



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακό Σπουδών
«Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»

***Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδίων TiC
σε μήτρα Ni – Αριστοποίηση της διεργασίας και
μελέτη μικροδομής και ιδιοτήτων των
αποθεμάτων***

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Βασιλική Νικολακοπούλου
Πτυχιούχος Φυσικής, ΑΠΘ

Επίβλεψη:
Κόλλια Κωνσταντίνα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2022

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου με χρήση νανοσωματιδίων καρβιδίου του τιτανίου (Ni/νάνο-TiC) με την τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης.

Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που διαθέτει, όπως ο υψηλός βαθμός έλεγχος, το χαμηλό κόστος λειτουργίας και η δυνατότητα επικάλυψης αντικειμένων με πολύπλοκη γεωμετρία. Οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις με μεταλλική μήτρα, και συγκεκριμένα με μήτρα νικελίου, χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών στη βιομηχανία για αυτό και έχουν μελετηθεί εκτενώς. Τις τελευταίες δεκαετίες, μάλιστα, έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτική φάση διάφορα κεραμικά νανοσωματίδια (π.χ. TiO_2 , SiC, WC), εξαιτίας των εξαιρετικών μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων που προσδίδουν στα υλικά που παράγονται για χρήση στην πετρελαιοβιομηχανία και τη μηχανολογία. Παρόλο που υπάρχουν πολλές μελέτες για τέτοιου είδους συστήματα, έχει βρεθεί μικρός αριθμός ερευνών για τις σύνθετες επικαλύψεις Ni/νάνο-TiC, για αυτό και στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε ως ενισχυτικό μέσο το καρβίδιο του τιτανίου.

Οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/νάνο-TiC αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια ορειγάλκινων υποστρωμάτων κυλινδρικής γεωμετρίας, τα οποία αποτελούσαν την κάθοδο της διάταξης, υπό συνθήκες σταθερού ρεύματος (D.C). Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts απουσία οργανικού προσθέτου και το διάλυμα βρισκόταν σε συνεχή ανάδευση μέσω μαγνητικού αναδευτήρα, προκειμένου τα νανοσωματίδια καρβιδίου του τιτανίου να βρίσκονται σε αιώρηση και να μην συσσωματώνονται. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, η κάθοδος περιστρεφόταν μέσω ηλεκτρικού αναδευτήρα. Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της μικροδομής και των ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων που προκύπτουν, ανάλογα με τις παρασκευαστικές συνθήκες τους. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε πώς οι εφαρμοζόμενες συνθήκες της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης επηρεάζουν την προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυστάλλων της επικάλυψης, το μέγεθος αυτών, το ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και την σκληρότητα των τελικών αποθεμάτων. Οι σύνθετες επικαλύψεις παρασκευάστηκαν εφαρμόζοντας διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος ($j = 5$ και 10 A/dm^2), pH λουτρού (4.5, 3.5 και 2) και ταχύτητας περιστροφής της καθόδου (1200 και 800 rpm). Η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ήταν στους $50 \text{ }^\circ\text{C}$ και η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων στο εσωτερικό του επιλέχθηκε στα 5 g/L . Για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής και τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυστάλλων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Μέσω επεξεργασίας των δεδομένων που λήφθηκαν, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X και κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός της προσανατολισμένης ανάπτυξης των αποθεμάτων και του κρυσταλλικού μεγέθους. Η επιφανειακή μορφολογία των παραχθέντων επικαλύψεων μελετήθηκε με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας

(SEM) και το ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων καρβιδίου του τιτανίου εκτιμήθηκε με την τεχνική της ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDAX). Τέλος, προσδιορίστηκε η μικροσκληρότητα κατά Vickers των αποθεμάτων.

Από τη μελέτη διαπιστώθηκε ότι η συναπόθεση των νανοσωματιδίων TiC στη μήτρα νικελίου ήταν επιτυχής για τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν υπό τις πιο υψηλές τιμές του pH (4.5 και 3.5). Η παρουσία των σωματιδίων στην επικάλυψη δημιουργεί καινούρια κέντρα πυρήνωσης μειώνοντας, έτσι, το μέγεθος των κρυστάλλων του νικελίου και εξαναγκάζοντας την κρυσταλλική ανάπτυξη σε διάφορες διευθύνσεις. Αυτό έχει ως συνέπεια και την αύξηση των τιμών της μικροσκληρότητας. Τα ποσοστά συναπόθεσης που μετρήθηκαν ήταν γενικά αρκετά χαμηλά, αλλά υπήρχαν ορισμένες περιοχές όπου σημειώνονταν πιο ικανοποιητικές τιμές. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τη μελέτη της μορφολογίας και τις τιμές της μικροσκληρότητας, υποδεικνύει ύπαρξη συσσωματωμάτων και μη ικανοποιητική διασπορά μέσα στη σύνθετη ηλεκτρολυτική επικάλυψη. Επομένως, για τις δεδομένες συνθήκες παραγωγής, είναι απαραίτητη χρήση διασπορέων. Από το σύνολο των σύνθετων αποθεμάτων, αυτό που παρασκευάστηκε υπό pH λουτρού ίσο με 4.5, πυκνότητα ρεύματος 5 A/dm² και ταχύτητα περιστροφών της καθόδου 800 rpm, κρίθηκε το πιο ικανοποιητικό.

ABSTRACT

Within the frame of the present thesis, nickel based nanocomposites were produced by electro-codeposition with the use of titanium carbide nanoparticles (Ni/nano-TiC).

Electro-codeposition is the most widely used method for the production of composite coatings due to the many advantages of the method, like easy control, low operating and set up cost and the fact that it provides the potential to deposit uniform coatings over substrates with complex geometry. Metal matrix composite layers, especially nickel based, are being used in a wide variety of applications in the industry. As a result these types of coatings have been tested on a great scale. In the last decades, many ceramic nanoparticles have been used as reinforcements (e.g. TiO₂, SiC, WC), because they offer excellent mechanical and chemical properties for the applications related to the oil and mechanical industries. Even though there are many researches about these types of systems, there have been found only a few reports about the electrodeposition of Ni/nano-TiC composite layers. Because of this, titanium carbide nanoparticles have been chosen as reinforcements in the nickel matrix.

The Ni/nano-TiC composite coatings were developed on the surface of brass cylindrical substrates, which were used as the cathode of the electrolytic process. The coatings were electrodeposited from an organic free Watts' nickel bath, with suspended TiC nanoparticles by direct current (D.C.) plating method. A magnetic stirrer was used for the continuous agitation of the electrolyte, so that the suspension of the nanoparticles would be enough and the formation of agglomerates could be avoided. Additionally, the cathode was being rotated through an electrical stirrer. The purpose of the thesis is the investigation of the nanocomposites' structure and properties, according to the operating parameters. The way that the applied conditions of the electrolytic co-deposition affected the oriented crystal growth, the crystallite size, the incorporation percentage in the metal matrix, the morphological characteristics and the microhardness of the final coatings, were studied. Nanocomposite layers were obtained by employing different values for the current density ($j=5$ and 10 A/dm²), pH (2, 3.5 and 4.5) of the bath and for the rotational velocity of the cathode (1200 and 800 rpm). The temperature of the electrolyte was at 50 °C and the concentration of TiC nanoparticles was 5 g/L. For the crystal structure's study and the crystallite size estimation, the XRD technique was used. After analysis of the data obtained, the XRD diagrams were constructed and it was possible to determine the texture of the coatings and the mean crystallite size of nickel. The surface morphology of the samples was investigated by means of SEM technique. Moreover, the amount of co-deposited TiC nanoparticles in the nickel matrix was evaluated from the titanium element signal given by the EDAX technique. Finally, the microhardness of the composite coatings was determined by the Vickers method.

The study found that the co-deposition of TiC nanoparticles in the nickel matrix was successful for coatings prepared under the highest pH values (4.5 and 6.5). The

presence of nanoparticles inside the coating creates new nucleation centers, thus reducing the nickel crystallite size and forcing crystal growth in different directions. As a consequence, the microhardness values are increasing. The percentage values of the incorporation measured were generally quite low, but there were some areas of the layer where more satisfactory values were noted. Furthermore, in conjunction with morphology and microhardness study, it has been indicated that aggregates were formed and the dispersion of the particles inside the composite layer were insufficient. Therefore, for the given operating conditions, the use of a dispersant is mandatory. Of all the composite coatings, the one prepared under a path pH of 4.5, a current density of 5 A/dm² and cathode rotation speed of 800 rpm was found the most sufficient.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT.....	4
Κεφάλαιο 1: Μεταλλικά Υλικά.....	9
1.1. Ορισμός.....	9
1.2. Δομή και Ιδιότητες Μεταλλικών Υλικών.....	9
1.2.1. Κρυσταλλική δομή.....	9
1.2.2. Μεταλλικός δεσμός και ιδιότητες των μετάλλων.....	15
1.3. Το Νικέλιο	16
1.3.1. Γενικά.....	16
1.3.2. Ιδιότητες Νικελίου	17
1.3.3. Η Τοξικότητα του Νικελίου.....	18
1.3.4. Εφαρμογές Νικελίου.....	19
2.1. Ορισμός.....	22
2.2. Δομή και Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών	23
2.2.1. Δομή κεραμικών	23
2.2.2. Ιδιότητες κεραμικών	24
2.3. Ταξινόμηση Κεραμικών Υλικών.....	27
2.4. Καρβίδιο του Τιτανίου.....	29
2.4.1. Νανοσωματίδια Καρβιδίου του Τιτανίου.....	30
Κεφάλαιο 3: Σύνθετα Υλικά	32
3.1. Ορισμός.....	32
3.2. Δομή και Ταξινόμηση των Σύνθετων Υλικών.....	32
3.3. Σύνθετα Υλικά Μεταλλικής Μήτρας (MMCs).....	33
3.3.1. Σύνθετες Μεταλλικές Επικαλύψεις.....	34
3.4. Νανοςύνθετα Υλικά.....	36
3.5. Σύνθετες Μεταλλικές Επικαλύψεις Ni-TiC.....	36
Κεφάλαιο 4: Βασικές Αρχές Ηλεκτρόλυσης.....	38
4.1. Βασικά Στοιχεία Ηλεκτροχημείας	38
4.2. Ηλεκτρολυτικό Κελί και Ηλεκτρόλυση	39
4.3. Νόμοι της Ηλεκτρόλυσης.....	40
4.4. Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα – Διεπιφάνεια Ηλεκτροδίου-Ηλεκτρολύτη	40
4.5. Τρόποι Μεταφοράς Μάζας-Διάχυση.....	43
4.6. Ηλεκτρόδιο Αναφοράς.....	44
4.7. Υπέρταση	45

4.8. Ηλεκτρόλυση νερού	46
Κεφάλαιο 5: Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μετάλλων – Ni.....	47
5.1. Επιμεταλλώσεις.....	47
5.2. Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μετάλλων.....	47
5.2.1. Μηχανισμός ηλεκτροκρυστάλλωσης κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων.....	49
5.2.2. Παράμετροι ηλεκτρολυτικής απόθεσης μετάλλων.....	51
5.2.3. Μορφές πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας	52
5.3. Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Νικελίου.....	52
5.3.1. Γενικά.....	52
5.3.2. Ηλεκτρολυτικά Λουτρά και Άνοδοι.....	53
5.3.3. Μηχανισμός Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης Νικελίου.....	56
5.4. Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση Σωματιδίων	57
5.4.1. Γενικά.....	57
5.4.2. Μηχανισμός Ηλεκτρολυτικής Συναπόθεσης Σωματιδίων σε Μεταλλική Μήτρα	58
5.4.3. Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Νικελίου με Ενίσχυση Σωματιδίων.....	58
5.4.4. Επίδραση των Παραμέτρων της Ηλεκτρόλυσης στην Παρασκευή Σύνθετων Μεταλλικών Επικαλύψεων	59
Κεφάλαιο 6: Πειραματική Διαδικασία.....	63
6.1. Πειραματική Διάταξη.....	63
6.2. Προκατεργασία Δοκιμίων.....	66
6.3. Συνθήκες Ηλεκτρολυτικής Συναπόθεσης Ni / nano-TiC.....	67
Κεφάλαιο 7: Χαρακτηρισμός Αποθεμάτων	70
7.1. Μέθοδος Περίθλασης Ακτίνων X – XRD.....	70
7.1.1. Ακτίνες X.....	70
7.1.2. Περίθλαση Ακτίνων X.....	72
7.1.3. Σκόνη Νικελίου.....	78
7.1.4. Προσδιορισμός Κρυσταλλογραφικού Προσανατολισμού	79
7.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) με Φασματομέτρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων–X (EDS).....	80
7.3. Μικροσκληρότητα Αποθεμάτων.....	85
8.1. Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός Αποθεμάτων και Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών.....	88
8.2. Εκτίμηση του Ποσοστού των Συναποτιθέμενων Νανοδομημένων TiC και Μορφολογία των Αποθεμάτων.....	95

8.3. Μικροσκληρότητα κατά Vickers των Αποθεμάτων	105
Συμπεράσματα.....	107
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	109

Κεφάλαιο 1: Μεταλλικά Υλικά

1.1. Ορισμός

Τα μεταλλικά υλικά είναι ανόργανες ουσίες που αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μεταλλικά στοιχεία, που μπορεί να περιέχουν και προσμίξεις μη μεταλλικών στοιχείων, όπως άνθρακα, άζωτο, οξυγόνο κ.ά. [1],[2]. Τα υλικά αυτά αφορούν στα καθαρά μέταλλα και στα κράματά τους. Στο περιοδικό σύστημα σχεδόν τα $\frac{3}{4}$ είναι μέταλλα, ωστόσο στη βιομηχανία συνηθισμένων εφαρμογών χρησιμοποιούνται 15-20 από αυτά [3].

Η μεταλλική λάμψη, η πλαστικότητα, η μεγάλη αντοχή και σκληρότητα, η αγωγή θερμότητας και ηλεκτρικού ρεύματος αποτελούν τα κύρια γνωρίσματα της μεταλλικής ύλης, χωρίς απαραίτητα να χαρακτηρίζουν όλα τα μεταλλικά υλικά. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων και σε συνδυασμό με τη δυνατότητα μορφοποίησης τους, καθιστά τα μέταλλα κατάλληλα για χρήση ως κατασκευαστικά υλικά. Μερικά από τα μεταλλικά στοιχεία που συναντώνται συχνότερα στις εφαρμογές είναι ο σίδηρος (Fe), ο χαλκός (Cu), το αλουμίνιο (Al), το νικέλιο (Ni) και το τιτάνιο (Ti) [1],[3].

1.2. Δομή και Ιδιότητες Μεταλλικών Υλικών

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των μετάλλων οφείλονται στην κρυσταλλική δομή που έχουν σε στερεά κατάσταση και στο μεταλλικό δεσμό που αναπτύσσεται μεταξύ των δομικών μονάδων τους.

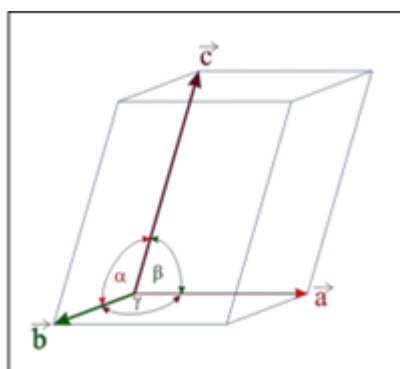
1.2.1. Κρυσταλλική δομή

Κρυσταλλικά Συστήματα

Τα μεταλλικά υλικά είναι κρυσταλλικά στερεά, δηλαδή έχουν κρυσταλλική δομή. Ένα σώμα είναι κρυσταλλικό όταν οι δομικές μονάδες που το απαρτίζουν, δηλαδή άτομα/μόρια/ίοντα, συγκρατούνται με χημικούς δεσμούς σε διάταξη η οποία επαναλαμβάνεται περιοδικά στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Η εμβάθυνση στην κρυσταλλική δομή απαιτεί τη γνώση του τρόπου με τον οποίο οι δομικές μονάδες διατάσσονται στο χώρο. Για το λόγο αυτό εισάγεται η έννοια του πλέγματος. Το πλέγμα είναι μία φανταστική διάταξη σημείων, στην οποία κάθε διακεκριμένου σημείο έχει περιβάλλον ακριβώς ταυτόσημο με κάθε άλλο σημείο της διάταξης. Ένα πλέγμα δεν έχει συγκεκριμένη αρχή, αφού μπορεί εξ ορισμού να μετατοπιστεί παράλληλα στον εαυτό του [4]. Οι λεπτομέρειες του κρυσταλλικού πλέγματος επηρεάζουν σημαντικά τις μακροσκοπικές ιδιότητες των κρυσταλλικών υλικών.

Η δομική μονάδα ενός κρυσταλλικού πλέγματος ονομάζεται μοναδιαία ή θεμελιώδης κυψελίδα και διατηρεί όλα τα χαρακτηριστικά του πλέγματος. Για τον μαθηματικό ορισμό της θεμελιώδους κυψελίδας απαιτούνται έξι παράμετροι, που ονομάζονται παράμετροι πλέγματος και είναι οι τρεις ακμές της κυψελίδας (a, b, c), που ορίζουν και

τους άξονες του συστήματος αναφοράς O,xyz, καθώς και οι τρεις γωνίες (α , β , γ) μεταξύ των ακμών (Σχήμα 1.1). Η αρχή της κυψελίδας μπορεί να επιλεγθεί αυθαίρετα οπουδήποτε στον χώρο του πλέγματος.



Σχήμα 1.1: Γεωμετρία μιας μοναδιαίας κυψελίδας [5].

Η θεμελιώδης κυψελίδα είναι ο μικρότερος όγκος που όταν επαναλαμβάνεται κατά τους τρεις άξονες παράγει την κρυσταλλική δομή. Με αυτόν τον τρόπο η δομή καθορίζεται με βάση τη γεωμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας και τις θέσεις των ατόμων στο εσωτερικό της. Οτιδήποτε ισχύει για αυτή (συμμετρίες, διάταξη ατόμων κλπ.) ισχύει και για οποιαδήποτε άλλη ίδια κυψελίδα του υπό μελέτη κρυστάλλου.

Με βάση τη γεωμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας, δηλαδή τους πιθανούς συνδυασμούς μεταξύ των παραμέτρων πλέγματος, έχουν διαπιστωθεί επτά βασικοί τύποι γεωμετρικού σχήματος που κατατάσσονται σε επτά κρυσταλλικά συστήματα και είναι απαραίτητοι για τη δημιουργία όλων των κρυσταλλικών πλεγμάτων. (Πίνακας 1.1).

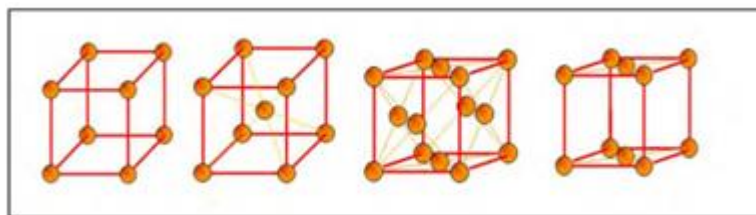
Πίνακας 1.1: Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα και τα χαρακτηριστικά τους [6].

Κρυσταλλικό σύστημα	Πλευρές	Γωνίες
Κυβικό	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Τετραγωνικό	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ορθορομβικό	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Εξαγωνικό	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Τριγωνικό / Ρομβοεδρικό	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120 \neq 90^\circ$
Μονοκλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90, \beta \neq 90^\circ$
Τρικλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Στο πλαίσιο ενός κρυσταλλικού συστήματος υπάρχει η δυνατότητα επιλογής νέων τύπων πλεγμάτων, που διατηρούν τη συμμετρία σημείου του συγκεκριμένου συστήματος. Τα πλέγματα αυτά προκύπτουν με μια διαδικασία που ονομάζεται κέντρωση, σύμφωνα με την οποία εισάγονται πλεγματικά σημεία στις θέσεις υψηλής συμμετρίας ενός θεμελιώδους πλέγματος. Ορίζονται τέσσερις τύποι κεντρωμένων

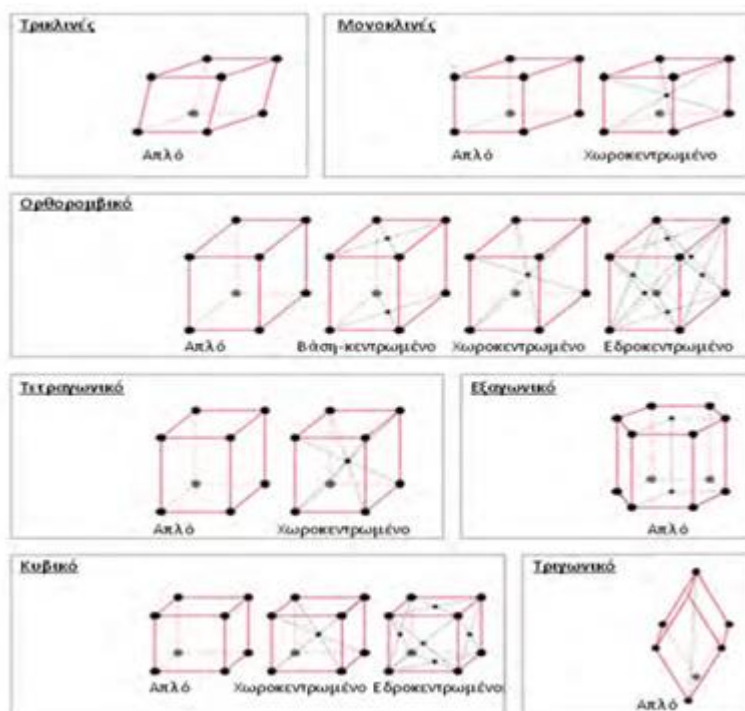
πλεγμάτων, ανάλογα με τη θέση των πλεγματικών σημείων:

- Απλό πλέγμα (Primitive, P): Η κυψελίδα περιέχει πλεγματικά σημεία στις κορυφές των εδρών της.
- Χωροκεντρωμένο πλέγμα (Body centered, I): Η αντίστοιχη κυψελίδα περιέχει πλεγματικά σημεία στις κορυφές και ένα σημείο στο κέντρο της κυψελίδας.
- Εδροκεντρωμένο πλέγμα ή ολοεδρικός κεντρωμένο (Face centered, F): Η κυψελίδα περιέχει πλεγματικά σημεία στις κορυφές και ένα σημείο στο κέντρο κάθε έδρας.
- Βάση-κεντρωμένο πλέγμα (Base centered, A, B ή C): Η αντίστοιχη κυψελίδα περιέχει πλεγματικά σημεία στις κορυφές και στα κέντρα δυο απέναντι εδρών.



Σχήμα 1.2: Από αριστερά προς τα δεξιά: απλό κυβικό, χωροκεντρωμένο κυβικό, εδροκεντρωμένο κυβικό και κυβικό βάση-κεντρωμένο C πλέγμα [7].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο Bravais διαπίστωσε πως ο αριθμός των δυνατών διαφορετικών τύπων κρυσταλλικών πλεγμάτων, με βάση τους κανόνες συμμετρίας που πρέπει να τηρούνται, είναι δεκατέσσερα. Αυτά τα κρυσταλλικά πλέγματα, ονομάζονται πλέγματα Bravais και κατατάσσονται στα επτά κρυσταλλικά συστήματα, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 1.3) [5].



Σχήμα 1.3: Πλέγματα Bravais και οι μοναδιαίες κυψελίδες τους [6].

Κρυσταλλογραφικές Συντεταγμένες

Ο προσδιορισμός ενός κρυσταλλογραφικού σημείου, μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης (ευθεία που ενώνει δύο άτομα) και ενός κρυσταλλογραφικού επιπέδου ατόμων (επίπεδο που ορίζεται από τρία άτομα) εντός της μοναδιαίας κυψελίδας επιτυγχάνεται με τους δείκτες Miller.

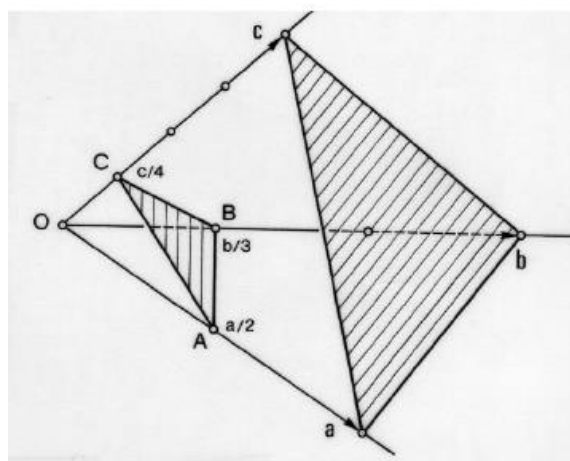
Κατά τον Miller κάθε κρυσταλλική έδρα χαρακτηρίζεται από μια τριάδα απλών ακεραίων αριθμών (hkl) -τετράδα (hkil) στην περίπτωση του εξαγωνικού συστήματος- οι οποίοι είναι οι λόγοι των παραμέτρων a, b, c της κυψελίδας του κρυστάλλου προς τις αντίστοιχες συντεταγμένες, ως προς την αρχή των αξόνων, OA, OB, OC των σημείων τομής του επιπέδου ABC με τους άξονες [7]. Δηλαδή:

$$h = a/OA = a/x$$

$$k = b/OB = b/y$$

$$l = c/OC = c/z$$

Προκειμένου οι δείκτες να παίρνουν τη μικρότερη δυνατή ακέραια τιμή, κάποιες φορές είναι απαραίτητο να πολλαπλασιάζονται ή να διαιρούνται με έναν κοινό συντελεστή [2].



Σχήμα 1.4: Ορισμός των δεικτών Miller [6].

Οι δείκτες Miller γράφονται μέσα σε αγκύλες, [], όταν συμβολίζουν προσανατολισμούς κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων και εντός <>, όταν συμβολίζουν οικογένειες κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων, μέσα σε παρενθέσεις, (), όταν συμβολίζουν προσανατολισμούς κρυσταλλογραφικών επιπέδων και μέσα σε άγκυστρα, { }, όταν συμβολίζουν οικογένειες κρυσταλλογραφικών επιπέδων.

Κάθε οικογένεια κρυσταλλογραφικών επιπέδων με δείκτες Miller (hkl) περιλαμβάνει επίπεδα του πλέγματος που είναι παράλληλα μεταξύ τους και σε σταθερή απόσταση, d_{hkl} , μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων. Η απόσταση εξαρτάται από το κρυσταλλικό σύστημα και τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας για αυτό και αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος. Όλα τα παράλληλα και ισαπέχοντα κρυσταλλογραφικά επίπεδα έχουν τους ίδιους δείκτες Miller. Στο κυβικό σύστημα, οι δείκτες Miller μιας

κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης κάθετης σε ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο είναι οι ίδιοι με τους δείκτες Miller του επιπέδου αυτού [8].

Κρυσταλλικές Δομές Μετάλλων

Για την περιγραφή των κρυσταλλικών δομών χρησιμοποιείται το μοντέλο των ατομικών σκληρών σφαιρών, σύμφωνα με το οποίο τα άτομα ή ιόντα αποτελούν στερεές σφαίρες με καλά καθορισμένες διαμέτρους που βρίσκονται σε επαφή. Με βάσει αυτή την παραδοχή ορίζεται ο Παράγοντας Ατομικής Πλήρωσης (Atomic Packing Factor, APF) ως ο λόγος του αθροίσματος των όγκων των ατόμων μιας μοναδιαίας κυψελίδας προς το συνολικό όγκο της κυψελίδας αυτής. Επιπλέον, γνωρίζουμε ότι στην κυψελίδα ενός μετάλλου κάθε άτομο γειτνιάζει ή εφάπτεται με τον ίδιο αριθμό ατόμων, ο οποίος ονομάζεται Αριθμός Συναρμογής (Coordination Number, CN) και διαφέρει από πλέγμα σε πλέγμα. Ο αριθμός των ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα, N , είναι το άθροισμα των ατόμων που βρίσκονται στο εσωτερικό της, στο κέντρο των εδρών της, και στις κορυφές της, πολλαπλασιασμένα κάθε φορά με το κλάσμα του όγκου που συνεισφέρουν στην υπό μελέτη θεμελιώδη κυψελίδα [2].

Λόγω της μη κατευθυνόμενης φύσης του μεταλλικού δεσμού ο αριθμός των ατόμων στο άμεσο γειτονικό περιβάλλον είναι σχετικά μεγάλος. Για αυτό το λόγο η δομή των περισσότερων μετάλλων, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι μία από τις εξής πυκνές κρυσταλλικές δομές:

- Εδροκεντρωμένη Κυβική (Face-Centered Cubic, FCC) ή Κυβική Μέγιστης Πυκνότητας (CCP): $N = 4$, $CN = 12$, $APF = 0,74$ (Σχήμα 1.2).
- Χωροκεντρωμένη Κυβική (Body-Centered Cubic, BCC): $N = 2$, $CN = 8$, $APF = 0,68$ (Σχήμα 1.2).
- Εξαγωνική Μέγιστης Πυκνότητας (Hexagonal Close-Packed, HCP): $N = 6$, $CN = 12$, $APF = 0,74$.

Ατέλειες

Για την περιγραφή της κρυσταλλικής δομής ενός μετάλλου θεωρείται πως η τάξη των ατόμων στο εσωτερικό του κρυστάλλου είναι τέλεια. Ωστόσο, στην πραγματικότητα δεν υπάρχει τέτοιο ιδανικό στερεό, καθώς παρουσιάζονται διάφορες ανωμαλίες κατά την πυρήνωση των κρυσταλλιτών. Αυτές οι πλεγματικές ανωμαλίες λέγονται ατέλειες δομής και επηρεάζουν, είτε αρνητικά είτε θετικά, τις διάφορες ιδιότητες των υλικών, όπως τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Ανάλογα με τις διαστάσεις τους χωρίζονται σε σημειακές, γραμμικές, επιφανειακές και χωρικές ατέλειες.

Οι σημειακές ατέλειες είναι της τάξης των ενδοατομικών αποστάσεων κατατάσσονται σε ατέλειες κενής θέσης και σε ατέλειες παρεμβολής ή αντικατάστασης. Οι πρώτες είναι οι πιο συνηθισμένες, δημιουργούνται κατά την αρχική κρυστάλλωση, με θέρμανση ή με ακτινοβολία και οφείλονται στην απουσία ενός ατόμου από μία θέση του κρυσταλλικού πλέγματος. Η συγκέντρωσή τους αυξάνεται εκθετικά με τη

θερμοκρασία. Ατέλεια παρεμβολής είναι όταν ένα άτομο ξένου στοιχείου καταλαμβάνει μία διαπλεγματική θέση και ατέλεια αντικατάστασης όταν το ξένο άτομο υπάρχει σε θέση που προβλέπεται από το κρυσταλλικό πλέγμα. Υπάρχουν στα υλικά ως προσμίξεις ή εισάγονται μέσω της κραματοποίησης. Οι συγκεντρώσεις αυτού του είδους των ατελειών είναι σημαντικά μικρότερες από αυτές των κενών θέσεων. Οι ατέλειες μηδενικής διάστασης καθορίζουν τη διάχυση των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου [9].

Οι γραμμικές ατέλειες, ή αλλιώς διαταραχές, προκαλούν μόνιμη παραμόρφωση της κρυσταλλικής δομής κατά μήκος μιας γραμμής που διαχωρίζει τον κρύσταλλο σε δύο μέρη με τέλεια κρυσταλλική δομή το καθένα, αλλά χωρίς να υπάρχει συνέχεια μεταξύ τους. Δημιουργούνται κατά τη στερεοποίηση, την πλαστική παραμόρφωση ή λόγω θερμικών τάσεων κατά τη γρήγορη ψύξη των υλικών. Χωρίζονται σε διαταραχές ακμής και κοιλία. Στην πρώτη περίπτωση ένα κρυσταλλικό επίπεδο παρεμβάλλεται στον κρύσταλλο προκαλώντας τη συμπίεση και την απομάκρυνση των ατόμων πάνω και κάτω από αυτό, αντίστοιχα. Η δεύτερη διαταραχή σχηματίζεται με εφαρμογή διατμητικών τάσεων με αποτέλεσμα το ένα τμήμα του κρυστάλλου να μετατοπίζεται κατά μία ατομική απόσταση προς τα πάνω και το άλλο προς τα κάτω. Στις ατέλειες μίας διάστασης οφείλεται η απόκλιση της πραγματικής αντοχής ενός υλικού από τη θεωρητική του τιμή. Η ολίσθηση των διαταραχών προκαλεί την πλαστική παραμόρφωση του κρυστάλλου, για αυτό το λόγο η ισχυροποίηση των μετάλλων στηρίζεται και σε μηχανισμούς παρεμπόδισης αυτής της ολίσθησης [9].

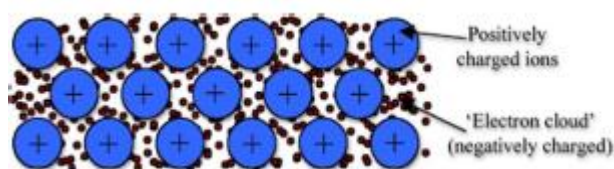
Οι επιφανειακές ατέλειες είναι όρια που έχουν δύο διαστάσεις και χωρίζουν το υλικό σε δύο περιοχές όπου η καθεμιά έχει την ίδια κρυσταλλική δομή αλλά διαφορετικό προσανατολισμό ή έχουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Περιλαμβάνουν τις τα όρια των κόκκων, τις διδυμίες, τα σφάλματα επιστοιβάξης και τα όρια φάσεων. Τα όρια των κόκκων είναι διεπιφάνειες στα πολυκρυσταλλικά υλικά που χωρίζουν τους επιμέρους κρυστάλλους διαφορετικών προσανατολισμών και αποτελούν στενές ζώνες με πλάτος ίσο με δύο έως πέντε ατομικών διαμέτρων, όπου τα άτομα των γειτονικών κόκκων δεν τοποθετούνται σε κανονικές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος και για αυτό αποτελούν ατέλειες. Οι διδυμίες είναι ατέλειες διαχωριστικών ορίων που οφείλονται στην κατοπτρική διευθέτηση ατόμων μεταξύ ορίων, δηλαδή η μία περιοχή είναι κατοπτρικό είδωλο της άλλης, και σχηματίζονται με εφαρμογή διατμητικών δυνάμεων κατά τη διεύθυνση της επιφάνειας διδυμίας, με θερμικές κατεργασίες ανόπτησης και με πλαστική παραμόρφωση του υλικού. Τα σφάλματα επιστοιβάξης συναντώνται κυρίως στα μέταλλα με FCC δομή όταν διακόπτεται η διαδοχή των επιπέδων μεγίστης πυκνότητας, που προβλέπεται από την κρυσταλλική δομή. Στα πολυφασικά υλικά υπάρχουν τα όρια φάσεων, όπου σε κάθε πλευρά των ορίων υπάρχει από μία διαφορετική φάση με δικά της φυσικά ή και χημικά χαρακτηριστικά. Οι ατέλειες δύο διαστάσεων έχουν σημαντικό ρόλο στους μετασχηματισμούς των φάσεων, αλλά και στη μηχανική συμπεριφορά των μεταλλικών κραμάτων [1],[2].

Οι χωρικές ατέλειες είναι ατέλειες τριών διαστάσεων όπου μέρος του όγκου του μητρικού κρυστάλλου αντικαθίσταται από όγκο μητρικής ένωσης. Διακρίνονται σε ενδομεταλλικές ή κατακρημνίσματα, εγκλείσματα, πόρους και ρωγμές. Τα κατακρημνίσματα είναι μικρού μεγέθους ενώσεις που σχηματίζονται από το μητρικό μέταλλο και ένα στοιχείο κραμάτωσης. Τα εγκλείσματα είναι ακαθαρσίες, όπως οξείδια και θειούχες ή πυριτικές ενώσεις, οι οποίες δημιουργούνται κατά τη στερεοποίηση του μετάλλου από την υγρή φάση [8]. Αυτού του είδους οι ατέλειες δεν εισάγονται κατά τα στάδια κατεργασίας και παρασκευής [2]. Οι ατέλειες τριών διαστάσεων επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες των μεταλλικών υλικών.

1.2.2. Μεταλλικός δεσμός και ιδιότητες των μετάλλων

Για τη μελέτη και την κατανόηση των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των μετάλλων είναι απαραίτητο να γίνει αντιληπτή η φύση του δεσμού μεταξύ των ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου. Ο μεταλλικός δεσμός είναι αυτός που χαρακτηρίζει τα μέταλλα και τα κράματά τους και οφείλεται σε ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Για την ερμηνεία αυτού χρησιμοποιείται η θεωρία των ελεύθερων ηλεκτρονίων που αναπτύχθηκε από τους Drude και Lorentz.

Τα μέταλλα έχουν ένα, δύο ή τρία ηλεκτρόνια σθένους, για το λόγο αυτό δε σχηματίζουν δεσμούς με ένα συγκεκριμένο άτομο. Λόγω της σχετικά μικρής ενέργειας ιονισμού των ατόμων του μετάλλου αυτά τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα να κινηθούν σε όλο τον όγκο του στερεού, διερχόμενα από το ένα άτομο στο άλλο και σχηματίζοντας έτσι ένα «νέφος ηλεκτρονίων» [1]. Τα άτομα των μετάλλων που έχουν αποβάλλει τα ηλεκτρόνια σθένους τους, αποτελούν τα ιοντικά κέντρα που έχουν συνολικό θετικό φορτίο ίσο με το συνολικό φορτίο ηλεκτρονίων σθένους ανά άτομο [2],[4]. Αυτά τα κατιόντα, λόγω απωστικών δυνάμεων διατάσσονται συμμετρικά στο κρυσταλλικό πλέγμα με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει μεγάλη πυκνότητα ατόμων [3]. Αναπτύσσονται, λοιπόν, ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ του ηλεκτρονιακού νέφους και των θετικών ιοντικών κέντρων. Συνεπώς, ο μεταλλικός δεσμός οφείλει την ύπαρξή του σε ισχυρές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης, είναι μη κατευθυνόμενος και τα ηλεκτρόνια σθένους λειτουργούν ως «κόλλα» που συγκρατεί τα ιόντα μαζί.



Σχήμα 1.5: Σχηματική απεικόνιση του μεταλλικού δεσμού [10].

Με βάση την παραπάνω περιγραφή του μεταλλικού δεσμού είναι δυνατόν να εξηγηθούν οι βασικές χαρακτηριστικές ιδιότητες των μετάλλων, όπως η υψηλή μηχανική αντοχή, η πλαστικότητα, το υψηλό ειδικό βάρος και η μεγάλη πυκνότητα ατόμων.

Τα μέταλλα χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω του ηλεκτρονιακού νέφους, όπου τα ηλεκτρόνια είναι μη εντοπισμένα και είναι εύκολο να κινούνται ελεύθερα μεταξύ των ατόμων. Γνωρίζουμε ότι προσανατολισμένη κίνηση ηλεκτρονίων σημαίνει ηλεκτρικό ρεύμα. Η αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης των μετάλλων με τη θερμοκρασία οφείλεται στα φωνόνια, δηλαδή στις ταλαντώσεις του πλέγματος, οι οποίες γίνονται εντονότερες όταν απορροφούν όλο και πιο υψηλή ενέργεια μέσω της θερμότητας και εμποδίζουν έτσι την κίνηση των ηλεκτρονίων.

Η θερμική αγωγιμότητα ερμηνεύεται είτε με τη μετακίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων από τις θερμότερες περιοχές του υλικού, όπου έχουν υψηλότερη κινητική ενέργεια, σε ψυχρότερες περιοχές, είτε με τα φωνόνια τα οποία αποτελούν τα ενεργειακά κβάντα των ταλαντώσεων των ατόμων (θετικά ιόντα) του πλέγματος γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους.

Η μεταλλική λάμψη ερμηνεύεται με την απορρόφηση προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη μεταλλική επιφάνεια -όπου συγκρατούνται πιο χαλαρά από αυτά που βρίσκονται στο εσωτερικό- και αποδιέγερση αυτών με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας ορισμένου μήκους κύματος. Η αδιαφάνεια των μετάλλων στο ορατό φως οφείλεται στην κρυσταλλικότητά τους [9].

Λόγω των ισχυρών ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ του νέφους ηλεκτρονίων και των θετικών ιοντικών κέντρων στο κρυσταλλικό πλέγμα τα σημεία ζέσεως των μετάλλων είναι σχετικά υψηλά. Όσο πιο ισχυρός γίνεται ο μεταλλικός δεσμός, δηλαδή όσο αυξάνεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους, τόσο πιο μεγάλη ενέργεια, άρα και πιο υψηλή θερμοκρασία, απαιτείται για τη διάσπασή του.

Η ολκιμότητα των μεταλλικών υλικών οφείλεται στη δυνατότητα των ηλεκτρονίων σθένους να μετακινούνται ανάμεσα στα άτομα χωρίς να μοιράζονται μεταξύ ενός συγκεκριμένου ζεύγους και έτσι να εξασφαλίζεται η διατήρηση των ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων.

1.3. Το Νικέλιο

1.3.1. Γενικά

Το Νικέλιο αποτελεί το 5ο πιο κοινό στοιχείο στη Γη. Αποτελεί εξαιρετικά σημαντικό εμπορικό προϊόν καθώς έχει σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη, παραμερίζοντας σχεδόν όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα [11].

Γενικά, το νικέλιο είναι ένα στοιχείο το οποίο απαντάται κυρίως στη δομή θειούχων ανόργανων ενώσεων, οξειδίων και αλάτων [11]. Τα ορυκτά του που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι ο νικελίτης NiAs και η παραλλαγή του μιλλερίτης NiS, το αντιμονονικέλιο NiSb, ο αρσενονικελοπυρίτης (Ni,Fe)AsS, αντιμονονικελοπυρίτης NiSbS, ο χλωανθίτης (Ni,Co,Fe)As₂ ο ο πεντλανδίτης, (Ni,Fe)S κ.ά. Στη μεταλλική μορφή του αλλά και σε σιδηρούχα κράματα, το νικέλιο βρίσκεται σε μετεωρίτες [12].



Εικόνα 1.1: (α) νικελίτης (NiAs), (β) νικελιοπυρίτης (NiS), (γ) πεντλανδίτης (Ni,Fe)S [13],[14],[15].

Σήμερα, οι παγκόσμιες πηγές νικελίου εκτιμώνται γύρω στους 300 εκατομμύρια τόνους, με το 75% αυτών να μοιράζεται σε εννιά χώρες. Η Ινδονησία, οι Φιλιππίνες, η Βραζιλία, η Κούβα και η Νέα Καληδονία διαθέτουν λατεριτιτικά κοιτάσματα, η Νότια Αφρική, η Ρωσία και ο Καναδάς διαθέτουν θειούχα κοιτάσματα, ενώ στην Αυστραλία απαντώνται και οι δύο τύποι κοιτασμάτων. Επιπλέον, υπολογίζεται ότι υπάρχουν σημαντικά κοιτάσματα νικελίου στη θάλασσα. Τα οξίδια μαγγανίου που βρίσκονται στον πυθμένα βαθέων υδάτων περιέχουν σημαντική ποσότητα διάφορων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου και του νικελίου. Σύμφωνα με πρόσφατους υπολογισμούς, υπάρχουν περισσότεροι από 290 εκατομμύρια τόνοι νικελίου που περιέχονται σε τέτοια κοιτάσματα. Η ανάπτυξη τεχνολογιών εξόρυξης βαθέων υδάτων αναμένεται να διευκολύνει την πρόσβαση σε αυτούς τους πόρους στο μέλλον [16].

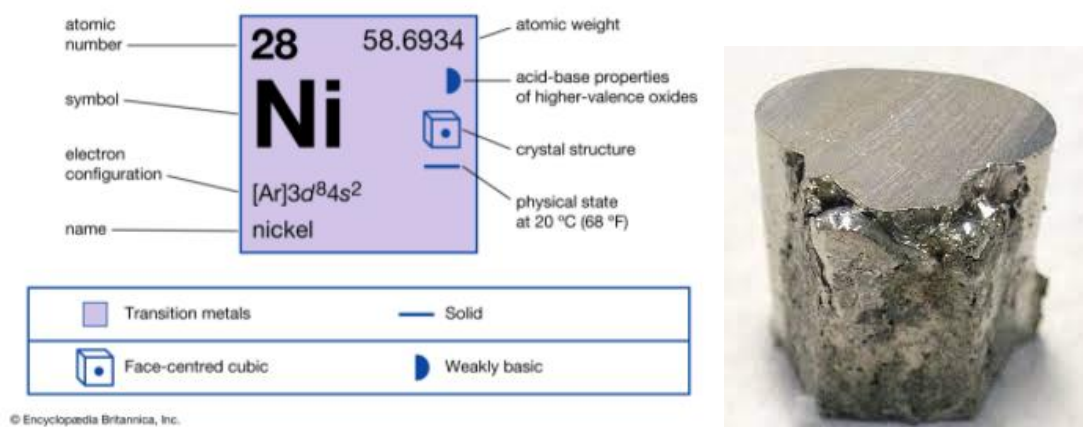
Αυτή τη στιγμή, μεταλλεύματα που περιέχουν νικέλιο εξορύσσονται σε περισσότερες από 25 χώρες παγκοσμίως. Οι χώρες της Ασίας του Ειρηνικού Ωκεανού (Ινδονησία, Φιλιππίνες, Ρωσία, Αυστραλία, Καναδάς) είναι υπεύθυνες για περισσότερο από το 70% της παγκόσμιας εξόρυξης νικελίου και λόγω της αφθονίας των αποθεμάτων τους η περιοχή αυτή αναμένεται να παραμείνει στην πρώτη γραμμή για την παραγωγή νικελίου στο μέλλον. Ωστόσο, σε μόλις δέκα χρόνια η Κίνα έχει αναχθεί σε παγκόσμιο ηγέτη στην παραγωγή νικελίου, με τους ετήσιους ρυθμούς ανάπτυξης να φτάνουν το 46% τα τελευταία χρόνια [16].

Στην Ελλάδα απαντώνται φτωχά λατεριτικά σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα, με μέση περιεκτικότητα σε νικέλιο 1%, τα οποία αποτελούν και τα μόνα κοιτάσματα νικελίου στην ΕΕ [12]. Με βάση δεδομένα που έχουν συλλεχθεί, από τη Γενική Μεταλλευτική και Μεταλλουργική Εταιρεία ΛΑΡΚΟ, οι ορυκτοί πόροι λατεριτικών σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων που υπάρχουν στον ελλαδικό χώρο υπερβαίνουν τους 240 εκατομμύρια τόνους και βρίσκονται κυρίως σε τρεις μεγάλες περιοχές στους νομούς Εύβοιας, Βοιωτίας και Καστοριάς [11].

1.3.2. Ιδιότητες Νικελίου

Το Νικέλιο (Ni) ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του Περιοδικού Πίνακα και έχει ατομικό αριθμό 28, το ατομικό βάρος είναι 58.71 g/mol, ενώ η πυκνότητά του 8.91 g/cm³. Η θερμοκρασία τήξης του είναι 1453 °C, η θερμοκρασία βρασμού του 2730 °C και αποτελεί μίγμα πέντε ισοτόπων. Κρυσταλλώνεται στο

εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (FCC) με σταθερά πλέγματος ίση με 0.352 nm και ατομική ακτίνα ίση με 0.152 nm [9],[17].



Σχήμα 1.6: Το Νικέλιο [18],[19].

Είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο που όταν υποστεί στίλβωση, αποκτά ισχυρή λάμψη. Επιπλέον, είναι ελατό και όλκιμο και σε θερμοκρασίες δωματίου είναι μαγνητικό και έχει ιδιότητες όμοιες με αυτές του χάλυβα. Διαθέτει καταλυτικές ιδιότητες και θεωρείται ανθεκτικό στη διάβρωση, καθώς δεν οξειδώνεται εύκολα στον αέρα ή σε άλλα αναγωγικά μέσα. Τέλος, είναι σκληρό όπως ο σίδηρος και ανθεκτικότερο αυτού. Οι παραπάνω ιδιότητες σε συνδυασμό με την καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, αλλά και τη δυνατότητα ανακύκλωσής του, καθιστούν το νικέλιο και τα κράματά του πολύτιμα εμπορεύσιμα αγαθά [11],[16],[19],[20].

