



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



**ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΕΣ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΗΤΡΑΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥ –
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΟΥΣΙΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΛΥΡΑ

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**



**INCORPORATION OF CARBON NANOTUBE HYBRID
PARTICLES IN NICKEL MATRIX METAL COMPOSITE
COATINGS – EFFECT OF ADDITIVES**

**DIPLOMA THESIS
DIMITRIOS LYRAS**

SUPERVISOR:
E.A. PAVLATOU
Professor NTUA

ATHENS
October, 2023

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν η ηλεκτροχημική σύνθεση και οι μηχανικές ιδιότητες σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Ni με νανοσωλήνες άνθρακα MWCNTs/SiC. Για τις επικαλύψεις χρησιμοποιήθηκαν επιφανειοδραστικά τόσο δωδεκυλοθειικό νάτριο (SDS), όσο και βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλοαμμώνιο (CTAB). Οι επιστρώσεις συντέθηκαν σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος, πυκνότητα ρεύματος 5 A/dm² και συγκέντρωση νανοσωματιδίων MWCNTs/SiC 0.2 g/L στο λουτρό και σε σταθερή ταχύτητα περιστροφής της καθόδου 400 rpm.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη της μορφολογίας των αποθέσεων των σύνθετων υλικών με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), η μελέτη του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών Ni και ο προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Μελετήθηκε επίσης το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στις επικαλύψεις, η μικροσκληρότητα και η αντίσταση τριβής ολίσθησης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στο σύνολό τους, οι σύνθετες επιστρώσεις χαρακτηρίζονται ως νανοκρυσταλλικές με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών που δεν υπερβαίνει τα 30 nm και οι τιμές της μικροσκληρότητας κυμαίνονται σε τιμές περίπου 3.5-4 GPa. Ο προσανατολισμός των κρυστάλλων καταλήγει σε τυχαίο με την αύξηση της συχνότητας. Οι τριβολογικές δοκιμές ανέδειξαν ότι ένα μέσο συντελεστή τριβής $\mu=0.392 \pm 0.02$ σε σχέση με τον $\mu=0.445 \pm 0.02$ και ότι ο μηχανισμός φθοράς μπορεί να περιγραφεί από εκτριβή και έντονη οξείδωση.

Λέξεις κλειδιά: ηλεκτροαπόθεση, MWCNTs- μ SiC, νανοσωλήνες άνθρακα, πρόσθετα, SDS, CTAB, σύνθετες επικαλύψεις, δομή, μικροσκληρότητα, αντοχή στην τριβή

Abstract

In this diploma thesis, the electrochemical synthesis and mechanical properties of composite Ni matrix coatings with MWCNTs/SiC carbon nanotubes were studied; both sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) surfactants were used for the coatings. The coatings were synthesized under DC and pulse current conditions, current density of 5 A/dm² and MWCNTs/SiC nanoparticle concentration of 0.2 g/L in the bath and at a constant cathode rotation speed of 400 rpm.

The purpose of this thesis was to study the morphology of the composite deposits using a scanning electron microscope (SEM), to study the orientation of Ni crystallites and to determine the average size of the crystallites by X-ray diffraction (XRD). The incorporation rate of the particles in the coatings, microhardness and sliding friction resistance, was also studied.

The results showed that on the whole, the composite coatings are characterized as nanocrystalline with an average crystallite size not exceeding 50 nm and the microhardness values ranging in values of about 4-5 GPa.

Keywords: electrodeposition, MWCNTs- μ SiC, carbon nanotubes, additives, SDS, CTAB, composite coatings, structure, microhardness, abrasion resistance

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 καθώς και για τον πολύτιμο χρόνο της που μου αφιέρωσε.

Συγχρόνως, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την PhD(c) Μαριάννα Γάτου από το Εργαστήριο Γενικής Χημείας, για την στήριξη και τη βοήθειά της σε κάθε μου βήμα για την εκπόνηση της εργασίας.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Νικολίνα Χρονοπούλου για την καθοδήγηση και την σχεδίαση των πειραμάτων της διπλωματικής εργασίας αλλά και για την έμπνευση να ασχοληθώ με το θέμα της διπλωματικής.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με στήριξε όλα τα χρόνια των σπουδών μου και να αφιερώσω αυτή την εργασία στον αείμνηστο πατέρα μου Θεόδωρο.

Περιεχόμενα

| | |
|---|-------------------------------------|
| Περίληψη..... | iii |
| Abstract | iv |
| Ευχαριστίες | v |
| Κατάλογος εικόνων | viii |
| Κατάλογος πινάκων..... | xi |
| Κεφάλαιο 1 ^ο : | 12 |
| Βιβλιογραφική επισκόπηση – Case studies | 12 |
| Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1 ^ο)..... | 18 |
| Κεφάλαιο 2 ^ο : | 19 |
| Θεωρητικό μέρος..... | 19 |
| 2.1. Βασικά στοιχεία μεταλλικών επικαλύψεων | 19 |
| 2.2. Βασικές αρχές επιμεταλλώσεων..... | 19 |
| 2.2.1. Διεπιφάνεια μετάλλου-ηλεκτρολύτη | 20 |
| 2.2.2. Φαινόμενα μεταφοράς κατά την ηλεκτροαπόθεση..... | 21 |
| 2.2.3. Υπέρταση..... | 24 |
| 2.2.4. Ηλεκτροκρυστάλλωση | 24 |
| 2.2.5. Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλική δομή και τις ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων..... | 25 |
| 2.3. Ηλεκτροαπόθεση νικελίου (Ni)..... | 26 |
| 2.3.1. Μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης νικελίου..... | 26 |
| 2.3.2. Πόλωση ηλεκτρολυτικής κυψελίδας | 27 |
| 2.4. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις..... | 28 |
| Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2 ^ο)..... | 32 |
| Κεφάλαιο 3 ^ο : | 33 |
| Πειραματική διαδικασία..... | 33 |
| 3.1. Πειραματική διάταξη..... | 33 |
| 3.2. Ηλεκτρολυτικό λουτρό..... | 35 |
| 3.3. Συνθήκες πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας | 37 |
| 3.3.1. Απόδοση ρεύματος..... | Error! Bookmark not defined. |
| 3.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού επικαλύψεων..... | 40 |
| 3.4.1. Περίθλαση Ακτίνων Χ..... | 40 |
| 3.4.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy –SEM)..... | 46 |
| 3.4.3. Φασματοσκοπία micro-Raman | 46 |
| 3.4.4. Μικροσκληρότητα..... | 46 |
| 3.4.5. Τριβολογική μελέτη αποθεμάτων..... | 48 |
| Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3 ^ο)..... | 51 |

| | |
|--|----|
| Κεφάλαιο 4°: | 52 |
| Μελέτη αποθεμάτων Ni | 52 |
| 4.1. Κρυσταλλογραφική μελέτη | 52 |
| 4.2. Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών | 55 |
| 4.3. Μορφολογία σύνθετων αποθεμάτων | 56 |
| 4.3.1. Ποσοστά ενσωμάτωσης υβριδικών σωματιδίων στην μήτρα Ni..... | 58 |
| 4.4. Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων με φασματοσκοπία micro-Raman..... | 59 |
| 4.5. Μικροσκληρότητα..... | 61 |
| 4.6. Τριβολογική μελέτη..... | 62 |
| Κεφάλαιο 5°: | 66 |
| Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα | 66 |
| 5.1. Συμπεράσματα..... | 66 |
| 5.2. Προτάσεις..... | 66 |

Κατάλογος εικόνων

| | |
|--|----|
| Εικόνα 1. 1. Η επίδραση της συγκέντρωσης του CTAB και της πυκνότητας του ρεύματος στην τελική ποσότητα SiC στη μήτρα. | 13 |
| Εικόνα 1. 2. Η επίδραση της συγκέντρωσης CTAB στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων..... | 14 |
| Εικόνα 1. 3. XRD σύνθετων επικαλύψεων Ni-CNTs με 0.3 g/L CNTs: (a) χωρίς επιφανειοδραστικό, (b) με 0.6 g/L SDS και (c) με 0.6 g/L CTAB..... | 15 |
| Εικόνα 1. 4. Μορφολογία SEM των τροχιών φθοράς των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάζονται με τις ακόλουθες συγκεντρώσεις CTAB: (α) 0 mg/L CTAB (1.26 vol.% SiC), (β) 100 mg/L CTAB (1.67 vol.% SiC), (γ) 200 mg/L CTAB (8.47 vol.% SiC), (d) 300 mg/L CTAB (10.05 vol.% SiC) και (e) 400 mg/L CTAB (11.37 vol.% SiC). | 16 |
| Εικόνα 1. 5. Εικόνες μορφολογίας επιφάνειας SEM σύνθετων επικαλύψεων νικελίου/GO, παρασκευασμένες σε ηλεκτρολυτικό λουτρό νικελίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις σακχαρίνης και διάφορους τύπους επιφανειοδραστικών ουσιών..... | 17 |
| Εικόνα 2. 1. Ηλεκτρική διπλοστιβάδα όπου «Ο» τα δίπολα του διαλύτη, (-) τα ειδικώς προσροφημένα ανιόντα, και (+) τα κατιόντα. Με χ_1 και χ_2 συμβολίζονται τα πάχη του IHP και OHP, αντίστοιχα. | 20 |
| Εικόνα 2. 2. Περιοχές δράσεων των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροαπόθεση..... | 22 |
| Εικόνα 2. 3. Σχηματική αναπαράσταση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT) και πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT)..... | 29 |
| Εικόνα 2. 4. Μικροφωτογραφία SEM υβριδικών σωματιδίων, που χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά σωματίδια σε αυτήν τη διπλωματική εργασία..... | 29 |
| Εικόνα 2. 5. Μοριακός τύπος ενός μορίου βρωμιούχο κετυλτριμεθυλαμμώνιο (CTAB) και ενός μορίου δωδεκυλοθειικού νατρίου (SDS)..... | 30 |
| Εικόνα 3. 1. Ηλεκτρολυτικό κελί. | 33 |
| Εικόνα 3. 2. Πειραματική διάταξη με τη χρήση Autolab..... | 34 |
| Εικόνα 3. 3. Ορειχάλκινα δοκίμια μετά από: (α) στίλβωση, (β) στίλβωση και λείανση και (γ) καθαρισμό σε σύστημα υπερήχων και μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας με θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό..... | 35 |
| Εικόνα 3. 4. Φωτογραφίες επικαλύψεων Ni σε λουτρό Watt's..... | 36 |
| Εικόνα 3. 5. Καθοδική σάρωση σε λουτρό Watt's με προσθήκη υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-SiC σε συγκέντρωση 0.1 g/L και με προσθήκη SDS και CTAB σε συγκέντρωση 0.2 g/L. | 37 |
| Εικόνα 3. 6. Φωτογραφίες από δείγματα σε λουτρό από Ni-MWCNTs/SiC μαζί με SDS και CTAB. | 38 |

| | |
|--|----|
| Εικόνα 3. 7. Φωτογραφίες δειγμάτων παρουσία CTAB και απουσία SDS..... | 39 |
| Εικόνα 3. 8. Διάταξη XRD που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη..... | 41 |
| Εικόνα 3. 9. Πρότυπο διάγραμμα αναφοράς DS σκόνης Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλινών. | 42 |
| Εικόνα 3. 10. Φωτογραφίες SEM, όπου διακρίνεται ο προσανατολισμός των κρυστάλλων.. | 45 |
| Εικόνα 3. 11. Σχηματική αναπαράσταση του εισαγωγέα Vickers και μικροσκληρόμετρο Knoop/Vickers Tester, 402MVD. | 48 |
| Εικόνα 3. 12. (α) Μηχανισμοί φθοράς και (β) Σχηματική αναπαράσταση των βασικών μηχανισμών φθοράς. | 49 |
| Εικόνα 3. 13. (α) Τριβόμετρο τύπου ball on disk, CSM και (β) Σχηματική αναπαράσταση τριβομέτρου..... | 50 |
| Εικόνα 4. 1. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni (αριστερά) και μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC, σε συνάρτηση με την συχνότητα (δεξιά). 53 | |
| Εικόνα 4. 2. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC παρουσία SDS (αριστερά) και μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC σε συνάρτηση με την συχνότητα (δεξιά)..... | 54 |
| Εικόνα 4. 3. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC παρουσία SDS και CTAB (αριστερά) και μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC, σε συνάρτηση με την συχνότητα (δεξιά). | 55 |
| Εικόνα 4. 4. Το μέσο μέγεθος κρυστάλλων σε συνάρτηση με την συχνότητα. | 56 |
| Εικόνα 4. 5. Φωτογραφίες SEM σύνθετης επικάλυψης σε διαφορετικές συχνότητες. | 57 |
| Εικόνα 4. 6. Φωτογραφίες SEM συσσωματωμάτων Ni/MWCNTs-SiC..... | 57 |
| Εικόνα 4. 7. Φωτογραφία από SEM συσσωμάτωμα από Ni/MWCNTs-SiC..... | 58 |
| Εικόνα 4. 8. Ανάλυση σε σημείο με την χρήση EDX. | 59 |
| Εικόνα 4. 9. Φάσμα micro-Raman σε θερμοκρασία δωματίου υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-μSiC..... | 59 |
| Εικόνα 4. 10. Φάσμα micro-Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC ρεύματος. | 60 |
| Εικόνα 4. 11. Φάσμα micro-Raman σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC 100 Hz ρεύματος. | 60 |
| Εικόνα 4. 12. Σύγκριση μικροσκληρότητας σε δείγμα από λουτρό καθαρού Ni (Pure) και σε σύνθετο λουτρό Ni/MWCNTs-SiC. | 61 |
| Εικόνα 4. 13. Εξέλιξη του συντελεστή τριβή ολίσθησης ως συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης (m) για σύνθετο απόθεμα Ni/MWCNTs-SiC (μπλε γραμμή) παρουσία CTAB και SDS και Ni/MWCNTs-SiC παρουσία SDS (κόκκινη γραμμή)..... | 62 |

| | |
|---|----|
| Εικόνα 4. 14. Διάγραμμα Raman για δείγμα Ni/MWCNTs-SiC παρουσία CTAB και SDS μετά από τριβολογική μελέτη. | 63 |
| Εικόνα 4. 15. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDX, σε δείγμα που είχε υποστεί τριβολογική μελέτη, στην οποία φαίνεται το ποσοστό σε O σε διαφορετικά σημεία. | 64 |
| Εικόνα 4. 16. Φωτογραφίες SEM ,σε δείγμα που είχε υποστεί τριβολογική μελέτη, α) πίστα εκτριβής, β) πίστα εκτριβής με NiO, γ) ίχνος φθοράς με μικρο-ρωγμές και δ) μικρο-ρωγμή. 64 | |
| Εικόνα 4. 17. Φωτογραφίες από SEM στο αντίπαλο σώμα με ένδειξη για το ποσοστό Ni. ... | 65 |

Κατάλογος πινάκων

| | |
|---|----|
| Πίνακας 3. 1. Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού τύπου Watt's..... | 36 |
| Πίνακας 3. 2. Συνθήκες πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας..... | 38 |
| Πίνακας 3. 3. Συνθήκες πόλωσης της κυψελίδας χωρίς την χρήση SDS..... | 39 |
| Πίνακας 3. 4. Πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των πρώτων έξι γραμμών περίθλασης ακτίνων X σκόνης Ni. | 42 |
| Πίνακας 3. 5. Πειραματικές συνθήκες τριβολογικών δοκιμών. | 50 |
| Πίνακας 4. 1. RTC (%) της κορυφής (200) παρουσία και απουσία του προσθέτου CTAB. 53 | |
| Πίνακας 4. 2. Σύγκριση ποσοστών C απουσία κάθε προσθέτου, παρουσία SDS , παρουσία CTAB, SDS..... | 58 |
| Πίνακας 4. 3. Σύγκριση τιμών μικροσκληρότητας σε επικάλυψη Ni και Ni/MWCNTs-SiC. 61 | |

Κεφάλαιο 1^ο:

Βιβλιογραφική επισκόπηση – Case studies

Τα *μεταλλικά σύνθετα υλικά* (MMC-metal matrix composites) είναι μια ομάδα ελαφρών και υψηλής ανθεκτικότητας υλικών με πολυάριθμες βιομηχανικές εφαρμογές. Οι δομικές και λειτουργικές ιδιότητες των MMCs μπορούν να προσαρμοστούν ανάλογα με τις απαιτήσεις διαφόρων βιομηχανικών εφαρμογών επιλέγοντας τους κατάλληλους συνδυασμούς μεταλλικής μήτρας, ενισχυτικού παράγοντα και διαδικασίας κατασκευής. Το ενισχυτικό μέσο, η μήτρα και η διεπιφάνεια μεταξύ τους προσδιορίζουν τα χαρακτηριστικά των MMCs. Ωστόσο, η ανάπτυξη μιας οικονομικά αποδοτικής μεθόδου κατασκευής MMC μεγάλης κλίμακας με βασικές γεωμετρικές και λειτουργικές ευελιξίες εξακολουθεί να αποτελεί μείζονα πρόκληση. Έχει διαπιστωθεί από την έρευνα ότι η ύπαρξη ενός ενισχυτικού μέσου στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση μπορεί να βελτιώσει διάφορες ιδιότητες του επιμεταλλωμένου δοκιμίου, όπως η μικροσκληρότητά του, η αντοχή του στην τριβή και στη διάβρωση. Συνεπώς η σύνθετη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον [1].

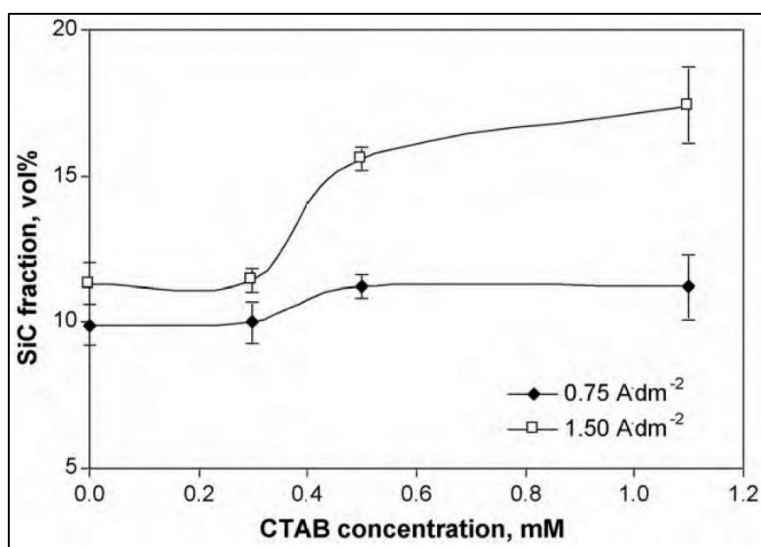
Η παρούσα διπλωματική εργασία έγινε στην προσπάθεια να παραχθούν νέα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες με τη χρήση σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας. Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (MMCs) είναι ευρέως διαδεδομένα στους τομείς της αυτοκινητοβιομηχανίας, της ηλεκτρονικής και της ενεργειακής παραγωγής. Αυτά τα υλικά συνδυάζουν τις απαραίτητες ιδιότητες που απαιτούνται για να ικανοποιηθούν οι ανάγκες συγκεκριμένων εφαρμογών. Καταδεικνύουν αυξημένη αντοχή στη φθορά, χαμηλό συντελεστή τριβής και υψηλή αντοχή. Επιπλέον, βελτιώνουν την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και προσφέρουν αντίσταση στη διάβρωση. Σε σύγκριση με τη μεταλλική μήτρα, διαθέτουν επίσης διαφορετικές ηλεκτρομαγνητικές και οπτικές ιδιότητες. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται ως επιστρώσεις για την ενίσχυση μεταλλικών εξαρτημάτων, προσφέροντας μια σχετικά οικονομική λύση για την αύξηση των μηχανικών, θερμομηχανικών, τριβολογικών και διαβρωτικών ιδιοτήτων των εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται σε απαιτητικές συνθήκες εργασίας.

Ειδικότερα, τα *υβριδικά* σωματίδια των MWCNTs (Multi Wall Carbon Nanotubes), που αναφέρονται ως νανοσωματίδια MWCNTs τα οποία αναπτύσσονται επάνω σε μικροσωματίδια κεραμικών υλικών (π.χ. αλουμίνιο-μ- Al_2O_3 , πυρίτιο-μ- SiC), αντιπροσωπεύουν έναν ενθαρρυντικό συνδυασμό λόγω των ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν. Επομένως, η ανάπτυξη των MWCNTs σε μικρά υποστρώματα αποτελεί μια προσεκτική προσέγγιση με δυνατότητα μαζικής παραγωγής σωματιδίων MWCNTs, λόγω του υψηλού λόγου επιφάνειας προς όγκο. Συνεπώς, τα πλεονεκτήματα της σύνθεσης MWCNTs σε τέτοια υποστρώματα είναι διπλά: από τη μία, επιτρέπει την μαζική παραγωγή

νανοσωματιδίων MWCNTs για βιομηχανικές ανάγκες και, από την άλλη, βελτιώνει τα χαρακτηριστικά των τελικών σύνθετων υλικών .

Μεταξύ των εφαρμοζόμενων μεθόδων παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας η ηλεκτρολυτική συναπόθεση αποτελεί μια από τις πιο δημοφιλείς τεχνικές κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους λειτουργίας. Παρακάτω θα γίνει μια σύντομη βιβλιογραφική επισκόπηση πρόσφατων σχετικών εργασιών όπου μελετήθηκε η επίδραση των πρόσθετων ουσιών στις συνθήκες σύνθετης επιμετάλλωσης.

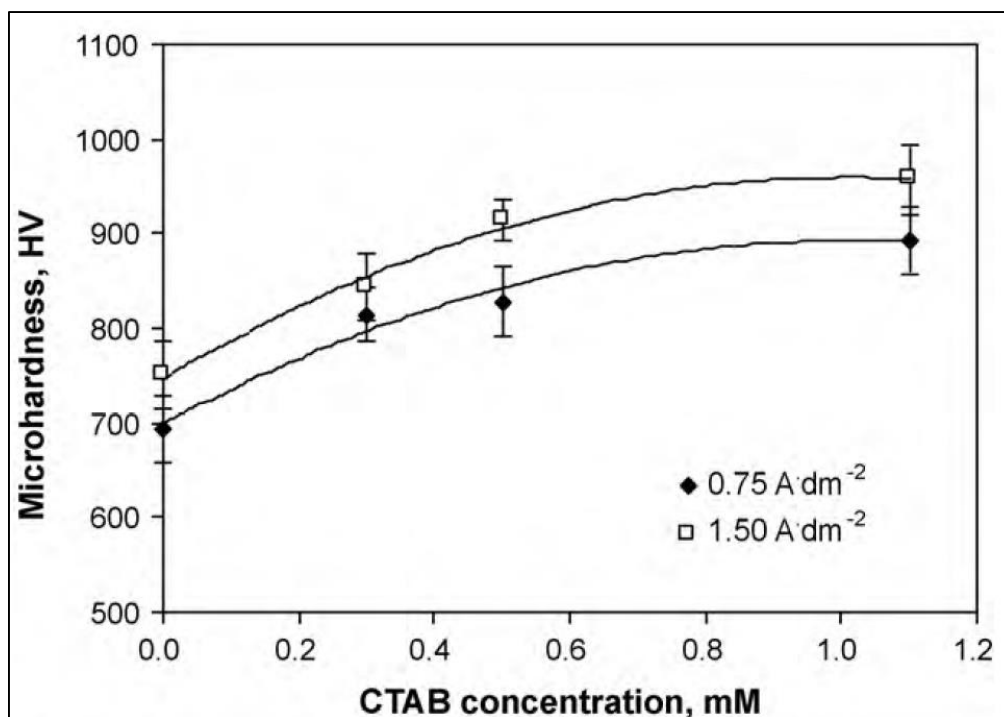
Σε πείραμα των Rudnik et al. [2], πραγματοποιήθηκε ηλεκτροαπόθεση σωματιδίων SiC σε μήτρα νικελίου παρουσία βρωμιούχου κετυλοτριμεθυλαμμώνιου (CTAB) σε δύο πυκνότητες ρεύματος (0.75 A dm^{-2} και 1.5 A dm^{-2}). Το CTAB προστίθεται ως κατιονική επιφανειοδραστική ουσία σε συγκεντρώσεις 0.3-1.1 mM. Το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνταν από 0,75 M NiCl₂, 0,09 M NiSO₄, 0.4 M H₃BO₃ και 4×10^{-4} M σακχαρίνη. Το pH του διαλύματος ήταν 4.4. Χρησιμοποιήθηκε σκόνη SiC με μέση διάμετρο κόκκων 4 μm σε συγκέντρωση 50 g dm^{-3} . Μελετήθηκε η χημεία της επιφάνειας (ποσότητα όξινων και βασικών επιφανειακών ομάδων, επιφανειακό φορτίο, προσρόφηση Ni²⁺ και Br⁻) της σκόνης SiC παρουσία διαφορετικών ποσοτήτων CTAB (0-1.1 mM). Το κατιονικό επιφανειοδραστικό ανέστειλε την προσρόφηση κατιόντων και ενίσχυσε την προσρόφηση ανιόντων στη θετικά φορτισμένη επιφάνεια του καρβιδίου, αλλά οι μοριακές αναλογίες Br⁻/Ni²⁺ για τα προσροφημένα ιόντα ήταν υψηλότερες από ό,τι στο λουτρό. Η δράση αυτή αποδίδεται στην προσρόφηση CTAB που συμβαίνει κυρίως λόγω των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων μεταξύ της αλειφατικής αλυσίδας του μορίου και της επιφάνειας του SiC, με το θετικό μέρος του CTA⁺ να βρίσκεται προς την πλευρά του διαλύματος. Με την προσθήκη CTAB παρατηρήθηκε αυξημένη ενσωμάτωση του SiC στη μήτρα (Εικ. 11).



