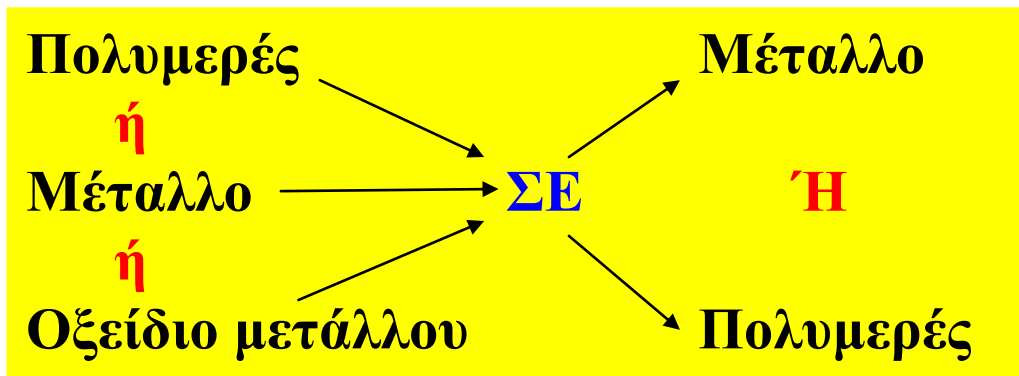


# ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



## ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΔΙΑΚΟΣΜΗΣΗ

ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΙΑ

- Σκληρές επικαλύψεις.
- Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις.
- Ανθεκτικές επικαλύψεις.
- Κατοπτρικά υλικά.
- Ηλεκτρονικά εξαρτήματα.

## ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Ιδιότητα	ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ( <i>electrodeposition</i> )	ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟ- ΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ( <i>electroless deposition</i> )	ΑΠΟΘΕΣΗ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ( <i>immersion plating</i> )
Κινητήρια Δύναμη	Γεννήτρια ρεύματος ή δυναμικού	Αυτοκαταλυτική οξειδο-αναγωγή	Χημική αντικατάσταση
Καθοδική Δράση (κ.δρ.)	$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$	$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$	$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$
Ανοδική Δράση(αν.δρ.)	$M - ne^{-} \rightarrow M^{n+}$ ή $n/2 H_2O - ne^{-} \rightarrow n/4 O_2 + nH^{+}$	$Red - ne^{-} \rightarrow Ox$	$M_1 - ne^{-} \rightarrow M_1^{n+}$
Συνολική δράση	$M(anode) \rightarrow M(cathode)$ ή $M^{n+} + n/2 H_2O \rightarrow n/4 O_2 + nH^{+} + M$	$M^{n+} + Red \rightarrow M + Ox$	$M^{n+} + M_1 \rightarrow M + M_1^{n+}$
Τόπος κ.δρ.	Υπόστρωμα (καθοδικό δοκίμιο)	Υπόστρωμα (με καταλυτικά κέντρα)	Υπόστρωμα $M_1$ (μερικώς ακάλυπτο)
Τόπος αν.δρ.	Ηλεκτρόδιο ανόδου	Υπόστρωμα (με καταλυτικά κέντρα)	Υπόστρωμα $M_1$ (διαλυόμενο)
Αντιδραστή- ριο ανόδου	$M$ ή $H_2O$	Αναγωγικό Red στο διάλυμα	Διαλυόμενο μέταλλο $M_1$
Φύση αποθέματος	Καθαρό μέταλλο (ή κράμα)	Μέταλλο (με προσμίξεις Red και Ox).	Καθαρό μέταλλο (πορώδες, κακής πρόσφυσης)
Πάχος αποθέμ.	1-100 $\mu m$	1-100 $\mu m$	$\ll 10 \mu m$

# ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗΣ

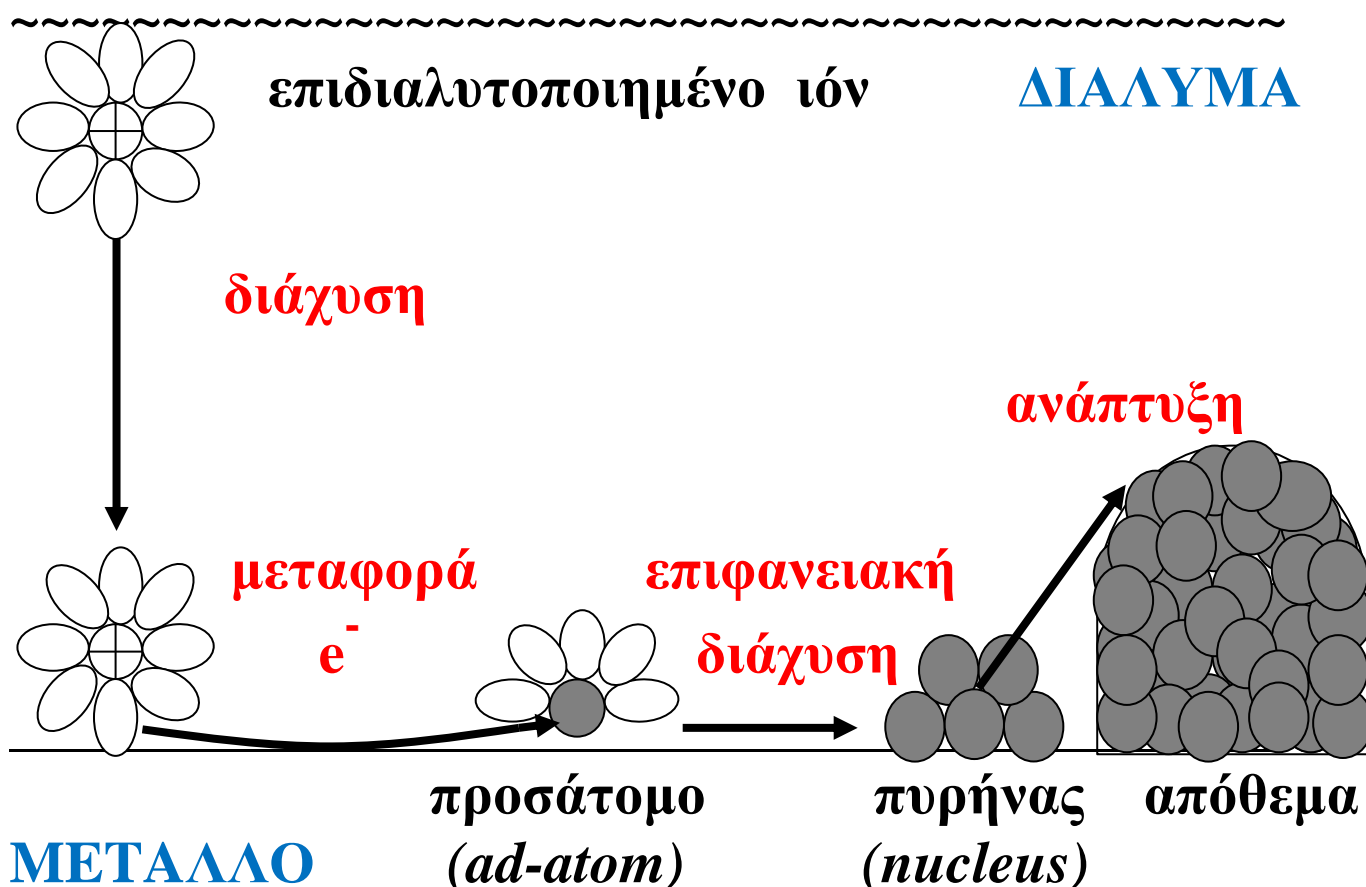
## ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ

### ΝΕΑΣ ΦΑΣΗΣ

Α. Πυρήνωση (nucleation) : σχηματισμός των πρώτων σταθερών πυρήνων-συσσωματωμάτων.

