



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



GALATIENSIS

MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI
UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI
Facultatea de Științe și Mediu
Domeniu de doctorat – Inginerie Industrială

Fiz.Chim. Daniela Ecaterina COSOR (RUSU)

**STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA ȘI
CARACTERIZAREA UNOR STRATURI
ELECTRODEPUSE DE NICHEL ȘI DE ACOPERIRI
NANOCOMPOZITE CU MATRICE DE NICHEL**

Teză de doctorat

- Rezumatul tezei de doctorat -

Coordonator științific:
Prof.dr.fiz. Constantin GHEORGHIȘ

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 11433/08.11.2011

C ă t r e

Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați vă face cunoscut că în data de **18.11.2011**, ora **9.30**, în **sala FORINFO a Facultății de Științe și Mediu**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **"STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR STRATURI ELECTRODEPUSE DE NICHEL ȘI DE ACOPERIRI NANOCOMPOZITE CU MATRICE DE NICHEL"**, elaborată de domnul/doamna **ing. COSOR DANIELA-ECATERINA(RUSU)**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - **Inginerie industrială**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- Presedinte:** Prof.univ.dr.ing. Lucian-Puiu GEORGESCU
Decan – Facultatea de Științe și Mediu
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Conducător de doctorat:** Prof.univ.dr.fiz. Constantin GHEORGHIES
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Referent 1:** Prof.univ.dr.ing. Dumitru NEDELCU
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași
- Referent 2:** Prof.univ.dr.ing. Leandru-Gheorghe BUJOREANU
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași
- Referent 3:** Prof.univ.dr.chim. Geta CÂRÂC
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Referent 4:** Prof.univ.dr.ing. Viorel PĂUNOIU
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.

RECTOR
Prof.dr.ing. Viorel Păunoiu



SECRETAR DOCTORAT,

Ing. Luiza AXINTE

MULȚUMIRI

Mulțumesc conducătorului științific, D-lui Prof. Dr. Fiz. Constantin Gheorghies – 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 3 ani pentru realizarea acestei lucrări.

Mulțumesc D-nei Prof. Dr. Chim. Geta Cârâc pentru sprijinul deosebit, pentru bunăvoința cu care m-a îndrumat, pentru efortul depus și pentru răbdarea de care a dat dovadă în formarea mea profesională și pentru îndrumarea competentă și permanentă pe parcursul acestei lucrări fără de care finalizarea acestei lucrări ar fi fost greu de realizat. Pentru ajutorul acordat prin cooptarea mea în colectivul de lucru al proiectului de cercetare PNII, PCE-ID 2290/2008. Pe aceasta cale aduc mulțumiri D-lui Prof. Assoc. Dr. Luca MAGAGNIN și D-rei Dr. Chim. Paula COJOCARU, de la Politecnico di Milano - Chemistry, Materials and Chemistry Engineering Department "Giulio Natta", Milano, Italia atât pentru discuțiile utile cât și pentru încurajările permanente acordate pe tot parcursul stagiului de doctorat pentru colaborarea științifică deosebită pe care o avem.

Mulțumesc D-lui Prof. Dr. Andreas Bund, D-nei Dr. Adriana Ispas și colaboratorilor acestora de la Technische Universität Ilmenau Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik Institut für Werkstofftechnik Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik II, Ilmenau, Germania pentru sprijinul, sugestiile valoroase și îndrumarea deosebită și nu în ultimul rând, pentru colaborarea științifică în realizarea experimentelor și de publicații științifice.

Mulțumesc Universității "Dunărea de Jos" Galați care prin Proiectul POSDRU – 6/1.5/S/15 - Sistem de Management al Burselor Acordate Doctoranzilor- 6853 SIMBAD pentru ajutorul financiar prin acordarea unei burse doctorale și posibilitatea unui stagiu extern, fără de care finalizarea acestei lucrări ar fi fost greu de realizat.

Mulțumirile mele se adresează, nu în cele din urmă, familiei, colegilor, 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 pe care le-o dedic în totalitate.

Mulțumesc lui Dumnezeu care mi-a oferit sănătate, putere și înțelepciune în elaborarea și finalizarea tezei de doctorat.

Vreau să îmi exprim totodată recunoștința și să aduc sincere mulțumiri și profunda mea apreciere celor care au contribuit, sub orice formă la realizarea și finalizarea acestei teze.

CUPRINS		<i>Rezumat</i>	<i>Teză</i>
CUPRINS		4	4
LISTA NOTAȚIILOR ȘI ABREVERILOR			9
LISTA FIGURILOR			11
LISTA TABELELOR			17
INTRODUCERE		9	19
Scopul tezei de doctorat		9	20
Obiectivele principale ale tezei de doctorat		10	21
Prezentarea tezei de doctorat			22
Valorificarea rezultatelor din teza de doctorat prin lucrări publicate sau comunicate		11	23
Capitolul 1. STADIUL ACTUAL ÎN DOMENIUL CERCETĂRILOR PRIVIND OBTINEREA STRATURILOR DE NICHEL ȘI NANOCOMPOZITE ÎN MATRICE DE NICHEL		12	27
1.1. Stadiul actual al cercetărilor privind obținerea, structura și proprietățile materialelor compozite și nanocompozite cu matrice metalică			27
1.1.1. Obținerea acoperirilor compozite și nanocompozite în matrice metalică			27
1.1.2. Materiale compozite și nanocompozite	13		29
1.1.3. Definiția materialelor nanocompozite	13		32
1.1.4. Clasificarea nanocompozitelor			34
1.1.5. Proprietățile acoperirilor compozite și nanocompozite			35
1.1.6. Factorii care influențează procesul formării și compoziția acoperirilor nanocompozite			36
1.1.7. Fenomene, mecanisme și modele ale electrodepunerii			39
1.2. Electrodepunerea nichelului	14		44
1.3. Mecanismul de reacție a evoluției hidrogenului			45
1.4. Aplicații ale acoperirilor de nichel și nanocompozite	15		47
1.5. Caracteristici și aplicații ale fazei disperse	15		48
1.5.1. Nanoparticule de dioxid de titan.	15		49
1.5.2. Aplicații ale nanocompozitelor Ni-TiO ₂	16		51
1.5.3. Diamant și nanoparticule de diamant	17		55

1.5.4. Aplicații ale nanocompozitelor cu nanoparticule de diamant	17	
Capitolul 2. CARACTERIZAREA PROPRIETĂȚILOR STRUCTURALE ȘI FUNCȚIONALE A NANOFIRELOR DE NI-CO OBȚINUTE PRIN ELECTRODEPUNERE	18	52
Introducere		52
2.1. Obținerea de structuri de nichel și nanofire din electroliți diferiți		54
2.2. Electrodepunerea straturilor de Ni-Co și a nanofirelor magnetice Ni-Co		56
2.3. Realizarea de nanofire în nonocelulele de alumina nanoporoasă anodizată (AAO)	19	57
2.4. Aplicațiile ale nanocelulelor de alumina poroasă	20	59
Capitolul 3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE		61
Introducere	20	61
3.1. Procedeele electrodepunerii și condițiile experimentale		61
3.2. Pregătirea suportului metalic	21	62
3.3. Celula electrolitică și modul de lucru	22	63
3.4. Tehnici de investigare a suprafețelor	23	65
3.4.1. Prezentare generală		65
3.4.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) și analiza de raze X prin dispersia energiei (EDX)		66
3.4.3. Analiza prin difracție de raze X (XRD)		66
3.4.4. Microduritate Vickers		67
3.4.5. Evaluarea rugozității		68
3.5. Tehnici de studiere a comportării straturilor de nichel la coroziune (LP și EIS)		68
Capitolul 4. CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA STRATURILOR ELECTRODEPUSE DE NICHEL DIN ELECTROLIT WATTS	23	72
Introducere		72
4.1. Condiții experimentale		73
4.2. Influența densității de curent	23	75
4.3. Caracteristici microstructurale ale straturilor electrodepușe	24	76
4.4. Caracteristici mecanice		81
4.4.1. Măsurători de rugozitate	26	84

4.4.2. Măsurători de microduritate	26	86
4.5.Comportarea la coroziune		90
4.5.1. Teste de polarizare potentiodynamică	27	95
4.5.2. Analiza prin Spectroscopie de impedanță electrochimică	28	96
4.6. Concluzii capitolul 4	29	96
Capitolul 5. CONTRIBUȚII LA OBTINEREA STRATURILOR ELECTRODEPUSE DE NICHEL ÎN ELECTROLIT SULFAMAT	29	96
5.1. Condiții experimentale		97
5.2. Influența densității de curent	29	101
5.3. Caracteristici microstructurale ale straturilor depuse	30	103
5.4. Caracteristici mecanice		106
5.4.1. Măsurători de rugozitate	31	108
5.4.2. Măsurători de microduritate	32	113
5.5. Comportarea la coroziune		115
5.5.1. Teste de polarizare potentiodynamică	32	115
5.5.2. Analiza prin Spectroscopie de impedanță electrochimică	33	115
5.6. Concluzii capitolul 5	33	117
Capitolul 6. CONTRIBUȚII PRIVIND REALIZAREA PRIN ELECTRODEPUNERE A UNOR ACOPERIRI NANOCOMPOZITE ÎN MATRICE DE NICHEL CU FAZA DISPERSĂ DIOXID DE TITAN	34	118
Introducere		120
6.1. Condiții experimentale	34	121
6.2. Influența densității de curent	34	123
6.3. Caracteristici microstructurale ale straturilor nanocompozite Ni-TiO ₂ electrodepuse	35	126
6.4. Caracteristici mecanice		
6.4.1. Măsurători de rugozitate	37	130
6.4.2. Măsurători de microduritate	37	
6.5. Comportarea la coroziune a straturilor nanocompozite Ni - TiO ₂		122
6.5.1. Măsurători de polarizare potențiodinamică a straturilor nanocompozite Ni-TiO ₂ obținute din electrolit Watts	38	122
6.5.2. Măsurători de polarizare potențiodinamică a straturilor	38	132

nanocompozite Ni-TiO ₂ obținute din electrolit tip sulfamat.		
6.6. Concluzii capitolul 6	38	133
Capitolul 7. CONTRIBUȚII PRIVIND REALIZAREA PRIN ELECTRODEPUNERE A UNOR ACOPERIRI NANOCOMPOZITE ÎN MATRICE DE NICHEL CU NANOPARTICULE DE DIAMANT	39	134
Introducere		138
7.1. Condiții experimentale		139
7.2. Influența nanoparticulelor de diamant	39	144
7.3. Caracteristici microstructurale ale straturilor nanocompozite Ni/diamant	40	148
7.4. Măsurători de microduritate	40	150
7.5. Comportarea la coroziune		150
7.5.1. Teste de polarizare potentiodinamică	40	151
7.5.2. Analiza prin Spectroscopie de impedanță electrochimică	41	151
7.6. Concluzii capitolul 7	42	152
Capitolul 8. CONTRIBUȚII PRIVIND OBȚINEREA STRATURILOR DE Ni-Co ÎN ELECTROLIT TIP SULFAMAT	42	153
Introducere		154
8.1. Condiții experimentale		157
8.2. Caracteristici microstructurale ale straturilor electrodepuse de Ni-Co	42	158
8.3. Caracteristici mecanice		158
8.3.1. Măsurători de rugozitate	43	
8.3.2. Măsurători de microduritate	43	159
8.4. Comportarea la coroziune	44	161
8.5. Concluzii capitolul 8	44	162
Capitolul 9. CONTRIBUȚII PRIVIND OBȚINEREA DE NANOFIRE DE Ni-Co ȘI Ni-Co FERITE DE BARIU ÎN ELECTROLIT SULFAMAT FOLOSIND OXIDUL DE ALUMINIU ANODIC (AAO) CA STRUCTURI "TEMPLATE"	45	165
Introducere		172
9.1. Metode de obținere a structurilor „template”		173
9.1.1. Metoda electrodepunerii		173
9.1.2. Obținerea de nanofire din electrolit tip sulfamat		176

9.2. Realizarea de nanocelule de aluminiu, AAO	177
9.3. Obținerea de nanofire de Ni-Co și Ni-Co ferite de bariu în electrolit sulfamat folosind oxidul de aluminiu anodic (AAO) ca template.	178
9.3.1. Rezultate și discuții	45
9.3.2. Concluzii capitolul 9	46
CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ȘI NOI DIRECȚII DE CERCETARE	47
Concluzii finale	47
Contribuții personale	49
Noi direcții de cercetare	50
Referințe	50
ANEXE	191
Anexa 1	191
Anexa 2	196

INTRODUCERE

În contextul utilizării din ce în ce mai mari a produselor din materiale neconvenționale, prezenta lucrare abordează un domeniu de recentă actualitate, o direcție prioritară pe plan mondial ce are ca scop major obținerea unor materiale nanocompozite, nanostructurate cu proprietăți speciale, care să înlocuiască materialele deficitare care sunt energofage sau mai scumpe. Depunerea electrochimică a unor materiale compozite nanostructurate cu matrice metalică este un subiect extrem de important, permanent și de actualitate. În procesele electrochimice, acoperirile metalice sunt de interes tehnic, având aplicații diverse, precum și obținerea peliculelor protective sau decorațiuni pentru unele materiale noi, materiale cu proprietăți superioare. Straturile obținute prin electrodepunere sunt folosite în diferite ramuri industriale pentru îmbunătățirea aspectului suprafețelor, pentru a obține o mai bună protecție a substratului împotriva coroziunii, deasemenea, pentru îmbunătățirea durității, rezistenței la uzură și uneori de a furniza contacte electrice bune. Unele costuri mai ridicate ale acestor materiale se justifică prin precizia, calitatea produselor obținute, iar funcționarea acestora conduce la o mărire a fiabilității, în industria automobilelor sau a aeronauticii, la un consum scăzut de energie.

Acoperirile metalice și nanocompozitele sunt într-o continuă dezvoltare ce generează materiale surprinzătoare, cu proprietăți inedite. Datorită acestor proprietăți, materialele nanocompozite au aplicații în aproape toate domeniile tehnice. Din aceste motive nanocompozitele promit noi aplicații în foarte multe sectoare: componente cu masă redusă și proprietăți mecanice îmbunătățite, optică non-lineară, baterii catodice și ionice, nano-cabluri, senzori și alte sisteme. Aceste proprietăți rezultă din combinarea proprietăților componentelor primare într-un singur material.

Straturile de nichel pur și nanocompozite într-o matrice metalică de nichel, obținute prin procedeul electrodepunerii diferitelor faze disperse, se studiază mult pe plan internațional, în țara noastră totuși, sunt încă foarte puțin cunoscute, datorită limitării experienței privitoare la condițiile de obținere și a proprietăților suprafețelor eterogene rezultate [Benea L., 1998].

Cercetările majore prezentate în teză urmăresc studii referitoare la optimizarea parametrilor de lucru cu privire la obținerea pe cale electrochimică a nichelului pur și a unor acoperiri nanocompozite în matrice de nichel cu faza dispersă diferită (nanoparticule de TiO_2 și diamant). Straturile obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural și al proprietăților mecanice (rugozitate, duritate). S-a urmărit totodată, caracterizarea din punct de vedere al creșterii rezistenței la coroziune a acoperirilor nanocompozite obținute comparativ cu rezistența la coroziune a acoperirilor de nichel pur.

SCOPUL TEZEI DE DOCTORAT

Teza de doctorat reprezintă activitatea de cercetare experimentală, fiind rezultatul a două granturi de cercetare, proiect POSDRU 6583 - SIMBAD 6/1.5/S/15- 01.10.2008 în perioada **28 noiembrie 2009 – 3 martie 2010** Dresden University of Technology, Department of Physical Chemistry and Electrochemistry, Erich-Muller-Bau 66, D-01062 Dresden, Germany și **4 martie 2010 – 30 iunie 2010** Politecnico di Milano - Chemistry, Materials and Chemistry Engineering Department "Giulio Natta" și s-a realizat, în parte, în cadrul proiectului de cercetare dintr-un proiect PN II-ID nr. 2290/2008, cu titlul „*Obținerea de nanofire de nichel electrodepusă în structuri nanoporoase de nanocelule anodizate de oxid de aluminiu*” ce a făcut obiectul de studiu al capitolului 8 din teză ceea ce constituie o nouă direcție de cercetări viitoare. Cercetarea privind obținerea de nanofire de nichel s-a realizat combinând experiența și expertiza a două grupuri de

cercetare, în domeniul electrochimiei și știința materialelor, un grup de la Universitatea Dunărea de Jos Galați – România și un altul de la Politehnica din Milano- Italia.

Prin studiul documentar evidențiat într-o cercetare asiduă în diverse direcții de investigare atât teoretice cât și aplicative și prin lucrările realizate, teza își propune să aducă o contribuție la volumul mare de informații acumulat în domeniul cunoașterii chimiei suprafețelor. Prin acest deziderat și prin utilizarea unei tehnologii de vârf la nivel mondial, subiectul tezei se încadrează în cerințele actuale ale lumii.

Cercetările prezentate în teză urmăresc studii referitoare la optimizarea parametrilor de lucru cu privire la obținerea pe cale electrochimică a nichelului pur și a unor acoperiri nanocompozite în matrice de nichel cu faza dispersă (nanoparticule de TiO_2 și diamant). Straturile obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural și al proprietăților mecanice (rugozitate, duritate). S-a urmărit în special, comportamentul la coroziune a straturilor electrodepuse realizate.

Alegerea a fost motivată de faptul că mulți specialiști cercetători din domeniul nanomaterialelor sunt preocupați de studiul depunerilor electrochimice a nanocompozitelor, ce au ca scop major obținerea de noi straturi cu proprietăți speciale.

Majoritatea figurilor prezentate în această lucrare sunt originale sau preluate din articolele publicate de autor. O parte sunt adaptate iar sursele sunt citate în descrierile corespunzătoare.

OBIECTIVELE PRINCIPALE ALE TEZEI DE DOCTORAT

Principalele obiective științifice urmărite, concretizate și diseminate pe parcursul elaborării tezei s-au referit la:

1. Realizarea unui studiu documentar privind stadiul actual al cercetărilor, reactualizarea și sistematizarea datelor din literatură referitoare la straturile de Ni și nanocompozite.
2. Realizarea de acoperiri de *nichel* și *nanocompozite* prin electrodepunere, în matrice de nichel, folosind drept faze disperse: nanoparticule de dioxid de titan și diamant.
3. Optimizarea condițiilor de obținere a electrodepunerilor de Ni, Ni- TiO_2 și Ni-diamant.
4. Influența factorilor fizico-chimici în realizarea de acoperiri Ni-Co.
5. Studiul fizico-chimic și analitic al acoperirilor de Ni, Ni- TiO_2 , Ni-diamant și Ni-Co realizate.
6. Interpretarea compoziției chimice a acoperirilor obținute, prin analiza spectrelor EDX și RDX.
7. Caracterizarea microstructurală a electrodepunerilor realizate prin microscopie electronică (SEM).
8. Studiul comportamentului electrochimic la coroziune al acoperirilor de nichel și a acoperirilor nanocompozite, prin metoda polarizării liniare și spectroscopie impedanță electrochimică.
9. Obținerea și caracterizarea structurală de nanofire de Ni-Co și Ni-Co bariuferite în celulele nanoporoase de alumina ca substrat.
10. Evaluarea electrochimică a proceselor de obținere prin anodizare pentru realizarea de nanocelule de alumina și prin electrodepunere în vederea obținerii de nanofire de Ni-Co.
11. Stabilirea corelațiilor între procesele electrochimice, nanostructurile obținute și proprietățile acestora.
12. Diseminarea rezultatelor și implementarea conceptelor dobândite pentru activități de cercetare și dezvoltare industrială.

VALORIFICAREA REZULTATELOR DIN TEZA DE DOCTORAT PRIN LUCRĂRI PUBLICATE SAU COMUNICATE

Publicații ISI

1. **D. E. Cosor (Rusu)**, A. Ispas, A. Bund, C. Gheorghieș, G. Cârâc.
Corrosion Tests of Nickel Coatings Prepared from a Watts - Type Bath.
Journal of Coatings Technology and Research (JCTR) DOI: 10.1007/s11998-011-9343-0,
2011 (<http://www.springerlink.com/content/q05750887t246180/>)
2. **D. E. Cosor (Rusu)**, P. Cojocaru, L. Magagnin, C. Gheorghieș, G. Cârâc.
Study of Ni-TiO₂ nanocomposite coating prepared by electrochemical deposition,
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (JOAM), 12(12) p. 2419 – 2422, 2010
3. **D. E. Cosor (Rusu)**, A. Ispas, A. Bund, C. Gheorghieș, G. Cârâc.
Microstructure and corrosion resistance for the electrodeposited nickel from watts baths,
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (JOAM), 12(6) p. 1372 – 1377, 2010.

Publicații - BDI

1. **D. E. Cosor (Rusu)**, C. Gheorghieș, P. Alexandru, G. Cârâc.
Corrosion resistance and microstructure of Ni and Ni-Co coatings electrodeposited from a sulphamate bath, The Annals UDJ Fasc IX - Metallurgy and Materials Science. 2011
Acceptat pentru publicație.
2. **D. E. Cosor (Rusu)**, A. Ispas, A. Bund, C. Gheorghieș, G. Cârâc.
A study on Ni electrodeposited from a Watts bath
The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Mathematics, Physics, Chemistry,
Informatics, Fascicle II, Year XXVI (XXXII) vol 1. p.371-374, 2009- Proceeding of the
1st International Symposium on Applied Physics-Materials Science, Environment and
Health (ISAP1) Galati, 28-29 noiembrie 2009.
3. C. Gheorghieș, L. Gheorghieș, S. Ciortan, V. Păunoiu, A.M. Cantaragiu, C.C. Lalău,
D.E.Cosor (Rusu).
Structural analysis of alumina thin layer prepared by controlled oxidation process,
The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle V. Technologies in machine
building, p.319 - 322, ISSN 1221-4566, 2009.

III. Lucrări prezentate și publicate la conferințe naționale și internaționale

- **D. E. Cosor (Rusu)**, A. Ispas, A. Bund, C. Gheorghieș, G. Cârâc
Effects of direct current and pulse electrodeposition on the properties of Ni/Nanodiamond
Coatings
The 10th Conference of colloids and surface chemistry with international participation
9 – 11 iunie 2011, Galați, România.
- R. Novac, O. Mitoșeru, **D.E. Cosor (Rusu)**, G. Cârâc.
A comparative study of the properties of Ni/TiO₂ and Ni/ZrO₂ composites layers
The 10th Conference of colloids and surface chemistry with international participation
9 – 11 iunie 2011, Galați, România.

