



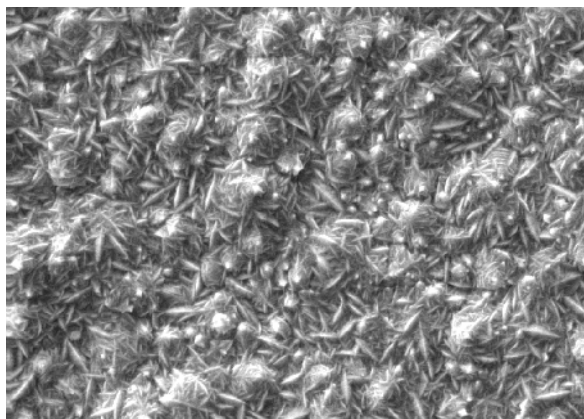
**ROMANIA**  
**Instituția Organizatoare de Studii Universitare de Doctorat**  
**UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS”**  
**DIN GALAȚI**

---



**Ing. GINA GENOVEVA N STASE (ISTRATE)**

# **STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND COROZIUNEA ALIAJELOR METALICE SPECIALE UTILIZATE ÎN TEHNOLOGII CARBOCHIMICE**



**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

**Conducător științific,**  
**Prof.univ.dr.chim. OLGA MITOȘERIU**

**Gala i**  
**2013**

C 3769 / 18.06.2013

C ă t r e

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Universitatea “Dunărea de Jos “ din Galați vă face cunoscut că în data de \_\_\_\_\_ , ora \_\_\_\_\_ ,  
în \_\_\_\_\_ , va avea loc  
susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: ”STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND COROZIUNEA  
ALIAJELOR METALICE SPECIALE UTILIZATE ÎN TEHNOLOGII CARBOCHIMICE”, elaborată  
de domnul/doamna NĂSTASE GINA-GENOVEVA (ISTRATE), în vederea conferirii titlului științific de  
doctor în domeniul de doctorat Știința și ingineria materialelor.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- |                                  |                                                                                       |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>1. Președinte</b>             | <b>Prof.univ.dr.ing. Marian BORDEI</b><br>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați   |
| <b>2. Conducător de doctorat</b> | <b>Prof.univ.dr.chim. Olga MITOȘERIU</b><br>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| <b>3. Referent oficial</b>       | <b>Prof.univ.dr.ing. Ion CONSTANTIN</b><br>Universitatea POLITEHNICA București        |
| <b>4. Referent oficial</b>       | <b>Prof.univ.dr.ing. Ion MĂRGINEAN</b><br>Universitatea POLITEHNICA București         |
| <b>5. Referent oficial</b>       | <b>Prof.univ.dr.ing. Tamara RADU</b><br>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați     |

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat, și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale observații sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa universității. Domnească nr. 47, 800008 Galați, Fax 0236 / 461353.

Prof. univ.  **Ing. Iulian Gabriel BÎRSAN**

## **Mulțumiri**

Doresc să-mi exprim profunda recunoștință față de cei doi conducători științifici, domnul prof.dr.doc.ing. Florea Oprea și doamna prof.dr.chim. Olga Mitoșeriu.

Multumesc domnului prof.dr.doc.ing. Florea Oprea, pentru grija, dăruirea și competența științifică cu care m-a îndrumat înțelept, și pentru sprijinul și sfaturile pe care mi le-a oferit în acești ani pentru realizarea acestei lucrări.

Multumesc doamnei prof.dr.chim. Olga Mitoșeriu, care mi-a trezit interesul pentru acest domeniu actual și interesant al coroziunii și protecției anticorozive încă din timpul facultății, oferindu-mi sprijin și îndrumare științifică pe întregul parcurs al activității de cercetare.

Adresez sincere mulțumiri membrilor comisiei pentru timpul acordat citirii și analizei tezei mele de doctorat, doamnei prof.dr.ing. Tamara Radu, prof. dr. ing. Ion Constantin, prof.dr.ing. Ioan Mărginean, și domnului prof.dr.ing. Marian Bordei care a acceptat să fie președintele comisiei.

Mulțumiri domnului prof. Nelu Cazacu, care m-a sprijinit prin furnizarea anodului de nichel, și ing. George Săndulescu din cadrul S.C. OȚELINOX S.A. Târgoviște, care mi-a furnizat probele din oțel inox 316Ti.

Mulțumesc doamnelor prof. Tamara Radu, Viorica Mușat, Lucica Balint, Florentina Potecașu pentru sprijinul deosebit, pentru bunăvoința cu care m-au îndrumat, pentru efortul depus și pentru răbdarea de care au dat dovadă în formarea mea profesională și pentru îndrumarea competentă și permanentă pe parcursul acestei lucrări.

Mulțumirile mele se adresează, nu în cele din urmă, conducerii și colegilor de la Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului, prietenilor care m-au sprijinit pe toată perioada derulării stagiului de doctorat, pentru înțelegerea, căldura și liniștea sufletească cu care m-au înconjurat și fără de care nu aș fi putut să finalizez această muncă.

Nu în ultimul rând, mulțumesc soțului și părinților mei.

# CUPRINS

|                                                                                                      | <b>Pag.</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>LISTA FIGURILOR</b> .....                                                                         | 4           |
| <b>LISTA TABELELOR</b> .....                                                                         | 9           |
| <b>SIMBOLURI ȘI ABREVIERI</b> .....                                                                  | 10          |
| <b>INTRODUCERE</b> .....                                                                             | 11          |
| <b>CAPITOLUL I</b>                                                                                   |             |
| <b>COROZIUNEA MATERIALELOR METALICE UTILIZATE ÎN INDUSTRIA<br/>COCSOCHIMICĂ</b> .....                | 14          |
| I.1 Generalități .....                                                                               | 14          |
| I.2. Instalația de stripare a amoniacului.....                                                       | 15          |
| I.2.1. Descrierea instalației.....                                                                   | 15          |
| I.2.2. Materiale metalice utilizate în cadrul instalației de stripare a amoniacului.....             | 19          |
| I.3. Coroziunea materialelor metalice utilizate în cadrul instalației de stripare a amoniacului..... | 19          |
| I.3.1. Coroziunea aluminiului și a aliajelor de aluminiu.....                                        | 21          |
| I.3.2. Coroziunea oțelurilor inoxidabile austenitice.....                                            | 25          |
| I.3.3. Coroziunea oțelurilor de calitate, slab aliate.....                                           | 29          |
| <b>CAPITOLUL II</b>                                                                                  |             |
| <b>MATERIALE NOI OBTINUTE PRIN ACOPERIRI COMPOZITE</b>                                               |             |
| II.1. Aspecte generale .....                                                                         | 31          |
| II.2. Clasificarea materialelor compozite.....                                                       | 33          |
| II.3. Componentele materialelor compozite anticorozive.....                                          | 34          |
| II.3.1. Caracteristicile matricilor metalice.....                                                    | 34          |
| II.3.2. Caracteristicile fazelor disperse .....                                                      | 35          |
| II.4. Obținerea materialelor compozite cu matrice metalică.....                                      | 37          |
| II.4.1 Clasificarea și descrierea metodelor de obținere a materialelor compozite.....                | 37          |
| II.4.2. Metode de obținere a materialelor compozite în matrice de nichel.....                        | 39          |
| II. 4.2.1. Obținerea acoperirilor de nichel pe cale electrochimică.....                              | 41          |
| II.4.2.1.1. Tipuri de electroliți.....                                                               | 44          |
| II.4.2.1.2. Impuritățile în electroliții de nichelare .....                                          | 46          |
| II. 4.3. Mecanisme de formare a acoperirilor compozite.....                                          | 48          |
| II. 5. Proprietățile materialelor compozite.....                                                     | 50          |



|                                                                                                                                                  |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.5.1. Aspecte generale.....                                                                                                                    | 50        |
| II.5.2. Procesul de coroziune.....                                                                                                               | 51        |
| II. 6. Utilizările materialelor compozite.....                                                                                                   | 52        |
| <b>DIRECȚIILE DE CERCETARE DIN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT.....</b>                                                                                 | <b>55</b> |
| <b>CAPITOLUL III</b>                                                                                                                             |           |
| <b>STABILIREA CONDIȚIILOR OPTIME DE OBȚINERE A STRATURILOR DE NICHEL ȘI A COMPOZITELOR NICHEL/SILICIU PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ.....</b>        |           |
| <b>56</b>                                                                                                                                        |           |
| III.1. Optimizarea compoziției de electrolit și a parametrilor de lucru.....                                                                     | 58        |
| III.2. Pregătirea suportului pentru electrodepunere.....                                                                                         | 60        |
| III.3. Obținerea acoperirilor compozite de nichel/siliciu prin metoda electrochimică.....                                                        | 62        |
| III.3.1. Caracterizarea fazei disperse utilizate în acoperirea compozită – pulbere de siliciu.....                                               | 63        |
| III.3.2. Influența densității de curent asupra acoperirilor compozite de nichel/siliciu obținute.....                                            | 65        |
| III.3.3. Influența timpului de electrodepunere asupra acoperirilor compozite de nichel/siliciu obținute .....                                    | 68        |
| III.3.4. Influența parametrilor de lucru asupra conținutului de Si inclus.....                                                                   | 70        |
| <b>CAPITOLUL IV</b>                                                                                                                              |           |
| <b>STUDIUL MORFOLOGIEI SUPRAFEȚELOR ACOPERIRILOR COMPOZITE NICHEL/SILICIU</b>                                                                    |           |
| IV.1. Aspecte morfologice obținute prin microscopie optică .....                                                                                 | 83        |
| IV.2. Aspecte morfologice obținute prin microscopie electronică cu scanare (SEM).....                                                            | 87        |
| IV.2.1. Acoperiri compozite obținute la temperatura ambiantă (Electrolitul I) .....                                                              | 88        |
| IV.2.2. Acoperiri compozite obținute la temperatura de 50 °C (Electrolitul II).....                                                              | 95        |
| <b>CAPITOLUL V</b>                                                                                                                               |           |
| <b>EVALUAREA REZISTENȚEI LA COROZIUNE A UNOR MATERIALE UTILIZATE ÎN COCSOCHIMIE ȘI A ACOPERIRILOR COMPOZITE OBȚINUTE</b>                         |           |
| V.1. Determinarea vitezei de coroziune a materialelor metalice utilizate în cocsochimie prin metoda gravimetrică.....                            | 100       |
| V.2. Influența procesului de coroziune asupra morfologiei materialelor metalice utilizate în cocsochimie.....                                    | 105       |
| V.3. Studiul coroziunii prin metoda electrochimică pentru materialele metalice utilizate în cocsochimie și acoperirile nanocompozite Ni/Si ..... | 108       |

## CAPITOLUL VI

### RUGOZITATEA ȘI MICRODURITATEA ACOPERIRILOR COMPOZITE

#### NICHEL /SILICIU.

VI.1. Rugozitatea acoperirilor compozite nichel/siliciu.....130

VI.2 Microduritatea acoperirilor compozite nichel/siliciu.....143

## CAPITOLUL VII

CONCLUZII GENERALE.....149

CONTRIBUȚII PERSONALE :.....153

NOI DIRECȚII DE CERCETARE.....154

**BIBLIOGRAFIE**.....155

**LISTĂ LUCRĂRI**.....170

\* Numerotarea capitolelor, tabelelor, figurilor, formulelor și cea a indicațiilor bibliografice din rezumat, corespunde celei din teza de doctorat.

## INTRODUCERE

Coroziunea materialelor metalice este un proces inevitabil, care poate și trebuie controlat pentru a reduce pe cât posibil pagubele produse. Un rol important în reducerea pagubelor produse de coroziune îl au inginerii care prin contribuția lor științifică și practică pot rezolva sau diminua efectele coroziunii.

Lucrarea de față abordează studiul coroziunii unor materiale metalice utilizate în medii specifice industriei cocschimice, comparativ cu acoperiri compozite în matrice de nichel cu fază dispersă siliciu nanometric obținute experimental.

Lucrarea prezintă de asemenea, rezultatul cercetărilor cu privire la optimizarea parametrilor de lucru în procesul de obținere pe cale electrochimică a unor acoperiri compozite în matrice de nichel cu fază dispersă siliciu nanometric, acoperiri compozite obținute pentru prima dată. În literatura de specialitate se regăsesc studii despre acoperirile compozite nichel-siliciu, faza dispersă fiind însă de ordinul micrometrilor [143, 144].

Lucrarea de doctorat cu titlul „**Studii și cercetări privind coroziunea aliajelor metalice speciale utilizate în tehnologii carbochimice**”, este structurată în două părți: partea teoretică și partea experimentală, urmate de concluziile generale, contribuții personale, direcții noi de cercetare și bibliografie, totalizând 7 capitole, 112 figuri, 18 tabele și 188 referințe bibliografice.

*În primul capitol* se face o prezentare a instalației de stripare a amoniacului din cadrul cocseriei și a tipurilor de coroziune care pot apărea la materialele metalice utilizate în cadrul acestei instalații.

*Capitolul II* prezintă definirea, clasificarea materialelor compozite, metodele de obținere și metodele de studiu a structurii și proprietăților lor, în special al rezistenței la coroziune. S-a făcut de asemenea o prezentare sumară a mecanismelor de formare a acoperirilor compozite și a utilizărilor acestor materiale noi.

După capitolul II sunt prezentate **direcțiile de cercetare** din cadrul tezei de doctorat.

*Capitolul III* prezintă stabilirea condițiilor de obținere pe cale electrochimică a acoperirilor compozite nichel-siliciu. Se prezintă tipurile de electroliți folosiți și parametrii electrodepunerii (timp de electrodepunere, densitate de curent, viteza de agitare a electrolitului). Se prezintă și un studiu referitor la grosimea straturilor depuse și a gradului de includere a fazei disperse în matrice metalică de nichel.

Pentru obținerea unor acoperiri calitative, după stabilirea tipului de electrolit și a parametrilor de lucru, s-a variat cantitatea de fază dispersă și dimensiunea particulelor introduse în electrolit. Gradul de includere al fazei disperse în matrice s-a stabilit prin metoda EDX, iar uniformitatea acoperirilor obținute prin analiză BEI.

*În capitolul IV* se prezintă studiul asupra morfologiei suprafețelor acoperirilor compozite nichel-siliciu obținute, influența diferiților parametri ai electrodepunerii (timp de depunere, densitate de curent, viteză de agitare a electrolitului, conținut fază dispersă în electrolit) asupra mecanismului electrocristalizării matricei metalice - nichelul. Aceste aspecte sunt redată prin intermediul microscopiei optice (Olympus BX51M) și al microscopiei electronice de baleiaj SEM (Phylips FEI Quanta 200).

Micrografiile suprafețelor compozite nichel-siliciu nanometric obținute cu electrolitul II, comparativ cu nichelul pur, reprezintă elemente de noutate.

*În capitolul V* se analizează rezistența la coroziune atât a materialelor metalice utilizate în cocsochimie, cât și a acoperirilor compozite nichel –siliciu obținute. În prima parte a capitolului sunt prezentate variațiile vitezei de coroziune pentru materialele utilizate în cocsochimie (Al 1050, oțelul inox 316Ti, oțelul P235TR2) prin menținerea în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M, într-un interval de 294 zile și cântăriri periodice ale probelor (metoda gravimetrică).

În partea a doua a capitolului sunt prezentate tendințele de coroziune ale materialelor metalice utilizate în cocsochimie și ale acoperirilor compozite nichel-siliciu, obținute prin polarizare potențiodinamică în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M și în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M. În  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M s-au obținut

rezistențe de polarizare mai mari pentru acoperirile compozite nichel-siliciu obținute cu electrolitul I comparativ cu rezistențele de polarizare ale materialelor utilizate în cocsochimie. Testele de coroziune electrochimică s-au efectuat folosind VOLTAMASTER 4 (PGP 201) conectat la celula electrochimică cu trei electrozi:

- electrod de lucru (W.E.) - proba testată pe a cărei suprafață s-a făcut măsurarea;
- contraelectrod (C.E.) - electrod de platină;
- electrod Ag/AgCl ca electrod de referință (R.E.;  $E_{Ag/AgCl} = + 200\text{mV/ESH}$ ).

Sistemul a fost conectat la un computer cu softuri de analiză a datelor.

*Capitolul VI* prezintă analiza acoperirilor compozite nichel-siliciu obținute, privind rugozitatea și microduritatea. Măsurarea rugozității s-a făcut pe un interferometru optic la care s-a atașat o cameră USB de microscopie digitală tip OPTIKAM 4083 B1. Microduritățile probelor au fost determinate utilizând un microscop optic Karl Zeiss Jena, la care a fost adaptat un microdurimetru, construit conform metodei Vickers, aflat în dotarea laboratorului din cadrul Departamentului Știința și Ingineria Materialelor, de la Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului, Universitatea Dunărea de Jos Galați.

S-au obținut valori mari în ceea ce privește microduritatea, pentru acoperirile compozite nichel-siliciu nanometric obținute din electrolitul I.

*Capitolul VII* prezintă concluziile finale ale studiului efectuat și noi direcții de cercetare.

Rezultatele proprii prezentate în capitolele III – VI sunt parțial publicate și prezentate la conferințe naționale și internaționale.

## DIRECȚII DE CERCETARE

- Studii privind comportarea la coroziune a unor materialelor metalice utilizate în industria cocsochimică prin teste de coroziune realizate cu metoda de polarizare potențiodinamică și metoda gravimetrică.

- Obținerea acoperirilor compozite în matrice de nichel prin metoda electrochimică, folosind ca fază dispersă pulbere de **siliciu micrometric și nanometric**.

- Optimizarea compoziției electroliților pentru obținerea pe cale electrochimică a acoperirilor compozite nichel / siliciu.

- Studiul influenței parametrilor de electrodepunere (densitate de curent, timp de electrodepunere, viteză de agitare a electrolitului, concentrația particulelor în soluția de electrolit și dimensiunea acestora) asupra electrodepunerii materialului compozit.
- Caracterizarea structurală a depunerilor realizate prin microscopie de scanare electronică și microscopie optică și efectele structurii suprafețelor asupra proprietăților acestora, respectiv efectul codepunerii particulelor asupra electrocristalizării nichelului.
- Studii privind comportarea la coroziune a acoperirilor compozite în medii specifice tehnologiilor cocschimice prin teste de coroziune realizate cu metoda de polarizare potențiodinamică.
- Comparații privind rezistența la coroziune a materialelor utilizate în cocschimie și a acoperirilor compozite obținute în vederea înlocuirii acestora.
- Măsurarea rugozității și testarea microduranței acoperirilor compozite Ni-Si obținute.

## **CAPITOLUL III**

### **STABILIREA CONDIȚIILOR OPTIME DE OBȚINERE A COMPOZITELOR NICHEL/SILICIU PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ**

#### **III.1. Optimizarea compoziției de electrolit și a parametrilor de lucru**

Pentru obținerea acoperirilor de nichel și a acoperirilor compozite în matrice de nichel s-a utilizat un electrolizor, un agitator magnetic și o cuvă de electroliză. S-a lucrat cu un volum de soluție de 500mL, iar experimentele au avut loc la temperaturi de 25<sup>0</sup>C și 50<sup>0</sup>C.

Electrodepunerile s-au realizat prin dispunerea verticală a electrozilor la o distanță de 2,5cm unul față de celălalt. Ca anod s-a utilizat nichel de puritate înaltă (99%), catodul reprezentând epruveta de oțel carbon DC04, reprezentând materialul suport pentru depuneri cu dimensiunea 10cm x 3cm x 0,2cm. Compoziția chimică și proprietățile mecanice ale oțelului carbon tip DC04, utilizat ca suport pentru straturile electrodepuse, sunt prezentate în tabelul III.1.

Suprafețele exterioare ale catodului și oțelului suport pentru electrodepuneri au fost inactivate prin acoperire cu folie scotch.

**Tabelul III.1:** *Compoziția chimică și proprietățile mecanice ale oțelului carbon DC04*

| Oțel | Compoziția chimică,% |      |      |       |      |      | Rezistența la tracțiune<br>N mm <sup>-2</sup> | Forța de tensiune maximă<br>N mm <sup>-2</sup> | Elongația maximă,<br>80mm GL |
|------|----------------------|------|------|-------|------|------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------|
|      | C                    | Mn   | Si   | P     | S    | Al   |                                               |                                                |                              |
| DC04 | 0,04                 | 0,30 | 0,03 | 0,015 | 0,01 | 0,04 | 210                                           | 270 – 350                                      | 38,00                        |

Compoziția chimică și parametrii de lucru ai electroliților testați este redată în tabelul III.2.

**Tabelul III.2.** *Compoziția chimică și parametrii de lucru pentru electroliții testați*

| Tipul electrolitului | Compoziția electrolitului                                                                                                                               | Concentrația componentelor electrolitului,<br>g/L | Parametri de electrodepunere                                                                                                                                    |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I                    | NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> x<br>10H <sub>2</sub> O<br>NH <sub>4</sub> Cl<br>H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 110<br>110<br>25<br>15                            | Temperatura: 20 – 30 <sup>0</sup> C<br>D <sub>c</sub> : 0,5 – 2,5A/dm <sup>2</sup><br>pH: 5-6<br>Timp: 30 și 60minute<br>Viteza de agitare: 500, 750 și 1000rpm |
| II                   | NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O<br>NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                          | 300<br>50<br>40                                   | Temperatura : 50 <sup>0</sup> C<br>D <sub>c</sub> : 3 – 10A/dm <sup>2</sup><br>pH: 3,5 – 4,5<br>Timp: 30 și 60minute<br>Viteza de agitare: 250, 500 și 750rpm   |

Compoziția electroliților s-a optimizat având în vedere următoarele aspecte:

- 1) Sulfatul de nichel furnizează cea mai mare parte a ionilor de nichel;
- 2) Clorura de nichel îmbunătățește dizolvarea anozilor, prin micșorarea supratensiunii și mărește conductivitatea electrolitului. Scăderea concentrației ionilor Cl<sup>-</sup> care survine în filmul catodic trebuie evitată, deoarece cauzează „arderea” depunerilor. Aceasta se realizează prin corectarea permanentă a concentrației ionilor Cl<sup>-</sup> din băi.
- 3) Acidul boric stabilizează pH-ul electrolitului. În locul acidului boric, ca substanță tampon, se poate utiliza cu succes și acidul glicero-boric, care nu numai că asigură depunerilor de nichel un semiluciu, dar și reduce friabilitatea straturilor obținute în prezența adaosurilor de luciu, până la o grosime oarecare a depozitului [148, 149].
- 4) Utilizarea Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> x 10H<sub>2</sub>O în soluția de electrolit s-a făcut pentru creșterea conductibilității electrice, creșterea capacității de dispersie și scăderii tensiunii de electroliză.

În timpul nichelării, în stratul depus se formează pori, datorită înglobării hidrogenului degajat și a hidroxizilor metalici coloidal, adsorbiți pe catod. De preferință, hidrogenul rămâne fixat pe hidroxidul metalic și astfel, contribuie la formarea așa-numitului „pitting”.

Pentru evitarea „pitting”-ului, de cele mai multe ori, se recurge la laurilsulfatul de sodiu. Dar, alături de el, se mai întrebuințează cu succes și alcooletersulfatii, precum și anilsulfonații substituiți. În electroliții de nichelare agitați cu aer comprimat, nu se pot utiliza substanțe tensioactive care formează o spumă abundentă. În asemenea cazuri, se recurge la umectanți nespumanti, ca sărurile de sodiu sau potasiu ale acidului alchilsulfonic.[150]

Electrolitul a fost proaspăt preparat din substanțe chimice de puritate analitică (Merk p.a.) și apă distilată.

### III.3. Obținerea acoperirilor compozite de nichel/siliciu prin metoda electrochimică

În soluțiile sărurilor de nichel, ionii de nichel sunt prezenți sub formă de ioni divalenți. Ionul de nichel se reduce la catod. Procesul se poate descrie cu următoarea reacție:



Deoarece potențialul normal al ionilor de nichel este mai negativ decât al hidrogenului ( $E_{Ni}^0 = -0,25$  V,  $E_H^0 = -0,23$  V), din soluție ar trebui să se depună o mare cantitate de hidrogen:



Însă depunerea hidrogenului este împiedicată, deoarece supratensiunea lui pe suprafața nichelului este mare și deci se poate depune numai cu o supratensiune mare [97].

Studiul de față se referă la obținerea pe cale electrochimică a straturilor compozite în matrice de nichel având ca fază dispersă particule de siliciu. Prin includerea acestor particule în matricea de nichel s-a urmărit obținerea unor acoperiri compozite cu proprietăți mai bune decât ale nichelului pur și în principal, s-a urmărit creșterea rezistenței la coroziune.

În cele ce urmează vom prezenta rezultatele cercetărilor privind obținerii acoperirilor compozite în matrice de nichel, în electroliți pe bază de sulfat de nichel, cu modificarea diferiților parametri de electrodepunere, în vederea obținerii unor straturi compozite noi cu proprietăți superioare depunerilor de nichel pur. S-au utilizat electroliții aplicați la nichelare și următorii parametri de lucru:

Electrolitul I:

- densitate de curent: 2 și 3 A/dm<sup>2</sup>;
- timp de electrodepunere: 30 și 60 minute;
- viteza de rotație: 500 rpm, 750 rpm și 1000 rpm;

- concentrație fază dispersă: 10g/L și 20g/L.

Electrolitul II:

- densitate de curent: 4, 6 și 8 A/dm<sup>2</sup>;
- timp de electrodepunere: 30, 60 și 90 minute;
- viteza de rotație: 250 rpm, 500 rpm și 750 rpm;
- concentrație fază dispersă: 5g/L, 10g/L și 20g/L.

### ***III.3.1. Caracterizarea fazei disperse utilizate în acoperirea compozită – pulbere de siliciu***

Siliciul (simbol chimic Si) prezintă următoarele proprietăți:

- Număr atomic: 14;
- Masă atomică: 28.08 g/mol;
- Densitate, (la 20 C): 2,33 g/cm<sup>3</sup>, (puțin inferioară titanului);
- Electronegativitate (pe scala Pauling): 1.9;
- Punct de topire: 1.414 C, 1687 K;
- Punct de fierbere: 3.265 C, 3173 K;
- Culoare: gri deschis;
- Număr de oxidare: +1, +2, +3, +4 ;
- Oxid: amfoter;
- Structură cristalină: diamant;
- Energie de evaporare: 384,22 kJ/mol;

Siliciul a fost prima dată identificat de Antoine Lavoisier în anul 1787.

Siliciul este foarte răspândit în natură, însă nu în stare liberă, deși masa sa alcătuiește 27,5 % din cea a scoarței Pământului prin constituția silicată sub forma silicei (dioxidului de siliciu) și silicați cum ar fi mica, feldspatul, ș.a. Este al doilea element ca răspândire pe Pământ, după oxigen. Cuarțul este forma cristalină stabilă a bioxidului de siliciu, prezentându-se în stare pură sub formă de cristale incolore (cristal de stâncă), precum și varietăți colorate: ametistul—violet, citrinul—galben etc. Siliciul se găsește în graminee, în scheletul multor animale marine (diatomee și infuzori); după moartea acestor animale, scheletele se depun pe fundul mărilor formând kiselgurul sau pământul de infuzori.

Siliciul este puțin reactiv. Acesta arde în oxigen la 600°C:

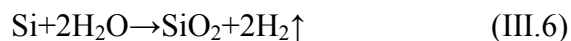




Dintre halogeni, siliciul se combină la temperatura camerei numai cu F, Cu, Cl și Br, reacționează la 500°C formând tetrahalogenurile respective:



La încălzire, siliciul reacționează lent cu vaporii de apă la temperatura de 800 °C:



Este rezistent față de acizi, cu excepția acidului fluorhidric, HF, dar reacționează la cald cu hidroxizii alcalini formând silicați și degajând hidrogen.

Pentru ramforsarea matricei de nichel s-a folosit siliciu micrometric (fig. III.3. și III.5.) și siliciu nanometric (fig. III.4. și III.6.)

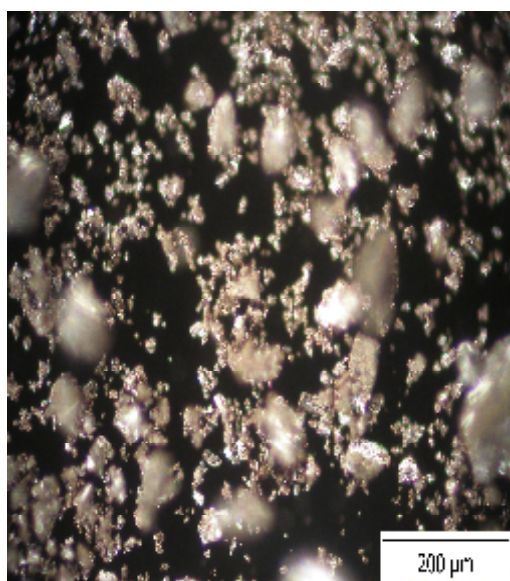
Faza dispersă Si de dimensiune 50 nanometri a fost achiziționată de la **SkySpring Nanomaterials, Inc.**



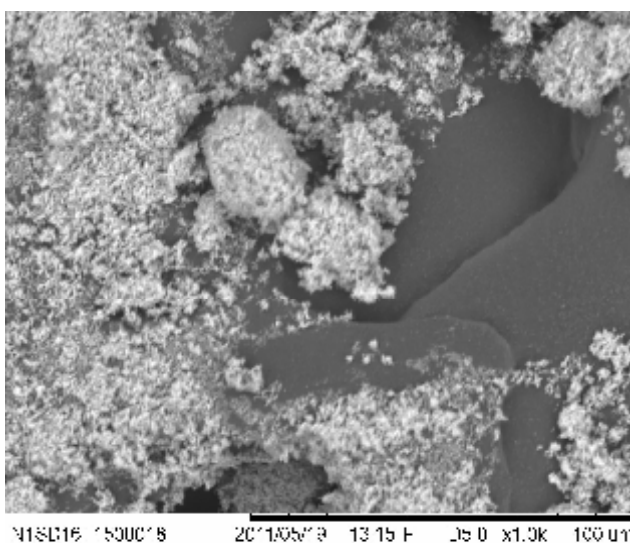
**Fig. III.3.** Pulbere Si micrometrică



**Fig. III.4.** Pulbere Si nanometrică



**Fig. III.5.** Pulbere Si micrometrică (200x)



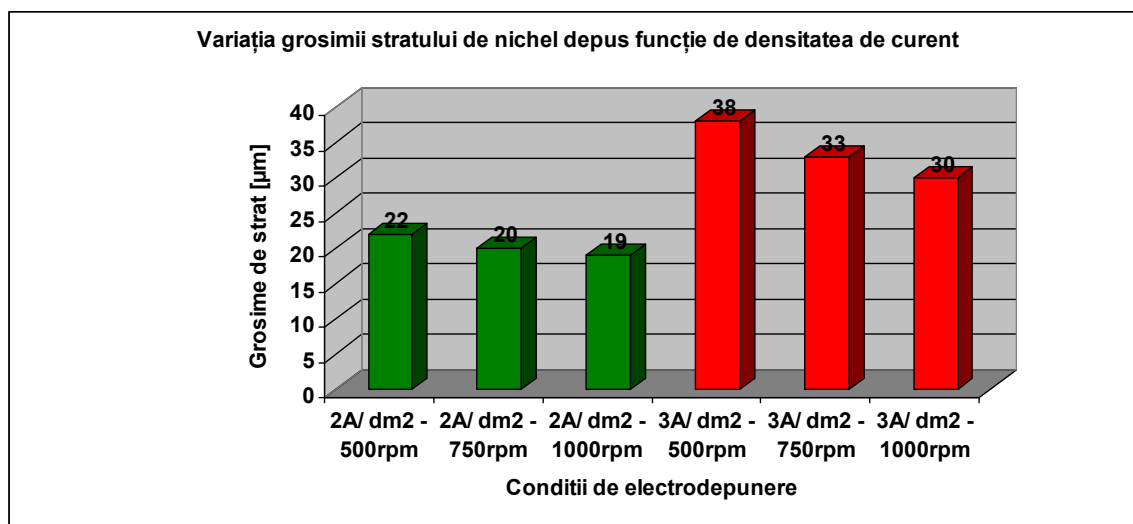
**Fig. III.6.** Pulbere Si – 50nm (1000x)

### III.3.2. Influența densității de curent asupra acoperirilor compozite de nichel/siliciu obținute

Se cunoaște faptul că prin creșterea densității de curent viteza de migrație a ionilor în stratul catodic crește. Creșterea densității de curent determină în majoritatea cazurilor formarea unor acoperiri cu structură fină ca urmare a înmulțirii germenilor de cristalizare de pe catod. Această influență a densității de curent se explică prin creșterea suprafeței active a catodului, germenii cristalini formându-se pe porțiuni inactive ale catodului sau mai puțin active anterior. În unele cazuri, variația dimensiunii cristalelor cu creșterea densității de curent trece printr-un maxim; la început se constată creșterea cristalelor și începând de la o anumită densitate de curent, a cărei mărime depinde de natura și compoziția electrolitului, de temperatură și de alți factori, structura depozitului devine din ce în ce mai fină.

