



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΙΚΩΝ, ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΗΤΡΑΣ Ni-P ΜΕ
ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ TiO₂**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Θ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΠΟΥΛΟΥ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε. Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ
Επικ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΙΚΩΝ, ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΗΤΡΑΣ Ni-P ΜΕ
ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ TiO₂**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Θ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΠΟΥΛΟΥ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Δ. Μανωλάκος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. Καραντώνης, Λέκτορας Ε.Μ.Π.

Ε. Παυλάτου, Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2013

*Αφιερωμένη στον εαυτό μου, σε αυτούς που με
πίστεψαν και σε
αυτούς που με αμφισβήτησαν...*

Άμες Δε Γεσόμεθα, Πολλώ Κάρρονες

Σπαρτιατική ρήση

Τιμή σ' εκείνους όπου στην ζωή των
ώρισαν και φυλάγουν Θερμοπύλες.

Ποτέ από το χρέος μη κινούντες·
δίκαιοι κ' ίσιοι σ' όλες των τες πράξεις,
αλλά με λύπη κιόλας κ' ευσπλαχνία·
γενναίοι οσάκις είναι πλούσιοι, κι όταν
είναι πτωχοί, πάλ' εις μικρόν γενναίοι,
πάλι συντρέχοντες όσο μπορούνε·
πάντοτε την αλήθεια ομιλούντες,
πλην χωρίς μίσος για τους ψευδομένους.

Και περισσότερη τιμή τούς πρέπει
όταν προβλέπουν (και πολλοί προβλέπουν)
πως ο Εφιάλτης θα φανεί στο τέλος,
κ' οι Μήδοι επί τέλους θα διαβούνε.

Κωνσταντίνος Π. Καβάφης

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας κατέστη δυνατή χάρη στη βοήθεια και την συμβολή κάποιων ανθρώπων, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναπλ. Καθηγήτρια κ. Ευαγγελία Παυλάτου, η οποία ήταν η επιβλέπουσα της μεταπτυχιακής εργασίας. Την ευχαριστώ ιδιαίτερα για την υποστήριξή της, τη βοήθειά της και την καθοριστική συμβολή της κατά την ολοκλήρωση και τη διόρθωση αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής, τον Καθηγητή κ. Δ. Μανωλάκο και τον Λέκτορα κ. Κ. Καραντώνης για την τιμή που μου έκαναν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Χημικό υποψήφιο διδάκτορα Τσούκλερη Δημήτριο. Από την πρώτη έως την τελευταία στιγμή της προσπάθειας αυτής, ήταν δίπλα μου ουσιαστικά, προσφέροντάς μου σημαντικότερη βοήθεια μέσα από, τις γνώσεις του, τις ιδέες του και την εμπειρία του. Επιπλέον, τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για την καθοριστική συμβολή του στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, καθώς δεν δίστασε να θυσιάσει ακόμα και τον προσωπικό του χρόνο για την επίτευξη αυτού του στόχου.

Σε αυτό το σημείο, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου, τα πρόσωπα με τα οποία μοιράστηκα την καθημερινότητα του εργαστηρίου: Καλπακιώτη Βίκυ, Θωμαή Μακρή Ασπιώτη Κωνσταντίνο, Νικολίνα Χρονοπούλου

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον χειριστή του S.E.M Πέτρο Σχοινά για την σημαντική βοήθειά του.

Τέλος, το πιο μεγάλο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου, τη Ρούντη και τον Μπρούς και στους φίλους μου που χωρίς τη δική τους συναισθηματική υποστήριξη και υπομονή θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση αυτής της μεταπτυχιακής.

Περίληψη

Στις μέρες μας η συνεχής ανάπτυξη της τεχνολογίας καθώς και οι απαιτήσεις που δημιουργούνται από αυτή, επιβάλλουν τη βελτιστοποίηση τόσο των χημικών όσο και των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Στα πλαίσια επίτευξης του παραπάνω στόχου η επιστήμη έχει επικεντρωθεί στις προσπάθειες ανάπτυξης υλικών με διαστάσεις στην περιοχή νανομέτρων.

Τα νανοσωματίδια αντιπροσωπεύουν το κομμάτι της ύλης στη μεταβατική περιοχή μεταξύ μορίων και άρτια δομημένων, εκτενών στερεών σωμάτων. Κατά συνέπεια, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των μεταλλικών επιφανειών είναι άμεσα εξαρτώμενες από το μέγεθος των νανοσωματιδίων και κλιμακώνονται από το επίπεδο μορίου σε επίπεδο στερεού (ημιαγωγικά υλικά).

Οι μεταλλικές επικαλύψεις με ενσωμάτωση νανο-υλικών, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο σε ερευνητικό όσο και σε τεχνολογικό επίπεδο τις τελευταίες δύο δεκαετίες και φαίνεται να ικανοποιούν τις απαιτήσεις τόσο για ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες, όπως υψηλή σκληρότητα και αντοχή σε τριβή όσο και για ενισχυμένες ηλεκτροοπτικές ιδιότητες όπως φωτοκαταλυτικές ιδιότητες.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μήτρας Ni-P με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων εμπορικής τιτανία (TiO_2) με την εφαρμογή συνεχούς και παλμικού ρεύματος σταθερής φοράς. Ακολούθησε η διερεύνηση της επίδρασης των παραμέτρων της ηλεκτρολυτικής διεργασίας, και συγκεκριμένα του είδους του εφαρμοζόμενου ρεύματος (συνεχές ή παλμικό), της επιμέρους παραμέτρου του παλμικού ρεύματος, δηλαδή της συχνότητας του παλμού καθώς και της διεσπαρμένης ποσότητας TiO_2 στο λουτρό, πάνω στη σύσταση στη δομή και στη μορφολογία των

παραγόμενων σύνθετων επικαλύψεων με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων των νέων σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων.

Τα πειραματικά αποτελέσματα των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂ έδειξαν πως υπάρχει εξάρτηση του ποσοστού συναπόθεσης νανοσωματιδίων TiO₂ από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Συγκεκριμένα, αύξηση της ποσότητας της τιτανίας μέσα στο λουτρό και επιβολή παλμικού ρεύματος σε υψηλές συχνότητες παλμών, για τις ίδιες τιμές duty cycle και ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, ευνοούν τη συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου TiO₂. Το υψηλότερο ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων τιτανίας ίσο με ~5 wt.%, παρατηρήθηκε σε συνθήκες $\nu=100$ Hz και 100g/L TiO₂. Η μήτρα Ni-P των σύνθετων επικαλύψεων χαρακτηρίζεται ως άμορφη πριν τη θερμική κατεργασία τους, ενώ μετά τη θερμική κατεργασία στους 400°C κρυσταλλώνεται στις φάσεις Ni και Ni₃P. Όσον αφορά στη μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂, διαπιστώθηκε ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος επιφέρει αύξησή της και στις δύο περιπτώσεις ποσότητας ενισχυτικού μέσου στο λουτρό, 50 και 100g/L. Η θερμική κατεργασία έχει ευεργετική επίδραση στη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων και στις δύο περιπτώσεις (50 και 100g/L TiO₂) καθώς η μήτρα Ni-P κρυσταλλώνεται και δημιουργούνται κρύσταλλοι Ni και Ni₃P με αποτέλεσμα η μικροσκληρότητα να λαμβάνει μέγιστη τιμή ~10.49 GPa -στην περίπτωση των 50g/L TiO₂ στο λουτρό, και ~10,00 GPa για ποσότητα TiO₂ στο λουτρό ίση με 100g/L.

Όσον αφορά στον *συντελεστή τριβής ολίσθησης* των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ η εφαρμογή παλμικού ρεύματος και η θερμική κατεργασία είχαν ως αποτέλεσμα την μείωσή του σε σχέση με αυτόν του συνεχούς ρεύματος, και στις δυο περιπτώσεις παρασκευής των σύνθετων αποθεμάτων (50 και 100g/L). Συγκρίνοντας επικαλύψεις μήτρας Ni και

απλών ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni-P καθώς και σύνθετων Ni-P/SiC αποθεμάτων προκύπτει ότι τη μεγαλύτερη αντίσταση σε φθορά εκτριβής παρουσιάζουν οι επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και με 50g/L TiO₂ στο λουτρό. Και στις δυο περιπτώσεις παρασκευής των σύνθετων αποθεμάτων (50 και 100g/L) οι μηχανισμοί φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης που παρατηρούνται πριν τη θερμική τους κατεργασία είναι οι : εκτριβής, πρόσφυσης και οξείδωσης. Μετά την ανόπτησή τους στους 400°C ο μηχανισμός που κυριαρχεί είναι ο μηχανισμός άρσης.

Η φωτοκαταλυτική ικανότητα των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων αξιολογήθηκε μέσω της χρήσης τους στην αποικοδόμηση του ρύπου πορτοκαλόχρου του μεθυλίου (MO). Μελετήθηκαν οι κινητικές αποχρωματισμού ψευδοπρώτης τάξεως (σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir – Hinselwood) του διαλύματος του αζωχρώματος – ρύπου, παρουσία διαφορετικών μεταλλικών επικαλύψεων. Αποδείχθηκε ότι οι μεταλλικές επικαλύψεις, οι οποίες παρασκευάστηκαν με εφαρμογή παλμικού ρεύματος σε $\nu=100\text{Hz}$ και υπέστησαν θερμική κατεργασία, παρουσιάζουν τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά στη φωτοκαταλυτική δράση.

Abstract

Nowadays, the continuous technological development and demands necessitate the optimization of both chemical and mechanical properties. In order to achieve the above target, science has focused on developing nano-materials.

Nanoparticles represent the piece of material at the unstable area between molecules and well-structured, extensive solid materials. Consequently, physical and chemical properties of the metal surfaces are directly dependent on the size of nanoparticles and escalated from the molecule scale to a solid material (semiconductor materials).

In the last two decades, metal coatings with embedded hard nanoparticles have attracted considerable interest in research and technological level and seem to satisfy the requirements for both enhanced mechanical properties, such as high hardness and abrasion resistance, and electro-optical properties such as photocatalytic properties.

In this thesis we studied the preparation of composite Ni-P matrix electrocoatings embedded with nano-structured commercial titanium dioxide (TiO₂) particles, by applying direct and pulse current conditions. Specifically, we studied the effect of parameters of the electrolytic process such as the type of the applied current (direct or pulse), the applied frequency of current pulses and the amount of the dispersed nano-TiO₂ in the bath, upon the composition, the structure and the morphology of the produced composite coatings aiming to the improvement of the metal coatings' properties.

The results have shown that the codeposition percentage of the TiO₂ nanoparticles is enhanced by increasing the TiO₂ load in the bath and applying high frequency current pulses. The highest incorporation TiO₂ percentage in the Ni-P matrix was 5 wt.%, that was achieved under pulse current conditions and high load of titania nanoparticles in the electrolytic

bath. The as deposited coatings were characterized by an amorphous structure, which was crystallized by thermal treatment at 400°C into the phases of Ni and Ni₃P. This thermal treatment led to increased microhardness values –almost double ones- in comparison to those observed for as deposited coatings.

The study of the tribological performance of the composite coatings realized by using a pin-on disc apparatus under dry conditions revealed that the lowest wear rate was observed for the coatings produced under pulse conditions ($\nu=100$ Hz) and 50g/L TiO₂ load.

The methyl orange (MO) pollutant was used in order to investigate the photocatalytic activity of Ni-P/TiO₂ composite coatings. The discoloration pseudo-first order kinetics (according to the Langmuir – Hinselwood model) of the solution of azo-dye was studied. It was experimentally demonstrated that the coatings prepared by applying pulse current conditions (100Hz) after thermal treatment exhibited the best photocatalytic action.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1^ο Ηλεκτρόλυση-Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις κράματος Ni-P

1.1 Ηλεκτρόλυση	1
1.2 Νόμοι της ηλεκτρόλυσης	2
1.3 Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση	4
1.4 Βασικές αρχές επιμετάλλωσης	6
1.5 Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση	8
1.6 Περιοδικά μεταβαλλόμενα/παλμικά ρεύματα	10
1.7 Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις κράματος Ni-P.....	16
1.7.1. Εισαγωγή	16
1.7.2. Μέθοδοι παρασκευής	17
1.7.3 Ηλεκτροαπόθεση Ni-P	19
1.7.3.1 Πλεονεκτήματα ηλεκτροαπόθεσης Ni-P.....	19
1.7.3.2 Μηχανισμοί ηλεκτροαπόθεσης κράματος Ni-P.....	20
1.7.3.3 Παράγοντες ηλεκτροαπόθεσης Ni-P.....	23
1.7.3.4 Δομή κράματος Ni-P.....	25
1.7.3.5 Λουτρά απόθεσης.....	27
1.8 Θερμική κατεργασία κραμάτων Ni-P	27
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1.....	30

Κεφάλαιο 2^ο Σύνθετες επικαλύψεις Ni-P

2.1 Σύνθετα Υλικά	32
2.2 Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας	34
2.3 Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση (electrolytic- codeposition)	35
2.3.1. Ορισμός	35
2.3.2. Παράμετροι που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική συναπόθεση	36

2.4	Σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni-P	42
2.4.1.	Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Ni-P.....	43
2.4.1.1	Ενισχυτικά μέσα.....	43
2.4.1.2	Ιδιότητες	44
2.5	Χαρακτηριστικά Διοξειδίου του Τιτανίου (TiO ₂)	46
2.6	Στόχος της εργασίας.....	51
	Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2.....	52

Κεφάλαιο 3ο Φωτοκατάλυση με TiO₂

3.1	Γενική Περιγραφή Φωτοκαταλυτικής Δράσης.....	55
3.2	Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης Διοξειδίου του Τιτανίου.....	57
3.3	Χημική Τροποποίηση Διοξειδίου του Τιτανίου - Φωτοκατάλυση.....	65
3.4	Γενική προσέγγιση περιβαλλοντικών εφαρμογών μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P/TiO ₂	70
3.5	Κινητική ανάλυση φωτοκαταλυτικής διεργασίας.....	71
	Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3.....	77

Κεφάλαιο 4ο Πειραματική Διαδικασία

4.1	Πειραματική διάταξη παρασκευής επικαλύψεων.....	80
4.2	Συνθήκες παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Ni-P.....	83
4.2.1	Ηλεκτρολυτικό λουτρό.....	83
4.2.2	Συνθήκες ηλεκτρόλυσης – πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας	85
4.2.3	Ενισχυτικό - Φωτοκαταλυτικό μέσο σύνθετων επικαλύψεων.....	85
4.2.3.1	Διοξείδιο του τιτανίου (TiO ₂).....	85
4.2.4	Θερμική κατεργασία επικαλύψεων	86
4.3	Μέθοδοι χαρακτηρισμού δομής και μορφολογίας των επικαλύψεων	86
4.3.1	Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	86

4.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) – Φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDS)	89
4.4 Μέθοδοι προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων	92
4.4.1 Μικροσκληρότητα μεταλλικής επιφάνειας	92
4.4.2 Τριβολογική συμπεριφορά επικαλύψεων.....	95
4.4.2.1 Μέτρηση συντελεστή τριβής ολίσθησης.....	95
4.4.2.2 Υπολογισμός συντελεστή όγκου φθοράς.....	97
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4.....	99

Κεφάλαιο 5^ο Μελέτη σύστασης δομής – μορφολογίας των επικαλύψεων NiP/TiO₂

5.1 Διερεύνηση πειραματικών συνθηκών	100
5.2 Επίδραση πειραματικών παραμέτρων στο % w/w TiO ₂	101
5.2.1 Επίδραση παραμέτρων παλμικού ρεύματος στο ποσοστό συναπόθεσης TiO ₂	102
5.3 Δομή και μορφολογία σύνθετων επικαλύψεων Ni-P /TiO ₂	104
5.3.1 Ποσοστό συναπόθεσης φωσφόρου στη μήτρα των αποθεμάτων Ni-P/TiO ₂	104
5.3.2 Δομή των Ni-P/TiO ₂ επικαλύψεων.....	106
5.3.3 Μορφολογία Ni-P/TiO ₂ επικαλύψεων.....	110
5.4 Θερμική κατεργασία σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO ₂	113
5.5 Συμπεράσματα.....	117
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 5	118

Κεφάλαιο 6^ο Μηχανικές ιδιότητες σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Ni-P

6.1 Μηχανικές ιδιότητες	119
6.1.1 Σκληρότητα	120
6.1.2 Τριβή.....	121
6.1.3 Φθορά (Wear).....	122

6.2 Μικροκκληρότητα σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO ₂	124
6.2.1 Μικροσκληρότητα πριν τη θερμική επεξεργασία των επικαλύψεων...124	
6.2.2 Επίδραση θερμικής κατεργασίας στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων Ni-P/TiO ₂	126
6.3 Τριβολογική συμπεριφορά σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO ₂	128
6.3.1 Συντελεστής τριβής ολίσθησης.....128	
6.3.1.1. Συντελεστής τριβής ολίσθησης σύνθετων επικαλύψεων NiP/TiO ₂ .128	
6.3.2 Φθορά λόγω τριβής ολίσθησης	132
6.3.3 Μηχανισμοί φθοράς τριβής λόγω ολίσθησης.....138	
6.3.3.1 Μηχανισμοί Φθοράς επικαλύψεων NiP/TiO ₂138	
6.4 Συμπεράσματα.....	146
<i>Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6</i>	148

Κεφάλαιο 7^ο Φωτοκατάλυση

7.1 Γενικές Πειραματικές Αρχές.	150
7.2 Φωτοκατάλυση και αναλυτικός προσδιορισμός ρύπων.....	150
7.3 Φωτοκαταλυτική Αποικοδόμηση της Χρωστικής Πορτοκαλόχρουν του Μεθυλίου (Methyl Orange) με μεταλλικές επικαλύψεις Ni-P/TiO ₂	152
7.3.1. Επιλογή του ρύπου.....	152
7.4 Βελτιστοποίηση παραμέτρων παρασκευής μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P/TiO ₂	156
7.5 Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης Πορτοκαλόχρουν Μεθυλίου	157
7.6 Συμπεράσματα.....	160
<i>Βιβλιογραφία κεφαλαίου 7</i>	161

Κεφάλαιο 8^ο Συμπεράσματα – Προοπτικές

8.1 Συμπεράσματα.....	162
8.2 Προοπτικές.....	164

Κεφάλαιο 1^ο Ηλεκτρόλυση-Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις κράματος Ni-P

1.1 Ηλεκτρόλυση

Ηλεκτρόλυση ονομάζεται το φαινόμενο που δημιουργείται όταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη. Κατά το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης ο ηλεκτρολύτης διασπάται.

Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται σε ένα δοχείο που ονομάζεται **ηλεκτρολυτικό κελί**. Στο δοχείο αυτό τοποθετείται ο **ηλεκτρολύτης** (διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη) και βυθίζονται δύο **ηλεκτρόδια** (από μέταλλο ή γραφίτη) τα οποία ενώνονται με τους πόλους μιας ηλεκτρικής πηγής.

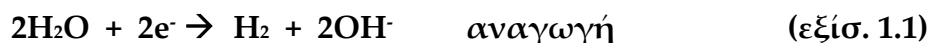
Στην μάζα του ηλεκτρολύτη υπάρχουν κατιόντα και ανιόντα ελεύθερα να κινηθούν. Τα κατιόντα κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο ενώ τα ανιόντα προς το θετικό ηλεκτρόδιο.

Το αρνητικό ηλεκτρόδιο, που έλκει τα θετικά ιόντα (κατιόντα), ονομάζεται **κάθοδος**. Στην κάθοδο τα κατιόντα προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και εξουδετερώνεται το φορτίο τους. Συνεπώς από θετικά φορτισμένα ιόντα μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα με μηδενικό φορτίο. Η μετατροπή αυτή ονομάζεται **αναγωγή**. Αντίθετα, το θετικό ηλεκτρόδιο, που έλκει τα αρνητικά ιόντα (ανιόντα), ονομάζεται **άνοδος**. Στην άνοδο τα ανιόντα αποβάλλουν τα επιπλέον ηλεκτρόνια και αποφορτίζονται και έτσι μετατρέπονται από αρνητικά φορτισμένα ιόντα σε ουδέτερα άτομα. Η μετατροπή αυτή ονομάζεται **οξειδωση**.

Συνοψίζοντας, στην κάθοδο τα ιόντα ανάγονται (λαμβάνουν ηλεκτρόνια) ενώ στην άνοδο οξειδώνονται (δίνουν ηλεκτρόνια). Τα ουδέτερα άτομα που προκύπτουν είτε ενώνονται μεταξύ τους είτε αντιδρούν με το νερό ή και με τα ίδια τα ηλεκτρόδια. Σημειώνεται ότι οι

αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων ή στη γύρω περιοχή τους.

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



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



Ένα μόριο νερού αποβάλλει ένα ηλεκτρόνιο και παράγει αέριο οξυγόνο και ιόντα υδρογόνου.

Τέλος, σημειώνεται ότι όταν τα ηλεκτρόδια δεν είναι κατασκευασμένα από αδρανές υλικό (π.χ. λευκόχρυσο) είναι πιθανό να οξειδωθεί η ίδια η άνοδος. Σε αυτού του είδους ηλεκτρολύσεων βασίζεται η ανοδίωση του αλουμινίου και ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός των μετάλλων [33].

1.2 Νόμοι της ηλεκτρόλυσης

Οι νόμοι που περιγράφουν το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης διατυπώθηκαν τον περασμένο αιώνα το 1833 από τον Faraday και είναι οι εξής δύο:

1^{ος} Νόμος Faraday

Η μάζα της ουσίας που αποτίθεται σε κάθε ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη της ποσότητας του ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) που διέρχεται από τον ηλεκτρολυτικό αγωγό.

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

2^{ος} Νόμος Faraday

Οι μάζες των διαφορετικών ιόντων που αποτίθενται στα ηλεκτρόδια κατά τη διόδο της ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) είναι χημικά ισοδύναμες, είναι δηλαδή ανάλογες προς τα γραμμοϊσοδύναμα (g-eq) αυτών.

Ένα γραμμοϊσοδύναμο (g-eq) ιόντος ισούται με το πηλίκο του mol αυτού δια του αριθμού των στοιχειωδών φορτίων αυτού. Δηλαδή, για ένα ιόν της μορφής M^{n+} έχουμε:

$$1\text{g-eq} = 1\text{mol}/n.$$

Από τον νόμο αυτό προκύπτει η σχέση με την οποία υπολογίζονται οι ποσότητες των μετάλλων ή άλλων στοιχείων που ελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια. Συνεπώς, η μάζα (m) του στοιχείου που αποτίθεται κατά την ηλεκτροαπόθεση είναι:

$$m = \left(\frac{A}{n}\right) \cdot \left(\frac{I \cdot t}{F}\right) \quad (\text{εξίσ. 1.3})$$

όπου, A : ατομικό βάρος στοιχείου

n : φορτίο του ιόντος του στοιχείου

I : ένταση του ρεύματος (σε A)

t : χρόνος της ηλεκτρόλυσης (σε sec)

F : σταθερά του Faraday ίση με $96.500 Cb$ [1]

1.3 Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση

Ως *επιμετάλλωση* ή *μεταλλική επικάλυψη* χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας, η οποία αποβλέπει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου υλικού[1].

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

Έχει αναπτυχθεί μεγάλος αριθμός μεθόδων μεταλλικών επικαλύψεων όπως είναι η επιμετάλλωση με χημικές μεθόδους, επιμετάλλωση με εμβάπτιση σε τήγματα μετάλλων, επιμετάλλωση υπό κενό. Η πιο διαδεδομένη, όμως, μέθοδος βιομηχανικής επιμετάλλωσης είναι η *ηλεκτρολυτική επικάλυψη*.

Λέγοντας *ηλεκτρολυτική επικάλυψη* εννοούμε την τεχνική με την οποία δημιουργείται ένα στρώμα από μέταλλα πάνω σε μία επιφάνεια, με την βοήθεια του ηλεκτρικού ρεύματος.[1]

Οι επιφάνειες πάνω στις οποίες γίνεται η επικάλυψη είναι κυρίως μεταλλικές και πριν χρησιμοποιηθούν έχουν υποστεί κατάλληλη κατεργασία. Η ηλεκτρολυτική επικάλυψη γνωστή και ως ηλεκτροαπόθεση παρουσιάζει ευρύ φάσμα εφαρμογών και χρησιμοποιείται κυρίως:

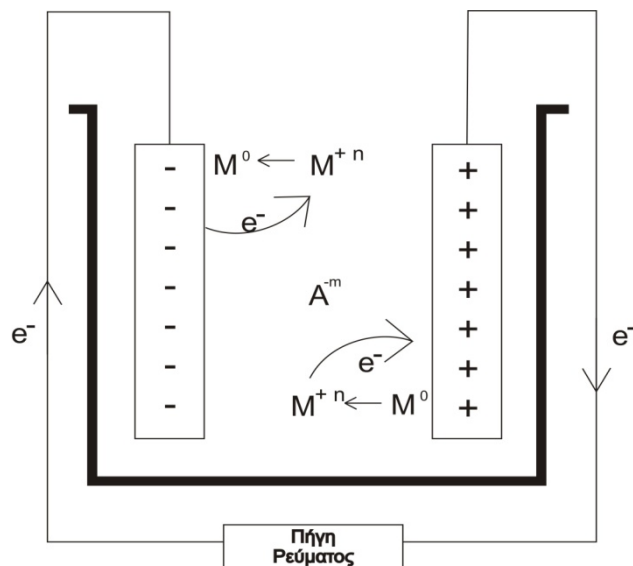
- Στην μηχανολογία, για την ανάπτυξη επιφανειών μεγάλης σκληρότητας, ανθεκτικών σε φθορά λόγω τριβής οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή σε κλάδους όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροναυπηγική κ.ά.
- Στην χημική τεχνολογία, για την κατασκευή επικαλύψεων ανθεκτικών στη διάβρωση, πλακών ηλεκτρικών συσσωρευτών, κεραμικών υλικών υψηλής συνεκτικότητας, καταλυτών, κ.ά.
- Στη διακοσμητική, με σκοπό τη βελτίωση της εμφάνισης μεταλλικών σκευών όπως σκεύη οικιακής χρήσης, προφυλακτήρες αυτοκινήτων, κοσμήματα μεταλλικά έπιπλα κ.ά.
- Στην ηλεκτρονική, για την κατασκευή αγωγών, ηλεκτρικών επαφών, αντιστάσεων και ηλεκτρομαγνητικών υλικών, φωτοβολταϊκών στοιχείων και φωτοανιχνευτών, καθώς επίσης και υπεραγώγιμων υλικών. Αναφέρεται ακόμη και η χρήση διάφανων επικαλύψεων, ηλεκτρικά αγωγίμων σε οπτικό-ηλεκτρονικές διατάξεις και οι εφαρμογές μεταλλικών επικαλύψεων σε ηλεκτροθερμικές οθόνες και σε οθόνες υγρών κρυστάλλων.
- Στην οπτική, για την κατασκευή ανακλαστικών επιφανειών, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε διατάξεις ακτίνων λέιζερ (laser) ή στην αρχιτεκτονική για την κατασκευή κατόπτρων αυτοκινήτων καθώς και επιφανειών καθώς και επιφανειών που απορροφούν εκλεκτικά την ηλιακή ακτινοβολία.
- Σε διάφορους άλλους κλάδους της τεχνολογίας, όπως είναι η Τεχνολογία Τροφίμων και ειδικότερα η κονσερβοποιία και η

Πυρηνική Τεχνολογία για την επένδυση ή την επικάλυψη πυρηνικών καυσίμων. Τέλος, αναφέρονται και ορισμένες βιοϊατρικές χρήσεις που αφορούν στην κατασκευή καρδιακών βαλβίδων και διαφόρων τεχνητών οργάνων όπου απαιτείται βιοσυμβατότητα.

1.4 Βασικές αρχές επιμετάλλωσης

Μια τυπική απεικόνιση ηλεκτρολυτικής διάταξης απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (βλ. Σχήμα 1.1). Μια τέτοια διάταξη αποτελείται από ένα δοχείο που καλείται «ηλεκτρολυτικό κελί», το οποίο περιέχει το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό λουτρό (μπάνιο), ανάλογα κάθε φορά με το είδος της επιμετάλλωσης που πραγματοποιείται. Συνήθως, το λουτρό είναι υδατικό διάλυμα του άλατος του μετάλλου ($M^{n+}A^{n-}$) που πρόκειται να εναποτεθεί. Το άλας δίσταται στο νερό και βρίσκεται μέσα στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα με τη μορφή θετικών ιόντων (κατιόντα) μετάλλου M^{n+} και αρνητικών ιόντων (ανιόντα) A^{n-} σύμφωνα με την αντίδραση διάστασης άλατος που ακολουθεί:





Σχήμα 1.1. Τυπική ηλεκτρολυτική κυψελίδα.

Μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι βυθισμένα τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι συνδεδεμένο με το θετικό πόλο και το ηλεκτρόδιο της καθόδου με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος. Η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος εξασφαλίζεται με τα ιόντα, τα οποία βρίσκονται μέσα στο διάλυμα.

Όταν εφαρμόζεται τάση στους πόλους της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας τα ιόντα του μετάλλου M^{n+} μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο. Εκεί προσλαμβάνουν (n) ηλεκτρόνια, και χάνουν το θετικό τους φορτίο, δηλαδή ανάγονται και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα μετάλλου (M) σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί:



Κατ'επέκταση τα μεταλλικά άτομα αποτίθενται στη επιφάνεια της καθόδου και την επικαλύπτουν. Παράλληλα, τα ανιόντα A^{m-} του άλατος κινούνται με την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου προς την άνοδο. Εκεί, αποβάλλουν τα (n) ηλεκτρόνια που τους περισσεύουν και

αποφορτίζονται, δηλαδή οξειδώνονται και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα (A) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Αν στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις η άνοδος αποτελείται από το μέταλλο (M), το οποίο πρόκειται να αποθεθεί, είναι δυνατόν εκτός από την οξείδωση των ανιόντων A^{n-} να εκδηλωθεί και οξείδωση του μετάλλου (M) της ανόδου. Το μέταλλο μετατρέπεται σε κατιόντα M^{n+} και εισέρχεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, δηλαδή το μέταλλο διαλυτοποιείται σύμφωνα με την αντίδραση:



Κατά συνέπεια, σε ορισμένο αριθμό ιόντων μετάλλου M^{n+} που αποφορτίζονται και αποτίθενται στην κάθοδο, αντιστοιχεί ίσος αριθμός ιόντων μετάλλου (M) που οξειδώνονται στην άνοδο, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο λουτρό να παραμένει σταθερή στη επιθυμητή κάθε φορά τιμή [1,2, 3, 4].

1.5 Εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρολυτική απόθεση

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

Κατά την εκδήλωση του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης, οι μικρές ποσότητες των υλικών που αρχίζουν να αποτίθενται στα δύο ηλεκτρόδια δημιουργούν γαλβανικό στοιχείο, το οποίο εμφανίζει δυναμικό αντίθετο από την εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **πόλωση** των ηλεκτροδίων. Τότε για να αρχίσει η ηλεκτρόλυση είναι αναγκαίο η τάση που εφαρμόζεται να είναι μεγαλύτερη από το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου.

Για παράδειγμα, όταν γίνεται ηλεκτρόλυση διαλύματος υδροχλωρίου (HCl), όπου στο λουτρό υπάρχουν κατιόντα H^+ και ανιόντα Cl^- , στα ηλεκτρόδια παρατηρούνται φυσαλίδες H_2 και Cl_2 . Τα αέρια H_2 και Cl_2 δημιουργούν τότε γαλβανικό στοιχείο, που έχει δυναμικό ίσο με 1,36 Volt σε κανονικές συνθήκες. Η τιμή αυτή είναι η τάση διάσπασης (E) του υδροχλωρικού οξέος ή αλλιώς η τάση απόθεσης των αερίων υδρογόνου H_2 και χλωρίου Cl_2 . Μόλις το ρεύμα αρχίσει να διαρρέει την κυψελίδα, παρατηρείται πτώση της τάσης που ασκείται στους πόλους της πηγής. Η πτώση αυτή οφείλεται στις εξής αιτίες:

1. Στην πόλωση των ηλεκτροδίων, η ποία δημιουργείται λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των ιόντων γύρω από αυτά. Για να περιοριστεί η πόλωση, πρέπει να μειωθεί η πυκνότητα του ρεύματος ή να αυξηθεί η θερμοκρασία του λουτρού. Επιπλέον, η πόλωση εξομαλύνεται και με την ανάδευση του λουτρού, αφού με αυτόν τον τρόπο μειώνονται τα ιόντα που συγκεντρώνονται γύρω από τα ηλεκτρόδια.
2. Στην ωμική πτώση της τάσης ($I \cdot R$), που εμφανίζεται κατά τη δημιουργία αγωγίμων στρωμάτων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

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

$$U = E + \text{πόλωση ηλεκτροδίων} + (I \cdot R) \quad (\text{εξίσ. 1.8})$$

όπου, E : η τάση απόθεσης ή διάσπασης

I : η ένταση του ρεύματος

R : η αντίσταση του ηλεκτρικού λουτρού

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

1.6 Περιοδικά μεταβαλλόμενα/παλμικά ρεύματα

Για πολλά χρόνια η βασική τεχνική βιομηχανικής επιμετάλλωσης για την ηλεκτρολυτική παρασκευή αποθεμάτων, ήταν η χρήση *συνεχούς ρεύματος (direct current – D.C)*. Η ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων με χρήση συνεχούς ρεύματος πραγματοποιείται είτε με την επιβολή μιας σταθερής τιμής καθοδικού δυναμικού (ποτενσιοστατικές συνθήκες) είτε με την επιβολή σταθερής τιμής έντασης ρεύματος (γαλβανοστατικές συνθήκες) [5].

Το φαινόμενο της ηλεκτροαπόθεσης σε ποτενσιοστατικές συνθήκες εφαρμόστηκε ευρέως από πολλούς ερευνητές. Κύριος παράγοντας για τον καθορισμό των ιδιοτήτων των αποθεμάτων αποτελεί το εφαρμοσμένο δυναμικό. Ο έλεγχος, όμως, και ο προσδιορισμός του δυναμικού αποδεικνύεται αρκετά δύσκολος λόγω της ωμικής πτώσης του δυναμικού, που οφείλεται στην αντίσταση που εμφανίζει το ηλεκτρολυτικό λουτρό.

Για χαμηλές τιμές της πυκνότητας του ρεύματος η ωμική αντίσταση θεωρείται αμελητέα, ενώ για υψηλές τιμές της πυκνότητας του ρεύματος η ωμική αντίσταση προσεγγίζει την τιμή του μετρούμενου δυναμικού. Έτσι ο ακριβής προσδιορισμός της ωμικής αντίστασης παρουσιάζεται εξαιρετικά δύσκολος.

Κατά συνέπεια, οι περισσότεροι ερευνητές στράφηκαν στην μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροαπόθεσης σε γαλβανοστατικές συνθήκες. Σε αυτήν την περίπτωση κύρια παράμετρος αποτελεί η πυκνότητα η πυκνότητα του ρεύματος απόθεσης (J) (current density – σε A/dm^2 ή A/cm^2), η οποία εκφράζει τον ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης του μεταλλικού αποθέματος.

Η συνεχής προσπάθεια των ερευνητών για τον έλεγχο και τη βελτίωση των ιδιοτήτων των αποθεμάτων οδήγησε στην εφαρμογή διάφορων τύπων ρευμάτων, περιοδικά μεταβαλλόμενα με τον χρόνο. Το 1837 ο A de la Rive, παρατήρησε ότι το μεταβαλλόμενο ρεύμα παρεμβαίνει στα ηλεκτροχημικά φαινόμενα, δηλαδή παρατηρείται αύξηση στη διάβρωση των μετάλλων, ακόμα και των ευγενών, σε συνθήκες εναλλασσόμενου ρεύματος. Επιπρόσθετα, ο ίδιος ερευνητής διαπίστωσε ότι η συχνότητα του ρεύματος επιδρά στα φαινόμενα αυτά και παρατηρείται μείωση της πόλωσης των ηλεκτροδίων.

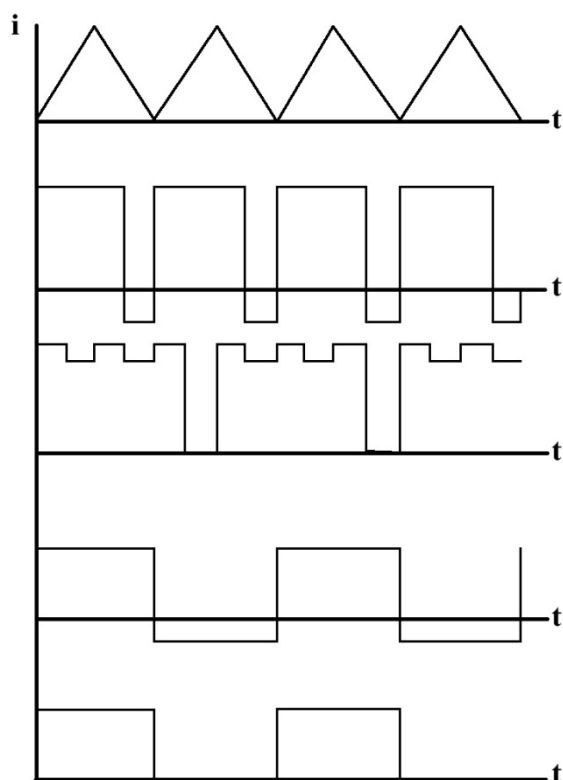
Σε αυτό το σημείο, σημαντικό να αναφερθεί είναι το γεγονός ότι η επιβολή παλμικών ρευμάτων εισάγει δύο βασικά πλεονεκτήματα έναντι της εφαρμογής συνεχούς ρεύματος:

1. Υπάρχει η δυνατότητα επίτευξης πολύ υψηλών στιγμιαίων πυκνοτήτων ρεύματος, άρα και πολύ αρνητικών δυναμικών γεγονός που οδηγεί στην εφαρμογή υψηλότερων μέσων πυκνοτήτων ρεύματος από τις συνήθεις τιμές για συνεχές ρεύμα. Έτσι, παρέχονται υψηλότερα ποσά ενέργειας για τον σχηματισμό

νέων πυρήνων, συνεπώς αυξάνεται ο ρυθμός απόθεσης του μετάλλου. [6, 7]

2. Το παλμικό ρεύμα επηρεάζει το φαινόμενο ρόφησης-εκρόφησης στην περιοχή του καθολύτη αλλά και ανακρυστάλλωσης του αποθέματος. Έτσι, δίνεται η δυνατότητα παρασκευής αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες μεταβάλλοντας τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης και η δυνατότητα παρασκευής διάφορων άλλων υλικών που δεν θα μπορούσαν να παρασκευασθούν με απλές συνθήκες ηλεκτρόλυσης [8].

Οι διάφοροι τύποι ρευμάτων περιοδικά μεταβαλλόμενων με το χρόνο (τετραγωνικού, τριγωνικού ή ημιτονοειδούς παλμού) που εφαρμόζονται στις ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις παρουσιάζεται στο σχήμα 1.2 και χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: **(α) τα μονοπολικά παλμικά ρεύματα**, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί είναι μιας και μόνο κατεύθυνσης (καθοδικοί) και **(β) τα διπολικά παλμικά ρεύματα**, όπου οι επιβαλλόμενοι παλμοί αλλάζουν περιοδικά κατεύθυνση (καθοδικοί και ανοδικοί).

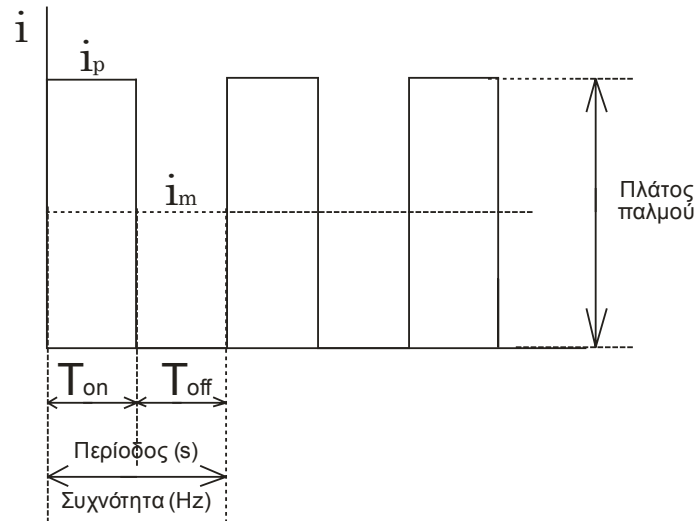


Σχήμα 1.2. Διάφοροι τύποι ρευμάτων περιοδικά μεταβαλλόμενων με το χρόνο

Με την επιβολή τέτοιων ρευμάτων παρατηρείται ουσιαστική ουσιαστική αλλαγή στη σύσταση του λουτρού, στη διεπιφάνεια καθόδου-ηλεκτρολύτη -γνωστό και ως καθολύτης- καθώς και ριζική μεταβολή στη δομή και στις ιδιότητες των αποθεμάτων, εν συγκρίσει με αυτές που επικρατούν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Συνεπώς, η επιμετάλλωση με χρήση παλμικού ρεύματος αποτελεί πρόσφορο πεδίο έρευνας για την παρασκευή νέων υλικών σύνθετων και μη, τα οποία είναι δύσκολο να παρασκευασθούν με τη χρήση απλού συνεχούς ρεύματος.

• Παλμικό ρεύμα σταθερής φάσης (Pulse Current- P.C)

Η δεύτερη κατηγορία, όπου κυρίως έχουν επικεντρωθεί οι ερευνητές, αναφέρεται στο **παλμικό ρεύμα σταθερής φοράς (Pulse Current)**, όπου οι παλμοί είναι απλοί, τετράγωνοι και καθοδικοί (βλ. Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4. Μεταβολή της έντασης του ρεύματος με το χρόνο κατά την επιβολή τετραγωνικών παλμών σταθερής φοράς.

Η εφαρμογή του ρεύματος σταθερής φοράς εισάγει τρεις επιπλέον παραμέτρους, οι οποίες αντικαθιστούν τη βασική παράμετρο της πυκνότητας του συνεχούς ρεύματος. Οι παράμετροι αυτές μεταβάλλονται κατά ανεξάρτητο τρόπο μεταξύ τους και μπορούν να επηρεάσουν τον μηχανισμό της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης. Οι νέες παράμετροι είναι εξής:

- ✦ Η πυκνότητα του ρεύματος (J_p) κατά την εφαρμογή του παλμού
- ✦ Ο χρόνος επιβολής του παλμού (T_{on}) κατά τη διάρκεια που πραγματοποιείται η απόθεση και
- ✦ Ο χρόνος (T_{off}) κατά τη διάρκεια του οποίου μηδενίζεται το ρεύμα απόθεσης

Από τις παραπάνω παραμέτρους προκύπτουν ακόμα τρία μεγέθη πρακτικού ενδιαφέροντος:

- ✦ Η περίοδος του παλμού $\Theta = T_{on} + T_{off}$ και κατ'επέκταση η συχνότητα εφαρμογής του παλμού $\nu = 1/\Theta$.
- ✦ Η μέση πυκνότητα του ρεύματος: $J_m = J_p \cdot T_{on} / (T_{on} + T_{off})$ και
- ✦ Το επί τις εκατό ποσοστό του χρόνου κατά τη διάρκεια του οποίου η ηλεκτρολυτική κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα, γνωστό ως **duty cycle (d.c)** ή κύκλος φόρτισης – εκφόρτισης:

$$d.c = T_{on} / (T_{on} + T_{off}) \cdot 100 \quad [9]$$

Ερευνητικά αποτελέσματα έχουν δείξει ότι υψηλές συχνότητες παλμών ευνοούν την παρασκευή αποθεμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες [34]. Η επιλογή της συχνότητας, όμως, απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, ώστε μεγάλη αύξησή της να μην οδηγήσει σε προσομοίωση των συνθηκών επιβολής συνεχών ρευμάτων.

Συνοψίζοντας, γενικά, η χρήση παλμικού ρεύματος στην ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί σε αποθέματα με καλά οργανωμένη δομή, περισσότερο συμπαγή και λιγότερο πορώδη σε σχέση με αυτά που παράγονται σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Ακόμα, τα αποθέματα εμφανίζονται λεία και εύκαμπτα, γεγονός που αποδίδεται στον περιορισμό αταξιών της δομής κατά την κρυσταλλικής τους ανάπτυξη [10].

1.7 Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις κράματος Ni-P

1.7.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια το κράμα νικελίου-φωσφόρου (Ni-P) βρίσκεται στο κέντρο των επιστημονικών και τεχνολογικών μελετών. Ο λόγος είναι ότι παρουσιάζει σημαντικές μηχανικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές και άλλες ιδιότητες. Τα κράματα Ni-P επιδεικνύουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές σκληρότητας, μεγάλη αντοχή σε διάβρωση καθώς και υψηλή αντοχή στην τριβή. Επιπλέον, τα κράματα Ni-P βρίσκουν εφαρμογή ως ηλεκτρόδια παραγωγής υδρογόνου ενώ λόγω των φερρομαγνητικών ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται με τη μορφή λεπτών επιστρώσεων σε ηλεκτρονικές διατάξεις [6-13].

Η δομή του κράματος Ni-P παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού ανάλογα με το ποσοστό φωσφόρου (P) μπορεί να χαρακτηριστεί κρυσταλλικό, νανοκρυσταλλικό ή άμορφο. Η παρασκευή του κράματος Ni-P γίνεται με διάφορες μεθόδους, οι οποίες θα αναπτυχθούν αναλυτικά στις παρακάτω παραγράφους με ιδιαίτερη έμφαση στη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής απόθεσης. Επιπλέον, θα αναλυθούν και οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόθεση, τη δομή και τις ιδιότητες του κράματος.

1.7.2. Μέθοδοι παρασκευής

α) Χημική απόθεση (**electroless deposition**)

Ο όρος μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (electroless deposition, EN) αποδίδεται κατά κύριο λόγο στους A. Brenner και G. Riddell, οι οποίοι τον χρησιμοποίησαν προκειμένου να περιγράψουν μια μέθοδο επικάλυψης σε μέταλλα, με κράματα νικελίου, χωρίς τη χρήση ρεύματος προερχόμενο από εξωτερική πηγή. Κατά τη μη ηλεκτρολυτική απόθεση μεταλλικά ιόντα ανάγονται συνεχώς στην επιφάνεια ενός καταλυτικού υποστρώματος, το οποίο έχει εμβαπτιστεί σε κατάλληλο διάλυμα. Το παραγόμενο απόθεμα καταλύει την αντίδραση αναγωγής και ως εκ τούτου χρησιμοποιείται και ο όρος *αυτοκαταλυόμενη αντίδραση* (autocatalytic reaction). Τέλος, αναφέρεται και ο όρος «*χημικό νικέλιο*» κυρίως στη βιομηχανία επιμεταλλώσεων. Το κύριο πλεονέκτημα της αυτοκαταλυόμενης απόθεσης είναι η διατήρηση της ομοιομορφίας του αποθέματος σε σύσταση, ομοιομορφία η οποία δεν επηρεάζεται από τις ανομοιογένειες του υποστρώματος. Στα μειονεκτήματα της μη ηλεκτρολυτικής απόθεσης συγκαταλέγονται το υψηλό κόστος των αναγωγικών παραγόντων, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των λουτρών, ο δύσκολος έλεγχος των παραμέτρων και ο μικρός χρόνος ζωής του λουτρού [14-18].

β) Απόθεση ατμών

Η απόθεση ατμών χρησιμοποιείται κυρίως για την δημιουργία άμορφων κραμάτων Ni-P. Η μέθοδος όμως αυτή εμφανίζει κάποιες δυσκολίες στην εφαρμογή της, οι οποίες οφείλονται στην υψηλότερη τάση ατμών του φωσφόρου σε σχέση με το νικέλιο καθώς και στη μεγάλη διαφορά που παρουσιάζουν τα σημεία τήξης του φωσφόρου και του νικελίου [19].

