεται. Εντούτοις, η αύξηση του ρυθμού ανάδευσης του λουτρού από μια τιμή και μετά δεν επιφέρει ουσιαστική επίδραση στο ποσοστό φωσφόρου στο απόθεμα.

• *πρόσθετα*

Ομοίως με την περίπτωση των υδροδυναμικών συνθηκών, η παρουσία προσθέτων στα λουτρά ηλεκτροαπόθεσης [40, 53], καθώς και η μελέτη [54] της επίδρασής τους στην ηλεκτρολυτική παρασκευή του κράματος Ni-P είναι περιορισμένη. Με τη χρήση του προσθέτου SDS (sodium dodecylsulfate) το κράμα Ni-P που προέκυψε εμφάνισε ελαφρώς μεγαλύτερο ποσοστό φωσφόρου (αυξημένο

κατά ~ 10 – 15 %) σε σχέση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες απουσία του SDS στο λουτρό, ενώ οι επιφάνειες που δημιουργήθηκαν ήταν πιο λείες και εμφάνισαν καλύτερη διαβρεκτικότητα (wettability). Εν αντιθέσει με το SDS, η προσθήκη μεγάλης ποσότητας σακχαρίνης στο λουτρό οδήγησε σε μείωση του ποσοστού φωσφόρου στο απόθεμα και εν τέλει στην αμορφοποίηση του κράματος Ni-P ευκολότερα, συγκριτικά με τα λουτρά που δεν περιέχουν το πρόσθετο και βρίσκονται στις ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης [54].

Βιβλιογραφία 1^{ου} κεφαλαίου

- [1] Ν. Σπυρέλης, «Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα 1997
- [2] Ν. Κουλουμπή, Γ. Χρυσουλάκης, «Θεωρητική Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Συμείων, Αθήνα 1992
- [3] Ι.Α. Μουμτζής, Δ.Π. Σαζού, «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Ζητή, Θεσσαλονίκη 1993
- [4] N. Ibl, J.C. Puipe, H. Angerer, *Surf. Techn.*, 6 (1978), p. 287
- [5] J.C. Puipe, N. Ibl, *Plat. Surf. Fin.*, 66 (1980), p. 68
- [6] G. Gabbrielli, M. Keddam, H. Takenouti, *J. Chin. Phys.*, 69 (1972), p. 737
- [7] C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990), p. 1025
- [8] N. Ibl, *J. Appl. Electroch.*, 10 (1980), p. 775
- [9] J.C. Puipe, N. Ibl, H. Angerer, H.J. Schenk, *Oberfläche Surf.*, 20 (1979), p. 77
- [10] J.L. Carbajal, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 135(1988), p. 2952
- [11] R. Rofagha, U. Erb, D. Ostrander, G. Palumbo, K.T. Aust, *NanoStruct. Mater.*, 2 (1993), p. 1
- [12] T. Burchart, *Hydrog. Energ.*, 26 (2001), p. 1193
- [13] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, *J. Appl. Electrochem.*, 9 (1979), p. 233
- [14] A. Brenner, «Electrodeposition of Alloys», Vol. I and II, Academic Press, NY, 1963
- [15] D. Landolt, *Electrochim. Acta*, 39 (1994), p. 1075
- [16] A.C. Tan, «Tin and solder plating in the semiconductor industry: a technical guide», 1st ed. Chapman & Hall, London, 1993
- [17] C. Wagner, W. Traud, *Z. Elektrochem.*, 44 (1938), p. 391

- [18] R.Y. Wing, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988), p. 2957
- [19] S.Roy, M.Matlosz, D.Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994), p. 1509
- [20] M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993), p. 2272
- [21] E. Podlaha, M. Matlosz, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993), p. 149
- [22] E. Chassaing, K. Vu Quang, R. Wiart, *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989), p. 839
- [23] S. Chen, K.M. Yin, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988), p. 2198
- [24] M.F. Mathias, T.W. Chapman, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), p. 102
- [25] A. Ruffoni, D. Landolt, *Electrochim. Acta*, 33 (1988), p. 1281
- [26] T.M. Harris, Q.D. Dong, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993), p. 81
- [27] N. Fedot'ev, P. Vyacheslavov, *Trud. Leningrad Technol. Inst. Im. Lensoveta*, 53, (1959), p. 30
- [28] M. Ratzker, D.S. Lashmore, K.W. Pratt, *Plat. Surf. Finish.*, 73 (1986), p.74
- [29] T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi, Y. Fukumoto, C. Iwakura, *Electrochim. Acta* 42 (1997), p.115
- [30] K. Sridharan, K. Sheppard, *J. Appl. Electrochem. Soc.*, 27 (1997), p.1198
- [31] R.L. Zeller, U. Landau, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992), p.3464
- [32] Y. Zeng, S. Zhou, *J. Electroanal. Chem.*, 469 (1999), p.79
- [33] T. Burchardt, *Inter. J. Hydrogen Energ.*, 27 (2002), p.323
- [34] C.B. Ma, F.H. Cao, Z. Zhang, J.Q. Zhnag, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006), p.2251
- [35] E. Bredael, J.P. Celis, J.R. Roos, *Surf. Coat. Technol.*, 58 (1993), p.63
- [36] B.P. Daly, G.J. Barry, *Inter. Mater. Rev.*, 48 (2003), p. 326
- [37] X. Yuan, D. Sun, H. Yu, J. Meng, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009), p. 3613
- [38] G. McMahon, U. Erb, *J. Mater. Sci. Let.*, 8 (1989), p.865

- [39] J.P. Bonino, S. Bruet – Hotellaz, C. Bories, P. Pouderoux, A. Rousset, *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997), p. 1193
- [40] C.S. Lin, C.Y. Lee, F.J. Chen, W.C. Li, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005), p. 370
- [41] M.H. Seo, J.S. Kim, W.S. Hwang, D.J. Kim, S.S. Hwang, B.S. Chun, *Surf. Coat. Technol.*, 176 (2004), p. 135
- [42] R. Narayan, M.N. Mungole, *Surf. Technol.*, 24 (1985), p. 233
- [43] T. Mahalingam, M. Raja, S. Thanikaikarasan, C. Sanjeeviraja, S. Velumani, H. Moon, Y.D. Kim, *Mater. Character.*, 58 (2007), p. 800
- [44] E. Toth – Kadar, I. Bakonyi, A. Solyom, J. Hering, G. Konczos, *Surf. Coat. Technol.*, 31 (1987), p. 31
- [45] P.K. Ng, D.D. Snyder, J. LaSala, B. Clemens, C. Fuerst, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988), p. 1376
- [46] C.C. Hu, A. Bai, *Surf. Coat. Technol.*, 137 (2001), p. 181
- [47] C.B. Ma, F.H. Cao, Z. Zhang, J.Q. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006), p. 2251
- [48] J. Crousier, Z. Hanane, J.P. Crousier, *Electrochim. Acta*, 38 (1993), p. 261
- [49] C.A. Holden, H.H. Law, J. Sapjeta, *Plat. Surf. Finish.*, (1991), p. 52
- [50] L. Li, Y. Zhang, S. Deng, Y. Chen, *Mater. Lett.*, 57 (2003), p. 3444
- [51] X. Yuan, D. Sun, H. Yu, H. Meng, Z. Fan, X. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2007), p. 294
- [52] D.H. Jeong, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo, *Script. Mater.*, 48 (2003), p. 1067
- [53] Z. Fang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 7 (1997), p. 148
- [54] Y.C. Lin, J.G. Duh, *J. Alloys Compnd.*, 439 (2007), p. 74

Κεφάλαιο 2^ο

Σύνθετες Επικαλύψεις

2.1. Σύνθετα υλικά

Με το πέρασμα των χρόνων αυξήθηκε η ανάγκη για παρασκευή νέων υλικών με βελτιωμένες και προηγμένες ιδιότητες έναντι των προηγούμενων, με συνέπεια να ξεκινήσει η παραγωγή μιας καινούργιας κατηγορίας υλικών, των σύνθετων υλικών (composite materials).

Με τον όρο **σύνθετα υλικά** ονομάζονται τα υλικά, τα οποία προκύπτουν από το συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών που μπορεί να είναι είτε μέταλλα, είτε πολυμερή είτε κεραμικά. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από μη αναμειξιμότητα, διαφορετικότητα στη χημική σύσταση και επιπλέον μπορεί να είναι μερικώς χημικά αδρανή. Πολύ σημαντικό γεγονός που αξίζει να αναφερθεί είναι ότι συνδυάζουν τις βέλτιστες ιδιότητες των υλικών από τα οποία προέρχονται. Ωστόσο, ο συνδυασμός διαφόρων υλικών δεν εγγυάται ότι θα καταλήξει στην επιτυχή παρασκευή σύνθετων υλικών, αφού προαπαιτείται προσεκτικός σχεδιασμός των λειτουργικών χαρακτηριστικών τους. Τα τελευταία χρόνια τα υλικά αυτά έχουν αναπτυχθεί ραγδαία, δεδομένου ότι τις περισσότερες φορές αποτελούν την οικονομικότερη και αποδοτικότερη λύση έναντι των συμβατικών υλικών [1].

Τα σύνθετα υλικά **απαρτίζονται** από δύο ή περισσότερες διακριτές φάσεις, αλλά συνήθως αποτελούνται από τις εξής δύο φάσεις :

- Τη **μήτρα (matrix)**, η οποία μπορεί να είναι μεταλλική, κεραμική ή να αποτελείται από πολυμερές υλικό

- Το **μέσο ενίσχυσης** ή **ενισχυτικό μέσο** (*reinforcing material*), το οποίο μπορεί να είναι είτε μέταλλο, είτε κεραμικό, είτε πολυμερές υλικό και να έχει την μορφή κόκκων (particles), ινών (fibers) ή φύλλων (laminates).

Το ενισχυτικό μέσο περικλείεται από τη συνεχή φάση της μήτρας, σχηματίζοντας το σύνθετο υλικό.

Ειδικότερα, ιδιαίτερη αναφορά γίνεται για τα σύνθετα υλικά με μεταλλική μήτρα. Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας μπορεί να έχουν ως μήτρα ένα απλό μέταλλο ή ένα κράμα μετάλλων και ταξινομούνται στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες [2] :

- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας όπου το ενισχυτικό μέσο είναι υπό τη μορφή σωματιδίων (particles reinforced MMCs). Το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγαλύτερο από 1 μm και μικρότερο από 40 μm ενώ το κατ' όγκον ποσοστό τους στη μεταλλική μήτρα κυμαίνεται μεταξύ 5 – 40 %
- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας όπου το ενισχυτικό μέσο είναι υπό τη μορφή ινών (fiber / whisker reinforced MMCs). Το μήκος των ινών συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 0.1 – 250 μm , ενώ το κατ' όγκον ποσοστό τους στη μεταλλική μήτρα μπορεί να φτάσει έως και 70 %
- Σύνθετα υλικά, όπου το ενισχυτικό μέσο είναι υπό τη μορφή μικροσωματιδίων (dispersed hardened MMCs) ομοιόμορφα κατανεμημένων στη μεταλλική μήτρα. Το μέγεθός των μικροσωματιδίων είναι μικρότερο του 1 μm ενώ το κατ' όγκον ποσοστό τους στη μεταλλική μήτρα κυμαίνεται μεταξύ 1 – 15 %. Τα συνηθέστερα μέσα ενίσχυσης υπό τη μορφή σωματιδίων είναι κυρίως τα οξείδια, τα καρβίδια, τα βορίδια και τα νιτρίδια διαφόρων μετάλλων - όπως για παράδειγμα SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiC , WC , TiC , Cr_3C_2 , AlN - τα σωματίδια γραφίτη, διαμαντιού, καθώς και τα οργανικά πολυμερικά σωματίδια

2.2. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας

Στην ευρεία κατηγορία των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας υπάγονται και οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται πλέον σε μεγάλο βαθμό στις βιομηχανικές εφαρμογές. Η ευρεία χρήση τους οφείλεται στα ακόλουθα πλεονεκτήματα :

- Μικρό κατασκευαστικό κόστος λόγω της δυνατότητας χρήσης υλικών χαμηλού κόστους ως πρώτες ύλες
- Μικρότερο βάρος και μικρότερη πυκνότητα έναντι των κλασικών μεταλλικών υλικών, που χρησιμοποιούνται για την ίδια χρήση
- Παράταση του χρόνου ζωής τους, με δυνατότητα αντικατάστασης ή επιδιόρθωσης μόνο της επιφάνειάς τους, στην περίπτωση που υπάρχει σύνθετη επικάλυψη
- Δυνατότητα χρήσης τους υπό πολύ αντίξοες συνθήκες λειτουργίας, διότι διαθέτουν βελτιωμένες μηχανικές, θερμομηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες

Οι συνηθέστερες μέθοδοι παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων είναι οι παρακάτω [3] :

- i. Ηλεκτρολυτική απόθεση (electrodeposition)
- ii. Χημική απόθεση σε αέρια φάση (chemical vapor deposition)
- iii. Χημική απόθεση σε φάση πλάσματος (plasma vapor deposition)
- iv. Απόθεση μετάλλου με ψεκασμό (metal spray deposition)
- v. Κονιομεταλλουργία (powder metallurgy)
- vi. Συγκαταβύθιση (coprecipitation)
- vii. Διέλαση (extrusion)
- viii. Μηχανική ανάμιξη (mechanical mixing)

- ix. Εσωτερική οξείδωση (internal oxidation)
- x. Επιφανειακή κατεργασία με ακτίνες λέιζερ (laser surface treatment)
- xi. Η μη ηλεκτρολυτική ή αυτοκαταλυόμενη απόθεση (electroless)

Στο κεφάλαιο αυτό μελετώνται οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις, οι οποίες παρασκευάζονται με τη μέθοδο της *ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης μικροσωματιδίων (electrolytic co – deposition)*, ενώ θα ακολουθήσει και μια σύγκριση με τις *σύνθετες μη ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις*.

2.3. Ηλεκτρολυτική συναπόθεση

Το πρώτο είδος συναπόθεσης που πραγματοποιήθηκε ήταν η συναπόθεση αδαμαντόσκονης σε νικέλιο, η οποία εφαρμόστηκε από μια γερμανική εταιρεία κατά τη δεκαετία του '30. Ουσιαστικά όμως, το πρώτο σύνθετο υλικό μεταλλικής μήτρας ευρείας παραγωγής είναι το υλικό Al/SiC, που χρησιμοποιήθηκε το 1983 για την κατασκευή τμημάτων μηχανής ντίζελ (diesel), με σκοπό τη βελτίωση της τριβολογικής της συμπεριφοράς [4]. Αντίθετα, οι βιβλιογραφικές αναφορές που εμφανίστηκαν το 1928 αφορούσαν στη σύνθετη ηλεκτρολυτική απόθεση για την παρασκευή αυτολιπαινόμενων επικαλύψεων χαλκού – γραφίτη. Από την δεκαετία του '60 και έπειτα η τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης προσελκύει όλο και εντονότερα το ενδιαφέρον των ερευνητών, αφού παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων μεθόδων παρασκευής σύνθετων υλικών.

Με τον όρο *ηλεκτρολυτική συναπόθεση* ονομάζεται η διαδικασία ενσωμάτωσης αδρανών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα κατά την απόθεση του μετάλλου. Τα σωματίδια είναι δυνατόν να συναποτεθούν με δύο τρόπους στο μεταλλικό απόθεμα :

- i. Με ομοιογενή διασπορά στο ηλεκτρολυτικό λουτρό μέσω ανάδευσης και ενσωμάτωση στο απόθεμα συμπαρασυρόμενα από τα μεταλλικά ιόντα που ανάγονται στην κάθοδο

- ii. Με καθίζηση στην καθοδική επιφάνεια και έγκλειση στο απόθεμα κατά την ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου, καθώς διατηρούνται ομοιογενώς διεσπαρμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Τα ποσοστά συναπόθεσης με αυτόν τον τρόπο είναι αρκετά αυξημένα

Τα συνηθέστερα ενισχυτικά μέσα που έχουν μελετηθεί και αφορούν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις είναι :

- ♦ SiO_2
- ♦ Al_2O_3
- ♦ ZrO_2
- ♦ TiO_2
- ♦ μικροσωματίδια SiC
- ♦ πολυμερικές κάψουλες

Κάποια από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης είναι τα εξής [5] :

- ✓ Απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες και έχει σχετικό χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας
- ✓ Παρέχεται η δυνατότητα μεγάλου εύρους μεταβολής των συνθηκών λειτουργίας, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα παραγωγής αποθεμάτων με προκαθορισμένες ιδιότητες χωρίς να χρειάζεται περαιτέρω κατεργασία
- ✓ Επιτρέπει την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων ελεγχόμενου πάχους σε επιφάνειες με πολύπλοκο σχήμα αλλά και σύνθετων πολυστρωματικών επικαλύψεων ή σύνθετων επικαλύψεων κραματικής μήτρας, που με άλλες τεχνικές είναι δύσκολο ή αδύνατο να παραχθούν

2.3.1. Παράμετροι που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική συναπόθεση

Όπως στην ηλεκτρολυτική απόθεση των απλών μετάλλων, έτσι και στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων, υπάρχουν πολλές πειραματικές

παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία της συναπόθεσης και επιδρούν στα χαρακτηριστικά των σύνθετων αποθεμάτων. Οι πιο βασικές παράμετροι οι οποίες επιδρούν στο ποσοστό συναπόθεσης, τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων, τη δομή, την κρυσταλλική οργάνωση, την επιφανειακή μορφολογία και την ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα είναι :

- το pH
- η πυκνότητα του ρεύματος
- η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού
- η θερμοκρασία
- η επιφανειακή φόρτιση
- χαρακτηριστικά σωματιδίων
- υδροδυναμικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης

- pH

Σε ένα ηλεκτρολυτικό λουτρό η τιμή του pH παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, με κυριότερο τη μεταβολή του ποσοστού συναπόθεσης. Πιο συγκεκριμένα, για το σύστημα Ni/Al₂O₃, ερευνητές διαπίστωσαν ότι για pH > 2 δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές του ποσοστού ενσωμάτωσης, ενώ κάτω από αυτή την τιμή το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων μειώνεται απότομα [6]. Επιπλέον, σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες των Yeh & Wan, για τιμές του pH μικρότερες του 2, η απόδοση του ρεύματος κατά την αναγωγή του Ni παρουσία σωματιδίων SiC μειώνεται σημαντικά [7]. Σε διαφορετική έρευνα για το ίδιο πείραμα παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της τιμής του pH αυξάνεται το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων, ωστόσο οι τιμές συγκέντρωσής τους στο λουτρό (20 g / L) είναι σχετικά χαμηλές. Αντίθετα, κάποιοι ερευνητές διαπίστωσαν ότι για pH = 4 η ενσωμάτωση των σωματιδίων στο απόθεμα αποκτά τη μέγιστη τιμή της, ενώ αξίζει να αναφερθεί ότι η τιμή αυτή φαίνεται να είναι ανεξάρτητη του μεγέθους των σωματιδίων.

- **Πυκνότητα του ρεύματος**

Η πυκνότητα του ρεύματος είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους για τον καθορισμό του ποσοστού ενσωμάτωσης του ενισχυτικού μέσου και εκφράζει τον ρυθμό αναγωγής ιόντων στην κάθοδο, δηλαδή το ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης του μεταλλικού αποθέματος. Η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος οδηγεί συνήθως στη μείωση του αριθμού των συναποτιθέμενων σωματιδίων, αν και παρατηρήθηκε ότι συνήθως στην καμπύλη πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του ποσού σωματιδίων υπάρχουν ένα ή περισσότερα μέγιστα [8]. Σε κάθε περίπτωση, πάντως, η μεταβολή του ποσοστού συναπόθεσης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος εξαρτάται σημαντικά από το είδος των σωματιδίων.

Ειδικότερα, για το σύστημα Ni/SiC παρατηρείται ότι ανάλογα με τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης και αυξανόμενης της πυκνότητας του ρεύματος, το ποσοστό συναπόθεσης μπορεί να αυξάνεται ή να μειώνεται. Το φαινόμενο αυτό συνδέεται με το γεγονός ότι η συναπόθεση των σωματιδίων καθορίζεται τόσο από τον τύπο όσο και από τον συνολικό αριθμό των ιόντων που προσροφούνται στην επιφάνεια των σωματιδίων, όταν αυτά βρίσκονται σε αιώρηση στον κύριο όγκο του διαλύματος, αλλά και από το ποσοστό αυτών των ιόντων που θα πρέπει να αναχθεί, προκειμένου να δημιουργηθεί ένας ισχυρός δεσμός μεταξύ των σωματιδίων και της καθοδικής επιφάνειας.

- **Σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού**

Αξίζει να αναφερθεί ότι η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού συναπόθεσης αποτελεί μία πολύ σημαντική πειραματική παράμετρο. Πολλοί ερευνητές, κατά καιρούς, έχουν διαπιστώσει ότι για ίδια σύνθετα συστήματα, διαφορετικά είδη λουτρών δίνουν διαφορετικούς ρυθμούς συναπόθεσης, ενώ για ορισμένους τύπους λουτρών η συναπόθεση μπορεί να μην είναι καθόλου εφικτή.

Συγκεκριμένα, το 1967 δύο ερευνητές διαπίστωσαν ότι τα σωματίδια Al_2O_3 αποτίθενται μεν σε λουτρά Cu και Ni, αλλά όχι σε χρωμικά λουτρά. Επιπλέον, για το σύστημα Cu/ Al_2O_3 , τα λουτρά κυανιούχου χαλκού δίνουν καλύτερα αποθέματα από τα λουτρά θειϊκού χαλκού. Παρόλο την ύπαρξη πολλών πληροφοριών για τις επιδράσεις των αλλαγών των ποιοτικών χαρακτηριστικών των λουτρών, δεν

υπάρχουν πολλά στοιχεία για τις επιδράσεις των ποσοτικών αλλαγών. Οι Williams και Martins [9] βρήκαν ότι για το σύστημα Cu/ίνες SiO₂, η αύξηση της συγκέντρωσης του CuCN στο λουτρό κυανιούχου χαλκού συνεπάγεται αύξηση της πυκνότητας των συναποτιθέμενων ιών SiO₂, ενώ πειράματα για το σύστημα Cr/γραφίτη δίνουν ανάλογα αποτελέσματα.

Επίσης, μια σημαντική παράμετρος που αφορά την σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι η γήρανσή του. Ειδικότερα, στο σύστημα Cu/Al₂O₃ παρατηρήθηκε μείωση του ποσού Al₂O₃ με την γήρανση του λουτρού, η οποία πιθανόν να οφείλεται σε ακαθαρσίες του λουτρού. Αντίθετα, το αντίστοιχο φαινόμενο δεν παρατηρήθηκε για το σύστημα Cr/Al₂O₃ [10]. Άλλες ερευνητικές ομάδες διαπίστωσαν ότι το φαινόμενο της γήρανσης παρατηρείται έντονα στο σύστημα Cu/SiC, ενώ για τα συστήματα Ni/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃ και Au/Al₂O₃ δε διαπιστώθηκε καμία εμφάνιση τέτοιων φαινομένων.

- **Θερμοκρασία**

Η επίδραση της θερμοκρασίας του λουτρού ποικίλει για διαφορετικά συστήματα συναπόθεσης. Παραδείγματος χάριν, για το σύστημα Ni/Al₂O₃ δεν εντοπίστηκε η ύπαρξη κάποιας επίδρασης της θερμοκρασίας στο ποσοστό των αποτιθέμενων σωματιδίων. Από την άλλη πλευρά, για το σύστημα Ni/V₂O₃ παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη περιεκτικότητα σε σωματίδια επιτυγχάνεται για θερμοκρασία λουτρού ίση με 50 °C. Συνεχίζοντας, η ενσωματωμένη ποσότητα γραφίτη σε μήτρα Cr αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 50 °C, ενώ για το σύστημα Cr/Al₂O₃ έχει παρατηρηθεί μείωση του αριθμού των σωματιδίων που αποτίθενται για θερμοκρασία πάνω από τους 50 °C [6].

- **Επιφανειακή φόρτιση**

Μεγάλη αναφορά έχει γίνει στην επίδραση της επιφανειακής φόρτισης των σωματιδίων. Τα σωματίδια που έχουν δραστικότερη επιφάνεια προς την προσρόφηση ιόντων από το ηλεκτρολυτικό λουτρό παρουσιάζουν αυξημένες μοριακές και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, με αποτέλεσμα να αποτίθενται στην κάθοδο ευκολότερα και σε υψηλότερα ποσοστά. Τα σωματίδια με επιφανειακή

φόρτιση παραμένουν αιωρούμενα λόγω των απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους και δεν συσσωματώνονται, ενώ έχει διαπιστωθεί ακόμη ότι η θετική επιφανειακή φόρτιση αυξάνει τη συναπόθεση γεγονός που οφείλεται στο ότι τα σωματίδια έλκονται από την κάθοδο [11].

Ακολούθως, ορισμένοι ερευνητές ισχυρίστηκαν ότι τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια SiO_2 μεταφέρονται δυσκολότερα στην κάθοδο από τα θετικά φορτισμένα σωματίδια Al_2O_3 , ενώ ακόμα παρατήρησαν ότι τα σωματίδια αποκτούν θετική επιφανειακή φόρτιση όταν προσροφώνται μεταλλικά ιόντα ή ιόντα υδρογόνου.

Αργότερα, επιβεβαιώθηκαν οι παραπάνω προτάσεις από διάφορους ερευνητές και μετρήθηκε η επιφανειακή φόρτιση των σωματιδίων ποσοτικά μέσω του δυναμικού ζ (ζ - potential) [12]. Συνεχίζοντας τις έρευνες ο Helle διαπίστωσε ότι όταν :

- $\zeta < 0$ τότε η συναπόθεση των σωματιδίων είναι μικρή
- $\zeta = 0$ τότε η συναπόθεση των σωματιδίων εμποδίζεται
- $\zeta > 0$ τότε η συναπόθεση των σωματιδίων είναι μεγάλη

Πιο αναλυτικά, με μετρήσεις του δυναμικού ζ ερμηνεύτηκε η ευκολία συναπόθεσης σωματιδίων $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ έναντι σωματιδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, αφού το δυναμικό των $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ σωματιδίων βρέθηκε ότι είναι μεγαλύτερο και θετικό σε θειϊκά λουτρά χαλκού, ενώ το δυναμικό των σωματιδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι μικρότερο και αρνητικό. Τέλος, βρέθηκε ότι για τα σωματίδια $\alpha\text{-SiC}$ και $\gamma\text{-SiC}$ το δυναμικό ζ είναι αρνητικό σε υψηλές τιμές του pH, αυξάνεται με τη μείωση του και γίνεται θετικό στις χαμηλές τιμές του pH [13]. Όσον αφορά την επίδραση, της αύξησης του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων και της ταυτόχρονης ομοιόμορφης κατανομής τους στη μετελλική μήτρα, στις ιδιότητες των παραγόμενων σύνθετων αποθεμάτων, έχουν γίνει πολλές μελέτες σε διάφορα σύνθετα συστήματα και έχουν διαπιστωθεί κυρίως τα ακόλουθα συμπεράσματα :

- * Με την αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης αυξάνονται οι εσωτερικές τάσεις των αποθεμάτων κατά απόλυτη τιμή, γεγονός που πιθανότατα

αποδίδεται στην αύξηση της πυκνότητας των αταξιών της δομής που επιφέρει η συναπόθεση

- * Με την αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης, τα σύνθετα αποθέματα εμφανίζουν υψηλότερες τιμές σκληρότητας, βελτιωμένη ελατότητα και μεγαλύτερη αντοχή στην τριβή και τις θερμομηχανικές καταπονήσεις

- **Χαρακτηριστικά σωματιδίων**

Μεγάλη σημασία για τον καθορισμό του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων στο απόθεμα έχουν τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, όπως το είδος τους, η συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, το σχήμα και το μέγεθος τους.

Σε πολλά συστήματα, και ιδιαίτερα στα Ni/Al₂O₃, Ni/Cr₂C₃, Cu/Al₂O₃ και Ni/TiO₂, το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στο μεταλλικό απόθεμα αυξάνει καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό. Απεναντίας, διάφορες μελέτες για το σύστημα Ni-P/SiC – με συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων – οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η συναπόθεση SiC αυξάνει ως ένα σημείο κορεσμού καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή του στο λουτρό, πέρα του οποίου η αύξηση της ενσωμάτωσης είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης των σωματιδίων, για όλες τις σκόνες SiC που μελετήθηκαν.

Σχετικά με την επίδραση του σχήματος των σωματιδίων στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση δεν έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα. Έχει παρατηρηθεί, όμως, ότι το σχήμα των σωματιδίων επιδρά στην προσρόφηση των σωματιδίων στην κάθοδο, καθώς και στην προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων και στην ευστάθεια της αιώρησης – σε παράγοντες δηλαδή που επηρεάζουν τη συναπόθεση. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι τα σωματίδια σφαιρικού σχήματος συχνά δεν είναι τα καταλληλότερα για την αύξηση της μηχανικής αντοχής των σύνθετων υλικών.

Μελετώντας την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην συναπόθεση έχουν αναφερθεί διαφορετικά αποτελέσματα. Αυτό όμως που ισχύει γενικά, είναι ότι τα σωματίδια μικρότερου μεγέθους ενσωματώνονται στο μεταλλικό απόθεμα σε μεγαλύτερα ποσοστά, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις προέκυψαν τα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα. Επίσης, από διάφορες έρευνες έχει διαπιστωθεί ότι για σωματίδια με κατανομή μεγέθους μικρού εύρους επιτυγχάνονται υψηλότερα

ποσοστά συναπόθεσης. Ιδιαίτερα, για τα συστήματα Ni/Al₂O₃ και Ni/Cr παρατηρήθηκε μια αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, η οποία προκαλεί παράλληλα αύξηση του ποσοστού των αποτιθέμενων σωματιδίων [14, 15]. Τελευταία έχουν μελετηθεί διεξοδικά και οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/SiC και παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης μειώνεται με ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων [16].

- **Υδροδυναμικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης**

Οι υδροδυναμικές συνθήκες που επικρατούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό επηρεάζουν, επίσης, σε σημαντικό βαθμό τη συναπόθεση των σωματιδίων. Με την επιλογή των κατάλληλων υδροδυναμικών συνθηκών επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση της αιώρησης και η ελαχιστοποίηση της συσσωμάτωσης και κατακρήμνισης των σωματιδίων στον πυθμένα του ηλεκτρολυτικού κελιού. Παράλληλα, τα σωματίδια φτάνουν ευκολότερα από τον κύριο όγκο του λουτρού στην επιφάνεια της καθόδου για να αποτεθούν, με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης στις περισσότερες περιπτώσεις. Πολύ ισχυρή ανάδευση του λουτρού μπορεί τελικά να οδηγήσει σε μείωση των αποτιθέμενων σωματιδίων, διότι τα σωματίδια απομακρύνονται από την κάθοδο πριν προλάβουν να ενσωματωθούν [9, 17].

2.3.2. Μηχανισμοί και μοντέλα συναπόθεσης ενισχυτικών σωματιδίων

Το φαινόμενο της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης ξεκινά να ερμηνεύεται ήδη από τη δεκαετία του 1960, όπου και παρουσιάζονται οι πρώτες υπεραπλουστευμένες θεωρίες, αφού η διατύπωση ενός καθολικού μηχανισμού καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη. Γενικά, τα μέχρι στιγμής διατυπωμένα μοντέλα αποδίδουν τον εγκλεισμό των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα σε τέσσερις βασικούς παράγοντες :

- i. **Φαινόμενα προσρόφησης (*adsorption phenomena*)**
- ii. **Φαινόμενα ηλεκτροφόρησης ή ηλεκτρομετανάστευσης (*electrophoretic transport – electromigration*)**
- iii. **Διάχυση λόγω εξαναγκασμένη ροής (*diffusion phenomena*)**
- iv. **Μηχανικός εκγλεισμός (*mechanical engulfment*)**

Στη συνέχεια ακολουθεί η περιγραφή των διαφόρων μοντέλων συναπόθεσης σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα που έχουν αναπτυχθεί.

➤ **Μοντέλο Guglielmi**

Το 1972 ο Guglielmi μελέτησε τα συστήματα Ni/SiC και Ni/TiO₂ και πρότεινε ένα μηχανισμό προσρόφησης δύο σταδίων για να εξηγήσει τον τρόπο με τον οποίο ενσωματώνονται τα μικροσωματίδια στο μεταλλικό απόθεμα, λαμβάνοντας υπόψη και τα ηλεκτροφορητικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα [18].

Στο πρώτο στάδιο, τα σωματίδια είναι πλαισιωμένα από ένα νέφος προσροφημένων ιόντων και καθώς πλησιάζουν την κάθοδο, προσροφώνται «χαλαρά» στην επιφάνειά της – στάδιο ασθενούς ρόφησης. Στο δεύτερο στάδιο τα σωματίδια, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου, αποβάλλουν τη στοιβάδα που τα περιβάλλει λόγω αναγωγής, προσροφώνται ισχυρά στην κάθοδο – στάδιο ισχυρής ρόφησης – και παγιδεύονται από την αναπτυσσόμενη μεταλλική στοιβάδα. Με τον τρόπο αυτό, το μοντέλο εξηγεί ικανοποιητικά την επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος στο κατ' όγκο ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων στο απόθεμα.

Στο μηχανισμό αυτό, ο βασικός παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η εξέλιξη του φαινομένου είναι το φορτίο ρόφησης, το οποίο εκφράζεται από το **δυναμικό ζ**. Το κυριότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει το μοντέλο αυτό είναι ότι, σημαντικές παράμετροι της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, όπως είναι η θερμοκρασία, η υδροδυναμική του συστήματος (είδος ανάδευσης, ηλεκτρόδιο RDE), το pH, η σύσταση του λουτρού, το μέγεθος αλλά και το είδος των σωματιδίων, λαμβάνονται υπόψη μόνο εμπειρικά ή ημι – εμπειρικά.

➤ Μοντέλο Celis et al.

Οι Celis et al. το 1977, μελετώντας το σύστημα Cu/Al₂O₃, επαλήθευσαν πειραματικά την ορθότητα του μοντέλου του Guglielmi, ενώ παράλληλα κατέληξαν ότι το δεύτερο στάδιο της ισχυρής προσρόφησης είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό του συνολικού φαινομένου. Επιπλέον, σημείωσαν ότι ο ρυθμός συναπόθεσης των σωματιδίων στην κάθοδο εξαρτάται από το ρυθμό αναγωγής των προσροφημένων στα σωματίδια ιόντων του μετάλλου [19].

Ειδικότερα, συμπέραναν ότι ο αριθμός των σωματιδίων που εγκλείονται στη μεταλλική μήτρα αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος, όταν ο ρυθμός αναγωγής του μετάλλου ελέγχεται από την υπέρταση μεταφοράς φορτίου. Όταν, όμως, ο ρυθμός αναγωγής του μετάλλου ελέγχεται από την υπέρταση συγκέντρωσης, τότε ο αριθμός των σωματιδίων που εγκλείονται στη μεταλλική μήτρα μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος. Τέλος, όταν η επιβαλλόμενη υπέρταση έχει τέτοια τιμή ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η αναγωγή και άλλων προσροφημένων ιόντων, όπως κατιόντα H⁺, τότε ο αριθμός των συναποτιθέμενων σωματιδίων είναι γενικά μεγαλύτερος [19 – 22].

Το μοντέλο των Celis et al. αποτελείται από ένα μηχανισμό συναπόθεσης πέντε σταδίων. Βασίζεται στην επίδραση της ανάδευσης του λουτρού, ενώ θεωρεί ότι η απόδοση του ρεύματος είναι 100 % και ότι τα σωματίδια του ενισχυτικού μέσου είναι σφαιρικά. Τα στάδια του μοντέλου είναι [22] :

- 1ο. τα σωματίδια, κατά την προσθήκη τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αποκτούν μια στοιβάδα προσροφημένων χημικών ειδών
- 2ο. μέσω της εξαναγκασμένης ροής (λόγω ανάδευσης του λουτρού) μεταφέρονται στα όρια της υδροδυναμικής στοιβάδας διάχυσης
- 3ο. διαχέονται προς την επιφάνεια της καθόδου, μέσω της στοιβάδας διάχυσης
- 4ο. τα σωματίδια προσροφώνται στην επιφάνεια της καθόδου, ενώ ακόμη περιβάλλονται από τη στοιβάδα των προσροφημένων χημικών ειδών

- 5ο. τα προσροφημένα στη κάθοδο σωματίδια ενσωματώνονται στο αναπτυσσόμενο μεταλλικό απόθεμα, αφού πρώτα ένα μέρος των χημικών ειδών που τα περιβάλλει αναχθεί ταυτόχρονα με τα ιόντα του μετάλλου στην κάθοδο

► Μοντέλο Valdes

Το 1987 ο Valdes [23] ανέπτυξε ένα μηχανισμό συναπόθεσης σε ένα περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο εκμεταλλευόμενος τους διάφορους τρόπους μεταφοράς ενός σωματιδίου. Κατέληξε στο συμπέρασμα ότι σε μη ηλεκτροχημικά συστήματα, τα σωματίδια αφού φθάσουν σε μια κρίσιμη απόσταση αποτίθενται πάνω στην επιφάνεια. Ειδικότερα, το μοντέλο αυτό βασίζεται στο ότι η αναγωγή των προσροφημένων ιόντων είναι ο καθοριστικός παράγοντας της συναπόθεσης.

► Μοντέλο Fransaer

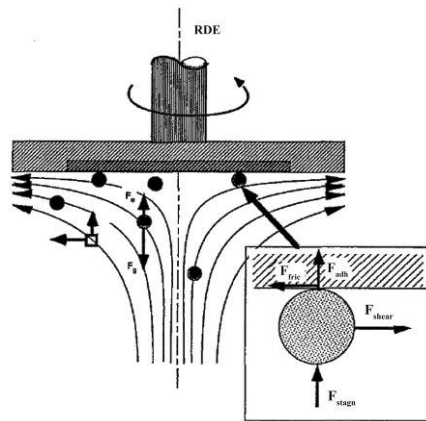
Για το μοντέλο του Valdes δεν υπήρχαν πειραματικές μελέτες και έτσι δεν ήταν δυνατό να εκτιμηθεί η εφαρμογή σε πραγματικά συστήματα συναπόθεσης. Ωστόσο, αποτέλεσε τη βάση για ένα πιο ακριβές θεωρητικό μοντέλο συναπόθεσης που παρουσιάστηκε από τους Fransaer et al [24 – 26]. Το μοντέλο αυτό, γνωστό και ως «μοντέλο ανάλυσης τροχιάς» (*trajectory analysis model*), περιγράφει την τροχιά κίνησης και τη διαδικασία ενσωμάτωσης ενός σωματιδίου, το οποίο θεωρείται σφαιρικό και με διαστάσεις μερικών *μικρομέτρων*. Το μοντέλο αυτό στηρίζεται στη γνώση του πεδίου ροής που αναπτύσσεται γύρω από την περιστρεφόμενη κάθοδο RDE και λαμβάνει υπόψη όλες τις δυνάμεις και τις ροπές που δρουν στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, όπως είναι η ηλεκτροφορητική δύναμη, η βαρύτητα και η άνωση, ενώ κοντά στο ηλεκτρόδιο είναι οι δυνάμεις van der Waals, London και δυνάμεις λόγω της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας μεταξύ του σωματιδίου και του ηλεκτροδίου.

Παρόλα αυτά, όταν τα σωματίδια πλησιάσουν πολύ κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ο μηχανισμός συναπόθεσης οδηγεί σε λανθασμένα αποτελέσματα σχετικά με τον αριθμό των σωματιδίων που ενσωματώνονται. Αποδείχθηκε πειραματικά ότι ο αριθμός των σωματιδίων που ενσωματώνονται στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου RDE μεταβάλλεται σημαντικά κατά μήκος της ακτίνας του, ενώ

ταυτόχρονα η επιφανειακή κάλυψη του ηλεκτροδίου RDE από σωματίδια ελαττώνεται καθώς αυξάνεται η ταχύτητα περιστροφής του.

Λαμβάνοντας όλα τα προηγούμενα υπόψη, οι ερευνητές θεώρησαν αναγκαίο να εισάγουν έναν νέο όρο, ο οποίος να συμπεριλαμβάνει την αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων – ηλεκτροδίου. Ως γνωστόν, στα συστήματα ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης η επιφανειακή τραχύτητα και η ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου στα σωματίδια και το ηλεκτρόδιο δημιουργούν σημαντικές εφαπτομενικές (*tangential*) δυνάμεις, οι οποίες δρουν τοπικά στα σωματίδια. Αυτός είναι και ο λόγος που τα σωματίδια παραμένουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου παρά τη δράση των διατμητικών τάσεων υδροδυναμικής φύσεως, όπως είναι για παράδειγμα οι τάσεις λόγω περιστροφής του ηλεκτροδίου. Για την ανάπτυξη του μοντέλου αυτού, οι υδροδυναμικές διατμητικές τάσεις θεωρούνται ανάλογες της συνήθους δύναμης πρόσφυσης F_{adh} (*adhesion force*). Έτσι, το ισοζύγιο δυνάμεων για κάθε σωματίδιο που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα δίνεται από την εξισορρόπηση της **δύναμης πρόσφυσης** – F_{adh} , εξ' αιτίας της οποίας το σωματίδιο έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με την υδροδυναμική **δύναμη στασιμότητας** – F_{stagn} (*stagnation force*), εξ' αιτίας της οποίας το σωματίδιο ωθείται στην καθοδική επιφάνεια, και τις διάφορες **διατμητικές τάσεις** που εκδηλώνονται στο σωματίδιο – F_{shear} (*shear forces*), όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.1. Επιπλέον, για να παραμένει ένα σωματίδιο συνεχώς σε επαφή με την ηλεκτροδιακή επιφάνεια θα πρέπει η διατμητική τάση να εξισορροπείται από τη **δύναμη της τριβής** – $F_{friction}$ (*friction force*).

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, για ένα σωματίδιο το οποίο έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, από το ισοζύγιο δυνάμεων μπορεί να υπολογιστεί η πιθανότητα να παραμείνει σε αυτή. Η πιθανότητα αυτή είναι συνάρτηση της θέσης και του μεγέθους του σωματιδίου, του χρόνου και των ταχυτήτων ροής του ηλεκτρολυτικού λουτρού.



Σχήμα 2.1 : Ισοζύγιο δυνάμεων για σωματίδιο που βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου – RDE [27]

Το μοντέλο δίνει μια ικανοποιητική περιγραφή της μεταβολής του ποσού των σωματιδίων στο απόθεμα, σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό. Το βασικότερο μειονέκτημα του μοντέλου αυτού είναι ότι θεωρεί το μηχανισμό συναπόθεσης των σωματιδίων ανεξάρτητο της πυκνότητας του ρεύματος. Στη διαπίστωση αυτή κατέληξαν και οι ίδιοι οι ερευνητές, κατά τη διαδικασία επαλήθευσής του με πειράματα στο σύστημα Cu-PS/ γ -Al₂O₃. Προκειμένου να ερμηνεύσουν το φαινόμενο αυτό, απέδωσαν το μέγιστο, το οποίο παρατηρείται στη καμπύλη ποσοστού ενσωμάτωσης – πυκνότητας ρεύματος, στο γεγονός ότι η τιμή της καθοδικής υπέρτασης (όπου επιτυγχάνεται το μέγιστο ποσοστό) συνδέεται με το σημείο μηδενικής φόρτισης του μεταλλικού ηλεκτροδίου (*point of zero charge* – *pzc*). Η εκδήλωση του φαινομένου αυτού αποδόθηκε στην ύπαρξη μιας ισχυρά απωθητικής δύναμης, η οποία εμφανίζεται σε μικρές αποστάσεις αλληλεπίδρασης και δεν μειώνεται με την αύξηση της απόστασης Debye. Η δύναμη αυτή ονομάστηκε **δύναμη ενυδάτωσης** (*hydration force* ή *structural force*) και αποδόθηκε στον προσανατολισμό των μορίων του διαλύματος στις διεπιφάνειες μεταξύ διαλύματος και σωματιδίων, ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο. Στο σημείο μηδενικής φόρτισης του μεταλλικού ηλεκτροδίου, η δύναμη ενυδάτωσης λαμβάνει τη μικρότερη τιμή, ενώ το ποσοστό ενσωμάτωσης τη μέγιστη, τόσο για τα σωματίδια γ -Al₂O₃ όσο και για τα PS. Με βάση τη θεώρηση αυτή, οι ερευνητές μπόρεσαν επίσης να διατυπώσουν μια νέα ερμηνεία για την ευκολία εναπόθεσης που εμφανίζουν τα υδρόφοβα σωματίδια, τη δυσκολία εναπόθεσης που εμφανίζουν τα υδρόφιλα σωματίδια, καθώς και το γεγονός ότι μικρές ποσότητες μεταλλικών

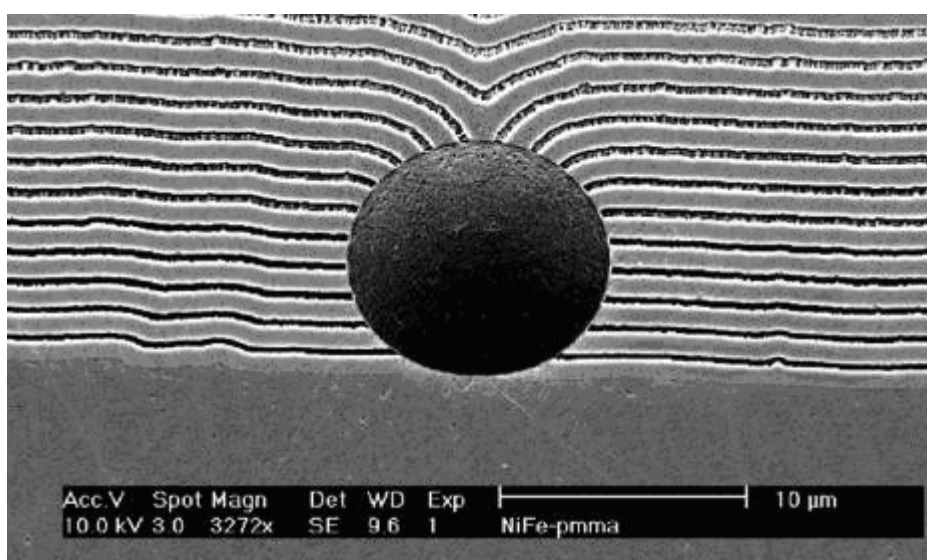
κατιόντων ή ορισμένων τασιενεργών ουσιών (*surfactants*) αυξάνουν τα ποσοστά συναπόθεσης.

