

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VULIA" TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

ing. Radovan Ciprian

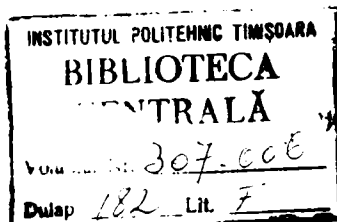
CONTRIBUTII ASUPRA ELECTRODEFURERII ALIAJELOR NICHIEL-ZINC

Teză pentru obținerea titlului de doctor inginer

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

Conducător științific :

Prof. Dr. George Fesko





## CUPRINSUL

### CAPITOLUL 1

PAG.

<b>1. Considerații asupra stadiului actual al obținerii</b>	
<b><u>aliajelor electrodepuse</u></b> . . . . .	<b>1</b>
1.1. Introducere . . . . .	1
1.2. Considerații asupra teoriei electrodepunerii aliajelor . . . . .	4
1.2.1. Considerații generale privind condiția codepunerii metalelor parteneri . . . . .	9
1.2.2. Modificările ce survin la trecerea de la depunerile individuale la electrodepunerea de aliaj. Condiții cinetice și termodinamice la electrodepunerea aliajelor. Condiția de bază, reală, a codepunerii . . . . .	11
A. Considerații asupra particularităților termodinamice la codepunerea metalelor ca aliaje . . . . .	12
B. Considerații asupra particularităților cinetice la codepunerea metalelor ca aliaje . . . . .	14
C. Structura de fază a aliajelor electrodepuse . . . . .	13
D. Condiția reală a codepunerii . . . . .	19
1.2.3. Tipuri de codepunere . . . . .	19
1.2.4. Dependența compoziției depositului de parametrii de codepunere . . . . .	21
1.2.5. Curbe densitate de curent-potențial (curbele de polarizare) la electrodepunerea aliajelor . . . . .	23
1.2.6. Proprietățile aliajelor electrodepuse . . . . .	25
1.2.7. Premise pentru elaborarea unei metode practice de electrodepunere de aliaje . . . . .	25

### CAPITOLUL 2

<b>2. Electrodepunerea aliajelor nichel-zinc</b> . . . . .	<b>27</b>
2.1. Considerații generale . . . . .	27
2.2. Dependența compoziției depositelor de densitatea de curent și compoziția bazei . . . . .	28
2.3. Curbe de polarizare la codepunerea	28

INSTITUTUL POLITEHNIC  
TIMIȘOARA  
BIBLIOTECA CENTRALĂ

2.4. Influența diverșilor factori asupra compoziției depositelor . . . . .	30
2.5. Structura și proprietățile depositelor de aliaje Ni-Zn . . . . .	32
2.6. Ipoteze privind interpretarea naturii electrodepunerii aliajelor Ni-Zn . . . . .	33
2.7. Concluzii . . . . .	30

CAPITOLUL 3

3. <u>Prezentarea datelor experimentale privind electrodepunerea aliajelor Ni-Zn în condițiile utilizării catodului staționar și vibrat . . . . .</u>	39
3.1. Modul de lucru . . . . .	39
3.2. Influența parametrilor de lucru asupra electrodepunerii aliajelor Ni-Zn din bule cu adăos de $H_2O_2$ și $H_3BO_3$ . . . . .	40
3.2.1. Influența densității de curent asupra compoziției depositelor la diverse rapor- turi ale partenerilor în baie . . . . .	42
3.2.2. Dependența compoziției depositelor de compoziția băii . . . . .	46
3.2.3. Dependența randamentelor de curent de densitatea de curent la electrode- punerea de aliaje din băile 1-7, la 40°C și pH 2,9 . . . . .	52
3.2.4. Dependența randamentelor de curent de compoziția băii (40°C; pH 2,9) . . . . .	57
3.2.5. Curba de polarizare (40°C; pH 2,9) . . . . .	59
3.2.6. Influența temperaturii . . . . .	72
3.2.7. Influența pH-ului . . . . .	91
3.2.8. Date privind calitățile și proprietă- țile depositelor de aliaj obținute în condițiile utilizării catodului stațio- nar și vibrat . . . . .	94

CAPITOLUL 4

4. <u>Privire critică asupra ipotezelor și inter- pretărilor referitoare la electrodepunerea Ni-Zn (Premize de interpretare a co-depune- rii Ni-Zn) . . . . .</u>	109
4.1. Scurtă privire critică asupra ipoteze- lor referitoare la co-depunerea ni- chelului cu zincul . . . . .	109



4.2. Componente ale modificărilor de polarizare la trecerea de la depunerile individuale la codepunere . . . . .	112
4.3. Definirea unor repere, premise de analiză și interpretare a codepunerii Ni-Zn . . . . .	124
4.4. Considerații asupra limitelor metodei curbelor de polarizare parțiale . . . . .	129

## CAPITOLUL 5

### 5. Descrierea și interpretarea datelor

<u>EXPERIMENTUL</u> . . . . .	133
5.1. Codepuneri pe catod staționar . . . . .	133
5.1.1. Dependența compoziției depozitelor de densitatea de curent și compoziția bării . . . . .	139
5.1.2. Relația randamentelor de curent la depunerea de aliaj . . . . .	146
5.1.3. Măsurarea curbelor de polarizare pentru depunerile de aliaj realizate la 4000 și pH 2,9 . . . . .	150
5.1.4. Influența temperaturii bării și a pH-ului . . . . .	153
a) Influența temperaturii . . . . .	153
b) Influența pH-ului . . . . .	162
5.2. Catod vibrat. Influența vibrației catodului . . . . .	164
5.2.1. Dependența compoziției depozitelor de densitatea de curent și compoziția bării pe catod vibrat la 4000 și pH 2,9 . . . . .	164
5.2.2. Relația randamentelor de curent la depunerea de aliaj pe catod vibrat, la 4000 și pH 2,9 . . . . .	169
5.2.3. Măsurarea curbelor de polarizare pentru depunerile realizate la 4000 și pH 2,9 pe catod vibrat . . . . .	173
5.2.4. Influența temperaturii și pH-ului la depuneri de aliaje pe catod vibrat . . . . .	177
a) Influența temperaturii . . . . .	177
b) Influența pH-ului . . . . .	184
5.3. Considerații retrospective . . . . .	189
5.3.1. Scurtă privire retrospectivă asupra influenței vibrației catodului . . . . .	189
5.3.2. Semnificația "polarizării" depunerii de aliaj, corelată cu variația randamentelor . . . . .	187

3.4. Referire la condițiile de depunere propuse . . . . .	190
3.5. Compararea rezultatelor obținute cu datele literaturii . . . . .	191

CAPITOLUL 6

6. <u>Concluzii</u> . . . . .	195
Bibliografie . . . . .	203

## CAPITOLUL 1

### 1. CONSIDERATIILE AMPLA STADIULUI ACTUAL AL OBTINERII ALIAJELOR ELECTRODEPUSE

#### 1.1. Introducere

Obținerea aliajelor electrodepușe, în calitate de acoperiri galvanice pe metale, a devenit în ultimile decenii o problemă de un interes considerabil, în contextul noilor necesități impuse de revoluția tehnico-științifică contemporană.

Abordarea proceselor de electrodepunere a aliajelor s-a inițiat la mijlocul secolului trecut, citindu-se electrodepunerea alamei și bronzului de către Rouals /1,2/ în 1842 și Jacobi /3/ în 1841. În următorii 75 de ani, alama și aliajele de aur au fost aproape singurele aliaje electrodepușe care au găsit o aplicare industrială /3/ .

Dezvoltarea rapidă a cercetării privind elaborarea căilor de obținere a depozitelor de aliaje prin electroliză s-a desfășurat într-un ritm rapid după 1900 /1-4/. Abia ultimele decenii cunosc însă și o extindere a aplicabilității industriale a aliajelor astfel obținute /3,5/.

Plecând inițial de la procese a căror condiții de lucru au fost stabilite empiric, electrodepunerea aliajelor s-a detașat ca un domeniu nou al galvanoteziei, cu legăturile sale proprii și cu o aplicabilitate extinsă față de cea oferită de acoperirile galvanice monometalice, uzuale /1-5/.

Până în prezent s-a abordat și realizat depunerea electrolitică a circa 250 de aliaje /3/, din care mai mult de 100 aliaje binare și numeroase aliaje ternare. Circa 100 de aliaje au fost studiate în detaliu, din punctul de vedere al legăturilor de depunere, al structurii și însușirilor lor.

Interesul acordat domeniului este justificat în primul rând de particularitățile aliajelor electrodepușe, particularități privind proprietățile fizice, chimice, mecanice ș.a., foarte diferențiate comparativ cu cele ale partenerilor constituenți și altele chiar decât cele ale aliajelor similare obținute termic /1-5/. Aceste proprietăți aparte le conferă posibilități de aplicabilitate în domenii foarte variate.

După calitățile și posibilitățile de aplicabilitate

acoperirile cu aliaje electrodepuse pot fi împărțite în următoarele grupe: acoperiri de aliaje protectiv-decorative, acoperiri protectiv-anticorozive, acoperiri de aliaje ca straturi intermediare de depunere, acoperiri de aliaje cu proprietăți mecanice deosebite (rezistență la rupere, antifricțiune), acoperiri de aliaje cu proprietăți magnetice ș.a. /5/.

Așa de exemplu, în privința rezistenței la coroziune în medii agresive, câteva depozite de aliaje (acoperiri) sînt mult superioare față de constituenți. Astfel, aliaje ca Ni-Zn, Sn-Zn, Zn-Cd /6-12/ posedă însușiri anticorozive superioare acoperirilor cu zinc, iar aliajele electrolitice Ni-Cd, supuse unui tratament termic adecvat, prezintă o rezistență mare la coroziune în HCl /13-15/. Insușirile protective ale aliajelor Co-W și Ni-W, pe oțeluri, sînt superioare celor oferite de nichel și cobalt /2-16/.

În privința însușirilor decorative ale acoperirilor galvanice, electrodepunerea aliajelor oferă posibilitatea obținerii unei game considerabil mai largi de nuanțe, comparativ cu depunerile monometalice. Multe aliaje electrodepuse se pot obține în stare lucioasă, fără a mai necesita adănsuri de lucru în baie (ex. Ni-Sn, Co-Ni ș.a. /2/). Totodată aliaje electrodepuse cu proprietăți decorative pot substitui, fiind satisfăcătoare ca aspect, aliaje obținute termic sau depuneri monometalice mai scumpe /3/.

În privința durității se remarcă aliaje ca și Co-Ni sau Co-W, a căror însușiri mecanice oferă posibilitatea utilizării lor pentru matrițele electroformate. Aliajele de Fe, Ni, Co cu W prezintă o rezistență la uzură superioară cromului, iar aliajele Co-W posedă o duritate și stabilitate termică care permit utilizarea lor în calitate de acoperiri pe piese sollicitate mecanic, în condiții de temperaturi ridicate /2,3/.

Datorită faptului că prin electrodepunere se pot obține aliaje de grosime dorită, acest lucru permite, de exemplu, în cazul acoperirilor cu aliaje antifricțiune, înălțurarea unor operații de prelucrare ulterioară, inevitabile în cazul folosirii aliajelor termice, cit și economie de material /2,3/.

Acoperirile cu aliaje electrolitice cu proprietăți magnetice, aliaje Fe-Ni, Co-Ni, Co-W ș.a. sînt utilizabile la fabricarea benzilor de înregistrare magnetice, a memoriilor calculatoarelor electronice, pentru blindajele magnetice /2,3,17-20/.

În afară de avantajele enunțate, electrodepunerea aliajelor mai relevă și alte aspecte importante :

a) Codepunerea cu aliaje din soluții apoase a unor ele-

mente, dificil sau imposibil de depus individual. Așa ar fi co-depunerea unor metale ca Mo, W, Ti (metale cu proprietăți fizice și chimice superioare), care se poate realiza împreună cu metalele grupei fierului, cu Cr, Mn /1,3,13,21-26/. La fel este posibilă co-depunerea unor elemente cu P, care se poate depune împreună cu metale grupei fierului / 1.3.5/, a Se, care se poate co-depune cu Mn, Cr 27,28 , a S , care se poate co-depune cu Ni /29/, etc.

b) Obținerea unor aliaje greu de obținut prin topire, provenind din parteneri cu puncte de topire mult diferite, ca de exemplu Zn-Fe, Zn-Ni, Ag-Ni, Ag-Co, Ni-W, Fe- /2,3,30-32/.

c) Posibilitatea de variere a proprietăților depositelor și a structurii lor cristaline prin varierea condițiilor de electroliză. Prin structura particulară a aliajelor electrodepușe, în general mult diferită de cea a aliajelor termice corespunzătoare, legat de apariția unor faze metastabile, sau de formarea soluțiilor solide suprasaturate, rezultă proprietăți noi, care nu pot fi oferite de aliajele termice /3,4,33/ .

Din numărul mare de aliaje electrodepușe cercetate, doar o mică parte au găsit o aplicabilitate industrială propriu-zisă, în ciuda avantajelor, de tipul celor enunțate mai sus, oferite. Numai circa 20 de aliaje obținute electrolitic se aplică industrial. Așa, de exemplu, în SUA, în 1963, se aplicau pe scară industrială acoperirile galvanice cu următoarele aliaje: alomă, aliaje de aur, bronzuri, aliaje Pb-Sn, Ni-Sn, Zn-Sn, Co-Ni, Co-W /3/.

Un asemenea decalaj între posibilitățile de aplicare și aplicarea efectivă, provine în deosebi din cauza tehnologiei mai complicată pe care o impune electrodepunerea de aliaje, condiționat de un control mai riguros al parametrilor de lucru și necesitatea corectării compoziției băilor /1-3/.

La această contradicție privind aplicabilitatea proceselor, în ciuda datelor numeroase oferite de literatură, se mai adaugă încă una, referitoare la decalajul între practica și teoria electrodepunerii de aliaje. Deși s-au realizat însemnate progrese în teoria domeniului, cârmă i s-a dedicat un mare volum de studii, totuși, stadiul său actual corespunde unei dezvoltări incomplete. Cunoașterea legăturilor electrodepunerii de aliaje este rămasă în urmă, comparativ cu teoria și legile de acțiune individuale.

O asemenea situație explicită de ce influența parametrilor băii și a celor operaționali este mai dificil de prevăzut și uneori chiar imposibil 1,2,5. Indicațiile date de majoritatea cercetărilor se referă la rezultatul unor tatonări experimentale și poartă la bază un caracter predominant practic. De obicei ele ocupă în definiția condițiilor obținerii unor aliaje de o anumită compoziție sau alta, de îmbunătățirea însușirilor și calităților aliajelor obținute. Aceste definiții de condiții se realizează experimental și în bună măsură semiempiric 5.

În dezvoltarea domeniului de cercetare privind procesele electrodepunerii aliajelor, primează, evident justificat, interesul practic, corespunzător obținerii unor cooperări utile cu aliaje. Perfecționarea teoriei acestor procese este însă la fel de imperioasă. Pe de o parte ea va permite cunoașterea legăturilor care dau la obținerea de aliaje, iar pe de altă parte, depășindu-se aspectul pur teoretic ea va permite găsirea unor baze mai raționale de stabilire și chiar de prevăzută a posibilităților de obținere a unor aliaje cu proprietăți dorite.

Suplimentar, perfecționarea teoriei electrodepunerii aliajelor ar aduce clarificări asupra cauzelor ce împiedică depunerea a celor elemente ce nu se pot depune ca stare, ci numai ca aliaje. Totodată ea ar avea și consecințe importante cu privire la obținerea unor metale de înaltă puritate, când codepunerea impurităților trebuie evitată.

Fără îndoială de proprietățile deosebite și avantajoase pe care le oferă aliajele electrodepuse, în ciuda dificultăților impuse de practica depunerii lor, e de prevăzut în viitor o aplicabilitate industrială mai largă a acestui gen de cooperări. În egală măsură, volorul mare de muncă investit în clarificarea legăturilor electrodepunerii aliajelor va permite și o dezvoltare concomitentă a teoriei, stimulată încă și de extinderea viitoare a aplicabilității cooperărilor cu aliaje.

## 1.2. Considerații asupra teoriei electrodepunerii aliajelor

Aspectele principale ale teoriei codepunerilor catodice, în scopul formării aliajelor, se referă la stabilirea premiselor pentru controlul proceselor și totodată la elucidarea mecanismelor după care acestea decurg.

În stadiul actual al dezvoltării teoriei, multe din lucrările dedicate electrodepunerii aliajelor apelează la aproximări empirice și ipotese în analiza și interpretarea proceselor. O se-

rie de aspecte ce au loc la catod nu sînt pe deplin clarificate, ca de exemplu modificările de concentrație, hidrodinamica proceselor, efectele temperaturi, modificările de adsorbție, corelarea structurii de fază cu cinetica proceselor și proprietățile depositelor de aliaje obținute ș.a., care ar da informații mai multe decît dau măsurătorile de potențiale, frecvent utilizate / 1,4,5/. Măsurătorile și interpretarea potențialelor de electrod dau informații utile, dar insuficiente și ele trebuie să fie completate cu alte date privind procesele și depozitele rezultate.

Înă la 1900 cunoștințele privind electrodepunerea aliajelor erau complet empirice și limitate, avînd un caracter practic, fără noțiuni legate de teoria proceselor. O primă încercare de stabilire a condiției codelunerii, la decelvroarea concocmită a ionilor a două metale a fost elaborată de Harnst în 1897 /34/. Ea se refera la enunțarea unei ecuații care să definească obținerea unui amestec a două metale, care ar fi în echilibru cu bain. În esență ea corespundea unei egalități a potențialelor de echilibru a partenerilor. În asemenea caz partenerii s-ar afla în deocit în același raport ca și raportul lor în bain. În realitate, așa cum s-a dovedit ulterior, codelunerile nu decurg în conformitate cu o asemenea condiție. Ele pot avea loc chiar dacă potențialele de echilibru ale partenerilor diferă cu citeva sute de milivolți, /1,2/.

Prima lucrare științifică referitoare la determinarea potențialelor catodice, a fost lucrarea lui Frits Spitzer privind depunerea alamei, publicată în 1905 /35/. Perioada modernă a teoriei electrodepunerii aliajelor se poate însă considera că începe odată cu apariția, în 1914, a cărții lui Robert Kraman, „Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässerigen Lösungen” /36/, urmată de cartea lui Frits Foerster (1915), „Elektrochemie wässeriger Lösungen” /37/, care tratensă deocomeni electrodepunerea aliajelor.

Cartea lui Kraman, considerată drept o performanță științifică, avînd în vedere cantitatea mică de date disponibile, se refera, pentru prima dată, la principiile propriu-zise ale electrodepunerii aliajelor /1/. Ea trata astfel: relația dintre potențialele de depunere și potențialele de echilibru, relația codelunerii ca curbele densitate de curenț-potențial ale metalelor parteneri luate individual, relația privind depunerea de

metale la desocroarea concomitentă cu hidrogenul și supratensiunea hidrogenului.

Pe lângă concluzii foarte utile, Kraman a enunțat și unele concepții eronate. Principala eroare provine din faptul că se susține necesitatea condiției, derivată din condiția enunțată de Nernst, corecționând obligativității egalității potențialelor de electrod individuale ale metalelor parteneri pentru decurgerea co-depunerii lor cu formare de aliaj. De aici derivă părerea asupra necesității obligatorii a suprapunerii parțiale a domeniului de potențial al curbelor densitate de curent-potențial pentru ca să poată decurge co-depunerea, situație care nu corespunde realității la electrodepunerea aliajelor.

Deși, după 1920, interesul pentru electrodepunerea aliajelor crește, latura teoretică, exceptând unele considerații mai mult aplicative și unele legături de corelarea compoziției depozitelor cu variabilele de lucru, este tratată sumară, predominând căile empirice. De abia după 1930, cercetarea domeniului capătă amploare și în acest sens lucrările lui Raab (circa 15 aliaje studiate în peste 20 de ani) constituie o contribuție însemnată /1/.

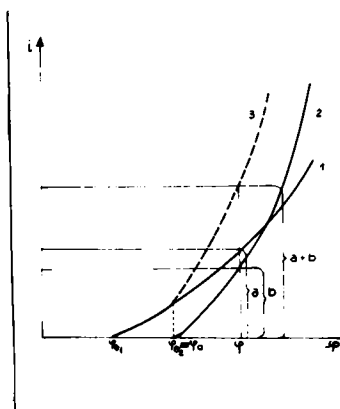
Cartea din 1931 (cap. „Electrolyse und Polarisation”) a lui Kraman și Müller dă una din cele mai complete tratări ale problemei electrodepunerii aliajelor /1/. Totuși și aici se susține o concepție eronată, derivată din eroarea mai veche a lui Kraman. Se consideră astfel, în mod greșit, că la co-depunerea a două metale, metalele parteneri se află în deposit în cantități proporționale cu ordonatele curbelor densitate de curent-potențial de la depunerea individuală a metalelor. În acest fel rezultă aditivitatea curbelor densitate de curent-potențial ale metalelor părinți (curbele individuale) spre a da curba globală, rezultantă, a aliajului /1,4/. O asemenea concepție o ilustrăm în Fig.1.1.

La potențialul  $\varphi$ , situat la valori mai negative decât potențialul de echilibru al metalului  $M_2$  (metalul mai electronegativ al por. cii),  $\varphi_{e_2} = \varphi_a$ , viteza depunerii aliajului ar fi  $a+b$ , adică suma ordonatelor  $a$  și  $b$  de pe curbele de polarizare de la depunerea individuală a partenerilor. O asemenea însumare s-ar iniția după potențialul  $\varphi_{e_2} = \varphi_a$ , care ar corespunde inițierii depunerii de aliaj.

Această concepție eronată a persistat mult timp, fiind acceptată, fără însă a avea o bază experimentală. De abia în 1953, Faust /38/ și-a exprimat părerea asupra unei contestări posibile a aditivității menționate, aditivitate contestată și de Van Rysael-



berghe /39/ .



**Fig. 1.** Aditivitatea curbelor densitate de curent-potențial.

- 1 - curba densitate de curent-potențial, depunerea individuală a metalului  $M_1$ ,  $\varphi_{01}$  - potențialul de echilibru
- 2 - curba densitate de curent-potențial, depunerea individuală a metalului  $M_2$ ,  $\varphi_{02}$  - potențialul de echilibru
- 3 - curba densitate de curent-potențial a aliajului  $M_1M_2$ , curba globală (suma curbelor 1 și 2); potențialul inițierii depunerii de aliaj,  $\varphi_0 = \varphi_{02}$

Dezvoltarea teoriei supratensiunii hidrogenului nu a avut o influență prea mare asupra teoriei electrodepunerii metalelor și implicit asupra teoriei electrodepunerii aliajelor, legat probabil de faptul că la depunerea catodică a metalelor apar complicații suplimentare, condiționate de însăși modificarea naturii suportului.

Diverși cercetători au urmărit aspecte teoretice ale descircării simultane a ionilor de specie diferită și în particular a ionilor două specii de metale. În acest sens, O.A. Esin și colab. /40-42/, Mionelli, Parks și Le Baron, Dole /43-47/, au elaborat teorii care să explice anumite aspecte ale codepunerii, dar cu insuficiențe.

O.A. Esin și colab. au definit o relație, care să exprime raportul vitezelor partenerilor ce se codepun la descircarea concurentă a ionilor a două metale (în particular a unui metal cu hidrogenul). La deducerea sa se ia în considerare termenii de transfer de sarcină și cei de „difuziune” ai supra-potențialului, dar introduceți la densitățile de curent limită. Codepunerea la densitatea de curent limită este o situație neobișnuită pentru electrodepunerea aliajelor și chiar de evitat. Concluziile enunțate au fost nesatisfăcătoare /1/.

Vagramian și Patueva cercetează electrodepunerea unor aliaje din punctul de vedere al vitezelor de reacție /48,49/.

A. Brenner acordă o mare importanță tratării fenomenelor de difuziune /1/. El consideră că „o teorie a vitezelor de reacție”, care urmărește doar dependența densitate de curent-potențial, nu are șanse de succes, deoarece necomparația dependenței

sunt complicate chiar în cazul unei singure specii de ioni și cu atât mai mult la electrodepunerile de aliaje. Pornind de la ideea că mulți cercetători au remarcat relațiile calitative dintre fenomenul de difuziune și compoziția depozitelor, Brenner elaborează un mod de tratare a difuziunii la codelunere, cărora îi acordă o mare importanță /1/. Și un asemenea punct de vedere se dovedește insuficient și limitat, deoarece el nu mai poate fi considerat satisfăcător în cazul unor codeluneri, cum ar fi cele anormale de pildă (v.n.d.). Autorul acordă o mai mică importanță componentelor de transfer de sarcină ale suprapotențialelor. El poate explica cazuri de codelunere într-adevăr controlate de difuziune, cum ar fi codelunerea Cu-Ni /1/, dar nu și cazuri în care codelunerea e guvernată de alți termeni, mai importanți decât cei de difuziune.

Fină la lucrările lui Polukarov și Gorbunova /50-54/ aspectele termodinamice ale electrodepunerii aliajelor au fost doar incidental atinse /5, 56/. În acest sens autorii citați au adus o contribuție esențială în termodinamica electrodepunerii aliajelor și implicit în teoria generală a codelunării, prin studiul relației dintre variația energiei libere parțial molare la formarea de aliaj și potențialul de depunere al aliajului.

Lucrările lui Rotinșon, Heifetz și colab. /57-61/ urmăresc definirea unor relații cinetice, care să cuprindă atât modificările cinetice cât și cele termodinamice, corespunzător trecerii de la depunerile individuale la codelunere.

O tendință actuală a teoriei electrodepunerii aliajelor se referă la acoperirea unor aspecte, în deosebi cinetice, cu structura de fină a aliajelor electrodepunuse, ca una din direcțiile viitoare ale cercetării domeniului /4/.

Destule cazuri de electrodepunere de aliaj se explică pe baza unor ipoteze, mai mult sau mai puțin argumentate, în special referitor la codelunerile de tip anormal și indus /62-67/.

O teorie completă a electrodepunerii aliajelor încă nu a fost elaborată. Cercetările actuale merg încă pe unele cîle clasice, dar se urmăresc, pe baza cunoștințelor existente și acoperirea aspectelor cinetice și termodinamice cu mersul codelunării și elucidarea unor noi aspecte referitoare la intimitatea proceselor. Persistă încă și o serie de lucrări a căror scop este preponderant aplicativ, fără a urmări neapărat clarificări teoretice /1, 2, 5/, după cum nu și toate bazele studiate se referă la procese întotdeauna aplicabile.

Practica depunerii a devansat teoria și de aceea e aplicabilă persistentă mult timp, pînă spre anii 1950-1960, a unor tratări nu cu mult superioare celei clasice, elaborate de Kraman.