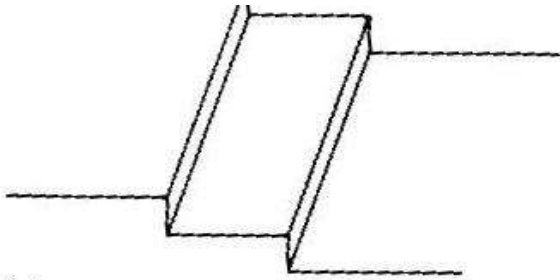
Β. Ανάπτυξη (growth) : ανάπτυξη πυρήνων στην πρώτη στιβάδα απόθεσης (first ad-layer).

Γ. Πάχυνση (thickening) : ανάπτυξη του bulk μεταλλικού αποθέματος σε τρεις διαστάσεις.

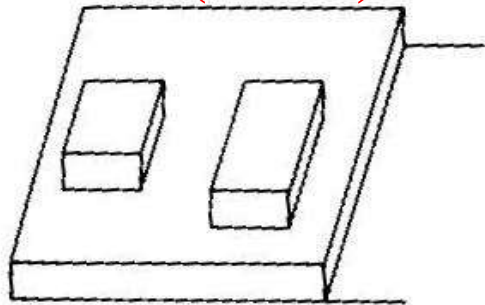


# ΤΥΠΟΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΑΠΟΘΕΜΑΤΟΣ

**κατά στιβάδες  
(layer)**

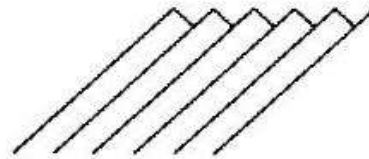


**(a) κατά τετράγωνα  
(block)**



(c)

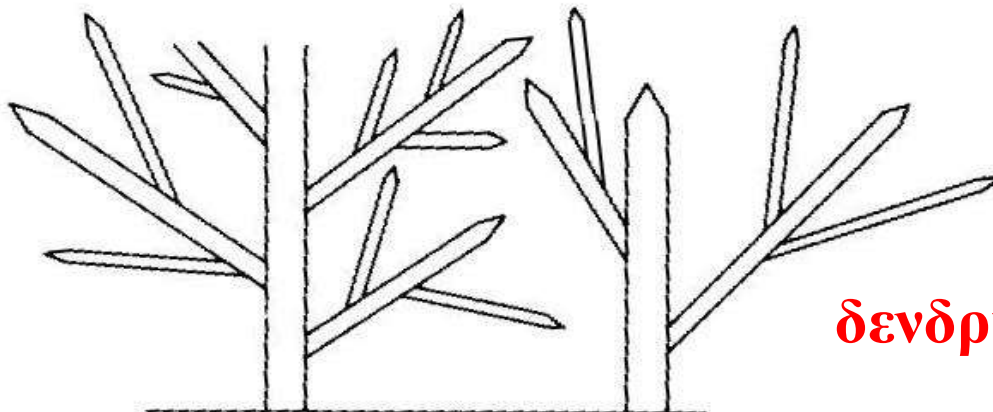
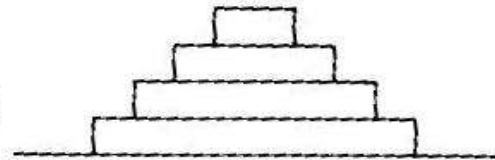
**κατά όροι (ridge)**



(b)

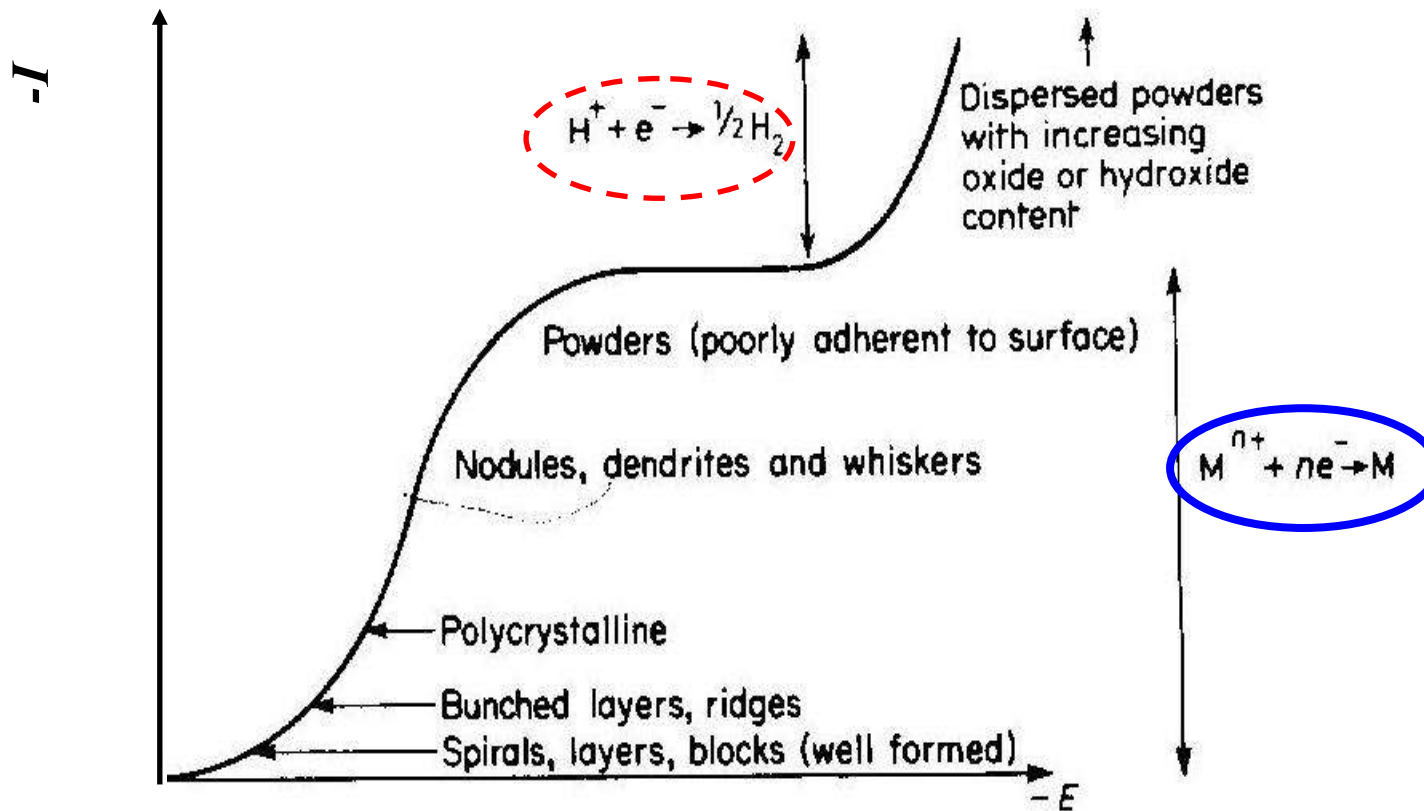
**πυραμιδικός**

(d)



**δενδριτικός**

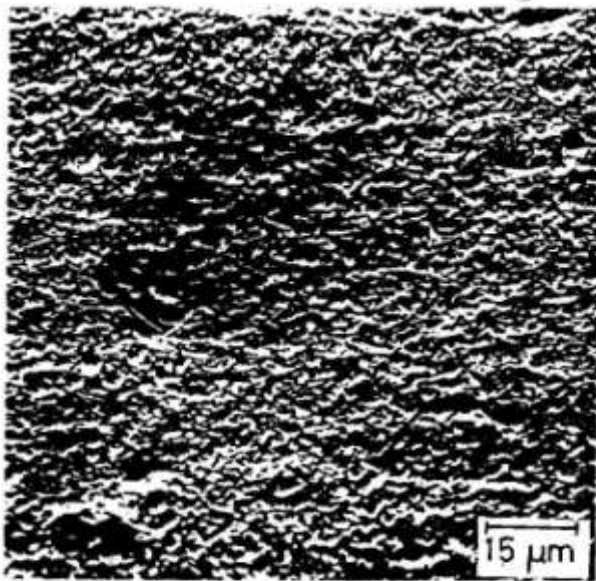
$j \uparrow \Rightarrow (a) \rightarrow (b)$