Ακόμη, μειονέκτημα του μοντέλου αυτού θεωρείται το γεγονός ότι δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε σωματίδια της τάξης των νανομέτρων, όπου η κίνηση Brown επικρατεί. Καθώς επίσης και ότι κατά την περιγραφή του μηχανισμού συναπόθεσης των σωματιδίων δε λαμβάνεται υπόψη ο τρόπος ανάπτυξης του μεταλλικού αποθέματος και οι αλλαγές που επιφέρει η συναπόθεση των σωματιδίων σε αυτόν, θεωρώντας ότι η απόθεση του μετάλλου δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη των σωματιδίων στο διάλυμα [28]. Όμως, αρκετοί ερευνητές παρατήρησαν σημαντικές αλλαγές στον τρόπο απόθεσης του μετάλλου μετά την προσθήκη των σωματιδίων [29-30].

Παρά το γεγονός ότι, το μοντέλο αυτό δε δίνει σαφείς εξηγήσεις για μερικά από τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων, ενώ επίσης απομένει να επιβεβαιωθεί πειραματικά η ύπαρξη ή μη της δύναμης ενυδάτωσης, προσφέρει όμως μια καλή μαθηματική περιγραφή και ένα ικανοποιητικό θεωρητικό υπόβαθρο για την προσέγγιση του μηχανισμού συναπόθεσης. Ωστόσο, μια λεπτομερέστερη πειραματική έρευνα σχετικά με τη φύση της αλληλεπίδρασης σωματιδίων – ηλεκτροδίου είναι απαραίτητη για την καλύτερη κατανόηση και συνεπώς, την καλύτερη διατύπωση ενός πληρέστερου μοντέλου συναπόθεσης.

Το κενό αυτό συμπλήρωσε η δουλειά των Dedeloudis et al., στην οποία λαμβάνεται υπόψη στο ισοζύγιο δυνάμεων του μοντέλου *ανάλυσης τροχιάς*, μια διαφοροποίηση στη δύναμη προσρόφησης στην οποία προστίθεται μια επιπλέον **δύναμη**, αυτή της *υδρόφοβης ή υδρόφιλης αλληλεπίδρασης σωματιδίων – ηλεκτροδίου*, πέρα από αυτές τις δυνάμεις που εισήγαγε ο Fransaer. Η υδρόφοβη δύναμη αναπτύσσεται μεταξύ του ηλεκτροδίου και σωματιδίων, όπως το πολυστυρένιο, το διαμάντι, διάφορα νιτρίδια και καρβίδια (SiC) και είναι ελκτική, με αποτέλεσμα τα σωματίδια αυτά να αποτίθενται στη μεταλλική μήτρα με σχετική ευκολία. Αντίθετα, η υδρόφιλη δύναμη αναπτύσσεται μεταξύ του ηλεκτροδίου και ορισμένων σωματιδίων, όπως τα περισσότερα οξειδία (SiO₂, Al₂O₃) και είναι απωστική, με αποτέλεσμα τα σωματίδια αυτά να μην συναποτίθενται εύκολα [31 - 32].

Η επιβεβαίωση της θεωρίας αυτής ήρθε το 2006 με τη δουλειά των Stappers και Fransaer [59], οι οποίοι μελέτησαν το προφίλ ανάπτυξης μεταλλικού αποθέματος γύρω από σωματίδια με διαφορετικά χαρακτηριστικά (SiO_2 : glass – υδρόφιλο, PMMA : υδρόφοβο και γραφίτης : ηλεκτρικά αγώγιμο) με την τεχνική AFM (*atomic force microscopy*). Διαπίστωσαν, ισχυρή εξάρτηση μεταξύ των επιφανειακών ιδιοτήτων των σωματιδίων και του τρόπου ανάπτυξης των στρωμάτων του μετάλλου γύρω από τα σωματίδια. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 2.2, η ηλεκτροαπόθεση δεν πραγματοποιείται κάτω από υδρόφοβα σωματίδια, οπότε αυτά εγκλείονται άμεσα στο μεταλλικό πλέγμα.



Σχήμα 2.2 : Προφίλ ανάπτυξης γύρω από υδρόφοβο ηλεκτρικά μη αγώγιμο σωματίδιο PMMA διαμέτρου ~ 40μm [33]

Σχετικά πρόσφατα έγινε μια προσπάθεια διατύπωσης ενός ποιοτικού μοντέλου περιγραφής της συναπόθεσης πολύ μικρών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα, λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιαιτερότητες που προκαλεί η ύπαρξη τέτοιων σωματιδίων στα ηλεκτρολυτικά λουτρά [34]. Το μοντέλο αυτό βασίστηκε στα πειραματικά αποτελέσματα του συστήματος συναπόθεσης Ni/nano-diamonds και ιδιαίτερα στην παρατήρηση ότι τα σωματίδια αυτά συσσωματώνονται στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και συναποτίθενται στη μήτρα του νικελίου όχι μόνο ως μεμονωμένα σωματίδια αλλά και ως συσσωματώματα.

Επιπλέον, το μοντέλο αυτό λαμβάνει υπόψη :

- i. τη διαφοροποίηση των ιδιοτήτων της ενισχυτικής φάσης διασποράς των σωματιδίων λόγω της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας*
- ii. τη διαδικασία συσσωμάτωσης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό*
- iii. τη σταθερή τάση των σωματιδίων για σχηματισμό συσσωματωμάτων*
- iv. την υδροδυναμική του συστήματος σύνθετης ηλεκτροαπόθεσης*
- v. τις ηλεκτρικές, μοριακές και μηχανικές ιδιότητες που δρουν στα σωματίδια όταν αυτά βρίσκονται στην καθοδική οριακή υδροδυναμική διπλοστοιβάδα*

Έτσι, το μοντέλο βασίζεται στην υπόθεση ότι η συναπόθεση των πολύ μικρών αυτών σωματιδίων ακολουθεί τα έξι παρακάτω στάδια :

- 1ο. συσσωμάτωση των σωματιδίων στον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος*
- 2ο. σχηματισμός ημι-σταθερών συσσωματωμάτων, άρα και μεταβολή του συστήματος διασποράς*
- 3ο. μεταφορά των συσσωματωμάτων στην καθοδική οριακή υδροδυναμική διπλοστοιβάδα μέσω της υδροδυναμικής ροής*
- 4ο. διαχωρισμός των συσσωματωμάτων στα όρια της ηλεκτροδιακής στοιβάδας*
- 5ο. ασθενής προσρόφηση των μεμονωμένων σωματιδίων και των συσσωματωμάτων στην καθοδική επιφάνεια*
- 6ο. ισχυρή προσρόφηση ενός μέρους των σωματιδίων και των συσσωματωμάτων, με αποτέλεσμα την τελική συναπόθεσή τους*

2.4. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Ni-P/SiC

Το ενδιαφέρον για την ηλεκτροαπόθεση σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων εντοπίζεται στις νέες χαρακτηριστικές ιδιότητες που αποκτούν, και πιο συγκεκριμένα τη σημαντικά βελτιωμένη συμπεριφορά των αποθεμάτων στην τριβή σε σχέση με τα απλά αποθέματα. Επιστημονικές μελέτες που έχουν

πραγματοποιηθεί σε επικαλύψεις μήτρας νικελίου έχουν δείξει αυξημένη αντοχή σε διάβρωση όταν συναποτίθενται σωματίδια σκληρών κεραμικών [35 – 38]. Τα τελευταία χρόνια, ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον αποκτούν οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις νικελίου-φωσφόρου. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της συναπόθεσης του φωσφόρου στο νικέλιο είναι η σημαντική διαφοροποίηση της δομής και των ιδιοτήτων της μήτρας Ni-P. Η αντοχή στη φθορά λόγω τριβής αυξάνεται με την προσθήκη φωσφόρου στο καθαρό νικέλιο. Συνεπώς διαπιστώνεται ότι, ενώ διατηρούνται οι αρχικά καλές ιδιότητες των αποθεμάτων Ni-P, όπως είναι η αυξημένη αντοχή σε διάβρωση και σε τριβή, η ενσωμάτωση σκληρών σωματιδίων στη μήτρα έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της αντοχής σε φθορά, σε επίπεδα αρκετά υψηλότερα ακόμα και από αυτά του σκληρού χρωμίου.

2.4.1. Ενισχυτικά μέσα

Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα σωματίδια σε ποικιλία μεγεθών ως ενισχυτικά μέσα. Το είδος σωματιδίων, όμως, που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως και συναντάται αρκετά συχνά σε διάφορες μελέτες είναι τα σωματίδια SiC [39 – 46].

Χαρακτηριστικό γνώρισμα των σωματιδίων αυτών, για να συναποτεθούν με τη μήτρα Ni-P, είναι ότι πρέπει να βρίσκονται σε αιώρηση μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Το μέγεθος των σωματιδίων αυτών κυμαίνεται από μερικά μικρόμετρα μέχρι 20 – 30 nm.

Το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μήτρα Ni-P εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρων με κυριότερες το μέγεθος των σωματιδίων, την πυκνότητα του ρεύματος και τη συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό. Γενικά, τα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους ευνοούνται στη συναπόθεση, ενώ με αυξημένες τη συγκέντρωση των σωματιδίων SiC και τις πυκνότητες ρεύματος στο λουτρό, τα ποσοστά ενσωμάτωσης γίνονται ολοένα και μεγαλύτερα [40, 43, 44, 47]. Επίσης, έχει διαπιστωθεί ότι όταν αυξάνεται η συγκέντρωση SiC στο λουτρό ευνοείται η συναπόθεση των μικρότερων σε μέγεθος σωματιδίων SiC. Ως αποτέλεσμα, έχει παρατηρηθεί σημαντική αύξηση του αριθμού των σωματιδίων που συναποτίθενται,

παρ' όλο που το ποσοστό συναπόθεσης κατ' όγκο παραμένει σταθερό όταν η συγκέντρωση SiC στο λουτρό αυξάνει [45]. Τέλος, η αύξηση του φορτίου των σωματιδίων στο λουτρό μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα συσσωματώσεων, κυρίως όταν το ονομαστικό μέγεθος των σωματιδίων είναι πολύ μικρό [48].

Ένα ακόμα είδος σωματιδίων, που έχει χρησιμοποιηθεί ως σωματίδιο ενίσχυσης σε παλιότερες μελέτες είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Το TiO_2 χρησιμοποιήθηκε είτε μόνο του [49] είτε σε συνδυασμό με άλλα σωματίδια όπως σωματίδια PTFE ή Al [50, 51]. Το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων αυτών είναι σχετικά υψηλό (~ 25 % wt.) καθώς το μέγεθος που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεταξύ 5–15 μm . Άλλο ένα είδος σωματιδίων που έχει χρησιμοποιηθεί σε παλιότερες μελέτες είναι το οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) [40, 52], ενώ σε μεμονωμένες μελέτες έχουν εμφανιστεί ως μέσα ενίσχυσης τα σωματίδια [53], [54], [55] : Si_3N_4 , Ti και τα σωματίδια νάνο-διαμαντιών (UFD). Τέλος, μελετήθηκε πρόσφατα και η ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωλήνων άνθρακα (MWCN) σε μήτρα Ni – P [56].

2.4.2. Μορφολογία και δομή

Από τις πρώτες μελέτες που αφορούσαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni-P/SiC διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη σωματιδίων SiC στο λουτρό επιμετάλλωσης είχε ως συνέπεια τη μείωση του ποσοστού P στη μήτρα Ni-P σε σύγκριση με απλές επικαλύψεις Ni-P, που είχαν παρασκευαστεί κάτω από τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες [41]. Παρ' όλα αυτά, όμως, υπάρχει διαφωνία με τον τρόπο με τον οποίο επιδρά η συγκέντρωση των σωματιδίων SiC. Έτσι, διάφοροι ερευνητές αφού μετέβαλαν τη συγκέντρωση των σωματιδίων SiC στο λουτρό διαπίστωσαν ότι η αύξηση του φορτίου SiC στο λουτρό οδηγεί σε μείωση του ποσοστού φωσφόρου στο απόθεμα [43, 48]. Από την άλλη πλευρά, υπάρχει η διαφορετική άποψη ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης των σωματιδίων δεν επηρεάζει σημαντικά το ποσοστό φωσφόρου στη μήτρα Ni-P [47, 57].

Σύμφωνα με τους Chou et al., καθώς εισάγονται σωματίδια SiC στο λουτρό προσροφούνται ιόντα υδρογόνου στην επιφάνεια των σωματιδίων κοντά στην κάθοδο, με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η αναγωγή τους σε ατομικό υδρογόνο.

Βάσει του έμμεσου μηχανισμού συναπόθεσης Ni-P, τα υδρογονοκατιόντα θα προσροφηθούν στα σωματίδια SiC, με συνέπεια να περιοριστεί η αναγωγή της πηγής φωσφόρου σε φώσφορο και να μειωθεί η περιεκτικότητα σε φώσφορο στο απόθεμα [43]. Παρόμοια είναι και η περίπτωση της εισαγωγής σωματιδίων Al στο λουτρό σε Ni-P/TiO₂-Al αποθέματα [51]. Επιπλέον, η προσθήκη Al₂O₃ και νανοσωλήνων άνθρακα στο λουτρό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ποσοστού φωσφόρου σε σύγκριση με τα απλά αποθέματα Ni-P [40, 52]. Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί η συναπόθεση σωματιδίων Ti, στην οποία παρατηρείται αύξηση του ποσοστού φωσφόρου με αύξηση της συγκέντρωσης Ti στο λουτρό [53].

Σε σύνθετα αποθέματα υψηλής περιεκτικότητας φωσφόρου, μελέτες περίθλασης ακτινών X δε δείχνουν κάποια διαφοροποίηση όσον αφορά στην άμορφη δομή της μήτρας. Παράλληλα, με χρήση της μεθόδου XRD μικρών γωνιών δε διαπιστώθηκε η ύπαρξη κάποιας στρωματικής δομής [47]. Όμως, όταν η περιεκτικότητα του φωσφόρου κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα (< 3,7 wt. %) παρατηρήθηκε ότι η συναπόθεση SiC οδήγησε σε μείωση του πλάτους της κορυφής περίθλασης σε σχέση με τα απλά αποθέματα Ni-P φανερώνοντας έτσι, την ύπαρξη μεγαλύτερων κρυσταλλιτών νικελίου ή και τη μείωση των εσωτερικών τάσεων στα σύνθετα αποθέματα [43].

Η μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων εξαρτάται τόσο από το είδος του ενισχυτικού μέσου, όσο και από το ποσοστό ενσωμάτωσής του στη μήτρα. Η συναπόθεση των ενισχυτικών σωματιδίων έχει ως συνέπεια την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας συγκριτικά με τα απλά αποθέματα Ni-P [48]. Ακόμη, η αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων SiC στο λουτρό επιφέρει τη συσσώρευσή τους στην επιφάνεια της καθόδου και την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσής τους με τη μορφή συσσωματωμάτων, με αποτέλεσμα την ολοένα και μεγαλύτερη αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας. Τέλος, έχει εξακριβωθεί ότι η ανάπτυξη του αποθέματος γίνεται με τη μορφή σφαιροειδών σχηματισμών, οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας έτσι την μήτρα Ni-P [58].

2.4.3. Ιδιότητες

Η δημιουργία σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Ni-P αποσκοπεί κυρίως στην παρασκευή ανθεκτικών επιστρωμάτων σε συνθήκες όπου απαιτείται καλή αντοχή σε τριβή ή και στη διάβρωση. Για το λόγο αυτό, οι περισσότερες μελέτες αναφέρονται ως επί το πλείστον στη διερεύνηση ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων, όπως είναι η αντοχή τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, η σκληρότητα και η τριβολογική συμπεριφορά των αποθεμάτων, ενώ άλλες εργασίες επικεντρώνονται στην καταλυτική δράση των επικαλύψεων αυτών ως ηλεκτρόδια αναγωγής του υδρογόνου.

Σχετικά με τη σκληρότητα έχει μελετηθεί ότι η εισαγωγή των σωματιδίων ενίσχυσης στην μήτρα Ni-P ενισχύει τη μικροσκληρότητα των αποθεμάτων συγκριτικά με τα απλά αποθέματα. Έχει διαπιστωθεί ότι όταν το ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων SiC αυξάνει, αυξάνει και η σκληρότητα [40]. Παρόμοια συμπεράσματα έδειξαν και άλλες μελέτες που αφορούσαν σύνθετα υλικά μήτρας Ni-P [41, 52]. Απεναντίας, οι Chou et al. μελετώντας σύνθετα αποθέματα χαμηλής περιεκτικότητας φωσφόρου υποστηρίζουν ότι η κύρια παράμετρος που αφορά την μικροσκληρότητα είναι η περιεκτικότητα φωσφόρου στο απόθεμα και όχι το ποσοστό συναπόθεσης SiC, καθώς δε φαίνεται να επιδεικνύουν σκλήρυνση λόγω διασποράς (dispersion hardening) [43]. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την μικροσκληρότητα είναι η θερμική κατεργασία των αποθεμάτων. Η θερμική κατεργασία των αποθεμάτων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μικροσκληρότητας τους λόγω της κρυστάλλωσης της άμορφης μήτρας και της κατακρήμνισης του Ni₃P [40, 42, 47]. Γενικά για τα αποθέματα Ni-P/SiC έχουν αναφερθεί τιμές μικροσκληρότητας που φτάνουν μέχρι τα 700 HV πριν τη θερμική τους κατεργασία ενώ μετά αγγίζουν την τιμή των 1200 HV.

Οι πρώτες τριβολογικές μελέτες που έγιναν και αφορούσαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Ni-P έδειξαν ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης SiC τόσο μειώνεται ο όγκος φθοράς [39, 42, 49]. Αυτό που προέκυψε ήταν ότι τόσο η αντοχή σε φθορά όσο και ο μηχανισμός τριβής εξαρτώνται από τον τύπο της ολίσθησης. Η μέση τιμή του συντελεστή τριβής δεν επηρεάζεται σε μεγάλο

βαθμό από την παρουσία των σωματιδίων SiC ή από τη θερμική κατεργασία των αποθεμάτων. Παρόλα αυτά, οι διαφοροποιήσεις στην εξέλιξη του συντελεστή τριβής δηλώνουν την ύπαρξη διαφορετικών μηχανισμών τριβής. Έτσι, στην περίπτωση της συναπόθεσης SiC η αλλαγή στον μηχανισμό τριβής πιθανόν να οφείλεται στα σωματίδια SiC που αποκολλούνται από τη μήτρα και είτε εγκλωβίζονται στην περιοχή επαφής είτε μεταφέρονται στο αντίπαλο σώμα. Με τον τρόπο αυτό, εμποδίζεται η δημιουργία προστατευτικού φιλμ στην πίστα τριβής και αυτό συνεπάγεται ότι τα σύνθετα αποθέματα έχουν χειρότερη αντοχή στη φθορά σε σχέση με τα απλά αποθέματα Ni-P που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία.

Όσον αφορά τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων μήτρας Ni-P, διαπιστώθηκε ότι η αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης σωματιδίων SiC επιδρά ευνοϊκά στη αντοχή σε διάβρωση, καθώς το μεγαλύτερο μέρος τις επιφάνειας καλύπτεται από τα σωματίδια. Ύστερα από τη θερμική τους κατεργασία, όμως, φαίνεται ότι η αντοχή τους σε διάβρωση μειώνεται καθώς η συρρίκνωση της μήτρας Ni-P γύρω από τα σωματίδια δημιουργεί ασυνέχειες [59]. Οι Yuan et al. μελετώντας σύνθετα αποθέματα Ni-P/nano-SiC άμορφης μήτρας οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι η διασπορά των σωματιδίων παίζει μεγαλύτερο ρόλο από ότι το ποσοστό ενσωμάτωσής τους. Επιπλέον, η καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των σύνθετων αυτών αποθεμάτων εξαρτάται από το γρήγορο ή όχι σχηματισμό ενός συμπαγούς παθητικού στρώματος υδροξειδίου του νικελίου πάνω στην επιφάνεια [48]. Συνεχίζοντας, μετά από πρόσφατες μελέτες σχετικά με την τριβοδιάβρωση σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/SiC, ορισμένοι ερευνητές κατέληξαν στο γεγονός ότι η αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων, αν και δεν ευνοεί τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες, βελτιώνει σημαντικά την αντίσταση των υλικών σε φθορά [60].

2.5. Σύνθετες μη ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Ni – P

Η συναπόθεση σωματιδίων με χημικό νικέλιο άρχισε τη δεκαετία του 1960 με στόχο τη βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση. Από τότε, αρκετά σωματίδια

έχουν συναποτεθεί με τη μήτρα Ni-P προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες των αποθεμάτων [58, 61 – 64]. Η παρουσία των ενισχυτικών σωματιδίων, γενικά, δεν επηρεάζει σημαντικά τη δομή της μήτρας Ni-P [65]. Παρ' όλα αυτά έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπως η συναπόθεση B_4C και SiC σε μήτρα Ni-P με χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο, για τις οποίες παρατηρήθηκαν είτε αλλαγές στους προσανατολισμούς των κρυστάλλων είτε μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων [66]. Επίσης, όπως και στην περίπτωση των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, έτσι και στα μη ηλεκτρολυτικά αποθέματα, κατά τη θερμική κατεργασία τους, η άμορφη μήτρα κρυσταλλώνεται σε Ni και Ni_3P [58].

Όσον αφορά τη μικροσκληρότητα, έχει αναφερθεί ότι εξαρτάται τόσο από το είδος των σωματιδίων όσο και από το ποσοστό ενσωμάτωσής τους. Συγκεκριμένα, καθώς αυξάνεται το ποσοστό συναπόθεσης σκληρών σωματιδίων (SiC και Al_2O_3) στο υλικό αυξάνεται και η μικροσκληρότητα. Αντίθετα, στην περίπτωση μαλακών σωματιδίων όπως (PTFE) η τιμή της μικροσκληρότητας μειώνεται. Επιπλέον, το ποσοστό φωσφόρου της μήτρας δεν επιδρά στη σκληρότητα των αποθεμάτων πριν τη θερμική κατεργασία, ενώ μετά από αυτή, τα αποθέματα με υψηλότερα ποσοστά φωσφόρου χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερες τιμές μικροσκληρότητας αφού σχηματίζεται μεγαλύτερη ποσότητα της σκληρής φάσης Ni_3P [67]. Περαιτέρω θέρμανση, όμως, σε υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγεί σε μείωση της σκληρότητας, λόγω αύξησης του μεγέθους των κρυστάλλων και μείωσης των ατελειών του κρυσταλλικού πλέγματος της μήτρας [68].

Το είδος των σωματιδίων παίζει επίσης σημαντικό ρόλο και στις τριβολογικές ιδιότητες των αποθεμάτων. Η συναπόθεση σκληρών σωματιδίων αυξάνει την τραχύτητα της επιφάνειας και έχει ως συνέπεια υψηλούς συντελεστές τριβής σε αντίθεση με την περίπτωση της χρήσης μαλακών σωματιδίων, όπως PTFE ή γραφίτη [69]. Η αντοχή στην φθορά των μη ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους, όπως είναι η σκληρότητα της μήτρας, το ποσοστό συναπόθεσης, ο τύπος των σωματιδίων (σκληρά ή μαλακά σωματίδια) καθώς και το μέγεθος και η σκληρότητά τους.

Από την άλλη μεριά, η αντίσταση στην διάβρωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P θεωρείται ότι είναι μικρότερη από την αντίστοιχη των απλών

επικαλύψεων Ni-P. Παρόλα αυτά, έρευνες που αφορούν σύνθετα αποθέματα έχουν αποδείξει την καλύτερη συμπεριφορά τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα και σε σχέση με εκείνη των απλών αποθεμάτων Ni - P [70].

Βιβλιογραφία 2^{ου} Κεφαλαίου

- [1] W.F. Smith, «Principles of Materials Science and Engineering», 3rd Ed., Mc Graw Hill Inc., (1996)
- [2] M. Taya, R.J. Arsenault, «Metal Matrix Composites – Thermomechanical Behaviour», Pergamon Press, G.B. (1989)
- [3] T.W. Clyne, P.J. Whithers, «An introduction to composite materials», 2nd Ed., (1996)
- [4] M. Ohring, «Engineering Materials Science», U.S.A., (1995)
- [5] J. Walz, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 74 (1998), p. 119
- [6] F.K Sauter, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (6) (1963), p. 557
- [7] S.H.Yeh, C.C.Wan, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994),p. 993
- [8] R. Roos, J.P. Celis, «Proc. Amer. Electropl. Soc. – SUR / FIN’ 84», 16 – 19 July, 1984, New York, Session 0 – 1
- [9] R.V. Williams, P.W. Martin, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 42 (1964), p. 182
- [10] J. Jahavi, J. Hazan, *Plat. Surf. Finish.*, 70 (1983), p. 56
- [11] P.H. Cheng, W.Y. Xu, L.Q. Hua, Z.Y. Zhang, X.J. Wan, *Plat. Surf. Finish.*, 85 (2), (1998), p. 61
- [12] T.M. Harris, Q. Dany, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993),p. 81
- [13] T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi, Y. Fukumoto, C. Iwakura , *Electrochim. Acta.*, 42, 1997, p.115
- [14] J. Apachitei, J. Duszczyk, L. Katgerman, P.J.B. Overkamp, *Scripta Materialia*, 38 (9) (1998), p. 1347
- [15] G. Maurin, A. Lavanant, *J. Appl. Electrochem.*, 25, 1995, p.1113
- [16] T. Burchardt, *Hydrog. Energ.*, 26, (2001), p. 1193

- [17] R.R. Oberle, M.R. Scanlon, R.C. Cammarata, P.C. Searson, *Appl. Phys. Lett*, 66 (1995), p. 19
- [18] N. Guglielmi, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972), p. 1009
- [19] J.P. Celis, J.R. Roos, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977), p. 1508
- [20] M.J. Bhagwat, J.P. Celis, J.R. Roos, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 61 (1983), p. 72
- [21] J.R. Roos, J.P. Celis, J. Fransaer, C. Buelens, *JOM*, 42 (1990), p. 60
- [22] J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987), p. 1402
- [23] J.L. Waldes, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987), p. 223
- [24] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992), p. 413
- [25] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, *Metal Finishing*, 6 (1993), p. 97
- [26] J.P. Celis, J. Fransaer, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 75 (1997), p. 118
- [27] G. Maurin, A. Lavanant, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995), p. 1113
- [28] A. Hovestad, L. J. J. Janssen, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995), p. 519
- [29] Y. Suzuki, O. Asai, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987), p. 1905
- [30] E.A. Lukashev, *Rus. J. Electrochem.*, 30 (1)(1994), p. 83
- [31] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992), p. 413
- [32] C. Dedeloudis, «*PhD Thesis*», Katholieke Universiteit Leuven, 2000
- [33] L. Stappers, J. Fransaer, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (7) (2006), p. C 472
- [34] Y.V. Timoshkov, I.S. Molchan, T.I. Orechovskaya, V.I. Kyrmashev, J.P. Celis, «Intern. Symp 'Electrochemistry on the turn of XX century: Industry, Bio- and Surface Science», 24 – 27 / 05 / 1998, Cracow
- [35] Garcia, J. Fransaer, J.P. Celis, *Surf. Coat. Technol.*, 148 (2001), p. 171
- [36] B. Gillot, K. El Amri, P. Poudroux, A. Rousset, *J. Alloys Compd.*, 189 (1992), p. 151
- [37] C.K. Chen, H.M. Feng, H.C. Lin, M.H. Hon, *Thin Solid Films*, 416 (2002), p. 31

- [38] P. Gyftou, M. Stroumbouli, E.A. Pavlatou, P. Asimidis, N. Spyrellis, *Electrochim. Acta*, 50 (2005), p. 4544
- [39] O. Berkh, S. Eskin, J. Zahavi, *Met. Finish.*, 94 (1996), p. 35
- [40] S. Shawki, Z.A. Hamid, *Anti – Corros. Meth. Mater.*, 44 (1997), p. 178
- [41] D.B. Lewis, B.E. Dodds, G.W. Marshall, «Special Publication – Royal Society of Chemistry», (1997), 207 (Advances in Surface Engineering, Vol.), p. 280
- [42] X. Changgeng, D. Zonggeng, Z. Lijun, *Plat. Surf. Finish.*, 75 (1998), p. 54
- [43] M.C. Chou, M.D. Ger, S.T. Ke, Y.R. Huang, S.T. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, 92 (2005), p. 146
- [44] C.F. Malfati, J. Zoppas Ferreira, C.B. Santos, B.V. Souza, E.P. Fallavena, S. Vaillant, J.P. Bonino, *Corr. Sci.*, 47 (2005), p. 567
- [45] I.R. Aslanyan, J.P. Bonino, J.P. Celis, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006), p. 2909
- [46] I.R. Aslanyan, J.P. Bonino, J.P. Celis, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006), p. 581
- [47] O. Berkh, A. Bodnevas, J. Zahavi, *Plat. Surf. Finish.*, 82 (1995), p. 62
- [48] X.T. Yuan, D.B. Sun, H.Y. Yu, Y. Wang, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 16 (2009), p. 444
- [49] D. Gierlotka, E. Rowinski, A. Budniok, E. Lagiewka, *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997), p. 1349
- [50] B. Losiewicz, A. Stepien, D. Gierlotka, A. Budniok, *Thin Solid Films*, 348 (1999), p. 43
- [51] A. Gruszka, A. Budniok, *Adv. Perform. Mater.*, 6 (1999), p. 141
- [52] G.W. Marshall, D.B. Lewis, D. Clayton, K. Blake, B. Dodds, *Surf. Coat. Technol.*, 96 (1997), p. 353
- [53] Serek, A. Budniok, *Curr. Appl. Phys.*, 2 (2002), p. 193
- [54] Huichen Zhang, Mengxiong Zhang, *Mater. Mech. Eng.*, 29 (1996), p. 20
- [55] Y.L. Shi, Z. Yang, M.K. Li, H. Xu, H.L. Li, *Mater. Chem. Phy.*, 87 (2004), p. 154

- [56] Y. Suzuki, S. Arai, M. Endo, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010), p. 50
- [57] J. Alexis, B. Etcheverry, J.D. Beguin, J.P. Bonino, *Mater. Chem. Phys.*, 120 (2010), p. 244
- [58] I. Apachitei, F.D. Tichelaar, J. Duszczyka, L. Katgermana, *Surf. Coat. Technol.*, 149 (2002), p. 263
- [59] C.F. Malfatti, H.M. Veit, T.L. Menezes, J. Zoppas Ferreira, J.S. Rodrigues, J.P. Bonino, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006), p. 6318
- [60] C.F. Malfatti, H.M. Veit, C.B. Santos, M. Metzner, H. Hololeczek, J.P. Bonino, *Tribol. Lett.*, 36 (2009), p. 165
- [61] G. Jiaqiang, L. Lei, Y. Wu, S. Bin, W. Hu, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006), p. 5836
- [62] J.P. Ge, R.X. Che, X.Z. Wang, *Plat. Surf. Fin.*, 85 (1987), p. 69
- [63] B. Bozzini, C. Martin, P.L. Cavallotti, E. Lanzoni, *Wear*, 225 (1999), p. 806
- [64] Y.Y. Liu, J. Yub, H. Huang, B.H. Xu, X.L. Liu, Y. Gaob, X.L. Dong, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007), p. 7246
- [65] J.N. Balaraju, S.K. Seshadri, *Trans. IMF*, 77 (1999), p.84
- [66] Y.C. Wu, G.H. Li, L. Zhang, B. Yan, *Z. Met. kd.* 91(9), (2000), p.788
- [67] H. Xinmin, D. Zonggang, *Trans. IMF* 70(2), (1992), p.84
- [68] J.N. Balaraju, T.S.N. Sankara Narayana, S.K. Seshardi, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003), p. 807
- [69] A. Grosjean, M. Rezrazi, J. Takadoum, P. Bercot, *Surf. Coat. Technol.*, 137 (1), (2001), p. 92
- [70] J.N. Balaraju, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, *J. Solid State Electrochem.*, 5 (2001), p. 334

Κεφάλαιο 3^ο

Μηχανικές Ιδιότητες Αποθεμάτων

3.1. Μηχανικές ιδιότητες

3.1.1. Εισαγωγή στις ιδιότητες των υλικών

Οι *ιδιότητες* ενός υλικού είναι αυτές που καθορίζουν τη χρησιμότητά του, ενώ παράλληλα αποτελούν και τη βάση σύγκρισης μεταξύ διαφορετικών υλικών. Γενικά, έχει διαπιστωθεί ότι το φάσμα των ιδιοτήτων είναι ιδιαίτερα ευρύ, και για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορα είδη δοκιμών προκειμένου να χαρακτηριστεί πλήρως ένα υλικό. Πιο συγκεκριμένα, οι ιδιότητες των υλικών διακρίνονται στις παρακάτω μεγάλες κατηγορίες [1], οι οποίες είναι οι εξής :

- i. Φυσικές ιδιότητες*
- ii. Χημικές ιδιότητες*
- iii. Μηχανικές ιδιότητες*

Επιπλέον, υπάρχει και μια ακόμη κατηγορία ιδιοτήτων που ονομάζονται *παράγοντες παρασκευής και διάθεσης* και είναι αρκετά σημαντικοί, καθώς επηρεάζουν σημαντικά την καταλληλότητα των υλικών για μηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, αναφέρονται σπάνια ως ιδιότητες των υλικών. Αναλυτικότερα, ιδιότητες των υλικών μπορούν να χαρακτηριστούν η δυνατότητα φινιρίσματος, οι κατασκευαστικές ανοχές, αλλά και η διαθεσιμότητα των υλικών σε διάφορα σχήματα και μεγέθη.

i. Φυσικές ιδιότητες

Οι ιδιότητες αυτές σχετίζονται με το πως αλληλεπιδρά ένα υλικό με άλλες μορφές της ύλης, αλλά και με διάφορες μορφές ενέργειας.

ii. Χημικές ιδιότητες

Αυτές οι ιδιότητες σχετίζονται με τη δομή και το σχηματισμό των υλικών από τα συστατικά τους. Ακόμα, περιλαμβάνουν τον τρόπο με τον οποίο ένα υλικό αντιδρά όταν έρθει σε επαφή με δραστικές χημικές ουσίες, καθώς και τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την επαφή του με αυτές.

iii. Μηχανικές ιδιότητες

Εκφράζουν τον τρόπο με τον οποίο ένα υλικό συμπεριφέρεται, όταν σε αυτό ασκούνται διάφορες δυνάμεις. Συνήθως, σχετίζονται με την ελαστική ή πλαστική συμπεριφορά των υλικών καθώς και με τη δομή τους. Αυτού του είδους οι ιδιότητες αποτελούν κριτήριο καταλληλότητας ενός υλικού για μηχανικές εφαρμογές.

Οι μηχανικές ιδιότητες εκφράζουν τον τρόπο με τον οποίο τα υλικά ανταποκρίνονται όταν ασκούνται σε αυτό διάφορα είδη δυνάμεων. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες μηχανικών ιδιοτήτων [1]:

- **Αντοχής (durability)** – κόπωση, σκληρότητα, αντοχή σε φθορά τριβής
- **Δύναμης (strength)** – εφέλκυσμός, θλίψη, διάτμηση, ερπυσμός, θραύση, όριο διαρροής, κάμψη 3 σημείων
- **Ακαμψίας (stiffness)** – μέτρο ελαστικότητας σε εφέλκυσμό και σε διάτμηση, λόγος poisson
- **Ανθεκτικότητα (toughness)** – αντοχή σε κρούση, ευαισθησία σε ρωγμές
- **Σχηματισμού (formability)** - % επιμήκυνση, % συμπίεση, γωνία κάμψης

Οι παραπάνω ιδιότητες των υλικών μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες [2]:

- ♦ *Εγγενείς ιδιότητες*
- ♦ *Μη εγγενείς ιδιότητες*

Οι εγγενείς ιδιότητες δεν εξαρτώνται από τον τρόπο μέτρησης, την ποσότητα του μετρούμενου υλικού ή άλλες παραμέτρους, και περιλαμβάνουν ιδιότητες, όπως είναι η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας. Αντίθετα, οι μη εγγενείς ιδιότητες εξαρτώνται άμεσα από παραμέτρους όπως είναι το περιβάλλον της μέτρησης και η ποσότητα του υλικού. Παράδειγμα μη εγγενών ιδιοτήτων αποτελούν η αντοχή στην φθορά λόγω τριβής και ο συντελεστής τριβής, όπου σημαντικό ρόλο παίζουν και στις δύο περιπτώσεις οι συνθήκες τριβής – αντίπαλο σώμα, θερμοκρασία, κ.ά. [1 – 5].

3.2. Σκληρότητα

3.2.1. Μέθοδοι μέτρησης σκληρότητας

Η *σκληρότητα* ενός υλικού είναι το μέτρο της αντίστασης στην παραμόρφωση που παρουσιάζει το υλικό αυτό, όταν του ασκείται πίεση από ένα άλλο σκληρότερο υλικό [6]. Οι μέθοδοι μέτρησης της σκληρότητας που αναπτύχθηκαν είναι τρεις και είναι οι εξής :

- *Δυναμική σκληρότητα (rebound hardness)*
 - *Σκληρότητα διείσδυσης (indentation hardness)*
 - *Σκληρότητα εγχάραξης (scratch hardness)*
- *Δυναμική σκληρότητα*

Η σκληρότητα αυτού του είδους αφορά κυρίως την ελαστικότητα του υλικού. Με τη δοκιμή αυτή μετράται το ύψος αναπήδησης ενός διαμαντένιου σφυριού, το οποίο αφήνεται να πέσει στο υλικό από ορισμένο ύψος.

- **Σκληρότητα διείσδυσης**

Η μέθοδος αυτή υπολογίζει την αντίσταση του υλικού στην πλαστική παραμόρφωση, που υφίσταται από την συνεχή πίεση ενός αιχμηρού αντικειμένου. Ανάλογα με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και τη φύση του υλικού που ασκεί την πίεση, προκύπτουν οι σκληρότητες :

- **Brinell** – με ατσάλινη σφαίρα ακτίνας 10 mm
- **Rockwell** – με ατσάλινη σφαίρα διαμέτρου 1,6 mm ή κώνο διαμαντιού
- **Vickers** – με τετραεδρική πυραμίδα διαμαντιού

Υπάρχουν και άλλες πιο εξειδικευμένες μέθοδοι, όπως οι μέθοδοι Knoop και Shore, οι οποίες αφορούν ιξωδοελαστικά ή εύθραυστα υλικά. Η σκληρότητα προκύπτει από το λόγο της πίεσης προς την επιφάνεια του αποτυπώματος, το οποίο δημιουργείται από τη διείσδυση του αντικειμένου στο εξεταζόμενο υλικό. Η σκληρότητα διείσδυσης χρησιμοποιείται τόσο σε εφαρμογές στη μηχανική όσο και στη μεταλλουργία [7].

- **Σκληρότητα εγχάραξης**

Ως σκληρότητα εγχάραξης παρουσιάζεται το μέτρο αντίστασης του υλικού στην πλαστική παραμόρφωση ή στη θραύση, όταν ένα αιχμηρό αντικείμενο το χαράζει. Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στο γεγονός ότι ένα σκληρότερο υλικό χαράζει ένα μαλακότερο, ενώ η κλίμακα στην οποία μετράται το είδος της σκληρότητας αυτής είναι η κλίμακα Mohs.

3.2.2. Μηχανισμοί σκλήρυνσης

Συνήθως, ένα υλικό δεν αποτελείται από έναν τέλειο μονοκρυσταλλο, αλλά συντίθεται από πολλούς κρυστάλλους που περιέχουν ατέλειες στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Η σκληρότητα των υλικών βασίζεται ακριβώς σε αυτές τις ατέλειες που εμφανίζονται στους κρυστάλλους. Οι ατέλειες που εμφανίζονται είναι τεσσάρων ειδών [8] :

- **επίπεδες ατέλειες** – όπως διδυμίες, όρια κόκκων
- **σημειακές ατέλειες** – όπως ένθετα άτομα παρεμβολής και αντικατάστασης, κενά

- *ατέλειες τριών διαστάσεων* – όπως κατακρημνίσματα, πόροι, ρωγμές
- *γραμμικές ατέλειες* – όπως διαταραχές

Πιο αναλυτικά, οι διαταραχές (dislocations) παρέχουν ένα μηχανισμό ολίσθησης στα ατομικά επίπεδα και έτσι δημιουργούνται οι πλαστικές παραμορφώσεις. Τα επίπεδα με την ολίσθησή τους από τη μια άκρη της διαταραχής στην άλλη, επιτρέπουν τη μετακίνηση της διαταραχής και έτσι το υλικό παραμορφώνεται μόνιμα. Ωστόσο, αυτή η κίνηση των διαταραχών έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της σκληρότητας του υλικού. Προκειμένου να παρεμποδιστούν οι μετακινήσεις αυτών των διαταραχών και συνεπώς το υλικό να γίνει σκληρότερο, πρέπει οι διαταραχές να αλληλεπιδρούν και παράλληλα να υπάρχουν ενδιάμεσα άτομα. Όταν δυο διαταραχές τέμνονται μεταξύ τους, τότε δε μπορούν να μετακινηθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα καθώς οι τομές δημιουργούν σταθερά σημεία και τελικά τα επίπεδα δε μπορούν να ολισθαίνουν. Επίσης, μια διαταραχή μπορεί να σταθεροποιηθεί όταν έρχεται σε επαφή με τις σημειακές ατέλειες. Συμπερασματικά, η σκληρότητα ενός μεταλλικού υλικού δύναται να ελεγχθεί με διακύμανση των σημειακών ατελειών και της πυκνότητας των διαταραχών.

Η διαδικασία με την οποία ενισχύεται η σκληρότητα ενός υλικού ονομάζεται *σκλήρυνση (hardening)*. Υπάρχουν έξι μηχανισμοί σκλήρυνσης ενός μεταλλικού υλικού [8 – 11], που είναι οι ακόλουθοι :

- ♦ *Σκλήρυνση λόγω σχηματισμού στερεού διαλύματος (solid solution strengthening)*
- ♦ *Μαρτενσιτικός μετασχηματισμός*
- ♦ *Σκλήρυνση λόγω ελάττωσης μεγέθους των κρυστάλλων (grain boundaries hardening - Hall Petch)*
- ♦ *Σκλήρυνση με κατακρήμνιση (precipitation hardening)*
- ♦ *Εργοσκλήρυνση (work hardening)*
- ♦ *Σκλήρυνση λόγω διασποράς (dispersion hardening)*

i. Σκλήρυνση λόγω σχηματισμού στερεού διαλύματος

Αυτός ο μηχανισμός σκλήρυνσης οφείλεται στην παρεμπόδιση της μετακίνησης των διαταραχών στους κρυστάλλους του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, το εμπόδιο προκύπτει από την αντίδραση ανάμεσα στις διαταραχές και τα ξένα στοιχεία που περιέχει το μέταλλο. Το στερεό διάλυμα σχηματίζεται με δύο τρόπους :

- με στοιχεία προσθήκης / παρεμβολής (*interstitial solid solution*)
- με στοιχεία αντικατάστασης / υποκατάστασης (*substitutional solid solution*)

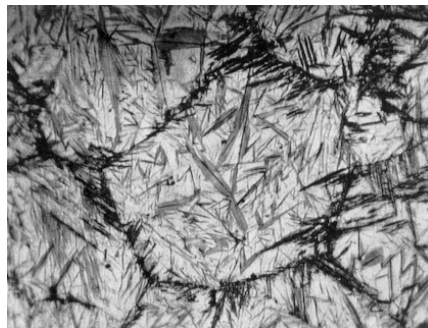
Η εισχώρηση των στοιχείων αυτών στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση ενός πεδίου παραμορφώσεων του πλέγματος, που παρεμποδίζει τη μετακίνηση των διαταραχών. Ανάλογα με το μέγεθος των ατόμων των στοιχείων προσθήκης ή αντικατάστασης μπορούν να δημιουργηθούν στο πλέγμα εφελκυστικές ή θλιπτικές τάσεις [8].

ii. Μαρτενσιτικός μετασχηματισμός

Όταν ένας χάλυβας θερμοανθεί σε υψηλή θερμοκρασία, σχηματίζεται ο ωστενίτης (γ -Fe) ο οποίος αν υποστεί απότομη ψύξη μεταπίπτει στη μετασταθή φάση του μαρτενσίτη. Αυτή η απότομη ψύξη ονομάζεται «βαφή» και προκαλεί το μαρτενσιτικό μετατοπιστικό μετασχηματισμό. Σύμφωνα με το μετασχηματισμό αυτό, τα άτομα του άνθρακα που εντοπίζονται στις οκταεδρικές θέσεις του ωστενιτικού πλέγματος δεν προλαβαίνουν να μετακινηθούν με αποτέλεσμα το πλέγμα να μετασχηματίζεται από κυβικό εδροκεντρωμένο σε τετραγωνικό χωροκεντρωμένο, στο κέντρο του οποίου βρίσκεται ο άνθρακας.