γ) Ηλεκτρολυτική απόθεση

Ο όρος ηλεκτρολυτική απόθεση αναφέρεται στην τεχνική σύμφωνα με την οποία ένα στρώμα κράματος νικελίου-φωσφόρου αποτίθεται πάνω σε μία επιφάνεια με τη βοήθεια του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Η ηλεκτρολυτική απόθεση (αλλιώς ηλεκτροαπόθεση) υπερτερεί έναντι των άλλων μεθόδων λόγω της απλότητας στην εφαρμογή της και στη δυνατότητά της να παρέχει συμπαγείς επικαλύψεις σε αντίθεση με τις άλλες προαναφερθείσες μεθόδους. Επιπλέον, η μέθοδος της ηλεκτροαπόθεσης μπορεί να παράγει αποθέματα ανεξαρτήτου σχήματος και μπορεί να αποθέσει πάνω σε πλήθος υποστρωμάτων [20, 21].

1.7.3 Ηλεκτροαπόθεση Ni-P

1.7.3.1. Πλεονεκτήματα ηλεκτροαπόθεσης Ni-P

Η παρασκευή κραμάτων Ni-P με τη μέθοδο της ηλεκτροαπόθεσης, όπως αναφέραμε και προηγουμένως, υπερτερεί έναντι των άλλων μεθόδων και συνοπτικά τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της ηλεκτροαπόθεσης είναι τα εξής :

- ✓ Η απλή πειραματική διάταξη
- ✓ Είναι πιο οικονομική μέθοδος
- ✓ Είναι κατάλληλη για παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα
- ✓ Είναι δυνατή η απόθεση πάνω σε ευρύ φάσμα επιφανειών
- ✓ Χρησιμοποιείται για διάφορα συστήματα κραμάτων και με αρκετά χαμηλό κόστος
- ✓ Είναι εύκολο να αποκτηθεί ένα μη κρυσταλλικό απόθεμα
- ✓ Η δυνατότητα ελέγχου της σύνθεσης του κράματος όπως και ότι επιτυγχάνονται αποθέματα με ποικίλες συστάσεις που άλλες μέθοδοι δεν παρέχουν
- ✓ Η δυνατότητα να σχηματίζει επικαλύψεις με φάσεις που δεν βρίσκονται σε ισορροπία
- ✓ Το ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι σταθερό, έχει μεγάλη διάρκεια ζωής και συνεπώς δε χρειάζεται συνεχώς ανανέωση
- ✓ Παρέχει παχύ στρώμα αποθέματος σε μικρό χρονικό διάστημα [20,21].

1.7.3.2. Μηχανισμοί ηλεκτροαπόθεσης κράματος Ni-P

Οι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την ηλεκτροαπόθεση του κράματος νικελίου-φωσφόρου είναι οι εξής:

- ο άμεσος μηχανισμός (direct)
- ο έμμεσος μηχανισμός (indirect)

Οι ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται βάση των δύο μηχανισμών παρατίθενται στον πίνακα 1.1. [34]

Άμεσος μηχανισμός

Πρώτος ο Brenner πρότεινε τον άμεσο μηχανισμό, στον οποίο το οξύ που υπάρχει στο λουτρό, όπως το φωσφορώδες οξύ (H_3PO_3), καταναλώνεται πλήρως σε ένα μόνο στάδιο (αντίδραση 1) σε στοιχειακό φώσφορο P^0 . Η ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων, που ανήκουν στην ομάδα του σιδήρου, με το φώσφορο έχει χαρακτηριστεί ως παρακινούμενη συναπόθεση, αφού ο φώσφορος από μόνος του δεν μπορεί να αποτεθεί από υδατικά διαλύματα αλάτων του, αλλά σαν κράμα μέσω διαλυμάτων που περιέχουν ταυτόχρονα και ιόντα της ομάδας του σιδήρου. Επιπλέον, στην απόθεση του φωσφόρου βοηθά και η πόλωση που εμφανίζεται κατά απόθεση του νικελίου.

Επιπρόσθετα στον άμεσο μηχανισμό το φωσφορώδες οξύ (H_3PO_3) είναι δυνατόν να μετατραπεί μερικώς σε υποφωσφορώδες οξύ (H_3PO_2), (εξίσωση 16), και στη συνέχεια μετατρέπεται σε φώσφορο P^0 . Εναλλακτικά, το υποφωσφορώδες οξύ μπορεί να οξειδωθεί στην άνοδο με

μία ομοιογενή αντίδραση (αντίδραση 17), μειώνοντας έτσι την απόδοση της διαδικασίας.

Έμμεσος μηχανισμός

Τον έμμεσο μηχανισμό για την ηλεκτροαπόθεση του κράματος νικελίου-φωσφόρου πρότειναν αρχικά οι Vyacheslavon και Fedotev και στη συνέχεια ο Ratzet.

Στον έμμεσο μηχανισμό η πηγή φωσφόρου ανάγεται αρχικά σε φωσφίνη (PH_3) (αντίδραση 6) και στη συνέχεια ακολουθεί μια οξειδοαναγωγική χημική αντίδραση με τα ιόντα Ni^{2+} για να παραχθούν νικέλιο (Ni) και φώσφορος (P) στη στοιχειακή τους μορφή (αντίδραση 7). Ο σχηματισμός της φωσφίνης πριν την απόθεση οδηγεί σε πτώση της απόδοσης του ρεύματος.

Η απόδοση του ρεύματος παίζει σημαντικό ρόλο στη δομή του κράματος. Έτσι, με αύξηση της απόδοσης του ρεύματος είναι δυνατή η μετάβαση από μια άμορφη δομή υψηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο, σε μια κρυσταλλική δομή χαμηλότερης περιεκτικότητας σε φώσφορο και μπορεί να οδηγήσει σε μια αλλαγή στον μηχανισμό ηλεκτροαπόθεσης του κράματος Ni-P . Τελικά, πρέπει να σημειωθεί ότι ο άμεσος μηχανισμός (υψηλής απόδοσης ρεύματος) οδηγεί σε κρυσταλλικές αποθέσεις, ενώ ο έμμεσος μηχανισμός(χαμηλής απόδοσης ρεύματος) οδηγεί στην απόθεση άμορφων υλικών [19,22].

Πίνακας 1.1. Αντιδράσεις σχετικές με την απορρόφηση του P στο κράμα Ni-P [23].

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ Σ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΤΟΥ Ρ ΣΤΟ ΚΡΑΜΑ ΝΙ-Ρ	
Ευθύς μηχανισμός	
$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow P(s) + 3H_2O$	(1)
Ανοδικές αντιδράσεις (και για τους 2 μηχανισμούς)	
$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	(2)
$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	(3)
$H_3PO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	(4)
Αντιδράσεις στην κάθοδο (μη-ευθύς μηχανισμός)	
$6H^+ + 6e^- \rightarrow 6H^0$	(5)
$H_3PO_3 + 6H^0 \rightarrow PH_3 + 3H_2O$	(6)
$2PH_3 + 3Ni^{2+} \rightarrow 3Ni^0 + 2P^0 + 6H^+$	(7)
$3Ni^{2+} + 2H_3PO_3 + 6H^+ + 12e^- \rightarrow 3Ni^0 + 2P^0 + 6H_2O$	(8)
Αντιδράσεις στην κάθοδο (ευθύς μηχανισμός)	
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$	(9)
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	(10)
Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των συστατικών του λουτρού	
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	(11)
$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H_2O$	(12)
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	(13)
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3PO_3 + H_2O$	(14)
$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow P + 3H_2O$	(15)
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3PO_2 + H_2O$	(16)
$H_3PO_2 + H^+ + e^- \rightarrow P + 2H_2O$	(17)
$P + 3H_2O + 2e^- \rightarrow PH_3 + 3OH^-$	(18)
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow HSO_3^- + 2OH^-$	(19)
$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow HPO_3^{2-} + 3OH^-$	(20)
$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 3e^- \rightarrow P + 5OH^-$	(21)
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	(22)
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow S + 3H_2O$	(23)
$Cl^2 + 2e^- \rightarrow Cl^-$	(24)

1.7.3.3 Παράγοντες ηλεκτροαπόθεσης Ni-P

Η διαδικασία ηλεκτροαπόθεσης του κράματος Ni-P επηρεάζεται σημαντικά από τις πειραματικές συνθήκες που επικρατούν. Οι σημαντικότερες από αυτές αναλύονται παρακάτω και είναι: η θερμοκρασία, το pH, η περιεκτικότητα φωσφόρου στο λουτρό και το δυναμικό απόθεσης.

• Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι από τους παράγοντες που παίζουν το σπουδαιότερο στην απόθεση του νικελίου-φωσφόρου. Έχει βρεθεί ότι η απόδοση του ρεύματος εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Συνεπώς, με αύξηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνονται μεγαλύτερες απόδοσης ρεύματος. Επιπλέον, σε υψηλότερες θερμοκρασίες η άμορφη δομή του αποθέματος κρυσταλλοποιείται. Τέλος, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία στο λουτρό τόσο λιγότερος φώσφορος αποτίθεται.[19]

• pH

Το pH επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ηλεκτροαπόθεση του κράματος Ni-P, καθώς μπορεί να επηρεάσει τη σύστασή του. Έτσι σε χαμηλές τιμές pH, όπου υπάρχει έντονη παραγωγή υδρογόνου με συνολική απόδοση ρεύματος, παράγονται επικαλύψεις με μεγάλο ποσοστό φωσφόρου. Η παραγωγή του υδρογόνου, όπως προαναφέρθηκε, οδηγεί σε τοπική μείωση της συγκέντρωσης των Ni^{2+} στην περιοχή του καταλύτη με αποτέλεσμα να ευνοείται η απόθεση του φωσφόρου. Αντίθετα, όταν το pH παίρνει μεγαλύτερες τιμές, η παραγωγή παύει να είναι τόσο έντονη, οδηγώντας σε επικαλύψεις με μειωμένο ποσοστό φωσφόρου [22,24]. Ως

σταθεροποιητής του pH χρησιμοποιείται είτε το βορικό οξύ είτε το φωσφορικό οξύ, καθώς με σταθερό pH επιτυγχάνεται πιο σταθερή ποιότητα κράματος. Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στην περιοχή του καταλύτη η τιμή του pH μπορεί να απέχει πολύ από αυτή του κύριου διαλύματος, εξαιτίας κακής ανάδευσης ή από αναγωγή του υδρογόνου, οδηγώντας έτσι σε σχηματισμό στρωματικών αποθέσεων [19].

• Περιεκτικότητα φωσφόρου στο λουτρό

Η κρυσταλλογραφική δομή του κράματος Ni-P επηρεάζεται από την ποσότητα του φωσφόρου στο κράμα ανεξάρτητα από τις χρησιμοποιούμενες παραμέτρους απόθεσης. Η παρουσία του φωσφόρου μέσα στο μέταλλο του νικελίου επηρεάζει την διαδικασία της ηλεκτροκρυστάλλωσης. Καθώς η ποσότητα του φωσφόρου μέσα στο απόθεμα αυξάνεται το μέσο μέγεθος του κρυστάλλου μειώνεται. Η αλλαγή από μία κρυσταλλική σε πλήρη άμορφη δομή λαμβάνει χώρα μεταξύ 11,6 – 13,1 P %.

Το ποσοστό φωσφόρου μέσα στο λουτρό αυξάνεται, όπως είναι λογικό, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα της πηγής του φωσφόρου. Επιπλέον, ανάλογα με τη πηγή νικελίου μπορεί να παρατηρηθεί διαφορετική αύξηση του φωσφόρου στο απόθεμα για την ίδια αύξηση της συγκέντρωσης πηγής φωσφόρου. Έτσι, έχει βρεθεί ότι σε λουτρά με θειϊκό νικέλιο λαμβάνει χώρα μεγαλύτερη αύξηση από ότι σε λουτρά με διαφορετική πηγή νικελίου [24-27].

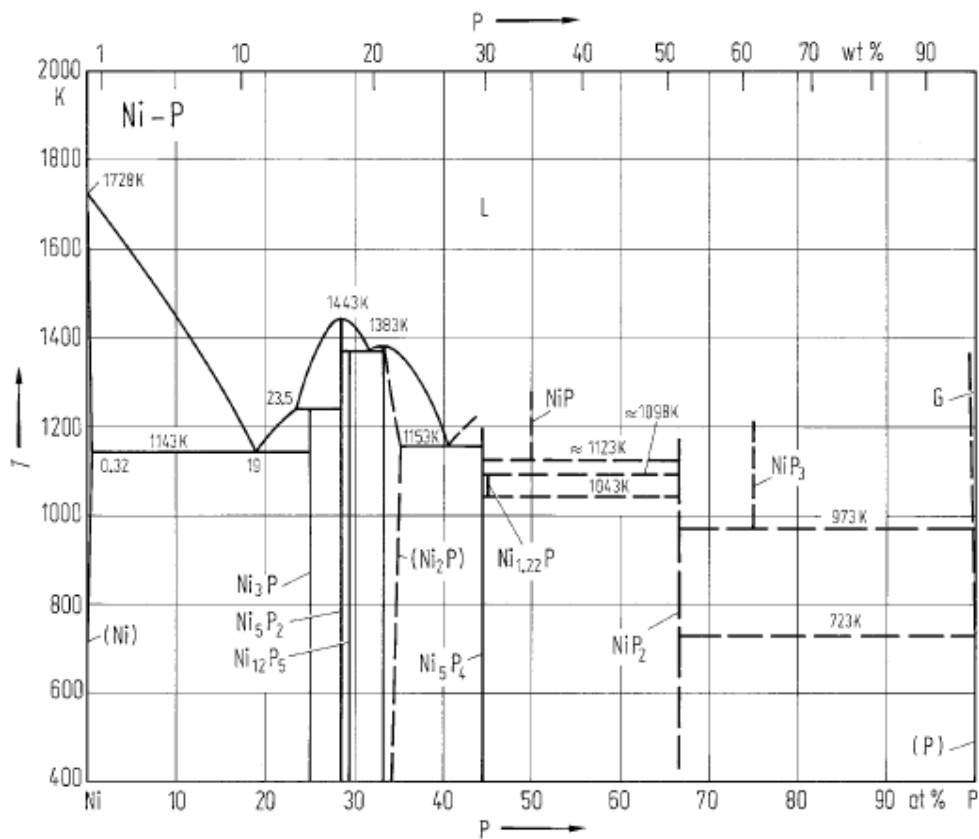
Δυναμικό απόθεσης

Σε χαμηλά δυναμικά είναι δυνατόν να παραχθούν επικαλύψεις με υψηλότερα ποσοστά φωσφόρου. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, η ηλεκτροαπόθεση του κράματος Ni-P εξαρτάται από την παραγωγή υδρογόνου, που και είναι ο κύριος λόγος μείωσης της απόδοσης ρεύματος της απόθεσης. Σε υψηλά καθοδικά ρεύματα η απόθεση του νικελίου ευνοείται σε σχέση με του φωσφόρου. Συνεπώς είναι φανερό ότι η συναπόθεση Ni-P γίνεται με χαμηλότερους ρυθμούς απόθεσης για τον φώσφορο. Γενικά, η συναπόθεση του φωσφόρου με το νικέλιο επιτυγχάνεται σε όλες τις τιμές δυναμικού, στις οποίες αποτίθεται το νικέλιο.

Όμως, σε χαμηλά δυναμικά ο ρυθμός συναπόθεσης του φωσφόρου είναι μεγαλύτερος από αυτόν του νικελίου, ενώ το αντίθετο συμβαίνει σε υψηλά δυναμικά. Συνεπώς, για να ληφθεί ένα ομοιογενές υλικό θα πρέπει η κατανομή της πυκνότητας του ρεύματος να είναι ομοιόμορφη [19, 21, 32, 23, 26].

1.7.3.4 Δομή κράματος Ni-P

Στα κράματα Ni-P, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα φάσεων (βλ. Σχήμα 1.6), το νικέλιο και ο φώσφορος είναι πλήρως αναμίξιμα. Το κράμα Ni-P, ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε φώσφορο, μπορεί να βρίσκεται σε κρυσταλλική, ναοκρυσταλλική ή άμορφη κατάσταση. Στην βιβλιογραφία τα όρια περιεκτικότητας για αυτές τις τρεις δομές υπολογίζονται ότι είναι: κρυσταλλική φάση 0-4 wt. %, ναοκρυσταλλική φάση 4-8 wt. % και άμορφη δομή > 8 wt. % [19].



Σχήμα 1.6: Διάγραμμα φάσεων του κράματος Ni-P [33]

Τα βιβλιογραφικά δεδομένα, όμως, υποδεικνύουν ότι δεν υπάρχουν ξεκάθαρα διακριτά όρια περιεκτικότητας φωσφόρου ώστε να ταξινομηθούν τα κράματα σε κάποια από τις τρεις φάσεις. Συγκεκριμένα, νέες μελέτες συνδυάζουν τη δομή του κράματος με τον τρόπο παρασκευής τους. Έτσι, μελέτες, που έχουν γίνει με την επιβολή παλμικού ρεύματος αναφέρουν την ύπαρξη κρυσταλλικών της τάξης των μερικών νανομέτρων μέσα σε άμορφη δομή για μεγάλες σχετικά περιεκτικότητες φωσφόρου (14 wt. %) καθώς και κρυσταλλικά υλικά σε περιεκτικότητες φωσφόρου όπου το κράμα θεωρείται άμορφο [30, 31].

1.7.3.5 Λουτρά απόθεσης

Τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί εκτενώς η ηλεκτροαπόθεση του κράματος νικελίου-φωσφόρου και έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι τύποι λουτρών. Ως πηγή νικελίου χρησιμοποιείται κυρίως θειϊκό και σουλφαμικό νικέλιο. Ως πηγή φωσφόρου χρησιμοποιείται κυρίως το φωσφορώδες οξύ και το υποφωσφορώδες νάτριο. Το υποφωσφορώδες νάτριο υπερτερεί του φωσφορώδους οξέως καθώς μπορεί να ανεβάσει την απόδοση του ρεύματος κατά τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης. Ως σταθεροποιητές του pH χρησιμοποιούνται το βορικό ή φωσφορικό οξύ. Τέλος, ως πρόσθετα (λειαντικά και στιλβωτικά) έχουν χρησιμοποιηθεί τα λαυρεντικό οξύ και η σακχαρίνη αλλά γενικά η χρήση των λειαντικών δεν είναι συχνή [7, 12, 29,32].

1.8 Θερμική κατεργασία κραμάτων Ni-P

Το κρυσταλλικό νικέλιο μπορεί να διαλύσει πολύ μικρή ποσότητα φωσφόρου βάση του διαγράμματος φάσεων Ni-P (σχήμα 1.6). Όμως, κατά την ηλεκτροαπόθεση το κράμα παρασκευάζεται ως υπέρκορο στερεό διάλυμα (supersaturated solid solution). Έτσι, από πολύ νωρίς μελετήθηκε η θερμική κατεργασία (heat treatment) του κράματος σχετικά με τις δομικές και μορφολογικές μετατροπές που προκαλεί στα αποθέματα, καθώς και με την επίδρασή της στις διάφορες ιδιότητες των αποθεμάτων.

Οι περισσότερες μελέτες αναφέρονται σε κράματα χαμηλής ή υψηλής περιεκτικότητας φωσφόρου, ενώ σε ορισμένες μελέτες συναντάται και η κατηγορία της μέσης περιεκτικότητας φωσφόρου, χωρίς όμως να γίνεται ακριβής διαχωρισμός των ορίων της κάθε κατηγορίας.

Παρακάτω γίνεται αναφορά στη θερμική κατεργασία ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων.

Για τη μελέτη της θερμικής κατεργασίας των κραμάτων Ni-P έχουν εφαρμοστεί διάφορες τεχνικές, όπως η Διαφορική θερμική ανάλυση (Differential Thermal Analysis-DTA), η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC), η περίθλαση ακτίνων X (XRD).

Από τις θερμιδομετρικές μελέτες **DSC** και **DTA** έχει διαπιστωθεί:

A) Κράματα χαμηλής περιεκτικότητας φωσφόρου

Η ύπαρξη μιας εξώθερμης κορυφής που αποδίδεται στην κατακρήμνιση της φάσης Ni₃P. Γενικά, το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο σχηματίζεται το Ni₃P είναι μεταξύ 390 – 450 °C. Σε ορισμένες μελέτες πριν το σχηματισμό του φωσφιδίου αναφέρεται η ύπαρξη μια μικρότερης κορυφής, η οποία αποδίδεται στην κατακρήμνιση μικρών κρυστάλλων νικελίου στο στερεό διάλυμα. [34]

B) Κράματα υψηλής περιεκτικότητας φωσφόρου (>12 wt.%)

Η ύπαρξη δύο ή τριών εξώθερμων κορυφών οι οποίες παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις στις θερμοκρασίες όπου εμφανίζονται σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Η πρώτη ισχυρά εξώθερμη κορυφή υποδηλώνει την αρχή του μετασχηματισμού των φάσεων νικελίου – φωσφόρου στους ~370°C.

Από την περίθλαση των ακτίνων X (**XRD**) έχει διαπιστωθεί:

A) Κράματα χαμηλής περιεκτικότητας φωσφόρου

Μετά τους ~400 °C οι μόνες φάσεις που ανιχνεύονται είναι αυτές του Ni και του Ni₃P, χωρίς να γίνεται δυνατός ο εντοπισμός οποιασδήποτε άλλης φάσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

B) Κράματα υψηλής περιεκτικότητας φωσφόρου (>12 wt.%)

Οι μελέτες περίθλασης ακτίνων Χ, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα θερμικά κατεργασμένα μετά τους 370°C έδειξαν κορυφές Ni₃P, αλλά και κορυφές που δεν είναι δυνατόν να αναγνωριστούν και γενικά έχουν χαρακτηριστεί ως υπεύθυνες φάσεων τύπου Ni_xP_y. Παρόλα αυτά, ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι τα φωσφίδια αυτά είναι πιθανόν να είναι φάσεις Ni-P πλούσιες σε φώσφορο, όπως είναι οι Ni₅P₂ και Ni₂P. Η δεύτερη μεγάλη εξώθερμη κορυφή που ακολουθεί σε μεγαλύτερη θερμοκρασία (400 έως 500°C) αποδίδεται στον τελικό σχηματισμό των σταθερών φάσεων Ni και Ni₃P. Ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι όσο μεγαλύτερο ποσοστό φωσφόρου περιέχουν τα αποθέματα Ni-P, τόσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία που ξεκινάει η κρυστάλλωση. Έτσι, τα κράματα με υψηλό ποσοστό φωσφόρου χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα θερμικά ασταθή [34].

Η βασικότερη διαφορά από την προηγούμενη κατηγορία κραμάτων είναι ο τρόπος με τον οποίο ξεκινάει η κρυστάλλωσή τους. Επομένως, ενώ στα χαμηλού φωσφόρου αποθέματα η ανάπτυξη των κρυστάλλων γίνεται με αύξηση του μεγέθους τους (κρύσταλλοι Ni υπάρχουν ήδη από τη δημιουργία του αποθέματος), στην περίπτωση των κραμάτων υψηλού φωσφόρου λαμβάνει χώρα πρώτα η πυρηνογέννεση και ακολουθεί η ανάπτυξη των κρυστάλλων [34].

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1

- [1] Ν. Σπυρέλης, Τεχνολογία Επιμεταλλώσεων, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα 1997
- [2] Ν. Κουλουμπή, Γ. Χρυσουλάκης, Θεωρητική Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 1992
- [3] V.A. Zabludovsky, N.V. Fedotova, E.F. Shtapenko, Trans. Ist. Met. Finish, 74(3) (1996), 106
- [4] J. Amblard, T.A. Costavaras, A. Hugot-Le goff, N. Spyrellis, Oberflache Surface, 18 (19770), 1
- [5] J.C. Puipe, N.lbl, Plat.Surf.Fin, 66 (1980), 68
- [6] J.L. Carbajal, R.E. White, J. Electrochem. Soc., 135(1988), p.2952
- [7] R. Rofagha, U. Erb, D. Ostrander, G. Palumbo, K.T. Aust, NanoStruct. Mater., 2 (1993), p. 1
- [8] T. Burchart, Hydrog. Energ., 26 (2001), p. 1193
- [9] C. Colia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, J. Appl. Electrochem., 20 1025 (1990)
- [10] B. Sutter, Oberflache, 25 (1984), 16
- [11] P. Peeters, G.V.D. Hoorn, T. Daenen, A. kurowski, G. Staikon, Electochim, Acta, 47 (2001), p. 161
- [12] C.C. Hu, A. Bai, Mater. Chem. Phys., 77 (2002), p. 215
- [13] D. H J eong, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo, Script. Mater., 48 (2003) p. 1067
- [14] Li, Platin. Surfac. Finish., 84 (1997), p. 77
- [15] J.N Balaraju, S. Narayan, S.K Seshadi, J. Appl. Electrochem., 33 (2003) p. 807
- [16] Y. Wu, L. Liu, B. Shen, W. Hu, J. Mater. Sce., 40 (2005), p. 5057
- [17] Z. Guo, K.G. Keong, W. Sha, J.Alloys Comp. 358, (2003), p.112
- [18] K. Hari Krishman, S. John, K.N Srinivasa, J. Praveen, M. Ganesan, P.M. Kavimani, Metallurg. Mater. Trans. A, 37A (2006), 1997
- [19] B.P Daly, G.J Barry, Inter. Mater. Rev., 48 (2003), p.326
- [20] N.g, D. Snyder, J.LaSala, J. Electrochem, Soc., 135 (1988), 1376
- [21] R., Narayan, M.N Mugnole, Surf. Technol. 24 (1985), p.233
- [22] T.M Harris Q.D Dang, J. Electrochem. Soc., 140, (1993), 81
- [23] Tomaszewski, L.C Tomaszewski, H. Brown, Plat. 56 (1969) 1234

- [24] T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi, Y. Fukumoto, C. Iwajura, *Electrochem. Act.*, 42, (1997), 115
- [25] G. McMahon, U. Erb, *J. Mater. Scienc. Letter.* 8, (1989) 865
- [26] J.P. Bonimo, S. Bruet-Hotellaz, C. Bories, P. Poudroux, A. Rousset, 27 (1997), 1193
- [27] M.H. Seo, J.S. Kim, W.S. Hwang, D.J. Kim, S.S. Hwang, B.S. Chum, *Surf. Coat. Technol.* 176 (2004) 135
- [28] E. Bradael, J.P. Celis, J.R. Roos, *Surf. Coat. Technol.* 58, (1993) 63
- [29] M. Saitou, Y. Okudaira, W. Oshikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 150, (2003) 140
- [30] S. Lin, C.Y. Lee, F.J. Chen, C.T. Chien, P.L. Lin, W.C. Chung, *J. Electr. Soc.* 153 (2003) C387
- [31] P. Poudroux, I. Chassaing, J.P. Bonino, A. Rousset, *Surf. Coat. Technol.* 45 (1991) 161
- [32] D.B. Lewis, G.W. Marshall, *Surf. Coat. Techn.* 78 (1996) 150
- [33] Κωνσταντινοπουλος Κωνσταντίνος, Διπλωματική εργασία με θέμα: «Τριβολογική μελέτη ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μήτρας Ni-P με ενίσχυση μικροσωματιδίων SiC»
- [34] Α. Ζωίκης – Καραθανάσης, Διδακτορική διατριβή «Σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni-P με ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων SiC και WC σε συνθήκες παλμικού ρεύματος: σύνθεση, δομή και μηχανικές ιδιότητες», Αθήνα 2010

Κεφάλαιο 2^ο Σύνθετες επικαλύψεις Ni-P

2.1 Σύνθετα Υλικά

Με την πάροδο των χρόνων, η ανάγκη για νέα υλικά με βελτιωμένες και προηγμένες ιδιότητες οδήγησαν στην παραγωγή μιας καινούργιας κατηγορίας υλικών, **τα σύνθετα υλικά** (composite materials).

Με τον όρο **σύνθετα υλικά** αναφέρονται τα υλικά, τα οποία προκύπτουν από τον συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών που ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων, των πολυμερών και των κεραμικών. Τα υλικά αυτά είναι μη αναμίξιμα, διαφέρουν στη χημική σύσταση και επιπλέον μπορεί να είναι μερικώς χημικά αδρανή. Επιπρόσθετα, τα σύνθετα υλικά συνδυάζουν τις βέλτιστες ιδιότητες των υλικών από τα οποία προέρχονται. Σημαντικό να αναφερθεί είναι το γεγονός ότι ο συνδυασμός διαφόρων υλικών δεν είναι απαραίτητο ότι θα καταλήξει στην επιτυχή παρασκευή σύνθετων υλικών, αφού προαπαιτείται προσεχτικός σχεδιασμός των λειτουργικών χαρακτηριστικών τους. Τα τελευταία χρόνια γνωρίζουν ραγδαία ανάπτυξη δεδομένου ότι τις περισσότερες φορές αποτελούν την οικονομικότερη και αποδοτικότερη λύση έναντι των συμβατικών υλικών [1].

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

- ✦ Τη μήτρα (matrix), η οποία μπορεί να είναι είτε μέταλλο, είτε κεραμικό, είτε πολυμερές υλικό και
- ✦ Το μέσο ενίσχυσης ή ενισχυτικό μέσο (reinforcing material), το οποίο μπορεί να είναι είτε μέταλλο, είτε κεραμικό, είτε πολυμερές υλικό. Το μέσο ενίσχυσης έχει την μορφή κόκκων (particles), ινών (fibers) ή φύλλων

(laminates). Το ενισχυτικό μέσο περικλείεται από τη συνεχή φάση της μήτρας, σχηματίζοντας το συνθετικό υλικό.

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

✦ Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας, όπου το ενισχυτικό μέσο είναι υπό τη μορφή *σωματιδίων* (particles reinforced MMCs). Το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγαλύτερο από 1μm και μικρότερο από 40 μm, ενώ το κατ'όγκον ποσοστό τους στην μεταλλική μήτρα κυμαίνεται μεταξύ 5-40 %.

✦ Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας όπου το ενισχυτικό μέσο είναι υπό τη μορφή *ινών* (fiber/whisker reinforced MMCs). Το μήκος των ινών συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 0,1-250 μm, ενώ το κατ'όγκον ποσοστό τους στη μεταλλική μήτρα μπορεί να φτάσει έως και 70 %.

✦ Σύνθετα υλικά, όπου το ενισχυτικό μέσο είναι υπό τη μορφή *μικροσωματιδίων* (dispersed hardened MMCs) ομοιόμορφα κατανεμημένων στην μεταλλική μήτρα. Το μέγεθος των μικροσωματιδίων είναι μικρότερο του 1μm ενώ το κατ'όγκον ποσοστό τους στην μεταλλική μήτρα κυμαίνεται μεταξύ 1-15 %.

Τα συνηθέστερα μέσα ενίσχυσης υπό τη μορφή σωματιδίων είναι κυρίως τα οξειδία, καρβίδια, βορίδια και νιτρίδια διαφόρων μετάλλων (π.χ SiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, SiC, WC, TiC, Cr₃C₂, AlN) τα σωματίδια γραφίτη, διαμαντιού όπως και τα οργανικά πολυμερικά σωματίδια.[2]

2.2 Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μεταλλικής μήτρας

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

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

Οι συνηθέστερες μέθοδοι παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων είναι οι εξής παρακάτω:

- 1) Ηλεκτρολυτική απόθεση (electrodeposition)
- 2) Χημική απόθεση σε αέρια φάση (chemical vapor deposition)
- 3) Χημική απόθεση σε φάση πλάσματος (plasma vapor deposition)
- 4) Απόθεση μετάλλου με ψεκασμό (metal spray deposition)
- 5) Κονιομεταλλουργία (powder metallurgy)
- 6) Συγκαταβύθιση (coprecipitation)

- 7) Διέλαση (extrusion)
- 8) Μηχανική ανάμιξη (mechanical mixing)
- 9) Εσωτερική οξείδωση (internal oxidation)
- 10) Επιφανειακή κατεργασία με ακτίνες λέιζερ (laser surface treatment)
- 11) Η μη ηλεκτρολυτική ή αυτοκαταλυόμενη απόθεση (electroless)

[3]

Στην συγκεκριμένη εργασία μελετώνται οι σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις, οι οποίες παρασκευάζονται με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης νανοσωματιδίων (electrolytic- codeposition).

2.3 Ηλεκτρολυτική Συναπόθεση (electrolytic- codeposition)

2.3.1. Ορισμός

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

- (i) Είτε διατηρούνται ομοιογενώς διεσπαρμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό μέσω ανάδευσης και ενσωματώνονται στο απόθεμα συμπαρασυρόμενα από τα μεταλλικά ιόντα που ανάγονται στην κάθοδο
- (ii) Είτε, ενώ διατηρούνται ομοιογενώς διεσπαρμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αφήνονται να καθιζάνουν στην καθοδική επιφάνεια και εγκλείονται στο απόθεμα κατά την ηλεκτροαπόθεση του

μετάλλου. Τα ποσοστά συναπόθεσης με αυτόν τον τρόπο είναι αρκετά αυξημένα.

Τα συνηθέστερα ενισχυτικά μέσα που έχουν μελετηθεί και αφορούν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις είναι: SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , μικροσωματίδια SiC και πολυμερικές κάψουλες.

Κάποια από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος της ηλεκτρολυτικής συναπόθεσης είναι ότι:

- ✓ Απαιτεί χαμηλές θερμοκρασίες και έχει σχετικό χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας.
- ✓ Διαθέτει τη δυνατότητα μεγάλου εύρους μεταβολής των συνθηκών λειτουργίας, με αποτέλεσμα την δυνατότητα παραγωγής αποθεμάτων με προκαθορισμένες ιδιότητες χωρίς να χρειάζεται περεταίρω κατεργασία.
- ✓ Επιτρέπει την παραγωγή σύνθετων επικαλύψεων ελεγχόμενου πάχους σε επιφάνειες με πολύπλοκο σχήμα αλλά και σύνθετων πολυστρωματικών επικαλύψεων ή σύνθετων επικαλύψεων κρυσταλλικής μήτρας, που με άλλες τεχνικές είναι δύσκολο ή αδύνατο να παραχθούν [4,5].

2.3.2. Παράμετροι που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική συναπόθεση

Όπως στην ηλεκτρολυτική απόθεση των απλών μετάλλων, έτσι και στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων, υπάρχουν πολλές πειραματικές παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία της συναπόθεσης και επιδρούν στα χαρακτηριστικά των σύνθετων αποθεμάτων. Οι πιο βασικές παράμετροι οι οποίες επιδρούν στην

κρυσταλλική οργάνωση, τη δομή, την επιφανειακή μορφολογία, τις ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων, στο ποσοστό συναπόθεσης και την ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα είναι: η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, η θερμοκρασία, το pH, η πυκνότητα του ρεύματος, σχήμα και μέγεθος σωματιδίων και η επιφανειακή φόρτιση.

- **Σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού**

Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού συναπόθεσης αποτελεί μία από τις σημαντικότερες πειραματικές παραμέτρους. Πολλοί ερευνητές, κατά καιρούς, έχουν διαπιστώσει ότι για ίδια σύνθετα συστήματα, διαφορετικά είδη λουτρών δίνουν διαφορετικούς ρυθμούς συναπόθεσης, ενώ για ορισμένους τύπους λουτρών η συναπόθεση μπορεί να μην είναι καθόλου εφικτή.

Συγκεκριμένα, το 1967 οι Brandes&Goldthorpe [6] διαπίστωσαν ότι τα σωματίδια Al_2O_3 αποτίθενται μεν σε λουτρά Cu και Ni, αλλά όχι σε χρωμικά λουτρά. Επιπλέον, για το σύστημα Cu/ Al_2O_3 τα λουτρά κυανιούχου χαλκού δίνουν καλύτερα αποθέματα από τα λουτρά θειϊκού χαλκού. Αν και υπάρχουν πολλές μαρτυρίες για τις επιδράσεις των αλλαγών των ποιοτικών χαρακτηριστικών των λουτρών, δεν υπάρχουν πολλές μαρτυρίες για τις επιδράσεις των ποσοτικών αλλαγών. Οι Williams&Martins [6] βρήκαν ότι για το σύστημα Cu/ ίνες SiO_2 , η αύξηση της συγκέντρωσης του CuCN στο λουτρό κυανιούχου χαλκού συνεπάγεται αύξηση της πυκνότητας των συναποτιθέμενων ιών SiO_2 , ενώ πειράματα για το σύστημα Cr/γραφίτη δίνουν ανάλογα αποτελέσματα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι μια σημαντική παράμετρος που αφορά την σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι η γήρανσή του. Για

παράδειγμα, στο σύστημα Cu/Al₂O₃ παρατηρήθηκε μείωση του ποσού Al₂O₃ με την γήρανση του λουτρού, η οποία πιθανόν να οφείλεται σε ακαθαρσίες του λουτρού. Αντίθετα, το αντίστοιχο φαινόμενο δεν παρατηρήθηκε για το σύστημα Cr/ Al₂O₃ [7].

- **Θερμοκρασία**

Η επίδραση της θερμοκρασίας του λουτρού ποικίλει για διαφορετικά συστήματα συναπόθεσης. Έτσι, για το σύστημα Ni/ Al₂O₃ να υπάρχει κάποια επίδραση της θερμοκρασίας στο ποσοστό των αποτιθέμενων σωματιδίων. Αντίθετα, στο σύστημα Ni/ V₂O₅ παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη περιεκτικότητα σε σωματίδια επιτυγχάνεται για θερμοκρασία λουτρού ίση με 50 °C. Συνεχίζοντας, η ενσωματωμένη ποσότητα γραφίτη σε μήτρα Cu αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 50 °C, ενώ για το σύστημα Cr/ Al₂O₃ έχει παρατηρηθεί μείωση του αριθμού των σωματιδίων που αποτίθενται για θερμοκρασία πάνω από τους 50 °C [8].

- **pH**

Η τιμή pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας, κυρίως για την μεταβολή του ποσοστού συναπόθεσης. Έτσι, για το σύστημα Ni/Al₂O₃ ο Sauter διαπίστωσε ότι για pH>2 ότι δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές του ποσοστού ενσωμάτωσης, ενώ κάτω από αυτή την τιμή το ποσοστό των συναποτιθέμενων σωματιδίων μειώνεται απότομα [8]. Επιπλέον, σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες των Yeh & Wan, για τιμές του pH μικρότερες του 2, η απόδοση του ρεύματος κατά την αναγωγή του Ni παρουσία σωματιδίων SiC μειώνεται σημαντικά [9]. Σε διαφορετική έρευνα για το ίδιο παρατηρήθηκε ότι αύξηση της τιμής του pH

συνεπάγεται αύξηση της συναπόθεσης των σωματιδίων, για σχετικές χαμηλές τιμές συγκέντρωσής τους στο λουτρό (20 g/L). Αντίθετα, κάποιοι ερευνητές διαπίστωσαν ότι η ενσωμάτωση των σωματιδίων στο απόθεμα είναι η μέγιστη για $\text{pH}=4$, ενώ η τιμή αυτή φαίνεται να είναι ανεξάρτητη του μεγέθους των σωματιδίων[9].

- **Πυκνότητα του ρεύματος**

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

Εκτός από το γεγονός ότι η πυκνότητα του ρεύματος επηρεάζει τη συναπόθεση των σωματιδίων σημαντικό να αναφερθεί είναι το γεγονός ότι και η πυκνότητα του ρεύματος επηρεάζεται από την παρουσία των σωματιδίων. Πολλοί είναι οι ερευνητές που βρήκαν ότι η προσθήκη των σωματιδίων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό συνεπάγεται την εμφάνιση υψηλότερης τιμής πυκνότητας ρεύματος, για το ίδιο δυναμικό, υποδεικνύοντας μια αποπόλωση της καθόδου παρουσία σωματιδίων.

- **Σχήμα και μέγεθος σωματιδίων**

Σχετικά με την επίδραση του σχήματος των σωματιδίων στην ηλεκτρολυτική συναπόθεση δεν έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα. Έχει βρεθεί, όμως, ότι το σχήμα επιδρά στην προσρόφηση των σωματιδίων στην κάθοδο, στην προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνεια των σωματιδίων και στην ευστάθεια της αιώρησης.

Μελετώντας, τώρα, την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην συναπόθεση έχουν αναφερθεί διαφορετικά αποτελέσματα. Για επικαλύψεις, Ni/Al₂O₃ και Ni/Cr αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων προκαλεί αύξηση του ποσοστού των αποτιθέμενων σωματιδίων [10,11]. Επιπρόσθετα, έχει φανεί ότι το ποσό του συναποτιθέμενου φωσφόρου (P) στον χαλκό (Cu) αυξάνει γραμμικά με το μέγεθος των σωματιδίων [12]. Αντίθετα, ανεπαίσθητη είναι η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων για επικαλύψεις Ni/ Al₂O₃ και Ag/Al₂O₃ ενώ και ο ρυθμός απόθεσης είναι μικρότερος για μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων [13,14]. Τελευταία έχουν μελετηθεί διεξοδικά οι σύνθετες επικαλύψεις Ni/SiC και παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό ενσωμάτωσης μειώνεται με ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων [15].

- **Επιφανειακή φόρτιση**

Μεγάλη αναφορά έχει γίνει στην επίδραση της επιφανειακής φόρτισης των σωματιδίων. Οι Fink & Prince, αφού εκτίμησαν τη σπουδαιότητα της επιφανειακής φόρτισης, ανέφεραν ότι η θετική επιφανειακή φόρτιση αυξάνει τη συναπόθεση γεγονός που οφείλεται στο ότι τα σωματίδια έλκονται από την κάθοδο [16].

Οι Tomaszewski et al. επικύρωσαν τα όσα είπα οι Fink & Prince και ισχυρίστηκαν ότι τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια SiO₂ μεταφέρονται

δυσκολότερα στην κάθοδο από τα θετικά φορτισμένα σωματίδια Al_2O_3 . Επίσης, το 1693 οι αδερφοί Tomaszewski παρατήρησαν ότι τα σωματίδια αποκτούν θετική επιφανειακή φόρτιση όταν προσροφώνται μεταλλικά ιόντα ή ιόντα υδρογόνου. Συνεχίζοντας, το 1982 οι Naraya & Chattpadhy κατάφεραν να επιλύσουν το πρόβλημα της συναπόθεσης σωματιδίων Al_2O_3 σε χρώμιο, με ξηρή λειοτριβήση πριν από κάθε πείραμα, με αποτέλεσμα, με αποτέλεσμα να αλλάζει τις επιφανειακές τους ιδιότητες και τελικά να δημιουργεί μια θετική επιφανειακή φόρτιση [17].

Το 1987 οι Meguno et al. επιβεβαίωσαν τις προτάσεις των αδερφών Tomaszewski et al, μετρώντας την επιφανειακή φόρτιση των σωματιδίων ποσοτικά μέσω του δυναμικού ζ (ζ-potential) [18]. Το 1993 ο Helle διαπίστωσε ότι όταν:

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

Πιο αναλυτικά, με μετρήσεις του δυναμικού ζ ερμηνεύτηκε η ευκολία συναπόθεσης σωματιδίων $\alpha-Al_2O_3$ έναντι σωματιδίων $\gamma-Al_2O_3$, αφού το δυναμικό των $\alpha-Al_2O_3$ σωματιδίων βρέθηκε ότι είναι μεγαλύτερο και θετικό σε θειϊκά λουτρά χαλκού, ενώ το δυναμικό των σωματιδίων $\gamma-Al_2O_3$ είναι μικρότερο και αρνητικό. Τέλος, βρέθηκε ότι για τα σωματίδια $\alpha-SiC$ και $\gamma-SiC$ το δυναμικό ζ είναι αρνητικό σε υψηλές τιμές του pH, αυξάνεται με μείωσή του και γίνεται θετικό στις χαμηλές τιμές του [19]. Όσον αφορά την επίδραση της αύξησης του ποσοστού συναπόθεσης των σωματιδίων, την ταυτόχρονη ομοιόμορφη κατανομή τους και τις ιδιότητες των παραγόμενων σύνθετων αποθεμάτων, έχουν γίνει πολλές μελέτες σε διάφορα σύνθετα συστήματα και έχουν διαπιστωθεί κυρίως τα ακόλουθα συμπεράσματα[19]:

✦ Με την αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης αυξάνονται οι εσωτερικές τάσεις των αποθεμάτων κατά απόλυτη τιμή, γεγονός που, πιθανόν, αποδίδεται στην αύξηση της πυκνότητας των αταξιών της δομής, που επιφέρει η συναπόθεση.

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

2.4 Σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni-P

Ενδιαφέρον, παρουσιάζουν τα τελευταία χρόνια οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις νικελίου-φωσφόρου. Όπως φαίνεται και από τα προαναφερθέντα, η μήτρα αυτών των επικαλύψεων αποτελείται από κράμα Ni-P. Η συναπόθεση του φωσφόρου στο νικέλιο επηρεάζει σημαντικά τη δομή και τις ιδιότητες της μήτρας.

Οι βασικές μέθοδοι παρασκευής των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P είναι:

- (i) Η ηλεκτρολυτική συναπόθεση (electrolytic- codeposition), η οποία αναπτύχθηκε προηγουμένως και
- (ii) Η μη ηλεκτρολυτική ή αυτοκαταλυόμενη απόθεση (electroless).

2.4.1. Σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Ni-P

Επιστημονικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε μεταλλικές ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Ni-P, έχουν δείξει αυξημένη αντοχή σε διάβρωση και αυξημένη αντοχή στη φθορά λόγω τριβής. Μάλιστα, τα τελευταία χρόνια, μελέτες έχουν δείξει ότι η ενσωμάτωση σκληρών σωματιδίων στη μήτρα (γνωστά ως ενισχυτικά μέσα) έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση αντοχής στη φθορά, ενώ ταυτόχρονα διατηρούνται και οι καλές ιδιότητες των αποθεμάτων Ni-P [20,21] .

2.4.1.1 Ενισχυτικά μέσα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία θα ασχοληθούμε με σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις μήτρας Ni-P, που ως ενισχυτικό μέσο έχει χρησιμοποιηθεί το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), Παρόλα αυτά μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα σωματίδια σε ποικιλία μεγεθών ως ενισχυτικά μέσα.

Το ποσοστό ενσωμάτωσης των σωματιδίων στη μήτρα Ni-P εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρων με κυριότερες το μέγεθος των σωματιδίων, την πυκνότητα του ρεύματος και συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό. Γενικά, τα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους ευνοούνται στη συναπόθεση. Επιπλέον, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό και όσο υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος επικρατούν στο λουτρό τόσο μεγαλύτερα είναι τα ποσοστά ενσωμάτωσης. Ακόμα, μελέτες έχουν δείξει ότι όταν αυξάνεται η συγκέντρωση των σωματιδίων στο λουτρό ευνοείται η συναπόθεση των μικρότερων σε μέγεθος σωματιδίων.

Τέλος, η αύξηση του φορτίου των σωματιδίων στο λουτρό μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα συσσωματώσεων, κυρίως όταν το ονομαστικό μέγεθος των σωματιδίων είναι πολύ μικρό [22].

Επιπρόσθετα, το οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) έχει χρησιμοποιηθεί σε παλαιότερες μελέτες [23,24] ενώ σε μεμονωμένες μελέτες έχουν εμφανιστεί ως μέσα ενίσχυσης τα σωματίδια: Si_3N_4 [25], Ti [26], νάνο-διαμαντιών (UFD) [27]. Τέλος, πολύ πρόσφατα μελετήθηκε η ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωλήνων άνθρακα (MWCN) σε μήτρα Ni-P [28].

2.4.1.2 Ιδιότητες

Κατά κύριο λόγο η δημιουργία σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Ni-P αποσκοπεί στην παρασκευή ανθεκτικών επικαλύψεων σε συνθήκες όπου απαιτείται υψηλή αντοχή στην τριβή ή και στη διάβρωση. Έτσι, οι περισσότερες μελέτες επικεντρώνονται στη διερεύνηση ιδιοτήτων των σύνθετων αποθεμάτων όπως είναι η σκληρότητα, η τριβολογική συμπεριφορά και η αντοχή τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Επίσης, ορισμένες εργασίες αναφέρονται στην καταλυτική δράση των επικαλύψεων αυτών ως ηλεκτροδία αναγωγής του υδρογόνου.

Όσον αφορά στη σκληρότητα έχει διαπιστωθεί ότι η εισαγωγή των σωματιδίων ενίσχυσης στην μήτρα Ni-P ενισχύει τη σκληρότητα των αποθεμάτων σε σχέση με τις απλές επικαλύψεις.

