

**UNIVERSITATEA “DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
FACULTATEA DE METALURGIE ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR**

MATERIALE COMPOZITE CU PROPRIETĂȚI SPECIALE
REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

Prof.Dr. Chim. Olga Mitoșeriu

DOCTORAND:

ing. Raul Novac

Galați 2011

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI
UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI

Strada Domnească nr. 47, cod poștal 800008
Galați, România
E-mail: rectorat@ugal.ro



Tel.: (+4) 0336-130.109; 0336-130.108; 336-130.104
Fax: (+4) 0236 - 461.353
www.ugal.ro

C 3226 / 21.03.2011

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: "Materiale compozite cu proprietăți speciale", elaborată de domnul/doamna ing. NOVAC RAUL-JULIUS, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - Știința și ingineria materialelor.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- Președinte:** Prof.univ.dr.ing. Nicolae CĂNĂNĂU
Decan – Facultatea de Metalurgie și Știința Materialelor
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Conducător de doctorat:** Prof.univ.dr.chim. Olga MITOȘERIU
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Referent 1:** Prof.univ.dr.ing. Ioan CARCEA
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași
- Referent 2:** Prof.univ.dr.ing. Ioan MĂRGINEAN
Universitatea POLITEHNICA din București
- Referent 3:** Prof.univ.dr.ing. Elisabeta VASILESCU
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Referent 4:** Prof.univ.dr.chim. Geta CĂRĂC
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 aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris la adresa Universității, str. Domnească nr. 47, 800008 - Galați, Fax - 0236 / 461353.

R E C T O R
Prof.dr.ing. Viorel MÎNZU



SECRETAR DOCTORAT,

Ing. Luiza AXINTE

INTRODUCERE

Acoperirile compozite în matrice metalică având ca fază complementară particule micrometrice sau nanometrice prezintă un interes deosebit. Materialele compozite, respectiv acoperirile compozite sunt utilizate în multe sectoare ale industriei fiind considerate materiale noi cu proprietăți superioare materialelor clasice. Această lucrare abordează studiul obținerii pe cale electrochimică a unor materiale compozite în matrice de cupru și nichel folosind ca fază complementară pulberile de grafit, dioxid de titan și dioxid de zirconiu. Materialele compozite realizate au fost caracterizate din punct de vedere structural și al proprietăților fizico-chimice.

Lucrarea prezintă studii referitoare la stabilirea parametrilor de lucru în procesele de obținere pe cale electrochimică a straturilor cupru-grafit, nichel-dioxid de titan, nichel-dioxid de zirconiu prezentându-se și o comparație a proprietăților celor trei straturi. De asemenea s-a studiat tehnologia de obținere a straturilor multiple.

Capitolul 1 redă o prezentare succintă pentru aspectele generale referitoare la definirea, clasificarea și compoziția materialelor compozite, a metodelor de obținere a acestora precum și a metodelor de studiu, a structurii și proprietăților compozitelor. Sunt referiri speciale la metodele de obținere pe cale electrochimică a acoperirilor de cupru metalic și cupru compozit, nichel metalic și nichel compozit cu prezentarea compoziției soluțiilor, a mecanismelor de reacție propuse în literatură. Sunt prezentate, de asemenea, domeniile de utilizare ale materialelor și acoperirilor compozite. Acoperirile compozite obținute prin includerea particulelor fazei disperse în matricea materialului prezintă un interes tehnologic pentru multe domenii de aplicații datorită diversității proprietăților ce se pot obține.

Capitolul 2 prezintă condițiile de obținere a acoperirilor cupru-grafit, nichel-dioxid de titan, nichel-dioxid de zirconiu pe cale electrochimică, tipurile de electroliți utilizați și parametrii de lucru, prezintă aparatura folosită pentru obținerea și caracterizarea acoperirilor compozite.

Capitolul 3 prezintă contribuțiile la obținerea acoperirilor compozite în matrice de cupru și nichel prin metoda electrochimică. Ca fază complementară s-au folosit particule de grafit, dioxid de titan și dioxid de zirconiu. S-au determinat condițiile optime de codepunere, se prezintă structura și compoziția chimică a straturilor obținute și s-au testat proprietățile acestora. **Capitolul 4** prezintă un studiu comparativ al proprietăților straturilor nichel-dioxid de titan, nichel-dioxid de zirconiu și cupru-grafit. **Capitolul 5** prezintă un studiu privind obținerea straturilor multiple prin codepunere electrochimică.

În **capitolul 6** sunt prezentate concluziile finale ale studiului iar în **capitolul 7** contribuțiile proprii la obținerea acoperirilor compozite și principalele direcții de continuare a cercetărilor. Rezultatele proprii prezentate în **capitolele 2-6** au fost parțial publicate și prezentate la conferințe naționale și reviste de specialitate.

Cercetările au fost realizate în laboratoarele Facultății de Metalurgie și Știința Materialelor din Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați și Arcelor-Mital Galați sub îndrumarea competentă a doamnei Profesor Univ. Dr. chim. Olga Mitoșeriu față de care vreau să-mi exprim recunoștința. Pentru realizarea acestei lucrări am beneficiat de ideile și experiența științifică valoroasă a următorilor profesori de la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați: Prof. Dr. Ing. Elisabeta Vasilescu, Prof. Dr. Ing. Stela Constantinescu, Prof. Dr. Ing. Ștefan Dragomir, Prof. Dr. Ing. Ana Doniga, Conf. Dr. Ing. Petrica Alexandru, Prof. Dr. Ing. Nicolae Cananau, Prof. Dr. Ing. Maria Vlad, Prof. Dr. Ing. Florentina Potecasu, Asist. Dr. Ing. Lucica Orac cărora le mulțumesc pe aceasta cale.

Mulțumesc familiei pentru înțelegerea și căldura cu care m-a înconjurat și fără de care nu aș fi putut să finalizez această lucrare pe care le-o dedic în totalitate.

CUPRINS

- Introducere
- Abrevieri
- Capitolul 1. Stadiul actual privind sinteza, proprietățile și structura materialelor compozite**
- 1.1 Influența diverșilor factori în procesul obținerii ACE
 - Clasificarea materialelor compozite
- 1.2 Structura materialelor compozite
 - 1.2.1. Matrici utilizate la obținerea M.C.
 - 1.2.2. Materiale complementare utilizate la obținerea M.C.
- 1.3 Metode de obținere a M.C cu matrice metalică
- 1.4 Criterii de alegere a procedeeleor de obținere a M.C.
- 1.5 Obținerea acoperirilor compozite
 - 1.5.1. Obținerea ACE în matrice de cupru
 - 1.5.2. Obținerea ACE în matrice de nichel
 - 1.5.3. Mecanismul formării A.C.E.
- 1.6 Influența diverșilor factori în procesul obținerii ACE
- 1.7 Proprietățile M.C.
- 1.8 Acoperiri compozite și domenii de utilizare
- 1.9 Domenii de utilizare ale M.C.
- 1.10 Avantajele și dezavantajele utilizării M.C.
- 1.11 Straturi multiple cupru/nichel
- Capitolul 2. Direcții de cercetare**
- 2.1 **Stabilirea condițiilor de obținere a straturilor de nichel și cupru prin electrodepunere**
 - 2.1.1. Pregătirea suprafeței suportului pentru depunere
 - 2.1.2. Stabilirea condițiilor de obținere a **straturilor de nichel**
 - 2.1.3. Realizarea straturilor de nichel prin electrodepunere
 - 2.1.4. Influența parametrilor tehnologici pentru electrodepunerea straturilor de nichel
 - Influența densității de curent
 - Influența timpului de depunere și vitezei de agitare
 - 2.1.5. Stabilirea condițiilor de obținere a **straturilor de cupru**
 - 2.1.6. Realizarea straturilor de cupru prin electrodepunere
 - 2.1.7. Influența parametrilor tehnologici asupra electrodepunerii straturilor de cupru
 - Influența densității de curent
 - Influența timpului de depunere și vitezei de agitare
- 2.2 **Aparatura utilizată pentru studiul structurii materialelor compozite și obținerea acoperirii compozite**
 - 2.2.1 Generalități
 - 2.2.2 Microscopul optic
 - 2.2.3 Microscopul electronic – SEM
 - 2.2.4 Microanaliza prin spectroscopie de radiații X
 - 2.2.5 Determinarea microdunităților
 - 2.2.6 Încercarea la uzare a materialelor metalice
 - 2.2.7 Metoda de determinare a uzurii masice prin abraziune
 - 2.2.8 Determinarea rugozității stratului compozit
 - 2.2.9 Studiul comportării la coroziune a acoperirilor compozite
 - 2.2.10 Determinarea rezistenței la coroziune în ceață salină
- 2.3 Concluzii

Capitolul 3. Contribuții privind obținerea unor ACE în matrice de nichel și cupru prin electrodepunere

- 3.1 Caracterizarea materialelor complementare utilizate la obținerea ACE în matrice de cupru și nichel
- 3.2 Mecanismul codepunerii straturilor compozite
- 3.3 Contribuții privind realizarea ACE **nichel – dioxid de titan**
 - 3.3.1. Influența parametrilor tehnologici privind realizarea ACE nichel - dioxid de titan
 - 3.3.2. Structura și compoziția chimică a straturilor nichel - dioxid de titan
 - 3.3.3. Proprietățile caracteristice ale straturilor nichel - dioxid de titan
 - 3.3.4. Influența tratamentului termic privind proprietăților compozitelor nichel - dioxid de titan
- 3.4 Contribuții privind realizarea ACE **nichel – dioxid de zirconiu**
 - 3.4.1. Influența parametrilor tehnologici asupra realizării ACE nichel - dioxid de zirconiu
 - 3.4.2. Structura și compoziția chimică a straturilor nichel - dioxid de zirconiu
 - 3.4.3. Proprietățile caracteristice ale straturilor nichel - dioxid de zirconiu
- 3.5 Contribuții privind obținerea ACE **cupru-grafit**
 - 3.5.1. Influența parametrilor tehnologici privind realizarea ACE cupru - grafit
 - 3.5.2. Structura și compoziția chimică a straturilor cupru - grafit
 - 3.5.3. Proprietățile caracteristice ale straturilor cupru-grafit
- 3.6 Concluzii

Capitolul 4. Studiul comparativ al proprietăților straturilor nichel - dioxid de titan, nichel - dioxid de zirconiu și cupru - grafit

- 4.1 Rugozitatea acoperirilor compozite
- 4.2 Microduritatea straturilor
- 4.3 Proprietăți tribologice
- 4.4 Proprietăți electrice
- 4.5 Comportamentul la coroziune

Capitolul 5. Obținerea straturilor multiple prin codepunere electrochimică

- 5.1 Obținerea ACE multistrat în matrice de cupru și nichel
- 5.2 Studiul structurii depunerilor multistrat
- 5.3 Încercarea la uzare a straturilor multiple

Capitolul 6. Concluzii finale

Capitolul 7. Contribuții proprii la obținerea corpurilor compozite.

Direcții de continuare a cercetărilor

Bibliografie

- *Se prezintă succint informații din unele capitole și rezultate relevante obținute, păstrând notațiile figurilor și tabelor cum sunt prezentate în teza de doctorat.*

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL PRIVIND SINTEZA, PROPRIETĂȚILE ȘI STRUCTURA MATERIALELOR COMPOZITE

1.5. Obținerea acoperirilor compozite

Acoperirile compozite (AC) fac parte din categoria materialelor compozite (MC), care se definesc ca fiind sisteme alcătuite din două sau mai multe materiale în scopul îmbunătățirii proprietăților lor în comparație cu însușirile separate ale componentelor[1,2].

Compozitele sunt materiale compacte bi- sau polifazice formate în urma proceselor naturale sau create artificial de om la care există limite de separare între componentele izolate formatoare. Faza I-a se numește **matrice** și reprezintă un element de legătură continuă care poate fi în stare solidă cristalină sau amorfă. Faza a-II-a se numește **dispersă** și este formată din una sau mai multe faze dispersate în matrice, aflate în orice fază de agregare. Faza **dispersă** se poate prezenta ca particule disperse, fiind în acest caz discontinuă sau ca fibre, fiind astfel continuă[1,5].

1.8. Acoperiri compozite și domenii de utilizare

Straturi compozite în matrice de nichel

În ACE (Acoperirile Compozite Electrodepuse) cu matrice de nichel se pot include oxizi, carburi, sulfuri sau paricule de carbon. Modelul codepunerii propus de Gugliemi a fost verificat la depunerea nanoparticulelor de oxid de aluminiu și carbura de siliciu utilizând un electrolit pe bază de sulfamat. S-a dovedit că aceste nanoparticule duc la obținerea unor acoperiri compozite de bună calitate chiar fără prezența aditivilor [22]. Carbura de siliciu ca material complementar în matrice de nichel a fost studiată și de alți cercetători. S-a stabilit faptul că SiC generează creșterea microdurității ACE [23,51]. Alți cercetători (Celis și Fransaer) studiază ACE cu particule de SiC prezentând diverse dimensiuni; au utilizat electrolit Watts stabilind că procentul de fază dispersă în acoperire crește cu descreșterea dimensiunii particulelor înglobate. Autorii au studiat și rezistența la uzare a ACE conținând SiC [24].

S-a constatat că introducerea particulelor de polietilenă în matrice de nichel duce la creșterea microdurității stratului, rezistenței la uzare și coroziune comparativ cu acoperirea cu nichel fără particule în strat [25]. Alți autori compară efectul electrolitului asupra acoperii obținute prin electrodepunerea aluminei în matrice de nichel. Autorii au comparat electrolitul pe bază de clorură de nichel cu cel pe bază de citrat și au ajuns la concluzia că la electrolitul clorură, concentrația depozitului scade la creșterea densității de curent în timp ce la electrolitul citrat fenomenul se petrece invers [26].

A fost studiat comportamentul ACE obținut prin includerea particulelor de carbura de wolfram în matrice de nichel pe suport de oțel [27]. S-a utilizat electrolitul Watts și s-a remarcat faptul că procentul de fază dispersă în strat scade odată cu creșterea densității de curent. Au fost obținute compozite în matrice de nichel-fosfor prin codepunerea particulelor de carbura de siliciu și oxid de aluminiu utilizând electrolitul Watts. Includerea fosforului în matricea de nichel a dus la creșterea microdurității acoperirii compozite [28]. Alți autori [29] au cercetat proprietățile tribologice și rezistența la coroziune a ACE obținute în matrice de nichel prin includerea fazei disperse grafit. S-a observat că rezistența la coroziune și coeficientul de frecare al compozitului depind de procentul de grafit inclus în acoperire; unele limitări ale acestei tehnologii apar datorită dispersiei neuniforme a particulelor de grafit în electrolit.

Straturi compozite în matrice de cupru

ACE în matrice de cupru au fost, în general, obținute utilizând electroliți acizi. Electroliți pe bază de cianuri au fost utilizați mai rar. Primele încercări de realizare a unui compozit au fost făcute în anul 1929 [30] când a fost depus grafit în matrice de cupru; deoarece aspectul acoperirii a fost nesatisfăcător, cercetările au fost abandonate pentru un timp.

Obținerea ACE în matrice de cupru s-a realizat utilizând ca material complementar carburi, oxizi, nitruri, sulfuri, polistiren etc. S-a remarcat faptul că introducerea grafitului în matricea de cupru conferă compozitului bune proprietăți de lubrifiere. În acest context, unii autori [31] au studiat efectul pH-ului asupra obținerii compozitului Cu-grafit. Alți autori studiază efectul pulberii de alumina asupra compozitului obținut din electrolit pe bază de sulfat de cupru utilizând mai multe metode de agitare; s-au remarcat bunele proprietăți tribologice obținute la compozitul respectiv [32].