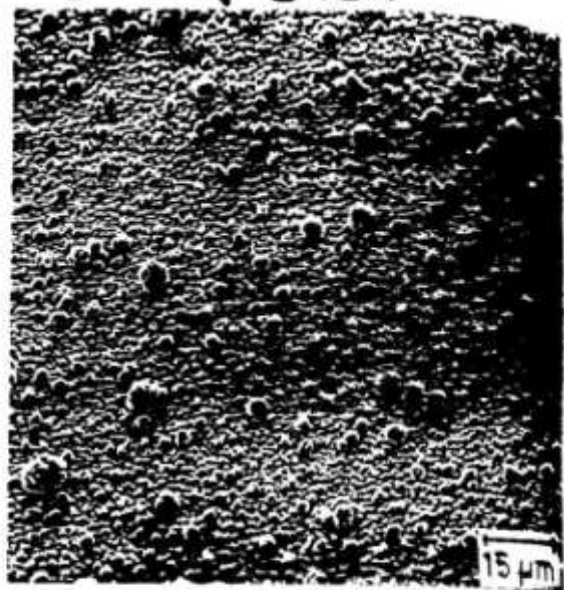
$I \downarrow$  και  $R \downarrow \Rightarrow$  low IR drop  $\Rightarrow$  ομοιογενές απόθεμα  
 $j \downarrow \Rightarrow$  αργή κινητική απόθεσης  $\Rightarrow$  επιφανειακή διάχυση  $\Rightarrow$  λείο απόθεμα

**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΑΠΟΘΕΜΑΤΟΣ  
ΤΥΠΟΥ ΣΒΩΛΩΝ (*nodular growth*):**

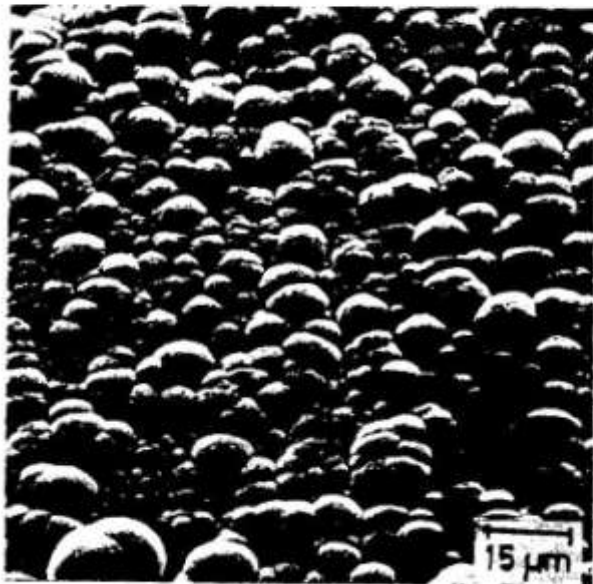
**ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΜΑ Cu  
ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑ Cu<sup>++</sup> ΣΕ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**



(a)



(b)



(c)



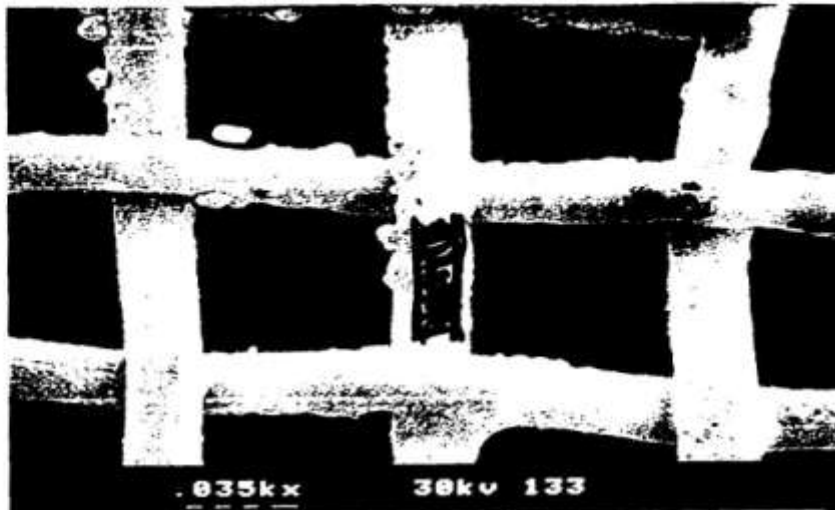
(d)

$t \uparrow \Rightarrow (a) \rightarrow (b)$

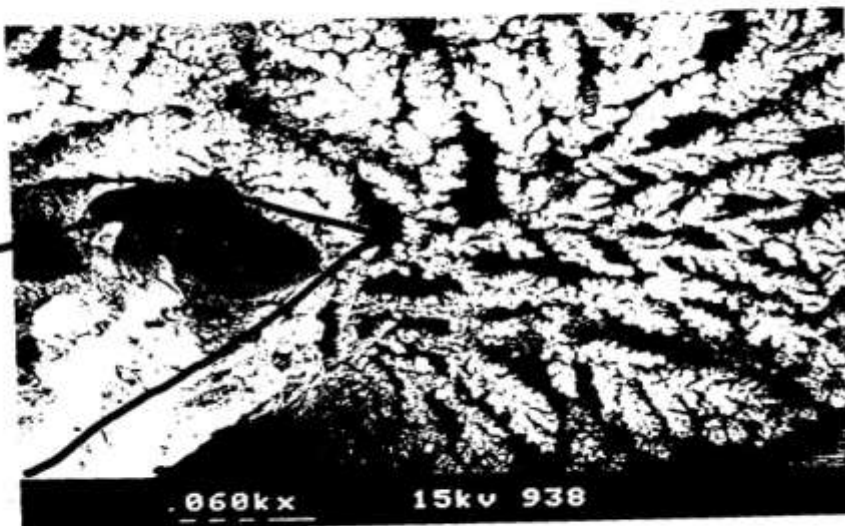
**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ ΣΕ  
ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ**

**ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΡΕΥΜΑΤΑ:**

**ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΜΑΤΑ Ni ΑΠΟ ΛΟΥΤΡΑ  
ΤΥΠΟΥ WATTS (ΣΟΥΛΦΑΜΙΚΑ ΑΛΑΤΑ Ni)**



*Ομοιογενή ηλεκτροαποθέματα Ni σε υπόστρωμα πλέγματος Ni αποτεθέντος υπό  $20 \text{ mA cm}^{-2}$*



*Δενδριτικά ηλεκτροαποθέματα Ni στις ακμές υποστρώματος φύλλου Ni αποτεθέντος υπό  $200 \text{ mA cm}^{-2}$*

## ΛΟΥΤΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗΣ (ELECTROPLATING BATHS)

- **Μεγάλη συγκέντρωση  $M^+$**   $\Rightarrow$   
ποτέ υπό συνθήκες ελέγχου μεταφοράς μάζας  $\Rightarrow$   
**ομοιόμορφα αποθέματα με καλή πρόσφυση.**
- **Συμπλοκοποιητές ( $M^+ + L^- \rightarrow ML$ , π.χ.  $CN^-$ )**  $\Rightarrow$   
βραδύτερη απόθεση  $\Rightarrow$   
**ομοιόμορφα αποθέματα με καλή πρόσφυση**
- **Ελαφρώς όξινα ρυθμιστικά μέσα**  $\Rightarrow$   
αρκετά όξινα για **αποφυγή καταβύθισης υδροξειδίων** αλλά **όχι** τόσο όξινα για **παρασιτική έκλυση υδρογόνου.**
- **Οργανικά πρόσθετα**
  - **Λαμπρηντικά (*brighteners*)** (μικροσκοπική δράση)  
 $\Rightarrow I \downarrow \Rightarrow$  **μη πορώδη αποθέματα**
  - **Ομογενοποιητές (*levellers*)** (μακροσκοπική δράση)  
 $\Rightarrow$  προσρόφηση σε εξοχές  $\Rightarrow$  δ $\approx$ σταθ.  $\Rightarrow$   
**ομοιόμορφα αποθέματα**

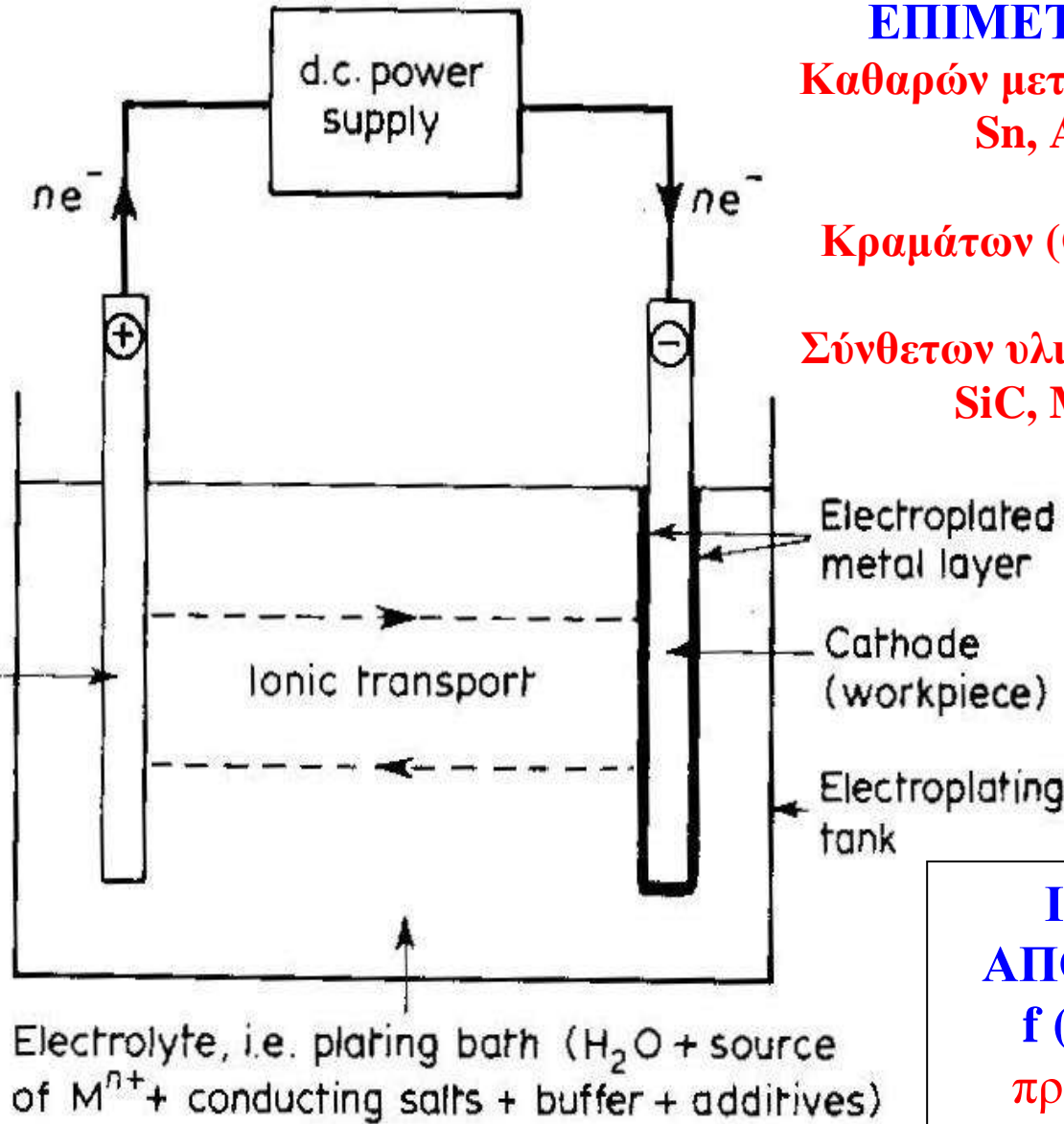


$$j = 10-100 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$0.9 < \phi < 1$$

Διαλυόμενη άνοδος  
( $M_A \rightarrow M_A^+$  π.χ. Cu, Ni, Zn)

Μη διαλυόμενη άνοδος  
(π.χ. Pt/Ti σε οξύ,  
Ατσάλι σε άλκαλι)



**ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ:**  
Καθαρών μετάλλων (Cu, Ni, Cr,  
Sn, Au, Ag,...)

Κραμάτων (Cu-Zn, Ni-Co, ...)

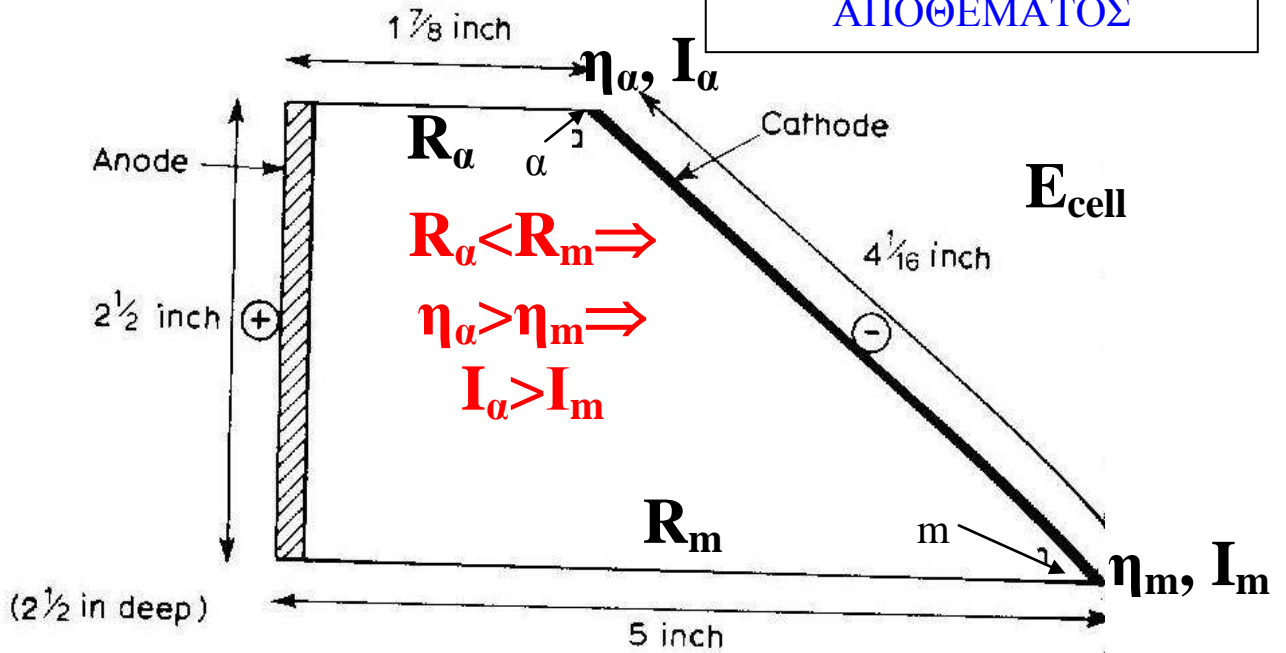
Σύνθετων υλικών (Ni-PTFE, M-  
SiC, M- $Al_2O_3$ ...)

**ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**  
**ΑΠΟΘΕΜΑΤΟΣ=**  
f (j, λουτρού, T,  
προκατεργασίας)

# ΚΥΨΕΛΕΣ ΔΟΚΙΜΩΝ ΛΟΥΤΡΩΝ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗΣ

## Hull cell

ΚΕΚΛΙΜΕΝΟ  
ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ-ΚΑΘΟΔΟΣ:  
1 ΠΕΙΡΑΜΑ ⇒ ΕΠΙΔΡΑΣΗ Ι  
ΣΤΗΝ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ  
ΑΠΟΘΕΜΑΤΟΣ



$$E = E_e - I_{ave} R_{ave} - \eta_{ave}$$

$$E = E_\alpha = E_e - I_\alpha R_\alpha - \eta_\alpha$$

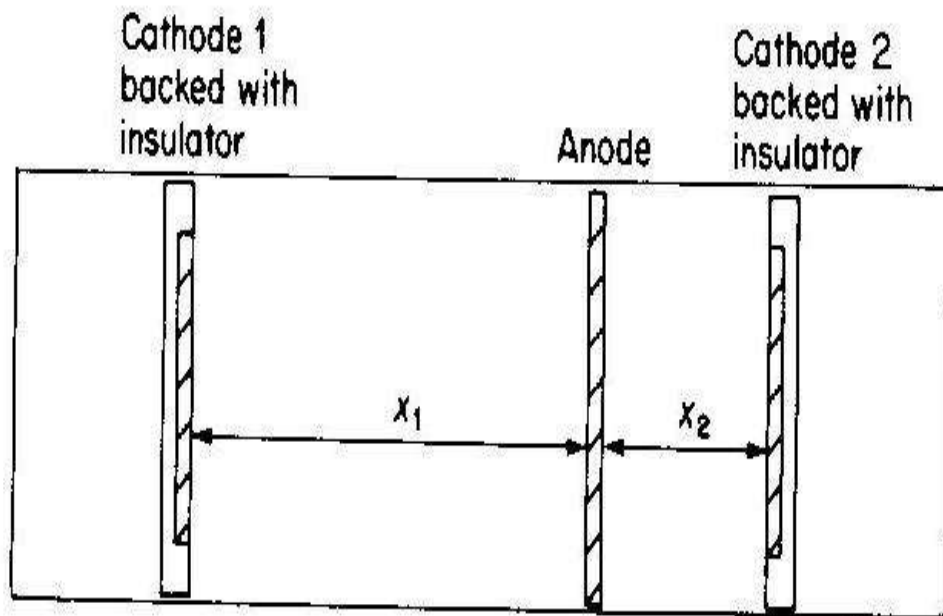
$$E = E_m = E_e - I_m R_m - \eta_m$$

Applied current /A	Current density /A dm <sup>-2</sup>												
	Position of Hull cell panel												
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m
1	5	4	3	2	1.5	1.25	1	0.75	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1
2	10	8	6	4	3	2.5	2	1.5	1	0.8	0.6	0.4	0.2
3	15	12	9	6	4.5	3.75	3	2.25	1.5	1.2	0.9	0.6	0.3
5	25	20	15	10	7.5	6.25	5	3.75	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5

# ΚΥΨΕΛΕΣ ΔΟΚΙΜΩΝ ΛΟΥΤΡΩΝ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗΣ

## Harring-Blum cell

ΑΝΟΔΟΣ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΔΥΟ ΚΑΘΟΔΟΥΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ  
ΑΠΟΣΤΑΣΕΙΣ: 1 ΠΕΙΡΑΜΑ  $\Rightarrow$  ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΠΟΣΤΑΣΗΣ ΣΤΗΝ  
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΑΠΟΘΕΜΑΤΟΣ



ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΛΟΥΤΡΟΥ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗΣ ΝΑ ΠΑΡΑΓΕΙ  
ΟΜΟΙΟΓΕΝΗ ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΑ ΑΠΟ ΤΟ  
ΣΧΗΜΑ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ:

**% ΙΣΧΥΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ (*throwing power*) =  $100 K / ((K+B)-1)$**

όπου  $K=x_1/x_2$  και  $B=w_2/w_1$

( $w_1, w_2$ : βάρος αποθέματος στις δύο καθόδους)

# ΠΡΟΫΠΟΘΕΣΕΙΣ ΟΜΟΙΟΓΕΝΩΝ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

- **Κινητικός έλεγχος:**

- Περίσσεια  $M^+$ .
- Ισχυρή μεταφορά μάζας.
- Συμπλοκοποιητές.

- **Ομοιόμορφη κατανομή ρεύματος:**

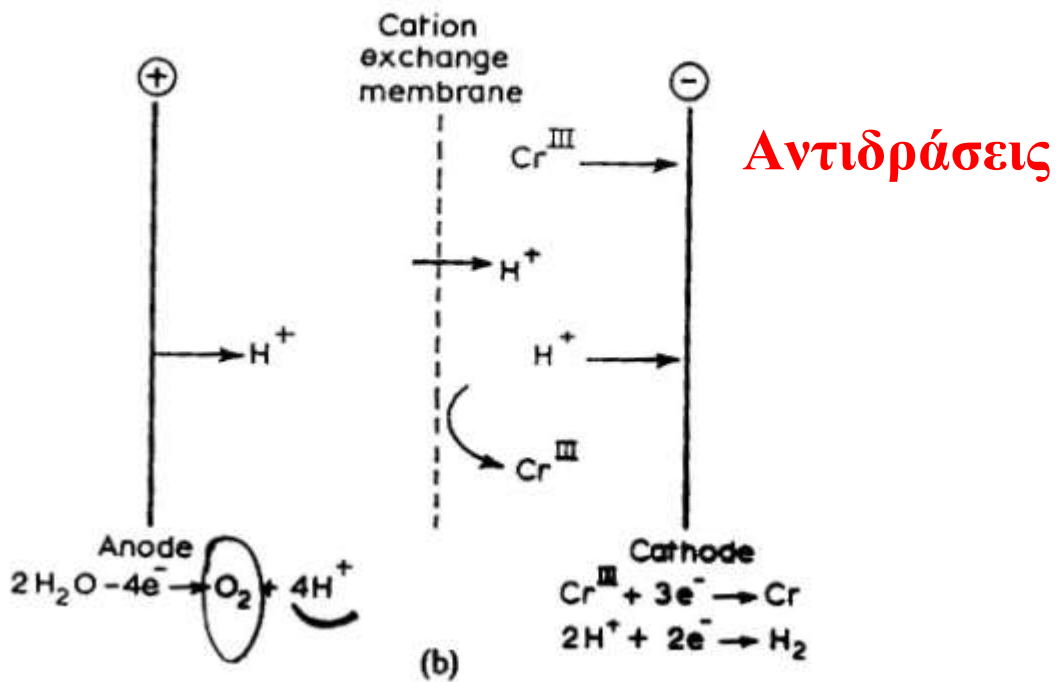
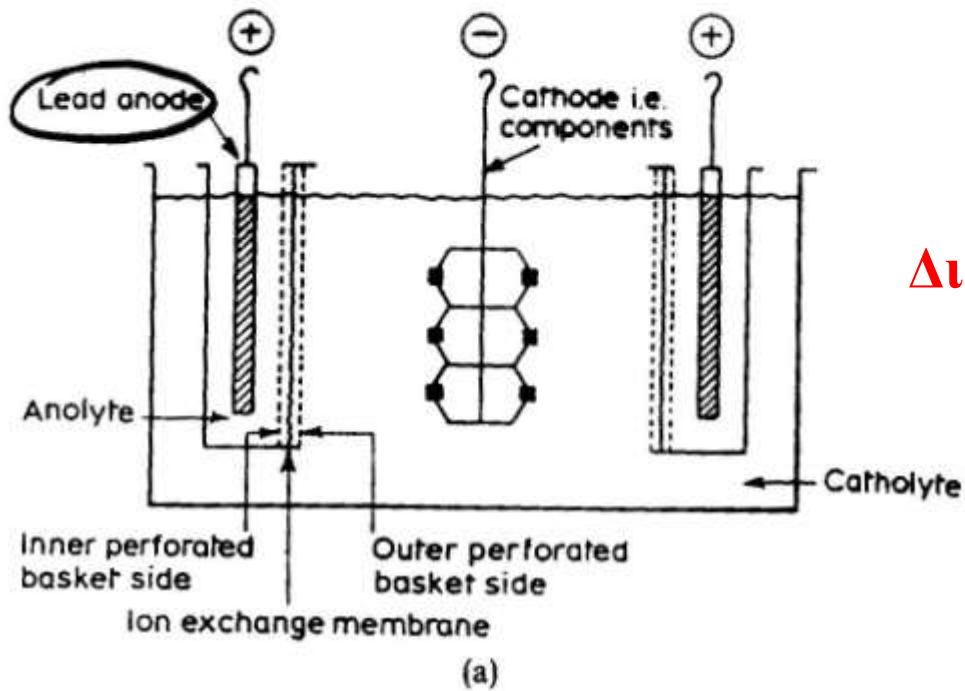
- Μικρή  $R \Leftrightarrow$  Μεγάλη **περίσσεια αδρανούς ηλεκτρολύτη.**
- Ρύθμιση απόστασης καθόδου-ανόδου  $\Leftrightarrow$  χρήση **πρόσθετων καθόδων** ή/και **προστατευτικών ανόδων (*shields*).**
- Μείωση μικροτραχύτητας υποστρώματος  $\Leftrightarrow$  χρήση **ομογενοποιητών** και **λαμπρυντικών πρόσθετων (*levelers, brighteners*).**

## ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΥΝΗΘΙΣΜΕΝΩΝ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΩΝ

Deposited metal	Typical hardness/HV	Characteristics of coating	Typical applications
Cr	800-1000	<u>Hard and wear-resistant;</u> <u>low friction and non-stick;</u> <u>corrosion-resistant;</u> brittle	Reclamation of worn or oversize components; rolls for printing or steel rolling; plastic moulds; hydraulic rams
Ni	150-450	<u>Softer;</u> more ductile than Cr; <u>corrosion-, heat-, and</u> <u>wear-resistant;</u> solderable; <u>can be machined by</u> cutting tools	Reclamation of worn or oversize parts; <u>food pro-</u> <u>cessing machinery;</u> electro- forming; hydraulics
Cu	60-150	Softer than Ni; ductile; resistant to fretting; good <u>electrical and thermal</u> <u>conductivity</u>	As a resist for selective case hardening of steel; electro- forming; surface lubrication in metal working
Fe	150-350	Low cost; tough and easily heat treated; poor corrosion resistance	Anti-scuffing in internal combustion engines; soldering iron tips; reclamation of worn parts; electroforming of foil
Sn	8-12	Soft and ductile; low melting point; resistant to fretting, scuffing and adhesive wear	Overlay coatings for pistons in internal combustion engines; <u>corrosion</u> <u>protection</u>
Ag	60-120	<u>Excellent electrical</u> <u>conductivity;</u> resistant to fretting	Specialized anti-seizure of threaded parts at high temperature
<u>65 Sn-</u> <u>35 Ni</u>	650-700	<u>Hard; low friction, retains</u> <u>oil film, corrosion resistant;</u> <u>brittle;</u> temperature limit $\approx 360^{\circ}\text{C}$	<u>Hydraulic braking systems</u> <u>in automobile engineering</u>

# Παράδειγμα επιμετάλλωσης: Διακοσμητική Επιχρωμίωση

Διάταξη υποστρώματος-  
«κρεμάστρας» (*jig-rack plating*)

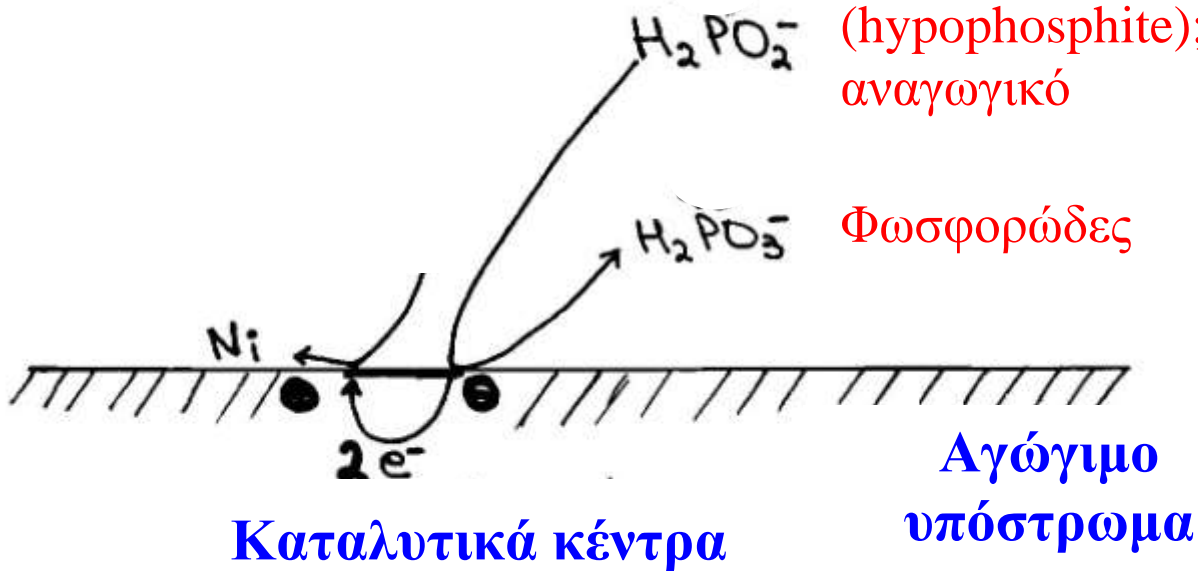


# ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ (*electroless plating*)

(π.χ. Ni με υποφωσφορώδες)

Διάλυμα

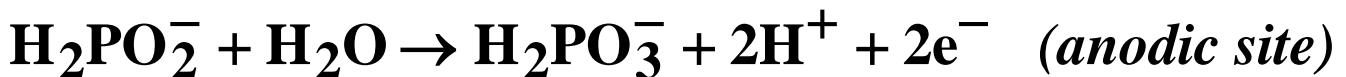
Υποφωσφορώδες  
(hypophosphite);  
αναγωγικό



Φωσφορώδες

Αγώγιμο  
υπόστρωμα

Καταλυτικά κέντρα

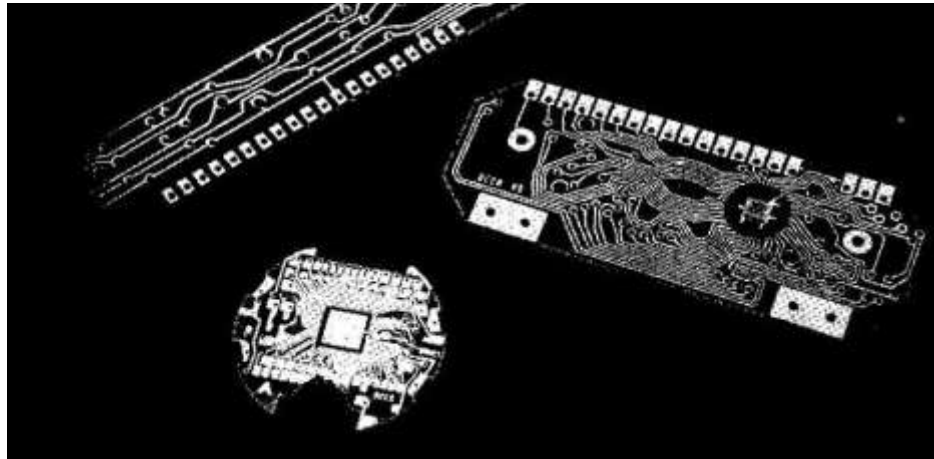


(άλλα αναγωγικά: φορμαλδεϋδη, υδραζίνη)