Διάφορες μελέτες που αφορούσαν σε σύνθετα υλικά μήτρας Ni-P, έδειξαν ότι η σκληρότητα αυξάνει όταν το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων αυξάνει [29,30]. Από την άλλη μεριά, οι Chou et al. μελετώντας σύνθετα αποθέματα χαμηλής περιεκτικότητας φωσφόρου, δηλαδή με κρυσταλλική δομή μήτρας Ni-P, υποστηρίζουν ότι η κύρια

παράμετρος που επιδρά στη μικροσκληρότητα είναι η περιεκτικότητα του φωσφόρου στο απόθεμα και όχι το ποσοστό συναπόθεσης των σωματιδίων, καθώς δεν φαίνεται να επιδεικνύουν σκλήρυνση λόγω διασποράς (dispersion hardening) [31]. Η θερμική κατεργασία των αποθεμάτων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μικροσκληρότητας τους λόγω της κρυστάλλωσης της άμορφης μήτρας και της κατακρήμνισης του Ni₃P [32,33,34].

Από τριβολογικές μελέτες που έγιναν και αφορούσαν σύνθετες ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις μήτρας Ni-P έδειξαν ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης TiO₂ μειώνεται ο όγκος φθοράς. Οι Aslanyan et al. συμπέραναν ότι τόσο η αντοχή σε φθορά όσο και ο μηχανισμός τριβής εξαρτώνται από τον τύπο της ολίσθησης. Η μέση τιμή του συντελεστή τριβής δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία των σωματιδίων ή από τη θερμική κατεργασία των αποθεμάτων. Παρόλα αυτά, οι διαφοροποιήσεις στην εξέλιξη του συντελεστή τριβής φανερώνουν διαφορετικούς μηχανισμούς τριβής. Έτσι, στην περίπτωση της συναπόθεσης TiO₂ η αλλαγή στον μηχανισμό τριβής πιθανόν να οφείλεται στα σωματίδια TiO₂ που αποκολλούνται από τη μήτρα και είτε εγκλωβίζονται στην περιοχή επαφής είτε μεταφέρονται στο αντίπαλο σώμα. Ο μηχανισμός αυτός εμποδίζει τη δημιουργία προστατευτικού φιλμ στην πίστα τριβής (όπως γίνεται στην περίπτωση των Ni-P αποθεμάτων), και έτσι συμπέραναν ότι τα σύνθετα αποθέματα έχουν χειρότερη αντοχή στην φθορά σε σύγκριση με τα θερμικά κατεργασμένα απλά αποθέματα Ni-P.

Όσον αφορά στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων μήτρας Ni-P, οι Malfatti et al. διαπίστωσαν ότι η αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης σωματιδίων (μεγέθους 600 nm) επιδρά ευνοϊκά στην αντοχή σε διάβρωση, καθώς το μεγαλύτερο μέρος τις επιφάνειας καλύπτεται από τα σωματίδια. Παρόλα αυτά, μετά τη θερμική τους κατεργασία φαίνεται ότι η αντοχή σε διάβρωση μειώνεται καθώς η συρρίκνωση της μήτρας Ni-P γύρω από τα σωματίδια δημιουργεί ασυνέχειες [35].

Πέρα από τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P, σε παλαιότερες μελέτες έχουν διερευνηθεί και οι καταλυτικές τους ιδιότητες ως ηλεκτρόδια αναγωγής υδρογόνου. Οι Gierlotka et al. διαπίστωσαν ότι η συναπόθεση TiO_2 σε Ni-P μήτρα αυξάνει το ρυθμό αναγωγής του υδρογόνου τόσο σε όξινο, όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον [36]. Επίσης, οι Shi et al. χρησιμοποιώντας νανο-διαμάντια και νανοσωλήνες άνθρακα κατάφεραν να αυξήσουν το ρυθμό αναγωγής υδρογόνου, και απέδωσαν αυτή την αύξηση στη μεγάλη ειδική επιφάνεια της νανοδομής που σχηματίζεται, ευνοώντας έτσι την προσρόφηση των υδρογονοκατιόντων [37].

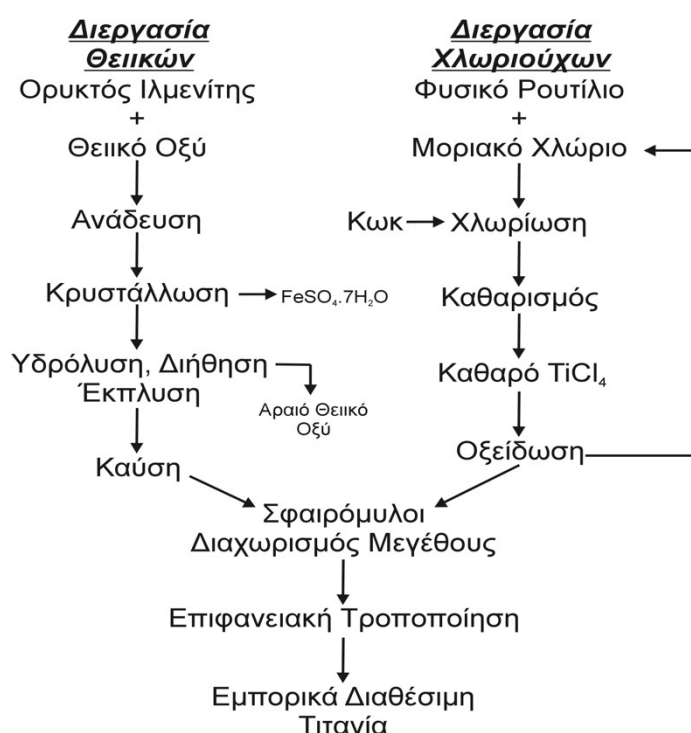
2.5 Χαρακτηριστικά Διοξειδίου του Τιτανίου (TiO_2)

Όπως αναφέραμε και στην παραπάνω παράγραφο στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, ως ενισχυτικό μέσο έχει χρησιμοποιηθεί το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Είναι ημιαγωγικό υλικό και εμφανίζεται με τη μορφή λευκής σκόνης, η οποία εμφανίζεται χημικώς μη αδρανής, μη τοξική, με ιδιαίτερα χαμηλό κόστος.

Από χημική σκοπιά το διοξείδιο του τιτανίου δεν αντιδρά με τα ορυκτά οξέα (ισχυρά ανόργανα οξέα), παρά μόνο με πυκνό θειικό οξύ, από το οποίο και διαλύεται προς κίτρινο θειικό τιτανύλιο [38]:



Το συγκεκριμένο οξείδιο δεν επιδεικνύει καμία διαλυτότητα σε κοινούς διαλύτες. Σχηματίζει κολλοειδή διαλύματα στο νερό και τους πολικούς διαλύτες.



Σχήμα 2.1. Γενικές βιομηχανικές μέθοδοι παρασκευής τιτανίας [39].

Βιομηχανικά, διοξείδιο του τιτανίου παρασκευάζεται με δύο βασικές διεργασίες: τη διαδικασία χλωριούχων και θειικών (Σχήμα 2.1). Άλλες εφαρμοσμένες μέθοδοι παρασκευής τιτανίας εμπορικής καθαρότητας είναι:

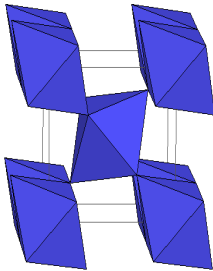
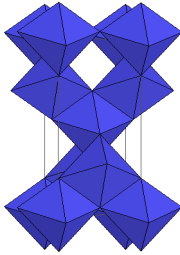
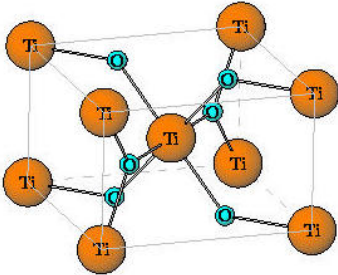
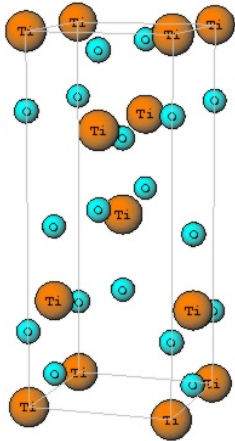
- Κατεργασία ορυκτού ιλμενίτη (ilmenite) με πυκνό θειικό οξύ και υδρόλυση με ανθρακικό αμμώνιο [40].

- Κατεργασία μεταλλικού τιτανίου με αμμωνιακό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 90% [41].
- Οξειδωση τιτανίου σε περίσσεια οξυγόνου [41].
- Θερμική επεξεργασία με ψεκασμό, αλάτων ή οργανικών ενώσεων τιτανίου σε ανοικτή φλόγα [41].

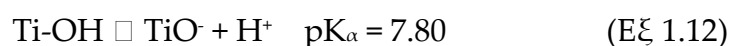
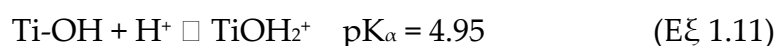
Η χαμηλή έως ανύπαρκτη τοξικότητα του οξειδίου το καθιστά ένα από τα πιο αδρανή συστατικά για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η συμπεριφορά αυτή αιτιολογείται από την υψηλή και σταθερή οξειδωτική βαθμίδα του τιτανίου [42]. Ο κύριος τρόπος εισόδου στο σώμα είναι η αναπνευστική οδός. Ωστόσο, ακόμα και συγκεντρώσεις 250 mg.m⁻³ στον ατμοσφαιρικό αέρα, δεν προκαλούν παρά δύσπνοια και έντονο βήχα, χωρίς άλλες παρενέργειες [43-44]. Η ποσότητα που απορροφάται στους πνεύμονες κατόπιν έντονης εισπνοής σκόνης μπορεί να παρακολουθηθεί με ακτινολογική εξέταση. Υπολογίζεται ότι ο χρόνος ημιζωής στο ανθρώπινο σώμα είναι 320 ημέρες [54]. Το διοξείδιο του τιτανίου δεν αποτελεί υλικό που σχετίζεται με την ανάπτυξη νεοπλασιών [45].

Η δομή του διοξειδίου του τιτανίου προκύπτει από την ανάμιξη των 2p τροχιακών του οξυγόνου με τα 3d τροχιακά του τιτανίου. Κρυσταλλογραφικά απαντάται σε τρεις κύριες μορφές (σε σειρά εμφάνισης στο φλοιό της γης): ανατάσης, ρουτίλιο και μπρουκίτης (anatase, rutile και brookite) [46]. Τα παραπάνω υλικά αφορούν δομές πολυμορφισμού του ημιαγωγού, με διαφορετική διεύθυνση των ατόμων στο χώρο. Οι συνηθέστερες δομές είναι του ανατάση και του ρουτιλίου. Τόσο ο μπρουκίτης όσο και ο ανατάσης μεταπίπτουν μη αντιστρεπτά στην κρυσταλλική φάση του ρουτιλίου μετά από ολιγόλεπτη θέρμανση στους 870K [47]. Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και η χωροπληρωτική (space filled) δομή ανατάση – ρουτιλίου:

Πίνακας 2.1. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες ρουτίλιου και ανατάσης [48]

	Ρουτίλιο	Ανατάσης
Ενεργ. Χάσμα (E_g):	3.02 eV	3.23 eV
Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού ΔG°_f :	-212.6 kcal·mol ⁻¹	-211.4 kcal·mol ⁻¹
Ευκνησία ηλεκτρονίων κατά Hall:	0.1 cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹	4-20 cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹
Πυκνότητα ρ (25°C):	4.250 g·cm ⁻³	3.894 g·cm ⁻³
Δείκτης διάθλασης: (633nm)	2.8	2.5
Απόσταση δεσμού Ti-O:	1.959Å	1.917Å
Συμβολισμός συμμετρίας Θεωρίας Ομάδων:	<i>P4₂/mmm</i>	<i>I4/amd</i>
Δομή πλήρωσης χώρου (filled space):		
(Τα οκτάεδρα συμβολίζουν στο χώρο τη δομή TiO ₆)		
Σχετική Ατομική Θέση:		

Το TiO_2 έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα, δρα δηλαδή τόσο ως οξύ όσο και ως βάση κατά *Brönstead-Lowry* (Δότης ή δέκτης υδρογονοκατιόντων H^+). Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι να ενυδατώνεται πολύ εύκολα. Το προσροφώμενο νερό διασπάται με το υδροξύλιο να σχηματίζει βασικές ομάδες Ti-OH και το πρωτόνιο όξινες $\text{Ti-OH}^+-\text{Ti}$ [48]. Οι ομάδες υδροξυλίου δρουν και ως *Lewis* όξινες θέσεις όταν βρεθούν σε επαφή με ενώσεις που διαθέτουν κενό ζεύγους ηλεκτρονίων (π.χ. μέταλλα μετάπτωσης). Ο βασικός κατά *Lewis* χαρακτήρας εκδηλώνεται σε επαφή με οργανικά οξέα.



Το ισοηλεκτρικό σημείο του TiO_2 βρίσκεται σε $\text{pH} = \frac{1}{2}(4.95+7.8) = 6.4$ [49]. Κατά συνέπεια, η επιφάνεια του TiO_2 σε pH μικρότερο του 6.4 είναι θετικά φορτισμένη λόγω της πρωτονίωσης των επιφανειακών υδροξυλίων.

2.6 Στόχος της εργασίας

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι οι σύνθετες μεταλλικές επικαλύψεις μήτρας Ni-P με ενίσχυση νανο-σωματιδίων TiO₂ αναμένεται να συνδυάζουν τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες της κραματικής μήτρας, καθώς και να ενισχύονται από την παρουσία των νανο-οξειδίων, τα οποία παρουσιάζουν πολύ ενδιαφέρουσες φωτοκαταλυτικές δράσεις. Επίσης, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος αναμένεται να βελτιώσει περαιτέρω την ποιότητα και τις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων αυτών, ανοίγοντας προοπτικές ανάπτυξης υλικών με πολλαπλές εφαρμογές, όπως ανάπτυξη αυτοκαθαριζόμενων και αντιμικροβιακών μεταλλικών επιφανειών.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2

- [1] M. Grayson (editor), Encyclopedia of Composite Materials and Components, John Wiley & Sons, New York, 1983
- [2] M. Taya, R.J. Arsenault, Metal Matrix Composites – Thermomechanical Behaviour, Pergamon Press, G.B. (1989)
- [3] T.W. Clyne, P.J. Whithers, An introduction to composite materials, 2nd Ed. (1996)
- [4] M. Ohring, Engineering Materials Science, Academic Press, USA, 1995
- [5]. Walz, Adv. Colloid Interface Sci., 74 (1998) p.119
- [6] R.V. Williams, P.W. Martin, Trans. Inst. Met. Finish. 42 (1964) p.182
- [7] J.Jahavi, J. Hazan, Plat. Surf. Finish. 70 (1983) p.56 [8] C.T.J. Low, R.G.A Wills, F.C Walsh, Surf. Coat. Technol., 201 (2006) p.371
- [8] F.K Sauter, J. Electrochem. Soc 110 (6) (1963) p. 557
- [9] S.H.Yeh, C.C.Wan, J.Appl.Electrochem, 24 (1994), p.993
- [10] J.Apachitei, J.Duszczuk, L.Katgerman, P.J.B.Overkamp, Scripta Materialia, 38 (9) (1998)
- [11] G.Murin, ALavanant, J.Appl.Electochem. n25 ,1995
- [12] E.A.Lukashev, Rus.J.Electrochem, 1994
- [13] J.L. Carbajal, R.E. White, J. Electrochem. Soc., 135 (1988), p. 2952
- [14] R. Rofagha, U. Erb, D. Ostrander, G. Palumbo, K.T. Aust, NanoStruct. Mater., 2 (1993), p. 1
- [15] T. Burchardt, Hydrog. Energ., 26, (2001), p. 1193
- [16] P.H.Cheng, W.Y.Xu, L.Q.Hua, Z.Y.Zhang, X.J.Wan, Plat.Surf.Finish, 85 (2), (1998)
- [17] D.H. Jeong, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo, Script. Mater., 48 (2003), p. 1067
- [18] T.M. Harris, Q. Dany, J.Electrochem.Soc.140 (1993) p.81
- [19] T.Morikawa, T.Nakade, M.Yokoi,Y.Fukumoto,C.Iwakura , Electrochim. Acta.,42, (1997), p.115
- [20] Garcia, J. Fransaer, J.-P. Celis, Surf. Coat. Technol., 148 (2001) p.171
- [21] B. Gillot, K. El Amri, P. Poudroux, A. Rousset, J. Alloys Compd.,189 (1992) p.151

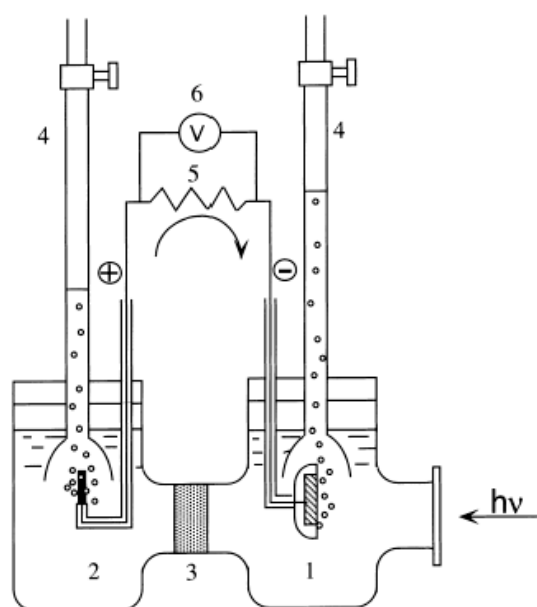
- [22] D. Gierlotka, E. Rowinski, A. Budniok, E. Lagiewka, *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997) p.1349
- [23] G.R. Lakshminarayanan, E.S. Chen, F.K. Sautter, *Plat. Surf. Fin.*, 63 (1976) p.38
- [24] . G.W. Marshall, D.B. Lewis, D. Clayton, K. Blake, B. Dodds, *Surf. Coat. Technol.*, 96 (1997) p.353
- [25] Huichen Zhang, Mengxiong Zhang, *Mater. Mech. Eng.*, 29 (1996) p.20
- [26] A. Serek, A. Budniok, *Curr. Appl. Phys.*, 2 (2002) p.193
- [27] Y.L. Shi, Z. Yang, M.K. Li, H. Xu, H.L. Li, *Mater. Chem. Phy.*, 87 (2004) p.154
- [28] Y. Suzuki, S. Arai, M. Endo, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) p.50
- [29] D.B. Lewis, B.E. Dodds, G.W. Marshall, *Special Publication-Royal Society of Chemistry (1997)*, 207 (*Advances in Surface Engineering, Vol.*) p 280
- [30]] C.F. Malfati, H.M. Veit, T.L. Menezes, J. Zoppas Ferreira, J.S. Rodrigues, J.P. Bonino, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) p.6318
- [31] M.C. Chou, M.D. Ger, S.T. Ke, Y.R. Huang, S.T. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, 92 (2005) p.146
- [32] S. Shawki, Z.A. Hamid, *Anti-Corros. Meth. Mater.*, 44 (1997) p.178
- [33] X. Changgeng, D. Zonggeng, Z. Lijun, *Plat. Surf. Finish.*, 75 (1998) p.54
- [34] D. Gierlotka, E. Rowinski, A. Budniok, E. Lagiewka, *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997) p.1349
- [35] C.F. Malfati, H.M. Veit, T.L. Menezes, J. Zoppas Ferreira, J.S. Rodrigues, J.P. Bonino, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) p.6318
- [36] D. Gierlotka, E. Rowinski, A. Budniok, E. Lagiewka, *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997) p.1349
- [37] Y.L. Shi, Z. Yang, M.K. Li, H. Xu, H.L. Li, *Mater. Chem. Phy.*, 87 (2004) p.154
- [38] Τεχνικό δελτίο Millenium Chemicals, Inc..
- [39] The Merck Index, 12th Edition.
- [40] International Labour Office. *Encyclopedia of Occupational Health and Safety*. Volumes I and II. New York: McGraw-Hill Book Co., 1971.
- [51] S. Budavari, (ed.). *The Merck Index - Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*. Rahway, NJ: Merck and Co., Inc., 1989.
- [42] T.D. Luckey, B. Venugopal. *Metal Toxicity in Mammals*, 1. New York: Plenum Press, 1977.
- [43] H.J. Trochimowicz, *J. Appl. Toxicol.* 8(6) (1988) 383.

- [44] G.D. Clayton, F.E. Clayton (eds.). *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology: Vol. 2A, 2B, 2C: Toxicology*. 3rd ed. New York: John Wiley Sons, 1981-1982.
- [45] L. Friberg, G.F. Nordberg, E. Kessler, V.B. Vouk, (eds). *Handbook of the Toxicology of Metals*. 2nd ed. Vols I, II.: Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1986.
- [46] IARC. *Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man*. Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1972-PRESENT. (Multivolume work)., 322 (1989) p. 47.
- [47] J. Muscat, V. Swamy, N.M. Harrison, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 224112.
- [48] T. Mitsuhashi, O.J. Kleppa, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1979) 356.
- [49] R. Rodriguez, M.A. Blessa, A.E. Regazzoni, *J. Col. Interf. Sci.*, 177 (1996) 2185.

Κεφάλαιο 3ο Φωτοκατάλυση με TiO_2

3.1 Γενική Περιγραφή Φωτοκαταλυτικής Δράσης.

Η διεργασία της φωτοκατάλυσης έχει ως βάση το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και έλαβε σημαντική ώθηση με τη δημιουργία φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας (Σχήμα 3.1) από τους Fujishima και Honda το 1972 [1]. Η προσπάθεια της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του νερού στα στοιχεία του, ξεκίνησε με έναυσμα τις ανάλογες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη φύση. Τα ίδια τα φυτά οξειδώνουν το νερό και ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα κατά τη διεργασία της φωτοσύνθεσης.



Σχήμα 3.1. Σχηματικό διάγραμμα της φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας για τη «λύση» του νερού [2]: (1) φωτοηλεκτρόδιο TiO_2 , (2) αντίθετο ηλεκτρόδιο πλατίνας, (3) πορώδης μεμβράνη, (4) ογκομετρικός κύλινδρος, (5) αντίσταση και (6) βολτόμετρο.

Σύμφωνα με τους πρωτοπόρους Fujishima και Honda, όταν το ηλεκτρόδιο της τιτανίας φωτιζόταν από φωτόνια με μήκη κύματος κάτω των 415 nm, παρατηρήθηκε η διέλευση ρεύματος από το αντίθετο

ηλεκτρόδιο προς το ηλεκτρόδιο του ημιαγωγού. Μάλιστα η φορά του ρεύματος υποδεικνύει ότι μοριακό οξυγόνο παράγεται στην τιτανία (TiO_2), ενώ υδρογόνο εκλύεται στο ηλεκτρόδιο της πλατίνας. Έτσι, αποδείχθηκε ότι η αποτελεσματική μετατροπή ενέργειας από φωτεινή σε χημική είναι εφικτή και μάλιστα χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού.

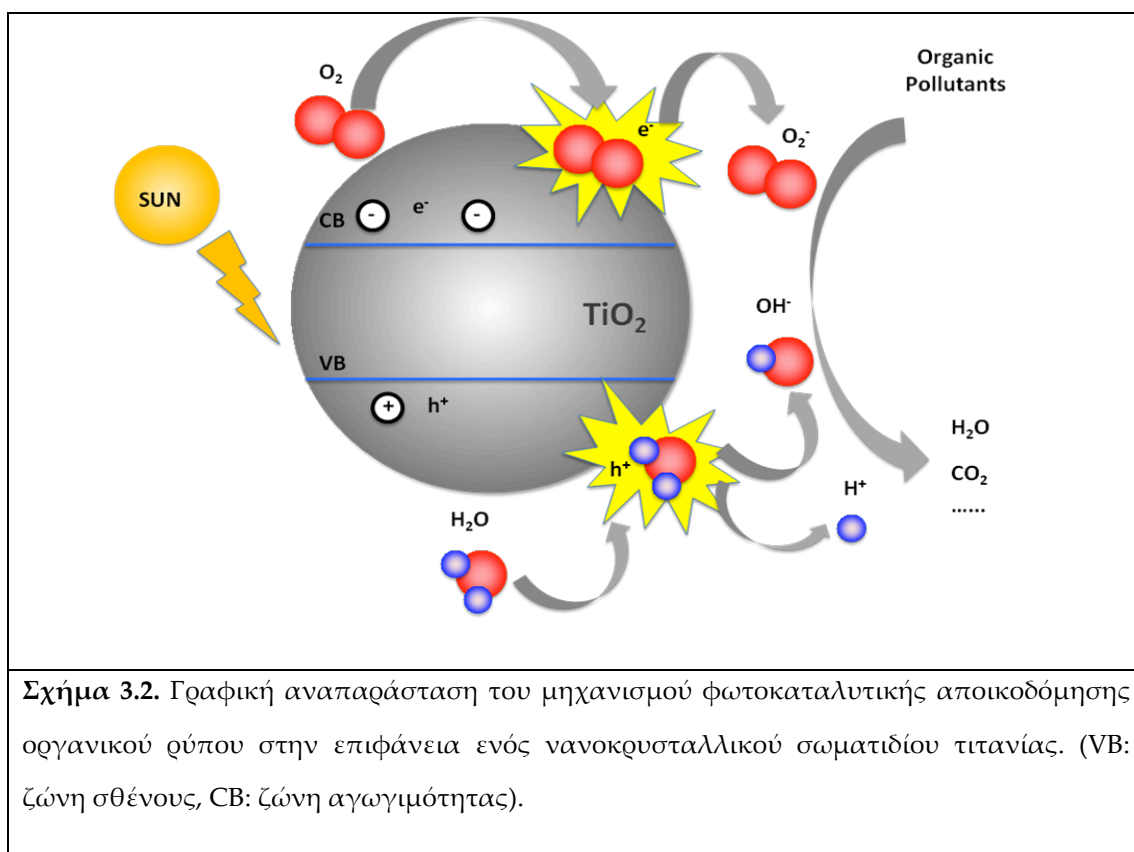
Η περαιτέρω ανάπτυξη της χημείας ημιαγωγών που έλαβε χώρα τα τελευταία χρόνια ώθησε όσο τίποτα άλλο την ανάπτυξη των φωτοκαταλυτικών εφαρμογών [3]. Παράλληλα, τα προβλήματα περιβαλλοντικής αποκατάστασης, που ανέκυψαν [4], απαιτούν την άμεση και αποτελεσματική επίλυση τους, και μάλιστα με σχετικά χαμηλό κόστος. Για τους παραπάνω λόγους, η φωτοκαταλυτική τεχνολογία αναπτύχθηκε και μάλιστα αποδείχθηκε ότι το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί έναν εξαιρετικό ημιαγωγό για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων σε υδατική ή αέρια φάση [5-14], για την καταστροφή βακτηρίων [15] και ιών [16], για την αδρανοποίηση καρκινικών κυττάρων [17-18] και για την αντιμετώπιση πετρελαϊκών κηλίδων [19-20].

Το πλεονέκτημα του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη βασίζεται στη μεγάλη διαθεσιμότητα του υλικού, τη μεγάλη του σταθερότητα και το μικρό του κόστος. Ωστόσο, η μεγάλη του απόδοση και ικανότητα να αποικοδομεί τις οργανικές ενώσεις το καθιέρωσε ως την πιο σύγχρονη «Προχωρημένη Οξειδωτική Μέθοδο Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Process, AOP)». Μία πρώτη προσέγγιση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας υποδεικνύει ότι σημασία έχει το μήκος κύματος των φωτονίων που προσπίπτουν στον ημιαγωγό, και όχι τόσο η συνολική ένταση του φωτός [10]. Έτσι, σε ένα συνηθισμένο δωμάτιο με φωτισμό συνολικής έντασης $10 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας, που θα μπορούσε να προκαλέσει την διέγερση φωτοηλεκτρονίων, βρίσκεται στα επίπεδα του $1 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Υποθέτοντας ότι μόνο το 25% των «ικανών» φωτονίων προκαλούν φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ουσιών αποδεικνύεται ότι ένα

στρώμα υδρογονανθράκων περίπου 1 μm πάχους μπορεί αποτελεσματικά να μετατραπεί σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό μέσα σε χρονικό διάστημα μίας ώρας [10]. Αν κανείς αναλογιστεί ότι οι ρύποι εναποτίθενται σταδιακά στις επιφάνειες και ότι ένα υμένιο μπορεί αποτελεσματικά να καταστρέφει ρύπους «εν τω γεννάσθαι», τότε είναι εύκολο να γίνουν αντιληπτές οι δυνατότητες της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας.

3.2 Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης Διοξειδίου του Τιτανίου.

Το γενικό περίγραμμα του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης φαίνεται στο σχήμα 3.2:



Το βασικό στάδιο του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου περιλαμβάνει την απορρόφηση φωτονίου με την απαραίτητη ενέργεια ($E_{hv} \geq E_g = 3.2 \text{ eV} \Rightarrow \lambda \leq 387.5 \text{ nm}$). Αμέσως, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού διεγείρονται

στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας ζεύγος αντίθετα φορτισμένων φωτοεπαγόμενων φορτίων (φωτοηλεκτρόνια ecb^- και θετικές οπές h_{vb}^+ , στη ζώνη αγωγιμότητας CB και τη ζώνη σθένους VB αντίστοιχα). Τα φορτία αυτά μπορούν να «ταξιδέψουν» στην επιφάνεια του ημιαγωγού, λόγω του εκτεταμένου δικτύου δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του νανοσωματιδίου. Η κινητικότητά τους, ωστόσο, διαφέρει αισθητά και θα αναλυθεί διεξοδικά στη συνέχεια. Τα φωτοεπαγόμενα φορτία μπορούν στη συνέχεια να αντιδράσουν επιφανειακά με μοριακό οξυγόνο (διοξυγόνο) και νερό, σχηματίζοντας δραστικές οξειδωτικές ρίζες σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

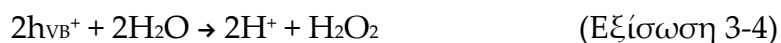


Οι ελεύθερες ρίζες, που δημιουργούνται, έχουν το απαραίτητο δυναμικό οξείδωσης για την αποικοδόμηση σχεδόν όλων των οργανικών μορίων προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η αποικοδόμηση δεν γίνεται παρά σε αρκετά ενδιάμεσα στάδια, τελικά προϊόντα ωστόσο παραμένουν ανόργανα μόρια και ιόντα. Η οξειδωτική ισχύς μερικών οξειδωτικών μέσων (πίνακας 3.1) αποκαλύπτει την ισχύ της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης.

Πίνακας 3.1. Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών ουσιών [21]

Οξειδωτικό	Δυναμικό (V) (vs NHE)	Οξειδωτικό	Δυναμικό (V) (vs NHE)
F ₂	3.03	MnO ₄ ⁻	1.68
OH·	2.80	ClO ₂ ⁻	1.57
O·	2.42	HClO	1.49
O ₃	2.07	Cl ₂	1.36
H ₂ O ₂	1.78	Br ₂	1.09
Δυναμικό αναγωγής O ₂ /O ₂ ^{-·} -0.28V			

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων ακόμα και σε απόσταση 500 μm από την επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου [22]. Όπως ήταν ωστόσο αναμενόμενο, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σαφώς μειωμένη σε αυτές τις αποστάσεις. Μάλιστα, τα αποτελέσματα είναι ανάλογο παρουσία ή απουσία νερού, υποδεικνύοντας ότι η ελεύθερη ρίζα που ενδεχομένως εμπλέκεται σε αυτές τις αποστάσεις, είναι η ανιονική ρίζα του οξυγόνου O₂^{-·}. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν παρουσιαστεί κατά την καταστροφή βακτηριακών πληθυσμών σε αποστάσεις 50 μm [23] από την επιφάνεια του ημιαγωγού. Στην τελευταία περίπτωση δραστικό οξειδωτικό θεωρείται το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), το οποίο μπορεί να σχηματιστεί τόσο από φωτοηλεκτρόνια e_{cb}⁻ όσο και οπές h_{vb}⁺ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

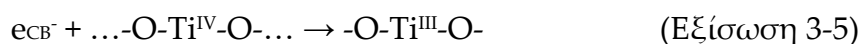


Σημαντική παράμετρος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αποτελεί ο χρόνος ζωής των διάφορων ειδών που εμπλέκονται. Με τον τρόπο αυτό αξιολογείται η σταθερότητά τους άρα και ο βαθμός εμπλοκής τους στα διάφορα στάδια του μηχανισμού. Πειράματα με βραχύβιους παλμούς laser, αποκαλύπτουν στον πίνακα 3.2 τα παρακάτω δεδομένα [24-25].

Πίνακας 3.2. Χαρακτηριστικοί χρόνοι ζωής των διαφόρων χημικών μορφών που εμπλέκονται στο φωτοκαταλυτικό μηχανισμό.

Διεργασία	Χαρακτηριστικοί χρόνοι
<p><i>Διαχωρισμός φορτίων</i></p> $TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (e_{CB^-} + h_{VB^+})$	fs
<p><i>Παγίδευση φορτίων (charge - carrier trapping)</i></p> $h_{VB^+} + \dots Ti-O-Ti^{IV}-OH \rightarrow \dots Ti-O-Ti^{IV}-OH^{\cdot+}$	10 ns
$e_{CB^-} + \dots Ti-O-Ti^{IV}-OH \rightarrow \dots Ti-O-Ti^{III}-OH$	100 ps
<p><i>Επανασύνδεση φορτίων (charge - carrier recombination)</i></p> $h_{VB^+} + \dots Ti-O-Ti^{III}-OH \rightarrow \dots Ti-O-Ti^{IV}-OH$	10 ns
$e_{CB^-} + \dots Ti-O-Ti^{IV}-OH^{\cdot+} \rightarrow \dots Ti-O-Ti^{IV}-OH$	100 ns
<p><i>Διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου</i></p> $Ti-O-Ti^{IV}-OH^{\cdot+} + \text{Αναγωγικό} \rightarrow Ti-O-Ti^{IV}-OH + \text{Αναγωγικό}^{\cdot+}$	100 ns
$e_{CB^-} + \text{οξειδωτικό} \rightarrow \text{οξειδωτικό}^{\cdot-}$	ms

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα διεγερμένα φωτοηλεκτρόνια μπορούν, κατά το ταξίδι τους προς τη διεπιφάνεια νανοσωματιδίου – υγρής (ή αέριας) φάσης, να παγιδευτούν από κατιόντα Ti^{IV} του κρυσταλλικού πλέγματος σύμφωνα με την αντίδραση:



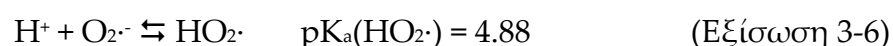
Τα φωτοηλεκτρόνια που παγιδεύονται με αυτόν τον τρόπο βρίσκονται ενεργειακά σε επίπεδο περίπου 25 - 50 meV χαμηλότερα της ζώνης αγωγιμότητας [24]. Με δεδομένο ότι η συχνότητα των φωτονίων μπορεί να προκαλέσει διέγερση στην ανώτερη ζώνη αλλά και ότι το θερμικό περιεχόμενο του ηλεκτρονίου σε θερμοκρασία 25°C είναι 26 meV μπορούμε να θεωρήσουμε ότι πρακτικά δεν λαμβάνει χώρα αντίδραση παγίδευσης με αυτόν τον τρόπο [25].

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, αποδεικνύεται ότι η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού εξαρτάται από δύο κυρίως διεργασίες: την επανασύνδεση ή την παγίδευση των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων και την διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου προς δημιουργία των ιδιαίτερα οξειδωτικών ελευθέρων ριζών. Η ρύθμιση σε κάποιον από αυτούς τους παράγοντες προκαλεί κατακόρυφη αύξηση της κβαντικής απόδοσης, δηλαδή του ποσοστού μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική. Η υψηλή απόδοση της εμπορικής σκόνης TiO_2 Degussa P25 σε σχέση με άλλα εμπορικά σκευάσματα, αποδίδεται στη χαμηλή ταχύτητα ανασυνδυασμού των φορέων φορτίου. Μάλιστα, προτείνεται ότι ο χαμηλός ρυθμός ανασυνδυασμού οφείλεται στη συνύπαρξη δύο κρυσταλλικών φάσεων (ανατάσης και ρουτίλιο) σε ποσοστό (κ.β.) 75% - 25% [26]. Ως γενική θεώρηση, σημειώνεται ότι ο τρόπος παρασκευής και ακινητοποίησης του ημιαγωγού καθορίζει δραστικά τη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά του. Οι χρόνοι επανασύνδεσης, διάχυσης και διαχωρισμού των φορτίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις κρυσταλλικές ατέλειες

του πλέγματος, την κρυσταλλική φάση, ακόμα και από την ύπαρξη ρωγμών ή άλλων επιφανειακών ατελειών.

Στην περιγραφή του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης θα πρέπει να γίνει ιδιαίτερη μνεία στη δράση των θετικά φορτισμένων οπών, αφού πολλά από τα οργανικά μόρια, τα οποία έχουν εξεταστεί, εμφανίζουν εκτεταμένο βαθμό υδροξυλίωσης στην πορεία τους προς ανόργανες μορφές [27-28]. Αυτή η υδροξυλίωση είναι ενδεικτική της προσβολής από ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου $\text{OH}\cdot$, οι οποίες με τη σειρά τους προέρχονται από την αλληλεπίδραση νερού με τις φωτοεπαγόμενες θετικές οπές $h\nu\text{B}^+$. Μάλιστα υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις ότι οι αντιδράσεις αποικοδόμησης προχωρούν ταχύτερα στην περίπτωση της άμεσης αλληλεπίδρασης των οπών με το ρύπο, παρά στην περίπτωση της ενδιάμεσης δημιουργίας ελευθέρων ριζών υδροξυλίου [29].

Κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας έχουν αναφερθεί και άλλες δραστικές ελεύθερες ρίζες, που εμπλέκονται στην αποικοδόμηση των μορίων – στόχων. Αυτές οφείλονται κυρίως στην αλληλεπίδραση της ρίζας $\text{O}_2\cdot^-$ με τα περιβάλλοντα μόρια και την μετατροπή της σε ρίζες $\text{O}\cdot$, O^- και $\text{O}_3\cdot^-$ [30-33]. Η παρουσία των ριζών αυτών έχει μελετηθεί τόσο με μεθόδους φασματοσκοπίας ηλεκτρονιακού παραμαγνητικού συντονισμού (*Electron Paramagnetic Resonance, EPR*) [34-35] όσο και με μεθόδους φθορισμού – φωταύγειας [36-37]. Κατά τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων της ανιονικής ρίζας οξυγόνου $\text{O}_2\cdot^-$ με άλλα μόρια επισημαίνεται ότι η ρίζα αυτή έχει μεγάλο χρόνο ζωής στην επιφάνεια του ημιαγωγού (έως και 1 min! [37]) αφού μπορεί εύκολα να πρωτονιώνεται σύμφωνα με την αντίδραση (2-6):



Στον πίνακα 3.1, η τιμή του δυναμικού αναγωγής $\text{O}_2\cdot^-$ φανερώνει ότι η ρίζα αυτή δεν έχει την απαραίτητη «δύναμη» ώστε να οξειδώσει το

πλήθος των οργανικών ενώσεων. Μία τέτοια διαπίστωση ανάγει τις θετικές οπές σε κύριο εκφραστή της οξειδωτικής ισχύος στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Ωστόσο το συμπέρασμα είναι μάλλον βεβιασμένο, αφού είναι πειραματικά αποδεδειγμένο ότι στην περίπτωση που η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικού ρύπου γίνεται απουσία μοριακού οξυγόνου, τότε προχωρά με σαφώς βραδύτερο ρυθμό. Η παρουσία του O₂ είναι σημαντική διότι δεσμεύοντας τα φωτοεπαγόμενα e⁻, διευκολύνει το διαχωρισμό των φορέων φορτίου (e_{CB}⁻ και h_{VB}⁺). Οι ρίζες O₂⁻ βασίζουν την οξειδωτική τους ισχύ και στο μετασχηματισμό τους σε υπεροξείδιο του υδρογόνου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα [38-39]:



Η κατεργασία ενός διαλύματος με υπεροξείδιο του υδρογόνου προκαλεί μη αντιστρεπτή οξείδωση του οργανικού φορτίου, για αυτό και η μέθοδος συγκαταλέγεται ανάμεσα στις «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Process, AOP)». Έτσι, η δράση της ρίζας O₂⁻ δεν υποτιμάται στη φωτοκαταλυτική διεργασία, αντίθετα συνεκτιμάται στη συνολική αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να υπογραμμιστεί ότι η ικανότητα του διοξειδίου του τιτανίου να αποικοδομεί οργανικούς ρύπους δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη διεργασία δημιουργίας φωτοεπαγόμενων ζευγών φορτίων, ούτε από την αποτελεσματική μετατροπή τους σε οξειδωτικές ρίζες. Η φωτοκατάλυση διέπεται, επίσης, από τις αρχές της ετερογενούς κατάλυσης. Επομένως, τα επιφανειακά χαρακτηριστικά υμενίων

διοξειδίου του τιτανίου διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην συνολική απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και θα πρέπει να συνυπολογίζονται για την δημιουργία αποτελεσματικών συστημάτων – εφαρμογών. Βιβλιογραφικά, δεν γίνεται αναφορά, ταυτόχρονα, στις ημιαγωγικές ιδιότητες των νανοκρυσταλλικών σωματιδίων και στο συνολικό ανάπτυγμα της επιφάνειας της τιτανίας. Στα πλαίσια της διδακτορικής αυτής διατριβής γίνεται εκτεταμένη αναφορά τόσο στα φασματοσκοπικά δεδομένα, τα οποία σχετίζονται άμεσα με την δομή και τις οπτικές – ηλεκτρικές ιδιότητες του ημιαγωγού, όσο και στα χαρακτηριστικά της επιφάνειας, τα οποία σχετίζονται με την διαθέσιμη επιφάνεια για ετερογενείς διεργασίες. Μάλιστα, όπως θα περιγραφεί εκτεταμένα στις επόμενες ενότητες, η επιλογή της μεθόδου παρασκευής νανοδομημένης τιτανίας ακολουθεί δύο διαφορετικές προσεγγίσεις (sol gel παρασκευή και πάστες εμπορικής σκόνης). Επιπλέον, συντέθηκε τιτανία σε αφρώδη διαμόρφωση ώστε να γίνει εκμετάλλευση του ιδιαίτερου πορώδους και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας της συγκεκριμένης αυτής δομής. Η προσπάθεια αυτή έχει ως σκοπό να συνδυάσει τόσο τη δημιουργία υλικών με νανοδομημένα χαρακτηριστικά χωρίς ατέλειες, όσο και την αύξηση της τραχύτητας - πολυπλοκότητας της ημιαγωγικής επιφάνειας. Η τελευταία προσέγγιση εμφανίζεται ως η πλέον ενδεδειγμένη για την παρασκευή νανοδομημένης τιτανίας για περιβαλλοντικές εφαρμογές.

3.3 Χημική Τροποποίηση Διοξειδίου του Τιτανίου - Φωτοκατάλυση.

Η ανάγκη για αυξημένη απόδοση υμενίων ή εναιωρημάτων διοξειδίου του τιτανίου για περιβαλλοντικές εφαρμογές, ώθησε τη χημεία ημιαγωγών να αναζητήσει λύσεις τροποποίησης του συγκεκριμένου ημιαγωγού. Σκοπός της τροποποίησης σε μοριακό επίπεδο είναι είτε η μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος της τιτανίας στην περιοχή του ορατού, είτε η αύξηση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών ρύπων. Η επιτυχία της αύξησης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης βασίζεται σε έναν ή περισσότερους από τους παρακάτω λόγους:

- Αποτελεσματική απορρόφηση φωτονίων.
- Αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης φωτοεπαγόμενων φορτίων ($h\nu^+$ ή/και ec^-).
- Ελάττωση της τάσης επανασύνδεσης των φωτοεπαγόμενων ζευγών φορτίων.
- Ελάττωση των τιμών υπέρτασης (φράγμα δυναμικού) κατά τη διεργασία μεταφοράς των οξειδωτικών μέσων στα προσροφημένα, οργανικά μόρια - στόχους.

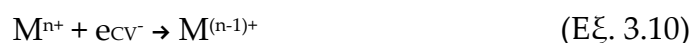
Ο συνηθέστερος τρόπος αύξησης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης είναι η χημική τροποποίηση της κρυσταλλικής μήτρας του διοξειδίου του τιτανίου με προσμίξεις μετάλλων μετάπτωσης [9, 40-44]. Ο τρόπος εισαγωγής των μεταλλοκατιόντων βασίζεται στη διεργασία της παρασκευής των νανοσωματιδίων ή των υμενίων με τη μέθοδο λύματος – πηκτής (sol – gel). Έτσι, αν κατά την παρασκευαστική πορεία διαλυθούν άλατα ή αλκοξείδια των επιθυμητών μετάλλων, ο ημιαγωγός που προκύπτει περιέχει στην κατάλληλη αναλογία μεταλλοκατιόντα στο

κρυσταλλικό του πλέγμα. Να σημειωθεί ότι η τροποποίηση που λαμβάνει χώρα δεν είναι επιφανειακή αλλά αφορά όλη τη μάζα της τιτανίας.

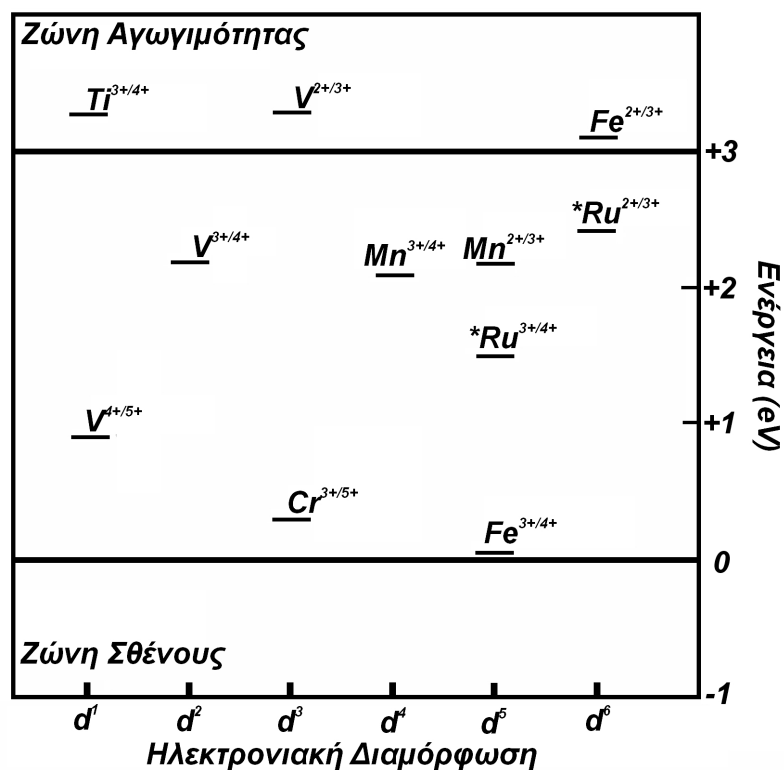
Η απλή σχετικά εισαγωγή του μετάλλου στον ημιαγωγό ήταν το έναυσμα για την παρουσίαση αρκετών εργασιών στο χώρο αυτό. Έτσι αποδείχθηκε ότι ο Fe^{3+} παρεμποδίζει την επανασύνδεση του ζεύγους των αντίθετων φωτοεπαγόμενων φορτίων [45], ενώ προτάθηκε η συνεργιστική δράση μεταλλικών κατιόντων με αριθμό οξείδωσης μεγαλύτερο αυτού του τιτανίου (IV) [46].

Τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να δράσουν σαν παγίδες φωτοηλεκτρονίων ή οπών σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις [47-48]

:



Η παραπάνω δράση προϋποθέτει ότι το ενεργειακό επίπεδο των μετάλλων μέσα στον κρύσταλλο βρίσκεται ανάμεσα στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού.



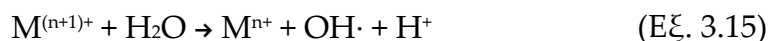
Σχήμα 3.3. Διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων προσμίξεων μετάλλων μετάπτωσης σε κρύσταλλο ρουτιλίου [49].