În industria electrotehnică este important obținerea unor straturi cu proprietăți magnetice; prin depunerea nanoparticulelor de Fe_3O_4 într - un electrolit pe bază de sulfat de cupru au fost realizate straturi cu proprietăți magnetice; structura acestor compozite a fost studiată utilizând AFM [33]. Proprietățile mecanice ale straturilor compozite au fost îmbunătățite de unii cercetători prin includerea particulelor de wolfram în matrice de cupru [34]. S-a studiat densitatea de curent, agitarea și includerea la obținerea compozitului respectiv care prezintă o microduritate ridicată și bune proprietăți tribologice. Autorii au remarcat faptul că mecanismul electrodepunerii propus de Gugliemi se verifică pentru densități mici de curent.

1.9. Domenii de utilizare a MC

Compozitele se utilizează în diferite domenii: *aerospația, naval, autovehiculelor.*

Domeniul aerospațial. Prin calitățile lor compozitele ajută la simplificarea structurilor aerospațiale; astfel, la avionul Airbus 340 aproximativ 40% din greutate aparține compozitelor (radom inclus în aramida sau în fibra de siliciu). Fibrele de carbon au rezistență la rupere

superioară a oțelului și rezistență ridicată la temperatura ($\sim 3000^{\circ}\text{C}$) fiind utilizată la motoarele de avion și rachetă. De dată mai recentă sunt fibrele de bor și bor-aluminiu care, fiind mai scumpe, se utilizează doar în aeronautică și tehnică aerospațială [35].

Compozitele cu matrice din aliaje cu bază Ni și Co ranforsate cu fibre din carburi și oxizi metalici (CTa, CNi, CZr, Al_2O_3) sunt utilizate pentru componente vitale care funcționează în regim termic ridicat ale motoarelor turboreactoarelor și rachetelor. Prin calitățile lor, compozitele conduc la simplificarea structurilor aerospațiale, cu consecințe favorabile asupra economicității și fiabilității aeronavelor în producție și în exploatare[1,2,3].

Domeniul naval. În industria navală, materialele compozite sunt utilizate pe scară largă, plecând de la partea imersă a navei și ajungând la echipamente complexe de foraj maritim. Pentru navele ușoare, se utilizează rășinile poliesterice armate cu fibră de sticlă, cu fibră de carbon sau fibră de aramidă având ca avantaje greutatea redusă și rigiditatea mărită, permițând creșterea vitezei și reducerea consumului de combustibil. Pentru navele mari se utilizează panourile tip sandwich. Fețele panourilor de tip sandwich pot fi din materiale: metalice (aliaje de aluminiu sau oțel inoxidabil), nemetalice (lamine polimerice cu fibre de sticlă sau cu fibre de carbon), etc. Miezul este alcătuit dintr-un material compozit ușor, poros sau neporos, granulat, fiind alcătuit din celule deschise (tip fagure) sau din profile (U,I,T,etc). În cazul unui submarin militar, corpul acestuia este cu 60% mai ușor dacă se utilizează compozite în locul oțelurilor speciale[3,4].

Domeniul autovehiculelor. În domeniul transportului rutier, materialele compozite se folosesc în primul rând datorită greutății lor reduse, rezistenței ridicate la oxidare și coroziune, în procente care reprezintă creșteri de 5-10 % anual, în locul metalelor. S-a calculat că reducerea greutății unui autoturism cu 100 kg echivalează cu economisirea unui litru de benzină la fiecare 100 de km. În componența unui autoturism compozitele se folosesc pentru: caroserii, sistemul de alimentare cu combustibil, panoul de comandă, etc. În sistemul de frânare al autovehiculelor compozitele din fibre de carbon sunt deosebit de eficiente întrucât coeficientul de frecare crește cu temperatura. Elementele tip sandwich (multistrat) se utilizează și în industria autovehiculelor. Acest sistem compozit se compune dintr-un material plastic cuprins între două straturi metalice (Al sau oțel), cele trei straturi fiind laminate împreună. Se obține o reducere a greutății automobilului cu până la 50%. Alte materiale cum ar fi: Al, SiC, Al_2O_3 , TiC sau grafit au rigiditate și rezistență mare la uzură cuplată cu rezistență bună la temperatură fiind folosite pentru execuția diferitelor repere pentru autovehicule[2,3,35].

CAPITOLUL 2. DIRECȚII DE CERCETARE

Obținerea ACE în matrice de nichel utilizând ca faze disperse dioxidul de titan și respectiv dioxidul de zirconiu;

Obținerea ACE în matrice de cupru utilizând ca material complementar grafitul;

Studiul influenței parametrilor tehnologici asupra ACE în matrice de nichel și cupru;

Propunerea unui mecanism pentru realizarea straturilor compozite în matrice de nichel și cupru;

Obținerea compozitelor multistrat în matrice de nichel și cupru; studiul parametrilor tehnologici pentru realizarea lor;

Caracterizarea structurală a depunerilor monostrat și multistrat prin microscopie optică și microscopie cu scanare electronică;

Diverse studii privind proprietățile mecanice, tribologice și electrice ale ACE în matrice de nichel și cupru;

Studii privind comportarea la coroziune a ACE în matrice de nichel și cupru;

Propuneri pentru utilizarea industrială a ACE în matrice de nichel și cupru.

CAPITOLUL 3. CONTRIBUȚII PRIVIND OBTINEREA UNOR ACE ÎN MATRICE DE NICHEL ȘI CUPRU PRIN ELECTRODEPUNERE

3.3. Contribuții privind realizarea prin electrodepunere a unor AC în matrice de nichel cu faza dispersă dioxid de titan

3.3.1 Influența parametrilor tehnologici asupra realizării ACE nichel- dioxid de titan

În mod similar cu electrodepunerea straturilor subțiri de nichel, pentru stabilirea parametrilor optimi de electrodepunere, s-au utilizat mai multe epruvete din cupru, substanțe pentru realizarea electroliților, materiale pentru pregătirea suprafeței epruvetelor, pulbere de dioxid de titan pentru faza dispersă și instalațiile adecvate pentru electrodepunere.

Epruvele au fost confecționate din bandă de cupru cu grosimea 1,2 mm. Suprafața utilă a probei a fost 12 cm², pe o singură parte. Cealaltă parte a catodului a fost izolat cu folie protectoare din material plastic.

Electrodepunerea compozitului nichel-dioxid de titan fost realizată cu electroliți acizi Watts având compoziția NiSO₄ · 6 H₂O - 330g/l, NiCl₂ · 6H₂O - 45g/l și H₃BO₃ - 35g/l. S-au utilizat anodi din nichel de puritate 99,9%, și distanța dintre electrozi a fost fixată la 20 mm. Faza dispersă a fost dioxid de titan (dimensiune 2-5μm) în concentrații între 40-80g/l în electrolit.

Rezultatele obținute au evidențiat faptul că parametrii electrodepunerii, pregătirea probelor și instalațiilor electrochimice sunt decisive pentru obținerea ACE omogene, cu bună aderența și dispersie a materialului complementar.

▪ *Efectul densității de curent*

Variația densității de curent influențează calitățile ACE atât în privința grosimii stratului obținut cât și a gradului de includere a FD în stratul compozit. S-a studiat ACE nichel-TiO₂ obținute prin variația densității de curent între limitele 1,5 - 4 A/dm²; ACE realizate în afara acestor parametri prezentând o calitate ceva mai scăzută. Cercetările au demonstrat că prin creșterea densității de curent concentrația particulelor incluse în strat crește până la o anumită valoare (maximă) și apoi scade.

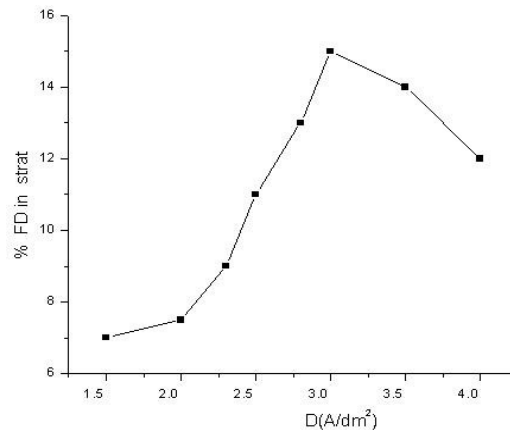


Figura 3.8. Variația gradului de includere al fazei disperse (FD) cu densitatea de curent

Grosimea stratului compozit crește odată cu creșterea densității de curent și creșterea timpului de electrodepunere.

Timpul de electrodepunere influențează grosimea stratului depus; modificări semnificative ale grosimii și structurii stratului se petrec între 90 - 120 minute când se obține o depunere omogena cu bune proprietăți structurale și mecanice.

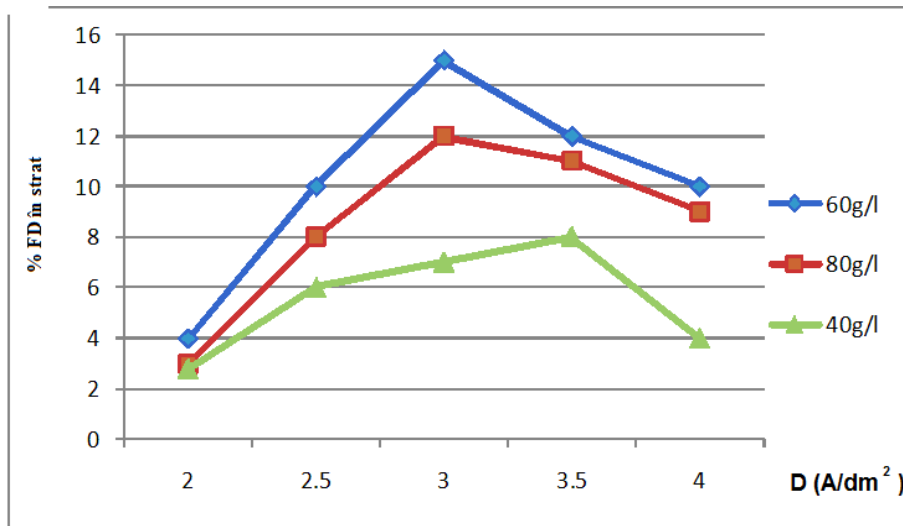


Figura 3.11. Variația FD inclusă în stratul compozit Ni-TiO₂ cu densitatea de curent pentru diferite concentrații ale FD în electrolit (40-80 g/l)

Viteza de agitare a electrolitului influențează structura depozitului compozit format; rolul agitării electrolitului este menținerea particulelor FD în suspensie astfel încât să favorizeze includerea acestora în strat. Se constată că, la viteze mici de agitare a electrolitului, grosimea stratului este mică acesta fiind neuniform, gradul de includere al particulelor fiind redus. Pentru viteze mari (>1000 rot/min), numărul particulelor din jurul catodului este prea mare pentru a fi în concordanță cu creșterea matricii, stratul depus este neuniform, particulele reușind cu dificultate să se înglobeze în strat.

Se observă o creștere a FD în strat pentru viteze cuprinse între 500 – 750 rot/min. Viteza optimă de agitare a fost stabilită la 750 rot/min, valoare la care stratul compozit este uniform și procentul FD incluse în strat este maxim.

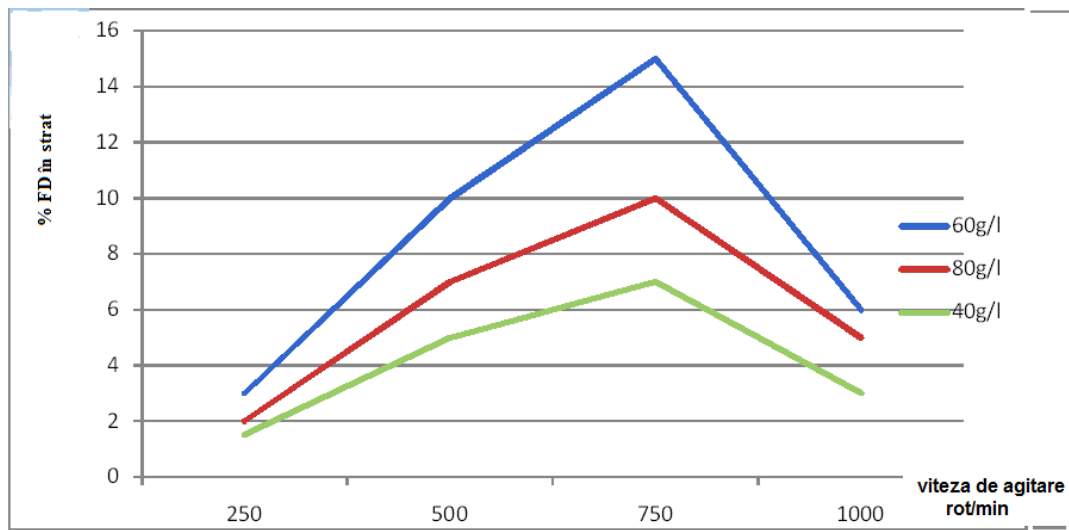


Figura 3.12. Variația FD în stratul compozit Ni-TiO₂ cu viteza de agitare pentru diferite concentrații ale FD în electrolit

3.3.2. Structura și compoziția chimică a straturilor compozite nichel - TiO₂

Prin examinare vizuală a suprafeței straturilor compozite nichel - TiO₂ se observă că aspectul ACE este superior straturilor obținute prin nichelare. Depunerile sunt uniforme predominând culoarea gri-argintiu iar pulberea inclusă are culoare deschisă având forma de ciorchine, după cum se observă în imaginile SEM prezentate în Figura 3.16:

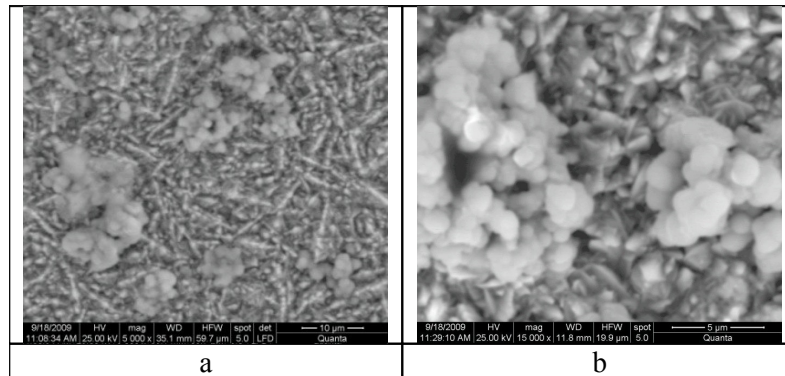


Figura 3.16. SEM în suprafața ACE nichel – TiO₂ cu 60 g/l FD în electrolit, la diferite mărimi: (a- x5000; b - x 15000). Parametrii depunerii: $D = 3 \text{ A/dm}^2$, 120 min, 750 rpm, pH = 3, $T = 50^\circ\text{C}$, fără atac.

Spectrele EDX reflectă faptul că particulele de oxid s-au inclus în matricea de nichel; includerea maximă s-a obținut la probele cu 60 g/l concentrație FD în electrolit. Oxigenul este prezent în strat ceea ce confirmă că depunerea are loc sub formă de oxizi, conform Figurii 3.20.