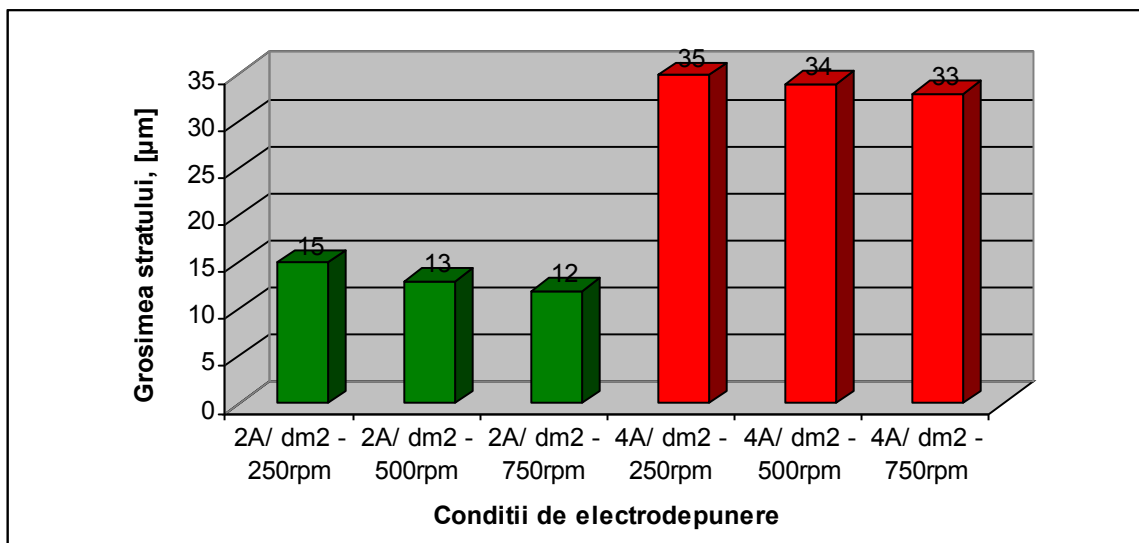
Având în vedere aceste influențe ale densității de curent s-a analizat efectul acestui parametru asupra grosimii de strat.

Grosimea straturilor obținute a fost determinată prin secționare transversală, montarea probelor în rășină epoxidică, polizare și observarea prin microscopie optică a dimensiunii stratului. S-a observat că aceasta depinde de densitatea de curent la care a avut loc electrodepunerea, creșterea densității de curent determinând o creștere a grosimii stratului depus, menținând constante timpul de electrodepunere și viteza de agitare (figurile III.7., III.8., III.9., III.10.).



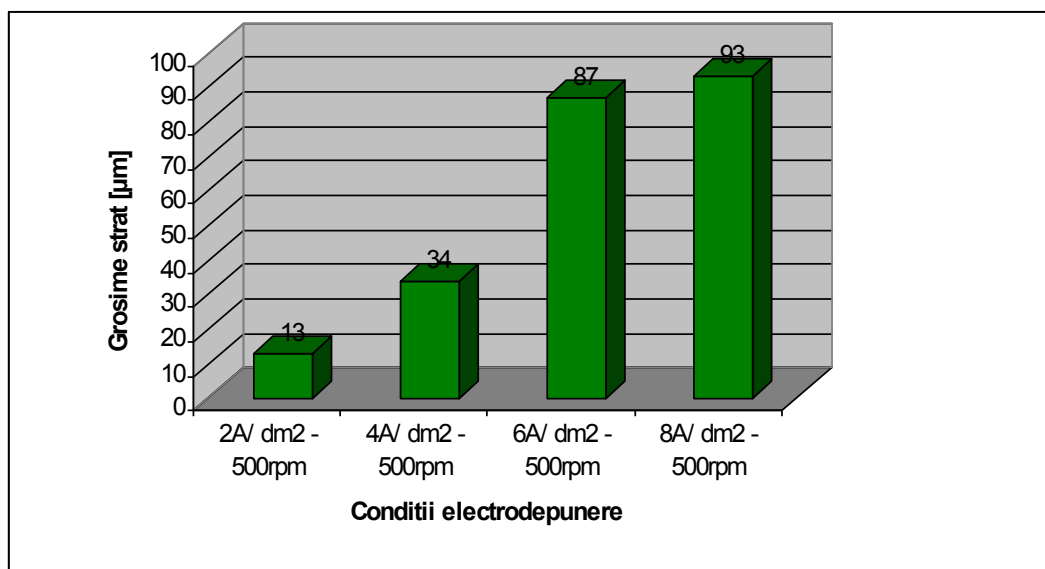
**Fig. III.7.** Variația grosimii stratului de AC nichel/siliciu depus funcție de densitatea de curent la un timp de electrodepunere de 60 minute, (electrolitul I) [155.1]

În cazul electrolitului I se poate observa o scădere a grosimii stratului depus odată cu creșterea vitezei de agitare a electrolitului, și o creștere a grosimii stratului depus odată cu creșterea densității de curent de la 2 la 3 A/dm<sup>2</sup> (grosimea stratului este de 22 μm la depunerile obținute la 2 A/dm<sup>2</sup>, 500 rpm și 60 minute și de 38 μm la depunerile obținute la 3 A/dm<sup>2</sup>, 500 rpm și 60 minute).

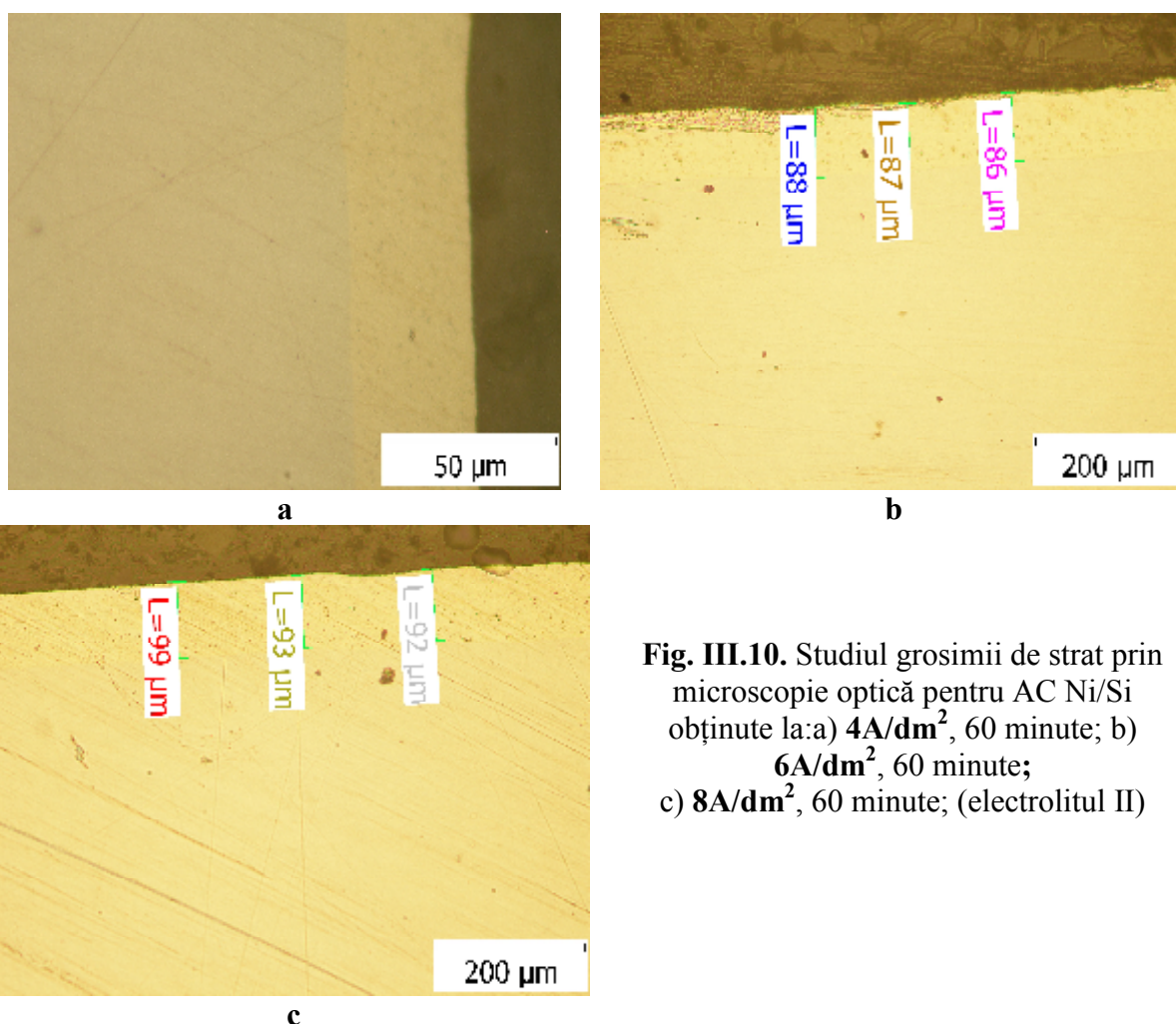


**Fig. III.8.** Variația grosimii stratului de AC nichel/siliciu depus funcție de densitatea de curent la un timp de electrodepunere de 60minute, (electrolitul II).

În cazul electrolitului II se poate observa la fel ca și la electrolitul I o scădere a grosimii stratului depus odată cu creșterea vitezei de agitare a electrolitului.



**Fig. III.9.** Variația grosimii stratului de AC nichel/siliciu depus funcție de densitatea de curent la un timp de electrodepunere de 60minute (electrolitul II).



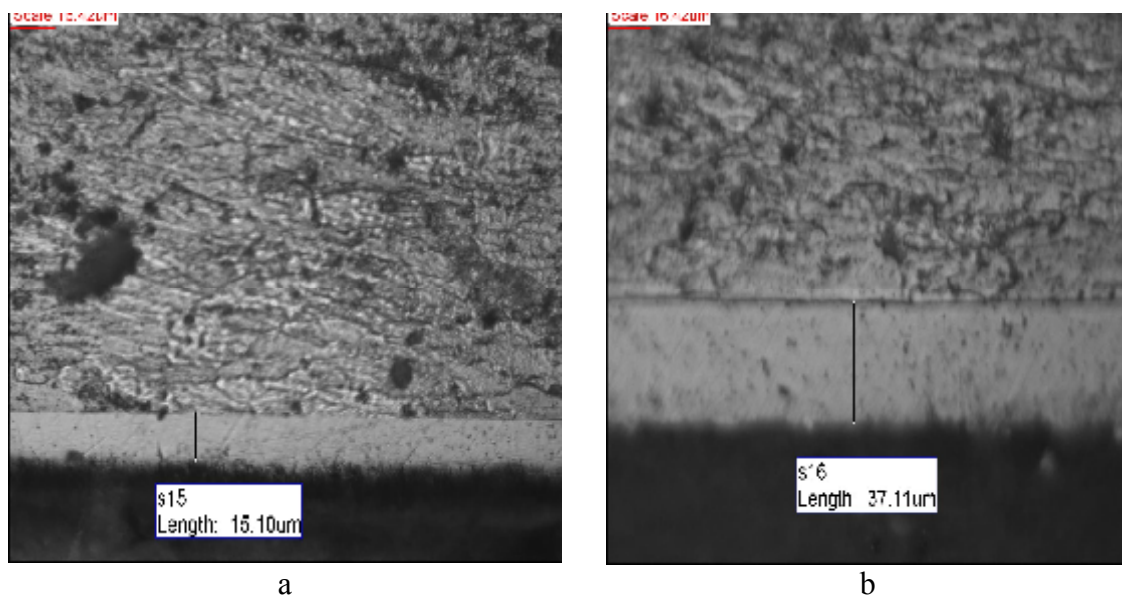
**Fig. III.10.** Studiul grosimii de strat prin microscopie optică pentru AC Ni/Si obținute la: a)  $4\text{A/dm}^2$ , 60 minute; b)  $6\text{A/dm}^2$ , 60 minute; c)  $8\text{A/dm}^2$ , 60 minute; (electrolitul II)

Agitarea electrolitului este utilizată în procesele de electrodepunere în vederea menținerii constante a concentrației soluției la electrozi și pentru a evita polarizarea de concentrație. Datorită acestui fapt, în băile în care se aplică agitarea se pot obține depozite compacte, netede și cu granulație fină la densități de curent mai mari și cu un randament de curent mai ridicat în ceea ce privește cantitatea de metal obținută. Cu cât densitatea de curent este mai mare, cu atât și agitarea electrolitului trebuie să fie mai intensă.

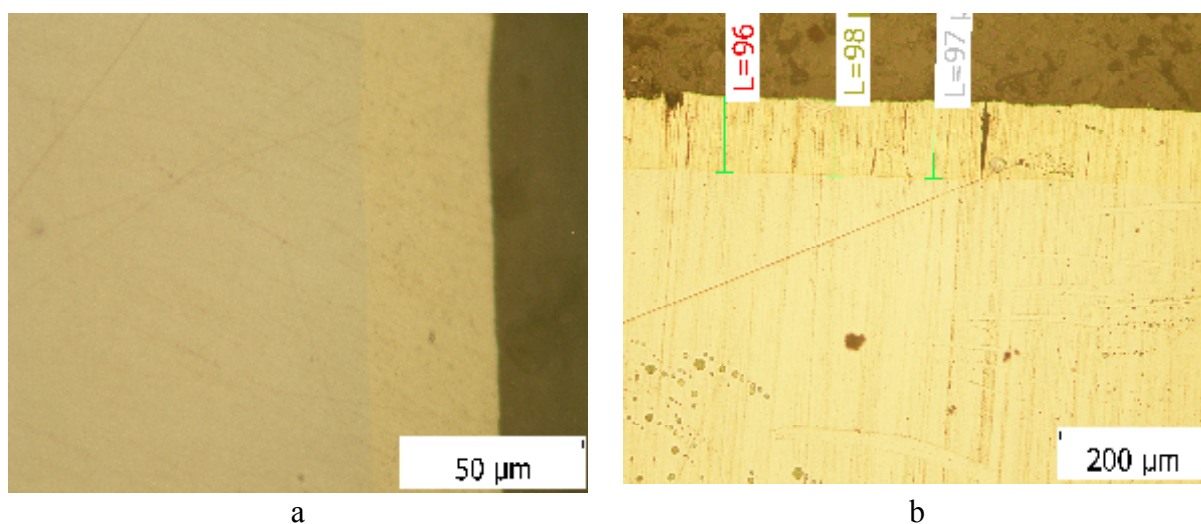
### ***III.3.3. Influența timpului de electrodepunere asupra acoperirilor compozite de nichel/siliciu obținute***

Straturile de nichel s-au obținut la două valori ale timpului de electrodepunere: 30 minute și 60 minute. La densitate de curent de  $2\text{ A/dm}^2$ , timp de electrodepunere 30 minute s-a obținut un strat cu o grosime de  $15,10\mu\text{m}$ , în timp ce de la un timp de electrodepunere de 60 minute s-a obținut un strat de  $37,11\mu\text{m}$ , așa cum reiese din fig. III.11.a și b.



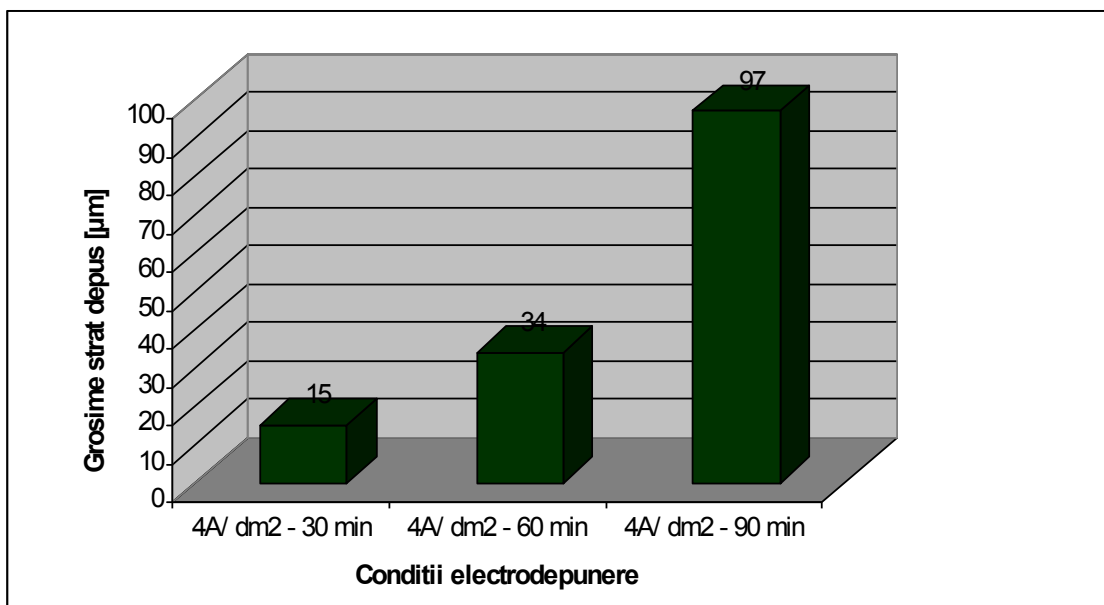


**Fig. III.11.** Studiul grosimii de strat prin microscopie optică pentru acoperirile de nichel obținute la: a)  $2A/dm^2$ , **30minute**, 1000rpm; b)  $2A/dm^2$ , **60minute**, 1000rpm; (electrolitul I)



**Fig. III.12.** Studiul grosimii de strat prin microscopie optică pentru AC de Ni/Si obținute la: a)  $4A/dm^2$ , **60minute**; b)  $4A/dm^2$ , **90minute**; (electrolitul II)

Se poate observa clar o creștere a grosimii stratului depus odată cu creșterea timpului de electrodepunere și la straturile compozite. La un timp de electrodepunere de 60 minute se observă o grosime de strat de  $34\mu m$  și ajungându-se la un timp de electrodepunere de 90 minute la grosime de strat de  $97\mu m$  (fig. III.12.a și b). În figura III.13. se prezintă variația grosimii de strat cu durata procesului de electrodepunere în cazul utilizării electrolitului II.



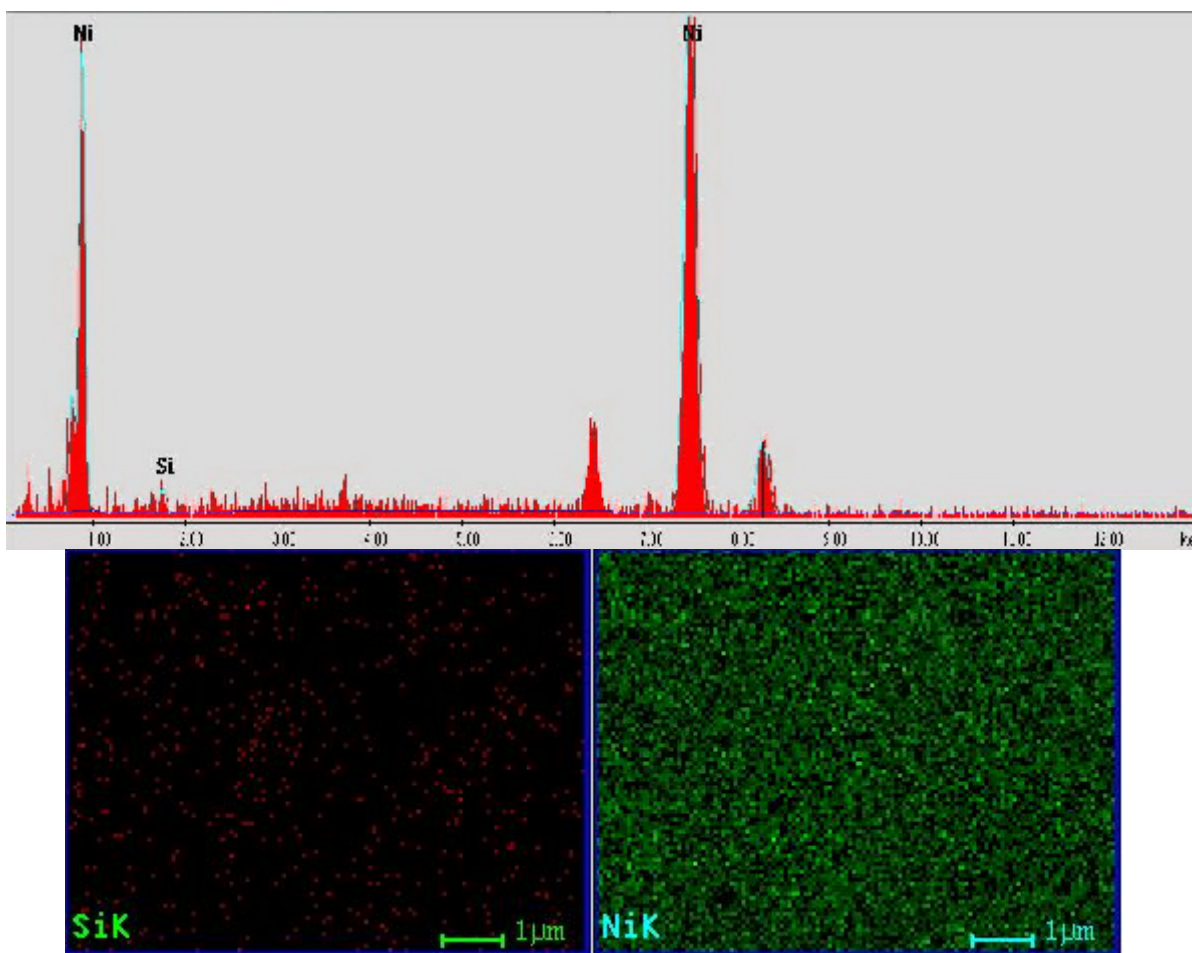
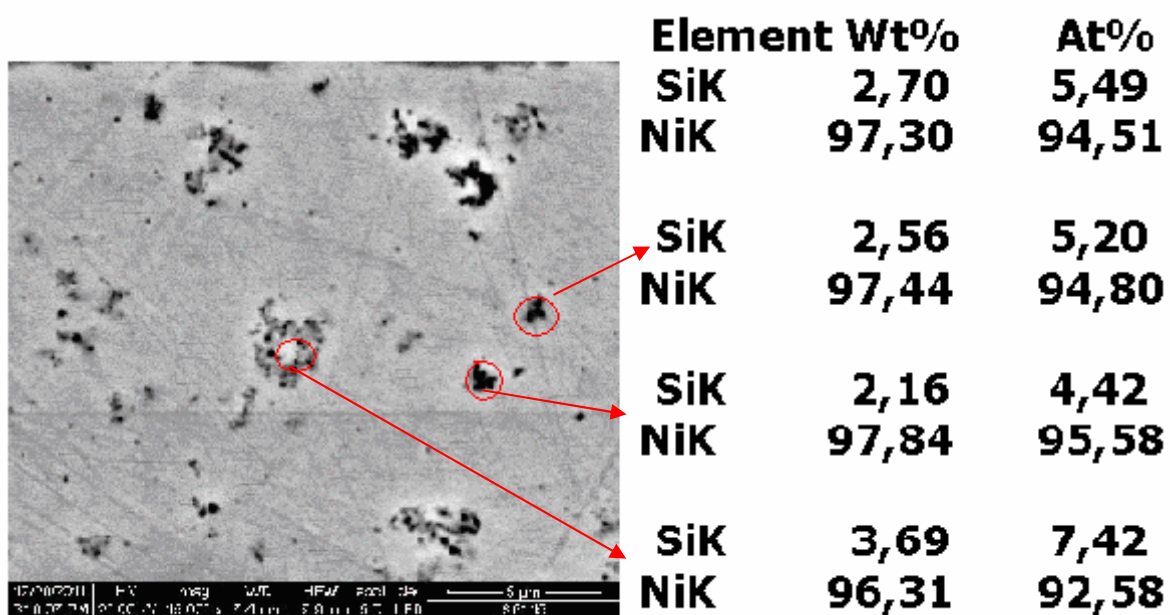
**Fig. III.13.** Variația grosimii stratului de compozit depus funcție de timpul de electrodepunere (electrolitul II).

#### ***III.3.4. Influența parametrilor de lucru asupra conținutului de Si inclus***

Prezența particulelor de siliciu în stratul compozit a fost pusă în evidență prin teste EDX pe suprafața acoperirilor compozite și în secțiune transversală. Analizele EDX au fost făcute atât punctual pe diferite faze cât și pe întreaga suprafață pentru a se putea observa dacă stratul depus este uniform sau dacă prezintă unele neregularități ale suprafeței cu particule de Si incluse.

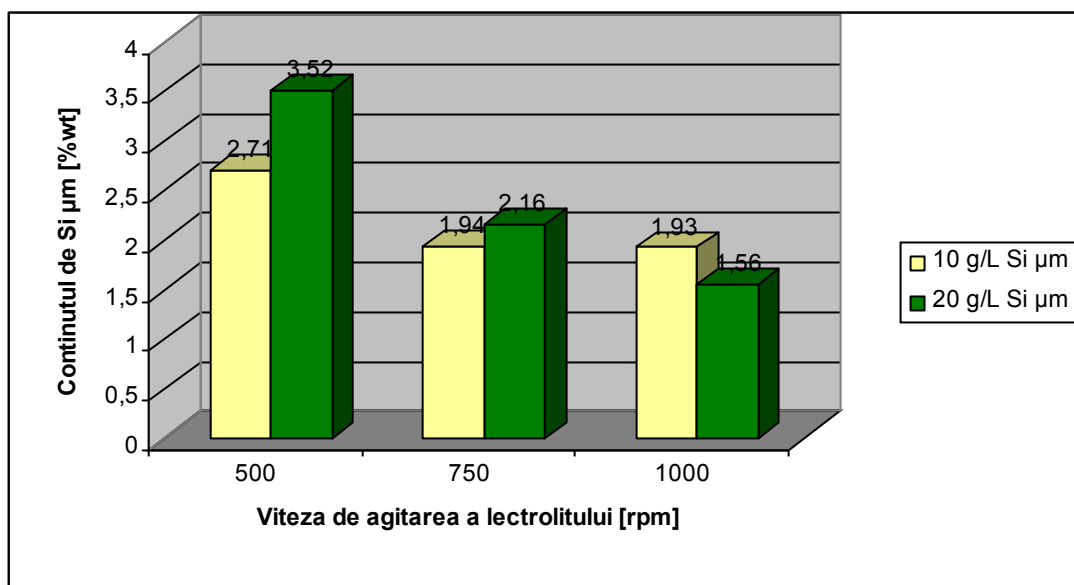
În figurile III.14. și III.15. se prezintă rezultatele analizei EDX pentru acoperirile compozite (AC) obținute în electrolitul I, la diferiți parametri.

În figurile III.16., III.17. și III.18. se prezintă rezultatele aceleiași analize, însă pentru electrolitul II, în diferite condiții. Se observă o includere omogenă și fin dispersată a particulelor de Si pentru ambele tipuri de electroliți.



**Fig. III.15.** Analiza EDX transversal pe strat și în puncte pentru acoperirea nanocompozită Ni/Si obținută la  $2A/dm^2$ , 60 minute, 500rpm, 20g/L Si (50 nm); distribuția elementelor (Electrolitul I)

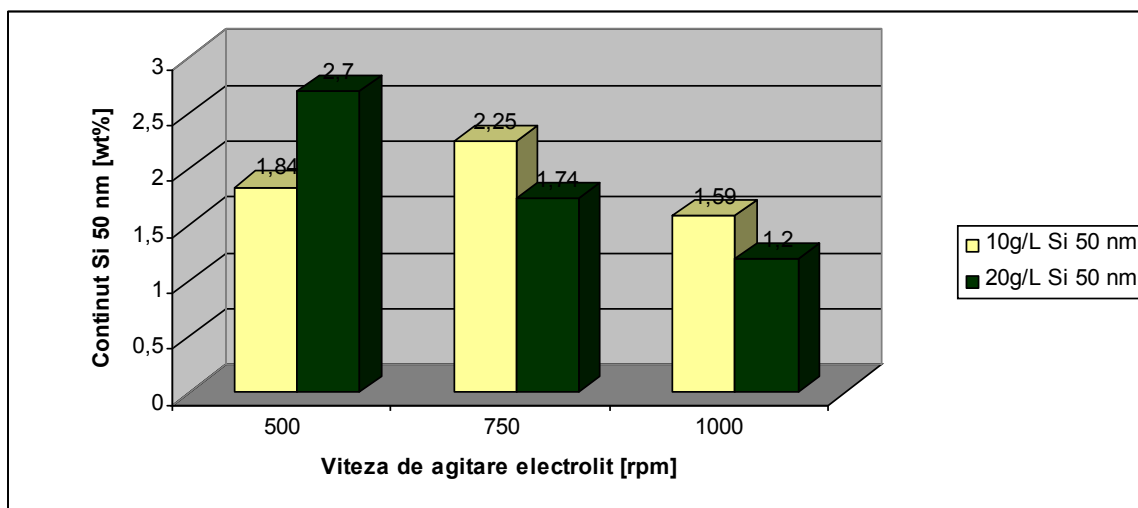
În figurile III.19. – III.26. este prezentată variația conținutului de siliciu înglobat în matricea de nichel, funcție de electrolit și diferiți parametri ai electrodepunerii.



**Fig. III.19.** Variația conținutului procentual minim de siliciu micrometric în straturile compozite funcție de viteza de agitare a electrolitului (electrolitul I).

[2A/dm<sup>2</sup>, 60 minute]

În figura III.19. se poate observa variația conținutului de Si micrometric inclus, la electrodepunere cu electrolitul I, cu viteza de agitare a electrolitului. Procentul de masa de Si micrometric inclus este mai mare la viteza de agitare de 500 rpm și la un conținut de fază dispersă de 20 g/L Si micrometric (3,52%wt).



**Fig. III.20.** Variația conținutului procentual minim de siliciu 50 nm în straturile compozite funcție de viteza de agitare a electrolitului (electrolitul I).

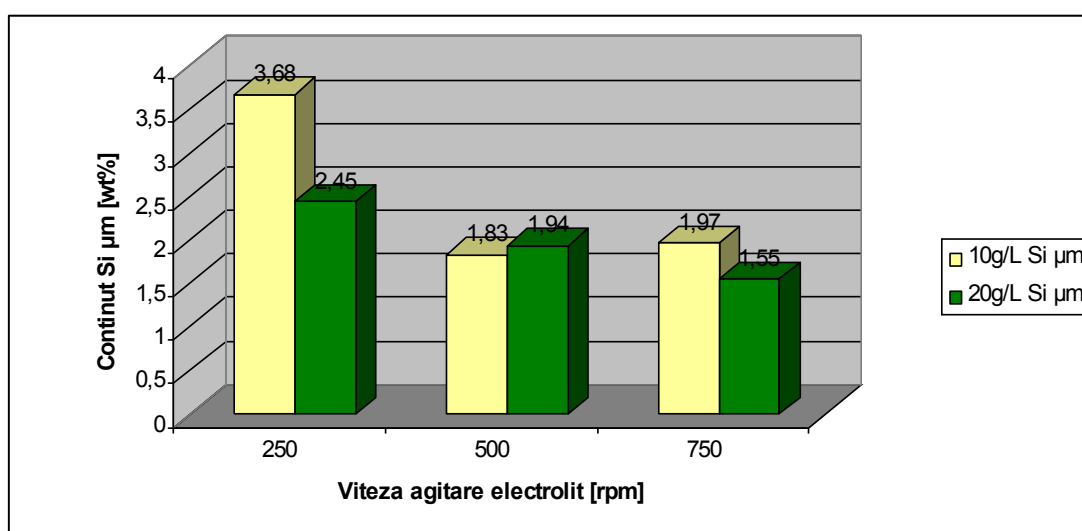
[2A/dm<sup>2</sup>, 60 minute]



În figura III.20. se poate observa variația conținutului de Si 50 nm inclus, la electrodepunere cu electrolitul I, cu viteza de agitare a electrolitului. Procentul de masa de Si nanometric inclus este mai mare la viteza de agitare de 500 rpm și la un conținut de fază dispersă de 20 g/L Si 50 nm (2,7%wt).

