

Studiul influenței concentrației electrolitului asupra compoziției aliajului Ni-P/SiC

MINODORA MARIA PASĂRE^{1*}, JEAN PIERRE BONINO², MARIOARA ABRUDEANU³

¹ Universitatea „Constantin Brâncuși”, Târgu-Jiu, Str. Geneva, Nr.3, 210152, Târgu Jiu, România

² École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, Toulouse

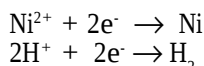
³ Universitatea din Pitești, Str. Târgu din Vale, Nr.1, 110040, Pitești, România

The paper presents the influence of the electrolyte composition on the composite electrodeposited Ni-P/SiC thin layers. The variation of the phosphorous acid results in coatings with different content of phosphorous. This variation produces important modifications in the coatings structure.

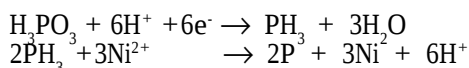
Keywords: thin coatings, Ni-P/SiC composite, electrodeposited coatings

Obținerea depunerilor de Ni-P pe cale electrochimică a fost realizată prima dată de către Brenner [1].

Mecanismul de incorporare a fosforului în aliaj este un mecanism complex și se bazează atât pe reacții electrochimice directe:



cât și pe reacții electrochimice indirecte [2-4]:



Pentru a se obține depuneri electrochimice cu calități deosebite este necesar să fie respectate anumite condiții de lucru. Există astfel anumiți parametri care influențează procesul de depunere [5-7] cum ar fi: concentrația fosforului, pH-ul soluției, densitatea de curent, temperatura.

Obținerea pe cale electrochimică a unui strat compozit necesită punerea în suspensie a particulelor într-un electrolit. Este necesar ca înainte de toate să se asigure stabilitatea particulelor dure într-un electrolit acid [8].

Pentru încorporarea de particule în suspensie producând modificarea anumitor caracteristici intrinseci ale depunerii, este necesar să se cunoască în primul rând caracteristicile fizico-chimice și proprietățile depunerii

când aceasta a fost obținută dintr-un electrolit fără particule.

Partea experimentală

Elaborarea materialelor compozite s-a făcut pe cale electrochimică, în celula de electroliză redată în figura 1.

În această celulă de electroliză se pot obține depuneri cu suprafețe până la 300 cm² și grosimi de 40 μm. Întreg ansamblu constă din cuve în care se realizează degresarea, decaparea, depunerea propriu-zisă și spălarea epruvetelor.

Cuva destinată operației de codepunere are capacitatea de 8 L și este echipată cu un sistem de reînnoire a suspensiei cu ajutorul distribuitorilor situați în partea superioară a cuvei adaptabili la geometria pieselor complexe.

Această cuvă are în componență sistemul de introducere a electrolitului, anodul de nichel, suportul probelor și sistemul care asigură agitarea electrolitului.

Înainte de realizarea depunerilor s-a efectuat o pregătire a suprafeței probelor. Acest lucru este necesar deoarece aderența dintre suport și materialul metalic de acoperire, poate fi asigurată numai printr-o pregătire adecvată a suprafeței probelor.

Pregătirea suprafeței probelor a cuprins următoarele operații: a) curățarea și degresarea chimică a suprafeței pentru a fi îndepărtate urmele de grăsime sau de uleiuri; b) polizarea suprafeței cu particule din ce în ce mai fine

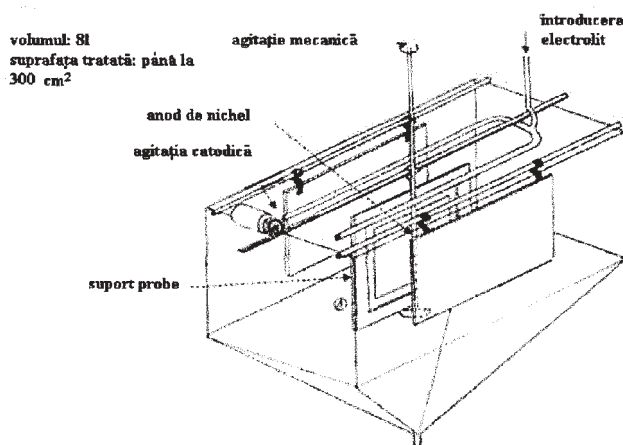


Fig. 1. Celula de electroliză

* Tel.: (+40) 0723254241

pentru îndepărtarea zgârieturilor existente pe suprafață; c) lustruirea suprafeței pe postav; d) degresarea cu acetona înainte ca probele să fie introduse în baia de electroliză.