O teorie completă a electrodepunerii aliajelor ar trebui să satisfacă corelarea datelor măsurabile referitoare la codepunerea și totodată să permită precizarea condițiilor pentru depunerea unui aliaj de compoziție dorită /1/. Ea ar trebui să explice : efectele variabilelor de lucru ale băii (compoziția băii, prezența adansurilor și agenților de complexare) ; efectele temperaturii, pH-ului, agitării asupra compoziției și proprietăților depositelor. Ea ar trebui să explice și mecanismele tuturor tipurilor de codepunere, relațiile dintre potențial și variabilele de depunere ș.a., astfel încît din datele chimice și electrochimice privind partenerii să se poată stabili condițiile pentru un aliaj dorit, situație pe care stadiul actual al teoriei electrodepunerii aliajelor nu-l permite.

Cercetări monografice /1,2,4,5,63-71/ urmăresc definirea unor aspecte cu caracter de legități cît și sistematizări în unele din intimitățile cunoscute ale proceselor de codepunere. Principalele legități generale au fost definite, dar cunoașterea mecanismelor proceselor, mai complexe decît la depunerile individuale, rămîne încă deficitară.

### 1.2.1. Consideratii generale privind condiția codepunerii metalelor parteneri

Problema de bază a electrodepunerii aliajelor, cea care se referă la stabilirea posibilității codepunerii, cît și a cîilor care pot duce la codepunerea a două metale parteneri, a fost în ceașă soluționată. Atenția a fost concentrată asupra caracteristicilor cinetice și termodinamice, care sînt impuse în primul rînd de compoziția electrolitului și de natura partenerilor ce trebuie să se codepună.

Condiția desocăririi simultane a ionilor a două specii diferite, în particular a ionilor a două metale, concordant imaginii „clasice” /1,43,71/ ar consta în satisfacerea egalității

$$\varphi_1^0 + \frac{RT}{s_1 F} \ln a_{M_1}^{s_1^{+}} + \eta_1 = \varphi_2^0 + \frac{RT}{s_2 F} \ln a_{M_2}^{s_2^{+}} + \eta_2 \quad (1.1)$$

unde  $\varphi_1^0$  și  $\varphi_2^0$  sînt potențialele standard ale metalelor  $M_1$  și

$M_2 : a_{M_1}^{z_1} \cdot a_{M_2}^{z_2}$ , activitățile în electrolit al ionilor ce se deosebesc de  $\gamma_1, \gamma_2$ , suprapotențialele catodice;  $R$  - constanta gazelor,  $F$  - numărul lui Faraday,  $z_1, z_2$  - valențele ionilor,  $T$  - temperatura absolută.

Potrivit unei asemenea condiții, care nu se abate de modelul clasic a lui Nernst privind necesitatea egalității potențialelor de depunere individuale (suprapunerea curbelor de polarizare de la depunerea separată) nu se iau în considerare modificările ce survin la trecerea la codepunere, dar nu corespunde condiției reale a codepunerii, dar poate păstra un caracter orientativ și cel de bază pentru discuție în aprecierea groșieră a posibilităților de codepunere.

Ordinea analizei și a informațiilor furnizate de o asemenea relație (rel.1.1) corespunde etapelor: compararea potențialelor standard, compararea potențialelor statice (în absența curentului) compararea potențialelor „dinamice” (la trecerea curentului). Egalitatea dată de relația (1.1) e de dorit să se atingă la densități de curent nu prea mari.

În general metale cu potențiale standard apropiate sînt ușor de codepus (ex.  $Zn$  și  $Cd$ ,  $Co$  și  $Ni$ ), deși există și excepții de codepunere ușoară a unor metale cu potențiale standard îndepărtate (ex.  $Ni$  și  $Zn$  circa 0,5 V) sau de imposibilitate a codepunerii unor metale cu potențiale standard apropiate (ex.  $Ag$  și  $Cd$ , circa 0,2 V) /1/.

Etașa următoare, compararea potențialelor statice, are semnificație utilă dacă suprapotențialele sînt neglijabile, urmînd ca o informație mai completă să fie dată de compararea potențialelor dinamice. Căile de apropiere a potențialelor statice implică de obicei și apropierea celor dinamice. Deși și apropierea se referă la deplasarea potențialului de depunere a metalului mai nobil ( $M_1$ ) în domeniul de depunere al metalului mai puțin nobil ( $M_2$ ).

Căile de apropiere a potențialelor dinamice se referă la: schimbarea concentrației partenerului  $M_1$ ; utilizarea băilor pe bază de complexe (simple sau mixte), utilizarea agenților de adsorbție (substanțe superficial active) /1,2,5,72-74,76/.

Condiția dată de relația (1.1) corespunde ignorării ordinii întorcătorii la desorbțarea partenerilor, a modificărilor ce au loc la interfața metal/soluție și decurg la trecerea de la depunerile individuale la codepunere. Condiția reală, referitoare la egalitatea potențialelor reale de depunere în aliaj, necesită

luarea în considerare a acestor modificări.

Rolul orientativ al condiției ideale (rel.1.1), de apreciere a posibilității codepunerii își pierdează de obicei valabilitatea, deoarece dacă este satisfăcută aceasta, atunci, de obicei, codepunerea este posibilă, adică va fi satisfăcută și condiția reală a codepunerii.

1.2.2. Modificările ce survin la trecerea de la depunerile individuale la electrodepunerea de aliaj. Condiții cinetice și termodinamice la electrodepunerea aliajelor. Condiția de bază, reală, a codepunerii.

Considerațiile enunțate de Vagranian și colab./49.71,76/ privind clasificarea sistemelor de codepunere în „ideale” și „asociate”, se referă la delimitarea situațiilor de desegregare concomitentă, în care reacțiile ar decurge independent, fără interacțiuni reciproce, sisteme „ideale” (în concordanță cu rel.1.1) și a celor la care reacțiile concomitente ce au loc la catod sînt dependente una de alta, „asociate” și desigur cu viteze modificate față de decurgerea lor independentă. Codepunerea la electrodepunerea aliajelor corespunde unor sisteme reale, „asociate”.

Desemnarea modificărilor interfeței metal/electrolit la electrodepunerea de aliaj față de depunerea individuală a partenerilor, implică luarea în considerare a particularităților termodinamice și cinetice care diferențiază procesele.

Înainte de a detalia particularitățile termodinamice și cinetice ale electrodepunerii aliajelor, trebuie subliniat că principala modificare se referă la schimbarea naturii suportului, trecerea de la monometal la aliaj. Se cunoaște influența însemnată pe care o exercită suportul chiar în cazul unui proces mai simplu, cum ar fi desorbirea hidrogenului /77,78/ sau la o depunere nemetalică /71/. Cu atât mai mult, lucrurile sînt și mai complicate la depunerea de aliaj. Așa, de exemplu, în decursul procesului catodic, la formarea de aliaj, la schimbarea unui parametru, cum ar fi densitatea de curent, compoziția aliajului poate fi alta, situație nefiinită la depunerile nemetalice. Este de asemenea dificilă definirea suprapotențialului depunerii de aliaj, potențialul „static” al aliajului (la curent zero), iar noțiunea de potențial de echilibru își pierde sensul, în acest caz fiind vorba de un potențial mixt, iar „echilibrul” se atinge greu și în unele cazuri este imposi-

bil de atins /1,5/. Stabilirea potențialului mixt la interfața aliaj/electrolit amestec (în absența curenților) se face în condițiile în care componentul mai electronegativ al aliajului se dizolvă, iar componentul mai electropozitiv se depune pe suprafața aliajului. La depunerea de aliaj este posibilă doar determinarea numai a saltului de potențial de la o valoare carecică, statistică, privit ca „polarizare”, salt care s-ar descrie greu prin ecuațiile obișnuite ale cineticii electrochimice.

Pentru corectarea ecuațiilor din cazul depunerilor individuale la trecerea la codepunere, sau mai exact pentru aprecierea sensului în care este necesar să se considere corecțiile, trebuie definite condițiile termodinamice și cinetice care particularizează depunerea de aliaj, comparativ cu depunerile individuale.

#### 2) Considerații asupra particularităților termodinamice la codepunerea metalelor cu aliaj

Diferențierea, din punct de vedere termodinamic, între depunerea unui partener în aliaj și depunerea sa individuală, corespunde unor modificări ale potențialelor ionilor urmăriți, în soluția de electrolit și unor modificări ale potențialelor chimice în partea solidă a interfeței (aliaj/electrolit amestec, față de metal/electrolit). Aceste modificări se referă la schimbarea potențialelor de echilibru a partenerilor /5/.

Activitatea ionilor urmăriți în soluția de electrolit, poate fi păstrată constantă la amestecarea soluțiilor partenerilor, dacă nu se modifică țaria ionică, sau modificarea poate fi făcută neglijabilă (adausul unei sări indiferente, concentrație mare) iar în caz contrar se poate modifica /1,4,5/.

O modificare cu mult mai importantă, care caracterizează condițiile termodinamice ale depunerii de aliaj se referă la schimbarea energiei libere a partenerilor la formarea de aliaj, respectiv la modificarea potențialelor chimice ale partenerilor de partea solidă a interfeței. Variația energiei libere la formarea de aliaj se referă la schimbarea energiei libere parțiale molare pentru fiecare partener,  $\Delta\bar{F}_1$  pentru metalul  $M_1$  și  $\Delta\bar{F}_2$  pentru metalul  $M_2$  /1,4,5-52,71/ și corespund unor salturi ale potențialelor de echilibru în spre valori mai pozitive cu mărimile  $\Delta\bar{F}_1/s_1F$  și  $\Delta\bar{F}_2/s_2F$ , adică

$$\Delta\varphi_1 = \Delta\bar{F}_1/s_1F \quad (1.2)$$

$$\Delta\varphi_2 = \Delta\bar{F}_2/s_2F \quad (1.3)$$

unde  $\Delta\varphi_1$  și  $\Delta\varphi_2$  sînt salturile potențialelor de echilibru,  $\Delta F_1, \Delta F_2$  - scăderile energiilor libere parțial molare,  $z_1$  și  $z_2$  - valențele ionilor,  $F$  - numărul lui Faraday.

Schimbarea energiei libere parțial molare a componentului ce intră în aliaj, după Polukarov și Gorbunova /4,56/ se poate exprima prin relația

$$\Delta F = -1 / X \cdot U_{\text{aliaj}} + RT \ln X \quad (1.4)$$

în care  $X$  este fracția molară a componentului,  $U_{\text{aliaj}}$  - entalpia integrală de formare a amestecului,  $R$  și  $T$  cu semnificațiile cunoscute. Relația se referă la un metal, aparținînd unei perechi de metale capabile de a da o serie continuă de soluții solide. Primul termen al relației corespunde schimbării energiei de legătură a atomilor în rețea, iar cel de al doilea schimbării entropiei.

Dacă s-ar considera modificarea potențialului chimic al componentului în aliaj, doar prin termenul  $RT \ln X$ , ca și cînd soluția solidă ar fi o soluție ideală /70,71/, atunci saltul potențialului de echilibru al partenerului urmărit ar fi dat de relația

$$\Delta\varphi = \Delta F / zF = RT / zF \ln X \quad (1.5)$$

Un asemenea salt, la 25°C, pentru un metal monovalent ( $z=1$ ), ar fi de numai 59 mV, la o variație a conținutului său în deposit de la 100% la 10% atomice. Cazurile reale corespund unor salturi de potențial mai mari, ceea ce e de așteptat, deoarece aliajele (soluții solide, sau combinații intermetalice) nu se comportă ca soluții ideale. Variația lui  $\Delta F$  din cazul soluțiilor solide reale se poate exprima atunci printr-o relație de forma rel.(1.4) sau printr-o relație asemilată ca formă cu rel.(1.5), dar scriind astfel /70/ :

$$\Delta F = RT \ln a_{\pm} \quad (1.6)$$

în care  $a_{\pm}$  ar exprima activitatea partenerului în aliaj ( $a \neq X$ ), mărime care ține seama și de schimbarea energiei de legătură a atomilor în rețea, aparținînd ea o „concentrație” corectată prin factorul de activitate  $\gamma$ , care exprimă abaterea de la soluția ideală. În rel.(1.6)  $a_{\pm} < 1$  (la  $a_{\pm} = 1$ , pentru metal partener pur). Exprîmînd activitatea sub forma  $a_{\pm} = \gamma \cdot X$  /60,70,70/, saltul potențialului de echilibru în spre valori mai pozitive va fi

$$\Delta\varphi = \Delta F / zF = RT / zF \ln a_{\pm} = RT / zF \ln X \quad (1.7)$$

Trebuie avut în vedere că asemenea salturi au loc pentru ambii parteneri ( $\Delta\bar{\Phi}_1, \Delta\bar{\Phi}_2$  și respectiv  $\Delta\psi_1, \Delta\psi_2$ ). Termenul înțeles de „depolarizare”, folosit pentru definirea unor asemenea salturi este impropriu /1,4/ și mai propriu ar fi cel de „salt al potențialului de echilibru”, deoarece el definește un aspect termodinamic. (Depolarizare, scădere a polarizării, aspect cinetic). Deoarece însă termenul de depolarizare este uzual folosit, urmează să-l folosim în continuare, cu atât mai mult cu cât un asemenea salt, așa cum vom arăta n.d. are și implicații cinetice.

Salturile potențialelor de echilibru a partenerilor pot duce la apropierea potențialelor de depunere a partenerilor și chiar la posibilitatea depunerii de aliaj a unor metale imposibil de depus în stare pură din soluții apoase. asemenea salturi pot duce și la depuneri egale de potențial sau chiar la îndepărtarea potențialelor de depunere /50/, când se cer măsuri suplimentare pentru realizarea codepunerii. Pentru ușurarea, sau realizarea codepunerii, conținem diferența unor asemenea salturi, și anume în ce măsură saltul pentru partenerul mai puțin nobil depășește pe cel pentru partenerul mai nobil /52/.

Kolukarov și Sorunova /50/ au indicat o metodă de calcul pentru asemenea salturi, dar aplicarea la cazul Cu-Zn e mai puțin convingătoare, deoarece natura aliajului nu permite o acuratețe a măsurătorilor /53/. Acești autori /51/ au efectuat determinări ale salturilor de potențial de acest tip și în sisteme topite, găsind salturi de potențial în jurul a 0,3 V, la depunerea Zn pe Cu, Fe pe Ni, Cd, Al. Rezultatele fiind legate de „anostocarea prin aliere” și nu de natura electrolitului, s-a considerat că ar fi extrapolabile și soluțiilor apoase. Totuși, Kolukarov în autorreferatul disertației sale scria /50/: „Materialul care caracterizează posibilitatea de evaluare practică sau prin calcul a „depolarizării” de acest tip din date termodinamice este cu totul limitat”.

Salturi ale potențialelor de echilibru au loc nu numai la depunerea de aliaje, ci și la depunerea unui metal pe un alt metal /52,81/.

Seizarea unor asemenea salturi la aliere, din potențialele dinamice poate fi dificilă, deoarece ele pot fi acoperite de creșteri ale polarizărilor, adică de modificări cinetice (v. cap.4).

### b) Considerații asupra particularităților cinetice la codepunerea metalelor cu aliaje

În principiu, lecțiile generale din cazul cineticii depunerilor de metal individuale ar fi aplicabile și la codepunere



/1,5,82/, cu remarcarea că vor trebui luate în considerare toate modificările care diferențiază depunerea de aliaj de depunerile individuale /1,4,58-60,70,71/. asemenea particularități provin din :

a) particularități ale electrocristalizării ; b) schimbarea structurii dublului strat ; c) efectul energiei de interacțiune în aliaj asupra energiei de activare a procesului de descărcare ; d) modificările de viteză legate de schimbarea potențialului sarcinii nule al suprafeței catodului ; e) modificarea stării suprafeței catodului.

a) particularități ale electrocristalizării. Electrocrystalizarea aliajelor se supune în esență legilor cunoscute ale electrocristalizării /4,83/. Particularitățile cinetice de electrocristalizare specifice aliajelor electrodepune sînt dependente nu numai de reducerea ionilor, de inițierea și creșterea cristalelor individuale, ci și de interacțiunea dintre atomii ce se descarcă. Schimbarea în structura dublului strat și structura de fază vor afecta electrocristalizarea aliajului, dar spre deosebire de depunerile individuale nu s-au elaborat încă relații care să definească particularitățile electrocristalizării /4/, probabil și pentru că nici aspectele cinetice generale nu sînt pe deplin cunoscute.

b) schimbarea structurii dublului strat. Viteza de reducere a ionilor unei specii depinde de concentrația ionilor în dublul strat și nu de concentrația lor în volumul soluției /71, 77,82,84/. Aceste concentrații ( $c_B, c_V$ ) sau activități ( $a_B, a_V$ ) sînt legate prin relația

$$c_B = c_V \cdot \exp(-\zeta z e F / RT) \quad (1.8)$$

$$a_B = a_V \cdot \exp(-\zeta z e F / RT) \quad (1.9)$$

Viteza reducerii ionilor în cazul codepunerii poate difera de viteza depunerii lor individuale, datorită interacțiunii cu ionii partenerului, condiționat de modificarea sarcinii ionice, dar mai ales de modificarea structurii dublului strat și respectiv a modificării potențialului  $\zeta$ . datorită înlocuirii parțiale a ionilor unei specii prin alți, activitățile în dublul strat se vor modifica, devenind mai mici ca la depunerile separate, ceea ce va duce la o creștere considerabilă a vitezei descărcării partenerilor /5,71/. Modificarea lui  $\zeta$  poate fi făcută neglijabilă ( $\zeta \approx 0$ , exces electrolit străin). La concentrații mari ale so-

luțiilor.

c) Efectul energiei de interacțiune în aliaj asupra energiei de activare a proceselor de descărcare. Dacă ne considerăm că cinetica proceselor parțiale în co-depunerea partenerilor în aliaj este guvernată de transferul de sarcină ca etapă determinantă de viteză, atunci pentru  $\xi = \text{const}$  ( $\xi = 0$ ), viteza de reducere pentru o specie de ioni poate fi descrisă prin ecuația Butler-Volmer, scrisă pentru sens catodic (4,82) :

$$i = k \cdot a \cdot \exp \left[ - (E_0 + \beta a F \varphi) / RT \right] \quad (1.10)$$

în care,  $k$  - constanta de viteză,  $\beta$  - coeficientul de transfer,  $E_0$  - energia de activare, componenta „chimică”,  $\varphi$  - potențialul de electrod. Ținând seama acum de modificarea potențialului de echilibru se poate evalua schimbarea în energia de activare ( $E_0$ ) corespunzătoare acestei modificări. Astfel, schimbarea în entalpia liberă la aliere ( $\Delta F$ ) va duce la modificarea energiei de activare a procesului cu  $\beta_a \cdot \Delta F / 4,607$  și aceasta va deveni

$$E_{0, \text{aliaj}}^0 = E_0 + \beta_a \cdot \Delta F \quad (1.11)$$

unde semnificația lui  $\beta_a$  este de coeficient de transfer modificat pentru depunerea partenerului în aliaj.

O nouă modificare a energiei de activare atrage după sine modificări în vitezele de descărcare a ambilor parteneri (creșteri ale vitezelor, depolarizări propriu-zise)

d) Modificarea potențialului sarcinii nule al suprafeței catodului, schimbarea potențialului sarcinii nule al suprafeței anodului. Referitor la potențialul sarcinii nule (p.s.n.) al unui aliaj în câmpul Franckin, în 1928 /35/, arată că acesta este determinat de compoziția stratului superficial al aliajului și de potențialele sarcinii nule a componentelor. Deplocarea p.s.n. pentru aliaj, față de p.s.n. al suprafeței unui partener pur, se exprimă după Franckin, prin relația

$$\Delta \varphi_{\text{an}} = (\varphi_{\text{an}}^2 - \varphi_{\text{an}}^1) \Theta_2 \quad (1.12)$$

unde,  $\Delta \varphi_{\text{an}}$  - deplasare p.s.n. față de p.s.n. al metalului mai nobil,  $\Theta_1$ ,  $\varphi_{\text{an}}^1$ ,  $\varphi_{\text{an}}^2$  - p.s.n. al metalului  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $\Theta_2$  - partea stratului superficial acoperită de partenerul  $M_2$ .

Relația (1.12) a fost verificată de Emanajov /86/, Krasikov și Sfeciova /57/ p.s. Volkov și colab. /34/ cu stabilitate de asemenea dependențe experimentale ale p.s.n. al aliajului de compoziție. Se constată de regulă că adăugul unui metal cu p.s.n. mai negativ, deplasează p.s.n. al suprafeței de la p.s.n. al me-

talului mai pozitiv spre valori mai negative. Rotinian, Holothova și Heifeț /58,59/ au stabilit relații cinetice care prind atât modificările în energia de activare legate de factorul termodinamic ( $\beta_0 \cdot \Delta \bar{F}$  - depolarizare) cât și modificările în energia de activare legate de deplasarea p.s.n. Plecând de la relațiile autorilor citați Lainer și Tau-Jani /80/ dau o formă simplificată pentru expresia suprapotențialului de depunere de aliaj. Astfel, după ei, pentru specie 1, la densitatea de curent  $i_1$ ,

$$\eta_1 = a + \Delta \varphi_{an} + b \ln i_1 \quad (1.13)$$

unde,  $\Delta \varphi_{an}$  - deplasarea p.s.n., a, b - constante (relația = forma modificată a relației Tafel prin  $\Delta \varphi_{an}$ ). Pentru metalul cu p.s.n. mai pozitiv,  $\Delta \varphi_{an}$  are semnificația de creșterea polarizării, iar pentru coddicit partener de scădere a polarizării. O serie de cazuri de codelunare ca Fe-Zn, Ni-Zn, Co-Zn, Cu-Ni /89-93/ ar satisface o asemenea legătură, modificările de polarizare putând fi puse pe seama deplasării p.s.n.

Aspectul legat de deplasarea p.s.n. în perioada de după 1960 se ia tot mai mult în considerare. În acest sens Polukarov și Gorbunova au încercat să dea o imagine a modificării energiilor de activare la transferul de sarcină care să țină seama de deplasarea p.s.n. /4/, iar Polukarov și Grinina /94/ interpretează formarea fazelor unor aliaje, în care metalul cu p.s.n. mai pozitiv apare ca solvent.

Deplasarea p.s.n. să suprafeței catodului, față de cel al partenerilor individuali poate de asemenea afecta cinetica de reducere a ionilor parteneri, ca urmare a modificării adsorbției rev. active, atunci când acestea se utilizează /95-98/.

e) Modificarea stării suprafeței. Comparativ cu depunerile individuale, pe lângă schimbarea naturii suprafeței, înodăși starea suprafeței poate apare ca modificată, condiționat de modificările de adsorbție pe suprafață /71,90,100/. Modificările de adsorbție pe suprafața catodului nu trebuie legate neapărat de adăusul de substanțe superficiale active. Ca și în cazul depunerilor individuale /71,80,101,102/ se poate modifica, adsorbția pe suprafața a  $Li_2$  (dacă se descarcă), a ionilor  $H^+$  sau  $OH^-$ , a anionilor a oxigenului, oxidilor, a moleculelor de apă sau altor substanțe străine aflate incidental în electrolit. Este cunoscut că adsorbția și desorbția depind de potențialul electrodului /70,77/, de concentrația ionilor capabili să se reducă /70,71,77,103/, de concentrația substanțelor capabile

să se adsorbă, cît și de parametrii ca temperatura, densitatea de curent ș.a. Dacă se iau în considerare și modificările din soluție, pe lângă modificarea sarcinii suprafeței, atunci rezultă o imagine completă a posibilităților de modificare a adsorbției.

Din punct de vedere al modificărilor de adsorbție se interpretează codepunerea metalelor grupului fierului /48,49,105-108/, codepunerea Ni-Zn /100-102/, codepunerea ionilor unor metale cu cationul din anionul  $CrO_4^{2-}$  /28,104/.

### C. Structura de fază a aliajelor electrodepușe

Analiza structurii de fază a aliajelor, corelarea ei cu factorii cinetici și termodinamici, ea fiind condiționată de alegerea și la rîndul său condiționîndu-i, corelarea sa cu proprietățile depozitelor, este una din direcțiile de perspectivă a teoriei electrodepunerii aliajelor /4/. Deși unor asemenea aspecte li s-a acordat o atenție timpurie, corelarea, în cazul general și chiar în cazuri particulare, nu a atins un stadiu definitiv.

Aliajele obținute electric diferă, în general, din punct de vedere al structurii de fază de cele obținute termic /4,5,68/. Distorsionarea rețelei metalului mai nobil prin incorporarea metalului mai puțin nobil necesită o energie adițională și în acest fel incorporarea sa ar cere o polarizare mai mare. Prin creșterea polarizării, faza separată poate deveni supra-saturată, în schimb se poate stinge energia necesară pentru separarea unei noi faze, corespunzătoare unei rețele și mai distorsionate (mai „afinate”). Dacă polarizarea crește în continuare devine posibilă chiar separarea fazei metalului mai puțin nobil, care ar necesita o energie și mai mare /109,110/.

Structura de fază poate fi influențată de prezența adămurilor de substanțe superficial active introduse sau generate în timpul depunerii /111-114,72,96/ a căror efect poate fi selectiv pentru vitezele de reducere ale partenerilor.

Structura de fază apare cu dependență de suprapotențialul procesului global, dar la rîndul său ea un factor ce afectează. Astfel, pentru polarizările observate pe curbele de polarizare la codepunerile Fe-Zn, Ni-Zn /115-117/ s-au dat diverse interpretări. Pentru cazul codepunerii Ni-Zn, Iastnen /118/ a încercat o corelare a curbei de polarizare cu structura de fază, dar din păcate cu cea a aliajelor termice, diferită de cea a celor electrodepușe. Rens-Cher și colab /115/, Kudriavtsev și colab. /116/ au mers pe căi similare, dar corelarea s-a făcut corect cu structura de fa-

să a depozitelor determinată röntgenografic. O corelare de același tip este dată și pentru codepunerea Cu-Mn /119/, în aceste interpretări nucleația noui faze e privită ca un factor care condiționează supra potențialul procesului global.

### D. Condiția reală a codepunerii

Din cele expuse rezultă că e condiție reală a codepunerii trebuie să țină seama de modificările complexe ce caracterizează codepunerea și ea atare ea se va exprima prin egalitatea potențialelor dinamice reale de depunere a partenerilor în aliaj /1,2,4/.

Condiția reală a codepunerii poate fi scrisă în formă implicită astfel :

$$\varphi_a^1 + \eta_a^1 = \varphi_a^2 + \eta_a^2 \quad (1.14)$$

unde  $\varphi_a^1$ ,  $\varphi_a^2$  ar fi potențialele „de echilibru” modificate, iar  $\eta_a^1$  și  $\eta_a^2$  suprapotențialele catodice modificate, la codepunerea partenerilor  $M_1$  și  $M_2$ .

O formă mai explicită este dată de Vagramian și colab.