- **D.E. Cosor (Rusu)**, P. Cojocaru, C. Gheorghieș, G. Cârâc, P. Alexandru.
Corrosion resistance and microstructure of Ni and NiCo coatings electrodeposited from a sulphamate bath, Simpozion Impactul Nanotehnologiilor și Nanomaterialelor asupra Dezvoltării Industriale și calității vieții, Galați 19 mai 2011.
- **D.E. Cosor (Rusu)**, L. Magagnin, P. Cojocaru, C. Gheorghieș, G. Cârâc.
Structure and properties of Ni-TiO₂ codeposition from a watts electrolyte, Simpozion Impactul Nanotehnologiilor și Nanomaterialelor asupra Dezvoltării Industriale și calității vieții, Galați 19 mai 2011.
- **D. E. Cosor (Rusu)**, P. Cojocaru, L. Magagnin, C. Gheorghieș, G. Cârâc.
Study of Ni-TiO₂ nanocomposite coating prepared by electrochemical deposition, CNF 2010 Conferința Internațională de Fizică – Iași 23-25 septembrie 2010.
- P.Cojocaru, L. Magagnin, **D. E. Cosor (Rusu)**, G. Cârâc.
Electrodeposition of Nickel Cobalt /Bariumferite Multilayers Nanowires using Alumina Template, EDNANO 8th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures 17-19th March 2011, Milan, Italy.
- **D. E. Cosor (Rusu)**, G. Cârâc, P. Cojocaru, C. Gheorghieș.
Structure and corrosion resistance of electrodeposited nickel from a sulphamate bath, 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry September 26th – October 1st, 2010 Nice, France, poster s07-P-008
- **D. E. Cosor (Rusu)**, C. Apetrei, P. Cojocaru, G. Cârâc.
A study on Ni electrodeposited from sulphamate bath, Second Regional Symposium on Electrochemistry : South-East Europe Sava Center : Belgrade : Serbia June 6 to 10, 2010, poster SDE-P-03.
- C. Apetrei, **D. E. Cosor (Rusu)**, P. Popa, P. Cojocaru, G. Cârâc.
Study of electrodeposited Ni from a sulphamate bath by different techniques 2nd International Conference on Functional Nanocoatings, March 28-31,2010 Dresden, Germany, poster P6-2.
- **D. E. Cosor (Rusu)**, A. Ispas, A. Bund, G. Cârâc, C. Gheorghieș.
Structure and properties of Ni /nanodiamond co-deposition from a Watts electrolyte, 2nd International Conference on Functional Nanocoatings, March 28-31,2010 Dresden, Germany-poster P1-9.

Capitolul 1

1.1. Stadiul actual al cercetărilor privind obținerea, structura și proprietățile materialelor compozite și nanocompozite cu matrice metalică

În ultimele decenii, în domeniul materialelor avansate au fost dezvoltate materiale noi: straturi compozite și nanocompozite, obținute prin electrodepunere.

Acoperirile compozite și nanocompozite în matrice metalică sunt considerate materiale avansate, cu aplicații multiple, în diverse domenii, pentru protecții specifice, proprietăți decorative și tehnologice, cum ar fi protecția anticorozivă, duritate, rezistență la abraziune și alte proprietăți funcționale. 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 de a îmbunătăți proprietățile lor comparativ cu proprietățile separate ale componentelor singulare.

1.1.2. Materiale compozite și nanocompozite

Materialele noi, care înglobează cunoștințe avansate, aduc noi funcționalități și performanțe, fiind considerate factori critici pentru inovare și pentru dezvoltarea tehnologică. Ele asigură dezvoltarea durabilă și competitivitatea pe piață, tocmai datorită acestei multifuncționalități ce își găsesc aplicații în majoritatea ramurilor industriale, mai ales în cele cu rol esențial asupra societății: medicină, construcții, siguranță și protecție.

Știința materialelor compozite și nanocompozite a apărut din necesitatea unor studii multidisciplinare, pornind de la faptul că elaborarea acestora este complexă, condițiile de operare în care aceste materiale trebuie să funcționeze sunt severe, proprietățile fizico-chimice, magnetice, electrice și mecanice sunt influențate de compatibilitatea și modul de dispunere a elementelor componente.

Efortul oamenilor de știință se orientează către materialele noi, și implicit asupra tehnicilor de prelucrare și proiectare analitică a elementelor active necesare prelucrării acestora. Studiul unor tehnologii au scos la iveală că acestea ar putea fi aplicate la scară industrială pentru avantajele economice, performanța și simplitatea proiectării.

Din punct de vedere istoric, conceptul de material compozit este foarte vechi. În Egiptul antic cărămizile de argilă erau consolidate cu paie; la Muzeul Britanic din Londra, este expus un vas de depozitare din perioada merovingienilor 900 d.H de pe teritoriul Scoției, realizat dintr-un material format din fibră de sticlă întărită cu o rășină, ceea ce ar corespunde astăzi unui compozit de tip rășină epoxidică consolidată cu fibră de sticlă.

Materialele compozite și nanocompozite sunt materiale formate din două sau mai multe faze la scară microscopică a căror performanță și proprietăți sunt destinate a fi superioare celor ale materialelor constitutive, acționând independent. Una dintre fazele constitutive este discontinuă, rigidă, numindu-se de "ranforsare", iar faza continuă, cu rigiditate mai scăzută se numește matrice. Uneori, datorită interacțiunilor chimice ale altor efecte de prelucrare, apare o fază suplimentară - interfaza - la interfața dintre ranforsare și matrice. Ex: *Wiskers*-urile sunt fibre formate din monocristale filamentare, cu diametre cuprinse între 1 și 5 μm și lungimi $l_f \leq 500\text{m}$, foarte scurte $l_f \leq 10\text{ mm}$ sau scurte cu $l_f = 10-25\text{ mm}$, ori lungi ($l_f > 25\text{mm}$), obținute din diferite materiale: sticlă, carbon, carburi de siliciu, bor, safir, alumină, ceramică, metale feroase și neferoase, textile, azbest, poliamide. *Roving* -ul este o configurație a fibrelor de sticlă obținută prin răsucirea tronsoanelor 1, 2, 3. Fiecare tronson poate fi constituit din 6 până la 204 monofibre lungi de sticlă, cu diametrul între 8 și 14 μm, dispuse paralel și netorsionat, unite între ele cu rășini [Suciu V. and Suciu M. V., 2008].

Brent Strong subliniază că „materialele compozite sunt identificabile macroscopic, aceasta însemnând că materialele sunt diferențiate la nivel molecular, au proprietăți diferite și sunt separabile mecanic” și proprietăți mecanice insuficiente pentru aplicații high-tech.

1.1.3. Definiția materialelor nanocompozite

Definiția materialelor nanocompozite s-a extins semnificativ pentru a cuprinde o varietate mare de sisteme, cum ar fi materiale unidimensionale, bidimensionale, tridimensionale și amorfе, realizate din componente distincte și diferite, amestecate la scară nanometrică. Materialele nanocompozite sunt aranjamente de fibre continue sau discontinue, compuse din: agentul de ranforsare (ranforsant) care asigură rezistența mecanică; matricea (polimer, rășină organică) în care este cufundat ranforsantul, asigură protecție chimică și dă forma piesei dorite.

Nanocompozitele cuprind o varietate de sisteme: uni-, bi-, tri-dimensionale și materiale amorfе ale căror componente au proprietăți diferite (morfologie, structură) și dimensiunile particulelor materialului de armare este de ordinul nanometrilor. Astfel, se obțin materiale cu

proprietăți unice: claritate optică, rigiditate, rezistență mecanică și chimică, permeabilitate redusă la apă, gaze și hidrocarburi pot fi ignifugate în orice clasă de rezistență la foc.

Pentru substrat, nu numai un material apropiat va fi selectat, dar în același timp tratamentul suprafeței înainte de acoperire este foarte important, pentru a obține cerințele impuse asupra proprietăților mecanice, chimice și structurale ale acoperirii.

Materialul de acoperire va fi selectat în lumina necesităților proprietăților funcționale, de exemplu: rezistența chimică, rezistența la uzură, cerințe decorative, proprietăți electrice etc. Astfel, în **Figura 1.3.** [Benea L., 1998] se ilustrează selecția unei acoperiri cu aplicații pentru uzură și combinată, uzură plus coroziune ce este dependentă de modul de uzură și mecanismul de coroziune. O astfel de încercări de clasificare a numeroase procese de acoperire existente astăzi este dificilă; totuși după tehnologiile de obținere acestea pot fi clasificate astfel:



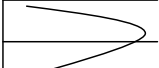
Mecanismul de deteriorare scăzut	Proprietățile dorite ale acoperirii	Sistemul de acoperire recomandat
Aderență uzură	Puterea de forfecare 	Acoperire Substrat
Abraziune Uzură	Duritate 	Acoperire Substrat
Aderență + Oboseală	Rezistența la rupere 	Acoperire Strat intermediar Substrat
Aderență, abraziune, uzură, coroziune, oxidare	Comportare pasivă electrochimică puternică	Strat pasiv Acoperire Substrat

Figura 1.3. Proprietățile unei acoperiri necesare pentru utilizarea la uzură, coroziune și oxidare.

Avantajele dimensiunilor nanometrice

- Structurarea materiei la nivel nanometric este esențială pentru sistemele biologice;
- Nanotehnologiile vor permite plasarea unor dispozitive în interiorul celulelor;
- Nanotehnologiile vor permite crearea de noi materiale folosind metode auto-structurante, după modelul celor din natură.
- Raportul suprafață/volum foarte mare caracteristic nanostructurilor, le face ideale pentru aplicații în domeniul materialelor compozite, reacțiilor chimice, eliberării de medicamente, stocării energiei.

1.2. Electrodepunerea nichelului

Obținerea de noi materiale cu proprietăți superioare surprinzătoare este un domeniu într-o continuă dezvoltare ce se extinde rapid în multe domenii de vârf, cum ar fi: tehnologii aerospațiale, microelectronică, tehnica nucleară, tehnica de construcție medicală a implanturilor, cât și în

industria chimică, industria navală, industria de automobile, industria materialelor sportive mai ales în cele cu rol esențial asupra societății: medicină, construcțiile, siguranță și protecție. Proprietățile nanocompozitelor depind nu numai de proprietățile componentelor, ci și de morfologie și de proprietățile de interfață pe care acestea trebuie să le aibă. Lucrările experimentale de specialitate au demonstrat că, teoretic, electrodepunerile compozite se obțin cel mai ușor dintr-o soluție de nichelare [Tomaszewski T. W., et al., 1969]. În matricea de nichel pot fi încorporate orice fel de particule și oxizi pentru scopuri diverse, prin electrodepunere pot conduce la îmbunătățirea proprietăților, acestea putând fi sintetizate utilizând tehnici surprinzător de simple și necostisitoare.

În literatura de specialitate studiul materialelor compozite în matrice de nichel se regăsesc în lucrările lui Guglielmi și colaboratorilor [Guglielmi N. și Icardi G., 1970; Guglielmi N., 1972;], care studiază în special mecanismul codepunerii TiO_2 și modelarea matematică a acestuia. Wagner și colaboratorii [Metzger W., et al., 1970; Wagner E. și Speckhardt H., 1980], studiază efectul codepunerii oxidului de aluminiu asupra tensiunilor interne în acoperirile compozite în matrice de nichel și asupra durtății straturilor compozite obținute. Oxidul de aluminiu codepus în nichel nu influențează tensiunile interne ale straturilor compozite, dar crește durtatea.

Peste 30 de metale incluzând cromul, nichelul, cobaltul, aurul, argintul, cuprul etc. pot fi obținute ușor prin depuneri din soluții apoase. Fiecare dintre aceste materiale își găsesc diferite aplicații pentru protecția substraturilor de cupru, alamă sau oțel, pentru uzură sau coroziune, proprietăți electrice speciale sau pentru decorațiuni. Componentul ce urmează a fi acoperit formează catodul într-o celulă electrică în care anodul este format din metalul de acoperire.

Depunerea electrochimică a nichelului reprezintă un proces important și diversificat, de procesare a suprafețelor. Importanța sa comercială poate fi apreciată prin cantitatea de nichel sub forma de metal și săruri consumată anual pentru electrodepunere (nichelare) iar diversificarea sa din multiplele sale aplicații. Aplicațiile electrodepunerii nichelului se împart în trei mari categorii: decorative, funcționale și electroformatoare.

1.4. Aplicații ale acoperirilor de nichel și nanocompozite

Aplicațiile structurale (mai ales în construcții) care necesită rezistență specifică la coroziune sau rezistență mecanică sporită la temperaturi ridicate, gasesc aceste proprietati necesare in nichel si aliajele sale. În funcție de tipul de proprietăți speciale ale aliajelor de nichel acestea se pot clasifica după cum urmează: - aliaje cu rezistivitate electrică mare; aliaje cu forța termoelectromotoare mare; cu coeficient de temperatură al rezistivității electrice mare; cu proprietăți magnetice; cu dilatare termică foarte redusă; cu refractaritate și rezistență la temperaturi înalte; rezistență mare la coroziune și oxidare.

În funcție de domeniul de utilizare cel mai adesea acoperirile de nichel și acoperirile nanocompozite cu matrice de nichel, sunt recunoscute în industria chimică, farmaceutică, pentru aparatura medicală și de laborator, în industria alimentară, dar mai ales în construcții navale și civile. Nichelul formează o peliculă de oxid protectoare ceea ce-l face interesant pentru confecționarea monezilor, a tacâmurilor, a obiectelor de decorațiuni interioare și unele elemente din construcții civile.

1.5. Caracteristici și aplicații ale fazei disperse

1.5.1. Nanoparticule de dioxid de titan

Acoperirile compozite cu nanoparticule de TiO_2 îmbunătățesc proprietățile mecanice [Erlor F., et al., 2003; Li J., et al., 2005; Low C. T. J., et al., 2006; Lampke T., et al., 2006; Lin C.S., et al., 2006; Sun X. J., et al., 2008; Thiemig D. and Bund A., 2008; Lampke T., et al., 2008;], cu un efect autocatalitic și fotoelectrochimic [Norma R de Tacconi, et al., (2000); Deguchi T., et al., 2001]. Încorporarea de nanoparticule TiO_2 într-o matrice de nichel duce la formarea de structuri fine, în timp ce tensiunile de tracțiune reziduale [Erlor F., et al., 2003] sunt mai reduse, duritatea crește [Li J., et al., 2005; Lin C.S., et al., 2006; Lampke T., et al., 2006; Sun X. J. and Li J. G., 2007; Aal A. Abdel, 2008; Thiemig D. and Bund A., 2008; Lampke T., et al., 2008] rezistența la coroziune [Li J., et al., 2005; Aal A. Abdel, 2008] și uzură [Sun X. J. și Li J. G., 2007, Thiemig D., Bund A., 2008; Lampke T., et al., 2008] a straturilor.

Dimpotrivă, Lampke et al. [Lampke T., et al., 2006] au raportat rezultate discorcondante la rezultatele promițătoare privind rezistența la coroziune acoperirilor nano-compozite Ni- TiO_2 furnizate de alți autori [Li J., et al., 2005; Aal A. Abdel, 2008].

În general, s-a observat că, cantitatea de particule de TiO_2 încorporate crește odată cu creșterea concentrației de particule TiO_2 în suspensie în electrolit.

De asemenea, s-a raportat că o scădere a dimensiunii particulelor TiO_2 afectează rezistența la uzură și coroziune (de până la o dimensiune minimă, 280 nm), într-un mod pozitiv [Lampke T., et al., 2006; Lampke T., et al., 2008]. În general, reducerea dimensiunilor particulelor scade conținutul codepunerii particulelor în timp ce crește remarcabil tendința de aglomerare a particulelor, din cauza energie de suprafață mare, în matricea metalică, precum și în electrolit [Erlor F., et al., 2003; Thiemig D. și Bund A., 2008]. Cercetările legate de acoperirile compozite Ni- TiO_2 a demonstrat că procentul codepunerii de particule nanoparticulelor este dificil de a fi controlate cantitativ. Astfel, se admite că dimensiunea particulelor, dispersia și procentul de încorporare joacă un rol important în procesul de electrocodepunere și prin urmare, asupra proprietăților mecanice ale acoperirilor compozite Ni- TiO_2 . În figura 1.6. este reprezentată imagine SEM nanostructura de TiO_2 [Toma F. L. et al., 2008].

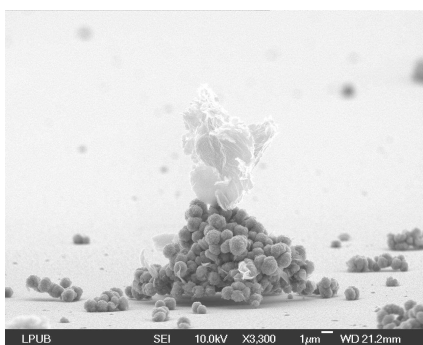


Figura 1.6. Nanostructura de TiO_2

1.5.2. Aplicații ale nanocompozitelor Ni- TiO_2

Nanoparticulele de TiO_2 sunt bune semiconductoare cu stratul de nichel și indică un bun comportament fotocatalitic, un coeficient de frecare redus, bună rezistență la uzură, duritate și proprietăți bune ale stratului de protecție la temperaturi înalte [Musiani M., 2000; Zhou M.M., Lin

W.Y. et al., 1997 et al., 1996]. Recent, acoperirile compozite Ni-TiO₂ au fost studiate de către mulți autori [Abdel Aal A., 2008.; Chena W., et al., 2010; Spanou S. and Pavlatou E. A., (2010); Spanou S. Et al., 2009, Lajevardi S. A. and Shahrabi T., (2010)]. Cercetătorii au subliniat, în principal că pentru modificarea proprietăților mecanice de suprafață, consolidarea acestor acoperiri compozite Ni-TiO₂ schimbă atât morfologia cât și textura în matrice. Aceste acoperiri au mari aplicații în contacte electrice, piese auto, circuite imprimante, uși decorative, accesorii pentru lumină și baie, cilindrii motorului, supape de înaltă presiune, garnituri metalice, trofee, instrumente muzicale, industria aerospațială, dispozitive medicale, marină, agricultură, în domeniul nuclear și materiale magnetice pentru înregistrarea magnetică [Clark D., et al., 1997; Rastogi M. C., 2003; Gul H., et al., 2009].

1.5.3. Diamant și nanoparticule de diamant

Diamantul și acoperiri nanocompozite pe bază de nanoparticule de diamant sunt considerate ca fiind materiale super abrazive mai grele decât alte materiale. Deși proprietățile excepționale ale diamantelor sunt bine cunoscute, este dificil să se realizeze orice componentă folosind doar praf de diamant. Acest fapt a necesitat o creștere a pieței cu compozite și nanocompozite în întreaga lume.

Ultra dispersatele particule de diamant (UDD) într-o matrice de nichel sunt ce în ce mai atractive considerabil din punct de vedere științific și tehnologic, de interes în virtutea proprietăților lor mecanice și tribologice unice, inclusiv duritate mai mare, coeficient mai mic de frecare și inerția chimică de a ataca [Venkateswaralu K., et al., 2006; Pushpavanam M., 1997; Sheela G. și Pushpavanam M., 2002; Addison C., 1997; Sato K. și Suzuki K., 1984; Lee E. C. și Choi J. W., 2001]. Yogodkina și al. [Yogodkina L. M., et al., 1997] a studiat structura, fizico-chimică și structura compozitelor de Ni/diamant și Reddy și al. [Reddy V. V. N., et al., 2000] și Lukschandel [Lukschandel J., 1978] a studiat proprietățile electro mai puțin a acoperirilor de Ni- diamant. Abi - Akar și al. [Abi-Akar H., et al., 1996] au investigat efectul gravitației asupra codepunerilor din materialele compozite de mai sus. Sato et al. [Sato K. și Suzuki K., 1984] a studiat procesul de mai sus pe o roata de măcinare în timp ce Lee et al. [Lee W. H., et al., 1999], a comparat co-depunerile nanocompozitelor Ni-diamant de la curentul direct și pulsul curentului.

Nanoparticulele de diamant sunt de mare importanță în procesele electrochimice, deoarece acestea modifică structura suprafeței [Berkh O. și Eskin S., Zahavi J., 1994; Hovestad A. și Janssen L. J. J., 1995; Maurin G. Și Lavanant A., 1995].

Acoperirile compozite prin electrodepunere au fost utilizate și dezvoltate pe scară largă în ultimele decenii pentru diversele sale aplicații interesante pe care le oferă. Multe cercetări s-au concentrat asupra codepunerii de microparticule ca: carburi de siliciu, oxizi, polimeri și nanoparticule de diamant [produse de: Heyuan Zhonglian Nanotechnology Co., Ltd, China].

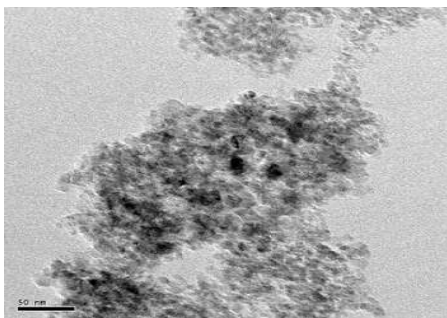


Figura 1.7. Nanostructura - Ultra dispersatelor particule de diamant (UDD)

1.5.4. Aplicații ale nanocompozitelor cu nanoparticule de diamant

Materialele bazate pe diamant cât și pe monocristalele de diamant au numeroase aplicații în diferite ramuri industriale. Se pot specifica în:

-*aplicații mecanice*- datorită durității mari se poate folosi drept „nicovală” (suportă presiuni de până la $4,6 \times 10^3$ GPa). Este folosit drept material abraziv, la instrumente de tăiat sau găurit foarte ascuțite și dure.

-*aplicații optice*- se poate folosi diamantul ca material optic ideal, dar datorită mărimii reduse și a costurilor ridicate este folosit rar (ex. ferestre optice la naveta spațială Pioneer Venus).

-*aplicații termice*- datorită conductivității termice ridicate este folosit pentru transferarea rapidă a căldurii, cel mai des în circuitele electronice cu densități mari de curent.

-*aplicații electronice*- în industria electronică, materiale de tip diamant și acoperirile diamantate prezintă un interes atât în depunerile pe electrozi cât și în tehnologia semiconductorilor.

Capitolul 2

Caracterizarea proprietăților structurale și funcționale a nanofirelor de Ni-Co obținute prin electrodepunere

Introducere

S-a remarcat un interes deosebit în fabricarea materialelor nanostructurate datorită proprietăților lor fascinante, a fenomenelor și a aplicațiilor superioare comparativ cu materialele comune. Materialele nanostructurate sunt materiale ce conțin o microstructură, lungime caracteristică a acestora cu dimensiuni la scară de 0,1 – 100 nanometri. Microstructura se referă la compoziția chimică, la aranjamentul atomilor (structura atomică), și la mărimea unui solid în trei dimensiuni (macrostructura, microstructura și structura reticulară). Printre efectele care controlează proprietăților materialelor nanostructurate se poate include și efectul de dimensiune (unde lungimea critică a scalei ce corespunde fenomenelor fizice devine comparabilă cu dimensiunea caracteristică a blocurilor de construcție a microstructurii); modificări ale dimensiunii sistemului; schimbări ale structurii atomice; alierea unor componente (elemente) care nu sunt miscibile în stare solidă și/sau topită.

Sintetizarea, caracterizarea și prelucrarea materialelor nanostructurate aparțin unui domeniu deosebit de actual și în curs de dezvoltare. Cercetarea și dezvoltarea ce se desfășoară în acest domeniu, pune un accent deosebit pe descoperirile științifice din generația materialelor cu caracteristici microstructurale controlabile; pe cercetarea prelucrării în materiale „bulk”, cu proprietăți tehnice și funcții tehnologice, precum și pe introducerea de noi concepte cu privire la dispozitivele realizate.

Studiul nanofirelor a devenit în ultimul timp o mare atracție pentru cercetători, datorită noilor utilizări ale acestora ca structuri pentru dispozitive electronice și optoelectronice. Mai multe tipuri de nanofire au fost folosite cu succes ca detectori de gaz sau ca detectori biochimici. Nanofirele metalice cu o structură stratificată au fost folosite în studiul magnetorezistenței. Sinteza de nanofir prin electrodepunere folosind ca structură suport celule nanoporoase de alumina este dezvoltat prin controlul nanostructurilor adaptate nevoilor de implementare industriale.

Datorită interesului acordat de către cercetători, tehnologia structurii provizorii de alumina poroasă reprezintă un subiect de cercetare aflat într-o continuă dezvoltare precum și o idee

interesanta și o bază comercială viabilă. Cercetarea reprezintă o provocare în domeniul materialelor nanostructurate, domeniu aflat deja în plin avânt de dezvoltare și implementare.

Nanofirele realizate din substanțe feromagnetice simple, cum ar fi Fe, Ni, Co, au fost sintetizate prin tehnici de electrodepunere [Nielsch K., (2000); Xu J., (2008); Tsai W. C., (2009)]. Proprietățile lor magnetice și proprietățile magnetorezistive au fost investigate și raportate într-un număr de lucrări științifice anterioare [Vázquez M., et al, (2005); Fert A. and Piraux L., (1999)]

Șablonul de AAO este utilizat în general pentru realizarea unor varietăți de nanostructuri, cum ar fi nanofirele. Dintre cele mai multe metode alternative folosite pentru a crea un șablon poros în vederea creșterii economice a nanofirelor, în această lucrare filmele poroase de alumina au fost folosite, deoarece sunt auto-organizate, porii sunt cilindrici și uniformi, iar diametrul și distanța interpori pot fi modulate prin simple schimbări în tensiunea de anodizare.

Această metodă permite sinteza de nanofire metalice prin depunere electrochimică în porii cilindrici. Așadar, un nanofir poate fi realizat din materialul și compoziția dorită ei, cu aliajul sau structura multistrat.

Acest capitol se referă la progresele raportate în literatură privind structura membranelor de alumina poroasă. Formarea ordonată a celulelor nanoporoase de alumina ca substrat ce este o necesitate pentru aplicațiile industriale din diferite domenii. Sunt prezentate sintetic cele mai avantajoase procedee pentru obținerea de nanocelule poroase de alumina prin anodizare și obținerea de nanofire în aceste structuri prin diferite metode și electroliți diferiți.

Cercetarea s-a realizat combinând experiența și expertiza a două grupuri de cercetare, în domeniul electrochimiei și știința materialelor, un grup de la Universitatea Dunărea de Jos Galați – România și un altul de la Politehnica din Milano- Italia, ce a făcut obiectul de cercetare dintr-un proiect **PN II-ID nr. 2290/2008**, cu titlul „*Obținerea de nanofire de nichel electrodepusă în structuri nanoporoase de nanocelule anodizate de oxid de aluminiu*”

Se prezintă sintetic aspecte privind obținerea structurilor template de alumina poroasă (obținute ca rezultat al unui stagiu de 4 luni la instituția colaboratoare Politehnica din Milano-Italia,) și aspecte privind obținerea de nanofire cu referire îndeosebi la nanofirele de **Ni-Co bariuferite** obținute în structura nanocelulelor de alumina anodizată (AAO).

2.3. Realizarea de nanofire în nanocelulele de alumina nanoporoasă anodizată (AAO)

Fabricarea rețelelor mari de nanoelemente ordonate, ultrafine (~10 nm sau mai mici), monodisperse rămâne totuși o provocare. Sunt necesare studii mai sistematice asupra proceselor de inversare a magnetizării, incluzând efectele dinamicii asociate la scară de timp mică. Este de asemenea deosebit de importantă înțelegerea efectelor de interacțiune din interiorul rețelelor de nanofire sau dintre rețelele de nanofire magnetice și alte sisteme.

S-a remarcat un interes ridicat în fabricarea materialelor magnetice nanostructurate datorită proprietăților lor neobișnuite în comparație cu materialele de bază și datorită aplicațiilor lor posibile în înregistrarea magnetică cu densitate ridicată, senzori și alte mecanisme. Au fost dezvoltate diverse tehnici de producere a materialelor nanoscalare. Dintre ele electrodepunerea este o tehnică simplă, ieftină și cu randament ridicat. Electrodepunerea pe structuri provizorii („*template*”) prin care se înțelege electrodepunerea în găurile naturale sau artificiale dintr-un strat izolator de pe un substrat conductor, oferă o cale ieftină de fabricație a filmelor metalice de bază, în unele cazuri cu structuri care nu se pot produce prin alte metode. Metoda electrodepunerii este capabilă de producerea nanofirelor magnetice de înaltă calitate și a rețelelor ordonate de nanofire cu aplicabilități dorite, incluzând nanofire cu mărimi reproductibile în domeniu de 10 nm, și rețele care pot fi extinse pe arii mari. De obicei există mulți parametri variabili care pot fi folosiți pentru îmbunătățirea proprietăților nanofirelor, cum ar fi materialul, cristalinitatea (policristalinitate, cristal

singular, amorf), structura stratului singular, multistratificat, geometria rețelei etc. Proprietățile magnetice ale rețelelor de nanofire sunt legate de dimensionalitatea scăzută a nanofirelor. Aceste rețele de nanofire magnetice pot fi folosite în diferite aplicații viitoare, incluzând stocarea datelor de densitate ridicată, senzori miniaturali sau ecrane de emisie a câmpului.

Realizarea de nanocelule de aluminiu (AAO) sau obținut de către Universitatea Tehnică din Milano, Italia - rețele de nanofire de nichel foarte uniforme folosindu-se metoda depunerii electrochimice din electrolit tip sulfamat pe structuri provizorii reprezentate de nanocanale de oxid de aluminiu poros (AAO) prin anodizare [Cojocaru P. et al., 2010]. Nanofabricarea prin metoda autoorganizării a atras multă atenție datorită faptului că a permis producția de masă fără folosirea ustensilelor scumpe de litografiere, cum ar fi sistemul de expunere la o rază de electroni. Alumina poroasă poate fi fabricată electronic prin oxidarea anodică a aluminiului prin căi cum ar fi metoda autoorganizării, rețele de nanogăuri ordonate de elasticitate foarte ridicată cu mărimi de la câteva sute la câteva zeci de nanometri. În consecință, rețeaua de nanogăuri formată prin a doua oxidare anodică expune o excelentă regularitate ca rezultat a suprafeței inițiale.

2.4. Aplicațiile nanocelulelor de alumina poroasă

Mecanismul formării celulelor nanoporoase de alumina ca substrat ce apare ca o necesitate pentru aplicațiile industriale în diferite domenii tehnice țintă, care să testeze structurile nanocelulelor de alumina poroasă pentru aplicațiile viitoare, adaptate cerințelor pieței, ce pot fi reprezentate pentru:

- *Tehnica noua de colorare a aluminiului.* Se îmbunătățește pătrunderea agentului de colorare în porii aluminei prin folosirea de nanocelule comparativ cu procesele clasice de colorare prin anodizare, datorită faptului că porii sunt deschiși pe toată lungimea. Beneficiile așteptate sunt o mai mare stabilitate în colorare în mediul de expunere și o rezistență sporită la încercări mecanice
- *Filtrarea.* Nanocelulele de alumina poroasă pot fi folosite ca membrane filtrante pentru purificarea apei/sânge prin osmoză inversă.
- *Senzori.* Prin umplerea și legarea porilor cu materiale metalice (electrice, magnetice sau catalitice) se urmărește sinteza de noi senzori electronici și de afișare.

CERCETĂRI EXPERIMENTALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Introducere

Acoperirile de nichel cât și cele nanocompozite în matrice metalică, obținute prin procesul codepunerii cu diferite faze disperse și procesele de electrocristalizare se studiază intens pe plan internațional, în țara noastră cercetările fiind mai limitate, dar concentrate pe câteva grupuri de cercetare, dintre care la Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, cu rezultate remarcabile.

Cercetarea inițiată în lucrarea de doctorat a avut drept scop realizarea de straturi de **Ni** și acoperiri nanocompozite în matrice de nichel, experimentând doi electroliți de nichel (*Watts* și *sulfamat*). Totodată s-a studiat și optimizarea parametrilor de electrodepunere în vederea identificării factorilor care influențează electrodepunerea de nichel și s-au folosit diferite tehnici de caracterizare și investigare a proprietăților straturilor electrodepuse. Concluziile finale evidențiază rezultatele principale în realizarea depunerilor de nichel.

Capitolul III prezintă compoziția electroliților și condițiile experimentale, pregătirea suportului folosit pentru electrodepunere, tehnicile experimentale cât și echipamentele folosite pentru caracterizarea straturilor obținute.

S-au realizat electrodepuneri de *Ni* și *nanocompozite* în matrice de nichel folosind nanoparticule de TiO_2 și diamant. S-au utilizat electroliți pe bază de sulfat de nichel, sulfamat de

nichel, clorură de nichel etc. variind o serie de parametri de lucru. Au fost experimentați doi electroliți de nichel Watts și sulfamat realizându-se acoperiri de nichel și acoperiri nanocompozite cu diferite faze disperse: nanoparticule de TiO₂ și nanoparticule de diamant. Compoziția electroliților testați cât și condițiile de electrodepunere sunt prezentate în **Tabelul 3.1**. Electroliții au fost proaspăt preparați din reactivi analitici cu înalt grad de puritate (Merck p.a.) și folosind apă bidistilată., excepție făcând electrolitul sulfamat ce a fost achiziționat de la producător industrial italian.

Tabelul 3.1. Compoziția chimică și parametri de electrodepunere pentru electroliții testați

Electrolit	Componenți	Compoziția electrolitului	Parametri de electrodepunere
EL 1	NiSO ₄ ·6H ₂ O NiCl ₂ ·6H ₂ O H ₃ BO ₃ Dodecil sulfat de sodiu (C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na)	0,9 M 0,21 M 0,48 M 0,35·10 ⁻³ M	temperatura 40-60°C i: 1-10 A·dm ⁻² pH = 4 timp: 900, 1800, 3600 și 7200 s viteza de agitare: 300 rpm
EL 2	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O H ₃ BO ₃ Dodecil sulfat de sodiu (C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na)	1,54 M 0,73 M 0,52·10 ⁻³ M	temperatura 40-60°C i: 1-10 A·dm ⁻² pH = 4 timp: 900, 1800, 3600 și 7200 s viteza de agitare: 300 rpm
EL 3	NiSO ₄ ·6H ₂ O NiCl ₂ ·6H ₂ O H ₃ BO ₃ Dodecil sulfat de sodiu (C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na) Nanoparticule de TiO ₂ (21 nm)	0,9 M 0,21 M 0,48 M 0,35·10 ⁻³ M 20-100g/l	temperatura 50°C i: 1-10 A·dm ⁻² pH = 4 timp: 3600 s viteza de agitare: 300 rpm
EL 4	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O H ₃ BO ₃ Dodecil sulfat de sodiu (C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na) Nanoparticule de TiO ₂ (21 nm)	1,54 M 0,73 M 0,52·10 ⁻³ M 20-100g/l	temperatura 50°C i: 1-10 A·dm ⁻² pH = 4 timp: 3600 s viteza de agitare: 300 rpm
EL 5	NiSO ₄ ·6H ₂ O NiCl ₂ ·6H ₂ O H ₃ BO ₃ Dodecil sulfat de sodiu (C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na) Nanoparticule de diamant (70-80 nm)	0,9 M 0,21 M 0,48 M 0,35·10 ⁻³ M 5 g/l	temperatura 40-60°C i: 1-10 A·dm ⁻² pH = 4 viteza de agitare: 300 rpm
EL 6	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O H ₃ BO ₃ Dodecil sulfat de sodiu (C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na) Co(SO ₃ NH ₂) ₂	1,54 M 0,73 M 0,52·10 ⁻³ M 0,09 M	temperatura 50°C i: 1 A·dm ⁻² pH = 4 viteza de agitare: 300 rpm

3.2. Pregătirea suportului metalic

Pentru realizarea acoperirilor de nichel cât și a celor nanocompozite, o atenție deosebită a fost acordată pregătirii suportului metalic și stabilirii unor condiții optime de realizare a procesului de electrodepunere.

În obținerea unor acoperiri metalice de bună calitate este necesară pregătirea inițială a suprafeței, care influențează în mod direct: aderența și uniformitatea grosimii depunerii, uniformitatea culorii și aspectului, apariția pittingului sau a exfolierii, rezistența la coroziune, rugozitatea și structura cristalină ale acoperirii, precum și caracteristicile importante ale metalului de bază.

Experimentele au fost efectuate folosind substraturi **de cupru** sub formă de disc, circulare (anod și catod concentric) sau plane după necesitate.

O atenție deosebită a fost acordată pregătirii analitice a suportului metalic pe care s-au realizat electrodepunerile de nichel și a acoperirilor nanocompozite. S-au efectuat mai multe experimentări de laborator, rezultând ca optime, următoarele operații de pregătire ale fluxului tehnologic: pregătirea mecanică (șlefuire) folosind hârtie abrazivă de SiC de diferite granulații (800, 1200, 2400 și 4000 μm) și spălate cu apă bidistilată, urmate de uscare cu aer sub presiune, supuse apoi operației de degresare electrochimică (cu rolul de a înlătura eventualele urme de grăsimi aderente la suprafața suportului).

Suportul metalic de cupru a fost imersat într-o baie cu soluție alcalină UNAR EL 63 (produs comercial de la Schering Germania) la 3V și 0,2 A dm^{-2} pentru 20-30 s și activat la temperatura camerei în soluție de HCl 1N, cu scopul de a îndepărta straturile de oxizi de pe suprafața metalică, apoi spălate cu apă bidistilată și uscate cu aer sub presiune.

3.3. Celula electrolitică și modul de lucru

Acoperirile de nichel și nanocompozite cu matrice de nichel s-au obținut într-o instalație specială de electroliză. Toate experimentele s-au efectuat utilizând un volum de soluție în celula electrolitică de 200 ml. Electrodepunerile s-au realizat prin dispunerea verticală a electrozilor la o distanță de 20 mm unul față de altul. S-a utilizat ca electrod de lucru plăcuțe de cupru fixate într-un suport rigid cu o suprafață activă pentru experimente de 2,26 cm^2 , centrate pe verticală și înconjurate de un contraelectrod cilindric de nichel de puritate ridicată (99,99%). Electrocul de calomel saturat (SCE), a fost folosit drept electrod de referință. Electrodepunerea a fost efectuată folosind un Potențiostat/Galvanostat (EG & G 263A model, SUA), folosind curentul direct la o densitate de curent (DC) cuprinsă între 1 și 10 A- dm^{-2} , pentru o durată a electrolizei între 900 – 7200 s.

Baia electrolitică a fost menținută la valoarea de pH $4,0 \pm 0,5$; pH-ul fiind ajustat după necesitate cu H_2SO_4 98% și 99,5% NaHCO_3 (p.a). S-au efectuat măsurători de pH pentru soluțiile electrolitice la prepararea lor, înainte și după finalizarea proceselor de electrodepunere, s-au folosit temperaturi de lucru de 40, 50, 60 $\pm 1^\circ\text{C}$. Temperatura a fost controlată cu un termostat Haake (model GD1, cu o precizie $\pm 1^\circ\text{C}$). Agitarea electrolitului a fost efectuată cu un agitator mecanic pentru 250-300 rpm.

Pentru realizarea electrodepunerilor nanocompozite Ni-diamant comparativ cu **Ni** pur, s-a folosit electrodepunerea în electrolit tip *Watts* aplicând curentul direct (CD) și electrodepunerea în puls (CP). Parametri de depunere prin metoda pulsurilor pentru obținerea straturilor de nichel și nanocompozite Ni-diamant este prezentată în **Tabelul 3.2.** utilizând același Potențiostat/Galvanostat (EG & G 263A model, SUA).

Tabelul 3.2. Variația parametrilor utilizați pentru electrodepunerea prin puls electric (CP)

Frecvența	f_p (Hz)	0.01; 0.1, 1 și 10
Rata ciclului	θ (%)	10, 20, 50 și 90
Sarcina electrică	Q (C)	150
Densitatea de curent	i ($A \cdot dm^{-2}$)	5

3.4. Tehnici de investigare a suprafețelor

Introducere

Sunt utilizate tehnici fizice clasice și moderne pentru studiul materialelor nanocompozite și nanostructurate. Investigarea suprafețelor constituie un aspect important în studierea proprietăților acoperirilor metalice, a micro și nanostructurilor metalice care prezintă informații privind mecanismului și fenomenelor ce au loc în soluție, la electrodepunerea acestora și deasemenea în studiul coroziunii. Metodele de analiză pentru suprafețele solide, folosite intens, au fost cele de microscopie optică (MO), rezultatele publicate nemulțumind întotdeauna cercetătorii, de aceea microscopia electronică (SEM) a captat o dezvoltare mai mare. Metodele electrochimice joacă un rol special și important în studiul proceselor de coroziune deoarece acestea sunt în esență procese de natură electrochimică, iar parametrii ca potențial și curent pot fi măsurați rapid cu echipamente electronice moderne [Benea L., 1998].

Pentru studiul coroziunii metalelor și a inhibitorilor acestora se cunosc metode ca: polarizarea liniară, voltametrie ciclică etc., care au intrat de mult în uzul comun al cercetărilor și sunt completate de alte metode noi, recent apărute ca rezultat al performanțelor electronice. Metodele moderne oferă investigații până în domeniul nanometric, metodele combinând tehnicile cunoscute cu cele de investigare locală. În ultimele decenii, în tot mai multe lucrări științifice sunt amintite și alte noi metode de analiză combinate ex. AFM și XRD, a căror utilitate a intrat deja în topicul cercetărilor curente.

Tehnici de investigare și de studiere a suprafețelor utilizate în această lucrare sunt:

3.4.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) și analiza de raze X prin dispersia energiei (EDX)

3.4.3. Analiza prin difracție de raze X (XRD)

3.4.4. Microduritatea Vickers

3.4.5. Evaluarea rugozității

3.5. Comportarea straturilor realizate la coroziune prin metoda LP și EIS

Capitolul 4

CONTRIBUȚII LA OBTINEREA STRATURILOR ELECTRODEPUSE DE NICHEL DIN ELECTROLIT WATTS

Electrodepunerea de Ni a fost efectuată folosind electrolitul tip *Watts* (EL 1). Compoziția băii și parametrii de lucru folosiți sunt prezentate în **Tabelul 3.1.**

4.2. Influența densității de curent

Densitatea de curent este un factor important care determină omogenitatea depunerii și grosimea stratului depus. La o densitate de curent mică ($1-2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$), stratul electrodepus este subțire iar electrodepunerea poate fi neuniformă migrarea ionică fiind scăzută, iar la o densitate mare de curent (de ex. $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$) depunerile sunt rugoase, neuniforme, cu dendrite.

Au fost investigate proprietățile straturilor de Ni electrodepuse efectuate la timpi de depunere variabili 900 s, 1800 s, 3600 s și respectiv 7200 s și efectul datorat depunerii la densități de curent variabile 1, 2, 5 și respectiv $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Eficiența curentului este direct proporțională cu densitatea de curent și rezultatele sunt prezentate în **Figura 4.1**.

S-au obținut variații semnificative în eficiența depunerii la densități de curent de $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ și $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, pentru toate temperaturile testate și timp de depunere variabil. Pentru probele de nichel electrodepuse la temperatura de 40°C , randamente mai mari de 95% au fost realizate de la o densitate de curent de $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Pentru un timp inițial de depunere de 900 s, randamentul este mai mic (87,5%), comparativ cu alți timpi de depunere 1800, 3600 și 7200 s. Pentru depunerile la temperatura de 50°C , randamente mai mari de 95% au fost realizate pornind de la o densitate de curent de $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, iar cele mai mari valori obținute au fost la $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Pentru depunerile efectuate la 900 s, eficiența este mai mică pentru densități de curent mici de $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ fiind de 84,5 % și respectiv la $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ de 85,7%. Pentru a obține randamente de depunere mai mari sau efectuat și depuneri la 60°C , aceste condiții, neaducând totuși modificări semnificative. Dacă timpul de depunere este mai mare randamentele de depunere a Ni sunt mai mari. Cu creșterea timpului de depunere se constată creșterea randamentelor și depinde și de temperatura utilizată, acestea prezentând valori mai mari, pentru temperaturi mai ridicate.

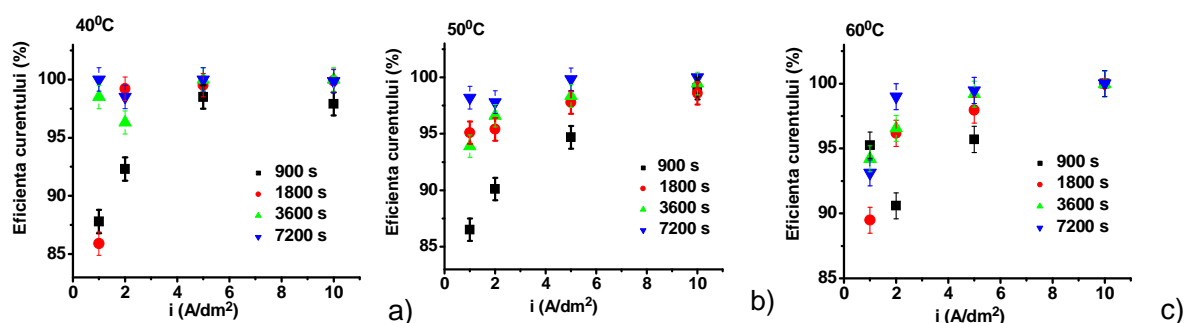
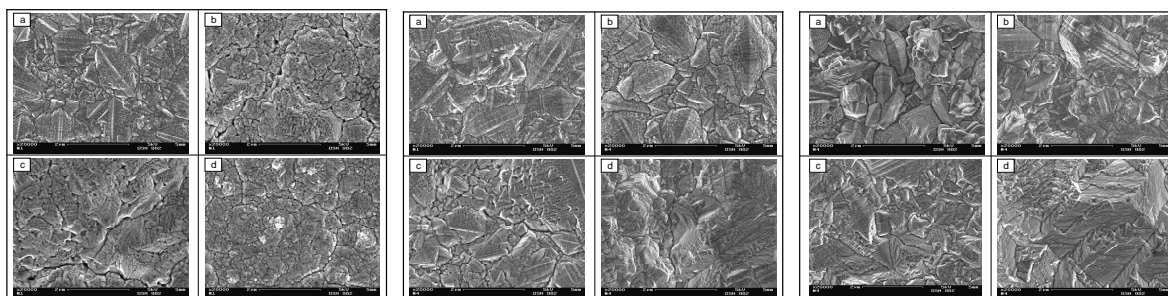


Figura 4.1. Eficiența curentului la depunerile de Ni în funcție de temperatură și timp de depunere variabil: a) 40°C ; b) 50°C ; c) 60°C

4.3. Caracteristici microstructurale ale straturilor depuse

Suprafața morfologică a straturilor de Ni electrodepuse a fost evidențiată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM). Imaginile SEM realizate pentru toate depunerile de nichel indică schimbări structurale semnificative în morfologia depunerilor atunci când sunt efectuate la diferite densități de curent și temperaturi diferite. Morfologia suprafețelor straturilor de nichel s-a modificat esențial cu creșterea densității de curent și atunci când crește temperatura mai mult de 40°C . Pentru 40°C se observă formațiuni cristaline submicronice la suprafață, prezentând o structură columnară. Dimensiunea cristalelor cresc în mărime odată cu creșterea densității de curent (**Figura 4.2**), ceea ce este similar cu creșterea timpului de depunere. La 900 s sunt vizibile cristale mici care la timpi mari de depunere sunt comparabil mai mari. Dacă la $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ sunt vizibile structuri rugoase, la $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ sunt vizibile cristale mici și apar ordonate pe suprafața electrodepunerilor. Pentru densitatea de curent de $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, care a fost valoare cea mai mare testată, sunt observate aspecte fine ale

structurii. În cazul depunerilor la $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ se poate observa separarea de cristale distincte mari, bine delimitate (**Figura 4.3**). Cristale formate la temperatura de 50°C tind să se micșoreze, iar la 60°C se observă cristale mici morfologic bine definite. Acest aspect nu este păstrat în timp pentru depunerile realizate la $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Dacă la $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ sunt vizibile structuri rugoase, la $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ se prezintă sub formă de cristale mici care sunt destul de ordonate (**Figura 4.4**). Așadar, cu creșterea temperaturii morfologia depozitelor s-a schimbat semnificativ [Verma S. K. and Wilman H., 1971; Srivastava H. K., 1995; Kaja S., et al., 1986], în timp ce la 40°C s-au obținut cristale rotunde ce pot fi vizibile (**Figura 4.2**), la depunerile realizate la 50°C și 60°C au fost obținute structuri de tip piramidal (**Figurile 4.3 și 4.4**).



A) **Figura 4.2.**

B) **Figura 4.3.**

C) **Figura 4.4.**

Imagini SEM ale straturilor de Ni în electrolit *Watts* la A) 40°C , B) 50°C și C) 60°C 3600 s și diferite densități de curent: (a) $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, (b) $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, (c) $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, (d) $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$

Structura straturilor de Ni electrodepeuse din electrolit *Watts* depinde de parametrii de lucru, cum ar fi densitatea de curent și variază de la starea cristalină (pentru densități mici de curent) până la starea amorfă (pentru densități mari de curent). Pentru a reliefa aceste aspecte au fost efectuate investigații prin difracție de radiații X asupra structurii probelor.

Rezultatele analizei calitative cu raze X (XRD) a electrodepunerilor de Ni folosind baie *Watts* la $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ pentru temperaturi diferite și 3600 s sunt prezentate în **Figura 4.6**.

Electrodepunerile realizate prezintă structuri granulare cu o orientare într-un plan puternic (200) și un plan slab (111). Orientarea preferată este reprezentată prin analiza calitativă de raze X, de raportul vârfurilor $I(200)/I(111)$.

Dimensiunea medie a cristalitelor de nichel, calculată cu formula Debye-Sherrer a variat între 70 și 141 nm (**Tabelul 4.1**).

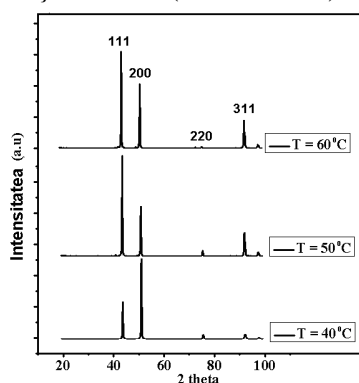


Figura 4.6. Spectrul de difracție de raze - X a electrodepunerilor de Ni obținute la $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ pentru 3600 s, la diferite temperaturi

Temperatura	$I_{(200)}/I_{(100)}$	Mărimea cristalitelor (nm)			
		(111)	Deviația standard (%)	(200)	Deviația standard (%)
40°C	1,85	80	± 11,27	70	± 12,02
50°C	0,49	122	± 9,70	78	± 11,48
60°C	0,64	141	± 9,30	79	± 11,41

Tabelul 4.1. Orientarea preferată și dimensiunea cristalelor la straturile electrodepuse de Ni pentru $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ și 3600 s.

4.4. Caracteristici mecanice

4.4.1. Măsurători de rugozitate

Rugozitatea cea mai mare a fost determinată pentru probele electrodepuse la 40°C având valoarea de 0,43 μm timp de depunere de 3600 s. Din determinările experimentale s-a observat că valorile rugozității de la probele electrodepuse din *electrolit Watts*, scad odată cu creșterea temperaturii, acest aspect datorându-se și faptului că cristalele de pe suprafața stratului sunt mai mici și datorită prezenței unui proces de reducere autocatalitic, ce are loc în paralel cu procesul electrochimic ce induce aleatoriu o continuă nucleație pe cristale (**Figura 4.7**).

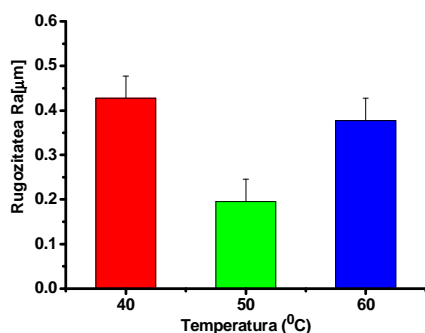


Figura 4.7. Corelația între rugozitate și temperatură pentru probele electrodepuse de Ni, timp de depunere 3600 s, în *electrolit Watts* la diferite temperaturi.

4.4.2. Măsurători de microduritate

Cel mai important parametru pentru straturile metalice de nichel obținute dintr-un *electrolit Watts* este densitatea de curent a procesului de electrodepunere. Influența parametrilor precum: temperatura, timpul de depunere și respectiv densitatea de curent, cu privire la microduritatea probelor de nichel obținute pentru 900 s, 1800 s, 3600 s și respectiv 7200 s, sunt prezentate în **Figura 4.9**.

Măsurătorilor de microduritate au indicat valori medii între 154,6 – 433,9 HV. O tendință de creștere sau de scădere a durității a fost observată cu timpul de depunere în creștere, și abaterile standard ale măsurătorilor a fost între $\pm 17,2$ – 47,2 HV. În literatura de specialitate valorile microdurității peliculelor nichelului pur din *electrolit Watts* sunt 130-200 HV, depinzând de condițiile de lucru [Schlesinger M. and Paunovic M., 2000].

În cazul depunerilor realizate la 40°C microduritatea straturilor descrește cu creșterea densității de curent și cu creșterea temperaturii (**Figura 4.9**), excepție făcând depunerile realizate la $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ pentru 7200 s unde s-a înregistrat valoarea cea mai mare a durității (468,6 HV). Cea mai mică valoare s-a găsit la probele electrodepuse la $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ pentru 1800 s (174,8 HV) (**Figura 4.9. a**). La straturile de Ni obținute la 50°C prezintă aceeași tendință de creștere a microdurității cu

descreșterea densității de curent. Astfel, microdurețea straturilor electrodepuse la 50°C variază între 311,5 și 174,9 HV. Cea mai mare valoare a microdureții s-a înregistrat la 5 A·dm⁻² pentru 900 s, iar cea mai mică valoare a indicat la 10 A·dm⁻² pentru 1800 s (**Figura 4.9. b**).

La temperatura de 60°C microdurețea probelor a indicat erori mai mari în intervalul 154,6 – 355,2 HV, cele mai mari valori fiind obținute la densitate de curent mai mare, în special, pentru 5 A·dm⁻² (**Figura 4.9. c**). În acest caz, tendința de scădere a microdureții straturilor este păstrată pentru toate timpurile de depunere testate.

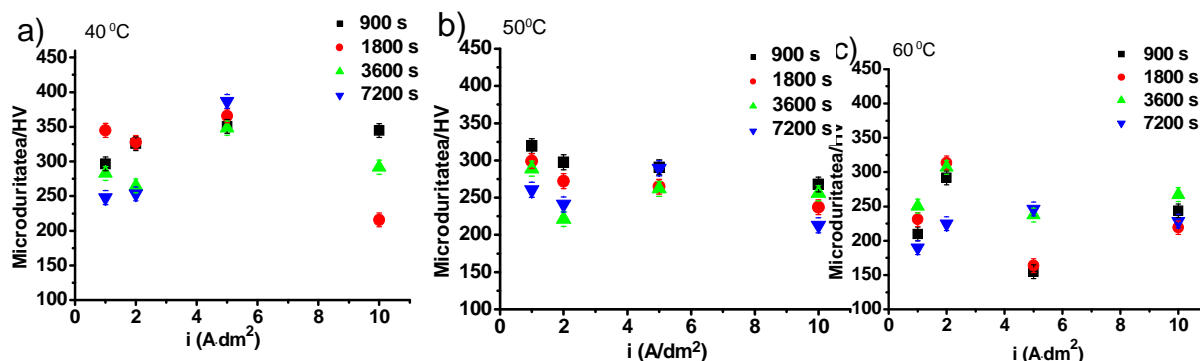


Figura 4.9. Microdurețea depunerilor de Ni în funcție de densitatea de curent corespunzătoare la diferite timpuri de depunere: a) 40°C; b) 50°C; c) 60°C

4.5. Comportarea la coroziune

4.5.1. Teste de polarizare potenciodynamică

Pentru straturile de Ni electrodepuse la densitatea de curent de 1 A·dm⁻² și 2 A·dm⁻² (**Figura 4.10.**) potențialul de coroziune s-a situat spre valori pozitive în zona activă.

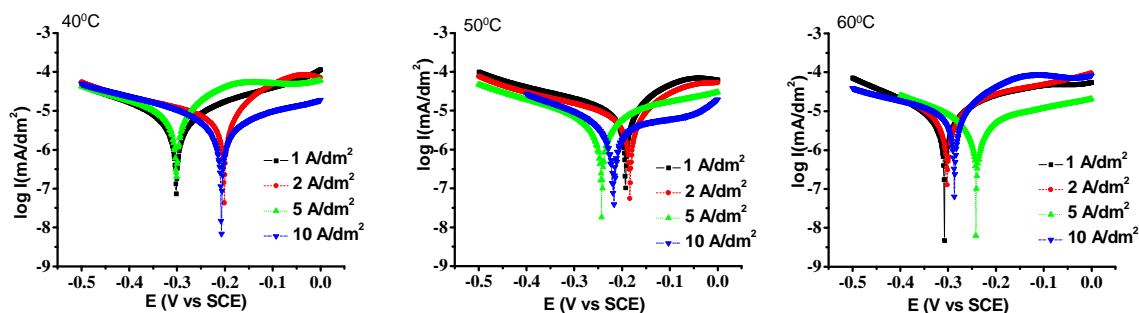


Figura 4.10. Curbele de polarizare potenciodynamică comparative pentru Ni electrodepus la diferite temperaturi și evaluate după 30 de minute de la imersie, în soluție Na₂SO₄ 0,5 M, la densități de curent variabile.

În timp ce pentru straturile de Ni electrodepuse la 40°C și 60°C la densitatea de curent de 1 A·dm⁻², potențialul de coroziune (E_{cor}) a fost constant având valoarea de $-304,6 \pm 2$ mV, comparativ, pentru straturile electrodepuse la 50°C E_{cor} a prezentat o valoare mult mai pozitivă de $186,9 \pm 2$ mV. Toate straturile de nichel electrodepuse la 5 A/dm², la temperaturi diferite au indicat o schimbare a valorilor E_{cor} de aproximativ ± 50 mV. După 1 oră de la imersie în soluția testată este evident că

zona pasivă se află în ambele direcții, aria cea mai mare fiind pentru probele electrodepuse la 50°C și în zona activă pentru probele electrodepuse la 60°C. O excepție se poate observa pentru straturile de Ni electrodepuse la 5 A·dm² pentru 40°C, având cea mai mică densitate de curent de coroziune, fiind corelată cu structură mai fină (**Figura 4.2. c**) și microduritatea cea mai mică (**Figura 4.9. a**).

Se poate reține faptul că, valorile R_p sunt mai scăzute pentru straturile de nichel electrodepuse la 40°C în comparație cu cele electrodepuse la 50°C și 60°C. Straturile electrodepuse la 50°C au indicat o variație a rezistenței de polarizare, în cazul în care s-a observat o ușoară scădere până la 4 ore după imersie, urmată de o creștere semnificativă la 6 ore, apoi scade la 24 ore și menținerea constantă a valorii aproximativ 30 ore de imersie în soluție, fiind timpul final a măsurătorilor. Straturile electrodepuse la 60°C se atestă printr-o scădere de R_p la toate timpurile de imersie în soluția de testare. Variația valorilor R_p din datele de impedanță electrochimică pentru straturile electrodepuse la 5 A·dm² la cele trei temperaturi testate. Cele mai mici valori ale R_p au fost între 5,3 kOhm·cm² și 7,5 kOhm·cm² acestea fiind pentru straturile electrodepuse la 2 A·dm².

Se poate concluziona astfel, că rezistența de polarizare a suprafeței metalice electrodepuse la 5 A·dm² pentru 3600 s la 50°C este mai mare comparativ cu rezistența de polarizare a celorlalte probe, electrodepuse la 40°C și respectiv 60°C în aceleași condiții de depunere.

Odată cu creșterea timpului de imersie în soluție Na₂SO₄ 0,5 M (pH=2), se poate observa o scădere a razei, în semicercurile din diagramele Nyquist ceea ce indică o scădere a rezistenței de polarizare.

4.5.2. Analiza prin Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pentru calculul rezistențelor de polarizare R_p s-au simulat datele experimentale utilizând un circuit echivalent simplu reprezentat în **Figura 4.14**. Acest circuit echivalent a fost propus pentru a explica spectrele de impedanță experimentale [Lemoine L. et al., 1990].

Se poate reține faptul că, valorile R_p sunt mai scăzute pentru straturile de nichel electrodepuse la 40°C în comparație cu cele electrodepuse la 50°C și 60°C. Straturile electrodepuse la 50°C au indicat o variație a rezistenței de polarizare, în cazul în care s-a observat o ușoară scădere până la 4 ore după imersie, urmată de o creștere semnificativă la 6 ore, apoi scade la 24 ore și menținerea constantă a valorii aproximativ 30 ore de imersie în soluție, fiind timpul final al măsurătorilor. Straturile electrodepuse la 60°C se atestă printr-o scădere de R_p la toate timpurile de imersie în soluția de testare.

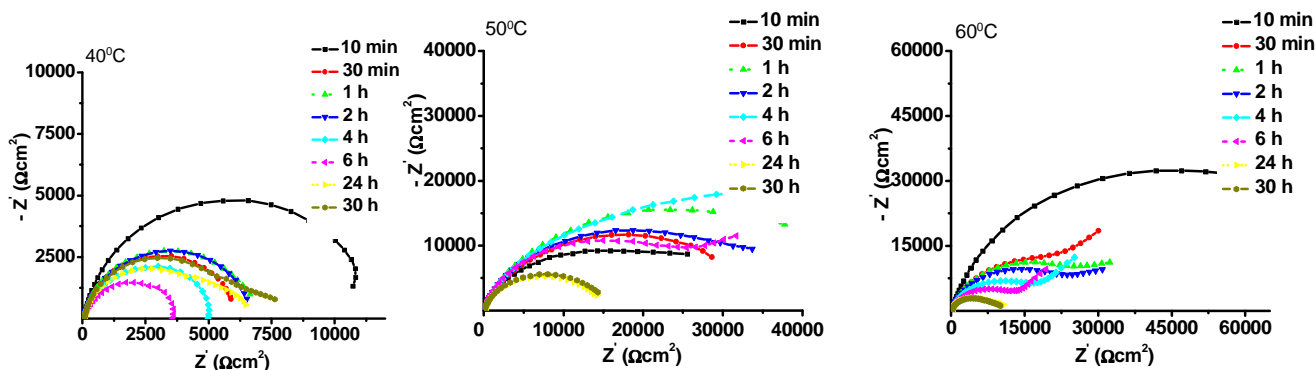


Figura 4.13. Diagramele Nyquist ale spectrelor de impedanță pentru straturile de Ni electrodepuse, la temperaturi diferite: 40°C, 50°C și 60°C, 5 A·dm² și timpul de depunere de 3600 s testate în soluție Na₂SO₄ 0,5 M

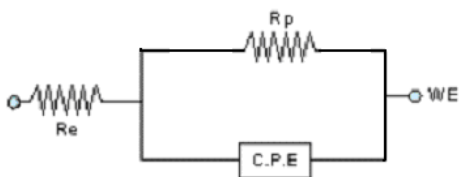


Figura 4.14. Circuitul echivalent folosit pentru fitarea datelor de impedanță. R_e reprezintă rezistența electrolitului, măsurată între electrodul lucru și electrodul de referință, R_p reprezintă rezistența de polarizare sau transferul rezistenței la interfața electrolitului Ni/ Na_2SO_4 , CPE este un element de fază constant.

4.6. CONCLUZII – Capitolul 4

- Baia de electrolit Watts trebuie să fie pregătită astfel încât să respecte compoziția specificată pe tot parcursul procesului de electrodepunere, să aibă pH-ul adecvat, constant și să fie purificată înainte de folosință. Compoziția și pH-ul electrolitului trebuie controlate în anumite limite specifice, iar contaminarea băii cu substanțe metalice, organice și gazoase trebuie prevenită.
- Controlul compoziției electrolitului este unul dintre cei mai importanți factori, contribuind astfel la o îmbunătățirea calității nichelului electrodepus.
- Controlul calității procesului implică menținerea concentrației constituienților principali între anumite limite specificate, controlând pH-ul, temperatura și densitatea de curent și menținând puritatea soluției de nichelare.
- Controlul calității electrodepuerilor presupune eliminarea defectelor acoperirii, pregătirea adecvată a substratului înaintea electrodepuerii, ca de altfel și testele aferente pentru verificarea parametrilor specificați.
- Straturile de nichel au fost electrodepușe folosind *electrolit Watts* pentru diferite condiții de depunere: densități de curent, temperaturi și timpi variabili de depunere.
- Modificarea parametrilor de electrodepunere a indus modificări în structura și proprietățile depozitelor. Randamente superioare au fost obținute pentru densități de curent mai mari ($5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ și $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$) și timp de depunere mai îndelungat (3600 s).
- Imaginile SEM realizate pentru toate probele de nichel indică modificări structurale semnificative pentru depunerile realizate la diferite temperaturi și densități de curent.
- Microstructura depozitelor indică schimbări la modificarea densității de curent și a temperaturii de lucru, astfel microdurețea straturilor este mai mică pentru probele electrodepușe la temperaturi mai mari de 50°C și 60°C comparativ cu electrodepuerile la 40°C .
- Comportarea la coroziune a straturilor electrodepușe depinde de parametrii electrodepuerii.
- Electrodepuerile nichelului obținut la 2 și $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 50°C și 3600 s au indicat cea mai bună rezistență la coroziune. Odată cu creșterea timpului de imersie în soluție acidă de Na_2SO_4 $0,5 \text{ M}$, rezultă o mai bună rezistență la coroziune a probelor după 30 h de la imersie, în conformitate cu testele EIS.

Capitolul 5

CONTRIBUȚII LA OBTINEREA STRATURILOR ELECTRODEPUSE DE NICHEL ÎN ELECTROLIT SULFAMAT

5.2. Influența densității de curent

S-au obținut variații semnificative în eficiența depunerii la densități de curent de $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ și $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, pentru toate temperaturile testate și timp de depunere variabili. Pentru probele de Ni electrodepușe la temperatura de 40°C (**Figura 5.1.a**), s-au obținut randamente mai mari de 90% , cel mai mare randament a fost realizat la densitatea de curent maximă testată de $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Pentru

timpul de depunere de 3600 s la $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, randamentul este mai mic (90,5%), comparativ cu alți timpi de depunere 900 s, 1800 s și 7200 s la curenti testați. Pentru depunerile realizate la o temperatură de 50°C (**Figura 5.1.b**), randamente mai mari de 99% au fost obținute pornind de la o densitate de curent de $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, iar cele mai mari valori obținute au fost la $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Pentru depunerile efectuate la 1800 s, randamentul cel mai mic s-a obținut pentru densități de curent mici de $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (91,7 %). Pentru a obține randamente de depunere mai mari sau efectuat și depuneri la 60°C (**Figura 5.1.c**), aceste condiții, neaducând modificări semnificative.

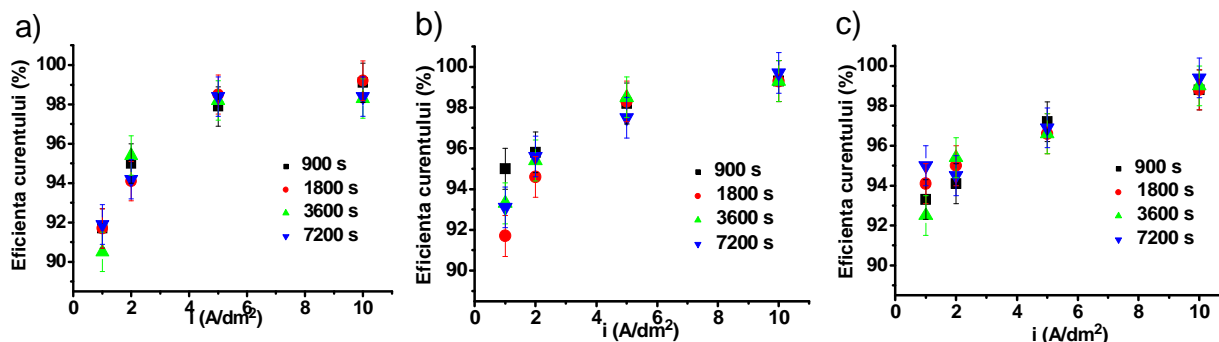


Figura 5.1. Eficiența curentului la electrodepunerile de Ni în funcție de temperatură și timp de depunere variabil a) 40°C ; b) 50°C ; c) 60°C

5.3. Caracteristici microstructurale ale straturilor depuse

Structura morfologică a straturilor de Ni electrodepuse în electrolit *tip sulfamat* a fost evidențiată prin microscopie electronică de scanare (SEM). Imaginile SEM realizate pentru probele depunerilor de Ni din *electrolit sulfamat* indică schimbări structurale semnificative în morfologia depunerilor atunci când sunt efectuate la diferite densități de curent și temperaturi diferite. Morfologia suprafeței straturilor electrodepuse s-a schimbat cu creșterea densității de curent și a temperaturii.

La 40°C se observă formațiuni cristaline submicronice la suprafață, prezentând o structură columnară. Dimensiunea cristalelor crește în mărime odată cu creșterea densității de curent (**Figura 5.2.**), ceea ce este similar cu creșterea timpului de depunere, la 900 s sunt vizibile cristale mici care la timpi superiori de depunere, sunt comparabil mai mari. Dacă la $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ sunt vizibile structuri rugoase, la $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ sunt vizibile cristale mici și ordonate.

Pentru densitatea de curent de $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, valoarea cea mai mare testată, sunt observate aspecte fine ale structurii. În cazul depunerilor la $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ se poate observa separarea de cristale mari, distincte bine delimitate (**Figura 5.2.c**). Cristale formate la temperatura de 50°C (**Figura 5.3.**) tind să se micșoreze, iar la 60°C se observă cristale mici morfologic bine definite (**Figura 5.4.**). Acest aspect nu este păstrat în timp pentru depunerile la $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Dacă la $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ sunt vizibile structuri rugoase, la $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ se prezintă sub formă de cristale mici care sunt destul de ordonate (**Figura 5.4.d**). Așadar, cu creșterea temperaturii morfologia depozitelor s-a schimbat semnificativ, în timp ce la 40°C se obțin cristale rotunde ce pot fi vizibile, la depunerile realizate la 50°C și 60°C au fost obținute structuri de tip piramidal (**Figurile 5.3 și 5.4**).

Rezultatele la analiza calitativă cu **radiații X (XRD)** a electrodepunerilor de Ni folosind electrolit *tip sulfamat*, la diferite densități de curent pentru 3600 s și temperatura de 50°C sunt prezentate în **Figura 5.5**.

O textură relativ puternică (200) este asociată cu o granulație mare. Creșterea densității de curent duce la o creștere în mărime a cristalelor. Acest fapt ar putea fi cauza evoluției puternice de hidrogen, de la interfața catod/electrolit în momentul creșterii curentului de electrodepunere.

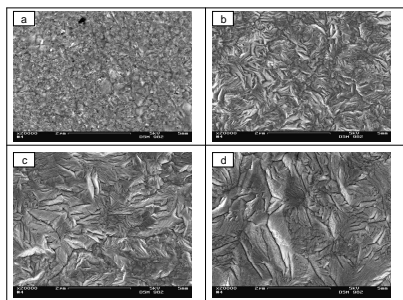


Figura 5.2. 40°C

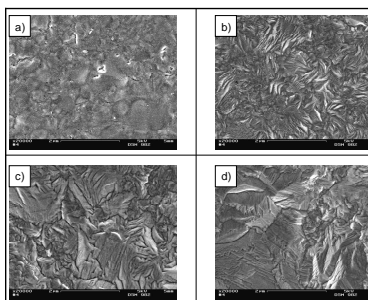


Figura 5.3. 50°C

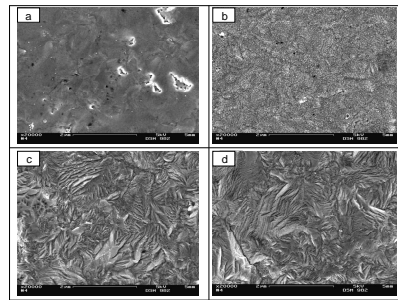


Figura 5.4. 60°C

Imagini SEM ale straturilor de Ni în electrolit tip *sulfamat* la diferite temperaturi, 3600 s și diferite densități de curent: (a) 1 A·dm⁻², (b) 2 A·dm⁻², (c) 5 A·dm⁻², (d) 10 A·dm⁻²

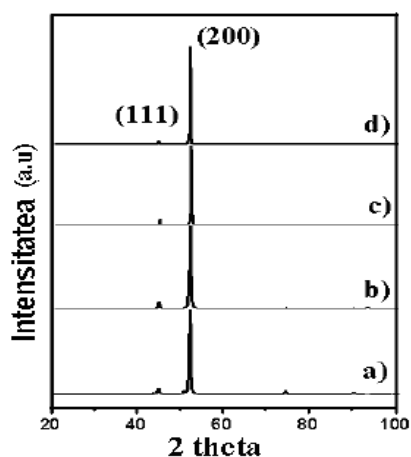


Figura 5.5. Spectrul de difracție de radiații X a electrodepunerilor de Ni preparate la diferite densități de curent pentru 3600 s și 50°C
a) 1 A·dm⁻², b) 2 A·dm⁻², c) 5 A·dm⁻², d) 10 A·dm⁻²

5.4.1. Măsurători de rugozitate

Determinarea valorilor rugozităților s-a realizat identic ca pentru probele electrodepuse în electrolit *Watts* și modul de lucru a fost prezentat în subcapitolul 3.4.5.

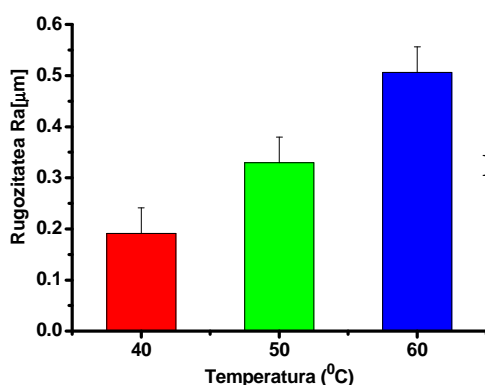


Figura 5.6. Corelația între rugozitate și temperatură pentru probele de Ni electrodepuse, timp de 3600 s, în electrolit tip *sulfamat*, la diferite temperaturi.

Rugozitatea (Ra) în cazul depunerilor de Ni obținute din *electrolit sulfamat* crește odată cu creșterea temperaturii, valoarea cea mai mare a rugozității obținându-se la probele electrodepuse la

60°C A·dm⁻² și 3600 s (0,51 μm). În **figura 5.6.** sunt prezentate cele mai reprezentative valori medii obținute pentru electrodepunerile de Ni din *electrolit sulfamat*.

5.4.2. Măsurători de microdurate

Microduratea straturilor crește cu creșterea densității de curent, de la 1 A·dm⁻² și 2 A·dm⁻² pentru cele obținute la timpul de electrodepunere de 7200 s și scade ușor în cazul în care timpul de depunere scade (**Figura 5.8.a**). Mai mult, se poate observa că valorile microdurateților tind să scadă odată cu creșterea densității de curent (până la 10 A·dm⁻²), independent de timpul de depunere utilizat pentru electrodepunere. Straturile obținute la 2 A·dm⁻² pentru 3600 s au indicat cea mai mare microdurate (cca. 400 HV_{0,05}). Acest fapt se poate datora unei suprafețe mai netede a straturilor obținute la 2 A·dm⁻² în comparație cu straturile obținute la alte densități de curent (cum se poate vedea în **Figura 5.8.b**). La temperatura de 60°C microduratea probelor a indicat erori mai mari în intervalul 229,0 – 345,1 HV, cea mai mică valoare a microdurateții s-a realizat la 5 A·dm⁻², 3600 s iar cele mai mari valori fiind obținute la densitate de curent de 2 A·dm⁻² și 7200 s. (**Figura 5.8. c**).

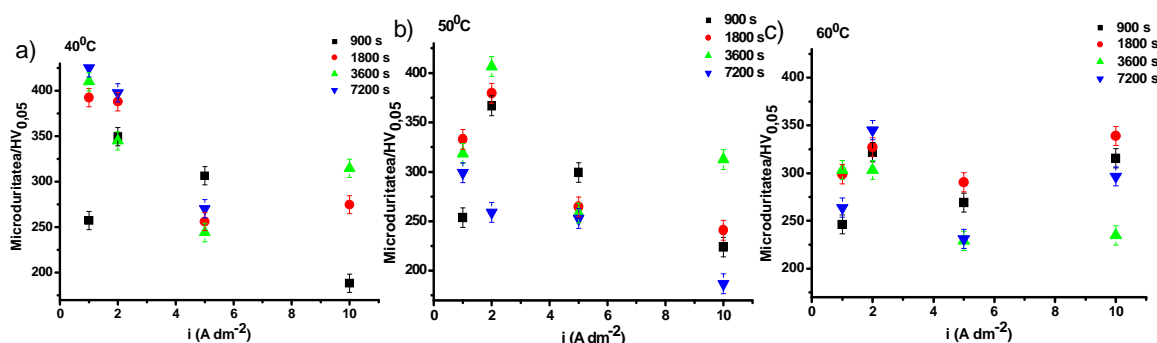


Figura 5.8. Microduratea depunerilor de Ni în funcție de densitatea de curent și timp de electrodepunere variabili: a) 40°C; b) 50°C; c) 60°C

5.5. Comportarea la coroziune

5.5.1. Teste de polarizare potentiodinamică

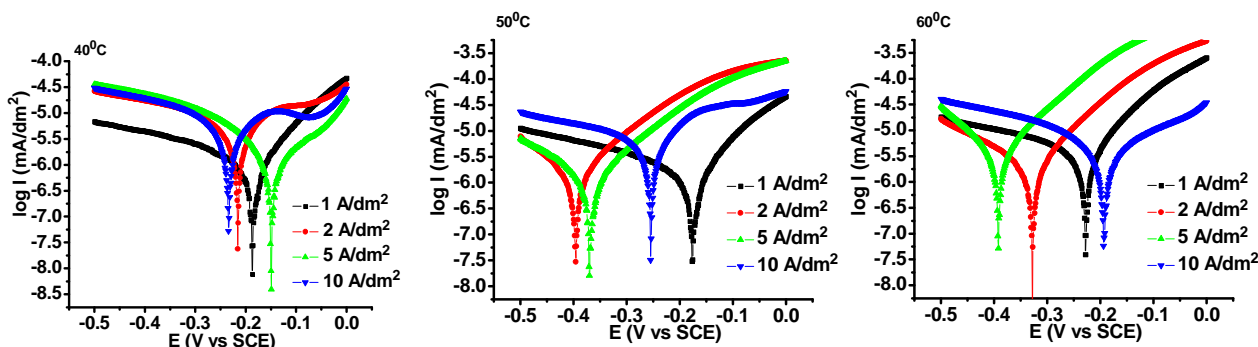


Figura 5.9. Curbele de polarizare potentiodinamică comparative pentru Ni electrodepus pentru densități de curent variabile și la diferite temperaturi, evaluate după 30 min de la imersie în soluție Na₂SO₄ 0,5 M

R_p scade cu creșterea timpului de imersie și densitatea de curent la care probele au fost pregătite. Din nou, o excepție de la acest comportament se observă la probele obținute la 1 A·dm² astfel, se poate observa că probele testate la 2 A·dm² și 5 A·dm² expuse în **Figura 5.9.** prezintă cea

mai bună rezistență la coroziune, în termeni de potențial de coroziune, rezultatul fiind atribuit structurii compacte.

5.5.2. Analiza prin Spectroscopie de impedanță electrochimică

Se poate observa că rezistența de polarizare pentru probele testate crește odată cu timpul de imersie în soluția testată.

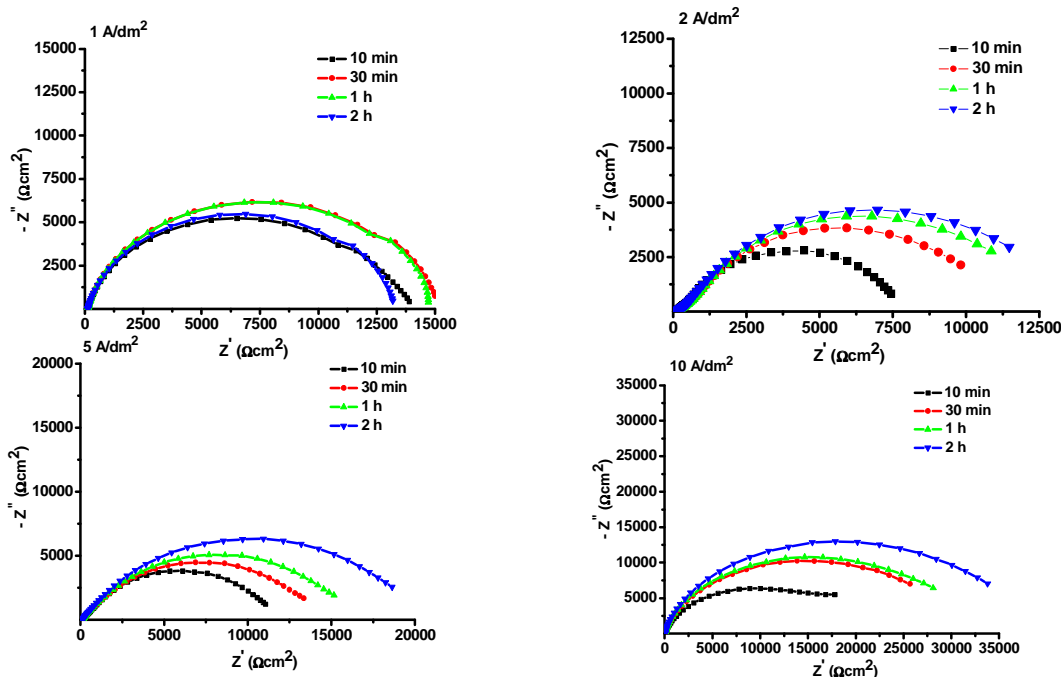


Figura 5.12. Diagramele Nyquist ale spectrelor de impedanță pentru straturile de Ni electrodepuse la 3600 s și diferite densități de curent: 1 A·dm⁻², 2 A·dm⁻², 5 A·dm⁻² și 10 A·dm⁻² testate în soluție Na₂SO₄ 0,5M la 50°C

Pentru probele depuse la 40°C cea mai mare valoare a rezistenței de polarizare o prezintă proba electrodepusă la 2 A·dm² ajungând după 2 h, de la imersie la valoare de 28,33 kΩ·cm². La 50°C o valoare reprezentativă se observă la 10 A·dm² și anume 832,9 kΩ·cm² comparativ cu proba electrodepusă și testată în aceleași condiții doar că, temperatura de 50°C iar valoarea R_p este de 36,00 kΩ·cm².

Rezistența de polarizare pentru straturile de Ni obținute în electrolit tip *sulfamat* și testate în soluție Na₂SO₄ 0,5 M crește cu densitate de curent și cu timpul utilizat pentru electrodepuneri. Pentru probele electrodepuse la 50°C, 10 A·dm⁻² (**Figura 5.12.**), R_p prezintă o creștere în 30 min (până la 118,0 kΩ·cm²) și apoi scade în timp de o oră, de la imersie în soluție, prezentând iar o crește, ajungând după 2 ore la valoarea de 83,29 kΩ·cm².

Elementul de fază constant (CPE) crește cu densitatea de curent folosită pentru electrodepunere cu excepția probelor depuse la 1 A·dm⁻², în acord cu rezultatele testelor de la polarizarea potentiodynamică.

5.6. CONCLUZII - Capitolul 5

S-au realizat electrodepuneri de **Ni** folosind electrolit tip *sulfamat(industrial)* și s-a studiat microstructura și testele de coroziune ale straturilor de nichel electrodepuse la diferite densități de curent și pentru timp de depunere variabil.

Următoarele concluzii parțiale se desprind:

- Randamente superioare de electrodepunere a **Ni** au fost obținute pentru densități de curent mai mari ($5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ și $10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$) și timp de electrodepunere mai îndelungat (3600 s).
- Modificarea parametrilor de depunere au indus modificări în structură și unele proprietăți ale electrodepunerilor.
- Straturile de **Ni** electrodepuse nu sunt semnificativ influențate de densitatea de curent și de timpul de depunere, acești parametri au un efect limitat asupra microstructurii și microdunității straturilor obținute.
- Microstructura straturilor de **Ni** s-a modificat la schimbarea condițiilor de electrodepunere stabilite. Astfel, cristale mici de nichel sau obținut la densități mici de curent. O structură mai compactă și mai dură s-a obținut la densități mari de curent și prin urmare, acoperiri mai compacte și uniforme ale straturilor de nichel prezintă și proprietăți mecanice mai bune și anticorozive.
- Nichelul crește preferențial după direcția cristalografică (200), atunci când este electrodepus în *electrolit sulfamat*. Cu toate acestea și alte reflexe au fost găsite în spectrele XRD lângă direcția (200), ceea ce dovedește policristalinitatea straturilor de nichel. S-a dovedit că dimensiunea cristalelor, straturilor de nichel au fost influențate de condițiile de depunere.
- Microdunitatea straturilor este mai mică pentru straturilor obținute la densități mari de curent. Microdunitatea straturilor este mai mică pentru probele electrodepuse la temperaturi mai mari de 50°C și respectiv 60°C comparativ cu cele obținute la 40°C .
- Metodele de polarizare liniară (LP) și spectroscopia de impedanță (EIS) sunt tehnici foarte adecvate pentru caracterizarea comportamentului straturilor metalice din punct de vedere al reactivității lor electrochimice, iar în cazul straturilor de nichel obținute din electrolit *sulfamat*, comportarea acestora depinde în mare măsură și de condițiile de electrodepunere.
- Studiile de coroziune s-au realizat în soluție acidă de Na_2SO_4 0,5 M (pH 2) indicând dependența rezistenței la coroziune de parametrii electrodepunerii.
- Electrodepunerile de **Ni** realizate în electrolit tip *sulfamat* obținute la $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ și $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 50°C și 3600 s-a indicat cea mai bună rezistență la coroziunea studiată în electrolit acid.
- Prin creșterea timpului de imersie comportarea în soluție Na_2SO_4 0,5 M, se realizează o mai bună rezistență la coroziune datorită pasivării acestora.
- Nichelare este folosită pentru a acoperi piesele de echipament chimic, automobile, biciclete, instrumente medicale, articole de uz casnic, instrumente de măsură, gravura placilor, și stereotipurilor, precum și piese care sunt utilizate sub sarcini moderate, în condiții de frecare uscată. Acoperirile de nichel își pierd o parte din strălucirea lor inițială de-a lungul timpului.

Capitolul 6

CONTRIBUȚII PRIVIND REALIZAREA PRIN ELECTRODEPUNERE A UNOR ACOPERIRI NANOCOMPOZITE ÎN MATRICE DE NICHEL CU FAZA DISPERSĂ DIOXID DE TITAN

6.1. Condiții experimentale

Studiul propus se referă la realizarea unor acoperiri nanocompozite cu nanoparticule de TiO_2 în matrice de nichel folosind doi electroliți tip *Watts* și tip *sulfamat* obținute prin electrodepunere, condițiile stabilite au fost prezentate în **Tabelul 3.1.** electrolit EL 3 și EL 4 (subcapitolul 3.2.).

6.2. Influența densității de curent

Relația între efectul codepunerii nanoparticulelor de TiO_2 în matricea de nichel și condițiile de depunere sunt prezentate în **Figura 6.1.**, pentru electroliții testați. Încorporarea nanoparticulelor a variat între 2 și 15 vol% TiO_2 depinzând de compoziția electrolitului și densitatea de curent aplicată. Maximul de încorporare a fost de 15 vol% TiO_2 în cazul băii *sulfamat* de nichel, la densitatea de curent de 5 A/dm^2 și conținutul de nanoparticule de 50 g/l (**Figura 6.1.a**). În comparație cu electrolitul *Watts* în aceleași condiții de depunere, conținutul de fază dispersă (FD) a fost de 12 vol% (**Figura 6.1.b**)

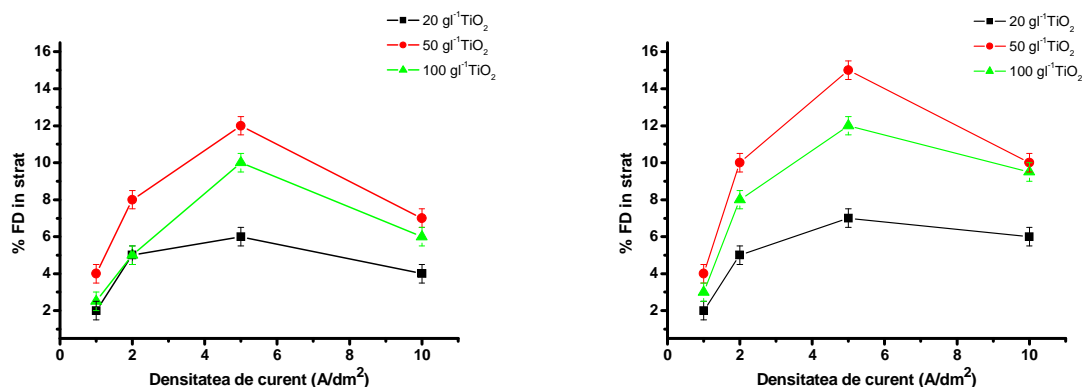


Figura 6.1. Dependența între conținutul de TiO_2 în strat și concentrația de TiO_2 în electrolit pentru diferite densități de curent a) electrolit *Watts* și b) electrolit *sulfamat*

6.3. Caracteristici microstructurale ale straturilor nanocompozite Ni/ TiO_2 electrodepuse

Cercetările experimentale s-au axat îndeosebi pe studiul acoperirilor nanocompozite având ca fază complementară dioxidul de titan la diferite concentrații în electrolit: 20 , 50 și 100 g/l TiO_2 .

Morfologia depunerilor a fost realizată prin microscopie de scanare electronică (SEM). Un studiu comparativ realizat pentru acoperirile nanocompozite Ni/ TiO_2 relevă importante diferențe morfologice pentru structura straturilor obținute. Pentru acoperirile nanocompozite Ni/ TiO_2 în electrolit *Watts* obținute la densitatea de curent de $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (**Figura 6.2.**) conținând 20 g/l TiO_2 și respectiv 50 g/l TiO_2 în electrolit, peliculele nanocompozite prezintă structuri sub formă de aglomerări mici de particule („boundary”) la nivelul grăunților de nichel, iar particulele de dioxid de titan sunt incluse sub formă de blocuri compacte de nanoparticule.

