

## ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΗΤΡΑΣ ΝΙ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ WS<sub>2</sub> ΥΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ.

**Ε. Μαθιουδάκης<sup>1,\*</sup>, Μ. Δαρδαβίλα<sup>1,2</sup>, Α. Μελιτσιώτης<sup>1</sup>, Μ. Καραγιάννη<sup>1</sup>, Α. Ζωίκης-Καραθανάσης<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>Creative Nano PC, Περιστερί, Αθήνα, Ελλάδα

<sup>2</sup> Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ζωγράφου, Ελλάδα

(\*[m.mathioudakis@creativenano.gr](mailto:m.mathioudakis@creativenano.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα εργασία εξετάζεται η επίδραση επιβολής υπερήχων κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής απόθεσης σύνθετων επικαλύψεων νικελίου ενισχυμένων με νανοσωματίδια WS<sub>2</sub> υπό την παρουσία οργανικών προσθέτων, στην ποιότητα και στις ιδιότητες των επικαλύψεων αυτών. Απώτερος σκοπός είναι η δημιουργία ποιοτικών αυτό-λιπαινόμενων επικαλύψεων με προηγμένες μηχανικές ιδιότητες. Παρατηρείται καλύτερη ενσωμάτωση και διασπορά των νανοσωματιδίων στη μήτρα υπό τη παρουσία υπερήχων απ'ότι απουσία τους. Όταν χρησιμοποιείται CTAB ως επιφανειοδραστική ουσία οι υπέρηχοι έχουν ως αποτέλεσμα την συναπόθεση μεγαλύτερου ποσοστού σωματιδίων (από 1 wt% χωρίς την χρήση υπερήχων σε 6.4 wt% με τη χρήση τους), ενώ όταν χρησιμοποιείται SDS στο λουτρό ως επιφανειοδραστική ουσία, η παρουσία υπερήχων κρίνεται απαραίτητη για την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων WS<sub>2</sub> στη μήτρα νικελίου.

Η σκληρότητα των επικαλύψεων αυξάνεται, εν γένει, με την παρουσία σωματιδίων στην μήτρα νικελίου και οι επικαλύψεις με τα μεγαλύτερα ποσοστά συναπόθεσης του ενισχυτικού μέσου παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας Vickers που φτάνει μέχρι τα 510 kp·mm<sup>-2</sup> στις επικαλύψεις με ποσοστό συναπόθεσης WS<sub>2</sub> 6.4 wt%. Τέλος, παρατηρείται μια μικρή μείωση του συντελεστή τριβής στις σύνθετες επικαλύψεις συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες απλές επικαλύψεις νικελίου, η οποία φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από την επιβολή η μη υπερήχων κατά την απόθεση.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ηλεκτρολυτική απόθεση αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για την παραγωγή ποιοτικών μεταλλικών επικαλύψεων και χρησιμοποιείται ευρέως για την παρασκευή σύνθετων αποθεμάτων μήτρας νικελίου τα οποία μεταβάλλουν σημαντικά τις ιδιότητες της επιφάνειας του υποστρώματος<sup>[1-7]</sup>.

Τα TMDs (Transition Metal Dichalogenides) αποτελούν υλικά κατάλληλα να οδηγήσουν σε σύνθετες επικαλύψεις μήτρας νικελίου με αυτολιπαινόμενο χαρακτήρα, όταν χρησιμοποιούνται ως φάση διασποράς<sup>[1,6,7]</sup>. Η ιδιαίτερη δισδιάστατη στρωματική (layered) δομή τους, συνεπάγεται ότι οι δεσμοί γειτονικών στρωμάτων είναι εύθραυστοι όταν ασκείται μια παράλληλη δύναμη σε αυτά. Συνεπώς μειώνεται ο συντελεστής τριβής της επιφάνειας κάτι που την καθιστά αυτολιπαινόμενη<sup>[2,7]</sup>. Ειδικότερα, από τα διαφορετικά TMDs που έχουν μελετηθεί, το WS<sub>2</sub> αποτελεί ιδανικότερο υποψήφιο σε σχέση με το MoS<sub>2</sub>, λόγω της αντοχής του σε υψηλότερες θερμοκρασίες<sup>[2]</sup>.

Η θετική επίδραση των υπερήχων στην ηλεκτρολυτική απόθεση σύνθετων επικαλύψεων, και ειδικότερα στην διασπορά των σωματιδίων του ενισχυτικού μέσου στη μεταλλική μήτρα έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία<sup>[3-6]</sup>.

