



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

ΤΗΣ

ΚΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ Ni-W

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΔΑΝΙΗΛ ΠΛΑΪΝΑΚΗΣ
Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ :

Δρ. Χ. Ν. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΚΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ Ni-W

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΔΑΝΙΗΛ ΠΛΑΪΝΑΚΗΣ
Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ :

1. Χ. Ν. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ, Καθ.
Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
2. Χ. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :

1. Χ. Ν. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ, Καθ.
Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
2. Χ. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
4. Η. ΧΑΛΙΚΙΑ Καθ. Ε.Μ.Π.
5. Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ Καθ. Ε.Μ.Π.
6. Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ Αν. Καθ.
Ε.Μ.Π.
7. Κ. ΚΟΛΛΙΑ Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2013

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Μηχανικών
Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των
γνωμών του συγγραφέα(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Επιβλέποντα, την εργασία μου, Καθηγητή Δρα κ. Χρήστο Ν. Παναγόπουλο, αρχικά για την άμεση, και χωρίς επιφυλάξεις, ανταπόκρισή του στην επιθυμία μου για εκπόνηση διδακτορικής διατριβής, στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας, του τομέα Επιστήμης και Τεχνολογίας των υλικών, καθώς και για τη μετέπειτα συνεχή ενθάρρυνση, επιστημονική καθοδήγηση, ηθική στήριξη και επίβλεψη της, που, όλα αυτά τα χρόνια, με βοήθησαν καθοριστικά να την ολοκληρώσω.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια κα Χ. Καραγιάννη και την Αν. Καθηγήτρια κα Α. Τσετσέκου, μέλη της Τριμελούς μου Συμβουλευτικής Επιτροπής, για την άμεση και πολύτιμη ηθική και επιστημονική βοήθεια, που μου προσέφεραν.

Τα υπόλοιπα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής μου Επιτροπής: Καθ. Ε.Μ.Π. κα Η. Χαλικιά (Σ.Μ.Μ.Μ.) , Καθ. Ε.Μ.Π. κ. Δ. Μανωλάκο (Σ.Μ.Μ.Μ.) , ιδιαίτερα και για τις πολύτιμες τεχνικές διευκολύνσεις στα Εργαστήρια της εποπτείας του, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.κ. Ε. Χριστοφόρου (Σ.Μ.Μ.Μ.) και την Αν.Καθ. Ε.Μ.Π. κα Κ. Κόλλια (Σ.Χ.Μ).

Την κα Α. Θωμά, ηλεκτρονικό του Εργαστηρίου μας, για την προθυμία της και την πολύτιμη βοήθειά της κατά τις άπειρες ώρες που μας διέθεσε στο Μικροσκόπιο Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM). Το Δρα Χημικό Μηχανικό κ. Π. Τσακίριδη και τον κ. Ι. Χαρλαμπίτα, ηλεκτρονικό, για την άμεση και πολύτιμη βοήθειά τους, το Δρα Π. Σκαρβέλη, Δρα κ. Ε. Γεωργίου, Δρα κ. Δ. Λάγαρη, Δρα κα. Μ. Τσούτσουβα, κα Α. Τσοπάνη, κ. Α. Γαβρά, κ. Π. Ορφανό, κα Ε. Κυριακοπούλου, Δρα κ. Νίκο Γαλάνη καθώς και τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου μας, για τη άριστη συνεργασία μας, σε όλα τα επίπεδα. Τον Δρα κ. Χατζηθεοδορίδη Ηλία για την επεξεργασία των δοκιμίων μας με τη χρήση του μικροσκοπίου Raman και την εταιρία Ε.Κ.Ε.Π.Υ. , για την άμεση βοήθειά της στα πειράματα της δοκιμής πρόσφυσης με τη μέθοδο της χάραξης.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου τη γυναίκα μου, Κυριακούλα, τα παιδιά μας, Χριστίνα και Δανιήλ , και τον πατέρα μου Δανιήλ, για την ανεκτίμητη ηθική και έμπρακτη υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

α/α κεφαλαίου	α/α ενότητας	α/α υποενότητας	Περιεχόμενο	σελίδα
1			ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
	1.1		ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ	1
	1.2		ΤΟ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟ	2
	1.3		Ο ΧΑΛΚΟΣ	3
2			ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΩΝ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ	4
		2.1	ΓΕΝΙΚΑ	4
		2.2	Η ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ	6
3			ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΣΥΝΑΦΕΙΣ ΜΕΛΕΤΕΣ	9
4			ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	33
5			ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	34
	5.1		ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ	34
	5.2		ΔΟΚΙΜΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ	36
	5.3		ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΡΙΒΗΣ	38
	5.4		ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	40
	5.5		ΘΕΡΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ	43
6			ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	45
	6.1		ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΔΟΜΗ ΠΑΧΟΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ	45
		6.1.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	45
		6.1.2	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Α ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 85 °C	45
		6.1.3	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Α ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 65 °C	52
		6.1.4	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Α ΜΕ ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ 100 mA/cm ²	55
		6.1.5	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Α ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 50 °C	57
		6.1.6	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ Β, Γ, ΚΑΙ Δ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 30 °C	60
		6.1.7	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Α ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 30 °C	66
		6.1.8	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Α ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΔΩΜΑΤΙΟΥ 21 °C ΜΕ ΠΟΛΥ ΧΑΜΗΛΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	68
		6.1.9	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Ι ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 65 °C	70

α/α κεφαλαίου	α/α ενότητας	α/α υποενότητας	Περιεχόμενο	σελίδα
		6.1.10	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ Σ, Τ, Χ ΚΑΙ WATT ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 65 °C	72
		6.1.11	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Ζ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΔΩΜΑΤΙΟΥ 21 °C, ΜΕ ΕΝΕΡΓΟ ΟΞΥΤΗΤΑ 9,38	81
		6.1.12	ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΕ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟ	88
		6.1.13	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	89
	6.2		ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ	90
		6.2.1	6.2.1 ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ Ni-W ΜΕ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟ ΠΕΡΙΠΟΥ 50 % wt	91
		6.2.2	ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ Ni-W ΜΕ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟ ΠΕΡΙΠΟΥ 42 % wt	100
		6.2.3	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	110
	6.3		ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΡΙΒΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ Ni-W ΜΕ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟ ΧΑΛΥΒΑ	111
	6.4		ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	119
		6.4.1	ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ	119
		6.4.2	ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	147
		6.4.3	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	160
	6.5		ΘΕΡΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ	161
7			ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	186
8			ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ	187
9			ΑΝΑΦΟΡΕΣ	188
10			ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ-ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ-ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΕΣ	194
			ΣΥΝΟΠΤΙΚΟ ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	195

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε υπόστρωμα χαλκού του εμπορίου πραγματοποιήσαμε ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις με κράμα νικελίου-βολφραμίου, με διαφορετικά κάθε φορά λουτρά, σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, όπως πυκνότητα ρεύματος, χρονική διάρκεια, θερμοκρασία. Έτσι δημιουργήσαμε νανοκρυσταλλικά επιστρώματα με διαφορετική, κάθε φορά, σύσταση και διαφορετικές ιδιότητες και τα χαρακτηρίσαμε μεταλλογραφικά, με τη βοήθεια της οπτικής αλλά και της μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης καθώς και της περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ, ως προς τη μορφολογία και τη δομή τους.

Στη συνέχεια, μελετήσαμε τις μηχανικές ιδιότητες των επιστρωμάτων αυτών, όπως την αντοχή τους στην πρόσφυση, με τη μέθοδο της χάραξης, το συντελεστή τριβής ολίσθησης με ανταγωνιστικό υλικό ανοξειδωτο χάλυβα, με τη μέθοδο ακίδας πάνω σε δίσκο.

Κατόπιν ελέγξαμε τη συμπεριφορά τους τόσο σε επιταχυνόμενη διάβρωση, με τη μέθοδο της δυναμικής πόλωσης, όσο και σε ελεύθερη διάβρωση, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος άλατος χλωριούχου νατρίου.

Τέλος σε επιλεγμένα νανοκρυσταλλικά επιστρώματα κράματος νικελίου-βολφραμίου αλλά και καθαρού νικελίου, για λόγους σύγκρισης, πραγματοποιήσαμε θερμική οξειδωση, στον αέρα, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και για διαφορετικές χρονικές διάρκειες.

Τα νανοκρυσταλλικά επιστρώματα Ni-W πάνω σε υπόστρωμα χαλκού είχαν πολύ καλή πρόσφυση, μέτρια αντοχή σε διάβρωση, χαμηλό συντελεστή τριβής με ανταγωνιστικό υλικό μαρτενσιτικό χάλυβα αλλά μειωμένη αντοχή στη θερμική οξειδωση στον αέρα σε σχέση με τα αντίστοιχα επιστρώματα καθαρού νικελίου.

Από τη μελέτη προέκυψε ότι η προσθήκη βολφραμίου στο καθαρό νικέλιο οδηγεί σε νανοκρυσταλλικά αποθέματα, που, όταν η περιεκτικότητα σε βολφράμιο αυξημένη, εμφανίζουν μικρορωγμές. Είναι πιθανόν στις ρηγματώσεις αυτές να οφείλονται οι μειωμένες αντοχές των επιστρωμάτων στη διάβρωση και τη θερμική οξειδωση.

Extended Abstract

We have developed electrodeposition of a nickel-tungsten alloy coating on copper, using different baths and experimental conditions, like current density, duration time and temperature. So we have produced nickel-tungsten alloy coatings with various compositions and properties. We have examined these coatings using optical and scanning electron microscopy, X-ray diffractometry and atomic force microscopy, to reveal the structure and the morphology. For some of them we studied the adhesion, using the scratch method, the friction coefficient, with the help of a pin-on-disc apparatus, the corrosion resistance, using the potentiodynamic and free corrosion methods. Also, we have tested some selected nickel-tungsten alloy coatings and pure nickel coatings, for comparison, in thermal oxidation in air, for different temperatures and duration times.

The nanocrystalline Ni-W coatings had very good adhesion, good corrosion resistance, low friction coefficient against martensitic stainless steel but resistance in thermal oxidation no better than those of pure nickel coatings.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ

Το νικέλιο αποτελεί ένα από τα πιο χρήσιμα μέταλλα, αφού έχει πάρα πολύ καλή ολκιμότητα, λόγω κρυστάλλωσης στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, καλή αντίσταση στη διάβρωση, κυρίως σε αλκαλικά περιβάλλοντα και σε υψηλές θερμοκρασίες, καλή αντίσταση στην οξειδωση, λόγω σχηματισμού συνεκτικού επιστρώματος οξειδίου, υψηλό σημείο τήξης (1728 K) και καλή μηχανική αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες. Είναι σιδηρομαγνητικό υλικό σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 631 K. Ακόμη εμφανίζει καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (~ 16% της αγωγιμότητας του χαλκού) και σχηματίζει κράματα εύκολα, και ως διαλύτης και ως διαλυμένη ουσία. Τέλος μπορεί εύκολα και άμεσα να χρησιμοποιηθεί για επικάλυψη άλλων μετάλλων.

Το σχετικά υψηλό κόστος του, όμως, που οφείλεται στα χαμηλά ποσοστά του μετάλλου στα μεταλλεύματα του και κυρίως στις πολύπλοκες μεθόδους εξαγωγής του, περιορίζει τις εφαρμογές των κραμάτων του νικελίου σε συγκεκριμένες συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και διαβρωτικού περιβάλλοντος, όπως π.χ. μηχανές αεριοθούμενων αεροσκαφών και αεριοστροβίλους. Λόγω της καλής ηλεκτρικής του αγωγιμότητας και της αντοχής του σε υψηλές θερμοκρασίες, το καθαρό νικέλιο χρησιμοποιείται ως ηλεκτρικός αγωγός σε υψηλές θερμοκρασίες. Μερικά, όμως, κράματα του νικελίου παρουσιάζουν υψηλή ειδική ηλεκτρική αντίσταση και χρησιμοποιούνται σε ανάλογες εφαρμογές. Ακόμη, μερικά κράματά του βρίσκουν μαγνητικές εφαρμογές, λόγω υψηλής μαγνητικής διαπερατότητας.

Το νικέλιο και τα περισσότερα κράματα νικελίου μοιάζουν εξωτερικά με τους χάλυβες, ενώ πολλές φυσικές ιδιότητές του είναι παρόμοιες με τις ιδιότητες των κοινών χαλύβων, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.1-01.

Πίνακας 1.1-01: Φυσικές ιδιότητες του νικελίου και σύγκριση με τις ιδιότητες των ανθρακούχων χαλύβων.

Ιδιότητα	Νικέλιο	Ανθρακούχοι χάλυβες (AISI 1020)
Πυκνότητα (kg/m ³)	8900	7900
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	207	200
Συντελεστής Θερμικής διαστολής (μm/mK)	13,1	11,7
Θερμική αγωγιμότητα (W/(m K))	61	100
Σημείο τήξης (K)	1728	1788
Ειδική ηλεκτρική αντίσταση (μΩ*cm)	6,4	10

Το νικέλιο ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα, με χαρακτηριστική ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ και αποτελεί μαζί με τα άλλα στοιχεία (σίδηρο και κοβάλτιο) της κατηγορίας αυτής, μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα

ομάδα στοιχείων λόγω των ιδιοτήτων που οφείλονται στη συγκεκριμένη ηλεκτρονική δομή.

Το νικέλιο βρίσκεται στην ίδια περίοδο του περιοδικού συστήματος με το χαλκό και μάλιστα δίπλα του, οπότε έχουν παρόμοιες ιδιότητες. Όπως και ο χαλκός, έτσι και το νικέλιο είναι ανθεκτικό στη διάβρωση. Το νικέλιο παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση στη διάβρωση (σε θερμοκρασίες ≤ 423 K), στην οξειδωση, στη διάβρωση από το ουδέτερο νερό και στη διάβρωση από το θαλάσσιο νερό. Επίσης, είναι ανθεκτικό στη διάβρωση μερικών οξέων.

1.2 ΤΟ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟ

Απ' όλα τα μέταλλα το βολφράμιο έχει το υψηλότερο σημείο τήξεως (3643 K) , το χαμηλότερο συντελεστή γραμμικής διαστολής (4,4 $\mu\text{m}/\text{mK}$), την υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό (750 MPa) , το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας (400 GPa) , αρκετά μεγάλο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (163,3 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) και μία από τις μεγαλύτερες πυκνότητες όλων των μετάλλων (19300 kg/m^3) . Για τους λόγους αυτούς εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για βιομηχανικές εφαρμογές.

Το βολφράμιο ανήκει στην 6^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στα στοιχεία μετάπτωσης, με ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 2d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$.

Ειδικά το βολφράμιο εμφανίζει καλές μηχανικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες με συνέπεια να χρησιμοποιείται για την κατασκευή νημάτων στους λαμπτήρες πυράκτωσης, ακροφυσίων στους κινητήρες πυραύλων, εργαλείων που λειτουργούν σε υψηλές ταχύτητες και ηλεκτρικών επαφών και για πυρίμαχα κράματα.

Οι φυσικές ιδιότητές του βολφραμίου φαίνονται στον πίνακα 1.2-01

Πίνακας 1.2-01: Φυσικές ιδιότητες του βολφραμίου

Ιδιότητα	Τιμή
Πυκνότητα (kg/m^3)	19300
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	400
Συντελεστής Θερμικής διαστολής ($\mu\text{m}/\text{mK}$)	4,4
Θερμική αγωγιμότητα ($\text{W}/(\text{m K})$)	163
Σημείο τήξης (K)	3643
Ειδική ηλεκτρική αντίσταση ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	5,7

1.3 Ο ΧΑΛΚΟΣ

Ο χαλκός, είναι κι αυτός ένα από τα πιο χρήσιμα μέταλλα, αφού έχει πάρα πολύ καλή ολκιμότητα, πολύ καλή αντίσταση στη διάβρωση, λόγω παθητικοποίησης και σχετικά καλή μηχανική αντοχή.

Ο χαλκός ανήκει στην 11^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, στα στοιχεία μετάπτωσης, με ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 2d^{10} 4s^1$.

Είναι σιδηρομαγνητικό υλικό σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 631 K. Ακόμη εμφανίζει άριστη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, από όπου και η κύρια χρήση του στην κατασκευή ηλεκτρικών αγωγών.

Οι φυσικές ιδιότητες του χαλκού φαίνονται στον πίνακα 1.3-01.

Πίνακας 1.3-01: Φυσικές ιδιότητες του χαλκού

Ιδιότητα	Τιμή
Πυκνότητα (kg/m ³)	8960
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	110
Συντελεστής Θερμικής διαστολής (μm/mK)	16,4
Θερμική αγωγιμότητα (W/(m K))	385
Σημείο τήξης (K)	1356
Ειδική ηλεκτρική αντίσταση (μΩ*cm)	1,7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΩΝ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ

2.1 Γενικά

Επιμετάλλωση ονομάζουμε κάθε μέθοδο επικάλυψης η επιφανειακής γενικότερα επεξεργασίας η οποία έχει σαν σκοπό την απόθεση ή τη δημιουργία ενός στρώματος μεταλλικού, πολυμερούς ή κεραμικού στην επιφάνεια ενός μεταλλικού υλικού(υπόστρωμα) .

Ο απώτερος στόχος είναι η βελτίωση της εμφάνισης αλλά και της αντοχής του υποστρώματος στη διάβρωση και στη φθορά από τριβή αλλά και ειδικότερα η δημιουργία υλικού με ειδικές μαγνητικές , ηλεκτρικές και άλλες ιδιότητες .

Το εξωτερικό στρώμα που αποτίθεται ή δημιουργείται λέγεται επίστρωμα ενώ το βασικό υλικό πάνω στο οποίο γίνεται η επικάλυψη, λέγεται υπόστρωμα .

Ο καθαρισμός, που γίνεται, είναι συνήθως χημικός για την κατάλληλη απομάκρυνση οξειδίων και οργανικών υλών και συνήθως πραγματοποιείται με κάποιο οξύ και κατάλληλο οργανικό διαλύτη. Σπανιότερα χρησιμοποιούνται υπέρηχοι.

Πριν την επικάλυψη προηγείται κατά κανόνα μια διεργασία, η οποία συνίσταται σε λείανση, καθαρισμό και προετοιμασία της επιφάνειας αλλά και ενεργοποίησή της με σκοπό να δεχθεί το επίστρωμα και να εξασφαλισθεί η καλύτερη πρόσφυση του πάνω στο υπόστρωμα .

Η λείανση γίνεται συνήθως μηχανικά με σκοπό:

- α) την προετοιμασία της επιφάνειας ώστε να δημιουργηθούν ατέλειες και έτσι η επιφάνεια να γίνει πιο αδρή, ώστε τελικά να επιτευχθεί καλύτερη πρόσφυση και
- β) τον περιορισμό της επιταξίας, δηλαδή να καταστραφεί επιφανειακά η κρυσταλλική δομή του υποστρώματος ώστε να μη επιβληθεί σε αυτή που θα ακολουθήσει το επίστρωμα. Ας σημειώσουμε ότι η επιταξία επηρεάζει τα επιστρώματα μέχρι πάχος περίπου 10 μm

Οι ιδιότητες τις οποίες τελικά θα αποκτήσει ή θα βελτιώσει το αρχικό υλικό εξαρτώνται τόσο από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος όσο και από τη μέθοδο η οποία θα χρησιμοποιηθεί για την επικάλυψη. Ιδιαίτερα για τη δομή των αρχικών στρωμάτων καθοριστικό ρόλο παίζει η δομή του υποστρώματος , ενώ για τα επόμενα στρώματα ο ρόλος αυτός αμβλύνεται μέχρι που φθάνει στο σημείο να μη επηρεάζει πλέον .

Στην επιφάνεια διεπαφής υποστρώματος–επίστρωματος πραγματοποιείται πολύ συχνά διάχυση των δύο υλικών, πράγμα που συνήθως αυξάνει τη μεταξύ τους πρόσφυση και συνάφεια και βελτιώνει τις ιδιότητές τους .

Οι επιμεταλλώσεις μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες :

A) Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε τήγμα μετάλλου ή κράματος

Πρόκειται για την παλαιότερη μέθοδο που εφαρμόστηκε για την επικάλυψη σιδήρου και χάλυβα με ψευδάργυρο , το γνωστό γαλβανισμό , με κασσίτερο , το γνωστό γάνωμα ή επικασσιτέρωση αλλά και με μόλυβδο και με αλουμίνιο .

B) Επιμεταλλώσεις χωρίς ρεύμα (electroless, αυτοκαταλυόμενες)

Και αυτές πραγματοποιούνται με εμφύσηση του μεταλλικού συνήθως στελέχους σε κατάλληλο διάλυμα , ώστε από αυτό , με αναγωγή του ιόντος του μεταλλικού αποθέματος , να προκύψει η επικάλυψη του στελέχους . Απαραίτητη προϋπόθεση για την αναγωγή είναι να υπάρχει μέσα στο διάλυμα το αναγωγικό μέσο . Παράδειγμα τέτοιας επιμετάλλωσης είναι η επιμετάλλωση του κράματος νικελίου – φωσφόρου – βολφραμίου από υποφωσφορώδες λουτρό . Άλλα μέταλλα που συνήθως επιμεταλλώνονται με αυτή τη μέθοδο είναι ο χάλυβας, ο χαλκός , ο άργυρος , το κοβάλτιο και το παλλάδιο .

Γ) Επιμεταλλώσεις υπό κενό

Η ιδιαίτερη αυτή κατηγορία επιμεταλλώσεων πραγματοποιείται σε κενό από 10^{-2} μέχρι 10^{-4} Torr και διακρίνονται σε φυσικές (Physical vapour deposition , PVD) και χημικές (Chemical vapour deposition , CVD) .

Οι φυσικές εκτελούνται υπό κενό από 10^{-2} μέχρι 10^{-4} Torr και, κατά τη διαδικασία, εξαχνώνεται το προς επιμετάλλωση μέταλλο, με σκοπό την απλή, χωρίς χημική αλληλεπίδραση, προσρόφησή του στο υπόστρωμα, με όσο το δυνατόν καλύτερη πρόσφυση .

Κατά τις χημικές συμβαίνει χημική αντίδραση, κατά την οποία το οργανικό τμήμα της πρόδρομης στρώσης καίγεται και το μέταλλο ελεύθερο αποτίθεται στην επιφάνεια του υλικού και έτσι οι ατμοί του μετάλλου δημιουργούν νέα χημική ένωση , η οποία μπορεί να είναι μέταλλο ή κράμα ή ημιαγωγός ή ακόμη και μια πυρίμαχη ουσία , η οποία αποτελεί το επίστρωμα της επικάλυψης αυτής .

Δ) Επιμεταλλώσεις με επιφανειακή θερμική κατεργασία σε στερεό , υγρό ή αέριο περιβάλλον

Ε) Επιμεταλλώσεις με επίχρισμα

Κατά τις διαδικασίες αυτές το επίχρισμα αποτελείται από υγρό μέσο διασποράς, που περιέχει σε αιώρηση μεταλλικές σκόρες κατάλληλης κοκκομετρίας. Στην τελική φάση το υγρό απομακρύνεται με εξάτμιση.

ΣΤ) Επιμεταλλώσεις με εκτόξευση,
όπως η επιμετάλλωση του χάλυβα με ψεκασμό με ψευδάργυρο και

Z) Ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις

Οι ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις είναι οι επιμεταλλώσεις που εκτελούνται με ηλεκτρόλυση από κατάλληλο λουτρό , με τη βοήθεια κατάλληλου ηλεκτρικού

ρεύματος . Αυτές παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα , όπως όχι τόσο το χαμηλό κόστος, γιατί είναι ηλεκτροβόρες, όσο ο μικρός σχετικά χρόνος της συνολικής διεργασίας , η ευκολία εφαρμογής τους ακόμη και σε βιομηχανική κλίμακα , η πολύ καλή γενικά πρόσφυση των επιστρωμάτων μεταξύ τους αλλά και με το υπόστρωμα , η ευκολία ρύθμισης των παραμέτρων και των παραγόντων ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα και τέλος η πολύ καλή εμφάνισή των τελικών επιφανειών των επιστρωμάτων τους

Κατά τη μέθοδο αυτή προστίθενται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό τα αντιδραστήρια που αποτελούν τις πηγές των μετάλλων , τα αντιδραστήρια που παίζουν το ρόλο του συμπλοκοποιητή , άλλα που βελτιώνουν την αγωγιμότητα του λουτρού , πρόσθετα που ρυθμίζουν και διατηρούν σταθερή την ενεργό οξύτητα του διαλύματος, ουσίες που βελτιώνουν την τελική εμφάνιση του προϊόντος και ακόμη κάποια που ελαχιστοποιούν την συναπόθεση και έκλυση του αέριου υδρογόνου , το οποίο προκαλεί πόρους στο επίστρωμα, μειώνει την απόδοση της διεργασίας , αυξάνοντας το κόστος και το χρόνο αλλά κυρίως χειροτερεύει κατά κανόνα τις ιδιότητες του παραγόμενου επιστρώματος .

2.2 Η ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

Η ηλεκτραπόθεση του νικελίου, συνήθως σε χάλυβες, χρησιμοποιείται ευρέως για διακοσμητικούς αλλά και για λόγους ενίσχυσης της μηχανικής αντοχής τους λόγω κυρίως της καλής εξωτερικής εμφάνισης των επιστρωμάτων αλλά και άλλων ιδιοτήτων , όπως η αντοχή στη διάβρωση και η καλή μηχανική αντοχή .

Για τη διακόσμηση , που αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό της χρήσης του νικελίου τα ηλεκτρολυτικά λουτρά περιέχουν ειδικά οργανικά πρόσθετα , ώστε το αποτέλεσμα να είναι η λεία και λαμπρή εμφάνιση της επιφάνειας .Παλαιότερα , από το 1870 μέχρι και το 1945 , αυτή η διεργασία πραγματοποιείτο με μηχανική λείανση των τεμαχίων .

Για πρώτη φορά το 1927 αποτέθηκαν με ηλεκτραπόθεση πάνω στην επιφάνεια του νικελίου , λεπτά στρώματα χρωμίου και έτσι αποφεύχθηκε το κιτρίνισμα του νικελίου που συνέβαινε κατά την έκθεση σε εξωτερικές συνθήκες. Αργότερα υπήρξαν ακόμη καλύτερα αποτελέσματα με δύο νέες μεθόδους, τις πολυστρωματικές επικαλύψεις νικελίου και τα μικροασυνεχή επιστρώματα χρωμίου .

Η εφαρμογή των επικαλύψεων του νικελίου στη μικροηλεκτρομηχανική , δεν ενδιαφέρεται τόσο για την άψογη εμφάνιση , όσο για την αντοχή στη διάβρωση και στη φθορά από τριβή , για την μεταβολή των μαγνητικών ιδιοτήτων των μεταλλικών μερών , την προετοιμασία των επιφανειών για επί πλέον βερνίκωμα, ακόμη και για βελτίωση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των στελεχών.

Συγκεκριμένα οι διεργασίες, που πραγματοποιούνται για μηχανικούς λόγους, βρίσκουν εφαρμογή στη χημική, πυρηνική βιομηχανία, στις τηλεπικοινωνίες, στους αυτοματισμούς αλλά και στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών υπολογιστών .

Τέλος η ηλεκτραπόθεση του νικελίου βρίσκει ακόμη εφαρμογή στη γαλβανοπλαστική, όπου χρησιμοποιείται σε μήτρες, επιδιώκοντας όχι την σταθερή

πρόσφυση της επικάλυψης με τη μήτρα αλλά την αποκόλληση τελικά, και στον κατάλληλο χρόνο, του αντικειμένου.

Τα κυριότερα ηλεκτρολυτικά λουτρά για την ηλεκτραπόθεση του νικελίου είναι :

A) το από το 1916 λουτρό του Watt και

B) το λουτρό με κύρια πηγή νικελίου το σουλφοναμίδιο του νικελίου

αλλά και παραλλαγές τους, ανάλογα με τον επιθυμητό σκοπό.

Τα χημικά αντιδραστήρια, οι περιεκτικότητές τους, οι συνθήκες ηλεκτραπόθεσης και οι τελικές ιδιότητες που αποκτούν οι αντίστοιχες επικαλύψεις δίνονται στον παρακάτω πίνακα 2.2-01 :

Πίνακας 2.2-01 Τα χημικά αντιδραστήρια των λουτρών, οι περιεκτικότητές τους, οι συνθήκες ηλεκτραπόθεσης και οι τελικές ιδιότητες των επιστρωμάτων νικελίου.

Ηλεκτρολυτικό λουτρό			
	Περιεκτικότητα (g / L)		
Αντιδραστήρια	Λουτρό του Watt	Λουτρό με σουλφοναμίδιο του νικελίου	Τυπικό λουτρό για μισολαμπερή επιφάνεια
NiSO ₄ *6H ₂ O	225 - 400		300
Ni(SO ₃ NH ₂) ₂		300 – 450	
NiCl ₂ *6H ₂ O	30 – 60	0 – 30	35
H ₃ BO ₃	30 - 45	30 – 45	45
Συνθήκες ηλεκτραπόθεσης			
Θερμοκρασία (°C)	44 - 66	32 - 60	54
Ανάδευση	Με αέρα ή μηχανικά	Με αέρα ή μηχανικά	Με αέρα ή μηχανικά
Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²)	30 - 110	5 - 300	30 - 100
Υλικό ανόδου	Νικέλιο	Νικέλιο	Νικέλιο
pH	2 – 4,5	3,5 - 5	3,5 – 4,5
Μηχανικές ιδιότητες της επικάλυψης			
Αντοχή σε εφελκυσμό (Mpa)	345 - 485	415 – 610	
Ανηγμένη επιμήκυνση (%)	10 - 30	5 - 30	8 - 20
Σκληρότητα (HVN)	130 - 200	170 - 230	300 - 400
Εσωτερικές εφελκυστικές τάσεις	125 - 210	0 - 55	35 - 200

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΣΥΝΑΦΕΙΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Οι μέθοδοι των επικαλύψεων και τα επιστρώματα Ni – W έχουν ερευνηθεί στο παρελθόν και συνεχίζουν να ερευνώνται με σκοπό να αντικαταστήσουν τα αντίστοιχα που περιέχουν το εξασθενές χρώμιο τα οποία είναι καρκινογόνα.

Οι επικαλύψεις με επιστρώματα κράματος νικελίου – βολφραμίου και ιδιαίτερα οι νανοκρυσταλλικές-σχεδόν άμορφες- έχουν πολύ καλές ιδιότητες , όπως υψηλή σκληρότητα , καλή μηχανική αντοχή, σχετικά καλή εμφάνιση, καλή αντοχή σε φθορά από τριβή και πολύ καλή αντοχή στη διάβρωση .

Τις τελευταίες δεκαετίες οι επικαλύψεις αυτές γίνονται με τη βοήθεια ελαφρά όξινων ή αλκαλικών λουτρών τα οποία, εκτός από τα άλατα νικελίου και βολφραμίου και το άλας που περιέχει το ανιόν που οδηγεί στη κοινή συμπλοκοποίηση, περιέχουν ακόμη και άλλα πρόσθετα όπως βορικό οξύ , αμμωνία ή άλατά της, βρωμιούχο νάτριο , και οργανικά πρόσθετα.

Έχουν δημιουργηθεί ακόμη και κλιμακωτές τέτοιες επικαλύψεις , με διαφορετικές περιεκτικότητες [1] , με σκοπό τη βελτίωση των προηγούμενων ιδιοτήτων. Παράλληλα διαπιστώθηκε ότι αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος οδηγεί σε αύξηση της περιεκτικότητας της επικάλυψης σε βολφράμιο .

Η προσθήκη του βορικού οξέος, στο ηλεκτρολυτικό αμμωνιακό διάλυμα , από το οποίο το κράμα νικελίου – βολφραμίου αποτίθεται ηλεκτρολυτικά [2], έχει σαν βασικό ρόλο τη ρύθμιση του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού, ακόμη ενεργοποιεί την επιφάνεια απόθεσης, αυξάνει την αντίστασή της στην παράλληλη αναγωγή του κατιόντος υδρογόνου αλλά και τελικά προκαλεί αύξηση του βαθμού απόδοσης της διεργασίας καθώς και αύξηση της περιεκτικότητας της επικάλυψης σε βολφράμιο , η οποία οδηγεί σε παραπέρα αύξηση της σκληρότητας. Ακόμη προτείνεται ότι συμβάλλει στη δημιουργία συμπλόκου με το βολφράμιο , πράγμα ιδιαίτερα ευνοϊκό για το σκοπό της ηλεκτραπόθεσης.

Το βολφράμιο δεν αποτίθεται μόνο του από υδατικά διαλύματα αλλά πάντοτε συναποτίθεται μαζί με μέταλλα της ομάδας του σιδήρου , π.χ. με Fe , Co , Ni Οι μέθοδοι ηλεκτραπόθεσης κράματος Ni-W είναι :

- α) Με συνεχές ρεύμα
- β) Με παλμικό ρεύμα
- γ) Με παλμικό αντιστρεφόμενο ρεύμα

Είναι γενικά γνωστό ότι η ηλεκτραπόθεση είναι μία πολύ καλή τεχνική μέθοδος για την παραγωγή σχεδόν άμορφων και νανοκρυσταλλικών υλικών, ειδικά για επιστρώματα, διότι έχει σχετικά χαμηλό κόστος και εύκολα ρυθμιζόμενους παράγοντες, με αποτέλεσμα να ελέγχονται καλύτερα οι ιδιότητες των επιστρωμάτων που παράγονται.

Πολλές προσπάθειες είχαν γίνει αρχικά με σκοπό την ηλεκτραπόθεση του βολφραμίου από υδατικά ή άλλα οργανικά διαλύματα που περιείχαν διαλυμένο καθαρό βολφράμιο. Ακόμη πολλά άρθρα είχαν γραφεί που ανέφεραν την απόθεση του βολφραμίου από αλκαλικά διαλύματα αλλά τίποτε από αυτά δεν ήταν ουσιαστικό.[3-5].

Η ηλεκτραπόθεση των κραμάτων βολφραμίου παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τους Fink και Jones οι οποίοι προσπαθώντας να κάνουν ηλεκτραπόθεση

καθαρού βολφραμίου τελικά πραγματοποίησαν ηλεκτραπόθεση κράματος βολφραμίου – σιδήρου. Αυτό διαπιστώθηκε αργότερα από τον Holt [6]. Ο σίδηρος υπήρχε τότε μέσα στο διάλυμα σαν ακαθαρσία.

Η σημαντική πρώτη προσπάθεια ηλεκτραπόθεσης κραμάτων βολφραμίου από αμμωνιακά άλατα έγινε από τους Goltz και Khalafmon [4,5] το 1936. Το λουτρό αυτό περιείχε αμμωνιακά άλατα, αμμωνία και ιόντα νικελίου και βολφραμίου. Τα επιστρώματα που παράχθηκαν ήταν λεπτά, εύθραυστα και πορώδη. Οι συγκεντρώσεις των αλάτων ήταν μικρές λόγω περιορισμένης διαλυτότητας και η πυκνότητα του ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν πολύ υψηλή.

Το επόμενο βήμα ήταν η εισαγωγή στο λουτρό οργανικών υδροξυοξέων, όπως κιτρικό, ταρταρικό και μαλεϊκό οξύ [7], τα οποία μαζί με την αμμωνία δημιουργούσαν μεικτό σύμπλοκο των δύο μετάλλων, το οποίο βελτιώνει την διαλυτότητα των μεταλλικών ιόντων στο λουτρό και αύξανε τον συντελεστή απόδοσης. Έτσι παράχθηκαν λεία, σκληρά και παχιά επιστρώματα κραμάτων τα οποία ήταν πλέον δυνατόν να αποτίθενται με χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος και με πολύ υψηλούς συντελεστές απόδοσης.

Πολλές προσπάθειες έγιναν στη φάση αυτή με σκοπό να ερμηνεύσουν τους λόγους για τους οποίους το βολφράμιο δεν μπορούσε να αποτεθεί από υδατικά διαλύματα μόνο του παρά μόνο να συναποτεθεί με ένα άλλο μέταλλο σχηματίζοντας κράμα.

Ο κυριότερος παράγοντας ο οποίος καθόριζε την περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο ήταν η συγκέντρωση των βολφραμικών ιόντων στο λουτρό [8].

Ειδικότερα διαπιστώθηκε ότι όσο η συγκέντρωση των βολφραμικών ιόντων στο λουτρό αυξανόταν τόσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξανόταν μέχρι κάποιο όριο, για το κράμα Ni-W περίπου 30% wt.[9]

Στην εξαιρετική περίπτωση όπου δεν υπήρχε καθόλου αμμωνία ή αμμωνιακά άλατα στο λουτρό πραγματοποιήθηκαν επιστρώματα κράματος Ni-W με περιεκτικότητα σε βολφράμιο που έφτασε και το 76% wt, ενώ παράλληλα ο συντελεστής απόδοσης ελαττωνόταν [10].

Στα λουτρά που περιέχουν κιτρικά ιόντα και αμμωνιακά άλατα, όπως έχει υποδειχθεί και προταθεί [11], το βολφράμιο συναποτίθεται με την δημιουργία κοινού συμπλόκου μαζί με ένα μέταλλο της ομάδας του σιδήρου, όμως το ιόν της ομάδας του σιδήρου όπως στην περίπτωση μας το ιόν του νικελίου αποτίθεται και μόνο του χωρίς να χρειάζεται την παρουσία των βολφραμικών ιόντων, σχηματίζοντας ένα δικό του σύμπλοκο. Άρα ένας δεύτερος παράγοντας για την ρύθμιση της περιεκτικότητας του επιστρώματος κράματος Ni-W είναι η κατάλληλη επιλογή του λόγου των συγκεντρώσεων των ιόντων νικελίου και των βολφραμικών ιόντων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό,.

Ένας τρίτος παράγοντας είναι η πυκνότητα του ρεύματος ηλεκτραπόθεσης. Όσο η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνει τόσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει.

Η θερμοκρασία του λουτρού κατά την διάρκεια της επικάλυψης είναι επίσης σημαντικός παράγοντας διότι μπορεί να μην επιδρά σημαντικά μεν στην περιεκτικότητα των επιστρωμάτων σε βολφράμιο, όμως αυξάνει σημαντικά το συντελεστή απόδοσης και τη σκληρότητά τους, περιορίζει τις μικρορωγμές και βελτιώνει την ομοιογένειά των επιστρωμάτων.

Σχετικά με τον μηχανισμό ηλεκτραπόθεσης των επιστρωμάτων κράματος Ni-W, αρχικά οι Holt και Vaaler [12] είχαν προτείνει ότι η ηλεκτραπόθεση πραγματοποιείται με διαδοχικά εναλλακτικά στρώματα βολφραμίου και νικελίου. Αυτό

όμως ερχόταν σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ οι οποίες έδειχναν δομή στερεού διαλύματος, πράγμα που ερχόταν σε αντίθεση με την προτεινόμενη πολυστρωματική δομή, δεδομένου ότι τα κράματα αυτά είχαν περιεκτικότητα σε βολφράμιο μικρότερη από 43-44 %wt, πάνω από την οποία η δομή του κράματος πλησιάζει την άμορφη.

Την αποτυχία στην απόθεση του βολφραμίου από τα ιόντα του, προσπάθησαν να συνδέσουν με την χαμηλή υπέρταση, που απαιτεί η έκλυση του υδρογόνου πάνω στο βολφράμιο. Δηλαδή ότι επειδή η ταχύτητα έκλυσης του υδρογόνου πάνω στο βολφράμιο είναι πολύ υψηλή, ενώ πάνω στο κράμα Ni-W σημαντικά μικρότερη, η απόθεση του βολφραμίου δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί. Αυτή η υπόθεση απορρίφθηκε με πειραματικά δεδομένα, από τον Jackson και τους συνεργάτες του [13], οι οποίοι απέδειξαν ότι πάνω στον ψευδάργυρο, όπου η ταχύτητα έκλυσης του υδρογόνου είναι πολύ χαμηλή, δεν συμβαίνει ηλεκτραπόθεση του βολφραμίου.

Οι Clark και Lietzke [14] υπέθεσαν ότι αρχικά πάνω στο υπόστρωμα σχηματίζεται ένα οξειδίο του βολφραμίου, το οποίο στη συνέχεια ανάγεται από υδρογόνο με καταλύτη το νικέλιο. Όμως για την υπόθεση αυτή δεν υπήρξε πειραματική επιβεβαίωση.

Οι Nielsen και Holt [15], οι οποίοι αποδέχτηκαν κι αυτοί την δημιουργία αρχικά στρώματος οξειδίου του βολφραμίου πρότειναν ότι το λεπτό αυτό στρώμα δρα σαν ημιπερατή μεμβράνη επιτρέποντας μόνο την διέλευση πρωτονίων με άμεση συνέπεια την έκλυση υδρογόνου. Με την παρουσία όμως των ιόντων νικελίου αυτό το στρώμα γίνεται διαπερατό και από βολφραμικά ιόντα, τα οποία με αυτό τον τρόπο φτάνουν στην κάθοδο κι εκφορτίζονται. Αυτή όμως η υπόθεση δεν στέκει διότι το λεπτό στρώμα του οξειδίου είναι εύκολα διαλυτό σε αλκαλικά διαλύματα.

Ένας παρόμοιος μηχανισμός προτάθηκε από τον Vasko [16] ο οποίος υπέθεσε ότι πάνω στο ηλεκτρόδιο αποτίθεται αρχικά ένα στρώμα υδροξειδίου του νικελίου, το οποίο αντιδρά με τα βολφραμικά ιόντα και έτσι σχηματίζεται ένα μεικτό οξειδίο. Το μεικτό αυτό οξειδίο τελικά ανάγεται και σχηματίζει το κράμα του Ni-W. Όμως ούτε αυτή η υπόθεση επιβεβαιώθηκε πειραματικά.

Οι Donten και Stojek [17] χρησιμοποίησαν εναλλασσόμενο ρεύμα και πράγματι, σε σχέση με το συνεχές ρεύμα, πραγματοποίησαν αποθέσεις με επιστρώματα κράματος Ni-W που είχαν αυξημένη περιεκτικότητα σε βολφράμιο. Ακόμη διαπίστωσαν ότι με το ρεύμα αυτό τα επιστρώματα είχαν μικρότερη τραχύτητα, μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση και μικρότερη δυσθραυστότητα.

Οι Younes και Gileadi [11] πρότειναν ένα μηχανισμό ηλεκτραπόθεσης που πραγματοποιείται με τον ενδιάμεσο σχηματισμό ενός τριμερούς συμπλόκου μεταξύ κιτρικών, βολφραμικών και ιόντων νικελίου, το οποίο, όπως προτείνουν, έχει τον τύπο $[(Ni)(HWO_4)(Cit)]^{2-}$, ενώ παράλληλα πραγματοποιείται και η απόθεση του νικελίου με τη βοήθεια του δικού του αντίστοιχου συμπλόκου, χωρίς την ανάμειξη των βολφραμικών ιόντων.

Ο Yamasaki διαπίστωσε ότι όσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει τόσο το επίστρωμα εμφανίζει, σύμφωνα με την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων Χ, περισσότερο άμορφη μορφή [18].

Η δομή της κραματικής επικάλυψης νικελίου-βολφραμίου, κατά την ηλεκτρολυτική του απόθεση αρχικά προτάθηκε ότι εξαρτάται από τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και από τη θερμοκρασία του. Συγκεκριμένα αναφέρθηκε ότι αύξηση της περιεκτικότητας του χλωριούχου αμμωνίου στο λουτρό οδηγεί σε μείωση της

περιεκτικότητας της επικάλυψης σε βολφράμιο. Όταν η ηλεκτρολυτική απόθεση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 348 K (75⁰ C) , με πυκνότητα ρεύματος μεταξύ 50 και 200 mA/cm² η δομή της επικάλυψης είναι νανοκρυσταλλική [19], όταν όμως πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 353 – 358 K (80 – 85⁰ C) , με πυκνότητα ρεύματος μεταξύ 50 και 200 mA/cm² η δομή της επικάλυψης είναι άμορφη[18],

Με ανόπτηση του επιστρώματος παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας, η οποία παίρνει τη μέγιστη τιμή της για τιμή διαμέτρου κόκκου περίπου 10 nm. [18] . Γενικά τα νανοκρυσταλλικά υλικά έχουν ακόμη περιορισμένη εφαρμογή λόγω της ευθραυστότητας, που εμφανίζουν. Αυτή οφείλεται ίσως στη μικρή τιμή της διαμέτρου των κόκκων. Βέβαια με την τεχνική της ηλεκτραπόθεσης έχουμε τη δυνατότητα να επιτυγχάνουμε μεγέθη κόκκων σε πολύ ευρεία περιοχή από άμορφα μέχρι και νανοκρυσταλλικά, μεταβάλλοντας τις κατάλληλες παραμέτρους. Ειδικά τα επιστρώματα Ni-W εμφανίζουν καλή ολκιμότητα , υψηλή σκληρότητα αλλά ιδιαίτερα τα άμορφα εμφανίζουν ρωγμές. Τα κράματα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο περίπου 20% κατά άτομο, περίπου 43-44 % wt, είναι νανοκρυσταλλικά με μέση τιμή διαμέτρου κόκκων περίπου 3 nm και με υψηλή σκληρότητα που συνδυάζεται με σχετικά καλή ολκιμότητα. Με ανόπτηση, μικραίνει το μέγεθος των κόκκων αυξάνει η σκληρότητα και ελαττώνεται λίγο η ολκιμότητα γι αυτό χρειάζεται να υπολογίζουμε το κρίσιμο μέγεθος κόκκων ώστε, παράλληλα με τη σκληρότητα που επιτυγχάνουμε, να διατηρήσουμε και σχετικά καλή ολκιμότητα [19] .

Ο Eliaz και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν επιστρώματα Ni-W που εμφανίζουν σκληρότητα που κυμαίνεται στην περιοχή των 650-750 HVN και η οποία με θερμική κατεργασία στην περιοχή των 190 – 600 βαθμών Κελσίου μπορεί να ανεβαίνει σε 1200 - 1400 [20] . Τα διαλύματα που χρησιμοποίησαν περιείχαν αμμωνία ή κάποιο άλας που έχει σαν σκοπό την αύξηση του συντελεστή απόδοσης της ηλεκτραπόθεσης , αυτό όμως είχε σαν συνέπεια την ελάττωση της περιεκτικότητας του βολφραμίου στο επίστρωμα. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων κυμαινόταν στην περιοχή των 50 -85 °C. Με σκοπό να αυξήσουν τη σκληρότητα του επιστρώματος, και έτσι να βελτιώσουν τις τριβολογικές ιδιότητές του αλλά και τη θερμική του σταθερότητα, έκαναν προσπάθειες για να αυξήσουν τη περιεκτικότητα του βολφραμίου σ' αυτό. Όμως διαπίστωσαν ότι αυτό δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητικά με αύξηση της περιεκτικότητας του βολφραμικού νατρίου στο διάλυμα σε σχέση με την περιεκτικότητα των ιόντων του νικελίου.

Όπως αναφέραμε προηγουμένως ένας εφικτός τρόπος για ν' αυξήσουμε την περιεκτικότητα του βολφραμίου στο κράμα είναι να εφαρμόσουμε περιοδικό ρεύμα αντίστροφου παλμού το οποίο μπορεί ακόμα ν' αυξήσει και την ταχύτητα ηλεκτραπόθεσης αλλά και να βελτιώσει τις ιδιότητες του επιστρώματος, όπως ελάττωση των εσωτερικών τάσεων και του πορώδους , εκλέπτυνση των κόκκων , βελτίωση της τριβολογικής του συμπεριφοράς και της αντοχής του στην διάβρωση[17].

Επιστρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε βολφράμιο μπορούμε να επιτύχουμε ελαττώνοντας ή αφαιρώντας τελείως την αμμωνία και τα άλατά της από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο να μπορεί να πάρει τιμές ακόμη και πάνω από 75% βάρος κατά βάρος [10] . Τη διαπίστωση αυτή επιβεβαιώσαμε και στη διατριβή αυτή, χρησιμοποιώντας απλά ηλεκτρολυτικά λουτρά με διαφορετικές περιεκτικότητες σε χλωριούχο αμμώνιο, από 0 μέχρι της μέγιστης τιμής 0,40 M .

Όλες γενικά οι ηλεκτραποθέσεις και ειδικά η συναπόθεση N-W είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες σε πολλές παραμέτρους, από τις οποίες οι κυριότερες είναι: α) η χημική σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος β) η πυκνότητα του ρεύματος γ) η θερμοκρασία δ) η ενεργός οξύτητα του διαλύματος (pH) και ε) τα χημικά πρόσθετα στο διάλυμα .

Ο Eliaz και οι συνεργάτες του διαπίστωσαν ότι όσο η συγκέντρωση του νικελίου αυξάνει ή η συγκέντρωση του κιτρικού ιόντος ελαττώνεται ή η πυκνότητα του ρεύματος ελαττώνεται ο συντελεστής απόδοσης αυξάνει.

Όσο η συγκέντρωση του κιτρικού ιόντος αυξάνει για χαμηλή πυκνότητα του ρεύματος ή ελαττώνεται για υψηλή πυκνότητα του ρεύματος η περιεκτικότητα του βολφραμίου στο επίστρωμα αυξάνει . Όσο η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνει ο συντελεστής απόδοσης αυξάνει. Όσο η πυκνότητα έντασης του ρεύματος αυξάνει τόσο ελαττώνεται η πυκνότητα των ρωγμών [20]

Ο Younes και οι συνεργάτες του [21] παρασκεύασαν επιστρώματα κραμάτων N-W από διαλύματα ηλεκτρολυτών που δεν περιείχαν αμμωνία. Στα επιστρώματα αυτά βρέθηκαν ενώσεις ενδομεταλλικές νικελίου – βολφραμίου με περιεκτικότητα σε βολφράμιο μέχρι και 67% κατ' άτομο ανάλογα με τις συνθήκες και διαπίστωσαν ότι ο σημαντικότερος παράγοντας ήταν η περιεκτικότητα το διαλύματος σε κιτρικό ιόν το οποίο δρα ως συμπλοκοποιητής , ο λόγος των συγκεντρώσεων νικελίου προς βολφραμικά ιόντα και η ενεργός οξύτητα του διαλύματος. Ακόμη ότι αφαιρώντας την αμμωνία από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα να μεν επιτυγχάνουμε την ηλεκτραπόθεση επιστρωμάτων κράματος N-W πλούσιων σε βολφράμιο που όμως ελαττώνει αισθητά τον συντελεστή απόδοσης. Αναλυτικότερα όσο η συγκέντρωση του βολφραμικού νατρίου στο διάλυμα αυξάνει , τόσο η συγκέντρωση των ιόντων νικελίου, που δεν οδηγείται στο σχηματισμό του διμερούς συμπλόκου του νικελίου με το κιτρικό ιόν, ελαττώνεται με συνέπεια να ελαττώνεται η παράλληλη ηλεκτραπόθεση του νικελίου και τελικά να ελαττώνεται η περιεκτικότητα του στο επίστρωμα με αποτέλεσμα να αυξάνει η αντίστοιχη του βολφραμίου.

Η επίδραση της συγκέντρωσης των ιόντων νικελίου στο διάλυμα αυτή καθεαυτή εξακολουθεί να είναι παράγοντας σημαντικός. Η ενδομεταλλική ένωση NiW η οποία κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα διαπιστώθηκε με την μέθοδο περίθλασης των ακτίνων X. [21].

Ακόμη διαπιστώθηκε ότι η αύξηση τη περιεκτικότητας των ιόντων νικελίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα αυξάνει όχι μόνον τη μερική πυκνότητα του ρεύματος που οδηγεί στην ηλεκτραπόθεση του νικελίου αλλά και την αντίστοιχη που οδηγεί στην ηλεκτραπόθεση του βολφραμίου.

Η ενεργός οξύτητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος επιδρά διαφορετικά στα διαλύματα με αμμωνία και σε αυτά χωρίς αμμωνία. Μέχρι την τιμή 7,5 η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο είναι αρκετά υψηλή ενώ για τιμή μεγαλύτερη του 8 η ίδια περιεκτικότητα ελαττώνεται αρκετά. Γενικά για τιμές της ενεργού οξύτητας του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μικρότερες από 5 πραγματοποιείται σχηματισμός πολυμερών και οξέων με βάση το βολφραμικό ιόν, ενώ για τιμές μεγαλύτερες από 10 σχηματίζεται πράσινο ίζημα υδροξειδίου του νικελίου. Άρα αρχικά η περιοχή τιμών της ενεργού οξύτητας του λουτρού, για την ηλεκτρολυτική απόθεση των κραμάτων νικελίου-βολφραμίου, πρέπει να περιορίζεται ανάμεσα στα όρια 5 και 10.

Η θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, ενώ δείχνει ότι μεταβάλλει την περιεκτικότητα του βολφραμίου στο επίστρωμα, στην πραγματικότητα δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα επίδρασης στη χημική σύσταση του επιστρώματος, διότι η αύξησή της οδηγεί σε εξάτμιση της αμμωνίας από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα με αποτέλεσμα την μείωση της περιεκτικότητάς της σ' αυτό, το οποίο οδηγεί σε αύξηση της περιεκτικότητας του επιστρώματος σε βολφράμιο. Εάν είναι δυνατόν να κρατήσουμε σταθερή τη συγκέντρωση της αμμωνίας στο διάλυμα, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία, τότε η επίδραση της τελευταίας θα είναι αμελητέα. Άρα μπορούμε να διατυπώσουμε την πρόταση ότι η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο είναι ανεξάρτητη από την θερμοκρασία του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.[21] και ακόμη, με βάση τον ίδιο ερευνητή, ότι τελικά όσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει τόσο το επίστρωμα γίνεται περισσότερο άμορφο [22].

Κατά τον έλεγχο της επίδρασης των κιτρικών ιόντων, διαπιστώθηκε ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις κιτρικών ιόντων στο διάλυμα και σε θερμοκρασίες

στην περιοχή των 50 - 70 °C και για χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, και για σχετικά μικρές περιεκτικότητες του κράματος σε βολφράμιο, εμφανίζεται η δημιουργία της ενδομεταλλικής ένωσης Ni₄W η οποία κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα [23]

Γενικότερα διαπιστώθηκε ότι η δομή των επιστρωμάτων Ni - W μεταβάλλεται από κρυσταλλική (fcc) σε άμορφη και πάλι κρυσταλλική (ορθορομβική) όσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει. Τα επιστρώματα που έχουν κρυσταλλική δομή στο εδροκεντρωμένο κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα (fcc) εμφανίζουν ρωγμές λόγω της εισχώρησης του υδρογόνου κατά την διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης αλλά και λόγω των εσωτερικών τάσεων στην επιφάνεια. Τα επιστρώματα που έχουν άμορφη δομή εμφανίζουν σφαιρικούς κόκκους που διαχωρίζονται μεταξύ τους με κενά και δεν εμφανίζουν ομοιομορφία. Τα επιστρώματα, που έχουν κρυσταλλική δομή στο ορθορομβικό κρυσταλλικό πλέγμα, εμφανίζονται λεπτόκοκκα και με μεγάλη πυκνότητα και σ' αυτά όμως εμφανίζονται ρωγμές λόγω εσωτερικών τάσεων [24].

Οι Cesiulis και οι συνεργάτες του διατύπωσαν τα συμπεράσματα ότι στα επιστρώματα αμόρφων ή νανοκρυσταλλικών κραμάτων των Ni-W μπορούμε να ρυθμίσουμε το μέγεθος του κόκκου αλλά και τον συντελεστή απόδοσης καθώς και την ταχύτητα απόθεσης ρυθμίζοντας κατάλληλα τη συγκέντρωση των κιτρικών ιόντων αλλά και του ιόντος νικελίου στο διάλυμα [25]. Η βέλτιστη τιμή pH που προτείνεται είναι 8,5. Συγχρόνως όμως παρατηρείται μία ελάττωση της περιεκτικότητας του βολφραμίου στο επίστρωμα και μια αύξηση της κρυσταλλικής τάξης του, παραμένοντας όμως ακόμη άμορφο μάλλον παρά πολυκρυσταλλικό, σύμφωνα με την εξέταση του διαγράμματος της περίθλασης των ακτίνων X και τον υπολογισμό από αυτό του μεγέθους του κόκκου σύμφωνα με την εξίσωση του Scherrer. Με τις συνθήκες αυτές ευρέθηκαν μεγέθη κόκκων από 1,5 έως 10 nm. Οι αντίστοιχες τιμές της μικροσκληρότητας για τα επιστρώματα αυτά μετρήθηκαν και περιέχονται μεταξύ 650 και 850 βαθμών της κλίμακας Vickers. Τελικά πρότειναν ότι οι άριστες συνθήκες για την ηλεκτραπόθεση είναι $pH = 8,5$, $i = 70 \text{ mA/cm}^2$, $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ακόμη διατύπωσαν την πρόταση ότι με σκοπό να μη ελαττώνεται, κατά την επικάλυψη, η ενεργός οξύτητα του λουτρού λόγω έκλυσης αμμωνίας από αυτό δοκιμάστηκε με επιτυχία η προσθήκη στο διάλυμα ανθρακικού νατρίου, σαν ρυθμιστικού.

Τέλος πρέπει να τονίσουμε ότι για τιμές ενεργού οξύτητας μεγαλύτερες από 10 παρατηρείται καταβύθιση υδροξειδίου του νικελίου γι αυτό η ηλεκτραπόθεση πρέπει να πραγματοποιείται σε τιμές ενεργού οξύτητας μικρότερες του 10. Εξάλλου η προσθήκη του ανθρακικού νατρίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα διατηρεί σχεδόν σταθερή την τιμή της ενεργού οξύτητας, και ελαχιστοποιεί την εξάρτηση της περιεκτικότητας του επιστρώματος σε βολφράμιο τόσο από την πυκνότητα του ρεύματος όσο κι από την ενεργό οξύτητα του διαλύματος, με τελικό αποτέλεσμα την επίτευξη σχετικά ομοιόμορφου επιστρώματος [26].

Σε συγκριτικά πειράματα ηλεκτραπόθεσης, τα οποία οδήγησαν σε άμορφα επιστρώματα κραμάτων Ni-W, που πραγματοποιήθηκαν με συνεχές και με παλμικό ρεύμα και ελέγχθηκαν με την μέθοδο της μικροσκοπίας ανίχνευσης σήραγγας διαπιστώθηκε ότι με το τελευταίο προκύπτουν επιστρώματα με αυξημένο πάχος [27]. Η αντοχή σε διάβρωση των επιστρωμάτων N-W εξετάσθηκε σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος χλωριούχου νατρίου 0,5 M, με τη μέθοδο της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης και διαπιστώθηκε ότι έχουν μειωμένη αντιδιαβρωτική ικανότητα ως προς το καθαρό νικέλιο [28]

Κατά την ηλεκτραπόθεση επιστρωμάτων κράματος N-W, με ιδιαίτερη έρευνα της χημικής σύστασης κατά μήκος του πάχους του επιστρώματος, με την μέθοδο της μικροσκοπίας υψηλής ανάλυσης ανίχνευσης κατά Auger και τοπικής φασματογραφίας κατά Auger διαπιστώθηκε ότι στην περιοχή κοντά στο υπόστρωμα σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα νικελίου και πάνω σ' αυτό αποτίθεται το κράμα νικελίου βολφραμίου. [29] .

Η Obradovic και οι συνεργάτες της, με ειδική ανάλυση, και με βάση το διάγραμμα φάσεως του κράματος Ni-W, διαπίστωσαν ότι τα επιστρώματα κράματος Ni-W, που αποτίθενται με ηλεκτραπόθεση από διαλύματα αμμωνίας και κιτρικών ιόντων, σε τιμές ενεργού οξύτητας του λουτρού γύρω στο 8,15, αποτελούνται από τρεις διαφορετικές φάσεις που εμφανίζονται ταυτόχρονα σε επιστρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε βολφράμιο και οι οποίες είναι α. στερεό διάλυμα βολφραμίου σε μητρικό μέταλλο νικέλιο β. ενδομεταλλική ένωση Ni_4W και γ. υπέρκορο στερεό διάλυμα βολφραμίου σε νικέλιο [30], και ότι τα επιστρώματα κράματος Ni-W με υψηλή περιεκτικότητα σε βολφράμιο περιέχουν, εκτός από καθαρό νικέλιο και βολφράμιο, και υδροξείδιο του νικελίου και τριοξείδιο του βολφραμίου στην επιφάνεια και ενδιάμεσα κάποια οξείδια του βολφραμίου που έχουν προκύψει με αναγωγή αλλά και καρβίδια του ίδιου μετάλλου, τα οποία επιιδρούν σαν ενδιάμεσα στην διαδικασία της ηλεκτραπόθεσης.

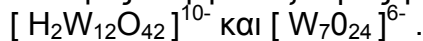
Δοκιμή διάβρωσης στα παραπάνω επιστρώματα κράματος Ni-W, σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος 0,5M έδειξε ότι από την επιφάνεια των επιστρωμάτων διαβρώνεται επιλεκτικά το νικέλιο με αποτέλεσμα η επιφάνεια να συμπεριφέρεται σαν να περιέχει μόνο βολφράμιο. Οι χαμηλότερες αρχικές ταχύτητες διάβρωσης καταγράφηκαν για κράματα πλούσια σε βολφράμιο. Όσο η περιεκτικότητα του κράματος σε βολφράμιο αυξάνει τόσο οι πυκνότητες του ρεύματος διάβρωσης ελαττώνονται και πλησιάζουν αυτές του καθαρού βολφραμίου. Τελικά η χαμηλότερη

πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης βρέθηκε σε κράμα που περιείχε μόνο στερεό διάλυμα [30]

Η ίδια ερευνήτρια [31] διατυπώνει στα συμπεράσματά της ότι κατά την διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης του κράματος Ni-W από λουτρό που περιέχουν αμμωνία και κιτρικά ιόντα τέσσερις διαδικασίες συμβαίνουν : α) έκλυση υδρογόνου β) αναγωγή των βολφραμικών ιόντων προς οξειδία με χαμηλότερο σθένος γ) απόθεση νικελίου και δ) συναπόθεση Ni-W . Ειδικότερα σε διαλύματα που περιέχουν βολφραμικά ιόντα διαπιστώνονται τα παρακάτω:

α) Σε τιμές ενεργού οξύτητας πάνω από 8 κυριαρχεί το βολφραμικό ιόν

β) Για τιμές ενεργού οξύτητας γύρω στο 6,5 κυριαρχούν τα ιόντα



Ποτενσιομετρικές και θερμοδυναμικές αναλύσεις αποδεικνύουν ότι τα διαλύματα περιέχουν και βολφραμικά και κιτρικά ιόντα σε όλη την περιοχή τιμών της ενεργού οξύτητας μεταξύ 1,5 και 9,5. Τα ιόντα του αμμωνίου επηρεάζουν την ισορροπία ανταλλαγής πρωτονίων των βολφραμικών και κιτρικών συμπλόκων και οδηγούν στην δημιουργία πολυπρωτονικών συμπλόκων σε υψηλότερες τιμές της ενεργού οξύτητας . Αρχικά δημιουργείται ένα στρώμα οξειδίου του βολφραμίου. Κατά τη διάρκεια απόθεσης του στρώματος αυτού η έκλυση του υδρογόνου είναι η κυρίαρχη αντίδραση. Στη συνέχεια το νικέλιο αποτίθεται από το μικτό σύμπλοκο αμμωνίας και κιτρικών ιόντων. Τελικά η χημική σύσταση του κράματος νικελίου-βολφραμίου καθορίζεται από το λόγο των ταχυτήτων των δύο αντίστοιχων αντιδράσεων αναγωγής. Στο εξής η έκλυση υδρογόνου δεν επηρεάζει την σύσταση του επιστρώματος αλλά μειώνει το συντελεστή απόδοσης και αυξάνει την τοπική συγκέντρωση της αμμωνίας στην επιφάνειά του με αποτέλεσμα να αυξάνει την περιεκτικότητα του επιστρώματος σε νικέλιο [31]

Ηλεκτραποθέσεις Ni-W με παλμικό ρεύμα από διαλύματα ιόντων αμμωνίου και κιτρικών για περιοχή τιμών πυκνότητας ρεύματος από 70-420 mA*cm⁻² και περιοχή τιμών συχνότητας από 0-25 Hz η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο βρέθηκε μεταξύ 11 και 25 % κατά άτομο [32].

Πάντοτε σύμφωνα με την Obradovic το νικέλιο αποτίθεται με μια αντίδραση αναγωγής δύο σταδίων η οποία ελέγχεται τόσο από την αντίδραση όσο και από τη διάχυση και η οποία οδηγεί στην μεταβολή της ενεργού οξύτητας στην επιφάνεια του επιστρώματος . Η αναγωγή του βολφραμικού ιόντος ελέγχεται μόνο από τη διάχυση. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης του κράματος οι μερικές πυκνότητες ρεύματος απόθεσης του νικελίου και του βολφραμίου είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους, πράγμα που σημαίνει ότι δεν υπάρχει αλληλεπίδραση κατά την συναπόθεση. Σε χαμηλές υπερτάσεις πρώτα σχηματίζεται ένα στρώμα οξειδίων του βολφραμίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και πάνω σ' αυτό αρχίζει να αποτίθεται στην συνέχεια το νικέλιο και τέλος το κράμα.[32]

Ο Sriraman και οι συνεργάτες του, πειραματιζόμενοι χρησιμοποιώντας σαν λουτρό το κλασικό λουτρό του Yamasaki, διαπίστωσαν ότι κατά την ηλεκτραπόθεση κράματος Ni-W από διάλυμα, στις θερμοκρασίες των 75 και 85 °C, για τιμή της ενεργού οξύτητας 8,5 και για πυκνότητες ρεύματος 50,100, 150, 200 mA/cm² : α) όσο η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνει η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει αλλά ο συντελεστής απόδοσης ελαττώνεται β) όσο η θερμοκρασία του λουτρού αυξάνει, ο συντελεστής απόδοσης αυξάνει και η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει. Η επιφάνεια των επιστρωμάτων παρουσιάζει

σφαιρικές δομές με χάσματα μεταξύ των διογκωμάτων καθώς και μικρορωγμές οι οποίες πιθανώς οφείλονται στην επίδραση του υδρογόνου. Με την μέθοδο περίθλασης των ακτίνων Χ δεν βρέθηκαν κορυφές του εδροκεντρωμένου κυβικού κρυσταλλικού συστήματος του βολφραμίου. Για περιεκτικότητα του κράματος σε βολφράμιο μέχρι την τιμή 13% at, δηλαδή περίπου 32 % wt, διαπιστώθηκαν κορυφές του στερεού διαλύματος νικελίου, το οποίο σημαίνει ότι το βολφράμιο αντικαθιστά το νικέλιο μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του πρώτου. Για περιεκτικότητα του κράματος σε βολφράμιο στην τιμή 16% at διαπιστώθηκαν κορυφές που αντιστοιχούν στις ενδομεταλλικές ενώσεις Ni_4W και NiW και στη συνέχεια όσο η πυκνότητα έντασης του ρεύματος αυξάνει τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ εμφανίζουν κορυφές αμβλυμένες δηλαδή τα επιστρώματα έχουν πλέον ναοκρυσταλλική-σχεδόν άμορφη δομή.[33]

Η μικροσκληρότητα των επιστρωμάτων βρέθηκε στην περιοχή των 575-638 HVN. Όσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει τόσο η μικροσκληρότητα αυξάνει και παίρνει τη μέγιστη τιμή της για περιεκτικότητα βολφραμίου 9,33 % at η οποία αντιστοιχεί σε μέγεθος κρυστάλλου περίπου 13 nm. Όσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει τόσο το μέγεθος του κρυστάλλου ελαττώνεται. Τελικά η μέγιστη τιμή της σκληρότητας για επίστρωμα που ηλεκτραποτέθηκε στους 75 °C και έχει περιεκτικότητα σε βολφράμιο 9,33 % at είναι 638 HVN. [33]. Όσο η πυκνότητα έντασης του ρεύματος αυξάνει η ταχύτητα απόθεσης αυξάνει, ο συντελεστής απόδοσης ελαττώνεται και η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει [34]

Οι ίδιοι ερευνητές διαπίστωσαν ότι η αντοχή σε διάβρωση των επιστρωμάτων Ni-W αυξάνει όσο η περιεκτικότητά τους σε βολφράμιο αυξάνει μέχρι την τιμή 7,54 % at, η οποία αντιστοιχεί σε μέγεθος κρυστάλλου 15 nm και το οποίο εμφανίζει πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης 46,3 μA και μετά ελαττώνεται. Η υπεροχή στην αντοχή στη διάβρωση των επιστρωμάτων κράματος Ni-W οφείλεται στην επιλεκτική διάλυση του νικελίου και το σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος πλούσιου σε βολφράμιο στην επιφάνεια το οποίο εμποδίζει την παραπέρα διάβρωση [35]

Ο Mizushima και οι συνεργάτες του χρησιμοποιώντας λουτρό που περιείχε 3 συμπλοκοποιητές (κιτρικό, γλυκίνη και TEA) και 0,44 M βορικό οξύ διαπίστωσε ότι όταν το λουτρό περιέχει και τους 3 συμπλοκοποιητές τότε η ηλεκτραπόθεση οδηγεί σε επίστρωμα με υψηλή περιεκτικότητα σε βολφράμιο και υψηλό συντελεστή απόδοσης. Η φάση που κυριαρχεί στα επιστρώματα είναι στερεό διάλυμα του βολφραμίου σε νικέλιο. Ακόμη τα επιστρώματα έχουν περιορισμένες ρωγμές [36]. Η ηλεκτραπόθεση έγινε με δύο τιμές πυκνότητας ρεύματος 10 και 100 mA/cm^2 και διαπίστωσε ότι όσο η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνει τόσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει. Ρωγμές παρατηρήθηκαν ακόμη και στην ηλεκτραπόθεση με την χαμηλότερη πυκνότητα έντασης ρεύματος και κυρίως στα όρια των κόκκων. Τέλος από τα διαγράμματα της περίθλασης των ακτίνων Χ διαπιστώθηκε η φάση του στερεού διαλύματος του βολφραμίου στο νικέλιο, όπου όμως οι κορυφές σε σύγκριση με το καθαρό νικέλιο έχουν μετατοπισθεί σε χαμηλότερες γωνίες 2θ λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε βολφράμιο το οποίο έχει λίγο μεγαλύτερη ατομική διάμετρο από νικέλιο ($2,741 \text{ \AA}$, ενώ του νικελίου $2,492 \text{ \AA}$), με αποτέλεσμα να οδηγεί σε διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος. Από τα ίδια διαγράμματα παρατηρείται κορυφή στην γωνία $2\theta = 41^\circ$ και $2\theta=90^\circ$ [36].

Ο ίδιος ερευνητής [37] παρήγαγε επιστρώματα με 1,2,3 συμπλοκοποιητές και με σταθερή πυκνότητα έντασης ρεύματος 10 mA/cm^2 , σε διαφορετικές τιμές ενεργού οξύτητας του λουτρού από 8 -7,6. Τα επιστρώματα περιείχαν βολφράμιο από 17 μέχρι 8% at και παρουσίασαν στην περίπτωση που το λουτρό περιείχε κιτρικά ιόντα, σημαντικές ρωγμές ενώ στην περίπτωση που το λουτρό περιείχε γλυκίνη και τριαιθανολαμίνη (TEA) σαν συμπλοκοποιητές, δεν παρατηρήθηκαν ρωγμές. Οι ρωγμές οφείλονται στους διαφορετικούς συντελεστές γραμμικής διαστολής των Cu, Ni, W, οι οποίοι είναι $15,4 \cdot 10^{-6}$, $12,5 \cdot 10^{-6}$, $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, αντίστοιχα. Άρα θα περίμενε κανείς τη δημιουργία θλιπτικών τάσεων στα επιστρώματα. Όμως με όλα τα λουτρά δημιουργούνται επιστρώματα που έχουν εφελκυστικές τάσεις. Ακόμη παρατηρούνται επί πλέον ρωγμές κατά την διάρκεια της αποθήκευσης των επιστρωμάτων σε θερμοκρασία δωματίου. Τελικά ο συνδυασμός και των τριών συμπλοκοποιητών ελαττώνει τις απομένουσες εσωτερικές τάσεις στα επιστρώματα Ni-W. Ακόμη σε κάθε περίπτωση όσο ο χρόνος ηλεκτραπόθεσης αυξάνει τόσο οι εφελκυστικές τάσεις στα επιστρώματα αυξάνουν. Ειδικά η προσθήκη στο λουτρό του 1,3,6 ναφθαλενοτρισουλφονικού οξέος και η μερική αντικατάσταση του θειικού νικελίου από χλωριούχο νικέλιο, σε συνδυασμό με ηλεκτραπόθεση με παλμικό ρεύμα ελαττώνει σημαντικά την εμφάνιση ρωγμών στα επιστρώματα [37]. Τέλος ο παραπάνω ερευνητής παρήγαγε επιστρώματα με 1,2,3 συμπλοκοποιητές και με πυκνότητες έντασης ρεύματος 10 και 5 mA/cm^2 , για τιμή ενεργού οξύτητας του λουτρού 7,5. Τα επιστρώματα είχαν πάχος περίπου 50 μm , περιείχαν βολφράμιο 7 % at και 11 % at αντίστοιχα Η κορυφή στη γωνία $2\theta=41,4^\circ$ στο διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X πιθανόν να αντιστοιχεί στην ενδομεταλλική ένωση NiW_2 . Η ανώμαλη αυτή, μετασταθής, φάση, που εμφανίζεται στο διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X, στη γωνία $2\theta = 41,4^\circ$, και η οποία σε υψηλότερη θερμοκρασία τείνει να αποσυντεθεί, έγινε προσπάθεια να ταυτοποιηθεί με μικροσκόπιο διέλευσης δέσμης ηλεκτρονίων αλλά στάθηκε αδύνατο λόγω αστάθειας της φάσης κατά τον βομβαρδισμό της με την ηλεκτρονική δέσμη [38].

Οι Schuh, Detor και οι συνεργάτες τους, με βάση το γεγονός ότι καθαρά μέταλλα με μέγεθος κόκκων κάτω από περίπου 10 nm είναι πολύ δύσκολο να παρασκευαστούν ενώ με τη μορφή κράματος είναι αυτό δυνατό και μάλιστα με τόσο μικρό μέγεθος κόκκων ώστε να πλησιάζουν την άμορφη δομή, παρασκευάστηκαν στερεά διαλύματα βολφραμίου σε νικέλιο με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 10 nm. Αυτά τα νανοκρυσταλλικά κράματα εξετάστηκαν με υψηλής ανάλυσης μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων και διαπίστωσαν ότι έχουν υψηλή μικροσκληρότητα και καλή πρόσφυση σύμφωνα με τη μέθοδο της χάραξης σε σχέση με τα καθαρά νανοκρυσταλλικά κράματα νικελίου.[39]

Το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτραπόθεση ήταν αυτό του Yamasaki σε θερμοκρασία 72°C και με πυκνότητες ρεύματος 50, 100, 150 και 200 mA/cm^2 .

Όλα τα επιστρώματα περιείχαν βολφράμιο με αναλογία 12,8 % at ανεξάρτητα από την πυκνότητα του ρεύματος. Όλα αποτελούνταν από μία φάση στερεού διαλύματος Ni-W, σύμφωνα με τα διαγράμματα της περίθλασης των ακτίνων X.

Το μέγεθος των κόκκων ήταν 4-9 nm. Η σκληρότητά τους ήταν ιδιαίτερα υψηλή, μεγαλύτερη από 7 GPa και η αντοχή τους στη δοκιμή χάραξης πολύ καλή[39].

Μετά από εξέταση νανοκρυσταλλικών κραμάτων Ni-W που παράχθηκαν με ηλεκτραπόθεση με μεγέθη κόκκων 3,10 και 20 nm διαπιστώθηκε ότι πραγματοποιήθηκε κατακρήμνιση βολφραμίου στα όρια των κόκκων. Η κατανομή του

διαλυμένου βολφραμίου μέσα σε νανοκρυσταλλικά κράματα Ni-W ερευνήθηκε με την βοήθεια της ατομικής τομογραφίας και έτσι διαπιστώθηκε ότι το βολφράμιο κατακρήνισθη στις περιοχές των ορίων των κόκκων. [40]

Σε επιστρώματα κράματος Ni-W πάχους περίπου 100 nm με περιεκτικότητες σε βολφράμιο από 1,2 – 26,5% at , τα οποία παράχθηκαν με περιοδικό αντίστροφο παλμικό ρεύμα διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητά τους σε βολφράμιο ελέγχει το μέγεθος των κόκκων. Εξάλλου το βολφράμιο εμφανίζει μία ασθενή τάση για κατακρήνιση στα όρια των κόκκων. Το αποτέλεσμα αυτό διαπιστώθηκε με περιθλασιμετρία των ακτίνων X και επιβεβαιώθηκε με την βοήθεια μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι αύξηση στην περιεκτικότητα των επιστρωμάτων σε βολφράμιο οδηγεί, στο διάγραμμα της περίθλασης των ακτίνων X, σε γωνίες 2θ μικρότερες, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους των ατόμων του βολφραμίου από τα άτομα του νικελίου.

Επιλέγοντας ένα κράμα που εμφανίζει ασθενή τάση για κατακρήνιση ορίων κόκκων είναι δυνατόν να ελεγχθεί το μέγεθος των κόκκων κατά την ηλεκτραπόθεσή του. Ειδικά το κράμα Ni-W , που εμφανίζει ασθενή τάση για κατακρήνιση στα όρια των κόκκων, είναι δυνατόν να παραχθεί με ποικιλία μεγεθών κόκκων αντίθετα με άλλα κράματα, όπως το Ni-P, που εμφανίζουν ισχυρή τάση για κατακρήνιση στα όρια των κόκκων. Στην πράξη αυτό γίνεται με εφαρμογή περιοδικού αντιστρεφόμενου παλμικού ρεύματος κατά την ηλεκτραπόθεση, με το οποίο επί πλέον μπορούμε να παρασκευάσουμε ακόμα και επιστρώματα με διασπασμένη περιεκτικότητα σε βολφράμιο [41]. Ακόμη εξετάστηκε δοκίμιο νανοκρυσταλλικού επιστρώματος κράματος Ni-W που παράχθηκε με ηλεκτραπόθεση και το οποίο εμφάνισε μία μέση περιεκτικότητα σε βολφράμιο 20% at και μέγεθος κόκκων 3 nm. Το δοκίμιο αυτό μετά από θερμική κατεργασία διάρκειας 3 h στους 600 °C , αύξησε το μέγεθος των κόκκων του σε 16 nm και συγχρόνως διαπιστώθηκε κατακρήνιση βολφραμίου στα όρια των κόκκων. Με μετρήσεις διαπιστώθηκε ότι στο εσωτερικό των κόκκων η περιεκτικότητα του κράματος ήταν 19 % at ενώ στα όρια των κόκκων ήταν 25 % at. [42]

Ο ίδιος ερευνητής κατέληξε στα παρακάτω συμπεράσματα :

- α. Το μέγεθος των κόκκων των νανοκρυσταλλικών κραμάτων Ni-W παραμένει σταθερό ακόμα και μετά από 24 ώρες σε θερμοκρασίες μέχρι 500 °C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες συμβαίνει αύξηση του μεγέθους των κόκκων (ανάπτυξη των κόκκων).
- β. Μετά από ανάπτυξη κόκκων σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες διαπιστώνεται μία μετάβαση σε μεγαλύτερη χημική τάξη.
- γ. Η εξάπλωση της κατακρήνισης των ορίων κόκκων παραμένει σταθερή ακόμα και μετά από ανόπτηση .
- δ. Χαλάρωση των ορίων κόκκων μετά από αρκετά μεγάλη θέρμανση συμβαίνει χωρίς ανάπτυξη των κόκκων και οδηγεί σε σκλήρωση και σε λεπτότερα νανοκρυσταλλικά επιστρώματα.[43]
- ε. Η προσθήκη ενός κραματικού στοιχείου είναι δυνατόν να αυξήσει σημαντικά την σταθερότητα των νανοκρυσταλλικών κραμάτων κάνοντας δυνατή την παραγωγή επιστρωμάτων με πολύ μικρά μεγέθη κόκκων, μικρότερα από 20 nm.