După electrodepunere, probele au fost introduse în apă demineralizată și supuse unui tratament cu ultrasunete timp de 3 min pentru a fi eliminate particulele de carbură de siliciu care nu au aderat pe substrat.

Carbura de siliciu a avut puritatea de 99,9 %, iar particulele au avut dimensiunea de aproximativ $1\mu\text{m}$ și suprafața specifică de $10,4\text{ m}^2/\text{g}$.

În figura 2 se prezintă micrografii (MEB) ale particulelor de carbură de siliciu utilizate, iar în figura 3 (în difractograma cu raze X a pudrei de carbură de siliciu) apar numai peak-urile caracteristice carburii de siliciu.

După cum este specificat în literatura de specialitate [8], pH-ul soluției trebuie să rămână constant la valoarea 2 pe durata procesului de electroliză. În acest scop au fost folosite soluții de HCl sau NaOH pentru corectarea pH-ului soluției înainte de introducerea particulelor de carbură de siliciu. Valoarea pH-ului a fost măsurată cu ajutorul unui pH-metru, marca JENCO Electronics Ltd, a cărui precizie este de 0,01 unități pH.

Suspensiile necesare realizării compozitelor au fost obținute prin agitare într-un vas timp de 30 min și apoi a

fost aduse la temperatura de 80°C înainte de a fi introduse în celula de electroliză.

Electrodul de lucru pe care au fost depuse straturile este un oțel carbon cu duritatea indicată de normă: 235-255HB și compoziție: carbon 0,17%; siliciu 0,045%; mangan 1,4%; fosfor 0,045%; azot <0,007%.

Rezultate și discuții

După ce au fost parcurse aceste etape s-a trecut la elaborarea propriu-zisă a depunerilor compozite Ni-P/SiC. S-a folosit un electrolit cu un conținut variabil de acid fosforos și conținuturi constante de sulfat de nichel (210g/L), clorură de nichel (50g/L), acid fosforic (50g/L) și sulfat de sodiu (50g/L). Cantitatea de particule SiC în suspensie a fost de 40 g/L și 80g/L, temperatura electrolitului a fost menținută la 80°C , soluția a avut pH-ul 2, densitatea de curent a fost $0,2\text{ A/cm}^2$ iar cantitatea de acid fosforos din electrolit a fost variată, folosindu-se următoarele valori 5, 10, și 20g/L. Valorile obținute pentru variația conținutului de fosfor din strat în funcție de conținutul de acid fosforos din electrolit este prezentată în figura 4.

Din examinarea rezultatelor se desprind următoarele observații: cantitatea de fosfor incorporat în strat crește odată cu creșterea conținutului de acid fosforos din electrolit; conținutul de fosfor incorporat în strat evoluează la fel atât pentru compozite cât și pentru soluțiile solide

