



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

**Ηλεκτροχημική σύνθεση και ιδιότητες σύνθετων
επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni ενισχυμένων με
νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου**

Διπλωματική Εργασία

ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Προπτυχιακός Φοιτητής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Επίβλεψη:

Ε. Παυλάτου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Ευαγγελία Παυλάτου για την ανάθεση του θέματος, τις υποδείξεις και την συμβολή της σε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την υποψήφια διδάκτορα Ελένη Ροσολύμου για την πολύτιμη καθοδήγηση, βοήθεια και συμπαράσταση της καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας για την φιλική τους παρουσία και την συνδρομή τους στην αρμονική λειτουργία του εργαστηρίου.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη συμπαράστασή κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης της διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ηλεκτροχημική σύνθεση και οι μηχανικές ιδιότητες σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni ενισχυμένων με νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου TiO_2 . Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της μελέτης καινοτόμων αυτοκαθαριζόμενων-αντιμικροβιακών επιφανειών Sn-Ni/ TiO_2 , υψηλής αισθητικής και αντοχής.

Οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν αποτελούνται από κράμα σύστασης 65% wt. Sn και 35% wt. Ni. Το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα όξινο ηλεκτρολυτικό λουτρό με πρόσθετα φθοριόντα και χλωριόντα που βοηθούσαν στην κινητική και στα φαινόμενα διάχυσης του κράματος πάνω στη μεταλλική μήτρα. Οι συνθέσεις των επικαλύψεων έγιναν σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος, πυκνότητας ρεύματος 1 και 2 A/dm^2 και συγκέντρωσης νανοσωματιδίων TiO_2 20 και 30 g/L στο λουτρό και μεταβαλλόμενες ταχύτητες περιστροφής της καθόδου 0 και 600 rpm.

Στόχος της εργασίας ήταν η μελέτη της μορφολογίας των σύνθετων αποθεμάτων με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και ο προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων TiO_2 στις μηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων, όπως η μικροσκληρότητα και η αντοχή στην τριβή ολίσθησης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε θερμική κατεργασία με στόχο τη μελέτη της επίδρασής της στη δομή και στις μηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων.

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως στο σύνολό τους οι σύνθετες επικαλύψεις χαρακτηρίζονται ως νανοκρυσταλλικές με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών που δεν ξεπερνά τα 50nm και οι τιμές μικροσκληρότητας κυμαίνονται σε τιμές περίπου 5-6 GPa. Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος δεν φαίνεται να επηρεάζει θετικά σε στην επιθυμητή μείωση του κρυσταλλικού μέσου μεγέθους, ούτε και τη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων. Τέλος, η θερμική κατεργασία προκαλεί αύξηση στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων με τιμές που φτάνουν μέχρι και 10GPa.

Λέξεις-κλειδιά: Ηλεκτρόλυση, ηλεκτροχημική σύνθεση, κράμα, κασσίτερος, νικέλιο, νανοσωματίδια TiO_2 , μηχανικές ιδιότητες, δομικά χαρακτηριστικά

ABSTRACT

In this diploma thesis, the behavior of composite electrolytic coatings of Sn-Ni alloy reinforced with TiO₂ nanoparticles was examined. The reinforcing material, ie. TiO₂ nanoparticles, exhibits significant photocatalytic properties accompanied by antimicrobial activity that could be combined with high aesthetics and strength induced by the alloy matrix of Sn-Ni.

The prepared alloy matrix consistw of 65% wt. Sn and 35% wt. Ni. The bath used was an acid electrolytic bath with added fluorides and chlorides anions that aided the kinetics and diffusion effects of the alloy onto the metal matrix. The coatings were synthesized under direct and pulse current conditions, at current density values of 1 and 2 A/dm² and TiO₂ concentration in the bath was set at 20 and 30 g/L. Additionally, the cathode rotation speed was set at 0 and 600 rpm.

The prepared composite coatings are nanocrystalline. The aim of the work was to study the morphology of the composites using scanning electron microscope (SEM) and determine the average crystallite size of their lattice by X-ray diffraction (XRD). Also, the impact of TiO₂ inclusion rate on the mechanical properties (microhardness, resistance to sliding friction) of the coatings was studied, as well as the co-deposition rates of Sn and Ni in the composite alloy coating. Finally, post heat treatment at 400 °C was performed on the composites to study how this specific process affects their structural and mechanical properties.

The results have shown that in general the produced Sn-Ni/TiO₂ composites could be characterized as nanocrystalline, with an average garin size not exceedinf 50 nm, while the microhardness values were in the region of 5 to 6 GPa. The application of pulse current did not affect the mean grain size and microharednes in a positive way. However, the post thermal teatmet led to a significant increase of microhardness attaining values of 10 GPa.

Keywords: Electrolysis, electrochemical synthesis, alloy, tin, nickel, TiO₂ nanoparticles, mechanical properties, structural characteristics

Περιεχόμενα	
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT.....	3
Κατάλογος εικόνων.....	7
Κατάλογος Πινάκων	9
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	12
2.1. Βασικά Στοιχεία Μεταλλικών Επικαλύψεων.....	12
2.2. Βασικές Αρχές Επιμεταλλώσεων.....	13
2.2.1. Διεπιφάνεια Μετάλλου-Ηλεκτρολύτη	13
2.2.2 Φαινόμενα Μεταφοράς κατά την Ηλεκτροαπόθεση	16
2.2.3. Νόμος Faraday	17
2.2.4 Υπέρταση	18
2.2.5 Ηλεκτροκρυστάλλωση.....	18
2.2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή και τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων	20
2.3. Ηλεκτροαπόθεση Sn-Ni.....	22
2.3.1. Ηλεκτρολυτικό λουτρό	22
2.3.2 Ηλεκτροκρυστάλλωση Sn-Ni.....	23
2.3.3 Πόλωση ηλεκτρολυτικής κυψελίδας	24
2.4 Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις.....	25
2.4.1 Σύνθετα υλικά.....	25
2.4.2 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας.....	26
2.4.3 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με νανοσωματίδια.....	27
2.4.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση στα κράματα Sn-Ni.....	28

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	32
3.1. Πειραματική Διάταξη	32
3.2. Ηλεκτρολυτικό Λουτρό	34
3.2.1 Σύσταση και Χαρακτηριστικά Ηλεκτρολύτη.....	34
3.2.2. Παρασκευή και Συντήρηση Ηλεκτρολύτη	36
3.3. Συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας	37
3.4 Ενισχυτικό Μέσο Σύνθετων επικαλύψεων	38
3.5. Θερμική Κατεργασία Επικαλύψεων	40
3.6 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Επικαλύψεων	40
3.6.1 Περίθλαση Ακτίνων Χ	41
3.6.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	42
3.7. Μέθοδοι προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων	43
3.7.1 Μικροσκληρότητα μεταλλικής επιφάνειας	43
3.7.2. Τριβολογική Συμπεριφορά Επικαλύψεων	44
3. ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Sn-Ni/nano-TiO₂ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	46
4.1. Ποσοστό ενσωμάτωσης TiO ₂ στη μήτρα Sn-Ni	46
4.2. Ηλεκτροκρυστάλλωση και Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών	51
Ηλεκτροκρυστάλλωση Σύνθετων Επικαλύψεων	51
Ηλεκτροκρυστάλλωση Σύνθετων Επικαλύψεων μετά από Θερμική Κατεργασία	57
Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών	60
4.3. Μορφολογία Σύνθετων Επικαλύψεων	64
4. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ SnNi	67
5.1. Μικροσκληρότητα.....	67
5.2. Τριβολογική συμπεριφορά σύνθετων αποθεμάτων	73

5. Συμπεράσματα	78
6. Προτάσεις-Προοπτικές	79
7. Βιβλιογραφία.....	80

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 2.1: Διεπιφάνεια Μετάλλου-Ηλεκτρολύτη (Διπλοστοιβάδα Helmholtz).....	14
Εικόνα 2.2: Διεπιφάνεια Μετάλλου-Ηλεκτρολύτη (Συστατικά διπλοστοιβάδας)	16
Εικόνα 3.1: Ηλεκτρολυτικό Κελί.....	33
Εικόνα 4.1: Ποσοστό εγκλεισμού TiO_2 στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σε λουτρό με 20 g/L Evonik TiO_2	47
Εικόνα 4.2: Ποσοστό εγκλεισμού TiO_2 στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος για $J_p=1 A/dm^2$ σε λουτρό με : α) 20 g/L TiO_2 και β) 30 g/L TiO_2	48
Εικόνα 4.3: Αναλογία Sn-Ni wt. % των σύνθετων επικαλύψεων από λουτρό με συγκέντρωση 20 και 30 g/L TiO_2 για εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς d_c : 50% και $J_p=1 A/dm^2$	50
Εικόνα 4.4: (a) Το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων για κράματα Ni-Sn (b) διάγραμμα φάσης κραμάτων Ni-Sn από ηλεκτρόλυση (c) X-ray diffraction patterns κραμάτων Ni-Sn από ηλεκτρόαπόθεση με διαφορετικές συγκεντρώσεις Sn. (27) ...	53
Εικόνα 4.5: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σκόνης τιτανίας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/ TiO_2	53
Εικόνα 4.6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για πυκνότητα ρεύματος $1 A/dm^2$, συγκέντρωσης TiO_2 20 g/L για (α) RDE=0 rpm, (β) RDE=600 rpm.....	54
Εικόνα 4.7: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για πυκνότητα ρεύματος $2 A/dm^2$, συγκέντρωσης TiO_2 20 g/L.	55
Εικόνα 4.8: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για πυκνότητα ρεύματος $1 A/dm^2$, συγκέντρωσης TiO_2 30 g/L.....	56
Εικόνα 4.9: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για πυκνότητα ρεύματος $1 A/dm^2$, συγκέντρωσης TiO_2 20 g/L μετά από θερμική κατεργασία στους $400^\circ C$ για 1h.....	58
Εικόνα 4.10: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για πυκνότητα ρεύματος $2 A/dm^2$, συγκέντρωσης TiO_2 20 g/L μετά από θερμική κατεργασία στους $400^\circ C$ για 1h.....	59
Εικόνα 4.11: Αποκόλληση επικάλυψης από το υπόστρωμα σε λουτρό συγκέντρωσης TiO_2 30 g/L υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος.....	59
Εικόνα 4.12: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για πυκνότητα ρεύματος $1 A/dm^2$, συγκέντρωσης TiO_2 30 g/L μετά από θερμική κατεργασία στους $400^\circ C$ για 1h.....	60

Εικόνα 4.13: Μεταβολή του μέσου μεγέθους των κόκκων (D nm) συναρτήσει της πυκνότητα ρεύματος ($RDE=0$).	61
Εικόνα 4.14: Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ P_{25} -TiO ₂ που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g/L Evonik P_{25} -TiO ₂ , για $J_p=1$ A dm ⁻² (α) DC και(β) PC 0,1Hz.	64
Εικόνα 4.15: Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ P_{25} -TiO ₂ που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g/L Evonik P_{25} -TiO ₂ , σε συνθήκες παλμικού ρεύματος για $J_p=2$ A dm ⁻² , (α,β) DC και(γ,δ) PC 0,1Hz, μεγέθυνση x1000.	65
Εικόνα 4.16: Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ P_{25} -TiO ₂ που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 30 g/L Evonik P_{25} -TiO ₂ , σε συνθήκες παλμικού ρεύματος για $J_p=1$ A dm ⁻² , (α) DC και(b) PC 100Hz.	66
Εικόνα 5.1: Διάγραμμα μικροσκληρότητας σύνθετων επικαλύψεων για 2 λουτρά συγκέντρωσης νανοσωματιδίων TiO ₂ 20 g/L, πυκνότητα ρεύματος $J_p=1$ A/dm ² και $J_p=2$ A/dm ² , RDE=0 rpm.	68
Εικόνα 5.2: Σύγκριση τιμών μικροσκληρότητας δειγμάτων πριν και μετά τη θερμική κατεργασία για πυκνότητα ρεύματος $J_p=2$ A/dm ² και συγκέντρωση TiO ₂ 20 g/L στο λουτρό.	70
Εικόνα 5.3: Σύγκριση τιμών μικροσκληρότητας δειγμάτων πριν και μετά την θερμική κατεργασία για πυκνότητα ρεύματος $J_p=1$ A/dm ² και συγκέντρωση TiO ₂ 20 g/L στο λουτρό.	71
Εικόνα 5.4: Σύγκριση τιμών μικροσκληρότητας δειγμάτων πριν και μετά την θερμική κατεργασία για πυκνότητα ρεύματος $J_p=1$ A/dm ² και συγκέντρωση TiO ₂ 30 g/L στο λουτρό.	72
Εικόνα 5.5: Μεταβολή του συντελεστή τριβής για απλό και σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και πυκνότητα ρεύματος $J=1$ A/dm ² .	73
Εικόνα 5.6: Μεταβολή συντελεστή τριβής για τις σύνθετες επικαλύψεις σε συχνότητα ρεύματος $J_p=2$ A/dm ² .	74
Εικόνα 5.7: Μεταβολή της τιμής του συντελεστή τριβής ολίσθησης συναρτήσει των κύκλων ολίσθησης για σύνθετες επικαλύψεις μετά από θερμική κατεργασία στους 400 °C για 1h σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar.	75

Εικόνα 5.8: Μορφολογία ίχνους φθοράς επιφάνειας α, β)απλού αποθέματος Sn-Ni και γ, δ) σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ σε μεγέθυνση x300x και x1000..... 76

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3.1: Σύσταση Ηλεκτρολυτικού Λουτρού	35
Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά και ιδιότητες σταθεροποιητή	36
Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικά Ηλεκτρολυτικού Λουτρού	36
Πίνακας 3.4.: Συνθήκες ηλεκτρόλυσης για τις 4 σειρές πειραμάτων	38
Πίνακας 3.5: Πειραματικές συνθήκες μελέτης της αντίστασης σε τριβή λόγω ολίσθησης των αποθεμάτων	45
Πίνακας 4.1: Ποσοστό Εγκλεισμού TiO ₂ (wt%) στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σε λουτρό με συγκέντρωση 20 g/L TiO ₂	46
Πίνακας 4.2: Ποσοστό Εγκλεισμού TiO ₂ στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος για $J_p=1$ A/dm ² σε λουτρό με συγκέντρωση 30 g/L TiO ₂	47
Πίνακας 4.3: Αναλογία Sn-Ni wt. % των σύνθετων επικαλύψεων από λουτρό με συγκέντρωση 20 g/L TiO ₂ για εφαρμογή παλμικού ρεύματος και $J_p=1$ A/dm ²	49
Πίνακας 4.4: Αναλογία Sn-Ni wt. % των σύνθετων επικαλύψεων από λουτρό με συγκέντρωση 30 g/L TiO ₂ για εφαρμογή παλμικού ρεύματος και $J_p=1$ A/dm ²	49
Πίνακας 4.5: Μέσο μέγεθος κόκκων (D nm), σύνθετων αποθεμάτων	60
Πίνακας 4.6: Μέσο μέγεθος κόκκων (D nm), σύνθετων αποθεμάτων μετά από θερμική κατεργασία	63
Πίνακας 5.1: Τιμές μικροσκληρότητας (Gra) για πυκνότητα ρεύματος 1 A/dm ²	67

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (metal matrix composites-MMCs) είναι μια κατηγορία ελαφρών και υψηλής ειδικής αντοχής υλικών με πολυάριθμες βιομηχανικές εφαρμογές, ειδικά στην αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροδιαστημική και τη θερμική διαχείριση. Οι δομικές και λειτουργικές ιδιότητες των MMC μπορούν να προσαρμοστούν σύμφωνα με τις απαιτήσεις διαφόρων βιομηχανικών εφαρμογών επιλέγοντας κατάλληλους συνδυασμούς μεταλλικής μήτρας, ενισχυτικού μέσου και διαδικασίας παρασκευής. Το ενισχυτικό μέσο, η μήτρα και η διεπαφή μεταξύ τους καθορίζουν τα χαρακτηριστικά των MMC. Ωστόσο, η ανάπτυξη μιας οικονομικά αποδοτικής τεχνικής παραγωγής MMC σε μεγάλη κλίμακα με βασικές γεωμετρικές και λειτουργικές ευελιξίες εξακολουθεί να αποτελεί μεγάλη πρόκληση. Έχει διαπιστωθεί από έρευνες ότι η ύπαρξη ενισχυτικού μέσου στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις μπορεί να βελτιώσει διάφορες ιδιότητες του επιμεταλλωμένου δείγματος, όπως η μικροσκληρότητα αυτών, η αντοχή στην τριβή και στην διάβρωση, γι αυτό και οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις συναντούν μεγάλο ενδιαφέρον (1).

Η παρούσα εργασία αφορά στη μελέτη της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης κράματος κασσιτέρου-νικελίου, ενισχυμένου με νανοσωματίδια TiO_2 . Τα κράματα κασσιτέρου-νικελίου είναι ευρέως γνωστά στη βιομηχανία και τη μικροηλεκτρονική λόγω των ελκυστικών χαρακτηριστικών τους, όπως η αντοχή στη διάβρωση, η ολκιμότητα και η ικανότητα συγκόλλησης. Επιπλέον τα κράματα αυτά δεν είναι αλλεργικά στο δέρμα. Η μη αλλεργική ιδιότητά τους επιτρέπει να αντικαθιστούν το επιμεταλλωμένο νικέλιο σε συνδετήρες για ρούχα. Επιπλέον, τα κράματα κασσιτέρου -νικελίου- βρίσκουν εφαρμογή στην αντικατάσταση του χρωμίου σε διακοσμητικές εφαρμογές και σε πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων ως αντίσταση χάραξης. Τα κράματα κασσιτέρου-νικελίου είναι ιδανικά για την κατασκευή μπαταριών. Συγκεκριμένα, το ηλεκτρόδιο Sn-Ni έχει υψηλή ηλεκτροχημική ικανότητα και παρέχει σταθερή χωρητικότητα ακόμη και μετά από 100 κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης (2).

Το νανοϋλικό TiO_2 (οξείδιο του τιτανίου) είναι πολλά υποσχόμενο λόγω των υψηλών δυνατοτήτων και της εξαιρετικής του απόδοσης σε φωτοκαταλυτικές

περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως την μετατροπή του CO₂, την επεξεργασία νερού και τον έλεγχο ποιότητας του αέρα. Για πολλές από αυτές τις εφαρμογές, το μέγεθος των σωματιδίων, η κρυσταλλική δομή και φάση, το πορώδες και η επιφάνεια επηρεάζουν τη δραστηριότητα του TiO₂ δραματικά (3).

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της μελέτης καινοτόμων αυτοκαθαριζόμενων-αντιμικροβιακών επιφανειών Sn-Ni/TiO₂, υψηλής αισθητικής και αντοχής. Αποτελεί συνέχεια της μελέτης που ξεκίνησε από την ομάδα του εργαστηρίου Γενικής Χημείας, στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος Self-Clean. Πιο συγκεκριμένα, η ανάπτυξη τέτοιων επιφανειών μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης σε αντικείμενα καθημερινής επαφής, όπως χερούλια, πόμολα και μπορεί να μειώσει τον κίνδυνο μόλυνσης από μεταδοτικές ασθένειες. Η αντιμικροβιακή δράση βασίζεται στις φωτοεπαγώμενες ιδιότητες των νανο-σωματιδίων TiO₂ αφού ενσωματωθούν σε μεταλλική κραματική μήτρα Sn-Ni (4). Η σύνθεση μέσω ηλεκτροαπόθεσης σύνθετων επικαλύψεων κασσιτέρου-νικελίου ενισχυμένων με νανοσωματίδια τιτανίας έχει μελετηθεί ως προς τις φωτοκαταλυτικές τους ιδιότητες υπό συνθήκες UV (υπεριώδους) ακτινοβολίας σε προηγούμενη μεταπτυχιακή εργασία (5).

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων των επιφανειών αυτών: α) μεταβάλλοντας τις ηλεκτρολυτικές συνθήκες κατά τη σύνθεση τους και β) σε επόμενο στάδιο μετά την ηλεκτροαπόθεση μέσω κατάλληλης θερμικής κατεργασίας.

Η ανάπτυξη τέτοιων τεχνολογιών είναι πολύ σημαντική, καθώς η απροσεξία μπορεί να οδηγήσει σε εξάπλωση ιογενών ασθενειών και επιδημιών και κατά συνέπεια, στον θάνατο.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

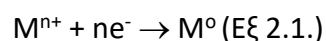
2.1. Βασικά Στοιχεία Μεταλλικών Επικαλύψεων

Ως *επιμετάλλωση* ή *μεταλλική επικάλυψη* χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας, η οποία αποβλέπει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού. Τα επιμεταλλωμένα υλικά μπορούν να θεωρηθούν και ως *σύνθετα υλικά*. Το επιφανειακό στρώμα, που συνήθως είναι της τάξεως μερικών μικρομέτρων, συνιστά την *επικάλυψη*, ενώ το επικαλυπτόμενο υλικό χαρακτηρίζεται ως *υπόστρωμα*. Η επιφάνεια του μετάλλου υποβάλλεται σε κατεργασία καθαρισμού και προετοιμασίας, πριν από τη διαδικασία της επιμετάλλωσης, η οποία μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το είδος του μετάλλου που θα την επικαλύψει, αλλά και από τη μέθοδο της επικάλυψης.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι επιμετάλλωσης, όπως είναι η επιμετάλλωση με εμβάπτιση σε τήγμα μετάλλου, η επιμετάλλωση με χημικές μεθόδους και η επιμετάλλωση υπό κενό. Η πιο διαδεδομένη, όμως, βιομηχανική μέθοδος για δημιουργία επικαλύψεων είναι η *ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση*. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης από εξωτερική πηγή σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί που περιλαμβάνει ένα ανοδικό και ένα καθοδικό ηλεκτρόδιο λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Ειδικότερα, στο καθοδικό ηλεκτρόδιο πραγματοποιούνται δράσεις αναγωγής των ιόντων των μετάλλων που περιέχονται στο λουτρό, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται απόθεση των μετάλλων του λουτρού στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.

2.2. Βασικές Αρχές Επιμεταλλώσεων

Η ηλεκτρολυτική απόθεση μετάλλων είναι μια διεργασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα μια ηλεκτροχημική δράση όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται διαμέσου ηλεκτρολύτη που περιέχει τα ιόντα του μετάλλου προς απόθεση M^{n+} . Τα ιόντα αυτά ανάγονται και αποτίθενται στην επιφάνεια της αγώγιμης καθόδου ως μεταλλικό πλέγμα M . Η αναγωγή των ιόντων του μετάλλου M^{n+} περιγράφεται από την εξίσωση



Στην ημιαντίδραση αναγωγής εμπλέκονται οι ακόλουθες θεμελιώδεις διεργασίες και μηχανισμοί, οι οποίες και αναλύονται στη συνέχεια (5):

- Ρόλος της διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη στη διεργασία απόθεσης.
- Κινητική και μηχανισμός της ηλεκτροαπόθεσης.
- Ανάπτυξη κρυστάλλων στο μεταλλικό πλέγμα M , δομικά χαρακτηριστικά των αποθεμάτων.

2.2.1. Διεπιφάνεια Μετάλλου-Ηλεκτρολύτη

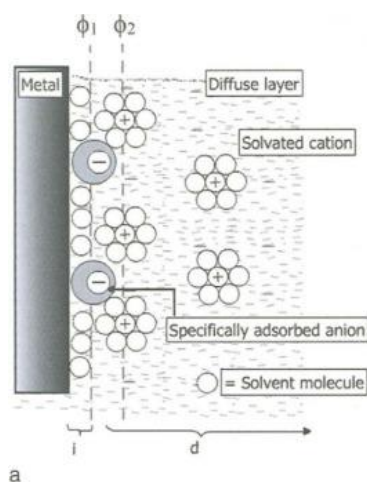
Η *Ηλεκτροχημεία* ασχολείται με δομές και διεργασίες σε διεπιφάνειες μεταξύ ενός αγωγού ηλεκτρονίων, το ηλεκτρόδιο, και έναν ιοντικό αγωγό, τον ηλεκτρολύτη. Στη διεπαφή μεταξύ ενός στερεού ηλεκτροδίου και υγρού ηλεκτρολύτη, σχηματίζεται μια *ηλεκτρική διπλοστοιβάδα* (EDL) με αναδιάταξη των ηλεκτρονικών και ιοντικών φορτίων κάτω από τις δεδομένες ηλεκτροχημικές συνθήκες. Η EDL παρουσιάζει χωροχρονικά κυμαινόμενη τοπική πόλωση λόγω της υγρής φύσης των ηλεκτρολυτών.