De asemenea, se observă că la viteze de agitare mai mari (750, 1000 rpm), procentul de Si nanometric inclus este mai mare pentru un conținut de fază dispersă mai mic, 10 g/L.

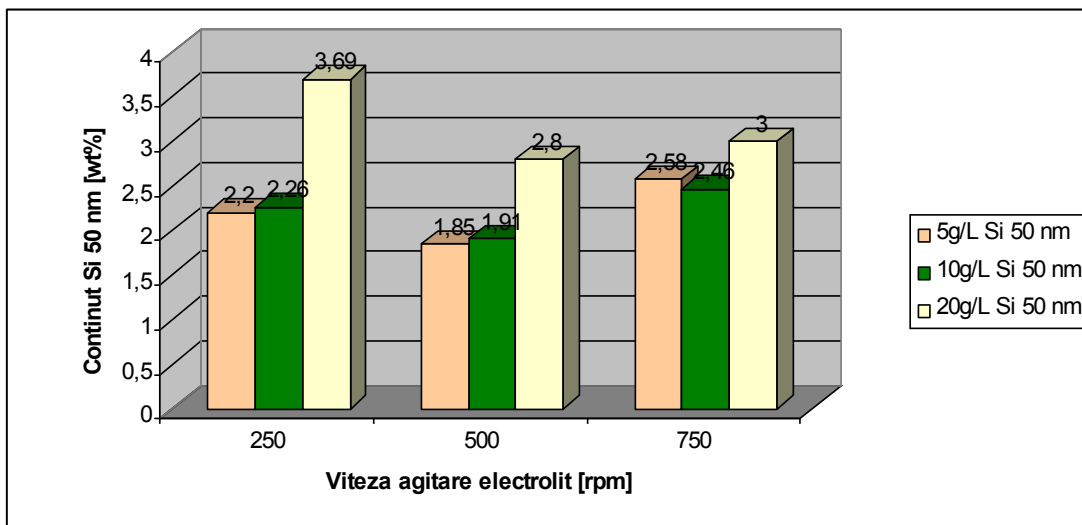
Procentul de Si inclus este mai mare pentru faza dispersă Si micrometric (3,52%wt) comparativ cu Si nanometric(2,7%wt) la acoperirile compozite obținute în aceleași condiții de electrodepunere ( $2A/dm^2$ , 60minute, viteză de agitare a electrolitului 500 rotații pe minut).



**Fig. III.21.** Variația conținutului procentual minim de siliciu micrometric în straturile compozite funcție de viteza de agitare a electrolitului (electrolitul II).  
[ $4A/dm^2$ , 60 minute]

În figura III.21. se poate observa variația conținutului de Si micrometric inclus, la electrodepunere cu electrolitul II, cu viteza de agitare a electrolitului. Procentul de masa de Si micrometric inclus este mai mare la viteza de agitare de 250 rpm și la un conținut de fază dispersă de 10 g/L Si micrometric (3,6%wt).

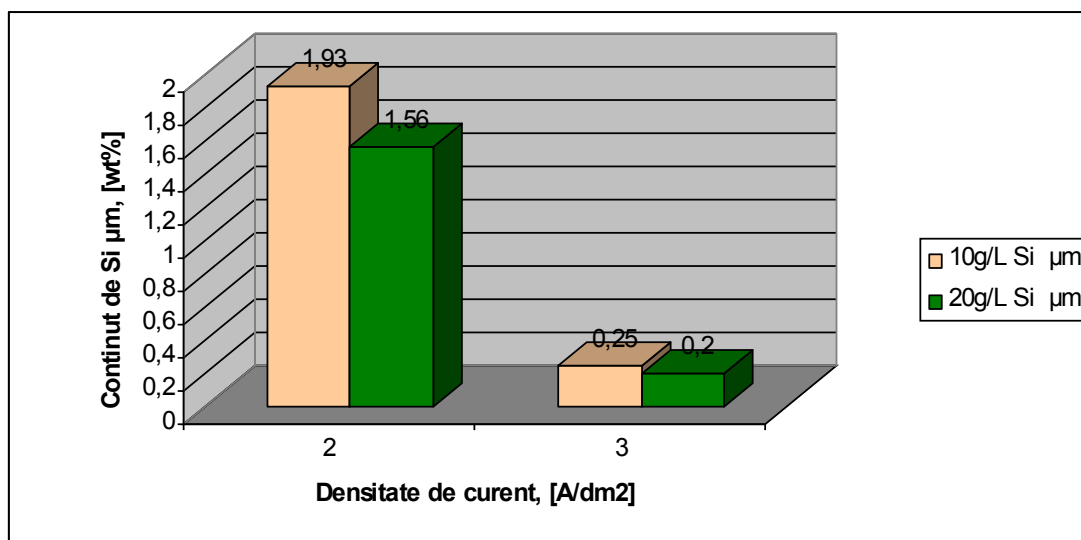
În figura III.22. se poate observa variația conținutului de Si nanometric inclus, la electrodepunere cu electrolitul II, cu viteza de agitare a electrolitului. Procentul de masa de Si nanometric inclus este mai mare la viteza de agitare de 250 rpm și la un conținut de fază dispersă de 20 g/L Si micrometric (3,69%wt).



**Fig. III.22.** Variația conținutului procentual minim de siliciu 50 nm în straturile compozite funcție de viteza de agitare a electrolitului (electrolitul II).

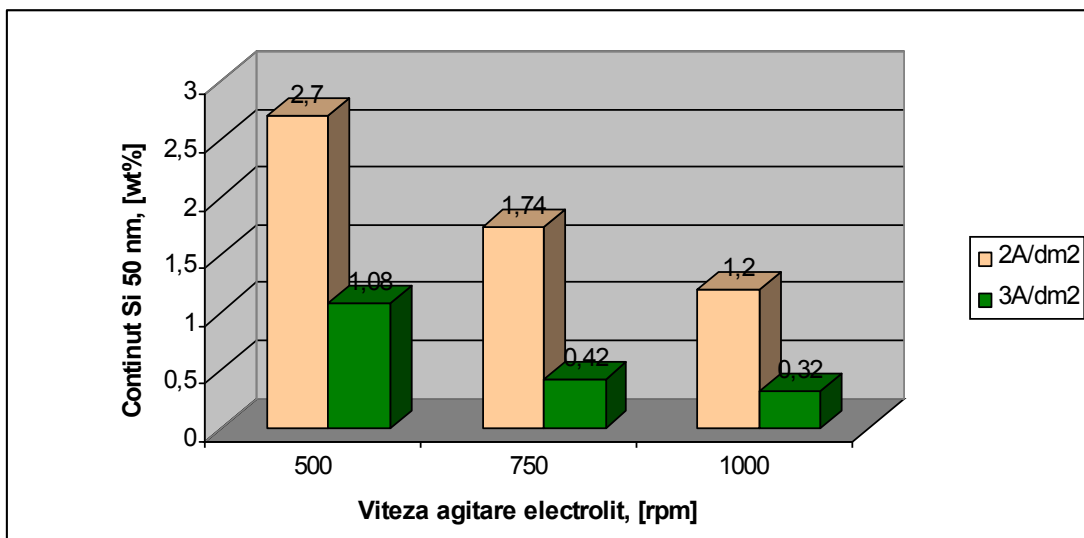
[4A/dm<sup>2</sup>, 60 minute]

În figura III.23. se poate observa variația conținutului de Si micrometric inclus, la electrodepunere cu electrolitul I, funcție de densitatea de curent folosită la electrodepunere. Procentul de masa de Si micrometric inclus este mai mare la densitatea de curent de 2A/dm<sup>2</sup> față de cel inclus la 3 A/dm<sup>2</sup>.



**Fig. III.23.** Variația conținutului procentual minim de siliciu micrometric în straturile compozite funcție de densitatea de curent (electrolitul I).

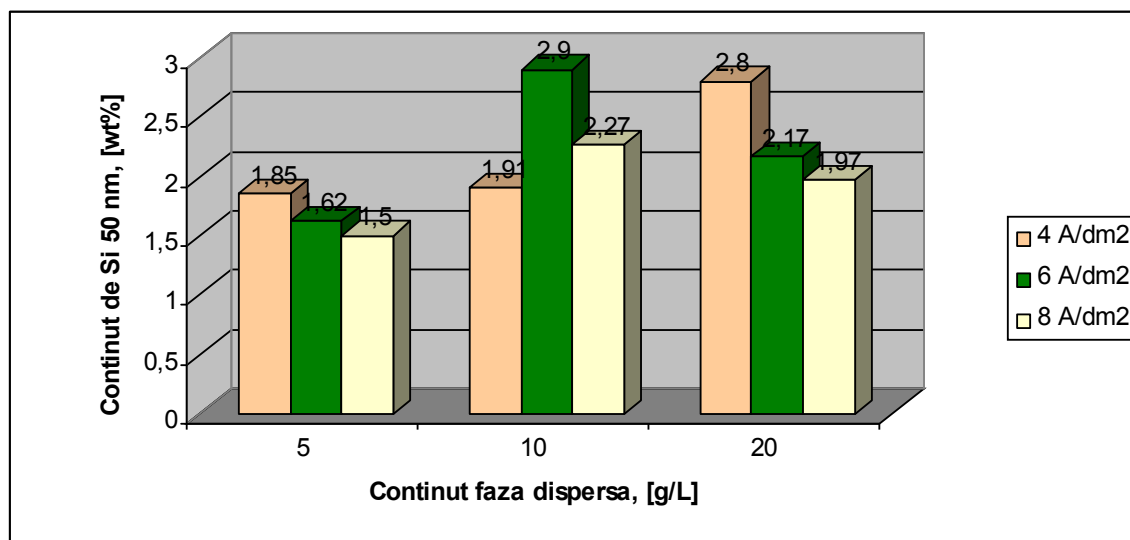
[1000 rpm, 60 minute]



**Fig. III.24.** Variația conținutului procentual minim de siliciu nanometric în straturile compozite funcție de densitatea de curent și viteza de agitare (electrolitul I).

[20 g/L Si nanometric, 60 minute]

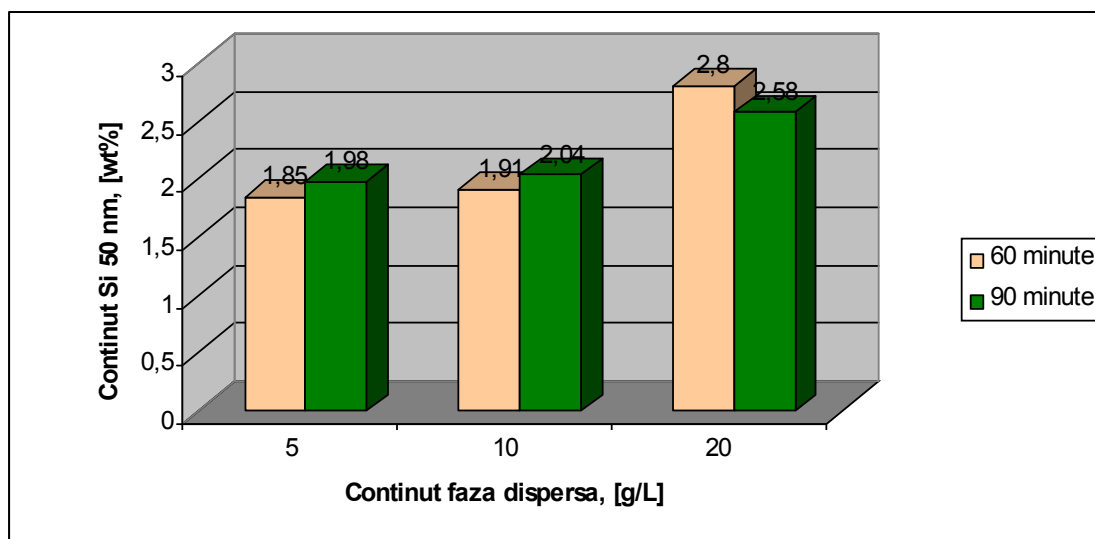
În figura III.24. se poate observa variația conținutului de Si nanometric inclus, la electrodepunere cu electrolitul I, funcție de densitatea de curent folosită la electrodepunere. Procentul de masa de Si micrometric inclus este mai mare la densitatea de curent de 2A/dm<sup>2</sup> față de cel inclus la 3 A/dm<sup>2</sup>. Procente mai mari de Si nanometric inclus s-au obținut la viteze de rotație mai mici.



**Fig. III.25.** Variația conținutului procentual minim de siliciu nanometric în straturile compozite funcție de densitatea de curent și conținutul de fază dispersă din electrolit;

(electrolitul II), [500 rpm, 60minute]

În figura III.25. se poate observa variația conținutului de Si nanometric inclus la electrodepunere cu electrolitul II, funcție de densitatea de curent folosită la electrodepunere și funcție de conținutul de fază dispersă în electrolit. Astfel, la o densitate de curent de  $4\text{A}/\text{dm}^2$ , procentul de masă de Si nanometric inclus crește odata cu procentul de fază dispersă din electrolit. La densități de  $6\text{A}/\text{dm}^2$  și  $8\text{A}/\text{dm}^2$  procentul de masă de Si nanometric inclus crește odata cu procentul de fază dispersă din electrolit de la 5 la  $10\text{ g/L Si}$ , și scade la un conținut de fază dispersă de  $20\text{ g/L Si}$  nanometric.



**Fig. III.26.** Variația conținutului procentual minim de siliciu nanometric 50 nm în straturile compozite funcție de timpul de electrodepunere și conținutul de fază dispersă din electrolit; (electrolitul II), [ $4\text{A}/\text{dm}^2$ , 500 rpm]

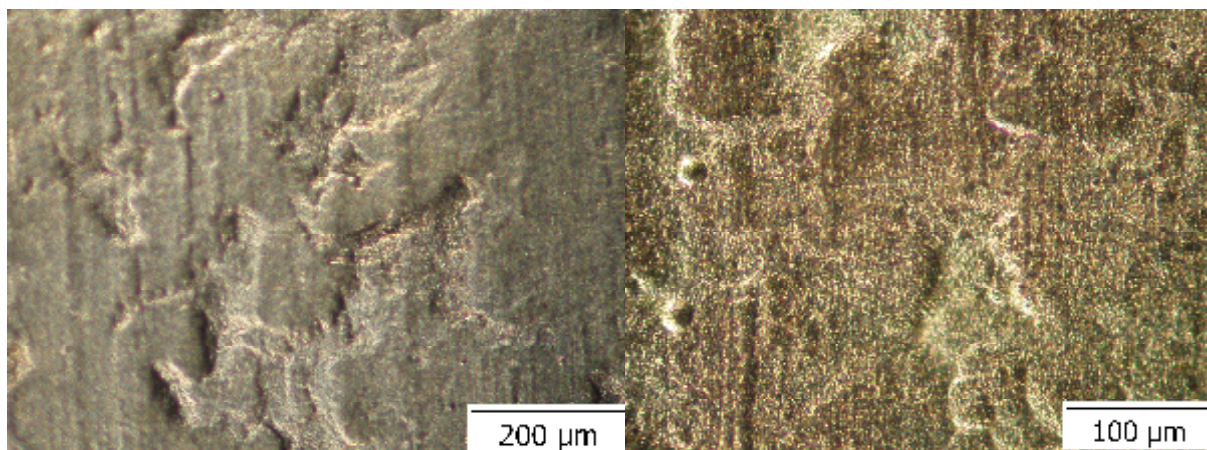
În figura III.26. se poate observa variația conținutului de Si nanometric inclus la electrodepunere cu electrolitul II, funcție de timpul electrodepunerii și funcție de conținutul de fază dispersă în electrolit. Atât la un timp de electrodepunere de 60 minute, cât și la un timp de electrodepunere de 90 minute procentul de masă de Si nanometric inclus crește odată cu procentul de fază dispersă din electrolit.

## CAPITOLUL IV

### STUDIUL MORFOLOGIEI SUPRAFETELOR ACOPERIRILOR OBȚINUTE

#### IV.1. Aspecte morfologice obținute prin microscopie optică

Studiile și cercetările de microscopie optică au avut drept scop caracterizarea structurală, din punct de vedere calitativ și cantitativ a materialelor din programul de cercetare. Analiza macroscopică și microscopică s-a efectuat cu ajutorul unui echipament optic din dotarea Departamentului Știința și Ingineria Materialelor din cadrul Facultății de Ingineria Materialelor și a Mediului, Universitatea „Dunărea de Jos” Galați.

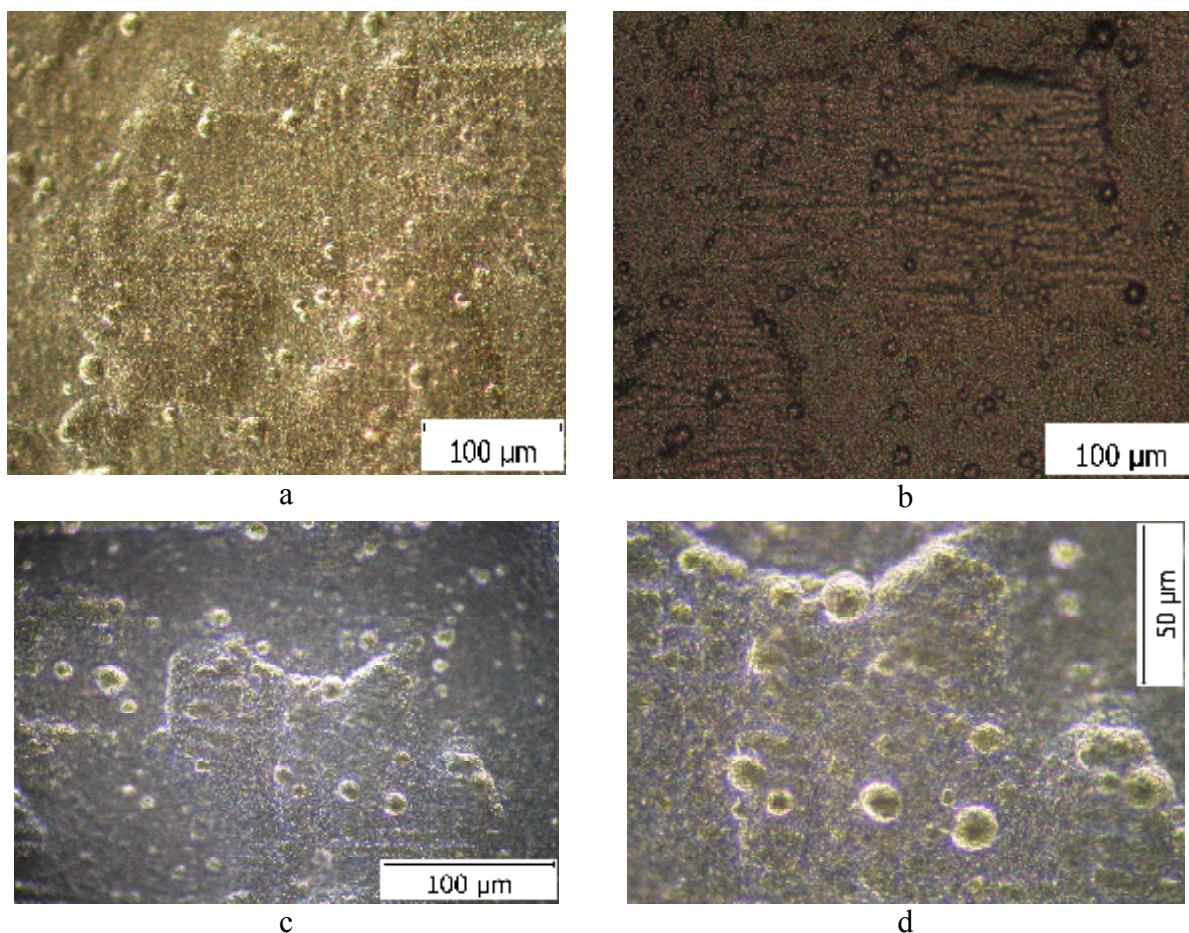


**Fig. IV.2.** Suport metalic (fără Ni depus)  
(mărire: x200)

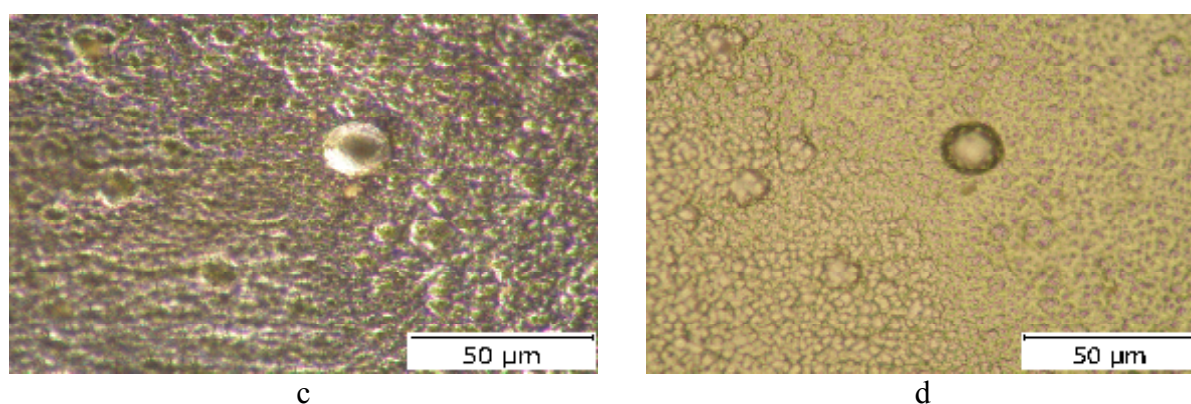
**Fig. IV.3.** Depunere nichel,  $2A/dm^2$ , 500 rpm  
(mărire: x400) [169]

Aspectul suprafeței de depunere metalică (Ni) evidențiază un strat uniform și compact, fără pori sau alte defecte, care urmăresc cu fidelitate suportul de oțel (fig. IV.2. și IV.3.).





**Fig. IV.4.** Microstructura AC Ni/Si (10g/l Si 50 nm), 2A/dm<sup>2</sup>, 60 min, 500 rpm,  
 a) x400 câmp întunecat , b) x400 câmp luminos, c) x500 câmp întunecat,  
 d) x1000 câmp întunecat .

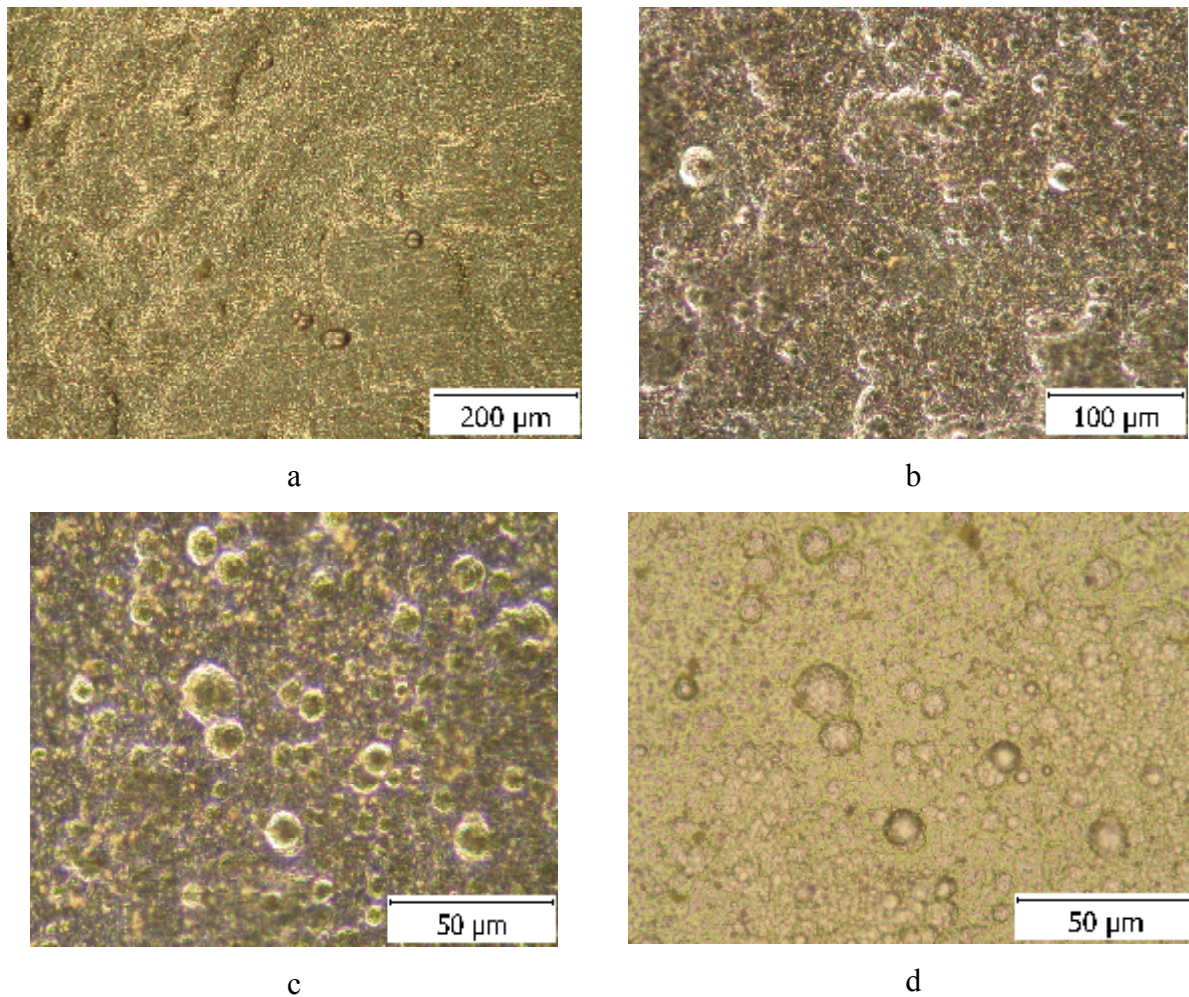


**Fig. IV.5.** Microstructura AC Ni/Si (10g/L Si 50 nm), 3A/dm<sup>2</sup>, 60 min, 500 rpm, mărire:  
 a) x200 câmp întunecat, b) x400 câmp întunecat,  
 c) x1000 câmp întunecat, d) x1000 câmp luminos.[169]

O dată cu creșterea densității de curent dimensiunea cristalelor devine mai mică (fig. IV.4. respectiv IV.5.). Suprafețele obținute în acest caz prezintă mai puține neregularități, deci o dată cu creșterea densității de curent acoperirile vor avea un aspect omogen (fig. IV.6. și IV.7.). Acest fapt se datorează reducerii imediate a ionilor de metal prezenți la catod, proces care



determină formarea filmelor metalice fine, omogene, care acoperă uniform suprafața substratului.

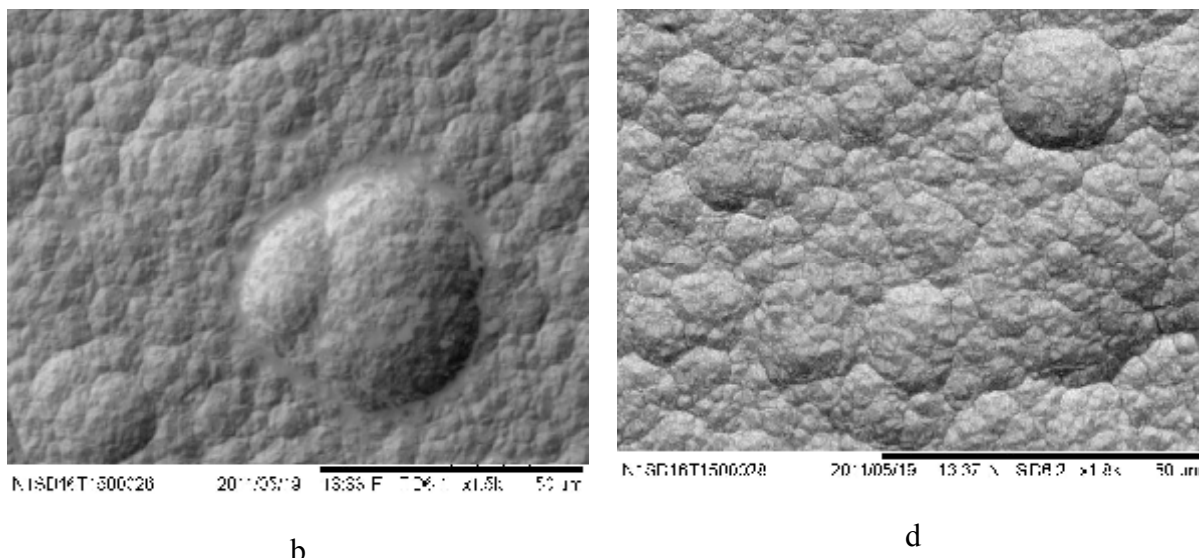


**Fig. IV.6.** Microstructura AC Ni/Si (20g/L Si 50 nm), 2A/dm<sup>2</sup>, 60 min, 500 rpm, mărire:

- a) x200 câmp întunecat, b) x400 câmp întunecat,
- c) x1000 câmp întunecat, d) x1000 câmp luminos.

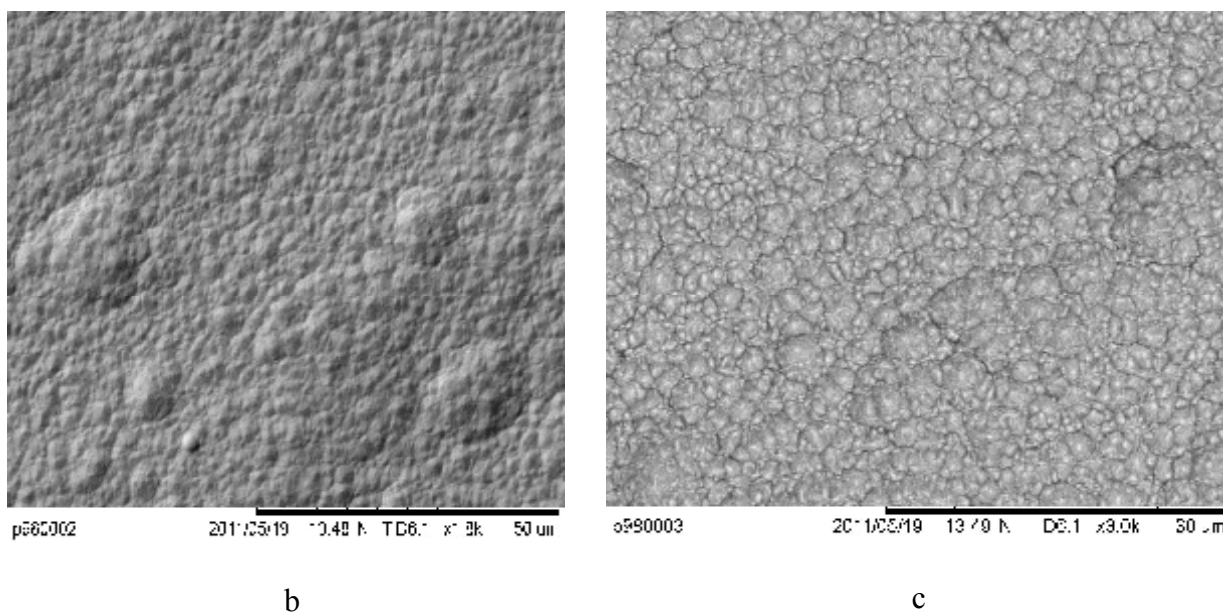
#### **IV.2. Aspecte morfologice obținute prin microscopie electronică cu scanare (SEM)**

Microscopul cu scanare de electroni este în prezent cel mai folosit instrument cu fascicul de electroni pentru analiza microstructurală a materialelor tehnice. Microscopul cu scanare de electroni (SEM) folosește un fascicul de electroni de înaltă energie orientat către eșantion. Microscopul cu scanare de electroni (SEM) este în principal utilizat pentru studiul suprafeței sau a zonei de lângă suprafața de la eșantioanele mari



**Fig. IV.10.** Micrografii SEM pentru AC Ni/Si obținute la  $3A/dm^2$ , 60minute, 500rpm, 10 g/l Si micrometric; (Electrolitul I): b) x 1500; d) x 1800

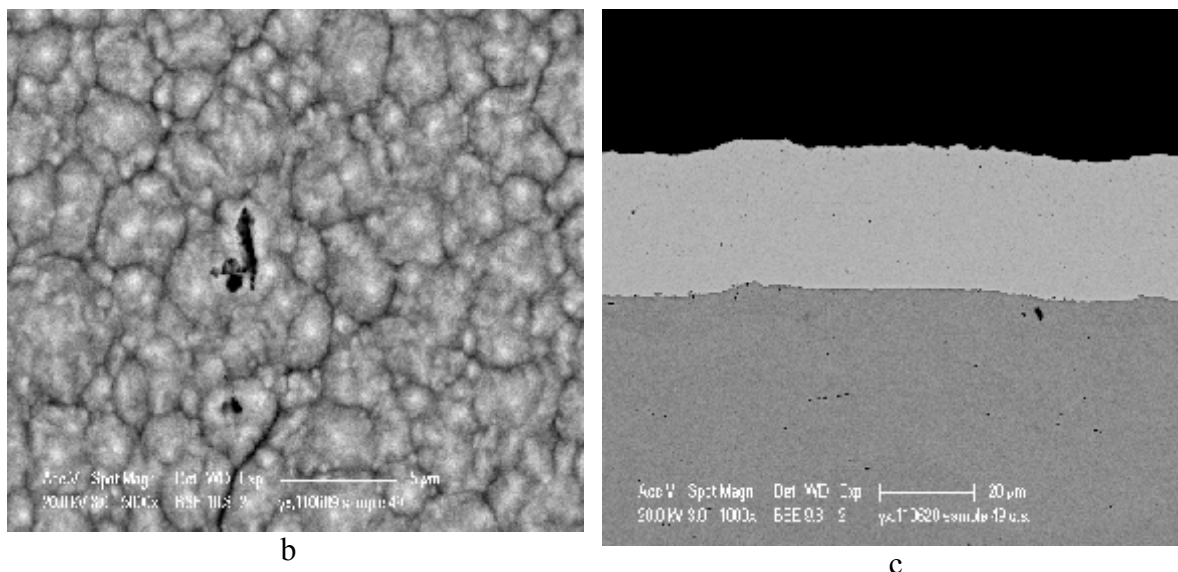
Micrografiile pentru acoperirea compozită obținută cu electrolitul I, la  $3A/dm^2$ , 60 minute, 500 rpm, 10 g/l Si micrometric arată o structură nodulară sferică, uniformă și fără pori în aparență (fig. IV.10.).