1.3.3. Η Τοξικότητα του Νικελίου

Η τοξικότητα του συγκεκριμένου στοιχείου και των ανόργανων ενώσεών του είναι σημαντική, διότι προκαλούν αλλεργικές αντιδράσεις όπως είναι η δερματίτιδα λόγω επαφής με το νικέλιο, με το 2.5-5% του πληθυσμού να παρουσιάζει ευαισθησία στο μέταλλο. Επιπλέον, η έκθεση σε αυτό καθίσταται αναπόφευκτη, αφού το νικέλιο απαντάται είτε ως κραματικό στοιχείο είτε ως επιμετάλλωση σε πολλά καταναλωτικά προϊόντα, όπως κουμπιά, φερμουάρ, κοσμήματα, οικιακά σκεύη και συσκευές, σωλήνες κ.ά.

Ωστόσο, οι επιπτώσεις του μετάλλου αυτού είναι πιο επικίνδυνες για τους εργαζομένους στη βιομηχανία επεξεργασίας του νικελίου. Δύο προϊόντα που σχηματίζονται στις μονάδες παραγωγής του είναι η χημική ένωση διθειούχο τρινικέλιο (συστατικό της σκόνης), που μπορεί να προκαλέσει καρκίνο στους πνεύμονες, και το καρβονύλιο του νικελίου (πηκτικό υγρό), το οποίο προκαλεί είτε άμεση δηλητηρίαση είτε μακροχρόνιες επιπτώσεις στους πνεύμονες.

Στις βιομηχανίες επινικελώσεων και συγκόλλησης οι εργαζόμενοι που εκτίθενται σε διάφορες ενώσεις του νικελίου είναι δυνατόν να εκδηλώσουν σοβαρές βλάβες όπως

άσθμα, διάτρηση του διαφράγματος, χρόνιες μολύνσεις των ιγμορείων, αλλά και απώλεια όσφρησης.

Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως το νικέλιο που περιέχεται στα τρόφιμα και το νερό δεν θεωρείται επικίνδυνο και μικρές ποσότητες αυτού μπορούν να συμβάλλουν στην καλή ανθρώπινη υγεία [12].

1.3.4. Εφαρμογές Νικελίου

Το καθαρό νικέλιο, λόγω της αντοχής του στη διάβρωση, χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία και στη βιομηχανία τροφίμων. Συχνά, εφαρμόζεται και ως επένδυση από λεπτό φύλλο σε βάση από μαλακό χάλυβα για εξοικονόμηση πόρων [21].

Επιπλέον, το νικέλιο χρησιμοποιείται στα κράματα από τα οποία κατασκευάζονται τα νομίσματα ασημί χρώματος (χαλκονικέλιο-cupronickel, 75% Cu/25% Ni). Στη σύγχρονη εποχή το κράμα χαλκονικελίου για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε στο αμερικανικό cent το 1856. Ακόμη, από τον 3ο αι. π.Χ., οι Κινέζοι χρησιμοποιούσαν αυτό το κράμα για την κατασκευή σπαθιών και το ονόμαζαν λευκό χαλκό [9].

Σήμερα, με βάση το Σχήμα 1.8, η κύρια χρήση του νικελίου είναι στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα μέσω του κράματος του σιδηρονικελίου (Fe 20-40%/Ni 60-80%). Οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες είναι μη μαγνητικοί και περιέχουν 8.5% με 25% νικέλιο, το οποίο ενισχύει την αντιδιαβρωτική τους αντίσταση. Το σιδηρονικέλιο χρησιμοποιείται σε μια πληθώρα εφαρμογών όπως στην εφαρμοσμένη μηχανική, στις μεταφορές, στην ηλεκτρονική, στα κτίρια και τις κατασκευές, στα μεταλλικά αντικείμενα κ.ά., και συμβάλλει σε αποδοτικές τηλεπικοινωνίες, ασφαλείς μεταφορές, αποδοτική παραγωγή πετρελαίου και βενζίνης, καθώς και ασφαλή και αξιόπιστο ιατρικό εξοπλισμό. Τέλος, καθιστά δυνατή την παραγωγή πολύ χρήσιμων προϊόντων με μαγνητικές ιδιότητες, ηλεκτρονικές, ελεγχόμενης διαστολής, καταλυτικές και ιδιότητες σχετιζόμενες με την τεχνολογία των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών [11].



Σχήμα 1.7: Χρήσεις νικελίου [11].

Παρατηρείται ότι σημαντική ποσότητα νικελίου καταναλώνεται και για την παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων. Αυτού του είδους κράματα νικελίου είναι πολυάριθμα, αλλά δεν κατασκευάζονται σε μεγάλες ποσότητες, καθώς οι χρήσεις τους είναι αρκετά εξειδικευμένες. Το όνομα των περισσότερων κραμάτων νικελίου προκύπτει από τα στοιχεία που τα συγκροτούν και τα σημαντικότερα από αυτά είναι [12]:

- Χρωμονικέλιο (Ni+Cr)
- Inconel (Ni+Fe+Cr), είναι ανθεκτικό στην οξείδωση και τη διάβρωση, χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις γαλακτοκομίας και σε περιβάλλον υψηλών θερμοκρασιών.
- Permalloy (Ni+Fe), έχει μαγνητικές ιδιότητες και βρίσκει χρήση ως μαγνητικός πυρήνας σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές.
- Nichrome (Ni+Fe+Cr), διαφορετικό του Inconel, είναι ανθεκτικό στη διάβρωση, σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες και χρησιμοποιείται στα σύρματα αντιστάσεων.
- Hastelloy (Ni+Fe+Mo), είναι ανθεκτικό στα οξέα, με χρήση στη χημική βιομηχανία.
- Constantan (Ni+Cu), εμφανίζει σταθερή αντίσταση στο ηλεκτρικό ρεύμα σε όλες τις θερμοκρασίες.
- Invar (Ni+Fe), διαφορετικό του Permalloy, έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, χρησιμοποιείται στα πρότυπα μέτρων και σταθμών και στους διμεταλλικούς θερμοστάτες.
- Elinvar (Fe+Ni+Cr), διαφορετικό των Inconel και Nichrome, το μέτρο ελαστικότητάς του μεταβάλλεται απειροελάχιστα με τη θερμοκρασία και βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή ελατηρίων ρολογιών και οργάνων ακριβείας.
- Alnico (Al+Ni+Co), παρουσιάζει σιδηρομαγνητική συμπεριφορά και αποτελεί κράμα κατασκευής οπλισμού ηλεκτρομαγνητών.
- Χαλκονικέλιο/Cupronickel ή Alpaka (Ni+Cu), διαφορετικό του Constantan, έχει υψηλή αντοχή στη διάβρωση σε θαλασσινό περιβάλλον και για αυτό χρησιμοποιείται στην κατασκευή εξαρτημάτων που έρχονται σε επαφή με θαλασσινό. Ακόμη, χρησιμοποιείται και για την κατασκευή των νικελιούχων κερμάτων.
- Θερμοανθεκτικό Ni (Ni+Fe+Cr), διάφορο των Inconel και Nichrome.

Ένα μικρότερο ποσοστό του παραγόμενου νικελίου διατίθεται στην παραγωγή νικελιοχάλυβα, με περιεκτικότητα σε νικέλιο μέχρι και 7%, αυξάνοντας έτσι τη σκληρότητα και την ανθεκτικότητά του. Το κράμα αυτό βρίσκει εφαρμογές στην παρασκευή πυροσωλήνων και θωρακίσεων αρμάτων μάχης [12],[21].

Είναι σημαντικό να αναφερθεί η χρήση μεγάλων ποσοτήτων νικελίου σε ηλεκτρολυτικές και μη ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις με σκοπό την αντιδιαβρωτική προστασία χυτού χάλυβα και ψευδαργύρου, σιδηρούχων σκευών και διαφόρων υλικών, κυρίως οικιακής χρήσης. Είναι δυνατόν να αποτεθεί είτε μόνο του είτε σε συνδυασμό

με άλλα μέταλλα, καθώς εφαρμόζεται για διακοσμητικούς και λειτουργικούς σκοπούς και έτσι πρέπει να πληροί ποικίλες απαιτήσεις. Για παράδειγμα, κράμα νικελίου και αργύρου χρησιμοποιείται για επιμετάλλωση, δίνοντας επικαλύψεις καλύτερης ποιότητας από τις αντίστοιχες του απλού αργύρου. Επίσης, η απόθεση χημικού (μη ηλεκτρολυτικού) νικελίου χρησιμοποιείται ως εναλλακτική διαδικασία της σκληρής επιχρωμίσωσης, διότι καλύπτει επαρκώς τις απαιτήσεις για την προστασία κατά της φθοράς, διάβρωσης και τριβής.

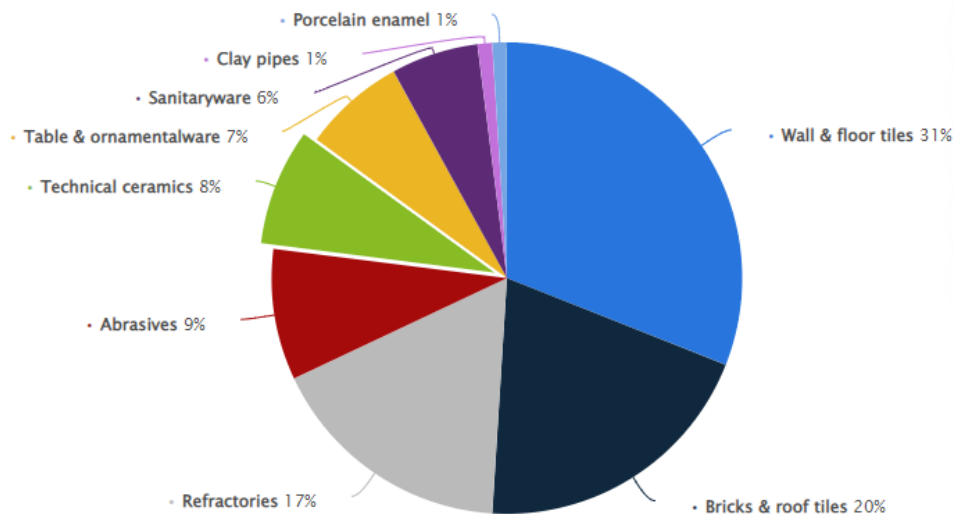
Επειδή σε λεπτό διαμερισμό διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές του όγκου του, το νικέλιο χρησιμοποιείται ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων στη παρασκευή λιπών, αλλά και για την ασφαλή μεταφορά υδρογόνου, ιδιαίτερα σε οχήματα που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο [9],[12],[21].

Τέλος, το νικέλιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή μπαταριών (μπαταρίες Ni-Cd), διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτημάτων ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών [20].

Κεφάλαιο 2: Κεραμικά Υλικά

2.1. Ορισμός

Τα κεραμικά υλικά είναι ανόργανες ενώσεις μεταξύ μεταλλικών και μη μεταλλικών στοιχείων, όπως άνθρακα (καρβίδια), οξυγόνο (οξειδία) και άζωτο (νιτρίδια) και είναι υλικά τα οποία έχουν υποστεί κάποια θερμική επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (πύρωση). Τα περισσότερα κεραμικά συστήματα είναι συστήματα οξειδίων, με την αλούμινα να είναι το κυρίαρχο υλικό στην κατηγορία των προηγμένων κεραμικών. Τα παραδοσιακά κεραμικά είναι κυρίως αργιλοπυριτικά, που αποτελούνται συνήθως από πολλές κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις. Το φάσμα της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης των κεραμικών είναι τεράστιο, για αυτό και περιλαμβάνουν ένα μεγάλο αριθμό υλικών που εμφανίζουν πολυποίκιλες ιδιότητες, βρίσκοντας χρήση σε πλήθος εφαρμογών [22]. Αυτό σημαίνει πως η βιομηχανία των κεραμικών κατέχει ένα μερίδιο πολλών δισεκατομμυρίων στη διεθνή οικονομία. Πιο συγκεκριμένα, οι πωλήσεις στην παγκόσμια αγορά ανέρχονται σε 100 δισεκατομμύρια ευρώ το χρόνο [23]. Μια γενική κατανομή της ετήσιας αγοράς κεραμικών υλικών στην Ευρώπη φαίνεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Κατανομή αγοράς κεραμικών υλικών στην Ευρώπη, για το έτος 2018 [24].

Γενικά, τα κεραμικά είναι σκληρά, άκαμπτα, ανθεκτικά και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη ψαθυρότητα. Συνήθως δεν είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού και είναι ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες και σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Ορισμένες εφαρμογές αυτών των υλικών είναι στα μαγειρικά σκεύη, ως κοπτικά εργαλεία, στα εξαρτήματα μηχανών όπου απαιτείται αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και σε φθορά, στην ιατρική και στη βιολογία, αλλά και στον τομέα των ηλεκτρονικών [22]. Μερικά από τα πιο συνήθη κεραμικά υλικά είναι το οξείδιο του

αλουμινίου ή αλούμινα (Al_2O_3), το διοξείδιο του πυριτίου ή πυρίτια (SiO_2) και το νιτρίδιο του πυριτίου (Si_3N_4) [2].

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μία νέα γενιά κεραμικών υλικών, αυτή των προηγμένων κεραμικών, τα οποία έχουν βελτιωμένες ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο στον τομέα των υψηλών θερμοκρασιών, των αερομεταφορών και των ηλεκτρονικών. Ακόμη, οι τεχνικές παραγωγής των κόνεων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των προϊόντων, αλλά και των ίδιων των τελικών προϊόντων, συνεχώς εξελίσσονται έτσι ώστε να γίνει δυνατή η μείωση ορισμένων μειονεκτημάτων των κεραμικών, όπως για παράδειγμα η ευθραυστότητά τους [22].

2.2. Δομή και Ιδιότητες Κεραμικών Υλικών

2.2.1. Δομή κεραμικών

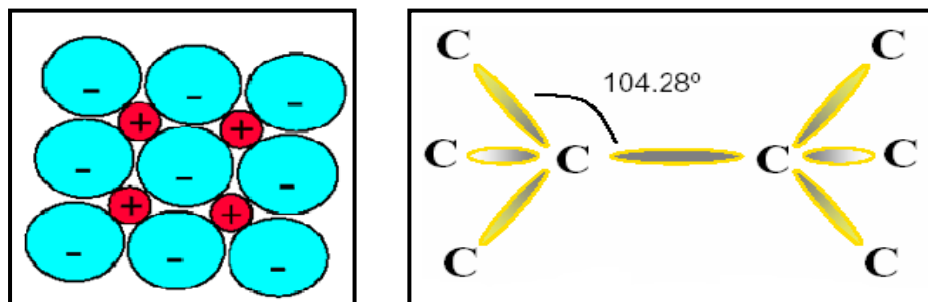
Τα κεραμικά υλικά μπορεί να είναι άμορφα (ύαλοι, τσιμέντο) μερικώς κρυσταλλικά ή κρυσταλλικά (ορυκτά, αλούμινα), ενώ πολύ συχνή είναι η δομή όπου μια κρυσταλλική φάση είναι διεσπαρμένη σε μια μη κρυσταλλική. Επειδή αποτελούνται από τουλάχιστον δύο στοιχεία, οι κρυσταλλικές δομές που δημιουργούν είναι σύνθετες. Οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν το κεραμικό υλικό είναι συνήθως ιοντικοί ή ομοιοπολικοί, ωστόσο πολλά κεραμικά εμφανίζουν συνδυασμό αυτών των δύο δεσμών, δηλαδή μεικτούς δεσμούς, όπου ο χαρακτήρας που επικρατεί εξαρτάται από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων. Έτσι, για μηδενική διαφορά ηλεκτραρνητικότητας επικρατεί ο ομοιοπολικός χαρακτήρας, για μεγάλη διαφορά επικρατεί ο ιοντικός και για ενδιάμεσες τιμές ο χαρακτήρας είναι μεικτός [2].

Τα ομοιοπολικά κεραμικά αποτελούν ενώσεις δύο αμέταλλων ή καθαρών στοιχείων, όπως η πυρίτια (SiO_2), το διαμάντι (C) και το πυρίτιο (Si). Σε αυτά, τα άτομα ενώνονται μέσω κοινών ζευγών ηλεκτρονίων της εξωτερικής τους στιβάδας (Σχήμα 2.2β). Η πιο συνηθισμένη δομή είναι η κυβική, είτε κρυσταλλική όπως είναι το ανθρακοπυρίτιο (β -SiC), είτε άμορφη όπως όλα τα εμπορικά γυαλιά, όπου η βασική δομική μονάδα είναι τετράεδρα SiO_4^{4-} [9].

Τα ιοντικά κεραμικά είναι ενώσεις μετάλλου-αμέταλλου που συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως. Οι κρυσταλλικές δομές των ιοντικών κεραμικών υλικών απαρτίζονται από ηλεκτρικά φορτισμένα ιόντα αντί για άτομα, τα θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα (κατιόντα) και τα αρνητικά φορτισμένα μη μεταλλικά ιόντα (ανιόντα). Κατά κανόνα τα κατιόντα είναι μικρότερα σε μέγεθος από τα ανιόντα και καθένα από αυτά προτιμούν να έχουν όσο το δυνατόν περισσότερα γειτονικά ανιόντα, και αντίστροφα. Επιπλέον, ο κρύσταλλος πρέπει να είναι ηλεκτρικά ουδέτερος και έτσι είναι απαραίτητο όλα τα θετικά φορτία των κατιόντων να αντισταθμίζονται από ίσο αριθμό αρνητικών φορτίων των ανιόντων. Σταθερές κρυσταλλικές δομές σχηματίζονται όταν κάθε κατιόν εφάπτεται με όλα τα ανιόντα που

το περιβάλλον και τα ανιόντα δεν εφάπτονται μεταξύ τους (Σχήμα 2.2) [2]. Με βάση το πλήθος των ιόντων, οι κρυσταλλικές δομές χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Κρυσταλλική δομή τύπου AX, όπου οι αριθμοί κατιόντων A και ανιόντων X είναι ίσοι, π.χ. NaCl, MgO.
- Κρυσταλλική δομή τύπου A_mX_p , όπου οι αριθμοί των δύο ιόντων δεν είναι ίσοι, π.χ. CaF₂, ThO₂.
- Κρυσταλλική δομή τύπου $A_mB_nX_p$, όπου οι κεραμικές ενώσεις έχουν περισσότερα από ένα είδη κατιόντων, π.χ. BaTiO₃.



Σχήμα 2.2: (α) Ιοντικός δεσμός, (β) Ομοιοπολικός δεσμός [9].

Ατέλειες

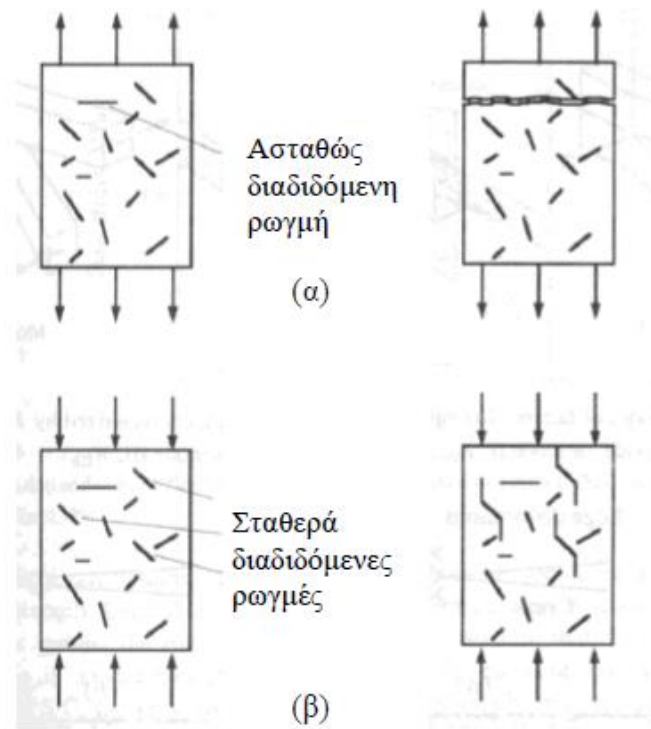
Στα κεραμικά στερεά, όπως και στα μέταλλα, παρουσιάζονται διάφορα είδη ατελειών. Αυτές μπορεί να είναι σημειακές, γραμμικές (διαταραχές), διεπιφανειακές (όρια κόκκων κτλ.) και ατέλειες όγκου (μικρορωγμές, πορώδες). Όσον αφορά τις ατέλειες μηδενικών διαστάσεων, είναι δυνατόν να συνυπάρχουν κενές πλεγματικές θέσεις και άτομα παρεμβολής. Επειδή τα κεραμικά υλικά αποτελούνται από τουλάχιστον δύο τύπους ιόντων, μπορεί να παρουσιάζονται κενές θέσεις και ιόντα παρεμβολής για καθένα από τα δύο είδη ιόντων. Ωστόσο, καθώς τα ανιόντα είναι σχετικά μεγάλα, είναι σχετικά δύσκολο να υπάρξουν ιόντα παρεμβολής. Ο λόγος που οι ατέλειες στα κεραμικά εμφανίζονται με αυτόν τον τρόπο ως ζεύγη, είναι γιατί πρέπει να διατηρούνται οι συνθήκες ηλεκτρικής ουδετερότητας. Οι συνηθέστεροι τύποι ατελειών είναι οι ατέλειες Frenkel και Schottky. Οι πρώτες περιλαμβάνουν ένα ζεύγος κενής πλεγματικής θέσης κατιόντος και ενός κατιόντος παρεμβολής. Οι δεύτερες αναφέρονται σε ένα ζεύγος κενής θέσης κατιόντος και ανιόντος. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις η ηλεκτρική ουδετερότητα του κρυστάλλου διατηρείται [2].

2.2.2. Ιδιότητες κεραμικών

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των κεραμικών είναι η μικροδομή, η φύση των δεσμών και το πορώδες τους. Γενικά, τα κεραμικά υλικά είναι ελαφριά λόγω της χαμηλής τους πυκνότητας, παρουσιάζουν υψηλή χημική σταθερότητα άρα και υψηλή αντοχή στη διάβρωση, και συνήθως αποτελούν καλούς μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος.

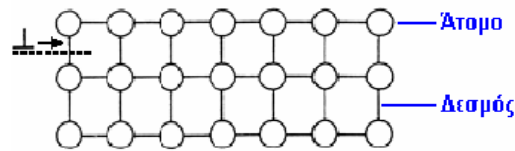
Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των κεραμικών είναι η μεγάλη αντοχή που παρουσιάζουν σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες από ό,τι τα μέταλλα, για αυτό και ένα μεγάλο μέρος της έρευνας βασίζεται στη δημιουργία κεραμικών με όλο και μεγαλύτερη μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμη, έχουν πολύ υψηλό σημείο τήξης (σε ορισμένες περιπτώσεις υπερβαίνουν και τους 3000 °C), κάτι που τα καθιστά πυρίμαχα υλικά και επομένως κατάλληλα για χρήση σε περιβάλλοντα όπου απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες, όπως είναι οι επενδύσεις κλιβάνων και οι θερμικές μηχανές. Η μεταφορά θερμότητας στα κεραμικά γίνεται κυρίως μέσω των φωνονίων, ενώ στα μέταλλα υπερτερεί η μετακίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο έχει και το πορώδες των υλικών, καθώς η θερμική αγωγιμότητα των αερίων είναι αμελητέα σε σχέση με αυτή των στερεών. Για τους παραπάνω λόγους τα κεραμικά έχουν μικρότερη θερμική αγωγιμότητα και αποτελούν καλούς θερμικούς μονωτές. Η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται και αύξηση της κινητικής ενέργειας των ατόμων, που σημαίνει αύξηση του πλάτους ταλάντωσης τους άρα και της μέσης απόστασης μεταξύ τους, το οποίο οδηγεί σε μικρές ή μεγάλες μεταβολές στις διαστάσεις του υλικού. Στα περισσότερα κεραμικά, λόγω των ισχυρών ομοιοπολικών και ιοντικών δεσμών, απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να απομακρυνθούν τα άτομα μεταξύ τους κατά μία δεδομένη απόσταση, επομένως τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από μικρούς συντελεστές θερμικής διαστολής. Ένας άλλος παράγοντας που καθορίζει την τιμή του συντελεστή είναι η πυκνότητα της δομής, καθώς όσο πιο αραιά διευθετημένα είναι τα άτομα τόσο διευκολύνεται η απορρόφηση ενέργειας χωρίς αύξηση των διαστάσεων του υλικού. Η θερμική αγωγιμότητα και ο συντελεστής θερμικής διαστολής ενός υλικού καθορίζουν την αντοχή του σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, καθώς όσο πιο εύκολα διαδίδεται η θερμότητα τόσο αποφεύγεται η απότομη τοπική θέρμανση, και όσο πιο μικρός ο συντελεστής τόσο ανθεκτικότερο το υλικό [22].

Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες, τα κεραμικά είναι ισχυρά και σκληρά υλικά με πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες την ψαθυρότητα και το υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Επομένως είναι δύσκαμπτα υλικά, που διατηρούν το μέγεθος και το σχήμα τους. Ακόμη, παρουσιάζουν κατά 8-20 φορές υψηλότερες αντοχές στη θλίψη από ό,τι στον εφελκυσμό. Μέσα στο υλικό υπάρχουν πολύ μικρές ατέλειες -όπως μικρορωγμές, εσωτερικοί πόροι, γωνίες κόκκων- οι οποίες λειτουργούν ως 'ενισχυτές τάσεων', δηλαδή αποτελούν σημεία όπου το μέγεθος μιας εφαρμοζόμενης εφελκυστικής τάσης ενισχύεται σημαντικά. Η συγκέντρωση τάσεων στο άκρο μιας τέτοιας ατέλειας είναι δυνατόν να προκαλέσει το σχηματισμό ρωγμής, η οποία με τη σειρά της μπορεί να διαδοθεί και να μεγαλώσει μέχρι το υλικό να αστοχήσει. Στην περίπτωση των θλιπτικών τάσεων, ωστόσο, η ύπαρξη ατελειών δεν έχει ενισχυτικό ρόλο. Κατά τον εφελκυσμό η αστοχία του κεραμικού οφείλεται στην ταχύτερη διάδοση της μεγαλύτερης ρωγμής που είναι κάθετη στη διεύθυνση εφελκυσμού (Σχήμα 2.3α), ενώ κατά τη θλίψη οι ρωγμές που είναι κάθετες στην διεύθυνση θλίψης κλείνουν και η θραύση προκαλείται από την αργή συνένωση πολλών ρωγμών, οι οποίες δημιουργούν μια ζώνη θραύσης (Σχήμα 2.3β) [22].



Σχήμα 2.3: Μηχανισμός θραύσης κεραμικού υλικού α) κατά τον εφελκυσμό, β) κατά τη θλίψη [22].

Γενικά, η ευκινησία των διαταραχών στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι θεμελιώδους σημασίας για τον καθορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Από αυτήν εξαρτώνται η αντοχή σε εφελκυσμό, η ψαθυρότητα και η σκληρότητα. Στα κεραμικά υλικά, οι ισχυροί ιοντικοί και ομοιοπολικοί δεσμοί εμποδίζουν την κίνηση των διαταραχών μέσα στο πλέγμα. Συγκεκριμένα, στα κεραμικά με ομοιοπολικούς δεσμούς, όπου τα ηλεκτρόνια συγκεντρώνονται στην περιοχή μεταξύ των ατόμων, για να μετακινηθεί η διαταραχή πρέπει να σπάσει πολύ ισχυρούς δεσμούς και έτσι η κίνηση της παρεμποδίζεται. Στην περίπτωση των ιοντικών κεραμικών, η κίνηση των διαταραχών δεν συναντά την ίδια δυσκολία σε όλες τις διευθύνσεις. Στις διευθύνσεις όπου τείνουν να πλησιάσουν ομώνυμα ιόντα οι διαταραχές είναι δύσκολο να προχωρήσουν λόγω απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων, ενώ σε αυτές όπου πλησιάζουν ετερόνυμα ιόντα, τα οποία έλκονται μεταξύ τους, η ολίσθηση των διαταραχών διευκολύνεται (Σχήμα 2.4).



Ομοιοπολικό κεραμικό



Ιοντικό κεραμικό

Σχήμα 2.4: Ολίσηση των διαταραχών στα ομοιοπολικά και ιοντικά κεραμικά υλικά [9].

Τέλος, τα κεραμικά υλικά είναι από τα σκληρότερα υλικά που υπάρχουν στη φύση. Η ιδιότητα αυτή τα καθιστά κατάλληλα για χρήση ως κοπτικά και λειαντικά εργαλεία με διάφορες μορφές, όπως σμυριδόπανα, πάστες κλπ. Ενδεικτικές τιμές της σκληρότητας διάφορων κεραμικών παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 2.1: Τιμές σκληρότητας μερικών κεραμικών υλικών [22].

Υλικό	Αριθμός σκληρότητας (Mohs)	Σκληρότητα Κnoop (kg/mm ²)
Τάλκης	1	20
Αλάτι	2	35
Ασβεστίτης	3	0
Φθορίτης	4	180
Απατίτης	5	450
Αστριος Κ	6	600
Χαλαζίας	7	1000
Τοπάζι	8	1500
α- Αλούμινα	9	2000
Καρβίδιο του τιτανίου	9+	2800
Καρβίδιο του βορίου	9+	3500
Διαμάντι	10	7000-8000

2.3. Ταξινόμηση Κεραμικών Υλικών

Στα αρχαία ελληνικά ο όρος «κεραμικό» υποδηλώνει ένα θερμικά κατεργασμένο, μέσω έψησης, υλικό που προέρχεται από αργιλικές πρώτες ύλες. Ωστόσο, σήμερα ο όρος αυτός συμπεριλαμβάνει ένα πολύ μεγαλύτερο πλήθος υλικών [22]. Έτσι, τα κεραμικά υλικά ταξινομούνται με βάση το πεδίο εφαρμογών τους σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα παραδοσιακά και τα προηγμένα κεραμικά.

Ο όρος «παραδοσιακό» δηλώνει κάτι συμβατικό, το οποίο συναντάται σε αφθονία στη φύση, κατεργάζεται εύκολα με χαμηλό κόστος και χρησιμοποιείται για πολλά χρόνια

σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών στην καθημερινή ζωή [25]. Στα παραδοσιακά κεραμικά ανήκουν αυτά που παρασκευάζονται από αργιλικά ή αργιλοπυριτικά ορυκτά (το προϊόν αυτών είναι διάφορα είδη πορσελάνης), τα πυρίμαχα και τα προϊόντα της υαλουργίας. Ακόμη, με βάση τον ορισμό των κεραμικών, σε αυτά ανήκει και το τσιμέντο, ωστόσο στην πράξη διαχωρίζεται από αυτά και μελετάται ξεχωριστά λόγω της τεχνολογικής του σημασίας. Τα υλικά αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται σε καθημερινές, «παραδοσιακές», εφαρμογές όπως στην αγγειοπλαστική, την οικοδομική (τούβλα, κεραμίδια), την υαλουργία (τζάμια, οικιακά σκεύη, φιάλες, σκεύη εργαστηρίου), σε εργαλεία κοπής και λείανσης (γυαλόχαρτα, σμυριδόπανα), σε επενδύσεις φούρνων και πολλές άλλες εφαρμογές.

Τα προηγμένα κεραμικά ονομάζονται έτσι καθώς εφαρμόζονται σε σύγχρονους τεχνολογικούς τομείς. Εμφανίστηκαν μετά το 1950, με την ανάπτυξη των νέων τεχνολογιών, και έκτοτε αναπτύσσονται συνεχώς. Προηγμένα κεραμικά αποτελούν τα οξειδία, καρβίδια, νιτρίδια, βορίδια, πυριτίδια και φθορίδια με πολύ λεπτή και καλά ελεγχόμενη μικροδομή, υψηλή χημική καθαρότητα και μικρό αριθμό φάσεων, συνεπώς και καλύτερες ιδιότητες σε σχέση με τα παραδοσιακά κεραμικά. Είναι υλικά αυξημένων απαιτήσεων με ειδικές προδιαγραφές και συνδυάζουν εξαιρετικές ιδιότητες όπως μηχανική αντοχή, μεγάλη σκληρότητα, εξαιρετική αντοχή σε φθορά και διάβρωση, αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, θερμομονωτικές ιδιότητες, μοναδικές μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και σχετικά μικρή πυκνότητα [25]. Τα κεραμικά αυτά διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Τα προηγμένα κεραμικά για μηχανικές, θερμικές, βιολογικές, χημικές, περιβαλλοντικές εφαρμογές και τα προηγμένα κεραμικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές. Τα κεραμικά της πρώτης κατηγορίας χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εξαρτημάτων μηχανών, βαλβίδων, κοπτικών εργαλείων, βιοϊατρικών εξαρτημάτων, κεραμικών βιοεμφυτευμάτων κλπ. Κατά τη χρήση τους υπόκεινται σε μηχανική καταπόνηση με ταυτόχρονη θερμική φόρτιση, παράλληλα οι ιδιότητες του υλικού αλλάζουν με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και την πάροδο του χρόνου. Είναι απαραίτητο, λοιπόν, να χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή, δυσθραυστότητα και αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς. αλλά και να διατηρούν αυτές τις μηχανικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα πιο συνήθη προηγμένα κεραμικά έχουν βάση την αλούμινα (Al_2O_3), τη ζirkονία (ZrO_2), το καρβίδιο του πυριτίου (SiC), το νιτρίδιο του πυριτίου (Si_3N_4) και τα SiAlONs. Ο κλάδος των ηλεκτρονικών κεραμικών είναι ο πιο αναπτυγμένος αντιπροσωπεύοντας το μεγαλύτερο τμήμα της παραγωγής προηγμένων κεραμικών. Τα ηλεκτρονικά κεραμικά συνήθως είναι οξειδία, ωστόσο αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία ενώσεων. Έτσι προκύπτουν πιεζοηλεκτρικά κεραμικά, κεραμικά με μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα που χρησιμοποιούνται σε αισθητήρες, υπεραγωγία και μαγνητικά κεραμικά, κεραμικοί πυκνωτές, κλπ. [9],[22].

Παρά τις εξαιρετικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα κεραμικά, είναι πολύ δύσκολο να αντικαταστήσουν ένα μέταλλο, το οποίο είναι πιο αξιόπιστο. Προκειμένου, λοιπόν, να παραχθεί ένα υλικό με όσο το δυνατόν καλύτερες ιδιότητες, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές δημιουργίας κεραμικών επικαλύψεων του μεταλλικού υλικού αντί

αντικατάστασή του. Ακόμη, έχουν αναπτυχθεί νέα σύνθετα υλικά τα οποία αποτελούνται από μεταλλικές μήτρες με ενσωματωμένα κεραμικά σωματίδια ή ίνες, που ενισχύουν τις μηχανικές ιδιότητες. Οι κεραμικές επικαλύψεις και τα σύνθετα υλικά ανήκουν στη κατηγορία των προηγμένων κεραμικών και αποτελούν αναπτυσσόμενους κλάδους.

Για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν ενισχυτικά νανοσωματίδια καρβιδίου του τιτανίου. Το καρβίδιο του τιτανίου (TiC) συγκαταλέγεται στα προηγμένα κεραμικά και οι ιδιότητές του περιγράφονται παρακάτω.

2.4. Καρβίδιο του Τιτανίου

Το καρβίδιο του τιτανίου (TiC) είναι ένα πολύ σκληρό πυρίμαχο κεραμικό υλικό, που μοιάζει με το καρβίδιο του βολφραμίου. Κρυσταλλώνεται στη δομή χλωριδίου του νατρίου, δηλαδή FCC δομή, και βρίσκεται σε μορφή γκρι σκόνης. Στη φύση συναντάται στη μορφή του πολύ σπάνιου ορυκτού khamrabaevite (Ti,V,Fe)C, που πήρε το όνομά του από τον γεωφυσικό Ibrahim Khamrabaevich Khamrabaeva και ανακαλύφθηκε το 1984. Όπως συναντάται στη φύση, οι κρύσταλλοι έχουν μέγεθος από 0.1 έως 0.3 mm [26].

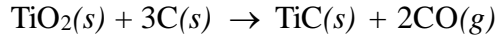
Το καρβίδιο του τιτανίου διαθέτει εξαιρετικές ιδιότητες. Η θερμοκρασία τήξης είναι στους 3140 °C (3420 K περίπου), έχει σκληρότητα 9 – 9,5 στην κλίμακα Mohs, μέτρο ελαστικότητας ίσο με 400 GPa και χαμηλή πυκνότητα ίση με 4.95 g/cm³. Ακόμη, είναι αδιάλυτο στο νερό και διαλυτό σε νιτρικό οξύ, σταθερό στον αέρα για θερμοκρασίες χαμηλότερες από 800 °C και διαβρώνεται σε θερμοκρασίες πάνω από 2000 °C, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει καλή αντίσταση σε φθορά. Τέλος, μπορεί να αντιδράσει με καθαρό οξυγόνο στους 1150 °C [27]-[29].



Σχήμα 2.5: Σκόνη TiC και η κρυσταλλική δομή του [26],[29].

Υπάρχουν πολλοί τρόποι για να παραχθεί σκόνη TiC και κάποιοι από αυτούς είναι οι παρακάτω.

1. Μέθοδος καρβοθερμικής αναγωγής, με τη χημική αντίδραση:



και σε θερμοκρασίες 1700-2100 °C. Χρησιμοποιείται μαύρος άνθρακας (κωκ) για την αναγωγή του TiO₂.

2. Άμεση ενανθράκωση, όπου σκόνη Ti αντιδρά με σκόνη C με βάση τη χημική αντίδραση $\text{Ti}(s) + \text{C}(s) \rightarrow \text{TiC}(s)$. Ωστόσο η χρήση αυτής της μεθόδου είναι περιορισμένη, διότι είναι δύσκολο να ελεγχθεί, είναι χρονοβόρα, τα αντιδρώντα συσσωματώνονται μεταξύ τους, κ.ά
3. Χημική εναπόθεση ατμών, όπου γίνεται αντίδραση μεταξύ των TiCl₄, H₂ και C. Η σκόνη που παράγεται με αυτή την τεχνική έχει αυστηρά όρια στην παραγωγή της, αλλά και στην ποιότητα της. Επιπλέον, λόγω του TiCl₄ και του προϊόντος, το HCl που περιέχεται σε αυτό είναι πολύ διαβρωτικό.
4. Μέθοδος sol – gel, η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή προϊόντων μικρών σωματιδίων μέσω ανάμειξης και διασποράς σε διάλυμα. Σαν μέθοδος έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως καλή χημική ομοιομορφία, μικρό μέγεθος σωματιδίων σκόνης και στενή κατανομή, λειτουργία σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες, για αυτό και είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική [29].

Το καρβίδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται κυρίως ως ενισχυτικό σωματίδιο για την παραγωγή σύνθετων υλικών με μεταλλική μήτρα λόγω της σκληρότητάς του, της χημικής αδράνειάς του, του υψηλού σημείου τήξης και της σταθερότητάς του. Τα σύνθετα αυτά χαρακτηρίζονται από καλή αντίσταση σε φθορά και σχετικά χαμηλό συντελεστή τριβής [30]. Επιπροσθέτως, εφαρμόζεται ως επιφανειακή επικάλυψη ανθεκτική στην τριβή σε μεταλλικά μέρη, όπως σε μαχαίρια και μηχανισμούς ρολογιών, αλλά και ως θερμομονωτική επίστρωση σε διαστημικά σκάφη για την επανείσοδό τους στην ατμόσφαιρα. Τέλος, χρησιμοποιούνται ευρέως ως βάση για σκληρά κράματα, τα οποία δεν περιέχουν βολφράμιο [29].

2.4.1. Νανοσωματίδια Καρβιδίου του Τιτανίου

Τα νανοσωματίδια καρβιδίου του τιτανίου (νανο-TiC) είναι σε μορφή μαύρης σκόνης με σφαιρική επιφάνεια, παρουσιάζουν στενή κατανομή μεγέθους και έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια. Είναι νανοσωματίδια υψηλής καθαρότητας με καλή αντίσταση στην τριβή, καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, χημική σταθερότητα και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Πρακτικά, είναι αδιάλυτα στο νερό και πολύ σταθερά παρουσία οξέων και οξειδωτικών, ωστόσο είναι διαλυτά σε μίγματα νιτρικού οξέος και υδροφθορικού οξέος. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (>1000 °C) αντιδρούν με τον αέρα προς σχηματισμό TiO και TiN. Είναι απαραίτητο η σκόνη να σφραγίζεται σε κενό και να φυλάσσεται σε δροσερό και ξηρό περιβάλλον και να μην έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα, καθώς η απόδοση διάχυσης και οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων επηρεάζονται από την υγρασία [31],[32].



Εικόνα 2.1: Σκόνη νανοσωματιδίων TiC [31].

Γενικά, τα νανοσωματίδια TiC είναι πιο αποτελεσματικά ως προς τις ιδιότητές τους και κατ' επέκταση στις εφαρμογές τους.

Η προσθήκη 1/10000 νανο-TiC μπορεί να μειώσει τη θερμοκρασία πυροσυσσώματωσης του κεραμικού καρβιδίου του τιτανίου κατά 200 °C και να βελτιώσει τους κεραμικούς κόκκους. Ακόμη, η ικανότητα λείανσής τους είναι συγκρίσιμη με αυτή του τεχνητού διαμαντιού, το οποίο συνεπάγεται σημαντική μείωση του κόστους. Επομένως, τα υλικά λείανσης που χρησιμοποιούν αυτού του είδους νανοσωματιδίων, λειαινούν πιο αποδοτικά, με μεγαλύτερη ακρίβεια και παρέχουν βελτιωμένο φινίρισμα στις επιφάνειες. Κυρίως χρησιμοποιούνται ως ενισχυτική φάση για την αποτελεσματική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας νανοςύνθετων υλικών με μεταλλική και κεραμική μήτρα. Βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή όλων των τύπων εργαλείων ανθεκτικών στη φθορά -συμπεριλαμβανομένων εργαλείων κοπής και ορισμένων εργαλείων με λειαντικές επιφάνειες- σε λειαντικά ρουλεμάν, στη σύνθεση προστατευτικών ή λειαντικών επικαλύψεων, ακόμη και για αγωγίμους σκοπούς. Τέλος, χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε κράματα, στην επικάλυψη ηλεκτροδίων γραφίτη κλιβάνων ηλεκτρικού τόξου, σε οπτικές και ενεργειακές εφαρμογές, σε βιοαισθητήρες, σε υπερπυκνωτές, σε χωνευτήρια τήξης μετάλλων και σε καλούπια [31],[32].



Εικόνα 2.2: Εφαρμογές των νανο- TiC [33].

Κεφάλαιο 3: Σύνθετα Υλικά

3.1. Ορισμός

Γενικά, σύνθετο υλικό (composite material) θεωρείται κάθε πολυφασικό υλικό το οποίο αποτελείται από δύο ή περισσότερα διακριτά υλικά, συνδυάζοντας τις ιδιότητες των επιμέρους συστατικών του με αποτέλεσμα να παρουσιάζει ανώτερες ιδιότητες από αυτά. Ένα κλασικό παράδειγμα σύνθετου υλικού είναι το ενισχυμένο πολυμερές με ίνες γυαλιού. Ακόμη, σύνθετα υλικά απαντώνται και στη φύση, όπως είναι το ξύλο, τα όστρακα και τα οστά. Αυτού του είδους τα υλικά αναπτύχθηκαν κατά τον 20ο αιώνα με τη σκόπιμη κατασκευή σχεδιασμένων και κατασκευασμένων πολυφασικών σύνθετων υλικών με σκοπό να ικανοποιήσουν τις σύγχρονες τεχνολογικές απαιτήσεις. Τα σύνθετα υλικά παρέχουν τη δυνατότητα σχεδιασμού μιας τεράστιας γκάμας υλικών με ασυνήθιστες ιδιότητες, τις οποίες δε διαθέτουν τα συμβατικά μέταλλα, κεραμικά και πολυμερή, και επομένως καθίστανται ως τα πλέον κατάλληλα για χρήση σε βιομηχανίες όπως η αεροδιαστημική, η υποβρύχια βιομηχανία, η εμβιομηχανική και οι μεταφορές. Τα περισσότερα σύνθετα έχουν αναπτυχθεί, και συνεχίζουν να εξελίσσονται, με σκοπό τη βελτίωση του συνδυασμού των μηχανικών χαρακτηριστικών των υλικών, όπως η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, η δυσθραυστότητα, η σκληρότητα κλπ. [1],[2].

3.2. Δομή και Ταξινόμηση των Σύνθετων Υλικών

Τα σύνθετα υλικά απαρτίζονται από δύο ή περισσότερα συστατικά διαφορετικής μορφής και χημικής σύστασης, τα οποία είναι αδιάλυτα μεταξύ τους στην περιοχή μεταξύ μικροσκοπικών και μακροσκοπικών μεγεθών. Η διασπορά του ενός συστατικού στο εσωτερικό του άλλου είναι ελεγχόμενη και διαχωρίζονται με μία διακριτή διεπιφάνεια. Συνήθως αποτελούνται από δύο συστατικά, τη μήτρα (matrix), η οποία είναι συνεχής και περιβάλλει τη δεύτερη φάση, τη φάση διασποράς ή ενίσχυσης (dispersion/reinforcement), που μπορεί να έχει τη μορφή κόκκων/σωματιδίων (particulates), ινών (fibres) ή πλακιδίων/στρωμάτων (laminars). Και οι δύο φάσεις μπορεί να είναι μεταλλικό, κεραμικό ή πολυμερικό υλικό. Το ενισχυτικό μέσο είναι αυτό που προσδίδει στο σύνθετο υλικό βελτιωμένες ιδιότητες, ενώ ο ρόλος της μήτρας είναι να συγκρατεί τη φάση διασποράς, να την προστατεύει από περιβαλλοντικές φθορές και προσβολές, να μεταβιβάζει σε αυτή τις μηχανικές τάσεις που ασκούνται συνολικά στο σύνθετο υλικό, να ανακόπτει τη διάδοση των ρωγμών και έτσι να εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της [2],[9],[21],[34]. Η επιλογή της κατάλληλης μήτρας γίνεται με βάση τη θερμοκρασία και το περιβάλλον χρήσης του σύνθετου υλικού. Επίσης, είναι απαραίτητο οι ιδιότητες των δύο φάσεων να είναι συμβατές και να υπάρχει καλή πρόσφυση μεταξύ τους. Τέλος, οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των συνιστωσών τους, το βαθμό διασποράς και της γεωμετρίας της διεσπαρμένης φάσης, δηλαδή το σχήμα, το μέγεθος, την κατανομή και τον προσανατολισμό τους [1],[2].

Η ταξινόμηση των σύνθετων υλικών γίνεται είτε με βάση το υλικό από το οποίο αποτελείται η μήτρα, είτε με τη μορφή της διεσπαρμένης φάσης. Σύμφωνα με το πρώτο κριτήριο διακρίνονται σε σύνθετα υλικά πολυμερικής (PMCs: Polymer Matrix Composites), κεραμικής (CMCs: Ceramic Matrix Composite) και μεταλλικής μήτρας (MMCs: Metal Matrix Composites). Αντίστοιχα, λαμβάνοντας υπόψη τη μορφή του μέσου ενίσχυσης, κατατάσσονται σε ινώδη σύνθετα (fibrous composites) όπου οι ίνες εμποτίζονται στο υλικό της μήτρας, σε στρωματικά σύνθετα (laminated composites) με επάλληλες στρώσεις υλικών, και σε σωματιδιακά/κοκκώδη σύνθετα (particulate composites) με διασκορπισμό των σωματιδίων/κόκκων στη μήτρα [21].