Ακόμη η κατακρήνιση είναι δυνατόν να σταθεροποιήσει τα νανοκρυσταλλικά κράματα δια μέσου της ελάττωσης της ενέργειας των ορίων κόκκων περιορίζοντας την ωθούσα δύναμη για ανάπτυξη των κόκκων.[44]

Νανοκρυσταλλικά επιστρώματα κραμάτων Ni-W παράχθηκαν με ηλεκτραπόθεση από λουτρό, παρόμοιο με αυτό του Yamasaki, σε θερμοκρασία 80 °C χρησιμοποιώντας τρεις τύπους ρεύματος συνεχούς, παλμικού και αντιστρεφόμενου παλμικού, με πυκνότητα ρεύματος 200 mA/cm² και 100 mA/cm² για το αντιστρεφόμενο παλμικό ρεύμα, με πάχος 20 μm .

Επειδή τα άτομα του βολφραμίου είναι πιο ηλεκτροενεργά από τα άτομα του νικελίου στο λουτρό που χρησιμοποιήθηκε αυτά επιλεκτικά αφαιρούνται από την προσβαλλόμενη επιφάνεια κατά την διάρκεια της ανοδικής διάλυσης επομένως μία μοναδική εξήγηση για την έντονη προσβολή στα όρια των κόκκων είναι ότι το βολφράμιο επιλεκτικά, κατά προτίμηση, κατακρημνίζεται εκεί [45].

Σύμφωνα με τον Juskenas, με περιθλασιμετρία των ακτίνων X και με επί τόπου ειδικές μελέτες παρατηρήθηκε μία άγνωστη φάση, που δημιουργήθηκε κατά την ηλεκτραπόθεση κράματος Ni-W από λουτρό με κιτρικά ιόντα [46] . Διαπιστώθηκε ότι αποτέθηκε ένα λεπτό κρυσταλλικό στρώμα βολφραμικού νικελίου. Το ποσό του βολφραμικού νικελίου ήταν περισσότερο όταν το λουτρό περιείχε το αμινοξύ ασπαραγγίνη. Για μια χρονική περίοδο ηλεκτραπόθεσης 60 min η ποσότητα αυτή κρατήθηκε σταθερή παρά το ότι το πάχος του επιστρώματος συνέχιζε να αυξάνει. Η ίδια ποσότητα συναυξάνει με τη θερμοκρασία του λουτρού και ελαττώνεται όσο η ενεργός οξύτητα(pH) και η πυκνότητα έντασης του ρεύματος αυξάνουν.

Η ηλεκτραπόθεση έγινε σε θερμοκρασία 60 °C , με πυκνότητα ρεύματος 40 mA/cm² για διάρκεια 60 λεπτών και το πάχος των επιστρωμάτων ήταν 12-14 μm, με άνοδο από λευκόχρυσο. Διαπιστώθηκε η επίδραση της ενεργού οξύτητας και των προσθέτων στο λουτρό στην ποσότητα του στρώματος του βολφραμικού νικελίου.

Ο σκοπός της μεθόδου της επί τόπου περιθλασιμετρίας των ακτίνων X ήταν να διαπιστώσει με ασφάλεια ότι το λεπτό στρώμα του βολφραμικού νικελίου σχηματίστηκε κατά την διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης. Το ίδιο επιβεβαιώθηκε με επί τόπου έρευνα με ειδική μέθοδο σε τιμή ενεργού οξύτητας ίση με 3 .

Ακόμη πραγματοποιήθηκαν χρονοποτενσιομετρικές μέθοδοι στο διάλυμα με την ασπαραγγίνη σε τιμή ενεργού οξύτητας ίση με 4 και με πυκνότητα ρεύματος 40 mA/cm².

Το φαινόμενο της δημιουργίας ενός αρχικού στρώματος βολφραμικού νικελίου ερμηνεύεται με τον μηχανισμό σχηματισμού λεπτού στρώματος που προτάθηκε από τον Vasko το 1986. Πιθανώς όμως να υπάρχει στο επίστρωμα και τριοξειδίο του βολφραμίου. Η κορυφή στο διάγραμμα περιθλασιμετρίας των ακτίνων X βρέθηκε στις 41,4 μοίρες. [46]

Ο ίδιος μελετητής μελέτησε τη θεωρητική σχέση μεταξύ της παραμέτρου του πλέγματος του στερεού διαλύματος Ni-W fcc ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα του βολφραμίου στο στερεό διάλυμα. Στην συνέχεια μετρήθηκε με μικροαναλυτή στοιχείων η περιεκτικότητα του επιστρώματος Ni-W σε βολφράμιο και συγκρίθηκε με την θεωρητική. Έτσι διαπιστώθηκε ότι η ποσότητα που καταγράφηκε με την μέθοδο αυτή δεν υπήρχε όλη σαν διαλυμένη στο στερεό διάλυμα Ni-W fcc. Η συμμετοχή των βολφραμικών συμπλόκων κυριαρχούσε σε χαμηλές τιμές ενεργού οξύτητας ενώ σε υψηλότερες κυριαρχούσαν τα κιτρικά σύμπλοκα. Ακόμη η μορφολογία των επιστρωμάτων εξετάστηκε με την μέθοδο της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης.

Το βολφράμιο τελικά σχηματίζει ένα νανοκρυσταλλικό στερεό διάλυμα με το νικέλιο που ονομάζεται γ φάση και η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο μεταβάλλει την παράμετρο του πλέγματος, σύμφωνα με το νόμο του Vegard.

Η ηλεκτραπόθεση έγινε στους 60°C, με άνοδο από λευκόχρυσο, σε λουτρό χωρίς ανάδευση, με πυκνότητα ρεύματος 40 mA/cm². Η αντικατάσταση στο κρυσταλλικό πλέγμα των ατόμων του νικελίου από άτομα βολφραμίου αυξάνει την παράμετρο του πλέγματος ανάλογα με το γραμμομοριακό κλάσμα του βολφραμίου.

Διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο μετά από ανόπτηση επί 2 ώρες σε ατμόσφαιρα αργού αλλά και υδρογόνου στους 1000 °C, βρέθηκε σχεδόν ανεξάρτητη από την ενεργό οξύτητα και πάντοτε μεγαλύτερη από το όριο που ορίζει η διαλυτότητα του βολφραμίου στο νικέλιο. Αυτό σημαίνει ότι το βολφράμιο βρίσκεται και κάπου αλλού. Πράγματι με την μέθοδο περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ διαπιστώθηκαν νέες κορυφές που αντιστοιχούν στις ενδομεταλλικές ενώσεις Ni₄W και Ni₆W₆C [47].

Ο Alimadadi και οι συνεργευητές του δημιούργησαν επιστρώματα κράματος Ni-W με περιεκτικότητα 0-26 W % at , τα οποία μελετήθηκαν με την μέθοδο της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3,5% στους 25 °C, με άνοδο πλέγμα λευκοχρύσου και ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλινα, με ρυθμό ανόδου 1 mV/s. Τελικά μελετήθηκε η αντοχή στην διάβρωση των επιστρωμάτων κράματος Ni-W, σε σχέση και με αναφορά στη μορφολογία της επιφάνειάς τους και την πυκνότητα των μικρορωγμών σε αριθμό ρωγμών ανά χιλιοστό.

Το επίστρωμα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 19,8 %W at, περίπου 43-44 % wt, βρέθηκε να έχει την ελάχιστη πυκνότητα ρωγμών ενώ εκείνο με 6,7% at την μεγαλύτερη. Δεν διαπιστώθηκε σημαντική σχέση μεταξύ των ρωγμών του επιστρώματος και των μικρορωγμών. Έγινε ανάλυση στην εγκάρσια διατομή.

Με μετρήσεις ποτενσιοδυναμικής πόλωσης διαπιστώθηκε παθητικοποίηση σε δυναμικά από -20 mV έως +0,15 mV ως προς SCE . Αυτή η συμπεριφορά σε σύγκριση με τους ανοξειδωτους χάλυβες ή ακόμη και με το πρωτόχυτο αλουμίνιο δεν είναι πολύ σημαντική. Τελικά το πλέον ανθιστάμενο στην διάβρωση κράμα ήταν αυτό που περιείχε 4,5 W%at. και εκείνο με την μικρότερη αντοχή στη διάβρωση ήταν αυτό που περιείχε 6,7 W%at. Τα δυναμικά ανοικτού κυκλώματος μετρήθηκαν από -300 mV για το καθαρό νικέλιο μέχρι -680 mV για το κράμα με περιεκτικότητα 20% W at. Γενικά διαφορετικές περιεκτικότητες σε βολφράμιο οδηγούν σε διαφορετικές αντοχές σε διάβρωση στο λουτρό που περιέχει ιόντα χλωρίου.

α) Στην περιοχή καθαρού νικελίου (W = 0 % at.) μέχρι το σχηματισμό κράματος δύο φάσεων όσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει οδηγεί σε ισχυρότερο προστατευτικό στρώμα οξειδίου του βολφραμίου με αποτέλεσμα η αντοχή του επιστρώματος στην διάβρωση να αυξάνει.

β) Μετά τον σχηματισμό δύο φάσεων στο επίστρωμα κράματος Ni-W η αντοχή σε διάβρωση ελαττώνεται δραστικά. Από το κράμα που εμφανίζονται οι δύο φάσεις δηλαδή στερεό νανοκρυσταλλικό διάλυμα και άμορφο , μέχρι την 100% άμορφη δομή, όσο το μέγεθος κόκκου και η πυκνότητα των ρωγμών ελαττώνονται τόσο η αντοχή σε διάβρωση αυξάνει, διότι η αύξηση της αναλογίας του βολφραμίου οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας των ρωγμών και των ατελειών με συνέπεια η ταχύτητα της διάβρωσης να αυξάνει.

Άρα το μονοφασικό ναοκρυσταλλικό κράμα Ni-W, που περιέχει τη μεγαλύτερη αναλογία σε βολφράμιο εμφανίζει την καλύτερη αντοχή σε διάβρωση και ακόμη ο παράγοντας που κυριαρχεί κι επηρεάζει την αντοχή σε διάβρωση των άμορφων επιστρωμάτων Ni-W είναι η πυκνότητα των ρωγμών [48].

Ο Wang και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν επιστρώματα κράματος Ni-W, ναοκρυσταλλικά, ελέγχοντας την θερμοκρασία του λουτρού, με διάφορες πυκνότητες ρεύματος. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης η θερμοκρασία του λουτρού ανέβηκε σταδιακά από τους 298 K στους 333 K και η πυκνότητα έντασης ρεύματος άλλαξε από 50 έως 120 mA/cm². Έτσι το μέγεθος των κόκκων ελαττώθηκε από 10,89 σε 1,54 nm και η παραμόρφωση του πλέγματος αυξήθηκε όσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξανόταν στην κατεύθυνση της απόθεσης. Η δομή του επιστρώματος ήταν κλιμακωτή και άλλαζε από κρυσταλλική σε άμορφη με παράλληλη αύξηση της παραμόρφωσης του πλέγματος. Το στρώμα του επιστρώματος που περιείχε περισσότερο βολφράμιο ήταν και το πιο λαμπερό. Στα επιστρώματα αυτά με την μέθοδο περιθλασιμετρίας των ακτίνων X δεν διαπιστώθηκε η ύπαρξη των κορυφών του βολφραμίου bcc παρά μόνον οι κορυφές του νικελίου fcc άρα πάλι πρόκειται για στερεό διάλυμα αντικατάστασης του βολφραμίου σε νικέλιο. Η παράμετρος του πλέγματος του στερεού διαλύματος Ni-W ήταν μεγαλύτερη από αυτήν του καθαρού νικελίου. Η παραμόρφωση του πλέγματος οφείλεται στα άτομα του βολφραμίου και τελικά η αύξησή της οδηγεί σε μικρότερα μεγέθη κόκκων διότι ελαττώνει την ταχύτητα ανάπτυξης των κόκκων. Όταν η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο ήταν μεγαλύτερη από 44,6% wt, οι κόκκοι έφθαναν σε κρυσταλλικότητα μικρής τάξης κι έτσι τα κρυσταλλικά επίπεδα είχαν τυχαίους προσανατολισμούς με αποτέλεσμα να παίρνουμε, με την μέθοδο περιθλασιμετρίας των ακτίνων X αμβλυμμένες κορυφές οι οποίες υποδεικνύουν ναοκρυσταλλική μέχρι και άμορφη δομή. Το πάχος των επιστρωμάτων ήταν 62 μm [1].

Ο Ma και οι συνεργάτες του παρασκεύασε κράμα Ni-W με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 21% at, περίπου 45 % wt, σε υπόστρωμα χαλκού στους 60 °C. Το μέγεθος των σωματιδίων των επιστρωμάτων μελετήθηκε με μικροσκοπία ατομικής δύναμης και μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης και ευρέθηκαν περίπου 125,75 και 100 nm αντίστοιχα [49].

Ο Haseeb και οι συνεργάτες του [50] διαπίστωσαν και αυτοί ότι κατά τη διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης η ελαφρά μείωση της ταχύτητας απόθεσης οφείλεται στην απώλεια της αμμωνίας κατά την διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης. Η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο δεν μεταβάλλεται σημαντικά με τον χρόνο. Όμως όσο η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνει από 10-100 mA/cm² η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει από 12-22 % at, πράγμα στο οποίο συμφωνεί και ο Yamasaki [51]. Όσο η περιεκτικότητα του διαλύματος σε θειικό νικέλιο αυξάνει από 0,06 μέχρι 0,14 M η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο ελαττώνεται από 12 σε 8% at. Ακόμη τόνισαν ότι πρέπει να δοθεί προσοχή στο γεγονός της αλλαγής της σύστασης του λουτρού που συμβαίνει σε πολύ μεγάλες διάρκειες ηλεκτραπόθεσης, της τάξεως μερικών εκατοντάδων ωρών, όπως πραγματικά συμβαίνει στις πρακτικές εφαρμογές.

Η εξάτμιση της αμμωνίας και η σταθερότητα του λουτρού επιδρούν στα χαρακτηριστικά του επιστρώματος το συντελεστή απόδοσης και τον έλεγχο της διαδικασίας. Υψηλή θερμοκρασία λουτρού και αλκαλικότητα επιδρούν στη σταθερότητα, στην αντοχή και στην ακρίβεια των διαστάσεων και στην ομοιογένεια. Εξάλλου χαμηλός συντελεστής απόδοσης έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρολάκκων υδρογόνου, την δημιουργία απομενουσών τάσεων και την επιμήκυνση της διάρκειας της ηλεκτραπόθεσης. Όλα τα επιστρώματα που αποτέθηκαν ήταν νανοκρυσταλλικά. Κι έτσι παράχθηκαν ακόμη και επιστρώματα κράματος Ni-W με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 12,08 % at και πάχος 120 μm [50]

Ο Wu και άλλοι μελέτησαν την επίδραση της 2-βουτιν-1,4-διόλης στη δομή και τη μορφολογία των επιστρωμάτων κράματος Ni-W. Η ηλεκτραπόθεση έγινε με προσθήκη της ουσίας αυτής, με πυκνότητα ρεύματος 65 mA/cm², σε θερμοκρασία 65 °C και σε pH 6,5 . Τα επιστρώματα ήταν πολύ λαμπερά και λεία αλλά με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε βολφράμιο και χαμηλότερο συντελεστή απόδοσης.

Το μέγεθος των κόκκων ήταν πολύ χαμηλότερο . [52]

Ο ίδιος ερευνητής μελέτησε την επίδραση του βορικού οξέος στην διαδικασία ηλεκτραπόθεσης και την δομή των επιστρωμάτων του κράματος Ni-W από λουτρό αμμωνίας και κιτρικών ιόντων, σε θερμοκρασία 65 °C, pH =6,5 , με συγκέντρωση βορικού οξέος από 0 μέχρι 1,5 M. Όσο η συγκέντρωση του βορικού οξέος αυξανόταν τόσο ο συντελεστής απόδοσης όσο και η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξανόταν . Η πιθανή εξήγηση είναι ότι το βορικό οξύ δρα ως ενεργοποιητής επιφάνειας κι εμποδίζει την αναγωγή του πρωτονίου προς υδρογόνο και δημιουργεί κάποια σύμπλοκα με το βολφραμικό ιόν και έτσι τελικά ευνοεί την συναπόθεση του βολφραμίου.

Η μικροσκληρότητα αυξανόταν όσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξανόταν μέχρι την τιμή 42 % βάρος κατά βάρος ενώ από κει και πέρα ελαττωνόταν. Αυτό μάλλον οφείλεται στο φαινόμενο Hall- Petch και το αντίστροφο του παρά στη σκλήρωση στερεού διαλύματος αφού το μέγεθος του κόκκου ήταν της τάξεως μεγέθους του nanometer. Η σκληρότητα μετρήθηκε με βάρος 20 g επί χρόνο 15 s στην εγκάρσια διατομή. Για συγκέντρωση του βορικού οξέος μεγαλύτερη από 0,8 M το ιξώδες του λουτρού αυξανόταν κι έτσι εμποδίζε τη μεταφορά μάζας των μεταλλικών ιόντων και τελικά ελάττωνε το συντελεστή απόδοσης κι ακόμη την ποιότητα του επιστρώματος. Είτε με βορικό οξύ είτε χωρίς αυτό , όσο η ενεργός οξύτητα του λουτρού αυξανόταν από 5,5 μέχρι 7,5 ο συντελεστής απόδοσης αυξανόταν και με βορικό οξύ αυξανόταν περισσότερο. Όμως η τιμή της ενεργού οξύτητας μικρή επίδραση είχε στην περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο.

Η μικροσκληρότητα των επιστρωμάτων βρέθηκε να είναι από 650 μέχρι 780 HVN.

Για την μικροσκληρότητα σημασία έχουν το κρίσιμο μέγεθος των κόκκων 4,5 nm και η αντίσταση στην ολίσθηση των ορίων των κόκκων. Η αύξηση της αντίστασης στη διολίσθηση των ορίων των κόκκων είχε σαν αποτέλεσμα την ελάττωση του κρίσιμου μεγέθους των κόκκων [2]

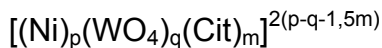
Ο Moussa και οι συνεργάτες του έκαναν αποθέσεις με λουτρό που περιείχε 0,3 M θειικό νικέλιο, 0,06M βολφραμικό νάτριο, 0,05 M κιτρικό οξύ και 0,12M κιτρικό τρινάτριο, με ηλεκτραπόθεση σε pH από 3,5 μέχρι 5,5 σε υπόστρωμα χάλυβα. Ο συντελεστής απόδοσης ήταν υψηλός, 80-85% , η περιεκτικότητα των επιστρωμάτων

σε βολφράμιο ήταν από 4 - 20% βάρος κατά βάρος και αύξανε όσο η συγκέντρωση των ιόντων του νικελίου στο λουτρό ή η ενεργός οξύτητα του λουτρού αύξανε [53].

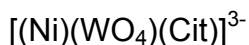
Ο Guo και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν με ηλεκτραπόθεση επιστρώματα κράματος Ni-W, πάνω σε χαλκό, σε χάλυβα και σε ανοξειδωτο χάλυβα, αλλά και σύνθετα μαζί με καρβίδια του πυριτίου. Ακόμη από αυτούς ερευνήθηκε το αποτέλεσμα της θερμικής κατεργασίας στη μικροσκληρότητα των δοκιμίων, στη δομή και στη δύναμη συνάφειας των άμορφων επιστρωμάτων και των σύνθετων. Επιστρώματα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο μεγαλύτερη από 44 % κατά βάρος εμφανίζονται να έχουν άμορφη δομή. Με θερμική κατεργασία του κράματος που περιέχει 46% κατά βάρος βολφράμιο, για χρονική διάρκεια δύο ωρών, αλλά και του σύνθετου, διαπίστωσαν ότι η μικροσκληρότητα μπορεί να φτάσει μέχρι και 1350 και 1520 HVN αντίστοιχα. Η δε συνάφεια των επιστρωμάτων με το χαλκό, το χάλυβα καθώς και με τον ανοξειδωτο χάλυβα ήταν πολύ καλή [54].

Κατά την ηλεκτραπόθεση του κράματος νικελίου – βολφραμίου από το ηλεκτρολυτικό λουτρό που περιέχει σαν κύρια διαλυμένα συστατικά τα αντιδραστήρια θειικό νικέλιο, βολφραμικό νάτριο και κιτρικό νάτριο, και για τιμή ενεργού οξύτητας του διαλύματος στην περιοχή του 8 έχει προταθεί ο παρακάτω μηχανισμός [10,11,22]:

Στην περιοχή αυτή της τιμής της ενεργού οξύτητας το κιτρικό νάτριο, Na_3Cit , βρίσκεται σε πλήρη ηλεκτρολυτική διάσταση, δηλαδή με τη μορφή του κιτρικού ανιόντος Cit^{3-} και δημιουργεί κοινό σύμπλοκο, τριμερές, με τα ιόντα του νικελίου και του βολφραμικού ανιόντος, το οποίο έχει τον παρακάτω γενικό τύπο:



ο οποίος, στην περίπτωση όπου δεχθούμε ότι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές p, q, m λαμβάνουν ο καθένας την τιμή 1, μετατρέπεται στον εξής:



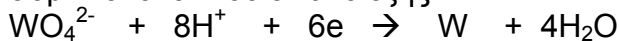
Οπότε είναι προφανές ότι το νικέλιο έχει πλέον δύο δυνατότητες για να αποτεθεί, μία δια μέσου του μονομερούς συμπλόκου του με την αμμωνία και δεύτερη δια μέσου του κοινού τριμερούς συμπλόκου του με το κιτρικό ανιόν. Στην περίπτωση δε που δεν περιλαμβάνεται η αμμωνία, ούτε κανένα αμμωνιακό άλας μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, αναγκαστικά τόσο το νικέλιο όσο και το βολφράμιο θα αποτεθούν σχηματίζοντας το κοινό τριμερές σύμπλοκο με το κιτρικό ανιόν.

Τον μηχανισμό αυτόν στηρίζουν οι παρακάτω δύο διαπιστώσεις:

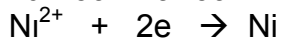
α) Το βολφράμιο δεν μπορεί να αποτίθεται ηλεκτρολυτικά μόνο του από δικό του διάλυμα αλλά μόνο με συναπόθεση με το νικέλιο

β) Κατά τη συναπόθεση με το νικέλιο, παρουσία αμμωνίας ή αλάτος της, π.χ. χλωριούχου αμμωνίου, στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, όσο και εάν αυξάνουμε την περιεκτικότητα του λουτρού σε βολφράμιο δεν παρατηρούμε ανάλογη αύξηση στην περιεκτικότητα του βολφραμίου στο κράμα, διότι το νικέλιο βρίσκει τρόπο να αποτίθεται χρησιμοποιώντας το σύμπλοκο με την αμμωνία σαν παράλληλο δρόμο και έτσι να αυξάνει την περιεκτικότητά του στο κράμα.

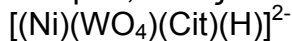
Τελικά ο προτεινόμενος μηχανισμός ηλεκτραπόθεσης του βολφραμίου από το σύμπλοκο ιόν του είναι ο εξής :



και του νικελίου :



Με μεγαλύτερη ανάλυση σε μεγαλύτερο βάθος προτείνονται ακόμη και νέες μορφές συμπλόκων που διαφέρουν μεταξύ τους κατά ένα ή περισσότερα πρωτόνια , πράγμα που εξαρτάται προφανώς από την τιμή της ενεργού οξύτητας του ηλεκτρολυτικού λουτρού, όπως το παρακάτω πρωτονιομένο τριμερές σύμπλοκο :



Το σύμπλοκο αυτό ιόν, σχηματίζεται με παρόμοιο μηχανισμό και πάλι το βολφράμιο αποτίθεται μέσω ανάλογου μηχανισμού ηλεκτρολυτικά.

Η Harry και οι συνεργάτες της [55] μελέτησαν επιστρώματα καθαρού βολφραμίου αλλά και κράματος βολφραμίου - άνθρακα ως προς την πρόσφυσή τους, με σκοπό τα αποτελέσματα αυτά να φανούν χρήσιμα στο χτίσιμο ενός πολυστρωματικού επιστρώματος που θα είχε εναλλακτικά στρώματα όλκιμου βολφραμίου και σκληρότερου βολφραμίου – άνθρακα. Οι παραπάνω κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα όλκιμα στρώματα του καθαρού βολφραμίου δημιουργούν μια συνεκτική συμπεριφορά ενώ τα σκληρότερα στρώματα του βολφραμίου – άνθρακα συμπεριφέρονται σαν ψαθυρά. Στα πολυστρωματικά επιστρώματα που τελικά παρασκεύασαν παρατήρησαν κρίσιμα φορτία συνοχής μεγαλύτερα από εκείνα που παρατήρησαν για καθένα μεμονωμένο επίστρωμα.

Οι παραπάνω ερευνητές [56] μελέτησαν μεμονωμένα επιστρώματα καθαρού βολφραμίου καθώς και πολυστρωματικά αλλά και αυξανόμενης προοδευτικά σύστασης σε άνθρακα επιστρώματα κράματος βολφραμίου - άνθρακα ως προς την πρόσφυσή τους. Οι παραπάνω διαπίστωσαν ότι τα επιστρώματα που αποτελούνταν από ένα μόνο στρώμα βολφραμίου έδειξαν αυξημένη πρόσφυση σε σχέση με αυτά που περιείχαν και άνθρακα, ακόμη δε ότι είναι δυνατή η παραγωγή σκληρών επιστρωμάτων, με πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα δημιουργώντας πολυστρωματικά και διαστρωματωμένα επιστρώματα , παρά το ότι πολλές φορές παρατήρησαν μικρή αποφλοιώση στο ενδιάμεσο των στρωμάτων.

Οι ίδιοι ερευνητές [57] συγκρίνοντας, ως προς την πρόσφυσή τους, επιστρώματα πολυστρωματικά, με εναλλακτικά στρώματα όλκιμου βολφραμίου και σκληρότερου βολφραμίου – άνθρακα, με εκείνα που είχαν αυξανόμενη προοδευτικά σύσταση σε άνθρακα, κράματος βολφραμίου-άνθρακα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα τελευταία, στην πράξη, είναι καταλληλότερα για προστασία απέναντι στη φθορά.

Ο Παπαχρήστος και οι συνεργάτες του [58] δημιούργησαν πολυστρωματικά επιστρώματα κράματος Ni-P-W , με εναλλασσόμενο ρεύμα, πάνω σε υπόστρωμα χαλκού. Στα επιστρώματα αυτά , μεταξύ άλλων μελέτησαν και την αντοχή τους σε πρόσφυση, με αυξανόμενο κάθετο φορτίο από 0-100 N και διετύπωσαν το συμπέρασμα ότι το κρίσιμο φορτίο συνοχής κυμαίνεται στη περιοχή των 5-16 N, ενώ το κρίσιμο φορτίο συνάφειας κυμαινόταν στην περιοχή των 50-75 N, ο δε

μηχανισμός του φαινομένου ήταν συνδυασμός παραμόρφωσης του υποστρώματος και ψαθυρής θραύσης του επιστρώματος.

Ο Schuh και οι συνεργάτες του [39] μελέτησαν την πρόσφυση των επιστρωμάτων κράματος νικελίου με περίπου 13% at σε βολφράμιο δηλαδή περίπου 32% wt, τα οποία είχαν ηλεκτραποθέσει πάνω σε χαλκό. Τα επιστρώματα αυτά είχαν μέγεθος κόκκων μικρότερο από 10 nm. Τη μελέτη ως προς την πρόσφυση πραγματοποίησαν με την μέθοδο της χάραξης, μετρώντας το βάθος χάραξης και συγκρίνοντας το με το αντίστοιχο για το ναοκρυσταλλικό νικέλιο, και διαπίστωσαν ότι αυτά εμφάνισαν υψηλότερη αντοχή ως προς την πρόσφυση σε σχέση με τα επιστρώματα καθαρού ναοκρυσταλλικού νικελίου, με μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο από 10 nm.

Οι παραπάνω ερευνητές μέτρησαν ακόμη και την σκληρότητα των επιστρωμάτων κράματος Ni-W, τα οποία, παρόλο που είχαν ηλεκτραποθέσει με διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος, είχαν όλα περίπου την ίδια περιεκτικότητα σε βολφράμιο και σχεδόν παρόμοιες, όπως μέτρησαν, σκληρότητες καθώς και μεγέθη κόκκων στην περιοχή 4 - 9 nm. Στα συμπεράσματά τους διατύπωσαν την πρόταση ότι η αυξημένη σκληρότητα των επιστρωμάτων αυτών οφείλεται κυρίως στο εξαιρετικά μικρό μέγεθος των κόκκων τους.

Ο Παναγόπουλος και οι συνεργάτες του [59] μελέτησαν το φαινόμενο της τριβής του ψευδαργύρου σε διάφορα περιβάλλοντα όπως διαλύματα χλωριούχου νατρίου, σε διαφορετικές τιμές ενεργού οξύτητας, και απιονισμένου νερού με τη χρήση ειδικής συσκευής ακίδας πάνω σε δίσκο αλλά και σε συνθήκες ξηρής τριβής, και διαπίστωσαν ότι η διαβρωτική δράση των διαλυμάτων τελικά οδήγησε σε μια μείωση του ρυθμού φθοράς σε σχέση με την αντίστοιχη της ξηρής τριβής. Ειδικότερα, διαπίστωσαν ότι στη περίπτωση των αλκαλικών διαλυμάτων ο ρυθμός της φθοράς ελαττωνόταν.

Ο Παπαχρήστος και οι συνεργάτες του [60] μελετώντας την συμπεριφορά μαλακών χαλύβων επικαλυμμένων με πολυστρωματικά, που αποτελούνταν εναλλάξ από διαδοχικά στρώματα με υψηλή και χαμηλή περιεκτικότητα σε βολφράμιο, επιστρώματα Ni-P-W, ως προς την φθορά έναντι χάλυβα, με διαφορετικά φορτία, κατέγραψαν τιμές του συντελεστή τριβής και διαπίστωσαν ότι μετά από μια διαδρομή 30 μέτρων σταθεροποιήθηκε σε τελικές τιμές. Ακόμη συμπέραναν ότι ο συντελεστής τριβής ελαττώνεται όσο το φορτίο αυξάνει και ότι ο μηχανισμός που κυριαρχεί στα επιστρώματα αυτά, για φορτία μέχρι 500 g είναι μηχανισμός ψαθυρής θραύσης των μεμονωμένων στρωμάτων. Για υψηλότερα φορτία συνυπάρχει ο ίδιος μηχανισμός αλλά συγχρόνως παρατηρείται και αποφλοιώση των επιστρωμάτων.

Ο Παναγόπουλος και οι συνεργάτες του [61] μελετώντας την συμπεριφορά ως προς την τριβή επιστρωμάτων Zn-Co, τα οποία είχαν ηλεκτραποθέσει πάνω σε χαλκό, με την ίδια όπως πριν συσκευή, ακίδα πάνω σε δίσκο, με διάφορα φορτία κατέγραψαν τιμές συντελεστή τριβής γύρω στην τιμή 0,6 και ότι ο κύριος μηχανισμός στην περίπτωση του κράματος που μελέτησαν ήταν ο μηχανισμός πλαστικής παραμόρφωσης για τα επιστρώματα με περιεκτικότητα σε κοβάλτιο 0,6 % wt, ενώ για την περίπτωση των επιστρωμάτων με περιεκτικότητα σε κοβάλτιο 4 % wt, διαπιστώθηκε μηχανισμός αποφλοιώσης της επιφάνειας ο οποίος θα μπορούσε να οδηγήσει σε ψαθυρή θραύση.

Ο Mishra και οι συνεργάτες του [62] μελέτησαν, ως προς την τριβή, τη συμπεριφορά αποθεμάτων ναοκρυσταλλικού νικελίου, σε σχέση και με το πολυκρυσταλλικό νικέλιο, που παράχθηκαν τόσο με συνεχές όσο και με εναλλασσόμενο ηλεκτρικό ρεύμα. Τα επιστρώματα αυτά, που αποτέθηκαν με την βοήθεια ενός διαλύματος του Watt, είχαν διάμετρο κόκκων 8 – 28 nm. Οι τιμές του συντελεστή τριβής που κατέγραψαν, σε μόνιμη κατάσταση, αλλά και πολυκρυσταλλικού νικελίου, ήταν περίπου 0,2, 0,25 και 0,6 για τα επιστρώματα με διαμέτρους κόκκων 8, 22 nm, για το ναοκρυσταλλικό, και 61 μm για το πολυκρυσταλλικό νικέλιο, αντίστοιχα.

Ο Shi και οι συνεργάτες του [63] μελετώντας την συμπεριφορά ως προς την τριβή τη συμπεριφορά του πορώδους νικελίου, κάτω από συνθήκες ξηρής τριβής καθώς και με συνθήκες λίπανσης, με την χρήση συσκευής ακίδας πάνω σε δίσκο, έναντι ακίδας αλουμινίου. Οι συντελεστές τριβής που κατέγραψαν για το κυψελωτό νικέλιο ήταν 0,61 και 0,47 για συνθήκες ξηρής και με λίπανση τριβής αντίστοιχα.

Ο Wang και οι συνεργάτες του [64] ηλεκτραπόθεσαν ναοκρυσταλλικό νικέλιο, με εναλλασσόμενο ρεύμα, και μελέτησαν την επίδραση της δομής και του μεγέθους των κόκκων πάνω στην τριβή του νικελίου. Διαπίστωσαν ότι για τα επιστρώματα του νικελίου ο ρυθμός φθοράς ελαττώνεται έντονα με την ελάττωση του μεγέθους των κόκκων από μερικά μικρόμετρα σε νανόμετρα κι έτσι η αντοχή σε φθορά του ναοκρυσταλλικού νικελίου ευρέθηκε αυξημένη 3 έως 6 φορές σε σχέση με το συμβατικό πολυκρυσταλλικό νικέλιο, ενώ ο συντελεστής τριβής για το ναοκρυσταλλικό νικέλιο πήρε τελικά την τιμή, σε μόνιμη κατάσταση περίπου 0,7.

Ο Sriraman και οι συνεργάτες του [33] μελέτησαν ως προς την αντοχή στην φθορά, ηλεκτρολυτικά επιστρώματα κράματος Ni-W σε χαλκό και σε χάλυβα με ναοκρυσταλλικό μέγεθος κόκκων και διαπίστωσαν ότι η αντοχή τους στην φθορά αυξάνει όσο ελαττώνεται το μέγεθος των κόκκων μέχρι την τιμή των 20 nm, ενώ κάτω από αυτήν την τιμή η αντοχή σε φθορά ελαττώνεται, αφού ο μηχανισμός που κυριαρχεί πια είναι αυτός της ψαθυρής θραύσης.

Ο Haseeb κι οι συνεργάτες του [50] μελετώντας επιστρώματα κράματος Ni-W, πάνω σε χαλκό, τα οποία είχαν πάχη 5-7 μm, σε σχέση με την συμπεριφορά τους ως προς την τριβή, με περιεκτικότητες σε βολφράμιο από 8,4 έως 12,7 % at, δηλαδή περίπου 22 – 31 % wt, και τα οποία είχαν μέσο μέγεθος κόκκων περίπου 20 nm, με την χρήση συσκευής ακίδας πάνω σε δίσκο και σε συνθήκες ξηρής λίπανσης, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με φορτίο 1N και ταχύτητα 3 cm/s, διαπίστωσαν ότι εμφάνισαν μικρότερο συντελεστή τριβής σε σχέση με αυτόν που εμφάνισε το καθαρό νικέλιο με ανταγωνιστικό υλικό το χάλυβα.

Ο Hou και οι συνεργάτες του [65] παρασκεύασαν επιστρώματα κράματος Ni-W, πάνω σε ανοξειδωτο χάλυβα, με περιεκτικότητα σε βολφράμιο από 32,5- 61,2 wt, και με την χρήση ειδικής συσκευής δακτυλίου πάνω σε δίσκο διαπίστωσαν ότι το μέγεθος κόκκων του κράματος Ni-W ελαττώνεται όσο η περιεκτικότητα σε βολφράμιο αυξάνεται, επίσης ότι τα κράματα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο μεγαλύτερη από 49 % wt εμφανίζουν άμορφη δομή. Οι ίδιοι ερευνητές

πραγματοποίησαν θερμική κατεργασία στους 700 °C, στα επιστρώματα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 49 % wt ή μεγαλύτερη και διαπίστωσαν την κατακρήμνιση ενδομεταλλικών ενώσεων NiW και Ni₄W. Αντίθετα τα επιστρώματα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 32,5 % wt, μετά από θερμική κατεργασία πάλι στους 700 °C, διατήρησαν την κρυσταλλική δομή του εδροκεντρωμένου κυβικού κρυσταλλικού πλέγματος. Ειδικότερα για το κράμα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 61,2 % wt διαπίστωσαν ότι μετά από την ίδια θερμική κατεργασία άλλαξε ο μηχανισμός της τριβής του από μηχανισμό τριβής με πρόσφυση σε μηχανισμό τριβής χωρίς πρόσφυση με άμεσο αποτέλεσμα την ελάττωση του συντελεστή τριβής σε τιμές μικρότερες και από 0,3.

Ο Wang και οι συνεργάτες του [66] μελέτησαν την ηλεκτραπτόθεση και την συμπεριφορά των επιστρωμάτων κράματος Ni-W, ως προς την τριβή, συγκριτικά με το καθαρό νικέλιο.

Διαπίστωσαν ότι η αντοχή σε φθορά των επιστρωμάτων αυτών είναι αρκετά υψηλότερη από αυτήν του καθαρού νικελίου.

Ο Rupert και οι συνεργάτες του [67] μελέτησαν τη συμπεριφορά, ως προς την τριβή ολίσθησης νανοκρυσταλλικών επιστρωμάτων κράματος Ni-W, πάνω σε χάλυβα, τα οποία είχαν μέγεθος κόκκων 3 – 47 nm, με την χρήση συσκευής ακίδας πάνω σε δίσκο. Τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξαν ήταν ότι τα νανοκρυσταλλικά αυτά επιστρώματα εμφάνισαν εξαιρετική αντοχή στη φθορά από τριβή η οποία αύξανε όσο το μέγεθος των κόκκων τους ελαττωνόταν. Ειδικά τη μη αναμενόμενη εμφάνιση αυξημένης αντοχής των επιστρωμάτων, ακόμη και για μεγέθη κόκκων μικρότερα από 10 nm την απέδωσαν στην σκλήρυνση της επιφάνειας που προκλήθηκε κατά τη διάρκεια του φαινομένου της τριβής.

Η μελέτη της συμπεριφοράς του νικελίου σε όξινο περιβάλλον και ειδικά σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλυμάτων HCl και H₂SO₄, η οποία μελετήθηκε με τη μέθοδο της δυναμικής πόλωσης, έδειξε ότι στα αραιά διαλύματα προϋπάρχει ένα λεπτό στρώμα που πιθανόν να αποτελείται ολόκληρο από Ni₃O₄ ή από μίγμα οξειδίων NiO και Ni₃O₄, και το οποίο ελέγχει την ανοδική πυκνότητα ρεύματος, σύμφωνα με τον S.S. ABD. EL REHIM και τους συνεργάτες του [68].

Δοκιμή διάβρωσης σε επιστρώματα κράματος Ni-W, σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος 0,5M έδειξε ότι από την επιφάνεια των επιστρωμάτων διαβρώνεται επιλεκτικά το νικέλιο με αποτέλεσμα η επιφάνεια να συμπεριφέρεται σαν να περιέχει μόνο βολφράμιο. Οι χαμηλότερες αρχικές ταχύτητες διάβρωσης καταγράφηκαν για κράματα πλούσια σε βολφράμιο. Όσο η περιεκτικότητα του κράματος σε βολφράμιο αυξάνει τόσο οι πυκνότητες του πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης ελαττώνονται και πλησιάζουν αυτές του καθαρού βολφραμίου. Τελικά η χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης βρέθηκε σε κράμα που περιείχε μόνο στερεό διάλυμα [30]

Συγκρίνοντας τα επιστρώματα κράματος Ni-W-B με τα επιστρώματα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε βολφράμιο περίπου 47% wt και με το επιστρωμα χρωμίου, ως προς την αντοχή τους σε διάβρωση, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03 M, ο Yang και οι συνεργάτες του [69] διαπίστωσαν ότι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του κράματος Ni-W ήταν

ανοδικότερο (πιο θετικό) σε σχέση με το αντίστοιχο του χρωμίου. Όμως το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος επιστρώματος κράματος Ni-W-B ήταν πιο θετικό από εκείνο του Ni-W, και μάλιστα με κατάλληλη θερμική επεξεργασία έπαιρνε τιμές ακόμα πιο θετικές, εμφανίζοντας εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση.

Ο Sriraman και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν ηλεκκραποθέσεις στους 75 και 85 °C και παρασκεύασαν επιστρώματα με περιεκτικότητες σε βολφράμιο από 1 έως 24 % wt και από 8 έως 38 % wt. Σε αυτό το εύρος περιεκτικότητας διαπιστώθηκε ότι η αντοχή σε διάβρωση των επιστρωμάτων Ni-W, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος H₂SO₄ 1N, αυξάνει όσο η περιεκτικότητά τους σε βολφράμιο αυξάνει μέχρι την τιμή 21 % wt, η οποία αντιστοιχεί σε μέγεθος κόκκου 15 nm και το οποίο εμφανίζει πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης 46,3 μA και μετά ελαττώνεται. Η αντοχή στη διάβρωση των επιστρωμάτων κράματος Ni-W οφείλεται στην επιλεκτική διάλυση του νικελίου και το σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος πλούσιου σε βολφράμιο στην επιφάνεια, το οποίο εμποδίζει την παραπέρα διάβρωση [35].

Ως προς την αντοχή σε διάβρωση των επιστρωμάτων κράματος Ni-W σε σχέση με τα επιστρώματα καθαρού Ni, σύμφωνα με την Obradovic [30] τα πρώτα αναφέρθηκε ότι έχουν υψηλότερη αντοχή σε διάβρωση από το Ni ενώ σύμφωνα με τους Donten και άλλους [70] διαπιστώθηκε το αντίθετο. Γενικότερα όμως είναι γνωστό ότι η αντοχή σε διάβρωση επιστρωμάτων που έχουν δημιουργηθεί με ηλεκτραπόθεση είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε πολλούς παράγοντες όπως οι συνθήκες ηλεκτραπόθεσης, το υπόστρωμα και η προετοιμασία υποστρώματος, η πυκνότητα του πυκνότητα ρεύματος, η σύσταση του ηλεκτρολυτικού λουτρού, τα ειδικά οργανικά πρόσθετα, η θερμοκρασία.

Έχει αναφερθεί ότι στην περίπτωση που τα επιστρώματα αποτελούν μια φάση η αντοχή τους σε διάβρωση είναι μεγαλύτερη [30].

Είναι επίσης δεδομένο ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε βολφράμιο οδηγεί σε μια εκλέπτυνση κόκκων και σε μια μετάβαση από την μικροκρυσταλλική σε νανοκρυσταλλική ή και άμορφη δομή. Όμως αυτή η εκλέπτυνση των κόκκων άλλοτε έχει αναφερθεί ότι αποτελεί πλεονέκτημα ως προς την αντοχή στη διάβρωση [52] κι άλλοτε ότι αποτελεί μειονέκτημα [35].

Οι ρωγμές περισσότερες ή λιγότερες, βαθύτερες ή πιο επιφανειακές παίζουν σημαντικό ρόλο στην αντοχή σε διάβρωση όπως επίσης και οι υπολοιπούμενες τάσεις με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατό κανείς να ταξινομήσει απόλυτα ως προς την διάβρωση τα επιστρώματα κράματος Ni-W με βάση μόνο την περιεκτικότητά τους σε βολφράμιο. Για παράδειγμα επιστρωμα κράματος Ni-W, το οποίο όμως εμφάνιζε λιγότερες ρωγμές παρουσίασε μεγαλύτερη αντοχή σε διάβρωση, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 5% wt από αντίστοιχα επιστρώματα με μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε W τα οποία όμως εμφάνιζαν αυξημένη πυκνότητα ρωγμών, σύμφωνα με τη Galikova και τους συνεργάτες της [71].

Ο Krolkowski και οι συνεργάτες του [72] μελέτησαν την αντοχή σε διάβρωση του χαλκού με επιστρώματα κράματος Ni-W σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,5 M στους 20 C. Τα επιστρώματα αυτά είχαν περιεκτικότητες από 28% wt μέχρι και 46% wt και πάχος από 7- 52 μm, τα οποία είχαν αποτεθεί από διαλύματα με κιτρικά ιόντα για διαφορετικούς χρόνους και διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος και

διαπίστωσαν ότι τα επιστρώματα που περιείχαν χαμηλή περιεκτικότητα σε βολφράμιο αποτελούνταν από δύο φάσεις: ένα στερεό διάλυμα του βολφραμίου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του νικελίου κι ένα στερεό διάλυμα του νικελίου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του βολφραμίου. Η αύξηση της περιεκτικότητας του βολφραμίου στα επιστρώματα αυτά διαπίστωσαν ότι οδηγούσε σε μία εκλέπτυνση των κόκκων και η μετάβαση από την μικροκρυσταλλική δομή στη νανοκρυσταλλική ή άμορφη δομή πραγματοποιείται στην κρίσιμη περιεκτικότητα 44% wt σε βολφράμιο. Κατά την μελέτη της αντοχής σε διάβρωση των επιστρωμάτων αυτών διαπίστωσαν ότι αυτά έχουν μειωμένη αντοχή σε σχέση με το καθαρό νικέλιο ενώ δεν διαπίστωσαν ότι υπάρχει καθαρή σχέση μεταξύ ταχύτητας διάβρωσης και περιεκτικότητας σε βολφράμιο. Απέδωσαν δε τη διαπίστωση αυτή στο γεγονός της εκλέπτυνσης των κόκκων και της επιλεκτικής διάλυσης του βολφραμίου, τα οποία έδρασαν ευνοϊκά για την διάβρωση και στη δημιουργία ζώνης παρεμπόδισης της διάχυσης την οποία δημιούργησαν στην επιφάνεια τα προϊόντα οξειδωσης του βολφραμίου, που έδρασε περιοριστικά.

Ακόμη παρατήρησαν ότι οι συνθήκες παρασκευής των επιστρωμάτων αυτών, που πιθανόν οδήγησαν σε διαφορετική πυκνότητα ρωγμών κάθε φορά, έπαιξαν σημαντικότερο ρόλο στην διάβρωση απ' όσο αυτή καθ' εαυτή η χημική σύσταση των επιστρωμάτων.

Ο Alimadadi και οι συνεργάτες του [48] μελέτησαν την αντοχή σε διάβρωση επιστρωμάτων κράματος Ni-W σε χαλκό με περιεκτικότητες σε βολφράμιο από 0 - 53 % wt με την μέθοδο της δυναμικής πόλωσης, φασματοσκοπίας και ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος χλωριούχου νατρίου 3,5% στους 25 °C, με άνοδο πλέγμα λευκοχρύσου και ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλινα, με ρυθμό ανόδου 1 mV/s, σε σχέση και με αναφορά στην μορφολογία της επιφάνειάς τους και την πυκνότητα των μικρορωγμών σε αριθμό ρωγμών ανά χιλιοστό.

Το επίστρωμα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 19,8 % wt βρέθηκε να έχει την ελάχιστη πυκνότητα ρωγμών ενώ εκείνο με 6,7% την μεγαλύτερη. Δεν διαπιστώθηκε σημαντική σχέση μεταξύ των ρωγμών του επιστρώματος και των μικρορωγμών. Με μετρήσεις δυναμικής πόλωσης διαπιστώθηκε παθητικοποίηση σε δυναμικά από -20 mV έως +0,15 mV ως προς SCE. Τελικά το πλέον ανθιστάμενο στην διάβρωση κράμα ήταν αυτό που περιείχε βολφράμιο 13 % wt και εκείνο με την μικρότερη αντοχή στη διάβρωση ήταν αυτό που περιείχε 19 % wt.

Τα δυναμικά ανοικτού κυκλώματος (OCP) μετρήθηκαν από -300 mV για το καθαρό νικέλιο μέχρι -680 mV για το κράμα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 44% wt.

Γενικά διαφορετικές περιεκτικότητες σε βολφράμιο οδηγούν σε διαφορετικές αντοχές σε διάβρωση στο λουτρό που περιέχει ιόντα χλωρίου.

α) Στην περιοχή καθαρού νικελίου ($W = 0$ % wt) μέχρι το σχηματισμό κράματος δύο φάσεων όσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει οδηγεί σε ισχυρότερο προστατευτικό στρώμα οξειδίου του βολφραμίου με αποτέλεσμα η αντοχή του επιστρώματος στην διάβρωση να αυξάνει.

β) Μετά τον σχηματισμό δύο φάσεων στο επίστρωμα κράματος Ni-W η αντοχή σε διάβρωση ελαττώνεται δραστικά. Από την στιγμή που στο κράμα εμφανίζονται οι δύο φάσεις δηλαδή στερεό νανοκρυσταλλικό διάλυμα και άμορφο, μέχρι την 100% άμορφη δομή, αρχικά όσο το μέγεθος κόκκου και η πυκνότητα των ρωγμών ελαττώνονται τόσο η αντοχή σε διάβρωση αυξάνει, αργότερα όμως όσο η

περιεκτικότητα του κράματος σε βολφράμιο συνεχίζει να αυξάνει, στην άμορφη δομή, τόσο η πυκνότητα των ρωγμών και οι ατέλειες αυξάνουν με αποτέλεσμα να οδηγούν σε αύξηση της ταχύτητας της διάβρωσης.

Άρα το μονοφασικό νανοκρυσταλλικό κράμα Ni-W, που περιέχει τη μεγαλύτερη αναλογία σε βολφράμιο εμφανίζει την καλύτερη αντοχή σε διάβρωση και ακόμη ο παράγοντας που κυριαρχεί κι επηρεάζει την αντοχή σε διάβρωση των άμορφων επιστρωμάτων Ni-W είναι η πυκνότητα των ρωγμών.

Ο Pedro de Lima – Neto και οι συνεργάτες του [73] εξέτασαν την αντοχή σε διάβρωση επιστρωμάτων Ni-W, που είχαν αποτεθεί ηλεκτρολυτικά, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,1M, με τη μέθοδο της δυναμικής πόλωσης και διαπίστωσαν ότι για επιστρώματα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 19 και 33% wt τα δυναμικά διάβρωσης ανοικτού κυκλώματος ήταν -950 και -700 mV αντίστοιχα. Ακόμη ανέλυσαν τα διαβρωμένα επιστρώματα με την μέθοδο Raman και ταυτοποίησαν σαν προϊόντα διάβρωσης οξειδία του νικελίου και του βολφραμίου, ειδικά NiO, WO₃ και υδροξείδιο του νικελίου, Ni(OH)₂.

Την ελεύθερη διάβρωση με εμβάπτιση σε διάλυμα H₂SO₄ 1M για ορισμένο χρόνο επιστρωμάτων Ni-W σε χαλκό εξέτασαν η Stepanova και οι συνεργάτες της [74]. Πραγματοποίησαν ηλεκτρολυτικά επιθέματα Ni-W σε χαλκό με περιεκτικότητα σε βολφράμιο μέχρι και 51% wt και διαπίστωσαν ότι όσο η περιεκτικότητα σε βολφράμιο αυξάνει τόσο η αντοχή σε διάβρωση αυξάνει.

Είναι γνωστό ότι τα νανοκρυσταλλικά υλικά παραμένουν σε μια κατάσταση ασταθούς ισορροπίας που οφείλεται στη εξαιρετικά λεπτή δομή τους και στο σχετικά μεγάλο ποσοστό όγκου των ορίων κόκκων τους. Έτσι, τα ασταθή αυτά νανοκρυσταλλικά υλικά τείνουν γρήγορα να αυξήσουν το μέγεθος των κόκκων τους ακόμα και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες.

Αυτή η ανάπτυξη των κόκκων συχνά παρατηρείται στις θερμικές κατεργασίες νανοκρυσταλλικών υλικών και κατά συνέπεια είναι ένα φαινόμενο που συνοδεύει πάντοτε τη θερμική τους οξείδωση. [38]

Το φαινόμενο αυτό δυστυχώς αποτελεί εμπόδιο και περιορίζει τις εφαρμογές και τους ελέγχους σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Μία λύση τους προβλήματος αυτού είναι η κραματοποίηση των καθαρών μεταλλικών νανοκρυσταλλικών υλικών με στοιχεία που εμποδίζουν κατά κάποιο τρόπο την ανάπτυξη των κόκκων.

Ο Detor και οι συνεργάτες του [43] συγκρίνοντας το καθαρό νανοκρυσταλλικό νικέλιο με το νανοκρυσταλλικό κράμα Ni-W με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 45 % wt, υποβάλλοντας τα σε ανόπτηση, μέσα σε αδρανή ατμόσφαιρα, διαπίστωσαν ότι ενώ το καθαρό νικέλιο στους 450 °C, με ανάπτυξη των κόκκων του το μέγεθός τους ξεπερνάει το 1 μm, το κράμα Ni-W, με αρχικό μέγεθος κόκκων 3 nm, παραμένει σταθερό ακόμη και μέχρι τους 500 °C.

Ο σκοπός που μελετάμε τη θερμική οξείδωση των επιστρωμάτων κράματος Ni-W στον αέρα είναι να ελέγξουμε την αντοχή τους σε οξείδωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες που μπορούν να τύχουν κατά την διάρκεια και στις συνθήκες λειτουργίας τους. Η γενικότερη προσπάθεια είναι να μπορέσουμε να αντικαταστήσουμε τα σκληρά επιστρώματα του εξασθενούς χρωμίου, τα οποία είναι

τοξικά και επικίνδυνα, με άλλα όπως στην περίπτωση μας τα επιστρώματα Ni-W, τα οποία έχουν ικανοποιητική σκληρότητα άρα και ικανοποιητική αντοχή σε φθορά από τριβή σχετικά λεία επιφάνεια μέτρια όμως αντοχή σε διάβρωση αλλά ικανοποιητική θερμική σταθερότητα [75,51,18].

Ο Lee και οι συνεργάτες του [76] μελέτησαν τη θερμική οξείδωση, σε 700 και 800 °C, των επιστρωμάτων Ni-W με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 37% wt, τα οποία είχαν ηλεκτραποθέσει πάνω σε χάλυβα. Οι παραπάνω διαπίστωσαν ότι κατά την διάρκεια του φαινομένου το οξυγόνο του αέρα διαχεόταν προς το υλικό και αντιστρόφως συστατικά του υποστρώματος, όπως σίδηρος και χρώμιο, αλλά και νικέλιο από το επίστρωμα διαχέονταν προς τα έξω, το δε εξωτερικό στρώμα του οξειδίου του νικελίου, που δημιουργείτο, περιείχε και διαλυμένα ιόντα εξασθενούς βολφραμίου, και τρισθενούς σιδήρου. Ακόμη μελέτησαν τη δομή του επιστρώματος πριν την οξείδωση και τη βρήκαν ναοκρυσταλλική. Μετά δε την οξείδωση διαπίστωσαν εξωτερικά στο επίστρωμα το σχηματισμό στρώματος οξειδίου του νικελίου ενώ εσωτερικά ένα μεικτό στρώμα οξειδίου του νικελίου και μεικτού οξειδίου νικελίου και βολφραμίου.

Οι παραπάνω ερευνητές [77] μελέτησαν ακόμη στις ίδιες συνθήκες θερμικής οξείδωσης ανάλογα επιστρώματα πάνω σε χάλυβα με περιεκτικότητες σε βολφράμιο 30% wt, και 40% wt και κατέληξαν σε παρόμοια συμπεράσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Στα κεφάλαια της διατριβής, που ακολουθούν, αναπτύσσουμε τις σημαντικότερες συνθήκες και τα μέσα με τα οποία έχουμε παρασκευάσει επιστρώματα κράματος Ni-W πάνω σε υπόστρωμα Cu, καθώς και τα αποτελέσματα της μελέτης διαφόρων τεχνολογικών ιδιοτήτων δοκιμίων χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W.

Οι ιδιότητες που εξετάζουμε είναι η μορφολογία και η κρυσταλλική δομή του επιστρώματος, η αντοχή της πρόσφυσης του επιστρώματος στο υπόστρωμα, με τη μέθοδο της χάραξης, η συμβολή του επιστρώματος στη μείωση της τριβής, με τη μέτρηση του συντελεστή τριβής, η αντοχή στη διάβρωση, τόσο με τη δοκιμή σε επιταχυνόμενη διάβρωση, με τη μέθοδο της δυναμικής πόλωσης, όσο και με τη δοκιμή στην ελεύθερη διάβρωση, και τέλος και η αντοχή στην οξείδωση, με τη δοκιμή της θερμικής οξείδωσης στον αέρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

Από φύλλα χαλκού του εμπορίου πάχους 1 mm αποκόψαμε δοκίμια διαστάσεων $3 \times 1 \text{ cm}^2$. Με σκοπό την κατά το δυνατόν ομοιόμορφη επιφάνειά τους τα λειάναμε μηχανικά με λειαντικά χαρτιά καρβιδίων του πυριτίου μέχρι του αριθμού 2000 και στη συνέχεια με σκοπό τον καθαρισμό τους και την απαλλαγή τους από οξειδία, ρινίσματα αλλά και άλλα τυχόν κατάλοιπα, τα καθαρίσαμε με εμβάπτισή τους επί 10 λεπτά σε ακετόνη με ταυτόχρονη χρήση υπερήχων. Με τη βοήθεια προφίλομέτρου τύπου MacPenthen μετρήσαμε τη μέση τραχύτητα των δοκιμίων αυτών και τη βρήκαμε κατά μέσο όρο 0,3 μm .

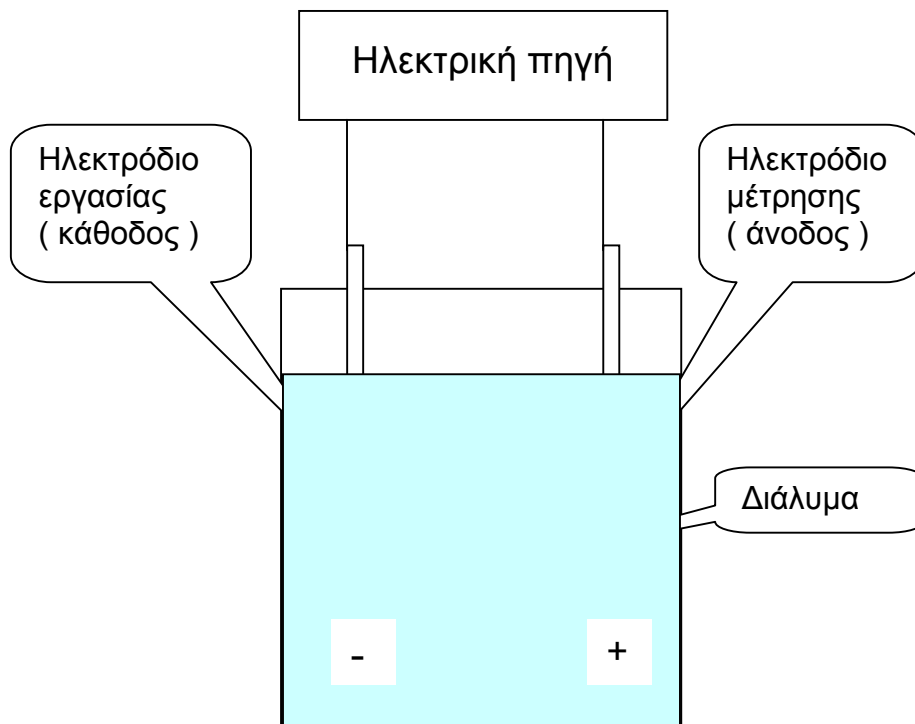
Το πάχος των επιστρωμάτων, κάθε φορά, το μετρήσαμε πάνω στην εγκάρσια διατομή, χρησιμοποιώντας ένα οπτικό μικροσκόπιο τύπου Zeiss, με συνδεδεμένη φωτογραφική μηχανή, και ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή εφοδιασμένο με το πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας ImagePro. Ειδικότερα για τους υπολογισμούς αυτούς με τη βοήθεια ειδικής, συνδεδεμένης στον προσοφθάλμιο φακό του μικροσκοπίου, ψηφιακής φωτογραφικής μηχανής Cannon, φωτογραφίζαμε την εγκάρσια διατομή, με ορισμένη μεγέθυνση, ανάλυση και εστίαση και στη συνέχεια, έχοντας φωτογραφίσει την κλίμακα του μικροσκοπίου με τις ίδιες μεγέθυνση, ανάλυση και εστίαση, με απλή αναλογία, με τη χρήση του παραπάνω προγράμματος, υπολογίζαμε το πάχος των επιστρωμάτων.

Τα δοκίμια αυτά μονώσαμε κατάλληλα, με ρητίνη, ώστε το εμβαδόν της επιφάνειας του δοκιμίου πάνω στο οποίο πραγματοποιήσαμε την επικάλυψη να είναι 1 cm^2 . Λίγο πριν την επικάλυψη ενεργοποιήσαμε την επιφάνεια των δοκιμίων με εμβάπτισή τους επί 10 δευτερόλεπτα σε διάλυμα HCl 10 %, με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν οξειδίων και οργανικών ενώσεων αλλά και την καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος της επιφανειακής στιβάδας. Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε επικαλύψεις, με κατάλληλα ηλεκτρολυτικά λουτρά, με κάθοδο το δοκίμιό μας, ηλεκτρόδιο εργασίας, με άνοδο φύλλο λευκόχρυσου, με διάφορες πυκνότητες ρεύματος και για διάφορους χρόνους και με διαφορετική, αλλά σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, θερμοκρασία. Οι επικαλύψεις πραγματοποιήθηκαν με την χρήση ηλεκτρικής πηγής συνεχούς ρεύματος με ρυθμιζόμενη ένταση. Η ανάδευση έγινε με μαγνητικό αναδευτήρα στις περίπου 300 RPM. Κατά τη διάρκεια των επικαλύψεων μετράγαμε σε τακτά χρονικά διαστήματα τη θερμοκρασία, τον χρόνο καθώς επίσης και την ενεργό οξύτητα του λουτρού, στην αρχή και στο τέλος.

Μετά από κάθε πείραμα ελέγχαμε τα δοκίμια με την χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων X τύπου Siemens D 5000, οπτικού μικροσκοπίου τύπου ZEISS και μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης τύπου JEOL 6100, το οποίο είχε συνδεδεμένο μικροαναλυτή στοιχείων τύπου Noran TS 5500 με τη βοήθεια του οποίου προσδιορίζαμε προσεγγιστικά τη χημική σύσταση των επιστρωμάτων κράματος Ni-

W . Τη μικροσκληρότητα των επιστρωμάτων μετρήσαμε με μικροσκληρόμετρο τύπου Shimadzu Vickers HMV 2000.

Με σκοπό την καλύτερη απεικόνιση, χρησιμοποιήσαμε και μικροσκοπία ατομικής δύναμης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήσαμε μικροσκόπιο ατομικής δύναμης τύπου DME, το οποίο ήταν συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή και κατέγραφε τα δεδομένα με την βοήθεια λογισμικού τύπου DME-SPM.



Σχήμα 5.1-01

Η διάταξη πραγματοποίησης των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων

5.2 ΔΟΚΙΜΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ

Για τον έλεγχο και τη μελέτη της πρόσφυσης κράματος Ni-W, πάνω σε υπόστρωμα χαλκού, πραγματοποιήσαμε πειράματα επικάλυψης, με διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος, με διαφορετικούς χρόνους επικάλυψης, σε σταθερή θερμοκρασία. Για τον σκοπό αυτό από φύλλα χαλκού του εμπορίου πάχους 1 mm αποκόψαμε δοκίμια διαστάσεων $4 \times 2 \text{ cm}^2$. Με σκοπό την κατά το δυνατόν ομοιόμορφη επιφάνειά τους τα λειάναμε μηχανικά με λειαντικά χαρτιά καρβιδίων του πυριτίου μέχρι του αριθμού 2000 και στη συνέχεια με σκοπό τον καθαρισμό τους και την απαλλαγή τους από οξειδία, ρινίσματα αλλά και άλλα τυχόν κατάλοιπα, τα καθαρίσαμε με εμβάπτισή τους επί 10 λεπτά σε ακετόνη με ταυτόχρονη χρήση υπερήχων. Με τη βοήθεια προφίλομέτρου τύπου MacPenthen μετρήσαμε τη μέση τραχύτητα των δοκιμίων αυτών και τη βρήκαμε κατά μέσο όρο 0,3 μm .

Το πάχος των επιστρωμάτων, κάθε φορά, το μετρήσαμε, με τη μέθοδο, που ήδη έχουμε αναφέρει.

Οι επικαλύψεις και ο έλεγχος με χρήση της μεθόδου της περιθλασιμετρίας ακτίνων X, πραγματοποιήθηκαν με τον συνήθη τρόπο.

Τη μικροσκληρότητα των επιστρωμάτων μετρήσαμε με μικροσκληρόμετρο τύπου Shimadzu Vickers HVM 2000.

Τη δοκιμή αντοχής σε πρόσφυση, μελετήσαμε με τη βοήθεια ειδικής διάταξης χάραξης, τύπου CSEM Revetest, που ήταν εφοδιασμένη με ακίδα, με κωνική απόληξη, από διαμάντι, τύπου Rockwell C, με γωνία ακμής 120° και ακτίνα βάσης 200 μm . Η συσκευή της χάραξης, που χρησιμοποιήσαμε, απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (5.2-01).



Σχήμα 5.2-01 Η συσκευή της χάραξης

Κατά τη διάρκεια της χάραξης, το επιβαλλόμενο κάθετο φορτίο ήταν προοδευτικά αυξανόμενο από 0 μέχρι 100 N, με ρυθμό αύξησης 10 N/mm, και με τη χρήση ειδικού ευαίσθητου ανιχνευτή, αλλά και τη συνεργασία ηλεκτρονικού υπολογιστή, που διέθετε το αντίστοιχο πρόγραμμα, καταγράφαμε συνεχώς την ένταση της ακουστικής συχνότητας, που προκαλείτο από τη χάραξη, σε συνάρτηση με το φορτίο, και παίρναμε τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις. Τα ίχνη, που δημιουργούσε η ακίδα, πάνω στα δοκίμια, τα παρατηρούσαμε και τα φωτογραφίζαμε, κάθε φορά, με τη βοήθεια του μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης.

Πριν από κάθε δομική χάραξη είχαμε επικολλήσει τα δοκίμια σε φύλλα από χάλυβα με την ίδια επιφάνεια, αλλά με μεγαλύτερο πάχος, με σκοπό, κατά τη διάρκεια των δοκιμών, να αποφύγομε την πιθανή παραμόρφωσή τους λόγω κάμψης. Κάθε ένα, από τα πειράματα αυτά, επαναλαμβάναμε τέσσερις φορές και έτσι τα αποτελέσματα που δίνονται παρακάτω αποτελούν τις μέσες τιμές τους.

5.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΡΙΒΗΣ

Για τη μέτρηση του συντελεστή τριβής του κράματος Ni-W, αλλά και του καθαρού νικελίου, για σύγκριση, με ανταγωνιστικό υλικό μαρτενσιτικό ανοξειδωτο χάλυβα, με σκληρότητα 900 HVN, παρασκευάσαμε, αρχικά, κυλινδρικά δοκίμια, από χαλκό, με διάμετρο 5 cm και πάχος 0,5 cm. Σε όλα τα δοκίμια διανοίξαμε μια οπή στο κέντρο τους διαμέτρου 7 mm, προκειμένου να προσαρμίζονται αυτά στην ειδική υποδοχή της συσκευής μέτρησης ακίδας πάνω σε δίσκο.

Αμέσως μετά την κοπή και διάτρησή τους, στα δοκίμια κάναμε μηχανική λείανση με ειδικά λειαντικά χαρτιά, 220-2000 grit καρβιδίων του πυριτίου, καθώς επίσης και στίλβωση με χρήση αδαμαντόπαστας, και στη συνέχεια με σκοπό τον καθαρισμό τους και την απαλλαγή τους από οξειδία, ρινίσματα αλλά και άλλα τυχόν κατάλοιπα, τα καθαρίσαμε με εμβάπτισή τους επί 10 λεπτά σε ακετόνη με ταυτόχρονη χρήση υπερήχων. Στη συνέχεια μετρήσαμε τη μέση τραχύτητα των δοκιμίων, με τη χρήση προφιλόμετρου τύπου Mark Perthen και τη βρήκαμε να είναι προσεγγιστικά ίση με 0,3 μm . Αυτό έγινε με σκοπό όλα τα δοκίμια να έχουν παραπλήσια επιφανειακή μορφολογία. Θα πρέπει εδώ να σημειώσουμε ότι η ύπαρξη επιφανειακής τραχύτητας επιδρά στην ανάπτυξη φαινομένων τριβής αφού αυτή καθορίζει την “πραγματική” επιφάνεια επαφής ανάμεσα στα δύο ανταγωνιστικά υλικά. Τα δοκίμια αυτά είχαν συνολικό εμβαδόν επιφάνειας πάνω στο οποίο πραγματοποιήσαμε, αργότερα, την επικάλυψη, ίσο προς 19,24 cm^2 .

Λίγο πριν την επικάλυψη ενεργοποιήσαμε την επιφάνεια των δοκιμίων με εμβάπτισή τους επί 10 δευτερόλεπτα σε διάλυμα HCl 10 %

Έτσι, με τη βοήθεια της αντίστοιχης απλής διάταξης, την οποία ήδη έχουμε αναφέρει, και χρησιμοποιώντας ηλεκτρική πηγή συνεχούς ρεύματος τύπου Agilent E3634A, επικάλυψαμε ηλεκτρολυτικά, από τη μια μεριά τα κυλινδρικά δοκίμια με επιστρώματα κράματος Ni-W, χρησιμοποιώντας τα λουτρά Σ και Τ, όπως ήδη έχουμε αναφέρει στο κεφάλαιο των επικαλύψεων, αλλά και καθαρού νικελίου, με τη χρήση ενός τυπικού διαλύματος Watt.

Οι επικαλύψεις πραγματοποιήθηκαν σε χρονικές διάρκειες τέτοιες, ώστε να επιτύχουμε επιστρώματα περίπου με το ίδιο πάχος των 16 μm .

Όλα τα δοκίμια τα υποβάλαμε σε δοκιμές ξηρής τριβής και υγρής τριβής με διάλυμα NaCl, με συγκέντρωση 1M, με τη βοήθεια ειδικής συσκευής ολίσθησης ακίδας επί δίσκου, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2-01. Τα δοκίμια προσαρμόζαμε κάθε φορά, σε περιστρεφόμενη βάση, η οποία περιστρεφόταν με σταθερή ταχύτητα. Σαν ανταγωνιστικό υλικό επιλέξαμε σφαίρα μαρτενσιτικού ανοξειδωτου χάλυβα, με σύσταση %κ.β.: C: 0.9%, Si: 1%, Mn: 1%, P: 0.04%, S: 0.03%, Ni: 0.5%, Mo: 0.7%, Cr: 16%, Fe: υπόλοιπο. Επιλέξαμε το συγκεκριμένο ανοξειδωτο χάλυβα, λόγω της υψηλής σκληρότητας και της αυξημένης αντιδιαβρωτικής ικανότητας που αυτός διαθέτει. Η διάμετρος της σφαίρας ήταν 6,3 mm και η σκληρότητά της 900 HVN. Τις δοκιμές της τριβής πραγματοποιήσαμε με σταθερό, κάθε φορά, φορτίο με τιμές 200 g και 500 g, σταθερή γραμμική ταχύτητα 30 cm/sec και σταθερή απόσταση ολίσθησης 300 m. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες υγρασίας 45% περίπου και θερμοκρασίας 25°C. Με την χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή και του αντίστοιχου λογισμικού, πραγματοποιήσαμε συνεχή καταγραφή του συντελεστή τριβής του ζεύγους των υλικών σε συνάρτηση με τη απόσταση ολίσθησης.



Σχήμα 5.3-01 Τυπική συσκευή ακίδας πάνω σε δίσκο, ανάλογη με αυτήν που χρησιμοποιήσαμε .

Τη μικροσκληρότητα των επιστρωμάτων μετρήσαμε στην επιφάνειά τους, με τη βοήθεια μικροσκληρόμετρου τύπου Shimadzu Vickers HVM 2000 με κάθετο φορτίο 0,15 N για χρονική διάρκεια 15 s.

Αμέσως πριν από κάθε πείραμα, τόσο τη σφαίρα μαρτενσιτικού ανοξειδωτού χάλυβα όσο και τα δοκίμιά μας με επιστρώματα κράματος Ni-W, τα καθαρίζαμε με αιθανόλη και στη συνέχεια με εμβάπτισή τους σε λουτρό υπερήχων με ακετόνη, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν ξένα σωματίδια. Ακόμη, πριν και μετά από κάθε πείραμα τριβής μετρούσαμε το βάρος του δοκιμίου, με τη βοήθεια μακροαναλυτικού ζυγού ακριβείας, με ακρίβεια 10^{-4} g, προκειμένου να υπολογιστεί προσεγγιστικά η απώλεια μάζας.

Στη συνέχεια, μετά από κάθε πείραμα εξετάζαμε τις διαδρομές της τριβής των δοκιμίων, που χαραχθήκαν πάνω στα επιστρώματα κράματος Ni-W, αλλά και την επιφάνεια της ανταγωνιστικής σφαίρας από ανοξειδωτο χάλυβα, με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου τύπου Zeiss, καθώς και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου Jeol 6100, πάνω στο οποίο ήταν συνδεδεμένος μικροαναλυτής χημικών στοιχείων.

Κάθε πείραμα διεξήχθη πέντε φορές, έτσι ώστε να εξασφαλισθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Τα αποτελέσματα που δίδονται παρακάτω αποτελούν τις μέσες τιμές που προέκυψαν.

5.4 ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Για τον έλεγχο και τη μελέτη της συμπεριφοράς του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, ως προς τη διάβρωση, σε περιβάλλον διαλύματος NaCl, πραγματοποιήθηκαν πειράματα επιταχυνόμενης διάβρωσης με την μέθοδο της δυναμικής πόλωσης καθώς και αντίστοιχα ελεύθερης διάβρωσης σε διάφορες συνθήκες ενεργού οξύτητας, θερμοκρασίας και με διαφορετικές περιεκτικότητες λουτρού διάβρωσης και σύστασης κράματος. Από το διαβρωτικό περιβάλλον, δηλαδή το διάλυμα του NaCl δεν είχε απομακρυνθεί το διαλυμένο οξυγόνο και δεν υπήρχε ανάδευση.

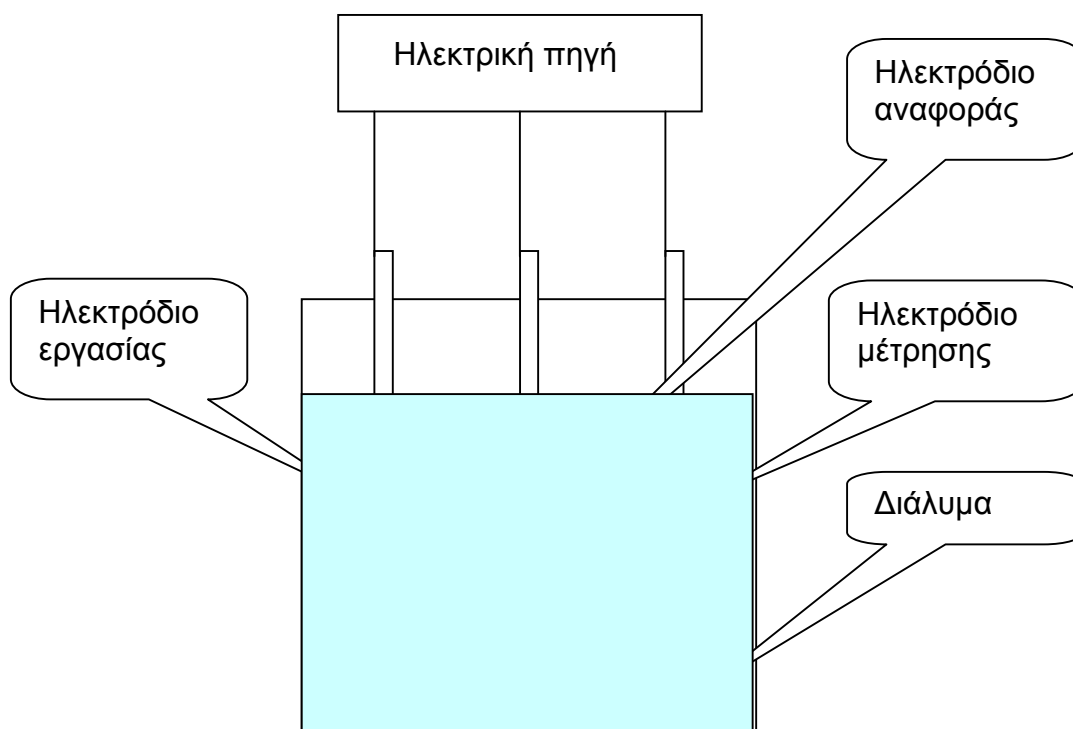
Για τον σκοπό αυτό από φύλλα χαλκού του εμπορίου πάχους 1 mm αποκόψαμε δοκίμια διαστάσεων $3 \times 1 \text{ cm}^2$. Με σκοπό την κατά το δυνατόν ομοιόμορφη επιφάνειά τους τα λειάναμε μηχανικά με λειαντικά χαρτιά καρβιδίων του πυριτίου μέχρι του αριθμού 2000 και στη συνέχεια με σκοπό τον καθαρισμό τους και την απαλλαγή τους από οξειδία, ρινίσματα αλλά και άλλα τυχόν κατάλοιπα, τα καθαρίσαμε με εμβάπτισή τους επί 10 λεπτά σε ακετόνη με ταυτόχρονη χρήση υπερήχων. Με τη βοήθεια προφίλομέτρου τύπου Mark Perthen μετρήσαμε τη μέση τραχύτητα των δοκιμίων αυτών και τη βρήκαμε κατά μέσο όρο 0,3 μm .

Το πάχος των επιστρωμάτων, κάθε φορά, το μετρήσαμε, με τη μέθοδο, που ήδη έχουμε αναφέρει. Οι επικαλύψεις και ο έλεγχος της δομής αυτών πραγματοποιήθηκαν με χρήση της μεθόδου της περιθλασιμετρίας ακτίνων X.

Τη μικροσκληρότητα των επιστρωμάτων μετρήσαμε με μικροσκληρόμετρο τύπου Shimadzu Vickers HVM 2000 εφαρμόζοντας φορτίο 15 g για χρονικό διάστημα 15 s.

Στη συνέχεια για τη μελέτη της συμπεριφοράς του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W ως προς τη διάβρωση πραγματοποιήσαμε δοκιμές επιταχυνόμενης διάβρωσης με τη μέθοδο της δυναμικής πόλωσης. Τα δοκίμια αυτά μονώσαμε κατάλληλα με ρητίνη ώστε να παραμείνει εκτεθειμένο στο λουτρό διάβρωσης μόνο το εμβαδόν της επιφάνειας του δοκιμίου πάνω στο οποίο είχαμε πραγματοποιήσει την επικάλυψη, δηλαδή εμβαδόν επιφάνειας 1 cm^2 .

Η διάταξη με την οποία πραγματοποιήσαμε τις μετρήσεις αυτές, αποτελείτο από μια κατάλληλη ηλεκτρική πηγή, τύπου EGG Instruments, και ένα γυάλινο δοχείο ζέσης με ειδική διάταξη συγκράτησης τριών ηλεκτροδίων έτσι ώστε οι απολήξεις τους να σχηματίζουν ισόπλευρο τρίγωνο. Από τα ηλεκτρόδια αυτά το ένα ήταν το δοκίμιο(ηλεκτρόδιο εργασίας), το δεύτερο το ηλεκτρόδιο μέτρησης από γραφίτη και το τρίτο το ηλεκτρόδιο με κορεσμένο καλομέλινα το οποίο αποτελούσε το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Όλα τα ηλεκτρόδια ήταν συνδεδεμένα με τις αντίστοιχες επαφές της ηλεκτρικής πηγής, με τη βοήθεια ηλεκτρικών αγωγών. Η διάταξη αυτή φαίνεται στο επόμενο σχήμα 5.4-01.