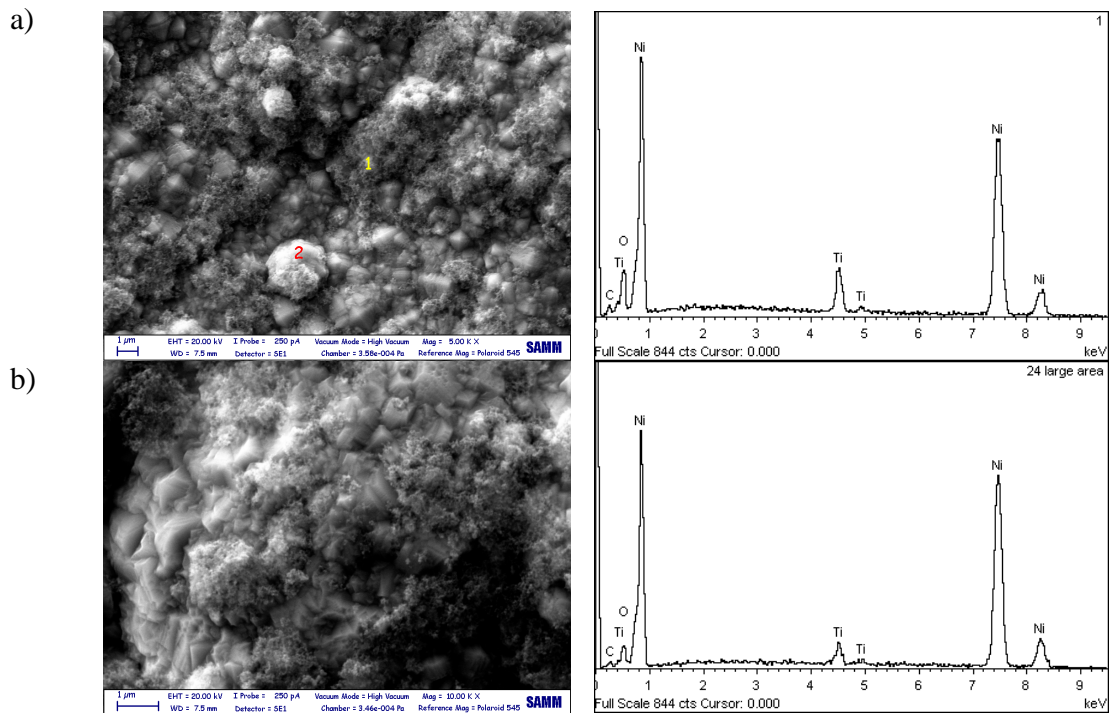


Figura 6.2. Imagini SEM pentru acoperirile nanocompozite Ni/TiO₂ obținute în electrolit *Watts* la 5 A·dm⁻²: a) 20 g·l⁻¹ b) 50 g·l⁻¹

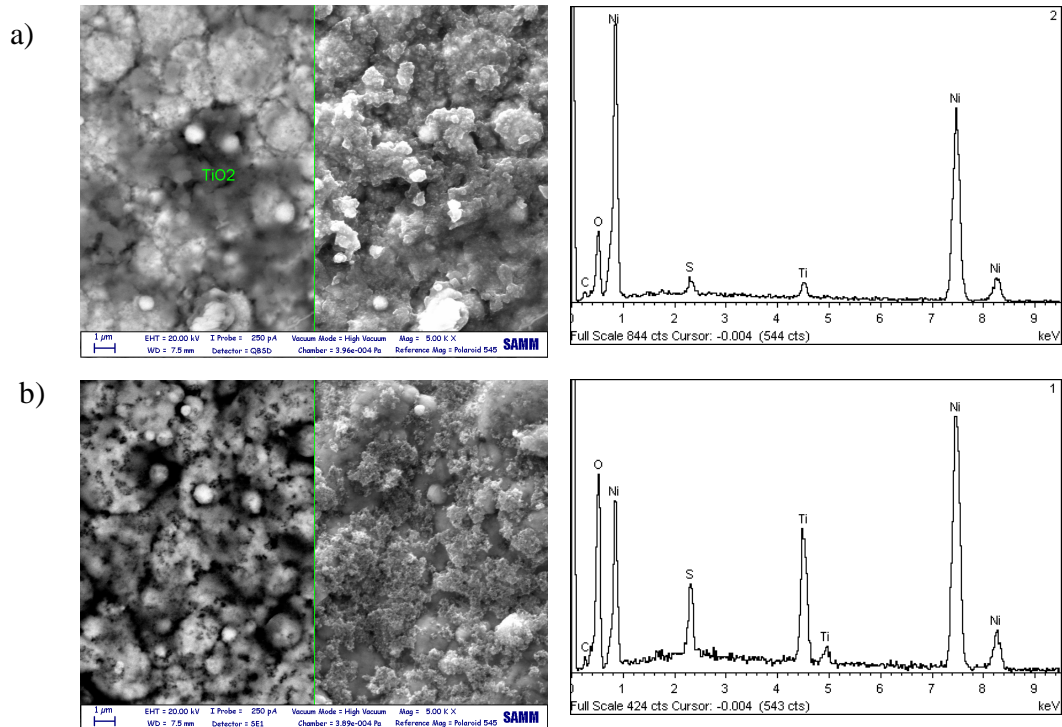


Figura 6.3. Imagini SEM pentru acoperirile nanocompozite Ni/TiO₂ obținute în *electrolit sulfamat* a) 20 g·l⁻¹ b) 50 g·l⁻¹, 5 A·dm⁻²

Acoperirile nanocompozite Ni/TiO₂ obținute din electrolit *sulfamat*, prezintă o finisare mai pronunțată a granulației ceea ce ar putea explica microdurițiile ceva mai mari ale acestor depuneri.

Structurile ce includ dioxidul de titan se prezintă sub formă de „ghemuri” (aglomerări mici de particule de titan cu dimensiuni mai mici). La acoperirile nanocompozite conținând 50 g/l în electrolit includerea nanoparticulelor este diferențiată, sunt mai multe „ghemuri” (aglomerări în depunere, iar nichelul se prezintă sub forma unor cristale mari, bine definite (**Figura 6.3.**).

6.4. Caracteristici mecanice

6.4.1. Măsurători de rugozitate

În general, nanocompozitele de Ni/TiO₂ prezintă rugozitate scăzută în comparație cu straturile de Ni pur; prezența pulberii în strat modifică mult rugozitatea acoperirilor. Se remarcă faptul că rugozitatea probelor cu acoperire nanocompozită obținute în *electrolit sulfamat* este superioară celor obținute în electrolit *Watts* (**Figura 6.4. a) și b)**). Rugozitatea optimă (1,14 μm) se observă la proba electrodepusă în electrolit *Watts* obținută la 10 A·dm², 20 g/l TiO₂, t = 60 min, T = 50°C, pH = 4 iar pentru probele electrodepusă în aceleași condiții dar în electrolit *sulfamat* cu 100 g/l TiO₂ rugozitatea cea mai mare este de 1,88 μm.

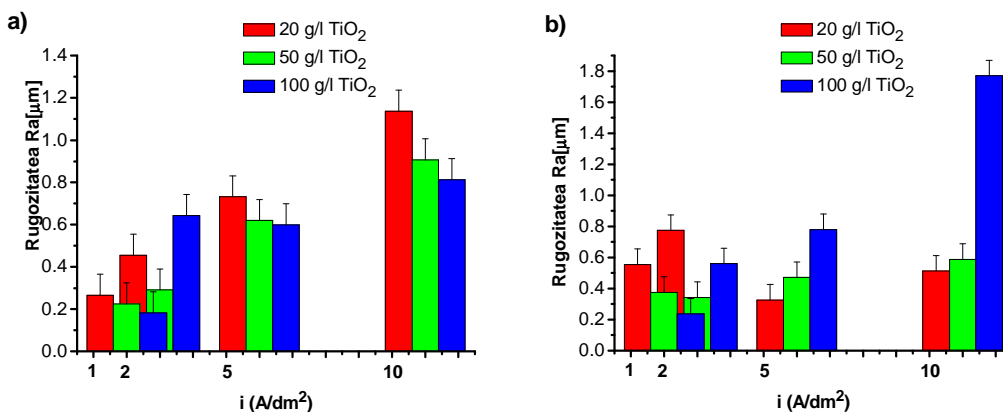


Figura 6.4. Variația rugozității straturilor electrodepusă în funcție de procentul de fază dispersă din: a) electrolit *Watts* și b) electrolit *sulfamat*

6.4.2. Măsurători de microduriitate

În cazul acoperirilor nanocompozite Ni/TiO₂ se remarcă o creștere a microduriității stratului comparativ cu acoperirile fără strat nanocompozit (probe nichelate capitolele 3 și 4). Microduriitatea stratului crește cu procentul de fază inclusă în strat și cu densitatea de curent aplicată, acest fapt se explică prin faptul ca introducerea particulelor în matrice produce tensionarea stratului compozit. Cu cât există mai multe nanoparticule cu atât tensiunea în strat crește producând creșterea duriității (**Figura 6.5. a) și b)**).

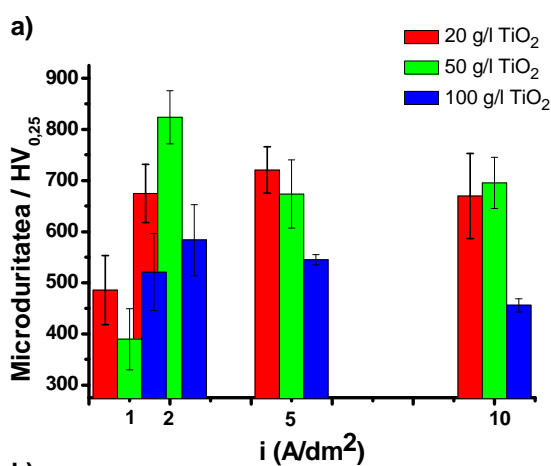


Figura 6.5. a) Variația microdurateții straturilor electrodepuse în funcție de concentrația nanoparticulelor de TiO₂ din electrolit și densitatea de curent în electrolit *Watts*

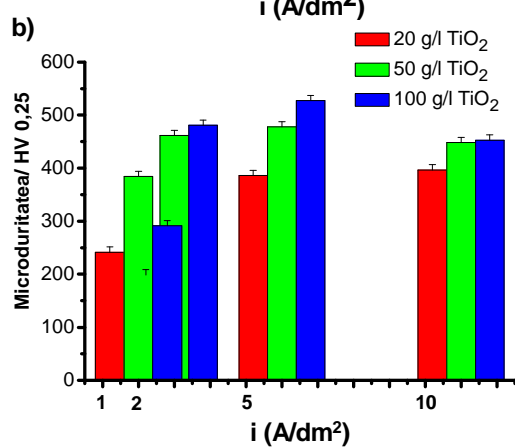


Figura 6.5. b) Variația microdurateții straturilor electrodepuse în funcție de concentrația nanoparticulelor de TiO₂ din electrolit și densitatea de curent în electrolit *sulfamat*

6.5. Comportarea la coroziune a straturilor nanocompozite Ni/TiO₂

6.5.1. Măsurători de polarizare potențiodinamică a straturilor nanocompozite Ni/TiO₂ obținute din *electrolit Watts*

Din datele experimentale obținute în soluțiile testate se observă că potențialul de coroziune prezintă valoare mai negativă pentru acoperirile ce au fost testate în soluție 0,5 M Na₂SO₄, pentru 30 de minute și valori mai pozitive pentru aceleași acoperiri în soluția de testare NaCl 0,5 M. Din curbele de polarizare potențiodinamică cea mai mare rezistență de polarizare s-a realizat pentru proba electrodepusă la 5 A/dm² cu FD 20 gl⁻¹ de 77,68 kΩ.cm² în soluție 0,5 M NaCl după de 30 min de imersie în soluția de testare. În soluție 0,5 M Na₂SO₄ după de 30 min rezistența de polarizare este de 54,37 kΩ.cm² pentru proba electrodepusă la 2 A/dm² cu FD 50 gl⁻¹. Cea mai mică valoare a rezistenței de polarizare R_p s-a obținut la 5 A/dm² cu FD 50 gl⁻¹ de 9,34 kΩ.cm² după 30 min de la imersie în soluție 0,5 M NaCl, și în soluție 0,5 M Na₂SO₄ după de 30 min rezistența de polarizare de 35,43 kΩ.cm² pentru proba electrodepusă la 5 A/dm² cu FD 50 gl⁻¹.

6.5.2. Măsurători de polarizare potențiodinamică a straturilor nanocompozite Ni/TiO₂ obținute din *electrolit tip sulfamat*

Din datele experimentale obținute în soluțiile testate se observă că potențialul de coroziune are valoare mai negativă pentru acoperirile ce au fost testate în soluție 0,5 M Na₂SO₄ pentru 30 de minute și valori mai pozitive pentru aceleași acoperiri în NaCl 0,5 M. Din curbele de polarizare potențiodinamică cea mai mare rezistență de polarizare a fost pentru proba electrodepusă la 2 A/dm²

cu FD 100 g^l de 71,30 kΩ.cm², în soluție 0,5 M NaCl după de 30 min de imersie în soluția de testare și în soluție 0,5 M Na₂SO₄ după de 30 min rezistența de polarizare este de 62,80 kΩ.cm² pentru proba electrodepusă la 2 A/dm² cu FD 50 g^l.

6.6. CONCLUZII - Capitolul 6

- S-au obținut și sau caracterizat acoperiri nanocompozite de Ni/TiO₂ cu proprietăți ca fiind superioare matricii de bază;
- În programul de cercetări s-au utilizat doi electroliți diferiți tip Watts și tip sulfamat, stabilindu-se electrolitul care asigură parametrii optimi de realizare a unor nanocompozite în matrice metalică de nichel, cu aspect și distribuție uniformă a fazei disperse (FD);
- S-a experimentat drept fază dispersă nanoparticule, formate din TiO₂ (21 nm), concentrațiile fazei disperse în electrolit a variat între 20- 100 g/l;
- S-au variat condițiile de electrodepunere, precum densitatea de curent (între 1 - 10 A/dm²);
- În cazul ACE din electrolit tip sulfamat în matrice de nichel s-au stabilit parametri optimi ai codepunerii pentru
- Ni/TiO₂ ca fiind: FD 50 g/l , D = 5 A/dm², t = 50 °C, pH = 5, pentru 60 min;
- Acoperirile nanocompozite au prezentat o distribuție uniformă în stratul compozit;
- Proprietățile structurale ale nanocompozitelor obținute au fost studiate prin microscopie optică și microscopie electronică și au fost expuse încercărilor la microduritate, rugozitate și a fost studiată rezistența la coroziune;
- Studiul suprafețelor morfologice a straturilor de Ni/TiO₂ au arătat că nanoparticulele au o influență puternică asupra straturilor electrodepusă;
- Proprietățile mecanice au fost studiate prin microduritatea straturilor nanocompozite și au indicat cea mai mare valoare de 850 HV_{0,25} obținută în cazul straturilor Ni/TiO₂ în electrolit Watts;
- Testele electrochimice au demonstrat că rezistența la coroziune a straturilor nanocompozite Ni/TiO₂ obținute prin metoda electrochimică, este superioară straturilor de nichelului pur;
- Toate straturile nanocompozite realizate prezintă bună aderență - foarte bună rezistență la coroziune;
- Studiile efectuate pentru ACE Ni/TiO₂ indică posibilitatea utilizării eficiente a nanocompozitelor în industria electrotehnică și construcții de mașini datorită comportării superioare a acoperirilor nanocompozite.
- Potențialul de coroziune scade cu creșterea timpului de imersie în soluția de testare pentru coroziune, această îmbunătățire a rezistenței la coroziune ar putea fi cauzată și de structura fină a acoperirilor nanocompozite comparativ cu straturile de nichel pur, precum și de încorporarea nanoparticulelor de TiO₂ în matricea metalică.

Capitolul 7

CONTRIBUȚII PRIVIND REALIZAREA PRIN ELECTRODEPUNERE A UNOR ACOPERIRI NANOCOMPOZITE ÎN MATRICE DE NICHEL CU NANOPARTICULE DE DIAMANT

7.2. Influența particulelor

Nanoparticulele de diamant utilizate în electrodepuneri, în matrice de nichel au prezentat grad mare de puritate (peste 96%) iar distribuția nanoparticulelor a prezentat o bună uniformitate în matricea metalică de Ni. Cel mai mare procent de încorporare a fost realizat la $\theta = 10\%$ și $v = 10$ Hz. Datele pentru procentul de încorporare a nanoparticulelor în stratul metalic prin curentul direct CD este reprezentat în **Figura 7.1.** la $\theta = 100\%$.

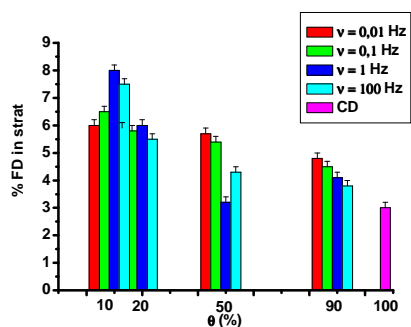


Figura.7.1. Corelația între conținutul de nanoparticule de diamant în strat în funcție de rata ciclului și frecvența pulsului aplicat

7.3. Caracteristici microstructurale ale straturilor nanocompozite Ni/diamant

După cum se poate observa din **Figura 7.7.** că acoperirile nanocompozite prezintă structură cub cu fețe centrate (CFC) cu orientări diferite, ce au fost influențate de frecvența pulsului. O schimbare a intensității vârfurilor de difracție ale nichelului au avut loc cu creșterea ratei ciclului. Acest lucru indică o rafinare de granulație cu creșterea frecvenței pulsului aplicat.

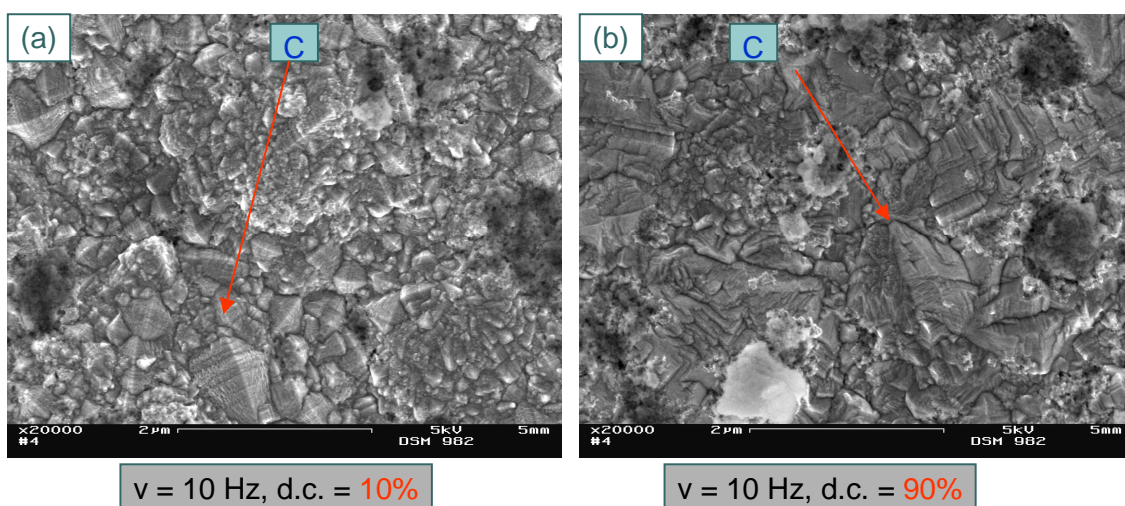


Figura 7.6. Imagini SEM ale acoperirilor de **Ni-diamant** în electrolit *Watts* cu:
a) cea mai mică microduritate a depunerii (262 HV),
b) morfologia asociată cu microduritatea cea mai mare a stratului (459 HV)

7.4. Măsurători de microduritate

Măsurătorilor au indicat valori medii între 210 - 334 HV pentru straturile electrodepuse de nichel pur și 262,61 – 459,21 HV pentru straturile nanocompozite **Ni-diamant**. Cea mai mare valoare a microdurității obținută pentru nichelul pur a fost la 0,01 Hz și d.c 10%, iar valoarea cea mai mică a microdurității a fost realizată la 10 Hz și dc 90%, comparativ cu straturile nanocompozite **Ni-diamant** unde sau obținut valori mai mari la 10 Hz și dc 10% iar valoarea cea mai mică s-a obținut în aceleași condiții 10 Hz și dc 90 %. O tendință de creștere sau de scădere a microdurității a fost observată cu frecvența pulsului iar abaterile standard ale măsurătorilor a avut

valori între ± 10 -38 HV pentru straturile de nichel pur și ± 21 -47 HV pentru straturile nanocompozite Ni-diamant .

7.5. Comportarea la coroziune

7.5.1. Teste de polarizare potentiodinamică

Pentru electrodepunerile nanocompozite de **Ni-diamant** potențialul E_{cor} este deplasat spre valori mai negative față de nichelul pur, ceea ce indică o activare a acestor straturi în mediu puternic acid (**Figura 7.12.**).

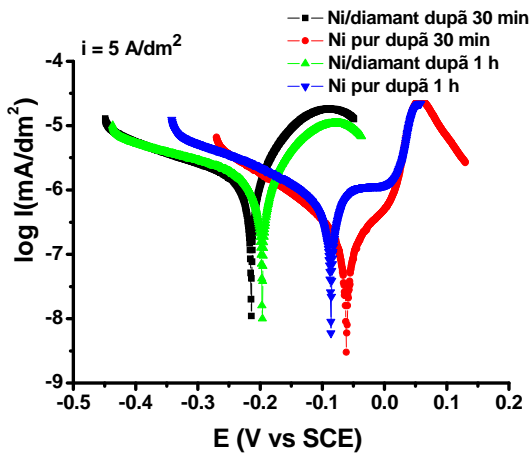


Figura 7.12. Curbele de polarizare potentiodinamică comparative pentru Ni pur și nanocompozitele Ni-diamant electrodepusse la densitatea de curent 5 A/dm^2 și evaluate după 30 min și 1 h de la imersie în soluție $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

7.5.2. Analiza prin Spectroscopie de impedanță electrochimică

Straturile nanocompozite de **Ni/diamant** cât și straturile de **Ni** pur au prezentat o rezistență de polarizare în descreștere după 30 ore de investigare. Potențialul de coroziune s-a situat la $E = -0,21 \text{ V}$ și a scăzut spre valori mai pozitive în timp; aceasta indicând o dizolvare activă, cu reducerea oxidantului (H^+). Diagramele pentru straturile nanocompozite de Ni-diamant și Ni pur sunt prezentate în **Figura 7.15.** și **7.16.**

Din rezultatele obținute nu se poate face o evaluare a reacțiilor cinetice care au loc și nu se poate considera un mecanism unitar pentru sistemul compozit, fiind necesare studii mult mai ample. Sistemul nanocompozit se diferențiază atât ca mecanism de formare, cât și ca comportarea la coroziune în electrolitul studiat.