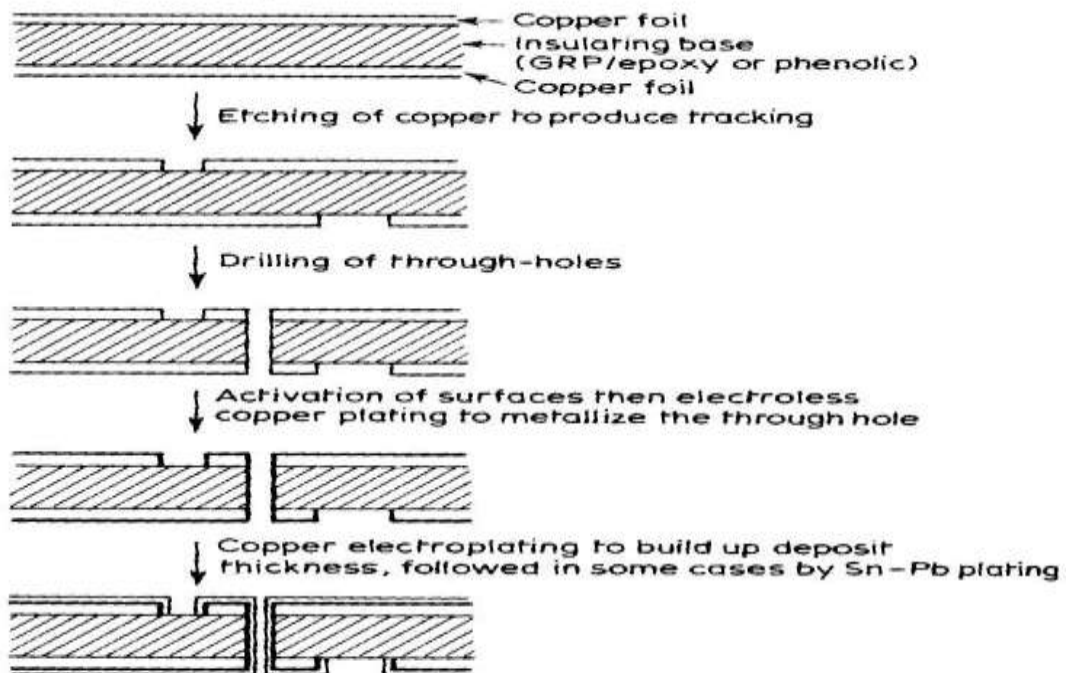
## Πλεονεκτήματα

- **Ομοιογενή αποθέματα** (μηδενικό συνολικό ρεύμα ⇒ όχι ωμικές απώλειες IR-drop).
- Αποθέματα **ικανοποιητικής σκληρότητας**.

**Παράδειγμα electroless Ni:**  
**Τυπωμένα κυκλώματα (*printed circuits*) Ni**  
**για ρολόγια και μικροϋπολογιστές.**

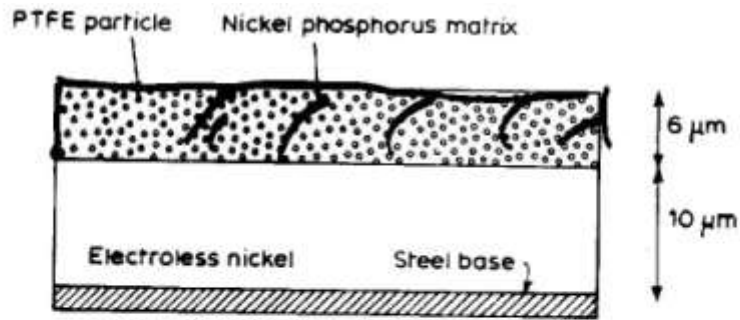


**Παράδειγμα electroless Cu:**  
**Τυπωμένα κυκλώματα δύο όψεων**  
**(*double-sided, printed circuits*) Cu**





Παράδειγμα σύνθετου μεταλλικού υλικού με  
συναπόθεση/εγλωβισμό συστατικών  
προστιθέμενων στο λουτρό επιμετάλλωσης:  
**Ni-PTFE επίστρωση για αυτο-λιπαινόμενα (self-lubricating)  
μεταλλικά εξαρτήματα**



# ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ (*ELECTROFORMING*)

- Το υπόστρωμα είναι και πάλι η κάθοδος κυψέλης επιμετάλλωσης.
- Μεγάλου πάχους και μορφοποιημένα αποθέματα παρασκευάζονται.

Μορφοποιημένα καθοδικά αποθέματα σχηματίζονται με τη βοήθεια:

- *Εργαλείων-οδηγών (Mandrels)*, είτε μεταλλικών είτε μεταλλοποιημένων πλαστικών.

Είτε το **απόθεμα αποξύνεται** από τον οδηγό είτε ο **οδηγός αποσυντίθεται** (π.χ. με διάλυση ή τήξη του) μετά την ηλεκτροαπόθεση.

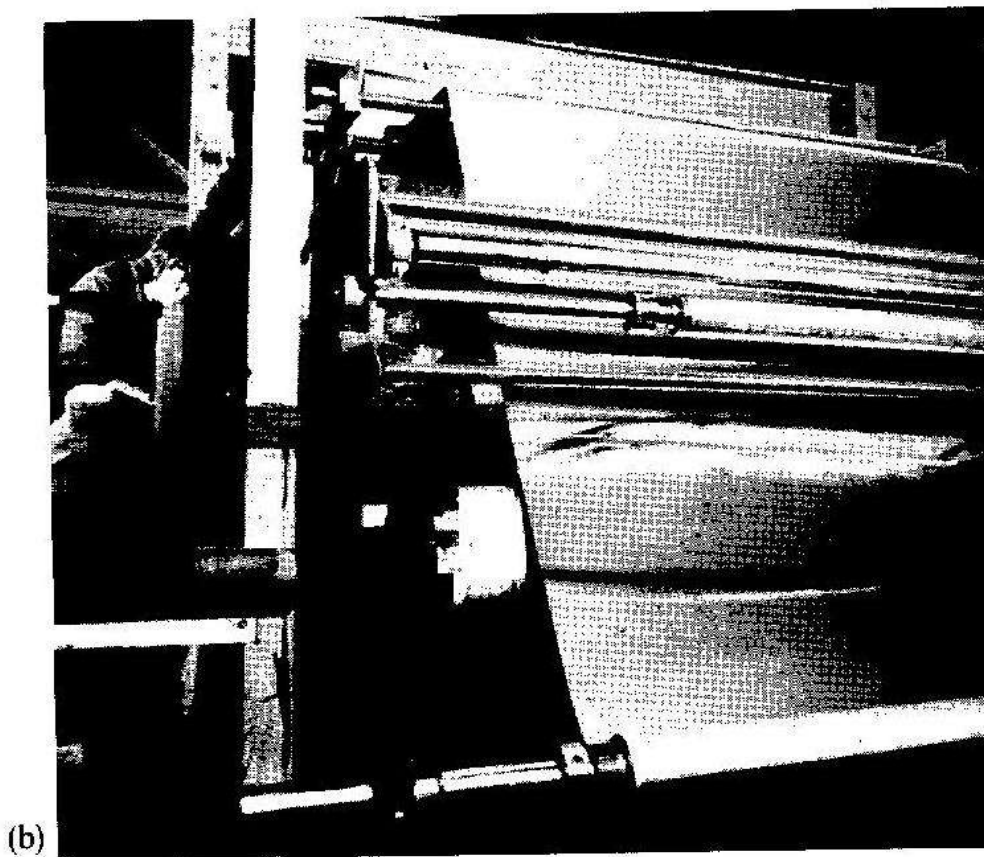
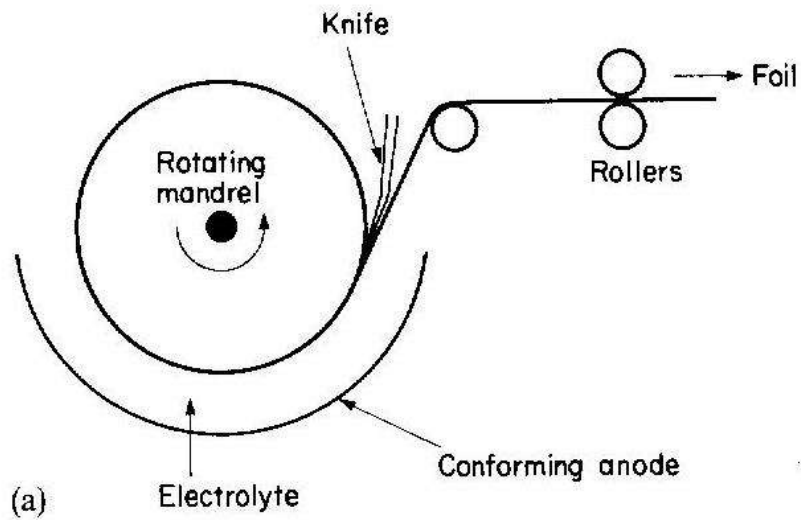
- *Μορφοποιημένες άνοδοι (shaped anodes)*.