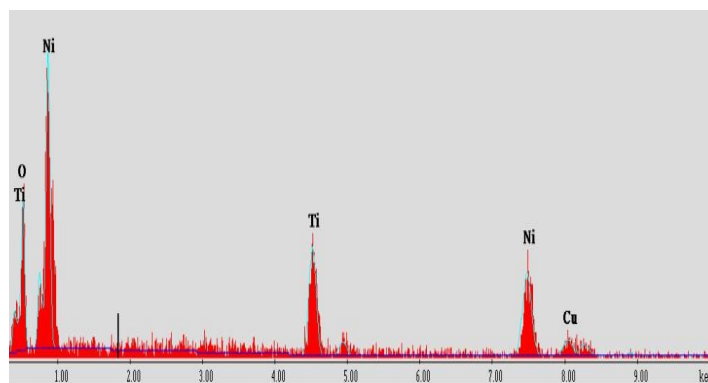


Figura 3.20. Analize EDX pentru compozite nichel - TiO₂ obținute la parametrii de electrodepunere: $D = 3 \text{ A/dm}^2$, $t = 120 \text{ min}$, $T = 50^\circ\text{C}$, pH = 3, agitare 750 rot/min, 60 g/l FD în electrolit

3.3.3. Proprietăți caracteristice ale ACE nichel - TiO₂

Grosimea straturilor. S-au efectuat măsurători ale grosimii straturilor pentru toate probele obținute prin variația densității de curent între valorile 2-4 A/dm². Grosimea straturilor a variat între 19 - 57 μm, cea mai mare grosime fiind obținută pentru 4 A/dm².

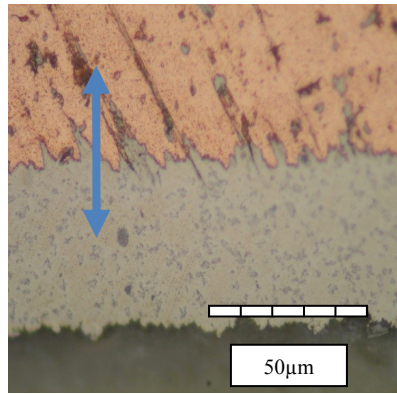


Figura 3.21. Microstructură ACE nichel - TiO_2 obținută la parametrii de electrodepunere: $t = 120 \text{ min}$, $T = 50^\circ C$, $pH = 3$, agitare 750 rpm ., 60 g/l FD , pentru $D = 4 \text{ A/dm}^2$ ($\times 1000$), atac nital 10% .

Rugozitatea. În general, compozitele nichel - TiO_2 prezintă rugozitate scăzută; prezența particulelor în strat modifică rugozitatea acoperirii (Tabelul 3.5). Se remarcă faptul că rugozitatea probelor fără acoperire compozită este superioară celor cu acoperire compozită. Rugozitatea optimă R_a ($1,14 \mu\text{m}$) se observă la epruveta obținută cu parametrii: $D = 3 \text{ A/dm}^2$, $t = 120 \text{ min}$, $T = 50^\circ C$, $pH = 3$, agitare 750 rpm , 60 g/l FD .

Microdunitatea. În cazul ACE nichel - TiO_2 se remarcă o creștere a microdunității stratului comparativ cu acoperirile fără strat compozit (probe nichelate). Microdunitatea stratului crește cu procentul de fază dispersă inclusă în strat; acest fapt se explică prin introducerea particulelor în matrice și produce tensionarea stratului compozit. Cu cât există mai multe particule incluse cu atât tensiunea în strat crește producând creșterea dunității (Tabelul 3.6).

Tabelul 3.5. Variația rugozității ACE Ni- TiO_2 în funcție de concentrația FD în electrolit

D (A/dm^2)	FD (g/l)	Rugozitate R_a (μm)
2	40	1,28
	60	1,21
	80	1,42
	0	1,60
3	40	1,15
	60	1,14
	80	1,20
	0	1,41
4	40	1,32
	60	1,42
	80	1,60
	0	1,68

Tabelul 3.6. Variația microdureității ACE Ni-TiO₂ cu procentul de FD în electrolit

D (A/dm ²)	FD (g/l)	Microdureitatea (HV ₅₀)
2	40	315
	60	340
	80	325
	0	234
3	40	405
	60	430
	80	424
	0	256
4	40	421
	60	425
	80	429
	0	272

Comportarea la coroziune a ACE nichel-dioxid de titan

Studiul coroziunii ACE s-a realizat prin voltametrie liniară comparând straturile de nichel cu cele de nichel compozit. Determinările s-au efectuat la 20°C în soluție NaCl 3%, timp de 10 minute. S-au calculat pentru fiecare probă densitatea de coroziune (i_{cor}) și indicele de penetrare (I_p) iar rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.7.

Tabelul 3.7. Comportarea la coroziune a compozitelor nichel-dioxid de titan pentru diferite concentrații ale FD în electrolit

Proba	i_{cor} [A/m ²]	Viteza de coroziune [g/m ² h]	Indice de penetrație [mm/an]	Grupa de rezistență
Proba fără particule	25,5	0,087	0,0085	foarte rezistent
Proba Ni - TiO ₂ cu 40 g/l	19	0,0069	0,0067	foarte rezistent
Proba Ni - TiO ₂ cu 60 g/l	16	0,0050	0,0049	foarte rezistent
Proba Ni - TiO ₂ cu 80 g/l	18	0,0058	0,0056	foarte rezistent

În camera cu ceață salină se remarcă rezistența la coroziune redusă la proba martor; rezistența foarte bună au arătat probele cu 60 g/l FD și 80 g/l FD în electrolit (Tabelul 3.8).

Tabelul 3.8 Rezultatele încercării ACE nichel - TiO₂ în camera cu ceață salină

Proba	ΔG (g)	Vc (g/m ² h)	Obs.
Martor (fără particule)	0,002	0,069	apariția unui oxid neaderent pe 15% din suprafața probei
Proba nichel - TiO ₂ cu 40 g/l	0,0017	0,059	-
Proba nichel - TiO ₂ cu 60 g/l	0,001	0,034	-
Proba nichel - TiO ₂ cu 80 g/l	0,0014	0,047	ușoare urme de oxizi

Încercarea la uzare a compozitelor nichel-dioxid de titan

Comportamentul la uzare al ACE nichel-dioxid de titan a fost studiat cu ajutorul unui aparat tip stift-disc aflat în dotarea Universitatea „Dunarea de Jos” Galați (Tabelul 3.9).

Tabelul 3.9. Variația masei epruvetelor înainte și după încercarea la uzare

Epruveta	M ₁ (g)	M ₂ (g)	$\Delta M/L$ (g/m)
fără particule	0,061	0,0490	0,012
8 % FD în strat	0,067	0,0570	0,010
15 % FD în strat	0,075	0,0663	0,0087
12% FD în strat	0,076	0,0666	0.0094

Prin studierea rezultatelor prezentate în tabelul 3.9 se remarcă faptul că straturile nichel-dioxid de titan au rezistență ridicată la uzare comparativ cu epruvetele fără particule în strat; rezistența maximă la uzare apare la epruvetele cu 60 g/l FD în electrolit deoarece aceste straturi au o bună includere (numărul particulelor înglobate în strat este maxim, de 15% FD în stratul compozit) ceea ce implică o bună rezistență a stratului la frecare.

3.3.4. Influența tratamentului termic asupra proprietăților compozitelor nichel-dioxid de titan

Se cunoaște din literatura de specialitate faptul că tratamentul termic de recoacere are o influență pozitivă asupra straturilor nichelate; în lucrare s-a studiat influența tratamentului termic asupra ACE nichel-dioxid de titan. S-au utilizat compozite nichel - TiO₂ obținute cu parametrii D = 3 A/dm², t = 120 min, T = 50°C, pH = 3, agitare 750 rpm, 60 g/l FD.

S-a aplicat unui grup de probe două cicluri de tratament termic. Primul ciclu s-a realizat la temperatura 450°C cu menținere timp de o oră, iar la cel de al doilea s-a ridicat temperatura la 650°C, cu același timp de menținere și aceeași viteză de răcire. Tratamentul termic s-a efectuat în atmosferă de protecție. S-a studiat efectul tratamentului termic asupra microdurității stratului și rezistenței la uzare.

Microduritatea

După scoaterea probelor din cuptor (răcirea s-a făcut odată cu cuptorul) s-a determinat microdurețea straturilor codepuse și a probelor martor (fără pulbere). Rezultatele sunt prezentate în Figura 3.28.

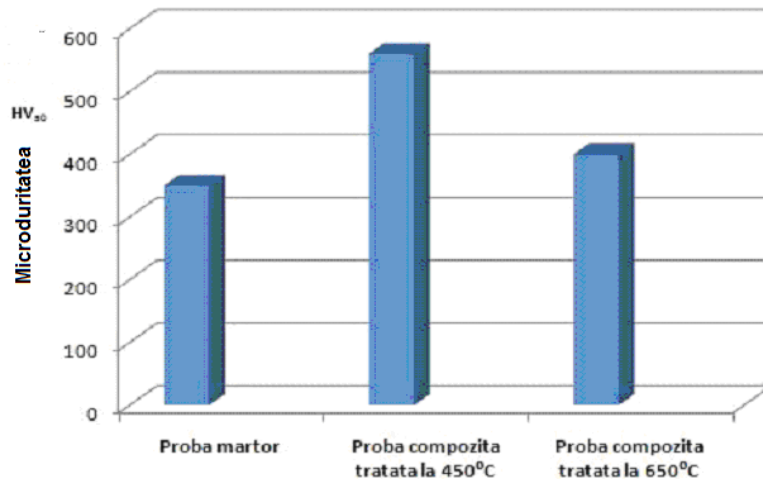


Figura 3.28. Variația microdureții straturilor codepuse în funcție de tipul stratului depus și tratamentul termic aplicat

Se observă că aplicarea tratamentului termic la 450°C produce creșterea microdureții; această creștere are drept cauză diferența dintre coeficientul de dilatare dintre strat și substrat ceea ce duce la apariția unor tensiuni în stratul depus care duc la creșterea dureții. Aplicarea tratamentului termic la 650°C are ca efect scăderea microdureții stratului față de compozitul fără tratament termic (se produce recrystalizarea stratului-implicând scăderea dureții).

3.4. Contribuții privind realizarea prin electrodepunere a unor AC în matrice de nichel cu faza dispersă dioxid de zirconiu

Compozitele cu FD alcătuită din oxizi greu fuzibili sunt studiate în scopul realizării unor materiale cu proprietăți fizico-tehnologice speciale cum ar fi: rezistența ridicată la uzare și coroziune, rezistența la temperaturi ridicate, etc.

3.4.1. Influența parametrilor tehnologici asupra realizării ACE compozite nichel- dioxid de zirconiu

Efectul densității de curent

Calitatea acoperirii compozite depinde foarte mult de valorile densității de curent utilizate la electrodepunere. ACE nichel - ZrO₂ au fost obținute prin variația densității de curent între limitele 2 - 4 A/dm²; AC realizate în afara acestor parametri prezentând o calitate ceva mai scăzută.

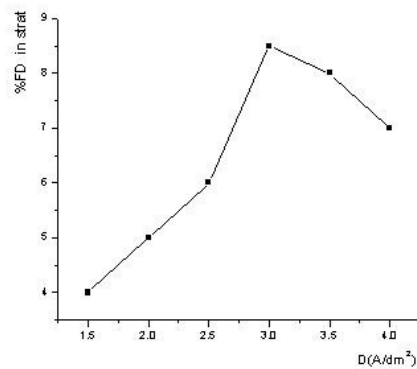


Figura 3.30. Variația gradului de includere al fazei disperse (FD) cu densitatea de curent

Influența vitezei de agitare a electrolitului

Agitarea electrolitului influențează deplasarea particulelor spre suprafața de cristalizare; o viteză de agitare prea mare favorizează desorbția particulelor din stratul compozit. S-a stabilit că viteza optimă de agitare a electrolitului este 750 rot/min.

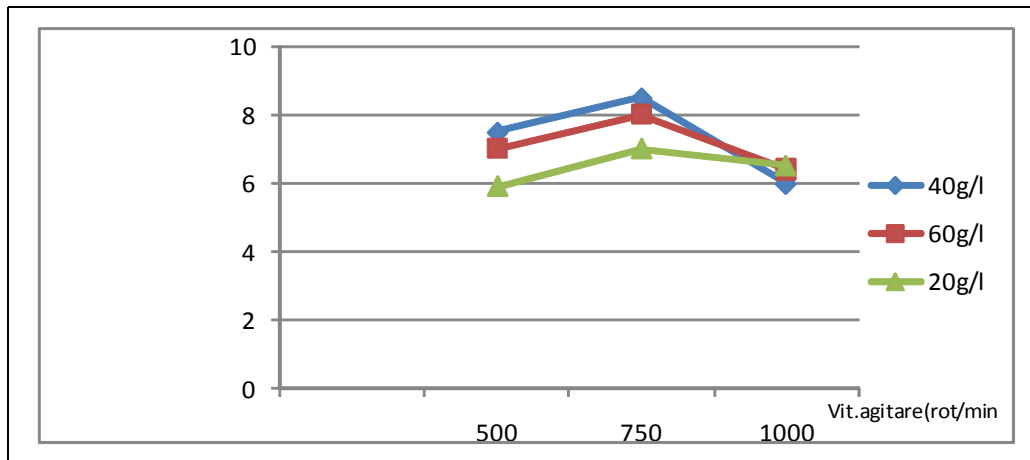


Figura 3.33. Variația FD în stratul compozit cu viteza de agitare, pentru diferite concentrații ale FD în electrolit

3.4.2. Structura și compoziția chimică a straturilor compozite nichel - ZrO₂

Utilizând trei densități de curent pentru obținerea compozitelor Ni-ZrO₂ s-a observat că, la D = 3 A/dm² structura este cea mai fină. Acest fapt se explică deoarece la această valoare includerea de FD este maximă iar particulele acționează ca un catalizator mărind numărul centrelor de nucleere iar cristalele sunt mai fine, mai ordonate și cu dimensiuni mai mici. Pentru D = 4 A/dm² includerea particulelor în strat scade mult.

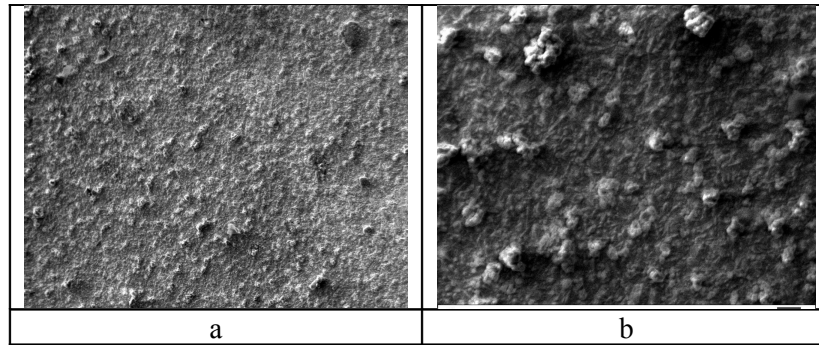


Figura 3.37. Micrografie SEM pe suprafața pentru compozitul Ni-ZrO₂,
 $D = 2 \text{ A/dm}^2$, 120 min, agitare 750 rot/min, pH = 3, $T = 50^\circ\text{C}$, 40 g/l FD, la mariri diferite:
a-x500, b-x2000, fără atac

La creșterea densității de curent procentul de particule incluse în strat crește. Prezența oxigenului demonstrează că acoperirea are loc sub formă de oxizi, evidențierea făcându-se prin analiza EDX, Figura 3.40.

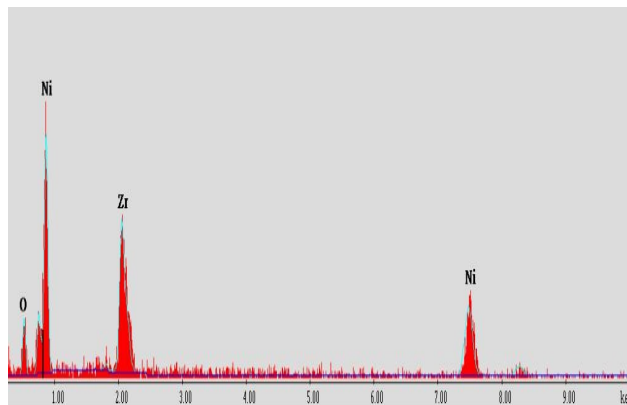


Figura 3.40. Analiza EDX pentru compozite Ni-ZrO₂(40 g/l FD), $D = 3 \text{ A/dm}^2$

3.4.2. Proprietăți caracteristice straturilor compozite nichel-oxid de zirconiu

Grosimea straturilor compozite a fost cuprinsă între 20 - 55 μm .