Στη παρούσα ερευνητική εργασία μελετάται η επίδραση υπερήχων σε συνδυασμό με την χρήση διαφορετικών επιφανειοδραστικών οργανικών προσθέτων (CTAB και SDS) σε λουτρό Watts στην απόθεση σύνθετων ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων μήτρας νικελίου ενισχυμένων με νανοσωματίδια WS<sub>2</sub>, υπό συνθήκες συνεχούς ρεύματος. Απώτερος σκοπός του έργου είναι η

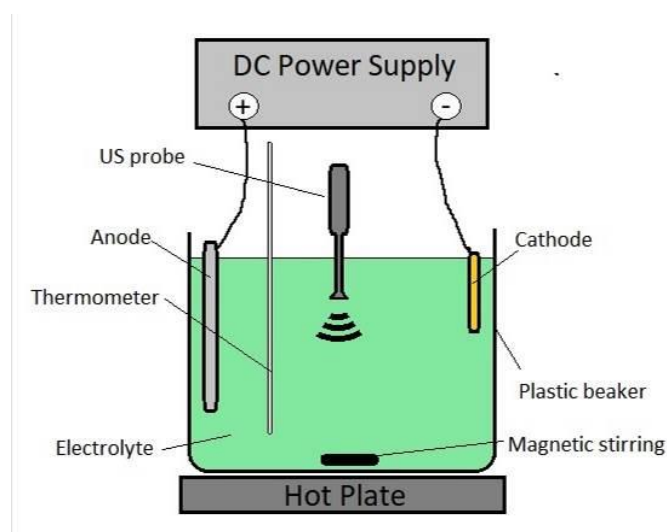
δημιουργία σύνθετων επικαλύψεων με TMDs με αυτο-λιπαινόμενες ιδιότητες.

### ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η σύσταση του λουτρού, οι διαφορετικές συγκεντρώσεις των οργανικών προσθέτων CTAB και SDS καθώς και οι διαφορετικές συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων WS<sub>2</sub> μέσου μεγέθους 100 nm που χρησιμοποιήθηκαν. Η απόθεση έγινε σε συνθήκες συνεχούς ρεύματος πυκνότητας 5 A/dm<sup>2</sup>. Η θερμοκρασία του λουτρού διατηρήθηκε σταθερή στους 50 °C και το pH του ρυθμίστηκε στην τιμή 4.4. Η άνοδος είναι νικέλιο και η κάθοδος (το υπόστρωμα επί του οποίου πραγματοποιήθηκε η απόθεση του σύνθετου υλικού) είναι από ορείχαλκο. Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 1.

**Πίνακας 1.** Σύσταση ηλεκτρολυτικού λουτρού και συνθήκες ηλεκτρόλυσης

Τύπος	Τιμή
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	330 g/L
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	35 g/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40 g/L
Πρόσθετα:	
CTAB	0 g/L, 0.125 g/L, 0.25 g/L
SDS	0 g/L, 0.125 g/L, 0.25 g/L
Σωματίδια:	
WS <sub>2</sub> (D≈100nm)	0 g/L, 0.25 g/L, 0.5g/L
pH	4.4
Θερμοκρασία	50 °C
Πυκνότητα Ρεύματος	5 A/dm <sup>2</sup>



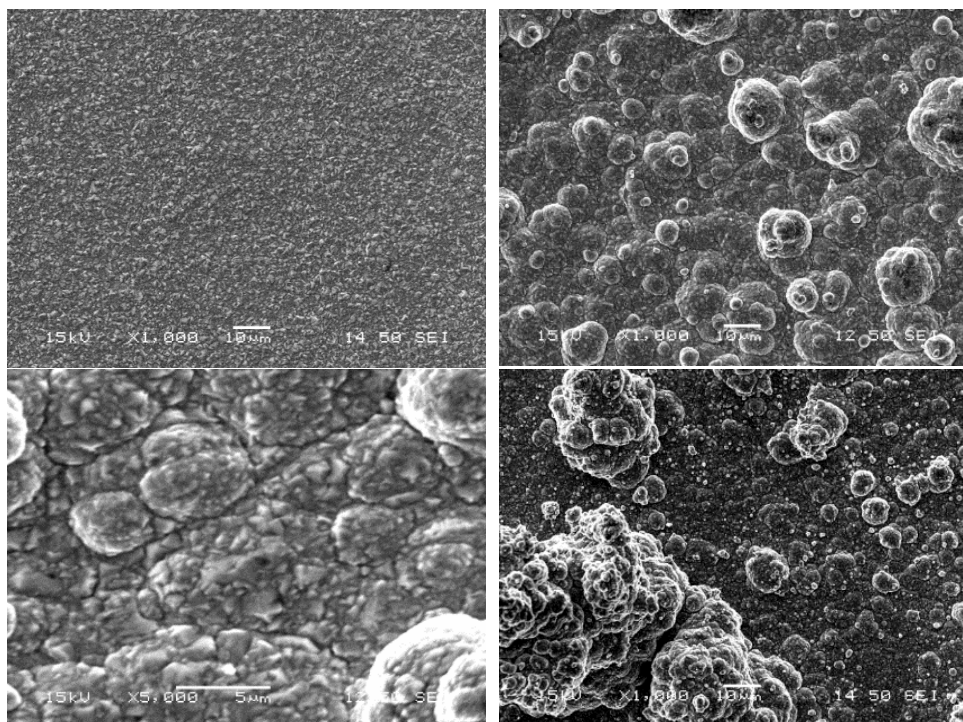
**Σχήμα 1.** Γραφική αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία των δοκιμίων.