Εικόνα 1. 1. Η επίδραση της συγκέντρωσης του CTAB και της πυκνότητας του ρεύματος στην τελική ποσότητα SiC στη μήτρα.

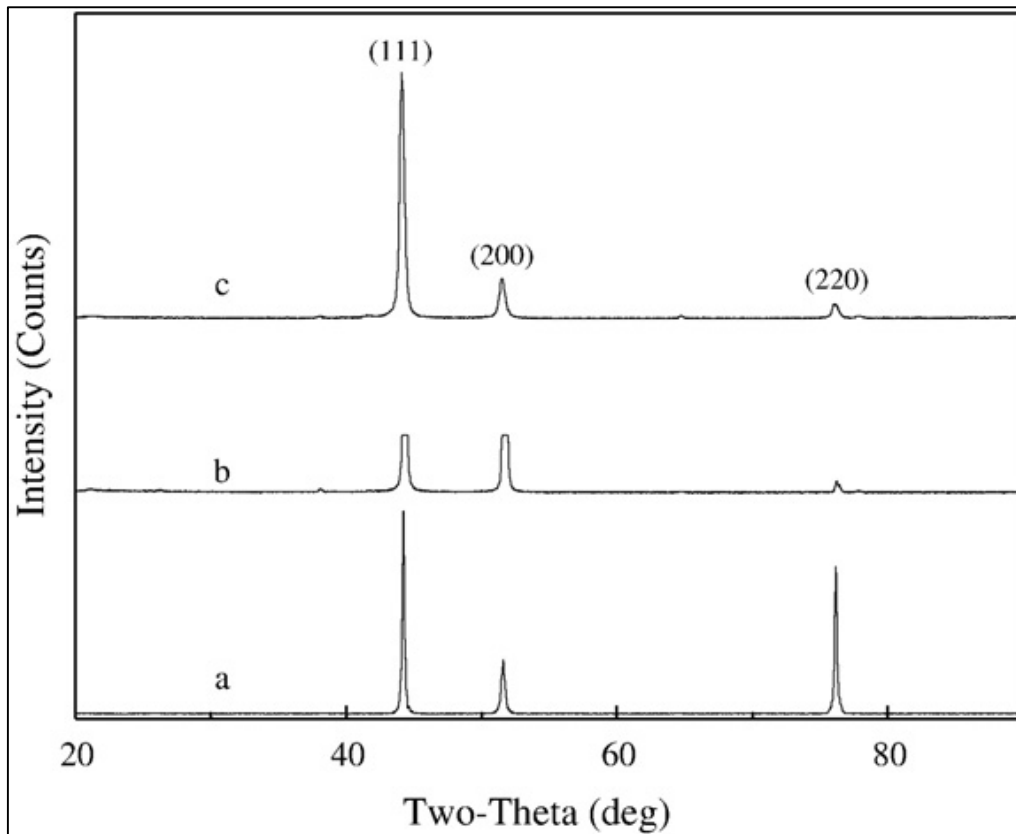
Επιπλέον, βρέθηκε συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης του ρεύματος και των μοριακών αναλογιών των ιόντων ($\text{Br}^-/\text{Ni}^{2+}$) που προσροφήθηκαν στο SiC. Ακόμα προσδιορίστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του CTAB στις καμπύλες καθοδικής πόλωσης.

Τέλος, μελετήθηκε μικροσκοπικά η δομή των επικαλύψεων και μετρήθηκε η μικροσκληρότητα των μεταλλικών σύνθετων (Εικόνα 1.2).



Εικόνα 1. 2. Η επίδραση της συγκέντρωσης CTAB στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων.

Η επίδραση των επιφανειοδραστικών ουσιών δωδεκυλοθειικό νάτριο (SDS) και βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (CTAB) στην ηλεκτροαπόθεση Ni-CNTs, με προσθήκη 0.6 g/L για SDS ή CTAB σε λουτρό Watts μελετήθηκε από τους Guo et al. [3]. Το CTAB αύξησε την περιεκτικότητα σε CNTs στις επικαλύψεις, ενώ το SDS στο λουτρό τη μείωσε ελαφρώς. Η προσθήκη των επιφανειοδραστικών σε λουτρά με χαμηλή συγκέντρωση νανοσωλήνων, οδήγησε σε αύξηση της τραχύτητας των επικαλύψεων. Η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων στο λουτρό που περιείχε επιφανειοδραστική ουσία, βελτίωσε την ομοιογένεια της επικάλυψης. Η ανάλυση XRD (Εικόνα 1.3) έδειξε ότι τόσο το SDS, όσο και το CTAB, μείωσαν τα μεγέθη κόκκων των εναποτιθέμενων επικαλύψεων. Τα επιφανειοδραστικά επηρέασαν επίσης τους προτιμώμενους προσανατολισμούς των εναποτιθέμενων κόκκων. Από (220), οι προσανατολισμοί άλλαξαν σε (200) με την προσθήκη SDS και (111) με την προσθήκη CTAB.

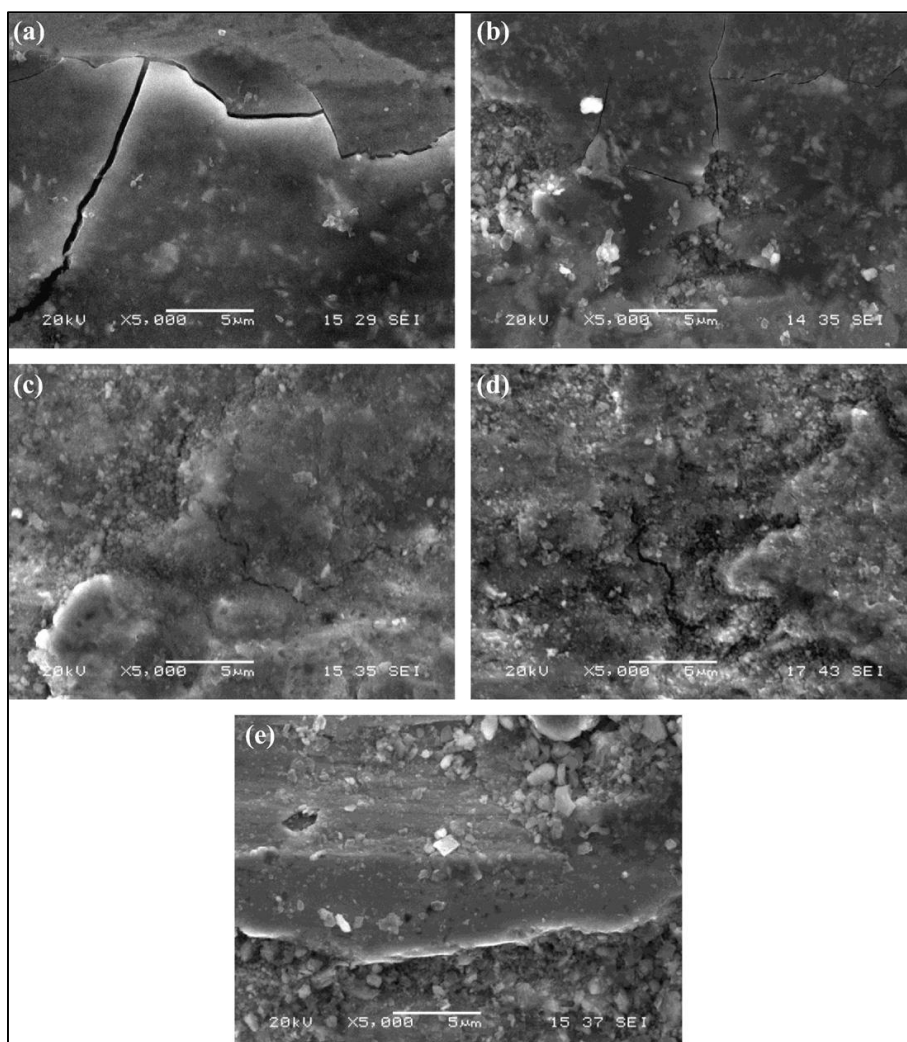


Εικόνα 1. 3. XRD σύνθετων επικαλύψεων Ni-CNTs με 0.3 g/L CNTs: (a) χωρίς επιφανειοδραστικό, (b) με 0.6 g/L SDS και (c) με 0.6 g/L CTAB.

Η χρήση του SDS αύξησε τη σκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων και βελτίωσε την προσκόλληση της επικάλυψης στη μήτρα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ελαφρώς βελτιωμένη αντοχή στη διάβρωση. Ωστόσο, το CTAB ήταν επιζήμιο τόσο για τις μηχανικές ιδιότητες, όσο και για την αντοχή στη διάβρωση.

Ακολούθως, σε μελέτη από τους Kilic et al. [4], χρησιμοποιήθηκε ένα λουτρό θεικού νικελίου που περιείχε νανοσωματίδια SiC (μεταξύ 100 και 1000 nm) για να προκύψουν σκληρές και ανθεκτικές στη φθορά μεταλλικές επιφάνειες, ενισχυμένες με νανοσωματίδια SiC. Η αύξηση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού CTAB οδήγησε σε αύξηση της ογκομετρικής αναλογίας του SiC μέσα στη μήτρα Ni και μία ομοιογενή εναπόθεση των νανοσωματιδίων. Οι επιφάνειες που προέκυψαν είχαν υψηλή σκληρότητα (μέχρι 571 Hz) που οφείλεται στη διασπορά των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια. Αυξάνοντας την περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη σε CTAB μέχρι τα 300 mg/L, αυξανόταν η αντοχή των επιφανειών που παράγονταν. Σε ακόμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, η αντοχή σε φθορά μειώνεται. Οι νανოსύνθετες επικαλύψεις Ni-SiC που έχουν εναποτεθεί από κοινού δείχνουν υψηλότερους συντελεστές τριβής και καλύτερη αντοχή στη φθορά σε σύγκριση με το απλό φιλμ Ni, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην ενσωμάτωση νανοσωματιδίων SiC στην επιφάνεια. Αυτά τα

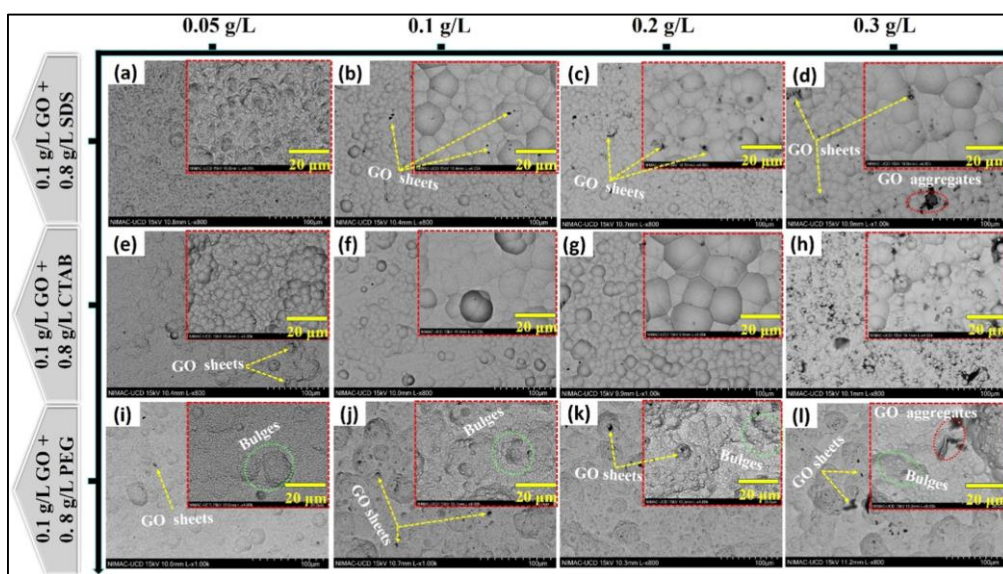
νανοσωματίδια αυξάνουν πολύ τη σκληρότητα της σύνθετης επικάλυψης βελτιώνοντας την κοκκομετρία και τη διασπορά (Εικόνα 1.4).



Εικόνα 1. 4. Μορφολογία σε πίστες τριβής (μικροφωτογραφίες SEM) των σύνθετων επικαλύψεων που παρασκευάζονται με τις ακόλουθες συγκεντρώσεις CTAB: (α) 0 mg/L CTAB (1.26 vol.% SiC), (β) 100 mg/L CTAB (1.67 vol.% SiC), (γ) 200 mg/L CTAB (8.47 vol.% SiC), (δ) 300 mg/L CTAB (10.05 vol.% SiC) και (ε) 400 mg/L CTAB (11.37 vol.% SiC).

Η ομοιογενής διασπορά του οξειδίου του γραφενίου (GO) σε διάλυμα σουλφαμικού νικελίου είναι μια σημαντική πρόκληση για ηλεκτροαπόθεση σύνθετων επικαλύψεων νικελίου/GO υψηλής απόδοσης. Στη μελέτη των Zhang et al. [5], τρεις τυπικές επιφανειοδραστικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένου ανιονικού επιφανειοδραστικού δωδεκυλοθειικό νάτριο (SDS), κατιονικό επιφανειοδραστικό βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (CTAB) και μη ιοντικό επιφανειοδραστικό πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) και σακχαρίνη χρησιμοποιούνται για τη διασπορά νανοσωματιδίων GO και τη βελτίωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών της σύνθετης επίστρωσης νικελίου/GO. Η συνεργιστική

δράση του επιφανειοδραστικού και της σακχαρίνης είναι εμφανής στις μηχανικές και τριβολογικές ιδιότητες της σύνθετης επίστρωσης νικελίου/GO. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η PEG διαθέτει τη βέλτιστη ικανότητα διασποράς στη διασπορά GO, ακολουθούμενη από CTAB και SDS. Η προσθήκη σακχαρίνης στον ηλεκτρολύτη δεν επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων GO, αλλά βοηθά στη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του GO και επομένως στη μείωση της πιθανότητας συσσωμάτωσης (Εικόνα 1.5). Επιπλέον, το PEG δείχνει την πιο σημαντική μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών από ~35 nm σε ~19 nm. Η συνεργική δράση της επιφανειοδραστικής ουσίας και της σακχαρίνης υποδεικνύεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της σακχαρίνης από 0 έως 0.2 g/L με διάφορα επιφανειοδραστικά, όπου το συνολικό μέγεθος κρυσταλλιτών μειώνεται σταδιακά. Επιπλέον, η σκληρότητα των επικαλύψεων PEG-GO και CTAB-GO είναι αξιοσημείωτα αυξημένη κατά 252 % και 312 %, αντίστοιχα σε σύγκριση με την επίστρωση καθαρού νικελίου. Η τριβολογική δοκιμή δείχνει ότι με την επικάλυψη PEG-GO μπορεί να επιτευχθεί μέγιστη μείωση του συντελεστή τριβής με 0.15 με την προσθήκη σακχαρίνης 0.2 g/L.



Εικόνα 1. 5. Μικρογραφίες SEM μορφολογίας επιφάνειας σύνθετων επικαλύψεων νικελίου/GO, παρασκευασμένες σε ηλεκτρολυτικό λουτρό νικελίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις σακχαρίνης και διάφορους τύπους επιφανειοδραστικών ουσιών.

Εν κατακλείδι, διαφαίνεται ότι η επίδραση των επιφανειοδραστικών ουσιών είναι σημαντική στην ηλεκτροαπόθεση σύνθετων επικαλύψεων νικελίου και εξαρτάται ισχυρά από το εκάστοτε ενισχυτικό μέσο και έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση ή μη των μηχανικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους.

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1^ο)

- [1]. Akhil, M.G.; Pai, B.C. Liquid Phase Processing of Metal Matrix Composites. *Encyclopedia of Materials: Composites* **2021**, *1*, 160-172. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819724-0.00095-1>
- [2]. Rudnik, E.; Burzyńska, L.; Dolasiński, L.; Misiak, M. Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science* **2010**, *256* (24), 7414-7420. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.082>
- [3]. Guo, C.; Zuo, Y.; Zhao, X.; Zhao, J.; Xiong, J. Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings. *Surface and Coatings Technology* **2008**, *202* (14), 3385-3390. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.005>
- [4]. Kılıç, F.; Gül, H.; Aslan, S.; Alp, A.; Akbulut, H. Effect of CTAB concentration in the electrolyte on the tribological properties of nanoparticle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *419*, 53-60. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.11.048>
- [5]. Zhang, H.; Zhang, N.; Fang, F. Synergistic effect of surfactant and saccharin on dispersion and crystal refinement for electrodeposition of nanocrystalline nickel/graphene oxide composite. *Surface and Coatings Technology* **2020**, *402*, 126292. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126292>

Κεφάλαιο 2^ο:

Θεωρητικό μέρος

2.1. Βασικά στοιχεία μεταλλικών επικαλύψεων

Ως *επιμετάλλωση* ή *μεταλλική επικάλυψη* ορίζεται κάθε τεχνική επικάλυψης ή επιφανειακής κατεργασίας που έχει ως στόχο την εναπόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην εξωτερική επιφάνεια ενός υλικού. Τα επιμεταλλωμένα υλικά μπορούν επίσης να χαρακτηριστούν ως *σύνθετα υλικά*. Το επιφανειακό στρώμα, το οποίο είναι συνήθως της τάξης μερικών μικρομέτρων, αποτελεί την *επικάλυψη*, ενώ το υλικό που έχει επιστρωθεί αναφέρεται ως *υπόστρωμα*. Η επιφάνεια του μετάλλου υφίσταται καθαρισμό και προετοιμασία πριν από τη διαδικασία επιμετάλλωσης, η οποία μπορεί να ποικίλλει σε συνάρτηση με τον τύπο του μετάλλου που πρόκειται να επιστρωθεί και τη μέθοδο επικάλυψης.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι επιμετάλλωσης, όπως η επιμετάλλωση με κατάδυση σε λιωμένο μέταλλο, η χημική επιμετάλλωση και η επιμετάλλωση υπό κενό. Ωστόσο, η πιο συνηθισμένη βιομηχανική μέθοδος για τη δημιουργία επικαλύψεων είναι η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, με την επιβολή κατάλληλης τάσης από μια εξωτερική πηγή σε ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο που περιέχει ένα ηλεκτρόδιο ανόδου και ένα ηλεκτρόδιο καθόδου, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Συγκεκριμένα, στο ηλεκτρόδιο της καθόδου λαμβάνουν χώρα ενέργειες αναγωγής των ιόντων μετάλλων που περιλαμβάνονται στο λουτρό, με τελικό σκοπό την εναπόθεση των μετάλλων του λουτρού στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.

2.2. Βασικές αρχές επιμεταλλώσεων

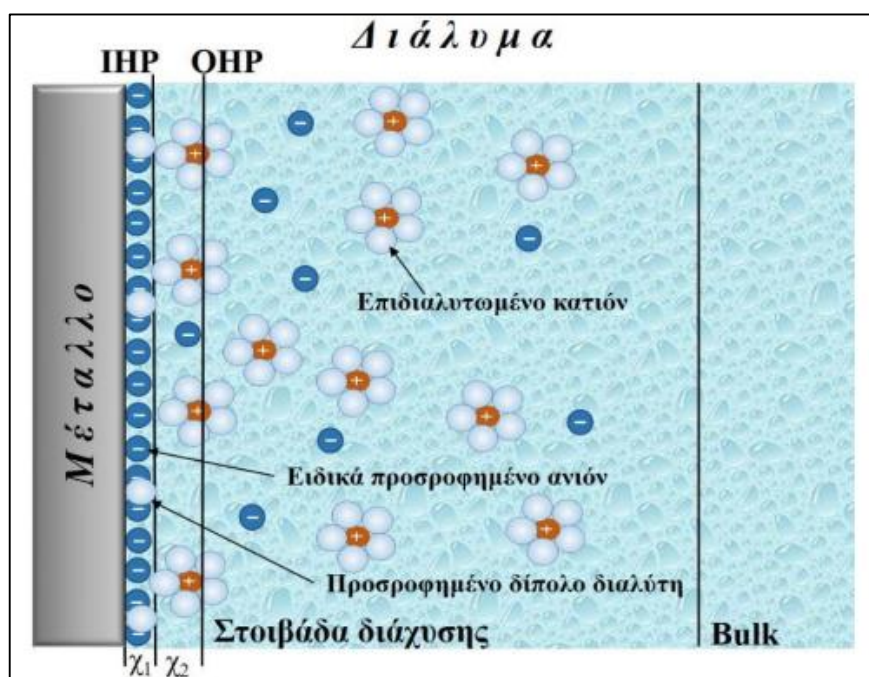
Κατά την ηλεκτρολυτική επικάλυψη ή απόθεση μετάλλων, γνωστή και ως ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition), όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται διαμέσου ηλεκτρολύτη που περιέχει τα ιόντα του προς απόθεση μετάλλου Mn^{+} , λαμβάνει χώρα μια ηλεκτροχημική δράση κατά την οποία τα ιόντα ανάγονται και αποτίθενται στην επιφάνεια της αγώγιμης καθόδου ως μεταλλικό πλέγμα M . Η Εξίσωση 2.1 περιγράφει την αναγωγή των ιόντων του μετάλλου Mn^{+} [1-6]:



Η ηλεκτροαπόθεση μετάλλων, όμως, δεν μπορεί να θεωρηθεί ως μια απλή αντίδραση εκφόρτισης με μετάδοση ηλεκτρονίων από την επιφάνεια της καθόδου στο διάλυμα. Στην πολύπλοκη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης, σημασία έχουν ο ρόλος της διεπιφάνειας μετάλλου-ηλεκτρολύτη, η κινητική και ο μηχανισμός της ηλεκτροαπόθεσης, η πυρηνοποίηση και η δημιουργία κρυστάλλων στο μεταλλικό πλέγμα και τα δομικά χαρακτηριστικά των αποθέσεων. Αυτοί οι θεμελιώδεις μηχανισμοί θα αναλυθούν στη συνέχεια [2].

2.2.1. Διεπιφάνεια μετάλλου-ηλεκτρολύτη

Ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα είναι η ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων, η οποία έχει δημιουργηθεί όταν ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο είναι βυθισμένο σε έναν ηλεκτρολύτη. Στην μεταξύ των φάσεων περιοχή, οι διαμοριακές δυνάμεις είναι διαφορετικές από εκείνες του όγκου κάθε φάσης και, επομένως, οι συγκεντρώσεις των διαφόρων δραστικών ουσιών ποικίλλουν. Κατά την περιγραφή της δομής της ηλεκτρολυτικής διπλοστοιβάδας και με βάση τις πρόσφατες θεωρίες, το ηλεκτρικό φορτίο του μεταλλικού ηλεκτροδίου εμφανίζεται να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο κατά μήκος της διεπιφάνειάς του με τον ηλεκτρολύτη. Κατά την επιβολή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, η δομή της διπλοστοιβάδας δεν αλλάζει και κατά την εξέταση κάθε πλευράς της διπλοστοιβάδας διαπιστώνεται ότι εμφανίζεται ηλεκτρικό φορτίο, η διεπιφάνεια είναι τελικά ηλεκτρικά ουδέτερη [4]. Εντούτοις, η συγκέντρωση των διαφόρων χημικών ειδών στα ηλεκτρόδια μεταβάλλεται. Η θεωρία ότι η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη λειτουργεί ως πυκνωτής σπλισμού σημειώθηκε για πρώτη φορά το 1879 από τον Helmholtz: *το ομοιόμορφα κατανεμημένο φορτίο στην πλευρά του ηλεκτροδίου και το αντίθετο φορτίο στην πλευρά του διαλύματος* [6]. Μια γενική περιγραφή της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/διαλύματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2. 1. Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα όπου «O» τα δίπολα του διαλύτη, (-) τα ειδικώς προσροφημένα ανιόντα, και (+) τα κατιόντα. Με χ_1 και χ_2 συμβολίζονται τα πάχη του IHP και OHP, αντίστοιχα.