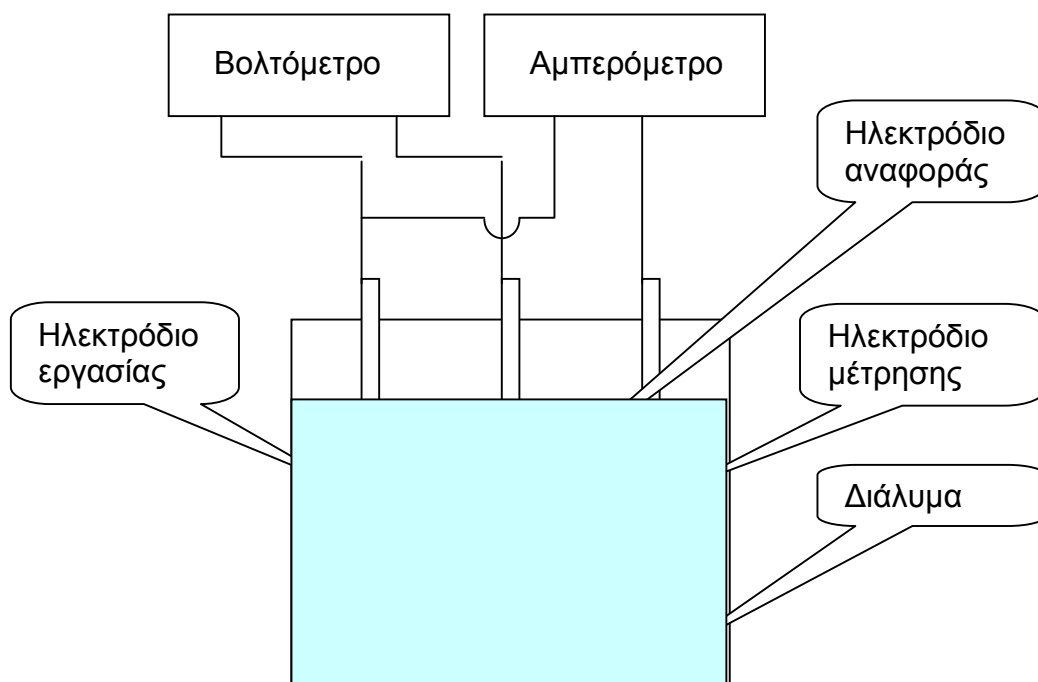
Σχήμα 5.4-01 Η διάταξη πραγματοποίησης των δοκιμών επιταχυνόμενης διάβρωσης με τη μέθοδο της δυναμικής πόλωσης .

Σαν διαβρωτικό μέσο χρησιμοποιήσαμε υδατικό διάλυμα NaCl με περιεκτικότητες 0,03, 0,3 και 1 M και σε τιμές ενεργού οξύτητας(pH) 3, 7 και 10, που ρυθμίσαμε με την κατάλληλη προσθήκη σταγόνων πυκνών διαλυμάτων HCl και NaOH. Κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων δεν πραγματοποιήσαμε ανάδευση του λουτρού. Οι θερμοκρασίες που πραγματοποιήσαμε τα πειράματα ήταν 7, 30 και 40 °C.

Η συσκευή, η οποία μετέβαλε την τάση και η οποία ήταν συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού καταγράφονταν τόσο το διερχόμενο πυκνότητα ρεύματος όσο και το αντίστοιχο δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ήταν μια ειδική ηλεκτρική πηγή συνεχούς τάσης τύπου EGG Instruments.

Πριν από την αρχή κάθε πειράματος διάβρωσης εμβαπτίζαμε το δοκίμιο μέσα στο διαβρωτικό λουτρό για περίπου 30 λεπτά έτσι ώστε το ελεύθερο δυναμικό του να φθάσει και να αποκτήσει την τιμή ισορροπίας δηλαδή το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Στη συνέχεια με τη βοήθεια της ειδικής ηλεκτρικής πηγής η οποία επέβαλε μία δυναμικά μεταβαλλόμενη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου μέτρησης, από - 0,7 V μέχρι και +1,6 V σε σχέση με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης) και με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού καταγράφονταν τόσο το διερχόμενο πυκνότητα ρεύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου μέτρησης, όσο και το αντίστοιχο δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας σε σχέση με το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς (ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα). Ο ρυθμός αύξησης του δυναμικού ήταν 0,8 mV/s.

Για τις μετρήσεις των δοκιμών σε ελεύθερη διάβρωση ακολουθήσαμε την ίδια διαδικασία παρασκευής και προετοιμασίας δοκιμών και χρησιμοποιήσαμε ένα όμοιο ποτήρι ζέσης, εφοδιασμένο με παρόμοια διάταξη στήριξης των τριών ηλεκτροδίων. Κατά τις μετρήσεις όμως αυτές, έχοντας συνδεδεμένα τα τρία ηλεκτρόδια με δύο πολύμετρα, καταγράψαμε σε τακτά χρονικά διαστήματα το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας σε σχέση με το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς και το διερχόμενο πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου μέτρησης. Τέλος τις τιμές των μετρήσεων αυτών τις παραστήσαμε σε δύο διαγράμματα, όπου το ένα παρίστανε το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας σε σχέση με το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς σε συνάρτηση με το χρόνο και το άλλο το πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο. Η διάταξη με τη βοήθεια της οποίας πραγματοποιήσαμε τις μετρήσεις φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 5.4-02.



Σχήμα 5.4-02 Η διάταξη πραγματοποίησης των δοκιμών ελεύθερης διάβρωσης

Με τη χρήση του περιθλασίμετρου ακτίνων Χ κάναμε προσπάθεια με σκοπό να ταυτοποιήσουμε τα προϊόντα διάβρωσης. Λόγω όμως του πολύ μικρού πάχους του στρώματος των προϊόντων της διάβρωσης δεν έγινε δυνατή, με αυτό τον τρόπο, η ταυτοποίησή τους. Γι αυτό αναλύσαμε ενδεικτικά κάποιες διαβρωμένες επιφάνειες με την μέθοδο Raman, χρησιμοποιώντας για το σκοπό αυτό φασματοσκόπιο Confocal Raman τύπου Renishaw RM1000, κατάλληλο για λεπτά υμένα, με την βοήθεια του οποίου καταγράψαμε εντάσεις φασμάτων σε συνάρτηση με τον κυμαριθμό.

Εκτός από τη μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης χρησιμοποιήσαμε ακόμη, με σκοπό την καλύτερη απεικόνιση, και μικροσκοπία ατομικής δύναμης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο ατομικής δύναμης τύπου DME, το οποίο ήταν συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή και κατέγραφε τα δεδομένα με την βοήθεια λογισμικού τύπου DME-SPM.

5.5 ΘΕΡΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, ως προς την θερμική οξείδωση στον αέρα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διάφορες συνθήκες χρόνου και θερμοκρασίας και με διαφορετικές περιεκτικότητες λουτρού διάβρωσης και σύστασης κράματος.

Για τον σκοπό αυτό από φύλλα χαλκού του εμπορίου πάχους 1 mm αποκόψαμε δοκίμια διαστάσεων $4 \times 1 \text{ cm}^2$. Με σκοπό την κατά το δυνατόν ομοιόμορφη επιφάνειά τους τα λειάναμε μηχανικά, και στις δυο όψεις, με σκοπό τον έλεγχο στη θερμική οξείδωση ολόκληρης της επιφάνειας του δοκιμίου, με λειαντικά χαρτιά καρβιδίων του πυριτίου μέχρι του αριθμού 2000 και στη συνέχεια με σκοπό τον καθαρισμό τους και την απαλλαγή τους από οξείδια, ρινίσματα αλλά και άλλα τυχόν κατάλοιπα, τα καθαρίσαμε με εμβάπτισή τους επί 10 λεπτά σε ακετόνη με ταυτόχρονη χρήση υπερήχων. Με τη βοήθεια προφίλομέτρου τύπου MacPerthen μετρήσαμε τη μέση τραχύτητα των δοκιμίων αυτών και τη βρήκαμε κατά μέσο όρο 0,3 μm .

Το πάχος των επιστρωμάτων, κάθε φορά, το μετρήσαμε πάνω στην εγκάρσια διατομή, χρησιμοποιώντας ένα οπτικό μικροσκόπιο τύπου Zeiss, με συνδεδεμένη φωτογραφική μηχανή, και ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή εφοδιασμένο με το πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας ImagePro. Ειδικότερα για τους υπολογισμούς αυτούς με τη βοήθεια ειδικής, συνδεδεμένης στον προσοφθάλμιο φακό του μικροσκοπίου, ψηφιακής φωτογραφικής μηχανής Cannon, φωτογραφίζαμε την εγκάρσια διατομή, με ορισμένη μεγέθυνση, ανάλυση και εστίαση και στη συνέχεια, έχοντας φωτογραφίσει την κλίμακα του μικροσκοπίου με τις ίδιες μεγέθυνση, ανάλυση και εστίαση, με απλή αναλογία, με τη χρήση του παραπάνω προγράμματος, υπολογίζαμε το πάχος των επιστρωμάτων.

Τα δοκίμια αυτά είχαν συνολικό εμβαδόν επιφάνειας πάνω στο οποίο πραγματοποιήσαμε την οξείδωση 8 cm^2 .

Λίγο πριν την επικάλυψη ενεργοποιήσαμε την επιφάνεια των δοκιμίων με εμβάπτισή τους επί 10 δευτερόλεπτα σε διάλυμα HCl 10 %. Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε επικαλύψεις με κατάλληλα ηλεκτρολυτικά λουτρά με διάφορες πυκνότητες πυκνότητα ρεύματος και για διάφορους χρόνους.

Οι επικαλύψεις πραγματοποιήθηκαν με την χρήση ηλεκτρικής πηγής συνεχούς ρεύματος με ρυθμιζόμενη ένταση, με διπλό ηλεκτρόδιο ανόδου από πλέγμα λευκόχρυσου, έτσι ώστε το δοκίμιο να επικαλυφθεί ομοιόμορφα και στις δυο όψεις του, δηλαδή σε ολόκληρη την επιφάνειά του. Κατά τη διάρκεια των επικαλύψεων μετράγαμε σε τακτά χρονικά διαστήματα τη θερμοκρασία, τον χρόνο καθώς επίσης και την ενεργό οξύτητα του λουτρού. Όλες οι επικαλύψεις, τόσο με το κράμα Ni-W, όσο και με καθαρό νικέλιο, για σύγκριση, έγιναν στη φάση αυτή σε κατάλληλα επιλεγμένους χρόνους, έτσι ώστε όλα τα επιστρώματα να έχουν περίπου το ίδιο πάχος.

Πριν και μετά από κάθε πείραμα ελέγχαμε τα δοκίμια με την χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων X τύπου Siemens D 5000, οπτικού μικροσκοπίου τύπου

ZEISS και μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης τύπου JEOL 6100, το οποίο είχε συνδεδεμένο μικροαναλυτή στοιχείων τύπου Noran TS 5500 με τη βοήθεια του οποίου προσδιορίζαμε προσεγγιστικά τη χημική σύσταση των επιστρωμάτων κράματος Ni-W .

Τη μικροσκληρότητα των επιστρωμάτων μετρήσαμε με μικροσκληρόμετρο τύπου Shimadzu Vickers HMV 2000.

Για την θερμική οξείδωση των δοκιμίων χρησιμοποίησαμε ηλεκτρική κάμινο τύπου SHIMADEN FP21.

Τα δοκίμια μέσα στην κάμινο τα υποβάλλαμε σε πρόγραμμα που αποτελείτο από τα παρακάτω στάδια :

- α) Ανύψωση της θερμοκρασίας με αργό ρυθμό, περίπου 10 βαθμούς C ανά λεπτό , μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία
- β) Παραμονή στην θερμοκρασία αυτή για την επιθυμητή χρονική διάρκεια
- γ) Πολύ αργή απόψυξη μέσα στην κάμινο μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει αυτήν του περιβάλλοντος.

Πριν και μετά τη θερμική οξείδωση , ζυγίζαμε τα δείγματα με μακροαναλυτικό ζυγό, ώστε από την αύξηση του βάρους τους να έχουμε μια εκτίμηση της έντασης της οξείδωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΠΑΧΟΣ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

6.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι επικαλύψεις που πραγματοποιήσαμε, στη διατριβή αυτή, έγιναν με σκοπό να επιβεβαιώσουμε, αρχικά, κάποια πειραματικά αποτελέσματα, από τη διεθνή βιβλιογραφία, να διερευνήσουμε και να ελέγξουμε, κατά το δυνατόν τους παράγοντες που επηρεάζουν τις ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις Ni-W και να αναπτύξουμε στη συνέχεια τις δικές μας πειραματικές μεθόδους, έτσι ώστε να παρασκευάσουμε, στην αρχή νέα επιστρώματα, να τα ελέγξουμε, στη συνέχεια, τόσο ως προς τη δομή και τη μορφολογία τους όσο και ως προς τη χημική τους σύσταση, και τέλος, όπως γράφουμε στα επόμενα κεφάλαια, ορισμένα από αυτά, να τις εξετάσουμε ως προς συγκεκριμένες ιδιότητές τους.

6.1.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Α ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 85 °C

Ο παρακάτω πίνακας (6.1.2-01) δείχνει τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Α, με το οποίο αποθέσαμε το κράμα Ni-W πάνω στο χαλκό, πειράματα 002 – 012 :

Πίνακας 6.1.2-01 Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Α

Διάλυμα Α		pH = 7,50
Αντιδραστήριο		C (mol / L)
NiSO ₄ *7H ₂ O	Nickel Sulfate heptahydrate	0,06
Na ₂ WO ₄ *2H ₂ O	Sodium Tungstate dihydrate	0,15
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ *2H ₂ O	Trisodium citrate dihydrate	0,30
NH ₄ Cl	Ammonium chloride	0,50
H ₃ BO ₃	Boric acid	1,00
NaBr	Sodium bromide	0,15

Ο πίνακας (6.1.2-02), που ακολουθεί, δείχνει, τις συνθήκες της επικάλυψης, καθώς και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων που παράχθηκαν. Στις ηλεκτρολυτικές αυτές αποθέσεις κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος και τη θερμοκρασία και μεταβάλλαμε εναλλακτικά την πυκνότητα του ρεύματος, καθώς και το χρόνο

απόθεσης, κρατώντας σταθερούς, κάθε φορά, τους άλλους παράγοντες, ώστε να ελέγξουμε την επίδρασή τους πάνω στη δομή, στη μορφολογία αλλά και στη σύσταση των επιστρωμάτων. Στα πρώτα πέντε πειράματα προσθέσαμε μέσα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και μια επιφανειοδραστική ουσία, το αντιδραστήριο δωδεκυλικό θειικό νάτριο ($C_{12}H_{25}NaOSO_3$) με το εμπορικό όνομα SLS, για συσχέτιση των αποτελεσμάτων, με και χωρίς την προσθήκη αυτού.

Στον ίδιο πίνακα παραθέτουμε και τη μέση, προσεγγιστικά, διάμετρο του κρυστάλλων, έτσι όπως την υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X, σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer:

$$D = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \sigma \nu \theta}$$

Στο σημείο αυτό οφείλουμε να αναφέρουμε ότι αυτή η μέθοδος υπολογισμού του μεγέθους των κόκκων είναι προσεγγιστική και έχει αξιόπιστη εφαρμογή κυρίως για μεγέθη κόκκων από 10 έως 100 nm, ενώ για μικρότερες τιμές τα παρατηρούμενα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα υλικά έχουν σχεδόν άμορφη δομή.

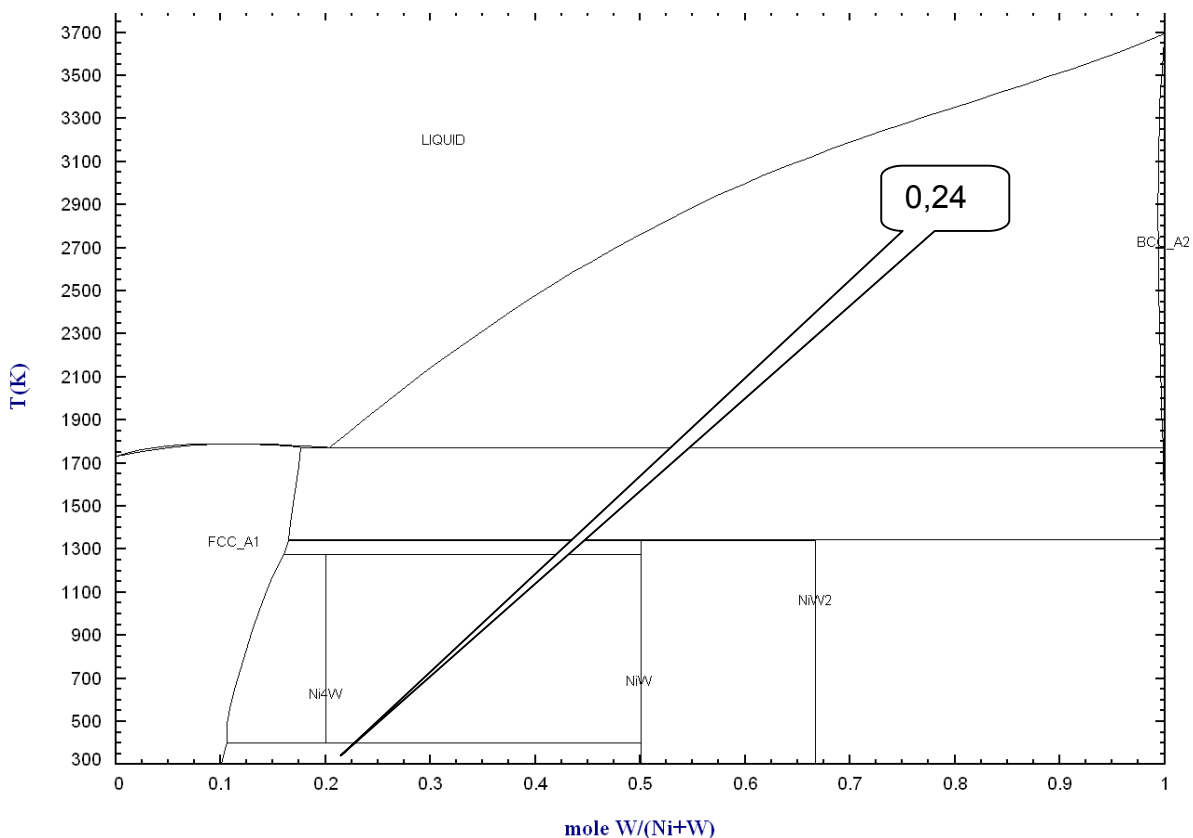
Πίνακας 6.1.2-02 Οι συνθήκες της επικάλυψης και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων που παράχθηκαν.

α/α πειράματος	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Χρόνος t (min)	T (°C)	Διάλυμα	pH	Π % W w/w	Π % W at	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)
2	50	60	85	A+ SLS	7,50	48	23	18	1,6
3	100	60	85	A+SLS	7,50	47	22	35	2,4
4	150	60	85	A+SLS	7,50	48	23	48	2,4
5	200	60	85	A+SLS	7,50	48	23	43	2,4
7	300	60	85	A+SLS	7,50	37	16	11	5,8
8	50	60	85	A	7,50	44	20	10	5,8
9	100	60	85	A	7,50	47	22	26	2,0
10	150	60	85	A	7,50	51	25	25	1,6
11	100	120	85	A	7,50	51	25	37	2,2
12	100	180	85	A	7,50	54	27	52	2,0

Το κράμα νικελίου – βολφραμίου, για τις μικρότερες περιεκτικότητες σε βολφράμιο, σχηματίζει στερεό διάλυμα αντικατάστασης, όπου το βολφράμιο, το οποίο έχει λίγο μεγαλύτερη ατομική ακτίνα, $r_W = 1,370 \text{ \AA}$, από το νικέλιο, $r_{Ni} = 1,245 \text{ \AA}$, έχει αντικαταστήσει άτομα του νικελίου στις πλεγματικές τους θέσεις στο εδροκεντρωμένο κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα, προκαλώντας ελαφρά διόγκωση στις πλεγματικές αποστάσεις.

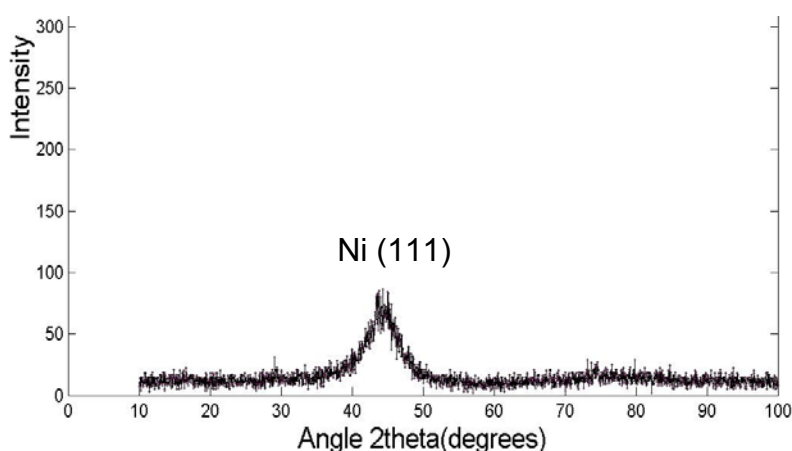
Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων του κράματος Ni-W [78], σχήμα 6.1.2-01, που παραθέτουμε παρακάτω, με βάση τη σύσταση των επικαλύψεων που αποθέσαμε, Ni-50% wt W, δηλαδή περίπου Ni - 24% at W ή 0,24 molW/mol(Ni+W), περιμένουμε να έχουμε στο επίστρωμα δύο φάσεις. Μία φάση με δομή στερεού διαλύματος, όπου τα άτομα του βολφραμίου έχουν αντικαταστήσει άτομα του νικελίου, στις πλεγματικές τους θέσεις στο εδροκεντρωμένο κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα, προκαλώντας ελαφρά διόγκωση στις ατομικές αποστάσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα του δεύτερου, και δεύτερη φάση την ενδομεταλλική ένωση NiW. Όμως από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X, επειδή η κύρια κορυφή της ένωσης αυτής απεικονίζεται μέσα στην κύρια κορυφή του στερεού διαλύματος του νικελίου, δεν ήταν δυνατόν να πιστοποιηθεί.

Με βάση το ίδιο πάντοτε διάγραμμα ανάλογα με την περιεκτικότητα σε βολφράμιο αλλά σε υψηλότερη θερμοκρασία συναντάμε ακόμη και την ενδομεταλλική ένωση Ni₄W [79], η οποία κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό κρυσταλλικό σύστημα.



Σχήμα 6.1.2-01 Το διάγραμμα φάσεων του κράματος Ni-W.

Το παρακάτω σχήμα, 6.1.2-02, απεικονίζει το διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων Χ για το δοκίμιο του χαλκού με επικάλυψη κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκε, σύμφωνα με τις συνθήκες του πειράματος p-009. Τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ των υπολοίπων επικαλύψεων δεν παρουσιάζονται διότι δεν έδειξαν κάποια διαφοροποίηση.



Σχήμα 6.1.2-02 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων Χ για το δοκίμιο του χαλκού με επικάλυψη κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm², σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 85°C, πείραμα p-009.

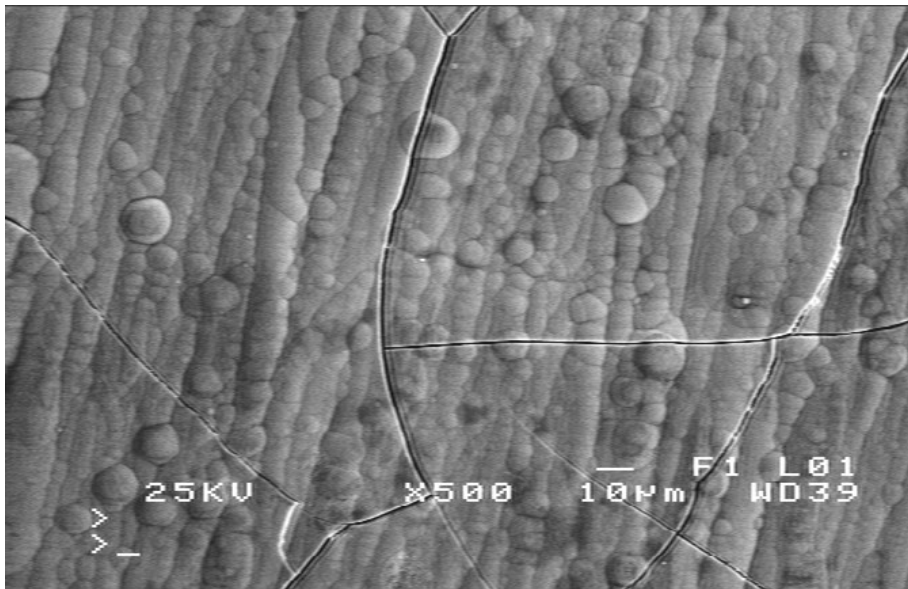
Από το παραπάνω, αντιπροσωπευτικό, διάγραμμα, σχήμα 6.1.2-02 μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι τα επιστρώματα της κατηγορίας αυτής εμφανίζουν μια πολύ ευρεία κορυφή στη θέση που εμφανίζεται η κύρια κορυφή (111) του κρυσταλλικού πλέγματος του νικελίου (εδροκεντρωμένο κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα). Με βάση αυτή την παρατήρηση μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το επίστρωμά μας εμφανίζεται να είναι νανοκρυσταλλικό με ποσοστό άμορφης δομής.

Εάν, στο επίστρωμα, υπήρχε και δεύτερη φάση, τουλάχιστον σε ικανοποιητικά ανιχνεύσιμη περιεκτικότητα, θα έπρεπε, στο διάγραμμα περίθλασης, σχήμα 6,1,2-02, να είχε εμφανίσει κάποιες αντίστοιχες κορυφές που να μη συνέπιπταν με την κύρια (111) κορυφή που ανιχνεύθηκε.

Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί σε πιθανή ενσωμάτωση του βολφραμίου , τουλάχιστον κατά ένα μέρος του, στη δομή του νικελίου με σχηματισμό στερεού διαλύματος αντικατάστασης. Πράγματι οι ατομικές ακτίνες των στοιχείων είναι παραπλήσιες και επιτρέπουν το σχηματισμό στερεού διαλύματος, σύμφωνα και με το διάγραμμα φάσεως , διατηρώντας το κρυσταλλικό πλέγμα του νικελίου .

Επειδή όμως η ατομική ακτίνα του βολφραμίου είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτήν του νικελίου, αυτό έχει σαν συνέπεια το κρυσταλλικό πλέγμα του κράματος Ni-W να διογκώνεται και να εμφανίζει λίγο αλλαγμένες κρυσταλλικές αποστάσεις με αποτέλεσμα η κορυφή αυτή εμφανίζεται στο διάγραμμα του κράματος ελαφρά μετατοπισμένη προς χαμηλότερες γωνίες. Δηλαδή ενώ η κύρια κορυφή του νικελίου εμφανίζεται στη γωνία 2θ περίπου στις 44,507 μοίρες, το κράμα Ni-W εμφανίζει την κορυφή του, σχήμα 6.1.2-02, στις περίπου 44,43 μοίρες.

Το σχήμα 6.1.2-03 που ακολουθεί, απεικονίζει τη μικρογραφία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επικάλυψη κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκε.



Σχήμα 6.1.2-03 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επικάλυψη κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 85°C , πείραμα p-009.

Από την παραπάνω, αντιπροσωπευτική, μικρογραφία, μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι τα επιστρώματα της κατηγορίας αυτής εμφανίζουν έντονες ρωγμές και βαθιές περικρυσταλλικές αυλακώσεις καθώς και σωματίδια με ημισφαιρική εξωτερική επιφάνεια.

Εξ άλλου το καθαρό νικέλιο εμφανίζει δομή τετραγωνικών πυραμίδων, που κατά την απόθεση σχηματίζουν επιμήκεις, σχεδόν παράλληλες, στήλες [80].

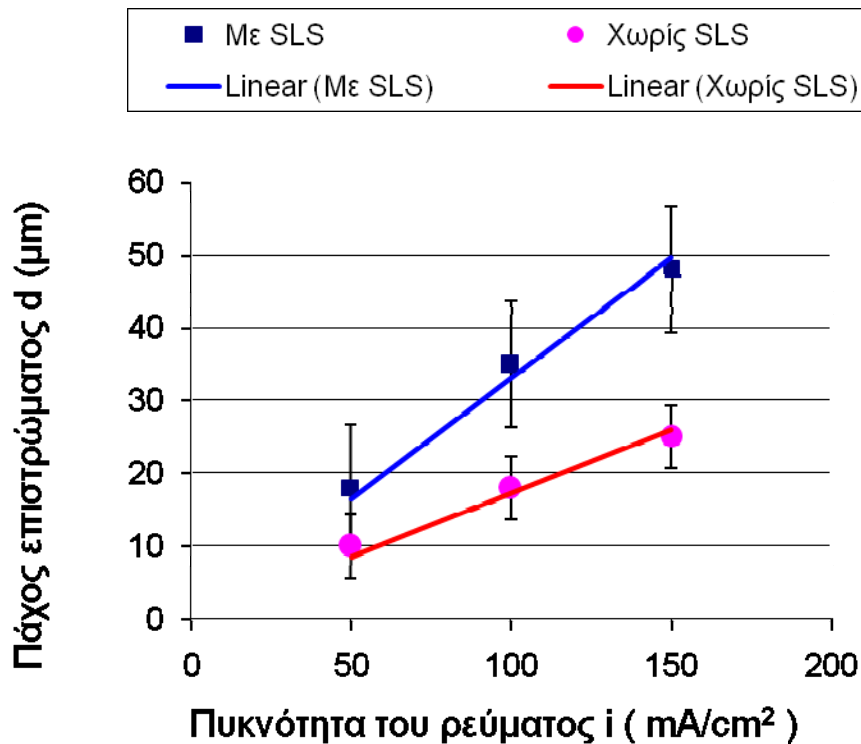
Σεγενικές γραμμές η μορφολογία του ηλεκτρολυτικά αποτιθέμενου νικελίου εμφανίζεται στο SEM μικροκρυσταλλικό με μέγεθος κόκκων περίπου 1 μm.

Όμως, στην περίπτωση απόθεσης του κράματός μας, και λόγω των συνθηκών επικάλυψης, ιδιαίτερα της σχετικά υψηλής πυκνότητας ρεύματος, παρεμποδίζεται η κρυστάλλωση, με αποτέλεσμα να καταλήγουμε σε ναοκρυσταλλικό ή άμορφο υλικό, όπως πιστοποιήθηκε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ. Συνεπώς στο SEM δεν μπορούμε να διακρίνουμε κόκκους παρά μόνον συσσωματώματα.

Το φαινόμενο αυτό ενισχύεται παραπέρα, λόγω της υψηλής πυκνότητας του ρεύματος, που προκαλεί μεγάλο ρυθμό απόθεσης και δημιουργίας νέων κόκκων, σε σχέση με το ρυθμό ανάπτυξης των ήδη υπάρχοντων κόκκων, με αποτέλεσμα το επίστρωμα να ωθείται σε περισσότερο άμορφη δομή, που εμφανίζεται, στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, με την χαρακτηριστική εικόνα που παραθέτουμε στο σχήμα 6.1.2-03.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειώσουμε ότι, όπως αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία, τα επιστρώματα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο μεγαλύτερη από 44 % wt εμφανίζουν πάντοτε ρωγμές, σύμφωνα με τον Donfen και τους συνεργάτες του [81].

Το παρακάτω διάγραμμα, σχήμα 6.1.2-04, απεικονίζει το πάχος των επικαλύψεων κράματος Ni-W, σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος, με και χωρίς SLS.



Σχήμα 6.1.2-04 Το πάχος των επικαλύψεων κράματος Ni-W, σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος, τα οποία αποτέθηκαν σε σταθερή χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 85°C.

Είναι αποδεκτό ότι οι τασιενεργές ουσίες, με την καλή τους πρόφυση, πάνω στη μεταλλική επιφάνεια της καθόδου, καθαρίζουν την επιφάνεια απόθεσης και διευκολύνουν την ταχύτερη έκλυση υδρογόνου, με αποτέλεσμα την ελάττωση των ρωγμών και την βελτίωση της απόδοσης [82].

Από το παραπάνω διάγραμμα μπορεί κανείς να διακρίνει την ευνοϊκή επίδραση του SLS, στο μέγεθος του πάχους των επικαλύψεων, δηλαδή στην απόδοση της επικάλυψης, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι το πρόσθετο αυτό, δεν επιδρά και με άλλο τρόπο, όπως π.χ. στην ελάττωση του μεγέθους των κόκκων, στη μείωση της ποσότητας του εισερχόμενου υδρογόνου και στην ώθηση της δομής περισσότερο προς την άμορφη. Ακόμη μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι όσο η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνει τόσο το πάχος των επικαλύψεων αυξάνει.

6.1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Α ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 65 °C

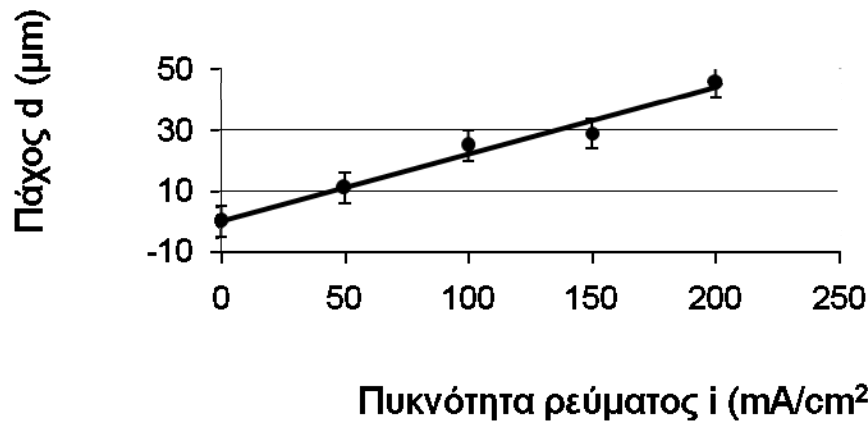
Ο πίνακας (6.1.3-01), που ακολουθεί, δείχνει, τις συνθήκες της επικάλυψης, καθώς και τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων που παράχθηκαν. Στις ηλεκτρολυτικές αυτές αποθέσεις κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος, τη θερμοκρασία και το χρόνο απόθεσης, και μεταβάλλαμε την πυκνότητα του ρεύματος, ώστε να ελέγξουμε την επίδρασή της πάνω στη δομή, στη μορφολογία αλλά και στη σύσταση των επιστρωμάτων. Στον ίδιο πίνακα παραθέτουμε και τη μέση, προσεγγιστικά, διάμετρο του κρυστάλλων, έτσι όπως την υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X, σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer.

Στο σημείο αυτό είμαστε υποχρεωμένοι να αναφέρουμε ότι οι τιμές του μεγέθους των κόκκων, κάτω από 10 nm, δεν είναι ακριβείς αλλά ενδεικτικές της σχεδόν άμορφης δομής των επιστρωμάτων.

Πίνακας 6.1.3-01 Οι συνθήκες της επικάλυψης και οι ιδιότητες των επιστρωμάτων

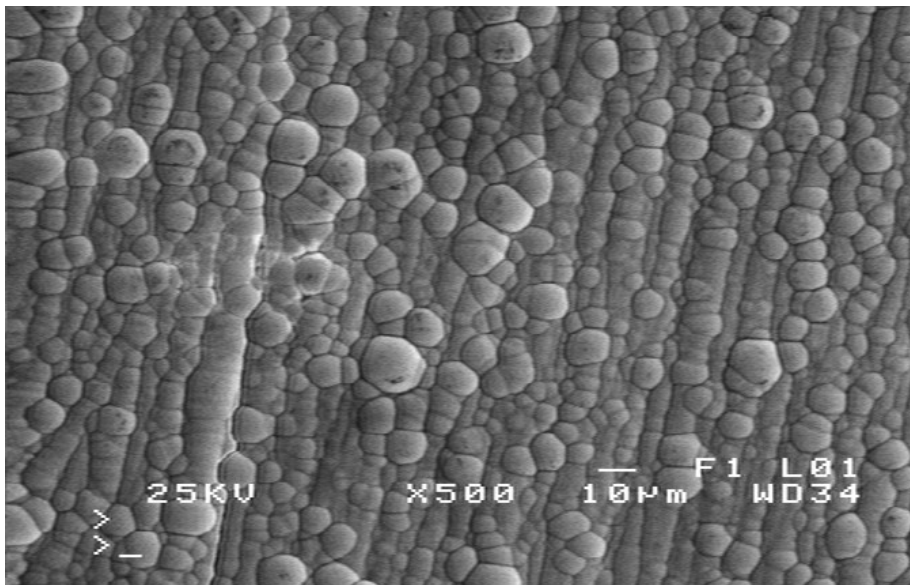
α/α πειράματος	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Χρόνος t (min)	T (°C)	Διάλυμα	pH	Π % W w/w	Π % W at	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)
21	50	60	65	A	7,50	46	21	11	2,6
18	100	60	65	A	7,50	51	25	25	3,0
19	150	60	65	A	7,50	51	25	29	5,4
20	200	60	65	A	7,50	51	25	46	4,2

Το παρακάτω διάγραμμα, σχήμα 6,1,3-01, απεικονίζει το πάχος των επιστρωμάτων κράματος Ni-W, σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος.

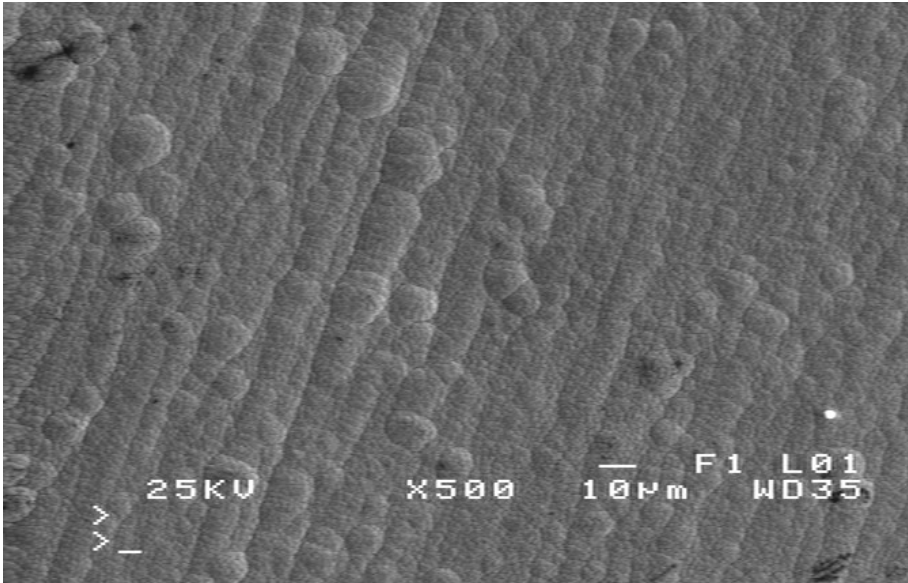


Σχήμα 6.1.3-01 Το πάχος των επικαλύψεων κράματος Ni-W, σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος.

Τα παρακάτω σχήματα, 6.1.3-02 και 6.1.3-03 απεικονίζουν τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης του χαλκού με επικάλυψη κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκαν.



Σχήμα 6.1.3-02 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επικάλυψη κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$, σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 65°C , πείραμα p-018.



Σχήμα 6.1.3-03 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επικάλυψη κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 200 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 65°C , πείραμα p-020.

Από τις παραπάνω, αντιπροσωπευτικές, μικρογραφίες, σχήματα 6.1.3-02 και 6.1.3-03, μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι και τα επιστρώματα της κατηγορίας αυτής εμφανίζουν βαθιές περικρυσταλλικές αυλακώσεις καθώς και συσσωματώματα κρυσταλλιτών με ημισφαιρική εξωτερική επιφάνεια, άλλοτε μεγαλύτερα και άλλοτε μικρότερα.

Ακόμη, συγκρίνοντας τις μικρογραφίες των δύο επικαλύψεων, μπορούμε να διακρίνουμε ότι η επιφάνεια του δοκιμίου που αποτέθηκε με μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος, για τους λόγους που προηγούμενα αναφέραμε, εμφανίζεται με λιγότερο έντονο ανάγλυφο και σχετικά ισοπεδωμένη, εξ αιτίας του γεγονότος ότι τα υλικά μας τείνουν προς τη νανοκρυσταλλική ή άμορφη δομή. Άρα μπορούμε να διατυπώσουμε το συμπέρασμα ότι με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος ηλεκτραπόθεσης η δομή των επιστρωμάτων πλησιάζει περισσότερο την άμορφη.

6.1.4 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Α ΜΕ ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ 100 mA/cm²

Ο πίνακας (6.1.4-01), που ακολουθεί, δείχνει, τις συνθήκες της επικάλυψης, καθώς και τα χαρακτηριστικά των επικαλύψεων που παράχθηκαν. Στις ηλεκτρολυτικές αυτές αποθέσεις κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος και την πυκνότητα του ρεύματος και μεταβάλλαμε τη θερμοκρασία και το χρόνο απόθεσης, ώστε να ελέγξουμε την επίδρασή τους πάνω στη δομή, στη μορφολογία αλλά και στη σύσταση των επιστρωμάτων. Στον ίδιο πίνακα παραθέτουμε και τη μέση, προσεγγιστικά, διάμετρο των κρυστάλλων, έτσι όπως την υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ, σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer.

Πίνακας 6.1.4-01 Οι συνθήκες και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων

α/α πειράματος	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Χρόνος t (min)	T (°C)	Διάλυμα	pH	Π % W w/w	Π % W at	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)
23	100	30	65	A	7,50	51	25	11	2,6
24	100	60	65	A	7,50	51	25	23	3,0
25	100	90	65	A	7,50	52	26	28	3,0
26	100	120	65	A	7,50	51	25	40	3,0
27	100	60	25	A	7,50	36	15	19	2,6
28	100	60	45	A	7,50	49	23	21	14,4
29	100	60	65	A	7,50	51	25	23	8,4
30	100	60	85	A	7,50	49	23	29	3,0

Από τη μελέτη των τιμών του πάχους των επιστρωμάτων, μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι όσο ο χρόνος της απόθεσης αυξάνει, τόσο αυξάνει, σχεδόν γραμμικά, το πάχος των επιστρωμάτων, άρα και η ταχύτητα της απόθεσης. Αντίθετα όσο η θερμοκρασία αυξάνει παρατηρούμε μια πολύ ελαφρά αύξηση του πάχους των επιστρωμάτων.

Τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκαν, στη φάση αυτή είναι παρόμοια με τα προηγούμενα και εμφανίζουν πάλι την κύρια κορυφή(111) του στερεού διαλύματος του νικελίου.

Από τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι και τα επιστρώματα της κατηγορίας αυτής εμφανίζουν βαθιές περικρυσταλλικές αυλακώσεις καθώς και σωματίδια με ημισφαιρική εξωτερική επιφάνεια. Ακόμη, συγκρίνοντας τις αντίστοιχες μικρογραφίες των επιστρωμάτων, μπορούμε να διακρίνουμε ότι η παρατεταμένη, σε χρονική διάρκεια 120 min , ηλεκτραπόθεση, με τη συγκεκριμένη τιμή της πυκνότητας ρεύματος, πάνω από κάποιο χρονικό όριο, οδήγησε σε ιδιαίτερα αυξημένες εσωτερικές τάσεις με αποτέλεσμα την εμφάνιση έντονων ρωγμών, που τελικά καθιστούν το επίστρωμα ακατάλληλο για βιομηχανικές εφαρμογές.

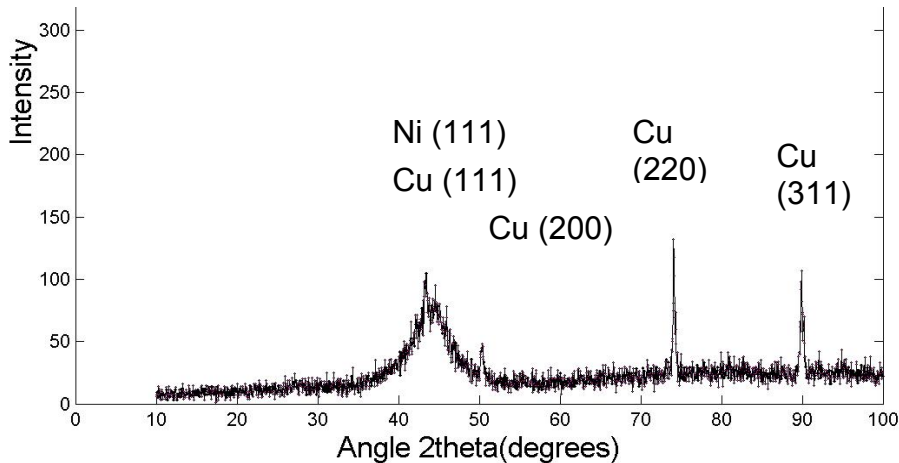
6.1.5 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Α ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 50 °C

Ο παρακάτω πίνακας (6.1.5-01), που ακολουθεί, δείχνει, τις συνθήκες της επικάλυψης, καθώς και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων που παράχθηκαν. Στις ηλεκτρολυτικές αυτές αποθέσεις κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος και τη θερμοκρασία, και μεταβάλλαμε την πυκνότητα του ρεύματος και το χρόνο απόθεσης, ώστε να ελέγξουμε την επίδρασή τους πάνω τη δομή, τη μορφολογία αλλά και στη σύσταση των επιστρωμάτων. Στον ίδιο πίνακα παραθέτουμε και το μέσο, προσεγγιστικά, μέγεθος των κόκκων, έτσι όπως το υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X, σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer.

Πίνακας 6.1.5-01 Οι συνθήκες της επικάλυψης και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων

α/α πειράματος	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Χρόνος t (min)	T (°C)	Διάλυμα	pH	Π % W w/w	Π % W at	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)
31	40	30	50	A	7,50	48	23	3	3,6
32	70	30	50	A	7,50	48	23	6	4,2
33	100	30	50	A	7,50	47	22	12	4,2
34	40	45	50	A	7,50	48	23	7	3,6
35	70	45	50	A	7,50	49	23	11	4,2
36	100	45	50	A	7,50	48	23	15	4,2
37	40	60	50	A	7,50	47	22	9	3,6
38	70	60	50	A	7,50	48	23	16	3,6
39	100	60	50	A	7,50	48	23	21	4,2

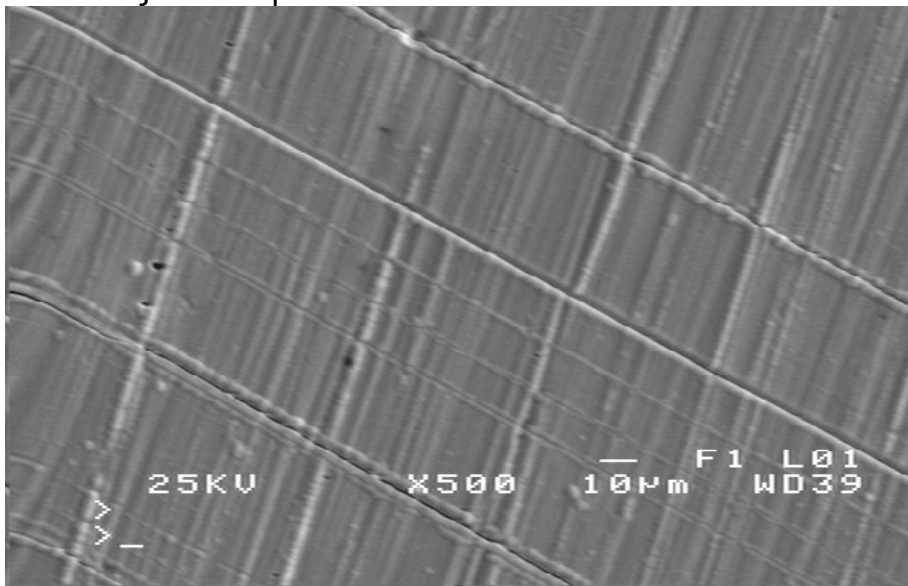
Το παρακάτω σχήμα 6.1.5-01 απεικονίζει το διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκε.



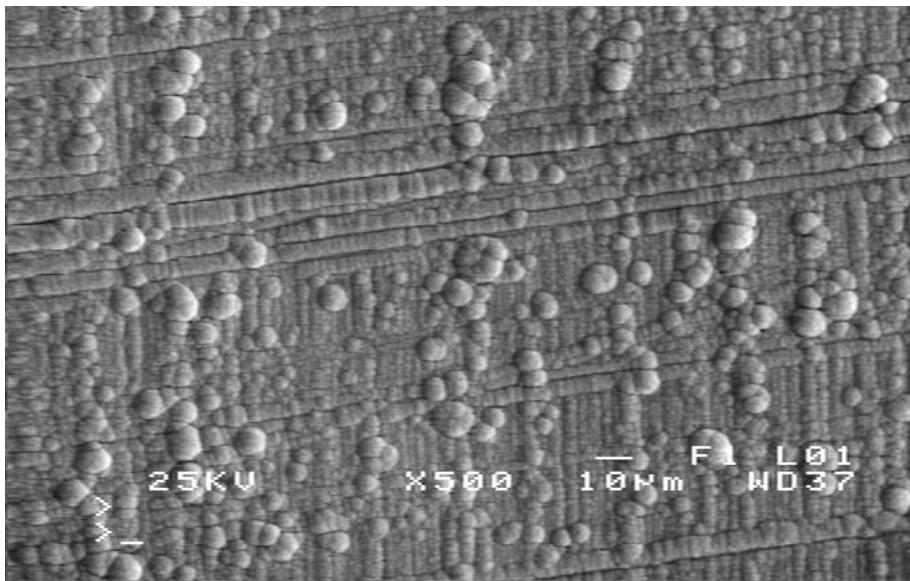
Σχήμα 6.1.5-01 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm², σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 50°C, πείραμα p-031.

Στο παραπάνω διάγραμμα, σχήμα 6.1.5-01, αλλά και σε άλλα, που απεικονίζουν επιφανειακή μορφολογία των επιστρωμάτων, σχετικά μικρού πάχους, μπορούμε, εκτός από την κύρια κορυφή (111) του νικελίου, να διακρίνουμε ακόμη και τις κορυφές του υποστρώματος Cu.

Τα παρακάτω σχήματα 6.1.5-02 και 6.1.5-03 απεικονίζουν τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκαν.



Σχήμα 6.1.5-02 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 40 mA/cm², σε χρονική διάρκεια 30 min και σε θερμοκρασία 50°C, πείραμα p-031



Σχήμα 6.1.5-03 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 30 min και σε θερμοκρασία 50°C , πείραμα p-032

Από τις προηγούμενες μικρογραφίες, σχήματα 6.1.5-02 και 6.1.5-03, μπορούμε πάλι να διακρίνουμε ότι όσο η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνει, τόσο η επιφάνεια των επιστρωμάτων τείνει να εμφανίζει λιγότερο ανάγλυφη δομή.

Αυτό είναι απολύτως φυσικό και αναμενόμενο, διότι ο κρυσταλλίτης δεν είχε χρόνο να αναπτυχθεί λόγω θερμικών φαινομένων Joule, οι πιο ογκώδεις κρυσταλλίτες «τήκονται» και έτσι εμφανίζονται μικρότεροι, άρα και το ανάγλυφο της επιφάνειας είναι μικρότερο.

6.1.6 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ Β, Γ, ΚΑΙ Δ
ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 30 °C
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΑΜΜΩΝΙΟΥ
ΣΤΟ ΛΟΥΤΡΟ ΠΑΝΩ ΣΤΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Ο παρακάτω πίνακας (6.1.6-01) δείχνει τη σύσταση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων Β, Γ, Δ με τα οποία αποθέσαμε το κράμα Ni-W πάνω στο χαλκό, με κάθε ένα από αυτά χωριστά, πειράματα 051 – 053 :

Πίνακας 6.1.6-01 Η χημική σύσταση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων Β, Γ, Δ.

	Διάλυμα		
	Β	Γ	Δ
Αντιδραστήριο	C (mol/L)	C (mol/L)	C (mol/L)
NiSO ₄ *7H ₂ O	0,06	0,06	0,06
Na ₂ WO ₄ *2H ₂ O	0,15	0,15	0,15
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ *2H ₂ O	0,30	0,30	0,30
NH ₄ Cl	0,00	0,15	0,40
H ₃ BO ₃	1,00	1,00	1,00
NaBr	0,15	0,15	0,15

Στα διαλύματα αυτά κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος, ως προς τα υπόλοιπα συστατικά, και μεταβάλλαμε τη συγκέντρωση του χλωριούχου αμμωνίου, με σκοπό να ελέγξουμε την επίδρασή του πάνω στη δομή, στη μορφολογία αλλά και στη σύσταση των επιστρωμάτων.

Ο παρακάτω πίνακας (6.1.6-02), που ακολουθεί, δείχνει, για αντιστοιχία, τις συνθήκες των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων, καθώς και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων που παράχθηκαν.

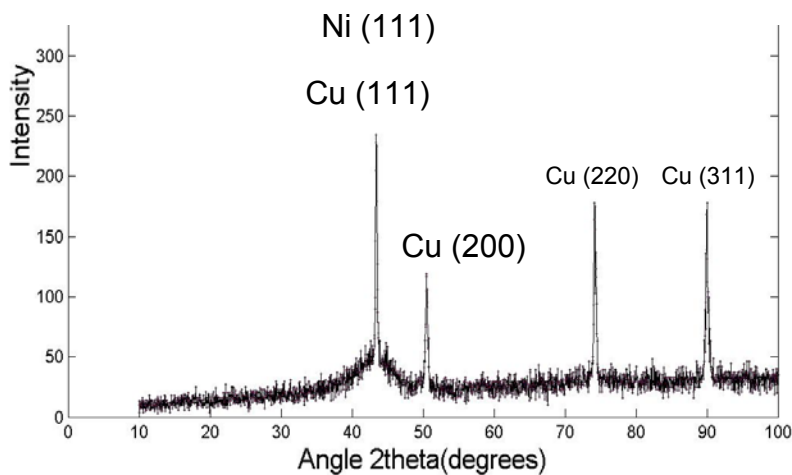
Στις ηλεκτρολυτικές αυτές αποθέσεις κρατήσαμε σταθερές όλες τις υπόλοιπες συνθήκες και μεταβάλλαμε μόνο τη συγκέντρωση του διαλύματος σε χλωριούχο αμμώνιο, ώστε να είναι φανερή η επίδραση της συγκέντρωσης του τελευταίου πάνω στην περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο.

Στον ίδιο πίνακα παραθέτουμε και το μέσο, προσεγγιστικά, μέγεθος των κόκκων, έτσι όπως το υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ, σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer .

Πίνακας 6.1.6-02 Οι συνθήκες των ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων

α/α πειράματος	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Χρόνος t (min)	T (°C)	Διάλυμα	Π % W w/w	Π % W at	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)
51	100	30	30	B	65	37	2,5	2,2
52	100	30	30	Γ	48	23	5	4,2
53	100	30	30	Δ	44	20	10	4,2

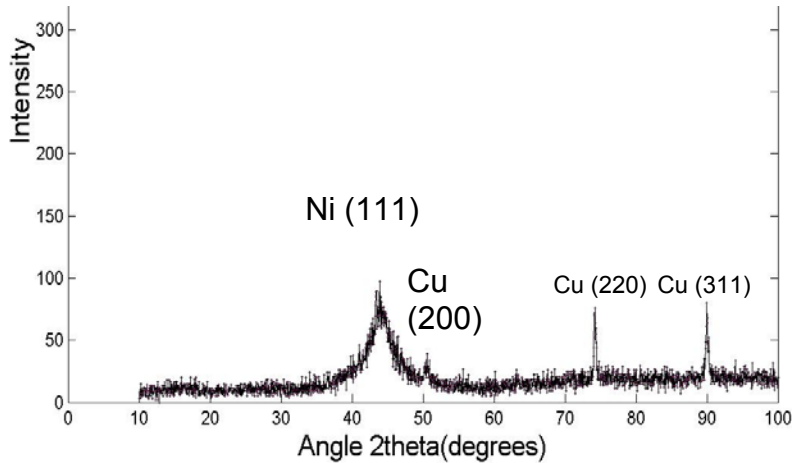
Τα παρακάτω σχήματα 6.1.6-01, 6.1.6-02 και 6.1.6-03 απεικονίζουν τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκαν.



Σχήμα 6.1.6-01

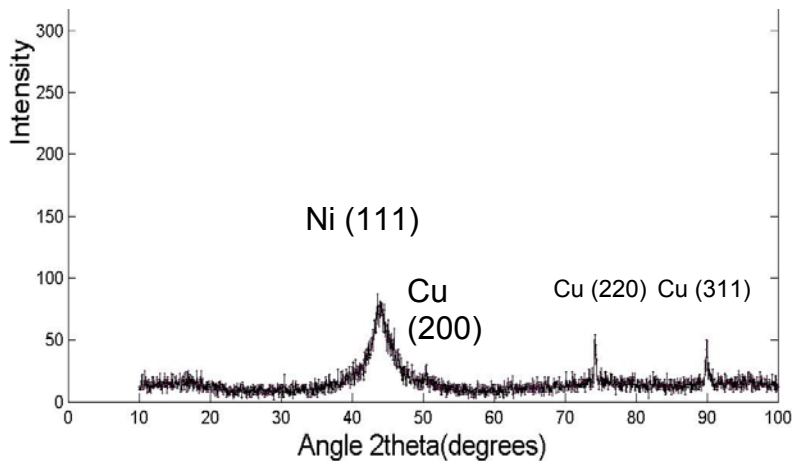
Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων Χ για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 65 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm², σε χρονική διάρκεια 30 min και σε θερμοκρασία 30°C, με διάλυμα που δεν περιείχε NH₄Cl, πείραμα p-051.

Στο παραπάνω διάγραμμα, σχήμα 6.1.6-01, η κύρια κορυφή (111) του νικελίου, αρκετά αμβλυμένη, υποδηλώνει ότι το επίστρωμα είναι νανοκρυσταλλικό, σχεδόν άμορφο. Λόγω του σχετικά μικρού πάχους, μπορούμε να διακρίνουμε ότι, εκτός από την κύρια κορυφή (111) του νικελίου, εμφανίζονται ακόμη και οι κορυφές του υποστρώματος Cu.



Σχήμα 6.1.6-02

Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 48 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm², σε χρονική διάρκεια 30 min και σε θερμοκρασία 30°C, με διάλυμα που είχε συγκέντρωση 0,15 M σε NH₄Cl, πείραμα p-052.

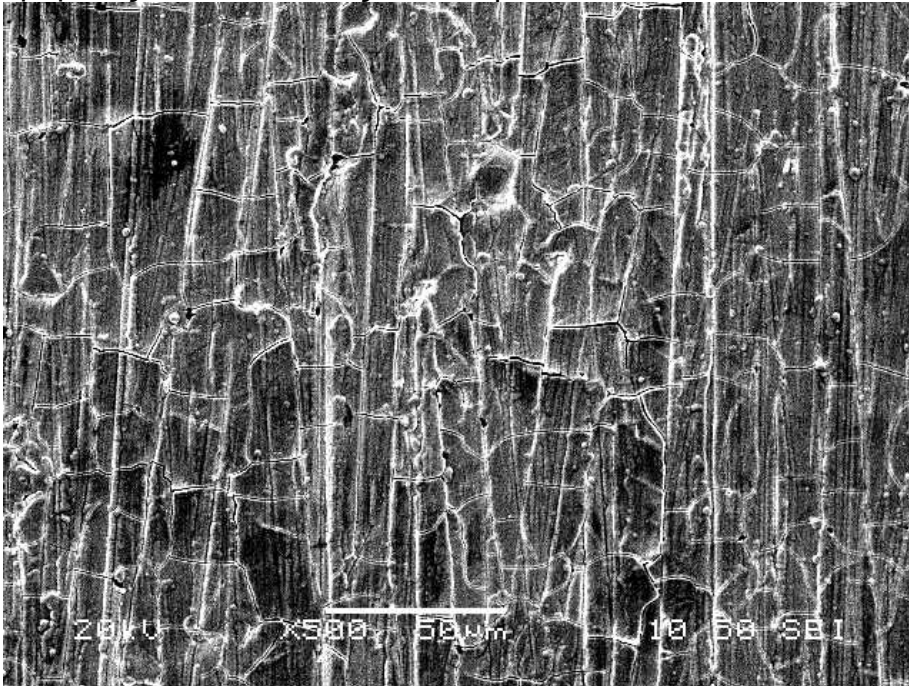


Σχήμα 6.1.6-03

Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 44 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm², σε χρονική διάρκεια 30 min και σε θερμοκρασία 30°C, με διάλυμα που είχε συγκέντρωση 0,40 M σε NH₄Cl, πείραμα p-053.

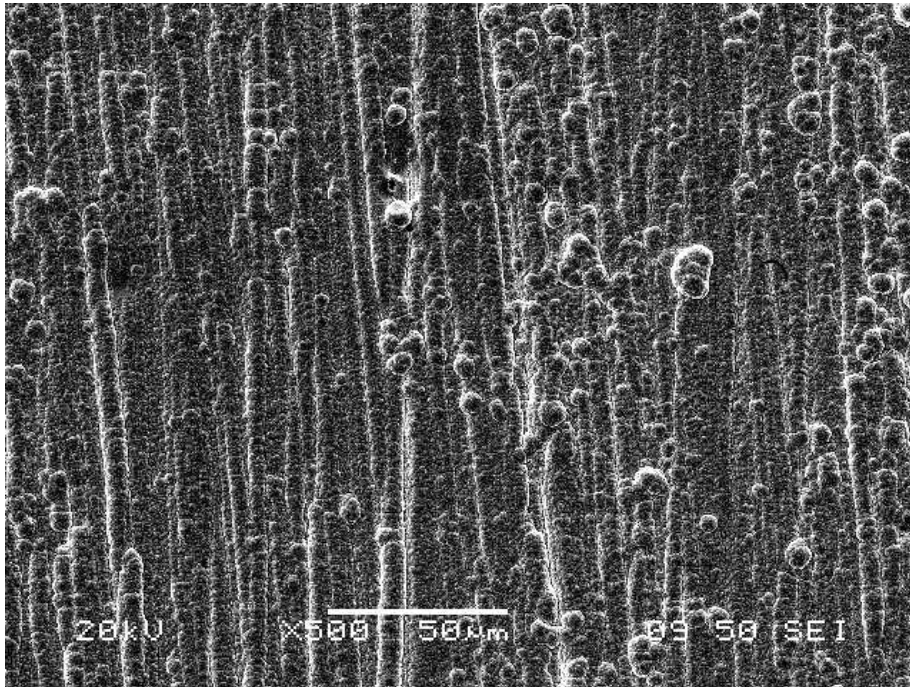
Από τα παραπάνω διαγράμματα, 6.1.6-01 έως 03, εάν απαλείψουμε, τις κορυφές του υποστρώματος Cu, μπορούμε να διακρίνουμε ότι όσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος του κράματος Ni-W, σε βολφράμιο, αυξάνει, συμβαίνει μία άμβλυνση της κύριας (111) κορυφής του νικελίου και μια ελάττωση της έντασης των υπολοίπων γραμμών, πράγμα που το περιμέναμε αφού η αύξηση της περιεκτικότητας του κράματος Ni-W, σε βολφράμιο, κατά κανόνα οδηγεί σε περισσότερο ναοκρυσταλλικά, σχεδόν άμορφα, επιστρώματα.

Τα παρακάτω σχήματα, 6.1.6-04, 6.1.6-05 και 6.1.6-06 απεικονίζουν τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης των δοκιμίων του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκαν.



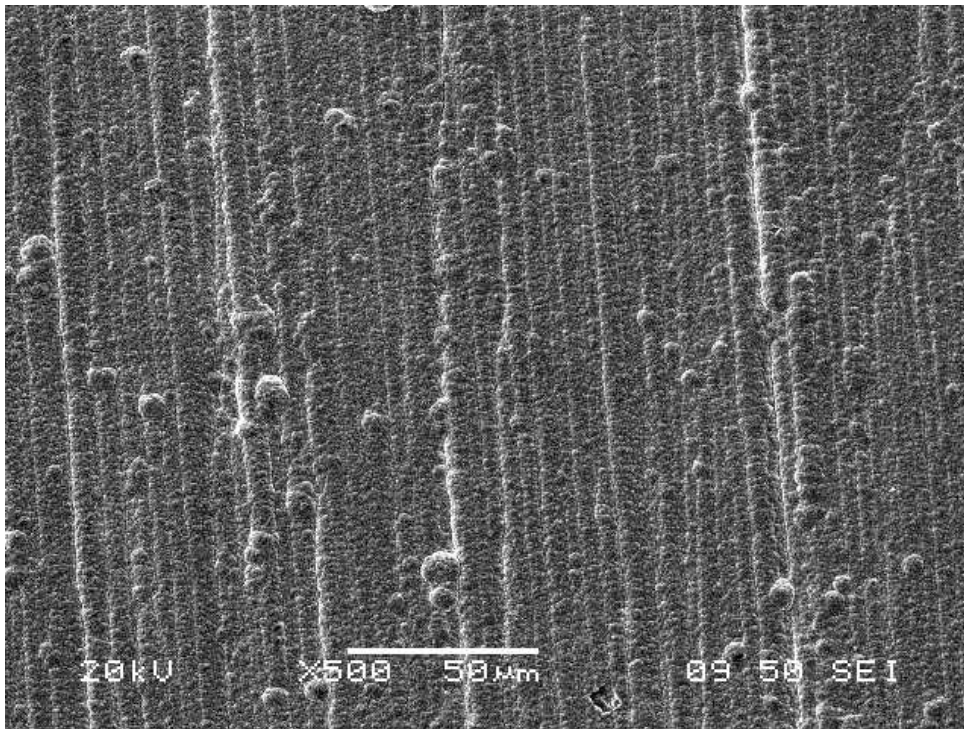
Σχήμα 6.1.6-04

Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 65 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 30 min και σε θερμοκρασία 30°C , με διάλυμα που δεν περιείχε NH_4Cl , πείραμα p-051



Σχήμα 6.1.6-05

Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 48 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 30 min και σε θερμοκρασία 30°C , με διάλυμα που είχε συγκέντρωση 0,15 M σε NH_4Cl , πείραμα p-052



Σχήμα 6.1.6-06 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 44 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 30 min και σε θερμοκρασία 30°C , με διάλυμα που είχε συγκέντρωση 0,40 M σε NH_4Cl , πείραμα p-053

Από τις προηγούμενες τρεις μικρογραφίες, σχήματα 6.1.6-04, 6.1.6-05 και 6.1.6-06, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα επιστρώματα, που αποτέθηκαν με αυτή τη διαδικασία είναι σχετικά ομοιόμορφα, με περισσότερες ή λιγότερες ρωγμές, διότι οι εσωτερικές τάσεις, που αναπτύχθηκαν, ήταν μεγαλύτερες από τη μέγιστη μηχανική αντοχή του υλικού. Ακόμη διακρίνουμε μικρότερα ή μεγαλύτερα συσσωματώματα και μια σταδιακή ελάττωση των ρωγμών και αύξηση της ομοιομορφίας της επιφάνειας, όσο η περιεκτικότητα του λουτρού σε χλωριούχο αμμώνιο αυξάνει, δηλαδή τελικά όσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο ελαττώνεται.

Ειδικότερα, από τα τρία επιστρώματα, εκείνο που έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βολφράμιο, 65 % wt, εμφανίζει εντονότερες ρωγμές, σε σχέση με τα άλλα δύο.

Το συμπέρασμα, που μπορούμε να διατυπώσουμε, είναι ότι όσο η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο αυξάνει τόσο η πυκνότητα και το μέγεθος των ρωγμών αυξάνει.

Άρα, στις συνθήκες των πειραμάτων αυτών, ο κύριος παράγοντας, που αυξάνει το μέγεθος και την πυκνότητα των ρωγμών, είναι η περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο.

6.1.7 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Α ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 30 °C

Ο παρακάτω πίνακας (6.1.7-01), που ακολουθεί, δείχνει, τις συνθήκες της επικάλυψης, καθώς και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων που παράχθηκαν.

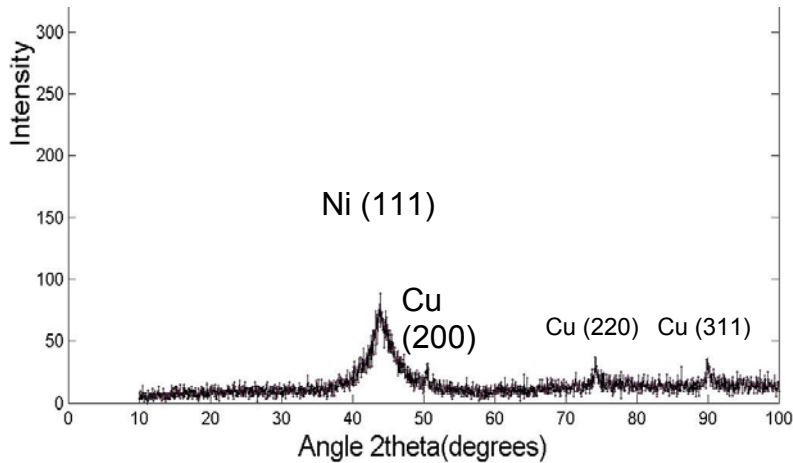
Στις ηλεκτρολυτικές αυτές αποθέσεις κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος και τη θερμοκρασία, και μεταβάλλαμε την πυκνότητα του ρεύματος και το χρόνο απόθεσης, ώστε να ελέγξουμε την επίδρασή τους πάνω στη δομή, στη μορφολογία αλλά και στη σύσταση των επιστρωμάτων.

Στον ίδιο πίνακα παραθέτουμε και τη μέση, προσεγγιστικά, διάμετρο του κρυστάλλων, έτσι όπως την υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X, σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer .

Πίνακας 6.1.7-01 Οι συνθήκες των επικαλύψεων και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων

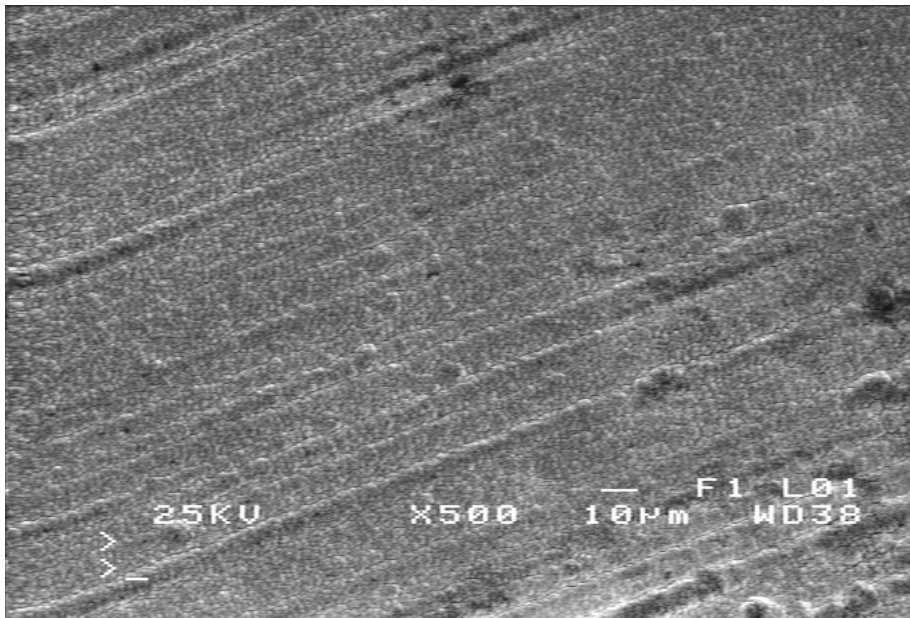
α/α πειράματος	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Χρόνος t (min)	T (°C)	Διάλυμα	pH	W % wt	W % at	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)
62	100	30	30	A	7,50	50	24	8	4,2
68	100	45	30	A	7,50	50	24	14	10,6
71	100	60	30	A	7,50	50	24	20	12,0

Το παρακάτω σχήμα 6.1.7-01 απεικονίζει το διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκε.



Σχήμα 6.1.7-01 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, πάχους 8 μm , με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 30 min και σε θερμοκρασία 30°C, πείραμα p-062.

Το παρακάτω σχήμα 6.1.7-02 απεικονίζει τη μικρογραφία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης του δοκιμίου του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκε.



Σχήμα 6.1.7-02 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, πάχους 20 μm , με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 30°C, πείραμα p-071

Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε από τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W 50 % wt, έτσι όπως αποτέθηκαν, σχεδόν όλα τα επικαλύψεις εμφανίζουν πολύ μικρές ρωγμές και βαθιές περικρυσταλλικές αυλακώσεις, χαρακτηριστικό των νανοκρυσταλλικών σχεδόν άμορφων υλικών, καθώς και συσσωματώματα κρυσταλλιτών με ημισφαιρική εξωτερική επιφάνεια, άλλοτε μεγαλύτερα και άλλοτε μικρότερα.

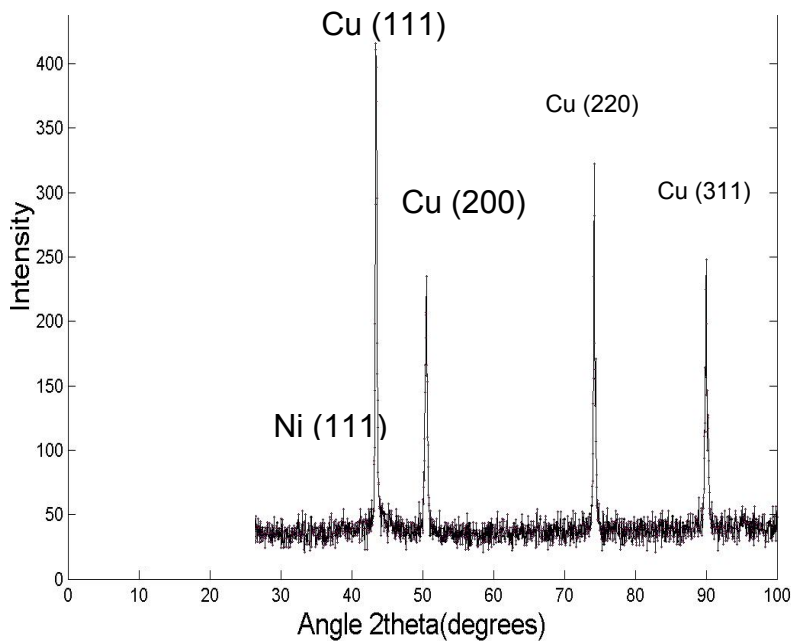
6.1.8 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Α ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΔΩΜΑΤΙΟΥ 21 °C ΜΕ ΠΟΛΥ ΧΑΜΗΛΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Ο παρακάτω πίνακας 6.1.8-01 δείχνει, τις συνθήκες της επικάλυψης, καθώς και τις ιδιότητες των επιστρωμάτων που παράχθηκαν. Στις ηλεκτρολυτικές αυτές αποθέσεις κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος τη θερμοκρασία και την πυκνότητα του ρεύματος, και μεταβάλλαμε το χρόνο απόθεσης, ώστε να ελέγξουμε την επίδραση της χαμηλής πυκνότητας του ρεύματος πάνω στη δομή, στη μορφολογία αλλά και στη σύσταση των επιστρωμάτων.

Πίνακας 6.1.8-01 Οι συνθήκες των επικαλύψεων και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων

α/α πειράματος	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Χρόνος t (min)	T (°C)	Διάλυμα	pH	W % wt	W % at	Πάχος d (μm)
76	10	10	21	A	7,50	45	21	<4
77	10	15	21	A	7,50	44	20	<4
78	10	20	21	A	7,50	44	20	<4

Το παρακάτω σχήμα 6.1.8-01 απεικονίζει το διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκε.



Σχήμα 6.1.8-01 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 45 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 10 mA/cm², σε χρονική διάρκεια 10 min και σε θερμοκρασία 21 °C, πείραμα p-076.

Λόγω του μικρού πάχους διακρίνουμε τις έντονες γραμμές του υποστρώματος του χαλκού.

6.1.9 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Ι ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 65 °C

Ο παρακάτω πίνακας 6.1.9-01 δείχνει τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Ι, με το οποίο αποθέσαμε το κράμα Ni-W πάνω στο χαλκό, πειράματα p-098 – 107 και p -111 - 119 :

Πίνακας 6.1.9-01 Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Ι

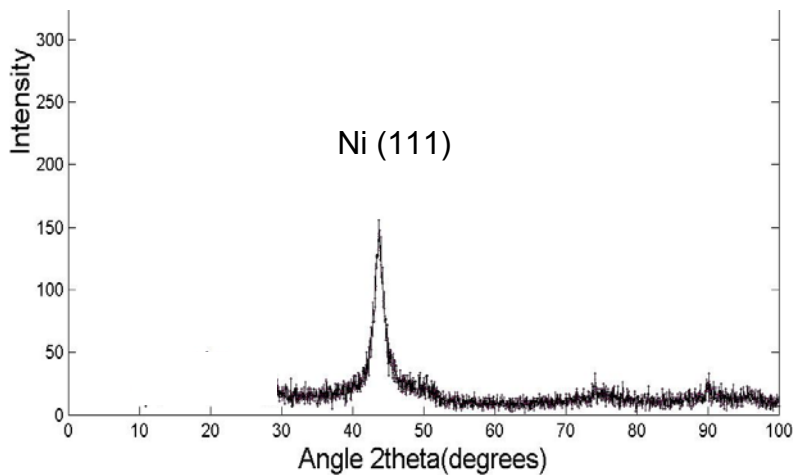
Διάλυμα Ι		pH = 8,84
Αντιδραστήριο		C (mol/L)
NiSO ₄ *7H ₂ O	Nickel Sulfate heptahydrate	0,06
Na ₂ WO ₄ *2H ₂ O	Sodium Tungstate dihydrate	0,15
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ *2H ₂ O	Trisodium citrate dihydrate	0,50
NH ₄ Cl	Ammonium chloride	0,60
Na ₂ CO ₃	Sodium Carbonate	0,10
H ₃ BO ₃	Boric acid	0,50

Ο πίνακας (6.1.9-02), που ακολουθεί, δείχνει, τις συνθήκες της επικάλυψης, καθώς και τις ιδιότητες των επιστρωμάτων που παράχθηκαν. Στις ηλεκτρολυτικές αυτές αποθέσεις κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος, τη θερμοκρασία την πυκνότητα του ρεύματος και μεταβάλλαμε το χρόνο απόθεσης, ώστε να ελέγξουμε την επίδρασή του πάνω τη δομή. τη μορφολογία αλλά και στη σύσταση των επιστρωμάτων. Στον ίδιο πίνακα παραθέτουμε και τη μέση, προσεγγιστικά, διάμετρο του κρυστάλλων , έτσι όπως την υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X , σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer .

Πίνακας 6.1.9-02 Οι συνθήκες των επικαλύψεων και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων

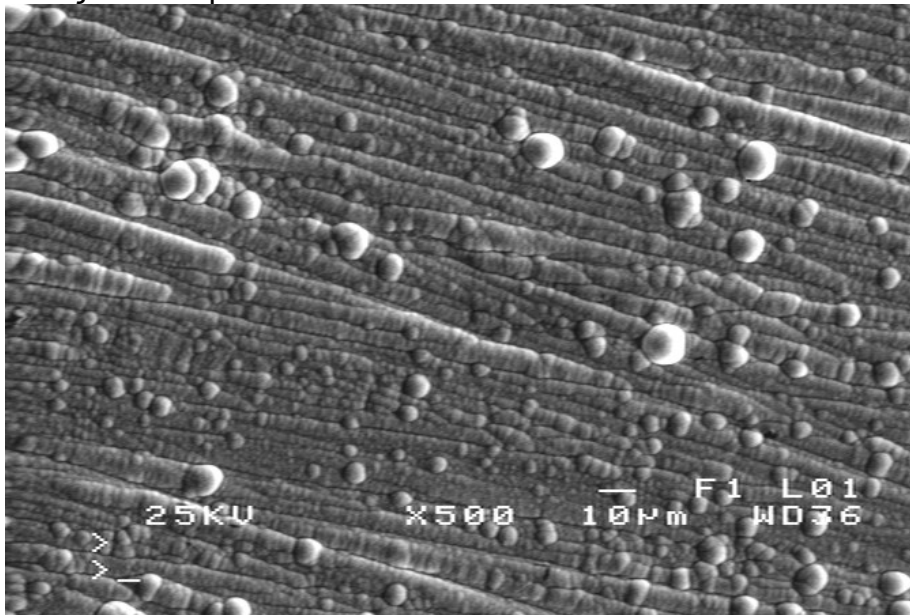
α/α πειράματος	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Χρόνος t (min)	T (°C)	Διάλυμα	pH	W % wt	W % at	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)
98	70	30	65	I	8,84	41	18	10	12,0
101	70	60	65	I	8,84	42	19	25	8,6
103	70	90	65	I	8,84	43	19	34	8,6

Το παρακάτω σχήμα 6.1.9-01 απεικονίζει το διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων Χ για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκε.



Σχήμα 6.1.9-01 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων Χ για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 41 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm², σε χρονική διάρκεια 30 min και σε θερμοκρασία 65°C, πείραμα p-098.

Το παρακάτω σχήμα 6.1.9-02 απεικονίζει τη μικρογραφία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης του δοκιμίου του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκε.



Σχήμα 6.1.9-02 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 41 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm², σε χρονική διάρκεια 30 min και σε θερμοκρασία 65°C, πείραμα p-098

6.1.10 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ Σ, Τ, Χ ΚΑΙ WATT ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 65 °C

Οι παρακάτω πίνακες 6.1.10-01, 6.1.10-02, 6.1.10-03 και 6.1.10-04 δείχνουν τη σύσταση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων Σ, Τ, Χ και Watt, με τα οποία αποθέσαμε το κράμα Ni-W πάνω στο χαλκό, πειράματα p-130 – 156 αλλά και p-201 - 221:

Πίνακας 6.1.10-01 Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Σ

Διάλυμα Σ		pH = 8,83
Αντιδραστήριο		C (mol/L)
NiSO ₄ *7H ₂ O	Nickel Sulfate heptahydrate	0,06
Na ₂ WO ₄ *2H ₂ O	Sodium Tungstate dihydrate	0,15
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ *2H ₂ O	Trisodium citrate dihydrate	0,50
NH ₄ Cl	Ammonium chloride	0,10
Na ₂ CO ₃	Sodium Carbonate	0,01
H ₃ BO ₃	Boric acid	0,50

Πίνακας 6.1.10-02 Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Τ

Διάλυμα Τ		pH = 8,66
Αντιδραστήριο		C (mol/L)
NiSO ₄ *7H ₂ O	Nickel Sulfate heptahydrate	0,06
Na ₂ WO ₄ *2H ₂ O	Sodium Tungstate dihydrate	0,08
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ *2H ₂ O	Trisodium citrate dihydrate	0,50
NH ₄ Cl	Ammonium chloride	0,60
Na ₂ CO ₃	Sodium Carbonate	0,01
H ₃ BO ₃	Boric acid	0,10

Πίνακας 6.1.10-03 Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος X

Διάλυμα X		pH = 7,56
Αντιδραστήριο		C (mol/L)
NiSO ₄ *7H ₂ O	Nickel Sulfate heptahydrate	0,08
Na ₂ WO ₄ *2H ₂ O	Sodium Tungstate dihydrate	0,02
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ *2H ₂ O	Trisodium citrate dihydrate	0,50
NH ₄ Cl	Ammonium chloride	0,60
Na ₂ CO ₃	Sodium Carbonate	0,10
H ₃ BO ₃	Boric acid	0,10

Πίνακας 6.1.10-04 Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Watt

Διάλυμα Watt		pH = 3,73
Αντιδραστήριο		C (mol/L)
NiSO ₄ *7H ₂ O	Nickel Sulfate heptahydrate	1,14
NiCl ₂ *6H ₂ O	Nickel Chloride hexahydrate	0,15
H ₃ BO ₃	Boric acid	0,73

Ο πίνακας (6.1.10-05), που ακολουθεί, δείχνει, τις συνθήκες των επικαλύψεων καθώς και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων που παράχθηκαν. Στις ηλεκτρολυτικές αυτές αποθέσεις χρησιμοποιήσαμε διαλύματα με διαφορετική σύσταση, αλλά κρατήσαμε σταθερή τη θερμοκρασία, την πυκνότητα του ρεύματος και το χρόνο απόθεσης, με αποτέλεσμα, τελικά, να παράγουμε επικαλύψεις με διαφορετικές συστάσεις. Στον ίδιο πίνακα παραθέτουμε και τη μέση, προσεγγιστικά, διάμετρο του κρυστάλλων, έτσι όπως την υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X, σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer.

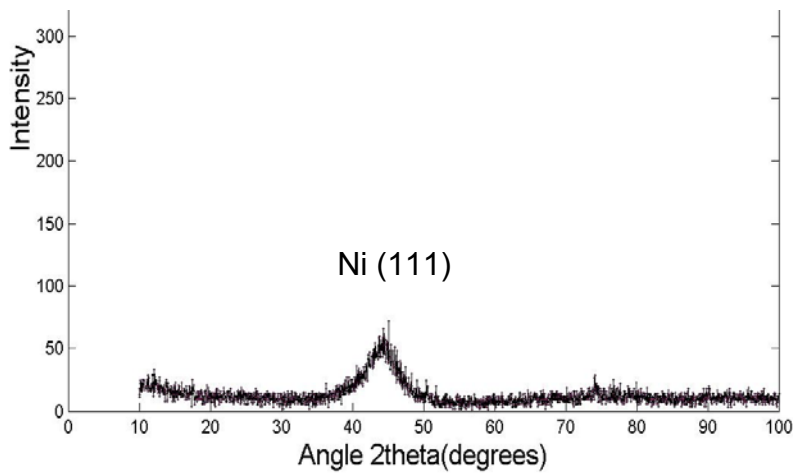
Πίνακας 6.1.10-05 Οι συνθήκες των επικαλύψεων και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων

α/α πειράματος	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Χρόνος t (min)	T (°C)	Διάλυμα	pH	W % wt	W % at	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)
130	70	60	65	Σ	8,83	50	25	13	4
131	70	60	65	T	8,66	40	15	11	22
135	70	60	65	X	8,62	29	12	16	24
149	70	60	65	Watt	3,73	0	0	16	360

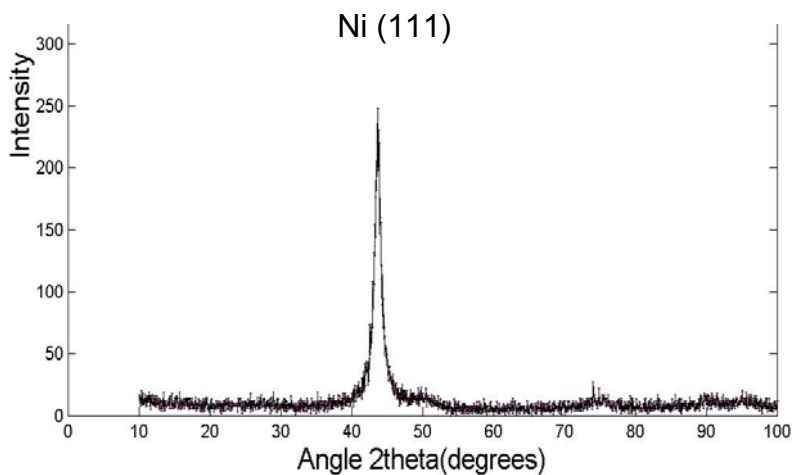
Σε προηγούμενα ηλεκτρολυτικά διαλύματα, που περιείχαν αμμωνία ή αμμωνιακά άλατα, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής απόθεσης, μέρος της ποσότητας της αμμωνίας εξατμιζόταν, με άμεση συνέπεια την προοδευτική μεταβολή της σύστασης του λουτρού, με ανάλογη μεταβολή της ενεργού οξύτητάς του, και επιφέροντας συνεχή μεταβολή της σύστασης του επιστρώματος. Το φαινόμενο αυτό είχε οδηγήσει στο λανθασμένο συμπέρασμα ότι η σύσταση του επιστρώματος εξαρτιόταν άμεσα και από τη θερμοκρασία. Η λύση του προβλήματος αυτού δόθηκε από τον Cesiulis και τους συνεργάτες του [26], με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου, σε ρόλο ρυθμιστικού.

Ακολουθώντας, κι εμείς, το ίδιο μονοπάτι, προσθέσαμε, στα παραπάνω ηλεκτρολυτικά διαλύματα Σ, T, X, ένα επί πλέον συστατικό το ανθρακικό νάτριο, το οποίο, χωρίς ίσως να επιφέρει κάποια μη επιθυμητή αλλαγή στις ιδιότητες του επιστρώματος ή στη διαδικασία της επικάλυψης, παίζει το ρόλο του ρυθμιστικού της ενεργού οξύτητας, με αποτέλεσμα να τη διατηρεί, κατά τη διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης, περίπου σταθερή, έτσι ώστε και η σύσταση του επιστρώματος να παραμένει περίπου σταθερή και τελικά να παράγεται επίστρωμα περισσότερο ομογενές, σε όλο του το βάθος.

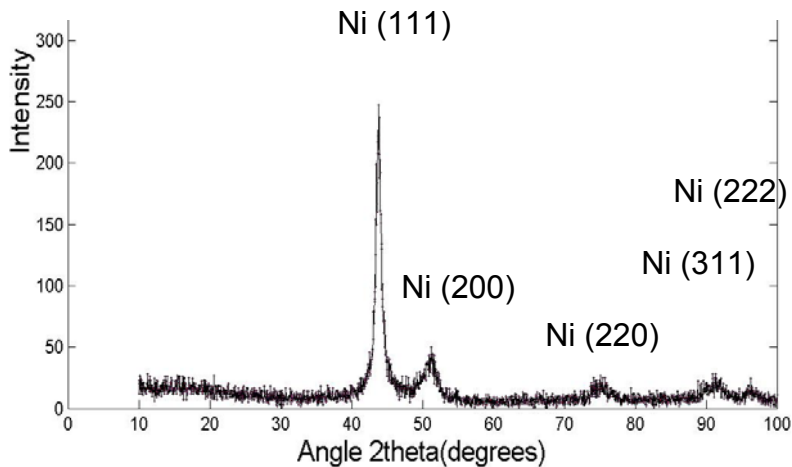
Τα σχήματα, 6.1.10-01, 6.1.10-02, 6.1.10-03 και 6.1.10-04, που ακολουθούν, απεικονίζουν τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκαν.



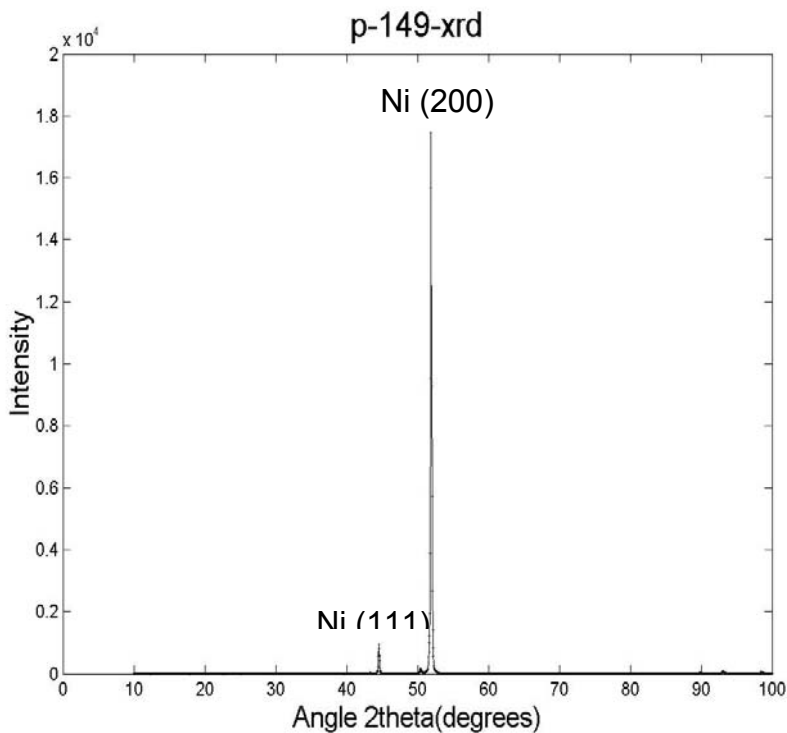
Σχήμα 6.1.10-01 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό Σ, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 65°C , πείραμα p-130.



Σχήμα 6.1.10-02 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 40 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό Τ, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 65°C , πείραμα p-131.



Σχήμα 6.1.10-03 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 29 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό X, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 65°C , πείραμα p-135.



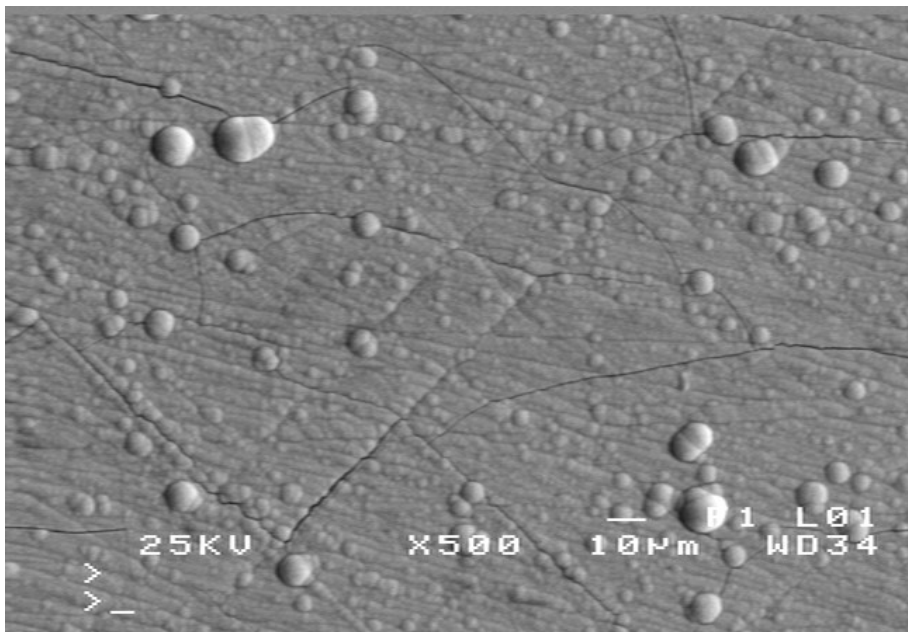
Σχήμα 6.1.10-04 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα καθαρού νικελίου, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό Watt, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 65°C , πείραμα p-149.

Από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ, σχήματα 6.1.10-01 έως και 04, για τα μη διαβρωμένα, δοκίμια χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, έτσι όπως αποτέθηκαν, πειράματα με αριθμό 135, 131, 130 αντίστοιχα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το επίστρωμα περιεκτικότητα σε W περίπου 51 % wt εμφανίζει την κύρια κορυφή (111) του κρυσταλλικού πλέγματος του νικελίου (εδροκεντρωμένο κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα), αρκετά αμβλυμένη ώστε να τολμούμε να υποθέσουμε ότι πρόκειται για ναοκρυσταλλικό επίστρωμα, πάντοτε με βάση τα διαγράμματα της περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ.

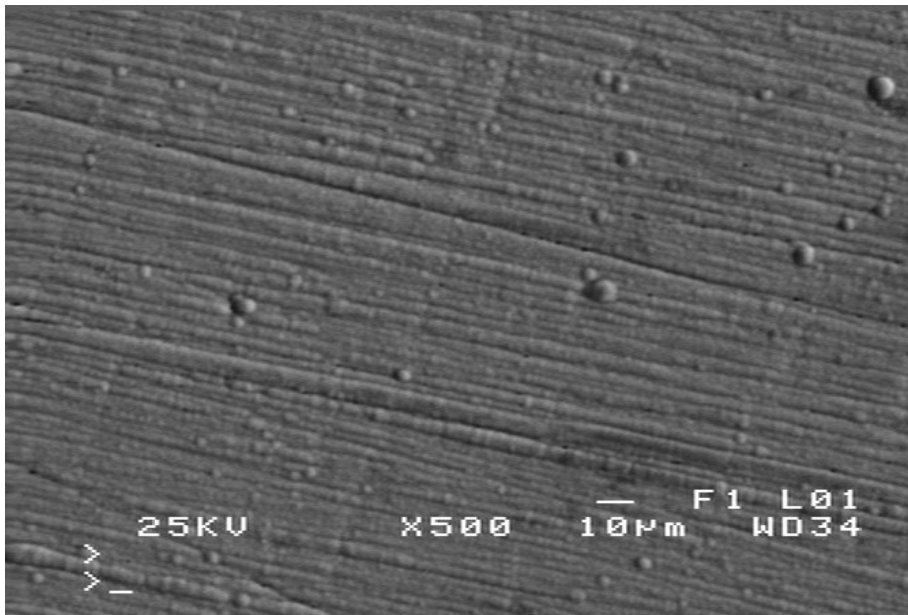
Αντίθετα το επίστρωμα με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε W, 29 % wt εμφανίζει όχι μόνον την κύρια κορυφή (111) του κρυσταλλικού πλέγματος του νικελίου, και μάλιστα με αυξημένη ένταση και πιο οξεία, αλλά και τις υπόλοιπες κορυφές του νικελίου, πράγμα που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουμε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό κρυσταλλικής δομής.

Με βάση το πλάτος στο μισό του ύψους της κύριας κορυφής (111) και χρησιμοποιώντας τον τύπο του Scherrer υπολογίσαμε προσεγγιστικά τη διάμετρο των κρυστάλλων και τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον πίνακα.

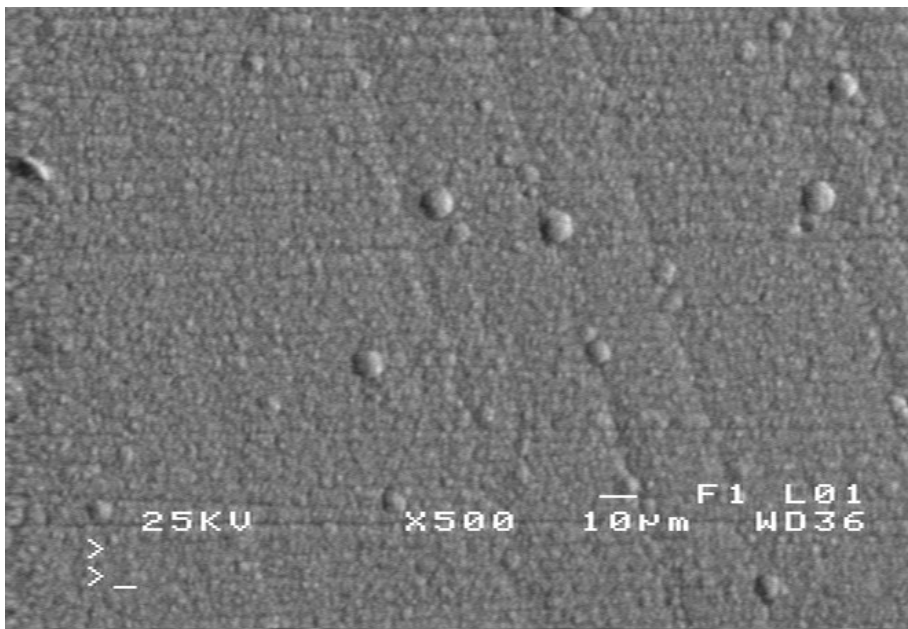
Τα παρακάτω σχήματα, 6.1.10-05, 6.1.10-06, 6.1.10-07 και 6.1.10-08, απεικονίζουν τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W έτσι όπως αποτέθηκαν.



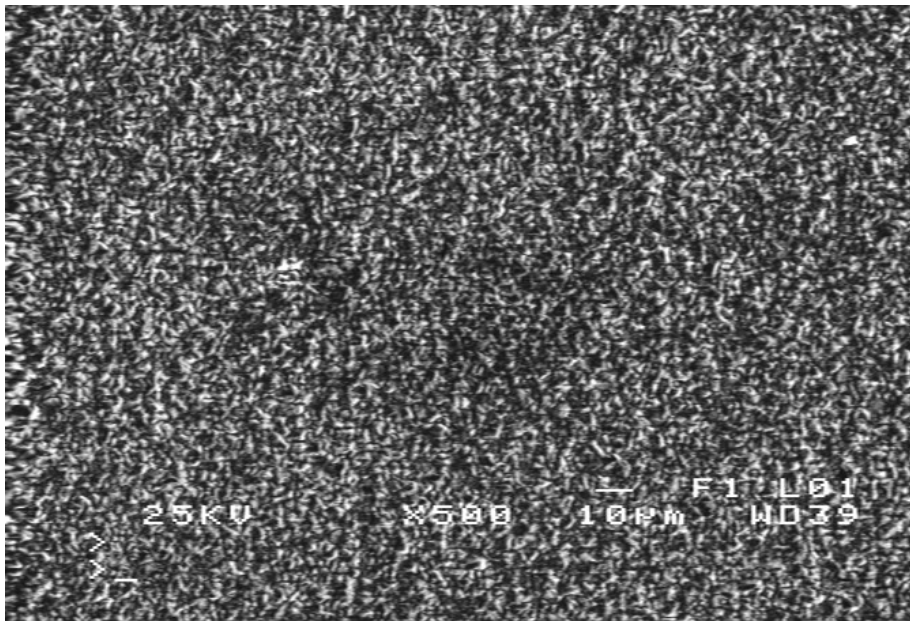
Σχήμα 6.1.10-05 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό Σ, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 65°C , πείραμα p-130



Σχήμα 6.1.10-06 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 40 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό T, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 65°C , πείραμα p-131



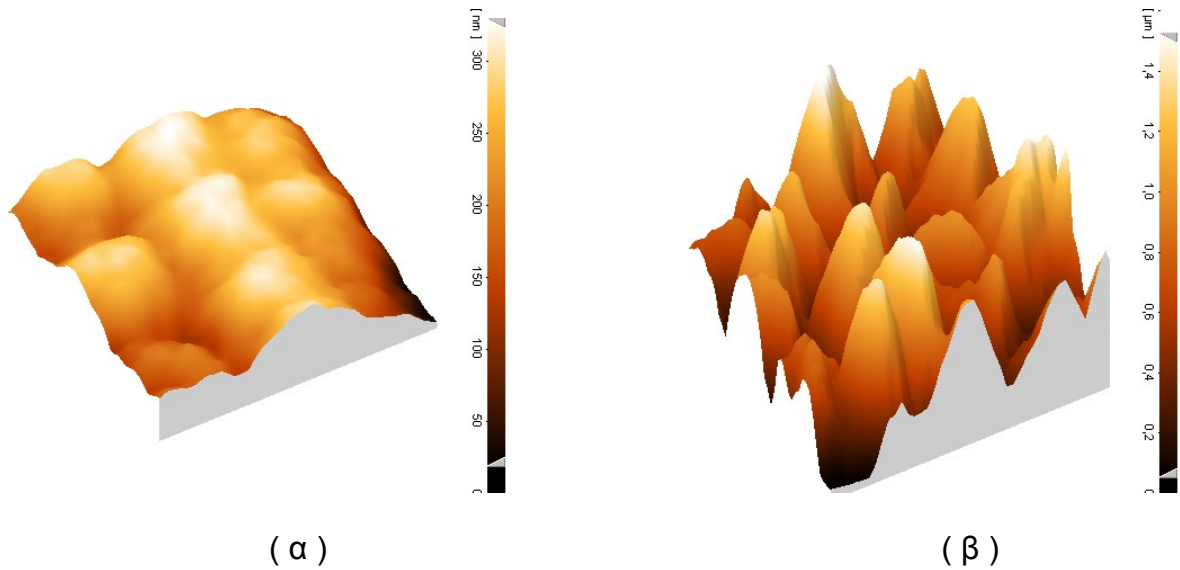
Σχήμα 6.1.10-07 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 29 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό X, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 65°C , πείραμα p-135.



Σχήμα 6.1.10-08 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα καθαρού νικελίου, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό Watt, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 65°C , πείραμα p-149

Από τα προηγούμενα σχήματα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, στις συνθήκες αυτές, παράγονται επιστρώματα περισσότερο ομογενή και με ομοιόμορφη επιφάνεια, εάν εξαιρέσουμε το επίστρωμα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο περίπου 50 % wt, το οποίο εμφανίζει κάποια σχετική ανομοιογένεια και αρκετές ρωγμές.

Για να μπορούμε να έχουμε πληροφόρηση και από ακόμη μια τεχνική, σχετικά με τη μορφολογία των επιστρωμάτων αυτών, στο παρακάτω σχήμα, 6.1.10-09, παραθέτουμε για σύγκριση, τις εικόνες, που προέκυψαν, μετά από σάρωση με τη βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, και την επεξεργασία τους με το κατάλληλο λογισμικό, για τα δοκίμια χαλκού, με επίστρωμα κράματος Ni-50 %W wt, αλλά και καθαρού νικελίου, έτσι όπως ηλεκτραποτέθηκαν.



Σχήμα 6.1.10 - 09 Εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W (α) περίπου 50 % wt, (β) 0 % wt, έτσι όπως αποτέθηκαν.

Από τα παραπάνω σχήματα, μπορεί κανείς να διακρίνει τη διαφορετική μορφολογία της επιφάνειας του νανοκρυσταλλικού, σχεδόν αμόρφου, επιστρώματος Ni-50% wt W, από εκείνη του μικροκρυσταλλικού νικελίου, στο οποίο διακρίνεται καθαρά η δενδριτική ανάπτυξη των κρυστάλλων.

Η εικόνα, που εμφανίζει το επίστρωμα Ni-50% wt W, πιθανά οφείλεται στην σχετικά υψηλή πυκνότητα του ρεύματος, που προκαλεί μεγάλο ρυθμό απόθεσης και δημιουργίας νέων κόκκων, σε σχέση με το ρυθμό ανάπτυξης των ήδη υπαρχόντων, με αποτέλεσμα να μη προλαβαίνουν οι κόκκοι να αναπτύσσονται αρκετά και έτσι το μέγεθός τους να παραμένει σχετικά μικρό και επομένως το επίστρωμα να ωθείται σε περισσότερο άμορφη δομή.

Εξ άλλου, στο επίστρωμα Ni-50%wt W, λόγω της πιθανής παρεμπόδισης της κρυστάλλωσης, και λόγω της διόγκωσης του πλέγματος, η οποία, όπως και πριν αναφέραμε, οφείλεται στην παρουσία του βολφραμίου, που έχει ελαφρά μεγαλύτερη ατομική ακτίνα, σε σχέση με αυτήν του νικελίου, μπορούμε να παρατηρήσουμε την εμφάνιση σφαιροειδών συσσωματωμάτων.

6.1.11 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Ζ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΔΩΜΑΤΙΟΥ 21 °C, ΜΕ ΕΝΕΡΓΟ ΟΞΥΤΗΤΑ(pH) 9,38

Ο παρακάτω πίνακας 6.1.11-01 δείχνει τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Ζ, με το οποίο ηλεκτραποθέσαμε το κράμα Ni-W πάνω στο χαλκό, πειράματα p-080-085:

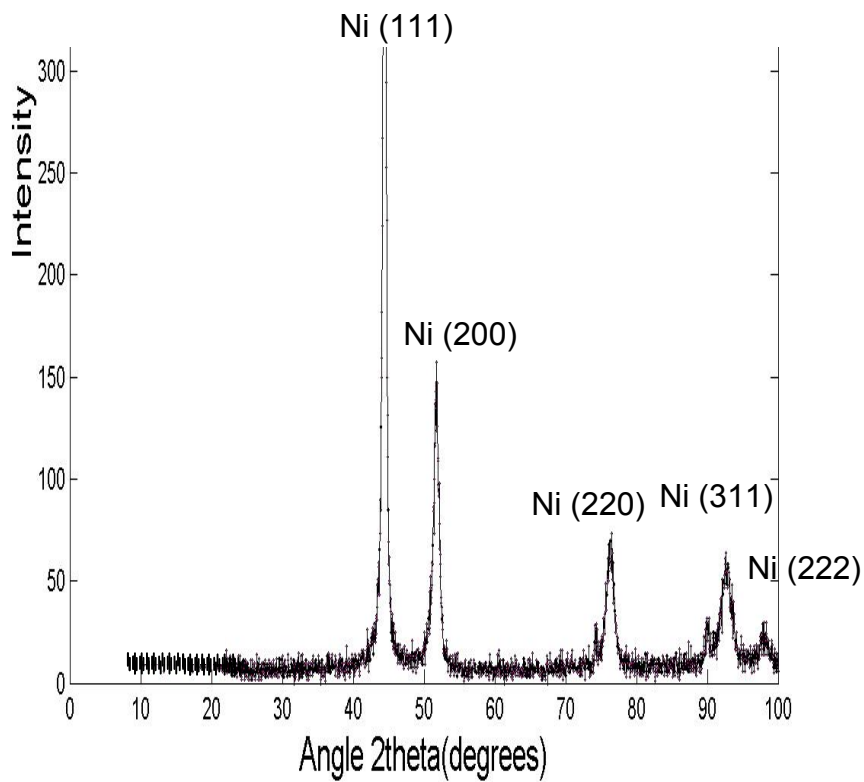
Πίνακας 6.1.11-01 Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Ζ.

Διάλυμα Ζ		pH = 9,45
Αντιδραστήριο		C (mol/L)
NiSO ₄ *7H ₂ O	Nickel Sulfate heptahydrate	0,1
Na ₂ WO ₄ *2H ₂ O	Sodium Tungstate dihydrate	0,1
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ *2H ₂ O	Trisodium citrate dihydrate	0,2
NH ₄ Cl	Ammonium chloride	0,5
Na ₂ CO ₃	Sodium Carbonate	0,5

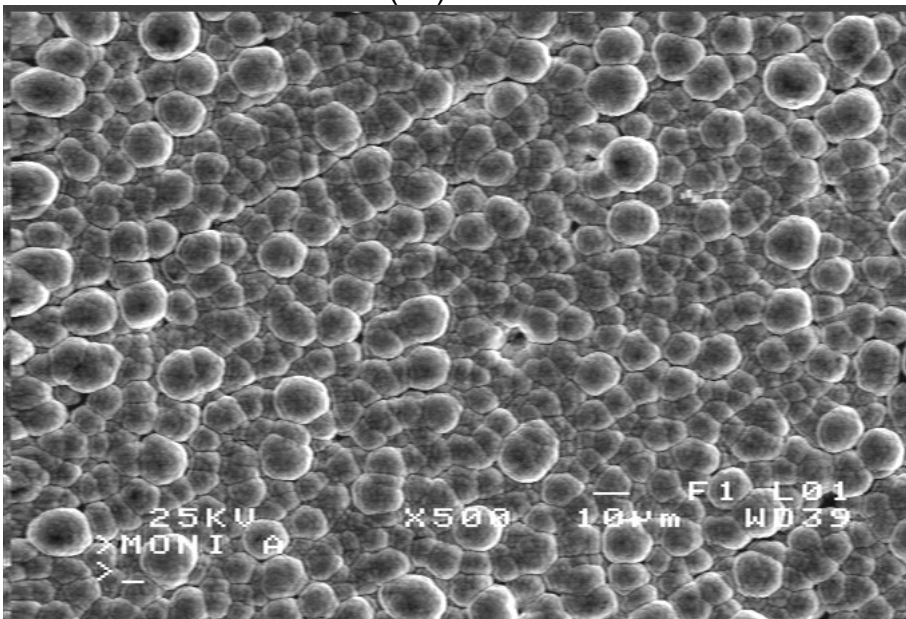
Ο πίνακας 6.1.11-02, που ακολουθεί, δείχνει, τις συνθήκες της επικάλυψης, καθώς και τις ιδιότητες των επιστρωμάτων που παράχθηκαν. Στις ηλεκτρολυτικές αυτές αποθέσεις χρησιμοποιήσαμε το ίδιο διάλυμα, αλλά στο τελευταίο πείραμα προσθέσαμε, για σύγκριση, επί πλέον και βορικό οξύ, και κρατήσαμε σταθερή τη θερμοκρασία, ενώ μεταβάλλαμε την πυκνότητα του ρεύματος και το χρόνο απόθεσης, με αποτέλεσμα, τελικά, να παράγουμε επικαλύψεις με διαφορετικές συστάσεις. Στον ίδιο πίνακα παραθέτουμε και τη μέση, προσεγγιστικά, διάμετρο του κρυστάλλων, έτσι όπως την υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ, σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer.

Πίνακας 6.1.11-02 Οι συνθήκες των επικαλύψεων και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων

Αριθμός πειράματος	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Χρόνος t (min)	T (°C)	Διάλυμα	pH	Π % W wt	Π % W at	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)
80	70	60	21	Z	9,38	7	2	36	30
81	70	120	21	Z	9,38	12	4	78	26
82	70	180	21	Z	9,32	13	4	94	26
85	100	180	21	Z	9,38	9	3	144	26
86	100	60	21	Z+boric 0,1 M	8,03	29	12	24	16



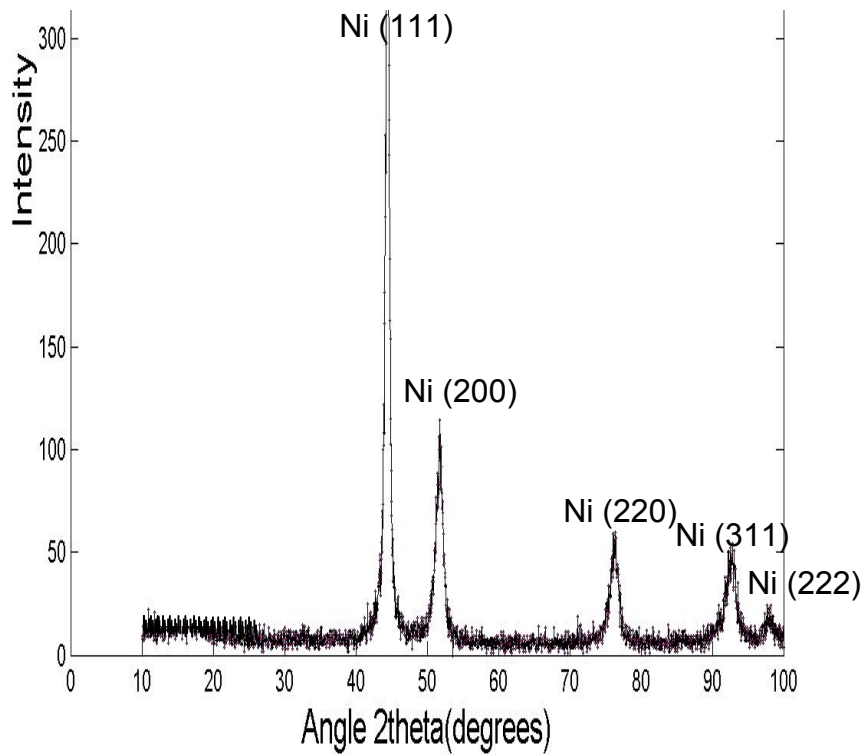
(α)



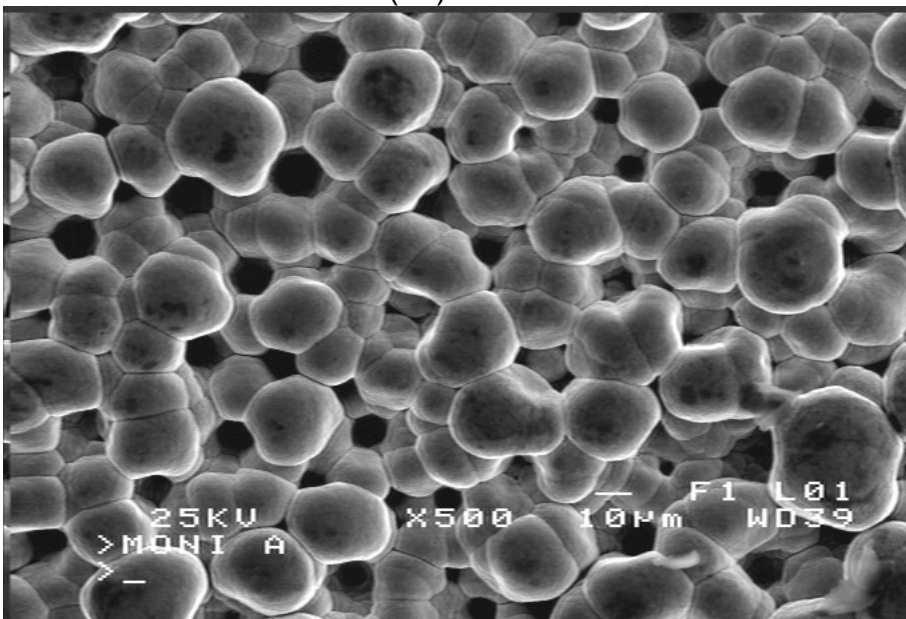
(β)

Σχήμα 6.1.11-01

Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X (α) και μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (β) για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 7 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό Z, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 21°C , πείραμα p-080.



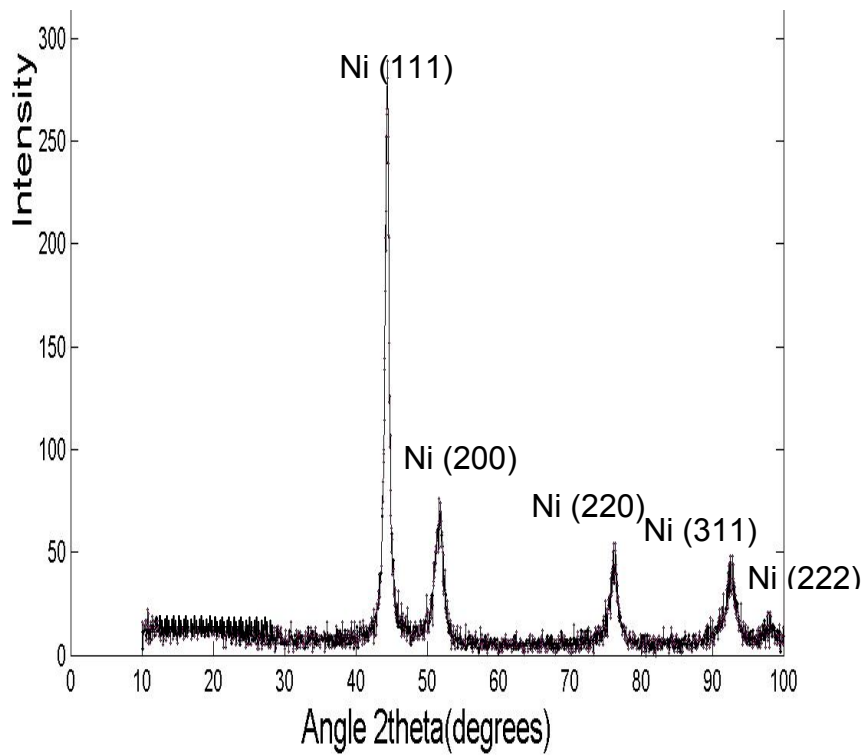
(α)



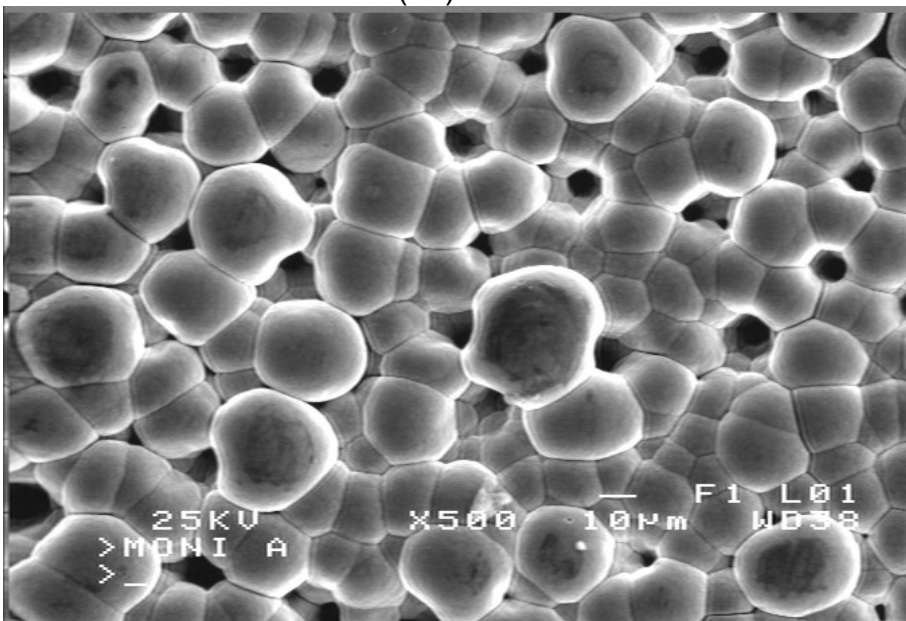
(β)

Σχήμα 6.1.11-02

Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X (α) και μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (β) για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 12 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό Z, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 120 min και σε θερμοκρασία 21°C , πείραμα p-081.

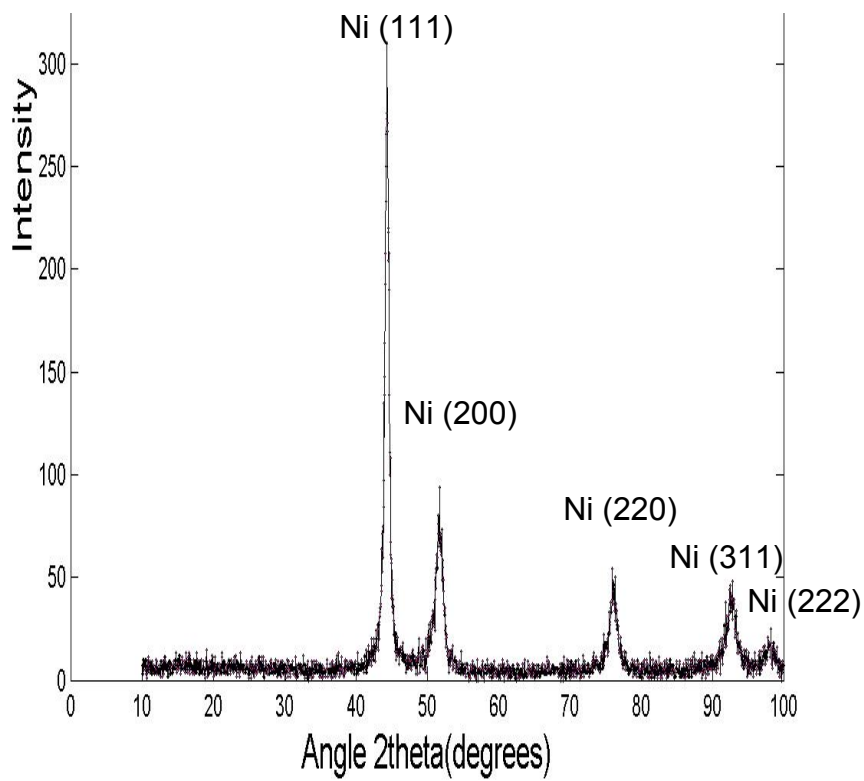


(α)

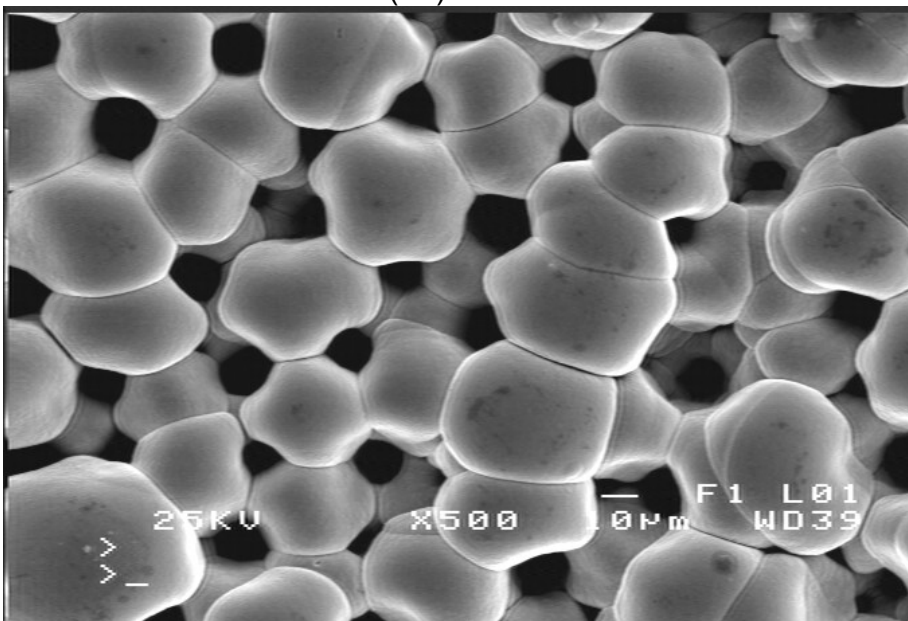


(β)

Σχήμα 6.1.11-03 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X (α) και μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (β) για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 13 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό Z, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 180 min και σε θερμοκρασία 21°C , πείραμα p-082.



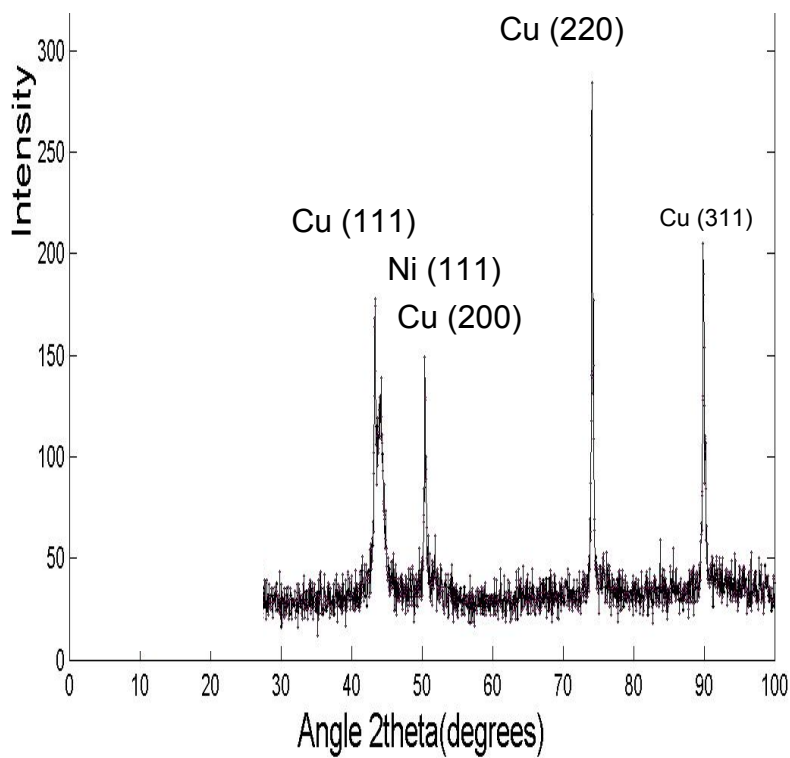
(α)



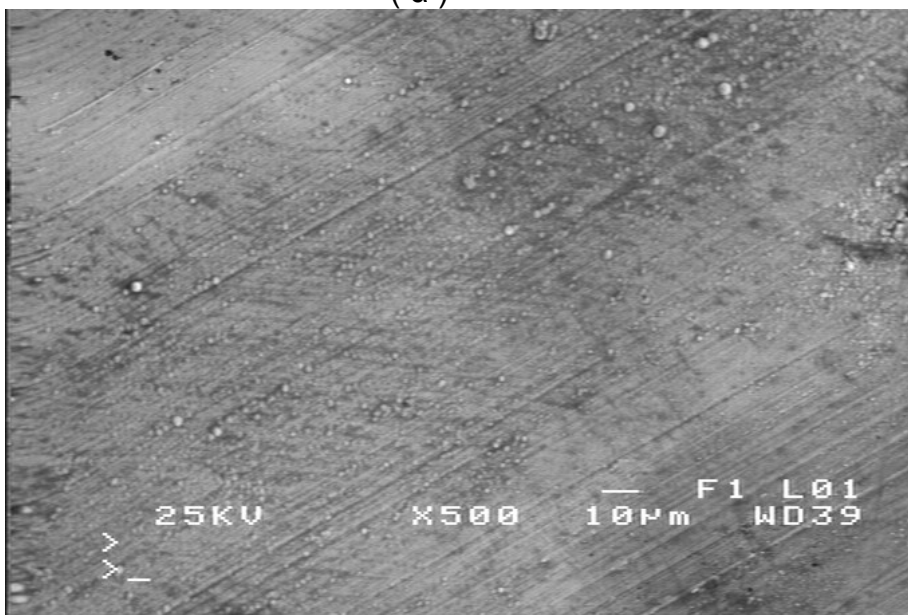
(β)

Σχήμα 6.1.11-04

Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων Χ (α) και μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (β) για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 9 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό Z, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 180 min και σε θερμοκρασία 21°C , πείραμα p-085.



(α)



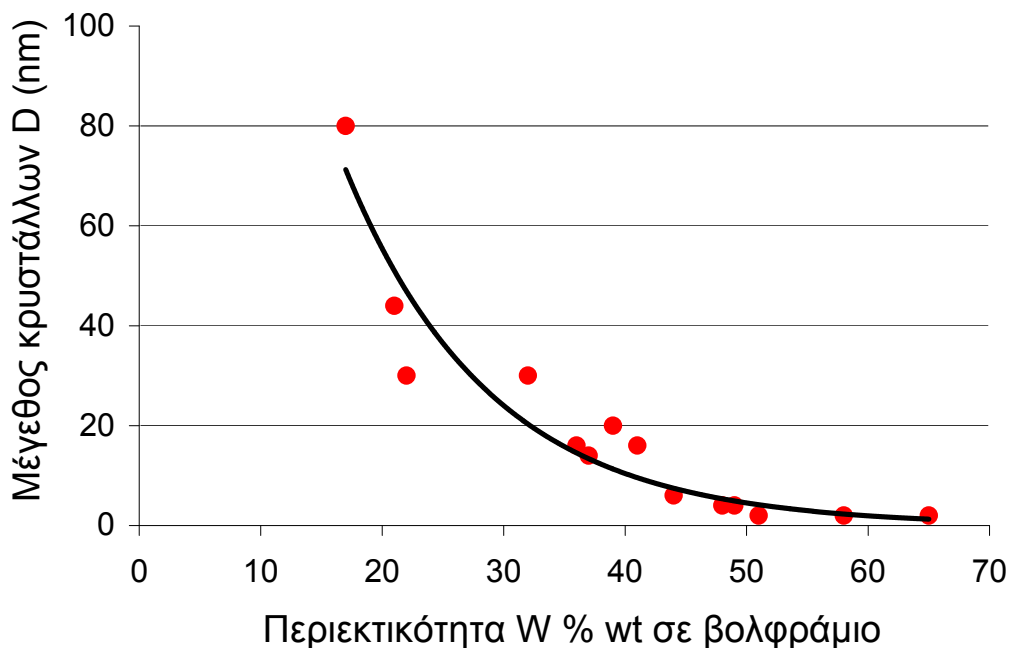
(β)

Σχήμα 6.1.11-05 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X (α) και μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (β) για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 29 % wt, έτσι όπως αποτέθηκε, με το λουτρό Z, με προσθήκη βορικού οξέος 0,1 M, με πυκνότητα ρεύματος 100 mA/cm², σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 21°C, με ενεργό οξύτητα 8,03, πείραμα p-086.

Από τα προηγούμενα διαγράμματα, σχήματα 6.1.11-01 μέχρι και 05, περιθλασιμετρίας των ακτίνων X και τις παραπάνω μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η προσθήκη του βορικού οξέος στο διάλυμα Z είναι καταλυτική για την περιεκτικότητα σε βολφράμιο, τη μορφολογία της επιφάνειας και το μέγεθος των κρυστάλλων των επιστρωμάτων. Συγκεκριμένα η προσθήκη του βορικού οξέος ελαττώνει την ενεργό οξύτητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, από 9,38 σε 8,03, παίζοντας το ρόλο ρυθμιστικού του λουτρού, αυξάνει θεαματικά την περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο, από περίπου 9 % wt σε 29 % wt, ελαττώνει το μέγεθος των συσσωματωμάτων, όπως μπορούμε να δούμε εύκολα, εάν συγκρίνουμε τα σχήματα 6.1.11-04(β) και 6.1.11-05(β). Ακόμη μεταβάλλει τη μορφολογία της επιφάνειας, από την έντονα πορώδη μορφή της «ανθοκράμβης», η οποία ίσως θα αποτελούσε πλεονέκτημα για χρήση των επιστρωμάτων σε ρόλο καταλύτη, με στόχο την προσρόφηση αερίων, στην τυπική μορφή ενός νανοκρυσταλλικού υλικού, σύμφωνα με τα σχήματα 6.1.11-04(β) και 6.1.11-05(β). Τέλος αλλάζει το μέγεθος των κρυστάλλων από περίπου 26 nm σε 16 nm, αυξάνοντας έτσι το ποσοστό της άμορφης δομής.

6.1.12 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΕ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟ

Το παρακάτω σχήμα 6.1.12-01 δείχνει την εξάρτηση του μεγέθους των κρυστάλλων των επιστρωμάτων σε συνάρτηση με την περιεκτικότητά τους σε βολφράμιο, προέκυψε μετά από μεγάλο πλήθος πειραμάτων και οι τιμές που περιέχει είναι ενδεικτικές, αφού το μέγεθος των κρυστάλλων επηρεάζεται, παραμετρικά, και από το ηλεκτρολυτικό λουτρό αλλά και τις συνθήκες ηλεκτραπόθεσης. Το μέγεθος των κρυστάλλων, το έχουμε εξάγει, άμεσα και προσεγγιστικά από τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ, με βάση τον τύπο του Scherrer, και τις περιεκτικότητες με χρήση του μικροαναλυτή στοιχείων.



Σχήμα 6.1.12-01 Μέγεθος των κόκκων των επιστρωμάτων κράματος Ni-W σε συνάρτηση με την περιεκτικότητά τους σε βολφράμιο.

Οι παραπάνω πειραματικές τιμές βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τη διεθνή βιβλιογραφία [67,87]

6.1.13 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την έρευνα, που προηγούμενα αναφέραμε, για την ανάπτυξη των νανοκρυσταλλικών κραματικών επικαλύψεων Ni-W, πάνω σε χαλκό, μπορούμε να διατυπώσουμε τα παρακάτω συμπεράσματα:

- α) Οι συνθήκες ηλεκτραπόθεσης κατά τις οποίες τα επιστρώματα εμφάνισαν σχετικά καλή μορφολογία και ομοιογένεια επιφάνειας, ήταν εκείνες που πραγματοποιήθηκαν με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία 65°C , με ηλεκτρολυτικά διαλύματα που είχαν ενεργό οξύτητα(pH) περίπου 8,5.
- β) Τα ηλεκτρολυτικά λουτρά, με τα οποία πετύχαμε σχετικά βελτιωμένα επιστρώματα ήταν τα λουτρά Σ, Τ, Χ και Ι, με τα οποία αποθέσαμε επιστρώματα με περιεκτικότητες % wt σε βολφράμιο, 50, 40, 29 και 42 αντίστοιχα
- γ) Ειδικά τα νανοκρυσταλλικά επιστρώματα Ni-W, με περιεκτικότητα σε βολφράμιο περίπου 43 % wt ή 20 % at, εμφανίζουν πολύ μικρή τραχύτητα επιφάνειας.
- δ) Το μέγεθος των κρυστάλλων των επιστρωμάτων κράματος Ni-W ελαττώνεται, πιθανόν εκθετικά, όσο η περιεκτικότητά τους σε βολφράμιο αυξάνει.
- ε) Η χρήση του ανθρακικού νατρίου σαν ρυθμιστικού της ενεργού οξύτητας(pH) του διαλύματος, έπαιξε σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίησή της και στη συνέχεια στην ομοιογένεια και καλή μορφολογία των νανοκρυσταλλικών επιστρωμάτων.

6.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ Ni-W ΠΑΝΩ ΣΕ ΧΑΛΚΟ

Η δοκιμασία αντοχής της πρόσφυσης ενός επιστρώματος πάνω σε ένα υπόστρωμα, με τη μέθοδο της χάραξης, αποτελεί μια καλή τεχνική μέθοδο για να χαρακτηρίζουμε τις μηχανικές ιδιότητες των επιστρωμάτων, όπως πρόσφυση, θραύση και παραμόρφωση καθώς και να καθορίζουμε παραμέτρους όπως η δύναμη τριβής, με αποτέλεσμα να αποτελεί ένα καλό εργαλείο για έρευνα, ανάπτυξη και ποιοτικό έλεγχο.

Η μέθοδος αυτή συνίσταται στο να δημιουργούμε τάσεις στο ενδιάμεσο μεταξύ επιστρώματος και υποστρώματος και αυτό επιτυγχάνεται με επιφανειακή θλίψη, με την βοήθεια μιας διαμαντένιας ή μεταλλικής ακίδας, η οποία επιβάλλει ένα σταθερό ή προοδευτικά αυξανόμενο κάθετο φορτίο πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Το ελάχιστο κάθετο φορτίο για το οποίο παρατηρείται ρωγμή στην επιφάνεια του επιστρώματος ονομάζεται κρίσιμο φορτίο συνοχής και συνοδεύεται από μία απότομη αύξηση της έντασης του ήχου που συνεχώς καταγράφεται.

Το ελάχιστο κάθετο φορτίο για το οποίο παρατηρείται, έστω και ελάχιστη αποκάλυψη της επιφάνειας του υποστρώματος, ονομάζεται κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης και συνοδεύεται κι αυτό από μία απότομη αύξηση της έντασης του ήχου που συνεχώς καταγράφεται.

Τελικά ο συνδυασμός της προσεκτικής παρατήρησης των μικρογραφιών του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης και της γραφικής παράστασης της έντασης του ήχου, που καταγράφουμε συνεχώς, σε συνάρτηση με το φορτίο, μας επιτρέπει να εκτιμούμε με κάποια σχετική προσέγγιση τα δύο κρίσιμα φορτία.

Η μέθοδος αυτή δίνει γενικά καλύτερα αποτελέσματα στον έλεγχο κεραμικών υλικών και λιγότερο μεταλλικών υλικών και κραμάτων. Ειδικότερα τα ακριβέστερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται στην περίπτωση που μελετάμε σκληρά επιστρώματα σε σχετικά σκληρά υποστρώματα.

Στην εργασία αυτή ελέγξαμε επιστρώματα κράματος Ni-W, πάνω σε χαλκό, ως προς την πρόσφυσή τους, με την μέθοδο της χάραξης, και εκτιμήσαμε τα αντίστοιχα κάθε φορά κρίσιμα φορτία.

6.2.1 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ Ni-W ΜΕ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟ ΠΕΡΙΠΟΥ 50 % wt

Τα πειράματα στην ενότητα αυτή πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Α, με το οποίο αποθέσαμε το κράμα Ni-W πάνω σε χαλκό, του εμπορίου, πειράματα p-041-046.

Τη μέθοδο και τη διαδικασία των αντίστοιχων επικαλύψεων έχουμε ήδη αναφέρει στο κεφάλαιο των επικαλύψεων, στην παράγραφο 6.1.5.

Ο παρακάτω πίνακας (6.2.1-01) δείχνει τις συνθήκες παρασκευής των επικαλύψεων, καθώς και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων που παράχθηκαν. Στις αποθέσεις αυτές κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος και τη θερμοκρασία, και μεταβάλλαμε την πυκνότητα του ρεύματος, ώστε να παίρνει τις τιμές 40, 70 και 100 mA/cm², το χρόνο απόθεσης ώστε να παίρνει τις τιμές 30 και 60 min με συνέπεια τη δημιουργία επιστρωμάτων με διαφορετικά πάχη από 3 μέχρι και 21 μm.

Πίνακας 6.2.1-01 Οι συνθήκες των επικαλύψεων και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων

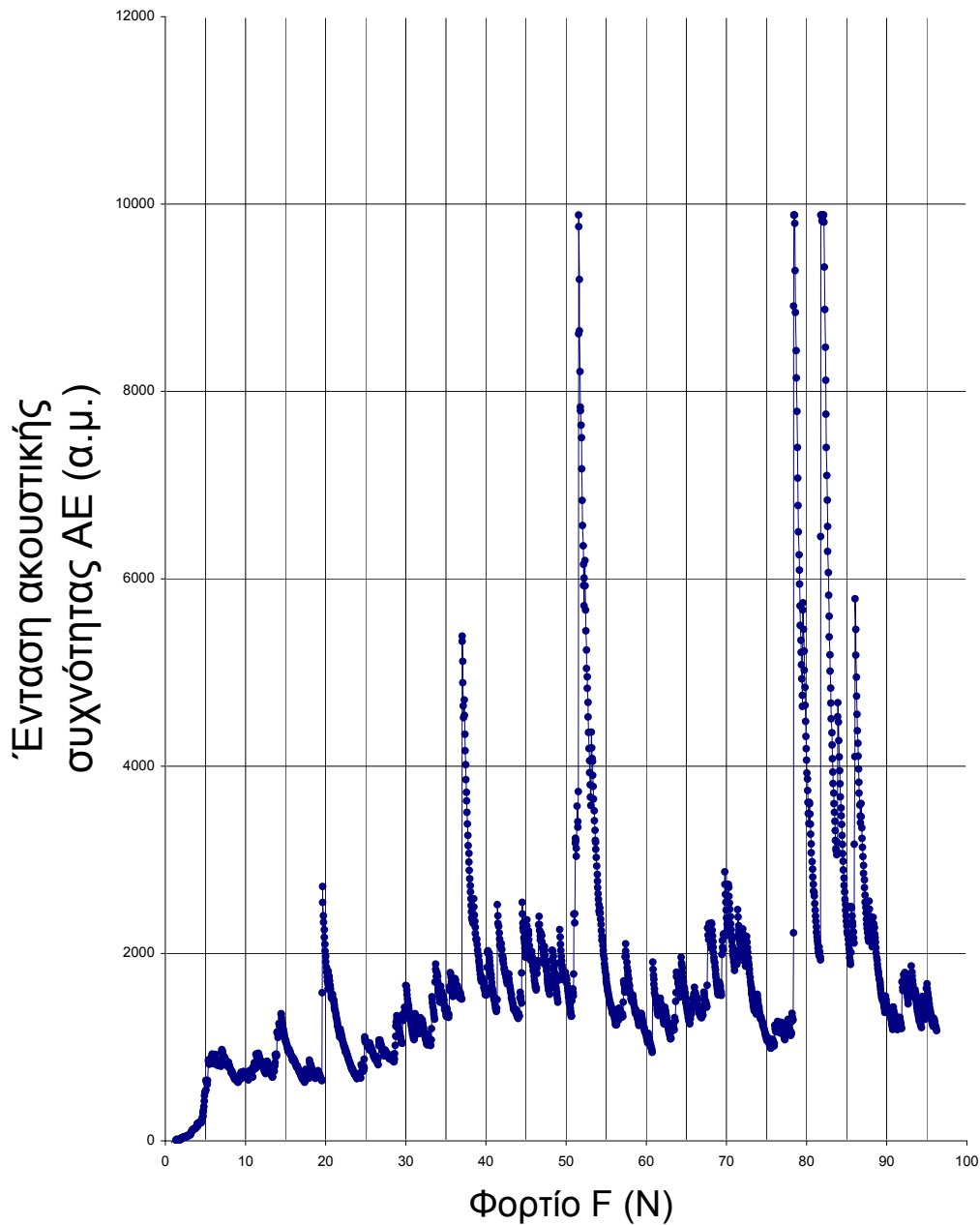
Αριθμός πειράματος	Θερμοκρασία T (°C)	Χρόνος t (min)	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Π % W w/w	Πάχος d (μm)
41	50	30	40	48	3
42	50	30	70	48	6
43	50	30	100	47	12
44	50	60	40	47	9
45	50	60	70	48	16
46	50	60	100	48	21

Με βάση τον τύπο του Scherrer υπολογίσαμε προσεγγιστικά τη διάμετρο των κρυστάλλων, η οποία βρέθηκε να είναι περίπου 4 nm.

Τη μικροσκληρότητα των επιστρωμάτων βρήκαμε να κυμαίνεται στην περιοχή των 460-740 HVN.

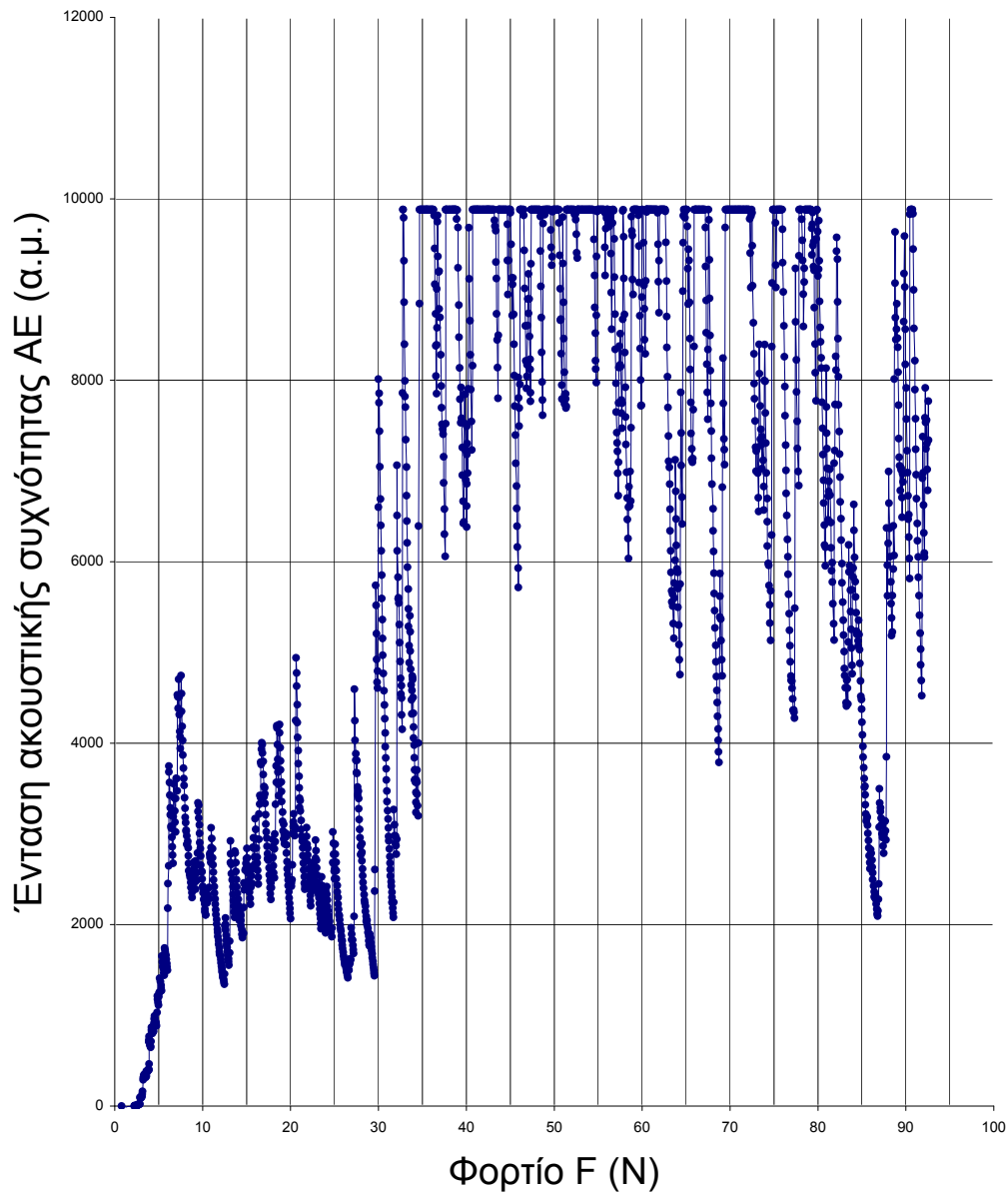
Τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X καθώς και τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, έτσι όπως αποτέθηκαν έχουμε ήδη παρουσιάσει στο προηγούμενο κεφάλαιο των επικαλύψεων, στην παράγραφο 6.1.5.

Παρακάτω παραθέτουμε τις γραφικές παραστάσεις της έντασης της εκπομπής της ακουστικής συχνότητας (AE), που παραγόταν κατά τη χάραξη, σε συνάρτηση με το φορτίο F, σχήματα 6.2.1-01 και 6.2.1-02.



Σχήμα 6.2.1-01

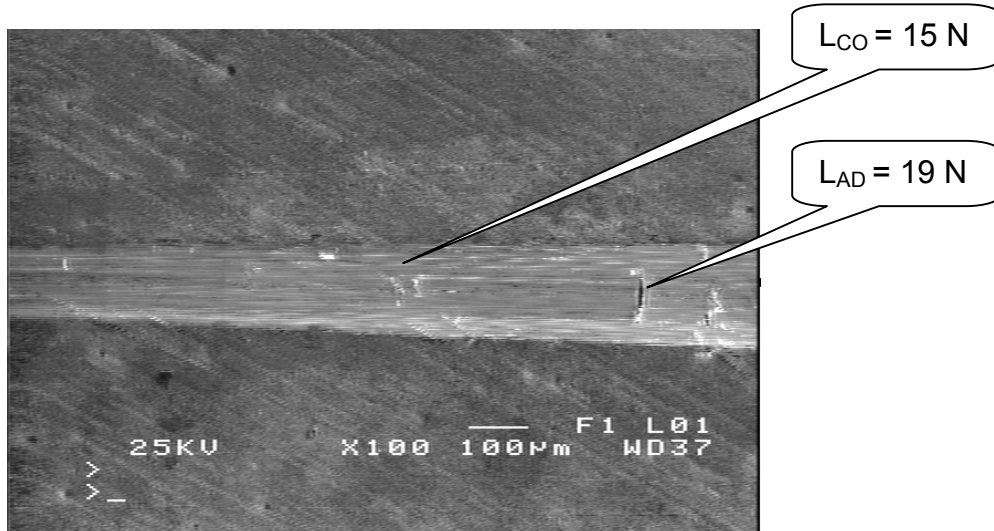
Γραφική παράσταση της έντασης εκπομπής της ακουστικής συχνότητας ΑΕ, συναρτήσει του φορτίου F , πείραμα p-043b, επικάλυψης κράματος Ni-W, όπως προέκυψε από τη δοκιμή αντοχής σε πρόσφυση, με τη μέθοδο της χάραξης, για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, που είχε αποτεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 100 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο $t = 30 \text{ min}$.



Σχήμα 6.2.1-02

Γραφική παράσταση της έντασης της εκπομπής ακουστικής συχνότητας, AE, συναρτήσει του φορτίου F, πείραμα p-045b, επικάλυψης κράματος Ni-W, όπως προέκυψε από τη δοκιμή αντοχής σε πρόσφυση, με τη μέθοδο της χάραξης, για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, που είχε αποτεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 70 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο $t = 60 \text{ min}$.

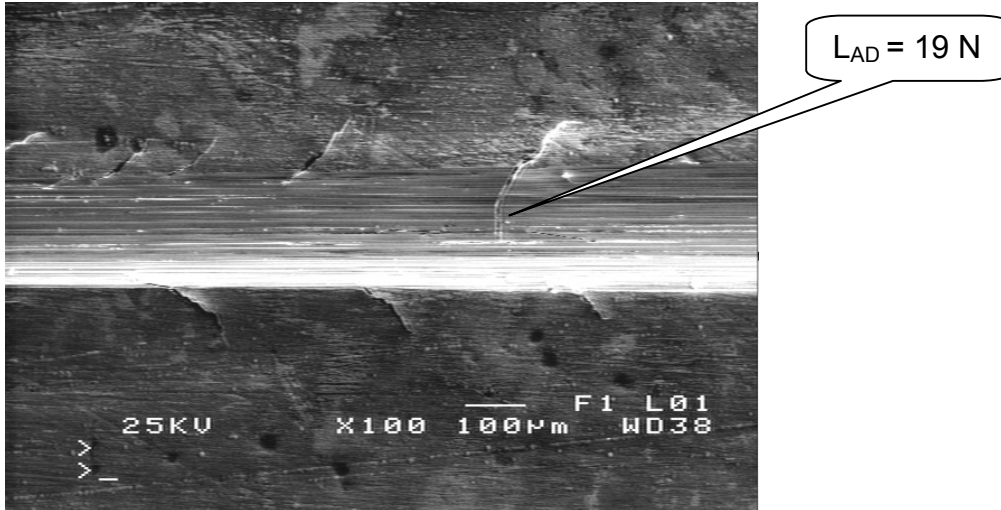
Εδώ, στα σχήματα , 6.2.1-03 , 6.2.1-04 και 6.2.1-05, παραθέτουμε τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, με τα τμήματα του ίχνους χάραξης, όπου παρατηρείται η πρώτη ρωγμή του επιστρώματος και η πρώτη αποκάλυψη του υποστρώματος, σημεία στα οποία αντιστοιχεί το κρίσιμο φορτίο συνοχής και το κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης, αντίστοιχα, πειράματα p-043b και p-045b.



Σχήμα 6.2.1-03 Το τμήμα του ίχνους χάραξης, όπου ασκήθηκαν τα κρίσιμα φορτία, συνοχής(L_{CO}) και πρόσφυσης(L_{AD}), για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, που είχε αποτεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 100 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο $t = 30 \text{ min}$.



Σχήμα 6.2.1-04 Το τμήμα του ίχνους χάραξης, όπου ασκήθηκε το κρίσιμο φορτίο συνοχής(L_{CO}), για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, που είχε αποτεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 70 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο $t = 60 \text{ min}$.



Σχήμα 6.2.1-05 Το τμήμα του ίχνους χάραξης, όπου ασκήθηκε το κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης(L_{AD}), για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, που είχε αποθεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 70 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο $t = 60 \text{ min}$.

Είναι γνωστό ότι η δοκιμή χάραξης έχει καλύτερα αποτελέσματα για ψαθυρά επιστρώματα και είναι λιγότερο ακριβής για όλκιμα. Εμείς, στα δοκίμιά μας, έχουμε αποθέσει ένα σχετικά περισσότερο ψαθυρό και λιγότερο όλκιμο επίστρωμα κράματος Ni-W πάνω σε όλκιμο υπόστρωμα από χαλκό.

Κρίσιμο φορτίο συνοχής ονομάζεται το ελάχιστο φορτίο για το οποίο συμβαίνει ρωγμή στο επίστρωμα, ενώ κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης ονομάζεται το ελάχιστο φορτίο για το οποίο συμβαίνει αποκόλληση του επιστρώματος από το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός τουλάχιστον μέρους της επιφάνειας του τελευταίου.

Ο ακριβής πειραματικός προσδιορισμός των προηγούμενων κρίσιμων φορτίων επιτυγχάνεται με τη χρήση, από την μια μεριά των διαγραμμάτων εκπομπής ακουστικής συχνότητας, με βάση την απότομη αύξηση της έντασης εκπομπής της τελευταίας, κι από την άλλη στην οπτική εξέταση των μικρογραφιών που προέρχονται από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

Στο σημείο αυτό, είμαστε υποχρεωμένοι να αναφέρουμε ότι ο ακριβής προσδιορισμός του κρίσιμου φορτίου πρόσφυσης, δεν είναι εύκολος να γίνει με τη βοήθεια των μικρογραφιών αυτών, αφού πολλές φορές η αποκόλληση του επιστρώματος από το υπόστρωμα δεν συνοδεύεται απαραίτητα κι από την απομάκρυνσή του από το υπόστρωμα

Εξάλλου, ακόμη και με την παρατήρηση των διαγραμμάτων της έντασης της εκπομπής της ακουστικής συχνότητας σε συνάρτηση με το χρόνο, πάλι δεν είναι εύκολο να προσδιορίσουμε τα κρίσιμα φορτία στην περίπτωση μεταλλικών ή γενικότερα νανοκρυσταλλικών κραματικών επικαλύψεων, πάχους τουλάχιστον

μερικών δεκάδων μικρομέτρων, διότι πολλές φορές τα ακουστικά σήματα που προκύπτουν από την δημιουργία ρωγμών μέσα στο επίστρωμα είναι αρκετά έντονα σε σχέση με αυτά που προκύπτουν από μία πιθανή αποκόλληση του επίστρωμας.

Από τις προηγούμενες γραφικές παραστάσεις και σε συνδυασμό με την προσεκτική παρατήρηση των μικρογραφιών του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, που πήραμε για τα επικαλύψεις αυτά, μετά τη δοκιμασία αντοχής τους στην πρόσφυση, μπορέσαμε να έχουμε μια πρώτη εκτίμηση για το κατά προσέγγιση κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης, το οποίο παραθέτουμε στον παρακάτω πίνακα.

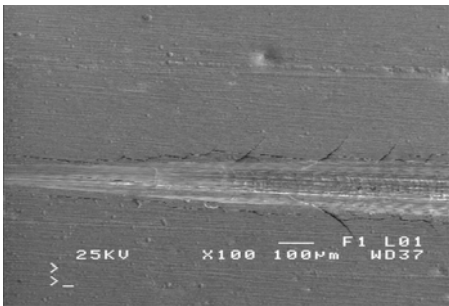
Επιθυμούμε, στο σημείο αυτό, να σημειώσουμε ακόμη μια φορά ότι τα κρίσιμα φορτία των επιστρωμάτων, που ελέγξαμε, στην κατηγορία αυτή, υπήρξε πολύ δύσκολο να τα προσδιορίσουμε, με ικανοποιητική ακρίβεια.

Πίνακας 6.2.1-02 Τα κρίσιμα φορτία συνοχής και πρόσφυσης, για τα δοκίμια, με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt

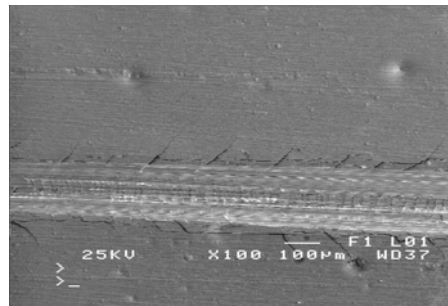
Αριθμός πειράματος	Συνθήκες ηλεκτραπόθεσης			Ιδιότητες επιστρωμάτων		Κρίσιμο φορτίο (N)	
	T (°C)	Χρόνος t (min)	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Π % W wt	Πάχος d (μm)	Συνοχής	Πρόσφυσης
41	50	30	40	48	3	2	11
42	50	30	70	48	6	10	16
43	50	30	100	47	12	15	20
44	50	60	40	47	9	3	4
45	50	60	70	48	16	8	29
46	50	60	100	48	21	12	33

Εάν εξαιρέσουμε τα δοκίμια με πολύ λεπτό πάχος, για τα υπόλοιπα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το κρίσιμο φορτίο συνοχής κυμάνθηκε στην περιοχή τιμών 8-15 N και το κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης στην περιοχή τιμών 16-33 N. Γενικότερα μπορούμε να διακρίνουμε μια ελαφρά τάση στις τιμές και των δύο αυτών κρίσιμων φορτίων να αυξάνονται όσο το πάχος των επιστρωμάτων αυξάνει.