Για τους υπερήχους χρησιμοποιήθηκε Ultrasonic probe το οποίο τοποθετούνταν εντός του λουτρού όπως φαίνεται στο Σχήμα 1. Όλα τα αποθέματα παρασκευάστηκαν τόσο χωρίς την παρουσία υπερήχων όσο και με την παρουσία αυτών σε ένταση 50W και παλμό συχνότητας 26 kHz.

Μαγνητική ανάδευση εφαρμόστηκε κατά την διεκπεραίωση των ηλεκτρολυτικών αποθέσεων.

Όσον αφορά στο χαρακτηρισμό των αποθεμάτων, ελέγχθηκε η επιφανειακή μορφολογία τους και η στοιχειακή σύσταση τους με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) συζευγμένου με ανιχνευτή EDS και μελετήθηκαν κρυσταλλογραφικά κάνοντας χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X (XRD). Αναφορικά με τις ιδιότητες των παρασκευασθέντων επικαλύψεων, μετρήθηκε η μικροσκληρότητα Vickers και προσδιορίστηκε ο συντελεστής τριβής τους με την τεχνική ball-on-disk (τριβολογικές μετρήσεις).

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



**Σχήμα 2.** (a) Απλό Ni, (b) Ni/WS<sub>2</sub> με χρήση CTAB (c) Ni/WS<sub>2</sub> με χρήση CTAB και US, (d) Ni/WS<sub>2</sub> με χρήση SDS και US.

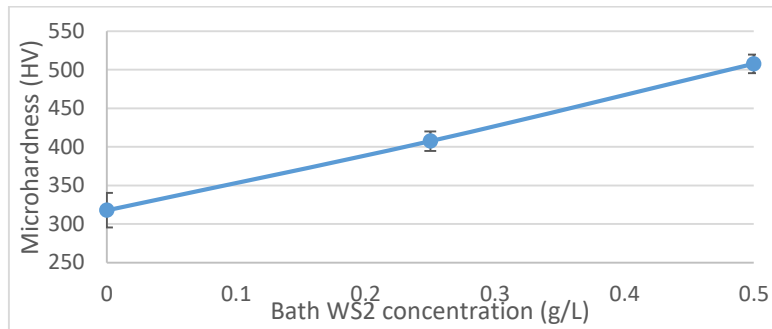
### Μορφολογία και σύσταση

Παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης και καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων στη μήτρα υπό τη παρουσία υπερήχων απ' ότι χωρίς. Όταν χρησιμοποιείται CTAB ως επιφανειοδραστικό πρόσθετο, οι υπερήχοι ενισχύουν την ενσωμάτωση των σωματιδίων (από 1 wt% χωρίς την χρήση υπερήχων – Σχήμα 2b, d - σε 6.4 wt% με τη χρήση – Σχήμα 2c). Κατά μέσο όρο, οι επικαλύψεις με την παρουσία υπερήχων έχουν ποσοστό συναπόθεσης σωματιδίων 3.7 %wt ενώ χωρίς παρουσιάζουν ποσοστό περίπου 0.5%wt. Από την άλλη μεριά, όταν χρησιμοποιείται SDS ως πρόσθετο η παρουσία υπερήχων κρίνεται απαραίτητη για την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων WS<sub>2</sub> καθώς χωρίς την χρήση υπερήχων η συναπόθεση σωματιδίων στη μήτρα είναι μηδαμινή. Στο Σχήμα 2, φαίνονται οι επιφανειακές μορφολογίες διαφορετικών σύνθετων επικαλύψεων σε σχέση με την επικάλυψη απλού νικελίου (Σχήμα 2a). Η μορφολογία «μπρόκολου»<sup>[7]</sup> που παρατηρείται στις μικρογραφίες SEM 2a, 2b, 2c, συνδέεται με την συναπόθεση σωματιδίων στη μήτρα. Μεγαλύτερα ποσοστά συναπόθεσης καθιστούν εντονότερη την συγκεκριμένη μορφολογία.