Το τμήμα της διπλοστοιβάδας που εκτείνεται προς την πλευρά του διαλύματος περιλαμβάνει διάφορα στρώματα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1, ένα μονομοριακό στρώμα που αποτελείται από δίπολα διαλύτη και ειδικά προσροφημένα χημικά είδη βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο. Η θέση των κέντρων ηλεκτρικού φορτίου των ειδικά προσροφημένων σωματιδίων προσδιορίζει το πάχος αυτού του στρώματος (χ_1) και είναι κατά προσέγγιση ίσο με τη διάμετρο των μορίων του διαλύτη. Το στρώμα αυτό ονομάζεται *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP)*. Το επόμενο "στρώμα" συνίσταται από διαλυμένα ιόντα, από τα οποία υπερισχύουν εκείνα με φορτίο αντίθετο από εκείνο του ηλεκτροδίου και τα οποία τελικά έλκονται από το ηλεκτρόδιο με ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Το στρώμα αυτό αποκαλείται *εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP)*. Το πάχος του (χ_2) προκύπτει από τα κέντρα ηλεκτρικού φορτίου των υπερδιαλυμένων ιόντων που είναι τα πιο κοντινά στο ηλεκτρόδιο. Αυτά τα δύο επίπεδα Helmholtz αποτελούν το λεγόμενο στρώμα Helmholtz, το οποίο είναι αρκετά μικρό (1-10 nm). Τέλος, το στρώμα διάχυσης είναι η περιοχή που εκτείνεται μετά το στρώμα Helmholtz προς την κατεύθυνση του ηλεκτρολύτη και στην οποία, λόγω ηλεκτροστατικής έλξης, επικρατούν σε ποσότητα ιόντα με φορτίο αντίθετο από εκείνο του ηλεκτροδίου. Καθώς αυξάνεται η απόσταση από το μέταλλο-ηλεκτρόδιο, η υπεροχή αυτή φθίνει μέχρι τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου κυριαρχεί η απόλυτη ηλεκτροουδετερότητα. Το πάχος του στρώματος διάχυσης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και μπορεί να φτάσει μερικές εκατοντάδες Angstrom (\AA) σε αραιά διαλύματα [2,6].

2.2.2. Φαινόμενα μεταφοράς κατά την ηλεκτροαπόθεση

Με την εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου, τα ιόντα στο διάλυμα κινούνται προς το ηλεκτρόδιο ανάλογα με το φορτίο τους. Αυτή η κατευθυνόμενη μεταφορά ιόντων προς το ηλεκτρόδιο ονομάζεται "μετανάστευση ιόντων" και επηρεάζει την κίνηση τους μέχρι τα όρια της διπλοστοιβάδας. Επιπλέον, η μεταφορά ιόντων από τα όρια της διπλοστοιβάδας προς τα όρια της εσωτερικής στοιβάδας, όπου υφίστανται οξειδωση ή αναγωγή, γίνεται μέσω διάχυσης. Κατά τη διάχυση, μεταφέρεται μάζα από περιοχές με υψηλό χημικό δυναμικό προς περιοχές με χαμηλότερο, καθώς και από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης προς περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης. Κατά τη διάχυση, η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στην περιοχή του ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη μειώνεται καθώς αρχίζει η απόθεσή τους στην κάθοδο, και επομένως προκαλείται μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης από τον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου η συγκέντρωση παραμένει σχεδόν σταθερή. Έτσι, η συνδυασμένη επίδραση της διάχυσης και της μετανάστευσης των ιόντων συμβάλλει στη μεταφορά μάζας και φορτίου μέσα στο ηλεκτρολυτικό κελί. Αυτή η μεταφορά μάζας και φορτίου προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους:

- Διάχυση.

- Μετανάστευση ιόντων.
- Μετάβαση λόγω εξωτερικής μηχανικής κίνησης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος [6-7]. Η σχέση που περιγράφει τη ροή της χημικής ουσίας B στο διάλυμα είναι η ακόλουθη (Εξίσωση 2.2):

$$NB = -DB\nabla c_B - zBFuBc_B\nabla\Phi + c_Bu \quad (2.2)$$

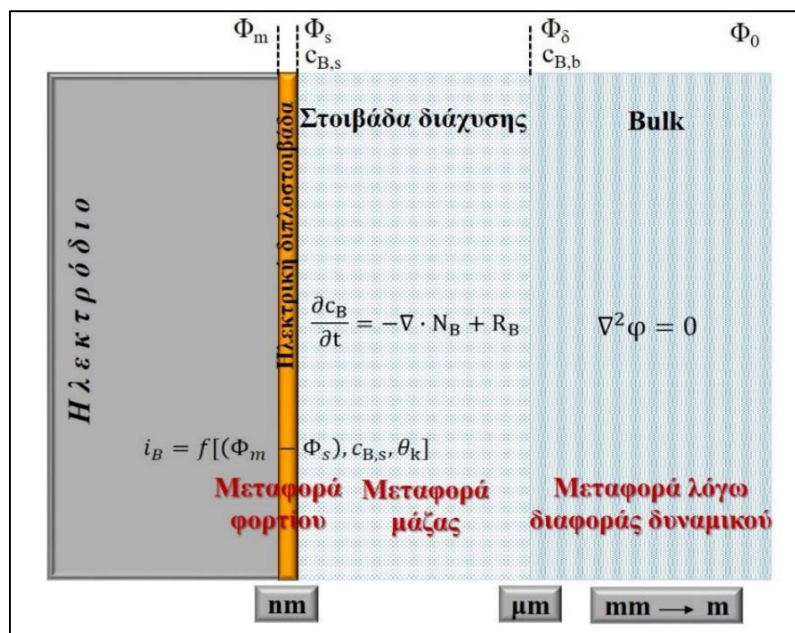
όπου:

- DB: ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων B,
- Φ : το ηλεκτρικό δυναμικό, και
- F: η σταθερά του Faraday.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο πρώτος όρος του αθροίσματος αντιπροσωπεύει την διαδικασία μεταφοράς μέσω διάχυσης, ενώ ο δεύτερος αντιπροσωπεύει τη μεταφορά μέσω μετανάστευσης και ο τρίτος τη μεταφορά μέσω μετάβασης. Στην Εικόνα 2.2, παρουσιάζονται οι διαστάσεις της κάθε στοιβάδας, τα φαινόμενα που εμφανίζονται σε αυτές καθώς και οι αριθμητικές σχέσεις που τις περιγράφουν.

Η διατήρηση μάζας της ουσίας B (mass conservation of B) στη στοιβάδα διάχυσης περιγράφεται από την Εξίσωση 2.3:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\nabla \cdot NB + RB \quad (2.3)$$



Εικόνα 2. 2. Περιοχές δράσεων των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτροαπόθεση.

Σε κάθε ηλεκτρόδιο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού, κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης, οι χημικές αναδιατάξεις, που συμβαίνουν ως αποτέλεσμα της μεταφοράς φορτίου στη διεπιφανειακή περιοχή, υπακούν στους νόμους του Faraday. Η γενική μαθηματική διατύπωση των νόμων του Faraday παρουσιάζεται μέσω της Εξίσωσης 2.4:

$$q = \int_0^t I dt = n \cdot F \cdot \frac{m}{M} \quad (2.4)$$

όπου:

- q: το ηλεκτρικό φορτίο (ποσότητα ηλεκτρισμού) που διέρχεται από τη διεπιφανειακή περιοχή
- I: η 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.

Αν η ένταση του διερχόμενου από την κυψελίδα ρεύματος (I) είναι σταθερή, τότε προκύπτει η Εξίσωση 2.5:

$$m = \frac{M \cdot q}{n \cdot F} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = A \cdot I \cdot t = A \cdot q \quad (2.5)$$

Έτσι προκύπτει ο πρώτος νόμος του Faraday: «*Η μάζα της ηλεκτρενεργής ουσίας που ανάγεται ή οξειδώνεται στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου που διέρχεται από την κυψέλη*».

Από την εξίσωση 2.5 στη μορφή $m=A \cdot q$, προκύπτει αντίστοιχα 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*» [6].

Τέλος, η σταθερά $A = \frac{M}{n \cdot F}$, αντιπροσωπεύει το ηλεκτρικό ισοδύναμο της ηλεκτροχημικά ενεργού ουσίας. Αυτό σημαίνει ότι αντιστοιχεί στη μάζα της ουσίας που ανάγεται ή οξειδώνεται κατά τη διέλευση ενός Coulomb φορτίου.

Κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτρολυτικής απόθεσης, διάφορα χημικά είδη μπορούν να μεταφερθούν προς το ηλεκτρόδιο είτε με έναν από τους προηγούμενα αναφερθέντες τρόπους, είτε με συνδυασμό αυτών, είτε με τη χρήση όλων των τρόπων. Σε συνθήκες γαλβανοστατικές (όπου η ένταση του ρεύματος παραμένει σταθερή), η μεταφορά χημικών ειδών μπορεί να συμβεί με όλους τους τρόπους, ενώ σε ποτενσιοστατικές συνθήκες (όπου το εφαρμοζόμενο

δυναμικό διατηρεί σταθερή τιμή) η μεταφορά γίνεται μέσω διάχυσης ή, στην περίπτωση ενεργοποιημένης ροής (π.χ. περιστροφή του ηλεκτροδίου ή ροή του διαλύματος με μηχανική ανάδευση), μέσω μετάβασης.

2.2.3. Υπέρταση

Υπέρταση αναφέρεται στην επιπλέον τάση πέρα από την ΗΕΔ, που απαιτείται στα ηλεκτρόδια ενός ηλεκτρολυτικού στοιχείου για να ξεκινήσει η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Η υπέρταση αυτή εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, τη θερμοκρασία και την πυκνότητα του ρεύματος (A/cm^2). Κατά την εκφόρτιση μεταλλοκατιόντων, η υπέρταση συνήθως είναι μικρή και μπορεί να αγνοηθεί, αλλά όταν πρόκειται για την εκφόρτιση ιόντων H^+ ή OH^- , η υπέρταση είναι συνήθως σημαντική και πρέπει να ληφθεί υπόψη.

Για να επιτευχθεί η ηλεκτρόλυση, πρέπει να αντιμετωπιστεί και να υπερκεραστεί η εσωτερική αντίσταση R_s του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η πρόσθετη διαφορά δυναμικού που απαιτείται από την εξωτερική πηγή για αυτόν τον σκοπό είναι ίση με IxR_s και αναφέρεται ως η ωμική πτώση τάσης.

2.2.4. Ηλεκτροκρυστάλλωση

Η *ηλεκτροκρυστάλλωση* αφορά τη δημιουργία και την ανάπτυξη κρυστάλλων σε ηλεκτρόδια εντός ηλεκτροχημικών συστημάτων, υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Τα φαινόμενα πυρηνογένεσης και ανάπτυξης κρυστάλλων εμπλέκονται σε πολλά συστήματα μπαταριών, όπου η μεταφορά ηλεκτρονίων συνδέεται με διάφορους μετασχηματισμούς φάσης κατά τη φόρτιση ή/και εκφόρτιση των ενεργών υλικών στα ηλεκτρόδια. Για παράδειγμα, στην μπαταρία μολύβδου-οξέος, διαδραματίζονται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν τον σχηματισμό διάφορων κρυσταλλικών φάσεων (π.χ., μολύβδος, διοξείδιο του μολύβδου (PbO_2), θεικός μολύβδου ($PbSO_4$)), οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά τα χαρακτηριστικά και τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας. Επίσης, η ηλεκτροκρυστάλλωση αποτελεί τη βάση για τεχνολογικές διαδικασίες όπως η ηλεκτροαπόθεση, η παθητικοποίηση και η ηλεκτροδιύλιση.

Η ηλεκτροαπόθεση έχει πρόσφατα αποκτήσει σημασία για την ανάπτυξη σύγχρονων τεχνολογιών μικρο- και νανοσυστημάτων, όπως η εφαρμογή της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης για τη δημιουργία συνδέσεων σε τσιπ από χαλκό. Οι διαδικασίες ηλεκτροκρυστάλλωσης είναι πολύπλοκες, με τα φαινόμενα σχηματισμού φάσης να συμπεριλαμβάνουν τη μεταφορά ιόντων στον ηλεκτρολύτη και τη μεταφορά φορτίου κατά μήκος της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Προκλήσεις επιπλέον προκύπτουν λόγω χημικών αντιδράσεων και παράλληλων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Οι απλούστερες

συνθήκες αφορούν την ηλεκτροαπόθεση ενός μετάλλου (M) από έναν ηλεκτρολύτη που περιέχει απλά μεταλλικά ιόντα (Mn^{+}) (βλ. Εξίσωση 2.1).

Κατά τη διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης, ο στόχος είναι η απόθεση ενώσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δημιουργώντας κρυστάλλους που πρέπει να είναι αγωγιμοί. Αυτό είναι σημαντικό γιατί το ηλεκτρόδιο πρέπει να διατηρεί αρκετή αγωγιμότητα για να συνεχίσει τη διαδικασία απόθεσης. Συνήθως, η ηλεκτροκρυστάλλωση χρησιμοποιείται για τη δημιουργία μοριακών αγωγών ή υπεραγωγών στον τομέα των μοριακών επιστημών.

Η διαδικασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό ποτενσιοστατικές ή γαλβανοστατικές συνθήκες. Ενώ ο πρώτος τρόπος ήταν αποτελεσματικός για τη διάκριση μεταξύ διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων που μπορούν να προκύψουν από μια δεδομένη ηλεκτροχημική αντίδραση, ο δεύτερος προτιμάται για τη δημιουργία μεγάλων και υψηλής ποιότητας κρυστάλλων. Σε αυτή την περίπτωση, η εφαρμογή σταθερής τάσης οδηγεί σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, δηλαδή σε γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης στην αρχή της διαδικασίας, που οδηγεί σε μεγάλο αριθμό κρυσταλλικών πυρήνων. Από την άλλη πλευρά, η εφαρμογή σταθερού ρεύματος χαμηλής έντασης οδηγεί σε χαμηλό ρυθμό ανάπτυξης, με σταθερή ταχύτητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα λιγότερους πυρήνες που αναπτύσσονται αργά. Ως αποτέλεσμα, παράγονται κρύσταλλοι χαμηλής ποσότητας αλλά υψηλής ποιότητας.

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

Στη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη δομή και τις ιδιότητες περιλαμβάνουν:

1. Οι προϋποθέσεις της ηλεκτρόλυσης, όπως η σύνθεση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και η παρουσία οργανικών ή ανόργανων προσθέτων, η ένταση του ρεύματος απόθεσης J , η θερμοκρασία T , το pH και ο τρόπος ανάδευσης του ηλεκτρολυτικού λουτρού.
2. Το υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιείται η ηλεκτροαπόθεση του μετάλλου, ιδιαίτερα κατά τα πρώτα στάδια της διαδικασίας κρυσταλλικής ανάπτυξης.
3. Η μορφή πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, όπως η εφαρμογή συνεχούς ρεύματος ή περιοδικά διακοπτόμενου / παλμικού ρεύματος.
4. Στην περίπτωση ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης στερεών σωματιδίων, σημαντικοί παράγοντες περιλαμβάνουν τον τύπο, το μέγεθος και τη συγκέντρωσή τους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, καθώς και τον τρόπο που διατηρούνται σε αιώρηση.

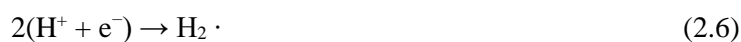
2.3. Ηλεκτροαπόθεση νικελίου (Ni)

2.3.1. Μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης νικελίου

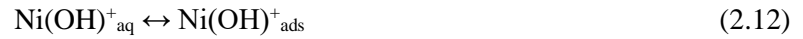
Ένα βασικό πλεονέκτημα της ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης είναι η ευκολία με την οποία μπορεί να αποτεθεί το νικέλιο, επιτρέποντας έτσι τη δημιουργία διάφορων επικαλύψεων με ικανοποιητικές φυσικοχημικές και τριβολογικές ιδιότητες, αυξημένη σκληρότητα και αντίσταση στη διάβρωση. Επιπλέον, ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα χρήσης διαφόρων ειδών λουτρών (όπως τύπου Watt's, χλωριούχα, σουλφαμικά και πυροφωσφορικά), που επιτρέπει την παραγωγή διάφορων τύπων επικαλύψεων με την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ηλεκτρόλυσης [1-3].

Οι Epeiboin και συνεργάτες έχουν εκτελέσει λεπτομερείς μελέτες σχετικά με τον μηχανισμό της ηλεκτροαπόθεσης του νικελίου από όξινα θειϊκά διαλύματα (τύπου Watt's) [8-12]. Κατά τη διαδικασία ηλεκτροκρυστάλλωσης των ιόντων νικελίου, συμβαίνουν δύο συνεχόμενες αντιδράσεις: αρχικά, προσκολλώνται ιόντα Ni^+ στην επιφάνεια (Ni^+_{ads}), και στη συνέχεια, ανάγονται σε μορφή Ni. Ωστόσο, η αναγωγή του νικελίου ανακόπτεται από τα H^+ τα οποία, όταν υπάρχει νικέλιο, μετασχηματίζονται σε H_{ads} και σχηματίζουν ισχυρούς χημικούς δεσμούς στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μείωση της διαθέσιμης ενεργής επιφάνειας και η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος σε συγκεκριμένα σημεία, προκαλώντας τη δημιουργία περιοχών στην επιφάνεια του δείγματος με μειωμένες μηχανικές ιδιότητες. Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας του αποθέματος μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό πράσινου ιζήματος, αν η διαλυτότητα του υδροξειδίου του νικελίου υπερβεί το σημείο κορεσμού [13-14].

Για ηλεκτρολύτες των οποίων το pH κυμαίνεται από 2 έως 4, έχει προταθεί ο ακόλουθος μηχανισμός ηλεκτροαπόθεσης [11] (Εξισώσεις 2.6-2.11):



Για την έναρξη της απόθεσης σε pH=5, οι Wiart et al. [10-11] πρότειναν μηχανισμό στον οποίο το καθοριστικό στάδιο είναι οι παρακάτω αντιδράσεις (Εξισώσεις 2.12-2.13):



Όμως σε σύστημα με pH= 3, το πρώτο βήμα είναι η *αποφόρτιση* του υδροξυλιομένου συμπλόκου (Εξίσωση 2.14):



και η απόθεση του νικελίου πραγματοποιείται με τα ακόλουθα στάδια (Εξισώσεις 2.15-2.16):



ενώ ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα και αποφόρτιση των υδρογονοκατιόντων (Εξισώσεις 2.17-2.19):



Από τις πρόσφατες ερευνητικές εξελίξεις που έχουν καταγραφεί [15-16], αναδεικνύεται η πολυπλοκότητα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των χημικών διεργασιών, των παρεμβαλλομένων ουσιών και των μηχανισμών αναγωγής του νικελίου, καθώς και του υδρογόνου στην κάθοδο. Επιπλέον, υψηλοί ρυθμοί απόθεσης του νικελίου έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του διαθέσιμου ρεύματος, το οποίο καταναλώνεται για την αναγωγή του υδρογόνου, προκαλώντας έτσι την αναστολή της αύξησης του pH στην επιφάνεια της καθόδου [17]. Επιπρόσθετα, η υψηλότερη θερμοκρασία του λουτρού έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη διαλυτότητα του υδροξειδίου του νικελίου, καθώς και την ενίσχυση της κινητικότητας των ιόντων του λουτρού, όπως των Ni^{2+} και H^+ [18]. Τέλος, η μείωση του pH του λουτρού αυξάνει το δυναμικό διάχυσης, μειώνει το pH στην κάθοδο και αυξάνει την απελευθέρωση του υδρογόνου, ταυτόχρονα όμως μειώνοντας την απόδοση του ρεύματος (ηλεκτρική αποδοτικότητα).

2.3.2. Πόλωση ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Οι δύο κύριοι τρόποι πόλωσης της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας είναι η *συνεχής* και η *παλμική ροή* ρεύματος. Στη διαδικασία ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης, μπορεί να εφαρμοστεί είτε με σταθερό δυναμικό (ποτενσιοστατικές συνθήκες) είτε με σταθερή πυκνότητα ρεύματος απόθεσης (γαλβανοστατικές συνθήκες). Στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης με γαλβανοστατικές συνθήκες, η κύρια παράμετρος είναι η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης

(J : πυκνότητα ρεύματος σε A/dm^2). Ωστόσο, στην περίπτωση της εφαρμογής ποτενσιοστατικών συνθηκών, τα πειραματικά αποτελέσματα εξαρτώνται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Στον βιομηχανικό τομέα, η προτίμηση είναι για τη χρήση γαλβανοστατικών συνθηκών, ενώ στην ερευνητική βιβλιογραφία αναφέρονται τόσο περιπτώσεις με γαλβανοστατικές όσο και με ποτενσιοστατικές συνθήκες.

Είναι γνωστό ότι χρησιμοποιώντας παλμικό ρεύμα για την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων και κραμάτων, επιτρέπεται μεγαλύτερος έλεγχος των ιδιοτήτων των αποθεμάτων και δίνεται η δυνατότητα βελτίωσής τους μέσω της τροποποίησης των μικροδομών τους [16].

Με την επιβολή παλμικού ρεύματος μπορούμε να μεταβάλλουμε την πυκνότητα ρεύματος, τη συχνότητα ρεύματος αλλά και τον κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης. Πιο συγκεκριμένα από τη συχνότητα του ρεύματος μπορεί να υπολογιστεί η περίοδος $f = \frac{1}{T}$. Για τον υπολογισμό του κύκλου φόρτισης-εκφόρτισης (dc%), τότε ισχύει (Εξίσωση 2.20):

$$T = T_{on} + T_{off} \quad (2.20)$$

όπου:

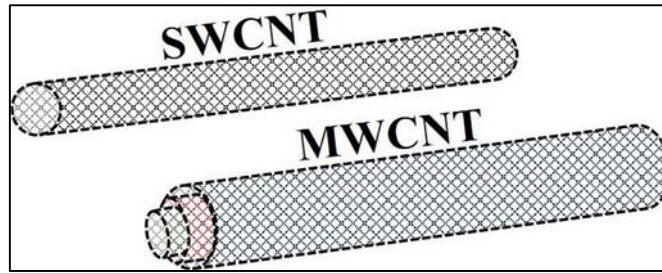
- T_{on} : ο χρόνος διαρρέεται από ρεύμα, και
- T_{off} : ο χρόνος που δεν διαρρέεται.

Επομένως, για $dc\%=50\%$, που εφαρμόζεται σε αυτή τη διπλωματική εργασία τότε $T_{on}=T_{off}$.

2.4. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις- Στόχος διπλωματικής εργασίας

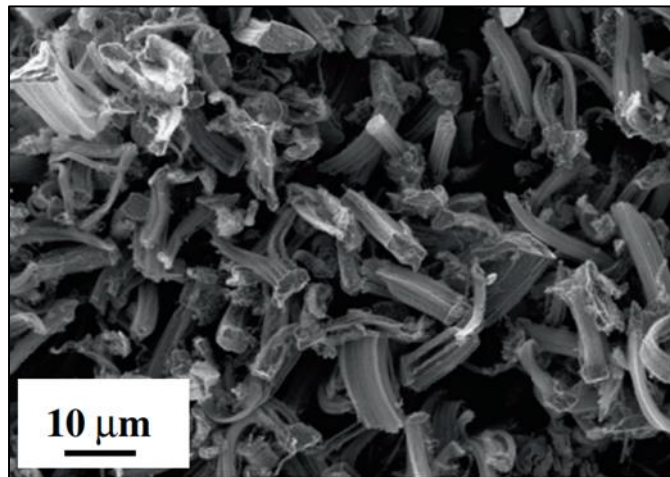
Στην τρέχουσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκαν και εξετάστηκαν **υβριδικά** σωματίδια MWCNTs σε υπόστρωμα μ -SiC, καθώς και τα επιφανειοδραστικά πρόσθετα CTAB και SDS.

Το υλικό αυτό παράγεται από πολλούς νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT), που είναι διατεταγμένοι με ομόκεντρο τρόπο (Εικόνα 2.3). Πειράματα και προσομοιώσεις έχουν αποδείξει ότι τα MWCNTs διαθέτουν εξαιρετικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις άνθρακας ίνες, όπως η ακαμψία τους που φτάνει τα 1000 GPa, η αντοχή τους που φτάνει τα 100 GPa και η θερμική τους αγωγιμότητα που φτάνει έως τα 6000 $Wm^{-1}K^{-1}$. Αυτές οι εξαιρετικές ιδιότητες των MWCNTs είναι αυτές που τους καθιστούν κατάλληλους ως ενισχυτικό υλικό, τόσο σε πολυμερικά, όσο και σε μεταλλικά υλικά.