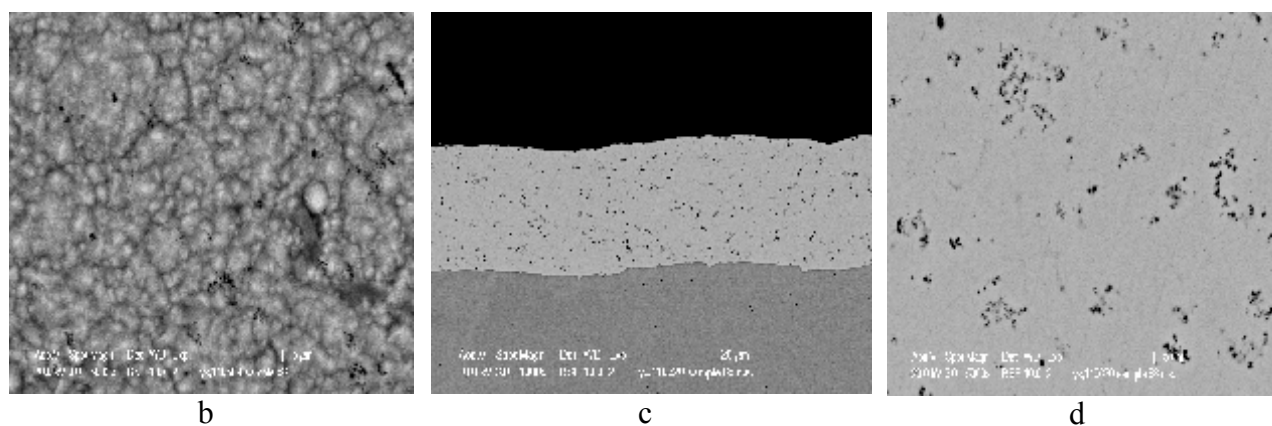
**Fig. IV.11.** Micrografie SEM pentru AC de Ni/Si obținute la  $3A/dm^2$ , 60minute, 1000rpm, 10 g/l Si nanometric -50 nm; (Electrolitul I): b) x 1800, c) x 3000

Micrografiile pentru acoperirea compozită obținută cu electrolitul I, la  $3A/dm^2$ , 60 minute, 500 rpm, 10 g/l Si nanometric (50 nm) arată o structură nodulară sferică, uniformă și fără pori în aparență, dar mult mai fină decât cea obținută pentru acoperirea compozită cu fază dispersă Si micrometric (fig. IV.11). Astfel, la fază dispersă Si nanometric se observă o rată mai mare de nucleație.



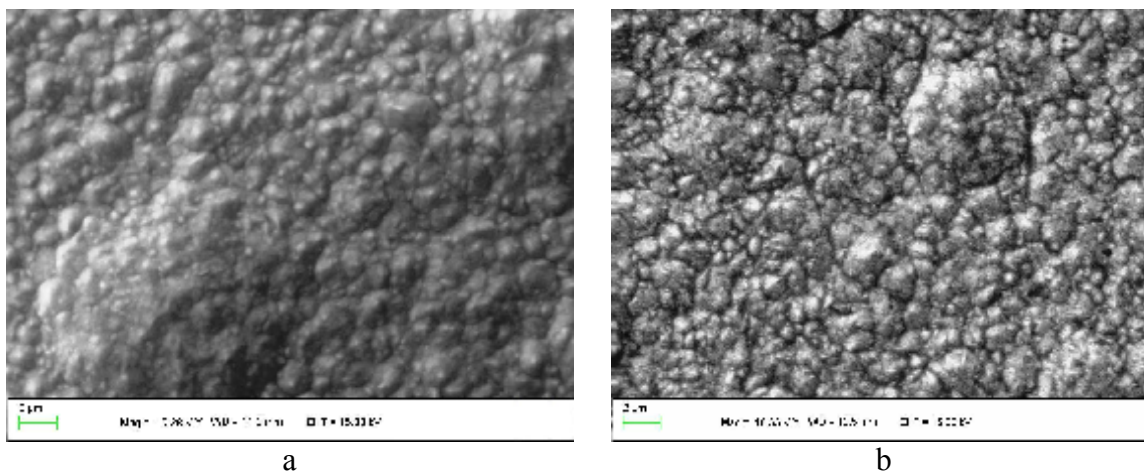


**Fig. IV.12.** Micrografie SEM pentru AC Ni/Si obținute la  $2A/dm^2$ , 60minute, 500rpm, 20 g/l Si micrometric; (Electrolitul I): b) x 5000, c) x 1000 secțiune transversală.

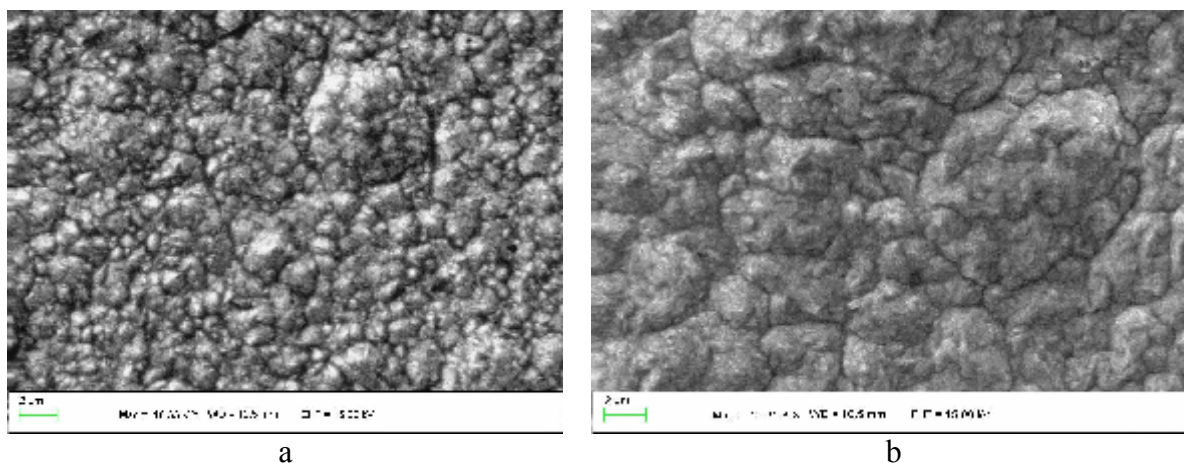


**Fig. IV.13.** Micrografii SEM pentru AC Ni/Si obținute la  $2A/dm^2$ , 60minute, 500rpm, 20 g/l Si nanometric; (Electrolitul I) b) x 5000, c) x 1000 secțiune transversală; d) x 5000 secțiune transversală

Din micrografiile SEM prezentate în figurile IV.12., IV.13. și IV.14. se poate concluziona că pentru acoperirile compozite obținute la  $2A/dm^2$ , 60minute, 500 rpm, odată cu micșorarea dimensiunii particulelor structura este mai fină, omogena, graunții cristalini ai nichelului devin mai mici. De asemenea includerea este mai pronunțată pentru faza dispersă Si nanometric.

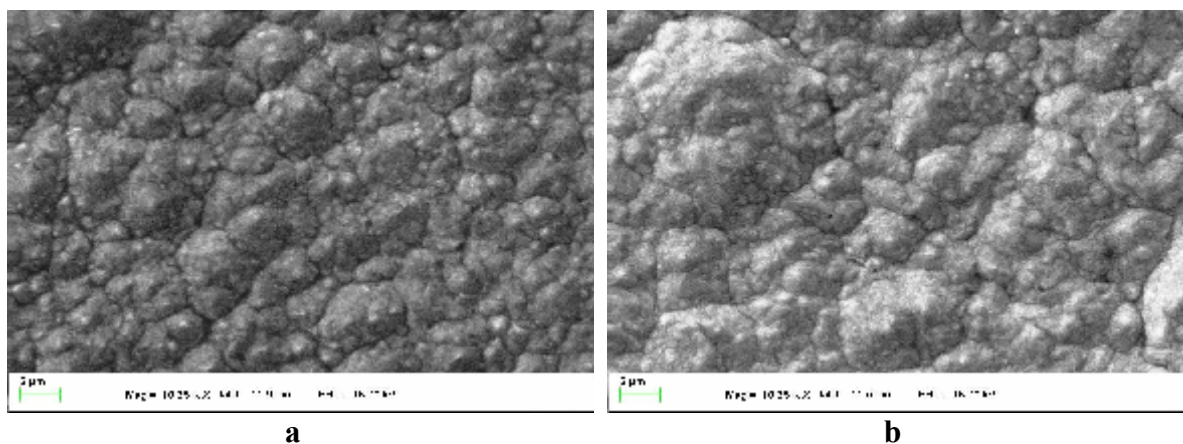


**Fig. IV.14.** Micrografii SEM pentru AC Ni/Si obținute la  $2A/dm^2$ , 60minute, 500rpm, x10000 (Electrolitul I): a)20 g/L Si micrometric, b)20 g/L Si nanometric.



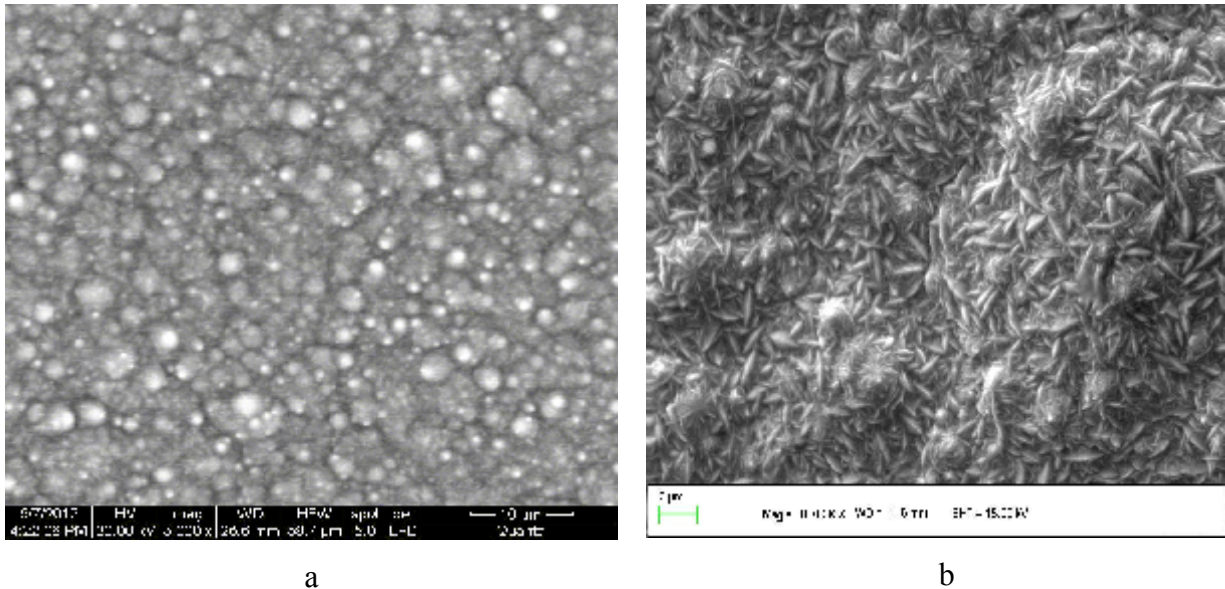
**Fig. IV.16.** Micrografii SEM pentru AC Ni/Si obținute la  $2A/dm^2$ , 60minute, 20g/L Si nanometric (Electrolitul I): a) 500 rpm, b) 750 rpm, (X 10000)

Micrografiile din figurile IV.16. și IV.17. ne arată că odată cu creșterea densității de curent, nevariind și alți parametri, structura nodulară este mai pronunțată, dimensiunea cristalelor devine mai mare. Suprafețele obținute în acest caz prezintă mai multe neregularități, deci odata cu creșterea densității de curent acoperirile compozite vor avea un aspect mai neomogen.



**Fig. IV.17.** Micrografii SEM pentru AC Ni/Si obținute la  $3A/dm^2$ , 60minute, 20g/L Si nanometric (Electrolitul I): a) 500 rpm, b) 750 rpm, (X 10000)

Acoperirile compozite obținute cu electrolitul II, prezintă o structură diferită a suprafeței comparativ cu acoperirile compozite obținute cu electrolitul I. Aceste structuri obținute la diferiți parametri de electrodepunere sunt prezentate în figurile IV.18- IV.20.

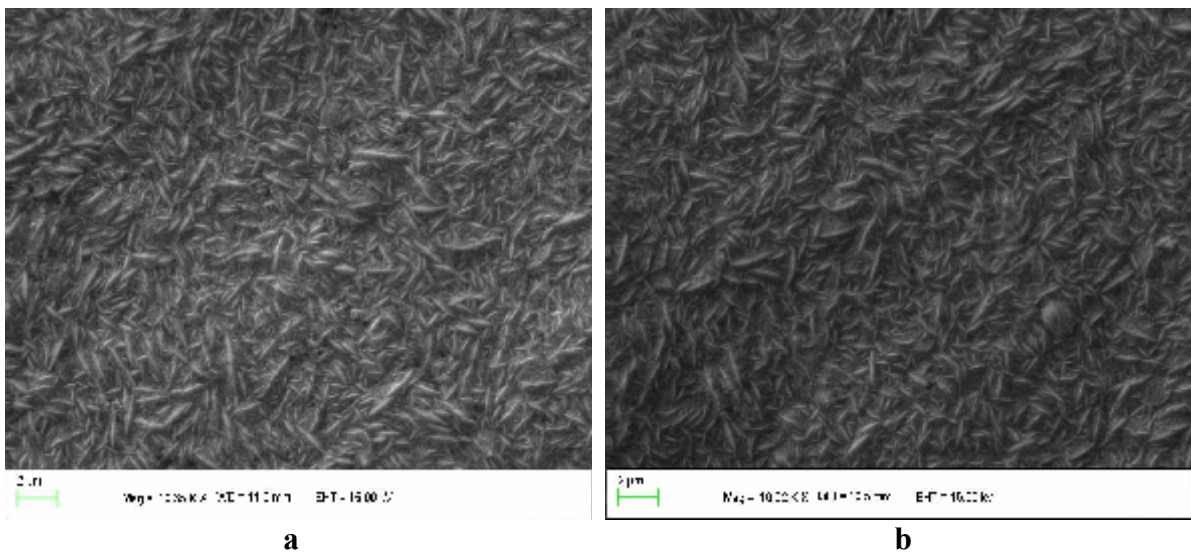


**Fig. IV.18/ Fig. IV.19.** Micrografii SEM pentru acoperirea obținută la  $4A/dm^2$ , 60minute, 500 rpm, (Electrolitul II)

a) acoperire Ni X5000 b) AC Ni/Si 10g/L Si micrometric X10000

Micrografiile pentru acoperirea de nichel obținută cu electrolitul II, la  $4A/dm^2$ , 60 minute, 500 rpm, arată o structură nodulară sferică, uniformă și fără pori în aparență (fig. IV.18.).

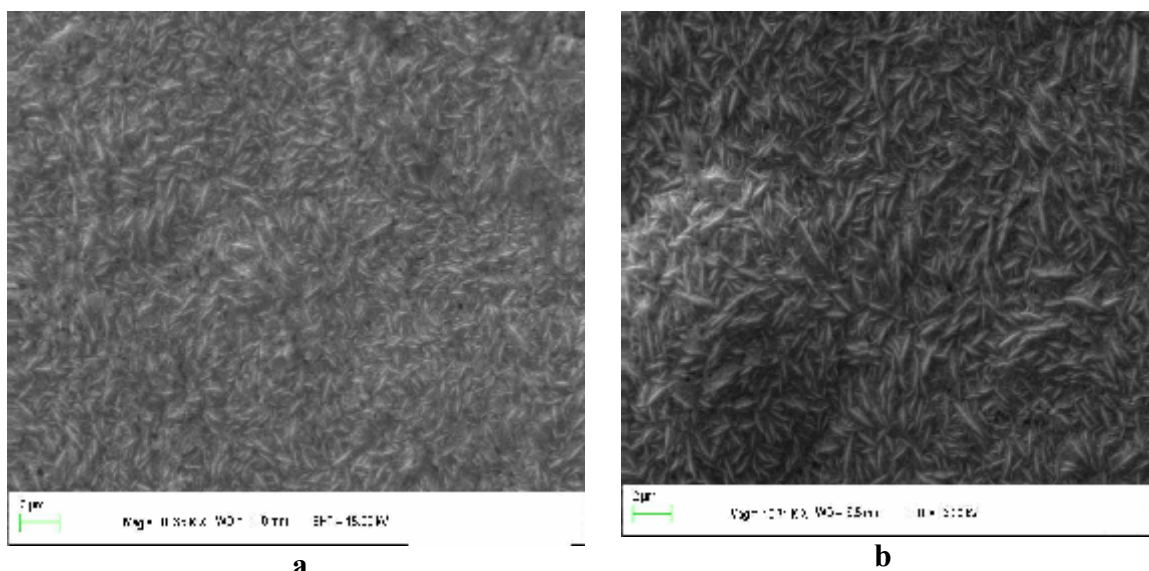
Micrografiile pentru acoperirea compozită de nichel-siliciu obținută cu electrolitul II, la  $4A/dm^2$ , 60 minute, 10g/l Si micrometric, arată o structură total diferită față de cea de la nichel, sub formă de ace (fig. IV.19.).



**Fig. IV.20.** Micrografii SEM pentru AC Ni/Si obținute la  $4A/dm^2$ , 60minute, 10g/L Si nanometric (Electrolitul II): a) 250 rpm, b) 500 rpm, (X 10000)

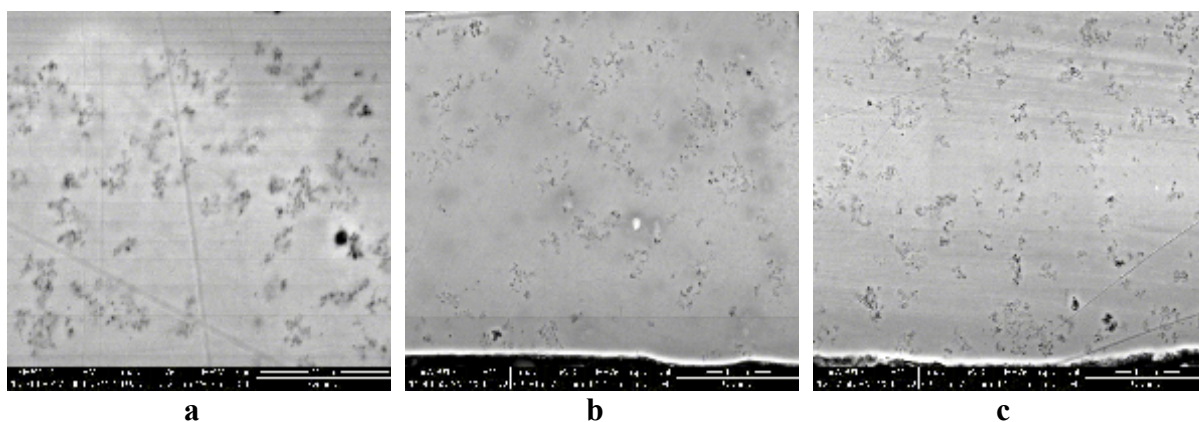


Din figurile IV. 19. și IV.20. se poate observa că micșorarea dimensiunii fazei disperse (de la micrometri la nanometri) conduce la o micșorare a cristalelor, structura este mult mai fină, omogenă, se mărește numărul centrilor de nucleere și implicit dimensiunea acestora.



**Fig. IV.21.** Micrografii SEM pentru AC Ni/Si obținute la  $4A/dm^2$ , 60minute, 20g/L Si nanometric (Electrolitul II)  
a) 250 rpm, b) 500 rpm, (X 10000)

Din figurile IV.20. și IV.21. se poate observa că mărirea cantității fazei disperse (de la 10/L la 20 g/L) conduce de asemenea la o micșorare a cristalelor sub formă de ace, creșterea numărului acestora.



**Fig. IV.22.** Micrografii SEM pentru AC Ni/Si obținute cu electrolitul II, secțiune transversală:

- a)  $4A/dm^2$ , 60minute, 500 rpm, 20g/L Si 50 nm;
- b)  $4A/dm^2$ , 90minute, 500 rpm, 5 g/L Si 50 nm;
- c)  $4A/dm^2$ , 90minute, 500 rpm, 10 g/L Si 50 nm.

În plan transversal (fig. IV.22.) se observă dispersia relativ omogenă a fazei complementare, constând în pulbere nanometrică de siliciu, în matrice de nichel. La secțiunea în plan transversal straturile depuse nu au prezentat nici o tendință de exfoliere, de unde rezultă o aderență bună a acestora.

## CAPITOLUL V

### EVALUAREA REZISTENȚEI LA COROZIUNE A UNOR MATERIALE METALICE UTILIZATE ÎN COCSOCHIMIE ȘI A ACOPERIRILOR COMPOZITE OBȚINUTE

#### V.1. Determinarea vitezei de coroziune prin metoda gravimetrică

În problemele practice de coroziune este importantă cunoașterea vitezelor reale cu care se desfășoară procesul. Dacă procesul de coroziune are o viteză de desfășurare foarte mică se poate considera că materialul este rezistent la coroziune. Coroziunea se poate aprecia cantitativ prin calcularea vitezei de coroziune, care se poate exprima în mai multe moduri:

**Indicele gravimetric** sau **viteza de coroziune** ( $V_{cor}$ ) reprezintă variația masei probei ( $\Delta m$ ), ca rezultat al coroziunii, pe unitatea de suprafață ( $S$ ) în unitatea de timp ( $t$ ):

$$V_{cor} = \Delta m / (S \cdot t) \quad (V.1)$$

care se exprimă de regulă în  $g/m^2 \cdot h$ . Este cel mai utilizat mod de exprimare al coroziunii, putând reprezenta creșterea în greutate a probei, prin formarea de produși de coroziune (oxidarea metalelor) care rămân aderenți la metal sau scăderea în greutate, atunci când produșii de coroziune pot fi îndepărtați de pe suprafață. Indicele gravimetric introduce erori în determinare, din cauza necunoașterii cu exactitate a compoziției chimice a produșilor de coroziune. Cel mai utilizat este de aceea indicele ce corespunde pierderii în greutate, a cărui precizie depinde de îndepărtarea completă a produșilor de coroziune [171,172].

**Indicele de penetrație** ( $P$ ) reprezintă adâncimea până la care a pătruns coroziunea în masa metalului, timp de un an. Se calculează din indicele gravimetric  $V_{cor}$  și densitatea metalului  $\rho$ , [ $g/cm^3$ ]:

$$P = (24 \cdot 365 \cdot V_{cor}) / (1000 \cdot \rho) \quad (V.2)$$

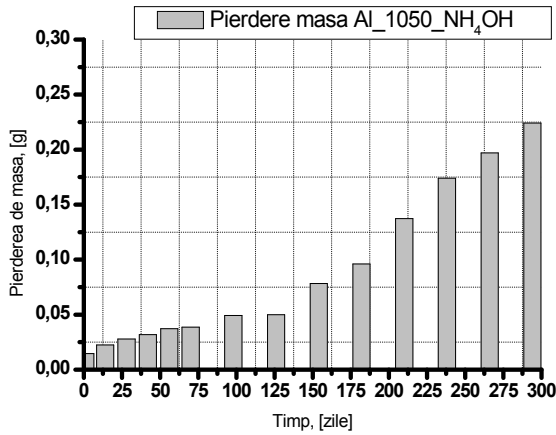
unde: 24 reprezintă numărul orelor dintr-o zi;

365 - numărul zilelor dintr-un an;

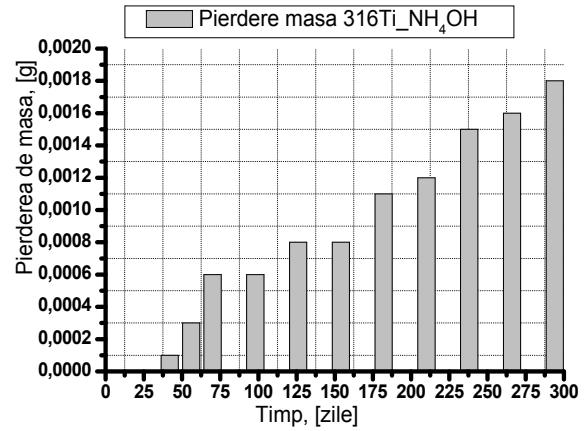
1000 - factorul de conversie al unităților de măsură;

Materialele testate au fost Al 1050 (99,5%Al), oțelul inox 316Ti, oțelul P235TR2, materiale utilizate în cadrul instalației de striparea a amoniacului, prezentată în capitolul I, fig. I.1. Probele au fost imersate în  $NH_4OH$  0.5M timp de 294 de zile și cântărite periodic.

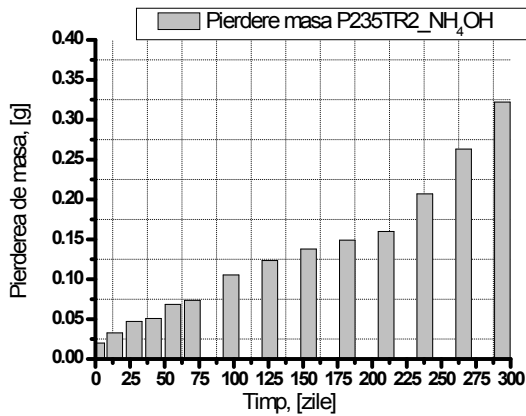
Variația masei pentru materialele luate în studiu este prezentată în figurile V.1-V.3., viteza de coroziunea în tabelul V.1. și indicele de penetrație în figurile V.4.-V.6.



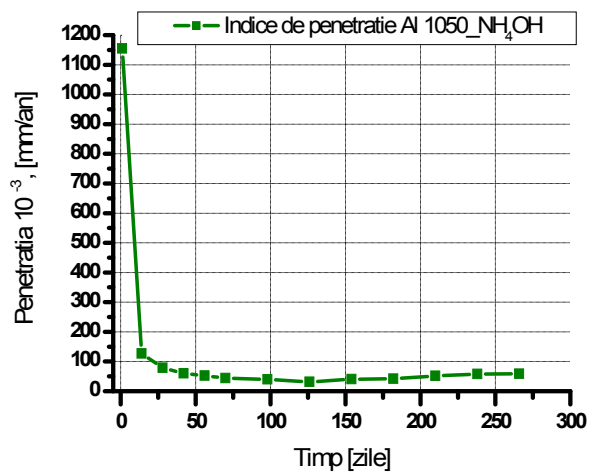
**Fig. V.1.** Pierderea de masă funcție de durata expunerii în mediu corosiv (pentru Al 1050 imersat în NH<sub>4</sub>OH 0.5M)



**Fig. V.2.** Pierderea de masă funcție de durata expunerii în mediu corosiv (pentru 316Ti imersat în NH<sub>4</sub>OH 0.5M)



**Fig. V.3.** Pierderea de masă funcție de durata expunerii în mediu corosiv (pentru P235TR2 imersat în NH<sub>4</sub>OH 0.5M)



**Fig. V.4.** Variația indicelui de penetratie în timp (pentru Al 1050 imersat în NH<sub>4</sub>OH 0.5M)

Din graficul prezentat în figura V.4. se poate observa că probele de Al 1050 la 1 zi de la imersare prezintă un indice de penetratie mare 1,155 mm/an, după aceea scade foarte mult ajungand la o medie de  $50 \cdot 10^{-3}$  mm/an. Acest lucru ne arată că suprafața probei s-a acoperit cu un strat de oxid de aluminiu care reduce foarte mult viteza de coroziune.

Tabelul V.1. Viteza de coroziune

| Proba         | Al 1050                                                                         | 316Ti               | P235TR2                 |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| Timpul [zile] | Viteza de coroziune<br>$V_{cor} = \Delta m / (S \cdot t)$ [g/m <sup>2</sup> ·h] |                     |                         |
| 1             | $356,167 \cdot 10^{-3}$                                                         | 0                   | $555,555 \cdot 10^{-3}$ |
| 14            | $39,032 \cdot 10^{-3}$                                                          | 0                   | $64,682 \cdot 10^{-3}$  |
| 28            | $24,307 \cdot 10^{-3}$                                                          | 0                   | $46,626 \cdot 10^{-3}$  |
| 42            | $18,528 \cdot 10^{-3}$                                                          | $196 \cdot 10^{-6}$ | $33,664 \cdot 10^{-3}$  |
| 56            | $16,205 \cdot 10^{-3}$                                                          | $442 \cdot 10^{-6}$ | $33,928 \cdot 10^{-3}$  |
| 70            | $13,452 \cdot 10^{-3}$                                                          | $708 \cdot 10^{-6}$ | $29,166 \cdot 10^{-3}$  |
| 98            | $12,247 \cdot 10^{-3}$                                                          | $506 \cdot 10^{-6}$ | $29,875 \cdot 10^{-3}$  |
| 126           | $9,680 \cdot 10^{-3}$                                                           | $524 \cdot 10^{-6}$ | $27,226 \cdot 10^{-3}$  |
| 154           | $12,403 \cdot 10^{-3}$                                                          | $429 \cdot 10^{-6}$ | $24,855 \cdot 10^{-3}$  |
| 182           | $12,867 \cdot 10^{-3}$                                                          | $499 \cdot 10^{-6}$ | $22,741 \cdot 10^{-3}$  |
| 210           | $15,949 \cdot 10^{-3}$                                                          | $472 \cdot 10^{-6}$ | $21,137 \cdot 10^{-3}$  |
| 238           | $17,845 \cdot 10^{-3}$                                                          | $521 \cdot 10^{-6}$ | $24,159 \cdot 10^{-3}$  |
| 266           | $18,066 \cdot 10^{-3}$                                                          | $497 \cdot 10^{-6}$ | $27,474 \cdot 10^{-3}$  |
| 294           | $18,603 \cdot 10^{-3}$                                                          | $506 \cdot 10^{-6}$ | $30,432 \cdot 10^{-3}$  |

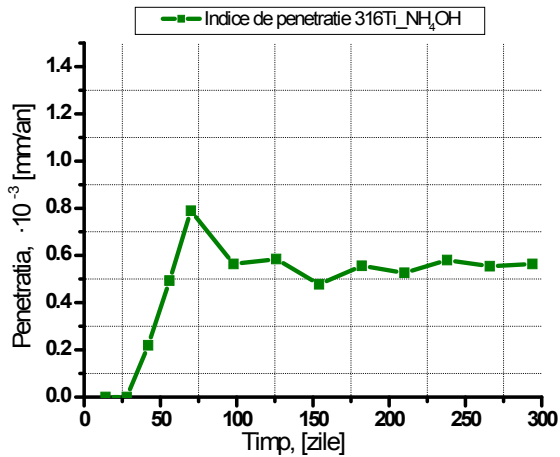


Fig. V.5. Variația indicelui de penetrație în timp (pentru 316Ti imersat în NH<sub>4</sub>OH 0.5M)

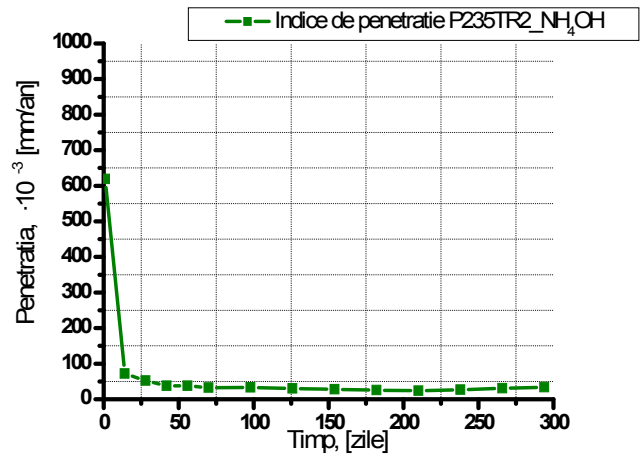


Fig. V.6. Variația indicelui de penetrație în timp (pentru P235TR2 imersat în NH<sub>4</sub>OH 0.5M)

Din graficul din figura V.5. se poate observa că probele de 316Ti, prezintă la primele cântăriri, pierdere de masa zero, abia la 42 de zile se evidențiază o pierdere de masă de  $1 \cdot 10^{-4}$  g și până la sfârșitul perioadei de analiză prezintă un indice de penetrație mediu de  $500 \cdot 10^{-6}$  mm/an.