### Σκληρότητα

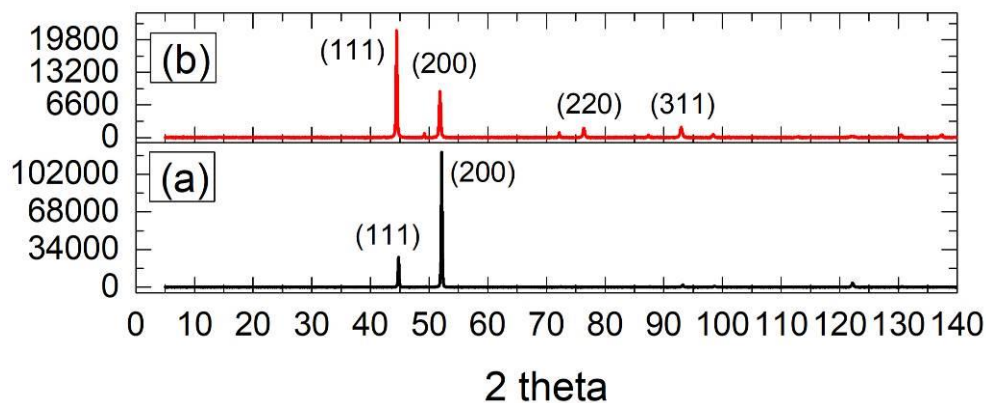
Στα υπό εξέταση αποθέματα η σκληρότητα κατά Vickers κυμαίνεται στα 315  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$  για τις απλές επικαλύψεις νικελίου ενώ φτάνει τα 510  $\text{kp}\cdot\text{mm}^{-2}$  στις σύνθετες επικαλύψεις με ποσοστό

συναπόθεσης  $WS_2$  6.4 wt%. Παράλληλα, παρατηρείται μια αύξουσα τάση της σκληρότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο λουτρό (σχ.3).

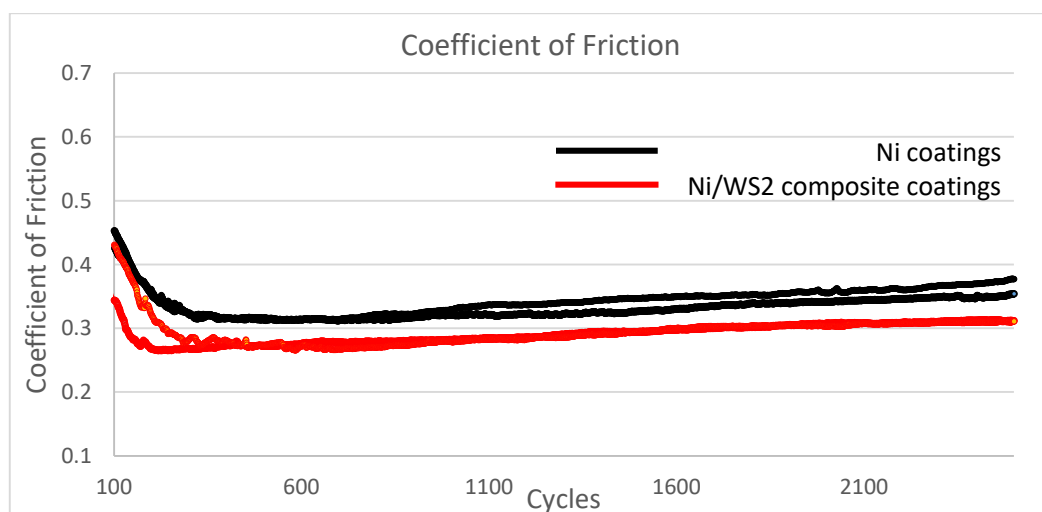


**Σχήμα 3.** Ο μέσος όρος της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις σωματιδίων  $WS_2$  0, 0.25 και 0.5 g/L στο λουτρό.

Τα φάσματα XRD παρέχουν μια εικόνα για τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό των επικαλύψεων και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του νικελίου. Στην πλειοψηφία των δειγμάτων φαίνεται ότι ο προτιμώμενος προσανατολισμός είναι ο [100] (που εμφανίζεται ως (200) στο φάσμα) ενώ το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών κυμαίνεται από 40 nm χωρίς σωματίδια έως 52 nm με την παρουσία σωματιδίων στο λουτρό.