3.3. Σύνθετα Υλικά Μεταλλικής Μήτρας (MMCs)

Οι νέες τεχνολογικές βιομηχανίες, κυρίως αυτή της αεροναυπηγικής, απαιτούν χρήση υλικών ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες και διαβρωτικά περιβάλλοντα, τα οποία ταυτόχρονα παρουσιάζουν και διατηρούν αξιοσημείωτες μηχανικές ιδιότητες και έχουν μικρή πυκνότητα. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκαν τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας. Το μητρικό υλικό που χρησιμοποιείται είναι ένα μέταλλο ή κράμα μετάλλου το οποίο είναι ισοτροπικό, όλκιμο και συνήθως ελατό. Η παράμετρος που διαφοροποιεί τα MMCs μεταξύ τους είναι το είδος του μέσου ενίσχυσης, το οποίο μπορεί να είναι:

- Σωματίδια/κόκκοι (Particle Reinforced MMCs) με μέγεθος 1-40 μm , σε ποσοστό 5-40% κατ' όγκο στο εσωτερικό της μεταλλικής μήτρας.
- Διεσπαρμένα μικροσωματίδια (Dispersion Strengthened MMCs) με διάμετρο που κυμαίνεται μεταξύ 0.01 – 0.1 μm , ομοιόμορφα διεσπαρμένα στη μήτρα σε ποσοστό 1-15% κατ' όγκο.
- Συνεχείς ή ασυνεχείς ίνες και βελόνες (Fiber/Whisker Reinforced MMCs) μήκους 0.1-250 μm , σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 10-70% κατά όγκο [2],[9],[35],[36].

Τα μέσα ενίσχυσης υπό τη μορφή σωματιδίων που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι κυρίως τα καρβίδια, οξειδία, βορίδια και νιτρίδια διαφόρων μετάλλων (SiO_2 , Al_2O_3 , SiC , TiC , WC , κλπ) σωματίδια γραφίτη ή διαμαντιού και οργανικά πολυμερικά σωματίδια (PS, PTFE, κ.ά.) [37].

Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας εξαρτώνται από το κλάσμα όγκου της ενισχυτικής φάσης και από τις μεθόδους παρασκευής τους, καθώς αυτές καθορίζουν τη μικροδομή τους [21]. Γενικά, τα MMCs παρουσιάζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας (βελτιωμένη ακαμψία) και αντοχή σε εφελκυσμό, αντίσταση στην τριβή και στον ερπυσμό, υψηλό σημείο τήξης, χαμηλό συντελεστή διαστολής, αντίσταση στην υγρασία, στη διάβρωση, την ηλιακή ακτινοβολία, υψηλή ολκιμότητα και δυσθραυστότητα και αντοχή σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα επιμέρους συστατικά τους. Επιπλέον, είναι εύκολο να συγκολληθούν και να λειανθούν [36]. Σε αντίθεση με τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας, τα σύνθετα αυτής της κατηγορίας δεν είναι εύφλεκτα, αντιστέκονται στην υποβάθμισή τους από οργανικούς διαλύτες και χρησιμοποιούνται σε πιο υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο επειδή το κόστος των MMCs

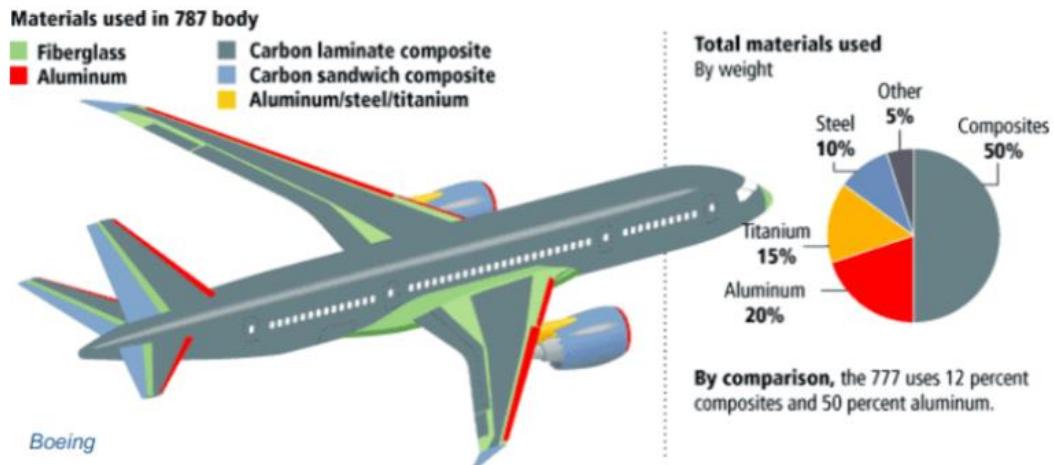
είναι αρκετά πιο υψηλό από των PMCs, η χρήση τους είναι εν μέρει περιορισμένη [2]. Χάρη στα παραπάνω χαρακτηριστικά τους βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροναυπηγική, στην παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, στην ηλεκτρονική, στις κατασκευές κ.ά.

Τα MMCs παράγονται από μια μεγάλη ποικιλία διαδικασιών παραγωγής οι οποίες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα την κατάσταση του μητρικού υλικού, δηλαδή αν το μέταλλο βρίσκεται σε υγρή / ημιστερεή κατάσταση ή σε στερεή. Επομένως διακρίνονται σε διεργασίες υγρής φάσης, που περιλαμβάνουν τις τεχνικές διασποράς (dispersion processes), τις τεχνικές διαποτισμού (impregnation processes), τις τεχνικές ψεκασμού (spraying processes) και τις αυτοκαταλυτικές τεχνικές (*in situ* processes) [38], και σε διεργασίες στερεής φάσης, που περιέχουν την κονιομεταλλουργία (powder metallurgy) και διέλαση (extrusion).

3.3.1. Σύνθετες Μεταλλικές Επικαλύψεις

Στην κατηγορία των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας ανήκουν και οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις (Metal Matrix Composites Deposits). Οι επικαλύψεις αυτές χρησιμοποιούνται με σκοπό κυρίως την προστασία της επιφάνειας συμπαγών υλικών από θερμικούς, διαβρωτικούς, τριβολογικούς και μηχανικούς παράγοντες, παρατείνοντας έτσι το χρόνο ζωής του. Η χρήση τους στη βιομηχανία αυξάνεται συνεχώς, καθώς παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα. Συγκεκριμένα, η αντικατάσταση και η επιδιόρθωση μόνο της σύνθετης επικάλυψης είναι πιο εύκολη από την αντίστοιχη του συμπαγούς υλικού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολύ αντίξοες συνθήκες λόγω των βελτιωμένων θερμομηχανικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων τους και τέλος, είναι ελαφρύτερα υλικά με μικρότερη πυκνότητα από τα μέταλλα που θα χρησιμοποιούνταν για την ίδια εφαρμογή [37].

Κάποιες από τις εφαρμογές τους είναι στην ηλεκτρονική, στη μηχανική επιφανειών, στην ηλεκτροχημική μετατροπή ενέργειας, στις μεταφορές, στην κατασκευαστική, στις υδροτουρμπίνες, στην αεροδιαστημική και την αυτοκινητοβιομηχανία, με τις τελευταίες δύο να παίζουν τον πιο καθοριστικό ρόλο στην αγορά των σύνθετων επικαλύψεων [39]. Χρησιμοποιούνται επίσης και ως αυτοκαθαριζόμενες, βιοσυμβατές και υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Στο μέλλον, αναμένεται περαιτέρω ανάπτυξη και χρήση σύνθετων επικαλύψεων προκειμένου να καλυφθούν οι όλο και αυξανόμενες απαιτήσεις των βιομηχανιών. Συγκεκριμένα, σημαντικότερο παράγοντα αποτελεί η βιομηχανία των μεταφορών όπου είναι αναγκαίες αντιδιαβρωτικές και αυτολιπαινόμενες επιφάνειες, αλλά και η βιομηχανία καυσίμων που απαιτεί επικαλύψεις με υψηλή χημική αντίσταση [40]-[42].



Εικόνα 3.1: Ποσοστό χρήσης σύνθετων υλικών στην αεροναυπηγική [43].

Η παραγωγή των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων επιτυγχάνεται με ποικίλους τρόπους, οι πιο βασικοί από αυτούς είναι η χημική απόθεση ατμών (chemical vapor deposition - CVD), η απόθεση ατμών από πλάσμα (plasma vapor deposition), η απόθεση με ψεκασμό τηγμένου μετάλλου (metal spray deposition), η συγκαταβύθιση (coprecipitation), η μηχανική ανάμιξη (mechanical mixing) [9], η εσωτερική οξείδωση (internal oxidation) [2],[21], η επιφανειακή κατεργασία με ακτίνες λέιζερ (laser melting deposition) [44] και η ηλεκτρολυτική απόθεση (electrodeposition).

Από τις παραπάνω τεχνικές, αυτή που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι η ηλεκτρολυτική απόθεση, καθώς έχει το χαμηλότερο κόστος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για την εγκατάσταση και λειτουργία της μεθόδου δεν είναι απαραίτητες υψηλές θερμοκρασίες ή κενό αέρος. Ακόμη, ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα είναι πως υπάρχει η δυνατότητα υψηλού ελέγχου των ηλεκτρολυτικών παραμέτρων και συνθηκών, με αποτέλεσμα την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων με συγκεκριμένη κρυσταλλική οργάνωση, δομή και μορφολογία, άρα και καθορισμένες ιδιότητες. Επιπρόσθετα, είναι δυνατή η επεξεργασία αντικειμένων πολύπλοκης γεωμετρίας, καθώς και η παραγωγή μεγάλης ποικιλίας σύνθετων επικαλύψεων με διαφορετικά είδη ενισχυτικών μέσων και ελεγχόμενου ομοιόμορφου πάχους [36]. Ακόμη, παρασκευάζονται λεπτά υμένια, πολυστρωματικές επικαλύψεις και επικαλύψεις κραματικής μήτρας [21]. Τέλος, στη βιομηχανία επιμεταλλώσεων δε χρειάζεται αλλαγή του ήδη υπάρχοντος εξοπλισμού και έτσι η ηλεκτρολυτική απόθεση πραγματοποιείται σχετικά εύκολα και άμεσα [21],[45].

Η έρευνα σχετικά με την ανάπτυξη σύνθετων μεταλλικών αποθεμάτων μέσω ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης αποσκοπεί στη βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων και έτσι εστιάζει σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις με αυξημένη σκληρότητα και αντοχή στις τριβές (dispersion hardened and abrasion resistant metallic composite coatings). Χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα σκληρά σωματίδια, όπως σωματίδια διαμαντιού, TiC, SiC, WC, Al₂O₃.

- Σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις με αυτολιπαινόμενες ιδιότητες (self-lubricating metallic composite coatings). Χρησιμοποιούνται σωματίδια γραφίτη, SiC, WC, MoS₂, PTFE, PCMF.
- Σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες (corrosion and oxidation resistant metallic composite coatings). Χρησιμοποιούνται σωματίδια SiC, SiO₂, Al₂O₃, BaSO₄, PTFE κ.ά. [36],[38].

3.4. Νανοσύνθετα Υλικά

Τα τελευταία χρόνια η επιστήμη των υλικών βιώνει μία επανάσταση με την ανάπτυξη των νανοσύνθετων υλικών, τα οποία αποτελούνται από σωματίδια μεγέθους νάνο ενσωματωμένα στην μήτρα του σύνθετου. Το μητρικό υλικό ενός νανοσύνθετου υλικού μπορεί να είναι μέταλλο, κεραμικό, πολυμερές, με τα τελευταία να είναι τα πιο συνηθισμένα.

Αυτή η νέα κατηγορία υλικών έχει αρκετά πιο βελτιωμένες ιδιότητες (ηλεκτρικές, μαγνητικές, μηχανικές, οπτικές, θερμικές, βιολογικές) από τα συμβατικά υλικά με ενισχυτικά μέσα, για αυτό και χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο στις σύγχρονες τεχνολογίες, όπως στην αποθήκευση ενέργειας, στις ανεμογεννήτριες, σε αθλητικό εξοπλισμό, στη βιομηχανία τροφίμων, στην αεροναυπηγική, στην αυτοκινητοβιομηχανία και στη μικροηλεκτρονική. Οι ιδιότητες ενός νανοσύνθετου υλικού καθορίζονται από το μέγεθος του σωματιδίου και την αύξηση του λόγου του εμβαδού της επιφάνειας προς τον όγκο του. Αυτά έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κβαντικών και επιφανειακών φαινομένων. Επιπλέον, εξαρτώνται από τις ιδιότητες του μητρικού υλικού, το σχήμα του νανοσωματιδίου, την περιεκτικότητά του και τα χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας μήτρας-νανοσωματιδίου [2].

Πολλές τεχνικές χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νανοσύνθετων υλικών, όπως η χημική και η φυσική απόθεση ατμών, η απόθεση από πλάσμα και η ηλεκτρολυτική συναπόθεση. Η τελευταία αποτελεί την πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σύγκριση με τις υπόλοιπες, όπως η καλή αναπαραγωγισιμότητα, η σχετικά ομογενής διασπορά των σωματιδίων και τα μειωμένα απόβλητα [45].

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας παρασκευάστηκαν σύνθετες επικαλύψεις μήτρας νικελίου με κεραμικά ενισχυτικά νανοσωματίδια καρβιδίου του τιτανίου, με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης.

3.5. Σύνθετες Μεταλλικές Επικαλύψεις Ni-TiC

Γενικά οι σύνθετες επικαλύψεις με μεταλλική μήτρα νικελίου βρίσκουν πλήθος εφαρμογών και είναι μία από τις συνηθέστερες χρησιμοποιούμενες επικαλύψεις στη βιομηχανία, λόγω της εξαιρετικής αντοχής σε φθορά και διάβρωση, αλλά και της υψηλής σκληρότητας που διαθέτουν. Τα τελευταία χρόνια έχουν επιτευχθεί σημαντικές εξελίξεις στις σύνθετες επικαλύψεις νικελίου, καθώς γίνεται χρήση σκληρών μικρο-

και νανο-σωματιδίων ως φάση ενίσχυσης, τα οποία προσδίδουν βελτιωμένες μηχανικές και τριβολογικές ιδιότητες στα εν λόγω αποθέματα. Συγκεκριμένα, έχουν παρατηρηθεί μεγαλύτερες τιμές σκληρότητας και υψηλότερες αντοχές σε διάβρωση και φθορά, ιδιότητες που καθιστούν αυτού του τύπου τις επικαλύψεις κατάλληλες για χρήση στη βιομηχανία βαφών, σε εργαλεία, σε εξαρτήματα αυτοκινήτων και οχημάτων, σε αρχιτεκτονικά γυαλιά, κ.ά. [46],[47].

Τα αποθέματα νικελίου που περιέχουν κεραμικά νανοσωματίδια, αποτελούν πιθανές επικαλύψεις για προστασία κατά της φθοράς σε εφαρμογές με πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Αξίζει να σημειωθεί πως τις τελευταίες δεκαετίες έχει αυξηθεί η χρήση ορισμένων κεραμικών νανοσωματιδίων, όπως Al_2O_3 , TiN, SiC, AlN, κ.ά., επειδή προσφέρουν εκπληκτικές μηχανικές και χημικές ιδιότητες για εφαρμογές στη βιομηχανία της μηχανικής και των καυσίμων [48].

Όσον αφορά συγκεκριμένα τις σύνθετες επικαλύψεις με ενισχυτικά νανοσωματίδια καρβιδίου του τιτανίου πρόσφατα έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον εξαιτίας της υψηλής τους σκληρότητας και της αντίστασης στη φθορά και τη διάβρωση. Οι εξαιρετικές αυτές ιδιότητες που διαθέτει το TiC μπορούν να βελτιώσουν τις ιδιότητες του Ni σε αξιοσημείωτο βαθμό, άρα και να επηρεάσουν τη συμπεριφορά του στις διάφορες εφαρμογές. Κυρίως χρησιμοποιούνται ως σκληρή επένδυση σε χαλύβδινα ρολά για μεταλλουργική χρήση (steel mill rolls) και ως επιστρώσεις σε καλούπια έγχυσης (injection molds), αλλά και σε επικαλύψεις κοπτικών εργαλείων στη μηχανική κατεργασία σκληρών υλικών [27][28][30][49][50]. Θεωρείται πως οι σύνθετες επικαλύψεις Ni-TiC αποτελούν μία πιθανή αντικατάσταση των αντίστοιχων WC-Co, λόγω των εξαιρετικών μηχανικών και φυσικών τους επιδόσεων ακόμη και σε υψηλή θερμοκρασία για πυρίμαχες, λειαντικές και δομικές εφαρμογές [28].

Η συναπόθεση των δύο υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με λέιζερ (laser fabrication, powder feeding laser cladding), με θερμό ή ψυχρό ψεκασμό (thermal spraying, cold gas spraying), με σπινθήρα πλάσματος (spark plasma sintering) και με ηλεκτρολυτική συναπόθεση που είναι και η επικρατέστερη [51]. Ωστόσο η διαθέσιμη βιβλιογραφία σχετικά με τις ηλεκτρολυτικές σύνθετες επικαλύψεις Ni/TiC είναι πολύ πρόσφατη και υπάρχουν περιορισμένες αναφορές σχετικά με το χαρακτηρισμό της ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων TiC στη μεταλλική μήτρα Ni [28],[52].

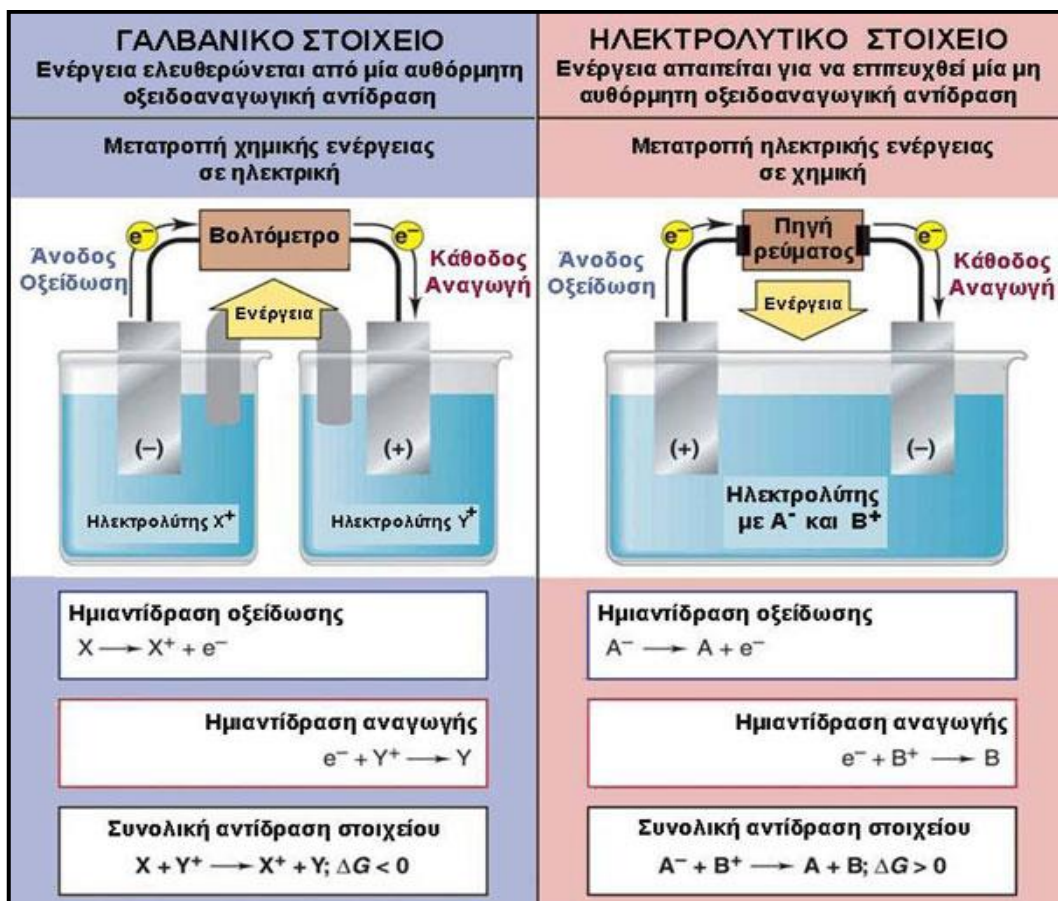
Κεφάλαιο 4: Βασικές Αρχές Ηλεκτρόλυσης

4.1. Βασικά Στοιχεία Ηλεκτροχημείας

Ηλεκτροχημεία είναι ο κλάδος της Φυσικοχημείας που ασχολείται με τη μελέτη φαινομένων όπου παράγεται ηλεκτρική ενέργεια μέσω χημικών αντιδράσεων ή προκαλούνται χημικές αντιδράσεις λόγω απορρόφησης ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτές οι αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ως ηλεκτροχημικά φαινόμενα και συνδέονται με τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων. Ουσιαστικά αυτά τα φαινόμενα αποτελούν άθροισμα δύο ημιαντιδράσεων που συμβαίνουν ταυτόχρονα, αυτή της οξείδωσης (ox) όπου ένα άτομο ή ιόν αποβάλλει ηλεκτρόνια, και αυτή της αναγωγής (red) όπου ένα άλλο άτομο ή ιόν προσλαμβάνει ηλεκτρόνια.

Τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα πραγματοποιούνται σε κατάλληλες διατάξεις, οι οποίες ονομάζονται ηλεκτροχημικά στοιχεία. Υπάρχουν δύο είδη τέτοιων διατάξεων, τα γαλβανικά στοιχεία και τα ηλεκτρολυτικά κελιά. Το γαλβανικό (ή βολταϊκό ή ηλεκτρικό) στοιχείο αποτελεί το περιβάλλον όπου παράγεται ηλεκτρική ενέργεια μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Αντίθετα, στο ηλεκτρολυτικό κελί (ή ηλεκτρολυτική κυψελίδα) καταναλώνεται ηλεκτρική ενέργεια και προκαλούνται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Γενικά, τα ηλεκτροχημικά στοιχεία αποτελούνται από δύο μέρη που ονομάζονται ημιστοιχεία, τα οποία είναι η άνοδος όπου πραγματοποιείται η ημιαντίδραση της οξείδωσης και η κάθοδος όπου συντελείται η αναγωγή. Σε καθένα από αυτά τα δύο ημιστοιχεία έρχονται σε επαφή χημικά είδη, μέσω του ηλεκτρολύτη, τα οποία περιέχουν ένα χημικό στοιχείο σε δύο διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες. Το σύστημα αυτό βρίσκεται σε ηλεκτρική επαφή με εξωτερικό κύκλωμα μέσω ηλεκτροδίων.



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση γαλβανικού και ηλεκτρολυτικού στοιχείου [9].

Μία βασική διαφορά μεταξύ των δύο διατάξεων είναι πως η άνοδος σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο αποτελεί το θετικό πόλο και η κάθοδος τον αρνητικό, ενώ στο γαλβανικό στοιχείο είναι ανάστροφα.

4.2. Ηλεκτρολυτικό Κελί και Ηλεκτρόλυση

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, στο ηλεκτρολυτικό κελί λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρόλυση είναι μία ηλεκτροχημική διαδικασία όπου απορροφάται ηλεκτρική ενέργεια με σκοπό την πρόκληση χημικών αντιδράσεων. Αυτό σημαίνει ότι οι ηλεκτρολύσεις που συμβαίνουν είναι μη αυθόρμητες διαδικασίες, σε αντίθεση με τις αντίστοιχες στα γαλβανικά στοιχεία.

Ένα ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από ένα δοχείο το οποίο περιλαμβάνει τον ηλεκτρολύτη (διάλυμα ή τήγμα). Μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό εμβαπτίζονται δύο ηλεκτρόδια, τα οποία συνδέονται μέσω μεταλλικών αγωγών με μία εξωτερική πηγή ηλεκτρικής ενέργειας και είναι συνήθως κατασκευασμένα από αδρανές μέταλλο (π.χ. Pt) ή από το μέταλλο που προέρχεται από την αναγωγή των κατιόντων του ηλεκτρολύτη. Μέσα στον εν λόγω ηλεκτρολύτη υπάρχουν ελεύθερα ανιόντα και κατιόντα.

Κλείνοντας το κύκλωμα, το ηλεκτρολυτικό λουτρό διαρρέεται από ρεύμα. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα έλκονται λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων και κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο, το οποίο αποτελεί την κάθοδο του ηλεκτροχημικού στοιχείου και σε αυτό συντελείται η ημιαντίδραση της αναγωγής. Παρομοίως, τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα κινούνται προς το θετικό ηλεκτρόδιο, δηλαδή στην άνοδο, και υφίστανται οξείδωση. Κατά τη διαδικασία της αναγωγής, θετικά φορτισμένα ιόντα προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα. Αντίστοιχα, αρνητικά φορτισμένα ιόντα αποβάλλουν ηλεκτρόνια κατά την οξείδωση με αποτέλεσμα την αποφόρτισή τους. Με αυτόν τον τρόπο προκύπτουν ουδέτερα άτομα, τα οποία μπορούν να ενωθούν, να αντιδράσουν με το νερό (αν πρόκειται για υδατικό διάλυμα) ή και με τα ηλεκτρόδια [21]. Αυτές οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην περιοχή γύρω από τα ηλεκτρόδια ή και στην επιφάνειά τους.

4.3. Νόμοι της Ηλεκτρόλυσης

Το 1833 ο Michael Faraday διατύπωσε τους δύο νόμους της ηλεκτρόλυσης, οι οποίοι καθιστούν δυνατή την ποσοτική περιγραφή του φαινομένου.

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο οι μάζες των υλικών που καταναλώνονται ή παράγονται στα ηλεκτρόδια είναι ανάλογες με το ηλεκτρικό φορτίο που διέρχεται από τον ηλεκτρολύτη. Σύμφωνα με το δεύτερο νόμο, οι μάζες των υλικών που παράγονται ή καταναλώνονται στα ηλεκτρόδια όταν διέρχεται ίδιο ηλεκτρικό φορτίο σε διαφορετικούς ηλεκτρολύτες είναι ανάλογες προς τα χημικά τους ισοδύναμα. Η παραπάνω πρόταση μεταφράζεται στα μαθηματικά με την εξής σχέση:

$$m = \frac{A}{n * F} * q = \frac{A}{n * F} * I * t$$

Όπου A το ατομικό βάρος του στοιχείου, n το φορτίο του ιόντος του στοιχείου, I η ένταση του ρεύματος (A), t ο χρόνος της ηλεκτρόλυσης (s), F η σταθερά του Faraday, (96500 C/mol) [53]. Ο παράγοντας $\frac{A}{n * F}$ ονομάζεται ηλεκτροχημικό ισοδύναμο και εκφράζει τη μάζα της εναποτιθέμενης ουσίας για ηλεκτρικό φορτίο ίσο με 1C.

Με βάση, λοιπόν, το δεύτερο νόμο συμπεραίνεται πως για συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό λουτρό, η ποσότητα της ύλης που καταναλώνεται/παράγεται είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου, δηλαδή της έντασης τους ρεύματος και του χρόνου ηλεκτρόλυσης (καθώς ισχύει η σχέση $q = I * t$). Επομένως, για την απόθεση ορισμένης ποσότητας υλικού (m) απαιτείται είτε μεγάλη ένταση (I) σε συνδυασμό με μικρό χρόνο (t), είτε μικρή ένταση σε συνδυασμό με μεγάλο χρόνο ηλεκτρόλυσης.

4.4. Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα – Διεπιφάνεια Ηλεκτροδίου-Ηλεκτρολύτη

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην περιοχή της ηλεκτροδιακής επιφάνειας. Στην ηλεκτροχημεία, ο όρος ηλεκτρόδιο περιγράφει το συνδυασμό ενός μεταλλικού αγωγού και ενός ιοντικού διαλύματος, καθώς η λειτουργία του

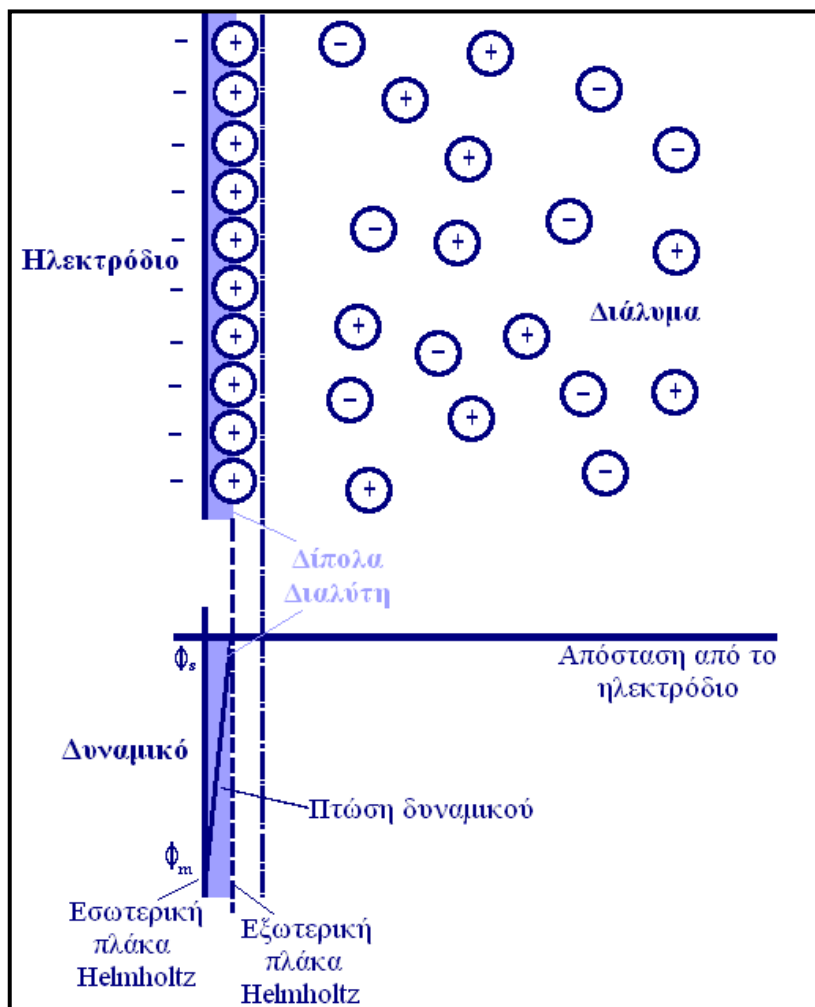
ηλεκτροδίου, σύμφωνα με το γενικό ορισμό του, ως τροφοδότη ηλεκτρικού ρεύματος προϋποθέτει την παρουσία ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Τα δύο αυτά υλικά έρχονται σε επαφή με εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στον ηλεκτρολύτη.

Σε συνθήκες ισορροπίας, χωρίς να έχουμε ροή ηλεκτρικού ρεύματος, στο εσωτερικό του ηλεκτρολυτικού διαλύματος κάθε ιόν αλληλεπιδρά με το περιβάλλον του με τον ίδιο τρόπο, ανεξάρτητα από τη θέση του μέσα στο διάλυμα, καθώς ο ηλεκτρολύτης είναι ομοιογενής. Επομένως, οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων και των ιόντων είναι ίδιες προς όλες τις κατευθύνσεις σε ολόκληρο τον κύριο όγκο του διαλύματος. Έτσι ο προσανατολισμός των διπόλων είναι τυχαίος και τα θετικά και αρνητικά φορτία είναι ισοκατανεμημένα με αποτέλεσμα να υπάρχει ηλεκτροουδετερότητα [54].

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα ιόν που βρίσκεται πολύ κοντά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή, όπου υπάρχει επαφή μεταλλικού ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη, οι δυνάμεις που ασκούνται στο εν λόγω ιόν είναι διαφορετικές από αυτές που ασκούνται σε ένα αντίστοιχο το οποίο βρίσκεται στον κύριο όγκο του ομοιογενούς ηλεκτρολύτη [55]. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι προφανής, αφού το ιόν αλληλεπιδρά τόσο με τα γειτονικά σωματίδια που το περιβάλλουν από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, όσο και με τα σωματίδια από τα οποία αποτελείται το ηλεκτρόδιο. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι οι δυνάμεις που ασκούνται σε κάθε ιόν είναι συνάρτηση της απόστασης του υπό εξέταση ιόντος από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Αυτή η εξάρτηση δύναμης – απόστασης επηρεάζει τη σύσταση του ηλεκτρολύτη και έτσι έχει ως συνέπεια την διαταραχή των ομοιόμορφων ιδιοτήτων του ηλεκτρολυτικού διαλύματος στην περιοχή της επαφής ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη. Η περιοχή αυτή ονομάζεται ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια ή ηλεκτροχημική (ή ηλεκτρική) διπλοστοιβάδα, ή απλώς διπλοστοιβάδα [54]. Ουσιαστικά είναι μία ετερογενής περιοχή που αποτελείται από μία περιοχή που εκτείνεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη σε επαφή με μία άλλη, η οποία με τη σειρά της εκτείνεται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς το εσωτερικό του. Γενικά, οι ιδιότητες και η σύνθεση και των δύο περιοχών διαφέρουν από τις αντίστοιχες που υπάρχουν στον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου [9].

Σε περίπτωση που τα ιόντα προσανατολιστούν έτσι ώστε περίσσεια θετικών ιόντων να βρίσκεται κοντά στη διπλοστοιβάδα, τότε ηλεκτρόνια του μεταλλικού ηλεκτροδίου προσανατολίζονται προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου με σκοπό να αντισταθμιστεί το θετικό φορτίο από τη μεριά του διαλύματος, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2. Λόγω του διαχωρισμού του φορτίου που δημιουργείται στην περιοχή, αναπτύσσεται μία διαφορά δυναμικού, ωστόσο η διεπιφάνεια ως σύνολο είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Η διεπιφανειακή διαφορά δυναμικού ή ηλεκτροδιακό δυναμικό ($\Delta\Phi_M = \Phi_M - \Phi_S$, με Φ_M το δυναμικό του μετάλλου και Φ_S το δυναμικό του διαλύματος) είναι της τάξης του 1 V και το μήκος της διπλοστοιβάδας της τάξης των 0,1 nm. Με βάση τη σχέση $E = -\frac{\partial\Phi}{\partial x}$ συμπεραίνεται ότι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι αρκετά μεγάλη, της τάξης 10^7 V/cm. Τα παραπάνω είναι καθοριστικής σημασίας, καθώς επηρεάζουν την

ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτροχημικό σύστημα [54]-[56].



Σχήμα 4.2: Διπλοστοιβάδα Helmholtz και πτώση δυναμικού κατά μήκος της διπλοστοιβάδας [57].

Έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα για την περιγραφή της δομής της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, όπως αυτά των Helmholtz, Gouy–Charman, Stern κ.ά. Το πιο απλό από αυτά είναι το μοντέλο Helmholtz (1879). Σύμφωνα με αυτό, η ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ηλεκτρικός πυκνωτής με παράλληλους οπλισμούς με ίσα και αντίθετα φορτία (στοιβάδα Helmholtz). Η μία πλάκα του πυκνωτή ταυτίζεται με το νοητό επίπεδο που περνά από το κέντρο των φορτίων στην επιφάνεια του μετάλλου και ονομάζεται εσωτερικό επίπεδο Helmholtz, ενώ η άλλη με το νοητό επίπεδο που περνά από το κέντρο των ιόντων στο διάλυμα που είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις και λέγεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz [21]. Ουσιαστικά αυτό που συμβαίνει είναι ότι το επιφανειακό φορτίο του ηλεκτροδίου έλκει ηλεκτροστατικά πάνω στην επιφάνειά του μία στοιβάδα αντίθετα φορτισμένων ιόντων, με σκοπό την εξουδετέρωση της περίσσειας φορτίου του μετάλλου. Οι οπλισμοί απέχουν μεταξύ τους μόλις λίγα

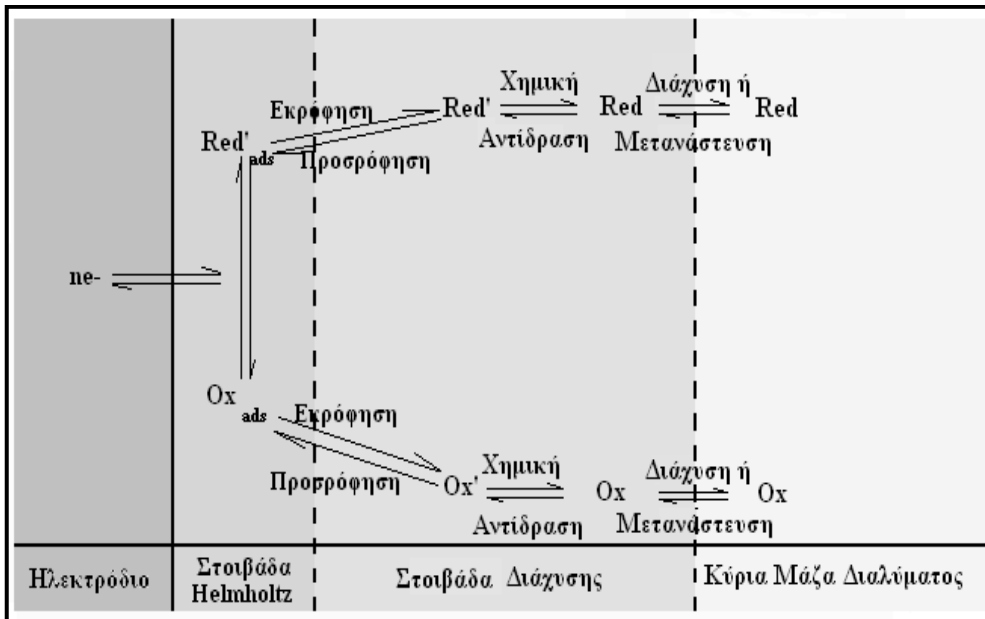
Angstroms (\AA), και η πτώση δυναμικού κατά μήκος της στοιβάδας Helmholtz είναι γραμμική όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2 [9],[58].

Καθώς πλησιάζουμε τον κύριο όγκο του διαλύματος από την ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα σταδιακά επικρατεί απόλυτη ηλεκτροουδετερότητα. Ανάμεσα σε αυτές της περιοχές μεσολαβεί μία περιοχή που ονομάζεται στοιβάδα διάχυσης (diffusion layer). Σε αυτή επικρατούν ιόντα με φορτίο αντίθετο προς αυτό του ηλεκτροδίου (Σχήμα 4.3), και το πάχος της εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος, για αραιά διαλύματα φτάνει τις μερικές εκατοντάδες Angstroms [54]-[57],[59].

4.5. Τρόποι Μεταφοράς Μάζας-Διάχυση

Με βάση τη συνολική ηλεκτροδιακή δράση $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, η αναγωγή της οξειδωμένης κατάστασης (Ox), που είναι διαλυμένη στον ηλεκτρολύτη, σε ανηγμένη κατάσταση (Red), η οποία είναι επίσης διαλυτή, πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς διαδικασιών όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3. Τα κύρια στάδια της ηλεκτροδιακής αντίδρασης είναι τα παρακάτω.

1. *Μεταφορά μάζας των Ox και Red με διάχυση ή μετανάστευση από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολύτη, και αντίστροφα μέσω του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου ή/και με εξαναγκασμένη ροή λόγω κίνησης του ηλεκτρολύτη. Η κίνηση του ηλεκτρολύτη επιτυγχάνεται είτε με ανάδευση του διαλύματος (μαγνητική, μηχανική, δόνηση) είτε με κίνηση του ηλεκτροδίου της καθόδου (περιστροφή).*
2. *Διάφορες ομοιογενείς ή ετερογενείς χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη στοιβάδα διάχυσης πριν ή μετά την κύρια ηλεκτροδιακή δράση, όπως ισομεριώσεις, διμερισμοί, πρωτονιώσεις κ.ά.*
3. *Φυσικές ή φυσικοχημικές διεργασίες που γίνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στο εσωτερικό της στοιβάδας Helmholtz. Μερικές από αυτές τις διεργασίες είναι η προσρόφηση και εκρόφηση αντιδρώντων και προϊόντων, η ηλεκτροδιάλυση και η ηλεκτροαπόθεση του ηλεκτροδιακού υλικού, ο σχηματισμός και η αποικοδόμηση στρώσεων ή επικαλύψεων αδιάλυτων συστατικών κ.ά.*
4. *Η κύρια αντίδραση μεταφοράς φορτίου.*

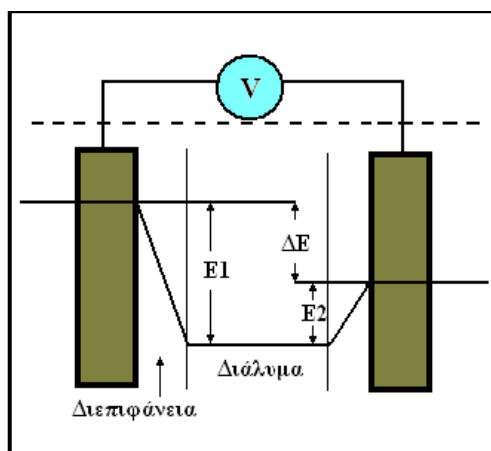


Σχήμα 4.3: Παραστατική πορεία μίας γενικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης [9].

Η ταχύτητα του συνολικού ηλεκτροχημικού φαινομένου καθορίζεται από την ταχύτητα της πιο αργής από τις παραπάνω διεργασίες, με τον πιο καθοριστικό ρόλο να τον παίζει η μεταφορά μάζας για τις περισσότερες περιπτώσεις [55],[56],[59]-[61].

4.6. Ηλεκτρόδιο Αναφοράς

Η μέτρηση της απόλυτης τιμής του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου είναι πρακτικά αδύνατη. Συνεπώς, για το σύνολο των ηλεκτροχημικών εφαρμογών, τοποθετείται στο ηλεκτρολυτικό κελί και ένα τρίτο ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode), με σκοπό να προσδιορίζεται η σχετική, ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, τιμή του δυναμικού ηλεκτροδίου, αντί της απόλυτης τιμής του. Πειραματικά, προσδιορίζεται η διαφορά δυναμικού του ολόκληρου στοιχείου, ενώ οι απόλυτες τιμές των επιμέρους δυναμικών παραμένουν άγνωστες [9].



Σχήμα 4.4: Σχηματική απεικόνιση του δυναμικού των επιμέρους ηλεκτροδίων ενός ημιστοιχείου και της διαφοράς δυναμικού, ΔE , ενός στοιχείου [9].

4.7. Υπέρταση

Έχει αποδειχθεί ότι για να εκδηλωθεί το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης, η εφαρμοζόμενη τάση στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη μίας ορισμένης τιμής, η οποία ονομάζεται τάση απόθεσης ή διάσπασης.

Μετά την έναρξη του φαινομένου, οι μικρές ποσότητες των υλικών που αρχίζουν να αποτίθενται στα δύο ηλεκτρόδια δημιουργούν γαλβανικό στοιχείο, το οποίο εμφανίζει δυναμικό αντίθετο από την τάση που εφαρμόζεται εξωτερικά. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται πόλωση των ηλεκτροδίων, και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων στην περιοχή των ηλεκτροδίων γίνεται πιο έντονο το φαινόμενο. Η πόλωση περιορίζεται με τη μείωση της πυκνότητας του ρεύματος ή την αύξηση της θερμοκρασίας του λουτρού ή την ανάδευση του λουτρού, έτσι ώστε να μειώνεται ο αριθμός των ιόντων που συγκεντρώνονται γύρω από τα ηλεκτρόδια. Επομένως, για να ξεκινήσει η ηλεκτρόλυση είναι απαραίτητο η εφαρμοζόμενη τάση να είναι μεγαλύτερη και από αυτό το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που δημιουργείται.

Ακόμη, μόλις ηλεκτρικό ρεύμα αρχίσει να διαρρέει την κυψελίδα εμφανίζεται πτώση τάσης, η οποία ασκείται στους πόλους της ηλεκτρολυτικής διάταξης. Η πτώση αυτή οφείλεται κυρίως στο φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων και στην ωμική πτώση τάσης, η οποία εμφανίζεται κατά τη δημιουργία αγώγιμων στρωμάτων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

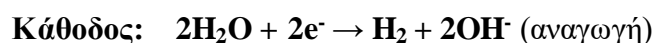
Συμπερασματικά, η τάση που πρέπει να εφαρμοστεί μεταξύ ανόδου και καθόδου θα πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με το άθροισμα των παραπάνω, δηλαδή το άθροισμα της τάσης απόθεσης, της πόλωσης και της πτώσης τάσης. Η διαφορά ανάμεσα στη θεωρητική τάση απόθεσης και στην πραγματική εφαρμοζόμενη τάση ονομάζεται υπέρταση (electrode overpotential/overvoltage) [53].

Η υπέρταση ηλεκτροδίου είναι αρνητική για τις αναγωγικές ή καθοδικές ημιαντιδράσεις (καθοδική υπέρταση) και θετική για τις οξειδωτικές ή ανοδικές ημιαντιδράσεις (ανοδική υπέρταση). Η τιμή της εξαρτάται από τη φύση και το είδος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, την πυκνότητα του ρεύματος και τη θερμοκρασία. Στην περίπτωση της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης διακρίνονται τέσσερα διαφορετικά ήδη υπέρτασης, ανάλογα με τις διαδικασίες που διέπουν την κινητική των ηλεκτροδιακών δράσεων. Συγκεκριμένα η υπέρταση διάχυσης η_d , η υπέρταση αντίδρασης η_r , η υπέρταση ηλεκτροκρυστάλλωσης η_e και η υπέρταση κύριας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, η_{ct} . Τέλος υπάρχει και η υπέρταση αντίστασης ή ωμική υπέρταση η_R , η οποία αποτελεί έκφραση της πτώσης τάσης εκτός της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου–ηλεκτρολύτη. Αυτή, σε αντίθεση με τα άλλα είδη υπέρτασης ακολουθεί το νόμο του Ohm. Η συνολική υπέρταση, η , είναι το άθροισμα των επιμέρους υπερτάσεων σε κάθε ηλεκτρόδιο [21],[60],[61].

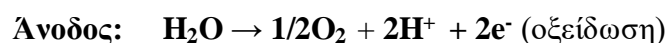
4.8. Ηλεκτρόλυση νερού

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω για να πραγματοποιηθεί μία ημιαντίδραση οξείδωσης ή αναγωγής απαιτείται η τάση απόθεσης του ιόντος. Σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει διαφορετικά κατιόντα με την επιβολή τάσης θα κινηθούν όλα από την κάθοδο, ωστόσο στην επιφάνειά της αποφορτίζονται και αποτίθενται πρώτα εκείνα με τη μικρότερη τάση απόθεσης. Αν υπάρχουν κατιόντα που έχουν τάση απόθεσης μεγαλύτερη από την ασκούμενη τάση, δε θα είναι δυνατή η εναπόθεσή τους.

Στη συνήθη περίπτωση που έχουμε υδατικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα τα μόρια νερού είναι δυνατόν να αναχθούν ή να οξειδωθούν σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



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



και ένα μόριο νερού αποβάλλει δύο ηλεκτρόνια και παράγεται αέριο οξυγόνο και ιόντα υδρογόνου. Συμπερασματικά, αν η ηλεκτρική τάση που χρειάζονται τα ιόντα του διαλύματος για να αναχθούν ή να οξειδωθούν είναι μεγαλύτερη από αυτήν που χρειάζονται τα μόρια του νερού, τότε πρώτα ανάγονται ή οξειδώνονται τα μόρια του νερού.

Κεφάλαιο 5: Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μετάλλων – Ni

5.1. Επιμεταλλώσεις

Επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας που έχει ως στόχο την απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Οι επιμεταλλώσεις χρησιμοποιούνται για την προστασία των υλικών από τη διάβρωση, για την αισθητική βελτίωση της εμφάνισής τους, για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους (π.χ. σκληρότητα, αντοχή στην τριβή, στιλπνότητα, κ.λπ.), την αποκατάσταση των αρχικών διαστάσεων φθαρμένων αντικειμένων, κ.ά. Βρίσκουν εφαρμογή σε πολλά πεδία όπως στην ηλεκτρονική, στη μηχανολογία, στις διακοσμητικές τέχνες, στην οπτική, στην τεχνολογία τροφίμων, την πυρηνική τεχνολογία, τη βιοϊατρική κ.ά.

Έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι μεταλλικών επικαλύψεων και ταξινομούνται σε τέσσερις βασικές τεχνικές:

- i. Ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις (electrodeposition ή electroplating)
- ii. Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων ή κραμάτων (hot dipping)
- iii. Επιμεταλλώσεις με χημικές μεθόδους (electroless deposition).
- iv. Επιμεταλλώσεις σε συνθήκες κενού (vacuum deposition). Οι τεχνικές αυτής της κατηγορίας διακρίνονται σε φυσικές (Physical Vapor Deposition, PVD) και σε χημικές (Chemical Vapor Deposition, CVD).

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου γίνεται με βάση τη φύση του υλικού του υποστρώματος, αλλά και του υλικού εναπόθεσης, καθώς επίσης και με τη μεταξύ τους συνάφεια. Ακόμη, σημαντικό ρόλο παίζουν οι συνθήκες λειτουργίας, η προκατεργασία του υποστρώματος, ο βαθμός καθαρότητας, ο απαιτούμενος εξοπλισμός και οι πρώτες ύλες, η ταχύτητα και το συνολικό κόστος της διαδικασίας, η ασφάλεια της μεθόδου, οι ρύποι προς το περιβάλλον, καθώς και οι επιθυμητές ιδιότητες των επιμεταλλωμένων υλικών.

5.2. Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μετάλλων

Ως ηλεκτρολυτική επικάλυψη μετάλλου ονομάζεται η δημιουργία στρώματος μετάλλου ή κραμάτων πάνω σε κατάλληλα κατεργασμένη επιφάνεια μέσω του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Παραδείγματα ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων είναι η επινικέλωση, η επιχρωμίωση, ή επιχάλκωση, η επιψευδαργύρωση, η επικασσιτέρωση και οι επιμεταλλώσεις με ευγενή μέταλλα. Συνήθως οι επιφάνειες όπου γίνονται οι επικαλύψεις είναι μεταλλικές και είναι απαραίτητη η κατάλληλη κατεργασία τους πριν επιμεταλλωθούν. Η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης αποτελεί την πιο συνηθισμένη μέθοδο βιομηχανικής επιμετάλλωσης και χρησιμοποιείται κυρίως για διακοσμητικούς λόγους, (λαμαρίνες, προφυλακτήρες αυτοκινήτων, σκεύη οικιακής χρήσης, κοσμήματα κ.ά.), για την προστασία των μεταλλικών αντικειμένων από χημικές δράσεις και μηχανικές καταπονήσεις (σε ηλεκτρικές συσκευές, πολεμικό

υλικό, μηχανολογικό εξοπλισμό κ.ά.), για να αποκτήσουν οι επιφάνειες συγκεκριμένες ιδιότητες (ηλεκτρικές ή μαγνητικές ιδιότητες κ.ά.) [53]. Τα βασικότερα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής είναι ότι έχει χαμηλό κόστος, δεν απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες, δίνει μεγάλη ποικιλία επικαλύψεων με προκαθορισμένες ιδιότητες και παρέχει τη δυνατότητα παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων.

Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις πραγματοποιούνται στις ηλεκτρολυτικές κυψελίδες, οι οποίες περιέχουν, ανάλογα με το είδος της επιμετάλλωσης, κατάλληλο διάλυμα, που ονομάζεται λουτρό ή μπάνιο. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι υδατικό διάλυμα ενός άλατος του μετάλλου, M, που πρόκειται να αποθεθεί. Μέσα στο λουτρό εμβαπτίζονται δύο ηλεκτρόδια, ένα ανοδικό και ένα καθοδικό, τα οποία συνδέονται με το θετικό και αρνητικό πόλο, αντίστοιχα, μιας πηγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος εξασφαλίζεται με τα ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα.

Το καθοδικό ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode, WE) αποτελεί την προς επιμετάλλωση επιφάνεια ή αλλιώς υπόστρωμα (substrate). Με εφαρμογή κατάλληλης εξωτερικής τάσης, E, τα μεταλλικά ιόντα M^{n+} οδηγούνται στην κάθοδο και ανάγονται προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια με βάση την αντίδραση:



Έτσι μεταλλικά κατιόντα αποφορτίζονται, μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα και ενώνονται προς σχηματισμό της μεταλλικής επικάλυψης πάνω στην κάθοδο.

Τα ανιόντα του άλατος οδηγούνται μέσω του ηλεκτρικού πεδίου στην άνοδο και αποβάλλοντας ηλεκτρόνια οξειδώνονται και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα με βάση την αντίδραση:



Το ανοδικό ηλεκτρόδιο ή ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter Electrode, CE) μπορεί να είναι είτε αδρανές είτε να αποτελείται από το μέταλλο από το οποίο παρασκευάζεται το απόθεμα. Στην περίπτωση όπου αποτελείται από το μέταλλο M, η άνοδος οξειδώνεται και τροφοδοτεί διαρκώς το ηλεκτρολυτικό λουτρό με κατιόντα του μετάλλου M^{n+} με βάση την αντίδραση:



Ο αριθμός των μεταλλοκατιόντων που αποφορτίζονται και αποτίθενται στην κάθοδο είναι ίσος με τον αριθμό των ατόμων μετάλλου που οξειδώνονται στην άνοδο και διαλυτοποιούνται. Αυτό συνεπάγεται πως η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό παραμένει σταθερή. Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται αδρανείς άνοδοι, η συγκέντρωση των ιόντων διατηρείται σταθερή με προσθήκη διαλυτών ενώσεων του μετάλλου [53].

5.2.1. Μηχανισμός ηλεκτροκρυστάλλωσης κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων

Με τον όρο ηλεκτροκρυστάλλωση εννοούμε την τεχνική ηλεκτροαπόθεσης ενός στερεού μετάλλου πάνω στην κάθοδο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού [63]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αποφόρτιση των μεταλλοκατιόντων του προς απόθεση μετάλλου στην κάθοδο είναι δυνατή όταν η συνολική υπέρταση ηλεκτροδίου έχει την κατάλληλη τιμή.

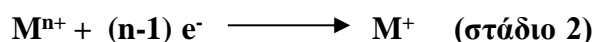
Η ηλεκτροκρυστάλλωση ενός μετάλλου από υδατικά διαλύματα απλών αλάτων του αναπαρίσταται από την χημική εξίσωση:



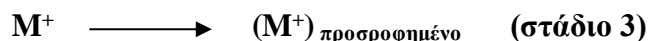
Η παραπάνω διαδικασία αποτελείται από πέντε στάδια. Αρχικά, τα ενυδατωμένα μεταλλοκατιόντα M^{n+} μεταφέρονται από τον κύριο όγκο του ηλεκτρολυτικού λουτρού προς την επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου και προσεγγίζουν μέσω διάχυσης το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz:



Στην εξωτερική στοιβάδα Helmholtz, τα εν λόγω ενυδατωμένα ιόντα M^{n+} είναι δυνατόν να προσλάβουν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια, ανάλογα με το σθένος τους, μέχρι να μεταπέσουν στην κατάσταση μονοσθενών ιόντων M^+ :



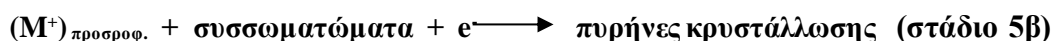
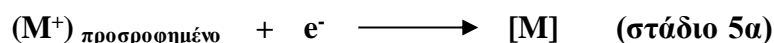
Μόνο σε αυτή την κατάσταση τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να μεταφερθούν στην επιφάνεια της καθόδου. Επομένως, τα πλέον μονοσθενή ενυδατωμένα μεταλλικά ιόντα M^+ μεταφέρονται στην καθοδική επιφάνεια μέσω φαινομένων μεταφοράς φορτίου και προσροφώνται [37],[64]. Στην κατάσταση αυτή τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να παραμένουν ενυδατωμένα ή μερικώς φορτισμένα:



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

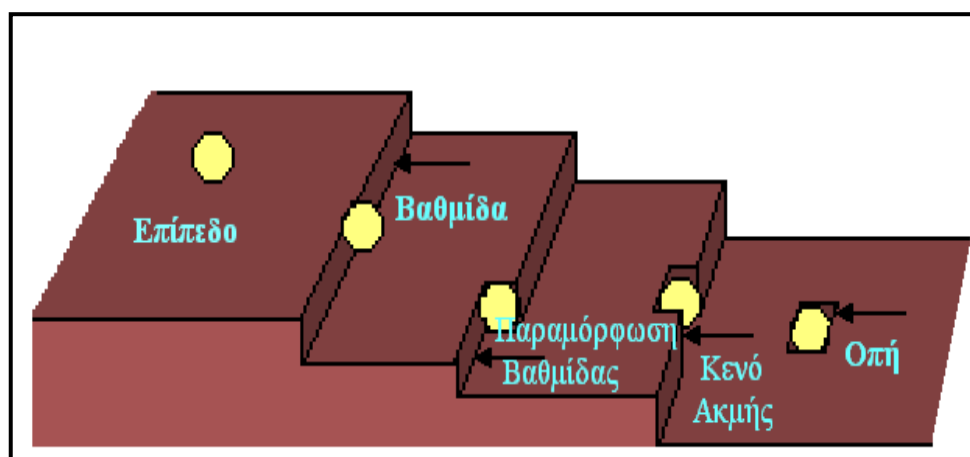


Τελικά, τα ιόντα ενσωματώνονται στο μεταλλικό πλέγμα:



Η επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου, όπως και κάθε πραγματική μεταλλική επιφάνεια, παρουσιάζει ατέλειες δομής, όπως βαθμίδες ή/και παραμορφώσεις βαθμίδων, κενά ακμής, οπές, επιπλέον άτομα, συσσωματώματα ατόμων, κ.ά. Κατά τη διάρκεια των πρώτων σταδίων της προσρόφησης διάφορων χημικών ειδών, τα άτομα ή τα ιόντα τείνουν να τοποθετούνται σε σημεία της επιφάνειας, όπου οι αλληλεπιδράσεις με το μεταλλικό υπόστρωμα είναι πιο ισχυρές. Αυτό σημαίνει ότι καταλαμβάνουν θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα, στις οποίες είναι δυνατό να βρίσκονται σε επαφή με το μέγιστο αριθμό επιφανειακών ατόμων. Αυτό συμβαίνει διότι σε μία τέτοια κατάσταση τα άτομα έχουν την ελάχιστη ενέργεια. Έτσι η ενσωμάτωση των μεταλλικών χημικών ειδών γίνεται σε πλεγματικές θέσεις της μεταλλικής επιφάνειας [37]. Κάποιες από τις εν λόγω θέσεις, όπου ενασωματώνεται ένα άτομο μεταλλικού χημικού είδους, φαίνονται στο Σχήμα 5.1.

Το M^+ είναι απαραίτητο να χάσει τη στοιβάδα ενυδάτωσης, αλλά και το φορτίο του προτού να αποτελέσει μέρος του κρυσταλλικού πλέγματος του ηλεκτροδίου. Αυτές οι δύο διαδικασίες αποτελούν σύνθετα φαινόμενα και για αυτό έχουν αναπτυχθεί τρεις διαφορετικές θεωρίες που παρατίθενται στη συνέχεια.



Σχήμα 5.1: Θέση επιπέδου, θέση βαθμίδα, παραμόρφωση βαθμίδα, κενό ακμής και θέση οπής [9].

- i. Τα μεταλλικά ιόντα μεταφέρονται στην καθοδική επιφάνεια, μέσω μεταφοράς φορτίου, σε τυχαίες θέσεις κρυστάλλωσης. Κατά τη διάρκεια αυτής της μεταφοράς αποβάλλεται σταδιακά η στοιβάδα ενυδάτωσης τους. Δηλαδή, καθώς το ιόν πλησιάζει την επιφάνεια της καθόδου, προσροφάται σε μία θέση επιπέδου, χάνοντας ένα μόριο νερού. Αυτό το ιόν γειτνιάζει μόνο με ένα πλεγματικό άτομο και το ηλεκτρονιακό νέφος του πλέγματος της καθόδου εξουδετερώνει μερικώς το θετικό φορτίο του ιόντος. Τα εν λόγω προσροφημένα, μερικώς ενυδατωμένα και μερικώς φορτισμένα ιόντα ονομάζονται προσιόντα (adsorbed ions ή adions). Προκειμένου να ενσωματωθεί το προσιόν στο κρυσταλλικό πλέγμα, πρέπει να γίνει μεταφορά μέσω επιφανειακής διάχυσης σε θέσεις όπου θα έχει την ελάχιστη δυνατή ενέργεια. Όταν τα προσιόντα μεταφέρονται σε θέσεις βαθμίδας, γειτνιάζουν με δύο πλεγματικά άτομα και χάνουν δύο μόρια νερού. Παρομοίως, όταν

μεταφέρονται σε θέσεις παραμόρφωσης βαθμίδας, έρχονται σε επαφή με τρία πλεγματικά άτομα και χάνουν τρία μόρια νερού. Εν τέλει, τα προσιόντα ενσωματώνονται στο κρυσταλλικό πλέγμα όταν αφυδατώνονται πλήρως, δηλαδή όταν φτάσουν σε θέσεις όπου περιβάλλονται με άτομα από όλες τις πλευρές, όπως είναι οι θέσεις οπής. Ενδεικτικά για το Ni^{2+} : επιφάνεια κρυσταλλικού πλέγματος = -5 kcal/mol, βαθμίδα = -29 kcal/mol, παραμόρφωση βαθμίδας = 46 kcal/mol.

- ii. Τα μεταλλικά ιόντα μεταφέρονται στην καθοδική επιφάνεια, μέσω μεταφοράς φορτίου, σε τυχαίες θέσεις κρυστάλλωσης, αλλά η αποβολή της στοιβάδας ενυδάτωσής τους γίνεται σε ένα στάδιο. Τα ροφημένα, πλήρως αφυδατωμένα και εξουδετερωμένα ιόντα ονομάζονται προσάτομα (adsorbed atoms ή adatoms). Τα προσάτομα, όπως και προηγουμένως, μετακινούνται πάνω στην καθοδική επιφάνεια μέσω επιφανειακής διάχυσης και έτσι ενσωματώνονται σε θέσεις ελάχιστης ενέργειας.
- iii. Τα μεταλλικά ιόντα μετακινούνται παράλληλα προς την καθοδική επιφάνεια και μεταφέρονται, μέσω μεταφοράς φορτίου, σε θέσεις κρυστάλλωσης, όπως μία οπή, με ταυτόχρονη αποβολή της στοιβάδας ενυδάτωσης και αποφόρτισής τους. Επομένως, δεν υπάρχει το στάδιο της διάχυσης. Η ενσωμάτωση του ιόντος στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι άμεση, καθώς ταυτόχρονα αφυδατώνεται και αποφορτίζεται πλήρως [9],[21],[37],[59].

Γενικά, το φαινόμενο της ηλεκτροκρυστάλλωσης είναι αρκετά σύνθετο και πολύπλοκο λόγω της μεταφοράς φορτίου στα λιγότερο ή περισσότερο διαλυτοποιημένα ιόντα, του υψηλού ηλεκτρικού πεδίου στην διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη (10^7 V/cm) και της παρουσίας των προσροφημένων προσιόντων και προσατόμων [63],[65]-[67].

5.2.2. Παράμετροι ηλεκτρολυτικής απόθεσης μετάλλων

Η μικροδομή, οι ιδιότητες, η μακροσκοπική εικόνα των αποθεμάτων, αλλά και όλη η διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης καθορίζονται από ένα πλήθος διαφορετικών παραμέτρων. Ορισμένες από τις βασικότερες παραμέτρους είναι:

- Οι *συνθήκες ηλεκτρόλυσης*, δηλαδή η πυκνότητα ρεύματος απόθεσης, η θερμοκρασία και το pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού και συνθήκες ανάδευσής του.
- Η *σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού* και η πιθανή παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων.
- Η *μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας*, δηλαδή η επιβολή συνεχούς ρεύματος (DC) ή η επιβολή περιοδικά μεταβαλλόμενου με το χρόνο ρεύματος.
- Η *ανάδευση του λουτρού και η κίνηση της καθόδου*, με διάφορους τρόπους όπως επανακυκλοφορία του λουτρού, μαγνητικούς και ηλεκτρικούς αναδευτήρες κ.ά.

- Η φύση του υποστρώματος πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η απόθεση. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται μπορεί να επηρεάσει στα αρχικά στάδια τη δομή του αποθέματος μέσω του φαινομένου της επίταξης. Στη συνέχεια η δομή που σχηματίζει το απόθεμα αποκτά είναι ανεξάρτητη του υποστρώματος και εξαρτάται μόνο από τις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης.
- Στην περίπτωση που πραγματοποιείται ηλεκτροαπόθεση σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων, σημαντικές παραμέτρους αποτελούν επίσης ο τύπος, το μέγεθος και η συγκέντρωση του ενισχυτικού μέσου μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

5.2.3. Μορφές πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Η ηλεκτρολυτική παρασκευή αποθεμάτων σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος (Direct Current, D.C.) αποτέλεσε για περίπου διακόσια χρόνια τη βασικότερη τεχνική βιομηχανικής επιμετάλλωσης. Πραγματοποιείται είτε με επιβολή μίας σταθερής τιμής δυναμικού, ή αλλιώς σε ποτενσιοστατικές συνθήκες, είτε με την επιβολή σταθερής έντασης, ή αλλιώς σε γαλβανοστατικές συνθήκες. Στην πρώτη περίπτωση, το εφαρμοζόμενο δυναμικό αποτελεί το βασικό παράγοντα καθορισμού των ιδιοτήτων των αποθεμάτων, ωστόσο ο έλεγχος και ο ακριβής προσδιορισμός του είναι εξαιρετικά δύσκολος. Για το λόγο αυτό πρέπει να χρησιμοποιείται και ένα τρίτο ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο έχει συγκεκριμένο δυναμικό. Το δυναμικό που κρατάμε σταθερό σε αυτές τις συνθήκες είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου.

Ηλεκτρολυτική απόθεση πραγματοποιείται και σε συνθήκες εναλλασσόμενου ρεύματος, όπως είναι το παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς (Pulse Current, PC) και το παλμικό ρεύμα μεταβαλλόμενης ή αντίστροφης φοράς (Pulse Reversed Current, PRC).

5.3. Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Νικελίου

5.3.1. Γενικά

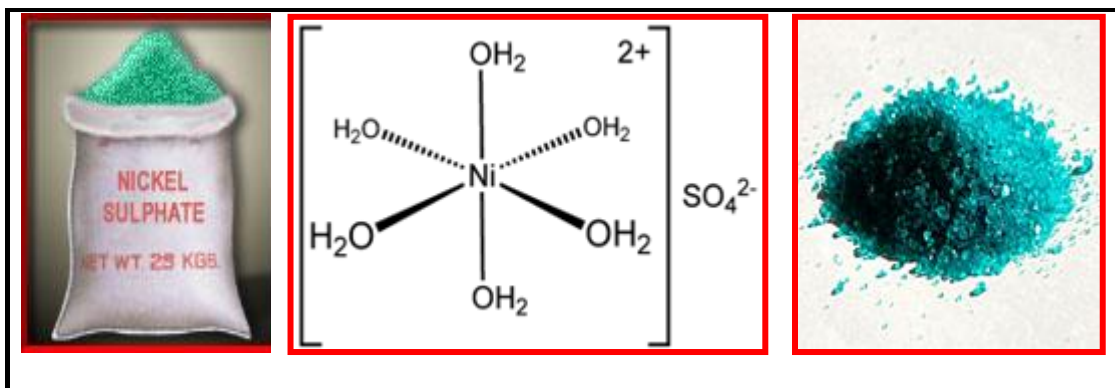
Το νικέλιο αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως επικαλύψεις λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του όπως η αυξημένη σκληρότητά του, η στιλπνότητα, η αντοχή σε διάβρωση και η ευκολία με την οποία αποτίθεται. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της επινικέλωσης είναι ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί από μία ποικιλία ηλεκτρολυτικών λουτρών και με απλές μεταβολές των συνθηκών ηλεκτρόλυσης να προκύψει μία μεγάλη γκάμα επιστρώσεων. Η ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου χρησιμοποιείται για διακοσμητικούς σκοπούς προσδίδοντας στιλπνότητα σε διάφορα αντικείμενα, συχνά συνδυάζεται με χαλκό και χρώμιο. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για αντιδιαβρωτική προστασία, για αποκατάσταση φθαρμένων μηχανολογικών εξαρτημάτων, καθώς και για αύξηση του πάχους μιας επιφάνειας. Κάποιοι από τους τομείς της βιομηχανίας όπου εφαρμόζεται είναι η αυτοκινητοβιομηχανία (π.χ. προφυλακτήρες αυτοκινήτων), η ηλεκτρονική, οι τηλεπικοινωνίες και η αεροναυπηγική. Η ηλεκτρολυτική επινικέλωση χρησιμοποιείται,

ακόμη, σε πολυστρωματικές αποθέσεις, οι οποίες διακρίνονται από βελτιωμένες ιδιότητες έναντι μονοστρωματικών αντίστοιχου πάχους, και χρησιμοποιούνται για την προστασία υλικών που υπόκεινται σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες. Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως προαπόθεση πριν από την επιχρωμίσωση ή από ευγενή μέταλλα. Ως υποστρώματα χρησιμοποιούνται κυρίως χάλυβας, χαλκός και κράματα χαλκού, ψευδάργυρος και σπανιότερα αλουμίνιο και μαγνήσιο [21],[53].

5.3.2. Ηλεκτρολυτικά Λουτρά και Άνοδοι

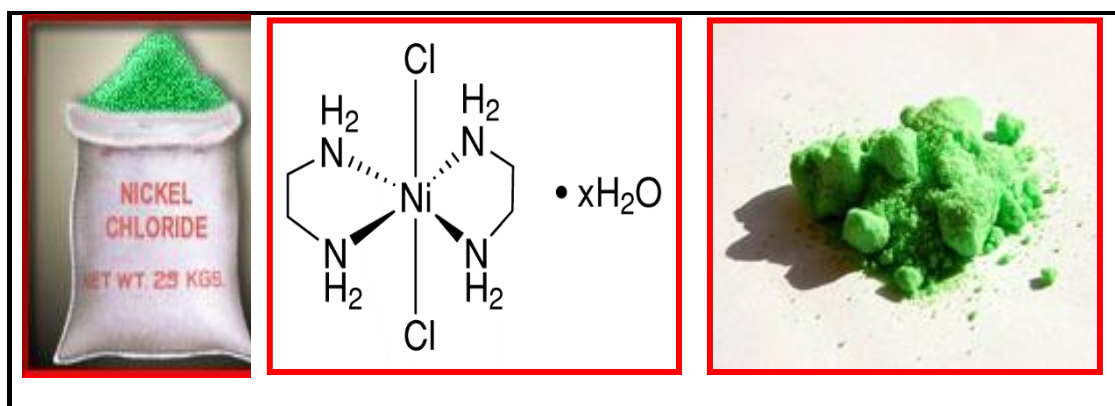
Η τεχνολογία των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων ξεκίνησε εμπειρικά στις αρχές του 19ου αιώνα, για τη διακόσμηση μεταλλικών επιφανειών με λεπτές επικαλύψεις νικελίου. Τα αποτελέσματα συνήθως δεν ήταν ικανοποιητικά λόγω της ευθραυστότητας και της εύκολης αποκόλλησης των επικαλύψεων από το υπόστρωμα, κάτι που οφείλεται στη χρήση διαλυμάτων ακάθαρτων αλάτων ως ηλεκτρολυτικών λουτρών. Η πιο βασική πρόοδος σημειώθηκε το 1916 από τον O. P. Watts, ο οποίος χρησιμοποίησε ένα διάλυμα ιόντων χλωρίου, βορικού οξέος και ένυδρου θεικού νικελίου σε μεγάλη συγκέντρωση, το οποίο λειτουργούσε σε υψηλές θερμοκρασίες (45–55 °C). Το «λουτρό Watts» αποτελεί ακόμη και σήμερα το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολυτικό διάλυμα επινικέλωσης, ειδικά στη βιομηχανία, με μικρές διαφοροποιήσεις στη συγκέντρωση των συστατικών του. Η ευρεία χρήση του οφείλεται στο γεγονός ότι παρέχει τη δυνατότητα εφαρμογής υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο χρόνος απόθεσης του μετάλλου και να αυξάνεται η απόδοση σε αποτιθέμενο μέταλλο. Το λουτρό αυτό θεωρείται κατάλληλο και για την παρασκευή λείων επιφανειών. Εν γένει τα αποθέματα από λουτρά τύπου Watts παρουσιάζουν χαμηλή σκληρότητα και όριο θραύσης, καθώς και υψηλή ολκιμότητα [53].

Οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των αποθεμάτων νικελίου επηρεάζονται από κάθε συστατικό του λουτρού Watts. Το θεικό νικέλιο (NiSO_4) είναι ένα άλας του νικελίου, χαμηλού κόστους και είναι η πηγή του μεγαλύτερου ποσοστού ιόντων νικελίου στο διάλυμα. Το ανιόν του άλατος είναι σταθερό, δεν ανάγεται στην κάθοδο και δεν οξειδώνεται στην άνοδο, ενώ τα μεταλλοκατιόντα βρίσκονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σε μορφή ένυδρων συμπλόκων $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Το θεικό νικέλιο έχει σημαντική διαλυτότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά, όμως μπορεί να οδηγήσει σε παθητικοποίηση των ανόδων, διότι αδιάλυτα προϊόντα καλύπτουν την επιφάνειά τους [68],[69].



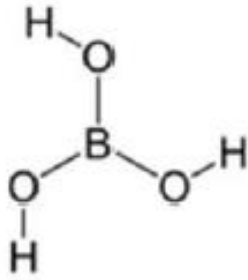
Εικόνα 5.1: Θεικό εξαϋδρικό άλας νικελίου ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [9].

Η προσθήκη χλωριούχου νικελίου (NiCl_2) στο λουτρό αποσκοπεί στην αποπαθητικοποίηση της ανόδου. Δηλαδή στη διευκόλυνση της διάλυσης της ανόδου μέσω της αποτελεσματικής απομάκρυνσης των οξειδίων του νικελίου, που παράγονται από την οξείδωση της ανόδου και την καλύπτουν με αποτέλεσμα να την παθητικοποιούν. Ακόμη, βελτιώνει την αγωγιμότητα του λουτρού και οδηγεί σε επικαλύψεις ομοιόμορφου πάχους [68].



Εικόνα 5.2: Χλωριούχο εξαϋδρικό άλας νικελίου ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [9].

Τέλος, το βορικό οξύ (H_3BO_3) λειτουργεί ως ρυθμιστικό (buffer) σταθεροποιώντας τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου, pH , στην περιοχή της καθόδου. Στην περιοχή υψηλών τιμών πυκνότητας ρεύματος, αν δεν υπήρχε αυτή η ρυθμιστική δράση, το pH είναι δυνατό να αυξηθεί, λόγω της ταυτόχρονης αναγωγής του υδρογόνου, οδηγώντας σε κατακρήμνιση του υδροξειδίου του νικελίου και συναπόθεσή του με υδρογόνο, δημιουργώντας «καμένα» αποθέματα ή αποθέματα με πράσινα οξίδια. Ένδειξη χαμηλής συγκέντρωσης βορικού οξέος είναι η εμφάνιση τραχύτητας ή βελονισμών στα αποθέματα [68].



Εικόνα 5.3: Βορικό οξύ [70].

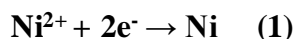
Εκτός από τα λουτρά Watts, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και πολλά άλλα ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες των παραγόμενων αποθεμάτων. Κάποια από αυτά τα λουτρά είναι τα χλωριούχα, αλκαλικά, φθοριοβορικά, σουλφαμικά, πυροφωσφορικά κ.ά., ενώ γίνεται συνεχής προσπάθεια βελτίωσής τους. Ακόμη μπορεί να χρησιμοποιηθούν συγκεκριμένα λουτρά για την παραγωγή επικαλύψεων μαύρου νικελίου (black nickel).

Προκειμένου να βελτιωθούν οι μακροσκοπικές ιδιότητες των επικαλύψεων, δηλαδή να παραχθούν πιο λείες και στιλπνές επιφάνειες, είναι απαραίτητο να προστεθούν στα ηλεκτρολυτικά λουτρά σε μικρές ποσότητες κάποιες οργανικές ή ανόργανες ενώσεις, οι οποίες ονομάζονται πρόσθετα. Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται κυρίως οργανικά πρόσθετα, τα οποία χωρίζονται ανάλογα με το αποτέλεσμα που επιφέρουν σε λειαντικά (leveling agents), σε στιλβωτικά (brighteners) και σε διαβρέκτες (wetting agents).

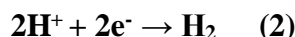
Οι άνοδοι που χρησιμοποιούνται κατά την επινικέλωση είναι κυρίως πλάκες νικελίου υψηλής καθαρότητας (99.9%), έτσι ώστε το νικέλιο που οξειδώνεται να μετατρέπεται σε ιόντα που ελευθερώνονται στο λουτρό και αναπληρώνουν τα ιόντα που ανάγονται και αποτίθενται στην κάθοδο, διατηρώντας με αυτόν τον τρόπο σταθερή τη συγκέντρωση ιόντων νικελίου στο διάλυμα. Ωστόσο, οι άνοδοι νικελίου παθητικοποιούνται εύκολα με αποτέλεσμα να μην διαλύονται ομοιόμορφα. Η συμπεριφορά των ανόδων από νικέλιο βελτιώνεται όταν θερμανθούν σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, έτσι ώστε να μεταβληθεί η κιονοειδής κρυσταλλική δομή του μετάλλου. Σε περιπτώσεις όπου εφαρμόζεται υψηλή τιμή πυκνότητας ανοδικού ρεύματος, οι άνοδοι διαλύονται ομοιόμορφα και μολύνουν ελάχιστα το λουτρό. Σε λουτρά από τα οποία παρασκευάζονται στιλπνές επικαλύψεις, χρησιμοποιούνται συνήθως άνοδοι οι οποίες περιέχουν μέχρι και 1.5% κοβάλτιο. Χρησιμοποιούνται επίσης, πιο σπάνια, αδρανείς άνοδοι (από γραφίτη, λευκόχρυσο ή ανοξειδωτο χάλυβα) οι οποίες δε διαλύονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Στην περίπτωση των αδρανών ανόδων, η σταθερή συγκέντρωση των ιόντων νικελίου στο διάλυμα εξασφαλίζεται με τη διαρκή προσθήκη διαλυτών ενώσεων του μετάλλου [53].

5.3.3. Μηχανισμός Ηλεκτρολυτικής Απόθεσης Νικελίου

Κατά το φαινόμενο της καθοδικής ηλεκτροαπόθεσης του νικελίου δύο είναι οι βασικές αντιδράσεις που παίρνουν μέρος στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Η μία είναι η αναγωγή των κατιόντων νικελίου προς τη μεταλλική μορφή του:



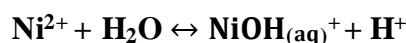
και η άλλη η αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου προς μοριακό υδρογόνο:



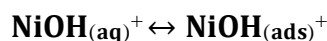
Και οι δύο αυτές αντιδράσεις αποτελούνται από κάποια ενδιάμεσα στάδια.

1. Αναγωγή των κατιόντων νικελίου.

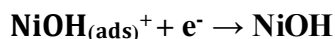
Κατιόντα του μονοϋδροξειδίου του νικελίου, NiOH^+ σχηματίζονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό σαν προϊόν της χημικής αντίδρασης:



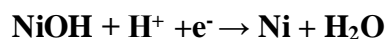
Στη συνέχεια το κατιόν αυτό προσροφάται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.



Το προσροφημένο πια κατιόν λαμβάνει ηλεκτρόνια και αποφορτίζεται.

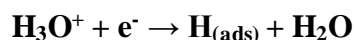


Τελικά, νικέλιο σε μεταλλική μορφή αποτίθεται στην κάθοδο σύμφωνα με την αντίδραση:

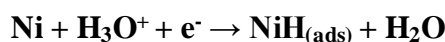


2. Αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου.

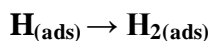
Αρχικά, τα οξόνια, H_3O^+ , αποφορτίζονται και προσροφώνται με τη μορφή στην επιφάνεια της καθόδου σύμφωνα με την αντίδραση:

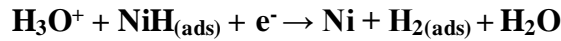


Το νικέλιο, που έχει εναποτεθεί στο ηλεκτρόδιο, δρα ως καταλύτης στην αποφόρτιση των οξωνίων:

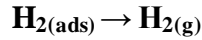


Στη συνέχεια, τα προσροφημένα αυτά άτομα υδρογόνου σχηματίζουν προσροφημένο μοριακό υδρογόνο:





Τέλος, τα προσροφημένα μόρια υδρογόνου εκροφώνται και εκλύονται με τη μορφή φυσαλίδων.



Αυτές οι δύο ανταγωνιστικές διαδικασίες που περιγράφηκαν παραπάνω είναι ταυτόχρονες και έχουν ως αποτέλεσμα στην περιοχή του κατολύτη (διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη) να παρατηρείται τοπική αύξηση του pH [21].

5.4. Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση Σωματιδίων

5.4.1. Γενικά

Ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων (electrolytic codosition) ονομάζεται η διαδικασία ενσωμάτωσης αδρανών σωματιδίων σε μία μεταλλική μήτρα μέσω ηλεκτρόλυσης. Η διαφορά με μία απλή ηλεκτρολυτική διαδικασία είναι πως στο εσωτερικό του ηλεκτρολυτικού διαλύματος βρίσκονται διεσπαρμένα ομοιογενώς μικρο- ή νανο- σωματίδια, ποσοστό των οποίων ενσωματώνεται στην ηλεκτροαποτιθέμενη στερεή φάση, δηλαδή τη μεταλλική μήτρα, προσδίδοντάς της βελτιωμένες ιδιότητες. Η μεταλλική μήτρα είναι συνήθως είναι νικέλιο, χαλκός, χρώμιο, σίδηρος, κοβάλτιο, άργυρος ή χρυσός, ενώ τα αδρανή σωματίδια μπορούν να είναι οξειδία, καρβίδια, βορίδια, νιτρίδια, διαμάντι ή στερεά λιπαντικά υλικά [71]-[73]. Ηλεκτρολυτική συναπόθεση πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1928, από τους C.G. Fink και J. D. Prince, όταν σωματίδια γραφίτη ενσωματώθηκαν σε μήτρα χαλκού προς την παρασκευή αυτολιπαινόμενων επικαλύψεων στις μηχανές αυτοκινήτων [74].

Η ανάγκη για παρασκευή επικαλύψεων για χρήση σε εφαρμογές όπου απαιτείται αυξημένη σκληρότητα, αντοχή στη διάβρωση και στην τριβή, αυτολίπανση κ.λπ., οδήγησε στην παραγωγή των νανοςύνθετων επικαλύψεων. Περισσότερο έχει μελετηθεί τα συστήματα Ni/SiC, Ni/WC και γενικότερα τα σύνθετα μήτρας νικελίου, λόγω των εξαιρετικών φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων του μετάλλου, ιδιαίτερα της αντίστασής του σε διάβρωση, οι οποίες ενισχύονται από την παρουσία της ενισχυτικής φάσης των μικρο- ή νανο- σωματιδίων.

Η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνικές συναπόθεσης. Αποτελεί μία διαδικασία με χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας, δεν απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες ή συνθήκες κενού και προσφέρει τη δυνατότητα υψηλού βαθμού ελέγχου των παραμέτρων με σκοπό την παρασκευή αποθεμάτων συγκεκριμένης κρυσταλλικής οργάνωσης, άρα και συγκεκριμένων ιδιοτήτων. Ακόμη, παρουσιάζει καλή αναπαραγωγισιμότητα και δίνει τη δυνατότητα παραγωγής πλήθους διαφορετικών MMCs επιλέγοντας διαφορετικούς συνδυασμούς ενισχυτικού μέσου και ηλεκτρολύτη. Καθιστά δυνατή την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων ελεγχόμενου και ομοιόμορφου πάχους, ακόμη και σε αντικείμενα πολύπλοκης γεωμετρίας, σύνθετων

πολυστρωματικών επικαλύψεων, λεπτών υμενίων, καθώς και επικαλύψεων κραματικής μήτρας. Τέλος, είναι δυνατή η εύκολη και άμεση εφαρμογή της μεθόδου στις βιομηχανίες επιμεταλλώσεων, διότι δεν απαιτείται αλλαγή του ήδη υπάρχοντος εξοπλισμού.

Ωστόσο, η παρασκευή και η συντήρηση των ηλεκτρολυτικών λουτρών που χρησιμοποιούνται, καθώς επίσης και η επεξεργασία τους πριν απορριφθούν στο περιβάλλον, έχουν υψηλό κόστος λόγω της τοξικότητας που παρουσιάζουν τα διαλύματα. Επιπλέον, συχνά απαιτείται η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών στον ηλεκτρολύτη, προς αποφυγή συσσωμάτωσης των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου, αυξάνοντας έτσι το κόστος των λουτρών και εντείνοντας τα προβλήματα τοξικότητας.

5.4.2. Μηχανισμός Ηλεκτρολυτικής Συναπόθεσης Σωματιδίων σε Μεταλλική Μήτρα

Το φαινόμενο της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα είναι ένα πολύπλοκο και πολυπαραγοντικό φαινόμενο, κάτι που καθιστά τη μελέτη του δύσκολη. Έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα, εμπειρικά και προηγμένα, για να εξηγήσουν τους μηχανισμούς με τους οποίους λειτουργεί, ωστόσο καθένα από αυτά υστερεί στο να εξηγήσει όλες τις διαδικασίες. Επομένως, προς το παρόν η κατανόηση του φαινομένου είναι ατελής. Συνοπτικά, ωστόσο, μπορούμε να πούμε ότι κατά της διαδικασία της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, τα σωματίδια που βρίσκονται σε διασπορά μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με τη βοήθεια ανάδευσης, συμπαρασύρονται και κατευθύνονται στην καθοδική επιφάνεια όπου εγκλείονται και συναποτίθενται μαζί με το μέταλλο.

5.4.3. Σύνθετες Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μήτρας Νικελίου με Ενίσχυση Σωματιδίων

Οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου έχουν μελετηθεί συστηματικά λόγω της χρήσης του σε πλήθος εφαρμογών, καθώς παρουσιάζει ιδιαίτερες ιδιότητες, όπως αυξημένες αντοχές σε μηχανικές καταπονήσεις, υψηλή σκληρότητα, αξιοσημείωτη αντίσταση στη διάβρωση, ελαστικότητα, καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, μαγνητικές και καταλυτικές ιδιότητες. Η παρουσία της ενισχυτικής φάσης στο τελικό απόθεμα μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τις ιδιότητες της μήτρας, ώστε τελικά να παραχθούν προηγμένα σύνθετα υλικά. Για να έχουμε τις βέλτιστες ιδιότητες, όμως, πρέπει να αποτεθεί ένα ικανοποιητικό ποσοστό σωματιδίων και ταυτόχρονα να είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένα στο φέρον υλικό χωρίς να δημιουργούνται πολλά συσσωμάτωμα [75],[76].

Τα σωματίδια που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό μέσο για τα αποθέματα μήτρας νικελίου είναι διάφορα προηγμένα κεραμικά, όπως οξειδία μετάλλων (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2), καρβίδια (WC , TiC , SiC), νιτρίδια (Si_3N_4 , BN , TiN) κ.ά. Γενικά τα κεραμικά σωματίδια αποτελούν μια εξαιρετική επιλογή ενισχυτικής φάσης, εξαιτίας των καλών θερμομηχανικών ιδιοτήτων τους και της αντίστασής τους σε καταπονήσεις

που μεταφέρονται μέσω της μεταλλικής μήτρας. Αυτά τα χαρακτηριστικά έχουν ως αποτέλεσμα τα τελικά αποθέματα να αποκτούν σημαντικά βελτιωμένη σκληρότητα, καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση και την οξειδωση, τη φθορά και την τριβή, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα κεραμικά σωματίδια λειτουργούν ως εμπόδιο στην κίνηση των διαταραχών και στην ολίσθηση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων της μεταλλικής μήτρας, δηλαδή καθυστερούν τη μεταφορά των παραμορφώσεων στη μήτρα με αποτέλεσμα το υλικό να είναι ανθεκτικότερο στις πλαστικές παραμορφώσεις. Ακριβώς για αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντική η ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων μέσα στη μήτρα νικελίου. Η ομοιογενής διασπορά του ενισχυτικού μέσου και η αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων είναι δυνατό να εξασφαλιστεί με την επιβολή κατάλληλων συνθηκών ηλεκτρόλυσης χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών [21],[77].

Ακόμη, ως ενισχυτική φάση χρησιμοποιούνται και διάφορες δομές άνθρακα (νανοσωλήνες άνθρακα, διαμάντι, φουλερένια, γραφένια), αλλά και σωματίδια πολυμερών. Τέλος, σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου παράγονται και με τη χρήση σωματιδίων μετάλλων ως ενισχυτικού μέσου (π.χ. Cr, Al, Ti, Zr), κυρίως για αντιδιαβρωτικές ιδιότητες λόγω των προστατευτικών οξειδίων που σχηματίζουν.

5.4.4. Επίδραση των Παραμέτρων της Ηλεκτρόλυσης στην Παρασκευή Σύνθετων Μεταλλικών Επικαλύψεων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι παράμετροι της ηλεκτρόλυσης παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διεξαγωγή της διαδικασίας και στη μικροδομή των αποθεμάτων, και κατ' επέκταση στις ιδιότητές τους. Η εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης στο ηλεκτρολυτικό λουτρό για την παραγωγή σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τη διαδικασία ηλεκτροαπόθεσης. Οι βασικότερες παράμετροι παρουσιάζονται παρακάτω.

♦ Επίδραση των συνθηκών ηλεκτρόλυσης

Η τιμή του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα. Ωστόσο η επίδρασή του δεν είναι μονοσήμαντη, καθώς έχει βρεθεί ότι, ανάλογα με τα υλικά των σωματιδίων που χρησιμοποιούνται και τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, μπορεί είτε η αύξηση είτε η μείωση της τιμής του pH να οδηγήσει σε μεγαλύτερα ποσοστά συναπόθεσης.

Η *θερμοκρασία* του ηλεκτρολυτικού διαλύματος έχει βρεθεί ότι δεν επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό το ποσοστό συναπόθεσης των σύνθετων αποθεμάτων. Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι η βέλτιστη θερμοκρασία για σύνθετα αποθέματα μήτρας νικελίου είναι μεταξύ 50 °C και 60 °C. Σε αυτό το εύρος τιμών, οι μεταβολές της θερμοκρασίας επηρεάζουν σε μικρό βαθμό τη συναπόθεση, ανάλογα πάντα με το εξεταζόμενο σύστημα. Για παράδειγμα, έχει διαπιστωθεί διαρκή αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων TiC σε μήτρα νικελίου, καθώς αυξάνεται η

θερμοκρασία εντός του εύρους 30–70 °C [78]. Πέραν των 50 °C έχει παρατηρηθεί μείωση του ποσοστού συναπόθεσης λόγω της μείωσης της προσροφησιμότητας των σωματιδίων [79]-[83].

Η *ανάδευση του ηλεκτρολύτη* είναι απαραίτητη προκειμένου να διατηρούνται τα σωματίδια σε αιώρηση και ομοιογενή διασπορά και προς αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων. Η παράμετρος αυτή επηρεάζει καθοριστικά τη μεταφορά των σωματιδίων στην καθοδική επιφάνεια, όπου εγκλείονται στη μεταλλική μήτρα, και κατ' επέκταση την ποιότητα των αποθεμάτων. Συχνά είναι απαραίτητη και η κίνηση της καθόδου μέσω περιστροφής, η οποία επιδρά στην ηλεκτροκρυστάλλωση του μετάλλου. Έχει διαπιστωθεί πως με την αύξηση του ρυθμού ανάδευσης αυξάνεται και η συναπόθεση, ωστόσο οι έντονες συνθήκες ανάδευσης οδηγούν σε μείωση αυτού του ποσοστού, καθώς η τυρβώδης ροή που επικρατεί στο λουτρό απομακρύνει τα σωματίδια που έχουν φτάσει στην καθοδική επιφάνεια πριν προλάβει να γίνει ο εγκλεισμός στη μεταλλική μήτρα. Ακόμη, είναι δυνατόν τα σωματίδια να προσκρούουν με μεγάλη δύναμη στα ήδη συναποτιθέμενα και να τα απομακρύνουν από την επιφάνεια της καθόδου. Από την άλλη, αν ο ρυθμός ανάδευσης είναι χαμηλός μπορεί να προκύψει ανομοιογενής διασπορά με αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση και κατακρήμνιση των σωματιδίων, καθώς επίσης και μη ανεπαρκής ροή για τη μεταφορά τους από τον κύριο όγκο του λουτρού στην κάθοδο. Επομένως, ο ρυθμός ανάδευσης του λουτρού πρέπει να διατηρείται σε συγκεκριμένα όρια [84]-[91].

Η *πυκνότητα ρεύματος* αποτελεί από τους σημαντικότερους παράγοντες και είναι αυτός που έχει μελετηθεί περισσότερο. Η επίδραση που έχει στη συναπόθεση της ενισχυτικής φάσης εξαρτάται από το εκάστοτε υπό μελέτη σύστημα μεταλλικής μήτρας/σωματιδίου και τις άλλες παραμέτρους ηλεκτρόλυσης. Κάποιες μελέτες έχουν βρει ότι με αύξηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος αυξάνεται και το ποσοστό συναπόθεσης, ενώ κάποιες άλλες έχουν δείξει το αντίθετο ή ακόμη και ότι υπάρχει ένα σημείο καμψής στην εξάρτηση των δύο μεγεθών.

Τέλος, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος έναντι του συνεχούς έχει αποδειχτεί ότι βελτιώνει τις ιδιότητες των αποθεμάτων και ευνοεί την παρασκευή αποθεμάτων με αυξημένα ποσοστά συναπόθεσης, ομοιόμορφα κατανεμημένα στη μεταλλική μήτρα.

♦ *Επίδραση του μέσου ενίσχυσης*

Ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει τη δομή και τις ιδιότητες μιας σύνθετης επίστρωσης είναι το ενισχυτικό μέσο. Οι πιο καθοριστικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ενσωμάτωση είναι η συγκέντρωσή των σωματιδίων στο λουτρό, το μέγεθός τους, το υλικό, ο τύπος και οι ιδιότητες τους.

Η *συγκέντρωση* των σωματιδίων στο εσωτερικό του λουτρού, γενικά, καθώς αυξάνεται αναφέρεται ότι αυξάνεται και το ποσοστό συναπόθεσης στη μεταλλική μήτρα, άρα επιτυγχάνονται καλύτερες ιδιότητες, μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων και μεταβολή της προσανατολισμένης ανάπτυξης [92]-[99]. Έχει βρεθεί ότι με αύξηση της

συγκέντρωσης πάνω από κάποια τιμή οδηγεί σε μείωση του ποσοστού συναπόθεσης και υποβάθμιση των ιδιοτήτων και της ποιότητας της επικάλυψης [84],[87],[88],[100]-[105]. Η βέλτιστη περιεκτικότητα σε σωματίδια είναι αυτή στην οποία αντιστοιχεί το μέγιστο ποσοστό συναπόθεσης, καθώς τα αποθέματα έχουν καλύτερες ιδιότητες. Όταν υπερβαίνεται αυτή η βέλτιστη τιμή, προκαλείται συσσωμάτωση των σωματιδίων στο λουτρό και από εκεί και πέρα η ποσότητα των ενσωματωμένων σωματιδίων στη μήτρα νικελίου μειώνεται. Ακόμη, τα συσσωματώματα αυτά συναποτίθενται με δυσκολία και δημιουργούν εμπόδια στην επιφάνεια της καθόδου, τα οποία παρεμποδίζουν τον εγκλεισμό των εισερχόμενων σωματιδίων από τον κύριο όγκο του διαλύματος [106]. Αυτή η βέλτιστη τιμή συγκέντρωσης εξαρτάται από το λουτρό, το μέγεθος και το υλικό των σωματιδίων, την ανάδευση του λουτρού και την κίνηση της καθόδου.