Ο μαρτενσίτης αναπτύσσεται σχεδόν ακαριαία – της τάξης των $10^{-6} - 10^{-7}$ sec – μέσα στους κόκκους του ωστενίτη με τη μορφή πλακών ή βελονών. Η χαρακτηριστική μορφολογία του μαρτενσίτη παρουσιάζεται στην εικόνα 3.1. Η σκληρότητα του μαρτενσίτη είναι πολύ μεγάλη (500 – 1000 HV) αφενός λόγω της ανάπτυξης έντονων εσωτερικών τάσεων και αταξιών κατά την απότομη ψύξη και αφετέρου εξαιτίας του κορεσμού της κρυσταλλικής δομής του σε άνθρακα. Για το λόγο αυτό, πρακτικά δεν επιτυγχάνεται σκλήρυνση με το μηχανισμό της βαφής σε χάλυβες με ποσοστό σε άνθρακα μικρότερο από 0.2 %. Επιπλέον, ο σχηματισμός

του μαρτενσίτη ξεκινά με την ψύξη του υλικού κάτω από μία χαρακτηριστική θερμοκρασία που ονομάζεται θερμοκρασία έναρξης M_s . Για να μετατραπεί, όμως, πλήρως ο ωστενίτης σε μαρτενσίτη, πρέπει η ψύξη να συνεχισθεί μέχρι τη θερμοκρασία τέλους M_f ($M_s < M_f$). Τα σημεία M_s και M_f εξαρτώνται αποκλειστικά από τη χημική σύσταση του χάλυβα. Έχει διαπιστωθεί ότι χάλυβες με μεγάλο ποσοστό σε άνθρακα ($> 0.7\%$) ή / και ισχυρά κραματωμένοι χάλυβες μπορεί να παρουσιάσουν $M_f < 0$. Εάν η ψύξη σταματήσει σε θερμοκρασία ενδιάμεσα των σημείων M_s και M_f τότε η δομή του υλικού θα αποτελείται τόσο από ποσότητα μαρτενσίτη όσο και από υπολειπόμενο ωστενίτη.



Εικόνα 3.1 : Χαρακτηριστική μορφολογία μαρτενσίτη [12]

iii. Σκλήρυνση λόγω ελάττωσης μεγέθους των κρυστάλλων

Αυτός ο μηχανισμός σκλήρυνσης οφείλεται στην αλλαγή του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του μετάλλου και ενεργοποιείται με τη θερμική κατεργασία του υλικού. Στηρίζεται στο ότι τα όρια των κόκκων εμποδίζουν την κίνηση των διαταραχών και ότι ο αριθμός των διαταραχών σε έναν κρύσταλλο έχει επίδραση στην ευκολία με την οποία οι διαταραχές μπορούν να μεταπηδήσουν από τον έναν κρύσταλλο στον άλλο. Κατ' ουσία, λόγω των πολλών εμποδίων – περατωτικά όρια κρυστάλλων – που συναντούν οι διαταραχές σε ένα μικροκρυσταλλικό υλικό, η μετακίνηση των διαταραχών γίνεται δυσκολότερη και η σκληρότητα του αυξάνει. Εν γένει, υλικά ίδιας φάσης παρουσιάζουν μεγαλύτερη σκληρότητα όταν συνίστανται από μικρότερους κρυστάλλους [13]. Από την άλλη μεριά, όταν το μέγεθος των κρυστάλλων γίνει μικρότερο των 10–12 nm τότε θεωρείται ότι συμβαίνει το αντίστροφο φαινόμενο Hall–Petch, σύμφωνα με το οποίο μείωση του μεγέθους των κόκκων οδηγεί σε μείωση της σκληρότητας [11, 14]. Εξίσου

σημαντικό ρόλο στη σκληρότητα του υλικού, πέρα από το μέγεθος των κρυστάλλων, παίζει η γεωμετρία των περατωτικών ορίων των κρυστάλλων.

iv. Σκλήρυνση με κατακρήμνιση

Η σκλήρυνση με κατακρήμνιση συναντάται σε μεγάλη ποικιλία κραμάτων. Κατά το μηχανισμό αυτό, μικρά σωματίδια – κατακρημνίσματα – κατανέμονται στο μέταλλο και ενεργούν ως στάσιμα σημεία για την παρεμπόδιση της κίνησης των διαταραχών [10].

v. Εργοσκλήρυνση

Ο μηχανισμός της εργοσκλήρυνσης βασίζεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της μηχανικής καταπόνησης ενός υλικού οι διαταραχές πολλαπλασιάζονται. Επειδή είναι αδύνατον όλες οι διαταραχές να εξαφανισθούν μετακινούμενες προς την επιφάνεια ή τα περατωτικά όρια των όρων, τελικά, αυτές συσσωρεύονται και εμποδίζουν η μια τη μετακίνηση της άλλης. Αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι η σκλήρυνση του υλικού με ενδοτράχυνση. Η διαδικασία αυτή δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και για αυτό ονομάζεται και ψυχρή σκλήρυνση (cold hardening) [8].

vi. Σκλήρυνση λόγω διασποράς

Οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις είναι υλικά ιδιαίτερου τεχνολογικού ενδιαφέροντος, λόγω της σκλήρυνσης της μήτρας που επιτυγχάνεται από τη διασπορά του ενισχυτικού μέσου σε αυτή. Η βελτίωση της σκληρότητας πραγματοποιείται κυρίως μέσω της ομοιόμορφης διασποράς σωματιδίων αυξημένης σκληρότητας στη μεταλλική μήτρα. Τα υψηλά ποσοστά ενσωμάτωσης και η ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων στη μήτρα, εμποδίζουν την εκτεταμένη μετάδοση των διαταραχών σε αυτή, και συνεπώς καθιστούν το υλικό ανθεκτικότερο στις πλαστικές παραμορφώσεις.

Αν τα σωματίδια της ενισχυτικής φάσης έχουν πλήρη συνοχή (coherency) με τη μήτρα, εάν δηλαδή τα κρυσταλλικά τους πλέγματα ταιριάζουν απόλυτα, τότε μία διαταραχή που ολισθαίνει σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο της μήτρας μπορεί να διεισδύσει και να συνεχίσει την ολίσθησή της μέσα σε ένα σωματίδιο. Τα σωματίδια

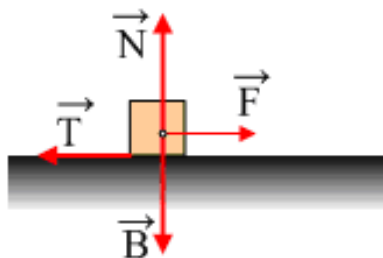
αυτά ονομάζονται **διαπερατά** (*penetratable*) ή **διατμητά** (*shearable*). Απεναντίας, υπάρχουν ενισχυτικές φάσεις στις οποίες τα σωματίδια δεν παρουσιάζουν πλήρη συνοχή με τη μήτρα, με αποτέλεσμα οι διαταραχές να μην μπορούν να διεισδύσουν σε αυτά. Τα σωματίδια αυτά ονομάζονται **μη διαπερατά** (*impenetratable*). Σύμφωνα με τα παραπάνω, διαπιστώνεται ότι ο μηχανισμός ενίσχυσης εξαρτάται από το μέγεθος, το είδος των σωματιδίων και τη θέση που καταλαμβάνουν.

Στην περίπτωση των μη διαπερατών σωματιδίων, ωστόσο, η διαταραχή «αγκιστρώνεται» επάνω στα σωματίδια και αρχίζει να καμπυλώνεται ανάμεσα σε αυτά. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται βρόγχοι διαταραχών γύρω από τα μη διαπερατά σωματίδια. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός υπέρβασης των μη διαπερατών σωματιδίων ονομάζεται *μηχανισμός Orovan*. Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις διαπιστώνεται ότι στην περίπτωση των μη διαπερατών σωματιδίων, η αύξηση της αντοχής της επικάλυψης αυξάνεται με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, ενώ αντιθέτως, όταν τα σωματίδια είναι διαπερατά η αύξηση της αντοχής μειώνεται με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων [15].

3.3. Τριβή

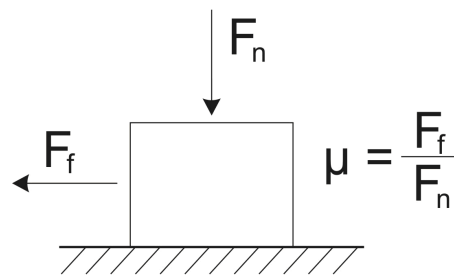
3.3.1. Ορισμός

Ως τριβή θεωρείται η συνισταμένη των δυνάμεων αντίστασης που εμφανίζεται κατά την κίνηση μιας επιφάνειας που βρίσκεται σε επαφή με μια άλλη. Οι δυνάμεις που ενεργούν πάνω σε μια επιφάνεια παρουσιάζονται στο σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1 : Απεικόνιση των αντιστάσεων των δυνάμεων: του βάρους (B), της κάθετης δύναμης (N), της τριβής (T) και της εξωτερικής δύναμης (F)

Το μέγεθος της δύναμης της τριβής έχει καθιερωθεί να εκφράζεται με την τιμή του *συντελεστή τριβής*. Ο συντελεστής τριβής (μ) ορίζεται ως ο λόγος της επαπτόμενης δύναμης F_f που απαιτείται για την κίνηση του αντικειμένου πάνω σε ένα ακίνητο επίπεδο προς τη δύναμη που εφαρμόζεται στο σύστημα (σχήμα 3.2). Η τιμή του συντελεστή τριβής ολίσθησης για τα συνήθη υλικά κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 1.



Σχήμα 3.2 :Ορισμός του συντελεστή τριβής (μ)

Υπάρχουν τρεις νόμοι που αφορούν τη δύναμη τριβής, οι οποίοι είναι [16] :

- i. Η δύναμη της τριβής είναι ανάλογη της κάθετης δύναμης που δέχεται το αντικείμενο*
- ii. Η δύναμη της τριβής είναι ανεξάρτητη από την πραγματική επιφάνεια επαφής*
- iii. Η δύναμη της τριβής είναι ανεξάρτητη της ταχύτητας με την οποία τα δύο σώματα κινούνται μεταξύ τους*

Αυτοί οι τρεις νόμοι ισχύουν στην περίπτωση τριβής ολίσθησης με ή χωρίς λίπανση υλικών, για την πλειοψηφία των υλικών. Παρόλα αυτά, υπάρχουν υλικά που δεν υπακούουν σε ορισμένους από αυτούς. Τέτοιο παράδειγμα, αποτελούν τα πολυμερή που συχνά δεν υπακούουν στον πρώτο νόμο.

Οι συντελεστές τριβής είναι απαραίτητοι στο σχεδιασμό εφαρμογών, όπου υπάρχει κίνηση επιφανειών οι οποίες βρίσκονται σε επαφή. Τα δεδομένα για τις τιμές των συντελεστών πρέπει να προέρχονται από δοκιμές και πειράματα σε τριβουσυστήματα παρόμοια με αυτό της εκάστοτε εφαρμογής. Για αυτό το λόγο, δεν

έχει κανένα φυσικό νόημα ο όρος «συντελεστής τριβής ενός υλικού». Ο συντελεστής τριβής αναφέρεται πάντα σε ένα ζεύγος υλικών και όχι σε ένα συγκεκριμένο υλικό.

3.3.2. Είδη τριβής

Γενικά, η δύναμη τριβής διακρίνεται σε *στατική τριβή*, όταν τα σώματα ισορροπούν και σε *τριβή ολίσθησης*, όταν τα σώματα κινούνται μεταξύ τους.

- **Στατική τριβή**

Στατική τριβή είναι η δύναμη που εμποδίζει ένα σώμα να κινηθεί όσο ακόμα το σώμα ισορροπεί. Το μέτρο της είναι ίσο με το μέτρο της εφαρμοζόμενης δύναμης που τείνει να κινήσει το σώμα, και μπορεί να πάρει τιμές από μηδέν μέχρι μία μέγιστη τιμή που ισούται με $\mu_s \cdot N$. Η γενική σχέση που χαρακτηρίζει τη στατική τριβή είναι η εξής :

$$T_f \leq \mu_s \cdot N, \quad (\text{εξ. 3.1})$$

όπου

T_f : η δύναμη στατικής τριβής

μ_s : είναι αδιάστατο μέγεθος και ονομάζεται συντελεστής στατικής τριβής (εξαρτάται από το πόσο τραχιά είναι μία επιφάνεια και υπολογίζεται πειραματικά)

N : είναι η κάθετη δύναμη που αναπτύσσεται ανάμεσα στα σώματα που εφάπτονται

Όταν η εξωτερική δύναμη ξεπεράσει την παραπάνω τιμή τότε το σώμα αρχίζει να ολισθαίνει και πλέον ασκείται σε αυτό τριβή ολίσθησης. Η τριβή

ολίσθησης είναι λίγο μικρότερη από το μέγιστο της στατικής τριβής γιατί όταν το σώμα αποκτήσει ταχύτητα οι δυνάμεις τριβής ελαττώνονται ελαφρά.

- **Τριβή ολίσθησης**

Τριβή ολίσθησης είναι η δύναμη που αντιστέκεται στην σχετική κίνηση των σωμάτων, τα οποία βρίσκονται σε κίνηση και εφάπτονται. Ονομάζεται, επίσης, και κινητική τριβή. Έχει φορά αντίθετη της κίνησης και μέτρο που δίνεται από την παρακάτω σχέση :

$$T_k = \mu_k \cdot N, \quad (\text{εξ. 3.2})$$

όπου

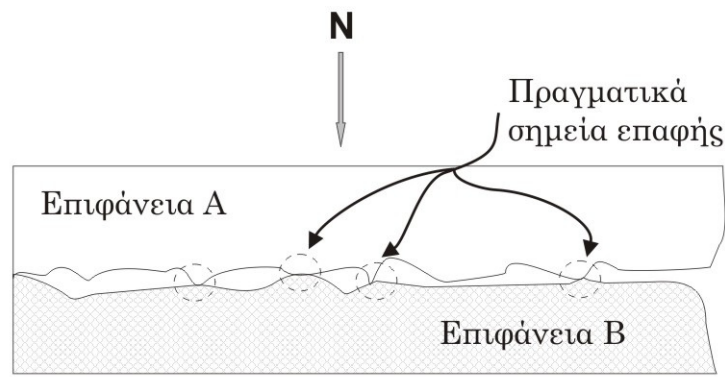
T_k : η τριβή ολίσθησης

μ_k : ο συντελεστής τριβής ολίσθησης

Γενικά, η τριβή δεν εμφανίζεται μόνο κατά την ολίσθηση ανάμεσα σε στερεές επιφάνειες, αλλά και κατά τη ροή υγρού πάνω σε μία επιφάνεια [14].

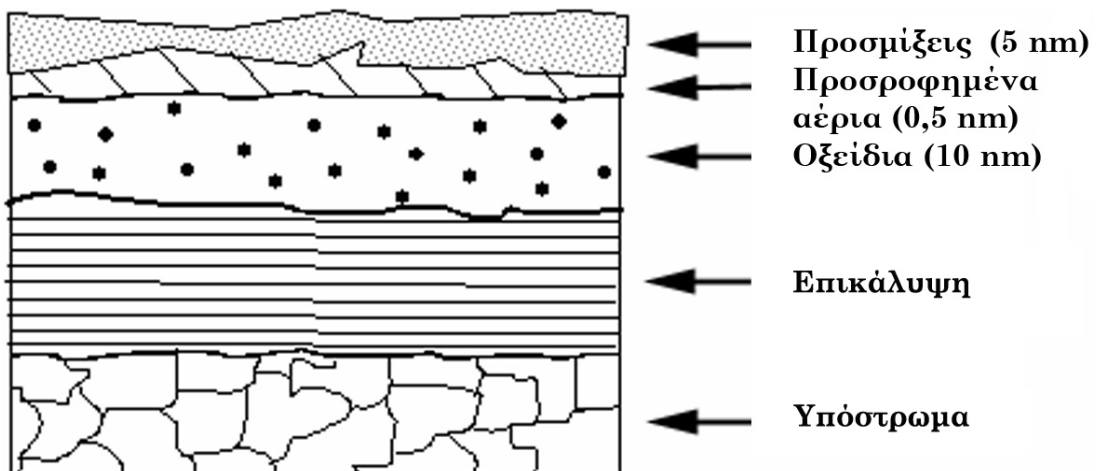
3.3.3. Τριβολογία

Τριβολογία είναι η επιστήμη που μελετά τα φαινόμενα και τους μηχανισμούς που αναπτύσσονται κατά τη σχετική κίνηση δύο επιφανειών που έρχονται σε επαφή μεταξύ τους [14]. Η βάση της τριβολογίας έγκειται στο γεγονός ότι οι πραγματικές επιφάνειες παρουσιάζουν ανωμαλίες (εξοχές και εσοχές), οι οποίες εκφράζονται συνήθως με τον όρο της *τραχύτητας*. Έτσι, όταν δύο επιφάνειες τοποθετηθούν η μία πάνω στην άλλη, ορισμένα σημεία που προεξέχουν θα έρθουν σε επαφή – σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3 : Σχηματική αναπαράσταση επαφής επιφανειών με άσκηση φορτίου

Η πραγματική επιφάνεια επαφής εξαρτάται από τη δύναμη που ασκεί η μια επιφάνεια στην άλλη, ενώ σύμφωνα με τη μηχανική επιφανειών το φορτίο κατανέμεται στα σημεία πραγματικής επαφής. Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό των επιφανειών είναι ότι δεν αποτελούν ένα ομοιόμορφο συμπαγές σώμα, αλλά αποτελούνται από μια σειρά λεπτών στρωμάτων όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.4 [13]. Η αλληλοδιαδοχή των στρωμάτων αυτών επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τους μηχανισμούς φθοράς που εμφανίζονται κατά την κίνηση των σωμάτων.



Σχήμα 3.4 : Σχηματική αναπαράσταση πραγματικής επιφάνειας επικαλυμμένου υλικού

Γενικά, οι παράγοντες που συνεισφέρουν στην δύναμη της τριβής παρουσιάζονται στην παρακάτω σχέση [14] :

$$T = F_{\alpha} + F_p + F_s + F_n \quad (\text{εξ. 3.3})$$

όπου

T : η δύναμη τριβής

F_{α} : οι δυνάμεις που σπάνε τους συγκολλημένους κόμβους λόγω τραχύτητας

F_p : οι δυνάμεις, οι οποίες προκαλούν πλαστικές παραμορφώσεις στην επιφάνεια

F_s : οι διατμητικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των φιλμ των επιφανειών που έρχονται σε επαφή

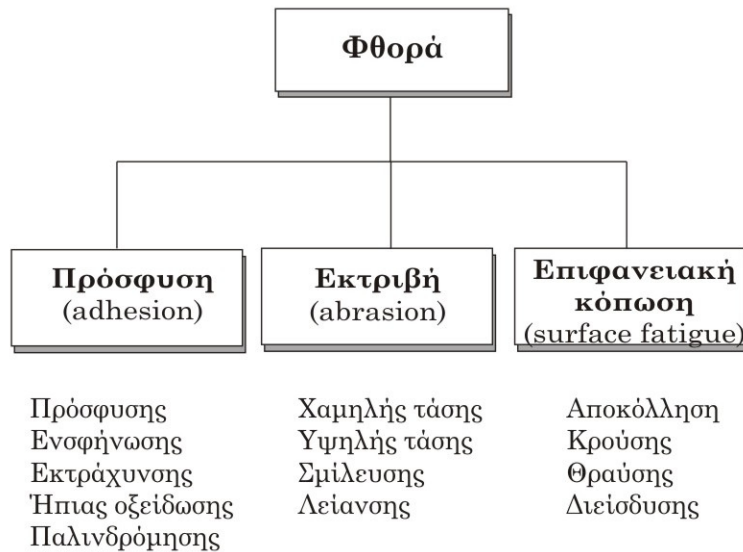
F_n : οι δυνάμεις εξαιτίας της φύσης του κινούμενου συστήματος

3.4. Φθορά

3.4.1. Ορισμός

Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G 40, η *φθορά* ορίζεται ως η ζημιά μιας στερεής επιφάνειας, που συνεπάγεται προοδευτική απώλεια υλικού, εξαιτίας της σχετικής κίνησης μεταξύ των επιφανειών – ή μεταξύ μιας επιφάνειας και μιας ή περισσότερων ουσιών – που έρχονται σε επαφή [17].

Ο ορισμός της φθοράς δεν είναι αρκετός για να γίνει κατανοητή η διαδικασία της φθοράς, καθώς τα υλικά φθείρονται ή διαβρώνονται μηχανικά με διαφορετικούς τρόπους, οι οποίοι απεικονίζονται στο σχήμα 3.5 [18].



Σχήμα 3.5: Μηχανισμοί φθοράς [18]

3.4.2. Μηχανισμοί φθοράς

Υπάρχουν διάφορες κατηγοριοποιήσεις που αφορούν τους μηχανισμούς της φθοράς. Οι κυριότεροι μηχανισμοί αναφέρονται παρακάτω και είναι :

- i. **Φθορά πρόσφυσης (Adhesive wear)**
- ii. **Φθορά εκτριβής (Abrasive wear)**
- iii. **Επιφανειακή κόπωση (Surface fatigue)**

Ωστόσο, δεν συνεπάγεται ότι οι παραπάνω μηχανισμοί φθοράς λειτουργούν ανεξάρτητα μεταξύ τους σε κάποια εφαρμογή [2]. Ορισμένοι μηχανισμοί φθοράς, αλλά και υπομηχανισμοί, συχνά επικαλύπτονται και εμφανίζονται να ενεργούν ταυτόχρονα δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο, ένα μεγαλύτερο ποσοστό φθοράς σε σχέση με το ποσοστό φθοράς που δημιουργεί ο κάθε μηχανισμός ξεχωριστά.

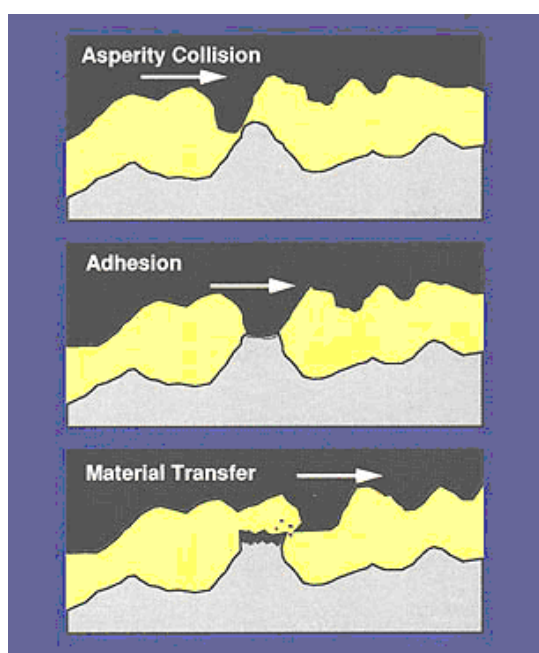
i. **Φθορά πρόσφυσης**

Η φθορά πρόσφυσης είναι η πιο κοινή μορφή φθοράς και συναντάται σε περιπτώσεις ανεπαρκούς λίπανσης. Αναφέρεται, ακόμη, και ως φθορά συγκόλλησης λόγω των χαρακτηριστικών που παρουσιάζονται στην επιφάνεια.

Κατά την άσκηση της δύναμης της τριβής είναι δυνατόν να αναπτυχθούν δεσμοί μεταξύ των εσοχών που παρουσιάζουν οι δύο επιφάνειες. Αν αυτοί οι δεσμοί

γίνουν ισχυροί, τότε κομμάτια από τη μία επιφάνεια προσφύονται στην άλλη. Επιπλέον, ο μηχανισμός της φθοράς πρόσφυσης υφίσταται λόγω της επαφής, η οποία πιθανόν δημιουργεί στην επιφάνεια πλαστική ροή που γδέρνει τις μαλακές επιφανειακές στρώσεις ή σπάζει και απομακρύνει τα οξειδωμένα στρώματα. Η απομάκρυνση του υλικού γίνεται με την μορφή μικρών σωματιδίων, τα οποία συνήθως μεταφέρονται και προσκολλούνται στην άλλη επιφάνεια [19].

Η φθορά πρόσφυσης λαμβάνει χώρα, όταν δύο επιφάνειες σωμάτων ολισθαίνουν η μία πάνω στην άλλη ή είναι συμπιεσμένες μεταξύ τους. Με τον τρόπο αυτό, μεταφέρεται υλικό μεταξύ των δύο επιφανειών το οποίο προσκολλάται σε μια από τις δύο ή και στις δύο επιφάνειες – σχήμα 3.6 [20].



Σχήμα 3.6 : Σχηματική απεικόνιση της φθοράς πρόσφυσης [20]

Η τραχύτητα εμφανίζεται εξαιτίας των μικροσκοπικών εσοχών και εξοχών που βρίσκονται στην επιφάνεια, και οι οποίες διεισδύουν στην αντίθετη επιφάνεια με συνέπεια να αναπτύσσουν μια πλαστική ζώνη γύρω από την επιβαλλόμενη τραχύτητα.

Ανάλογα με την σκληρότητα της επιφάνειας και το βάθος διείσδυσης, η τραχύτητα θα προκαλέσει ζημιά στο επιφανειακό στρώμα οξειδίου ή ακόμα και στο υπόστρωμα. Στην αρχική επαφή των δύο επιφανειών μεταξύ τους και λόγω των τραχυτήτων τους, θα αποκολληθούν κομμάτια από τη μία επιφάνεια και θα

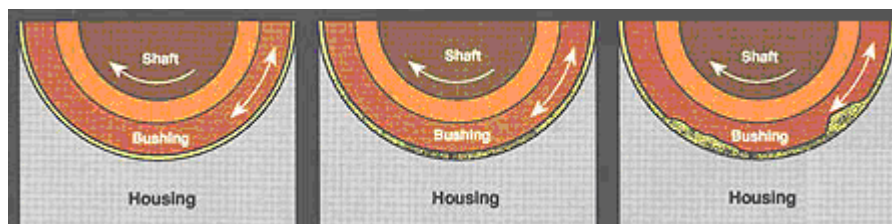
επικολληθούν στην άλλη λόγω των ισχυρών συγκολλητικών δυνάμεων μεταξύ των ατόμων [1]. Συνεπώς, γίνεται εμφανές ότι η φυσικό-χημική συγκολλητική αλληλεπίδραση μεταξύ των επιφανειών παίζει πρωταρχικό ρόλο στην ανάπτυξη της διαδικασίας της φθοράς και της μεταφοράς υλικού. Όμως, η κύρια αιτία για την ανάπτυξη φθοράς και τη μεταφορά υλικού είναι η κίνηση και η ενέργεια που απορροφάται κατά την πλαστική παραμόρφωση.

Το αποτέλεσμα, μπορεί να είναι μία αναπτυσσόμενη ανωμαλία και η δημιουργία προεξοχών πάνω από την αρχική επιφάνεια. Αν οι προεξοχές αναπτυχθούν σε ένα συγκεκριμένο ύψος τότε θα διεισδύσουν βαθιά μέσα στο κυρίως υλικό και θα δημιουργηθεί μία πλαστική ροή ενός δύσμορφου όγκου γύρω του. Η γεωμετρία και η ονομαστική ταχύτητα ολίσθησης του εξογκώματος καθορίζουν πώς το κινούμενο υλικό θα μεταφερθεί γύρω από την προεξοχή, κάτι που είναι βασικής σημασίας για τον καθορισμό της πίεσης της επαφής και την ανάπτυξη της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ολίσθησης.

Η τάση των επιφανειών που βρίσκονται σε επαφή να προσκολληθούν, προκύπτει από τι ελκτικές δυνάμεις που δημιουργούνται ανάμεσα στα άτομα που υπάρχουν στην επιφάνεια του κάθε υλικού. Τα περισσότερα στερεά θα προσκολληθούν μέχρι κάποιο βαθμό όταν έρθουν σε επαφή, ωστόσο, οξειδωμένες ταινίες και προσμίξεις που εντοπίζονται στη φύση, σε γενικές γραμμές καταστέλλουν αυτήν την πρόσφυση [7].

Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι, όταν η φθορά λόγω πρόσφυσης γίνεται δριμύεια, οδηγεί στην ενσφήνωση (*galling*). Αυτό το είδος φθοράς χαρακτηρίζεται από τον σχηματισμό μακροσκοπικών παραφυάδων. Από την άλλη, όταν η φθορά είναι μέτρια προκύπτει η εκτράχυνση (*scuffing*). Το είδος αυτό χαρακτηρίζεται από μακροσκοπικά γδαρσίματα παράλληλα στη διεύθυνση της κίνησης, τα οποία οφείλονται σε επιφανειακές παραμορφώσεις.

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι κατά την παλινδρομική κίνηση των επιφανειών αναπτύσσεται ένα είδος φθοράς, που ονομάζεται φθορά παλινδρόμησης (*fretting*) – σχήμα 3.7 [20]. Αυτός ο τύπος της φθοράς εμφανίζεται όταν υπάρχει παλινδρομική κίνηση χαμηλή εύρους – περίπου 1 μm – ανάμεσα σε δύο στερεές επιφάνειες, που έρχονται σε επαφή.



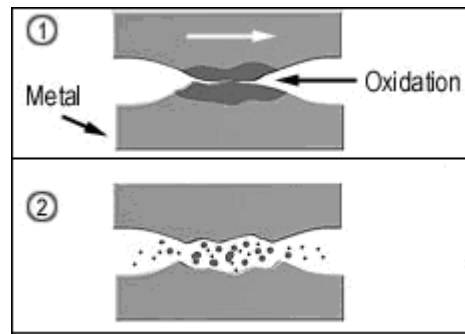
Σχήμα 3.7: Σχηματική απεικόνιση φθοράς λόγω παλινδρομικής κίνησης [20]

Με τον τρόπο αυτό, υλικό αφαιρείται είτε από τη μία είτε και από τις δύο επιφάνειες που έρχονται σε επαφή. Λόγω του μικρού εύρους της κίνησης, τα σωματίδια που δημιουργούνται, δεν μεταφέρονται έξω από τη ζώνη επαφής και δεν απομακρύνονται από το σύστημα. Τα σωματίδια που δημιουργήθηκαν συμβάλλουν περεταίρω στη φθορά μέσω της εκτριβής. Ένα άλλο πρόβλημα που εμφανίζεται, γνωστό και ως κόπωση λόγω φθοράς παλινδρόμησης (*fretting fatigue*), είναι οι ρωγμές που δημιουργούνται στην επιφάνεια. Το τελευταίο είναι πολύ σοβαρό φαινόμενο, αφού μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές αστοχίες υλικών.

Επιπροσθέτως, σε πολλές περιπτώσεις τα σωματίδια που δημιουργούνται λόγω φθοράς, μπορούν να οξειδωθούν από την επίδραση του αέρα. Τα οξείδια, που δημιουργούνται είναι συνήθως σκληρότερα από το βασικό μέταλλο και έτσι η φθορά επιταχύνεται όσο τα σκληρότερα σωματίδια εκτρίβονται περεταίρω στην μεταλλική επιφάνεια.

Συνήθως η φθορά λόγω παλινδρόμησης εμφανίζεται στα ρουλεμάν, αν και τα περισσότερα από αυτά έχουν σκληρές επιφάνειες ώστε να αντέξουν στο πρόβλημα. Παρόλα αυτά, υπάρχουν σχετικά παραδείγματα όπου απροστάτευτα ρουλεμάν σε μεγάλες κατασκευές, όπως οι γέφυρες, υποβαθμίζονται όσον αφορά στη μηχανική συμπεριφορά τους.

Τέλος, στην κατηγορία των φθορών πρόσφυσης ανήκει και η φθορά ήπιας οξείδωσης (*mild oxidative*) – σχήμα 3.8 [21]. Αυτό το είδος, ξεκινάει με πρόσφυση στα πραγματικά σημεία επαφής όπου σχηματίζονται προϊόντα φθοράς. Ακολούθως, με τη συνεχή προστριβή, αυτά τα σωματίδια αντιδρούν με το περιβάλλον σχηματίζοντας οξείδια.



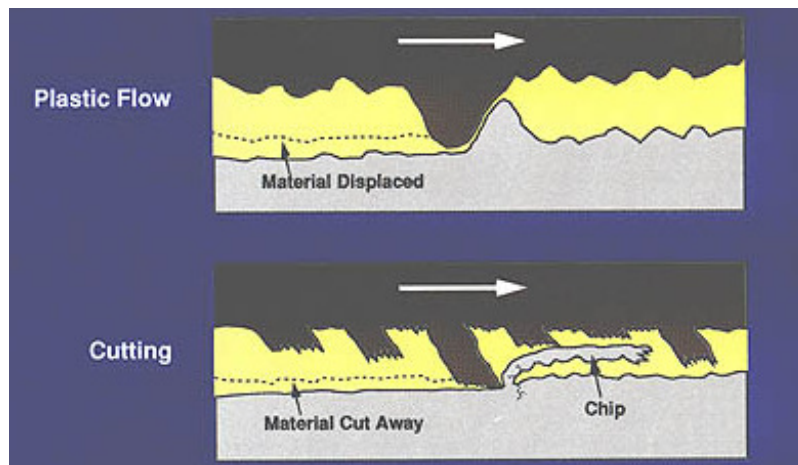
Σχήμα 3.8 : Σχηματική απεικόνιση φθοράς λόγω ήπιας οξειδωσης[21]

ii. Φθορά εκτριβής

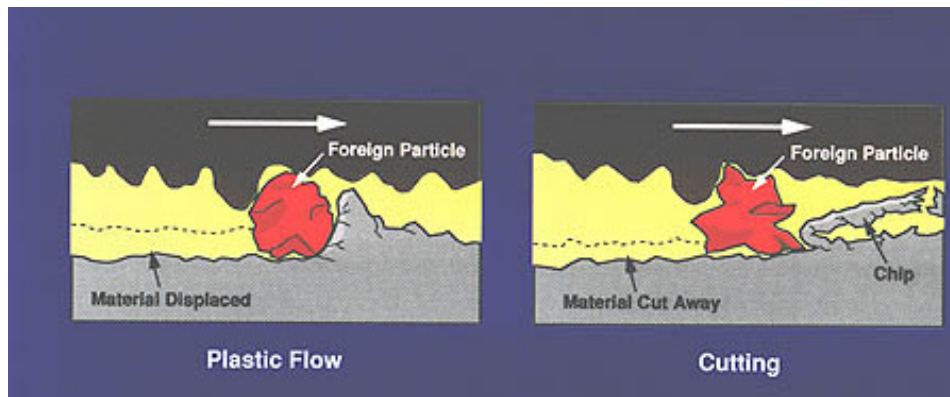
Η φθορά εκτριβής ορίζεται ως η φθορά που προέρχεται από σκληρά και αιχμηρά σωματίδια ή εξογκώματα, τα οποία εφαρμόζονται πάνω σε μαλακότερες επιφάνειες [1].

Η φθορά εκτριβής συνήθως κατατάσσεται σύμφωνα με το είδος της επαφής και ως εκ τούτου προκύπτουν οι παρακάτω τύποι φθοράς εκτριβής [9], οι οποίοι παρουσιάζονται στα σχήματα 3.9 και 3.10 :

- *δύο-σωμάτων (two – body abrasive wear)*
- *τριών σωμάτων (three – body abrasive wear)*



Σχήμα 3.9 : Σχηματική απεικόνιση της φθοράς εκτριβής δύο σωμάτων [20]



Σχήμα 3.10 : Σχηματική απεικόνιση της φθοράς εκτριβής τριών σωμάτων [20]

Η φθορά εκτριβής δύο σωμάτων πραγματοποιείται όταν σκληρά σωματίδια που είναι σταθερά προσκολλημένα σε μία επιφάνεια αφαιρούν υλικό από την άλλη επιφάνεια. Απεναντίας, φθορά εκτριβής τριών σωμάτων συμβαίνει όταν τα σωματίδια δεν είναι περιορισμένα αλλά είναι ελεύθερα να κυλήσουν και να ολισθήσουν μεταξύ των δύο επιφανειών.

Η αφαίρεση υλικού από μια επιφάνεια γίνεται βάσει διάφορων μηχανισμών που έχουν προταθεί. Οι κυριότεροι μηχανισμοί είναι οι εξής :

- ♦ *Η άροση (plowing)*
 - ♦ *Το κόψιμο (cutting)*
 - ♦ *Ο κατακερματισμός (fragmentation)*
- ♦ *Άροση*
Ο μηχανισμός της άροσης εμφανίζεται όταν ένα υλικό βρίσκεται «εκτοπισμένο» στο πλάι, μακριά από τα σωματίδια φθοράς, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται αυλακώσεις, που δεν περιλαμβάνουν την άμεση αφαίρεση υλικού.
 - ♦ *Κόψιμο*
Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, το υλικό χωρίζεται από την επιφάνεια με τη μορφή απορριμάτων, με ελάχιστο ή καθόλου εκτοπισμένο υλικό στα τοιχώματα των αυλακώσεων.

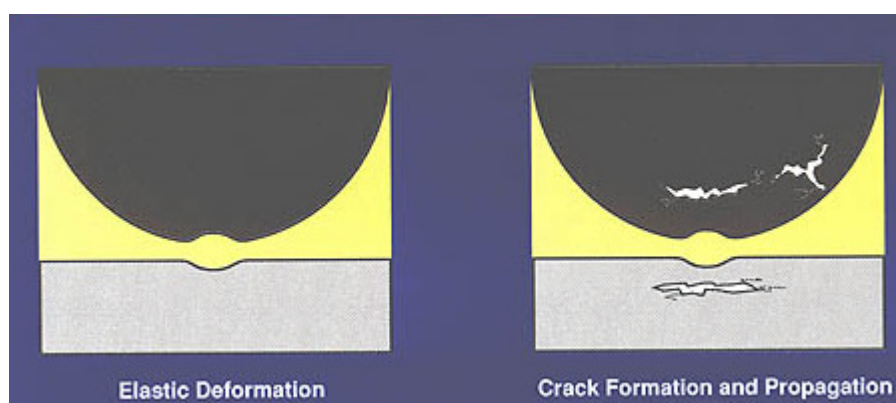
♦ **Κατακερματισμός**

Με τον κατακερματισμό, ένα υλικό χωρίζεται από μία επιφάνεια με τη διαδικασία του τεμαχισμού και με εισαγωγή των λειαντικών μέσων προκαλούνται τοπικές ρωγμές στην περιοχή του υλικού. Αυτές οι ρωγμές μπορούν να πολλαπλασιαστούν γύρω από τις αυλακώσεις, λόγω περαιτέρω θραύσεων με συνέπεια την πρόσθετη αφαίρεση υλικού [9].

Γενικά, όταν η φθορά χαρακτηρίζεται από μικροσκοπικές χαραγές στην επιφάνεια πρόκειται για φθορά χαμηλής τάσης (*low stress abrasion*). Από την άλλη μεριά, όταν η φθορά είναι μεγαλύτερη και υπάρχουν φαινόμενα θραύσης ή σπασίματος στις χαραγές τότε χαρακτηρίζεται ως φθορά υψηλής τάσης (*high stress abrasion*). Τέλος, η φθορά σμίλευσης (*gouging*) χαρακτηρίζεται από μακροσκοπική πλαστική παραμόρφωση που δημιουργείται με το χτύπημα ενός στερεού στην επιφάνεια.

iii. Επιφανειακή κόπωση

Η επιφανειακή κόπωση είναι μια διαδικασία με την οποία η επιφάνεια ενός υλικού αποδυναμώνεται λόγω επαναλαμβανόμενης φόρτισης, η οποία αποτελεί ένα είδος γενικής κόπωσης υλικού – σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11 : Σχηματική απεικόνιση της επιφανειακής κόπωσης [20]

Από τους τέσσερις μηχανισμούς κόπωσης, ο πιο συνήθης είναι αυτός της αποκόλλησης (*pitting*). Αρχικά, ξεκινάει με ρηγματώσεις κάτω από την επιφάνεια που στη συνέχεια πολλαπλασιάζονται και τελικά οδηγούν στην αποβολή υλικού. Άλλες μορφές κόπωσης παρουσιάζονται κατά τη συνεχή κρούση (*impact wear*), ή τη

διείσδυση (*brinelling*) αντικειμένου. Τέλος, συχνά εμφανίζεται και ο μηχανισμός της θραύσης (*spalling*) που παρουσιάζεται όταν δημιουργούνται επαναλαμβανόμενες φορτίσεις. Ο μηχανισμός αυτός είναι διαδομένος σε εύθραυστες επικαλύψεις ή επισκληρυνόμενες επιφάνειες που έχουν εφαρμοστεί σε μαλακότερο υπόστρωμα [14].

Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου

- [1] E. Rabinowicz (1995), «Friction and Wear of Materials», New York, John Wiley and Sons
- [2] J. A. Williams (2005), «Wear and wear particles – Some fundamentals», *Tribology International* 38 (10) : 863 – 870
- [3] Edmond E. Bisson (1968), «Various Modes of Wear and their Controlling Factors», NASA Technical Memorandum TM X – 52426
- [4] R. Chattopadhyay (2001), «Surface Wear – Analysis, Treatment, and Prevention», U.S.A. : ASM – International, ISBN 0 – 87170 – 702 – 0
- [5] R. Chattopadhyay (2004), «Advanced Thermally Assisted Surface Engineering Processes», U.S.A. : Kluwer Academic Publishers, ISBN 1 – 4020 – 7696 – 7
- [6] M. H. Jones and D. Scott, Eds. (1983), «Industrial Tribology : the practical aspects of friction, lubrication, and wear», New York, Elsevier Scientific Publishing Company
- [7] G. W. Stachowiak and A. W. Batchelor (2005), «Engineering Tribology», Burlington, Elsevier Butterworth – Heinemann
- [8] «Standard Terminology Relating to Wear and Erosion», Annual Book of Standards, Vol 03.02, ASTM, (1987), p 243 – 250
- [9] ASM Handbook Committee (2002), «ASM Handbook. Friction, Lubrication and Wear Technology», U.S.A., ASM International. Volume 18
- [10] K. P. Mamata, «A review on silt erosion in hydro turbines», *Renewable & sustainable energy reviews*, 12 (7), (2008), p. 1974
- [11] Sinmazcelik, T. and I. Taskiran, «Erosive wear behaviour of polyphenylenesulphide (PPS) composites», *Materials in engineering*, 28 (9), (2007), p. 2471
- [12] <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10308/>

- [13] K. Holmberg, «Coatings tribology : properties, techniques, and applications in surface engineering», New York, 1994
- [14] K.G. Budinski, M.K. Budinski, «Engineering Materials : Properties and Selection», (7th Edition), chapter 3, Prentice Hall, 2007
- [15] C.C. Koch, I.A. Ovidko, S. Seal, S. Veprek, «Structural Nanocrystalline Materials Fundamentals and Applications», 1st ed., Cambridge University press
- [16] B. Bhushan, B.K. Gupta, «Handbook of tribology : materials, coatings, and surface treatments», (1st Edition), McGraw – Hill, 1991
- [17] ASTM Standard G 40 – 01, 2002b., «Standard Technology Relating to Wear and Erosion», Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, p. 161 – 168
- [18] A. Ζωΐκης – Καραθανάσης, Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010
- [19] W. A. Glaeser, Ed. (1993), «Characterization of Tribological Materials, Materials Characterization Series», Boston, Butterworth – Heinemann
- [20] www.stle.org/resources/lubelearn/wear/default.aspx
- [21] www.surfaceengineering.com/solutions.html

Κεφάλαιο 4^ο

Πειραματική Διαδικασία

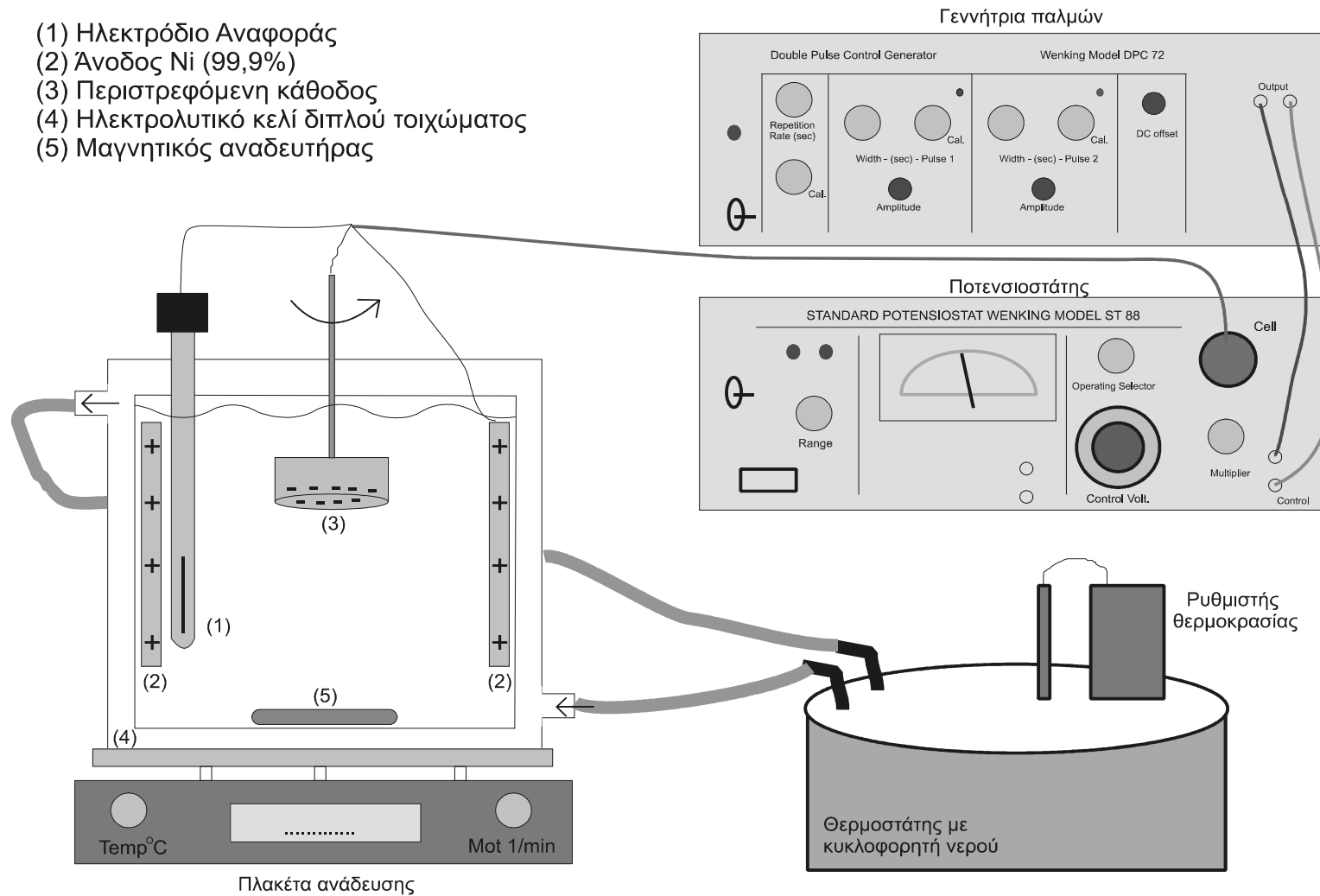
4.1. Πειραματική διάταξη

Η διαδικασία παρασκευής σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων μήτρας Ni-P με ενισχυτικά σωματίδια SiC, πραγματοποιήθηκε σε λουτρό τύπου Watts με προσθήκη NaH_2PO_2 ως πηγή φωσφόρου και σωματίδια nano-SiC μέσης διαμέτρου 20 nm σε συνθήκες συνεχούς αλλά και παλμικού ρεύματος.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν τη διπλωματική εργασία παρουσιάζεται στο σχήμα 4.1 και περιλαμβάνει τα εξής μέρη που αναλύονται παρακάτω :

- i. Γυάλινη ηλεκτρολυτική κυψελίδα – ηλεκτρολυτικό κελί*
- ii. Κύκλωμα τριών ηλεκτροδίων*
- iii. Ποτενσιοστάτης*
- iv. Γεννήτρια Παλμών*
- v. Δοκίμια*

- (1) Ηλεκτρόδιο Αναφοράς
- (2) Άνοδος Ni (99,9%)
- (3) Περιστρεφόμενη κάθοδος
- (4) Ηλεκτρολυτικό κελί διπλού τοιχώματος
- (5) Μαγνητικός αναδευτήρας



Σχήμα 4.1 : Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης ηλεκτρολυτική απόθεσης

i. Γυάλινη ηλεκτρολυτική κυψελίδα

Η κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή είναι χωρητικότητας ενός λίτρου. Επίσης, είναι θερμοστατούμενη με διπλό τοίχωμα που επιτρέπει την κυκλοφορία νερού, η οποία διατηρείται με τη βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος υδατόλουτρου στο οποίο ο θερμοστάτης ρυθμίστηκε στους 65 ± 1 °C. Εξαιτίας αυτής της θερμοκρασίας, το ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι πιθανό να εξατμιστεί. Για να περιοριστεί αυτό το φαινόμενο, η κυψελίδα καλύπτεται με κάλυμμα plexiglass, το οποίο διαθέτει οπές για την εισαγωγή και στήριξη των ηλεκτροδίων της διάταξης.

ii. Κύκλωμα τριών ηλεκτροδίων

Το κύκλωμα αυτό περιέχει τα εξής ηλεκτρόδια :

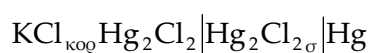
- **Ηλεκτρόδιο μέτρησης**
- **Ηλεκτρόδιο αναφοράς**
- **Ηλεκτρόδιο εργασίας**

◦ **Ηλεκτρόδιο μέτρησης**

Ως ηλεκτρόδιο μέτρησης, ή αλλιώς άνοδος της πειραματικής διάταξης, χρησιμοποιείται κυλινδρική πλάκα νικελίου καθαρότητας 99.9 %, που τοποθετείται πλευρικά στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. Η συνολική επιφάνεια της ανόδου είναι αρκετά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της καθόδου, με σκοπό τη διευκόλυνση της διάλυσής της και την αποφυγή των φαινομένων πόλωσης.