**Σχήμα 4.** Φάσματα XRD που επισημαίνονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα για ενδεικτικά δείγματα (a) απλού νικελίου και (b) σύνθετης επικάλυψης  $Ni/WS_2$ .



**Σχήμα 5.** Ενδεικτικές καμπύλες συντελεστή τριβής δειγμάτων νικελίου (μαύρο) και σύνθετων νικελίου –  $WS_2$  (κόκκινο).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της τεχνικής ball on disc που εφαρμόστηκε τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 5, παρατηρείται μια μικρή μείωση του συντελεστή τριβής από 0.34 στις επικαλύψεις απλού νικελίου σε 0.29 στις σύνθετες επικαλύψεις Ni/WS<sub>2</sub>. Ωστόσο οι υπέρηχοι δείχνουν να μην έχουν ιδιαίτερη επιρροή στον συντελεστή τριβής, καθώς η μέση τιμή του είναι 0.35 για αποθέσεις χωρίς την χρήση υπερήχων και 0.36 για αποθέσεις με την χρήση υπερήχων.

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι ενδείξεις περί θετικής επίδρασης των υπερήχων στην συναπόθεση σωματιδίων στη μεταλλική μήτρα και των μηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων συνδυάζονται με μείωση της τάξης του 14% του συντελεστή τριβής. Όταν χρησιμοποιείται CTAB προκύπτει ότι οι υπέρηχοι δεν είναι απαραίτητοι για την επιτυχή ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων, ωστόσο βελτιώνουν την ποιότητα της απόθεσης. Στην περίπτωση της χρήσης του SDS ως επιφανειοδραστικού, οι υπέρηχοι είναι απαραίτητοι για την παραγωγή επικαλύψεων Ni/WS<sub>2</sub> με σημαντικό ποσοστό (>1 wt%) συναπόθεσης σωματιδίων. Θεωρείται ότι το κρίσιμο σημείο στην προσπάθεια δημιουργίας αυτό-λιπαινόμενων επικαλύψεων είναι η ποιότητα ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων TMD στη μήτρα. Συμπερασματικά, η μελλοντική ερευνητική εργασία θα επικεντρωθεί στην επιβολή παλμικού ρεύματος, η οποία που αναμένεται να βελτιώσει την ποιότητα της απόθεσης<sup>[6,8,9]</sup> μαζί με την παρουσία υπερήχων, ώστε να βελτιωθεί περαιτέρω η ενσωμάτωση των σωματιδίων WS<sub>2</sub> και κατ' επέκταση να μειωθεί σημαντικά ο συντελεστής τριβής των επιφανειών χωρίς ωστόσο να υποβιβάζονται οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων αποθεμάτων

### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «SOLUTION», και χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση μέσω του Ε.Π. Έρευνας και Καινοτομίας Horizon 2020, (κωδικός συμφωνίας επιχορήγησης: 721642). Οι συγγραφείς εκφράζουν θερμές ευχαριστίες προς το Εργαστήριο Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ για τη διεξαγωγή των αναλύσεων SEM και EDS και προς τον ESR του «SOLUTION» Tomas Hudec για την διεξαγωγή των τριβολογικών μετρήσεων στο Detached Department in Turany, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics; Comenius University in Bratislava, Slovakia.



### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Clauss FJ. (1972). *New York Acad. Press*.
- [2] Saini R, Roy D, Das AK, Dixit AR, Chandra Nayak G. *Int. J. Surf Sci. and Eng.*, 10 (3) (2016): 242.
- [3] García-Lecina, E., García-Urutia, I., Díeza, J.A., Fornellb, J., Pellicerb, E. and Sort, J. *Electrochimica Acta*, 114 (2013), 859–867.
- [4] Tudela I, Zhang Y, Pal M, Kerr I, Cobley AJ. *Surf. & Coat. Techn.* 276 (2015): 89-105.
- [5] Aruna St, Anandan C, William Grips VK.: *Applied Surf. Sci.*, 301 (2014): 383-390.
- [6] Roy D, Das K, Saini R, Singh PK, Kumar P, Hussain M, Mandal A, Dixit AR. *Mat. and Manuf. Proc.*, (2016) 32, 365-372
- [7] He Y, Sun W.T., Wang S.C., Reed P.A.S., Walsch F.C. *Electrochimica Acta*, 245 (2017), 872-882
- [8] Lin CS, Lee Cy, Chen CT, Chien CT, Lin PL, Chung WC. *Jour. of the Electroch. Society* (2006), 153 (6) C387–C392
- [9] Chandrasekar MS, Pushpavanam M, *Electrochimica Acta* (2008), 53(8), 3313-3322