Το μέγεθος των σωματιδίων επιλέγεται με βάση το επιθυμητό πάχος της επικάλυψης και έτσι ώστε να είναι δυνατή η καθίζησή τους στο λουτρό απουσία ανάδευσης, αλλά και η ικανοποιητική διασπορά τους σε συνθήκες ανάδευσης [107]. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση των κολλοειδών ιδιοτήτων τους (δυνάμεις Van der Waals, ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δυνάμεις αλληλεπίδρασης του διαλύματος), ενώ όταν έχουν νάνο-διαστάσεις η συναπόθεσή τους είναι δυσκολότερη, πιθανόν λόγω αυξημένης τάσης σχηματισμού συσσωματωμάτων [9],[87],[108]. Τα νανοσωματίδια συναποτίθενται περικρυσταλλικά και ενδοκρυσταλλικά του νικελίου και έτσι προκαλούν εκκλέπτυση των κρυσταλλιτών της μεταλλικής μήτρας και διάφορες αταξίες δομής. Επηρεάζουν έτσι τη μικροδομή του νικελίου και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του οδηγώντας σε αύξηση της σκληρότητας και της αντίστασης στη φθορά [109]-[111].

Τέλος, το υλικό και ο τύπος των σωματιδίων επηρεάζει την προσρόφησή τους στην κάθοδο, την προσρόφιση των ιόντων στην επιφάνειά τους καθώς και την αιώρησή τους στο λουτρό. Είναι δύσκολο, και μάλλον άστοχο, να συγκρίνουμε διαφορετικά υλικά μεταξύ τους ως προς την επιρροή τους στη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης. Το μόνο που είναι εύκολο να συγκριθεί είναι οι ιδιότητες που προσδίδουν στα τελικά αποθέματα.

- ♦ Επίδραση της σύστασης του ηλεκτρολυτικού λουτρού

Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού επηρεάζει την συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου και την ποιότητα των επικαλύψεων. Διαφορετικοί τύποι λουτρών δίνουν διαφορετικούς ρυθμούς και ποσοστά συναπόθεσης, ενώ σημαντικός παράγοντας είναι και η παρουσία ή όχι προσθέτων. Η παρουσία προσθέτων στον ηλεκτρολύτη, γενικά, αυξάνει τα ποσοστά συναπόθεσης, καθώς περιορίζει τη συσσωμάτωση των σωματιδίων. Ωστόσο, υπάρχουν και περιπτώσεις όπου τα ποσοστά συναπόθεσης μειώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης των προσθέτων πάνω από μία ορισμένη τιμή, εξαιτίας της προσρόφισης των προσθέτων στην καθοδική επιφάνεια, αλλά και λόγω αύξησης της τάσης συσσωμάτωσης και κατ'επέκταση μειώνεται η ποιότητα των τελικών αποθεμάτων [85],[89],[97],[112],[114]-[116].

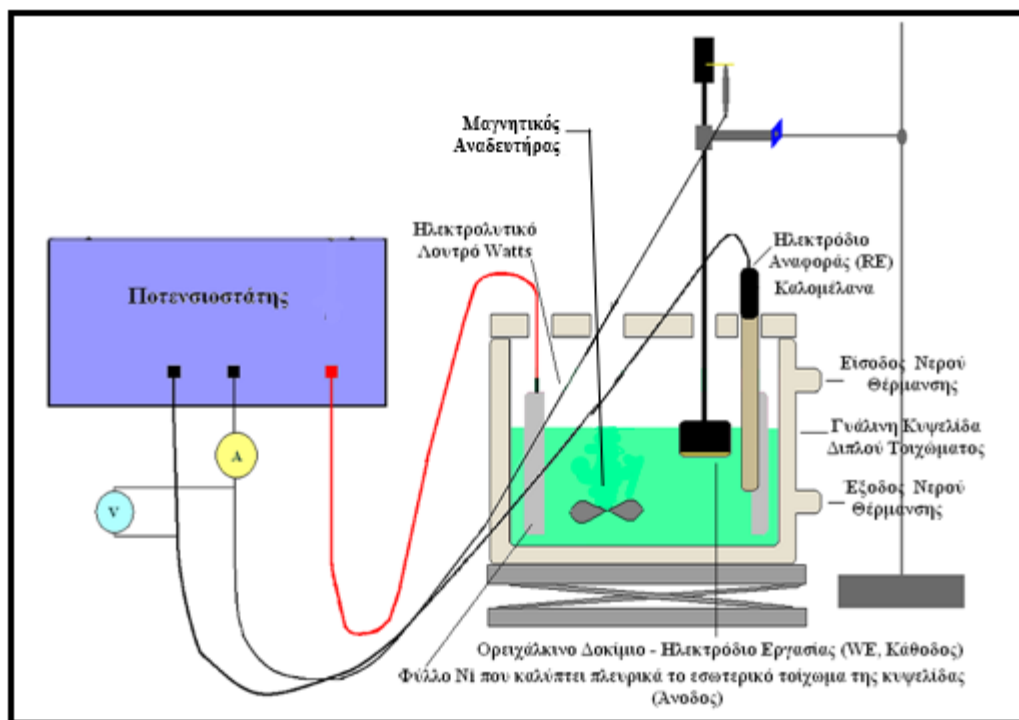
Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η σύσταση ενός ηλεκτρολυτικού λουτρού υφίσταται αλλοιώσεις μετά από συγκεκριμένες χρήσεις και έτσι καθίσταται αναγκαία η ανανέωση του λουτρού.

Κεφάλαιο 6: Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/nano-TiC υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος και απουσία οργανικών προσθέτων για διαφορετικές τιμές του pH , της πυκνότητας ρεύματος και του ρυθμού περιστροφών (rounds per minute, rpm) του ηλεκτροδίου της καθόδου. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η διαδικασία επεξεργασίας των δοκιμίων και παρασκευής των συγκεκριμένων αποθεμάτων. Στη συνέχεια, οι παραγόμενες σύνθετες επικαλύψεις χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μικροδομή (μέγεθος κρυσταλλιτών και εκλεκτικός προσανατολισμός των κρυστάλλων) και την επιφανειακή τους μορφολογία με τη βοήθεια της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), αντίστοιχα. Ακόμη, εκτιμήθηκε το ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων TiC στη μεταλλική μήτρα με την τεχνική φασματοσκοπίας μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων-X (EDS ή EDAX). Τέλος, μελετήθηκε η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων κατά Vickers.

6.1. Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων αποτελείται από την ηλεκτρολυτική κυψελίδα, τον ποτενσιοστάτη και ένα κύκλωμα τριών ηλεκτροδίων. Μία αναπαράσταση της διάταξης παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα.



Σχήμα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρολυτικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων επικαλύψεων μήτρας νικελίου.

- Ηλεκτρολυτική Κυψελίδα

Η παραπάνω διάταξη περιλαμβάνει γυάλινη ηλεκτρολυτική κυψελίδα διπλών τοιχωμάτων, χωρητικότητας ενός λίτρου. Η επιφάνεια της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας είναι απαραίτητο να καλύπτεται με κατάλληλο κάλυμμα plexiglass προκειμένου να περιορίζεται η εξάτμιση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, καθώς και η εισαγωγή ακαθαρσιών από το περιβάλλον. Το εν λόγω κάλυμμα φέρει κατάλληλες οπές για να είναι δυνατή η εισαγωγή των ηλεκτροδίων και των υποστρωμάτων. Λόγω της κυκλοφορίας του νερού μέσω των διπλών τοιχωμάτων εξασφαλίζεται η ομοιόμορφη και σταθερή θέρμανση. Η κυψελίδα είναι θερμοστατούμενη με τη βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος υδατόλουτρο, με θερμοστάτη στη θερμοκρασία των 50 °C, η οποία, όπως έχει αναφερθεί, είναι η πιο συνήθης για την παραγωγή επικαλύψεων νικελίου. Το δοχείο της κυψελίδας φέρει δύο υποδοχές από τις οποίες εισέρχεται και εξέρχεται το νερό (ανακύκλωση νερού) που θερμαίνει το λουτρό.

Όσον αφορά τα νανοσωματίδια TiC που εισέρχονται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, είναι απαραίτητο να εξασφαλίζεται η αώρησή τους και η ομοιογενή διασπορά τους μέσα στο λουτρό. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της εφαρμογής μαγνητικής ανάδευσης, με ρυθμό περιστροφών ανά λεπτό περίπου 200 rpm, για τουλάχιστον 24 ώρες πριν από την έναρξη της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης, αλλά και κατά την χρονική διάρκεια παύσης της διεξαγωγής των αποθέσεων. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εφαρμόστηκε και μηχανική ανάδευση μέσω της περιστροφικής κίνησης της καθόδου, με ρυθμό 1200 rpm ή 800 rpm.

- Ποτενσιοστάτης

Ο ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή δυναμικού φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 6.1) και είναι της εταιρείας Wenking, το μοντέλο ST 88. Η ένταση του εφαρμοζόμενου ρεύματος καθώς και η εφαρμοζόμενη τάση μετρούνται και ελέγχονται μέσω δύο πολυμέτρων, τα οποία λειτουργούν ως αμπερόμετρο και βολτόμετρο αντίστοιχα. Το αμπερόμετρο είναι συνδεδεμένο σε σειρά, ενώ το βολτόμετρο παράλληλα με το κύκλωμα.



Εικόνα 6.1: Ποτενσιοστάτης της εταιρείας Wenking, μοντέλο ST 88.

- Κύκλωμα τριών ηλεκτροδίων

1. *Ηλεκτρόδιο Αναφοράς (Reference Electrode, RE)*

Χρησιμοποιείται πρότυπο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (Standard Calomel Electrode, SCE) αποτελούμενο από $\text{KCl}_{(\text{κορ.})}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\sigma)/\text{Hg}$ και με δυναμικό ως προς πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου +0,24 Volts. Σκοπός του εν λόγω ηλεκτροδίου είναι ο συνεχής έλεγχος της διαφοράς δυναμικού μεταξύ ανόδου - καθόδου, η οποία πρέπει να παραμένει σταθερή. Προκειμένου να λαμβάνονται σωστές μετρήσεις, θεωρείται πως το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει μηδενικό δυναμικό, για αυτό και το μετρούμενο δυναμικό ταυτίζεται με τη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου.

2. *Ηλεκτρόδιο μέτρησης ή Βοηθητικό ή Αντίθετο ηλεκτρόδιο (Counter Electrode, CE, Anode)*

Ένα έλασμα κυλινδρικού σχήματος κατασκευασμένο από νικέλιο, καθαρότητας 99,9%, αποτελεί την άνοδο του συστήματος και είναι τοποθετημένη πλευρικά στο εσωτερικό της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, φτάνοντας μέχρι το μισό του ύψους της. Ο ρόλος του ηλεκτροδίου της ανόδου είναι να τροφοδοτεί το ηλεκτρολυτικό λουτρό με τα απαραίτητα ιόντα νικελίου, Ni^{2+} , μέσω της ημιαντίδρασης της οξειδωσης, η οποία συνεπάγεται τη διάλυση της ανόδου:



Τα κατιόντα νικελίου με τη σειρά τους ανάγονται και εναποτίθενται στην κάθοδο. Η συνολική επιφάνεια του αντίθετου ηλεκτροδίου πρέπει να είναι τουλάχιστον διπλάσια από την επιφάνεια της καθόδου, προκειμένου να αποφεύγονται φαινόμενα πόλωσης της κυψελίδας και να διευκολύνεται η διάλυση του ελάσματος. Καθώς η τροφοδότηση του ηλεκτρολύτη με τα απαραίτητα ιόντα είναι συνεχής, η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα διατηρείται σταθερή και το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης μπορεί να συνεχίζεται χωρίς διακοπή. Όταν επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος της επικάλυψης νικελίου η τροφοδότηση ρεύματος διακόπτεται, επομένως και η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης σταματά.

Για την αποφυγή παθητικοποίησης της ανόδου και ομοιόμορφη διάλυσή της εφαρμόζονται σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, ενώ σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος τα ανόδια νικελίου διαλύονται ομοιόμορφα χωρίς να μολύνουν το λουτρό [9].

3. *Ηλεκτρόδιο Εργασίας (Working Electrode, WE, Cathode)*

Ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελεί το εκάστοτε ορειχάλκινο δοκίμιο που πρόκειται να επιμεταλλωθεί, μέσω της ημιαντίδρασης της αναγωγής:



Τα δοκίμια αυτά έχουν διάμετρο $d=2.5$ cm και προσαρμόζονται στην άκρη κατάλληλου περιστρεφόμενου στελέχους ηλεκτρικού αναδευτήρα. Η περιστροφή της καθόδου είναι απαραίτητη προκειμένου να επιτυγχάνεται η ομογενοποίηση του λουτρού, η απομάκρυνση των φυσαλίδων μοριακού υδρογόνου (H_2) το οποίο εκλύεται κατά την ηλεκτρόλυση, και ο περιορισμός του φαινομένου διάχυσης [117].

6.2. Προκατεργασία Δοκιμίων

Τα υποστρώματα προς επικάλυψη που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ορειχάλκινα κυλινδρικά δοκίμια με διάμετρο $d = 25$ mm = 0.25 dm και ύψος περίπου ίσο με 13 mm. Απαραίτητη είναι η προκατεργασία των δοκιμίων, η οποία αποτελεί καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα της επιμεταλλωμένης επιφάνειας, δηλαδή την καλή πρόσφυση, τις καλές μηχανικές αντοχές, την εμφάνιση κ.ά. Λανθασμένη ή μη επαρκής προετοιμασία των δοκιμίων μπορεί να οδηγήσει στην αποτυχημένη απομάκρυνση ουσιών (όπως σκόνη, οξείδια, λάδια, σκουριές κτλ.), οι οποίες δημιουργούν ένα ενδιάμεσο «στρώμα» που παρεμβάλλεται μεταξύ της επικάλυψης και του υποστρώματος, υποβαθμίζοντας έτσι την πρόσφυση και το τελικό αποτέλεσμα της διαδικασίας. Επιπλέον, μπορεί να οδηγήσει και στη μεταφορά των ατελειών του υποστρώματος στην επικάλυψη καθώς και σε φαινόμενα επίταξης, τα οποία είναι επιθυμητό να αποφεύγονται. Οι βασικές κατεργασίες είναι οι τεχνικές λείανσης/στύλβωσης και οι τεχνικές καθαρισμού.

Για το σκοπό της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας, οι προκατεργασίες που πραγματοποιήθηκαν, προκειμένου τα δοκίμια να καταστούν κατάλληλα προς επιμετάλλωση, περιγράφονται με τη σειρά εκτέλεσης παρακάτω.

- Μηχανική Στύλβωση και Λείανση (polishing / brushing):

Σε αυτό το στάδιο της προκατεργασίας απομακρύνονται μεγάλες ατέλειες και αστοχίες από την επιφάνεια του υποστρώματος. Αρχικά, χρησιμοποιούνται περιστρεφόμενες πλάκες με κατάλληλα χαρτιά διαφορετικής κοκκομετρίας, ξεκινώντας με τα πιο χονδρόκοκκα και συνεχίζοντας με πιο λεπτόκοκκα. Με τη βοήθεια του πρώτου γυαλόχαρτου αφαιρείται τυχόν προηγούμενη επικάλυψη και η επιφάνεια του υποστρώματος καθίσταται τραχεία, καθώς φέρει ραβδώσεις τυχαία προσανατολισμένες. Καθαρίζοντας το δοκίμιο στο δεύτερο τροχό με το πιο λεπτόκοκκο χαρτί αφαιρούνται και τα τελευταία υπολείμματα της προηγούμενης επικάλυψης και η τραχύτητα γίνεται ελεγχόμενη, διότι οι ραβδώσεις προσανατολίζονται σε μία διεύθυνση. Στη συνέχεια, οι εν λόγω ραβδώσεις εξομαλύνονται μέσω της χρήσης λειαντικών τροχών που περιλαμβάνουν ειδικές πάνινες βούρτσες. Τέλος, η στύλβωση επιτυγχάνεται με βελούδινες βούρτσες. Πριν από κάθε στάδιο λείανσης/στύλβωσης είναι απαραίτητο οι βούρτσες να λιπαίνονται, με κατάλληλα σαπούνια, ανάλογα με τον τύπο της βούρτσας και το επιθυμητό αποτέλεσμα. Το τελικό αποτέλεσμα μετά από τις παραπάνω διαδικασίες είναι μία λεία και κατοπτρική επιφάνεια.

- Καθαρισμός με Σύστημα Υπερήχων:

Τη μηχανική στύλβωση και λείανση ακολουθεί ο καθαρισμός σε λουτρό υπερήχων έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι λιπαρές ουσίες που προέρχονται από τα σαπούνια της προηγούμενης κατεργασίας ή/και από τυχαίο άγγιγμα με τα χέρια, αλλά και οποιοσδήποτε άλλες ακαθαρσίες. Το δοκίμιο τοποθετείται σε κατάλληλο δοχείο που περιέχει καθαρή ακετόνη. Στη συνέχεια εμβαπτίζεται στο λουτρό υπερήχων για περίπου 5 min. Αν κριθεί απαραίτητο, η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για μία ακόμη φορά. Τέλος, το υπόστρωμα τοποθετείται σε διαφορετικό δοχείο με απιονισμένο νερό και καθαρίζεται ξανά με το σύστημα υπερήχων για 3-4 min. Μετά από αυτή τη διαδικασία το αντικείμενο στεγνώνεται με θερμό αέρα.

- Μόνωση Δοκιμίου:

Σκοπός της ηλεκτροαπόθεσης είναι να επιμεταλλωθεί μόνο η επιφάνεια του εκάστοτε δοκιμίου και όχι ολόκληρος ο όγκος του. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητο να μονωθεί η παράπλευρη επιφάνεια και το κάτω μέρος του κυλίνδρου με τη χρήση κατάλληλου ηλεκτρικά μονωτικού υλικού. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται θερμοπλαστικό υλικό σε μορφή σωλήνα, διαμέτρου ίσης με αυτή του δοκιμίου και με ανθεκτικότητα στους 50 °C, όπου λαμβάνει χώρα η επινικέλωση. Το θερμοπλαστικό τοποθετείται γύρω από το δοκίμιο και θερμαίνεται μέσω θερμού αέρα. Με τον τρόπο αυτό συστέλλεται καλύπτοντας την περιφέρεια του κυλίνδρου, αφήνοντας μόνο την άνω επιφάνεια εκτεθειμένη.

Στη συνέχεια, πριν από κάθε απόθεση, τα υποστρώματα ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, προκειμένου να προσδιοριστεί η αρχική τους μάζα, $m_{αρχ}$. Επιπλέον, τα δοκίμια ζυγίζονται και μετά την ολοκλήρωση της ηλεκτροαπόθεσης και προσδιορίζεται η τελική μάζα, $m_{τελ}$. Τελικά, η μάζα της αποτιθέμενης επικάλυψης υπολογίζεται από τη διαφορά:

$$m_{απ} = m_{τελ} - m_{αρχ}$$

Το εμβαδόν ελεύθερης επιφάνειας απόθεσης έχει σχήμα κυκλικού δίσκου και είναι ίσο με:

$$S = \pi * \left(\frac{d}{2}\right)^2 = \pi * \left(\frac{0.25 \text{ dm}}{2}\right)^2 = 0.049 \text{ dm}^2$$

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία δημιουργήθηκαν σύνθετα αποθέματα νικελίου με νανοσωματίδια TiC πάχους 50 μm.

6.3. Συνθήκες Ηλεκτρολυτικής Συναπόθεσης Ni / nano-TiC

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας παρασκευάστηκαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni/nano-TiC υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες και ισχυρή ανάδευση λουτρού με εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (D.C.).

Το ηλεκτρολυτικό λουτρό που χρησιμοποιήθηκε είναι λουτρό τύπου Watts όγκου 700 mL, απουσία οργανικών προσθέτων, με σύσταση:

NiSO₄.6H₂O300 g/L

NiCl₂.6H₂O35 g/L

H₃BO₃40 g/L

Η θερμοκρασία του λουτρού διατηρήθηκε σταθερή σε κάθε περίπτωση στους 50 °C. Οι επικαλύψεις έγιναν για πυκνότητες ρεύματος $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και 10 A/dm^2 , pH ίσο με 2, 3.5 και 4.5 και για αριθμό στροφών ανά λεπτό του υποστρώματος 1200 και 800 rpm. Κάθε φορά μεταβαλλόταν μόνο μία παράμετρος από τις παραπάνω και οι υπόλοιπες παρέμεναν σταθερές. Ο έλεγχος και η ρύθμιση του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού πραγματοποιούνταν στην αρχή και στο τέλος κάθε απόθεσης. Η ρύθμιση γινόταν με την κατάλληλη προσθήκη διαλυμάτων αμμωνίας και θεικού οξέος, ενώ ο έλεγχος με τη χρήση ηλεκτρονικού pH-μέτρου σε συνδυασμό με ηλεκτρόδιο υάλου.

Με βάση του νόμο του Faraday υπολογίζεται ο χρόνος διάρκειας της ηλεκτρόλυσης που απαιτείται για να αποτεθεί δεδομένο πάχος επικάλυψης.

$$m = \frac{A_r * I * t}{n * F}$$

όπου A_r είναι η ατομική μάζα του νικελίου και είναι ίσο με 58.71 g/mol, F η σταθερά του Faraday που είναι ίση με 96500 C/mol e⁻ και n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που χρειάζονται σε μία ημιαντίδραση του φαινομένου, δηλαδή 2 ηλεκτρόνια. Το ρεύμα, I , που διαρρέει τη διάταξη υπολογίζεται από τη σχέση:

$$I = j * S$$

όπου S είναι το εμβαδό της επιφάνειας που επικαλύπτεται ίση με 0.049 dm² και j η πυκνότητα ρεύματος που εφαρμόζεται. Τέλος, m είναι η θεωρητική μάζα του αποθέματος και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$m = \rho * V = \rho * S * h$$

όπου ρ συμβολίζεται η πυκνότητα του νικελίου με έχει τιμή 8,908 g/cm³ και h το πάχος του αποθέματος.

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις μεταξύ τους, προκύπτει η εξίσωση που μας δίνει την τιμή του απαιτούμενου χρόνου:

$$t = \frac{\rho * h * n * F}{A_r * j}$$

Το επιθυμητό πάχος των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, για τη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, είναι τα 50 μm. Αντικαθιστώντας, λοιπόν, τις παραπάνω τιμές

και κάνοντας τις απαραίτητες μετατροπές μονάδων, προκύπτει ότι οι χρόνοι που αντιστοιχούν στις δύο τιμές πυκνότητας ρεύματος, υπό τις οποίες διεξάγονται τα πειράματα, είναι:

- Για $j = 5 \text{ A/dm}^2$, $t_1 = 48.8 \text{ min} \cong 50 \text{ min}$
- Για $j = 10 \text{ A/dm}^2$, $t_2 = 24.4 \text{ min} \cong 25 \text{ min}$

Για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων έγινε προσθήκη εντός του ηλεκτρολυτικού διαλύματος νανοσωματιδίων καρβιδίου του τιτανίου (TiC). Η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων είναι 30-50 nm και η περιεκτικότητά τους στο λουτρό 5 g/L, η οποία είναι και η πιο συνηθισμένη με βάση τη βιβλιογραφία [27],[28],[49],[52],[79]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα νανοσωματίδια πρέπει να βρίσκονται σε αιώρηση μέσα στον ηλεκτρολύτη και να αποφεύγεται η δημιουργία συσσωματωμάτων. Για να γίνει αυτό, τοποθετείται στον πυθμένα της κυψελίδας μαγνητικός αναδευτήρας με ρυθμό 200 rpm. Η μαγνητική ανάδευση τέθηκε σε λειτουργία μία ημέρα πριν ξεκινήσει η διαδικασία της συναπόθεσης, ενώ συνεχιζόταν και κατά τη διάρκεια παύσης της ηλεκτροαπόθεσης. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια του φαινομένου υπήρχε ανάδευση του λουτρού και μέσω της περιστρεφόμενης καθόδου, η περιστροφή της οποίας γινόταν μέσω ηλεκτρικού αναδευτήρα με ρυθμό 1200 rpm και 800 rpm.

Συνολικά, οι πειραματικές συνθήκες παρασκευής των σύνθετων επικαλύψεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Συνθήκες ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης των αποθεμάτων Ni/nano-TiC ανά δοκίμιο.

Δοκίμιο	Τύπος ρεύματος	T (°C)	pH	j (A/dm ²)	rpm
A1	D.C.	50	4.5	5	1200
B1	D.C.	50	3.5	5	1200
C1	D.C.	50	2	5	1200
A2	D.C.	50	4.5	5	800
B2	D.C.	50	3.5	5	800
C2	D.C.	50	2	5	800
A3	D.C.	50	4.5	10	1200
B3	D.C.	50	3.5	10	1200
C3	D.C.	50	2	10	1200
A4	D.C.	50	4.5	10	800
B4	D.C.	50	3.5	10	800
C4	D.C.	50	2	10	800

Κεφάλαιο 7: Χαρακτηρισμός Αποθεμάτων

Προκειμένου να μελετηθεί η μικροδομή, η σύσταση και οι ιδιότητες ενός υλικού, χρειάζεται να υποβληθεί υπό χαρακτηρισμό με διάφορες μεθόδους. Με αυτόν το τρόπο είναι δυνατόν να ερευνηθεί πως η παρασκευαστική τεχνική που χρησιμοποιείται, καθώς και οι μεταβολές των εκάστοτε παραμέτρων της, συμβάλλουν και επηρεάζουν στην παραγωγή υλικών με συγκεκριμένες ιδιότητες, τα οποία υλικά αργότερα μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές.

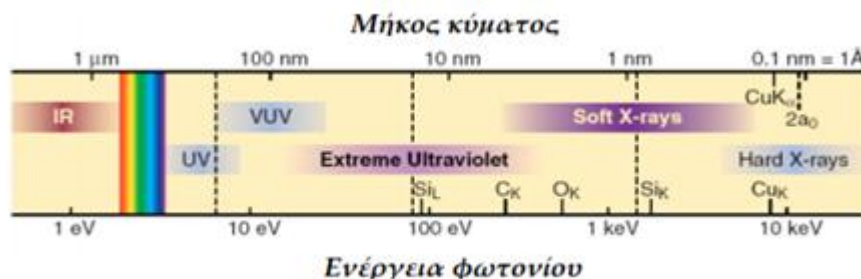
Οι τεχνικές χαρακτηρισμού και ο συνδυασμός αυτών επιλέγονται με βάση το υπό μελέτη υλικό. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται βασικά στοιχεία και αρχές λειτουργίας των μεθόδων μελέτης και χαρακτηρισμού της δομής, της σύστασης και των μηχανικών ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Συγκεκριμένα, ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των σύνθετων επικαλύψεων Ni/nano-TiC, ο εκλεκτικός προσανατολισμός των κρυσταλλιτών, καθώς και το φαινόμενο μέγεθος των κρυστάλλων επιτεύχθηκε με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD). Η μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας των αποθεμάτων έγινε με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Με την τεχνική φασματοσκοπίας μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων-X (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS ή EDAX) προσδιορίστηκε το ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων TiC στη μεταλλική μήτρα νικελίου. Τέλος, μετρήθηκε η μικροσκληρότητα κατά Vickers των αποθεμάτων με τη χρήση σκληρόμετρου.

7.1. Μέθοδος Περίθλασης Ακτίνων X – XRD

7.1.1. Ακτίνες X

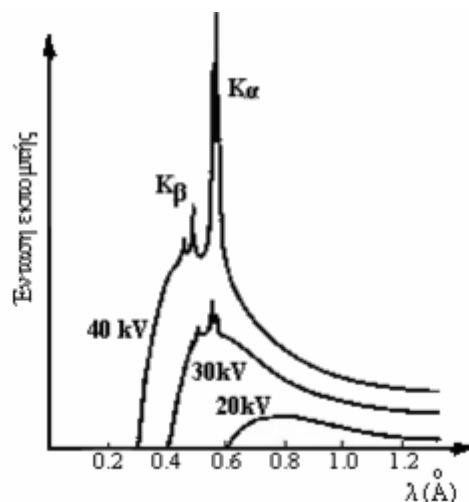
Χαρακτηριστικά Ακτίνων X

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος από 0.01nm μέχρι 10nm. Στα όρια της κατηγορίας αυτής το μικρότερο μήκος κύματος επικαλύπτει τις ακτίνες γ, ενώ το μεγαλύτερο το υπεριώδες φως. Αυτές που έχουν μικρά μήκη κύματος είναι περισσότερο διεισδυτικές και ονομάζονται σκληρές ακτίνες, ενώ οι ακτίνες που έχουν μεγάλα μήκη κύματος είναι λιγότερο διεισδυτικές και ονομάζονται μαλακές ακτίνες.



Σχήμα 7.1: Θέση των ακτίνων X στο φάσμα της H/M ακτινοβολίας [119].

Το φάσμα των ακτίνων X είναι σύνθετο, αποτελείται από το γραμμικό φάσμα, με τις γραμμές του πάνω σε ένα συνεχές φάσμα.



Σχήμα 7.2: Φάσμα ακτίνων X [7].

Το γραμμικό οφείλεται στην ανακατάταξη της δομής των ηλεκτρονίων των ατόμων του στόχου μετά το βομβαρδισμό του από τα ηλεκτρόνια (διεγέρσεις ατόμων) και εξαρτάται από το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του στόχου.

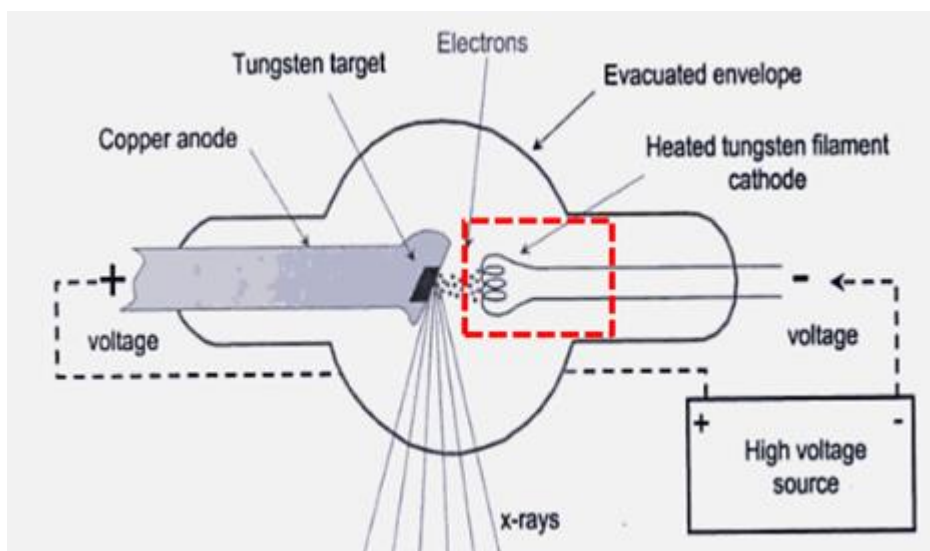
Το συνεχές οφείλεται στην απότομη μεταβολή της ταχύτητας των ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωση στο υλικό. Σύμφωνα με την ηλεκτρομαγνητική θεωρία, όταν ένα ηλεκτρικό φορτίο επιταχύνεται (ή επιβραδύνεται) εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η ακτινοβολία αυτή ονομάζεται ακτινοβολία πέδησης ή Bremsstrahlung. Το συνεχές αυτό φάσμα παρουσιάζει μία μέγιστη ενέργεια, που αντιστοιχεί σε ένα ελάχιστο μήκος κύματος. Σε αυτή την οριακή τιμή έχουμε την πλήρη μετατροπή της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων ($V \cdot e$) σε ακτινοβολία ($h \cdot \nu$). Η ενέργεια αυτή καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού στη λυχνία και το ελάχιστο μήκος κύματος δίνεται από τη σχέση [120]:

$$V \cdot e = h \cdot \nu_{max} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{min}} \Rightarrow \lambda_{min} = \frac{h \cdot c}{V \cdot e}$$

Παραγωγή Ακτίνων X

Γενικά υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι παραγωγής των ακτίνων X. Η πρώτη είναι η κλασική μέθοδος της λυχνίας και η δεύτερη το σύγχροτρον (τα ηλεκτρόνια κινούνται με σχετικιστικές ταχύτητες και επιβραδύνονται εκπέμποντας ακτίνες X). Συνήθως για το χαρακτηρισμό υλικών οι ακτίνες X, παράγονται από μεταλλική αντικάθοδο (κατασκευασμένη από Cr, Fe, Co, Ni, Cu ή Mo) λυχνίας κενού [121],[122].

Οι ακτίνες X παράγονται από τη μεταλλική κάθοδο λυχνίας κενού (λυχνία εκκένωσης) όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 7.3: Τυπική λυχνία κενού παραγωγής ακτίνων X.

Μία κάθοδος, θερμαινόμενη από ένα νήμα μέσω του οποίου περνά ηλεκτρικό ρεύμα, παράγει ηλεκτρόνια με θερμιονική εκπομπή. Η μεγάλη διαφορά δυναμικού V (30-100 kV) που διατηρείται μεταξύ της καθόδου και ενός μεταλλικού στόχου επιταχύνει τα ηλεκτρόνια προς το στόχο. Τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια είναι δυνατόν να διεγείρουν τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων του μετάλλου. Το κενό που δημιουργείται καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων ενεργειακά στοιβάδων. Κατά την αποδιέγερση αυτή ελευθερώνεται ενέργεια υπό μορφή φωτονίων (ακτίνες-X) με μέτρο ίσο με την ενεργειακή διαφορά των δύο αυτών στοιβάδων. Όσο υψηλότερο είναι το δυναμικό της επιτάχυνσης τόσο ταχύτερα τα ηλεκτρόνια και με μικρότερο μήκος κύματος οι ακτίνες X. Το εμπρός μέρος του στόχου βρίσκεται υπό γωνία προς τη δέσμη ηλεκτρονίων και οι ακτίνες X που αφήνουν το στόχο περνάνε από την άκρη του σωλήνα. Ο σωλήνας είναι υπό κενό για να επιτρέψει στα ηλεκτρόνια να κινούνται προς το στόχο ανεμπόδιστα και η άνοδος πρέπει να ψύχεται συνεχώς, καθώς το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στο στόχο μετατρέπεται σε θερμότητα [119],[120],[122].

7.1.2. Περίθλαση Ακτίνων X

Γενικά το φαινόμενο της περίθλασης μελετάται με βάση την κυματική φύση του φωτός και παρατηρείται όταν μία εστιασμένη δέσμη φωτός συναντά μία σχισμή ή ένα εμπόδιο και εκτρέπεται από την αρχική πορεία της. Η εκτροπή αυτή συνοδεύεται από χωρική ανακατανομή της έντασης της δέσμης και εμφάνιση μεγίστων και ελαχίστων έντασης σε διάφορες διευθύνσεις του χώρου. Τα μέγιστα και τα ελάχιστα αυτά ονομάζονται κροσσοί περίθλασης.

Στην περίπτωση που η δέσμη προσπίπτει σε διάταξη με δύο σχισμές, κάθε σχισμή γίνεται πηγή εκπομπής σφαιρικών φωτεινών μετώπων κύματος (αρχή του Huygens) με αποτέλεσμα οι εξερχόμενες φωτεινές ακτίνες να συμβάλλουν είτε ενισχυτικά είτε

καταστρεπτικά, ακολουθώντας τους κανόνες της συμβολής. Αν αυξήσουμε το πλήθος των σχισμών και στις δύο κατευθύνσεις (x και y), τότε θα σχηματιστεί ένα φράγμα περίθλασης [125].

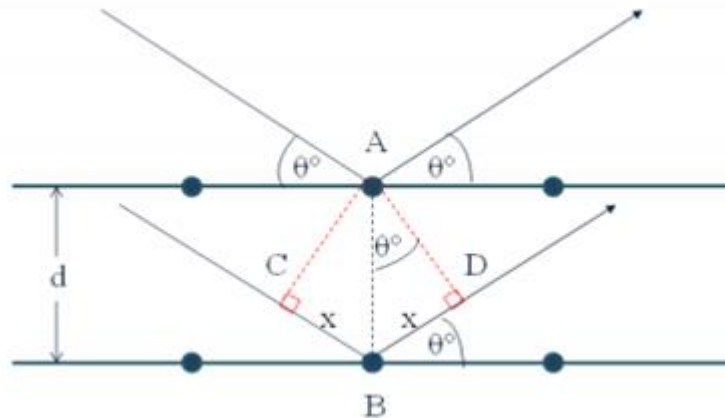
Οι κρύσταλλοι, λοιπόν, μπορούν να αποτελέσουν φράγματα περίθλασης λόγω της αυστηρά περιοδικής φύσης τους. Όταν δέσμη ακτίνων X προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με τυχαία γωνία θ , ένα ποσοστό της δέσμης σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων και ένα άλλο εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα, όπου και πάλι ένα τμήμα θα σκεδαστεί, ενώ το άλλο θα εισέλθει στο τρίτο και ούτω καθεξής. Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής, από τα διαταγμένα κέντρα του κρυστάλλου συλλέγεται από έναν ανιχνευτή και αποτελεί το διάγραμμα περίθλασης του κρυσταλλικού υλικού [5],[7].

Το φαινόμενο της περίθλασης γίνεται ιδιαίτερα έντονο όταν η ακτινοβολία προσπίπτει σε αντικείμενα με περιοδικότητα συγκρίσιμη με το μήκος κύματός της. Για την κρυσταλλογραφία ακτίνων X χρησιμοποιούνται ακτίνες με μήκος κύματος μεταξύ 0.05 έως 0.3 nm (ή 0.5 έως 3 Å), καθώς οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων του κρυστάλλου είναι αυτής της τάξης μεγέθους (0.1–2.5 Å) [124].

Νόμος Bragg

Ο κύριος νόμος που διέπει το φαινόμενο της περίθλασης είναι ο νόμος που διατυπώθηκε από τον Sir William Henry Bragg και τον γιο του Sir William Lawrence Bragg, όταν μελέτησαν πλήθος κρυσταλλικών δομών διάφορων ενώσεων με τη χρήση ακτινοβολίας X και έτσι υπολόγισαν τις αποστάσεις μεταξύ των διατομικών επιπέδων του κρυστάλλου και ανέλυσαν τη γεωμετρική διεύθυνση των ατόμων στους απλούς κρυστάλλους. Σύμφωνα με αυτό τον νόμο, οι γωνίες με τις οποίες εξέρχονται οι περιθλώμενες ακτίνες από έναν κρύσταλλο μπορούν να υπολογιστούν εάν η περίθλαση θεωρηθεί ως ανάκλαση από μια ομάδα ισοδύναμων, παράλληλων επιπέδων αποτελούμενα από τα άτομα ενός κρυστάλλου.

Έστω δύο παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα με απόσταση d μεταξύ τους (Σχήμα 2.4). Παράλληλες ακτίνες X , μήκους κύματος λ , προσπίπτουν με γωνία πρόσπτωσης θ στις θέσεις A και B οι οποίες απέχουν επίσης απόσταση d και ανακλώνται με την ίδια γωνία θ , σύμφωνα με τον νόμο της ανάκλασης. Προκειμένου να παρατηρηθεί το φαινόμενο της περίθλασης πρέπει τα δύο ανακλώμενα κύματα να συμβάλλουν ενισχυτικά. Αυτό γίνεται μεταξύ σκεδαζόμενων παράλληλων ακτίνων όταν η απόσταση που έχει διανύσει η μία σε σχέση με την άλλη (διαφορά δρόμου) διαφέρει κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος, δηλαδή κατά έναν παράγοντα $n\lambda$, όπου n ακέραιος αριθμός.



Σχήμα 7.4: Η περίθλαση Bragg σε δύο διαδοχικά κρυσταλλικά επίπεδα.

Στο παραπάνω σχήμα θεωρείται ότι η γωνία σκέδασης είναι ίση με τη γωνία πρόσπτωσης, θ , και επιπλέον είναι:

$$CB = BD = x$$

Άρα για να έχουμε ενισχυτική συμβολή πρέπει να είναι:

$$2x = n\lambda$$

Στο τρίγωνο ABD (το οποίο είναι ορθογώνιο) ισχύει:

$$\sin(\theta) = \frac{BD}{AB} = \frac{x}{d} \Rightarrow x = d \sin(\theta)$$

Συνδυάζοντας τα παραπάνω προκύπτει ότι η προϋπόθεση που πρέπει να ισχύει είναι η εξής:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

Η σχέση αυτή ονομάζεται *Νόμος του Bragg*.

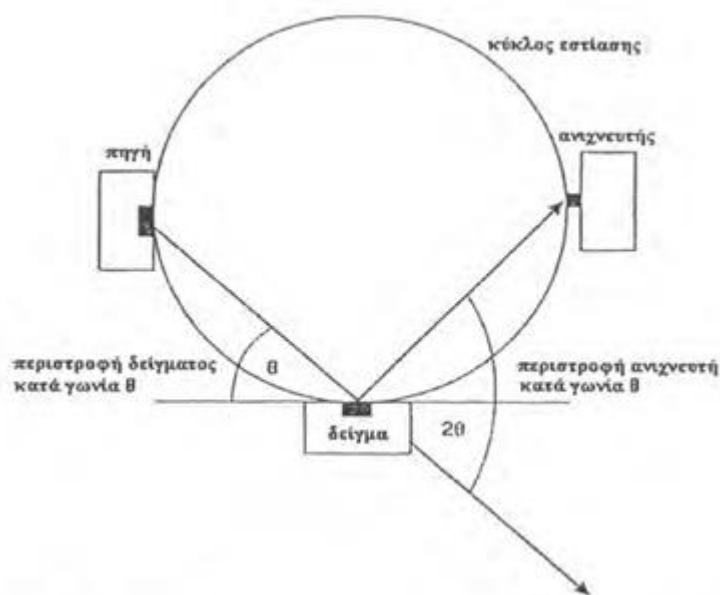
Επομένως, ενισχυτική συμβολή σε έναν κρύσταλλο συμβαίνει μόνο όταν η διαφορά δρόμου των ακτίνων που σκεδάζονται στα επίπεδα (hkl) είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκος κύματος της ακτινοβολίας που προσπίπτει σε αυτά. Είναι πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι για να λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της περίθλασης πρέπει το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας να είναι συγκρίσιμο με τις αποστάσεις της κρυσταλλικής δομής [7],[120].

Μέσω του νόμου του Bragg υπολογίζονται οι αποστάσεις d_{hkl} των κρυσταλλικών επιπέδων, καθώς το μήκος κύματος λ και η γωνία θ είναι γνωστά μεγέθη. Η γωνία θ μεταβάλλεται συνεχώς ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη. Οι αποστάσεις των επιπέδων

είναι χαρακτηριστικές για κάθε κρυσταλλική ένωση, επομένως καθίσταται δυνατή η δομική και ποιοτική ανάλυση των υπό εξέταση δειγμάτων.

Διάταξη Περιθλασιμέτρου Ακτίνων Χ

Μία τυπική διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων Χ απεικονίζεται στο Σχήμα 2.5 και αποτελείται από μία γεννήτρια παροχής σταθερής τάσης-έντασης, έναν καθοδικό σωλήνα, έναν ανιχνευτή σπινθηρισμού, θάλαμο και τράπεζα τοποθέτησης του δείγματος και ηλεκτρονικό σύστημα με ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Σχήμα 7.5: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης [125].

Μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ, που παράγεται στην πηγή ακτίνων, προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό μελέτη υλικού και αλληλεπιδρά. Η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης μεταβάλλεται περιστρέφοντας το δείγμα με σταθερή γωνιακή ταχύτητα. Η ανακλώμενη δέσμη συλλέγεται από κατάλληλο ανιχνευτή και μέσω ενός σπινθηριστή τα δεδομένα καταγράφονται ως διαγράμματα έντασης της περιθλώμενης δέσμης συναρτήσει της γωνίας 2θ .

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ είναι χαρακτηριστικό του υπό εξέταση υλικού, αφού οι εντάσεις των κορυφών εξαρτώνται από το είδος και τη θέση των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα και οι γωνίες 2θ των ανακλάσεων (από τις οποίες εξαρτάται η απόσταση d των επιπέδων) εξαρτώνται με τη σειρά τους από το σχήμα και το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας [125].

Συμπερασματικά, από το διάγραμμα μπορεί να ταυτοποιηθεί το υλικό συγκρίνοντας τις κορυφές και τις γωνίες με τιμές από βάσεις δεδομένων. Ακόμη, από την ένταση και την κατανομή των κορυφών μπορεί να εκτιμηθεί η ποιότητα της κρυστάλλωσης. Τέλος,

είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η υφή (texture) του κρυστάλλου και το φαινόμενο μέγεθος των κρυσταλλιτών του [125].

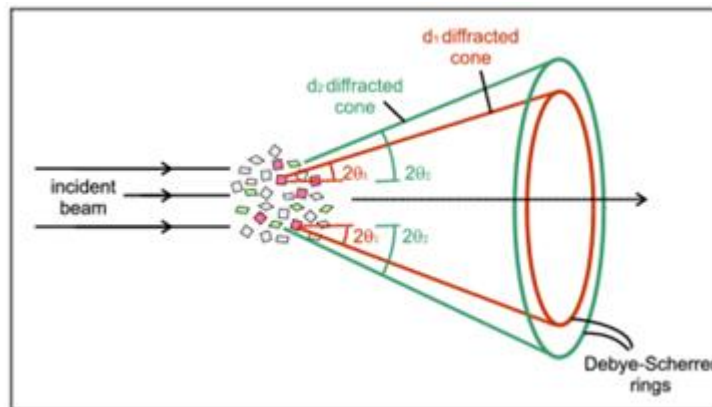
Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X D8 Advance Bruker της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ της, η οποία ακολουθεί γεωμετρία Bragg-Brentano και χρησιμοποιεί την ακτινοβολία $K\alpha$ της λυχνίας χαλκού με μήκος κύματος $\lambda_{Cu_{K\alpha}} = 1.5418 \text{ \AA}$, με εφαρμογή εύρους σάρωσης γωνία 2θ , από 20° έως 140° .

Μέθοδος Debye-Scherrer

Από την αλληλεπίδραση των ακτίνων-X με το κρυσταλλικό δείγμα προκύπτει το διάγραμμα περίθλασης το οποίο αποτελεί ένα είδος δακτυλικού αποτυπώματος του δείγματος. Η περίθλαση ακτίνων-X βρίσκει εφαρμογή σε μονοκρυσταλλικά αλλά και σε πολυκρυσταλλικά δείγματα, καθώς οι αρχές που διέπουν το φαινόμενο της περίθλασης ισχύουν εξίσου για τους δυο τύπους δειγμάτων.

Η μέθοδος της περίθλασης από πολυκρυσταλλικά δείγματα αναπτύχθηκε το 1916 από τους Debye και Scherrer. Σύμφωνα με αυτή, μονοχρωματική παράλληλη δέσμη προσπίπτει επάνω στο δείγμα, το οποίο είναι είτε σε μορφή σκόνης είτε σε μορφή στερεού επίπεδου δοκιμίου και είναι τυχαία προσανατολισμένο. Το δοκίμιο τοποθετείται σε κατάλληλο δειγματοφορέα στο κέντρο του γωνιομέτρου, το οποίο περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα στο επίπεδο ανάκλασης των ακτίνων X. Με τον τρόπο αυτό η επιφάνεια του δοκιμίου εκτίθεται μονίμως στη μονοχρωματική ακτινοβολία, ενώ η γωνία θ αυξάνεται συνεχώς με επιλεγμένο βήμα. Παράλληλα, περιστρέφεται και ο ανιχνευτής κατά γωνία 2θ , ώστε κάθε στιγμή να ανιχνεύει τις ανακλώμενες ακτίνες.