◦ **Ηλεκτρόδιο αναφοράς**

Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται πρότυπο ηλεκτρόδιο καλομέλινα (Standard Calomel Electrode, SCE), το οποίο έχει δυναμικό ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ίσο με +0.24 Volts και σύσταση :



Ωστόσο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς θεωρείται ότι έχει μηδενικό δυναμικό. Αυτό έχει ως συνέπεια, η τιμή του δυναμικού απόθεσης να λαμβάνεται ίση με τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς.

- **Ηλεκτρόδιο εργασίας**

Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται η κάθοδος, η οποία προσαρμόζεται κατάλληλα σε σύστημα μηχανικού αναδευτήρα που περιστρέφεται και είναι δυνατή η ρύθμιση της ταχύτητας περιστροφής του.

- iii. Ποτενσιοστάτης**

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χρήση ποτενσιοστάτη της εταιρείας Wenking, μοντέλο ST 88. Το μοντέλο αυτό διαθέτει ενσωματωμένο αμπερόμετρο αναλογικής ένδειξης, με κλίμακα 0.1 mA – 3 A. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό ελέγχεται από ένα βολτόμετρο, το οποίο συνδέεται παράλληλα στο κύκλωμα, ενώ η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την ηλεκτρολυτική κυψελίδα ελέγχεται αντίστοιχα από ένα αμπερόμετρο, το οποίο συνδέεται σε σειρά με τον ποτενσιοστάτη.

- iv. Γεννήτρια Παλμών**

Η γεννήτρια παλμών είναι της εταιρείας Wenking, μοντέλο DPC 72. Έχει τη δυνατότητα παραγωγής απλών αλλά και διπλών τετραγωνικών παλμών, που επιβάλλονται υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Όταν επιβάλλεται παλμικό ρεύμα, η γεννήτρια παράγει τετραγωνικούς παλμούς, τα χαρακτηριστικά των οποίων (ύψος, πλάτος, συχνότητα και πολικότητα) καθορίζονται μέσω ειδικών ρυθμίσεων της γεννήτριας. Ο κάθε παλμός υπερτίθεται σε ένα αρχικά ρυθμιζόμενο συνεχές δυναμικό (DC offset), το οποίο είναι συγκεκριμένου ύψους, πλάτους, και πολικότητας. Οι επιβαλλόμενες τιμές σταθερού δυναμικού για το ρυθμιζόμενο συνεχές δυναμικό μπορούν να μεταβάλλονται μεταξύ 0 V έως +10 V. Επίσης, το πλάτος των τετραγωνικών παλμών μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών 1 ms και 100 ms, επομένως το duty cycle του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 1 % - 99 %, ενώ η χρονική διάρκεια του offset δυναμικού μπορεί

να μεταβάλλεται ανάμεσα στα 10 ms και στα 1000 ms, επομένως η περίοδος του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να κυμανθεί μεταξύ $10^{-2} - 10^2$ Hz.

v. Δοκίμια

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της απόθεσης ήταν ορειχάλκινοι δίσκοι διαμέτρου 25 mm. Προτού ξεκινήσει η διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης, υποβλήθηκαν σε ειδική προκατεργασία που περιλαμβάνει μηχανική στίλβωση και λείανση με κατάλληλες βούρτσες. Στη συνέχεια υπέστησαν καθαρισμό σε σύστημα υπερήχων, αρχικά σε ακετόνη για 5 min και ακολούθως σε απιονισμένο νερό για 3 min, ώστε να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες που έμειναν στην επιφάνεια των δοκιμίων από την προκατεργασία. Προκειμένου η απόθεση να γίνει μόνο στην ελεύθερη επιφάνεια του μετάλλου, ακολούθησε μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμίων με θερμοσκληραινόμενο πλαστικό. Έπειτα από τα στάδια αυτά, η προκύπτουσα ελεύθερη επιφάνεια απόθεσης της καθόδου έχει εμβαδό ίσο με 0.049 dm^2 . Τέλος, οι χρόνοι απόθεσης υπολογίστηκαν έτσι ώστε το πάχος των αποθεμάτων να είναι μεγαλύτερο από 50 μm . Ωστόσο, η προαναφερόμενη διαδικασία λαμβάνει χώρα λίγο πριν γίνει η ηλεκτρολυτική επικάλυψη, έτσι ώστε να μη μείνουν τα δοκίμια αρκετό διάστημα εκτεθειμένα στην ατμόσφαιρα και οξειδωθούν.

4.2. Συνθήκες παρασκευής επικαλύψεων μήτρας Ni – P

4.2.1. Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού

Το είδος και η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού έχει αποδειχθεί ότι αποτελούν βασικές παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης και επηρεάζουν τόσο τη δομή όσο και τις ιδιότητες των παραγόμενων αποθεμάτων. Στην παρούσα εργασία όλες οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε τροποποιημένο λουτρό τύπου Watts, η σύσταση του οποίου παρουσιάζεται στον πίνακα 4.1 :

Πίνακας 4.1 : Σύσταση τροποποιημένου λουτρού Watts

Σύσταση λουτρού	
NiCl ₂ · 6H ₂ O	35 g/L
NiSO ₄ · 6H ₂ O	330 g/L
H ₃ BO ₃	40 g/L
NaH ₂ PO ₂	10.8 g/L (0.1 M)
Σκόνη SiC (20 nm)	20 g/L

Η επίδραση καθενός από τα συστατικά του λουτρού Watts μελετήθηκε συστηματικά από αρκετούς ερευνητές και διαπιστώθηκε ότι :

- Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας NiSO₄ συγκριτικά με τα υπόλοιπα συστατικά οφείλεται στη σημαντική διαλυτότητά του [1].
- Η παρουσία των ιόντων χλωρίου στο λουτρό είναι απαραίτητη για την αποπαθητικοποίηση της ανόδου [2].
- Ο ρόλος του H₃BO₃ στο λουτρό Watts είναι διπλός. Εκτός του γεγονότος ότι βοηθάει στη ρύθμιση του pH, λειτουργεί και ως καταλύτης, αφού ελαττώνει την υπέρταση του υδρογόνου κατά την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου [3].
- Το NaH₂PO₂ χρησιμοποιείται ως πηγή φωσφόρου κατά την ηλεκτροαπόθεση του κράματος Ni – P, εξαιτίας της ευκολότερης αναγωγής του υποφωσφορώδους σε φώσφορο [4].

4.2.2. Συνθήκες ηλεκτρόλυσης

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε η μελέτη **τριών διαφορετικών παραμέτρων** των συνθηκών ηλεκτρόλυσης :

- Μελέτη της επίδρασης της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου για pH = 2.5 σε συνθήκες συνεχούς απόθεσης – βλ. πίνακα 4.2.
- Μελέτη της επίδρασης της συχνότητας των παλμών για d.c. = 50 %, pH = 2.5 και ω = 700 rpm – βλ. πίνακα 4.3.

- Μελέτη της επίδρασης του pH για ταχύτητα περιστροφής καθόδου 700 rpm σε συνθήκες συνεχούς και παλμικής (d.c. = 50 % – ν = 1 Hz) απόθεσης – βλ. πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.2 : Συνθήκες ηλεκτρόλυσης μελέτης επίδρασης ταχύτητας περιστροφής καθόδου

Συνθήκες ηλεκτρόλυσης	
Τύπος ρεύματος	Συνεχές (DC)
pH	2.5
Ταχύτητα περιστροφής καθόδου	200, 700, 1200

Πίνακας 4.3 : Συνθήκες ηλεκτρόλυσης μελέτης επίδρασης συχνότητας παλμών

Συνθήκες ηλεκτρόλυσης	
Τύπος ρεύματος	Παλμικό (PC)
Duty cycle (%)	50
Συχνότητα (Hz)	0.01, 0.1, 1, 10, 100
pH	2.5
Ταχύτητα περιστροφής καθόδου	700

Πίνακας 4.4 : Συνθήκες ηλεκτρόλυσης μελέτης επίδρασης pH

Συνθήκες ηλεκτρόλυσης	
Τύπος ρεύματος	Παλμικό (PC) – Συνεχές (DC)
Duty cycle (%)	50
Συχνότητα (Hz)	1
pH	1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4
Ταχύτητα περιστροφής καθόδου	700

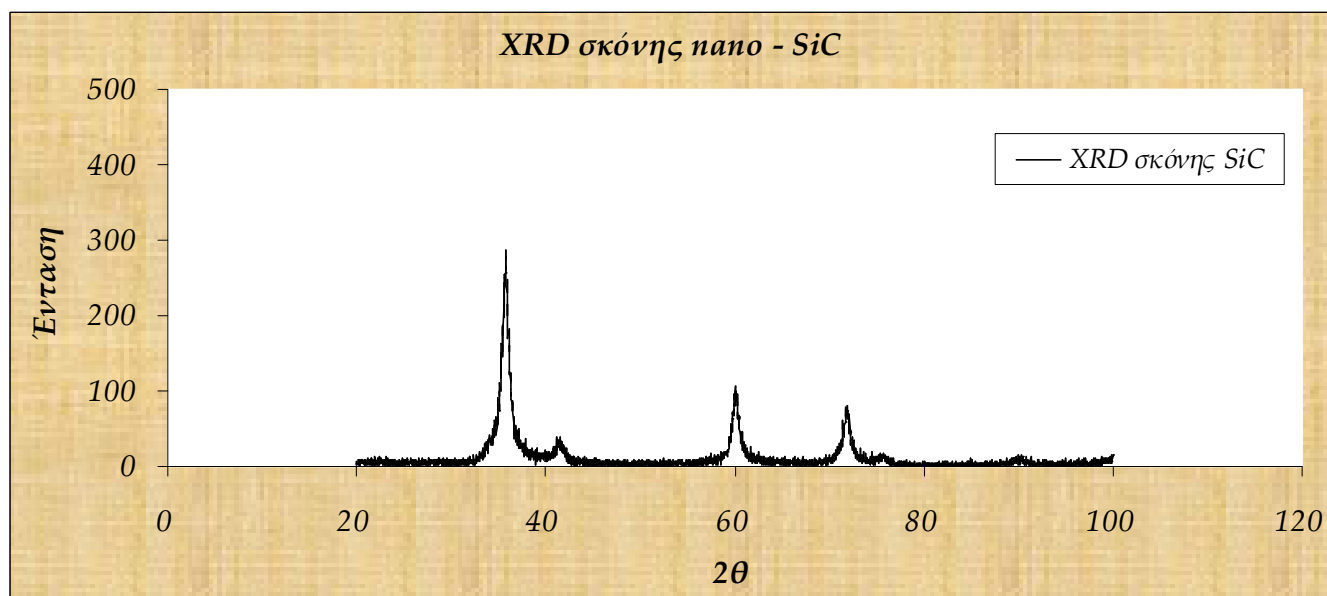
Σε όλα τα πειράματα το λουτρό απόθεσης – βλ. πίνακα 4.1 – η θερμοκρασία (65 °C) και η πυκνότητα ρεύματος (6 A/dm²) παρέμειναν σταθερά. Τέλος, προκειμένου τα ενισχυτικά νανο-σωματίδια SiC να διατηρούνται σε αιώρηση και σε ομοιογενή διασπορά μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εφαρμόστηκε μαγνητική

ανάδευση στον πυθμένα της κυψελίδας, με ταχύτητα περιστροφής 250 rpm, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής αντίδρασης και για τουλάχιστον 24 ώρες πριν την πρώτη απόθεση. Επισημαίνεται ότι μετά την πρώτη απόθεση και μέχρι την τελευταία απόθεση με τη χρήση του ίδιου λουτρού, η μαγνητική ανάδευση ήταν συνεχόμενη και χωρίς διακοπή.

4.2.3. Ενισχυτικό μέσο σύνθετων επικαλύψεων

Το ανθρακοπυρίτιο είναι μια χημική ένωση που χρησιμοποιείται ως μέσο ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά, καθώς παρουσιάζει σχετικά υψηλή σκληρότητα και χαμηλή πυκνότητα ($\sim 3.2 \text{ g/cm}^3$). Επιπλέον, διακρίνεται για αυξημένες αντοχές σε θερμικές αλλά και μηχανικές – όπως κάμψη και εφελκυσμό – καταπονήσεις, ενώ χαρακτηρίζεται και από υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας. Επίσης, η μέση διάμετρος των σωματιδίων του SiC που χρησιμοποιήθηκαν ήταν $\sim 20 \text{ nm}$, με κρυσταλλική δομή την κυβική β -SiC, η οποία είναι η πιο συχνά εμφανιζόμενη δομή [5].

Η περίθλαση των ακτίνων X (XRD) που πραγματοποιήθηκε στη σκόνη νανο-SiC που χρησιμοποιήθηκε έδωσε το παρακάτω διάγραμμα – σχήμα 4.2 :



Σχήμα 4.2 : Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της χρησιμοποιούμενης σκόνης nano-SiC

4.3 Μέθοδοι προσδιορισμού δομής και μορφολογίας των αποθεμάτων

4.3.1. Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) είναι μια μέθοδος που εφαρμόζεται σε περιπτώσεις ταυτοποίησης κρυσταλλικών φάσεων που βρίσκονται σε υλικά, καθώς και για το χαρακτηρισμό των δομικών χαρακτηριστικών αυτών των φάσεων (εσωτερικές τάσεις, μέγεθος κρυστάλλων, ατέλειες δομής).

Η βασική αρχή της μεθόδου της περίθλασης των ακτίνων Χ στηρίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης ενός κύματος προς μια ορισμένη διεύθυνση, το οποίο εκδηλώνεται μόνον όταν [6] :

- τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος περιθλούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε φάση προς τη διεύθυνση αυτή
- το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων του πλέγματος

Στην περίπτωση κατά την οποία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ προσπίπτει σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, το φαινόμενο της περίθλασης από μια οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων $\{h\ k\ l\}$ εκδηλώνεται μόνον όταν ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (\text{εξ. 4.1})$$

όπου

λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας Χ

n : η τάξη περίθλασης, όπου $n = 1,2,3,\dots$

θ : η γωνία πρόσπτωσης ακτίνων Χ

d_{hkl} : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων

Επιπλέον, προκειμένου να εκδηλωθεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ, θα πρέπει να ισχύει :

$$d_{hkl} > \frac{\lambda}{2} \quad (\text{εξ. 4.2})$$

Αξίζει να αναφερθεί, επίσης, ότι η εκτίμηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων έγινε με χρήση της σχέσης του Sherrer [7] :

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (\text{εξ. 4.3})$$

όπου

D : το μέσο μέγεθος των κόκκων

B : το εύρος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της (FWHM)

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων Χ

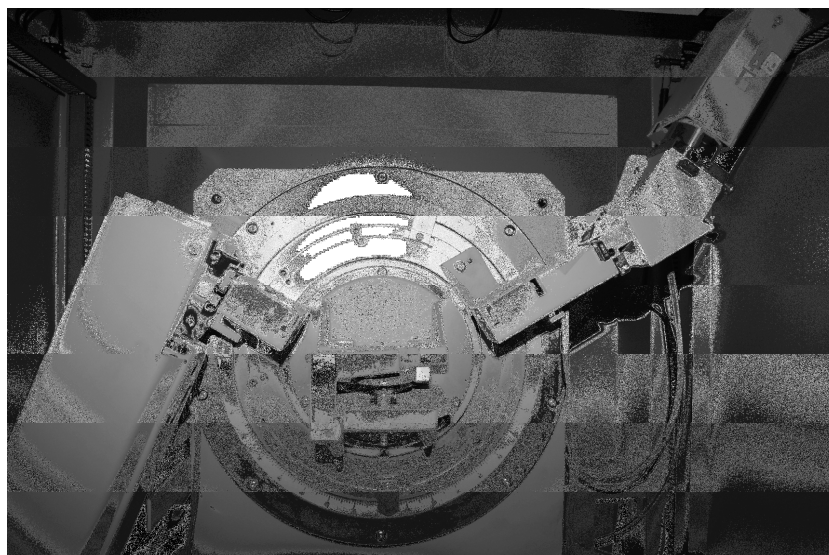
θ : η γωνία του Bragg

Στην εργασία αυτή η μελέτη της δομής των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση περιθλασόμετρου ακτίνων Χ τύπου Siemens, μοντέλο D – 5000 – όπως φαίνεται στην εικόνα 4.1.



Εικόνα 4.1 : Περιθλασόμετρο ακτίνων X Siemens D – 5000

Το όργανο αυτό αποτελείται από ένα οριζόντιο περιθλασόμετρο που λειτουργεί με περιστροφή του απαριθμητή κατά γωνία 2θ και του δοκιμίου κατά θ , μια γεννήτρια παροχής σταθερής τάσης και έντασης, έναν καθοδικό σωλήνα με μονοχρωμάτορα γραφίτη και αντικάθοδο χαλκού και έναν ανιχνευτή σπινθηρισμού από κρύσταλλο ιωδιούχου νατρίου ενεργοποιημένο με θάλλιο για τη μετατροπή των φωτονίων X σε φωτόνια ορατής περιοχής. Στην εικόνα 4.2 παρουσιάζεται το εσωτερικό ενός τέτοιου οργάνου.



Εικόνα 4.2 : Θάλαμος τοποθέτησης δείγματος συσκευής XRD

4.3.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) προσδιορίστηκε η δομή και η μορφολογία της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι της εταιρίας FEI, μοντέλο QUANTA 200, με ενσωματωμένη συσκευή μικροανάλυσης EDS – εικόνα 4.3. Η τεχνική αυτή είναι μη καταστροφική για τα εξεταζόμενα δείγματα, ενώ ανάλογα με τη διακριτική ικανότητα του κάθε οργάνου επιτυγχάνονται μεγεθύνσεις που κυμαίνονται από 10 έως και $3 \cdot 10^5$ φορές [8 – 10].



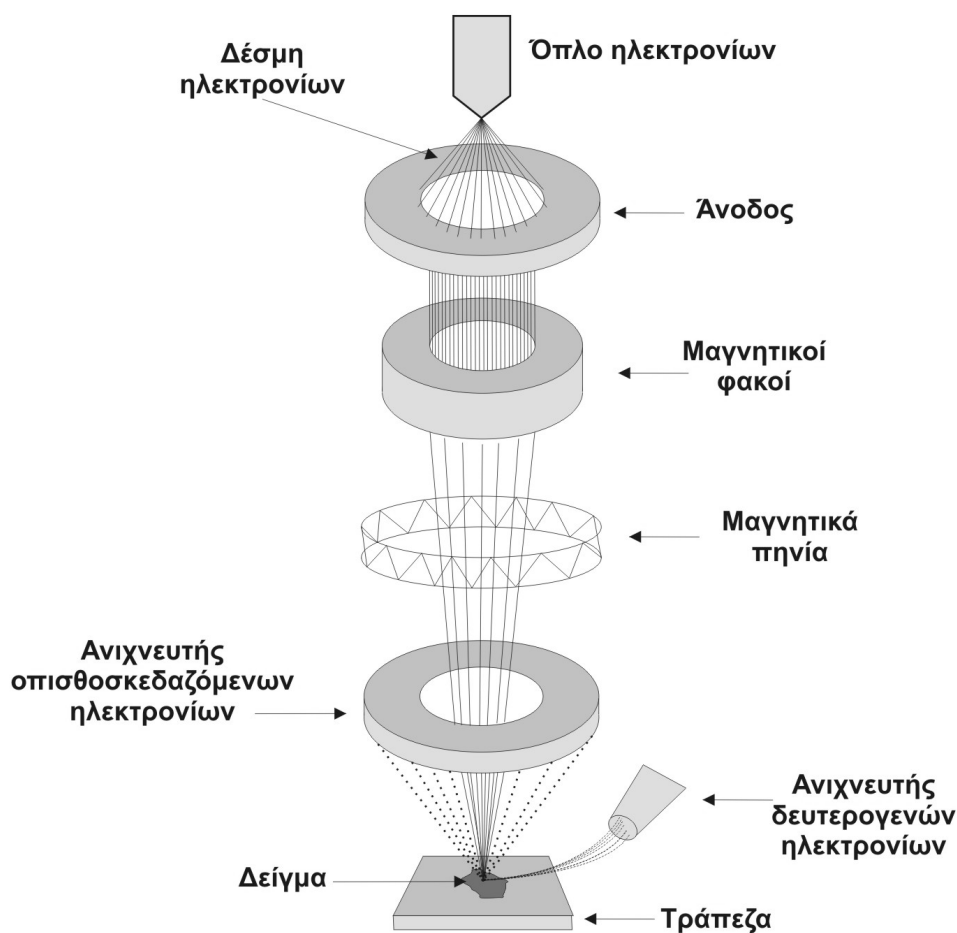
Εικόνα 4.3 : Μικροσκόπιο SEM με προσαρμοσμένο σύστημα EDAX

Ειδικότερα, η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενούς δέσμης ηλεκτρονίων και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που προκαλείται κατά την πρόσπτωση δέσμης ηλεκτρονίων σε διάφορα μέρη του εξεταζόμενου δοκιμίου. Εκτός των παραπάνω εκπέμπονται επίσης, ηλεκτρόνια που έχουν χαμηλή ενέργεια ή έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση, καθώς και ακτίνες Χ αλλά και φωταύγεια. Τα σήματα των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ενισχύονται και ακολούθως καταγράφονται και μετατρέπονται σε εικόνα μέσω μαγνητικών φακών, με αποτέλεσμα τη μεγεθυσμένη απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος.

Όσον αφορά στη λειτουργία του SEM, αυτή 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 πληροφοριών, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης και το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός τέτοιου μικροσκοπίου παρουσιάζονται στο σχήμα 4.3 και είναι τα παρακάτω :

- Σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- Εστίαση μονοχρωματικής δέσμης με χρήση μαγνητικών φακών και πηνίων, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- Αλληλεπιδράσεις δέσμης – δείγματος, καταγραφή των σημάτων από ανιχνευτές και μετατροπή αυτών σε εικόνα



Σχήμα 4.3 : Σχηματική απεικόνιση οργανολογίας του SEM

4.3.3. Φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDAX)

Η φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης των αποθεμάτων. Η βασική αρχή της στηρίζεται στη συλλογή και στην ανίχνευση της ακτινοβολίας X, η οποία εκπέμπεται από ένα δοκίμιο κατά τη μελέτη του με τη μέθοδο SEM. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν κατά τη μέτρηση συγκρίνονται με αντίστοιχα δεδομένα προτύπων δειγμάτων που βρίσκονται στην τράπεζα δεδομένων του λειτουργικού προγράμματος και προκύπτει η χημική ανάλυση του δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα του EDAX που προκύπτουν είναι σε μορφή ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, το οποίο απεικονίζει γραφικά τη συχνότητα της ακτινοβολίας X που εκπέμπεται από κάθε επίπεδο. Αυτή η γραφική απεικόνιση περιλαμβάνει κορυφές – με την υψηλότερη από αυτές να φανερώνει ότι ένα στοιχείο του δοκιμίου βρίσκεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση – που αντιστοιχούν

σε ενεργειακά επίπεδα με περισσότερες ακτινοβολίες X, ωστόσο κάθε κορυφή είναι μοναδική για κάθε άτομο και αντιστοιχεί σε ένα και μόνο στοιχείο. Παρόλα αυτά, το σημαντικότερο μειονέκτημα της μεθόδου EDAX είναι η αδυναμία της να ανιχνεύσει στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό ($Z \leq 8$), όμως η ακρίβεια της μεθόδου είναι αρκετά υψηλή με σφάλμα της τάξης $\pm 1 - 3 \%$ [10 - 12].

4.3.4. Φθορισμός ακτίνων X (XRF)

Η ανάλυση φθορισμού ακτίνων X είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης των υλικών. Η τεχνική αυτή έχει τη δυνατότητα ανάλυσης πολλών στοιχείων σε μια ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση υγρών, στερεών, κρυσταλλικών, αλλά και μη κρυσταλλικών δοκιμίων.

Η αρχή στην οποία βασίζεται η μέθοδος είναι το φαινόμενο του φθορισμού, σύμφωνα με το οποίο μια πηγή ακτίνων X χρησιμοποιείται προκειμένου να ακτινοβοληθεί το προς εξέταση δείγμα και να διεγείρει τα στοιχεία του, ώστε να εκπέμψουν τις χαρακτηριστικές τους ακτίνες X. Στη συνέχεια, ένα σύστημα ανίχνευσης χρησιμοποιείται για να μετρήσει τη θέση των κορυφών της φθορίζουσας ακτινοβολίας για τον ποιοτικό έλεγχο, ενώ από την ένταση των κορυφών προκύπτει η ποσοτική ανάλυση και η σύσταση του δοκιμίου [6].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η ανάλυση φθορισμού ακτίνων X πραγματοποιήθηκε με χρήση οργάνου XRF – εικόνα 4.4 – μοντέλου ARL ADVANT XR, το οποίο αποτελείται από μια πηγή παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας X, τον υποδοχέα του δείγματος, δυο ευθυγραμμιστές, έναν αναλυτή – κρύσταλλο για την ανάλυση της εκπεμπόμενης δευτερογενούς ακτινοβολίας σε επιμέρους μήκη κύματος και έναν ανιχνευτή, ώστε να προκύψουν τα φάσματα.



Εικόνα 4.4 : XRF ARL ADVANT XP

4.4 Μέθοδοι προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων των αποθεμάτων

4.4.1. Σκληρότητα μεταλλικής επιφάνειας

Με τον όρο σκληρότητα μιας μεταλλικής επιφάνειας εκφράζεται η ολική αντίσταση που προβάλλει η ύλη σε κάθε προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης της επιφάνειάς της. Η παραμόρφωση της επιφάνειας των υλικών μπορεί να συμβεί με διάφορους τρόπους, όπως με διείσδυση, μηχανική τριβή, κοπή και δημιουργία ράβδωσης ή αποτυπώματος με τη βοήθεια ειδικών «εισαγωγέων», οι οποίοι αποτελούνται συνήθως από σκληρά υλικά. Στη συνέχεια μετράται το πλάτος, το μήκος ή το βάθος του ίχνους της παραμόρφωσης που προκαλείται.

Ειδικότερα, η τεχνική δημιουργίας αποτυπώματος με τη διείσδυση ενός «εισαγωγέα» καθορισμένου γεωμετρικού σχήματος επιφέρει μόνιμη παραμόρφωση της μεταλλικής επιφάνειας. Στην περίπτωση που το γεωμετρικό σχήμα του «εισαγωγέα» είναι σφαιρικό, τότε πρόκειται για τον προσδιορισμό της σκληρότητας με τη μέθοδο Brinell, ενώ αν είναι κωνικό τότε η μέθοδος ονομάζεται Rockwell. Επίσης, όταν το γεωμετρικό σχήμα του «εισαγωγέα» είναι πυραμιδικό με

τετραγωνική βάση ή πυραμιδικό με ρομβική βάση, οι μέθοδοι αναφέρονται ως Vickers ή Knoop αντίστοιχα.

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Vickers, η οποία στηρίζεται στη δημιουργία τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου με τη βοήθεια ενός «εισαγωγέα» από διαμάντι, σχήματος πυραμίδας και γωνίας κορυφής $\alpha = 136^\circ$ [13].

Στην παρούσα εργασία, η σκληρότητα προσδιορίστηκε με χρήση αυτόματου ηλεκτρονικού μικροσκληρόμετρου Knoop / Vickers Tester της εταιρείας Wilson Instruments, μοντέλο 402 MVD που παρουσιάζεται στην εικόνα 4.5 :



Εικόνα 4.5 : Μικροσκληρόμετρο Knoop / Vickers Tester, 402MVD

Η βαθμονόμηση του μικροσκληρόμετρου γίνεται με τη βοήθεια πρότυπων βαρών, που έχουν συγκεκριμένη τιμή σκληρότητας στην οποία πρέπει να συμφωνεί και η τιμή της μέτρησης. Έπειτα, προσδιορίζεται η πίεση P (kp) του διαμαντιού στην προς μέτρηση επιφάνεια, ενώ το εμβαδόν της επιφάνειας (mm^2) του αποτυπώματος υπολογίζεται γεωμετρικά και δίνεται από τον τύπο :

$$M = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (\text{εξ. 4.4})$$

όπου

d : η διαγώνιος του τετραγωνικού αποτυπώματος (mm)

με d (μm^2 / υποδιαίρεση) :

$$d = m \cdot q \cdot 10^{-3}, \quad (\text{εξ. 4.5})$$

Όπου

m : η σταθερά του οργάνου ($m = 0.1666$)

q : οι υποδιαίρεσεις του βαθμονομημένου τυμπάνου του οργάνου

Επομένως, από το συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων (εξ.4.4 και εξ. 4.5) προκύπτει ο γενικός τύπος σκληρότητας κατά Vickers HV (kp/mm^2 ή GPa) :

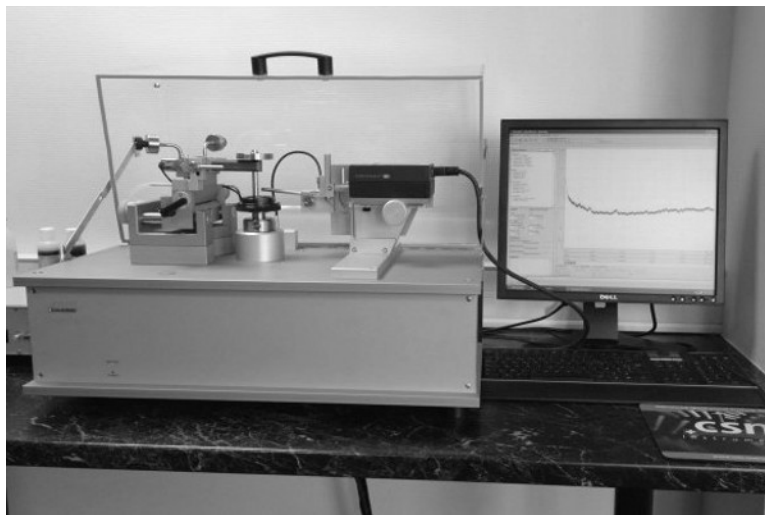
$$\text{HV} = \frac{P}{M} = 1.8544 \cdot \left(\frac{P}{d^2}\right) \quad (\text{εξ. 4.6})$$

Τέλος, προκειμένου να προσδιοριστεί η μικροσκληρότητα των δοκιμίων με τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία, θα πρέπει :

- ♦ το πάχος των επικαλύψεων να είναι μεγαλύτερο από 50 μm , ώστε να μην επηρεάζεται η μέτρηση από τις ιδιότητες του υποστρώματος
- ♦ η σκληρότητα κάθε αποθέματος να προκύπτει από το μέσο όρο δέκα μετρήσεων, οι οποίες θα λαμβάνονται σε διάφορες περιοχές της επιφάνειας του αποθέματος

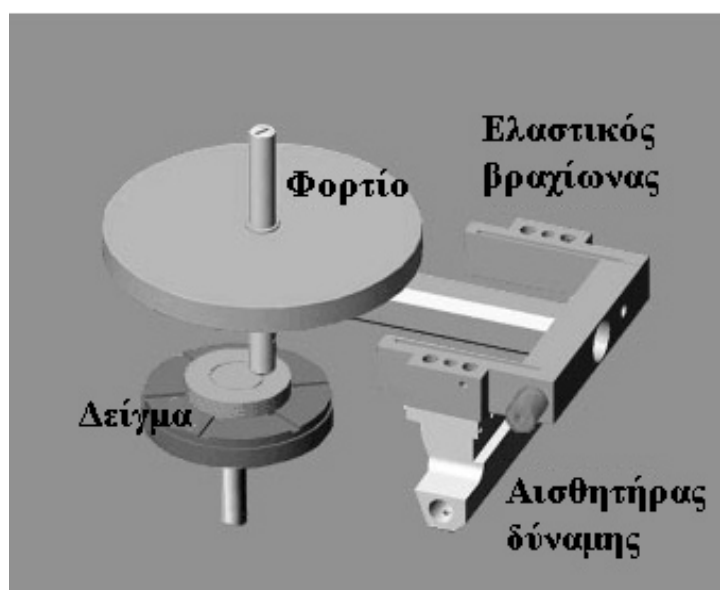
4.4.2. Μέτρηση συντελεστή τριβής ολίσθησης

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε τριβή λόγω ολίσθησης έγινε χρήση τριβόμετρου τύπου ball – on – disc της εταιρείας CSM – εικόνα 4.6.



Εικόνα 4.6 : Τριβόμετρο CSM

Η συσκευή αυτή έχει τη δυνατότητα επιβολής φορτίου έως 60 N και ταχύτητας περιστροφής του δίσκου έως 500 rpm. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, το αντίπαλο σώμα – σφαίρα ή ακίδα – ασκεί γνωστή δύναμη στο δείγμα που περιστρέφεται. Το τριβόμετρο μετράει αυτόματα την απόκλιση του ελαστικού βραχίονα στον οποίο στηρίζεται το αντίπαλο σώμα με ειδικό αισθητήρα, και έτσι, καταγράφεται συνεχώς ο συντελεστής τριβής.



Σχήμα 4.4: Αρχή της μεθόδου προσδιορισμού του συντελεστή τριβής

Οι επικαλύψεις που μελετήθηκαν ήταν οι σύνθετες Ni-P/SiC που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, καθώς και σε συγκεκριμένες συνθήκες παλμικού ρεύματος ($d.c. = 50 \%$, $\nu = 0.01 - 100 \text{ Hz}$, $pH = 2.5$, $\omega = 700 \text{ rpm}$). Επίσης, μελετήθηκαν τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν τόσο υπό συνεχές, όσο και υπό παλμικό ρεύμα, σε $d.c. = 50 \%$, $\nu = 1 \text{ Hz}$, $pH = 1.5 - 4$ ανά 0.5 , $\omega = 700 \text{ rpm}$. Στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι συνθήκες εκτέλεσης των τριβολογικών δοκιμών.

Πίνακας 4.5 : Πειραματικές συνθήκες τριβολογικών δοκιμών

Συνθήκες τριβολογικών δοκιμών ολίσθησης	
Αντίπαλο σώμα	Σφαίρα ρουμπινιού ($d = 6 \text{ mm}$, $HV = 2300 \text{ HV}$)
Φορτίο	10 N
Γραμμική ταχύτητα ολίσθησης	10 cm / s
Ακτίνα δοκιμής	8 mm
Κύκλοι ολίσθησης	50000
Θερμοκρασία	$25 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$
Υγρασία	42 – 50 %

4.4.3. Μέτρηση του συντελεστή όγκου φθοράς

Μετά τις τριβολογικές δοκιμές ακολούθησε προφίλομέτρηση της επιφάνειας των αποθεμάτων στην περιοχή του ίχνους φθοράς, με χρήση ενός ψηφιακού προφίλομέτρου τύπου ακίδας Hommel Werke T 1000. Από τις μετρήσεις αυτές υπολογίστηκε ο συντελεστής όγκου φθοράς c_w ως εξής :

i. Υπολογίζεται ο όγκος φθοράς V (mm^3) :

$$V = E \cdot d \cdot \pi \quad (\text{εξ. 4.7})$$

όπου

E : το εμβαδόν της επιφάνειας του ίχνους φθοράς

d : η διάμετρος της σφαίρας αλούμινας ($d = 6 \text{ mm}$)

ii. Υπολογίζεται ο συντελεστής όγκου φθοράς :

Από την ακόλουθη σχέση [14], προκύπτει :

$$c_w = \frac{V}{F \cdot S} \quad (\text{εξ. 4.8})$$

όπου

F : το φορτίο ($F = 10 \text{ N}$)

S : η συνολικά διανυθείσα απόσταση

$$\text{με } S = (\text{αριθμός κύκλων}) \cdot \pi \cdot d$$

Έτσι, ο συντελεστής όγκου φθοράς, c_w , υπολογίζεται τελικά από τη σχέση :

$$c_w = \frac{V}{F \cdot (\text{αριθμός κύκλων}) \cdot \pi \cdot d} \quad (\text{εξ. 4.9})$$

Βιβλιογραφία 4^{ου} Κεφαλαίου

- [1] E. Raub, K. Muller, «Fundamentals of Metal Deposition», Elsevier 1967
- [2] M. Zamin, M.B. Ives, *Corrosion*, 29 (1973) p. 319
- [3] J.P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) p. 3102
- [4] C.C. Hu, A. Bai, *Surf. Coat. Technol.*, 137 (2001) p. 181
- [5] H.O. Pierson, «Handbook of refractory Carbides and Nitrides», Noyes Publications, USA, 1996
- [6] C.R. Brundle, C.A. Evans Jr, S. Wilson, «Encyclopedia of materials characterization», Butterworth – Heinemann, 1992
- [7] B.D. Cullity, S.R. Stock, «Elements of X – Ray Diffraction», (3rd Edition) Prentice Hall, 2001
- [8] G. Gao, «Nanostructures & Nanomaterials, Synthesis Properties and Applications», 1st ed., ICP, 2004
- [9] N. Yao, Z. L. Wang, «Handbook of microscopy for Nanotechnology», 1st ed., Kluwer, 2005
- [10] P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, «Electron Microscopy and Analysis», 2nd ed., Taylor & Francis Inc., 1988
- [11] N. Kanani, «Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice», 1st ed., Elsevier, 2004, p. 294
- [12] J.F. Shackelford, «Introduction to Materials Science for Engineers», 4th ed., Prentice Hall, 1996
- [13] K. Miyoshi, «Surface Characterization Techniques : An Overview», NASA / TM – 2002 – 211497
- [14] I. M. Hutchings, «Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials», 1st ed., Butterworth – Heinemann, 1992, p. 83

Κεφάλαιο 5^ο

Περιεκτικότητα – Μορφολογία – Δομή Σύνθετων Επικαλύψεων Ni-P/SiC

5.1. Συνοπτική πειραματική διαδικασία

Οι σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni-P που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν σε τροποποιημένο λουτρό Watts με προσθήκη $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ως πηγή φωσφόρου και με χρήση νανο-σωματιδίων SiC μέσης διαμέτρου 20 nm ως ενισχυτικά σωματίδια.

Εξάλλου, από προηγούμενες μελέτες [1] που έγιναν πρόσφατα στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας έχουν εξακριβωθεί οι βέλτιστες υδροδυναμικές συνθήκες, αλλά και οι παράμετροι του ρεύματος που οδηγούν σε ικανοποιητικές αποθέσεις στην περίπτωση χρήσης μικροσωματιδίων SiC. Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκαν αρχικά προκαταρκτικά πειράματα για να προσδιορισθούν οι συνθήκες κατά τις οποίες εμφανίζονται ικανοποιητικά αποτελέσματα ποσοστού συσσώρευσης νανοςωματιδίων SiC στην κραματική μήτρα μελετώντας διάφορες τιμές ταχύτητας περιστροφής της καθόδου σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

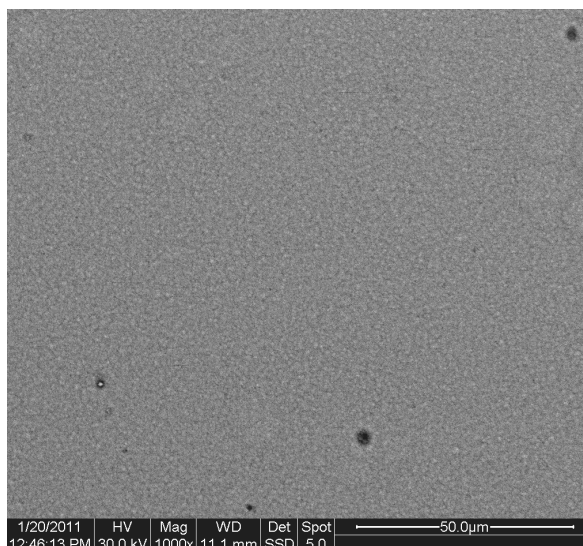
5.1.1. Διερευνητικά πειράματα

Μελετήθηκε η επίδραση της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε σταθερές συνθήκες $\text{pH} = 2.5$, θερμοκρασίας λουτρού $65\text{ }^\circ\text{C}$, πυκνότητας ρεύματος 6 A/dm^2 και ταχύτητα περιστροφής μαγνητικού αναδευτήρα 250 rpm, ενώ μεταβλήθηκε η ταχύτητα περιστροφής της καθόδου στις τιμές 200, 700 και 1200 rpm. Διαπιστώθηκε

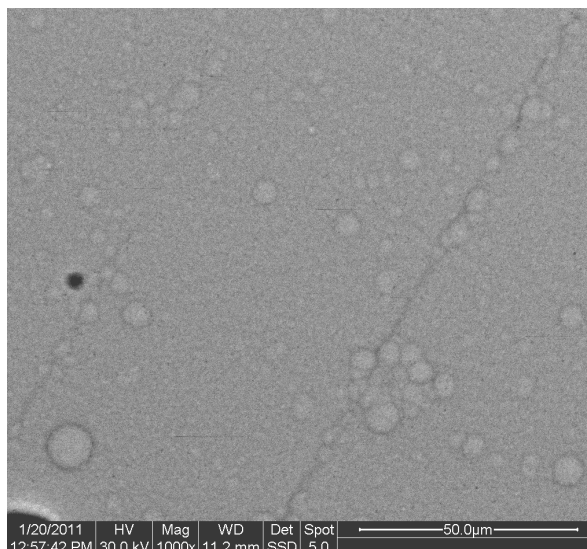
ότι το δοκίμιο που αποτέθηκε σε $\omega=200$ rpm σε ορισμένες περιοχές παρουσιάζει σχετική ομοιομορφία (εικόνα 5.1 και 5.2), ενώ σε άλλες περιοχές και σε μεγαλύτερη μεγέθυνση εμφανίζει ρηγματώσεις και συσσωματώματα στις άκρες του (εικόνες 5.3 και 5.4).