Rugozitatea. În urma determinărilor realizate pe mai multe epruvete cu strat compozit și epruvete martor se concluzionează că rugozitatea probelor fără acoperire compozită este superioară celor cu acoperire compozită (Tabelul 3.15).

Scăderea valorilor rugozității stratului are loc pe seama creșterii numărului centrelor de nucleere în acoperirea compozită comparativ cu probele martor. Rugozitatea optimă Ra (1,20 μm) a fost determinată pentru compozitul realizat la parametrii de electrodepunere: $D = 3 \text{ A/dm}^2$, timp 120 min, $T = 50^\circ\text{C}$, pH = 3, agitare 750 rot/min., 40 g/l FD.

Tabelul 3.15. Variația rugozității în funcție de concentrația FD în electrolit

D (A/dm ²)	FD (g/l)	Rugozitate R_a (μm)
2	20	1,28
	40	1,25
	60	1,24
	0	1,22
3	20	1,23
	40	1,20
	60	1,22
	0	1,28
4	20	1,31
	40	1,29
	60	1,27
	0	1,32

Microdurețea. În cazul ACE nichel - ZrO₂ se remarcă o creștere a microdureții stratului comparativ cu acoperirile fără strat compozit (probe nichelate).

Tabelul 3.16 Variația microdureții cu procentul de FD în electrolit

D (A/dm ²)	FD (g/l)	Microdurețea (HV ₅₀)
2	20	611
	40	645
	60	692
	0	250
3	20	925
	40	978
	60	956
	0	324
4	20	769
	40	788
	60	823
	0	332

Creșterea procentului de FD în strat are drept efect creșterea microdureții stratului compozit.

Duritatea maximă (978 HV₅₀) se obține pentru ACE nichel-oxid de zirconiu obținută cu parametrii de electrodepunere: D = 3 A/dm², timp 120 min, T = 50°C, pH = 3, agitare 750 rot/min., 40 g/l.

Comportarea la coroziune a ACE nichel-dioxid de zirconiu

Studiul coroziunii compozitelor nichel-oxid de zirconiu s-a făcut în aceleași condiții ca pentru ACE nichel-dioxid de titan. Rezultatele încercării la coroziune prin voltametrie liniară sunt prezentate în tabelul 3.17.

Tabelul 3.17. Comportarea la coroziune a compozitelor nichel-dioxid de titan

pentru diferite concentrații ale FD în electrolit

Proba	i_{cor} [A/m ²]	Viteza de coroziune [g/m ² h]	Indice de penetrație [mm/an]	Grupa de rezistență
Proba fără particule	24	0,0820	0,0080	foarte rezistent
Proba Ni-ZrO ₂ cu 20 g/l	20	0,0069	0,0068	foarte rezistent
Proba Ni-ZrO ₂ cu 40 g/l	18	0,0062	0,0061	foarte rezistent
Proba Ni-ZrO ₂ cu 60 g/l	21	0,0071	0,007	foarte rezistent

Încercarea la uzare a compozitelor nichel-dioxid de zirconiu

S-a studiat comportamentul la uzare al compozitelor nichel-dioxid de zirconiu în condiții identice cu cele pentru compozitele nichel-dioxid de titan. Rezultatele încercării sunt prezentate în tabelul 3.19.

Tabelul 3.19. Variația masei epruvetelor înainte și după încercarea la uzare

Epruveta	M ₁ (g)	M ₂ (g)	ΔM/L (g/m)
Fără particule	0,5059	0,4319	0,074
Nichel - ZrO ₂ cu 20 g/l	0,5138	0,4518	0,062
Nichel - ZrO ₂ cu 60 g/l	0,5321	0,4771	0,055
Nichel - ZrO ₂ cu 40 g/l	0,5424	0,4904	0,052

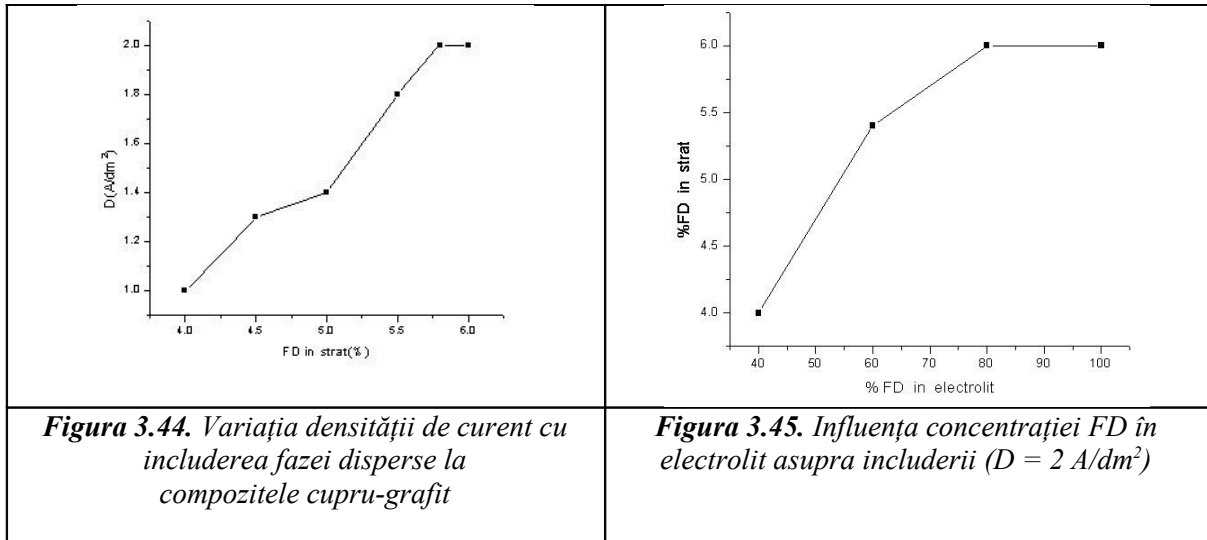
Rezultatele optime la uzare se obțin pentru compozitul obținut cu parametrii de electrodepunere: D = 3A/dm², timp 120 min, T = 50°C, pH = 3, agitare 750 rot/min, 40 g/l FD. Introducerea FD în electrolit ameliorează mult rezistența la uzare a stratului depus.

3.5. Contribuții privind obținerea ACE cupru-grafit

3.5.1 Influența parametrilor tehnologici privind realizarea ACE cupru-grafit.

Efectul densității de curent. Variația densității de curent influențează calitățile ACE atât în privința grosimii stratului obținut cât și a gradului de includere a FD în stratul compozit. Am studiat ACE cupru-grafit obținute prin variația densității de curent între limitele 1,5 – 2,5 A/dm²; ACE realizate în afara acestor parametri prezentând o calitate ceva mai scăzută.

Prin creșterea densității de curent concentrația particulelor în strat crește până la o anumită valoare și apoi scade conform Figurii 3.44.



Influența densității de curent poate fi explicată prin creșterea germeilor de cristalizare din stratul codepus; dimensiunea cristalelor formate depinde de valorile densității de curent, viteza de agitare, tipul electrolitului și alți factori. Se observă că includerea variază între 4-6% iar maximum de 6% apare la compozitul obținut cu parametrii de electrodepunere: densitatea de curent de 2 A/dm², timpul 120 min, agitare 750 rpm, pH = 1, procent de pulbere în electrolit 60 g/l FD.

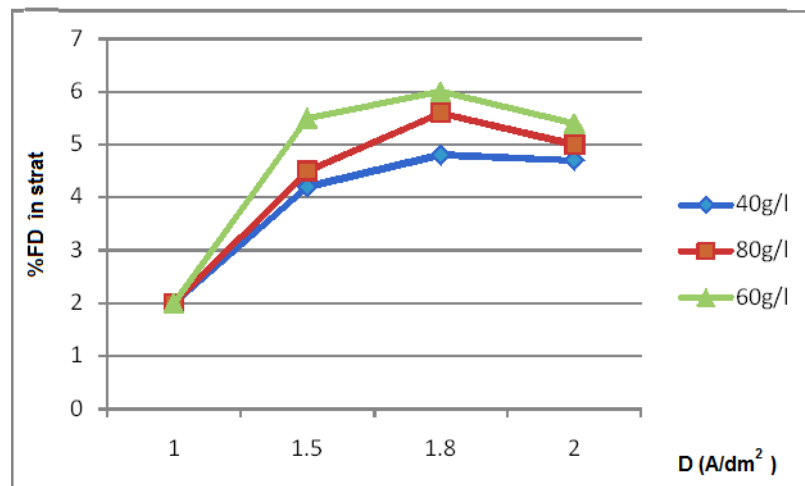


Figura 3.46. Variația FD inclusă în stratul compozit cupru-grafit cu densitatea de curent pentru diferite concentrații ale FD în electrolit

Dacă se depășește valoarea maximă a densității de curent (2 A/dm²) depozitul devine neuniform și prezintă rugozitate ridicată; la valori peste 3A/dm² și agitare redusă are loc formarea dendritelor pe suprafața probei. La densități mici de curent (<1A/ dm²) straturile sunt subțiri și depunerea este neuniformă. Cele mai bune proprietăți se obțin utilizând următorii parametri de electrodepunere: D = 2 A/dm², timpul 120 min, agitare 750 rot/min, 60 g/l FD.

Influența vitezei de agitare a electrolitului

La viteze mici de agitare a electrolitului (<500 rot/min) grosimea stratului este mică, depozitul fiind neuniform, gradul de includere al particulelor fiind redus. Pentru viteze mari(>1000 rot/min), stratul depus este neuniform. Viteza optimă de agitare a fost stabilită la 750 rot/min, valoare la care stratul compozit este uniform și procentul FD este maxim.

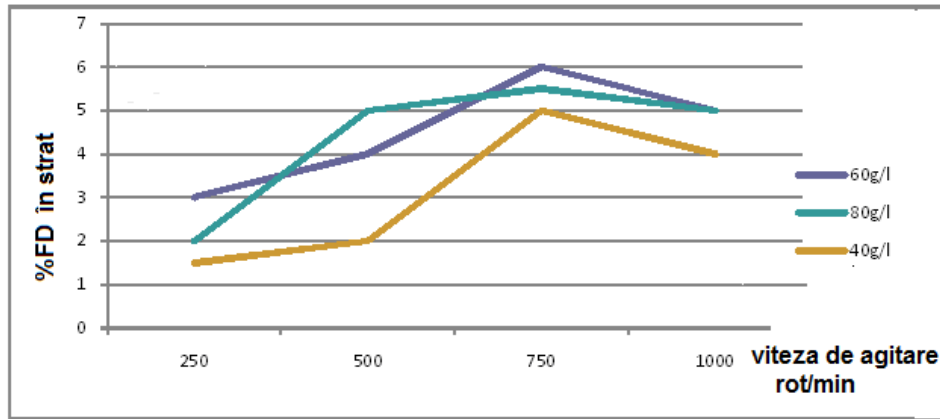


Figura 3.47. Variația procentului de fază dispersa în stratul compozit cupru-grafit în funcție de viteza de agitare

Timpul de electrodepunere influențează grosimea stratului depus; modificări semnificative ale grosimii și structurii stratului au loc între 90 - 120 minute când se obține o depunere omogenă cu bune proprietăți.

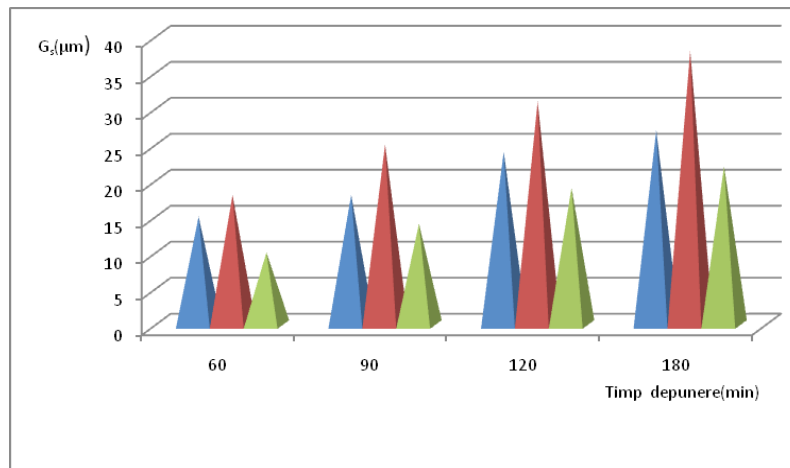


Figura 3.48. Variația grosimii stratului compozit cupru-grafit cu timpul depunerii la diferite densități de curent (albastru - 2 A/dm², roșu - 2,5 A/dm², verde - 1,5 A/dm²)

Cele mai bune proprietăți ale stratului compozit s-au realizat la epruvetele supuse electrolizei timp de 120 minute.

3.5.2. Structura și compoziția chimică a straturilor compozite cupru-grafit

Aspectul ACE cupru-grafit obținute la diferite densități de curent sunt prezentate în Fig. 3.49-3.56.

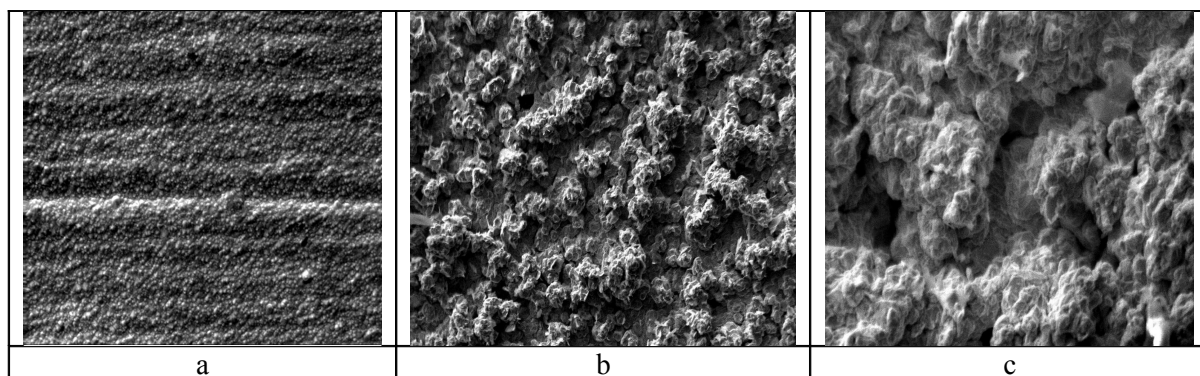


Figura 3.49. Imagini SEM pe suprafață pentru a) proba martor, (x 500) Cu-grafit, (40 g/l FD) $D = 1,5 A/dm^2$, timp 120 min, 750 rpm b) mărire x 500 și c) mărire x2000, fără atac

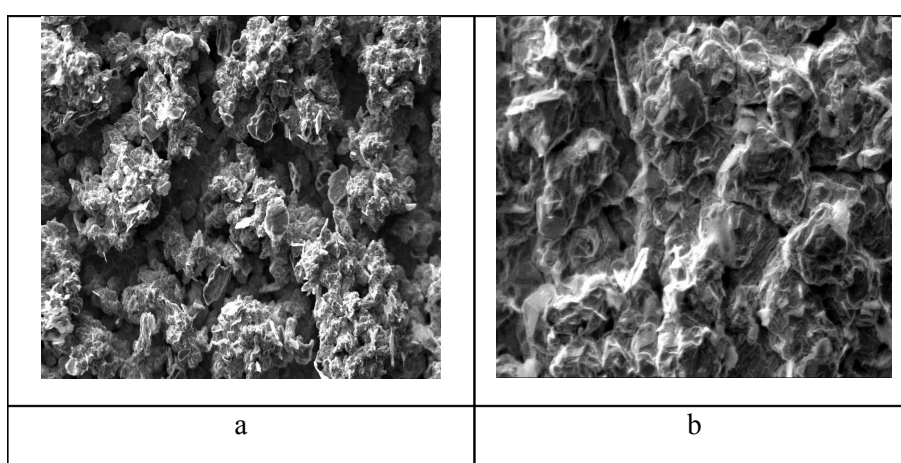


Figura 3.50. Imagini SEM pe suprafață pentru compozitul Cu-grafit, (60 g/l FD), $D = 1,5 A/dm^2$, timp 120 min, 750 rot/min a) mărire x500 și b) mărire x2000, fără atac