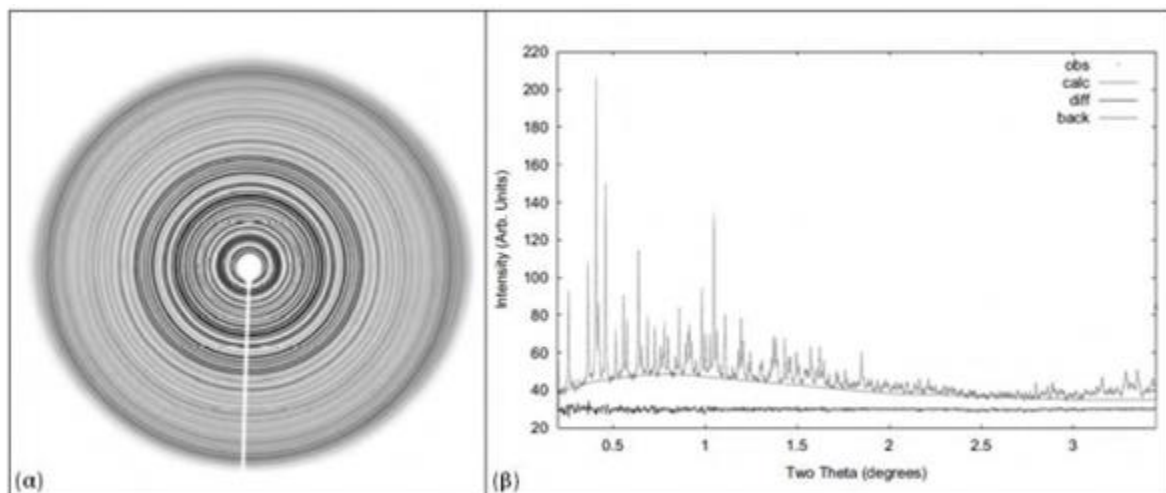
Το γεγονός ότι το δείγμα είναι πολυκρυσταλλικό επιτρέπει στην ακτινοβολία την ταυτόχρονη πρόσκρουση στα διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του δείγματος, με αποτέλεσμα να παρατηρείται πλήθος ανακλάσεων. Οι ανακλάσεις αυτές, καθώς προέρχονται από διαφορετικά σημεία του δείγματος, σχηματίζουν κώνους, με κεντρικό άξονα τη διεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και ημιγωνία 2θ . Κάθε κώνος έχει προκύψει από την περίθλαση από ένα σύνολο επιπέδων και συνεπώς αντιστοιχεί σε μια συγκεκριμένη τιμή d_{hkl} , δηλαδή σε συγκεκριμένο κρυσταλλικό επίπεδο (Σχήμα 7.6).



Σχήμα 7.6: Κώνοι που σχηματίζονται από την περίθλαση από πολυκρυσταλλικό δείγμα [127].

Οι κώνοι αυτοί καθώς προσπίπτουν στη δισδιάστατη επιφάνεια του ανιχνευτή αποτυπώνονται με τη μορφή ομόκεντρων κύκλων που έχουν ως κέντρο την αρχική διεύθυνση της ακτινοβολίας. Οι ομόκεντροι κύκλοι αποτελούν το διάγραμμα περίθλασης από ένα πείραμα πολυκρυσταλλικού δείγματος, το οποίο είναι ανάλογο με το σύνολο των ανακλάσεων που θα παρατηρούσαμε από την περιστροφή του δείγματος σε ένα πείραμα μονοκρυσταλλου.

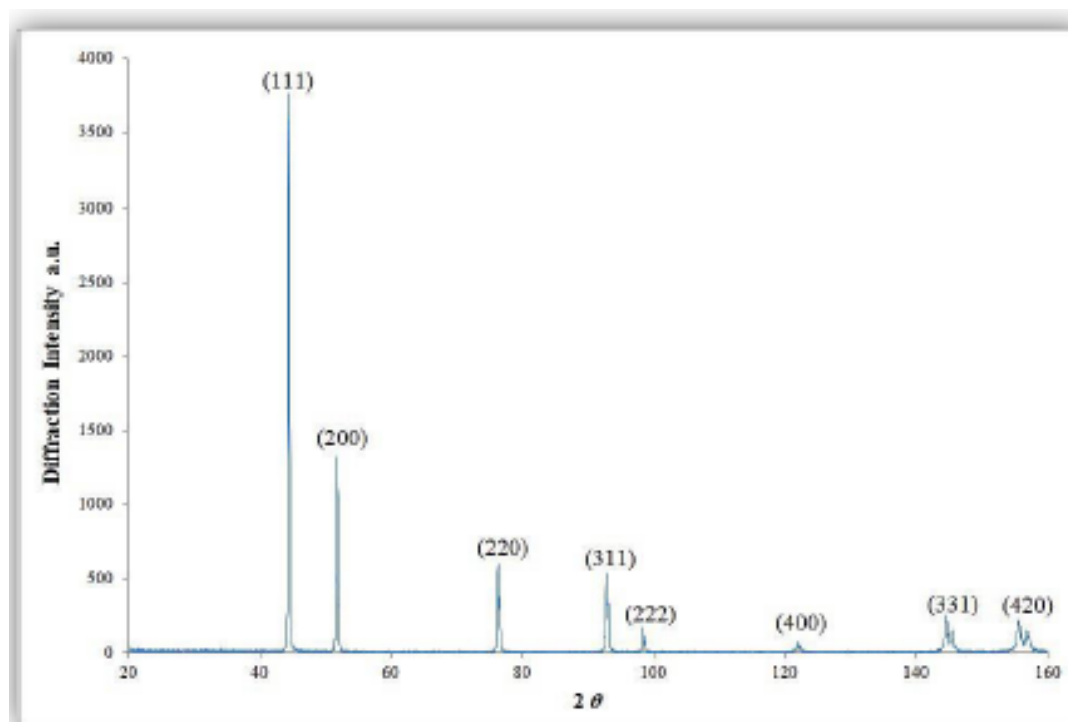
Κάθε ανάκλαση (κύκλος) που παρατηρείται αντιστοιχεί σε μια ορισμένη τιμή d_{hkl} . Ξεκινώντας από το κέντρο και συνεχίζοντας προς τους εξωτερικούς κύκλους, η γωνία 2θ αυξάνεται και συναντάμε διαδοχικά τις ανακλάσεις επιπέδων μικρότερης απόστασης d_{hkl} . Συνήθως, για πρακτικούς λόγους, τα διαγράμματα περίθλασης πολυκρυσταλλικών δειγμάτων παρουσιάζονται ως διαγράμματα δύο αξόνων (Σχήμα 7.7), έτσι ώστε κάθε κύκλος στο διάγραμμα αριστερά να αντιστοιχεί σε μια κορυφή στο διάγραμμα δεξιά. Σε αυτά τα διαγράμματα ο κατακόρυφος άξονας αναπαριστά την τιμή των εντάσεων I , ενώ ο οριζόντιος άξονας τη γωνία 2θ [7],[125].



Σχήμα 7.7: Αριστερά: Οι ομόκεντροι κύκλοι που σχηματίζουν τα δεδομένα περίθλασης πολυκρυσταλλικού δείγματος. Δεξιά: Τα δεδομένα περίθλασης πολυκρυσταλλικού υλικού όπως προκύπτουν από τη μετατροπή τους σε ισοδύναμο διάγραμμα $I-2\theta$ [5].

7.1.3. Σκόνη Νικελίου

Όταν, λοιπόν, εξετάζεται σκόνη νικελίου με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών χρησιμοποιείται η μέθοδος Debye-Scherrer και παράγεται ένα φάσμα γραμμών, δηλαδή ένα διάγραμμα έντασης συναρτήσει της γωνίας, το οποίο ονομάζεται διάγραμμα αναφοράς D.S. του νικελίου και παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.8. Σε αυτό το διάγραμμα φαίνονται οι οχτώ πρώτες κορυφές του φάσματος της σκόνης νικελίου μαζί με τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα στα οποία αντιστοιχούν και αποτελεί το πρότυπο σύγκρισης με τα αντίστοιχα διαγράμματα D.S. των παραχθέντων σύνθετων επικαλύψεων, αφού οι κορυφές είναι χαρακτηριστικές.



Σχήμα 7.8: Διάγραμμα αναφοράς σκόνης νικελίου με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό [21].

Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται, οι αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων d_{hkl} , οι γωνίες περίθλασης θ , οι τιμές των εντάσεων $I_{p\ hkl}$, καθώς και οι ανηγμένες εντάσεις των κορυφών της σκόνης νικελίου του Σχήματος 7.8. Σημειώνεται ότι οι ανηγμένες εντάσεις υπολογίζονται από το γινόμενο του πηλίκου της έντασης κάθε γραμμής προς την τιμή της γραμμής με τη μεγαλύτερη ένταση, επί εκατό.

Πίνακας 7.1: Δεδομένα του διαγράμματος D.S. της απόλυτα τυχαία προσανατολισμένης σκόνης νικελίου.

hkl	d_{hkl} (Å)	θ	I_p hkl	I_p hkl ανηγμένες
111	2.0345	22.25	3768	100
200	1.7619	25.93	1276	33.9
220	1.2459	38.17	595	15.8
311	1.0625	46.45	536	14.2
222	1.0172	49.2	169	4.5
400	0.881	60.95	76	2
331	0.8084	72.32	250	6.6
420	0.788	77.83	207	5.5

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το διάγραμμα της σκόνης νικελίου του παραπάνω Σχήματος προέκυψε με χρήση ακτίνων X από κάθοδο χαλκού και με όργανο που διαθέτει γωνία σάρωσης $20^\circ - 160^\circ$ (περιθλασίμετρο ακτίνων-X του Οριζοντίου Εργαστηρίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ της εταιρείας Siemens, μοντέλο D5000). Λόγω του υλικού της αντικαθόδου δεν εμφανίζονται όλες οι γραμμές από όλα τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του νικελίου και είναι δυνατή η μελέτη μέχρι τη γραμμή [420], δηλαδή οι ανιχνεύσιμες είναι οι έξι κορυφές [111], [200], [220], [311], [331] και [420] (οι [222] και [400] είναι πολλαπλάσιες των δύο πρώτων). Αυτό σημαίνει ότι δεν επιτρέπεται η άμεση ταυτοποίηση του προσανατολισμού [211]. Η ύπαρξή του μπορεί να διαπιστωθεί μόνο από τον ψευδοπροσανατολισμό [311].

Προκειμένου να γίνεται ασφαλής σύγκριση μεταξύ των D.S. διαγραμμάτων του δοκίμιου της τυχαίας προσανατολισμένης σκόνης νικελίου και των σύνθετων επικαλύψεων Ni/nano-TiC, πρέπει το πρώτο να αποτελείται από κρυστάλλους της ίδιας τάξης μεγέθους με τους αντίστοιχους των προς εξέταση δειγμάτων [9],[125].

7.1.4. Προσδιορισμός Κρυσταλλογραφικού Προσανατολισμού

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, από τα χαρακτηριστικά διαγράμματα περίθλασης D.S. που προκύπτουν μπορούν να προσδιοριστούν κάποια μεγέθη και ιδιότητες των υπό εξέταση δειγμάτων. Ένα από αυτά τα γνωρίσματα είναι ο εκλεκτικός προσανατολισμός των κρυστάλλων (preferred orientation). Ο προσδιορισμός του επιτυγχάνεται μέσω της μεθόδου των ανηγμένων εντάσεων, δηλαδή το σύνολο των λόγων:

$$R_{hkl} = \frac{I_s(hkl)}{I_p(hkl)}$$

όπου $I_s(hkl)$ οι πειραματικά προσδιοριζόμενες ανηγμένες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων δειγμάτων, και $I_p(hkl)$ οι ανηγμένες εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών που περιθλώνται στις ίδιες συνθήκες μέτρησης από ένα πρότυπο δοκίμιο σκόνης του υλικού, τυχαία προσανατολισμένο. Ο εκλεκτικός προσανατολισμός αντιστοιχεί στη γραμμή με τη μέγιστη ανηγμένη ένταση R_{hkl}^{max} , η οποία αποτελεί μέτρο

του όγκου του υλικού που είναι προσανατολισμένο προς τη συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Ακόμη, μπορεί να εκτιμηθεί και ο όγκος που δεν είναι προσανατολισμένος μέσω της ελάχιστης τιμής της ανηγμένης έντασης.

Ο επικρατών εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός κάθε δείγματος προσδιορίζεται με τη μέθοδο του Σχετικού Συντελεστή Υφής (Relative Texture Coefficient), RTC, η οποία βασίζεται στη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ. Με βάση τις ανιχνεύσιμες κορυφές του υπό εξέταση δείγματος, ο συντελεστής για κάθε κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, RTC_{hkl} , δίνεται από τη σχέση:

$$RTC_{hkl} = \frac{I_s(hkl)}{\sum_{i=1}^6 \frac{I_s(hkl)}{I_p(hkl)}} * 100 = \frac{R_{hkl}}{\sum_{i=1}^6 R_{hkl}} * 100$$

όπου $1 < i < 6$ είναι το πλήθος των ανιχνεύσιμων κορυφών του Ni με τη χρήση αντικαθόδου Cu. Οι τιμές των ανηγμένων εντάσεων της πρότυπης σκόνης νικελίου, I_p , είναι γνωστές και φαίνονται στην τελευταία στήλη του Πίνακα 7.1, ενώ οι ανηγμένες εντάσεις, I_s , κάθε γραμμής περίθλασης της εκάστοτε επικάλυψης που εξετάζεται γίνεται γνωστή από τα δεδομένα του διαγράμματος.

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι κάθε κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός για τον οποίο ισχύει $RTC_{hkl} > 100:6 = 16.67\%$ θα είναι εκλεκτικός προσανατολισμός του δείγματος. Ωστόσο, είναι δυνατόν να υπάρχουν περισσότεροι από έναν εκλεκτικοί προσανατολισμοί σε ένα απόθεμα ή ακόμη οι κρύσταλλοι να είναι τυχαία προσανατολισμένοι (Random Oriented, R.O.) Ο επικρατών προσανατολισμός θα είναι εκείνος για τον οποίο ο RTC παίρνει τη μέγιστη τιμή του, RTC_{max} [125].

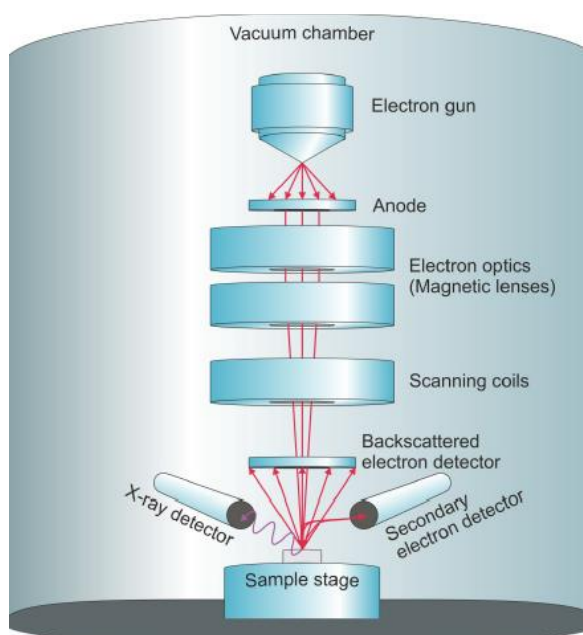
7.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) με Φασματομέτρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ (EDS)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μία μη καταστρεπτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μικροδομής οργανικών και ανόργανων υλικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λειτουργεί περίπου όπως και ένα απλό οπτικό μικροσκόπιο, μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φωτόνια. Καθώς τα ηλεκτρόνια διαθέτουν και κυματική φύση, μπορούν να εστιαστούν όπως και τα κύματα ορατής ακτινοβολίας, αλλά σε πολύ μικρή κλίμακα, για παράδειγμα σε έναν κόκκο υλικού. Επειδή το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος των φωτονίων στο ορατό φάσμα, η διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου είναι περίπου 100 φορές μεγαλύτερη από το οπτικό, για αυτό και είναι δυνατή η λεπτομερής μελέτη των δειγμάτων στη μικροκλίμακα.

Αρχή λειτουργίας SEM

Γενικά, ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη [128]:

- τη στήλη του μικροσκοπίου που περιέχει την πηγή ηλεκτρονίων και τους φακούς,
- το θάλαμο του δοκιμίου,
- το σύστημα δημιουργίας κενού,
- το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου και
- το σύστημα εικόνας.



Σχήμα 7.9: Σχηματική απεικόνιση οργανολογίας SEM [129].

Ηλεκτρόνια (πρωτεύοντα ηλεκτρόνια, primary electrons) παράγονται μέσω θερμιονικής εκπομπής από κάθοδο βολφραμίου, η οποία βρίσκεται στην κορυφή μιας στήλης και με τη βοήθεια μιας θετικά φορτισμένης πλάκας εστιάζονται σε μία δέσμη ηλεκτρονίων. Ταυτόχρονα, λόγω της σταθερής διαφοράς δυναμικού που δημιουργείται, τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται και αποκτούν ορισμένη ενέργεια, που συνεπάγεται και καθορισμένο μήκος κύματος. Η τάση αυτού του επιταχυντή κυμαίνεται από 5 keV μέχρι μερικές δεκάδες keV. Η ηλεκτρονιακή δέσμη κατευθύνεται κατακόρυφα προς το δείγμα μέσω στήλης που βρίσκεται υπό κενό. Η υποβολή του κενού είναι απαραίτητη, με κύριο στόχο την αποφυγή σύγκρουσης των ηλεκτρονίων με αιωρούμενα σωματίδια, αλλά και επειδή το νήμα βολφραμίου οξειδώνεται ταχύτατα παρουσία οξυγόνου. Η πορεία της δέσμης ρυθμίζεται από φακούς, όπως και στο οπτικό μικροσκόπιο, μόνο που εδώ πρόκειται για ηλεκτρομαγνητικούς φακούς. Οι εν λόγω φακοί είναι πηνία κατασκευασμένα από χάλκινο σύρμα, τα οποία υπό ηλεκτρική τάση δημιουργούν μαγνητικό πεδίο. Το δημιουργούμενο μαγνητικό πεδίο διαμορφώνει τη δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια

κατευθύνονται προς το δείγμα και με τη βοήθεια άλλων μαγνητικών φακών σαρώνουν την επιφάνειά του αλληλεπιδρώντας με το υλικό. Αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι, μεταξύ άλλων, η εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons, SE), οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (back-scattered electrons, BSE), αλλά και ακτινοβολιών διαφόρων μηκών κύματος, όπως ακτίνες X, τα οποία ανιχνεύονται, συλλέγονται, ενισχύονται και, τέλος, οδηγούνται σε οθόνη καθοδικού σωλήνα όπου παρέχουν τις επιθυμητές πληροφορίες. Η ένταση της εκπεμπόμενης δευτερεύουσας ακτινοβολίας επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του υπό εξέταση δείγματος, για αυτό και οι πληροφορίες που εξάγονται αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. Επίσης, αν εφαρμοστεί ένα σύστημα ανίχνευσης της ενεργειακής διασποράς των παραγόμενων από το υλικό ακτίνων X, μπορεί να γίνει η στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Αλληλεπίδραση δέσμης e^- με το δείγμα

Η περιοχή του δείγματος με την οποία αλληλεπιδρά η ηλεκτρονιακή δέσμη παράγοντας διάφορες μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Η διεξόδωση των πρωτογενών ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του υλικού εξαρτάται από τέσσερις βασικές παραμέτρους: α) από την ποσότητα των ηλεκτρονίων στη δέσμη (emission current), β) από τη διάμετρό της (spot size), γ) από την ενέργεια που έχουν αποκτήσει τα ηλεκτρόνια μετά την επιτάχυνση (accelerating voltage) και δ) από το είδος του δείγματος, δηλαδή το μέσο ατομικό αριθμό.

Όταν η δέσμη φτάσει στην επιφάνεια του υλικού διεισδύει, σε βάθος ανάλογα με τον ατομικό αριθμό, και κινείται προς τυχαίες κατευθύνσεις. Προσπαθώντας να διαπεράσουν το υλικό, τα ηλεκτρόνια είτε θα διέλθουν από αυτό είτε θα συγκρουστούν με τα άτομα του δείγματος και θα σκεδαστούν ελαστικά ή ανελαστικά. Οι πιθανές αλληλεπιδράσεις της δέσμης ηλεκτρονίων με την ύλη φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα 7.10. Όσον αφορά το SEM, συγκεκριμένα, μας ενδιαφέρουν μόνο τρεις πιθανές αλληλεπιδράσεις με την ύλη: τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες X.



Σχήμα 7.10: Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων με την ύλη [129].

➤ Ελαστική Σκέδαση

Ελαστική σκέδαση λαμβάνει χώρα μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των πυρήνων των ατόμων του υλικού. Τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται προς οποιαδήποτε γωνία χωρίς σημαντική απώλεια της αρχικής τους ενέργειας. Αυτά που σκεδάζονται υπό γωνία 180° ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα (BSE) και έχουν τη μεγαλύτερη ενέργεια, συγκρίσιμη με εκείνη των ηλεκτρονίων της δέσμης. Τα BSE εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα και το ποσοστό εκπομπής τους εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του δείγματος. Δηλαδή όσο πιο βαριά τα άτομα τόσο πιο μεγάλος ο ατομικός αριθμός και κατ' επέκταση τόσο πιθανότερη η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Απόρροια αυτού είναι τα βαρύτερα άτομα να φαίνονται πιο λαμπρά στην τελική εικόνα. Λόγω αυτής της διαφοροποίησης της εικόνας ανάλογα με το ποσοστό των BSE, είναι δυνατό να εξαχθούν πληροφορίες για τη σύσταση της του δείγματος.

➤ Μη ελαστική σκέδαση

Κατά την ανελαστική σκέδαση, ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με ατομικά ηλεκτρόνια εξωτερικών στοιβάδων. Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας, καθώς ένα μέρος της αρχικής ενέργειας μεταφέρεται στα ηλεκτρόνια των ατόμων, με αποτέλεσμα να έχουν τη δυνατότητα (αν η ενέργεια που απορροφούν είναι ίση με την απαιτούμενη) κάποια από αυτά να φύγουν από το άτομο και να εκπεμφθούν ως δευτερογενή ηλεκτρόνια (SE). Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή. Αξίζει να σημειωθεί επίσης, ότι δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι δυνατόν να παραχθούν και από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, καθώς αυτά εξέρχονται από την επιφάνεια και αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια των ατόμων που την απαρτίζουν. Τα SE έχουν χαμηλή ενέργεια, μέχρι 50 eV, και εκπέμπονται από τα πρώτα nm της επιφάνειας, διότι αυτά που παράγονται από μεγαλύτερο βάθος απορροφώνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Επομένως, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση της επιφανειακής μορφολογίας του δείγματος [129]-[131].

Εκτός από τα παραπάνω εκπέμπονται και άλλου είδους ηλεκτρόνια, τα οποία, όμως, δεν ανιχνεύονται από το SEM.

EDS/EDAX

Οι ακτίνες X, κατά την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων με τη ύλη, παράγονται με δύο τρόπους. Ο ένας είναι με ανελαστική σκέδαση μεταξύ προσπίπτοντος ηλεκτρονίου και πυρήνα του ατόμου του υλικού, όπου το ηλεκτρόνιο επιβραδύνεται και μέρος της ενέργειας (ή το σύνολό της) που χάνει εκπέμπεται ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος που αντιστοιχεί στις ακτίνες X. Οι ενέργειες των συγκεκριμένης παραγόμενης ακτινοβολίας δημιουργούν το συνεχές φάσμα των ακτίνων X και ονομάζεται ακτινοβολία πέδησης ή Bremsstrahlung. Το φάσμα αυτό έχει μέγιστη ενέργεια την αρχική του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου και δεν παρέχει καμία

πληροφορία για το υλικό. Ο δεύτερος τρόπος είναι με ανελαστική σκέδαση της προσπίπτουσας δέσμης με ατομικά ηλεκτρόνια εσωτερικών στοιβάδων. Αν η ενέργεια του ηλεκτρονίου της δέσμης είναι αρκετή τότε ηλεκτρόνιο εσωτερικής στοιβάδας απομακρύνεται από το άτομο και στη θέση του μεταπίπτει ένα ηλεκτρόνιο από μία στοιβάδα υψηλότερης ενέργειας. Κατά αυτή τη μετάπτωση εκπέμπεται ακτινοβολία ενέργειας ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο στοιβάδων και το φάσμα που εξάγεται είναι γραμμικό.. Επειδή συμμετέχουν εσωτερικές στοιβάδες, εκπέμπεται και υψηλότερη ενέργεια, άρα και μικρότερο μήκος κύματος που αντιστοιχεί σε ακτίνες X. Οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ καταστάσεων του ατόμου ενός στοιχείου είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο και ακριβώς για αυτόν το λόγο είναι δυνατή η στοιχειακή ανάλυση του δείγματος.

Στα παραπάνω βασίζεται η λειτουργία της τεχνικής φασματοσκοπίας μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (EDS ή EDAX), η οποία χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό της στοιχειακής ανάλυσης της επιφάνειας του δείγματος. Η μέθοδος EDS λειτουργεί αποκλειστικά σε συνδυασμό με το SEM. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία X συλλέγεται από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή, που συνήθως είναι ημιαγωγός πυριτίου με πρόσμιξη λιθίου και τοποθετείται πολύ κοντά στο δείγμα έτσι ώστε να συλλέγει όσο το δυνατό μεγαλύτερο ποσοστό των ακτίνων [133]. Στη συνέχεια, μέσω του ανιχνευτή δημιουργείται ένας παλμός, ο οποίος ενισχύεται και οδηγείται σε αναλυτή. Παράγεται έτσι ένα ιστόγραμμα της ενέργειας της ακτινοβολίας και τα δεδομένα αυτού συγκρίνονται με πρότυπα που βρίσκονται στη βάση δεδομένων του υπολογιστή προκειμένου να γίνει η χημική ανάλυση του δείγματος και να καθοριστεί η ποσοστιαία αναλογία των συστατικών του. Ωστόσο, οι μετρήσεις που λαμβάνονται μέσω αυτής της τεχνικής από στοιχεία με ατομικό αριθμό μικρότερο ή ίσο του 11 δε διακρίνονται από εγκυρότητα [9],[128],[131].

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης είναι πως χρησιμοποιείται για τη μελέτη δειγμάτων ευρείας γκάμας, όπως βιολογικά υλικά, ρητίνες, λεπτά υμένα, μεταλλικές ή κραματικές επιφάνειες κ.ά. Οι εικόνες που λαμβάνονται με αυτή την τεχνική διακρίνονται από υψηλή ευκρίνεια, ενώ δεν απαιτείται μεγάλη προετοιμασία των δειγμάτων. Βασική προϋπόθεση αποτελεί η αγωγιμότητα του δείγματος και η αντοχή του σε υψηλό κενό. Σε περίπτωση που το δείγμα δεν είναι αγωγίμο πρέπει, με κατάλληλη επεξεργασία, να δημιουργηθεί πάνω στην επιφάνειά του μία αγωγή επικάλυψη. Είναι σημαντικό η επίστρωση αυτή να έχει αρκετό πάχος ώστε να καθιστά την επιφάνεια του υλικού αγωγή, αλλά όχι τόσο ώστε να εμποδίζεται η μελέτη των λεπτομερειών του δείγματος.

Οι επικαλύψεις Ni/nano-TiC που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι αγωγίμες, οπότε δεν υπήρξε κάποια επεξεργασία αυτών πριν από την μελέτη τους με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Quanta 200 της εταιρείας FEI, συνδυασμένο με φασματόμετρο μικροανάλυσης με διασπορά ενέργειας ακτίνων X (SEM-EDAX). Με το EDS δίνεται η δυνατότητα ημιποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης σε μία ευρύτερη

περιοχή του δείγματος (full frame analysis), αλλά και σε ένα σημείο αυτού (spot analysis). Οι ανιχνευτές που διαθέτει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε, είναι ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και ο ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων Everhart–Thornley (ETD).

7.3. Μικροσκληρότητα Αποθεμάτων

Η σκληρότητα (Hardness, H) αποτελεί μηχανική ιδιότητα της ύλης και είναι το μέτρο της αντίστασης σε τοπική πλαστική παραμόρφωση. Συνήθως η παραμόρφωση επάγεται με εισχώρηση, αλλά ο όρος σκληρότητα αναφέρεται και σε αντίσταση σε κάμψη, απόξεση, φθορά ή κοπή. Η μέτρησή της πραγματοποιείται στην επιφάνεια του υλικού με διάφορες τεχνικές. Όσον αφορά κυρίως τα μέταλλα αναπτύχθηκαν οι μέθοδοι Brinell (HB), Rockwell (HR), Knoop (HK) και Vickers (HV), οι οποίες στηρίζονται στην εντύπωση της επιφάνειας του υπό εξέταση δείγματος με χρήση ενός διεισδυτή κατάλληλης γεωμετρίας (σφαιρικό, κωνικό, πυραμιδικό με ρομβική ή τετραγωνική βάση) και υλικού, υπό ελεγχόμενες συνθήκες φορτίου και ρυθμού διείσδυσης. Στο τέλος, με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου, μετριέται το ίχνος της εντύπωσης του εισαγωγέα, το οποίο σχετίζεται άμεσα με την τιμή της σκληρότητας.

Η σκληρότητα, H , ορίζεται από το λόγο της πίεσης, P , που ασκεί ο διεισδυτής στην επιφάνεια προς το εμβαδόν της επιφάνειας του αποτυπώματος, M . Αν το P μετριέται σε Kp και το M σε mm^2 , η σκληρότητα δίνεται από τη σχέση:

$$H = \frac{P}{M} \quad [\text{kp}/\text{mm}^2]$$

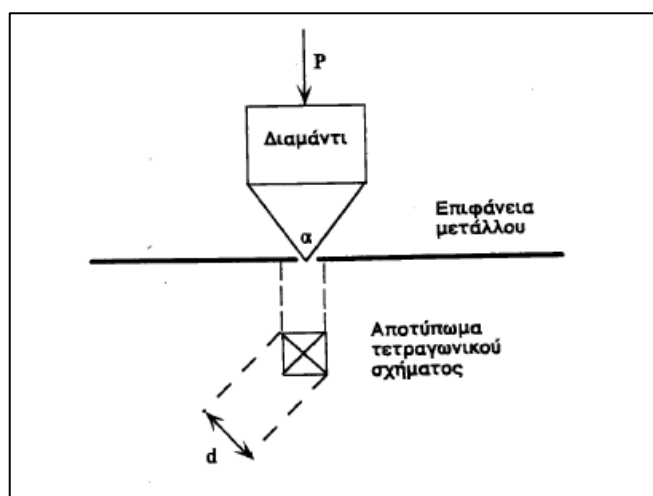
Από αυτή τη σχέση συμπεραίνεται ότι όσο μεγαλύτερο και βαθύτερο είναι το αποτύπωμα, τόσο μικρότερη η τιμή της σκληρότητας άρα και μαλακότερο το υλικό.

Γενικά η σκληρότητα εξαρτάται από τη μικροδομή του υλικού και συγκεκριμένα την ανάπτυξη και το μέγεθος των κρυστάλλων. Μικροκρυσταλλικά υλικά έχουν ως αποτέλεσμα αυξημένη σκληρότητα. Η μικροδομή των παραγόμενων αποθεμάτων, με τη σειρά της, επηρεάζεται από τις διάφορες παραμέτρους ηλεκτρόλυσης, όπως είναι η πυκνότητα ρεύματος, η μορφή πόλωσης της κυψελίδας (D.C. ή P.C.), η χρήση προσθέτων, η προσρόφηση χημικών ειδών στην επιφάνεια κλπ. Τον πιο σημαντικό και καθοριστικό παράγοντα για τη σκληρότητα σύνθετων επικαλύψεων αποτελεί η ενισχυτική φάση, η οποία προκαλεί μεταβολές στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και το μέγεθος των κρυσταλλιτών της μεταλλικής μήτρας.

Ως μικροσκληρότητα χαρακτηρίζεται η σκληρότητα στην οποία εφαρμόζουμε πολύ μικρά φορτία (1g – 1000g). Όσον αφορά τον προσδιορισμό της μικροσκληρότητας ενός υλικού, θα πρέπει το επιβαλλόμενο φορτίο και το μέγεθος του εισαγωγέα να είναι αρκετά μικρά έτσι ώστε οι διαστάσεις των εντυπώσεων που δημιουργούνται να είναι λίγων μm . Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό είναι οι Knoop και Vickers. Τα οπτικά μικροσκόπια των μεθόδων αυτών φέρουν ειδικές διατάξεις για τον

προσδιορισμό και την επιλογή της απαιτούμενης δύναμης που χρειάζεται για να παραχθεί αποτύπωμα με σαφές περίγραμμα. Γενικά, οι τεχνικές μικροσκληρομέτρησης ενδείκνυνται για την μέτρηση της σκληρότητας καλά καθορισμένων περιοχών στο υπό εξέταση δείγμα με πολύ μικρές διαστάσεις, όπως σε επιφανειακά στρώματα μικρού πάχους, λεπτά υλικά κ.ά. [21],[125].

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων έγινε με τη μέθοδο Vickers, η οποία βασίζεται στη δημιουργία τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, με χρήση διεισδυτή από διαμάντι σχήματος πυραμίδας με τετραγωνική βάση και γωνία ίση με 136° (Σχήμα 7.11). Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να προσδιοριστεί η σκληρότητα, η μικροσκληρότητα και η νανοσκληρότητα του δείγματος, ανάλογα με το φορτίο που εφαρμόζεται.

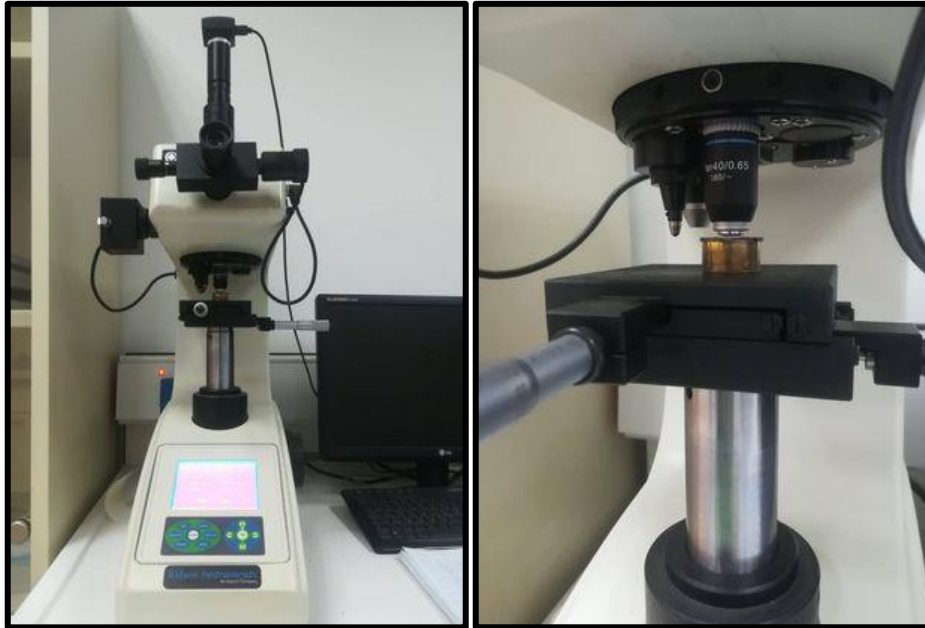


Σχήμα 7.11: Προδιορισμός της μικροσκληρότητας με τη μέθοδο Vickers [125].

Με τη βοήθεια του μικροσκοπίου μετρούνται οι διαγώνιοι του τετραγωνικού ίχνους, d_1 και d_2 , υπολογίζεται η μέση τιμή του μήκους των διαγωνίων, d , και τέλος υπολογίζεται η σκληρότητα Vickers με βάση τον τύπο:

$$HV = 1.8544 * \frac{P}{d^2} \quad [kp/mm^2]$$

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις είναι το μικροσκληρόμετρο 402 MVD Microhardness Tester της εταιρείας Wolpert Wilson Instruments, του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ (Εικόνα 7.1).



Εικόνα 7.1: Μικροσκληρόμετρο 402 MVD Microhardness Tester της εταιρείας Wolpert Wilson Instruments.

Το μικροσκληρόμετρο αυτό διαθέτει οπτικό μικροσκόπιο με αντικειμενικό φακό, ο οποίος μπορεί να εστιάζει σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος, όπου θέλουμε να γίνει η διείδυση και στη συνέχεια να μετρηθούν οι διαγώνιοι του τετραγωνικού αποτυπώματος. Μέσω ενσωματωμένου λογισμικού γίνεται ο υπολογισμός της μικροσκληρότητας Vickers με βάση τα d_1 και d_2 που μετρήθηκαν. Ακόμη, διαθέτει αυτοματοποιημένο σύστημα επιβολής του επιλεγόμενου φορτίου, με δυνατότητα εφαρμογής από 10 g μέχρι 2 kg.

Στις μετρήσεις μικροσκληρότητας που πραγματοποιήθηκαν, το επιβαλλόμενο φορτίο επιλεγόταν έτσι ώστε το αποτύπωμα της αδαμάντινης πυραμίδας να είναι ευδιάκριτο. Με αυτόν το τρόπο εξασφαλίζεται περισσότερη ακρίβεια κατά τη μέτρηση των διαγωνίων. Οι τιμές του φορτίου που επιλέχθηκαν κυμαίνονται από 25 g έως 200 g, με χρόνο εφαρμογής του 10 s. Τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους εφόσον, για κάθε δοκίμιο, η τιμή του επιβαλλόμενου φορτίου διατηρείται σταθερή. Για μεγαλύτερη ακρίβεια και επαναληψιμότητα λήφθηκαν μεγάλος αριθμός μετρήσεων, τουλάχιστον 25 για κάθε δοκίμιο, σε όλη την έκταση της επιφάνειας του αποθέματος. Τέλος, η τιμή της μικροσκληρότητας υπολογίστηκε από τη μέση τιμή των πιο αξιόπιστων μετρήσεων.

Κεφάλαιο 8: Πειραματικά Αποτελέσματα – Συζήτηση

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στη μελέτη της δομής και της μικροσκληρότητας των σύνθετων αποθεμάτων Ni/νανο-TiC που παρασκευάστηκαν υπό καθεστώς συνεχούς ρεύματος (D.C.). Οι παρασκευαστικές συνθήκες παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα.

Πίνακας 8.1: Παρασκευαστικές συνθήκες σύνθετων επικαλλεψεων Ni/nano-TiC σε καθεστώς D.C.

Ηλεκτρολυτικό λουτρό	Watts
Θερμοκρασία λουτρού	50 °C
Ανάδευση λουτρού	800 και 1200 rpm
pH λουτρού	2.5, 3.5, 4.5
Πυκνότητα ρεύματος	5 και 10 A/dm ²
Συγκέντρωση TiC στο λουτρό	5 g/L

Τα πειραματικά αποτελέσματα, αφορούν στον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλινών των αποθεμάτων και το φαινόμενο μέγεθός τους μέσω των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X, από τα οποία είναι δυνατόν να αντληθούν πληροφορίες για την επιρροή που έχουν τα νανοσωματίδια και οι συνθήκες παρασκευής στην προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυσταλλινών του νικελίου. Στη συνέχεια, μελετάται η μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων από τις εικόνες που ελήφθησαν μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων X πραγματοποιούνται στοιχειακές αναλύσεις της επιφάνειας και εκτιμάται το ποσοστό ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων TiC στη μήτρα νικελίου. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων. Υπενθυμίζεται ότι οι συνθήκες με τις οποίες παρασκευάστηκε το κάθε δοκίμιο παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1.

8.1. Κρυσταλλογραφικός Προσανατολισμός Αποθεμάτων και Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλινών

Με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD) κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα D.S. για το σύνολο των σύνθετων επικαλύψεων. Μετά από επεξεργασία των δεδομένων του διαγράμματος και με βάση τη μέθοδο των ανηγμένων εντάσεων, που περιγράφηκε στην παράγραφο 7.1.4, υπολογίστηκαν οι τιμές RTC για κάθε απόθεμα και προσδιορίστηκε ο εκλεκτικός προσανατολισμός των κρυσταλλινών των αποθεμάτων. Για τα παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές του Πίνακα 7.1 και οι πληροφορίες του Σχήματος 7.8 που αφορούν την τυχαία προσανατολισμένη σκόνη νικελίου. Είναι πολύ σημαντικό να τονιστεί ότι το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των

μετρήσεων στις σύνθετες επικαλύψεις έχει εύρος σάρωσης 20°-140°, επομένως ανιχνεύονται μόνο τέσσερις από τις έξι κορυφές που είναι δυνατό να ληφθούν από μία λυχνία χαλκού. Συγκεκριμένα ανιχνεύονται οι διευθύνσεις [111], [200], [220], [311] και οι [222], [400], οι οποίες είναι παραπλήσιες των δύο πρώτων κορυφών. Σημαντική συνέπεια αυτού είναι ότι επηρεάζεται το κριτήριο με το οποίο εκτιμάται ο εκλεκτικός προσανατολισμός. Δηλαδή, στη συγκεκριμένη περίπτωση για να χαρακτηριστεί κάποιος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός εκλεκτικός πρέπει για την τιμή RTC του να ισχύει $RTC_{hkl} > 100:4 = 25\%$. Ακόμη, υπενθυμίζεται ότι λόγω της καθόδου χαλκού δεν είναι δυνατή η άμεση ταυτοποίηση του [211] προσανατολισμού. Μπορεί να εντοπιστεί μόνο έμμεσα από την αυξημένη ένταση του [111] και του ψευδοπροσανατολισμού [311] [21],[125]. Τέλος, σημειώνεται ότι για τα υλικά που κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα, όπως το νικέλιο, οι δείκτες Miller μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης κάθετης σε ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο είναι οι ίδιοι με τους δείκτες Miller του επιπέδου αυτού.

Μέσω του λογισμικού, που διαθέτει ο ηλεκτρονικός υπολογιστής του περιθλασίμετρου, υπολογίζονται τα φαινόμενα μεγέθη των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων, με βάση την εξίσωση Scherrer:

$$d = \frac{K * \lambda}{FWHM * \cos\theta}$$

όπου d είναι το φαινόμενο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών (nm), K μία σταθερά η οποία λαμβάνεται συνήθως ίση με 0.94, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας-X (nm) και FWHM, το πλάτος μίας γραμμής περίθλασης στο μέσον της σε ακτίνια. Όταν αναλύεται με XRD ένα δείγμα σκόνης με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών 10 μm προκύπτουν οξείες και συμμετρικές γραμμές περίθλασης που είναι σαφώς καθορισμένες. Αν ωστόσο το δείγμα έχει μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών μικρότερο των 500 nm, τότε εντοπίζονται μεγάλες εσωτερικές μικροπαραμορφώσεις ή μεγάλη πυκνότητα σφαλμάτων επιστοίβαξης και άλλων αταξιών, που οδηγούν σε διευρυμένες και ασύμμετρες γραμμές περίθλασης. Με την παραπάνω σχέση, λοιπόν, συσχετίζεται το φαινόμενο μέσο μέγεθος των κρυστάλλων με την παρατηρούμενη διεύρυνση των γραμμών περίθλασης στα διαγράμματα XRD.

Οι εκλεκτικοί προσανατολισμοί των κρυσταλλιτών των σύνθετων αποθεμάτων Ni/νόνο-TiC υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο των ανηγμένων εντάσεων, που περιγράφεται στην ενότητα 7.2.1. Με βάση το κριτήριο $RTC_{hkl} > 25\%$, τα αποτελέσματα παραδίδονται στον Πίνακα 8.2. Στον εν λόγω Πίνακα αναγράφεται, επίσης, και το κρυσταλλικό μέγεθος του κάθε δείγματος. Για τα δείγματα που παρουσιάζουν μεικτό προσανατολισμό, το φαινόμενο μέγεθος κρυσταλλιτών είναι αποτέλεσμα του μέσου όρου των τιμών που αντιστοιχούν σε κάθε μία από τις διευθύνσεις εκλεκτικού προσανατολισμού. Αντίστοιχα, για τις τυχαία προσανατολισμένες επικαλύψεις είναι ο μέσος όρος των τιμών που αντιστοιχούν στις τέσσερις βασικές γραμμές. Αντιθέτως, για αυτά που έχουν έναν εκλεκτικό

προσανατολισμό, αναγράφεται η τιμή που αντιστοιχεί στην αντίστοιχη γραμμή περίθλασης του κρυσταλλογραφικού επιπέδου.

Πίνακας 8.2: Εκλεκτικοί προσανατολισμοί (textures) και μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών των σύνθετων αποθεμάτων Ni/nano-TiC.

Δοκίμιο	pH	j [A/dm ²]	rpm	Texture	Crystallite Size [nm]
A1	4.5	5	1200	[100] + [211]	29.10
B1	3.5	5	1200	[100]	29.02
C1	2	5	1200	[100] + [111]	28.65
A2	4.5	5	800	[R.O.]	24.43
B2	3.5	5	800	[R.O.]	27.26
C2	2	5	800	[100]	34.60
A3	4.5	10	1200	[R.O.]	25.53
B3	3.5	10	1200	[100] + [111]	28.57
C3	2	10	1200	[100]	29.27
A4	4.5	10	800	[R.O.]	27.90
B4	3.5	10	800	[R.O.]	27.20
C4	2	10	800	[100] + [111]	32.27

Στους Πίνακες 8.3 – 8.6 παρουσιάζονται οι ανηγμένες εντάσεις I_{shkl} και οι τιμές RTC_{hkl} για κάθε απόθεμα.

Πίνακας 8.3: Αποθέματα που παρασκευάστηκαν με $j = 5$ A/dm², 1200 rpm και διαφορετικές τιμές pH.

Δοκίμιο	A1		B1		C1	
	I_s	RTC	I_s	RTC	I_s	RTC
111	100.00	26	90.25	17	100.00	23
200	42.64	33	100.00	56	83.57	57
220	11.59	19	11.48	14	13.09	19
311	12.14	22	9.71	13	11.26	18

Πίνακας 8.4: Αποθέματα που παρασκευάστηκαν με $j = 5$ A/dm², 800 rpm και διάφορες τιμές pH.

Δοκίμιο	A2		B2		C2	
	I_s	RTC	I_s	RTC	I_s	RTC
111	100.00	29	100.00	29	73.28	15
200	30.75	26	30.66	27	100.00	60
220	12.56	23	12.34	23	9.67	12
311	10.27	21	10.22	21	9.04	13

Πίνακας 8.5: Αποθέματα που παρασκευάστηκαν με $j = 10 \text{ A/dm}^2$, 1200 rpm και διάφορες τιμές pH.