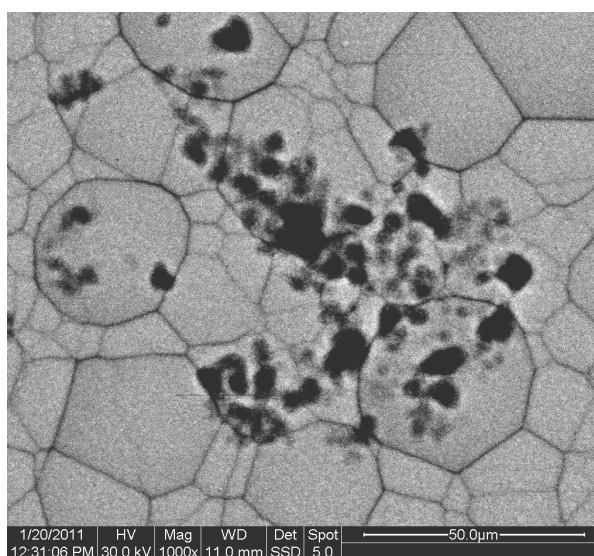
Εικόνα 5.1 : Φωτογραφία του δοκίμιου που αποτέθηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος με $pH=2.5$ και $\omega=200$ rpm



Εικόνα 5.2 : Μικροφωτογραφία SEM σύνθετης επικάλυψης Ni-P/νανο-SiC παρασκευασμένης σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος με $pH=2.5$ και $\omega=200$ rpm



Εικόνα 5.3 : Μικροφωτογραφία SEM σύνθετης επικάλυψης Ni-P/νανο-SiC παρασκευασμένης σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος με pH=2.5 και $\omega=200$ rpm στο κέντρο του δοκιμίου



Εικόνα 5.4 : Μικροφωτογραφία SEM σύνθετης επικάλυψης Ni-P/νανο-SiC παρασκευασμένης σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος με pH=2.5 και $\omega=200$ rpm στη άκρη της ακτίνας του δοκιμίου

Στην περίπτωση του δοκιμίου που παρασκευάστηκε σε $\omega=1200$ rpm παρατηρήθηκε ότι το απόθεμα με το υπόστρωμα δεν είχαν καλή πρόσφυση – εικόνα 5.5 – με αποτέλεσμα να μην χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω μελέτη η επικάλυψη αυτή.

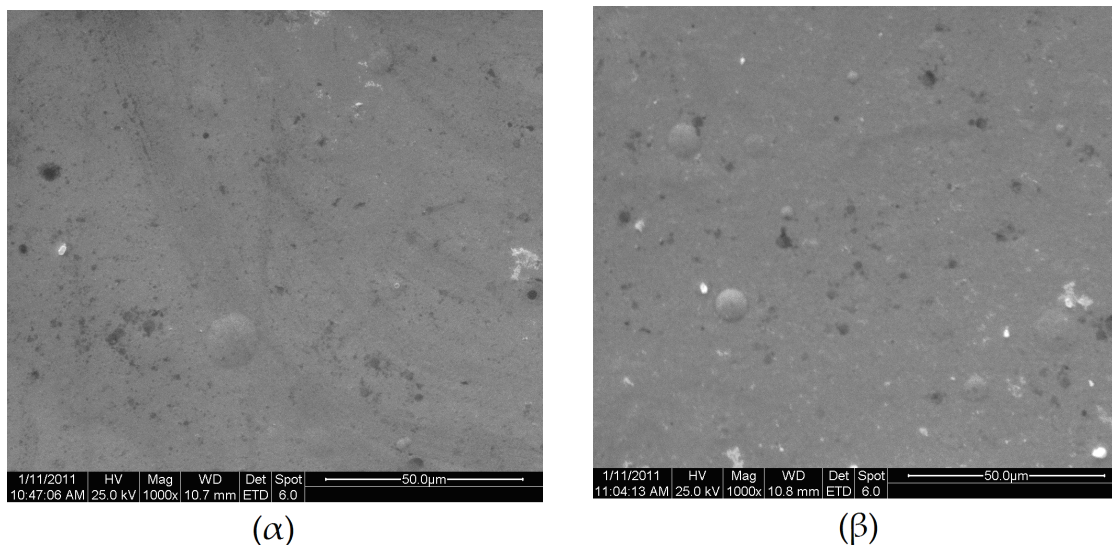


Εικόνα 5.5 : Φωτογραφία του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος με $pH=2.5$ και $\omega=1200$ rpm

Τελικά, τα προκαταρκτικά πειράματα απέδειξαν ότι η περίπτωση απόθεσης σε $\omega=700$ rpm οδηγεί στην παραγωγή επικάλυψης με ικανοποιητική πρόσφυση στο υποστρώμα και ομοιόμορφη επιφάνεια συγκριτικά με τις άλλες επικαλύψεις– εικόνες 5.6 και 5.7.



Εικόνα 5.6 : Φωτογραφία του δοκιμίου που αποτέθηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος με $pH=2.5$ και $\omega=700$ rpm



Εικόνες 5.7: Μικροφωτογραφίες SEM σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC που παρασκευάστηκαν σε **συνθήκες συνεχούς ρεύματος** με pH=2.5 και $\omega=700$ rpm (α) στην άκρη και (β) στο κέντρο του δοκιμίου

5.2. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni-P/SiC

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου σε μήτρα Ni-P έχει γίνει αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνητικών ομάδων κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαπέντε χρόνων [2 – 14]. Γενικά, θεωρείται ως ένας από τους ιδανικότερους συνδυασμούς μήτρας και ενισχυτικών σωματιδίων, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου απαιτούνται υψηλές αντοχές στην τριβή [9, 13].

Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επίδρασης της συχνότητας των παλμών ($\nu=0.01 - 100$ Hz) σε σταθερές συνθήκες pH = 2.5, ταχύτητα περιστροφής καθόδου 700 rpm, θερμοκρασία λουτρού 65 °C, πυκνότητα ρεύματος 6 A/dm², duty cycle = 50 % και ταχύτητα περιστροφής μαγνητικού αναδευτήρα 250 rpm. Στη συνέχεια ερευνήθηκε η επίδραση του pH με βήμα 0.5 από pH = 1.5 έως 4.0 για ταχύτητα περιστροφής καθόδου 700 rpm σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος (d.c. = 50 % και $\nu=1$ Hz). Στις παραγόμενες σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις προσδιορίστηκαν το ποσοστό του φωσφόρου στη μήτρα και το ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας

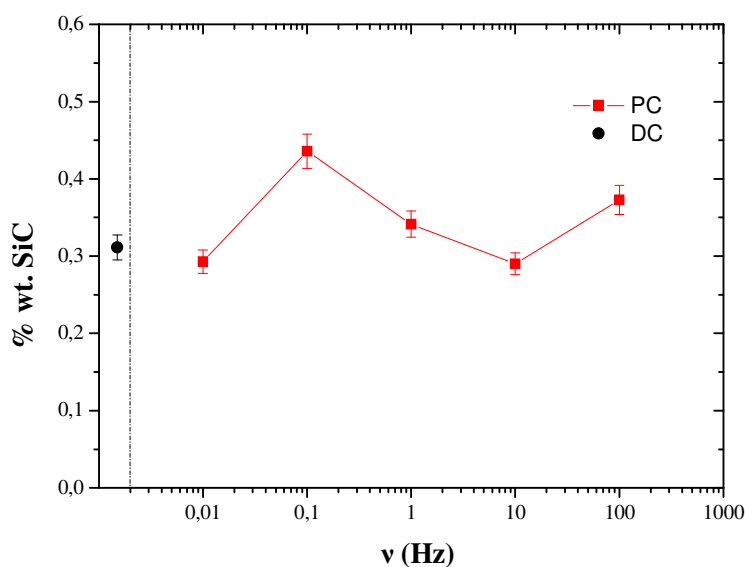
παλμών και της τιμής pH του λουτρού, καθώς και η μορφολογία της επιφάνειας και τα δομικά χαρακτηριστικά των επικαλύψεων.

5.2.1. Ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων SiC

➤ Εξάρτηση ποσοστού SiC από τη συχνότητα παλμών

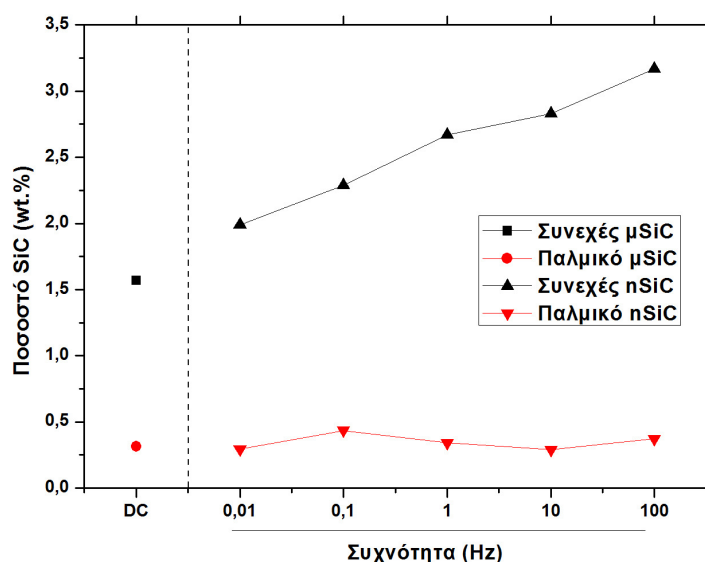
Η δομή των σύνθετων επικαλύψεων εξαρτάται άμεσα από το ποσοστό, το μέγεθος και τη διασπορά του μέσου ενίσχυσης που ενσωματώνεται στη μεταλλική μήτρα. Από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής προκύπτει ότι, η επιβολή παλμικού ρεύματος κατά τη συναπόθεση σωματιδίων SiC μέσης διαμέτρου 20 nm αυξάνει το ποσοστό ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα έναντι της χρήσης συνεχούς ρεύματος.

Ειδικότερα, στην περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης των δοκιμίων που πραγματοποιήθηκε υπό παλμικό ρεύμα με duty cycle=50 %, ταχύτητα περιστροφής καθόδου 700 rpm, pH=2.5 και επιβολή συχνοτήτων $\nu=0.01 - 100$ Hz, το ποσοστό συναπόθεσης SiC κυμάνθηκε μεταξύ 0.29 – 0.44 wt. %– ενώ στην περίπτωση του συνεχούς ρεύματος στις ίδιες συνθήκες παρατηρήθηκε ότι η συναπόθεση SiC ήταν 0.31 wt. % (σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1: Συσχέτιση ποσοστού συναπόθεσης SiC και συχνότητας επιβαλλόμενων παλμών σε pH=2.5, $\omega=700$ rpm

Είναι φανερό πως η επιβολή του παλμικού ρεύματος δεν επιφέρει σημαντική αλλαγή στο ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων SiC στη μήτρα Ni-P. Παρόλα αυτά, φαίνεται μια μικρή αύξηση του ποσοστού σε επιλεγμένες συχνότητες (π.χ. 100 Hz) σε σύγκριση με το συνεχές, γεγονός που έχει παρατηρηθεί και σε παρόμοια μελέτη συναπόθεσης νανοσωματιδίων SiC σε μήτρα νικελίου [15, 16]. Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής μπορούν να συγκριθούν με αντίστοιχα αποτελέσματα διδακτορικής διατριβής που ολοκληρώθηκε πρόσφατα στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας και αφορούσε τη μελέτη συναπόθεσης μικροσωματιδίων SiC στην ίδια μήτρα Ni-P [1, 17] (βλέπε Σχήμα 5.2).



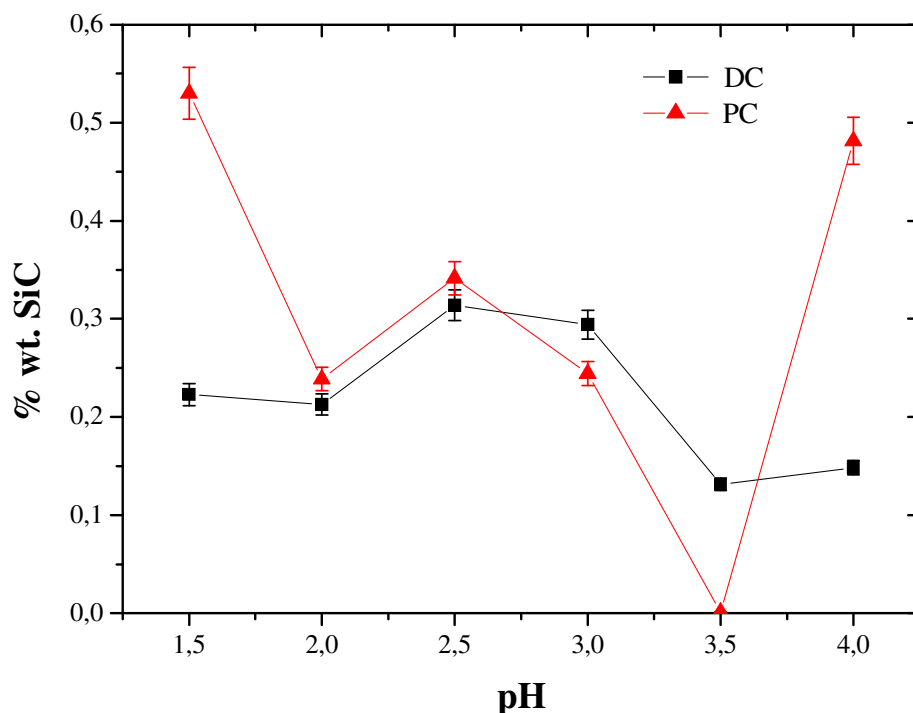
Σχήμα 5.2 : Ποσοστό συναπόθεσης μικρο και νανο-SiC σε συνάρτηση με τη συχνότητα επιβαλλόμενων παλμών σε pH=2.5, $\omega=700$ rpm [1, 17]

Είναι εμφανές ότι η μείωση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων SiC έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του ποσοστού συναπόθεσής τους στη μήτρα Ni-P. Έτσι, στην περίπτωση των μικροσωματιδίων SiC τα ποσοστά εγκλεισμού κυμαίνονται από 1,57 έως 3,17 wt.%, για τα δε νανοσωματίδια SiC δεν ξεπερνά το 0,44 wt.%. Η μείωση αυτή στο ποσοστό ενσωμάτωσης με την ελάττωση του μεγέθους των ενισχυτικών σωματιδίων έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες [7, 8]. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι, ανάγοντας τα ποσοστά συναπόθεσης wt.% σε ποσά σωματιδιακής πυκνότητας (σωματίδια/cm³) τα αποτελέσματα είναι

πολύ διαφορετικά. Αυτό συμβαίνει διότι η ευρέως χρησιμοποιούμενη χρήση του vol.% ή wt.% ποσοστού συναπόθεσης δεν λαμβάνει υπόψη τη σχέση που υπάρχει μεταξύ του μεγέθους (διάμετρος) και του όγκου (διάμετρος υψωμένη στην τρίτη δύναμη) των σωματιδίων. Έτσι, η παρατηρούμενη αύξηση της συναπόθεσης των μεγαλύτερων σωματιδίων μπορεί τελικά να οφείλεται στον μεγαλύτερο όγκο που αυτά καταλαμβάνουν μέσα στο απόθεμα, και όχι λόγω της επίδρασης του μεγέθους στην κινητική ή τους νόμους και τα μοντέλα συναπόθεσης [16]. Συνεπώς, ανάγοντας τα αποτελέσματα της συναπόθεσης σε σωματιδιακή πυκνότητα διαπιστώνεται ότι η συναπόθεση αυξάνεται μειούμενου του μεγέθους των σωματιδίων [15, 16], καθώς τα νανο-σωματίδια που συναποτίθενται στη μεταλλική μήτρα του Ni-P είναι 5 τάξεις μεγέθους περισσότερα από τα μικρο-σωματίδια που συναποτίθενται σε όμοιες συνθήκες ($\sim 2-3 \cdot 10^{15}$ αντί $\sim 9-15 \cdot 10^{10}$). Δηλαδή, τα νανο-σωματίδια, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους, συναποτίθενται σε πολύ μεγαλύτερους αριθμούς, επομένως η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων που επιφέρουν στα σύνθετα αποθέματα κατά την ομοιόμορφη διασπορά τους αναμένεται να είναι μεγαλύτερη.

➤ *Εξάρτηση ποσοστού SiC από το pH*

Έπειτα από αναλύσεις με τη βοήθεια του XRF προέκυψαν τα ποσοστά συναπόθεσης SiC στη μήτρα Ni-P για τις επικαλύψεις που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες τιμές pH στην περιοχή 1.5 έως 4. Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζονται τα ποσοστά συναπόθεσης SiC συναρτήσει του pH για τα δοκίμια που αποτέθηκαν τόσο υπό συνεχές όσο και υπό παλμικό ρεύμα. Και στις δύο περιπτώσεις διακρίνεται ένα σημείο (pH=3.5) όπου παρατηρήθηκε περιορισμένη συναπόθεση νανოსωματιδίων SiC. Στην πραγματικότητα σε αυτές τις συνθήκες το ποσοστό SiC είναι της τάξης του 0.01 % wt, υποδηλώνοντας ότι είναι πιθανό να εμφανίζεται το **ισοηλεκτρικό σημείο** των σωματιδίων SiC σε αυτήν την τιμή pH. Επίσης, παρατηρείται ότι τα ποσοστά συναπόθεσης SiC στην περίπτωση της απόθεσης υπό παλμικό ρεύμα είναι αυξημένα σε σχέση με τα αντίστοιχα υπό συνεχές ρεύμα, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα αποτελέσματα της απόθεσης υπό παλμικό ρεύμα είναι αισθητά βελτιωμένα συγκριτικά με την απόθεση υπό συνεχές ρεύμα.



Σχήμα 5.3 : Ποσοστά συναπόθεσης SiC σε διάφορες τιμές pH σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος ($d.c.=50\%$, $\nu=1$ Hz) με $\omega=700$ rpm

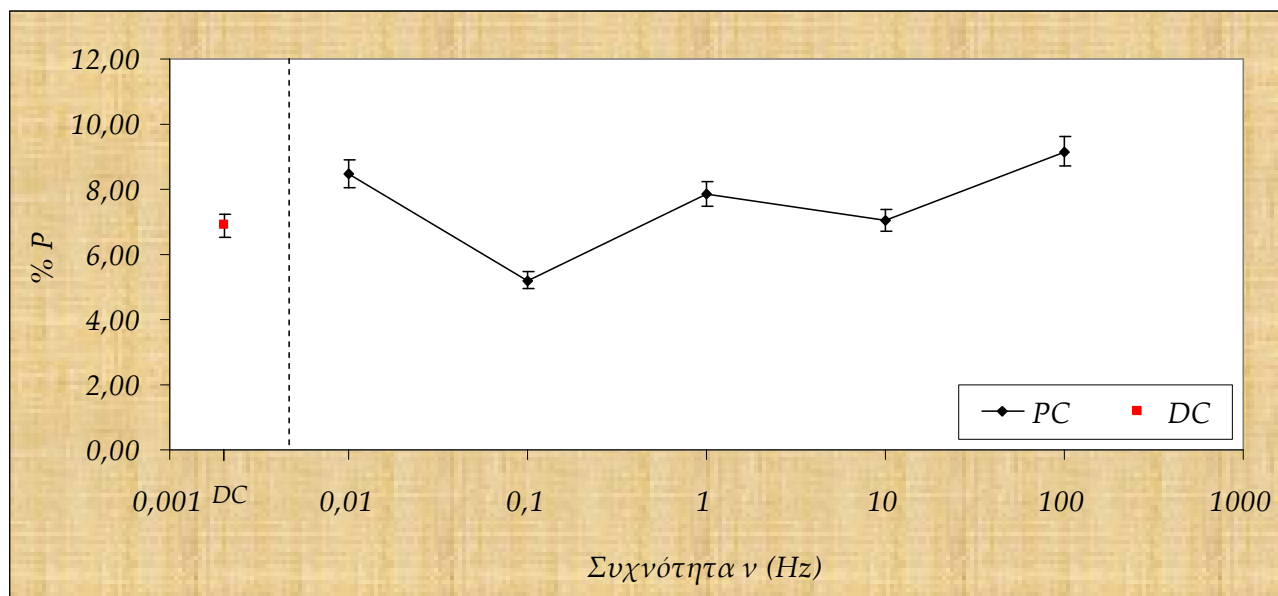
5.2.2. Ποσοστό συναπόθεσης P στη μήτρα των αποθεμάτων Ni-P/SiC

➤ Εξάρτηση ποσοστού P από τη συχνότητα παλμών

Στην παράγραφο αυτή μελετάται η περιεκτικότητα φωσφόρου στη μήτρα παρουσία των ενισχυτικών σωματιδίων SiC. Αξίζει να σημειωθεί ότι αρκετές έρευνες αναφέρουν πως η τιμή της συγκέντρωσης των σωματιδίων SiC στο λουτρό επηρεάζει το ποσοστό συναπόθεσης φωσφόρου [1, 2, 4, 7, 8, 13, 14].

Τα σύνθετα αποθέματα Ni-P/νανο-SiC που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζουν ποσοστό φωσφόρου στη μήτρα μεταξύ 5.2 και 9.15 wt. %, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.4. Συγκρίνοντας τη μεταβολή του ποσοστού του φωσφόρου στην κραμακτική μήτρα ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμών με την αντίστοιχη μεταβολή του ποσοστού συναπόθεσης νανο-SiC (Σχήμα 5.1) συμπεραίνεται ότι όταν αυξάνεται η συναπόθεση των σωματιδίων τότε μειώνεται το ποσοστό P. Σε αντίστοιχες μελέτες για τα απλά αποθέματα Ni-P και

σύνθετα Ni-P/μικρο-SiC, διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό φωσφόρου μειώνεται σημαντικά με την παρουσία των μικροσωματιδίων [1, 17]. Από τα παραπάνω είναι εμφανές ότι η παρατηρούμενη μείωση του ποσοστού φωσφόρου στη μήτρα Ni-P μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των σωματιδίων SiC, ανεξάρτητα από το μέγεθός τους.

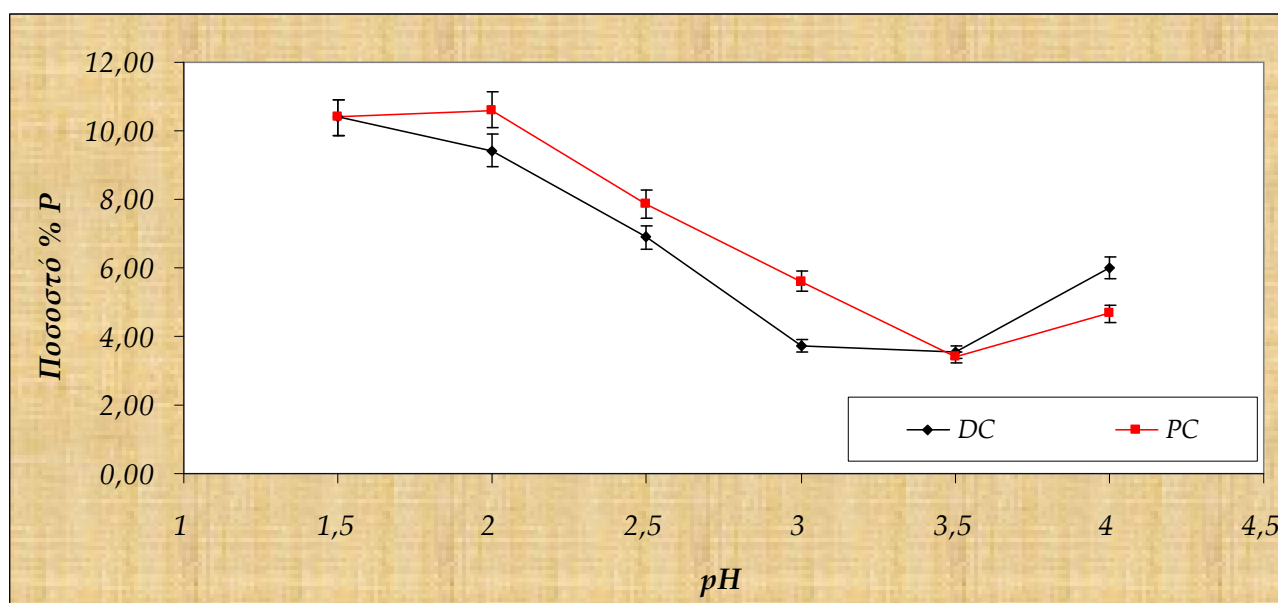


Σχήμα 5.4 : Ποσοστά φωσφόρου στη μήτρα Ni-P σε συνάρτηση με τη συχνότητα επιβαλλόμενων παλμών σε $pH=2.5$, $\omega=700$ rpm

Είναι γνωστό ότι σε λουτρά ηλεκτρολυτικής απόθεσης νικελίου που λειτουργούν σε χαμηλές τιμές pH, μια σημαντική ποσότητα υδρογονοκατιόντων είναι προσροφημένη στην επιφάνεια των σωματιδίων SiC με αποτέλεσμα να οδηγούν σε αυξημένη αναγωγή μοριακού υδρογόνου [15, 16, 17]. Έτσι, είναι πιθανόν τα σωματίδια SiC να καταλύουν την αναγωγή του υδρογόνου αλλάζοντας τα στάδια του μηχανισμού αναγωγής κατά την ηλεκτροαπόθεση του κράματος Ni-P [1] μέσω της ενίσχυσης της παραγωγής μοριακού υδρογόνου σε βάρος του ατομικού (υδρογόνο εν τω γεννάσθαι) [1, 17]. Όμως, σύμφωνα με τον έμμεσο μηχανισμό της ηλεκτροπόθεσης Ni-P το ατομικό υδρογόνο είναι απαραίτητο για την αναγωγή της πηγής φωσφόρου σε φωσφίνη (βλ. εξισ. 1.20). Επομένως, η παρουσία των σωματιδίων SiC μπορεί να μειώσει το ποσοστό P στο σύνθετο απόθεμα παρεμποδίζοντας την παραγωγή της φωσφίνης.

✦ **Εξάρτηση ποσοστού P από το pH**

Όσον αφορά στα ποσοστά του φωσφόρου στη μήτρα Ni-P, διαπιστώνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις απόθεσης – υπό συνεχές και παλμικό ρεύμα– κυμαίνονται περίπου στις ίδιες τιμές σε κάθε εξεταζόμενη τιμή pH στην περιοχή 3.5 έως 11% wt.– σχήμα 5.5. Αρχικά παρατηρούνται υψηλά ποσοστά φωσφόρου, καθώς όμως αυξάνεται η τιμή του pH οι τιμές συναπόθεσης P εμφανίζουν τοπικό ελάχιστο, το οποίο εντοπίζεται στο pH=3.5.



Σχήμα 5.5 : Ποσοστά φωσφόρου στη μήτρα Ni-P σε διάφορες τιμές pH σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος ($d.c.=50\%$, $\nu=1$ Hz)

Αν συγκριθούν τα ποσοστά συναπόθεσης SiC και φωσφόρου σε συνάρτηση με τη μεταβολή pH – βλέπε Σχήμα 5.3 και 5.5 αντίστοιχα – σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος, συμπεραίνεται ότι η τιμή του pH είναι ένας κρίσιμος παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για να είναι εφικτή η ταυτόχρονη συναπόθεση φωσφόρου και νανο-σωματιδίων SiC στις παραγώμενες σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις. Συνοπτικά τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι για θα πρέπει να εξαιρείται η περιοχή pH=3–3,5 ως μη ευνοική για την συναπόθεση κράματος Ni-P και νανο-σωματιδίων SiC.

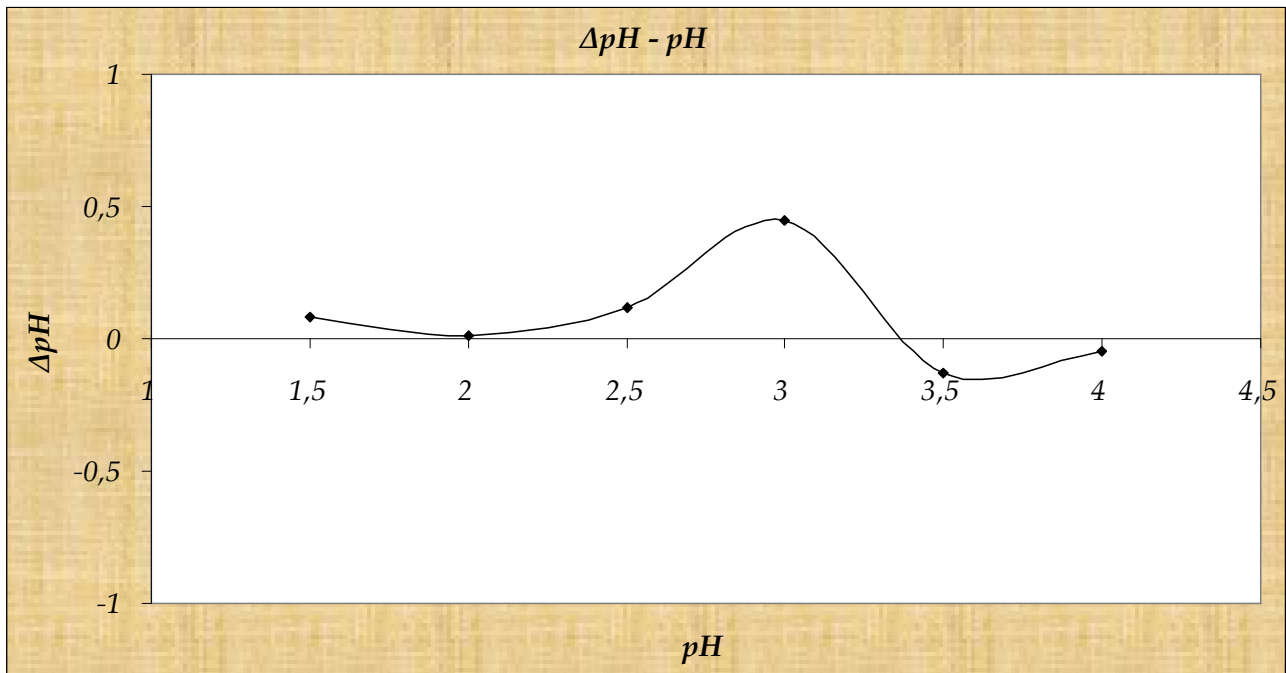
5.3. Διερεύνηση της επίδρασης του pH στην ηλεκτροαπόθεση

Με βάση τα προαναφερθέντα πειραματικά δεδομένα για την εξάρτηση του ποσοστού συναπόθεσης φωσφόρου και νανοσωματιδίων SiC από την τιμή του pH στις σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/nano-SiC, πραγματοποιήθηκε ένας έμμεσος προσδιορισμός του ισοηλεκτρικού σημείου της νανο-σκόνης σε λουτρό τροποποιημένου Watts για να διαπιστωθεί η συσχέτισή του με το μηχανισμό απόθεσης νανοσωματιδίων στην κραμακτική μήτρα. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε το παρακάτω πείραμα, το οποίο έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για περιπτώσεις σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων [18, 19].

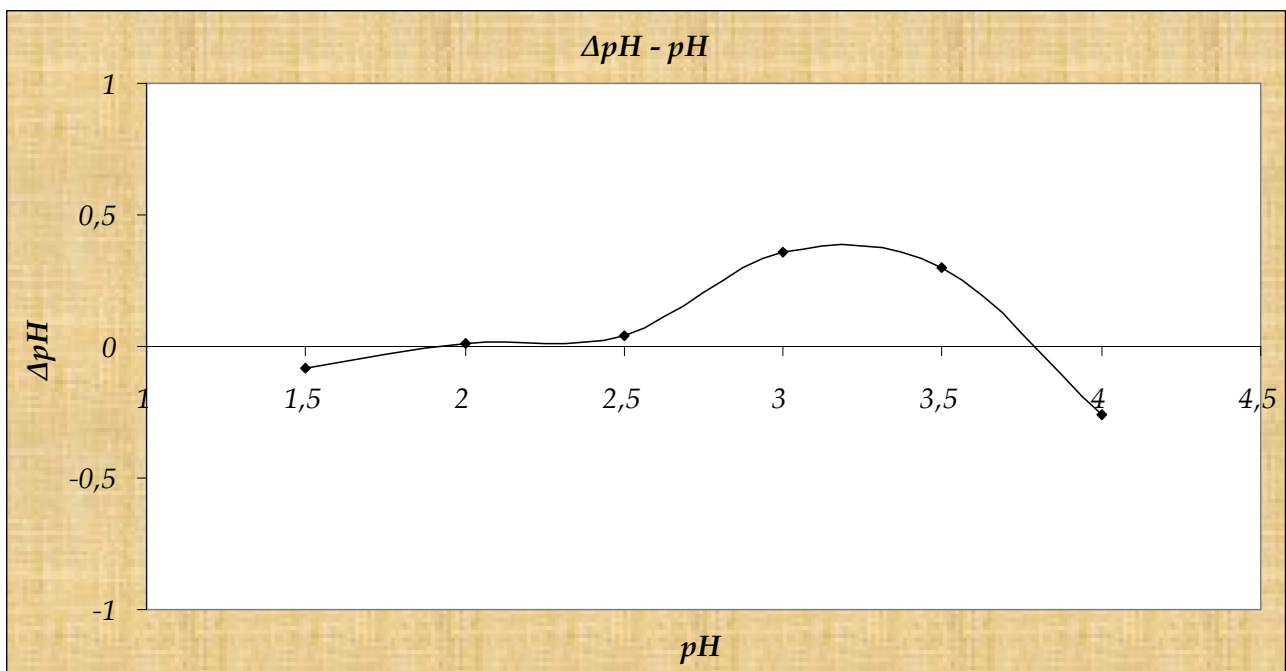
► Περιγραφή πειράματος

Τοποθετούνται διαδοχικά σε έξι θερμαινόμενους μαγνητικούς αναδευτήρες – με θερμοκρασία περίπου 65 °C και ταχύτητα περιστροφής μαγνητικού αναδευτήρα 250 rpm – 6 ποτήρια ζέσεως με συγκεκριμένη ποσότητα ηλεκτρολυτικού λουτρού. Χρησιμοποιήθηκαν 100 ml λουτρού τροποποιημένου τύπου Watts και 2 g σκόνης nano-SiC, τα οποία ρυθμίστηκαν σε έξι διαφορετικές τιμές του pH, και πιο συγκεκριμένα σε pH = 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 και 4. Αξίζει να τονιστεί ότι οι παρασκευές των παραπάνω ηλεκτρολυτικών λουτρών πραγματοποιήθηκαν όπως ακριβώς κι αυτή του βασικού πειράματος αυτής της εργασίας, με μόνη διαφορά τις μειωμένες, αλλά στην ίδια αναλογία, ποσότητες των ουσιών του λουτρού.

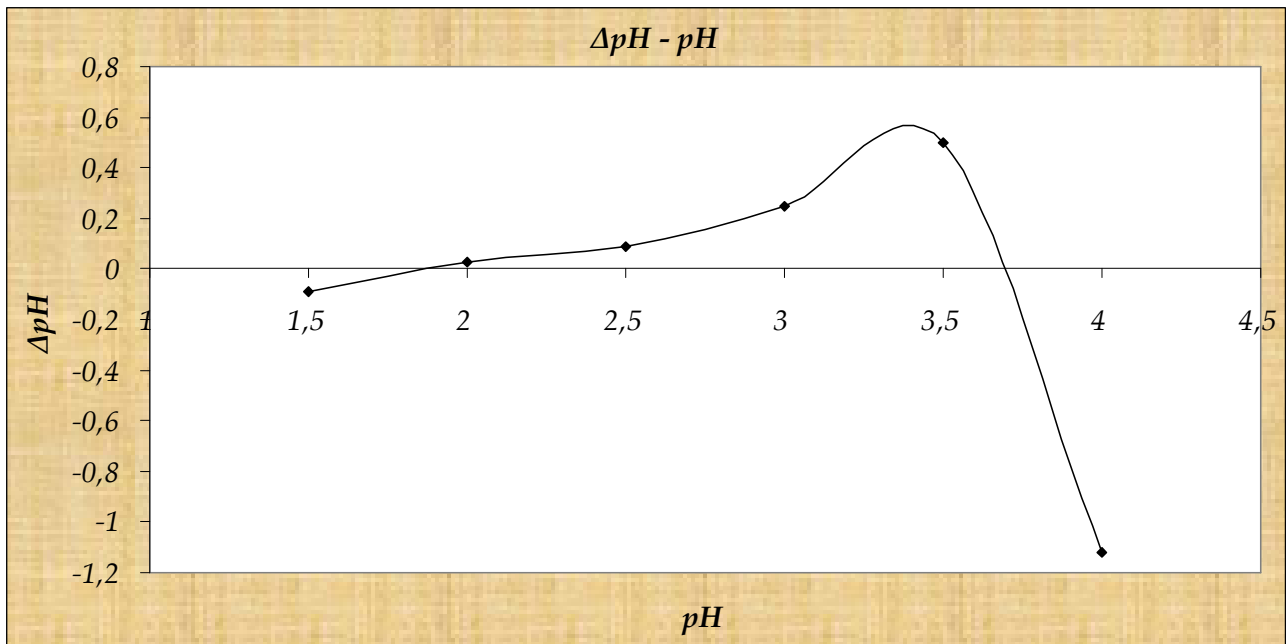
Στη συνέχεια, κι ενώ διατηρούνται όλα τα λουτρά στις ίδιες συνθήκες, λαμβάνονταν τιμές pH του λουτρού ύστερα από 1 h, 3 hrs, 6 hrs και τέλος ύστερα από 24 hrs. Από τις τιμές αυτές και τις αρχικές τιμές του pH κάθε λουτρού, προκύπτουν οι τιμές ΔpH ($\text{pH}_{\text{τελ}} - \text{pH}_{\text{αρχ}}$) που παρουσιάζονται παρακάτω στα σχήματα 5.6, έως 5.9.



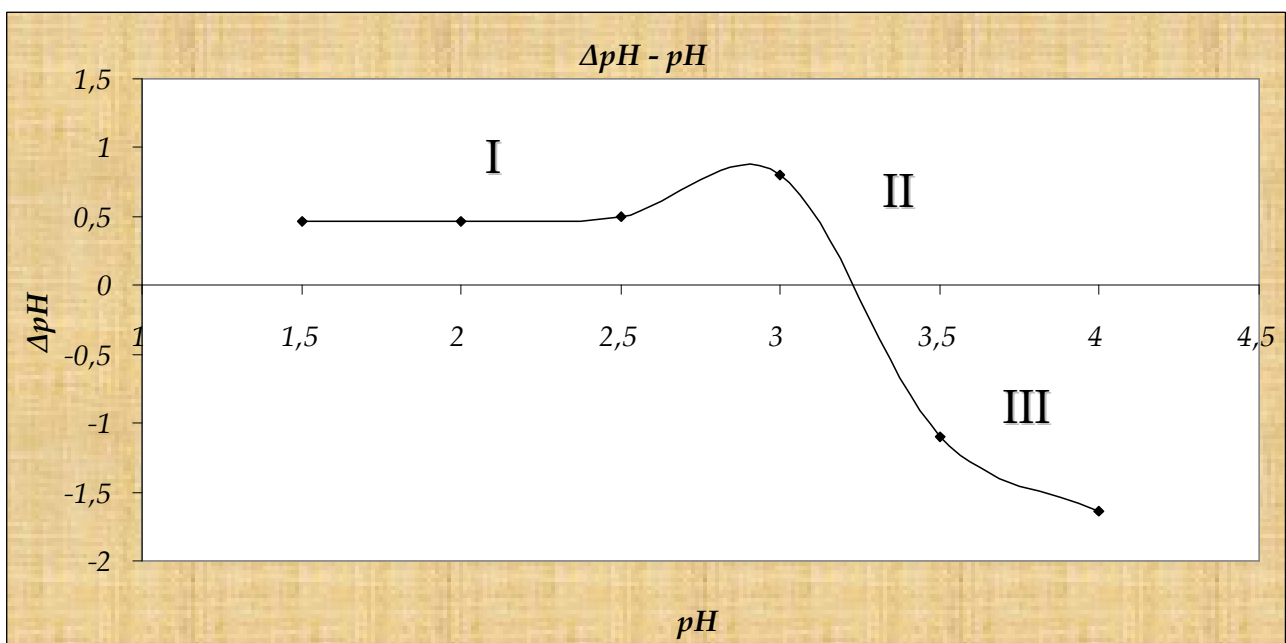
Σχήμα 5.6: Μεταβολές της αρχικής τιμής του pH μετά το πέρας 1 h από την έναρξη του πειράματος



Σχήμα 5.7: Μεταβολές της αρχικής τιμής του pH μετά το πέρας 3 hrs από την έναρξη του πειράματος



Σχήμα 5.8 : Μεταβολές της αρχικής τιμής του pH μετά το πέρας 6 hrs από την έναρξη του πειράματος



Σχήμα 5.9 : Μεταβολές της αρχικής τιμής του pH μετά το πέρας 24 hrs από την έναρξη του πειράματος

Από την σύγκριση των παραπάνω διαγραμμάτων εξάγεται το συμπέρασμα ότι καθώς το ηλεκτρολυτικό λουτρό ομοιογενοποιείται μετά το πέρας των 24 hrs,

εμφανίζεται ένα σημείο κοντά στην περιοχή $pH = 3.0 - 3.5$ στο οποίο επικρατεί $\Delta pH=0$. Η περιοχή αυτή μπορεί να συνδεθεί με την ύπαρξη ισοηλεκτρικό σημείου (σημείου μηδενικής φόρτισης) της σκόνης SiC στις πραγματικές συνθήκες ηλεκτρόλυσης (χωρίς τη διόδο ρεύματος όμως), στην οποία δεν ευνοείται η συναπόθεση νανο-σωματιδίων SiC στη κραματική μήτρα.

Αναλυτικά, στο Σχήμα 5.9 αποτυπώνονται οι διαφοροποιήσεις στη τιμή του pH (ΔpH), οι οποίες προκαλούνται από την προσθήκη νανο-σωματιδίων SiC σε τροποποιημένα λουτρά Watts για έξι διαφορετικές αρχικές τιμές pH . Διακρίνονται τρεις ζώνες μεταβολής του pH : στην πρώτη ζώνη (I) δεν διαπιστώνεται μεταβολή της τιμής του pH μετά την προσθήκη του καρβιδίου στο λουτρό, στη δεύτερη (II) παρατηρείται αύξηση και στην τρίτη (III) αρνητική μεταβολή της τιμής του pH . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, μια θετική μεταβολή του pH μπορεί να ερμηνευτεί ως αποτέλεσμα προσρόφησης πρωτονίων πάνω στην επιφάνεια της σκόνης, η οποία υδροξυλιώνεται μερικώς [18, 19]: Είναι φανερό ότι θα πρέπει να πραγματοποιηθούν και άλλες μελέτες, οι οποίες να βοηθήσουν στη διελεύκανση του μηχανισμού συναπόθεσης νανο-σωματιδίων SiC στην κραματική μήτρα (π.χ. μετρήσεις δυναμικού ζ ως συνάρτηση του pH).

5.4. Μορφολογία – Δομή σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/SiC

5.4.1. Μορφολογία των επικαλύψεων Ni-P/SiC

Γενικά, η μήτρα τόσο των σύνθετων αποθεμάτων των Ni-P/νανο-SiC φαίνεται να είναι συμπαγής χωρίς την ύπαρξη ρηγματώσεων, φαινόμενο που είχε παρατηρηθεί σε προηγούμενες μελέτες, σε ορισμένα απλά αποθέματα Ni-P λόγω υψηλών τάσεων [1]. Στην περίπτωση των σύνθετων υλικών μήτρας Ni-P ενισχυμένων με νανο-σωματίδια SiC εντοπίζονται στην επιφάνεια κρατήρες. Οι κρατήρες αυτοί πιθανότατα οφείλονται σε σχηματισμό μεγάλων φυσαλίδων υδρογόνου ή και φωσφίνης που σχηματίζονται στην επιφάνεια της καθόδου, οι οποίες την μπλοκάρουν. Όταν ξεπερνούν ένα κρίσιμο μέγεθος, αποσπώνται από την κάθοδο με αποτέλεσμα να αφήνουν πίσω τους τον παρατηρούμενο κρατήρα [1,

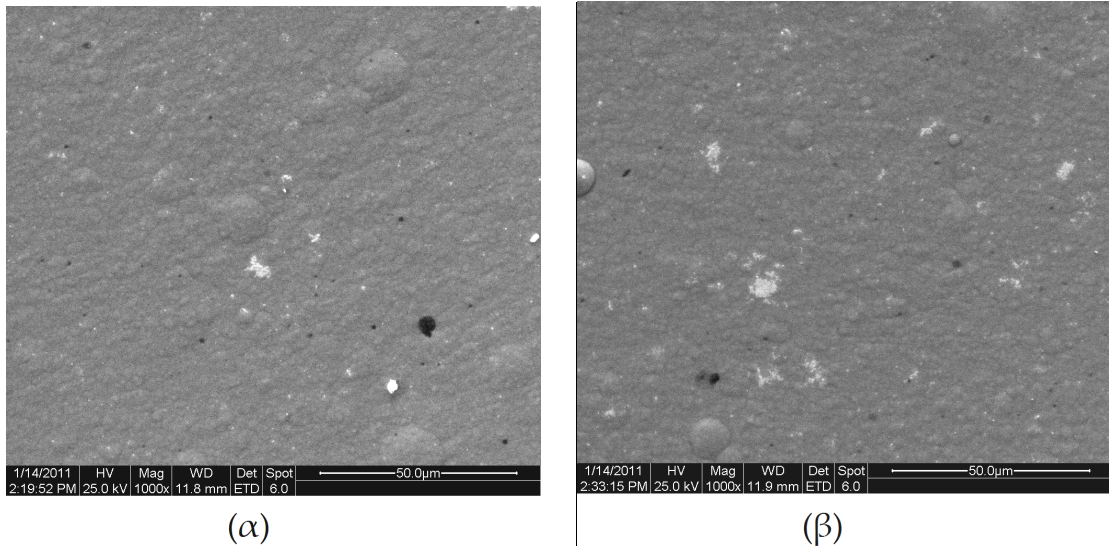
17]. Είναι πιθανόν ότι οι μεγάλοι χρόνοι απόθεσης σε μια περίοδο παλμού, όπως συμβαίνει στις περιπτώσεις των χαμηλών συχνοτήτων, να ευνοούν το σχηματισμό αυτών των φυσαλίδων, ενώ όταν οι χρόνοι απόθεσης μικραίνουν (μεγάλες συχνότητες) τότε το παραγόμενο υδρογόνο ή και η φωσφίνη να απομακρύνονται μέσα από τις μικρές τρύπες της επιφάνειας. Στο σύνολό τους, οι σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/nano-SiC εμφανίζουν μορφολογία παρόμοια με αυτή των απλών επικαλύψεων Ni-P [1], όπως παρουσιάζονται στις μικροφωτογραφίες SEM της ενότητας αυτής. Σημειώνεται ότι η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος δεν παρουσιάζει κάποια αξιοσημείωτη επίδραση στη μορφολογία, ενώ διαπιστώνεται και η ύπαρξη συσσωματωμάτων των νανοδομημάτων SiC σε ορισμένες περιοχές των επικαλύψεων και ανάλογα με τις επιβαλλόμενες συνθήκες ρεύματος (συνεχές – παλμικό).

Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένες εικόνες SEM από τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν.

➤ **Επίδραση της συχνότητας των παλμών στη μορφολογία των δοκιμίων**

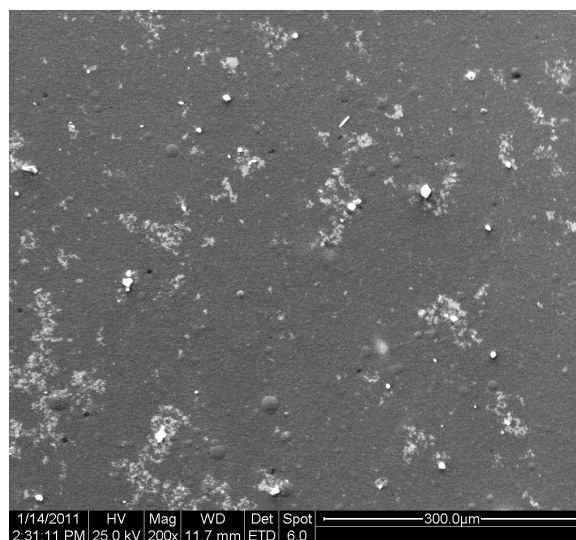
Στην περίπτωση αυτή εξετάζονται οι επικαλύψεις που αποτέθηκαν υπό παλμικό ρεύμα σε pH=2.5, $\omega=700$ rpm, duty cycle=50% και σε συχνότητες μεταξύ 0.01 – 100 Hz.

Αρχικά, στις εικόνες 5.8 (α) και (β) που παρουσιάζονται παρακάτω για την απόθεση σε συχνότητα 0.1 Hz διακρίνεται ότι στο κέντρο του δοκιμίου υπάρχουν περισσότερα συσσωματώματα SiC και λιγότεροι κρατήρες σε σχέση με την άκρη του δείγματος.



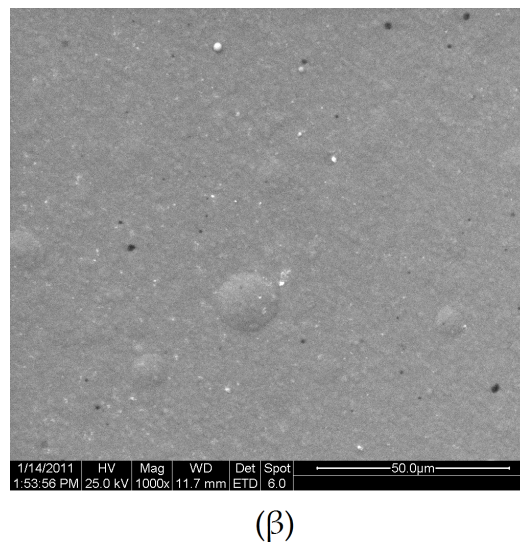
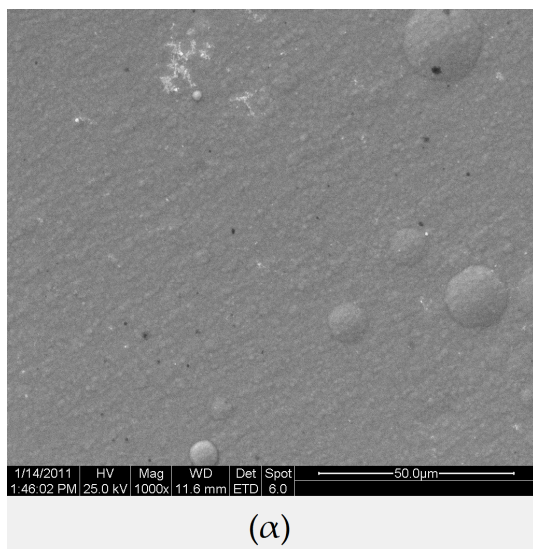
Εικόνες 5.8: Μικροφωτογραφίες SEM σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC για απόθεση σε $\nu=0.1$ Hz (α) στην άκρη και (β) στο κέντρο του δοκιμίου ($pH=2.5$, $\omega=700$ rpm, duty cycle=50%).

Για να γίνουν διακριτά τα συσσωματώματα nano-SiC στη μήτρα Ni-P, το κέντρο του δοκιμίου παρουσιάζεται σε μικροφωτογραφία μεγαλύτερης ανάλυσης – εικόνα 5.9.



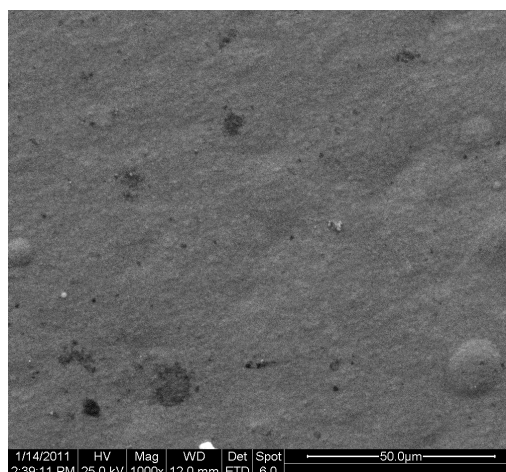
Εικόνα 5.9: Μεγέθυνση της μικροφωτογραφίας SEM επιφάνειας σύνθετης επικάλυψης Ni-P/νανο-SiC για απόθεση σε $\nu=0.1$ Hz στο κέντρο της επιφάνειας ($pH=2.5$, $\omega=700$ rpm, duty cycle=50%).

Στην περίπτωση της παλμικής απόθεσης με $\nu=1$ Hz – εικόνες 5.10 (α) και (β) – παρατηρείται μια σχετικά ομοιόμορφη απόθεση των νανο – σωματιδίων SiC στη μήτρα Ni-P χωρίς την εμφάνιση συσσωματωμάτων, ιδιαίτερα στο κέντρο του δοκιμίου.



Εικόνες 5.10 : Μικροφωτογραφίες SEM σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC για απόθεση σε $\nu=1$ Hz (α) στην άκρη του δοκιμίου και (β) στο κέντρο της επιφάνειας (pH=2.5, $\omega=700$ rpm, duty cycle=50%).

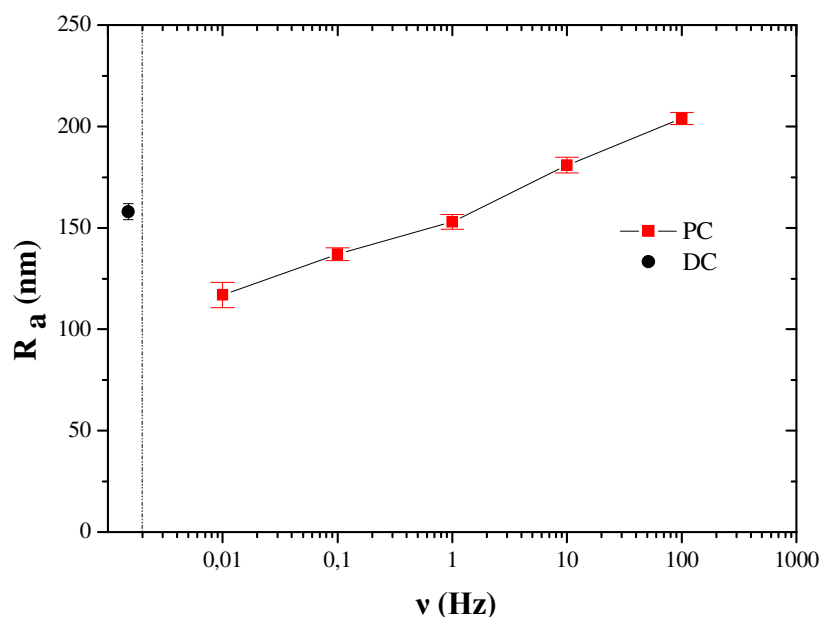
Τέλος, για την απόθεση του δοκιμίου σε συχνότητα 10 Hz διακρίνεται μια ανομοιομορφία στη μορφολογία της επιφάνειας, καθώς και μεμονωμένα συσσωματώματα και κρατήρες (εικόνα 5.11).



Εικόνα 5.11 : Μικροφωτογραφία SEM σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC για απόθεση σε $\nu=10$ Hz στην άκρη του δοκιμίου (pH=2.5, $\omega=700$ rpm, duty cycle=50%).

Συνολικά, οι επιφάνειες των παραγόμενων σύνθετων επικαλύψεων παρουσιάζουν τραχύτητα που εξαρτάται από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ρεύματος. Για

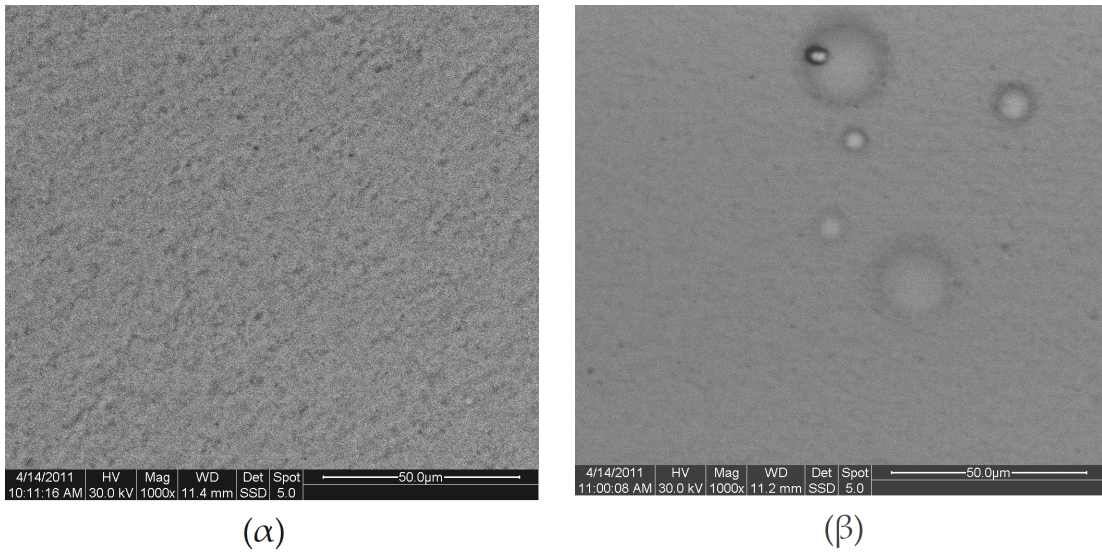
παράδειγμα, η επικάλυψη που παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος εμφανίζει τραχύτητα $R_a=158 \pm 4$ nm (βλ. εικόνα 5.7, με 0.31 wt. % SiC), ενώ σε συνθήκες παλμικού ρεύματος η τραχύτητα αυξάνεται με αύξηση της συχνότητας των παλμών και κυμαίνεται από 117–204 nm ± 5 nm (βλ. Σχήμα 5. 10). Επισημαίνεται ότι σε συνθήκες παλμικού ρεύματος ($\nu=0.1$ Hz) επιτυγχάνεται το υψηλότερο ποσοστό απόθεσης νανο-σωματιδίων SiC (0.45 wt. % SiC) με μικρότερη τραχύτητα σε σχέση με το απόθεμα του συνεχούς ρεύματος.



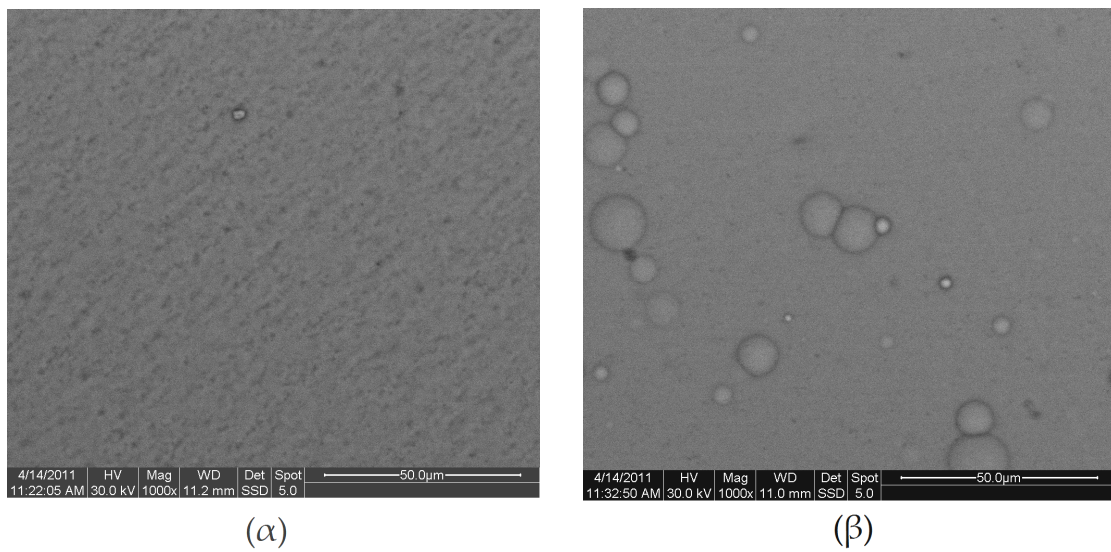
Σχήμα 5.10: Μεταβολή της τραχύτητας των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/nano-SiC σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος ($d.c.=50\%$, $pH=2.5$)

✦ Επίδραση του pH στη μορφολογία των δοκιμίων

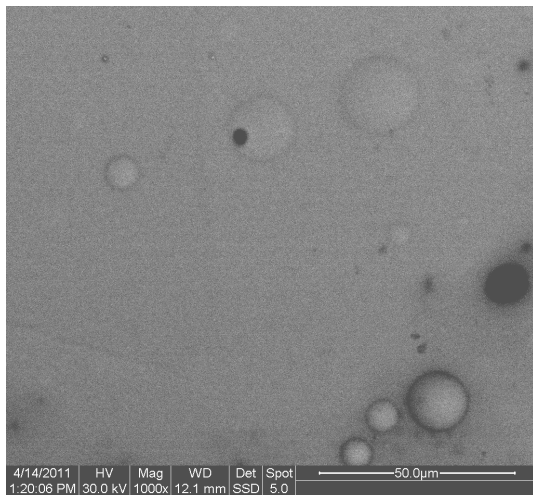
Σε αυτήν την ενότητα εξετάζονται τα δοκίμια που αποτέθηκαν τόσο σε συνθήκες παλμικού ρεύματος ($\nu=1$ Hz, duty cycle=50 %), όσο και υπό συνθήκες συνεχούς ως συνάρτηση της τιμής pH στην περιοχή από 1.5 έως 4.0. Οι υπόλοιπες παράμετροι της ηλεκτροαπόθεσης διατηρήθηκαν σταθερές. Παρακάτω παρατίθενται, συνοπτικά, οι μικροφωτογραφίες SEM των παραγόμενων σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/nano-SiC (εικόνα 5.12 – 5.17).



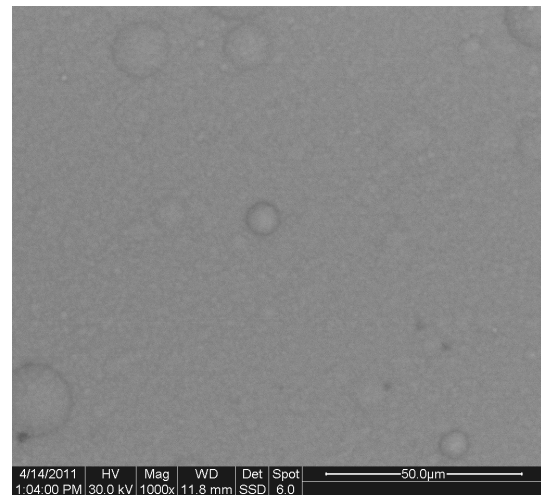
Εικόνες 5.12 : Μικροφωτογραφίες SEM σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC για απόθεση υπό **συνεχές** ρεύμα σε pH=1.5 (α) στην άκρη και (β) στο κέντρο του δοκιμίου



Εικόνες 5.13 : Μικροφωτογραφίες SEM σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC για απόθεση υπό **παλμικό** ρεύμα σε pH=1.5 (α) στην άκρη και (β) στο κέντρο του δοκιμίου

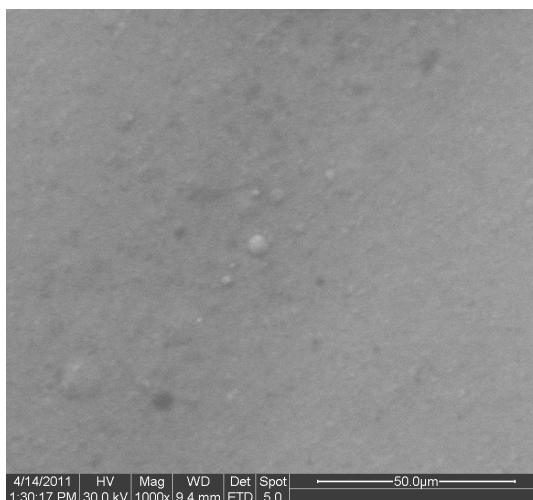


(α)

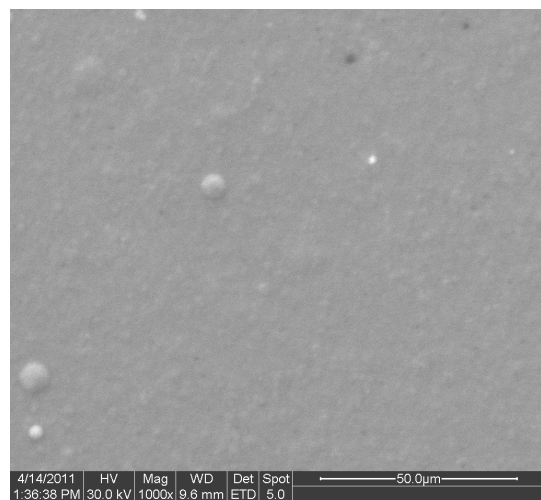


(β)

Εικόνες 5.14 : Μικροφωτογραφίες SEM σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC για απόθεση υπό *συνεχές* ρεύμα σε pH=3 (α) στην άκρη και (β) στο κέντρο του δοκιμίου

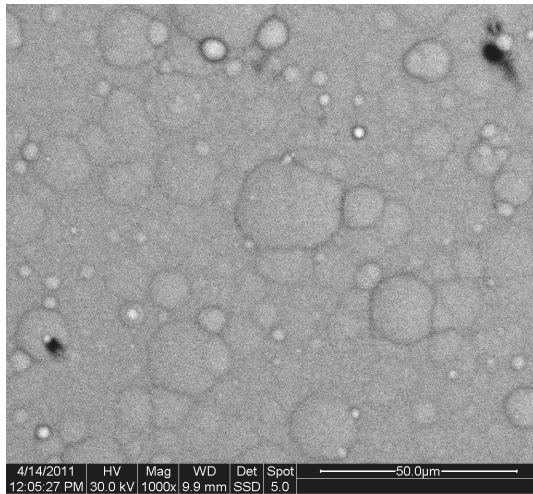


(α)

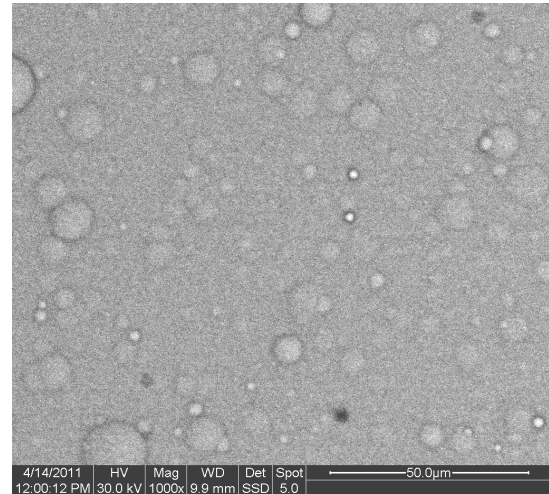


(β)

Εικόνες 5.15 : Μικροφωτογραφίες SEM σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC για απόθεση υπό *παλμικό* ρεύμα σε pH=3 (α) στην άκρη και (β) στο κέντρο του δοκιμίου

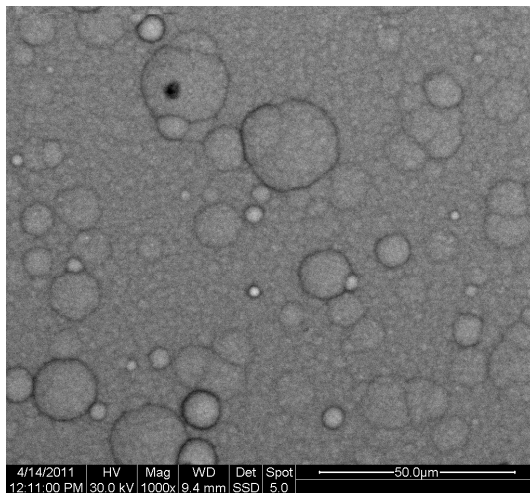


(α)

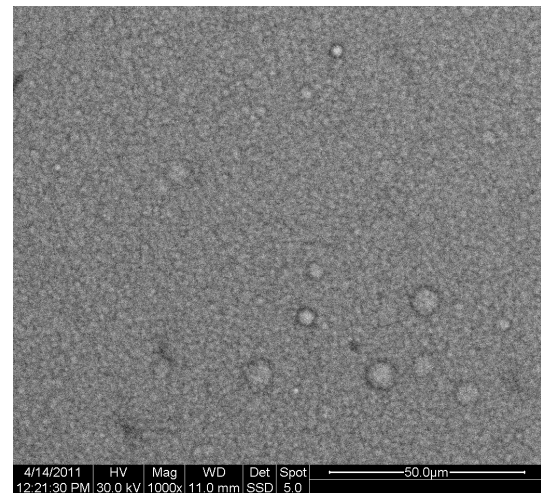


(β)

Εικόνες 5.16 : Μικροφωτογραφίες SEM σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC για απόθεση υπό *συνεχές* ρεύμα σε pH=4 (α) στην άκρη και (β) στο κέντρο του δοκιμίου



(α)



(β)

Εικόνες 5.17 : Μικροφωτογραφίες SEM σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC για απόθεση υπό *παλμικό* ρεύμα σε pH=4 (α) στην άκρη και (β) στο κέντρο του δοκιμίου

Στην περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης υπό συνεχές ρεύμα σε pH=1.5 διακρίνονται λιγοστοί κρατήρες στο μέσο του δοκιμίου, ενώ στην άκρη εμφανίζεται μια σχετικά ομοιόμορφη απόθεση (Εικόνες 5.12). Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα και για την περίπτωση παλμικού ρεύματος (Εικόνες 5.13), όπου οι κρατήρες έχουν μικρότερο μέγεθος. Αντίθετα, κατά την απόθεση υπό συνεχές ρεύμα σε pH=4 τόσο

στο μέσο όσο και στην άκρη της επιφάνειας εντοπίζονται αρκετοί κρατήρες, ενώ στην περίπτωση παλμικής απόθεσης στο ίδιο pH, οι κρατήρες είναι λιγότεροι στην άκρη της επιφάνειας ενώ στο μέσο αυτής σχεδόν εξαφανίζονται σε σχέση με την ηλεκτροαπόθεση υπό συνεχές ρεύμα.

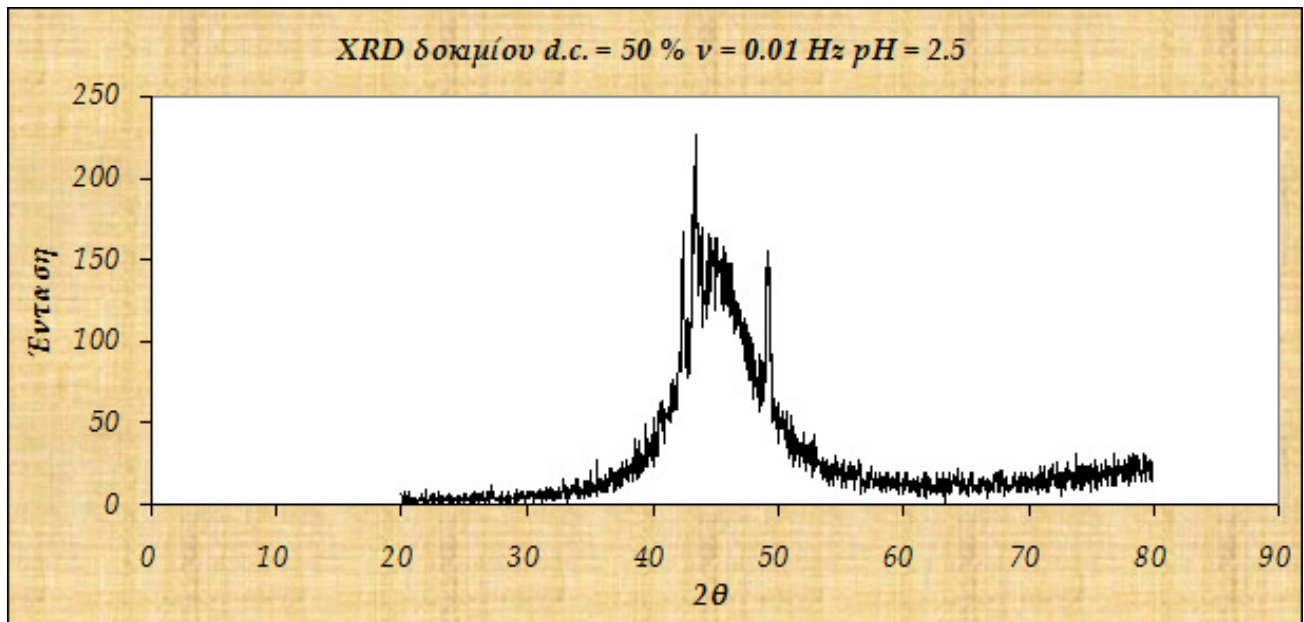
Γενικά, η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος φαίνεται να επιφέρει αλλαγή στην επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πιο ομοιόμορφες και πιο λείες επιφάνειες. Η δε τραχύτητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/SiC κυμαίνεται από 270 – 650 nm σε συνθήκες παλμικού ρεύματος, ενώ στις αντίστοιχες συνθήκες του συνεχούς κυμάνθηκε σε υψηλότερα σχετικά επίπεδα 290 – 700 nm.

5.4.2. Δομή των επικαλύψεων Ni-P/SiC

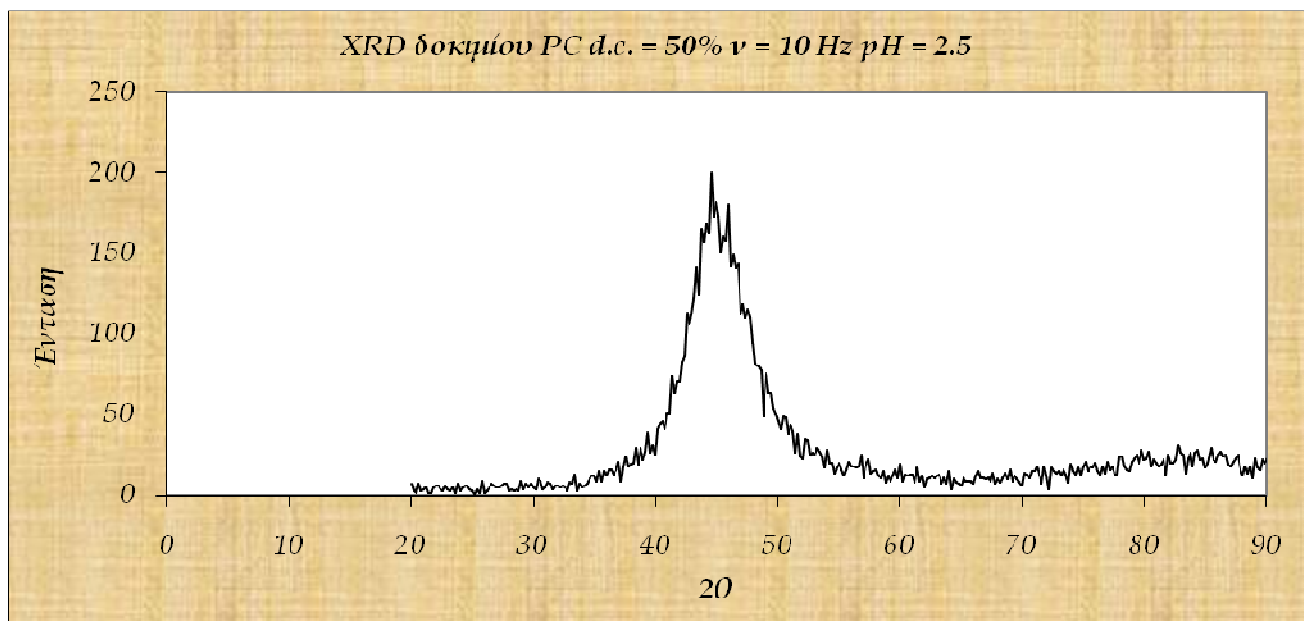
Για τη διερεύνηση της δομής της μήτρας νικελίου – φωσφόρου στα σύνθετα αποθέματα Ni-P/SiC διενεργήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ. Το ποσοστό του φωσφόρου στη μήτρα των αποθεμάτων αυτών κυμαίνεται μεταξύ 5.2 και 9.15 wt. % και παρουσιάζονται ως άμορφα, αφού σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι επικαλύψεις Ni-P με φώσφορο στην περιοχή των 4.5 – 8 wt. % βρίσκονται στα όρια μετάβασης από τη νανοκρυσταλλική στην άμορφη δομή [1, 20].

Τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν ως προς την επίδραση της συχνότητας των παλμών χαρακτηρίζονται από μια ευρεία κορυφή που κυμαίνεται μεταξύ 35° και 59°, όπου η μέγιστη έντασή της εμφανίζεται περίπου στις 45°, η οποία είναι χαρακτηριστική της άμορφης δομής της μήτρας Ni-P και αποδίδεται στη διαπλάτυνση της κορυφής περίθλασης (111) του νικελίου [1, 20].

Ενδεικτικά, στα σχήματα 5.11 και 5.12 παρουσιάζονται τυπικά διαγράμματα ακτίνων Χ των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/nano-SiC που αποτέθηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σε $v=0.01$ και 10 Hz (d.c.=50%, pH=2.5).



Σχήμα 5.11 : Διάγραμμα XRD επικάλυψης Ni-P/nanoSiC που αποτέθηκε παλμικά σε $\nu=0.01$ Hz ($d.c.=50\%$, $pH=2.5$)

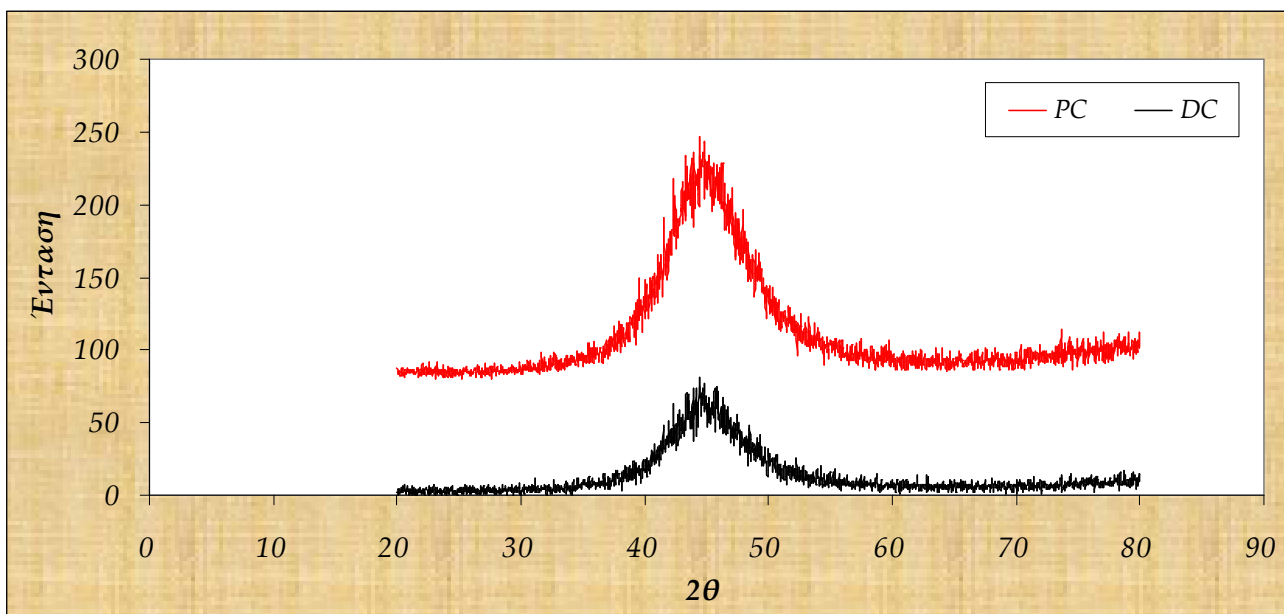


Σχήμα 5.12 : Διάγραμμα XRD επικάλυψης Ni-P/nanoSiC που αποτέθηκε παλμικά σε $\nu=10$ Hz ($d.c.=50\%$, $pH=2.5$)

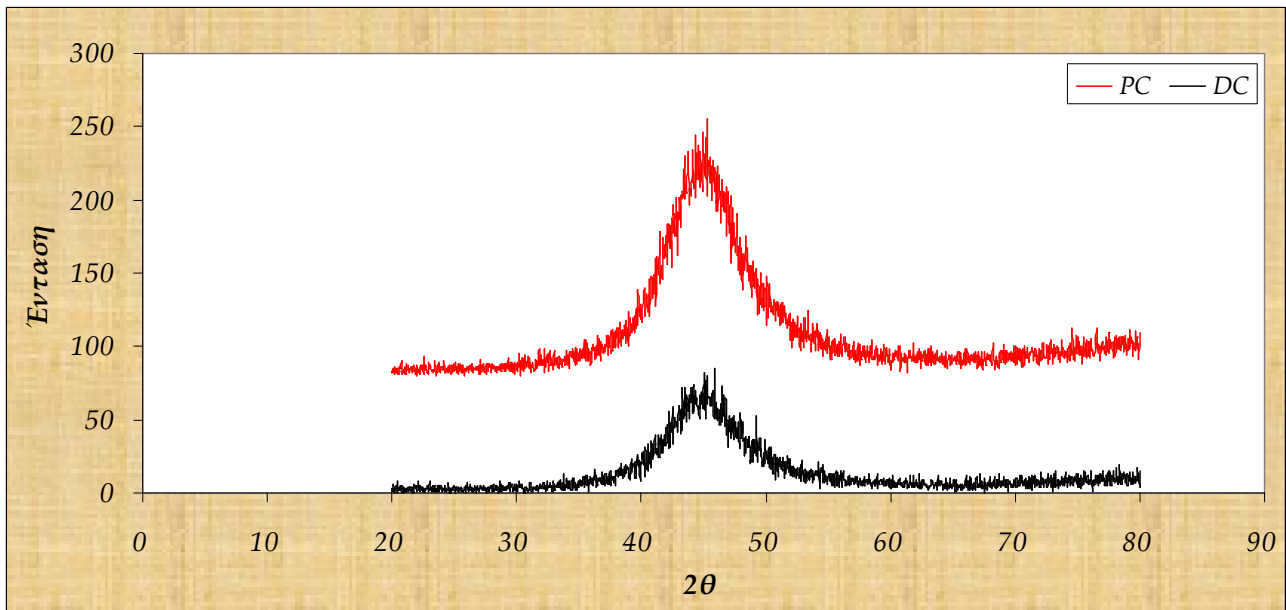
Στα διαγράμματα αυτά δεν παρατηρήθηκε αξιόλογη μεταβολή του πλάτους της διευρυμένης αυτής κορυφής με μεταβολή της συχνότητας του επιβαλλόμενου

παλμού. Με χρήση της σχέσης Sherrer (εξ. 4.3) προκύπτει ότι το εκτιμώμενο μέγεθος των κρυσταλλιτών των επικαλύψεων είναι της τάξης των μερικών nm (1-3 nm), υποδεικνύοντας ουσιαστικά την άμορφη δομή των αποθεμάτων αυτών. Πρέπει βέβαια να αναφερθεί ότι η τεχνική XRD δεν επαρκεί για να πιστοποιήσει ένα υλικό ως άμορφο και ο συνδυασμός με άλλες τεχνικές, όπως TEM μπορεί να δώσει ασφαλή συμπεράσματα [1, 17]. Επομένως, οι σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/nano-SiC που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σε $pH=2.5$ και $\omega=700$ rpm χαρακτηρίζονται από άμορφη δομή και η συναπόθεση των νανοσωματιδίων δεν φαίνεται να επηρεάζει την άμορφη κραματική μήτρα, μια και οι αντίστοιχες μελέτες καθαρών επικαλύψεων Ni-P εμφανίζουν άμορφη δομή στις ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης [1, 17].

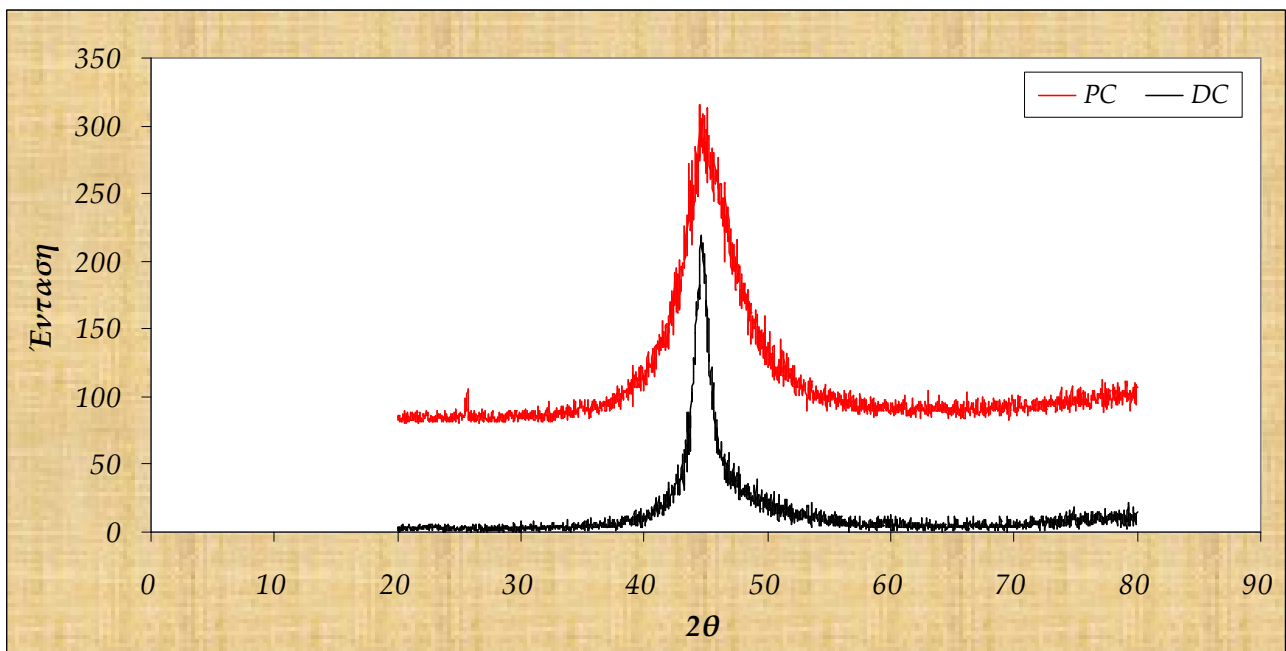
Από την άλλη μεριά, οι σύνθετες επικαλύψεις που πραγματοποιήθηκαν σε ποικίλες τιμές pH χαρακτηρίζονται κι αυτά από την ίδια διευρυμένη κορυφή στις $\sim 45^\circ$, το εύρος της οποίας ωστόσο ελαττώνεται καθώς αυξάνεται το pH σε συνθήκες τόσο παλμικού, όσο και συνεχούς ρεύματος. Παρακάτω παρατίθενται τυπικά διαγράμματα XRD με αύξηση του pH – σχήματα 5.13 έως 5.17.