Σύμφωνα με τις σύγχρονες θεωρίες για την περιγραφή της δομής της ηλεκτρολυτικής διπλοστοιβάδας, το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτροδίου είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο κατά μήκος της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη. Κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, η δομή της διπλοστοιβάδας δεν αλλάζει. Έτσι, αν και εξετάζοντας την κάθε πλευρά της διπλοστοιβάδας παρατηρείται εμφάνιση ηλεκτρικού φορτίου, η διεπιφάνεια παρουσιάζεται ηλεκτρικά ουδέτερη (6).

Διπλοστοιβάδα Helmholtz

Όταν ένα μέταλλο διαλύεται σε έναν υδατικό διαλύτη με απελευθέρωση κατιόντων (θετικά φορτισμένο ιόν), φορτίζεται αρνητικά. Καθώς απελευθερώνονται όλο και περισσότερα ιόντα, η μεταλλική επιφάνεια φορτίζεται όλο και περισσότερο αρνητικά. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί μια ισορροπία τέτοια ώστε για οποιοδήποτε κατιόν που σχηματίζεται πρέπει να υπάρχει ένα άτομο μετάλλου που σχηματίζεται από την αντίστροφη διαδικασία ταυτόχρονα.

Σε αυτό το σημείο, το πλεονάζον αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια του μετάλλου εξισορροπεί το πλεονάζον θετικό φορτίο που οφείλεται σε κατιόντα του διαλύματος δίπλα στο μέταλλο. Επομένως, υπάρχουν δύο στρώματα με αντίθετα φορτία, το ένα είναι αρνητικά φορτισμένο και το άλλο θετικά. Ο διαχωρισμός των φορτίων υπάρχει όπως σε έναν πυκνωτή. Τα δύο αντίθετα φορτισμένα στρώματα αποτελούν το διπλό στρώμα Helmholtz (Εικόνα 2.1). Το διπλό στρώμα συγκρίθηκε με παράλληλες πλάκες από τον Helmholtz. Δημιουργείται έτσι μια διαφορά δυναμικού μεταξύ του μετάλλου και του διαλύματος. Υπό τυπικές συνθήκες, αυτή η διαφορά δυναμικού είναι το τυπικό δυναμικό ηλεκτροδίου στη διεπιφάνεια μετάλλου-διαλύματος.



Εικόνα 1.1: Διεπιφάνεια Μετάλλου-Ηλεκτρολύτη (Διπλοστοιβάδα Helmholtz)

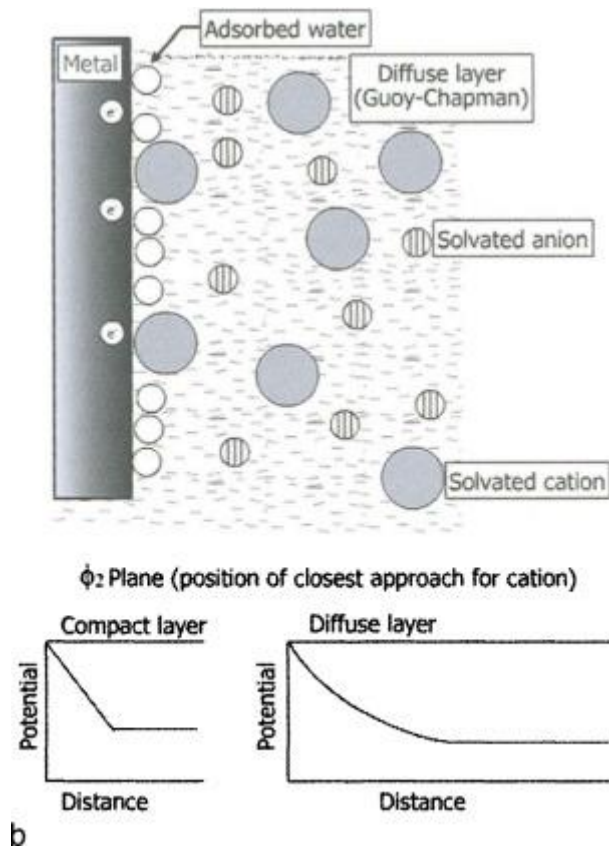
Τα μόρια του νερού σχηματίζουν το εσωτερικό στρώμα Helmholtz, ϕ_1 . Η γραμμή που διασχίζεται από το κέντρο αυτών των μορίων ονομάζεται «εσωτερικό επίπεδο

Helmholtz». Το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz ϕ_2 (OHP) αντιπροσωπεύει τον τόπο των ηλεκτρικών κέντρων των θετικών φορτίων.

Το μοντέλο που συζητήθηκε παραπάνω δείχνει καθαρά δύο επίπεδα Helmholtz, το εσωτερικό επίπεδο Helmholtz και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz και δείχνει επίσης πώς απορροφώνται ειδικά τα ανιόντα. Το μοντέλο διπλής στρώσης Helmholtz εφαρμόζεται μόνο σε συμπυκνωμένο διάλυμα. Οι Guoy και Charman παρατήρησαν ότι το καθαρό φορτίο στο συμπαγές διπλό στρώμα δεν εξισορροπεί το φορτίο στη μεταλλική επιφάνεια. Υπάρχει μια επιπλέον περιοχή στην πλευρά του διαλύματος της στιβάδας, όπου είτε τα κατιόντα είναι σε περίσσεια ανιόντων είτε τα ανιόντα υπερβαίνουν τα κατιόντα. Αυτά τα ιόντα κατανέμονται σε ένα διάχυτο στρώμα που εκτείνεται από το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz έως το υπόλοιπο διάλυμα. Ο Guoy και ο Charman, επομένως, πρότειναν ένα άλλο φορτισμένο στρώμα, το στρώμα Guoy-Charman, που εκτείνεται έως και 1 μm από το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz στο υπόλοιπο διάλυμα, με το καθαρό φορτίο να είναι ίσο και αντίθετο με αυτό του διπλού στρώματος Helmholtz.

Συνοψίζοντας, το διπλό στρώμα αποτελείται από τρία συστατικά (Εικόνα 2.2):

- Ένα εσωτερικό στρώμα (εσωτερικό στρώμα Helmholtz) στο οποίο το δυναμικό αλλάζει γραμμικά με την απόσταση και περιλαμβάνει τα προσροφημένα μόρια νερού και μερικές φορές τα ειδικά προσροφημένα ανιόντα.
- Ένα εξωτερικό στρώμα Helmholtz. Περιλαμβάνει ένυδρα (διαλυτωμένα) κατιόντα και το δυναμικό ποικίλλει γραμμικά με την απόσταση.
- Ένα εξωτερικό διάχυτο στρώμα (στρώμα Guoy-Charman). Περιέχει περίσσεια κατιόντων ή ανιόντων κατανεμημένων σε ένα διάχυτο στρώμα και το δυναμικό ποικίλλει εκθετικά με την απόσταση, $F(7)$.



Εικόνα 1.2: Διεπιφάνεια Μετάλλου-Ηλεκτρολύτη (Συστατικά διπλοστοιβάδας)

2.2.2 Φαινόμενα Μεταφοράς κατά την Ηλεκτροαπόθεση

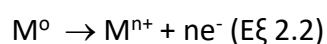
Κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου τα ιόντα στον κύριο όγκο του διαλύματος αποκτούν μια κατευθυνόμενη κίνηση προς τα ηλεκτρόδια, ανάλογα με το φορτίο τους. Η κατευθυνόμενη αυτή κίνηση των ιόντων κατά μήκος των δυναμικών γραμμών του ηλεκτρικού πεδίου προς τα ηλεκτρόδια ονομάζεται *μετανάστευση ιόντων (ion migration)* και καθορίζει την κίνηση των ιόντων μόνο μέχρι τα όρια της διπλοστοιβάδας. Από το σημείο αυτό μέχρι να φτάσουν τα ιόντα στα όρια της εσωτερικής στοιβάδας και να οξειδωθούν ή να αναχθούν, η μεταφορά τους γίνεται και με διάχυση (diffusion).

Ο όρος *διάχυση* περιγράφει το φαινόμενο κατά το οποίο πραγματοποιείται μεταφορά μάζας από περιοχή υψηλότερου σε περιοχή χαμηλότερου χημικού δυναμικού (καθώς και από περιοχή μεγαλύτερης σε περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης). Όταν αρχίσει η απόθεση των μεταλλικών ιόντων στην κάθοδο, η

συγκέντρωσή τους στην περιοχή ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη ελαττώνεται, συνεπώς πραγματοποιείται μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης από τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου η συγκέντρωση είναι πρακτικά σταθερή. Με τον τρόπο αυτό, η διάχυση συμβάλλει μαζί με τη μετανάστευση των ιόντων στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί (8) (9).

2.2.3. Νόμος Faraday

Ο νόμος της ηλεκτρόλυσης του Faraday εστιάζει στη σχέση μεταξύ μάζας και ποσότητας ηλεκτρικού φορτίου.



Σε αυτή την αντίδραση, για κάθε mole υλικού απελευθερώνονται ακριβώς n mol ηλεκτρονίων. Κατά συνέπεια, η ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου είναι ίση με την ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου n γραμμομορίων ηλεκτρονίων.

Οι νόμοι της ηλεκτρόλυσης του Faraday στη χημεία είναι ποσοτικοί νόμοι που χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν τα μεγέθη των ηλεκτρολυτικών επιδράσεων. Ο πρώτος νόμος δηλώνει ότι η ποσότητα της χημικής αλλαγής που παράγεται από ένα ρεύμα σε μια διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη είναι ανάλογη με την ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιείται ενώ ο δεύτερος λέει ότι τα ποσά των χημικών αλλαγών που παράγονται από την ίδια ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας σε διαφορετικές ουσίες είναι ανάλογα με τα ισοδύναμα βάρη τους. Στις ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις, το ισοδύναμο βάρος μιας ουσίας είναι το βάρος του τύπου γραμμαρίου που σχετίζεται με μια μονάδα κέρδους ή απώλειας ηλεκτρονίων. Η ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που θα προκαλέσει μια χημική μεταβολή μιας ισοδύναμης μονάδας βάρους έχει χαρακτηριστεί Faraday (F). Ισοδυναμεί με $9,6485309 \times 10^4$ Coulomb ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι νόμοι του Faraday μπορούν να γραφτούν μαζί ως:

$$m = \frac{Q M}{n F} = \frac{I t M}{n F}, \text{ (Εξ 2.3)}$$

όπου m είναι η μάζα των ειδών που παρήχθησαν ή καταναλώθηκαν στο ηλεκτρόδιο σε γραμμάρια, Q ($I \cdot t$, ρεύμα σε A, χρόνος t σε δευτερόλεπτα) είναι το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται προς ή από το ηλεκτρόδιο σε Coulomb (C) και F είναι η σταθερά Faraday, n είναι ο αριθμός των μορίων ηλεκτρονίων και το M είναι το μοριακό βάρος (10).

2.2.4 Υπέρταση

Υπέρταση είναι η επιπλέον τάση (πέρα από την ΗΕΔ), που πρέπει να εφαρμοστεί στα ηλεκτρόδια ενός ηλεκτρολυτικού στοιχείου, εξαιτίας της μη αντιστρεπτής πόλωσης του ηλεκτροδίου, για να αρχίσει η ηλεκτρόλυση. Αυτή η τιμή της υπέρτασης εξαρτάται από τη φύση και το είδος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, τη θερμοκρασία και την πυκνότητα του ρεύματος (A/cm^2). Οι τιμές της υπέρτασης κατά την εκφόρτιση ενός μεταλλοκατιόντος γενικά είναι μικρές και μπορούν συχνά να θεωρηθούν αμελητέες, όμως οι τιμές της υπέρτασης κατά την εκφόρτιση των ιόντων H^+ ή OH^- γενικά είναι μεγάλες και πρέπει να παίρνονται υπόψη.

Για να πραγματοποιηθεί η ηλεκτρόλυση θα πρέπει να υπερνικηθεί η εσωτερική αντίσταση R_s του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η επιπλέον διαφορά δυναμικού, η οποία θα πρέπει να εφαρμοστεί για το σκοπό αυτό από την εξωτερική πηγή, είναι ίση με $I R_s$, και ορίζεται ως ωμική πτώση τάσης.

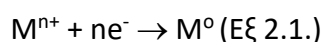
2.2.5 Ηλεκτροκρυστάλλωση

Η *ηλεκτροκρυστάλλωση* αναφέρεται στην πυρηνογένεση και την ανάπτυξη κρυστάλλων που συμβαίνει σε ηλεκτρόδια σε ηλεκτροχημικά συστήματα υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Τα φαινόμενα πυρηνογένεσης και ανάπτυξης εμπλέκονται σε πολλά συστήματα μπαταριών, όπου η μεταφορά ηλεκτρονίων συνδέεται με διάφορους μετασχηματισμούς φάσης που συμβαίνουν κατά τη φόρτιση ή/και εκφόρτιση στα ενεργά υλικά ηλεκτροδίων. Για παράδειγμα, στην μπαταρία μολύβδου-οξέος οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν το σχηματισμό διαφορετικών ηλεκτρονικά αγωγίμων και μονωτικών κρυσταλλικών

φάσεων (π.χ. μόλυβδος, διοξείδιο του μολύβδου (PbO₂), θειικός μολύβδου (PbSO₄), οι οποίες έχουν καθοριστική επίδραση στα χαρακτηριστικά και τη λειτουργική ζωή τους. Η ηλεκτροκρυστάλλωση αποτελεί επίσης βάση για τεχνολογικά σημαντικές ηλεκτροχημικές διεργασίες όπως η ηλεκτροαπόθεση, η παθητικοποίηση και η ηλεκτροδιύλιση.

Η ηλεκτροαπόθεση έχει πρόσφατα αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία για την ανάπτυξη σύγχρονων τεχνολογιών μικρο- και νανοσυστημάτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ανεπτυγμένη τεχνολογία ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης για την κατασκευή διασυνδέσεων μικροηλεκτρονικών συσκευών σε τσιπ από χαλκό. Οι διαδικασίες ηλεκτροκρυστάλλωσης δεν έχουν μόνο τεχνολογικό ενδιαφέρον αλλά, σε πολλές περιπτώσεις, προσφέρουν επίσης εξαιρετικές δυνατότητες για τη διερεύνηση των θεμελιωδών πτυχών της πυρηνογένεσης και της ανάπτυξης κρυστάλλων. Αυτό συμβαίνει κυρίως επειδή στα ηλεκτροχημικά συστήματα η δύναμη διέλευσης και ο ρυθμός κρυστάλλωσης μπορούν να μετρηθούν και να ελεγχθούν με υψηλή ακρίβεια από το δυναμικό του ηλεκτροδίου και το ρεύμα. Τυπικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν φαινόμενα σχηματισμού φάσης και ανάπτυξης κρυστάλλων είναι: (i) η καθοδική ηλεκτροαπόθεση μετάλλων, ημιαγωγών και κραμάτων, (ii) η ανοδική ηλεκτροαπόθεση ημιαγωγών και (iii) ο ανοδικός σχηματισμός μονωτικών στρωμάτων (παθητικά στρώματα) σε μεταλλικά και ημιαγωγικά υποστρώματα.

Οι συνολικές διαδικασίες ηλεκτροκρυστάλλωσης είναι πολύπλοκες. Επιπλέον, τα φαινόμενα σχηματισμού φάσης περιλαμβάνουν μεταφορά ιόντων στον ηλεκτρολύτη και μεταφορά φορτίου κατά μήκος της διεπαφής ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Επιπρόσθετες επιπλοκές μπορεί να προκύψουν λόγω σταδίων χημικής αντίδρασης ή/και παράλληλων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Οι απλούστερες συνθήκες μπορούν να πραγματοποιηθούν στην περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης ενός μετάλλου (M) από έναν ηλεκτρολύτη που περιέχει απλά μεταλλικά ιόντα (Mⁿ⁺):



Κατά την ηλεκτροκρυστάλλωση, σκοπός είναι να εναποτεθούν ενώσεις ως κρύσταλλοι προσαρτημένοι στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτοί οι κρύσταλλοι

πρέπει να είναι αγώγιμοι, καθώς ένα ηλεκτρόδιο καλυμμένο με κρυστάλλους θα πρέπει να διατηρεί αρκετή αγωγιμότητα για να συνεχίσει τη διαδικασία εναπόθεσης. Στο πεδίο των ειδών που βασίζονται σε μόρια, παραμελώντας την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων, η ηλεκτροκρυστάλλωση συνήθως συναντάται για την ανάπτυξη μοριακών αγωγών ή υπεραγωγών.

Μπορούν να εφαρμοστούν *ποτενσιοστατικές ή γαλβανοστατικές* συνθήκες. Παρόλο που ο ποτενσιοστατικός τρόπος ήταν επιτυχής στη διάκριση μεταξύ διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων που μπορεί να προκύψουν από μια δεδομένη ηλεκτροχημική αντίδραση, ο γαλβανοστατικός τρόπος προτιμάται για την ανάπτυξη μεγάλων και υψηλής ποιότητας κρυστάλλων. Μια σταθερή τάση συνεπάγεται υψηλές πυκνότητες ρεύματος, δηλαδή υψηλό ρυθμό ανάπτυξης στην αρχή της διαδικασίας που οδηγεί σε μεγάλο αριθμό κρυσταλλικών πυρήνων. Σε αυτή την περίπτωση, ευνοείται η ποσότητα έναντι του μεγέθους και της ποιότητας. Από την άλλη πλευρά, η εφαρμογή σταθερού ρεύματος χαμηλής έντασης επιβάλλει χαμηλό ρυθμό ανάπτυξης με σταθερή ταχύτητα. Αυτό οδηγεί σε λιγότερους πυρήνες που αναπτύσσονται αργά. Το αποτέλεσμα είναι ταυτόχρονα μικρές αποδόσεις αλλά υψηλής ποιότητας κρύσταλλοι (11).

2.2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή και τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων

Στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν τη δομή και τις ιδιότητες είναι:

- οι επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης όπως η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων, η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης J , η θερμοκρασία T , το pH και ο τρόπος ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού,
- η φύση του υποστρώματος πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου, κυρίως στα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης,

- η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, για παράδειγμα η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος, ή περιοδικά διακοπτόμενου / παλμικού ρεύματος,
- στην περίπτωση ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης στερεών σωματιδίων, χαρακτηριστικά όπως ο τύπος, το μέγεθος και η συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, καθώς επίσης και ο τρόπος που διατηρούνται σε αιώρηση.

2.3. Ηλεκτροαπόθεση Sn-Ni

Το κράμα κασσίτερου-νικελίου έχει σημαντική αντοχή στη διάβρωση, τη φθορά και την τριβή. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών, η ηλεκτροαπόθεση κράματος Ni-Sn αντιπροσωπεύει ένα καλό υποκατάστατο των επικαλύψεων από χρώμιο. Το κράμα αυτό βρίσκει εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως, χημικές, μηχανικές και ηλεκτρονικές βιομηχανίες λόγω της αντοχής στη διάβρωση και τη φθορά. Επιπλέον, το κράμα Ni-Sn έχει επίσης σημαντικό ρόλο στις μπαταρίες ιόντων λιθίου που είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη πηγή ενέργειας σε φορητές συσκευές.

Η ποιότητα και τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων καθορίζονται από διάφορους παράγοντες, όπως αναφέρθηκαν και στο υποκεφάλαιο 2.2.6 (παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή και τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων).

2.3.1. Ηλεκτρολυτικό λουτρό

Η επιμετάλλωση των κραμάτων Ni-Sn πραγματοποιείται συνήθως χρησιμοποιώντας λουτρά χλωριούχων/φθοριούχων σε θερμοκρασία από 65-70°C ή πυροφωσφορικών ιόντων. Διάφορες έρευνες έχουν δείξει πως τα παραγόμενα αποθέματα αποτελούνται από μια μόνο ενδομεταλλική μετασταθή φάση, ενώ η ποσοστιαία σύσταση στα όξινα χλωριούχα/φθοριούχα λουτρά, είναι περίπου 65% Sn και 35% Ni (1:1 ατομική αναλογία) (12), (19). Γενικά, η ηλεκτροαπόθεση μετάλλων και κραμάτων από υδατικούς ηλεκτρολύτες περιορίζεται από το στενό ηλεκτροχημικό παράθυρο και την έκλυση του υδρογόνου (14).

Οι επικαλύψεις Sn-Ni που εναποτίθενται από ένα διάλυμα με βάση τα **χλωριούχα-φθοριούχα ιόντα (CF)** παρουσιάζουν κάπως καλύτερη πρόσφυση και αντοχή στη φθορά, σε σύγκριση με τις επικαλύψεις που λαμβάνονται από ένα λουτρό **φωσφορικών ιόντων (PF)**. Ωστόσο, οι επικαλύψεις PF εμφανίζουν υψηλότερη ικανότητα αντοχής σε φορτία εσοχής από τις επικαλύψεις CF. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει από την άποψη των διαφορετικών μικροδομικών χαρακτηριστικών που χαρακτηρίζαν και τις δύο επικαλύψεις. Οι αποθέσεις CF παρουσιάζουν μια επιμήκη δομή «στήλης» χωρίς ρωγμές, ενώ οι επικαλύψεις PF

έχουν μια ισαξονική δομή με υψηλή πυκνότητα ρωγμών. Οι επικαλύψεις CF πιστεύεται ότι έχουν συνολική καλύτερη απόδοση από τις επικαλύψεις PF. (15)

Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι καθώς αυξάνεται η **πυκνότητα του ρεύματος** κατά την εναπόθεση, αυξάνεται επίσης η πρόσφυση, η αντοχή στη φθορά και η απόλυτη σκληρότητα των επικαλύψεων. (15)

Επιπλέον, μια πολύ σημαντική παράμετρος ηλεκτρόλυσης, η οποία μεταβάλλει την σύσταση των αποθεμάτων, είναι το **pH** του λουτρού. Για το σύστημα Sn-Ni, όταν χρησιμοποιούνται όξινα ηλεκτρολυτικά λουτρά, το pH κυμαίνεται μεταξύ 4-5. Επιδιώκεται το pH να είναι περίπου ίσο με 4.3-4.5 ώστε να λαμβάνουμε 65% wt Sn και 35% wt Ni.

Η μεταβολή της **θερμοκρασίας** του ηλεκτρολυτικού λουτρού επηρεάζει, επίσης την σύσταση των αποθεμάτων. Μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης του νικελίου στο απόθεμα. Αυτό οδηγεί σε επικαλύψεις που χάνουν τη λαμπερή τους εμφάνιση και αποκτούν σκούρο γκρι χρώμα. Για ηλεκτρολυτικό διάλυμα με όξινο pH επιλέγεται η θερμοκρασία να είναι πάνω από τους 65 °C.

2.3.2 Ηλεκτροκρυστάλλωση Sn-Ni

Είναι γνωστό ότι σε πολλές περιπτώσεις οι ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών κραμάτων διαφέρουν ουσιαστικά από τις ιδιότητες των χυτών ανάλογων τους. Η διαφορά μεταξύ των δομών των κραμάτων που λαμβάνονται με ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση και με χύτευση είναι λόγω των διαδικασιών κρυστάλλωσης, για αυτό κατά την επεξεργασία των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων X λαμβάνονται οι κορυφές της περίθλασης για τη μετασταθή φάση SnNi (2) (16). Η ρύθμιση της δομής των κραμάτων έχει σημαντική πρακτική σημασία. Η δυνατότητα λήψης μετασταθών φάσεων με ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση είναι καλά εξακριβωμένη. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτό το γεγονός σχετίζεται με τη μη αναστρέψιμη σύνθεση και τη μικροδομή μιας φάσης κράματος. Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση είναι ένας οικονομικός τρόπος παραγωγής κραμάτων Sn-Ni, αλλά είναι δύσκολο να ληφθούν φιλμ με την επιθυμητή χημική σύνθεση. (2)

2.3.3 Πόλωση ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Οι δύο επικρατέστεροι τρόποι πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας είναι με την χρήση συνεχούς και παλμικού ρεύματος. Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με επιβολή σταθερού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες) ή με την επιβολή σταθερής έντασης ρεύματος, ελέγχοντας το ρυθμό αναγωγής των ιόντων στη κάθοδο (γαλβανοστατικές συνθήκες). Στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης με εφαρμογή γαλβανοστατικών συνθηκών, η κύρια παράμετρος είναι η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης (J : current density, σε A/dm^2). Ενώ, στην περίπτωση εφαρμογής ποτενσιοστατικών συνθηκών, τα πειραματικά αποτελέσματα και πάλι εκφράζονται συναρτήσει της πυκνότητας του ρεύματος απόθεσης, ο βασικός, όμως παράγοντας για τον καθορισμό των ιδιοτήτων των αποθεμάτων είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Στη βιομηχανική πρακτική υπερισχύει η εφαρμογή γαλβανοστατικών συνθηκών, ενώ αντίθετα οι ερευνητικές βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρονται τόσο σε γαλβανοστατικές, όσο και σε ποτενσιοστατικές συνθήκες.