Δοκίμιο	A3		B3		C3	
	Is	RTC	Is	RTC	Is	RTC
111	100.00	38	100.00	23	96.72	18
200	35.19	40	59.45	40	100.00	56
220	11.64	28	12.41	18	10.14	12
311	12.23	33	12.10	19	10.01	13

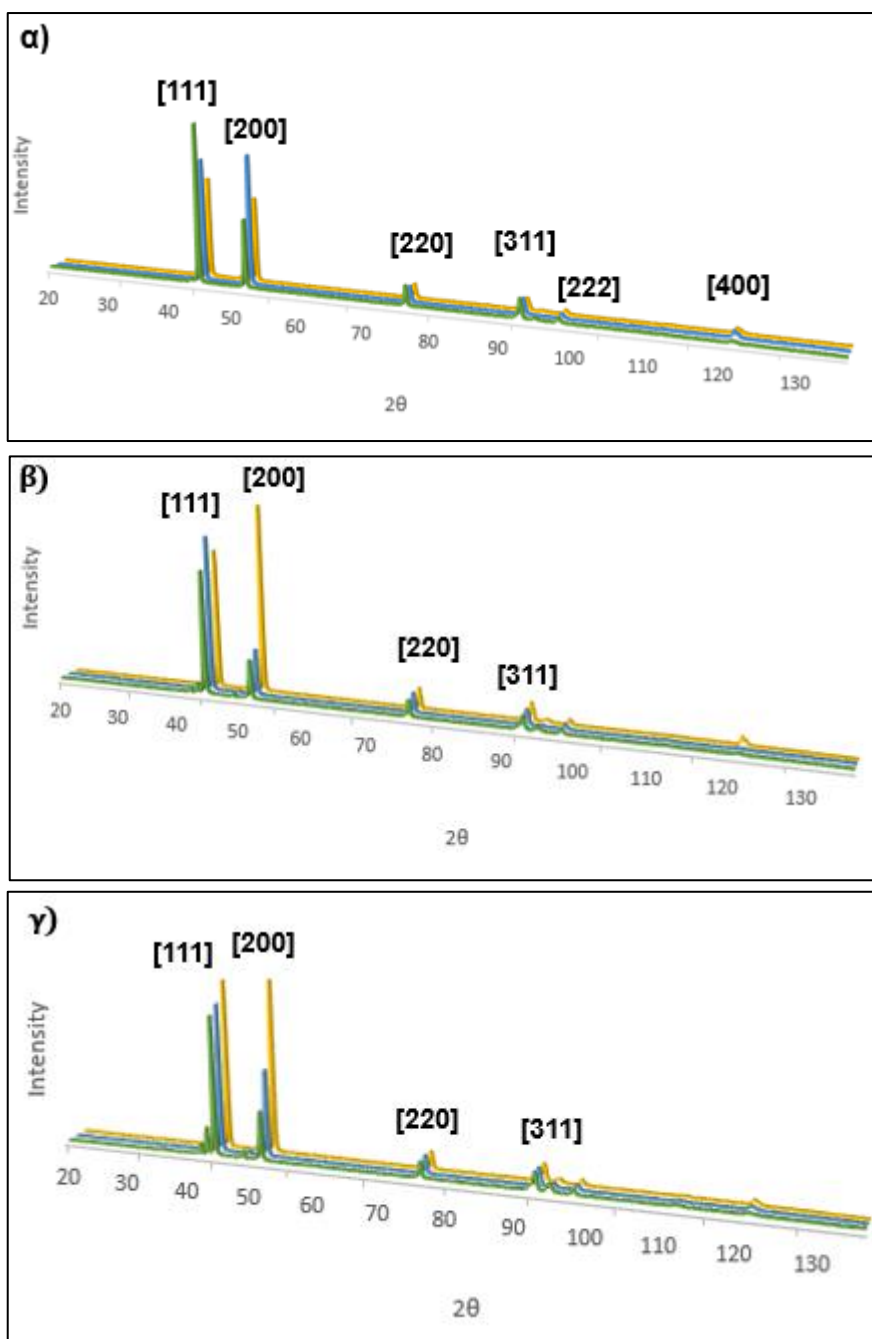
Πίνακας 8.6: Αποθέματα που παρασκευάστηκαν με $j = 10 \text{ A/dm}^2$, 800 rpm και διαφορετικές τιμές pH.

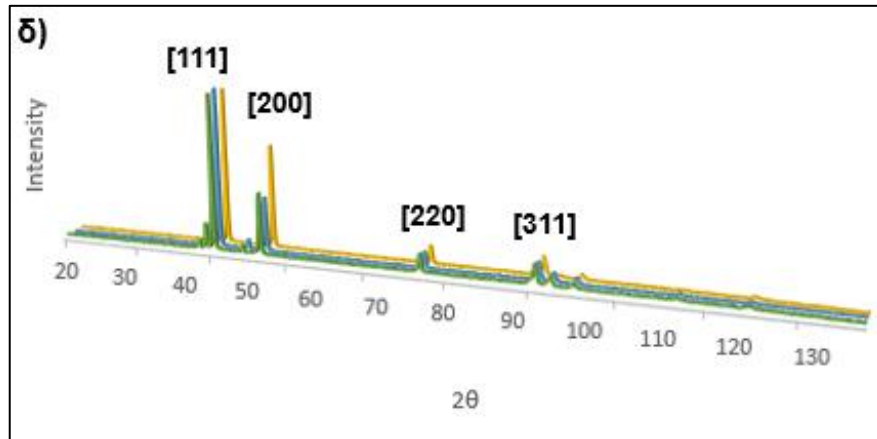
Δοκίμιο	A4		B4		C4	
	Is	RTC	Is	RTC	Is	RTC
111	100.00	26	100.00	29	100.00	23
200	40.79	32	34.93	30	65.25	43
220	11.69	19	10.27	19	11.18	16
311	12.27	23	11.37	23	11.44	18

Γενικά, το νικέλιο προσανατολίζεται ως προς τον [100] προσανατολισμό, που θεωρείται ο πιο ελεύθερος από παρεμπόδιση τρόπος ανάπτυξης, διότι η επικράτησή του δε συνδέεται με την προσρόφιση κάποιου χημικού είδους στο απόθεμα. Από τον Πίνακα 8.2 φαίνεται ότι η σειρά 1, δηλαδή για $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και 1200 rpm, καθώς και τα δείγματα με $\text{pH} = 2$ παρουσιάζουν είτε εκλεκτικό προσανατολισμό στον άξονα [100] (B1, C2, C3) είτε μεικτό προσανατολισμό [100]+[111]. Τα δείγματα C1 και C4 παρουσιάζουν μεικτό προσανατολισμό διότι, παρόλο που τα RTC_{100} είναι αρκετά υψηλά, τα RTC_{111} έχουν τιμή κοντά στην τιμή 25 του κριτηρίου (Πίνακες 8.3 και 8.6). Επιπλέον, στο απόθεμα A1 ($\text{pH} = 4.5$, $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και 1200 rpm) παρατηρήθηκε, εκτός από τον [100], και ο [211] προσανατολισμός, καθώς οι κορυφές [111] και [311] ήταν ενισχυμένες και, ταυτόχρονα, παρουσιάζουν τιμές RTC πολύ κοντά στην τιμή του κριτηρίου (Σχήμα 8.2 και Πίνακας 8.3). Τέλος, το B3 παρουσιάζει μεικτό προσανατολισμό με τον αριθμό RTC_{100} να είναι σχετικά πιο υψηλός. Επομένως μπορεί να διαπιστωθεί ότι για τα παραπάνω δοκίμια ο άξονας [100] έχει παρεμποδιστεί λιγότερο, και μάλιστα αποτελεί και τον επικρατών εκλεκτικό προσανατολισμό.

Παρατηρείται ότι πέντε από τα δώδεκα αποθέματα (A2, A3, A4, B2, B4) είναι τυχαία προσανατολισμένα. Μάλιστα, τα περισσότερα τυχαία προσανατολισμένα αποθέματα είναι αυτά που δημιουργήθηκαν με ρυθμό περιστροφών 800 rpm και αντιστοιχούν σε pH ίσο με 3.5 ή 4.5, με μόνη εξαίρεση το απόθεμα A3, όπου ο ρυθμός ήταν 1200 rpm. Επομένως, τα νανοσωματίδια TiC σε συνθήκες χαμηλών ρυθμών περιστροφών, $\text{pH} = 3.5$ ή 4.5 και για τις δύο τιμές πυκνότητας ρεύματος, παρεμποδίζουν την ελεύθερη κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου και την αναγκάζουν και σε άλλες διευθύνσεις καταλήγοντας σε τυχαία προσανατολισμένες επιφάνειες.

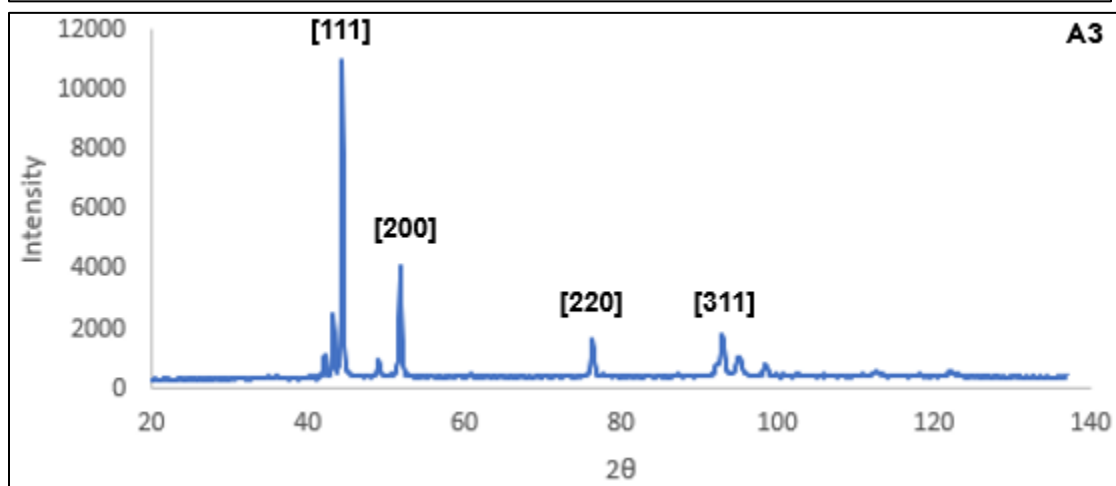
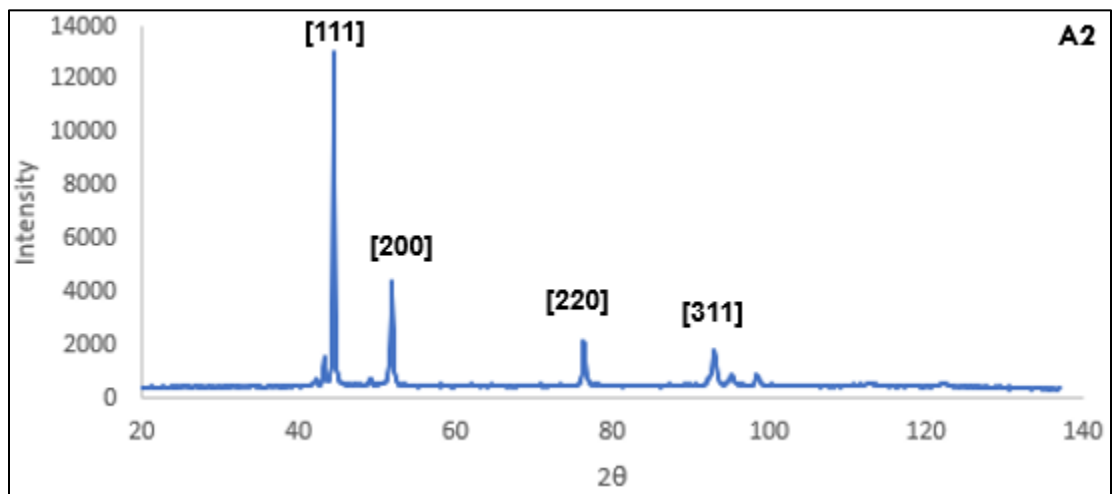
Στο Σχήμα 8.1 διαγράμματα περίθλασης D.S. των σύνθετων επικαλύψεων Ni/nano-TiC για όλες τις συνθήκες παραγωγής. Το πράσινο χρώμα αντιστοιχεί στις επικαλύψεις που αποτέθηκαν υπό $pH = 4.5$, το μπλε χρώμα για $pH = 3.5$ και το κίτρινο για $pH = 2$. Από τα διαγράμματα αυτά είναι εμφανές ότι για τις τυχαία προσανατολισμένες επιστρώσεις (A2, B2, A3, A4, B4) ο άξονας $[100]$ έχει παρεμποδιστεί σε μεγάλο βαθμό (Σχήματα 8.1β, 8.1γ., 8.1δ), σε σχέση με τις υπόλοιπες επικαλύψεις με μεικτό προσανατολισμό ή $[100]$.

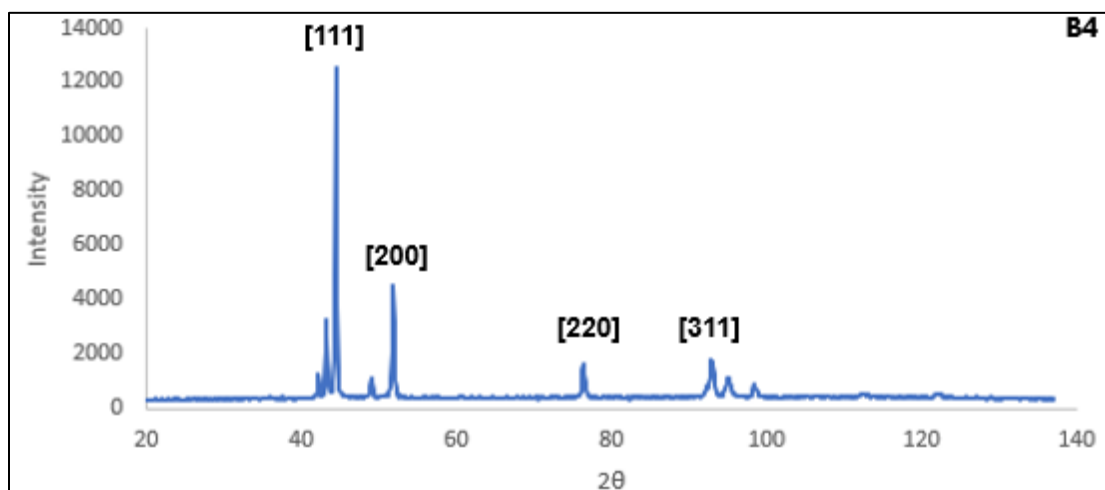




Σχήμα 8.1: Διαγράμματα περίθλασης σύνθετων επικαλύψεων Ni/nano-TiC για: α) $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και 1200 rpm , β) $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και 800 rpm , γ) $j = 10 \text{ A/dm}^2$ και 1200 rpm , δ) $j = 10 \text{ A/dm}^2$ και 800 rpm .

Συγκρίνοντας με διαγράμματα που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία οι κορυφές που διαφαίνονται αριστερά από την [111] – περίπου από 42° μέχρι 43.5° – στα δείγματα του Σχήματος 8.2 πιθανόν οφείλονται στα νανοδοματίδια TiC [28],[30],[48],[50],[143]-[145]. Ωστόσο από μόνο αυτό δεν μπορεί να θεωρηθεί κριτήριο, είναι απαραίτητο να συμφωνεί και με τα υπόλοιπα αποτελέσματα που βρέθηκαν. Αυτές οι κορυφές παρατηρήθηκαν μόνο στα δείγματα A2, A3, B3, C3, A4, B4.





Σχήμα 8.2: Διαγράμματα περίθλασης των τυχαία προσανατολισμένων επικαλύψεων A2, A3, B4.

Για τα φαινόμενα μεγέθη των κρυσταλλιτών του νικελίου έχει βρεθεί σε κάποιες έρευνες ότι καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται το μέγεθος των κρυστάλλων [27],[50],[132]-[135]. Αντίθετα, σε κάποιες άλλες έχει παρατηρηθεί αύξηση του μεγέθους με ταυτόχρονη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος [52],[136]-[140]. Ωστόσο, από τον Πίνακα 8.2 δεν παρατηρείται κάποια εξάρτηση του μεγέθους των κρυστάλλων από την πυκνότητα ρεύματος. Για παράδειγμα, όταν είναι $j = 5 \text{ A/dm}^2$ σημειώνεται και το ελάχιστο (δοκίμιο A2) και το μέγιστο (δοκίμιο C2) φαινόμενο μέγεθος. Υπάρχει, όμως μία συσχέτιση μεταξύ του κρυσταλλικού μεγέθους και του pH. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι καθώς αυξάνεται το pH μειώνεται και το μέγεθος των κρυστάλλων. Τα πιο μικρά μεγέθη παρατηρούνται στα δοκίμια A2 και A3 με $\text{pH} = 4.5$, τα οποία σημειώνεται ότι διαθέτουν τυχαία προσανατολισμένες επιφάνειες. Γενικά τα πιο μικρά, σχετικά, μεγέθη παρατηρούνται στις τυχαία προσανατολισμένες επιφάνειες, δηλαδή στα αποθέματα που παρασκευάστηκαν υπό υψηλές τιμές pH (4.5 και 3.5) και χαμηλές ταχύτητες περιστροφής καθόδου (800 rpm), και στο A3 (1200 rpm).

Λόγω της συναπόθεσης των νανοσωματιδίων TiC επηρεάζεται το κρυσταλλικό μέγεθος του νικελίου. Τα σωματίδια, καθώς ενσωματώνονται σε θέσεις ανάμεσα στους κρυστάλλους εμποδίζουν την ανάπτυξή τους και οδηγούν σε καινούριες θέσεις πυρήνωσης κρυστάλλων, με αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους τους και την αλλαγή της μορφολογίας των πλεγμάτων του νικελίου [27]. Από τα παραπάνω φαίνεται, γενικά, να έχει επιτευχθεί μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών νικελίου σε σχέση με απλές επικαλύψεις νικελίου απουσία φάσης ενίσχυσης, κατασκευασμένες σε παρόμοιες συνθήκες [21].

8.2. Εκτίμηση του Ποσοστού των Συναποτιθέμενων Νανοσωματιδίων TiC και Μορφολογία των Αποθεμάτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ημιποσοτική εκτίμηση του ποσοστού συναπόθεσης των νανοσωματιδίων καρβιδίου του τιτανίου στη μήτρα νικελίου επιτυγχάνεται με την τεχνική της φασματοσκοπίας ενεργειακή διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDAX).

Γενικά τα νανοσωματίδια δεν ενσωματώθηκαν με καλή διασπορά και παρουσίαζαν συσσωματώματα. Στις περιοχές όπου υπήρχαν τέτοια συσσωματώματα έγιναν τοπικές στοιχειακές αναλύσεις και παρατηρήθηκαν διαφορές στην περιεκτικότητα σε σχέση με τις αρχικές «χαρτογραφήσεις» (mapping). Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται οι μέσες τιμές που υπολογίστηκαν από τις πιο αντιπροσωπευτικές ληφθείσες τιμές που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε δοκίμιο. Ακόμη φαίνονται και οι εκλεκτικοί προσανατολισμοί ανάπτυξης των κρυστάλλων των σύνθετων επικαλύψεων.

Πίνακας 8.7: Εκτίμηση της επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητας των σύνθετων αποθεμάτων σε νανοσωματίδια TiC.

Δοκίμιο	Texture	Ti (%wt)
A1	[100] + [211]	0.38
B1	[100]	0.50
C1	[100] + [111]	0.57
A2	[R.O.]	0.97
B2	[R.O.]	0.24
C2	[100]	0.00
A3	[R.O.]	0.61
B3	[100] + [111]	0.65
C3	[100]	0.51
A4	[R.O.]	0.45
B4	[R.O.]	0.60
C4	[100] + [111]	0.00

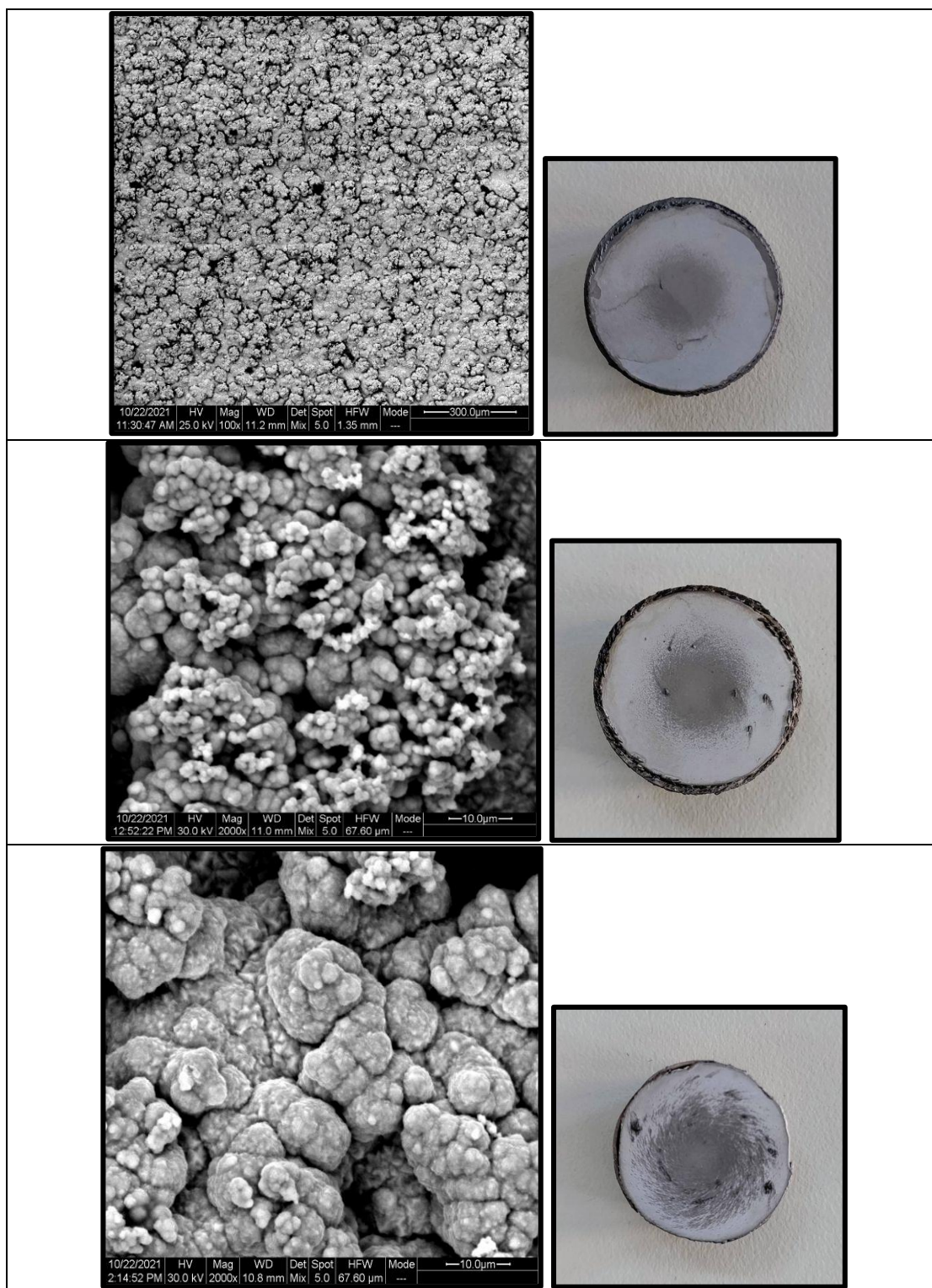
Με βάση τα δεδομένα της τρίτης στήλης του Πίνακα 8.7 παρατηρείται πως τα ποσοστά συναπόθεσης είναι σχετικά χαμηλά. Τα δοκίμια που έχουν σχετικά πιο υψηλή περιεκτικότητα σε σωματίδια στην επιφάνειά τους είναι τα A2, B4, B3 και A3. Επιπλέον, φαίνεται ότι τα περισσότερα από τα δείγματα με τυχαία ανάπτυξη (R.O) των κρυστάλλων τους είναι αυτά που σημειώνουν σχετικά πιο υψηλές τιμές ποσοστού συναπόθεσης. Τα δείγματα αυτά σημειώνουν και τα μικρότερα κρυσταλλικά μεγέθη (Πίνακας 8.2) και εμφανίζουν μερικές κορυφές στα διαγράμματα περίθλασης αριστερά από τη γραμμή [111]. Εξαίρεση αποτελεί το απόθεμα B3 με μεικτό προσανατολισμό [100]+[111] και φαινόμενο κρυσταλλικό μέγεθος 28.57 nm.

Τα τρία από τα τέσσερα δείγματα που χαρακτηρίζονται με την καλύτερη συναπόθεση, έχουν παρασκευαστεί με τιμή πυκνότητας ρεύματος ίση με 10 A/dm². Ωστόσο το μεγαλύτερο ποσοστό (0.97%) σημειώνεται για πυκνότητα ρεύματος ίση με 5 A/dm². Φαίνεται,

λοιπόν, και σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες τιμές, πως δεν υπάρχει σαφής εξάρτηση μεταξύ του ποσοστού συναπόθεσης και της πυκνότητας ρεύματος, καθώς επίσης ότι οι τιμές της περιεκτικότητας δεν ξεπερνούν το 1%. Αυτό έχει παρατηρηθεί από ορισμένες έρευνες [30], ενώ σε άλλες βρέθηκε ότι το ποσοστό συναπόθεσης αυξάνεται με αυξανόμενη περιεκτικότητα σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό ή αυξανόμενη πυκνότητα ρεύματος [48] ή μειούμενο μέγεθος των σωματιδίων [28]. Από την άλλη, έχει βρεθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις το ποσοστό μειώνεται καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος [27] ή παρουσιάζει μία μέγιστη τιμή για ορισμένη πυκνότητα ρεύματος [50],[141] ή ότι είναι ανεξάρτητα όταν δεν υπάρχει πρόσθετο στο λουτρό [52]. Αυτό που μπορεί εμφανέστατα να διαπιστωθεί είναι ότι τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με $pH=2$ και ταχύτητα 800 rpm είχαν τη μικρότερη συναπόθεση νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα στο δείγμα C2 ($pH = 2, j = 5 \text{ A/dm}^2, 800 \text{ rpm}$) και στο C4 ($pH = 2, j = 10 \text{ A/dm}^2, 800 \text{ rpm}$) δεν ανιχνεύθηκαν καθόλου νανοσωματίδια TiC. Ωστόσο στα C1 και C3 (1200 rpm) ανιχνεύτηκε ποσοστό 0,57% και 0,51% αντίστοιχα. Τέλος, δε φαίνεται να συσχετίζεται άμεσα η συναπόθεση από την ταχύτητα περιστροφής της καθόδου, καθώς τα περισσότερα αποθέματα με ποσοστά μεγαλύτερα του 50% έχουν παρασκευασθεί υπό συνθήκες περιστροφής 1200 rpm, αλλά τα δύο μέγιστα ποσοστά σημειώνονται για 800 rpm.

Από τις τοπικές μετρήσεις (spot analysis), που πραγματοποιήθηκαν σε ορισμένα σημεία του σύνθετου αποθέματος, διαπιστώνεται πως υπάρχουν περιοχές όπου το ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων TiC είναι σημαντικά υψηλότερο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα αποθέματα A1, B1, B2, B3, C3 και B4. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι, υπό τις συνθήκες που κατασκευάστηκαν οι σύνθετες επιστρώσεις, δεν επετεύχθη ικανοποιητική διασπορά της φάσης ενίσχυσης στη μεταλλική μήτρα του νικελίου. Επιπλέον, υποδεικνύει την ύπαρξη συσσωματώσεων. Αξιοσημείωτο είναι η μεγάλη διαφορά στην περιεκτικότητα στο δοκίμιο B3, όπου ένα απλό mapping έδειξε περιεκτικότητα 0.65%, ενώ δύο μετρήσεις spot analysis σε δύο διαφορετικά σημεία που περιείχαν συσσωματώματα, έδειξαν περιεκτικότητες 5.15% και 6.41%, αντίστοιχα.

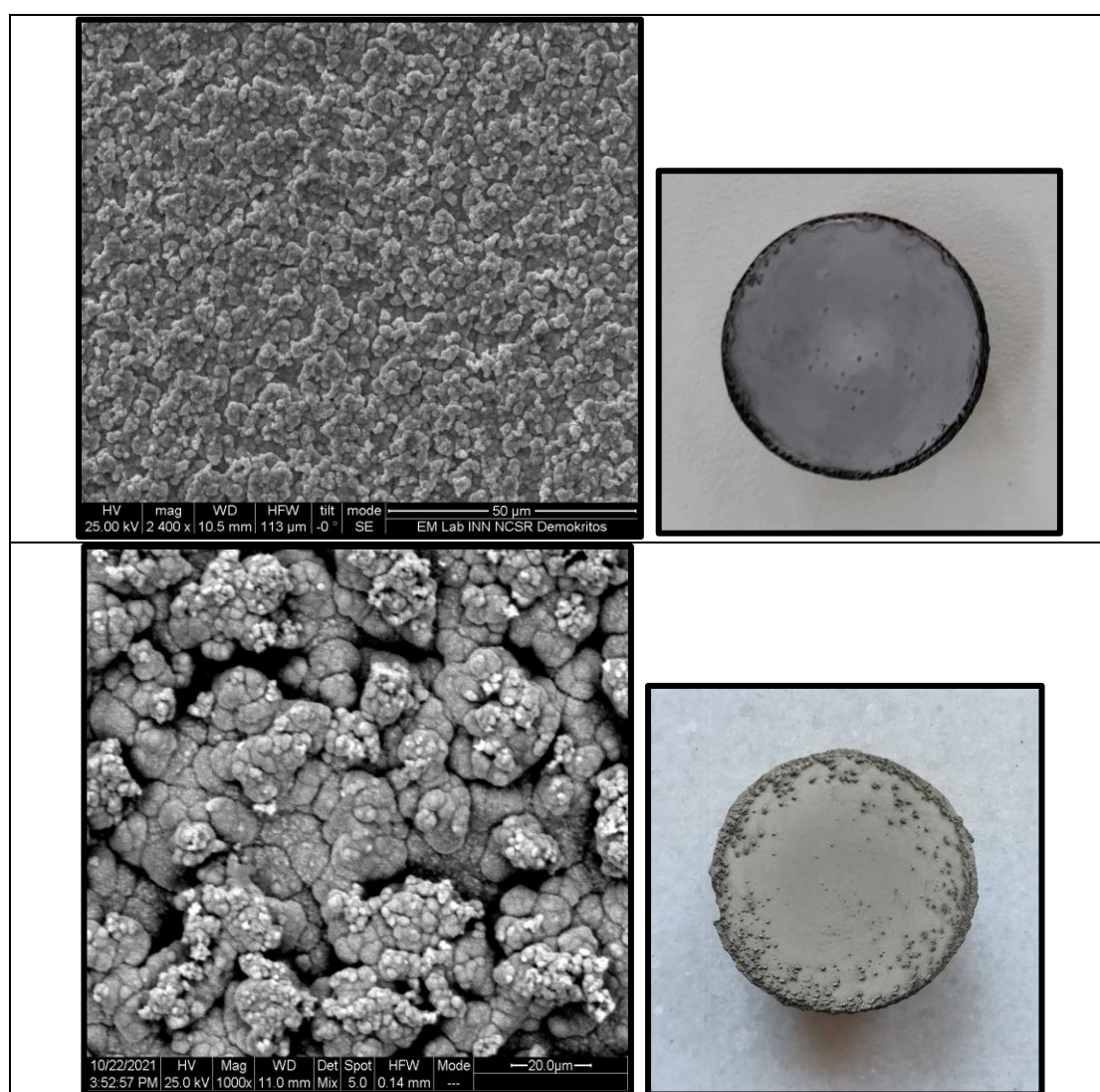
Η μορφολογία των σύνθετων επιφανειών Ni/nano-TiC μελετήθηκε με την τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Οι λευκές και πιο φωτεινές περιοχές που φαίνονται στις SEM μικρογραφίες (Εικόνες 8.1 – 8.6) υποδηλώνουν τα νανοσωματίδια TiC, για τα οποία παρατηρήθηκε πως δεν είναι ομοιόμορφα διασπαρμένα στη μεταλλική μήτρα και συναποτίθενται ως συσσωματώματα στα όρια των κρυστάλλων του μετάλλου. Στη συνέχεια, παρατίθενται μακροσκοπικές φωτογραφίες από τις σύνθετες επικαλύψεις και μερικές από τις ληφθείσες εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για το κάθε δοκίμιο.

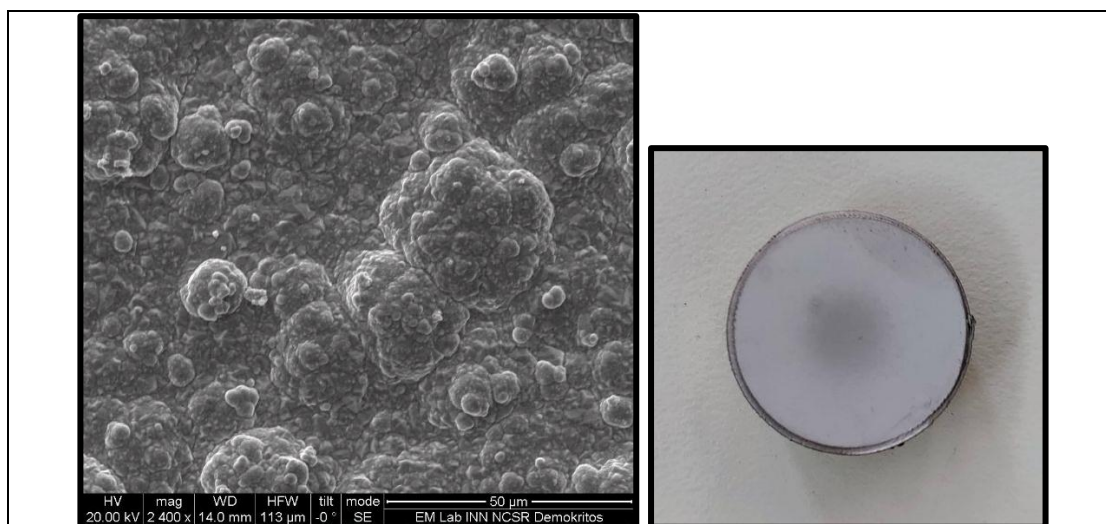


Εικόνα 8.1: SEM μικρογραφίες των δοκιμών A1 (x100), B1 (x2000), C1 (x2000) με pH ίσο με 4.5, 3.5 και 2, αντίστοιχα.

Οι σύνθετες επικαλύψεις της Εικόνας 8.1 παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες περιστροφής της καθόδου με ταχύτητα 1200 rpm, τιμή πυκνότητας ρεύματος $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και διαφορετικού pH για το καθένα. Γενικά, διαπιστώθηκε πως και στα τρία αυτά δείγματα υπήρχε η χαρακτηριστική δομή του νικελίου που μοιάζει με δομή

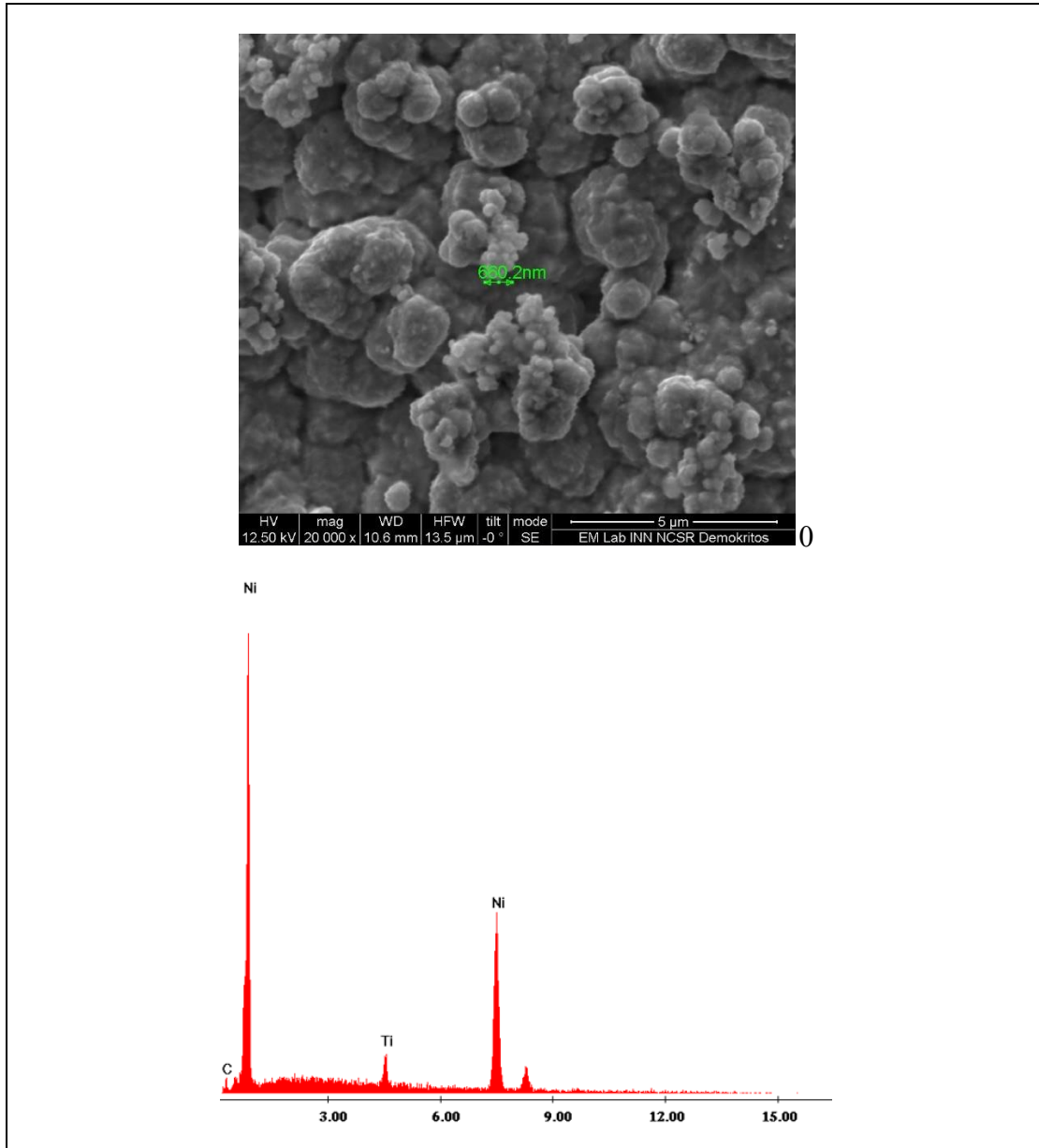
cauliflower. Τα πιο λευκά σημεία στις εικόνες υποδηλώνουν τα νανοσωματίδια. Στο πρώτο δοκίμιο, A1, όπως φαίνεται από την Εικόνα και από τον Πίνακα 8.7 με τα δεδομένα του EDAX, δεν συναποτέθηκε ικανοποιητικό ποσοστό νανοσωματιδίων. Ωστόσο, ανιχνεύτηκε τιμή συναπόθεσης ίση με 3.05% στην περιοχή κάποιων συσσωματωμάτων προς την περιφέρεια της επιφάνειας. Το δεύτερο δοκίμιο, B1, από τις εικόνες και τις αρχικές πληροφορίες των φασμάτων EDAX, φαίνεται να μην έχει πολλά σωματίδια, ωστόσο με τοπική ανάλυση σε ένα από τα λευκά σημεία της εικόνας (κέντρο της επιφάνειας) του Σχήματος λήφθηκε το ποσοστό συναπόθεσης 3.05%. Με άλλη μία τοπική ανάλυση στην περιφέρεια της επιφάνειας ανιχνεύτηκε ποσοστό Τι 2.74%. Τέλος, για το τρίτο δοκίμιο, C1, ακολουθεί παρόμοια δομή με τα προηγούμενα και παρατηρείται ότι στην κεντρική περιοχή τα νανοσωματίδια είναι πιο πυκνά από την περιφέρεια, συνεχίζοντας όμως το ποσοστό συναπόθεσης να είναι πολύ χαμηλό.





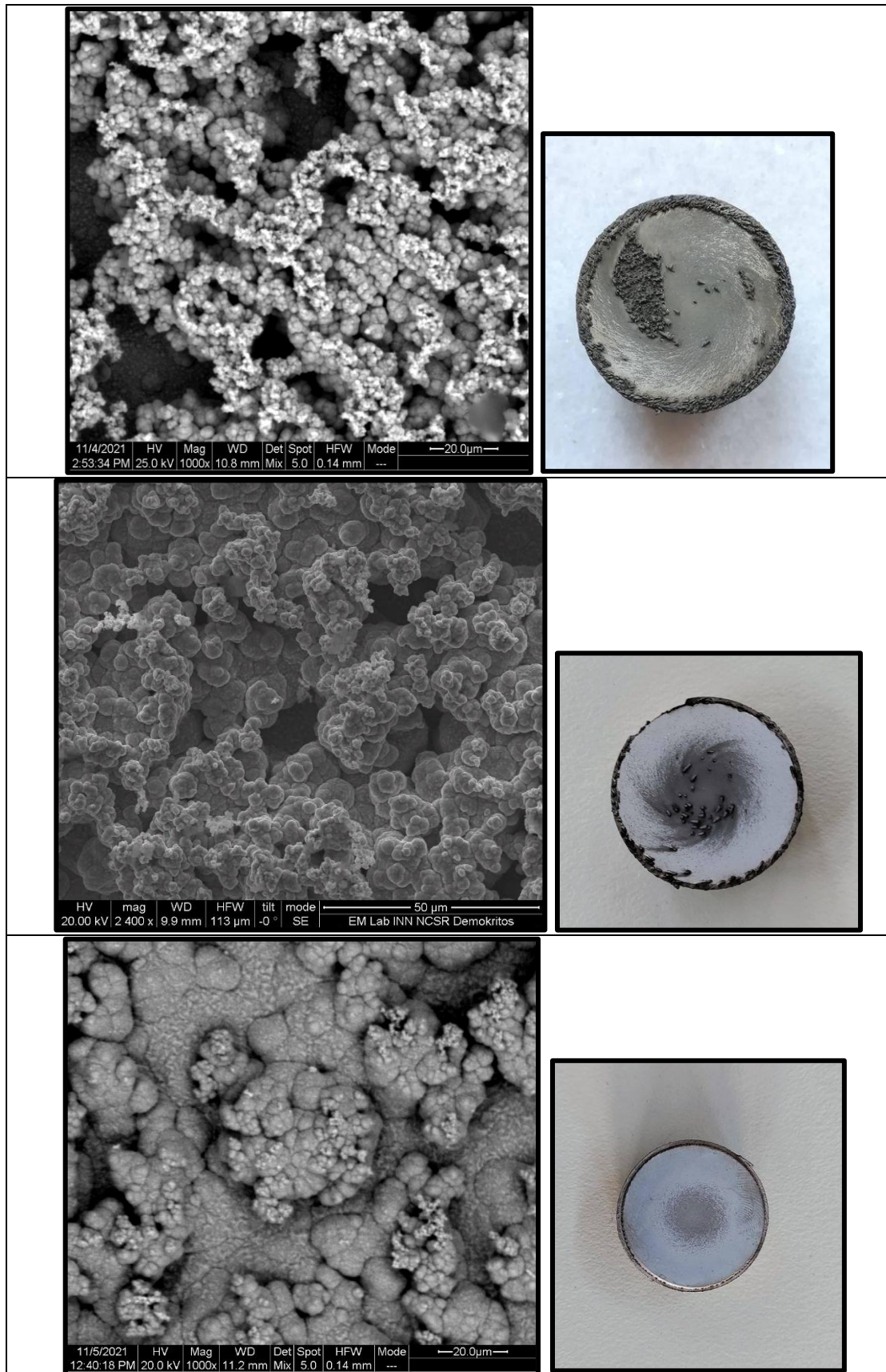
Εικόνα 8.2: SEM μικρογραφίες των δοκιμίων A2 (x2400), B2 (x1000), C2 (x2400) με pH ίσο με 4.5, 3.5 και 2, αντίστοιχα.

Οι σύνθετες επικαλύψεις της Εικόνας 8.2 παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες περιστροφής της καθόδου με ταχύτητα 800 rpm, τιμή πυκνότητας ρεύματος $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και διαφορετικού pH για το καθένα. Και στα τρία δείγματα παρατηρείται η χαρακτηριστική δομή του νικελίου. Από την εικόνα του δοκιμίου A2 διαπιστώθηκε πως η επιφάνεια είναι πιο μικροκρυσταλλική συγκριτικά με τα προηγούμενα τρία (Εικόνα 8.1), τα οποία αναπτύχθηκαν με επιβολή πιο γρήγορων περιστροφών. Ωστόσο στην περιφέρεια του εν λόγω δείγματος παρατηρήθηκαν πιο μεγάλοι κρύσταλλοι. Γενικά αυτό το απόθεμα, σύμφωνα με τις εικόνες που λήφθηκαν από το SEM, αλλά και τις τιμές από τα φάσματα EDS που προέκυψαν από διαφορετικές περιοχές, μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι ήταν αυτό με την καλύτερη διασπορά νανοσωματιδίων με γενικό ποσοστό συναπόθεσης κοντά στο 0.97%, ενώ σε σημεία με συσσωματώματα ανιχνεύτηκαν πιο υψηλά ποσοστά. Το μέγεθος ενός συσσωματώματος της σύνθετης ηλεκτρολυτικής επιφάνειας μετρήθηκε ίσο με 660.2 nm και πάνω σε αυτό έγινε μία τοπική στοιχειακή ανάλυση (spot analysis), η οποία έδειξε ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων ίσο με 4.03% (Εικόνα 8.3). Υπενθυμίζεται ότι οι συνθήκες παρασκευής του είναι: $\text{pH} = 4.5$, $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και 800 rpm.



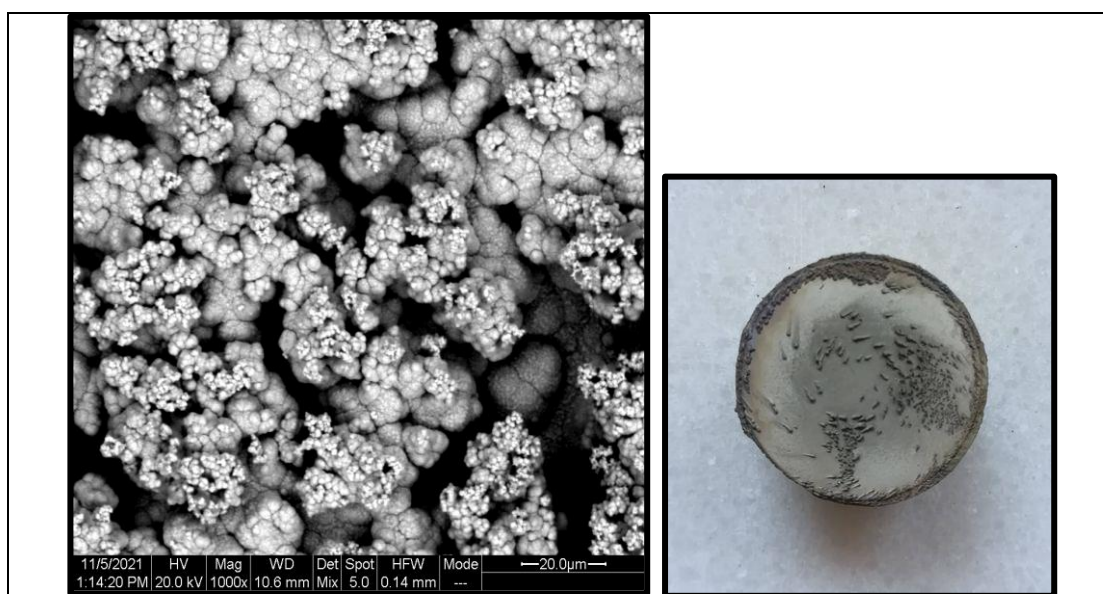
Εικόνα 8.3: SEM μικρογραφίες του δοκιμίου A2 (x20000) και το φάσμα EDS από το spot analysis στο εικονιζόμενο συσσωμάτωμα.