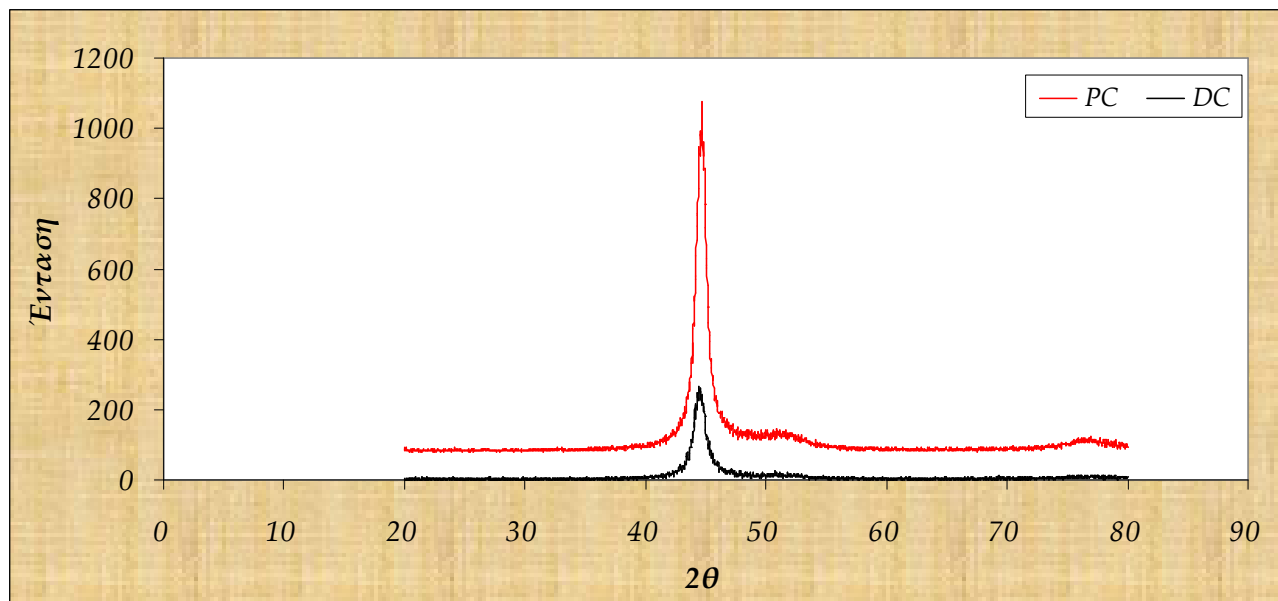
Σχήμα 5.13 : Διαγράμματα XRD επικαλύψεων Ni-P/nanoSiC που αποτέθηκαν σε $pH = 1.5$ σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος ($d.c. = 50\%$, $\nu = 1$ Hz)



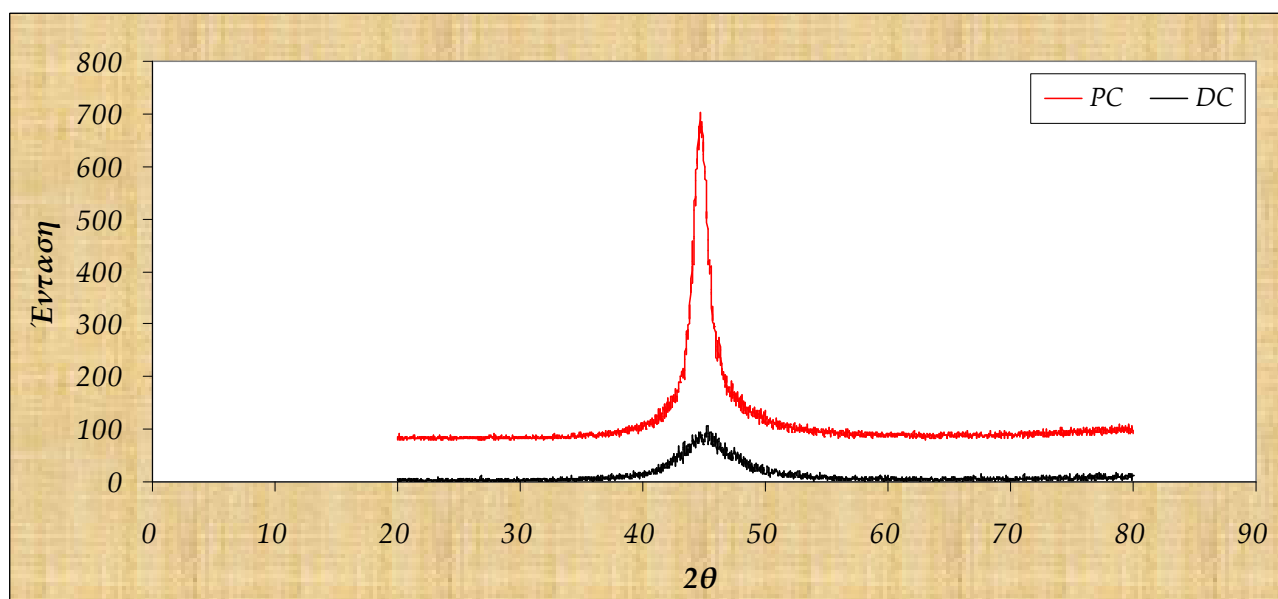
Σχήμα 5.14 : Διαγράμματα XRD επικαλύψεων Ni-P/nanoSiC που αποτέθηκαν σε $pH = 2.0$ σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος ($d.c. = 50\%$, $\nu = 1$ Hz)



Σχήμα 5.15 : Διαγράμματα XRD επικαλύψεων Ni-P/nanoSiC που αποτέθηκαν σε $pH = 3.0$ σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος ($d.c. = 50\%$, $\nu = 1$ Hz)



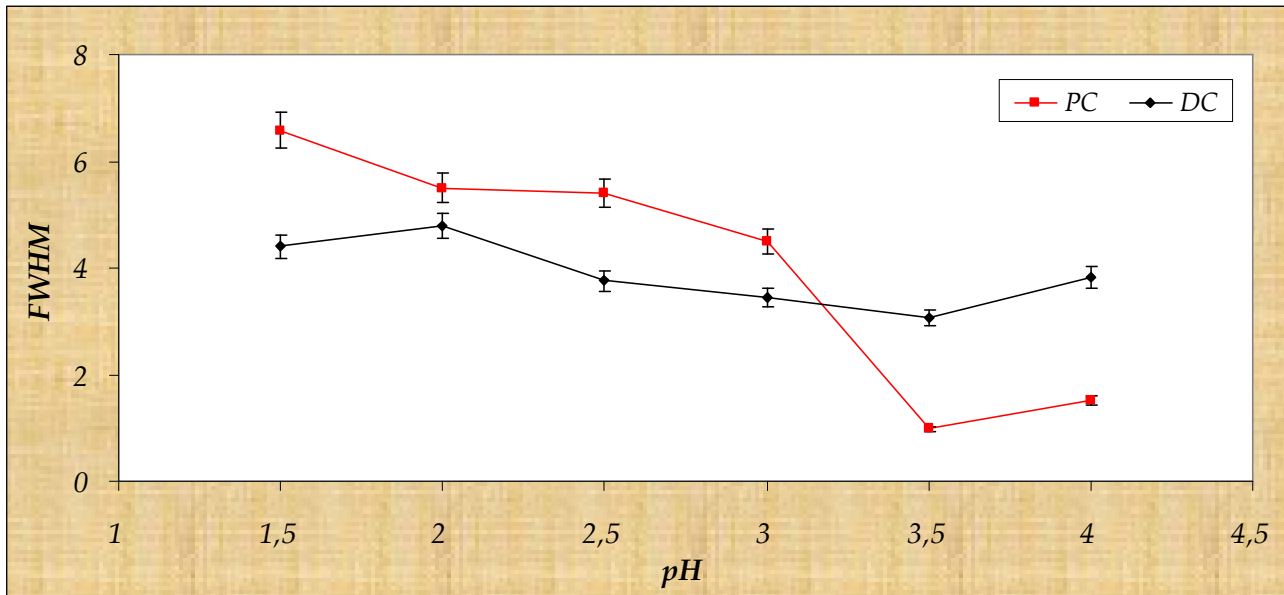
Σχήμα 5.16: Διαγράμματα XRD επικαλύψεων Ni-P/nanoSiC που αποτέθηκαν σε $pH = 3.5$ σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος ($d.c. = 50\%$, $\nu = 1$ Hz)



Σχήμα 5.17: Διαγράμματα XRD επικαλύψεων Ni-P/nanoSiC που αποτέθηκαν σε $pH = 4$ σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος ($d.c. = 50\%$, $\nu = 1$ Hz)

Παρατηρώντας προσεκτικά τα παραπάνω διαγράμματα XRD προκύπτει ότι οι επικαλύψεις που έχουν παρασκευασθεί σε pH όξινο μέχρι 2.5 (σχήματα 5.13-5.14) υποδεικνύουν άμορφες επικαλύψεις, ενώ όταν το pH πλησιάζει τις τιμές 3.5 και 4, η

δομή τείνει να γίνει νανο-κρυσταλλική (σχήματα 5.16-5.17). Αυτό γίνεται φανερό και στην απεικόνιση της μεταβολής του μέσου πλάτους της κορυφής ως συνάρτηση της τιμής του pH σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος - Σχήμα 5.18.



Σχήμα 5.18 : Διάγραμμα μεταβολής του μέσου πλάτους της κορυφής περίθλασης στις $\sim 45^\circ$ ως συνάρτηση του pH σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος ($d.c. = 50\%$, $\nu = 1 \text{ Hz}$)

Επισημαίνεται ότι η μετάβαση προς τη νανοκρυσταλλική δομή είναι πιο εμφανής στην περίπτωση των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος, όπου εκτιμήθηκε ένα μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών νικελίου $\sim 10 \text{ nm}$ σε τιμές $\text{pH} \geq 3.5$. Επομένως, οι σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/nano-SiC που παρασκευάζονται σε $\text{pH} \leq 2.5$ μπορούν να χαρακτηρισθούν ως άμορφες, ενώ σε $\text{pH} \geq 3.5$ μεταβαίνουν σε νανοκρυσταλλική κατάσταση.

Βιβλιογραφία 5^{ου} Κεφαλαίου

- [1] A. Ζωΐκης – Καραθανάσης, Διδακτορική διατριβή, «Σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni-P με ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων SiC και WC σε συνθήκες παλμικού ρεύματος: σύνθεση, δομή και μηχανικές ιδιότητες», Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010
- [2] O. Berck, A. Bodnevas, J. Zajavi, *Plating Surf. Finish.*, 82 (1995), p. 62
- [3] O. Berck, S. Eskin, J. Zajavi, *Metal Finish.*, 94 (1996), p. 35
- [4] S. Shawki, Z. Abdel Hamid, *Anti – Corrosion Methods and Materials*, 44 (1997), p. 178
- [5] D.B. Lewis, B.E. Dodds, G.W. Marshall, «Special Publication – Royal Society of Chemistry 207 (Advances in Surface Engineering)», Vol. 2, 1997, pp. 280 – 289
- [6] X. Changgeng, D. Zonggeng, Z. Lijun, *Plating Surf. Finish.*, 75 (1998), p. 54
- [7] M.C. Chou, M.D. Ger, S.T. Ke, Y.R. Huang, S.T. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, 92 (2005), p. 146
- [8] C.F. Malfatti, J. Zoppas Ferreira, C.B. Santos, B.V. Souza, E.P. Fallavena, S. Vaillant, J.P. Bonino, *Corrosion Sci.*, 47 (2005), p. 567
- [9] I.R. Aslanyan, J.P. Bonino, J.P. Celis, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006), p. 2909
- [10] C.F. Malfatti, H.M. Veit, T.L. Menezes, J. Zoppas Ferreira, J.S. Rodrigues, J.P. Bonino, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007), p. 6318
- [11] M. Pasare, M. Petrescu, M. Abrudeanu, *Rev. Roum. de Chim.*, 53 (2008), p. 563

- [12] C.F. Malfatti, H.M. Veit, C.B. Santos, M. Metzner, H. Hololeczek, J.P. Bonino, *Tribol. Lett.*, 36 (2009), p. 165
- [13] X.T. Yuan, D.B. Sun, H.Y. Yu, Y. Wang, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 16 (2009), p. 444
- [14] J. Alexis, B. Etcheverry, J.D. Bequin, J.P. Bonino, *Mater. Chem. Phys.*, 120 (2010), p. 244
- [15] P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008), p. 5910.
- [16] E.A. Pavlatou, M. Stroumpouli, P. Gyftou, N. Spyrellis, *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006), p. 385
- [17] A. Zoikis-Karathanasis, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, *J. Alloys and Compds.*, (2010) 494, p.396.
- [18] Σ.Σπανού, Διδακτορική Διατριβή «Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίων με βάση TiO₂ επί μεταλλικής μήτρας και μελέτη φωτοκαταλυτικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων τους», ΕΜΠ, Αθήνα, 2009
- [19] S. Spanou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, *Electrochim. Acta*, 54 (2009), p. 2547
- [20] B.P. Daly, F.J. Barry, *Inter. Mater. Rev.*, 48 (2003), p. 326

Κεφάλαιο 6^ο

Μηχανικές Ιδιότητες Σύνθετων Επικαλύψεων Ni-P/SiC

6.1. Μικροσκληρότητα σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/SiC

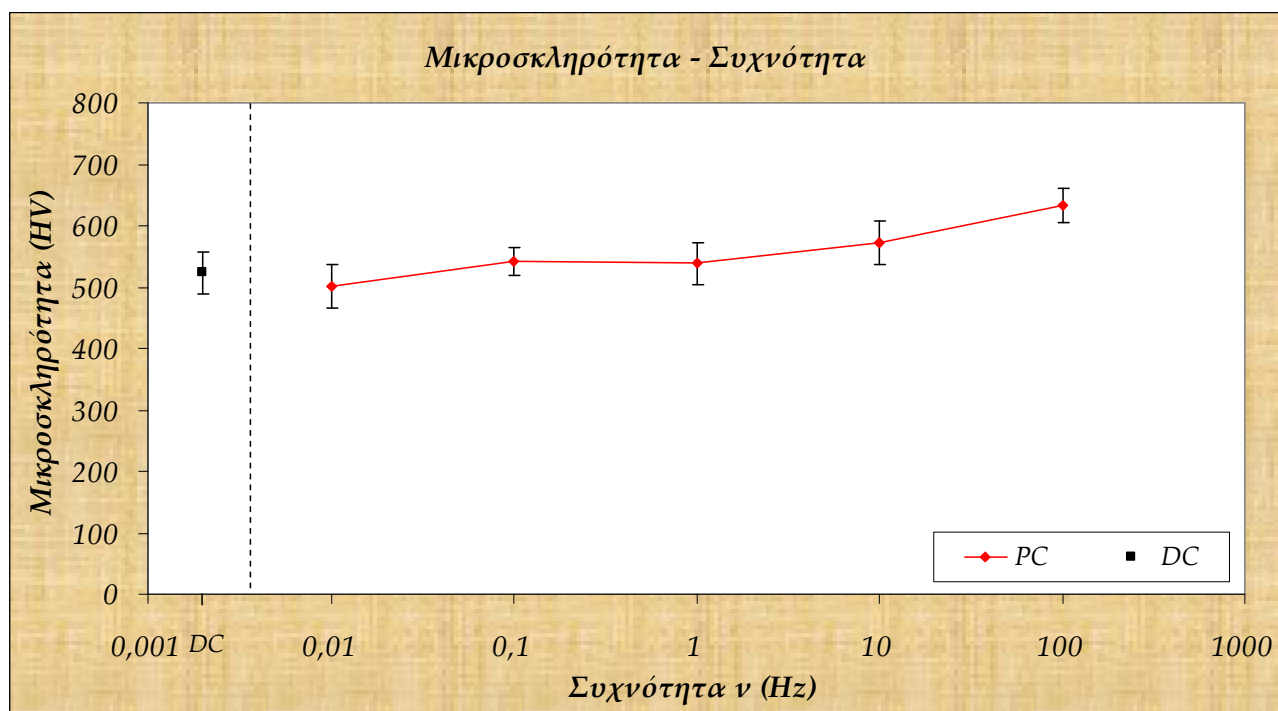
Η εισαγωγή σκληρών ενισχυτικών σωματιδίων στη μήτρα ενός μετάλλου ή ενός κράματος έχει σε γενικές γραμμές θετικές επιπτώσεις στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων συγκριτικά με τις απλές μέταλλικές ή κραματικές επικαλύψεις. Προκειμένου να διερευνηθεί η μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε συσχέτισή της με τον τρόπο παρασκευής των αποθεμάτων, τις επικρατούσες συνθήκες της ηλεκτροαπόθεσης, το ποσοστό συναπόθεσης SiC και το ποσοστό φωσφόρου στη μήτρα.

➤ *Επίδραση της συχνότητας των παλμών στη μικροσκληρότητα των δοκιμίων*

Οι τιμές της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων Ni-P/nano-SiC που έχουν παρασκευαστεί σε συνθήκες επιβολής παλμικού ρεύματος με duty cycle=50 %, ταχύτητα περιστροφής καθόδου 700 rpm και pH=2.5 παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Διαπιστώνεται ότι με αύξηση της συχνότητας (π.χ. $\nu=100$ Hz) εμφανίζεται η μέγιστη τιμή μικροσκληρότητας επικάλυψης, ενώ στην περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης υπό συνεχές ρεύμα η σκληρότητα του σύνθετου αποθέματος είναι παρόμοια αυτών που προέκυψαν για εφαρμογή συχνοτήτων $\nu=0.01 - 100$ Hz (Σχήμα 6.1).

Πίνακας 6.1 : Συνοπτικά αποτελέσματα της επίδρασης της συχνότητας των παλμών στη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων

Τύπος ρεύματος	Μικροσκληρότητα (HV)
Συνεχές (DC)	523 ± 34
Παλμικό (PC) – $dc = 50\%$, $\nu = 0.01$ Hz	501 ± 35
Παλμικό (PC) – $dc = 50\%$, $\nu = 0.1$ Hz	541 ± 23
Παλμικό (PC) – $dc = 50\%$, $\nu = 1$ Hz	538 ± 33
Παλμικό (PC) – $dc = 50\%$, $\nu = 10$ Hz	572 ± 35
Παλμικό (PC) – $dc = 50\%$, $\nu = 100$ Hz	633 ± 28



Σχήμα 6.1 : Μεταβολή της μικροσκληρότητας των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/nano-SiC σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος ($d.c.=50\%$) [$\omega=700$ rpm σε pH=2.5]

Επίσης, στον πίνακα 6.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά συναπόθεσης nano-SiC στη μήτρα Ni-P στις ίδιες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης.

Πίνακας 6.2 : Ποσοστά συναπόθεσης νανο-SiC στη μήτρα Ni-P υπό την επίδραση της συχνότητας των παλμών

Τύπος ρεύματος απόθεσης	Ποσοστό (%) SiC
Συνεχές (DC)	0.31 ± 0.016
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 0.01 Hz	0.29 ± 0.015
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 0.1 Hz	0.44 ± 0.022
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 1 Hz	0.34 ± 0.017
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 10 Hz	0.29 ± 0.015
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 100 Hz	0.37 ± 0.019

Όσον αφορά στην ηλεκτροαπόθεση μικροσωματιδίων SiC σε μήτρα Ni-P αποδείχθηκε ότι συναποτίθεται μεγαλύτερο ποσοστό SiC – πίνακας 6.3 – συγκριτικά με την περίπτωση νανοσωματιδίων SiC [1, 2].

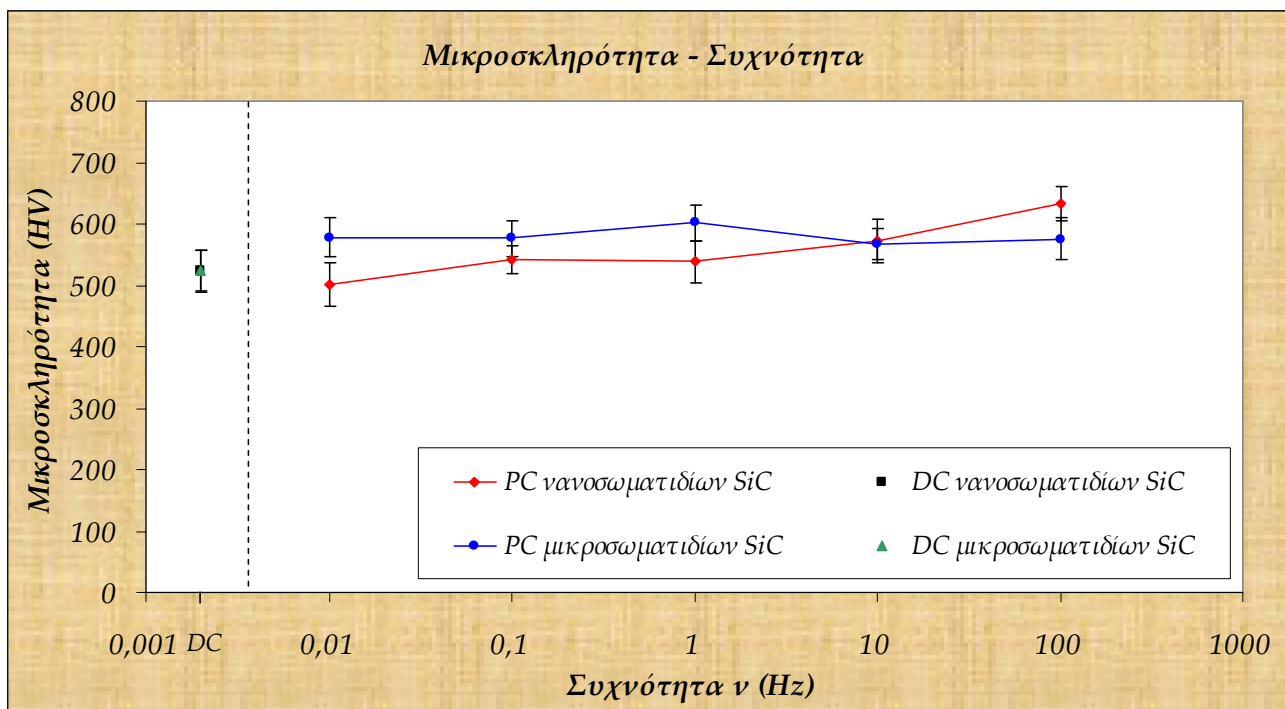
Πίνακας 6.3 : Ποσοστά συναπόθεσης μικρο-SiC στη μήτρα Ni-P υπό την επίδραση της συχνότητας των παλμών [1, 2]

Τύπος ρεύματος απόθεσης	Ποσοστό (%) SiC
Συνεχές (DC)	1.57 ± 0.079
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 0.01 Hz	1.99 ± 0.100
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 0.1 Hz	2.29 ± 0.115
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 1 Hz	2.67 ± 0.134
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 10 Hz	2.83 ± 0.142
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 100 Hz	3.17 ± 0.159

Οι τιμές της μικροσκληρότητας που προσδιορίστηκαν για την περίπτωση αυτή παρουσιάζονται στον πίνακα 6.4, ενώ στο σχήμα 6.2 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα των τιμών της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων τόσο με ενίσχυση μικρο, όσο και νανο-σωματιδίων SiC ως προς τη συχνότητα.

Πίνακας 6.4 : Συνοπτικά αποτελέσματα της επίδρασης της συχνότητας των παλμών στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων Ni-P/μικρο-SiC

Τύπος ρεύματος	Μικροσκληρότητα (HV)
Συνεχές (DC)	523 ± 34
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 0.01 Hz	578 ± 31
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 0.1 Hz	577 ± 29
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 1 Hz	602 ± 29
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 10 Hz	568 ± 25
Παλμικό (PC) – dc = 50%, ν = 100 Hz	575 ± 34



Σχήμα 6.2 : Επίδραση της συχνότητας των παλμών στη μικροσκληρότητα των αποθεμάτων στην περίπτωση ηλεκτροαπόθεσης με μικρο και νανο-σωματιδίων SiC υπό συνεχές και παλμικό ρεύμα ($d.c.=50\%$, $\omega=700$ rpm) σε $pH = 2.5$ [4]

Οι τιμές μικροσκληρότητας όλων των αποθεμάτων Ni-P/SiC κυμαίνονται μεταξύ 500 και 640 HV. Γενικά παρατηρείται ότι η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος έχει ως συνέπεια την αύξηση της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων σε

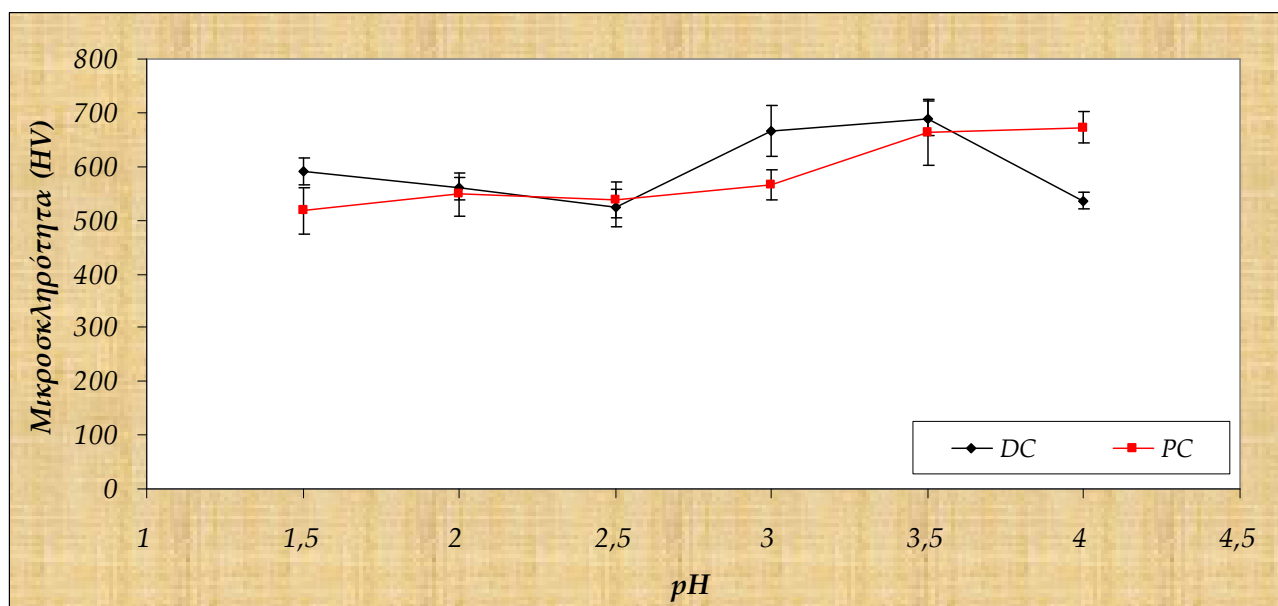
σχέση με τα αντίστοιχα της εφαρμογής συνεχούς ρεύματος, ανεξάρτητα από το μέγεθος των ενισχυτικών σωματιδίων.

Όσον αφορά στα αποθέματα Ni-P/nano-SiC, αύξηση της τιμής της συχνότητας των παλμών οδηγεί σε αύξηση της μικροσκληρότητάς τους, ενώ για τα αποθέματα Ni-P/μικρο-SiC η μεταβολή της μικροσκληρότητας από τη συχνότητα δεν είναι σημαντική. Έτσι, η μεγαλύτερη τιμή HV παρουσιάζεται για συχνότητα παλμών $\nu=100$ Hz. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι στην περίπτωση νανοσωματιδίων δεν παίζει ρόλο το ποσοστό συναπόθεσης εκφρασμένο σε % κ.β. (% wt.) σύσταση ή & κ.ό. (% vol.), αλλά η έννοια της **σωματιδιακής πυκνότητας** (number density – σωματίδια/μονάδα όγκου) [3]. Πιο συγκεκριμένα, για την απόθεση σε 10 Hz, ο αριθμός μικροσωματιδίων ανά cm^3 είναι περίπου $2 \cdot 10^{12}$, ενώ αντίστοιχα των νανოსωματιδίων προκύπτει $2 \cdot 10^{16}$. Για την απόθεση σε 100 Hz υπολογίζεται ότι ο αριθμός των νανοςωματιδίων ανά cm^3 είναι περίπου $3 \cdot 10^{16}$, τη στιγμή που αυτός των μικροσωματιδίων είναι $2 \cdot 10^{12}$. Από τις μετρήσεις αυτές εξάγεται το συμπέρασμα ότι για τις περιπτώσεις απόθεσης σε 10 και 100 Hz, η μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/nano-SiC αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από αυτή των αποθεμάτων με μικροσωματίδια SiC, εξαιτίας της ύπαρξης μεγαλύτερου αριθμού σωματιδίων – κατά 10000 φορές περισσότερα σωματίδια στην απόθεση με νανοςωματίδια – πάνω στο ίδιο εμβαδόν της επιφάνειας, αναφερόμενοι σε μηχανισμό σκληρυνσης τόσο μέσω της ύπαρξης των σωματιδίων όσο και μέσω της ομοιόμορφης διασποράς τους στη μήτρα.

Πάντως, αξίζει να σημειωθεί ότι σε κάθε περίπτωση, οι τιμές HV που αντιστοιχούν στα αποθέματα Ni-P/SiC είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες απλών Ni-P, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 450 και 550 HV [1].

➤ **Επίδραση του pH στη μικροσκληρότητα των δοκιμίων**

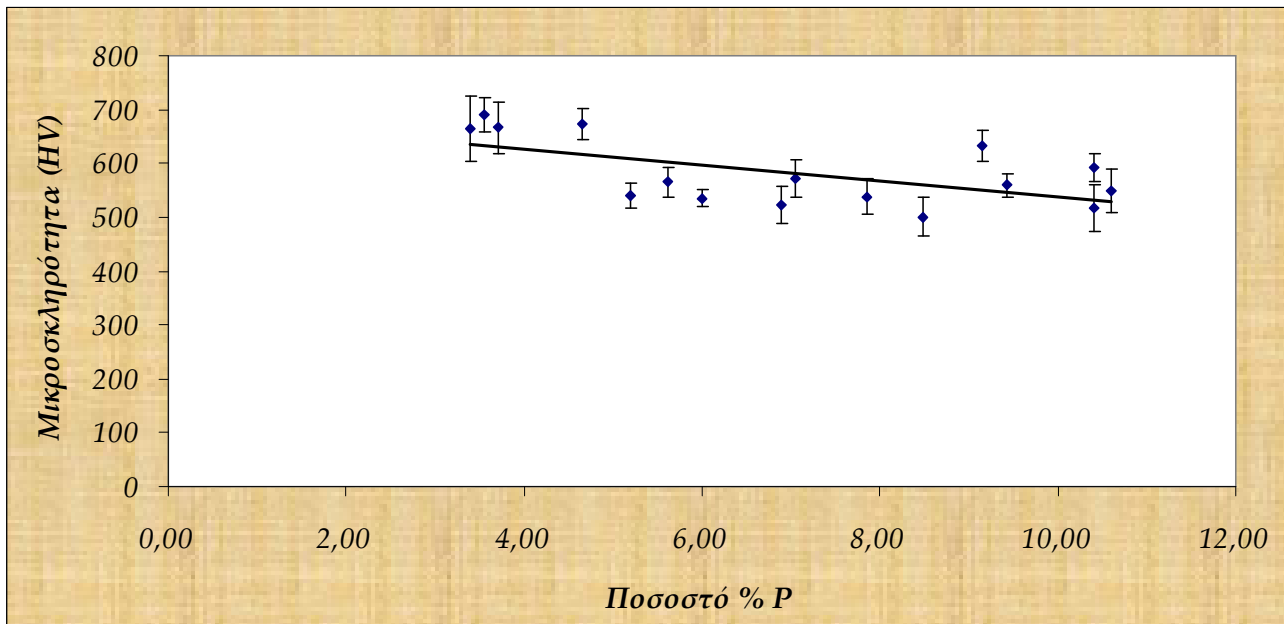
Στην παρούσα εργασία συσχετίστηκε, επίσης, και η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων Ni-P/nano-SiC με την τιμή του pH. Πιο συγκεκριμένα, προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα που αφορούν την επίδραση του pH στις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν τόσο υπό παλμικό ρεύμα με $\text{dc}=50\%$, $\nu=1$ Hz, όσο και υπό συνεχές ρεύμα (σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.3 : Επίδραση του pH στη μικροσκληρότητα των αποθεμάτων Ni-P/nano-SiC που παρασκευάστηκαν υπό συνεχές και παλμικό ρεύμα ($d.c=50\%$, $\nu=1$ Hz) και $\omega=700$ rpm

Στην περίπτωση των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σημειώνεται η σταδιακή αύξηση της μικροσκληρότητας καθώς αυξάνεται το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η παρατηρούμενη αύξηση μικροσκληρότητας μπορεί να αποδοθεί στη σταδιακή μετάβαση της άμορφης δομής της κραματικής μήτρας Ni-P σε νανοκρυσταλλική με αύξηση του pH πάνω από την τιμή 3.5, όπως διαπιστώθηκε από την αντίστοιχη μελέτη των διαγραμμάτων XRD (βλ. Ενότητα 5.4.2).

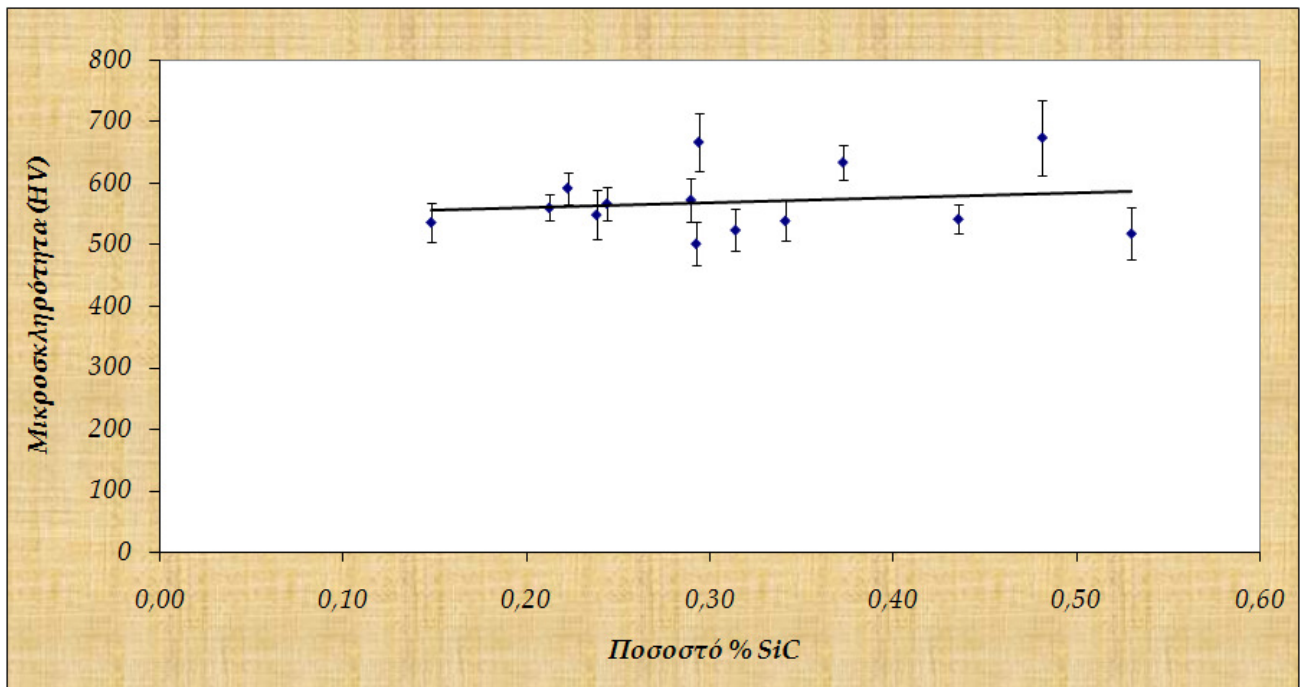
Όσον αφορά τη συσχέτιση της μικροσκληρότητας με το ποσοστό φωσφόρου στη μήτρα Ni-P στις σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/nano-SiC, διαπιστώνεται ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό του φωσφόρου μειώνεται η τιμή της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων – σχήμα 6.4.



Σχήμα 6.4: Συσχέτιση του ποσοτού φωσφόρου στη μήτρα Ni-P με τη μικροσκληρότητα όλων των σύνθετων αποθεμάτων

Δεδομένου ότι σε ορισμένες πειραματικές συνθήκες (π.χ. $\text{pH} \geq 3.5$) παρασκευάστηκαν νανο – κρυσταλλικές σύνθετες επικαλύψεις, τότε αναμένεται οι επικαλύψεις αυτές να χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές μικροσκληρότητας με χαμηλά ποσοστά φωσφόρου σε σχέση με αυτές που εμφανίζουν άμορφη δομή με υψηλά ποσοστά φωσφόρου [1, 2].

Η συσχέτιση του ποσοτού συναπόθεσης νανο- σωματιδίων SiC με τη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει σημαντική σχέση μεταξύ αυτών των μεγεθών δεδομένου ότι τα επιτευχθέντα ποσοστά συναπόθεσης SiC στη μήτρα είχαν μικρό βαθμό διακύμανσης (~ 0.44 % wt.)– σχήμα 6.5.



Σχήμα 6.5 : Συσχέτιση του ποσοτού συναπόθεσης νανο-σωματιδίων SiC στη μήτρα Ni-P με τη μικροσκληρότητα όλων των σύνθετων αποθεμάτων

Συμπερασματικά, μπορεί να τονιστεί ότι λόγω του μικρού ποσοστού συναποτιθέμενου νανο-SiC που εμφανίζεται στη μήτρα Ni-P αρκετά σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της μικροσκληρότητας παίζει το ποσοστό φωσφόρου.

Αξίζει να αναφερθεί ότι και σε άλλες μελέτες διάφορων ερευνητικών ομάδων υποστηρίζεται ότι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τις τιμές μικροσκληρότητας είναι το ποσοστό φωσφόρου στη μήτρα [4, 5]. Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες μελέτες αναφέρονται σε σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/SiC με μικρές περιεκτικότητες σωματιδίων SiC – μικρότερες από 1.5 wt. %, όπως στην περίπτωση της παρούσης εργασίας – και κρυσταλλική μήτρα Ni-P, καθώς το ποσοστό φωσφόρου κυμαίνεται μεταξύ 3 – 4.5 wt. %. Ωστόσο, στα συγκεκριμένα πειράματα τα αποθέματα χαρακτηρίζονται από άμορφη μήτρα Ni-P με μεγαλύτερο ποσοστό φωσφόρου.

Από την άλλη μεριά, υπάρχουν αρκετές διαφορές μεταξύ της επίδρασης των μικροσωματιδίων και των νανოსωματιδίων SiC στη μήτρα Ni-P. Σχετικά με την πρώτη περίπτωση των μικροσωματιδίων SiC, αποδείχθηκε ότι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τη σκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων είναι το ποσοστό

συναπόθεσης των ενισχυτικών σωματιδίων [2], ενώ δεν προκύπτει κάποιου είδους συσχέτιση μεταξύ ποσοστού φωσφόρου και σκληρότητας, αφού η πλειοψηφία των αποθεμάτων στα πειράματα που μελετήθηκαν επιδείκνυαν σκληρότητα ανεξάρτητη του ποσοστού φωσφόρου. Στην περίπτωση όμως της επίδρασης των νανοσωματιδίων SiC, διαπιστώνεται ότι η επίδραση του ποσοστού φωσφόρου στην τιμή της μικροσκληρότητας δεν μπορεί να αγνοηθεί.

6.2. Τριβολογική συμπεριφορά σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/SiC

Η τριβολογική συμπεριφορά ενός υλικού εξαρτάται από το περιβάλλον στο οποίο γίνεται η μέτρηση, καθώς και από το είδος του αντίπαλου σώματος. Προκειμένου τα αποτελέσματα για κάθε περίπτωση απόθεσης να είναι όσο το δυνατόν συγκρίσιμα, η εκτέλεση των τριβολογικών δοκιμών πραγματοποιήθηκε κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες ολίσθησης.

Ως αντίπαλο σώμα χρησιμοποιήθηκε σφαίρα ρουμπινιού διαμέτρου 6 mm, που παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλή σκληρότητα (~ 2300 HV), η γραμμική ταχύτητα και το φορτίο διατηρήθηκαν σταθερά και ίσα με 0.1 m/s και 10 N αντίστοιχα, ενώ οι κύκλοι ολίσθησης των δοκιμών ήταν 50.000. Τέλος, οι τριβολογικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε περιβάλλον με σταθερή θερμοκρασία ~27 °C και σχετική υγρασία 40 %.

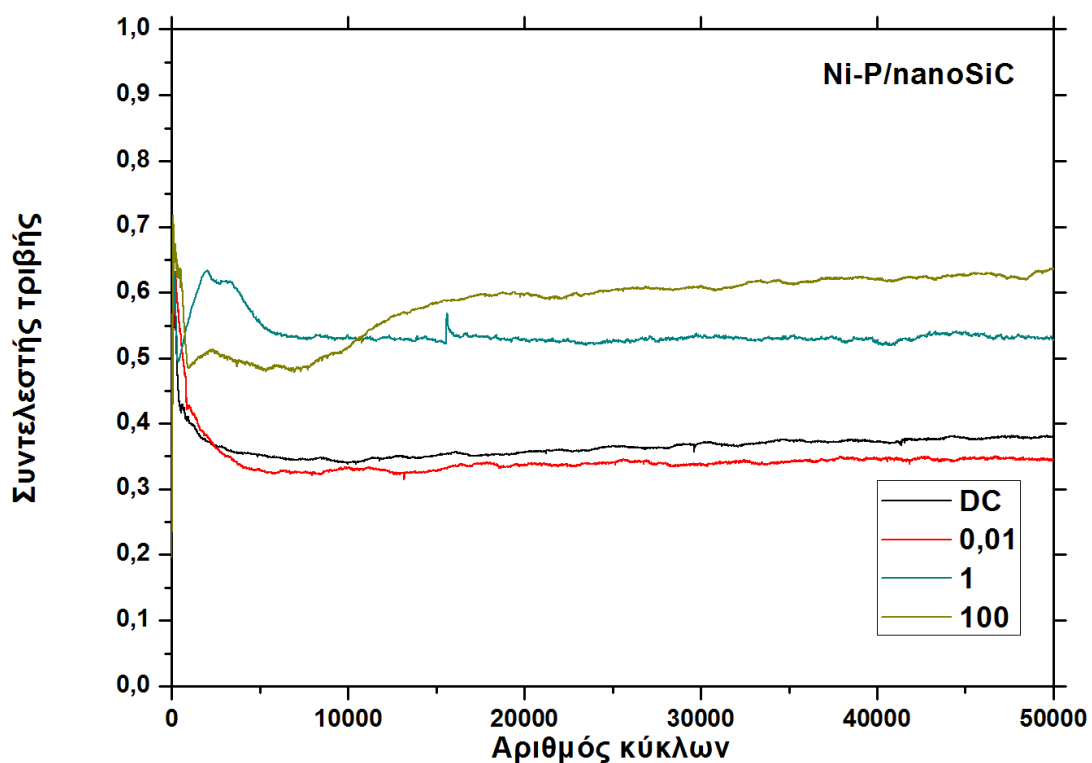
Οι δοκιμές τριβής πραγματοποιήθηκαν σε σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/νανο-SiC, που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και σε συνθήκες παλμικού ρεύματος με χρήση duty cycle 50 % για $\nu=0.01 - 100$ Hz. Επίσης εξετάστηκαν οι σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε τιμές pH από 1.5 έως 4 σε καθεστώς συναχούς και παλμικού ρεύματος (duty cycle 50 % και $\nu=1$ Hz).

6.2.1. Συντελεστής τριβής ολίσθησης

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης σε σχέση με τις συχνότητες των παλμών στις οποίες πραγματοποιήθηκε η απόθεση, καθώς και σε σχέση με το pH.

✦ Επίδραση της συχνότητας των παλμών στο συντελεστή τριβής ολίσθησης

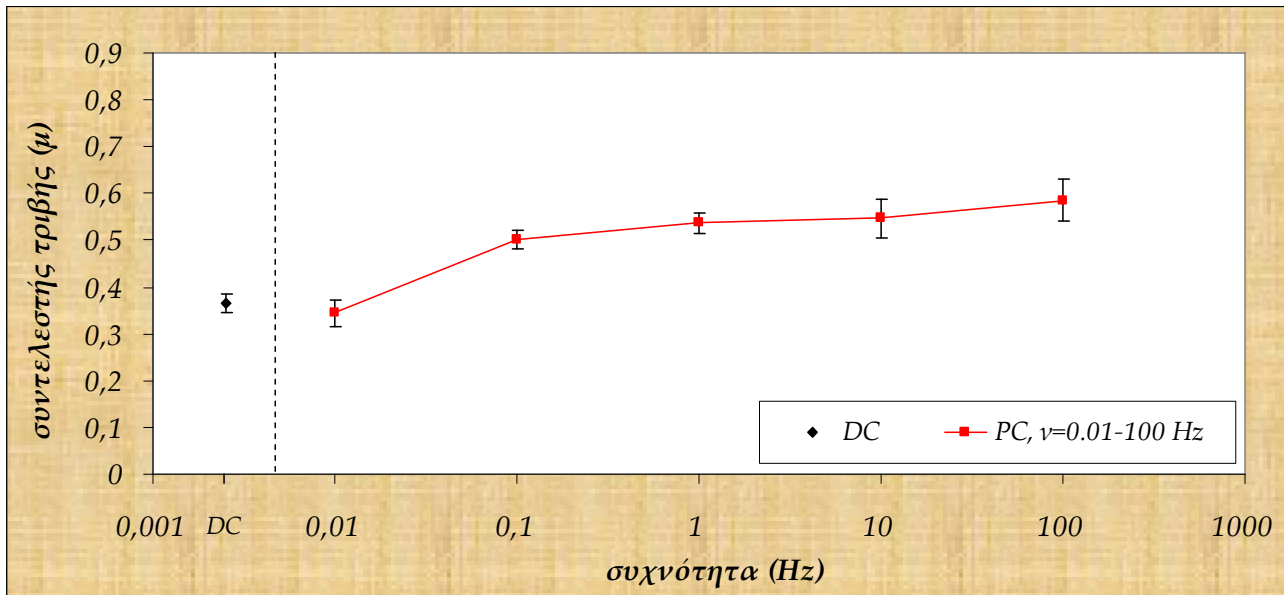
Στο σχήμα 6.6 παρουσιάζεται η εξέλιξη του συντελεστή τριβής για τριβολογική δοκιμή 50.000 κύκλων.



Σχήμα 6.6 : Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν υπό συνεχές και παλμικό ρεύμα με *duty cycle* 50 %, $\omega = 700 \text{ rpm}$ και pH 2.5 σε διάφορες συχνότητες

Σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρείται ότι κατά τους πρώτους κύκλους ολίσθησης ο συντελεστής τριβής αυξάνεται. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην επιφανειακή τραχύτητα των αποθεμάτων. Ακολούθως ο συντελεστής τριβής σταθεροποιείται, ενώ διάφορες διακυμάνσεις οφείλονται σε πιθανή συσσώρευση

και απομάκρυνση των προϊόντων τριβής από την πίστα τριβής. Διαπιστώνεται επίσης, ότι για τις Ni-P/νανο-SiC επικαλύψεις ο συντελεστής τριβής αυξάνεται αυξανόμενης της συχνότητας του παλμικού ρεύματος - σχήμα 6.7. Αυτό πιθανότατα να συνδέεται με τη μη ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων SiC στη μεταλλική μήτρα, λόγω της ύπαρξης συσσωματωμάτων [βλ. ενότητα 5.4. 1, 6].

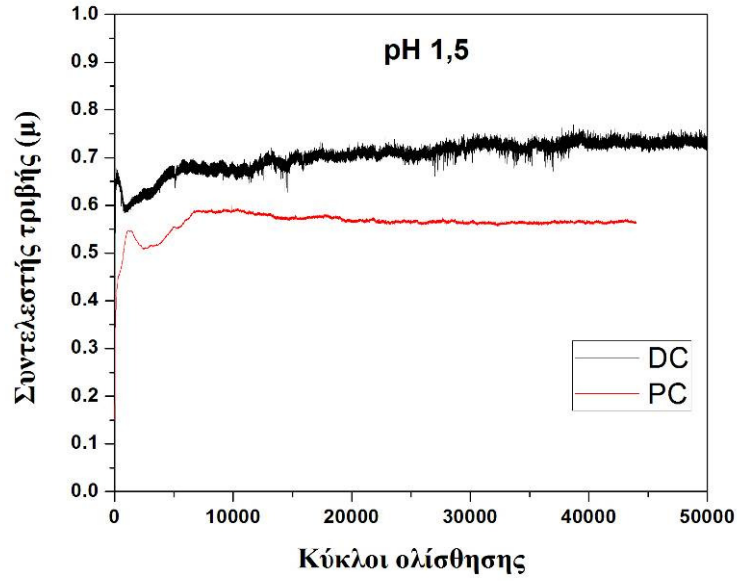


Σχήμα 6.7: Μεταβολή του συντελεστή τριβής ολίσθησης επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα παλμικού ρεύματος

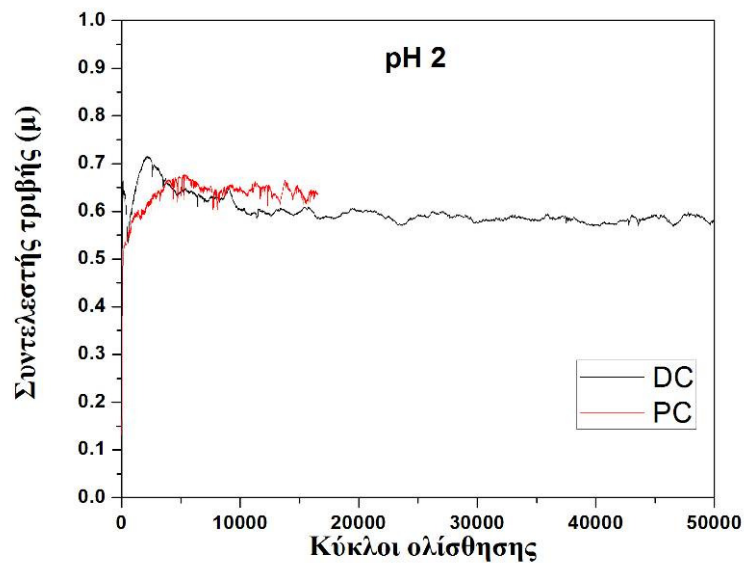
➤ Επίδραση του pH στο συντελεστή τριβής ολίσθησης

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται η εξέλιξη του συντελεστή σε σχέση με το pH στο οποίο πραγματοποιείται η απόθεση. Παρατηρείται ότι και σε αυτήν την περίπτωση, ο συντελεστής τριβής αρχικά αυξάνεται λόγω της επιφανειακής τραχύτητας, ενώ μετά από ορισμένο αριθμό κύκλων τριβής σταθεροποιείται.