Εικόνα 2. 3. Σχηματική αναπαράσταση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT) και πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT).

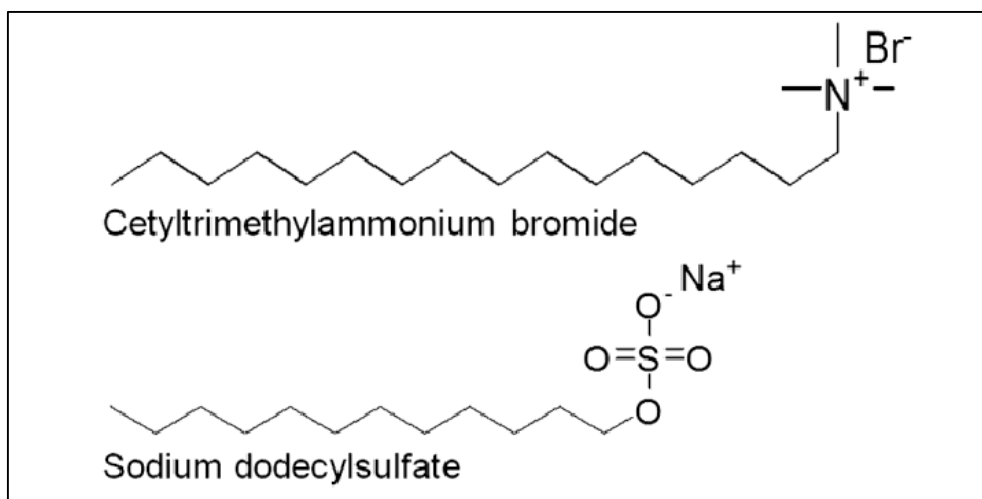
Συγκεκριμένα, τα υβριδικά σωματίδια παρήχθησαν μέσω της μεθόδου χημικής απόθεσης ατμών (Chemical Vapour Deposition - CVD) από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή J.Bai στο εργαστήριο Mécanique des Sols, Structures et Matériaux (MSSMat) του πανεπιστημίου École Centrale Paris. Η διαδικασία σύνθεσης των MWCNTs πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο χημικής απόθεσης ατμών, χρησιμοποιώντας έναν σωλήνα χαλαζία μήκους 110 cm και εσωτερικής διαμέτρου 45 mm, με θερμοκρασία που κυμαινόταν από 450°C έως 900°C. Τα μικρο-πετάλια του μονοπεταλίου πυριτίου (μSiC), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη των MWCNTs, είχαν διάμετρο που κυμαινόταν μεταξύ 1 και 5 μm και προμηθεύτηκαν από την εταιρία Marion Technologies. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 2.4) φαίνονται τα υβριδικά σωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά σωματίδια σε αυτήν τη διπλωματική εργασία.



Εικόνα 2. 4. Μικροφωτογραφία SEM υβριδικών σωματιδίων, που χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά σωματίδια σε αυτήν τη διπλωματική εργασία.

Οι σωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) χρησιμοποιήθηκαν για τις υπερισχύουσες ιδιότητές τους, όπως η ανθεκτικότητα που προσδίδουν και η υψηλή τους θερμική αγωγιμότητα.

Όσον αφορά τα επιφανειοδραστικά, χρησιμοποιήθηκαν το δωδεκυλοθειικό νάτριο (SDS) και το βρωμιούχο κετυλτριμεθυλαμμώνιο (CTAB) (Εικόνα 2.5). Συνήθως, αυτά τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα για να βελτιωθεί η διασπορά των ενισχυτικών σωματιδίων και να διευκολυνθεί η απόθεσή τους σε σύνθετα επιστρώματα. Ωστόσο, επίσης επηρεάζουν την πόλωση των MWCNTs και τις τελικές ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες, όπως το SDS, καθώς μπορούν να αποτρέψουν τον σχηματισμό πόρων και να δημιουργήσουν σύμπλοκα μεταλλικών ιόντων. Το βρωμιούχο κετυλτριμεθυλαμμώνιο, αν και σπάνια χρησιμοποιείται ως άμεσος παράγοντας ηλεκτροκατατόπισης, μπορεί να έχει ρόλο στη διαδικασία, ιδίως όταν αναφερόμαστε σε σύνθετες επικαλύψεις που περιλαμβάνουν την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων ή άλλων προσθέτων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, προστίθενται νανοσωματίδια, όπως νανοσωματίδια μετάλλου ή νανοσωλήνες άνθρακα, στο λουτρό ηλεκτροκατατόπισης για να ενισχυθούν οι ιδιότητες των συνθετικών επικαλύψεων, όπως η αγωγιμότητα ή η αντοχή στη διάβρωση. Το CTAB μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως επιφανειοδραστικό πρόσθετο για τη σταθεροποίηση και τη διασπορά αυτών των νανοσωματιδίων στο διάλυμα επικαλύψεων. Βοηθά στην αποτροπή της συγκόλλησης των νανοσωματιδίων, εξασφαλίζοντας ομοιόμορφη κατανομή και απόθεση των σωματιδίων στο υπόστρωμα.



Εικόνα 2. 5. Μοριακός τύπος ενός μορίου βρωμιούχο κετυλτριμεθυλαμμώνιο (CTAB) και ενός μορίου δωδεκυλοθειικού νατρίου (SDS).

Για παράδειγμα, το CTAB φαίνεται ότι η ποσότητα των νανοσωματιδίων που παγιδεύονται στη μεταλλική μήτρα αυξάνεται όταν αυξάνεται η συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών ουσιών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Αυτό πιθανόν να συμβαίνει λόγω της ικανότητας των επιφανειοδραστικών ουσιών να προσροφούν περισσότερα μόρια στην επιφάνεια των

νανοσωματιδίων. Αυτό ενισχύει το φορτίο της επιφάνειας των νανοσωματιδίων, κάτι που οδηγεί σε ισχυρότερη έλξη των νανοσωματιδίων προς την επιφάνεια της καθόδου.

Πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι η υπερβολική συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών ουσιών στο ηλεκτρολυτικό λουτρό μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις. Αυτό μπορεί να προκαλέσει μείωση της επιφάνειας της καθόδου και αύξηση της ευαισθησίας των παραγόμενων αποθεμάτων [19-20].

Επομένως, στόχος της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης δυο επιφανειοδραστικών ουσιών στη συναπόθεση MWCNTs σε υπόστρωμα μ -SiC στη μεταλλική μήτρα νικελίου με την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος. Η επίδραση αυτή μελετήθηκε στη βάση της μεταβολής στη μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων, στον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του νικελίου, στη μικροσκληρότητα και στην αντοχή στην τριβή ολίσθησης χωρίς χρήση λιπαντικού. Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν και απλές επικαλύψεις καθαρού νικελίου υπό τις ίδιες συνθήκες σύστασης λουτρού και επιβαλλόμενου ρεύματος.

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2^ο)

- [1]. Kanani, N. *Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice*, 1st ed. Elsevier (2004), 58-60, 94- 103, 108-123, 142-176.
- [2]. Paunovic, M.; Schlesinger, M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed. Wiley (2006), pp. 1-6, 41-53, 77-102, 113-138, 215-217, 273-288.
- [3]. Brimi, M.A.; Luck, J.R. *Electrofinishing*, Elsevier, NY, (1965), pp. 201-217.
- [4]. Horner, J.; Kelite, A. *Electroplating*, in ECT (online), posting date: December 4, (2000).
- [5]. Watanabe, T. *Nano-Plating, Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*, 1st ed. Elsevier (2004), pp. 3-91, 97-120.
- [6]. Μουμπτζής, Ι.Α.; Σαζού, Δ.Π. *Ηλεκτροχημεία, Β' έκδοση, εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη*, (1994).
- [7]. Prentice, G. *Electrochemical Engineering Principles*, Prentice Hall, Singapore, (1991), pp. 163-173.
- [8]. Sungen, B. *Electrochemistry and thermodynamics*. in book *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*. 2019, Elsevier, pp 15-36.
- [9]. Epelboin, I.; Wiart, R. J. *Electrochem. Soc.* 118 (1971), 1577.
- [10]. Epelboin, I.; Jousselein, M.; Wiart, R. J. *Electroanal. Chem.* 119 (1981), 61.
- [11]. Chassaing, F.; Jousselein, M.; Wiart, R. J. *Electroanal. Chem.* 157 (1983), 75.
- [12]. Wiart, R. *Electrochim. Acta* 35 (1990), 1587.
- [13]. Valles, E.; Pollina, R.; Gomez, E. J. *Appl. Electrochem.* 23 (1993), 508.
- [14]. Gomez, E.; Pollina, R.; Valles, E. J. *Electroanal. Chem.* 386 (1995), 45.
- [15]. Holm, M.; O'keefe, T.J. *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000), 1125.
- [16]. Orinakova, R.; Turonova, A.; Kladekova, D.; Galova, M. *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006), 957.
- [17]. Ji, J.; Cooper, W.C.; Dreisinger, D.B.; Peters, E. J. *Appl. Electrochem.* 25 (1995), 642.
- [18]. Srivastava, H.K. *Metal Finish.* 94 (1995), 20.
- [19]. Low, C.T.G.; Wills, R.G.A.; Walsh, F.C. *Surf. Coat. Technol.* 2006 (2001), 371–383.
- [20]. Feng, Q.; Li, T.; Teng, H.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Liu, C.; Jin, J. *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008), 4137– 4144.

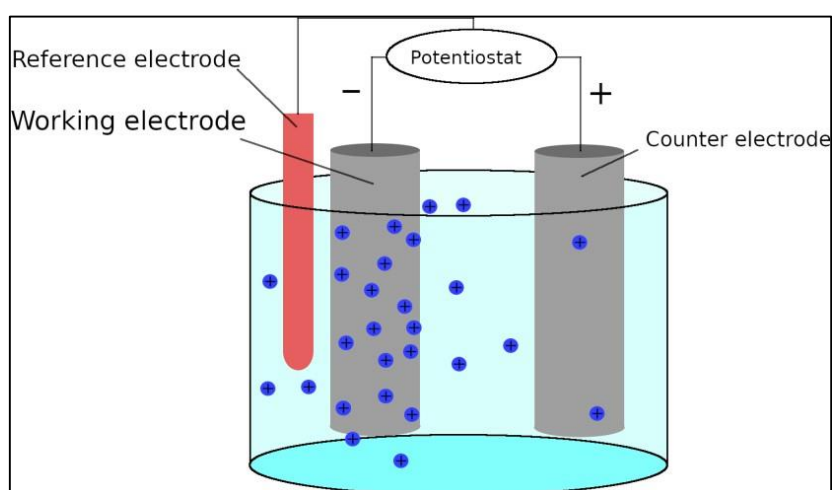
Κεφάλαιο 3^ο:

Πειραματική διαδικασία

3.1. Πειραματική διάταξη

Η παρασκευή των σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων υλοποιήθηκε σε ένα πειραματικό σύστημα που περιλάμβανε (Εικόνες 3.1 και 3.2):

- Μια υαλοκαθεδρική ηλεκτρολυτική κυψέλη χωρητικότητας ενός λίτρου (1000 mL) με διπλό τοίχωμα για την ομοιόμορφη και σταθερή θέρμανση. Η κυψέλη είναι εξοπλισμένη με θερμοστάτη για την ρύθμιση της θερμοκρασίας κοντά στους 50°C, με τη βοήθεια ενός εξωτερικού κυκλώματος υδάτινου λουτρού.
- Ένα κύκλωμα που περιλαμβάνει τρία ηλεκτρόδια:
 - Ηλεκτρόδιο εργασίας (WE): Σε αυτήν την περίπτωση, το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι η κάθοδος και συνδέεται με ένα μηχανικό σύστημα αναδευτήρα που περιστρέφεται με ρυθμιζόμενη ταχύτητα. Η ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου κυμαίνεται μεταξύ 200 και 400 rpm.
 - Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE): Χρησιμοποιείται ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (Standard Calomel Electrode, SCE) με τη σύνθεση: $\text{KCl}|\text{κορHg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ και μια δυναμική τάση ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου που είναι ίση με +0.24 V.



Εικόνα 3. 1. Ηλεκτρολυτικό κελί.

- Το ηλεκτρόδιο αναφοράς θεωρείται ότι έχει δυναμικό μηδενικής τάσης, και, ως εκ τούτου, η τιμή του δυναμικού απόθεσης αντιστοιχεί ουσιαστικά στη διαφορά των δυναμικών μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς.

- Συνεπώς, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (CE), το οποίο χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο μέτρησης (άνοδος), αποτελείται από μια κυλινδρική πλάκα νικελίου με ποσοστιαία καθαρότητα 99.9 %. Αυτή η πλάκα τοποθετείται πλευρικά στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψέλης και έχει ύψος περίπου το μισό του ύψους της κυψέλης. Η συνολική επιφάνεια αυτής της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την επιφάνεια της κάθοδου, προκειμένου να διευκολυνθεί η διάλυσή της.
- Ορειχάλκινα δοκίμια (70% Cu, και 30% Zn), τα οποία αποτέλεσαν το αγώγιμο υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η απόθεση του Ni, καθώς και των σύνθετων επικαλύψεων. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυλινδρικά διαμέτρου επιφάνειας.

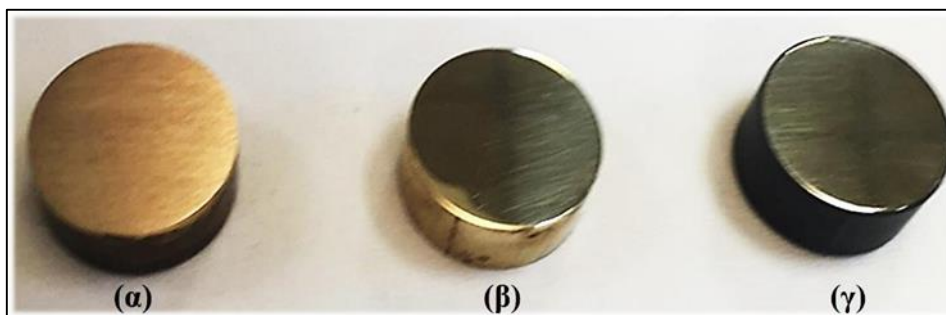


Εικόνα 3. 2. Πειραματική διάταξη με τη χρήση Autolab.

Στην περίπτωση των κυλινδρικών δοκιμών, η διαδικασία προεπεξεργασίας περιλάμβανε τα εξής βήματα (Εικόνα 3.3):

- Αρχικά, πριν την εκτέλεση της ηλεκτροαπόθεσης, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε λείανση με γυαλόχαρτο. Στη συνέχεια, υποβλήθηκαν σε μηχανικό καθαρισμό, συμπεριλαμβανομένης στίλβωσης και λείανσης με κατάλληλες βούρτσες. Έπειτα, υποβλήθηκαν σε καθαρισμό με υπερήχους σε ακετόνη προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα ακαθαρσιών που ενδέχεται να παρέμειναν στην επιφάνειά τους από τις προηγούμενες διαδικασίες καθαρισμού.

- Προκειμένου να ελεγχθεί η επιφάνεια απόθεσης του μετάλλου, πραγματοποιήθηκε μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμών με θερμοσκληραινόμενο πλαστικό.
- Αφού ολοκληρώθηκαν τα παραπάνω στάδια προεπεξεργασίας, η επιφάνεια απόθεσης της καθόδου για τα κυλινδρικά δοκίμια είχε επιφάνεια **0.049 dm²**.
- Ο έλεγχος του pH του λουτρού πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ένα pH-μετρο. Ο έλεγχος του pH του λουτρού πραγματοποιήθηκε στην αρχή και στο τέλος κάθε ηλεκτρολυτικής απόθεσης, και η διόρθωσή του στην επιθυμητή τιμή έγινε με την προσθήκη σταγόνων υδατικού διαλύματος αμμωνίας ή θειικού οξέος, ανάλογα με την περίπτωση.
- Επίσης, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της θερμοκρασίας του λουτρού πριν και μετά από κάθε απόθεση, και διορθώθηκε αναλόγως μέσω της κατάλληλης ρύθμισης του θερμοστάτη.
- Τέλος, προκειμένου να διατηρούνται τα σωματίδια σε αιώρηση και να εξασφαλίζεται η ομοιογενής διασπορά τους μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, χρησιμοποιήθηκε μαγνητική ανάδευση στον πυθμένα της κυψέλης, με ταχύτητα περιστροφής 200 rpm, κατά τη διάρκεια του πειράματος και για τουλάχιστον 24 h πριν από την πρώτη απόθεση.



Εικόνα 3. 3. Ορειχάλκινα δοκίμια μετά από: (α) στίλβωση, (β) στίλβωση και λείανση και (γ) καθαρισμό σε σύστημα υπερήχων και μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας με θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό.

3.2. Ηλεκτρολυτικό λουτρό

Στην τρέχουσα έρευνα, όλες οι αποθέσεις (Εικόνα 3.4), πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα λουτρό τύπου Watt's, καθώς αυτός ο τύπος λουτρού αποτελεί τη βάση για τα περισσότερα βιομηχανικά λουτρά ηλεκτρολυτικής νικελώσεως. Τα κύρια συστατικά του λουτρού παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1:

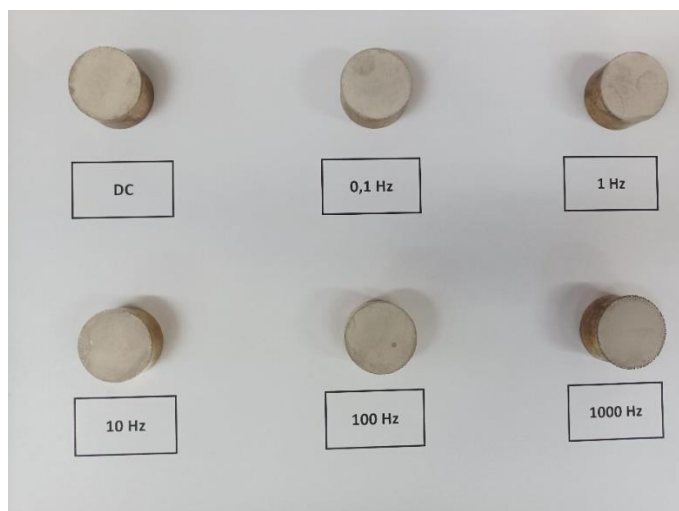
Πίνακας 3. 1. Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού τύπου Watt's.

| Σύσταση ηλεκτρολύτη | | |
|---|---------|--------|
| NiSO₄·6H₂O | 330 g/L | 1.18 M |
| NiCl₂·6H₂O | 35 g/L | 0.15 M |
| H₃BO₃ | 40 g/L | 0.65 M |

Η επίδραση κάθε συστατικού του λουτρού Watt's έχει διερευνηθεί εκτενώς από πολλούς ερευνητές, και έχει διαπιστωθεί το εξής:

- Το ένυδρο θεικό νικέλιο (**NiSO₄·6H₂O**) έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά, λόγω της σημαντικής διαλυτότητάς του [1].
- Το ένυδρο χλωριούχο νικέλιο (**NiCl₂·6H₂O**) εξασφαλίζει την αποπαθητικοποίηση της ανόδου λόγω της παρουσίας ιόντων χλωρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό [2].
- Το βορικό οξύ (**H₃BO₃**) έχει δύο σημαντικούς ρόλους στο ηλεκτρολυτικό λουτρό Watt's. Πρώτον, διατηρεί το pH στα επιθυμητά επίπεδα και, δεύτερον, λειτουργεί ως καταλύτης. Η παρουσία του μειώνει την υπέρταση του υδρογόνου κατά την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου. Αυτή η επίδραση μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των ιόντων του νικελίου και του βορικού οξέος, επιτρέποντας στο νικέλιο να αποτίθεται εύκολα σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος [3-4]. Επιπλέον, έχει διαπιστωθεί ότι η παρουσία του βορικού οξέος αυξάνει τον ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης του αποθέματος [5].

Στην παρακάτω φωτογραφία (Εικόνα 3.4) αναπαρίστανται απλές επικαλύψεις νικελίου που παρασκευάστηκαν σε αυτή τη διπλωματική εργασία για λόγους σύγκρισης με τις σύνθετες επικαλύψεις, τόσο σε συνθήκες συνεχούς όσο και σε συνθήκες παλμικού ρεύματος.

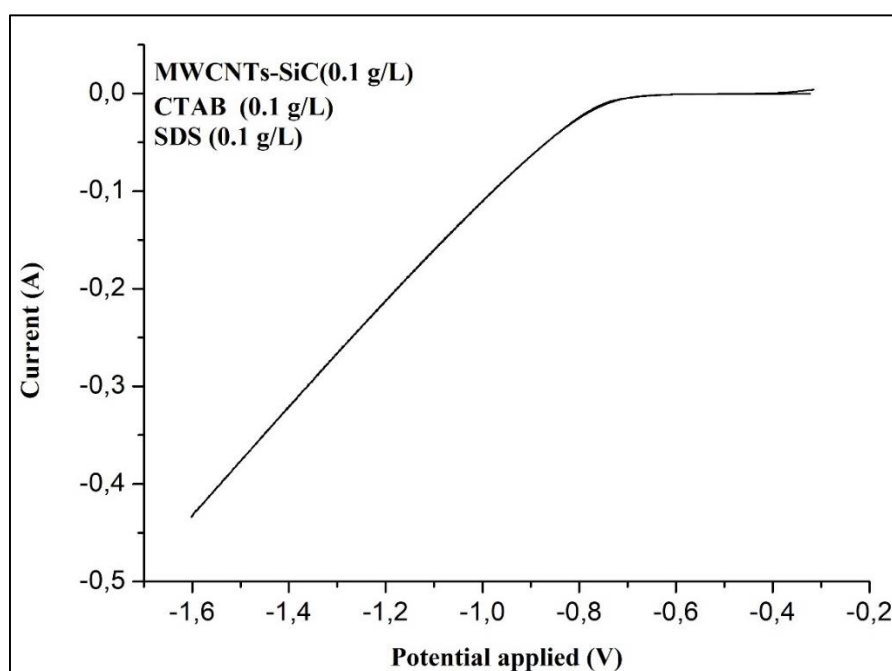


Εικόνα 3. 4. Φωτογραφίες επικαλύψεων καθαρού Ni σε λουτρό Watt's σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος.

3.3. Συνθήκες πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Για να εξεταστούν οι βέλτιστες συνθήκες απόθεσης Ni-MWCNTs/SiC, πραγματοποιήθηκε μια διαδικασία βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης, αρχίζοντας από το δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος και φτάνοντας στο δυναμικό περίπου -1.5 V (καθοδική σάρωση). Οι μετρήσεις αυτές διενεργήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη Autolab PGSTAT 302N. Πριν από κάθε δοκιμή, στο ορειχάλκινο υπόστρωμα εφαρμόστηκε ένα λεπτό φιλμ απόθεσης μέσω συνεχούς εφαρμογής ρεύματος και δυναμικού -1.26 V έναντι του SCE για 300 sec, με σκοπό να δημιουργηθεί επαρκής απόθεση από κάθε διάλυμα και να μην επηρεαστούν οι μετέπειτα μετρήσεις από το υπόστρωμα.

Στην Εικόνα 3.5 παρουσιάζεται η διαδικασία καθοδικής σάρωσης με ρυθμό σάρωσης 0.01 V/s, χρησιμοποιώντας λουτρό Watt's, με προσθήκη υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-SiC σε συγκέντρωση 0.1 g/L και με προσθήκη SDS και CTAB σε συγκέντρωση 0.2 g/L, και με γωνιακή ταχύτητα καθόδου 400 rpm. Όπως φαίνεται, μπορεί να εφαρμοστεί δυναμικό χαμηλότερο των -0.8 V για την αναγωγή των ιόντων νικελίου. Έτσι, στην τρέχουσα έρευνα, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί τάση -1.26 V έναντι του SCE.



Εικόνα 3. 5. Καθοδική σάρωση σε λουτρό Watt's με προσθήκη υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-SiC σε συγκέντρωση 0.1 g/L και με προσθήκη SDS και CTAB σε συγκέντρωση 0.2 g/L.