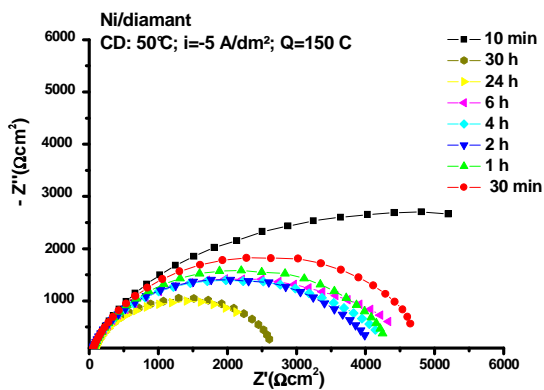


Figura 7.15. Diagrama Nyquist ale spectrelor de impedanță pentru straturile nanocompozite de Ni/diamant electrodepusse, testate în soluție $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ la $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ și timpul de depunere de 3600s

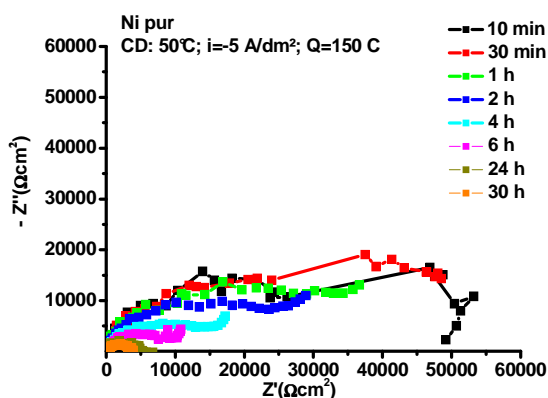


Figura 7.16. Diagrama Nyquist ale spectrelor de impedanță pentru straturile de Ni pur electrodepuse, testate în soluție 0,5M Na₂SO₄ la 5 A·dm⁻² și timpul de depunere de 3600 s

7.6. CONCLUZII - Capitolul 7

- Sau realizat electrodepuneri nanocompozite de Ni/diamant comparativ cu Ni pur prin CD și CP pe substraturi de cupru în condiții diferite de impulsuri de frecvență precum și corelarea cu perioada de timp necesară.
- Conținutul de nanoparticule de diamant în matricea metalică de nichel crește cu frecvența pulsului și descreșterea ratei ciclului.
- Rezultatele au demonstrat că raportul invers proporțional al frecvenței pulsului că suprafețele morfologice ale straturilor electrodepuse sunt mai omogene.
- Microduratea și rugozitatea straturilor nanocompozite de Ni/diamant au fost influențate puternic de prezența nanoparticulelor în comparație cu straturile electrodepuse de Ni pur.
- Prin aplicarea CP comparativ cu CD microduratea straturilor nanocompozite a crescut, obținându-se valori mari ale microdurateții la rate ale ciclurilor reduse și frecvențe joase.
- Comportarea la coroziune a straturilor obținute reprezintă o prioritate pentru proprietățile materialelor noi, iar metodele moderne prin curbele de polarizare potențiodinamică și studiile de impedanță electrochimică oferă informații deosebit de utile despre cinetica reacțiilor chimice la electrod.
- Studiile de coroziune efectuate în electrolit puternic coroziv (0,5M Na₂SO₄ pH 2) comparativ cu electrodepunerile de Ni pur prin LP au relevat o comportare bună în mediul coroziv a acoperirilor nanocompozite, superioară depunerilor de Ni pur
- Rezistența la coroziune a straturilor nanocompozite a crescut când frecvența pulsului și rația inversă descrește. Cea mai bună coroziune a fost obținută pentru straturile nanocompozite în condițiile realizate la $\nu = 10$ Hz, $\theta = 20\%$ ($20,3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) după o oră de la imersie în soluția de testare.
- Se impun studii mai ample pentru elucidarea fenomenelor și reacțiilor cinetice, pentru înțelegerea mecanismului și a factorilor de influență privind protecția anticorozivă a depunerilor nanocompozite Ni/diamant.

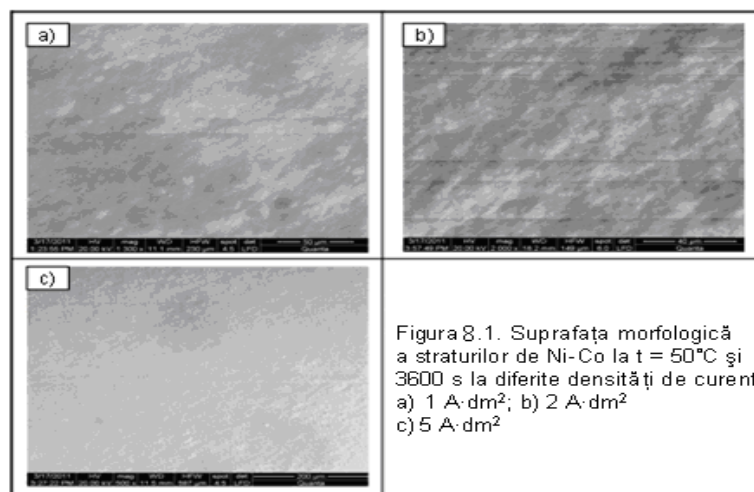
Capitolul 8

CONTRIBUȚII PRIVIND OBȚINEREA STRATURILOR DE Ni-Co ÎN ELECTROLIT TIP SULFAMAT

8.2. Caracteristici microstructurale ale straturilor de Ni-Co

Microstructura electrodepunerilor de Ni-Co a fost evaluată prin microscopia electronică de baleiaj. Imaginile SEM analizate indică schimbări structurale semnificative efectuate la densități de curent diferite în electrolit sulfamat. Astfel s-a observat că, morfologia acoperirilor s-a schimbat odată cu creșterea densității de curent aplicată. (**Figura 8.1.**)

Straturile de Ni-Co prezintă o suprafață netedă și compactă în comparație cu straturile de Ni pur obținute în electrolit tip *sulfamat* ce au prezentat cristale de tip piramidal cum s-au prezentat în capitolul 5 (**Figura 5.3. a), b) și c)**).



8.3. Caracteristici mecanice

8.3.1. Măsurători de rugozitate

În general, straturile de Ni-Co prezintă o rugozitate mare și această creștere se datorează numărului de nuclee formate în centrul stratului comparativ cu straturile de Ni pur. S-a observat că straturile obținute la densitatea de curent de $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ prezintă o rugozitatea medie R_a ($0,92 \mu\text{m}$) superioară față de cele realizate la densități de curent mai mici 1 și $2 \text{ A}/\text{dm}^2$.

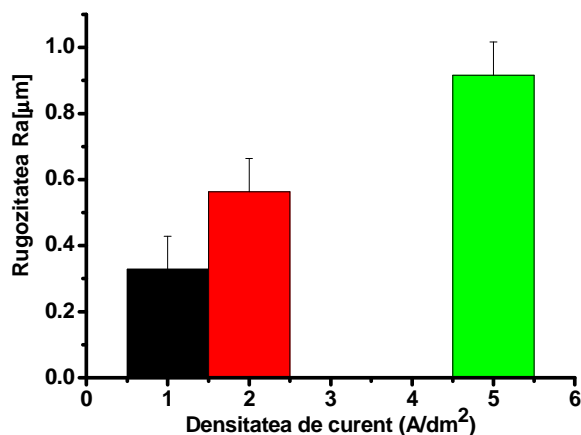


Figura 8.2. Corelația între rugozitate straturilor obținute și densitatea de curent aplicată pentru straturile Ni-Co electrodepuse, timp de 1 h în *electrolit sulfamat*.

8.3.2. Măsurători de microduritate

Microduritatea straturilor este variabilă, indicând o scădere a valorilor cu aprox. 50 HV, depinde de densitatea de curent. Microduritatea straturilor de Ni-Co crește odată cu scăderea densității de curent, cea mai mare valoare a microdurității a fost obținută la 1 A/dm² (489,5 HV), pentru celelalte densități de curent aplicate valorile microdurității sunt comparabile (**Figura 8.4.**).

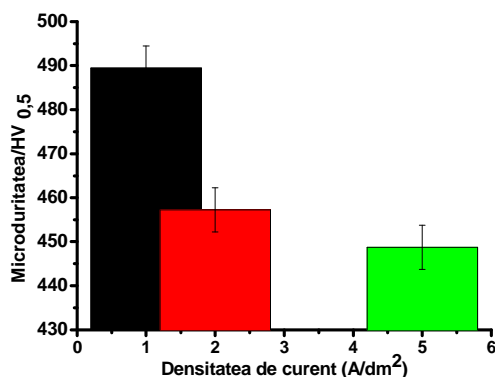


Figura 8.4. Microduritatea straturilor Ni-Co în funcție de densitatea de curent

8.4. Comportamentul la coroziune

Diagramele potențiodinamice pentru acoperirile nanocompozite testate cu variația fazei disperse în electrolit în soluție 0,5 M Na₂SO₄ și 0,5 M NaCl după 30 min prezentate în **Figura 8.5.**

Din diagramele Tafel se poate observa că potențialul de coroziune pentru straturile de Ni-Co testate în soluție 0,5 M NaCl prezintă valori mai negative, (- 364.1mV) obținute la 5 A/dm² și valori pozitive pentru straturile testate în aceeași soluție electrodepuse la 2 A/dm² (-89.1 mV). Din curbele de polarizare potențiodinamică s-a calculat rezistența de polarizare, astfel încât pentru straturile obținute la 1 A/dm² R_p este 1075.2 kOhms cm² în NaCl 0,5 M și 23.5 kOhms cm² în 0,5 M Na₂SO₄.

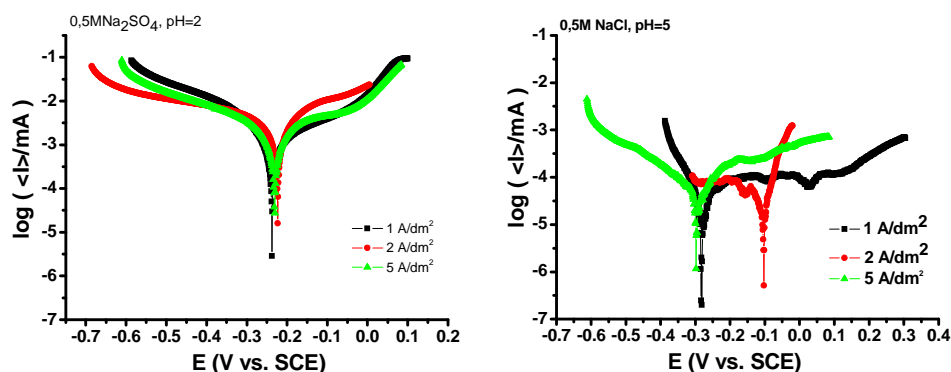


Figura 8.5. Curbele de polarizare potenciodynamică comparative pentru Ni-Co în electrolit sulfamat la diferite densități de curent și evaluate după 30 minute de la imersie în a) soluție Na_2SO_4 0,5M (pH 2) și b) NaCl 0.5M (pH 5,5)

Din datele experimentale s-a observat că curentul de coroziune este $1.38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pentru acoperiri Ni-Co electrodepusă la $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ testate în soluție de NaCl 0,5 M iar în soluție de Na_2SO_4 0,5 M a fost obținută o valoare mai mare de $38.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pentru straturi electrodepusă la $2 \text{ A}/\text{dm}^2$.

8.5. CONCLUZII - Capitolul 8

- Microstructura straturilor de Ni-Co electrodepusă pe substrat de cupru, s-a modificat odată cu variația densității de curent prezentând o structură compactă;
- Microduritatea aliajului de Ni-Co prezintă o scădere odată cu creșterea densității de curent, acest lucru fiind asociat cu structura cristalului și mărimea cristalitelor;
- Se remarcă faptul că rugozitatea probelor de Ni-Co crește odată cu creșterea densității de curent aplicată, la $1 \text{ A}/\text{dm}^2$ fiind de $0,33 \mu\text{m}$, ajungând la $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ la valoarea de $0,92 \mu\text{m}$;
- Din datele experimentale obținute în soluțiile testate se observă că potențialul de coroziune are o valoare mai negativă în cazul acoperirilor Ni-Co în soluție 0,5 M NaCl la $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ ($-364,1 \text{ mV}$), excepție făcând proba electrodepusă la $2 \text{ A}/\text{dm}^2$, care prezintă valoarea cea mai mare electropozitivă, ($-89,1 \text{ mV}$), în timp ce în cazul testării în soluție de 0,5 M Na_2SO_4 se prezintă aproximativ în același domeniu, valoarea cea mai mare fiind de $-261,2 \text{ mV}$ electrodepusă la $2 \text{ A}/\text{dm}^2$.
- Valorile rezistenței de polarizare au fost calculate din diagramele potențiodinamice cu formula Stern-Geary.
- Rezistența de polarizare a straturilor de Ni-Co în 0,5M NaCl are valoarea cea mai mare la $1 \text{ A}/\text{dm}^2$ ($1075,2 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$), în timp ce o valoare mică a rezistenței de polarizare s-a obținut în cazul straturilor de Ni-Co la $2 \text{ A}/\text{dm}^2$ în soluție 0,5 M Na_2SO_4 ($23,5 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$).
- Din datele experimentale se observă că viteza de coroziune este mai mare în cazul acoperirilor de Ni-Co testate în soluție 0,5 M Na_2SO_4 și mai mică în 0,5M NaCl

Capitolul 9

CONTRIBUȚII PRIVIND OBTINEREA DE NANOFIRE DE Ni-Co ȘI Ni-Co FERITE DE BARIU ÎN ELECTROLIT SULFAMAT FOLOSIND OXIDUL DE ALUMINIU ANODIC (AAO) CA "TEMPLATE"

9.3. Obținerea de nanofire de Ni-Co și Ni-Co ferite de bariu în electrolit sulfamat folosind oxidul de aluminiu anodic (AAO) ca template

9.3.1. Rezultate și discuții

Nanofirele de Ni-Co și Ni-Co bariuferite prezintă calitate morfologică și structurală ridicată au fost obținute în urma unor studii complexe exploratorii în ceea ce privește influența condițiilor de depunere asupra creșterii acestora (densitatea de curent, temperatură, timp, pH etc).

Curbele galvanostatice de electrodepunere au fost înregistrate și comparate cu cele obținute în electrolitul fără nanoparticule de ferită. Mai dificil a fost observată nucleația în pori în prezența nanoparticulelor (**Figura 9.4. A**). După 1h de depunere, au fost obținute nanofire bine definite de o lungime de aproximativ 10 micrometri, atât în absența cât și în prezența nanoferitelor în electrolit (**Figura 9.4. B și 9.4. C**). Analiza compozițională a arătat formarea de nanofire bogate în nichel în ambele cazuri și o proporție semnificativă de ferită în structurile formate din soluția care conține nanoparticule. Compoziția medie a nanofirelor a fost de 82 wt% Ni + 18 wt% Co din electrolitul fara nanoparticulele și 78 wt.% Ni + 15 wt % Co. + 7 wt% ferită de bariu din soluția care conține nanoparticule.

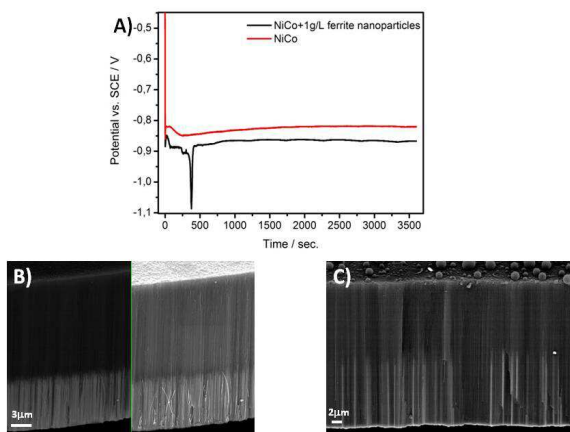


Figura 9.4. A) E-t tranzitorii în depunerea galvanostatică de nanofire Ni-Co (roșu), nanofire Ni/Co-ferite (negru), și imagini SEM din nanofirele rezultate (B) și nanofire nanocompozite (C) în membrana de alumina

Încorporare de nanoparticule în nanofire, a indus o schimbare drastică în răspuns magnetic la nanofirele de NiCo pur (**Figura 9.6**): Anizotropia magnetica ridicata se observă pentru nanofirele nanocompozite, cu axa paralelă ușor pe membrana si, apoi, perpendicular pe axa nanofirelor. O creștere semnificativă a H_c a fost observată atunci când tamplet-ul este poziționat perpendicular pe câmpul magnetic (nanofire paralele la câmpul magnetic). Mai mult decât atât, s-a observat o remanență magnetică sporită atunci când membrana este paralela cu câmpul magnetic. Această

modificare în comportamentul magnetic nu este justificată pentru schimbări structurale în matricea Ni-Co, dar se observă pentru prezența nanoparticulelor magnetice în nanofirele nanocompozite.

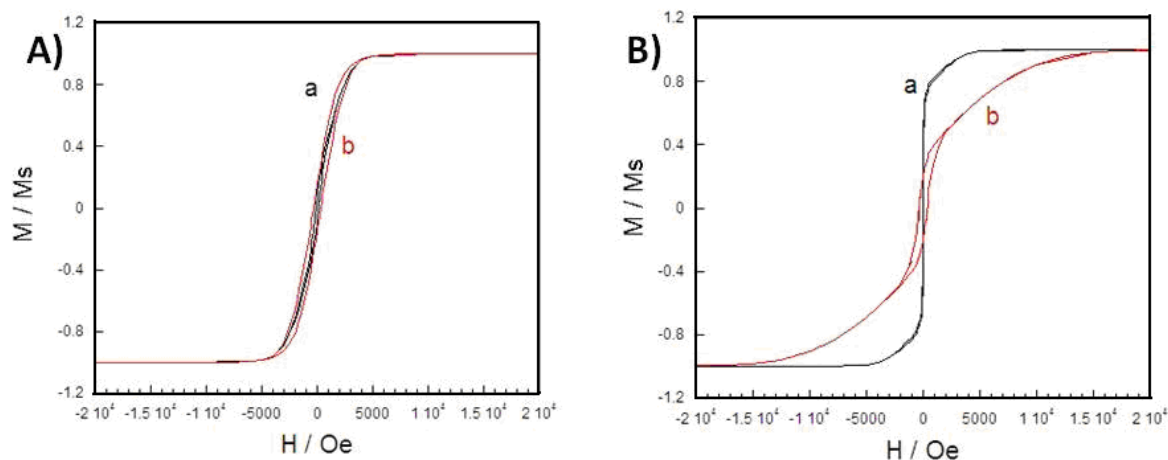


Figura 9.6. Magnetizarea în funcție de câmpul magnetic aplicat în plan paralel cu membrana (a) și perpendicular (b) la câmpul magnetic. A) nanofire Ni-Co, B) nanofire nanocompozite Ni-Co/nanoferite

9.3.2. CONCLUZII - Capitolul 9

- Membranele de alumina poroasă auto-ordonată au fost fabricate și utilizate ca șabloane în scopul producerii nanofirelor de Ni-Co/bariuferite care au fost ulterior caracterizate și analizate.
- S-au obținut nanofire de înaltă puritate deoarece nu există vârfuri de difracție pe oxizii lor din analiza XRD. În completare, direcțiile de creștere au fost preferențiale de-a lungul direcției cristaline (111) pentru Ni și direcției cristaline (002) pentru Co, care au fost atribuite încetării creșterii nanofirelor în interiorul membranelor de alumina poroasă.
- Prezența nanoparticulelor magnetice în depozitele obținute în matricea Ni-Co influențează în mod clar caracterul magnetic al nanofirelor, inducând un comportament ușor-magnetic în cazul în care membrana este așezată paralel cu câmpul magnetic în timp ce comportamentul magnetic indus este semi-greu prin plasarea membranei perpendicular pe câmpul magnetic.
- Nanofirele magnetice nanocompozite realizate prin electrodepunere utilizând template-uri de alumina au dovedit proprietăți diferite decât cele sintetizate fără nanoparticule sau nanocompozite în vrac. Rezultatele activității demonstrează posibilitatea de formare a structurilor nanocompozite metalice la scară nanometrică, încorporând nanoparticule prin metoda electrochimică. Compoziția electrolitică și condițiile de electrodepunere selectate, agregarea nanoparticulelor și încorporarea secvențială a nanoparticulelor în dimensiuni nanometrice în template-ul poros ce deschide noi perspective în domeniul de obținere a nanostructurilor magnetice cu proprietăți modulare.

CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ȘI NOI DIRECȚII DE CERCETARE CONCLUZII FINALE

În lucrare se face o sinteză critică din literatura de specialitate privind:

- obținerea și proprietățile acoperirilor nanocompozite
- obținerea și proprietățile acoperirilor de nichel și nanocompozite în matrice de nichel;
- proprietățile și utilizările structurilor nanocompozite în tehnologiile moderne
- obținerea și proprietățile nanofirelor de nichel electrodepus în AAO.

I. Studiile din literatură efectuate pentru realizarea unor straturi electrodepuse de nichel și de acoperiri nanocompozite permit formularea următoarelor concluzii generale:

- ✓ procesele electrochimice oferă o alternativă de obținere a acoperirilor metalice și cele nanocompozite ce au proprietăți superioare, unice materialelor componente;
- ✓ în obținerea unor straturi de nichel și nanocompozite cu matrice de nichel, o serie de factori influențează obținerea acestora, cum ar fi: natura componentilor și condițiile de electroliză;
- ✓ proprietățile fizico-chimice ale straturi de nichel și nanocompozite cu matrice de nichel (duritate, rezistența la uzură, stabilitatea, rezistența chimică etc.) sunt superioare materialelor obținute prin procedee convenționale și fac posibilă înlocuirea lor în industria automobilelor, aviație, în medicină, electronică și protecție anticorozivă;
- ✓ în literatura de specialitate se menționează unele încercări pentru explicarea unor mecanisme de formare a acoperirilor nanocompozite, dar nu există un model unanim acceptat, care să explice în totalitate complexitatea fenomenelor care au loc în procesele de electrodepunere;
- ✓ prin combinarea tehnicilor moderne de investigare a suprafețelor este posibil un studiu amănunțit al mecanismelor și fenomenelor care au loc în soluție.

Studiile din literatură referitoare la acoperirile de *Ni-Co* relevă:

- ✓ Electrodepunerile de *Ni-Co* prezintă atât un interes științific cât și tehnic datorită proprietăților magnetice și corozive.