Στο σχήμα 3.3 απεικονίζεται το ενεργειακό διάγραμμα για τις ενεργειακές στάθμες διαφόρων μεταλλοκατιόντων σε κρύσταλλο ρουτιλίου. Αποτέλεσμα της ύπαρξης ενεργειακών επιπέδων ανάμεσα στη ζώνη αγωγιμότητας και τη ζώνη σθένους είναι ο ενεργειακά ευκολότερος διαχωρισμός φορτίων. Με τον τρόπο αυτό, παρατηρείται μία μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος κατά μερικές δεκάδες νανόμετρα προς την ορατή περιοχή. Επομένως, η εισαγωγή επιλεγμένων μεταλλοκατιόντων μπορεί να προσφέρει ταυτόχρονα τον ευκολότερο διαχωρισμό φωτοεπαγόμενων φορτίων αλλά και τη μετατόπιση του ενεργειακού χάσματος (E_g) προς το ερυθρό. Συνοπτικά, η δράση των μεταλλοκατιόντων μπορεί να παρασταθεί με την παρακάτω αλληλουχία αντιδράσεων:

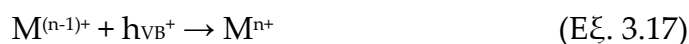
Παγίδευση φορτίων (*charge trapping*)



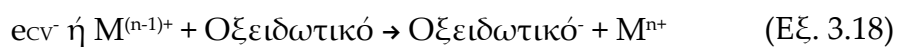
Απελευθέρωση και διάχυση φορτίου



Επανασύνδεση φωτοεπαγόμενου φορτίου



Διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου



Είναι προφανές από τις παραπάνω αντιδράσεις ότι το μεταλλοκατιόν μπορεί να δράσει ως «διαμεσολαβητής» (*mediator*), έτσι ώστε να διαχωριστούν αποτελεσματικότερα (και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα) τα φωτοεπαγόμενα φορτία. Επιπλέον, οι θετικές οπές και τα φωτοηλεκτρόνια (h_{VB}^+ και e_{CV}^-) πλησιάζουν ταχύτερα στη διεπιφάνεια νανοσωματιδίου-ρευστού διαλύματος και αντιδρούν αποτελεσματικότερα προς σχηματισμό δραστικών μορφών.

Ενώ η αλληλεπίδραση μετάλλων με το κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 ερευνήθηκε εκτεταμένα την τελευταία δεκαετία, η αντικατάσταση ατόμων οξυγόνου με ετεροάτομα – αμέταλλα είναι ένα ερευνητικό πεδίο

που εμφανίστηκε την τελευταία χρονιά [50-55]. Η δραστηριότητα στον τομέα αυτό έχει ως αρχή μεθόδου την αντικατάσταση ενός μικρού ποσοστού ατόμων οξυγόνου με άζωτο (κυρίως) ή φώσφορο. Οι τροποποιημένος ημιαγωγός έχει μοριακό τύπο $TiO_{2-x}N_x$ ή $TiO_{2-x}P_x$, όπου $x \leq 0.02$. Το οξυγόνο, δηλαδή, εμφανίζεται σε υποστοιχειομετρία σε σχέση με τον αρχικό ημιαγωγό. Θεωρητικοί υπολογισμοί [56] και πειραματική επιβεβαίωση [53] υποδεικνύουν ότι στην περίπτωση του αζώτου τα 2p τροχιακά αναμιγνύονται με τα 2p τροχιακά των ατόμων του οξυγόνου. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται μια προέκταση της ζώνης σθένους προς τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ελαττώνοντας την ενέργεια που απαιτείται ώστε να επιτευχθεί διαχωρισμός φορτίων. Η ελάττωση του ενεργειακού χάσματος υπολογίζεται σε 0.1 - 0.2 eV, ωστόσο είναι αρκετή για να μετατοπιστεί η περιοχή απόκρισης του ημιαγωγού κατά 50 nm μέσα στην ορατή περιοχή. Η θέση της ζώνης αγωγιμότητας της τιτανίας παραμένει ανεπηρέαστη. Τα ετεροάτομα του κρυσταλλικού πλέγματος δρουν ως σημεία επανασύνδεσης του φωτοεπαγόμενου ζεύγους φορτίων αλλά η ελάττωση του ενεργειακού χάσματος συντελεί ώστε να υπάρχει πολλαπλάσιος και αποτελεσματικότερος διαχωρισμός φορτίων. Αν και η παραπάνω δράση φαίνεται αντιφατική, το τελικό αποτέλεσμα είναι η ενεργοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων στην ορατή περιοχή.

Η αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έχει ως βάση την τροποποίηση όλης της μάζας του ημιαγωγού και την εισαγωγή προσμίξεων στο κρυσταλλικό πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου. Η αλλαγή, επομένως, που επιφέρεται, είναι κατά το πλείστον, στις δομικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του ημιαγωγού. Η επιφάνεια του υλικού παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη, αφού τα μεταλλικά ιόντα (ή αμέταλλα) που χρησιμοποιούνται στις συνθετικές πορείες βρίσκονται σε υποστοιχειομετρία σε σχέση με το αρχικό υλικό. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η φωτοκατάλυση είναι και επιφανειακή

διεργασία, η πειραματική προσέγγιση και συμβολή της παρούσας διδακτορικής διατριβής βασίζεται στην επιφανειακή τροποποίηση υμενίων με ευγενή μέταλλα. Με τον τρόπο αυτό, επηρεάζονται τόσο ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής δράσης (φωτοεπαγόμενος διαχωρισμός φορτίων, σχηματισμός ελευθέρων ριζών), όσο και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των λεπτών υμενίων που παρασκευάζονται.

3.4 Γενική προσέγγιση περιβαλλοντικών εφαρμογών μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P/TiO₂

Η μελέτη της συμπεριφοράς των μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων αποτελεί ένα σημαντικό βήμα στην αξιολόγηση της δυνατότητας χρήσης των υλικών αυτών σε πρακτικές εφαρμογές. Η κριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων θα βοηθήσει στην επιλογή των πλέον κατάλληλων μεθόδων, συνθηκών παρασκευής και ανάπτυξης υλικών για κάθε συγκεκριμένη εφαρμογή. Παράλληλα θα βοηθήσει σημαντικά στην διευκρίνιση, επιβεβαίωση και εμβάθυνση των μηχανισμών που διέπουν τις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Με τον τρόπο αυτό είναι εφικτή η βελτιστοποίηση της λειτουργίας και απόδοσης των αντίστοιχων διατάξεων και εφαρμογών. Επομένως, κρίνεται επιβεβλημένη η παράθεση και ανάλυση περιβαλλοντικών εφαρμογών παράλληλα με τους χαρακτηρισμούς που έγιναν σε επίπεδο υλικού.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο χαρακτήρας της έρευνας που διεξάγεται στον τομέα των εφαρμογών περιβαλλοντικής σημασίας δεν έχει αναλυτικό χαρακτήρα (προσδιορισμός ενδιάμεσων προϊόντων φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης ρύπων) αλλά επικεντρώνεται κυρίως στον φωτοκαταλύτη. Επίσης, επιχειρείται σε βάθος η συσχέτιση των επιφανειακών χαρακτηριστικών των λεπτών υμενίων του ημιαγωγού. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην ακινητοποίηση του ημιαγωγικού υλικού σε αδρανές υπόστρωμα (αγώγιμο ή απλό γυαλί) με σκοπό να αναδειχτεί η σημασία και η αξία της φωτοκαταλυτικής επιφάνειας, η πολυδυναμικότητα και η πληθώρα των εφαρμογών. Στην προσπάθεια αξιολόγησης της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των νέων υλικών χρησιμοποιήθηκε οργανικός ρύπος πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (Methyl Orange, MO). Η αξιολόγηση με τη βοήθεια της χρωστικής πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου εξασφαλίζει φωτομετρικό προσδιορισμό υδατικών διαλυμάτων σε πολύ μικρές ποσότητες, ακόμα και σε επίπεδα ελάχιστων ppb.

Η ανάπτυξη του παρόντος κεφαλαίου δεν αποτελεί συμπλήρωμα του χαρακτηρισμού των νέων υλικών αλλά απόδειξη ότι η επέμβαση της χημείας ημιαγωγών σε επίπεδο νανοκλίμακας μπορεί να έχει άμεσα και εφαρμόσιμα αποτελέσματα. Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων αποτελεί μία ευρεία κατηγορία εφαρμογών, που τονίζουν την ικανότητα του διοξειδίου του τιτανίου να παρέχει δραστικές λύσεις (περιβαλλοντική αποκατάσταση) σε συγκεκριμένα προβλήματα.

3.5 Κινητική ανάλυση φωτοκαταλυτικής διεργασίας

Στη γενική θεώρηση μίας χημικής ισορροπίας (Εξ. 3-1) μπορεί να υπάρχει η καταλυτική επίδραση ενός υλικού, οπότε μετασχηματίζεται στην εξίσωση (3-2):



Η απλούστερη περιγραφή μίας καταλυτικής διεργασίας είναι η αναφορά του φαινομένου κατά το οποίο ο καταλύτης (Cat) προστίθεται σε ένα χημικό σύστημα μεταβάλλοντας την ταχύτητα με την οποία το σύστημα αποκαθιστά δυναμική, χημική ισορροπία. Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας ο καταλύτης μπορεί να διαχωριστεί με φυσικά ή χημικά μέσα, παραμένοντας αμετάβλητος τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Μία πιο προχωρημένη προσέγγιση του φαινομένου υιοθετεί το γεγονός ότι η καταλυτική δράση είναι σαφώς συνδεδεμένη με τα ενδιάμεσα στάδια που μεσολαβούν για να ολοκληρωθεί μία χημική αντίδραση. Η ολική ταχύτητα της αντίδρασης μεταβάλλεται προς μεγαλύτερες τιμές εάν το ενεργειακό περιεχόμενο όλων των ενδιάμεσων σταδίων παρουσία καταλύτη είναι μικρότερο σε σχέση με την αντίδραση απουσία καταλύτη. Η εισαγωγή του φωτός στις παραπάνω εξισώσεις δίνει τον ορισμό μιας φωτοκαταλυόμενης χημικής αντίδρασης:

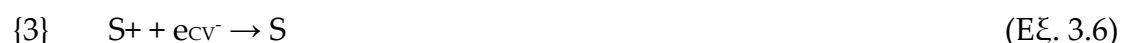


Η περιγραφή της φωτοκαταλυόμενης χημικής αντίδρασης με την παραπάνω χημική εξίσωση δεν προαπαιτεί την βαθιά γνώση του μηχανισμού με την οποία λαμβάνει χώρα η παραπάνω διεργασία. Μάλιστα δεν λαμβάνονται σε καμία περίπτωση ενδιάμεσα στάδια προσρόφησης ή εκρρόφησης στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Συνεπώς, για την περίπτωση των ετερογενών φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων του διοξειδίου του τιτανίου πρέπει να περιγραφούν όλα τα ενδιάμεσα στάδια με κατάλληλα μοντέλα από τη χημεία των ετερογενώς καταλυόμενων αντιδράσεων. Τα μοντέλα, τα οποία έχουν επικρατήσει είναι η

φωτοκαταλυτική διεργασία των Eley – Rideal και η αντίστοιχη των Langmuir – Hinshelwood [57-58] :

➤ **Το μοντέλο των Eley - Rideal.**

Το μοντέλο αυτό λαμβάνει υπόψη την αλληλεπίδραση του φωτοκαταλύτη με το φως αλλά δεν προϋποθέτει τη φυσική προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη.

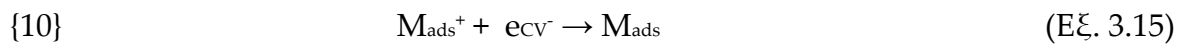
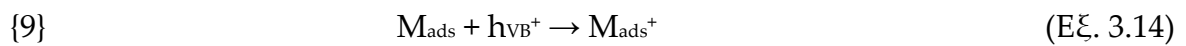
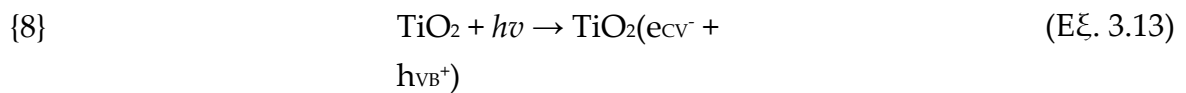
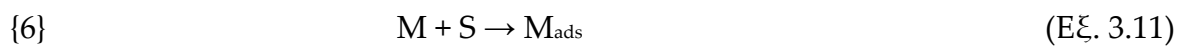


Το στάδιο {1} αναπαριστά την απορρόφηση φωτός από τον φωτοκαταλύτη με αποτέλεσμα την δημιουργία φωτοεπαγόμενων αντίθετων φορτίων ecv^- και $h\nu_{\text{VB}}^+$. Το στάδιο {2} περιγράφει την δέσμευση των φορέων φορτίων (θετικών οπών $h\nu_{\text{VB}}^+$) από δυνητικά επιφανειακά κέντρα S ώστε να δημιουργηθούν τα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη S^+ . Το στάδιο {3} αναφέρεται στον επανασύνδεση των φορέων φορτίου. Η αποδιέγερση αυτή μπορεί να λάβει χώρα είτε θερμικά (στάδιο {3α}) είτε μέσω φωτεινής αλληλεπίδρασης (στάδιο {3β}). Τα τελευταία στάδια του μηχανισμού αναπαριστούν την αλληλεπίδραση των ενεργών κέντρων με μόρια – στόχους (M) δημιουργώντας ένα ενδιάμεσο $(\text{S-M})^+$ (στάδιο {4}), το

οποίο στη συνέχεια αποικοδομείται ελευθερώνοντας το ενεργό S⁺ (στάδιο {5α}) ή δυνητικά ενεργό (στάδιο {5β}) κέντρο S του φωτοκαταλύτη.

• **Το μοντέλο των Langmuir – Hinshelwood**

Το μοντέλο αυτό λαμβάνει υπόψη την αλληλεπίδραση του φωτοκαταλύτη με το φως αλλά προϋποθέτει τη φυσική προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη.



Τα στάδια {6} και {7} περιγράφουν την προσρόφηση / εκρρόφηση ενός ρύπου M στο ενεργό επιφανειακό κέντρο S του φωτοκαταλύτη, προς σχηματισμού της προσροφημένης μορφής M_{ads}. Η διεργασίες αυτές ακολουθούν ισορροπία Langmuir με σταθερά $K_L = k_6/k_7$, όπου k_6 και k_7 οι σταθερές ταχύτητας χημικών αντιδράσεων (Εξ. 3.11) και (Εξ. 3.12), αντίστοιχα. Το στάδιο {8} αναπαριστά τη διέγερση του φωτοκαταλύτη προς δημιουργία των φωτοεπαγόμενων αντίθετων φορτίων ecv^- και h_{VB}^+ . Τα στάδια {9} και {10} περιγράφουν την παγίδευση (trapping) ενός φορέα φορτίου (θετικά φορτισμένα οπή) προς δημιουργία μίας δραστηκής ελεύθερης ρίζας, η απόσβεση της οποίας γίνεται μέσω της αντίδρασης με

τον αντίθετο φορέα φορτίου (επανασύνδεση φωτοηλεκτρονίου – οπής). Το τελευταίο στάδιο {11} αντιπροσωπεύει τη χημική αντίδραση, που αποδίδει τα προϊόντα οξείδωσης και επαναδημιουργεί τα επιφανειακά ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη.

Και στα δύο μοντέλα, η κινητική περιγραφή της επιφανειακής συγκέντρωσης των φωτοεπαγόμενων αντίθετων φορτίων ecv^- και h_{VB}^+ δίνεται από τις σχέσεις (3.17) και (3.18) [3]:

$$[h_{VB}^+] = a_h \cdot \rho \cdot \tau_h \quad (3.17)$$

$$[ecv^-] = a_e \cdot \rho \cdot \tau_e \quad (3.18)$$

όπου a_h και a_e είναι οι συντελεστές απορρόφησης φωτονίων του ημιαγωγού προς δημιουργία των φωτοεπαγόμενων h_{VB}^+ και ecv^- , αντίστοιχα, ρ είναι η φωτεινή ροή και $\tau_h - \tau_e$ είναι οι μέσοι χρόνοι ζωής των h_{VB}^+ και ecv^- .

Η κύρια διαφορά ανάμεσα στα δύο μοντέλα της φωτοκαταλυτικής ετερογενούς διεργασίας έγκειται στο γεγονός ότι το μοντέλο Langmuir – Hinshelwood θεωρεί τον ημιαγωγό ως μέσο απορρόφησης φωτός αλλά ακόμα σημαντικότερα ως μέσο προσρόφησης των μορίων - στόχων. Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση λαμβάνει, δηλαδή, χώρα αφού το μόριο ρύπος προσκολληθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Αντίθετα στο μοντέλο των Eley – Rideal, το μόριο-στόχος αλληλεπιδρά, χωρίς ενδιάμεσο βήμα προσρόφησης, κατ' ευθείαν με το διεγερμένο ενεργό κέντρο S^+ προς τις αντίστοιχες οξειδωμένες μορφές. Αν και φαινομενικά η κινητική ανάλυση παραμένει αδιάφορη για την ολική απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας όπως αυτή παρουσιάζεται στην αντίδραση

(10-2), άμεσα εμφανίζεται μια σημαντική διαφοροποίηση: Το μοντέλο των Langmuir – Hinshelwood (L-H) προβλέπει ότι η ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας φτάνει ένα μέγιστο, όταν η συγκέντρωση του ρύπου λάβει μεγάλες τιμές. Στην περίπτωση αυτή τα ενεργά κέντρα είναι κατειλημμένα από τα μόρια του ρύπου και η όλη διεργασία καθορίζεται κινητικά από το βραδύ στάδιο της προσρόφησης – εκρρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Αντίθετα, στο μοντέλο των Eley – Rideal (E-R) δεν τίθεται αυτός ο περιορισμός αφού η αντίδραση του ρύπου με την διεγερμένη κατάσταση του ημιαγωγού και η επακόλουθη εκρρόφησης του στο διάλυμα είναι πολλές τάξεις μεγέθους ταχύτερη της διεργασίας προσρόφησης – εκρρόφησης του ρύπου, όπως υποδηλώνει το μοντέλο L-H [4]. Στην πράξη, ο διαχωρισμός των δύο μηχανισμών είναι αρκετά δύσκολος με δεδομένο ότι σε κάποια χημικά συστήματα [5-6] οι σταθερές της κινητικής ανάλυσης δίνουν παρόμοια αποτελέσματα. Παρά την τελευταία παρατήρηση θεωρείται δεδομένο στην ανάλυση των φωτοκαταλυτικών κινητικών δεδομένων, ότι το μοντέλο L-H περιορίζεται από τις υψηλές συγκεντρώσεις ρύπου, ενώ από την άλλη το μοντέλο E-R από τις αντίστοιχες υψηλές τιμές φωτεινής ροής.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [2] A. Fujishima, D.A. Tryk, *Functionality of Molecular Systems*, K. Honda (Ed.), Vol. 2, Springer, Tokyo, 1999.
- [3] A. Heller, *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 154.
- [4] R. Rife, T.W. Thomas, D.W. Norberg, R.L. Fournier, F.G. Rinker, M.S. Bonomo, *Environ. Prog.*, 8 (1989) 167.
- [5] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.): *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [6] D.M. Blake, *Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*, NREL, 1994.
- [7] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.*, 22 (1993) 417.
- [8] P.V. Kamat, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 267.
- [9] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 341.
- [10] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1 (2000) 1.
- [11] P. Pichat, *Catal. Today*, 19 (1994) 313.
- [12] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69.
- [13] L.N. Lewis, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 2693.
- [14] N. Serpone, M. Schiavello (Eds.), *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- [15] J.C. Ireland, P. Klostermann, E.W. Rice, R.M. Clark, *Appl. Environ. Microbiol.*, 59 (1993) 1668.
- [16] J.C. Sjorgen, R.A. Sierka, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60 (1994) 344.
- [17] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, (1995) 185.
- [18] R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Cancer Res.*, 52 (1992) 2346.
- [19] M. Nair, Z.H. Luo, A. Heller, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 2318.
- [20] H. Gerischer, A. Heller, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 113.
- [21] Α. Αρδίτσογλου, Ι. Πούλιος, *Χημικά Χρονικά*, 65(10) (2003) 40.

- [22] T. Tatsuma, S. Tachibana, T. Miwa, D.A. Tryk, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 8033.
- [23] T. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 106 (1997) 51.
- [24] S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M.R. Hoffmann, *Trans. Faraday Soc.*, 90 (1994) 3315.
- [25] S.T. Martin, H. Herrmann, M.R. Hoffmann, *Trans. Faraday Soc.*, 90 (1994) 3323.
- [26] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J. Tilley, *J. Solid State Chem.*, 92 (1991) 178.
- [27] V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero, E. Pelizzetti, *Toxicol. Environ. Chem.*, 16 (1998) 89.
- [28] V.A. Sakkas, I.M. Arabatzis, I.K. Konstantinou, A.D. Dimou, T.A. Albanis, P. Falaras, *Appl. Catal. B: Environ.*, 49 (2004) 195.
- [29] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 134 (2000) 139.
- [30] J.R. Harbour, M.L. Hair, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 24 (1986) 103.
- [31] R.F. Howe, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 3906.
- [32] M. Anpo, K. Chiba, M. Tomonari, S. Coluccia, M. Che, M.A. Fox, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64 (1991) 543.
- [33] A. Sclafani, J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13655.
- [34] Y. Nosaka, H. Fukuyama, *Chem. Lett.* (1997) 383.
- [35] Y. Nosaka, Y. Yamashita, H. Fukuyama, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 5822.
- [36] M. Nakano, M. Kikuyama, T. Hasegawa, T. Ito, K. Sakurai, K. Hiraishi, E. Hashimura, M. Adachi, *FEBS Lett.*, 372 (1995) 140.
- [37] K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B*, 102(12) (1998) 2117.
- [38] A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Jr. Yates, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 6631.
- [39] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Jr. Yates, *J. Phys. Chem.*, 99 (1996) 7626.
- [40] M.I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, 23 (1999) 89.
- [41] K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 1067.
- [42] N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 104 (1997) 1.
- [43] Z. Luo, Q.-H. Gao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 63 (1992) 367.
- [44] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 13669.
- [45] J. Moser, M. Grätzel, R. Gallay, *Helv. Chim. Acta*, 70 (1987) 1596.
- [46] K.E. Karakitsou, X.E. Verykios, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 1184.

- [47] J. Soria, J.C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A.J. Sclafani, *Phys. Chem.*, 95 (1991) 274.
- [48] Z. Luo, Q.-H. Gao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 63 (1992) 367.
- [49] P. Triggs, *Helv. Phys. Acta*, 58 (1985) 657.
- [50] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, *Nanoletters*, 3(8) (2003) 1049.
- [51] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, ASAP article, *in press*.
- [52] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, *Appl. Catal. B: Environ.*, 42 (2003) 403.
- [53] T. Lindgren, J.M. Mwabora, E. Avendaño, J. Jonsson, A. Hoel, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B.*, 107 (2003) 5709.
- [54] J.C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, J. Zhao, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 2280.
- [55] H. Irie, S. Washizuka, N. Yoshino, K. Hashimoto, *Chem. Comm.*, (2003) 1298.
- [56] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, 293 (2001) 269.
- [57] C. Minero, *Catal. Today* 54(2-3) (1999) 205.
- [58] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 25(9) (1991) 1522.

Κεφάλαιο 4^ο Πειραματική Διαδικασία

4.1 Πειραματική διάταξη παρασκευής επικαλύψεων

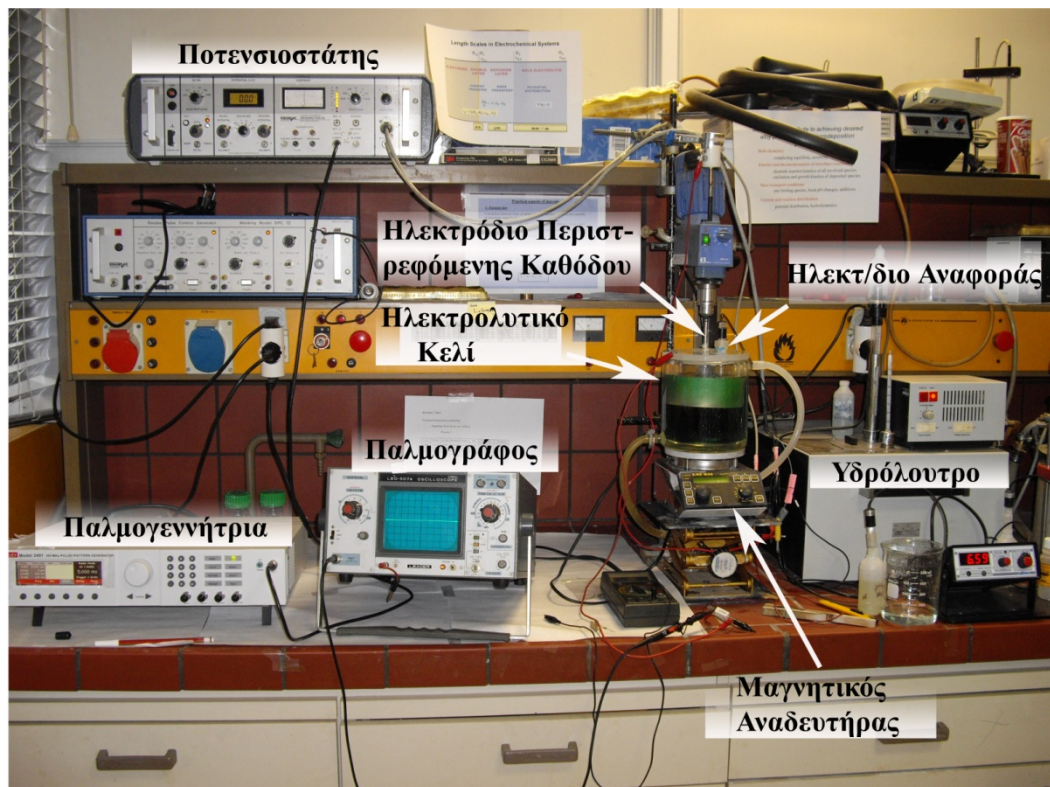
Η πειραματική διάταξη στην οποία έλαβε χώρα η παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών αποθεμάτων μήτρας Ni-P σε συνθήκες συνεχούς, αλλά και παλμικού ρεύματος παρουσιάζεται στο σχήμα 4.1. Αναλυτικά η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει:

I. Μια γυάλινη ηλεκτρολυτική κυψελίδα (ηλεκτρολυτικό κελί) χωρητικότητας ενός λίτρου (1000ml). Η κυψελίδα είναι θερμοστατούμενη, με διπλό τοίχωμα που επιτρέπει την κυκλοφορία νερού η οποία διατηρείται με τη βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος υδατόλουτρου στο οποίο ο θερμοστάτης ρυθμίστηκε στην τιμή των 65 ± 1 °C.

II. Κύκλωμα τριών ηλεκτροδίων:

- *Ηλεκτρόδιο εργασίας (WE):* στην προκειμένη περίπτωση είναι η κάθοδος η οποία είναι προσαρτημένη σε σύστημα μηχανικού αναδευτήρα που περιστρέφεται με ρυθμιζόμενη ταχύτητα.
- *Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE):* ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται πρότυπο ηλεκτρόδιο καλομέλινα (Standard Calomel Electrode, SCE) με σύσταση: $\text{KCl}_{\text{κορ}}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}$ και δυναμικό ως προς το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ίσο με +0.24 Volts.
- *Ηλεκτρόδιο μέτρησης (CE):* ως ηλεκτρόδιο μέτρησης (άνοδος) χρησιμοποιείται κυλινδρική πλάκα νικελίου καθαρότητας 99,9%, η οποία είναι τοποθετημένη πλευρικά στο εσωτερικό τοίχωμα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας και έχει ύψος περίπου ίσο με το μισό του ύψους της κυψελίδας. Η συνολική επιφάνεια της ανόδου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή της καθόδου, προκειμένου να

διευκολύνεται η διάλυσή της και να αποφεύγονται τα φαινόμενα πόλωσης.



Σχήμα 4.1. Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης ηλεκτρολυτική απόθεσης [1]

III. Έναν Ποτενσιοστάτη, τύπου Wenking PGS, μοντέλο ST 88. Ο ποτενσιοστάτης διαθέτει ενσωματωμένο αμπερόμετρο αναλογικής ένδειξης, με κλίμακα $0,1\text{mA} - 3\text{A}$. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό, καθώς και η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την ηλεκτρολυτική κυψελίδα ελέγχονται συγχρόνως από ένα βολτόμετρο, το οποίο συνδέεται παράλληλα στο κύκλωμα, και ένα αμπερόμετρο, που παρεμβάλλεται κατά σειρά στο κύκλωμα.

IV. Μια Γεννήτρια Παλμών, τύπου Wenking, μοντέλο DPC 72. Η γεννήτρια αυτή έχει τη δυνατότητα παραγωγής απλών αλλά και διπλών τετραγωνικών παλμών, οι οποίοι επιβάλλονται στα ηλεκτρόδια υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες. Κατά την επιβολή παλμικού ρεύματος, η γεννήτρια παράγει τετραγωνικούς παλμούς, τα χαρακτηριστικά των

οποίων (ύψος, πλάτος, συχνότητα και πολικότητα) καθορίζονται μέσω ειδικών ρυθμίσεων της γεννήτριας. Ο κάθε παλμός υπερτίθεται σε ένα αρχικά ρυθμιζόμενο συνεχές δυναμικό (*offset*) το οποίο μπορεί να είναι συγκεκριμένου ύψους, πλάτους, και πολικότητας. Οι επιβαλλόμενες τιμές σταθερού δυναμικού για το *offset* δυναμικό, καθώς και για τους υπερτιθέμενους σε αυτό παλμούς, μπορούν να μεταβάλλονται μεταξύ 0V έως $\pm 10V$. Το πλάτος των τετραγωνικών παλμών μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών 1msec και 100msec, επομένως το *duty cycle* του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 0% - 99%, ενώ η χρονική διάρκεια του *offset* δυναμικού μπορεί να μεταβάλλεται ανάμεσα στα 10msec και στα 1000msec, επομένως η περίοδος του εφαρμοζόμενου παλμικού ρεύματος μπορεί να κυμανθεί μεταξύ $10^{-2} - 10^2$ Hz.

Σημειώνεται ότι σε ορισμένες σειρές πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης/γαλβανοστάτης/γεννήτρια παλμών της εταιρίας AUTOLAB μοντέλο PGSTAT302N προκειμένου να γίνει καταγραφή της καμπύλης ρεύματος/χρόνου μέσω Η/Υ.

V. Ορειχάλκινα δοκίμια (70% Cu, και 30% Zn), τα οποία αποτέλεσαν το αγώγιμο υπόστρωμα στο οποίο πραγματοποιήθηκε η απόθεση των επικαλύψεων. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυλινδρικά με διάμετρο 25mm και πάχος 15mm. Πριν τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης, υποβλήθηκαν σε μηχανικό καθαρισμό, στίλβωση και λείανση με κατάλληλες βούρτσες. Στη συνέχεια υπέστησαν καθαρισμό σε σύστημα υπερήχων αρχικά σε ακετόνη και ακολούθως σε απιονισμένο νερό, με στόχο την απομάκρυνση των ακαθαρσιών που έμειναν στη επιφάνεια των δοκιμίων από την προκατεργασία. Προκειμένου να είναι ελεγχόμενη η επιφάνεια απόθεσης του μετάλλου, ακολούθησε μόνωση της πλευρικής κυλινδρικής επιφάνειας των δοκιμίων με θερμοσκληραινόμενο πλαστικό. Έπειτα από τα στάδια αυτά της

προκατεργασίας, η προκύπτουσα ελεύθερη επιφάνεια απόθεσης της καθόδου είχε εμβαδό ίσο με 0,049 dm². Για να ικανοποιούνται οι λειτουργικές απαιτήσεις των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της δομής, της μορφολογίας και των ιδιοτήτων των παραγόμενων δοκιμίων, οι χρόνοι απόθεσης υπολογίστηκαν έτσι ώστε το πάχος των αποθεμάτων να είναι μεγαλύτερο από 50μm.

4.2 Συνθήκες παρασκευής σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Ni-P

4.2.1 Ηλεκτρολυτικό λουτρό

Το είδος και η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού έχει αποδειχθεί ότι αποτελούν βασικούς παραμέτρους της ηλεκτρόλυσης και οποιαδήποτε μεταβολή τους επηρεάζει τόσο τη δομή όσο και τις ιδιότητες των παραγόμενων αποθεμάτων. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία όλες οι αποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε τροποποιημένο λουτρό τύπου Watts (βλ. Πίνακα 4.1).

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

- Η προσθήκη μεγαλύτερης συγκέντρωσης θειικού νικελίου σε σχέση με τα άλλα συστατικά οφείλεται στη σημαντική διαλυτότητά του [1].
- Η παρουσία των ιόντων χλωρίου στο ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι απαραίτητη για την αποπαθητικοποίηση της ανόδου [2].
- Ο ρόλος του βορικού οξέος στο ηλεκτρολυτικό λουτρό Watts δεν περιορίζεται μόνο στη ρύθμιση του pH, αλλά λειτουργεί και ως

καταλύτης, αφού ελαττώνει την υπέρταση του υδρογόνου κατά την ηλεκτροαπόθεση του νικελίου [3].

- Το υποφωσφορώδες νάτριο έχει το ρόλο της πηγής φωσφόρου για την ηλεκτροαπόθεση του κράματος Ni-P. Αν και στην περίπτωση της ηλεκτροαπόθεσης συνήθως χρησιμοποιείται ως πηγή φωσφόρου το H_3PO_3 , το $H_2PO_2^-$ έχει προταθεί ως ενδιάμεσο προϊόν κατά την αναγωγή του οξέος σε φώσφορο [4]. Καθώς λοιπόν η απ' ευθείας αναγωγή του υποφωσφορώδους σε φώσφορο απαιτεί ένα ηλεκτρόνιο, η διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης ελέγχεται πιο εύκολα [5].

Πίνακας 4.1. Σύσταση τροποποιημένου λουτρού Watts και συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Σύνθεση λουτρού	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	330 g L ⁻¹
NiCl ₂ ·6H ₂ O	35 g L ⁻¹
H ₃ BO ₃	40 g L ⁻¹
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	10,8 g L ⁻¹
Σωματίδια TiO ₂ (μέση διάμετρος 21nm)	50 g L ⁻¹ και 100 g L ⁻¹
Συνθήκες ηλεκτρόλυσης	
pH	2,50
Θερμοκρασία	65 °C
Υπόστρωμα	Ορειχάλκινοι δίσκοι (διαμέτρου 25 mm)
Περιστροφή καθόδου (ω)	700 rpm
Άνοδος	Πλάκα Ni (99,9%)
Μαγνητική ανάδευση	250 rpm
Πυκνότητα ρεύματος	6 A dm ⁻²
Τύπος ρεύματος	Συνεχές (DC) , Παλμικό (PC)
Duty cycle (d.c.)	50%
Συχνότητα (ν)	0,1, 1, 10 , 100 Hz

4.2.2 Συνθήκες ηλεκτρόλυσης – πόλωσης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας

Οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης καθορίστηκαν με βάση προκαταρκτικά πειράματα καθώς και από τη μελέτη της βιβλιογραφίας [1]. Η θερμοκρασία του λουτρού διατηρήθηκε σταθερή στους 65 °C. Επίσης η τιμή του pH ήταν 2.5 ενώ οι μικρές μεταβολές που δημιουργούνταν μετά από κάθε απόθεση διορθωνόντουσαν με προσθήκη διαλυμάτων NH_3 και H_2SO_4 . Η πυκνότητα ρεύματος ήταν 6 A/dm². Η τιμή γωνιακής ταχύτητας της περιστρεφόμενης καθόδου διατηρήθηκε σταθερή στις 700 rpm. Τέλος, στις σύνθετες επικαλύψεις, προκειμένου τα ενισχυτικά σωματίδια TiO_2 να διατηρούνται σε αιώρηση και σε ομοιογενή διασπορά μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, εφαρμόστηκε μαγνητική ανάδευση στον πυθμένα της κυψελίδας, με ταχύτητα περιστροφής 250 rpm, κατά την διάρκεια της ηλεκτρολυτικής αντίδρασης και για τουλάχιστον 24 ώρες πριν την πρώτη απόθεση. Οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης των επικαλύψεων παρουσιάζονται παραπάνω, στον πίνακα 4.1.

4.2.3 Ενισχυτικό - Φωτοκαταλυτικό μέσο σύνθετων επικαλύψεων

4.2.3.1 Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2)

Όπως είδαμε και στο κεφάλαιο 3 το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένα εμπορικό προϊόν το οποίο προέρχεται από την υδρόλυση του τετραχλωριδίου του τιτανίου και χρησιμοποιείται συχνά σε μελέτες λόγω των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων. Από τους προμηθευτές της σκόνης είναι γνωστό ότι η τιτανία που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία

εμφανίζει δύο τρόπους κρυσταλλικής ανάπτυξης τον ανατάση και το ρουτίλιο σε ποσοστό αναλογίας 70:30 (βλ. πίνακα 2.1)

4.2.4 Θερμική κατεργασία επικαλύψεων

Όλες οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία στους 400 °C. Μετά από κάθε κύκλο θέρμανσης οι επικαλύψεις εξεταζόντουσαν στο XRD. Η θερμική κατεργασία έγινε σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών σε ατμόσφαιρα αέρα. Η αύξηση της θερμοκρασίας είχε ρυθμό 5 °C/min, ενώ τα δοκίμια διατηρήθηκαν στην εκάστοτε επιθυμητή θερμοκρασία για μία ώρα. Τέλος, η ψύξη των δειγμάτων έγινε με φυσικό ρυθμό.

4.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού δομής και μορφολογίας των επικαλύψεων

4.3.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

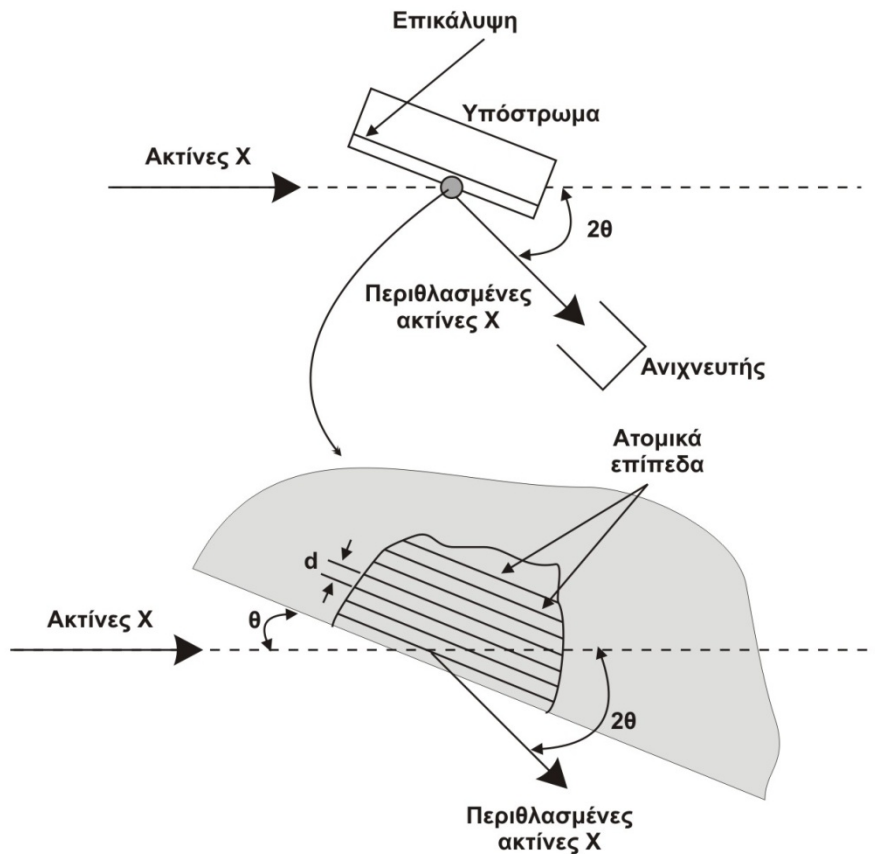
Η περίθλαση ακτίνων X (XRD) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική, για την ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων που βρίσκονται σε υλικά, καθώς και για το χαρακτηρισμό των δομικών χαρακτηριστικών αυτών των φάσεων (μέγεθος κρυστάλλων, εσωτερικές τάσεις, κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, ατέλειες δομές).

Η εφαρμογή της μεθόδου της περίθλασης των ακτίνων X στηρίζεται στην αρχή σύμφωνα με την οποία, το φαινόμενο της περίθλασης ενός κύματος προς μια ορισμένη διεύθυνση, εκδηλώνεται μόνον όταν:

- τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος περιθλούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία “σε φάση” προς τη διεύθυνση αυτή και,

- το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων του πλέγματος [6].

Η αρχή της μεθόδου παρουσιάζεται παραστατικά στο σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2. Βασικά χαρακτηριστικά μέτρησης περίθλασης ακτίνων X [7].

Στην περίπτωση κατά την οποία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X προσπίπτει σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, το φαινόμενο της περίθλασης από μια οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων $\{hkl\}$ εκδηλώνεται μόνον όταν ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg. Έτσι λοιπόν, εάν θ είναι η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας X πάνω σε μια συστοιχία παράλληλων επιπέδων $\{hkl\}$, τα οποία βρίσκονται σε απόσταση d_{hkl} το ένα από το άλλο θα συμβεί περίθλαση όταν ικανοποιηθεί η σχέση:

$$2 d_{hkl} \times \eta\mu\theta = n \times \lambda \quad (\text{Συνθήκη του Bragg}) \quad (\text{Εξ. 4.1})$$

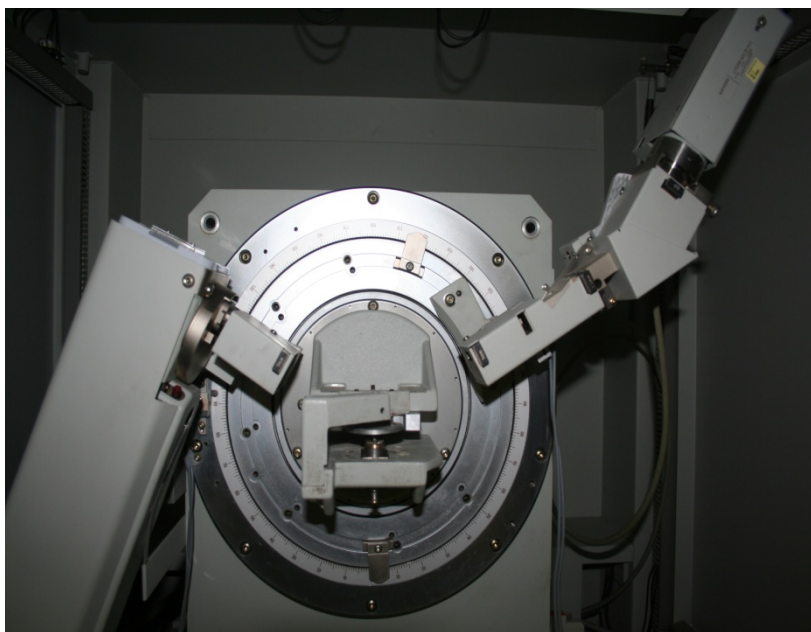
Όπου:

λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X

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

Συνεπώς, προκειμένου να εκδηλωθεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X, θα πρέπει να ισχύει: $d_{hkl} > \lambda / 2$

Στην παρούσα μεταπτυχιακή η μέθοδος εφαρμόστηκε με χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων X τύπου Siemens, μοντέλο D-5000, το οποίο αποτελείται από ένα καθοδικό σωλήνα με μονοχρωμάτορα γραφίτη και αντικάθοδο χαλκού (Cu-K α) (Σχήμα 4.3).



Σχήμα 4.3. Θάλαμος τοποθέτησης δείγματος συσκευής XRD

4.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) – Φασματοσκοπία διαχεόμενης ενέργειας (EDS)

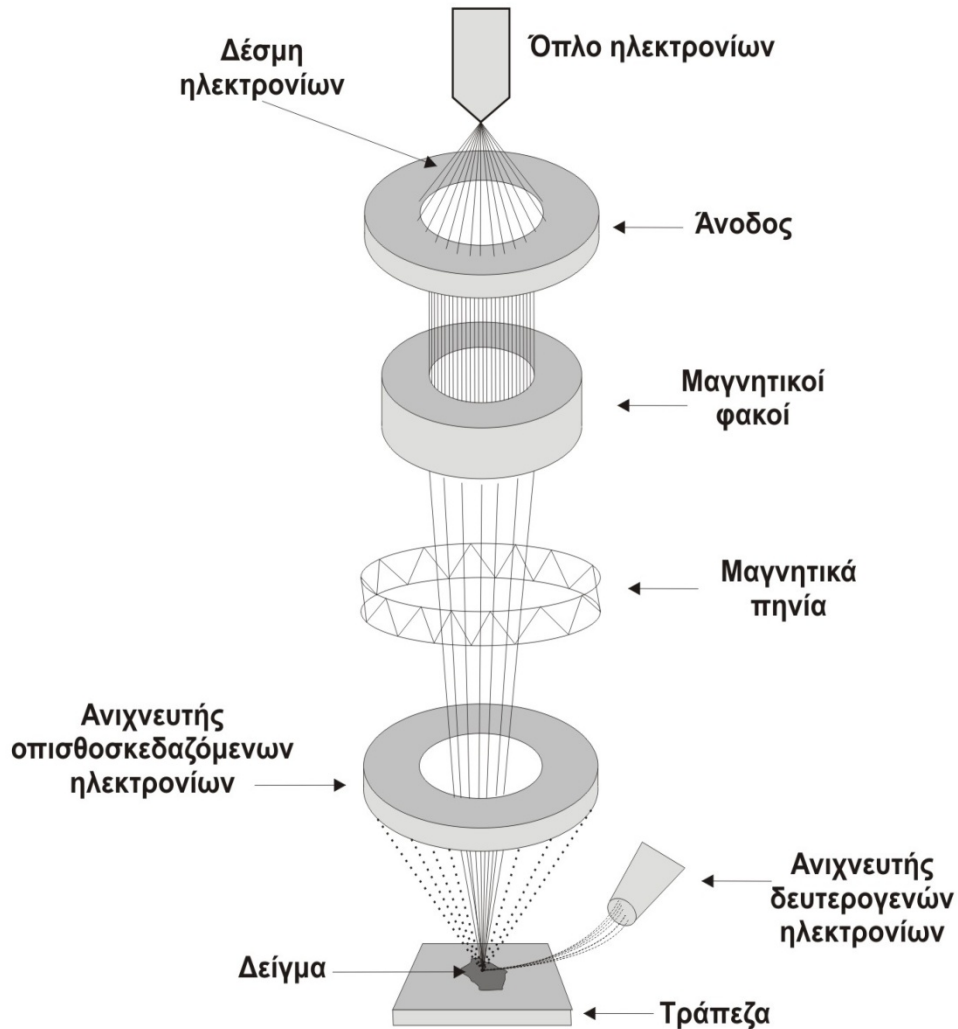
Για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας της επιφάνειας των σύνθετων αποθεμάτων, χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι της εταιρίας FEI, μοντέλο FEI QUANTA 200, με δυνατότητα εστίασης 3.5nm και ενσωματωμένη συσκευή μικροανάλυσης EDS (σχήμα 4.4). Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνονται μεγεθύνσεις οι οποίες κυμαίνονται από 10 έως και 3×10^5 φορές, ανάλογα με τον τύπο του οργάνου [7-10].



Σχήμα 4.4. Μικροσκόπιο SEM (FEI QUANTA 200) με προσαρμοσμένο σύστημα EDS.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα

παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και, τέλος, το σύστημα κενού (σχήμα 4.5).



Σχήμα 4.5. Σχηματική απεικόνιση της οργάνωσης του SEM.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός μικροσκοπίου είναι :

- 1) Σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- 2) Εστίαση μονοχρωματικής δέσμης με χρήση μαγνητικών φακών και πηνίων, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
- 3) Αλληλεπίδραση δέσμης - δείγματος και καταγραφή των σημάτων από ανιχνευτές.