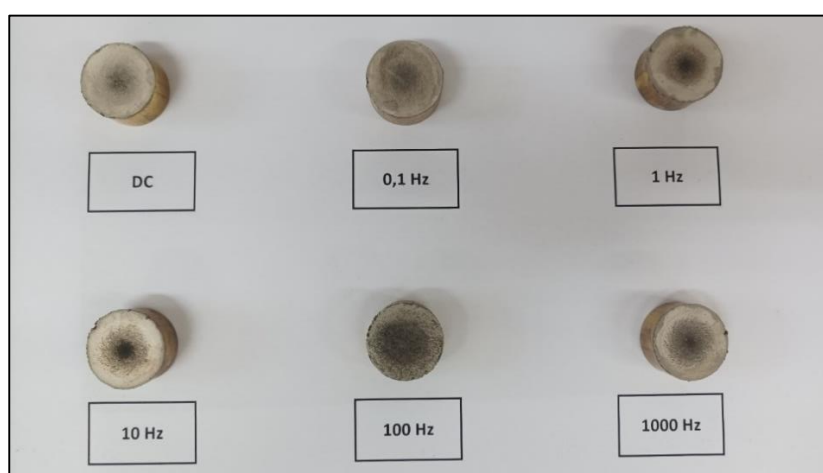
Σε αυτή την ερευνητική εργασία, παρασκευάστηκαν σύνθετες επικαλύψεις με τη σύνθεση Ni-MWCNTs/ μ -SiC, χρησιμοποιώντας τόσο συνεχές (DC), όσο και παλμικό ρεύμα (PC), σταθερής έντασης. Επιπλέον, προκειμένου να διεξαχθούν συγκρίσεις, παρασκευάστηκαν αποθέματα από καθαρό νικέλιο υπό τις ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Οι λεπτομέρειες των

συνθηκών ηλεκτρόλυσης και οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων προσθέτων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2 για σκοπούς σύγκρισης.

Πίνακας 3. 2. Συνθήκες πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.

| Συγκέντρωση ενισχυτικών σωματιδίων | |
|--|---|
| MWCNTs/μ-SiC | 0,1 g/L |
| SDS | 0,2 g/L |
| CTab | 0,2 g/L |
| Συνθήκες ηλεκτρόλυσης | |
| pH | 3.5 |
| Θερμοκρασία | 51± 1°C |
| Υπόστρωμα | Ορειχάλκινοι κύλινδροι διαμέτρου 25mm |
| Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω) | 200-400 rpm |
| Ταχύτητα μαγνητικής ανάδευσης (ω) | 200 rpm |
| Πυκνότητα ρεύματος (J_p) | 5 A/dm ² |
| Τύπος ρεύματος | Συνεχές (DC), Παλμικό σταθερής φοράς (PC) |
| Συχνότητα παλμών (ν) | 0.1, 1, 10, 100, 1000 Hz |
| Duty cycle (d.c =Ton/(Ton+Toff)) | 50% |
| $T_{on}= T_{off}$ | 5000, 500, 50, 5, 0.5 ms |

Για την ρύθμιση του pH, χρησιμοποιήθηκαν σταγόνες από διαλύματα 2M αμμωνίας (NH₃) και 2 M θεικού οξέος (H₂SO₄), ανάλογα με την περίπτωση. Σε περιπτώσεις όπου επιβλήθηκε συνεχές ρεύμα, η πυκνότητα του ρεύματος διατηρήθηκε σταθερή στα **5 A/dm²**. Σε περιπτώσεις επιβολής παλμικού ρεύματος σταθερής έντασης, ο κύκλος φόρτισης-εκφόρτισης διατηρήθηκε σταθερός στο 50 %, και διερευνήθηκε η επίδραση της επιβολής διάφορων συχνοτήτων ($\nu= 0.1, 1, 10, 100$ και 1000 Hz) τόσο στη δομή και τη μορφολογία, όσο και στο ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα του νικελίου στις σύνθετες επικαλύψεις (Εικόνα 3.6).



Εικόνα 3. 6. Φωτογραφίες από επικαλύψεις Ni-MWCNTs/SiC με την ταυτόχρονη παρουσία SDS και CTAB.

Δοκιμή έγινε και για τη χρήση του επιφανειοδραστικού CTAB χωρίς την προσθήκη SDS σε λουτρό καθαρού Watt's, αλλά και με Ni-MWCNTs/SiC (Πίνακας 3.3).

Πίνακας 3. 3. Συνθήκες πόλωσης της κυψελίδας χωρίς την χρήση SDS.

| Συγκέντρωση ενισχυτικών σωματιδίων | |
|--------------------------------------|---|
| MWCNTs/μ-SiC | 0,1 g/L |
| Ctab | 0,2 g/L |
| Συνθήκες ηλεκτρόλυσης | |
| pH | 3.5 |
| Θερμοκρασία | 51± 1°C |
| Υπόστρωμα | Ορειχάλκινοι κύλινδροι διαμέτρου 25mm |
| Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (ω) | 400 rpm |
| Ταχύτητα μαγνητικής ανάδευσης (ω) | 200 rpm |
| Πυκνότητα ρεύματος (J _p) | 5 A/dm ² |
| Τύπος ρεύματος | Συνεχές (DC), Παλμικό σταθερής φοράς (PC) |
| Duty cycle (d.c =Ton/(Ton+Toff)) | 50% |

Τα αποτελέσματα όπως φαίνονται και στην Εικόνα 3.7 ήταν αναμενόμενα και επιβεβαίωσαν την βιβλιογραφία, καθώς η χρήση του κατιονικού CTAB δρούσε ανταγωνιστικά με το σύνθετο Ni-MWCNTs/SiC, οπότε έκανε την επικάλυψη να σπάσει και σε κάποιες περιπτώσεις να αποκοπεί και τελείως από το υπόστρωμα ορειχάλκου. Αυτό υποδηλώνει τις πολύ ισχυρές διατμητικές τάσεις που εμφανίζονταν στην επικάλυψη με αποτέλεσμα να οδηγούν στην κακή πρόσφυση με το υπόστρωμα.



Εικόνα 3. 7. Φωτογραφίες δειγμάτων παρουσία CTAB και απουσία SDS.

3.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού επικαλύψεων

Οι ερευνητικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση της δομής, της σύστασης και των ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων περιλαμβάνουν τα εξής:

- Για την ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων και του μεγέθους των κρυσταλλιτών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD).
- Η εξέταση της μορφολογίας της επιφάνειας πραγματοποιήθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Η ποσοστιαία ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων TiO_2 στη μεταλλική μήτρα εξετάστηκε με τη μέθοδο της ενέργειας περιορισμένης διαχείρισης (EDS), ενώ η ομοιομορφία της κατανομής των σωματιδίων αξιολογήθηκε με τη συνδυασμένη χρήση της τεχνικής EDS.
- Ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου Vickers, χρησιμοποιώντας μικροσκληρόμετρο που είχε προσαρμοστεί σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.
- Η μελέτη της συμπεριφοράς των αποθεμάτων σε συνθήκες τριβής ολίσθησης, χωρίς τη χρήση λιπαντικού, καθώς και ο καθορισμός του μέσου συντελεστή τριβής ολίσθησης, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός συστήματος τριβόμετρου τύπου «μπάλας επάνω σε δίσκο».

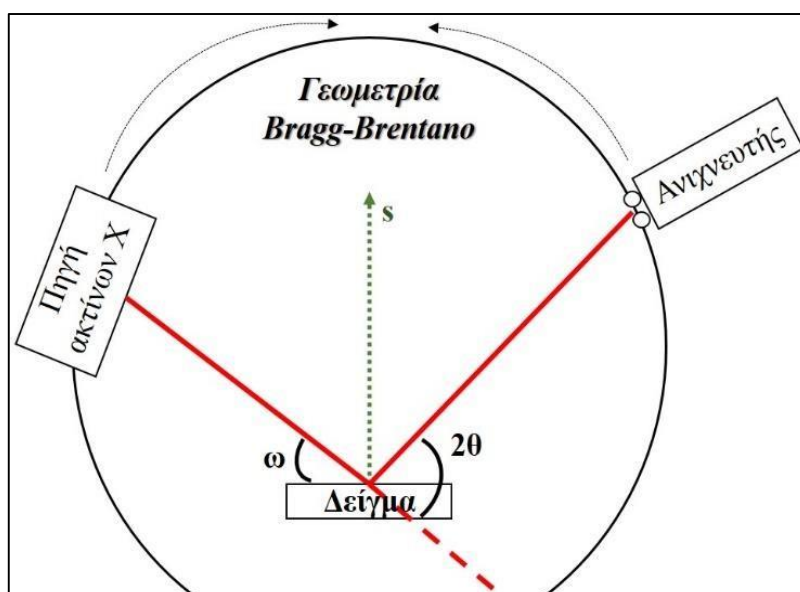
3.4.1. Περίθλαση Ακτίνων X

Η μελέτη για τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού αλλά και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου σε απλά και σύνθετα αποθέματα πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD). Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων X της εταιρίας Bruker μοντέλο D8 Advance.

Μια κρυσταλλική ουσία, χάρη στην περιοδικότητα των ατόμων της, εκπέμπει δευτερογενή ακτινοβολία X σε συγκεκριμένες διευθύνσεις, περιθλά δηλαδή τις ακτίνες X, οι οποίες καθορίζονται από τη συνθήκη του Bragg. Αντίθετα, μια άμορφη ουσία διαχέει ή σκεδάζει τις ακτίνες X ομοιόμορφα στον χώρο.

Στη διάταξη αυτή (Εικόνα 3.8), μια αποκλίνουσα δέσμη ακτίνων X, αφού υποστεί τους κατάλληλους περιορισμούς με διαφράγματα, προσπίπτει στο δείγμα, περιθλάται (ανακλάται), καθίσταται συγκλίνουσα και τέλος, κατευθύνεται στον ανιχνευτή (detector), όπου περισυλλέγεται. Αν η γωνία προσπτώσεως της δέσμης επί του δείγματος είναι θ , τότε η γωνία προσπίπτουσας με την ανακλώμενη δέσμη είναι πάντα 2θ . Κινείται δε η πηγή παραγωγής ακτίνων X καθώς και ο ανιχνευτής. Χρησιμοποιήθηκε άνοδος Cu δίνοντας μονοχρωματική ακτινοβολία K_α $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$ με συνθήκες λειτουργίας 40 kV και 40 mA. Τα

περιθλασιογραφήματα (ή ακτινογραφήματα) των ακτίνων-X καταγράφηκαν στην περιοχή 2θ από 10 ως 135° , με βήμα σάρωσης $0.1^\circ/s$ και χρόνο μέτρησης $1s$ ανά βήμα.



Εικόνα 3. 8. Διάταξη XRD που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη.

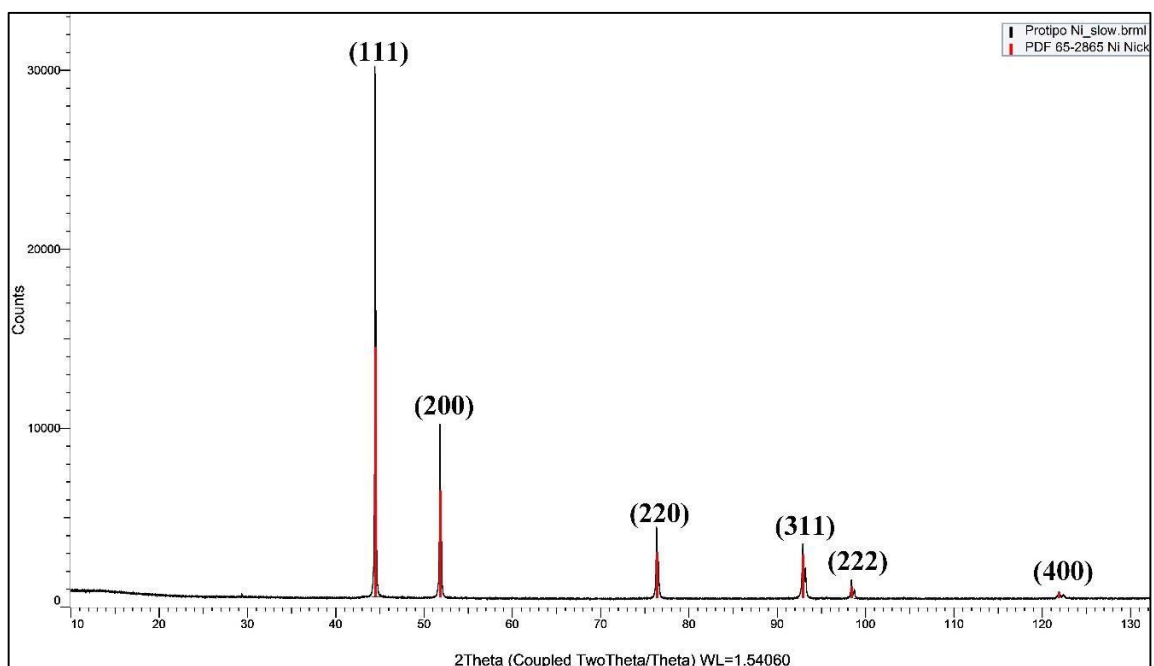
Συνοπτικά:

- Η γωνία πρόσπτωσης, ω , ορίζεται η γωνία μεταξύ της πηγής ακτίνων X και του δείγματος.
- Η γωνία περίθλασης, 2θ , ορίζεται μεταξύ της δέσμης προσπίπτοντος και του ανιχνευτή.
- Η γωνία πρόσπτωσης ω είναι πάντα το μισό της γωνίας του ανιχνευτή 2θ .
- Στη γεωμετρία Bragg-Brentano, το διάνυσμα περίθλασης (s) είναι πάντοτε κάθετο ως προς την επιφάνεια του δείγματος και διχοτομεί τη γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας και της διάσπαρτης δέσμης.

Από την εξέταση της πρότυπης σκόνης νικελίου, η οποία βρέθηκε τυχαία σε ανορθόδοξο προσανατολισμό, χρησιμοποιώντας την ως δείγμα αναφοράς για τον προσδιορισμό του εκλεκτικού προσανατολισμού και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων νικελίου, προκύπτουν οι πρώτες έξι χαρακτηριστικές κορυφές του νικελίου, όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.9. Έτσι, στον Πίνακα 3.4, παρουσιάζονται οι αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων του νικελίου (d_{hkl}), οι αντίστοιχες γωνίες διάθλασης (θ_{hkl}) καθώς και οι τιμές του λόγου των πειραματικά μετρημένων εντάσεων των γραμμών διάθλασης (I_{hkl}) προς τις θεωρητικές εντάσεις (I^0_{hkl}) των γραμμών στη σκόνη νικελίου.

Πίνακας 3. 4. Πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των πρώτων έξι γραμμών περίθλασης ακτίνων X σκόνης Ni.

| hkl | d_{hkl} (Å) | θ_{hkl} | I^0_{hkl} | I_{hkl}/I^0_{hkl} |
|-----|---------------|----------------|-------------|---------------------|
| 111 | 20.361 | 22.229 | 29065 | 100 |
| 200 | 17.632 | 25.905 | 9644 | 33 |
| 220 | 12.465 | 38.170 | 3974 | 14 |
| 331 | 10.628 | 46.449 | 3014 | 10 |
| 222 | 10.176 | 49.200 | 1033 | 4 |
| 400 | 0.8811 | 60.955 | 323 | 1 |



Εικόνα 3. 9. Πρότυπο διάγραμμα αναφοράς DS σκόνης Ni με απόλυτα τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών.

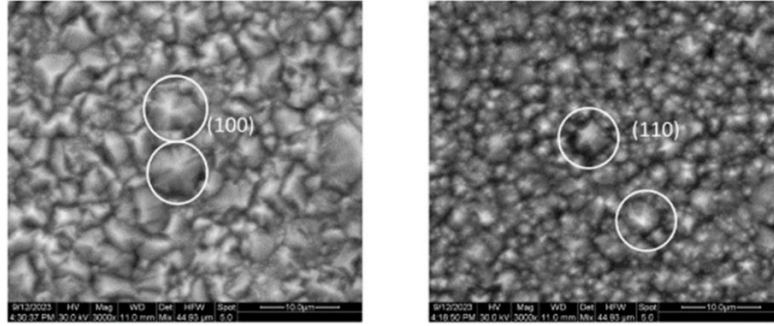
Με την τεχνική του "σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού (*relative texture coefficient-RTC_(hkl)*), προσδιορίζεται ο κυρίαρχος κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός ενός δείγματος, μετά από την ακτινοκρυσταλλογραφική ανάλυση και την επεξεργασία των διαγραμμάτων διάθλασης των ακτίνων X [7]. Το περιθλασίμετρο ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε επέτρεψε την διερεύνηση του φάσματος των δειγμάτων νικελίου μέχρι την αναγνώριση της κορυφής περίθλασης (311). Συνεπώς, οι αντιληπτές κορυφές περιλαμβάνουν τις ακόλουθες τέσσερις: (111), (200), (220), (311), ενώ οι (222) και (400) αποτελούν πολλαπλάσιες των δύο εξ αυτών.

Ειδικότερα, για τους τέσσερις πειραματικά παρατηρούμενους εκλεκτικούς προσανατολισμούς των αποθεμάτων νικελίου, διαπιστώθηκαν τα ακόλουθα:

- Ο [100] προσανατολισμός θεωρείται ως ο πλέον «ελεύθερος τρόπος» κρυσταλλικής ανάπτυξης, καθώς η επικράτησή του δεν συνδέεται με την επικράτηση κάποιου παρεμποδιστικού χημικού είδους. Στην πραγματικότητα, είναι αδύνατον η κρυσταλλική ανάπτυξη να είναι εντελώς ελεύθερη. Όμως, έχει διαπιστωθεί ότι, ο προσανατολισμός αυτός παρεμποδίζεται, σε μικρότερη κλίμακα σε σύγκριση με τους υπόλοιπους προσανατολισμούς, από τα χημικά είδη που συνδέονται με την έκλυση και την συναπόθεση του υδρογόνου, καθώς και με την παρουσία προσροφημένων (NiOH)_{ads}. Τα ηλεκτρολυτικά αποθέματα, τα οποία είναι προσανατολισμένα κατά τον [100], χαρακτηρίζονται από μέτριες μηχανικές ιδιότητες, υψηλή ολκιμότητα, περιορισμένες εσωτερικές τάσεις, χαμηλές τιμές μικροσκληρότητας και συνήθως η απόδοση του ρεύματος απόθεσης για τα λουτρά τύπου Watt's, είναι υψηλή. Τα αποθέματα [100] αποτελούνται από μακριές ίνες, με διάμετρο που, σε συνθήκες σταθερής ανάπτυξης, αυξάνει με την αύξηση του πάχους του αποθέματος, με γρήγορο ρυθμό στην αρχή και έπειτα πιο αργά.
- Ο [211] εμφανίζεται παρουσία ιόντων χλωρίου, σε περιοχές λιγότερο όξινης και αποδόθηκε στον σχηματισμό υδροξειδίου του νικελίου (Ni(OH)₂) κολλοειδούς διασποράς στην περιοχή του καθολύτη, στην προσρόφηση υδρογόνου και οξυγόνου και στην ανάπτυξη μεγάλων εσωτερικών τάσεων. Ο προσανατολισμός [211] δεν εμφανίζεται σε αποθέματα τα οποία παρασκευάζονται από ηλεκτρολυτικά λουτρά καθαρού θεικού νικελίου. Η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας αποθεμάτων προσανατολισμένων κατά τον άξονα [211] με τη χρήση των τεχνικών SEM έδειξε ότι κάθε κρυσταλλίτης [211] έχει σχήμα επιμήκους κρυστάλλου με οριζόντιες διαστάσεις της τάξεως του 1 μm. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι οι κρυσταλλίτες εμφανίζουν δυαδική συμμετρία, λόγω της παρουσίας κάθετων επιπέδων διδυμίας του τύπου (111), τα οποία αναπτύσσονται παράλληλα προς τη διεύθυνση ανάπτυξης του αποθέματος. Μετά την αποκατάσταση του προσανατολισμού, επεμβαίνει το φαινόμενο της γεωμετρικής επιλογής, το οποίο επιβάλλει κατά κύριο λόγο την ανάπτυξη κατακόρυφων κρυσταλλιτών.
- Ο [210] εμφανίζεται σε διαλύματα με ισχυρό όξινο pH<3.5 και υψηλές ταχύτητες κρυσταλλικής ανάπτυξης και αποδόθηκε στην εκλεκτική παρεμπόδιση της ηλεκτροκρυστάλλωσης του νικελίου από την παρουσία μοριακού υδρογόνου. Η εσωτερική δομή των κρυσταλλιτών του τύπου αυτού χαρακτηρίζεται ως αρκετά ιδιόμορφη. Κατά την εξέταση λεπτών κάθετων ελασμάτων με κρυσταλλίτες προσανατολισμένους κατά τον άξονα [210] με την τεχνική TEM, διαπιστώθηκε η ύπαρξη πολλών αταξιών δομής (ολισθήσεις και επίπεδα διδυμίας). Οι δίδυμοι κρύσταλλοι εμφανίζονται συχνά με πενταγωνική ψευδοσυμμετρία, λόγω του ότι

συνδέονται με κοινό άξονα [110], ελαφρά κεκλιμένο σε σχέση με τον οριζόντιο και βαθμιαία μετατοπισμένο. Έτσι, δημιουργούνται κάθετες στήλες αποτελούμενες από τετράεδρα εδροκεντρωμένης κυβικής δομής, όπου το καθένα από αυτά βρίσκεται σε θέση συμμετρικής διδυμίας με τα γειτονικά του. Από τα τέσσερα επίπεδα διδυμίας που σχηματίζονται, τα δύο μετατρέπουν τον άξονα [210] σε άξονα προσανατολισμού πάλι του ίδιου τύπου, ενώ τα άλλα δύο τον μετατρέπουν σε άξονα [542]. Έτσι, δημιουργείται μια ιδιαίτερη συμπαγής στήλη λόγω των διδυμιών, οι οποίες διατηρούν μια κοινή διεύθυνση [210] κάθετη προς το επίπεδο απόθεσης, ενώ η ελικοειδής δομή της αποδίδεται στην επιλογή της κρυσταλλικής ανάπτυξης μεταξύ των δύο πιθανών τύπων διδυμίας. Δηλαδή, ο τρόπος σχηματισμού των στηλών αυτών αποδίδεται στην αλληλουχία δίδυμων κανονικών τετραέδρων σε χαρακτηριστική ελικοειδή διαμόρφωση.

- Ο [110] εμφανίζεται με διαφορές στη δομή των κρυσταλλιτών, σε χαμηλές, και υψηλές καθοδικές υπερτάσεις. Για χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, η θεωρία αυτή όρισε τον προσανατολισμό [110] ως [110]A και απέδωσε την επικράτησή του στην εκλεκτική προσρόφηση του ατομικού υδρογόνου (H_{ads}). Στις συνθήκες αυτές, οι ταχύτητες κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι πολύ μικρές και η απόδοση του ρεύματος απόθεσης εξαιρετικά περιορισμένη. Αντίθετα, για υψηλές πυκνότητες ρεύματος, η θεωρία αυτή όρισε τον προσανατολισμό [110] ως [110]B και απέδωσε την επικράτησή του στην εκλεκτική προσρόφηση του υδροξειδίου του νικελίου και του μοριακού υδρογόνου. Ο διαχωρισμός αυτός των αποθεμάτων έγινε αντιληπτός κατά την παρατήρηση των αποθεμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, όπου και διαπιστώθηκαν οι βασικές δομικές διαφορές μεταξύ των δύο αυτών τρόπων ανάπτυξης. Από παρατηρήσεις μέσω της τεχνικής TEM διαπιστώθηκε ότι, κατά την ανάπτυξη αποθεμάτων με προσανατολισμό κατά τον άξονα [110]A, οι κρυσταλλίτες αναπτύσσονται με τη μορφή ινών, οι οποίες παρουσιάζουν κάθετα επίπεδα διδυμίας, ελαφρά κεκλιμένων σε σχέση με την κατακόρυφη διεύθυνση ανάπτυξης του αποθέματος. Η παρουσία των κάθετων επιπέδων διδυμίας δημιουργεί οργανωμένες συστοιχίες κρυσταλλιτών, οι οποίες εμφανίζουν πενταγωνική ψευδοσυμμετρία (Εικόνα 3.10), επειδή ο κάθε κρυσταλλίτης αποτελείται από πέντε κρυστάλλους, ο καθένας από τους οποίους είναι σε θέση διδυμίας ως προς τους γειτονικούς του. Η συνεχής ανάπτυξη των πέντε αυτών κρυστάλλων του αποθέματος, προσδίδει στις ίνες [110] τη μορφή πενταγωνικών πρισμάτων [1].



Εικόνα 3. 10. Μικροφωτογραφίες SEM, όπου διακρίνεται ο προσανατολισμός των κρυστάλλων καθαρού νικελίου κατά άξονα [100] και [110] (δεδομένα αυτής της διπλωματικής εργασίας).

Επομένως, ο σχετικός συντελεστής εκλεκτικού προσανατολισμού, $RTC_{(hkl)}$, για τα αποθέματα Ni, ορίζεται ως ο λόγος (Εξίσωση 3.2):

$$RTC(hkl) = \frac{\frac{I_{\pi(hkl)}}{I_{\theta(hkl)}}}{\sum_{i=1}^4 \frac{I_{\pi(hkl)}}{I_{\theta(hkl)}}} \times 100\% \quad (3.2)$$

όπου:

- $I_{\pi(hkl)}$: οι πειραματικά προσδιοριζόμενες εντάσεις των γραμμών περίθλασης των προσανατολισμένων δειγμάτων Ni, και
- $I_{\theta(hkl)}$: οι εντάσεις των αντίστοιχων γραμμών περίθλασης ενός τυχαία προσανατολισμένου πρότυπου δοκιμίου σκόνης Ni, που μετράται στις ίδιες συνθήκες, και $1 < i < 4$, όπου i οι ανιχνεύσιμες κορυφές του Ni με τη χρήση αντικαθόδου Cu.

Για την εκτίμηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των παραγόμενων αποθεμάτων, χρησιμοποιήθηκε η σχέση Sherrer [8] (Εξίσωση 3.3):

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad (3.3)$$

όπου:

- D: το μέσο μέγεθος των κόκκων (Å),
- B: το εύρος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της (FWHM),
- θ : η γωνία του Bragg, και
- λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X (nm)

3.4.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy –SEM)

Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος, με το μόνο απαραίτητο κριτήριο να είναι η αγωγιμότητα του υλικού. Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της εταιρίας FEI, μοντέλο FEI QUANTA 200, με ενσωματωμένη συσκευή μικροανάλυσης EDS. Η ανάλυση EDX (ή EDS ή EDXA) είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ενός δείγματος. Παρόλο που δεν είναι σε θέση να ανιχνεύσει στοιχεία με χαμηλό ατομικό αριθμό ($Z \leq 8$), η μέθοδος παρουσιάζει υψηλή ακρίβεια, με σφάλματα που κυμαίνονται στο εύρος του $\pm 1-3\%$ [4-5,9].

3.4.3. Φασματοσκοπία micro-Raman

Με τη χρήση της μεθόδου φασματοσκοπίας Raman, πραγματοποιήθηκε η ανάλυση των ενισχυτικών σωματιδίων, των επιφανειών. Επιπλέον, εξετάστηκε το ίχνος φθοράς που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια των δειγμάτων, μετά από προηγούμενες δοκιμές τριβής ξηρής ολίσθησης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (RT), χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο Renishaw inVia Reflex, και ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε ένας λέιζερ στερεάς κατάστασης με μήκος κύματος $\lambda=532$ nm. Η δέσμη λέιζερ εστιάστηκε στα δείγματα με τη χρήση ενός φακού μεγέθυνσης μικρής απόστασης ($\times 50$) και χαμηλή ισχύ διέγερσης, εξασφαλίζοντας έτσι τη χαμηλή θέρμανση των δειγμάτων.

3.4.4. Μικροσκληρότητα

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

Ειδικότερα, η τεχνική δημιουργίας αποτυπώματος με τη διείδυση ενός «εισαγωγέα» καθορισμένου γεωμετρικού σχήματος, επιφέρει μόνιμη παραμόρφωση της μεταλλικής επιφάνειας. Στην περίπτωση που το γεωμετρικό σχήμα του «εισαγωγέα» είναι σφαιρικό, τότε πρόκειται για τον προσδιορισμό της σκληρότητας με τη μέθοδο Brinell, ενώ αν είναι κωνικό τότε η μέθοδος ονομάζεται Rockwell. Επίσης, όταν το γεωμετρικό σχήμα του «εισαγωγέα» είναι πυραμιδικό με τετραγωνική βάση ή πυραμιδικό με ρομβική βάση, οι μέθοδοι αναφέρονται ως Vickers ή Knoop αντίστοιχα [10].

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας των αποθεμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Vickers, η οποία στηρίζεται στη δημιουργία τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του δείγματος με τη βοήθεια ενός «εισαγωγέα» από διαμάντι, σχήματος πυραμίδας και γωνίας κορυφής $\alpha=136^\circ$, ενώ χρησιμοποιήθηκε αυτόματο ηλεκτρονικό μικροσκληρόμετρο Knoop/Vickers Tester της εταιρείας Wilson Instruments, μοντέλο 402 MVD (Εικόνα 3.11). Με τη μέθοδο Vickers, ο εισαγωγέας διεισδύει σε βάθος σχεδόν διπλάσιο από αυτό της Knoop, με αποτέλεσμα η μέτρηση να μην εξαρτάται από την επιφανειακή μορφολογία του δείγματος αλλά δεν ενδείκνυται για μετρήσεις λεπτών μεταλλικών υμενίων.

Ο προσδιορισμός του βάθους διείσδυσης του «εισαγωγέα» πραγματοποιείται με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. Συνήθως αναφέρεται ως μικροσκληρότητα όταν η δύναμη που εξασκείται είναι στην περιοχή 10-1000 gf (1 gf=0.00980665 N, 1N=0.101971621298 kp) κατά ASTM E384 και μακροσκληρότητα σε δύναμη πάνω από 1000 gf κατά ASTM E92. Έπειτα, επιλέγεται η πίεση F του διαμαντιού που θα εξασκηθεί στην προς μέτρηση επιφάνεια, ενώ το εμβαδόν της επιφάνειας M (mm^2) του αποτυπώματος υπολογίζεται γεωμετρικά και δίνεται από τον τύπο (Εξίσωση 3.4):

$$M = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (3.4)$$

όπου :

- d : η διαγώνιος του τετραγωνικού αποτυπώματος (mm), και
- α : η γωνία που σχηματίζουν οι διαγώνιοι.

Έτσι, ο γενικός τύπος σκληρότητας κατά Vickers (HV) εκφράζεται ως εξής (Εξισώσεις 3.5-3.6):

$$\text{Σε MPa ή N/mm}^2: \quad HV = 0.102 \frac{F}{M} = 0.1891 \left(\frac{F}{d^2}\right) \quad (3.5)$$

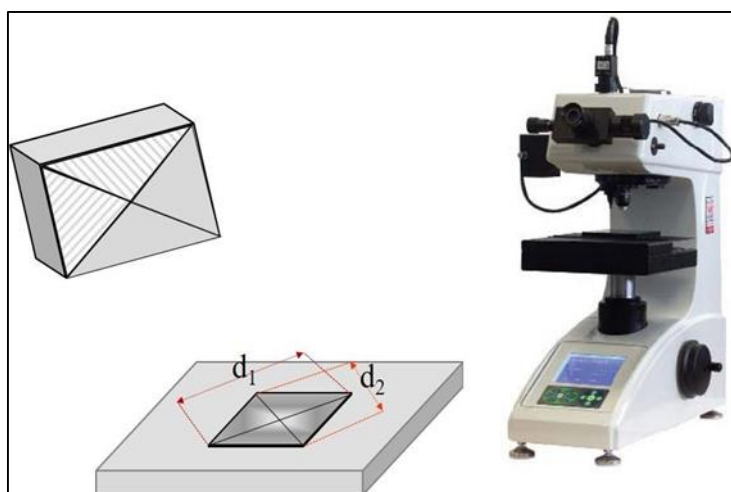
$$\text{Σε kgf ή kp/mm}^2: \quad HV = 0.102 \frac{F}{M} = 0.8544 \left(\frac{F}{d^2}\right) \quad (3.6)$$

Στο μικροσκληρόμετρο αυτό μπορούν να προσδιορισθούν οι εξής μικροσκληρότητες με αντίστοιχη επιλογή πίεσης gf: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 1000, και 2000 (μακροσκληρότητα) δίνοντας αντίστοιχες τιμές HV0.01, HV0.025, HV0.05, HV0.1, HV0.2, HV0.3, HV0.5, HV1 και HV2. Ο χρόνος διείσδυσης του εισαγωγέα μπορεί να επιλεγθεί στην

περιοχή 5-99 sec. Το οπτικό μικροσκόπιο διαθέτει δύο φακούς με δυνατότητα μεγέθυνσης x100 στο φακό παρατήρησης και x400 στο φακό μέτρησης.

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

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



Εικόνα 3. 11. Σχηματική αναπαράσταση του εισαγωγέα Vickers και μικροσκληρόμετρο Knoop/Vickers Tester, 402MVD.

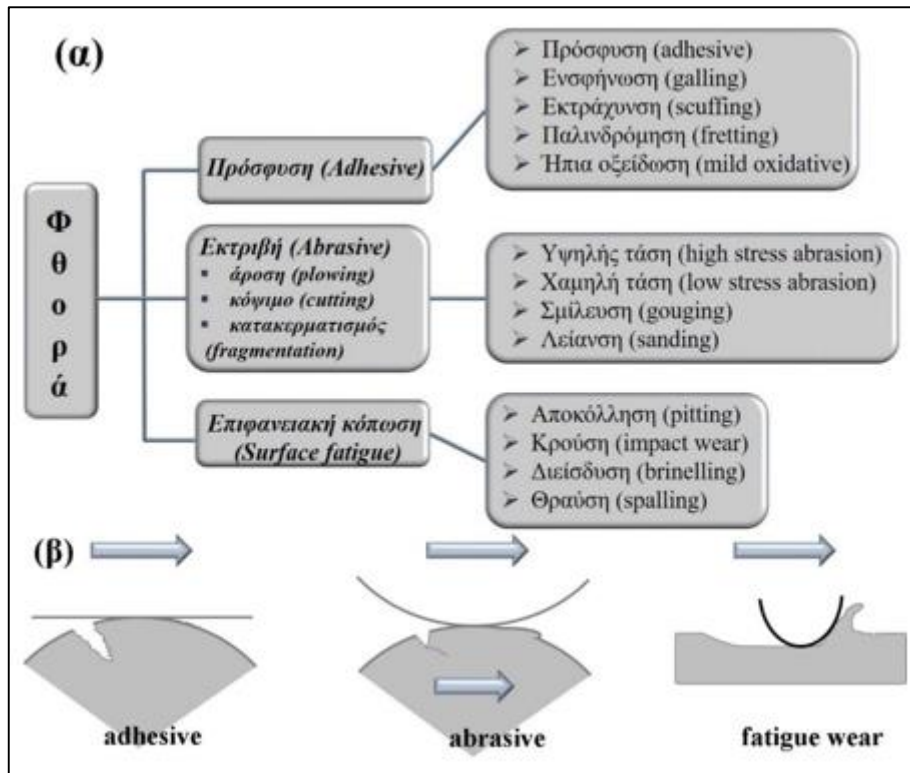
3.4.5. Τριβολογική μελέτη αποθεμάτων

Η τριβή ολίσθησης, γνωστή και ως κινητική τριβή, είναι η δύναμη που αντιστέκεται στην σχετική κίνηση μεταξύ αντικειμένων που βρίσκονται σε κίνηση και εφάπτονται μεταξύ τους. Αυτή η δύναμη δρα αντίθετα προς την κατεύθυνση της κίνησης και η της έντασής της μπορεί να υπολογιστεί με βάση την παρακάτω σχέση (Εξίσωση 3.7):

$$T_{\kappa} = \mu_{\kappa} \times N \quad (3.7)$$

όπου:

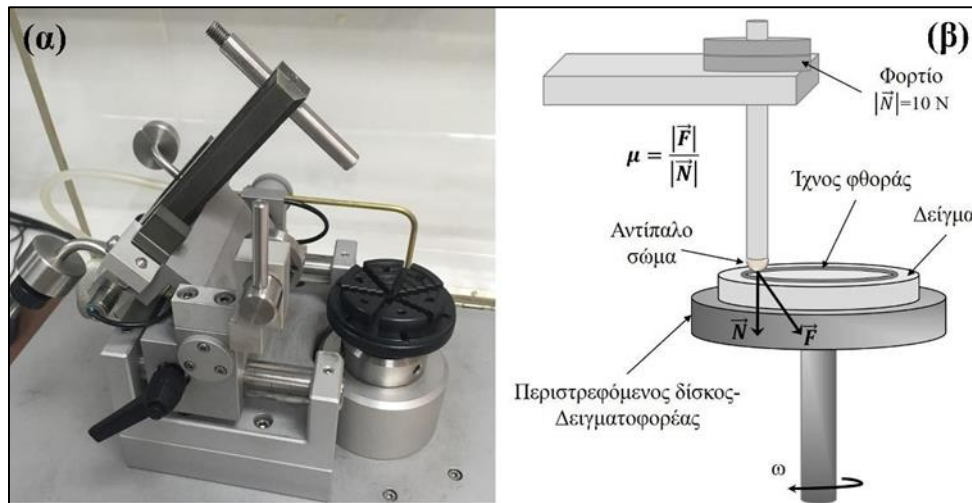
- T_{κ} : η τριβή ολίσθησης, και
- μ_{κ} : ο συντελεστής τριβής ολίσθησης.



Εικόνα 3. 12. (α) Μηχανισμοί φθοράς και (β) Σχηματική αναπαράσταση των βασικών μηχανισμών φθοράς.

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να αναφερθεί ότι η φθορά ορίζεται ως η ζημιά που προκύπτει σε μια στερεή επιφάνεια λόγω σχετικής κίνησης μεταξύ αυτής της επιφάνειας και άλλων επιφανειών ή μεταξύ της επιφάνειας και μιας ή περισσότερων ουσιών που έρχονται σε επαφή μαζί της. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα υλικά φθείρονται ή διαβρώνονται μηχανικά με διάφορους τρόπους, και οι κυριότεροι από αυτούς παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.12. Ωστόσο, δεν πρέπει να θεωρήσουμε ότι οι διάφοροι μηχανισμοί φθοράς λειτουργούν ανεξάρτητα μεταξύ τους. Συχνά, αλληλεπικαλύπτονται και δρουν ταυτόχρονα, δημιουργώντας έτσι, έναν συνδυασμένο μηχανισμό φθοράς που οδηγεί σε μεγαλύτερη φθορά σε σχέση με την φθορά που προκαλείται από κάθε μηχανισμό ξεχωριστά.

Η τριβολογική συμπεριφορά που προκύπτει από την ολίσθηση χωρίς τη χρήση λιπαντικού μέσου, γνωστή ως ξηρή ολίσθηση, εξετάστηκε μέσω της χρήσης ενός τριβομέτρου τύπου "ball-on-disc" που παράγεται από την εταιρεία CSEM (Εικόνα 3.13α). Αυτή η συσκευή επιτρέπει την επιβολή συγκεκριμένου φορτίου (1-10N) και την περιστροφή ενός δίσκου στις ταχύτητες 1-600 rpm. Η συσκευή αποτελείται από μία μπίλια από κορουνδίου (Al_2O_3), στην οποία επιβάλλεται σταθερό φορτίο και η οποία κινείται διαγράφοντας μια κυκλική τροχιά επάνω σε έναν δίσκο (disk). Ο δίσκος περιέχει το δείγμα που εξετάζεται και κινείται με καθορισμένη γραμμική ταχύτητα (Εικόνα 3.13β).



Εικόνα 3. 13. (α) Τριβόμετρο τύπου ball on disk, CSM και (β) Σχηματική αναπαράσταση τριβομέτρου.

Πίνακας 3. 5. Πειραματικές συνθήκες τριβολογικών δοκιμών.

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

Το τριβόμετρο μετράει αυτόματα την απόκλιση του ελαστικού βραχίονα στον οποίο στηρίζεται το αντίπαλο σώμα με ειδικό αισθητήρα, και έτσι, καταγράφεται συνεχώς ο συντελεστής τριβής. Οι πειραματικές συνθήκες διατηρήθηκαν σταθερές για όλα τα υπό εξέταση δοκίμια και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5.

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3^ο)

- [1]. Raub, E.; Muller, K. Fundamentals of Metal Deposition, Elsevier (1967).
- [2]. Kanani, N. Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice, 1st ed. Elsevier (2004), pp. 58-60, 94- 103, 108-123, 142-176.
- [3]. Hoare, J.P. J. Electrochem. Soc, 134 (12) (1987), 31020.
- [4]. Berezina, S.T.; Burnasheva, L.V.; Gilmanov, A.N.; Muzeev, I.K.; Saggeva, R.M. Elektrokhimiya, 10 (1974), 940.
- [5]. Abyaneh, M.Y.; Hashemi-Pour, M. Trans Inst. Met. Finish, 72 (1) (1993), 230.
- [6]. Brimi, M.A.; Luck, J.R. Electrofinishing, Elsevier, NY, (1965), pp. 201-217.
- [7]. Epelboin, I.; Jousselein, M.; Wiart, R.; J. Electroanal. Chem. 119 (1981), 61.
- [8]. Chassaing, F.; Jousselein, M.; Wiart, R. J. Electroanal. Chem. 157 (1983), 75.
- [9]. Kanani, N. Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice, 1st ed. Elsevier, 2004, pp. 294- 345.
- [10]. Herrmann, K. Hardness Testing Principles and Applications, edited by Konrad Herrmann, 2011.

Κεφάλαιο 4^ο:

Μελέτη αποθεμάτων Ni

4.1. Κρυσταλλογραφική μελέτη

Με την επιβολή παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς (Pulse Current-PC), στην περίπτωση των απλών αποθεμάτων νικελίου, διαπιστώθηκε ότι ο αρχικός εκλεκτικός προσανατολισμός [100] του συνεχούς ρεύματος διατηρείται για τις χαμηλές συχνότητες 0.1 και 1 Hz, όμως με την επιβολή μεσαίων τιμών συχνότητων (10 Hz, 100 Hz) επικρατεί ο [211], ενώ για την υψηλή συχνότητα των 1000 Hz, επικρατεί ο [110], όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα της Εικόνας 4.1 (α,β). Συνολικά, προκύπτει η παρακάτω ακολουθία προσανατολισμών του νικελίου με αύξηση της τιμής της επιβαλλόμενης συχνότητας παλμού σε σταθερό κύκλο d.c. για απλά αποθέματα Ni:

$$[100] \rightarrow [211] \rightarrow [110]$$

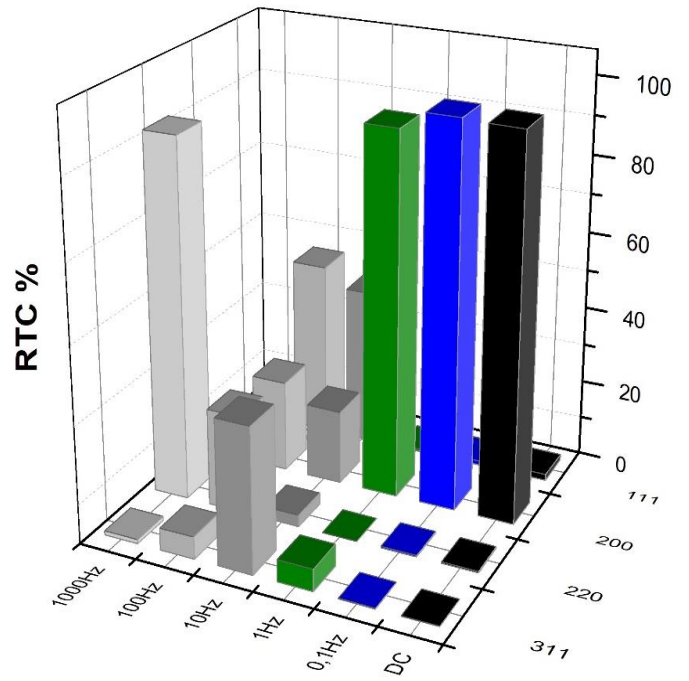
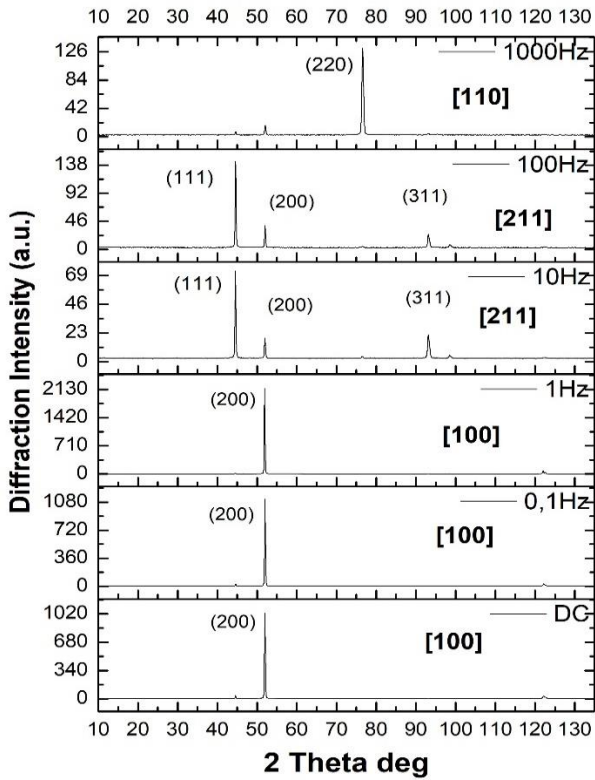
Παρουσία πρόσθετου CTAB, αλλά και SDS στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και με ταυτόχρονη επιβολή παλμικού ρεύματος χαμηλής συχνότητας ($\nu=0.1, 1$ Hz), επικρατεί ο [100] εκλεκτικός προσανατολισμός για τα σύνθετα αποθέματα Ni-MWCNTs/SiC (Εικόνα 4.2α), ακριβώς όπως και στην περίπτωση απουσίας του πρόσθετου CTAB (Εικόνα 4.3α). Επιβάλλοντας μεγαλύτερες τιμές συχνότητων ($\nu=100, 1000$ Hz), επικρατεί και στις δύο περιπτώσεις παρουσίας και απουσίας του προσθέτου CTAB ένας τυχαίος προσανατολισμός, ο οποίος επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού $RTC_{(hkl)}$ (Εικόνες 4.2β–4.3β). Η διαφορά, η οποία εντοπίζεται απουσία του προσθέτου CTAB είναι η διατήρηση του προσανατολισμού [100] στις συχνότητες 1 και 10 Hz, κάτι το οποίο μπορεί και να φανεί από τα διαγράμματα των Εικόνων 4.2β–4.3β. Επίσης, η παρουσία μόνο του SDS δίνει καλύτερη ποιότητα τυχαίου προσανατολισμού (βλέπε Εικόνα 4.2β) σε σύγκριση με την παρουσία και των 2 επιφανειοδραστικών ουσιών CTAB και SDS (βλέπε Εικόνα 4.3β), γεγονός που απεικονίζεται και από την υψηλότερη ένταση των κορυφών περίθλασης (βλέπε Εικόνα 4.2 α και 4.3 α).

Επομένως, η παρουσία των 2 προσθέτων και υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-SiC στο ηλεκτρολυτικό λουτρό με την ταυτόχρονη επιβολή παλμικού ρεύματος μεσαίων και υψηλών τιμών συχνότητας, παρεμποδίζουν σε τέτοιο βαθμό την κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου που τελικά επικρατεί ένας τυχαίος προσανατολισμός, του οποίου η επικράτηση καθυστερείται με τη χρήση του προσθέτου CTAB, οπότε και τελικά ισχύει (Πίνακας 4.1):

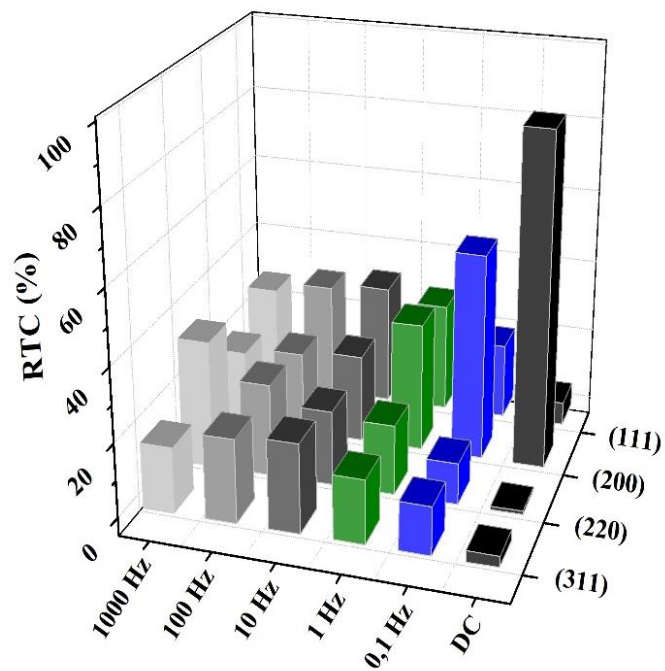
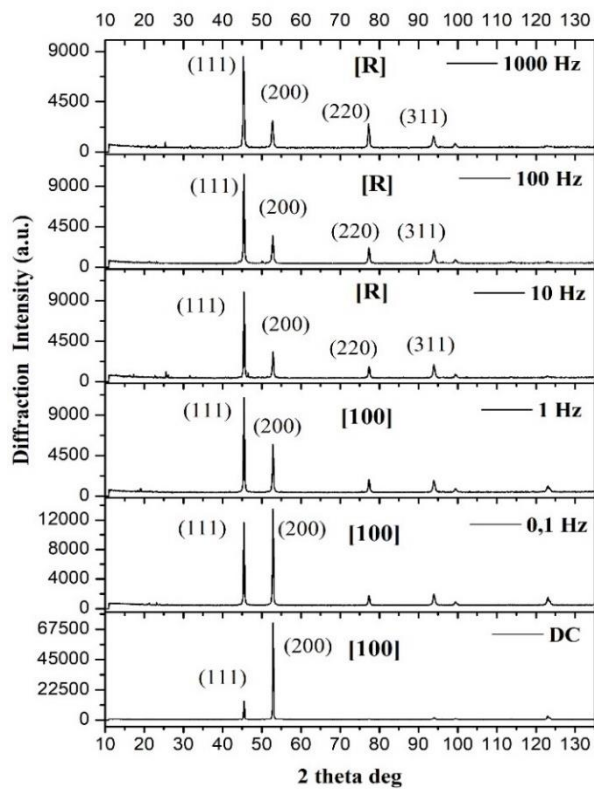
$$[100] \rightarrow [\text{RANDOM}]$$

Πίνακας 4. 1. RTC (%) της κορυφής (200) παρουσία και απουσία του προσθέτου CTAB.