/71/, astfel

$$\begin{aligned} \varphi_1^0 + \Delta E_1/s_1^E + RT/s_1^E \ln[(\alpha_1^0 c_1 / \sum \alpha_1^0 c_i) \cdot c_1] + \eta_a^1 = \\ = \varphi_2^0 + \Delta E_2/s_2^E + RT/s_2^E \ln[(\alpha_2^0 c_2 / \sum \alpha_2^0 c_i) \cdot c_2] + \eta_a^2 \quad (1.15) \end{aligned}$$

unde  $R, T, s, E$  au semnificația cunoscută, dată ;  $\varphi_1^0, \varphi_2^0$  sînt potențialele standard ale partenerilor,  $\Delta E_1/s_1^E$  și  $\Delta E_2/s_2^E$  - modificările potențialelor de echilibru prin aliere, iar  $(\alpha_1^0 c_1 / \sum \alpha_1^0 c_i) \cdot c_1$  și  $(\alpha_2^0 c_2 / \sum \alpha_2^0 c_i) \cdot c_2$  ar avea semnificația concentrațiilor modificate ale speciilor (1-1 și 2) de ioni la punerea împreună (prin  $\alpha_1^0$  și  $\alpha_2^0$  se exprimă interacțiunea în dublul strat);  $\eta_a^1$  și  $\eta_a^2$ , suprapotențialele partenerilor modificate la depunerea partenerilor în aliaj.

Caracterul calitativ al relațiilor (1.15) și (1.14) este evident, atît timp cît termenii cuprinși în ele nu pot fi accesibili măsurătorilor.

### 1.2.3. Tipuri de codepunere

O clasificare uzual acceptată a codepunerilor /1,2,70,71/ este cea care împarte tipurile de codepunere în :

- codepunere normală, în care sensul codepunerii partenerilor, comparativ cu raportul lor în baie este cel așteptat din

lele asupra depunerilor lor individuale. Aşa, de exemplu, caracteristic pentru o codepunere normală poate fi faptul că metalul mai nobil ( $M_1$ ) al perechii se poate depune preferențial, adică  $(M_1/M_2)_{\text{depozit}} > (M_1/M_2)_{\text{baza}}$ .

- codepunerea anormală, în care sensul codepunerii partenerilor este opus celui așteptat din datele asupra potențialelor de unerii lor individuale (cum ar fi potențialele standard, de echilibru, sau cele de depunere separată). Aşa, de exemplu, caracteristic pentru codepunerea anormală este faptul că metalul mai puțin nobil ( $M_2$ ) al perechii se depune preferențial, comparativ cu raportul partenerilor în baie, adică  $(M_1/M_2)_{\text{depozit}} < (M_1/M_2)_{\text{baza}}$ . În punctul de vedere al unei asemenea clasificări codepunerii, cum ar fi codepunerile mutuale ale metalelor grupă fierului /48,49/ pot fi privite ca anormale.

În accepțiunea clasificării de detaliu a lui Brunner /1/, adoptată și de Vu Jung Kim /2/, ordonarea datelor literaturii permite distingerea a 5 tipuri de codepuneri (nu și tipuri de baze de codepunere). De obicei însă nu există o distincție netă între aceste tipuri, și în funcție de condiții un anumit tip de codepunere poate trece în altul. Cele 5 tipuri de codepunere (în terminologia și caracterizarea dată de Brunner) ar fi :

1) Codepunerea regulată, la care procesul de depunere al aliajului se află sub controlul difuziunii.

2) Codepunerea neregulată, la care procesul de depunere al aliajului este controlat de idiosincraziile potențialele metalelor față de soluție.

3) Codepunerea de echilibru, la care metale parteneri sînt în echilibru mutual cu baia.

4) Codepunerea anormală, la care metalul mai puțin nobil se depune preferențial.

5) Codepunerea indusă, la care elemente ce nu pot fi depuse individual se depun împreună cu un alt metal.

Tipurile 1-3 intră în câte oria de sisteme normale de codepunere, iar 4-5 în categoria de sisteme anormale.

Drept bază pentru un criteriu al definirii tipului de codepunere și a meroului codepunerii în general se poate lua un grafic al dependenței compoziției aliajului în funcție de compoziția mii /1,2/. Astfel, dacă se reprezintă într-un patrat, cu în fig. 1.2, procentajul unui partener în depozit (aliaj), atunci caracterul și meroul codepunerii se pot aprecia din situarea punctului de coordonate 3 metal depozit - metal baie, față de linia de referență.

și în (diagonală dusă prin originea coordonatelor), pentru care  
% metal depozit = % metal baie.

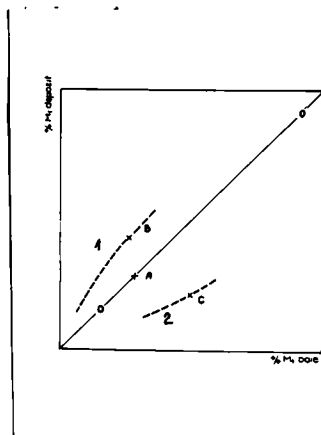


Fig. 1.2. Mod de reprezentare a compoziției depozitului

Referirea (reprezentarea) se poate face pentru partenerul mai nobil ( $M_1$ ), sau pentru cel mai puțin nobil ( $M_2$ ). Să considerăm cazul referirii la  $M_1$  (Fig. 1.2).

Punctul B corespunde la o codepunere pentru care  $M_1$  depozit >  $M_1$  baie, punctul C pentru situația opusă, iar punctul A pentru situația  $M_1$  depozit =  $M_1$  baie. Atunci,

curba 1 ar corespunde unei codepuneri normale, iar curba 2 unei codepuneri anormale.

#### 1.2.4. Dependența compoziției depozitului de parametrii de codepunere

Compoziția unui aliaj electrodepus este funcție de o serie de parametri, care se pot clasifica /1,2/ în :

1) Variabile ale compoziției băii : a) concentrația metalelor parteneri în baie, raportul concentrațiilor lor și concentrația de metal total în baie ; b) concentrația agenților de complexare ; c) pH-ul băii ; d) prezența agenților de adăug (substanțe superficial active, s.s.a.) ; e) prezența electroliților indiferenți sau a stirurilor conductibile.

2) Variabile operaționale : densitatea de curent, temperatura, mișcarea relativă electrod-electrolit.

3) Variabile diverge : materialul catodului, tipul curentului folosit, randamentul de curent, dispersia de compoziție, grosimea depozitului, structura de fașă.

1.- Variabilele compoziției băii - a) Concentrația metalelor parteneri în baie este unul din parametrii cei mai importanți ai procesului, deoarece compoziția aliajelor electrodepusă depinde în cea mai mare parte de concentrația și mai ales de raportul metalelor parteneri în baie. Varierea compoziției băii se poate realiza pe diverse căi, dar, pentru studiu, cel mai recomandabil e lucrul la  $\xi = \text{const}$  /1,70/.

Relația compoziție depozit-compoziție baie e guvernată,

in general, de următorul principiu : o creștere a concentrației unuia din partenerii in baie duce la creșterea procentajului său in deposit /1,2,5/. Expunerea grafică a relației (v.fig.1.2) poate permite caracterizarea codepunerii, alura variației fiind dependentă de tipul codepunerii și de natura băii.

Sensul variației compoziției depositelor, la pstrarea raportului partenerilor in baie constant, dar la creșterea concentrației de metal-total, este mai puțin caracteristic pentru tipurile de codepunere.

b) Concentrația anionilor de complexare poate influența in mare măsură compoziția depositelor prin modificarea cineticii partenerilor (activitate, potențial de echilibru și in deosebi supra-potențial /1,2/). Creșterea concentrației anionului de complexare va afecta preferențial depunerea partenerului care se poate complexa mai puternic, scăzându-i procentajul in deposit. Efectul anionului de complexare la băi in care ambii parteneri sînt complexați și in baie mixte e mai greu de prevăzut /120-122/.

c) Efectul pH-ului, ca una din variabilele importante ale băii este in general greu de prevăzut /1/, dar are un rol important, in special la băi pe bază de complecși /73/. Pentru codepunerile cu randament < 100% (cu descdreare concomitentă de hidrogen) efectul pH-ului se va manifesta nu numai asupra compoziției depositelor, ci și asupra randamentului de curent.

d) Anonii de adnă pot modifica mersul codepunerii, condiționat de posibilitatea unei acțiuni selective sau diferențiate privind cinetica depunerii partenerilor /72,96,113,115/. Si acționază in sensul crește ii supra-potențialului unuia sau ambilor parteneri, modificînd raportul vitezelor de depunere /1,2,4,5/.

e) Admăsul de săruri indiferente, realizat de obicei in scopul mării conductibilității soluției, poate fi afecta și mersul codepunerii /1,71/, dar nu este clarificat pe deplin modul prin care ele afectează codepunerea.

2) Variabile de lucru ale băii (operaționale). Spre deosebire de depunerile individuale, schimbări moderate in variabile de lucru pot duce la modificări mari in compoziția și proprietățile depositelor /1,2/, fără ca efectul lor să respecte întotdeauna sensuri univoce : Densitatea de curent, una din cele mai importante variabile de lucru, poate afecta compoziția și proprietățile depositelor, condiționat de modificările de polarizare. In multe cazuri de codepunere la creșterea ea duce la scăderea concentrației metalului mai nobil in deposit, dar pot exista și efecte opuse sau



treceți printr-un minim sau maxim a acesteia, dependent de natura bătii și situația concretă de codepunere. Influența temperaturii asupra compoziției depositelor se poate privi ca rezultatul unei sume de acțiuni: modificarea potențialelor de echilibru a partenerilor, scăderea suprapotențialelor (de transfer de sarcini și de transport de masă) și efectul indicat legat de modificarea cineticii desocăririi hidrogenului (dacă are loc). Diagrama relativă electrod-electrolit poate afecta codepunerea dacă suprapotențialele de transport de masă ale partenerilor se modifică diferit /1,2,123,124/.

3) Variabilele diverse, impuse (natura suprafeței inițiale a catodului) sau instituite pe parcursul codepunerii (rendament de curent, distribuția de compoziție, structura de fașă a procesului) sînt factori a căror rol este dificil de prevăzută, dar importanți pentru moroul codepunerii /1,2,5,119/.

#### 1.2.5. Curbale densitate de curent-potențial (curbele de polarizare) la electrodepunerea aliajelor

Rolul curbelor densitate de curent-potențial catodic la studiul electrodepunerii aliajelor este fără îndoială important. În studiul actual al teoriei electrodepunerii aliajelor /1/, relații între curbale de polarizare de la depunerea individuală a partenerilor și curba de la codepunere, sau prevederile privind compoziția din curbale de polarizare de la depunerile individuale nu s-au realizat. Mai mult, corelarea curbelor partenerilor cu cele de la codepunere necesită și alte informații asupra codepunerii. Nu există curbe tipice pentru tipurile de codepunere. De obicei curbale de polarizare ale aliajului sînt situate între cele de la depuneri individuale, rareori în stînga celei a metalului mai nobil. Compararea curbelor de polarizare de la depunerile individuale cu cele de la codepunere arată că nu este obligatorie suprapunerea curbelor de la depunerea individuală a partenerilor pentru decurgerea codepunerii; poziția curbei de polarizare a aliajului nu reflectă neapărat și structura depositului, dar se poate corela cu aceasta /1,2,116/; curba de polarizare globală a codepunerii trebuie ovident corectată, dacă concomitent se desocărește și hidrogenul pentru a obține curba de polarizare proprie-sieși a aliajului /48,49,116/.

Metoda usual folosită pentru analiza cineticii de punere a partenerilor în codepunere constă în desfalcarea curbei de pola-



siare "globale" a aliajului in curbele "parțiale", calculate pentru partenerii ce se codepun /40,125/. Metoda a fost elaborată și publicată de Rainakov /126/, dar paternitatea ei a fost revendicată și de Jraner /1/.

In fig.1.3 ilustrați oceața acestei metode, potrivit căreia curba de polarizare globală a aliajului (3) se desfalcă în curbele parțiale pentru partenerii (1 - metal  $M_1$ , 2 - metal  $M_2$ ), ținând seama de randamentele de curent ale partenerilor la co-depunere.

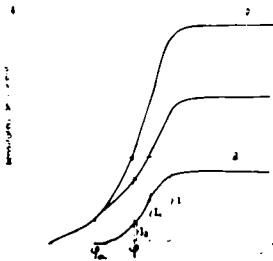


FIG.1.3. Curba de polarizare globală și curbele de polarizare parțiale :  
1,2 - curbe parțiale (calculate) pentru  $M_1, M_2$   
3 - curba globală  
 $I_1 + I_2 = I$

Utilizarea unei asemenea metode este mai recent contestată de Kodner și Gegorian /177/, din punct de vedere al neobligativității condiției egalității po-

tențialelor de depunere în aliaj, a neuniformității dublului strat, a limitelor micșurătorilor de potențiale, fără însă a se fundamenta și o nouă soluție.

Curba de polarizare a aliajului, la descărcarea concentrației de hidrogen se calculează ținând seama de randamentul de curent, iar curbele parțiale de randamentele în depunerea partenerilor.

Compoziția aliajului se exprimă în procente partener în deposit, prin relația de formă

$$M_1 = (G_{M_1}/G_{M_1} + G_{M_2}) \times 100 \quad (1,16)$$

în care  $G_{M_1} + G_{M_2}$  este greutatea totală a depositului, iar  $G_{M_1}, G_{M_2}$  greutățile partenerilor în deposit.

Randamentul de curent al depunerii de aliaj se exprimă ca sumă a randamentelor partenerilor ce formează aliajul /1,2/ prin relația

$$\text{rand.} = (x_1 \cdot G/A_1/s_1 F) \cdot It + (x_2 \cdot G/A_2/s_2 F) \cdot It \quad (1,17)$$

unde  $x_1, x_2$  sînt  $M_1, M_2$  în aliaj și  $A_1/s_1 F, A_2/s_2 F$ , echivalenții electrochimici ai partenerilor,  $G$  - greutatea depositului la trecerea cantității de electricitate  $It$  ( $I$  - curent,  $t$  - timp).

### 1.2.6. Proprietățile aliajelor electrodepuse

Aliajele electrodepuse posedă unele proprietăți similare cu depunerile monometalice, dar și proprietăți fizice și chimice distinctive care le diferenciază mult, atât de depunerile monometalice, cât și de aliajele de compoziție similară obținute termic /1,4,5, 68,69,116,119/.

Proprietățile distinctive ale aliajelor electrodepuse se relevă în ceea ce privește microstructura, duritatea, tensiunile interne, porozitatea, structura de fază ș.a. Iferențierile în proprietăți sînt condiționate în primul rînd de particularitățile electrocristalizării în condițiile codepunerii catodice a cationilor. Studiile microscopice au arătat că aliajele electrodepuse au o granulare mai fină comparativ cu cele termice, și cu depunerile monometalice. Studiile röntgenografice privind structura de fază și creșterea termografică ilustrează de asemenea caractere particulare.

Laminarea depozitelor /1,68,128/ duritatea mai mare /4, 69,116/, tensiunile interne mai ridicate /69/, formarea de soluții solide supra-saturate /2,116/ apar ca specifice pentru aliajele electrodepuse. Alte proprietăți, derivate din acestea (anticorozive /6,116/, magnetice (forță coercitivă mare)/17,18/ supraconductibilitate /119/ și stabilitatea termică, proprietăți antifricțiune /1-5/ conferă aliajelor electrodepuse perspective aplicative avantajoase.

### 1.2.7. Rezumă pentru elaborarea unei metode practice de electrodepunere de aliaje

Trenner a enunțat cîteva principii ale codepunerii preluate și de alți autori /1,2,5/ cu caracter teoretico-practic, aplică île în decosebî la codepunere île normale, dar și la codepuneri în general. Între acestea reținem ca importante următoarele : - în bîta de depunere, în lucru continuu, cînd île metalele portanșii într-un raport constant, raportul metalelor în depozit va tinde spre valoarea raportului lor în baie ; - mărirea concentrației unui metal în electrolit va duce la creșterea procentajului sîm în depozit ; - în electrodepunerea aliajelor, raportul concentrației metalului mai ușor depositabil la cel care se separă mai greu este mai mic în suprafața catod-soluție, decît în volumul soluției ; - schimbarea condițiilor de electrodepunere care duc la apropierea potențialelor de des-cărcare a metalelor separate mărește în aliajul dat conținutul

de metal cu potențial mai negativ și invers.

Elaborarea unei metode practice pentru electrodepunerea de aliaj, plecând de la două metale parteneri, comportă în principiu următoarele etape /3/ : a) punerea la punct a unei baze care să permită codificarea metalelor considerate, etapă care necesită cunoștințe asupra proprietăților chimice și electrochimice ale partenerilor. Cercetările empirice rămân încă indispensabile, fiind necesare de cunoștințele destul de incomplete referitoare chiar și la parteneri ; b) studiul influenței parametrilor de lucru asupra compoziției aliajelor depuse și proprietăților lor ; c) studiul proprietăților aliajelor depuse.

### 1.2.8. Concluzii

Voluntatea mare de cercetări delicate electrodepunerii aliajelor e motivată de interesul teoretic și practic pe care-l prezintă acestuia.

Stadiul actual al teoriei și practicii electrodepunerilor de aliaj relevă mai multe aspecte. Astfel, în stabilirea legăturilor electrodepunerii aliajelor s-au realizat progrese, dar teoria este incompletă, situația provenind pe de o parte din cunoașterea incompletă chiar a mecanismului depunerilor individuale, iar pe de altă din dificultățile suplimentare ce apar, în măsurarea și calcularea datelor caracteristice pentru proces (potențial de "echilibru", suprapotențial, ș.a.). Totodată este incomplet corelată variația simultană a mai multor parametri, întâlnită la co-depuneri. Corelarea structurii de fază cu termodinamica și cinetica proceselor se conturează ca una din direcțiile viitoare ale teoriei electrodepunerilor de aliaje. Occurență, întrucât aspectele practice au devenit teorie.

## CAPITOLUL 2

### 2. DEPOZITAREA ALIAJELOR NICHEL-ZINC

#### 2.1. Considerații generale

Depunerea concomitentă a zincului cu nichelul, tipic anormală, (și în general a zincului cu metalele grupei fierului) a stat la baza a numeroase cercetări. Interesul acordat acestei codepuneri a avut la bază un caracter atât teoretic cât și practic, legat de tentativele de elucidare a naturii proceselor și de perspectiva posibilităților aplicative oferite de aliajele electrodepozate /116,118,131-167/.

Caracterul anormal al codepunerii se exprimă prin aceea că zincul, metalul mai electronegativ al perechii (potențial standard  $-0,76-0,763$  V /129,130,171,71/ se depune preferențial față de metalul mai nobil al perechii, nichelul (potențial standard  $-0,243-0,25$  V /71,129,130/. În accepțiunea "clasicii" a condiției de bază a codepunerii, fiind vorba de diferența mare a potențialelor standard, desăvârșirea concomitentă nu s-ar justifica. Cu atât mai mult, nu s-ar explica nici inversarea "nobileții" la code unere /166/. Nici potențialele dinamice de depunere individuală nu se suprapun în orice condiții, ci numai dacă code unerea nichelului ar decurge la densitatea de curent limită. În realitate codepunerea este posibilă și principial se realizează cu ușurință din diverse băi, deoarece este satisfăcută condiția de bază, reală, a codepunerii, exprimată prin relația (1.15).

Între primele cercetări asupra codepunerii Ni-Zn se situează cercetările din 1905 ale lui Jacobs /131/, urmate de cele din 1907, ale lui Schoch și Birsch /132,133/ și mai târziu de cercetările lui Cocks /134/ și Lustman /118/. Schoch și Birsch /132,133/, folosind o baie amestec de sulfazi de nichel și zinc, au dovedit posibilitatea obținerii de aliaje Ni-Sn. Folosind băi de cloruri de nichel și zinc, Lustman /118/ a efectuat o cercetare arădunată, obținând aliaje cu diverse raporturi și procentajul partenerilor. El a făcut și încercarea de corelare între curba de polarizare a codepunerii și structura de fază, dar cu eroare menționată în cap.1. De cercetarea codepunerii Ni-Zn s-au mai ocupat de asemenea și Knub și Lier /135/, care au folosit băi de sulfazi și cloruri și au urmărit și efectul unor adăuguri.

Sanikar și Sana Char /136,137/, Nathyanarayana și Sana

Char /132/ au obținut aliaje nichel-sine din băi de sulfatți, cloruri cu pirofosfat și sulfat, iar Kadriev, ev și colab. /116,139, 140/ au obținut asemenea aliaje din electroliți cianurici și cloramoniacali. O serie de alți cercetători au obținut de asemenea aliaje din băi de sulfatți, cloruri, din băi sulfatamoniacale /141,148/ sau cu adăug de complexon III /149/ și au studiat și influența unor factori asupra codelunerilor. Tot în categoria codelunerilor Ni-Zn se situează și băile pentru obținerea așa numitului "nichel negru" /156,157/.

O bună parte din cercetări au urmărit un scop teoretic, acela de a contribui la clarificarea naturii codelunerii, dar cele mai multe au mers și merg pe calea tatonării domeniilor în care se obțin depozite de aliaj cu aproximativ 10-20 % Ni (sau 10-30% Ni) în scop aplicativ /141,146,150/, sau tatonarea domeniilor în care se obține depozite bune. -au studiat deosebi proprietățile depozitelor și structura de fază a acestora /135,116,141,153,154/.

În ceea ce privește natura și mecanismul codelunerii Ni-Zn nu s-a dat încă o imagine completă și univocă, deși mai multe ipoteze au urmărit să explice asemenea aspecte /129,160-166/. Între codelunerea Ni-Zn și codelunerea zincului cu cobaltul și fierul există analogii în privința anormalității și din acest motiv aspecte privind natura și mecanismul codelunerilor se tratează uneori în paralel, cum se face trimitori de la un caz la altul /129, 160,166/.

Nu s-au efectuat studii detaliate asupra anozilor băilor pentru obținerea aliajelor Ni-Zn, deși izolat se dau recomandări privind anozii /140,141,152/. Este de remarcat de asemenea faptul că deși depunerea aliajelor Ni-Zn urmărește și un scop aplicativ, existând și patente în acest sens /139,140,142-146,151/, deosebită nu este menționată o aplicare industrială.

Studiul băilor cu conținut mic de zinc este importantă din punct de vedere al zincului-impuritate la electrodepunerea nichelului /129/.

## 2.2. Dependenta compozitiei depozitelor de densitatea de curent si compozitia baii

La diversele tipuri de bai folosite, codelunerea Ni-Zn s-a caracterizat predominant anormal ( $\text{Ni deposit} < \text{Ni baie}$ ), exceptând domenii în unele ale densității de curent, situate la densități de curent mici, pentru anumite condiții de depunere, când codelunerea poate decurge și normal ( $\text{Ni deposit} > \text{Ni baie}$ ). Aceste condiții se pot realiza la bai concenrate în nichel, la

densității de curent mici și la temperatură ridicată /140,118/.

De regulă, conținutul de nichel în deposit scade cu creșterea densității de curent, respectiv crește cel de zinc /140,118, 136/. O asemenea dependență se exemplifică în fig.2.1. O situație opusă, pentru o baie cu conținut scăzut de zinc și mare de nichel se exemplifică în fig.2.2 /135/.

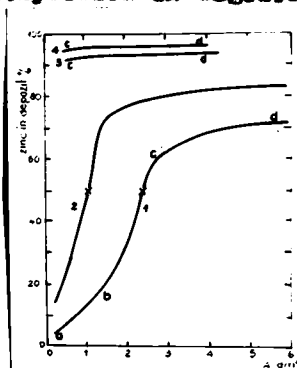


Fig.2.1. Dependenta procentajului de zinc în deposit de densitatea de curent.

Curta 1 - baia :  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  30g/l;  
 $\text{ZnCl}_2$  155g/l; temp.75°C /118/;  
 2 - baia :  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  30 g/l;  
 $\text{ZnCl}_2$ -155g/l, temp.50°C /118/;  
 3 - baia: sulfat<sub>2</sub>, Ni, 1g/l; Zn,  
 3,3 g/l; 25°C /129/; 4 - baia :  
 sulfat<sub>2</sub>, Ni, 10g/l; Zn, 46g/l; 25°C  
 /129/ ; - densitatea de curent  
 "de tranziție"

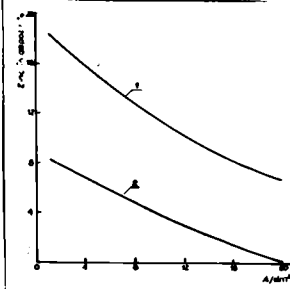


Fig.2.2. Dependenta procentajului de zinc în deposit de densitatea de curent.

Baia :  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  20 g/l ;  
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  76g/l;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30g/l  
 50°C ; agitare /135/

În literatură /148,161) se dau și situații de codopunere la care scăderea conținutului de nichel în deposit cu densitatea de curent, la densități de curent mai mari, este urmată de o creștere.

Pe curbele date în fig.2.1 observăm dispunerea unor secțiuni de variație lentă (ab, cd) și de variație bruscă (bc) a compoziției cu densitatea de curent, se realizează manifestarea demanilor de codopunere normală și anormală la curbele 1 și 2 și cele de codopunere anormală la curbele 3 și 4.

### 2.3. Curba de polarizare la codopunerea Ni-Zn

Dispunerea reciprocă a curbelor densitate de curent-potențial la codopunere și depunerile individuale ale partenerilor este dependentă de tipul de baie, compoziția băii și alți parametri de depunere. În fig.2.3 se ilustrează o situație tipică de depunere /160/, curba globală de polarizare 2, referitoare la codopunere fiind situată între curbele de polarizare

de la depunerile individuale, 2 pentru nichel și respectiv 3 pentru zinc. In fig.2.4 se ilustrează modul în care modificarea temperaturii duce la deplasarea domeniului de potențial pentru co-depunere și de asemenea dispunerea curbelor de polarizare globale, față de cele de la depunerile individuale /155/.



Fig.2.3 Curbe de polarizare :  
1 -  $1 \cdot \text{NiSO}_4$  (cated Ni)  
2 -  $1 \cdot \text{NiSO}_4 + 1 \cdot \text{ZnSO}_4$  (cated Ni)  
3 -  $1 \cdot \text{ZnSO}_4$  (cated Zn); pH 2,1;  
25°C /154/

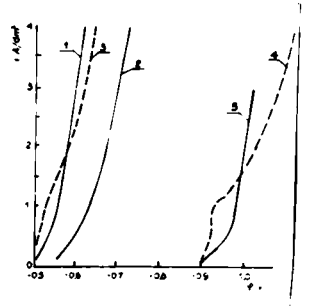


Fig.2.4 Curbe de polarizare :  
1 -  $\text{Ni}$  (20°C), 2 -  $\text{Ni}$  (20°C), baie:  
 $240\text{g/l NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , pH 3,4, 3 -  $\text{Ni-Zn}$   
(50°C), 4 -  $\text{Ni-Zn}$  (20°C), baie :  
 $240\text{g/l NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\text{g/l Zn}$  ca  
sulfat, pH 3,6, 5 -  $\text{Zn}$  (în sul-  
fat),  $1\text{g/l Zn}$  în baie (20°C și  
50°C) /155/

Prin curbele de polarizare parțiale din Fig. 2.5 se ilustrează o situație pentru care frinarea depunerii nichelului în aliaj (curbe 1), corea unde creșterea vitezei de depunere a zincului (curb 2) /157/.

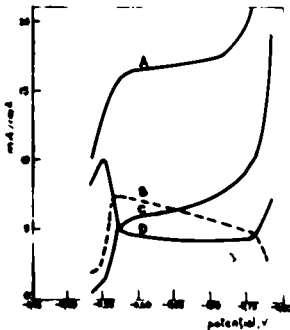


Fig.2.5. Curbe de polarizare :  
Baie: 0,5  $\cdot \text{NiSO}_4$ , 0,5  $\cdot \text{ZnSO}_4$ ,  
0,5  $\cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,01  $\cdot \text{H}_2\text{O}_2$   
1 - curba globală (20°C)  
2 - curba parțială,  $\text{Ni}$ , Zn  
3 - curba parțială,  $\text{Ni}$  /157/

**2.4. Influența diversilor factori asupra compoziției depozitelor**  
Dependența compoziției depozitelor de densitatea de curent de unul din parametrii cei mai importanți, s-a prezentat în paragraful 2.1. Exceptând cazuri izolate, datele asupra influenței altor parametri nu poartă un caracter sistematic, generalizator. Motivații din analiza acestor literaturi rezultă anumite regularități privind dependența compoziției depozitelor de parametrii la lucru.



Astfel, la variația compoziției băii, aceste regularități sînt următoarele : - creșterea concentrației de nichel în baie duce la creșterea procentajului său în depozit, în concordanță cu un principiu general al codepunerii /129,140,1,2,5/. - scăderea concentrației de zinc în baie duce de asemenea la crește ea procentajului de nichel în depozit /135/. - creșterea concentrației de metal total în baie, la un raport al concentrației partenerilor constant duce de obicei la o creștere mică a procentajului de nichel în depozit /129/.

Influența pH-ului nu a fost cercetată sistematic și influența sa este chiar contravenentă /129/. Așa, de exemplu, pentru baia cloramoniacală Andriav, ev /140/ s-a observat o creștere a conținutului de nichel în depozit, dar datele lui Iuziev /150/ se referă doar la influența pH-ului asupra curbei de polarizare globale pentru codepunere, fără vre-o corelare cu compoziției depozitelor sau curbele de polarizare propriu-zise pentru aliaj.

Influența temperaturii de asemenea nu a fost cercetată sistematic, dar este remarcant (v. fig.2, curbele 1,4) că procentajul de nichel în depozit poate crește cu creșterea temperaturii /118,135,140/. Tendința influenței temperaturii nu este univocă, deoarece la creșterea temperaturii concurează modificările de polarizare ale depunerilor ambilor parteneri în aliaj /129/ ce pot avea un efect opus asupra compoziției depozitelor. De reținut însă că depozite mai bogate în nichel se obțin din Ni lucrînd la temperaturi ridicate.

În ceea ce privește influența nădăririi relative electrodelectrolit, realizată pe calea agitării băii, sau rotații catodului s-a obținut în general o creștere a conținutului de zinc în depozit /129,135/. De aici, Brenner a tras concluzia că procesul este controlat de difuziunea ionilor de zinc. În literatură se prezintă și cazuri în care se menționează că agitarea nu influențează compoziția depozitelor /140/, sau că este defavorabilă asupra calității depozitelor, care se acoperă cu glaz negru /148/. În urma "coroziunii" depozitelor în interpretarea autorilor. Bondarenko /167/ utilizînd vibrații acustice la studiu electrodepunerii Ni-Zn a constatat vibrațiile acustice pot mări sau scădea conținutul de nichel în depozit, dependent de domeniul de depunere.

Pentru codepunerea Fe-Zn, caz similar cu codepunerea Ni-Zn, Tripathi și Udupa /123/ sugerează pentru interpretarea efectului, rotații catodului o corelare a creșterii conținutului de zinc cu deschirarea hidrogenului.

Folosirea curentului alternativ supraîmpus. La electrodepunerea aliajelor Ni-Zn a fost pentru prima dată aplicată de Ceche /134/. Efectul său a corespuns unei creșteri a conținutului de nichel în depozit, îmbunătățirii aspectului depozitelor și uniformizării compoziției. Utilizarea unui curent alternativ supraîmpus unui curent continuu a fost de asemenea practică de Nagoraja Rao și colab. /141/ pentru obținerea aliajului  $\sigma$ -Ni-Zn, iar reverberarea periodică a curentului, folosită de Mericenko și Batiuk /148/ a dus la aliaje cu proprietăți îmbunătățite.

## 2.5. Structura și proprietățile depozitelor de aliaje Ni-Zn

Atenția cercetărilor s-a concentrat asupra unor proprietăți ale depozitelor ca: aspectul, fragilitatea, rezistența la coroziune, uniformitatea depunerii ș.a. /140,146-151/. -a constat astfel că aceste proprietăți se pot corela cu compoziția depozitelor și condițiile obținerii lor (densitate de curent, temperatură, pH etc.).

S-a cercetat de asemenea structura de fază a aliajelor electrodepuse, prin intermediul razelor X /135,116,141,154/, urmărindu-se și corelarea curbelor de polarizare cu schimbarea structurii de fază /113,116/. Aliajele depuse au fost soluții solide, sau amestecuri de soluții solide. Datele analizei röntgenografice al. depozitelor obținute de Raub și Elser /135/ de gildă, arată prezența a unei singure faze,  $\alpha$ , la conținut de zinc de până la 20%, amestecul fazelor  $\alpha$  și  $\gamma$  la un conținut de zinc de 20-60% faza  $\delta$  la un conținut de zinc de 60-90% și amestecul fazelor  $\gamma$  și  $\eta$  la un conținut de zinc mai mare de 90%.

Aliajele electrodepuse pot avea culori diferite condiționat de compoziție și de prezența unor faze sau a altora și de obicei densitatea obținerii unor aliaje calitativ corespunzătoare este limitată. Puritatea depozitelor de aliaj este mult mai mare decât cea a acoperirilor de zinc, chiar la un procentaj mic de nichel în depozit. În general acoperirile sînt mai tensionate comparativ cu acoperirile de nichel și se delimitează domenii ale parametrilor de lucru în care depozitele sînt fragile /5,140,153/.

Îmbunătățirea aspectului și calității depozitelor s-a realizat fie prin găsirea unor raport potrivit al componentilor în baie /139,140,144-149/, și a unui domeniu adecvat al densității de curent, cît și prin utilizarea unor agenți de adăug /5,135/ sau prin reverberarea curentului /141,148/.

Proprietățile anticorozive, superioare acoperirilor de zinc pe fier și apropiate de cele ale acoperirilor de cadmiu, au

fost de asemenea cercetate. Astfel se precizează ca utile din acest punct de vedere aliaje  $\gamma$  (19-20% Ni)/154, aliaje  $\delta$  (10% Ni)/141/, aliaje cu 10-20% Ni /140/ și în general aliaje cu 10-30% Ni /144-151/. Duritatea, rezistența mecanică și rezistența la coroziune, promit o utilizabilitate viitoare a scoperirilor Ni-Zn.

Isolat este studiată și diapausa de compoziție /148/, deși ea poate fi apreciată și din alura generală a dependenței compoziție-densitate de curent /140/.

## 2.6. Ipoteza privind interpretarea naturii electrodepunerii aliajilor Ni-Zn

În paragraful 2.1 s-a enunțat caracterul anormal al codepunerii Ni-Zn, manifestat prin aceea că, în ciuda diferențelor mari a potențialelor standard, zincul, metalul mai electro negativ al perechii, se depune de obicei preferențial. Cel mai adesea depunerea nichelului decurge cu "suprapolarizare", iar depunerea zincului cu "depolarizare" față de situațiile de depunere separată, adică codepunerea are loc la potențiale mai negative decât depunerea individuală a nichelului (cu suprapotențial mai mare) și la potențiale mai pozitive decât depunerea individuală a zincului. Anormalitatea codepunerii se evidențiază nu numai în aceste modificări de "polarizare", ci mai ales în faptul că "suprapolarizarea" depunerii nichelului în aliaj este atât "de mare" însoțită secundară (nu obligatoriu) de "depolarizarea" depunerii zincului, dacă la inversarea ordinii de depunere începând de potențialele standard. Un asemenea caracter anormal se poate manifesta independent de tipul de baie folosit /153-154, 155, 160, 165/.

Situații de excepție, care nu exclud suprapolarizarea depunerii nichelului sau depolarizarea depunerii zincului, dar la care totuși codepunerea decurge normal se referă la situații limită privind raportul partenerilor în baie,  $C_{Ni} \gg C_{Zn}$ , temperatură ridicată, densități de curent mici. Un asemenea caracter normal este limitat la densități de curent mai mici decât o densitate de curent critică, densitatea de curent "de tranziție" /129/, fapt ce s-a ilustrat în fig.2.1.

Un caracter anormal, analog cu cel al codepunerii Ni-Zn se întilnește și la codepunerea zincului cu fierul și cobaltul ceea ce a determinat ca în încercările de explicare a naturii acestor codepuneri să se facă analize paralele /159, 160, 166/.

Deși s-au elaborat un mare număr de hărți pentru electro-

depunerea unor aliaje Ni-Zn, natura codepunerii nu a fost complet elucidată, ipotezele acizind aspecte importante, sau posibil de luat în discuție, dar purtând de obicei un caracter unilateral, legat de explicarea unor situații particulare. Vom prezenta în continuare câteva din ipotezele referitoare la codepunerea Ni-Zn. Ipotezele mai vechi și încercările de explicație a codepunerii zincului<sup>cu</sup> metalele grupului fierului și în particular a zincului cu nichelului, au fost rezumate și comentate de Brenner /129/.

Pe scurt, unul din primii cercetători ai codepunerii zincului cu metalele grupului fierului, a remarcat că de unirea zincului "înfrîșie" depunerea celuilalt partener și a atribuit acest lucru ca datorat naturii suprafeței catodului, modificată de prezența zincului în depozit. Brenner combate această explicație, motivând că dacă ea ar fi valabilă, atunci anomalitatea codepunerii ar trebui legată de un conținut "critic" de zinc în depozit și densitatea de curent "de tranziție" ar trebui să poată fi corelată cu el. După el (după Brenner) însă contrarie posibilitatea unui astfel de corelări, deoarece codepunerea poate fi anomală la conținuturi de zinc în depozit de 3-90 și densitatea de curent "de tranziție" nu se poate corela cu conținutul de zinc, ea depinzând de conținutul de zinc, și de parametrii de depunere.

Alte sugestii și încercări de explicație au fost emise de Glasstone. Astfel, el a enunțat ideea "înfrîșierii" (frindrii) depunerii nichelului prin atribuirea nichelului după inițial a unei stări "metastabile", la care e mai puțin nobil ca în starea normală și ca stare s-ar desface inițial la un potențial mai negativ. Se presupune că o asemenea stare ar trece repede în cea normală, dar că transformarea e înfrîșiată de prezența zincului. Cele două stări ale nichelului nu au fost evidențiate și Brenner consideră ipoteza ca improvizată. Tot Glasstone a mai încercat legarea codepunerii anormale și de rolul secundar pe care l-ar avea desodorizarea hidrogenului. O altă încercare de explicație a sa se referea la trecerea bruscă de la codepunere normală la anomală ca datorită sărăcirii conținutului de ioni de nichel, în stratal de difuziune catodic. Această interpretare e de asemenea respinsă de Brenner, arătându-se că la densități de curent de tranziție scăderea concentrației ionilor de nichel în stratal de difuziune catodic poate fi de numai 25 %.

Încercări sistematice privind elaborarea unei ipoteze, completate pe parcurs, pentru interpretarea naturii codepunerii Ni-Zn au fost efectuate de Iuriev și Volcov /130-134/. Astfel, Iuriev/13

a elaborat o ipoteză, potrivit căreia susținea că s-ar putea explica anomalitatea codepunerii nichelului cu zincul în general cu metalele grupului fierului. În concordanță cu modelul său caracterul anormal al codepunerii se leagă de modificarea structurii părții compacte a dublului strat. Autorul arată că adăunul de  $1N\ Zn\ SO_4$  la soluția de  $1N\ NiSO_4$ , deplasează depunerea nichelului, devenită depunere în aliaj, spre potențiale mai negative, iar depunerea zincului spre potențiale mai pozitive (v. curbile de polarizare din fig.2.3). Comportări analoge s-au constatat și pentru codepunerile  $Co-Zn$  și  $Fe-Zn$ . Această situație corespunde frământării depunerii metalului mai electropozitiv al porochii. Autorul dă o imagine a dublului strat și consideră că în partea compactă a acestuia "activitatea superficială" a ionilor de zinc este mai mare decât a ionilor metalului mai electropozitiv, pentru  $Ni-Zn$ , nichelul. Ca urmare la potențialele ce ar corespunde inițierii codepunerii partea compactă a dublului strat ar fi formată în majoritatea sa din ioni de zinc, raportul activității ionilor fiind modificat față de cel din volumul soluției. Potrivit imaginii date autorul încearcă și o explicație a celor trei ramuri ale curbei de polarizare (v. fig.2.3).

Compararea vitezelor desocăroării hidrogenului pe Pt în prezența ionilor de zinc și de nichel, îl duce pe autor la concluzia că activitățile superficiale pentru ioni  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $H^+$  se află în ordinea  $Zn^{2+} > H^+ > Ni^{2+}$  și deci ioni de zinc au proprietăți de a se adsorbi superioare celor de nichel.

Pot din punct de vedere al unei adsorbții preferențiale a ionilor de zinc este analizată codepunerea  $Ni-Zn$  și la cântre Indira și colab./157/. Interpretarea dată de acești autori, cu referire la curbile de polarizare constă din următoarele :

La "echilibru" (sublinierea noastră) ioni de zinc și nichel sînt adsorbiți specific pe suprafața electrodului. Adsorbibilitatea ionilor  $Zn^{2+}$  (față de cea a ionilor  $Ni^{2+}$ ) poate crește cu creșterea conținutului de zinc în deposit. În atingerea unei valori critice a conținutului de zinc în deposit, ioni de zinc sînt așa de strîns adsorbiți, încît împiedică desocăroarea ionilor  $Ni^{2+}$ . Deoarece desocăroarea zincului pentru a forma zinc pur, sau chiar aliaj bogat în zinc, nu poate avea la un potențial catodic mic (obs. noastră - mai pozitiv) pe curba de polarizare rezultă un palier. Dacă potențialul este făcut mai catodic (obs. noastră - mai negativ), desocăroarea  $Zn^{2+}$  începe (cu mic procentaj de nichel). Concentrația mică a nichelului în deposit este

estfel datorată adsorbabilității mari a ionilor  $Zn^{2+}$  pe suprafața catodului bogat în zinc.

Ipoteza referitoare la adsorbția specifică a ionilor  $Zn^{2+}$  se aplică de obicei autorii într-o altă lucrare /165/, pentru diferite situații de co-depunere.

Considerând că naturii co-depunerii Ni-Zn nu i s-a dat o explicație finală, Iuriev și Volkov /161/ dezvoltă noi aspecte pentru a completa modelul lui Iuriev /160/ anterior. Pornind de la datele obținute la depunerea din soluție prăstec de sulfat, se compară curbele de polarizare. Se constată că depunerea zincului este depolarizată de formarea aliajului (fără alte detalieri) și că pentru depunerea nichelului rol hotărâtor îl joacă factorii ca: modificarea structurii dublului strat (partea compactă), când în soluție se află simultan ionii  $Zn^{2+}$  alături de ionii  $Ni^{2+}$  (conform modelului anterior), la care se mai adaugă suprapotențialul mare al nichelului pe aliajul Ni-Zn. În această imagine, ceea ce se adaugă suplimentar față de cea anterioară se referă la luarea în considerare a suprapotențialului nichelului pe zinc și a nichelului pe aliajul Ni-Zn. Se argumentează cu decurgerea lentă a reacțiilor  $Zn + NiSO_4 \rightarrow Ni + ZnSO_4$  pe o placă de zinc cufumat în soluție de  $NiSO_4$ , arătându-se că la logarea zincului cu o placă de platină, viteza reacției crește brusc, nichelul depunându-se în principal pe platină. Aceasta ar arăta că suprapotențialul separării nichelului pe platină (sau Ni, Cu, Fe, Co) este mult mai mic decât pe zinc. Pornind de la asemenea experiențe autorii ajung la concluzia că și suprapotențialul nichelului pe aliajul Ni-Zn e mare. În concluzie inițierea depunerii de aliaj la potențiale mai pozitive s-ar datoră depolarizării depunerii zincului prin aliere, urmind ca să se instituiască apoi un suprapotențial mare al nichelului pe aliaj, în loc de presența zincului, la care se mai adaugă și diferențierile în activitatea superficială a ionilor, în orbitele zincului.

Volkov și Iuriev /162/ au cercetat și procesul desolidării concomitent a ionilor de nichel și zinc din sulfat pe catod de mercur, platină și etă iomă. Experiențele lor au arătat că și pe electrodul staționar desolidarea concomitentă a decurge practic ca și pe suprafața mercur proaspătă a electrodului platină, atât timp cât nu s-a coagulat nichel și zinc în electrodul și nu i s-a solidificat suprafața. În ambele cazuri, curbile de polarizare parțiale se coincid practic cu curbile de la depunerea separată a partenerilor, aspect care se ilustrează în fig.2.6.

Autorii arată că zincul și nichelul depunși pe mercur au ră-

zin pe suprafață, zincul fiind relativ solubil ( $\approx 2\%$  greutate la  $20^{\circ}\text{C}$ ), iar nichelul practic insolubil ( $6 \cdot 10^{-4}$  -  $2 \cdot 10^{-6}\%$  greutate). La depunerea la itoi de solubilitate nichelului se separă ca fază solidă sau chiar ca și combinația de  $\text{Ni}_2\text{Zn}$ , ca particole dispuse ce intră în faza lichidă (cathod) și nu "plutesc". În aceste condiții suprafața electrodului de mercur practic nu se schimbă. Când însă concentrația în mercur atinge  $2\%$  greutate, electrodul de mercur a cărui vâscozitate crește, se solidifică. Din acest moment potențialul electrodului sare brusc spre potențiale mai pozitive urmând ca în continuare codepunerea să decurgă pe un strat de aliaj  $\text{Ni-Zn}$ , în mod obișnuit, anormal, ca pe un electrod solid. Situația aceasta este realizabilă numai pe electrod de mercur staționar, la o electroliză de durată și la densitate de curent mai mare.

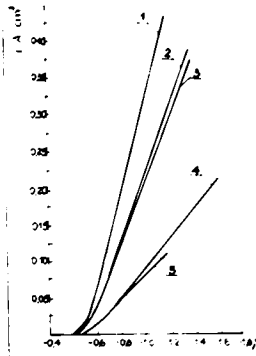


Fig. 2.6. Curbe de polarizare (cathod picior de mercur)  
1- 1N  $\text{NiSO}_4$  + 1N  $\text{ZnSO}_4$  (pH 4,5)  
2- 2N-1N  $\text{ZnSO}_4$ /4N-1N  $\text{NiSO}_4$   
3-5- curbe parțiale pentru zinc și nichel /162/.

Una din direcțiile ipotezelor enunțate asupra interpretării codepunerii  $\text{Ni-Zn}$  se referă acoperirea catodului cu

hidroxizi, care s-ar forma în timpul procesului de depunere, legat de desocroarea concomitentă a hidrogenului și alcalinizarea spațiului catodic /129,156,159/. Astfel, Bronner /129/ sugerează ca posibilă veridicitatea unei ipoteze care constă în explicarea anomalității codepunerii  $\text{Ni-Zn}$ , ca datorată unei adsorbții de substanțe străine pe suprafața activă a catodului. Rolul agentului de adăus l-ar juca în acest caz hidroxizii (sau hidroxizii) ce se generează în cursul procesului. Se consideră că nichelul este în mod deosebit sensibil la o asemenea acțiune. Atunci codepunerea normală ar avea loc la densități de curent mici, iar cea anormală la densități de curent mai mari, densitatea de curent de tranziție fiind legată de conținutul minim de "agent de adăus" generat. Influența temperaturii, privind creșterea densității de curent de tranziție, s-ar explica prin diminuarea adsorbției acestuia pe catod.

Volkov și Iuriev /164/, efectuând determinări ale pH-ului stratului de lângă cathod la codepunerea  $\text{Ni-Zn}$ , la diferite condiții de concentrație și densități de curent de  $0,1-4 \text{ A/cm}^2$  resping în înțelesul anomalității codepunerii ca legată de formarea hidroxizilor.



să arată situații în care într-adevăr se pot forma hidroxiții, dar și situații la care deși depunerea e net anormală, pH-ul stratului de lângă catod nu depășește valoarea 5 și nu se formează hidroxiții (determinări pentru 1'  $\text{NiSO}_4 + 15' \text{ZnSO}_4$ , pH inițial 2,5; depozite cu 46-80% Ni). Corelarea cu suprapotențialul hidrogenului pe aliaj arată că formarea de hidroxid poate fi o consecință a depunerii, dar nu neapărat și cauza anormalității ei.

Kudriavțev și colab. /116,140/ pentru depuneri Ni-Zn din băi clorurice și cianurice constată anormalitatea codepunerilor, dar nu o interpretează. De remarcat însă, codepunerile apar ca anormale, deși din băile clorurice nu se formează hidroxiții nici la densități de curent mari de seci de  $\text{A/cm}^2$ .

Intr-o lucrare de dată mai recentă, R. Collé /166/, urmărește codepuneri ale ionilor  $\text{Zn}^{2+}$  cu  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , la diverse raporturi în băi și constată inversarea "nobleței" metalelor parteneri. Situațiile constatate sînt privite evasiv. În acest sens cităm: "oxidările în noblețe instantanee ale elementelor pot încă proveni dintr-un proces fizico-chimic încă imperfect cunoscut, cu cel al acțiunii hidrogenului ionic sau atomic, sau cel legat de formarea de complexi". Se sugerează importanța rolului hidratării ionilor, etapa fiind dehidratarea și descloronarea hidrogenului, precipitarea hidroxidului de metal cu  $\text{OH}^-$  rămase, urmată de eliberarea metalului ca rezultat al acțiunii hidrogenului asupra hidroxidului basic format, dar nu se descurcă cauza anormalității codepunerilor.

## 2.7. Concluzii

Electrodepunerea aliajelor Ni-Zn nu a găsit încă o aplicabilitate industrială. Totuși se continuă elaborarea unor noi compoziții de băi, se de altă parte natura și mecanismul codepunerii rămîn încă incomplet clarificate.

De remarcat caracterul carocun empiric al găzirii compozițiilor optime de băi și parametrilor de depunere, datorită faptului că teoria electrodepunerii aliajelor, în general, și a codepunerii în discuție, în particular, deși a făcut progrese nu permite prevederi cantitative privind mersul proceselor.

Ipotezele privind codepunerea Ni-Zn au fost elaborate în condiții în care nici natura depunerilor individuale ale partenerilor nu e pe deplin clarificată /169-177/, în deosebi în privința naturii depunerii nichelului și a suprapotențialului său mare existînd opinii diferite /169-175/.



PARTEA II

3. STUDIUL DEPOZITIEI DE COLOPUNERII  
DE COLOPUNERII DE COLOPUNERII DE COLOPUNERII DE COLOPUNERII  
DE COLOPUNERII DE COLOPUNERII DE COLOPUNERII DE COLOPUNERII

În cercetările efectuate ne-am propus în primul rând aducerea unei contribuții la clasificarea naturii colopunerii și-a. Utilizarea vibrației catodului, ca una din cauze de realizare a mișcării relativnelectrod electrolit, a avut drept scop pe de o parte relevarea unor aspecte teoretice privind colopunerea studiată, iar pe de alta, stabilirea unor condiții de obținere îmbunătățită a unor acoperiri cu aliaje în-a de calitate cercetătoare, în scop aplicativ.

3.1. Modul de lucru

Determinările s-au condus în condiții paralele, în condițiile colopunerii catodului staționar și vibrat, urmărind-se evoluția parametrilor de lucru asupra proceselor catodice.

Studiul colopunerii s-a realizat folosind catodi de platină (suprafață reală = 2 cm<sup>2</sup>), de o parte și de alta a catodului, la distanța de 5 cm, fiind plasați doi anodi de titan platinat, de aceeași suprafață ca catodul. Aceștia s-au folosit ca anodi platinici, volumul electrolitului fiind de 200 cc. Interferențele anodice insolubile s-au evitat după 2-3 zile, după caz.

Țările au fost temperaturate, construția temperaturii fiind asigurată de utilizarea unei ultratermostat 010.

Vibrația catodului s-a efectuat cu un vibrator de tip electromecanic (construcție I. I. I., lab. Electrochimie), cu frecvența de 50 Hz (amplitudinea vibrației a fost de 1,5 cm, stabilindu-se în prealabil că peste 1 cm, compoziția depozitelor nu a mai fost afectată de vibrație).

Cantitatea de electricitate utilizată s-a determinat cu un integrator tip 115 (Anoucol), iar randamentele au fost calculate după cântărirea probelor și determinarea compoziției depozitelor. S-au lucrat în condiții comparabile privind cantitatea de electricitate folosită, de 80 Ah.

Determinările privind compoziția s-au referit la depozite obținute în condiții galvanostatice. Analiza depozitelor s-a realizat după dizolvarea probelor în HCl 1:1 la cald, urmată de

semarea polarografică în mediu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}/182,183\%$ . Etalonarea s-a făcut în condițiile prezentei simultane a partenerilor nichel și zinc. Soluțiile etalon au fost dozate complexometric /184/.

Curbele de polarizare s-au obținut în condiții galvanostatice, măsurătorile de potențial fiind conduse cu un potențiometrul IV-11, ca electrod de referință servind un electrod saturat de calomel.

Proprietățile depositelor s-au urmărit în privința aspectului, microstructurii, durității și structuri de fașă. Microstructura a fost studiată microscopic cu un stereomicroscop SOKO-C. Zeiss Jena, iar duritatea s-a determinat cu un microdurimetru Hommann, Mod. 32, C. Zeiss Jena. Structura de fașă s-a urmărit röntgenografic, cu un difractometru cu raze X, TUB-401, Dresda.

În scop aplicativ s-au realizat acoperiri cu aliaj Ni-Zn pe fier, urmărindu-se aspectul și rezistența la coroziune a acestora.

### 3.2. Influența parametrilor de lucru asupra electrodepozării aliajelor Ni-Zn din baie cu adans de $\text{NH}_4\text{Cl}$ și $\text{H}_2\text{SO}_4$

datele studiate au fost derivate din tipul celor urmărite de Kudriavtsev și colab. /140/, având în majoritatea cazurilor un conținut de metal total de 20,2 - 22,3 g/l, și adans de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  250 g/l, iar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 g/l, cu remarcă că sîncul a fost introdus nu ca  $\text{ZnO}$ , ci ca  $\text{Zn}$  6/185-189/

În urmărirea influenței parametrilor de lucru s-a urmat o cale clasică, pornind de la analiza compoziției depositelor, în condițiile varierii densității de curent, lucrîndu-se în un același conținut de metal total în baie. Pentru analiza curbelor de polarizare, curbele de polarizare globale s-au defalcat în curbe de polarizare ale aliajelor și hidrogenului, iar curbele aliajelor la rîndul lor în curbele de polarizare parțiale, pe baza randamentelor de curent, conform metodelor indicate în paragraf 1.2.6. Pentru anumite situații s-au calculat și curbele parțiale de polarizare la depunerea individuală a partenerilor.

#### 3.2.1. Influența densității de curent asupra compoziției depositelor la diverse raporturi ale partenerilor în baie

Densitatea de curent, alături de compoziția bainei, este unul din cei mai importanți parametri ai procesului de codepunere. Urmărirea influenței acestui parametru s-a condus în condiții de tîrie ionică constantă și potențial  $E_{\text{red}}$  situație asigurată de presen-

ța excesului de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\approx 5n$ ). Totuși, în eventualitatea unor modificări legate de natura codelunerii, compozițiile de baie folosite respectiv raportul partenerilor în baie, s-au variat la o aceeași concentrație de metal-total, condiție indicată de literatură /1/ ca cea mai potrivită cale privind urmărirea influenței parametrilor de lucru la corelarea și cu compoziția băii în compararea diverselor situații de codelunare.

În principal, dependența compoziției depositelor de densitatea de curent s-a condus pentru băile de compoziție dată în tabelul 3.1.

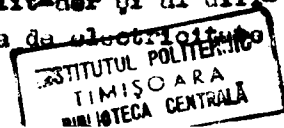
Tabelul 3.1.

Compoziția băilor folosite pentru electrodepuneri de aliaje nichel-zinc

Nr.	Baia $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ g/l	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ g/l	$\text{NH}_4\text{Cl}$ g/l	$\text{H}_3\text{BO}_3$ g/l	% greutate Ni în baie
1	8,9	87,9	250	20	10,0
2	22,2	73,2	250	20	25,0
3	30,0	65,0	250	20	33,3
4	44,1	48,5	250	20	50,0
5	59,0	32,3	250	20	66,6
6	66,6	24,4	250	20	75,0
7	79,9	9,8	250	20	90,0

Pentru determinările la care ne vom referi în cele ce urmează pH-ul băilor a fost de 2,9, iar temperatura de  $40^\circ\text{C}$  (la temperaturi mai joase băile separe în timp cristale).

Dependența compoziției depositelor (exprimată în greutate) pentru băile de compoziție 1-7, a fost urmărită în domeniul de  $0,5 - 5\text{A}/\text{cm}^2$ , în condițiile utilizării catodului staționar și vibrat. Domeniul densității de curent a fost limitat la aceste două extreme, din următoarele motive: - limită superioară a fost condiționată de faptul că la densități de curent mai mari în cazul utilizării catodului staționar, la anumite rapoarturi ale partenerilor în baie, depozitele fie că prezintă exfoliere, fie că sînt sfărâmițoase și cu dendrite; limita inferioară a fost impusă de faptul că densități de curent mai mici, în condițiile folosirii unei aceeași cantități de electricitate ar fi impus durate de electrolyze extrem de lungi, condiții în care apărea pericolul modificării compoziției băii prin evaporare, separării cristalelor ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) la limite electrolit-ner și al dificultăților de corectare pe parcurs. Cantitatea de electricitate



folosită, 80 Sb a fost aceeași la toate determinările și stabilit în domeniul peste care nu se mai modifica compoziția depozitului.

Von prezenta în continuare dependențele compoziției depozitelor (% greutate Ni) de densitatea de curent. Acestea dependențe pentru baine 1-7 sînt prezentate în fig.1-7, curbele 1 referindu-se la cazul utilizării catodului staționar, iar curbele 2 la cazul utilizării catodului vibrat.

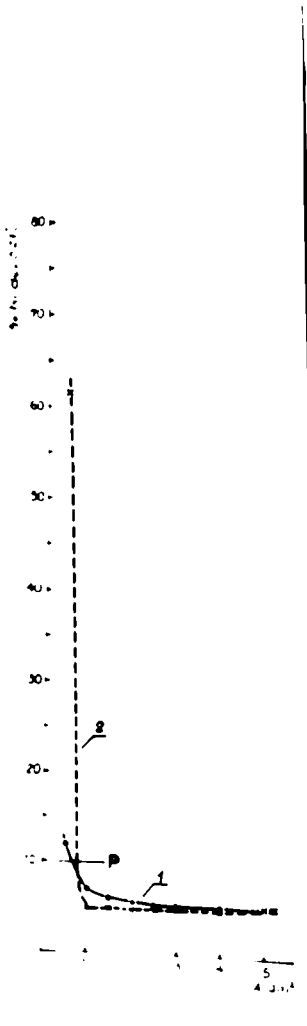


Fig.3.1 Dependența conținutului de nichel în depozit (% greutate Ni) de densitatea de curent, baie 1 (10 Ni), 40°C, pH 2,9 ; 1 - catod staționar ; 2 - catod vibrat

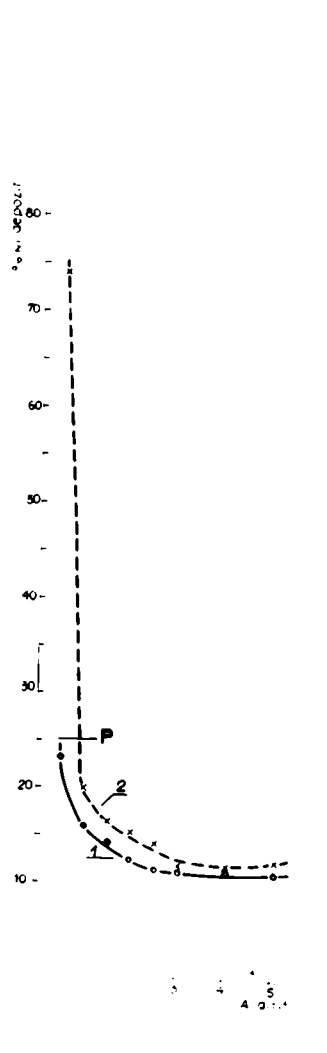


Fig.3.2 Dependența conținutului de nichel în depozit (% greutate Ni) de densitatea de curent, baie 2 (25 Ni), 40°C, pH 2,9 ; 1 - catod staționar ; 2 - catod vibrat

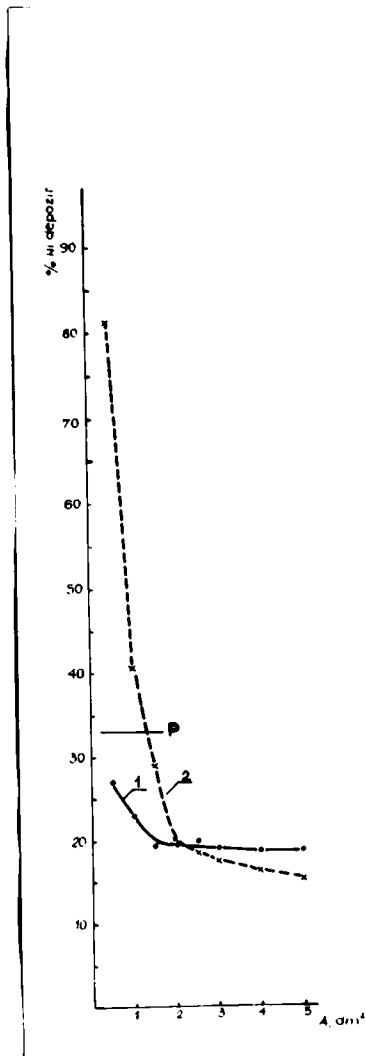


Fig.3.3 Dependenta continutului de nichel in deposit (groat Ni) de densitatea de curent; baia 3 (33,3 Ni); 40°C; pH 2,9; 1 - catod staionar; 2 - catod vibrat

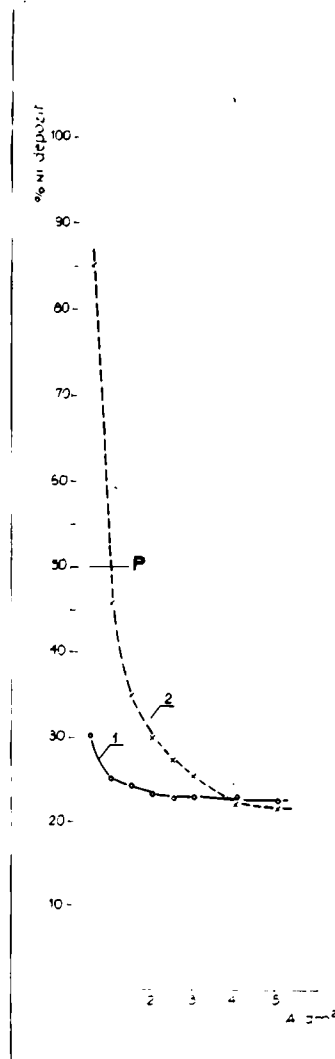


Fig.3.4 Dependenta continutului de nichel in deposit (groat Ni) de densitatea de curent; baia 4 (50 Ni); 40°C; pH 2,9; 1 - catod staionar; 2 - catod vibrat

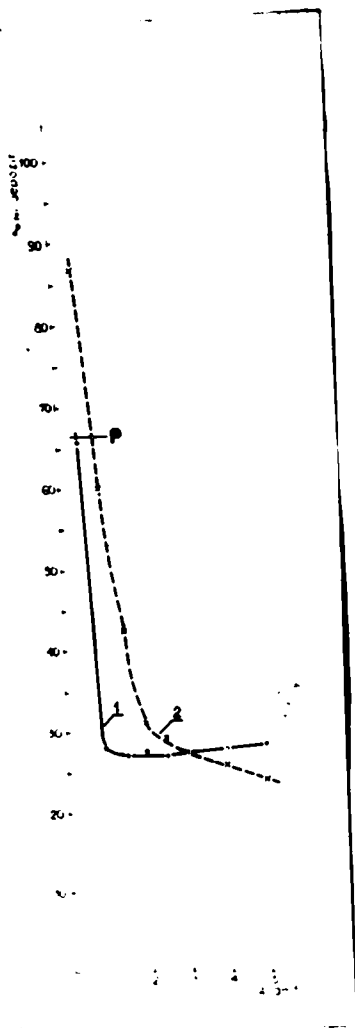


Fig. 3.5 Dependența conținutului de nichel în deposit (% greutate Ni) de densitatea de curent, baie 5 (66,6 Ni), 40°C, pH 2,9; 1 - catod staționar; 2 - catod vibrat

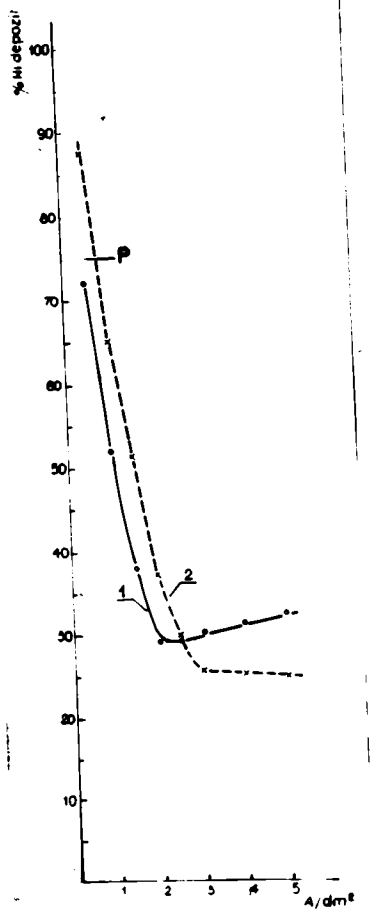
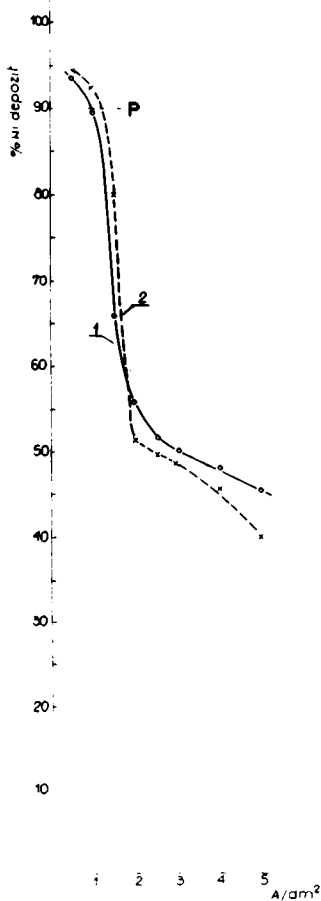


Fig. 3.6 Dependența conținutului de nichel în deposit (% greutate Ni) de densitatea de curent, baie 6 (75 Ni), 40°C, pH 2,9; 1 - catod staționar; 2 - catod vibrat

Fig.3.7 Dependența conținutului de nichel în depozit (% greutăți Ni) de densitatea de curent; Baia 7 (90% Ni); 40°C; pH 2,9; 1 - catod staționar; 2 - catod vibrat



### a) Catod staționar

Datele prezentate, redată prin curbele 1, fig.1-7, indică o scădere a conținutului de nichel în depozit la creșterea densității de curent. Această variație se manifestă în deosebi în domeniul densităților de curent mici, urmînd ca apoi compoziția depozitelor să rămîndă constantă, să scadă lent sau să prezinte chiar o ușoară creștere, după caz. Astfel, curbele

1 din fig.3.1;3.2;3.3;3.4, la densități de curent mai mari, corespund tendinței <sup>spre</sup> constantă a compoziției, curbele 1 din fig. 3.5 și 3.6 la o ușoară creștere a conținutului de nichel, iar curba 1 din fig.3.7 la o scădere a conținutului de nichel, la creșterea densității de curent. Se mai remarcă de asemeni că la creșterea conținutului de nichel în baie (treccrea de la baia 1 - a 7), variația mai accentuată din prima parte a domeniului densității de curent, devino mai bruscă și este extinsă spre densități de curent mai mari (fig.3.6,3.7 - față de fig.3.1).

Prin P - a - a indicat procentajul reper de nichel în baie.

### b) Catod vibrat

Prin curbele 2 din fig.1-7 se redau dependențele procentajului de nichel în depozit ca funcție de densitatea de curent, la depuneri de aliaje conduse pe catod vibrat. Principial, ca

INSTITUTUL POLITEHNIC  
TIMIȘOARA  
INDUSTRIALĂ CENTRALĂ

alună aceste dependențe se asearăună cu cele obținute pentru catod staționar, curbele de referință 1.

Din situaarea reciprocă a curbelor 2 față de curbele 1 se observă, ca o regulă, faptul că la densități de curent mici, vibraarea catodului duce la creșterea procentajului de nichel în deposit, urmînd ca la creșterea densității de curent, influența vibraării asupra compoziției să devină neglijabilă (fig.3.1,3.2) sau să ducă la creșterea conținutului de zinc în deposit (fig.3.3;3.5;3.6;3.7) Pentru dependențele din fig.3.4 rezultă o extindere mare a domeniului densității de curent pe care procentajul de nichel crește.

### 3.2.2. Dependenta compoziției depozitelor de compoziția băii

Vizualizarea dependenței dintre compoziției depozitelor de compoziția băii se poate face în concordanță cu modul de reprezentare dat în paragraful 1.2.3, care permite compararea cu linia de referință compoziție deposit = compoziție baie) și aprecierea caracterului codepunerii, ca abatere de la raportul partenerilor în baie. În cele ce urmează redăm asemenea dependențe, stabilite la densitățile de curent  $0,5 \text{ A/dm}^2$  -  $5 \text{ A/dm}^2$ , în condițiile utilizării catodului staționar și vibrat, exprimate ca % greutate Ni în deposit față de greutate Ni în baie.

#### a) Catod staționar

Dependențele procentajului de nichel în deposit de conținutul de nichel în baie, la diverse densități de curent ( $0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 5 \text{ A/dm}^2$ ) de procentajul de nichel în baie se prezintă în fig.8-15

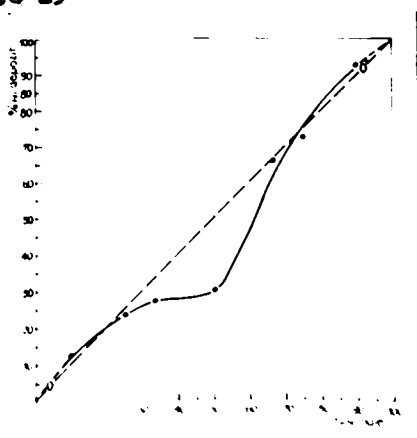


Fig.3.8 Dependenta Ni deposit-Ni baie; baile 1-7;  $40^\circ\text{C}$ ; pH 2,9;  $0,5 \text{ A/dm}^2$  00'-linia de referință; catod staționar

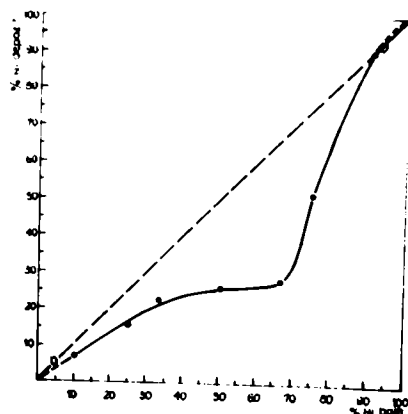


Fig.3.9 Dependenta Ni deposit-Ni baie; baile 1-7;  $40^\circ\text{C}$ ; pH 2,  $1 \text{ A/dm}^2$  00'-linia de referință; catod staționar



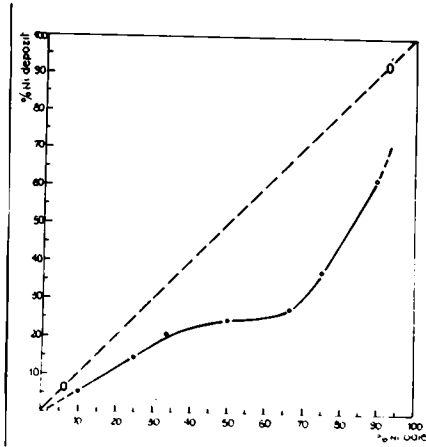


Fig.3.10 Dependenta Ni deposit-  
ni baiei; baine 1-7; 40°C;  
pH 2,9; 1,5 A/dm<sup>2</sup>; 0%-linia de  
referință; catod staționar

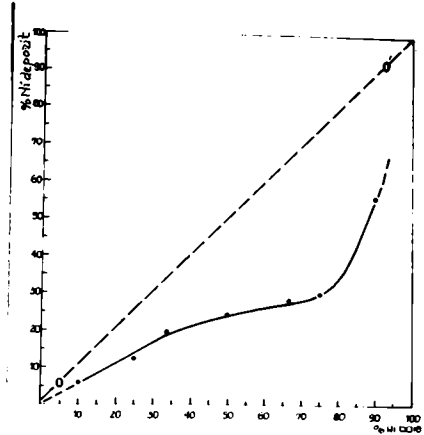


Fig.3.11 Dependenta Ni deposit-  
ni baiei; baine 1-7; 40°C;  
pH 2,9; 2 A/dm<sup>2</sup>; 0%-linia de  
referință; catod staționar

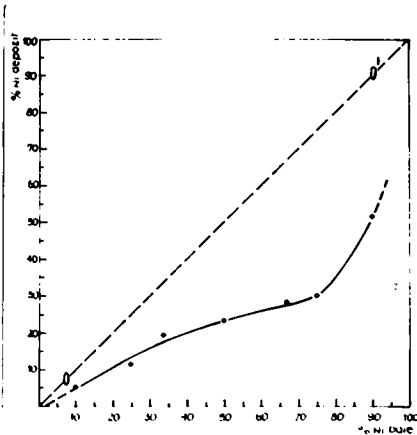


Fig.3.12 Dependenta Ni deposit-  
ni baiei; baine 1-7; 40°C;  
pH 2,9; 2,5 A/dm<sup>2</sup>; 0%-linia de  
referință; catod staționar

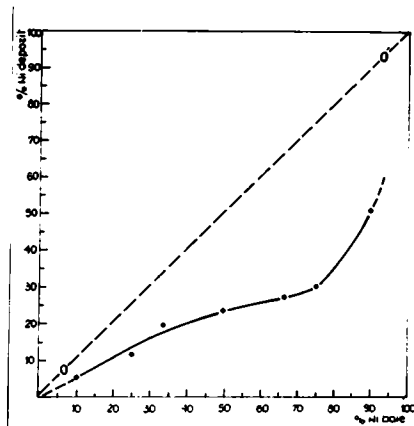


Fig.3.13 Dependenta Ni deposit-  
ni baiei; baine 1-7; 40°C;  
pH 2,9; 3 A/dm<sup>2</sup>; 0%-linia de  
referință; catod staționar

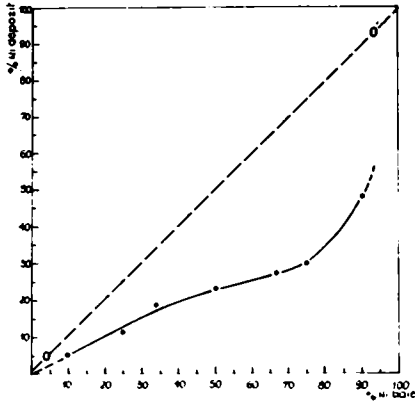


Fig.3.14 Dependența %Ni depozit-  
%Ni baie; băile 1-7; 40°C;  
pH 2,9; 4 A/dm<sup>2</sup>; 00'-linia de  
referință; catod staționar

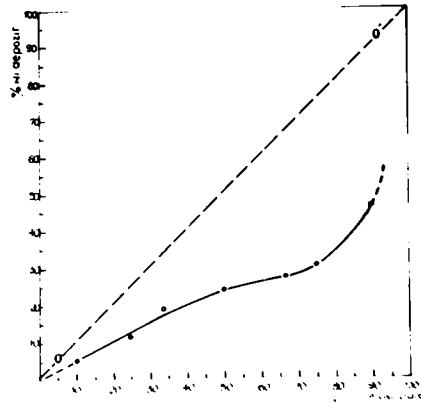


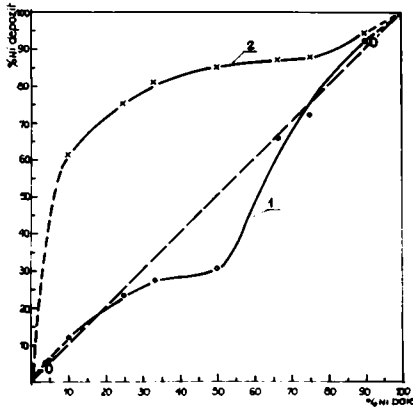
Fig.3.15 Dependența %Ni depozit-  
%Ni baie; băile 1-7; 40°C;  
pH 2,9; 5 A/dm<sup>2</sup>; 00'-linia de  
referință; catod staționar

Porțiunile punctate de pe curbe se referă la domenii de concentrații necercetate. De obicei, în reprezentările de acest tip // fie că se unesc punctele terminate cu extremitățile diagonalei 00', fie că reprezentarea de rezumă la domeniul cercetat. Domeniile extreme de compoziție a băii corespund unor secțiuni mai dificil de cercetat, atât din cauza unor depozite necorespunzătoare, cât și din cauza dificultăților de menținere a constanței compoziției băii.

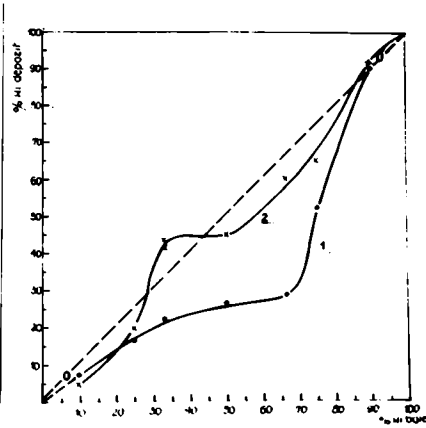
La densitățile de 0,5 A/dm<sup>2</sup>, codelunerile din băile studiate manifestă comportarea cea mai puțin anormală și chiar o tendință spre normal la extremele domeniului de concentrație așa cum rezultă din situarea curbei din fig.3.8 față de linia de referință 00'. La densitatea de curent 1 A/dm<sup>2</sup> forma curbei corespunde unei îndepărtări de 00' (sub ea) cu apropiere la compozițiile extreme. La densități de curent mai mari această formă se păstrează, numai că îndepărtarea de 00' se accentuează. Maximul îndepărtării, la urmărirea curbelor din fig.3.9-3.15, situat aproximativ la mijlocul domeniului procentajului de nichel în baie se deplasează spre procentaj de nichel în baie mai mare. Caracteristica predominantă a meroului codelunerii este situarea sub linia de referință 00' indicativ asupra anormalității ei, adică a faptului că, exceptând domenii limitate de concentrație și pentru 0,5 A/dm<sup>2</sup>, are loc depunerea preferențială a zincului.

**b) Catod vibrat**

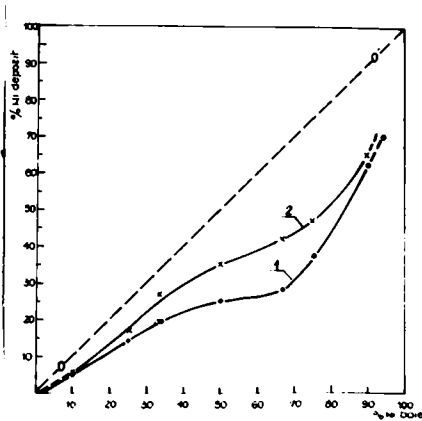
Dependențele procentajului de nichel în deposit de procentajul de nichel în baie, în condițiile utilizării catodului vibrat, sînt reprezentate în fig.3.16-3.23, prin curbele 2, comparativ cu dependențele similare, referitoare la catodul staționar, rodate prin curbele 1.



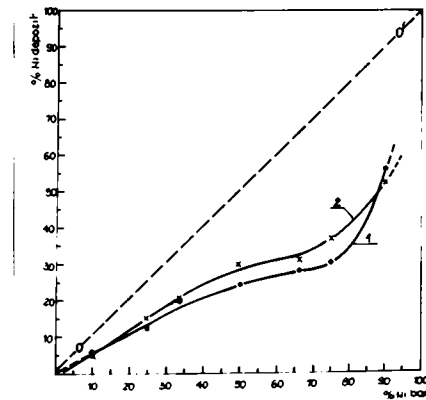
**Fig.3.16** Dependența Ni deposit-Ni baie; băile 1-7; 40°C; pH 2,9; 0,5 A/dm<sup>2</sup>; 0'-linie de referință; 1- catod staționar; 2- catod vibrat



**Fig.3.17** Dependența Ni deposit-Ni baie; băile 1-7; 40°C; pH 2,9; 1 A/dm<sup>2</sup>; 0'-linie de referință; 1- catod staționar; 2- catod vibrat



**Fig.3.18** Dependența Ni deposit-Ni baie; băile 1-7; 40°C; pH 2,9; 1,5 A/dm<sup>2</sup>; 0'-linie de referință; 1- catod staționar; 2- catod vibrat



**Fig.3.19** Dependența Ni deposit-Ni baie; băile 1-7; 40°C; pH 2,9; 2 A/dm<sup>2</sup>; 0'-linie de referință; 1- catod staționar; 2- catod vibrat

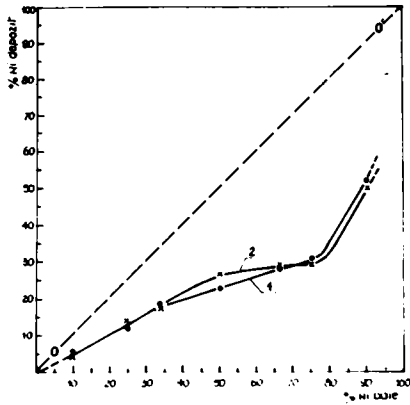


Fig. 3.20 Dependența Ni depositat în baie, baie 1-7; 40°C;  $i_c$  2,9; 2,5 A/dm<sup>2</sup>; 0'- linie de referință; 1- catod staționar; 2- catod vibrat

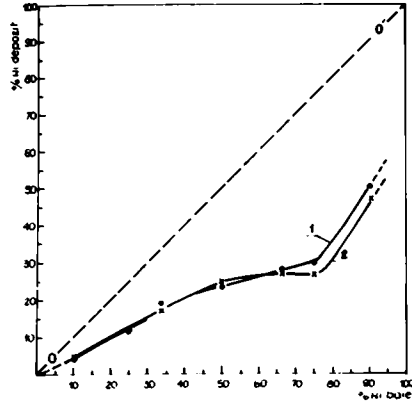


Fig. 3.21 Dependența Ni depositat în baie, baie 1-7; 40°C;  $i_c$  2,9; 3 A/dm<sup>2</sup>; 0'- linie de referință; 1- catod staționar; 2- catod vibrat

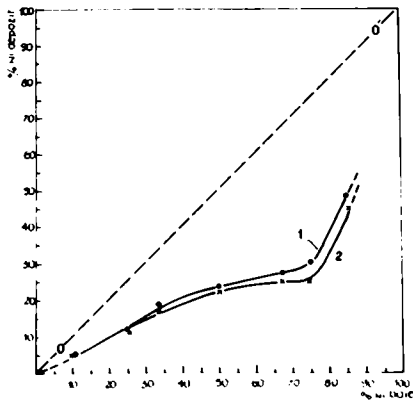


Fig. 3.22 Dependența Ni depositat în baie, baie 1-7; 40°C;  $i_c$  2,9; 4 A/dm<sup>2</sup>; 0'- linie de referință; 1- catod staționar; 2- catod vibrat

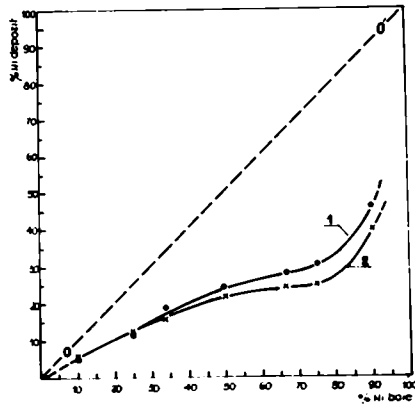


Fig. 3.23 Dependența Ni depositat în baie, baie 1-7; 40°C;  $i_c$  2,9; 5 A/dm<sup>2</sup>; 0'- linie de referință; 1- catod staționar; 2- catod vibrat

La densitatea de curent de  $0,5 \text{ A/dm}^2$  (fig.3.16), curba 2 este situată mult deasupra liniei de referință  $00'$ , ceea ce reflectă un mare normal al codepunerii. Efectul vibrației catodului cel mai mare se manifestă în prima parte a domeniului procentajului de nichel în baie, diminuându-se cu creșterea acestuia. La creșterea densității de curent curbele 2 coboară sub linia de referință, trecând prin situația redată în fig.3.17 și urmând apoi ca la densități de curent mai mari (fig.3.22 -  $4 \text{ A/dm}^2$ , 3.23 -  $5 \text{ A/dm}^2$ ) să tindă a se situa sub curbele 1, la creșterea procentajului de nichel în baie. Pentru această ultimă situație, vibrația catodului a devenit favorabilă sîncului, iar situarea curbei 2, indică că vibrația accentuează anormalitatea codepunerii.

Se remarcă, că exceptînd curbele din fig.3.16 și 3.17, pentru densități de curent mici ( $0,5$  și  $1 \text{ A/dm}^2$ ), că alura acestor dependențe este similară în cazul catodului vibrat cu cea din cazul catodului staționar, ea fiind impusă de natura codepunerii.

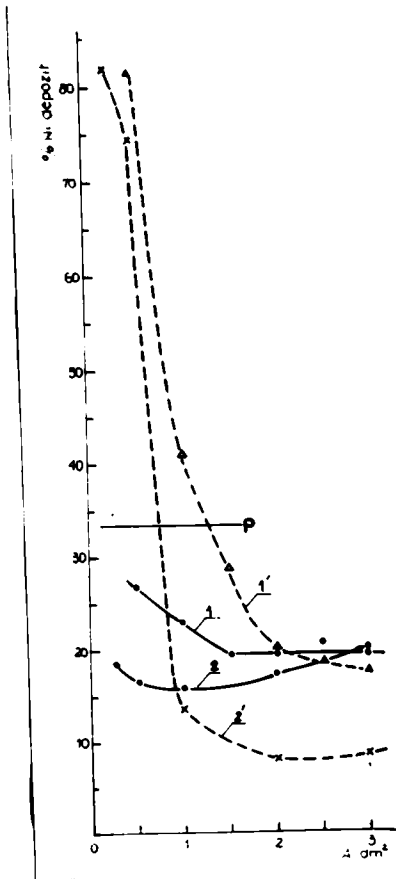


Fig.3.24 Dependențe % deposit-densitate de curent; băile 3,3';  $40^\circ\text{C}$ ; pH 2,9; 1,2- catod staționar; 1',2'- catod vibrat; 1,1'- baie 3; 2,2'- baie 3' (conținut baie = 1/2 conținut baie 3)

În fig.3.24 se exemplifică dependența compoziției depozitelor de densitatea de curent, la modificarea compoziției băii la păstrarea raportului concentrației partenerilor în baie constant, dar la modificarea concentrației de metal total în baie. Datele se referă la băile :

baie 3:  $30\text{g/l NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 $65\text{g/l ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
 $250\text{g/l NH}_4\text{Cl}$ ;  $20\text{g/l H}_3\text{PO}_3$  și  
 baie 3':  $15\text{g/l NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 $325\text{g/l ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
 $250\text{g/l NH}_4\text{Cl}$ ;  $20\text{g/l H}_3\text{PO}_3$   
 (pH 2,9;  $40^\circ\text{C}$ ).

Conținutul de metal total în baie

INSTITUTUL POLITEHNIC  
 TIMIȘOARA  
 BIBLIOTECA CENTRALĂ

3' este de 1/2 din cel din baia 3 ; la micșorarea concentrației ambilor parteneri la 1/2.

Compararea curbelor din cazul flocuirii catodului staționar, 2 față de 1, arată că scăderea conținutului de metal total al băii duce la scăderea procentajului de nichel în depozit, diferență care se atenuază cu creșterea densității de curent.

Compararea curbelor 2' și 1', pentru catod vibrat, arată că efectul modificării concentrației de metal total este similar și în acest caz.

Efectul vibrării catodului urmărit din situația curbelor 1'-baia 3, 2'-baia 3' față de 1 și 2, arată că acesta este similar în ambele cazuri, distingându-se un domeniu al creșterii procentajului de nichel în depozit, situat la densități de curent mici și altul, de creșterea procentajului de zinc (scădere de Ni), ce corespunde creșterii densității de curent. În cazul băii 3', baie mai diluată în ambii parteneri, trecerea dintr-un domeniu în altul se realizează însă la densități de curent mai mici și se extinde domeniul pentru care vibrația e favorabilă zincului. Pe acest ultim domeniu creșterea procentajului de zinc (scăderea celulei de nichel) este mai mare decât la baia 3, baia mai concentrată în parteneri. Raportarea la compoziția reper 1 arată că trecerea de la baia 3 la 3' duce la accentuarea anormalității compoziției.

### 3.2.3. Dependența randamentelor de curent de densitatea de curent la electrodepozarea de aliaj din băile 1-7, la 40°C și pH 2,9

Dependențele randamentelor de curent pentru aliaj și partenerii nichel și zinc, la depuneri conduse din băile 1-7 se prezintă în tabele 3.2-3,8, atât pentru cazul catodului staționar, cât și vibrat. Randamentele au fost calculate în concordanță cu relația 1.17.

În datele tabelelor 3.2-3,8 se observă că dependența corespunzătoare randamentelor de curent de densitatea de curent este condiționată de raportul partenerilor în baie. Apa de exemplu, pentru baia 1 (10:1), tabelul 3.2 în cazul catodului staționar, randamentele pentru aliaj, mai mici la 0,5 A/cm<sup>2</sup>, tind spre o constanță, pentru baia 3 (33,3 : 1), tabel 3.4, randamentele de curent pentru aliaj variază analog, pe cînt pentru baia 7 (100 : 1) tabel 3.7, acceptînd caud cu creșterea densității de curent.

Tabel 3.2 Rendamente de current (%)

Bala 1; 10% Ni pH 2,91 40°C		Catod stationar					Catod vibrat										
Renditea de current A/cm <sup>2</sup>		0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Rendament alial 5		73,3	97	97,5	97	97	96,8	96	96	21,5	99	90,5	99	90,5	90	96	95
Rendament nichel 5		9,5	7	7	5,7	5,7	5,7	5,5	5,2	12	5	5	5	5,5	4,5	5,2	6
Rendament zino 5		60,8	90	90,5	91,8	91,3	91,1	90,5	90,8	9,5	94	93,5	94	93	93,5	90,3	89

Tabel 3.3 Rendamente de current (%)

Bala 2; 25% Ni pH 2,91 40°C		Catod stationar					Catod vibrat										
Renditea de current A/cm <sup>2</sup>		0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Rendament alial 5		63,8	98	97,8	98,5	99	98,5	98,2	97,2	36	88	87	88,5	88,5	90,5	91	91,3
Rendament nichel 5		10,5	17,4	15,5	13,3	13	13	12,5	12	27,5	19,5	17	16,5	14,2	12,5	12,5	10
Rendament zino 5		40,3	84,6	82,3	85,2	86	85,5	85,7	85,2	8,5	60,5	70	72	75,3	70	78,5	79,2

Rebel 3.4 Rendamente de current (%)

Bela 31 33,3% H1 pH 2,91 400C		Cetod stationar					Cetod vibrant										
Densitatea de current A/dm <sup>2</sup>		0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Rendament allel %		76,5	94	93,7	92,5	92,5	93	92	91,5	29,4	47,1	71	92	94	95	97	97,5
Rendament nichel %		23	24	24,5	22,5	21	20,3	19,5	19	21,3	25	23,5	21	19	17,0	16,1	15,7
Rendament sing %		53,5	70	69,2	70	72,5	72,7	72,5	72,5	7,4	22,1	47,5	71	75	77,2	80,9	81,8

Rebel 3.5 Rendamente de current (%)

Bela A1 50% H1 pH 2,91 400C		Cetod stationar					Cetod vibrant										
Densitatea de current A/dm <sup>2</sup>		0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Rendament allel %		95,2	95	94	93	92	88,5	87,7	87,0	27,4	41,5	45	40	50	51	55,5	57,5
Rendament nichel %		31,5	25,4	27	26,9	25	22,6	21,9	22	23,3	15	10,5	19	10,5	17	15,3	14,7
Rendament sing %		63,7	69,6	67	66,9	67	65,9	65,8	65,0	3,5	22,5	26,5	29	31,5	34	40,2	42,3



Tabel 3.6 Rendemente de current (%)

Bala 5; 66,6% Ni pH 2,9; 40°C		Cetod stationar					Cetod vibrat									
Densitatea de current $A/cm^2$	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Rendement alial %	76,6	81,1	78,5	78,5	74,8	77	74,1	71,5	59,2	74	71,3	69,5	65,6	65,3	63,5	64,6
Rendement nichel %	53,6	23,1	22,2	23,8	21,1	23,8	22,2	24,2	46,9	43	32,5	21	21,3	20,1	17,1	18,5
Rendement sing %	23	58	56,3	54,7	53,7	53,2	51,9	47,3	6,3	31	38,8	47,5	43,8	45,2	46,4	46,1

Tabel 3.7 Rendemente de current (%)

Bala 6; 75% Ni pH 2,9; 40°C		Cetod stationar					Cetod vibrat									
Densitatea de current $A/cm^2$	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Rendement alial %	50,3	71	69,5	69,5	69	68,8	67,4	67	52	68,5	69	70,5	71,5	72,7	75	76
Rendement nichel %	44,5	52	49	21	21,2	22,3	22	22,1	46,5	47	38	30,2	21,5	20,5	19,5	20,5
Rendement sing %	12,3	19	20,5	48,5	47,8	46,5	45,4	44,9	5,5	21,5	31	40,3	50	52,2	55,5	55,5

Tabel 3.8 Rendamente de current (%)

Bela 7; 90% Ni pH 2,9; 400C	Cathod stations					Cathod Vibrot										
	0,5	1	1,5	2	2,5	0	4	5	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Densitatea de current A/cm <sup>2</sup>	0,5	1	1,5	2	2,5	0	4	5	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Rendament Alina %	81	61,2	45,6	40	33,8	31,4	28,6	25,3	52	52,2	36	30,9	29,2	25,3	22,1	19,2
Rendament Alobel %	75,4	43,5	30,4	23,3	18,4	15,5	14,5	12,4	43,9	43,9	24	16,8	15,4	13,1	10,0	9
Rendament sing %	5,6	17,7	15,2	16,7	15,4	14,5	14,1	13,4	3,2	3,3	12	14,1	13,0	12,2	11,3	10,2

Trecerea de la catod staționar la catod vibrat, exemplificată pentru aceeași baie, indică pentru randamentele de curent ale aliajului diferențe mici, la baia 1 (tabel 3.2), o scădere în prima parte a domeniului densității de curent, urmată de o creștere la baia 3 (tabel 3.4) și o scădere, practic pe tot domeniul densității de curent, la baia 7 (tabel 3.8).

**3.2.4. Dependența randamentelor de curent de compoziția băii (45°C, pH 2,9)**

Dependența randamentelor de curent de compoziția băii, la varierea procentajului de nichel în baie de la 10% - 90%, exemplificată pentru 1 A/dm<sup>2</sup> și 5 A/dm<sup>2</sup>, rezultă din urmărirea conținuturilor tabelelor 3.9 și 3.10.

Tabel 3.9 Randamente de curent ; 1 A/dm<sup>2</sup>

% Ni în baie	Rand aliaj %		Rand. nichel %		Rand. zinc %	
	staționar	vibrat	staționar	vibrat	staționar	vibrat
10	97	99	7	5	90	94
25	98	88	17,4	19,5	80,6	68,5
33,3	94	47,1	24	25	70	22,1
50	95	41,5	25,4	19	69,6	22,5
66,6	81,1	74	23,1	43	31	31
75	71	69,5	52	47	19	21,5
90	61,2	52,2	43,5	48,9	17,8	3,3

Tabel 3.10 Randamente de curent ; 5 A/dm<sup>2</sup>

% Ni în baie	Rand aliaj %		Rand. nichel %		Rand. zinc %	
	staționar	vibrat	staționar	vibrat	staționar	vibrat
10	96	95	5,5	65	90,5	89
25	97,2	91,3	12	13	85,2	78,3
33,3	91,5	97,5	19	15,7	72,5	81,8
50	87,8	57,5	22	14,7	65,8	42,8
66,6	71,5	64,6	24,2	18,5	47,3	46,1
75	67	76	22,1	20,5	44,9	55,5
90	25,8	19,2	12,4	9	13,4	10,2

Atât la 1 A/dm<sup>2</sup>, cât și la 5 A/dm<sup>2</sup> randamentele de curent pentru aliajele obținute pe catod staționar scad odată cu creșterea procentajului de nichel în baie. Pentru depunerile obținute pe catod vibrat, variația randamentelor cu procentajul de nichel în baie ur-

mărește o alură mai complicată, cu minime și maxime. Cele mai mari influențe ale vibrații, corespunzătoare scăderi randamentelor depuneri de aliaj, se manifestă spre mijlocul domeniului de concentrație, la  $1\text{A}/\text{dm}^2$  la 33,3 și 50% Ni în baie, la  $5\text{A}/\text{dm}^2$  la 30 și Ni în baie.

La urmărirea coloanelor referitoare la nichel și zinc, din tabelul 3.9, în corolare cu randamentele de curent pentru aliaj, se observă, pentru catod staționar, că variația randamentelor de curent pentru aliaj la  $1\text{A}/\text{dm}^2$ , la creșterea procentajului de nichel în baie, decurge în condițiile unei continuități scăderi a randamentelor de curent pentru zinc. În domeniul concentrațiilor mai mari de nichel în baie, pentru care randamentele de aliaj scad, rezultă că sensul variației lor este impus de sensul variației randamentelor de curent pentru zinc.

La urmărirea similară a coloanelor corespunzătoare din tabelul 3.10, se observă, la  $5\text{A}/\text{dm}^2$ , pentru catod staționar, că exceptând prima parte a domeniului compoziției băii (10,25%Ni în baie) scăderea randamentelor de curent pentru aliaj (la variații ale randamentelor de curent pentru nichel comparativ nici față de cele pentru zinc) este de asemenea impusă de scăderea randamentelor pentru zinc.

Dependent de compoziția băii, vibrația catodului poate afecta randamentele ambilor parteneri în sens opus, sau în același sens și în mod diferit. Astfel, de exemplu, din tabelul 3.9 pentru 25, 33,3 și 50% Ni în baie, modificări mici ale randamentelor de curent pentru nichel, corespund la modificări comparativ mari ale randamentelor de curent pentru zinc.

În tabelul 3.11 se dau randamentele de curent pentru depunerile de aliaj conluse din băile 3 și 3'. Datele prezentate

Tabel 3.11 Randament de curent - aliaj

	Densitatea de curent $\text{A}/\text{dm}^2$	Randament % Băia 3	Randament % Băia 3'
Catod staționar	0,5	76,5	91,5
	1	94	91
	2	92,5	91,6
	3	95	85,6
Catod vibrat	0,5	29,4	14,2
	1	47,1	69
	2	92	77
	3	95	37,6

arată o scădere concentrației de metal total, la un același raport al partenerilor în baie, duce la scăderea randamentelor de curent, atât pe catod staționar, cât și vibrat. (Randamentele pe catod vibrat și la baia 3' sînt mai mici decît pe catod staționar pe domeniul  $1-3A/dm^2$ ).

### 3.2.5. Curba de polarizare ( $40^{\circ}C$ și pH 2,9)

În prezentul paragraf se prezintă curbe de polarizare (curbe densitate de curent-potențial) obținute pentru depuneri de aliaj din oțoava din băile urmăriți (baia 3, baia 1, baia 7, baia 5), la  $40^{\circ}C$  și pH 2,9 și curbe de polarizare obținute pentru depunerile separate ale nichelului (pe nichel) și zincului (pe zinc) din băi de compoziție corespunzătoare celor pentru codepunere.

Trecerea de la depunerile individuale ale metalelor parteneri la depunerile din electroliți amestec (codepuneri) trebuie să se reflecte în dispunerea reciprocă a curbelor de polarizare.

Curbele de polarizare de la depunerile individuale, obținute direct, se referă la metal+hidrogen. În oțoava cazuri s-au construit și curbele de polarizare separate pentru metal (ținînd seama de randamentele de depunere), deși pentru compararea situațiilor de depunere ar fi fost suficiente și curbele globale metal+hidrogen.

Din curbele de polarizare globale, privind codepunerea,

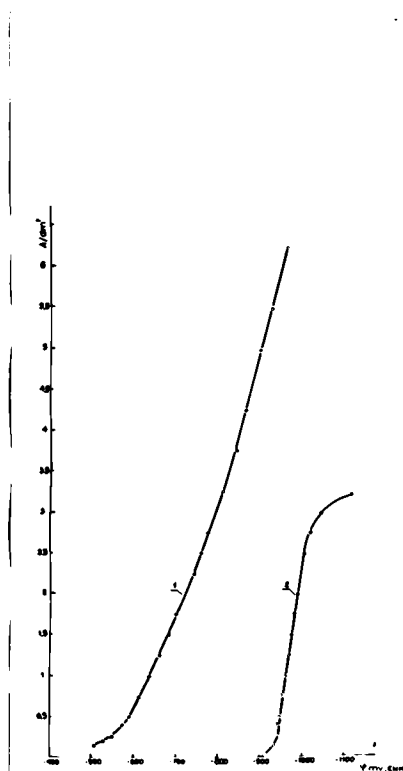
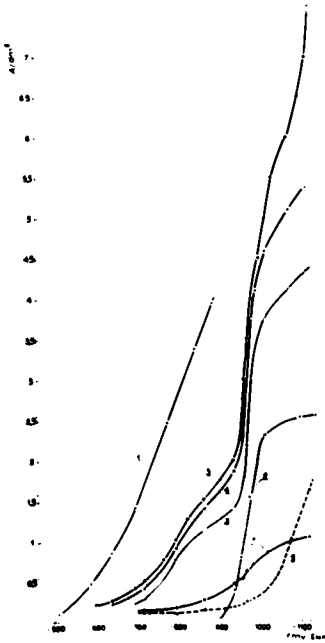


Fig.3.25a Curbe de polarizare:  
1-  $Ni+H_2$  pe nichel; 2-  $Zn+H_2$  pe zinc - depuneri individuale la conc. coresp. băii 3(33,3%); pH 2,9,  $40^{\circ}C$ ; catod staționar

referitoare la aliaj+hidrogen, obținute de asemenea direct, pe baza randamentelor depunerilor de aliaj s-au construit curbele de polarizare, calculate, pentru aliaj și hidrogen la depunerea de aliaj. Curbele de polarizare pentru parteneri, la depunerea de aliaj, curbele de polarizare parțiale, au fost calculate în concordanță cu metoda privind curbele defalcarea curbei de polarizare pentru aliaj, indicată în capitolul 1.

Curbele de polarizare prezentate în fig.3.25a, 3.25b se referă la depuneri efectuate în condițiile utilizării catodului staționar, iar curbele din fig.3.26a, 3.26b, la depuneri efectuate în condițiile utilizării catodului vibrat. Ele s-au obținut la următoarele compoziții de baie și condiții de depunere : 30 g/l

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 250 g/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 20 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$  pentru depunerea individuală a nichelului (pe nichel); 65 g/l  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 250 g/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , pentru depunerea individuală a zincului (pe zinc) și 30 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 50 g/l  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 250 g/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 20 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$  pentru codepunere (aliaj) ; 40°C; pH 2,9 (baia 3; 33,3 Ni în baie).



Curbele de polarizare pentru nichel și zinc, curbele 1 și 2, din fig.3.25b și fig.3.26b sînt obținute din curbele 1 și 2, pentru nichel+hidrogen din fig. 3.25a și 3.26a. Dispunerea lor delimitează domeniile de depunere individuală a nichelului și zincul, ilustrînd faptul că nichelul se depune individual la potențiale mult mai pozitive decît zincul și că nici la den-

Fig.3.25b Curbe de polarizare: 1- Ni (fără  $\text{H}_2$ ) pe nichel; 2- Zn (fără  $\text{H}_2$ ) pe zinc - depuneri individuale la conc. coresp. bării 3- aliaj + $\text{H}_2$ ; 4- aliaj; 1'-Ni în aliaj; 2'-Zn în aliaj; 5- $\text{H}_2$  la depunere de aliaj; baia 3 (33,3 Ni) pH 2,9; 40°C ; catod staționar

sității de curent destul de mari (de  $5A/cm^2$ ) depunerea individuală a nichelului nu intră în domeniul de potențial al depunerii individuale a zincului. Menționăm că curbele de polarizare s-au dat începând de la potențialul citit la cel mai mic curent aplicat, ținând seama în deosebi de particularitățile potențialului static, distorsionat, pentru nichel (71/).

Curbele de polarizare 4, pentru depunerea de aliaj, din fig.3.25b, 3.26b, au fost obținute din curbele globale 3, prin defalcarea acestora în curbele 4 și 5, ultimele referitoare la desorbarea hidrogenului la depunerile de aliaj. Curbele 4 la rîndul lor au fost defalcate în curbele 1' și 2', curbele parțiale referitoare la depunerea în aliaj a partenerilor nichel și zinc (menționăm că s-au făcut determinări de potențial, compoziții și randamente și la densități de curent  $> 5A/cm^2$ ).

Depunerea curbei 4 din fig.3.25b, arată că la depunerea pe catod staționar, depunerea aliajului decurge într-un domeniu

de potențial situat între domeniile depunerilor individuale ale partenerilor (curbele 1,2 fig.3.25b, respectiv 1,2, fig.3.25a). Cu creșterea densității de curent curba de polarizare pentru aliaj se apropie și intră în domeniul depunerii individuale a zincului. Curbele de polarizare 1' și 2', fig.3. 5b, arată, la compararea cu curbele corepunătoare 1 și 2, că la codepunere față de depunerile individuale depunerea nichelului este frînă ("suprapolarizată") iar depunerea zincului ușurată (depolarizată), deoarece si-cul

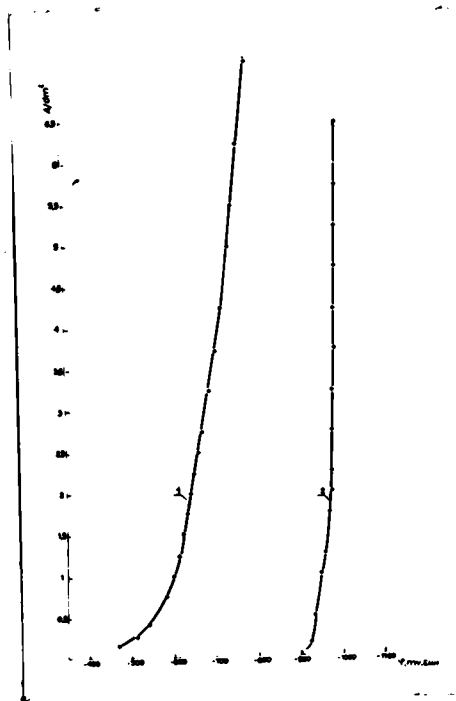


Fig.3.25a Curbe de polarizare: 1-  $Ni^{+2}$  pe nichel; 2-  $Zn^{+2}$  pe zinc - depuneri individuale la conc.cor. ep. bñii 3(3,3-1); pH 2,9; 40°C ; catod vibrat

se depune în domeniul de potențial în care individual nu se depunea. La potențiale apropiate de cele ale depunerii individuale a zincului, ramura ascendentă a curbei 4, corespunde unei ramuri ascendente a curbei de polarizare 2', a zincului, și unei tendințe ascendente a curbei 1', a nichelului. La densități de curent  $5A/cm^2$  se institue o limitare a vitezelor partenerilor ce se codepun.

Pentru catod vibrat, fig.3.26b, dispunerea curbei 4, referitoare la aliaj se face de asemenea între curbele de polarizare de la depunerea individuală a partenerilor, curbele 1 și 2, fig. 3.26a și respectiv 1 și 2, fig.3,26a. Față de situația anterioară (fig.3,25b) depunerea de aliaj pe catod vibrat decurge la potențiale mai pozitive, ceea ce rezultă din compararea curbelor 4, deplasarea ca urmare a aceluși caz ca deplasarea curbelor 1 și 2 (fig.3.26a,b față de 3.25a,b). Relația curbelor parțiale de polarizare, 1' și 2', fig.3,26b, față de curbele 1 și 2, este analogă cu cea din cazul catodului staționar, corespunzând suprapolarizării depunerii nichelului și depolarizării depunerii zincului.

Comparativ cu catodul staționar, vibrarea catodului a dus însă la o depolarizare a depunerii de aliaj și la o depolarizare a depunerii ambilor parteneri în aliaj. (deplasare spre domeniul potențialelor mai pozitive).

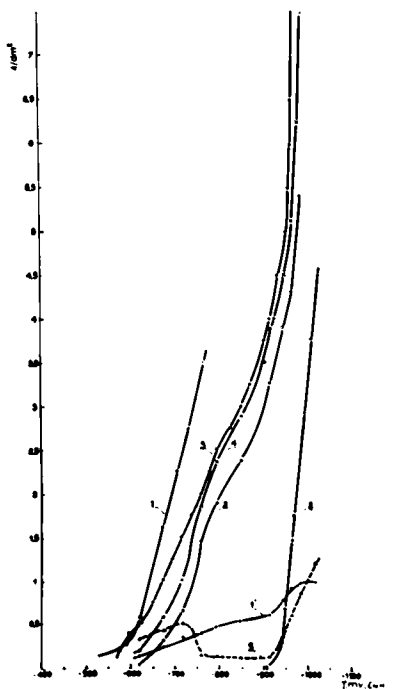


Fig.3.26b Curbe de polarizare: 1- Ni (sursă  $H_2$ ) pe nichel; 2-Zn (sursă  $H_2$ ) pe zinc - depuneri individuale la conc. cor. esp. bătii 3- aliaj +  $H_2$ ; 4-aliaj; 1'-Ni în aliaj; 2'-Zn în aliaj; 5-  $H_2$  la depunere aliaj; baie I (33,5 ml); pH 2,9; 40°C; catod vibrat.



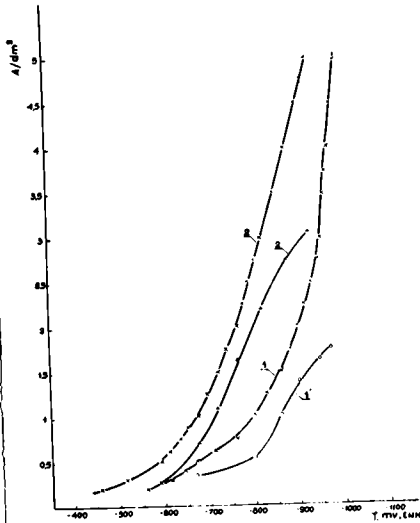
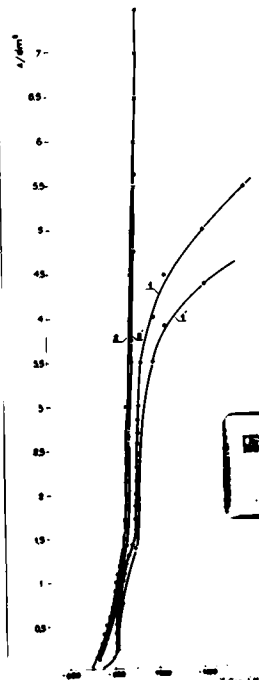
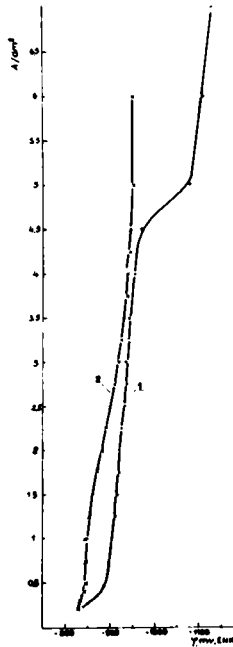


Fig.3.27a - Curbe de polarizare:  
 1,2- $Zn+H_2$  ; 1',2'- $Zn$ , pe nichel.  
 1,1'- catod staționar; 2,2'-ca-  
 tod vibrat; depuneri individuale  
 la conc.coresp. băii 1 ( $10^{-2} M$ );  
 p. 2,9 ; 40°C

Fig.3.27b Curbe de polari-  
 zare: 1,2-  $Zn+H_2$ ; 1',2' - $Zn$ ,  
 pe zinc. 1,1'- catod stațio-  
 nar; 2,2'- catod vibrat; de-  
 puneri individuale la conc.  
 coresp. băii 1 ( $10^{-2} M$ );  
 pH 2,9 ; 40°C

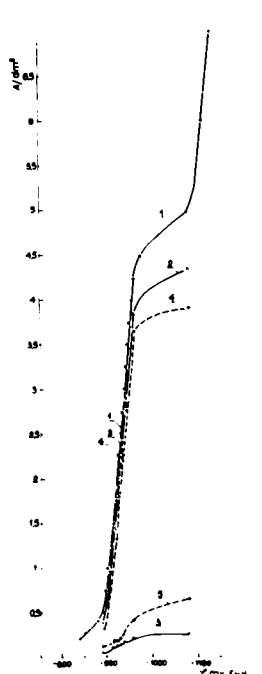


INSTITUTUL DE TIINTE  
 TIMIȘ A  
 BIBLIOTECA CENTRALĂ

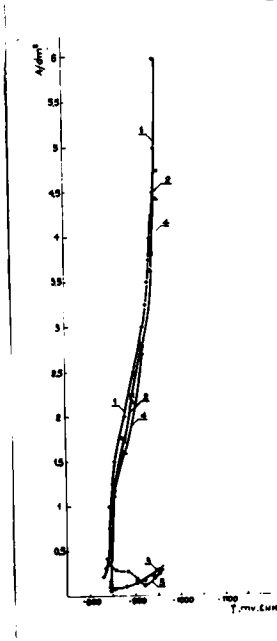


**Fig.3.28** Curbe de polarizare: 1-aliaj+ $\text{H}_2$ , cathod staionar; 2- aliaj+ $\text{H}_2$ , cathod vibrat; baie 1 (10% Ni); pH 2,9; 40°C

**Fig.3.29** Curbe de polarizare: 1- aliaj + $\text{H}_2$ , 2- aliaj, 3- Ni in aliaj, 4- Zn in aliaj; 5-  $\text{H}_2$  la dezinare aliaj; baie 1 (10% Ni); pH 2,9; 40°C; cathod staionar



**Fig.3.30** Curbe de polarizare:  
 1-aliaj+H<sub>2</sub>, 2-aliaj; 3-Ni in  
 aliaj, 4-Zn in aliaj; 5-H<sub>2</sub> la  
 depunere aliaj; baia 1(10 ml);  
 pH 2.9; 40°C; cated vibrat



Curbele de polarizare din fig. 3.27a-3.30 se referă la depuneri realizate în condițiile utilizării catodului staționar și vibrat, la următoarele compoziții și condiții de depunere: 3,8g/l NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 250 g/l NH<sub>4</sub>Cl, 20g/l H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pentru depunerea individuală a nichelului (pe nichel); 87,9 g/l ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 250 g/l NH<sub>4</sub>Cl, 20 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pentru depunerea individuală a zincului (pe zinc) și 3,83 g/l NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 87,9 g/l ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 250 g/l NH<sub>4</sub>Cl, 20 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pentru codepunere; 40°C, pH 2,9 (baia 1, 10 ml).

Curbele de polarizare de la depunerea individuală, pentru nichel și zinc, curbele 1' (cated staționar) și 2' (cated vibrat), fig.3.27a, 3.27b, sînt calculate din curbele 1 și 2, referitoare la Ni+H<sub>2</sub> și Zn+H<sub>2</sub>. În fig.3.28 se prezintă dispunerea reciprocă a curbelor globale de polarizare, pentru aliaj+H<sub>2</sub> pe cated staționar (curba 1) și vibrat (curba 2), iar în fig. 3.29 (cated staționar) și 3.30 (cated vibrat), acestea (curbele 1) sînt defalcate în curbele calculate: curba 2 pentru aliaj, 3 și 4 pentru nichel și zinc și 5 pentru hidrogen la depunerea de aliaj.

Din curbele de polarizare, referitoare la cated staționar, fig.3.27a, 3.27b și 3.29, se observă următoarele: - Depunerea individuală a nichelului (curbele 1,1', fig.3.27a) decurge în condițiile unei polarizări mari (suprapotențial mare) și la

densității de curent relativ mici ( $1-1,5A/dm^2$ ) ea intră în domeniul depunerii individuale a zincului (curbele 1,1', fig.3.27b); - Depunerea de aliaj (fig.3.29) se instituie în domeniul de potențial care se suprapune peste cel al depunerii individuale a zincului și corespunde unei depuneri suprapolarizate a nichelului (curba 3, fig.3.29, față de 1', fig.3.27a) și pe oînd depunerea zincului este ușor depolarizată. (compararea curbei 4, fig.3.29 cu 1', fig.3.27b).

În curbele de polarizare prezentate în fig.3.28 se observă un efect mic al vibrării asupra domeniului depunerii de aliaj (deplasare spre potențiale pozitive), exceptînd densitățile de curent mari (curba 2 față de 1). Din analiza curbelor de polarizare referitoare la catod vibrat, comparativ cu cele de la catod staționar se mai observă următoarele: - Depolarizată prin vibrare, depunerea individuală a nichelului (curbele 2,2', față de 1,1', fig.3.27a) decurge totuși cu polarizare mare (suprapotențial mare), față de situația de depunere din cazul băii prezentate anterior. Intrarea în domeniul de potențial al depunerii individuale a zincului se face la densități de curent mai mari decît în cazul catodului staționar; - Depunerea individuală a zincului (curbele 2,2', față de 1,1', fig.3.28a), exceptînd densitățile de curent mai mari, este comparativ cu nichelul mai puțin afectată de vibrare; - Depunerea de aliaj se instituie de asemenea într-un domeniu de potențial foarte apropiat de cel al depunerii individuale a zincului (fig.3.30 și 3.27b, curbele 4 și 3 respectiv 2,2') și practic se suprapune cu acesta la creșterea densității de curent; - Ca și în cazul catodului staționar, depunerea nichelului în aliaj (curba 3, fig.3.30) este suprapolarizată (frînată) comparativ cu depunerea individuală (curba 2', fig.3.27a), iar depunerea zincului depolarizată neglijabil (curba 4, fig.3.30, față de 2', fig.3.27b); Se mai observă că depolarizarea mai mare prin vibrare pentru depunerea individuală a nichelului (fig.3.27a, 3.27b) nu poate fi corelată cu deplasarea mică a domeniului de potențial al depunerii de aliaj (fig.3.29).

Curbele de polarizare prezentate în fig.3.31 - 33a,b se referă la depuneri efectuate în condițiile utilizării catodului staționar și vibrat, obținute la următoarele compoziții de baie și condiții de depunere: 179,9g/l  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , 250 g/l  $NH_4Cl$ , 20 g/l  $H_3BO_3$ , pentru depunerea individuală a nichelului (pe nichel); 9,8 g/l  $Zn SO_4 \cdot 7H_2O$ , 250 g/l  $NH_4Cl$ , 20 g/l  $H_3BO_3$  pentru depunerea individuală a zincului (pe zinc) și 79,9 g/l  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$

9,8 g/l  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , 250 g/l  $NH_4Cl$ , 20 g/l  $H_3BO_3$ , pentru co-depunere (aliaj);  $40^\circ C$ ; pH 2,9 (bala 7,  $90^\circ Ni$ ).

Față de apropierea mare a potențialelor de depunere individuale, din cazul anterior, în acest caz dispunerea reciprocă a curbelor de polarizare date în fig.3.31, stă pentru catod staționar, cit și vibrat, indică o îndepărtare mare a potențialelor de depunere individuală (curbele 1,1 și 2,2a pentru nichel și zinc, catod staționar și 1',1a' și 2',2a', pentru nichel și zinc, catod vibrat.

Dispunerea reciprocă a curbelor de polarizare globale pentru co-depunere (aliaj+ $H_2$ ), curbele 1 și 2 din fig.3.32 indică că vibrarea catodului duce la o deplasare a domeniului de potențial co-depunerii în spre potențiale mai pozitive, în prima parte a domeniului densității de curent, urmată de o deplasare în spre potențiale mai negative, la creșterea densității de curent.

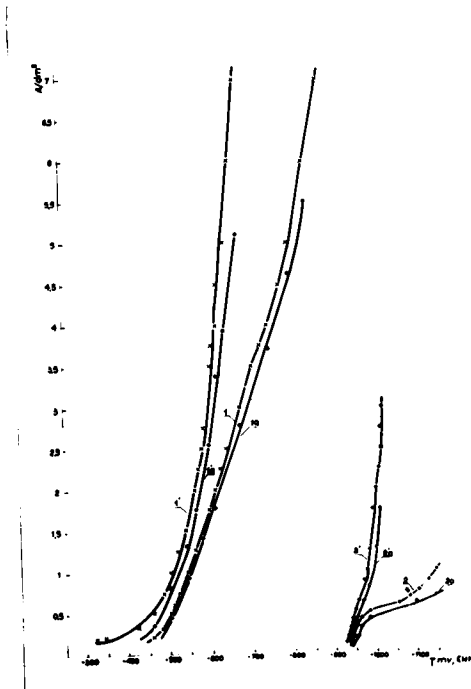


Fig.3.31 Curbe de polarizare: 1,1a-  $Ni+H_2$  ; 1',1a'-Ni, pe nichel ; 2,2a-  $Zn+H_2$  ; 2',2a'-Zn, pe zinc ; 1,1a, 2,2a - catod staționar ; 1', 1a', 2', 2a' - catod vibrat - depuneri individuale la conc. coresp. balii 7 ( $90^\circ Ni$ ); pH 2,9;  $40^\circ C$

Curbele de polarizare pentru sedepunere și aliaj (1,2 fig.3.32, și 1,2 fig.3.33a, 3.33b) atit pentru catod staționar, cit și vibrat, sînt situate, cel puțin în prima parte, apropiat de curbele de polarizare pentru nichel (1,1 și 1a,1a', fig.3.31). La creșterea densității de curent ele rîmîn în domeniul potențialei mai pozitive (mai aproape de curba de polarizare a nichelului), în deosebiri pentru catod staționar, și numai la densități de curent mari intrî în domeniul depunerii zincului (catod vibrat).

Din compararea curbelor 3 și 4, din fig.3.33a, referitoare la nichel și zinc în aliaj, pentru depuneri pe catod staționar, cu curbele 1a și 2a din fig.3.31 (depuneri individuale) se observă suprapolarizarea depunerii nichelului (mai mică în prima parte a domeniului densităților de curent) și depolarizarea deosebit de mare pentru depunerea zincului. O situație analogă se observă și la compararea curbelor similare (3,4, fig.33 3.33b cu 1a', 2a' fig.3.31) pentru catod vibrat.

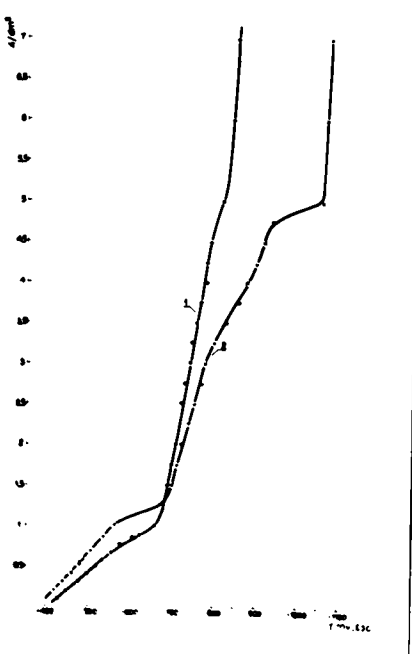


Fig.3.32 Curbe de polarizare : 1- aliaj+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catod staționar ; 2- aliaj +H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catod vibrat, baie 7 (90 ml); pH 2,9440°C

Curbele 5, referitoare la desoxidarea hidrogenului la depunerea de aliaj, corespund unor viteze de desoxidare a hidrogenului care cresc mult cu densitatea de curent (fig.3.33a, 3.33b). Cu creșterea densității de curent, depunerea de aliaj (curbele 2, fig.3.33a, 3.33b) apare cu limitată în favoarea desoxidării hidrogenului.

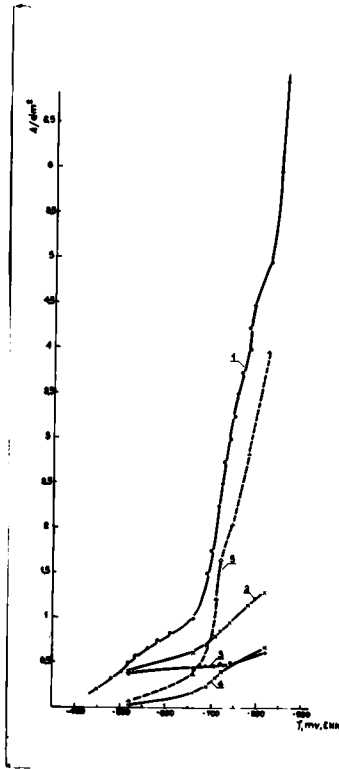


Fig.3.33a Curbe de polarizare: 1- aliaj; 2- aliaj; 3- nichel în aliaj; 4- Zn în aliaj; 5- H<sub>2</sub> la depunere aliaj; baie 7(90 ml); pH 2,9; 40°C; cathod staționar

UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ  
BUCUREȘTI  
BIBLIOTECA ȘTIINȚIFICĂ

Fig.3.33b Curbe de polarizare: 1- aliaj; 2- aliaj; 3- nichel în aliaj; 4- Zn în aliaj; 5- H<sub>2</sub> la depunere aliaj; baie 7(90 ml); pH 2,9; 40°C; cathod vibrat



La densități de curent mici, în ambele cazuri (cated staționar și vibrat) așa cum reiese din urmărirea curbelor 3 și 4, fig.3.35a, 3.35b, viteza depunerii zincului este comparativ mică față de cea a depunerii nichelului, urmînd ca la creșterea densității de curent să se accentueze defavorizarea depunerii nichelului în favoarea zincului.

Curbele de polarizare din fig.3.34 - 3.36 se referă la depuneri realizate în condițiile utilizării catedului staționar și vibrat, conduse din baia cu 59 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 30,3 g/l  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 250 g/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 20 g/l  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $40^\circ\text{C}$ , pH 2,9 (baia 5, 66,6 Ni).

Ca alură, curbele de polarizare pentru codepunere (aliaj  $\text{Ni}_2$ ), curbele 1 (cated staționar) și 2 (cated vibrat) din fig. 3.34 prezintă trei ramuri, prima parte apropiată de domeniul

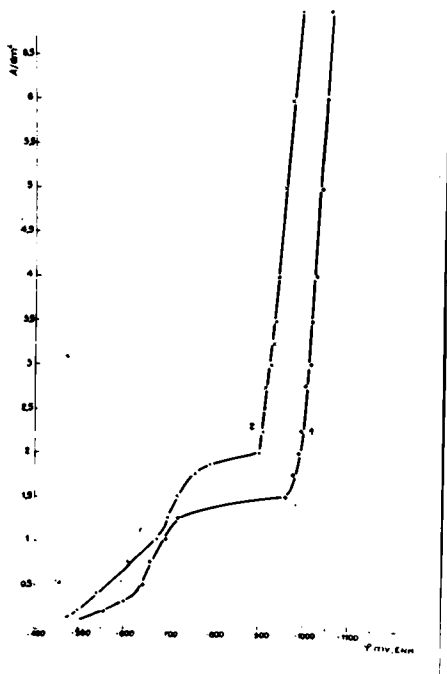


Fig.3.34 Curbe de polarizare: 1- aliaj  $\text{Ni}_2$ , cated staționar; 2- aliaj  $\text{Ni}_2$ , cated vibrat; baia 5 (66,6 Ni), pH 2,9,  $40^\circ\text{C}$



nicelului, apoi un palier și o ramură ascendentă la potențiale mai negative, situate în domeniul anodului. Dispunerea reciprocă a curbelor 1 și 2, arată că vibrarea catodului duce pe tot domeniul densității de curent urmărit la deplasarea codepunerii spre potențiale mai pozitive. Curbele de polarizare globale 1, din fig.3.35 (catod staționar) și 3.36 (catod vibrat) au fost defalcate în curbele pentru aliaj (2) și hidrogen (5), iar curbele 2 la rândul lor în curbele parțiale 3 și 4, pentru nichel și respectiv pentru zinc.

Vibrarea catodului duce la scurtarea palierului de pe curba aliajului (2) și la schimbarea raportului vitezelor parțiale (curbele 3 și 4).

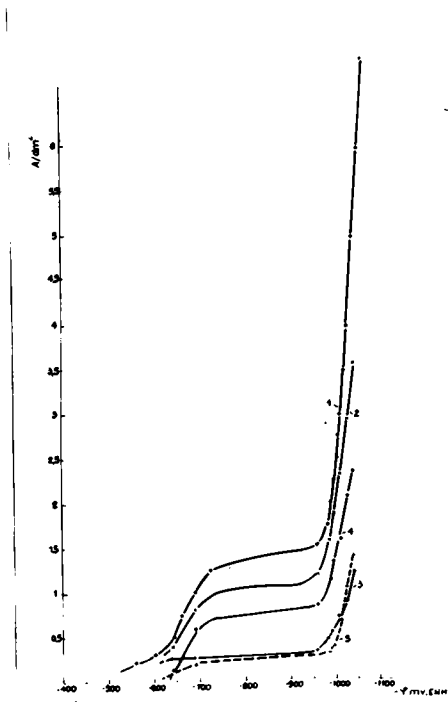


Fig.3.35 Curbe de polarizare: 1- aliaj+H<sub>2</sub>, 2- aliaj; 3- nichel în aliaj; 4- Zn în aliaj, 5- H<sub>2</sub> la depunere de aliaj; baie 5 (66,6% Ni); pH 2,9; 40°C; catod staționar

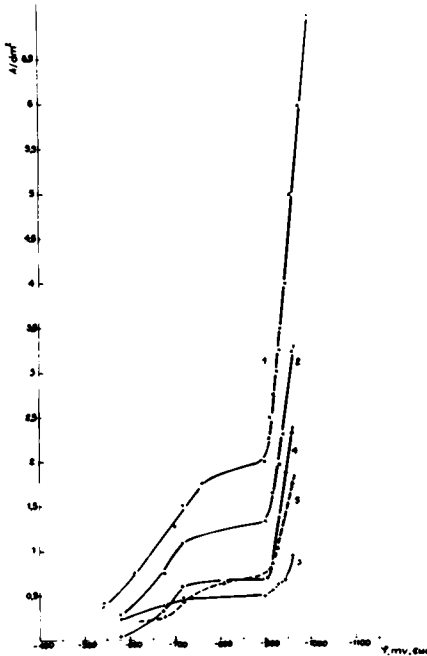


Fig. 3.36 Curbe de polarizare: 1- aliaj+Ni; 2-aliaj; 3- Ni în aliaj; 4- Zn în aliaj; 5- Ni la depunere aliaj; baie 5 (66,6 Ni), pii 2,9; 40°C ; catod vibrat

### 3.2.6. Influența temperaturii

Influența temperaturii, studiată pentru baine 3(33,3 Ni), 1(10 Ni) și 7(90 Ni); la pii 2,9, s-a urmărit din punct de vedere al compoziției depositelor, randamentelor de curent și al curbelor de polarizare. Situație reper, în toate cazurile, a fost luată depunerea din baine respective la 40°C (cub 40°C baia cristalizează) peste 60°C evaporarea devine prea intensă și îngreunează controlul băii, temperaturile de lucru fiind 40°C (situație prezentată), 50°C și 60°C.

În fig.3.37 se redau dependențele compoziției depositelor (greutăți) de densitatea de curent, pentru baia 3 (33,3 Ni), la temperaturile de 40°C (a), 50°C (b) și 60°C (c), la utilizarea catodului staționar (curbele 1) și vibrat (curbele 2).

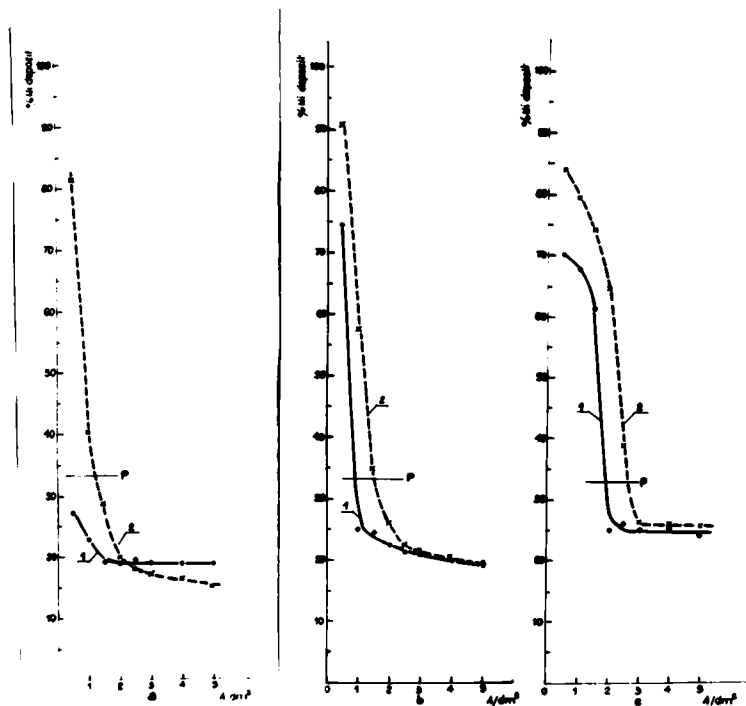


Fig.5.37 Dependenta Ni deposit - densitate de curent, baia 3(33,3 Ni), pH 2,9; (a) 40°C, (b) 50°C, (c) 60°C, 1- catod staționar, 2- catod vibrat

În urmărirea curbelor 1 (catod staționar) se observă o creștere a temperaturii de lucru a băii ducând la creșterea conținutului de nichel în deposit, ceea ce corespunde la o tendință de apropiere de compoziția reper P și depășirea ei la densitatea de curent "de tranziție". Densitatea de curent "de tranziție" corespunzătoare lui P era nedecelabilă la 40°C, dar devine  $\approx 1,4 \text{ A/dm}^2$  la 50°C și  $\approx 1,9 \text{ A/dm}^2$  la 60°C. Creșterea temperaturii prin urmare diminuează caracterul anormal al codopunerii.