Είναι γνωστό ότι χρησιμοποιώντας παλμικό ρεύμα για ηλεκτροαπόθεση μετάλλων και κραμάτων, είναι δυνατό να ασκηθεί μεγαλύτερος έλεγχος πάνω από τις ιδιότητες των ηλεκτροαποθέσεων και να τις βελτιώσει τροποποιώντας τις μικροδομές τους.
(17)

Με την επιβολή παλμικού ρεύματος μπορούμε να μεταβάλλουμε την πυκνότητα ρεύματος, τη συχνότητα ρεύματος αλλά και τον κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης. Πιο συγκεκριμένα από τη συχνότητα του ρεύματος μπορεί να υπολογιστεί η περίοδος ($f = \frac{1}{T}$). Για τον υπολογισμό του κύκλου φόρτισης-εκφόρτισης (dc%) τότε ισχύει:

$$T = T_{on} + T_{off} \text{ (Εξ 2.4.)}$$

όπου T_{on} : ο χρόνος διαρρέεται από ρεύμα και T_{off} : ο χρόνος που δεν διαρρέεται

Επομένως για $dc\% = 50\%$ τότε $T_{on} = T_{off}$.

2.4 Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις

2.4.1 Σύνθετα υλικά

Τα σύνθετα υλικά εμφανίστηκαν στα μέσα του 20ου αιώνα ως μια πολλά υποσχόμενη κατηγορία μηχανικών υλικών που παρέχουν νέες προοπτικές για τη σύγχρονη τεχνολογία. Σε γενικές γραμμές, οποιοδήποτε υλικό που αποτελείται από δύο ή περισσότερα συστατικά με διαφορετικές ιδιότητες και διακριτά όρια μεταξύ των συστατικών αυτών μπορεί να αναφέρεται ως *σύνθετο υλικό*. Επιπλέον, η ιδέα του συνδυασμού πολλών συστατικών για την παραγωγή ενός υλικού με ιδιότητες που δεν είναι εφικτές από το ένα από αυτά τα μεμονωμένα υλικά. Η πλειοψηφία των φυσικών υλικών που έχουν προκύψει ως αποτέλεσμα μιας παρατεταμένης διαδικασίας εξέλιξης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή σύνθετων υλικών.

Το ευρύ φάσμα των ιδιοτήτων που επιτυγχάνονται με τα σύνθετα υλικά και η δυνατότητα προσαρμογής των ιδιοτήτων είναι ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα. Τα σύνθετα υλικά έχουν επίσης γενικά υψηλότερη αντοχή από τα παραδοσιακά υλικά. Αυτά τα χαρακτηριστικά μπορούν να μειώσουν το βάρος ενός συστήματος έως και 20 έως 30%. Η εξοικονόμηση βάρους μεταφράζεται σε εξοικονόμηση ενέργειας ή αυξημένη απόδοση. Τα προηγμένα σύνθετα μεταλλικά υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και συνήθως παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση στην τριβή. Στην πραγματικότητα, η καλή απόδοση των σύνθετων μεταλλικών υλικών τους επιτρέπει να χρησιμοποιούνται για την επισκευή μεταλλικών σκελετών αεροσκαφών με ζημιές λόγω κόπωσης.

Δεδομένου ότι τα σύνθετα υλικά μπορούν να κατασκευαστούν σε σχεδόν οποιοδήποτε σχήμα, επιτρέπουν μεγάλη ευελιξία στο σχεδιασμό και προσφέρουν μειωμένο αριθμό ανταλλακτικών για αντικείμενα. Η ευκαιρία να επιλέξουμε τα συστατικά, να τα προσαρμόσουμε ώστε να αποκτήσουν τις απαιτούμενες ιδιότητες και στη συνέχεια μέσω του σχεδιασμού να γίνει η βέλτιστη χρήση των ιδιοτήτων είναι μια κατάσταση που κάνει τα σύνθετα υλικά πολύ ελκυστικά σε πολλές βιομηχανίες.

Η πολυμερική μήτρα μπορεί να προσδώσει μεγάλη χημική αντοχή και αντοχή στη διάβρωση στα σύνθετα υλικά. Η βιομηχανία μεταφορών έχει κάνει εκτεταμένη χρήση

σύνθετων υλικών. Το μικρό βάρος και η υψηλή αντοχή και η δυνατότητα εύκολης κατασκευής αεροδυναμικών σχημάτων έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλότερο κόστος καυσίμου. Η αντοχή στην διάβρωση των υλικών και το χαμηλό κόστος συντήρησης έχουν μειώσει το κόστος και έχουν παρατείνει τη διάρκεια ζωής πολλών εξαρτημάτων και προϊόντων. Παραδείγματα προϊόντων σε αυτόν τον κλάδο περιλαμβάνουν αμαξώματα και ανταλλακτικά αυτοκινήτων και φορτηγών, ρυμουλκούμενα, δεξαμενές, οχήματα ειδικής χρήσης και εξοπλισμό κατασκευής.

Τυπικά σύνθετα υλικά είναι:

- Οπλισμένο σκυρόδεμα
- Σύνθετο ξύλο όπως κόντρα πλακέ
- Ενισχυμένα πλαστικά, όπως πολυμερές ενισχυμένο με ίνες ή υαλοβάμβακα
- Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας (σύνθετες κεραμικές και μεταλλικές μήτρες)
- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας
- και άλλα προηγμένα σύνθετα υλικά

Υπάρχουν διάφοροι λόγοι για τους οποίους μπορούν να ευνοηθούν αυτά τα νέα υλικά. Τυπικά παραδείγματα περιλαμβάνουν υλικά που είναι λιγότερο ακριβά, ελαφρύτερα, ισχυρότερα ή πιο ανθεκτικά σε σύγκριση με κοινά υλικά.

2.4.2 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας

Ειδικότερα, τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites-MMCs) βρίσκουν διαρκώς αυξανόμενες εφαρμογές στη βιομηχανία, και ειδικά στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροναυπηγική και στη βιομηχανία παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, υπερτερούν δε έναντι των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας στο ότι μπορούν να λειτουργούν σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα ή περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών.

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ταξινομούνται σε:

- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με σωματίδια (particle reinforced MMCs).

- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με διεσπαρμένα μικροσωματίδια (dispersion hardened MMCs).
- Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες (fiber /whisker reinforced MMCs) (13).

2.4.3 Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας ενισχυμένα με νανοσωματίδια

Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (MMCs) ενισχυμένα με νανοσωματίδια, που ονομάζονται (MMnCs), διερευνώνται παγκοσμίως τα τελευταία χρόνια, λόγω των πολλά υποσχόμενων ιδιοτήτων κατάλληλων για μεγάλο αριθμό εφαρμογών. Η μείωση στο μέγεθος της φάσης ενίσχυσης μέχρι τη νανοκλίμακα έχει ως αποτέλεσμα μια αξιοσημείωτη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Το κύριο ζήτημα που πρέπει να αντιμετωπίσουμε στην παραγωγή MMnCs είναι η χαμηλή διαβρεξιμότητα των κεραμικών νανοσωματιδίων με τη μήτρα λιωμένου μετάλλου, τα οποία δεν επιτρέπουν την παραγωγή MMnCs από συμβατικές διαδικασίες χύτευσης. Για τον λόγο αυτό, έχουν προταθεί διάφορες εναλλακτικές μέθοδοι προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των MMnCs είναι οι ίδιες με αυτές που χρησιμοποιούνται για τα συμβατικά MMC και τα κράματα. Φυσικά, η μείωση του μεγέθους του οπλισμού συνεπάγεται τη χρήση τεχνικών χαρακτηρισμού υψηλότερης ανάλυσης για την μορφολογία και την τοπική χημεία των συστατικών.

Στη βιβλιογραφία, διάφορα είδη μεταλλικών μητρών έχουν συνδυαστεί με διάφορους τύπους νανοσωματιδίων. Κεραμικές ενώσεις (SiC, Al₂O₃ κ.λπ.), διαμεταλλικά υλικά και άνθρακας χρησιμοποιήθηκαν για την ενίσχυση του Al, Mg, Cu και άλλων μετάλλων και κραμάτων. Ιδιαίτερη σημασία έχει αποδοθεί σε νανοσωλήνες άνθρακα (CNT), οι οποίοι χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή αντοχή, ακαμψία και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτές οι ιδιότητες προσδίδουν υψηλότερη μηχανική αντοχή ενώ βελτιώνουν τις ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες του υλικού βάσης (19).

Όπως στην ηλεκτρολυτική απόθεση των απλών μετάλλων, έτσι και στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων, υπάρχουν πολλές πειραματικές παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία της συναπόθεσης και επιδρούν στα χαρακτηριστικά των σύνθετων επικαλύψεων και στις ιδιότητές τους. Οι βασικότερες παράμετροι είναι: η σύσταση του ηλεκτρολύτη, η παρουσία προσθέτων, η επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος, το pH, οι υδροδυναμικές συνθήκες (τρόπος ανάδευσης λουτρού και κίνησης καθόδου), η θερμοκρασία, τα χαρακτηριστικά των στερεών σωματιδίων, όπως το μέγεθος, ο τύπος τους, καθώς και η συγκέντρωσή τους στον ηλεκτρολύτη (15) (16).

2.4.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση στα κράματα Sn-Ni

Από την ομάδα της Kuznetsova (2) μελετήθηκε η ηλεκτροχημική αναγωγή κραμάτων Sn-Ni από λουτρά χλωριούχου-φθορίτη και διφωσφορικού σε σχέση με την δημιουργία κραμάτων μέσω χύτευσης. Προσδιορίστηκε ότι το κράμα Sn-Ni επιμεταλλωμένο από λουτρό χλωρίου-φθορίτη περιέχει μετασταθερή φάση της διαμεταλλικής ένωσης NiSn. Αυτή η σύνθεση φάσης διαφέρει από εκείνη του χυτού αναλόγου της. Το κράμα Sn-Ni επιμεταλλωμένο από διφωσφορικό λουτρό περιέχει σταθερές φάσεις Sn, Ni₃Sn₂ και Ni₃Sn₄. Αυτή η σύνθεση συμπίπτει πλήρως με τη σύνθεση του χυτού αναλόγου της. Έχει αποδειχθεί ότι το κράμα Sn-Ni επιμεταλλωμένο από λουτρό με πρόσθετα ιόντα χλωρίου και φθορίου και το χυτό κράμα Sn-Ni της ίδιας χημικής σύνθεσης δεν διαλύονται κατά την ανοδική πόλωση σε μέσο θεικού οξέος. Αυτό οφείλεται στην υψηλή σταθερότητα διάβρωσης των διαμεταλλικών ενώσεων NiSn, Ni₃Sn₂, Ni₃Sn₄. Το χυτό κράμα Sn-Ni που περιέχει 53% σε κασσίτερο διαλύεται εύκολα λόγω της ανοδικής οξειδωσης της φάσης του κασσιτέρου, ενώ το κράμα Sn-Ni επιμεταλλωμένο από διφωσφορικό λουτρό δεν διαλύεται σε μέσο θεικού οξέος, λόγω της πυκνής, λεπτόκοκκης μικροδομής του. (2)

Σύμφωνα με την ιδέα μιας «ρυθμιστικής μήτρας» στην οποία η ηλεκτροχημικά ενεργή φάση ήταν ενσωματωμένη σε μια μη ηλεκτροχημικά ενεργή μήτρα για να καταστείλει ή να αντισταθμίσει τη διαστολή των αντιδρώντων, η ομάδα του Dong (23) συνέθεσε το κράμα Ni-Sn με διαφορετικές μεθόδους και εξέτασε το διαφορετικό Ni-Sn ως πιθανές άνοδοι για μπαταρία Li-ion. Τα μη κρυσταλλικά κράματα Ni-Sn που παρασκευάστηκαν με αναγωγή σε διάλυμα έδειξαν υψηλότερη χωρητικότητα

πρώτης εκφόρτισης (κράμα λιθίου) (πάνω από 1000 mA h/g), αλλά με μεγάλη μη αναστρέψιμη απώλεια χωρητικότητας στην επακόλουθη φόρτιση (απολιθίωση) και σοβαρή εξασθένιση της χωρητικότητας κατά τη διάρκεια των κύκλων. Το κρυσταλλικό Ni_3Sn_2 σε υψηλή θερμοκρασία έδειξε πολύ σταθερή αναστρέψιμη ικανότητα και εξαιρετική απόδοση κύκλου. Ως καινοτόμος άνοδος για μπαταρία λιθίου, αποδείχτηκε ότι το Ni_3Sn_2 είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για υψηλή εκφόρτιση και μπαταρία μεγάλου μεγέθους λόγω της καλής ηλεκτρονικής αγωγιμότητας και της εξαιρετικής ασφάλειας. (22)

Στην εργασία της ομάδας του Safavi (24) αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα της εφαρμοσμένης πυκνότητας ρεύματος και της μετα-θερμικής επεξεργασίας στη μορφολογία, τη δομή φάσης, τη μικροσκληρότητα και την απόδοση διάβρωσης των νανοσύνθετων επικαλύψεων Ni-P-TiO₂. Αυτή η μελέτη εξέτασε τις επιδράσεις της εφαρμοσμένης πυκνότητας ρεύματος στην ποσότητα και τη διασπορά των διαμεταλλικών φάσεων στις ηλεκτροεντιθέμενες νανοσύνθετες επικαλύψεις Ni-P-TiO₂. Τα πιο σημαντικά αποτελέσματα μπορούν να εξαχθούν ως εξής:

(1) Δεν εμφανίστηκαν νέες κορυφές στα διαγράμματα XRD των επιστρώσεων που έχουν αποθεθεί με αλλαγή στην εφαρμοσμένη πυκνότητα ρεύματος. Επίσης, η επιφανειακή μορφολογία των επικαλυμμένων επικαλύψεων δεν άλλαξε με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Η κύρια επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στις μορφολογικές και μικροδομικές ιδιότητες των επικαλυμμένων επικαλύψεων μπορεί να συνοψιστεί ως εξής: αλλαγή του κλάσματος όγκου των σχηματισμένων διαμεταλλικών Ni_3Ti .

(2) Αξιοσημείωτες αλλαγές παρατηρήθηκαν στη μικροδομική και επιφανειακή μορφολογία των επικαλύψεων μετά τη θερμική επεξεργασία. Οι αναδυόμενες νέες κορυφές που αντιστοιχούν στη φάση Ni_3P μαζί με την εξαφάνιση των κορυφών Ni_3Ti μπορούν να θεωρηθούν ως μικροδομικές αλλαγές. Επίσης, η κρυσταλλικότητα των επικαλύψεων βελτιώνεται σημαντικά με τη δημιουργία νέων κόκκων.

(4) Η μικροσκληρότητα των θερμικά επεξεργασμένων επικαλύψεων βελτιώνεται σημαντικά μετά τη μετα-θερμική επεξεργασία. Η δημιουργία της φάσης Ni_3P είναι υπεύθυνη για αυτή τη βελτίωση. (23)

Τέλος, η εργασία ανασκόπησης της ομάδας των Mujahid, Khan, Park (25) αποκάλυψε το βάθος της γνώσης των νανοϋβριδίων μεταλλικών και οξειδίων μετάλλων και τόνισε τις σημαντικές αναδυόμενες ιδιότητες και εφαρμογές αυτής της νέας μορφής συνόλου του νανοσωματιδίου. Τα νανοϋβρίδια μεταλλικών και μεταλλικών οξειδίων όπως το TiO_2 είναι πιο ανταποδοτικά σε σύγκριση με τα απλά μονομεταλλικά νανοσωματίδια. Πίσω από αυτές τις ιδιότητες, το συνεργιστικό αποτέλεσμα που αποτελείται από έναν συνδυασμό μεμονωμένων ιδιοτήτων δύο ή τριών μετάλλων των μεταλλικών οξειδίων τους οδηγεί στη δημιουργία νέων υβριδικών ιδιοτήτων. Αυτά τα ειδικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες μπορούν να εφαρμοστούν σε διάφορους τομείς της επιστήμης, συμπεριλαμβανομένων εφαρμογών όπως η στοχευμένη χορήγηση φαρμάκων, ο βιοαισθητήρας, η βιοαπεικόνιση, η κατάλυση, η θερμοσυστατική, η παράδοση γονιδίων, η νανοηλεκτρονική και ο έλεγχος της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Η πρόοδος στη νανοτεχνολογία και την καινοτομία έχει δημιουργήσει ένα σημείο καμπής στον κλάδο της υγειονομικής περίθαλψης με την ανάπτυξη ενός συστήματος απομακρυσμένης παρακολούθησης χρησιμοποιώντας νανοϋβρίδιο μεταλλικού οξειδίου όπως TiO_2 με βελτιωμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες που παρουσιάζουν εξαιρετικές αντιβακτηριακές, αντικαρκινικές, αντιμυκητιακές κ.λπ., δραστηριότητες. Η χρήση διμεταλλικών μαγνητικών σωματιδίων όπως με βάση το Au (χρυσό) και το Fe (σίδηρο) έχουν δείξει θεραπευτικές εφαρμογές, όπως χορήγηση φαρμάκου, υπερθερμία (θερμική θεραπεία) και συγκεκριμένα κύτταρα που μπορούν να στοχευθούν χωρίς να βλάψουν τη φυσιολογική κυτταρική λειτουργία. Υπάρχουν πολυάριθμοι βιολογικοί βιο-αναγωγικοί παράγοντες, όπως βακτήρια, μύκητες, φύκια και φυτά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων.

Σήμερα, τα NP οξειδίων μετάλλων όπως το ZnO και το TiO_2 χρησιμοποιούνται εκτενώς ως αντιμικροβιακός παράγοντας στη σύνθεση έξυπνων συσκευασιών για ευπαθή τρόφιμα και αποτρέποντας την υγρασία, την οξείδωση και την ελαχιστοποίηση της επίδρασης της θερμοκρασίας. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές που συζητούνται για την αξιολόγηση διαφορετικών χαρακτηριστικών ιδιοτήτων. Μερικές φορές περισσότερες από μία τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της μοναδικής ιδιότητας των νανοσωματιδίων. Η ανώτερη χαρακτηριστική ιδιότητα των υβριδικών

νανοσωματιδίων σε σύγκριση με τα απλά νανοσωματίδια δείχνει μεγαλύτερη αξιοπιστία και έχει τεράστια εφαρμογή. Σήμερα, μικροοργανισμοί, φυτά και γεωργικά απόβλητα ως βιοπόροι χρησιμοποιούνται ως βιοαναγωγικά στην πράσινη παραγωγή σύνθεσης νανοσωματιδίων μετάλλων και οξειδίων μετάλλων για βιοϊατρικές εφαρμογές. Τα βιολογικά συντιθέμενα NPs είναι περιβαλλοντικά ευνοϊκά, αποτελεσματικά και γρήγορα για σύνθεση νανοσωματιδίων. Αναμφίβολα, η βαθύτερη γνώση της πράσινης χημείας ως πολλά υποσχόμενης μεθόδου σύνθεσης νανοσωματιδίων στο προσεχές μέλλον μπορεί να ανοίξει νέες δυνατότητες και πρόκειται να δούμε όλο και πιο δημιουργικές ελπιδοφόρες εφαρμογές αυτών των νανοϋβριδίων μεταλλικών και μεταλλικών οξειδίων που έχουν διπλό ή πολλαπλό - νανοσωματίδια συστατικών. Η συνεχής ανάπτυξη στον τομέα της νανοτεχνολογίας και η πρόοδος στη διεπιστημονική προσέγγιση άνοιξε μια νέα εποχή νανοσωματιδίων ως νανοϋβριδικά νανοσωματίδια μεταλλικών και μεταλλικών οξειδίων και για την ανάπτυξη φουτουριστικής θεραπευτικής, βιοαποκατάστασης και διαχείρισης φυτοπαθογόνων, αντιβακτηριακών. Τα νανοσωματίδια οξειδίου μετάλλου φωτοκαταλύτη έχουν δείξει ρεαλιστικά αποτελέσματα για την υποβάθμιση της ιικής επικάλυψης, την απενεργοποίηση επιβλαβών ιών και την καταστροφή του γονιδιωματικού RNA μέσω της δημιουργίας ελεύθερων ριζών. Αυτά τα νανοσωματίδια οξειδίου μετάλλου μεταπτώσεως αποτελούν μέρος της εστίασης και λειτουργούν ως αντιικοί παράγοντες για την καταπολέμηση της μάχης κατά θανατηφόρων ασθενειών όπως ο COVID-19 στο προσεχές μέλλον. Λόγω της υψηλής αναλογίας επιφάνειας προς όγκο, τα μεταλλικά νανοσωματίδια φέρουν υψηλή χωρητικότητα ωφέλιμου φορτίου και εξαιρετική χορήγηση φαρμάκων. Οι κύριες ανησυχίες στα MNP για μακροχρόνια χρήση είναι η τοξικότητα και η βιοσυμβατότητα. Για να ξεπεραστούν αυτά τα εμπόδια, η επιστημονική κοινότητα θα πρέπει να διεξάγει μια απλή κλινική δοκιμή για το καλύτερο βιοϊατρικό αποτέλεσμα για τα MNPs. Ως εκ τούτου, η κλινική εφαρμογή αυτών των νανοσωματιδίων πρέπει να διερευνηθεί με πολλές λεπτομέρειες για περαιτέρω χρήσεις. (24)

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ηλεκτρολυτική σύνθεση σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni ενσωματωμένων με νανο-σωματίδια TiO_2 , με την εφαρμογή τόσο συνεχούς (DC) όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PC) καθώς και μεταβάλλοντας τις συνθήκες περιστροφής της καθόδου, τις εφαρμοζόμενες τιμές πυκνότητας ρεύματος καθώς και την περιεκτικότητα νανοσωματιδίων στο λουτρό. Πραγματοποιήθηκε μελέτη της σύστασης, της δομής και της μορφολογίας των επικαλύψεων. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της θερμικής κατεργασίας στις δομικές και μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων.

3.1. Πειραματική Διάταξη

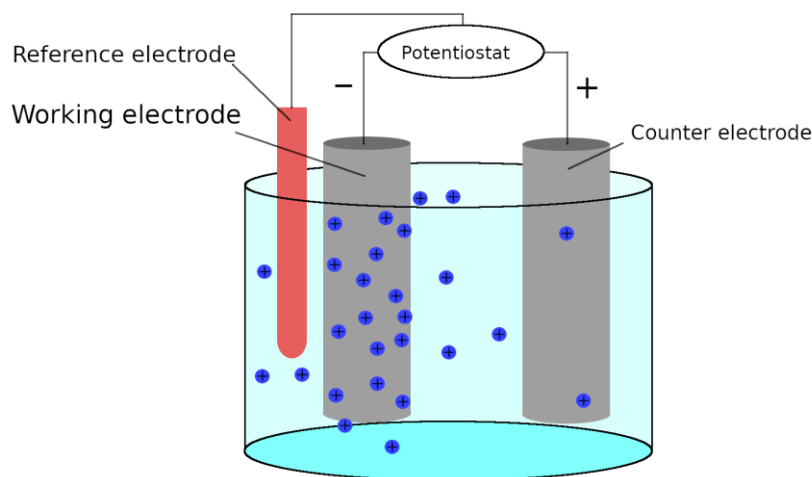
Η παρασκευή των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου-κασσιτέρου σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς πραγματοποιήθηκε σε πειραματική διάταξη που περιλαμβάνει (Εικόνα 3.1):

- Μια γυάλινη ηλεκτρολυτική κυψελίδα (ηλεκτρολυτικό κελί) χωρητικότητας ενός λίτρου (1000ml) με διπλό τοίχωμα κυκλοφορίας νερού για ομοιόμορφη και σταθερή θέρμανση. Η κυψελίδα είναι θερμοστατούμενη, με τη βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος υδατόλουτρου με θερμοστάτη στη θερμοκρασία κοντά στους 78 °C.

Κύκλωμα τριών ηλεκτροδίων:

- Ηλεκτρόδιο εργασίας (WE): στην προκειμένη περίπτωση είναι η κάθοδος, η οποία είναι προσαρτημένη σε σύστημα μηχανικού αναδευτήρα που περιστρέφεται με ρυθμιζόμενη ταχύτητα. Η ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου κυμάνθηκε στα 0 και 600 rpm (round per minute).
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE): ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο αργύρου, Ag/AgCl-3M KCl. Το ηλεκτρόδιο είναι πλαστικό και η θερμοκρασία λειτουργίας του φτάνει τους 80 °C. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς, όπως ήδη αναφέρθηκε, θεωρείται ότι έχει μηδενικό δυναμικό, οπότε η τιμή του δυναμικού απόθεσης είναι ουσιαστικά η τιμή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς.

- Βοηθητικό Ηλεκτρόδιο (CE): ως ηλεκτρόδιο μέτρησης (άνοδος) χρησιμοποιείται κυλινδρική πλάκα νικελίου καθαρότητας 99,9%, η οποία είναι τοποθετημένη πλευρικά στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας και έχει ύψος περίπου ίσο με το μισό του ύψους της κυψελίδας. Η συνολική επιφάνεια της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της καθόδου, προκειμένου να διευκολύνεται η διάλυσή της.
- Ορειχάλκινα δοκίμια (70% Cu, και 30% Zn), τα οποία αποτέλεσαν το αγώγιμο υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η απόθεση της μήτρας Sn-Ni καθώς και των σύνθετων επικαλύψεων. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυλινδρικά διαμέτρου επιφάνειας.



Εικόνα 2.1: Ηλεκτρολυτικό Κελί

Για την περίπτωση των κυλινδρικών δοκιμίων η διαδικασία προκατεργασίας ήταν η εξής:

- Πριν τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης τα δοκίμια λειάνθηκαν με γυαλόχαρτο. Στην συνέχεια υποβλήθηκαν σε μηχανικό καθαρισμό (σίλβωση και λείανση με κατάλληλες βούρτσες) ενώ στην συνέχεια πέρασαν από καθαρισμό με σύστημα υπερήχων σε ακετόνη για την απομάκρυνση των

ακαθαρσιών που έμειναν στη επιφάνεια των δοκιμίων από τις προηγούμενες διαδικασίες καθαρισμού. Προκειμένου να είναι ελεγχόμενη η επιφάνεια απόθεσης του μετάλλου, ακολούθησε μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμίων με θερμοσκληραινόμενο πλαστικό. Για τα πλακίδια χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη μονωτική ταινία. Έπειτα από τα στάδια αυτά της προκατεργασίας, η προκύπτουσα ελεύθερη επιφάνεια απόθεσης της καθόδου για τα κυλινδρικά δοκίμια είχε εμβαδό ίσο με 0,049 dm².

- Ο έλεγχος του pH του λουτρού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση κατάλληλων pH-μετρικών χαρτιών με εύρος λειτουργίας 3,8-5.0. Το pH του λουτρού μετρούνταν στην αρχή και το τέλος κάθε ηλεκτρολυτικής απόθεσης, ενώ η διόρθωσή του στην επιθυμητή τιμή πραγματοποιούνταν με την προσθήκη σταγόνων υδατικού διαλύματος αμμωνίας ή θειικού οξέος, κατά περίπτωση.
- Ο έλεγχος της θερμοκρασίας του λουτρού πραγματοποιήθηκε με χρήση θερμομέτρου πριν και μετά από κάθε απόθεση και διορθωνόταν με την κατάλληλη ρύθμιση του θερμοστάτη.
- Τέλος, προκειμένου τα νανο-σωματίδια TiO₂ να διατηρούνται σε αιώρηση και σε ομοιογενή διασπορά μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εφαρμόστηκε μαγνητική ανάδευση στον πυθμένα της κυψελίδας, με ταχύτητα περιστροφής 250 rpm, κατά την διάρκεια του πειράματος και για τουλάχιστον 24 ώρες πριν την πρώτη απόθεση.

3.2. Ηλεκτρολυτικό Λουτρό

3.2.1 Σύσταση και Χαρακτηριστικά Ηλεκτρολύτη

Η σύσταση του ηλεκτρολύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην επιτυχία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης κατ' επέκταση και στις ιδιότητες του επιμεταλλωμένου δείγματος. Επίσης, επειδή οι συνθήκες που επιβάλλουμε θέλουμε να είναι ελεγχόμενες είναι σημαντική η σύσταση και τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρολύτη ώστε να επιβάλλεται η ένταση ρεύματος που επιθυμούμε. Το ηλεκτρολυτικό λουτρό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή αποθεμάτων Sn-Ni με ποσοστό 65 wt.% Sn-35 wt.% Ni και για πυκνότητα

ρεύματος από 1 έως 2 A/dm². Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού παρατίθενται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 2.1: Σύσταση Ηλεκτρολυτικού Λουτρού

Ηλεκτρολυτικό Λουτρό	Σύσταση
NiCl ₂ *6 H ₂ O	240 g/L
SnCl ₂ άνυδρος	40 g/L
Χημικά Πρόσθετα (σταθεροποιητής)	200 mL/L

Ο σταθεροποιητής που χρησιμοποιήθηκε περιέχει διφθοριούχο αμμώνιο σε συγκέντρωση >10% και diethylentriamin σε συγκέντρωση 10-25%. Τα χαρακτηριστικά του σταθεροποιητή παρατίθενται στον πίνακα 3.2.

Κατά την ηλεκτροαπόθεση παρατηρείται ότι λαμβάνεται μεγαλύτερη ποσότητα (%wt) κασσιτέρου από ότι νικέλιο. Ο λόγος πίσω από αυτή την πλούσια σε κασίτερο αναγωγή είναι ότι το τυπικό δυναμικό ηλεκτροδίου του Ni (E₀=0,25 V) είναι μικρότερο από αυτ;ο του κασσιτέρου (E₀=0,14 V). Όπως είναι γνωστό τα δυναμικά των μετάλλων μπορούν να έρθουν πιο κοντά με τη χρήση ενώσεων συμπλοκοποίησης που μειώνουν την ηλεκτροθετικότητα του λιγότερου ευγενούς μετάλλου ή με τη χρήση λουτρών που περιέχουν αναστολείς και μειώνουν την αντίδραση αναγωγής του πιο ευγενούς στοιχείου. Σε σχέση με το νικέλιο, ο κασίτερος μπορεί να μειώσει την ηλεκτροθετικότητά του με τη χρήση συμπλοκοποιητών, όπως φθοριόντων. Τα φθοριόντα συμπλοκοποιούνται μόνο με τον κασίτερο, κάνοντας το δυναμικό του αρνητικότερο, ενώ το νικέλιο παραμένει ανεπηρέαστο. Έτσι, τα πρότυπα δυναμικά των δυο στοιχείων έρχονται πιο κοντά (12).

Κατά την επιμετάλλωση, ο κασίτερος (II) καταναλώνεται με την αναγωγή σε κασίτερο στην κάθοδο, αλλά δεν αντικαθίσταται από ανοδική διάλυση δεδομένου ότι η άνοδος είναι καθαρό νικέλιο. Ο κασίτερος οξειδώνεται επίσης εν μέρει σε κασίτερο (IV) στην άνοδο ή με αυθόρμητη αντίδραση σε επαφή με οξυγόνο. Επομένως, η συγκέντρωση κασσιτέρου (II) μειώνεται γρήγορα και κατά συνέπεια, η συγκέντρωσή του θα πρέπει να μετράται καθημερινά με τιτλοδότηση. Για να

αντισταθμιστεί η μείωση της συγκέντρωσης κασσίτερου (II), προστέθηκε χλωριούχος κασσίτερος μαζί με κατάλληλες ποσότητες φθορίου σαν πρόσθετο σύμφωνα με τις οδηγίες της προμηθεύτριας εταιρείας. Η παρακολούθηση της συγκέντρωσης των ιόντων Ni ελέγχεται, επίσης, με τιτλοδότηση (4). Πιο συγκεκριμένα, για την ηλεκτροαπόθεση κασσίτερου-νικελίου με 65 wt.% κασσίτερο και 35 wt.% νικέλιο, η περιεκτικότητα σε κασσίτερο στο λουτρό ήταν πάντα στο εύρος των 20–25 g/L, ενώ το νικέλιο ήταν στο εύρος των 55–65 g/L προσθέτοντας κατάλληλες ποσότητες χλωριούχου κασσίτερου και χλωριούχου νικελίου, αντίστοιχα (Πίνακας 3.3).

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά και ιδιότητες σταθεροποιητή

Χαρακτηριστικά	Τιμές
Χρώμα	Κίτρινο
Σημείο Βρασμού	100
Πυκνότητα	1.14 g/cm ³
pH	6 - 8

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά Ηλεκτρολυτικού Λουτρού

Παράμετροι	Χαρακτηριστικά
Ni	20-25 g/L
Sn	50-80 g/L
pH	4.3-4..5
Θερμοκρασία	67-72

3.2.2. Παρασκευή και Συντήρηση Ηλεκτρολύτη

Για τη σωστή λειτουργία του λουτρού πρέπει τα χημικά να προστεθούν με την κατάλληλη σειρά, στην κατάλληλη ποσότητα και στις προβλεπόμενες συνθήκες.

Για 1 L ηλεκτρολύτη:

- Θερμαίνονται 500 mL H₂O
- Όταν η θερμοκρασία του νερού ξεπεράσει τους 65 °C, προστίθενται 200 mL σταθεροποιητή Galvaloy NS11.
- Αφού ζυγιστούν 240 g NiCl₂*6 H₂O προστίθενται 100 mL απιονισμένου νερού. Στην συνέχεια, αναδεύεται υπό θερμοκρασία μέχρις ότου να διαλυθεί

(σκούρο πράσινο χρώμα). Το διάλυμα προστίθεται στάγδην. Ελέγχεται πάντα ότι η θερμοκρασία παραμένει πάνω από τους 65 °C.

- Αφού ζυγιστούν 40 g άνυδρου SnCl_2 προστίθενται 50 mL παγωμένου απιονισμένου νερού. Στην συνέχεια, αναδεύεται μέχρις ότου να διαλυθεί (διαφανές χρώμα). Το διάλυμα προστίθεται στάγδην. Ελέγχεται πάντα ότι η θερμοκρασία παραμένει πάνω από τους 65 °C.

Ο ηλεκτρολύτης αφήνεται για μία με δύο ώρες σε θερμοκρασία κοντά στους 70 °C. Καθ' όλη τη διάρκεια της προσθήκης των χημικών αλλά και της ζωής του ηλεκτρολύτη πραγματοποιείται ανάδευση στα 250 rpm. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα παρατηρείται καθίζηση του κασσιτέρου. Τέλος, για τον έλεγχο της ποσότητας του κασσιτέρου που έχει καθιζάνει πραγματοποιείται τιτλοδότηση.

Τιτλοδότηση για προσδιορισμό Sn

- Παραλαμβάνονται 5 mL ηλεκτρολύτη σε κωνική φιάλη
- Πραγματοποιείται αραιώση με 100 mL H_2O
- Προστίθενται 25 mL HCl 37% w/w και 1-2 mL αμύλου
- Ο τιτλοδότης είναι το ιώδιο και με βάση τον όγκο του τιτλοδότη προσδιορίζεται η ποσότητα του άνυδρου SnCl_2 που πρέπει να προστεθεί. Προστίθεται τόση ποσότητα σταθεροποιητή σε mL όσα g άνυδρου χλωριούχου κασσίτερου.

Πραγματοποιείται τιτλοδότηση μετά από κάθε δυο αποθέσεις προκειμένου να μην μειώνεται η ποσότητα του κασσιτέρου στο λουτρό. Ο έλεγχος της συγκέντρωσης του νικελίου πραγματοποιείται με τιτλοδότηση σε εβδομαδιαία βάση.

3.3. Συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις σειρές πειραμάτων, με χρήση συνεχούς και παλμικού ρεύματος (duty cycle=50%) σταθερής φοράς. Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος εισάγει στη μελέτη του φαινομένου νέες παραμέτρους. Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών είναι καθοριστικός για τη μορφολογία, τη δομή, το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μήτρα και τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων. Σε κάθε

σειρά πραγματοποιήθηκε η ηλεκτρολυτική σύνθεση πέντε συνολικά πειραμάτων (και επαναληπτικών) τα οποία συμπεριελάμβαναν: μια ηλεκτρολυτική επικάλυψη με συνεχές ρεύμα και τέσσερις με παλμικό ρεύμα σε συχνότητα από 0.1, 1, 10 έως 100 Hz. Σε κάθε σειρά μεταβλήθηκαν οι παράμετροι (Πίνακας 3.4) :

- η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων TiO_2 ,
- η πυκνότητα ρεύματος και
- η ταχύτητα περιστροφής της καθόδου.

Πίνακας 2.4.: Συνθήκες ηλεκτρόλυσης για τις 4 σειρές πειραμάτων

Συνθήκες Ηλεκτρόλυσης	1η Σειρά	2η Σειρά	3η Σειρά	4η Σειρά
Τύπος/ Συχνότητα ρεύματος	DC	DC	DC	DC
	PC: 0.1, 1, 10, 100 Hz	PC: 0.1, 1, 10, 100 Hz	PC: 0.1, 1, 10, 100 Hz	PC: 0.1, 1, 10, 100 Hz
pH	4.3-4.5	4.3-4.5	4.3-4.5	4.3-4.5
Θερμοκρασία	70 - 75	70 - 75	69 - 73	69 - 73
Ποσότητα TiO_2 (g/L)	20	20	20	30
Πυκνότητα ρεύματος (A/dm ²)	2	1	1	1
Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (rpm)	0	0	600	600
Μαγνητική Ανάδευση (rpm)	250	250	250	250

3.4 Ενισχυτικό Μέσο Σύνθετων επικαλύψεων

Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου είναι σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) με διαμέτρους μικρότερες από 100 nm. Η σκόνη σωματιδίων έχει χρώμα λευκό, εμφανίζεται ως χημικά αδρανής, μη τοξική και με ιδιαίτερα χαμηλό κόστος.

Το TiO_2 χρησιμοποιείται σε αντηλιακά λόγω της ικανότητάς του να εμποδίζει την υπεριώδη ακτινοβολία ενώ παραμένει διαφανές στο δέρμα. Είναι σε κρυσταλλική δομή ρουτιλίου και επικαλυμμένο με πυρίτιο ή/και αλουμίνα για την πρόληψη

φωτοκαταλυτικών φαινομένων. Οι κίνδυνοι για την υγεία του εξαιρετικά λεπτού TiO_2 από τη δερματική έκθεση σε άθικτο δέρμα θεωρούνται εξαιρετικά χαμηλοί και θεωρείται ασφαλέστερος από άλλες ουσίες που χρησιμοποιούνται για την υπεριώδη προστασία.

Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου τείνουν να σχηματίζονται στη μετασταθή φάση ανατάση, λόγω της χαμηλότερης ενέργειας επιφάνειας αυτής της φάσης, σε σχέση με τη φάση ρουτιλίου ισορροπίας. Οι επιφάνειες του εξαιρετικά λεπτού διοξειδίου του τιτανίου στη δομή του ανατάση έχουν φωτοκαταλυτικές αποστειρωτικές ιδιότητες, οι οποίες το καθιστούν χρήσιμο ως πρόσθετο σε δομικά υλικά και ευρέως χρησιμοποιούμενο σε μια ποικιλία εφαρμογών και προϊόντων στον περιβαλλοντικό και ενεργειακό τομέα, συμπεριλαμβανομένων αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών, συστημάτων καθαρισμού αέρα και νερού, αποστείρωσης, έκλυσης υδρογόνου και φωτοηλεκτροχημικής μετατροπής.

Το TiO_2 ως φωτοκαταλυτικό υλικό έχει την ικανότητα να αποσυνθέτει ρύπους, δυσώδεις και τοξικές χημικές ουσίες, αλλά και βακτήρια. Πρόσφατα, η φωτοκαταλυτική δράση του έχει επικεντρωθεί στην αποικοδόμηση υγρών (π.χ. αζωχρώματα) και αέριων ρύπων (π.χ. πτητικές οργανικές ενώσεις), που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος (25). Απαραίτητη προϋπόθεση για την πρακτική εφαρμογή των παραπάνω είναι η ακινητοποίηση των σωματιδίων της τιτανίας σε μια μήτρα.

Οι καλές ιδιότητες του νανο- TiO_2 οφείλονται στις χαμηλές του διαστάσεις και στην επίδραση του κβαντικού μεγέθους. Οι νανοκρύσταλλοι TiO_2 έχουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των ομολόγων τους όσον αφορά τις πιθανές εφαρμογές δυναμικού λόγω της υψηλής αναλογίας επιφάνειας προς όγκο, του αυξημένου αριθμού μετατοπισμένων φορέων στην επιφάνεια, του βελτιωμένου φορτίου μεταφοράς και της διάρκειας ζωής που παρέχονται από τη διαστατική ανισοτροπία του. Για τους παραπάνω λόγους προτιμάται το TiO_2 σαν ενισχυτικό μέσο στην παρούσα εργασία (3).

Αν και υπάρχουν πολλές διαφορετικές πηγές διοξειδίου του τιτανίου, η Degussa P25 TiO_2 έχει γίνει ουσιαστικά πρότυπο έρευνας λόγω της καλά καθορισμένης φύσης της.

Επίσης, η Degussa P25 TiO_2 έχει σημαντικά υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στην περιοχή του υπεριώδους από τα περισσότερα από τα άλλα διαθέσιμα δείγματα TiO_2 , για αυτό και χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία (26).

Τέλος, σημειώνεται ότι η σκόνη τιτανίας χρησιμοποιήθηκε στα ηλεκτρολυτικά πειράματα όπως παραλείφθηκε από την εταιρία, χωρίς να λάβει χώρα καμία προεπεξεργασία της.

3.5. Θερμική Κατεργασία Επικαλύψεων

Με βάση τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων, οι σύνθετες επικαλύψεις με τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες υπέστησαν θερμική κατεργασία στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ για 1h σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar (24). Στόχος ήταν η μελέτη της επίδρασης της θερμικής κατεργασίας στη δομή και κατ' επέκταση στις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων. Μέχρι στιγμής δεν έχει πραγματοποιηθεί αντίστοιχη μελέτη στη διεθνή βιβλιογραφία.

3.6 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Επικαλύψεων

Οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί η δομή, η σύσταση και οι ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων είναι οι ακόλουθες:

- Ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (X Ray Diffraction, XRD).
- Η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της τεχνικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, Scanning Electron Microscopy, SEM. Ο προσδιορισμός του ποσοστού ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων TiO_2 στη μεταλλική μήτρα επιτεύχθηκε με τη χρήση της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας (EDS), ενώ η ομοιομορφία της

κατανομής των σωματιδίων εκτιμήθηκε με τη συνδυασμένη χρήση της τεχνικής EDS.

- Ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή της μεθόδου Vickers, σε μικροσκληρόμετρο προσαρμοσμένο σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.
- Η μελέτη της συμπεριφοράς των αποθεμάτων σε συνθήκες τριβής ολίσθησης, απουσία λιπαντικού μέσου, καθώς και ο προσδιορισμός του συντελεστή τριβής ολίσθησης πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια συσκευής ball-on-disk.

3.6.1 Περίθλαση Ακτίνων Χ

Η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) είναι μια εξαιρετικά ευέλικτη τεχνική που παρέχει χημικές πληροφορίες για στοιχειακή ανάλυση καθώς και για ανάλυση φάσης. Εκτός από τον χημικό χαρακτηρισμό, το XRD είναι εξαιρετικά χρήσιμο για μετρήσεις τάσεων καθώς και για ανάλυση υφής. Τα δείγματα που θα αναλυθούν με χρήση XRD πρέπει να είναι κρυσταλλικά, ωστόσο η τεχνική μπορεί να παρέχει τον βαθμό κρυσταλλικότητας στα πολυμερή. Η μέθοδος XRD χρησιμοποιείται παραδοσιακά για την ανάλυση μαζικών δειγμάτων, αλλά με την εμφάνιση νέων οπτικών συστημάτων, η ανάλυση λεπτής μεμβράνης μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί με τη χρήση XRD.

Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Εξ 3.1.)}$$

- n : ακέραιος αριθμός,
- λ : το μήκος κύματος των ακτίνων Χ,
- d : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων
- θ : η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Κατά την πραγματοποίηση των μετρήσεων λαμβάνονται 2 σαρώσεις για το κάθε επιμεταλλωμένο δείγμα.

1^η Σάρωση

Γίνεται σάρωση γωνιών από 20 έως 81 μοίρες με βήμα 0.1 μοίρα/s, στην οποία λαμβάνεται μία κύρια κορυφή περίπου στις 43 μοίρες που προκύπτει από το κράμα Sn-Ni και μια δευτερεύουσα στις 31 μοίρες που εντοπίζεται λόγω της ύπαρξης νανοσωματιδίων TiO₂.

2^η Σάρωση

Η 2^η σάρωση πραγματοποιείται για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων, γι αυτό εστιάζεται στην περιοχή της κύριας κορυφής. Γίνεται σάρωση μεταξύ 42 και 45 μοιρών με βήμα 0.02 μοίρες/s. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με την εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer για την κύρια κορυφή περίθλασης της μήτρας SnNi.

$$d = \frac{K \lambda}{B \cos(\theta)} \quad (\text{Εξ 3.2})$$

όπου,

- d: το μέσο μέγεθος των κόκκων
- K: σταθερά που εξαρτάται από το είδος του κρυσταλλίτη, ίση με 0,9
- B: το εύρος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της (FWHM)
- θ: η γωνία του Bragg
- λ: το μήκος κύματος των ακτίνων X.

3.6.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας τόσο των απλών όσο και των σύνθετων αποθεμάτων, χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Η μέθοδος SEM είναι μη καταστροφική μέθοδος, και η μοναδική προϋπόθεση είναι το υλικό να είναι ή να

καταστεί αγωγίμο. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνονται μεγεθύνσεις οι οποίες κυμαίνονται από 10 έως και 3×10^5 φορές, ανάλογα με τον τύπο του οργάνου. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι της εταιρίας FEI, μοντέλο FEI QUANTA 200.

Ανάλυση με Διασπορά Ακτινών Χ (EDX)

Το ποσοστό συναπόθεσης των νανο-σωματιδίων στην επιφάνεια των επικαλύψεων και η ομοιομορφία της κατανομής τους εκτιμήθηκε με τη συνδυασμένη χρήση της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας ακτίνων Χ (EDS). Η ανάλυση EDX (ή EDS ή EDAX) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης ενός δείγματος ή μιας επιφάνειας. Το σύστημα EDX δεν λειτουργεί αυτόνομα, αλλά σε συνδυασμό με το SEM. Η φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας αποτελεί μια ιδιαίτερη χρήσιμη μέθοδο ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των υλικών. Η βασική αρχή της στηρίζεται στη συλλογή και ανίχνευση της ακτινοβολίας Χ, που εκπέμπεται από ένα δοκίμιο κατά τη μελέτη του με την τεχνική SEM. Τα δεδομένα που προκύπτουν κατά τη μέτρηση συγκρίνονται με δεδομένα προτύπων δειγμάτων που βρίσκονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή και προκύπτει η χημική ανάλυση του δείγματος.

Η συγκέντρωση των νανο-σωματιδίων TiO_2 στη μήτρα Sn-Ni προκύπτει από τη μέση τιμή τριών τουλάχιστον μετρήσεων που πραγματοποιούνται στο κυλινδρικό δείγμα κατά μήκος της ακτίνας του.

3.7. Μέθοδοι προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων

3.7.1 Μικροσκληρότητα μεταλλικής επιφάνειας

Σκληρότητα είναι το μέτρο της αντίστασης που προβάλλει ένα υλικό στην προσπάθεια εκδοράς ή παραμόρφωσής του από ξένο σώμα. Η σκληρότητα αποτελεί μια μηχανική ιδιότητα των μετάλλων και η μέτρησή της πραγματοποιείται κατά προσέγγιση στην επιφάνειά τους, σε αντίθεση με τις μετρήσεις της μηχανικής αντίστασης που γίνονται στο εσωτερικό της μάζας τους. Οι μετρήσεις σκληρότητας

διακρίνονται σε: σκληρότητα διείδυσης, σκληρότητα εκδοράς και δυναμική σκληρότητα. (29)

Η μέτρηση περιλαμβάνει έναν εισβολέα από πολύ σκληρό χάλυβα ή από διαμάντι, κατάλληλης γεωμετρικής μορφής, που πιέζεται υπό κάθετο και σταθερό φορτίο για καθορισμένο χρονικό διάστημα στο υπό εξέταση δείγμα υλικού. Μετά, μετρώνται οι διαστάσεις του αποτυπώματος και η σκληρότητα υπολογίζεται με έναν μαθηματικό τύπο. Ο αριθμός που προκύπτει είναι ανάλογος της σκληρότητας του υλικού.

Οι τρεις μέθοδοι προσδιορισμού της σκληρότητας: η μέθοδος Brinell, η μέθοδος Vickers, και η μέθοδος Rockwell, διαφέρουν ως προς τη γεωμετρική μορφή του εισβολέα της δοκιμής και τον μαθηματικό τύπο που αποδίδει τη σκληρότητα.

Ο προσδιορισμός του βάθους διείδυσης του «εισαγωγέα» πραγματοποιείται με τη βοήθεια μεταλλογραφικού μικροσκοπίου για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης δύναμης που πρέπει να εφαρμοσθεί προκειμένου να παραχθεί αποτύπωμα με σαφές περίγραμμα.

Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Vickers, η οποία στηρίζεται στη δημιουργία τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, με τη βοήθεια ενός «εισαγωγέα» από διαμάντι, σχήματος πυραμίδας. Η χρησιμοποιούμενη διάταξη προσδιορισμού σκληρότητας των αποθεμάτων αποτελείται από ένα μικροσκληρόμετρο, το οποίο διαθέτει προσοφθάλμιο φακό μέτρησης με βαθμολόγηση για τη μέτρηση της διαγωνίου του τετραγωνικού αποτυπώματος του διαμαντιού στην επιφάνεια των αποθεμάτων.

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε υπό φορτίο 25 g για 10sec μετά από πειραματικές εκτιμήσεις. Οι αντίστοιχες τελικές τιμές προσδιορίστηκαν από τον μέσο όρο 13 μετρήσεων σε κάθε δείγμα.

3.7.2. Τριβολογική Συμπεριφορά Επικαλύψεων

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε τριβή λόγω ολίσθησης - απουσία λιπαντικού- χρησιμοποιήθηκε τριβόμετρο τύπου ball-on-disc της εταιρείας CSEM. Η συσκευή αυτή έχει τη δυνατότητα επιβολής φορτίου από 1 έως 10N και

περιστροφής του δίσκου από 1 έως 600 rpm. Αποτελείται από μία μπίλια χρωμίου ή ρουμπινιού (Al_2O_3) στην οποία επιβάλλεται συγκεκριμένο σταθερό φορτίο και η οποία ολισθαίνει διαγράφοντας κυκλική τροχιά πάνω σε δίσκο (disk), στον οποίο βρίσκεται το υπό εξέταση δοκίμιο και κινείται με καθορισμένη γραμμική ταχύτητα.

Ο προσδιορισμός του συντελεστή τριβής ολίσθησης (friction coefficient, cof) πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της συσκευής ball-on-disc CSEM. Οι συνθήκες εκτέλεσης των πειραματικών μετρήσεων διατηρήθηκαν σταθερές για όλα τα υπό εξέταση δοκίμια (Πίνακας 3.5).

Πίνακας 2.5: Πειραματικές συνθήκες μελέτης της αντίστασης σε τριβή λόγω ολίσθησης των αποθεμάτων

Τριβολογικές συνθήκες (Τριβή λόγω Ολίσθησης)	
Φορτίο (N)	2
Σφαίρα ακίδας	Χρωμίου ($d = 6\text{mm}$)
Κύκλοι ολίσθησης	3000
Γραμμική Ταχύτητα	0.1 m/s
Συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας	25 °C και υγρασίας (42-50%)

3. ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Sn-Ni/nano-TiO₂ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Το Κεφάλαιο 4 περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του ποσοστού συναπόθεσης των νανο-σωματιδίων TiO₂ στη μεταλλική μήτρα καθώς και τον προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών των αποθεμάτων, όπως την κρυσταλλική δομή, το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών, την περιγραφή της μορφολογίας της επιφάνειάς τους, και

4.1. Ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂ στη μήτρα Sn-Ni

Για τη μελέτη της επίδρασης του παλμικού ρεύματος στο ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων Evonik P25 TiO₂ στη μήτρα Sn-Ni παρασκευάστηκαν επικαλύψεις σε δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό 20 και 30 g L⁻¹ TiO₂. Η μελέτη της επίδρασης της πυκνότητας ρεύματος πραγματοποιήθηκε για πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 και 2 A/dm² σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος.

Ποσοστό εγκλεισμού TiO₂

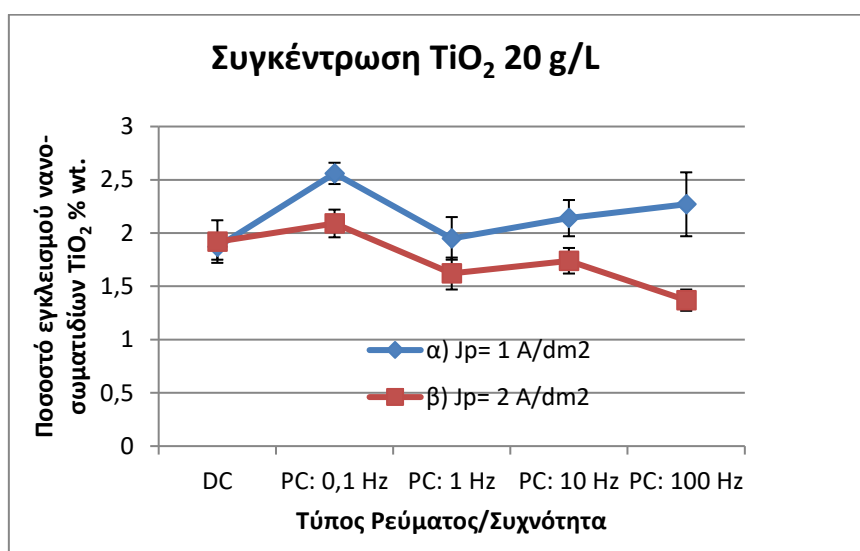
Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 4.1-4.2) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα ποσοστά εγκλεισμού TiO₂ στην κραματική μήτρα Sn-Ni συναρτήσει της ποσότητας των νανοσωματιδίων τιτανίας στο λουτρό και της πυκνότητας ρεύματος.

Πίνακας 3.1: Ποσοστό Εγκλεισμού TiO₂ (wt%) στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σε λουτρό με συγκέντρωση 20 g/L TiO₂

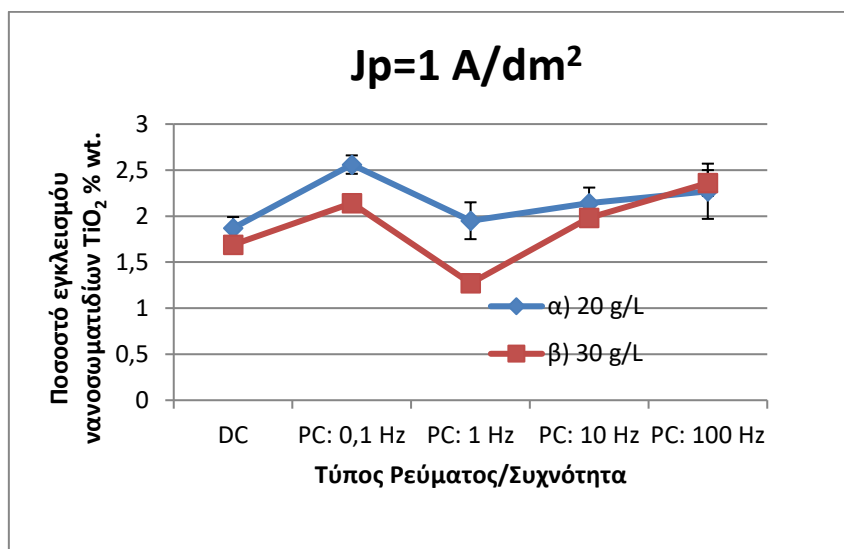
Τύπος Ρεύματος/ Συχνότητα	Ποσοστό εγκλεισμού TiO ₂ wt. %	
	α) Jp= 1 A/dm ²	β) Jp= 2 A/dm ²
DC	1,87 ±0,12	1,92 ± 0,2
PC: 0,1 Hz	2,56 ±0,1	2,09 ±0,13
PC: 1 Hz	1,95 ±0,2	1,62 ±0,15
PC: 10 Hz	2,14 ±0,17	1,74 ±0,12
PC: 100 Hz	2,27 ±0,3	1,37 ±0,1

Πίνακας 3.2: Ποσοστό Εγκλεισμού TiO_2 στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος για $J_p=1 \text{ A/dm}^2$ σε λουτρό με συγκέντρωση 30 g/L TiO_2

Τύπος Ρεύματος/ Συχνότητα	Ποσοστό εγκλεισμού TiO_2 wt. %
	$J_p=1 \text{ A/dm}^2$
DC	$1,69 \pm 0,03$
PC: 0,1 Hz	$2,14 \pm 0,08$
PC: 1 Hz	$1,27 \pm 0,08$
PC: 10 Hz	$1,98 \pm 0,02$
PC: 100 Hz	$2,36 \pm 0,14$



Εικόνα 3.1: Ποσοστό εγκλεισμού TiO_2 στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σε λουτρό με $20 \text{ g/L Evonik TiO}_2$



Εικόνα 3.2: Ποσοστό εγκλεισμού TiO₂ στη μήτρα SnNi με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος για J_p=1 A/dm² σε λουτρό με : α) 20 g/L TiO₂ και β) 30 g/L TiO₂

Από τους παραπάνω πίνακες και διαγράμματα (Εικόνα 4.1-4.2) παρατηρείται ότι:

- Στην περίπτωση παρασκευής επικαλύψεων από λουτρό με 20 g/L TiO₂ σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, το ποσοστό εγκλεισμού της τιτανίας είναι περίπου το ίδιο για πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm² και 2 A/dm².
- Από λουτρό με 20 g/L TiO₂, σε συνθήκες παλμικού ρεύματος παρατηρείται αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης TiO₂ στη μήτρα SnNi μόνο για μέγιστη πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm². Η μέγιστη τιμή επιτυγχάνεται για συχνότητα παλμών 0,1Hz.
- Από λουτρό με 20 g/L TiO₂, για μέγιστη πυκνότητα ρεύματος ίση με 2 A/dm², η επιβολή παλμικού ρεύματος προκαλεί μια μικρή αύξηση στο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂ στη μήτρα SnNi για συχνότητα παλμών 0,1Hz. Παρόλα αυτά η αύξηση της συχνότητας των παλμών δεν ενισχύει την ενσωμάτωση σωματιδίων τιτανίας εντός της μεταλλικής μήτρας.
- Με την αύξηση των σωματιδίων στο λουτρό σε 30 g/L και πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm² δεν παρατηρείται ιδιαίτερη αύξηση στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα Sn-Ni σε σχέση με τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g/L.

- Από λουτρό με 30 g/L TiO₂, για μέγιστη πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm², η επιβολή παλμικού ρεύματος προκαλεί σχετικά σημαντική αύξηση στο ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂ στη μήτρα SnNi, είτε για χαμηλή για συχνότητα παλμών 0,1Hz και είτε για υψηλή συχνότητα παλμών ίση με 100Hz.

Ποσοστό Sn-Ni wt.% της κραματικής μήτρας

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 4.3-4.4) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την αναλογία Sn-Ni wt. % της κραματικής μήτρας των σύνθετων αποθεμάτων από λουτρό με 20 g/L TiO₂ και με 30 g/L TiO₂ για πυκνότητα ρεύματος ίση με $J_p=1 \text{ A/dm}^2$.

Πίνακας 3.3: Αναλογία Sn-Ni wt. % των σύνθετων επικαλύψεων από λουτρό με συγκέντρωση 20 g/L TiO₂ για εφαρμογή παλμικού ρεύματος και $J_p=1 \text{ A/dm}^2$

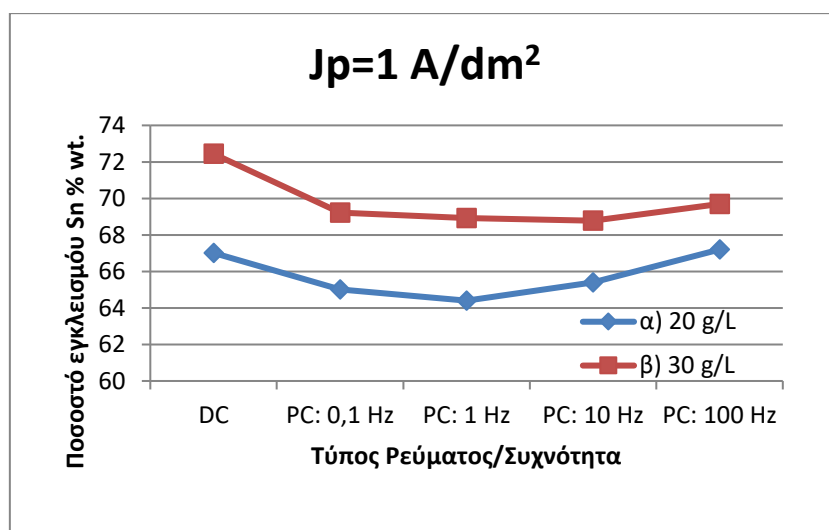
Τύπος Ρεύματος/ Συχνότητα	Ποσοστό Sn-Ni wt.%
	20 g/L
DC	67,02±31,85
PC: 0,1 Hz	65,02±33,43
PC: 1 Hz	64,4±34,43
PC: 10 Hz	65,4±33,3
PC: 100 Hz	67,2±31,45

Πίνακας 3.4: Αναλογία Sn-Ni wt. % των σύνθετων επικαλύψεων από λουτρό με συγκέντρωση 30 g/L TiO₂ για εφαρμογή παλμικού ρεύματος και $J_p=1 \text{ A/dm}^2$

Τύπος Ρεύματος/ Συχνότητα	Ποσοστό Sn-Ni wt.%
	30 g/L
DC	72,44±26,54
PC: 0,1 Hz	69,23±29,48
PC: 1 Hz	68,93±30,3
PC: 10 Hz	68,78 ±30,02
PC: 100 Hz	69,69±28,83

Παρατηρώντας και το αντίστοιχο Διάγραμμα (Εικόνα 4.3) εξάγεται ότι:

- Παρατηρείται ότι τόσο από λουτρό με 20 g/L TiO_2 όσο και με 30 g/L TiO_2 λαμβάνονται μεγαλύτερα ποσοστά Sn για τις σύνθετες επικαλύψεις που έχουν παρασκευαστεί σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος
- Από λουτρό με 20 g/L TiO_2 η εφαρμογή παλμικού ρεύματος φαίνεται να επιδρά θετικά στη διατήρηση της αναλογίας Sn-Ni στο επιθυμητο ποσοστό 65-35 wt.% Μόνο κατά την επιβολή παλμού 100 Hz παρατηρείται πως το ποσοστό εγκλεισμού είναι κοντά σε αυτό που λαμβάνεται για συνθήκες συνεχούς ρεύματος.
- Για λουτρό με 30 g/L φαίνεται πως η επιβολή παλμικού ρεύματος επιδρά θετικά στη συναπόθεση Sn-Ni, σε σχέση με την επιβολή συνεχούς ρεύματος για την οποία φαίνεται πως ενισχύεται περισσότερο η απόθεση του Sn σε σχέση με το Ni.



Εικόνα 3.3: Αναλογία Sn-Ni wt. % των σύνθετων επικαλύψεων από λουτρό με συγκέντρωση 20 και 30 g/L TiO_2 για εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς dc: 50% και $J_p=1 \text{ A/dm}^2$

Συνολικά:

- Παρατηρείται ότι στο λουτρό με συγκέντρωση νανο-σωματιδίων TiO_2 20 g/L, το ποσοστό εγκλεισμού TiO_2 στη μεταλλική μήτρα αυξάνεται με τη εφαρμογή παλμικού ρεύματος για πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm^2 .
- Για πυκνότητα ρεύματος 1 A/dm^2 , το λουτρό με συγκέντρωση νανο-σωματιδίων TiO_2 20 g/L δίνει υψηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων TiO_2 σε σχέση με το λουτρό με συγκέντρωση 30 g/L. Και στις δυο περιπτώσεις το ποσοστό ενσωμάτωσης με εφαρμογή παλμικού ρεύματος εμφανίζεται αυξημένο σε σχέση με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος.
- Το μεγαλύτερο ποσοστό εγκλεισμού νανο-σωματιδίων TiO_2 για συγκέντρωση στο λουτρό ίση με 20 g/L επιτυγχάνεται σε πυκνότητα ρεύματος 1 A/dm^2 με χρήση παλμικού ρεύματος συχνότητας 0,1 Hz ($2,56 \pm 0,1$), ενώ για συγκέντρωση 30 g/L επιτυγχάνεται σε πυκνότητα ρεύματος 1 A/dm^2 με χρήση παλμικού ρεύματος συχνότητας 100 Hz ($2,36 \pm 0,14$).

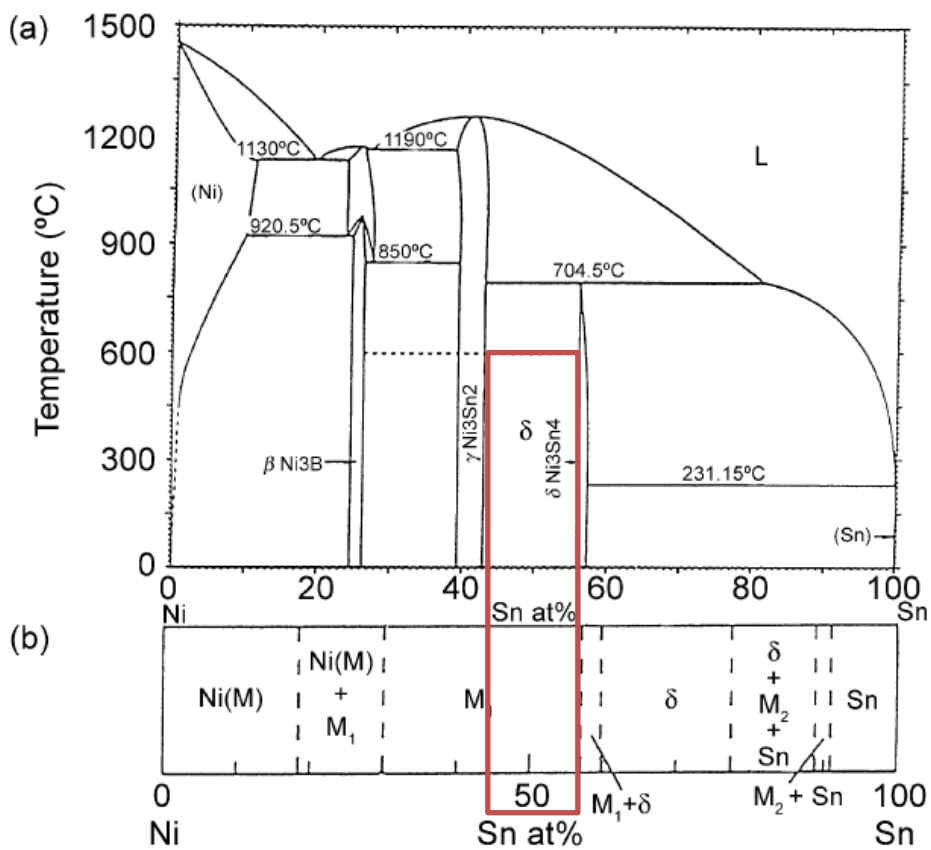
4.2. Ηλεκτροκρυστάλλωση και Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών

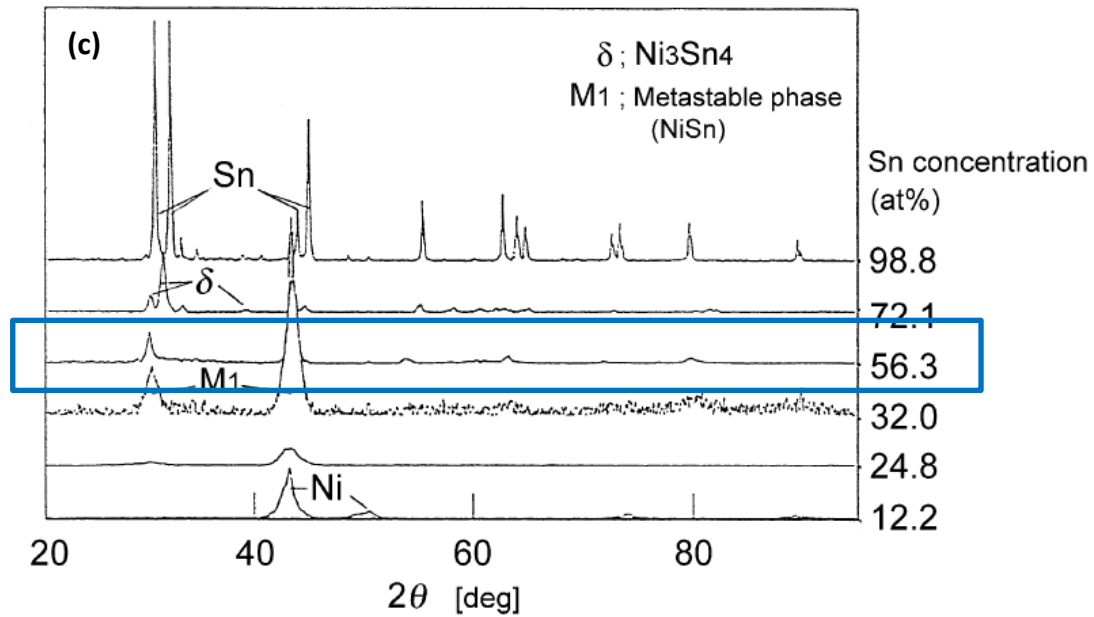
Ηλεκτροκρυστάλλωση Σύνθετων Επικαλύψεων

Η χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-Χ χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να μελετηθεί η κρυσταλλική δομή των σύνθετων εποικαλύψεων.

Τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν, περιέχουν περίπου 65 wt. % Sn και 35 wt. % Ni. Αυτή η σύσταση αντιστοιχεί σε μεγάλο βαθμό με τη φάση NiSn και σύμφωνα με την εργασία των Rooksby et al. (25), έχει αποδειχτεί ότι οι ηλεκτροαποθέσεις τέτοιων κραμάτων είναι μονοφασικές και ενδομεταλλικής φύσης. Η ένωση NiSn είναι μετασταθής και συνεπώς δεν εντοπίζεται στο διάγραμμα ισορροπίας. Η μετασταθής δομή αυτών των αποθεμάτων είναι δυνατόν να εξηγηθεί από την υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης των κατιόντων εκφόρτισης που προκύπτει από την υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας $>65^\circ\text{C}$. Σύμφωνα με την ομάδα του Watanabe et al. (31), για ορισμένα κράματα Sn-Ni εμφανίζεται και μια δεύτερη κορυφή μεταξύ 20° και 40° στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ. Αυτή η κορυφή αντιστοιχεί σε μετασταθή

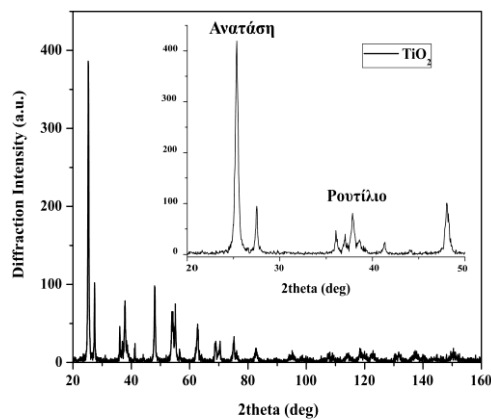
φάση, έχει NiAl-type εξαγωνική δομή (26) και δεν εμφανίζεται στο διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων (Εικόνα 3.4) (27). Βάση των αποτελεσμάτων από την περίθλαση ακτίνων Χ οι Watanabe et al., κατασκεύασαν ένα διάγραμμα για διαφορετικά αποθέματα Ni-Sn σε όλο το εύρος της σύστασης Sn-Ni. Η M1 φάση σχηματίζεται για συγκέντρωση Sn από 18–60 at. % όπου β -Ni₃Sn, γ -Ni₃Sn₂ και δ -Ni₃Sn₄ είναι οι ενδομεταλλικές φάσεις του διαγράμματος ισορροπίας. Η M1 εμφανίζεται για συγκέντρωση Sn από **30–55 at. % Sn**. Παρόλο που η σύσταση αυτής της φάσης είναι κοντά με την γ φάση, δείχνει μεγάλη διαλυτότητα σε Sn, που μπορεί να ερμηνευτεί από την πιθανότητα πληρότητας του πλέγματος από άτομα Ni.





Εικόνα 3.4: (α) Το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων για κράματα Ni-Sn (β) διάγραμμα φάσης κραμάτων Ni-Sn από ηλεκτρόλυση (γ) X-ray diffraction patterns κραμάτων Ni-Sn από ηλεκτρόλυση με διαφορετικές συγκεντρώσεις Sn. (27)

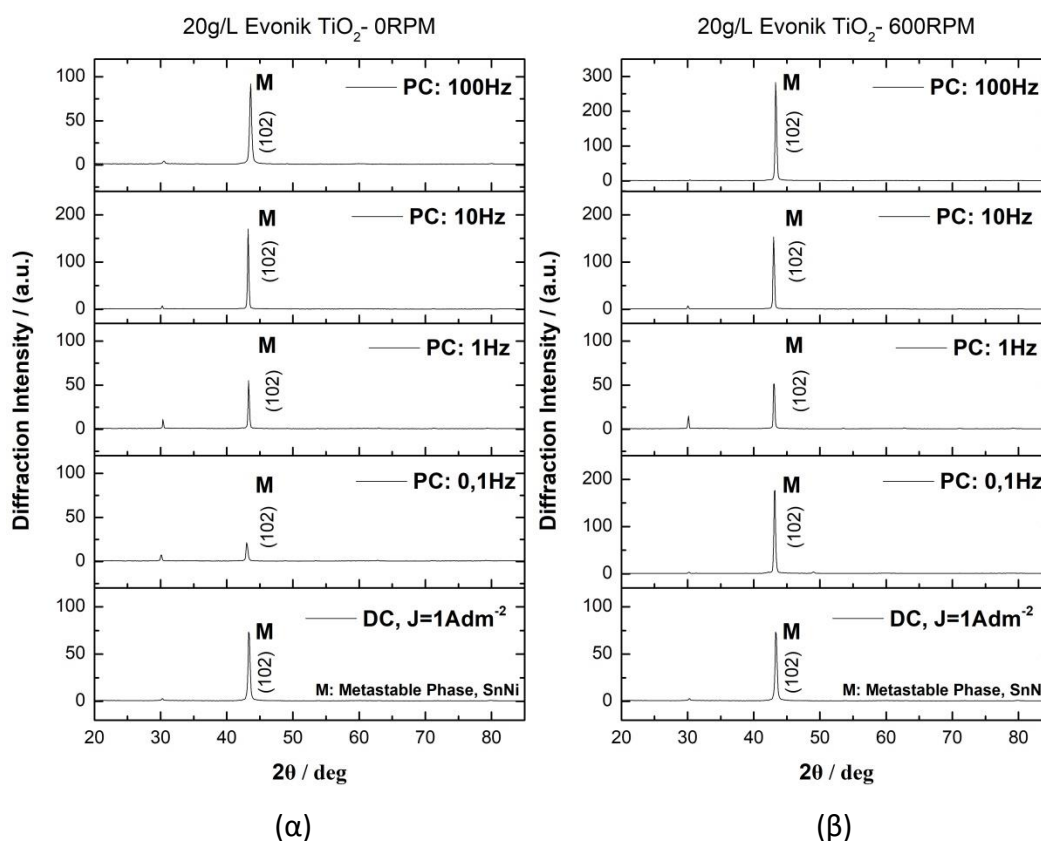
Στην Εικόνα 3.5 παρατίθεται το διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σκόνης τιτανίας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/ TiO₂.



Εικόνα 3.5: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της σκόνης τιτανίας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/ TiO₂

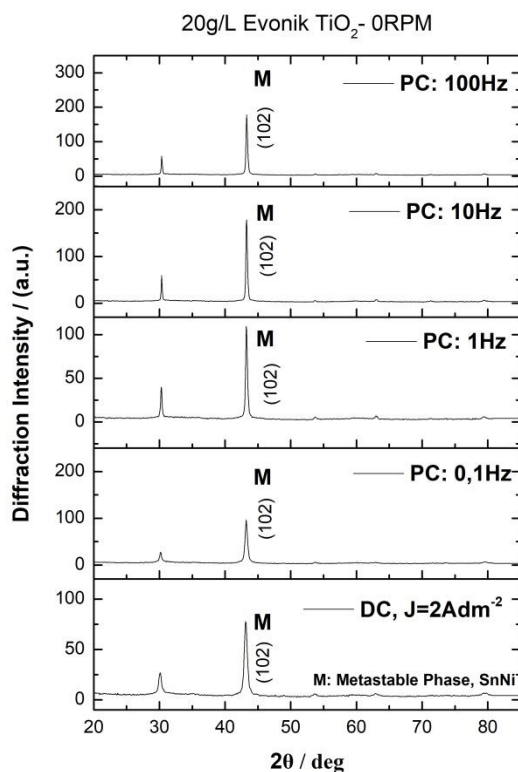
Από το λουτρό με 20 g/L TiO₂ για πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm² τα διαγράμματα παρουσιάζουν την κύρια κορυφή στις 2θ=43,6° για όλες τις επιβαλλόμενες συνθήκες, η οποία αντιστοιχεί στη μετασταθή ένωση NiSn. Επιπλέον

εμφανίζεται με μικρότερη ένταση και μια δεύτερη κορυφή στις $2\theta=30^\circ$ που αντιστοιχεί, επίσης, στη μετασταθή ένωση NiSn (27). Παρατηρείται από την Εικόνα 4.6(β) ότι για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με περιστροφή της καθόδου RDE=600 rpm, οι εντάσεις των κορυφών τους αυξάνονται μόνο για επιβολή παλμικού ρεύματος 0,1Hz και 100Hz.



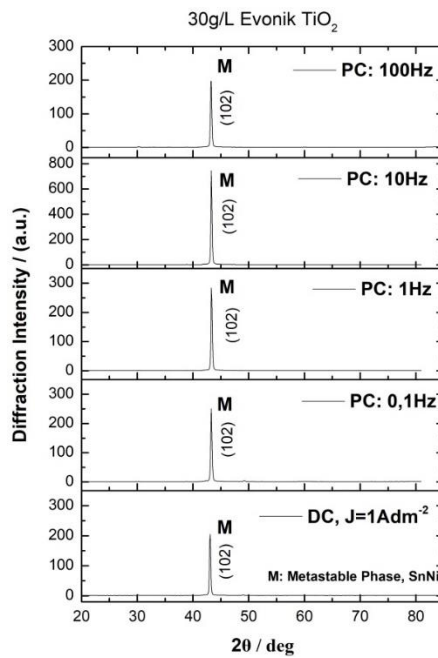
Εικόνα 3.6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για πυκνότητα ρεύματος 1 A/dm², συγκέντρωσης TiO₂ 20 g/L για (α) RDE=0 rpm, (β) RDE=600 rpm

Από το λουτρό με 20 g/L TiO₂ για πυκνότητα ρεύματος ίση με 2 A/dm² τα διαγράμματα παρουσιάζουν την κύρια κορυφή στις $2\theta=43,6^\circ$ για όλες τις επιβαλλόμενες συνθήκες, η οποία αντιστοιχεί στη μετασταθή ένωση NiSn. Επίσης, εμφανίζεται με μικρότερη ένταση και η δεύτερη κορυφή στις $2\theta=30^\circ$ της μετασταθούς ένωσης NiSn,. Παρόλα αυτά, η κορυφή $2\theta=30^\circ$ της μετασταθούς ένωσης NiSn, έχει μεγαλύτερη ένταση σε σύγκριση με την περίπτωση της χαμηλότερης πυκνότητας ρεύματος 1 A/dm² (Εικόνα 4.7).



Εικόνα 3.7: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm², συγκέντρωσης TiO₂ 20 g/L.

Από το λουτρό με 30 g/L TiO₂ για πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm² τα διαγράμματα (Εικόνα 4.8) παρουσιάζουν την κύρια κορυφή στις 2θ=43,6° για όλες τις επιβαλλόμενες συνθήκες, ενώ δεν εμφανίζεται καθόλου η δεύτερη κορυφή στις 2θ=30° της μετασταθούς ένωσης NiSn.



Εικόνα 3.8: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για πυκνότητα ρεύματος 1 A/dm², συγκέντρωση TiO₂ 30 g/L

Προκύπτει ότι αυξάνοντας σταδιακά την πυκνότητα ρεύματος καθώς και τη συγκέντρωση της τιτανίας στον ηλεκτρολύτη προκαλούνται αλλαγές στην ένταση και στην κρυσταλλική δομή των αποθεμάτων:

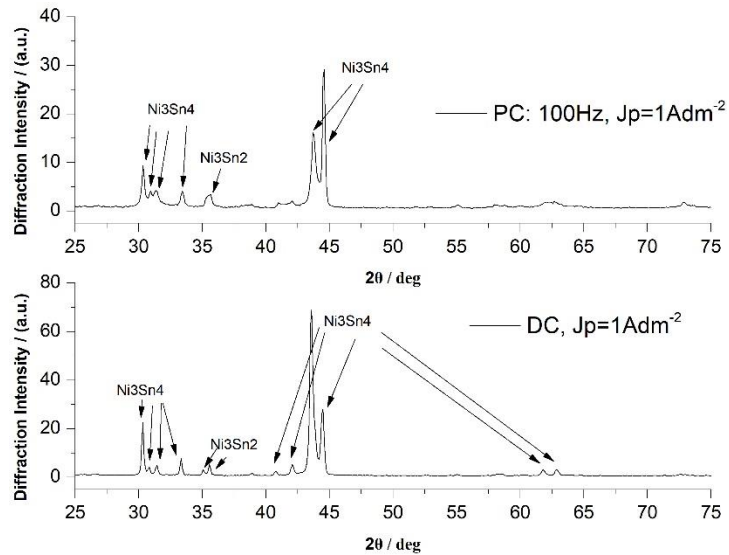
- Τη μεγαλύτερη ένταση κορυφής (περίπου 800 counts) παρουσιάζει το απόθεμα για πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm² (PC:10Hz) και συγκέντρωση TiO₂ 30 g/L στον ηλεκτρολύτη στην κύρια κορυφή 2θ=43,6.
- Τα αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί σε λουτρό με 20 g/L TiO₂ εμφανίζουν την κύρια κορυφή στις 2θ=43,6° σε όλες τις επιβαλλόμενες πυκνότητες ρεύματος με εντάσεις που κυμαίνονται από 100-200 counts.
- Τα αποθέματα που έχουν παρασκευαστεί από λουτρό 30g/L TiO₂ εμφανίζουν την κύρια κορυφή στις 2θ=43,6° για όλες τις επιβαλλόμενες πυκνότητες ρεύματος με μεγαλύτερες εντάσεις που κυμαίνονται από 200-600 counts.
- Για όλα τα αποθέματα ανεξαρτήτως της τιμής της πυκνότητας ρεύματος εμφανίζεται ανάμεσα στις 30° μια μικρής έντασης κορυφή που αντιστοιχεί, επίσης, στην μετασταθή φάση NiSn (100). Η ένταση της κορυφής αυξάνεται όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος.

- Παρατηρείται ότι για ίδιες συνθήκες πυκνότητας ρεύματος και συγκέντρωσης TiO_2 στον ηλεκτρολύτη, υπό την επιβολή συνεχούς ρεύματος λαμβάνονται μικρότερης έντασης κύριες κορυφές απ'ότι με την επιβολή παλμικού ρεύματος.

Ηλεκτροκρυστάλλωση Σύνθετων Επικαλύψεων μετά από Θερμική Κατεργασία

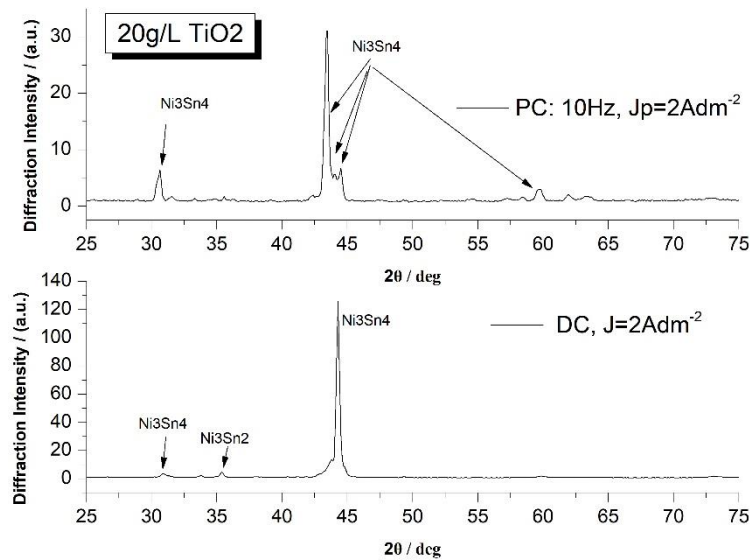
Με βάση τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων, που παρουσιάζονται σε επόμενο κεφάλαιο, οι σύνθετες επικαλύψεις με τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες υπέστησαν θερμική κατεργασία στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ για 1h σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar. Η επίδραση της θερμικής κατεργασίας στη δομή των επικαλύψεων παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα.

Από το λουτρό με 20 g/L TiO_2 για πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm^2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συνεχές ρεύμα και σε παλμικό ρεύμα 100Hz. (Εικόνα 4.9) Φαίνεται πως στο δείγμα που παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, η κύρια κορυφή παραμένει στις $2\theta=43,6^\circ$ η οποία αντιστοιχεί στη ένωση Ni_3Sn_4 . Επιπλέον εμφανίζονται με μικρότερη ένταση κορυφές που αντιστοιχούν στην Ni_3Sn_4 , αλλά και κορυφές που αντιστοιχούν στην Ni_3Sn_2 ένωση. Αντίστοιχα και για το δείγμα που παρασκευάστηκε στα 100Hz, παρατηρείται η εμφάνιση νέων κορυφών που αντιστοιχούν στις ενώσεις Ni_3Sn_4 και Ni_3Sn_2 . Επίσης σε αντίθεση με την επικάλυψη που παρασκευάστηκε σε συνεχές ρεύμα, η κύρια κορυφή στην επικάλυψη που παρασκευάστηκε στα 100 Hz, εντοπίζεται μετατοπισμένη στις $2\theta=44,5^\circ$.



Εικόνα 3.9: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για πυκνότητα ρεύματος 1 A/dm^2 , συγκέντρωσης TiO_2 20 g/L μετά από θερμική κατεργασία στους 400°C για 1h .

Από το λουτρό με 20 g/L TiO_2 για πυκνότητα ρεύματος ίση με 2 A/dm^2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συνεχές ρεύμα και σε παλμικό ρεύμα 10Hz (Εικόνα 4.10). Φαίνεται πως στο δείγμα που παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος, η κύρια κορυφή παραμένει στις $2\theta=43,6^\circ$ η οποία αντιστοιχεί στη ένωση Ni_3Sn_4 . Επιπλέον, εμφανίζονται με μικρότερη ένταση κορυφές που αντιστοιχούν στην Ni_3Sn_4 αλλά και στην Ni_3Sn_2 ένωση. Στο δείγμα που παρασκευάστηκε στα 10Hz , η κύρια κορυφή εντοπίζεται μετατοπισμένη στις $2\theta=44,2^\circ$ ενώ παρατηρείται η εμφάνιση και επιπλέον κορυφών που αντιστοιχούν στην ενώσεις Ni_3Sn_4 .

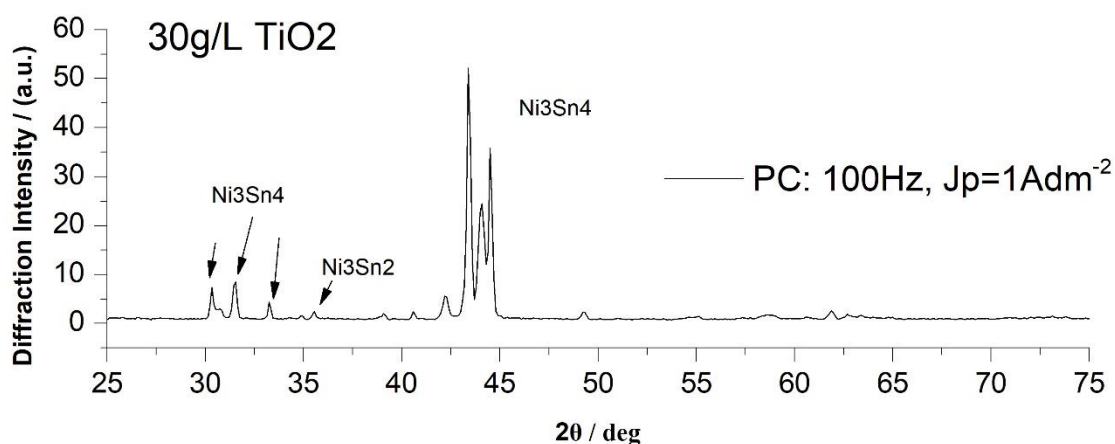


Εικόνα 3.10: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm^2 , συγκέντρωσης TiO_2 20 g/L μετά από θερμική κατεργασία στους 400°C για 1h .

Στην περίπτωση των επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν από λουτρό με συγκέντρωση 30 g/L TiO_2 , μετά τη θερμική κατεργασία στους 400°C για 1h , παρατηρήθηκε αποκόλληση από το υπόστρωμα της επικάλυψης που είχε παρασκευαστεί σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος με αποτελέσματα να μην είναι δυνατή η μελέτη τους με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ καθώς και η περαιτέρω μελέτη τους.



Εικόνα 3.11: Αποκόλληση επικάλυψης από το υπόστρωμα σε λουτρό συγκέντρωσης TiO_2 30 g/L υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος



Εικόνα 3.12: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ για πυκνότητα ρεύματος 1 A/dm^2 , συγκέντρωσης TiO_2 30 g/L μετά από θερμική κατεργασία στους 400°C για 1 h .

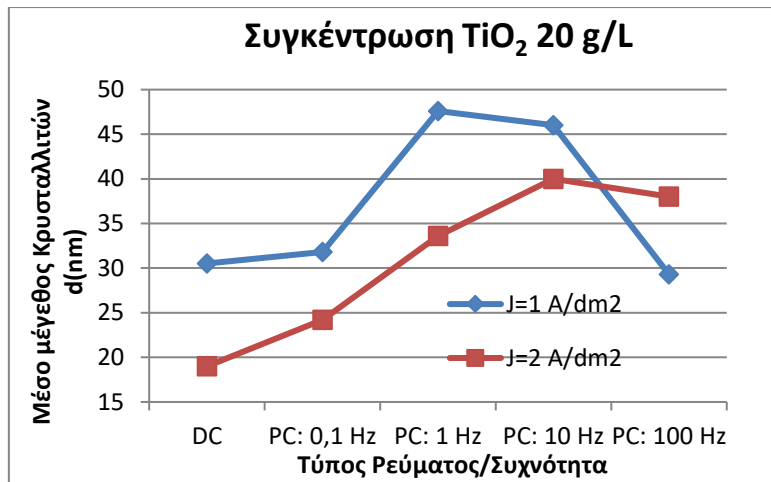
Για το δείγμα που παρασκευάστηκε στα 100Hz , η κύρια κορυφή εντοπίζεται μετατοπισμένη στις $2\theta=43,4^\circ$ ενώ παρατηρείται η εμφάνιση και επιπλέον κορυφών που αντιστοιχούν στην ενώσεις Ni_3Sn_4 και Ni_3Sn_2 (Εικόνα 4.12)

Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών

Στην κύρια κορυφή $2\theta = 43.6^\circ$ της μετασταθούς φάσης SnNi έγινε εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer's για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κόκκων για όλες τις παραγόμενες επικαλύψεις (Πίνακας 4.5).

Πίνακας 3.5: Μέσο μέγεθος κόκκων ($D\text{ nm}$), σύνθετων αποθεμάτων

Δείγμα	$J=1\text{A/dm}^2$ - 20g/L TiO_2	$J=1\text{A/dm}^2$ - 20g/L TiO_2 -	$J=2\text{A/dm}^2$ - 20g/L TiO_2	$J=1\text{A/dm}^2$ - 30g/L TiO_2
	RDE 0rpm	RDE 600rpm	RDE 0rpm	RDE 600rpm
DC	33	36	19	38
0,1 HZ	32	37	24	38
1 Hz	42	44	33	42
10 Hz	46	42	40	44
100 Hz	29	38	38	38



Εικόνα 3.13: Μεταβολή του μέσου μεγέθους των κόκκων (D nm) συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (RDE:0).

Στο σύνολο τους οι σύνθετες επικαλύψεις που μελετήθηκαν μπορούν να χαρακτηριστούν ως νανοκρυσταλλικές (Πίνακας 4.5).

Από τον Πίνακα 4.5, φαίνεται πως για τις επικαλύψεις που έχουν παρασκευαστεί από λουτρό με συγκέντρωση TiO₂ ίση με 20 g/L, οι ευνοϊκότερες συνθήκες για την ανάπτυξη κρυσταλλιτών μικρού μεγέθους είναι για εφαρμογή συνεχούς ρεύματος με πυκνότητα ρεύματος ίση με J=2 A/dm².

Επίσης φαίνεται πως η περιστροφή της καθόδου κατά την ανάπτυξη της επικάλυψης για J=1 A/dm² δεν προκαλεί ιδιαίτερη μεταβολή στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των επικαλύψεων.

Στην Εικόνα 4.13, παρουσιάζεται η μεταβολή του μέσου μεγέθους των κόκκων (D nm) συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος όταν RDE=0. Φαίνεται πως ανεξαρτήτως της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος τόσο κατά την εφαρμογή τόσο συνεχούς όσο και παλμικού ρεύματος, η τάση αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών είναι ίδια. Πιο αναλυτικά: παρατηρούμε πως με την αύξηση της επιβαλλόμενης συχνότητας του παλμικού ρεύματος μέχρι και 10Hz, παρατηρείται αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών, ενώ με περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σε 100Hz, παρατηρείται πτώση της τιμής του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών. Ειδικά

για με $J=1 \text{ A/dm}^2$ το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών επανέρχεται σε τιμές ίδιες για συνεχές ρεύμα.

Επιπλέον, με την αύξηση της συγκέντρωσης σε 30g/L TiO_2 στον ηλεκτρολύτη φαίνεται να υπάρχει και αύξηση στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των επικαλύψεων.

Τέλος, είναι αξιοσημείωτο πως σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος δεν έχει θετική επίδραση στο μέγεθος των κρυσταλλιτών.

Όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα σε σύγκριση με τον πίνακα 4.5. το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνεται μετά από τη θερμική κατεργασία.

Στην ηλεκτρολυτική σύνθεση των επικαλύψεων είτε με την εφαρμογή συνεχούς είτε με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος Παρόλο που οι τιμές πυκνότητας ρεύματος είναι σχετικά χαμηλές $J=1-2 \text{ A/dm}^2$, κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη της επικάλυψης έχουμε και την παράλληλη δημιουργία διαταραχών και τάσεων εντός του κρυσταλλικού πλέγματος. Επιπρόσθετα κατά την ανάπτυξη της επικάλυψης, οι τάσεις αυτές μπορεί να λειτουργούν και παρεμποδιστικά στην διεύρυνση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και να ευνοούν την ανάπτυξη νέων πυρήνων, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό κρυσταλλιτών μικρότερου μεγέθους. Επίσης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω κατά την ηλεκτροαπόθεση Sn-Ni/TiO_2 , αναπτύσσεται η μετασταθής ένωση NiSn , η οποία δεν εμφανίζεται στο διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων, δηλαδή είναι μια κατάσταση εκτός ισορροπία. Κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας στους 400 για 1 ώρα, η ενέργεια που είχε συσσωρευθεί στο εσωτερικό του κράματος, ως μηχανικό έργο, ελευθερώνεται συντελώντας στην ελάττωση της πυκνότητας των διαταραχών, την μετακίνηση τους σε σταθερότερες θέσεις και κατ'επέκταση και στην διεύρυνση των κρυσταλλιτών (26).

Αυτό δεν ισχύει μόνο για το λουτρό με συγκέντρωση TiO_2 20 g/L υπό την επιβολή παλμικού ρεύματος συχνότητας 10 Hz , για πυκνότητα ρεύματος.