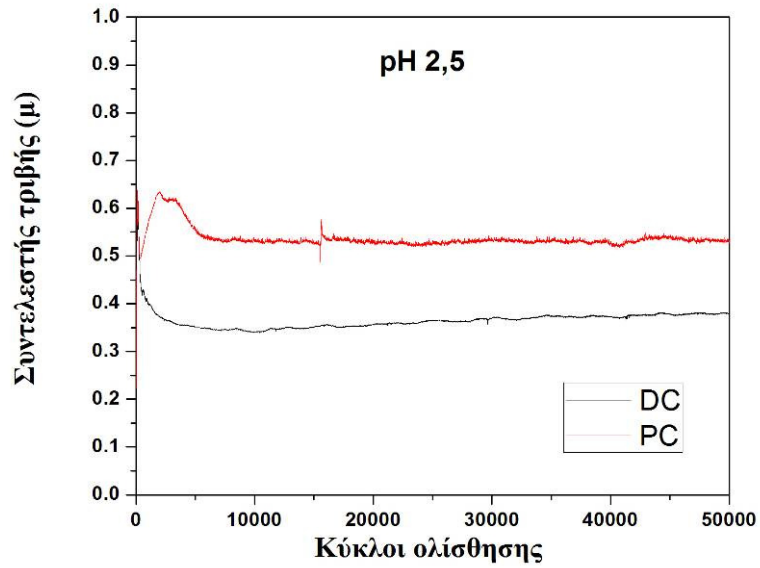
Αξίζει να σημειωθεί επίσης, ότι για pH=1.5 και 4 - σχήματα 6.8 και 6.13 - ο συντελεστής τριβής των δοκιμών που έχουν αποθεθεί υπό συνεχές ρεύμα είναι μεγαλύτερος συγκριτικά με τον αντίστοιχο των παλμικά αποτιθέμενων επικαλύψεων. Αντίθετα, για τις ενδιάμεσες τιμές pH - σχήματα 6.9 - 6.12, οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε καθεστώς παλμικού ρεύματος εμφανίζουν υψηλότερο συντελεστή τριβής ολίσθησης.



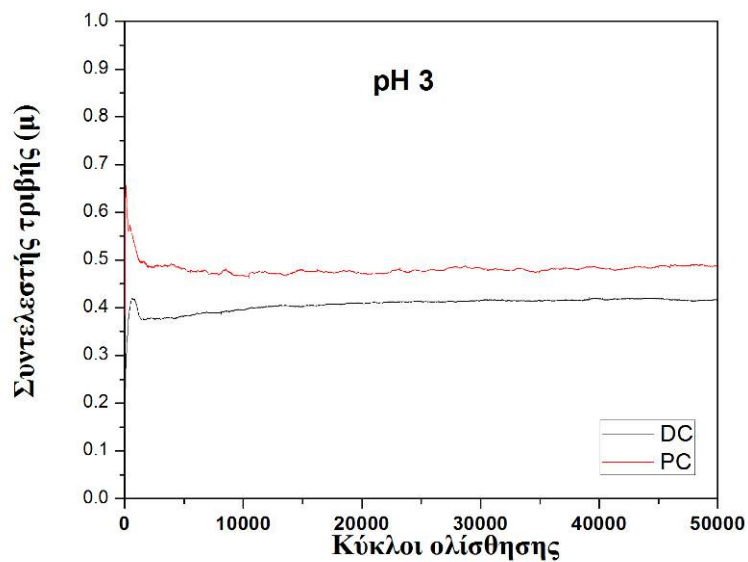
Σχήμα 6.8 : Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν υπό συνεχές και παλμικό ρεύμα με duty cycle 50 % και $\nu=1$ Hz σε $\text{pH}=1.5$



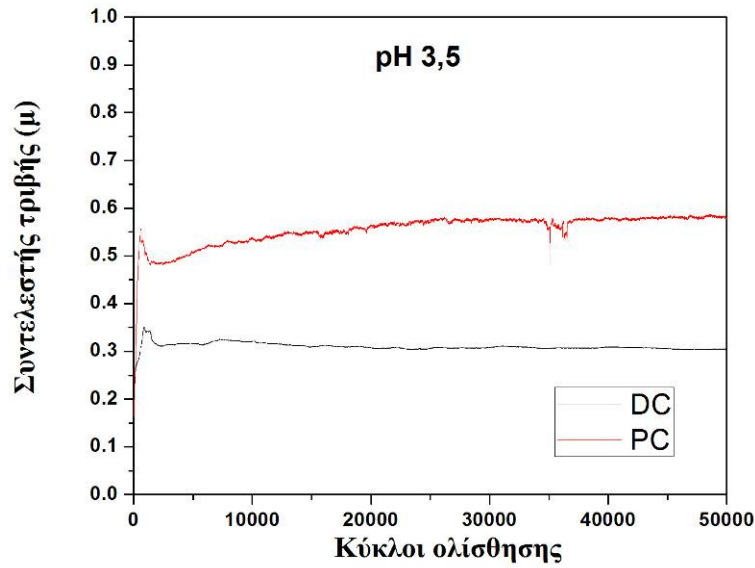
Σχήμα 6.9 : Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν υπό συνεχές και παλμικό ρεύμα με duty cycle 50 % και $\nu=1$ Hz σε $\text{pH}=2$



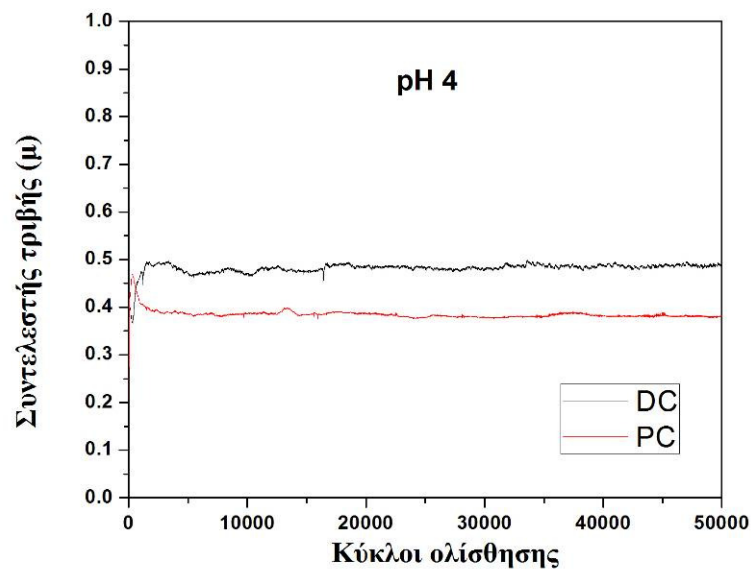
Σχήμα 6.10 : Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν υπό συνεχές και παλμικό ρεύμα με duty cycle 50 % και $\nu=1$ Hz σε $pH=2.5$



Σχήμα 6.11 : Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν υπό συνεχές και παλμικό ρεύμα με duty cycle 50 % και $\nu=1$ Hz σε $pH=3$

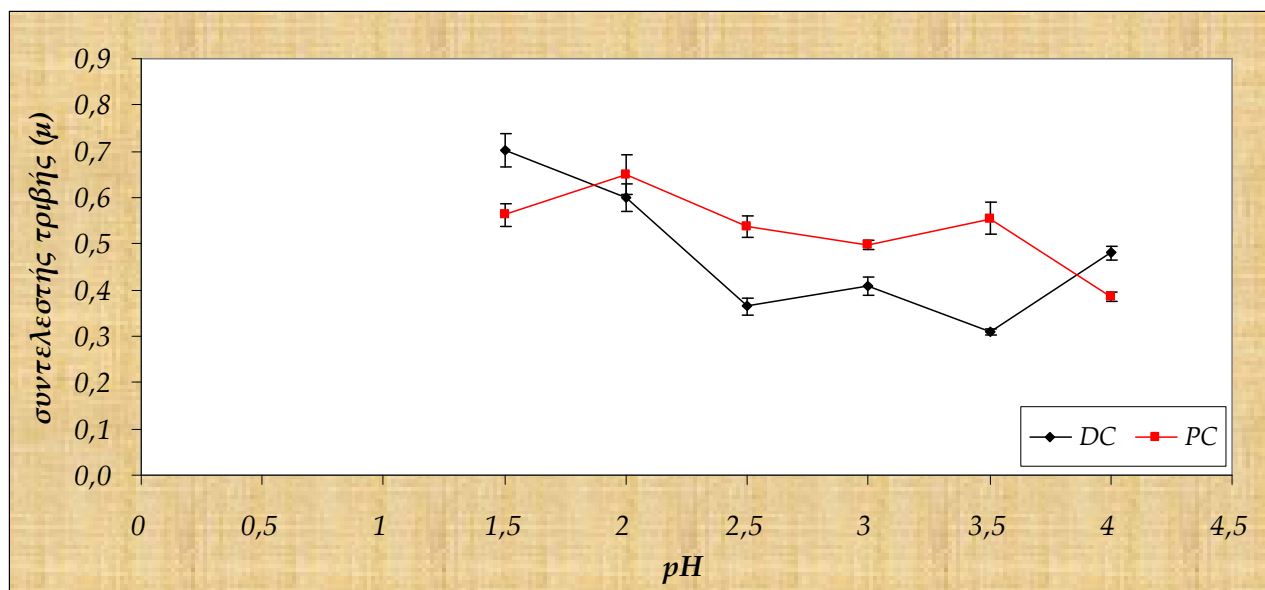


Σχήμα 6.12 : Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν υπό συνεχές και παλμικό ρεύμα με duty cycle 50 % και $\nu=1$ Hz σε $\text{pH}=3.5$



Σχήμα 6.13 : Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν υπό συνεχές και παλμικό ρεύμα με duty cycle 50 % και $\nu=1$ Hz σε $\text{pH}=4$

Δύο σημαντικές παρατηρήσεις στα πάνω διαγράμματα είναι ότι με αύξηση του pH ο συντελεστής τριβής σταθεροποιείται πιο γρήγορα, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζονται λιγότερες αυξομειώσεις, οι οποίες αποδίδονται είτε σε συσσώρευση και απομάκρυνση προϊόντων τριβής από την πίστα τριβής, είτε σε μικρορωγμές της επιφάνειας τριβής, πιθανόν λόγω ευθραυστότητας. Γενικά, από τα παραπάνω δεδομένα συμπεραίνεται ότι η αύξηση του pH επιφέρει γενικά μείωση του συντελεστή τριβής των αποτιθέμενων τόσο υπό συνεχές όσο και υπό παλμικό ρεύμα – σχήμα 6.14. Αυτό οφείλεται πιθανόν στο γεγονός ότι με την αύξηση του pH, παρατηρήθηκε η μεταβολή της δομής των επικαλύψεων από άμορφη σε νανοκρυσταλλική-ειδικά στην περίπτωση της απόθεσης υπό συνθήκες παλμικού ρεύματος-, η οποία συνοδεύτηκε και από αύξηση της μικροσκληρότητας (βλ. Σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.14 : Μεταβολή του συντελεστή τριβής ολίσθησης επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC υπό συνεχές και παλμικό ρεύμα με *duty cycle*=50 % και $\nu=1$ Hz συναρτήσει του pH

6.2.2. Φθορά λόγω τριβής ολίσθησης

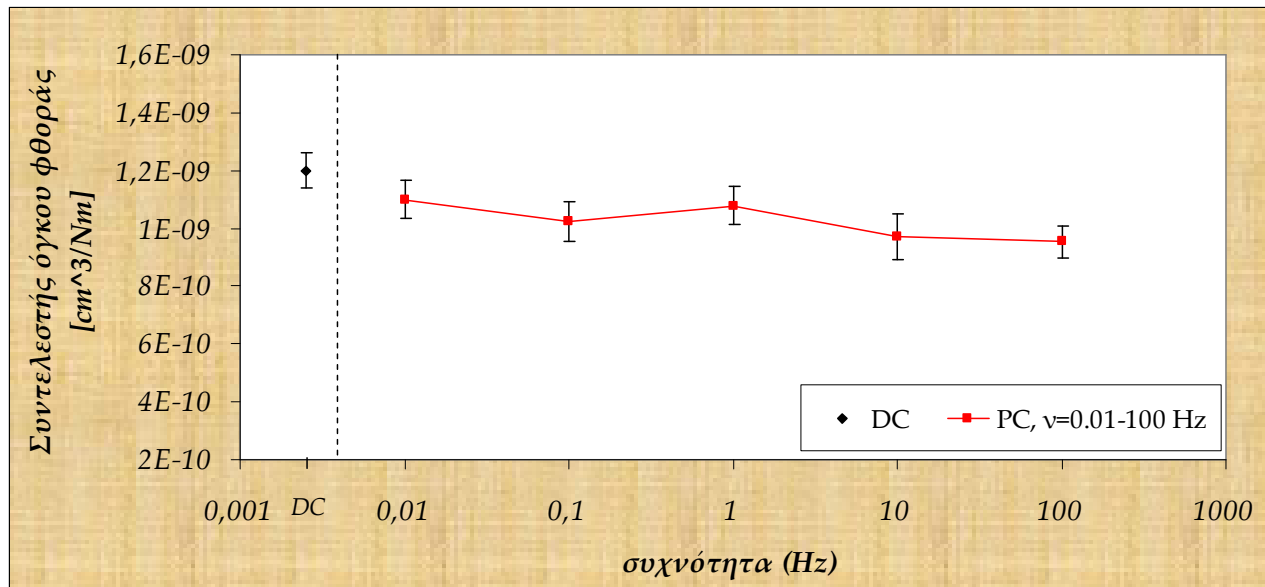
Προκειμένου να υπολογιστεί η φθορά των υλικών λόγω τριβής ολίσθησης, στην εργασία αυτή έγινε προφίλομέτρηση του ίχνους τριβής, εξαιτίας του γεγονότος ότι ο συντελεστής τριβής ολίσθησης δεν παρέχει πληροφορίες για τον υπολογισμό της φθοράς των υλικών αυτών. Η προφίλομέτρηση του ίχνους τριβής πραγματοποιήθηκε με χρήση ψηφιακού προφίλομέτρου τύπου ακίδας Hommel Werke T 1000. Ο υπολογισμός του συντελεστή όγκου φθοράς έγινε με χρήση της εξίσωσης 4.9.

➤ Επίδραση της συχνότητας των παλμών στο συντελεστή όγκου φθοράς

Στο σχήμα 6.14 απεικονίζονται οι τιμές του συντελεστή όγκου φθοράς για τις επικαλύψεις Ni-P/νανο-SiC σε pH=2.5 και συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος με duty cycle 50 %.

Παρατηρείται ότι η επικάλυψη που έχει παρασκευαστεί σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος παρουσιάζει έναν σχετικά υψηλό συντελεστή όγκου φθοράς σε σύγκριση με τα αποθέματα που προήλθαν με την εφαρμογή της παλμικής απόθεσης. Από την άλλη, η εφαρμογή παλμικών ρευμάτων οδηγεί σε μείωση της φθοράς, καθώς όχι μόνο επιτυγχάνονται μεγαλύτερα ποσοστά ενσωμάτωσης ενισχυτικών σωματιδίων [7] αλλά και η διασπορά τους είναι πιο ομοιόμορφη. Τέλος, τόσο για τη συνεχή όσο και για την παλμική απόθεση η παρουσία των ενισχυτικών νανο-σωματιδίων SiC προκαλεί τη σημαντική μείωση των εσωτερικών τάσεων της μήτρας Ni - P [8], που έχει ως αποτέλεσμα η σύνθετη επικάλυψη να γίνεται λιγότερη εύθραυστη και να εμφανίζει μεγαλύτερη αντοχή στην τριβή.

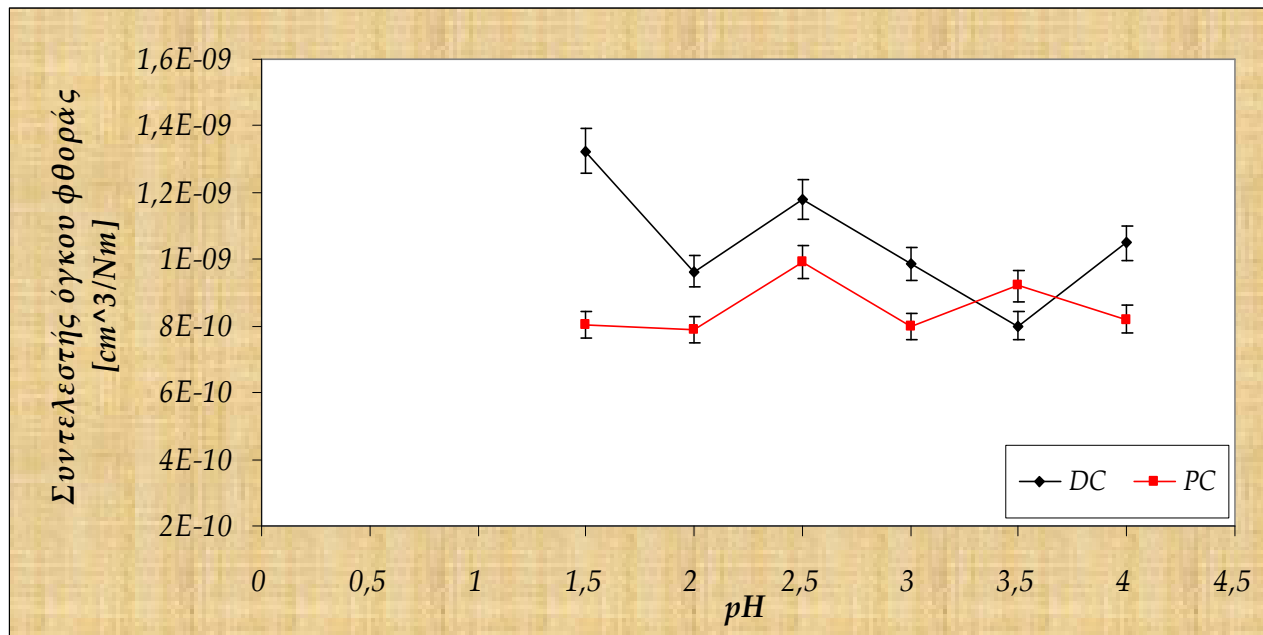
Σημειώνεται, επίσης, ότι ο συντελεστής όγκου φθοράς μειώνεται με αύξηση της συχνότητας παλμών. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του σχήματος 6.1, όπου παρατηρήθηκε αύξηση των τιμών μικροσκληρότητας με αύξηση της συχνότητας των παλμών, προκύπτει ότι αύξηση της μικροσκληρότητας οδηγεί σε μείωση της φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης [6].



Σχήμα 6.15 : Μεταβολή του συντελεστή όγκου φθοράς επικαλύψεων Ni-P/nano-SiC σε pH=2.5 και συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος (*d.c.*=50%)

✦ Επίδραση του pH στο συντελεστή όγκου φθοράς

Στο σχήμα 6.16 απεικονίζονται οι τιμές του συντελεστή όγκου φθοράς για τις επικαλύψεις Ni-P/nano-SiC σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος με duty cycle 50 % και $\nu=1$ Hz σε διάφορες τιμές pH. Η διακύμανση των τιμών του συντελεστή δεν φαίνεται να συνδέεται άμεσα με τις παρατηρούμενες μεταβολές της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων καθώς και με τις παρατηρούμενες δομικές αλλαγές της μήτρας Ni-P.

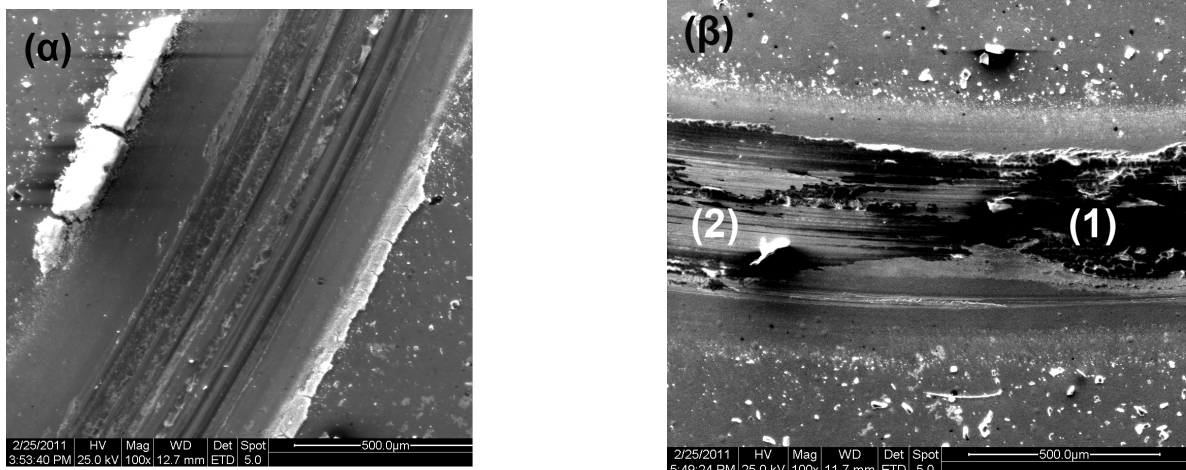


Σχήμα 6.16 : Μεταβολή του συντελεστή όγκου φθοράς επικαλύψεων Ni-P/νανο-SiC συναρτήσει των τιμών pH για συνεχή και παλμική απόθεση

6.3. Μηχανισμοί φθοράς σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/SiC

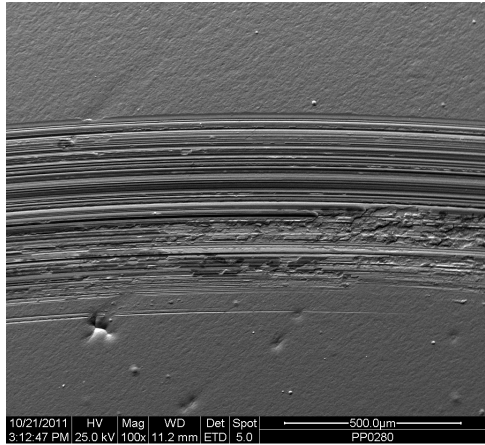
Όσον αφορά στους μηχανισμούς φθοράς που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια των τριβολογικών δοκιμών, γενικά, στα ίχνη τριβής παρατηρούνται ευδιάκριτες παράλληλες γραμμές προς τη φορά κίνησης του αντιπάλου σώματος, οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη του μηχανισμού εκτριβής (εικόνα 6.1). Επίσης, μέσα στα ίχνη τριβής διακρίνονται σκουρόχρωμες και ανοιχτόχρωμες περιοχές. Η στοιχειακή ανάλυση που έγινε στα ίχνη τριβής έδειξε ότι οι σκουρόχρωμες περιοχές (περιοχή 1, εικόνα 6.1β) αποτελούνται κυρίως από οξείδια των προϊόντων τριβής, όπως υποδεικνύεται από το πολύ υψηλό ποσοστό οξυγόνου που ανιχνεύθηκε σε αυτές (~27,8 wt.%). Επίσης, ανιχνεύτηκε και ποσότητα αλουμινίου (2.44 wt.%) που προέρχεται από τη φθορά της σφαίρας ρουμπινιού. Επομένως, τα προϊόντα φθοράς (επικάλυψης και αντιπάλου σώματος) σχηματίζουν ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα στην πίστα τριβής. Πρέπει να αναφερθεί ότι η διαδικασία της δημιουργίας και αποκόλλησης του προστατευτικού στρώματος μπορεί να συσχετισθεί με τις παρατηρούμενες διακυμάνσεις του συντελεστή τριβής ολίσθησης των σύνθετων

επικαλύψεων Ni-P/ SiC (βλ. σχήμα 6.5). Στις ανοιχτόχρωμες περιοχές (περιοχή 2, εικόνα 6.1β), όπου φαίνεται ότι έχει αποκολληθεί το προστατευτικό στρώμα, το ποσοστό οξυγόνου είναι ~ 6 wt. %, υποδηλώνοντας την ύπαρξη μηχανισμού φθοράς λόγω οξείδωσης.

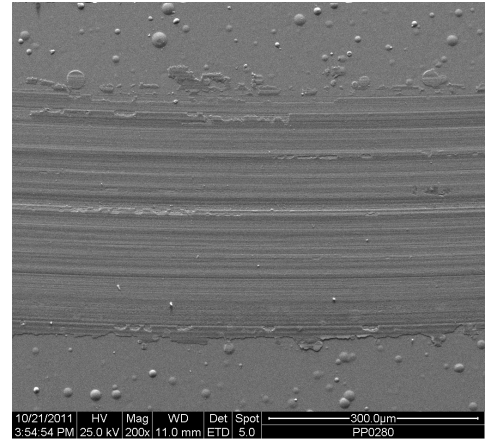


Εικόνα 6.1 : Εικόνες SEM ίχνους τριβής επικαλύψεων (α) Ni-P/nano-SiC (υπό συνεχές ρεύμα, DC), (β) Ni-P/nano-SiC [υπό παλμικό ρεύμα, PC (d.c.=50% - ν=1Hz)]

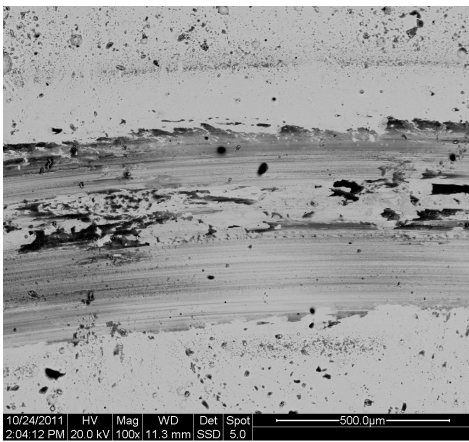
Στην εικόνα 6.2 παρουσιάζονται οι πίστες τριβής μετά από τριβολογικές δοκιμές 50.000 κύκλων των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/nano-SiC που παρασκευάστηκαν σε διάφορες τιμές pH σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος (d.c.=50%, ν=1Hz).



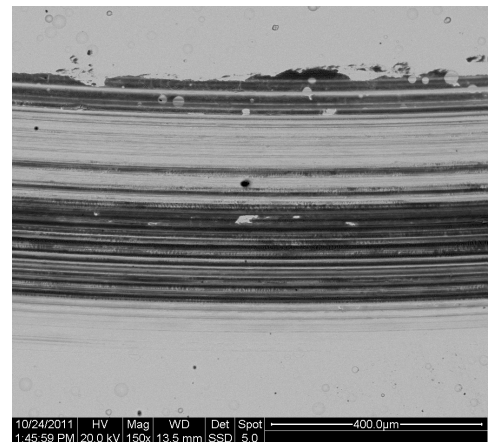
(α)



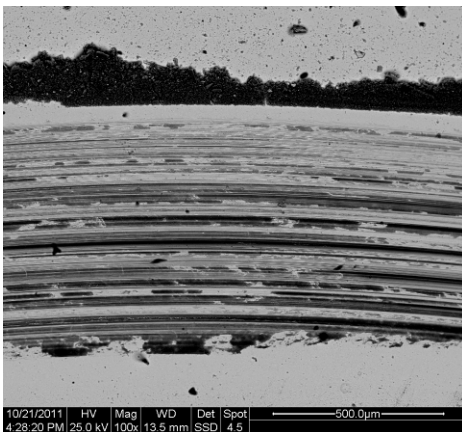
(β)



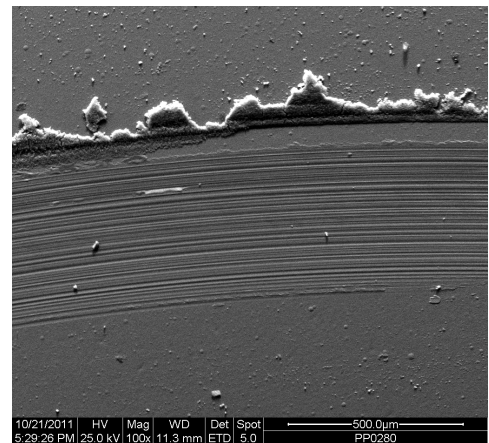
(γ)



(δ)



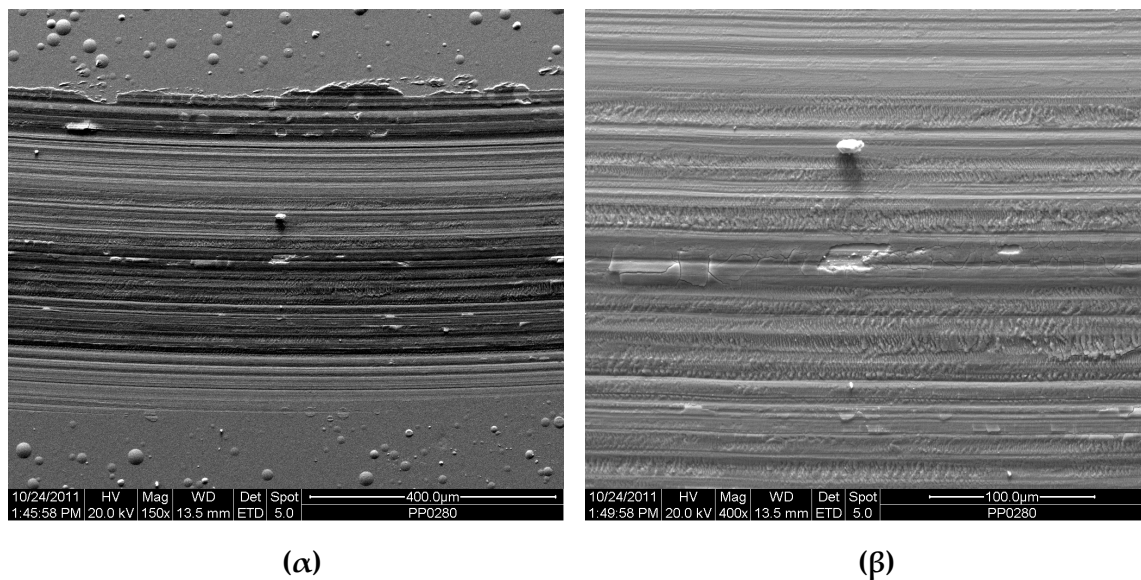
(ε)



(στ)

Εικόνα 6.2 : Μικροφωτογραφίες SEM πίστας τριβής μετά από τριβολογική δοκιμή 50.000 κύκλων σε επικαλύψεις Ni-P/ nano-SiC που έχουν παρασκευαστεί σε συνθήκες (α) pH=1.5 – DC, (β) pH= 1.5 – PC, (γ) pH= 2 – DC, (δ) pH= 2 – PC, (ε) pH= 4 – DC και (στ) pH= 4 – PC

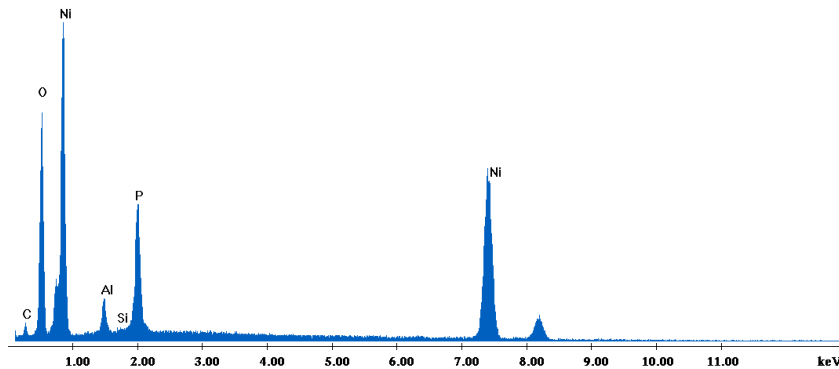
Η σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και σε $\text{pH} = 1,5$ παρουσιάζει σε μεγάλο βαθμό το μηχανισμό εκτριβής, όπως φανερώνεται από τις έντονες παράλληλες γραμμές στην πίστα τριβής (εικόνα 6.2α). Η επίδραση του παλμικού ρεύματος φαίνεται πως περιορίζει τον μηχανισμό εκτριβής, καθώς οι χαρακτηριστικές γραμμές είναι λιγότερο έντονες (εικόνα 6.2 β). Αύξηση του pH οδηγεί σε αλλαγή του μηχανισμού φθοράς. Πράγματι, οι γραμμές εκτριβής περιορίζονται σημαντικά (εικόνες 6.2γ – στ), ενώ παράλληλα παρατηρείται ο σχηματισμός ενός προστατευτικού στρώματος που πιθανόν αποτελείται από τα προϊόντα τριβής. Πράγματι, η σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και $\text{pH} = 2$ (εικόνα 6.3β), παρουσιάζει ποσοστά οξυγόνου και αλουμινίου είναι 32 και 3 wt. % που ανιχνεύονται με τη μέθοδο EDS στην επιφάνεια των πιστών τριβής (εικόνα 6.4).



Εικόνα 6.3 : Μικροφωτογραφίες SEM πίστας τριβής μετά από τριβολογική δοκιμή 50.000 κύκλων σε επικαλύψεις Ni-P/ nano-SiC που έχει παρασκευαστεί σε συνθήκες $\text{pH} = 2$ σε συνθήκες PC, (β) μεγέθυνση της (α)

C:\EDS\SR\GenChem\Spyrellis\Alex_EDS_21_10_2011\ph2_pC_track_photo3.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.20)



Εικόνα 6.4 :Ανάλυση EDAX της περιοχής που απεικονίζει η εικόνα 6.3β

Συνοπτικά τα αποτελέσματα των τριβολογικών δοκιμών υποδεικνύουν ότι τα αποθέματα Ni-P/nano-SiC παρουσιάζουν τους εξής μηχανισμούς φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης :

- *εκτριβή* και
- *πρόσφυση*

Ταυτόχρονα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός προστατευτικού στρώματος, το οποίο συντίθεται από τα οξειδωμένα προϊόντα τριβής.

Βιβλιογραφία 6^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Α. Ζωΐκης – Καραθανάσης, Διδακτορική διατριβή, «Σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni-P με ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων SiC και WC σε συνθήκες παλμικού ρεύματος: σύνθεση, δομή και μηχανικές ιδιότητες», Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010
- [2] A. Zoikis–Karathanasis, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, *J. Alloys Compd.*, 494 (2010), p. 396
- [3] E.A. Pavlatou, M. Stroumpouli, P. Gyftou, N. Spyrellis, *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006), p. 385
- [4] K.H. Hou, W.H. Hwu, S.T. Ke, M.D. Ger, *Mater. Chem. Phys.*, 100 (2006), p. 54
- [5] M.C. Chou, M.D. Ger, S.T. Ke, Y.R. Huang, S.T. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, 92 (2005), p. 146
- [6] Α. Ζωΐκης – Καραθανάσης, Κ. Ρήγας, Κ. Κωνσταντινόπουλος, Π. Γύφτου, «**Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανο- και μικρο- σωματιδίων SiC σε μήτρα Ni-P : Δομή και Μηχανικές Ιδιότητες**», 8^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, (2011), Θεσσαλονίκη
- [7] Λ. Κωνσταντή, Διπλωματική εργασία, «Μελέτη επίδρασης παραμέτρων παλμικού ρεύματος και ταχύτητας περιστροφής της καθόδου στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση μικροσωματιδίων SiC σε μήτρα Ni-P», ΕΜΠ, Αθήνα, 2008
- [8] J. Alexis, B. Etcheverry, J.D. Beguin, J.P. Bonino, *Mater. Chem. Phys.*, 120 (2010) p. 244

Κεφάλαιο 7^ο

Συμπεράσματα – Προοπτικές

7.1. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Ni-P με ενισχυτικά νανο-σωματίδια SiC (μέσης διαμέτρου 20 nm) σε συνθήκες συνεχούς αλλά και παλμικού ρεύματος. Συγκεκριμένα, έγιναν προκαταρκτικά πειράματα επίδρασης της ταχύτητας περιστροφής της καθόδου στην ποιότητα των παραγόμενων επικαλύψεων, στα οποία καθορίστηκε ότι η βέλτιστη ταχύτητα βρίσκεται σε $\omega=700$ rpm. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν σύνθετες επικαλύψεις με ποικίλλες τιμές συχνότητας επιβαλλόμενου παλμού ($\nu=0,01 - 100$ Hz) και τιμές pH (1,5 - 4,0). Στόχος της εργασίας ήταν η μελέτη της μορφολογίας, της δομής, της σύστασης, της μικροσκληρότητας και της τριβολογικής συμπεριφοράς των παραγόμενων επικαλύψεων ως συνάρτηση των επιβαλλόμενων συνθηκών ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης (pH, τύπος και παράμετροι ρεύματος : συνεχές και παλμικό).

Τα πειραματικά αποτελέσματα των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/nano-SiC έδειξαν πως υπάρχει εξάρτηση του ποσοστού συναπόθεσης νανოსωματιδίων SiC από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή των 700 rpm ως ταχύτητα περιστροφής της καθόδου καθώς και η επιβολή παλμικού ρεύματος σε επιλεγμένες συχνότητες (π.χ. 100 Hz) ευνοούν τη συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου SiC. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η συναπόθεση της σκόνης nano-SiC στη μήτρα Ni-P είναι σαφώς μικρότερης κλίμακας (μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης SiC : ~ 0,44 % wt.) συγκριτικά με την αντίστοιχη συναπόθεση σκόνης μικροσωματιδίων SiC. Επίσης, τα αποτελέσματα έδειξαν πως το ποσοστό συναπόθεσης νανο-σωματιδίων SiC στο κράμα Ni-P εξαρτάται ισχυρά από την τιμή

του pH και διαπιστώθηκε ότι στο δεδομένο ηλεκτρολύτη (τροποποιημένο λουτρό Watts) η νανο-σκόνη παρουσιάζει ισοηλεκτρικό σημείο (σημείο μηδενικής φόρτισης) στην περιοχή pH = 3.0 - 3.5, όπου δεν ευνοείται η συναπόθεσή της.

Επιπλέον, το ποσοστό φωσφόρου στη μήτρα μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού SiC στο απόθεμα και μάλιστα, όσο υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης SiC επιτυγχάνονται στις σύνθετες επικαλύψεις, τόσο μεγαλύτερη μείωση του ποσοστού φωσφόρου στη μήτρα παρατηρείται. Αυτή η μείωση μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των σωματιδίων SiC, τα οποία πιθανόν παρεμποδίζουν την παραγωγή της φωσφίνης σύμφωνα με τον έμμεσο μηχανισμό δημιουργίας του κράματος Ni-P.

Επίσης, οι σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/nano-SiC που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σε pH=2.5 και $\omega=700$ rpm χαρακτηρίζονται από άμορφη δομή, σε αντίθεση με τις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάζονται σε pH ≥ 3.5 οι οποίες μεταβαίνουν σε νανοκρυσταλλική κατάσταση.

Συνολικά, οι επιφάνειες των παραγόμενων σύνθετων επικαλύψεων παρουσιάζουν τραχύτητα που εξαρτάται από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ρεύματος. Γενικά, μπορεί να διατυπωθεί ότι η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος φαίνεται να επιφέρει αλλαγή στην επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πιο ομοιόμορφες και πιο λείες επιφάνειες.

Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων, οι τιμές της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων Ni-P/nano-SiC που έχουν παρασκευαστεί σε συνθήκες επιβολής παλμικού ρεύματος με duty cycle=50 %, ταχύτητα περιστροφής καθόδου 700 rpm και pH=2.5 έδειξαν ότι με αύξηση της συχνότητας (π.χ. $\nu=100$ Hz) εμφανίζεται η μέγιστη τιμή μικροσκληρότητας της επικάλυψης. Σε γενικές γραμμές, οι τιμές μικροσκληρότητας όλων των αποθεμάτων Ni-P/SiC κυμαίνονται μεταξύ 500 και 690 HV. Γενικά παρατηρείται ότι η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος έχει ως συνέπεια την αύξηση της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα υπό συνεχές ρεύμα, ανεξάρτητα από το μέγεθος των ενισχυτικών σωματιδίων (σύγκριση μικρο- και νανο-σωματίδια). Η μεγαλύτερη τιμή HV που εμφανίζεται στις σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/νανο-SiC σε σύγκριση με την αντίστοιχη των Ni-P/μικρο-SiC, παρόλο που τα ποσοστά

συναπόθεσης ήταν πολύ μεγαλύτερα στην τελευταία περίπτωση, αναδεικνύει ότι σημαντικότερο ρόλο παίζει το ποσοστό σωματιδιακής πυκνότητας (number density – σωματίδια/μονάδα όγκου) και όχι η περιεκτικότητα κ.β. ή κ.ό. στους μηχανισμούς σκλήρυνσης των σύνθετων επικαλύψεων με ενισχυτικά σωματίδια στη νανοκλίμακα.

Επιπλέον, στις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος σημειώνεται σταδιακή αύξηση της μικροσκληρότητας καθώς αυξάνεται το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η παρατηρούμενη αύξηση της μικροσκληρότητας μπορεί να αποδοθεί στη σταδιακή μετάβαση της άμορφης δομής της κραματικής μήτρας Ni-P σε νανοκρυσταλλική με αύξηση του pH πάνω από την τιμή 3.5.

Η συσχέτιση του ποσοστού συναπόθεσης νανο-σωματιδίων SiC με τη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει σημαντική σχέση μεταξύ αυτών των μεγεθών, δεδομένου ότι τα επιτευχθέντα ποσοστά συναπόθεσης νανο-σωματιδίων SiC στη μήτρα είχαν μικρό βαθμό διακύμανσης (~ 0.44 % wt). Από την άλλη, διαπιστώθηκε ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό του φωσφόρου μειώνεται η τιμή της μικροσκληρότητας των σύνθετων επικαλύψεων.

Όσον αφορά στην τριβολογική μελέτη, οι δοκιμές τριβής πραγματοποιήθηκαν σε σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/nano-SiC που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και σε συνθήκες παλμικού ρεύματος με χρήση duty cycle 50 % για $\nu=0.01 - 100$ Hz. Επίσης, εξετάστηκαν οι σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε τιμές pH από 1.5 έως 4 σε καθεστώς συνεχούς και παλμικού ρεύματος (duty cycle 50 % και $\nu=1$ Hz). Διαπιστώθηκε ότι ο συντελεστής τριβής αυξάνεται αυξανόμενης της συχνότητας του παλμικού ρεύματος. Αυτό πιθανότατα να συνδέεται με τη μη ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων SiC στη μεταλλική μήτρα, λόγω της ύπαρξης συσσωματωμάτων. Επίσης, η αύξηση του pH επιφέρει, γενικά, μείωση του συντελεστή τριβής των αποθεμάτων τόσο υπό συνεχές όσο και υπό παλμικό ρεύμα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι με την αύξηση του pH παρατηρήθηκε η

μεταβολή της δομής των επικαλύψεων από άμορφη σε νανοκρυσταλλική, η οποία συνοδεύτηκε και από αύξηση της μικροσκληρότητας.

Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκε ότι η σύνθετη επικάλυψη Ni-P/nano-SiC που έχει παρασκευαστεί σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος παρουσιάζει σχετικά υψηλό συντελεστή όγκου φθοράς σε σύγκριση με τα αποθέματα που προήλθαν με την εφαρμογή της παλμικής απόθεσης. Σημειώνεται, ακόμα, ότι ο συντελεστής όγκου φθοράς μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας των παλμών. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη την αύξηση των τιμών μικροσκληρότητας λόγω της αύξησης της συχνότητας των παλμών, προκύπτει ότι αύξηση της μικροσκληρότητας οδηγεί σε μείωση της φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης.

Συνοπτικά τα αποτελέσματα των τριβολογικών δοκιμών υπέδειξαν ότι τα αποθέματα Ni-P/nano-SiC παρουσιάζουν φθορά εκτριβής και πρόσφυσης, ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός προστατευτικού στρώματος, το οποίο συντίθεται από τα οξειδωμένα προϊόντα τριβής.

7.2. Προοπτικές μελλοντικής έρευνας

Για την ολοκληρωμένη ερμηνεία των αποτελεσμάτων της εργασίας αυτής θα μπορούσαν να προταθούν οι παρακάτω μελέτες :

- ✦ *Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας συναρτήσει της μεταβολής του pH στο λουτρό, για να διερευνηθεί ο μηχανισμός συναπόθεσης των νανο-σωματιδίων SiC με τη μήτρα Ni-P*
- ✦ *Διεξαγωγή μετρήσεων μεταβολής του δυναμικού ζ ως συνάρτηση του pH σε διαλύματα διασποράς της νανο-σκόνης μέσα σε διαλύματα τροποποιημένου λουτρού Watts για να κατανοηθεί ο μηχανισμός συναπόθεσης*
- ✦ *Φασματοσκοπικές μετρήσεις in situ (π.χ. SERS – Surface enhanced Raman) της ηλεκτροαπόθεσης νικελίου-φωσφόρου παρουσία των νανο-σωματιδίων SiC με στόχο τη μελέτη των δράσεων που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο*

- ✦ *Μελέτη της επίδρασης των αμιγών παραμέτρων του παλμικού ρεύματος T_{on} και T_{off} μέσω της μεταβολής του *duty cycle*, με στόχο την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων με υψηλότερο ποσοστό συναπόθεσης nano-SiC και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες*