



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ (I)
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



**ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΕΣ ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΗΤΡΑΣ
ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΜΕ ΣΥΝΑΠΟΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ
ΑΝΘΡΑΚΑ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ ΠΑΠΑΧΡΗΣΤΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε.Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ

Οκτώβριος, 2023



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING
DEPARTMENT OF CHEMICAL SCIENCES (I)
GENERAL CHEMISTRY LABORATORY



NANOSTRUCTURED NICKEL MATRIX COMPOSITE COATINGS CO-DEPOSITED WITH CNTs

DIPLOMA THESIS

ANASTASIOS PAPACHRISTOU

SUPERVISOR:

E.A. PAVLATOU

Professor NTUA

ATHENS

October, 2023

Περίληψη

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση αποτελεί μια διαδεδομένη μέθοδο για την παραγωγή μεταλλικών, κραματικών, και σύνθετων/νανοσυνθετικών επικαλύψεων. Στην παρασκευή νανοσυνθετικών επικαλύψεων με ενσωμάτωση στερεών σωματιδίων σε μεταλλικές μήτρες, παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητές τους, ειδικά όταν χρησιμοποιείται παλμικό ρεύμα (PC). Η συχνότητα των παλμών παίζει σημαντικό ρόλο στη μορφολογία, τη δομή, και τις μηχανικές ιδιότητες των αποθεμάτων.

Το παρόν έργο επικεντρώνεται στην απόθεση νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$) χρησιμοποιώντας τόσο συνεχές όσο και παλμικό ρεύμα (με εύρος παλμών 0.1-1000 Hz) και προσθέτοντας οργανικές ουσίες στο λουτρό απόθεσης. Η απόθεση πραγματοποιήθηκε σε ορείχαλκο κυλινδρικής μορφής που περιστρεφόταν. Για να επιτευχθεί ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωλήνων άνθρακα στη μεταλλική μήτρα, προστέθηκαν *ταυτόχρονα* πρόσθετες ουσίες όπως το ανιονικό SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) και η κατιονική επιφανειοδραστική ουσία CTAB (Cetyl Trimethylammonium Bromide) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Επίσης, παρασκευάστηκαν αποθέματα καθαρού νικελίου υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες για σύγκριση με τα σύνθετα αποθέματα. Στη διπλωματική εργασία μελετήθηκε η επίδραση του ρεύματος (συνεχούς ή παλμικού) και της *ταυτόχρονης* προσθήκης πρόσθετων ουσιών στη μορφολογία της επιφάνειας, τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, το μέγεθος των κρυσταλλιτών, τη σκληρότητα, και την αντοχή στην τριβή ολίσθησης.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν περιλάμβαναν την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDS) για τη μελέτη της μορφολογίας και σύστασης των επικαλύψεων, την ακτινοκρυσταλλογραφική ανάλυση XRD για τον προσδιορισμό του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού, και τη μέθοδο Vickers για τη μέτρηση της μικροσκληρότητας. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν τριβολογικές δοκιμές χωρίς χρήση λιπαντικού σε τριβόμετρο τύπου μπίλιας/δίσκου. Τέλος, η Φασματοσκοπία micro-Raman χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της σύστασης της σκόνης των νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$) και των σύνθετων επικαλύψεων. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσθήκη των πρόσθετων SDS και CTAB στο ηλεκτρολυτικό λουτρό οδηγεί σε πιο ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωλήνων άνθρακα στη μεταλλική μήτρα νικελίου. Η παρουσία των σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ αυξάνει την μικροσκληρότητα κατά 23,01%. Τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν χαμηλότερο συντελεστή τριβής.

Λέξεις κλειδιά: ηλεκτροαπόθεση, MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$, νανοσωλήνες άνθρακα, πρόσθετα, SDS, CTAB, σύνθετες επικαλύψεις, δομή, μικροσκληρότητα, αντοχή στην τριβή

Abstract

Electroplating is a widespread method for the production of metallic, alloy, and composite/nanocomposite coatings. In the preparation of nano-synthetic coatings by incorporating solid particles into metal matrices, significant changes in their properties are observed, especially when pulsed current (PC) is used. Pulse frequency plays an important role in the morphology, structure, and mechanical properties of stocks.

The present work focuses on the deposition of carbon nanotubes (MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$) using both direct and pulsed current (with a pulse width of 0.1-1000 Hz) and adding organic substances to the deposition bath. The deposition was carried out in brass of cylindrical form which was rotated. To achieve a uniform distribution of carbon nanotubes in the metal matrix, additives such as the anionic SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) and the cationic surfactant CTAB (Cetyl Trimethylammonium Bromide) were added to the electrolytic bath. Also, pure nickel stocks were prepared under the same experimental conditions for comparison with the composite stocks. In this diploma thesis the effect of current (continuous or pulsed) and additive addition on surface morphology, crystallographic orientation, crystallite size, hardness, and sliding friction resistance were investigated.

The methods used included Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS) to study the morphology and composition of the coatings, X-ray crystallographic XRD analysis to determine the crystallographic orientation, and the Vickers method to measure the microhardness. In addition, tribological tests were performed without the use of lubricant in a ball/disc type tribometer. Finally, Micro Raman Spectroscopy was used to determine the powder composition of carbon nanotubes (MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$) and composite coatings. The results show that the addition of SDS and CTAB additives to the electrolytic bath leads to a more uniform distribution of carbon nanotubes in the nickel metal matrix. The presence of MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ particles increases the microhardness by 23,01%. The composite stocks prepared show a lower coefficient of friction.

Keywords: electrodeposition, MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$, carbon nanotubes, additives, SDS, CTAB, composite coatings, structure, microhardness, wear tests.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε το ακαδημαϊκό έτος 2022–2023, στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, στο τμήμα Χημικών Μηχανικών. Συγκεκριμένα, η πειραματική διαδικασία έγινε στο εργαστήριο Γενικής Χημείας.

Η ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς τη βοήθεια και τη στήριξη της επιβλέπουσας καθηγήτριας, κ. Ευαγγελίας Παυλάτου. Θα ήθελα να την ευχαριστήσω θερμά για την εμπιστοσύνη της με την ανάθεση του θέματος και τη διαρκή καθοδήγησή της.

Συγχρόνως, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την PhD(c) Μαριάννα Γάτου από το Εργαστήριο Γενικής Χημείας, για τη στήριξη και τη βοήθειά της σε κάθε μου βήμα για την εκπόνηση της εργασίας, τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε για να μου δώσει σημαντικά στοιχεία και εξηγήσεις πάνω στο θέμα.

Τέλος, δε θα μπορούσα να μην αναφέρω τους γονείς μου και τα αδέρφια μου, στους οποίους οφείλω όλη τη διαδρομή των σπουδών μου μέχρι σήμερα και τους φίλους μου, που ήταν δίπλα μου σε κάθε βήμα αυτής της διαδρομής.

Περιεχόμενα

October, 2023	ii
Περίληψη	iii
Abstract	iv
Ευχαριστίες	v
Κατάλογος εικόνων	ix
Κατάλογος πινάκων	xiii
Κεφάλαιο 1^ο:	14
Θεωρητικό μέρος	14
1.1. Ορισμός και εφαρμογές.....	14
1.2. Τεχνικές μεταλλικών επικαλύψεων.....	15
1.2.1. Φυσική απόθεση από αέρια φάση - Physical Vapor Deposition (PVD)	15
1.2.2. Χημική απόθεση από αέρια φάση – Chemical Vapor Deposition (CVD)	16
1.2.3. Τεχνικές ψεκασμού	17
1.2.4 Επίστρωση sol-gel.....	20
1.2.5. Επικάλυψη με μικρό-τόξο οξείδωσης (Micro-Arc Oxidation-MAO)	21
1.2.6. Επικάλυψη ηλεκτρολυτική εναπόθεση - Electrolytic Deposition (ELD) Coating	22
1.2.7. Επικάλυψη ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης - Electrophoretic Deposition (EPD) Coating	23
1.2.8. Επιμετάλλωση με ηλεκτροαπόθεση	23
1.3 Ηλεκτροαπόθεση.....	24
1.3.1. Επίδραση της διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη στη διεργασία απόθεσης ..	26
1.3.2. Φαινόμενα μεταφοράς.....	27
1.3.3. Υπέρταση.....	29
1.3.4. Ηλεκτροκρυστάλλωση	30
1.4. Νικέλιο	32
1.4.1. Ιστορία νικελίου	32
1.4.2. Γενικές ιδιότητες του νικελίου	33
1.5. Σύνθετα υλικά	35
1.6 Νανοσωλήνες άνθρακα	36
1.6.1. Ιστορία και βασικά στοιχεία.....	36
1.6.2. Δομή, κατηγορίες και ιδιότητες.....	37
1.6.3. Τρόποι παρασκευής.....	40
1.6.4. Εφαρμογές.....	41
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1 ^ο).....	43
Κεφάλαιο 2^ο:	46

Βιβλιογραφική ανασκόπηση	46
2.1. Παλμική ηλεκτροαπόθεση επιστρώσεων χαλκού-ψευδάργυρου από αλκαλικό λουτρό	46
2.2. Σύνθετες επιμεταλώσεις Sn-Ni/MWCNTs σε πυροφωσφορικό λουτρό	47
2.3. Σύνθεση σύνθετων επικαλύψεων Ni/MoSe ₂ ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs).....	49
2.4. Σύνθεση επιστρώσεων Cu-Ni και Cu-Ni-MWCNTs με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs)	50
2.5. Μέθοδος της ηλεκτροαπόθεσης για την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Ni-Gd ₂ O ₃	52
2.6. Ηλεκτροχημική συναπόθεση σύνθετου στρώματος νανοσωλήνων άνθρακα/Ni	54
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2°).....	56
Κεφάλαιο 3°:	57
Πειραματικό μέρος	57
3.1. Πειραματική διάταξη.....	57
3.2. Συνθήκες παρασκευής καθαρών αποθεμάτων Νικελίου και σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-μAl ₂ O ₃	58
3.2.1. Προετοιμασία υποστρώματος.....	59
3.2.2. Ηλεκτρολυτικό λουτρό.....	59
3.2.3. Συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.....	60
3.2.4. Ενισχυτικό μέσο σύνθετων επικαλύψεων	62
3.2.5. Επιφανειοδραστικές ουσίες	63
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3°).....	65
Κεφάλαιο 4°:	66
Μελέτη συναπόθεσης Ni/CNTs	66
4.1. Μέθοδοι χαρακτηρισμού αποθεμάτων	66
4.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	66
4.2.1. Θεωρία – Νόμος Bragg	66
4.2.2. Οργανολογία της περίθλασης των ακτίνων X.....	67
4.2.3. Προσδιορισμός της ποιότητας του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων νικελίου.....	69
4.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματομέτρο Ενεργειακής Διασποράς (SEM-EDAX).....	72
4.3.1. Θεωρητικό μέρος.....	72
4.3.2. Οργανολογία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης	74
4.4. Φασματοσκοπία micro-Raman.....	76
4.4.1. Θεωρία - Σκέδαση Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes	76
4.4.2. Οργανολογία.....	78

4.5. Μικροσκληρομέτρηση	80
4.6. Τριβολογική μελέτη με χρήση της συσκευής τύπου ball on disc	82
4.6.1. Θεωρία: Τριβή – Μηχανισμοί Φθοράς	82
4.6.2. Τριβόμετρο τύπου ball-on-disk	83
4.7. Όργανο τραχύτητας	84
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4 ^ο)	85
Κεφάλαιο 5^ο:	86
Μελέτη των Επικαλύψεων Ni/MWCNTs-μAl₂O₃	86
5.1. Καθοδική σάρωση λουτρού	86
5.2. Μελέτη της κρυσταλλικότητας των επικαλύψεων	87
5.3. Επίδραση της συχνότητας παλμών στη μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων	93
5.4. Ταυτοποίηση ενσωμάτωσης των σωματιδίων MWCNTs-μAl ₂ O ₃ στην μεταλλική μήτρα μέσω της φασματοσκοπίας micro-Raman	95
5.5. Μικροσκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων	96
5.6. Τριβολογική μελέτη των σύνθετων αποθεμάτων	97
5.7. Μελέτη τραχύτητας επιφάνειας	99
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5 ^ο)	100
Κεφάλαιο 6^ο:	101
Συμπεράσματα και προτάσεις μελλοντικής έρευνας	101
6.1. Συμπεράσματα	101
6.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	102

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. 1. Σχηματική όψη μηχανής φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD) που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων ως πηγή θερμότητας [3].	16
Εικόνα 1. 2. Σχηματική ρύθμιση χημικής εναπόθεσης από αέρια φάση (CVD), μηχανικά μέρη και μηχανισμός λειτουργίας [3].	16
Εικόνα 1. 3. Σχηματική διάταξη επίστρωσης με ψεκασμό πλάσματος και τα μέρη της [3].	17
Εικόνα 1. 4. Σχηματική ρύθμιση ενός συστήματος επίστρωσης υψηλής ταχύτητας οξυκαυσίμου (HVOF) [3].	18
Εικόνα 1. 5. Σχηματική διάταξη επίστρωσης με ψυχρό ψεκασμό [3].	19
Εικόνα 1. 6. Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής θερμής επίστρωσης με ψεκασμό και η διαμόρφωσή της [3].	19
Εικόνα 1. 7. Σχηματική διάταξη και μηχανισμός λειτουργίας επίστρωσης με σύρμα ψεκασμού τόξου [3].	20
Εικόνα 1. 8. Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας επικάλυψης κολλοειδούς-πηκτώματος από την παρασκευή διαλύματος έως τον σχηματισμό τελικής στερεάς δομής [3].	21
Εικόνα 1. 9. Σχηματική άποψη της διαδικασίας οξείδωσης μικρο-τόξου (MAO) [3].	22
Εικόνα 1. 10. Σχηματική απεικόνιση για ηλεκτροαπόθεση σωματιδίων μετάλλου χαλκού πάνω από οξείδιο αλουμινίου [3].	22
Εικόνα 1. 11. Απεικόνιση της διαδικασίας ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης [3].	23
Εικόνα 1. 12. Σχηματική απεικόνιση διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη και των επιπέδων Helmholtz από τα οποία απαρτίζεται [19].	26
Εικόνα 1. 13. Περιοχές δράσεων των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροαπόθεση [18].	28
Εικόνα 1. 14. Σχηματική απεικόνιση ηλεκτροδίου των διαφόρων σταδίων της ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων [18].	30
Εικόνα 1. 15. Βασικές χρήσεις του νικελίου [23].	34
Εικόνα 1. 16. Σχηματική απεικόνιση νανοσωλήνα άνθρακα.	37
Εικόνα 1. 17. Α) δομή και Β) εικόνα TEM, νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος, SWCNTs [33].	37
Εικόνα 1. 18. Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, MWCNTs. Α) δομή Β) εικόνα TEM με 5, 2 και 7 κυλινδρικά στρώματα γραφίτη [33].	38
Εικόνα 1. 19. Σχηματικό διάγραμμα του τρόπου τύλιξης του εξαγωνικού πλέγματος γραφίτη για το σχηματισμό νανοσωλήνα άνθρακα, Α) armchair, Β) zigzag και C) chiral διάταξη [38].	38
Εικόνα 2. 1. Μικροδομική σύγκριση συντιθέμενων επικαλύψεων (a–e) καθαρού Ni, Ni-5 g/L MoSe ₂ και Ni-5 g/L επικάλυψης MoSe ₂ ενισχυμένη με 0.1, 0.5 και 1 g/L MWCNT,	

αντίστοιχα; αντίστοιχες (f–j) μικρογραφίες υψηλής μεγέθυνσης και (k–o) εικόνες διατομής επίστρωσης, αντίστοιχα [3]. 50

Εικόνα 2. 2. Διάγραμμα ηλεκτροαπόθεσης σύνθετης επικάλυψης Cu–Ni–MWCNTs [4]..... 51

Εικόνα 2. 3. Εικόνες SEM σύνθετων επικαλύψεων Cu–Ni–MWCNTs: (a, b) 0 g/L, (c, d) 0.05 g/L, (ε, στ) 0.1 g/L και (g, h) 0.15 g/L συγκέντρωση MWCNTs στο λουτρό επιμετάλλωσης [4]..... 52

Εικόνα 2. 4. Επιδράσεις της ποσότητας Gd_2O_3 στην ποσότητα των παγιδευμένων ποσοτήτων Ni– Gd_2O_3 Gd. (α) Μάζα Gd σε αποθέσεις. (β) Ποσοστό παγιδευμένου Gd σε σχέση με τη μάζα του ενσωματωμένου Gd_2O_3 [5]..... 53

Εικόνα 2. 5. Εικόνες επιφανειακής μορφολογίας και κατανομής Gd_2O_3 των αποθέσεων [5]. 53

Εικόνα 2. 6. Ένα σχηματικό διάγραμμα της πυρήνωσης και της ανάπτυξης του νικελίου [6]. 54

Εικόνα 2. 7. Διαγράμματα XRD των αποτιθέμενων στρωμάτων Ni που λαμβάνονται με την προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων CNTs: (α) 0 g/L. (β) 0.1 g/L; (γ) 0.4 g/L; (δ) 0.8 g/L [6]. 55

Εικόνα 3. 1. Πειραματική διάταξη. 57

Εικόνα 3. 2. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. 57

Εικόνα 3. 3. Ορειχάλκινα δοκίμια: (α) στην ακατέργαστη μορφή, (β) έπειτα από λείανση (γ) έπειτα από στίλβωση από καθαρισμό σε σύστημα υπερήχων και (δ) μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμίων με θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό..... 59

Εικόνα 3. 4. Επιμεταλλωμένα δοκίμια σε λουτρό Watts με την παρουσία της σκόνης MWCNTs– $\mu-Al_2O_3$ και πρόσθετων SDS και CTAB με την επιβολή συνεχούς και παλμικού ρεύματος (συχνότητα παλμών 0,1–1000 Hz)..... 62

Εικόνα 3. 5. (α) Εικόνα FE-SEM υβριδικής σκόνης MWCNTs/ $\mu-Al_2O_3$ και (β) το αντίστοιχο φάσμα micro-Raman [4]..... 63

Εικόνα 3. 6. Σχηματική απεικόνιση επιφανειοδραστικού μορίου [5]. 64

Εικόνα 4. 1. Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [1]. 67

Εικόνα 4. 2. Οργανολογία περιθλασίμετρου ακτίνων X [1]. 67

Εικόνα 4. 3. Συσκευή XRD, Bruker, D8 Advance. 68

Εικόνα 4. 4. Διάγραμμα αναφοράς Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών από την βάση δεδομένων του περιθλασίμετρου..... 69

Εικόνα 4. 5. Πρότυπο διάγραμμα αναφοράς σκόνης Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών. 70

Εικόνα 4. 6. Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης [3]. 72

Εικόνα 4. 7. Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [3]. 75

Εικόνα 4. 8. Συσκευή SEM και EDAX, της εταιρίας FEI, μοντέλο FEI QUANTA 200..... 76

Εικόνα 4. 9. (α) Ενεργειακά διαγράμματα των σκεδάσεων Rayleigh, Stokes και Anti-Stokes και (β) φάσμα Raman τετραχλωράνθρακα CCl ₄ [3].	77
Εικόνα 4. 10. Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman [4].	78
Εικόνα 4. 11. Φασματόμετρο micro-Raman, Renishaw Invia-Reflex.	79
Εικόνα 4. 12. Απεικόνιση πλαστικά παραμορφωμένων περιοχών σύμφωνα με τα μοντέλα των (a)Johnson-Hogmark, (b)Burnnet-Page,(c) Fabes et al.,(d) Chechenin et al [5].	81
Εικόνα 4. 13. Σκληρόμετρο Vickers με συζευγμένο οπτικό μικροσκόπιο.	81
Εικόνα 4. 14. Σχηματική απεικόνιση συσκευής ball on disk [7].	83
Εικόνα 4. 15. Απεικόνιση συσκευής ball-on-disc [7].	84
Εικόνα 4. 16. Απεικόνιση συσκευής HOMMEL-ETAMIC T1000.	84
Εικόνα 5. 1. Καθοδικές καμπύλες πόλωσης λουτρού Watts για ταχύτητα γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίση με 400 rpm.	86
Εικόνα 5. 2. Καθοδικές καμπύλες πόλωσης λουτρού pure Watt's και Watt's με παρουσία 0.5 g/L MWCNTs-μAl ₂ O ₃ για ταχύτητα γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίση με 400 rpm.	87
Εικόνα 5. 3. Διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών των αποθεμάτων σε συνάρτηση με την τιμή pH και την πυκνότητα ρεύματος για το καθαρό Ni σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. [8].	88
Εικόνα 5. 4. Αριστερά: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για: απλά αποθέματα νικελίου, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (pH=3.5, J _p =5 A/dm ² και d.c=30%). Δεξιά: μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) των απλών αποθεμάτων ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμών.	89
Εικόνα 5. 5. Αριστερά: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων νικελίου που παρήχθησαν παρουσία πρόσθετου SDS και με την επιβολή παλμικού ρεύματος. Δεξιά: μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC _(hkl) .	90
Εικόνα 5. 6. Αριστερά: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για: σύνθετα αποθέματα νικελίου με υβριδικά σωματίδια MWCNTs-μAl ₂ O ₃ και πρόσθετα SDS-CTAB, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (pH=3.5, J _p =5 A/dm ² και d.c=30%). Δεξιά: Μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC _(hkl) των σύνθετων αποθεμάτων νικελίου με υβριδικά σωματίδια MWCNTs-μAl ₂ O ₃ και πρόσθετα SDS-CTAB ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμών.	91
Εικόνα 5. 7. Συγκριτικό διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (nm) απλών (μαύρη γραμμή) και σύνθετων αποθεμάτων (μπλε γραμμή) σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα, παρουσία προσθέτων SDS-CTAB.	92

Εικόνα 5. 8. Μικροφωτογραφίες SEM, των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν σε λουτρό Watt's παρουσία υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5 g/L με πρόσθετα SDS (0.2 g/L)-CTAB (0.2 g/L) για επιβολή ρεύματος DC , 0.1, 1, 10, 100, 1000 Hz.	93
Εικόνα 5. 9. Μικροφωτογραφία SEM μεγέθυνσης x1000 (αριστερά) και x3000 (δεξιά), σύνθετης επικαλύψεως η οποία παρασκευάστηκε σε συνθήκες παλμικού ρεύματος (1000 Hz), παρουσία οργανικών πρόσθετων SDS-CTAB.	94
Εικόνα 5. 10. Μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα και το συνεχές ρεύμα.	95
Εικόνα 5. 11. Φάσματα Raman για σύνθετες επικαλύψεις νικελίου (MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5 g/L) παρουσία πρόσθετων SDS (0.2 g/L)-CTAB (0.2 g/L) (αριστερά) και σταθερού ρεύματος DC και παρουσία πρόσθετων SDS (0.2 g/L)-CTAB (0.2 g/L) και παλμικού ρεύματος 100 Hz (δεξιά).....	95
Εικόνα 5. 12. Διάγραμμα μικροσκληρότητας απλών αποθεμάτων (μπλε) και σύνθετων αποθεμάτων παρουσία πρόσθετων (πορτοκαλί).....	96
Εικόνα 5. 13. Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης σε συνάρτηση με τη διανυθείσα απόσταση για αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή σταθερού (DC).....	97
Εικόνα 5. 14. Μικροφωτογραφίες SEM της πίστας εκτριβής σύνθετου παρουσία προσθέτων SDS-CTAB (α) μεγέθυνσης x50, (β) μεγέθυνσης x100, (γ) μεγέθυνσης x800.....	98
Εικόνα 5. 15. Μικροφωτογραφία SEM του αντίπαλου σώματος (α) μεγέθυνσης x50, (β) μεγέθυνσης x100.	98

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2. 1. Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού και συνθήκες για την παραγωγή των σύνθετων επικαλύψεων Ni/MWCNTs [1].	47
Πίνακας 3. 1. Σύσταση ηλεκτρολυτικών λουτρών.	60
Πίνακας 3. 2. Συνθήκες ηλεκτρόλυσης.	62
Πίνακας 5. 1. Στοιχειακή ανάλυση EDX.	94
Πίνακας 5. 2. Συνθήκες μελέτης τριβολογικής συμπεριφοράς απλών και σύνθετων αποθεμάτων.	97
Πίνακας 5. 3. Αποτελέσματα της EDAX της δομής της πίστας τριβής (σχήμα 6.15) και του αντίπαλου σώματος (σχήμα 6.16) (α) στο κέντρο της πίστας τριβής και (β) στο εξωτερικό της πίστας τριβής (γ) στο κέντρο φθοράς του αντίπαλου σώματος (δ) στο άσπρο σημείο φθοράς του αντίπαλου σώματος.	99
Πίνακας 5. 4. Αποτελέσματα μελέτης τραχύτητας επιφάνειας.	99

Κεφάλαιο 1^ο:

Θεωρητικό μέρος

1.1. Ορισμός και εφαρμογές

Η ηλεκτρολυτική απόθεση μεταλλικών υλικών αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο βιομηχανικής επιμετάλλωσης, καθώς είναι εύκολη στην εφαρμογή της και επιτρέπει την παραγωγή αποθεμάτων με προκαθορισμένες ιδιότητες με απλή αλλαγή των λειτουργικών παραμέτρων.

Το νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως ως μέταλλο επικάλυψης σε πολλές εφαρμογές, και η επινικέλωση αποτελεί μια κλασική και πολύ μελετημένη περίπτωση ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, με μεγάλη εμπορική σημασία. Ο χαρακτηριστικός πλεονεκτικός παράγοντας της ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης είναι η δυνατότητα χρήσης διάφορων λουτρών και η δυνατότητα παραγωγής διαφορετικών τύπων επικαλύψεων νικελίου με απλή προσαρμογή των λειτουργικών συνθηκών.

Επιπλέον, η ηλεκτρολυτική επινικέλωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων που είναι δύσκολο ή αδύνατο να προσαχθούν με άλλες τεχνικές. Η διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης αποτελεί αντικείμενο έρευνας και εφαρμόζεται στη βιομηχανία εδώ και δεκαετίες. Κατά την διαδικασία αυτή, αδρανή σωματίδια, τα οποία βρίσκονται ομοιογενώς διασπαρμένα στο λουτρό επιμετάλλωσης, ενσωματώνονται στη μεταλλική βάση. Οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις που προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία συμπεριλαμβάνονται στην κατηγορία των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας.

Συνολικά, τα σύνθετα υλικά προσφέρουν το μεγάλο πλεονέκτημα της συνδυαστικής αξιοποίησης των ιδιοτήτων των συστατικών τους, δημιουργώντας νέες και βελτιωμένες ιδιότητες που κανένα από τα αρχικά υλικά δεν εμφανίζει μόνο του. Στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση αδρανών σωματιδίων ως ενισχυτικών μέσων μέσα στη μεταλλική μήτρα, έχει αποδειχθεί ότι δημιουργεί τεχνολογικά προηγμένα σύνθετα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες σε σύγκριση με τις απλές επικαλύψεις. Αυτά τα υλικά είναι ικανά να προσαρμοστούν στις απαιτήσεις και να διαθέτουν τα επιθυμητά λειτουργικά χαρακτηριστικά για κάθε εφαρμογή, με κύριο στόχο τη βελτίωση της μηχανικής, τριβολογικής και αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των μεταλλικών αποθεμάτων. Οι σύνθετες μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία, ιδίως στους τομείς της αυτοκινητοβιομηχανίας, της αεροναυπηγικής, της ναυπηγικής και της παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό την ανάλυση και τη μελέτη σύνθετων αποθεμάτων με υβριδικά σωματίδια MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$.

Επιμετάλλωση ή μεταλλική επικάλυψη (metal plating) ονομάζεται η μέθοδος επικάλυψης ενός μεταλλικού στρώματος ή κράματος στην επιφάνεια ενός διαφορετικού υλικού. Η

διαδικασία αυτή έχει ως σκοπό την προστασία των υλικών από διαβρώσεις, την αναβάθμιση του υλικού για αισθητικούς σκοπούς, την αναβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων τους (σκληρότητα, αντοχή σε τριβή, κ.α.), αλλά και την βελτίωση-αποκατάσταση φθαρμένων αντικειμένων. Η τεχνική της επιμετάλλωσης εφαρμόζεται μερικούς αιώνες τώρα και διαχωρίζεται σε κατηγορίες όπου η κάθε μια προσδίδει διαφορετικές ιδιότητες στο μέταλλο [1-2].

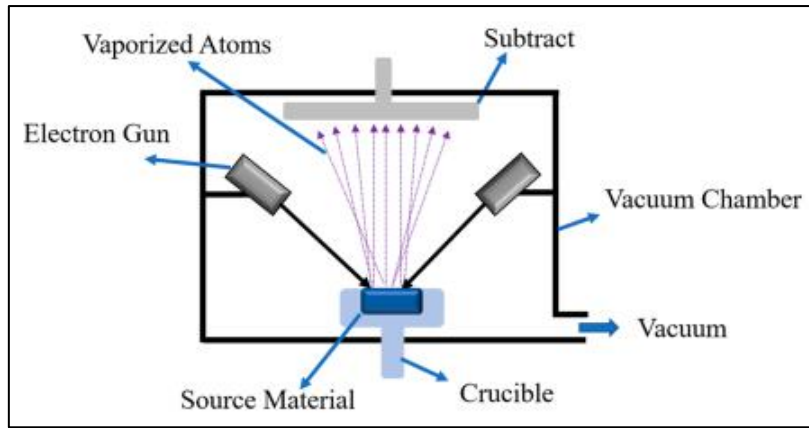
1.2. Τεχνικές μεταλλικών επικαλύψεων

Οι επιμεταλώσεις-μεταλλικές επικαλύψεις διαχωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με την τεχνική που χρησιμοποιείται για να συντεθούν.

1.2.1. Φυσική απόθεση από αέρια φάση - Physical Vapor Deposition (PVD)

Η Φυσική Απόθεση από αέρια φάση- PVD είναι διάσημη διότι προσφέρει αντοχή στη διάβρωση, τη φθορά και τις λεπτές προστατευτικές μεμβράνες στην επιφάνεια των υλικών που εκτίθενται σε διαβρωτικά μέσα και οι εφαρμογές της κυμαίνονται από διακοσμητικά αντικείμενα έως βιομηχανικά μέρη. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι μηχανικές, διαβρωτικές και αισθητικές ιδιότητες των στρωμάτων επίστρωσης μπορούν να προσαρμοστούν ανάλογα με τη ζήτηση.

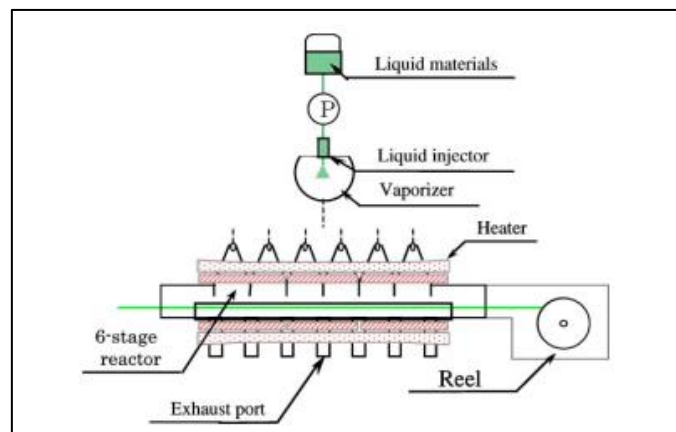
Γενικά, η PVD είναι μια διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε υψηλό κενό και τα στερεά/υγρά υλικά μεταφέρονται σε μια φάση ατμού ακολουθούμενη από μια συμπύκνωση μεταλλικών ατμών, η οποία δημιουργεί ένα συμπαγές και πυκνό φιλμ. Οι πιο γνωστοί τύποι PVD είναι η ψεκασμός και η εξάτμιση. Δεδομένου ότι τα στρώματα επίστρωσης που δημιουργούνται από τη PVD είναι λεπτής φύσης, υπάρχει πάντα ανάγκη για πολυστρωματικές επιστρώσεις, ενώ η επιλογή των υλικών θα πρέπει να εξετάζεται προσεκτικά. Εκτός από τις διακοσμητικές εφαρμογές του, πολλά εξαρτήματα με επίστρωση PVD χρησιμεύουν ως εξαρτήματα που υφίστανται υψηλό ρυθμό φθοράς που προκαλεί τριβή στην επιφάνεια και αφαιρεί το στρώμα επίστρωσης. Αυτό το φαινόμενο μειώνει τις ιδιότητες αντοχής στη διάβρωση των εξαρτημάτων και τα καθιστά πιο ευαίσθητα σε διαβρωτικά μέσα. Η Εικόνα 1.1 αντιπροσωπεύει μια σχηματική άποψη διαφορετικών τύπων μηχανών PVD δέσμης ηλεκτρονίων. Σε αυτή τη μέθοδο, η ανάπτυξη της επικάλυψης κυριαρχείται από μια φυσική διαδικασία εξάτμισης. Η θερμική ενέργεια που απαιτείται για την εξάτμιση μπορεί να παρέχεται από διαφορετικές μονάδες τροφοδοσίας, όπως δέσμη ηλεκτρονίων, σύρμα θέρμανσης, δέσμη λέιζερ, μοριακή δέσμη, κ.λπ.. Αυτή η θερμική ενέργεια θερμαίνει τα άτομα του υλικού πηγής, που μπορεί να είναι σε μορφή στερεού ή υγρού, μέχρι το σημείο εξάτμισης. Τα εξατμισμένα άτομα διανύουν μια απόσταση μέσω του κενού και εναποτίθενται στο υπόστρωμα [3-4].



Εικόνα 1. 1. Σχηματική όψη μηχανής φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD) που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων ως πηγή θερμότητας [3].

1.2.2. Χημική απόθεση από αέρια φάση – Chemical Vapor Deposition (CVD)

Μια άλλη τεχνική μεταλλικής επίστρωσης είναι η χημική απόθεση από αέρια φάση (CVD). Αυτή η διαδικασία υπόκειται σε υψηλό κενό και χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία ημιαγωγών παρέχοντας ένα συμπαγές, υψηλής ποιότητας και υψηλής αντοχής στρώμα επίστρωσης σε οποιοδήποτε υπόστρωμα. Η CVD μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μηχανικά μέρη σε συνεχή επαφή, τα οποία χρειάζονται προστασία από τη διάβρωση και τη φθορά. Σε αυτή τη διαδικασία, το υπόστρωμα θα εκτεθεί σε ένα σύνολο πρόδρομων πτητικών υλικών όπου μια χημική αντίδραση δημιουργεί ένα στρώμα εναπόθεσης στην επιφάνεια του υλικού. Ωστόσο, ορισμένα υποπροϊόντα αυτών των χημικών αντιδράσεων, τα οποία απομακρύνονται με συνεχή ροή αέρα της αντλίας κενού, μπορούν να παραμείνουν στο θάλαμο. Μια σχηματική εικόνα της ρύθμισης CVD φαίνεται στην Εικόνα 1.2. Τα εξατμιζόμενα υλικά CVD αντλούνται από τη δεξιά πλευρά και οι θερμαντήρες διατηρούν τη θερμοκρασία αρκετά υψηλή για να διευκολύνουν τη χημική αντίδραση μεταξύ του υποστρώματος και των υλικών που έχουν εξατμιστεί [3].

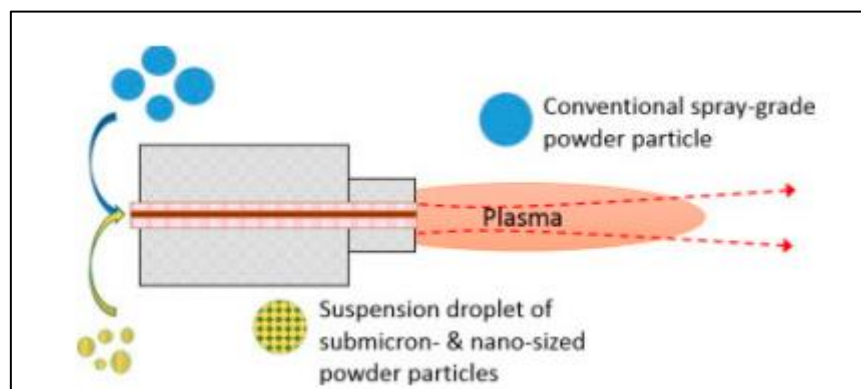


Εικόνα 1. 2. Σχηματική ρύθμιση χημικής εναπόθεσης από αέρια φάση (CVD), μηχανικά μέρη και μηχανισμός λειτουργίας [3].

1.2.3. Τεχνικές ψεκασμού

Μια ακόμα κατηγορία επιμετάλλωσης είναι η τεχνικές ψεκασμού στις οποίες το τηγμένο μέταλλο σε μορφή σταγονιδίων εκτοξεύεται προς τη μεταλλική επιφάνεια-υπόστρωμα. Οι τεχνικές ψεκασμού διακρίνονται σε:

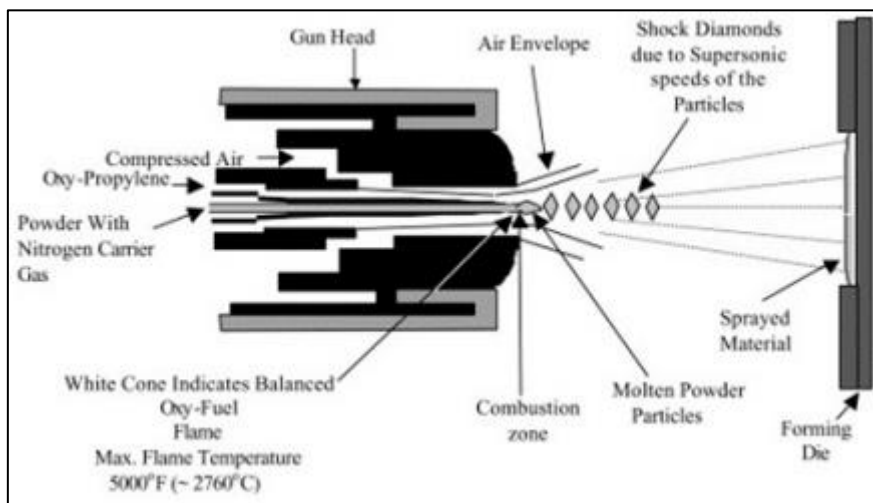
1. Θερμικός Ψεκασμός: Η επίστρωση θερμικού ψεκασμού είναι ένας γενικός όρος για μια σειρά διεργασιών που χρησιμοποιούν μια πηγή θερμότητας πλάσματος, ηλεκτρικής ή χημικής καύσης για να λιώσουν ένα σύνολο σχεδιασμένων υλικών και να ψεκάσουν το τήγμα στην επιφάνεια προκειμένου να παραχθεί ένα προστατευτικό στρώμα [5].
2. Ψεκασμός πλάσματος: Η Εικόνα 1.3 απεικονίζει μια σχηματική όψη μιας διάταξης επίστρωσης με ψεκασμό πλάσματος. Αυτή η διαδικασία μπορεί να γίνει υπό κενό ή ατμοσφαιρικές συνθήκες. Σε αυτή τη διαδικασία, ένα πιστόλι πλάσματος παρέχει ένα πλάσμα DC/επαγωγής υψηλής θερμοκρασίας (έως 10.000 K), το οποίο μπορεί εύκολα να λιώσει πυρίμαχα μέταλλα, κεραμικά και πολυμερή. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη σταθεροποίηση του πλάσματος μπορεί να είναι αέριο, νερό ή ένα μείγμα αυτών των δύο, γνωστό ως υβριδικό πλάσμα. Τα υλικά που πρόκειται να εναποτεθούν τροφοδοτούνται σε αυτό το ζεστό ρεύμα πλάσματος και η υψηλή θερμοκρασία λιώνει την πρώτη ύλη. Λόγω της υψηλής ταχύτητας του πλάσματος στην άκρη ενός συγκλίνοντος ακροφύσιου, τα τηγμένα σταγονίδια εναποτίθενται αμέσως στο υπόστρωμα έναντι της διάταξης επίστρωσης. Η ευελιξία αυτής της διαδικασίας διευκολύνει τη χρήση διαφορετικών τύπων πρώτης ύλης, όπως σκόνη, πολτός, εναιωρήματα και υγρά [6].



Εικόνα 1. 3. Σχηματική διάταξη επίστρωσης με ψεκασμό πλάσματος και τα μέρη της [3].

3. Υψηλής ταχύτητας επίστρωση οξέος-καυσίμου (High-Velocity Oxy-Fuel Coating-HVOF): Η Εικόνα 1.4 αντιπροσωπεύει μια διαδικασία επίστρωσης HVOF σε σχηματική μορφή. Ένα μείγμα καυσίμου, όπως ακετυλένιο, προπάνιο, μεθάνιο,

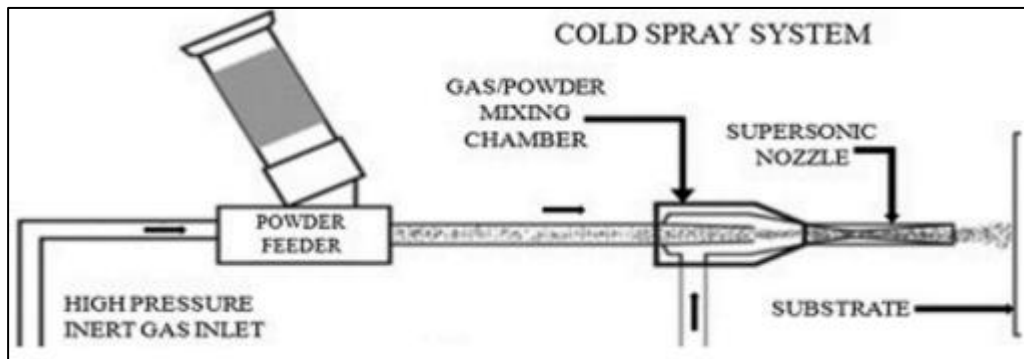
υδρογόνο ή φυσικό αέριο, και οξυγόνο σε αέρια ή υγρή φάση υπόκεινται σε συνεχή καύση σε έναν σχεδιασμένο θάλαμο καύσης για να παρέχει ατμό υψηλής πίεσης θερμού αερίου. Ο θάλαμος καύσης απελευθερώνει τα προϊόντα καύσης σε ένα ακροφύσιο για να δημιουργήσει έναν ψεκασμό με ταχύτητα μεγαλύτερη από 1000 m/s. Μετά την καύση, τα υλικά επικάλυψης σε μορφή σκόνης εγχέονται μέσα σε αυτό το ζεστό ρεύμα εκτόξευσης για να επιταχυνθεί η μερική τήξη, ενώ φεύγουν από το άκρο του ακροφυσίου. Ο θερμός πίδακας σπρώχνει τα ημι-στερεά σωματίδια πάνω στο υπόστρωμα και δημιουργεί ένα στρώμα επικάλυψης με ποικίλα πάχη έως αρκετά χιλιοστά [3,7].



Εικόνα 1. 4. Σχηματική ρύθμιση ενός συστήματος επίστρωσης υψηλής ταχύτητας οξυ-καυσίμου (HVOF) [3].

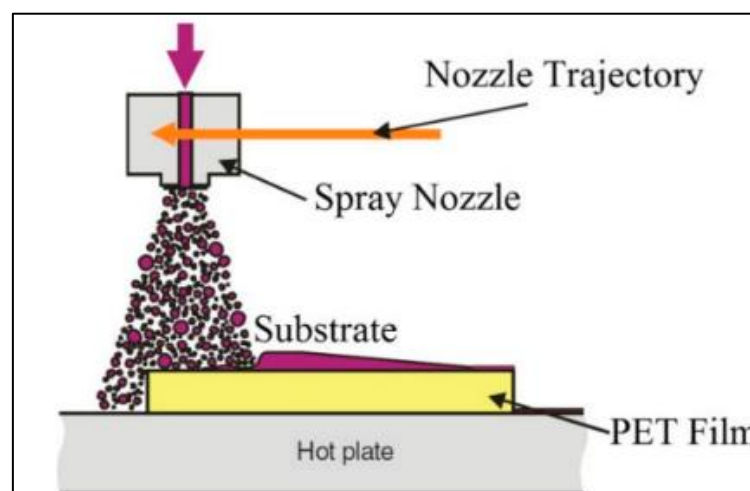
4. **Ψυχρός Ψεκασμός:** Η επίστρωση ψυχρού ψεκασμού είναι μια τεχνική που βασίζεται στην κρούση και τη στερεά μηχανική των σωματιδίων (Εικόνα 1.5). Σε αντίθεση με τις μεθόδους επικάλυψης HVOF και ψεκασμού πλάσματος, αυτή η διαδικασία δεν χρησιμοποιεί πηγή θερμότητας για την εκτέλεση επικάλυψης σε υποστρώματα. Ο γενικός μηχανισμός λειτουργίας της επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, τη θερμοκρασία του στόχου, τις ιδιότητες του υλικού των σωματιδίων επικάλυψης και την κρίσιμη ταχύτητα. Τα υλικά σε σκόνη τροφοδοτούνται σε ένα ρεύμα μέσω υψηλής ταχύτητας (ήλιο και άζωτο) για να επιτευχθεί η επιθυμητή κινητική ενέργεια. Αφού πραγματοποιηθούν κρούσεις σωματιδίων-υποστρώματος, αυτή η ενέργεια παραμορφώνει τα σωματίδια και τα συνδέει με το υπόστρωμα. Ένας άλλος μηχανισμός αυτής της διαδικασίας μπορεί να είναι η διείσδυση των σωματιδίων μέσα στο υπόστρωμα. Χρησιμοποιώντας υψηλό ρυθμό ροής επιταχυνόμενων σωματιδίων, η επιφάνεια επικαλύπτεται με τα επιθυμητά

υλικά. Τα πιο χρησιμοποιούμενα υλικά σε σκόνη αποτελούνται από ένα ευρύ φάσμα πλαστικών, μετάλλων, κεραμικών, σύνθετων και μεταλλικών κραμάτων [3,8].



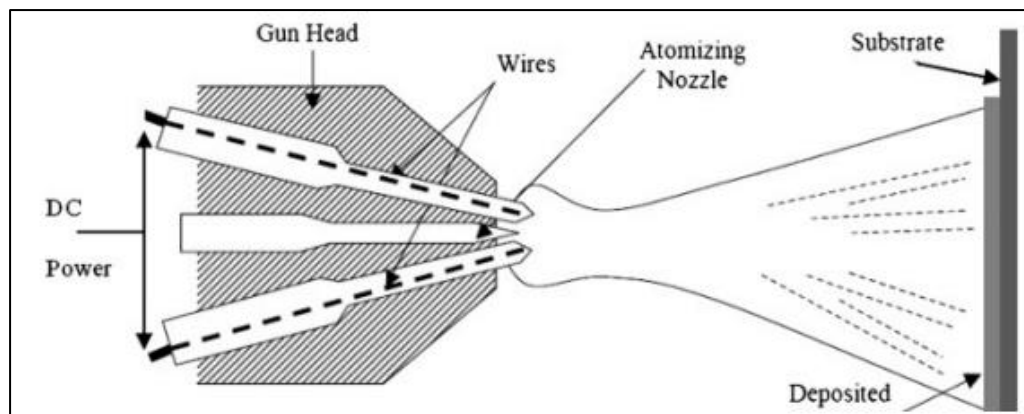
Εικόνα 1. 5. Σχηματική διάταξη επίστρωσης με ψυχρό ψεκασμό [3].

5. Θερμός Ψεκασμός: Η Εικόνα 1.6 απεικονίζει μια σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου επίστρωσης με θερμό ψεκασμό. Όπως αναφέρθηκε για την επίστρωση ψυχρού ψεκασμού, η χαμηλή θερμοκρασία εργασίας μειώνει την απόδοση και την αξιοπιστία των μεθόδων επίστρωσης με θερμικό ψεκασμό. Ωστόσο, οι υψηλές θερμοκρασίες λιώνουν την πρώτη ύλη και εισάγουν νέες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν οξείδωση ή αλλαγή ιδιοτήτων λόγω υπερβολικής θέρμανσης σωματιδίων και υποστρωμάτων. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, εισήχθη μια νέα τεχνική ως θερμή επίστρωση ψεκασμού. Αυτή είναι μια τροποποίηση της επίστρωσης HVOF που λειτουργεί σε μειωμένη θερμοκρασία στο θάλαμο καύσης με την εισαγωγή αζώτου στο υγρό μείγμα. Ως αποτέλεσμα, αυτή η μέθοδος κατηγοριοποιείται μεταξύ επικάλυψης ψυχρού ψεκασμού και επίστρωσης HVOF και παρέχει υψηλή απόδοση στη διαδικασία επίστρωσης [9].



Εικόνα 1. 6. Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής θερμής επίστρωσης με ψεκασμό και η διαμόρφωσή της [3].

6. Ψεκασμός σύρματος τόξου: Ένας άλλος τύπος τεχνικής επίστρωσης με θερμικό ψεκασμό ονομάζεται επίστρωση με ψεκασμό σύρματος τόξου (Εικόνα 1.7). Σε αυτή τη διαδικασία, δύο αναλώσιμα μεταλλικά σύρματα, τα οποία είναι φορτισμένα με παροχή συνεχούς ρεύματος, δημιουργούν ένα τόξο μεταξύ τους με αποτέλεσμα τη διαδικασία τήξης των συρμάτων τροφοδοσίας. Τα προϊόντα αυτής της διαδικασίας τήξης στη συνέχεια αντλούνται από ένα συγκλίνον άκρο ακροφύσιου προς τον στόχο με την παρεχόμενη πίεση του συμπιεσμένου αερίου. Αν και η ευελιξία αυτής της διαδικασίας επιτρέπει τη χρήση πολλών μεταλλικών κραμάτων ως στρώσεων επίστρωσης, αυτή η διαδικασία περιορίζεται σε αγωγία σύρματα και υλικά. Για να λυθεί αυτό το ζήτημα, εισήχθη μια τροποποιημένη έκδοση πλάσματος σύρματος τόξου με ένα αναλώσιμο σύρμα, το οποίο δημιουργεί ένα τόξο με μια μη αναλώσιμη μεταλλική κάθοδο [10].

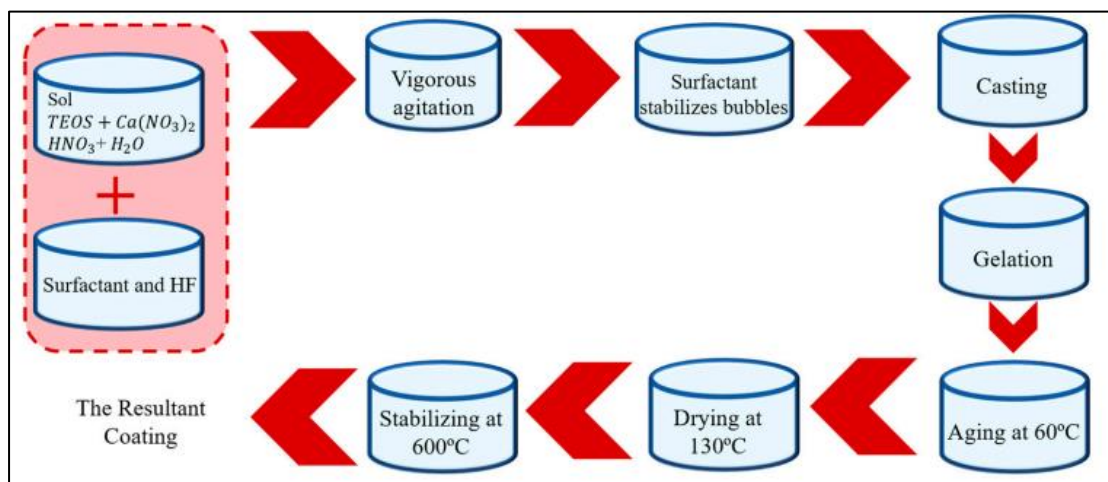


Εικόνα 1. 7. Σχηματική διάταξη και μηχανισμός λειτουργίας επίστρωσης με σύρμα ψεκασμού τόξου [3].

1.2.4 Επίστρωση sol-gel

Η επίστρωση *sol-gel* (Εικόνα 1.8) είναι μια από τις πιο επιτυχημένες διαδικασίες επίστρωσης βιοϊατρικών σκευών. Το ευρύ φάσμα ερευνών σχετικά με αυτή τη διαδικασία και τις εφαρμογές της μπορεί να διευκολύνει τη ρύθμιση και την απόδοση των πειραμάτων, διατηρώντας παράλληλα τα αποτελέσματα αξιόπιστα. Από την άλλη πλευρά, το διάλυμα γέλης (*sol-gel*) είναι ικανό να ενισχύσει προηγούμενα υπάρχοντα στρώματα επικάλυψης από την άποψη της διάβρωσης και της απελευθέρωσης ιόντων. Λόγω της φύσης του που διαπερνά τα υγρά, το *sol-gel* μπορεί εύκολα να σφραγίσει πορώδεις δομές επικάλυψης ή κατεστραμμένα στρώματα. Οι πρόδρομες ενώσεις ασβεστίου φωσφόρου (CaP) διαλυμένες σε αιθανόλη/απεσταγμένο νερό χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του διαλύματος που ονομάζεται *sol*. Προκειμένου να δημιουργηθεί μια φάση γέλης από το διάλυμα, το παρασκευασμένο μίγμα υφίσταται θέρμανση σε διαφορετικές θερμοκρασίες για να διευκολυνθεί το υδατικό τμήμα του διαλύματος και να αυξηθεί το ιξώδες στο επιθυμητό

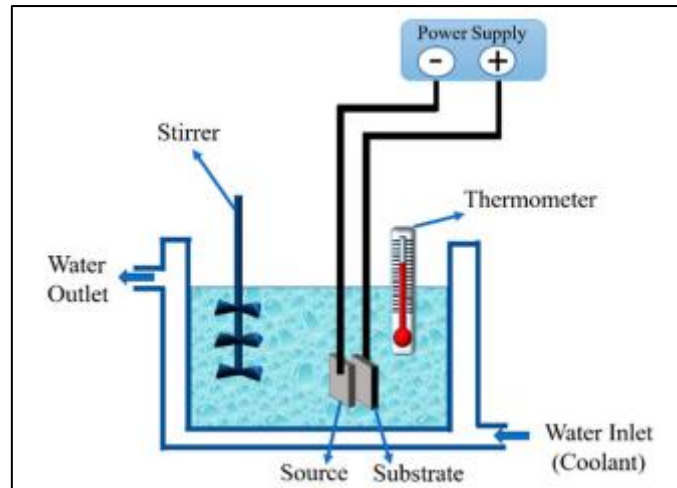
επίπεδο. Αυτή η φάση, η οποία το μετατρέπει από υγρό διάλυμα σε φάση γέλης, είναι όπου το sol-gel παίρνει το όνομά του. Μετά την προετοιμασία, τα εξαρτήματα ή οι συσκευές βυθίζονται στο μέσο sol-gel με σταθερή και ελεγχόμενη ταχύτητα. Αυτή η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί για να επιτευχθεί μια πολυστρωματική επίστρωση ή παχύτερη επίστρωση του ίδιου υλικού. Επιπλέον, τα επικαλυμμένα δείγματα μπορούν να ψηθούν για να στεγνώσουν πιο γρήγορα ή για να δημιουργήσουν σκόπιμες αφυδατωτικές ρωγμές στην επιφάνεια του στρώματος επικάλυψης για τα επόμενα στάδια επεξεργασίας [3,11].



Εικόνα 1. 8. Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας επικάλυψης κολλοειδούς-πηκτώματος από την παρασκευή διαλύματος έως τον σχηματισμό τελικής στερεάς δομής [3].

1.2.5. Επικάλυψη με μικρό-τόξο οξειδωσης (Micro-Arc Oxidation-MAO)

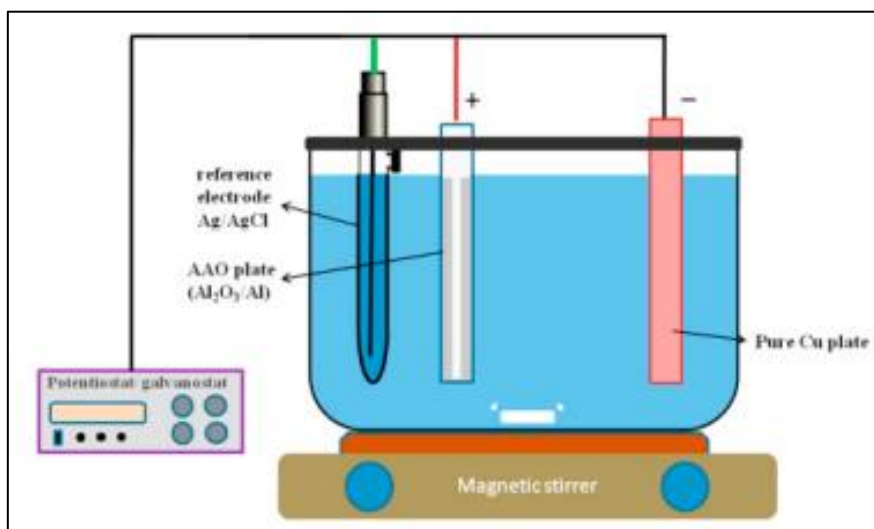
Η τεχνική επιμετάλλωσης MAO είναι γνωστή ως μια ευέλικτη διαδικασία επικάλυψης όσον αφορά τη σύνθεση των στρωμάτων επίστρωσης. Γενικά, τη MAO χρησιμοποιεί μια διαφορά υψηλής τάσης μεταξύ ανόδου και καθόδου για να δημιουργήσει μικρο-τόξα ως κανάλια πλάσματος. Όταν αυτά τα τόξα χτυπούν στο υπόστρωμα, λιώνουν ένα τμήμα της επιφάνειας, ανάλογα με την ένταση των μικρο-τόξων. Ταυτόχρονα, τα κανάλια πλάσματος απελευθερώνουν την πίεσή τους, η οποία βοηθά στην εναπόθεση υλικών επικάλυψης στον ηλεκτρολύτη εργασίας στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το υπάρχον οξυγόνο μέσα στον ηλεκτρολύτη προκαλεί μια χημική αντίδραση οξειδωσης και παρέχει οξείδια που εναποτίθενται στην επιφάνεια των υλικών του υποστρώματος. Η ευελιξία αυτής της διαδικασίας έγκειται στην ευελιξία του συνδυασμού επιθυμητών στοιχείων και ενώσεων ως διαλυμένης ουσίας στον ηλεκτρολύτη εργασίας. Μέχρι σήμερα, τα υλικά που επικαλύπτονται πιο συχνά με MAO είναι τα Al, Mg, Ti και τα κράματά τους. Η υψηλή αντοχή στη διάβρωση είναι το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό μιας στρώσης επεξεργασμένης με MAO. Επιπλέον, επειδή είναι μια πορώδης δομή, αυτό το στρώμα επικάλυψης παρέχει υψηλή οστική ανάπτυξη ενώ σχηματίζεται σε βιοϊατρικά εμφυτεύματα και μονιμοποιήσεις [3,12].



Εικόνα 1. 9. Σχηματική άποψη της διαδικασίας οξείδωσης μικρο-τόξου (MAO) [3].

1.2.6. Επικάλυψη ηλεκτρολυτική εναπόθεση - Electrolytic Deposition (ELD) Coating

Η ELD είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία, που χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό μιας πυκνής μεταλλικής επίστρωσης με ομοιόμορφη κατανομή πάχους σε αγωγικά υποστρώματα. Τα υλικά υποστρώματος και εναπόθεσης επιλέγονται ως κάθοδος και άνοδος ενώ τοποθετούνται μέσα σε μια ηλεκτροχημική μονάδα κυψέλης. Η Εικόνα 1.10 απεικονίζει μια γενική επισκόπηση της διαδικασίας. Εφαρμόζοντας μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των πόλων ανόδου και καθόδου, τα μεταλλικά ιόντα κινούνται προς τον ηλεκτρολύτη εργασίας και από εκεί προς το υπόστρωμα. Η φάση εναπόθεσης απαιτεί υπερκορεσμό του ηλεκτρολύτη, ο οποίος συμβαίνει λόγω του ρεύματος φόρτισης στο κύκλωμα. Σε αυτή την τεχνική, η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων του ηλεκτρολύτη παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της επικάλυψης διαδικασία [13].



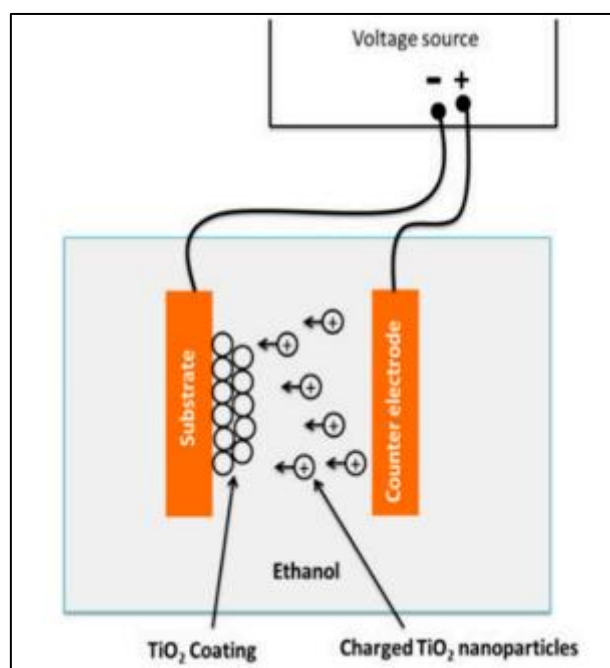
Εικόνα 1. 10. Σχηματική απεικόνιση για ηλεκτροαπόθεση σωματιδίων μετάλλου χαλκού πάνω από οξείδιο αλουμινίου [3].

1.2.7. Επικάλυψη ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης - Electrophoretic Deposition (EPD) Coating

Η EPD είναι μια άλλη μορφή ηλεκτροαπόθεσης που παρέχει παχύτερα στρώματα επικάλυψης με κολλοειδή φύση (Εικόνα 1.11). Χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρικό πεδίο σε ένα στοιχείο μονάδας, παρόμοιο με αυτό του ELD, σχηματίζονται λεπτές μεμβράνες σε υποστρώματα με πήξη κολλοειδών σωματιδίων. Η EPD είναι μια τεχνική πολλαπλών φάσεων, στην οποία:

1. Το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο αναγκάζει τα αιωρούμενα σωματίδια στον ηλεκτρολύτη προς ένα ηλεκτρόδιο που ονομάζεται *ηλεκτροφόρηση*.
2. Τα κινούμενα σωματίδια συγκεντρώνονται σε ένα ηλεκτρόδιο και σχηματίζουν ένα μεγαλύτερο πηγμένο σωματίδιο.
3. Τα μεγαλύτερα σωματίδια εναποτίθενται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, το οποίο είναι ένα υπόστρωμα που πρόκειται να επικαλυφθεί.

Τέλος, θα δημιουργηθεί ένα παχύ στρώμα επίστρωσης στο υπόστρωμα με δομή σε σχήμα πούδρας [3].



Εικόνα 1. 11. Απεικόνιση της διαδικασίας ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης [3].

1.2.8. Επιμετάλλωση με ηλεκτροαπόθεση

Η ηλεκτροαπόθεση υλικών (η τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης με χρήση νικελίου είναι αυτή που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία) θεωρείται ένας τύπος προστασίας που χρησιμοποιεί την εναπόθεση μεταλλικών ιόντων σε ένα υπόστρωμα. Σε αυτή τη διαδικασία,

μια διαφορά στο δυναμικό μεταξύ των πόλων ανόδου και καθόδου προκαλεί μεταφορά ιόντων στο μοναδιαίο στοιχείο. Μετά από λίγο, ένα στρώμα επικάλυψης σχηματίζεται στο βυθισμένο δείγμα λαμβάνοντας ιόντα από το άλλο ηλεκτρόδιο. Έχουν γίνει εκτενείς μελέτες για τη δημοφιλή τεχνική ηλεκτροαπόθεσης. Η κοινή ομάδα μετάλλων που έχει μελετηθεί εντατικά περιλαμβάνει, αλλά δεν περιορίζεται σε, Ni-P, Ni-P/Sn, Ni-P-W, Ag/Pd, Cu/Ag, Cu/Ni, Co/Ag και Co/Pt [14-16]. Σύμφωνα με αυτές τις μελέτες, οι επικαλύψεις με ηλεκτροαπόθεση ενισχύουν σημαντικά τις ιδιότητες διάβρωσης του υποστρώματος. Επιπλέον, αυτή η τεχνική έχει αποδειχθεί πολλά υποσχόμενη για την παραγωγή υπερυδρόφοβων πολυμερών επικαλύψεων όπως το πολυθειοφαίνιο.

Γενικά, η ηλεκτροαπόθεση κατηγοριοποιείται σε δύο διαδικασίες γνωστές ως ηλεκτρολυτική εναπόθεση (ELD) και ηλεκτροφορητική εναπόθεση (EPD), οι οποίες συζητούνται περισσότερο στις επόμενες ενότητες, οι οποίες έχουν προαναφερθεί [3,17].

1.3 Ηλεκτροαπόθεση

Η μέθοδος της *ηλεκτροαπόθεσης* είναι μία από τις πιο συνήθεις τεχνικές που χρησιμοποιούνται, λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που προσφέρει σε αντίθεση με άλλες μεθόδους [18]:

1. Το χαμηλό κόστος λειτουργίας προκύπτει από τις χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται κατά τη διαδικασία, με αποτέλεσμα να μειώνεται η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.
2. Η εγκατάσταση είναι οικονομική και ευέλικτη.
3. Με τη δυνατότητα ρύθμισης διαφόρων παραμέτρων, είναι δυνατή η δημιουργία δομών με επιθυμητά χαρακτηριστικά, χωρίς ανάγκη για επιπλέον επεξεργασία.
4. Επιτρέπει την παραγωγή επικαλύψεων με έλεγχο του πάχους σε επιφάνειες με σύνθετα σχήματα, σύνθετες πολυστρωματικές επικαλύψεις (συνθετικά πολλαπλά στρώματα), ή επικαλύψεις μείγματος σε σύνθετα κράματα, που είναι δύσκολο ή αδύνατο να παραχθούν με άλλες τεχνικές.
5. Προσφέρει υψηλούς ρυθμούς παραγωγής για αποτελεσματική παραγωγή.

Η παρούσα τεχνική βασίζεται στην ικανότητα να δημιουργεί ένα λεπτό μεταλλικό στρώμα επάνω σε μια επιφάνεια, χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Στην κλασική διάταξη, παρουσιάζεται ένα δοχείο που περιέχει το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό λουτρό, συνήθως αποτελούμενο από ένα υδατικό διάλυμα του μεταλλικού αλατιού που απαιτείται για την απόθεση. Σε αυτό το σημείο, η διάλυση του μεταλλικού αλατιού στο λουτρό περιγράφεται μέσω της ακόλουθης χημικής αντίδρασης [1] (Εξίσωση 1.1).

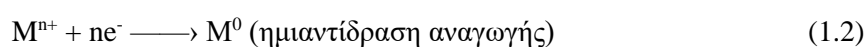


όπου

- M^{n+} : το κατιόν του μετάλλου, και
- A^{n-} : το ανιόν του άλατος.

Εντός του λουτρού, βρίσκονται δύο στοιχεία: το μεταλλικό υπόστρωμα που θα καλυφθεί (διαδικασία καθόδου) και το μεταλλικό υλικό που θα θυσιαστεί (διαδικασία ανόδου). Στη διαδικασία της ανόδου, το μεταλλικό υλικό συνδέεται με το θετικό άκρο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος, ενώ στη διαδικασία της καθόδου, το μεταλλικό υπόστρωμα συνδέεται με το αρνητικό άκρο της πηγής.

Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού ρεύματος, τα ιόντα του μετάλλου επικάθονται στην επιφάνεια της καθόδου (Εξίσωση 1.2):



δηλαδή προσλαμβάνουν n αριθμό ηλεκτρονίων και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα μετάλλου.

Ταυτόχρονα, τα ανιόντα μεταφέρονται στην άνοδο, αποθέτουν τα ηλεκτρόνια τους και αποφορτίζονται (Εξίσωση 1.3):



Επιπλέον, επειδή η άνοδος συνήθως αποτελείται από το ίδιο μέταλλο με αυτό των κατιόντων του διαλύματος, λαμβάνει χώρα και η δράση (Εξίσωση 1.4):



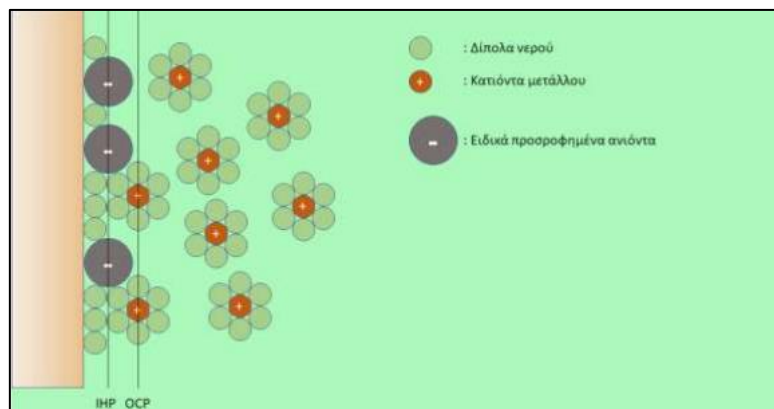
Η άνοδος διαλύεται στο λουτρό και μεταβαίνει σε μορφή ιόντων, οι οποίοι στη συνέχεια επικαλύπτουν τη φορτισμένη μεταλλική επιφάνεια της καθόδου. Το φαινόμενο της ηλεκτροαπόθεσης είναι εφικτό να συμβεί και χωρίς την παρουσία του ηλεκτροδίου της ανόδου. Ωστόσο, λόγω των διαδικασιών που πραγματοποιούνται με βάση τη στοιχειομετρία, ο αριθμός των ιόντων του μετάλλου M που αποφορτίζονται είναι ίσος με τον αριθμό των ιόντων που οξειδώνονται. Συνεπώς, η παρουσία του ηλεκτροδίου της ανόδου εξασφαλίζει την σταθερή συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα [1].

Οι μηχανισμοί και οι διεργασίες που εξηγούν το φαινόμενο της αναγωγής του κατιόντος του μετάλλου στην κάθοδο αναλύονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

1.3.1. Επίδραση της διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη στη διεργασία απόθεσης

Μεταξύ του βυθισμένου ηλεκτροδίου (καθόδου) και του λουτρού δημιουργείται μια περιοχή με ηλεκτρικό φορτίο, γνωστή ως *ηλεκτρική διπλοστιβάδα (electric double layer)*. Στη διπλοστιβάδα αυτή, παρατηρείται ανακατανομή των ηλεκτρικών φορτίων κατά τη διέλευση φορτισμένων σωματιδίων από τη μια πλευρά στην άλλη. Το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτροδίου είναι ομοιόμορφα διανεμημένο κατά μήκος της επιφάνειάς του (Εικόνα 1.12). Κατά την εφαρμογή δυναμικού, η δομή αυτής της περιοχής δεν αλλάζει, με αποτέλεσμα αν και οι δύο πλευρές της διπλοστοιβάδας έχουν φορτίο, η συνολική φορτισμένη περιοχή να παραμένει αμετάβλητη. Ο Helmholtz, το 1879, διαπίστωσε ότι η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη συμπεριφέρεται ως πυκνωτής με δύο στρώματα: το ένα με ομοιόμορφα κατανεμημένο φορτίο στην πλευρά του ηλεκτροδίου και το άλλο με φορτίο αντίθετου προσήκοντος στην πλευρά του διαλύματος. Το σημείο όπου το διπλοστρώμα επεκτείνεται προς το διάλυμα περιέχει πολλά στρώματα. Στην επαφή με το ηλεκτρόδιο βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα, το οποίο περιλαμβάνει δίπολα του διαλύτη και ειδικά προσροφημένα χημικά είδη. Αυτά τα είδη, που περιλαμβάνουν κυρίως ανιόντα και ορισμένα μεγάλα κατιόντα, δεν έχουν πρωτογενή στοιβάδα διάλυσης και, ως εκ τούτου, έχουν την ικανότητα να πλησιάζουν την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και να σχηματίζουν δεσμούς Van der Waals. Το πάχος αυτού του στρώματος καθορίζεται από τη θέση των κέντρων των ειδικά προσροφημένων σωματιδίων και αναφέρεται ως *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP - Inner Helmholtz Plane)*.

Στη συνέχεια του IHP, υπάρχει ένα στρώμα που περιλαμβάνει επιδιαλυμένα ιόντα, με τα ιόντα που φέρουν αντίθετο φορτίο από αυτό του ηλεκτροδίου να κυριαρχούν. Αυτά τα επιδιαλυμένα ιόντα ελκύονται προς το ηλεκτρόδιο λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Αυτό το στρώμα ονομάζεται *εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP - Outer Helmholtz Plane)*, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.12. Τα εσωτερικό και εξωτερικό επίπεδο συνδυάζονται για να δημιουργήσουν τη σταθερή στοιβάδα Helmholtz (Helmholtz Layer), με πάχος που κυμαίνεται από 1 έως 10 νανόμετρα [18-19].



Εικόνα 1. 12. Σχηματική απεικόνιση διεπιφάνειας μετάλλου – ηλεκτρολύτη και των επιπέδων Helmholtz από τα οποία αποτελείται [19].

1.3.2. Φαινόμενα μεταφοράς

Με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, τα ιόντα που βρίσκονται στον κύριο όγκο του διαλύματος μετακινούνται προς το ηλεκτρόδιο, ανάλογα με το φορτίο τους, αποκτώντας κατευθυνόμενη κίνηση. Αυτή η κατευθυνόμενη κίνηση των ιόντων κατά μήκος των δυναμικών γραμμών του ηλεκτρικού πεδίου προς το ηλεκτρόδιο ονομάζεται *μετανάστευση ιόντων* (ion migration), και καθορίζει την κίνησή τους μέχρι τα όρια της διπλοστοιβάδας. Η μεταφορά των ιόντων πέρα από τα όρια αυτά και προς τα όρια της εσωτερικής στοιβάδας όπου ανάγονται ή οξειδώνονται, επιτυγχάνεται μέσω διάχυσης (diffusion).

Η διάχυση είναι η διαδικασία μεταφοράς μάζας από περιοχή με υψηλότερο χημικό δυναμικό προς περιοχή με χαμηλότερο, καθώς και από περιοχή με μεγαλύτερη συγκέντρωση προς περιοχή με μικρότερη συγκέντρωση. Κατά τη διάρκεια της απόθεσης μεταλλικών ιόντων στην κάθοδο, η συγκέντρωσή τους στην περιοχή του ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη μειώνεται, προκαλώντας μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης από τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου η συγκέντρωση είναι πιο σταθερή. Έτσι, η συνδυασμένη δράση της διάχυσης με τη μετανάστευση των ιόντων συμβάλλει στη μεταφορά του ηλεκτρικού ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό κελί.

Συνοψίζοντας η μεταφορά μάζας και φορτίου προς μια επιφάνεια ηλεκτροδίου, όταν δεν υπάρχουν ενδιάμεσοι χημικοί μετασχηματισμοί, μπορεί να επιτευχθεί μέσω των παρακάτω διαδικασιών [20-21]:

- Διάχυση
- Μετανάστευση ιόντων
- Μεταφορά λόγω εξωτερικής μηχανικής κίνησης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος

Οι χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα σε κάθε ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, είναι αποτέλεσμα της μεταφοράς φορτίου προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτές οι μεταβολές υπακούουν στους νόμους του Faraday, ο οποίος περιγράφεται μέσω της παρακάτω εξίσωσης (Εξίσωση 1.5):

$$q = \int_0^t I dt = n * F * \frac{m}{M} \quad (1.5)$$

όπου:

- q : είναι το ηλεκτρικό φορτίο (ποσότητα ηλεκτρισμού) που διέρχεται από την διαφανή περιοχή,
- I : ένταση του ρεύματος,
- m και M : είναι η μάζα και το μοριακό βάρος της ηλεκτρενεργής ουσίας, η οποία οξειδώνεται ή ανάγεται στο ηλεκτρόδιο, και

- n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων της ηλεκτροδιακής δράσης για κάθε ιόν της ηλεκτρενεργής ουσίας.

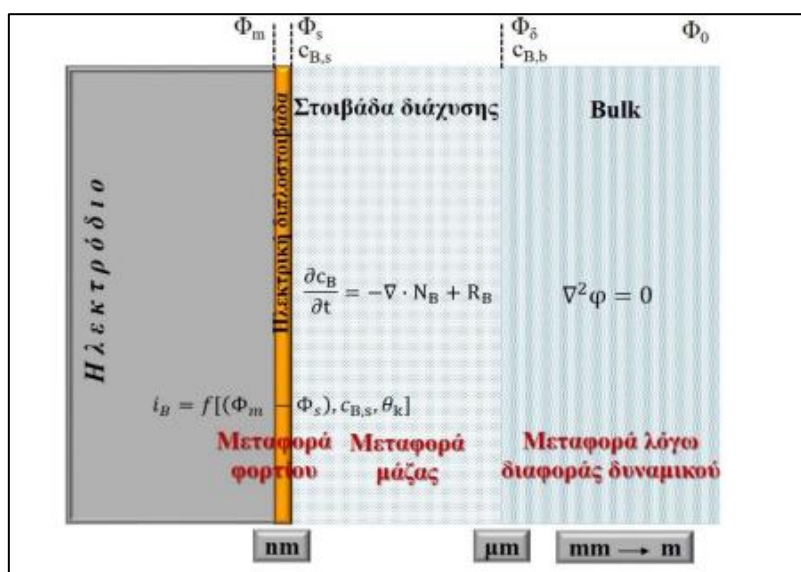
Έχοντας ως δεδομένο σταθερή ένταση, η εξίσωση (βλ. Εξίσωση. 1.5) παίρνει τη μορφή (Εξίσωση 1.6):

$$m = \frac{m * q}{n * F} = \frac{M * I * t}{n * F} = A * I * t = A * q \quad (1.6)$$

Από τη σχέση αυτή (βλ. Εξίσωση 1.6) προκύπτει ο πρώτος νόμος του Faraday: «*Η μάζα της ηλεκτρενεργής ουσίας που ανάγεται ή οξειδώνεται στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου που πέρασε από την κυψέλη*».

Η σταθερά $A = \frac{M}{n * F}$ αναπαριστά το ηλεκτρικό ισοδύναμο (ηλεκτροχημική σχετική μάζα) μιας ηλεκτροχημικά ενεργού ουσίας. Αυτή η σταθερά αναπαριστά τη μάζα της ουσίας που ανάγεται ή οξειδώνεται κατά τη διέλευση ενός Coulomb. Με βάση την παραπάνω σχέση, προκύπτει επίσης ο δεύτερος νόμος του Faraday: «*Οι μάζες των ηλεκτροξειδούμενων ή ηλεκτροαναγόμενων ουσιών στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια από τη διέλευση ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού είναι ανάλογες των ηλεκτροχημικών τους ισοδύναμων*».

Κατά τη διεξαγωγή της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, η μεταφορά των ιόντων μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω ενός επιμέρους φαινομένου είτε μέσω οποιουδήποτε συνδυασμού αυτών των φαινομένων. Συνεπώς, κατά την εκτέλεση γαλβανοστατικών αντιδράσεων, τα τρία φαινόμενα μεταφοράς μπορούν να συμβούν ταυτόχρονα, ενώ σε περιβάλλοντα ποτενσιοστατικής ηλεκτροδιακής συνθήκης, η μεταφορά ιόντων λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο μέσω διαδικασιών διάχυσης, αλλά μπορεί επίσης να επηρεαστεί από εξωτερική επιβολή ροής με τη βοήθεια μηχανικής ανάδευσης (Εικόνα 1.13) [18-19].



Εικόνα 1. 13. Περιοχές δράσεων των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροαπόθεση [18].

1.3.3. Υπέρταση

Θεωρητικά, σε κάθε αντίδραση οξείδωσης και αναγωγής, αντιστοιχεί μία συγκεκριμένη τάση που απαιτείται για να επιτραπεί η εκτέλεση αυτών των αντιδράσεων. Ωστόσο, στο πραγματικό σύστημα της ηλεκτροαπόθεσης, υπάρχουν επιπλέον "αντιστάσεις" που πρέπει να ξεπεραστούν προκειμένου να πραγματοποιηθεί η επιθυμητή αντίδραση. Αυτή η πρόσθετη αντίσταση συνήθως σχετίζεται με την επίδραση υπέρτασης (overvoltage/overpotential).

Η υπέρταση αναφέρεται στη διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου και το ελάχιστο δυναμικό που εφαρμόζεται. Αυτό το ελάχιστο δυναμικό είναι απαραίτητο για να εκκινήσει η εκτέλεση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Η υπέρταση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το εάν εμφανίζεται στο ανοδικό ή το καθοδικό ηλεκτρόδιο. Ονομάζεται ανοδική υπέρταση, όταν εμφανίζεται στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και καθοδική υπέρταση όταν εμφανίζεται στο καθοδικό ηλεκτρόδιο.

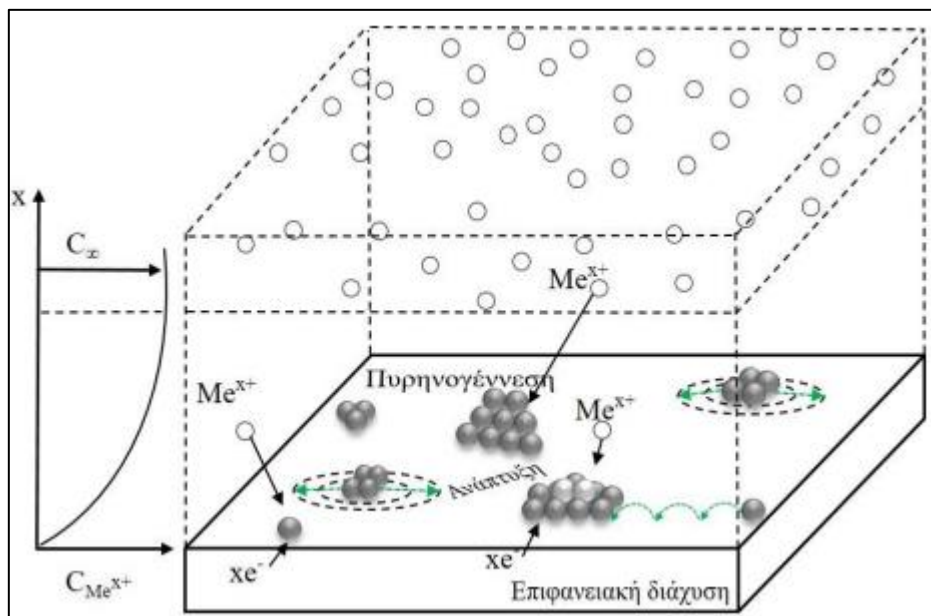
Ουσιαστικά, αυτή η υπέρταση αντιπροσωπεύει την επιπλέον τάση που απαιτείται για να επιτευχθεί η επιθυμητή αντίδραση.

Λεπτομερέστερα, τα είδη υπέρτασης που προκύπτουν είναι τα εξής [1,18]:

1. Υπέρταση ηλεκτρολυτικού διαλύματος: Κατά την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, εμφανίζεται μια εσωτερική αντίσταση R_s . Από την επίδραση αυτής της αντίστασης, προκύπτει μια υπέρταση η οποία είναι ίση με την τιμή του ρεύματος (I) επί την τιμή της εσωτερικής αντίστασης (R_s). Αυτή η υπέρταση αποκαλείται ωμική πτώση τάσης του διαλύματος.
2. Υπέρταση μεταφοράς (transfer overvoltage): Προκαλείται από την παρεμπόδιση της ροής του φορτίου μέσω της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.
3. Υπέρταση αντίδρασης (reaction overvoltage): Σχετίζεται με την αναστολή της χημικής αντίδρασης, είτε στο διάλυμα, είτε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Για παράδειγμα, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, μικρές ποσότητες υλικών αποτεθούν στα ηλεκτρόδια, δημιουργώντας τοπικά γαλβανικά στοιχεία με αντίθετο δυναμικό από την εφαρμοζόμενη τάση.
4. Υπέρταση διάχυσης (diffusion overvoltage): Προκαλείται από την αργή διάχυση των ηλεκτροδραστικών ουσιών προς το ηλεκτρόδιο ή των προϊόντων της αντίδρασης προς το διάλυμα. Συνήθως είναι συνδυασμένη με την υπέρταση αντίδρασης, και ονομάζεται υπέρταση συγκέντρωσης.
5. Υπέρταση κρυστάλλωσης (crystallization overvoltage) ή υπέρταση φάσης: Συνδέεται με τη δυσκολία συσσωματώματος ατόμων στην κρυσταλλική δομή του ηλεκτροδίου.
6. Υπέρταση υδρογόνου: Προκύπτει από την αναστολή της χημικής αντίδρασης αναγωγής του υδρογόνου, όπου η διαφορά του δυναμικού ισορροπίας του ηλεκτροδίου από το απαιτούμενο δυναμικό παίζει σημαντικό ρόλο.

1.3.4. Ηλεκτροκρυστάλλωση

Η διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης μετάλλων δεν είναι μια απλή αντίδραση αποφόρτισης, όπου τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την κάθοδο στο μεταλλικό ιόν στο διάλυμα (Εικόνα 1.14). Αντ' αυτού, πρόκειται για μια διαδικασία όπου το μεταλλικό ιόν μεταβαίνει από μια φάση, το διάλυμα, σε μια άλλη, μέταλλο-στερεό. Κατά την μετάβαση αυτή, το φορτίο του μεταλλικού ιόντος εξουδετερώνεται από το ηλεκτρονικό νέφος του μετάλλου. Στις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης και κατά τη δημιουργία μιας νέας φάσης, συμβαίνουν σημαντικές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις. Ο όρος "ηλεκτροκρυστάλλωση" χρησιμοποιείται για να περιγράψει και την ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition) και την ηλεκτροδιάλυση (electrodissolution) των μετάλλων πάνω σε στερεά ηλεκτροδιακά υποστρώματα [22].



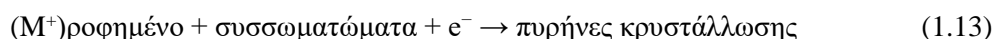
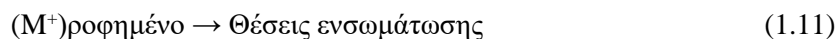
Εικόνα 1. 14. Σχηματική απεικόνιση ηλεκτροδίου των διαφόρων σταδίων της ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων [18].

Η Εξίσωση 1.7 περιγράφει τη συνολική δράση στην περίπτωση της απόθεσης ενός μετάλλου από διαλύματα απλών αλάτων του:



Φυσικά, η διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης μετάλλων είναι πολύπλοκη, καθώς κατά τη μεταφορά του φορτίου από τη μεταλλική επιφάνεια προς τα ιόντα, είναι πιθανό να μην προκύψουν αμέσως ουδέτερα άτομα. Αντ' αυτού, μπορεί να παρουσιαστούν χημικά είδη που κουβαλούν φορτίο ή κρατούν μέρος της στοιβάδας ενυδάτωσής τους. Επομένως, η αναγωγική δράση που περιγράφεται από την Εξίσωση 1.7, δεν αντιπροσωπεύει μια απλή αντίδραση που

ολοκληρώνεται σε ένα μόνο στάδιο. Αυτό συμβαίνει διότι συχνά η διαδικασία αυτή εξελίσσεται μέσα από μια ακολουθία από βασικά στάδια (Εξισώσεις 1.8-1.13):



- Κατά την αρχή, στο Στάδιο 1 (Εξίσωση 1.8), τα μεταλλικά ιόντα M^{z+} που έχουν ενυδατωθεί μετακινούνται μέσω διάχυσης από τον κύριο όγκο του διαλύματος προς την περιοχή του καθοδικού ηλεκτροδίου. Κατά την διάρκεια αυτής της μεταφοράς, τα ιόντα προσεγγίζουν την εξωτερική στιβάδα Helmholtz (OHP).
- Κατόπιν, στο Στάδιο 2 (Εξίσωση 1.9), στην εξωτερική στιβάδα Helmholtz, τα ιόντα απορροφούν ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια μέχρι να μεταβούν σε κατάσταση μονοσθενών ιόντων M^{+} .
- Επίσης, στο Στάδιο 3 (Εξίσωση 1.10), τα μεταλλικά ιόντα που έχουν μεταπέσει σε μονοσθενή κατάσταση ενσωματώνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.
- Έπειτα, στο Στάδιο 4 (Εξίσωση 1.11), τα μεταλλικά ιόντα που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ενσωματώνονται σε μια τελική θέση ανάπτυξης μέσω επιφανειακής διάχυσης.
- Τελικά, στο Στάδιο 5α (Εξίσωση 1.12) και 5β (Εξίσωση 1.13), ακολουθούν διάφοροι μηχανισμοί κατά τη διαδικασία ηλεκτροκρυστάλλωσης του μετάλλου, οι οποίοι οδηγούν στο σχηματισμό πυρήνων κρυστάλλωσης.

Ανάμεσα στους βασικότερους παράγοντες που διαμορφώνουν την πορεία του φαινομένου της ηλεκτροκρυστάλλωσης, συγκαταλέγεται η δομή της μεταλλικής επιφάνειας στην οποία θα αναπτυχθεί η νέα μεταλλική φάση. Στην στερεή φάση, τα μέταλλα χαρακτηρίζονται από κρυσταλλική δομή, η οποία προκύπτει από την τακτοποίηση των ατόμων, μορίων ή ιόντων του υλικού σε περιοδικές θέσεις στον τρισδιάστατο χώρο. Αυτή η περιοδική διάταξη χαρακτηρίζεται από την παρουσία περιοδικότητας στις τρεις διαστάσεις. Το μικρότερο σύνολο των δομικών μονάδων που μπορεί να δώσει μια τέτοιας μορφής διάταξη, αποτελεί τη στοιχειώδη κυψελίδα της κρυσταλλικής δομής. Εξίσου, το τμήμα του υλικού που διατηρεί ομοιόμορφη κρυσταλλική δομή σε όλο του τον όγκο αποκαλείται είτε κρύσταλλος είτε κρυσταλλίτης, με την επανάληψη της στοιχειώδους κυψελίδας στον χώρο να οδηγεί στο σχηματισμό του κρυσταλλικού πλέγματος.

Ωστόσο, οι πολυκρυσταλλικές μεταλλικές επιφάνειες παρουσιάζουν δομικές ατέλειες, όπως βαθμίδες, κενά στο πλέγμα, διδυμίες, επιπλέον άτομα, συσσωμάτωμα ατόμων, παραμορφώσεις και σφάλματα συσσωμάτωσης. Αυτές οι ατέλειες παρουσιάζονται ακόμα και σε προσεκτικά διαμορφωμένες επιφάνειες, όπως αυτές των μονοκρυσταλλικών υλικών. Κατά την προσρόφηση διαφόρων χημικών ειδών στα πρώτα στάδια επάνω σε μεταλλικό υπόστρωμα, τα προσροφημένα άτομα ή ιόντα εκδηλώνουν έντονη τάση να τοποθετούνται σε συγκεκριμένες θέσεις επάνω στην επιφάνεια. Οι αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα ενισχύουν αυτήν την τάση, ιδιαίτερα στην περίπτωση ατόμων όπως το οξυγόνο ή τα αλογόνα, όπου προτιμούν τις θέσεις που επαφίενται στην μέγιστη πυκνότητα επιφανειακών ατόμων του μεταλλικού υποστρώματος.

Κατά τη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης, τα μεταλλικά χημικά στοιχεία παίρνουν την θέση αυτή στο κρυσταλλικό πλέγμα, επιδιώκοντας την ελάχιστη δυνατή ενέργεια για την τελική κατάσταση. Στόχος τους είναι να βρίσκονται σε στενή επαφή με τον μέγιστο αριθμό ατόμων της επιφάνειας του μεταλλικού υποστρώματος. Αυτή η ενεργειακή κατάσταση, η οποία προκύπτει από τις θερμοδυναμικές αρχές, προτιμά τη δημιουργία γωνιών και εσοχών στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος. Παράλληλα, τα ιόντα των μετάλλων πρέπει να αποβάλλουν τη στοιβάδα ενυδάτωσής τους και να απαλλαγούν από το φορτίο τους, προκειμένου να συνενωθούν με το κρυσταλλικό πλέγμα του ηλεκτροδιακού υποστρώματος. Η διαδικασία όπου συμβαίνουν αυτά τα φαινόμενα, συνήθως είναι σύνθετη [18].

1.4. Νικέλιο

1.4.1. Ιστορία νικελίου

Το νικέλιο είναι ένα πανταχού παρόν μέταλλο που χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο από την αρχαιότητα ως φυσικό κράμα όπλων. Αρκετές εκατοντάδες χρόνια μετά τη γέννηση του Χριστού, Κινέζοι τεχνίτες ενσωμάτωσαν ένα κράμα νικελίου, που ονομάζεται λευκός χαλκός, σε οικιακά αντικείμενα και έργα τέχνης. Τον 17^ο αιώνα, ένα φθινό κράμα νικελίου-ψευδάργυρου-χαλκού από την Κίνα εμφανίστηκε στην Ευρώπη. Ο Σουηδός χημικός A. F. Cronstedt αναγνώρισε το νικέλιο ως το 28^ο στοιχείο του περιοδικού πίνακα το 1754 διαχωρίζοντας μια ακάθαρτη μορφή νικελίου από τον νικολίτη (NiAs). Το 1820, ο Berthier απομόνωσε το νικέλιο ως καθαρό μέταλλο. Η πλήρης εμπορική παραγωγή νικελίου ξεκίνησε μόνο τα τελευταία 100 χρόνια, αφού ο J. F. Wharton παρήγαγε ελατό νικέλιο που εμφανίστηκε για πρώτη φορά σε ένα κέρμα 3 λεπτών στις ΗΠΑ το 1865. Στη δεκαετία του 1890, ο L. F. Mond ανακάλυψε το καρβονύλιο νικελίου (Ni[CO]₄) και εγκαινίασε τη διαδικασία καρβονυλίου Mond για να διαχωρίσει το νικέλιο από το μέταλλο του. Αν και το καρβονύλιο του νικελίου ήταν πάντα αναγνωρισμένο ως μια εξαιρετικά τοξική ένωση, το θεικό νικέλιο

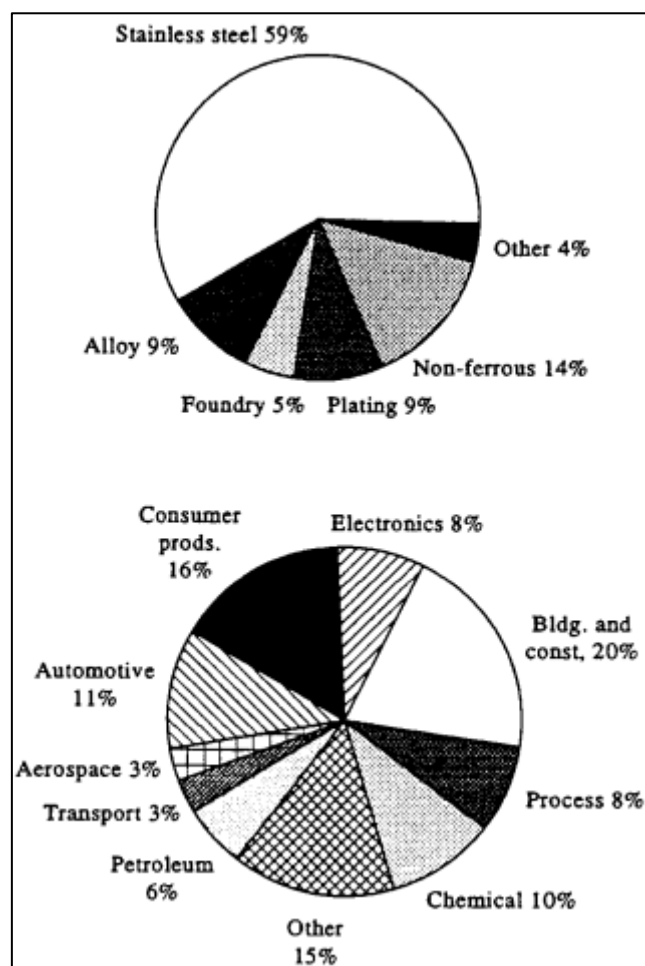
συστήθηκε ως φαρμακευτικός παράγοντας για τη θεραπεία της χορείας, της επιληψίας, της ημικρανίας και της νευραλγίας στις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Η φαρμακευτική χρήση του νικελίου εγκαταλείφθηκε τη δεκαετία του 1930, αλλά οι μελέτες εκείνη την εποχή πρότειναν ότι το νικέλιο ήταν απαραίτητο στοιχείο για τον μεταβολισμό στα ζώα. Αν και μελέτες σε ζώα συσχέτισαν τη στέρηση νικελίου με την καταστολή της ανάπτυξης, τους μειωμένους αναπαραγωγικούς ρυθμούς και τις μεταβολές των λιπιδίων και της γλυκόζης, μια κατάσταση ανεπάρκειας στους ανθρώπους δεν έχει καθοριστεί με σαφήνεια. Ο Agricola αναγνώρισε τις τοξικές επιδράσεις του νικελίου στους πνεύμονες τον 16^ο αιώνα. Αμέσως μετά την έναρξη της εμπορικής χρήσης της διαδικασίας καρβονυλίου Mond, αναγνωρίστηκε η σοβαρή τοξικότητα της οξείας έκθεσης στο καρβονύλιο νικελίου. Δύο θάνατοι συνέβησαν μετά από έκθεση σε καρβονύλιο νικελίου το 1903. Στις αρχές της δεκαετίας του 1930, το νικέλιο είχε αναγνωριστεί ως αιτία της δερματίτιδας εξ επαφής. Αυξημένες περιπτώσεις καρκίνου του πνεύμονα εμφανίστηκαν στη Γερμανία τη δεκαετία του 1930, και το 1958, ο Doll ανέφερε αυξημένη συχνότητα καρκίνου του πνεύμονα και της μύτης σε εργαζόμενους που εκτέθηκαν στο νικέλιο στις ΗΠΑ [23].

1.4.2. Γενικές ιδιότητες του νικελίου

Το νικέλιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58.71. Ανήκει στην κατηγορία των μετάπτωσης στον περιοδικό πίνακα, συγκεκριμένα στην 1^η κύρια σειρά. Έχει ασημί-λευκό χρώμα και μέχρι τους 385°C είναι ελαφρώς μαγνητικό. Είναι σκληρό, παρόμοιο με τον σίδηρο ή ακόμη και πιο σκληρό. Επιπλέον, είναι ελαστικό, ανθεκτικότερο από τον σίδηρο και δεν αλλοιώνεται ως συμπαγές μέταλλο στον αέρα. Όταν γυαλίζει, αποκτά έντονη λάμψη. Το νικέλιο διαλύεται στο νιτρικό οξύ και αργά διαλύεται "εν βρασμό" στο υδροχλωρικό οξύ. Δεν αντιδρά με τα αλκάλια. Λόγω της ικανότητάς του να διαλύει το υδρογόνο σε ποσοστό 17 φορές τον όγκο του μέσω λεπτού διαμερισμού, χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης για την υδρογόνωση των ελαίων κατά την παραγωγή λιπών [24].

Πέρα από την λειτουργία του ως καταλύτης σε μικρές ποσότητες, κυρίως χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τον χάλυβα για τη δημιουργία του χάλυβα (νικελιοχαλύβα), με σκοπό την αύξηση της σκληρότητας και ανθεκτικότητάς του. Αυτό το υλικό χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή πυροσωληνών των πυροβόλων όπλων και των θωρακίσεων των αρμάτων μάχης. Επιπλέον, χαρακτηριστική χρήση είναι η επινικέλωση διαφόρων υλικών, κυρίως σε αντικείμενα οικιακής χρήσης, με σκοπό την προστασία από τη διάβρωση και τη βελτίωση της εμφάνισής τους. Σε πολλές χώρες, το νικέλιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή νομισμάτων, αν και η αύξηση της τιμής του τα τελευταία χρόνια έχει οδηγήσει σε μερική αντικατάστασή του από φθηνότερα μέταλλα. Επιπλέον, το νικέλιο χρησιμοποιείται για την ασφαλή μεταφορά του υδρογόνου, ειδικά σε οχήματα που χρησιμοποιούν υδρογόνο ως καύσιμο (Εικόνα 1.15) [24-26].

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης είναι η ευκολία με την οποία το νικέλιο αποτίθεται, συνδυαζόμενη με την δυνατότητα χρήσης πολλών διαφορετικών λουτρών και την ευελιξία που προσφέρει η μεταβολή των συνθηκών. Η ποικιλία αποθεμάτων νικελίου που προέρχονται από τα διάφορα λουτρά αποτελεί επίσης πλεονέκτημα. Σε αυτή τη διαδικασία, χρησιμοποιούνται ποικίλα λουτρά, όπως τα χλωριούχα, θειικά, τύπου Watt's, θειικά-χλωριούχα, φθοριοβορικά και σουλφαμικά. Κάθε ένα από αυτά τα λουτρά έχει ξεχωριστή χρήση, με ειδικές προδιαγραφές. Για παράδειγμα, τα λουτρά τύπου Watt's και σουλφαμικού νικελίου χρησιμοποιούνται για την προστασία αντικειμένων από επινικελωμένα υλικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Το θειϊκό-χλωριούχο νικέλιο επιλέγεται για την αντοχή του στις θερμικές μεταβολές και άλλες παρόμοιες συνθήκες. Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα του νικελίου είναι το αυξημένο κόστος του. Αυτό έχει οδηγήσει σε προσπάθειες μείωσης της κατανάλωσής του, ενώ η προσεκτική επίβλεψη, συχνές αναλύσεις και διορθώσεις των λουτρών συνεισφέρουν στη μείωση των απωλειών [1, 18, 27-31].



Εικόνα 1. 15. Βασικές χρήσεις του νικελίου [23].

1.5. Σύνθετα υλικά

Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται ένα διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον από τον βιομηχανικό και τεχνολογικό τομέα για τη χρήση νέων υλικών που διαθέτουν προηγμένες ιδιότητες και είναι παράλληλα φιλικά προς το περιβάλλον. Αυτή η ανάγκη έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη μιας νέας κατηγορίας υλικών, γνωστής ως *σύνθετα υλικά (composite materials)*. Αυτά τα υλικά αποτελούνται από τη σύνδεση δύο ή περισσότερων διαφορετικών υλικών. Το έντονο ενδιαφέρον σε αυτόν τον τομέα οφείλεται στο γεγονός ότι παρουσιάζουν σημαντικές ενισχυμένες μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα μεμονωμένα υλικά. Αυτές περιλαμβάνουν αντοχή στη διάβρωση, αυξημένη σκληρότητα, αντοχή στην τριβή, καθώς και βελτιωμένες οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες.

Ένα από τα κυριότερα μέσα παραγωγής αυτών των σύνθετων υλικών είναι η ηλεκτρολυτική συναπόθεση, όπου σωματίδια ενός υλικού αποτίθενται σε διάλυμα που περιέχει άλλο υλικό. Αυτό συμβαίνει καθώς τα μεταλλικά ιόντα συμπαρασύρονται με το δεύτερο υλικό και ενσωματώνονται στην επιφάνεια της μήτρας. Τα συνηθέστερα μέσα ενίσχυσης περιλαμβάνουν οξείδια, καρβίδια, βορίδια και νιτρίδια διάφορων μετάλλων, καθώς επίσης και σωματίδια γραφίτη ή διαμαντιού, καθώς και οργανικά πολυμερικά σωματίδια όπως το PS (πολυστυρένιο), το PTFE (πολυτετραφθοροαιθυλένιο) και το PCMF (πολυκαρβονομονοφθοριούχο). Τα συγκεκριμένα υλικά ονομάζονται "νανοσύνθετα" λόγω του μικρού μεγέθους των ενισχυτικών σωματιδίων, σε κλίμακα νανομέτρων [14,24,27-31].

Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, η ενίσχυσή τους πηγάζει από το γεγονός ότι τα σωματίδια αντιμετωπίζουν το μεγαλύτερο μέρος των μηχανικών πιέσεων και αντοχών. Τα σωματίδια αντιστέκονται σε αυτές και αποτρέπουν τη μεταβίβασή τους στο μεταλλική μήτρα. Επιπλέον, η αντίσταση στην τριβή μπορεί να εξηγηθεί με την εξής φυσική αναλογία: η μεταλλική φάση ενεργεί ως ελατό μέσο που σταθεροποιεί τη δεύτερη φάση, ενώ η δεύτερη φάση, από την πλευρά της, μεταφέρει σε όλη τη δομή του υλικού την αντίσταση στην τριβή [24].

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας στην τεχνική αυτή που επηρεάζει τις ιδιότητες των παραγόμενων υλικών, είναι ο τύπος του ρεύματος που χρησιμοποιείται. Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι ρεύματος [18,24]:

1. Συνεχούς ρεύματος (DC).
2. Παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PC), όπου οι παλμοί που εφαρμόζονται είναι μίας και μόνο κατεύθυνσης (καθοδικοί).
3. Παλμικού ρεύματος αντίστροφης φοράς (PRC), όπου οι παλμοί που εφαρμόζονται αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση (καθοδικοί και ανοδικοί).

Η χρήση παλμικού ρεύματος έχει αποδειχθεί ότι έχει σημαντικά οφέλη στις ιδιότητες των συνθετικών υλικών, προκαλώντας [24]:

1. Ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα.

2. Αυξημένη ενσωμάτωση σωματιδίων.
3. Βελτιωμένη αντίσταση στη διάβρωση.
4. Μείωση του μέσου μεγέθους κρυστάλλων στο μεταλλικό υπόστρωμα σε σύγκριση με τα παραγόμενα υλικά με συνεχές ρεύμα.

Οι περισσότερες έρευνες που έχουν διεξαχθεί μέχρι σήμερα εφαρμόζονται κάτω από συνθήκες συνεχούς ρεύματος, καθώς αυτή η τεχνική είναι ευκολότερη στην εφαρμογή.

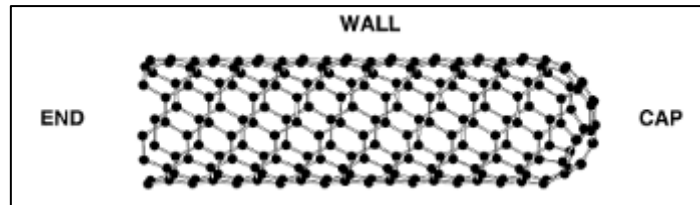
Στη συγκεκριμένη εργασία, δημιουργήθηκαν σύνθετα νικελίου, με την εφαρμογή και συνεχούς (DC) και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (PC), μέσω λουτρού τύπου Watt's. Τα σύνθετα αυτά υλικά ενισχύθηκαν με νανοσωλήνες άνθρακα.

1.6 Νανοσωλήνες άνθρακα

1.6.1. Ιστορία και βασικά στοιχεία

Λίγα υλικά έχουν αποσπάσει τόσο αξιόλογες κριτικές όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) (Εικόνα 1.16). Ευρέως αναγνωρισμένο ως το βασικό νανοϋλικό, τα CNTs έχουν ήδη συντάξει έναν εντυπωσιακό κατάλογο υπερθετικών από την ανακάλυψή τους το 1991. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αναγνωρίζονται ως η απόλυτη ίνα άνθρακα με την υψηλότερη αντοχή από οποιοδήποτε υλικό και την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα και έχει αποδειχθεί ότι διαθέτουν εξαιρετικές ιδιότητες εκπομπής πεδίου. Οι μεταλλικοί νανοσωλήνες άνθρακα μεταφέρουν ηλεκτρικό ρεύμα βαλλιστικά - δεν διαχέουν τη θερμότητα. Μπορούν επίσης να λειτουργήσουν ως ενεργοί ημιαγωγοί σε συσκευές νανοκλίμακας, όλα ως αποτέλεσμα των μοναδικών τοπολογικά ελεγχόμενων ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα απασχόλησαν αρχικά τους επιστήμονες, που ενδιαφέρθηκαν για τις μοναδικές φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες, αλλά τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον έχει αρχίσει να επικεντρώνεται και στις χημικές τους ιδιότητες. Έτσι, αυτό το ειδικό τεύχος του Accounts of Chemical Research, το οποίο συγκεντρώνει συνεισφορές από ορισμένους από τους κορυφαίους επαγγελματίες της επιστήμης των νανοσωλήνων άνθρακα, είναι επίκαιρο και ενημερωτικό για τη χημική κοινότητα. Η λειτουργικότητα έχει αποδειχθεί στα άκρα και στα τοιχώματα των νανοσωλήνων άνθρακα. Λόγω των σχετικών καμπυλοτήτων, τα καπάκια φαίνεται να είναι πολύ πιο αντιδραστικά από τα τοιχώματα των νανοσωλήνων και χάνονται εύκολα κατά τη χημική επεξεργασία. Οι χημικές πτυχές της επιστήμης των νανοσωλήνων άνθρακα ήταν υπό διερεύνηση μόνο για περίπου πέντε χρόνια, αλλά σε αυτό το σύντομο χρονικό διάστημα καταγράφεται εντυπωσιακή πρόοδος [15].



Εικόνα 1. 16. Σχηματική απεικόνιση νανοσωλήνα άνθρακα.

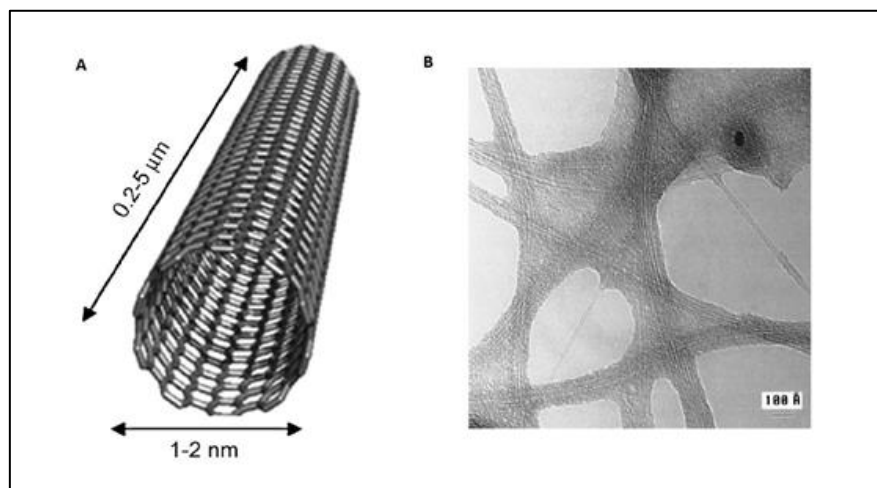
1.6.2. Δομή, κατηγορίες και ιδιότητες

Αντίθετοι με τους υπόλοιπους άνθρακες, όπως ο γραφίτης, το διαμάντι και τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) είναι διαφορετικά σε σύνθεση. Αποτελούνται από ένα μονοδιάστατο πλέγμα άνθρακα (1D) και έχουν ένα πολύ μεγάλο λόγο διαστάσεων (aspect ratio) που υπερβαίνει τον αριθμό 1000. Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν ιδιαίτερες ιδιότητες και δομές. Είναι κατά κύριο λόγο ομόκεντροι κύλινδροι πλέγματος γραφίτη, ενώ το ένα τους άκρο συνήθως είναι καλυμμένο από ημισφαίρια δομή φουλερενίου.

Το 1991, ο Iijima ανακάλυψε τις νανοσωλήνες άνθρακα, με τους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες (MWCNTs) να είναι οι πρώτοι που εντοπίστηκαν. Αργότερα, σε συνεργασία με τον Ichihashi, δημιουργήθηκαν και οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες (SWCNTs) το 1993 [16,32].

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες νανοσωλήνων άνθρακα: οι μονοφλοιϊκοί (SWCNTs) και οι πολυφλοιϊκοί (MWCNTs).

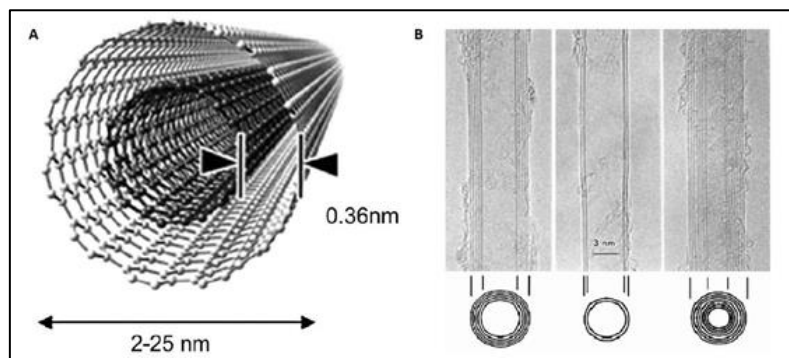
- Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες αποτελούνται από ένα μοναδικό πλέγμα γραφίτη που τυλίγεται σε έναν μοναδικό κύλινδρο με διάμετρο διατομής περίπου 1 nm (Εικόνα 1.17).



Εικόνα 1. 17. Α) δομή και Β) εικόνα TEM, νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος, SWCNTs [33].

- Από την άλλη πλευρά, οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες (Εικόνα 1.18) αποτελούνται από δύο ή περισσότερα ομόκεντρα κυλινδρικά στρώματα γραφίτη, ομοαξονικά

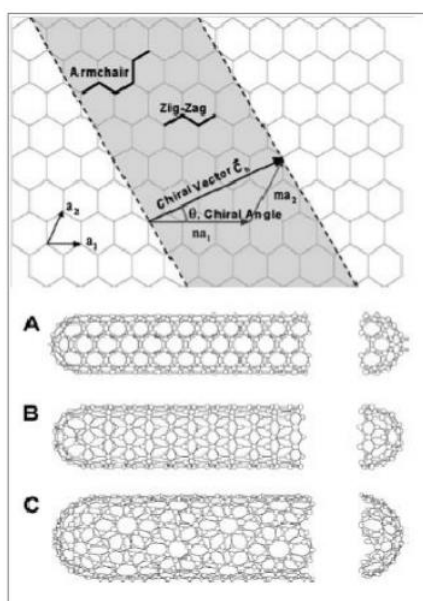
διατεταγμένα γύρω από ένα κεντρικό κοίλο πυρήνα και συγκρατούνται με δυνάμεις Van der Waals. Οι πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες έχουν ενδοστρωματική απόσταση ίση με το πάχος ενός γραφιτικού επιπέδου, το οποίο είναι περίπου 0.34-0.36 nm, και κυμαίνονται συνήθως σε διάμετρο 10-20 nm.



Εικόνα 1. 18. Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, MWCNTs. A) δομή B) εικόνα TEM με 5, 2 και 7 κυλινδρικά στρώματα γραφίτη [33].

- Μια ειδική υποκατηγορία είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (DWCNTs), που αποτελούνται από δύο ομόκεντρους γραφιτικούς κυλίνδρους. Οι νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος μπορεί να έχουν μεγαλύτερη καμπυλότητα από τους MWCNTs λόγω των δύο τοιχωμάτων τους και μεγαλύτερη αντοχή από τους SWCNTs λόγω του μικρότερου μεγέθους τους.

Ανάλογα με τον τρόπο που τυλίγεται το πλέγμα γραφίτη, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες: armchair, zigzag και chiral, οι οποίες απεικονίζονται στην Εικόνα 1.19.



Εικόνα 1. 19. Σχηματικό διάγραμμα του τρόπου τυλίξης του εξαγωνικού πλέγματος γραφίτη για το σχηματισμό νανοσωλήνα άνθρακα, A) armchair, B) zigzag και C) chiral διάταξη [38].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες στους τομείς της μηχανικής, της θερμικής και της ηλεκτρικής συμπεριφοράς, καθιστώντας τους ιδανικούς για μια ευρεία γκάμα εφαρμογών.

- Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα είναι εξαιρετικές. Υπερισχύουν σε σκληρότητα, ελαφρότητα και ευκαμψία σε σχέση με πολλά άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα. Αυτή η ιδιότητα οφείλεται στους ομοιοπολικούς συνδέσμους sp^2 ανάμεσα στα άτομα άνθρακα. Για παράδειγμα, οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες έχουν ελαστικότητα της τάξης του 1 TPa και όριο θραύσης που φθάνει τα 500 GPa), ενώ το ατσάλι έχει όριο θραύσης περίπου 1-2 GPa. Επιπλέον, η χαμηλή πυκνότητά τους, περίπου 1.1-1.4 g/cm^3 , συντελεί στην εξαιρετικά υψηλή ειδική αντοχή τους στον εφελκυσμό, που φτάνει τα 48.500 Nm/kg. Κατά την υπερβολική παραμόρφωση, οι νανοσωλήνες μπορεί να υφίστανται μόνιμες αλλοιώσεις. Αυτή η αλλοίωση μπορεί να ξεκινήσει στο περίπου 5% παραμόρφωση και να φτάσει ακόμη και το 12 %, βελτιώνοντας τη μέγιστη παραμόρφωση πριν από την θραύση. Ωστόσο, οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν αντέχουν καλά την συμπίεση λόγω της δομής τους, καθώς η υψηλή τιμή του λόγου Poisson τους καθιστά ευαίσθητους σε καμπυλότητα κατά την έκθεσή τους σε συμπιεστικά, στρεπτικά ή κάμψη φορτία [33-34].
- Σε ό,τι αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι εξαιρετικοί αγωγοί ηλεκτρισμού. Ανάλογα με την δομή τους, μπορούν να εκφράζουν είτε μεταλλική είτε ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Στην περίπτωση που έχουν δομή "armchair", λειτουργούν ως μεταλλικοί αγωγοί, ενώ σε άλλες δομές λειτουργούν ως ημιαγωγοί. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να υπερβεί κατά πολλές τάξεις την αγωγιμότητα του χαλκού (περίπου 5×10^7 S/m). Κατά μέσο όρο, η ειδική αντίστασή τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κυμαίνεται από 10^{-8} έως 10^{-7} Ωcm . Βέβαια, αυτές οι τιμές είναι ενδεικτικές, καθώς κάθε δομή μπορεί να παρουσιάσει μοναδικές ιδιότητες που δεν είναι πάντοτε προβλέψιμες [35].
- Σε ό,τι αφορά τις θερμικές ιδιότητες, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι εντυπωσιακοί αγωγοί θερμότητας. Έρευνες έχουν υπολογίσει τη θερμική αγωγιμότητά τους με τιμές που κυμαίνονται από 1750 έως 6000 W/mK, παρόμοιες με αυτές του διαμαντιού, που θεωρείται ως ένας από τους καλύτερους θερμικούς αγωγούς [36-37].

Η συνδυαστική επίδραση αυτών των ιδιοτήτων καθιστά τους νανοσωλήνες άνθρακα εξαιρετικά κατάλληλους για ενίσχυση υλικών στον τομέα των σύνθετων υλικών. Η παρουσία τους μέσα στη μήτρα συνεισφέρει σημαντικά στις μηχανικές ιδιότητες των συνθετικών υλικών. Επιπλέον, οι ερευνητές έχουν αξιοποιήσει την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και τον μεγάλο λόγο διαστάσεων για την ανάπτυξη αγωγών πλαστικών υλικών. Τέλος, η αξιοσημείωτη θερμική αγωγιμότητά τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία υλικών με εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα [33-34, 38-39].

1.6.3. Τρόποι παρασκευής

Για τη δημιουργία των νανοσωλήνων άνθρακα, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές, εκ των οποίων οι τρεις βασικότερες περιλαμβάνουν: 1) τη μέθοδο της ηλεκτρικής εκκένωσης (arc discharge method), 2) την εξάχνωση μέσω δέσμης λέιζερ (laser ablation method) και 3) τη χημική εναπόθεση αερίου (chemical vapor deposition, CVD).

1. Μέθοδος ηλεκτρικής εκκένωσης (arc discharge method): Ο Iijima ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε την μέθοδο της ηλεκτρικής εκκένωσης για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα. Σε αυτήν την τεχνική, δύο ράβδοι γραφίτη λειτουργούν ως ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου, απομακρυσμένα το ένα από το άλλο κατά 1 χιλιοστό. Τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται σε αδρανή ατμόσφαιρα He με πίεση 500 Torr και εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού 20-25 V και συνεχές ένταση ρεύματος 50-100 A. Αυτό οδηγεί στην ηλεκτρική εκκένωση ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, η υψηλή θερμοκρασία προκαλεί την εξάχνωση των ατόμων άνθρακα από τα ηλεκτρόδια της ανόδου. Το υλικό που κατακάθεται στο ηλεκτρόδιο καθόδου περιέχει τους νανοσωλήνες άνθρακα. Για τη δημιουργία μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα (SWCNTs), χρησιμοποιείται κατάλληλο μέταλλο στο ηλεκτρόδιο ανόδου, όπως το Fe, Ni, Co, Y και Mo, που λειτουργεί ως καταλυτικός παράγοντας. Ένα βασικό μειονέκτημα της διαδικασίας είναι η παρουσία προσμίξεων και μεταλλικών στοιχείων ως παραπροϊόντα στο παραγόμενο υλικό. Για την αύξηση της καθαρότητας, επικρατεί η χρήση οξέων. Όσον αφορά την παραγωγή πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs), δεν χρησιμοποιούνται μεταλλικοί καταλύτες. Σε αυτήν την περίπτωση, η καθαρότητα παραμένει σχετικά χαμηλή, επειδή παράλληλα με τις νανοσωλήνες παράγονται φουλερένια και άμορφος άνθρακας. Γι' αυτόν τον λόγο, χρησιμοποιείται μια κατάλληλη διαδικασία καθαρισμού, όπως η θερμική οξειδωση [16,40].
2. Εξάχνωση με δέσμη λέιζερ (laser ablation method): Η μέθοδος της εξάχνωσης με λέιζερ εμφανίζει ομοιότητες με τη μέθοδο της ηλεκτρικής εκκένωσης. Και στις δύο τεχνικές, γίνεται συμπύκνωση άνθρακα μέσω της εξάχνωσης ατόμων γραφίτη. Οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν αυτήν την προσέγγιση για τη σύνθεση μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα (SWCNTs) ήταν ο Smalley και οι συνεργάτες του. Σε αυτήν τη μέθοδο, μια δέσμη λέιζερ πετυχαίνει τον στόχο, ο οποίος είναι γραφίτης και βρίσκεται εντός ενός σωλήνα χαλαζία, περικυκλωμένος από κλίβανο και θερμαινόμενος στους 800-1500°C. Ένα αέριο αργού διέρχεται μέσα από τον σωλήνα σε σταθερή πίεση 500 Torr, για να μεταφέρει το προϊόν που δημιουργείται σε έναν υδρόψυκτο συλλέκτη Cu. Για τη δημιουργία SWCNTs, ο στόχος ενισχύεται με μέταλλα όπως Co, Ni, Fe ή Y, ενώ για την παραγωγή πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs) χρησιμοποιείται υψηλής καθαρότητας γραφίτης και κατάλληλοι

καταλύτες για την αποφυγή της δημιουργίας κλειστών δομών όπως φουλερένια. Ένα βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι παράγονται νανοσωλήνες υψηλής καθαρότητας, κυμαίνονται μεταξύ 70 % και 90 %, με μικρή διασπορά στη διάμετρό τους. Ωστόσο, το μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος παραγωγής, καθώς απαιτεί μεγάλη ισχύ και δαπανηρή χρήση λέιζερ [41-42].

3. Χημική εναπόθεση αερίου (chemical vapor deposition, CVD): Σύμφωνα με αυτήν την προσέγγιση, η δημιουργία νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιείται μέσω της αποσύνθεσης υδρογονανθράκων, όπως μεθάνιο ή αιθυλένιο, αλλά και δομών που περιέχουν άτομα C, όπως το μονοξειδίο του άνθρακα. Συγκεκριμένα, ενεργοποιούνται μεταλλικοί καταλύτες, όπως νανοσωματίδια Fe, Co, Ni και Mo, σε φούρνο θερμαίνοντας τους στους 600-1000°C, υπό ροή αερίου υδρογονάνθρακα για ένα χρονικό διάστημα (οι MWCNTs δημιουργούνται συνήθως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, 300-800°C, ενώ οι SWCNTs σε υψηλότερες, 600-1000°C). Κατά τη διαδικασία αυτή, τα μόρια του υδρογονάνθρακα διαχωρίζονται, ενώ τα άτομα C ατμοποιούνται στα μεταλλικά νανοσωματίδια. Ο άνθρακας που ατμοποιήθηκε συσσωρεύεται στην επιφάνεια του υποστρώματος οξειδίων μετάλλων, δημιουργώντας σωληνοειδείς δομές άνθρακα. Η σωστή επιλογή των καταλυτών καθορίζει τον τύπο και την ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων. Επιπλέον, αυτή η μέθοδος προσφέρει τον έλεγχο του ρυθμού ανάπτυξης των CNTs, παρέχοντας τη δυνατότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων νανοσωλήνων. Ωστόσο, το μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι η ταυτόχρονη σύνθεση SWCNTs και MWCNTs κατά τη διαδικασία της απόθεσης [39,43-44].

1.6.4. Εφαρμογές

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, λόγω των μοναδικών ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων, ανοίγουν πληθώρα προοπτικών σε διάφορους τομείς. Η αξιόπιστη χημική σταθερότητα, η εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα και η αυξημένη μηχανική αντοχή τους ενισχύουν την εφαρμογή των νανοσωλήνων σε πολλούς τομείς, όπως η χρήση σε ηλεκτρονικές συσκευές, σε αισθητήρες, σε ηλεκτρόδια, σε φωτοβολταϊκά, σε κυψέλες καυσίμου, σε οθόνες εκπομπής πεδίου και για την κατασκευή σύνθετων υλικών. Πριν την χρήση των νανοσωλήνων στις παραπάνω εφαρμογές συνήθως απαιτείται τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων και μηχανική τροποποίηση της διεπιφάνειας.

Οι νανοσωλήνες αποτελούν ιδανική επιλογή για εφαρμογές στα ηλεκτρονικά είδη, καθώς η μικρή τους διάμετρος επιτρέπει την εύκολη εκπομπή ηλεκτρονίων και τη χρήση τους σε οθόνες FED (Field Emission Displays). Παράλληλα, η χρήση τους έχει εξεταστεί για τη βελτίωση των πυκνωτών, των υπερπυκνωτών, των μπαταριών και των ηλιακών κυψελίδων, προσφέροντας αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας.

Στον τομέα των υλικών, οι νανοσωλήνες αναδεικνύονται ως ενισχυτικά στοιχεία σε πολυμερικά σύνθετα, αντικαθιστώντας τις συμβατικές ίνες άνθρακα και ενισχύοντας δραματικά τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Επιπλέον, εφαρμόζονται ως ενισχυτικά στα ηλεκτρικά αγωγικά πολυμερή υλικά, βελτιώνοντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η αποτελεσματική αύξηση της ευελιξίας, οι υψηλές αντοχές σε εφελκυσμό και κρούση, το μεγάλο εύρος ελαστικότητας και το χαμηλό βάρος τους, μαζί με την αντίστασή τους στη φθορά, καθιστούν τα σύνθετα υλικά με νανοσωλήνες ιδανικά για διάφορες κατασκευές, συμπεριλαμβανομένων των υψηλής απόδοσης κατασκευών.

Επιπλέον, οι νανοσωλήνες εφαρμόζονται ευρέως σε αισθητήρες ανίχνευσης, όπως αισθητήρες αερίου, βιοαισθητήρες και ηλεκτροχημικοί αισθητήρες. Οι αισθητήρες εκμεταλλεύονται τις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων για την ανίχνευση μορίων και πρωτεϊνών μέσω της αλληλεπίδρασης με τον αναλυτή [39,45-46].

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1^ο)

- [1]. Νικόλαος Σ. Σπυρέλλης, Τεχνολογία επιμεταλλώσεων, ΕΜΠ 1997, σελ. 97-110.
- [2]. Ανδριόπουλος, Σπ., Ρηγάκη, Αικ., Χημική επιμετάλλωση, Σημειώσεις ΕΜΠ, 2005
- [3]. Fotovvati, B.; Namdari, N.; Dehghanhadikolaie, A. On Coating Techniques for Surface Protection: A Review. *J. Manuf. Mater. Process.* 2019, 3, 28.
- [4]. De Damborenea, J.; Navas, C.; García, J.; Arenas, M.; Conde, A. Corrosion–erosion of TiN-PVD coatings in collagen and cellulose meat casing. *Surf. Coat. Technol.* 2007, 201, 5751–5757.
- [5]. Pawlowski, L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2008.
- [6]. Karthikeyan, J.; Berndt, C.; Tikkanen, J.; Reddy, S.; Herman, H. Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits. *Mater. Sci. Eng. A* 1997, 238, 275–286
- [7]. Thorpe, M.; Richter, H. A pragmatic analysis and comparison of HVOF processes. *J. Therm. Spray Technol.* 1992, 1, 161–170.
- [8]. Moridi, A.; Hassani-Gangaraj, S.M.; Guagliano, M.; Dao, M. Cold spray coating: Review of material systems and future perspectives. *Surf. Eng.* 2014, 30, 369–395.
- [9]. Kawakita, J.; Katanoda, H.; Watanabe, M.; Yokoyama, K.; Kuroda, S. Warm Spraying: An improved spray process to deposit novel coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2008, 202, 4369–4373.
- [10]. Skarvelis, P.; Papadimitriou, G. Plasma transferred arc composite coatings with self-lubricating properties, based on Fe and Ti sulfides: Microstructure and tribological behavior. *Surf. Coat. Technol.* 2009, 203, 1384–1394.
- [11]. Dehghanhadikolaie, A.; Ansary, J.; Ghoreishi, R. Sol-gel process applications: A mini-review. *Proc. Nat. Res. Soc.* 2018, 2, 02008.
- [12]. Nie, X.; Leyland, A.; Matthews, A. Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis. *Surf. Coat. Technol.* 2000, 125, 407–414.
- [13]. Bindra, P.; Gerischer, H.; Kolb, D. Electrolytic deposition of thin metal films on semiconductor substrates. *J. Electrochem. Soc.* 1977, 124, 1012–1018.
- [14]. Ιωάννης Χρ. Σμιτζής, Επιστήμη και Τεχνική Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών, ΕΜΠ 2011, 329-331.
- [15]. Robert C. Haddon, Carbon Nanotubes, *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 12, 997.
- [16]. Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56-58, 1991.

- [17]. Darmanin, T.; Taffin de Givenchy, E.; Amigoni, S.; Guittard, F. Hydrocarbon versus fluorocarbon in the electrodeposition of superhydrophobic polymer films. *Langmuir* 2010, 26, 17596–17602.
- [18]. Στυλιανή Σπανού, Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίων με βάση TiO_2 επί μμεταλλικής μήτρας και μελέτη φωτοκαταλυτικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων τους, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2009.
- [19]. Νίκη Κουλουμπή, Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2005, 53-59.
- [20]. Samuel J., Rosenberg, Nickel and Its Alloys, National Bureau of Standards 1968, 1-9/
- [21]. G. Prentice, *Electrochemical Engineering Principles*, Prentice Hall, Singapore, (1991), pp. 163-173
- [22]. J.O.M. Bockris, and G.A. Razumney, *Fundamental Aspects of Electrocrystallization*, p. 27, Plenum Press, New York (1967).
- [23]. Abdul Aziz Sankoh, Joseph Amara, Tamba Komba, Cynthia Laar, Alusine Sesay, Nana Sarfo Derkyi, Ronnie Frazer-williams. (2023) Seasonal assessment of heavy metal contamination of groundwater in two major dumpsites in Sierra Leone. *Cogent Engineering* 10:1.
- [24]. Άννα-Μαρία Ρούτση, Μελέτη της συν-απόθεσης υβριδικών νανοσωλήνων άνθρακα/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ σε μήτρα νικελίου παρουσία προσθέτων με την τεχνική της ηλεκτραπόθεσης, Μεταπτυχιακή εργασία- ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ 2016, 2, 3, 6.
- [25]. W. H. Baldwin, The story of Nickel. I. How "Old Nick's" gnomes were outwitted, *J. Chem. Educ.*, 8, 1749.
- [26]. Bill Molloy, Trends of Nickel in Coins - Past, Present and Future, International Nickel Study Group - Environmental and Economics Committee Meeting, Stockholm 2001.
- [27]. N. Kanani, *Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice*, 1st ed. Elsevier 2004, 58-60, 94-103, 108-123, 142-176.
- [28]. M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed. Wiley 2006, 1-6, 41-53, 77-102, 113-138, 215-217, 273-288.
- [29]. M.A. Brimi, J.R. Luck, *Electrofinishing*, Elsevier, NY 1965, 201-217
- [30]. J. Horner, A. Kelite, Electroplating, in ECT (online), posting date: December 4, 2000.
- [31]. T. Watanabe, *Nano-Plating, Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*, 1st ed. Elsevier 2004, 3-91, 97-120.
- [32]. Iijima S., Ichihashi T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 363, 603-605, 1993.
- [33]. Xie X-L., Mai Y-W., Zhou X-P., Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review, *Materials Science and Engineering R*, 49, 89-112, 2005.

- [34]. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gunko Y.K., Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites, *Carbon*, 44, 1624-1652, 2006.
- [35]. Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H., Bennett J.W., Ghaemi H.F., Thio T., Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature*, 382, 54-56, 1996.
- [36]. Hone J., Whitney M., Piskoti C., Zettl A., Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, 59, 2514-2516, 1999.
- [37]. Kadlečiková, M., et al., The growth of carbon nanotubes on montmorillonite and zeolite (clinoptilolite), *Applied Surface Science*, 254, 16, 5073-5079, 2008.
- [38]. Ma P-C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J-K., Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Composites: Part A*, 41, 1345-1367, 2010.
- [39]. Mittal G., Dhand V., Rhee K-Y., Park S-J., Lee W-R., A Review on Carbon Nanotubes and Graphene as Fillers in Reinforced Polymer Nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (0), 2014.
- [40]. Harris P.J.F., *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press, 1999.
- [41]. Harris P.J.F., *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press, 1999.
- [42]. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E., Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chem. Phys. Lett.*, 243, 49-54, 1995.
- [43]. Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tomanek D., Fischer J.E., Smalley R.E., Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science*, 273, 483-487, 1996.
- [44]. Liu W., Chai S., Rahman A., Hashim U., Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 4, 1171-1185, 2014.
- [45]. Dimitrov A.T., Tomova A., Grozdanov A., Paunovic P., *Production Purification Characterization and Application of CNTs*, Springer Science and Business Media, 2011.
- [46]. Trojanowicz M., Analytical applications of carbon nanotubes: a review, *Trends in Analytical Chemistry*, 25, 5, 2006.

Κεφάλαιο 2^ο:

Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1. Παλμική ηλεκτροαπόθεση επιστρώσεων χαλκού-ψευδάργυρου από αλκαλικό λουτρό

Το 2015 οι Kartal et al. ανέπτυξαν σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις Ni/MWCNTs πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης με χρήση παλμικού ρεύματος από ηλεκτρολυτικό λουτρό τύπου Watts. Ερευνήθηκε η επίδραση της περιεκτικότητας των MWCNTs στον ηλεκτρολύτη στη συναπόθεση και την κατανομή των σωματιδίων, στην επιφανειακή μορφολογία, στη μικροδομή, αλλά και στη μικροσκληρότητα των νανοσύνθετων επικαλύψεων. Ως υπόστρωμα για τη συναπόθεση Ni/MWCNTs με διάμετρο 50-60 nm και μήκος 10 μm για το ενισχυτικό μέσο (MWCNTs), χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια Cu. Οι μεταλλικές επικαλύψεις που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν στη συνέχεια μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD).

Για την ηλεκτροαπόθεση των ενισχυμένων με νανοσωματίδια MMCs (metal-matrix composites) χρησιμοποιήθηκε, όπως προαναφέρθηκε, ηλεκτρολυτικό διάλυμα τύπου Watt's. Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, καθώς και οι συνθήκες εναπόθεσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Οι MWCNTs με διάμετρο 50-60 nm και μήκος έως 10 μm προστέθηκαν σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί που περιείχε 250 mL ηλεκτρολυτικού διαλύματος, με pH=5 και σταθερή θερμοκρασία T=50°C. Για τη λειτουργικοποίηση των MWCNTs, πραγματοποιήθηκε ανάμιξη διαλύματος HNO₃/H₂SO₄ (2:1) σταδιακά με μαγνητικό αναδευτήρα στους 100°C για 1 h. Στη συνέχεια, συλλέχθηκαν σε φίλτρο 0.2 μm, ξεπλυθήκαν με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκαν στους 100°C για 4 h. Ακολούθως, οι MWCNTs διασπάρθηκαν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό χωρίς προσθήκη κάποιου διασπαρτικού παράγοντα ή επιφανειοδραστικού, επειδή οι πρόσθετες επιφανειακές προσμίξεις δύναται να έχουν δυσμενή επίδραση στη διασύνδεση στη διεπαφή με τη μεταλλική μήτρα. Ο κύκλος λειτουργίας (duty cycle) περιγράφεται ως $t_{on}/(t_{on} + t_{off})$, όπου t_{on} είναι η περίοδος εργασίας και t_{off} είναι η περίοδος χαλάρωσης. Οι συνθήκες της παλμικής μεθόδου ήταν οι εξής: (α) λουτρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, (β) πυκνότητα ρεύματος 3 A/dm², (γ) συχνότητα 100 Hz, (δ) παλμός με κύκλο λειτουργίας 0.50 και (ε) χρόνος απόθεσης 90 min. Η μελέτη της μικροδομής πραγματοποιήθηκε με διάταξη JEOL-JSM 6060LV. Για την ανάλυση περίθλασης ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε διάταξη Rigaku με ταχύτητα σάρωσης 1°/min και εύρος 10° έως 90°. Από τα αποτελέσματα XRD, υπολογίστηκαν εν συνεχεία η αλλοίωση του κρυσταλλικού πλέγματος και το μέγεθος των κόκκων του υλικού-μήτρα. Η σκληρότητα των επικαλύψεων μετρήθηκε χρησιμοποιώντας μικροσκληρόμετρο Vicker's με φορτίο 50 g.

Συνοψίζοντας, σύμφωνα με τους Kartal et al. (2015), νανοσύνθετες επικαλύψεις Ni/MWCNTs με διάφορες συγκεντρώσεις MWCNTs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό παρασκευάστηκαν επιτυχώς. Ενισχύοντας τη μήτρα Ni με MWCNTs, το μέγεθος κόκκων της μήτρας Ni μειώθηκε από 41.7 nm σε 30.6 nm, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της μικροσκληρότητας. Παρατηρήθηκε επίσης ότι η συγκέντρωση των MWCNTs αποτελεί κρίσιμη παράμετρο στην παρασκευή των νανοσύνθετων επικαλύψεων Ni/MWCNTs με την τεχνική της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης με χρήση παλμικού ρεύματος. Οι παράμετροι διεργασίας που αντιστοιχούν σε 3 A/dm² και συγκέντρωση MWCNTs ίση με 4 g/L ανιχνεύθηκαν ως βέλτιστες μεταβλητές για την ανάπτυξη λεπτής δομής και αποτελεσματικών μηχανικών ιδιοτήτων. Συμπερασματικά, οι προκύπτουσες σύνθετες επικαλύψεις μπορούν να θεωρηθούν ως καλοί υποψήφιοι για ήπια μαγνητικά υλικά επικάλυψης, υψηλής αντοχής σε φθορά επικαλύψεις σε συστήματα μικροηλεκτρομηχανικής (MEMS) και εφαρμογές ανθεκτικές στη διάβρωση [1].

Πίνακας 2. 1. Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού και συνθήκες για την παραγωγή των σύνθετων επικαλύψεων Ni/MWCNTs [1].

Nickel sulphate (Ni ₂ SO ₄ ·6H ₂ O) (g/L)	300
Nickel chloride (NiCl ₂ ·6H ₂ O) (g/L)	50
Boric acid (H ₃ BO ₃) (g/L)	40
Sodium dodecyl sulphate (SDS) (g/L)	0.1
Multi-walled carbon nanotube (MWCNT) (g/L) (D:50-60 nm, L:<10 μm)	0.5, 1, 2, 4
pH	5
Temperature (°C)	50
Current density (A/dm ²)	3
Plating time (min)	90
Pulse On-Off time (ms)	0.5-0.5

2.2. Σύνθετες επιμεταλλώσεις Sn-Ni/MWCNTs σε πυροφωσφορικό λουτρό

Επίσης το 2015, οι Uysal et al. ανέπτυξαν σύνθετες επιμεταλλώσεις Sn-Ni/MWCNTs χρησιμοποιώντας λουτρό πυροφωσφορικού. Για να μειωθεί η μη αναστρέψιμη χωρητικότητα και να βελτιωθεί η απόδοση του κύκλου των ηλεκτροδίων Sn, παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα ηλεκτρόδια Sn-Ni/MWCNTs με διαφορετική πυκνότητα ρεύματος αιχμής με τη μέθοδο παλμικής ηλεκτροαπόθεσης, χρησιμοποιώντας υπόστρωμα χαλκού. Ακολούθως, διερευνήθηκαν οι επιδράσεις της πυκνότητας ρεύματος αιχμής (α) στη μορφολογία της επιφάνειας, (β) στη μικροδομή και (γ) στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες. Τα παραγόμενα σύνθετα χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) εξοπλισμένο με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (EDS). Επίσης, διεξήχθη ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) για τη διερεύνηση της δομής των σύνθετων υλικών Sn-Ni/MWCNTs. Οι

ηλεκτροχημικές επιδόσεις των σύνθετων ηλεκτροδίων Sn-Ni/MWCNTs διερευνήθηκαν με δοκιμές φόρτισης/εκφόρτισης, πειράματα κυκλικής βολταμετρίας και φασματοσκοπία εναλλασσόμενης αντίστασης (EIS). Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος αποδείχθηκε ότι αποτελεί έναν κρίσιμο παράγοντα για τη βελτίωση των σύνθετων ανόδων Sn-Ni/MWCNTs για δυνατότητα ανακύκλωσης και αναστρέψιμη χωρητικότητα.

Πιο συγκεκριμένα, στην παρούσα έρευνα, MWCNTs προστέθηκαν σε διάλυμα $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ (2:1). Το εναιώρημα αναμείχθηκε στη συνέχεια με μαγνητικό αναδευτήρα στους 100°C για 1 h. Έπειτα, συλλέχθηκε περαιτέρω σε φίλτρο 0.2 μm , ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε στους 100°C για 4 h. Ακολούθως, οι MWCNTs που λήφθηκαν διασκορπίστηκαν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό χωρίς προσθήκη οποιουδήποτε παράγοντα διασποράς ή επιφανειοδραστικής ουσίας, καθώς τα πρόσθετα της επιφάνειας μπορούν να οδηγήσουν σε επιβλαβές αποτέλεσμα όσον αφορά τη διεπιφανειακή σύνδεση μεταξύ της μήτρας.

Οι σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/MWCNTs εναποτέθηκαν από λουτρό πυροφωσφορικού στα υποστρώματα χαλκού. Τα συστατικά και οι πειραματικές παράμετροι της βελτιστοποιημένης ηλεκτροαπόθεσης για το σύνθετο λουτρό Sn-Ni/MWCNTs συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1. Οι MWCNTs, που χαρακτηρίζονταν από διάμετρο μεταξύ 50-60 nm και μήκος 10 μm , προστέθηκαν στα διαλύματα επιμετάλλωσης. Ως διαλυτή άνοδος χρησιμοποιήθηκε φύλλο ηλεκτρολυτικού κασσίτερου. Τα υποστρώματα χαλκού ενεργοποιήθηκαν σε διάλυμα H_2SO_4 25% για 2 min πριν από την ηλεκτροαπόθεση. Αυτά τα ενεργοποιημένα υποστρώματα καθόδου χαλκού τοποθετήθηκαν με παράλληλη αντιστάθμιση σε απόσταση 5 cm από την κάθετα προσανατολισμένη πλάκα κασσίτερου στο λουτρό επιμετάλλωσης. Πραγματοποιήθηκε συνεχής ανάδευση του ηλεκτρολυτικού λουτρού χρησιμοποιώντας μαγνητικό αναδευτήρα και η υπερήχηση πραγματοποιήθηκε με χρήση επεξεργαστή υπερήχων (UP400S) 20 KHz, σε ισχύ 200 W, βυθισμένο σε σταθερή θέση εντός του διαλύματος επιμετάλλωσης για να αποτραπεί η συσσώρευση MWCNTs και επίσης παρέχοντας εναιώρημα MWCNTs στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Οι παραγόμενες σύνθετες επικαλύψεις Sn-Ni/MWCNTs χαρακτηρίστηκαν μέσω SEM (JEOL - JSM 6060 LV) για τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας και της διασποράς των MWCNTs στη μήτρα. Η ανάλυση XRD πραγματοποιήθηκε με ταχύτητα $1^\circ/\text{min}$ στην περιοχή 2θ $20\text{--}70^\circ$ με διάταξη Rigaku D/MAX/2200/PC. Από τα αποτελέσματα του XRD, υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος των κόκκων του υλικού της μήτρας. Οι κυψελίδες CR2016 κατασκευάστηκαν σε ξηρό κουτί γεμάτο αργό με ηλεκτρόδια σύνθετης μεμβράνης Sn-Ni/MWCNTs και φύλλο Li. Τα ηλεκτρόδια διαχωρίστηκαν από την κάθοδο με διαχωριστή (πολυπροπυλένιο-PP). Η δεξαμενή ηλεκτρολύτη κατασκευάστηκε από LiPF_6 (1M) σε ένα μίγμα 1:1:1 (όγκος %) από ανθρακικό διμεθυλεστέρα (DMC), ανθρακικό αιθυλένιο (EC) και ανθρακικό διαιθυλεστέρα (DEC). Οι κυψελίδες παλαιώθηκαν για 12 h σε θερμοκρασία

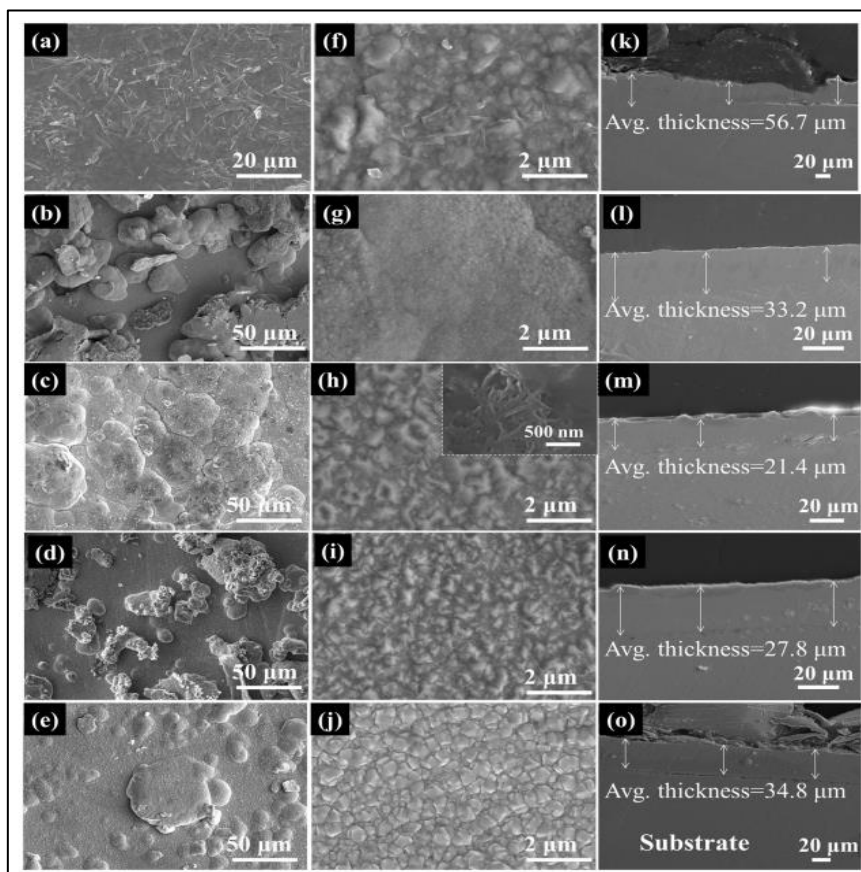
περιβάλλοντος πριν από την ηλεκτροχημική δοκιμή. Όλες οι κυψελίδες φορτίστηκαν/εκφορτίστηκαν γαλβανοστατικά στα 50 mA/g σε μια τάση αποκοπής 0.02–1.5 V έναντι Li/Li⁺. Η κυκλική βολταμετρία (CV) αξιολογήθηκε με ρυθμό σάρωσης 0.5 mV/s. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS) των παραγόμενων σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/MWCNTs για τη διερεύνηση της ειδικής αντίστασης των παραγόμενων σύνθετων επικαλύψεων, χρησιμοποιώντας διάταξη Gamry. Το EIS των σύνθετων επικαλύψεων Sn-Ni/MWCNTs μετρήθηκε σε εύρος συχνοτήτων 1000 kHz-0.1 Hz, με εύρος εναλλασσόμενου ρεύματος 10 mV.

Συνοψίζοντας, οι Uysal et al. παρασκεύασαν σύνθετα ηλεκτρόδια Sn-Ni/MWCNTs με διαφορετική πυκνότητα ρεύματος αιχμής για μπαταρίες Li-ion με τη μέθοδο της παλμικής ηλεκτροαπόθεσης. Παρατηρήθηκε ότι η επιφανειακή μορφολογία της σύνθετης επικάλυψης επηρεάστηκε από την πυκνότητα του ρεύματος αιχμής. Πιο συγκεκριμένα, ελήφθη μια σχετικά λεία επιφάνεια σε χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος, ενώ με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος αιχμής, η δομή της σύνθετης επικάλυψης παρουσίασε ανώμαλη μορφολογία. Η βελτίωση της απόδοσης της ανόδου λόγω των MWCNTs και του Ni είχε ως αποτέλεσμα (α) αποτελεσματική καταστολή της καταπόνησης λόγω της αλλαγής όγκου κατά τη φόρτιση/εκφόρτιση και (β) ενισχυμένη ηλεκτροαγωγιμότητα. Συμπεράναν ότι η ηλεκτροχημική απόδοση των ηλεκτροδίων δύναται να βελτιωθεί με τον έλεγχο της μορφολογίας των υλικών των ηλεκτροδίων και διαφορετική πυκνότητα ρεύματος αιχμής. Η υψηλότερη αναστρέψιμη χωρητικότητα επιτεύχθηκε για τα νανοσύνθετα ηλεκτρόδια Sn-Ni/MWCNTs για 60 mA/cm². Η παλμική ηλεκτρο-συναπόθεση Sn-Ni/MWCNTs σε υπόστρωμα χαλκού φαίνεται πολύ ευέλικτη και απλή μέθοδος για την απόκτηση υψηλών χωρητικότητας εκφόρτισης στις μπαταρίες Li-ion. Η χωρητικότητα εκφόρτισης που επιτεύχθηκε ήταν >635 mAh/g ακόμη και μετά από 30 κύκλους, όταν η πυκνότητα ρεύματος αιχμής ήταν ίση με 60 mA/cm² [2].

2.3. Σύνθεση σύνθετων επικαλύψεων Ni/MoSe₂ ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs)

Στη εργασία των Maharana et al. έγινε σύνθεση σύνθετων επικαλύψεων Ni/MoSe₂ ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs). Οι συγκεντρώσεις των νανοσωλήνων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 0.1, 0.5 και 1 g/L. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τις ίδιες επικαλύψεις χωρίς την προσθήκη νανοσωλήνων, αλλά και με απλές επικαλύψεις νικελίου. Όλες οι σύνθετες επικαλύψεις έδειξαν εξαιρετική υδροφοβικότητα σε σύγκριση με την επίστρωση καθαρού Ni, λόγω της τραχιάς επιφάνειας και της απόθεσης υλικών χαμηλής επιφανειακής ενέργειας, όπως MoSe₂ και MWCNTs, στη μήτρα επίστρωσης. Όλες οι επικαλύψεις (Εικόνα 2.1) έδειξαν βελτιωμένη αντιδιαβρωτική

συμπεριφορά σε σύγκριση με το Ni και η επίστρωση με MoSe₂ και MWCNTs βελτίωσε περαιτέρω την αντοχή στη διάβρωση. Η μέγιστη αντοχή στη διάβρωση της ενισχυμένης επίστρωσης Ni-5 g/L MoSe₂ 0.1 g/L MWCNTs μεταξύ όλων των επιστρώσεων θα μπορούσε να αποδοθεί στον εκλεκτικό προσανατολισμό (111) επίπεδο, στη χαμηλότερη τιμή παραμόρφωσης πλέγματος, στην υπερυδροφώβη επιφάνεια και στην υψηλότερη ποσότητα απόθεσης MWCNTs [3].



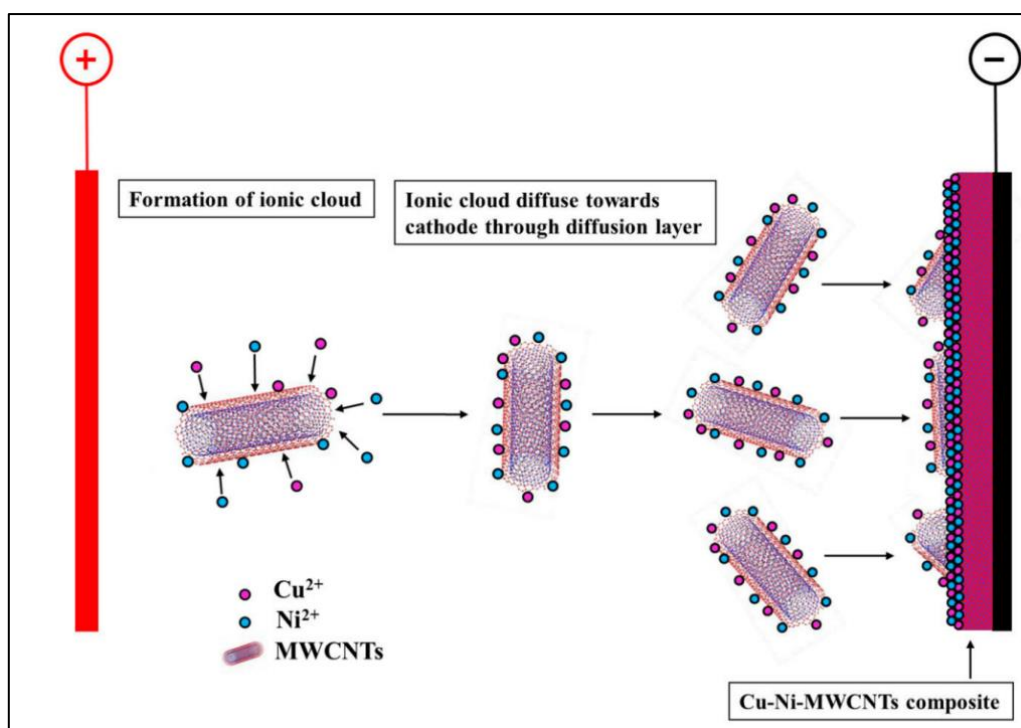
Εικόνα 2. 1. Μικροδομική σύγκριση συντιθέμενων επικαλύψεων (a–e) καθαρού Ni, Ni-5 g/L MoSe₂ και Ni-5 g/L επικάλυψης MoSe₂ ενισχυμένη με 0.1, 0.5 και 1 g/L MWCNT, αντίστοιχα; αντίστοιχες (f–j) μικρογραφίες υψηλής μεγέθυνσης και (k–o) εικόνες διατομής επίστρωσης, αντίστοιχα [3].

2.4. Σύνθεση επιστρώσεων Cu–Ni και Cu–Ni-MWCNTs με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs)

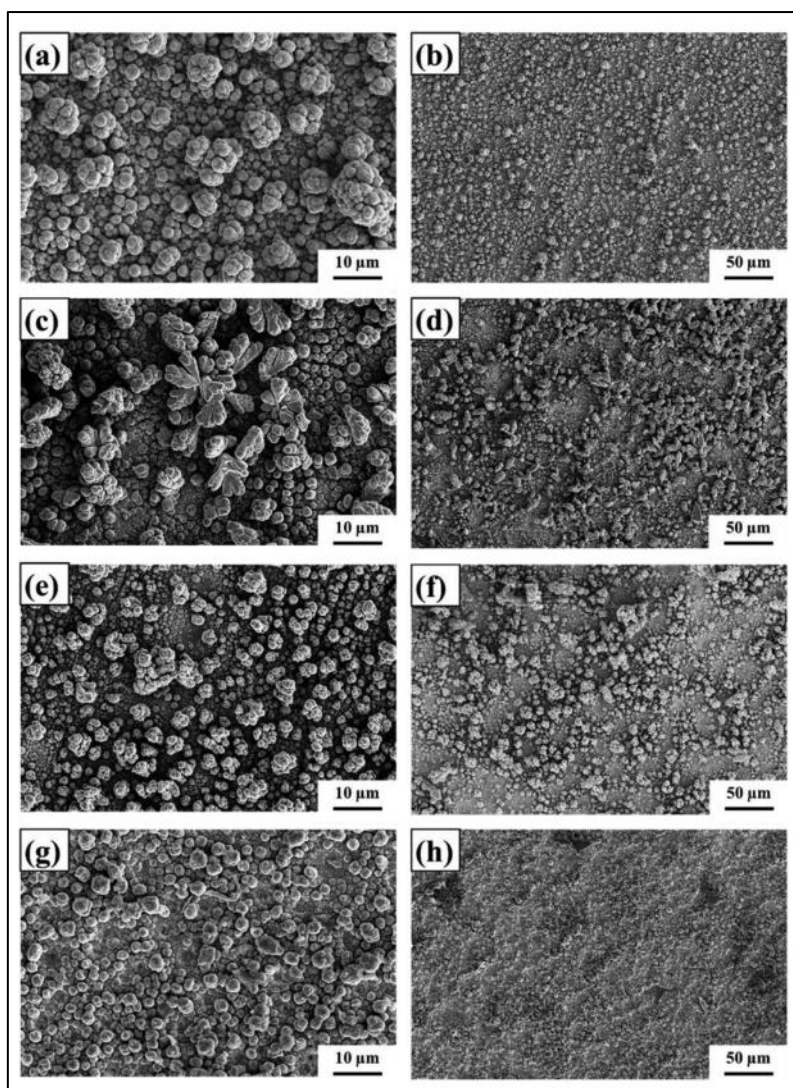
Στη μελέτη των Pingale et al., πραγματοποιήθηκε σύνθεση επιστρώσεων Cu–Ni και Cu–Ni-MWCNTs με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) (0.05, 0.1 και 0.15 g/L) στο λουτρό επιμετάλλωσης Cu–Ni (Εικόνα 2.2).