Αυτές τροποποιούν την **απόσταση καθόδου-ανόδου** με προκαθορισμένο τρόπο ώστε να οδηγήσουν σε **επιλεκτική ηλεκτροαπόθεση** σε συγκεκριμένα σημεία του υποστρώματος-καθόδου.

- *Πρόσθετες («ληστρικές») κάθοδοι (“robber cathodes”)*.

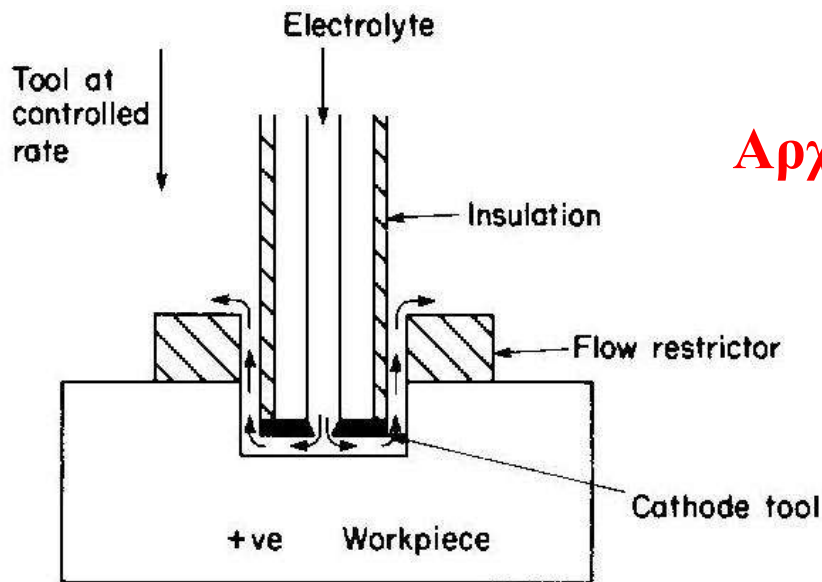
Αυτές **τροποποιούν/διαστρεβλώνουν το ηλεκτρικό πεδίο** ανάμεσα στην κάθοδο-υπόστρωμα και την άνοδο, προστατεύοντας ορισμένες περιοχές του τελευταίου συλλέγοντας το απόθεμα πάνω τους.

Παράδειγμα ηλεκτροχημικής μορφοποίησης  
με χρήση καθόδου-οδηγού:  
**Ηλεκτροχημική παραγωγή φύλλου Ni**

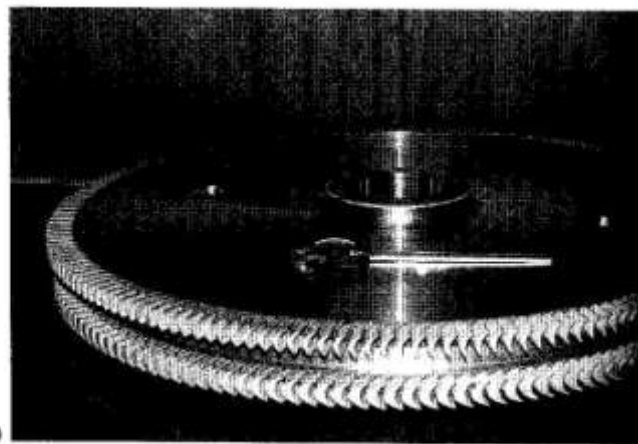


# ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΙΑ (*ELECTROCHEMICAL MACHINING*)

- Το υπόστρωμα είναι η άνοδος κατάλληλης ηλεκτροχημικής κυψέλης.
- Η κάθοδος είναι το μηχανουργικό εργαλείο που επιλεκτικά **σμιλεύει-ηλεκτροδιαλύει** περιοχές του καθοδικού υποστρώματος.



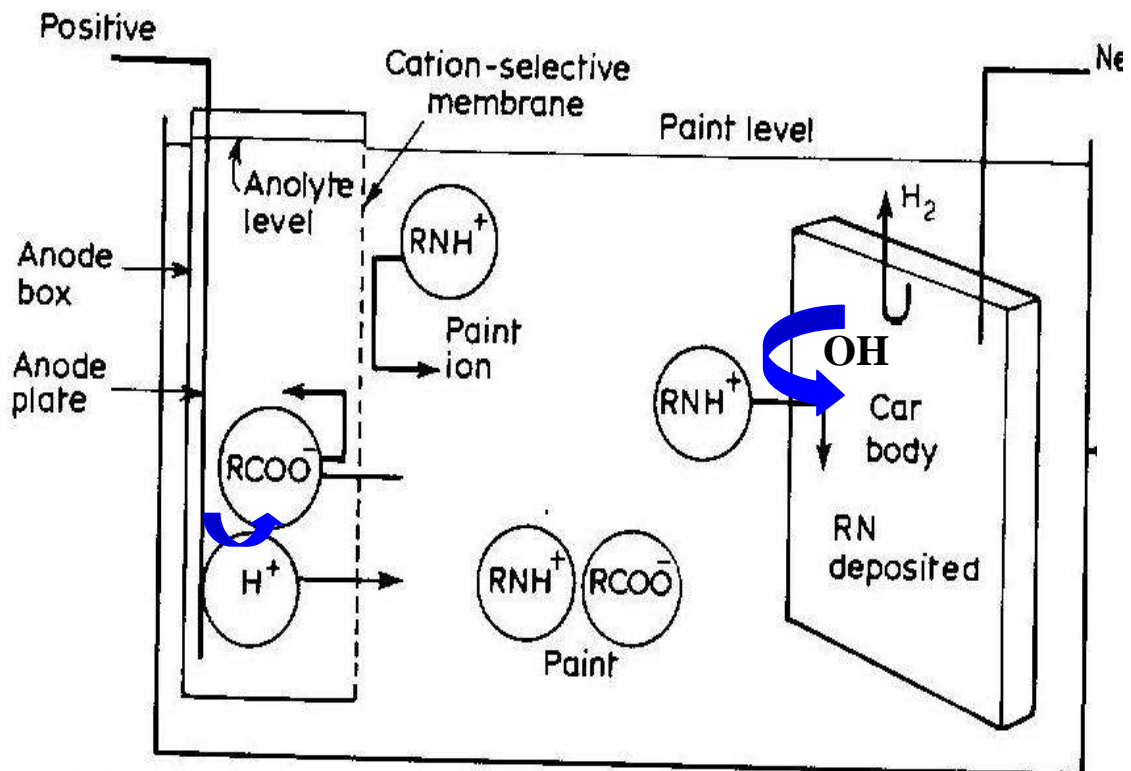
**Αρχή**



**Παράδειγμα:**  
**τροχός**  
**τουρμπίνας**  
**ατμού.**

# ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΤΙΚΟΣ ΧΡΩΜΑΤΙΣΜΟΣ (ELECTROPHORETIC PAINTING)

- Το υπόστρωμα είναι η κάθοδος ή άνοδος κατάλληλης ηλεκτροχημικής κυψέλης.
- Το χρώμα είναι πολυμερές με ιονικές ομάδες  $\text{RCOO}^-$  ή/και  $\text{RNH}_3^+$  που μεταφέρονται με ιονική μετανάστευση προς την άνοδο ή την κάθοδο.
- Η συνολική ηλεκτροχημική δράση είναι η ηλεκτρόλυση του νερού: τα  $\text{OH}^-$  που παράγονται (μαζί με το  $\text{H}_2$ ) στην κάθοδο μπορούν να οδηγήσουν σε απόθεση  $\text{RNH}_2$  σ' αυτήν• τα  $\text{H}^+$  που παράγονται (μαζί με το  $\text{O}_2$ ) στην άνοδο μπορούν να οδηγήσουν σε απόθεση  $\text{RCOOH}$  αυτήν.



**Παράδειγμα ηλεκτροφορητικού χρωματισμού:  
Πρώτο στρώμα (priming) βαφής αυτοκινήτων.**