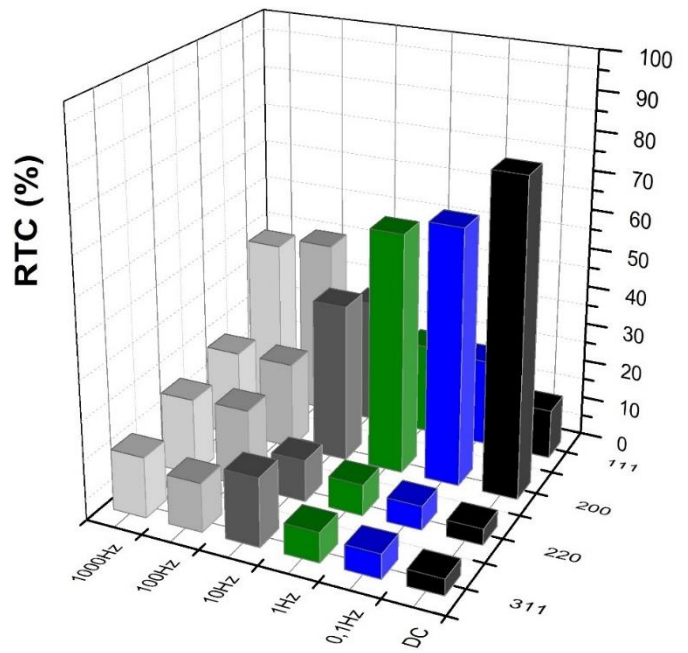
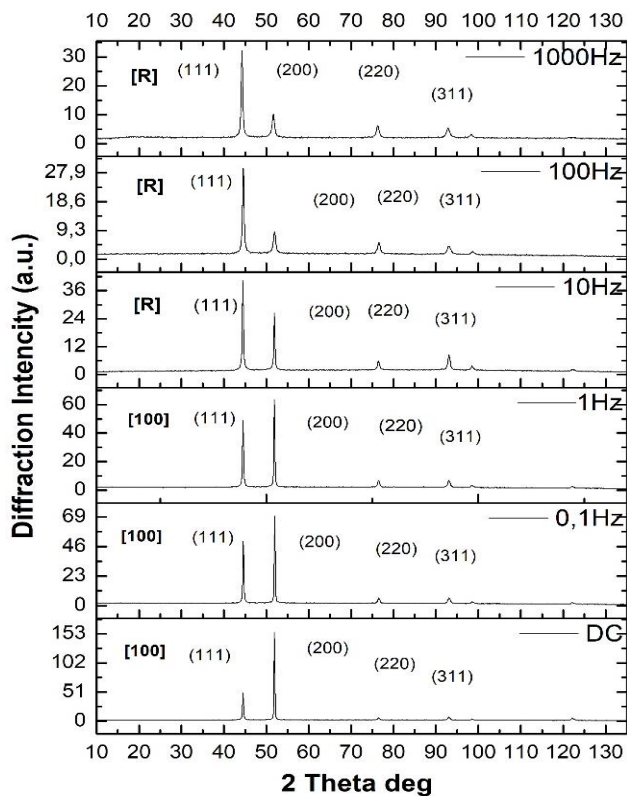
| | DC | 0.1 Hz | 1 Hz | 10 Hz | 100 Hz | 1000 Hz |
|----------|-------|--------|-------|-------|--------|---------|
| CTAB/SDS | 80.32 | 65.49 | 61.37 | 40.32 | 22.17 | 22.19 |
| SDS | 90.03 | 55.68 | 34.62 | 23.59 | 22.04 | 20.20 |



Εικόνα 4. 1. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni (αριστερά) και μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC, σε συνάρτηση με την συχνότητα (δεξιά).



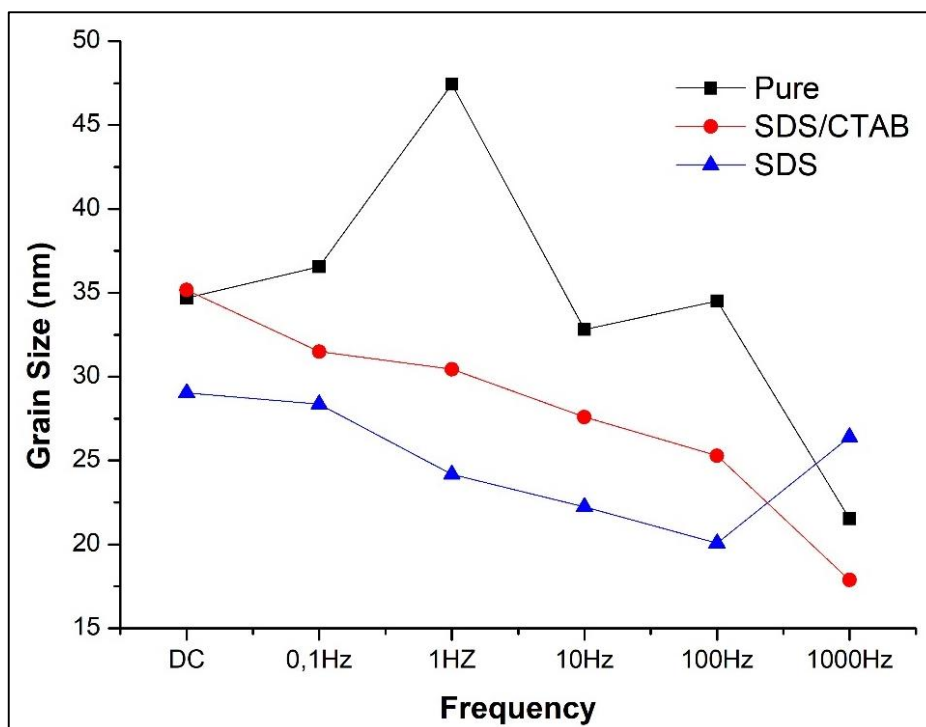
Εικόνα 4. 2. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC παρουσία SDS (αριστερά) και μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC σε συνάρτηση με την συχνότητα (δεξιά). Τα δεδομένα έχουν ληφθεί από την διδακτορική εργασία της PhD Νικολίνας Χρονοπούλου



Εικόνα 4. 3. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC παρουσία SDS και CTAB (αριστερά) και μεταβολή του σχετικού συντελεστή εκλεκτικού προσανατολισμού RTC, σε συνάρτηση με τη συχνότητα (δεξιά).

4.2. Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών

Από την Εικόνα 4.4, παρατηρείται ότι στην περίπτωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni-MWCNTs/SiC η επιβολή συχνότητας μεγαλύτερης των 10Hz οδηγεί σε μείωση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών του νικελίου από τα ~40 nm στα ~30 nm. Εξάλλου, αυτό αντικατοπτρίζεται και στον εκλεκτικό προσανατολισμό αυτών των αποθεμάτων, με τις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με την επιβολή παλμικού ρεύματος συχνότητας $\nu=0.1$ και $\nu=1$ Hz να έχουν εκλεκτικό προσανατολισμό [100], ενώ αυτές που παρασκευάστηκαν με την επιβολή συχνότητας ίσης και μεγαλύτερης των 10 Hz να έχουν τυχαίο εκλεκτικό προσανατολισμό [R], ο οποίος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι πιο μικρο- κρυσταλλικός από τον αντίστοιχο [100]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ταυτόχρονη παρουσία CTAB φαίνεται να καθυστερεί την περαιτέρω μείωση του μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς όπως είδαμε και στις κρυσταλλογραφικές μελέτες η χρήση CTAB καθυστερεί την μετατροπή σε τυχαίο προσανατολισμό, αλλά επιτυγχάνεται το μικρότερο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου στη συχνότητα των 1000 Hz.

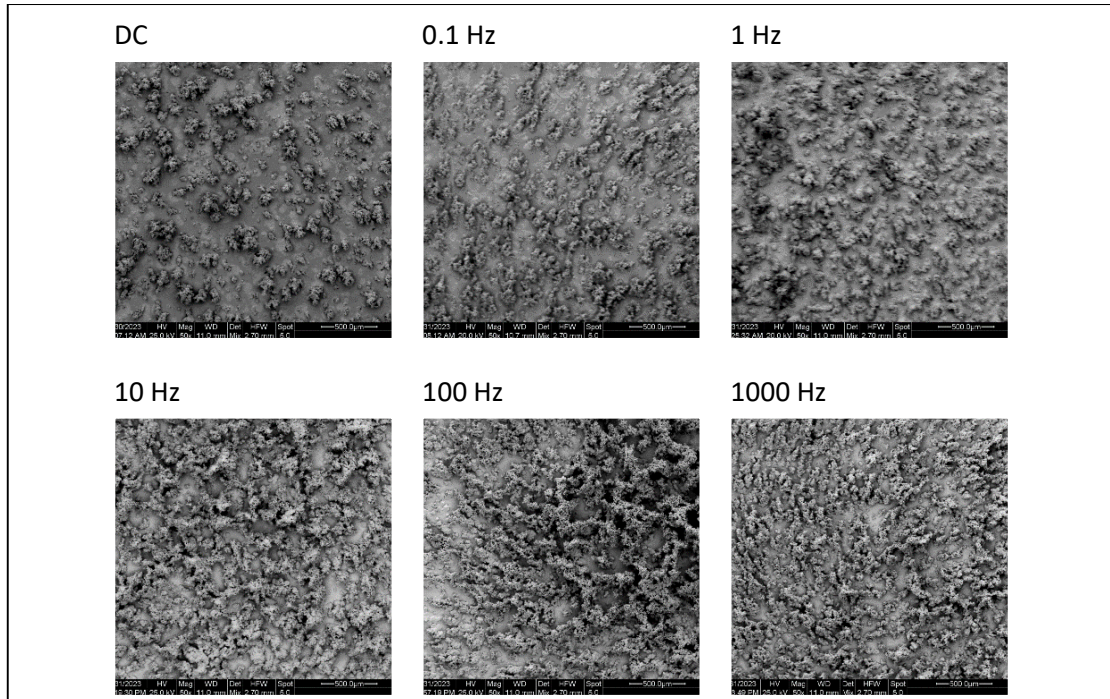


Εικόνα 4. 4. Το μέσο μέγεθος κρυστάλλων σε συνάρτηση με τη συχνότητα σε απλές επικαλύψεις νικελίου και στις σύνθετες επικαλύψεις Ni/MWCNTs-SiC παρουσία SDS και CTAB. Δεδομένα για το σύστημα με παρουσία SDS είναι από την διδακτορική εργασία της PhD Νικολίνας Χρονοπούλου.

4.3. Μορφολογία σύνθετων αποθεμάτων

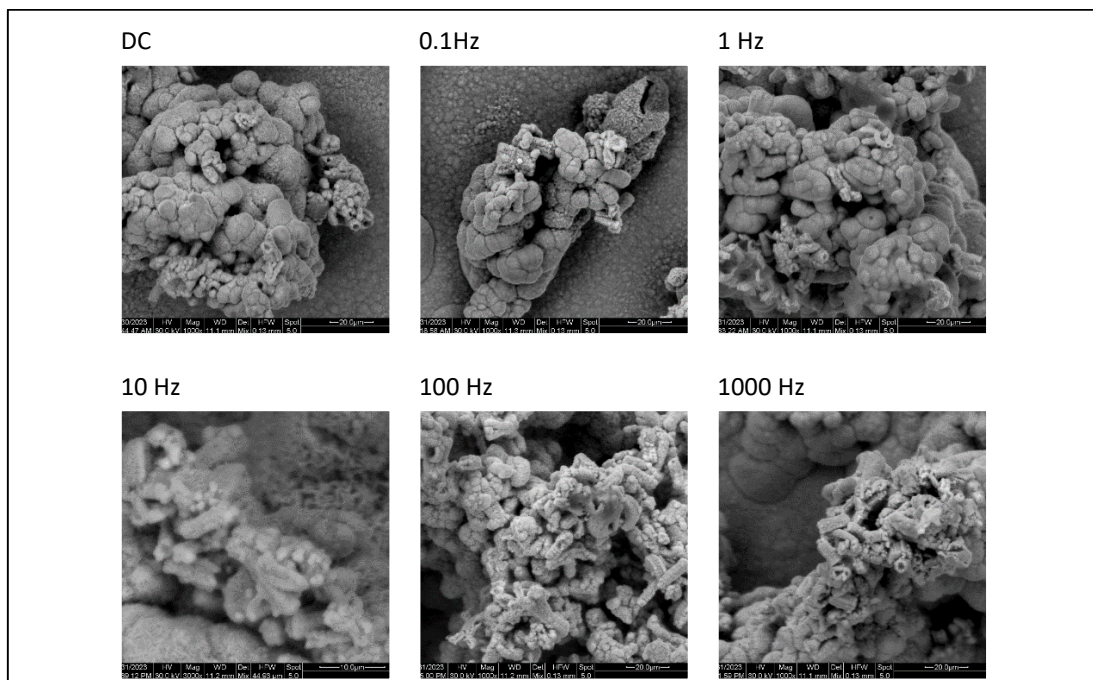
Η επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων εξετάστηκε ως προς τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος (DC ή PC), καθώς και την τιμή της συχνότητας στην περίπτωση επιβολής PC ($\nu = 0.1, 1, 10, 100, 1000$ Hz).

Στις παρακάτω εικόνες (Εικόνες 4.5-4.6) μπορούμε να παρατηρήσουμε τη μορφολογία και τη διασπορά του προσθέτου σε διαφορετικές συχνότητες. Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε είναι ότι όσο αυξάνεται η συχνότητα της εναπόθεσης, τόσο πιο μεγάλη είναι και η διασπορά του συνθέτου στη μήτρα του νικελίου. Βέβαια, η παρουσία του CTAB φαίνεται ότι επαναφέρει την δημιουργία συσσωματωμάτων, τα οποία είχαν μειωθεί με τη χρήση του SDS.



Εικόνα 4. 5. Μικροφωτογραφίες SEM σύνθετης επικάλυψης σε διαφορετικές συχνότητες.

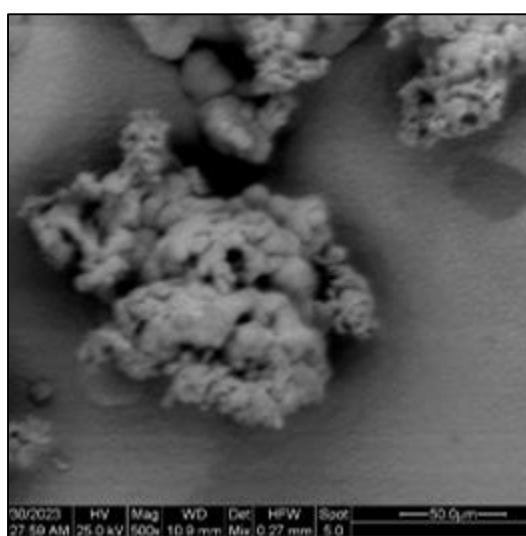
Παρατηρείται ότι, ανεξάρτητα από τον τύπο του επιβαλλόμενου ρεύματος, υπάρχει έντονη παρεμπόδιση της κρυσταλλικής ανάπτυξης του νικελίου από τα υβριδικά σωματίδια που έχουν εναποτεθεί στη μεταλλική μήτρα και η οποία έχει ως αποτέλεσμα τον τυχαίο προσανατολισμό που παρατηρήθηκε κατά τη μελέτη ακτίνων X. Φαίνεται δηλαδή ότι η κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου διακόπτεται από τα υβριδικά σωματίδια και η ανάπτυξη γύρω από αυτά (Βλέπε Εικόνα 4.6) οδηγεί στην επικράτηση τελικά του τυχαίου προσανατολισμού.



Εικόνα 4. 6. Μικροφωτογραφίες SEM επιφάνειας επικαλύψεων Ni/MWCNTs-SiC.

Εξετάζοντας σε μεγαλύτερη μεγέθυνση τη μορφολογία των σύνθετων επικαλύψεων και λαμβάνοντας υπόψιν τη μορφολογία των υβριδικών σωματιδίων, «αποκαλύπτεται» και ο μηχανισμός της συναπόθεσης Ni/MWCNTs-SiC. Έτσι, κατά τη διάρκεια της ηλεκτροαπόθεσης, δημιουργείται αρχικά ένα στρώμα νικελίου, ενώ στη συνέχεια τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs-SiC φαίνεται ότι καλύπτονται από κρυστάλλους Ni και έπειτα ενσωματώνονται στη μήτρα νικελίου (Εικόνα 4.6).

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 4.7) μπορούμε να παρατηρήσουμε τη μεγέθυνση σε ένα από αυτά τα συσσωμάτωμα Ni/MWCNTs-SiC στο οποίο φαίνεται το υβριδικό σωματίδιο MWCNTs-SiC όπου μετά από spot analysis EDX ανιχνευθήκαν μεγάλα ποσοστά άνθρακα.



Εικόνα 4. 7. Μικροφωτογραφία από SEM συσσωμάτωμα από Ni/MWCNTs-SiC σε δείγμα που παρασκευάστηκε σε συνθήκες DC

4.3.1. Ποσοστά ενσωμάτωσης υβριδικών σωματιδίων στην μήτρα Ni

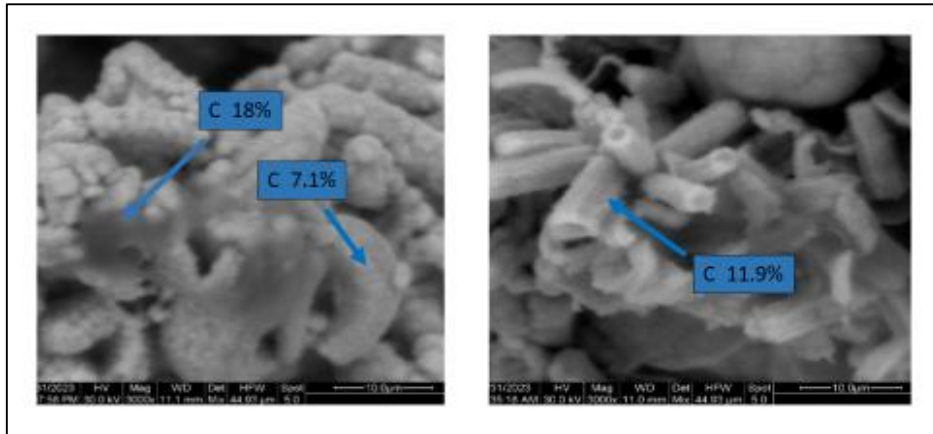
Από τη συγκριτική μελέτη, με εφαρμογή της τεχνικής φασματοσκοπίας (mapping-EDX) στις επιφάνειες σύνθετων αποθεμάτων (Εικόνα 4.8), που παρασκευάστηκαν με την επιβολή τόσο συνεχούς (DC) όσο και παλμικού ρεύματος (PC) χαμηλής ($\nu=1$ Hz), αλλά και υψηλής συχνότητας ($\nu=1000$ Hz), παρατηρούμε παρουσία του πρόσθετου CTAB, αλλά και του SDS υπάρχει ένα καλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης του σύνθετου σε σχέση με την απουσία του CTAB (Πίνακας 4.2).

Πίνακας 4. 2. Σύγκριση ποσοστών C απουσία κάθε προσθέτου, παρουσία SDS, παρουσία CTAB, SDS για τις σύνθετες επικαλύψεις Ni/MWCNTs-SiC με την τεχνική EDAX.

| | Σύνθετο απλό | SDS | SDS/CTAB |
|-------------|--------------|------|----------|
| DC | 2.41 | 2.18 | 4.88 |
| 1 Hz | 3.05 | 2.15 | 4.44 |

| | | | |
|----------------|------|------|------|
| 1000 Hz | 7.59 | 4.38 | 5.63 |
|----------------|------|------|------|

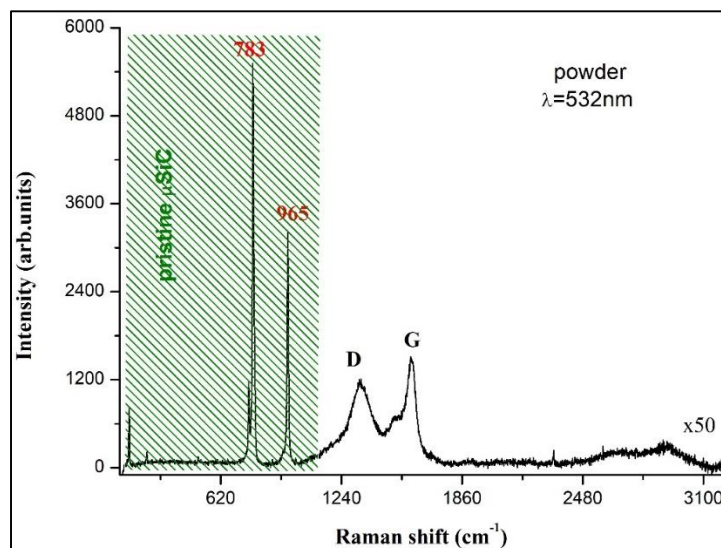
Τέλος, θα πρέπει να επισημανθεί ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος υψηλής συχνότητας σε οποιοσδήποτε συνθήκες, οδηγεί στην αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης των υβριδικών σωματιδίων.



Εικόνα 4. 8. Ανάλυση σε σημείο με τη χρήση EDX σε δείγμα που παρασκευάστηκε σε 100 Hz και 10Hz αντίστοιχα

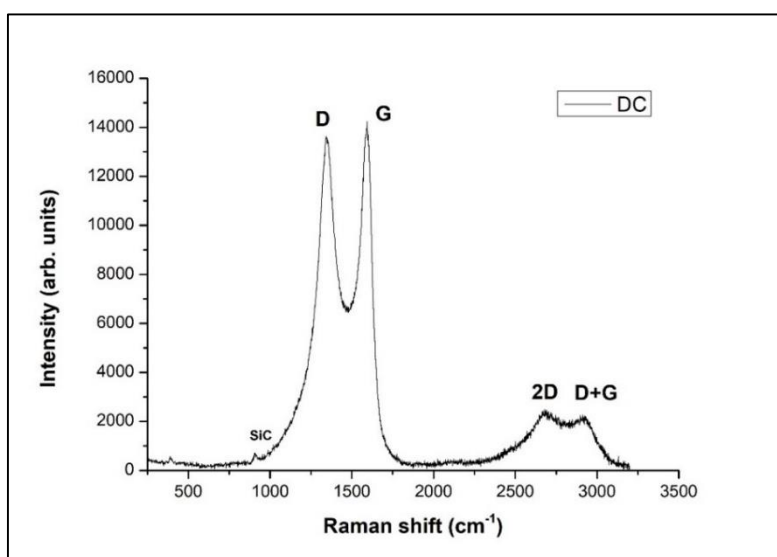
4.4. Μελέτη σύνθετων αποθεμάτων με φασματοσκοπία micro-Raman

Για να μελετηθεί η διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια των σύνθετων αποθεμάτων, εφαρμόστηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας micro-Raman. Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 4.9), φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του μSiC, οι οποίες πρέπει να ταυτοποιηθούν και στη μελέτη micro-Raman που έγινε και στις σύνθετες επικαλύψεις (Εικόνες 4.9-4.10).