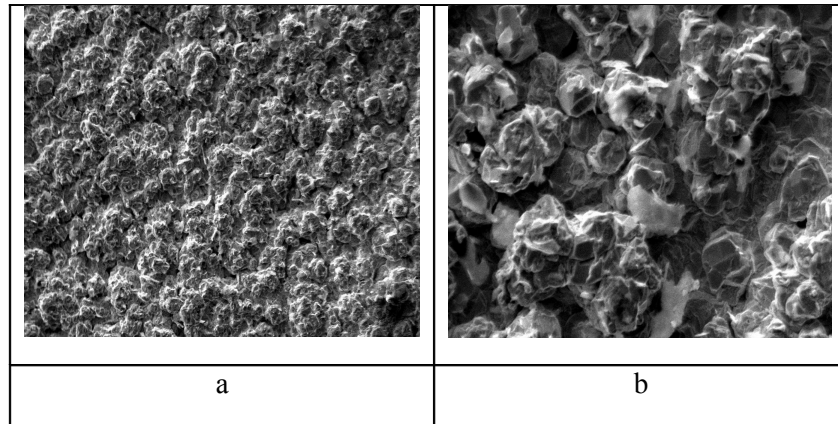


Figura 3.53. Imagini SEM pe suprafață pentru Cu-grafit, (60 g/l FD), $D = 2 \text{ A/dm}^2$, timp 120 min, 750 rot/min, a) mărire x500 și b) mărire x2000, fără atac

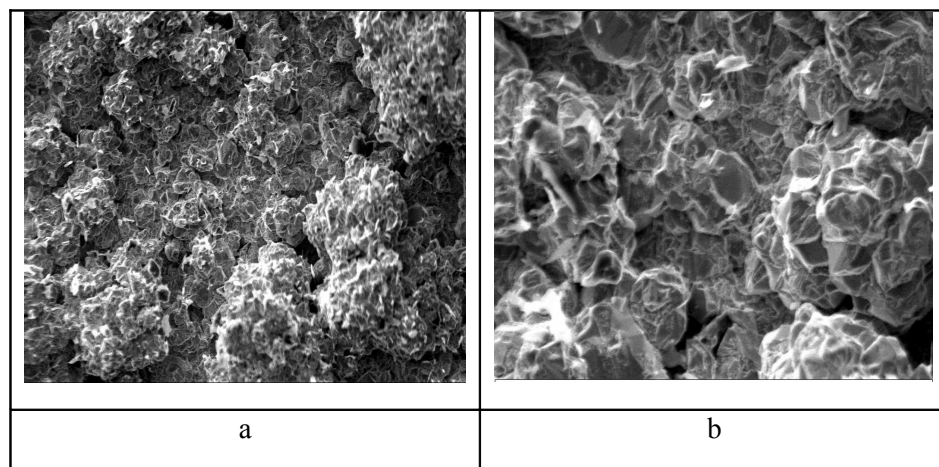


Figura 3.56. Imagini SEM pe suprafață pentru Cu-grafit, (60 g/l FD), $D = 2,5 \text{ A/dm}^2$, timp 120 min, 750 rot/min, a) mărire x500 și b) mărire x2000, fără atac

Urmărind imaginile SEM efectuate pe suprafață ACE se observă că, la creșterea densității de curent, structura ACE este mai fină și omogenă. Graunții de cupru se micșorează deoarece pulbera de grafit are rol de catalizator măbind centrele de nucleere. Particulele de grafit se adună în stratul exterior formând aglomerări. Analizând probele s-a stabilit că densitatea optimă de curent este 2 A/dm^2 . Prezența cantitativă și calitativă a pulberii în strat a fost determinată prin analiză EDX (Figura 3.56). Grosimea stratului compozit obținut a fost cuprinsă între 10 - 36 μm .

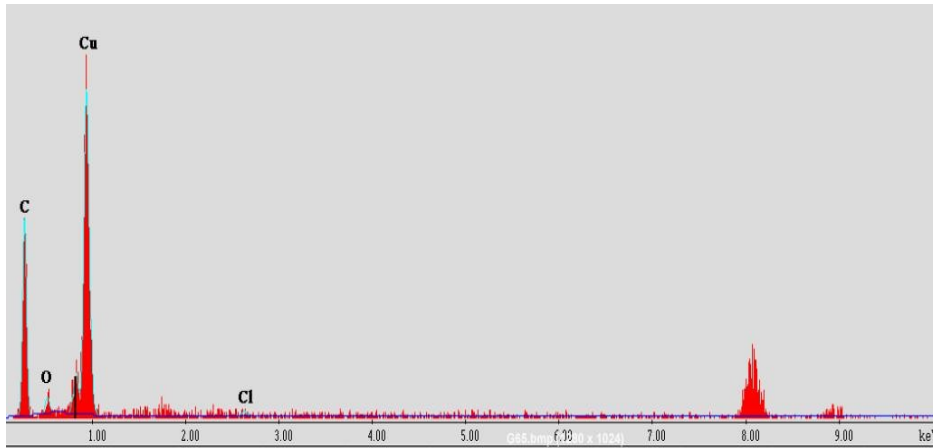


Figura 3.63. Analiza EDX pentru ACE Cu-grafit 60 g/l FD

Rugozitatea. La compozitele cupru-grafit variația valorilor rugozității este destul de mare dar sunt inferioare valorilor rugozității probelor martor (acoperire cupru/cupru). Prezența grafitului în strat produce scăderea dimensiunii cristalelor de cupru și implicit, scăderea valorilor rugozității.

Valorile determinate sunt prezentate în tabelul 3.22. Valorile optime pentru rugozitate ($R_a=1,33 \mu\text{m}$) se obțin la parametrii de electrodepunere: timp = 120 min, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1$, agitare 750 rot/min, 60 g/l FD, $D = 2 \text{ A/dm}^2$.

Tabelul 3.22. Variația rugozității ACE Cu-grafit în funcție de concentrația FD în electrolit

D (A/dm ²)	FD (g/l)	Rugozitate R_a (μm)
1,5	40	1,40
	60	1,32
	80	1,30
	0	1,67
2	40	1,40
	60	1,33
	80	1,38
	0	1,82
2,5	40	1,51
	60	1,39
	80	1,42
	0	2,10

Microduritatea. În cazul ACE cupru-grafit valorile microdurității stratului sunt reduse; se remarcă o ușoară scădere a microdurității stratului compozit comparativ cu acoperirile fără strat compozit. La probele compozite, creșterea procentului de FD în strat produce scăderea microdurității stratului comparativ cu probele martor.

Tabelul 3.23. Variația microdurității ACE cupru-grafit cu procentul de FD în electrolit

D (A/dm ²)	FD (g/l)	Microdurețea (HV ₅₀)
2	40	93
	60	78
	80	89
	0	104

Încercarea la coroziune în ceață salină

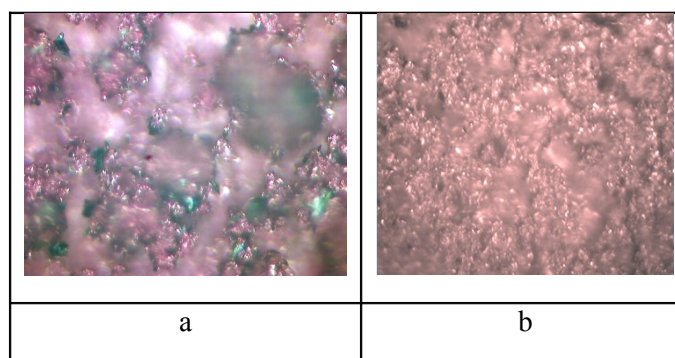


Figura 3.67. Microscopie optică pentru probe supuse încercării la coroziune: a) proba martor și b) compozit cupru-grafit 60 g/l FD, D = 2 A/dm² (x500), atac nital 10%.

Rezultate bune la încercarea la coroziune se obțin pentru compozitele obținute cu parametrii de electrodepunere D = 2 A/dm², timp = 120 min, agitare 750 rot/min, 60 g/l FD.

Încercarea la uzare a compozitelor cupru-grafit

Acoperirile compozite cupru-grafit prezintă o microdurețate scăzută deci și rezistența acestora la uzare este redusă; rezultatele obținute prin această încercare sunt prezentate în tabelul 3.26:

Tabelul 3.26. Variația masei epruvetelor înainte și după încercarea la uzare

Epruveta	M ₁ (g)	M ₂ (g)	ΔM/L (g/m)
Fără particule	0,4515	0,2515	0,026
Cu-grafit cu 40g/l	0,4689	0,2889	0,024
Cu-grafit cu 80g/l	0,4695	0,3195	0,020
Cu-grafit cu 60g/l	0,4823	0,3623	0,016

Se observă că prin introducerea FD în matrice rezistentă la uzare a compozitului crește. Acest fapt se datorează proprietăților de lubrifiere ale grafitului. Cel mai bine rezistă la uzare compozitul realizat cu 60g/l grafit la care includerea este maximă.

Proprietățile electrice ale ACE cupru-grafit

Straturile depuse pe bază de cupru au foarte bune proprietăți de conductibilitate electrică. Introducerea FD în strat are ca efect o ușoară modificare a acestor proprietăți, comparativ cu straturile de cupru.

Tabelul 3.27. Variația conductivității electrice a compozitelor cu procentul de FD în electrolit

Proba	$\sigma \cdot 10^7$ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)
Fără pulbere	5,78
Cu-grafit cu 40g/l	5,81
Cu-grafit cu 60g/l	5,88
Cu-grafit cu 80g/l	5,84

Prezența grafitului în strat produce o creștere a conductivității electrice a stratului. Cele mai bune proprietăți conductive le prezintă compozitul cu 60 g/l obținut la densitatea de curent 2 A/dm² deoarece la aceste probe includerea are valoare maximă de 6 % FD .

3. 6. CONCLUZIILE STUDIULUI

- S-au efectuat experimentari și studii fizico-chimice care să permită realizarea în condiții optime a straturilor compozite nichel-dioxid de titan, nichel-dioxid de zirconiu și cupru-grafit.
- Obținerea acestor straturi cu proprietăți remarcabile este condiționată de o distribuție uniformă a fazei disperse în matricea compozitului. Prezența particulelor în stratul compozit a fost evidențiată prin analiza EDX.
- Analiza straturilor compozite cu ajutorul microscopului optic și electronic a demonstrat ca faza complementară este uniform distribuită în stratul compozit.
- Gradul de includere al particulelor în acoperirea compozită variază între 5 - 15% la straturile nichel-dioxid de titan, între 4 - 8,5% la straturile nichel-dioxid de zirconiu și între 3 – 6 % procente de volum la straturile cupru-grafit.
- Gradul de includere al pulberii în matrice crește până la o anumită valoare după care scade la acoperirile nichel-dioxid de titan și nichel-dioxid de zirconiu iar la acoperirea cupru-grafit rămâne constant.
- Se observă creșterea gradului de includere odată cu creșterea concentrației acestora în electrolit până la o anumită valoare apoi scade în cazul ACE nichel-dioxid de titan și nichel-dioxid de zirconiu iar la ACE cupru-grafit rămâne constant.
- Viteza optimă de agitare pentru cele trei tipuri de acoperiri a fost stabilită la valoarea optimă de 750 rot/min.
- Straturile compozite nichel-dioxid de titan și nichel - dioxid de zirconiu prezintă o rugozitate foarte bună.
- Comportarea la coroziune a ACE nichel-dioxid de titan și nichel-dioxid de zirconiu este superioară straturilor de nichel pur.
- Se observă o creștere a microdunității straturilor compozite nichel-dioxid de titan și nichel-dioxid de zirconiu odată cu creșterea fazei disperse în stratul compozit.
- La ACE cupru-grafit se remarcă scăderea microdunității odată cu creșterea procentului de FD în strat.
- ACE cupru-grafit prezintă proprietăți electrice bune ; prezența grafitului produce o creștere a conductivității electrice a stratului.
- Se observă o creștere a rezistenței la uzare în cazul straturilor compozite nichel-dioxid de titan și nichel-dioxid de zirconiu comparativ cu probele martor.

CAPITOLUL 4

STUDIUL COMPARATIV AL PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR COMPOZITE NICHEL - DIOXID DE TITAN, NICHEL - DIOXID DE ZIRCONIU ȘI CUPRU - GRAFIT

S-au realizat prin electrodepunere chimică acoperiri compozite în matrice metalică (nichel și cupru), folosind particule de oxid sau grafit, drept faze disperse. Proprietățile straturilor obținute sunt studiate comparativ cu referire la microduratea, rezistența la uzare și privind conductivitatea electrică.

4.1. Microduratea straturilor

S-a studiat microduratea straturilor compozite, realizate prin includerea de particule de TiO_2 , ZrO_2 în matricea de nichel și respectiv grafit în matricea de cupru. S-a constatat în general, că prin introducerea particulelor în stratul compozit microduratea stratului crește. Acest fenomen se explică prin creșterea tensiunilor din strat odată cu introducerea pulberii cât și prin duritatea pulberii însăși. Pentru compozitul cu particule de ZrO_2 se obțin cele mai mari valori ale microdurateții; se constată o creștere a microdurateții odată cu creșterea FD incluse în matricea metalică, până la o valoare maximă de la 980 HV_{50} . Pentru compozitul cu particule de TiO_2 se observă modificări esențiale ale microdurateții la creșterea includerii FD în matricea metalică. Valoarea maxima este 430 HV_{50} ($D=3\text{A}/\text{dm}^2, 60\text{g}/\text{l}$), față de Ni pur care indică valori cuprinse între 230-275 HV_{50} , dependente de condițiile de electrodepunere.

Excepție fac straturile compozite cupru-grafit la care din cauza durității reduse a particulelor de grafit incluse în matricea metalică, microduratea straturilor este mai scăzută. Straturile de Cu pur prezintă valori cuprinse între 92-110 HV, funcție de condițiile de electroliză.

Rezultatele comparative pentru cele trei compozite sunt prezentate în Figura 4.1:

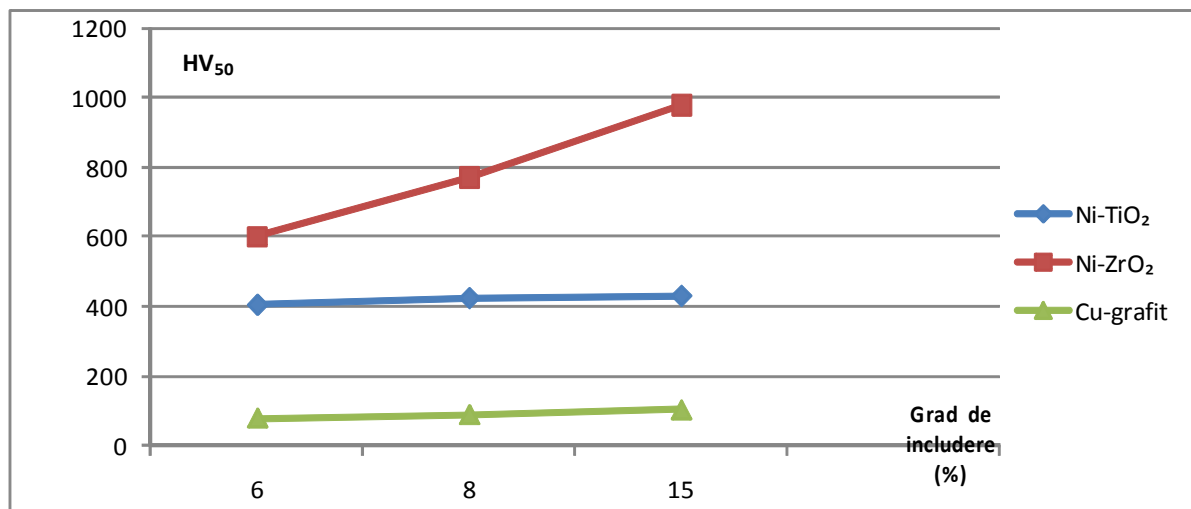


Figura 4.1. Variația microdurateții în funcție de includerea FD pentru straturile compozite în matricea de nichel și cupru

4.2. Proprietăți tribologice

Creșterea microdurateții straturilor compozite obținute prin electrodepunere influențează pozitiv comportamentul la uzare. Cu cât procentul de fază dispersă inclus în matricea metalică crește cu atât crește și rezistența la uzare a stratului compozit. Pentru studii comparative rezultatele conform datelor sunt prezentate în Figura 4.2.

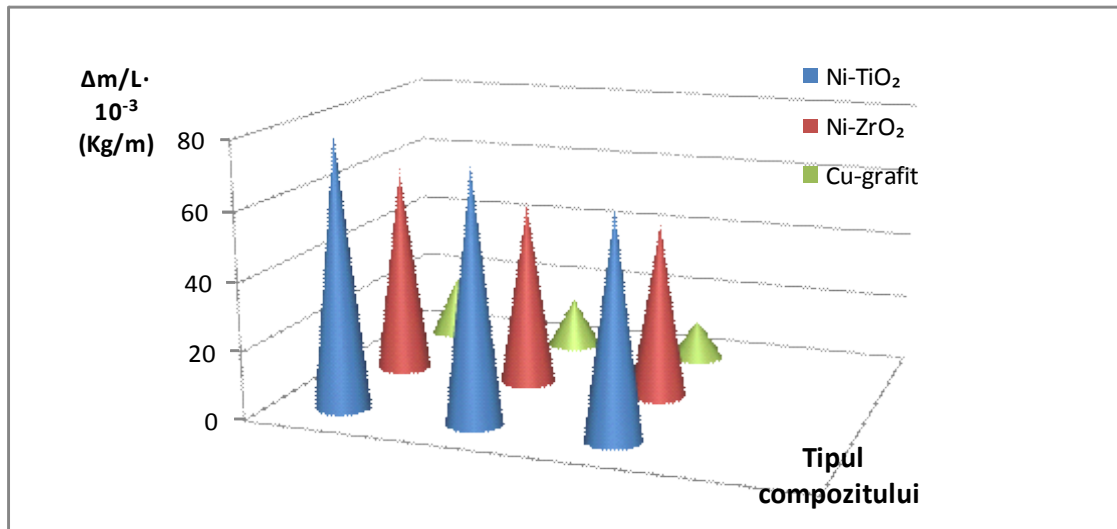


Figura 4.2. Variația masei epruvetelor supuse uzării în funcție de tipul compozitului

Se observă din grafic faptul că pierderea masică a epruvetelor este maxima la compozitul cupru-grafit. Compozitele nichel-dioxid de titan și nichel-dioxid de zirconiu rezistă bine la uzare.

4.3. Proprietăți electrice

În cazul compozitelor cu matrice de nichel și faza complementară dioxid de titan și dioxid de zirconiu conductivitatea electrică a straturilor este scăzută. Acest fenomen se produce datorită includerii în strat a unor particule având conductivitate electrică redusă (dioxidul de titan și zirconiu). În plus, prezența lor în strat duce la formarea unor câmpuri electrice neomogene care influențează negativ conductivitatea electrică a acoperirii compozite.

În ceea ce privește compozitele cupru-grafit fenomenul este invers: suportul compozitului (cuprul) prezintă conductivitate electrică foarte bună; particulele de grafit înglobate în strat au de asemenea, conductivitate electrică ridicată ceea ce implică obținerea unui compozit cu bune proprietăți de conducție a curentului electric. Din Figura 6.3, unde se prezintă variația conductivității electrice în funcție de tipul stratului compozit, se pot face următoarele observații:

- ACE cupru - grafit prezintă conductivitate electrica de ori aproximativ 4 mai mare decât ACE de nichel cu particule de oxid;
- pentru ACE nichel – dioxid de titan și nichel - dioxid de zirconiu nu sunt diferențe semnificative în conductivitatea electrică.

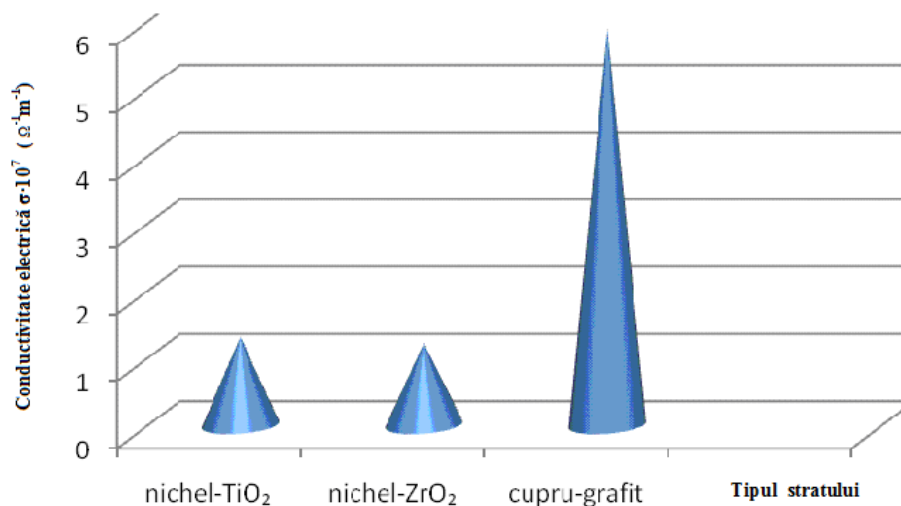


Figura 4.3 Variația conductivității electrice în funcție de tipul stratului compozit

4.4. Comportamentul la coroziune

Comparând variația indicelui de penetrație pentru cele trei tipuri de acoperiri compozite s-au stabilit următoarele concluzii:

- ACE nichel – dioxid de titan și nichel-dioxid de zirconiu rezistă foarte bine la coroziune;
- ACE cupru-grafit prezintă rezistență redusă la coroziune.

Rezultatele studiului sunt trecute în Figura

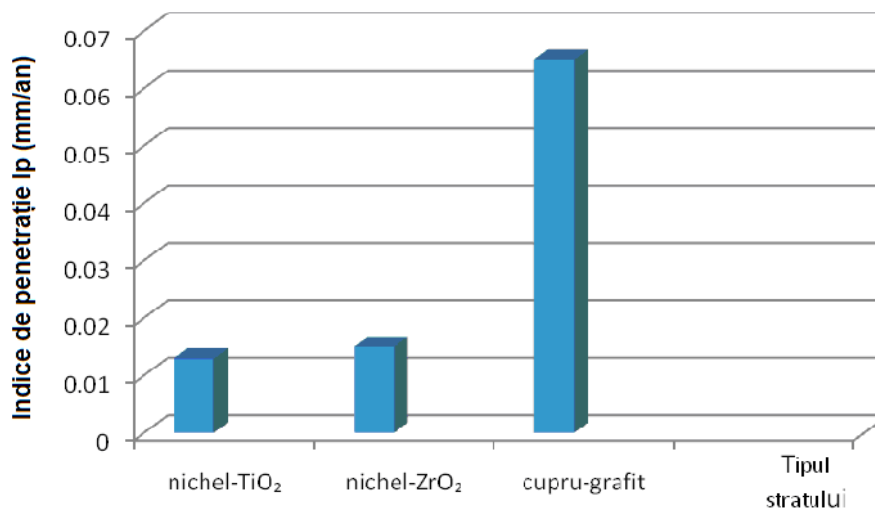


Figura 4.4. Variația indicelui de penetrație în funcție de tipul acoperirii

4.5. Rugozitatea acoperirilor compozite

În urma studiului realizat privind rugozitatea celor trei acoperiri compozite a rezultat faptul că ACE în matrice de nichel (cu faza dispersă dioxid de titan și dioxid de zirconiu) prezintă rugozitate foarte bună.

Straturile compozite cupru-grafit prezintă rugozitate ridicată față de celelalte acoperiri. Acest lucru influențează negativ și comportamentul la coroziune al straturilor în matrice de cupru.

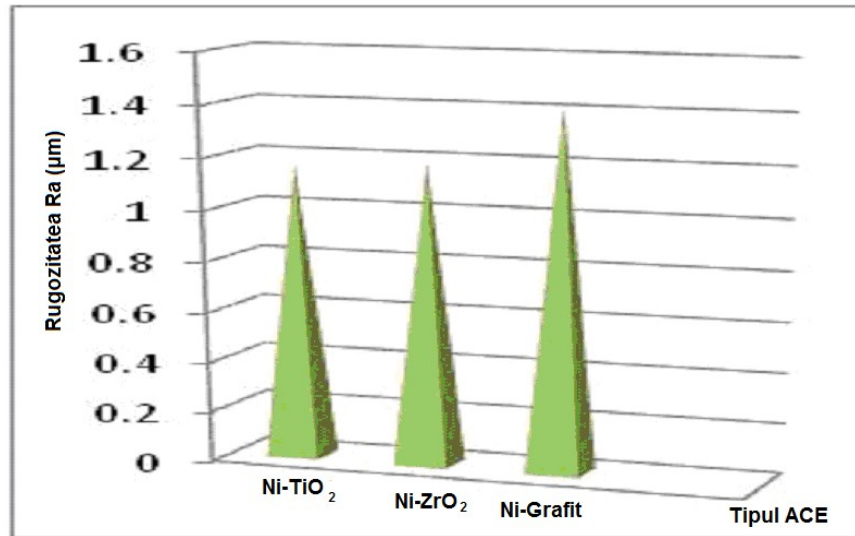


Figura 4.5. Variația rugozității cu tipul acoperirii compozite

CAPITOLUL 5. OBTINEREA STRATURILOR MULTIPLE PRIN CODEPUNERE ELECTROCHIMICĂ

Straturile multiple sunt alcătuite din straturi din materiale diferite dispuse alternativ. Multistraturile au fost studiate deoarece fiecare strat în sine aduce proprietăți diferite materialului compozit, de exemplu *multistraturile cu proprietăți magnetice* sunt formate din straturi magnetice dispuse peste straturi nemagnetice. Aceste straturi se pot realiza prin diverse metode, printre care și electrodepunerea chimică. Natura materialului electrodepus obținut și proprietățile acestuia este în funcție de: compoziția electrolitului, pH-ul de lucru, temperatură, agitare, densitatea de curent etc.

Multistraturile electrodepuse pot fi alcătuite atât din straturi simple (fără particule) cât și din straturi compozite care conțin FD sub formă de micro ori nanoparticule sau fibre.

5.1. Obținerea ACE multistrat în matrice de cupru și nichel

Acoperirile compozite realizate pe cale electrochimică (ACE) pot fi obținute prin diverse metode cum ar fi: depunere în câmp centrifugal, depunere pe catod rotitor, depunere în curent continuu sau alternativ, depunere cu sau fără recircularea electrolitului.

S-au realizat straturi compozite prin electrodepunere chimică în curent continuu, prin folosirea electrolitilor testați, iar multistraturile au fost realizate prin variația parametrilor de lucru, îndeosebi densitate de curent și potențialul aplicat.

Pentru realizarea acestor straturi s-au utilizat mai multe epruvete din cupru, materiale pentru pregătirea suprafeței epruvetelor, substanțe pentru realizarea electrolitilor adecvați, particule de dioxid de titan (dimensiune μm), dioxid de zirconiu (dimensiune μm) pentru depunerea materialului complementar. S-au utilizat electroliti E1 specifici ACE în matrice de cupru și nichel prezentați în capitolul 2.2.2 și 2.2.6. al lucrării. Procentele de particule introduse în electroliti au fost identice cu cele folosite la straturile compozite simple.

S-au utilizat anozii de nichel și respectiv de cupru având suprafața identică cu cea a epruvetelor; iar anozii au fost pregătiți prin curățare mecanică, degresare, spălare, decapare, spălare și uscare. În timpul codepunerii anodul de nichel a fost introdus într-un săculeț de pânză pentru a nu se impurifica electrolitul. Fazele disperse utilizate au fost corespunzătoare celor folosite la obținerea straturilor simple.

S-au utilizat pentru obținerea straturilor multiple tehnologia de electrodepunere „*dual - bath*”. Electroliti și parametrii depunerii sunt prezentați în Tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Parametrii electrodepunerii straturilor multiple

Tipul electrolitului	pH	Densitate de curent [A/dm ²]	Temperatura [°C]	Agitare [rot/min]	Timp [ore]
Sulfat de nichel, clorură de nichel, acid boric	3 - 5	2 - 4	50	750	2
Sulfat de cupru, acid sulfuric	0,5 - 1	1 - 2	20	750	2

Fluxul tehnologic prin care au fost obținute straturile multiple a fost următorul:

- pregătirea suprafeței (lustruire cu hârtie abrazivă, spălare, degresare, spălare, decapare, spălare, uscare);
- electrodepunerea straturilor (simple sau cu pulbere);
- uscare.

5.2. Studiul structurilor depunerilor multistrat

Flexibilitatea oferită de tehnologia de electrodepunere a facilitat atât realizarea straturilor simple cât și a celor multiple (două sau trei straturi dispuse alternativ). O condiție importantă care trebuie avută în vedere este evitarea oxidării la interfața dintre straturi. Utilizarea tehnologiei „*dual-bath*” permite obținerea unor straturi duble sau triple de bună calitate. Caracterizarea epruvetelor dublustrat și triplustrat realizate folosind metoda „*dual-bath*” este prezentată în Tabelul 5.2.

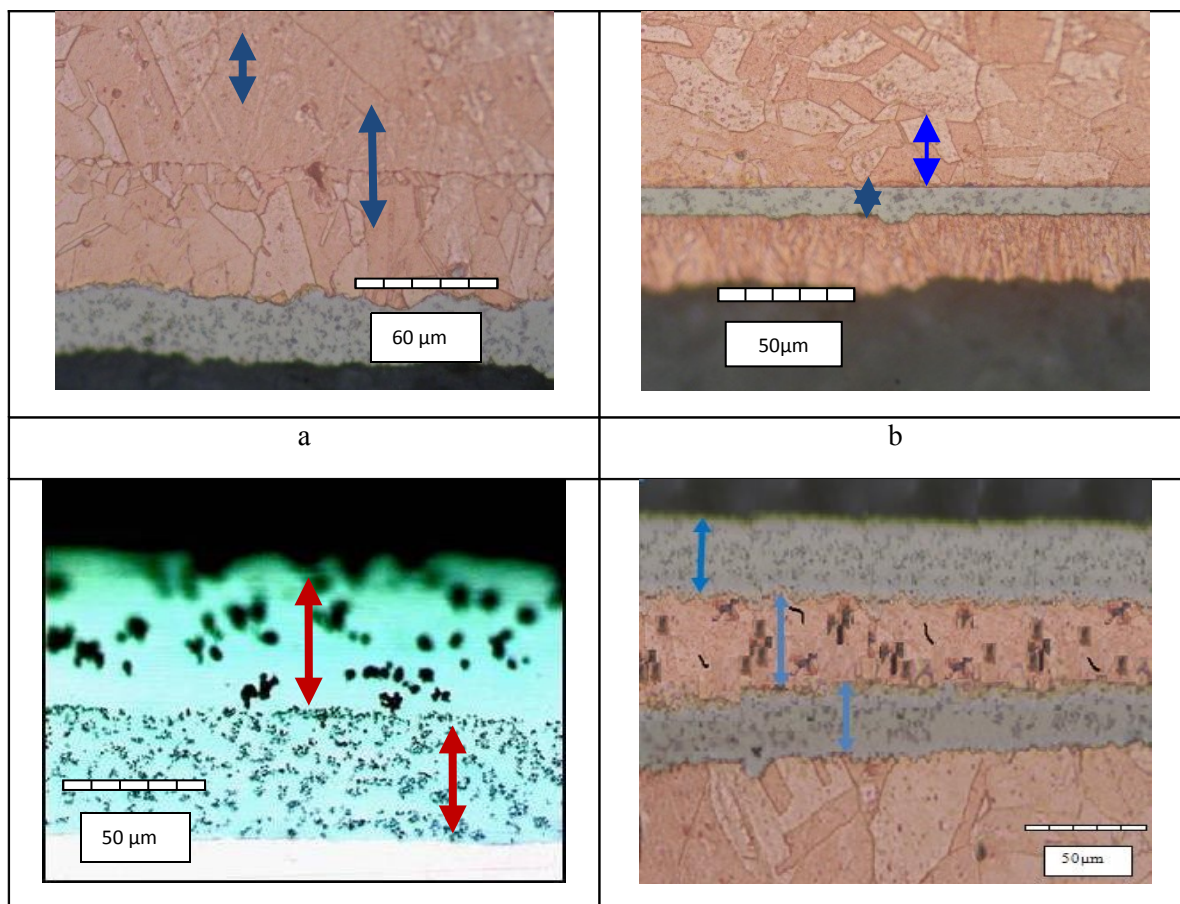
Fiecare strat a fost realizat utilizând un timp de electroliză de 120 min. și viteza de agitare de 750 rot/min. Grosimea diferită a straturilor a fost obținută variind densitatea de curent între limitele: 1-4 A/dm². D₁, D₂ și D₃ (Tabel 5.2) reprezintă densitățile de curent la care au fost realizate straturile 1, 2 și 3 ale epruvetelor.

Acoperirile multistrat realizate prezintă aderență bună, nu prezintă exfolieri sau fisuri. Structura ACE multistrat a eșantionelor obținute a fost studiată prin microscopie optica (Figura 5.2): și microscopie SEM (Figura 5.3).

Tabelul 5.2. Caracterizarea epruvetelor dublustrat și triplustrat realizate în programul de experimentari

Epruveta	Compoziția stratului depus	Număr de straturi	Matricea stratului	Faza dispersă	D ₁ (A/dm ²)	D ₂ (A/dm ²)	D ₃ (A/dm ²)
T24	Cu/Ni+TiO ₂ (exterior)	2	Cu/Ni	TiO ₂	1,5	2	-
T25	Ni+TiO ₂ /Cu (exterior)	2	Ni/Cu	TiO ₂	1	3	-
T120	Cu/Ni+TiO ₂ (exterior)	2	Cu/Ni	TiO ₂	2	3	-
T100	Ni+TiO ₂ /Cu (exterior)	2	Cu/Ni	TiO ₂	3	2	-
T154	Ni+TiO ₂ /Ni+ZrO ₂ (exterior)	2	Ni/Ni	TiO ₂ /ZrO ₂	3	4	-
T155	Cu/Ni +TiO ₂ /Ni (exterior)	3	Cu/Ni/Ni	TiO ₂	2	3	2

Prezența fazei disperse în strat a fost evidențiată atât prin microscopie optică cât și prin microscopie electronică.



c	d
---	---

Figura 5.2. Microscopie optică pentru compozite dublustrat și triplustrat,: a) Microstructura epruvetei dublu strat **Cu/Ni+TiO₂** (x1000)b) Microstructura , epruvetei dublu strat **Ni+TiO₂/Cu** (x1000); c) Microstructura epruvetei dublu strat **Ni+TiO₂/Ni+ZrO₂** (x1000); d) Microstructura epruvetei triplu strat **Ni+ TiO₂ /Cu+grafit/ Ni+ZrO₂** (x1000), atac nital 10%.

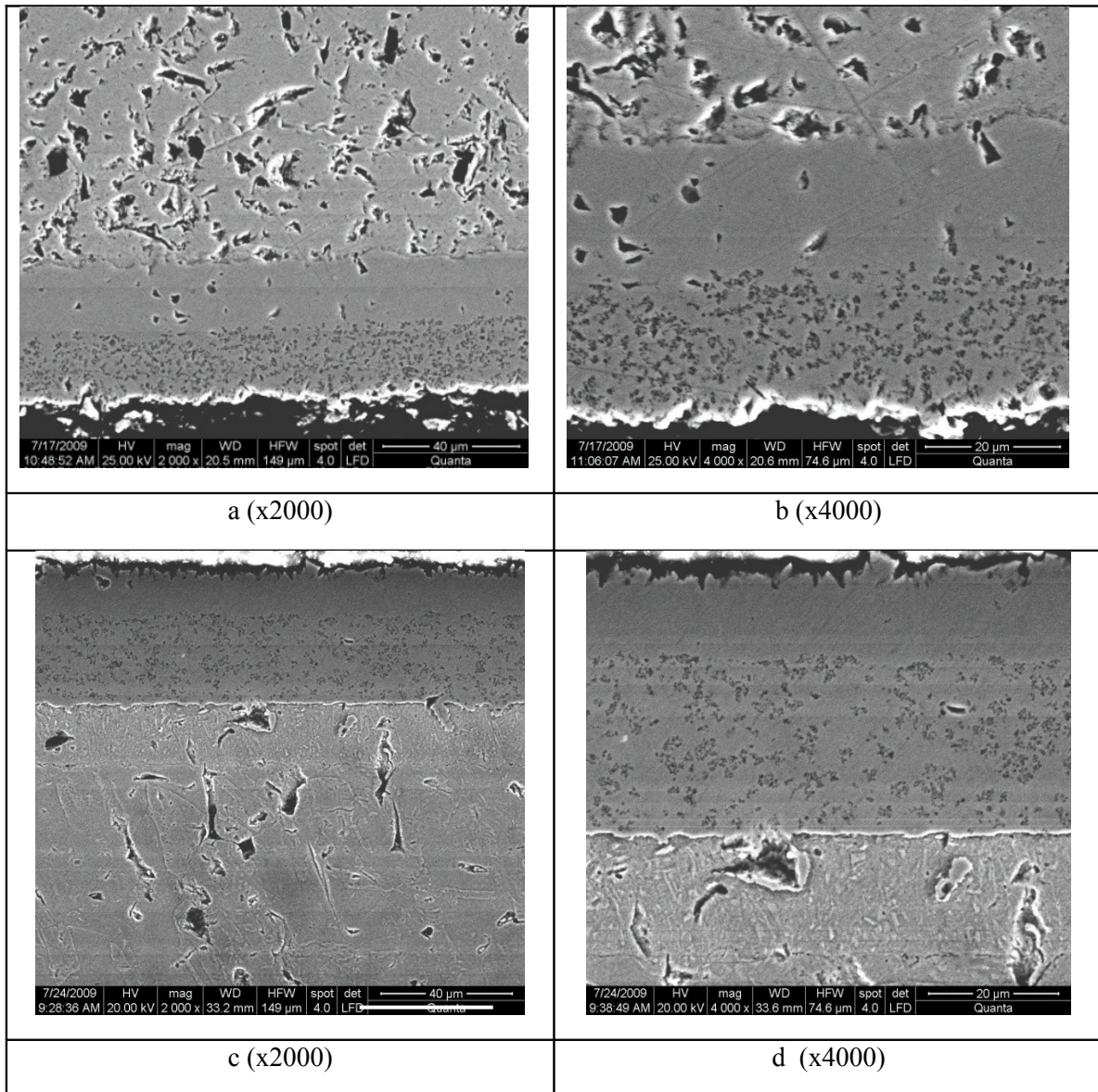


Figura 5.3. Microscopie SEM în strat transversal pentru epruvetele: Cu/Ni+TiO₂(exterior): a. și b.; Ni+TiO₂/Cu (exterior) c. și d., fara atac.

5.3. Încercarea la uzare a straturilor multiple

Studiul uzării straturilor multiple s-a experimentat utilizând epruvete sub formă de disc. Condițiile de realizare a încercărilor la uzură au fost prezentate în capitolul 2.2.6, referitor la straturile simple. Rezultatele privind uzarea straturilor multiple sunt trecute în Figura 5.4.

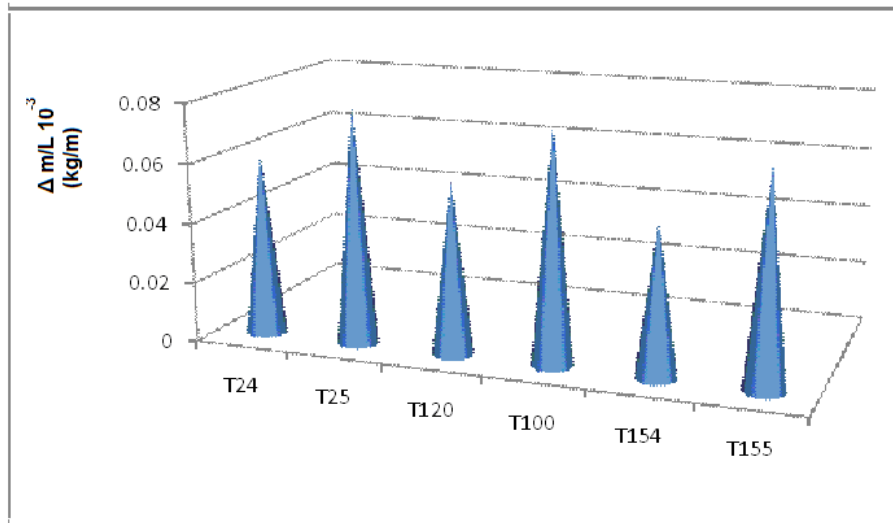


Figura 5.4. Variația masei epruvetelor în funcție de tipul epruvetelor T24 - T155 (Tabel 5.1)

Din prezentarea rezultatelor în Figura 5.4 se stabilesc următoarele concluzii:

- prin modularea condițiilor de electrodepunere se pot obține materiale compozite multistrat cu proprietăți distincte și mult îmbunătățite;
- epruvetele T 154 (dublustrat), prezintă rezistență la uzare cea mai mare, datorită faptului ca stratul exterior compozit este format din matricea de nichel și dioxid de zirconiu, drept FD;
- epruvetele T 25 și T 100 (dublustrat) prezintă o bună rezistență la uzare deoarece stratul exterior este format din compozitul nichel - dioxid de titan;
- epruvetele T 24 și T 120 prezintă rezistență la uzare mai redusă deoarece stratul exterior este format din cupru.

Straturile multiple realizate cu caracter de originalitate prezintă anumite avantaje comparative cu straturile simple. Astfel se remarcă următoarele:

- aspectul exterior al compozitelor multistrat obținute este uniform, fără fisuri sau pete.
- prin dispunerea optimă a stratului exterior (strat compozit având matricea formată din nichel și dioxid de zirconium (FD) se obțin straturi noi cu o bună rezistență la uzare pentru compozitul multistrat;
- introducerea straturilor compozite în matricea de nichel și dioxid de zirconiu sau dioxid de titan (FD) permite realizarea unor bune rezistențe la coroziune a stratului compozit multistrat;
- straturile de cupru se pot depune direct peste materialul de bază; stratul astfel obținut asigură o tenacitate bună a straturilor precum și proprietăți electrice (conductivitate) optime.
- al doilea și al treilea strat prezintă rugozitate bună, rezistență la coroziune optimă, microduritate și rezistență la uzare foarte bună;

CAPITOLUL 6.

CONCLUZII FINALE

- S-a efectuat un amplu studiu critic (în cadrul cercetării documentare) al literaturii de specialitate, în domeniul materialelor și acoperirilor compozite, pentru a justifica oportunitatea alegerii temei de cercetare în contextul actual și de viitor.
- Pentru realizarea temei de cercetare ne - am concentrat cercetările asupra unor compozite obținute prin electroacoperire utilizând ca suport cuprul.
- Costul obținerii compozitelor prin electrodepunere este inferior altor tehnologii.
- S-au studiat trei tipuri de acoperiri compozite cu proprietăți fizice, chimice și tehnologice superioare materialului de bază;
- Se pot realiza în condiții optime prin electrodepunere chimică straturi compozite simple (ACE) având fază dispersă dioxid de titan sau dioxid de zirconiu în matricea din nichel.
- S-au realizat de asemenea straturi compozite în matricea din cupru și faza dispersă grafit, tot prin electrodepunere chimică;
- În programul de cercetări s-au utilizat doi electroliți cu compoziții chimice distincte sulfat-clorură, stabilindu-se electrolitul care asigură parametrii optimi de realizare a unor compozite în matrice metalică de nichel și cupru, cu aspect și distribuție uniformă a fazei disperse (FD).
- S-au experimentat drept faze disperse două tipuri de microparticule, formate din dioxid de titan și nichel-dioxid de zirconiu (2-5 μm), și pulbere de grafit (10-15 μm) pentru matricea de cupru, concentrațiile fazei disperse în electrolit au variat între 40- 80 g/l la compozitul cupru-grafit și nichel-dioxid de titan iar la compozitul nichel-dioxid de zirconiu a fost cuprins între 20 – 60 g/l.
- S-au variat condițiile de electrodepunere, precum densitatea de curent (între 2 - 4 A/dm^2), la compozitele nichel - dioxid de titan și nichel - dioxid de zirconiu și între 1,5 - 2,5 A/dm^2 pentru compozitul cupru – grafit; timpul de depunere (60-120 min) și agitarea (500-1000 rot/min)
- În cazul ACE în matrice de nichel s-au stabilit parametri optimi ai codepunerii pentru nichel-dioxid de titan ca fiind: FD 60 g/l , $D = 3 \text{ A}/\text{dm}^2$, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, pentru 120 min, agitare 750 rot/min, iar includerea maximă a fost de 15% FD. Pentru nichel-dioxid de zirconiu, procentul de FD în electrolit a fost 40 g/l , $D = 3 \text{ A}/\text{dm}^2$, $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, pentru 120 min, agitare 750 rot/min, iar includerea maximă a fost de 8,5%.
- Pentru ACE cupru - grafit s-au obținut parametrii optimi: FD de 60 g/l în electrolit, $D = 2 \text{ A}/\text{dm}^2$, $\text{pH} = 1$, pentru 120 min, agitare de 750 rot/min, $T = 25^\circ\text{C}$, iar includerea maximă obținută a fost de 6% FD.
- Cele trei tipuri de acoperiri compozite au prezentat o distribuție uniformă în stratul compozit.
- Proprietățile structurale ale compozitelor obținute au fost studiate prin microscopie optica și microscopie electronica, au fost supuse încercărilor la coroziune, microduritate, uzare, rugozitate și au fost studiate proprietățile electrice.
- Microduritatea straturilor compozite realizată din programul de cercetări experimentală a fost cu valorile de 980 HV_{50} în cazul straturilor nichel- dioxid de zirconiu și respectiv de 430 HV_{50} la straturile nichel - dioxid de titan;
- Pentru straturile cupru-grafit microduritatea obținută a fost mică, în valoare de 95-100 HV_{50} .
- Testele electrochimice au demonstrat că rezistența la coroziune a straturilor compozite obținute prin metoda electrochimică, este superioară cuprului pur și nichelului pur.
- Toate straturile compozite realizate prezintă bună aderență și cu excepția straturilor cupru-grafit - foarte buna rezistență la coroziune.
- În cazul straturilor compozite nichel - dioxid de titan s-a studiat și comportamentul compozitelor în urma tratamentului termic.

- Studiile efectuate au indicat posibilitatea utilizării eficiente a compozitelor în industria electrotehnică și construcții de mașini datorită comportării superioare a materialelor compozite față de cuprul pur.
- Straturile cupru-grafit prezintă proprietăți electrice superioare spre deosebire de straturile nichel-dioxid de titan și nichel-dioxid de zirconiu.
- ACE dublu strat formate din nichel-dioxid de titan și nichel-dioxid de zirconiu prezintă microduritate ridicată și bună rezistență la uzare comparativ cu stratul format din cupru-grafit.
- Pot fi obținute prin electrodepunere straturi multiple (compozite sau simple).
- Prin modularea proprietăților de electrodepunere s-au obținut materiale compozite multistrat la care:
 - primul strat prezintă proprietăți tribologice și de coroziune bune;
 - al doilea strat prezintă rezistență la coroziune bună și proprietăți electrice superioare comparativ cu celelalte două straturi.
 - al treilea strat prezintă rugozitate bună, rezistență la coroziune optimă, microduritate și rezistență la uzare foarte bună;
 - aspectul exterior al compozitului este neted, fără fisuri.
- Straturile multiple se pot utiliza cu succes în industrie pentru piese care trebuie să prezinte proprietăți de uzare coroborate cu proprietăți electrice bune; piesele respective intră în componența pantografului de la locomotivele electrice (Fig. 6 1).



Fig. 6.1. Piese realizate din materiale compozite multistrat prin electrodepunere utilizate la fabricarea pantografelor pentru locomotive

CAPITOLUL 7

CONTRIBUȚII PROPRII LA OBTINEREA ACOPERIRILOR COMPOZITE

- În urma studiului ACE în matrice metalice, cupru-grafit, nichel - dioxid de titan și nichel - dioxid de zirconiu s-a reușit să se implementeze o tehnologie optimă pentru obținerea compozitelor respective prin modelarea unor condiții de lucru.

- Compozitele obținute prezintă proprietăți fizico-chimice remarcabile, proprietăți mecanice, electrice și corozive superioare straturilor de nichel și cupru pur, care le recomandă pentru utilizare în aproape orice domeniu industrial.
- Am realizat și obținerea compozitelor multistrat, folosind combinații din straturile compozite simple experimentate, crearea și utilizarea straturilor multiple obținute prin electrodepunere reprezintă o noutate pentru cercetările efectuate în țara noastră.
- Compozitele realizate pot reprezenta o bază de pornire pentru obținerea unor acoperiri complexe, a căror proprietăți pot fi ușor modelate, după scopul urmărit.

DIRECȚII DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR

Studiile referitoare la ACE în matrice de nichel și cupru pot continua în următoarele direcții principale:

- Se vor efectua studii în vederea obținerii unor straturi compozite simple în matrice de cupru sau nichel cu grosime mare de ordinul 150 μm , în special prin schimbarea densității de curent și a timpului de electrodepunere.
- Efectuarea de studii privind obținerea straturilor compozite în matrice de nichel cu FD alcătuită din mai diferite particule: TiO_2 și ZrO_2 , precum și alte tipuri de particule sau pulberi, fibre etc.
- Efectuarea de studii privind obținerea straturilor compozite în matrice de cupru cu FD alcătuită din mai multe pulberi: grafit și ZrO_2 , grafit și carbura de wolfram etc.
- Efectuarea de studii privind realizarea ACE multistrat utilizând matricile de nichel și cupru, variind electroliții, condițiile de electrodepunere și natura fazei complementare.
- Obținerea de compozite cu patru sau cinci straturi dispuse alternativ în matrici metalice diferite.
- Studiul proprietăților mecanice, tribologice, electrice și magnetice ale straturilor respective și influența lor asupra întregului compozit pentru a le găsi utilitate în aplicații industriale speciale.

Bibliografie selectivă

- [1] Șt. Ispas, *Materiale compozite*, Editura Tehnică, București, 1987.
- [2] Fl. Ștefănescu, *Materialele viitorului se fabrică astăzi: Materiale compozite*, Editura Tehnică, București, 1994;
- [3] Hubca G., Iovu H., *Materiale compozite*. Editura Tehnică 1999.
- [4] M. Mihalcu, *Materiale plastice armate*, Editura Tehnică, București, 1986.
- [5] L. Benea, *Electrodepuneri compozite în teorie și practică*, Editura Porto-Franco, Galați, ISBN 973-557-490-X, 1998.
- [11] E. Grunwald, Liana Muresan, G. Vermesan, H. Vermesan, *Tratat de galvanotehnica*, Ed. Casa Cartii de Stiinta, Cluj-Napoca, ISBN 973-686-625-4, 2005.
- [12] Mordechay Schlesinger, *Modern Electroplating*, 5th Edition, ISBN: 978-0-470-16778-6, 2010;
- [13] R.S.Saifulin, *Physical Chemistry of Inorganic Polymeric and Composite Materials*, Ed. T.J. Kemp, Ellis Horwood, New York, 1992.
- [14] N.Guglielmi, *Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths*, J. Electrochem. Soc. 119(8)1009-1012, 1972.
- [15] J. Fransaer, J.P. Celis, *New insights into the mechanism of composite plating*, Galvanotechnik, 92, HeftNr. 6, 1544-1550, 2001.
- [16] J.P. Celis, J.R. Roos, C. Buelens, *A mathematical-model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix*, Journal of The Electrochemical Society, 134 (6), 1402 -1408, 1987.
- [19] Constantinescu M, Badea T, *Coroziune și protecție anticoroziivă*, E.D.P. Buc. 1987.
- [20] Oniciu L, Constantinescu E, *Electrochimie și coroziune*, E.D.P. Buc. 1987.

- [21] Maftai L, *Contribuții la studiul comportării tribologice a compozitelor cu poliamidă și microsferă de sticlă*, Rezumatul Tezei de Doctorat, Facultatea de mecanică, Univ. Dunărea de Jos Galați, 2010.
- [22] S. Wang, *Kinetics of Electroplating process of nano-sized ceramic particle*-Materials Chemistry and Physics, vol. 78, Issue 3, p. 577 - 580, 2003.
- [23] Sun Kyu Kim, *Formation of bilayer Ni-SiC composite coatings by electrodeposition*-Surface and Coating Technology, vol.108-109, pag. 564-569, 1998.
- [24] Garcia I, Fransaer J, Celis JP, *Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles*- Surface and Coating Technology, vol.148, Issue 2-3, p. 171, 2001.
- [25] Hamid A., *Characteristics of electrodeposition of Ni-polyethylene composite coatings*, Materials Letters, vol. 53, Issue 4-5, 238-243, 2002.
- [26] Vidrine AB, *Composite electrodeposition of ultrafine alumina particles in Ni matrix*, Journal of Applied Electrochemistry, 31, p. 461, 2001.
- [27] Surender M, *Electrochemical behaviour of electrodeposited Ni-WC composite coatings*- Surface and Coating Technology, vol.187, Issue 1, pag. 93, 2004.
- [28] Saher S, *Deposition of high wear resistance of Ni composite coatings*-Anti-Corrosion Methods and Materials, vol.44, issue 3, pag.178, 1997.
- [29] Xiang Z, *Study of Electrodeposition of Ni-graphite Composite Coatings in Sulfamate Bath*- Advanced Materials Research, vol.150, pag. 256, 2011.
- [30] Fink G., Prince J.D.- *Electrodeposition of Copper with Solid Graphite Particles*-Trans. Amer. Electrochem.Soc., 54, 315, 1982.
- [31] Hayashi H., *Electrodeposition of Copper-Graphite Composite Film from Copper Sulphat Bath*-Journal of Finishing Society of Japan, vol.55, pag. 218, 2004.
- [32] Lee C.C, Wan C *A study of Composite Electrodeposition of Copper with Alumina Powder*-Journal of Electrochemical Society, vol. 135, Issue 8, 1998.
- [33] Roldan A, Gomez E, *Electrodeposition of Copper-Magnetite Composite Films*-Journal of Applied Electrochemistry, vol.37, nr. 5, pag. 575, 2007.
- [34] Hui L Y. , *A Study of Cu-W Composite Electrodeposition Process and its Mechanism*- Electroplating and Pollution Control, ian. 2010.
- [35] Vartolomei, M. S., Jădăneanț, M, *Applications of Advanced Materials in Romanian Military Technology for Reducing the Armored Fighting Vehicles' Vibrations*- 4-th International Conference on Economic Engineering and Manufacturing Systems, ICEEMS 2007 Brasov, 25th-26th October 2007, RCENT Journal vol.8, nr.3b(21b), ISSN 1582-0246, pg.594-597, 2007.
- [36] Guriiianov V.G., *Eleetroosajedenie iznostoikih kompozitii*, Kisinau, Stiinta, 1985.
- [37] Ciunel S., *Studiul documentar privind stadiul actual si tendintele de utilizare a materialelor compozite in industria de automobile*- 8th International Conference, Univ. C-tin Brancusi, Tg. Jiu, 25 Mai 2002.
- [38] Suci V. Suci M., *Studiul Materialelor*, Editura Fair Partners ,Bucuresti 2007.
- [39] Danilatos, G.D., and Robinson, V. N. E., *Principles of scanning electron microscopy at high specimen pressures*. Scanning 2:72-82,1979.
- [40] Antoniu, M., *Masurari electronice – metrologice, aparate de masura analogice*; Editura “ Gh. Asachi”, Iasi, 1995;
- [41] O. Mitoșeriu, L. Mitoșeriu, *Cristalografie*, voi. I, Ed. Porto-Franco, Galați, 1998.
- [42] S. Levcovici, E. Vasilescu, L. Gheorghies, *Ingineria suprafetei*, EDP , ISBN 974-30-2969-6. Bucuresti 2004.
- [43] O. Mitoșeriu, A. Preda, L. Mitoșeriu, C. Iticescu, *Chemically Obtained Copper Matrix Composite Coatings (II)*, Buletinul I.P. din Iași, publicat de Univ. Tehnică „Gh. Asachi” Iași, Tomul XLVIII (LII), Fasc. 3-4, p. 49-58, 2002.
- [44] O. Mitoșeriu, E. Drugescu, F. Potecașu, L. Benea, G. Cârâc, *Composite Coatings Obtained by Sedimentation Codeposition During Copper, Cobalt and Iron Electroplating*, 11th International Conference on Surface Modification Technologies, Paris, Proceeding of SMT 11, vol. XI, p. 417 - 422, 1997.
- [45] S. Constantinescu, O. Mitoșeriu, ș.a. *Metode moderne de investigare a proprietăților materialelor metalice*, Universitatea “ Dunărea de Jos “ Galați, 1999.
- [46] I. Marginean, ș.a, *Macro-micro-nano Composite Materials*. În volumul (CD) “International Symposium on Advance engineering & Applied Management , S1-26, Hunedoara, ISBN 978-973-0-09340-7, november 2010.
- [47] I. Marginean, St. Velicu, I. Stanciu. *Prelucrabilitatea superaliajelor si aliajelor dure*. Ed. Printech, Bucuresti, ISBN 973-718-080-1, 2004.
- [48] J P. Celis, I. Garcia, J. Fransaer, *Résistance à l'usure des revêtements composites Ni-SiC contenant des particules SiC submicroniques* , Proc. JFT 2002, Journées Francophones de Tribologie 2002 , Tome 2, Frottement et usure: la tribologie/ Synthèse et applications, Réunion annuelle du Groupe Scientifique et Technique Tribologie de l'Association Française de Mécanique, Senlis, France , ed AFM-Mécaniciens, Paris , 274 -286, 2002.

- [49] O. Mitoseriu, S. Constantinescu, L. Orac, *Electrochemical deposition method to obtain composites coatings with metal matrix*, TEHNOMUS “New technologies and products in machine manufacturing technologies”, Journal no.17, 2010, Ed. Universitatii Stefan cel Mare din Suceava, ISSN:1224- 029X, p. 92-96, 2010.
- [50] J.P. Celis, P.Q. Wu, I. Garcia Diego, D. Drees, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Tribo-corrosion of metallic materials and coatings*, Proc. 8as Jornadas Portuguesas de Tribologia, in: New Developments on Tribology: Theoretical Analysis and Application to Industrial Processes, Universidade de Aveiro, Portugal, ed J. Grácio, P. Davim, Q.H. Fan, N. Ali, Published by Universidade de Aveiro, Portugal, 21 -24, ISBN: 972-789-059-8; April 2002.
- [51] L. Benea, P.L. Bonora, A. Borello, S. Martelli, *Wear corrosion properties of nano-structured SiC–nickel composite coatings obtained by electroplating*, Volume 249, Issues 10-11, Pages 995-1003, November 2001.
- [52] J. P. Celis, K. Van Acker, K. Callewaert, P. Van Houtte, *Residual stress measurements in electrolytic copper-nickel compositionally modulated multilayers*, Journal of The Electrochemical Society, 142 (1), 70 -74, 1995
- [53] JP. Celis, J.R. Roos, W. Vanvoore, J. Van Humbeeck, *Cobalt hardened gold layers for electrical connectors - Optimization of wear properties*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 67, 70 -72, 1989.
- [54] **R. Novac**, P. Alexandru, A. Cantaragiu, *Tribological properties of composite materials obtained using electrodeposition*, The Annals of Dunarea de Jos University of Galati, IX Metallurgy and Materials Science” ISSN 1453-083X, 2011 (in press).
- [55] O. Mitoseriu, **R. Novac**, *Obținerea compozitelor in matrice de cupru cu faza dispersa grafit*, Al IX-lea Simpozion de Chimia Coloizilor si Suprafetelor, Galati, ISSN 2065-3603, Ed. University Press Galati,, 176 – 179, 29-30 mai 2008
- [56] **R. Novac**, O.Mitoseriu, *The Influence of the heat treatment upon the resistance to corrosion of the composite obtained using the electrodepositing of TiO_2 in a nickel matrix*, Simpozion ARTCAST, The Annals of Dunarea de Jos University of Galati, IX Metallurgy and Materials Science, ISSN 1453-083X, 2010.
- [57] B. Florea, **R. Novac**, E. Vasilescu, *Microhardness Study and Tribological Behavior of Multiple Layers Obtained by Electrodeposition*, Metalurgia International no.6, ISSN 1582-2214, 2011(acceptat spre publicare).
- [58] M. Bratoeva, G. Wouters, JP. Celis, J. R. Roos, *Electrodeposition of functional compositionally modulated multilayers Sn/NiP*, Proc. Bulgarian Electrochemical Society, National Scientific Meeting, Sofia, Bulgaria, V. Bostanov & N. Atanassov, 48 -53, 16-17 May 1996.
- [59] C. Iticescu, L. Mitoseriu, O. Mitoseriu, *Obtaining and Characterisation of Copper Matrix Composite Coatings*, Lausanne, Switzerland; Junior Euromat 2002.
- [60] O. Mitoseriu, M. Popescu, E. Vasilescu, *Acoperiri compozite Ni-P- Al_2O_3 obtinute pe cale chimica*, Metalurgia, 51, nr.10, 73-79, 1999.
- [61] G. Vermesan, s.a. *Considerații privind ingineria suprafețelor*, Revista de Tratamente Termice și Ingineria Suprafețelor nr. 1, pag 17-22, ISSN 1221-1176, 2001.
- [62] **R. Novac**, O. Mitoșeriu, D. E.Cosor (Rusu), G. Cârâc, *A comparative study of the properties of Ni/ TiO_2 and Ni/ ZrO_2 composites layers*, a 10-a Conferință de Chimia Coloizilor și Suprafețelor, cu participare internațională, Galati, 9-11 Iunie, Abstract 10/4 (articol spre publicare, submitted in Journal of Coatings Technology and Reserch), 2011.