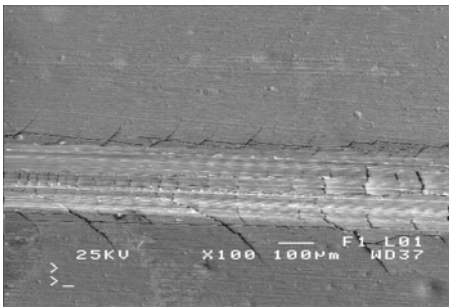
Από τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης μπορούμε να διακρίνουμε ότι, ανάλογα με το συγκεκριμένο υλικό, που έχουμε κάθε φορά, από κάποια τιμή του επιβαλλόμενου φορτίου αρχίζουν να δημιουργούνται στο επίστρωμα ρωγμές, κάθετες στην διεύθυνση της κίνησης του δεισδυτή, στη συνέχεια από τα άκρα του ίχνους χάραξης αρχίζουν να διαδίδονται ρωγμές πλάγια ως προς την διεύθυνση της κίνησης, και τελικά, όταν πλέον έχει συμβεί πλήρης αποφλοίωση, δηλαδή όταν τα τεμαχίδια των επιστρωμάτων έχουν πια απομακρυνθεί από το υπόστρωμα, οι πλάγιες αυτές ρωγμές παύουν να εμφανίζονται εξωτερικά αλλά πιθανώς μόνον πάνω στο υπόστρωμα. Τα φαινόμενα αυτά οφείλονται, πιθανόν, στις εφελκυστικές τάσεις, που αρχικά δημιουργούνται στο πίσω μέρος του δεισδυτή, στη συνέχεια στις θλιπτικές τάσεις, στο εμπρός μέρος, και τέλος στη μη άσκηση πλέον τάσεων στο επίστρωμα. Τα φαινόμενα της έναρξης δημιουργίας, στη συνέχεια της ανάπτυξης και τελικά της ελάττωσης, μέχρι και σχεδόν εξαφάνισης πια, των ρωγμών από το επίστρωμα, όπως προηγουμένως αναφέραμε, μπορεί κανείς να τα διακρίνει στο παρακάτω σχήμα, 6.2.1-06 :



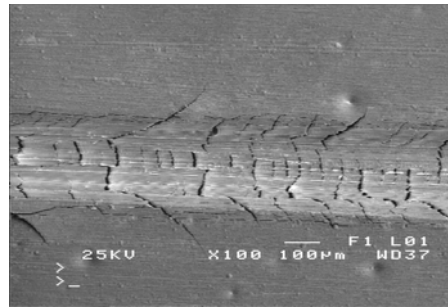
(α)



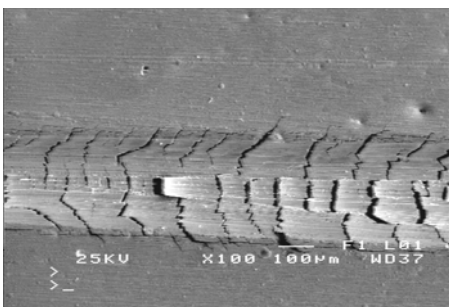
(β)



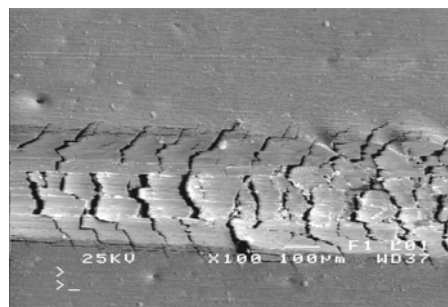
(γ)



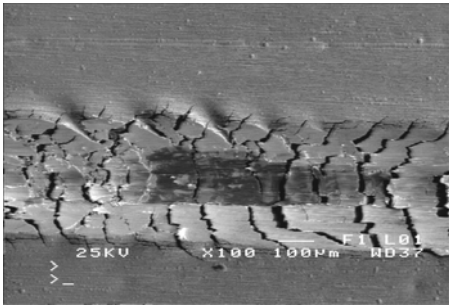
(δ)



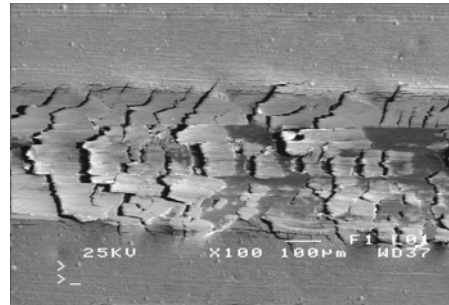
(ε)



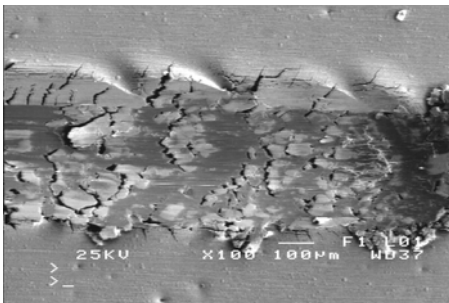
(στ)



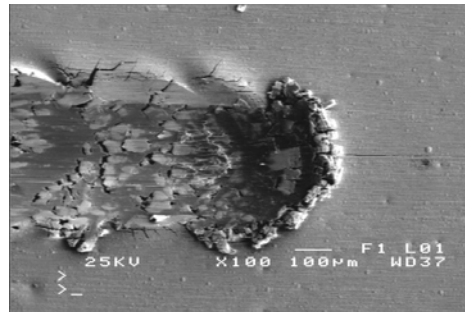
(ζ)



(η)



(θ)



(ι)

Σχήμα 6.2.1-06

Τα διαδοχικά τμήματα (μικρογραφίες α-ι) του ίχνους χάραξης, του δοκιμίου του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, που είχε αποτεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 100 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ και σε χρονική διάρκεια $t = 60 \text{ min}$, πείραμα χάραξης p-046b.

6.2.2 ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ Ni-W ΜΕ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟ ΠΕΡΙΠΟΥ 42 % wt

Τα πειράματα στην ενότητα αυτή πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος I, με το οποίο αποθέσαμε το κράμα Ni-W πάνω σε χαλκό, του εμπορίου, πειράματα p-111-113-115, για τα οποία τη μέθοδο επικάλυψης έχουμε ήδη αναφέρει στο κεφάλαιο των επικαλύψεων, στην παράγραφο 6.1.9.

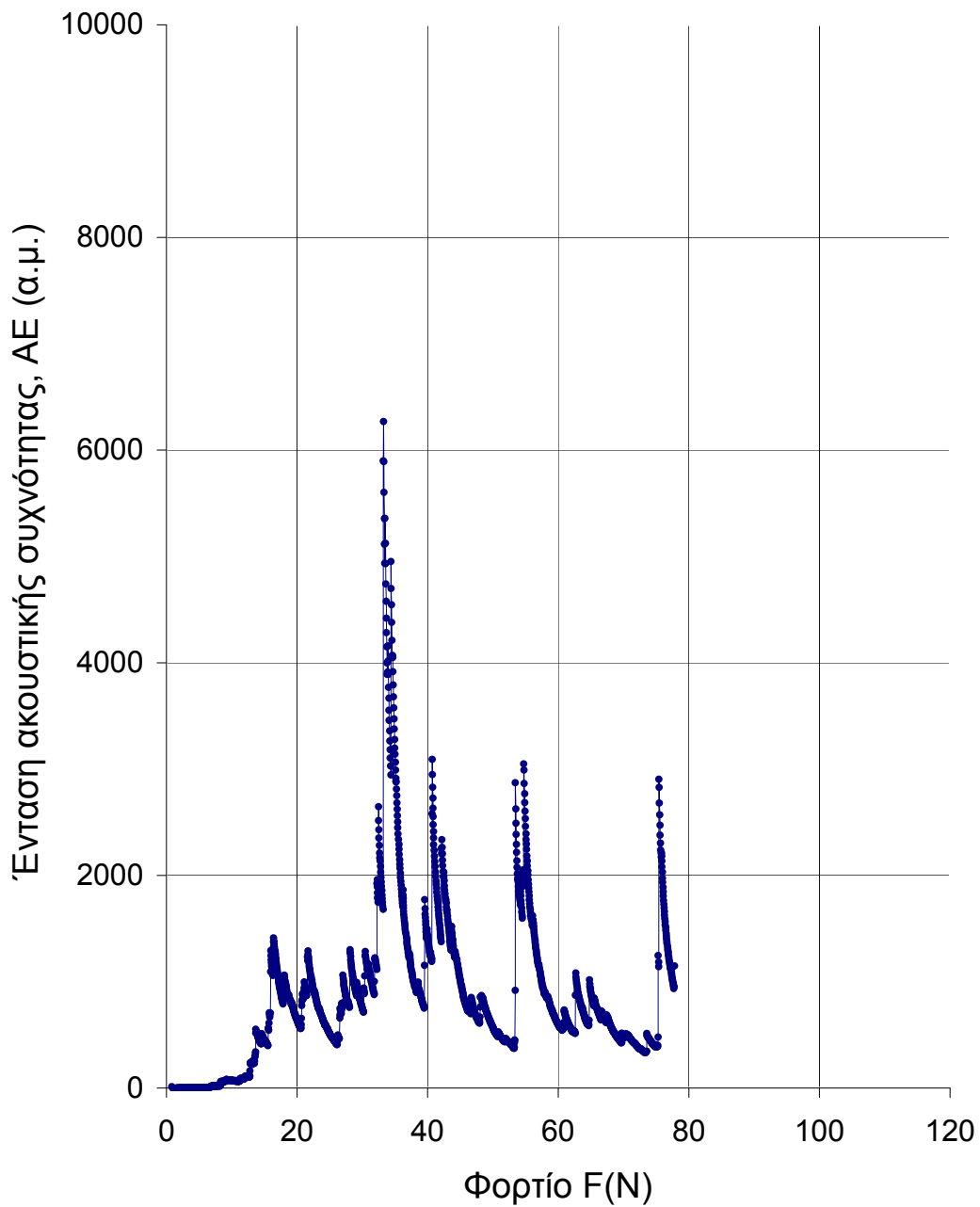
Ο πίνακας 6.2.2-01, που ακολουθεί, δείχνει, τις συνθήκες των επικαλύψεων, καθώς και τις ιδιότητες των επιστρωμάτων, που παράχθηκαν. Στις ηλεκτρολυτικές αυτές αποθέσεις κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος, τη θερμοκρασία την πυκνότητα του ρεύματος και μεταβάλλαμε το χρόνο απόθεσης, ώστε να παράγουμε επιστρώματα με διαφορετικά πάχη. Στον ίδιο πίνακα παραθέτουμε και τη μέση, προσεγγιστικά, διάμετρο του κρυστάλλων, έτσι όπως την υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ, σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer, καθώς και τη μικροσκληρότητα των επιστρωμάτων.

Πίνακας 6.2.2-01 Οι συνθήκες των επικαλύψεων και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων

Αριθμός πειράματος	Διάλυμα και συνθήκες επικάλυψης					Ιδιότητες των επιστρωμάτων			
	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Χρόνος t (min)	T (°C)	Διάλυμα	pH	Π % W w/w	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου D (nm)	Μικροσκληρότητα (HVN)
111	70	30	65	I	8,84	41	10	6,2	720
113	70	60	65	I	8,84	42	25	4,7	770
115	70	90	65	I	8,84	43	34	4,2	780

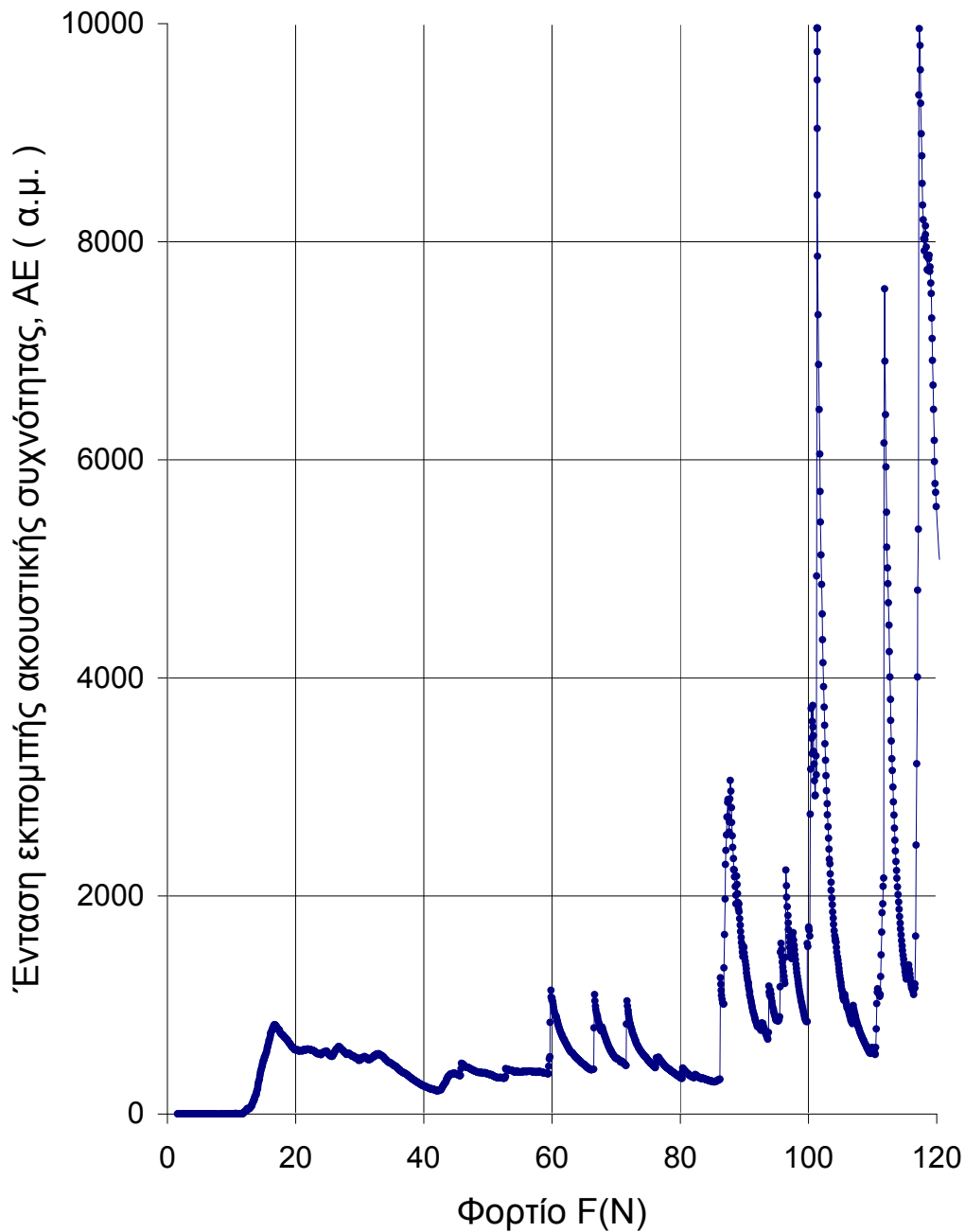
Τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ καθώς και τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, έτσι όπως αποτέθηκαν έχουμε ήδη παρουσιάσει στο προηγούμενο κεφάλαιο των επικαλύψεων, στην παράγραφο 6.1.9.

Παρακάτω, σχήματα 6.2.2-01 και 6.2.2-02, παραθέτουμε τις γραφικές παραστάσεις της έντασης εκπομπής της ακουστικής συχνότητας, που προκαλείτο από τη χάραξη, και η οποία συνεχώς καταγραφόταν, σε συνάρτηση με την απόσταση από το σημείο έναρξης της χάραξης, έτσι όπως τις μετατρέψαμε, με βάση το ρυθμό αύξησης του φορτίου, ανά μονάδα μήκους, ώστε να παριστάνουν τελικά τη μεταβολή της έντασης της ακουστικής συχνότητας, σε συνάρτηση με το φορτίο F.



Σχήμα 6.2.2-01

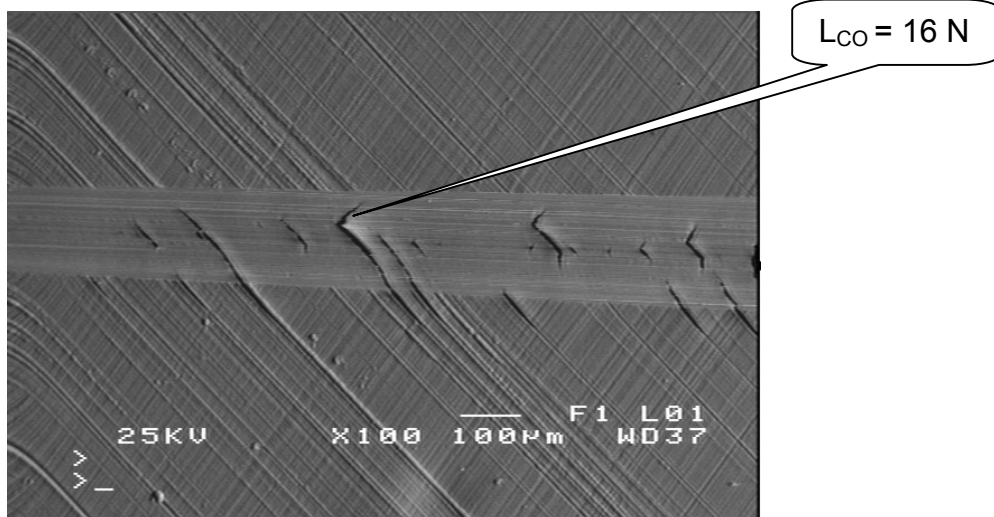
Γραφική παράσταση της έντασης εκπομπής της ακουστικής συχνότητας AE, συναρτήσει του φορτίου F, πείραμα p-111-4, όπως προέκυψε από τη δοκιμή αντοχής σε πρόσφυση, με τη μέθοδο της χάραξης, για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 41 % wt, που είχε αποτεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 70 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ και χρονική διάρκεια $t = 30 \text{ min}$.



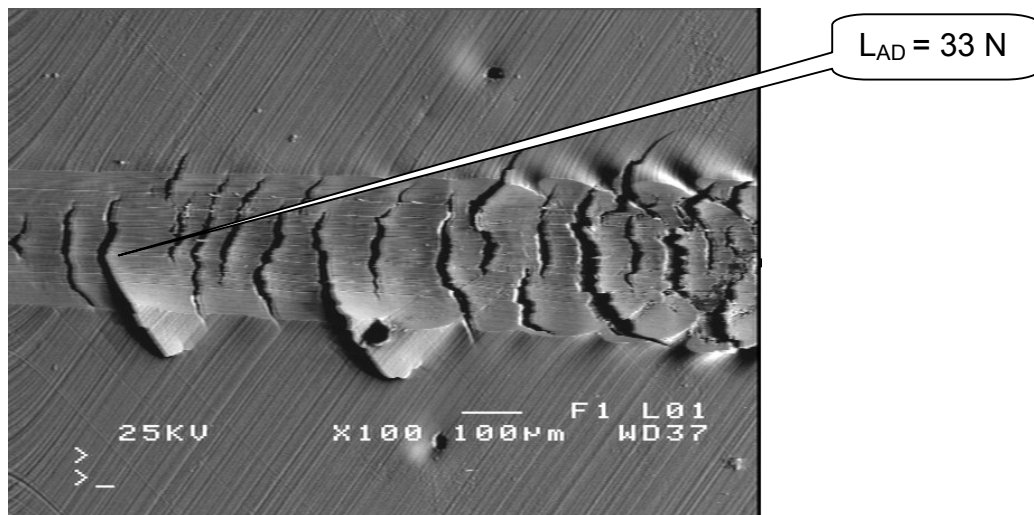
Σχήμα 6.2.2-02

Γραφική παράσταση της έντασης εκπομπής της ακουστικής συχνότητας, ΑΕ, συναρτήσει του φορτίου F, πείραμα p-115-11, όπως προέκυψε από τη δοκιμή αντοχής σε πρόσφυση, με τη μέθοδο της χάραξης, για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 43 % wt, που είχε αποτεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 70 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ και χρονική διάρκεια $t = 90 \text{ min}$.

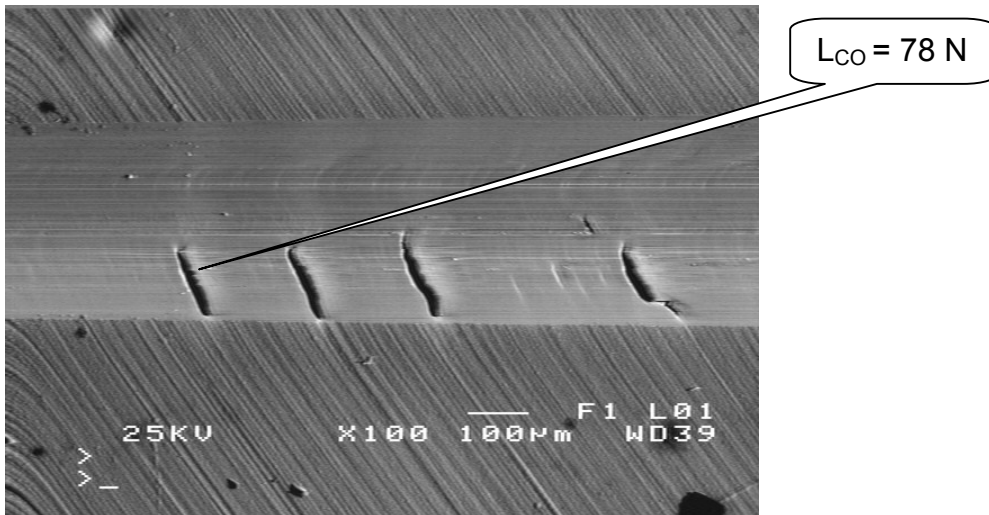
Εδώ, σχήματα 6.2.2-03 μέχρι και 6.2.2-06, παραθέτουμε τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, με τα τμήματα του ίχνους χάραξης, που περιέχουν τα πιθανά σημεία όπου παρατηρείται η πρώτη ρωγμή του επιστρώματος και η πρώτη αποκάλυψη του υποστρώματος, δηλαδή τα σημεία στα οποία αντιστοιχεί το κρίσιμο φορτίο συνοχής και το κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης, αντίστοιχα, πειράματα p-111-4 και p-115-11.



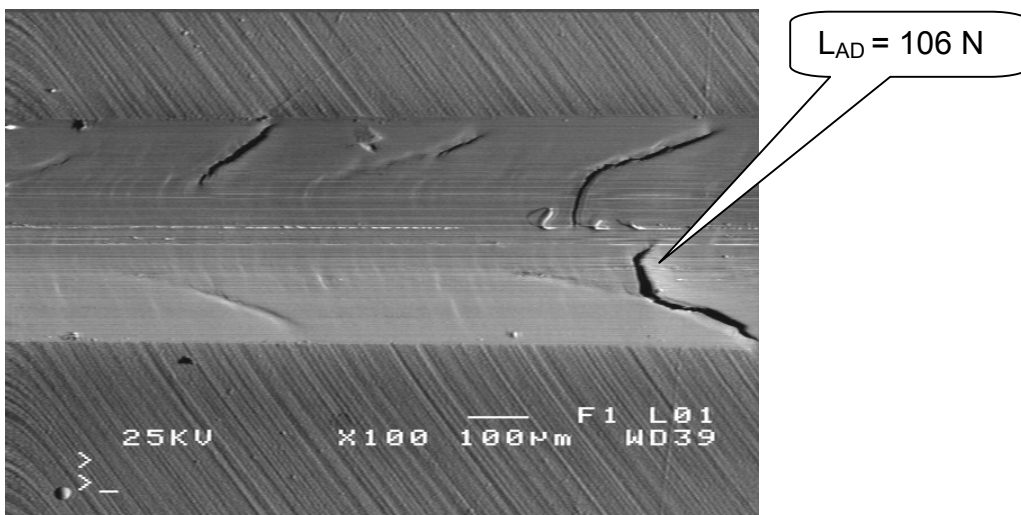
Σχήμα 6.2.2-03 Το τμήμα του ίχνους χάραξης, όπου ασκήθηκε το κρίσιμο φορτίο, συνοχής (L_{CO}), για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 41 % wt, που είχε αποτεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 70 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο $t = 30 \text{ min}$, , πείραμα p-111-4.



Σχήμα 6.2.2-04 Το τμήμα του ίχνους χάραξης, όπου ασκήθηκε το κρίσιμο φορτίο συνοχής (L_{CO}), για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 41 % wt, που είχε αποτεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 70 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο $t = 30 \text{ min}$, πείραμα p-111-4.



Σχήμα 6.2.2-05 Το τμήμα του ίχνους χάραξης, όπου ασκήθηκε το κρίσιμο φορτίο συνοχής (L_{CO}), για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 43 % wt, που είχε αποτεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 70 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο $t = 90 \text{ min}$, πείραμα p-115-11.



Σχήμα 6.2.2-06 Το τμήμα του ίχνους χάραξης, όπου ασκήθηκε το κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης (L_{AD}), για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 43 % wt, που είχε αποτεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 70 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ και χρόνο $t = 90 \text{ min}$.

Από τις προηγούμενες γραφικές παραστάσεις, σχήματα 6.2.2-01 και 6.2.2-02, και σε συνδυασμό με την προσεκτική παρατήρηση των μικρογραφιών του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, σχήματα 6.2.2-03 μέχρι και 6.2.2-06, που πήραμε για τα επιστρώματα αυτά, μετά τη δοκιμασία αντοχής τους στην πρόσφυση, μπορέσαμε να έχουμε μια πρώτη εκτίμηση για το κατά προσέγγιση κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης, το οποίο παραθέτουμε στον παρακάτω πίνακα, 6.2.2-02:

Πίνακας 6.2.2-02 Τα κρίσιμα φορτία συνοχής και πρόσφυσης, για τα δοκίμια, με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 42 % wt

Αριθμός πειράματος	Συνθήκες ηλεκτραπόθεσης			Ιδιότητες επιστρώματος		Κρίσιμο φορτίο (N)	
	T (°C)	Χρόνος t (min)	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Π % W wt	Πάχος d (μm)	Συνοχής	Πρόσφυσης
111	65	30	70	41	10	19	34
113	65	60	70	42	25	19	49
115	65	90	70	43	34	85	102

Για δοκίμια, που τώρα εξετάζουμε, με επιστρώματα κράματος νικελίου – βολφραμίου, με περιεκτικότητα σε βολφράμιο περίπου 42 % wt, μια αρχική παρατήρηση, που μπορούμε να κάνουμε, με βάση τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, είναι ότι οι σποραδικές πλάγιες ρωγμές, ελάχιστα έξω από το ίχνος χάραξης, οφείλονται περισσότερο σε αποφλοίωση του υποστρώματος, αρχίζουν να εμφανίζονται αργότερα και δεν διαδίδονται καθόλου, από όσο διαδίδονται οι ίδιες ρωγμές στα δοκίμια με επιστρώματα, που έχουν περιεκτικότητα σε βολφράμιο περίπου 50 % wt.

Το αποτέλεσμα αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη μεγαλύτερη ολκιμότητα που εμφανίζουν τα δοκίμια με επιστρώματα, που έχουν μικρότερη περιεκτικότητα σε βολφράμιο, περίπου 42 % wt.

Ακόμη, με μια πρώτη εκτίμηση, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το κρίσιμο φορτίο συνοχής κυμάνθηκε στην περιοχή τιμών 19-85 N ενώ το κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης στην περιοχή τιμών 34-102 N. Γενικότερα διακρίνουμε μια ελαφρά τάση στις τιμές και των δύο αυτών κρίσιμων φορτίων να αυξάνονται όσο το πάχος των επιστρωμάτων αυξάνει. Η εξάρτηση αυτή είναι περισσότερο εμφανής στο φορτίο πρόσφυσης.

Ειδικότερα για το δοκίμιο 111-4, με πάχος επιστρώματος 10 μm, εμφανίζονται ρωγμές αρχικά σχεδόν κάθετες στην διεύθυνση της κίνησης και μέσα στο ίχνος χάραξης χωρίς να διαδίδονται έξω από αυτό. Στην συνέχεια οι ρωγμές πυκνώνουν, όχι όμως σημαντικά, και γίνονται κάθετες στην διεύθυνση της κίνησης του διεισδυτή και κατόπιν, όσο αρχίζει και συνεχίζεται η αποφλοίωση, ξεπερνούν λίγο τα πλευρικά όρια του ίχνους χάραξης χωρίς να προκαλούν παραπέρα διάδοσή τους ούτε να δημιουργούν δίκτυο ρωγμών έξω από αυτό. Στο τελικό δε τμήμα ίχνους χάραξης και λόγω του μικρού πάχους συμβαίνει σχεδόν πλήρης αποφλοίωση του υποστρώματος

και συσσώρευση υλικού του υποστρώματος και του επιστρώματος στα πλευρικά όρια και μπροστά από το τελικό άκρο του ίχνους χάραξης, χωρίς πέρα από αυτό να έχουν διαδοθεί πλέον εμφανείς ρωγμές στο επίστρωμα, πράγμα που μαζί με το γεγονός ότι οι ρωγμές είναι σχετικά αραιές και σχεδόν περιορίζονται μέσα στα πλευρικά όρια του ίχνους χάραξης και δεν διαδίδονται έξω από αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι συμβαίνει κυρίως όλκιμη αστοχία [84].

Και στο δοκίμιο 113-8, που έχει μεγαλύτερο πάχος, 25 μm , από το προηγούμενο, εμφανίζονται ρωγμές κάθετες στη διεύθυνση της κίνησης αραιές και σχεδόν μέσα στα πλευρικά όρια του ίχνους χάραξης .

Όμως στο δοκίμιο αυτό δεν εμφανίζεται οπτικά, δηλαδή δεν αποκαλύπτεται, η επιφάνεια του υποστρώματος, αλλά το επίστρωμα παραμένει πάνω στο υπόστρωμα αν και ήδη έχει συμβεί αποκόλληση του επιστρώματος από το επίστρωμα, όπως διαπιστώνεται από το διάγραμμα του φάσματος της έντασης της ακουστικής συχνότητας, που καταγράφεται συνεχώς κατά την διάρκεια της δοκιμής, σε συνάρτηση με το επιβαλλόμενο κάθετο φορτίο. Τώρα στο τελικό τμήμα αλλά και στο άκρο του ίχνους χάραξης δεν παρατηρείται καθόλου συσσώρευση υλικού.

Ακόμη στο δοκίμιο 115-11 εμφανίζονται παρόμοια φαινόμενα αλλά λόγω του ακόμη μεγαλύτερου του πάχους, 34 μm , οι ρωγμές στο επίστρωμα εμφανίζονται σε αρκετά μεγαλύτερο φορτίο. Η αποκόλληση του επιστρώματος από το επίστρωμα, με βάση τις συνδυασμένες παρατηρήσεις τόσο των μικρογραφιών του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης όσο και από το αντίστοιχο διάγραμμα του φάσματος της έντασης της ακουστικής συχνότητας, που καταγράφεται συνεχώς κατά την διάρκεια της δοκιμής, σε συνάρτηση με το επιβαλλόμενο κάθετο φορτίο, συμβαίνει για πολύ υψηλότερη τιμή του επιβαλλόμενου κάθετου φορτίου από ότι στα δύο προηγούμενα δοκίμια. Ακόμη δεν παρατηρείται καθόλου συσσώρευση υλικού σε όλο το μήκος του ίχνους χάραξης, ούτε στα πλευρικά του όρια ούτε στο τελικό άκρο του.

Για τις δοκιμές αντοχής σε πρόσφυση, με την μέθοδο της χάραξης έχουν προταθεί, δύο είδη αστοχίας [84]:

α) Η όλκιμη αστοχία η οποία συμβαίνει κυρίως για όλκιμο υπόστρωμα, και η οποία χαρακτηρίζεται από σχετικά μικρότερη πυκνότητα ρωγμών, μικρή επιφάνεια αποκάλυψης του υποστρώματος και μάλιστα που περιορίζεται μέσα στα όρια του ίχνους χάραξης, ρωγμές περιορισμένες μέσα στο ίχνος χάραξης, σχετικά μεγαλύτερα κρίσιμα φορτία και, εφόσον συμβαίνει, διότι δεν συμβαίνει πάντοτε, συσσώρευση υποστρώματος στα πλευρικά άκρα και μπροστά από τον διεισδυτή.

β) Η ψαθυρή αστοχία η οποία συμβαίνει για ψαθυρό υπόστρωμα π.χ. κεραμικό, η οποία χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη πυκνότητα ρωγμών, οι οποίες μάλιστα διαδίδονται και έξω από το ίχνος χάραξης και δημιουργούν πολλές φορές ολόκληρο δίκτυο ρωγμών στην επιφάνεια του επιστρώματος [58], και σχετικά μικρότερα κρίσιμα φορτία.

Για ορισμένα υλικά πιθανόν να εμφανίζονται ανάλογα την περίπτωση και οι δύο μορφές αστοχίας. Όμως επειδή στην όλκιμη αστοχία έχουμε μεγαλύτερα κρίσιμα φορτία γι αυτό ακριβώς και την επιδιώκουμε στις βιομηχανικές εφαρμογές.

Αξίζει ακόμη να τονίσουμε ότι για όλκιμα επιστρώματα και για καλή αντοχή σε πρόσφυση, αστοχία συμβαίνει πρώτα στο επίστρωμα [84], δηλαδή το κρίσιμο φορτίο συνοχής εμφανίζει τιμή μικρότερη από το κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης.

Τα παραπάνω συμπεράσματα βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της έρευνάς μας. Εμείς έχουμε στα δοκίμιά μας όλκιμο υπόστρωμα από χαλκό και επομένως το είδος της αστοχίας που εμφανίζεται είναι η όλκιμη. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται και στα δοκίμιά μας ρωγμές κάθετες στην διεύθυνση της κίνησης του διεισδυτή σαν αποτέλεσμα των εφελκυστικών τάσεων που αναπτύσσονται στο πίσω μέρος του διεισδυτή, κατά την κίνησή του. Πρέπει ακόμη να σημειώσουμε ότι και στο μπροστινό μέρος του διεισδυτή προκαλούνται θλιπτικές τάσεις και ακριβώς στο κάτω μέρος της ακίδας του το υλικό του επιστρώματος καταπονείται σε κάμψη, πράγμα που ευνοείται ακόμη περισσότερο από το όλκιμο υπόστρωμα του χαλκού, με αποτέλεσμα την εμφάνιση θλιπτικών και εφελκυστικών τάσεων.

Άρα με βάση τα δεδομένα ότι:

- α) η κίνηση του διεισδυτή πραγματοποιείται συνεχώς πάνω από το ήδη καταπονημένο υλικό,
- β) υπάρχει συσσώρευση υλικού ή το υλικό παραμένει στον πυθμένα,
- γ) γενικά, όπως εξάλλου συμβαίνει και στη δική μας έρευνα, η εξέταση της επιφάνειας μέσα και γύρω από το ίχνος χάραξης γίνεται εκ των υστέρων, και όχι επί τόπου,

προκύπτει το συμπέρασμα ότι είναι δύσκολη η ακριβής εύρεση των αιτίων και των παραγόντων της αστοχίας [84].

Όσον αφορά στα διαγράμματα που παριστάνουν το φάσμα της έντασης της ακουστικής συχνότητας σε συνάρτηση με το επιβαλλόμενο κάθετο φορτίο, μπορούμε να αναφέρουμε τα εξής:

- α) Για ψαθυρά υλικά η απότομη αύξηση της έντασης της ακουστικής συχνότητας από τελεί κριτήριο πρόσφυσης
- β) Για πολύ παχιά επιστρώματα το κομμάτισμα του επιστρώματος προκαλεί σχετικά μεγάλες εντάσεις ακουστικής συχνότητας, πράγμα που περιπλέκει τον ακριβή καθορισμό του κρίσιμου φορτίου πρόσφυσης
- γ) για σκληρά υποστρώματα το κομμάτισμα του επιστρώματος πάλι προκαλεί σχετικά μεγάλες εντάσεις ακουστικής συχνότητας, το οποίο όμως τώρα έχει σαν άμεση συνέπεια την αποκόλληση του επιστρώματος από το υπόστρωμα

δ) για μαλακά και όλκιμα υποστρώματα, όπως συμβαίνει και στα δοκίμιά μας όπου το υπόστρωμα είναι καθαρός χαλκός, η επιφάνεια του επιστρώματος που αποκολλάται είναι σχετικά μικρή με αποτέλεσμα και η ένταση της ακουστικής συχνότητας που προκαλεί να είναι σχετικά μικρή, και έτσι να είναι εύκολη η σύγκρισή της με την ένταση της ακουστικής συχνότητας που προκαλείται λόγω της αστοχίας δηλαδή την ένταση που αντιστοιχεί στο κρίσιμο φορτίο.

Επομένως, αναζητώντας πάντα τα κριτήρια για το κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης για μαλακά υποστρώματα, μπορούμε να αναφέρουμε ότι με βάση την διεθνή βιβλιογραφία[84] ως κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης ορίζουμε εκείνο που αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή της ακουστικής συχνότητας μέσα σε ένα προκαθορισμένο μήκος του ίχνους χάραξης.

Γενικά στη ψαθυρή αστοχία οι τιμές της ακουστικής συχνότητας που εμφανίζονται στις δοκιμές είναι μεγαλύτερες, για παρόμοιες συνθήκες, από αυτές που εμφανίζονται στην όλκιμη. Εξ άλλου, το είδος της αστοχίας που κυριαρχεί, και το οποίο παίζει πρωτεύοντα ρόλο στις ιδιότητες των δοκιμών, εξαρτάται κάθε φορά από το σύστημα επίστρωμα- υπόστρωμα που εξετάζουμε.

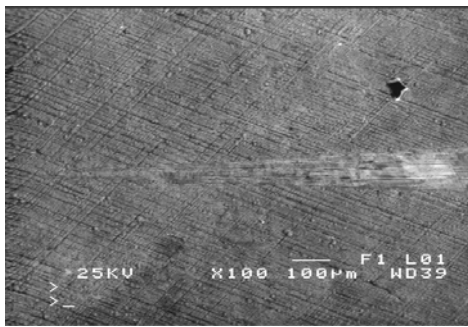
Για επιστρώματα που βρίσκονται σε σχετικά όλκιμα υποστρώματα, μικρές επιφάνειες του υποστρώματος αποκαλύπτονται κατά τις δοκιμές της αντοχής της πρόσφυσης με την μέθοδο της χάραξης και συνήθως το κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης είναι μεγαλύτερο από το κρίσιμο φορτίο συνοχής [58], το οποίο βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της έρευνάς μας.

Για το ότι τα κρίσιμα φορτία, τόσο της συνοχής αλλά και ειδικότερα της πρόσφυσης, αυξάνουν όσο το πάχος των επικαλύψεων αυξάνει μπορούμε να διατυπώσουμε την παρακάτω προτεινόμενη ερμηνεία:

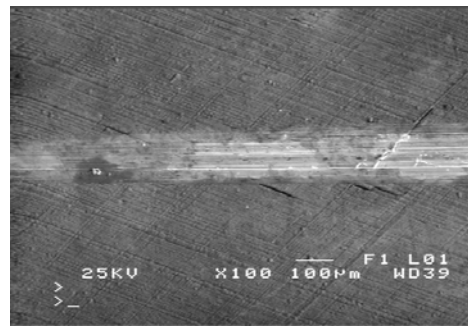
Κατά τη διάρκεια της κίνησης του δεισδυτή συμβαίνει πλαστική παραμόρφωση του υλικού του επιστρώματος κάτω από τον δεισδυτή η οποία οδηγεί σε μερική διάχυση των τάσεων ή και της αποθηκευμένης στο επίστρωμα ενέργειας ελαστικότητας με αποτέλεσμα το ποσοστό της ενέργειας που τελικά φθάνει στην διεπιφάνεια και επιδρά στην αποκόλληση του επιστρώματος από το υπόστρωμα να είναι τόσο μικρότερο όσο μεγαλύτερο μήκος έχει διανύσει για να φτάσει στο υπόστρωμα δηλαδή όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του επιστρώματος.

Το σκεπτικό αυτό βρίσκεται σε ικανοποιητική συμφωνία με τη διεθνή βιβλιογραφία και μάλιστα σε αντίστοιχες περιπτώσεις με πολυστρωματικά επιστρώματα, όπου η διάχυση της ενέργειας δηλαδή η ελάττωση της αρχικής ενέργειας και η εξασθένηση, κατά μήκος του πάχους του επιστρώματος, της τιμής των διατμητικών τάσεων, που προσδίδονται από την κίνηση του δεισδυτή, έχει σαν τελικό αποτέλεσμα την ενίσχυση της αντίστασης, σε αποκόλληση, του επιστρώματος από το υπόστρωμα και την τελική ενίσχυση της πρόσφυσης[57, 85].

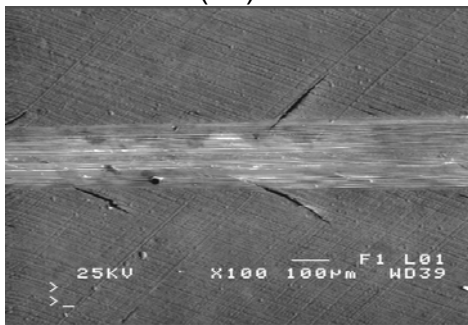
Τα φαινόμενα της έναρξης δημιουργίας, στη συνέχεια της ανάπτυξης και τελικά της ελάττωσης μέχρι και σχεδόν εξαφάνισης πια των ρωγμών από το επίστρωμα, που αναφέραμε προηγουμένως, μπορεί κανείς να τα διακρίνει στο παρακάτω σχήμα 6.2.2-07 (α) έως και (η) :



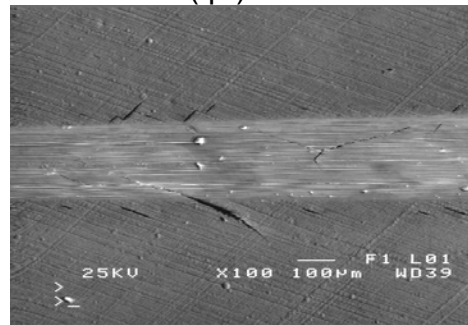
(α)



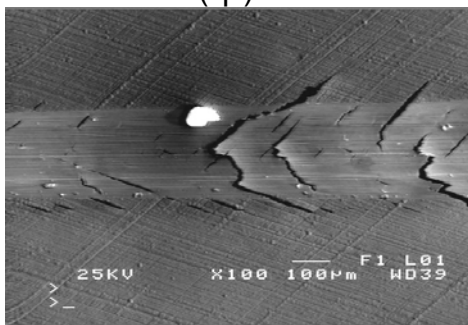
(β)



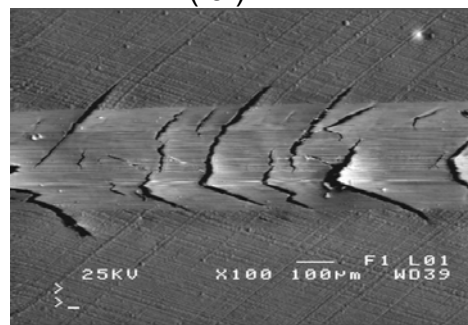
(γ)



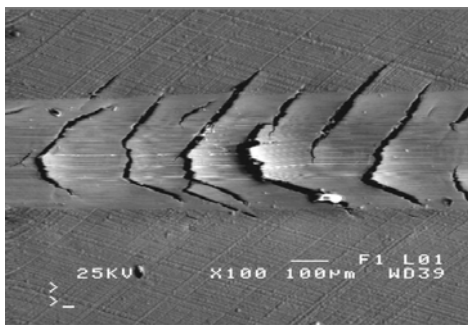
(δ)



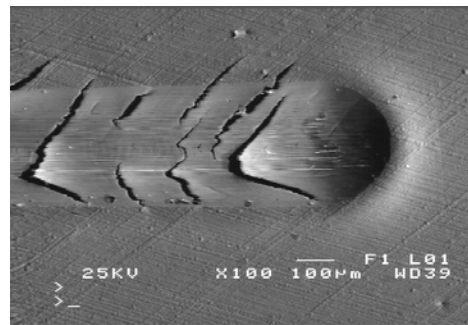
(ε)



(στ)



(ζ)



(η)

Σχήμα 6.2.2-07 Τα διαδοχικά τμήματα (μικρογραφίες α-η) του ίχνους χάραξης, του δοκιμίου του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 42 % wt, που είχε αποτεθεί με πυκνότητα ρεύματος $i = 70 \text{ mA/cm}^2$, σε θερμοκρασία $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ και σε χρονική διάρκεια $t = 60 \text{ min}$, πείραμα χάραξης p-113-8.

6.2.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

α) Το κρίσιμο φορτίο συνοχής των ναοκρυσταλλικών επιστρωμάτων κράματος Ni-W, πάνω σε χαλκό κυμαίνεται, για τα επιστρώματα με περιεκτικότητα 50 % σε βολφράμιο στην περιοχή τιμών 8-15 N, και για τα αντίστοιχα με περιεκτικότητα 42 % σε βολφράμιο, στην περιοχή τιμών 19 - 85 N.

β) Το κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης, των ναοκρυσταλλικών επιστρωμάτων κράματος Ni-W, πάνω σε χαλκό, κυμαίνεται, για τα επιστρώματα με περιεκτικότητα 50 % σε βολφράμιο στην περιοχή τιμών 16-33 N, και για τα αντίστοιχα με περιεκτικότητα 42 % σε βολφράμιο, στην περιοχή τιμών 34 - 102 N.

γ) Τα ναοκρυσταλλικά επιστρώματα με περιεκτικότητα 42 % σε βολφράμιο, πολύ κοντά στην κρίσιμη τιμή του 43 - 44 % wt, εμφανίζουν καθαρά πολύ καλύτερη αντοχή στην πρόσφυση

6.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΡΙΒΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ Ni-W ΜΕ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟ ΧΑΛΥΒΑ

Στη φάση αυτή χρησιμοποιήσαμε τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα Σ, Τ και ένα τυπικό διάλυμα Watt, με τα οποία αποθέσαμε το κράμα Ni-W πάνω στο χαλκό αλλά και καθαρό νικέλιο για σύγκριση. Έτσι παρασκευάσαμε επιστρώματα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητες σε βολφράμιο 50, 40 και 0 % wt, αντίστοιχα. Αυτά τα υποβάλαμε στη συνέχεια σε δοκιμασία αντοχής στην τριβή ολίσθησης.

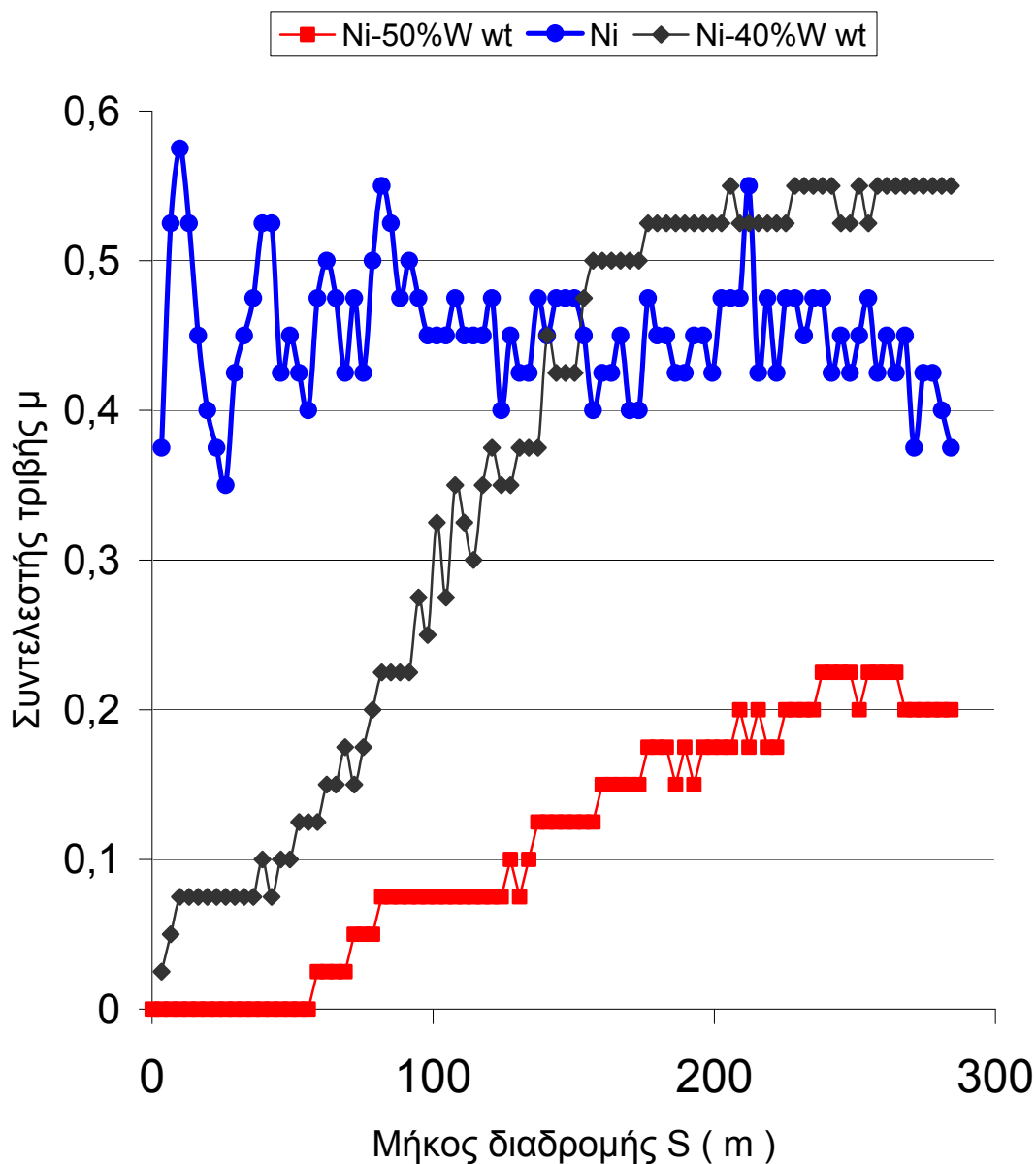
Στα επιστρώματα αυτά, μετρήσαμε τη μικροσκληρότητα και βρήκαμε να παίρνει, κατά μέσο όρο, τις τιμές 745, 677 και 477 HVN αντίστοιχα. Οι αντίστοιχοι χαρακτηρισμοί, επιφανειακή μορφολογία και κρυσταλλική δομή, έχουν γίνει στην παράγραφο 6.1.10. Με τη βοήθεια της περίθλασης των ακτίνων X και, χρησιμοποιώντας τον τύπο του Scherrer, υπολογίσαμε το μέγεθος των κόκκων για τα επιστρώματα αυτά αλλά και για το καθαρό νικέλιο, και βρήκαμε ότι είναι περίπου 4 , 22 και 360 nm, αντίστοιχα. Με βάση τις προηγούμενες τιμές του μεγέθους των κόκκων, μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τα επιστρώματα κράματος Ni-W ως νανοκρυσταλλικά, ενώ το επίστρωμα του νικελίου μικροκρυσταλλικό.

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τα πειράματα, αλλά και τις αντίστοιχες συνθήκες τριβής ολίσθησης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε όσα κελιά περιέχουν (*). Έτσι μετρήσαμε το συντελεστή τριβής μεταξύ των επιστρωμάτων κράματος Ni-W και του μαρτενσιτικού ανοξειδωτού χάλυβα με σκληρότητα 900 HVN, ο οποίος ήταν και το ανταγωνιστικό υλικό. Σε όλα σχεδόν από τα παρακάτω πειράματα η δέβρη ήταν αμελητέα, σε ποσότητα και έτσι δεν ήταν δυνατό να συλλέξουμε ποσότητα δέβρης αρκετή, ώστε να πραγματοποιήσουμε μετρήσεις, χρησιμοποιώντας περιθλασιμετρία των ακτίνων X.

Πίνακας 6.3-01 Τα πειράματα τριβής ολίσθησης και οι αντίστοιχες συνθήκες

Αριθμός πειράματος	W % wt	Συνθήκες τριβής							Μάζα δέβρης Δm (g)
		Φορτίο (g)	Ξηρή	Σε δ. NaCl 1 M	Με λιπαντικό	Ταχύτητα υ (cm/s)	Ακτίνα r (cm)	Μήκος διαδρομής S (m)	
145-dr-200	50	200	*			30	13	300	0,0002
152-dr-200	40	200	*			30	13	300	0,0001
149-dr-200	0	200	*			30	13	300	0,0007
146-we-200	50	200		*		30	13	300	0,0001
153-we-200	40	200		*		30	13	300	0,0001
150-we-200	0	200		*		30	13	300	0,0006
145-dr-500	50	500	*			30	19	300	-
152-dr-500	40	500	*			30	19	300	-
149-dr-500	0	500	*			30	19	300	-

Το παρακάτω διάγραμμα, σχήμα 6.3-01, εμφανίζει τη μεταβολή του συντελεστή τριβής ολίσθησης των επιστρωμάτων κράματος Ni-W, με ανταγωνιστικό υλικό το μαρτενσιτικό ανοξειδωτό χάλυβα, για επιστρώματα με διαφορετική σύσταση αλλά και για επίστρωμα καθαρού νικελίου, για σύγκριση, για φορτίο 200 g, σε συνθήκες ξηρής τριβής :

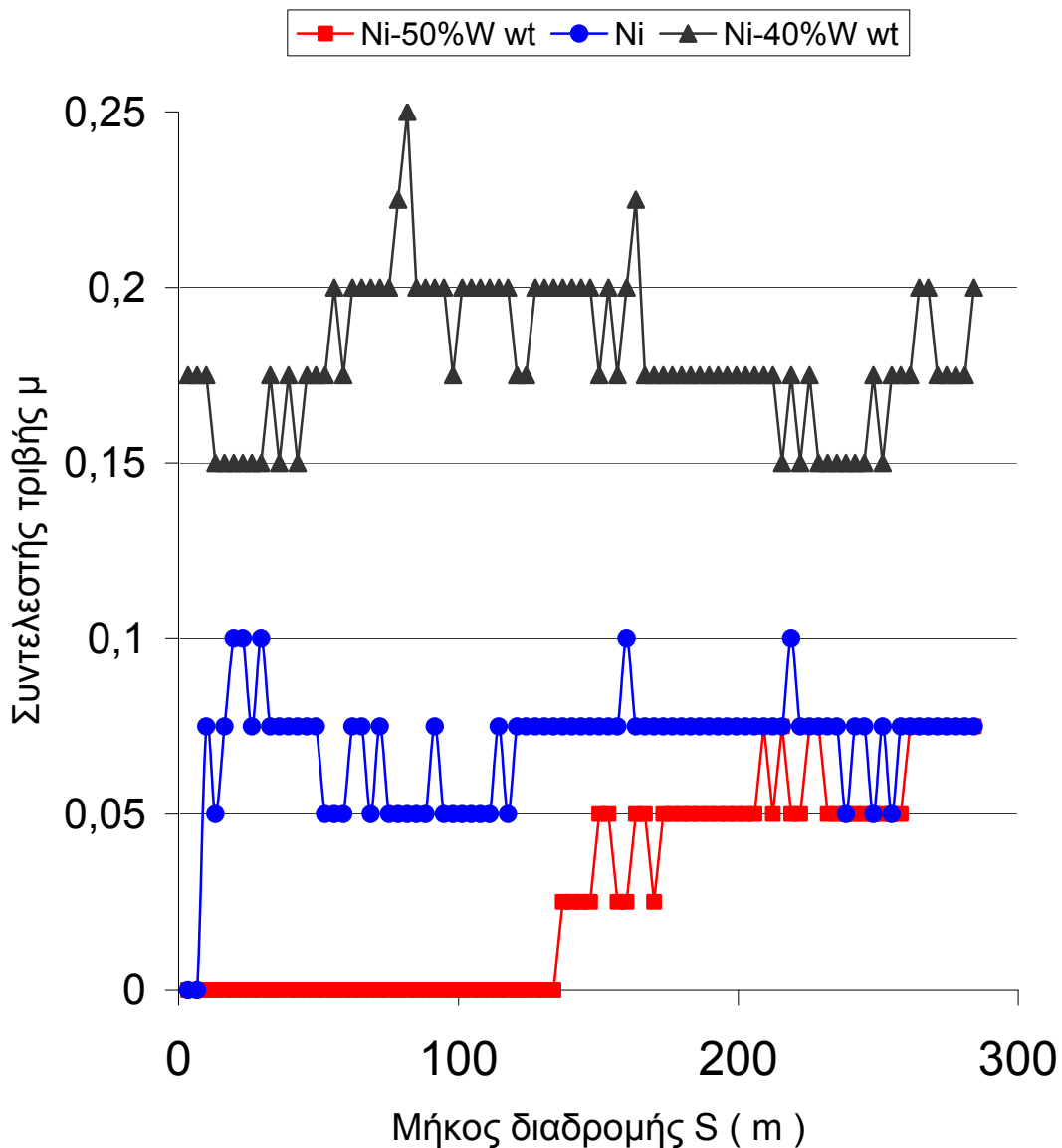


Σχήμα 6.3-01 Συντελεστής ξηρής τριβής σε συνάρτηση με το μήκος της διαδρομής, για φορτίο 200 g , ταχύτητα $u = 30 \text{ cm/s}$ και θερμοκρασία 20°C

Από το παραπάνω διάγραμμα, σχήμα 6.3-01, μπορούμε να διατυπώσουμε το συμπέρασμα ότι το κράμα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βολφράμιο εμφανίζει

το μικρότερο, σχετικά με τα άλλα, συντελεστή τριβής ολίσθησης, που τείνει να σταθεροποιηθεί περίπου στην τιμή 0,2. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο και με την αυξημένη μικροσκληρότητα του επιστρώματος αυτού, η οποία, με τη σειρά της, οφείλεται στην αυξημένη περιεκτικότητα σε βολφράμιο.

Το παρακάτω διάγραμμα, σχήμα 6.3-02, εμφανίζει τη μεταβολή του συντελεστή τριβής ολίσθησης των επιστρωμάτων κράματος Ni-W, με ανταγωνιστικό υλικό το μαρτενσιτικό ανοξειδωτο χάλυβα, για επιστρώματα με διαφορετική σύσταση αλλά και για επίστρωμα καθαρού νικελίου, για σύγκριση, για φορτίο 200 g, σε συνθήκες υγρής τριβής, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 1 M :



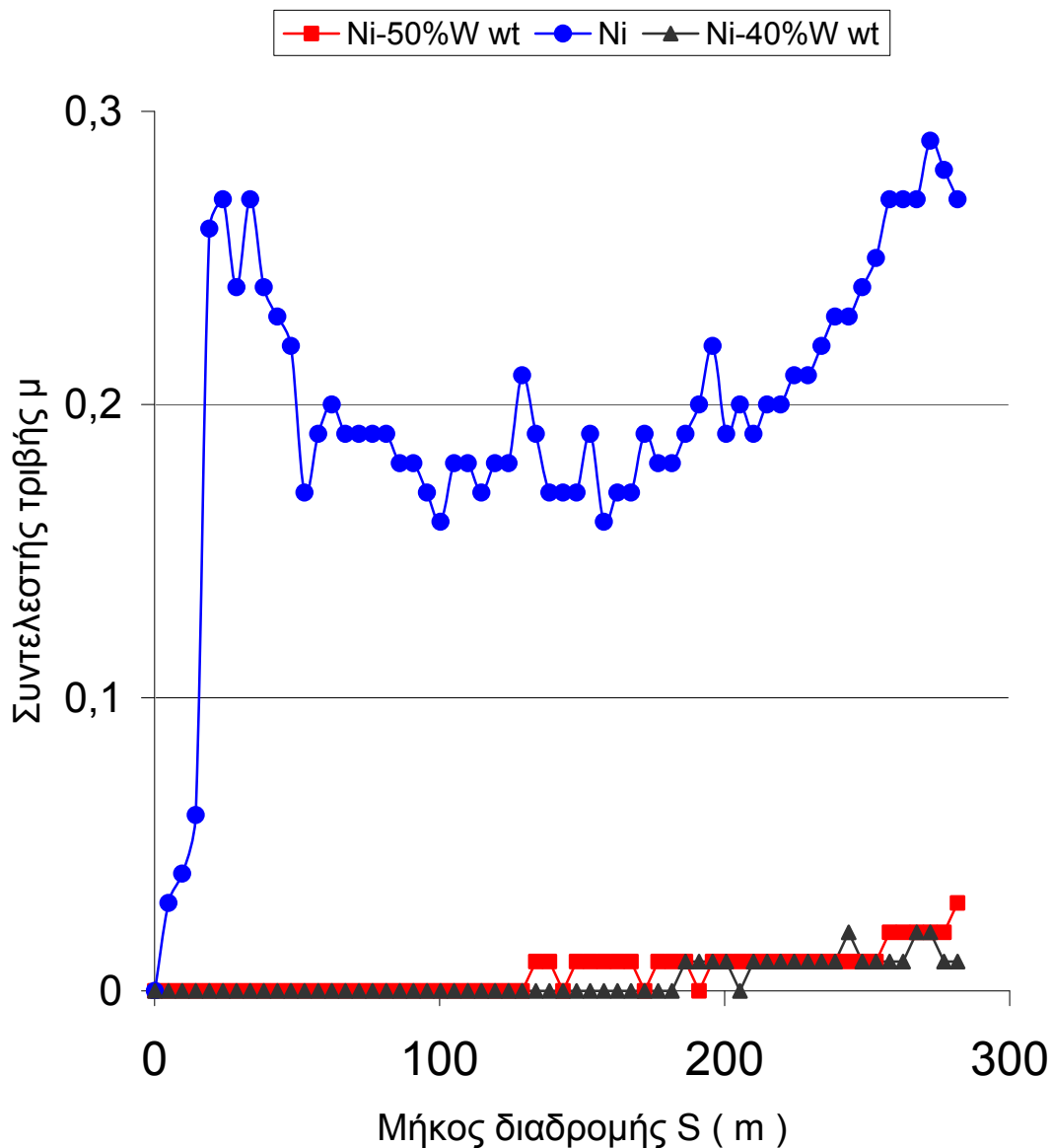
Σχήμα 6.3-02 Συντελεστής διαβρωτικής τριβής σε συνάρτηση με το μήκος της διαδρομής, για φορτίο 200 g, ταχύτητα $u = 30 \text{ cm/s}$ και θερμοκρασία 20°C

Από το παραπάνω διάγραμμα, σχήμα 6.3-02, μπορούμε να διατυπώσουμε το συμπέρασμα ότι πάλι το κράμα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βολφράμιο εμφανίζει το μικρότερο, σχετικά με τα άλλα, συντελεστή τριβής ολίσθησης, που τείνει να σταθεροποιηθεί περίπου σε τιμή μικρότερη και από 0,1.

Το αποτέλεσμα αυτό είναι και πάλι σύμφωνο και με την αυξημένη μικροσκληρότητα του επιστρώματος αυτού.

Ακόμη μπορούμε να υποθέσουμε ότι στη σχετικά μικρή διάρκεια του πειράματος το διάλυμα του άλατος δεν πρόλαβε τόσο να δράσει σαν διαβρωτικό αλλά έδρασε σχεδόν σαν λιπαντικό.

Το παρακάτω διάγραμμα, σχήμα 6.3-03, εμφανίζει τη μεταβολή του συντελεστή τριβής ολίσθησης των επιστρωμάτων κράματος Ni-W, με ανταγωνιστικό υλικό το μαρτενσιτικό ανοξείδωτο χάλυβα, για επιστρώματα με διαφορετική σύσταση αλλά και για επίστρωμα καθαρού νικελίου, για σύγκριση, για φορτίο 500 g, σε συνθήκες ξηρής τριβής :

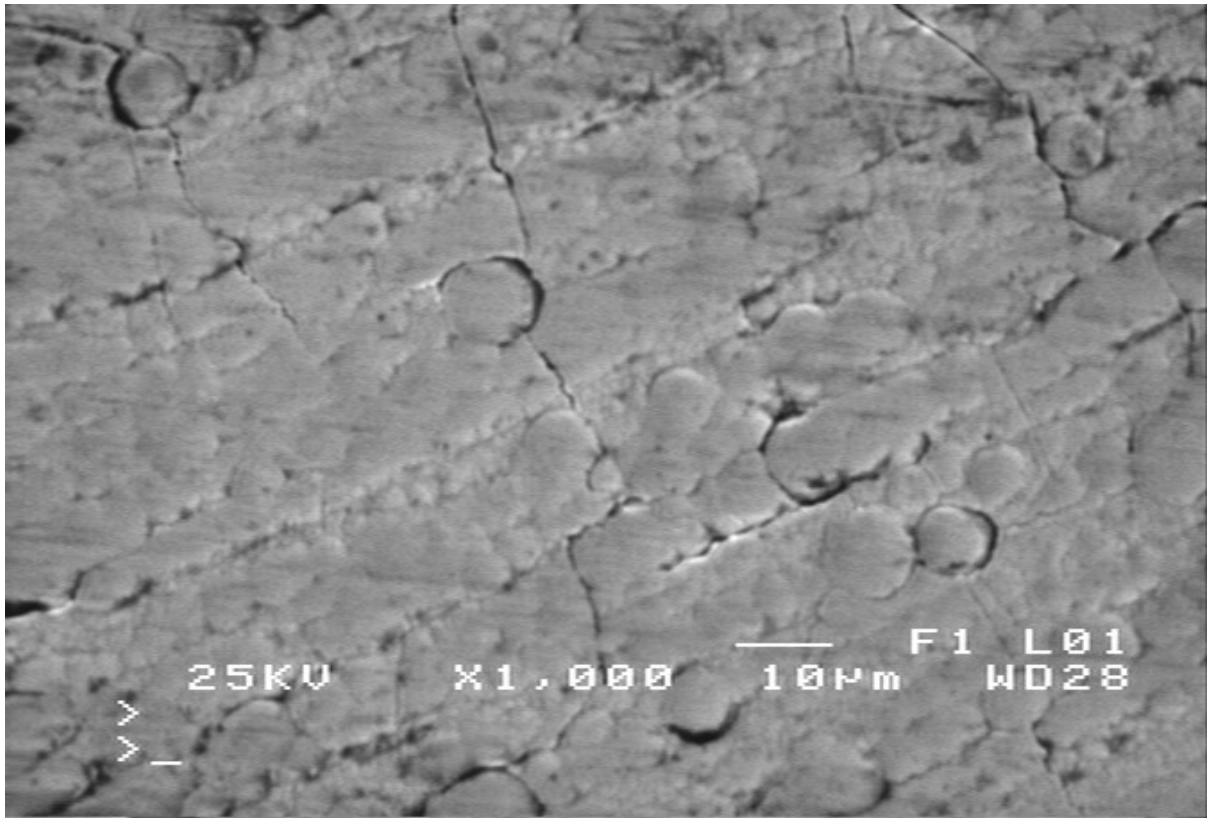


Σχήμα 6.3-03 Συντελεστής ξηρής τριβής σε συνάρτηση με το μήκος της διαδρομής, για φορτίο 500 g, ταχύτητα $u = 30 \text{ cm/s}$ και θερμοκρασία 20°C .

Από το παραπάνω διάγραμμα, σχήμα 6.3-03, παρατηρούμε ότι οι γραφικές παραστάσεις του συντελεστή τριβής ολίσθησης, για τα επιστρώματα με περιεκτικότητες 50 και 40 % wt, σε βολφράμιο, στις συνθήκες και στη διάρκεια των πειραμάτων, που πραγματοποιήσαμε, σχεδόν συμπίπτουν και εμφανίζουν τελική τιμή του συντελεστή τριβής περίπου 0,03 , πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη για το καθαρό νικέλιο, που κινείται στην τιμή 0,3.

Στο σημείο αυτό μπορούμε να διατυπώσουμε την πρόταση ότι το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει το γενικότερο συμπέρασμα ότι η προσθήκη βολφραμίου στο νικέλιο, λόγω της αύξησης της σκληρότητας, που προκαλεί, ελαττώνει το συντελεστή τριβής ολίσθησης των επιστρωμάτων, ως προς τον ανοξειδωτο χάλυβα.

Στο επόμενο σχήμα, σχήμα 6.3-04, παραθέτουμε μικρογραφία τμήματος της διαδρομής, μετά από συνολική διαδρομή περίπου 300 μέτρα, πάνω στην ίδια κυκλική τροχιά.



Σχήμα 6.3 - 04

Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, μετά από ξηρή τριβή. Το ανταγωνιστικό υλικό ήταν ανοξειδωτος μαρτενσιτικός χάλυβας. Το φορτίο 500 g, ταχύτητα 30 cm/s και το μήκος διαδρομής περίπου 300 m, πείραμα p-145-dr-500-30-300.

Από την παραπάνω μικρογραφία, σχήμα 6.3-04, μπορούμε να διακρίνουμε ρωγμές της επιφάνειας του δοκιμίου, κάθετες στην κατεύθυνση της κίνησης. Από την παρατήρηση αυτή μπορούμε να συμπεράνουμε ότι εκτός από το φαινόμενο της πρόσφυσης, στα αρχικά στάδια της τριβής, έλαβε χώρα και έντονη αλλά τοπική πλαστική παραμόρφωση.



Σχήμα 6.3-05 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το επίστρωμα Ni-W, μετά από διαβρωτική τριβή σε διάλυμα NaCl 1 M, με ανταγωνιστικό υλικό ανοξειδωτο μαρτενσιτικό χάλυβα. Το φορτίο ήταν 200 g, η ταχύτητα 30 cm/s και το μήκος διαδρομής περίπου 300 m, πείραμα p-146-we-200-30-300.

Από την προηγούμενη μικρογραφία, σχήμα 6.3-05, μπορούμε να διακρίνουμε την μηχανική καταπόνηση και διάβρωση, χωρίς οργώματα και πιθανώς ένα μηχανισμό πλαστικής παραμόρφωσης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- α) Στα επιστρώματα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 και 40 % wt, που εξετάσαμε ο συντελεστής τριβής, ως προς τον ανοξειδωτο μαρτενσιτικό χάλυβα, φθάνει σε μία σταθερή τιμή, μετά από μια μεταβατική περίοδο, που αντιστοιχεί σε μήκος διαδρομής περίπου 150 μέτρων.
- β) Ο συντελεστής ξηρής τριβής, για φορτίο 200 g, έχει μικρή τιμή, περίπου 0,2 για το επίστρωμα με 50 % W και περίπου 0,5 για το επίστρωμα με 40 % W. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι οι τιμές του συντελεστή τριβής βρίσκονται σε πλήρη αναλογία με τη σκληρότητα του επιστρώματος.
Με διαβρωτική τριβή παρουσία διαλύματος NaCl 1M, οι αντίστοιχες τιμές είναι περίπου 0,1 και 0,2.
- γ) Η ποσότητα της δέβρης σε όλα σχεδόν τα πειράματα, στις συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν, ήταν αμελητέα.

6.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

6.4.1 ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ

6.4.1.1 Επιστρώματα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 50% wt

Τα πειράματα στην ενότητα αυτή πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος Α, του οποίου τη σύσταση έχουμε ήδη αναφέρει στο κεφάλαιο των επικαλύψεων, συγκεκριμένα στην παράγραφο 6.1.7, με το οποίο αποθέσαμε το κράμα Ni-W πάνω σε χαλκό, του εμπορίου, πειράματα p-061-072 . Στην ίδια παράγραφο έχουμε αναφέρει και την επιφανειακή μορφολογία καθώς και την κρυσταλλική δομή των επιστρωμάτων αυτών.

Στις αποθέσεις αυτές κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος, την πυκνότητα του ρεύματος και τη θερμοκρασία και μεταβάλλαμε το χρόνο απόθεσης ώστε να πάρει τις τιμές 30, 45 και 60 min με συνέπεια τη δημιουργία επιστρωμάτων με πάχος 8, 14 και 20 μm.

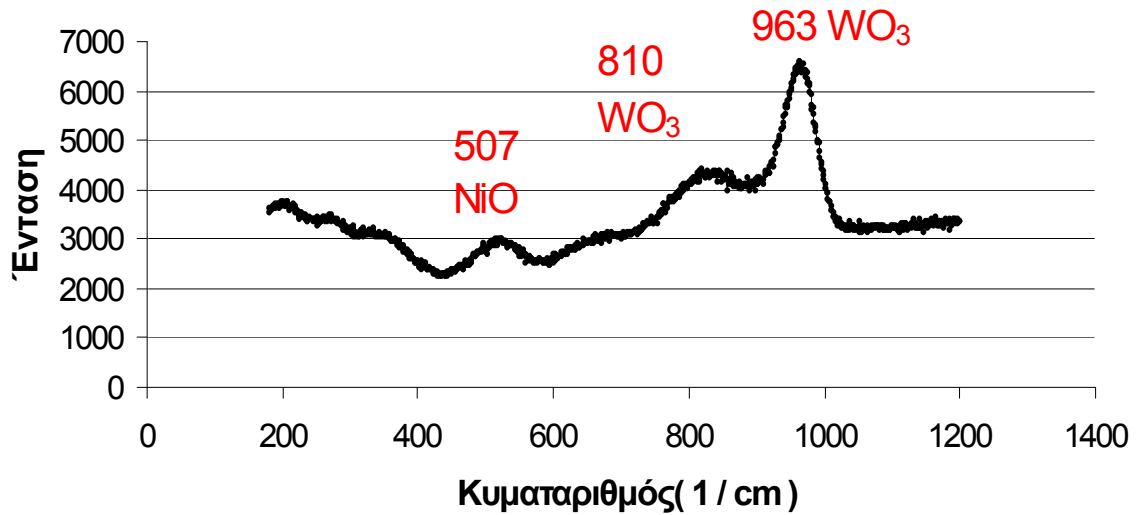
Το μέσο μέγεθος των κόκκων , το υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X , σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer . Οι τιμές του, για τα επιστρώματα με πάχος 8, 14 και 20 μm ήταν 4,2 , 10,6 και 12,0 nm αντίστοιχα

Με τη χρήση του περιθλασίμετρου ακτίνων X κάναμε προσπάθεια με σκοπό να ταυτοποιήσουμε τα προϊόντα διάβρωσης. Αυτό όμως δεν ήταν εφικτό, λόγω του πολύ μικρού πάχους του στρώματος των προϊόντων της διάβρωσης.

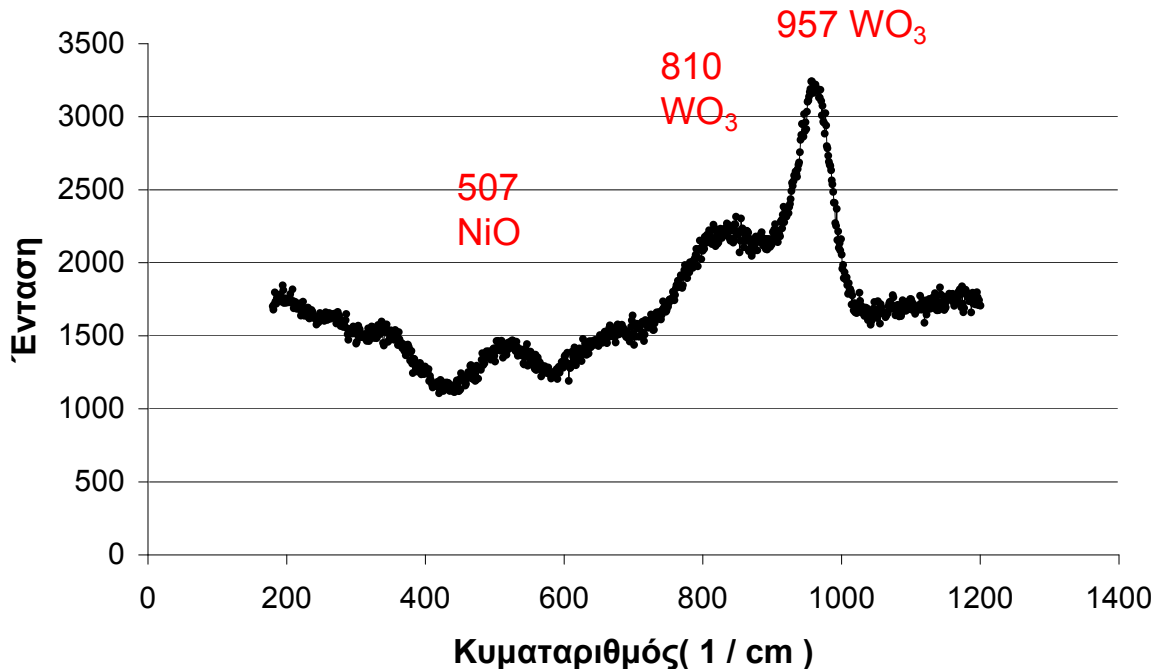
Γι αυτό αναλύσαμε ενδεικτικά κάποιες διαβρωμένες επιφάνειες με την μέθοδο Raman, χρησιμοποιώντας για το σκοπό αυτό φασματοσκόπιο Confocal Raman τύπου Renishaw RM1000, κατάλληλο για λεπτά υμένια, με την βοήθεια του οποίου καταγράψαμε εντάσεις φασμάτων σε συνάρτηση με τον κυματαριθμό.

Έτσι από τα διαγράμματα Raman (Σχήματα 6.4.1.1-01 και 6.4.1.1-02), μπορούμε να υποθέσουμε ότι στα διαβρωμένα επιστρώματα εμφανίζονται διπλοί δεσμοί μεταξύ βολφραμίου και οξυγόνου πράγμα το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μεταξύ των προϊόντων διάβρωσης υπάρχουν οξειδίο του νικελίου, NiO [75,87], και οξειδία βολφραμίου, WO₃ [86,88,89] .

Ενδεικτικά, σχήματα 6.4.1.1-01 και 6.4.1.1-02, παραθέτουμε παρακάτω τις γραφικές παραστάσεις της έντασης συναρτήσει του κυματαριθμού.



Σχήμα 6.4.1.1-01 Φάσμα RAMAN για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W 50 % wt, που αποτέθηκε, σε χρονική διάρκεια απόθεσης 30 min, μετά από διάβρωση σε διάλυμα NaCl 0,3 M , σε θερμοκρασία 30°C και pH = 3, πείραμα p-063.



Σχήμα 6.4.1.1-02 Φάσμα RAMAN για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W 50 % wt, που αποτέθηκε, σε χρονική διάρκεια απόθεσης 45 min, μετά από διάβρωση σε διάλυμα NaCl 0,3 M, σε θερμοκρασία 30°C και pH pH = 10, πείραμα p-065.

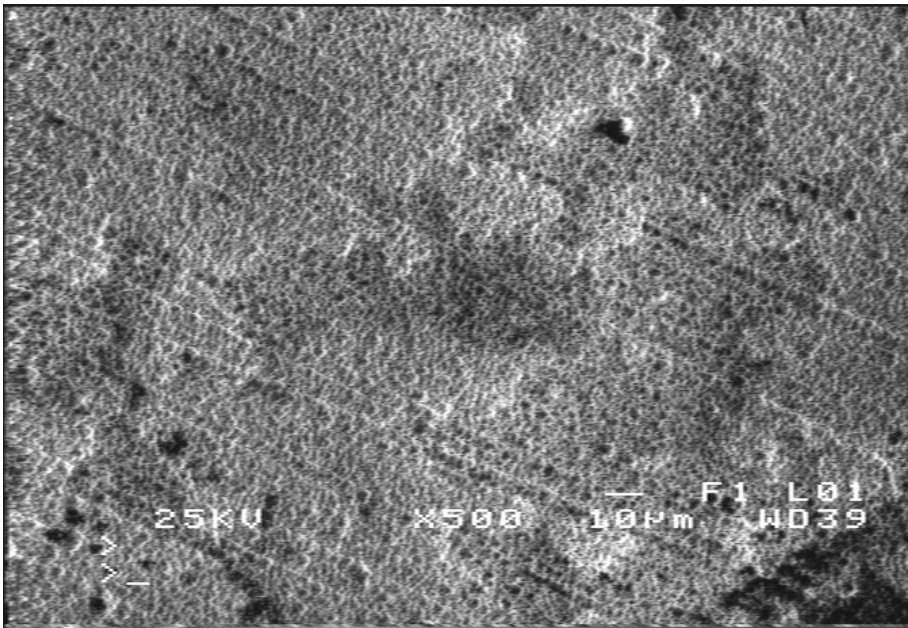
Τα προηγούμενα αποτελέσματα των πειραμάτων μας συμφωνούν και με τις απόψεις άλλων ερευνητών, από τη διεθνή βιβλιογραφία, όπως ο Pedro de Lima – Neto και οι συνεργάτες του [73], οι οποίοι κατά την διάβρωση χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 34% wt , σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος χλωριούχου νατρίου 0,1M ταυτοποίησαν με την χρήση μικροσκοπίας Raman προϊόντα διάβρωσης NiO, WO₃ και Ni(OH)₂ .