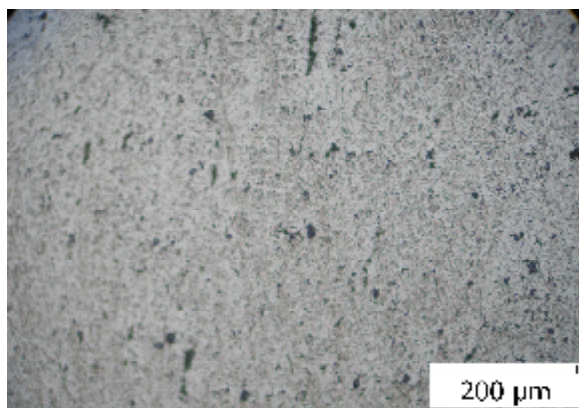
Coroziunea constatată gravimetric în NH<sub>4</sub>OH 0.5M, a fost evidențiată și prin analize metalografice pe suprafața probelor supuse la coroziune pe o perioadă de 294 zile

În figurile V.7. –V.9. am prezentat câteva microstructuri ale materialelor cercetate, înainte și după imersare în NH<sub>4</sub>OH 0.5M, timp de 294 zile.

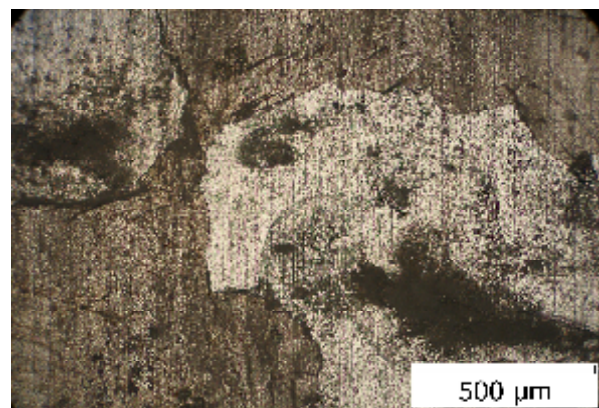


Modificările induse prin diferite mecanisme de coroziune, la interfața Al 1050/mediu de coroziune, s-au studiat prin raportare la probele martor de Al 1050 (înainte de coroz). În figura V.7.a se constată aspectul luminos al suprafeței probelor inițiale, cu o rugozitate specifică mică și cu mici imperfecțiuni (zgârieturi, ciupituri). După perioada de imersare de 294 zile, morfologia suprafeței probelor este profund modificată (fig. V.7. b, c, d). Suprafața pasivată este degradată puternic și aspectul luminos inițial a dispărut, fiind înlocuit de suprafețe mari întunecate. Se constată că mecanismele de degradare a materialului, urmare a coroziunii, sunt complexe, astfel se observă că pe lângă **coroziunea continuă** (când întreaga suprafață metalică a avut de suferit în urma acțiunii mediului agresiv) se constată și o **coroziune locală** (datorată imperfecțiunilor structurale, incluziunilor nemetalice, microtensiunilor interne de ordinul II) evidențiată prin:

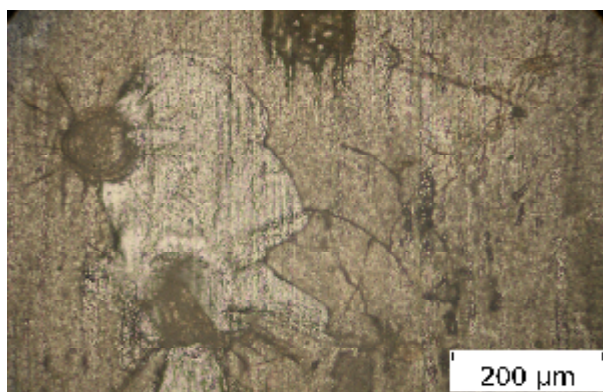
- *pete de coroziune* – porțiuni relativ mari și de adâncime mică.
- *plăci de coroziune* – suprafețe relativ mici dar de adâncimi mai mari.
- *puncte de coroziune (Pitting)* - concentrate pe suprafețe mici (cu diametre de pana la 100  $\mu\text{m}$ ) și profunde (adânci).



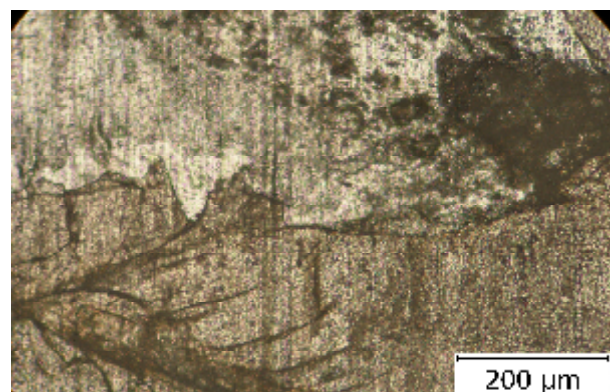
a-X200



b-X100



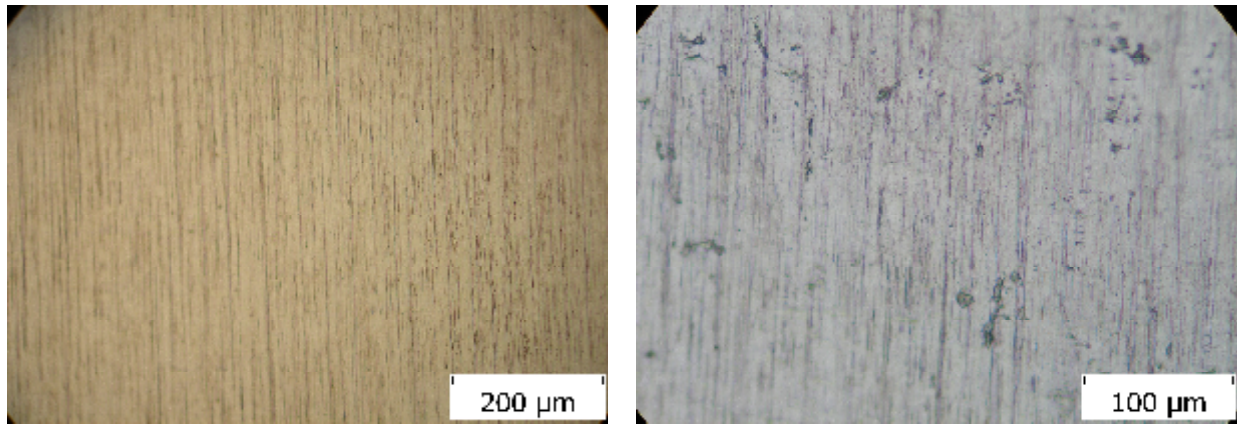
c-X200



d-X200

**Fig.V.7.** Aspectul metalografic al probelor de Al 1050 înainte (a) și după imersare (b-d) 294 zile în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M



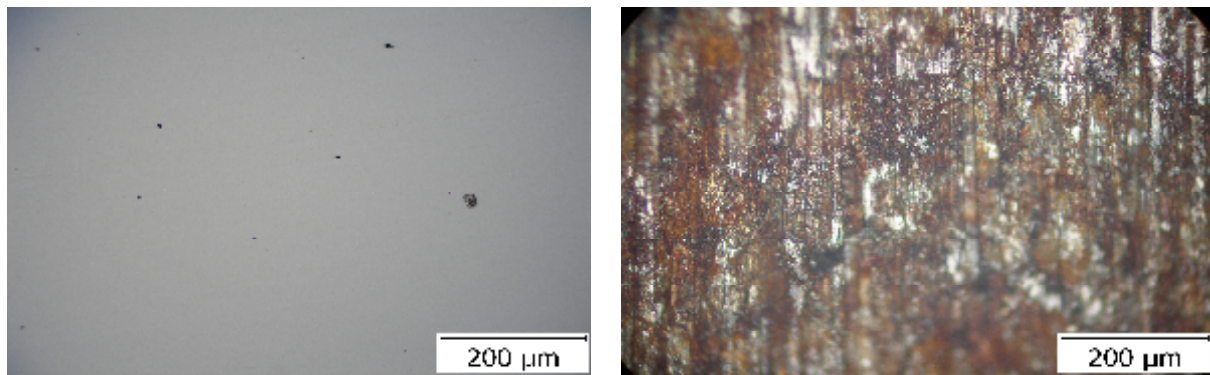


a-X200

b-X400

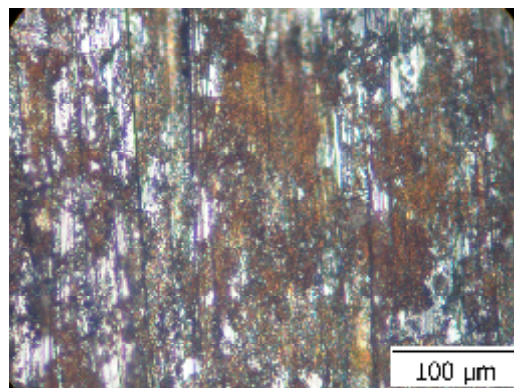
**Fig. V.8.** Aspectul metalografic al probelor de 316Ti înainte (a) și după imersare (b), timp de 294 zile în soluția  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M

În cazul probelor din oțel inox 316Ti (fig. V.8) se constată o stabilitate chimică foarte mare a acestora. Suprafața nu s-a modificat decât nesemnificativ (probabil ușoare fenomene de coroziune intercrystalină la limita dintre mici compuși chimici precipitați în matricea metalică).



a-X200

b-X200



c-x400

**Fig.V.9.** Aspectul metalografic al probelor de P235TR2 înainte (a) și după (b, c) imersare 294 zile în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5 M

Microstructurile pentru P235TR2 prezintă coroziune profundă generalizată în pete, și puncte de coroziune (pitting).

În fig.V.9.a pe proba lustruită și fără atac metalografic se constata un oțel cu o cantitate redusă de incluziuni nemetalice (punctaj 1,5-2 ). Analiza macrostructurală a probelor neatacate metalografic, relevă faptul ca în prezența structurilor eterogene (perlită), se intensifică procesul de coroziune pentru că fazele dispersate în grăunte se află în contact și aliajul se comportă ca două metale aflate în contact în același mediu corosiv (fig. V.9.b, c).

Structura formată din constituenți eterogeni, amestecul mecanic eutectoid (perlita) favorizează o coroziune accelerată (evidențiind structura în șiruri a materialului).

Prezența incluziunilor nemetalice favorizeaza o coroziune locală accelerată.

Uzarea se manifestă prin colorarea unor porțiuni și eliminarea unei pulberi brun roșcate de oxid de fier ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dur și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Degradarea suprafețelor este însoțită și de formarea unor mici fisuri, *crevase*.

## V.2. Studiul coroziunii prin metoda electrochimică

### *Polarizarea potențiodinamică*

Metoda potențiodinamică constă în varierea potențialului electrodului la o viteză determinată prin aplicarea unui curent direct electrodului. Este una dintre cele mai utilizate metode de polarizare pentru determinarea rezistenței la coroziune și este folosită pentru o gamă largă de analize. Testele de polarizare ciclică sunt utilizare de obicei pentru a evalua susceptibilitatea coroziunii în pitting (existența curbei histerezis indică pittingul) [91, 173-175].

Viteza reacțiilor de oxidare și reducere implicate în procesul de coroziune electrochimică poate fi exprimată pe baza potențialului mixt și a ecuațiilor cinetice ale procesului de transfer de sarcină, cu o serie de precizări. Viteza netă a procesului global de coroziune ( $i$ ) poate fi redată de relația:

$$i = i_{cor} \{ \exp[\varepsilon / b_{1,a}] - \exp[-\varepsilon / b_{2,c}] \} \quad (\text{V.3})$$

$i_{cor}$  densitatea curentului de coroziune;  $\varepsilon$  potențialul de coroziune;  $b$  constantele din ecuația Butler-Volmer ( $1,a$  anodic,  $2,c$  catodic), depinzând de mecanismul de reacție.

Coroziunea poate fi studiată prin voltametrie când parametrii cinetici pot fi determinați din diagramele Tafel și de asemenea din măsurători de impedanță. Dreptele Tafel au un rol însemnat pentru determinarea vitezei de coroziune și în stabilirea mecanismelor de reacție, deoarece cu ajutorul lor se obțin valori ale coeficientului de transfer  $\alpha$ , cuprins între parametrii  $\beta_a$  sau  $\beta_c$ . Deoarece ecuația (V.3.) nu este liniară, ecuația Stern - Geary care este o ecuație liniară permite calcularea curentului de coroziune din valorile pantelor curbilor potențial - curent,

pentru potențialul de coroziune ( $\eta \rightarrow 0$ ) cu condiția să se cunoască constantele  $\beta_a$  și  $\beta_c$  obținându-se o ecuație de forma următoare:

$$i_{cor} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a - b_c)} \left( \frac{di}{d\eta} \right) \varphi_{cor} \quad (V.4)$$

Conductanța de polarizare  $\left( \frac{di}{d\eta} \right) \varphi_{cor}$  este direct proporțională cu valoarea curentului de coroziune. O mărime des utilizată este *rezistența de polarizare* ( $R_p$ ):

$$R_p = \left( \frac{d\eta}{di} \right) \varphi_{cor} \quad (V.5)$$

Curentul de coroziune din diagramele potențiodinamice se poate calcula cu formula Stern – Geary [91, 170] care exprimă dependența între rezistența de polarizare și curentul de coroziune:

$$i_{cor} = \frac{1}{2.303 R_p} \left( \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \quad (V.6)$$

$i_{cor}$  intensitatea curentului de coroziune A/cm<sup>2</sup>;

$R_p$  rezistența de polarizare ohm·cm<sup>2</sup>;

$\beta_a$  panta Tafel anodică în V/decadă sau mV/decadă a densității de curent;

$\beta_c$  panta Tafel catodică în V/decadă sau mV/decadă a densității de curent;

valoarea  $(\beta_a \cdot \beta_c)/(\beta_a + \beta_c)$  se referă la constanta Tafel.

Valoarea curentului de coroziune s-a calculat cu formula (V.6), iar viteza de coroziune cu formula:

$$v_{cor} (mm / an) = \frac{i_{cor} (A / cm^2) \cdot A \cdot 10}{D (g / cm^3) \cdot v \cdot 96500} \quad (V.7)$$

$i_{cor}$  – densitatea curentului de coroziune calculată cu formula Stern – Geary;

$A$  – masa atomică a metalului;

$D$  – densitatea metalului;

$v$  – valența metalului.

Literatura de specialitate prezintă referiri la comportarea nichelului și a unor compozite în matrice de nichel în diferite medii corozive [131-136, 145, 146, 176-178]. Un interes deosebit îl reprezintă comportarea materialelor în medii acide (acid clorhidric, acid azotic, acid sulfuric) și în soluții de NaCl (apa de mare). Există un mare număr de parametri care influențează rezistența la coroziune a unui material compozit: natura matricei, microstructura acestuia, natura

materialului dispersat, calitatea interfeței dintre componente, procedeul de fabricație a compozitului, caracteristicile fizice și chimice ale mediului înconjurător.

Pentru testele de coroziune prin polarizare potențiodinamică am ales ca medii de testare soluțiile de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M.

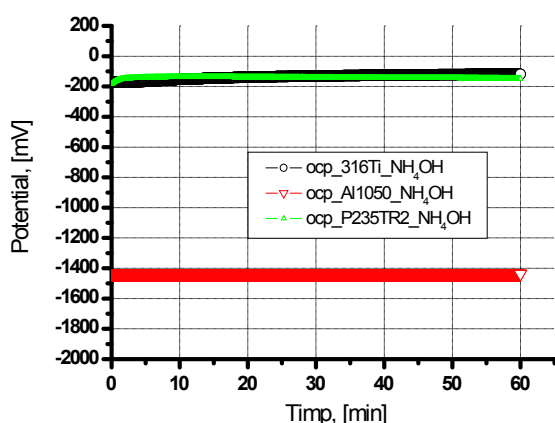
Materialele testate au fost Al 1050 (99,5%Al), oțelul inox 316Ti, oțelul P235TR2, materiale utilizate în cadrul instalației de striparea a amoniacului, prezentată în capitolul I. De asemenea am testat și materialul compozit Ni-Si nano obținut.

Testele de coroziune s-au efectuat folosind VOLTAMASTER 4 (PGP 201) conectat la celula electrochimică cu trei electrozi: electrod de lucru (W.E.) proba testată pe a cărei suprafață s-a făcut măsurarea, contraelectrod (C.E.) electrod de platină și electrod  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ca electrod de referință (R.E.;  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = +200\text{mV}/\text{ESH}$ ). Sistemul a fost conectat la un computer cu softuri de analiză a datelor. Probele de analizat (electrodul de lucru) au fost izolate pe o parte înainte de imersarea în soluția de testare 0.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

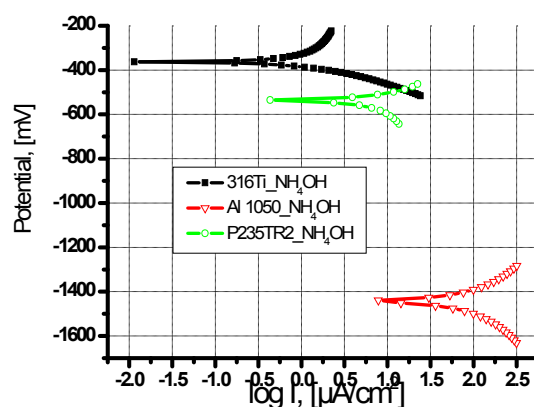
Testele de coroziune a fiecărei probe au început cu monitorizarea potențialului de coroziune (open circuit potential – OCP) după imersarea probelor în soluția de testare până când acesta a atins valoarea staționară (fig. V.12.).

Pentru testele de polarizare potențiodinamică s-au utilizat următorii parametri: potențialul inițial (I.P.) – 1,0V ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), potențialul final (F.P) 0 V ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), viteza de scanare 2mV/s.

Trasarea și interpretarea curbelor Tafel dau informații despre intensitatea curentului de coroziune, rezistența de polarizare și viteza de coroziune a sistemelor testate. Valorile curentului de coroziune s-au calculat cu formula (V.6), iar viteza de coroziune cu formula (V.7).



**Fig. V.12.** Potențial în circuit deschis în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M pentru Al1050, 316Ti și P235TR2

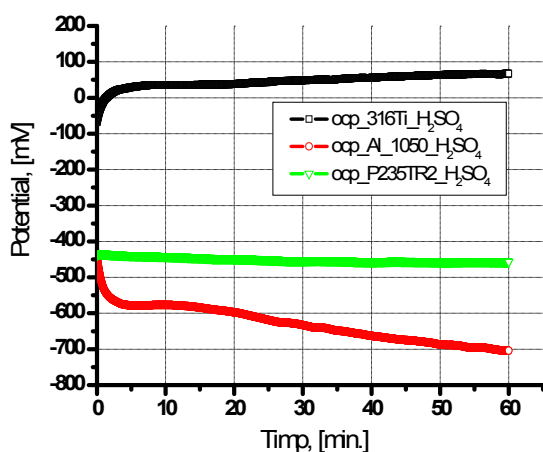


**Fig. V.13.** Curbele potențiodinamice comparative pentru Al 1050, 316Ti și P235TR2 (în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M)

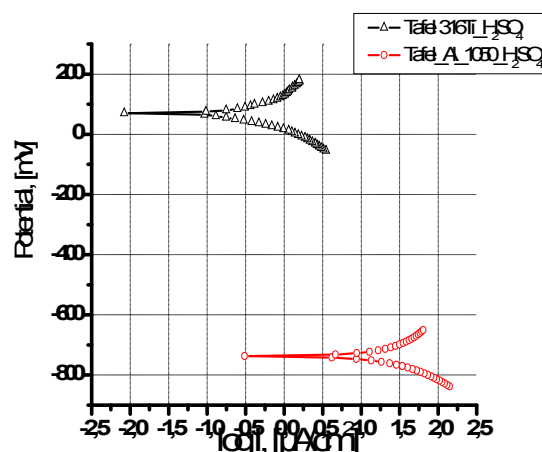
**Tabelul V.2. Parametrii Tafel pentru materialele utilizate în cocsochimie (în  $NH_4OH$  0.5M)**

| Material utilizat<br>în cocsochimie | $E_{cor}$ , mV<br>Ag/AgCl | $\beta_a$<br>mV/decadă | $\beta_c$<br>mV/decadă | $i_{cor}$ ,<br>$\mu A/cm^2$ | $R_p$<br>$k\Omega \cdot cm^2$ | $V_{cor}$<br>$\mu m/an$ |
|-------------------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 316Ti                               | -360,0                    | 478,0                  | 125,0                  | 1,47                        | 29,26                         | 17,21                   |
| Al 1050                             | -1443,5                   | 322,3                  | 380,0                  | 102,32                      | 0,74                          | 1115                    |
| P235TR2                             | -585,4                    | 311,1                  | 409,9                  | 8,90                        | 8,62                          | 103,14                  |

Din datele prezentate, pentru mediu  $NH_4OH$  0.5M, se poate observa că potențialul de coroziune pentru Al 1050 tinde spre valori mai negative (fig. V.13., tabelul V.2.), de aici se deduce și rezistența de polarizare cu valoarea cea mai mică (de ordinul  $\Omega$ ), comparativ cu celelalte materiale care au rezistența de polarizare de ordinul  $k\Omega$ . Viteza de coroziune calculată cu relația V.7. are valoarea cea mai mare pentru Al 1050 (1,115 mm/an) și valoarea cea mai mică pentru 316Ti (17,21  $\mu m/an$ ).



**Fig. V.14.** Potențial în circuit deschis pentru Al 1050, 316Ti și P235TR2 (în  $H_2SO_4$  0.5M)



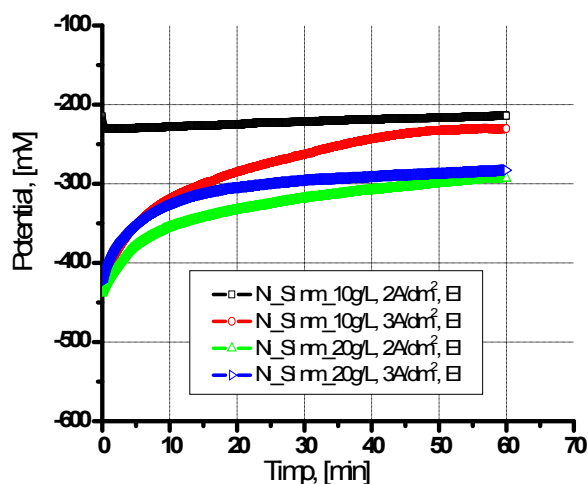
**Fig. V.15.** Curbele potențiodinamice comparative pentru materialele 316Ti și Al 1050 utilizate în cocsochimie (în  $H_2SO_4$  0.5M)

Curbele potențiodinamice obținute în  $H_2SO_4$  0.5M, pentru materialele folosite în cocsochimie, le-am reprezentat separat din cauza valorilor  $\log I$  obținute (în mA și  $\mu A$ ), respectiv fig. V.15. și fig. V.16.

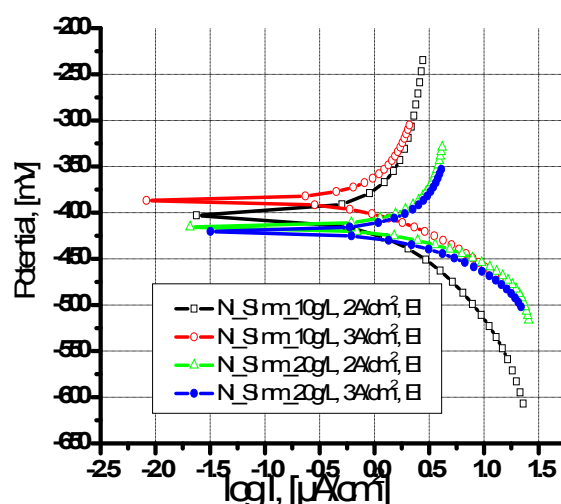
**Tabelul V.3. Parametrii Tafel pentru materialele utilizate în cocsochimie (în  $H_2SO_4$  0.5M)**

| Material utilizat în cocsochimie | $E_{cor}$ , mV Ag/AgCl | $\beta_a$ mV/decadă | $\beta_c$ mV/decadă | $i_{cor}$ , $\mu A/cm^2$ | $R_p$ $k\Omega \cdot cm^2$ | $V_{cor}$ $\mu m/an$ |
|----------------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------|
| 316Ti                            | 67,6                   | 201,0               | 142,1               | 0,4965                   | 72,80                      | 3,87                 |
| Al 1050                          | -737,4                 | 167,0               | 128,1               | 23,7485                  | 1,32                       | 258,86               |
| P235TR2                          | -430,2                 | 58,8                | 119,7               | 531,50                   | $32,21 \cdot 10^{-3}$      | $6,16 \cdot 10^3$    |

Din datele prezentate în fig. V.15.-V.16. și tabelul V.3., pentru mediul  $H_2SO_4$  0.5M, se poate observa că rezistența de polarizare cu valoarea cea mai mică ( $32 \Omega \cdot cm^2$ ) s-a obținut pentru oțelul P235TR2, iar valoarea cea mai mare s-a obținut pentru 316Ti ( $72,80 k\Omega \cdot cm^2$ ). Viteza de coroziune calculată cu relația V.7. are valoarea cea mai mare pentru P235TR2 ( $6,16 mm/an$ ) și valoarea cea mai mica pentru 316Ti ( $3,87 \mu m/an$ ).



**Fig. V.17.** Potentia în circuit deschis în  $NH_4OH$  0.5M, pentru AC Ni/Si nanometric (Electrolitul I) [179]



**Fig. V.18.** Curbele potențiodinamice comparative AC Ni/Si nanometric (Electrolitul I) (în  $NH_4OH$  0.5M) [179]

Pentru acoperire compozită obținută  $2A/dm^2$ , 500 rpm, 60 min, 10 g/L siliciu nanometric potențialul în circuit deschis tinde spre valori mai pozitive, sugerând o înobilare a stratului depus (fig. V.17.).

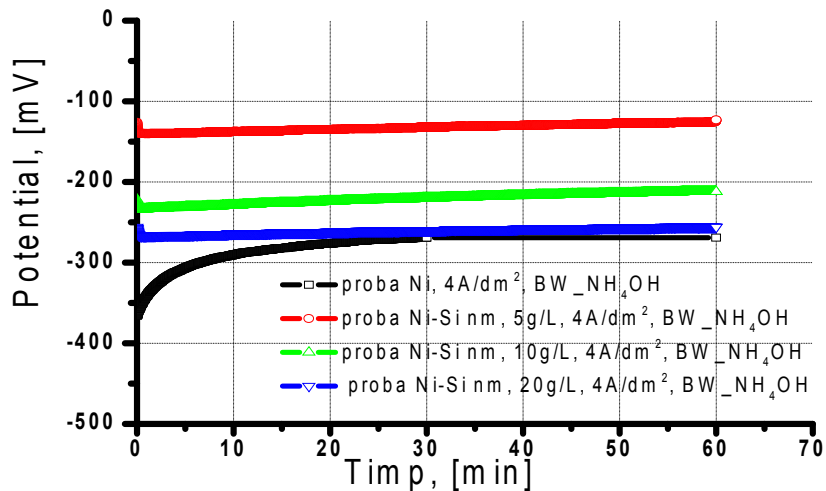
**Tabelul V.4.** Parametrii Tafel pentru acoperirea nanocompozită Ni/Si (50 nm) (Electrolitul I) (în NH<sub>4</sub>OH 0.5M)

| <b>Acoperire compozita</b><br><b>Electrolit I</b>            | <b>E<sub>cor</sub>, mV</b><br><b>Ag/AgCl</b> | <b>β<sub>a</sub></b><br><b>mV/decadă</b> | <b>β<sub>c</sub></b><br><b>mV/decadă</b> | <b>i<sub>cor</sub>,</b><br><b>μA/cm<sup>2</sup></b> | <b>R<sub>p</sub></b><br><b>kΩ·cm<sup>2</sup></b> | <b>V<sub>cor</sub></b><br><b>μm/an</b> |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|
| AC Ni/Si, 2A/dm <sup>2</sup> , 500 rpm, 60 min, 10 g/L Si nm | -384,0                                       | 139,8                                    | 123,4                                    | 0,8864                                              | 32,10                                            | 9,55                                   |
| AC Ni/Si, 2A/dm <sup>2</sup> , 500 rpm, 60 min, 20 g/L Si nm | -406,0                                       | 145,0                                    | 67,8                                     | 1,5464                                              | 12,97                                            | 16,67                                  |
| AC Ni/Si, 3A/dm <sup>2</sup> , 500 rpm, 60 min, 10 g/L Si nm | -383,3                                       | 154,5                                    | 73,5                                     | 0,9429                                              | 22,93                                            | 10,16                                  |
| AC Ni/Si, 3A/dm <sup>2</sup> , 500 rpm, 60 min, 20 g/L Si nm | -414,8                                       | 194,1                                    | 75,0                                     | 2,0888                                              | 11,24                                            | 22,52                                  |

Din datele prezentate în fig. V.18. și tabelul V.4. se poate observa că potențialul de coroziune tinde spre valori mai negative pentru acoperirea nanocompozită Ni/Si obținută la densitatea de curent de 3A/dm<sup>2</sup>, viteza de agitarea a electrolitului de 500 rpm, timp de electrodepunere de 60 minute și un conținut de fază dispersă de 20 g/L Si 50 nm.