Πιο συγκεκριμένα, η προσπίπτουσα δέσμη (πρωτογενής) προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons) και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (back scattered electrons). Επίσης εκπέμπονται ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή χαμηλή απώλεια ενέργειας, καθώς και ακτίνες Χ αλλά και φωταύγεια. Τα σήματα των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ενισχύονται και στη συνέχεια καταγράφονται, με αποτέλεσμα τη μεγεθυσμένη απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Ανάλογα με την επιλογή του σήματος που θα επιλεχθεί για την αναπαραγωγή της εικόνας, αναδεικνύονται διαφορετικά χαρακτηριστικά του δείγματος, δεδομένου ότι τόσο η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων όσο και ο συντελεστής οπισθοσκέδασης εξαρτώνται από τις τοπικές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης (τοπογραφικά χαρακτηριστικά), τον ατομικό αριθμό (στοιχειακή ανάλυση) και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά).

Όσον αφορά στη στοιχειακή ανάλυση των επικαλύψεων έγινε χρήση της φασματοσκοπίας διαχεόμενης ενέργειας, η οποία αποτελεί μια εξαιρετικά χρήσιμη μέθοδο ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των υλικών. Η βασική αρχή της στηρίζεται στη συλλογή και στην ανίχνευση της ακτινοβολίας Χ, η οποία εκπέμπεται από ένα δοκίμιο κατά τη μελέτη του με τεχνική SEM. Τα δεδομένα που προκύπτουν κατά τη μέτρηση συγκρίνονται με αντίστοιχα δεδομένα προτύπων δειγμάτων που βρίσκονται στην τράπεζα δεδομένων του λειτουργικού προγράμματος και προκύπτει η χημική ανάλυση του δείγματος. Στα επόμενα κεφάλαια τα δεδομένα είτε θα παρουσιάζονται με τη μορφή ενός ιστογράμματος της ενέργειας της ακτινοβολίας Χ που ανιχνεύτηκε (διάγραμμα EDS), είτε ως εικόνα χαρτογράφησης της υπό εξέταση επιφάνειας του δοκιμίου, στην οποία η επιφάνεια αναπαρίσταται ως μαύρη, ενώ το ζητούμενο στοιχείο αναπαρίσταται ως κουκίδα διαφορετικού χρώματος (τεχνική

χαρτογράφησης-mapping). Το σημαντικότερο μειονέκτημα της μεθόδου EDS είναι η αδυναμία της να ανιχνεύσει στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό ($Z \leq 8$), ωστόσο η ακρίβεια της μεθόδου είναι αρκετά υψηλή με σφάλμα της τάξης $\pm 1-3\%$ [10-13].

4.4 Μέθοδοι προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων

4.4.1 Μικροσκληρότητα μεταλλικής επιφάνειας

Με τον όρο *σκληρότητα* μιας μεταλλικής επιφάνειας εκφράζεται η ολική αντίσταση που προβάλλει η ύλη σε κάθε προσπάθεια μόνιμης παραμόρφωσης της επιφάνειάς της. Η σκληρότητα αποτελεί μια μηχανική ιδιότητα των μετάλλων και των σύνθετων υλικών και η μέτρησή της πραγματοποιείται κατά προσέγγιση στην επιφάνειά τους.

Η παραμόρφωση της επιφάνειας των υλικών μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους, όπως με μηχανική τριβή, διείδυση, κοπή και δημιουργία ράβδωσης ή αποτυπώματος με τη βοήθεια ειδικών «εισαγωγέων» (intenders), οι οποίοι αποτελούνται συνήθως από ιδιαίτερα σκληρά υλικά. Στη συνέχεια μετράται το μήκος, το πλάτος ή το βάθος του ίχνους της παραμόρφωσης που προκαλείται.

Συγκεκριμένα με την τεχνική δημιουργίας αποτυπώματος επιτυγχάνεται η μόνιμη παραμόρφωση της μεταλλικής επιφάνειας με τη διείδυση ενός «εισαγωγέα» καθορισμένου γεωμετρικού σχήματος: σφαιρικού (μέθοδος Brinell), κωνικού (μέθοδος Rockwell), πυραμιδικού με τετραγωνική βάση (μέθοδος Vickers) ή πυραμιδικού με ρομβική βάση (μέθοδος Knoop).

Ο προσδιορισμός του βάθους διείδυσης του «εισαγωγέα» πραγματοποιείται με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου, το οποίο φέρει

ειδικές διατάξεις για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης δύναμης που πρέπει να εφαρμοσθεί προκειμένου να παραχθεί αποτύπωμα με σαφές περίγραμμα. Στην περίπτωση αυτή η σκληρότητα (H) ορίζεται από το λόγο της δύναμης-πίεσης (P) που ασκεί ο εισαγωγέας προς το εμβαδόν της επιφάνειας του αποτυπώματος (M). Αν η P μετρείται σε kp και η M σε mm², η σκληρότητα υπολογίζεται από τον τύπο:

$$H = \frac{P}{M} (kp/mm^2 \text{ ή } GPa) \quad (\text{Εξ. 4.2})$$

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂ πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Vickers, η οποία στηρίζεται στη δημιουργία τετραγωνικού αποτυπώματος πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου, με τη βοήθεια ενός «εισαγωγέα» από διαμάντι, σχήματος πυραμίδας με γωνία κορυφής α=136°.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, η μικροσκληρότητα θα προσδιορισθεί με χρήση αυτομάτου ηλεκτρονικού μικροσκληρόμετρου Knoop/Vickers Tester της εταιρείας Wilson Instruments, μοντέλο 402 MVD που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.6 [14].

Η βαθμονόμηση του μικροσκληρόμετρου γίνεται με τη βοήθεια πρότυπων δειγμάτων, που έχουν συγκεκριμένη τιμή σκληρότητας στην οποία πρέπει να συμφωνεί και η τιμή της μέτρησης. Έπειτα, επιλέγεται η πίεση F του διαμαντιού που θα εξασκηθεί στην προς μέτρηση επιφάνεια, ενώ το εμβαδόν της επιφάνειας M (mm²) του αποτυπώματος υπολογίζεται γεωμετρικά και δίνεται από τον τύπο:

$$M = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} (mm^2) \quad (\text{Εξ. 4.3})$$



Σχήμα 4.6. Μικροσκληρόμετρο Knoop/Vickers Tester, 402 MVD

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

Επομένως, ο γενικός τύπος της σκληρότητας κατά Vickers HV εκφράζεται ως εξής:

$$\text{σε MPa ή N/mm}^2 \quad HV = 0.102 \cdot \left(\frac{F}{M} \right) = 0.1891 \left(\frac{F}{d^2} \right) \quad (\text{Εξ. 4.4})$$

$$\text{σε kgf ή kp/mm}^2 \quad HV = \frac{P}{M} = 1.8544 \cdot \left(\frac{F}{d^2} \right) \quad (\text{Εξ. 4.5})$$

Στο μικροσκληρόμετρο αυτό μπορούν να προσδιοριστούν οι εξής μικροσκληρότητες με αντίστοιχη επιλογή πίεσης gf: 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 και 2000 (μακροσκληρότητα) δίνοντας τιμές αντίστοιχα HV0.01, HV 1 και HV2. Ο χρόνος διείδυσης του εισαγωγέα μπορεί να επιλεχθεί στην περιοχή 5-99 sec. Το οπτικό μικροσκόπιο διαθέτει δύο φακούς με δυνατότητα μεγέθυνσης 100X στο φακό παρατήρησης και 400X στο φακό μέτρησης.

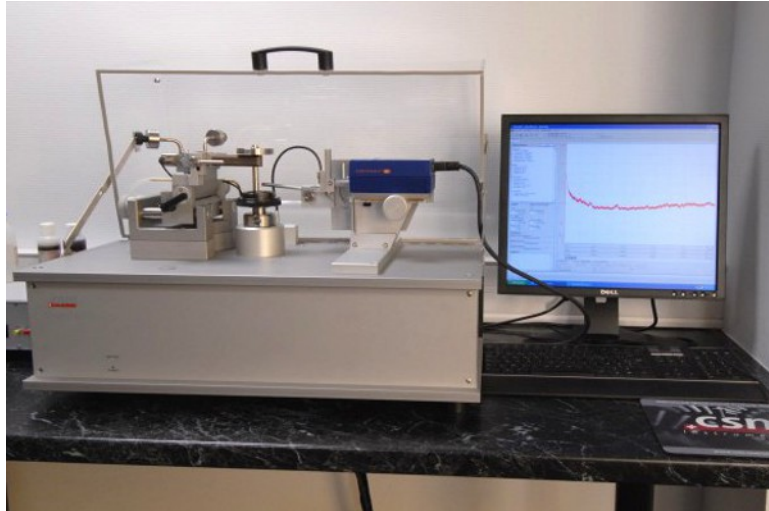
Τέλος, προκειμένου να προσδιοριστεί η μικροσκληρότητα των δοκιμίων με τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοπιστία:

- ❖ το πάχος των επικαλύψεων είναι μεγαλύτερο από 50 μm , έτσι ώστε να μην επηρεάζεται η μέτρηση από τις ιδιότητες του υποστρώματος,
- ❖ η σκληρότητα κάθε αποθέματος προκύπτει από τον μέσο όρο 10 μετρήσεων, οι οποίες λαμβάνονται σε διάφορες περιοχές της επιφάνειας του αποθέματος.

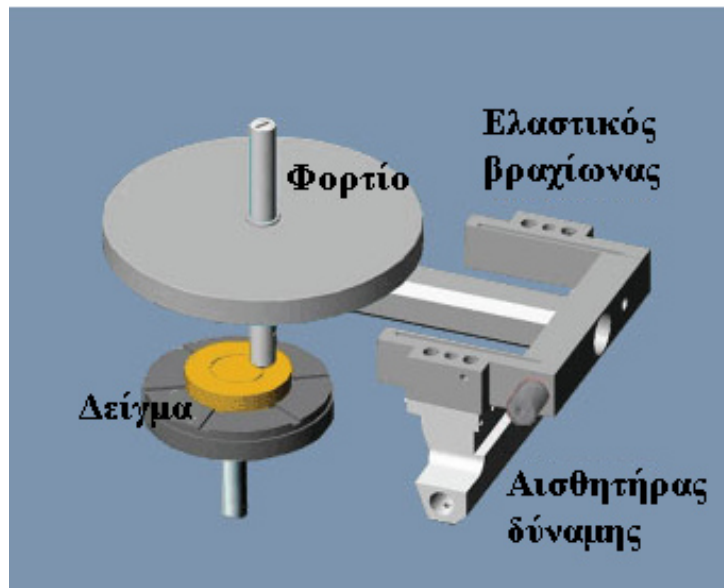
4.4.2 Τριβολογική συμπεριφορά επικαλύψεων

4.4.2.1 Μέτρηση συντελεστή τριβής ολίσθησης

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε τριβή λόγω ολίσθησης -απουσία λιπαντικού- έγινε χρήση τριβόμετρου τύπου ball-on-disc της εταιρείας CSM (σχήμα 4.7) . Η συσκευή αυτή έχει τη δυνατότητα επιβολής φορτίου έως 20 N και περιστροφής του δίσκου έως 500 rpm. Η αρχή της μεθόδου παρουσιάζεται στο σχήμα 4.8 και είναι συμβατή με ASTM G99 & DIN 50324. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, το αντίπαλο σώμα (σφαίρα ή ακίδα) ασκεί γνωστή δύναμη στο δείγμα το οποίο περιστρέφεται. Το τριβόμετρο μετράει αυτόματα την απόκλιση του ελαστικού βραχίονα, στον οποίο στηρίζεται το αντίπαλο σώμα, με ειδικό αισθητήρα και έτσι καταγράφεται συνεχώς ο συντελεστής τριβής.



Σχήμα 4.7. Τριβόμετρο CSM.



Σχήμα 4.8. Αρχή μεθόδου προσδιορισμού συντελεστή τριβής.

Οι επικαλύψεις που μελετήθηκαν ήταν σύνθετες Ni-P/TiO₂ (50gr/L και 100gr/L TiO₂ στο λουτρό) που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος καθώς και σε συγκεκριμένες συνθήκες παλμικού ρεύματος (d.c.=50%, v=0, 1 – 100Hz). Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι συνθήκες εκτέλεσης των τριβολογικών δοκιμών.

Πίνακας 4.2. Πειραματικές συνθήκες τριβολογικών δοκιμών.

Συνθήκες τριβολογικών δοκιμών ολίσθησης	
Αντίπαλο σώμα	Σφαίρα ρουμπινιού (d=6mm, HV = 2300 HV)
Φορτίο	10 N
Γραμμική ταχύτητα ολίσθησης	10 cm/s
Ακτίνα δοκιμής	8 mm
Κύκλοι ολίσθησης	50000
Θερμοκρασία	25 ± 2 °C
Υγρασία	42-50%

4.4.2.2 Υπολογισμός συντελεστή όγκου φθοράς

Μετά από τις τριβολογικές δοκιμές ακολούθησε προφίλομέτρηση της επιφάνειας των αποθεμάτων στην περιοχή του ίχνους φθοράς, με χρήση ψηφιακού προφίλομέτρου τύπου ακίδας Hommel Werke T1000 (σχήμα 4.9). Από τις μετρήσεις αυτές υπολογίστηκε ο συντελεστής όγκου φθοράς c_w ως εξής:

Αρχικά από τη μέτρηση του προφίλομέτρου υπολογίζεται ο όγκος φθοράς V

$$V = E \cdot d \cdot \pi (\text{mm}^3) \quad (\text{Εξ. 4.6})$$

όπου:

E : το εμβαδόν της επιφάνειας του ίχνους φθοράς, που υπολογίζεται από την προφίλομέτρηση

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



Σχήμα 4.9. Προφιλόμετρο τύπου ακίδας Hommel Werke T1000

Γνωρίζοντας τον όγκο φθοράς, υπολογίζεται ο συντελεστής όγκου φθοράς από την ακόλουθη σχέση [15]:

$$c_w = \frac{V}{F \cdot S} \quad (\text{Εξ. 4.7})$$

όπου

F : το φορτίο (10N)

S : η συνολικά διανυθείσα απόσταση που δίνεται από τον τύπο

$$S = (\text{αριθμοσκικλων}) \cdot \pi \cdot d \quad (\text{Εξ. 4.8})$$

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

$$c_w = \frac{V}{F \cdot (\text{αριθμόςκύκλων}) \cdot \pi \cdot d} \quad (\text{Εξ. 4.9})$$

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4

- [1] A. Ζωίκης – Καραθανάσης, Διδακτορική διατριβή «Σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni-P με ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων SiC και WC σε συνθήκες παλμικού ρεύματος: σύνθεση, δομή και μηχανικές ιδιότητες», Αθήνα 2010
- [2] M. Zamin, M.B. Ives, *Corrosion*, 29 (1973) p.319
- [3] J.P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) p.3102
- [4] P.K. Ng, D.D. Snyder, J. LaSala, B. Clemens, C. Fuerst, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) p.1376
- [5] C.C. Hu, A. Bai, *Surf. Coat. Technol.* 137 (2001) p.181
- [6] C.R. Brundle, C.A.Evans Jr, S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization*, Butterworth – Heinemann, 1992
- [7] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, (3rd Edition) Prentice Hall, 2001
- [8] G. Gao, *Nanostructures & Nanomaterials, Synthesis Properties and Applications*, 1st ed. ICP, 2004
- [9] N. Yao, Z. L. Wang, *Handbook of microscopy for Nanotechnology*, 1st ed. Kluwer, 2005
- [10] P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*, 2nd ed, Taylor & Francis Inc., 1988
- [11] N. Kanani, *Electroplating, Basic Principles, Processes, and Practice*, 1st ed. Elsevier, 2004, p.294
- [12] J.F. Shackelford, *Introduction to Materials Science for Engineers*, 4th ed., Prentice Hall, 1996
- [13] M.G. Barker, I.E. Schreinlechner, *Surf. Interface Anal.*, 9 (1986) p.371
- [14] Ε.Α. Παυλάτου, Εργαστηριακές ασκήσεις του μαθήματος «Τεχνική Ανόργανων και Ηλεκτροχημικών Βιομηχανιών, Άσκηση 8», Αθήνας 2012
- [15] I. M. Hutchings, *Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials*, 1st ed. Butterworth-Heinemann, 1992, 83-86

Κεφάλαιο 5^ο Μελέτη σύστασης δομής – μορφολογίας των επικαλύψεων NiP/TiO₂

5.1 Διερεύνηση πειραματικών συνθηκών

Οι σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni-P που παρασκευάστηκαν στην εργασία αυτή εμπεριείχαν ως ενισχυτικό μέσο νανοσωματίδια TiO₂ μέσης διαμέτρου $d_m = 21$ nm. Η ποσότητα της σκόνης TiO₂ που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα ήταν 50 και 100 g/L. Οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των σύνθετων επικαλύψεων NiP/TiO₂ ήταν οι ίδιες με αυτές των απλών επικαλύψεων μήτρας Ni-P [1]. Οι συνθήκες επιλέχθηκαν βάση αποτελεσμάτων διδακτορικών διατριβών, οι οποίες εκπονήθηκαν στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας [1-2]. Η σύνοψη των συνθηκών παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5.1. Σύνοψη πειραματικών συνθηκών παρασκευής σύνθετων αποθεμάτων μήτρας νικελίου-φωσφόρου με ενίσχυση νανοσωματιδίων TiO₂

Σύσταση λουτρού	
NiSO ₄ · 6H ₂ O	330 g/L (1,18M)
NiCl ₂ · 6H ₂ O	35 g/L (0,15M)
H ₃ BO ₃	40 g/L (0,65M)
NaH ₂ PO ₂	10.6 g/L (0,1M)
Σκόνη TiO ₂ (μέσης διαμέτρου 21 nm)	50 g/L και 100 g/L
Συνθήκες ηλεκτρόλυσης	
pH	2.5
Πυκνότητα ρεύματος (A/dm ²)	6
Θερμοκρασία (°C)	65 °C ± 2

Ταχύτητα περιστροφής καθόδου (rpm)	700
Υπόστρωμα (κάθοδος)	Ορειχάλκινοι δίσκοι (d = 25mm)
Άνοδος	Πλάκα Ni (99,9%)
Ανάδευση λουτρού	Μαγνητική ανάδευση (250 rpm)
Τύπος ρεύματος	Συνεχές (DC)
	Παλμικό (PC):
<u>Συνθήκες παλμικού</u>	
duty cycle	d.c. = 50 %
συχνότητα	$\nu = 0.1, 1, 10, 100 \text{ Hz}$

Σε όλα τα σύνθετα αποθέματα πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας, προκειμένου να προσδιορισθεί το ποσοστό ενσωμάτωσης των ενισχυτικών σωματιδίων, καθώς και η σύσταση της μήτρας Ni-P. Οι επικαλύψεις υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 400 °C. Η δομή των επικαλύψεων διερευνήθηκε με χρήση XRD, ενώ η μορφολογία τους μελετήθηκε με χρήση μικροσκοπίας SEM.

5.2 Επίδραση πειραματικών παραμέτρων στο % w/w TiO₂

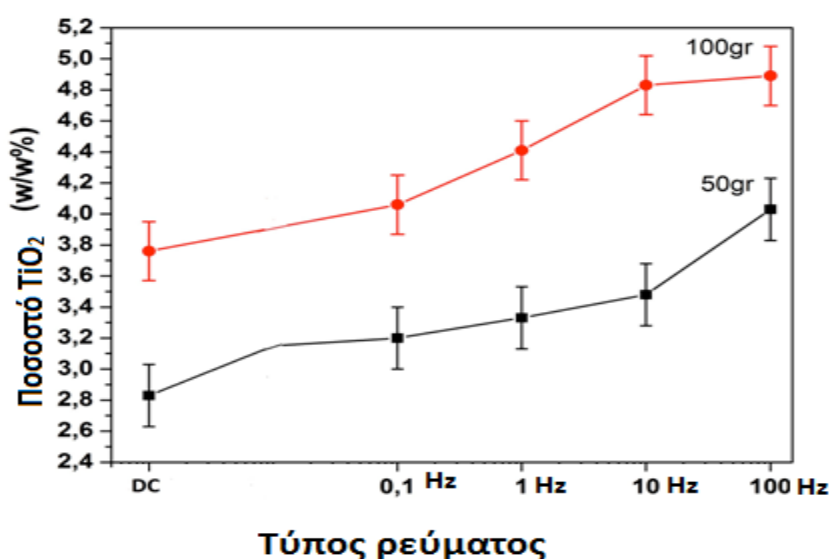
Η δομή και οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων εξαρτώνται άμεσα από το ποσοστό, το μέγεθος και τη διασπορά του μέσου ενίσχυσης που ενσωματώνεται στη μεταλλική μήτρα [2]. Από αποτελέσματα προηγούμενων πρωταρχικών πειραμάτων σχετικά με ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ προέκυψε ότι, η επιβολή παλμικού ρεύματος κατά τη συναπόθεση νανοσωματιδίων TiO₂ μέσης διαμέτρου 21nm από λουτρό που περιείχε 20g/L TiO₂ αυξάνει σημαντικά το ποσοστό ενσωμάτωσης στη μεταλλική μήτρα [3-4]. Επιπλέον, η αύξηση της ποσότητας της τιτανίας στο λουτρό 50 και 100 g/L αναμένεται να έχει ως

αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης αυτής στη μεταλλική μήτρα.

5.2.1 Επίδραση παραμέτρων παλμικού ρεύματος στο ποσοστό συναπόθεσης TiO_2

Έχει αποδειχθεί ότι η εισαγωγή της τεχνικής του παλμικού ρεύματος στην παρασκευή σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μπορεί να ενισχύσει το ποσοστό ενσωμάτωσης σε σύγκριση με τα αποθέματα που παρασκευάζονται σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος [1-3].

Προκειμένου να διερευνηθεί η αμιγής επίδραση των επιμέρους παραμέτρων του παλμικού ρεύματος, παρασκευάστηκαν σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/TiO_2 για διάφορες τιμές συχνοτήτων των παλμών και για σταθερό d.c = 50%, τόσο στα 50 όσο και στα 100 g/L TiO_2 στο λουτρό (σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1. Εξάρτηση του ποσοστού συναπόθεσης TiO_2 από τη συχνότητα των παλμών με d.c = 50 % . Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες τιμές για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

Γενικά διαπιστώνεται ότι η επιβολή υψηλών συχνοτήτων παλμών ευνοούν τη συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου TiO_2 στη μήτρα Ni-P . Το

υψηλότερο ποσοστό εγκλεισμού νανοσωματιδίων TiO_2 επιτεύχθηκε με επιβολή συχνότητας $\nu=100$ Hz, για 100g/L TiO_2 στο λουτρό, προσεγγίζοντας την τιμή ~ 5 wt.%, η οποία είναι μία από τις υψηλότερες τιμές που έχουν αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία για σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/ TiO_2 . Σύμφωνα με τους Chen et al. [10], σε παρατεταμένους χρόνους χαλάρωσης T_{off} (π.χ. χαμηλές συχνότητες) παρατηρήθηκαν χαμηλότερα ποσοστά ενσωμάτωσης των σωματιδίων Al_2O_3 (διαμέτρου $0.6\mu\text{m}$), γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο ότι κάποια από τα σωματίδια, τα οποία ήταν χαλαρά προσροφημένα στην επιφάνεια της καθόδου, είχαν αρκετό χρόνο για να εκροφηθούν εξαιτίας των συνθηκών ανάδευσης στο λουτρό. Έτσι, οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι σε υψηλές τιμές συχνοτήτων ευνοούνταν ο εγκλεισμός των σωματιδίων, όπως ακριβώς εξακριβώθηκε και στην παρούσα εργασία. Αυτό το εύρημα θα μπορούσε να σχετίζεται και με την πρόταση των Podlaha et al., κατά τους οποίους το υψηλότερο ποσοστό ενσωμάτωσης πραγματοποιείται εκεί όπου το πάχος της επικάλυψης ανά περίοδο προσεγγίζει τη διάμετρο των σωματιδίων [11]. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι τα σωματίδια του TiO_2 είναι στην κλίμακα των νανομέτρων, είναι λογικό μικροί χρόνοι απόθεσης T_{on} να ευνοούν τον εγκλεισμό τους στη μήτρα. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στο χρόνο μη απόθεσης T_{off} , κατά τον οποίο λαμβάνει χώρα η ανανέωση της περιοχής του καθολύτη σε σωματίδια TiO_2 [1-2].

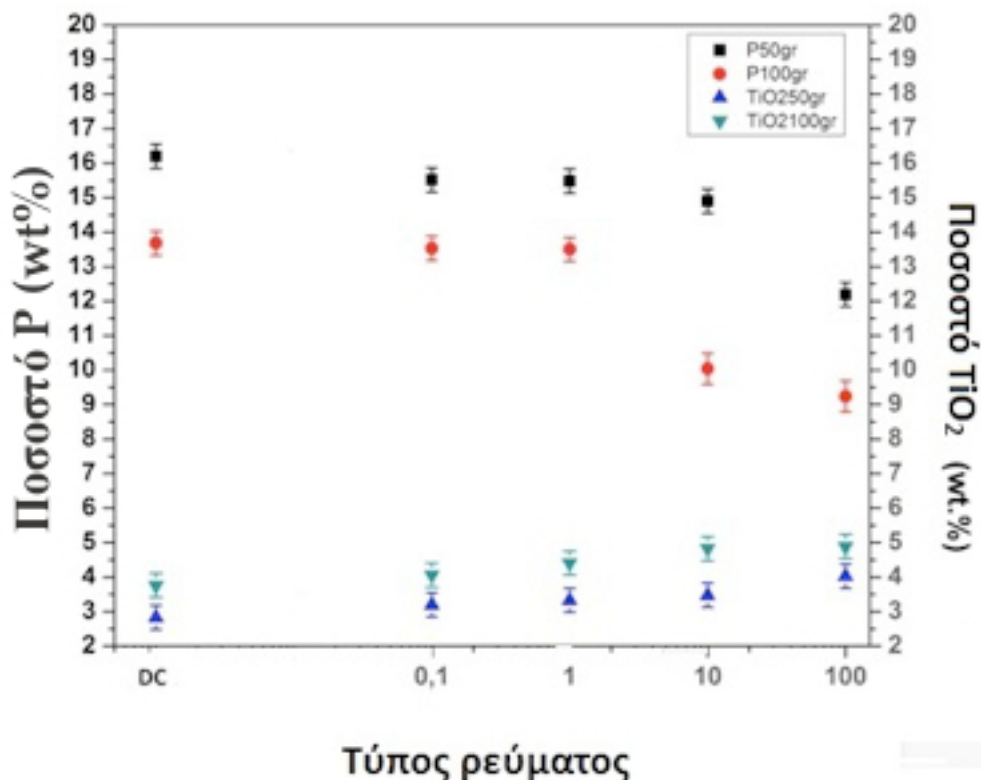
5.3 Δομή και μορφολογία σύνθετων επικαλύψεων Ni-P /TiO₂

5.3.1 Ποσοστό συναπόθεσης φωσφόρου στη μήτρα των αποθεμάτων Ni-P/TiO₂

Στην παράγραφο αυτή μελετάται η περιεκτικότητα φωσφόρου στη μήτρα παρουσία των ενισχυτικών νανοσωματιδίων TiO₂. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε διερεύνηση της επίδρασης του ποσοστού συναπόθεσης TiO₂ στην περιεκτικότητα φωσφόρου στη μήτρα Ni-P, έχοντας σταθερό τον κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης duty cycle = 50 %, την ταχύτητα περιστροφής της καθόδου ($\omega = 700$ rpm) και μεταβάλλοντας την ποσότητα TiO₂ στο λουτρό (50 και 100 g/L) καθώς και τις επιβαλλόμενες συνθήκες ρεύματος (συνεχές και παλμικό ρεύμα διαφορετικών συχνοτήτων).

Τα σύνθετα αποθέματα Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν ποσοστό φωσφόρου στη μήτρα μεταξύ 12 και 16 wt.% για τις αποθέσεις των 50g/L TiO₂ και μεταξύ 9 και 13,5 wt.% για τις αποθέσεις των 100g/L TiO₂. Τα αντίστοιχα ποσοστά φωσφόρου για τα αποθέματα καθαρού Ni-P, όπως φαίνεται και από τη βιβλιογραφία κυμαίνονται μεταξύ 12 και 17 % wt [1,5]. Επομένως, διαπιστώνεται μια μείωση του ποσοστού φωσφόρου στη μήτρα Ni-P παρουσία των νανοσωματιδίων TiO₂ και για τις δύο περιπτώσεις ποσότητας τιτανίας στο λουτρό. Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζεται συνοπτικά το ποσοστό φωσφόρου στη μήτρα Ni-P συναρτήσει του ποσοστού ενσωμάτωσης των σωματιδίων TiO₂ και του επιβαλλομένου ρεύματος.

Σχήμα 5.2. Συσχέτιση του ποσοστού φωσφόρου στη μήτρα Ni-P με το ποσοστό συναπόθεσης TiO₂ για ποικίλες συνθήκες εφαρμογής τύπου ρεύματος (DC ή PC).



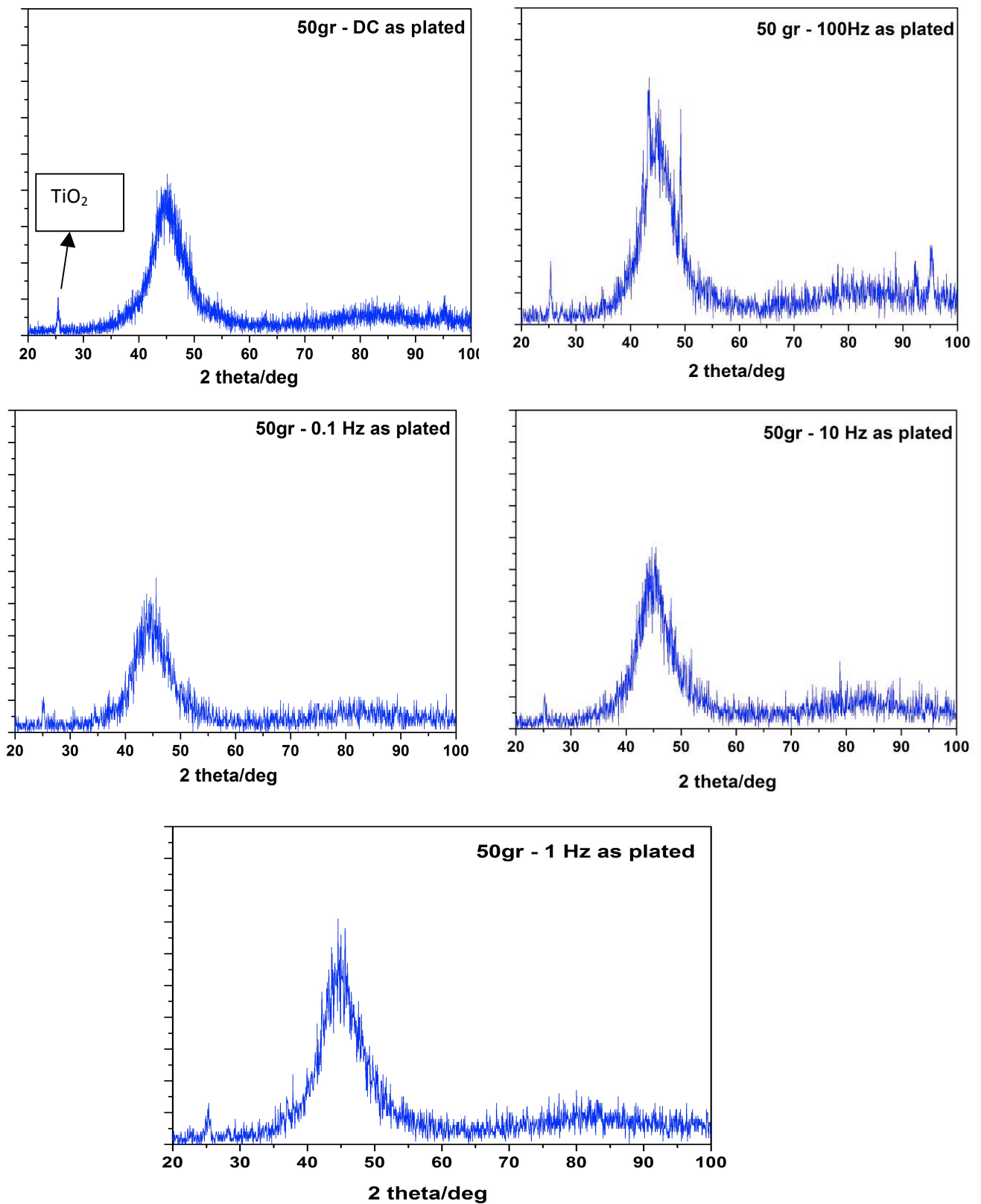
Από το παραπάνω σχήμα γίνεται φανερό ότι, όσο αυξάνεται η ποσότητα TiO_2 μέσα στο λουτρό και όσο αυξάνεται η συχνότητα των παλμών του ρεύματος τόσο **υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης TiO_2** επιτυγχάνονται στις σύνθετες επικαλύψεις και τόσο **μεγαλύτερη μείωση** του ποσοστού του φωσφόρου στη μήτρα παρατηρείται.

Η παρατηρούμενη μείωση του ποσοστού φωσφόρου στη μήτρα Ni-P μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των σωματιδίων TiO_2 . Είναι γνωστό ότι σε λουτρά ηλεκτρολυτικής απόθεσης νικελίου που λειτουργούν σε χαμηλές τιμές pH, μια σημαντική ποσότητα υδρογονοκατιόντων είναι προσροφημένη στην επιφάνεια των σωματιδίων TiO_2 με αποτέλεσμα να οδηγούν σε αυξημένη αναγωγή μοριακού υδρογόνου [7]. Έτσι, είναι πιθανόν τα νανοσωματίδια TiO_2 να καταλύουν την αναγωγή του υδρογόνου αλλάζοντας τα στάδια του μηχανισμού αναγωγής κατά την ηλεκτροαπόθεση του κράματος Ni-P [8] μέσω της ενίσχυσης της παραγωγής μοριακού υδρογόνου σε βάρος του ατομικού) [6, 8]. Όμως,

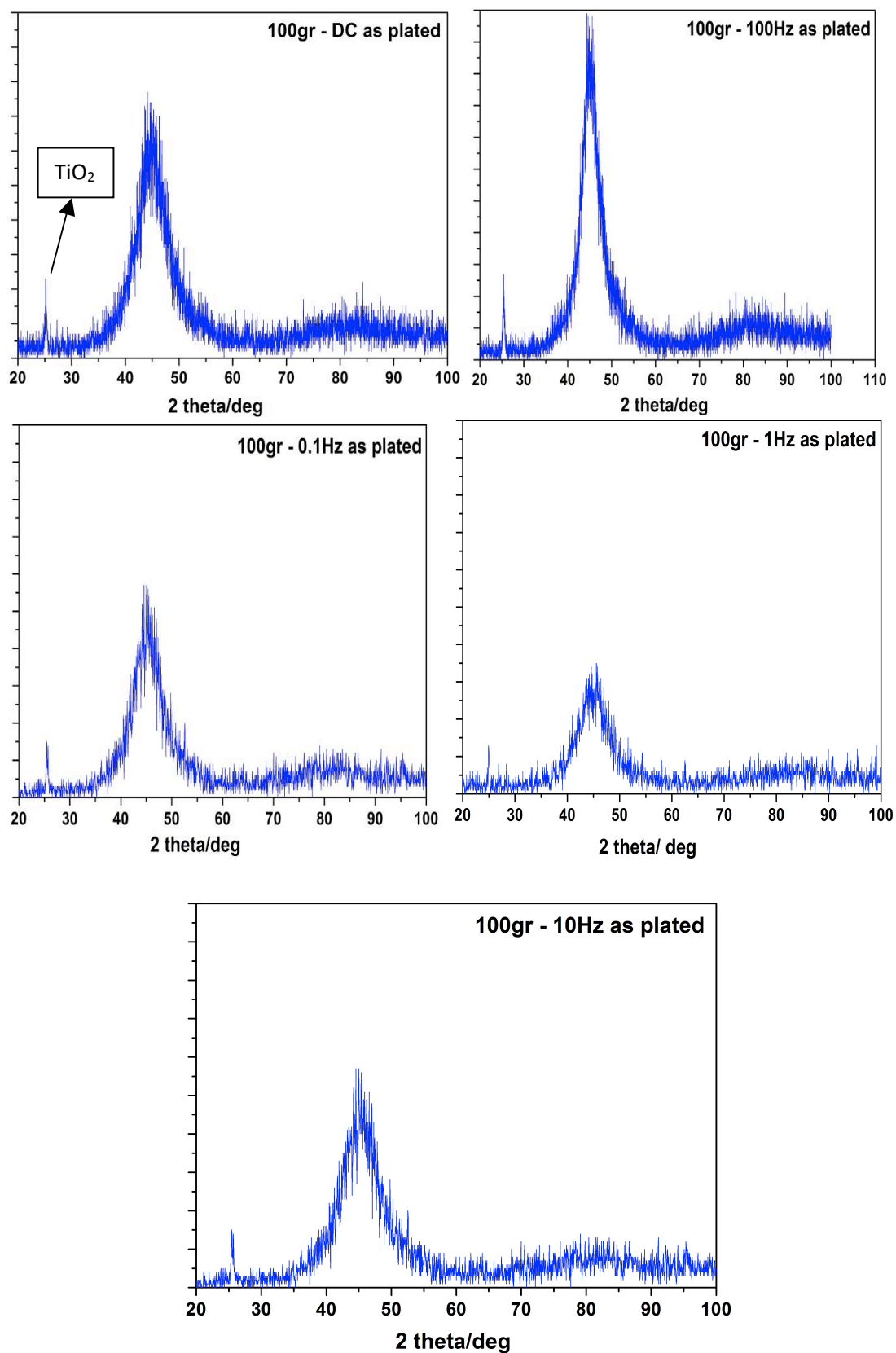
σύμφωνα με τον έμμεσο μηχανισμό της ηλεκτροπόθεσης Ni-P το ατομικό υδρογόνο είναι απαραίτητο για την αναγωγή της πηγής φωσφόρου σε φωσφίνη, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία [1]. Επομένως, η παρουσία των νανοσωματίδων TiO₂ μπορεί να μειώσει το ποσοστό P στη σύνθετη επικάλυψη παρεμποδίζοντας την παραγωγή της φωσφίνης.

5.3.2 Δομή των Ni-P/TiO₂ επικαλύψεων

Για τη διερεύνηση της δομής της μήτρας νικελίου – φωσφόρου στα σύνθετα αποθέματα Ni-P/ TiO₂ διενεργήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ. Η μελέτη των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/ TiO₂ με την τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ έδειξε ότι η μήτρα νικελίου – φωσφόρου είναι άμορφη σε όλες τις περιπτώσεις των μη θερμικά κατεργασμένων αποθεμάτων. Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα XRD αποθεμάτων Ni-P/TiO₂ που έχουν παρασκευαστεί για 50 g/L TiO₂ στο λουτρό και σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος (d.c.=50%, ν = 0,1 - 100 Hz). Τα ίδια διαγράμματα προέκυψαν και για σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκαν με τις ίδιες συνθήκες ρεύματος και για 100 g/L TiO₂ στο λουτρό (βλ. σχήμα 5.4).



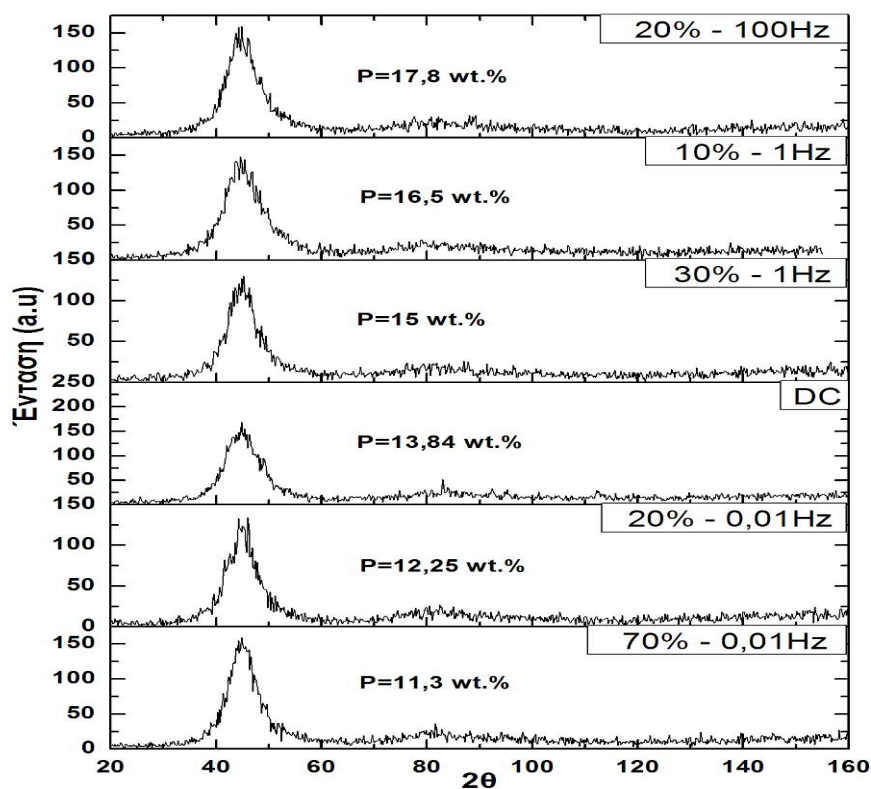
Σχήμα 5.3. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂, που παρασκευάστηκαν σε 50g/L TiO₂ σε συνεχές και παλμικό ρεύμα (d.c.=50%, ν=0.1-100Hz), πριν τη θερμική τους επεξεργασία.



Σχήμα 5.4. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂, που παρασκευάστηκαν σε 100g/L TiO₂, σε συνεχές και παλμικό ρεύμα (d.c.=50%, ν=0.1-100Hz), πριν τη θερμική τους επεξεργασία.

Σε όλες τις περιπτώσεις των μη θερμικά κατεργασμένων αποθεμάτων, (σχήματα 5.3 και 5.4) παρατηρείται ότι εμφανίζεται η χαρακτηριστική πεπλατυσμένη κορυφή περίθλασης του νικελίου, η οποία εκτείνεται στην περιοχή $2\theta = 39^\circ - 52^\circ$, μαζί με τις κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στα νανοσωματίδια TiO_2 , και συγκεκριμένα στη περιοχή $2\theta = 26^\circ$, όπου η τιτανία εμφανίζεται με τη μορφή του ανατάση [1,2,5].

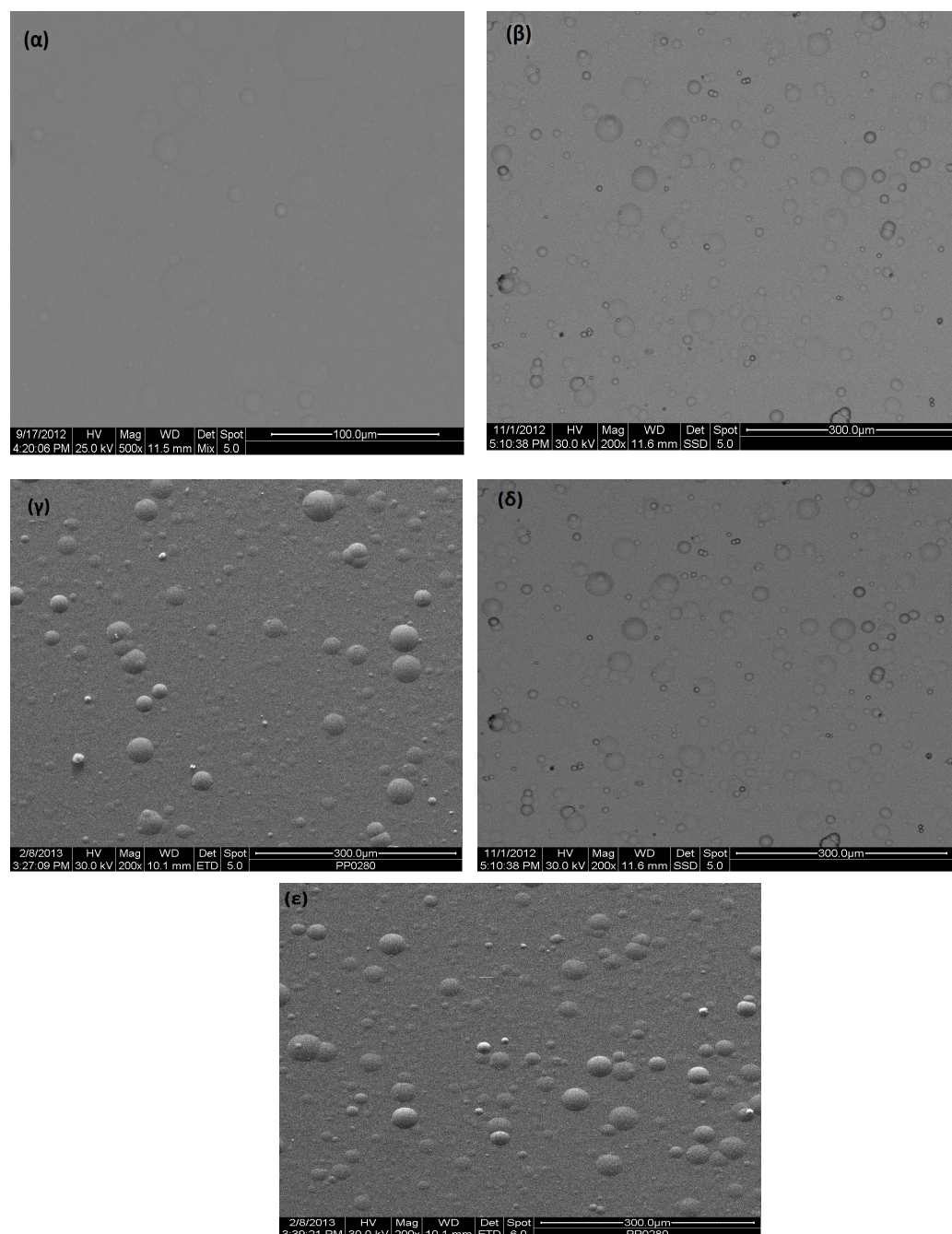
Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των σχημάτων με τα αντίστοιχα των απλών επικαλύψεων μήτρας Ni-P (βλ. σχήμα 5.5) από τη βιβλιογραφία [1] φαίνεται ότι η παρουσία των νανοσωματιδίων TiO_2 δεν επηρεάζει τη δομή της άμορφης μήτρας Ni-P.



Σχήμα 5.5. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X αποθεμάτων Ni-P που έχουν παρασκευαστεί υπό ποικίλες συνθήκες παλμικού και συνεχούς ρεύματος [1].

5.3.3 Μορφολογία Ni-P/TiO₂ επικαλύψεων

Η μορφολογία των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂, που παρασκευάστηκαν μελετήθηκε με χρήση της μικροσκοπίας SEM.

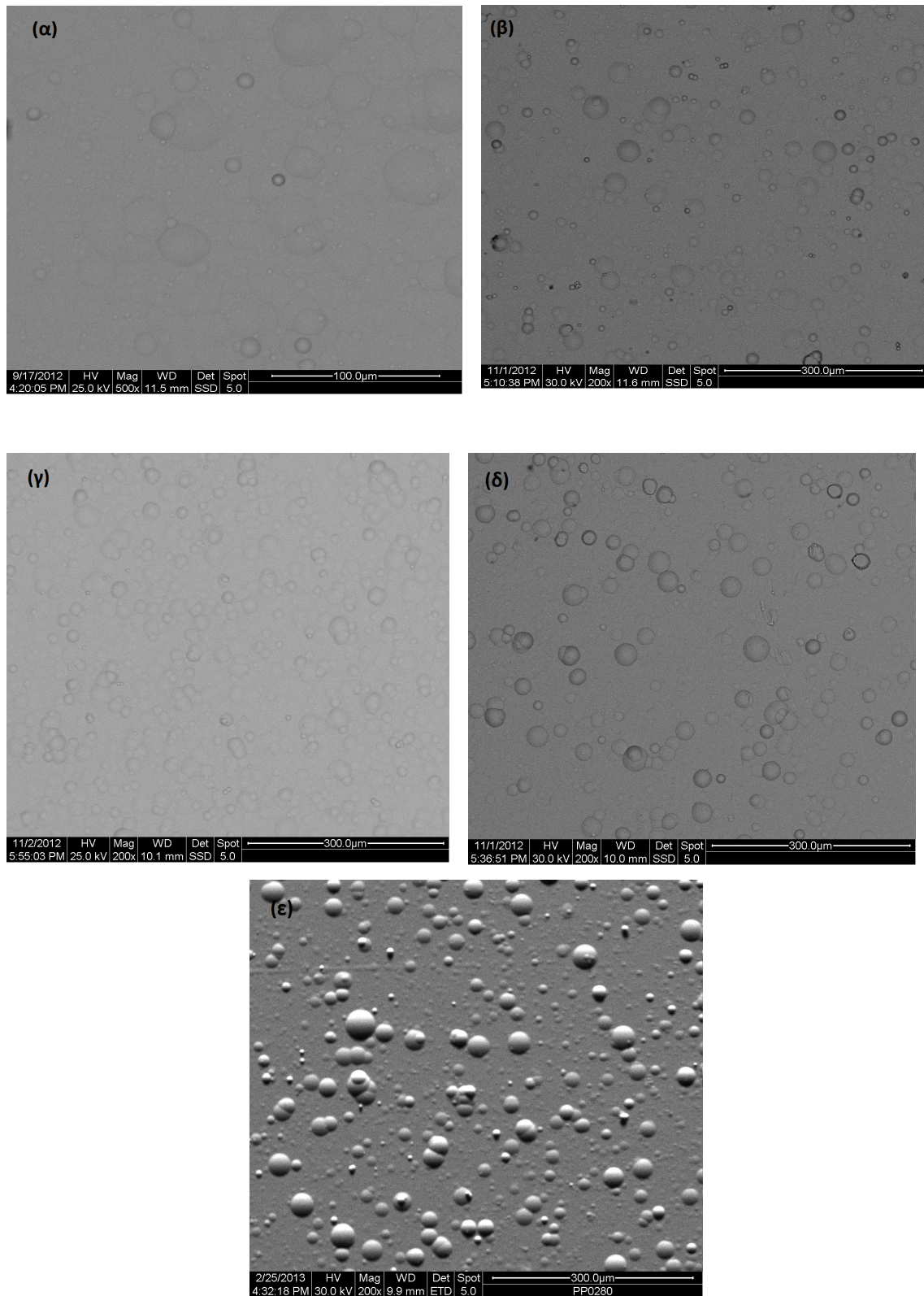


Σχήμα 5.6 Μικροφωτογραφίες SEM επιφανειών σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ παρασκευασμένων σε λουτρό με 50 g/L TiO₂, πριν τη θερμική τους κατεργασία και συνθήκες (α) συνεχούς ρεύματος, (β) d.c.=50%, v=0.1 Hz, (γ) d.c = 50%, v= 10 Hz, (δ) d.c = 50 %, v= 1Hz και (ε) d.c = 50%, v=100Hz.

Όπως, παρατηρούμε από τις παραπάνω εικόνες, η επιβολή παλμικού ρεύματος έναντι του συνεχούς, επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων. Συγκεκριμένα, το μέγεθος των σφαιρικών σχηματισμών μειώνεται σημαντικά σε σχέση με του συνεχούς. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι όσο αυξάνεται η συχνότητα των παλμών μειώνεται και η τραχύτητα της επιφάνειας των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂, και η επιφάνεια γίνεται πιο συμπαγής και πιο λεία. Ενδεικτικά η τραχύτητα για σύνθετες επικαλύψεις συνεχούς ρεύματος είναι ~0,43 μm ενώ σε συνθήκες παλμικού ρεύματος είναι ~ 0,2 μm.

Τα ίδια αποτελέσματα εξήχθησαν και για τις σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν στις συχνότητες 0.1, 1, 10 και 100 Hz και για ποσότητα ενισχυτικού μέσου μέσα στο λουτρό ίση με 100 g/L. Παρακάτω παρατίθενται αντίστοιχες φωτογραφίες.

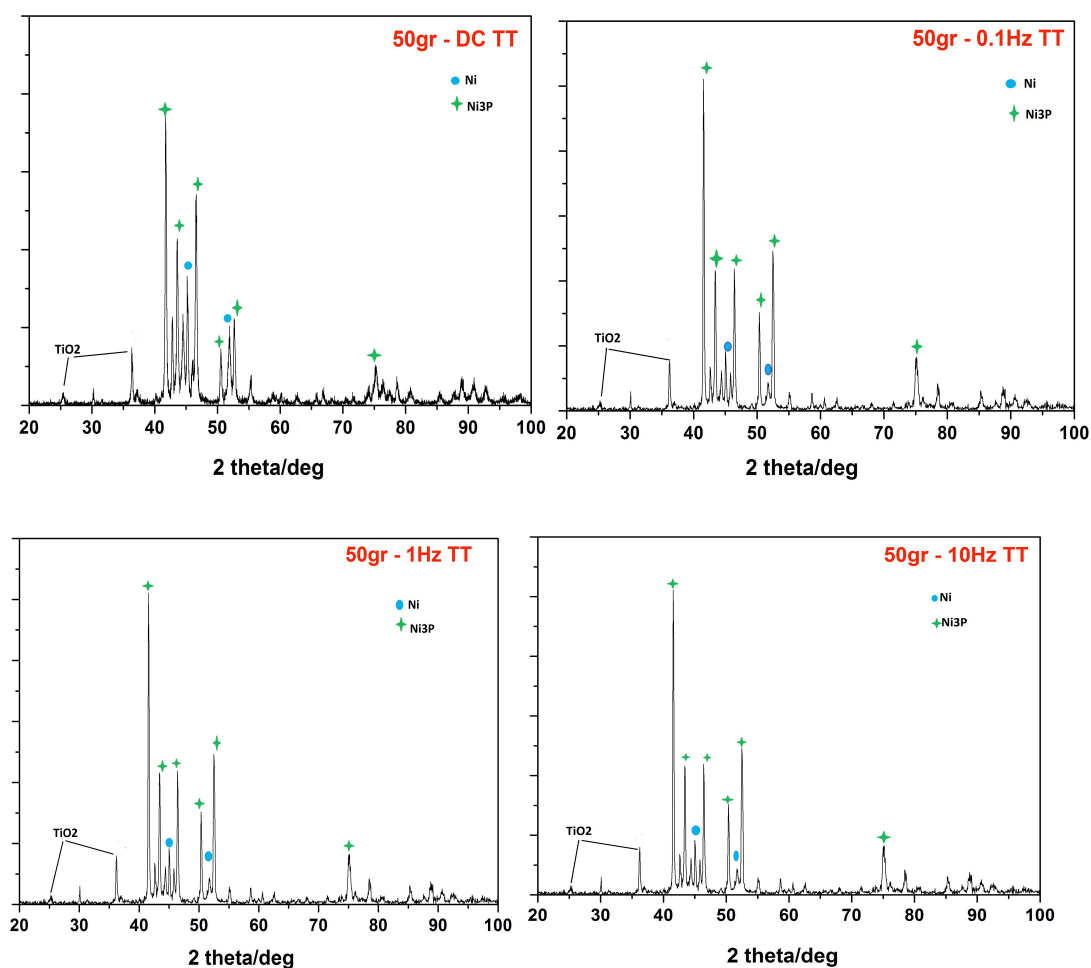
Εν συντομία, και σε αυτή την περίπτωση, από τις παραπάνω φωτογραφίες, παρατηρούμε ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος, συγκριτικά με το συνεχές, επιφέρει μείωση του μεγέθους των σφαιρικών σχηματισμών. Συνέπεια αυτού είναι πιο ομοιόμορφες λείες επιφάνειες.

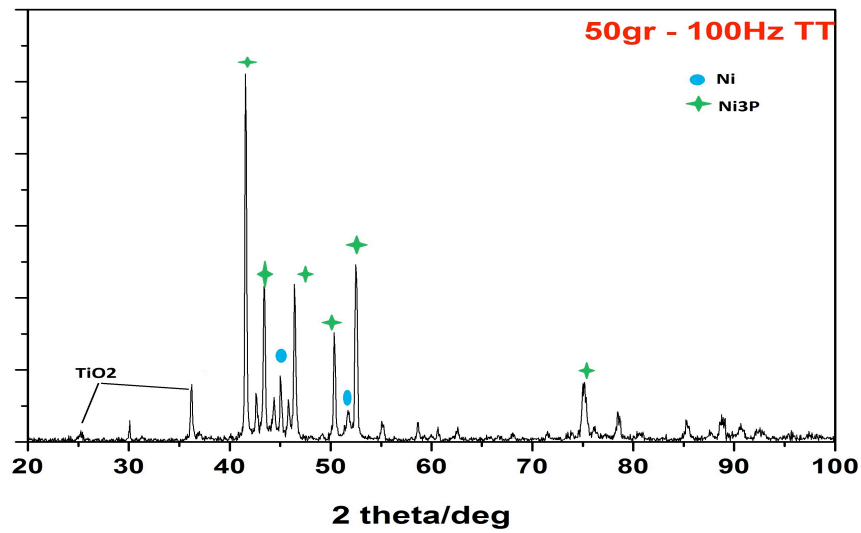


Σχήμα 5.7 Μικροφωτογραφίες SEM επιφανειών σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ παρασκευασμένων σε λουτρό με 100 g/L TiO₂, πριν τη θερμική τους κατεργασία και συνθήκες (α) συνεχούς ρεύματος, (β) d.c.=50%, ν=0.1 Hz, (γ) d.c = 50%, ν= 1 Hz, (δ) d.c = 50 %, ν= 10Hz και (ε) d.c = 50%, ν=100Hz.

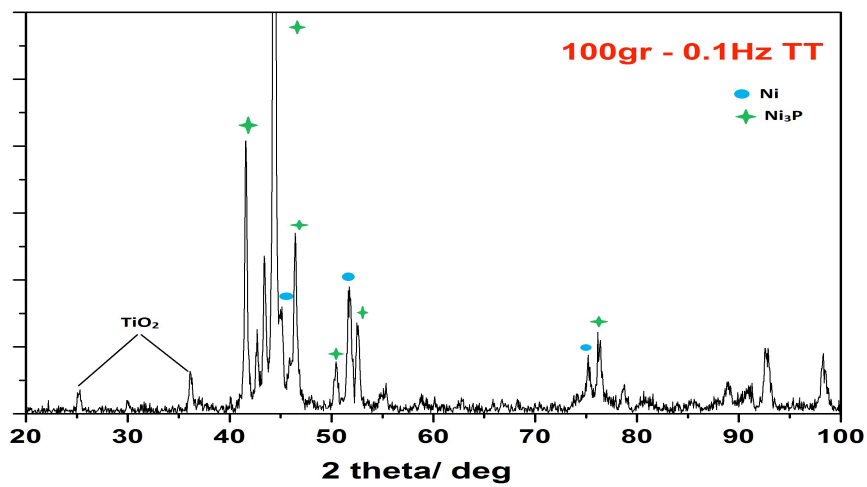
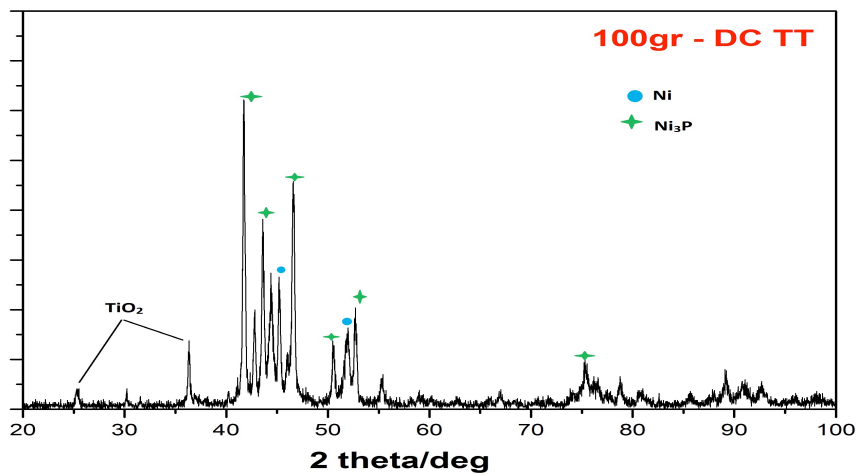
5.4 Θερμική κατεργασία σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂

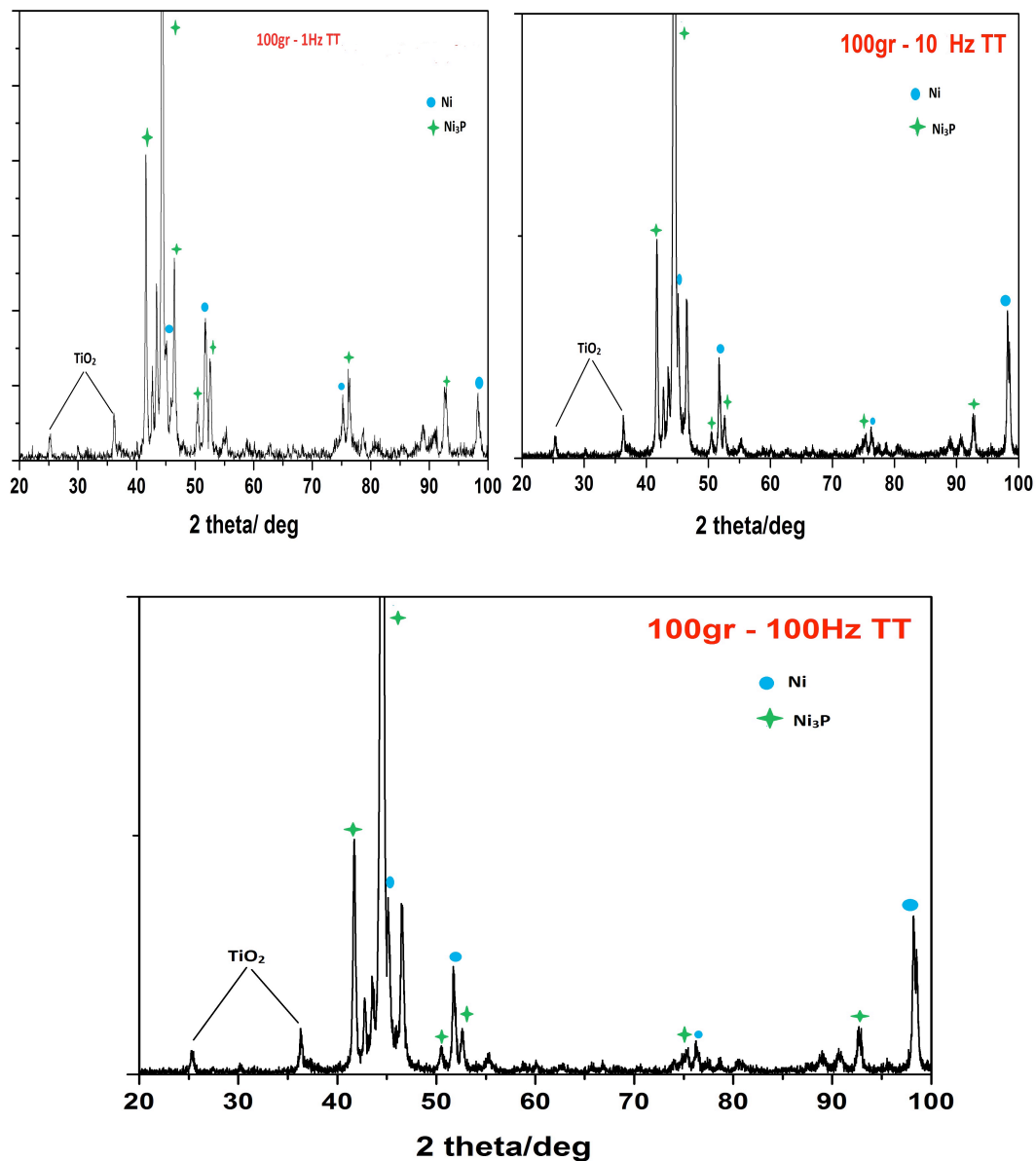
Όλες οι παρασκευασμένες σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ υπέστησαν θερμική κατεργασία σε ατμόσφαιρα αέρα. Μετά από θερμική κατεργασία στους 400 °C παρατηρήθηκε ότι η άμορφη φάση της μήτρας Ni-P, κρυσταλλώθηκε στις σταθερές φάσεις των Ni και Ni₃P σε όλα τα αποθέματα. Στα παρακάτω σχήματα 5.8 και 5.9 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για τις αποθέσεις μετά τη θερμική τους κατεργασία, για 50 και 100 g/L TiO₂ στο λουτρό.





Σχήμα 5.8. Διαγράμματα XRD θερμικά κατεργασμένων σύνθετων επικαλύψεων TiO₂, στους 400 ° C για ποσότητα τιτανίας στο λουτρό ίση με 50 g/L.



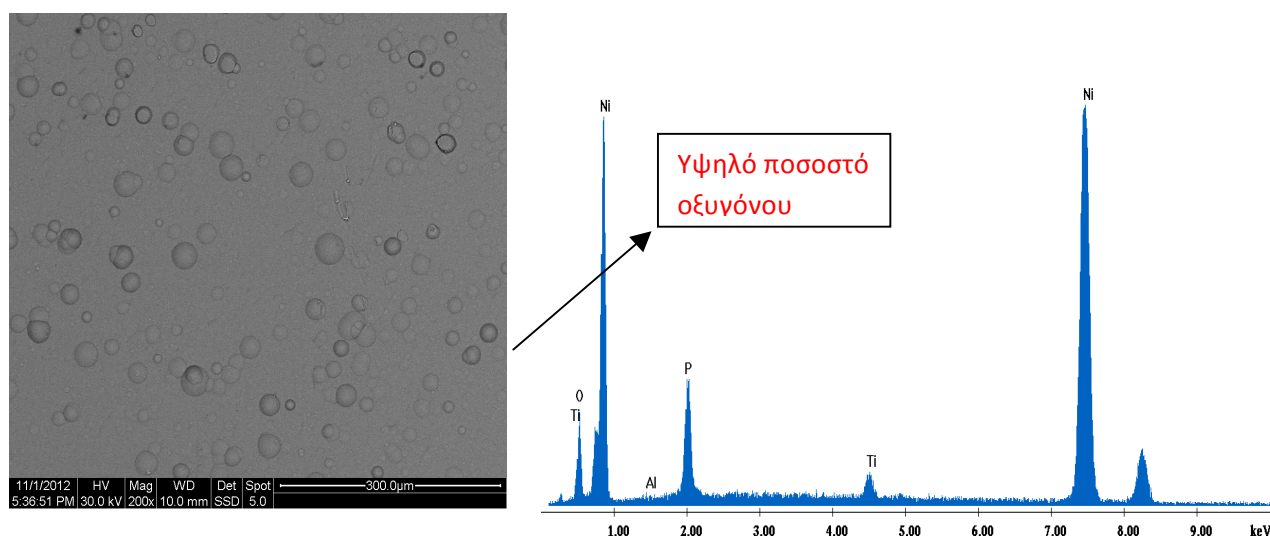


Σχήμα 5.9. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ θερμικά κατεργασμένων στους 400°C σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂, για ποσότητα τιτανίας στο λουτρό ίση με 100 g/L.

Σε όλα τα διαγράμματα XRD των θερμικών κατεργασμένων αποθεμάτων εκτός από τις κρυσταλλικές φάσεις των Ni και Ni₃P που δημιουργήθηκαν, παρατηρούμε και κορυφές που αντιστοιχούν στις κορυφές περίθλασης της τιτανίας. Συγκεκριμένα, για γωνία 2θ = 26° ή τιτανία εμφανίζεται με την μορφή του ανατάση, όπως και στα διαγράμματα XRD των μη κατεργασμένων δοκιμίων. Επιπλέον, όμως

παρατηρούμε μία κορυφή περιθλασης για γωνία 2θ περίπου 37° , όπου η τιτανία εμφανίζεται και με τη μορφή του ρουτιλίου [9]

Η θερμική κατεργασία των σύνθετων αποθεμάτων έχει επιπτώσεις και στη μορφολογία τους, ιδιαίτερα στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που στα διαγράμματα XRD δεν ανιχνεύονται κορυφές περιθλασης που να αντιστοιχούν σε οξειδία νικελίου, οι μετρήσεις EDS στην επιφάνεια των θερμικά κατεργασμένων αποθεμάτων έδειξαν ποσοστό οξυγόνου περίπου $\sim 10,5$ wt.% (σχήμα 5.7) για όλα τα δοκίμια. Τα δεδομένα αυτά υποδεικνύουν ότι η δημιουργία των οξειδίων πιθανόν να περιορίζεται σε ένα πολύ λεπτό φιλμ στην επιφάνεια των αποθεμάτων. Ενδεικτικά, παρουσιάζεται μικροφωτογραφία SEM θερμικά κατεργασμένης επικάλυψης μαζί με το αντίστοιχο διάγραμμα ανάλυσης EDS.



Σχήμα 5.7. (α) Μικροφωτογραφία SEM επικάλυψης Ni-P/TiO₂ (d.c.=50%, ν=100Hz) και (β) στοιχειακή ανάλυση EDS της αντίστοιχης επιφάνειας.

5.5 Συμπεράσματα

Τα πειραματικά αποτελέσματα των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂ έδειξαν πως υπάρχει εξάρτηση του ποσοστού συναπόθεσης νανοσωματιδίων TiO₂ από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της ποσότητας της τιτανίας μέσα στο λουτρό (από 50 σε 100 g/L) και επιβολή παλμικού ρεύματος και ιδιαίτερα υψηλών συχνοτήτων παλμών, για τις ίδιες τιμές duty cycle και ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, ευνοούν τη συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου νανοσωματιδίων TiO₂. Το υψηλότερο ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων τιτανίας ίσο με ~5 wt.%, παρατηρήθηκε σε συνθήκες $\nu=100$ Hz και 100g/L TiO₂. Το ποσοστό φωσφόρου στη μήτρα μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού TiO₂ στο απόθεμα και μάλιστα, όσο υψηλότερα ποσοστά συναπόθεσης TiO₂ επιτυγχάνονται στις σύνθετες επικαλύψεις, τόσο μεγαλύτερη μείωση του ποσοστού φωσφόρου στη μήτρα παρατηρείται. Η μήτρα Ni-P χαρακτηρίζεται ως άμορφη και το ποσοστό φωσφόρου κυμαίνεται από 9-16% wt. Η θερμική κατεργασία των επικαλύψεων στους 400 °C είχε ως αποτέλεσμα την κρυστάλλωση της άμορφης μήτρας Ni-P στις φάσεις Ni και Ni₃P.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 5

- [1] Α. Ζωΐκης – Καραθανάσης, Διδακτορική διατριβή «Σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni-P με ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων SiC και WC σε συνθήκες παλμικού ρεύματος: σύνθεση, δομή και μηχανικές ιδιότητες», Αθήνα 2010
- [2] Σ. Σπανού, Ηλεκτρολυτική συναπόθεση νανοσωματιδίων με βάση TiO₂ επί μεταλλικής μήτρας και μελέτη φωτοκαταλυτικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων τους, ΕΜΠ, 2009
- [3] E.A. Pavlatou*, A. Zoikis-Karathanasis, S. Spanou, P. Gyftou in «EAST FORUM – MINDE WORKSHOP 2010»
- [4] E.A. Pavlatou*, S. Spanou, A. Zoikis-Karathanasis, P. Gyftou, A.I. Kontos, P. Falaras in “61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry”, Nice, France, 26th September to 1st October, 2010
- [5] A. Zoikis-Karathanasis, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, J. Alloys Compd., 494 (2010) p.396
- [6] K.H. Hou, W.H. Hwu, S.T. Ke, M.D. Ger, Mater. Chem. Phys. 100 (2006) p.54
- [7] E.A. Pavlatou, M. Stroumbouli, P. Gyftou, N. Spyrellis, J. Appl. Electrochem. (2006) p.385
- [8] S.H. Yeh, C.C. Wan, J. Appl. Electrochem., 24 (1994) p.993
- [9] J. Novakovich, P. Vasiliou, Kl. Samara, Th. Argyropoulos, Electroless Ni-P/TiO₂ composite coatings: Their productions and properties.
- [10] Chen, L. Wang, Z. Zeng, T. Xu Surf Coat Technol. 201 (2006) 599
- [11] E.J. Podlaha and D. Landolt, J. Electrochem. Soc. **144** (1997) L200

Κεφάλαιο 6^ο Μηχανικές ιδιότητες σύνθετων επικαλύψεων μήτρας Ni-P

6.1 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες, περιγράφουν τον τρόπο με τον οποίο ένα υλικό συμπεριφέρεται όταν σε αυτό ασκούνται διάφορα φορτία και δυνάμεις. Συνήθως, σχετίζονται με την ελαστική ή πλαστική συμπεριφορά των υλικών καθώς και με τη δομή τους. Οι μηχανικές ιδιότητες αποτελούν το κριτήριο καταλληλότητας ενός υλικού για μηχανικές εφαρμογές (εξαρτήματα στα οποία ασκούνται δυνάμεις, απορροφούν δονήσεις κ.τ.λ).

Οι μηχανικές ιδιότητες μπορούν να χωριστούν στις εγγενείς και στις μη εγγενείς ιδιότητες [1]. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι ιδιότητες, οι οποίες δεν εξαρτώνται από τον τρόπο μέτρησης, την ποσότητα του μετρούμενου υλικού ή άλλες παραμέτρους. Τέτοιου είδους ιδιότητες είναι η σκληρότητα (με την οποία θα ασχοληθούμε στο παρακάτω υποκεφάλαιο), το μέτρο ελαστικότητας κτλ. Αντίθετα, στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν εκείνες οι ιδιότητες, οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από το περιβάλλον της μέτρησης, την ποσότητα του υλικού κ.ά. Παράδειγμα μη εγγενών ιδιοτήτων αποτελούν η αντοχή στην φθορά λόγω τριβής και ο συντελεστής τριβής, όπου σημαντικό ρόλο παίζουν και στις δύο περιπτώσεις οι συνθήκες τριβής (αντίπαλο σώμα, θερμοκρασία, κ.ά.) [1-5].

6.1.1 Σκληρότητα

Σκληρότητα ενός υλικού είναι το μέτρο της αντίστασης στην παραμόρφωση που προβάλλει το υλικό αυτό, όταν δέχεται πίεση από ένα άλλο σκληρότερο υλικό [6].

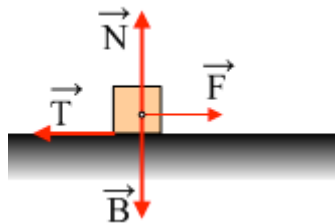
Οι μέθοδοι μέτρησης της σκληρότητας, που αναπτύχθηκαν είναι τρεις και είναι οι εξής:

- **Σκληρότητα διείδυσης (*indentation hardness*):** με τη μέθοδο αυτή μετράται η αντίσταση του υλικού στην πλαστική παραμόρφωση, η οποία υφίσταται από την συνεχή πίεση ενός αιχμηρού αντικειμένου. Η σκληρότητα προκύπτει από το λόγο της πίεσης προς την επιφάνεια του αποτυπώματος, το οποίο δημιουργείται από τη διείδυση του αντικειμένου στο εξεταζόμενο υλικό. Ανάλογα με το σχήμα και το υλικό το οποίο ασκεί την πίεση, προκύπτουν οι σκληρότητες Brinell (ατσάλινη σφαίρα ακτίνας 10 mm), Vickers (τετραεδρική πυραμίδα διαμαντιού), Rockwell (ατσάλινη σφαίρα διαμέτρου 1,6 mm ή κώνος διαμαντιού), ενώ υπάρχουν και άλλες πιο εξειδικευμένες δοκιμές όπως οι Shore και Knoop, που αφορούν ιξωδοελαστικά ή εύθραυστα υλικά. Η σκληρότητα διείδυσης χρησιμοποιείται στη μηχανική και τη μεταλλουργία [7].
- **Σκληρότητα εγχάραξης (*scratch hardness*):** ονομάζεται το μέτρο αντίστασης του υλικού στην πλαστική παραμόρφωση ή στη θραύση, όταν ένα αιχμηρό αντικείμενο το χαράζει. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός ότι ένα σκληρότερο υλικό χαράζει ένα μαλακότερο. Η κλίμακα στην οποία μετράται αυτού του είδους η σκλήρυνση είναι η κλίμακα του Mohs.

- **Δυναμική σκληρότητα (rebound hardness):** Η σκληρότητα αυτού του είδους σχετίζεται κυρίως με την ελαστικότητα του υλικού. Με τη δοκιμή αυτή μετράται το ύψος αναπήδησης ενός διαμαντένιου σφυριού, το οποίο αφήνεται να πέσει στο υλικό από ορισμένο ύψος.

6.1.2 Τριβή

Τριβή είναι η δύναμη αντίστασης που εκδηλώνεται κατά τη σχετική κίνηση δύο σωμάτων που οι επιφάνειές τους εφάπτονται. Η φορά της εκδηλούμενης τριβής είναι πάντα αντίθετη προς την φορά της κίνησης. Η δύναμη τριβής διακρίνεται σε στατική τριβή όταν τα σώματα ισορροπούν και σε τριβή ολίσθησης (ή κινητική τριβή) όταν τα σώματα κινούνται μεταξύ τους.



Σχήμα 6.1. Απεικόνιση των αντιστάσεων των δυνάμεων: του βάρους (B), της κάθετης δύναμης (N), της τριβής (T) και της εξωτερικής δύναμης (F)

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

$$T_f \leq \mu_s \cdot N, \quad (\text{εξίσ. 6.1})$$

όπου

T_f = δύναμη στατικής τριβής

μ_s = είναι ένα αδιάστατο μέγεθος που ονομάζεται συντελεστής στατικής τριβής και εξαρτάται από το πόσο τραχιά είναι μία επιφάνεια και υπολογίζεται πειραματικά

N = είναι η κάθετη δύναμη που αναπτύσσεται ανάμεσα στα σώματα που εφάπτονται.

Όταν η εξωτερική δύναμη ξεπεράσει την παραπάνω τιμή τότε το σώμα αρχίζει να ολισθαίνει και πλέον ασκείται σε αυτό τριβή ολίσθησης. Η τριβή ολίσθησης είναι λίγο μικρότερη από το μέγιστο της στατικής τριβής γιατί όταν το σώμα αποκτήσει ταχύτητα οι δυνάμεις τριβής ελαττώνονται ελαφρά.

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

$$T_k = \mu_k \cdot N \quad (\text{εξίσ. 6.2})$$

Όπου F_k = τριβή ολίσθησης

μ_k = ο συντελεστής τριβής ολίσθησης

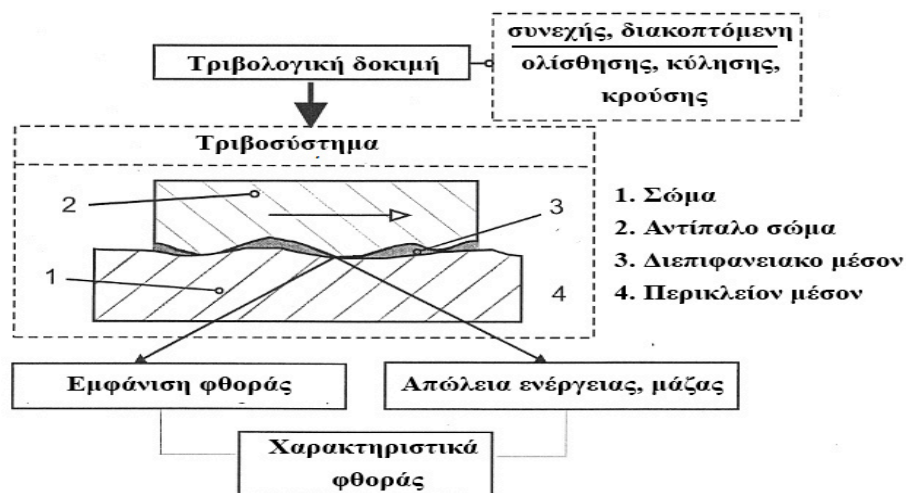
6.1.3 Φθορά (Wear)

Σύμφωνα με την ASTM (American Society for Testing and Materials), φθορά είναι η ζημιά μιας στερεής επιφάνειας, η οποία κατά κανόνα

περιλαμβάνει την προοδευτική απώλεια υλικού, εξαιτίας της σχετικής κίνησης μεταξύ της επιφάνειας και μίας ή περισσότερων ουσιών που έρχονται σε επαφή [1].

Η φθορά ενός υλικού μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους και δεν αποτελεί εγγενές χαρακτηριστικό ενός υλικού, αλλά εξαρτάται από όλα τα στοιχεία του τριβοσυστήματος (βλ. Σχήμα 6.2), τα οποία είναι:

- το εξεταζόμενο υλικό,
- το υλικό αναφοράς (αντίπαλο σώμα) ως προς το οποίο μελετάται η φθορά του εξεταζόμενου,
- τα παραμένοντα στο σύστημα προϊόντα της φθοράς, και
- το περιβάλλον, δηλαδή υγρασία, θερμοκρασία, λίπανση κλπ.



Σχήμα 6.2. Τριβοσύστημα .

Υπάρχουν διάφορες κατηγοριοποιήσεις που αφορούν στους μηχανισμούς της φθοράς. Οι διαφορετικοί μηχανισμοί - τύποι φθοράς αναφέρονται παρακάτω και είναι:

1. Φθορά πρόσφυσης (Adhesive wear)
2. Φθορά εκτριβής (Abrasive wear)

3. Επιφανειακή κόπωση (Surface fatigue)
4. Τριβοχημική φθορά ή φθορά οξειδωσης (Tribocchemical wear)
5. Φθορά λόγω παλινδρομικής κίνησης (Fretting wear)
6. Μηχανική φθορά (Erosive wear).

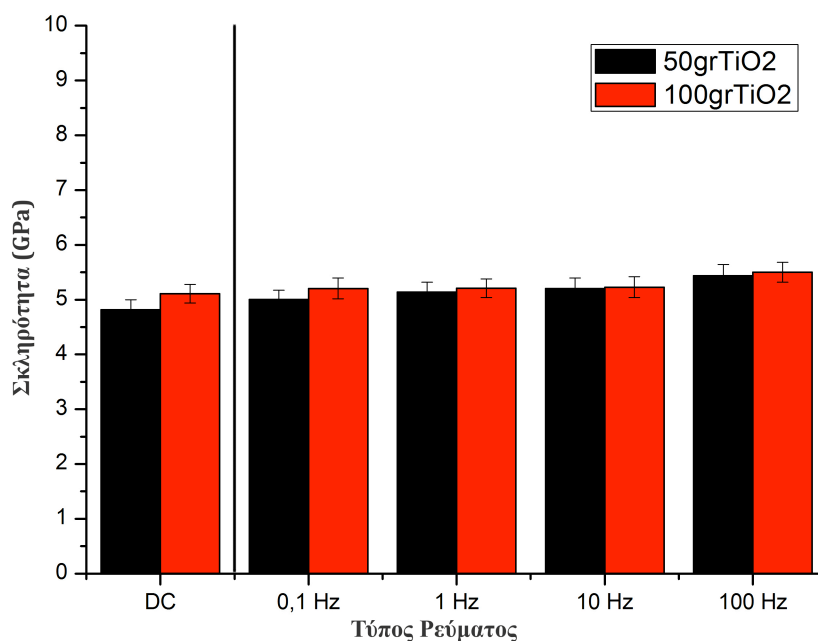
Ωστόσο, δεν συνεπάγεται ότι οι παραπάνω τύποι- μηχανισμοί φθοράς λειτουργούν ανεξάρτητα μεταξύ τους σε κάποια εφαρμογή [1]. Μηχανισμοί φθοράς και\ή υπομηχανισμοί συχνά επικαλύπτονται και εμφανίζονται να ενεργούν ταυτόχρονα παράγοντας, έτσι, ένα μεγαλύτερο ποσοστό φθοράς σε σχέση με το ποσοστό φθοράς που δημιουργεί ο κάθε μηχανισμός ξεχωριστά.

6.2 Μικροκκληρότητα σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂

6.2.1 Μικροσκληρότητα πριν τη θερμική επεξεργασία των επικαλύψεων

Η εισαγωγή σκληρών ενισχυτικών σωματιδίων στη μήτρα ενός μετάλλου ή ενός κράματος έχει σε γενικές γραμμές ευεργετικές επιπτώσεις στη μικροσκληρότητά του σε σχέση με το απλό μέταλλο ή κράμα. Ο προσδιορισμός της μικροσκληρότητας των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ έλαβε μέρος σε σκληρόμετρο τύπου Vickers. Προκειμένου να διερευνηθεί η μικροσκληρότητα των σύνθετων επικαλύψεων έγινε συσχέτισή της με τον τρόπο παρασκευής των αποθεμάτων και συγκεκριμένα με το ποσοστό TiO₂ μέσα στο λουτρό (50 και 100 g/L) και με τις συνθήκες επιβολής ρεύματος (συνεχές και παλμικό).

Στο σχήμα 6.3, παρουσιάζονται οι τιμές της μικροσκληρότητας για τα αποθέματα Ni-P/TiO₂ πριν υποστούν θερμική κατεργασία.



Σχήμα 6.3. Διάγραμμα μεταβολής της μικροσκληρότητας των σύνθετων αποθεμάτων σε συνάρτηση με τη συχνότητα των παλμών για σταθερή τιμή d.c = 50% και για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης TiO₂ στο λουτρό. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες τιμές μικροσκληρότητας για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

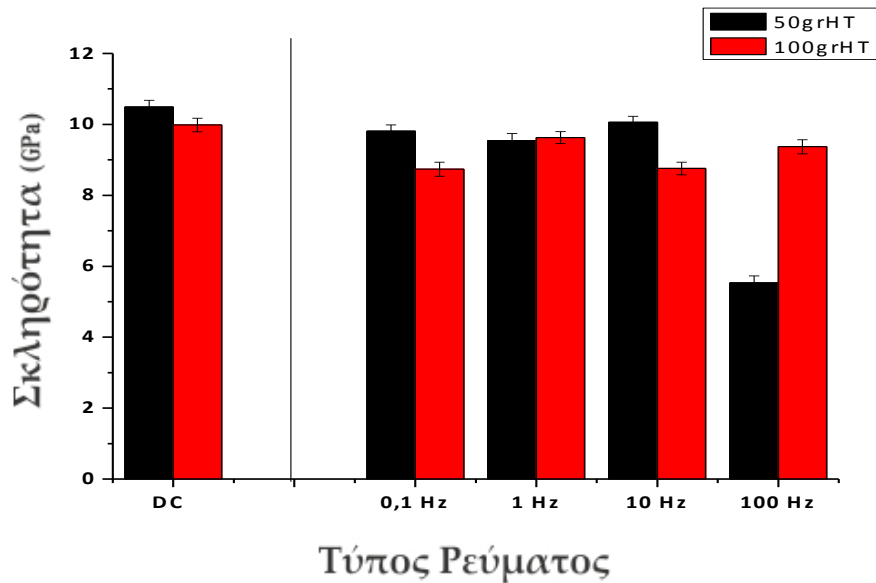
Συγκεκριμένα, στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζονται οι τιμές της μικροσκληρότητας των σύνθετων αποθεμάτων σε συνάρτηση με τη συχνότητα των επιβαλλόμενων παλμών. Ακόμα, εμφανίζονται για συγκριτικούς λόγους οι τιμές της μικροσκληρότητας των αποθεμάτων που έχουν παρασκευαστεί σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος και είναι ίσες με ~4,8 GPa και 5,1 GPa για 50 και 100 g/L TiO₂, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί πως οι απλές επικαλύψεις Ni-P στις ίδιες συνθήκες ηλεκτροαπόθεσης εμφανίζουν τη μικρότερη τιμή μικροσκληρότητας ~ 4,4 GPa [23,25].

Είναι εμφανές ότι τα σύνθετα αποθέματα που παρασκευάστηκαν στις συγκεκριμένες συνθήκες του παλμικού ρεύματος εμφανίζουν αυξημένη μικροσκληρότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα σύνθετα αποθέματα του συνεχούς ρεύματος. Επιπλέον, παρατηρείται μία μικρή, σταδιακή αύξηση της μικροσκληρότητας με αύξηση της συχνότητας των εφαρμοζόμενων παλμών. Σημειώνεται ότι οι απλές επικαλύψεις Ni-P που

παρασκευάστηκαν στις ίδιες συνθήκες παλμικού ρεύματος παρουσίασαν μικροσκληρότητα στην περιοχή των 4,6 – 4,8 GPa. Επίσης, και στις δύο περιπτώσεις με διαφορετική τιμή συγκέντρωσης τιτανίας στο λουτρό η μέγιστη τιμή της μικροσκληρότητας εμφανίζεται για τα αποθέματα που παρασκευάστηκαν σε συχνότητα 100Hz. Τέλος, οι σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε λουτρό συγκέντρωσης 100 g/L TiO₂, παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές μικροσκληρότητας σε σχέση με αυτές των 50 g/L. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα του 5^{ου} κεφαλαίου (βλ. σχήμα 5.1), αυξανόμενης της ποσότητας της τιτανίας στο λουτρό και αυξανόμενης της συχνότητας των παλμών, αυξάνεται και το % wt. ποσοστό συναπόθεσης των νανοσωματιδίων TiO₂ στη μήτρα Ni-P. Έτσι, αναμένεται και αντίστοιχη αύξηση της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων μια και ο κύριος μηχανισμός σκλήρυνσης φαίνεται να βασίζεται στη διασπορά των νανοσωματιδίων μέσα στη κραματική άμορφη μήτρα, όπου η μήτρα δέχεται το φορτίο και τα νανοσωματίδια παρεμποδίζουν την ολίσθηση των διαταραχών [26,25]. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί τόσο για μήτρα καθαρού νικελίου ενισχυμένη με νανοσωματίδια TiO₂[27] όσο και για την ίδια άμορφη κραματική μήτρα Ni-P με ενίσχυση σωματιδίων SiC και WC [24,25, 28].

6.2.2 Επίδραση θερμικής κατεργασίας στη μικροσκληρότητα των επικαλύψεων Ni-P/TiO₂

Σε αντιστοιχία με το σχήμα 6.3 παρουσιάζεται ακολούθως το σχήμα 6.4 που αφορά στις τιμές μικροσκληρότητας για τις επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ που υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 400 °C.



Σχήμα 6.4. Διάγραμμα μεταβολής της μικροσκληρότητας των θερμικά κατεργασμένων στους 400 °C σύνθετων αποθεμάτων σε συνάρτηση με τη συχνότητα των παλμών για σταθερή τιμή d.c = 50% και για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης TiO₂ στο λουτρό. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες τιμές μικροσκληρότητας για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

Είναι χαρακτηριστικό ότι, ενώ οι τιμές μικροσκληρότητας πριν τη θερμική κατεργασία των σύνθετων επικαλύψεων κυμαινόντουσαν μεταξύ 4,8 και 5,5 GPa, μετά αυξήθηκαν σημαντικά σε σχεδόν διπλάσιες τιμές μεταξύ 6 και 11 GPa. Ο λόγος της σημαντικής αυτής αύξησης οφείλεται στην κρυστάλλωση της άμορφης μήτρας και κυρίως στη δημιουργία των κρυστάλλων Ni και Ni₃P, όπως ανιχνεύθηκαν στα διαγράμματα XRD (βλ. σχήματα 5.8 και 5.9).

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρώντας το διάγραμμα του σχήματος 6.4, για την πλειοψηφία των θερμικά κατεργασμένων σύνθετων επικαλύψεων δεν παρουσιάζεται κάποια ξεκάθαρη εξάρτηση της μικροσκληρότητας από τις συνθήκες του παλμικού ρεύματος. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί πιθανότατα στο γεγονός ότι ο μηχανισμός σκλήρυνσης λόγω κατακρήμνισης υπερτερεί του μηχανισμού σκλήρυνσης λόγω της συναπόθεσης σωματιδίων, με αποτέλεσμα η σκληρότητα να μην εξαρτάται

άμεσα από το ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων TiO_2 . Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και για την περίπτωση των μικροσωματιδίων SiC στην κραματική μήτρα Ni-P [24]

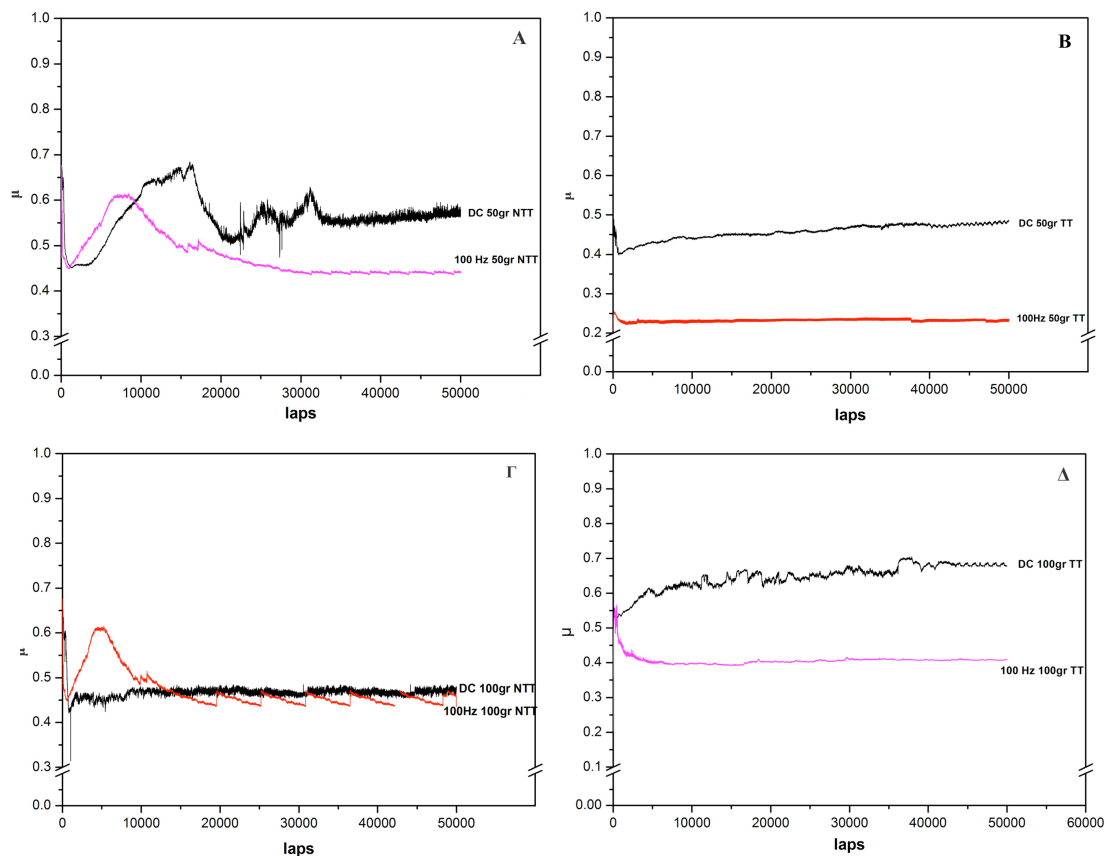
6.3 Τριβολογική συμπεριφορά σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/ TiO_2

Οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν στις τριβολογικές δοκιμές των επικαλύψεων NiP/ TiO_2 ήταν ίδιες για όλα τα αποθέματα έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι όσο το δυνατόν συγκρίσιμα μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, ως αντίπαλο σώμα χρησιμοποιήθηκε σφαίρα ρουμπινιού διαμέτρου 6 mm. Το επιλεγμένο αντίπαλο σώμα παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλή σκληρότητα (~2300 HV), η οποία ενδείκνυται για την τριβολογική δοκιμή σκληρών επικαλύψεων. Σε όλες τις περιπτώσεις, η γραμμική ταχύτητα και το φορτίο διατηρήθηκαν σταθερά και ίσα με 0,1 m/s και 10 N, αντίστοιχα. Οι κύκλοι ολίσθησης των δοκιμών ήταν 50.000. Οι τριβολογικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε περιβάλλον με σταθερή θερμοκρασία 27 °C και σχετική υγρασία 40%. Οι δοκιμές τριβής πραγματοποιήθηκαν τόσο πριν, όσο και μετά τη θερμική τους κατεργασία των σύνθετων επικαλύψεων.

6.3.1 Συντελεστής τριβής ολίσθησης

6.3.1.1 Συντελεστής τριβής ολίσθησης σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/ TiO_2

Στο σχήμα 6.5 παρουσιάζεται ενδεικτικά η εξέλιξη του συντελεστή τριβής ολίσθησης ορισμένων αποθεμάτων Ni-P/ TiO_2 που έχουν παρασκευαστεί σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία στους 400 °C, τόσο στην περίπτωση της



Σχήμα 6.5. Συντελεστής τριβής ολίσθησης σύνθετων αποθεμάτων συνεχούς και παλμικού (d.c.=50%, $\nu=100\text{Hz}$) ρεύματος, πριν τη θερμική κατεργασία (**α**) για 50g/L TiO_2 (**γ**) 100g/L TiO_2 στο, και μετά τη θερμική τους κατεργασία στους 400 °C, για (**β**) 50g/L TiO_2 και (**δ**) 100g/L TiO_2 .