Η μικροσκληρότητα, η αντοχή στη φθορά και η ηλεκτρική αγωγιμότητα διερευνήθηκαν για Cu-Ni και Cu-Ni-MWCNTs (0.05, 0.1 και 0.15 g/L) σύνθετες επικαλύψεις. Η ανάλυση XRD, οι εικόνες SEM και η απεικόνιση EDS αποκάλυψαν τις δομικές, μορφολογικές επιδράσεις και τις αλλαγές συγκέντρωσης με την ενίσχυση της σύνθετης επίστρωσης μήτρας Cu-Ni με νανοσωλήνες άνθρακα (Εικόνα 2.3). Αυτή η προσθήκη ενίσχυσε τις μηχανικές, τριβολογικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των επικαλύψεων. Η μικροσκληρότητα της Cu-Ni-MWCNTs (0.15 g/L) σύνθετης επικάλυψης αυξήθηκε κατά 35.1 % σε σύγκριση με την επικάλυψη Cu-Ni.

Τις χαμηλότερες τιμές για μέσο συντελεστή τριβής και αντοχής για τη σύνθετη επικάλυψη Cu-Ni-MWCNTs προσδιορίστηκαν ως 0.39, αντίστοιχα, σε συγκέντρωση 0.15 g/L MWCNTs στο λουτρό επιμετάλλωσης. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα της σύνθετης επιμετάλλωσης Cu-Ni-MWCNTs, για συγκέντρωση 0.15 g/L των MWCNTs στο λουτρό επιμετάλλωσης έφτασε τα 2.495×10^7 S/m, σε σύγκριση με 2.062×10^7 S/m για την επικάλυψη Cu-Ni [4].



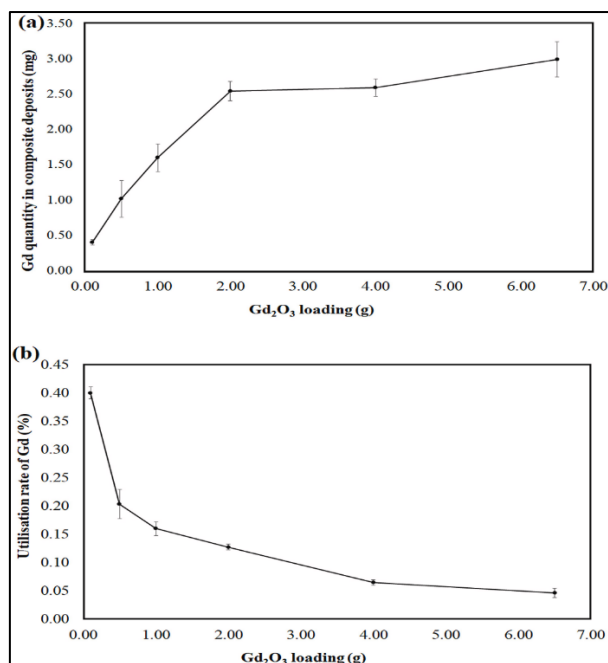
Εικόνα 2. 2. Διάγραμμα ηλεκτροαπόθεσης σύνθετης επικάλυψης Cu-Ni-MWCNTs [4].



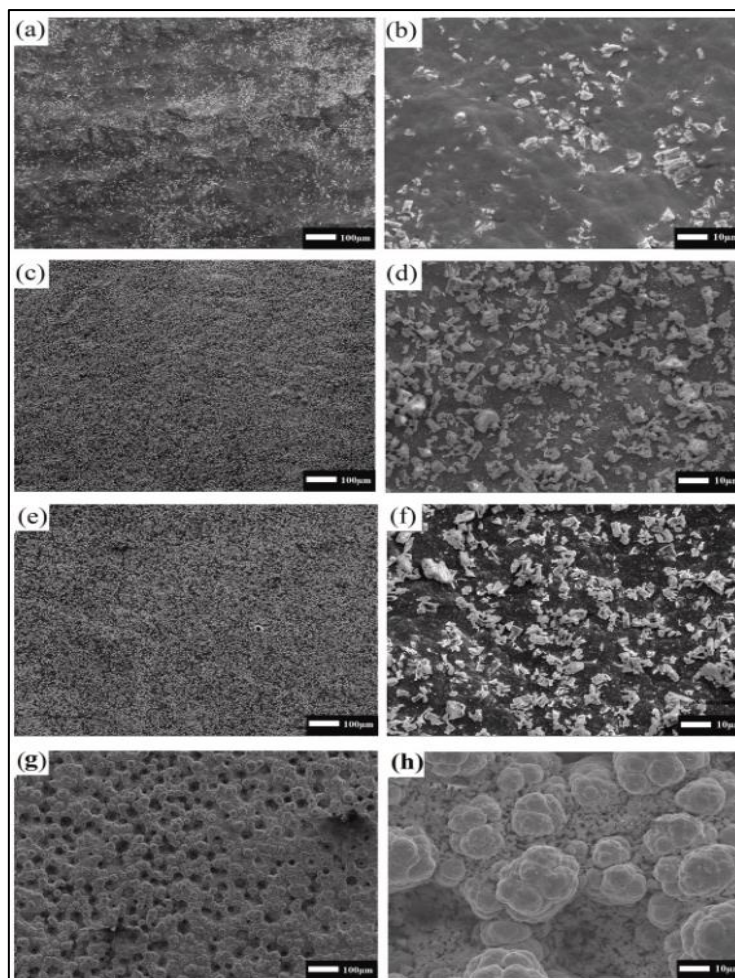
Εικόνα 2. 3. Εικόνες SEM σύνθετων επικαλύψεων Cu–Ni–MWCNTs: (a, b) 0 g/L, (c, d) 0.05 g/L, (ε, στ) 0.1 g/L και (g, h) 0.15 g/L συγκέντρωση MWCNTs στο λουτρό επιμετάλλωσης [4].

2.5. Μέθοδος της ηλεκτροαπόθεσης για την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Ni–Gd₂O₃

Ακολουθώντας, στη μελέτη των Wang et al, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ηλεκτροαπόθεσης για την παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων Ni–Gd₂O₃. Λαμβάνοντας υπόψη την ποιότητα της επιφάνειας και την ποσότητα εναποτιθέμενου Gd, η βέλτιστη συνθήκη για την εφαρμογή της συναπόθεσης είναι –1.2 V/NHE δυναμικό, με προσθήκη 6.5 g Gd₂O₃ και ταχύτητα ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού ίση με 300 rpm. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, επιτεύχθηκε πάχος 14.3 μm μετά από 1 h συναπόθεσης, το οποίο περιέχει 3 mg Gd (Εικόνα 2.4). Η ανάλυση SEM επιβεβαιώνει ότι η επιφάνεια των αποθέσεων είναι επίπεδη και η κατανομή του Gd₂O₃ είναι ομοιόμορφη (Εικόνα 2.5) [5].



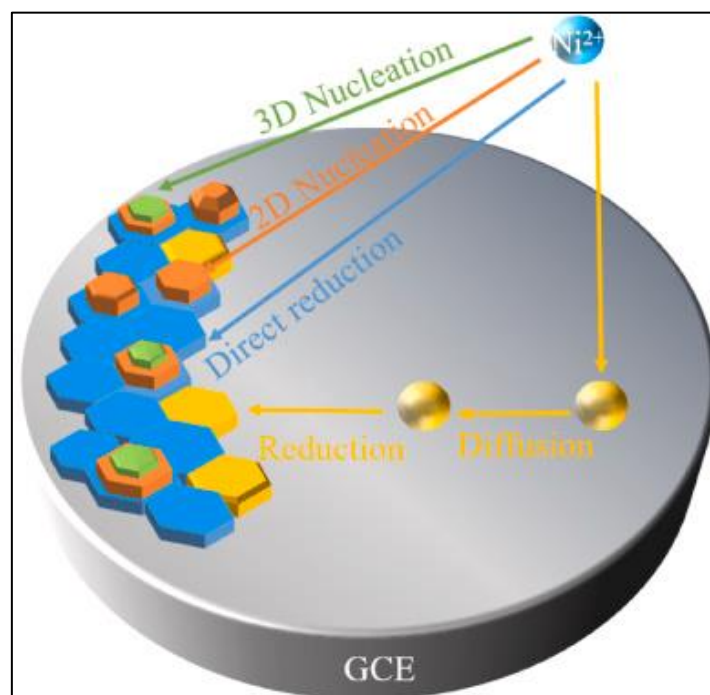
Εικόνα 2. 4. Επιδράσεις της ποσότητας Gd_2O_3 στην ποσότητα των παγιδευμένων ποσοτήτων $Ni-Gd_2O_3$ Gd . (α) Μάζα Gd σε αποθέσεις. (β) Ποσοστό παγιδευμένου Gd σε σχέση με τη μάζα του ενσωματωμένου Gd_2O_3 [5].



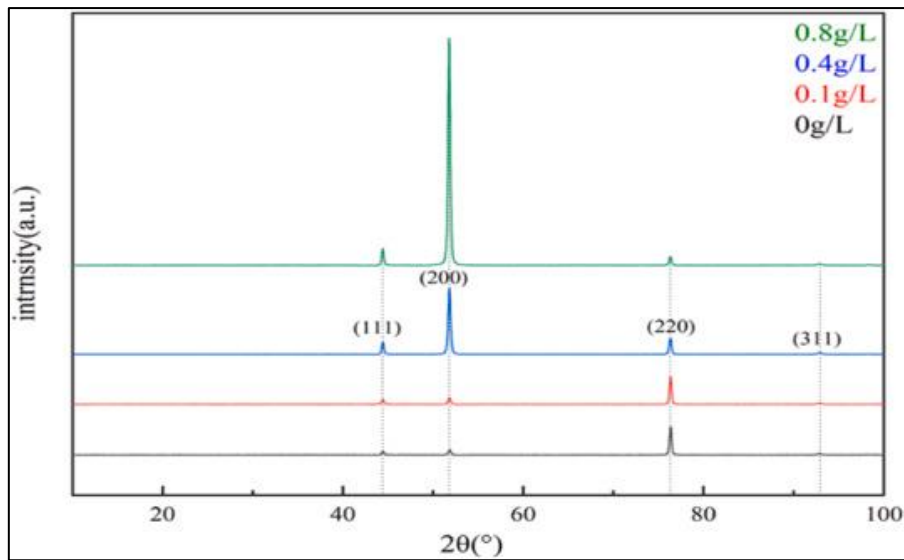
Εικόνα 2. 5. Εικόνες επιφανειακής μορφολογίας και κατανομής Gd_2O_3 των αποθέσεων [5].

2.6. Ηλεκτροχημική συναπόθεση σύνθετου στρώματος νανοσωλήνων άνθρακα/Ni

Ο τύπος και η περιεκτικότητα των σωματιδίων στο διάλυμα επιμετάλλωσης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία ηλεκτροαπόθεσης, καθιστώντας σημαντική τη μελέτη της επίδρασης των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) στην ηλεκτροαπόθεση νικελίου κατά την παρασκευή σύνθετων υλικών CNTs/Ni. Λαμβάνοντας αυτό υπόψη, οι Yang et al, χρησιμοποίησαν κυκλική βολταμετρία (CV), γραμμική βολταμετρία σάρωσης (LSV), χρονοαμπερομετρική ανάλυση (CA) και φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS) για τη μελέτη του μηχανισμού πυρήνωσης στο πρώτο στάδιο της ηλεκτροκρυστάλλωσης (Εικόνα 2.6). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ηλεκτροαπόθεση του νικελίου, ακολουθεί τρισδιάστατη πυρήνωση, η οποία ελέγχεται από τη διάχυση και την ηλεκτροχημική κινητική. Η αύξηση της συγκέντρωσης των CNTs μείωσε το χρόνο που απαιτείται για την 3D ανάπτυξη. Επιπρόσθετα, η πολωσιμότητα του αποτιθέμενου νικελίου αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), γεγονός που βοηθά στην αύξηση της πιθανότητας ηλεκτροκρυστάλλωσης του Ni. Καθώς η συγκέντρωση των CNTs αυξάνεται, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου μειώνεται, η ενέργεια ενεργοποίησης πυρήνων Ni μειώνεται και η πυρήνωση Ni γίνεται ευκολότερη. Η εισαγωγή των CNTs άλλαξε τον προτιμητέο προσανατολισμό ανάπτυξης του καθαρού νικελίου από (220) σε (200) και βελτίωσε το μέγεθος των κόκκων (Εικόνα 2.7) [6].



Εικόνα 2. 6. Ένα σχηματικό διάγραμμα της πυρήνωσης και της ανάπτυξης του νικελίου [6].



Εικόνα 2. 7. Διαγράμματα XRD των αποτιθέμενων στρωμάτων Ni που λαμβάνονται με την προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων CNTs: (α) 0 g/L. (β) 0.1 g/L; (γ) 0.4 g/L; (δ) 0.8 g/L [6].

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2^ο)

- [1]. Kartal, M.; Alp, A.; Akbulut, H. Pulse electrodeposition of copper-zinc coatings from an alkaline bath. *Acta Physica Polonica A* 2017, 132 (3), 801-803.
- [2]. Uysal, M.; Cetinkaya, T.; Gul, H.; Alp, A.; Akbulut, H. Double buffering effect on the electrochemical behavior of pulse electro co-deposited Sn-Ni/MWCNT nanocomposite electrodes for Lithium-ion batteries. *Materials Today: Proceedings* 2015, 2 (8), 4229-4238.
- [3]. Maharana, H.S.; Katiyar, P.K.; Mondal, K. Structure dependent super-hydrophobic and corrosion resistant behavior of electrodeposited Ni-MoSe₂-MWCNT coating, *Applied Surface Science* 2019, 478, 26-37.
- [4]. Pingale, A.D.; Owhal, A.; Belgamwar, S.U.; Rathore, J.S. Co-deposited CuNi@MWCNTs nanocomposites for structural applications: tribo-mechanical and anti-corrosion performances. *Transactions of the IMF* 2023, 101 (2), 93-100.
- [5]. Wang, Y.; Sounalet, T.; Guertin, A.; Haddad, F.; Michel, N.; Nigron, E. Electrochemical co-deposition of Ni-Gd₂O₃ for composite thin targets preparation: Production of ¹⁵⁵Tb as a case study. *Applied Radiation and Isotopes* 2022, 186, 110287.
- [6]. Yang, P.; Chen, Y.; Zhang, J.; Shu, B. Electrochemical co-deposition of carbon nanotube/Ni composite layer. *Materials Chemistry and Physics* 2023, 308, 128284.

Συγκεκριμένα, η πειραματική διάταξη αποτελείται από:

1. Ένα γυάλινο ηλεκτρολυτικό κελί όγκου ενός λίτρου, με διπλό τοίχωμα που επιτρέπει την ομοιόμορφη και σταθερή θέρμανση μέσω κυκλοφορούντος νερού.
2. Ένα εξωτερικό υδρόλουτρο με θερμοστάτη που διατηρεί τη θερμοκρασία του νερού στην κυψελίδα σε επίπεδα $50 \pm 1^\circ\text{C}$.
3. Ένα κύκλωμα με τρία ηλεκτρόδια: a. Ένα ηλεκτρόδιο εργασίας που βρίσκεται στην κάθοδο και μπορεί να περιστραφεί με ρυθμιζόμενη ταχύτητα. b. Ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιεί ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (SCE). c. Ένα θυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο, που αποτελεί την άνοδο και είναι κυλινδρική πλάκα νικελίου.
4. Μια συνδυασμένη συσκευή που λειτουργεί ως ποτενσιοστάτης/παλμογεννήτρια (AUTOLAB PGSTAT 302N) κατάλληλη για ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις που αποτελείται από μια σειρά ενσωματωμένων οργάνων που ανταποκρίνονται σε οποιεσδήποτε απαιτήσεις στην ηλεκτροχημική έρευνα, από χαμηλή έως υψηλή τάση και από χαμηλό έως υψηλό ρεύμα. Αυτά τα όργανα (όπως ποτενσιοστάτης και γεννήτρια παλμών) μπορούν να συνδυαστούν με μια σειρά μονάδων που επιτρέπουν να προσαρμόσουν το όργανο σε οποιαδήποτε απαίτηση, αυξάνοντας σημαντικά τις δυνατότητες της ηλεκτροχημικής σας έρευνας.
5. Ένα αμπερόμετρο που συνδέεται σε σειρά με το μηχάνημα AUTOLAB PGSTAT 302 N για τη μέτρηση του ρεύματος τροφοδοσίας της κυψελίδας.
6. Ορειχάλκινα δοκίμια που χρησιμοποιούνται ως αγωγίμο υπόστρωμα για την απόθεση της μήτρας νικελίου.
7. Ένα ηλεκτρονικό pH-μέτρο για τη μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας του λουτρού.
8. Μαγνητική ανάδευση με γωνιακή ταχύτητα περίπου 200 rpm για τη διασφάλιση της αιώρησης και ομοιόμορφης διασποράς των νανοσωλήνων του άνθρακα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό.

3.2. Συνθήκες παρασκευής καθαρών αποθεμάτων Νικελίου και σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$

Σε αυτήν τη διπλωματική εργασία, περιγράφεται η πειραματική διαδικασία παρασκευής σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μεταλλικού νικελίου που περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα. Οι πειραματισμοί περιλαμβάνουν τη χρήση ενός ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου και την εφαρμογή τόσο συνεχούς ρεύματος (DC) όσο και παλμικού ρεύματος σταθερής έντασης (PC) στο λουτρό τύπου Watt's. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε παρουσία του οργανικού ανιονικού προσθέτου SDS και κατιονικού προσθέτου CTAB. Επίσης,

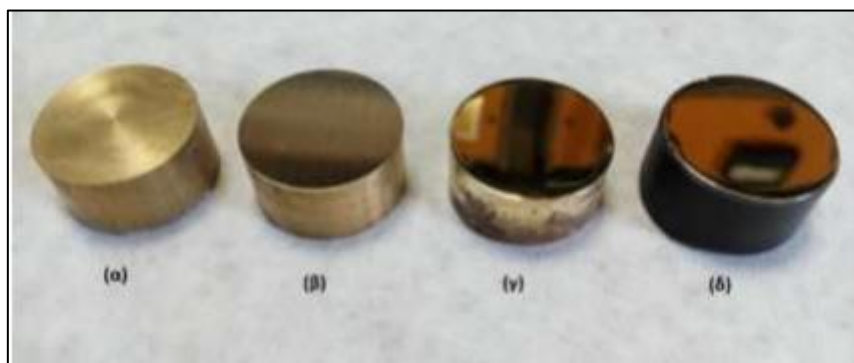
προετοιμάστηκαν καθαρά αποθέματα νικελίου υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες για να συγκριθούν με τα σύνθετα αποθέματα.

3.2.1. Προετοιμασία υποστρώματος

Τα δοκίμια ορείχαλκου προτού χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτροχημικές διατάξεις, υποβάλλονται σε μια σειρά επεξεργασιών και καθαρίσματος με τους ακόλουθους τρόπους (Εικόνα 3.3):

1. Αρχικά, το δοκίμιο απολεπίζεται και γυαλίζεται μηχανικά, χρησιμοποιώντας ειδικούς μάντες και βούρτσες. Αυτή η διαδικασία στοχεύει στον περιορισμό της επιταξιακής αλληλεπίδρασης με το υπόστρωμα κατά την αρχική φάση ανάπτυξης των κρυστάλλων της μήτρας, δηλαδή του νικελίου.
2. Στη συνέχεια, το δοκίμιο υποβάλλεται σε καθαρισμό με υπερήχους για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών που ενδέχεται να παραμείνουν από τις προηγούμενες διαδικασίες. Συγκεκριμένα, το δοκίμιο υποβάλλεται σε λουτρά ακετόνης και αιθανόλης για δέκα λεπτά έκαστο.
3. Επιπλέον, πραγματοποιείται μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας με θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό, προκειμένου να διασφαλίσουμε την ελεγχόμενη επιφάνεια απόθεσης του δοκιμίου.

Μετά την ολοκλήρωση όλων των ανωτέρω διαδικασιών (συμπεριλαμβανομένης της μόνωσης), η επιφάνεια που προορίζεται για επικάλυψη έχει έκταση ίση με 0.049 dm^2 .



Εικόνα 3. 3. Ορειχάλκινα δοκίμια: (α) στην ακατέργαστη μορφή, (β) έπειτα από λείανση (γ) έπειτα από στίλβωση από καθαρισμό σε σύστημα υπερήχων και (δ) μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμίων με θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό.

3.2.2. Ηλεκτρολυτικό λουτρό

Χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρολυτικό λουτρό τύπου Watt's (Πίνακα 3.1) σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις: α) χωρίς την προσθήκη πρόσθετων ουσιών, και β) με την προσθήκη

πρόσθετης ουσίας, συγκεκριμένα 0.2 g/L CTAB. Επιπλέον, το λουτρό χρησιμοποιήθηκε την παρουσία της σκόνης MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ σε ποσοστό 0.5 g/L σε συνδυασμό με τις πρόσθετες ουσίες (0.2 g/L CTAB και 0.2 g/L SDS) . Κατά τη διάρκεια των δοκιμών, διατηρήθηκε σταθερή τιμή pH=3.5 και θερμοκρασία $50 \pm 1^\circ\text{C}$.

Πίνακας 3. 1. Σύσταση ηλεκτρολυτικών λουτρών.

Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού	
NiSO₄·6H₂O	330 g/L
NiCl₂·2H₂O	35 g/L
H₃BO₃	40 g/L
MWCNTs-$\mu\text{Al}_2\text{O}_3$	0 / 0.5 g/L
CTAB	0 / 0.2 g/ L
SDS	0 / 0.2 g/L

Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά τύπου Watt's αποτελούν τη βασική σύνθεση πολλών σύγχρονων ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανική επινικέλωση. Η ευρεία αποδοχή τους οφείλεται στη δυνατότητά τους να υποστηρίζουν υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο που απαιτείται για την παρασκευή της επικάλυψης και αυξάνοντας την απόδοση στην αποθέσει του μετάλλου. Είναι κατάλληλα για τη δημιουργία λείων μεταλλικών επιφανειών [1]. Επιπλέον, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι συχνά τα νανοσωματίδια υποβάλλονται σε διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας, όπως ρύγχος υπερήχων, λουτρό υπερήχων, άλεση, ανάδευση κλπ., προκειμένου να διασπαρθούν ομοιόμορφα. Σε αυτήν την συγκεκριμένη μελέτη, η σκόνη MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ δεν υποβλήθηκε σε καμία προ-επεξεργασία, είτε μηχανική είτε χημική.

3.2.3. Συνθήκες πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Δημιουργήθηκαν σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις μήτρας νικελίου που περιλαμβάνουν ενσωματωμένους νανοσωλήνες άνθρακα, με τη χρήση πρόσθετων οργανικών ουσιών. Αυτές οι επικαλύψεις δημιουργήθηκαν χρησιμοποιώντας τόσο συνεχές όσο και παλμικό ρεύμα. Στις επικαλύψεις με συνεχές ρεύμα, η μόνη παράμετρος που μπορεί να τροποποιηθεί είναι η πυκνότητα του ρεύματος. Αυτή η πυκνότητα ρεύματος υπολογίζεται από το πηλίκο της έντασης του ρεύματος (I/A) προς την επιφάνεια εργασίας του ηλεκτροδίου (A/cm^2), γνωστή και ως καθόδου (Εξίσωση 3.1):

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.1)$$

Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος εισάγει στη μελέτη αυτού του φαινομένου διάφορες παραμέτρους:

1. Την πυκνότητα ρεύματος (J_p : peak current density) κατά τη διάρκεια της εφαρμογής του παλμού.
2. Το χρόνο που διαρκεί η επιβολή του παλμού (T_{on}), κατά την οποία πραγματοποιείται η απόθεση.
3. Το χρόνο κατά τον οποίο διακόπτεται η εφαρμογή του παλμού (T_{off}), κατά τη διάρκεια του οποίου το ρεύμα απόθεσης αναστέλλεται.
4. Την περίοδο του παλμού, T (Εξίσωση 3.2):

$$T = T_{on} + T_{off} \quad (3.2)$$

5. Τη συχνότητα του παλμού, ν (Hz), όπου (Εξίσωση 3.3):

$$\nu = \frac{1}{T} \quad (3.3)$$

6. Το επί τις εκατό ποσοστό του χρόνου επιβολής του παλμού duty cycle % (κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης), κατά τη διάρκεια του οποίου η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα (Εξίσωση 3.4):

$$dc\% = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \quad (3.4)$$

7. Τη μέση πυκνότητα του ρεύματος (Εξίσωση 3.5):

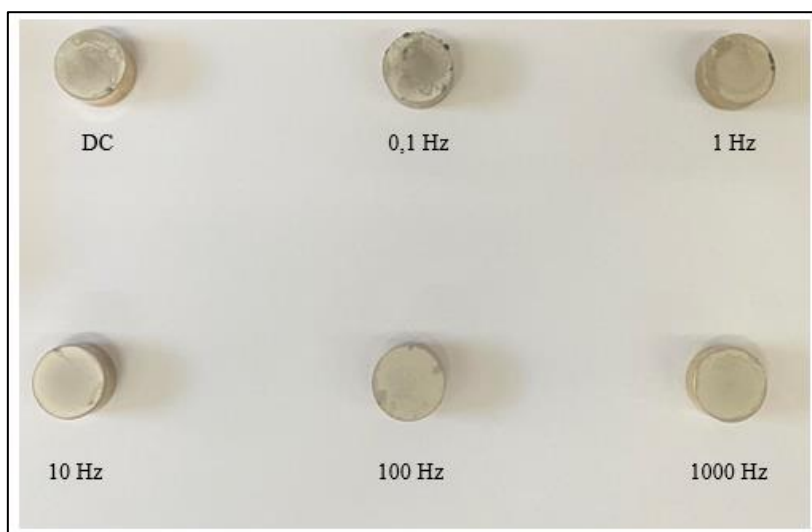
$$J_{ave} = \frac{J_p * T_{on}}{T_{on} + T_{off}} = J_p * dc\% \quad (3.5)$$

Οι παλμοί υποβλήθηκαν σε μεταβολές τάσης από -0.44V έως -1.26V, και το πλάτος των τετραγωνικών παλμών τροποποιήθηκε στο εύρος τιμών από 0.3 msec έως 3000 msec για τον χρόνο επιβολής (T_{on}) και 0,7msec έως 7000msec για τον χρόνο διακοπής (T_{off}). Οι συχνότητες του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος κυμαίνονταν στις τιμές 0.1, 1, 10, 100, και 1000 Hz, με το duty cycle να παραμένει σταθερό και ίσο με 30 %. Με αυτόν τον τρόπο, διερευνήθηκε η επίδραση της συχνότητας του παλμού. Ο έλεγχος αυτών των παραμέτρων αποτελεί κρίσιμο στοιχείο για τον προσδιορισμό της μορφολογίας, της δομής και των μηχανικών ιδιοτήτων των αποθεμάτων. Επιπλέον, παρασκευάστηκαν αποθέματα καθαρού νικελίου σε αντίστοιχες πειραματικές συνθήκες, τόσο με παρουσία όσο και χωρίς πρόσθετη οργανική ουσία,

προκειμένου να γίνει σύγκριση των ιδιοτήτων τους με αυτές των συνθετικών (Εικόνα 3.4). Οι πειραματικές συνθήκες παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.2).

Πίνακας 3. 2. Συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Συνθήκες ηλεκτρόλυσης	
pH	3.5
Θερμοκρασία	51±1°C
Υπόστρωμα	Ορειχάλκινοι κύλινδροι διαμέτρου 25 mm
Γωνιακή ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω)	400 rpm
Πυκνότητα ρεύματος (J_p)	5 A/dm ²
Τύπος ρεύματος	Συνεχές (DC), Παλμικό σταθερής φοράς (PC)
Duty cycle ((d.c = $T_{on}/(T_{on}+T_{off})$)	30 %
Συχνότητα παλμών (ν)	0.1, 1, 10, 100, 1000 Hz
Γωνιακή ταχύτητα μαγνητικής ανάδευσης λουτρού	200 rpm

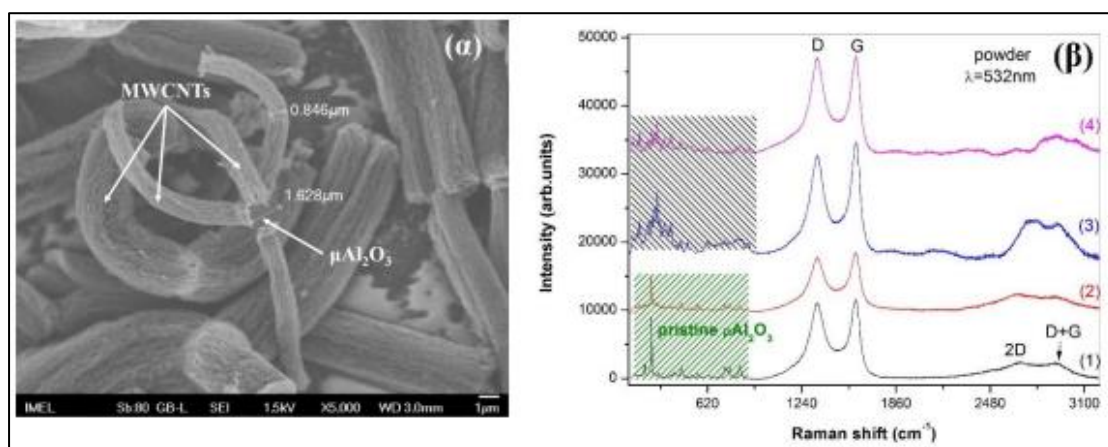


Εικόνα 3. 4. Επιμεταλλωμένα δοκίμια σε λουτρό Watts με την παρουσία της σκόνης MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ και πρόσθετων SDS και CTAB με την επιβολή συνεχούς και παλμικού ρεύματος (συχνότητα παλμών 0,1-1000 Hz).

3.2.4. Ενισχυτικό μέσο σύνθετων επικαλύψεων

Η σκόνη των νανοσωλήνων (MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$) αποκτήθηκε από το εργαστήριο MSSMat του ιδρύματος Ecole Centrale Paris.

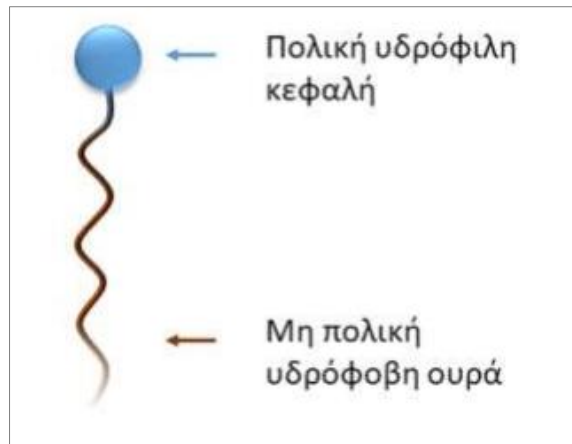
Η δευτερογενής D σκέδαση Raman (2D) καθώς και η κορυφή D+G ανιχνεύονται στα περίπου 2695 και 2935 cm^{-1} , αντίστοιχα. Επιπλέον, τα δύο πρώτα φάσματα της Εικόνας 3.5β (φάσματα 1, 2) παρουσιάζουν πολλές κορυφές στις περίπου συχνότητες 207, 253, 450, 733, 766 και 832 cm^{-1} , οι οποίες ανατίθενται στις δονήσεις του υποστρώματος $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ανέπαφη επιφάνεια χωρίς χημική απορρόφηση). Στα φάσματα 3 και 4 της Εικόνας 3.5β, υπάρχουν επίσης πολλές κορυφές στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, φθάνοντας τα 1000 cm^{-1} , με την ισχυρότερη κορυφή να βρίσκεται περίπου στα 287 cm^{-1} . Η αναλογία των εντάσεων αυτών των διάφορων κορυφών διαφέρει από σημείο σε σημείο, υποδεικνύοντας τη διαφοροποίηση στην ανάπτυξη των MWCNTs επάνω στις μικρο-σφαίρες της αλούμινας [2-4].



Εικόνα 3. 5. (α) Εικόνα FE-SEM υβριδικής σκόνης MWCNTs/ $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ και (β) το αντίστοιχο φάσμα *micro-Raman* [4].

3.2.5. Επιφανειοδραστικές ουσίες

Επιφανειοδραστικές ή τασιενεργές ουσίες είναι ενώσεις που, όταν διαλύονται σε ένα υγρό ή σε ένα σύστημα δύο φάσεων, ενσωματώνονται στην επιφάνεια διαχωρισμού των δύο φάσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της επιφανειακής τάσης μεταξύ τους. Αυτές οι ουσίες αποτελούνται από αμφίφιλες ενώσεις που περιλαμβάνουν ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο μέρος (Εικόνα 3.6).



Εικόνα 3. 6. Σχηματική απεικόνιση επιφανειοδραστικού μορίου [5].

Οι ενώσεις αυτές μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με την πολικότητα της υδρόφιλης κεφαλής ως εξής [6]:

1. **Ανιονικές:** Αυτές περιλαμβάνουν ανιονικές χαρακτηριστικές ομάδες στην κεφαλή, όπως θειικές, φωσφορικές, καρβοξυλομάδες, καθώς και αλκαλικά μέταλλα.
2. **Κατιονικές:** Σε αυτές περιλαμβάνονται κατιονικές χαρακτηριστικές ομάδες στην κεφαλή, όπως τεταρτοταγείς αμίνες, λιπαρά αμμωνιακά άλατα και ιόντα αλογόνων.
3. **Αμφιτεροϊονικές (Zwitterionic):** Αυτές ταυτόχρονα περιλαμβάνουν ανιονικά και κατιονικά κέντρα στο ίδιο μόριο, όπως τα φωσφολιπίδια και τα αμινοξέα. Σε πολλές ενώσεις, αυτή η συμπεριφορά εξαρτάται από τη μεταβολή του pH.
4. **Μη Ιονικές:** Αυτές οι ενώσεις δεν είναι φορτισμένες, όπως οι αλκοόλες, οι φαινόλες, οι εστέρες, οι αιθέρες και οι αμίδια.

Στη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής απόθεσης νικελίου-νανοσωλήνων άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε η ανιονική τασιενεργή ουσία SDS, όπως και η κατιονική επιφανειοδραστική ουσία CTAB, με τον στόχο της βελτιωμένης διάχυσης των νανοσωλήνες στο διάλυμα. Αυτό αναμένεται να οδηγήσει σε ομοιογενή απόθεσή τους στην τελική επικάλυψη και στην αποφυγή της συσσώρευσής τους [7].

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3^ο)

- [1]. Νικόλαος Σ. Σπυρέλλης, Τεχνολογία επιμεταλλώσεων, ΕΜΠ 1997, σελ. 138-139.
- [2]. Jean-Louis Salager, SURFACTANTS Types and Uses, FIRP BOOKLET # E300-A, University of the Andes, Merida-Venezuela 2002, 3-5.
- [3]. L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, P. Falaras, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, Appl. Catal. B Environ. 158–159 (2014) 329–340.
- [4]. A. Dichiara, J. Bai, Diam. Relat. Mater., 29 (2012) 52–58.
- [5]. Ιστοσελίδα <http://www.bristol.ac.uk/chemistry/research/eastoe/what-are-surfactants/> (προσπελάστηκε 2/2018).
- [6]. Jean-Louis Salager, Surfactants Types and Uses, FIRP BOOKLET # E300-A, University of the Andes, Merida-Venezuela 2002, 3-5.
- [7]. H.S.Maharana, A.Basu, Evolution and structure-property correlation of CTAB assisted high hardness electrodeposited Cu-ZrO₂ nano-cone arrays, Surface and Coatings Technology 2017, 310, 148-156.

Κεφάλαιο 4^ο:

Μελέτη συναπόθεσης Ni/CNTs

4.1. Μέθοδοι χαρακτηρισμού αποθεμάτων

Για να μελετηθεί η δομή, η σύσταση και οι ιδιότητες των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα πειραματικά μέσα:

1. Πραγματοποιήθηκε η ανάλυση του εκλεκτικού προσανατολισμού και η εκτίμηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου σε απλά και σύνθετα αποθέματα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ακτινοκρυσταλλογραφικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD).
2. Η μορφολογία της επιφάνειας των αποθεμάτων εξετάστηκε με τη χρήση της τεχνικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Επιπλέον, αξιολογήθηκε η ομοιομορφία της κατανομής των σωματιδίων με τη χρήση της τεχνικής EDS, μέσω χαρτογράφησης (mapping).
3. Οι νανοσωλήνες άνθρακα και οι επιφάνειες των σύνθετων αποθεμάτων αναλύθηκαν με χρήση της Φασματοσκοπίας Micro Raman.
4. Η μικροσκληρότητα των αποθεμάτων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Vickers, χρησιμοποιώντας μικροσκληρόμετρο προσαρμοσμένο σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.
5. Η συμπεριφορά των αποθεμάτων κατά την τριβή ολίσθησης, χωρίς λιπαντικό μέσο, μελετήθηκε με τη χρήση μιας συσκευής ball-on-disk. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάλυση της επιφάνειας ολίσθησης των δοκιμών και του αντίπαλου σώματος με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

4.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

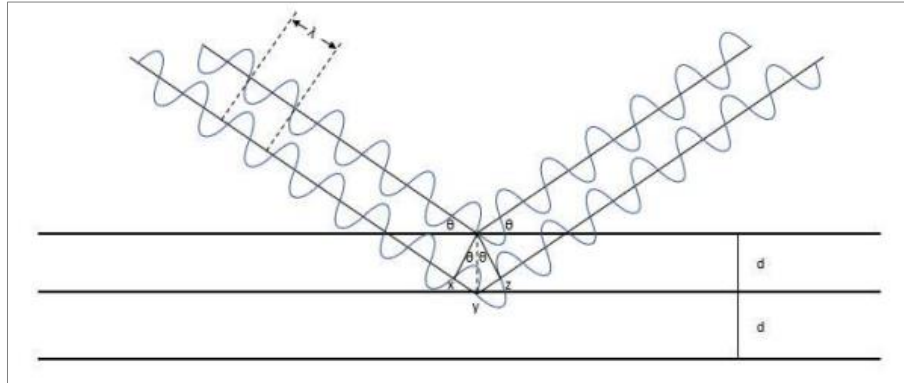
4.2.1. Θεωρία – Νόμος Bragg

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (Εικόνα 4.1) παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον τρισδιάστατο τρόπο που τα άτομα ή τα μόρια οργανώνονται εντός ενός κρυσταλλικού υλικού. Αυτή η διαδικασία βασίζεται στη φαινομενική αλλαγή κατεύθυνσης μιας μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστής ως μήκος κύματος λ , όταν διαπερνά τα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των ενώσεων που εξετάζονται. Η ανάλυση αυτή επιτρέπει επίσης τον προσδιορισμό των αποστάσεων d μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του υπολογισμού της γωνίας περίθλασης θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με τον νόμο Bragg (Εξίσωση 4.1):

$$n\lambda = 2d * \sin\theta \quad (4.1)$$

οπού:

- n : ακέραιος αριθμός, απαραίτητη συνθήκη για να λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της περίθλασης, αλλιώς η συμβολή των κυμάτων θα είναι καταστρεπτική [1].