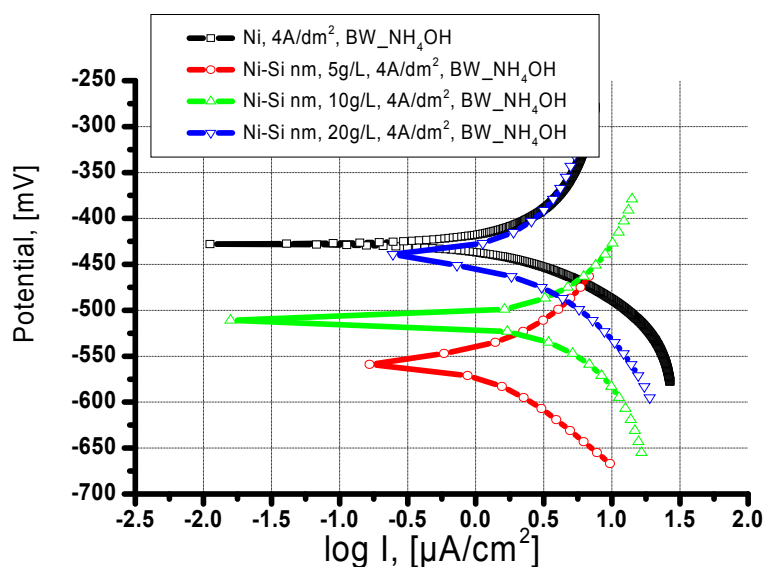
Pentru acoperirile compozite obținute din electrolitul I, viteza de coroziune cea mai mică în NH<sub>4</sub>OH 0.5M (9,55 μm/an), s-a obținut pentru AC obținută la 60 minute electrodepunere, 2A/dm<sup>2</sup>, 500 rpm, 60 min, 10 g/L Si 50nm, iar cea mai mare valoare a vitezei de coroziune (22,52 μm/an) pentru AC obținută la 60 minute electrodepunere, 3A/dm<sup>2</sup>, 500 rpm, 60 min, 20 g/L Si 50nm. Pentru celelalte acoperiri compozite obținute cu electrolitul I, dar variind parametrii de electrodepunere și concentrația fazei disperse, viteza de coroziune se situează între cele două valori menționate anterior.

Viteza de coroziune pentru acoperirile nanocompozite obținute la o densitate de curent de 2A/dm<sup>2</sup> (electrolitul I) crește odata cu creșterea gradului de includere a fazei disperse în matricea metalică. Prin urmare, cel mai bun raport viteză de coroziune/ includere fază dispersă s-a obținut pentru acoperirea compozită obținută la o densitate de curent de 2A/dm<sup>2</sup>, și un conținut de fază dispersă de 10 g/L Si 50nm (viteza de coroziune este de 9,55 μm/an-gradul de includere de minim 1,84%)



**Fig. V.19.** Potencial în circuit deschis în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M, pentru acoperire Ni și acoperiri nanocompozite Ni/Si, (Electrolitul II,  $4\text{A}/\text{dm}^2$ , 60 min) [180]

În figurile V.19.-V.26. sunt prezentate rezultatele testelor de coroziune comparativ pentru probele acoperite cu nichel și cele cu straturi compozite siliciu nanometric în matrice de nichel, obținute utilizând electrolitul II, la diferiți parametri de lucru (densitate de curent, durata electrodepunerii, conținut de fază dispersă de siliciu nanometric). Mediul corosiv a constat în soluție de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M.



**Fig. V.20.** Curbele potențiodinamice comparative acoperire Ni și acoperiri nanocompozite Ni/Si, (Electrolitul II,  $4\text{A}/\text{dm}^2$ , 60 min) (în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M) [180]



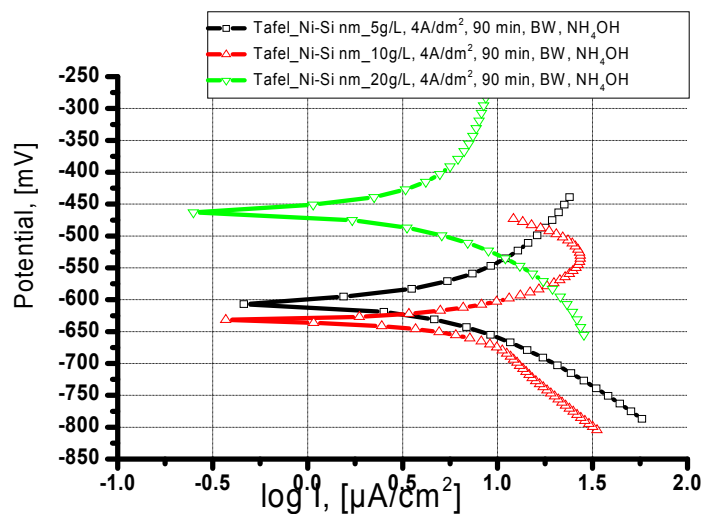


Fig. V.22. Curbele potențiodinamice comparative pentru acoperiri nanocompozite Ni/Si, (Electrolitul II, 4A/dm<sup>2</sup>, 90 min) (în NH<sub>4</sub>OH 0.5M)

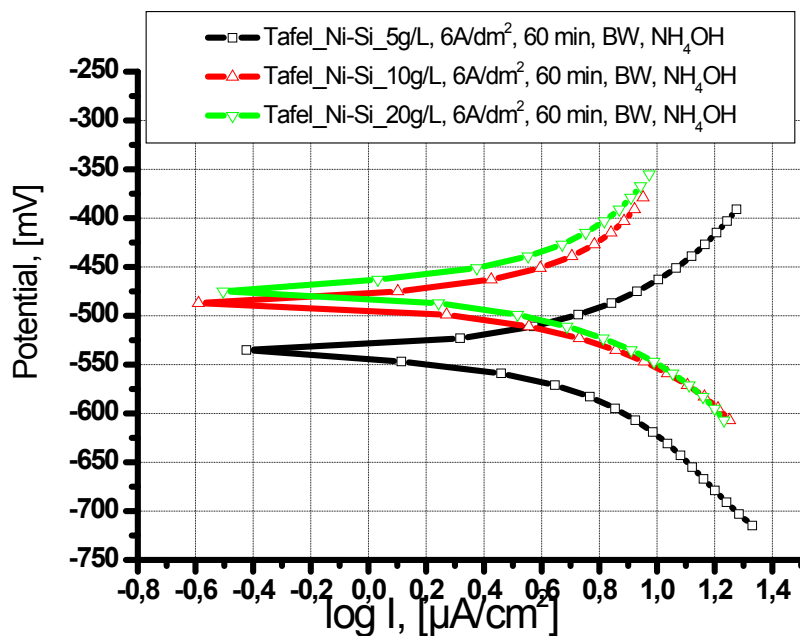
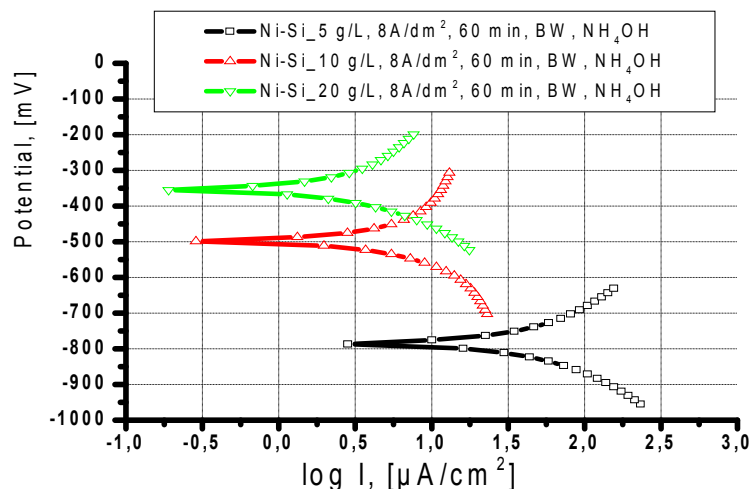


Fig. V. 24. Curbele potențiodinamice comparative pentru acoperiri nanocompozite Ni/Si, (Electrolitul II, 6A/dm<sup>2</sup>, 60 min) (în NH<sub>4</sub>OH 0.5M)



**Fig. V. 26.** Curbele potențiodinamice comparative pentru acoperiri nanocompozite Ni/Si, (Electrolitul II, 8A/dm<sup>2</sup>, 60 min) (în NH<sub>4</sub>OH 0.5M)

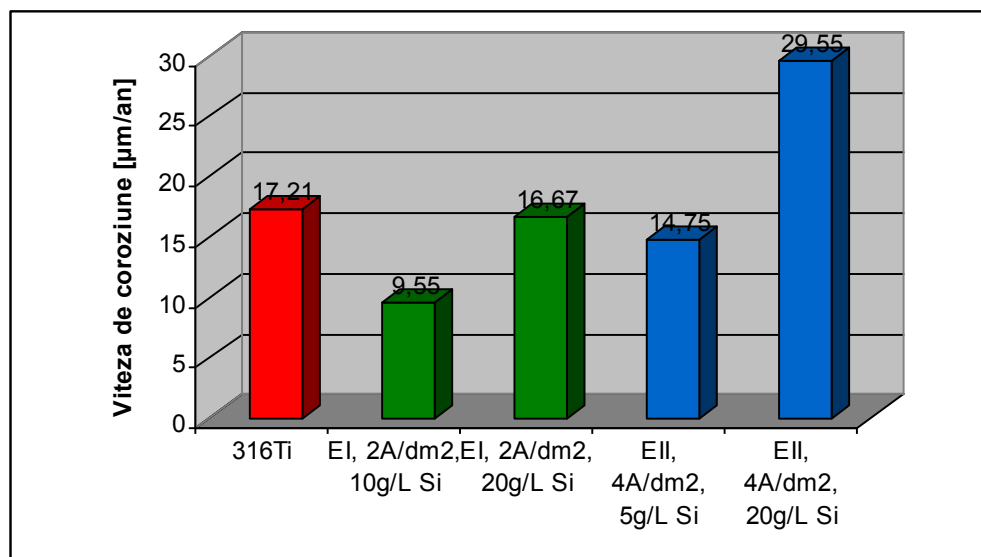
**Tabelul V.5.** Parametrii Tafel pentru acoperirile nanocompozite Ni/Si 50 nm (Electrolitul II) (în NH<sub>4</sub>OH 0,5M)

| Acoperire compozită<br>Electrolit II                    | E <sub>cor</sub> , mV<br>Ag/AgCl | β <sub>a</sub><br>mV/decadă | β <sub>c</sub><br>mV/decadă | i <sub>cor</sub> ,<br>μA/cm <sup>2</sup> | R <sub>p</sub><br>kΩ·cm <sup>2</sup> | V <sub>cor</sub><br>μm/an |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| acoperire Ni, 4A/dm <sup>2</sup> ,<br>60min.            | -420                             | 394                         | 116,0                       | 3,4114                                   | 11,40                                | 36,78                     |
| AC Ni/Si, 4A/dm <sup>2</sup> , 5g/L<br>Si nm, 60 min    | -561,2                           | 137,7                       | 124,7                       | 1,3684                                   | 20,76                                | 14,75                     |
| AC Ni/Si, 4A/dm <sup>2</sup> ,<br>10g/L Si nm, 60 min.  | -509,2                           | 248,3                       | 224,5                       | 4,5775                                   | 11,18                                | 49,35                     |
| AC Ni/Si, 4A/dm <sup>2</sup> , 20<br>g/L Si nm, 60 min. | -433,7                           | 318,8                       | 178,3                       | 2,7483                                   | 18,06                                | 29,63                     |
| AC Ni/Si, 4A/dm <sup>2</sup> ,<br>5g/L Si nm, 90 min    | -605,2                           | 289,9                       | 196,2                       | 6,8718                                   | 7,39                                 | 74,09                     |
| AC Ni/Si, 4A/dm <sup>2</sup> ,<br>10g/L Si nm, 90 min.  | -631,3                           | 106,8                       | 252,7                       | 6,7324                                   | 4,84                                 | 72,58                     |
| AC Ni/Si, 4A/dm <sup>2</sup> , 20<br>g/L Si nm, 90 min. | -456,6                           | 246,1                       | 200,0                       | 5,4565                                   | 8,78                                 | 58,83                     |
| AC Ni/Si, 6A/dm <sup>2</sup> ,<br>5g/L Si nm, 60 min    | -538,1                           | 253,8                       | 296,9                       | 5,3426                                   | 11,12                                | 57,60                     |
| AC Ni/Si, 6A/dm <sup>2</sup> ,<br>10g/L Si nm, 60 min.  | -483,9                           | 211,9                       | 167,8                       | 3,7314                                   | 10,87                                | 40,23                     |
| AC Ni/Si, 6A/dm <sup>2</sup> , 20<br>g/L Si nm, 60 min. | -471,2                           | 271,5                       | -205,4                      | 4,1147                                   | 12,33                                | 44,36                     |
| AC Ni/Si, 8A/dm <sup>2</sup> ,<br>5g/L Si nm, 60 min    | -783,5                           | 260,3                       | 242,3                       | 47,0960                                  | 1,15                                 | 507,78                    |
| AC Ni/Si, 8A/dm <sup>2</sup> , 10g/L Si<br>nm, 60 min.  | -496,5                           | 379,1                       | 395,1                       | 7,6810                                   | 10,93                                | 82,81                     |
| AC Ni/Si, 8A/dm <sup>2</sup> , 20 g/L<br>Si nm, 60 min. | -349,8                           | 276,0                       | 199,4                       | 2,7577                                   | 18,22                                | 29,73                     |

Așa cum reiese din tabelul V.5., pentru acoperirile nanocompozite obținute din electrolitul II, acoperirea nanocompozită obținută la o densitate de curent de  $4\text{A}/\text{dm}^2$ , viteza de agitare a electrolitului de 500 rpm, 60 minute timp de electrodepunere și un conținut de fază dispersă de 5 g/L Si 50 nm, prezintă viteza de coroziune cea mai mică în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M (14,75  $\mu\text{m}/\text{an}$ ). Acoperirea nanocompozită obținută la o densitate de curent de  $8\text{A}/\text{dm}^2$ , viteza de agitare a electrolitului de 500 rpm, 60 minute timp de electrodepunere și un conținut de fază dispersă de 5 g/L Si 50 nm prezintă cea mai mare valoare a vitezei de coroziune (507,78  $\mu\text{m}/\text{an}$ ). Pentru celelalte acoperiri compozite obținute cu electrolitul II, dar variind parametrii de electrodepunere și concentrația fazei disperse, viteza de coroziune se situează între cele două valori menționate anterior. Dintre densitățile de curent folosite pentru obținerea acoperirilor nanocompozite cea mai bună a rezultat a fi cea de  $4\text{A}/\text{dm}^2$  pentru electrolitul II (la temperatura de 50 °C). La această densitate de curent s-au obținut acoperirile care au prezentat cea mai mică viteză de coroziune în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M.

Cel mai bun raport viteză de coroziune/ includere fază dispersă s-a obținut pentru acoperirea compozită obținută la o densitate de curent de  $4\text{A}/\text{dm}^2$ , timp de electrodepunere de 60 minute și un conținut de fază dispersă de 5 g/L Si 50nm (viteza de coroziune este de 14,75  $\mu\text{m}/\text{an}$  -gradul de includere de minim 1,85%)

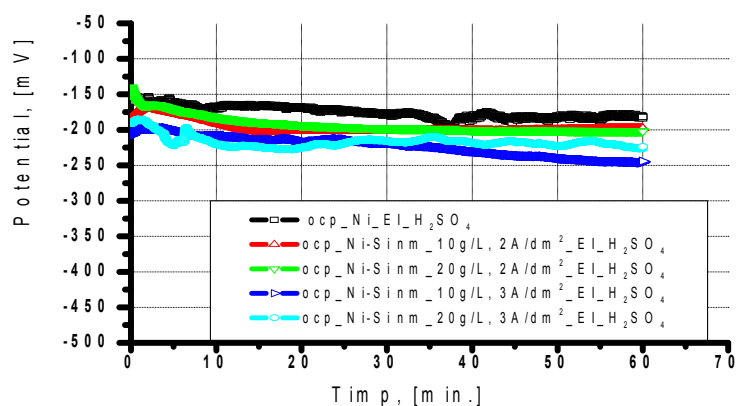
Din rezultatele obținute se poate concluziona că acoperirile compozite obținute cu electrolitul I (la temperatura ambiantă) au o rezistență mai bună la coroziune în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M față de cele obținute cu electrolitul II (la temperatura de 50 °C).



**Fig. V.27.** Viteza de coroziune în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M, pentru 316Ti și acoperiri nanocompozite Ni/Si (Electrolitul I și II)

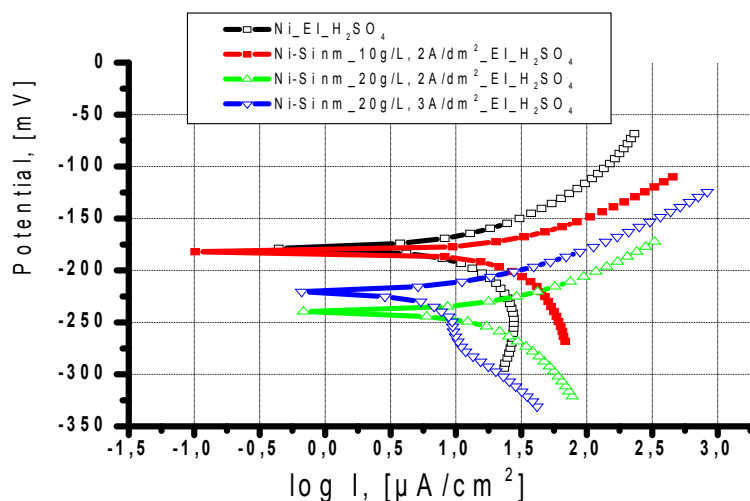
În figura V.27. sunt prezentate comparativ vitezele de coroziune obținute în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M, pentru 316Ti, material utilizat în cadrul instalației de stripare din cocserie și acoperirile compozite reprezentative. Celelalte materiale testate, Al 1050 și P235TR2, nu au fost trecute în grafic, acestea având o viteză de coroziune mare comparativ cu cele trecute (1115  $\mu\text{m}/\text{an}$  respectiv 103,14  $\mu\text{m}/\text{an}$ ).

După cum se observă s-a obținut o viteză de coroziune mai mică pentru acoperirile compozite decât pentru oțelul inox 316Ti în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M.



**Fig. V.28.** Potencial în circuit deschis în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M, pentru acoperire nichel și acoperiri nanocompozite Ni/Si (Electrolitul I, 2 și 3  $\text{A}/\text{dm}^2$ )

În fig. V.28. și V.29. sunt prezentate rezultatele testelor de coroziune, pentru acoperirea de nichel și straturile compozite obținute în electrolitul I, și diferiți parametri de lucru, în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M.



**Fig. V.29.** Curbele potențiodinamice comparative în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M, pentru acoperire nichel și acoperiri nanocompozite Ni/Si (Electrolitul I, 2 și 3  $\text{A}/\text{dm}^2$ )

**Tabelul V.6.** Parametrii Tafel pentru acoperire nichel și acoperiri nanocompozite Ni/Si (obținute cu electrolitul I) (în  $H_2SO_4$  0.5M)

| Acoperire compozita<br>Electrolit I                          | $E_{cor}$ , mV<br>Ag/AgCl | $\beta_a$<br>mV/decadă | $\beta_c$<br>mV/decadă | $i_{cor}$ ,<br>$\mu A/cm^2$ | $R_p$<br>$k\Omega \cdot cm^2$ | $V_{cor}$<br>$\mu m/an$ |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Acoperire Ni 500 rpm, 60 min                                 | -178,8                    | 69,4                   | 170,4                  | 12,3919                     | 1,72                          | 133,6                   |
| AC Ni/Si, 2A/dm <sup>2</sup> , 500 rpm, 60 min, 10 g/L Si nm | -183,9                    | 45,9                   | 86,7                   | 16,6131                     | 0,7843                        | 179,11                  |
| AC Ni/Si, 2A/dm <sup>2</sup> , 500 rpm, 60 min, 20 g/L Si nm | -244,3                    | 60                     | 150,5                  | 24,5143                     | 0,7598                        | 264,3                   |
| AC Ni/Si, 3A/dm <sup>2</sup> , 500 rpm, 60 min, 10 g/L Si nm | -298                      | 49,7                   | 93,4                   | 98,2                        | 0,1430                        | 1058                    |
| AC Ni/Si, 3A/dm <sup>2</sup> , 500 rpm, 60 min, 20 g/L Si nm | -263,7                    | 57,3                   | 64,7                   | 3,43                        | 3,84                          | 36,98                   |

Din datele prezentate în tabelul V.6. și fig. V.29. se poate observa că potențialul de coroziune tinde spre valori mai negative pentru acoperirea nanocompozită Ni/Si obținută la densitatea de curent de 3A/dm<sup>2</sup>, viteza de agitare a electrolitului de 500 rpm, 60 minute timpul de electrodepunere și un conținut de fază dispersă de 10 g/L Si 50 nm, la care s-a obținut și cea mai mare viteză de coroziune 1050  $\mu m/an$ .

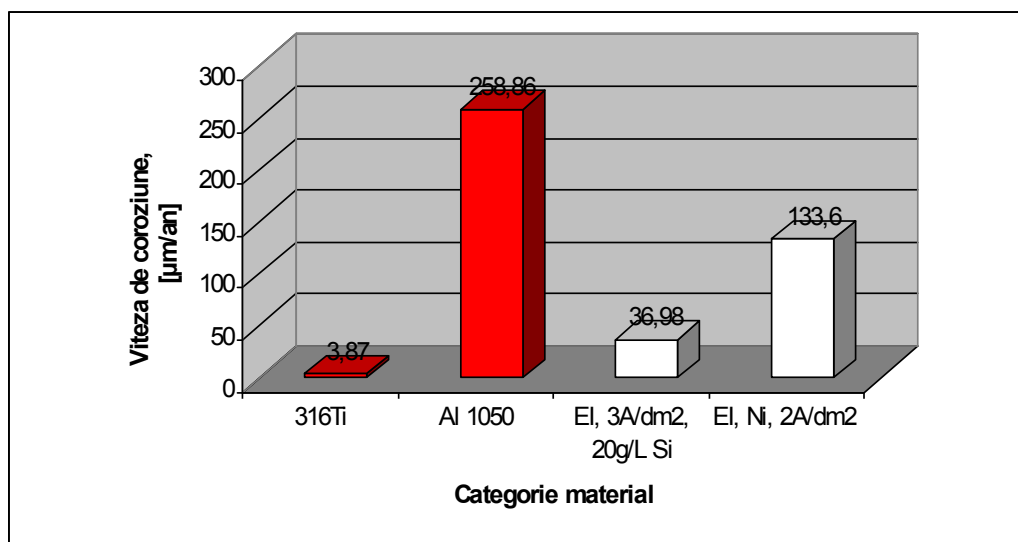
Pentru acoperirile compozite obținute din electrolitul I, viteza de coroziune cea mai mică în  $H_2SO_4$  0.5M (36,98  $\mu m/an$ ), a rezultat pentru AC obținută la o densitate de curent de 3A/dm<sup>2</sup>, viteza de agitarea a electrolitului de 500 rpm, timp de electrodepunere de 60 minute și un conținut de fază dispersă de 20 g/L Si 50nm. Pentru celelalte acoperiri compozite obținute cu electrolitul I, dar variind parametrii de electrodepunere și concentrația fazei disperse, viteza de coroziune se situează între cele două valori menționate anterior.

Cel mai bun raport viteză de coroziune/ includere fază dispersă s-a obținut pentru acoperirea compozită obținută la o densitate de curent de 2A/dm<sup>2</sup>, și un conținut de fază dispersă de 10 g/L Si 50nm (viteza de coroziune este de 178,11  $\mu m/an$  - gradul de includere de minim 1,84%).

Pentru acoperirile nanocompozite obținute din electrolitul II, viteza de coroziune cea mai mică în  $H_2SO_4$  0.5M (639,36  $\mu m/an$ ), prezintă acoperirea obținută la o densitate de curent de 4A/dm<sup>2</sup>, viteza de agitarea a electrolitului de 500 rpm, 90 minute timp de electrodepunere, conținut de fază dispersă de 10 g/L Si 50 nm, iar cea mai mare valoare a vitezei de coroziune

(21,7 mm/an) acoperirea obținută la o densitate de curent de  $6A/dm^2$ , viteza de agitare a electrolitului 500 rpm, 60 minute timp de electrodepunere și un conținut de fază dispersă de 5 g/L Si 50 nm. Pentru celelalte acoperiri compozite obținute cu electrolitul II, dar variind parametrii de electrodepunere și concentrația fazei disperse, viteza de coroziune se situează între cele două valori menționate anterior.

Din rezultatele obținute se poate concluziona că acoperirile nanocompozite obținute din electolitul I au o rezistență mai bună la coroziune în  $H_2SO_4$  0.5M față de cele obținute din electolitul II.



**Fig. V.36.** Viteza de coroziune în  $H_2SO_4$  0.5M, pentru 316Ti, Al 1050 și acoperiri nanocompozite obținute (Electrolitul I)

În figura V.36. sunt prezentate comparativ vitezele de coroziune obținute în  $H_2SO_4$  0.5M, pentru 316Ti și Al 1050, materiale utilizate în cadrul instalației de stripare din cocserie și acoperirile nanocompozite reprezentative. Viteza de coroziune pentru celălalt material testat, P235TR2, nu a fost trecută în grafic, acesta având o viteză de coroziune mare comparativ cu cele trecute (6,16 mm/an).

După cum se observă s-a obținut o viteză de coroziune mai mică pentru acoperirile compozite decât pentru Al 1050 și P235TR2 în  $H_2SO_4$  0.5M, dar nu și față de oțelul inox 316Ti.



# CAPITOLUL VI

## RUGOZITATEA ȘI MICRODURITATEA ACOPERIRILOR COMPOZITE NICHEL /SILICIU

### VI.1. Rugozitatea acoperirilor compozite nichel/siliciu

Rugozitatea este un parametru care descrie integritatea suprafeței, iar măsurarea rugozității suprafeței este importantă pentru controlul de calitate al unei piese.

Evaluarea rugozității se poate face în trei moduri:

1. *Descrierea statistică a comportamentului mediu a înălțimii suprafeței.*
2. *Descrierea valorii unor evenimente izolate.*
3. *Descrierea texturii pentru variații ale suprafeței pe baza evenimentelor multiple.*

După cum se observă în figura 1a, linia medie este paralelă cu direcția suprafeței și o împarte în așa fel încât suma suprafețelor formate deasupra liniei este egală cu suma suprafețelor formate sub linie. Rugozitatea  $R_a$  este dată de suma valorilor absolute ale domeniilor de sus și jos, de linia medie împărțită la distanța dintre vârfuri. Prin urmare, rugozitatea suprafeței este dată de relația:

$$R_a = \frac{(|abc| + |cde|)}{f} \quad (\text{VI.1})$$

unde:  $f$  este distanța dintre două vârfuri.

Rugozitatea suprafețelor poate fi efectuată prin următoarele tehnici de măsurare:

- a. Metoda directă;
- b. Metoda tactilă, pentru  $R_Q > 1,6 \mu\text{m}$ ;
- c. Metoda de măsurare fără contact;

Morfologiile suprafețelor s-au realizat la mărirea 800x, pentru probele acoperite cu nichel și compozit nichel – siliciu micrometric, obținute la densități de curent de  $1 \text{ A/dm}^2$  și  $2 \text{ A/dm}^2$ ; la viteze de rotație de 500 rpm, 750 rpm și 1000 rpm; și la timpi de electrodepunere de 30 și 60 de minute, din electrolitul I.

Valorile rugozităților au fost calculate pe micrografiile caracteristice și au fost trecute în tabelele VI.1. și VI.2. Probele studiate au fost cele obținute din electrolitul I și folosind fază dispersă Si micrometric.

**Tabelul VI.1. Parametrii neregularităților suprafețelor straturilor de nichel și AC Ni/Si**

| <b>Nr. crt.</b> | <b>Condiții electrodepunere</b>                               | <b>a<sub>i</sub><br/>[μm]</b> | <b>b<sub>i</sub><br/>[μm]</b> | <b>n<sub>i</sub></b> | <b>H<sub>i</sub><br/>[μm]</b> |
|-----------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| 1.              | 1A/dm <sup>2</sup> , 500rpm, 30 min                           | 2,62                          | 9,82                          | 3                    | 3,0359                        |
| 2.              | 1A/dm <sup>2</sup> , 500rpm, 60 min                           | 2,96                          | 10,12                         | 3                    | 2,7693                        |
| 3.              | 1A/dm <sup>2</sup> , 500rpm, 30 min,<br>20g/L Si micrometric  | 2,50                          | 10,55                         | 3                    | 3,4182                        |
| 4.              | 1A/dm <sup>2</sup> , 500rpm, 60 min,<br>20g/L Si micrometric  | 2,97                          | 11,50                         | 3                    | 3,1363                        |
| 9.              | 1A/dm <sup>2</sup> , 1000rpm, 30 min                          | 3,23                          | 6,90                          | 2                    | 1,1535                        |
| 10.             | 1A/dm <sup>2</sup> , 1000rpm, 60 min                          | 2,97                          | 8,10                          | 2                    | 1,4727                        |
| 11.             | 1A/dm <sup>2</sup> , 1000rpm, 30 min,<br>20g/L Si micrometric | 2,54                          | 11,68                         | 4                    | 4,9662                        |
| 12.             | 1A/dm <sup>2</sup> , 1000rpm, 60 min,<br>20g/L Si micrometric | 2,63                          | 11,95                         | 4                    | 4,9072                        |
| 17.             | 1A/dm <sup>2</sup> , 750rpm, 30 min                           | 3,60                          | 11,08                         | 3                    | 2,4930                        |
| 18.             | 1A/dm <sup>2</sup> , 750rpm, 60 min                           | 3,61                          | 11,52                         | 3                    | 2,5848                        |
| 19.             | 1A/dm <sup>2</sup> , 750rpm, 30 min,<br>20g/L Si micrometric  | 2,64                          | 10,93                         | 4                    | 4,4713                        |
| 20.             | 1A/dm <sup>2</sup> , 750rpm, 60 min,<br>20g/L Si micrometric  | 2,86                          | 12,87                         | 4                    | 4,8600                        |

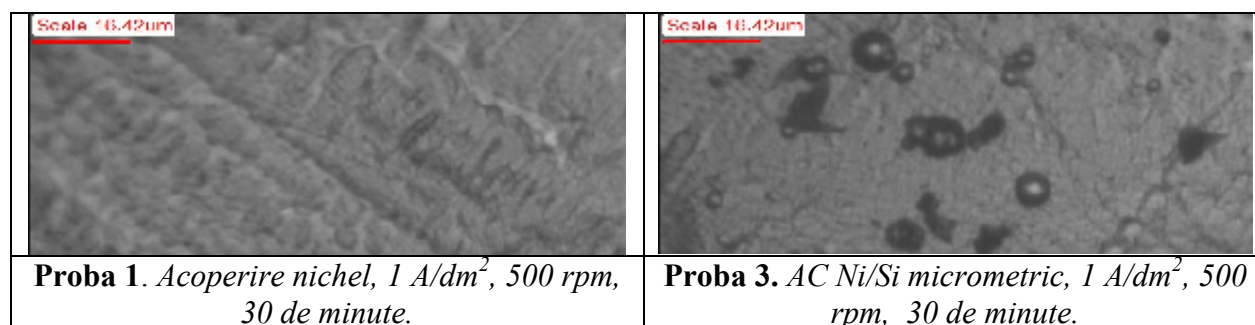
**Tabelul VI.2. Parametrii neregularităților suprafețelor AC Ni/Si**

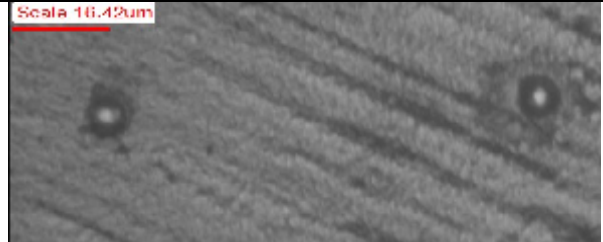
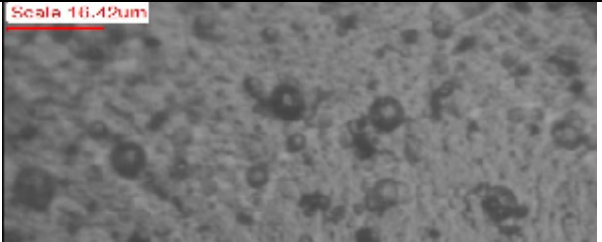
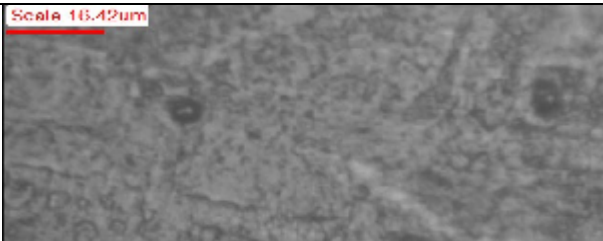
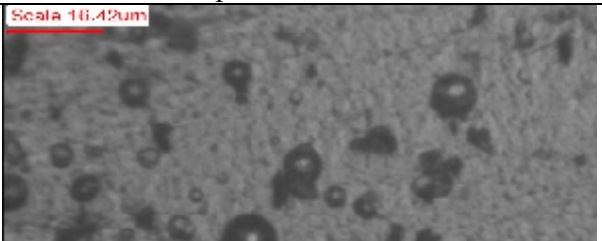
| <b>Nr. crt.</b> | <b>Condiții electrodepunere</b>                              | <b>a<sub>i</sub><br/>[μm]</b> | <b>b<sub>i</sub><br/>[μm]</b> | <b>n<sub>i</sub></b> | <b>H<sub>i</sub><br/>[μm]</b> |
|-----------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| 5.              | 2A/dm <sup>2</sup> , 500rpm, 30 min                          | 3,28                          | 10,18                         | 3                    | 2,5139                        |
| 6.              | 2A/dm <sup>2</sup> , 500rpm, 60 min                          | 2,50                          | 10,02                         | 3                    | 2,9729                        |
| 7.              | 2A/dm <sup>2</sup> , 500rpm, 30 min,<br>20g/L Si μm          | 2,67                          | 10,10                         | 3                    | 3,0640                        |
| 8.              | 2A/dm <sup>2</sup> , 500rpm, 60 min,<br>20g/L Si micrometric | 2,75                          | 9,05                          | 4                    | 3,5541                        |
| 13.             | 2A/dm <sup>2</sup> , 1000rpm, 30 min                         | 2,50                          | 6,55                          | 2                    | 1,4148                        |
| 14.             | 2A/dm <sup>2</sup> , 1000rpm, 60 min                         | 2,79                          | 9,17                          | 3                    | 2,6622                        |
| 15.             | 2A/dm <sup>2</sup> , 1000rpm, 30 min,                        | 3,12                          | 8,86                          | 3                    | 2,3001                        |

| Nr. crt. | Condiții electrodepunere                                       | $a_i$<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $b_i$<br>[ $\mu\text{m}$ ] | $n_i$ | $H_i$<br>[ $\mu\text{m}$ ] |
|----------|----------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------|----------------------------|
|          | 20g/L Si micrometric                                           |                            |                            |       |                            |
| 16.      | 2A/dm <sup>2</sup> , 1000rpm, 60 min,<br>20g/L Si micrometric  | 2,67                       | 9,53                       | 3     | 2,8911                     |
| 21.      | 2A/dm <sup>2</sup> , 750rpm, 30 min                            | 2,35                       | 7,21                       | 2     | 1,6567                     |
| 22.      | 2A/dm <sup>2</sup> , 750rpm, 60 min                            | 2,80                       | 9,87                       | 3     | 2,8552                     |
| 23.      | 2A/dm <sup>2</sup> , 750rpm, 30 min,<br>20g/L Si micrometric   | 2,83                       | 9,40                       | 3     | 2,6904                     |
| 24.      | 2A/dm <sup>2</sup> , 750rpm, 60 min,<br>20g/L Si $\mu\text{m}$ | 2,83                       | 11,04                      | 3     | 3,1598                     |

Mărima, forma și amplasarea grăunților cristalini este diferită în cele 24 de cazuri analizate, în funcție de caracteristicile electrodepunerii și a adaosului de siliciu, în electrolit, necesar formării compozitului. Analizând comparativ morfologia suprafețelor straturilor de nichel și a celor de compozit nichel – siliciu realizate la 1 A/dm<sup>2</sup> timp de 30 de minute, pentru probele 1 cu 3, 9 cu 11 și 17 cu 19, s-a observat că prezența siliciului în structură a determinat o creștere a neregularităților prin apariția unor dendrite grosolane și o creștere neuniformă a creștelor dendritelor. Mărirea vitezei de rotație a agitatorului în electrolit, de la 500 la 750 și 1000 rpm a avut ca efect finisarea texturii pentru straturile de nichel ale probelor 1, 17, 9 printr-o creștere a compactității și o mai bună umplere a spațiilor interdendritice. Creșterea vitezei de rotație a avut un efect invers pentru straturile de acoperire compozită nichel / siliciu 3, 19, 11, tabelul VI.3.