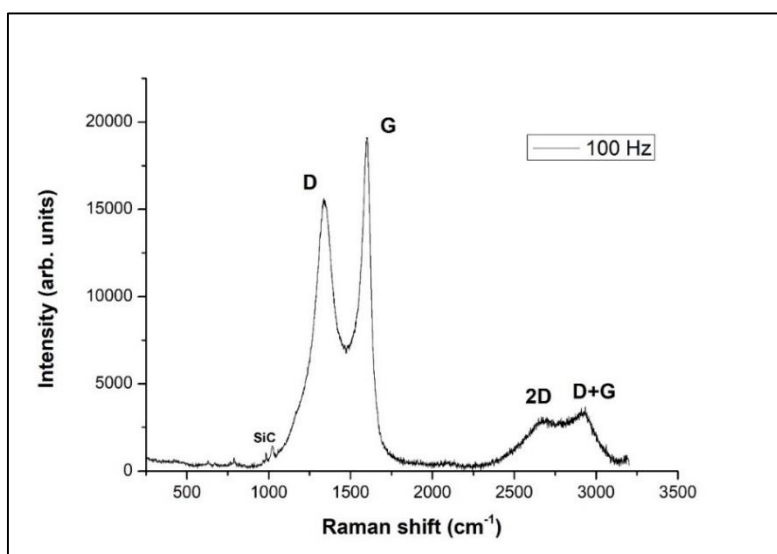


Εικόνα 4. 9. Φάσμα micro-Raman σε θερμοκρασία δωματίου υβριδικών σωματιδίων MWCNTs-μSiC.

Ακόμα και στη σύνθετη επικάλυψη που παρασκευάστηκε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος μπορούμε να διακρίνουμε τις κορυφές D και G όπου είναι χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης για τους νανοσωλήνες άνθρακα καθώς και δονήσεις που συνδέονται με την παρουσία του μSiC . Συμπερασματικά, η παρουσία SDS και CTAB στο ηλεκτρολυτικό λουτρό φαίνεται να συνοδεύεται από μια πιο ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στην επιφάνεια του σύνθετου αποθέματος Ni/MWCNTs-SiC, ωστόσο φαίνεται να μεταβάλλεται η τιμή του λόγου των ολοκληρωμένων εντάσεων D και G, υποδηλώνοντας μια πιο έντονη μορφολογική διαταραχή των υβριδικών σωματιδίων κατά τη διάρκεια της συναπόθεσής τους στη μεταλλική μήτρα νικελίου, στην περίπτωση του παλμικού ρεύματος (Βλέπε Εικόνα 4.1 και 4.11).



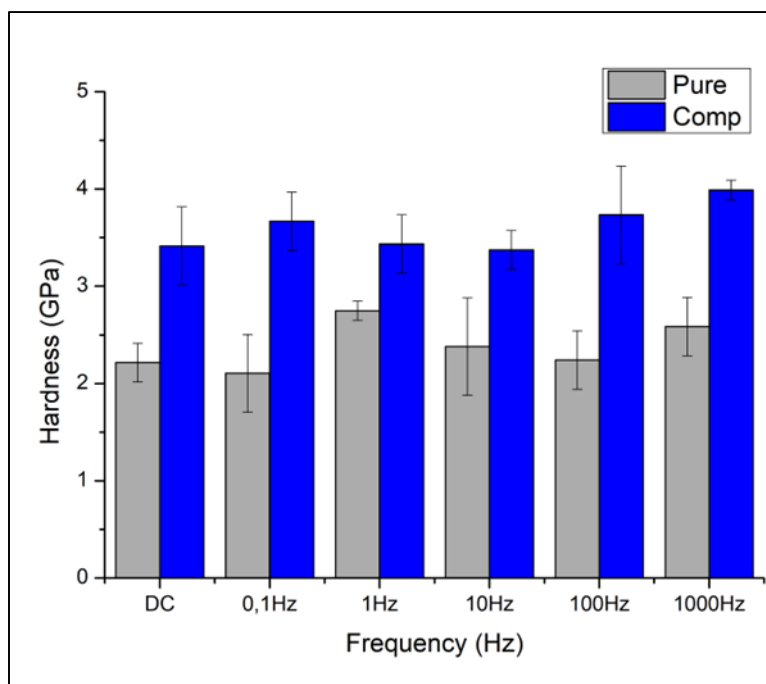
Εικόνα 4. 10. Φάσμα *micro-Raman* σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν με την επιβολή DC ρεύματος.



Εικόνα 4. 11. Φάσμα *micro-Raman* σε θερμοκρασία δωματίου επιφάνειας σύνθετων αποθεμάτων Ni/MWCNTs-SiC που παρασκευάστηκαν με την επιβολή PC 100 Hz ρεύματος.

4.5. Μικροσκληρότητα

Η μελέτη της μικροσκληρότητας έγινε πρώτα σε δείγματα καθαρού Ni ,από τα οποία φάνηκε ότι η μικροσκληρότητα κυμαίνεται στην τιμή 2-2.5 GPa. Αμέσως μετά μελετήθηκε και η σκληρότητα των σύνθετων δειγμάτων, στα οποία υπήρξε μια εμφανής αύξηση της μικροσκληρότητας όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.3), αλλά και στην Εικόνα 4.12.



Εικόνα 4. 12. Σύγκριση μικροσκληρότητας σε δείγμα από λουτρό καθαρού Ni (Pure) και σε σύνθετο λουτρό Ni/MWCNTs-SiC.

Πίνακας 4. 3. Σύγκριση τιμών μικροσκληρότητας σε επικάλυψη Ni και Ni/MWCNTs-SiC

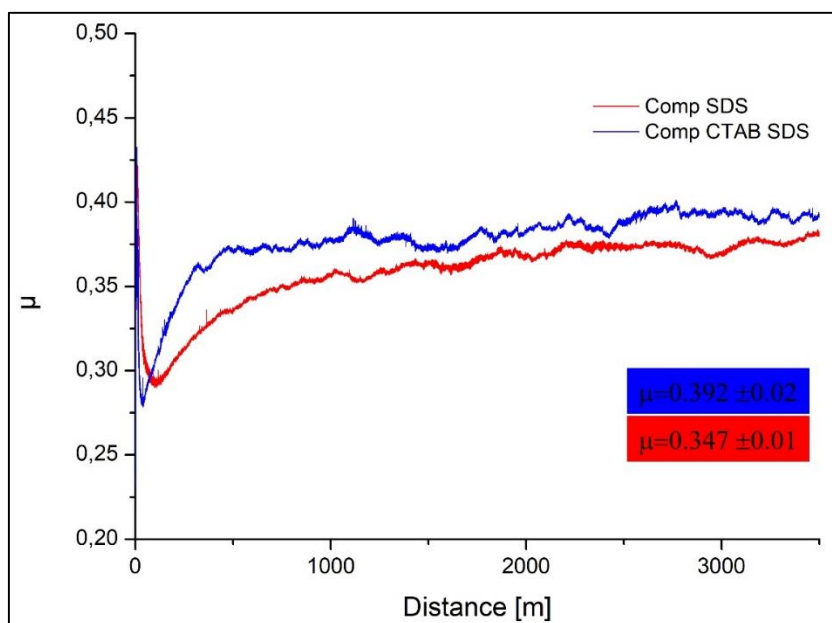
| | Καθαρό GPa | Σύνθετο (GPa) |
|----------------|------------|---------------|
| DC | 2.22 | 3.41 |
| 0.1 Hz | 2.10 | 3.67 |
| 1 Hz | 2.75 | 3.43 |
| 10 Hz | 2.38 | 3.37 |
| 100 Hz | 2.24 | 3.73 |
| 1000 Hz | 2.59 | 3.99 |

Η αύξηση της μικροσκληρότητα ήταν της τάξης του 35% και πιθανότατα συνδέεται με τη διασπορά των υβριδικών νανοσωματιδίων στη μεταλλική μήτρα καθώς και στο μικρό μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών νικελίου. Για παράδειγμα στη σύνθετη επικάλυψη όπου παρατηρήθηκε

το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών του νικελίου (κάτω από 20 nm) παρατηρήθηκε και η μεγαλύτερη τιμή μικροσκληρότητας ~4 GPa.

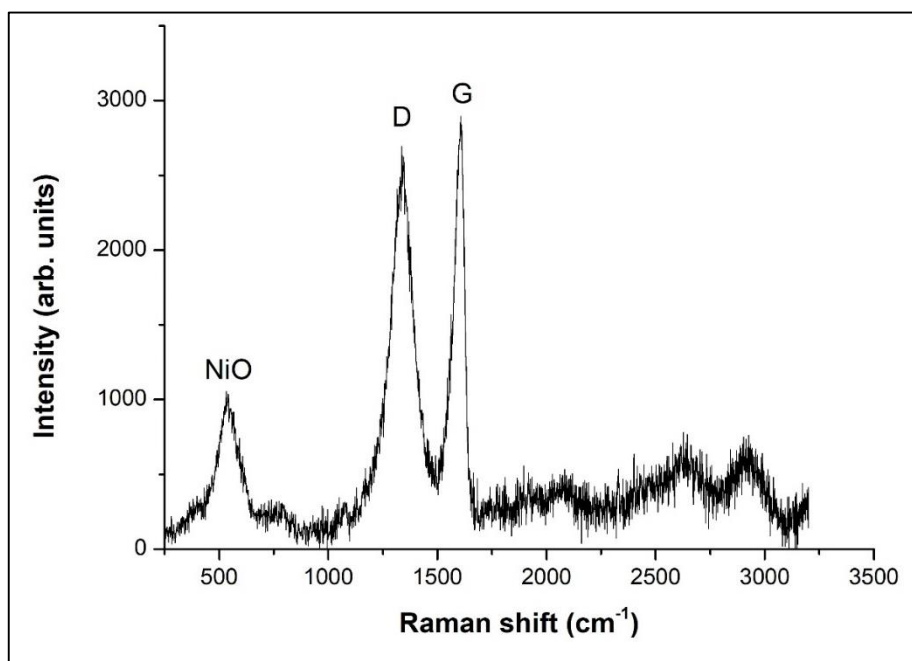
4.6. Τριβολογική μελέτη

Μετά τη μελέτη της μικροσκληρότητας έγινε τριβολογική μελέτη στην οποία είχαμε και πάλι τα ίδια αποτελέσματα, δηλαδή η χρήση CTAB φαίνεται να επαναφέρει σε ένα βαθμό τις μετρήσεις στα αποτελέσματα που είχαμε πριν τη χρήση του όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.13 με την τιμή του μ στο καθαρό Ni να ανέρχεται στο $\mu=0.445 \pm 0.02$.



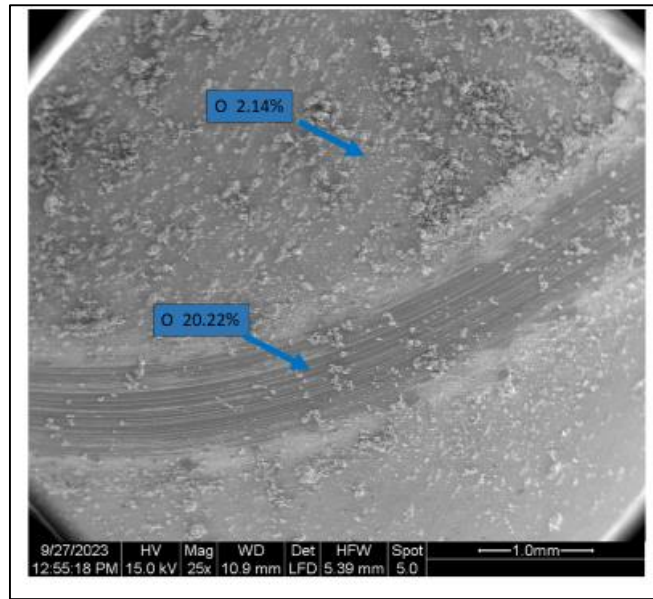
Εικόνα 4. 13. Εξέλιξη του συντελεστή τριβή ολίσθησης ως συνάρτηση της διανυθείσας απόστασης (m) για σύνθετο απόθεμα Ni/MWCNTs-SiC (μπλε γραμμή) παρουσία CTAB και SDS και Ni/MWCNTs-SiC παρουσία SDS (κόκκινη γραμμή).

Αμέσως μετά ακολούθησε μελέτη micro-Raman (Εικόνα 4.14) μέσα στην πίστα τριβής, στην οποία όπως μπορούμε να δούμε φαίνεται ξεκάθαρα η κορυφή δόνησης που αντιστοιχεί στην παρουσία NiO, το οποίο έχει δημιουργηθεί μετά την τριβολογική μελέτη. Η δημιουργία του NiO έγινε λόγω την μεγάλης θερμοκρασίας που αναπτύχθηκε στην πίστα εκτριβής κατά τη διάρκεια της τριβολογικής δοκιμής, που οδήγησε στον σχηματισμό ενός συνεκτικού στρώματος οξειδίου στίλβωσης, γνωστού ως "oxide layer glaze". Αυτό το στρώμα μειώνει την περιοχή επαφής μεταξύ της επιφάνειας που δοκιμάζεται και του αντίπαλου σώματος, με αποτέλεσμα τη μείωση του συντελεστή τριβής και του ρυθμού φθοράς. Οι αναλύσεις EDX δείχνουν ότι η μη απομάκρυνση των προϊόντων τριβής (debris) από το ίχνος φθοράς (Εικόνα 4.15) οδηγεί στη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος τριβής (tribo-layer), το οποίο κυρίως αποτελείται από οξειδία.

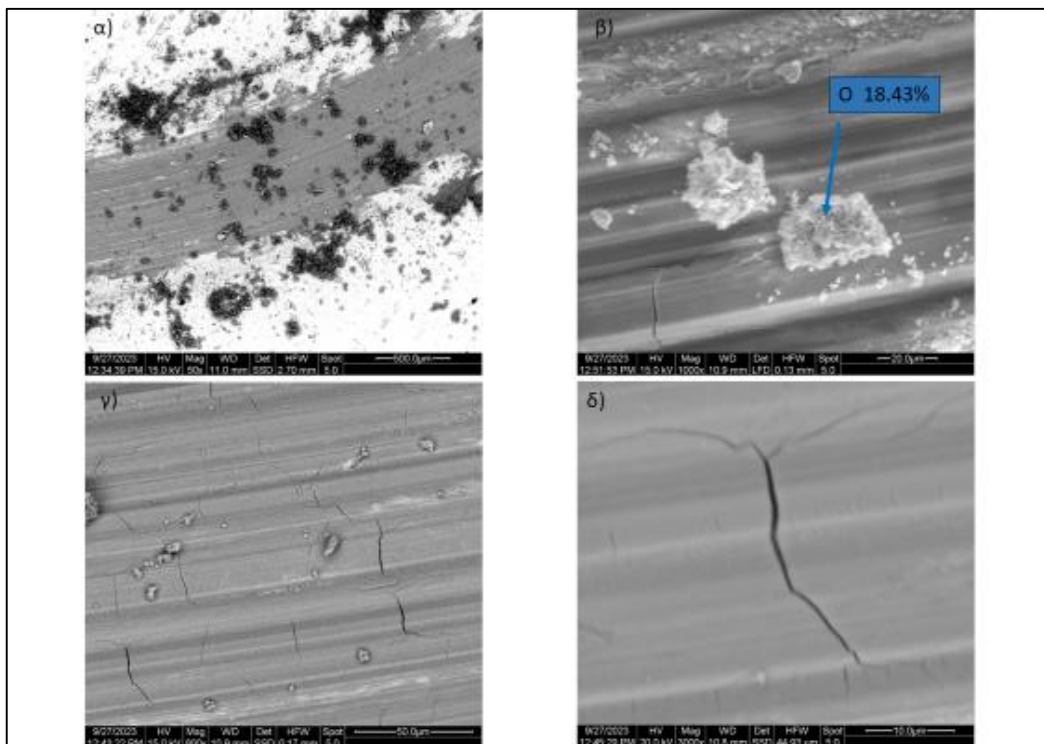


Εικόνα 4. 14. Διάγραμμα Raman για δείγμα Ni/MWCNTs-SiC παρουσία CTAB και SDS μετά από τριβολογική μελέτη.

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να σημειώσουμε ότι οι μικρο-ρωγμές που εμφανίζονται κάθετες στη φορά της εκτριβής στην πίστα τριβής (Εικόνα 4.16) δεν οφείλονται στη φθορά λόγω τριβής ολίσθησης. Είναι πιθανό να προκαλούνται κατά τη διάρκεια της εφαρμογής υψηλού κενού στο θάλαμο του SEM, προκαλώντας τη "χαλάρωση" ή ακόμα και την "αποδέσμευση" των εσωτερικών τάσεων του οξειδίου. Ένας επιπλέον λόγος που μπορεί να προκαλέσει αυτές τις ρωγμές είναι η αφύδατωση (de-hydration) του λεπτού στρώματος οξειδίων.



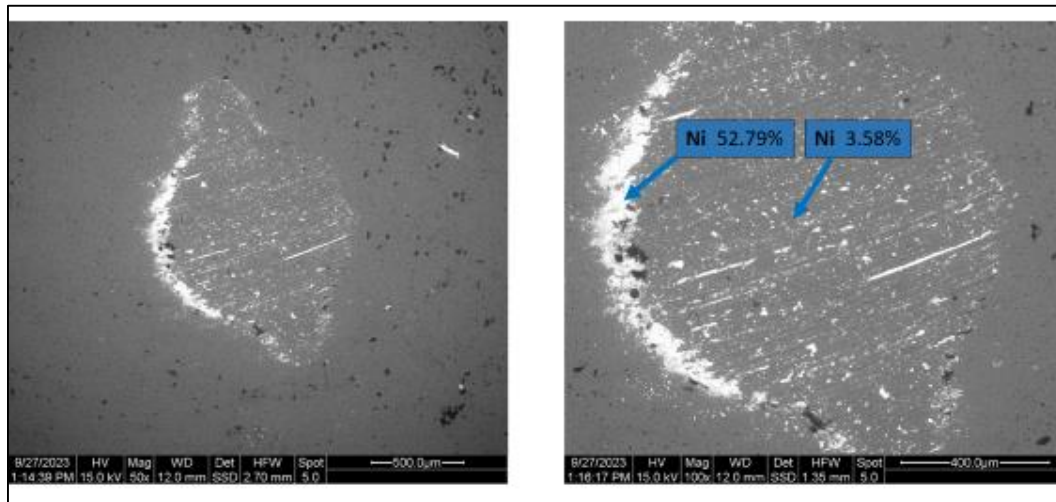
Εικόνα 4. 15. Φωτογραφία SEM και ανάλυση EDX, σε δείγμα που είχε υποστεί τριβολογική μελέτη, στην οποία φαίνεται το ποσοστό σε O σε διαφορετικά σημεία.



Εικόνα 4. 16. Φωτογραφίες SEM, σε δείγμα που είχε υποστεί τριβολογική μελέτη, α) πίστα εκτριβής, β) πίστα εκτριβής με NiO, γ) ίχνος φθοράς με μικρο-ρωγμές και δ) μικρο-ρωγμή.

Το αντίπαλο σώμα παρουσιάζει εκτεταμένη φθορά, ιδιαίτερα στις άκρες της επιφάνειας υποδεικνύοντας εκτεταμένες διατμητικές τάσεις (Εικόνα 4.17). Με τη χρήση της τεχνικής EDX τόσο στο ίχνος φθοράς του σύνθετου αποθέματος όσο και στην επιφάνεια του αντίπαλου σώματος, παρατηρήθηκε σημαντική μεταφορά υλικού από το σύνθετο απόθεμα προς την

επιφάνεια του αντίπαλου σώματος. Τα ποσοστά αυτά είναι ιδιαίτερα υψηλά, με το νικέλιο (Ni) να ανέρχεται περίπου στο 52.72% κατά βάρος. Στο σύνολο ο μηχανισμός φθοράς μπορεί να χαρακτηριστεί από εκτριβή (γραμμές άρωσης μέσα στην πίστα τριβής – Εικόνα 4.16 β και στο αντίπαλο σώμα – Εικόνα 4.17) συνοδευόμενη από ισχυρή οξείδωση (όπως φαίνεται σε σημεία μέσα την πίστα τριβής).



Εικόνα 4. 17. Φωτογραφίες από SEM στο αντίπαλο σώμα με ένδειξη για το ποσοστό Ni.

Μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε ότι η ποσότητα Ni βρίσκεται στο στεφάνι του αποτυπώματος, κάτι το οποίο συμβαίνει καθώς μεταφέρεται εκεί με την κίνηση του δίσκου.

Κεφάλαιο 5^ο:

Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

5.1. Συμπεράσματα

Η μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων Ni/MWCNTs-SiC απέδειξε ότι, κατά την επιβολή συνεχούς ρεύματος, είτε με CTAB και SDS είτε χωρίς, δεν υπάρχει επίδραση στον αρχικό εκλεκτικό προσανατολισμό των κρυστάλλων νικελίου [100]. Ωστόσο, παρατηρείται ενίσχυση της κορυφής (111), ενώ το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων μειώνεται. Όταν επιβάλλεται παλμικό ρεύμα χαμηλής συχνότητας, ανεξάρτητα από την παρουσία ή την απουσία CTAB και SDS, ο εκλεκτικός προσανατολισμός [100] δεν αλλάζει, αλλά όταν επιβάλλεται υψηλότερη συχνότητα, παρατηρείται η επικράτηση ενός τυχαίου προσανατολισμού. Συνεπώς, τα υβριδικά σωματίδια MWCNTs/SiC φαίνεται να εμποδίζουν σημαντικά την κρυσταλλική ανάπτυξη του νικελίου, πιθανόν αυξάνοντας τον αριθμό των σημείων πυρηνογένεσης, με αποτέλεσμα να επικρατεί τυχαίος προσανατολισμός κρυσταλλιτών. Βέβαια η χρήση CTAB φαίνεται να καθυστερεί την ανάπτυξη του τυχαίου αυτού προσανατολισμού σε σχέση με την χρήση μόνο SDS.

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών όπου το μέγεθος μειώθηκε παρουσία CTAB και SDS όπου ήταν κοντά στα 30 nm αλλά όχι τόσο σε σχέση με την απουσία CTAB όπου ήταν κοντά στα 20 nm. Παρόλα αυτά το μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών νικελίου (κάτω από 20 nm) παρατηρήθηκε παρουσία CTAB και SDS και την επιβολή παλμικού ρεύματος συχνότητας 1000 Hz.

Διαπιστώθηκε ότι η χρήση CTAB σε συνδυασμό με SDS οδηγεί σε μεγαλύτερη προσρόφηση των σύνθετων νανοσωλήνων σε σχέση με την χρήση αποκλειστικά SDS, όπως αποδεικνύεται από την μελέτη μέσω της τεχνικής της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), όπου με τη χρήση EDX παρατηρήθηκε αύξηση των ποσοστών C από ~2 % κ.β. σε ~4 % κ.β. παρουσία πρόσθετων ουσιών.

Η μελέτη της μικροσκληρότητας μας έδειξε ότι η χρήση νανοσωλήνων άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μικροσκληρότητας στο δείγμα από ~2.5 GPa στο απλό Ni σε ~4 GPa στο σύνθετο.

Τέλος η τριβολογική μελέτη μας έδειξε έναν μέσο συντελεστή ολίσθησης $\mu = 0.392 \pm 0.02$, ο μηχανισμός φθοράς μπορεί να περιγραφεί από εκτριβή και έντονη οξειδωση.

5.2. Προτάσεις

Με βάση τα προαναφερθέντα, τα σύνθετα αποθέματα που δημιουργήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία και την

αεροδιαστημική βιομηχανία, αλλά απαιτείται περαιτέρω βελτιστοποίηση των συβητικών ηλεκτρόλυσης. Αυτά τα αποθέματα διαθέτουν αυξημένη αντίσταση στην τριβή κατά την ολίσθηση και παράλληλα διακρίνονται για την αυξημένη τους μικροσκληρότητα. Σε επίπεδο βασικής έρευνας θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μελέτη της αντίστασης στη διάβρωση των σύνθετων αποθεμάτων Ni/ MWCNTs-SiC.

Επίσης, θα ήταν ενδιαφέρον να πραγματοποιηθεί μελέτη διηλεκτρικών ιδιοτήτων των βέλτιστα παραγόμενων σύνθετων επικαλύψεων. Στα αποτελέσματα της παρούσας ερευνητικής εργασίας, προέκυψε η θετική επίδραση του οργανικού προσθέτου CTAB στις ιδιότητες των σύνθετων επικαλύψεων, είτε αυτές ήταν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος είτε παλμικού ρεύματος.

Ως εκ τούτου, θα μπορούσε να διεξαχθεί μια συγκριτική μελέτη της επίδρασης άλλων οργανικών προσθέτων, όπως το NaDDBS, το Triton X-100, κ.ά., τα οποία αποτελούν δημοφιλή μέσα διασποράς των CNTs στη βιβλιογραφία.