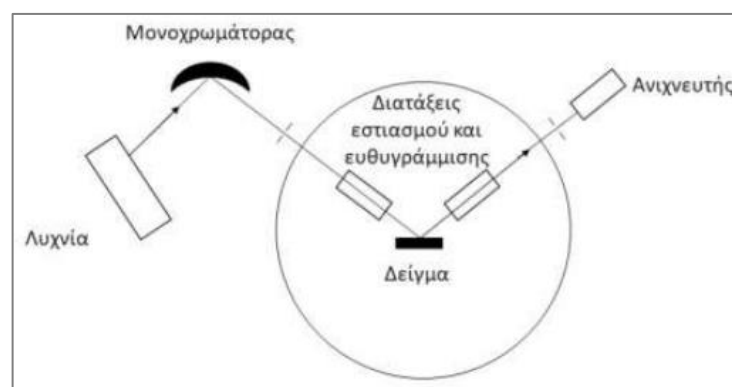


Εικόνα 4. 1. Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [1].

Μέσω του προσδιορισμού των αποστάσεων d μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων που είναι χαρακτηριστικά για κάθε ένωση, πραγματοποιείται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας. Επιπλέον, μέσω της μέτρησης της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια συγκεκριμένη γωνία θ , πραγματοποιείται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.

4.2.2. Οργανολογία της περίθλασης των ακτίνων X

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται μια τυπική οργανολογία διάταξης περίθλασης ακτίνων X (Εικόνα 4.2).



Εικόνα 4. 2. Οργανολογία περιθλασίμετρον ακτίνων X [1].

Η πηγή ακτίνων X αποτελείται από έναν σωλήνα, και συνήθως από μέταλλα όπως χαλκός (Cu), κοβάλτιο (Co), σίδηρος (Fe), χρώμιο (Cr), ασήμι (Ag) και μολυβδαίνιο (Mo). Το στοιχείο καθόδου είναι συνήθως κατασκευασμένο από νήμα από βολφράμιο (W). Αρχικά, η ακτινοβολία X που εκπέμπεται διέρχεται από έναν μονοχρωμάτορα, ο οποίος συνήθως περιλαμβάνει κρυσταλλικό γραφίτη. Στη συνέχεια, η μονοχρωματική ακτινοβολία περνά από διάφορες συσκευές εστιασμού και ευθυγράμμισης πριν φτάσει στο δείγμα. Το δείγμα, το οποίο μπορεί να είναι σε μορφή λεπτής και ομοιογενούς σκόνης, και ο υποδοχέας του δείγματος μπορεί να περιστρέφονται, με σκοπό την καταγραφή των κρυστάλλων που είναι τυχαία προσανατολισμένοι. Αυτό οδηγεί σε μια κατάσταση όπου, όταν η ακτινοβολία χτυπά το δείγμα, οι κρυσταλλίτες είναι σωστά προσανατολισμένοι, ικανοποιώντας τη συνθήκη Bragg (συνθήκη Bragg). Τέλος, η ακτινοβολία που περιθλάται καταγράφεται από έναν ανιχνευτή (ανιχνευτής σπινθουρισμού, ανιχνευτής στερεάς κατάστασης), ο οποίος περιστρέφεται με διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ σε σχέση με το δείγμα.

Η συσκευή περίθλασης ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία είναι η D8 Advance, κατασκευασμένη από την εταιρεία Bruker (Εικόνα 4.3). Αυτή η συσκευή χρησιμοποιεί μια ανόδιο Cu για τη δημιουργία μονοχρωματικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος K_{α} $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$, με συνθήκες λειτουργίας στα 40 kV και 40 mA. Τα περιθλασιογραφήματα (ή ακτινογραφήματα) των ακτίνων-X καταγράφηκαν σε ένα εύρος γωνιών 2θ από 10 έως 135°, με βήμα σάρωσης 0.1°/sec και χρόνο μέτρησης 1 δευτερόλεπτο ανά βήμα.



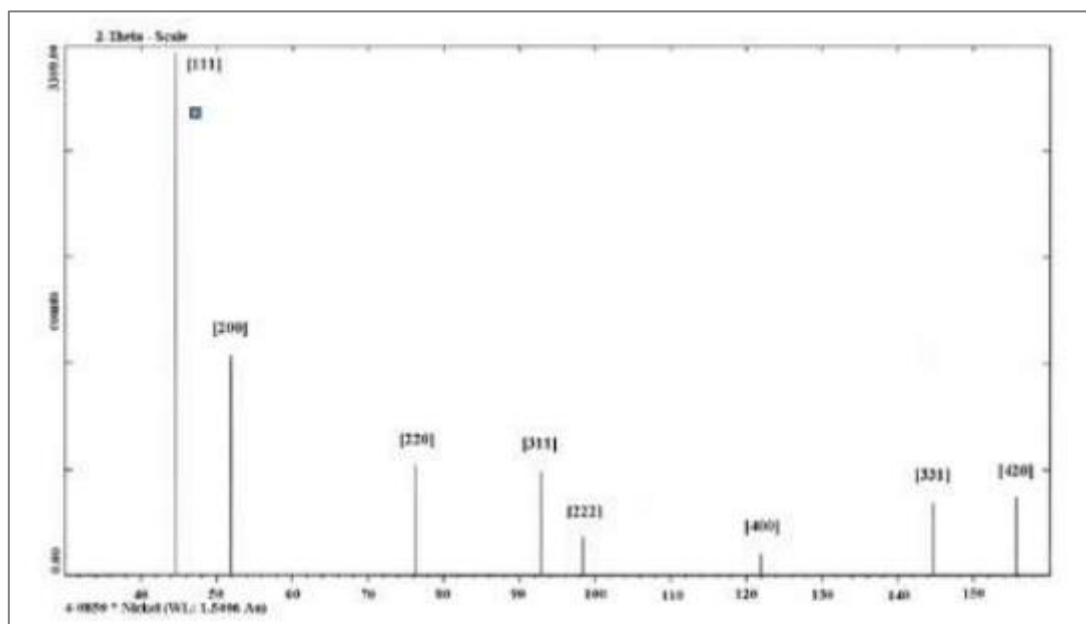
Εικόνα 4. 3. Συσκευή XRD, Bruker, D8 Advance.

4.2.3. Προσδιορισμός της ποιότητας του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών των αποθεμάτων νικελίου

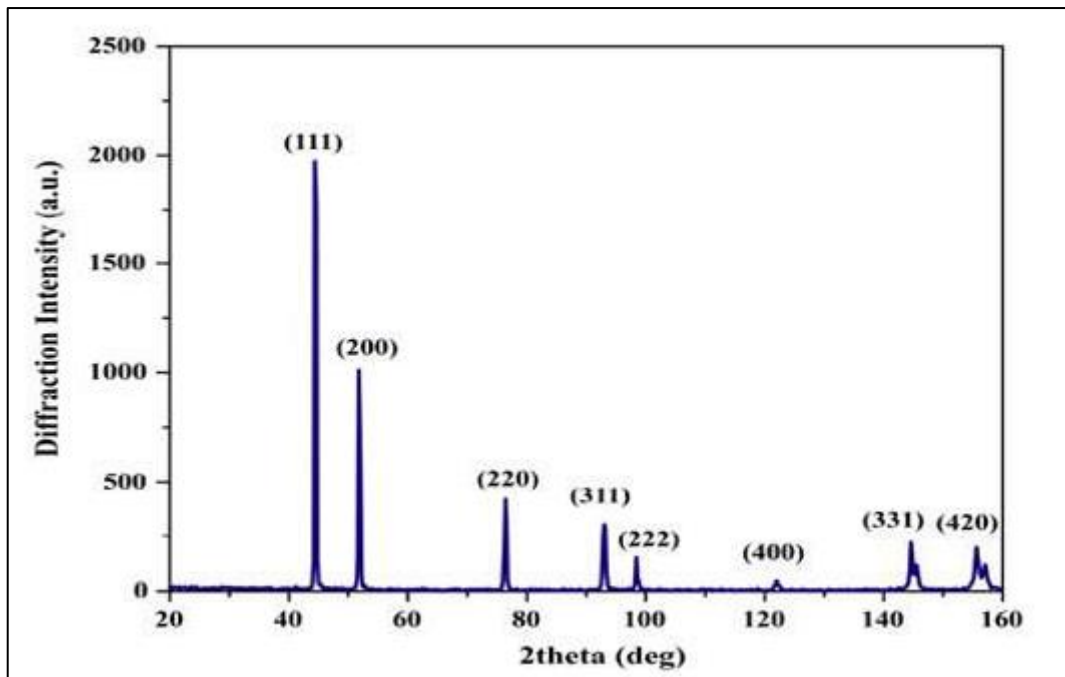
Τα δεδομένα που προκύπτουν από τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X παρουσιάζουν τα διαγράμματα των σχετικών εντάσεων των περιθλώμενων ακτίνων ως λειτουργία της γωνίας θ . Όταν μια κρυσταλλική ένωση μετατραπεί σε μορφή σκόνης με τυχαίο προσανατολισμό, τότε αντιστοιχεί ένα συγκεκριμένο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για μια συγκεκριμένη προσπίπτουσα ακτινοβολία λ . Αυτός είναι ο τυπικός τρόπος παρουσίασης μιας κρυσταλλικής ένωσης.

Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα αναφοράς για το νικέλιο, το οποίο λήφθηκε από την βάση δεδομένων του περιθλασιογράφου της Bruker. Σε αυτό το διάγραμμα εμφανίζονται οι πρώτες 8 γραμμές του φάσματος της σκόνης του νικελίου, που είναι χαρακτηριστικές του μετάλλου και χρησιμεύουν ως αναφορά για τις μετρήσεις που έγιναν σε πρότυπα δείγματα σκόνης νικελίου, καθώς και για τα σύνθετα δείγματα που παρασκευάστηκαν.

Το πρότυπο δοκίμιο σκόνης νικελίου τυχαίου προσανατολισμού, που χρησιμοποιήθηκε, περιλαμβάνει κρυσταλλίτες της ίδιας τάξης μεγέθους με τους κρυσταλλίτες των δειγμάτων που εξετάστηκαν. Στην Εικόνα 4.5 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα του προτύπου δοκιμίου όπως μετρήθηκε μέσω της περίθλασης ακτίνων X. Η μέτρηση αυτή πραγματοποιήθηκε με αργό βήμα, προκειμένου να μειωθεί στο ελάχιστο η στατιστική απόκλιση των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 4. 4. Διάγραμμα αναφοράς Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών από την βάση δεδομένων του περιθλασίμετρου.



Εικόνα 4. 5. Πρότυπο διάγραμμα αναφοράς σκόνης Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών.

Για να είναι δυνατός ο υπολογισμός του εκλεκτικού προσδιορισμού των επικαλύψεων, χρησιμοποιείται η μέθοδος των ανηγμένων εντάσεων (R_{hkl}). Αυτό σημαίνει ότι υπολογίζεται η συνολική τιμή των λόγων των εντάσεων που προκύπτουν από τη μέτρηση ως προς τις αντίστοιχες της πρότυπης ένωσης για κάθε κορυφή ξεχωριστά [2] (Εξίσωση 4.2):

$$R_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^o} \quad (4.2)$$

όπου:

- I_{hkl} : οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων αποθεμάτων.
- I_{hkl}^o : οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών που περιθλώνται στις ίδιες συνθήκες μέτρησης από ένα πρότυπο δοκίμιο σκόνης του υλικού, τυχαία προσανατολισμένο.

Το σύνολο των ανηγμένων εντάσεων (R_{hkl}), που προκύπτει από τη σύγκριση του διαγράμματος του εξεταζόμενου δείγματος με αυτό του διαγράμματος αναφοράς, επιτρέπει τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών του υλικού. Αυτός ο προσανατολισμός αντιστοιχεί στη γραμμή περίθλασης με τη μέγιστη ανηγμένη ένταση (R_{hklmax}), η οποία αντιπροσωπεύει τον όγκο του υλικού που είναι προσανατολισμένος προς την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση [2].

Ο επικρατών εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός κάθε δείγματος προσδιορίζεται με τη μέθοδο του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού, $RTC(hkl)$ (relative texture coefficient) [2] (Εξίσωση 4.3):

$$RTC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{s(hkl)}}{I_{p(hkl)}}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_{s(hkl)}}{I_{p(hkl)}}} \times 100\% \quad (4.3)$$

όπου:

- $I_{s(hkl)}$: οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων αποθεμάτων.
- $I_{p(hkl)}$: είναι οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών περίθλασης ενός τυχαία προσανατολισμένου πρότυπου δοκιμίου σκόνης, που μετράται στις ίδιες συνθήκες, και
- n : ο αριθμός των ανιχνεύσιμων κορυφών του ακτινοδιαγράμματος.

Έτσι, η Εξίσωση 3.3 παίρνει την μορφή [2] (Εξίσωση 4.4):

$$RTC_{(hkl)} = \frac{R_{hkl}}{\sum_{i=1}^n R_{hkl}} \times 100\% \quad (4.4)$$

Τέλος, για την εκτίμηση του μεγέθους σωματιδίων από δεδομένα XRD μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την κλασική εξίσωση Scherrer [2] (Εξίσωση 4.5):

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (4.5)$$

όπου:

- D : το μέγεθος σωματιδίων.
- 0.9: αδιάστατη σταθερά γνωστή ως σταθερά σχήματος ή σταθερά Scherrer.
- λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.
- B : το εύρος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της (Full width at half maximum, FWHM).

4.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς (SEM-EDAX)

4.3.1. Θεωρητικό μέρος

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) αποτελεί μια σύγχρονη μέθοδος για την ανάλυση της μικροδομής των περισσότερων υλικών. Η ανάγκη για την εξέταση της εσωτερικής δομής των υλικών στις αρχές της δεκαετίας του 30 οδήγησε στην ανάπτυξη και την εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Αυτά τα μικροσκόπια υπερβαίνουν τους περιορισμούς των οπτικών μικροσκοπίων όσον αφορά την μεγέθυνση. Για να είμαστε ακριβείς, τα οπτικά μικροσκόπια μπορούν να μεγεθύνουν έως 1000 φορές, ενώ τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια μπορούν να φτάσουν έως 10.000 φορές.

Οι εφαρμογές των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων καλύπτουν μια ευρεία γκάμα δειγμάτων, συμπεριλαμβανομένων βιολογικών υλικών, φιλμ, μεμβρανών, φίλτρων, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες και πολλά άλλα.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη υψηλής ενέργειας ηλεκτρονίων αντί για το φως που χρησιμοποιούν τα οπτικά μικροσκόπια. Η μεγαλύτερη μεγέθυνση που παρέχουν οφείλεται στο γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια, λόγω της κυματικής φύσης τους, μπορούν να εστιάσουν σε πολύ μικρότερες επιφάνειες σε σύγκριση με το ορατό φως. Η διείδυση της ηλεκτρονικής δέσμης εξαρτάται από παράγοντες όπως ο αριθμός των ηλεκτρονίων στη δέσμη, η διάμετρος της, η ταχύτητα και ενέργεια των ηλεκτρονίων, καθώς και ο ατομικός αριθμός του δείγματος. Κατά την αλληλεπίδρασή της δέσμης με την επιφάνεια του δείγματος, διακρίνονται διάφορα φαινόμενα που παρέχουν πολλές πληροφορίες (Εικόνα 4.6) [3].



Εικόνα 4. 6. Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης [3].

Πολλά από αυτά τα φαινόμενα μπορούν να μας παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη δομή και τη σύσταση της επιφάνειας μέσω της χρήσης κατάλληλων ανιχνευτών.

Κατά την ελαστική σκέδαση, τα ηλεκτρόνια που συγκρούονται με άτομα, ιδίως με μεγάλη μάζα, διατηρούν περίπου το 50 % έως το 80 % της αρχικής τους ενέργειας και διασκορπίζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση. Αυτά που διασκορπίζονται προς τα πίσω κατανέμονται ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered electrons, BSE). Αυτά τα ηλεκτρόνια έχουν υψηλότερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος στο δείγμα. Το ποσοστό αυτών των ηλεκτρονίων εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου που ανιχνεύονται. Για παράδειγμα, για τα ελαφρά στοιχεία ανέρχεται περίπου στο 6%, ενώ για τα βαρύτερα είναι περίπου 60%. Η ανίχνευσή τους γίνεται με έναν ημιαγωγό σε σχήμα donut, ο οποίος προσαρμόζεται στην έξοδο του μικροσκοπίου. Αυτός ο αγωγός μετρά τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων στον ανιχνευτή και μετατρέπει αυτές τις πληροφορίες σε ένταση των εικονοστοιχείων που εμφανίζονται στην εικόνα [3].

Κατά τη μη ελαστική σκέδαση, εκπέμπονται μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που δεν ανιχνεύονται, καθώς και δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προκύπτουν όταν τα ηλεκτρόνια της προσπίπτουσας δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου, ορισμένα από τα οποία είναι αρκετά χαλαρά συνδεδεμένα και μπορούν να εγκαταλείψουν το άτομο.

Κάθε φορά που ένα ηλεκτρόνιο προσκρούει, μπορεί να δημιουργήσει αρκετά δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία είναι χαμηλής ενέργειας και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Αυτός ο λόγος τους καθιστά χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας. Επιπλέον, μπορούν να παραχθούν κατά τη διάρκεια της οπισθοσκεδάζουσας δέσμης. Αυτός ο δεύτερος μηχανισμός είναι δέκα φορές πιο πιθανός από την εκπομπή λόγω της προσπίπτουσας δέσμης. Αυτό σημαίνει ότι, όταν ένα από αυτά τα φαινόμενα εμφανίζεται έντονα, το άλλο εμφανίζεται επίσης. Για αυτό τον λόγο, οι εικόνες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων δεν διαφέρουν πολύ μεταξύ τους. Για να ανιχνευθούν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, αρχικά πρέπει να συλλεχθούν χρησιμοποιώντας ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό που τοποθετείται μπροστά από τον ανιχνευτή και τα ελκύει προς αυτό. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος σαρώνεται ταυτόχρονα με τη δέσμη των ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα [3].

Όπως προαναφέρθηκε, τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται μη ελαστικά εμφανίζουν μειωμένη ενέργεια. Ένα μέρος ή ακόμη και το σύνολο της ενέργειάς αυτής εκπέμπεται ως ακτίνες X (Bremsstrahlung). Κατά συνέπεια, η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ενέργεια του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου, και το συνεχές φάσμα που παράγεται δεν φέρει χαρακτηριστικά του στοιχείου.

Ωστόσο, οι ακτίνες X μπορούν να προκύψουν και κατά τη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από μια υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα (εξωτερική) σε μια χαμηλότερη (εσωτερική). Αυτό συμβαίνει όταν ένα ηλεκτρόνιο αποχωρεί από την εσωτερική στοιβάδα για να αναπληρωθεί το κενό. Αυτή η ενέργεια είναι χαρακτηριστική ιδιότητα του ατόμου και, ως εκ τούτου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποιοτική ανάλυση της επιφάνειας. Η ανίχνευση των ακτίνων X γίνεται με τη χρήση ενός κρυστάλλου πυριτίου, ο οποίος μπορεί να αλλάξει την αντίστασή του ανάλογα με την ενέργειά τους. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της θέσης των ατόμων προέλευσης και τη δημιουργία ενός χάρτη των ακτίνων X.

Τέλος, τα ηλεκτρόνια Auger προκύπτουν όταν οι ακτίνες X που εκπέμπονται από το δείγμα εκδιώξουν ηλεκτρόνια από μια άλλη στοιβάδα κατά την έξοδό τους από το δείγμα [3].

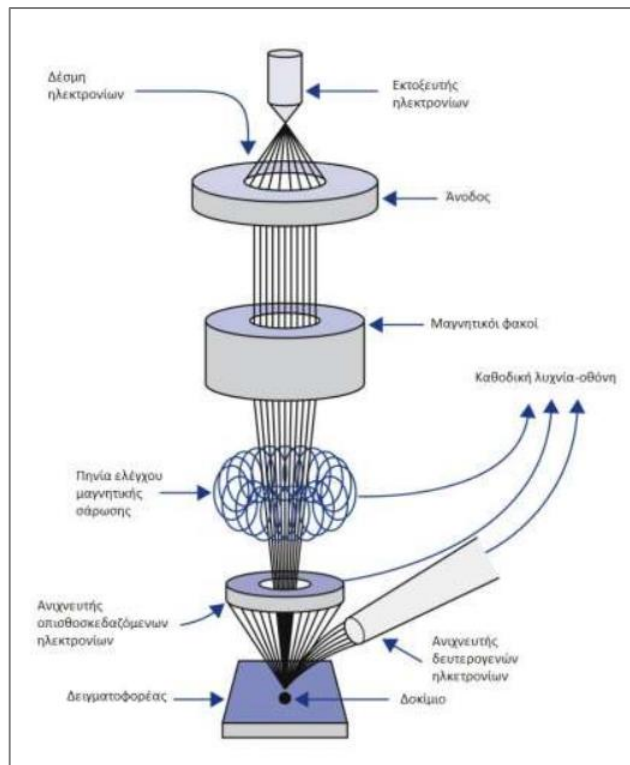
4.3.2. Οργανολογία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

Οι βασικές συνιστώσες του μικροσκοπίου περιλαμβάνουν το σύστημα παραγωγής της ηλεκτρονικής δέσμης, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα απόκτησης πληροφοριών και το σύστημα διατήρησης κενού (Εικόνα 4.7). Η λειτουργία του μικροσκοπίου εξηγείται ως εξής [3]:

1. Αρχικά, δημιουργείται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή, η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
2. Στη συνέχεια, η δέσμη διασχίζει έναν συνδυασμό ανοιγμάτων από μέταλλο, ηλεκτρομαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης, προκειμένου να αποκτήσει μια εστιασμένη μονοχρωματική μορφή.
3. Οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στη δέσμη και το δείγμα καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε μια εικόνα.

Τα ηλεκτρόνια συνήθως παράγονται από ένα νήμα από βολφράμιο, το οποίο λειτουργεί ως κάθοδος. Όταν εφαρμόζεται τάση στο νήμα, απελευθερώνονται ηλεκτρόνια, τα οποία κατευθύνονται και επιταχύνονται προς την άνοδο. Καθώς το ρεύμα στο νήμα αυξάνεται, φτάνει σε ένα σημείο όπου δεν εκπέμπονται περισσότερα ηλεκτρόνια, γνωστό ως κορεσμός του νήματος. Εάν το ρεύμα υπερβεί αυτήν την τιμή, το νήμα εξαχνώνεται. Αυτό συμβαίνει ακόμη και στο σημείο κορεσμού με χαμηλότερες ταχύτητες, και συνεπώς το νήμα έχει περιορισμένη διάρκεια ζωής [3].

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς την άνοδο και διέρχονται μέσα από ένα σύνολο μεταλλικών ανοιγμάτων, ηλεκτρομαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης, με αποτέλεσμα να αποκτήσουν μια συγκεντρωμένη μονοχρωματική μορφή. Η δύναμη του φακού καθορίζει τη διάμετρο της δέσμης. Η δέσμη συνεχίζει να εστιάζεται από ηλεκτρονικούς φακούς μέχρι να φτάσει στο δείγμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση του δείγματος από τους φακούς, τόσο μειώνεται η ανάλυση και αυξάνεται το βάθος πεδίου της απεικόνισης [3].



Εικόνα 4. 7. Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [3].

Η διάταξη πρέπει να τοποθετείται σε ένα κενό περιβάλλον, προκειμένου να αποφεύγονται συγκρούσεις της δέσμης ηλεκτρονίων με τα αέρια και να διατηρείται σταθερή. Συνήθως, η πίεση σε αυτό το περιβάλλον κινείται στις τιμές της τάξης των $2 \cdot 10^{-3}$ Pa [3]. Οι ανιχνευτές ο οποίοι χρησιμοποιούνται συνήθως είναι οι [3]:

- Ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD)
- Ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD)
- Ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector, GED)
- Ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
- Ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi) για την ενεργειακή διασπορά ακτίνων x (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

Πρέπει να σημειωθεί ότι όλοι οι ανιχνευτές αποδίδουν θερμική απώλεια ρεύματος και γι' αυτόν τον λόγο πρέπει να ψύχονται με υγρό άζωτο.

Ένα από τα πλεονεκτήματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι η ελάχιστη προετοιμασία που απαιτείται για τα δείγματα που πρόκειται να εξεταστούν. Πρέπει, ωστόσο, να έχουν υποστεί κατάλληλο καθαρισμό χωρίς να περιέχουν ξένα σώματα ή υπολείμματα από τη διαδικασία καθαρισμού. Εάν κατά τη διάρκεια της μέτρησης η επιφάνεια φορτιστεί, τότε παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, προκαλώντας την αλλαγή της εκπομπής των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί είτε χρησιμοποιώντας έναν

ανιχνευτή για μη αγώγιμα υλικά σε ένα περιβάλλον χαμηλής πίεσης είτε με τη χρήση αγώγιμων επικαλυπτικών στρώματων. Τα στρώματα αυτά συνήθως αποτελούνται από χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο και το πάχος τους πρέπει να είναι αρκετά λεπτό ώστε να δημιουργείται ένα αγώγιμο μονοπάτι, ενώ ταυτόχρονα δεν πρέπει να εμποδίζει την ανάλυση των λεπτομερειών [3].

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία είναι το μοντέλο QUANTA 200 της εταιρείας Fei με δυνατότητα εστίασης 3.5nm και ενσωματωμένη συσκευή μικροανάλυσης EDX (Εικόνα 4.8).



Εικόνα 4. 8. Συσκευή SEM και EDAX, της εταιρείας FEI, μοντέλο FEI QUANTA 200.

Δεν απαιτήθηκε να προετοιμαστούν τα δείγματα με μεταλλογραφικές διαδικασίες ή επιχρυσωση, διότι τα υλικά τους είναι αγώγιμα. Αρχικά, δημιουργήθηκε κενό στη διάταξη, και στη συνέχεια, εξετάστηκε η επιφάνεια των δειγμάτων σε διάφορες μεγεθύνσεις από 50x έως 8000x. Τελικά, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot on analysis) της επιφάνειας των δειγμάτων.

4.4. Φασματοσκοπία micro-Raman

4.4.1. Θεωρία - Σκέδαση Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes

Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στη σκέδαση ενός μέρους της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας, συνήθως στην περιοχή του ορατού φωτός, από τα μόρια του δείγματος που εξετάζουμε. Αυτή η σκεδασμένη ακτινοβολία έχει διαφορετικό μήκος κύματος από την προσπίπτουσα, λόγω της μη ελαστικής σκέδασης, και αυτή η μεταβολή αντανακλά τα χαρακτηριστικά των μορίων, λόγω της διέγερσης των δονητικών επιπέδων τους. Ο Ινδός φυσικός C.V. Raman ανακάλυψε αυτό το φαινόμενο, το οποίο τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ το 1931.

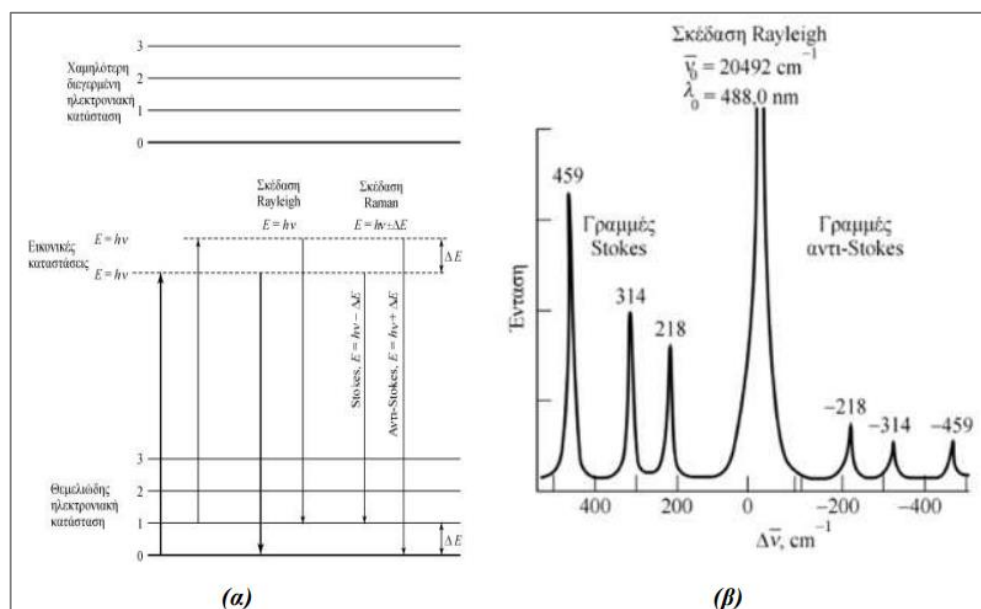
Δεδομένου ότι μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό, περίπου το 0.01 %, της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συμβάλλει στη σκέδαση Raman, απαιτείται η χρήση ισχυρών πηγών λέιζερ στο ορατό ή το εγγύς υπέρυθρο για τη διέγερση του δείγματος.

Κατά τη σκέδαση Stokes, η ενέργεια της σκεδασμένης ακτινοβολίας μειώνεται (μεγαλύτερο μήκος κύματος), ενώ στη σκέδαση anti-Stokes αυξάνεται (μικρότερο μήκος κύματος). Τα φάσματα που παράγονται έχουν συγκεκριμένη μορφή, με την κορυφή της σκέδασης Rayleigh να διαχωρίζει τις περιοχές σκέδασης Stokes και anti-Stokes. Κάθε κορυφή στην περιοχή Stokes έχει αντίστοιχη κορυφή στην περιοχή anti-Stokes, αλλά με διαφορετική ένταση.

Κατά τη φασματοσκοπία Raman, η ενέργεια της σκεδασμένης ακτινοβολίας μειώνεται κατά τη σκέδαση Stokes, δηλαδή οι φωτονικές ακτίνες που σκοattering στα μόρια μας απορροφούν ενέργεια από την εισροή και η μεταβολή αυτή αντιστοιχεί στις δονήσεις των μορίων. Αυτό ονομάζεται σκέδαση Stokes.

Αντίστοιχα, κατά τη σκέδαση anti-Stokes, η ενέργεια της σκεδασμένης ακτινοβολίας αυξάνεται, καθώς οι φωτονικές ακτίνες απορροφούν ενέργεια από τη δονητική κίνηση των μορίων. Αυτό συμβαίνει, για παράδειγμα, όταν το δείγμα βρίσκεται σε υψηλές θερμοκρασίες (Εικόνα 4.9α).

Το φάσμα Raman που καταγράφεται έχει μια συγκεκριμένη μορφή, όπου η κορυφή της σκέδασης Rayleigh διαχωρίζει τις περιοχές σκέδασης Stokes και anti-Stokes. Για κάθε κορυφή στην περιοχή Stokes υπάρχει μια αντίστοιχη κορυφή στην περιοχή anti-Stokes, αλλά με διαφορετική ένταση. Αυτές οι κορυφές στο φάσμα Raman παρέχουν πληροφορίες για τις δονήσεις των μορίων και τη σύνθεση του δείγματος που εξετάζεται (Εικόνα 4.9β).

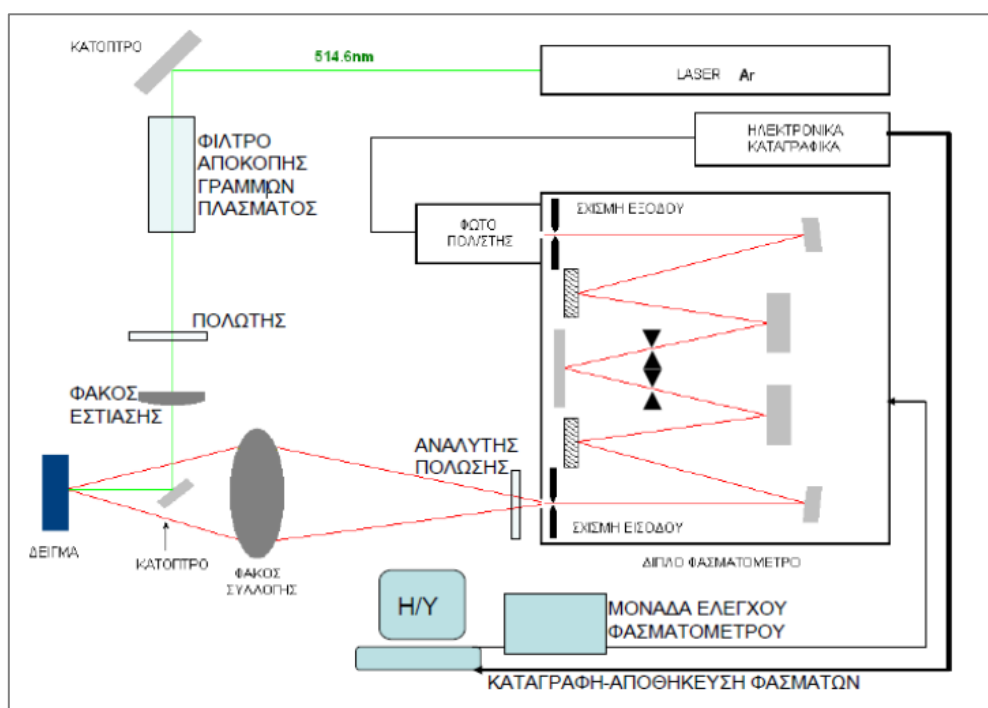


Εικόνα 4. 9. (α) Ενεργειακά διαγράμματα των σκεδάσεων Rayleigh, Stokes και Anti-Stokes και (β) φάσμα Raman τετραχλωράνθρακα CCl_4 [3].

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής φασματοσκοπίας Raman είναι ότι επιτρέπει την ανάλυση δειγμάτων σε υγρή μορφή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια του νερού δεν παρουσιάζουν σημαντική σκέδαση Raman. Ως αποτέλεσμα, μπορούν να αναλυθούν τόσο βιολογικά όσο και ανόργανα συστήματα χωρίς την ανάγκη παρέμβασης διαλύτη.

4.4.2. Οργανολογία

Η οργανολογία της φασματοσκοπίας Raman παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.10.



Εικόνα 4. 10. Τοπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman [4].

Η πηγή λέιζερ, όπως ένα λέιζερ ιόντων Ar^+ , εκπέμπει ακτινοβολία με μήκος κύματος που μπορεί να προσαρμοστεί, και αυτή η ακτινοβολία περνά πρώτα από έναν μικρό μονοχρωμάτορα, ο οποίος αφαιρεί την ασύμφωνη ακτινοβολία πλάσματος που προέρχεται από τα ιονισμένα άτομα της λυχνίας του λέιζερ. Στη συνέχεια, αυτή η ακτινοβολία περνά από ένα στοιχείο πόλωσης (πολωτής ή περιστροφέας πόλωσης) και έναν φακό εστίασης, ο οποίος εστιάζει τη δέσμη και την καθοδηγεί, μέσω ενός κατόπτρου, προς το δείγμα. Η ακτινοβολία που σκορπίζεται συλλέγεται από ένα "φακό συλλογής", διακρίνεται από έναν δεύτερο πολωτή και καταλήγει στο φασματόμετρο (μονός/διπλός μονοχρωμάτορας). Μέσα στο φασματόμετρο, η ακτινοβολία αναλύεται και ανιχνεύεται μέσω ενός φωτοπολλαπλασιαστή που βρίσκεται στη σχισμή εξόδου. Αυτός ο φωτοπολλαπλασιαστής λειτουργεί σε θερμοκρασία $-10^{\circ}C$ για να εξασφαλίσει χαμηλό ρυθμό φωτονίων σκότους (περίπου 15 καταμέτρησης ανά δευτερόλεπτο) και το ηλεκτρικό σήμα του φωτοπολλαπλασιαστή διεκπεραιώνεται από μια σειρά

ηλεκτρονικών μονάδων. Τα δεδομένα που προκύπτουν στη συνέχεια διεκπεραιώνονται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος είναι υπεύθυνος και για τον έλεγχο του φασματόμετρου [4].

Μία εκδοχή αυτής της τεχνικής είναι η μικρο-φασματοσκοπία Raman, όπου το φασματόμετρο έχει ενσωματωμένο ένα οπτικό μικροσκόπιο. Σε αυτήν την περίπτωση, ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου, που εστιάζει τη λέιζερ δέσμη, λειτουργεί επίσης ως φακός συλλογής. Αυτή η μέθοδος παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως τη δυνατότητα ανάλυσης μικροσκοπικών δειγμάτων, αλλά και συγκεκριμένων μικροσκοπικών περιοχών σε μεγαλύτερα δείγματα, καθώς επίσης και υψηλή απόδοση ανίχνευσης με εξαιρετικό λόγο σήματος προς θόρυβο [4].

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, χρησιμοποιήθηκε μια συσκευή micro-Raman της εταιρείας Renishaw, με το μοντέλο Invia-Reflex (Εικόνα 4.11). Σημειώνεται ότι το μήκος κύματος της λέιζερ δέσμης που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση αυτής της εργασίας ήταν $\lambda=532\text{nm}$.



Εικόνα 4. 11. Φασματόμετρο micro-Raman, Renishaw Invia-Reflex.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, η ακτίνα του λέιζερ συγκεντρώνεται σε ένα συγκεκριμένο σημείο στην επιφάνεια των δειγμάτων, χρησιμοποιώντας έναν φακό 50x ή 100x, με την ισχύ του λέιζερ να παραμένει κάτω από 0.3 mW. Αυτό το μέτρο λαμβάνεται με σκοπό να αποφευχθούν τοπικές θερμάνσεις και μεταπτώσεις φάσεων. Στη συνέχεια, η ανάλυση της ακτίνας που διασκορπίζεται παρουσιάζεται σε ένα φασματόμετρο με εστιακό μήκος 250 mm, φράγμα περίθλασης 1800 γραμμές/mm και υψηλής ευαισθησίας ανιχνευτή CCD. Στα διαγράμματα που παρέχονται, ο άξονας x αναπαριστά τη μετατόπιση Raman, ενώ ο άξονας y αντιπροσωπεύει την ένταση των κορυφών.