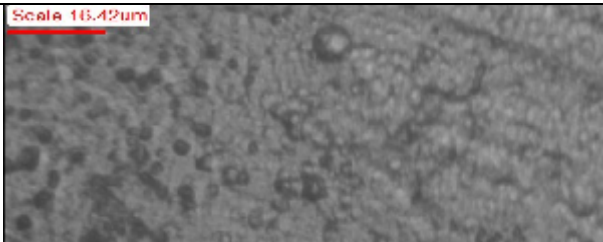
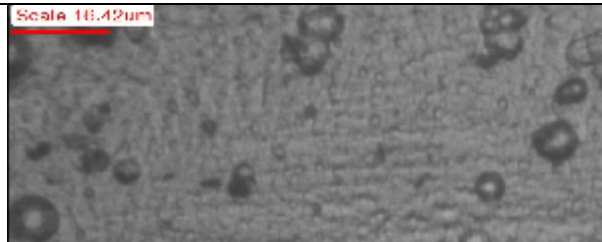
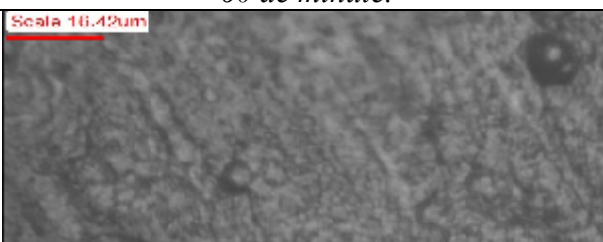
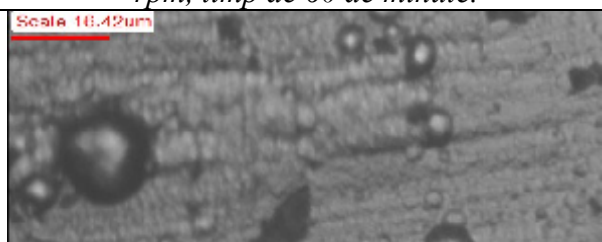
**Tabelul VI.3.** Aspectul suprafețelor probelor 1, 3, 9, 11, 17, 19 în funcție de parametrii electrodepunerii; mărire x800 [185]

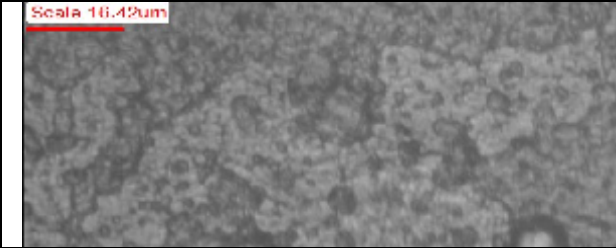
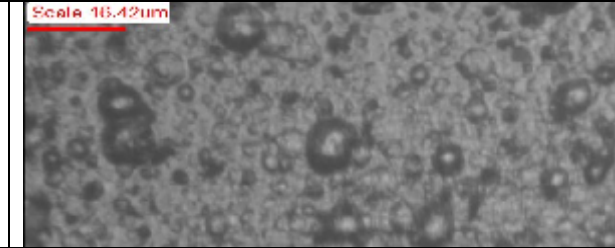


|                                                                                   |                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |
| <b>Proba 17.</b> Acoperire nichel, $1 A/dm^2$ , 750 rpm, 30 de minute.            | <b>Proba 19.</b> AC Ni/Si micrometric, $1 A/dm^2$ , 750 rpm, 30 de minute.         |
|  |  |
| <b>Proba 9.</b> Acoperire nichel, $1 A/dm^2$ , 1000rpm, 30 de minute.             | <b>Proba 11.</b> AC Ni/Si micrometric, $1 A/dm^2$ , 1000 rpm, 30 de minute.        |

Creșterea timpului de electrodepunere, de la 30 la 60 de minute, a contribuit la o creștere a neregularităților prin dezvoltarea și înmulțirea dendritelor. Creșterea vitezei de rotație a agitatorului a determinat o mărire a valorilor rugozității pentru straturile de compozit Ni/Si micrometric ale probelor 4, 20, 12, și o scădere pentru straturile de nichel al probelor 2, 18, 10, tabelul VI.4.

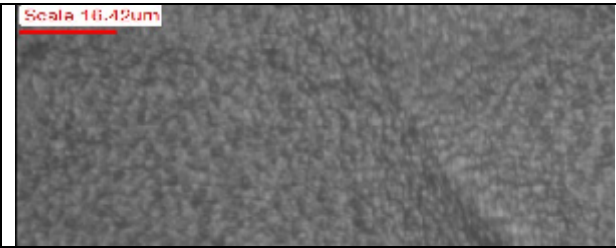
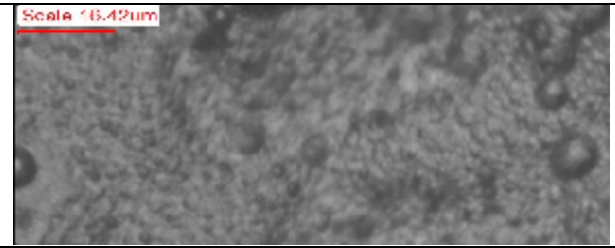
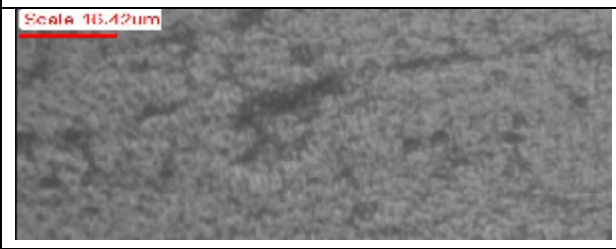
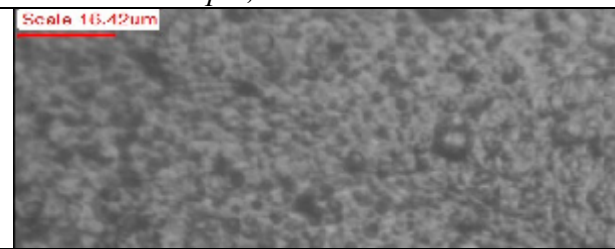

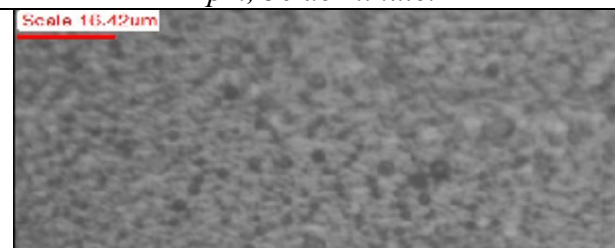
**Tabelelul VI.4.** Aspectul suprafețelor probelor 2, 4, 10, 12, 18, 20 în funcție de parametrii electrodepunerii; mărire x800 [185]

|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |
| <b>Proba 2.</b> Acoperire nichel, $1 A/dm^2$ , 500 rpm, 60 de minute.               | <b>Proba 4.</b> AC Ni/Si micrometric, $1 A/dm^2$ , 500 rpm, timp de 60 de minute.    |
|  |  |
| <b>Proba 18.</b> Acoperire nichel, $1 A/dm^2$ , 750 rpm, 60 de minute.              | <b>Proba 20.</b> AC Ni/Si micrometric, $1 A/dm^2$ , 750 rpm, 60 de minute.           |

|                                                                                       |                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
|      |         |
| <b>Proba 10.</b> <i>Acoperire nichel, 1 A/dm<sup>2</sup>, 1000 rpm, 60 de minute.</i> | <b>Proba 12.</b> <i>AC Ni/Si micrometric, 1 A/dm<sup>2</sup>, 1000 rpm, 60 de minute.</i> |

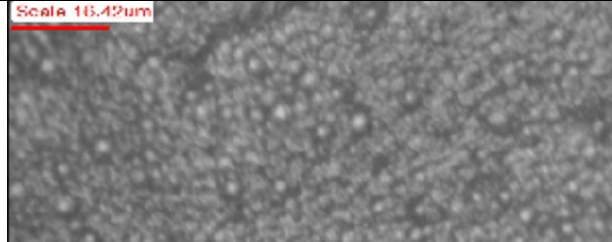
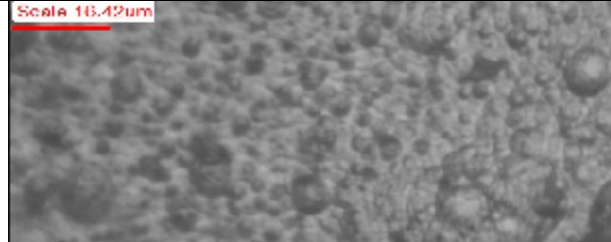


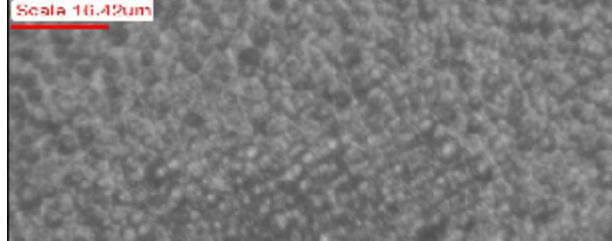
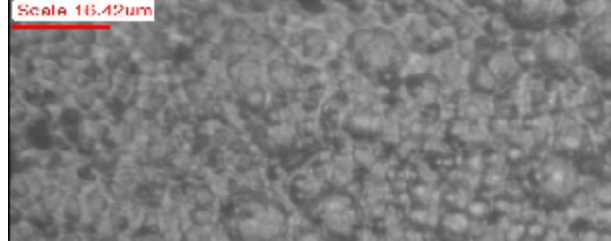
Creșterea densității de curent la 2 A/dm<sup>2</sup>, a contribuit la finisarea texturii, deci o micșorare a neregularităților, care a fost accentuată de creșterea vitezei de rotație a agitatorului în electrolit, pentru straturile de nichel ale probelor 5, 21, 13 și pentru straturile de compozit nichel – siliciu ale probelor 7, 23, 15, tabelul VI.5.

**Tabelul VI.5.** *Aspectul suprafețelor probelor 5, 7, 21, 23, 13, 15 în funcție de parametrii electrodepunerii; mărire x800*

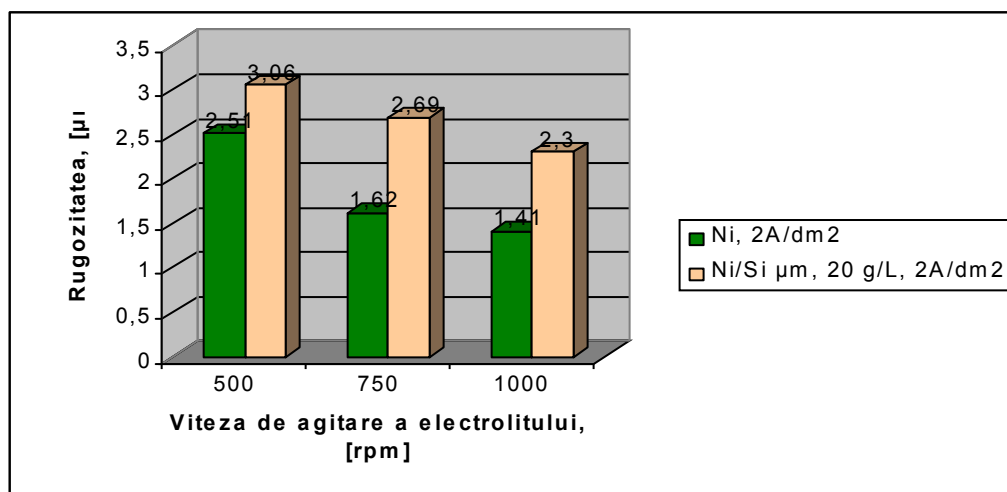
|                                                                                       |                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
|     |        |
| <b>Proba 5.</b> <i>Acoperire nichel, 2 A/dm<sup>2</sup>, 500 rpm, 30 de minute.</i>   | <b>Proba 7.</b> <i>AC Ni/Si micrometric, 2 A/dm<sup>2</sup>, 500 rpm, 30 de minute.</i>   |
|    |       |
| <b>Proba 21.</b> <i>Acoperire nichel, 2 A/dm<sup>2</sup>, 750 rpm, 30 de minute..</i> | <b>Proba 23.</b> <i>AC Ni/Si micrometric, 2 A/dm<sup>2</sup>, 750 rpm, 30 de minute.</i>  |
|    |       |
| <b>Proba 13.</b> <i>Acoperire nichel, 2 A/dm<sup>2</sup>, 1000 rpm, 30 de minute.</i> | <b>Proba 15.</b> <i>AC Ni/Si micrometric, 2 A/dm<sup>2</sup>, 1000 rpm, 30 de minute.</i> |

Creșterea timpului electrodepunerii la 60 de minute cu o densitate de curent de 2 A/dm<sup>2</sup> și variația vitezei de agitare a electrolitului, a determinat umplerea spațiilor interdendritice și scăderea ușoară a rugozității straturilor de nichel 6, 14, 22 și compozit nichel – siliciu 8, 16, 24 comparativ cu rugozitatea straturilor de nichel ale probelor 5, 13, 21 și compozit nichel – siliciu ale probelor 7, 15, 23.

**Tabelul VI.6.** Aspectul suprafețelor probelor 6, 8, 22, 24, 14, 16 în funcție de parametrii electrodepunerii; mărire 800x

|                                                                                    |                                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|   |    |
| <b>Proba 6.</b> Acoperire nichel, 2 A/dm <sup>2</sup> , 500 rpm, 60 de minute.     | <b>Proba 8.</b> AC Ni/Si micrometric, 2 A/dm <sup>2</sup> , 500 rpm, 60 de minute.   |
|   |    |
| <b>Proba 22.</b> Acoperire nichel, 2 A/dm <sup>2</sup> , 750 rpm, 60 de minute.    | <b>Proba 24.</b> AC Ni/Si micrometric, 2 A/dm <sup>2</sup> , 750 rpm, 60 de minute.  |
|  |   |
| <b>Proba 14.</b> Acoperire nichel, 2 A/dm <sup>2</sup> , 1000 rpm, 60 de minute.   | <b>Proba 16.</b> AC Ni/Si micrometric, 2 A/dm <sup>2</sup> , 1000 rpm, 60 de minute. |

Valorile rugozității probelor obținute în funcție de parametrii de electrodepunere, au fost trecute în figurile VI.5., VI.6. și VI.7.

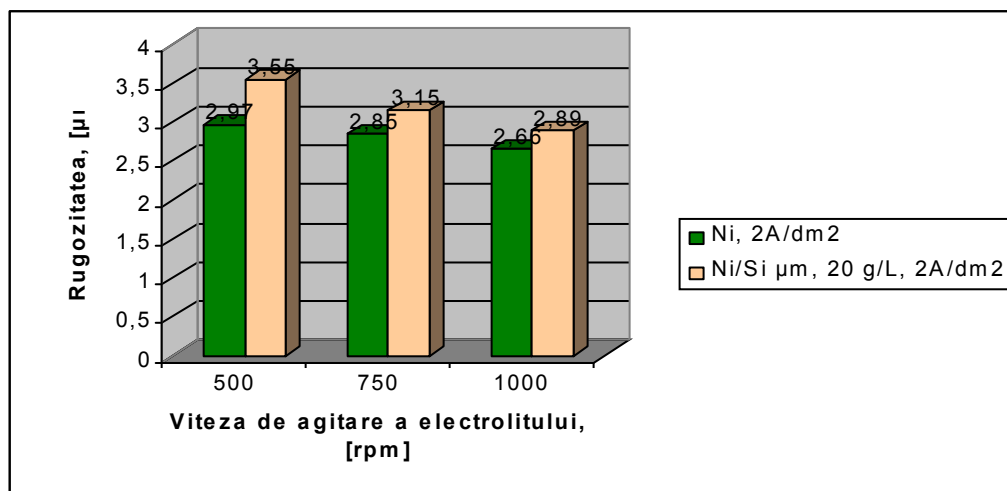


**Fig. VI.7.** Variația rugozității cu viteza de agitare a electrolitului, la 2 A/dm<sup>2</sup>, 30 minute timp de electrodepunere, (electrolitul I) [186]



În figura VI.7. sunt prezentate valorile rugozității straturilor de nichel și compozit nichel – siliciu la un timp de electrodepunere de 30 minute și o densitate de curent de  $2 \text{ A/dm}^2$ . Valorile măsurate au o scădere liniară pentru cele două tipuri de straturi.

În figura VI.8 sunt prezentate valorile rugozității straturilor de nichel și compozit nichel – siliciu la un timp de electrodepunere de 60 minute și o densitate de curent de  $2 \text{ A/dm}^2$ . Valorile măsurate au o scădere liniară pentru cele două tipuri de straturi, dar ușor mai ridicate decât în figura VI.7.



**Fig. VI.8.** Variația rugozității cu viteza de agitare a electrolitului, la  $2 \text{ A/dm}^2$ , 60 minute timp de electrodepunere, (electrolitul I). [186]

Prezența siliciului micrometric în structura straturilor compozite a determinat o creștere a neregularităților prin apariția unor dendrite grosolane și o creștere neuniformă a creștelor dendritelor.

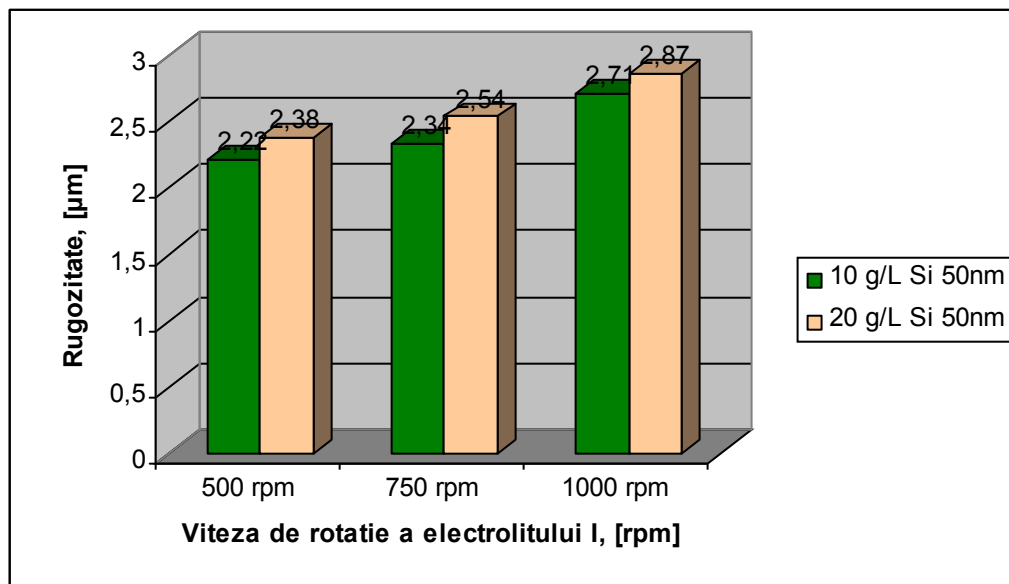
Creșterea densității de curent la  $2 \text{ A/dm}^2$  cu un timp de electrodepunere de 30 de minute a contribuit la finisarea texturii pentru straturile de nichel ale probelor 5, 21, 13 cu valori ale rugozității respectiv de  $2,5139 \mu\text{m}$ ;  $1,6567 \mu\text{m}$ ;  $1,4148 \mu\text{m}$ . Pentru straturile de compozit nichel – siliciu micrometric ale probelor 7, 23, 15, cu rugozități respectiv de  $3,0640 \mu\text{m}$ ;  $2,6904 \mu\text{m}$ ;  $2,3001 \mu\text{m}$  înregistrându-se o micșorare a neregularităților, care a fost accentuată de creșterea vitezei de agitare a electrolitului.

Creșterea timpului electrodepunerii la 60 de minute cu o densitate de curent de  $2 \text{ A/dm}^2$  și variația vitezei de agitare a electrolitului, a determinat umplerea spațiilor interdendritice și scăderea ușoară a rugozității atât în cazul straturilor de nichel 6, 14, 22 cu valori ale rugozității respectiv de  $3,1363 \mu\text{m}$ ;  $2,6622 \mu\text{m}$ ;  $2,8552 \mu\text{m}$ ; cât și în cazul compozitului nichel – siliciu la probele 8, 16, 24 cu rugozități respectiv de  $3,5541 \mu\text{m}$ ;  $2,8911 \mu\text{m}$ ;  $3,1598 \mu\text{m}$ . Comparativ cu

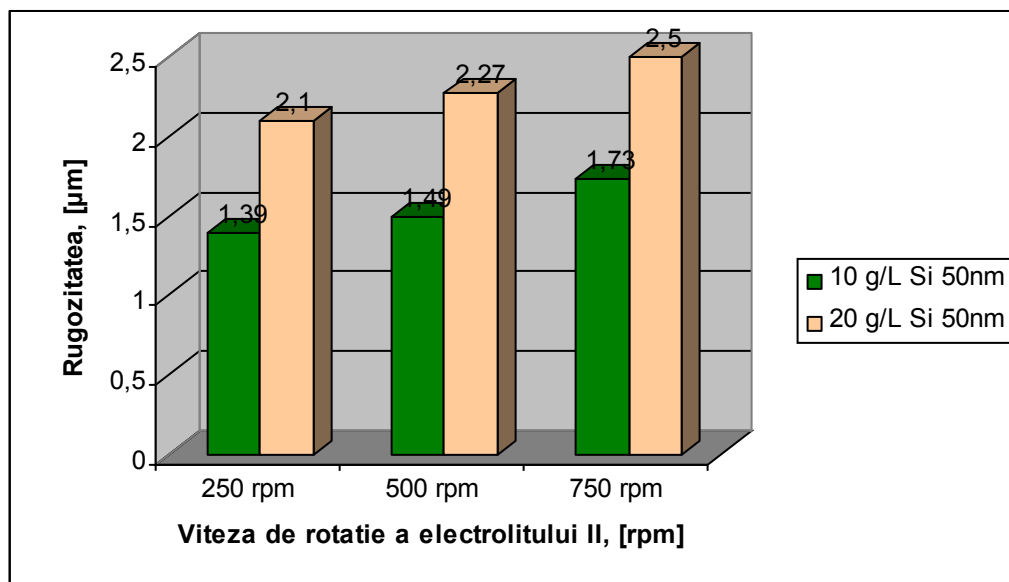
rugozitatea straturilor prezentate anterior se observă o ușoară creștere a valorilor, explicată prin dublarea timpului de electrodepunere.

Creșterea vitezei de rotație de la 250 rpm, la 500 rpm și apoi la 750 rpm a condus la mărirea rugozității depunerii straturilor compozite de particule de siliciu în matrice de nichel.

În graficele VI.9. și VI.10. sunt prezentate valorile rugozității pentru acoperirile compozite cu fază dispersă Si nanometric (50 nm), obținute cu cei doi electroliți.



**Fig. VI.9.** Variația rugozității acoperirilor nanocompozite cu viteza de agitare a electrolitului, la  $2 \text{ A/dm}^2$ , 60 minute timp de electrodepunere, (electrolitul I)



**Fig. VI.10.** Variația rugozității acoperirilor nanocompozite cu viteza de agitare a electrolitului, la  $4 \text{ A/dm}^2$ , 60 minute, (electrolitul II)

Pentru acoperirile compozite Ni/Si nanometric, rugozitatea crește cu viteza de agitare a electrolitului și cu conținutul de fază dispersă din electrolit.

Comparativ cu valorile obținute pentru faza dispersă Si micrometric, se poate observa o micșorare a rugozității pentru acoperirile compozite cu fază dispersă Si nanometric.

Din figurile VI.9. și VI.10. se observă o scădere a rugozității pentru acoperirile compozite obținute din electrolitul II, folosirea temperaturii a dus la finisarea structurii depunerilor.

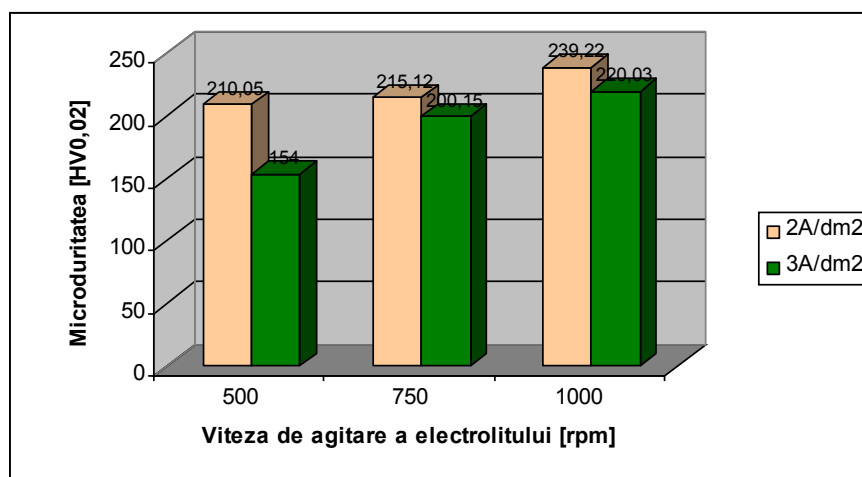
Strict la electrolitul I se poate face o legătură cu viteza de coroziune, și anume acoperirea compozită ( $2A/dm^2$ , 500rpm, 60 minute timp de electrodepunere, 10 g/L Si 50 nm) cu rugozitatea cea mai mică ( $2,22 \mu m$ ) are viteza de coroziune cea mai mică în  $NH_4OH$  0.5M ( $9,55 \mu m/an$ ).

## VI.2 Microduritatea acoperirilor compozite nichel-siliciu

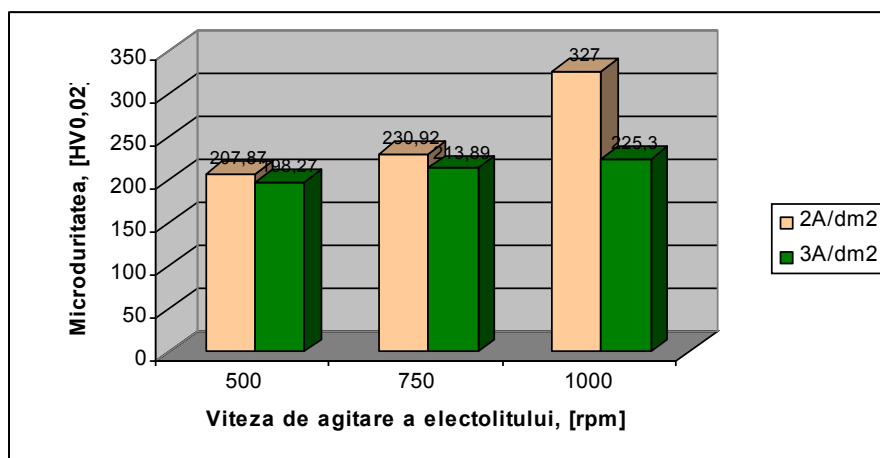
Calitatea straturilor compozite este apreciată și prin microduritate [187].

Microduritățile acoperirilor compozite au fost determinate utilizând un microscop optic Karl Zeiss Jena, la care a fost adaptat un microdurimetru (figura VI.11), construit conform metodei Vickers, aflat în dotarea laboratorului din cadrul Departamentului Știința și Ingineria Materialelor, de la Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului, Universitatea “Dunărea de Jos” Galați.

În figurile VI.13. - VI.18. sunt prezentate variațiile microdurităților pentru acoperirile compozite obținute cu cei doi electroliți.