Ο παρακάτω πίνακας (6.4.1.1-01) δείχνει τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήσαμε δοκιμή σε επιταχυνόμενη διάβρωση με την μέθοδο της δυναμικής πόλωσης χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W αλλά και καθαρού χαλκού, για σύγκριση, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,3 M. Ακόμη στην τελευταία στήλη του ίδιου πίνακα εμφανίζουμε το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος(OCP).

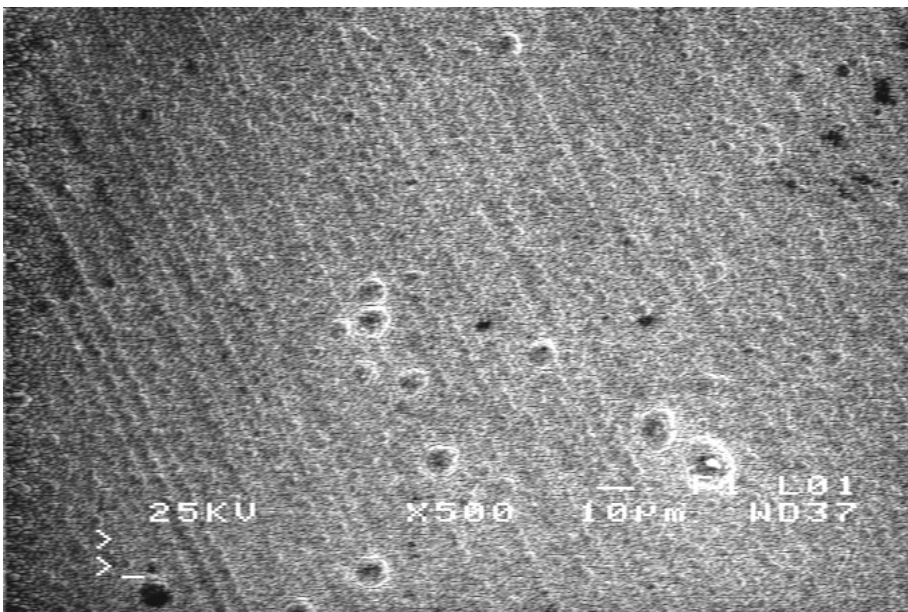
Στη συνέχεια παραθέτουμε τα σχήματα 6.4.1.1-03 και 6.4.1.1-04, που απεικονίζουν τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης των επιστρωμάτων κράματος Ni-W, πάνω σε χαλκό, του εμπορίου, μετά τη διάβρωσή τους, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,3 M.

Πίνακας 6.4.1.1-01 Οι ιδιότητες των επιστρωμάτων και οι συνθήκες δοκιμής σε επιταχυνόμενη διάβρωση με την μέθοδο της δυναμικής πόλωσης χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W αλλά και καθαρού χαλκού, για σύγκριση, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,3 M.

α/α πειρά ματος	Επίστρωμα			Επιταχυνόμενη διάβρωση του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W σε διάλυμα NaCl			
	W % wt	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) ε (nm)	Συγκέντρωση C (M)	T (°C)	pH	OCP (mV)
61	50	8	4,2	0,3	30	3	-340
63	50	14	10,6	0,3	30	3	-357
64	50	14	10,6	0,3	30	7	-470
65	50	14	10,6	0,3	30	10	-452
66	50	14	10,6	0,3	7	3	-261
67	50	14	10,6	0,3	40	3	-339
69	50	20	12,0	0,3	30	7	-452
70	50	20	12,0	0,3	30	3	-290
73	καθαρός χαλκός			0,3	30	3	-217
74	καθαρός χαλκός			0,3	30	7	-183
75	καθαρός χαλκός			0,3	30	10	-157



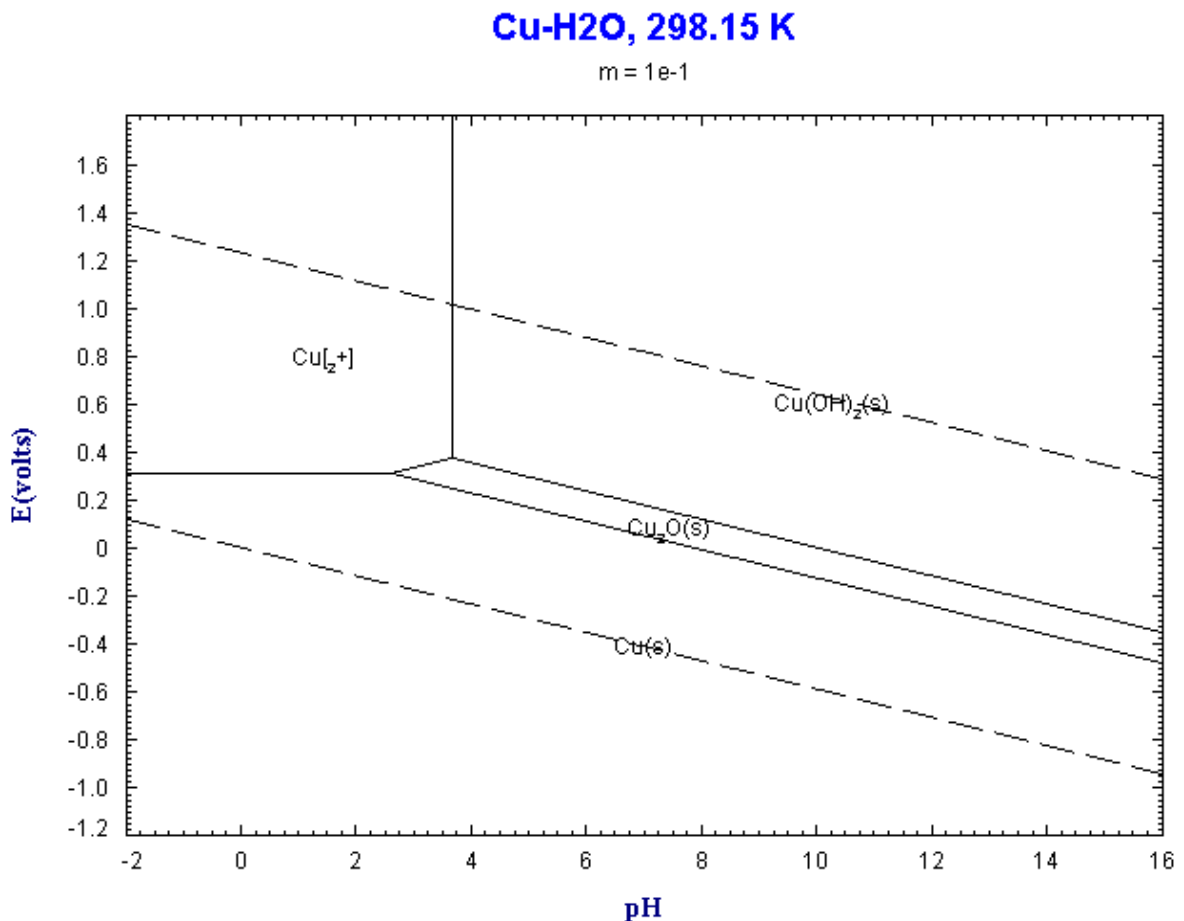
Σχήμα 6.4.1.1-03 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, περιεκτικότητας σε W περίπου 50 % wt και πάχους 14 µm, που αποτέθηκε, σε χρονική διάρκεια απόθεσης 30 min, μετά από διάβρωση σε διάλυμα NaCl 0,3 M , σε θερμοκρασία 30°C και pH 3, πείραμα p-063.



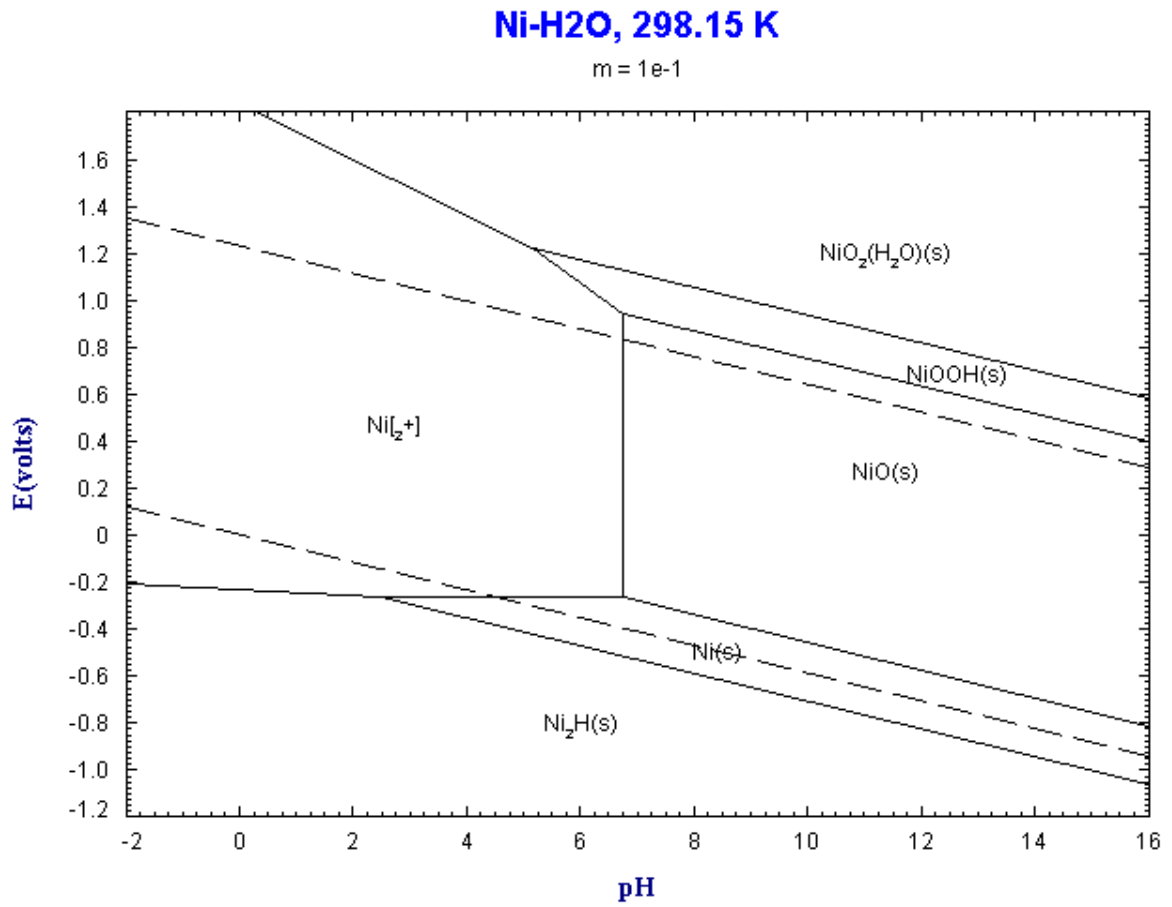
Σχήμα 6.4.1.1-04 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, περιεκτικότητας σε W περίπου 50 % wt και πάχους 20 µm, που αποτέθηκε, σε χρονική διάρκεια απόθεσης 60 min, μετά από διάβρωση σε διάλυμα NaCl 0,3 M , σε θερμοκρασία 30°C και pH 3, πείραμα p-070.

Τα διαβρωμένα επιστρώματα εμφανίζουν ελαφρές αλλοιώσεις, κυρίως πάνω στις κορυφές των ημισφαιρικών σχηματισμών που προεξέχουν (ενεργές περιοχές) αλλά και έντονη διάβρωση στα όρια των ημισφαιρικών σχηματισμών δηλαδή περικρυσταλλική διάβρωση. Όπως έχει προταθεί, το βολφράμιο εκτός από τη μορφή του στερεού διαλύματος μέσα στο νικέλιο, υπάρχει ακόμη και συσσωρευμένο στα όρια των κόκκων, αφού εμφανίζει ασθενή τάση για κατακρήμνιση [40].

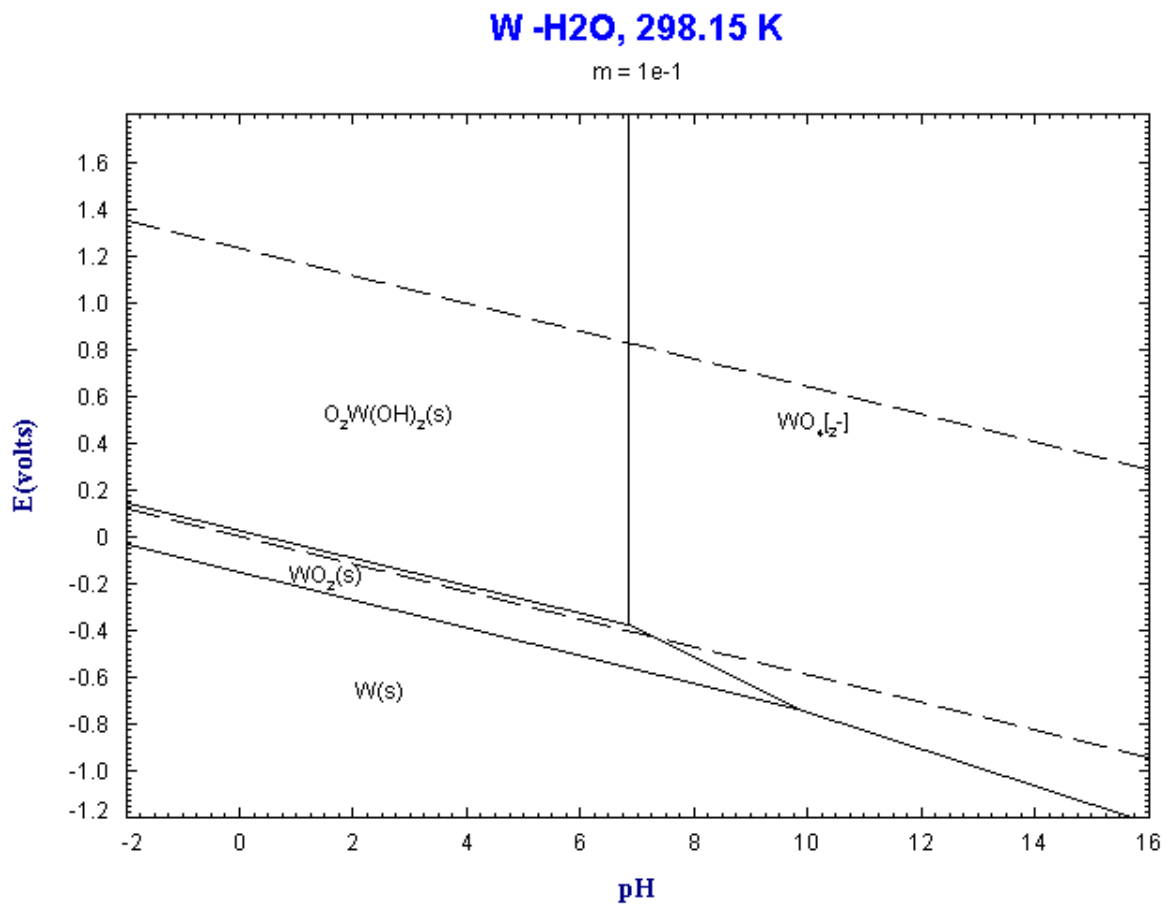
Παραθέτουμε παρακάτω, σχήματα 6.4.1.1-05, 6.4.1.1-06 και 6.4.1.1-07, τις γραφικές παραστάσεις του δυναμικού, ως προς το πρότυπο ημιστοιχείο του υδρογόνου, συναρτήσει της ενεργού οξύτητας του νερού, διαγράμματα Pourbaix, για το χαλκό, το νικέλιο, και το βολφράμιο [78].



Σχήμα 6.4.1.1-05 Διάγραμμα POURBAIX για το χαλκό



Σχήμα 6.4.1.1-06 Διάγραμμα POURBAIX για το νικέλιο

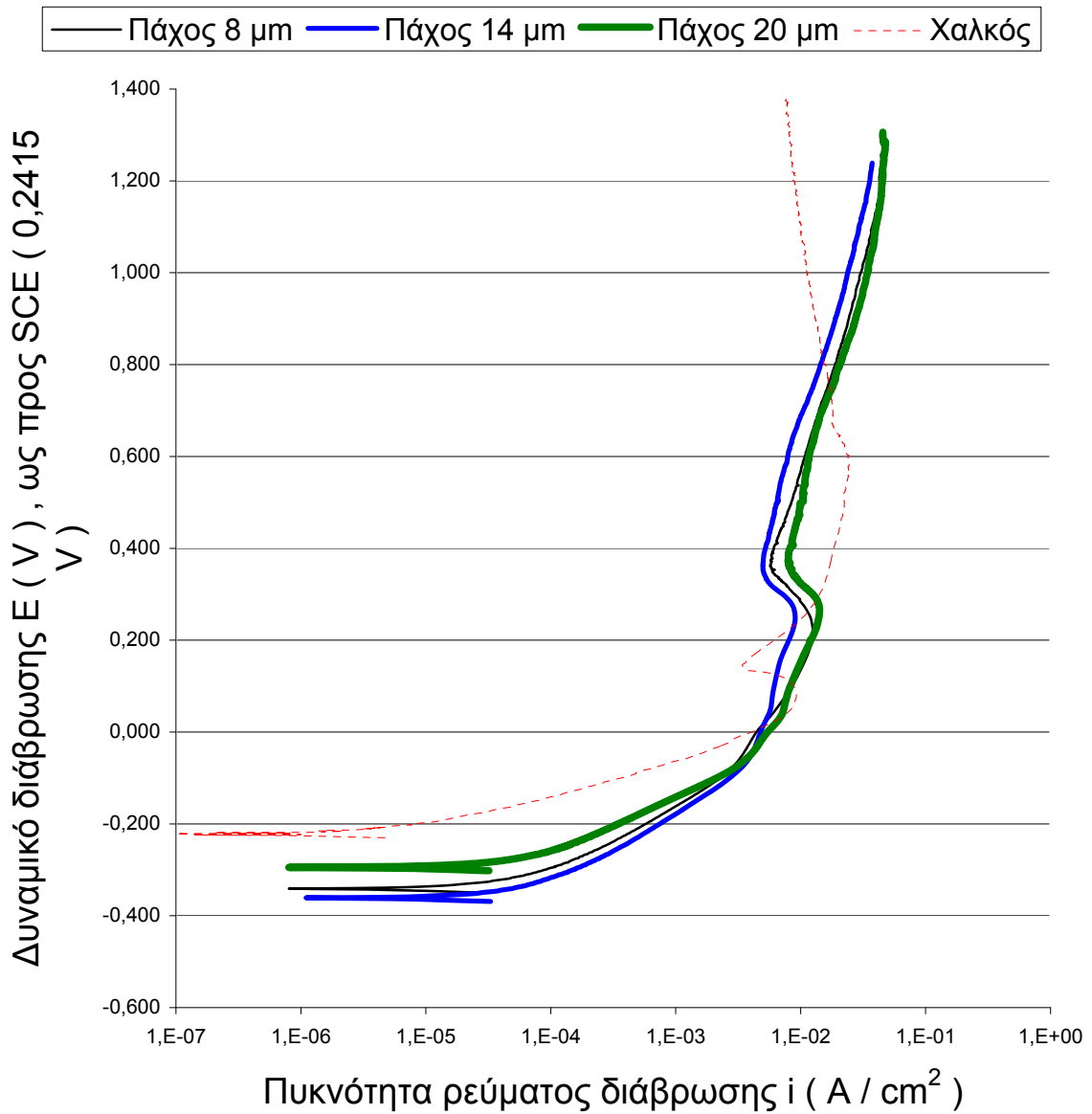


Σχήμα 6.4.1.1-07 Διάγραμμα POUrBAIX για το βολφράμιο

Με βάση τα πειραματικά μας αποτελέσματα, θα μπορούσαμε να διατυπώσουμε το συμπέρασμα ότι το βολφράμιο συμβάλλει αρνητικά στην επιβράδυνση της διάβρωσης, τουλάχιστον ως προς τις παρατηρούμενες μορφές των καμπυλών των ποτενσιοδυναμικών δοκιμών αλλά και τις μετρούμενες τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης.

Στο σημείο αυτό επιθυμούμε, ακόμη μια φορά να τονίσουμε ότι τα διαγράμματα Pourbaix δείχνουν μόνο την προδιάθεση που έχει το μέταλλο, για διάβρωση, ισχύουν κυρίως για υδατικό περιβάλλον και τελικά περιορίζονται μόνο στη θερμοδυναμική εξέταση του προβλήματος, χωρίς να λαμβάνουν υπ' όψη τους τις κινητικές παραμέτρους του φαινομένου.

Συνεχίζοντας την παράθεση των αποτελεσμάτων μας και ειδικότερα με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης του πάχους των επιστρωμάτων, πάνω στην αντίσταση στη διάβρωση, παραθέτουμε το παρακάτω σχήμα, 6.4.1.1-08 :



Σχήμα 6.4.1.1-08 Ανοδικές καμπύλες Tafel ποτενσιοδυναμικών δοκιμών διάβρωσης Cu , με επίστρωση κράματος Ni-W , περιεκτικότητας σε W περίπου 50 % wt, πάχους 8 , 14 , 20 μm , αλλά και καθαρού Cu , σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,3 M, με pH = 3 , σε θερμοκρασία 30 °C, πειράματα p-061, p-063, p-070, p-073.

Από το παραπάνω σχήμα 6.4.1.1-08 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W εμφανίζουν ποτενσιοδυναμικές καμπύλες παρόμοιας μορφής, με πολύ μικρή περιοχή προσωρινής ελάττωσης της πυκνότητας του ρεύματος, σε αντίθεση με το δοκίμιο καθαρού χαλκού, που εμφανίζει στο τέλος, και στην περιοχή τιμών του δυναμικού που ερευνήσαμε, σαφή περιοχή παθητικοποίησης.

Το αποτέλεσμα αυτό θα μπορούσαμε να το ερμηνεύσουμε με τη σκέψη ότι τα προϊόντα διάβρωσης του κράματος Ni-W είναι ευδιάλυτα ή ακόμη ότι επιτρέπουν στα χλωριόντα να περνούν μέσα από τη μάζα τους με συνέπεια την αύξηση του ηλεκτρικού ρεύματος.

Αντίθετα τα οξειδία του χαλκού είναι περισσότερο σταθερά και εμποδίζουν το πέρασμα των ιοντικών φορτίων που προαναφέρουμε.

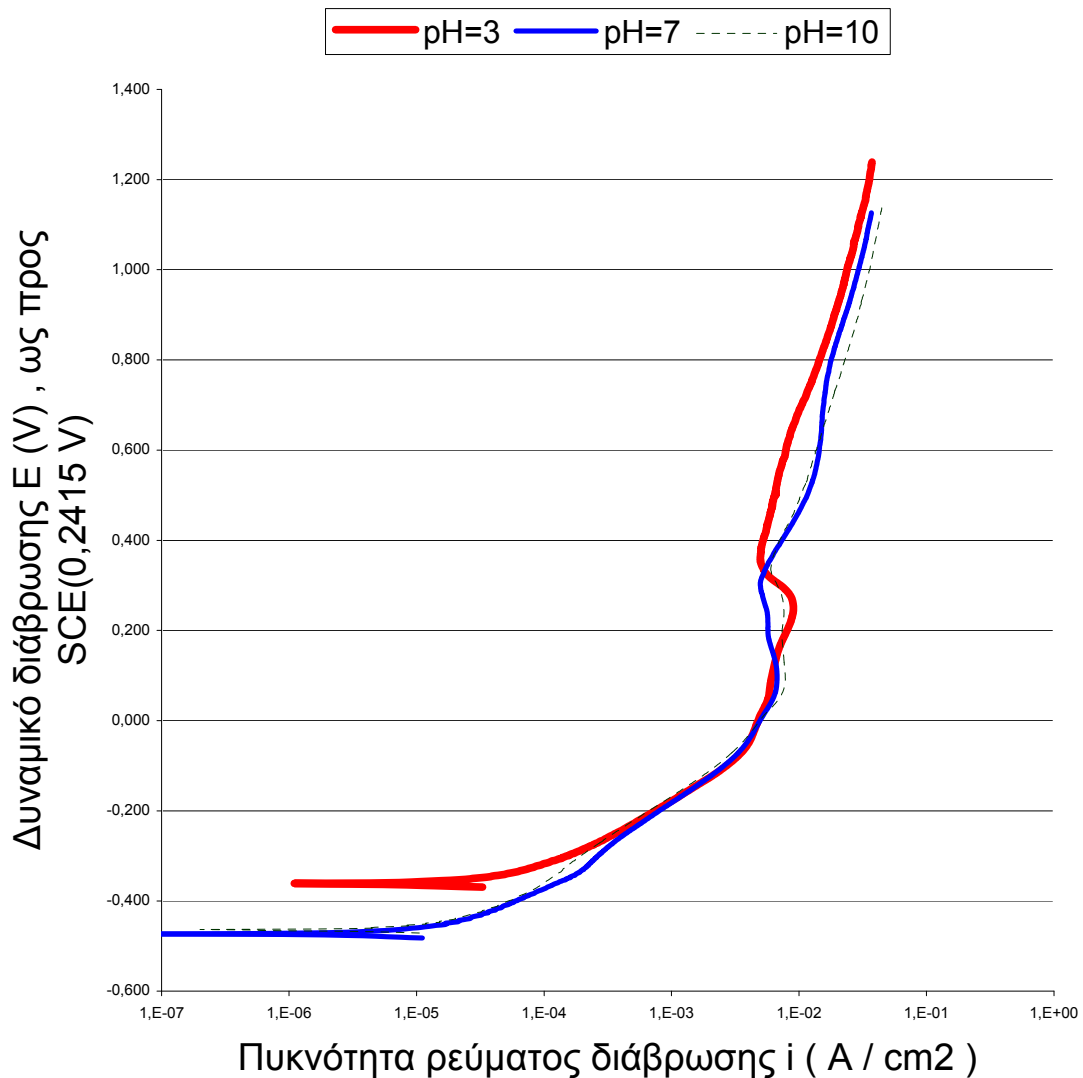
Τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W εμφανίζουν δυναμικά διάβρωσης ανοικτού κυκλώματος μικρότερα από τα αντίστοιχα του καθαρού χαλκού, που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι από πλευράς θερμοδυναμικής έχουν μεγαλύτερη τάση να διαβρωθούν. Έτσι προστατεύουν το υπόστρωμα του χαλκού από διάβρωση αλλά δε δημιουργούν τελικά προστατευτικά στρώματα οξειδίων τα οποία να μπορούν να μειώσουν την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης.

Το δυναμικό πρώτης παθητικοποίησης των δοκιμίων του χαλκού με επιστρώματα Ni-W είναι περίπου 250mV, ενώ το δυναμικό αναδιάλυσης είναι περίπου 380 mV και στη συνέχεια όσο το δυναμικό αυξάνει τόσο η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνει. Τα αντίστοιχα δυναμικά για το καθαρό χαλκό είναι περίπου 0 mV το δυναμικό πρώτης προσωρινής ελάττωσης της πυκνότητας του ρεύματος, και 150mV το αντίστοιχο της αναδιάλυσης, ενώ το δυναμικό δεύτερης προσωρινής ελάττωσης της πυκνότητας του ρεύματος, είναι περίπου 600 mV .

Όλα τα δυναμικά είναι μετρημένα ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανα.

Στο σημείο αυτό θα μπορούσαμε να συμπεράνουμε ότι επικαλύπτοντας τον καθαρό χαλκό με επίστρωμα κράματος Ni-W, από τη μια τον προστατεύουμε από τη διάβρωση με αποτέλεσμα να μη παράγονται, τουλάχιστον στο επιφανειακό στρώμα, οξειδία ή άλλα προϊόντα διάβρωσης του χαλκού, αλλά από την άλλη δεν καταφέρνουμε να σταθεροποιήσουμε ή και να μειώσουμε τις τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης που διαρρέει το δοκίμιο.

Το επόμενο σχήμα 6.4.1.1-09 εμφανίζει το αποτέλεσμα της προσπάθειάς μας να διερευνήσουμε την επίδραση της ενεργού οξύτητας του διαβρωτικού περιβάλλοντος, πάνω στην αντίσταση στη διάβρωση των επιστρωμάτων, που εξετάσαμε.



Σχήμα 6.4.1.1-09 Ανοδικές καμπύλες Tafel ποτενσιοδυναμικών δοκιμών διάβρωσης Cu , με επίστρωση κράματος Ni-W , περιεκτικότητας σε W περίπου 50 % wt και πάχους 14 μm, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,3 M , με pH = 3 , 7 και 10, σε θερμοκρασία 30 °C, πειράματα p-063, p-064, p-065.

Από το προηγούμενο σχήμα, 6.4.1.1-09, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W, που εξετάσαμε, ως προς την αντοχή τους σε διάβρωση, στις προηγούμενα αναφερόμενες συνθήκες, εμφανίζουν καμπύλες παρόμοιας μορφής με πολύ μικρή περιοχή πρώτης παθητικοποίησης, και κατά συνέπεια δεν μπορούμε να διαπιστώσουμε σαφή εξάρτηση της αντίστασης στη

διάβρωση από την pH του διαβρωτικού περιβάλλοντος στην περιοχή τιμών του δυναμικού που ερευνήσαμε.

Το αποτέλεσμα αυτό θα μπορούσαμε να το ερμηνεύσουμε με βάση τα διαγράμματα Pourbaix .

Πράγματι, στην περιοχή των τιμών του δυναμικού αλλά και της ενεργού οξύτητας, pH, που πραγματοποιήσαμε τα πειράματα αυτά τα προϊόντα της διάβρωσης που προβλέπονται από τα διαγράμματα του Pourbaix είναι διαλυτά και επομένως δεν βοηθούν στην αναχαίτιση του ρεύματος διάβρωσης.

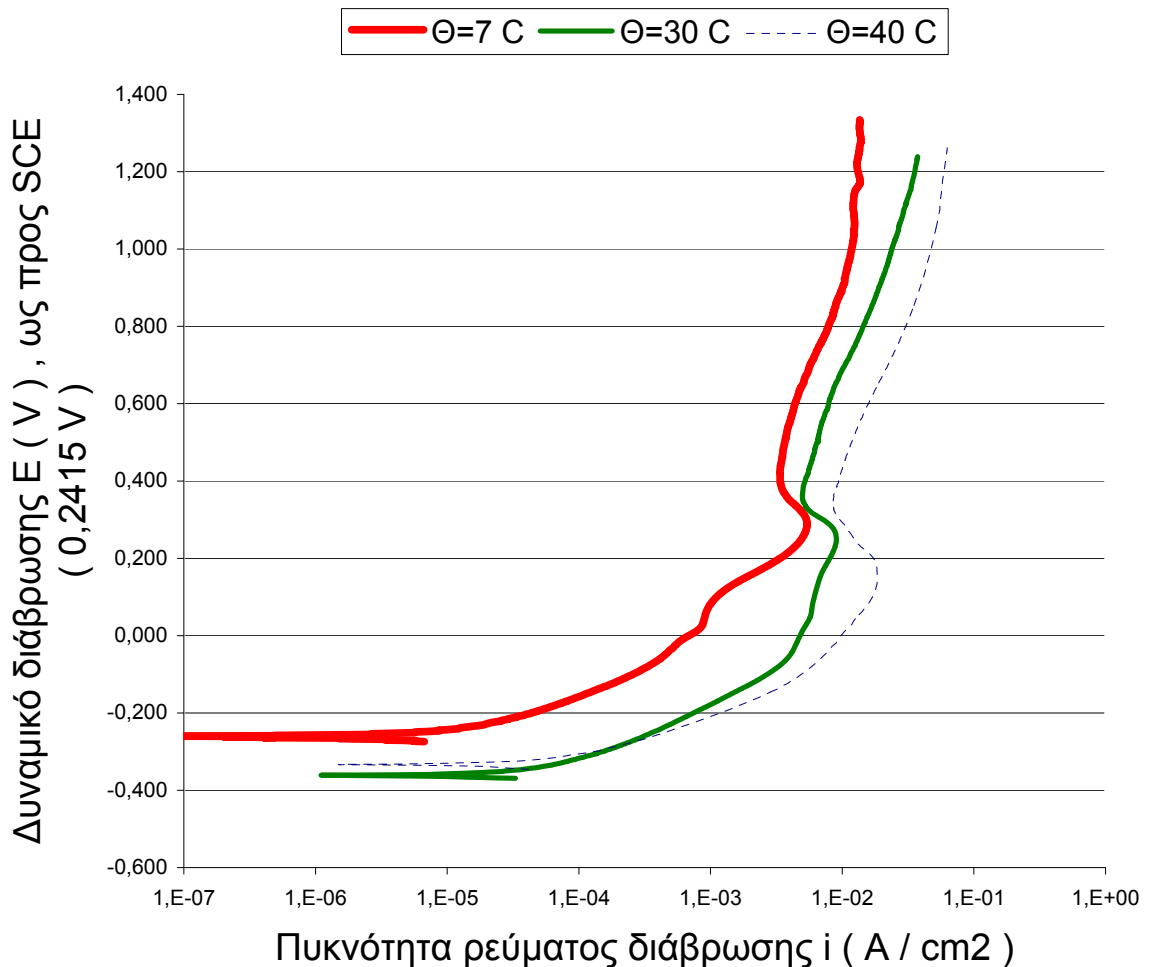
Αντίθετα ο καθαρός χαλκός στις ίδιες συνθήκες οδηγείται τελικά σε προϊόντα που είναι οξείδια σταθερά και προκαλούν την παθητικοποίησή του.

Πιο αναλυτικά από το διάγραμμα Pourbaix του χαλκού μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για όλες τις τιμές της ενεργού οξύτητας, 3 , 7 και 10, και για τιμές του δυναμικού διάβρωσης πάνω από περίπου +1050 mV ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς υδρογόνου, δηλαδή +808,5 mV ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα, βρισκόμαστε έξω από την περιοχή σταθερότητας του νερού, άρα στην περιοχή σταθερότητας του χαλκού.

Μάλιστα για τιμές της ενεργού οξύτητας 7 και 10 ήδη από πολύ χαμηλότερες τιμές του δυναμικού διάβρωσης, +608,5 mV για pH 7 και +408,5 mV για pH 10, ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα, συναντάμε το σταθερό προϊόν διάβρωσης υδροξείδιο του χαλκού $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Μπορούμε έτσι να υποθέσουμε ότι τα παραπάνω είναι σύμφωνα με τη διαπίστωση ότι τα δοκίμια του χαλκού, εμφανίζουν τελική παθητικοποίηση σε τιμές του δυναμικού πάνω από 600 mV, σε pH 3 και 7 και πάνω από 800 mV, σε pH 10, ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα.

Τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W εμφανίζουν δυναμικά διάβρωσης ανοικτού κυκλώματος -357, σε pH 3, έως - 452 mV, σε pH 7 ή 10 και δυναμικό πρώτης παθητικοποίησης 252, σε pH 3, και 87, σε pH 7 και 10, ενώ εμφανίζουν δυναμικά αναδιάλυσης από 357 μέχρι 339 mV. Και τα τρία δοκίμια, στις συνθήκες που διερευνήσαμε, δεν δείχνουν τάση για παθητικοποίηση. Όμως η κλίση των καμπυλών παραμένει πρακτικά σταθερή πράγμα που μας επιτρέπει να υποθέσουμε ότι η ηλεκτρική αντίσταση που εμφανίζουν τα επιστρώματά μας παραμένει πρακτικά σταθερή και επομένως η μορφή και η σύσταση του επιφανειακού στρώματος δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά.

Από τα πειράματα, που πραγματοποιήσαμε, για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας του λουτρού, πάνω στην αντοχή των δοκιμίων μας στη διάβρωση, προέκυψε το παρακάτω σχήμα, 6.4.1.1-10:



Σχήμα 6.4.1.1-10 Ανοδικές καμπύλες Tafel ποτενσιοδυναμικών δοκιμών διάβρωσης Cu , με επίστρωμα κράματος Ni-W , περιεκτικότητας σε W περίπου 50 % wt και πάχους 14 μm , σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,3 M , με pH = 3 , σε θερμοκρασίες 7 , 30 και 40 °C, πειράματα p-066, p-063, p-067.

Από το προηγούμενο σχήμα, 6.4.1.1-10, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W, εμφανίζουν καμπύλες παρόμοιας μορφής με πολύ μικρή περιοχή προσωρινής ελάττωσης της πυκνότητας του ρεύματος. Στα δοκίμια αυτά, συγκρίνοντας τα δυναμικά διάβρωσης ανοικτού κυκλώματος, -261 mV σε 7 °C, -339 mV σε 30 °C, -357 mV σε 40 °C, και τα αντίστοιχα πρώτης παθητικοποίησης μπορούμε να διακρίνουμε μια ελαφρά εξάρτηση της αντίστασης στη διάβρωση από τη θερμοκρασία στην περιοχή τιμών του δυναμικού που ερευνήσαμε.

Τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W σε θερμοκρασία 7 °C εμφανίζουν υψηλότερο δυναμικό διάβρωσης ανοικτού κυκλώματος καθώς και ελαφρά

μεγαλύτερο δυναμικό προσωρινής ελάττωσης της πυκνότητας του ρεύματος, αλλά και δυναμικό αναδιάλυσης από τα αντίστοιχα, που ελέγξαμε σε υψηλότερες θερμοκρασίες, και ακόμη προς το τέλος της καμπύλης, όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, βλέποντας την κλίση των γραφικών παραστάσεων, δείχνουν μια ελαφρά τάση για παθητικοποίηση, που δεν είναι φανερή στα άλλα.

Το τελικό συμπέρασμα, που είναι σύμφωνο και με τις αρχές της χημικής κινητικής, είναι ότι όσο η θερμοκρασία του διαβρωτικού περιβάλλοντος αυξάνει, τόσο και η διάβρωση σαν φαινόμενο επιταχύνεται.

6.4.1.2 Επιστρώματα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 42% wt

Τα πειράματα στην ενότητα αυτή πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος I, του οποίου τη σύσταση έχουμε ήδη αναφέρει στο κεφάλαιο των επικαλύψεων, συγκεκριμένα στην παράγραφο 6.1.9, με το οποίο αποθέσαμε το κράμα Ni-W πάνω σε χαλκό, του εμπορίου, πειράματα 98 –107.

Στην ίδια παράγραφο έχουμε αναφέρει και την επιφανειακή μορφολογία καθώς και την κρυσταλλική δομή των επιστρωμάτων αυτών.

Στις αποθέσεις αυτές κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος, την πυκνότητα του ρεύματος και τη θερμοκρασία και μεταβάλλαμε το χρόνο απόθεσης ώστε να πάρει τις τιμές 30, 60 και 90 min με συνέπεια τη δημιουργία επιστρωμάτων με πάχη 10, 25 και 34 μm.

Το μέσο μέγεθος των κόκκων, το υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X, σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer. Οι τιμές του, για τα επιστρώματα με πάχη 10, 25 και 34 μm ήταν 12,0, 8,6 και 8,6 nm αντίστοιχα.

Ο παρακάτω πίνακας 6.4.1.2-01 δείχνει τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήσαμε δοκιμή σε επιταχυνόμενη διάβρωση, με την μέθοδο της δυναμικής πόλωσης, χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W αλλά και καθαρού χαλκού, για σύγκριση, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl με συγκεντρώσεις 0,03, 0,3, και 1 M σε θερμοκρασία δωματίου 22 °C.

Η θερμοκρασία που επιλέξαμε για τη δοκιμή σε διάβρωση στα πειράματα αυτά, είναι η θερμοκρασία περιβάλλοντος, 22 °C, η οποία βρίσκεται πλησιέστερα στην πράξη, σε συνηθισμένες συνθήκες καθημερινής λειτουργίας των επιστρωμάτων, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι έτσι καλύπτονται όλες οι πιθανές εφαρμογές τους.

Στον πίνακα αυτόν, 6.4.1.2-01, στην τελευταία στήλη, εμφανίζουμε, σαν μερικό αποτέλεσμα των πειραμάτων μας, τις τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, σε

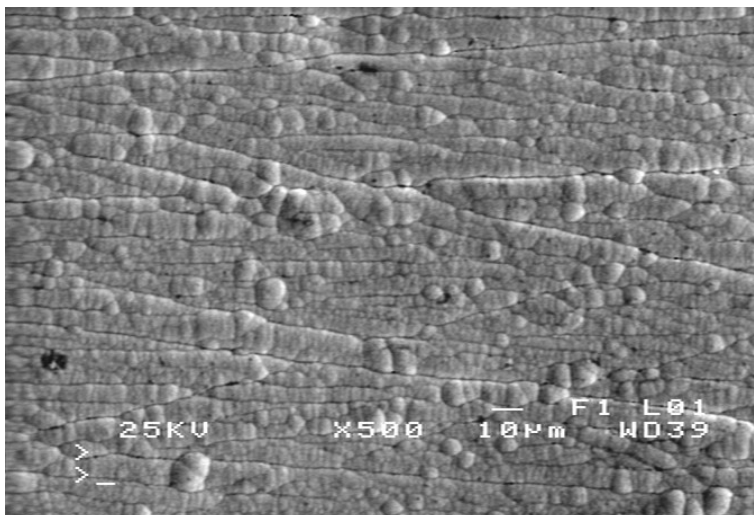
κάθε πείραμα της σειράς αυτής, τόσο για τα δοκίμιά μας που είναι επιστρωμένα με κράμα Ni-W, όσο και για τα δοκίμια από καθαρό χαλκό, για σύγκριση.

Πίνακας 6.4.1.2-01 Οι ιδιότητες των επιστρωμάτων και οι συνθήκες δοκιμής σε επιταχυνόμενη διάβρωση, με την μέθοδο της δυναμικής πόλωσης, χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W αλλά και καθαρού χαλκού, για σύγκριση, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl με συγκεντρώσεις 0,03, 0,3, και 1 M σε θερμοκρασία δωματίου 22°C .

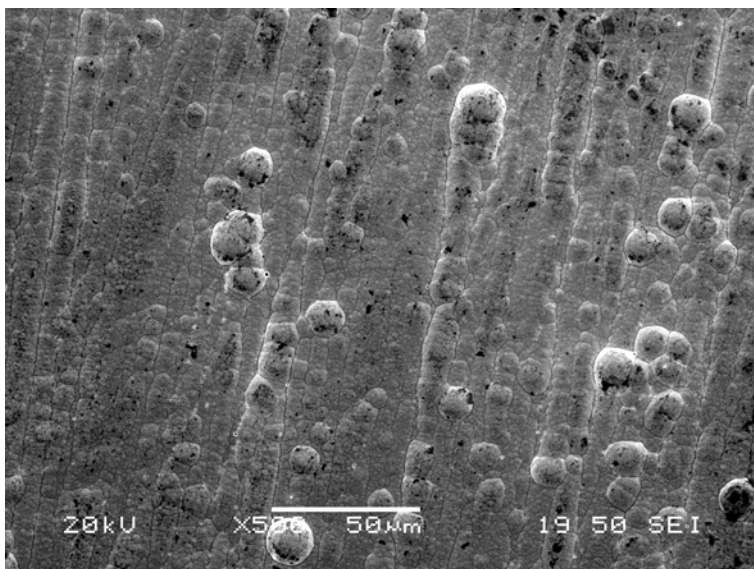
α/α πειρά ματος	Επίστρωμα			Επιταχυνόμενη διάβρωση σε διάλυμα NaCl			
	W % wt	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)	Συγκέντρω ση C (M)	T (°C)	pH	OCP (mV)
98	41	10	12,0	0,3	22	6	-351
103	43	34	8,6	0,3	22	6	-354
105	42	25	8,6	0,03	22	6	-376
106	42	25	8,6	0,3	22	6	-346
107	42	25	8,6	1	22	6	-345
108	καθαρός χαλκός			0,03	22	6	-70
109	καθαρός χαλκός			0,3	22	6	-186
110	καθαρός χαλκός			1	22	6	-380

Τα δυναμικά οξειδωσης ανοικτού κυκλώματος -70 , -186 και -380 mV , που αντιστοιχούν σε διαβρωτικά περιβάλλον διαλύματος NaCl με συγκεντρώσεις 0,03, 0,3, και 1 M αντίστοιχα , μας υποδηλώνουν την ελαφρά εντονότερη προδιάθεση για διάβρωση του χαλκού, όσο η περιεκτικότητα του διαλύματος σε χλωριούχο νάτριο αυξάνει δηλαδή όσο η συγκέντρωση των χλωριόντων αυξάνει.

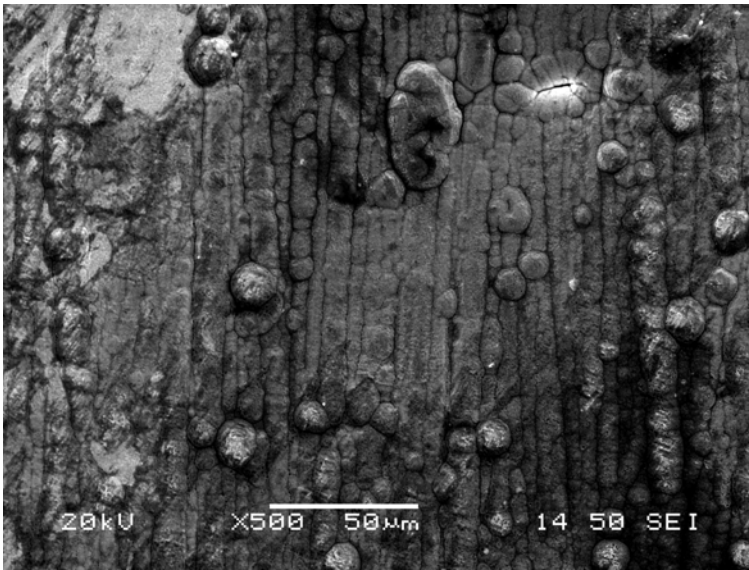
Εδώ, σχήματα 6.4.1.2-01, 6.4.1.2-02 και 6.4.1.2-03, παραθέτουμε μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για τα διαβρωμένα δοκίμια του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W.



Σχήμα 6.4.1.2-01 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης(SEM) για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W 42 % wt, πάχος 25 µm, που αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm², σε χρονική διάρκεια απόθεσης 60 min, σε θερμοκρασία 65°C, με το διάλυμα I, μετά από διάβρωση σε διάλυμα NaCl 0,03 M, σε θερμοκρασία 22°C και pH 6, πείραμα p-105.



Σχήμα 6.4.1.2-02 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης(SEM) για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W 42 % wt, πάχος 25 µm, που αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm², σε χρονική διάρκεια απόθεσης 60 min, σε θερμοκρασία 65°C, με το διάλυμα I, μετά από διάβρωση σε διάλυμα NaCl 0,3 M, σε θερμοκρασία 22°C και pH 6, πείραμα p-106.

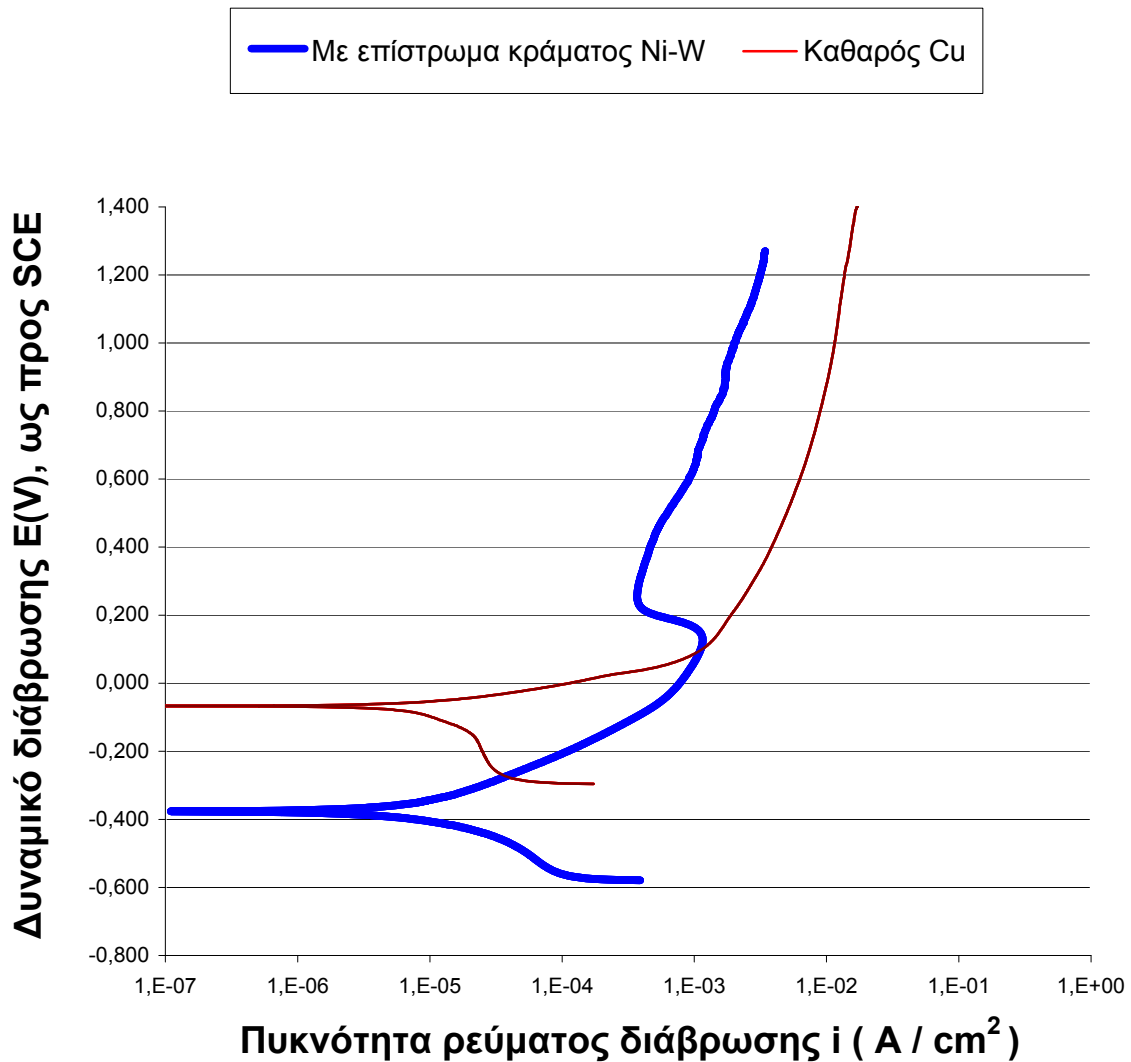


Σχήμα 6.4.1.2-03 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης(SEM) για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W 42 % wt, πάχος 25 μm, που αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια απόθεσης 60 min, σε θερμοκρασία 65°C , με το διάλυμα I, μετά από διάβρωση σε διάλυμα NaCl 1 M, σε θερμοκρασία 22°C και pH 6, πείραμα p-107.

Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε από τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, σχήματα 6.4.1.2-01, 6.4.1.2-02 και 6.4.1.2-03, τα διαβρωμένα επιστρώματα εμφανίζουν αλλοιώσεις, κυρίως πάνω στις κορυφές των κόκκων που προεξέχουν (ενεργές περιοχές), με αποτέλεσμα να «χάνεται» το ανάγλυφο της υφής τους και να εμφανίζονται στις μικρογραφίες πιο «θολά», δηλαδή με λιγότερο ευδιάκριτα μέρη, αλλά και έντονη διάβρωση στα όρια των κόκκων δηλαδή περικρυσταλλική διάβρωση, αφού και αυτές οι περιοχές είναι ενεργειακά αναβαθμισμένες.

Ακόμη μπορούμε να σημειώσουμε ότι διακρίνονται επίσης αρκετοί διάσπαρτοι μικροί «κρατήρες», αποτέλεσμα της διάβρωσης με βελονισμούς, με διάμετρο πολύ μικρότερη από το ένα μικρόμετρο αλλά και σημεία έντονης τοπικής διάβρωσης που πιθανόν οφείλονται στην ανομοιογένεια των επιστρωμάτων.

Ενδεικτικά παραθέτουμε το παρακάτω διάγραμμα, σχήμα 6.4.1.2-04, για σύγκριση της συμπεριφοράς ως προς τη διάβρωση του δοκιμίου καθαρού Cu, με επίστρωση κράματος Ni – 42 % wt W, με το δοκίμιο καθαρού Cu, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03 M, με pH 6, σε θερμοκρασία 22°C .



Σχήμα 6.4.1.2-04 Ανοδικές καμπύλες Tafel ποτενσιοδυναμικών δοκιμών διάβρωσης Cu , με επίστρωμα κράματος Ni-W , περιεκτικότητας σε W περίπου 42 % wt και πάχους 25 μm , αλλά και καθαρού χαλκού σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03 M, με pH = 6, σε θερμοκρασία 22 °C, πειράματα p-105, p-108.

Από το παραπάνω σχήμα, 6.4.1.2-04, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με πάχος 25 μm , εμφανίζει καμπύλη διαφορετικής μορφής από την αντίστοιχη του καθαρού χαλκού στις ίδιες συνθήκες διάβρωσης, συγκεκριμένα σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03 M , με pH 6, σε θερμοκρασία 22 °C .

Συγκρίνοντας τα δυναμικά διάβρωσης ανοικτού κυκλώματος, -376 mV, για το δοκίμιο με το επίστρωμα, και περίπου -70 mV για το δοκίμιο του καθαρού χαλκού, αλλά και τις καμπύλες, ειδικά προς το τέλος τους, σε υψηλές τιμές του επιβαλλόμενου

δυναμικού, μπορούμε να διακρίνουμε μια σαφή διαφοροποίηση στη συμπεριφορά τους, ως προς τη διάβρωση, στην περιοχή του δυναμικού που ερευνήσαμε.

Το δοκίμιο του καθαρού χαλκού εμφανίζει υψηλότερο δυναμικό διάβρωσης ανοικτού κυκλώματος από το αντίστοιχο με επίστρωμα κράματος Ni-W, όμως προς το τέλος της καμπύλης, στην περιοχή τιμών δυναμικού διάβρωσης που εξετάζουμε, εμφανίζουν σχεδόν παρόμοια κλίση των γραφικών τους παραστάσεων και δεν οδηγούνται τελικά σε κατάσταση παθητικοποίησης, όμως οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης είναι ελαφρά μικρότερες στο δοκίμιο με το επίστρωμα.

Οι προηγούμενες διαπιστώσεις πιθανόν να οφείλονται στα προϊόντα διάβρωσης του δοκιμίου του χαλκού, κυρίως οξειδία, που αποτελούν φράγμα στη διέλευση του ρεύματος και έτσι οδηγούν σε παθητική κατάσταση.

Μελετήσαμε ακόμη τη συμπεριφορά του καθαρού χαλκού, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl, με διαφορετικές περιεκτικότητες.

Από τις καμπύλες ποτενσιοδυναμικών δοκιμών διάβρωσης καθαρού Cu, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03 M, 0,3 M και 1,0 M, με pH = 6, σε θερμοκρασία 22 °C, πειράματα p-105, p-106, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα δοκίμια του χαλκού με επιστρώματα κράματος Ni-W, με πάχος 25 μm, εμφανίζουν, αν τις συγκρίνουμε μεταξύ τους, καμπύλες παρόμοιας μορφής, για τις προηγούμενες διαφορετικές συνθήκες διάβρωσης.

Ειδικότερα, συγκρίνοντας τα δυναμικά διάβρωσης ανοικτού κυκλώματος, -376 mV, -346 mV και -380 mV αντίστοιχα, τις τιμές δυναμικού πρώτης παθητικοποίησης, το εύρος των τιμών δυναμικού πρώτης παθητικοποίησης αλλά και τις καμπύλες, ειδικά προς το τέλος τους, σε υψηλές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού, μπορούμε να διακρίνουμε μια σαφή αναλογία στη συμπεριφορά τους, ως προς τη διάβρωση, στην περιοχή του δυναμικού που ερευνήσαμε.

6.4.1.3 Επιστρώματα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 29, 36 και 51% wt

Στις αποθέσεις αυτές κρατήσαμε σταθερή την πυκνότητα του ρεύματος, το χρόνο απόθεσης και τη θερμοκρασία και μεταβάλλαμε τη σύσταση του διαλύματος. Τα επιστρώματα που δημιουργήσαμε είχαν πάχη 16, 11 και 13 μm, όπως μελετήθηκαν στην παράγραφο 6.1.10 των επικαλύψεων. Στην ίδια παράγραφο έχουμε αναφέρει και την επιφανειακή μορφολογία καθώς και την κρυσταλλική δομή των επιστρωμάτων αυτών.

Το μέσο μέγεθος των κόκκων, το υπολογίσαμε από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X, σύμφωνα με τον τύπο του Scherrer. Οι τιμές του, για τα επιστρώματα με περιεκτικότητες 29, 36 και 51 % wt W ήταν 23,8, 21,8 και 4,4 nm αντίστοιχα.

Τα διαβρωμένα επιστρώματα που εξετάστηκαν στο περιθλασίμετρο των ακτίνων Χ δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτες διαφορές σε σχέση με τα μη διαβρωμένα και γι αυτό, στη φάση αυτή, η τεχνική των ακτίνων Χ δεν απέδωσε καρπούς και έτσι δεν κρίνουμε απαραίτητη την αναφορά σε αυτά.

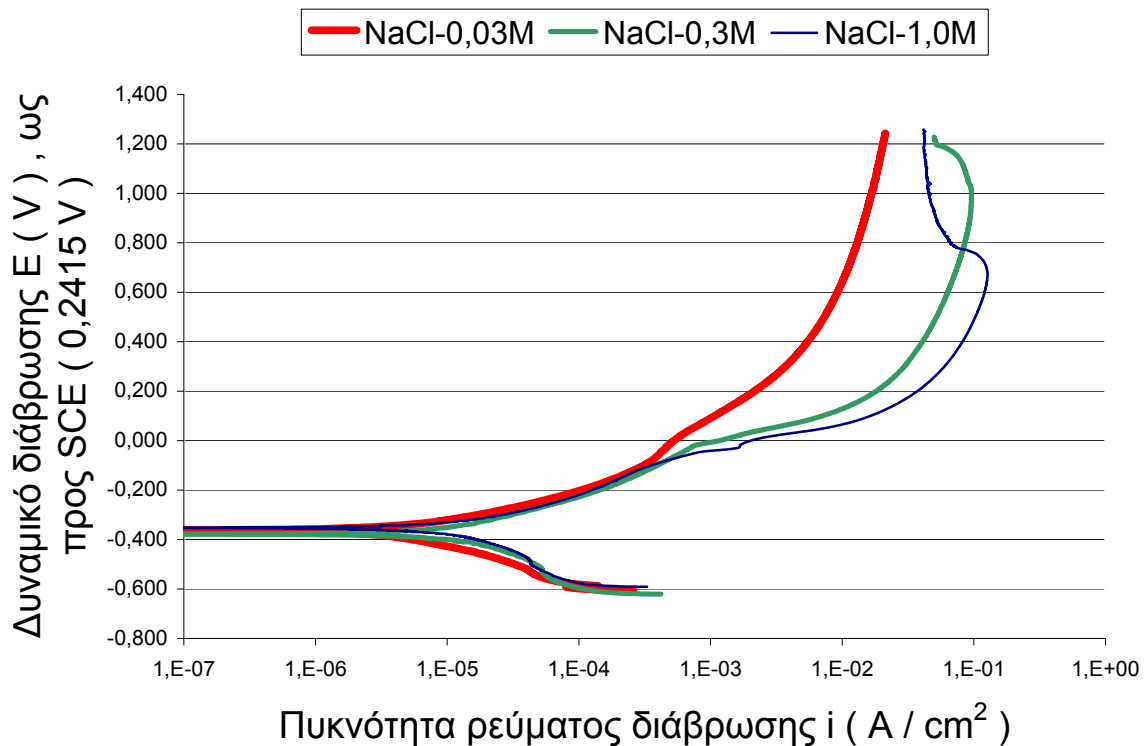
Σύμφωνα με τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, όπως αναφέρουμε και στο κεφάλαιο των επικαλύψεων, στην παράγραφο 6.1.9, το επίστρωμα με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε βολφράμιο, 29 % wt, εμφανίζει την περισσότερο ομοιόμορφη επιφάνεια και σχεδόν καθόλου ρωγμές, ενώ εκείνο με τη

μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βολφράμιο, 51 % wt, εμφανίζει την περισσότερο ανομοιόμορφη επιφάνεια και τη μεγαλύτερη πυκνότητα ρωγμών.

Ο παρακάτω πίνακας 6.4.1.3-01 δείχνει τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήσαμε δοκιμή σε επιταχυνόμενη διάβρωση, με την μέθοδο της δυναμικής πόλωσης, χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl με διάφορες συγκεντρώσεις.

Πίνακας 6.4.1.3-01 Οι συνθήκες κατά τη δοκιμή σε επιταχυνόμενη διάβρωση με τη μέθοδο της δυναμικής πόλωσης χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl.

α/α πειρά ματος	Επίστρωμα			Επιταχυνόμενη διάβρωση σε διάλυμα NaCl			
	W % wt	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου(Scherrer) ε (nm)	Συγκέντρωση C (M)	T (°C)	pH	OCP (mV)
136	29	16	23,8	0,03	30	6	-363
137	29	16	23,8	0,3	30	6	-377
138	29	16	23,8	1	30	6	-353
139	36	11	21,8	0,03	30	6	-378,2
140	36	11	21,8	0,3	30	6	-366
141	36	11	21,8	1	30	6	-345,6
142	51	13	4,4	0,03	30	6	-670,7
143	51	13	4,4	0,3	30	6	-500
144	51	13	4,4	1	30	6	-677,5



Σχήμα 6.4.1.3-01 Ανοδικές καμπύλες Tafel ποτενσιοδυναμικών δοκιμών διάβρωσης για τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W, πάχους 16 μm, περιεκτικότητα σε βολφράμιο 29 % wt, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03, 0,3 και 1,0 M με pH 6 σε θερμοκρασία 30 °C., πειράματα p-136 – 137 - 138

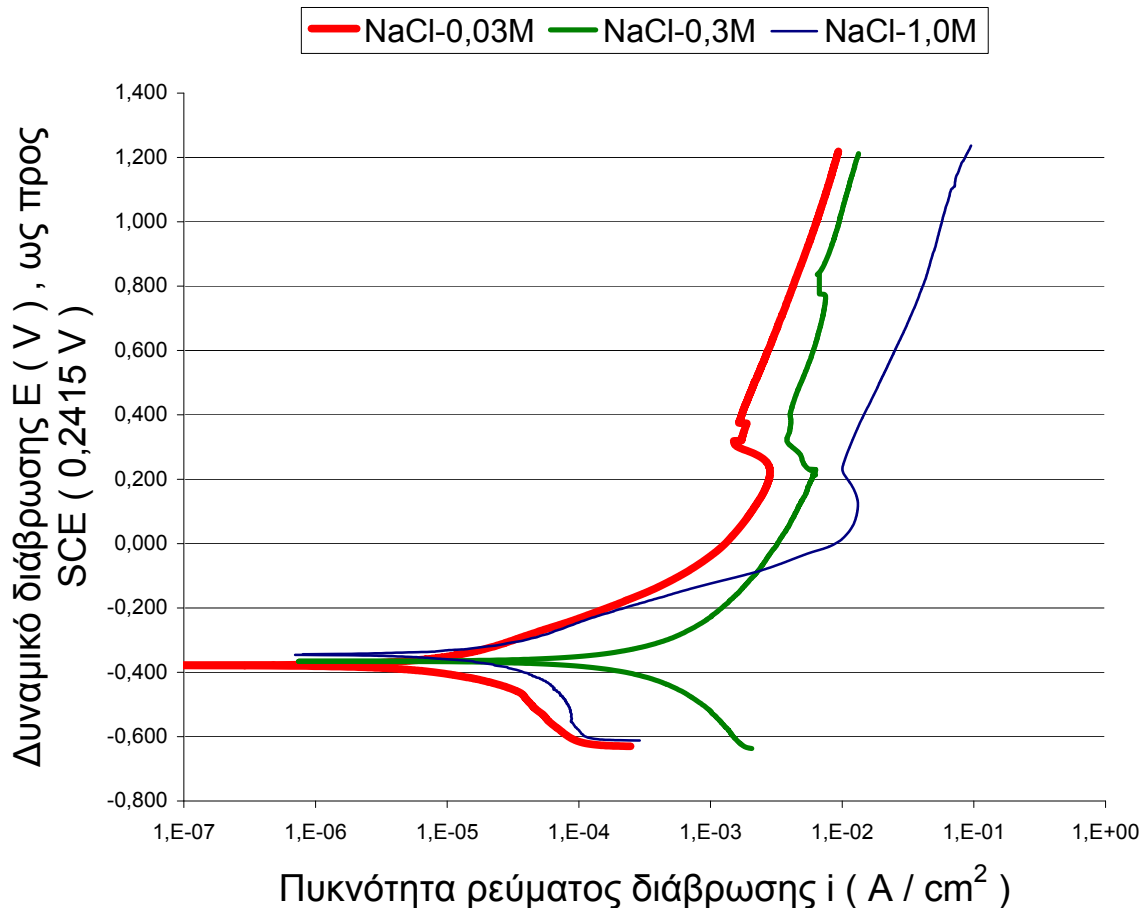
Από το παραπάνω σχήμα 6.4.1.3-01 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W, με πάχος 16 μm, στην περιοχή τιμών δυναμικού και στις συνθήκες που τα εξετάσαμε, δηλαδή σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03, 0,3 και 1,0 M αντίστοιχα, με pH 6, σε θερμοκρασία 30 °C, εμφανίζουν καμπύλες παρόμοιας μορφής. Από αυτά μόνο τα δοκίμια σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,3 M και 1,0 M αντίστοιχα, εμφάνισαν προσωρινή ελάττωση της πυκνότητας του ρεύματος, σε αντίθεση με το δοκίμιο σε περιβάλλον με συγκέντρωση 0,03 M.

Αυτό όμως το αποτέλεσμα εμφανίσθηκε διότι πιθανώς η επιφάνεια των επιστρωμάτων ήταν σχετικά ανομοιογενής και με αρκετές ρωγμές, με συνέπεια τα επιστρώματα να καταστραφούν πλήρως και να αποκαλυφθεί η επιφάνεια του χαλκού, η οποία, κατά τη γνωστή συμπεριφορά του μετάλλου εμφανίζει, στο τέλος της περιοχής των τιμών του δυναμικού που ερευνήσαμε, σαφή περιοχή παθητικοποίησης.

Εξ άλλου τα παραπάνω δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W εμφανίζουν δυναμικά διάβρωσης ανοικτού κυκλώματος περίπου ίδια, -363, -377 και -353 mV, αντίστοιχα, μικρότερα από τα αντίστοιχα του καθαρού χαλκού, περίπου -70 -183 και

-345 mV, αντίστοιχα, που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι από πλευράς θερμοδυναμικής έχουν μεγαλύτερη τάση να διαβρωθούν.

Αξίζει εδώ να σημειώσουμε ότι η διαφορά των τιμών του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος των δοκιμίων χαλκού με επιστρώματα Ni-W σε σχέση με τα δοκίμια του καθαρού χαλκού είναι εντονότερη στα διαβρωτικά περιβάλλοντα με τις δύο χαμηλότερες συγκεντρώσεις.



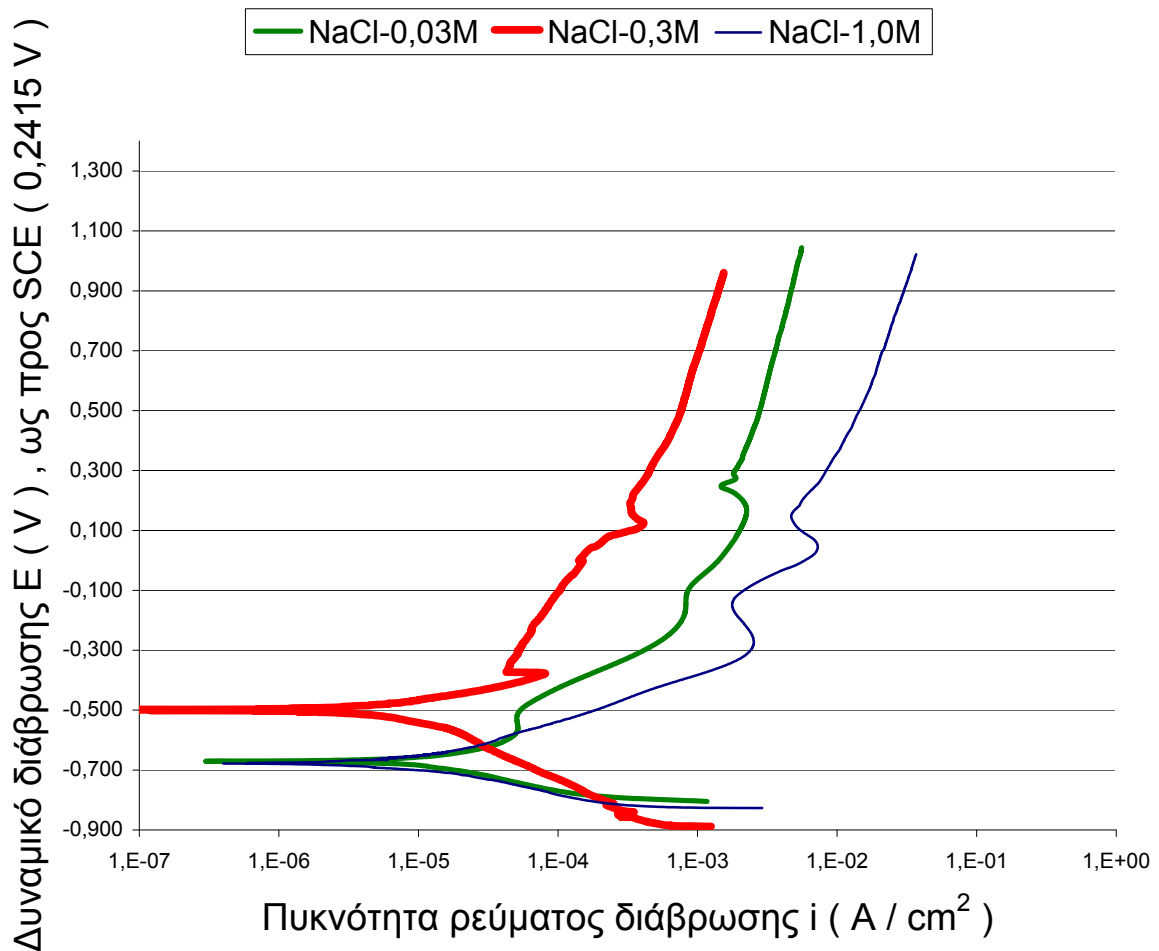
Σχήμα 6.4.1.3-02 Ανοδικές καμπύλες Tafel ποτενσιοδυναμικών δοκιμών διάβρωσης για τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W, πάχους 11 μm , περιεκτικότητας σε βολφράμιο 36 % wt, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03, 0,3 και 1,0 M με pH 6 σε θερμοκρασία 30 °C, πειράματα p-139 – 140 – 141.

Από το σχήμα 6.4.1.3-02 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W, με πάχος 11 μm , στην περιοχή τιμών δυναμικού και στις συνθήκες που τα εξετάσαμε, δηλαδή σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03, 0,3 και 1,0 M αντίστοιχα, με pH 6, σε θερμοκρασία 30 °C, εμφανίζουν δυναμικά διάβρωσης ανοικτού κυκλώματος παραπλήσια μεταξύ τους αλλά και με τα προηγούμενα που είχαν μεγαλύτερο πάχος, -378, -366 και -346 mV αντίστοιχα, και καμπύλες παρόμοιας μορφής, με παρόμοιες περιοχές πρώτης παθητικοποίησης, με ανάλογη κλίση, αλλά στο τέλος της περιοχής των τιμών του δυναμικού που

ερευνήσαμε δεν εμφανίζουν τάση για παθητικοποίηση, διαφέρουν δε στις τιμές του πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης.

Τα παραπάνω τρία δοκίμια εμφανίζουν, με κριτήριο το πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, τάση για διάβρωση που αυξάνει όσο η συγκέντρωση του διαλύματος NaCl αυξάνει.

Ενδεικτικά, σχήμα 6.4.1.3-03 παραθέτουμε, στο σημείο αυτό, το αντίστοιχο διάγραμμα για τα δοκίμια καθαρού χαλκού, του εμπορίου, μετά από τον έλεγχό τους σε επιταχυνόμενη διάβρωση, με τη μέθοδο της δυναμικής πόλωσης.

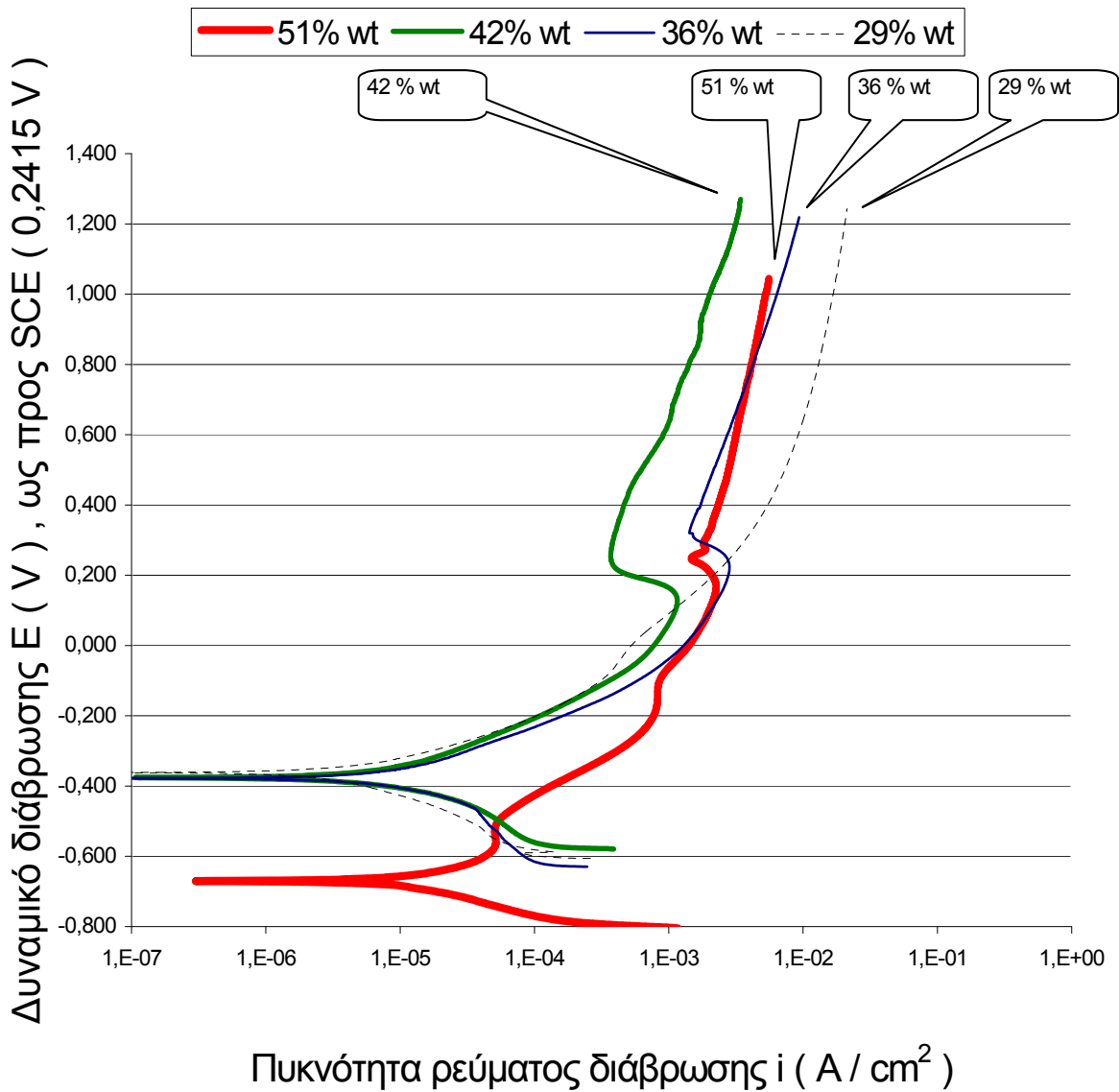


Σχήμα 6.4.1.3-03 Ανοδικές καμπύλες Tafel ποτενσιοδυναμικών δοκιμών διάβρωσης για τα δοκίμια καθαρού χαλκού σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03, 0,3 και 1,0 M με pH 6 σε θερμοκρασία 30 °C. Πειράματα p-142 – 143 – 144.

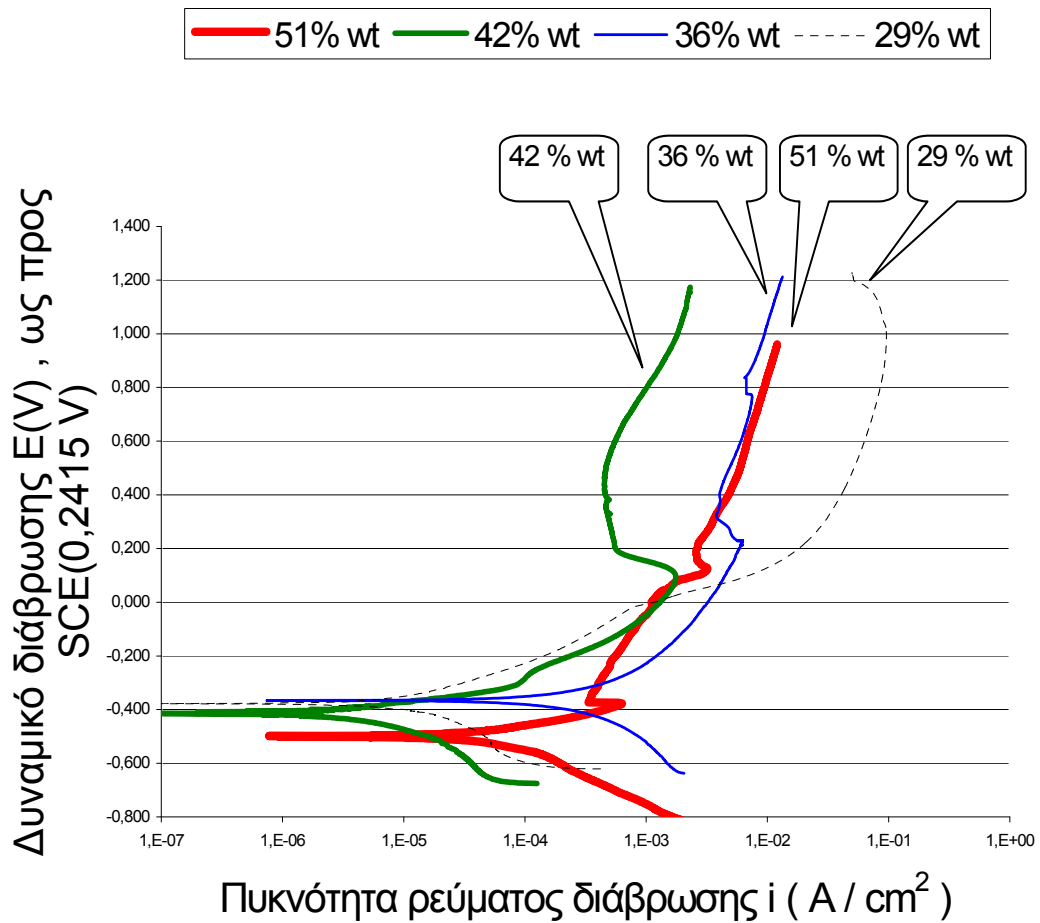
Από το παραπάνω σχήμα 6.4.1.3-03 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W, με πάχος 13 μm , στην περιοχή τιμών δυναμικού και στις συνθήκες που τα εξετάσαμε, δηλαδή σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03, 0,3 και 1,0 M αντίστοιχα, με pH 6, σε θερμοκρασία 30 °C, εμφανίζουν δυναμικά διάβρωσης ανοικτού κυκλώματος, -671, -500 και -678 mV αντίστοιχα, και καμπύλες παρόμοιας μορφής, με ελαφρά διαφορετικές περιοχές πρώτης προσωρινής ελάττωσης της πυκνότητας του ρεύματος, με ανάλογη τελική κλίση, αλλά στο τέλος της περιοχής των τιμών του δυναμικού που ερευνήσαμε δεν εμφανίζουν τάση για παθητικοποίηση. Διαφέρουν δε στις τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης.