Studiile din literatură referitoare la obținerea de *nanofire de nichel* realizate în celule nanoporoase de alumina

- ✓ nanofire de nichel realizate în celule nanoporoase de alumina obținute prin anodizare prezintă proprietăți electrice și magnetice specifice, cu rol important în tehnologiile avansate

Studiile recente în domeniul electrochimiei includ nanoparticulele de TiO_2 și diamant în diferite tipuri de matrice, sub formă de electrodepuneri pe diverse suporturi metalice cu diferite tehnologii;

Electrodepunerile de nichel și nanocompozite cu matrice de nichel sunt studiate pentru reducerea vitezei de coroziune la temperaturi înalte, îmbunătățirea proprietăților de bază ale suportului metalic cât și în vederea obținerii de materiale cu rezistență crescută la coroziune.

II. Studii experimentale realizate în lucrarea de doctorat ne-am concentrat cercetările asupra unor straturi electrodepuse de Ni și nanocompozite obținute în electrolit tip *Watts* și tip *sulfamat* și caracterizarea acestor straturi realizate au permis evidențierea următoarelor aspecte:

1. Condițiile de obținere a straturilor de Ni electrodepuse în electrolit tip *Watts* și tip *sulfamat* cât și cele nanocompozite folosind ca faze disperse nanoparticule de TiO_2 și nanoparticule de diamant în matrice metalică de nichel impun:
 - ✓ Pregătirea preliminară a suportului de cupru pe care se realizează electrodepunerea;
 - ✓ Optimizarea și respectarea a mai mulți factori de care depind procesele de electrodepunere pentru obținerea unor acoperiri calitative.
2. Cei mai importanți factori care concură la realizarea unor straturi electrodepuse de Ni și de acoperiri nanocompozite în matrice de Ni sunt: natura și pH-ul electrolitului, condițiile de electroliză (densitatea de curent, timpul de depunere, temperatura electrolitului, regimul de agitare etc.) și concentrația fazei disperse.

3. La electrodepunerea nichelului și a materialelor nanocompozite s-au utilizat doi electroliți cu compoziții chimice distincte, stabilindu-se electrolitul care asigură parametrii optimi de realizare a unor straturi și nanocompozite în matrice metalică de nichel, cu aspect și distribuție uniformă a fazei disperse. Regimul de electroliză la care s-a lucrat: densitatea de curent de 1 A/dm^2 , 2 A/dm^2 , 5 A/dm^2 și 10 A/dm^2 ; temperatura de 40°C , 50°C și 60°C , $\text{pH} = 4 \pm 0,2$; timp de electrodepunere de 900s, 1800s, 3600s și 7200s, viteza de agitare a electrolitului de 250-300 rpm, concentrația nanoparticulelor de TiO_2 20g/l, 50 g/l și 100 g/l, dimensiunea nanoparticulelor de 21 nm și nanoparticule de diamant de 5g/l, dimensiunea nanoparticulelor de 70-80 nm.
4. Pentru acoperirile de nichel pur și cele nanocompozite eficiența curentului crește cu creșterea densității de curent și temperatura electrolitului.
5. Prin stabilirea valorilor parametrilor de proces, s-a demonstrat că valorile ridicate ale acestora, nu întotdeauna pot favoriza obținerea unor acoperiri optime. Astfel, în urma analizelor SEM realizate pentru toate probele de nichel indică modificări structurale semnificative pentru depunerile realizate la diferite temperaturi și densități de curent; microstructura depozitelor s-a schimbat cu schimbarea densității de curent și cu temperatura de operare.
6. Astfel, cristale mici de nichel sau obținut la densități mici de curent (1 A/dm^2 și 2 A/dm^2). O structură mai compactă și mai dură s-au obținut la densități mari de curent (5 A/dm^2 și 10 A/dm^2). Prin urmare, acoperiri mai compacte și uniforme ale straturilor de nichel prezintă și proprietăți mecanice mai bune și anticorozive.
7. Valorile rugozității straturilor de nichel pur sunt mai mari decât valorile acoperirilor nanocompozite, datorită formării unui număr mare de centri de nucleere prin adăugarea fazei disperse.
8. Microduritatea straturilor obținute în cei doi electroliși testați (Watts și tip sulfamat) este mai mică pentru straturilor obținute la densități mari de curent. Microduritatea straturilor este mai mică pentru probele electrodepuse la temperaturi mai mari de 50°C și 60°C comparativ cu cele obținute la 40°C .
9. Microduritatea straturilor nanocompozite realizată din programul de cercetări experimentală a fost cu valorile de $850 \text{ HV}_{0,25}$ în cazul straturilor Ni-TiO₂ în electrolit Watts;
10. Studiile de coroziune efectuate în electrolit puternic coroziv (0,5M Na₂SO₄ pH 2) comparativ cu electrodepunerile de Ni pur au relevat o comportare bună în mediul coroziv a acoperirilor nanocompozite, superioară depunerilor de Ni pur
11. Metodele de polarizare liniară și spectroscopia de impedanță tehnicile folosite în această lucrare pentru caracterizarea comportamentului straturilor de nichel din punct de vedere al reactivității lor electrochimice, în cazul straturilor de nichel obținute în electrolit *Watts* și tip *sulfamat*, comportarea lor depinde în mare măsură de condițiile de electrodepunere.
12. Electrodepunerile de Ni obținute la $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ și $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 50°C și 3600 s a indicat cea mai bună rezistență la coroziune în electrolit tip Watts și tip sulfamat.
13. Odată cu creșterea timpului de imersie în soluție Na₂SO₄, a straturilor de Ni-TiO₂ rezultă o mai bună rezistență la coroziune.
14. Cu timpul de imersie în soluția de testare pentru coroziune, potențialul de coroziune scade, această îmbunătățire a rezistenței la coroziune ar putea fi cauzată și de structura fină a acoperirilor nanocompozite comparativ cu straturile de nichel pur, precum și la încorporarea nanoparticulelor de TiO₂ în acoperirile nanocompozite.
15. Studiile de coroziune pentru acoperirile nanocompozite Ni-diamant, s-au realizat în soluție acidă de Na₂SO₄ arătând dependența rezistenței la coroziune de parametrii electrodepunerii. Electrodepunerile nichelului în electrolit Watts obținute la 2 și $5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, 50°C și 3600 s au indicat cea mai bună rezistență la coroziune. Odată cu creșterea timpului de

imersie în soluție acidă de 0,5 M Na₂SO₄, rezultă o mai bună rezistență la coroziune a probelor după 30 h de la imersie în conformitate cu testele EIS.

16. Structurile acoperirilor de Ni-Co ce au fost realizate în electrolit tip sulfamat se prezintă diferențiat față de acoperirile de Ni pur, realizate în aceleași condiții de electroliză.
17. Studiile potențiodinamice au evidențiat o stabilitate a straturilor de Ni-Co pentru potențiale mai pozitive comparativ cu electrodepunerile de Ni pur în electrolit tip sulfamat
18. S-au obținut nanofire de Ni-Co și Ni-Co bariuferite în electrolit sulfamat folosind oxidul de aluminiu anodic (AAO) ca template, de înaltă puritate, prezența nanoparticulelor magnetice în depozitele obținute în matricea Ni-Co au influențat în mod clar caracterul magnetic al nanofirelor.

CONTRIBUȚII

S-a realizat un studiu critic din literatură privind proprietățile specifice și utilizările straturilor de **Ni** și nanocompozite (**TiO₂** și **diamant**) în matrice de nichel obținute prin electrodepunere și utilizările acestora în industrie și tehnologii avansate.

Obținerea de straturi electrodepuse de nichel în doi electroliti (*Watts* și tip *sulfamat*), stabilind condițiile optime de realizare a acoperirilor de **Ni** pur și nanocompozite care necesită un studiu analitic amplu și considerarea tuturor factorilor de influență care participă la procesele de electrodepunere, în vederea realizării unor acoperiri calitative și reproductibile.

Explicarea diferențelor de structură a depunerilor prin studiul morfologic și structural prin microscopia electronică cât și analiza prin difracție de raze X, a straturilor de **Ni** pur și nanocompozite în matrice de nichel, cât și a straturilor de **Ni-Co** și a nanofirelor realizate.

Studii privind comportarea la coroziune pentru straturile obținute prin metode de polarizare potențiodinamică și spectroscopie de impedanță electrochimică, consemnarea unor valori superioare a rezistenței la coroziune ale acoperirilor nanocompozite față de acoperirile de Ni pur.

Obținerea în electrolit sulfamat de nanofire de **Ni-Co** și **Ni-Co bariuferite** folosind oxidul de aluminiu anodic (AAO) ca template, Compoziția electrolitică și condițiile de electrodepunere selectate, agregarea nanoparticulelor și încorporarea secvențială a nanoparticulelor în dimensiuni nanometrice în template-ul poros deschide noi perspective în domeniul de obținere a nanostructurilor magnetice cu proprietăți modulare.

Rezultatele experimentale au confirmat îndeplinirea obiectivelor propuse, deschizând noi direcții de cercetare pentru domeniul Ingineriei industriale.

NOI DIRECȚII DE CERCETARE

Subiectul abordat în lucrarea de doctorat, respectiv realizarea de acoperiri de Ni și nanocompozite în matrice de nichel, cât și obținerea de nanofire de nichel electrodepuse în AAO, considerate materiale avansate, preocupă multe grupuri de cercetători din întreaga lume și amintim doar pe cei din Germania, Belgia, Franța, SUA, China etc.

Rezultatul contactului cu cercetătorii de la Universitatea Tehnică Dresden și de la Politehnica din Milano a concretizat inițierea de cercetări de realizare a nanofirelor metalice electrodepuse în AAO, dar și realizarea de ACE, prezentarea de conferințe și lucrări prezentate în rezultatele prezentate, cu noi publicații de specialitate în reviste de prestigiu.

Ca urmare a experienței dobândite în realizarea de acoperiri de nichel și a nanocompozitelor realizate în această matrice, cercetările pot continua în următoarele direcții:

- ✓ Studii de evaluare a coroziunii în medii naturale sau alte medii corozive;

- ✓ Caracterizarea proprietăților mecanice ale straturilor de nichel și nanocompozite înainte și după procesul de corodare;
- ✓ Studii de cinetică electrochimică privind procesele de cristalizare în special la nanocompozite;
- ✓ Realizarea de noi acoperiri nanocompozite, prin geometrii diferite de dispunere a electrozilor și folosind și alte faze disperse (Al_2O_3 , MgO) de dimensiuni micro și nano.
- ✓ Teste de compoziție a straturilor la acțiunea unor microorganisme.

Bibliografie selectivă

- Abdel Aal A., (2008). Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy, *Material Science and Engineering A*, 474 p. 181-187;
- Bahadormanesh B., Dolati A., (2010), The kinetics of Ni-Co/SiC composite coatings electrodeposition *Journal of Alloys and Compounds* 504, Issue 2, 20 August, p. 514-518,
- Bai A., Hu C.-C., (2002) Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry *Electrochim. Acta* 47 (21), p. 3447-3456.
- Banovic S. W., Barmak K., Marder A. R., (1998). Microstructural characterization and hardness of electrodeposited nickel coatings from a sulphamate bath, *Journal of Materials Science*, 33, 639-645;
- Benea L., Bonora P. L., Borello A., Martelli S., Wenger F., Ponthiaux, P., Galland J., (2001). Composite electrodeposition to obtain nano-structured coatings. *Journal of The Electrochemical Society Inc.*, 148 (7) C 461-C 465, CODEN: JESQAN; ISSN: 0013-4651. 1.896
- Brandes H., (1929). Elektrolytische polarisationen aus anlass von kristallwachstumshemmungen: *Z. Physik. Chem.* 142, p. 97;
- Carp O., Barjega R., Segal E., Brezeanu M., (1998). Nonconventional methods for obtaining hexaferrites, *Thermochimica Acta* 318 p. 57-62;
- Cârâc G., Benea L., Iticescu C., Lampke T., Steinhäuser S., Wielage B., (2004). Codeposition of Cerium Oxide With Nickel and Cobalt: Correlation Between Microstructure and Microhardness. *Surface Engineering*, vol. 20, no. 5, pp. 353-359, ISSN 0267-0844 0.571;
- Celis J. P., Dreaa D., Bonte M. D., Roos J. R., (1993). *Surface Engineering*, Ed. P. Mayr, Verlag, p. 43-53;
- Chai G., Guo D., Li X., Zhu J., Sui W., Xue D. J., (2009). *Physics D: Applied Physics*, 42(20), 205006/1-205006/6;
- Chassaing E., Jousselein M., Wiart R., (1983). The kinetics of nickel electrodeposition inhibition by adsorbed hydrogen and anions. *J. Electroanal. Chem.*, 157, 75-88;
- Cojocaru P., Magagnin L., Gómez E., Vallés E., (2010). *Journal of Alloys and Compounds* 503 (2), p. 454-459;
- Cosor (Rusu) D. E., Ispas A., Bund A., Gheorghieș C., Cârâc G., (2011). Corrosion Tests of Nickel Coatings Prepared from a Watts - Type Bath. *Journal of Coatings Technology and Research (JCTR)* DOI: 10.1007/s11998-011-9343-0, (<http://www.springerlink.com/content/q05750887t246180/>)
- Cosor (Rusu) D. E., Cojocaru P., Magagnin L., Gheorghieș C., Cârâc G., (2010). Study of Ni-TiO₂ nanocomposite coating prepared by electrochemical deposition, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (JOAM)*, 12(12) p. 2419 – 2422
- Cosor (Rusu), D. E., Ispas A., Bund A., Gheorghieș C., Cârâc G. (2010). Microstructure and corrosion resistance for the electrodeposited nickel from watts baths, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (JOAM)*, 12(6) p. 1372 – 1377
- Czichos H., Saito T., Smith L., (2006). (Eds.), *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, 1, Springer Verlag, Berlin;

De Julian-Fernandez C., Sangregorio C., Innocenti C., Mattei G., Mazzoldi P., (2008). *Inorg. Chim. Acta*, 361(14-15), p. 4138-4142;

Deguchi T., Imai K., Matsui H., Iwasaki M., Tada H., Ito S., (2001). *Journal of Material Science* 36 p. 4723-4729;

Dima D., (2002), *Materiale compozite cu polimeri. Studii și cercetări privind procesele fizico-chimice și transformările structurale la obținerea acestora*. Teză de doctorat, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați, România;

Epelboin I., Jousselein M. Wiart, R., (1981). Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes *J. Electroanal. Chem.*, 119(1), p. 61-71;

Erler F., Jakob C., Romanus H., Spiess L., Wielage B., Lampke T., Steinhäuser S., (2003). Interface behaviour in nickel composite coatings with nano-particles of oxidic ceramic, *Electrochimica Acta*, 48 p. 3063-3070;

Fedosyuk V. M., (2000). *NATO Science Series, 3: High Technology*, 78, Nanostructured Films and Coatings, p. 85-102;

Fischer H., (1972),(1973). *Electrodeposition Surface Treatment*, 1, 239, 1, p. 319;

Fu L., Liu X., Zhang Y., V. Dravid P., Mirkin C. A., (2003). "Nanopatterning of Hard Magnetic Nanostructures via Dip-Pen Nanolithography and a Sol-Based Ink," *Nano Letters*, 3(6), 757-760;

Garcia J.M., Asenjo A., Velazquez J., Garcia D., Vazquez M., Aranda P. et. al. (1999). *J. Appl. Phys* 85:5480. doi:10.1063/1.369868;

Gheorghies C. (2008). *Analiza structurii fine a materialelor*" Ed. Tehnică, Științifică și didactică, CERMI, Iași;

Gómez E. and Vollés E., (1995). Electrodeposition of Zinc-Cobalt Alloy: Inhibitory Effect of Zinc with Convection and pH of Solution, *Journ. Of Electroanalytical Chemistry* 397, p. 177;

Graydon J. W. și Kirk D. W., (1990). Suspension Electrodeposition of Phosphorus and Copper *J. Electrochem. Soc.*, 137, p. 2061;

Gul H., Kılıç F., Aslan S., Alp A., Akbulut H., (2009). Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings, *Wear*, vol. 267, p. 76-990;

Hou K. H., Ger M. D., Wang L. M., Ke S. T., (2002). The wear behaviour of electro-codeposited Ni-SiC composites, *Wear*, vol.253, p.994-1003;

Hovestad A., Janssen L. J. J., (1995). Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix, *J. Appl. Electrochem.* 25, p.519-527;

Hu C.-C., Lin C. Y., Wen T. C., (1996). Textural and electrochemical properties of Watts nickel-deposited titanium electrodes, *Mater. Chem. Phys.* 44 233;

Jacintho G. V. M., Kosaka P. M., Petri D. F. S., Suarez P. A. Z., Rubim J. C., (2009). *J. Nanoscience Nanotechnol.* 9(6), p.3617-3621;

Krischnan R., Nguyen H. Q., Thompson C. V., Choi W. K., Foo Z. L., (2005). Wafer-level Ordered Arrays of Aligned Carbon Nanotubes with Controlled Size and Spacing on Silicon, *Nanotechnology* 16 p. 841-845;

Lampke T., Leopold A., Dietrich D., Alisch G., Wielage B., (2006). Correlation between structure and corrosion behavior of Nickel dispersion coatings containing ceramic particles of different sizes, *Surface and Coatings Technology*, 201 3510-3517;

Lemoine L., Wenger F., Galland J., (1990). *Special Technical Publication*, vol. 1065, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, p. 118;

Li Chao-qun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xin, GUO Hua-jun (2007). Nickel electrodeposition from novel citrate bath, *Trans. Nonferrous Met.*, vol.17, p. 1300-1306;

Lingzhong D. B. X., Shiyun D., Hua Y., Weiyi. T., (2004). Study of tribological characteristics and wear mechanism of nanoparticle strengthened nickel-based composite coatings under abrasive contaminant lubrication, *Wear*, vol.257, p. 1058-1063;

Loveday D., Peterson P., and Rodgers B., (2004). Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy. JCT Coatings Tech, 46-52, August;

Macdonald D. D., (1991). Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes, Ed. R. Varma, J. R. Selman, p.515-580;

Malathy P., Manikandan H., Ramanathan K. (2007). Preparation and characterization of nickel-cobalt-diamond electro-composites by sediment co-deposition Surface and Coatings Technology, 201(14), p. 6372-6379;

Mali A., Ataie A., (2005).Structural characterization of nanocrystalline BaFe₁₂O₁₉ powders synthesized by sol-gel combustion route, Scripta Materialia 53 p. 1065-1075;

Masuda H., Fukuda K., (1995). Order Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Maurin G., Lavanant A., (1995). Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coating on a rotation disc electrode, J. Appl. Electrochem. 25 p. 1113–1121;

McCurrie R. A., (1994). Ferromagnetic Materials, Structure and Properties, Academic Press Inc., San Diego;

Montero-Moreno J.M., Sarret M., Muller C., (2007). J. Electrochem. Soc., 154(3), C169-C174

Musiani M., (2000). Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science, Electrochem. 45 p. 3397-3402;

Newman J. S., (1991). Electrochemical system, second ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ;

Niensch K., Wehrspohn R. B., Ficher S. F., Kronmüller H., Barthel J., Kirschner J., Schweinbolck T., Weiss D., Gosele U., (2002). High Density Hexagonal Nickel Nanowire Array with 65 and 100 nm-Periods, Material Research Society Symposium Proceeding 705, Y 9.3.1;

Norma R. de Tacconi, Catherine A. Boyles and Rajeshwar K., (2000) Surface Morphology/Composition and Photoelectrochemical Behavior of Metal–Semiconductor Composite Films Langmuir, , 16 (13), p. 5665–5672

Oriňáková R., Turoňová A., Kladeková D., Gálová M., Smith R. M., (2006). Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys J. Appl. Electrochem. 36(9) p. 957-972;

Pushpavanam M., Manikandan H., Ramanathan K. (2007). Preparation and characterization of nickel-cobalt-diamond electro-composites by sediment co-deposition. *Surface and Coatings Technology*, 201(14): p. 6372;

Schlesinger M. and Paunovic M., (2000). Modern Electroplating, Fourth Edition sponsored by the Electrochemical Society, Inc., New Jersey, John Wiley and Sons Publication. 468, p. 140;

Sellmyer D. J., Skomski R., (2002). Scripta Materialia, 47(8), p. 531-535;

Semenescu G., (1996). Considerații privind conducția electrică a soluțiilor de electroliți, Rev. de Chimie, 47(11), p. 1020;

Sotirova G., Petrova I. and Armzanov S., (1985). The effect of pH upon the Structure and Internal Stress in Electrodeposited Cobalt Coatings, Galvanotechnisches Simposium 6th Symposium on Electroplating, OMIKK-TECHNOINFORM Budapest, p. 332;

Spalding N.A., (2007). Ferroelectrics and ferromagnets, in: Physics of Ferroelectrics, Springer-Verlag GmbH, Heidelberg;

Suciu V. and Suciu M. V., (2008). Studiul materialelor, Editura Fair Partners;

Sun X. J., Li J. G., (2007). Friction and Wear properties of Electrodeposited Nickel-Titania Nanocomposite Coatings, Tribology Letter, 28 p. 223-228;

Thiemig D., Bund A., (2008). Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings, Surface and Coatings Technology, 202 p. 2976-2984;

Tomaszewski T. W., Tomaszewski L. C. și Brown H., (1969). Plating, 56, p. 1234;

Uhlig H. H., (1971). Corrosion and corrosion control, 2nd edition, Wiley, New York;

Venkateswaralu K., Ray A. K., Kunjan M. K., Mondal D. P., Pathak L. C., (2006). *Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process.* 418, p. 357;
Verma S. K. and Wilman H., (1971). *J. Phys.D: Appl. Phys.* 4, p. 2051;
Volmer M., (1939). *Kinetik der Phasenbildung Steinkopff, Dresden-Leipzig*, p.123;
Yogodkina L. M., Loginova I. D., Savochkina I. E., Russ. (1997). *J. Appl. Chem.* 70, p. 1638;
Zeh S. H., (1994). PhD. Thesis, Ching-Hwa University, Taiwan, ROC;
Zhao H., Liu L., Zhu J., Tang Y., Hu W., (2007). Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nickel prepared from a sulphamate bath, *Materials Letters* 61 p. 1605–1608;
Zin A.J., Li J., Jian W., Bennett A.J., J.M. Xu, (2001). *Appl. Phys. Lett* 79: 1039. doi: 10.1063/1.1389765;
Wagner E. și Speckhardt H., (1980). *Metalloberfläche*, 30, p. 175-180;
Walther A., Marcoux C., Desloges B., Grechishkin R., Givord D., Dempsey N. M., (2009). *J. Magn. Magn. Mat.* 321(6), p. 590-594;
Wiat R., (1990). Elementary steps of electrodeposition analysed by means of impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* , 35(10) p. 1587-1593.