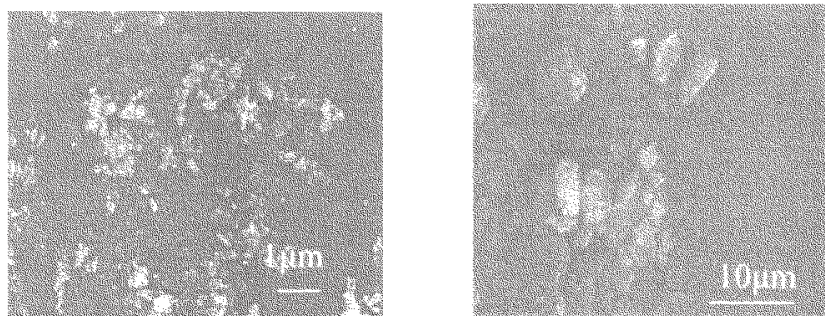


Fig. 2. Micrografii (MEB) ale particulelor de carbură de siliciu

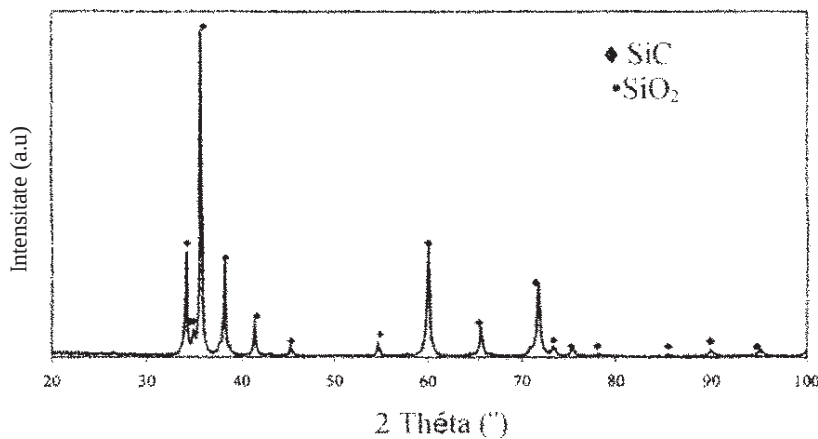


Fig. 3. Difractograma cu raze X a pulberii de carbură de siliciu

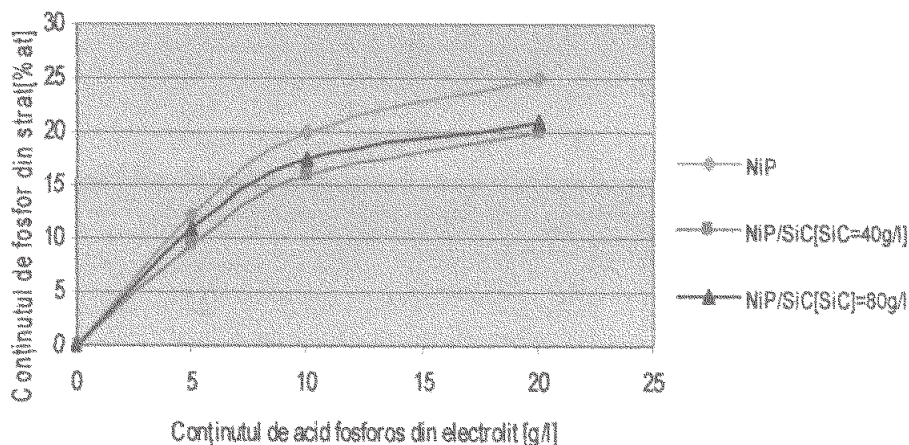


Fig.4. Variația conținutului de fosfor în funcție de acidul fosforos din electrolit

fără particule. În prima parte a curbei, unde conținutul de acid fosfor din electrolit este mic, prezența particulelor modifică puțin conținutul în fosfor. La creșterea conținutului de acid fosfor din electrolit se observă că incorporarea fosforului este mai mare la creșterea cantității de particule de carbură de siliciu. Depunerile au fost notate P_xS_y în funcție de cantitățile de acid fosfor și de particulele de carbură de siliciu din electrolit:

- P0S40, obținute dintr-un electrolit cu 40g/L SiC în suspensie;
- P5S40, obținute dintr-un electrolit cu 5 g/L H_3PO_3 și 40g/L SiC în suspensie;
- P10S40, obținute dintr-un electrolit cu 10 g/L H_3PO_3 și 40g/L SiC în suspensie;
- P20S40, obținute dintr-un electrolit cu 20 g/L H_3PO_3 și 40g/L SiC în suspensie;

Pentru toate aceste depuneri a fost urmărită o grosime a straturilor între 20 și 40 μm , iar micrografiile prezentate în figurile 5-7 arată că straturile au fost depuse uniform.

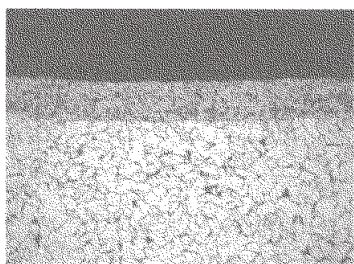


Fig. 5. Micrografia optică pentru proba P20S40 (x160)

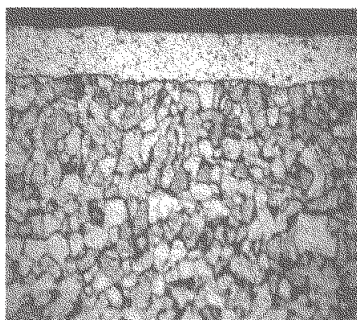


Fig. 6. Micrografia optică pentru proba P0S40 (x200)

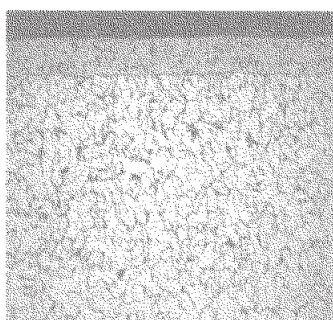


Fig. 7. Micrografia optică pentru proba P5S40 (x160)

Structura aliajelor Ni-P și, implicit a materialului compozit Ni-P/SiC, depinde de cantitatea de fosfor inclusă în strat și variază de la starea cristalină (pentru conținuturi mici de fosfor) până la starea amorfă (pentru conținuturi mari de fosfor). Pentru a reliefa acest aspect au fost efectuate investigații metalografice și prin difracție de raze X asupra structurii probei P20S40. În urma investigațiilor metalografice reiese existența stării nanocristaline a

stratului (fig. 8). În figură se remarcă faptul că grăunții de aliaj Ni-P sunt mai mici decât particulele de SiC încorporate, care devin mai evidente.

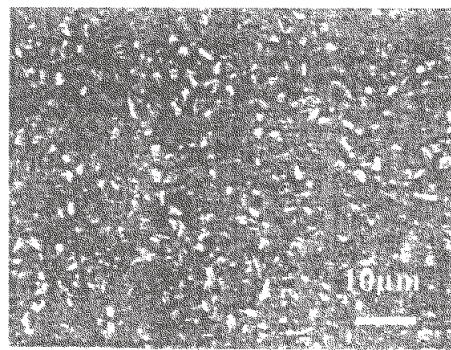


Fig. 8. Structura depunerii P20S40

Rezultatele analizei calitative cu raze X (fig. 9) reliefează pe difractogramă prezența a două faze și anume o fază SiC și o fază majoritară manifestată pe difractogramă prin "peak-ul" cel mai înalt. Se observă că acest "peak" este mult lăbit ceea ce indică o structură cu grăunți foarte fini. Poziția acestui maxim arată că această fază corespunde structurii nichelului sau unei soluții solide cu baza nichel, de fapt o soluție solidă Ni-P.

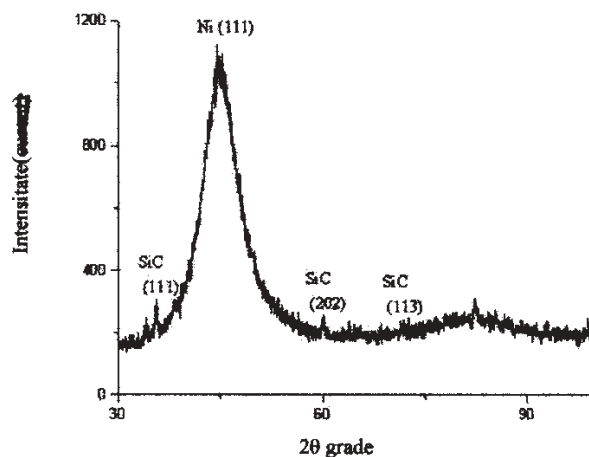


Fig. 9. Difractograma cu raze X pentru depunerea P20S40

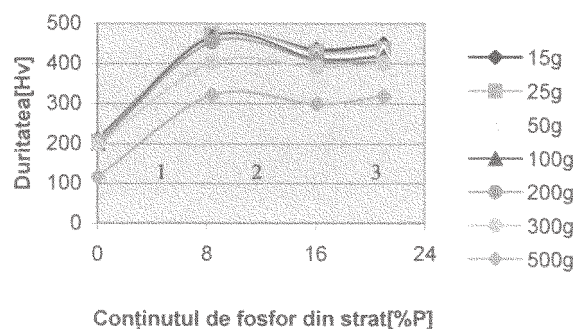


Fig. 10. Variația durității depunerilor în funcție de sarcina aplicată și de conținutul de fosfor încorporat în strat

Deoarece variația conținutului de H_3PO_3 influențează cantitatea de fosfor încorporat în strat, au fost trasate și curbele care dau variația durității în funcție de conținutul de fosfor încorporat în strat (fig. 10).