Τα παραπάνω τρία δοκίμια εμφανίζουν, με κριτήριο την πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης, αλλά και τις τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, τάση για διάβρωση που καταγράφεται μέγιστη για τη μέγιστη συγκέντρωση του διαλύματος NaCl, που αποτελεί και το εντονότερο διαβρωτικό περιβάλλον.

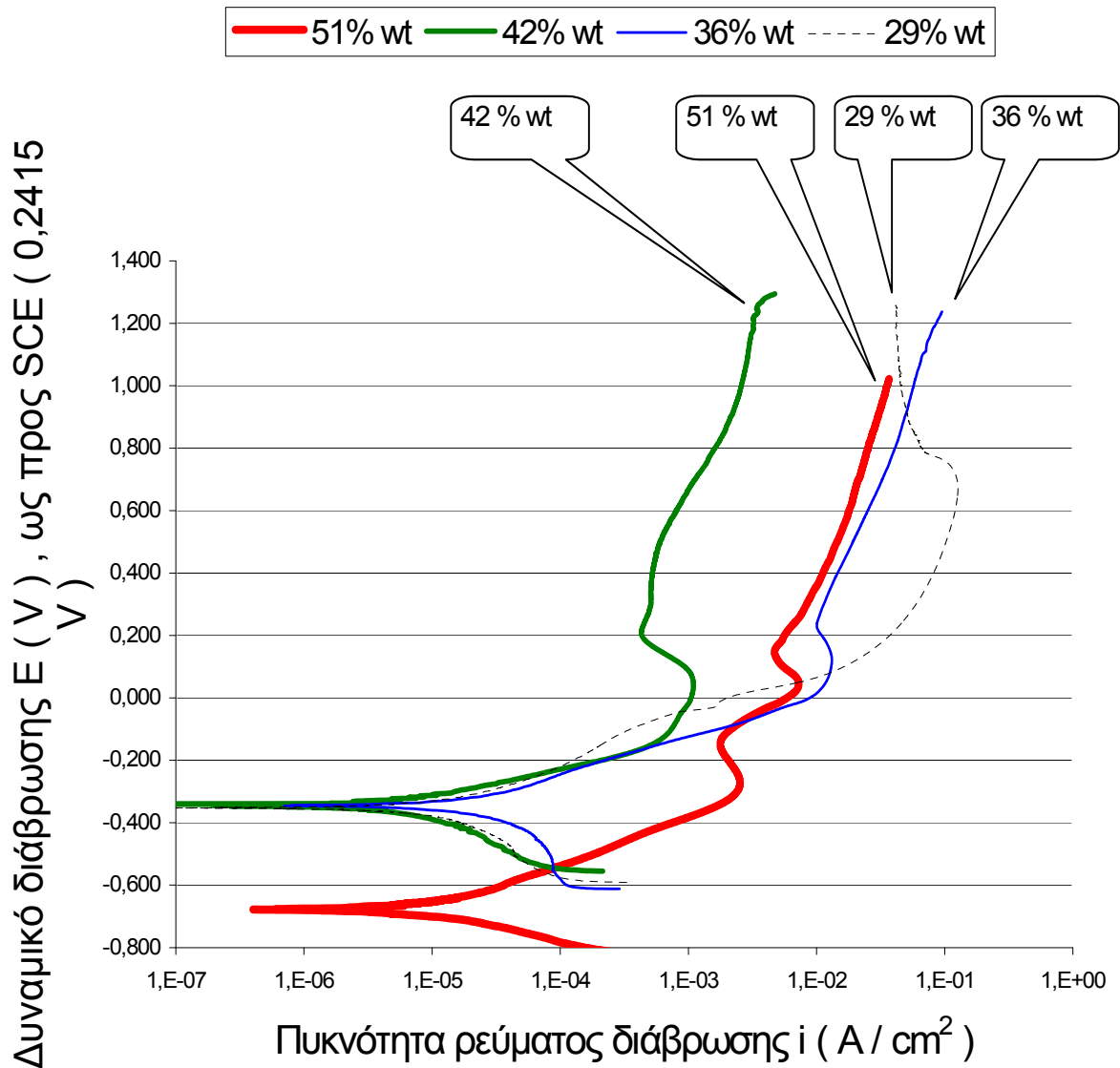
Στο σημείο αυτό, είμαστε υποχρεωμένοι να αναφέρουμε, ότι για τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού διάβρωσης, ακόμη υψηλότερες, και με βάση προηγούμενα διαγράμματα, αλλά και το διάγραμμα Bougbaix, αναμένουμε ότι τα δοκίμια του καθαρού χαλκού, θα τείνουν να εμφανίσουν παθητικοποίηση.



Σχήμα 6.4.1.3-04 Ανοδικές καμπύλες Tafel ποτενσιοδυναμικών δοκιμών διάβρωσης για τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W, περιεκτικότητας σε βολφράμιο 51, 42, 36 και 29 % wt αντίστοιχα, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03 M με pH 6 σε θερμοκρασία 30 °C, πειράματα p-142 – 105 - 139 – 136



Σχήμα 6.4.1.3-05 Ανοδικές καμπύλες Tafel ποτενσιοδυναμικών δοκιμών διάβρωσης για τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W Δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W, περιεκτικότητας σε βολφράμιο 51, 42, 36 και 29 % wt αντίστοιχα, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,3 M με pH 6 σε θερμοκρασία 30 °C, πειράματα 143 – 106 - 140 – 137.



Σχήμα 6.4.1.3-06 $E=f(i)$ Πειράματα 144 – 107 - 141 - 138 Δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W, με περιεκτικότητες σε βολφράμιο 51, 42, 36 και 29 % wt αντίστοιχα, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 1,0 M με pH 6 σε θερμοκρασία 30 °C.

Από τα τρία προηγούμενα σχήματα, 6.4.1.3-04, 6.4.1.3-05 και 6.4.1.3-06, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τα δοκίμια χαλκού με επιστρώματα Ni-W, με περιεκτικότητα σε βολφράμιο περίπου 42 % wt, στην περιοχή τιμών δυναμικού και στις συνθήκες που τα εξετάσαμε, δηλαδή σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl 0,03, 0,3 και 1,0 M αντίστοιχα, με pH 6, σε θερμοκρασία 30 °C, εμφανίζουν κάθε φορά, σε σχέση με τα αντίστοιχα άλλων περιεκτικότητων, είτε μεγαλύτερων είτε μικρότερων, στις ίδιες όμως συνθήκες διαβρωτικού περιβάλλοντος, με κριτήριο την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, αλλά και τις τιμές του δυναμικού ανοικτού

κυκλώματος, τη χαμηλότερη τάση για διάβρωση δηλαδή την καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση.

Ειδικότερα, η καμπύλη Tafel, για το δοκίμιο με επίστρωμα Ni-51 % wt W, εμφανίζεται μετατοπισμένη προς μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης, ενώ θα περιμέναμε, με βάση την αυξημένη περιεκτικότητά του σε βολφράμιο, να βρίσκεται αριστερότερα, δηλαδή σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης, από τις καμπύλες των άλλων δύο δοκιμίων, που εξετάσαμε. Αυτό πιθανά να οφείλεται στις περισσότερες και μεγαλύτερες ρωγμές που εμφανίζει το δοκίμιο αυτό, σε σχέση με τα άλλα δύο.

Τα συγκεκριμένα δοκίμια, με περιεκτικότητα σε βολφράμιο περίπου 42 % wt, έχουν περιεκτικότητα ελάχιστα μικρότερη από την χαρακτηριστική οριακή τιμή της περιεκτικότητας 43-44 % wt, πάνω από την οποία το κράμα Ni-W μεταβαίνει από τη ναοκρυσταλλική δομή προς την άμορφη. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε τις εξαιρετικά απρόσμενες, από πλευράς κανόνων και νόμων, ιδιότητες, που εμφανίζουν τα ναοκρυσταλλικά υλικά στην μεταβατική-οριακή κατάσταση, που συνήθως χαρακτηρίζεται και από ένα κρίσιμο οριακό μέγεθος κρυστάλλων, περίπου 10 nm, ανάλογα με το υλικό, καθαρό μέταλλο ή κράμα.

6.4.2 ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Τα πειράματα στην ενότητα αυτή πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος I, του οποίου τη σύσταση έχουμε ήδη αναφέρει στο κεφάλαιο των επικαλύψεων στην παράγραφο 6.1.9, με το οποίο αποθέσαμε το κράμα Ni-W πάνω σε χαλκό, του εμπορίου, πειράματα 111-119.

Ο πίνακας 6.4.2-01 δείχνει τις συνθήκες της επικάλυψης, καθώς και τις ιδιότητες των επιστρωμάτων που παράχθηκαν. Στις αποθέσεις αυτές κρατήσαμε σταθερή τη σύσταση του διαλύματος, την πυκνότητα του ρεύματος και τη θερμοκρασία και μεταβάλλαμε το χρόνο απόθεσης ώστε να πάρει τις τιμές 30, 60 και 90 min με συνέπεια τη δημιουργία επιστρωμάτων με πάχη 10, 25 και 34 μm .

Πίνακας 6.4.2-01 Οι συνθήκες της επικάλυψης και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων

α/α πειράματος	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm^2)	Χρόνος t (min)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Διάλυμα	pH	W % wt	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)
111	70	30	65	I	8,84	42	10	12,0
112	70	30	65	I	8,84	42	10	12,0
113	70	60	65	I	8,84	42	25	8,6
114	70	60	65	I	8,84	42	25	8,6
115	70	90	65	I	8,84	43	34	8,6
116	70	90	65	I	8,84	43	34	8,6
117	70	30	65	I	8,84	42	10	12,0
118	70	60	65	I	8,84	42	25	8,6
119	70	90	65	I	8,84	43	34	8,6

Τα επιστρώματα που παράχθηκαν με αυτή τη διαδικασία είναι επιστρώματα με παραπλήσιες περιεκτικότητες σε βολφράμιο γύρω στο 42 % wt, περιεκτικότητα λίγο μικρότερη από την κρίσιμη περιεκτικότητα (43-44 % wt), είναι νανοκρυσταλλικά, και τα έχουμε ήδη χαρακτηρίσει σε προηγούμενη ενότητα.

Τα δοκίμια αυτά του χαλκού με τα παραπάνω επιστρώματα τα ελέγξαμε, με τη δοκιμασία της αντοχής σε ελεύθερη διάβρωση, για χρονικό διάστημα 120 λεπτών.

Ο παρακάτω πίνακας 6.4.2-02 δείχνει τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήσαμε δοκιμές σε ελεύθερη διάβρωση χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, αλλά και καθαρού χαλκού, για σύγκριση, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl με περιεκτικότητες 0,03, 0,3 και 1 M.

Πίνακας 6.4.2-02 Οι συνθήκες δοκιμής σε ελεύθερη διάβρωση, για χρονικό διάστημα 120 min.

α/α πειράματος	Επίστρωμα			Ελεύθερη διάβρωση σε διάλυμα NaCl	
	W % wt	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)	Συγκέντρωση C (M)	T (°C)
112	41	10	12,0	0,03	20
114	42	25	8,6	0,03	20
116	43	34	8,6	0,03	20
117	41	10	12,0	1	20
118	42	25	8,6	1	20
119	43	34	8,6	1	20
120	καθαρός χαλκός			0,03	20
121	καθαρός χαλκός			1	20

Ο παρακάτω πίνακας 6.4.2-03 εμφανίζει τη χημική σύσταση των επιστρωμάτων σε βολφράμιο πριν και μετά την ελεύθερη διάβρωση με βάση τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης, που καταγράψαμε με τη βοήθεια του μικροαναλυτή στοιχείων, που ήταν συνδεδεμένος στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

Πίνακας 6.4.2-03 Η χημική σύσταση των επιστρωμάτων Ni-W πριν και μετά την ελεύθερη διάβρωση

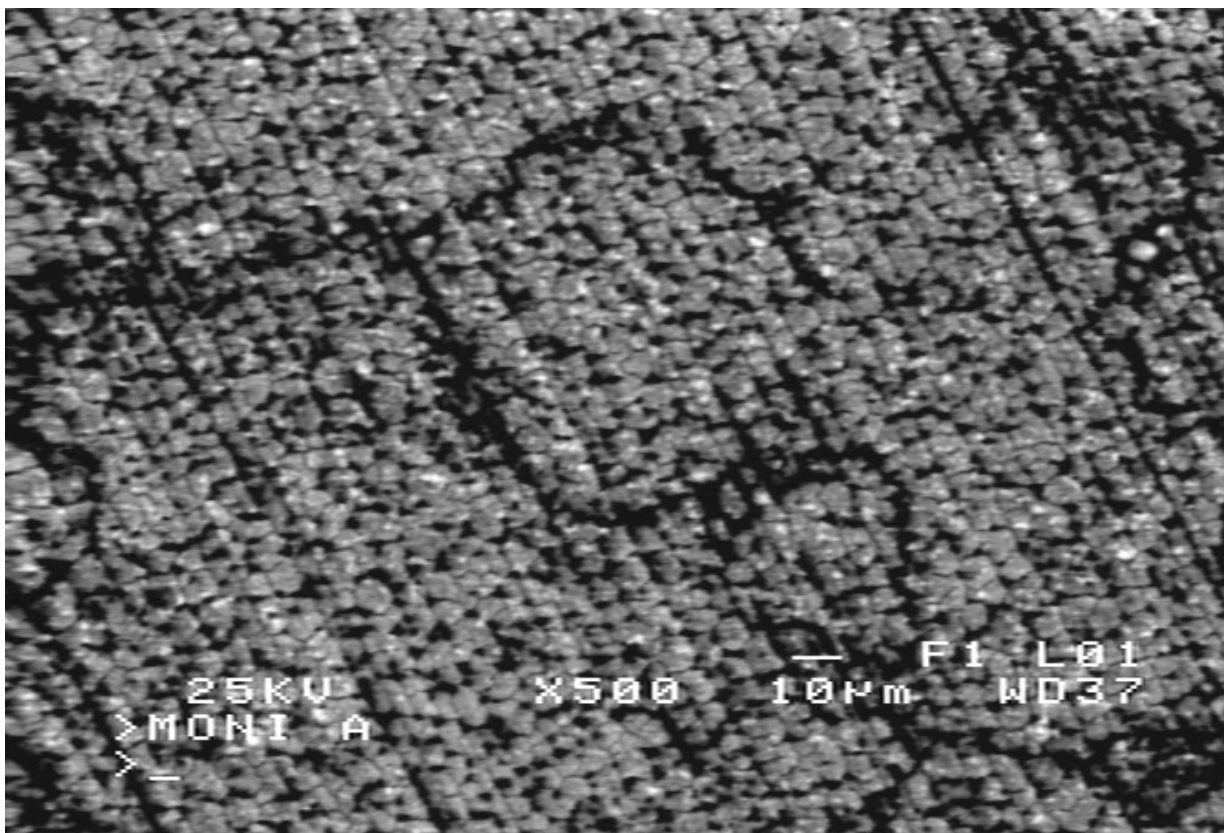
	p-112	p-114	p-116	p-117	p-118	p-119
W % wt πριν	41	42	43	41	42	43
W % wt μετά	24	35	35	35	37	38

Από τα παραπάνω στοιχεία μπορούμε να διαπιστώσουμε γενικά μια αύξηση της περιεκτικότητας των διαβρωμένων επιστρωμάτων σε νικέλιο και ελάττωση της αντίστοιχης σε βολφράμιο, πράγμα που επιβεβαιώνει την επιλεκτική διάλυση του

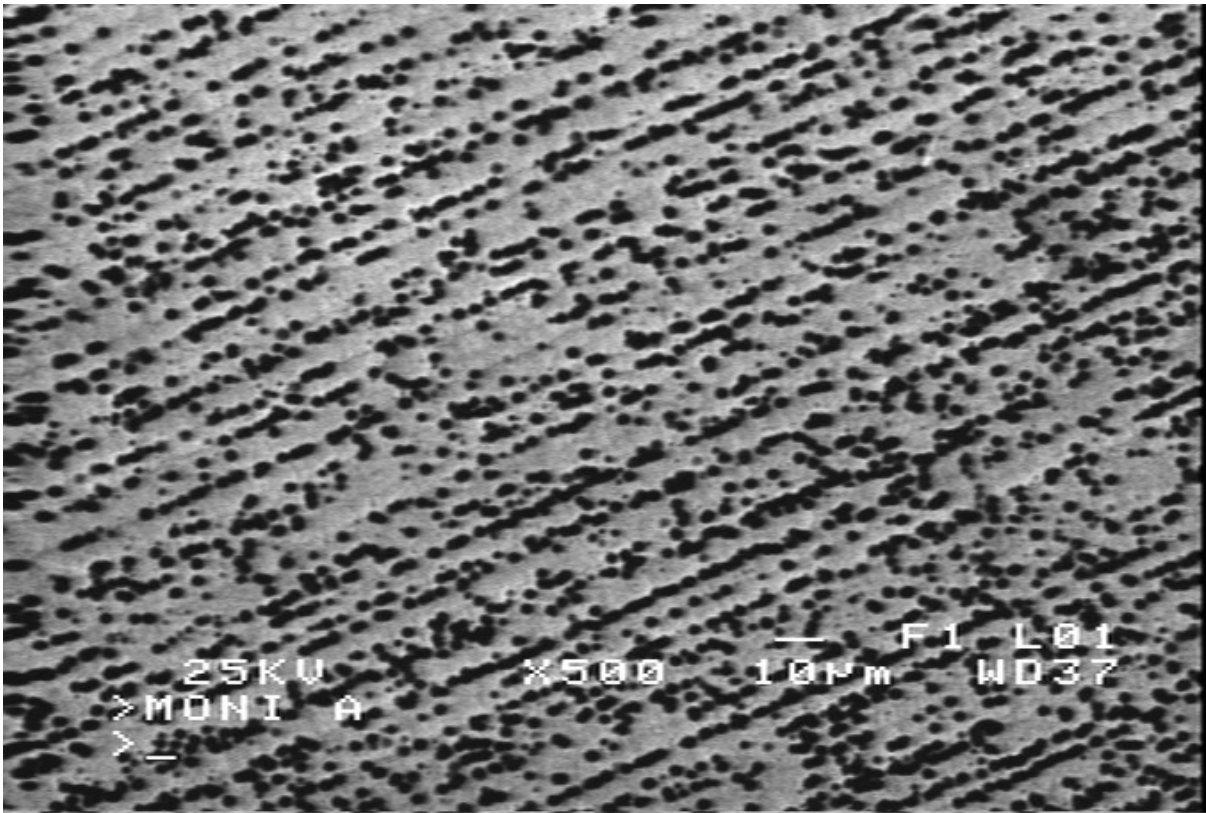
βολφραμίου από τα δύο συστατικά του κράματος, ειδικά εντονότερη για το δοκίμιο με το μικρότερο πάχος.

Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην επιλεκτική διάβρωση της ποσότητας εκείνης του βολφραμίου, που βρίσκεται συσσωρευμένη στα όρια των κόκκων [40].

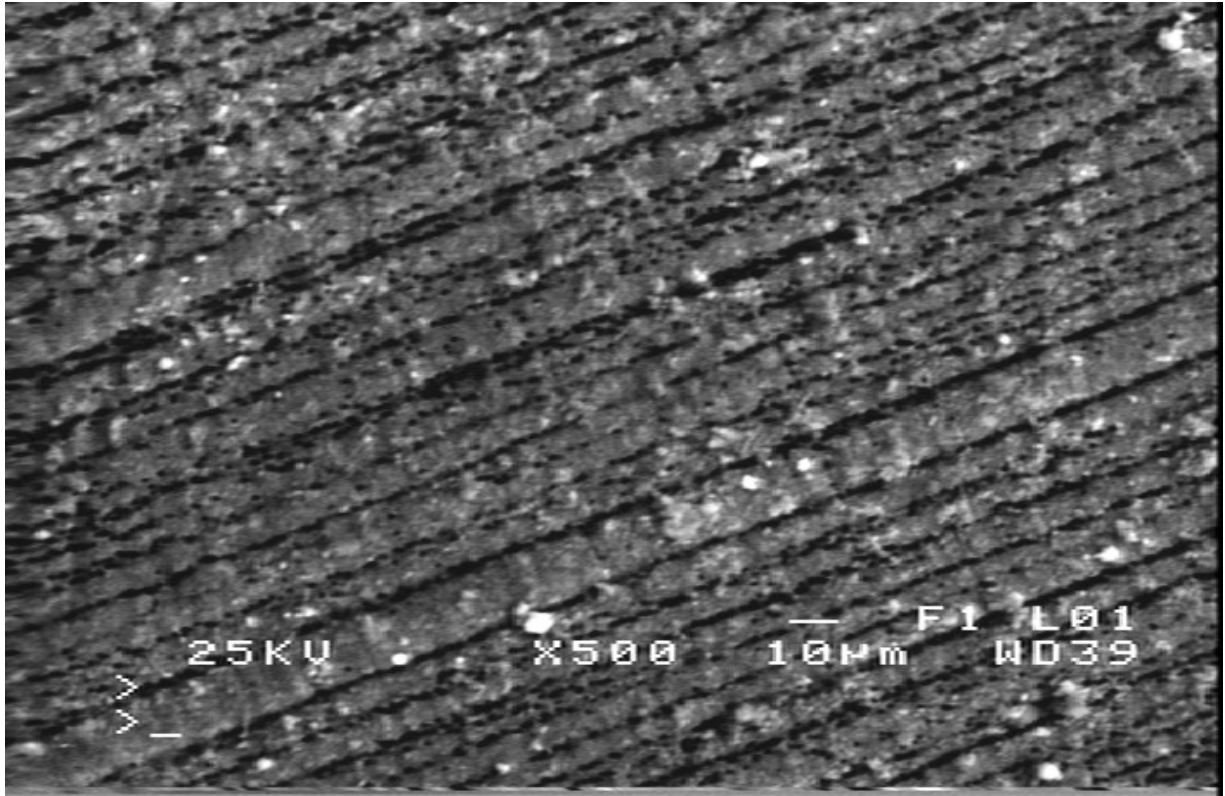
Τα διαβρωμένα επιστρώματα που εξετάστηκαν στο περιθλασίμετρο των ακτίνων Χ δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτες διαφορές σε σχέση με τα μη διαβρωμένα. Παρακάτω, σχήματα 6.4.2-01 μέχρι και 6.4.2-06, παραθέτουμε τις μικρογραφίες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης των διαβρωμένων, με ελεύθερη διάβρωση, δοκιμίων.



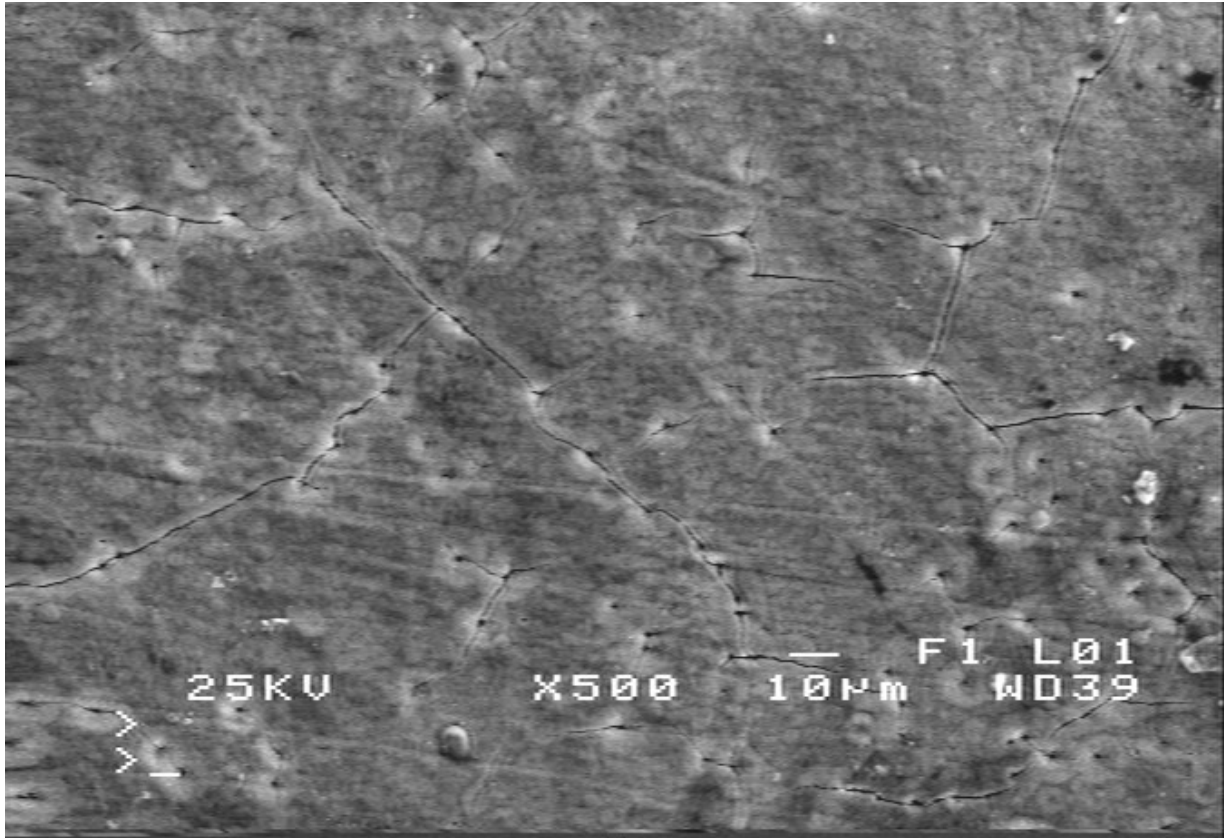
Σχήμα 6.4.2-01 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W 41 % wt, πάχος 10 µm, που αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm², σε χρονική διάρκεια απόθεσης 30 min, σε θερμοκρασία 65 °C, με το διάλυμα I, μετά από ελεύθερη διάβρωση σε διάλυμα NaCl 0,03 M, σε θερμοκρασία 22°C και pH 6, πείραμα p-112.



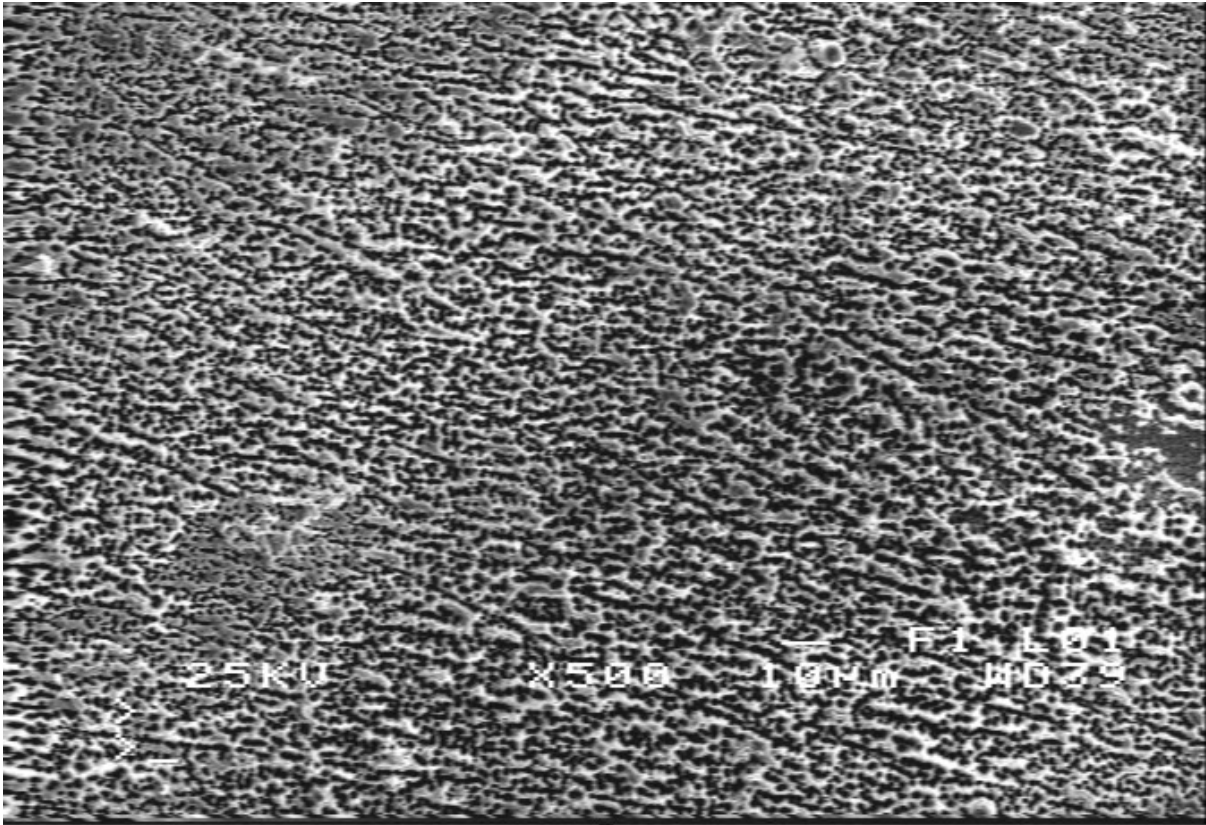
Σχήμα 6.4.2-02 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W 42 % wt, πάχος 25 µm, που αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm², σε χρονική διάρκεια απόθεσης 60 min, σε θερμοκρασία 65 °C, με το διάλυμα I, μετά από ελεύθερη διάβρωση σε διάλυμα NaCl 0,03 M, σε θερμοκρασία 22°C και pH 6, πείραμα p-114.



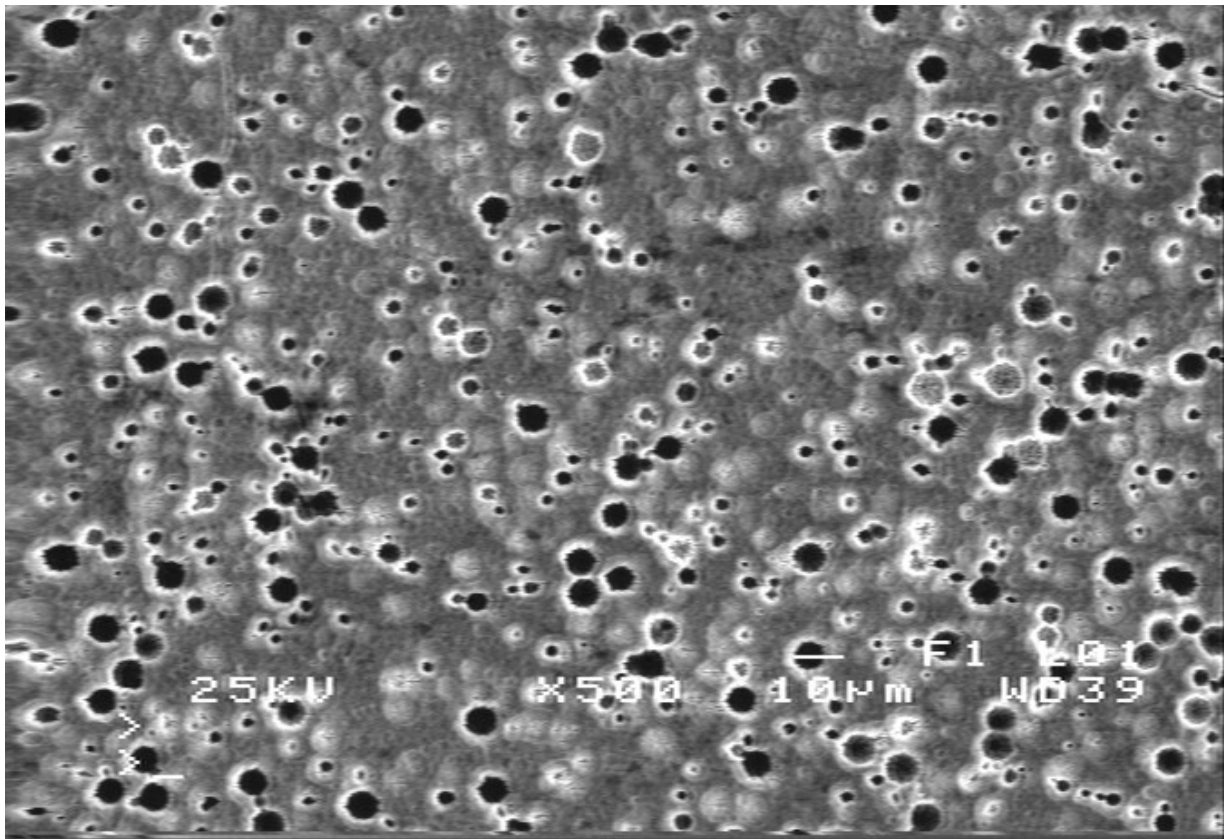
Σχήμα 6.4.2-03 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W 41 % wt, πάχος 34 μm , που αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια απόθεσης 90 min, σε θερμοκρασία 65°C , με το διάλυμα I, μετά από ελεύθερη διάβρωση σε διάλυμα NaCl 0,03 M, σε θερμοκρασία 22°C και pH 6, πείραμα p-116.



Σχήμα 6.4.2-04 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W 41 % wt, πάχος 10 µm, που αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm², σε χρονική διάρκεια απόθεσης 30 min, σε θερμοκρασία 65 °C, με το διάλυμα I, μετά από ελεύθερη διάβρωση σε διάλυμα NaCl 1 M, σε θερμοκρασία 22°C και pH 6, πείραμα p-117.



Σχήμα 6.4.2-05 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W 42 % wt, πάχος 25 μm , που αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια απόθεσης 60 min, σε θερμοκρασία $65 \text{ }^\circ\text{C}$, με το διάλυμα I, μετά από ελεύθερη διάβρωση σε διάλυμα NaCl 1 M, σε θερμοκρασία 22°C και pH 6, πείραμα p-118.



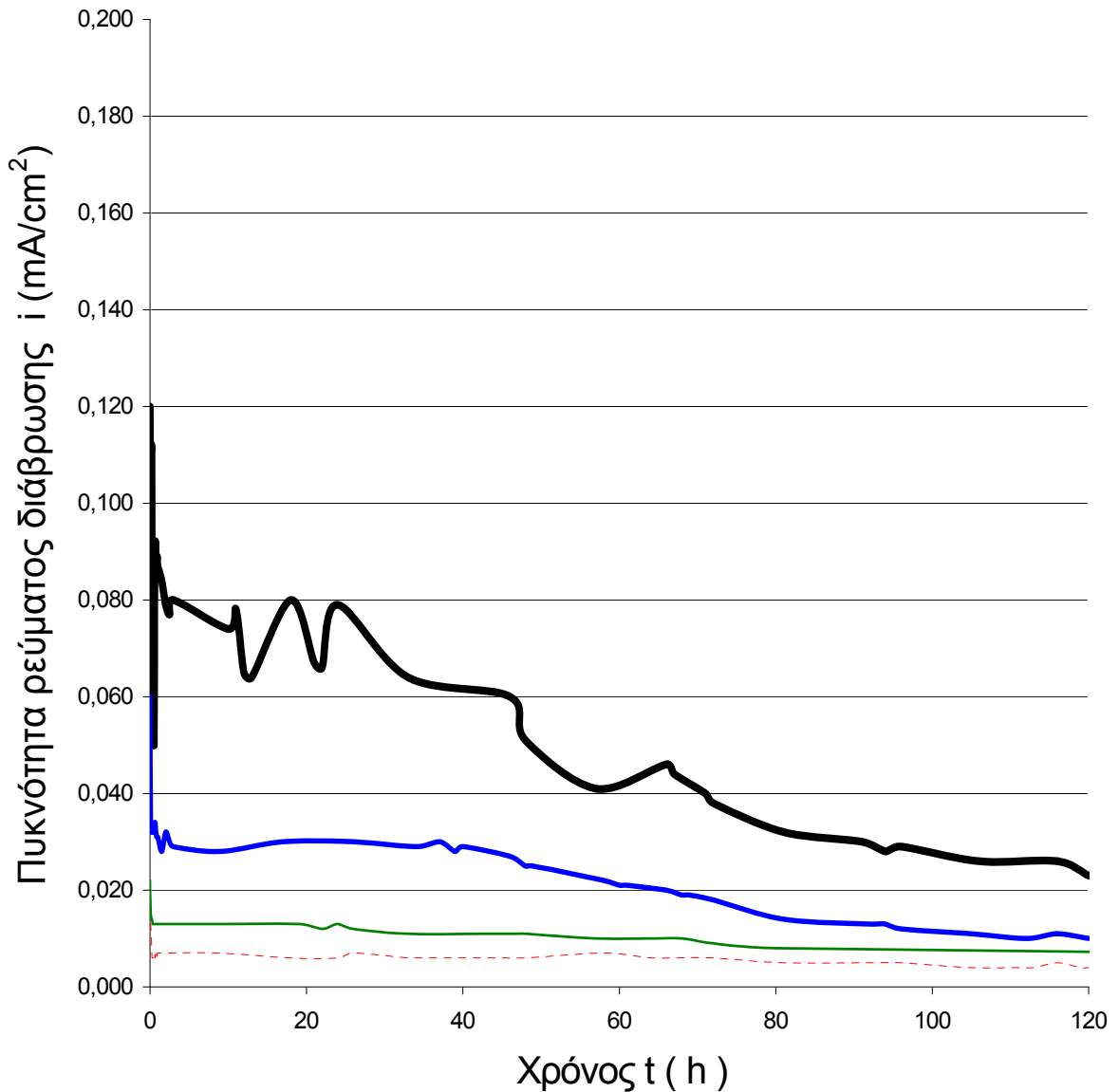
Σχήμα 6.4.2-06 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W 43 % wt, πάχος 34 µm, που αποτέθηκε, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm², σε χρονική διάρκεια απόθεσης 90 min, σε θερμοκρασία 65 °C, με το διάλυμα I, μετά από ελεύθερη διάβρωση σε διάλυμα NaCl 1 M, σε θερμοκρασία 22°C και pH 6, πείραμα p-119.

Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε από τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, σχήματα 6.4.2-01 έως και 6.4.2-06, σχεδόν όλα τα διαβρωμένα, με ελεύθερη διάβρωση, επιστρώματα εμφανίζουν πολύ έντονες ρωγμές και έντονη διάβρωση στα όρια των κόκκων, δηλαδή κυρίως περικρυσταλλική διάβρωση. Αυτό πιστεύουμε ότι ίσως οφείλεται στην επιλεκτική διάβρωση του βολφραμίου που βρίσκεται συσσωρευμένο στα όρια των κόκκων.

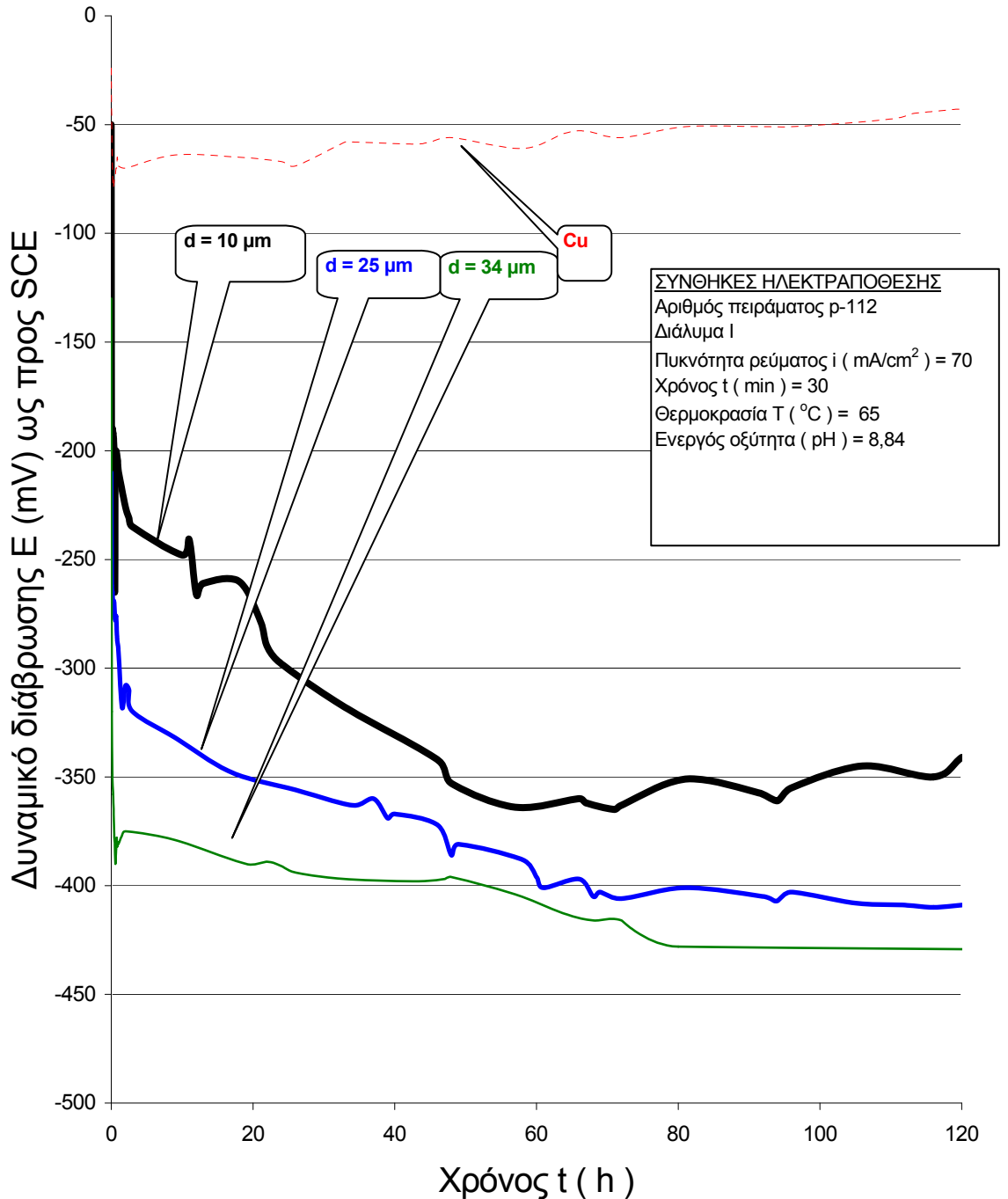
Γενικά η διάβρωση, όπως ίσως ήταν αναμενόμενο, υπήρξε εντονότερη για το διαβρωτικό περιβάλλον του διαλύματος NaCl με την υψηλότερη συγκέντρωση.

Όμως για τη χρονική διάρκεια της δοκιμής, σε κανένα από τα διαβρωμένα δοκίμια, οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος δεν ελαττώθηκαν τόσο ώστε να πλησιάσουν τις αντίστοιχες τιμές, που καταγράψαμε για τα δοκίμια του καθαρού χαλκού, στις ίδιες συνθήκες, πράγμα που, σε συνδυασμό και με τις αντίστοιχες μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, μας δίνει τη δυνατότητα να υποθέσουμε ότι σε κανένα από τα επικαλυμμένα δοκίμιά μας η διάβρωση δεν αποκάλυψε ολόκληρη την επιφάνεια του υποστρώματος, δηλαδή του χαλκού.

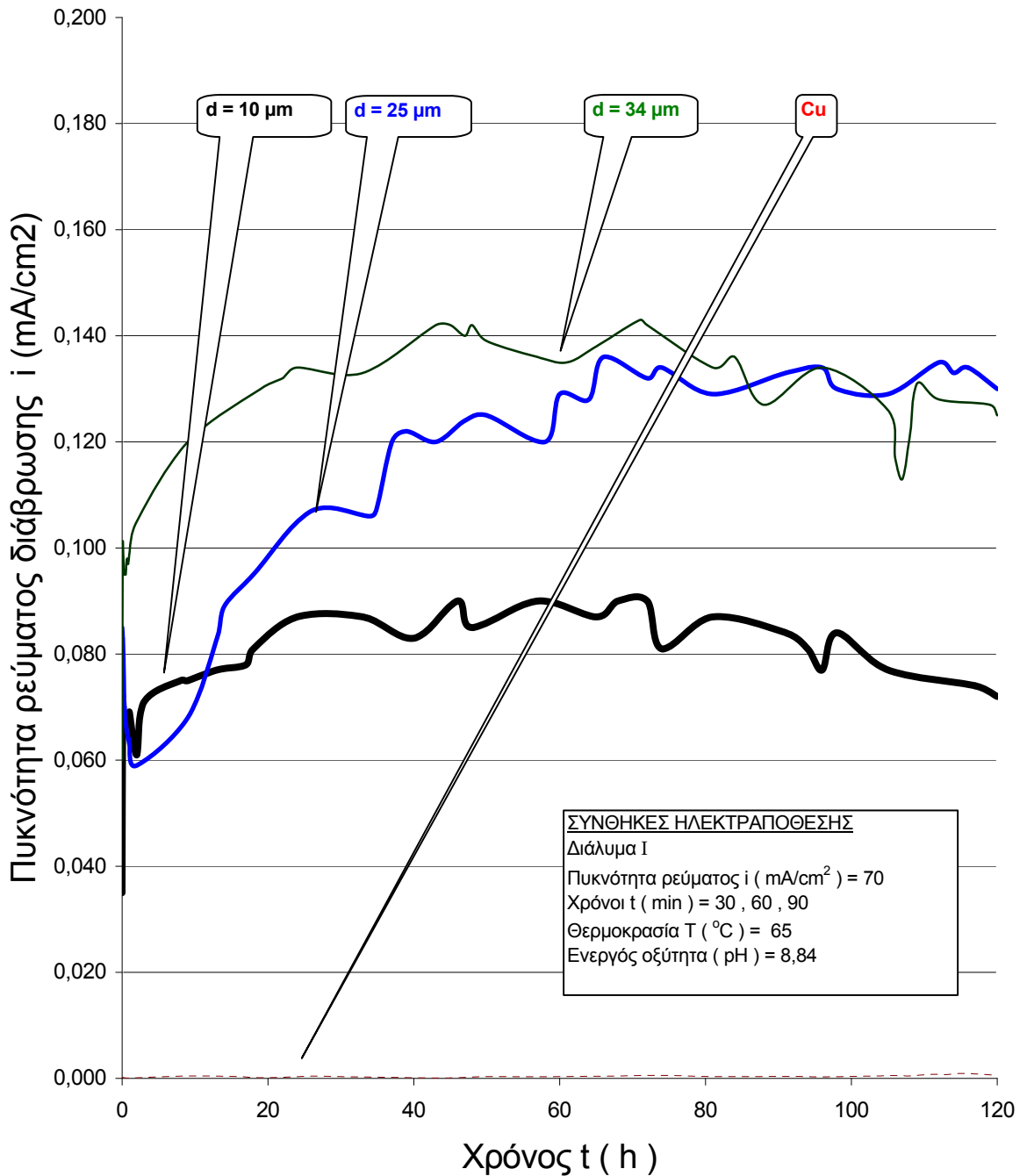
Τα παρακάτω διαγράμματα, σχήματα 6.4.2-07 μέχρι και 6.4.2-10, δείχνουν την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο καθώς και το δυναμικό διάβρωσης του ηλεκτροδίου εργασίας, σε σχέση με το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς, σε συνάρτηση με το χρόνο, του δοκιμίου του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, αλλά και του καθαρού χαλκού για σύγκριση, σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl, με περιεκτικότητες 0,03 M και 1,0 M.



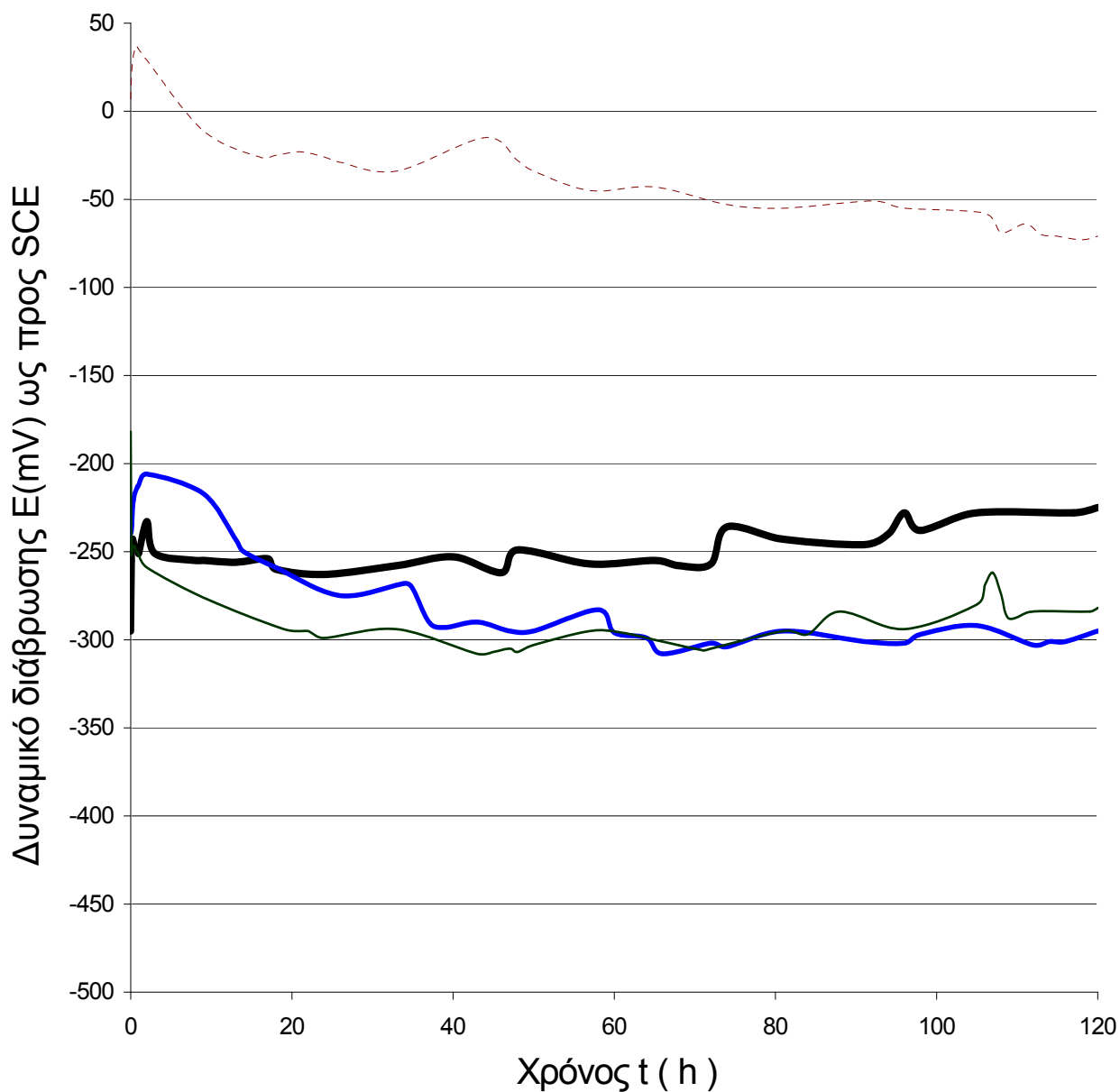
Σχήμα 6.4.2-07 Πυκνότητα ρεύματος ελεύθερης διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 42 % wt, που αποτέθηκαν, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm², σε χρονικές διάρκειες απόθεσης 30,60,90 min, σε θερμοκρασία 65 °C, με το διάλυμα I, μετά από ελεύθερη διάβρωση σε διάλυμα NaCl 0,03 M, σε θερμοκρασία 20°C και pH 6, πειράματα p-112,114,116,120.



Σχήμα 6.4.2-08 Δυναμικό διάβρωσης του ηλεκτροδίου εργασίας σε συνάρτηση με το χρόνο για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 42 % wt, που αποτέθηκαν, με πυκνότητα ρεύματος $70 \text{ mA}/\text{cm}^2$, σε χρονικές διάρκειες απόθεσης 30,60,90 min, σε θερμοκρασία 65°C , με το διάλυμα I, μετά από ελεύθερη διάβρωση σε διάλυμα NaCl $0,03 \text{ M}$, σε θερμοκρασία 20°C και pH 6, πειράματα p-112,114,116,120.



Σχήμα 6.4.2-09 Πυκνότητα ρεύματος ελεύθερης διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 42 % wt, που αποτέθηκαν, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm², σε χρονικές διάρκειες απόθεσης 30,60,90 min, σε θερμοκρασία 65 °C, με το διάλυμα I, μετά από ελεύθερη διάβρωση σε διάλυμα NaCl 1 M, σε θερμοκρασία 20°C και pH 6, πειράματα p-117,118,119,121.



Σχήμα 6.4.2-10 Δυναμικό διάβρωσης του ηλεκτροδίου εργασίας σε συνάρτηση με το χρόνο για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 42 % wt, που αποτέθηκαν, με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονικές διάρκειες απόθεσης 30,60,90 min, σε θερμοκρασία 65°C , με το διάλυμα I, μετά από ελεύθερη διάβρωση σε διάλυμα NaCl 1 M, σε θερμοκρασία 20°C και pH 6, πειράματα p-117,118,119,121.

Η διαπίστωση ότι το δοκίμιο με το επίστρωμα του μεγαλύτερου πάχους εμφανίζει τη μικρότερη τιμή δυναμικού διάβρωσης και τις μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος

από τα υπόλοιπα δοκίμια ίσως οφείλεται στην ύπαρξη σε αυτό περισσότερων μικρορωγμών και πόρων.

Από τα προηγούμενα διαγράμματα, σχήματα 6.4.2-07 μέχρι και 6.4.2-10, μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι τα δοκίμια με επιστρώματα κράματος Ni-W, τουλάχιστον στην αρχή της δοκιμασίας, εμφανίζουν μία αυξημένη αντίσταση στο ρεύμα διάβρωσης, σε σχέση με τα δοκίμια του καθαρού χαλκού, η οποία πιθανώς οφείλεται στη μεγαλύτερη τιμή της ειδικής αντίστασης του κράματος σε σχέση με αυτή του καθαρού χαλκού και η αύξηση της οποίας είναι ανάλογη με το πάχος του επιστρώματος.

Προς το τέλος δε της χρονικής διάρκειας των πειραμάτων τείνουν να καταλήξουν σε παραπλήσιες τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης, πράγμα που υποδηλώνει πιθανές χημικές αλλαγές στην επιφάνεια των δοκιμίων με άμεση συνέπεια αρχικά τη μεταβολή και τελικά τη σχετική σταθεροποίηση της ηλεκτρικής αντίστασής τους.

Τα αντίστοιχα δυναμικά διάβρωσης τείνουν να πάρουν τελικές τιμές, σχεδόν σταθερές, για τη χρονική διάρκεια των πειραμάτων, οι οποίες βρίσκονται κοντά στις αντίστοιχες του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, για τις συνθήκες αυτές, αλλά είναι καθαρά μεγαλύτερες από αυτές και οπωσδήποτε μικρότερες από τις αντίστοιχες του καθαρού χαλκού.

Στο σημείο αυτό όμως είμαστε υποχρεωμένοι να σημειώσουμε ότι για τα πειράματα της ελεύθερης διάβρωσης, ανάλογα και με την περίπτωση, απαιτούνται, εφόσον υπάρχει η δυνατότητα, πολύ μεγαλύτερες χρονικές διάρκειες, ώστε να είναι δυνατόν να εξάγει κανείς ασφαλέστερα τελικά συμπεράσματα.

6.4.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- α) Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων του καθαρού χαλκού, του εμπορίου, με επιστρώματα κράματος Ni-W σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl, πραγματοποιήσαμε πειράματα αντοχής τόσο σε επιταχυνόμενη όσο και σε ελεύθερη διάβρωση, χωρίς ανάδευση του διαλύματος και χωρίς να απομακρύνουμε το διαλυμένο οξυγόνο .
- β) Στην περιοχή τιμών δυναμικού διάβρωσης που εξετάσαμε δεν παρατηρήσαμε τάση των δοκιμίων του καθαρού χαλκού με επιστρώματα κράματος Ni-W για παθητικοποίηση .
- γ) Ανάμεσα στα προϊόντα διάβρωσης, περιέχονται πιθανώς οξείδια του νικελίου και βολφραμίου, χωρίς να είμαστε σε θέση να αποκλείσουμε την ύπαρξη και άλλων προϊόντων, π.χ. υδροξειδίων.
- δ) Σε εντονότερο διαβρωτικό περιβάλλον , δηλαδή για μεγαλύτερη συγκέντρωση του διαλύματος σε NaCl, παρατηρήσαμε εντονότερη διάβρωση.
- ε) Σε υψηλότερη θερμοκρασία η διάβρωση είναι εντονότερη.
- στ) Η μορφή της διάβρωσης είναι κυρίως περικρυσταλλική. Το βολφράμιο διαβρώνεται επιλεκτικά

6.5 ΘΕΡΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ

Στην ενότητα αυτή υποβάλαμε τα δοκίμιά μας, χαλκός με επίστρωμα κράματος Ni-W , σε θερμική οξείδωση στον αέρα μέσα σε κλίβανο, για συγκεκριμένη χρονική διάρκεια και ορισμένη θερμοκρασία, κάθε φορά, και στη συνέχεια τα αφήσαμε να αποψυχθούν ήρεμα μέσα στον ίδιο κλίβανο μέχρι τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Στις αποθέσεις αυτές κρατήσαμε σταθερή την πυκνότητα του ρεύματος και τη θερμοκρασία, αλλά μεταβάλλαμε κατάλληλα το χρόνο απόθεσης έτσι ώστε τα επιστρώματα που δημιουργήσαμε είχαν περίπου το ίδιο περίπου πάχος των 16 μm. Ο παρακάτω πίνακας 6.5-01 δείχνει τις συνθήκες της επικάλυψης και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων που παράχθηκαν.

Πίνακας 6.5-01 Οι συνθήκες της επικάλυψης και τα χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων

α/α πειράματος	Πυκνότητα ρεύματος i (mA/cm ²)	Χρόνος t (min)	T (°C)	Διάλυμα	pH	Π % W w/w	Πάχος d (μm)	Διάμετρος κόκκου (Scherrer) D (nm)
201	70	60	65	Σ	8,83	50	16	4,0
202	70	60	65	Σ	8,83	50	16	4,0
203	70	60	65	Σ	8,83	50	16	4,0
204	70	60	65	Σ	8,83	50	16	4,0
205	70	90	65	T	8,60	40	16	13,0
206	70	90	65	T	8,60	40	16	13,0
207	70	90	65	T	8,60	40	16	13,0
208	70	90	65	T	8,60	40	16	13,0
209	70	20	65	Watt	3,73	0	16	200
210	70	20	65	Watt	3,73	0	16	200
211	70	20	65	Watt	3,73	0	16	200
212	70	20	65	Watt	3,73	0	16	200
213	70	60	65	Σ	8,83	50	16	4,0
214	70	60	65	Σ	8,83	50	16	4,0
215	70	60	65	Σ	8,83	50	16	4,0
216	70	90	65	T	8,60	40	16	4,0
217	70	90	65	T	8,60	40	16	13,0
218	70	90	65	T	8,60	40	16	13,0
219	70	20	65	Watt	3,73	0	16	200
220	70	20	65	Watt	3,73	0	16	200
221	70	20	65	Watt	3,73	0	16	200
222	70	60	65	Σ	8,83	50	16	4,0
223	70	90	65	T	8,60	40	16	13,0
224	70	20	65	Watt	3,73	0	16	200

Τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ, οι μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης και η μορφολογία για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, έτσι όπως αποτέθηκαν, έχουν μελετηθεί στο κεφάλαιο των επικαλύψεων, στις αντίστοιχες παραγράφους.

Ο επόμενος πίνακας 6.5-02 δείχνει τις συνθήκες της θερμικής οξειδωσης, καθώς και τις αντίστοιχες αυξήσεις μάζας ανά μονάδα επιφάνειας, των δοκιμίων με επίστρωμα κράματος Ni-W, αλλά και με επίστρωμα καθαρού νικελίου, μετά από χρονική διάρκεια παραμονής, 2 ωρών, σε θερμοκρασία 550, 650, 750 και 850 °C.

Πίνακας 6.5-02 Οι συνθήκες της θερμικής οξειδωσης και οι αντίστοιχες αυξήσεις μάζας ανά μονάδα επιφάνειας των δοκιμίων

Αύξηση μάζας ανά μονάδα επιφάνειας $\Delta m/A$ (g/cm^2) για χρονική διάρκεια παραμονής 2 h σε σταθερή θερμοκρασία			
T(°C)	Περιεκτικότητα κράματος Ni-W σε W % wt		
	50	40	0
550	0,00001	0,00001	0,00000
650	0,00065	0,00040	0,00025
750	0,00250	0,00243	0,00054
850	0,00455	0,00400	0,00069

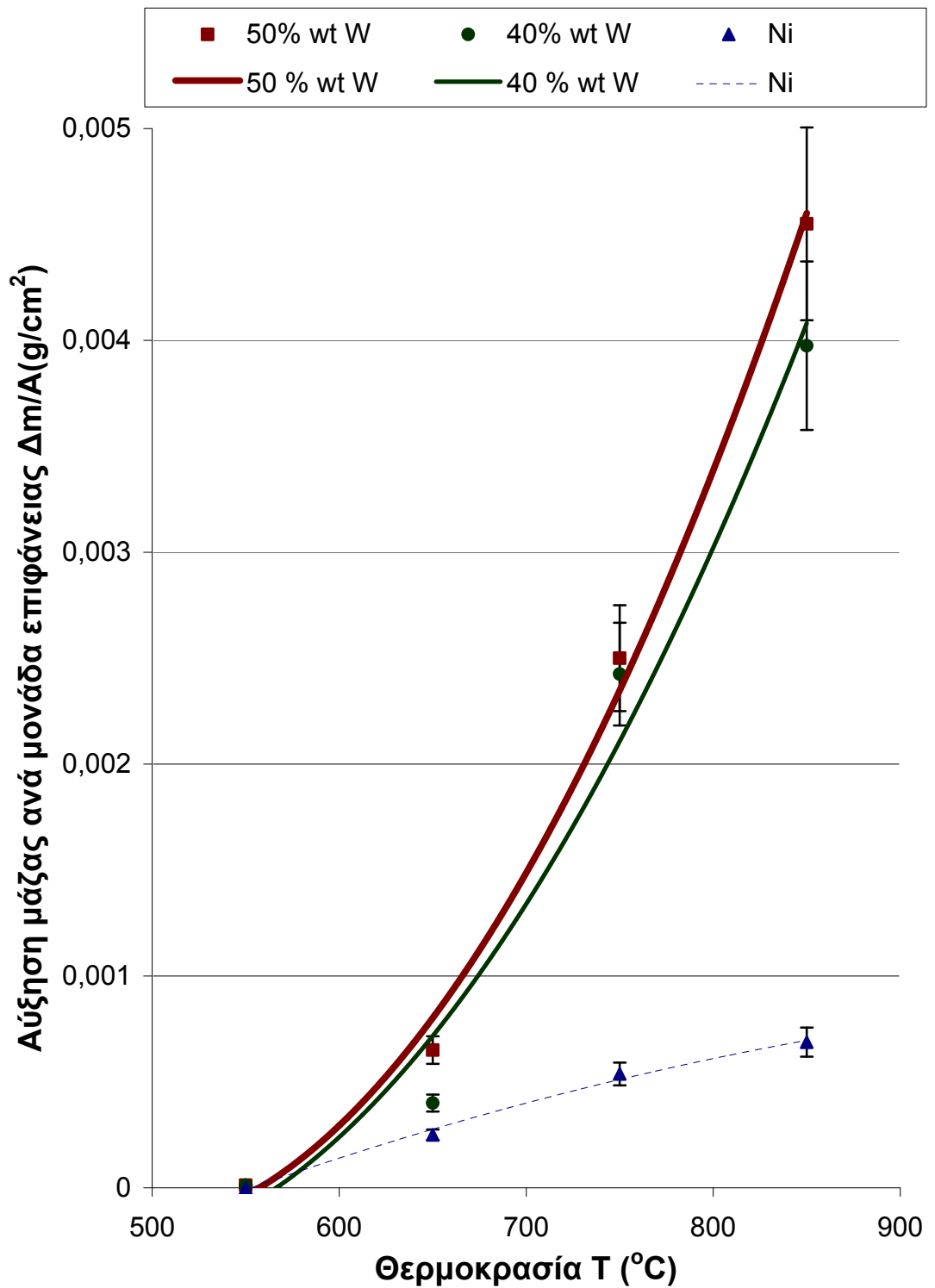
Ο πίνακας 6.5-03 , που ακολουθεί, δείχνει τις συνθήκες της θερμικής οξειδωσης, καθώς και τις αντίστοιχες αυξήσεις μάζας ανά μονάδα επιφάνειας των δοκιμίων με επίστρωμα κράματος Ni-W, αλλά και με επίστρωμα καθαρού νικελίου, που οξειδώθηκαν, σε σταθερή θερμοκρασία 650 °C. για χρονικές διάρκειες 20, 50, 100 και 120 min.

Πίνακας 6.5-03 Οι συνθήκες της θερμικής οξείδωσης και οι αντίστοιχες αυξήσεις μάζας ανά μονάδα επιφάνειας των δοκιμίων

Αύξηση μάζας ανά μονάδα επιφάνειας $\Delta m/A$ (g/cm^2) για χρονική διάρκεια παραμονής σε σταθερή θερμοκρασία 650 °C			
t(min)	Περιεκτικότητα κράματος Ni-W σε W % wt		
	50	40	0
20	0,00020	0,00012	0,00005
50	0,00030	0,00025	0,00015
100	0,00050	0,00033	0,000175
120	0,00065	0,00040	0,00025
210	0,00080	0,00050	0,00030

Σε όλα τα δοκίμια το πάχος είναι περίπου το ίδιο και ίσο με δεκαέξη νανόμετρα. Το χρονικό διάστημα των 210 min το επιλέξαμε διότι για μεγαλύτερες χρονικές διάρκειες, τα επιστρώματα εμφάνιζαν έντονες ρωγμές.

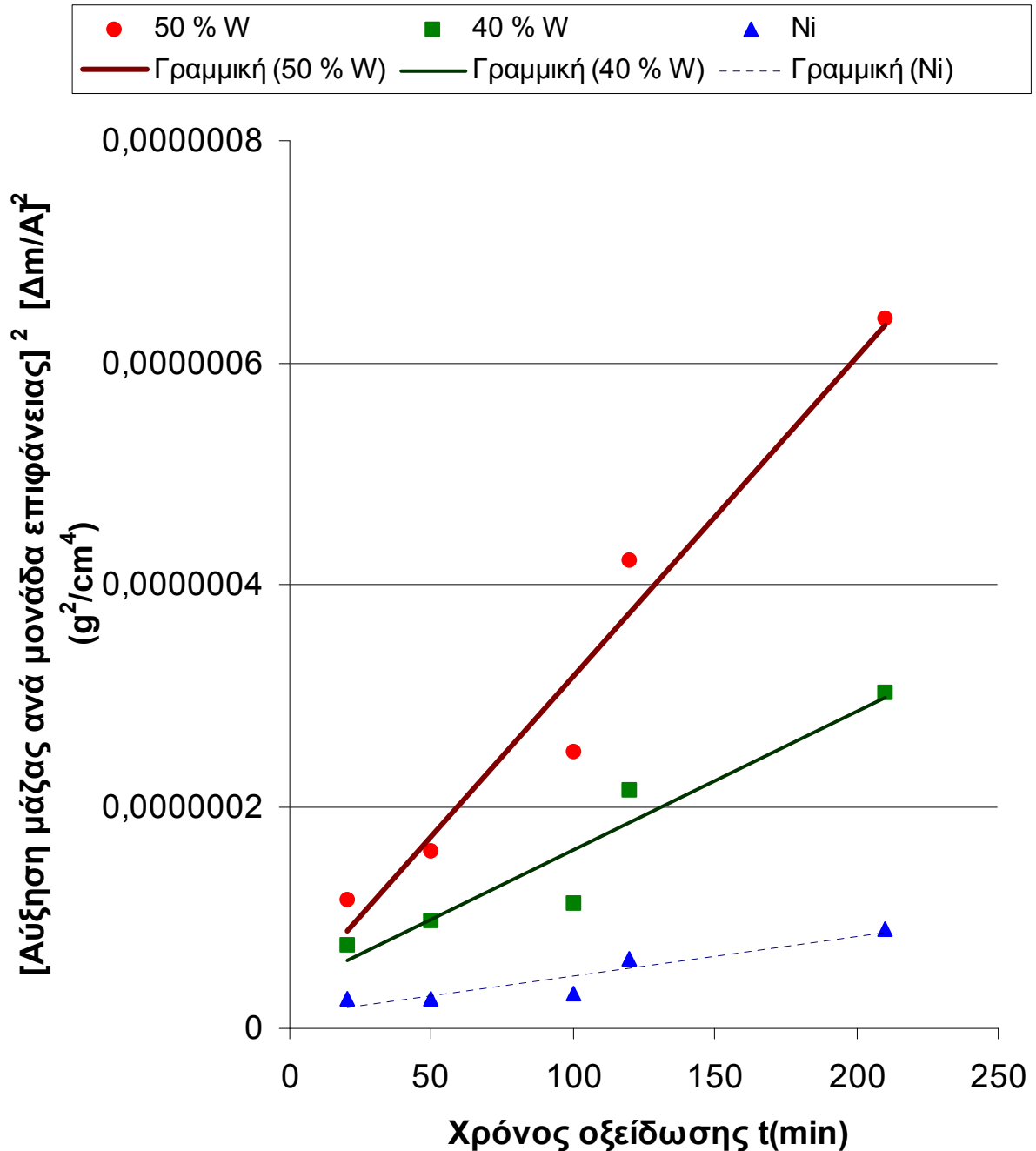
Το παρακάτω διάγραμμα, σχήμα 6.5-01, δείχνει την αύξηση μάζας ανά μονάδα επιφάνειας των δοκιμίων, $\Delta m/A$, με επίστρωμα κράματος Ni-W, αλλά και με επίστρωμα καθαρού νικελίου, μετά από χρονική διάρκεια 2 ωρών, σε σταθερή θερμοκρασία 550, 650, 750 και 850 °C, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 6.5-01

Αύξηση μάζας ανά μονάδα επιφάνειας $\Delta m/A$ (g/cm²) δοκιμίων με επίστρωση κράματος Ni-W αλλά και με επίστρωση καθαρού Ni ως προς τη θερμοκρασία, για χρονικό διάστημα 2 ωρών.

Το παρακάτω διάγραμμα, σχήμα 6.5-02, δείχνει το τετράγωνο της αύξησης μάζας ανά μονάδα επιφάνειας, $[\Delta m/A]^2$, των δοκιμίων με επίστρωμα κράματος Ni-W, αλλά και με επίστρωμα καθαρού νικελίου, που οξειδώθηκαν, σε σταθερή θερμοκρασία 650 °C, για χρονικές διάρκειες 20, 50, 100, 120 και 210 min, συναρτήσει της χρονικής διάρκειας της οξείδωσης .



Σχήμα 6.5-02

Το τετράγωνο της αύξησης μάζας ανά μονάδα επιφάνειας $[\Delta m/A]^2$ (g² / cm⁴) δοκιμίων με επίστρωμα κράματος Ni-W αλλά και με επίστρωμα καθαρού Ni ως προς το χρόνο, για σταθερή θερμοκρασία 650 °C

Από τις προηγούμενες γραφικές παραστάσεις, σχήμα 6.5-02, και θεωρώντας ότι προσεγγιστικά απεικονίζουν συναρτήσεις παραβολικής μορφής του τύπου $(\Delta m / A)^2 = K \cdot t$ υπολογίσαμε τις σταθερές της ταχύτητας οξειδωσης στους 650 °C για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, περιεκτικότητας σε βολφράμιο ίση προς 50 % wt, 40 % wt και 0 % wt (καθαρό νικέλιο) και τις βρήκαμε ίσες με $5 \cdot 10^{-11}$, $2 \cdot 10^{-11}$ και $7 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{s}$ αντίστοιχα. Άρα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η προσθήκη του βολφραμίου στο νικέλιο ελαττώνει την αντίστασή του στη θερμική οξειδωση.

Από τα προηγούμενα διαγράμματα, σχήματα 6.5-01 και 6.5-02, μπορούμε να διακρίνουμε τη φανερά μικρότερη αύξηση μάζας ανά μονάδα επιφάνειας του καθαρού νικελίου. Παρατηρούμε ακόμη ότι όσο η περιεκτικότητα των επιστρωμάτων σε βολφράμιο αυξάνει τόσο μειώνεται η αντοχή, ως προς τη θερμική οξειδωση.

Άρα μπορούμε να διατυπώσουμε το συμπέρασμα ότι η προσθήκη του βολφραμίου στο νικέλιο οδήγησε σε μικρότερη αντίσταση στη θερμική του οξειδωση και μάλιστα τόσο μικρότερη όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητά του σε βολφράμιο.

Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο και με το σχετικό νόμο των Pilling και Bedworth [90, 91].

Πράγματι σύμφωνα με τους προηγούμενους ερευνητές, όσον αφορά σε ένα καθαρό μέταλλο, όταν ο λόγος του όγκου του οξειδίου του προς τον αντίστοιχο όγκο του καθαρού μετάλλου παίρνει τιμές μικρότερες της μονάδας, όπως για παράδειγμα στο μαγνήσιο, τότε το επίστρωμα του παραγόμενου, σε ξηρό αέρα, οξειδίου είναι πορώδες και θραύεται και επομένως κατά την οξειδωση δεν παράγεται προστατευτικό στρώμα για το μέταλλο.

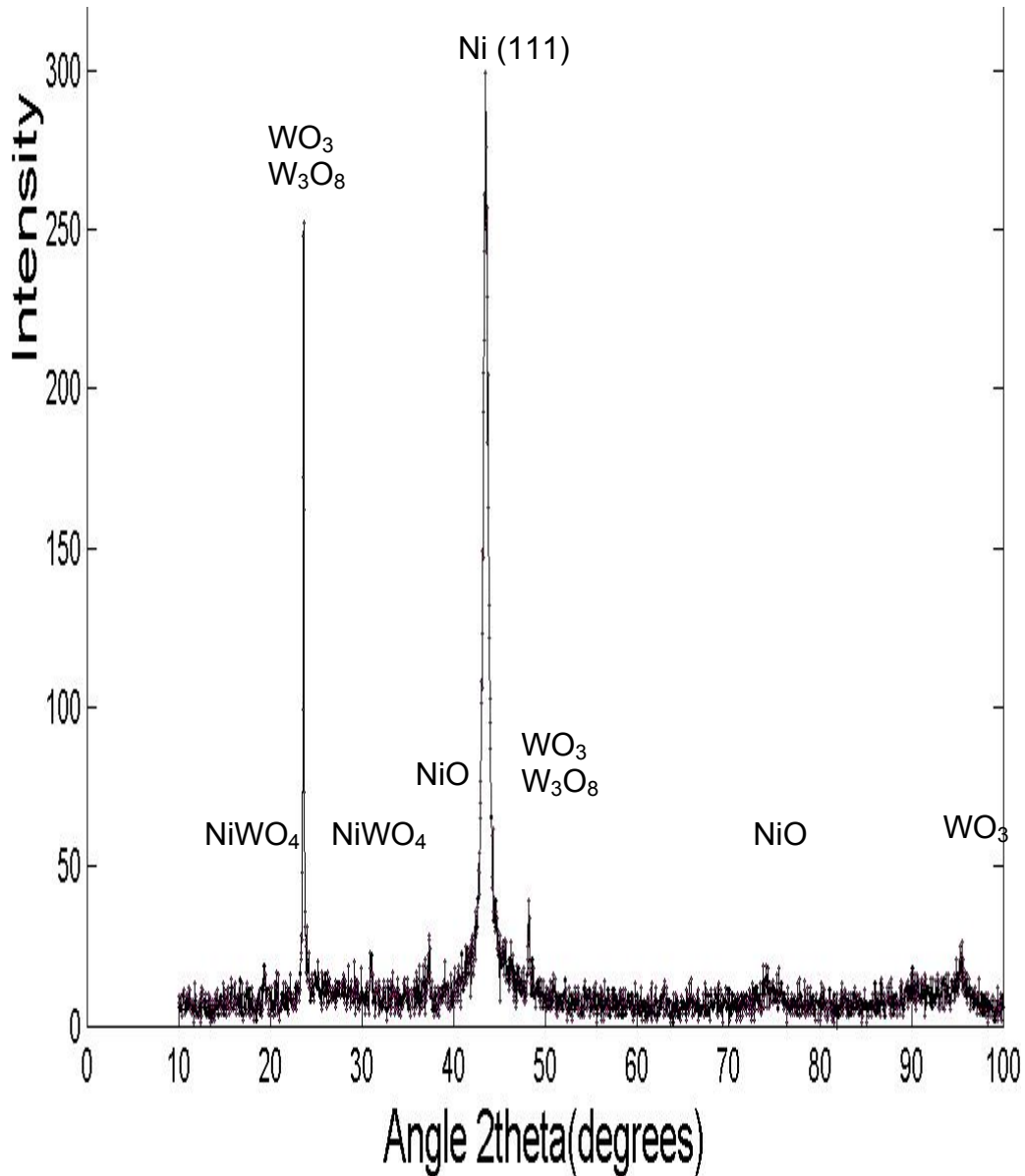
Επίσης όταν ο ίδιος λόγος παίρνει τιμές μεγαλύτερες του δύο τότε το επίστρωμα του παραγόμενου, σε ξηρό αέρα, οξειδίου θραύεται και πάλι δεν προκύπτει προστατευτικό στρώμα για το μέταλλο όπως για παράδειγμα συμβαίνει στον σίδηρο.

Αντίθετα όταν ο λόγος αυτός του όγκου του οξειδίου του προς τον αντίστοιχο όγκο του καθαρού μετάλλου παίρνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας και μικρότερες του δύο, τότε το επίστρωμα του παραγόμενου, σε ξηρό αέρα, οξειδίου παράγει προστατευτικό στρώμα για το μέταλλο.