4.5. Μικροσκληρομέτρηση

Η μικροσκληρομέτρηση αποτελεί μια καταστρεπτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της σκληρότητας της επιφάνειας ενός υλικού. Η *σκληρότητα* ορίζεται ως η συνολική αντίσταση που εκδηλώνει ένα υλικό όταν υποβάλλεται σε προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης της επιφάνειάς του. Αυτή η παραμόρφωση μπορεί να προκληθεί με διάφορους τρόπους, όπως μηχανική τριβή, διείσδυση, κοπή και δημιουργία αποτυπώματων με ειδικούς "εισαγωγείς" (intenders). Στην περίπτωση της συγκεκριμένης τεχνικής, ο εισαγωγέας αποτελείται από σκληρό υλικό που διεισδύει στην επιφάνεια του εξεταζόμενου υλικού υπό συγκεκριμένη δύναμη και για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια, μετράται το μήκος, το βάθος ή το πλάτος του αποτυπώματος του εισαγωγέα στην επιφάνεια αυτή. Ο εισαγωγέας που χρησιμοποιείται σε αυτήν τη μελέτη έχει πυραμιδική δομή με τετραγωνική βάση (μέθοδος Vickers) [2].

Η προσδιορισμός του βάθους διείσδυσης του εισαγωγέα πραγματοποιείται με τη χρήση οπτικών μικροσκοπίων, μέσω των οποίων καθορίζεται το ακριβές σημείο στην επιφάνεια του δείγματος όπου θα γίνει η μέτρηση. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται ειδικές διατάξεις για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης δύναμης που πρέπει να ασκηθεί προκειμένου να παραχθεί ένα αποτύπωμα με ξεκάθαρα όρια (Εικόνα 4.12). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η σκληρότητα (H) υπολογίζεται από την αναλογία της δύναμης-πίεσης (P) που ασκεί ο εισαγωγέας προς το εμβαδόν της επιφάνειας του αποτυπώματος (M). Αν η P μετριέται σε kp και η M σε mm^2 , η σκληρότητα υπολογίζεται από τον τύπο (Εξίσωση 4.6) [2]:

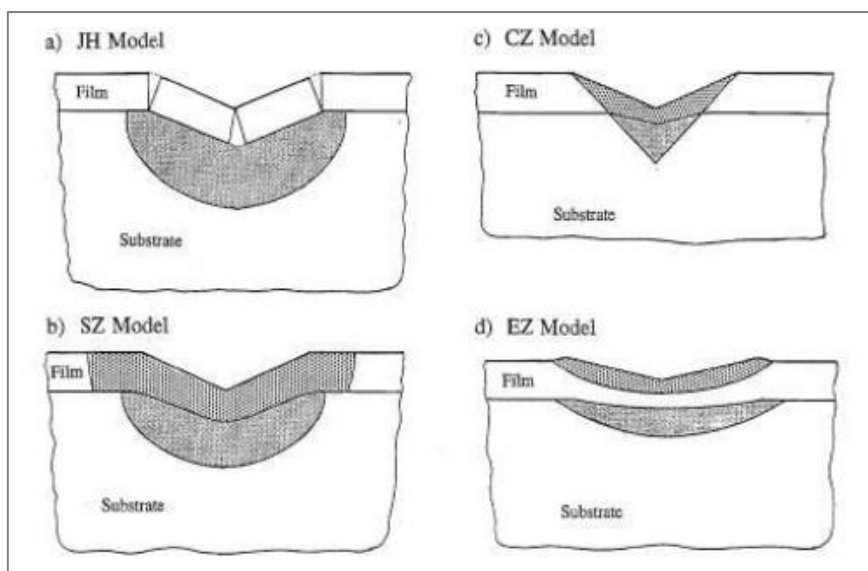
$$H = \frac{P}{M} \text{ (} kp \text{ } mm^2 \text{)} \text{ ή } GPa \quad (4.6)$$

Έτσι, το αποτύπωμα που προκύπτει από την κεφαλή διαμαντιού με γωνία κορυφής $\alpha=134^\circ$ λαμβάνει το σχήμα ενός τετραγώνου. Μέσω της μεθόδου Vickers, υπολογίζεται το εμβαδόν αυτού του αποτυπώματος, και με βάση αυτό το εμβαδόν, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η σκληρότητα χρησιμοποιώντας την εξίσωση (εξ. 4.7) [2]:

$$M = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \text{ (} mm^2 \text{)} \quad (4.7)$$

όπου:

- d : η διαγώνιος του τετραγωνικού αποτυπώματος (σε mm).



Εικόνα 4. 12. Απεικόνιση πλαστικά παραμορφωμένων περιοχών σύμφωνα με τα μοντέλα των (a)Johnson-Hogmark, (b)Burnnet-Page,(c) Fabes et al.,(d) Chechenin et al [5].

Συνήθως, η σκληρότητα Vickers χαρακτηρίζεται ως μικροσκληρότητα όταν η εφαρμοζόμενη δύναμη κυμαίνεται μεταξύ 10 και 1000 gf (όπου $1 \text{ gf} = 0.00980665 \text{ N}$ και $1 \text{ N} = 0.101971621298 \text{ kp}$) σύμφωνα με τα κριτήρια του ASTM E384, ενώ χαρακτηρίζεται ως μακροσκληρότητα όταν η δύναμη υπερβαίνει τα 1000 gf σύμφωνα με το ASTM E92. Στην παρούσα μελέτη, η μικροσκληρότητα θα καθοριστεί χρησιμοποιώντας το αυτόματο ηλεκτρονικό μικροσκληρόμετρο Knoop/Vickers Tester της εταιρείας Wilson Instruments, μοντέλο 402 MVD, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 4.13. Για κάθε τιμή, πραγματοποιούνται τουλάχιστον έξι μετρήσεις σε κάθε επικάλυψη, εφαρμόζοντας μια πίεση 300 gf για χρονικό διάστημα 15 sec.



Εικόνα 4. 13. Σκληρόμετρο Vickers με συζευγμένο οπτικό μικροσκόπιο.

4.6. Τριβολογική μελέτη με χρήση της συσκευής τύπου ball on disc

4.6.1. Θεωρία: Τριβή – Μηχανισμοί Φθοράς

Η τριβή ολίσθησης αναφέρεται στη δύναμη που δημιουργείται όταν ένα αντικείμενο κινείται επάνω σε ένα άλλο και έχει μια κατεύθυνση που αντίθετη με την κατεύθυνση της κίνησής του. Αυτή η δύναμη προκύπτει λόγω της ανωμαλίας των επιφανειών και εξαρτάται από τον συντελεστή τριβής ολίσθησης, ο οποίος ορίζεται ως (Εξίσωση 4.8):

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (4.8)$$

όπου:

- μ : ο συντελεστής τριβής ολίσθησης,
- F_T : η δύναμη της τριβής (N),
- F_N : η κάθετη αντίδραση του δαπέδου ως προς το οποίο κινείται το αντικείμενο.

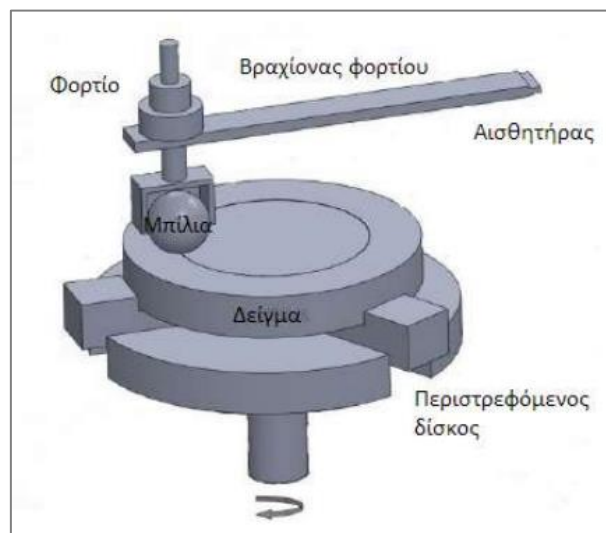
Η χαμηλή τιμή του συντελεστή τριβής συνεπάγεται αυξημένο χρόνο ζωής ενός υλικού. Όταν δύο σώματα βρίσκονται σε σχετική κίνηση και έρχονται σε επαφή, μπορεί να παρατηρηθεί το φαινόμενο της φθοράς, το οποίο σημαίνει την απομάκρυνση υλικού από ένα ή και τα δύο αντικείμενα. Η φθορά εξαρτάται από το υλικό των αντικειμένων, τα προϊόντα φθοράς που δημιουργούνται, καθώς και τις συνθήκες του περιβάλλοντος. Υπάρχουν δύο κύρια κριτήρια που χρησιμοποιούνται για να κατηγοριοποιηθεί η φθορά. Το πρώτο είναι ο τρόπος της σχετικής κίνησης των αντικειμένων, που μπορεί να περιλαμβάνει φθορά λόγω ολίσθησης, κύλισης, παλινδρόμησης, πρόσκρουσης, μηχανικής διάβρωσης και δόνησης. Το δεύτερο κριτήριο συνδέεται με τον μηχανισμό της φθοράς και χωρίζεται σε τέσσερις κατηγορίες [2, 6-7].

1. Η φθορά λόγω πρόσφυσης (adhesive wear) είναι όταν τμήματα από μία επιφάνεια αποκόβονται και κολλούν σε μία άλλη επιφάνεια κατά τη διάρκεια της ολίσθησης μεταξύ τους. Αυτό οφείλεται στις δυνάμεις πρόσφυσης που δημιουργούνται μεταξύ των ατόμων ή μορίων των δύο επιφανειών, οι οποίες καταστρέφουν και αναδημιουργούν χημικούς δεσμούς. Τα παραπροϊόντα αυτά πολλές φορές έχουν υψηλότερη σκληρότητα εξαιτίας των φαινομένων ενδοτράχυνσης.
2. Η φθορά εκτριβής (abrasive wear) προκύπτει όταν μία επιφάνεια έρχεται σε επαφή με σκληρά σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά μπορεί να προέρχονται είτε από την ίδια την επιφάνεια είτε από προϊόντα φθοράς των δύο επιφανειών. Αυτός είναι ο συνηθέστερος μηχανισμός φθοράς και ο ρυθμός του μπορεί να μειωθεί με τη μείωση του φορτίου που ασκείται ή την αύξηση της σκληρότητας του φθειρόμενου υλικού.

3. Η επιφανειακή κόπωση/παλινδρόμηση (fatigue/fretting wear) αφορά μηχανισμούς όπου λαμβάνουν χώρα επαναλαμβανόμενες κινήσεις. Κατά την κόπωση, μια επιφάνεια υποστήριξης υποκειται σε επαναλαμβανόμενες αλλαγές φορτίου και αποφόρτισης σε σύγκριση με μία άλλη επιφάνεια. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία ρωγμών στο υλικό. Κατά την φθορά λόγω παλινδρόμησης, δύο επιφάνειες υποστήριξης κινούνται παλινδρομικά (με πλάτος μικρότερο των 300μm). Αυτός ο τύπος φθοράς μπορεί να προκαλέσει διακυμάνσεις στην επιφάνεια, όπως "ρόζες" και κοιλότητες.
4. Η φθορά λόγω τριβοχημικών αντιδράσεων (oxidative wear) επηρεάζει συστήματα που είναι ευάλωτα στην οξείδωση. Σε αυτόν τον μηχανισμό, μπορεί να παράγονται προϊόντα με διαφορετική χημική σύσταση στην επιφάνεια εξαιτίας τριβοχημικών αντιδράσεων.

4.6.2. Τριβόμετρο τύπου ball-on-disk

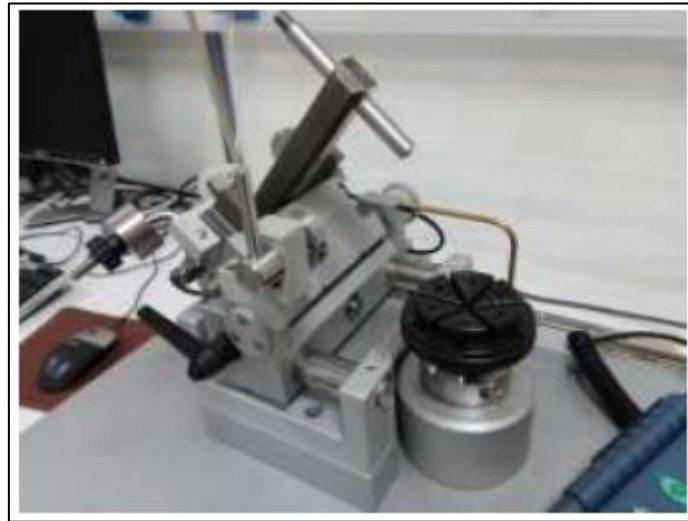
Η συσκευή τύπου ball-on-disk είναι μια διάταξη που επιτρέπει την εξέταση της συμπεριφοράς των υλικών υπό συνθήκες τριβής λόγω ολίσθησης, χωρίς τη χρήση λιπαντικού. Σε αυτήν τη διάταξη (Εικόνα 4.14), χρησιμοποιούνται μπίλιες κατασκευασμένες από σκληρά υλικά όπως αλουμίνιο ή ρουμπίνι. Αυτές οι μπίλιες ακολουθούν μια κυκλική πορεία πάνω σε έναν δίσκο (disk) στον οποίο το υλικό που εξετάζεται τοποθετείται. Ο δίσκος κινείται με σταθερή γραμμική ταχύτητα, και το εξεταζόμενο υλικό υπόκειται σε ένα προκαθορισμένο φορτίο, την τιμή του οποίου μπορούμε να ρυθμίσουμε.



Εικόνα 4. 14. Σχηματική απεικόνιση συσκευής ball on disk [7].

Χρησιμοποιώντας κατάλληλο λογισμικό, είναι εφικτό να υπολογιστεί ο συντελεστής τριβής ολίσθησης μέσω του τριβόμετρου, με την μέτρηση της δύναμης τριβής που ασκείται στην επιφάνεια. Για την εξέταση του πώς οι επικαλύψεις συμπεριφέρονται όταν υπόκεινται σε τριβή

λόγω ολίσθησης, χρησιμοποιήθηκε ένα τριβόμετρο τύπου "ball-on-disc" που παράγεται από την εταιρεία CSM (Εικόνα 4.15).



Εικόνα 4. 15. Απεικόνιση συσκευής ball-on-disc [7].

4.7. Όργανο τραχύτητας

Η μέτρηση της τραχύτητας ολοκληρώθηκε με τη χρήση του HOMMEL-ETAMIC T1000 (Εικόνα 4.16). Το όργανο αυτό είναι ικανό για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της επιφάνειας, για τον υπολογισμό και τη σχεδίαση γραφήματος της τραχύτητας, ενώ συνδυάζει ευκολία μετακίνησης, λειτουργικότητα, διαχείριση δεδομένων. Η λειτουργία της βασίζεται στο φαινόμενο της συμβολής των κυμάτων.



Εικόνα 4. 16. Απεικόνιση συσκευής HOMMEL-ETAMIC T1000.

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 4^ο)

- [1]. Μαρία Όξενκιουν – Πετροπούλου, Φυσικές Μεθόδοι Ανάλυσης: Φασματομετρικές Μεθόδοι, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006, 269-278, 347-350.
- [2]. Άννα-Μαρία Ρούτση, Μελέτη της συν-απόθεσης υβριδικών νανοσωλήνων άνθρακα/ $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ σε μήτρα νικελίου παρουσία προσθέτων με την τεχνική της ηλεκτραπόθεσης, Μεταπτυχιακή εργασία ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ 2016, 38-40, 43-45.
- [3]. Ε. Α. Παυλάτου, Σκέδαση Φωτός από Αλογονίδια Ψευδαργύρου στην Υγρή και Υαλώδη Κατάσταση. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, 1994.
- [4]. Ιωάννης Ράπτης, Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το Εργαστήριο «Φασματοσκοπία Raman» του μαθήματος «Μεθόδοι Χαρακτηρισμού Υλικών», ΕΜΠ 2016, 20-23.
- [5]. Κ.Α. Χαριτίδης, Νανοδομές & Νανουλικά : Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές, ΕΜΠ 2011, 222.
- [6]. Ε. Α. Παυλάτου, "Σημειώσεις Εργαστηριακής Άσκησης 8: Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μεταλλικής Μήτρας: Παρασκευή και ιδιότητες", Κατεύθυνση Ανόργανων Βιομηχανιών, 2015, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ 2015, σελ. 15-21.
- [7]. Ε. Α. Παυλάτου, "Σημειώσεις Εργαστηριακής Άσκησης 8: Ηλεκτρολυτικές Επικαλύψεις Μεταλλικής Μήτρας: Παρασκευή και ιδιότητες", Κατεύθυνση Ανόργανων Βιομηχανιών, 2015, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ 2015, σελ. 15-21.

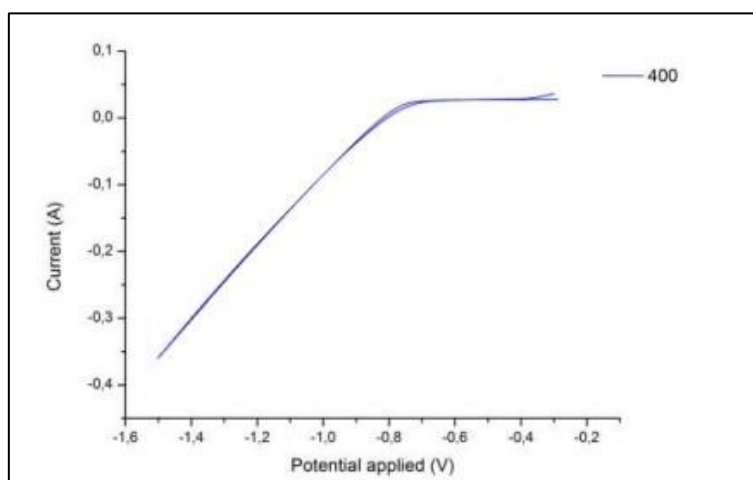
Κεφάλαιο 5^ο:

Μελέτη των Επικαλύψεων Ni/MWCNTs-μAl₂O₃

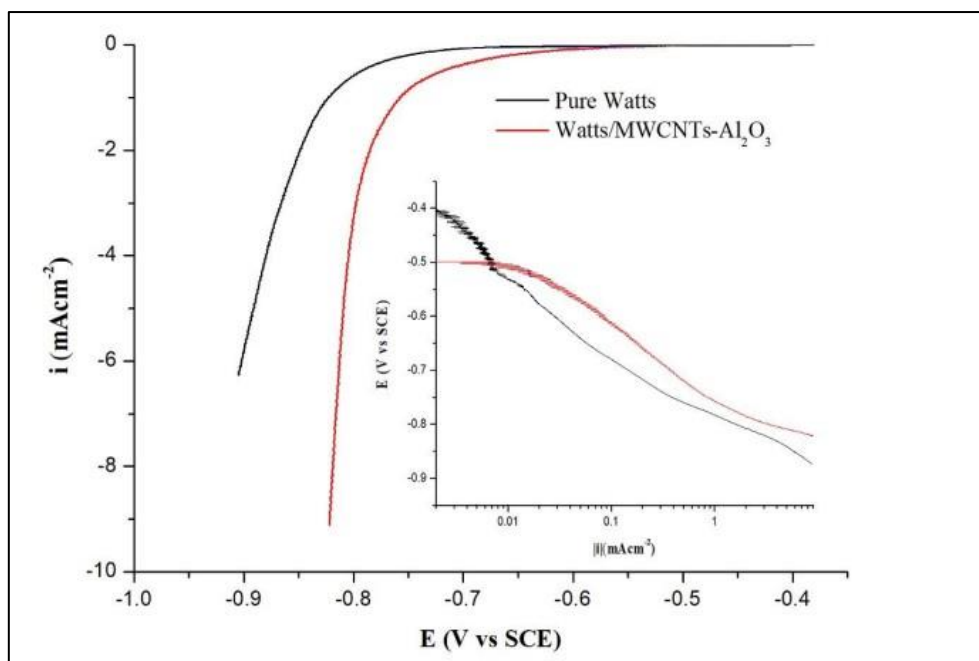
Η παραγωγή επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας νικελίου με τη χρήση MWCNTs-μAl₂O₃ έχει επικεντρώσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων τα τελευταία χρόνια. Οι ερευνητές έχουν εξετάσει την επίδραση κυρίως του συνεχούς ρεύματος (DC) [1-5], του αντίστροφου παλμικού ρεύματος (PRC) [6] και του παλμικού ρεύματος για συγκεκριμένη τιμή συχνότητας [7]. Επιπλέον, έχουν χρησιμοποιήσει υπερήχους για τον αναδευτήρα του λουτρού [3,6], καθώς και πρόσθετα συστατικά για τη βελτίωση της διασποράς των νανοσωλήνων άνθρακα στο λουτρό και στη μεταλλική μήτρα [2,4-6]. Στην παρούσα μελέτη, παρασκευάστηκαν αποθέματα νικελίου και επίσης σύνθετα αποθέματα νικελίου-MWCNTs-Al₂O₃, υπό την παρουσία πρόσθετων SDS και CTAB, χρησιμοποιώντας τόσο συνεχές όσο και παλμικό ρεύμα. Οι λεπτομερείς πειραματικές συνθήκες παρασκευής των επικαλύψεων περιγράφονται εκτενώς στο τρίτο κεφάλαιο.

5.1. Καθοδική σάρωση λουτρού

Για να εξεταστούν οι βέλτιστες συνθήκες απόθεσης, πραγματοποιήθηκε μια σειρά από μετρήσεις βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης, από το δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος έως το δυναμικό περίπου -1.5 V (κατά τη διάρκεια καθοδικής σάρωσης). Αυτές οι μετρήσεις διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ένα ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη τύπου Autolab PGSTAT 302 N. Πριν από κάθε δοκιμή, αποτίθεται αρχικά ένα λεπτό φιλμ απόθεσης του λουτρού στο ορειχάλκινο υπόστρωμα. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της εφαρμογής συνεχούς ρεύματος και της εφαρμογής δυναμικού -1.26 V για 300 sec. Αυτό το βήμα διεξάγεται για να διασφαλιστεί η αποτελεσματική απόθεση του υλικού από το κάθε διάλυμα στο υπόστρωμα, προκειμένου να μην επηρεαστούν οι μετέπειτα μετρήσεις από την επίδραση του υποστρώματος (Εικόνα 5.1).



Εικόνα 5. 1. Καθοδικές καμπύλες πόλωσης λουτρού Watts για ταχύτητα γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίση με 400 rpm.

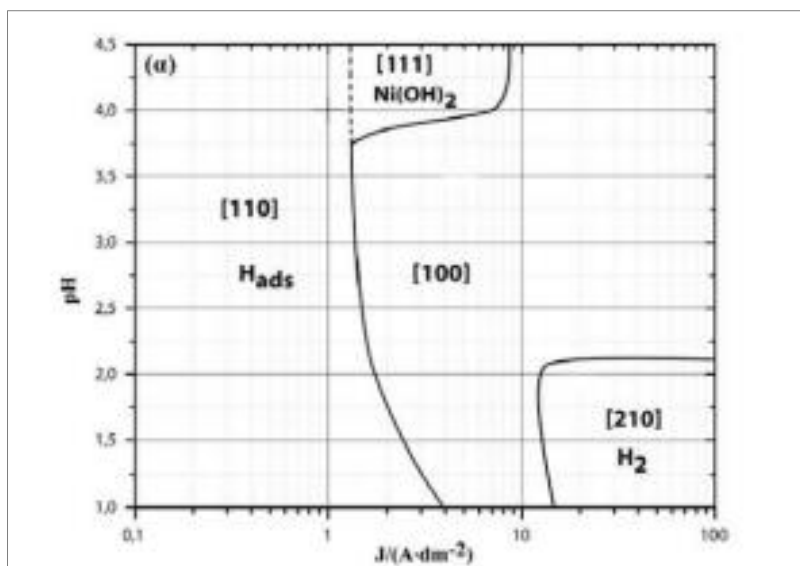


Εικόνα 5. 2. Καθодικές καμπύλες πόλωσης λουτρού pure Watt's και Watt's με παρουσία 0.5 g/L MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ για ταχύτητα γωνιακής ταχύτητας καθόδου ίση με 400 rpm.

Στις Εικόνες 5.1 και 5.2, παρουσιάζεται η διαδικασία καθοδικής σάρωσης, όπου ο ρυθμός σάρωσης είναι 0.01 V/s, χρησιμοποιώντας λουτρό τύπου Watt's. Στην παραγωγή αυτή χρησιμοποιήθηκαν υβριδικά σωματίδια MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ με συγκέντρωση 0.5 g/L και με την προσθήκη του SDS και του CTAB. Παρατηρείται ότι είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί χαμηλότερο δυναμικό από -0.8 V για την αναγωγή των ιόντων νικελίου. Συνεπώς, στην παρούσα μελέτη, επιλέχθηκε να εφαρμοστεί τάση ίση με -1.26 V έναντι του αναφορικού στο πρότυπο ηλεκτροδίου SCE.

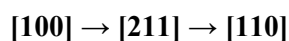
5.2. Μελέτη της κρυσταλλικότητας των επικαλύψεων

Η μέγιστη τιμή πυκνότητας ρεύματος, J_p , καθώς και το επίπεδο pH επιλέγηκαν με τρόπο που να εξασφαλίζει ότι τα αρχικά σύνθετα αποθέματα θα έχουν τον ίδιο κρυσταλλικό προσανατολισμό [100], παρόμοιο με αυτόν των επικαλύψεων καθαρού νικελίου, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες έρευνες που διεξήχθησαν στον Εργαστήριο Γενικής Χημείας [8]. Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.3, ο επικαλούμενος εκλεκτικός προσανατολισμός [100] επιτυγχάνεται όταν οι συνθήκες είναι $\text{pH} < 4.0$ και η J_p κυμαίνεται μεταξύ 4-10 A/dm².

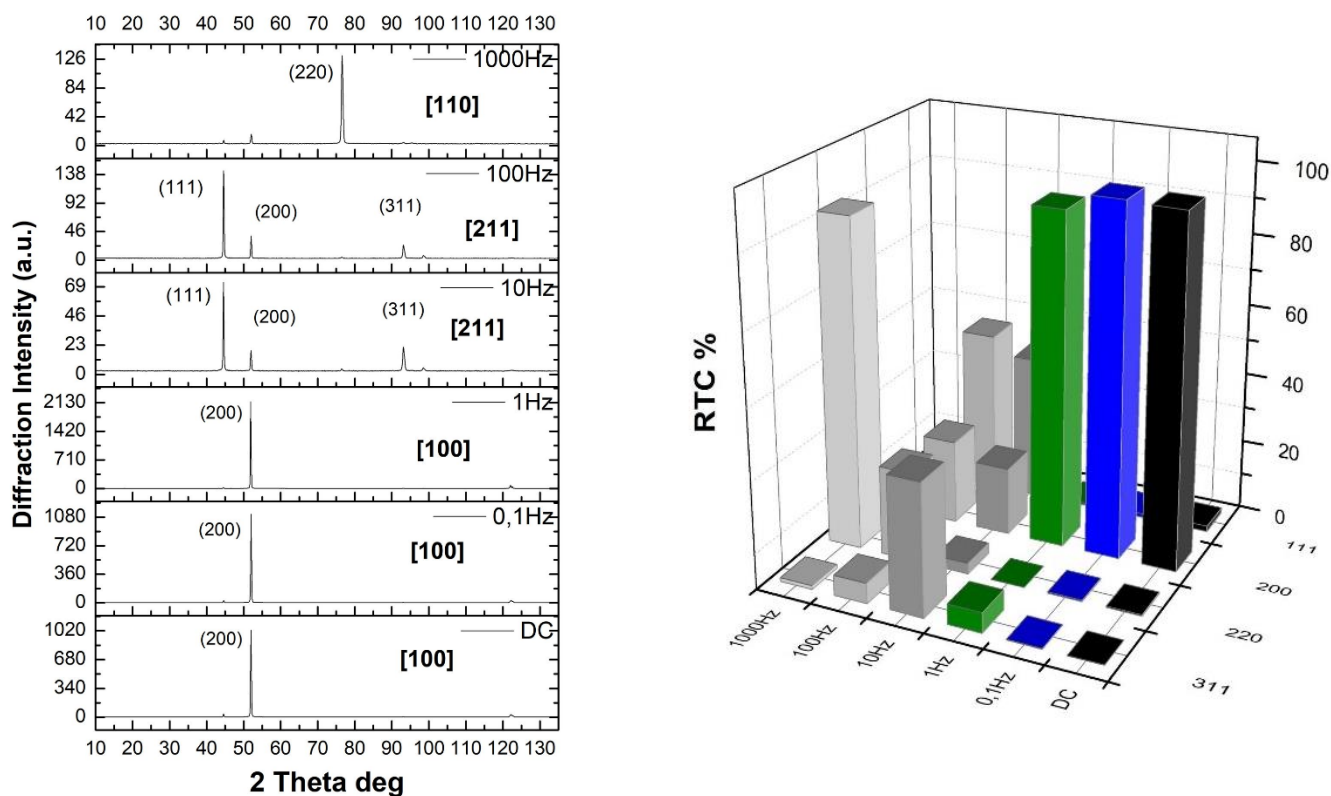


Εικόνα 5. 3. Διάγραμμα εκλεκτικών προσανατολισμών των αποθεμάτων σε συνάρτηση με την τιμή pH και την πυκνότητα ρεύματος για το καθαρό Ni σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. [8].

Με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σταθερής έντασης (Pulse Current-PC) σε απλά αποθέματα νικελίου, παρατηρήθηκε ότι ο αρχικός προσανατολισμός του συνεχούς ρεύματος, [100], διατηρείται για χαμηλές συχνότητες, συγκεκριμένα για 0.1 και 1 Hz. Ωστόσο, με την αύξηση της συχνότητας (10 Hz, 100 Hz), παρατηρείται ότι επικρατεί ο προσανατολισμός [211]. Σε πολύ υψηλές συχνότητες, όπως η 1000 Hz, προκύπτει ο προσανατολισμός [110], όπως φαίνεται στα διαγράμματα της αναλυτικής ακτινοκρυσταλλογραφίας στην Εικόνα 6.4. Συνολικά, προκύπτει η ακόλουθη σειρά προσανατολισμών για το νικέλιο με την αύξηση της συχνότητας των παλμών σε μια σταθερή διαρκή ένταση ρεύματος:



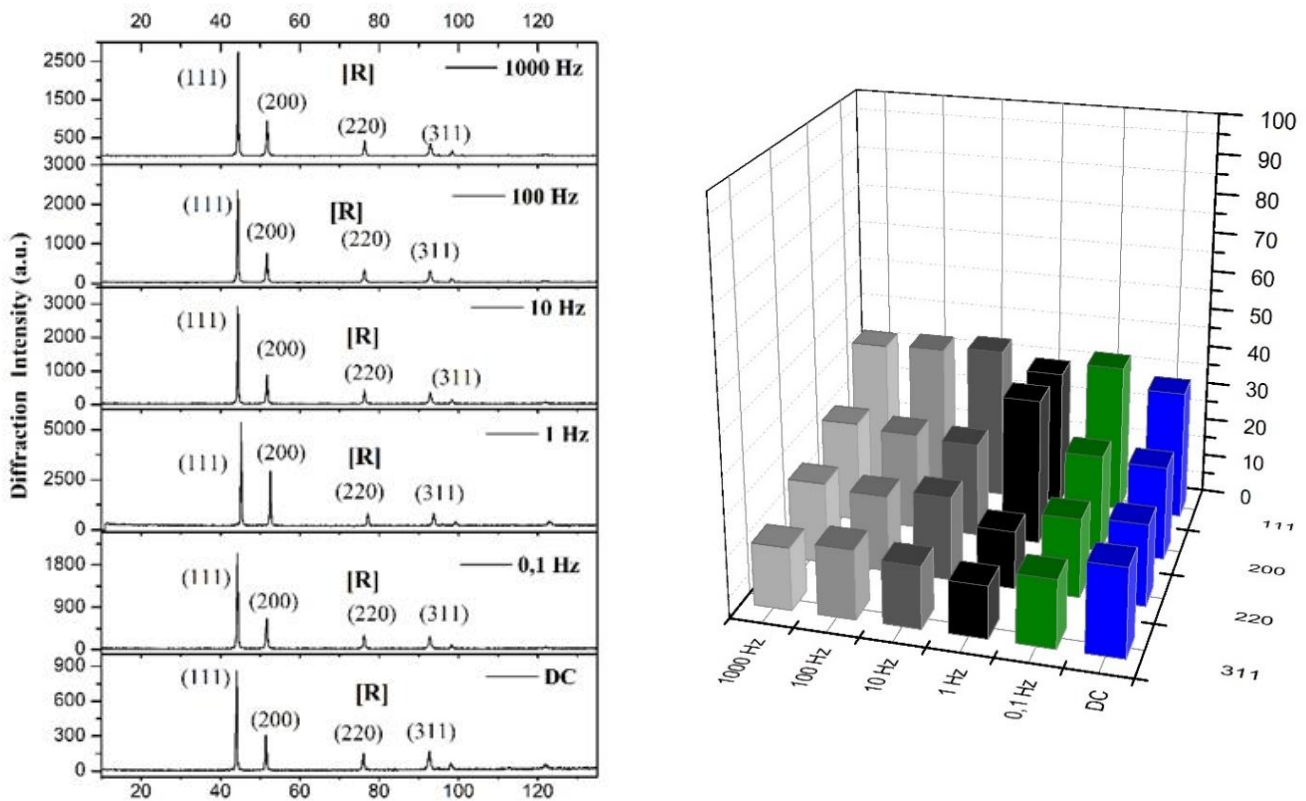
Αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τις προηγούμενες ερευνητικές εργασίες που διεξήγαγε το εργαστήριο Γενικής Χημείας [8].



Εικόνα 5. 4. Αριστερά: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για: απλά αποθέματα νικελίου, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες ($pH=3.5$, $J_p=5 A/dm^2$ και $d.c=30\%$). Δεξιά: μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC(hkl) των απλών αποθεμάτων ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμών.

Η συγχρόνως παρουσία υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- Al_2O_3 σε συγκέντρωση 0.5 g/L και πρόσθκη SDS σε συγκέντρωση 0.2 g/L έχει ως αποτέλεσμα την κυριαρχία τυχαίου προσανατολισμού, ανεξάρτητα από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος ή τη συχνότητα του ρεύματος, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 5.5. Η εξέταση της αλλαγής του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού επιβεβαιώνει αυτήν την αρχική παρατήρησης, που υποδεικνύει τον τυχαίο προσανατολισμό στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την παρουσία SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό (Εικόνα 5.5).

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων, η πρόσθκη SDS και ταυτόχρονη εφαρμογή παλμικού ρεύματος οδηγεί σε τυχαίο προσανατολισμό των κρυσταλλιτών νικελίου. Ωστόσο, αυτός ο προσανατολισμός φαίνεται να είναι πιο ομοιόμορφος σε σύγκριση με τα σύνθετα αποθέματα παρουσία προσθέτων SDS-CTAB. Μια πρώτη ένδειξη αυτής της παρατήρησης είναι η υψηλότερη ένταση των κορυφών περίθλασης, η οποία συνδέεται και με πιο ομοιόμορφες επιφάνειες απόθεσης.

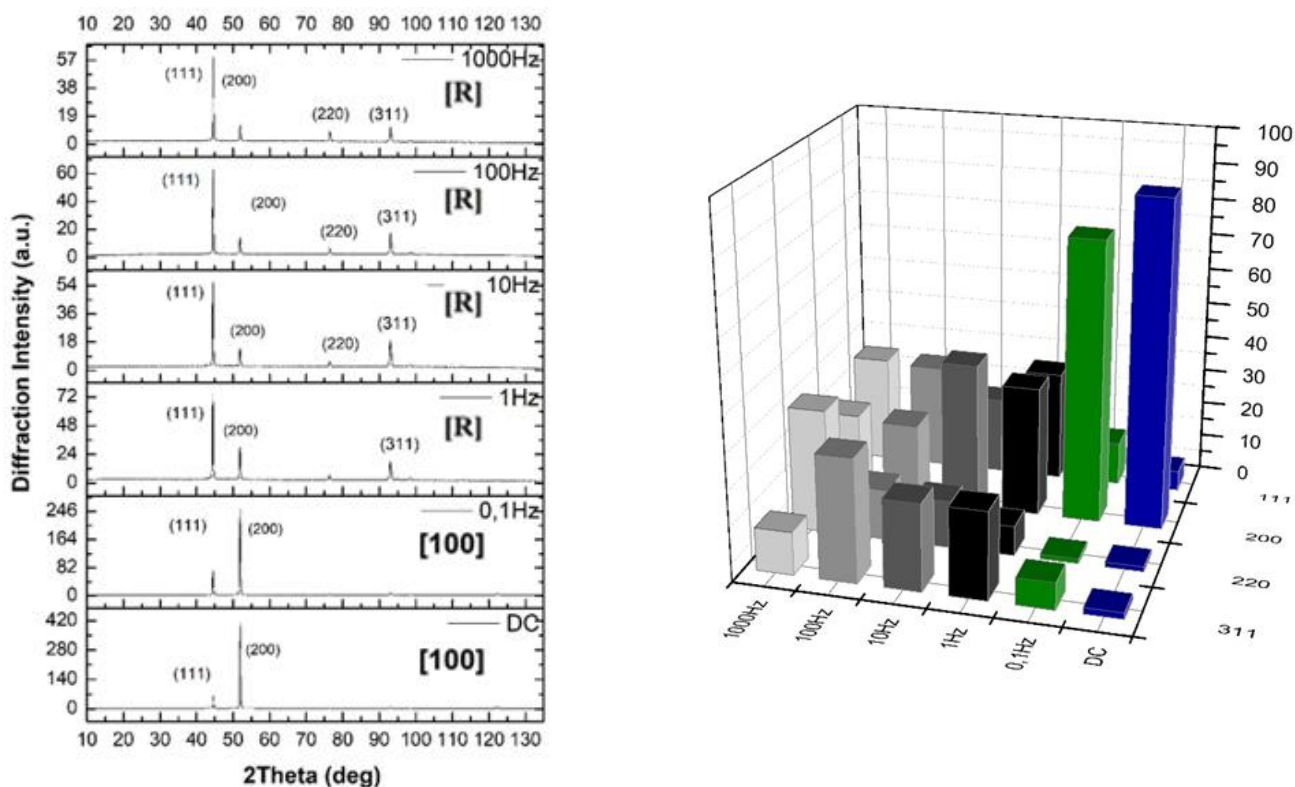


Εικόνα 5. 5. Αριστερά: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων αποθεμάτων νικελίου που παρήχθησαν παρουσία πρόσθετου SDS και με την επιβολή παλμικού ρεύματος. Δεξιά: μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού $RTC_{(hkl)}$.