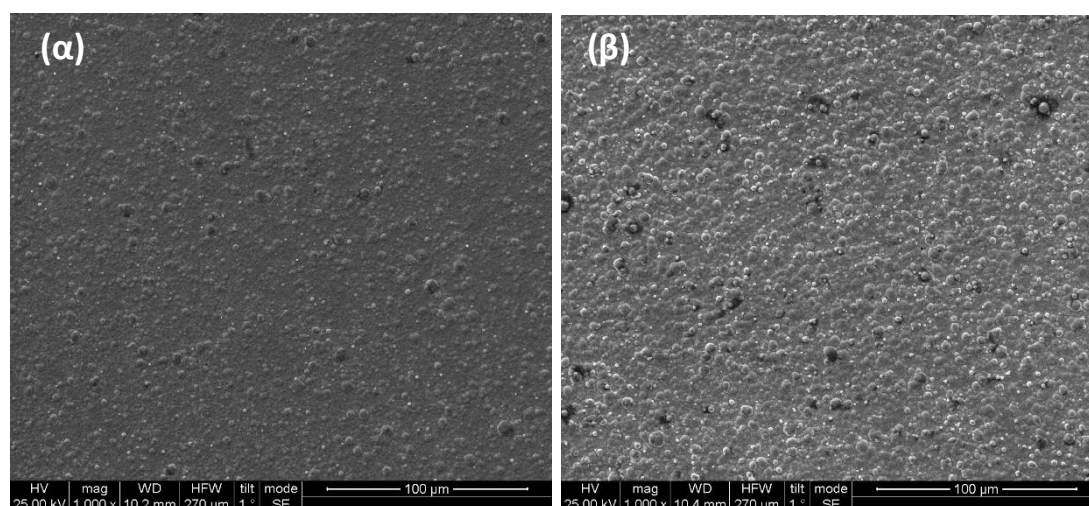
Πίνακας 3.6: Μέσο μέγεθος κόκκων (D nm), σύνθετων αποθεμάτων μετά από θερμική κατεργασία

Δείγμα	J=1A/dm²- 20g/L TiO₂	J=2A/dm²- 20g/L TiO₂	J=1A/dm²- 30g/L TiO₂
DC	44	29	-
10 Hz	-	39	-
100 Hz	47	-	50

4.3. Μορφολογία Σύνθετων Επικαλύψεων

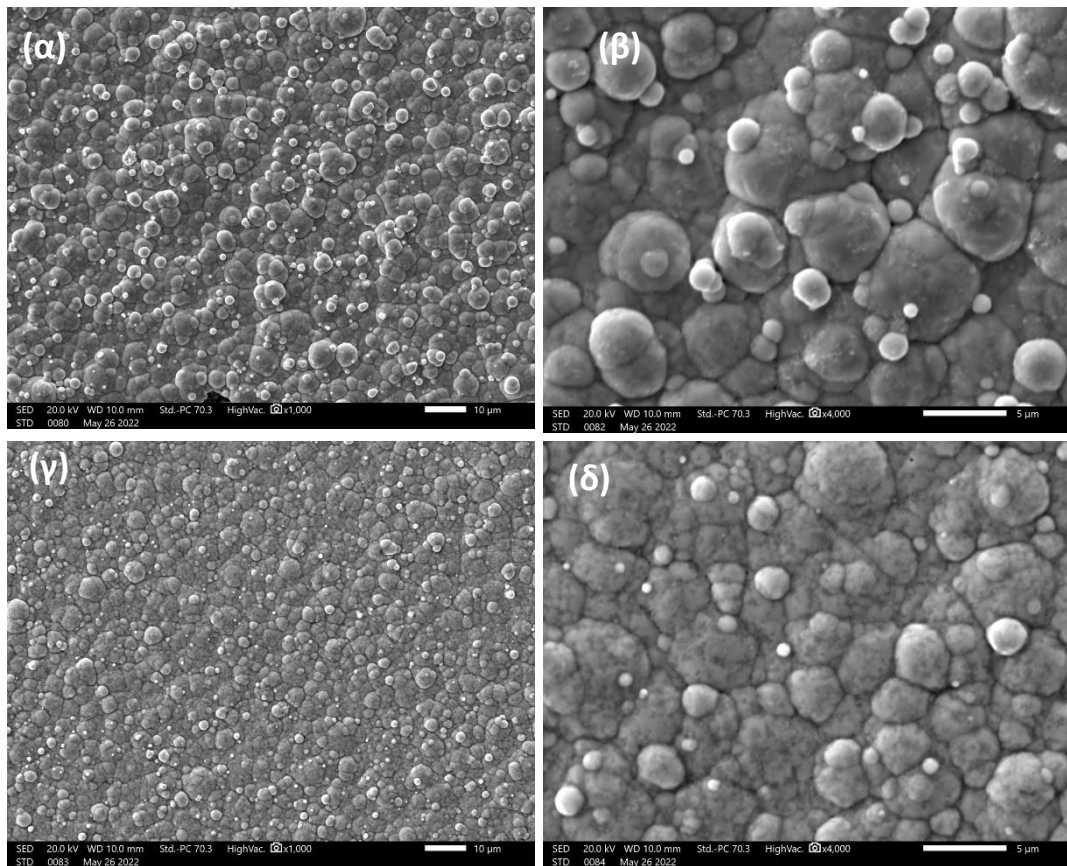
Η μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni με νανο-σωματίδια TiO_2 μελετήθηκε με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης

Η μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων από λουτρό με $20 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ παρουσιάζεται στις παρακάτω εικόνες. Στην εικόνα 4.14.α παρουσιάζεται η μορφολογία της επικάλυψης, παρασκευασμένη από λουτρό με 20g/L TiO_2 σε συνεχές ρεύμα για $J = 1 \text{ A dm}^{-2}$ και στην εικόνα 4.14.β παρουσιάζεται η μορφολογία της επικάλυψης που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά το ποσοστό ενσωμάτωσης TiO_2 , παρασκευασμένη σε παλμικό ρεύμα με συχνότητα ρεύμα 0.1Hz , $J_p = 1 \text{ A dm}^{-2}$.



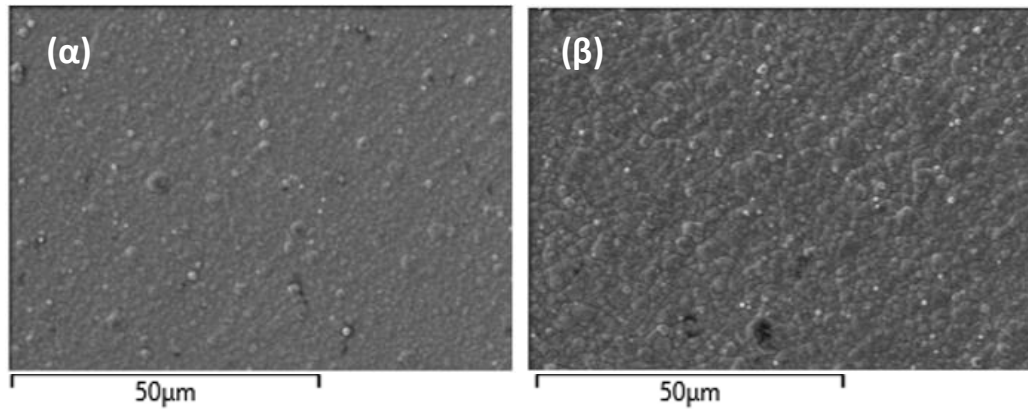
Εικόνα 3.14: Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ $\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$ που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g/L Evonik $\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$, για $J_p=1 \text{ A dm}^{-2}$ (α) DC και(β) PC $0,1\text{Hz}$.

Στην Εικόνα 4.15.α παρουσιάζεται η μορφολογία της επικάλυψης, παρασκευασμένη από λουτρό με 20g/L TiO_2 σε συνεχές ρεύμα για $J = 2 \text{ A dm}^{-2}$, ενώ στην Εικόνα 4.15.β παρουσιάζεται η μορφολογία της επικάλυψης, παρασκευασμένη σε παλμικό ρεύμα με συχνότητα ρεύμα 0.1Hz , $J_p = 2 \text{ A dm}^{-2}$.



Εικόνα 3.15: Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ P₂₅-TiO₂ που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 20 g/L Ενοπικ P₂₅-TiO₂, σε συνθήκες παλμικού ρεύματος για J_p=2 A dm⁻², (α,β) DC και(γ,δ) PC 0,1Hz, μεγέθυνση x1000.

Στην Εικόνα 4.16.α παρουσιάζεται η μορφολογία της επικάλυψης, παρασκευασμένη από λουτρό με 30g/L TiO₂ σε συνεχές ρεύμα για J= 1 A dm⁻², ενώ στην εικόνα 4.16.β παρουσιάζεται η μορφολογία της επικάλυψης, παρασκευασμένη σε παλμικό ρεύμα με συχνότητα ρεύμα 0.1Hz, J_p = 1 A dm⁻²



Εικόνα 3.16: Μικρογραφίες SEM της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων SnNi/ P₂₅-TiO₂ που παρασκευάστηκαν από λουτρό με 30 g/L Evonik P₂₅-TiO₂, σε συνθήκες παλμικού ρεύματος για $J_p=1 \text{ A dm}^{-2}$, (α) DC και (β) PC 100Hz.

Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων με Evonik P25 TiO₂ χαρακτηρίζεται από σφαιροειδείς κόκκους. Οι δομές αυτές είναι σφαιρικές, χωρίς σαφή όρια κόκκων με διαφορετικά μεγέθη κατά μήκος της επιφάνειας και επιφέρουν μια matt όψη στην επικάλυψη. Παρατηρείται μια φαινόμενη κατανομή κόκκων 1-5μm στην επιφάνεια του υλικού.

Η μορφολογία διαφοροποιείται με την αύξηση της συχνότητας των επιβαλλόμενων παλμών, και ειδικά για συχνότητα παλμών 100Hz, οι κόκκοι φαίνεται σαν να έχουν υποστεί κάποια σχετική παραμόρφωση εντός της μήτρας και έχουν χάσει την σφαιρικότητά τους. Η επιφανειακή κατανομή των σφαιρικών σωματιδίων στην επικάλυψη είναι πιο αραιή.

4. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

SnNi

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η επίδραση της σύστασης και της μικροδομής στη μικροσκληρότητα, στην αντοχή στην τριβή, των σύνθετων αποθεμάτων Sn-Ni/νανο-σωματιδίων TiO_2 .

5.1. Μικροσκληρότητα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων που έχουν παρασκευαστεί σε πυκνότητες ρεύματος 1 και 2 A/dm^2 και συγκέντρωσης TiO_2 ίση με 20 και 30 g/L στον ηλεκτρολύτη. Στην συνέχεια, τα δείγματα με τη μεγαλύτερη τιμή μικροσκληρότητας επιλέχθηκαν για να υποστούν θερμική κατεργασία, όπως περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.4. Θερμική Κατεργασία Επικαλύψεων, ώστε να μελετηθεί πώς επηρεάζεται η τιμή της μικροσκληρότητας στα θερμικά κατεργασμένα δείγματα (Πίνακας 5.1).

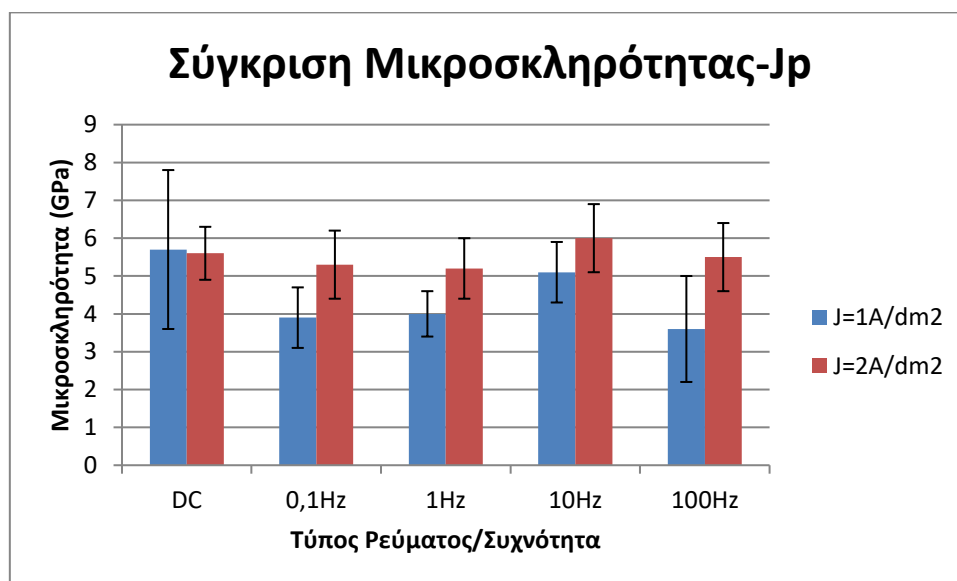
Πίνακας 4.1: Τιμές μικροσκληρότητας (Gra) για πυκνότητα ρεύματος 1 A/dm^2

	$TiO_2=20g/L$ $J=1 A/dm^2$ RDE=0 rpm	$TiO_2=20g/L$ $J=1 A/dm^2$ RDE=600 rpm	$TiO_2=20 g/L$ $J=2A/dm^2$ RDE=0 rpm	$TiO_2=30g/L$ $J=1 A/dm^2$ RDE=600 rpm
DC	$5,7 \pm 2,1$	$5,7 \pm 2,1$	$5,6 \pm 0,7$	$4,3 \pm 0,6$
0,1Hz	$3,9 \pm 0,8$	$3,7 \pm 1,6$	$5,3 \pm 0,9$	$4,1 \pm 0,4$
1Hz	$4 \pm 0,6$	$4,9 \pm 1$	$5,2 \pm 0,8$	$4,8 \pm 0,6$
10Hz	$5,1 \pm 0,8$	$5,1 \pm 0,7$	$6 \pm 0,9$	$7,4 \pm 0,8$
100Hz	$3,6 \pm 1,4$	$5,7 \pm 1,4$	$5,5 \pm 0,9$	$5,5 \pm 1$

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.1 και της Εικόνας 5.1 προκύπτουν τα εξής:

- Παρατηρείται ότι η περιστροφή της καθόδου δεν επηρεάζει την μικροσκληρότητα των επικαλύψεων, με αποτέλεσμα τα αποτελέσματα να είναι παρόμοια. Μόνο για συχνότητα παλμικού ρεύματος 100 Hz επιτυγχάνεται αξιοσημείωτη αύξηση της μικροσκληρότητας όταν περιστρέφεται η κάθοδος με 600 rpm.

- Για συγκέντρωση τιτανίας ίση με 20 g/L στο λουτρό λαμβάνονται καλύτερα αποτελέσματα μικροσκληρότητας υπό την επίδραση συνεχούς ρεύματος, ενώ για συγκέντρωση τιτανίας ίση με 30 g/L στο λουτρό λαμβάνονται καλύτερα αποτελέσματα μικροσκληρότητας υπό την επίδραση παλμικού ρεύματος.
- Η υψηλότερη τιμή μικροσκληρότητας επιτυγχάνεται για συγκέντρωση τιτανίας 30 g/L, περιστροφή της καθόδου με 600 rpm και συχνότητα παλμικού ρεύματος 10 Hz.
- Όπως παρατηρείται δεν υπάρχουν μεγάλες μεταβολές στη μικροσκληρότητα των δειγμάτων για πυκνότητα ρεύματος 2 A/dm² υπό την επιβολή παλμικού και συνεχούς ρεύματος, ενώ η υψηλότερη τιμή επιτυγχάνεται για συχνότητα παλμικού ρεύματος ίση με 10 Hz.



Εικόνα 4.1: Διάγραμμα μικροσκληρότητας σύνθετων επικαλύψεων για 2 λουτρά συγκέντρωσης νανοσωματιδίων TiO₂ 20 g/L, πυκνότητας ρεύματος Jp=1 A/dm² και Jp=2 A/dm², RDE=0 rpm

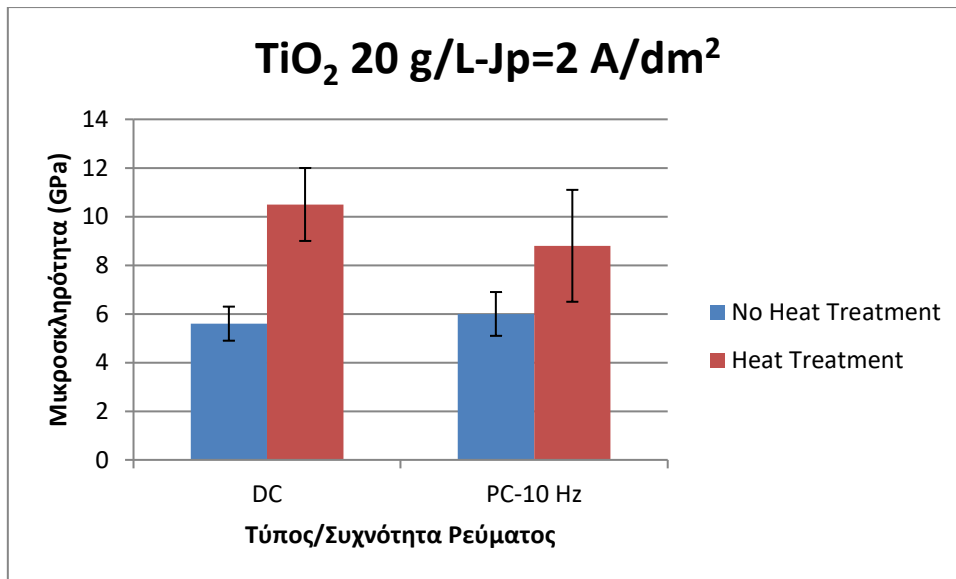
Συνολικά:

- Παρατηρείται ότι για συγκέντρωση νανο-σωματιδίων TiO₂ 20 g/L και πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm², οι υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας λαμβάνονται υπό την επιβολή *συνεχούς ρεύματος*.

- Όταν μεταβάλλεται η συγκέντρωση των νανο-σωματιδίων TiO_2 στο λουτρό λαμβάνονται παρόμοια αποτελέσματα μικροσκληρότητας, επομένως δεν επιδρά στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.
- Για συγκέντρωση νανο-σωματιδίων TiO_2 20 g/L παρουσιάζεται αύξηση της μικροσκληρότητας για πυκνότητα ρεύματος ίση με 2 A/dm^2 , ενώ στην συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος υπάρχει σταθερότητα στις τιμές της μικροσκληρότητας που λαμβάνονται με την επιβολή παλμικού και συνεχούς ρεύματος.
- Για $J=1 \text{ A/dm}^2$ η υψηλότερη τιμή μικροσκληρότητας λαμβάνεται σε συγκέντρωση TiO_2 20 g/L στο λουτρό και υπό την επιβολή συνεχούς ρεύματος (5.7 GPa), ενώ για $J=2 \text{ A/dm}^2$ η υψηλότερη τιμή μικροσκληρότητας λαμβάνεται υπό την επιβολή παλμικού ρεύματος (6.0 GPa), αλλά και οι υπόλοιπες τιμές στην συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος είναι παρόμοιες.

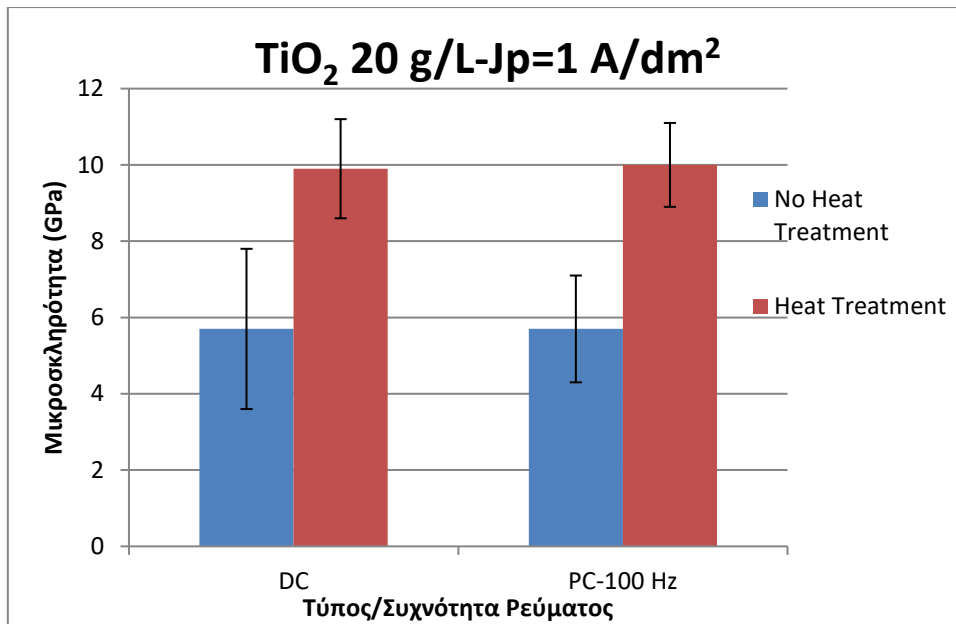
Μετά τη θερμική κατεργασία των δειγμάτων

Μετά τη θερμική κατεργασία των δειγμάτων παρατηρείται αρκετά μεγάλη αύξηση των τιμών της μικροσκληρότητας που σε ορισμένες περιπτώσεις είναι σχεδόν διπλάσιες. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι τιμές της μικροσκληρότητας δειγμάτων πριν και μετά τη θερμική κατεργασία τους.



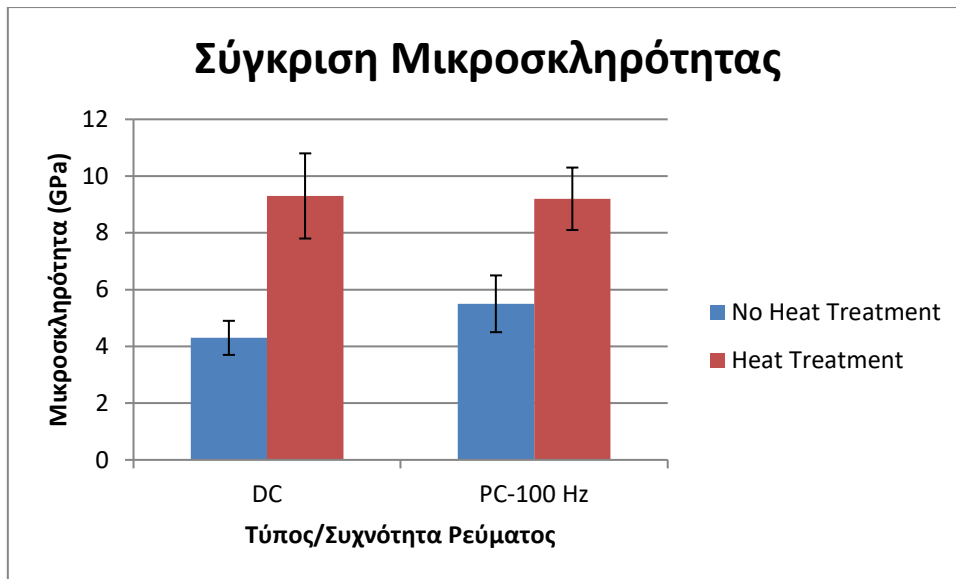
Εικόνα 4.2: Σύγκριση τιμών μικροσκληρότητας δειγμάτων πριν και μετά τη θερμική κατεργασία για πυκνότητα ρεύματος $J_p=2 \text{ A/dm}^2$ και συγκέντρωση $\text{TiO}_2 \text{ 20 g/L}$ στο λουτρό

Στο διάγραμμα της της εικόνας 5.2. απεικονίζονται οι τιμές της μικροσκληρότητας για πυκνότητα ρεύματος J_p ίση με 2 A/dm^2 και συγκέντρωση TiO_2 στο λουτρό ίση με 20 g/L . Όπως φαίνεται στο διάγραμμα υπάρχει σχεδόν διπλάσια αύξηση της μικροσκληρότητας μετά από τη θερμική κατεργασία τόσο του δείγματος από συνεχές ρεύμα όσο και για το δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα.



Εικόνα 4.3: Σύγκριση τιμών μικροσκληρότητας δειγμάτων πριν και μετά την θερμική κατεργασία για πυκνότητα ρεύματος $J_p=1 \text{ A/dm}^2$ και συγκέντρωση TiO_2 20 g/L στο λουτρό

Στο διάγραμμα της Εικόνας 5.3 απεικονίζονται οι τιμές της μικροσκληρότητας για πυκνότητα ρεύματος J_p ίση με 1 A/dm^2 και συγκέντρωση TiO_2 στο λουτρό ίση με 20 g/L. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα υπάρχει αύξηση της μικροσκληρότητας κατά 50% μετά από τη θερμική κατεργασία τόσο του δείγματος από συνεχές ρεύμα όσο και για το δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα.



Εικόνα 4.4: Σύγκριση τιμών μικροσκληρότητας δειγμάτων πριν και μετά την θερμική κατεργασία για πυκνότητα ρεύματος $J_p=1 \text{ A/dm}^2$ και συγκέντρωση TiO_2 30 g/L στο λουτρό

Στο διάγραμμα της Εικόνας 5.4 απεικονίζονται οι τιμές της μικροσκληρότητας για πυκνότητα ρεύματος J_p ίση με 1 A/dm^2 και συγκέντρωση TiO_2 στο λουτρό ίση με 30 g/L. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα υπάρχει αύξηση της μικροσκληρότητας κατά 50% μετά από τη θερμική κατεργασία τόσο του δείγματος υπό συνεχές ρεύμα όσο και για το δείγμα που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα.

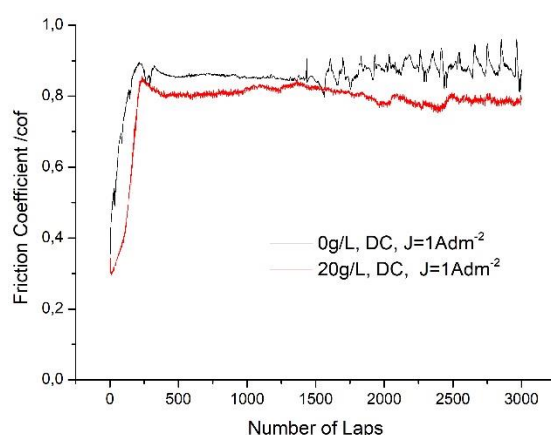
Συνολικά, μετά τη θερμική κατεργασία η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων βελτιώνεται σημαντικά, σχεδόν διπλασιάζεται, λόγω της κατακρήμνισης των ενδομεταλλικών φάσεων εντός της μεταλλικής μήτρας. Η μεγαλύτερη τιμή λαμβάνεται για πυκνότητα ρεύματος J_p ίση με 2 A/dm^2 και συγκέντρωση TiO_2 στο λουτρό ίση με 20 g/L υπό την επιβολή συνεχούς ρεύματος (10.5 GPa).