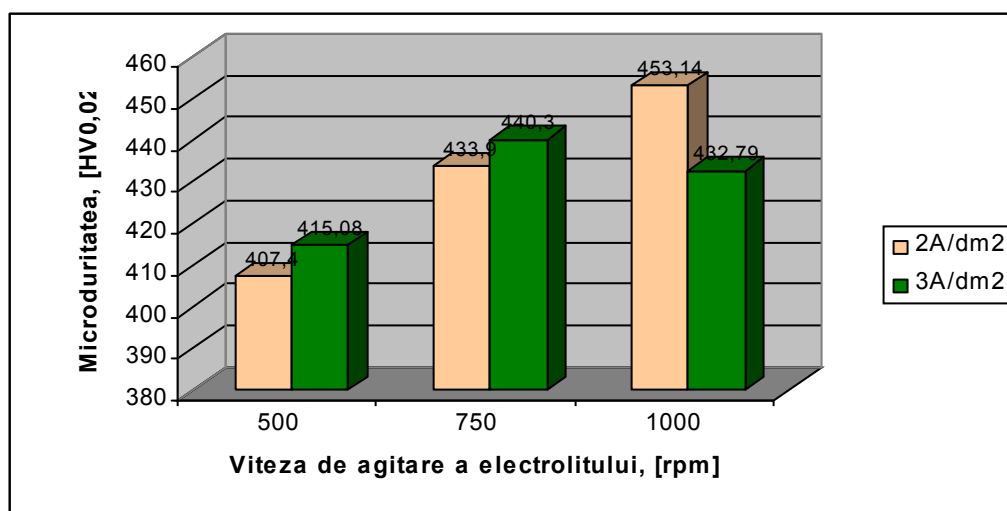
**Fig. VI.13.** Variația microdurității funcție de viteza de agitare a electrolitului la AC obținute cu electrolitul I și faza dispersă 10 g/L Si micrometric



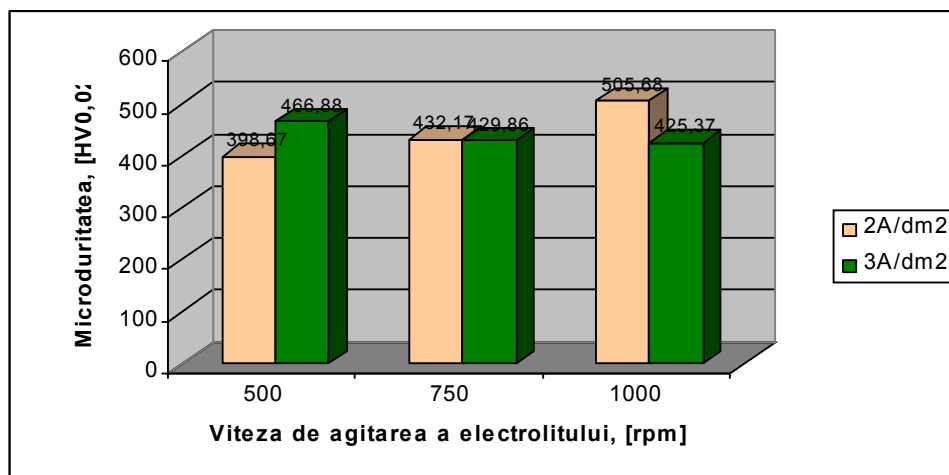
**Fig. VI.14.** Variatia microdurității funcție de viteza de agitare a electrolitului la AC obținute cu electrolitul I și faza dispersă 20 g/L Si micrometric

Pentru acoperirile compozite obținute cu electrolitul I și cu fază dispersă Si micrometric se observă o creștere a valorii microdurității la creșterea fazei disperse și la mărirea vitezei de agitare a electrolitului.

Valori mai mari pentru microduritate s-au obținut la densitatea de curent de 2A/dm<sup>2</sup>.



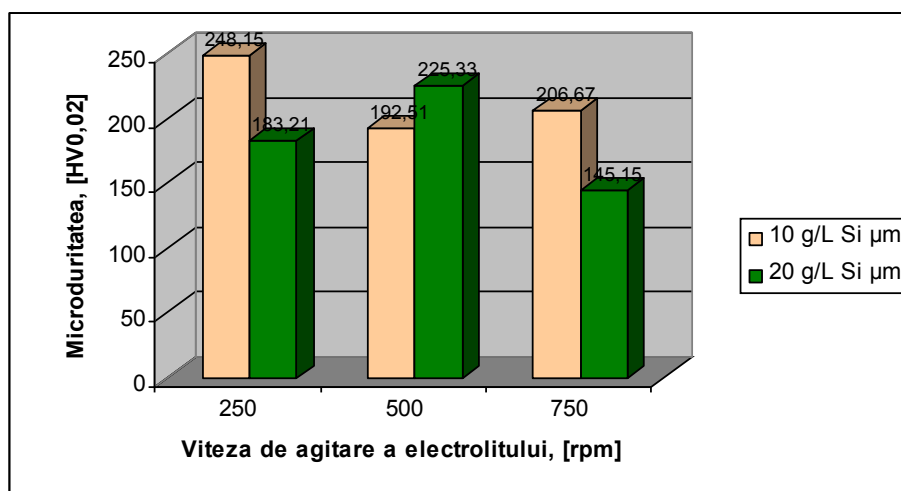
**Fig. VI.15.** Variatia microdurității funcție de viteza de agitare a electrolitului la acoperirile nanocompozite obținute cu electrolitul I și faza dispersă 10 g/L Si (50nm)



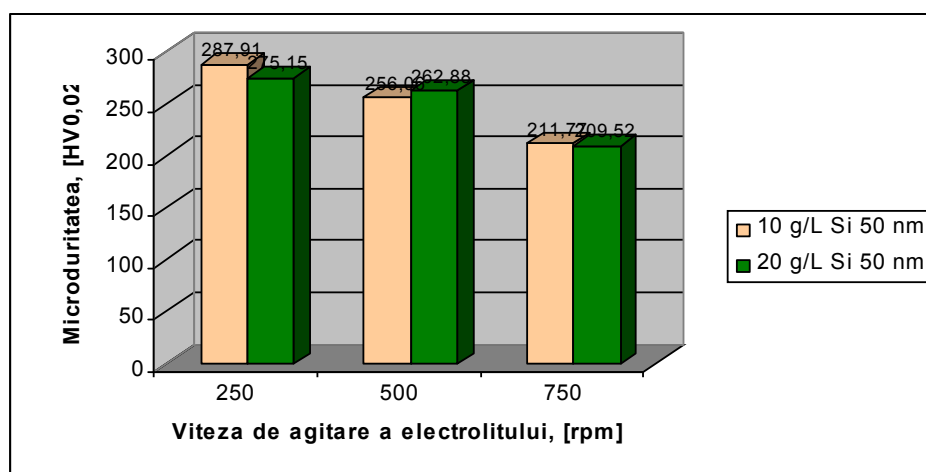
**Fig. VI.16.** Variatia microduratei funcție de viteza de agitare a electrolitului la acoperirile nanocompozite obținute cu electrolitul I și faza dispersă 20 g/L Si (50 nm)

Pentru acoperirile compozite obținute cu electrolitul I și cu fază dispersă Si nanometric se observă o creștere a valorii microduratei la creșterea fazei disperse și la mărirea vitezei de agitare a electrolitului.

Valori mai mari pentru microdurate s-au obținut la densitatea de curent de 2A/dm<sup>2</sup>. Cea mai mare valoare a microduratei s-a obținut pentru acoperirea compozită obținută la 2A/dm<sup>2</sup>, viteza de agitare a electrolitului 1000 rpm, 20 g/L Si 50 nm și anume 505,68 HV<sub>0,02</sub>.



**Fig. VI.17.** Variatia microduratei funcție de viteza de agitare a electrolitului la acoperirile compozite obținute cu electrolitul II la 4A/dm<sup>2</sup> și faza dispersă Si micrometric



**Fig. VI.18.** Variația microdureții funcție de viteza de agitare a electrolitului la acoperirile nanocompozite obținute cu electrolitul II la  $4A/dm^2$  și faza dispersă Si 50 nm

Pentru acoperirile compozite obținute cu electrolitul II și cu fază dispersă Si micrometric și nanometric se observă predominant o scădere a valorii microdureții la creșterea fazei disperse și la mărirea vitezei de agitare a electrolitului.

Cea mai mare valoare a microdureții pentru electrolitul II a rezultat pentru acoperirea compozită obținută la  $4A/dm^2$ , viteza de agitare a electrolitului de 250 rpm și faza dispersă 10 g/L Si 50 nanometric, și anume 287,91  $HV_{0,02}$ .

## CAPITOLUL VII

### CONCLUZII GENERALE

- Prin cercetările efectuate s-a urmărit obținerea unor acoperiri compozite  **nichel – siliciu nanometric**  cu proprietăți electrochimice mai bune decât a materialelor utilizate în tehnologiile carbochimice. Despre acest tip de acoperire nanocompozită nu s-au găsit referințe în literatura de specialitate.

- Pentru cercetare s-au ales următoarele materiale: Al 1050, oțelul inox 316Ti, oțelul P235TR2, materiale utilizate în cadrul instalației de striparea a amoniacului, prezentată în capitolul I.

- La electrodepunerea acoperirilor compozite în matrice de nichel s-au folosit două tipuri de electroliți, unul la temperatura camerei (electrolitul I) și celălalt la  $50^{\circ}C$  (electrolitul II), folosind drept anod nichel pur (99,9%), într-o instalație de electroliză;



- Cu primul electrolit s-a lucrat la un regim de lucru de  $2\text{A}/\text{dm}^2$  și  $3\text{A}/\text{dm}^2$ , timp de electrodepunere de 30 minute și 60 minute, viteza de agitare magnetică a electrolitului de 500rpm, 750rpm și 1000rpm, concentrația fazei disperse de siliciu în electrolit  $10\text{g}/\text{L}$  și  $20\text{g}/\text{L}$ ;
- Cu electrolitul II s-a lucrat la un regim de lucru de  $4\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $6\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $8\text{A}/\text{dm}^2$ , timp de electrodepunere de 60 și 90 minute, viteza de agitare magnetică a electrolitului 250rpm, 500rpm, 750rpm, concentrația fazei disperse de siliciu în electrolit 5, 10 și  $20\text{g}/\text{L}$ ;
- Dimensiunile particulelor fazei disperse de **siliciu** au fost 1 -  $30\mu\text{m}$  și **50 nm**;
- Grosimea de strat crește odată cu creșterea densității de curent și cu mărirea timpului de electrodepunere.
- Includerea fazei disperse (siliciu), pusă în evidență prin analize SEM-EDX, a condus la obținerea unui strat în matrice de nichel și fază complementară siliciu (Ni/Si).
- Procentul de masa de Si micrometric inclus (electrolitul I) este mai mare la viteza de agitare de 500 rpm și la un conținut de fază dispersă de  $20\text{ g}/\text{L}$  Si micrometric (3,52%wt).
- Procentul de masa de Si nanometric inclus (electrolitul I) este mai mare la viteza de agitare de 500 rpm și la un conținut de fază dispersă de  $20\text{ g}/\text{L}$  Si nanometric (2,7%wt).
- Pentru electrolitul II s-a observat că la o densitate de curent de  $4\text{A}/\text{dm}^2$ , 60 minute timp de electrodepunere și 500 rpm viteza de agitare a electrolitului, procentul de masă de Si nanometric inclus crește odata cu procentul de fază dispersă din electrolit. Pentru alte densități de curent testate ( $6\text{A}/\text{dm}^2$  și  $8\text{A}/\text{dm}^2$ ) procentul de particule de Si incluse crește odată cu creșterea procentului de fază dispersă din electrolit de la 5 la  $10\text{ g}/\text{L}$  și scade la un conținut de fază dispersă de  $20\text{ g}/\text{L}$ .
- Pentru electrolitul II cea mai mare includere pentru Si micrometric (3,68 wt%) s-a obținut la următorii parametri ai electrodepunerii:  $4\text{A}/\text{dm}^2$ , 60 minute timp de electrodepunere și 250 rpm viteza de agitare a electrolitului,  $10\text{ g}/\text{L}$  fază dispersă. Pentru acoperirile compozite cu fază dispersă Si nanometric cea mai mare includere s-a obținut la următorii parametri ai electrodepunerii: densitate de curent  $4\text{A}/\text{dm}^2$ , 60 minute timp de electrodepunere și 250 rpm viteza de agitare a electrolitului,  $20\text{ g}/\text{L}$  fază dispersă (3,68 wt%).
- Micrografiile SEM în secțiune transversală confirmă că straturile compozite prezintă o foarte bună aderență.
- Acoperirile compozite obținute cu cei doi electroliti prezintă structuri diferite, astfel: acoperirile compozite obținute cu electrolitul I prezintă o structură nodulară sferică, iar cele obținute cu electrolitul II o structură sub formă de ace.

- Odată cu micșorarea dimensiunii particulelor fazei disperse structura este mai fină, omogenă, grăunții cristalini ai nichelului devin mai mici.

- Pentru acoperirile compozite obținute cu electrolitul II se poate observa că mărirea cantității fazei disperse (de la 10/L la 20 g/L) conduce de asemea la o micșorare a cristalelor sub formă de ace și creșterea numărului acestora.

- Creșterea vitezei de agitare a electrolitului a dus la creșterea centrelor de nucleere.

- Odata cu creșterea densității de curent acoperirile compozite vor avea un aspect mai neomogen, structura nodulară este mai pronunțată, dimensiunea cristalelor devine mai mare.

- Testarea la coroziune în scopul determinării indicelui de penetrație a materialele utilizate în cadrul instalației de stripare din cocserie, în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5 M, timp de 294 de zile a arătat că probele de Al 1050 la o zi de la imersare prezintă un indice de penetrație mare 1,155 mm/an, după aceea scade foarte mult ajungând la o medie de  $50 \cdot 10^{-3}$  mm/an. Pentru Al 1050, valoarea indicelui de penetrație la o zi de imersase (1,155 mm/an) este apropiată de valoarea vitezei de coroziune obținută prin polarizare potențiodinamică (1115  $\mu\text{m}/\text{an}$ ). Coroziunea constatată gravimetric în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5M, a fost evidențiată și prin analize metalografice pe suprafața probelor. Suprafața pasivată este degradată puternic și aspectul luminos inițial a dispărut, fiind înlocuit de suprafețe mari întunecate. Se constată că mecanismele de degradare a materialului, urmare a coroziunii, sunt complexe, astfel se observă că pe lângă **coroziunea continuă** (când întreaga suprafață metalică a avut de suferit în urma acțiunii mediului agresiv) apare și o **coroziune locală** (datorată imperfecțiunilor, incluziunilor nemetalice, microtensiunilor interne de ordinul II) evidențiată prin:

- *pete de coroziune* – porțiuni relativ mari și de adâncime mică.

- *plăci de coroziune* – suprafețe relativ mici dar de adâncimi mai mari.

- *puncte de coroziune* (pitting) - concentrate pe suprafețe mici (cu diametre de până la 100  $\mu\text{m}$ ) și profunde (adânci).

- Probele de 316Ti prezintă la primele cântăriri pierdere de masa zero, abia la 42 de zile se poate observa o pierdere de masă de  $1 \cdot 10^{-4}$  și până la sfârșitul perioadei de analiză prezintă un indice de penetrație mediu de  $500 \cdot 10^{-6}$  mm/an. În cazul probelor din oțel inox 316Ti (fig. V.8) se constată o stabilitate chimică foarte mare a acestora. Suprafața nu s-a modificat decat ne semnificativ (probabil ușoare fenomene de coroziune intercristalină la limita dintre mici compuși chimici precipitați în matricea metalică).

- Oțelul P235TR2 prezintă o medie a indicelui de penetrație de  $30 \cdot 10^{-3}$  mm/an. Microstructurile pentru P235TR2 prezintă coroziune profundă generalizată în pete, și puncte de coroziune (pitting).

- Pentru testele de coroziune prin polarizare potențiodinamică am ales ca medii de testare soluțiile de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5M și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M.

- Rezultatele determinate prin polarizarea potențiodinamică arată că acoperirile compozite obținute din electrolitul I au o rezistență mai bună la coroziune, atât în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5M cât și în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M, comparativ cu acoperirile compozite obținute din electrolitul II.

- Pentru mediul coroziv  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5M, acoperirile compozite au prezentat viteze de coroziune mai mici față de materialele utilizate în cocschimie. Acoperirea nanocompozită Ni/Si 50 nm obținută din electrolitul I la o densitate de curent  $2 \text{ A/dm}^2$ , timp electrodepunere 60 minute și un conținut de fază dispersă în electrolit 10 g/L Si, prezintă o viteză de coroziune de  $9,55 \mu\text{m/an}$  versus 316Ti cu viteza de coroziune  $17,21 \mu\text{m/an}$ .

- Pentru mediul coroziv  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M s-a obținut o viteză de coroziune mai mică pentru acoperirile nanocompozite (electrolitul I, densitatea de curent  $3 \text{ A/dm}^2$ , 60 minute timp electrodepunere, conținut de fază dispersă în electrolit 20 g/L Si 50 nm, cu viteza de coroziune de  $36,98 \mu\text{m/an}$ ) față de Al 1050 ( $258,86 \mu\text{m/an}$ ) și P235TR2 ( $6,16 \cdot 10^3 \mu\text{m/an}$ ), dar nu și față de oțelul inox 316Ti ( $3,87 \mu\text{m/an}$ ).

- Pentru mediul  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M s-a obținut o viteză de coroziune mai mică pentru acoperirile nanocompozite (electrolitul I, densitatea de curent  $3 \text{ A/dm}^2$ , 60 minute timp electrodepunere, conținut de fază dispersă în electrolit 20 g/L Si 50 nm, cu viteza de coroziune de  $36,98 \mu\text{m/an}$ ) față de Al 1050 ( $258,86 \mu\text{m/an}$ ) și P235TR2 ( $6,16 \cdot 10^3 \mu\text{m/an}$ ), dar nu și față de oțelul inox 316Ti ( $3,87 \mu\text{m/an}$ ).

- Pentru acoperirile nanocompozite Ni/Si (50 nm), rugozitatea crește cu viteza de agitare a electrolitului și cu conținutul de fază dispersă din electrolit.

- Comparativ cu valorile obținute pentru faza dispersă Si micrometric, se poate observa o micșorare a rugozității pentru acoperirile compozite cu fază dispersă Si nanometric.

- Strict la electrolitul I se poate face o legătură cu viteza de coroziune, și anume acoperirea compozită (densitatea de curent  $2 \text{ A/dm}^2$ , viteza de agitare a electrolitului 500rpm, 60 minute timp de electrodepunere, conținut de fază dispersă 10 g/L Si 50 nm) cu rugozitatea cea mai mică ( $2,22 \mu\text{m}$ ) are viteza de coroziune cea mai mică în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M ( $9,55 \mu\text{m/an}$ ).

- Cea mai mare valoare a microduranței s-a observat pentru acoperirea nanocompozită obținută cu electrolitul I la densitatea de curent de  $2\text{A}/\text{dm}^2$ , viteza de agitare a electrolitului 1000 rpm, conținut de fază dispersă 20 g/L Si 50 nm, și anume 505,68 HV<sub>0,02</sub>.

## CONTRIBUȚII PERSONALE

- Stabilirea condițiilor optime de obținere a acoperirilor compozite Ni/Si (concentrație în soluția de electrolit a fazei disperse, dimensiunea particulelor, regim de electrodepunere), printr-un studiu analitic amplu și considerarea tuturor factorilor care influențează procesele de electrodepunere, în vederea realizării unor acoperiri calitative și reproductibile;

- Utilizarea **siliciului** de dimensiune nanometrică (**50 nm**), ca fază dispersă în acoperirile compozite obținute prin electro-codepunere, obținând un strat de protecție nanocompozit de noutate;

- Caracterizarea straturilor nanocompozite obținute privind comportarea la coroziune în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M;

- Stabilirea morfologiei straturilor noi obținute funcție de tipul de electrolit și condițiile de electrodepunere;

- Realizarea testelor de coroziune în  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.5M pentru materialele utilizate în industria cocschimică pe o perioadă de 294 zile și determinarea vitezelor de coroziune prin metoda gravimetrică;

- Realizarea testelor de coroziune prin polarizare potențiodinamică în soluție de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5M, determinând comportarea acoperirilor compozite Ni/Si comparativ cu materialele metalice utilizate în industria cocschimică;

- Obținerea valorilor superioare ale rezistenței la coroziune a acoperirilor compozite Ni/Si nanometric față de materialele folosite în industria cocschimică.

- Determinarea rugozității suprafețelor straturilor compozite obținute experimental în corelație cu comportarea la coroziune

## NOI DIRECȚII DE CERCETARE

- Cercetarea posibilității de automatizare a procesului de depunere în vederea creșterii calității depunerii și optimizarea costurilor procesului;
- Testarea rezistenței la coroziune a acoperirilor compozite obținute Ni/Si și în alte medii nespecifice corosivității;
- Studii de cinetică a depunerii la electrod prin spectroscopie de impedanță electrochimică și polarizare catodică;
- Obținerea acoperirilor compozite în alte matrici prin metoda electrochimică, folosind ca fază dispersă pulbere de **siliciu nanometric**;
- Studiul rezistenței la tribocoroziune în diferite medii a acoperirilor compozite Ni/Si;
- Testarea acoperirilor compozite Ni/Si nanometric după supunerea acestora unui tratament termic la temperaturi 700-900 °C, timp de 2 ore, în atmosferă de argon.

Direcțiile de cercetare propuse pot conduce la identificarea de noi domenii de aplicabilitate în industrie a acestor materiale compozite noi, și pot oferi prin realizarea lor multe răspunsuri la probleme neabordate în prezenta lucrare.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [6] H. Vermeşan, *Coroziune*, Editura Risoprint, Cluj Napoca, 2005.
- [80] Isao Matsui, Yorinobu Takigawa, Tokuteru Uesugi, Kenji Higashi, *Effect of additives on tensile properties of bulk nanocrystalline Ni–W alloys electrodeposited from a sulfamate bath*, *Materials Letters*, Volume 99, 15 May 2013, Pages 65–67.
- [81] Dong-Jin Kim, Myong Jin Kim, Joung Soo Kim, Hong Pyo Kim, *Material characteristics of Ni–P–B electrodeposits obtained from a sulfamate solution*, *Surface and Coatings Technology*, Volume 202, Issue 12, 15 March 2008, Pages 2519–2526
- [99] Kung-Hsu Hou, Yann-Cheng Chen, *Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni–W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings*, *Applied Surface Science*, Volume 257, Issue 15, 15 May 2011, Pages 6340–6346.
- [100] Mei-feng HE, Wen-bin HU, Cheng ZHONG, Jun-fei WENG, Bin SHEN, Ya-ting WU, *Effect of wear conditions on tribological properties of electrolessly-deposited Ni-P-Gr-SiC hybrid* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 22, Issue 10, October 2012, Pages 2586–2592.
- [104] Guozheng Ma, Binshi Xu, Haidou Wang, Xiaohe Wang, Guolu Li, Sen Zhang, *Research on the microstructure and space tribology properties of electric-brush plated Ni/MoS<sub>2</sub>–C composite coating*, *Surface and Coatings Technology*, Volume 221, 25 April 2013, Pages 142–149.
- [105] C.M. Praveen Kumar, T.V. Venkatesha, Rajashekhara Shabadi, *Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni–graphene composite coatings*, *Materials Research Bulletin*, Volume 48, Issue 4, April 2013, Pages 1477–1483.
- [106] Marzieh Sabri, Ali Asghar Sarabi, Seyedeh Maryam Naseri Kondelo, *The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings*, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 136, Issues 2–3, 15 October 2012, Pages 566–569.
- [107] S. Pouladi, M.H. Shariat, M.E. Bahrololoom, *Electrodeposition and characterization of Ni–Zn–P and Ni–Zn–P/nano-SiC coatings*, *Surface and Coatings Technology*, Volume 213, December 2012, Pages 33–40.
- [108] J.M. Amado, J. Montero, M.J. Tobar, A. Yáñez, *Ni-based Metal Matrix Composite Functionally Graded Coatings*, *Physics Procedia*, Volume 39, 2012, Pages 362–367.
- [109] Amir Farzaneh, Maysam Mohammadi, Maryam Ehteshamzadeh, Farzad Mohammadi, *Electrochemical and structural properties of electroless Ni-P-SiC nanocomposite coatings*, *Applied Surface Science*, Volume 276, 1 July 2013, Pages 697–704.
- [113] Mohsen Rostami, Abbas Fahami, Bahman Nasiri-Tabrizi, Reza Ebrahimi-Kahrizangi, Ahmad Saatchi, *Characterization of electrodeposited Ni–SiC–C<sub>g</sub> nanocomposite coating*, *Applied Surface Science* 265 (2013) 369–374;
- [114] H. Gül, F. Kilic, M. Uysal, S. Aslan, A.Alp, H. Akbulut, *Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition*, *Applied Surface Science* 258 (2012) 4260–4267;
- [115] F. Kilic, H. Gül, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, *Effect of CTAB concentration in the electrolyte on the tribological properties of nanoparticle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition*, *Colloids and Surfaces A:Physicochem, Eng. Aspects* 419 (2013) 53–60;
- [116] Babak Bakhit, Alireza Akbari, *Effect of particle size and co-deposition technique on hardness and corrosion properties of Ni–Co/SiC composite coatings*, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 4964–4975;



- [121] Y. Yang, Y.F. Cheng, *Fabrication of Ni–Co–SiC composite coatings by pulse electrodeposition — Effects of duty cycle and pulse frequency*, Surface and Coatings Technology, Volume 216, 15 February 2013, Pages 282–288
- [124] Katarzyna Zielinska, Alicja Stankiewicz, Irena Szczygiel, *Electroless deposition of Ni–P–nano-ZrO<sub>2</sub> composite coatings in the presence of various types of surfactants*, Journal of Colloid and Interface Science 377 (2012) 362–367;
- [125] Jothi Sudagar, Jianshe Lian, Wei Sha, *Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review*, Journal of Alloys and Compounds 571 (2013) 183–204;
- [126] S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, *Development of electroless Ni–Zn–P/nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings and their properties*, Applied Surface Science 256 (2010) 7377–7383;
- [127] Weiwei Chen, , Wei Gao, Yedong He, *A novel electroless plating of Ni–P–TiO<sub>2</sub> nano-composite coatings*, Surface & Coatings Technology 204 (2010) 2493–2498;
- [132] Hamed Mazaheri, Saeed Reza Allahkaram, *Deposition, characterization and electrochemical evaluation of Ni–P–nano diamond composite coatings*, Applied Surface Science, Volume 258, Issue 10, 1 March 2012, Pages 4574–4580.
- [134] Fafeng Xia, Chao Liu, Chunhua Ma, Dianqing Chu, Liang Miao, *Preparation and corrosion behavior of electrodeposited Ni–TiN composite coatings*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 35, November 2012, Pages 295–299.
- [135] S.R. Yu, Y. Liu, W. Li, J.A. Liu, D.S. Yuan, *The running-in tribological behavior of nano-SiO<sub>2</sub>/Ni composite coatings*, Composites Part B: Engineering, Volume 43, Issue 3, April 2012, Pages 1070–1076.
- [137] L. Tarkowski, P. Indyka, E. Bełtowska-Lehman, *XRD characterisation of composite Ni-based coatings prepared by electrodeposition*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 284, 1 August 2012, Pages 40–43, E-MRS 2011 Spring Meeting, Symposium M: X-ray techniques for materials research—from laboratory sources to free electron lasers.
- [138] Elsa Georgiza, Jelica Novakovic, Panayota Vassiliou, *Characterization and corrosion resistance of duplex electroless Ni – P composite coatings on magnesium alloy*, Surface and Coatings Technology, Available online 9 June 2013.
- [139] Fafeng Xia, Huibin Xu, Chao Liu, Jinwu Wang, Junjie Ding, Chunhua Ma, *Microstructures of Ni–AlN composite coatings prepared by pulse electrodeposition technology*, Applied Surface Science, Volume 271, 15 April 2013, Pages 7–11.
- [140] Sahar Afroukhteh, Changiz Dehghanian, Massood Emamy, *Corrosion behavior of Ni–P/nano-TiC composite coating prepared in electroless baths containing different types of surfactant*, Progress in Natural Science: Materials International, Volume 22, Issue 5, October 2012, Pages 480–487.
- [143] G. I. Desyatkov, L. M. Yagodkina, I. E. Savochkina, and G. V. Khaldeev†, *Composite Nickel-Based Electroplates*, Protection of Metals, Vol. 38, No. 5, 2002, pp. 466–470. Translated from Zashchita Metallov, Vol. 38, No. 5, 2002, pp. 525–529.
- [144] P. Fellner, Phuong Ky Cong, *Ni–B and Ni–Si composite electrolytic coatings*, Surface and Coatings Technology 82 (1996) 317–319.
- [145] M. Popczyk, J. Kubisztal, A. Budniok. *Structure and electrochemical characterization of electrolytic Ni+Mo+Si composite coatings in an alkaline solution*, Electrochim. Acta 51, pp. 6140–6144 (2006).
- [146] M. Popczyk, A. Budniok, E. Łągiewka, *Structure and corrosion resistance of nickel coatings containing tungsten and silicon powders*, Mater. Charact. **58**, pp. 371–375 (2007).
- [147] M. Popczyk, J. Kubisztal, A. Budniok. *Electrodeposition and thermal treatment of nickel coatings containing molybdenum and silicon*, Mater. Sci. Forum **514–516**, pp. 1182–1185 (2006).

- [155.1] **G. Istrate**, L. Balint, O. Mitoşeriu, S. Balint, *The influence of electrodeposition parameters on obtaining nickel-silicon composite layers*, International Scientific Conference UgalMat 21-22 October **2011**, ISSN 1843-5807, p. 277-280.
- [166] F. Potecaşu, O. Mitoşeriu, E. Drugescu, M. Vlad, *The structure of composite deposition with nickel matrix* - Metalurgia International - ISSN 1582 – 2214, 11/2008, 35-41.
- [169] **G. Istrate**, P. Alexandru, O. Mitoseriu, M. Marin, *Morphology of nickel matrix composite coatings with nano-silicon dispersion phase*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX Metallurgy and Materials Science, N°. 3, **2011**, ISSN 1453 – 083x, p. 38 – 41, The journal is indexed in Cambridge Scientific Abstract, <http://www.fmet.ugal.ro/Anale/Anale%203-2011.pdf>.
- [174] T. Radu, E. Drugescu, L. Balint, **G. Năstase (Istrate)**, *Electrochemical and microstructural aspects regarding the corrosion of some zinc alloy coatings*, The 15-th International Conference Tehnomus, May 8-9, **2009**, University „Stefan cel Mare” Suceava. Editura Matrixrom, ISSN 1224-029X, pag. 453-459.
- [175] T. Radu, **G. Istrate**, *Research on the corrosion behavior of zinc coating by measurement of polarization resistance*, TEHNOMUS **2011**, Journal, New Technologies And Products In Machine Manufacturing Technologies 18(1), p. 251-256, Index Copernicus Journal Abstract;
- [176] P. Sahoo, S.K. Das, *Tribology of electroless nickel coatings—a review*, Materials and Design, 32 (2011), 1760–1775.
- [179] **G.G. Istrate**, *Electrodeposition and characterization of Ni-Si nanocomposite coatings*, Revista Metalurgia International, acceptată spre publicare (No. 9, **2013**).
- [180] **G. G. Istrate**, Florea Oprea, *Corrosion resistance of nano composite coatings Ni/Si in a specific environment cokechemical*, Simpozion “Impactul Nanotehnologiilor și Nanomaterialelor asupra Dezvoltării Industriale și Calității Vieții, Galati 17 Mai **2013**, Centrul de Nanostructuri și Materiale Funcționale, Universitatea “Dunarea de Jos” Galați; (poster).
- [185] Balint L, **Istrate G**, *The roughness of nickel and nickel – silicon composite layers*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX Metallurgy and Materials Science, Special Issue **2011**, ISSN 1453 – 083x, p. 278 – 285, The journal is indexed in Cambridge Scientific Abstract, [http://www.fimm.ugal.ro/new/index.php/annals/archive](http://www.fimm.ugal.ro/new/index.php/annals/archive;);
- [186] L. Balint, **G. G. Istrate**, S. Balint, T. Radu, *Composite coatings with nickel matrix and silicon by clean technology*, 11th International Multidisciplinary Scientific GeoConference, www.sgem.org, SGEM2011 Conference Proceedings/ ISSN 1314-2704, June 20-25, **2011**, Vol. 3, 27-34 pp, DOI: 10.5593/sgem2011/s18.105, The SGEM**2011** Conference Proceedings is indexed into ISI Web of Science, ISI Web of Knowledge and CrossRef databases, <http://gisgalaxy.net/sgemlib/spip.php?article345>
- [188] **G. Istrate**, O. Mitoşeriu, P. Alexandru, *Morfologia acoperirilor compozite cu matrice de nichel durificate cu faza dispersa de nano-siliciu*, Simpozion “Impactul Nanotehnologiilor și Nanomaterialelor asupra Dezvoltării Industriale și Calității Vieții, Galati 19 Mai **2011**, Centrul de Nanostructuri și Materiale Funcționale, Universitatea “Dunarea de Jos” Galați; (poster).