Η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό κατά την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC) δεν επηρεάζει τον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό. Ωστόσο, όπως παρατηρείται στην Εικόνα 5.6 η ταυτόχρονη εφαρμογή παλμικού ρεύματος με συχνότητες μεγαλύτερες του 1 Hz έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση τυχαίου προσανατολισμού, και τελικά η σειρά κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών του νικελίου για τα σύνθετα Ni/MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ είναι:

[100]→[RANDOM]

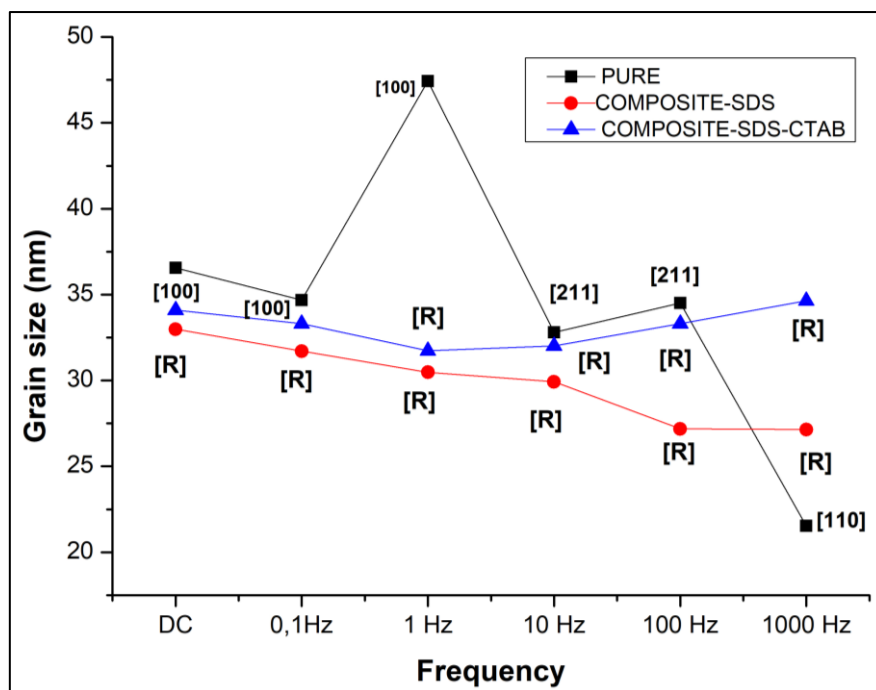
Φαίνεται ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος σε συνδυασμό με τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs- Al_2O_3 παρουσία δύο προσθέτων SDS-CTAB εμποδίζουν σε μεγάλο βαθμό την κρυσταλλογραφική ανάπτυξη του νικελίου. Αυτό οδηγεί στην τυχαία κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου αντί της αναμενόμενης ανάπτυξης που θα είχε ως αποτέλεσμα τον προτιμώμενο προσανατολισμό [100]. Ωστόσο, φαίνεται ότι η συχνότητα των παλμών είναι κρίσιμη, καθώς επηρεάζει την συγκέντρωση των παρεμποδιστών στα σωματίδια, εξαρτώνται από τις χαμηλές τιμές T_{on} (από 3 ms έως 0.03 ms) και T_{off} (από 7 ms έως 0.07 ms). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί μέσω δύο συνεργατικών διεργασιών: (α) της ενίσχυσης της αναγωγής των ιόντων κατά τη διάρκεια του T_{on} λόγω της υψηλής υπέρτασης, και ταυτόχρονα (β) του περιορισμού της ρόφησης των παρεμποδιστών στον σύντομο χρόνο T_{off} . Αυτές οι διεργασίες επηρεάζουν την κρυσταλλική ανάπτυξη των σύνθετων επικαλύψεων.



Εικόνα 5. 6. Αριστερά: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) ως συνάρτηση του τύπου του επιβαλλόμενου ρεύματος και της συχνότητας των παλμών για: σύνθετα αποθέματα νικελίου με υβριδικά σωματίδια MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ και πρόσθετα SDS-CTAB, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες ($\text{pH}=3.5$, $J_p=5 \text{ A/dm}^2$ και $d.c=30\%$). Δεξιά: Μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού $\text{RTC}_{(hkl)}$ των σύνθετων αποθεμάτων νικελίου με υβριδικά σωματίδια MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ και πρόσθετα SDS-CTAB ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμών.

Η διερεύνηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών στα σύνθετα και τα απλά αποθέματα, που παρασκευάστηκαν χωρίς πρόσθετο σε αυτά, με τη χρήση παλμικού ρεύματος, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της εξίσωσης Sherrer. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε η (200) κορυφή περίθλασης των ακτίνων X και η κορυφή (220) για την περίπτωση των 1000 Hz καθαρού νικελίου [9].

Από την Εικόνα 5.7, παρατηρείται ότι στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων, η εφαρμογή συχνότητας μεγαλύτερης από 1 Hz οδηγεί σε μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου. Επίσης, αυτή η μείωση αντανακλάται στον εκλεκτικό προσανατολισμό αυτών των αποθεμάτων. Τα απλά αποθέματα νικελίου που παρασκευάστηκαν με τη χρήση παλμικού ρεύματος συχνότητας 1Hz παρουσιάζουν εκλεκτικό προσανατολισμό [100], ενώ αυτά που παρασκευάστηκαν με την εφαρμογή 10 και 100Hz παρουσιάζουν εκλεκτικό προσανατολισμό [211], ο οποίος είναι πιο μικρο-κρυσταλλικός από τον [100].



Εικόνα 5. 7. Συγκριτικό διάγραμμα μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (nm) απλών (μαύρη γραμμή) και σύνθετων αποθεμάτων (μπλε γραμμή) σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα, παρουσία προσθέτων SDS-CTAB.

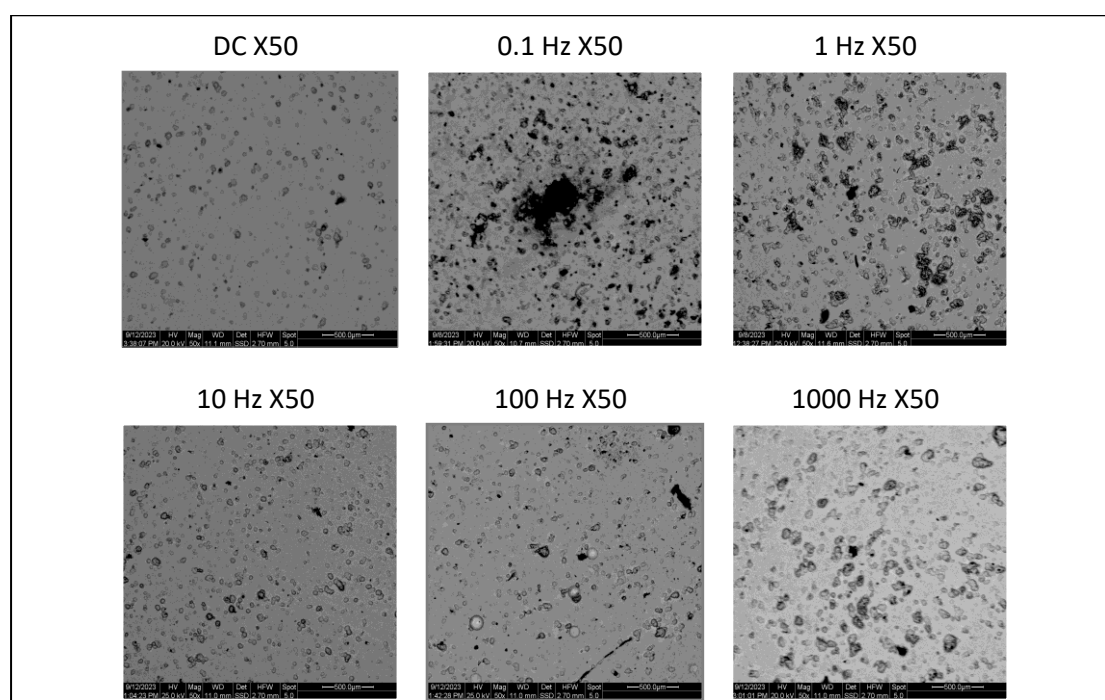
Η επιβολή της υψηλότερης συχνότητας, 1000 Hz, οδηγεί σε ακόμα περισσότερη μείωση του μέσου μεγέθους σε περίπου 24 nm. Σε αυτή τη συχνότητα, επικρατεί ο εκλεκτικός προσανατολισμός [110], ο οποίος σχετίζεται με την παρουσία του ατομικού υδρογόνου Hads και επηρεάζει αρνητικά την κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου, σύμφωνα με τη θεωρία της εκλεκτικής προσρόφησης.

Η παρουσία των υβριδικών σωματιδίων και πρόσθετων (SDS-CTAB) στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, ωστόσο, συνολικά οδηγεί σε μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών. Η παρουσία όμως των υβριδικών σωματιδίων και πρόσθετου SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, ωστόσο, συνολικά οδηγεί σε περαιτέρω μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών. Φαίνεται ότι τα υβριδικά σωματίδια παρεμποδίζουν την ελεύθερη ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του νικελίου, ανεξάρτητα από τη συχνότητα που επιβάλλεται. Ωστόσο, αυτό το φαινόμενο είναι ακόμα πιο εμφανές στην περίπτωση επιβολής της υψηλότερης συχνότητας των 1000 Hz, όπου το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών παίρνει την μικρότερη τιμή. Η επικράτηση τυχαίου προσανατολισμού στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων οδηγεί σε αυτή τη μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών. Συνεπώς, τα αποθέματα με αυτόν τον τυχαίο προσανατολισμό σχετίζονται με υψηλό βαθμό παρεμπόδισης της κρυσταλλικής ανάπτυξης.

5.3. Επίδραση της συχνότητας παλμών στη μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται μια αντιπροσωπευτική συλλογή μικρογραφιών που εξήχθησαν χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική σάρωση μικροσκοπίας (SEM). Αυτές οι μικρογραφίες απεικονίζουν την επίδραση τόσο του συνεχούς όσο και του παλμικού ρεύματος, καθώς και την επίδραση του οργανικού προσθέτου στη δομή της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων νικελίου.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες που απεικονίζουν τη μορφολογία των επιφανειών των συνθέτων αποθεμάτων, εξετάζοντας τόσο την περίπτωση του συνεχούς ρεύματος όσο και του παλμικού ρεύματος, παρουσία του οργανικού πρόσθετων SDS-CTAB (Εικόνα 5.8).

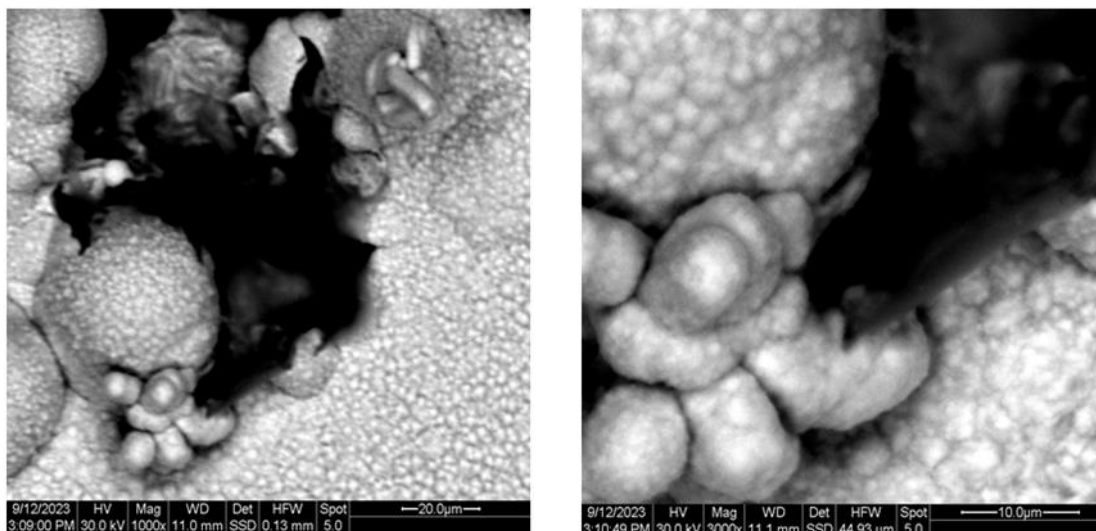


Εικόνα 5. 8. Μικροφωτογραφίες SEM, των αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν σε λουτρό Watt's παρουσία υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5 g/L με πρόσθετα SDS (0.2 g/L)-CTAB (0.2 g/L) για επιβολή ρεύματος DC , 0.1, 1, 10, 100, 1000 Hz.

Μέσω των μικροφωτογραφιών SEM αντιλαμβανόμαστε ότι η παρουσία προσθέτων SDS και CTAB δεν βοήθησε στη ομοιόμορφη διασπορά των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ στην επιφάνεια του δοκιμίου. Αντιθέτως παρατηρείται συσσωμάτωση με τη μορφολογία της επιφάνειας των συνθέτων αποθεμάτων να χαρακτηρίζεται από μια ανοικτή και πορώδη δομή. Με την εφαρμογή παλμικού ρεύματος σε δύο διαφορετικές συχνότητες, χαμηλή (0.1 Hz) και υψηλή (1000 Hz) (Εικόνα 5.8), καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η επιβολή

υψηλής συχνότητας οδηγεί σε μια σχετικά ομοιόμορφη διασπορά των υβριδικών σωματιδίων στην επιφάνεια του αποθέματος.

Για να επαληθευτεί ο τρόπος με τον οποίο δημιουργούνται τα εξογκώματα, παρουσιάζεται η ακόλουθη εικόνα, στην οποία έχει εστιαστεί ένα από αυτά (Εικόνα 5.9)



Εικόνα 5. 9. Μικροφωτογραφία SEM μεγέθυνσης x1000 (αριστερά) και x3000 (δεξιά), σύνθετης επικάλυψης η οποία παρασκευάστηκε σε συνθήκες παλμικού ρεύματος (1000 Hz), παρουσία οργανικών πρόσθετων SDS-CTAB.

Στην εικόνα αυτή φαίνεται ξεκάθαρα η ανάπτυξη των κρυστάλλων νικελίου να περικυκλώσουν το τμήμα του άνθρακα που βρίσκεται στο κέντρο της. Για να επιβεβαιώσουμε τη δομή αυτής της μαύρης και γκρι περιοχής που φαίνεται στο κέντρο της εικόνας, πραγματοποιήθηκε αναγνώριση ("spotting") χρησιμοποιώντας τη μέθοδο EDAX, με τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης να παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.1).

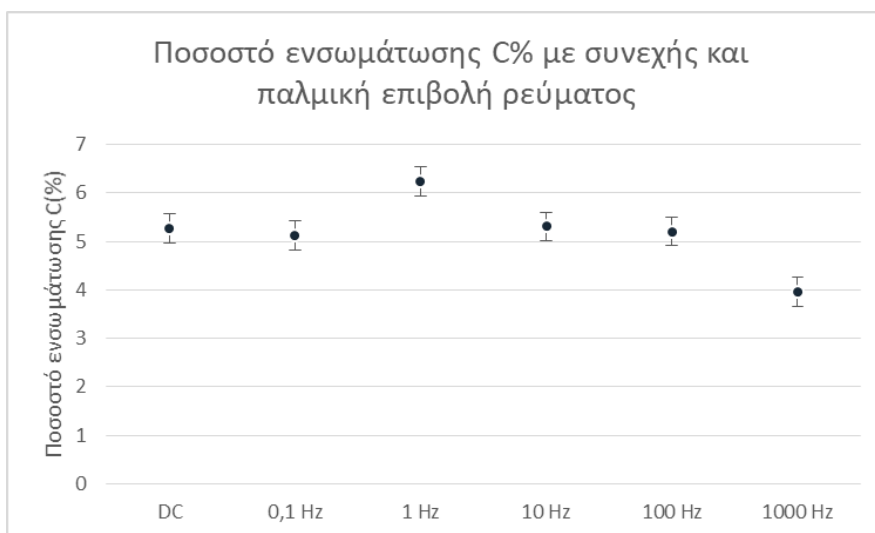
Πίνακας 5. 1. Στοιχειακή ανάλυση EDX.

	C%	O%	Ni%
1000Hz/Black Spot	43,56	4,15	51,73
1000Hz/Grey Spot	15,96	2,18	81,38

Με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου EDAX γίνεται αντιληπτό ότι ο άνθρακας στη μαύρη περιοχή εμφανίζεται με αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό από ότι στη γκρι περιοχή γεγονός που αναδεικνύει την ύπαρξη άνθρακα.

Στην Εικόνα 5.10 απεικονίζεται το ποσοστό ενσωμάτωσης των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ στη μεταλλική μήτρα σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα και

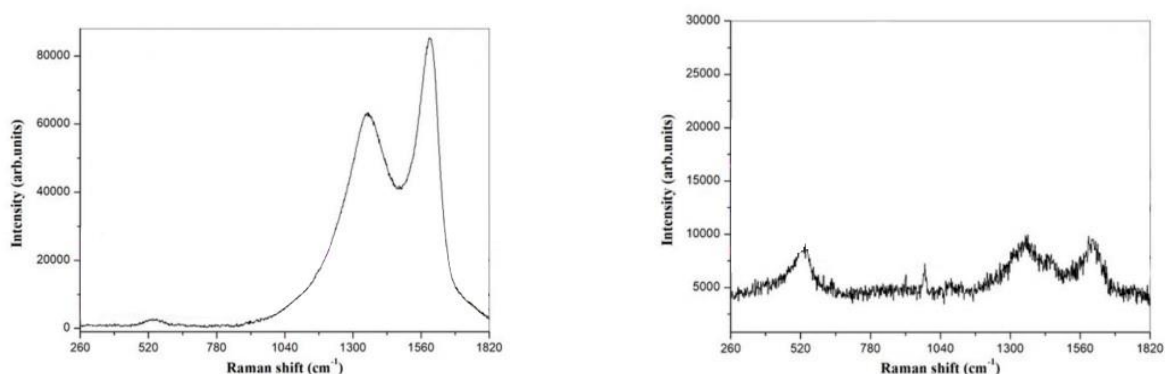
την παρουσία πρόσθετων SDS-CTAB στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Αυτή η μέτρηση κατέστη δυνατή με την μέθοδο EDX η οποία εφαρμόστηκε σε κάθε δείγμα πολλαπλές φορές για να αντιπροσωπεύει όλη την επιφάνεια. Όπως φαίνεται και στο σχήμα το ποσοστό ενσωμάτωσης παραμένει κατά κύριο λόγο σταθερό με εξαίρεση την συχνότητα 1000 Hz, η οποία αξίζει να μελετηθεί περαιτέρω.



Εικόνα 5. 10. Μεταβολή του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα και το συνεχές ρεύμα.

5.4. Ταυτοποίηση ενσωμάτωσης των σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ στην μεταλλική μήτρα μέσω της φασματοσκοπίας micro-Raman

Μαζί με τη σκόνη των σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$, έγινε και ο χαρακτηρισμός των σύνθετων αποθεμάτων με χρήση της φασματοσκοπίας micro-Raman.

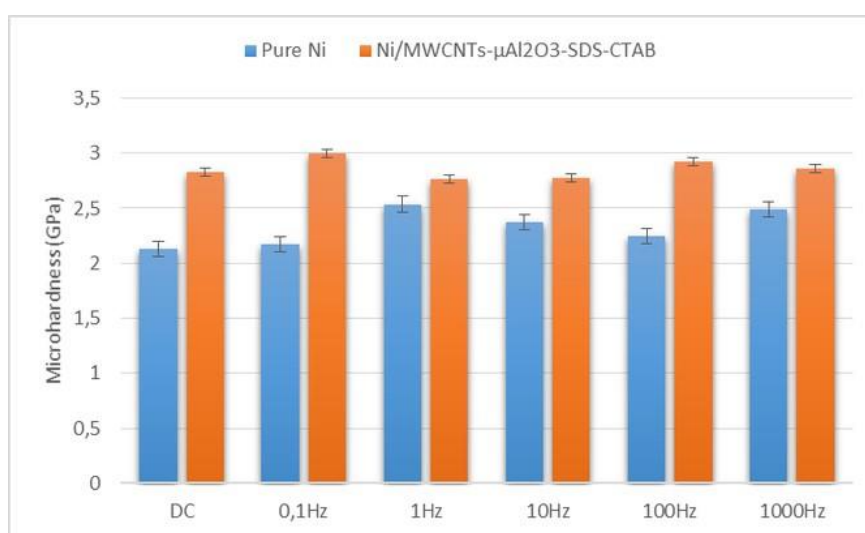


Εικόνα 5. 11. Φάσματα Raman για σύνθετες επικαλύψεις νικελίου (MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.5 g/L) παρουσία πρόσθετων SDS (0.2 g/L)-CTAB (0.2 g/L) (αριστερά) και σταθερού ρεύματος DC και παρουσία πρόσθετων SDS (0.2 g/L)-CTAB (0.2 g/L) και παλμικού ρεύματος 100 Hz (δεξιά).

Κατά την εφαρμογή σταθερού ρεύματος DC επιβεβαιώνεται η παρουσία των σωματιδίων, αλλά δεν παρατηρείται ομοιόμορφη διασπορά σε όλη την επιφάνεια του αποθέματος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.11. Κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας (100 Hz) τα σωματίδια διασπείρονται καλύτερα στην επιφάνεια, αλλά το σήμα παρουσιάζει χαμηλότερη ένταση σε σύγκριση με τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν υπό σταθερό ρεύμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.11. Τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν κατά την εφαρμογή παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας χαρακτηρίζονται από ένα υψηλό επίπεδο διαταραχής στη διάταξη των συνυπαρχόντων υβριδικών σωματιδίων που έχουν ενσωματωθεί στη μεταλλική μήτρα.

5.5. Μικροσκληρότητα σύνθετων αποθεμάτων

Σε αυτήν την ενότητα, εξετάζεται πώς η σύνθεση και η μικροδομή επηρεάζουν τη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων Ni με την παρουσία προσθέτων SDS και CTAB. Για να διερευνηθεί αυτή η επίδραση, τα αποθέματα καθαρού νικελίου δοκιμάστηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες (πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον έξι μετρήσεις σε κάθε επικάλυψη, εφαρμόζοντας μια πίεση 300 gf για χρονικό διάστημα 15 sec). Η μικροσκληρομέτρηση διεξήχθη με τη μέθοδο Vickers, χρησιμοποιώντας μια κεφαλή διαμαντιού με σχήμα πυραμίδας, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε ένα κεντρικό διάγραμμα (Εικόνα 5.12).



Εικόνα 5. 12. Διάγραμμα μικροσκληρότητας απλών αποθεμάτων (μπλε) και σύνθετων αποθεμάτων παρουσία πρόσθετων (πορτοκαλί).

Η ταυτόχρονη παρουσία των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-μAl₂O₃ μαζί με την προσθήκη των SDS και CTAB στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και την εφαρμογή παλμικού ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα τη βελτιωμένη διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα,

με αύξηση μικροσκληρότητας 23,01%. Έχοντας υπόψη τα παραπάνω είναι αναμενόμενη η αύξηση της μικροσκληρότητας.

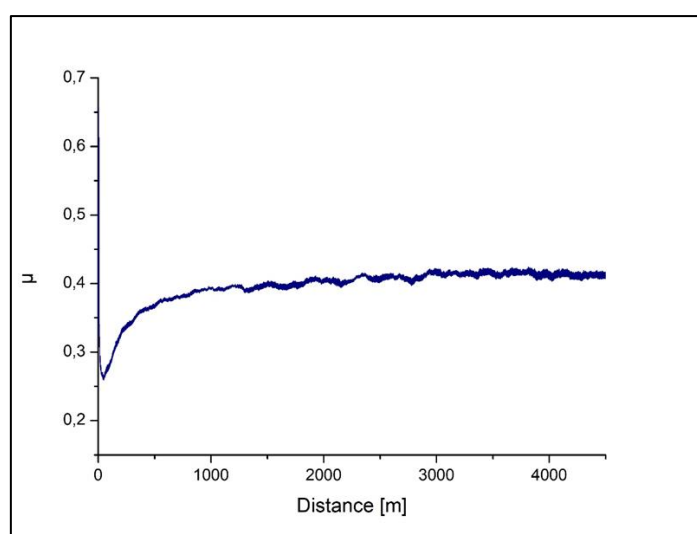
5.6. Τριβολογική μελέτη των σύνθετων αποθεμάτων

Η ανάλυση της τριβολογικής συμπεριφοράς των αποθεμάτων διεξήχθη με τη χρήση της συσκευής "ball-on disc" (CSM), χωρίς τη χρήση λιπαντικού, για σύνθετα αποθέματα. Τα αποθέματα αυτά παρασκευάστηκαν υπό τις ίδιες ηλεκτρολυτικές συνθήκες, για την ίδια συγκέντρωση σκόνης MWCNTs-Al₂O₃, με την παρουσία πρόσθετων (Εικόνα 5.13). Ως αντίπαλο σώμα χρησιμοποιήθηκε ένα σφαιρίδιο αλουμινίου με διάμετρο 6 mm. Οι συνθήκες υπό τις οποίες διεξήχθη η ανάλυση παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

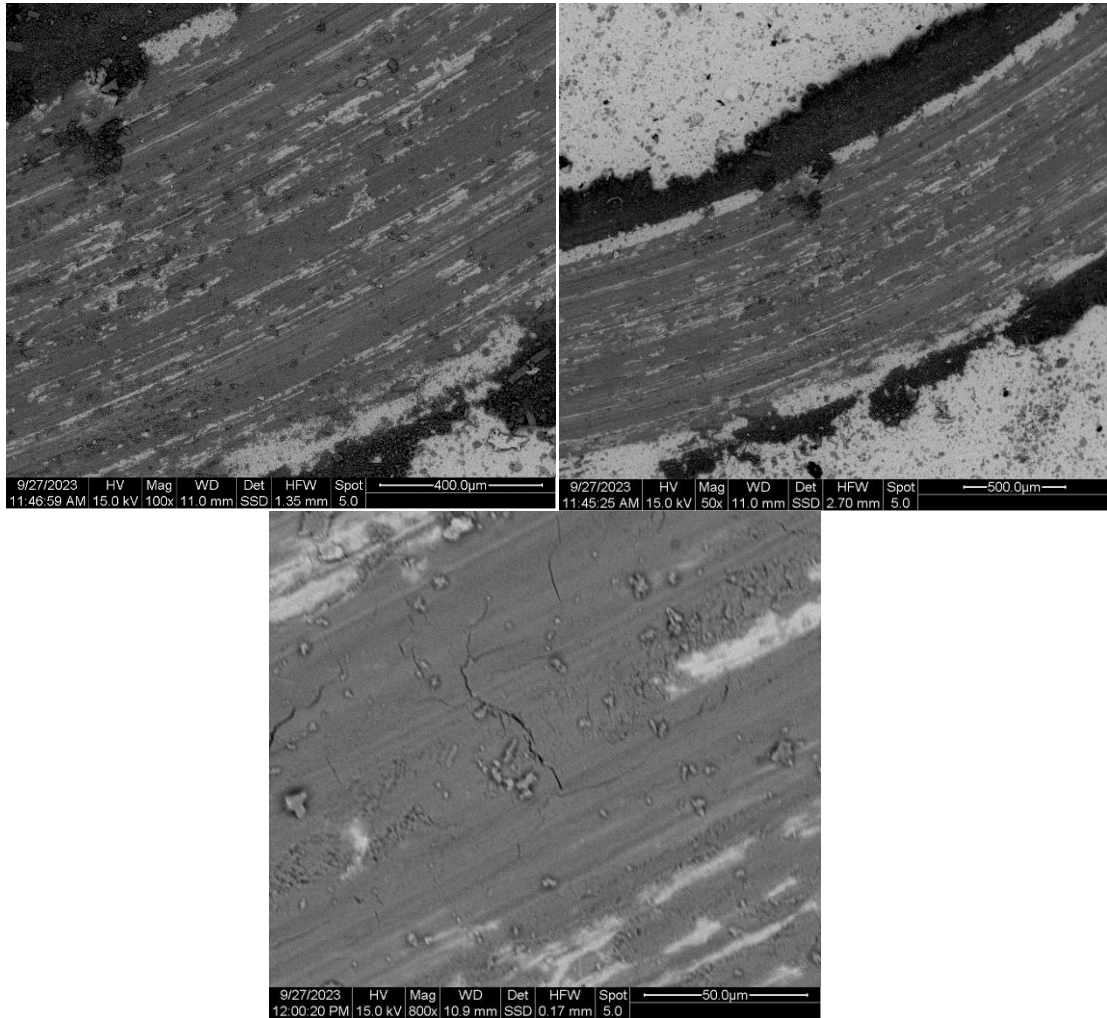
Πίνακας 5. 2. Συνθήκες μελέτης τριβολογικής συμπεριφοράς απλών και σύνθετων αποθεμάτων.

Συνθήκες τριβής ολίσθησης	
Φορτίο	10 N
Σφαίρα	Αλούμινα (d = 6mm)
Κύκλοι ολίσθησης	100.000 Laps
Γραμμική ταχύτητα	0.1 m/s
Συνθήκες	T = 25°C, Υγρασία: 42-50 %

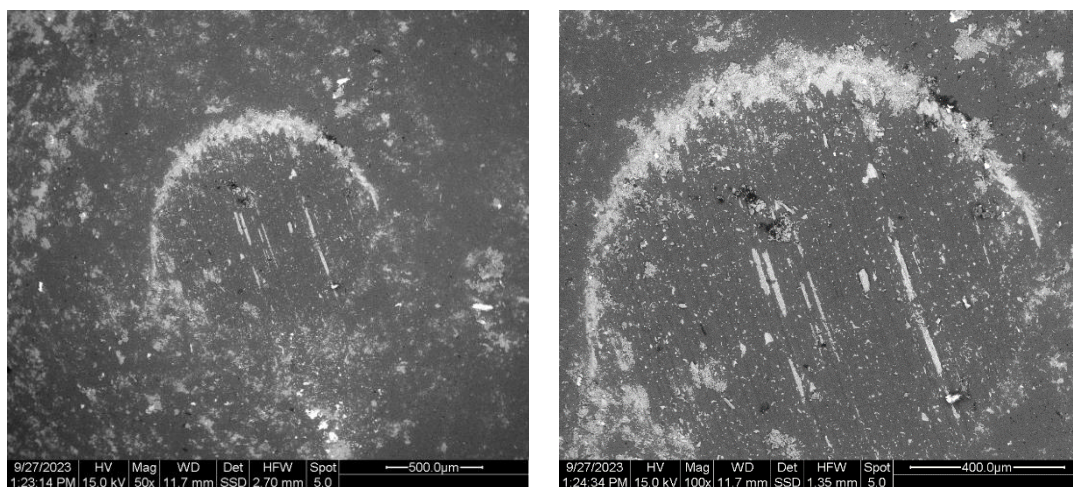
Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.13, το σύνθετο απόθεμα που παρασκευάστηκε παρουσία συνθέτων SDS-CTAB στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, έχοντας ομοιόμορφη διασπορά των υβριδικών σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα Ni, παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή συντελεστή τριβής ($\mu = 0.389 \pm 0.02$) σε σχέση με το απόθεμα απλού Νικελίου ($\mu = 0.445 \pm 0.02$).



Εικόνα 5. 13. Εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης σε συνάρτηση με τη διανυθείσα απόσταση για αποθέματα που παρασκευάστηκαν με την επιβολή σταθερού (DC).



Εικόνα 5. 14. Μικροφωτογραφίες SEM της πίστας εκτριβής σύνθετου παρουσία προσθέτων SDS-CTAB (α) μεγέθυνσης x50, (β) μεγέθυνσης x100, (γ) μεγέθυνσης x800.



Εικόνα 5. 15. Μικροφωτογραφία SEM του αντίπαλου σώματος (α) μεγέθυνσης x50, (β) μεγέθυνσης x100.

Πίνακας 5. 3. Αποτελέσματα της EDAX της δομής της πίστας τριβής (σχήμα 6.15) και του αντίπαλου σώματος (σχήμα 6.16) (α) στο κέντρο της πίστας τριβής και (β) στο εξωτερικό της πίστας τριβής (γ) στο κέντρο φθοράς του αντίπαλου σώματος (δ) στο άσπρο σημείο φθοράς του αντίπαλου σώματος.

EDAX	C%	O%	Al%	Ni%
(α)	5,02	18,95	1,98	74,05
(β)	4	5,35	0,87	89,79
(γ)	4,59	33,67	56,84	4,9
(δ)	6,73	21,14	18,68	53,54

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.14 στην πίστα τριβής προβάλλονται αποτυπώσεις φθοράς, οδηγώντας στον σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος τριβής που, όπως δείχνουν οι αναλύσεις EDAX, κυρίως αποτελείται από οξειδία (Εικόνα 5.15). Τα ίχνη φθοράς στα αποθέματα παρουσιάζουν ρωγμές εκτριβής που είναι παράλληλες με την κίνηση του αντίπαλου σώματος (σφαίρα αλουμινίου), υποδηλώνοντας έτσι την ύπαρξη φθοράς εκτριβής με μικρομηχανισμούς αποκόλλησης, με άλλα λόγια υποδηλώνουν την ύπαρξη αλουμινίου στη πίστα τριβής και την ύπαρξη νικελίου στο αντίπαλο σώμα. Τα υψηλά ποσοστά οξυγόνου που παρατηρούνται εξηγούνται μέσω της τοπικής οξείδωσης της επιφάνειας της πίστας τριβής κατά τη διάρκεια των δοκιμών τριβολογίας. Όλα αυτά αποτυπώνονται στις αναλύσεις EDAX του Πίνακα 5.3. Συνεπώς, φαίνεται ότι ο συνολικός μηχανισμός φθοράς είναι ένας συνδυασμός φθοράς πρόσφυσης, εκτριβής και οξείδωσης [10] (Πίνακας 5.3).

5.7. Μελέτη τραχύτητας επιφάνειας

Στην περίπτωση του απλού νικελίου, η τραχύτητα της επιφάνειας υπολογίστηκε σε περίπου 1.27 μm . Ωστόσο, όταν παρουσιάζονται τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$, η τραχύτητα της επιφάνειας φτάνει τη μέγιστη τιμή περίπου 18.28 μm . Αυτή η τιμή αναμένεται, καθώς από τη μελέτη της μορφολογίας των σύνθετων αποθεμάτων που παρασκευάστηκαν με την παρουσία αυτού του τύπου υβριδικών σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για μια συνεκτική δομή τύπου cauliflower (Πίνακας 5.4).

Πίνακας 5. 4. Αποτελέσματα μελέτης τραχύτητας επιφάνειας.

Είδος αποθέματος	Τραχύτητα Ra (μm)
Pure Ni	1.27 \pm 0.3
Ni/MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$	18.28 \pm 2.1

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5^ο)

- [1]. D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, Y. Wu, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 484–490.
- [2]. Z. Ren, N. Meng, K. Shehzad, Y. Xu, S. Qu, B. Yu, J. K. Luo, *Nanotechnology* 26 (2015).
- [3]. C.M. Praveen Kumar, T.V. Venkatesha, Rajashekhara Shabadi, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1477–1483.
- [4]. B. Szeptycka, A. Gajewska-Midzialek, T. Babul, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (2016) 3134–3138.
- [5]. S. Ding, T. Xiang, C. Li, Sh. Zheng, J. Wang, M. Zhang, C. Dong, W. Chan, *Mater. Design.* 117 (2017) 280–288.
- [6]. J. Chen, J. Li, D. Xiong Y. He, Y. Ji, Y. Qin, *Appl. Surf. Sci.* 36 (2016) 49–56.
- [7]. H. Algul, M. Tokur, S. Ozcan, M. Uysal, T. Cetinkaya, H. Akbulut, A. Alp, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 340–348.
- [8]. S. Spanou, E. A. Pavlatou, Pulse electrodeposition of Ni/nano-TiO₂ composites: Effect of pulse, *J. Appl. Electrochem.* 2010, 40, 1325–1336.
- [9]. E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 4571.
- [10]. Ν. Δ. Χρονοπούλου, Δ. Βόζιος, Π. Σχοινιάς, Ε.Α. Παυλάτου, Σύνθετες νανοδομημένες επικαλύψεις μήτρας Ni με ενίσχυση γραφενίου, Πρακτικά "11ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής", 25-27 Μαΐου 2017.

Κεφάλαιο 6^ο:

Συμπεράσματα και προτάσεις μελλοντικής έρευνας

6.1. Συμπεράσματα

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία ερευνήθηκε η ηλεκτρολυτική συναπόθεση υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ σε μήτρα νικελίου, σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος με τη χρήση λουτρού Watt's με πρόσθετες οργανικές ουσίες SDS και CTAB. Για να υπάρξει μέτρο σύγκρισης παρασκευάστηκαν με τις ίδιες συνθήκες αποθέματα καθαρού νικελίου. Πραγματοποιήθηκε μελέτη για να διερευνηθεί η επίδραση του επιβαλλόμενου ρεύματος (είτε συνεχούς είτε παλμικού) με τις προσθήκες πρόσθετων στις παρακάτω πτυχές: τη μορφολογία της επιφάνειας, τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, το μέγεθος των κρυσταλλιτών, τη σκληρότητα και την αντοχή στην τριβή ολίσθησης.

Τα συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας είναι τα εξής:

- Η ταυτόχρονη εφαρμογή παλμικού ρεύματος με συχνότητες μεγαλύτερες του 1 Hz έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση τυχαίου προσανατολισμού.
- Η εφαρμογή παλμικού ρεύματος σε συνδυασμό με τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ εμποδίζουν σε μεγάλο βαθμό την κρυσταλλογραφική ανάπτυξη του νικελίου.
- Η ταυτόχρονη παρουσία των υβριδικών σωματιδίων MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$ μαζί με την προσθήκη των SDS και CTAB στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και την εφαρμογή παλμικού ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα τη βελτιωμένη διασπορά των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα σε σχέση με την απλή απόθεση νικελίου. Με αποτέλεσμα κυρίως την αύξηση της μικροσκληρότητας. Βέβαια με την προσθήκη μόνο πρόσθετου SDS η διασπορά των σωματιδίων φαίνεται στην καλύτερη εκδοχή της, χωρίς καμία παρουσία συσσωματώματος.
- Από τη μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας των σύνθετων αποθεμάτων, διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για μια συνεκτική δομή τύπου cauliflower.
- Η συνολική διαδικασία φθοράς αντιπροσωπεύει μια σύνθεση από φαινόμενα φθοράς που περιλαμβάνει τη φθορά λόγω πρόσφυσης και τριβής, με ταυτόχρονα εμφανιζόμενα φαινόμενα τοπικής οξειδωσης.
- Τα παραγόμενα σύνθετα αποθέματα διακρίνονται από χαμηλότερο συντελεστή τριβής.

6.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η σύνοψη των προτάσεων για την επέκταση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι οι εξής:

- Η αύξηση του pH στο 4 με ίδιες συνθήκες ρεύματος (d.c.%=30%), για να διερευνηθεί η αλλαγή στα ποσοστά ενσωμάτωσης άνθρακα και η ύπαρξη βελτιστοποιημένης διασποράς.
- Το ενδεχόμενο εξάντλησης οργανικών προσθέτων ή της μείωσης της συγκέντρωσης του ενισχυτικού μέσου κατά τη διάρκεια της χρήσης του λουτρού αποτελεί αντικείμενο έρευνας.
- Μετρήσεις φασματοσκοπίας που πραγματοποιούνται *in situ* (παράδειγμα: SERS - Ενισχυμένη Raman φασματοσκοπία επιφάνειας) κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης Ni/MWCNTs- $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$, με σκοπό την εξέταση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την κάθοδο.
- Πραγματοποίηση συγκριτικής μελέτης επίδρασης και άλλων πρόσθετων οργανικών ουσιών, όπως το NADES, το Triton X-100, κ.ά. τα οποία αποτελούν δημοφιλή μέσα διασποράς των CNTs στη βιβλιογραφία.
- Προσπάθεια προσομοίωσης του μηχανισμού της συναπόθεσης των υβριδικών σωματιδίων σε μεταλλική μήτρα με υπολογιστικές μεθόδους, η οποία να λαμβάνει υπόψη την πολύπλοκη γεωμετρία των σωματιδίων, καθώς και τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των επιφανειοδραστικών ουσιών και των υβριδικών σωματιδίων.