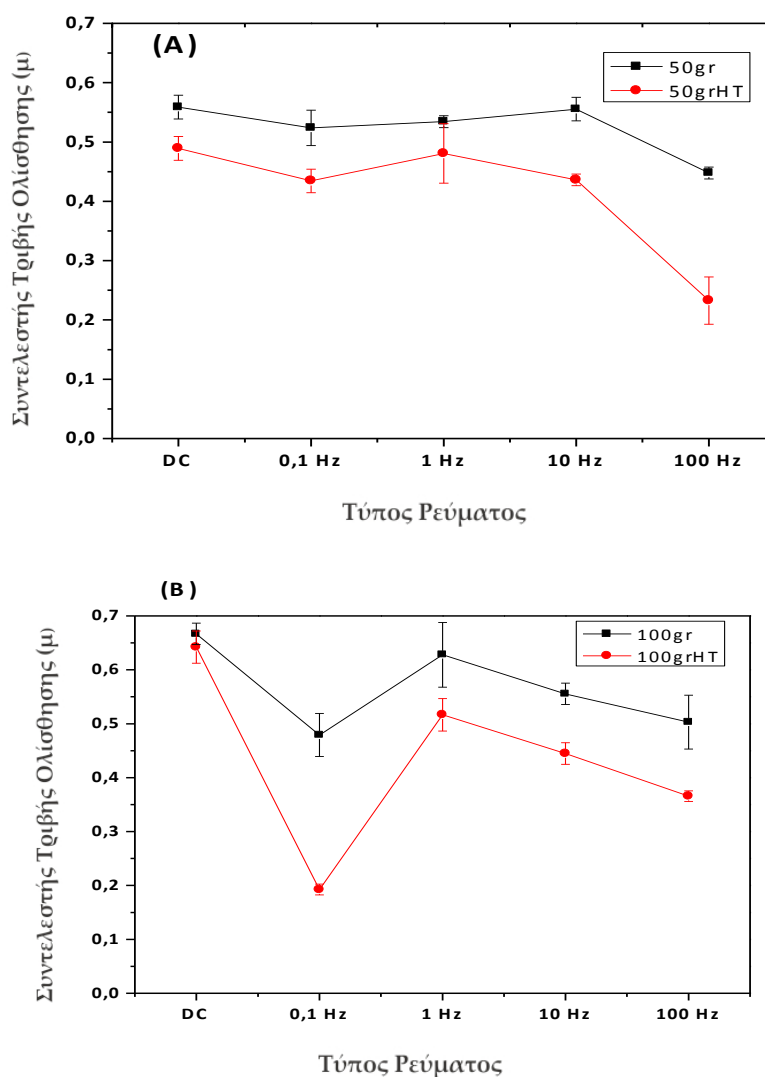
συγκέντρωσης νανοσωματιδίων τιτανίας στο λουτρό 50 g/L όσο και στην περίπτωση των 100 g/L TiO_2 .

Σχεδόν σε όλες τις σύνθετες επικαλύψεις παρατηρείται ένα «αρχικό» στάδιο της εξέλιξης του συντελεστή τριβής- γνωστό και ως running-in phase- όπου παρατηρείται ένα μέγιστο στην τιμή του. Σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτό το στάδιο εκτείνεται μέχρι και τους 10.000 κύκλους, και είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο που παρατηρείται στις απλές επικαλύψεις Ni-P [22], λόγω της υψηλότερης τραχύτητας που παρουσιάζουν οι σύνθετες επικαλύψεις. Οι

παρατηρούμενες αυξομειώσεις του συντελεστή τριβής οφείλονται είτε στα προϊόντα τριβής, είτε στις κατά διαστήματα αποκολλήσεις των ενισχυτικών νανοσωματιδίων. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση των επικαλύψεων Ni-P/SiC [22].

Πληρέστερη εικόνα του συντελεστή τριβής ολίσθησης δίνεται στο σχήμα 6.6 όπου αναπαριστάται η μέση τιμή του συντελεστή όλων των παραγόμενων επικαλύψεων πριν και μετά τη θερμική κατεργασία. Οι επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία στους 400 °C εμφανίζουν μειωμένο συντελεστή τριβής με τις αντίστοιχες επικαλύψεις πριν την ανόπτηση. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στη κρυστάλλωση της άμορφης φάσης Ni-P, η οποία οδηγεί στη σκλήρυνση του αποθέματος.

Δεδομένου ότι στην τριβολογική συμπεριφορά των σύνθετων αποθεμάτων σημαντικός παράγοντας είναι και ο τρόπος κατανομής των ενισχυτικών σωματιδίων στη μήτρα πέρα από το ποσοστό συναπόθεσης τους, διαπιστώθηκε ότι τα νανοσωματίδια TiO₂ είχαν φτωχότερη διασπορά στη μήτρα Ni-P στην περίπτωση των επικαλύψεων συνεχούς ρεύματος σε σχέση με τις αντίστοιχες του παλμικού ρεύματος και επομένως, αναμένονται υψηλότερες τιμές συντελεστή τριβής για τις DC επικαλύψεις.



Σχήμα 6.6. Μεταβολή του συντελεστή τριβής ολίσθησης(μ) επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα παλμικού ρεύματος, πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία στους 400 °C (α) για 50 g/L TiO₂ και (β) 100 g/L TiO₂ . Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες τιμές για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

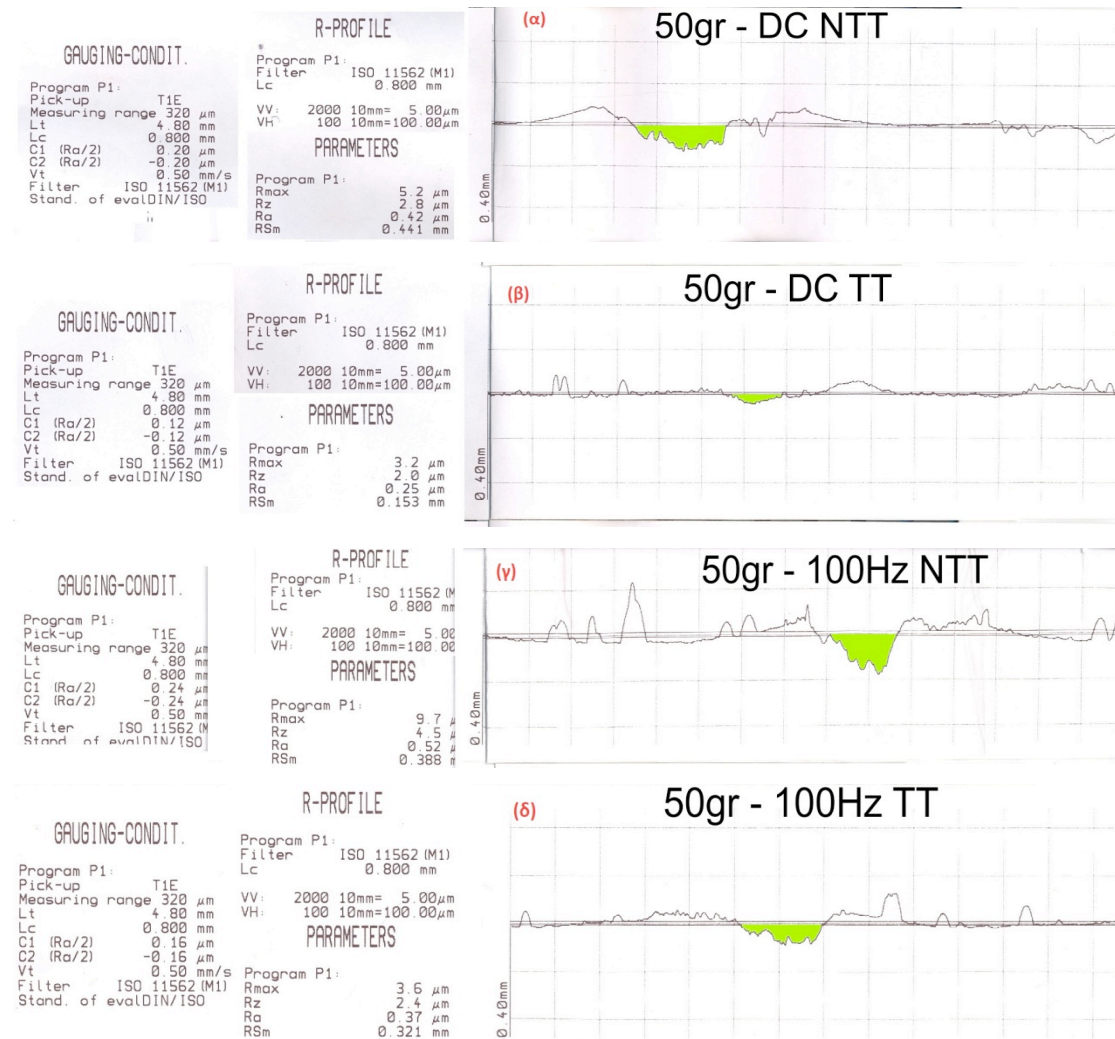
| Συνοψίζοντας και στις δύο περιπτώσεις παρασκευής σύνθετων αποθεμάτων (50 και 100g\ L TiO₂) οι συντελεστές τριβής των επικαλύψεων που έχουν παρασκευαστεί σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές από τους αντίστοιχους των επικαλύψεων παλμικής

απόθεσης τόσο πριν, όσο και μετά τη θερμική τους κατεργασία (βλ. Σχήμα 6.6).

6.3.2 Φθορά λόγω τριβής ολίσθησης

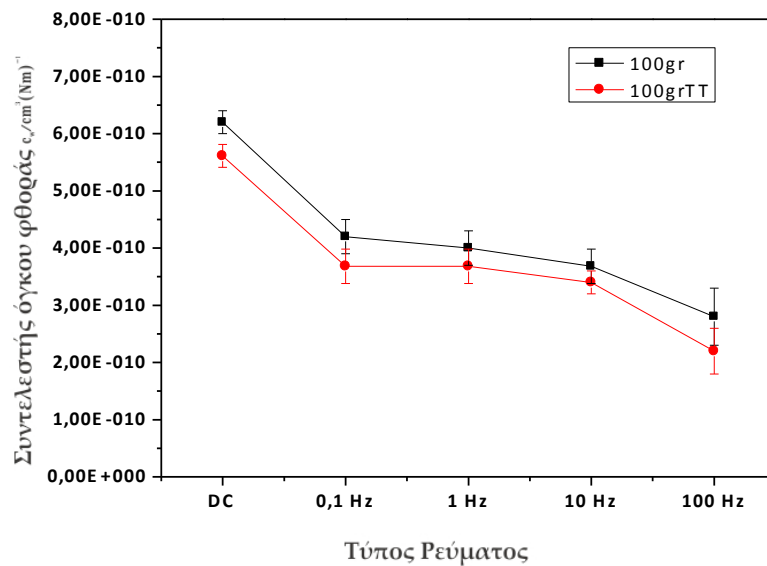
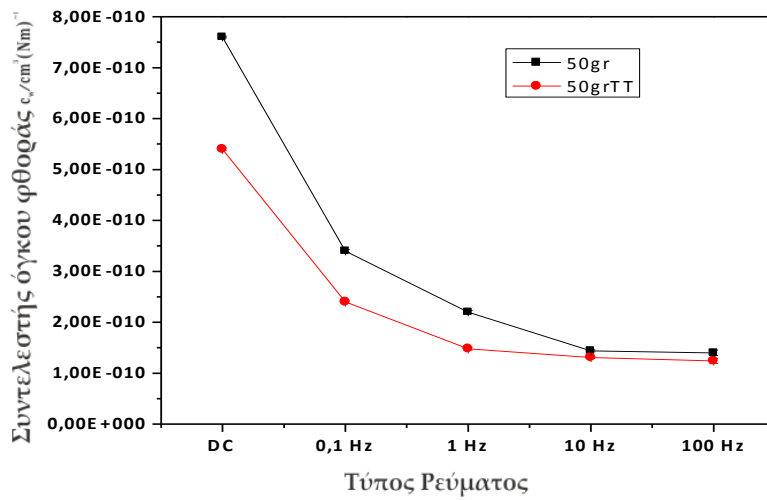
Ο συντελεστής τριβής ολίσθησης, ο οποίος εξετάστηκε στη προηγούμενη παράγραφο, αποτελεί ένδειξη για το τι συμβαίνει κατά τη σχετική κίνηση δύο υλικών. Παρόλα αυτά, δεν παρέχει πληροφορίες για τον υπολογισμό της φθοράς των υλικών αυτών. Προκειμένου να υπολογιστεί η φθορά των υλικών λόγω τριβής ολίσθησης, στη μεταπτυχιακή αυτή εργασία έγινε προφίλομετρηση του ίχνους τριβής.

Στο σχήμα 6.7 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές προφίλομετρήσεις του ίχνους τριβής των επικαλύψεων Ni-P/TiO₂, πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία, οι οποίες είχαν υποστεί τριβολογική δοκιμή 50.000 κύκλων. Γενικά, οι επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ παρουσιάζουν αρκετά ευδιάκριτα ίχνη τριβής (πράσινες περιοχές). Εκατέρωθεν του ίχνους τριβής διακρίνονται υπερυψωμένες περιοχές που αποδίδονται στα προϊόντα τριβής που αποβάλλονται στα άκρα της πίστας τριβής. Μετά τη θερμική κατεργασία των επικαλύψεων, η επιφάνεια των ίχνων τριβής είναι αισθητά μειωμένη λόγω της αύξησης της σκληρότητας των επικαλύψεων (σχήμα 6.7 β,δ). Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκαν τα ίχνη τριβής όλων των σύνθετων επικαλύψεων στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.



Σχήμα 6.7. Τοπογραφία ιχνών τριβής μετά από τριβολογική δοκιμή 50.000 κύκλων των επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος (d.c.=50%, ν=100 Hz) (α), (γ) πριν τη θερμική κατεργασία και (β), (δ) μετά τη θερμική επεξεργασία στους 400 °C.

Στο σχήμα 6.8 απεικονίζονται οι τιμές του συντελεστή όγκου φθοράς (όπως υπολογίστηκαν από την εξίσωση 4.9) για τις σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος, πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία στους 400 °C.



Σχήμα 6.8. Συντελεστής όγκου φθοράς των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂ σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη συχνότητα παλμικού ρεύματος, πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία στους 400 °C. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες τιμές για τις επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος.

Πριν τη θερμική κατεργασία και στις δύο περιπτώσεις ποσότητας του ενισχυτικού μέσου (50 και 100g/L TiO₂) μέσα στο λουτρό, οι επικαλύψεις που παρασκευαστήκαν σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλό συντελεστή όγκου φθοράς σε σύγκριση με όλα τα

αποθέματα που παρασκευαστήκαν με την εφαρμογή του παλμικού ρεύματος. Η πιθανή αιτία της παρατηρούμενη αυτής υψηλής φθοράς του αποθέματος μπορεί να συσχετίζεται με τις υψηλότερες εσωτερικές τάσεις που εμφανίζουν σε σχέση με τις αντίστοιχες των PC αποθεμάτων. Οι ενισχυμένες αυτές εσωτερικές τάσεις φαίνεται ότι μειώνουν την αντιτριβική ικανότητα της επικάλυψης, πιθανότατα λόγω της αυξημένης ευθραυστότητας της. Ωστόσο, βάσει της βιβλιογραφίας, η εφαρμογή του παλμικού ρεύματος, η οποία προκαλεί σημαντική μείωση των εσωτερικών τάσεων, οδηγεί σε σημαντική μείωση του όγκου φθοράς λόγω τριβής [23, 24].

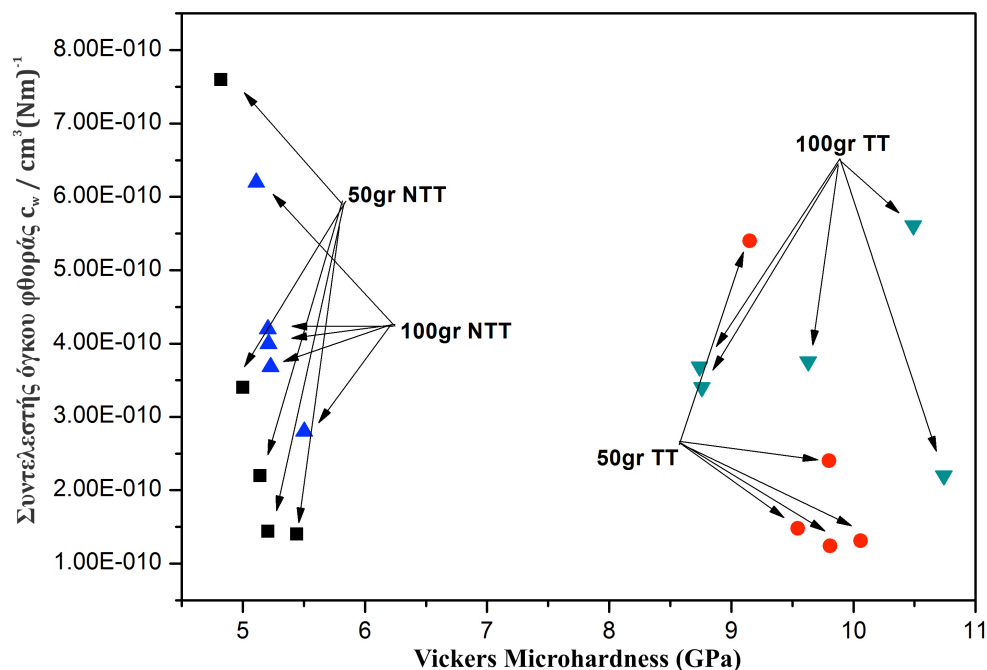
Μετά τη θερμική κατεργασία στους 400 °C, τόσο στα 50 όσο και στα 100g/L TiO₂ στο λουτρό, οι σύνθετες επικαλύψεις εμφανίζουν μειωμένους συντελεστές όγκου φθοράς ανεξάρτητα από τον εφαρμοζόμενο τύπο του ρεύματος. Η ενίσχυση της αντοχής στην τριβή πιθανόν να οφείλεται οφείλεται στη σκλήρυνση των επικαλύψεων λόγω της κρυστάλλωσης της μήτρας Ni-P, και πιο συγκεκριμένα στην κατακρήμνιση της σκληρής φάσης Ni₃P.

Ειδικότερα, ανάμεσα στα DC και στα PC αποθέματα, παρατηρείται μείωση του συντελεστή φθοράς (όπως και πριν τη θερμική κατεργασία). Αυτό οφείλεται στη χαλάρωση των εσωτερικών τάσεων κατά τη διαδικασία της κρυστάλλωσης της μήτρας.

Τέλος, συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα για 50 και 100g/L TiO₂ στο λουτρό τόσο πριν όσο και μετά τη θερμική κατεργασία, τη χαμηλότερη τιμή όγκου φθοράς και επομένως τη μεγαλύτερη αντίσταση σε φθορά τριβής ολίσθησης εμφάνισαν οι σύνθετες επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με εφαρμογή παλμικού ρεύματος και συγκεκριμένα σε d.c.=50% και συχνότητα $\nu=100$ Hz.

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η φθορά των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ έγινε συσχέτιση της μικροσκληρότητας των

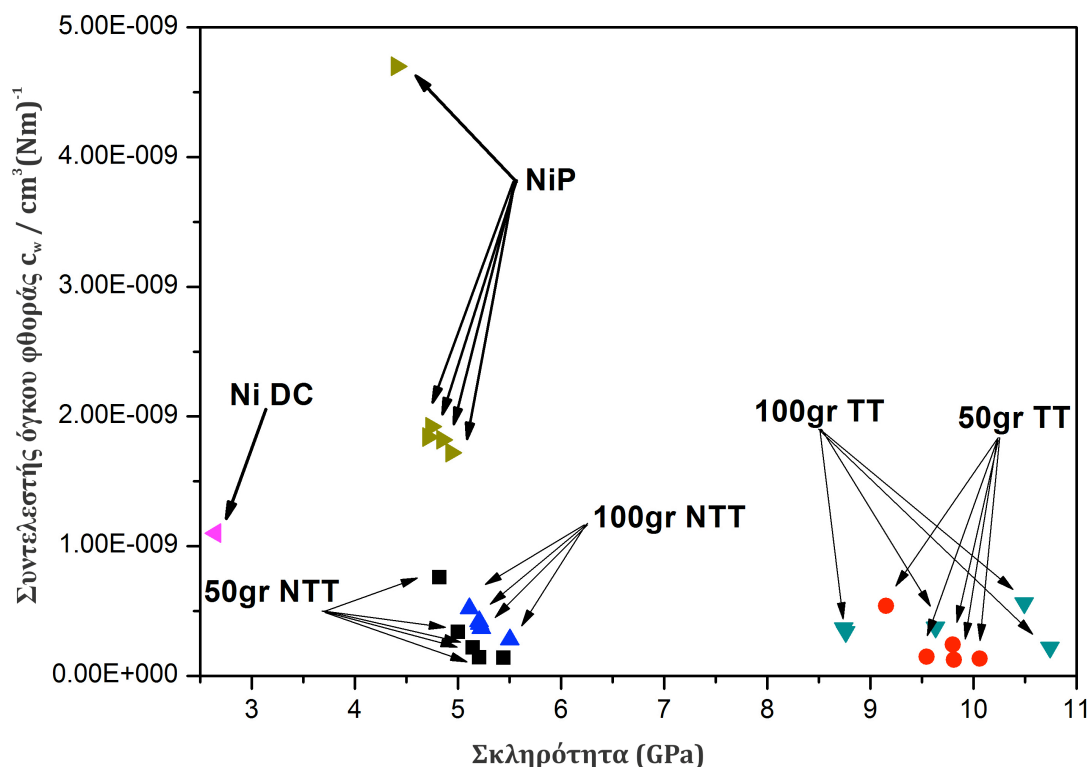
αποθεμάτων με τη φθορά που υπέστησαν, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 6.9 .



Σχήμα 6.9. Εξάρτηση του συντελεστή όγκου φθοράς από τη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂ πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία στους 400 °C.

Πριν από τη θερμική κατεργασία των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂ δεν διακρίνεται κάποια εξάρτηση του συντελεστή όγκου φθοράς από την μικροσκληρότητα των αποθεμάτων (σχήμα 6.9). Μετά τη θερμική τους κατεργασία φαίνεται ότι αρχικά αύξηση της σκληρότητα οδηγεί σε σχετικά μικρότερο όγκο φθοράς. Γενικά οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και με 50g/L TiO₂ στο λουτρό οδηγούν σε επικαλύψεις με υψηλή αντίσταση σε τριβή ολίσθησης τόσο πριν από τη θερμική όσο και μετά τη θερμική κατεργασία. Γενικά, συγκρίνοντας επικαλύψεις μήτρας Ni [27] και απλών ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni-P καθώς και σύνθετων Ni-P/SiC αποθεμάτων [23] (σχήμα 6.10) προκύπτει ότι την καλύτερη τριβολογική συμπεριφορά

παρουσιάζουν οι επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και με 50g/L TiO₂ στο λουτρό.



Σχήμα 6.10. Εξάρτηση του συντελεστή όγκου φθοράς από τη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων Ni, Ni-P και Ni-P/TiO₂ πριν και μετά τη θερμική τους κατεργασία στους 400 °C [23, 27].

Μια λεπτομερέστερη διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν τη φθορά των σύνθετων υλικών, οδηγεί στη συσχέτιση του συντελεστή όγκου φθοράς με το ποσοστό συναπόθεσης των ενισχυτικών σωματιδίων. Λαμβάνοντας υπόψη το σχήμα 6.9 και 5.1 φαίνεται ότι η φθορά των επικαλύψεων μειώνεται με αύξηση του ποσοστού συναπόθεσης νανοσωματιδίων TiO₂. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στην περίπτωση των θερμικά κατεργασμένων επικαλυψεων που εμφανίζουν και τις μικρότερες τιμές όγκου φθοράς. Πιθανότατα η πιο σκληρή μήτρα που προκύπτει από τη κρυστάλλωση της άμορφη φάσης Ni-P, έχει ως

αποτέλεσμα την καλύτερη υποστήριξη και συγκράτηση των νανοσωματιδίων και ως εκ τούτου τις καλύτερες αντιτριβικές ιδιότητες.

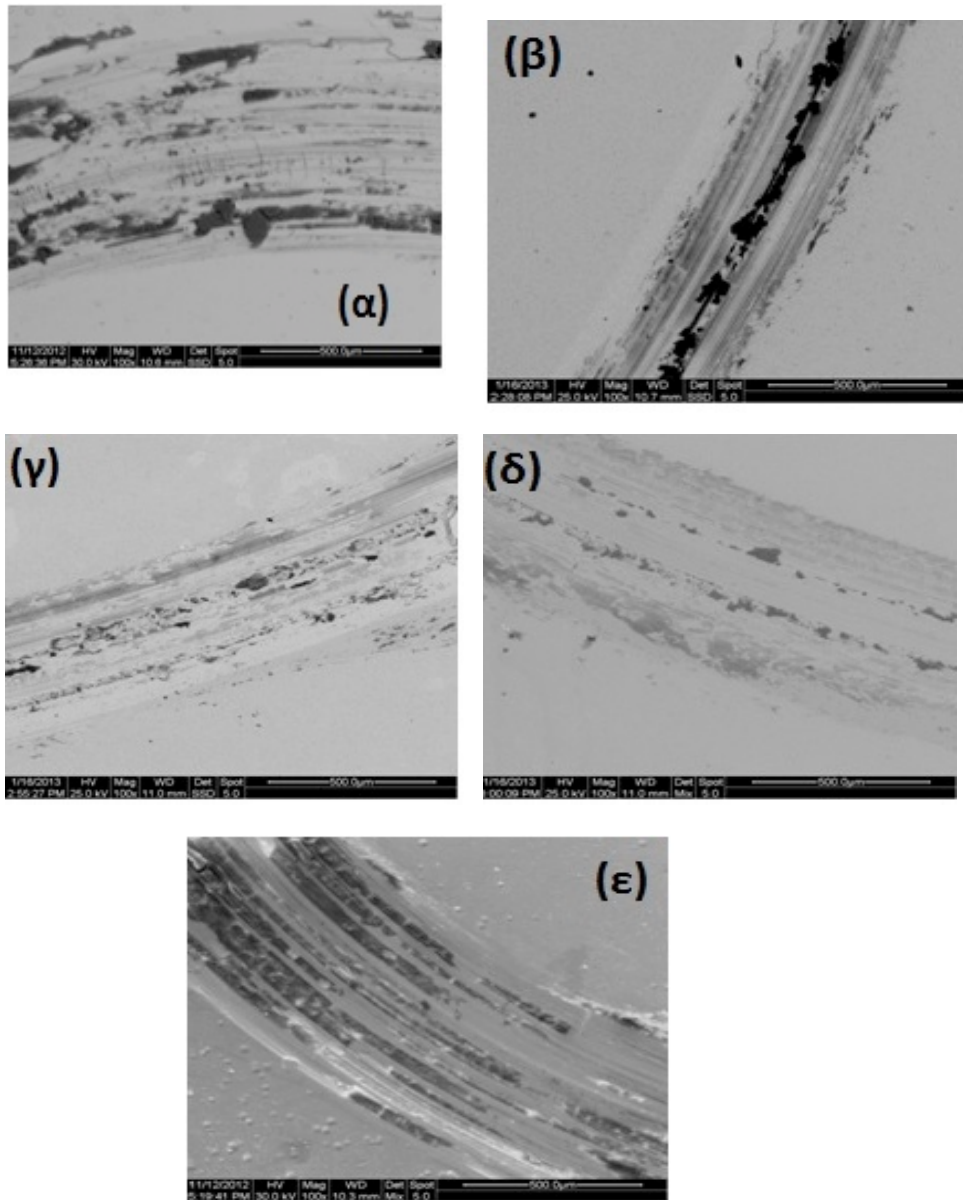
6.3.3 Μηχανισμοί φθοράς τριβής λόγω ολίσθησης

Προκειμένου να ολοκληρωθεί η μελέτη της τριβολογικής συμπεριφορά, πέρα από τη μελέτη του συντελεστή τριβής και του προσδιορισμού του όγκου φθοράς των επικαλύψεων, έγινε και διερεύνηση του μηχανισμού τριβής. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε οπτική παρατήρηση των ιχνών τριβής και του αντιπάλου σώματος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, καθώς και ταυτόχρονες ποσοτικές αναλύσεις στα δύο εξεταζόμενα σώματα με τη μέθοδο EDS. Σημειώνεται ότι για το σύνολο των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε τριβολογικές δοκιμές το πλάτος και η μορφολογία της πίστας τριβής κάθε αποθέματος που παρουσιάζεται στις μικροφωτογραφίες SEM είναι αντιπροσωπευτικά του συνόλου του ίχνους φθοράς για όλη την περίμετρο της κάθε πίστας.

6.3.3.1 Μηχανισμοί φθοράς επικαλύψεων Ni-P/TiO₂

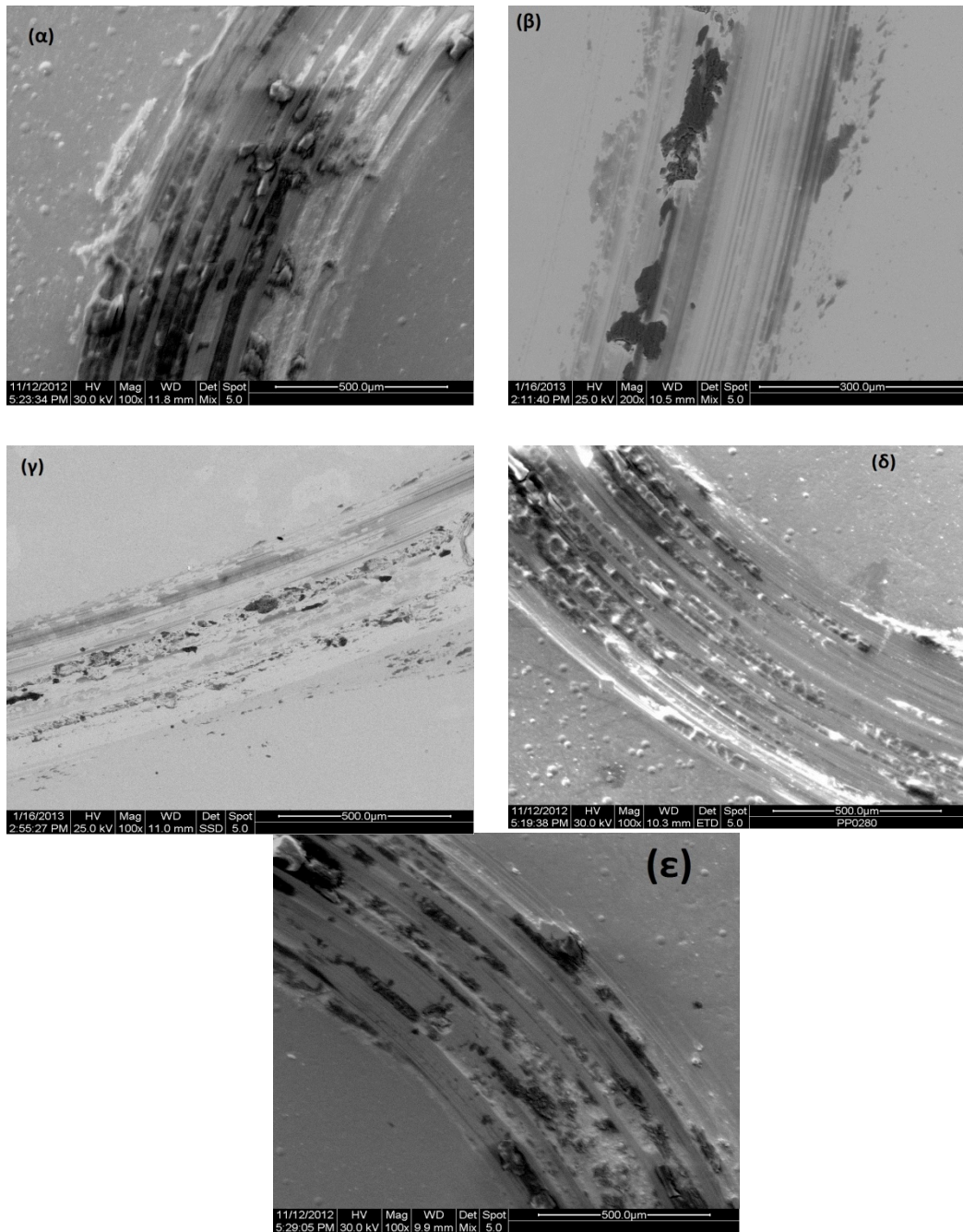
6.3.3.1 α) Μη θερμικά κατεργασμένες επικαλύψεις Ni-P/TiO₂

Στο σχήμα 6.11 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες SEM των ιχνών τριβής σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂, που παρασκευάστηκαν με 50g/L TiO₂ στο λουτρό και σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος (d.c = 50%) μετά από τριβολογικές δοκιμές 50.000 κύκλων ολίσθησης.



Σχήμα 6.11. Μικροφωτογραφίες SEM ιχνών τριβής επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε λουτρό με 50g/L TiO₂ και σε συνθήκες (α) DC (β) $\nu=0,1\text{Hz}$, (γ) $\nu=1\text{ Hz}$ (δ) $\nu=10$ (ε) $\nu=100\text{Hz}$.

Ακολουθως, στο σχήμα 6.12 παρουσιάζονται αντίστοιχες μικροφωτογραφίες SEM για την περίπτωση των 100g/L TiO₂ στο λουτρό.

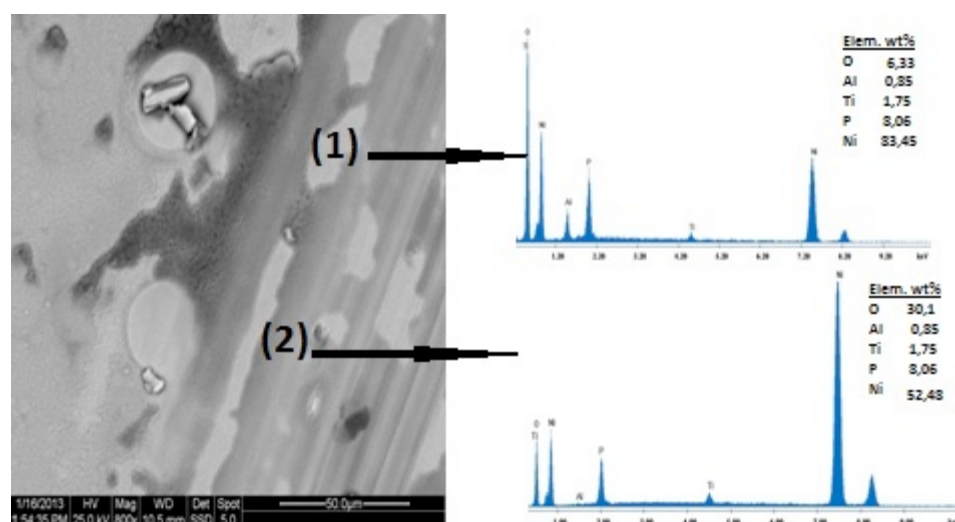


Σχήμα 6.12. Μικροφωτογραφίες SEM ιχνών τριβής επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ που παρασκευαστήκαν με 100g/L TiO₂ στο λουτρό και σε συνθήκες (α) DC (β) $\nu=0,1\text{Hz}$, (γ) $\nu=1\text{ Hz}$ (δ) $\nu=10$ (ε) $\nu=100\text{Hz}$.

Είναι φανερό, από τα παραπάνω σχήματα, ότι τα ίχνη τριβής (πίστες) μετά από δοκιμές 50.000 κύκλων ολίσθησης παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά για όλα τα σύνθετα αποθέματα Ni-P/TiO₂, τόσο για 50 όσο και για 100 g/L TiO₂ στο λουτρό, ανεξάρτητα από τις συνθήκες επιβολής του τύπου ρεύματος. Επιπλέον, από τις εικόνες, παρατηρούμε ότι διακρίνονται προσκολλημένα προϊόντα τριβής, μέσα στην «πίστα» γεγονός που δηλώνει την ύπαρξη του μηχανισμού φθοράς λόγω πρόσφυσης.

Επιπλέον, στα ίχνη τριβής είναι ευδιάκριτες παράλληλες γραμμές προς τη φορά κίνησης του αντιπάλου σώματος, οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη του μηχανισμού εκτριβής.

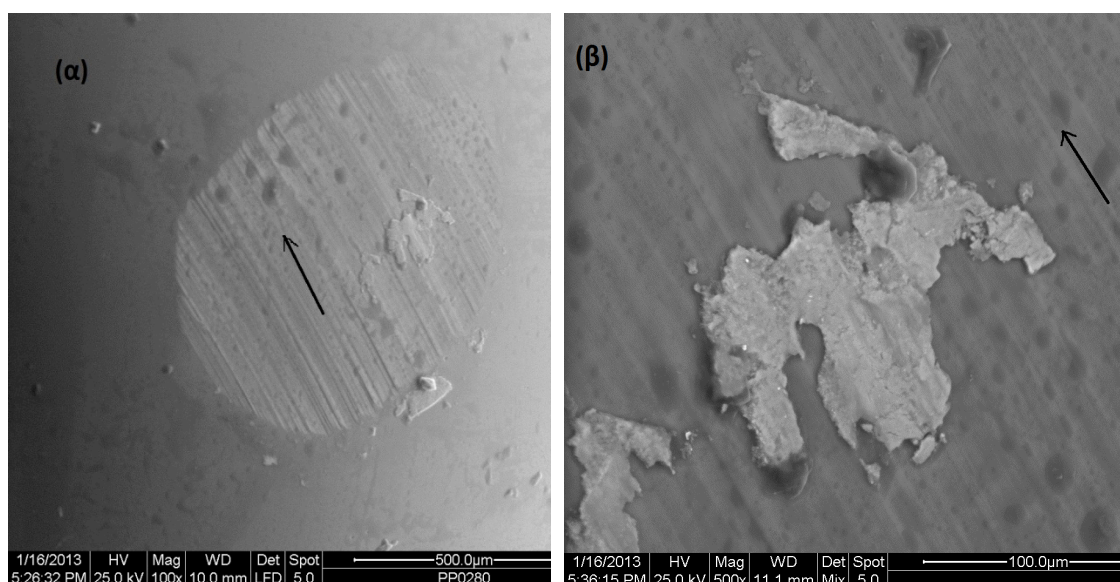
Επίσης, μέσα στα ίχνη τριβής διακρίνονται σκουρόχρωμες και ανοιχτόχρωμες περιοχές (σχήμα 6.13). Η στοιχειακή ανάλυση που έγινε στα ίχνη τριβής έδειξε ότι οι σκουρόχρωμες περιοχές αποτελούνται κυρίως από οξειδία των προϊόντων τριβής όπως υποδεικνύεται από το πολύ υψηλό ποσοστό οξυγόνου (περίπου 30 wt. %).



Σχήμα 6.13. Φωτογραφία SEM ίχνους τριβής επικάλυψης Ni-P/TiO₂ (ν = 10 Hz – 100g/L TiO₂), και αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις για τις περιοχές (1) και (2).

Ακόμα, ανιχνεύθηκε και ποσότητα αλουμινίου, όπως βλέπουμε από τις παραπάνω στοιχειακές αναλύσεις του σχήματος 6.13, το οποίο προέρχεται από τη φθορά της σφαίρας ρουμπινιού. Επομένως, τα προϊόντα φθοράς (επικάλυψης και αντιπάλου σώματος) σχηματίζουν ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα στην πίστα τριβής. Στις ανοιχτόχρωμες περιοχές της πίστας τριβής, φαίνεται ότι έχει αποκολληθεί το προστατευτικό στρώμα οξειδίου.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η παρατήρηση του αντίπαλου σώματος μετά από τις τριβολογικές δοκιμές 50.000 κύκλων ολίσθησης των επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ (βλ. Σχήμα 6.14)



Σχήμα 6.14. (α) Μικροφωτογραφία SEM αντιπάλου σώματος μετά από τριβολογική δοκιμή 50.000 κύκλων σε επικάλυψη Ni-P/TiO₂ ($\nu=1\text{Hz} - 50\text{g/L TiO}_2$) (β) λεπτομέρεια της πρώτης φωτογραφίας (Το μαύρο βέλος υποδεικνύει τη φορά της κίνησης της σφαίρας).

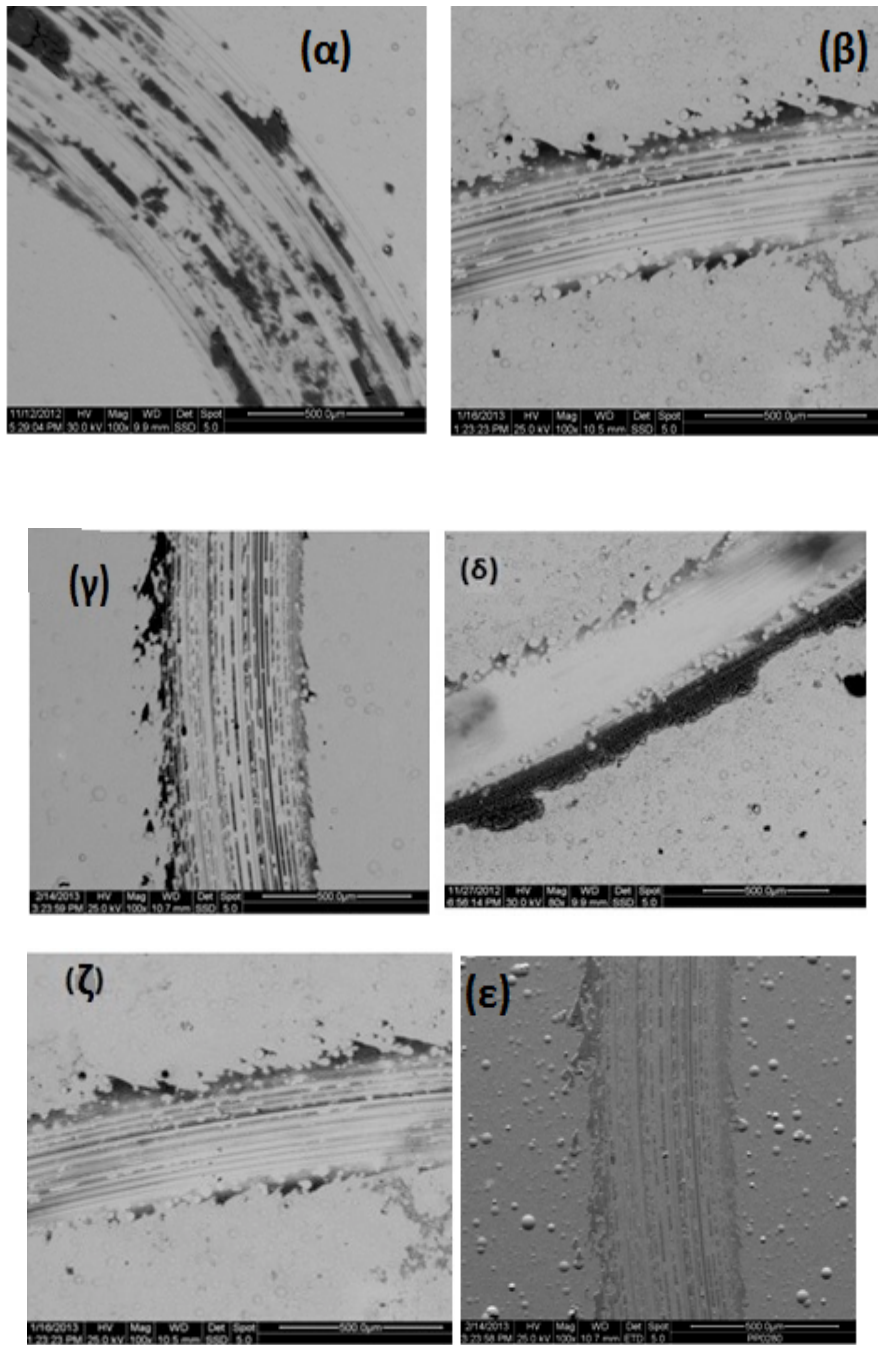
Στο ίχνος τριβής της σφαίρας υπάρχουν παράλληλες γραμμές, ένδειξη του μηχανισμού φθοράς εκτριβής που υφίσταται η σφαίρα κατά την επαφή της με τη σύνθετη επικάλυψη Ni-P/TiO₂. Επίσης, παρατηρούνται διάφορες αποκολλήσεις που προσφύονται στο ίχνος (βλ. Σχήμα 6.14β), για τα οποία η στοιχειακή ανάλυση έδειξε ότι αντιστοιχούν σε σύσταση όμοια με αυτή του αποθέματος Ni-P/TiO₂.

Συνολικά, τα αποθέματα Ni-P/TiO₂ που δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία παρουσιάζουν τους εξής μηχανισμούς φθοράς τριβής ολίσθησης: εκτριβή, πρόσφυση και ταυτόχρονα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός προστατευτικού στρώματος, το οποίο συντίθεται από τα οξειδωμένα προϊόντα τριβής.

6.3.3.1.β Θερμικά κατεργασμένες επικαλύψεις Ni-P/TiO₂

Μετά τη θερμική τους κατεργασία, οι σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ πέρα από τη σημαντική ενίσχυση της μικροσκληρότητάς τους παρουσιάζουν και σχετικά μεγαλύτερη αντοχή στη φθορά. Στο σχήμα 6.15 παρουσιάζονται ενδεικτικά μικροφωτογραφίες SEM των ιχνών φθοράς θερμικά κατεργασμένων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος τόσο σε 50 όσο και σε 100g/L TiO₂ στο λουτρό.

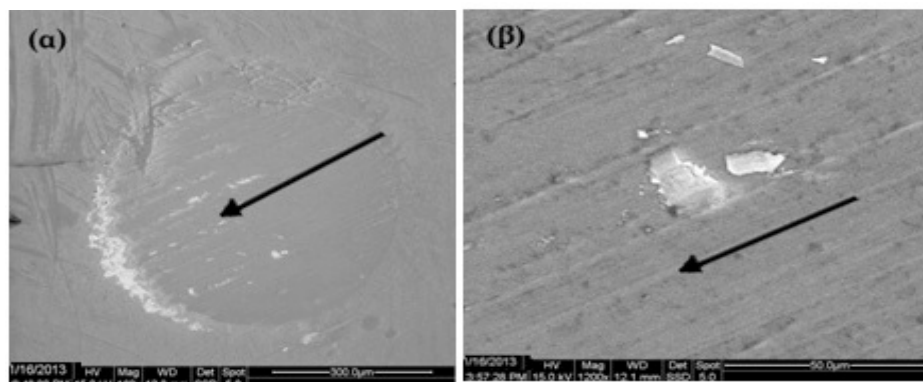
Μετά από τριβολογική δοκιμή 50.000 κύκλων ολίσθησης, η μορφολογία των ίχνους τριβής όλων των θερμικά κατεργασμένων αποθεμάτων είναι σχεδόν παρόμοια με τις αντίστοιχες των αποθεμάτων πριν τη θερμική κατεργασία. Παρόλα αυτά, οι γραμμές άροσης είναι πιο έντονες στη περίπτωση των θερμικά κατεργασμένων αποθεμάτων.



Σχήμα 6.15. Μικροφωτογραφίες SEM ίχνους τριβής θερμικά κατεργασμένων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ μετά από 50.000 κύκλους τριβής (α) 50g/L TiO₂ στο λουτρό και συνθήκες DC, (β) 100g/L TiO₂ στο λουτρό και DC, (γ) 50 g/L TiO₂ και ν = 10Hz, (δ) 100g/L TiO₂ και 10Hz, (ε) 50 g/L TiO₂ και ν = 100Hz, και (ζ) 100g/L TiO₂ και ν = 100Hz.

Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην επιφανειακή οξείδωση της επικάλυψης που πραγματοποιήθηκε κατά τη θερμική κατεργασία, όπου τα εύθραυστα επιφανειακά στρώματα των οξειδίων καταστρέφονται γρήγορα κατά την επαφή τους με τη σφαίρα ρουμπινιού, οδηγώντας στο σχηματισμό ευδιάκριτης πίστας τριβής. Έτσι, ενώ πριν την ανόπτησή τους οι πίστες τριβής χαρακτηριζόντουσαν από προσφύσεις των προϊόντων τριβής, μετά τη θερμική κατεργασία παρατηρούνται αποκλειστικά παράλληλες γραμμές προς τη φορά της κίνησης του αντίπαλου σώματος.

Από τη μελέτη του αντίπαλου σώματος των τριβολογικών δοκιμών στα θερμικά κατεργασμένα σύνθετα αποθέματα Ni-P/TiO₂ παρατηρήθηκαν προσφύσεις της επικάλυψης (σχήμα 6.16). Τα σωματίδια αυτά μπορούν να λειτουργήσουν ως τρίτο σώμα μεταξύ της διεπιφάνειας επικάλυψης και αντιπάλου σώματος, με αποτέλεσμα να ενισχύουν το μηχανισμό φθοράς άροσης.



Σχήμα 6.16. (α) Μικροφωτογραφία SEM αντιπάλου σώματος μετά από τριβολογική δοκιμή 50.000 κύκλων σε επικάλυψη Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκε με 50g/L TiO₂ στο λουτρό και σε συνθήκες d.c.=50%, v=1Hz (β) λεπτομέρεια της πρώτης φωτογραφίας. (Το μαύρο βέλος υποδεικνύει τη φορά της κίνησης της σφαίρας).

Συνολικά, τα δεδομένα υποδεικνύουν ότι οι μηχανισμοί φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης που απαντώνται στα σύνθετα αποθέματα Ni-P/TiO₂ πριν τη θερμική κατεργασία είναι η εκτριβής, πρόσφυσης και η οξείδωση με

ταυτόχρονη δημιουργία προστατευτικού στρώματος οξειδίων των προϊόντων τριβής, ενώ μετά τη θερμική τους κατεργασία επικρατεί ο μηχανισμός φθοράς της άροσης.

6.4 Συμπεράσματα

Οι σύνθετες επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας λουτρό που περιείχε 50g/L TiO₂ και σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος για τις συχνότητες 0,1, 1, 10 και 100 Hz, παρουσιάζουν μικροσκληρότητα μεταξύ 4,8 και 5,3 GPa, πριν τη θερμική τους κατεργασία. Οι αντίστοιχες τιμές μικροσκληρότητας για τα σύνθετα αποθέματα Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε λουτρό σύστασης 100g/L TiO₂ κυμαίνονται μεταξύ 5,1 και 5,5 GPa. Η θερμική κατεργασία και η εφαρμογή παλμικού ρεύματος έχει ευεργετική επίδραση στην μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων και στις δύο περιπτώσεις (50 και 100g/L TiO₂) που συνοδεύονται από την κρυστάλλωση της μήτρας Ni-P και δημιουργίας κρυσταλλών Ni και Ni₃P με αποτέλεσμα η μικροσκληρότητα να λαμβάνει μέγιστη τιμή ~10.49 GPa -στην περίπτωση των 50g/L TiO₂ στο λουτρό, και ~10,00 GPa για ποσότητα TiO₂ στο λουτρό ίση με 100g/L.

Όσον αφορά στον συντελεστή τριβής ολίσθησης των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ σε τριβολογικές δοκιμές με αντίπαλο σώμα σφαίρας ρουμπινιού, η εφαρμογή παλμικού ρεύματος και η θερμική κατεργασία είχαν ως αποτέλεσμα την μείωσή του σε σχέση με αυτόν του συνεχούς ρεύματος, και στις δυο περιπτώσεις παρασκευής των σύνθετων αποθεμάτων (50 και 100g/L).

Γενικά, συγκρίνοντας επικαλύψεις μήτρας Ni και απλών ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni-P καθώς και σύνθετων Ni-P/SiC

αποθεμάτων προκύπτει ότι την μεγαλύτερη αντίσταση σε φθορά εκτριβής παρουσιάζουν οι επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και με 50g/L TiO₂ στο λουτρό. Γενικά, η φθορά εκτριβής διαπιστώθηκε ότι συνδέεται με το ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων τιτανίας στην κραματική μήτρα, όπου παρατηρήθηκε ότι υψηλά ποσοστά συναπόθεσης συνοδεύονται από μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά τριβής ολίσθησης.

Τα αποθέματα Ni-P/TiO₂ που δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία παρουσιάζουν τους εξής μηχανισμούς φθοράς λόγω τριβής ολίσθησης: εκτριβής, πρόσφυσης και οξείδωσης. Μετά την ανόπτηση των σύνθετων επικαλύψεων στους 400°C ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι αυτός της άρωσης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η εφαρμογή παλμικού ρεύματος στην παρασκευή σύνθετων επικαλύψεων επιδρά ευεργετικά στη τριβολογική τους συμπεριφορά.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 6

- [1] Williams, J. A. (2005). "Wear and wear particles - Some fundamentals." *Tribology International* 38(10): 863-870
- [2] Rabinowicz, E. (1995). *Friction and Wear of Materials*. New York, John Wiley and Sons.
- [3] Bisson, Edmond E. (1968). *Various Modes of Wear and their Controlling Factors*. NASA Technical Memorandum TM X-52426.
- [4] Chattopadhyay, R. (2001). *Surface Wear - Analysis, Treatment, and Prevention*. OH, USA: ASM-International. ISBN 0-87170-702-0
- [5] Chattopadhyay, R. (2004). *Advanced Thermally Assisted Surface Engineering Processes*. MA, USA: Kluwer Academic Publishers. ISBN 1-4020-7696-7
- [6] Jones, M., H., and D. Scott, Eds. (1983). *Industrial Tribology: the practical aspects of friction, lubrication, and wear*. New York, Elsevier Scientific Publishing Company.
- [7] Stachowiak, G. W., and A. W. Batchelor (2005). *Engineering Tribology*. Burlington, Elsevier Butterworth-Heinemann
- [8] Glaeser, W. A., Ed. (1993). *Characterization of Tribological Materials*. Materials Characterization Series. Boston, Butterworth-Heinemann.
- [9] Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, Annual Book of Standards, Vol 03.02, ASTM, 1987, p 243-250
- [10] ASM Handbook Committee (2002). *ASM Handbook. Friction, Lubrication and Wear Technology*. U.S.A., ASM International. Volume 18.
- [11] Mamata, K. P. (2008). "A review on silt erosion in hydro turbines." *Renewable & sustainable energy reviews* 12(7): 1974.
- [12] Sinmazcelik, T. and I. Taskiran (2007). "Erosive wear behaviour of polyphenylenesulphide (PPS) composites." *Materials in engineering* 28(9): 2471-2477.
- [13] K. Holberg, A. Matthews, *Coating Tribology, Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*, 1994
- [14] K.G. Budinski, M.K. Budinski, *Engineering Materials: Properties and Selection* (7th Edition), chapter 3, Prentice Hall, 2007
- [15] <http://www.stle.org/resources/lubelearn/wear/default.aspx>
- [16] http://www.tribology.co.kr/tribology/tribology_theory_3.htm
- [17] Alfons Fischer, *Introduction to tribosystems and the nature of contacts*, 2007
- [18] <http://el.wikipedia.org/wiki/Μαρτευσίτης>

- [19] B. Bhushan, B.K. Gupta, Handbook of tribology : materials, coatings, and surface treatments, (1st Edition), McGraw-Hill, 1991
- [20] ASTM Standard G40-01, 2002b. Standard Technology Relating to Wear and Erosion. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, p. 161–168.
- [21] K.G. Budinski, M.K. Budinski, Engineering Materials: Properties and Selection (7th Edition), Prentice Hall, 2007
- [22] I.R. Aslanyan, J.-P. Bonino, J.-P. Celis, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) p. 2909
- [23] Α. Ζωίκης – Καραθανάσης, Διδακτορική διατριβή «Σύνθετες επικαλύψεις μήτρας Ni-P με ηλεκτρολυτική συναπόθεση σωματιδίων SiC και WC σε συνθήκες παλμικού ρεύματος: σύνθεση, δομή και μηχανικές ιδιότητες», Αθήνα 2010
- [24] K.H. Hou, M.C. Jeng, M.D.Ger, Wear, 262 (2007) p.833
- [25] A. Zoikis Karathanasis, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Electrochim. Acta, (2009), **54** 2563-2570,
- [26] P. Gyftou, M. Stroumbouli, E.A. Pavlatou, P. Asimidis and N. Spyrellis, Electrochim. Acta, (2005), 50 4544-4550,]
- [27] S. Spanou, E.A. Pavlatou Zeitschrift fur Physikalische Chemie, (2011), **225**(3) 313-324
- [28] A. Zoikis-Karathanasis, E. A. Pavlatou, N. Spyrellis J. Alloys and Compds. (2010), 494 396-403,

Κεφάλαιο 7^ο Φωτοκατάλυση

7.1 Γενικές Πειραματικές Αρχές.

Οι πειραματικές πορείες που ακολουθήθηκαν και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου. Σε κάθε περίπτωση τηρήθηκαν οι απαραίτητοι κανόνες εργασίας και ασφαλείας σε ένα χημικό εργαστήριο [1].

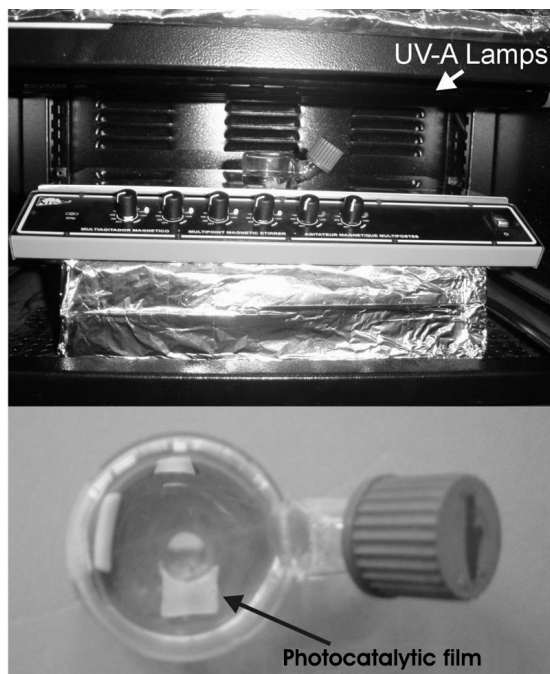
Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν από υπερκάθαρο νερό (18 MΩ.cm⁻¹). Όλα τα υάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν, πλύθηκαν με κοινό απορρυπαντικό και μετά από διαδοχικές εκπλύσεις άφθονου νερού, απομακρύνθηκαν τα ιόντα με απεσταγμένο νερό. Μία τελική έκπλυση με ακετόνη ή αιθανόλη αναλυτικού βαθμού καθαρότητας βοηθά στην απομάκρυνση τυχόν οργανικών υπολειμμάτων.

7.2 Φωτοκατάλυση και αναλυτικός προσδιορισμός ρύπων

Η αξιολόγηση της Φωτοκαταλυτικής δράσης έλαβε χώρα σε ειδικές κυψελίδες (Σχήμα 7.1) με στρογγυλή βάση (εσωτερική διάμετρος 4 cm, συνολική χωρητικότητα 30 mL). Οι κυψελίδες δεν απορροφούν την ακτινοβολία με την προϋπόθεση ότι το μήκος κύματός της δεν είναι χαμηλότερο από τα 320 nm (γυαλί Pyrex).

Το σύστημα τοποθετείται σε ειδικό χώρο, εξοπλισμένο με 4 παράλληλους λαμπτήρες εγγύς υπεριώδους (Sylvania GTE, F15W/T8) με μέγιστο φασματικής κατανομής τα 350 nm. Η ισχύς της φωτεινής ακτινοβολίας προσδιορίστηκε με τη βοήθεια πυρανόμετρου (28-0925 Ealing

Research Radiometer-Photometer, 28- 0982 silicon detector, 28-0727 flat response filter) στην τιμή $71.7 \mu\text{Wcm}^{-2}$ και σε κάθετη απόσταση 25 cm από την διάταξη των λαμπτήρων.



Σχήμα 7.1. Πειραματική διάταξη αξιολόγησης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Επάνω απεικονίζεται ο χώρος με τους λαμπτήρες εγγύς υπεριώδους. Κάτω απεικονίζεται η κυψελίδα φωτοκατάλυσης.

Κατά τη φωτοκαταλυτική αξιολόγηση χρησιμοποιήθηκε ως μόριο – στόχος το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, Methyl Orange, $M_r = 327.33 \text{ g.mole}^{-1}$, Aldrich, Analytical Grade). Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κορεσμένα σε οξυγόνο. Ο κορεσμός έλαβε χώρα με διοχέτευση υπερκάθαρου οξυγόνου (99.999%) στα διαλύματα των ρύπων, για 2 ώρες πριν την έναρξη των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων. Ο αναλυτικός προσδιορισμός του πορτοκαλόχρου του μεθυλίου έγινε φωτομετρικά στα 466.5 nm ($\epsilon_{\text{Methyl Orange}} = 25,100\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

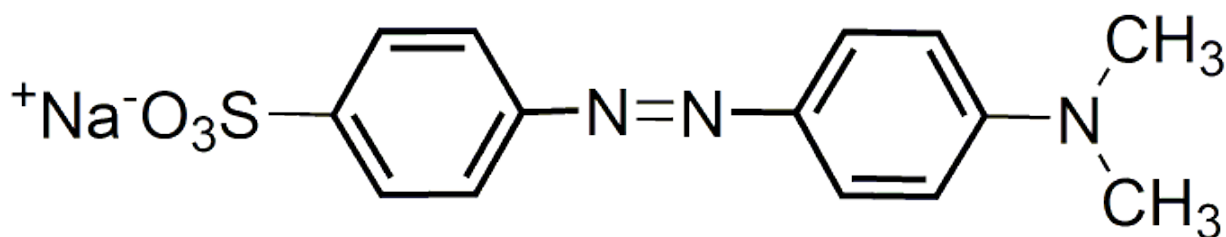
7.3 Φωτοκαταλυτική Αποικοδόμηση της Χρωστικής Πορτοκαλόχρουν του Μεθυλίου (Methyl Orange) με μεταλλικές επικαλύψεις Ni-P/TiO₂

7.3.1. Επιλογή του ρύπου

Τα ρυπογόνα παράγωγα της βιομηχανίας κλωστοϋφαντουργίας είναι ένα πρόβλημα, το οποίο την τελευταία δεκαετία έχει λάβει απροσδόκητα μεγάλες διαστάσεις [2]. Τα παραπροϊόντα βαφής περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις χρωμάτων, τα οποία λόγω της χημικής δομής τους δεν βιοδιασπώνται και περιγράφονται από μεγάλους χρόνους ημιζωής στο περιβάλλον [3]. Το αποτέλεσμα δεν είναι μόνο η διατάραξη της ισορροπίας των οικοσυστημάτων και οι κίνδυνοι υγείας που ελλοχεύουν, αλλά και κοινωνικοί, αφού η ρύπανση είναι ορατή από τον άνθρωπο (χρωματισμός υδάτων). Γενικότερα, τα αζωχρώματα αποτελούν περισσότερο από 50% των χρωστικών που χρησιμοποιούνται στην κλωστοϋφαντουργία και η δημιουργία σχετικών αποβλήτων δημιουργεί πραγματικό πρόβλημα στις βιομηχανίες αυτές [4]. Δραστική παρέμβαση και κοινοτική νομοθεσία οδήγησε στην υιοθέτηση λύσεων όπως ο βιολογικός καθαρισμός, η χρήση υπερδιηθητικών μεμβρανών και η καύση σε κλιβάνους των ρύπων [5]. Ωστόσο, η προσέγγιση αυτή κρίνεται ασύμφορη οικονομικά και πρακτικά (μεταβλητή χημική σύσταση των ρύπων μπορεί να καταστρέψει τους βιολογικούς καθαρισμούς, οι μεμβράνες προκαλούν πτώση πίεσης σε διεργασίες εν σειρά, η καύση των ρύπων απαιτεί ειδικές εγκαταστάσεις), αφού αδυνατεί να συμβιβάσει την βιομηχανική βιωσιμότητα με την κοινωνική ευαισθησία.

Η επιλογή του Πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (Methyl Orange, MO) βασίζεται στο γεγονός ότι το συγκεκριμένο αζώχρωμα αποτελεί

χαρακτηριστικό εκπρόσωπο των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία βαφής και στην κλωστοϋφαντουργία. Η ύπαρξη του συγκεκριμένου ρύπου στο περιβάλλον συνδέεται με ανάπτυξη νεοπλασιών τόσο από την ίδια τη χρωστική, όσο και από τα βενζολικά παράγωγα διάσπασής της [6].

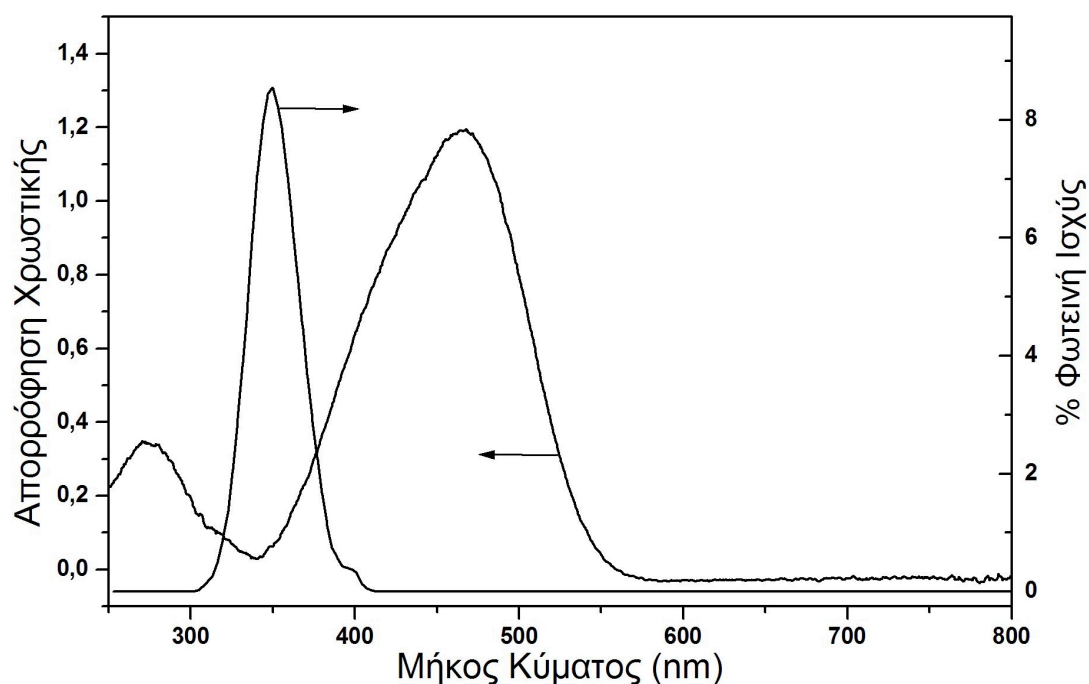


Σχήμα 7.2 . Συντακτικός τύπος του Πορτοκαλόχρουν Μεθυλίου (Methyl Orange, MO).

Η αξία της επιλογής του συγκεκριμένου ρύπου δεν υπαγορεύεται αποκλειστικά από την ανάγκη εξάλειψης των αζωχρωμάτων από τα φυσικά ύδατα και το περιβάλλον, αλλά επιπλέον από την ανάγκη επίλυσης πρακτικών προβλημάτων κατά την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης σύνθετων επικαλύψεων με ενισχυτικό μέσο την TiO_2 . Το συγκεκριμένο αζώχρωμα έχει αξιολογηθεί ως μόριο – μοντέλο της οικογένειας των αζωχρωμάτων και τα προϊόντα του φωτοκαταλυτικού αποχρωματισμού έχουν διευκρινισθεί με τη βοήθεια φασματοσκοπίας μάζας [7-8]. Οι χημικές ιδιότητες κατατάσσουν το μόριο στην οικογένεια των δεικτών με $\text{pK}_a = 3.75$. Η ευκολία που παρέχει στην φωτοκαταλυτική διεργασία βασίζεται στον εύκολο φωτομετρικό προσδιορισμό του, αφού ο δείκτης αυτός παρουσιάζει υψηλό συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας σε ορατό μήκος κύματος ($\epsilon = 25100 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ σε $\lambda = 466.5 \text{ nm}$). Επιπλέον, επιδεικνύει υψηλή διαλυτότητα στο νερό ώστε να παρασκευάζονται εύκολα διαλύματα με μεγάλη οπτική απορρόφηση.

Το χρώμα του δείκτη οφείλεται στο εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα των π-τροχιακών των βενζολικών δακτυλίων μαζί με τον ακόρεστο διαζωνιακό δεσμό. Ο τελευταίος μάλιστα είναι επιρρεπής στην προσβολή από οξειδωτικές ρίζες που παράγονται από την φωτοκαταλυτική διεργασία. Έτσι, ο αποχρωματισμός των διαλυμάτων του ρύπου δεν συνοδεύεται από ανάπτυξη άλλων κορυφών στο υπεριώδες - ορατό φάσμα. Επομένως τα ενδιάμεσα προϊόντα της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης δεν ανταγωνίζονται φωτομετρικά το μητρικό μόριο, και τελικά ο φωτομετρικός προσδιορισμός του ΜΟ γίνεται χωρίς σφάλμα.

Ιδιαίτερο πλεονέκτημα κατά την επιλογή του δείκτη αποδεικνύεται η ελάχιστη απορρόφησή του στην εγγύς υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, σε μήκη κύματος δηλαδή της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται ώστε να λάβει χώρα η διέγερση του ημιαγωγού τιτανίας.

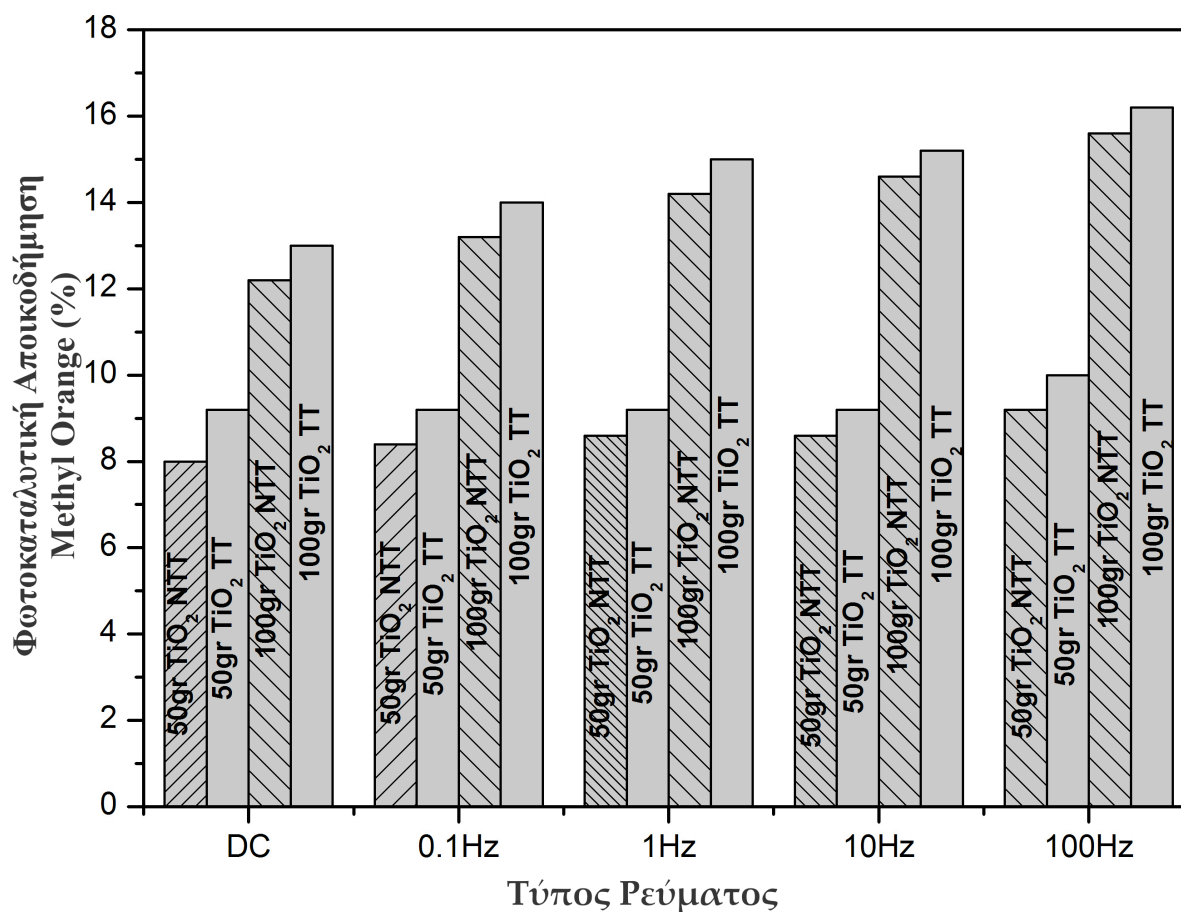


Σχήμα 7.3. Φάσμα της απορρόφησης της χρωστικής Πορτοκαλόχρουν Μεθυλίου και φασματική κατανομή της ακτινοβολίας της πηγής που χρησιμοποιείται στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Στο σχήμα 7.3 φαίνεται ότι η χρωστική δεν εμπλέκεται στην φασματική κατανομή των λυχνιών φωτοκατάλυσης, παρουσιάζει δηλαδή ελάχιστο απορρόφησης στην περιοχή των 350 nm. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται ιδιαίτερα χρήσιμο στην διερεύνηση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού αφού άμεσα αποκλείεται ο μηχανισμός που περιλαμβάνει φωτοδιεγερμένη μορφή του ρύπου (sensitized photocatalysis, ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση). Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό [9-11], ο ρύπος απορροφάει τα φωτόνια και μεταβαίνει σε διεγερμένη κατάσταση. Η διεγερμένη μορφή αποδίδει ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, ενώ η ίδια υπόκειται σε οξείδωση. Ο μηχανισμός αυτός λαμβάνει χώρα συνήθως με χρωστικές οι οποίες φέρουν κατάλληλες λειτουργικές ομάδες (καρβοξυλικές, φωσφονικές) ώστε να χημειορροφούνται στα επιφανειακά υδροξύλια του υμενίου της τιτανίας. Η τελευταία προϋπόθεση είναι απαραίτητη για την απευθείας έγχυση ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Με την επιλογή του κατάλληλου ρύπου (χρωστική MO) αποκλείεται ο μηχανισμός αυτός. Η χρωστική που επιλέχθηκε για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας δεν απορροφά στην περιοχή φωτοβολήσης του ημιαγωγού, ούτε φέρει λειτουργικές ομάδες από τις οποίες μπορεί να προσροφηθεί χημικά στην επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου. Η φωτοκαταλυτική διεργασία λαμβάνει χώρα αποκλειστικά μέσω της αλληλεπίδρασης του ημιαγωγού με την ακτινοβολία, προκαλώντας την δημιουργία φωτοεπαγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και θετικών οπών (e^-/h^+). Τα φωτοεπαγόμενα φορτία είναι αποκλειστικά υπεύθυνα για την δημιουργία οξειδωτικών ριζών που προσβάλλουν το αζώχρωμα, προκαλώντας την αποικοδόμησή του.

7.4 Βελτιστοποίηση παραμέτρων παρασκευής μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P/TiO₂

Η φωτοκαταλυτική ικανότητα μεταλλικών επικαλύψεων Ni-P με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων TiO₂ αρχικά αξιολογήθηκε ως συνάρτηση της ποσότητας του TiO₂, της θερμικής κατεργασίας, του τύπου του ρεύματος που εφαρμόστηκε, και της συχνότητας αυτού.

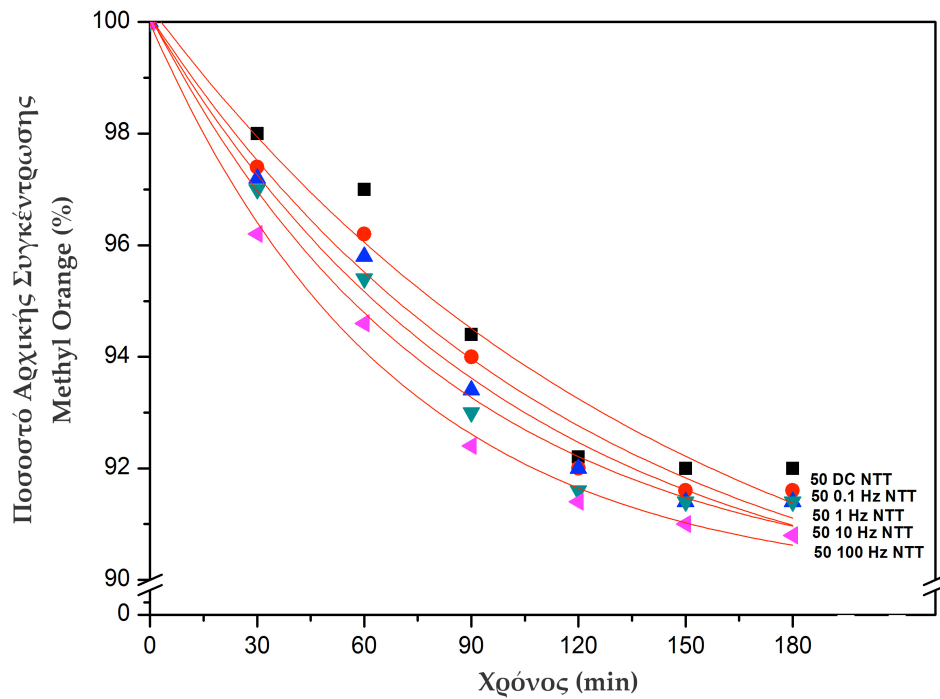


Σχήμα 7.4. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση MO ως συνάρτηση του τύπου ρεύματος, της ποσότητας TiO₂ και της θερμικής κατεργασίας.

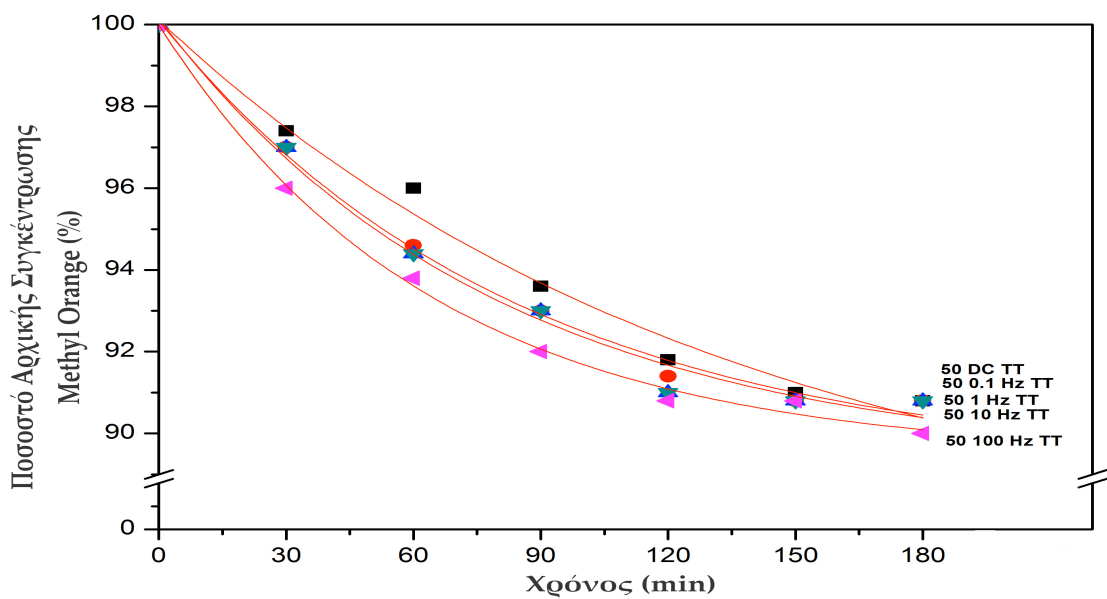
Από τα παραπάνω αποδεικνύεται ότι την καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση παρουσιάζουν οι επικαλύψεις οι οποίες παρασκευάστηκαν ηλεκτροχημικά με χρήση παλμικού ρεύματος σε συχνότητα παλμών $\nu=100$ Hz, το λουτρό περιείχε 100g/L TiO_2 και ήταν θερμικά κατεργασμένα. Το συμπέρασμα αυτό δεν είναι ανεξάρτητο της συγκέντρωσης του TiO_2 στην κραματική μήτρα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται αφενός στην υψηλή συγκέντρωση του ημιαγωγού TiO_2 που εναποτίθενται στη μεταλλική επιφάνεια (δες σχήμα 5.1) και αφετέρου στην κρυσταλλική δομή της μήτρας και στην πυροσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων τιτανίας που αποκτάται μετά τη θερμική κατεργασία υπογραμμίζοντας την συνέργια μετάλλου και τιτανίας στη φωτοκαταλυτική δράση.

7.5 Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης Πορτοκαλόχρου Μεθυλίου (Methyl Orange).

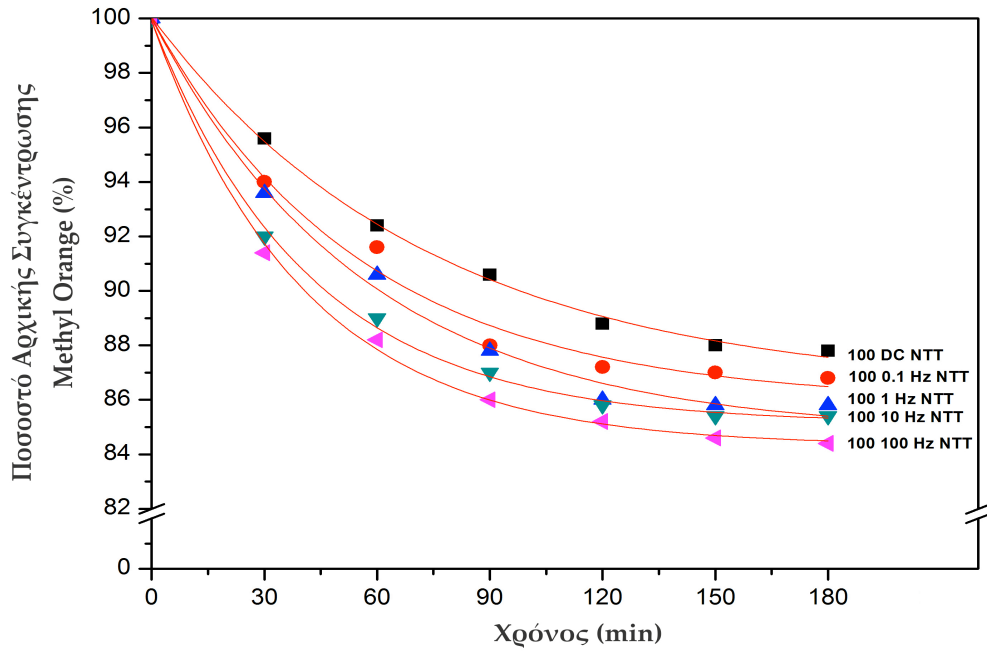
Στο σχήμα 7.5 παρουσιάζεται η κινητική αποχρωματισμού του διαλύματος του αζωχρώματος – ρύπου, παρουσία των παρασκευασμένων φωτοκαταλυτών. Επισημαίνεται ότι η κινητική αποικοδόμησης είναι ψευδοπρώτης τάξης, όπως ακριβώς αναμένεται από το μοντέλο Langmuir – Hinshelwood. Η επικάλυψη που παρασκευάστηκε σε λουτρό σύστασης 100g/L TiO_2 και με την εφαρμογή παλμικό ρεύματος με συχνότητα $\nu=100$ Hz, το οποίο υπέστη θερμική κατεργασία, επιδεικνύει σχεδόν τη διπλάσια ικανότητα αποικοδόμησης ρύπου σε σχέση με την επικάλυψη που παρασκευάστηκε με λουτρό σύστασης 50g/L TiO_2 σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος χωρίς να υποστεί θερμική κατεργασία.



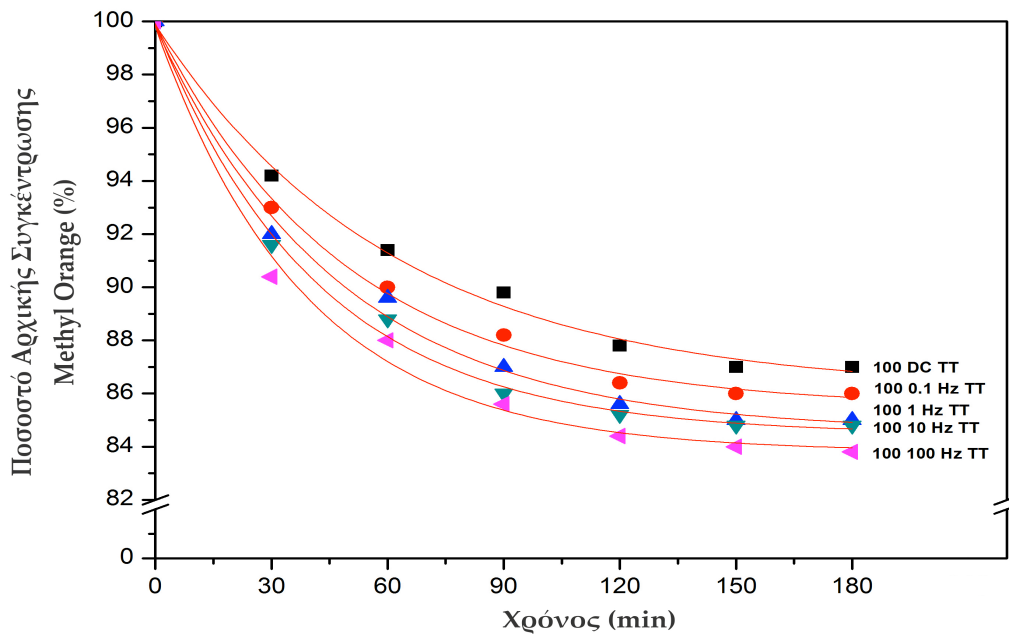
Σχήμα 7.5α: Επί της εκατό ποσοστό αρχικής [MO] σε συνάρτηση με το χρόνο για τις μεταλλικές επιφάνειες που παρασκευάστηκαν σε λουτρό 50gr/L TiO₂ και δεν υπέστησαν θερμική κατεργασία



Σχήμα 7.5β: Επί της εκατό ποσοστό αρχικής [MO] συναρτήσει με το χρόνο για μεταλλικές επιφάνειες που παρασκευάστηκαν σε λουτρό 50g/L TiO₂ και υπέστησαν θερμική κατεργασία.



Σχήμα 7.5γ: Επί της εκατό ποσοστό αρχικής [MO] συναρτήσει του χρόνου για μεταλλικές επιφάνειες που παρασκευάστηκαν σε λουτρό 100g/L TiO₂ και δεν υπέστησαν θερμική κατεργασία



Σχήμα 7.5δ: Επί της εκατό ποσοστό αρχικής [MO] συναρτήσει με το χρόνο για μεταλλικές επιφάνειες που παρασκευάστηκαν σε λουτρό 100g/L TiO₂ και υπέστησαν θερμική κατεργασία

Κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία αποικοδόμησης του ρύπου χρησιμοποιήθηκε εγγύς υπεριώδης ακτινοβολία (UV-A, 350 nm). Λαμβάνοντας υπόψη ότι το MO: (α) παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης στο ορατό (συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας $\epsilon = 25100 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ στα 466.5 nm) και ελάχιστο απορρόφησης στο υπεριώδες, ενώ (β) δεν φέρει λειτουργικές ομάδες που επιτρέπουν την χημειορρόφηση στα επιφανειακά υδροξύλια της τιτάνιας, συμπεραίνεται ότι ο μηχανισμός της ευαισθητοποιημένης φωτοκατάλυσης (sensitized photocatalysis) απορρίπτεται (παράγραφος 7.3.1, [12-14]).

7.6 Συμπεράσματα

Απ' όσα αναφέρθηκαν παραπάνω γίνεται σαφές ότι η χρήση ενσωματωμένων νανοσωματιδίων TiO_2 σε μεταλλικές επιφάνειες μόνο θετικά αποτελέσματα μπορεί να αποφέρει. Τα πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν ότι οι σύνθετες επικαλύψεις με αυξημένη συγκέντρωση TiO_2 στην κραματική μήτρα, με εφαρμογή παλμικού ρεύματος σε συχνότητα $\nu=100\text{Hz}$ και θερμική κατεργασία παρουσιάζουν τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τη φωτοκαταλυτική δράση της μεταλλικής επικάλυψης.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 7

- [1] A.I. Vogel, B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, Prentice Hall, 1989.
- [2] V.M. Correia, T. Stephenson, S.J. Judd, *Environ. Technol.*, 15 (1994) 917.
- [3] P. Grau, *Water Sci. Technol.*, 24 (1991) 97.
- [4] H. Zollinger, "Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", VCH Publishers, New York, 1987.
- [5] A. Erswell, C.J. Brouckaert, C.A. Buckley, *Desalination*, 70 (1988) 157.
- [6] K.-T. Chung, C.E. Cerniglia, *Mutat. Res.* 277 (1992) 201.
- [7] S. Al-Qaradawi, S.R. Salman, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 161.
- [8] C. Baiocchi, M.C. Brussino, E. Pramauro, A. Bianco Prevot, L. Palmisano, G. Marcì, *Int. J. of Mass Spect.* 214 (2002) 247.
- [9] F. Kiriakidou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today* 54 (1999) 119.
- [10] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Appl. Catal. B Environ.* 15 (1998) 147.
- [11] F. Chen, Y. Xie, J. Zhao, G. Lu, *Chemosphere* 44 (2001) 1159.
- [12] F. Kiriakidou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today* 54 (1999) 119.
- [13] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Appl. Catal. B Environ.* 15 (1998) 147.
- [14] F. Chen, Y. Xie, J. Zhao, G. Lu, *Chemosphere* 44 (2001) 1159.

Κεφάλαιο 8^ο Συμπεράσματα – Προοπτικές

8.1 Συμπεράσματα

Τα πειραματικά αποτελέσματα των σύνθετων αποθεμάτων Ni-P/TiO₂ έδειξαν πως υπάρχει εξάρτηση του ποσοστού συναπόθεσης νανοσωματιδίων TiO₂ από τις επιβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της ποσότητας της τιτανίας μέσα στο λουτρό (από 50 σε 100 g/L) και επιβολή παλμικού ρεύματος και ιδιαίτερα υψηλών συχνοτήτων παλμών, για τις ίδιες τιμές duty cycle και ταχύτητας περιστροφής της καθόδου, ευνοούν τη συναπόθεση του ενισχυτικού μέσου TiO₂. Το υψηλότερο ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων τιτανίας ίσο με ~5 wt.%, παρατηρήθηκε σε συνθήκες $\nu=100$ Hz και 100g/L TiO₂. Η μήτρα Ni-P των σύνθετων επικαλύψεων χαρακτηρίζεται ως άμορφη πριν τη θερμική κατεργασία τους, ενώ μετά τη θερμική κατεργασία στους 400°C κρυσταλλώνεται στις φάσεις Ni και Ni₃P. Επιπλέον, παρατηρείται στα διαγράμματα XRD ότι η τιτανία εμφανίζεται με την μορφή του ανατάση.

Όσον αφορά στη *μικροσκληρότητα* των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂, διαπιστώθηκε ότι η επιβολή παλμικού ρεύματος επιφέρει αύξησή της και στις δύο περιπτώσεις ποσότητας ενισχυτικού μέσου στο λουτρό, 50 και 100g/L. Οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 4,8- 5,3 GPa και 5,1-5,5 GPa, αντίστοιχα για κάθε περίπτωση. Η θερμική κατεργασία έχει ευεργετική επίδραση στη μικροσκληρότητα των σύνθετων αποθεμάτων και στις δύο περιπτώσεις (50 και 100g/L TiO₂) καθώς η μήτρα Ni-P κρυσταλλώνεται και δημιουργούνται κρύσταλλοι Ni και Ni₃P με αποτέλεσμα η μικροσκληρότητα να λαμβάνει μέγιστη τιμή ~10.49 GPa -στην περίπτωση

των 50g/L TiO₂ στο λουτρό, και ~10,00 GPa για ποσότητα TiO₂ στο λουτρό ίση με 100g/L.

Όσον αφορά στον *συντελεστή τριβής ολίσθησης* των σύνθετων επικαλύψεων Ni-P/TiO₂ η εφαρμογή παλμικού ρεύματος και η θερμική κατεργασία είχαν ως αποτέλεσμα την μείωσή του σε σχέση με αυτόν του συνεχούς ρεύματος, και στις δυο περιπτώσεις παρασκευής των σύνθετων αποθεμάτων (50 και 100g/L).

Γενικά, συγκρίνοντας επικαλύψεις μήτρας Ni και απλών ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων Ni-P καθώς και σύνθετων Ni-P/SiC αποθεμάτων προκύπτει ότι τη μεγαλύτερη αντίσταση σε φθορά εκτριβής παρουσιάζουν οι επικαλύψεις Ni-P/TiO₂ που παρασκευάστηκαν σε συνθήκες παλμικού ρεύματος και με 50g/L TiO₂ στο λουτρό. Γενικά, η φθορά εκτριβής διαπιστώθηκε ότι συνδέεται με το ποσοστό συναπόθεσης νανοσωματιδίων τιτανίας στην κραματική μήτρα, όπου παρατηρήθηκε ότι υψηλά ποσοστά συναπόθεσης συνοδεύονται από μεγαλύτερη **αντίσταση στη φθορά τριβής ολίσθησης**.

Και στις δυο περιπτώσεις παρασκευής των σύνθετων αποθεμάτων (50 και 100g/L) οι **μηχανισμοί φθοράς** λόγω τριβής ολίσθησης που παρατηρούνται πριν τη θερμική τους κατεργασία είναι οι : εκτριβής, πρόσφυσης και οξείδωσης. Μετά την ανόπτυσή τους στους 400°C ο μηχανισμός που κυριαρχεί είναι ο μηχανισμός άρωσης.

Τα πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν ότι οι σύνθετες επικαλύψεις με αυξημένη συγκέντρωση TiO₂ στην κραματική μήτρα, με εφαρμογή παλμικού ρεύματος σε συχνότητα $\nu=100\text{Hz}$ και θερμική κατεργασία παρουσιάζουν τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τη φωτοκαταλυτική δράση της μεταλλικής επικάλυψης.

8.2 Προοπτικές

Μετά τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης εργασίας γίνεται φανερό πως υπάρχει αρκετός χώρος για προέκταση της τόσο ενδιαφέρουσας αυτής έρευνας στην περιοχή της σύγχρονης νανοτεχνολογίας.

- Ενδείκνυται η μελέτη της αντοχής σε διάβρωση των σύνθετων επικαλύψεων καθώς και σε συνθήκες διάβρωσης με ταυτόχρονη μηχανική καταπόνηση (tribocorrosion).
- Προτείνεται η μελέτη του αυτοαποστειρούμενου και αντιμικροβιακού χαρακτήρα των σύνθετων μεταλλικών επικαλύψεων μήτρας Ni-P με ενίσχυση νανοσωματιδίων TiO_2 , έτσι ώστε οι επικαλύψεις αυτές να μπορούν να βρουν εφαρμογή στην κατασκευή χειρουργικών εργαλείων και άλλων αποστειρωμένων επιφανειών.
- Στις σύνθετες αυτές επικαλύψεις εξαιρετικό ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη της συνδυασμένης επίδρασης δύο διαφορετικών ειδών νανοσωματιδίων στα δομικά χαρακτηριστικά τους με τις μετρούμενες ιδιότητες (ενισχυμένες μηχανικές και από τα δύο είδη SiC/ TiO_2 αλλά & τις φωτοεπαγόμενες από τα νανοσωματίδια TiO_2).
- Μελέτη της συμπεριφοράς του εγκλεισμού των νανοσωματιδίων TiO_2 και σε άλλες μήτρες, όπως για παράδειγμα σε Al καθώς και διεύρυνση των εφαρμογών που μπορούν να έχουν σύνθετες οι μεταλλικές επικαλύψεις σε σύγχρονες χαμηλού βάρους κατασκευές, όπου απαιτείται αυξημένη αντοχή στη διάβρωση.