5.2. Τριβολογική συμπεριφορά σύνθετων αποθεμάτων

Σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni με νανοσωματίδια TiO_2 παρασκευάστηκαν υπό καθεστώς συνεχούς και παλμικού ρεύματος, $J=1\text{A}/\text{dm}^2$ και $J=2\text{A}/\text{dm}^2$, ενώ η συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό ήταν 20 και 30 gL^{-1} και όλα τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε τριβολογικές δοκιμές για τον προσδιορισμό της τιμής του συντελεστή τριβής ολίσθησης. Οι πειραματικές μετρήσεις σε συνθήκες τριβής ολίσθησης, απουσία λιπαντικού μέσου, πραγματοποιήθηκαν με τη συσκευή CSEM, τύπου ball-on-disc, και διατηρήθηκαν σταθερές για όλα τα υπό εξέταση δοκίμια.

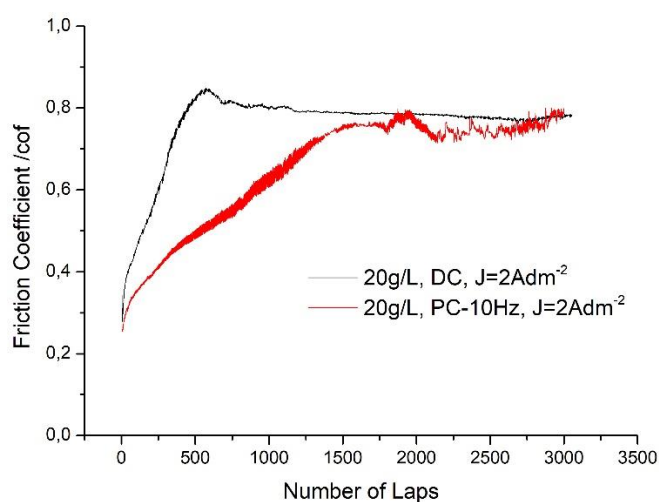
Στα παρακάτω διαγράμματα περιγράφεται η μεταβολή του συντελεστή τριβής ολίσθησης σε συνάρτηση με τους κύκλους ολίσθησης για τις επικαλύψεις. Ο συντελεστής τριβής ολίσθησης έχει υπολογισθεί μέσω αυτόματης καταγραφής από τη συσκευή ball-on-disc.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα της εικόνας 5.5 φαίνεται ότι για λίγους κύκλους φόρτισης η τιμή του συντελεστή τριβής ολίσθησης για το απλό απόθεμα είναι μεγαλύτερη από του σύνθετου αποθέματος, ενώ μετά τους 250 κύκλους φόρτισης η τιμή των δυο αποθεμάτων είναι πρακτικά ίδια. Η τιμή του μ στην ισορροπία είναι περίπου 0.85 ± 0.25 και 0.9 ± 0.5 για το σύνθετο και το απλό απόθεμα, αντίστοιχα.



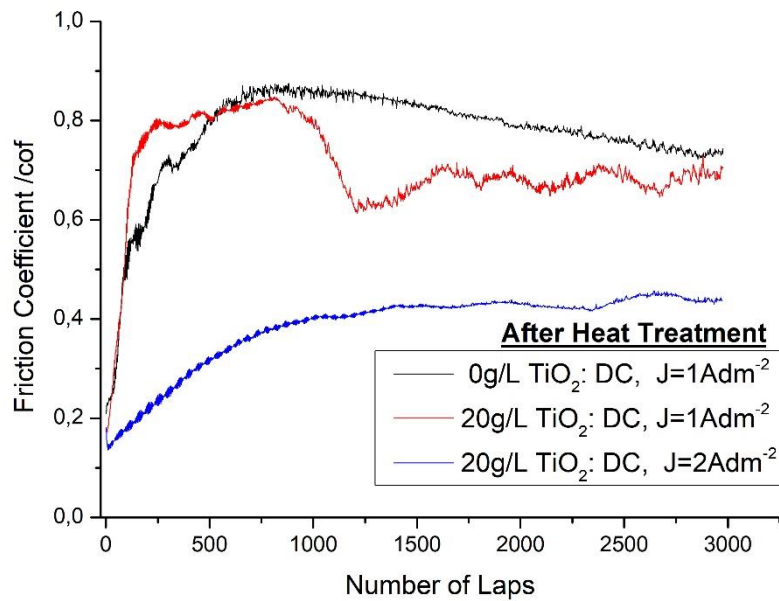
Εικόνα 4.5: Μεταβολή του συντελεστή τριβής για απλό και σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και πυκνότητα ρεύματος $J=1\text{ A}/\text{dm}^2$

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα της εικόνας 5.6 φαίνεται ότι για λίγους κύκλους φόρτισης (<1000) η τιμή του συντελεστή τριβής ολίσθησης για το σύνθετο απόθεμα που έχει παρασκευαστεί σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος είναι μεγαλύτερη από του αντίστοιχου υπό συνθήκες παλμικού ρεύματος, ενώ μετά τους 1000 κύκλους φόρτισης η τιμή του συντελεστή ξηρής ολίσθησης των δυο αποθεμάτων είναι πρακτικά ίδια. Η τιμή του μ στην ισορροπία είναι περίπου 0.8. Επομένως για πυκνότητα ρεύματος ίση με 2 A/dm^2 η τιμή του συντελεστή τριβής ολίσθησης είναι μικρότερη σε σχέση με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με πυκνότητα ρεύματος 1 A/dm^2 (όπως φαίνεται στην εικόνα 5.2.).



Εικόνα 4.6: Μεταβολή συντελεστή τριβής για τις σύνθετες επικαλύψεις σε συχνότητα ρεύματος $J_p=2 \text{ A/dm}^2$

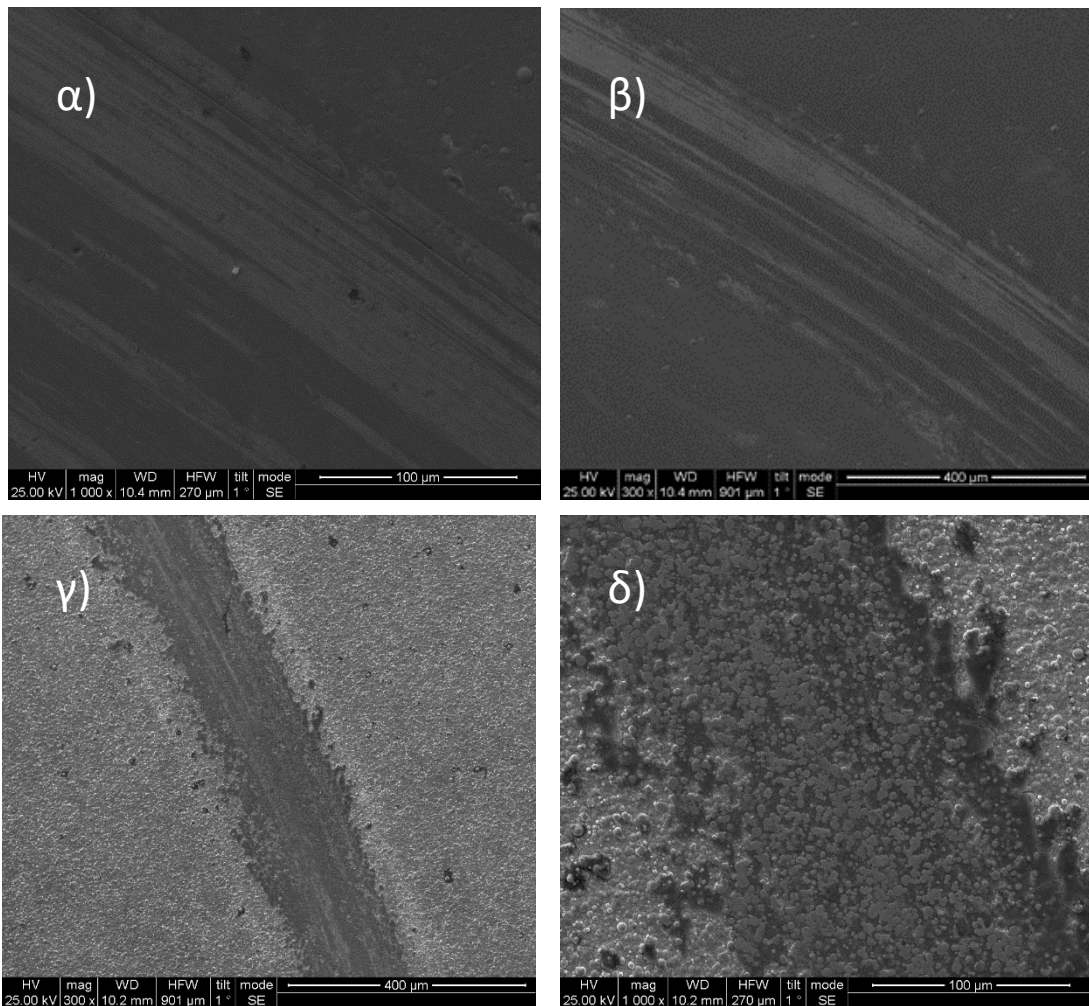
Στο διάγραμμα της εικόνας 5.7. παρουσιάζεται συγκριτικά η επίδραση της θερμικής κατεργασίας ($400 \text{ }^\circ\text{C}$ για 1h σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar) στον συντελεστή τριβής των επικαλύψεων με τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες.



Εικόνα 4.7: Μεταβολή της τιμής του συντελεστή τριβής ολίσθησης συναρτήσει των κύκλων ολίσθησης για σύνθετες επικαλύψεις μετά από θερμική κατεργασία στους 400 °C για 1h σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar.

Στο διάγραμμα της εικόνας 5.7 παρατηρούνται τρεις καμπύλες. Για την καμπύλη με το μαύρο χρώμα, η οποία αντιστοιχεί σε σύνθετο απόθεμα συγκέντρωσης TiO₂ 20 g/L στο λουτρό και πυκνότητας ρεύματος 2 A/dm², παρατηρείται η μεγαλύτερη τιμή για τον συντελεστή τριβής ολίσθησης (μ περίπου ίσο με 0.8). Η καμπύλη με το κόκκινο χρώμα η οποία αντιστοιχεί σε σύνθετο απόθεμα συγκέντρωσης TiO₂ 20 g/L στο λουτρό και πυκνότητας ρεύματος 1 A/dm² παρουσιάζει πτώση του συντελεστή τριβής ολίσθησης στους 1250 κύκλους ολίσθησης και ο συντελεστής ολίσθησης υπολογίζεται ίσος με 0.7, ενώ το καθαρό απόθεμα έχει τον μικρότερο συντελεστή τριβής ολίσθησης περίπου ίσο με 0.4.

Μετά τις τριβολογικές δοκιμές, ακολούθησε οπτική παρατήρηση του ίχνους φθοράς τριβής σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), για απλό και σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και πυκνότητα ρεύματος J=1 A/dm² (Εικόνα 5.8).



Εικόνα 4.8: Μορφολογία ίχνους φθοράς επιφάνειας α, β)απλού αποθέματος Sn-Ni και γ, δ) σύνθετης επικάλυψης Sn-Ni/TiO₂ σε μεγέθυνση x300x και x1000.

Μελέτη της Εικόνας 5.8 οδηγεί στις εξής παρατηρήσεις που αφορούν τις απλές επικαλύψεων Sn-Ni:

Οι πίστες τριβής εμφανίζουν ρωγμές κάθετες στη διεύθυνση της κίνησης του αντίπλου σώματος καθώς και ορισμένες γραμμές εκτριβής παράλληλες προς τη διεύθυνση της κίνησης, τυπικό παράδειγμα του μηχανισμού φθοράς εκτριβής (abrasive wear).

Υπάρχει ένα στρώμα που αποτελείται από προϊόντα εκτριβής και το οποίο σχηματίζεται τόσο στην επιφάνεια ολίσθησης όσο και εντός της πίστας τριβής(Εικόνα 5.8 (α, β)). Το στρώμα αυτό περιέχει υλικό που μεταφέρεται από το αντίπαλο σώμα

δηλαδή τη μπάλα 100Cr6 κατά τη διάρκεια των κύκλων ολισθήσεως, καθώς και τα μεταλλικά οξειδία που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής.

Σχετικά με την τριβολογική μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/νανο-TiO₂ :

Η πίστα τριβής του αποθέματος εμφανίζει χαραγές εκτριβής παράλληλες με τη φορά κίνησης του αντίπαλου σώματος (σφαίρα 100Cr6), γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη φθοράς εκτριβής (*abrasive wear*) με μηχανισμούς μικρο-άρωσης και μικρο-στίλβωσης. Στα πλαϊνά της πίστας υπάρχει ομοιογενής συσσώρευση προϊόντων εκτριβής, που προέρχεται από το υλικό που μεταφέρεται από τη μπάλα 100Cr6 κατά τη διάρκεια των κύκλων ολισθήσεως, καθώς και από τα μεταλλικά οξειδία που δημιουργούνται.

Και στα δυο δείγματα έγινε στοιχειακή ανάλυση και διαπιστώθηκε πως οι πιο σκούρες περιοχές παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό σε οξυγόνο, δηλαδή πιο έντονη οξείδωση, ενώ η μικρή ποσότητα Fe που ανιχνεύθηκε προέρχεται από το αντίπαλο σώμα.

Συνολικά, από τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνεται ότι έχουμε βελτιωμένες τιμές συντελεστή τριβής ολίσθησης για πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm². Δεν υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις στην τριβή υπό συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος, ενώ τα σύνθετα αποθέματα έχουν μεγαλύτερες τιμές συντελεστή τριβής, επομένως η αντίσταση στην τριβή συνδέεται και με την παρουσία νανο-σωματιδίων TiO₂ στο απόθεμα. Η θερμική κατεργασία των δειγμάτων δεν επηρεάζει σημαντικά τον συντελεστή τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων.

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε ηλεκτρολυτική σύνθεση σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Sn-Ni ενσωματωμένων με νανοσωματίδια TiO_2 , με την εφαρμογή τόσο συνεχούς (DC) όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PC) καθώς και μεταβάλλοντας τις συνθήκες περιστροφής της καθόδου, την εφαρμοζόμενη τιμή πυκνότητας ρεύματος καθώς και την περιεκτικότητα νανοσωματιδίων στο λουτρό. Πραγματοποιήθηκε μελέτη της σύστασης, της δομής και της μορφολογίας των επικαλύψεων. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της θερμικής κατεργασίας στις δομικές και μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων.

- Στα διαγράμματα XRD όλες οι σύνθετες επικαλύψεις εμφανίζουν την κύρια κορυφή πρίθλασης στις $2\theta=43,6^\circ$ για όλες τις επιβαλλόμενες συνθήκες, η οποία αντιστοιχεί στη μετασταθή ένωση $NiSn$. Επιπλέον, εμφανίζεται με μικρότερη ένταση και μια δεύτερη κορυφή στις $2\theta=30^\circ$ που αντιστοιχεί, επίσης, στην μετασταθή ένωση $NiSn$ (27).
- Στο σύνολο τους οι σύνθετες επικαλύψεις που μελετήθηκαν μπορούν να χαρακτηριστούν ως νανοκρυσταλλικές.
- Η περιστροφή της καθόδου κατά την ανάπτυξη της επικάλυψης για $J=1 \text{ A/dm}^2$ δεν προκαλεί ιδιαίτερη μεταβολή στην κρυσταλλική δομή, αλλά ούτε και στο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των επικαλύψεων.
- Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος δεν έχει θετική επίδραση στο μέγεθος των κρυσταλλιτών.
- Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων χαρακτηρίζεται από σφαιροειδείς κόκκους. Οι δομές αυτές είναι σφαιρικές, χωρίς σαφή όρια κόκκων με διαφορετικά μεγέθη κατά μήκος της επιφάνειας και επιφέρουν μια *matt* όψη στην επικάλυψη.
- Συνολικά, μετά τη θερμική κατεργασία η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων βελτιώνεται σημαντικά, σχεδόν διπλασιάζεται. Η μεγαλύτερη τιμή λαμβάνεται για πυκνότητα ρεύματος J_p ίση με 2 A/dm^2 και συγκέντρωση TiO_2 στο λουτρό ίση με 20 g/L υπό την επιβολή συνεχούς ρεύματος (10.5 GPa), ενώ

στις ίδιες συνθήκες η μικροσκληρότητα του δείγματος που παρασκευάστηκε με παλμικό ρεύμα δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή.

- Παρατηρούνται βελτιωμένες τιμές συντελεστή τριβής ολίσθησης για πυκνότητα ρεύματος ίση με 1 A/dm^2 , ενώ δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές στην τριβή υπό συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος.
- Τα σύνθετα αποθέματα έχουν μεγαλύτερες τιμές συντελεστή τριβής, επομένως η αντίσταση στην τριβή συνδέεται και με την παρουσία νανο-σωματιδίων TiO_2 στο απόθεμα, ενώ η θερμική κατεργασία των επικαλύψεων δεν επηρεάζει σημαντικά τον συντελεστή τριβής ολίσθησης των επικαλύψεων, αλλά γενικά διπλασιάζει τη τιμή της μικροσκληρότητας.

6. Προτάσεις-Προοπτικές

Για την παρούσα έρευνα προτείνεται η συνέχιση της μελέτης των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων Sn-Ni/νανο-TiO₂ μετά από θερμική κατεργασία, σε σχέση με τις μηχανικές ιδιότητες, άλλα σε επίπεδο νανο-κλίμακας (nanoidentation), όσο και η μελέτη τους στις φωτο-επαγόμενες ιδιότητες, καθώς η μεταβολή των δομικών χαρακτηριστικών των επικαλύψεων μετά από θερμική κατεργασία μπορεί να επηρεάσει και τις ιδιότητες αυτές.

Επιπρόσθετα, η επίδραση της θερμικής κατεργασίας στην εφαρμογή τροποποιημένων νανο-σωματιδίων τιτανίας σε μήτρα κασσιτέρου-νικελίου, θα είχε ενδιαφέρουσα προοπτική όσον αφορά τις χημικές, μηχανικές και φωτο-επαγόμενες ιδιότητες των πρωτότυπων αυτών επικαλύψεων με ακτινοβολήση daylight (φωτός ημέρας) ή και λαμπτήρων εσωτερικών χώρων.

7. Βιβλιογραφία

1. **Madhusoodhanan Geethakumari Akhil, Ballambettu Chandrasekhara Pai.** Liquid Phase Processing of Metal Matrix Composites, *Encyclopedia of Materials: Composites*, 2021, 1: 160-172 .
2. **B.V.Kuznetsova, T.N.Vorobyovab, V.P.Glibin.** A Comparative Study of Tin-Nickel Alloys Obtained by Electroplating and Casting,. *Metal Finishing*. 2013, 111, Issue 3: 38-41.
3. **Yan Wang, Yiming He, Qinghua Lai, Maohong Fan.** Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. *J Environ Sci (China)* 2014, 26(11):2139-77
4. **Eleni Rosolymou, Stella Spanou, Caterina Zanella, Dimitris S. Tsoukleris, Susanne Köhler, Peter Leisner, Evangelia A. Pavlatou.** Electrodeposition of Photocatalytic Sn–Ni Matrix Composite Coatings Embedded with Doped TiO₂ particles. *Coatings* 2020, 10: 775.
5. **Ε. Ροσολύμου.** Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδιων TiO₂ σε μήτρα Sn-Ni, Μεταπτυχιακή Εργασία ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών, ΕΜΠ, 2014.
6. **M.Paunovic, M.Schlesinger.** *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, The Electrochemical Society Series, 2nd edition, Willey,2006
7. **Sung Sakong, Jun Huang, Michael Eikerling, Axel Groß.** The structure of the electric double layer: Atomistic versus continuum approaches. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2022, 33: 100953
8. **Ahmad, Zaki.** Corrosion Kinetics. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, 2006. Elsevier, pg 57-119.
9. **Wang, Joseph.** *Analytical Electrochemistry*. NY: John Wiley and Sons,INC, 2001.
10. **L.Antropov.** *Theoretical Electrochemistry*. Moscow: Mir Publishers, 1977.
11. **Sungen, Bengt.** Electrochemistry and thermodynamics. in book *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*. 2019, Elsevier, pg 15-36.

12. **Staikov, G.** ELECTROCHEMICAL THEORY | Electrocrystalization. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. 2009.
13. **K. Dhanapal, V. Narayanan, A. Stephen.** Influence of Sn on the magnetic ordering of Ni-Sn alloy synthesized using chemical reduction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 406: 103-109.
14. **J.A. JAEN, M.L. VARSANYI, H. CSONTOS and A, VERTES.** *Phase composition of tin-nickel electrodeposited alloys*. 1991, *Hyperfine Interactions*, 66: 101–104
15. **Liana Anicai, Aurora Petica, Stefania Costovic, Paula Prioteasa, Teodor Visan.** Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids—Evaluation of corrosion behavior. 2013, *Electrochimica Acta*, 114: 868-877.
16. **Humberto Jiménez, Linda Gilb, Mariana H.Staiac, Eli Saúl Puchi-Cabrera.** Effect of deposition parameters on adhesion, hardness and wear resistance of Sn–Ni electrolytic coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(10): 2072-2079.
17. **Mehmet Uysal, Tugrul Cetinkaya, Ahmet Alp, Hatem Akbulut.** Fabrication of Sn–Ni/MWCNT composite coating for Li-ion batteries by pulse electrodeposition: Effects of duty cycle. *Applied Surface Science*, 2014, 334: 80-86.
18. **Mehmet Uysal, Tugrul Cetinkaya, Ahmet Alp, Hatem Akbul.** Active and inactive buffering effect on the electrochemical behavior of Sn-Ni/MWCNT composite anodes prepared by pulse electrodeposition for lithium_ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 645: 235-242.
19. **M., Ohring.** *Engineering Materials Science*, Academic Press, 1995.
20. **Ricardo Casati, Maurizio Vedani.** Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review. *Metals* 2014, 4(1): 65-83.
21. **A. Hovestad, L. J. J. Janssen.** Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. *Appl. Electroch.* 1995.25: 519–527.

22. **C.T.J.Low, R.G.A Wills, F.C Walsh.** Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surf. Coat. Technol.* 2006. 201 (1-2): 371-383.
23. **Q.F Dong, C.Z Wub, M.G Jina, Z.C Huanga, M.S Zhenga, J.K Youa, Z.G Lin.** Preparation and performance of nickel–tin alloys used as anodes for lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, 2004, 167(1–2): 49-54.
24. **Mir Saman Safavi, Ali Rasooli.** Ni-P-TiO₂ nanocomposite coatings with uniformly dispersed Ni₃Ti intermetallics: Effects of current density and post heat treatment. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 372: 252-259.
25. **Mohd Hasan Mujahida, Tarun Kumar Upadhyaya, Fahad Khan, Pratibha Pandey, Moon Nyeo Park, Amit Baran Sharangi, Mohd Saeed, Vijay J. Upadhye, Bongle Kim.** Metallic and metal oxide-derived nanohybrid as a tool for biomedical applications. *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2022, 155: 113791.
26. **Kazuya Nakata, Akira Fujishima.** TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012,13 (2): 169-189.
27. **M. Mehrvar, W. A. Anderson, M. Moo-Young.** Comparison of the photoactivities of two commercial titanium dioxide powders in the degradation of 1,4-dioxane. *International Journal of Photoenergy*. 2002, 4: 140-146.
28. **E. P. Georgiou, T. Van der Donck & J.-P. Celis,** *Electrodeposition and structural characteristics of intermetallic nickel-tin based coatings*, *Transactions of the IMF*, 2017, 95: 301-307.
29. **Χρυσουλάκης, Γιάννης Δ., Παντελής, Δημήτρης Ι.** *Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*. Αθήνα : Παπασωτηρίου, 2014.
30. **J. W. CUTIIBERTSON AND N. PARKINSON, H. P. ROOKSB,** *Electrodeposition of Tin-Nickel Alloy Plate from Chloride-Fluoride Electrolytes*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1953, 100: 107-119.

31. **Watanabe, T.** *Nano-Plating*, Elsevier, 2004., pg. 176-182, 630–640.
32. **P.L. Cavallotti, L. Nobili, A. Vicenzo.** Phase structure of electrodeposited alloys. 2005, *Electrochimica Acta* , 50: 4557–4565.
33. **Χρυσουλάκης, Γιάννης Δ., Παντελής, Δημήτρης Ι.** *Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*. Αθήνα, Παπασωτηρίου, 1996.
34. **M. CLARKE, S. C. BRITTON.** Passivity of electrodeposited tin-nickel alloy and other intermetallic tin compounds. *Corrosion Science*,. 1963, 3: 201-207.