Studiind curbele din figura 10, se observă că acestea variază după trei domenii. În primul domeniu, unde procentul de fosfor este de până la 8,4 % at., duritatea prezintă o creștere importantă; în cel de-al doilea domeniu (procentul de fosfor se situează în jurul valorii de 16 % at.), duritatea are o mică scădere și nu este influențată foarte

mult de variația conținutului de fosfor, iar peste 16% at.P duritatea prezintă o uoară creștere (domeniul III).

Această variație a durității poate fi pusă pe seama transformărilor structurale care apar ca urmare a variației conținutului de fosfor din strat. La creșterea conținutului de fosfor apar modificări microstructurale care se manifestă printr-o evoluție structurală progresivă a stratului de la starea microcristalină la starea nanocristalină.

În domeniul I, creșterea durității se datorează micorării dimensiunilor cristalitelor, iar stratul depus prezintă o structură cristalină.

În domeniul unde microduritatea scade (domeniul II) există o dezordine structurală unde coexistă o fază microcristalină și o fază nanocristalină.

În domeniul III de compoziție depunerea suprasaturată în fosfor devine nanocristalină și nu determină o creștere semnificativă a durității, aceasta rămânând aproape constantă.

Concluzii

Rezultatele experimentale din prezenta lucrare au pus în evidență o serie de influențe ale condițiilor de electrodepunere asupra compoziției, structurii și durității straturilor. Astfel s-a constatat că prin creșterea conținutului de acid fosforos din electrolit între 5 și 20%, se produce o creștere a cantității de fosfor încorporat în strat. Fosforul încorporat în strat a evoluat la fel atât pentru compozite cât și pentru soluțiile solide fără particule. Pentru o cantitatea mai mare de particule de carbură de siliciu și

aceeași cantitate de acid fosforos în electrolit, conținutul de fosfor inclus în strat este mai mare.

Toate straturile obținute prin electrodepunere se caracterizează prin grosime uniformă și calitatea foarte bună a interfeței. Straturile astfel obținute au avut structură microcristalină, respectiv nanocristalină în funcție de conținutul de H_3PO_3 din baia de electroliză. Prin creșterea conținutului de acid fosforos din electrolit și prin urmare și prin creșterea procentului de fosfor din stratul superficial depus s-a constatat o evoluție a structurii depunerilor de la structura microcristalină la cea nanocristalină însoțită de o creștere importantă a durității straturilor.

Bibliografie

1. BRENNER, A., RIDDEL, G., Journal of Res. N.B.S., 37-1, 1946, p.15
2. LASHMORE, D.S., PRATT, K.W., Journal Electrochem. Soc., 140, 1985, p.156
3. RATZKER, D., PRATT, W., Mater. Res., 1988, p. 51
4. BONINO, J.P, POUDEUX, P., ROSSIGNOL, C., ROUSSET, A., Plat. And Surf. Finish., 1992, p.62
5. HARRIS, B., DANG Q. Journal Electrochem Soc., 140, 1993, p. 81
6. ASLANYAN, I.R., BONINO, J-P, CELIS J., Surface and Coatings Technology, 200, nr. 9, 2006, p. 2909
7. ASLANYAN, I.R., BONINO, J-P, CELIS J, Surface & Coatings Technology, 201, nr. 3-4, 2006, p. 581
8. MAFATTI, C. F., ZOPPAS FERREIRA, J. , SANTOS, C. B. , SOUZA, B. V.E. FALLAVENA, P., VAILLANT, S. , BONINO, J.-P. , Corrosion Science , 47, nr. 3 , 2005, p. 567

Intrat în redacție: 12.03.2007