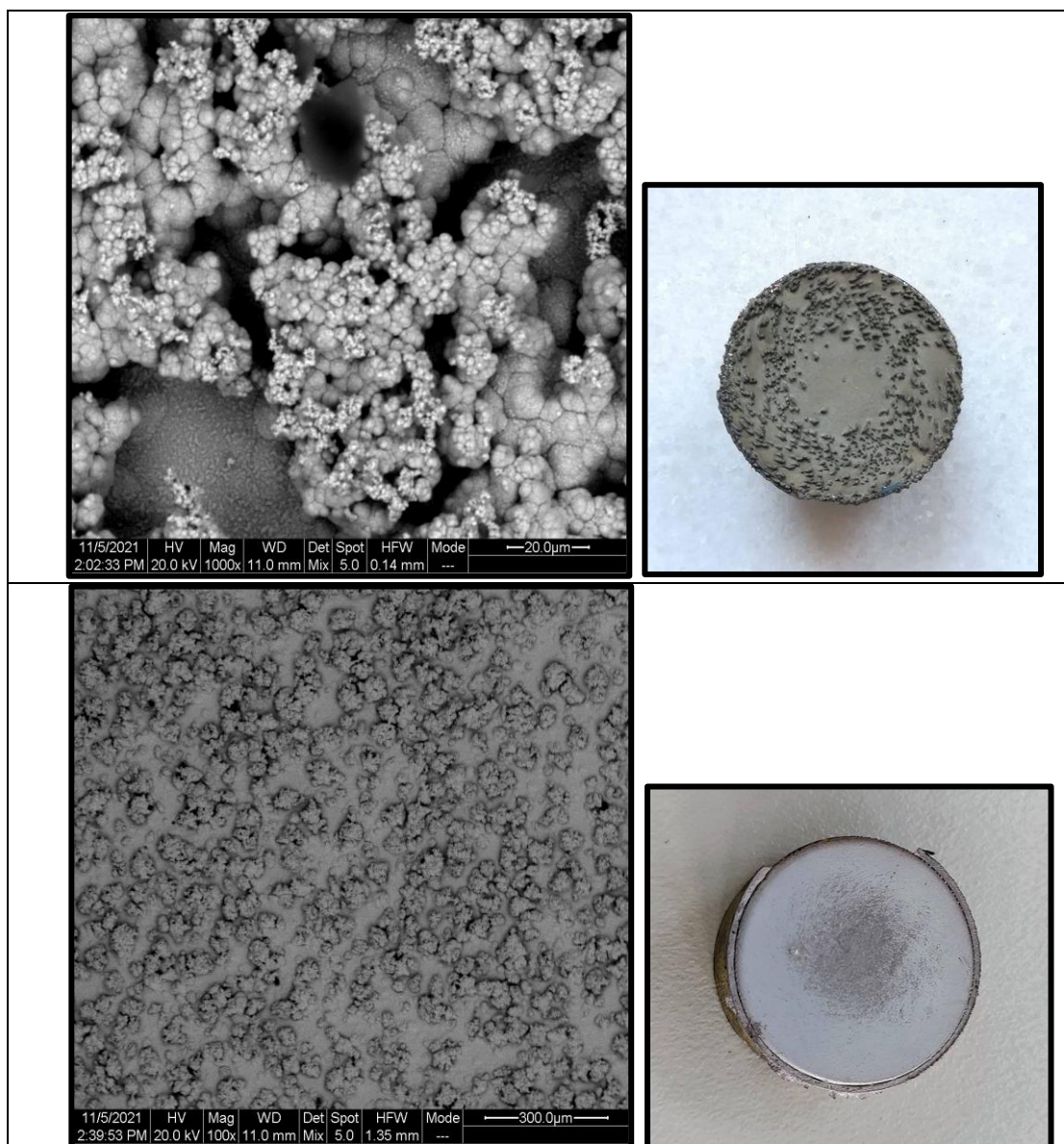
Το απόθεμα B2 δεν παρουσιάζει ικανοποιητική διασπορά της ενισχυτικής φάσης κάτι που φαίνεται από την εικόνα και από τον Πίνακα 8.7, ωστόσο έχει γίνει συναπόθεση. Με μία τοπική στοιχειακή ανάλυση σε ένα από τα συσσωματώματα που παρατηρούνται μικροσκοπικά, προέκυψε ποσοστό συναπόθεσης ύψους 4.1%. Παράλληλα, σύμφωνα με τα δεδομένα EDAX παρατηρήθηκε σε κάποιες περιοχές διάλυση του ορειγάλκινου υποστρώματος. Στο δοκίμιο C2 δε φαίνονται να υπάρχουν σωματίδια, κάτι που επιβεβαιώνεται και με τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις. Με περαιτέρω μικροσκοπική μελέτη, εντοπίστηκαν ελάχιστα συσσωματώματα, τα οποία ωστόσο περιείχαν λίγα νανοσωματίδια.



Εικόνα 8.4: SEM μικρογραφίες των δοκιμών A3 (x1000), B3 (x2400), C3 (x1000) με pH ίσο με 4.5, 3.5 και 2, αντίστοιχα.

Οι σύνθετες επικαλύψεις της Εικόνας 8.4 παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες περιστροφής της καθόδου με ταχύτητα 1200 rpm, τιμή πυκνότητας ρεύματος $j = 10 \text{ A/dm}^2$ και διαφορετικού pH για το καθένα. Στην πρώτη εικόνα, όπου απεικονίζεται η μορφολογία του A3, η δομή των κρυστάλλων έχει αλλάξει και δεν ακολουθεί την ίδια με τα παραπάνω αποθέματα. Στις μαύρες περιοχές που διαφαίνονται στη μικρογραφία βρέθηκε ότι είναι κυρίως νικέλιο με το ποσοστό της συναπόθεσης να είναι πολύ χαμηλό. Όσον αφορά τα πιο λευκά σημεία, μετρήθηκαν νανοσωματίδια TiC. Γενικά, σημείωσε ένα από τα πιο υψηλά ποσοστά συναπόθεσης, συγκεκριμένα 0.61%. Μεγάλη αύξηση αυτού του ποσοστού σημειώθηκε προς την περιοχή της περιφέρειας του αποθέματος. Οι κρύσταλλοι του δοκιμίου B3 ακολουθούν παρόμοια μορφολογία με τα περισσότερα και τα νανοσωματίδια είναι πιο ικανοποιητικά διεσπαρμένα με βάση τη μικρογραφία. Επιπλέον, διαθέτει και αυτό ένα από τα μεγαλύτερα ποσοστά συναπόθεσης σωματιδίων (0.65%). Παρόμοια, το C3 παρουσιάζει την ίδια δομή κρυστάλλων νικελίου με τα προηγούμενα και με τοπική στοιχειακή ανάλυση σε ένα φωτεινό σημείο στο κέντρο της μικρογραφίας το ποσοστό Ti φτάνει το 2.75%, ωστόσο γενικά δεν συναποτέθηκε ικανοποιητικό ποσοστό νανοσωματιδίων. Το γκρι υπόβαθρο που διαφαίνεται στην εικόνα SEM είναι νικέλιο, απουσία ενισχυτικού μέσου και διαφορετικής κοκκομετρίας.

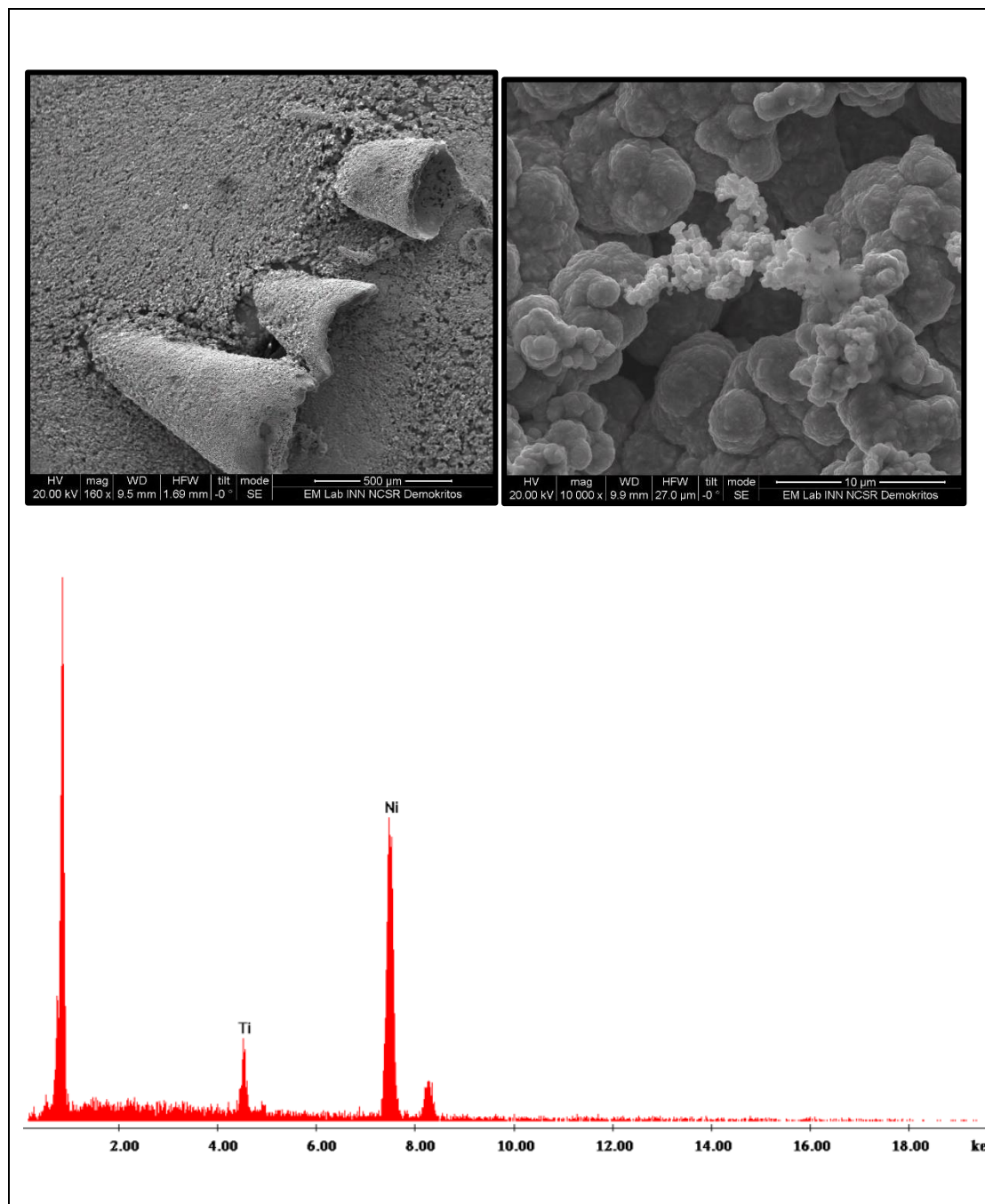




Εικόνα 8.5: SEM μικρογραφίες των δοκιμών A4 (x1000), B4 (x2000), C4 (x2000) με pH ίσο με 4.5, 3.5 και 2, αντίστοιχα.

Οι σύνθετες επικαλύψεις της Εικόνας 8.5 παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες περιστροφής της καθόδου με ταχύτητα 800 rpm, τιμή πυκνότητας ρεύματος $j = 10 \text{ A/dm}^2$ και διαφορετικού pH για το καθένα. Στα δείγματα A4 και C4 παρατηρήθηκε η χαρακτηριστική δομή του νικελίου. Η Εικόνα και τα συμπεράσματα για το δοκίμιο A4 είναι ανάλογα με τα παραπάνω, δηλαδή γενικά σημειώνει χαμηλά ποσοστά συναπόθεσης νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα, με εξαίρεση κάποιες περιοχές όπου υπάρχουν πολλά συσσωματώματα και επομένως πιο μεγάλη συναπόθεση. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι στο δοκίμιο C4, με παρασκευαστικές συνθήκες $\text{pH} = 2$, $j = 10 \text{ A/dm}^2$ και 800 rpm, δε μετρήθηκαν καθόλου νανοσωματίδια. Το B4 έχει ένα από τα πιο υψηλά ποσοστά συναπόθεσης (0.6%), ενώ σε κάποιες περιοχές σημειώθηκαν ποσοστά ύψους 5.26%.

Μεγάλο ενδιαφέρον έχει το απόθεμα B3 (με παρασκευαστικές συνθήκες $pH = 3.5$, $j = 10 \text{ A/dm}^2$ και 1200 rpm), όπου παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη απόκλιση στα ποσοστά συναπόθεσης, με την αρχική τιμή να είναι στα 0.65% και με τοπική ανάλυση να φτάνει το 6.41% . Αυτά τα υψηλά ποσοστά μετρήθηκαν σε περιοχές όπου είχαν δημιουργηθεί δομές κωνικής γεωμετρίας (foils). Παρόμοια εικόνα και αποτελέσματα είχαν και τα δείγματα A3, A4, B4. Η ομοιότητα αυτών των δειγμάτων είναι εμφανής και μακροσκοπικά από τις Εικόνες 8.4 και 8.5. Στην Εικόνα 8.6 απεικονίζονται οι ιδιαίτερες αυτές δομές και η διασπορά των σωματιδίων πάνω τους για το δείγμα B3. Επίσης παρουσιάζονται τα φάσματα από τη στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS.



Εικόνα 8.6: SEM μικρογραφίες των κωνικών δομών του B3 (x100 και x10000 αντίστοιχα) και το φάσμα EDS από το spot analysis.

Για το B3 η ανάλυση EDS έδειξε ότι στις κωνικές δομές το ποσοστό συναπόθεσης των νάνο-TiC στη μήτρα νικελίου φτάνει το 6.41%.

8.3. Μικροσκληρότητα κατά Vickers των Αποθεμάτων

Για τη μέτρηση της μικροσκληρότητας λήφθηκαν τουλάχιστον 25 μετρήσεις σε κάθε σύνθετη επικάλυψη για μεγαλύτερη ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Η μικροσκληρότητα κατά Vickers (HV) υπολογιζόταν άμεσα μέσω του λογισμικού που διαθέτει το όργανο, αφού πρώτα είχαν μετρηθεί οι διαγώνιοι του τετραγωνικού ίχνους της αδαμάντινης πυραμίδας του σκληρόμετρου. Οι δοκιμές έγιναν σε όλη την έκταση των σύνθετων αποθεμάτων έτσι ώστε να αντληθούν όσες πιο πολλές και πιο έγκυρες πληροφορίες ήταν δυνατό. Συλλέγοντας τα αποτελέσματα για το εκάστοτε δοκίμιο, επιλέχθηκαν οι πιο αξιόπιστες μετρήσεις και υπολογίστηκε η μέση τιμή αυτών, καθώς και η απόκλιση (standard deviation). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 3.8, όπου φαίνονται και οι εκλεκτικοί προσανατολισμοί, τα φαινόμενα κρυσταλλικά μεγέθη και το ποσοστό συναπόθεσης, προκειμένου να γίνει εφικτή η συσχέτιση της μικροδομής των επικαλύψεων και του συναποτιθέμενου ενισχυτικού μέσου με τη συγκεκριμένη μηχανική ιδιότητα.

Πίνακας 8.8: Μέσος όρος των τιμών μικροσκληρότητας κατά Vickers και η υφή των σύνθετων αποθεμάτων.

Δοκίμιο	Texture	Crystallite Size [nm]	Ti (%wt)	HV [kp/mm ²]
A1	[100] + [211]	29.10	0.38	322.96 ± 17.33
B1	[100]	29.02	0.50	342.5 ± 20.9
C1	[100] + [111]	28.65	0.57	252.28 ± 14.54
A2	[R.O.]	24.43	0.97	369.67 ± 11.27
B2	[R.O.]	27.26	0.24	355.37 ± 14.22
C2	[100]	34.60	0.00	361.35 ± 16.62
A3	[R.O.]	25.53	0.61	284.21 ± 18.38
B3	[100] + [111]	28.57	0.65	331.9 ± 18.25
C3	[100]	29.27	0.51	279.89 ± 19.57
A4	[R.O.]	27.90	0.45	288.83 ± 12.28
B4	[R.O.]	27.20	0.70	252.42 ± 11.61
C4	[100] + [111]	32.27	0.00	326.94 ± 15.26

Τα νανοσωματίδια περιορίζουν την ανάπτυξη των κρυστάλλων του μετάλλου δημιουργώντας καινούριες περιοχές πυρήνωσης, καθώς επίσης εμποδίζουν την κίνηση των διαταραχών με αποτέλεσμα να αντιστέκονται σε πλαστική παραμόρφωση. Με αυτούς του τρόπους τα νανοσωματίδια ενισχύουν τη σκληρότητα του μετάλλου.

Από τον Πίνακα 8.8 παρατηρείται, γενικά, ότι οι τιμές μικροσκληρότητας των περισσότερων σύνθετων επικαλύψεων φαίνεται να είναι σχετικά πιο υψηλές σε

σύγκριση με παρόμοιες επικαλύψεις νικελίου που σημειώνουν τιμές 220-250 kp/mm^2 [21], ωστόσο δεν υπάρχει κάποια συνέχεια μεταξύ των τιμών όλων των δοκιμίων. Παρόλο που κάποιες σύνθετες επικαλύψεις είναι πιο μικροκρυσταλλικές παρουσιάζουν χαμηλή μικροσκληρότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα (π.χ. A3, B4), και το αντίστροφο (π.χ. C2, C4), με μόνη εξαίρεση τα A2, B2 όπου υπάρχει συμφωνία μεταξύ των δύο μεγεθών. Παρομοίως, το ποσοστό ενσωμάτωσης δε συμφωνεί με τις τιμές μικροσκληρότητας, εκτός από τα A2, B3, όπου υψηλή περιεκτικότητα οδηγεί σε μεγάλη τιμή HV. Επιπλέον, τα τυχαία προσανατολισμένα αποθέματα - εκτός των A2 και B2 - δεν αντιστοιχούν σε πιο υψηλές τιμές μικροσκληρότητας. Ωστόσο, φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση με το pH και την πυκνότητα ρεύματος, καθώς οι περισσότερες επικαλύψεις με συνθήκες παραγωγής $\text{pH} = 3.5$ και $j = 5 \text{ A/dm}^2$ αντιστοιχούν σε υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας, εξαίρεση αποτελούν τα B4, C1. Η ομάδα A2, B2, C2 παρουσιάζει, εν γένει, τις μεγαλύτερες τιμές HV και με τις μικρότερες αποκλίσεις μεταξύ τους, με το δοκίμιο A2 ($\text{pH} = 4.5$, $j = 5 \text{ A/dm}^2$ και 800 rpm) να έχει τη μέγιστη. Γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τις τιμές περιεκτικότητας νάνο-TiC (0.97%), τις μικρογραφίες SEM για τη μορφολογία του (Εικόνα 8.2), αλλά και το γεγονός ότι οι κρύσταλλοι του αποθέματος είναι τυχαία προσανατολισμένοι (R.O) και έχουν το μικρότερο μέγεθος (24.43 nm).

Κατά τη διάρκεια λήψης των μετρήσεων υπήρχαν αρκετές αποκλίσεις μεταξύ των μετρούμενων τιμών για ορισμένα δοκίμια. Με βάση αυτό, είναι δυνατόν να κριθεί ότι τα παραπάνω οφείλονται στην ύπαρξη συσσωματωμάτων νάνο-TiC στη σύνθετη μεταλλική επιφάνεια νικελίου και στη μη ικανοποιητική διασπορά τους στο απόθεμα.

Συμπεράσματα

Τελικά, διαπιστώνεται ότι τα λιγότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα προέκυψαν από τα σύνθετα αποθέματα που παρήχθησαν με $pH = 2$ (C1, C2, C3, C4), καθώς παρουσίασαν τα μεγαλύτερα μεγέθη κρυστάλλων, τα μικρότερα ποσοστά συναπόθεσης νανοσωματιδίων στην τελική επικάλυψη και ο εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός [100] του νικελίου παρεμποδίστηκε σε πολύ μικρό βαθμό. Τα αποθέματα που παρήχθησαν με $pH = 4.5$ ή 3.5 ήταν πιο ικανοποιητικά (A1, A2, A3, A4, B1, B2, B3, B4), με τα πρώτα να είναι πιο μικροκρυσταλλικά. Από αυτά, τα καλύτερα αποτελέσματα είχαν οι επικαλύψεις που προήλθαν από λουτρό με ταχύτητα περιστροφής της καθόδου 800 rpm (A2, A4, B2, B4), καθώς και το A3 με 1200 rpm. Από τα τελευταία, πιο ικανοποιητικές μετρήσεις, σύμφωνα με όλες τις πληροφορίες του Πίνακα 8.8, είχαν οι επιστρώσεις με τιμή πυκνότητας ρεύματος ίση με 5 A/dm^2 (A2 και B2). Ωστόσο, όσον αφορά τα αποτελέσματα της μικροσκληρότητας κατά Vickers είναι δύσκολο να διεξαχθεί συγκεκριμένο συμπέρασμα, διότι δε φαίνεται να υπάρχει κάποια συνοχή ή μοτίβο σε σχέση με τις υπόλοιπες μετρήσεις, παρά μόνο ότι για μικρότερες πυκνότητες ρεύματος (5 A/dm^2) και για $pH = 3.5$ παρήχθησαν πιο σκληρές επικαλύψεις.

Ανακεφαλαιώνοντας, σύμφωνα με τα παραπάνω και με την ανάλυση που έγινε στο κεφάλαιο 8, το απόθεμα A2 εμφανίζει την πιο ικανοποιητική εμφάνιση και διαθέτει την καλύτερη εικόνα στις μικρογραφίες SEM. Επιπλέον, παρουσιάζει τυχαίο προσανατολισμό ανάπτυξης κρυστάλλων, έχει το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών (24.43 nm), το μεγαλύτερο ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα (0.96%) και κατ' επέκταση τη μεγαλύτερη τιμή μικροσκληρότητας κατά Vickers ($369.67 \pm 11.27 \text{ kp/mm}^2$). Συνεπώς, είναι εύλογο να κριθεί ότι οι συνθήκες παραγωγής του ($j = 5 \text{ A/dm}^2$, $pH = 4.5$, ταχύτητα περιστροφής της ανόδου 800 rpm) οδηγούν στα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα, δεδομένου ότι χρησιμοποιήθηκε λουτρό Watts απουσία προσθέτων, σε καθεστώς συνεχούς ρεύματος, D.C., και θερμοκρασία ηλεκτρολυτικού διαλύματος $50 \text{ }^\circ\text{C}$ με περιεκτικότητα σε νανοσωματίδια $\text{TiC } 5 \text{ g/L}$.

Επιπλέον, συμπεραίνεται πως, για τις συγκεκριμένες συνθήκες παραγωγής των σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας νικελίου με νανοσωματίδια καρβιδίου του τιτανίου που επιβλήθηκαν, στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, η διασπορά των σωματιδίων στη μήτρα ήταν πολύ κακή και δημιουργήθηκαν πάρα πολλά συσσωματώματα. Αυτό είναι εμφανές από τις εικόνες που λήφθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και υποστηρίζονται από τις στοιχειακές αναλύσεις με ενεργειακή διασπορά ακτίνων X. Επίσης, φαίνεται και από τις τιμές μικροσκληρότητας που μετρήθηκαν. Επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι, εξαιτίας της παρουσίας των νανοσωματιδίων και της ενσωμάτωσής τους στη μεταλλική ηλεκτρολυτική επιφάνεια, υπήρξε μείωση του κρυσταλλικού μεγέθους του νικελίου, κάτι που είναι επιθυμητό καθώς οδηγεί σε αποθέματα με καλύτερες μηχανικές αντοχές σε φθορές. Επίσης, οδήγησε και σε παρεμπόδιση του τρόπου κρυσταλλικής ανάπτυξης [100] στα περισσότερα δείγματα και την παραγωγή τυχαία προσανατολισμένων επικαλύψεων,

γεγονός που συνδέεται με αυξημένη μικροσκληρότητα. Η ύπαρξη συσσωματωμάτων έχει παρατηρηθεί σε όλες τις ερευνητικές εργασίες για το συγκεκριμένο τύπο νανοσωματιδίων, επομένως μία λύση αποτελεί η χρήση διασπορέων μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Τα αποτελέσματα αυτά, έρχονται σε συμφωνία με παρόμοια ευρήματα από σχετικές μελέτες, ωστόσο υπάρχουν αποκλίσεις. Το γεγονός ότι φαίνεται να μην υπάρχει μεγάλη συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων των ερευνών σχετικά με την ηλεκτρολυτική ανάπτυξη σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων με νανοσωματίδια καρβιδίου του τιτανίου, αλλά και ο περιορισμένος αριθμός των υπάρχουσών ερευνών αφήνει χώρο για περαιτέρω δοκιμές με διαφορετικές μεθόδους και συνθήκες. Δεδομένου ότι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση είναι ένα πολυπαραγοντικό φαινόμενο, σημαίνει ότι υπάρχει δυνατότητα, και είναι απαραίτητο, να διερευνηθεί ο τρόπος με τον οποίο εξαρτάται το ποσοστό συναπόθεσης και οι ιδιότητες των παραγόμενων σύνθετων αποθεμάτων από τις διάφορες παραμέτρους ηλεκτρόλυσης, αλλά και από τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Ακόμη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικά είδη προσθέτων και διαφορετικοί τρόποι ανάδευσης του λουτρού, αλλά και διάφορα είδη ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, όπως μη υδατικών, προκειμένου να αποφευχθεί η προσρόφηση υδρογόνου, από την ηλεκτρόλυση του νερού, το οποίο υποβαθμίζει τις μηχανικές ιδιότητες. Επιπλέον, θα μπορούσαν να μελετηθούν σύνθετες επικαλύψεις των συγκεκριμένων υλικών με επιβολή παλμικών ρευμάτων διαφορετικών τιμών duty cycle και συχνότητας παλμού. Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, η τραχύτητα των επιστρώσεων, η αντοχή σε τριβή, καθώς και άλλες ιδιότητες, αποτελούν στοιχεία που αξίζουν μία περισσότερο ενδελεχή μελέτη. Τέλος, θα μπορούσαν να εφαρμοστούν και άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως η τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), προκειμένου να απεικονιστεί η μικροδομή των παραχθέντων αποθεμάτων και να εξαχθούν ακριβέστερα και πιο αναλυτικά αποτελέσματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Βατάλης Α., «*Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*», 2^η έκδοση, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2009.
- [2] Callister W.D. JR, Rethwisch D.G., «*Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*», 9^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2017.
- [3] Παπαδημητρίου Γ.Δ., *Γενική Μεταλλογνωσία Ι*, Αθήνα, 1989.
- [4] Λιούτας Χρ.Β., *Στοιχεία της δομής των κρυσταλλικών στερεών*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 2017.
- [5] Καραβασίλη Φ., «*Ανάπτυξη και συνδυασμός μεθόδων περίθλασης ακτίνων-Χ και ηλεκτρονίων για το δομικό χαρακτηριστικό ναοκρυσταλλικών υλικών*», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2018.
- [6] Καραβασίλη Φ., «*Μελέτη της πολυμορφικότητας πρωτεϊνών φαρμακευτικού ενδιαφέροντος: Η περίπτωση της ανθρώπινης ινσουλίνης*», Τμήμα Φαρμακευτικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2012.
- [7] Καβούνης Κ, Μποζόπουλος Α., Στεργίου Α., Στεργιούδης Γ., «*Εργαστήριο Δομής των Υλικών*», Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2006-2007.
- [8] Χρυσουλάκης Γ.Δ., Παντελής Δ.Ι., «*Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2003.
- [9] Μουσλή Ο., «*Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Ηλεκτρολυτικών Επικαλύψεων Ni/μικρο-ZrO₂ και Ni/νανο-ZrO₂*», Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011.
- [10] <https://www.unsw.edu.au/science/our-schools/materials/engage-with-us/high-school-students-and-teachers/online-tutorials/atomic-bonding/primary-bonds/metallic-bonding>
- [11] <http://www.larco.gr/el.nickel.php>
- [12] <https://el.wikipedia.org/wiki/Νικέλιο>
- [13] <https://el.wikipedia.org/wiki/Νικελίνης>
- [14] <https://el.wikipedia.org/wiki/Μιλλερίτης>
- [15] <https://el.wikipedia.org/wiki/Πεντλανδίτης>
- [16] <https://nickelinstitute.org/media/1190/thelifeofni.pdf>
- [17] <https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- [18] <https://www.britannica.com/science/nickel-chemical-element>
- [19] http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/ni.pdf
- [20] <http://www.krinakis.gr/product>
- [21] Δαρδαβίλα Μ.Μ., «*Εφαρμογή παλμικού ρεύματος στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση μικροσωματιδίων σε μήτρα Ni υπό συνθήκες ισχυρής ανάδευσης – Μελέτη μικροδομής και ιδιοτήτων των επικαλύψεων*», Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2019.
- [22] Α. Τσετσέκου, *Σημειώσεις μαθήματος «Κεραμικά»*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [23] https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/4925/2/02_chapter_1.pdf

- [24] <https://www.statista.com/statistics/1248963/distribution-of-european-ceramics-production-value-by-end-use/>
- [25] https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY461/notes/2018/lecture_1.pdf
- [26] https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_carbide
- [27] Kartal, M., Buyukbayram, I., Alp, A., & Akbulut, H. (2017). Production of pulse electrodeposited Ni-TiC nanocomposite coatings. *Materials Today: Proceedings*, 4(7), 6982–6989.
- [28] Karbasi, M., Yazdian, N., & Vahidian, A. (2012). Development of electro-co-deposited Ni-TiC nano-particle reinforced nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 207, 587–593.
- [29] <https://www.nanotrunk.com/titanium-carbide-tic-powder-cas-12070-08-5-p00134p1.html>
- [30] Benea, L., & Celis, J. P. (2016). Effect of nano-TiC dispersed particles and electro-codeposition parameters on morphology and structure of hybrid Ni/TiC nanocomposite layers. *Materials*, 9(4).
- [31] <https://www.nanotrunk.com/titanium-carbide-nanoparticles-nano-tic-powder-cas-12070-08-5-p00291p1.html>
- [32] <https://nanografi.com/blog/titanium-carbide-nanoparticles-history-properties-synthesis-applications/>
- [33] <https://www.nanoshel.com/titanium-carbide-nanoparticle>
- [34] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
- [35] Ι. Χ. Σμιτζής, *Επιστήμη και τεχνική πολυμερών και σύνθετων υλικών*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2013.
- [36] Ψαρρού Σ.Γ., «Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου», Διαδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2000.
- [37] Γύφτου Π., «Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου με νανο-σωματίδια ανθρακοπυριτίου», Διαδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2002.
- [38] Αγριανίδης Π., «Ανάπτυξη μεταλλικών σύνθετων υλικών και αφρών αλουμινίου», Διαδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 2005.
- [39] <https://www.transparencymarketresearch.com/composite-coatings-market.html>
- [40] <https://www.alliedmarketresearch.com/composite-coatings-market-A09008>
- [41] Walsh, F. C., Wang, S., & Zhou, N. (2020). The electrodeposition of composite coatings: Diversity, applications and challenges. In *Current Opinion in Electrochemistry* (Vol. 20, pp. 8–19). Elsevier B.V.
- [42] Hong, S., Wu, Y., Wu, J., Zhang, Y., Zheng, Y., Li, J., & Lin, J. (2021). Microstructure and cavitation erosion behavior of HVOF sprayed ceramic-

- metal composite coatings for application in hydro-turbines. *Renewable Energy*, 164, 1089–1099.
- [43] <https://cherrubics.com/recent-advances-in-the-development-of-aerospace-materials/>
- [44] Wang, J., Li, L., & Tao, W. (2016). Crack initiation and propagation behavior of WC particles reinforced Fe-based metal matrix composite produced by laser melting deposition. *Optics and Laser Technology*, 82, 170–182.
- [45] Ahmad, Y. H., & Mohamed, A. M. A. (2014). Electrodeposition of Nanostructured Nickel-Ceramic Composite Coatings: A review. In *Int. J. Electrochem. Sci* (Vol. 9).
- [46] Karmakar, R., Maji, P., & Ghosh, S. K. (2021). A Review on the Nickel Based Metal Matrix Composite Coating. In *Metals and Materials International* (Vol. 27, Issue 7, pp. 2134–2145). Korean Institute of Metals and Materials.
- [47] Raghavendra, C. R., Basavarajappa, S., Sogalad, I., & Kumar, S. (2020). A review on Ni based nano composite coatings. *Materials Today: Proceedings*, 39, 6–16.
- [48] Ma, C., Zhao, D., Liu, W., Xia, F., Jin, P., & Sun, C. (2020). Magnetic assisted pulse electrodeposition and characterization of Ni–TiC nanocomposites. *Ceramics International*, 46(11), 17631–17639.
- [49] Saini, A., Pabla, B. S., & Dhama, S. S. (2019). Preparation and characterization of electrodeposited Ni–TiC, Ni–TiN, and Ni–TiC–TiN composite coatings on tungsten carbide cutting tool. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 233(11), 1688–1697.
- [50] Singh, D. K., & Singh, V. B. (2012). Electrodeposition and characterization of Ni-TiC composite using N-methylformamide bath. *Materials Science and Engineering A*, 532, 493–499.
- [51] Alekseeva, E., Shishkova, M., Strekalovskaya, D., Gerashchenkov, D., & Glukhov, P. (2021). *Ni-Based Coatings for Oil and Gas Industry Fabricated by Cold Gas Spraying*. 2.
- [52] Acet, N., & Eroglu, D. (2018). Electrodeposition of Ni/TiC Nanocomposites in the Presence of a Cationic Dispersant. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(2), D31–D36.
- [53] Σπυρέλλης Ν., Χαραλάμπους Α. Ι., Κόλλια Κ., Μάλλιου Ε., «*Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων*», Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα (1997).
- [54] Καραντώνης Α., «*Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας: Ιοντικά διαλύματα & Ηλεκτροχημική Κινητική*», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2014.
- [55] Κουλουμπή Ν., «*Ηλεκτροχημεία*», 1^η έκδοση, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2002.

- [56] Μουμτζής Ι. Α., Σαζού Δ.Π., «*Ηλεκτροχημεία*», 2^η έκδοση, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1997.
- [57] <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/the-electrical-double-layer>
- [58] https://web.nmsu.edu/~snsn/classes/chem435/Lab14/double_layer.htm
1
- [59] Δεληγκιόζη, Ι., Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2009.
- [60] Perez N., «*Electrochemistry and Corrosion Science*», Kluwer Academic Publishes, Boston, 2004.
- [61] Paunovic M., Schlesinger M., «*Fundamentals of Electrochemical Deposition*», 2nd edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2006.
- [62] Kanani N., «*Electroplating, Basic Principles, Processes and Practice*», 1st edition, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [63] Winand, R. (1992). Electrocrystallization-theory and applications. In *Hydrometallurgy* (Vol. 29).
- [64] Κόλλια Κ., «*Ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου με χρήση παλμικού ρεύματος μεταβαλλόμενης φοράς*», Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1990.
- [65] Κουλουμπή Ν., «*Ηλεκτροχημεία*», 1^η έκδοση, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2002.
- [66] Milchev A., «*Electrocrystallization, Fundamentals of Nucleation and Growth*», 1st edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
- [67] Conway, B. E., & Bockris, M. (1961). On the calculation of potential energy profile diagrams for processes in electrolytic metal deposition. In *Electrochimica Acta* (Vol. 3).
- [68] <http://www.pfonline.com/articles/nickel-electroplating>.
- [69] Schlesinger M., Paunovic M. (editors), «*Modern Electroplating*», 5th edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2010.
- [70] https://en.wikipedia.org/wiki/Boric_acid
- [71] Kollia, C., Patta, C., Vassiliou, P., & Kasselouri, V. (2005). Ni/TiO₂ composite electrocoatings. *Revista de Metalurgia (Madrid), SPEC. VOL.*, 227–231.
- [72] Celis, J.P., Ross, J.R., *Electrochem. Soc.*, **124 (10)** (1977) 1508.
- [73] Wang, W., Hou, F. Y., Wang, H., & Guo, H. T. (2005). Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition. *Scripta Materialia*, 53(5), 613–618.
- [74] Fink, C.G., Prince, J. D., *Trans. Electrochem. Soc.*, **54** (1982) 10.
- [75] B.E. Conway, C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Adelco (editors) «*Modern Aspects of Electrochemistry*», Volume 38, Chapter 6, 1st edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2005.

- [76] Ahmad, Y.H, Mohamed, A.M.A. (2014). Electrodeposition of nanostructured Nickel-Ceramic composite coatings: A review. *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (4), pp.1942-1963.
- [77] Dardavila, M. M., Hamilakis, S., Loizos, Z., & Kollia, C. (2015). Ni/ZrO₂ composite electrodeposition in the presence of coumarin: textural modifications and properties. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(5), 503–514.
- [78] Ramesh Babu, G. N. K. (1994). Electrocodeposition and characterization of nickel-titanium carbide composites. In *SurFace and Coatings Technology*.
- [79] Hamid, Z. A., & Ghayad, I. M. (n.d.). *Characteristics of electrodeposition of Ni-polyethylene composite coatings*.
- [80] Lee, W.-H., Tang, S.-C., & Chung, K.-C. (1999). Effects of direct current and pulse-plating on the co-deposition of nickel and nanometer diamond powder. In *Surface and Coatings Technology* (Vol. 120).
- [81] Surender, M., Basu, B., & Balasubramaniam, R. (2004). Wear characterization of electrodeposited Ni-WC composite coatings. *Tribology International*, 37(9), 743–749.
- [82] Vaezi, M. R., Sadrnezhad, S. K., & Nikzad, L. (2008). Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 315(1–3), 176–182.
- [83] Ramesh Babu, G. N. K., & Jayakrishnan, S. (2012). Development and characterization of electro deposited Nickel-Titanium Carbo Nitride (TiCN) metal matrix nanocomposite deposits. *Surface and Coatings Technology*, 206(8–9), 2330–2336.
- [84] Baghery, P., Farzam, M., Mousavi, A. B., & Hosseini, M. (2010). Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear. *Surface and Coatings Technology*, 204(23), 3804–3810.
- [85] Sen, R., Das, S., & Das, K. (2012). Influence of duty cycle on the microstructure and microhardness of pulse electrodeposited Ni-CeO₂ nanocomposite coating. *Materials Research Bulletin*, 47(2), 478–485.
- [86] Zhou, H., Du, N., Zhu, L., Shang, J., Qian, Z., & Shen, X. (2015). Characteristics investigation of Ni-diamond composite electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 151, 157–167.
- [87] Lee, H. K., Lee, H. Y., & Jeon, J. M. (2007). Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating. *Surface and Coatings Technology*, 201(8), 4711–4717.
- [88] Özkan, S., Hapçı, G., Orhan, G., & Kazmanli, K. (2013). Electrodeposited Ni/SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion properties. *Surface and Coatings Technology*, 232, 734–741.

- [89] F. Kılıç, H. Gül, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* **419** (2013) 53.
- [90] Vaezi, M. R., Sadmezhaad, S. K., & Nikzad, L. (2008). Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *315*(1–3), 176–182.
- [91] García-Lecina, E., García-Urrutia, I., Díez, J. A., Fornell, J., Pellicer, E., & Sort, J. (2013). Codeposition of inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles in an electrodeposited nickel matrix under the influence of ultrasonic agitation. *Electrochimica Acta*, *114*, 859–867.
- [92] Spanou, S., Pavlatou, E. A., & Spyrellis, N. (2009). Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: Textural and structural modifications. *Electrochimica Acta*, *54*(9), 2547–2555.
- [93] Kasturibai, S., & Kalaignan, G. P. (2013). Physical and electrochemical characterizations of Ni-SiO₂ nanocomposite coatings. *Ionics*, *19*(5), 763–770.
- [94] Borkar, T., & Harimkar, S. P. (2011). Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, *205*(17–18), 4124–4134.
- [95] Algul, H., Tokur, M., Ozcan, S., Uysal, M., Cetinkaya, T., Akbulut, H., & Alp, A. (2015). The effect of graphene content and sliding speed on the wear mechanism of nickel-graphene nanocomposites. *Applied Surface Science*, *359*, 340–348.
- [96] Cai, F., Jiang, C., & Wu, X. (2014). X-ray diffraction characterization of electrodeposited Ni-Al composite coatings prepared at different current densities. *Journal of Alloys and Compounds*, *604*, 292–297.
- [97] Gül, H., Kılıç, F., Aslan, S., Alp, A., & Akbulut, H. (2009). Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings. *Wear*, *267*(5–8), 976–990.
- [98] E. Aghaie, A. Najafi, H. Maleki-Ghaleh, H. Mohebi, *Surface Engineering* **29** (2013) 117.
- [99] Adabi, M., & Amadeh, A. (2015). Effect of electrodeposition conditions on properties of Ni-Al composite coatings. *Surface Engineering*, *31*(9), 650–658.
- [100] Iacovetta, D., Tam, J., & Erb, U. (2015). Synthesis, structure, and properties of superhydrophobic nickel-PTFE nanocomposite coatings made by electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, *279*, 134–141.
- [101] Zhao, Y., Jiang, C., Xu, Z., Cai, F., Zhang, Z., & Fu, P. (2015). Microstructure and corrosion behavior of Ti nanoparticles reinforced Ni-

- Ti composite coatings by electrodeposition. *Materials and Design*, 85, 39–46.
- [102] H. Gül, F.Kılıç, M.Uysal, S.Aslan, A.Alp, H.Akbulut, *Applied Surface Science* **258** (2012) 4260.
- [103] Zeng, Y. B., Qu, N. S., & Hu, X. Y. (2014). Preparation and Characterization of Electrodeposited Ni-CeO₂ Nanocomposite Coatings with High Current Density. In *Int. J. Electrochem. Sci* (Vol. 9).
- [104] Walsh, F. C., Low, C. T. J., & Bello, J. O. (2015). Influence of surfactants on electrodeposition of a Ni-nanoparticulate SiC composite coating. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 93(3), 147–156.
- [105] Dehgahi, S., Amini, R., & Alizadeh, M. (2017). Microstructure and corrosion resistance of Ni-Al₂O₃-SiC nanocomposite coatings produced by electrodeposition technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 622–628.
- [106] Aal, A. A., Ibrahim, K. M., & Hamid, Z. A. (2006). Enhancement of wear resistance of ductile cast iron by Ni-SiC composite coating. *Wear*, 260(9–10), 1070–1075. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.07.022>
- [107] Z. Abdel Hamid, *Journal of Metallurgical Engineering* **3** (2014) 29.
- [108] Narasimman, P., Pushpavanam, M., & Periasamy, V. M. (2011). Synthesis, characterization and comparison of sediment electro-codeposited nickel-micro and nano SiC composites. *Applied Surface Science*, 258(1), 590–598.
- [109] E.A. Pavlatou, M. Stroubouli, P. Gyftou and N. Spyrellis, *Journal of Applied Electrochemistry* **36** (2006) 385.
- [110] Sohrabi, A., Dolati, A., Ghorbani, M., Monfared, A., & Stroeve, P. (2010). Nanomechanical properties of functionally graded composite coatings: Electrodeposited nickel dispersions containing silicon micro- and nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 121(3), 497–505.
- [111] Zanella, C., Lekka, M., & Bonora, P. L. (2009). Influence of the particle size on the mechanical and electrochemical behaviour of micro- and nano-nickel matrix composite coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(1), 31–38.
- [112] Kartal, M., Uysal, M., Gul, H., Alp, A., & Akbulut, H. (2015). Effect of surfactant concentration in the electrolyte on the tribological properties of nickel-tungsten carbide composite coatings produced by pulse electro co-deposition. *Applied Surface Science*, 354, 328–336.
- [113] Gül, H., Kiliç, F., Aslan, S., Alp, A., & Akbulut, H. (2009). Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings. *Wear*, 267(5–8), 976–990.
- [114] Filiâtre, C., Pignolet, C., Foissy, A., Zembala, M., & Warszyński, P. (2003). Electrodeposition of particles at nickel electrode surface in a laminar flow cell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222(1–3), 55–63.

- [115] Sen, R., Bhattacharya, S., Das, S., & Das, K. (2010). Effect of surfactant on the co-electrodeposition of the nano-sized ceria particle in the nickel matrix. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2), 650–658.
- [116] S. Mohajeri, A. Dolati, S. Rezagholibeiki, *Materials Chemistry and Physics* **129** (2011) 746
- [117] Ν. Σπυρέλλης, Κ. Κόλλια, *Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων: Επιμεταλλώσεις*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1998.
- [118] Pradeep Devaneyan, S., & Senthilvelan, T. (2014). Electro co-deposition and characterization of SiC in nickel metal matrix composite coatings on aluminium 7075. *Procedia Engineering*, 97, 1496–1505.
- [119] Αναγνωστόπουλος Δ.Φ., *Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ με την ύλη*, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2013.
- [120] Beiser A., «*Σύγχρονη Φυσική*», Μτφρ. Α. Πάκου, Ν. Νικολής, Εκδόσεις Τυποθήτω – Γιώργος Δαρδανός, Αθήνα, 2002.
- [121] Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., «*Principles of Instrumental Analysis*», 5th Edition, Thompson Learning, Academic Resource Center, USA, 1998.
- [122] Στεργιούδης Γ., «*Ακτίνες Χ (XRD)*», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2007-2008.
- [123] Βες Σ., Αγγελακέρης Μ., Αρβανιτίδης Ι., Βανίδης Ε., Βίγκα Ε., Βουρουτζής Ν., Γιώτη Μ., Κατσικίνη Μ. (2015) ‘Εργαστηριακά Θέματα Οπτικής’, Θεσσαλονίκη
- [124] Μ. Σ. Μπουρουσιάν, «*Χημεία Στερεάς Κατάστασης*», Ε.Μ.Π., Αθήνα (2004).
- [125] Ε.Α. Παυλάτου, Π. Γύφτου, *Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών 1^{ου} τετραμήνου*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2005.
- [126] Κούτσικου Ρ., «*Παλμική ηλεκτροαπόθεση και χαρακτηρισμός λεπτών φιλμ χαλκοπυριτικού CuInSe₂*» Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα (2016).
- [127] <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/kinemat2.htm>
- [128] Γ.Δ. Παπαδημητρίου, *Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Μεταλλογνωσίας ΙΙ: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [129] Κυρατζόπουλος Α., «*Μελέτη ρυθμού ενζυμικής υδρόλυσης νανοσύνθετων αλειφατικών πολυεστέρων με SEM*», Πτυχιακή Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, , Θεσσαλονίκη 2010
- [130] https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [131] https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf
- [132] Χρυσουλάκης Γ.Δ. και Παντελής Δ.Ι., «*Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*», Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα (2003).
- [133] D. Pin-Qiang, Y. Hui, L. Qiang, *Trans. Mater. Heat Treat.* 25 (2004)1283.

- [134] L. Wang, Y. Gao, T. Xu, Q. Xue, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 96.
- [135] R. Winand, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1091.
- [136] Dini, J.W., «*Electrodeposition: The Material Science of Coatings and Substrates*», Noyes Publications, 1993.
- [137] Bakony, E. Toth-Kadar, L. Pogany, A. Cziraki, I. Gerocs, K. Varga-Josepovits, B. Arnold, K. Wetig, *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 124.
- [138] F. Ebrahimi, Z. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.* 337 (2003) 33.
- [139] Morgan, K. L., Ahmed, Z., & Ebrahimi, F. (2001). The Effect of Deposition Parameters on Tensile Properties of Pulse-Plated Nanocrystalline Nickel. *Mater. Res. Soc. Symp.* 634.
- [140] Rasmussen, A. A., Møller, P., & Somers, M. A. J. (2006). Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 200(20–21), 6037–6046.
- [141] A. Cziraki, B. Fogarassy, I. Gerocs, E. Toth-Kadar, I. Bakony, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 4771.
- [142] I. Bakony, E. Toth-Kadar, T. Tarnoczi, L.K. Varga, A. Cziraki, I. Gerocs, B. Fogarassy, *Nanostruct. Mater.* 3 (1993) 155.
- [143] Li, B., & Zhang, W. (2020). Facile synthesis and electrochemical properties of a novel Ni-B/TiC composite coating via ultrasonic-assisted electrodeposition. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 61.
- [144] Li, Y., Bai, P., Wang, Y., Hu, J., & Guo, Z. (2009). Effect of TiC content on Ni/TiC composites by direct laser fabrication. *Materials and Design*, 30(4), 1409–1412.
- [145] Zohari, S., Sadeghian, Z., Lotfi, B., & Broeckmann, C. (2015). Application of spark plasma sintering (SPS) for the fabrication of in situ Ni-TiC nanocomposite clad layer. *Journal of Alloys and Compounds*, 633, 479–483.