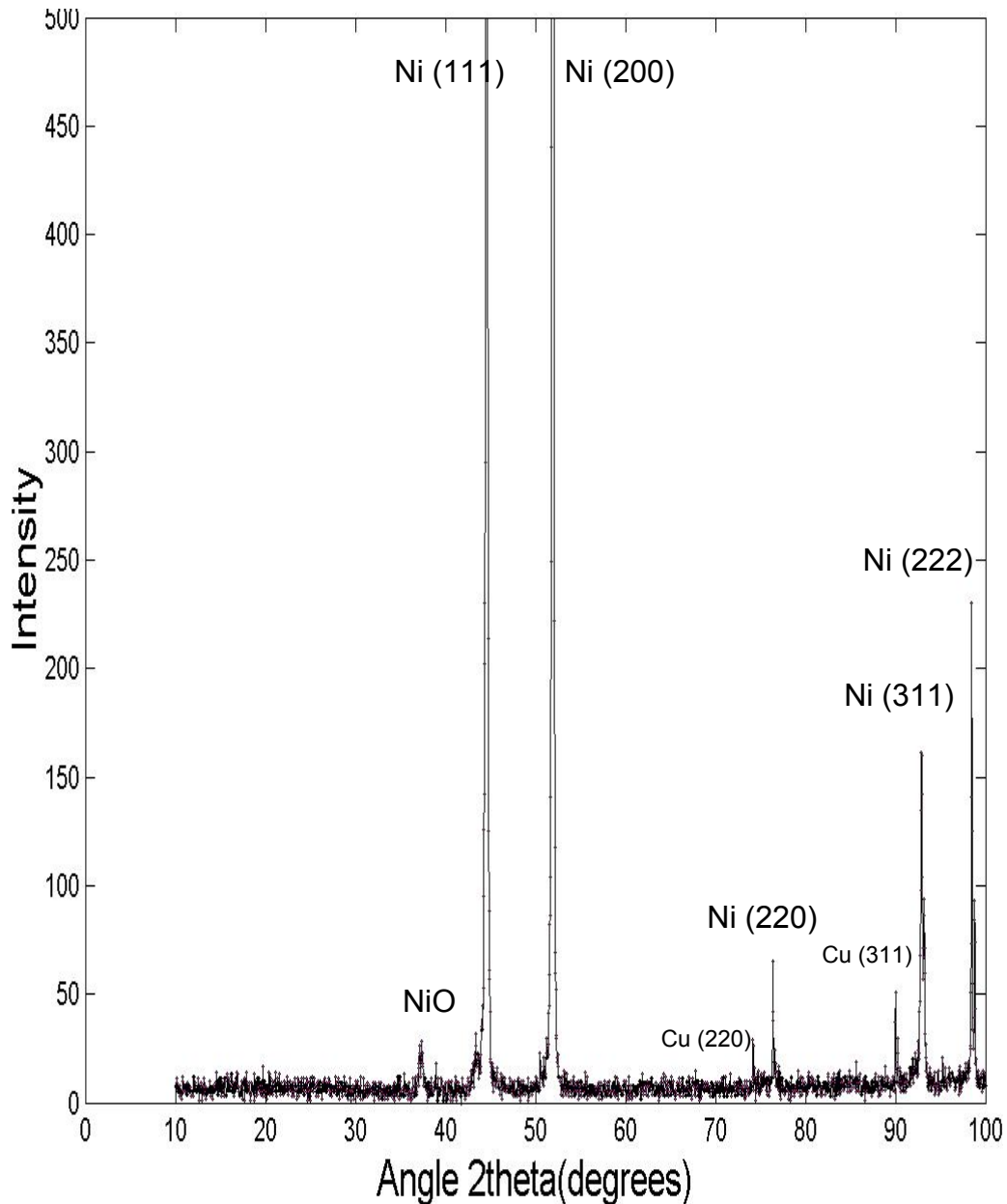
Στην περίπτωση που εμείς εξετάζουμε, πρέπει να αναφέρουμε ότι για το καθαρό νικέλιο ο λόγος Pilling Bedworth είναι ίσος με περίπου 1,6, που βρίσκεται μεταξύ των ένα και δύο, ενώ για το βολφράμιο ο ίδιος λόγος παίρνει την τιμή περίπου 3,4, μεγαλύτερη από το δύο.

Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το καθαρό νικέλιο εμφανίζει καλύτερη αντίσταση στη θερμική οξειδωση, από το καθαρό βολφράμιο και κατά επέκταση και από το κράμα νικελίου – βολφραμίου.

Τα σχήματα 6.5-03 και 6.5-04, που ακολουθούν, απεικονίζουν μερικά από τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα 50% wt αλλά και με επίστρωμα καθαρού νικελίου, μετά από τη θερμική τους οξείδωση. Ο σκοπός των διαγραμμάτων αυτών ήταν να προσπαθήσουμε να ταυτοποιήσουμε τα προϊόντα της θερμικής οξείδωσης.



Σχήμα 6.5-03 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων Χ για το δοκίμιο του χαλκού με νανοκρυσταλλικό επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε βολφράμιο περίπου 50 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 550 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-201.



Σχήμα 6.5-04 Διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων Χ για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα καθαρού Ni, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 550 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-209.

Από τα προηγούμενα διαγράμματα, σχήματα 6.5-03 και 6.5-04, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι, εκτός από την οξείδωση των στοιχείων του επιστρώματος και του υποστρώματος, πραγματοποιείται και μια μετάβαση της δομής του επιστρώματος από νανοκρυσταλλικό προς μικροκρυσταλλικό δηλαδή μια αύξηση του μεγέθους των κόκκων, που φαίνεται από τις νέες επιμήκεις και αιχμηρές κορυφές. Αυτό πιθανά οφείλεται στη μετάβαση από κατάσταση υψηλής ενέργειας, λόγω μεγάλων περιοχών ορίων κόκκων, με την επίδραση της θερμοκρασίας και των εσωτερικών τάσεων, σε κατάσταση μικρότερης ενέργειας, άρα και σταθερότερης, λόγω μεγαλύτερων κόκκων και συνεπώς μικρότερων περιοχών ορίων κόκκων.

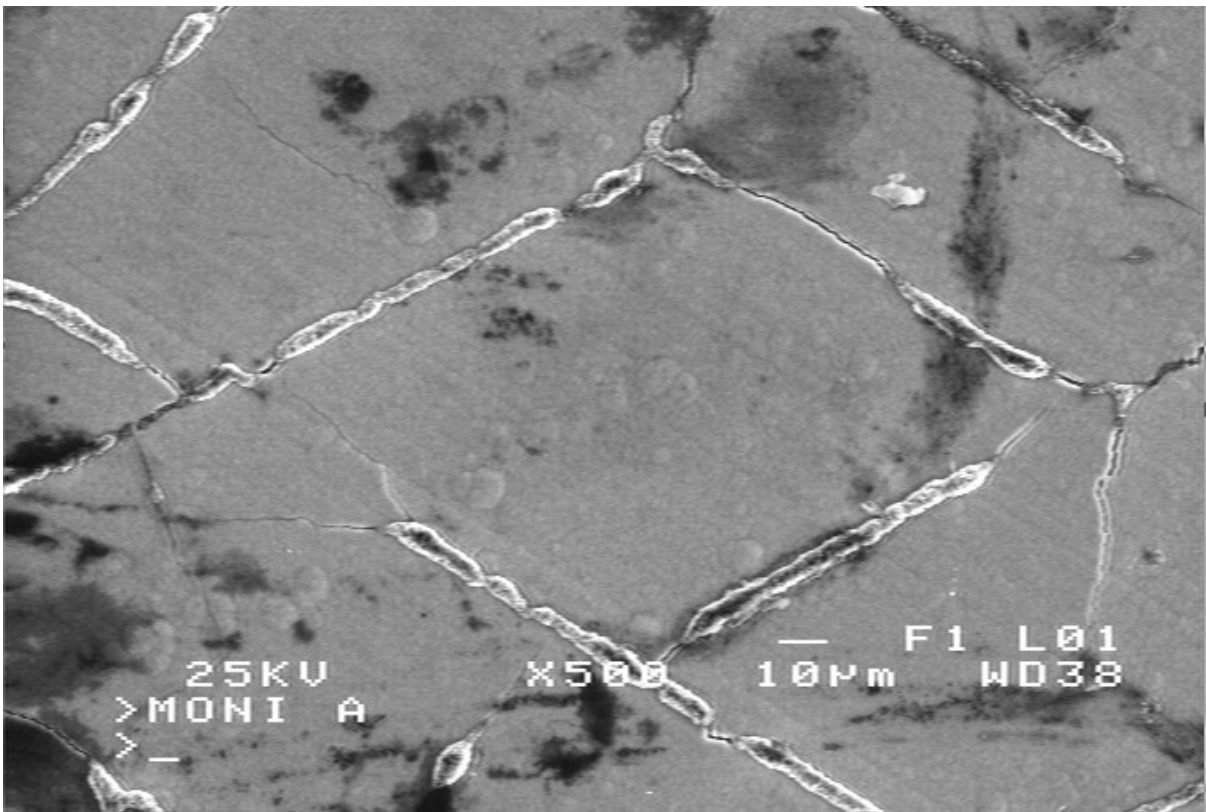
Ο παρακάτω πίνακας 6.5-04 δείχνει τα αποτελέσματα από την προσπάθεια που κάναμε για να ταυτοποιήσουμε τα προϊόντα της θερμικής οξειδωσης, με τη βοήθεια του περιθλασίμετρου των ακτίνων Χ. Στην περίπτωση που μέσα στο κελί υπάρχει το γράμμα P αυτό σημαίνει ότι η αντίστοιχη ουσία έχει πιστοποιηθεί για το δοκίμιο αυτό μετά τη θερμική του οξειδωση.

Πίνακας 6.5-04 Τα προϊόντα της θερμικής οξειδωσης

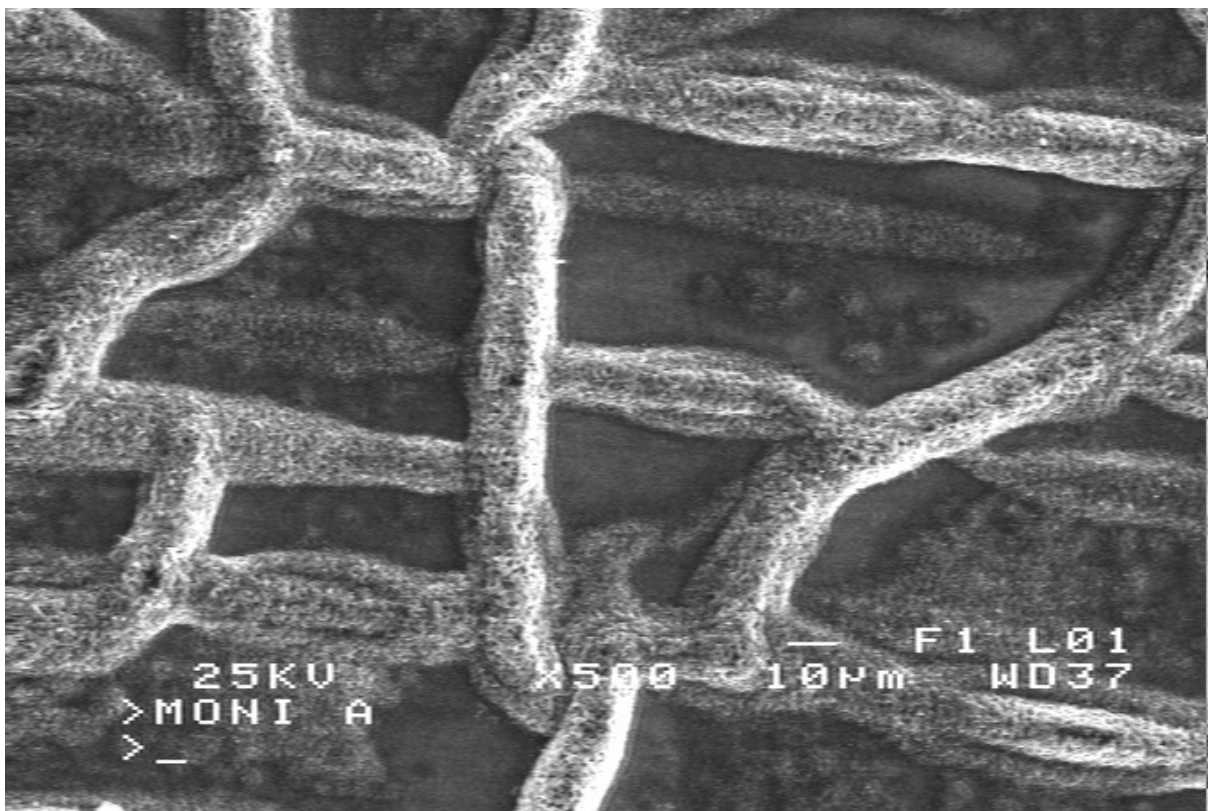
Αριθμός πειράματος	Ιδιότητες του Επιστρώματος			Προϊόντα θερμικής οξειδωσης και χημικά στοιχεία								
	W % wt	T (°C)	t (min)	Cu	Ni	NiO	WO ₂	WO ₃	W ₃ O ₈	NiWO ₄	CuO	Cu ₂ O
p-201	50	550	120	P	P	P	P	P	P	P	P	P
p-202	50	650	120	P			P	P	P	P	P	
p-203	50	750	120	P		P	P	P	P	P	P	P
p-204	50	850	120	P					P	P	P	
p-205	40	550	120	P		P	P	P	P	P	P	P
p-206	40	650	120	P		P	P	P	P	P	P	
p-207	40	750	120		P	P	P	P	P	P	P	
p-208	40	850	120		P	P		P	P	P	P	P
p-209	0	550	120		P	P						
p-210	0	650	120		P	P						
p-211	0	750	120		P	P						
p-212	0	850	120		P	P						
p-213	50	650	20	P		P	P	P	P	P	P	P
p-214	50	650	50	P			P	P		P	P	
p-215	50	650	100	P			P	P	P	P	P	P
p-216	40	650	20	P		P	P	P		P		
p-217	40	650	50	P			P	P		P	P	
p-218	40	650	100	P			P	P	P		P	
p-219	0	650	20		P	P						
p-220	0	650	50		P	P						
p-221	0	650	100	P	P	P						

Από τον παραπάνω πίνακα 6.5-04, και σε συνδυασμό με τις συνθήκες των αντίστοιχων πειραμάτων, μπορούμε να γενικά να συμπεράνουμε ότι ανάμεσα στα προϊόντα της θερμικής οξείδωσης μπορούμε να θεωρήσουμε ότι υπάρχουν : οξειδία του νικελίου και του βολφραμίου αλλά και του χαλκού, ακόμη δε και το μεικτό οξείδιο νικελίου – βολφραμίου(σπινέλιο) με τύπο $NiWO_4$.

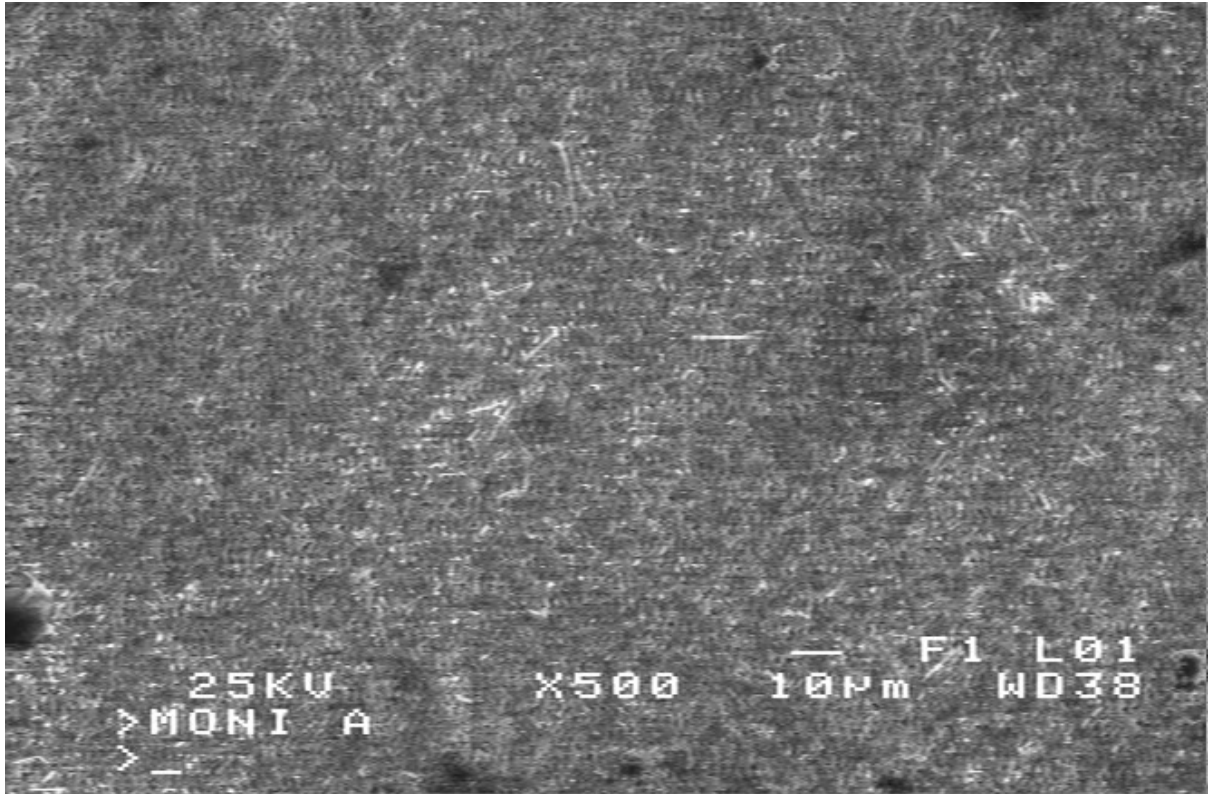
Στη συνέχεια εξετάζουμε την επίδραση της θερμοκρασίας οξείδωσης, για σταθερή χρονική διάρκεια παραμονής δύο ωρών, μέσα σε κλίβανο, σε σταθερή, κάθε φορά, θερμοκρασία.



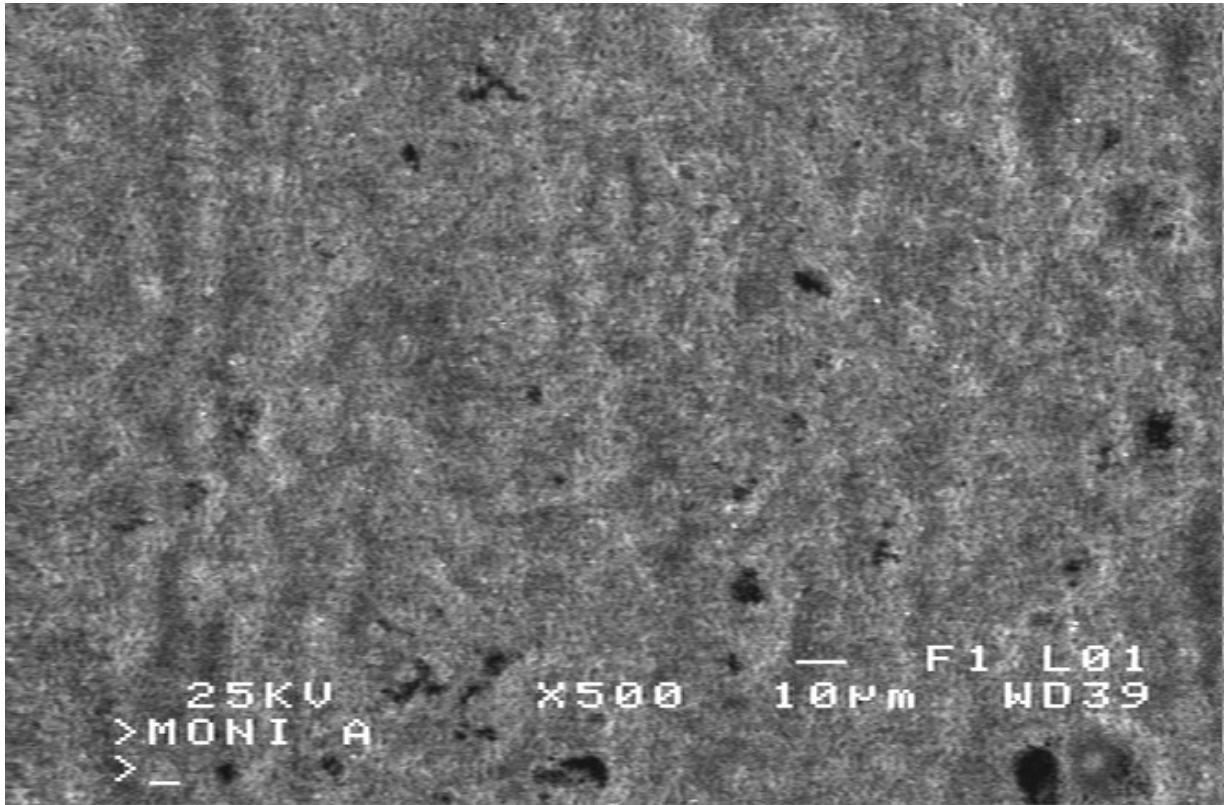
Σχήμα 6.5-05 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα νανοκρυσταλλικού κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 550 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-201.



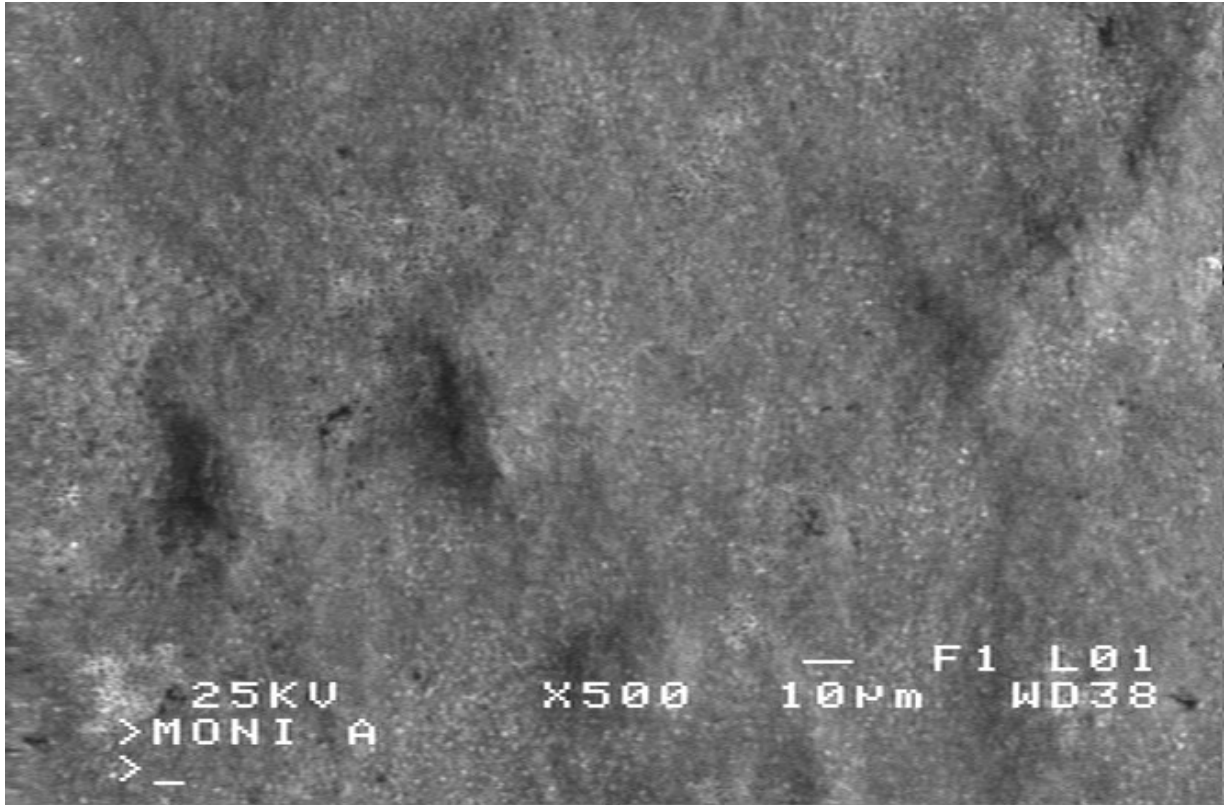
Σχήμα 6.5-06 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα νανοκρυσταλλικού κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 650 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-202.



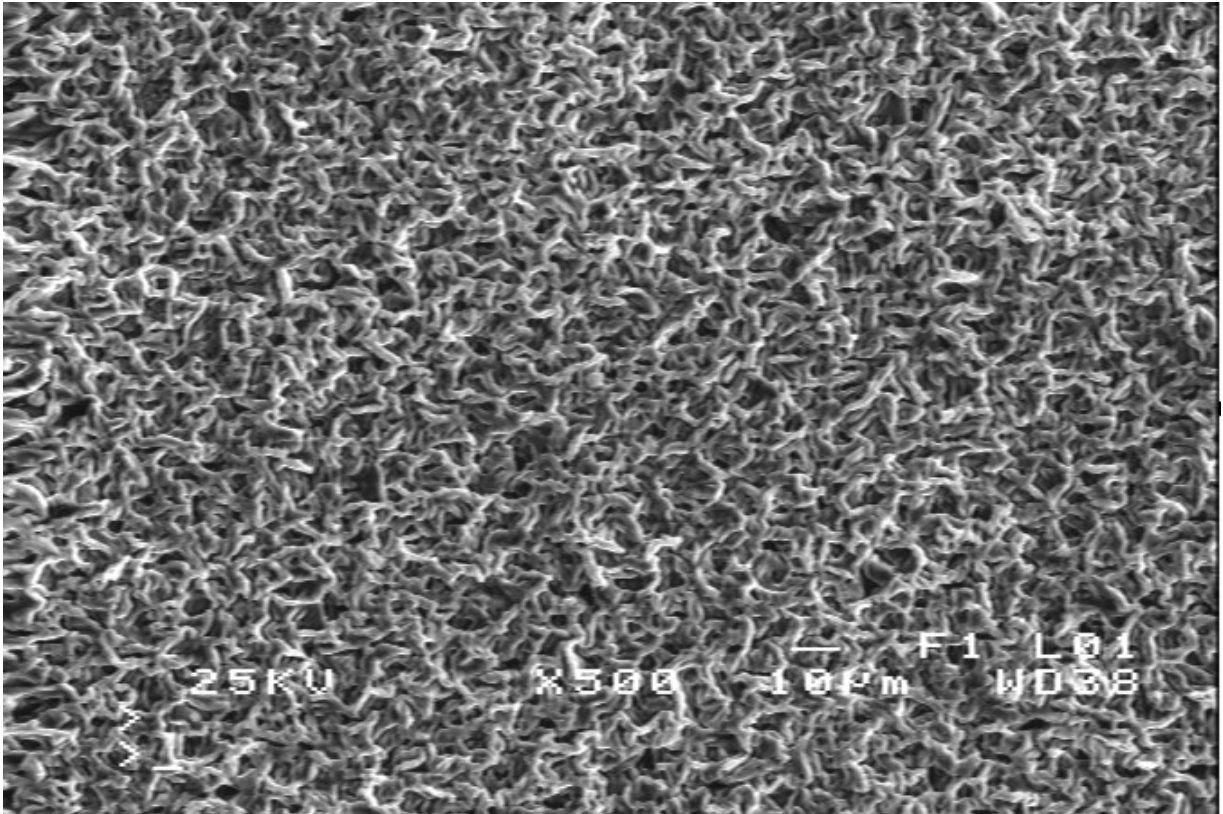
Σχήμα 6.5-07 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα νανοκρυσταλλικού κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 750 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-203.



Σχήμα 6.5-08 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα νανοκρυσταλλικού κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 40 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 650 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-206.



Σχήμα 6.5-09 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα νανοκρυσταλλικού κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 40 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 750 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-207.



Σχήμα 6.5-10 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα νανοκρυσταλλικού κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 40 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 850 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-208.

Από τα πειράματα p-201-202-203-204, των δοκιμών με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 50% wt, που θερμάνανε μέσα σε κλίβανο, στον αέρα στους 550, 650, 750 και 850 °C, λαμβάνοντας υπ' όψη μας τις σχετικές μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, συμπεραίνουμε τα παρακάτω:

Στους 550 °C δημιουργείται επιφανειακά στρώμα οξειδίου του χαλκού σε επιμήκεις λευκές περιοχές που οφείλονται πιθανώς σε ρωγμές που

δημιουργήθηκαν λόγω της θέρμανσης ή ακόμη και πάνω στις αρχικές ρωγμές, οι οποίες εντάθηκαν με την θέρμανση.

Η υπόλοιπη περιοχή της επιφάνειας, φαιά, σύμφωνα και με τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων Χ, περιέχει οξειδία του βολφραμίου, του νικελίου και το μεικτό οξειδίο νικελίου-βολφραμίου.

Όσο η θερμοκρασία αυξάνει, και συγκεκριμένα στους 650 °C, οι επιμήκειες ζώνες στις οποίες κυριαρχεί το οξειδίο του χαλκού διευρύνονται και αρχίζουν να καταλαμβάνουν μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας του δοκιμίου .

Στους 750 °C η επιφάνεια γίνεται ομοιόμορφη και αποτελείται από δύο ανάμεικτες περιοχές τριχιδίων λευκών και φαιών οι οποίες αντιστοιχούν σε νικέλιο και οξειδία του νικελίου και πιθανόν και του βολφραμίου αντίστοιχα, ενώ συγχρόνως το νικέλιο παθαίνει μια εκλέπτυνση των κόκκων του, όπως υποδηλώνουν η αύξηση της έντασης και η στένωση των αντίστοιχων κορυφών του διαγράμματος περίθλασης των ακτίνων Χ.

Τελικά, στους 850 °C, η επιφάνεια αποκτά έντονο ανάγλυφο και ακόμα πιο έντονες και διακριτές λευκές και φαιές περιοχές που εξακολουθούν να έχουν σχήμα ακανόνιστων πολυγωνικών τριχιδίων.

Από τα πειράματα p-205-206-207-208, των δοκιμίων με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 40% wt, που θερμάναμε μέσα σε κλίβανο, στον αέρα στους 550, 650, 750 και 850 °C, λαμβάνοντας υπ' όψη μας τις σχετικές μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, συμπεραίνουμε τα παρακάτω:

Μετά από θέρμανση στους 550 °C η επιφάνεια φαινομενικά χάνει σε ένταση το αρχικό ανάγλυφό της αλλά δεν είναι ακόμη φανερό από πλευράς μορφολογίας η ύπαρξη οξειδίων, παρόλο που αυτά αποδεικνύεται ότι υπάρχουν με βάση το διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων Χ .

Όμως, στους 650 °C, ήδη η επιφάνεια αποκτά καθαρή οπτικά ομοιομορφία εμφανίζοντας πάλι τριχίδια, παρόμοια με αυτά που αναφέραμε προηγουμένως, όχι όμως ακόμη έντονα διακριτά μεταξύ τους.

Εξ άλλου από το διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων Χ οι κορυφές των οξειδίων αλλά και του νικελίου έχουν εντάσεις σαφώς μεγαλύτερες , πράγμα που υποδηλώνει την εντονότερη οξειδωση του δοκιμίου ενώ παραμένουν σαν προϊόντα οξειδωσης τα οξειδία του νικελίου του βολφραμίου, του χαλκού καθώς και το μεικτό οξειδίο νικελίου-βολφραμίου.

Η εικόνα παραμένει φαινομενικά παρόμοια και στους 750 °C ενώ στους 850 °C η εικόνα του οξειδωμένου δοκιμίου με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 40% wt είναι

σχεδόν ίδια με αυτήν που εμφάνισε το δοκίμιο με περιεκτικότητα 50% wt, στην ίδια θερμοκρασία.

Από τα πειράματα p-209-210-211-212, των δοκιμών με επίστρωμα καθαρού νικελίου, που θερμάνουμε μέσα σε κλίβανο, στον αέρα στους 550, 650, 750 και 850 °C, λαμβάνοντας υπ' όψη μας τις σχετικές μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, συμπεραίνουμε τα παρακάτω:

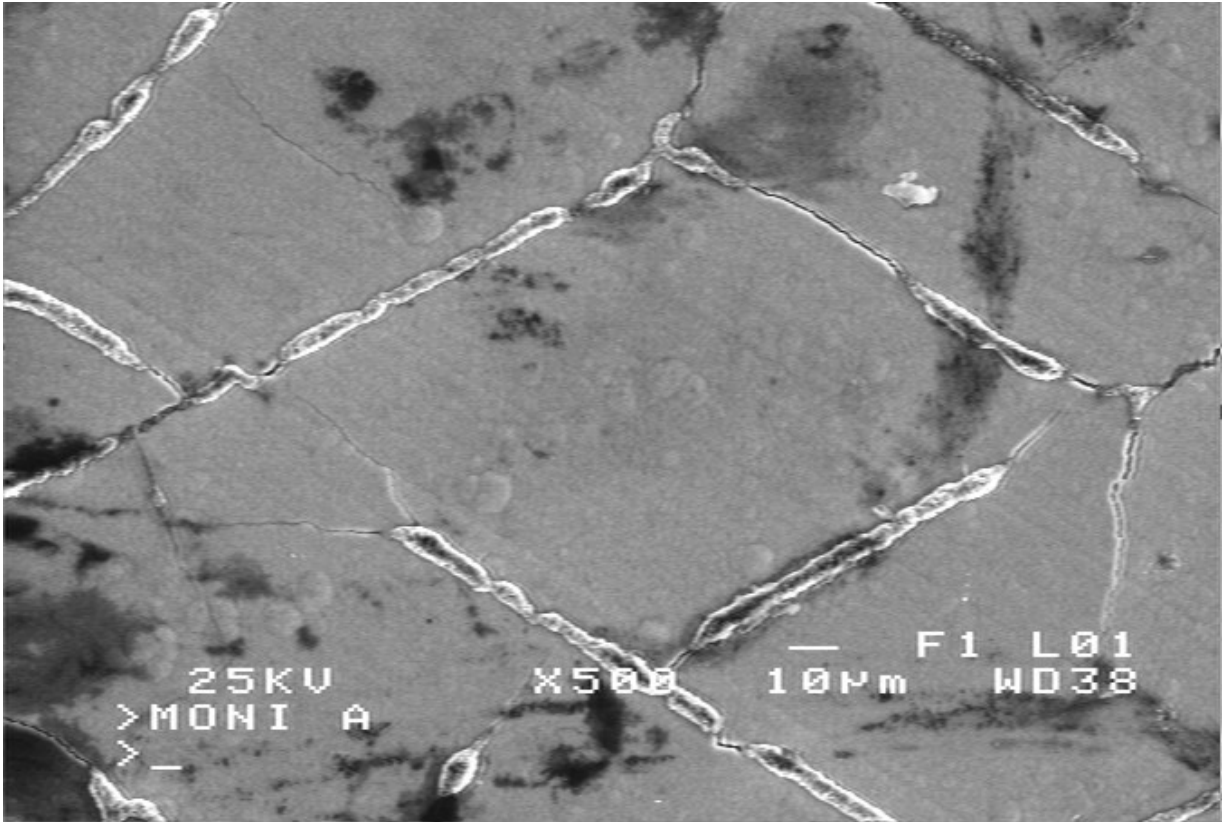
Μετά από θέρμανση του καθαρού νικελίου στους 550 °C και στους 650 °C δεν παρατηρείται φαινομενικά διαφορά στην εικόνα της επιφάνειας παρόλο που διαπιστώσαμε την παρουσία οξειδίων του νικελίου αλλά όχι οξειδίων του χαλκού. Στους 750 °C διατηρείται σχετικά η εικόνα της επιφάνειας αλλά παρατηρούμε και κάποιες περιοχές εντονότερης τοπικής οξειδωσης.

Τελικά στους 850 °C η μικρογραφία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης είναι παρόμοια με εκείνες των δοκιμών με επίστρωμα κράματος Ni-W.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι κατά την θερμική οξειδωση των δοκιμών με επίστρωμα καθαρό νικέλιο δεν διαπιστώθηκε, με βάση τις δυνατότητες ανίχνευσης της περιθλασιμετρίας των ακτίνων X, η δημιουργία στην επιφάνεια οξειδίων του χαλκού, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι μπορούμε με βεβαιότητα να αποκλείσουμε την ύπαρξή τους.

Στη συνέχεια εξετάζουμε την επίδραση της χημικής σύστασης των επιστρωμάτων κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 50, 40 αλλά και 0 % wt, για σταθερή χρονική διάρκεια παραμονής δύο ωρών, μέσα σε κλίβανο, σε σταθερή, κάθε φορά, θερμοκρασία.

Το παρακάτω σχήμα 6.5-11, απεικονίζει τη μικρογραφία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, περιεκτικότητας 50 % wt, μετά από θερμική οξειδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 550 °C, για χρονική διάρκεια 120 min.



Σχήμα 6.5-11 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα νανοκρυσταλλικού κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 550 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-201.

Από τα πειράματα p-201-205-209, των δοκιμών με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 50% wt, 40 % wt αλλά και καθαρού νικελίου, αντίστοιχα, που θερμάνανε μέσα σε κλίβανο, στον αέρα στους 550 °C, λαμβάνοντας

υπ' όψη μας τις σχετικές μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, συμπεραίνουμε τα παρακάτω :

Στο δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 550 °C, παρατηρούμε εντονότερη τοπική οξείδωση στις προϋπάρχουσες ρωγμές, όπου ανιχνεύονται και οξείδια του χαλκού, στη δε υπόλοιπη επιφάνεια που είναι φαιά οξείδια του νικελίου και του βολφραμίου.

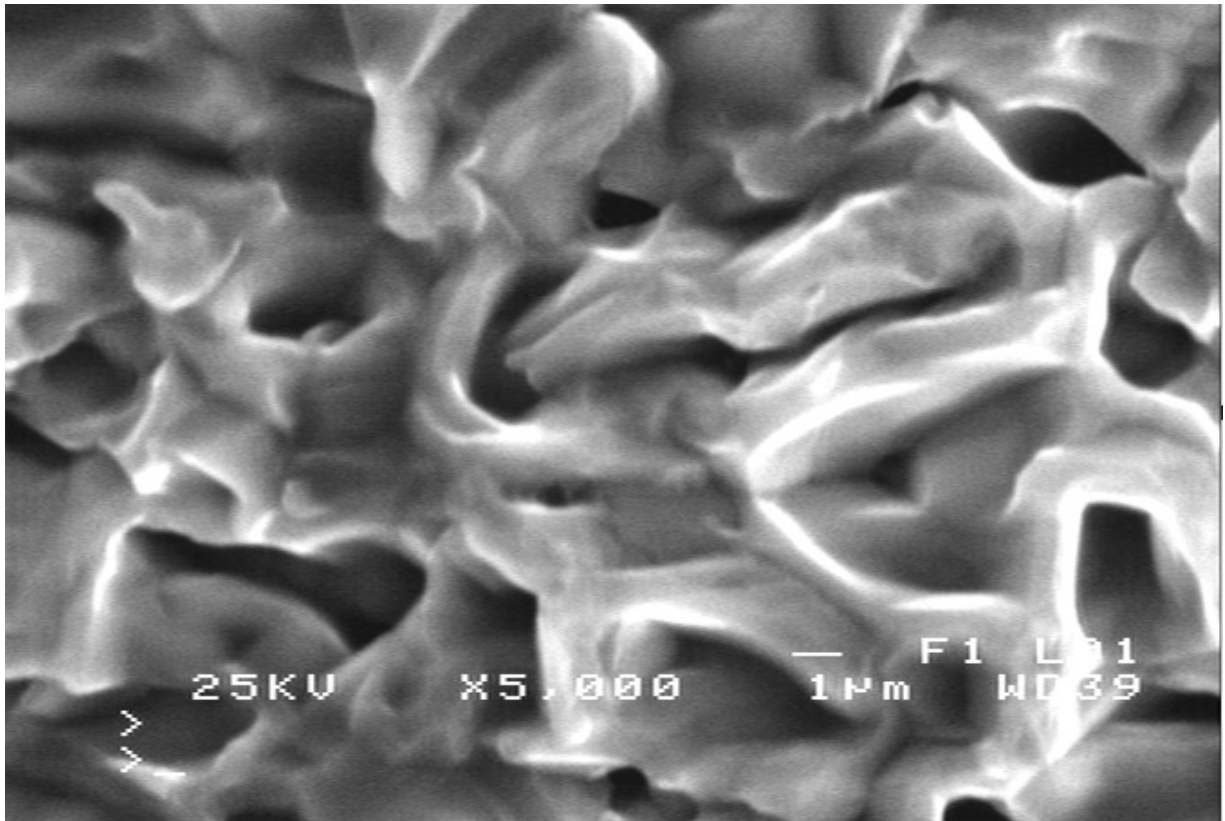
Ενώ στο δοκίμιο με αντίστοιχη περιεκτικότητα επιστρώματος 40% wt, παρατηρείται περισσότερο οξείδωση, όπου επικρατεί μία φαιά περιοχή με τα αντίστοιχα οξείδια νικελίου, βολφραμίου και χαλκού.

Ειδικά στο δοκίμιο με επίστρωμα καθαρού νικελίου διαπιστώνουμε μία συνολική επιφάνεια όπου εναλλάσσονται μικρές φαιές και φωτεινές περιοχές ενδεικτικές του οξειδίου του νικελίου και του καθαρού νικελίου αντίστοιχα.

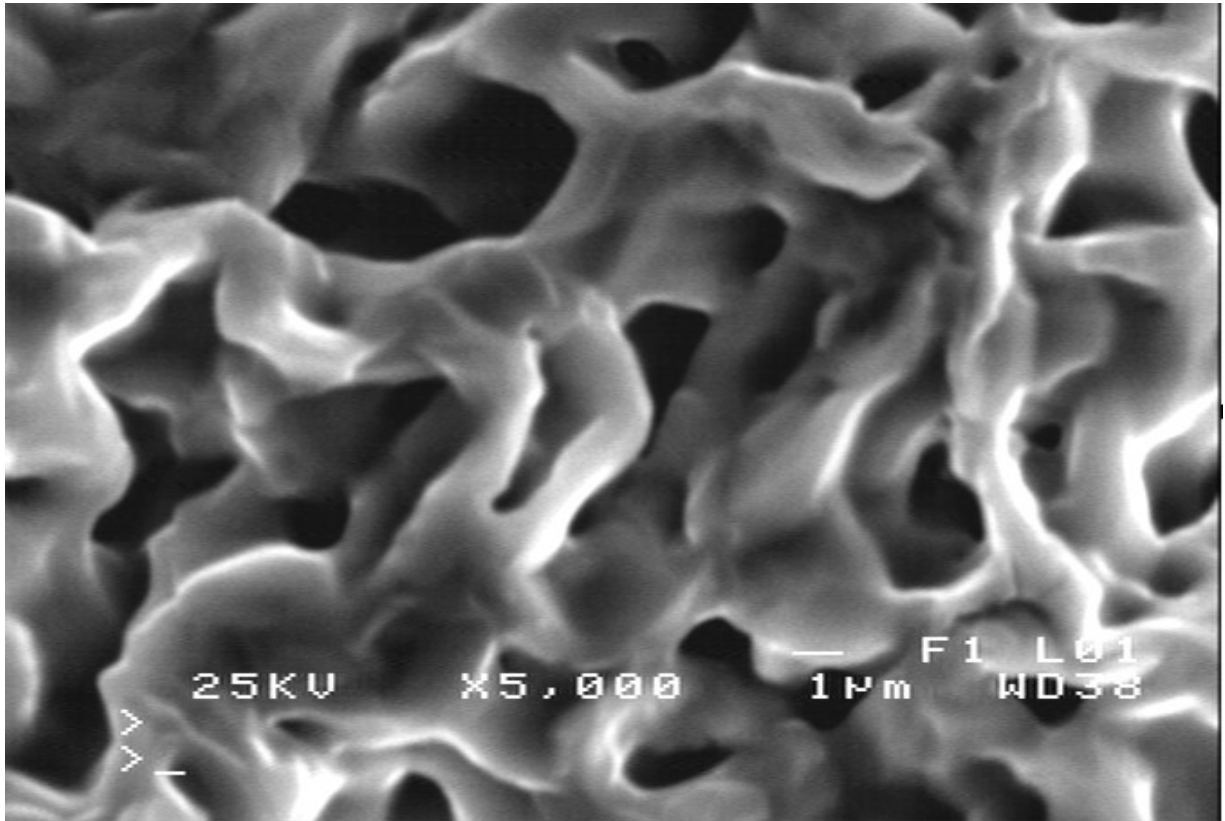
Ανάλογα φαινόμενα παρατηρούνται και στους 650 °C αλλά σε αυτά η οξείδωση είναι καθαρά εντονότερη. Μάλιστα στο δοκίμιο με το πλουσιότερο σε βολφράμιο επίστρωμα η οξείδωση πάνω στις ρωγμές έχει διευρυνθεί αρκετά.

Στη θερμοκρασία των 750 °C αλλά και των 850 °C ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο, η εικόνα της επιφάνειας έτσι όπως εμφανίζεται στις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης είναι ποιοτικά και στις τρεις περιπτώσεις παρόμοια, με χαρακτηριστικό γνώρισμα την κυριαρχία δύο φάσεων, μιας φάσης του οξειδίου του νικελίου που είναι σκοτεινή φαιά, και μιας του νικελίου, που είναι φωτεινή.

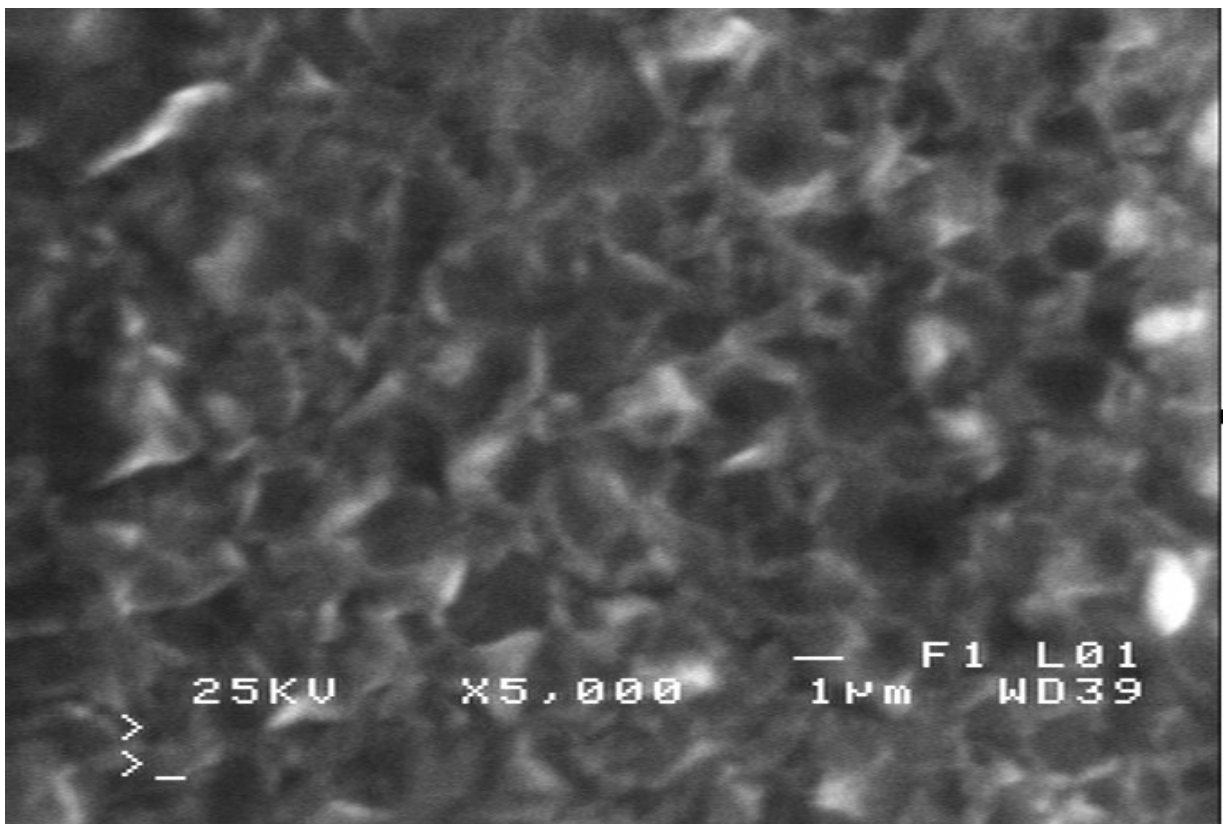
Για να επιβεβαιώσουμε τους προηγούμενους ισχυρισμούς μας, παραθέτουμε στη συνέχεια τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, σχήματα 6.5-12, 6.5-13 και 6.5-14, και για τα τρία δοκίμια μετά από θερμική οξείδωση στον αέρα, στους 850 °C, για χρονική διάρκεια δύο ωρών.



Σχήμα 6.5-12 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 850 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-204.



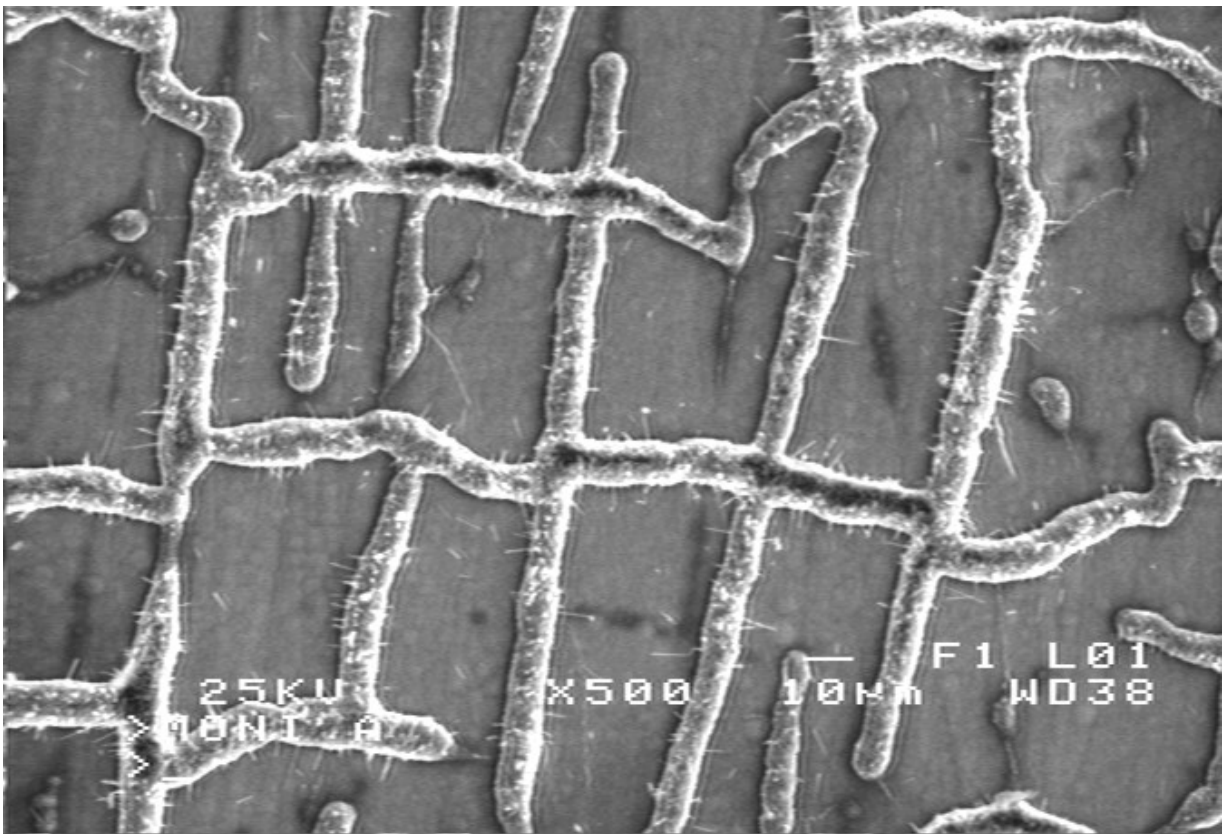
Σχήμα 6.5-13 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 40 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 850 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-208.



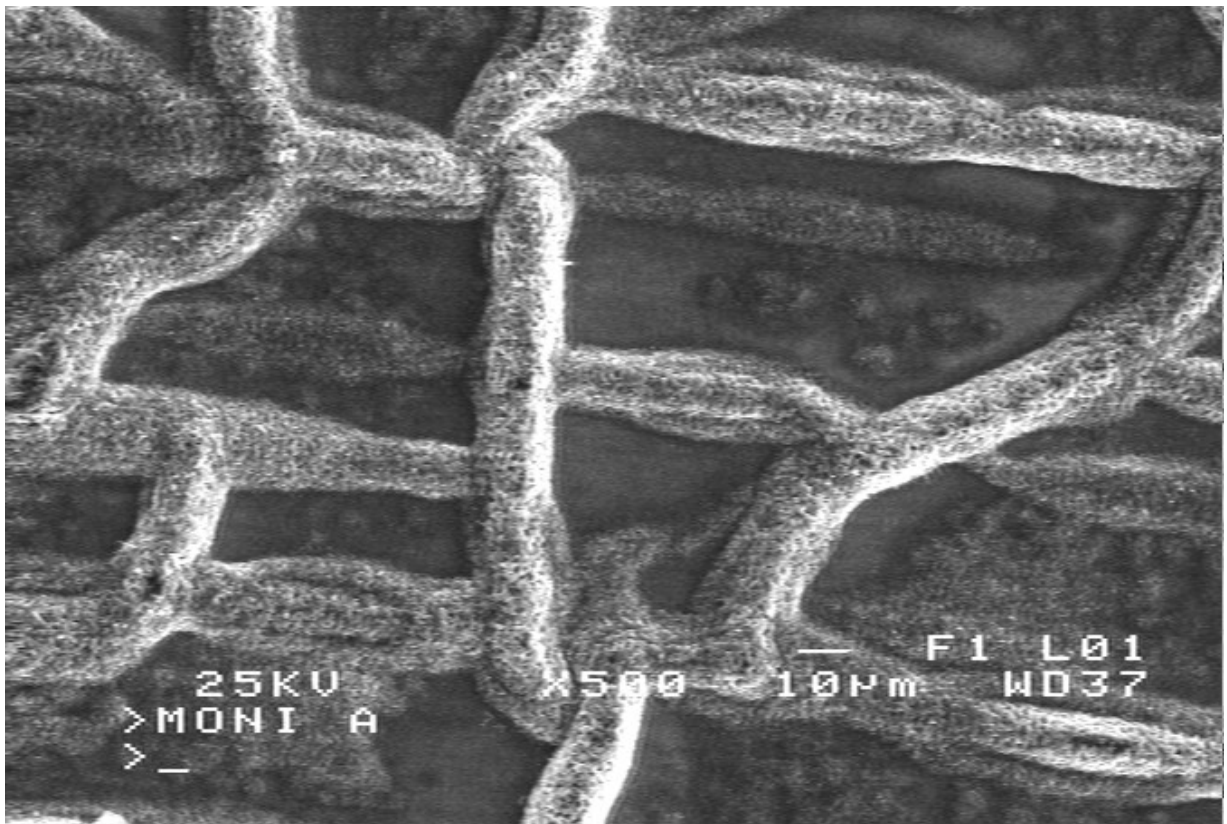
Σχήμα 6.5-14 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα καθαρού Ni, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 850 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-212.

Στη συνέχεια εξετάζουμε την επίδραση της χρονικής διάρκειας παραμονής, μέσα σε κλίβανο, σε σταθερή θερμοκρασία 650 °C, και για σταθερή χημική σύσταση του επιστρώματος.

Στα επόμενα σχήματα 6.5-15 και 6.5-16, παραθέτουμε τις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για τα δοκίμια του χαλκού με επίστρωση κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, λόγω παραμονής τους μέσα σε κλίβανο, σε θερμοκρασία 650 °C, για χρονική διάρκεια 100 και 120 min, αντίστοιχα, πειράματα p-215 και p-202, αντίστοιχα.



Σχήμα 6.5-15 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωση νανοκρυσταλλικού κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 650 °C, για χρονική διάρκεια 100 min, πείραμα p-215.



Σχήμα 6.5-16 Μικρογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης για το δοκίμιο του χαλκού με επίστρωμα νανοκρυσταλλικού κράματος Ni-W, με περιεκτικότητα σε W περίπου 50 % wt, μετά από θερμική οξείδωση, στον αέρα, σε θερμοκρασία 650 °C, για χρονική διάρκεια 120 min, πείραμα p-202.

Λαμβάνοντας υπ' όψη μας τις σχετικές μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, ενδεικτικά τα προηγούμενα σχήματα 6.5-15 και 6.5-16, συμπεραίνουμε ότι όσο η χρονική διάρκεια παραμονής, σε σταθερή θερμοκρασία, αυξάνει, η οξείδωση είναι εντονότερη και οι ζώνες της τοπικής οξείδωσης, έτσι όπως αναπτύχθηκαν πάνω στις αρχικές ρωγμές, γίνονται φαρδύτερες.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη θερμική οξειδωση, στον αέρα, δοκιμίων του χαλκού, με επίστρωμα νανοκρυσταλλικού κράματος Ni-W, με περιεκτικότητες σε βολφράμιο περίπου 50, 40 και 0 % wt(καθαρό νικέλιο), σε θερμοκρασίες 550, 650, 750 και 850 °C, για χρονική διάρκεια 20, 50, 100 και 120 min, προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- α) Τα προϊόντα οξειδωσης είναι το οξείδιο του νικελίου(NiO), οξείδια του βολφραμίου (WO_3 , WO_2 , W_3O_8), το μεικτό οξείδιο νικελίου-βολφραμίου, (σπινέλιο $NiWO_4$) αλλά και οξείδια του χαλκού (CuO , Cu_2O).
- β) Για το επίστρωμα με περιεκτικότητα σε βολφράμιο 50% wt, που ήδη από την ηλεκτραπόθεσή του εμφανίζει ρωγμές, όσο η χρονική διάρκεια παραμονής, σε σταθερή θερμοκρασία, αυξάνει η οξειδωση είναι εντονότερη και οι ζώνες της τοπικής οξειδωσης, έτσι όπως αναπτύχθηκαν πάνω στις αρχικές ρωγμές, γίνονται φαρδύτερες.
- γ) Στις υψηλότερες θερμοκρασίες των 750 °C αλλά και των 850 °C, ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα του επιστρώματος σε βολφράμιο, η εικόνα της επιφάνειας, έτσι όπως εμφανίζεται στις μικρογραφίες του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, είναι ποιοτικά, και για τις τρεις περιεκτικότητες, παρόμοια, με χαρακτηριστικό γνώρισμα την κυριαρχία δύο περιοχών με πορώδη υφή, μιας που είναι σκοτεινή φαιά, και περιέχει κυρίως οξείδιο του νικελίου αλλά και οξείδια του χαλκού και του βολφραμίου, και μιας του καθαρού νικελίου, που είναι φωτεινή λευκή.
- δ) Κατά τη θερμική οξειδωση στον αέρα τα δοκίμια χαλκού με νανοκρυσταλλικά επιστρώματα κράματος Ni-W, εμφάνισαν μεγαλύτερη αύξηση μάζας ανά μονάδα επιφάνειας, σε κάθε περίπτωση, από την αντίστοιχη των δοκιμίων με επίστρωμα καθαρού νικελίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

A) Οι συνθήκες ηλεκτραπόθεσης κατά τις οποίες τα νανοκρυσταλλικά επιστρώματα εμφάνισαν σχετικά καλή μορφολογία και ομοιογένεια επιφάνειας, ήταν εκείνα που αποτέθηκαν με πυκνότητα ρεύματος 70 mA/cm^2 , σε χρονική διάρκεια 60 min και σε θερμοκρασία $65 \text{ }^\circ\text{C}$, με ηλεκτρολυτικά διαλύματα που είχαν pH περίπου 8,5. Ειδικά τα νανοκρυσταλλικά επιστρώματα Ni-W, με περιεκτικότητα σε βολφράμιο περίπου 43 % wt ή 20 % at, εμφανίζουν πολύ καλή μορφολογία επιφάνειας.

B) Το μέγεθος των κρυστάλλων των νανοκρυσταλλικών επιστρωμάτων κράματος Ni-W ελαττώνεται, πιθανόν εκθετικά, όσο η περιεκτικότητά τους σε βολφράμιο αυξάνει, με παράλληλη αύξηση της πυκνότητας των ρωγμών.

Γ) Το κρίσιμο φορτίο συνοχής των νανοκρυσταλλικών επιστρωμάτων κράματος Ni-W, πάνω σε χαλκό κυμαίνεται, για τα επιστρώματα με περιεκτικότητα 50 % σε βολφράμιο στην περιοχή τιμών 8-15 N, και για τα αντίστοιχα με περιεκτικότητα 42 % σε βολφράμιο, στην περιοχή τιμών 19-85 N.

Το κρίσιμο φορτίο πρόσφυσης, των επιστρωμάτων κράματος Ni-W, πάνω σε χαλκό, κυμαίνεται, για τα επιστρώματα με περιεκτικότητα 50 % σε βολφράμιο στην περιοχή τιμών 16-33 N, και για τα αντίστοιχα με περιεκτικότητα 42 % σε βολφράμιο, στην περιοχή τιμών 34-102 N.

Τα επιστρώματα με περιεκτικότητα 42 % σε βολφράμιο, εμφανίζουν καθαρά πολύ καλύτερη αντοχή στην πρόσφυση

Δ) Ο συντελεστής ξηρής τριβής ολίσθησης, για φορτίο 200 g, έχει μικρότερη τιμή για τα σκληρότερα επιστρώματα, περίπου 0,2 για το επίστρωμα με 50 % W και περίπου 0,5 για το επίστρωμα με 40 % W, ενώ μέσα σε διάλυμα NaCl 1M, οι αντίστοιχες τιμές είναι περίπου 0,1 και 0,2.

Ο συντελεστής ξηρής τριβής ολίσθησης εμφανίζει μικρότερες τιμές για μεγαλύτερο φορτίο, ειδικότερα, για φορτίο 500 g, έχει τιμές περίπου 0,02 και για το επίστρωμα με 50 % W και για το επίστρωμα με 40 % W.

E) Στην περιοχή τιμών δυναμικού διάβρωσης που εξετάσαμε δεν παρατηρήσαμε τάση των δοκιμίων του καθαρού χαλκού με επιστρώματα κράματος Ni-W για παθητικοποίηση .

Σε εντονότερο διαβρωτικό περιβάλλον, δηλαδή για μεγαλύτερη συγκέντρωση του διαλύματος σε NaCl, και σε υψηλότερη θερμοκρασία η διάβρωση είναι εντονότερη.

Η μορφή της διάβρωσης είναι κυρίως περικρυσταλλική. Το βολφράμιο διαβρώνεται επιλεκτικά.

ΣΤ) Κατά τη θερμική οξειδωση στον αέρα τα δοκίμια χαλκού, με νανοκρυσταλλικά επιστρώματα κράματος Ni-W, εμφάνισαν μεγαλύτερη αύξηση μάζας ανά μονάδα επιφάνειας, σε κάθε περίπτωση, από την αντίστοιχη των δοκιμίων με επίστρωμα καθαρού νικελίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

- A) Παρασκευή ιδιαίτερα ομογενών επιστρωμάτων Ni-W και συσχέτιση των ιδιοτήτων τους, όπως μέγεθος κρυστάλλων και σκληρότητα, με την περιεκτικότητα σε βολφράμιο, που όμως θα πρέπει να προσδιορίζεται με ιδιαίτερα ακριβή μέθοδο, στην στενή περιοχή τιμών από 35 μέχρι 50 % wt , με πολύ μικρή τιμή βήματος, προτείνουμε ανά 1 % wt, και με ιδιαίτερη προσοχή και ανάλυση γύρω από την τιμή 42 - 45 % wt.
- B) Στατιστική συσχέτιση του πάχους των επιστρωμάτων Ni-W με τις διάφορες μεθόδους ηλεκτραπόθεσης με σκοπό την εύρεση των κυριότερων παραγόντων από τους οποίους εξαρτάται, με χρήση δεδομένων από εργασίες μεγάλου πλήθους ερευνητών, συμπεριλαμβανομένης και της δικής μας.
- Γ) Μαγνητική συμπεριφορά χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με διάφορες περιεκτικότητες.
- Δ) Θερμική συμπεριφορά χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με διάφορες περιεκτικότητες.
- Ε) Αναλυτικότερη και σε βάθος μελέτη της θερμικής οξειδωσης χαλκού με επίστρωμα κράματος Ni-W, με διάφορες περιεκτικότητες, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σε διαφορετικούς χρόνους.
- ΣΤ) Σύνθετα επιστρώματα κράματος Ni-W, με ένθετα κεραμικά υλικά, όπως αλουμίνα, δημητρία, πυριτία αλλά και καρβίδια του πυριτίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Hongzhi Wang, Suwei Yao, Sowjun Matsumura, *Surface and Coatings Technology* 157 (2002) 166–170
- [2] Yiyong Wu, Doyon Chang, Dongsoo Kimb, Sik-Chol Kwon, *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 259–264
- [3] G. L. Davis and C. H. R. Gentry, *Metallurgiya*, 53, 3 ~1956.
- [4] L. N. Gol'tz and V. N. Kharlamov, *Zh. Prikl. Khim*, 9, 631 ~1936
- [5] L. N. Gol'tz and V. N. Kharlamov, *Zh. Prikl. Khim*, 9, 640 ~1936
- [6] M. L. Holt, *Trans. Electrochem. Soc.*, 66, 453 ~1934
- [7] W. E. Clark and M. L. Holt, *J. Electrochem. Soc.*, 94, 244 ~1948
- [8] A. Brenner, P. S. Burkhead, and E. Seegmiller, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 39, 351 ~1947
- [9] O. Younes, Y. Shacham-Diamand, and E. Gileadi, in *Proceedings of the Advanced Metallization Conference*, p. 337, San Diego, MRS Publications ~Oct 2000
- [10] O. Younes and E. Gileadi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 543 ~2000
- [11] O. Younes, E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.* 49(2) (2002)100.
- [12] M. L. Holt and L. E. Vaaler, *J. Electrochem. Soc.*, 94, 50 ~1948!
- [13] K. S. Jackson, A. S. Russell, and J. L. Merrill, *J. Chem. Soc.*, 1929, 2394.
- [14] W. E. Clark and M. H. Lietzke, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 245 ~1952
- [15] M. L. Nielsen and M. L. Holt, *Trans. Electrochem. Soc.*, 82, 217 ~1942
- [16] A. T. Vasko, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 5, A. J. Bard, Editor, p. 69, Marcel Dekker, New York ~1986
- [17] M. Donten and Z. Stojek, *J. Appl. Electrochem.*, 26, 665 ~1996
- [18] T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Ehrlich and Y. Ogino // *NanoStructured Materials* 10 (1998) 375.
- [19] T. Yamasaki , *Scripta mater.* 44 (2001) 1497–1502

- [20] N. Eliaz, T.M. Sridhara, E. Gileadi, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2893–2904
- [21] O. Younes-Metzler, L. Zhu, E. Gileadi, *Electrochim. Acta* 48 (18) (2003) 2551.
- [22] O. Younes, L. Zhu, Y. Rosenberg, Y. Shacham-Diamand and E. Gileadi*, *Langmuir* 2001, 17, 8270-8275
- [23] Sridhar TM, Eliaz N, Gileadi E. Electroplating of Ni4W. *Electrochem Solid-State Let* 2005;8:C58–61.
- [24] L. Zhu, O. Younes, N. Ashkenasy, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, *Appl. Surf. Sci.* 200 (1–4) (2002) 1.
- [25] H. Cesiulis, A. Baltutiene, M. Donten, M.L. Donten, Z. Stojek, J. *Solid State Electrochem.* 6 (2002) 237
- [26] H. Cesiulis, E.J. Podlaha. Electrolyte considerations of electrodeposited Ni-W alloys for microdevice fabrication // *Materials Science*, 9 (4) 2003, pp. 329-333.
- [27] M. Donten, Z. Stojek, H. Cesiulis, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 95.
- [28] Andrzej Krolikowski & Ewelina Płonska & Andrzej Ostrowski & Mikołaj Donten & Zbigniew Stojek, *J Solid State Electrochem* (2009) 13:263–275
- [29] Pisarek M, Janik-Czachor M, Donten M (2008) *Surf Coat Tech* 202:1980
- [30] Obradovic M, Stevanovic J, Despic A, Stevanovic R, Stoch J, (2001) *J Serb Chem Soc* 66(11–12) 899
- [31] M.D. Obradovic, R.M. Stevanovic, A.R. Despic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 552 (2003) 185-196
- [32] M.D. Obradovic, G.Z. Bosnjakov, R.M. Stevanovic, M.D. Maksimović, A.R. Despic, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4201.
- [33] Sriraman KR, Ganesh Sundara Raman S, Seshadri SK. Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys. *Mater Sci Eng A* 2006;418:303–11.
- [34] K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, *Materials Letters* 61 (2007) 715–718
- [35] K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, *Materials Science and Engineering A* 460–461 (2007) 39–45

- [36] Mizushima I, Tang PT, Hansen HN, Somers MAJ. Development of a new electroplating process for Ni–W alloy deposits. *Electrochim Acta* 2005;51.
- [37] Io Mizushima , Peter T. Tang, Hans N. Hansen, Marcel A.J. Somers, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6128–6134.
- [38] Io Mizushima , Peter T. Tang, Marcel A.J. Somers, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3341–3345.
- [39] C.A. Schuh , T.G. Nieh , H. Iwasaki, *Acta Materialia* 51 (2003) 431–443
- [40] A. J. DETOR, M. K. MILLER and C. A. SCHUH , *Philosophical Magazine*, Vol. 86, No. 28, 1 October 2006, 4459–4475
- [41] Andrew J. Detor, Christopher A. Schuh, *Acta Materialia* 55 (2007) 371–379.
- [42] A.J. Detor, M.K. Miller and C.A. Schuh, *Microsc Microanal* 13(Suppl 2), 2007.
- [43] A.J. Detor and C.A. Schuh, *J. Mater. Res.*, Vol. 22, No. 11, Nov 2007
- [44] A. J. DETOR, M. K. MILLER and C. A. SCHUH, *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 87, No. 8, August 2007, 581–587
- [45] Shiyun Ruan and Christopher A. Schuh, *Scripta Materialia* 59 (2008) 1218–1221
- [46] Remigijus Juskenas , Ignas Valsiunas, Vidas Pakstas, Algirdas Selskis, Vitalija Jasulaitiene, Violeta Karpaviciene, Vidmantas Kapocius, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1435–1442
- [47] R. Juskenas, I. Valsiunas, V. Pakstas, R. Giraitis, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2616–2620
- [48] H. Alimadadi , M. Ahmadi , M. Aliofkhazraei , S.R. Younesi, *Materials and Design* 30 (2009) 1356–1361
- [49] Miaomiao Ma, V.S. Donepudi , G. Sandi , Y.K. Sunc, J. Prakash, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4411–4416
- [50] S. M. A. Haseeb, K. Bade, *Microsyst Technol* (2008) 14:379–388
- [51] Tohru Yamasaki, *Mater.Phys.Mech.*1 (2000) 127-132
- [52] Yiyong Wu, Do-yon Chang, Dong-soo Kim, Sik-chol Kwon, *Surface and Coatings Technology* 162 (2003) 269–275.

- [53] S.O. MOUSSA, M.A.M. IBRAHIM and S.S. ABD EL REHIM, *Journal of Applied Electrochemistry* (2006) 36:333–338.
- [54] *Zhongcheng GUO[†], Xiaoyun ZHU, Dacheng ZHAI and Xianwan YANG*
J. Mater. Sci. Technol., Vol.16 No.3, 2000
- [55] E. Harry , A. Rouzaud , P. Juliet , Y. PauleauHarry, *Surface and Coatings Technology* 116–119 (1999) 81–85
- [56] E. Harry , A. Rouzaud , P. Juliet , Y. Pauleau b, M. Ignat, *Surface and Coatings Technology* 116–119 (1999) 172–175
- [57] Emmanuelle Harry, AndreÂ Rouzauda, Pierre Julieta, Yves Pauleau, *Thin Solid Films* 342 (1999) 207-213
- [58] V.D. Papachristos, C.N. Panagopoulos, L.W. Christoffersenb, A. Markaki, *Thin Solid Films* 396 (2001) 173–182
- [59] C.N. Panagopoulos, V.D. Papachristos, Am. El Amoush, *Surface and Coatings Technology* 89 (1997) 151-157
- [60] V.D. Papachristos , C.N. Panagopoulos , P. Leisner, M.B. Olsen , U. Wahlstrom, *Surface and Coatings Technology* 105 (1998) 224–231
- [61] C.N. Panagopoulos, K.G. Georgarakis, S. Petroutzakou, *Journal of Materials Processing Technology* 160 (2005) 234–244
- [62] R. Mishra, B. Basu, R. Balasubramaniam, *Materials Science and Engineering A* 373 (2004) 370–373
- [63] Bing Shi, Thomas B. Kuhn, Hong Liang and Lawrence K. Duffy, *American Journal of Biotechnology and Biochemistry* 3 (3): 141-144, 2007
- [64] Liping Wang , Yan Gao, Tao Xu, Qunji Xue, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 96–103
- [65] Kung-Hsu Hou , Yun-Feng Chang , Sha-Ming Chang , Chia-Hua Chang, *Thin Solid Films* xxx (2010) xxx–xxx
- [66] Hong Wang, Rui Liu, FengJi Cheng, Ying Cao, GuiFu Ding, XiaoLin Zhao, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 1901–1906
- [67] Timothy J. Rupert, Christopher A. Schuh, *Acta Materialia* 58 (2010) 4137–4148
- [68] S.S. ABD EI REHIM, S.M. ABD EL WAHAAB and E.A. ABD EL MEGUID, *Surface and Coatings Technology*, 29 (1986) 325-333

- [69] YANG, Fang-Zu MA, Zhao-Hai HUANG, Ling XU, Shu-Kai ZHOU, Shao-Min, Chinese Journal of Chemistry, 2006, 24, 114–118
- [70] Donten M, Stojek Z, Krolkowski A, Płonska E (2007) 211th Meeting of the Electrochemical Society, Chicago, Abs 549
- [71] Z. GALIKOVA, M. CHOVANCOVA, and V. DANIELIK, Chem. Pap. 60 (5)353—359 (2006)
- [72] Andrzej Królikowski & Ewelina Płońska & Andrzej Ostrowski & Mikołaj Donten & Zbigniew Stojek, Solid State Electrochem (2009) 13:263–275
- [73] Pedro de Lima-Neto, Adriana N. Correiaa, Renato A.C. Santanaa, Regilany P. Colaresa, Eduardo B. Barrosb, Paulo N.S. Cascianoa, Gustavo L. Vaz, Electrochimica Acta 55 (2010) 2078–2086
- [74] L.I. Stepanova and O.G. Purovskaya, METAL FINISHING I NOVEMBER 1998
- [75] A. Ravi Shankar, S. Mathiya, K. Thyagarajan, and U. Kamachi Mudali, Metallurgical and Materials Transactions A 41a (2010) 1815
- [76] D.B. Lee , J.H. Ko a, S.C. Kwon, Materials Science and Engineering A 380 (2004) 73–78
- [77] D.B. Lee, J.H. Koa, S.C. Kwon, Surface & Coatings Technology 193 (2005) 292– 296
- [78] FactSage diagrams 2004, 2010.
- [79] L.P. Arapova and A.P. Mostovetskaya Fisika, N^o 6, pp, 78-82, June 1990
- [80] H.S. Karayianni a.), G.S. Patermarakis a, J.C. Papaioannou, Materials Letters 53 Ž2002. 91–101
- [81] Mikolaj Donten , Henrikas Cesiulis , Zbigniew Stojek, Electrochimica Acta 45 (2000) 3389–3396
- [82] R. Vittal, H. Gomathi, Kang-Jin Kim, Advances in Colloid and Interface Science 119(2006) 55-68
- [83] Andrew J. Detor, Christopher A. Schuh, Acta Materialia 55 (2007) 4221–4232
- [84] S. J. Bull, Surface and Coatings Technology, 50 (1991) 25—32
- [85] KJ. Ma, A. Bloyce, T. Bell, Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 297-302

- [86] A. Lekatou , E. Regoutas, A.E. Karantzalis, *Corrosion Science* 50 (2008) 3389–3400
- [87] Junmin Nan, Yong Yang , Zugeng Lin, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4873–4879
- [88] Se-Hee Lee , Hyeonsik M. Cheong , Nam-Gyu Park , C. Edwin Tracy , Angelo Mascarenhas , David K. Benson , Satyen K. Deb, *Solid State Ionics* 140 Ž2001. 135–139
- [89] Bin Xu, Lin Dong, Yining Fan, and Yi Chen, *Journal of Catalysis* 193, 88–95 (2000)
- [90] N.B. Pilling, R. E. Bedworth *J. Inst. Met* 29 (1923), p. 529-591.
- [91] Chunhua Xu – Wei Gao *Mat. Res. Innovat* (2000) 3:231–235

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ, ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΚΑΙ
ΕΠΙΒΛΕΨΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

1. 5^ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ 22 - 23 Οκτωβρίου 2009 στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
2. NN09 6^ο ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ 13 - 15 Ιουλίου 2009, με την εργασία :

C.N. Panagopoulos, G.D. Plainakis, D.A. Lagaris
“Nanocrystalline Ni-W coatings on copper”
Materials Science and Engineering B, 176(2011) 477-479
3. Δημοσίευση άρθρου :

C.N. Panagopoulos, G.D. Plainakis, D.A. Lagaris
“Nanocrystalline Ni-W coatings on copper”
Materials Science and Engineering B, 176(2011) 477-479
4. NN12 9^ο ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ 3 - 6 Ιουλίου 2012 με την εργασία :

C.N. Panagopoulos, G.D. Plainakis, P.G. Orfanos
“Wear behaviour of Nanocrystalline Ni-W coatings on copper”
5. Επίβλεψη και παρακολούθηση της Διπλωματικής Εργασίας της σπουδάστριας Βάγιας Αντωννάκη με θέμα :

«ΚΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΣΕ ΧΑΛΚΟ».
6. Αποδοχή του άρθρου για δημοσίευση :

C.N. Panagopoulos, G.D. Plainakis, M.G. Tsoutsouva
“Corrosion of Nanocrystalline Ni-W coated copper”
Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology (JSEMAT)
Ημερομηνία αποδοχής για δημοσίευση : 24-12-2012

ΣΥΝΟΠΤΙΚΟ ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

A. ΑΤΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Επώνυμο : ΠΛΑΪΝΑΚΗΣ
 Όνομα : ΓΕΩΡΓΙΟΣ
 Όνομα πατέρα : Δανιήλ Όνομα μητέρας : Χριστίνα
 Τόπος γεννήσεως : ΑΘΗΝΑ Ημερομηνία γεννήσεως : 09-01-1951

B. ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ**i. Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση**

- 2/7/1969 Γυμνάσιο (δτάξιο) Κηφισιάς με βαθμό 18 και 6/11 « Άριστα » .

ii. Τριτοβάθμια Εκπαίδευση

- 23/7/1974. Διπλωματούχος του τμήματος Χημικών Μηχανικών της Ανωτάτης Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου με βαθμό 6,73 « Καλώς »
 Μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος (Αρ. Μητρώου 20331)

iii. Παιδαγωγικές Σπουδές

- 10/7/1984 Πτυχιούχος ΠΑΤΕΣ / ΣΕΛΕΤΕ (ΑΣΠΑΙΤΕ) με βαθμό 8,7 «Πολύ Καλά»

iv. Ξένες Γλώσσες

- Γαλλικά Diplome d etudes superieures a la langue Francaise του Γαλλικού Ινστιτούτου της Αθήνας
 - Αγγλικά Καλά

v. Σεμινάριο εκπαίδευσης εκπαιδευτών , από το ΙΔΕ**Γ. ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΠΡΟΥΠΗΡΕΣΙΑ**

- 1/11/1982 – 5/7/1987 Ωρομίσθιος καθηγητής στις Ανώτερες Δημόσιες Σχολές του Εμπορικού Ναυτικού (ΑΔΣΕΝ) , τώρα ΑΕΝ , του Υπ. Εμπορικής Ναυτιλίας .
 - Β εξ. 1985-6 – Β εξ. 1986-7 Ωρομίσθιος καθηγητής στην ΑΣΕΤΕΜ / ΣΕΛΕΤΕ , τώρα ΑΣΠΑΙΤΕ στα μαθήματα Χημική τεχνολογία , Καύσιμα , θεωρία και εργαστήρια .
 - 18-9-1987 – 31/3/1995 Καθηγητής ΙΔΑΧ στην ΑΔΣΕΝ (τώρα ΑΕΝ) Ασπροπύργου .
 - 1/4/1995 – Σήμερα Μόνιμος Καθηγητής στην Ακαδημία Εμπορικού Ναυτικού (ΑΕΝ) Ασπροπύργου , στη Σχολή Μηχανικών , στη βαθμίδα του Καθηγητή (Ν.2638/1998) , στα μαθήματα, Μεταλλογνωσία , Αντοχή Υλικών , Χημεία , Καύσιμα και Λιπαντικά , Θερμοδυναμική.