Compararea curbelor 2 (catod vibrat) între ele, arată de asemenea o creștere a procentajului de nichel în deposit cu creșterea temperaturii și o creștere a densităților de "curent de tranziție". La compararea curbelor 2 cu 1, pentru 40°C, am distins

două sensuri opuse ale influenței vibrației asupra compoziției, creșterea procentajului de nichel în domeniul densităților de curent mici și creșterea celui de zinc, la creșterea densității de curent. La 50°C și 60°C, vibrarea catodului duce la creșterea procentajului de nichel în depozit pe tot domeniul densității de curent cercetat (0,5-5A/dm<sup>2</sup>), numai că această creștere devine neglijabilă la creșterea densității de curent (în deosebi la 50°C, fig.3.37b).

Dependențele compoziției depositelor (% greut. Ni) de densitatea de curent, referitoare la baia 1 (10<sup>-1</sup>M) se re-ou în fig. 3.38, la 40°C (a), 50°C (b) și 60°C (c) pentru catod staționar (curbele 1) și vibrat (curbele 2).

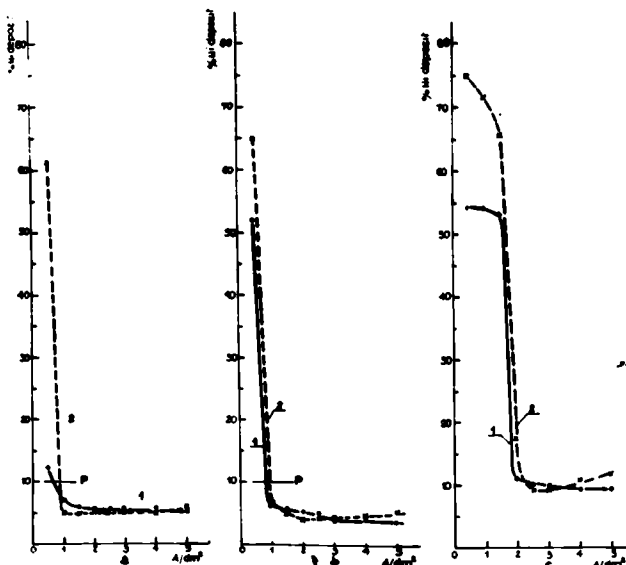


Fig.3.38 Dependența Ni deposit-densitate de curent; baia 1(10<sup>-1</sup>M) pH 2,9; (a) 40°C, (b) 50°C; (c) 60°C; 1 - catod staționar, 2 - catod vibrat

La compararea curbelor 1 (catod staționar) se observă următoarele : Trecerea de la 40°C la 50°C (fig.3.38a și b) nu duce la modificări însemnate a procentajului de nichel în depozit

exceptând  $0,5 \text{ A/dm}^2$  unde aceasta crește mult, urmînd ca în restul domeniului densitățile de curent să fie mai mici la  $50^\circ\text{C}$  ca la  $40^\circ\text{C}$ . La  $60^\circ\text{C}$  în schimb (fig.3.38c), comparativ cu  $40^\circ\text{C}$  și  $50^\circ\text{C}$ , procentajul de nichel a crescut pe tot domeniul densităților de curent și prezintă trei sectoare de variație (lentă, abruptă, lentă-constantă). Densitatea de curent "de tranziție", corespunzătoare compoziției P nu a variat sensibil la trecerea de la  $40^\circ\text{C}$  la  $50^\circ\text{C}$ , în schimb a crescut la trecerea la  $60^\circ\text{C}$ .

Compararea curbelor 2 (catod vibrat) între ele arată o situație analoagă a influenței temperaturii. Compararea curbelor 2 cu curbele 1 (catod staționar), arată, pentru  $40^\circ\text{C}$  și  $50^\circ\text{C}$  (fig.3.38a,b) o creștere a procentajului de nichel, la  $0,5 \text{ A/dm}^2$ , urmată de un efect neglijabil al vibrării catodului, în schimb pentru  $60^\circ\text{C}$  (fig.3.38c) vibrarea catodului a dus la creșterea procentajului de nichel în deposit, extinsă pînă la  $\approx 2 \text{ A/dm}^2$ , urmată la creșterea densității de curent de o influență mai mică, cu sens neunivoc.

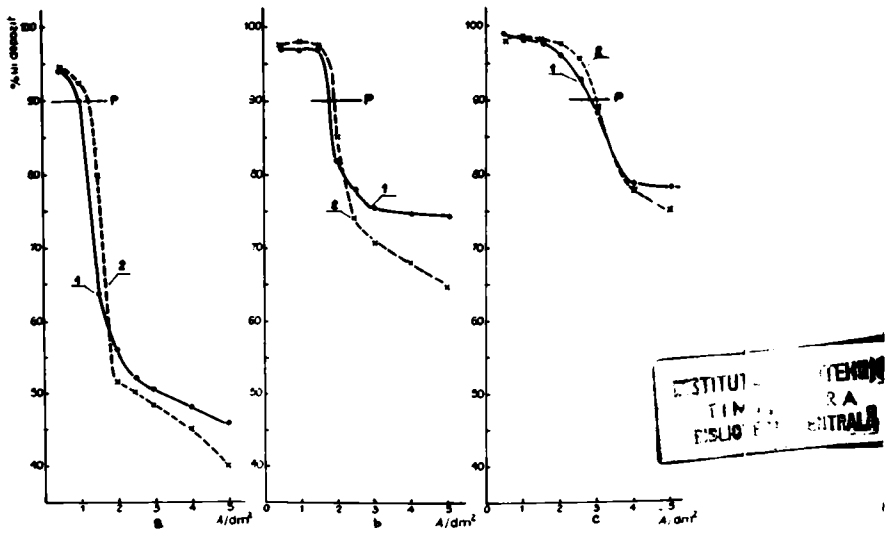


Fig.3.39 dependența %Ni deposit - densitate de curent, baie 7(90 Ni), pH 2,9; (a)  $40^\circ\text{C}$ ; (b)  $50^\circ\text{C}$ ; (c)  $60^\circ\text{C}$ ; 1- catod staționar, 2 - catod vibrat

În fig.3.39 se vedea dependențele compoziției depozitelor (% greutate) de densitatea de curent, la temperaturile de

40°C (a), 50°C (b) și 60°C (c), pentru baia 7 (90%Ni), curbile 1 referindu-se la catod staționar și curbile 2 la catod vibrat.

Compararea curbelor 1 între ele și a curbelor 2 între ele, arată că, atât la depunerile pe catod staționar, cât și la cele pe catod vibrat, creșterea temperaturii pentru această baie, duce, pe tot domeniul densității de curent, la creșterea procentajului de nichel în deposit. Efectele mai mici se observă în prima parte a domeniului densității de curent, cât și diferențieri în privința creșterii la trecerea de la 40°C la 50°C și de la 50°C la 60°C. Densitățile de curent "de tranziție" cresc. Astfel la urmărirea curbelor 1 se observă că acestea sînt 1A/dm<sup>2</sup> la 40°C, 1,8A/dm<sup>2</sup> la 50°C și 2,8A/dm<sup>2</sup> la 60°C și concomitent pe curbe se manifestă 3 sectoare de variație, cel mai pregnant la 60°C.

Compararea curbelor 2 cu 1, arată influențe ale vibrației catodului, favorabile nichelului mici sau chiar neglijabile în prima parte a domeniului densității de curent, extinzînd spre densități de curent mai mari la creșterea temperaturii. În domeniul densităților de curent mari ( $> 1,8A/dm^2$  la 40°C,  $> 2,8A/dm^2$  la 50°C și  $> 4A/dm^2$ ) vibrația duce la scăderea procentajului de nichel în deposit (creșterea celui de zinc).

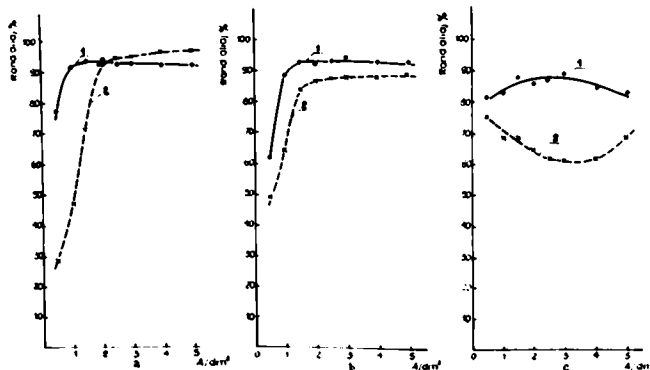


Fig. 3.4. Dependenta randamentelor de curent pentru aliaj de densitatea de curent; baie 3 (33,3 i); p<sub>Ni</sub> 2,0; 40°C (a), 50°C (b) și 60°C (c); 1-catod staționar, 2-catod vibrat

Dependenta randamentelor depunerii de aliaj, la 40°C (a), 50°C (b) și 60°C, de densitatea de curent, pentru baie 3 (33,3 i) este

redată în fig.3.40.

La compararea curbelor 1, (catod staționar) între ele, la trecerea de la 40°C la 50°C se remarcă diferențieri mici, practic neglijabile, exceptând 0,5A/dm<sup>2</sup>, pe când la trecerea la 60°C, randamentele de curent sînt mai mici (exceptînd 0,5A/dm<sup>2</sup>). La compararea curbelor 2 (catod vibrat), cu curbele 1 (catod staționar) se observă, că față de 40°C unde se distinge un sector de scădere și unul de creștere a randamentelor, la 50°C și 60°C vibrarea catodului duce la scăderea randamentelor, cele mari diferențe manifestîndu-se la 60°C.

Dependențe similare ale randamentelor depunerii de aliaj se redau în fig.3.41 la 40°C(a), 50°C(b) și 60°C(c) pentru baia 1 (10%Ni), prin curbele 1 (catod staționar) și 2 (catod vibrat).

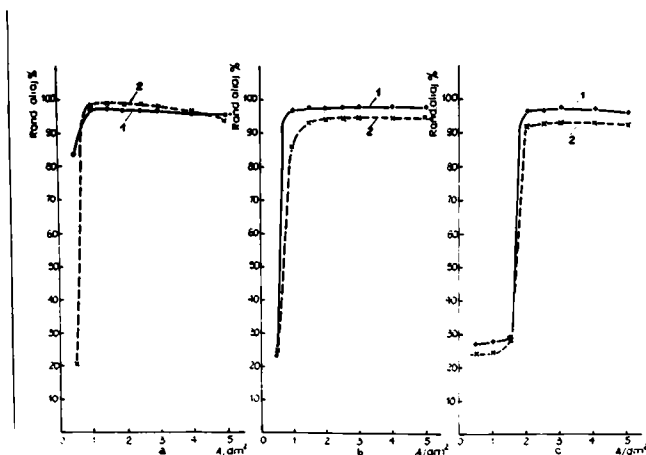


Fig.3.41 Dependența randamentelor de curent pentru aliaj de densitatea de curent, baia 1 (10%Ni), pH 2,9; 40°C(a), 50°C (b), 60°C (c); 1-catod staționar; 2-catod vibrat

Compararea curbelor 1 între ele, pentru catodul staționar, arată că trecerea de la 40°C la 50°C exceptînd 0,5A/dm<sup>2</sup>, duce la modificări neglijabile ale randamentelor de curent, pe cînd trecerea la 60°C duce la o scădere însemnată a acestora în prima parte a domeniului densității de curent. Compararea curbelor 2, referitoare la catod vibrat între ele, arată scăderi ale randamentelor de curent cu creșterea temperaturii. Compararea curbelor 2 cu 1 arată în general o influență mică a vibrării, la 50°C și 60°C aceasta corespunzînd unei scăderi a randamentelor lor.

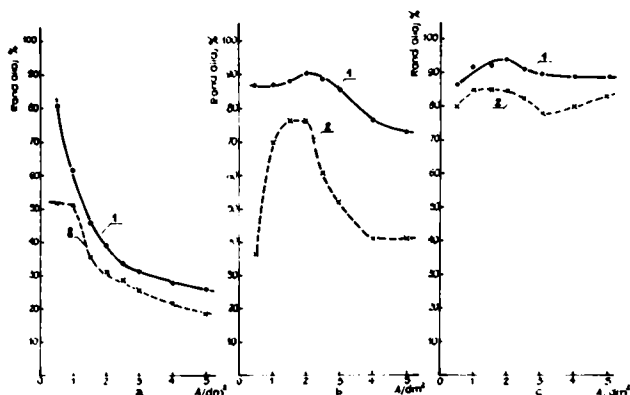


Fig.3.42 Dependența randamentelor de curent pentru aliaj de densitatea de curent; baia 7(90Ni); pH 2,9; 40°C (a); 50°C (b); 60°C (c); 1-catod staționar ; 2-catod vibrat

În fig.3.42 se redau de asemenea dependențe ale randamentelor depunerii de aliaj, la 40°C (a), 50°C (b) și 60°C pentru baia 7(90Ni), curbule 1 referindu-se la catod staționar și 2 la catod vibrat.

Compararea curbelor 1, (catod staționar) între ele arată o creștere însemnată a randamentelor de curent la trecerea de la 40°C la 50°C și o creștere comparativ mai mică la trecerea de la 50°C la 60°C. Un sens analog de creștere a randamentelor de curent cu temperatura se poate observa și pentru catodul vibrat, ceea ce rezultă din compararea curbelor 2 între ele. Compararea curbelor 2 cu 1, arată că, la toate temperaturile, vibrația catodului duce la scăderea randamentelor, efectul cel mai pregnant manifestându-se la 50°C.

Curbele de polarizare din fig.3.43a și 3.43b se referă la depuneri conduse din baia 3 (33,3 Ni) la 50°C, iar cele din fig. 3.44a și 3.44b, pentru depuneri din aceeași baia la 60°C, pe catod staționar (fig.3.43a, 3.44a) și pe catod vibrat (fig.3.43b, 3.44b), situație de referință fiind cea dată de curbele de polarizare de la 40°C (fig.3.25b, 3.26b). Curbele 1 și 2 referă la depunerile separate ale partenerilor, Ni+H<sub>2</sub> și respectiv Zn+H<sub>2</sub>, iar curbele de polarizare globale 3 pentru codepunere, au fost



defalcate în curbele 4 pentru aliaj și 5 pentru hidrogen. La rindul lor curbele de polarizare 4 au fost defalcate în curbele 1' și 2' pentru depunerea nichelului și zincului în aliaj.

Pentru catod staționar creșterea temperaturii de la 40°C-60°C atrage o deplasare a curbelor de polarizare globale, pentru co-depunere (3) și aliaj (4) în spre potențiale mai pozitive, ceea ce rezultă din urmarirea curbelor respective din fig.3.25b, 3.43a și 3.44a. Această deplasare a curbelor globale decurge la o deplasare a curenților depunerii individuale a nichelului (în mai mare măsură) și a zincului în spre potențiale mai pozitive (curbele 1 și 2, fig.3.25a și 1 și 2, fig.3.43a și 3.44a).

Ca și la 40°C, depunerea de aliaj pe catod vibrat apare la 50°C și 60°C mai depolarizată față de depunerea pe catod staționar (fig.3.43b, 3.44b față de 3.43a, 3.44a, curbele 3 și 4).

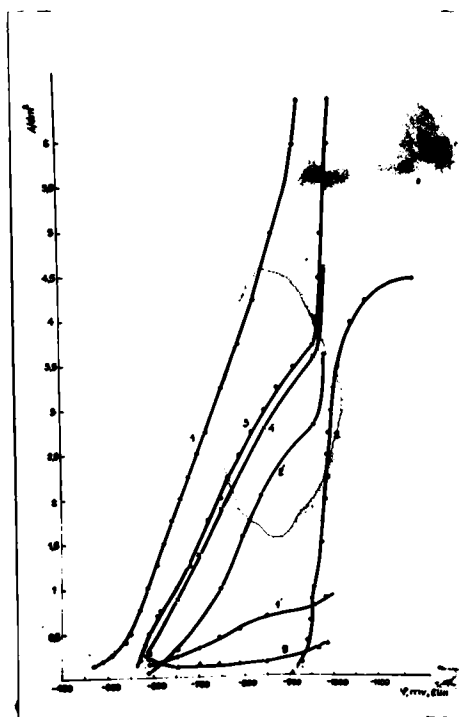


Fig.3.43a Curbe de polarizare: 1-  $Ni^{2+}$ , pe nichel; 2-  $Zn^{2+}$ , pe zinc, depuneri individuale la conc. corresp.  $0,01 M$ ; 3- aliaj  $Ni-Zn$ ; 4- aliaj; 1'- 1 în aliaj; 2'- Zn în aliaj; baie 3 (53,3 ml), p 2,0; 50°C; catod staționar

paralel și cu deplasarea în opre potențiale mai pozitive (depolarizarea) a depunerilor individuale ale partenerilor.

Se remarcă forma particulară a curbelor 1', pentru nichel în aliaj, din fig.3.43b și 3.44b, pe care se observă o limitare (afinare mai accentuată) a depunerii nichelului, ce coincide cu creșterea mai accentuată a vitosei depunerii zincului în aliaj. Ca o caracteristică generală apare de reținut faptul că și la creșterea temperaturii depunerii nichelului în aliaj apare o suprapolarizată față de depunerii sa individuală, iar depunerii zincului ca depolarizată.

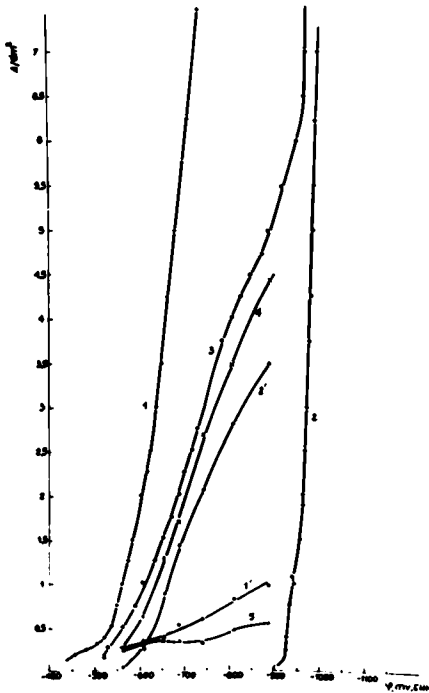


FIG.3.43b Curbe de polarizare: 1-Ni+H<sub>2</sub>, pe nichel; 2- Zn+H<sub>2</sub>, pe zinc - depuneri individuale la conc. concenr. băii 3; 3- aliaj+H<sub>2</sub>; 4- aliaj; 1'- Ni în aliaj; 2'- Zn în aliaj; 5- H<sub>2</sub> la depunere aliaj; baie 3 (55,3 g/l), pH 2,9; 50°C ; rotor vibrat

In cele ce urmează ne vom referi la curbele de polarizare obținute pentru baia 1 (10<sup>-1</sup>), la 50°C și 60°C, situație re- per fiind curbele de polarizare pentru aceeași baie la 40°C (fig. 3.27a-3.30). Aceste curbe sînt redată în fig.3.45, depuneri in- dividuale la 50°C (metal+H<sub>2</sub>)<sup>gh</sup> fig.3.47, depuneri individuale (me- tal+H<sub>2</sub> la 60°C, pe catod staționar (curbele 1,2) și vibrat (curbele 1' și 2') și în fig.3.46a, 3.46b, codelunare la 50°C, pe catod staționar și vibrat, respectiv 3.46a și 3.46b, codelu- nare la 60°C, pe catod staționar și vibrat. Curbele de polarizare 1, referitoare la codelunare sînt de asemenea

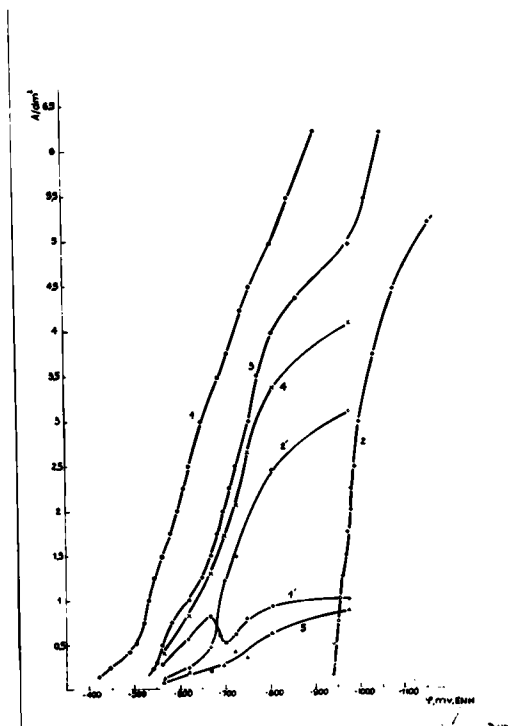


Fig.44a Curbe de polariza- re : 1- Ni+H<sub>2</sub>, pe nichel; 2- Zn+H<sub>2</sub>, pe zinc - depuneri individuale la conc. corosiv. baia 3; 3- aliaj<sup>+</sup>; 4- aliaj; 1'- 1 fr aliaj; 2'- Zn fr aliaj; 5-  $\frac{1}{2}$  la depunere de aliaj, baia 3 (33,3<sup>-1</sup>); p 2,2; 60°C; catod staționar

defalcate în curbele de polarizare pentru aliaj (2) și hidrogen (5) iar curbele pentru aliaj în curbele parțiale pentru nichel (3) și pentru zinc (4).

La depunerea individuală a partenerilor, creșterea temperaturii de la 40° la 60°C, duce la deplasarea domeniilor de depunere în spre potențiale mai pozitive. Pentru catod staționar acest lucru rezultă din compararea situației curbelor 1 și 2 din fig.3.47, 1 și 2 din fig.3.45 și curbele 1, corespunzătoare din fig.3.27a și b. Se observă că aceste deplasări ale domeniilor de depunere sînt mult mai mici pentru zinc decît pentru nichel. O situație analogă se observă și la urmărirea curbelor de polarizare de la depunerile individuale pe catod vibrat, curbele 1' și 2' din fig.3.47, 1' și 2' din fig.3.45 și

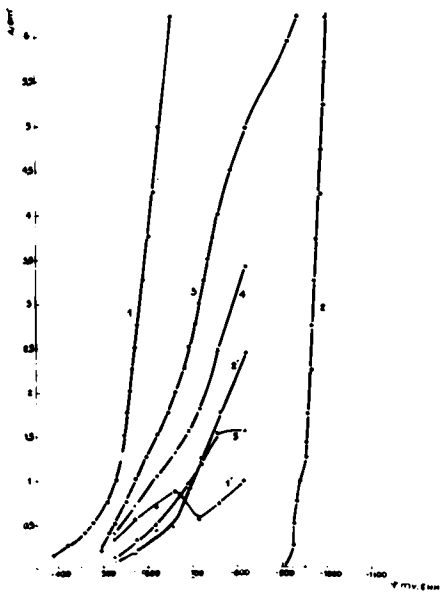


Fig.3.44b Curbe de polarizare: 1-  $Ni+H_2$  pe nichel;  $Zn+H_2$  pe zinc - depuneri individuale la conc. coresp. băii 3; 3- aliaj+ $H_2$ ; 4- aliaj; 1'- Ni în aliaj; 2'- Zn în aliaj; 5-  $H_2$  la depunere de aliaj, baie 3 (33,3 ml); pH 2,9; 60°C; catod vibrat

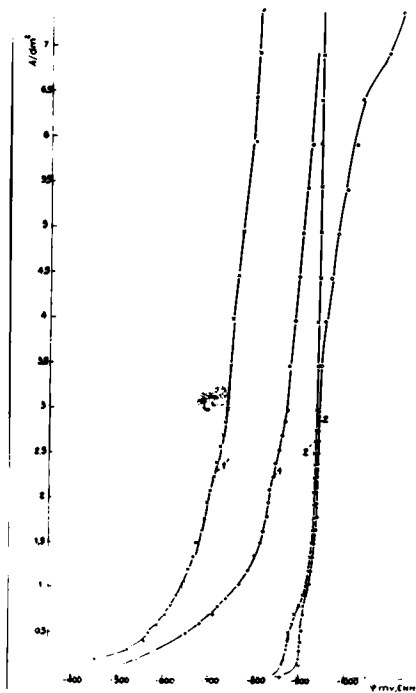
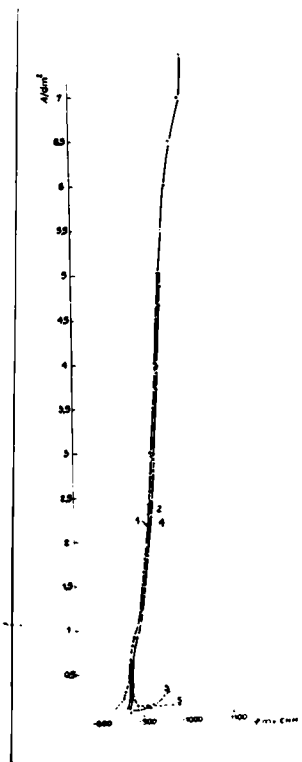


Fig.3.45 Curbe de polarizare  
1,1'- Ni+H<sub>2</sub> pe nichel, 2,2' -  
Zn+H<sub>2</sub> pe zinc; 1,2- cated sta-  
tionar; 1',2'- cated vibrat;  
depuneri individuale la conc.  
coresp. bM1 1(10 M), pH 2,9,  
50°C

Fig.3.46a Curbe de polari-  
zare: 1- aliaj+H<sub>2</sub>; 2- aliaj;  
3- Ni in aliaj; 4- Zn in  
aliaj; 5- H<sub>2</sub> la depunere de  
aliaj; baie 1(10 M), pH 2,9;  
50°C; cated stationar



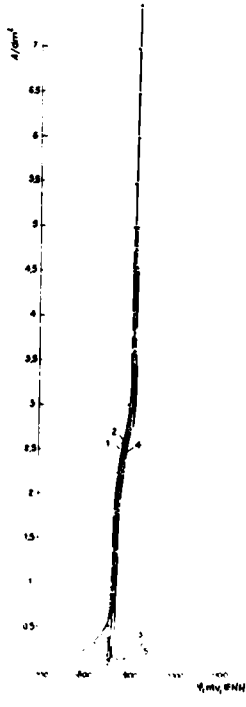
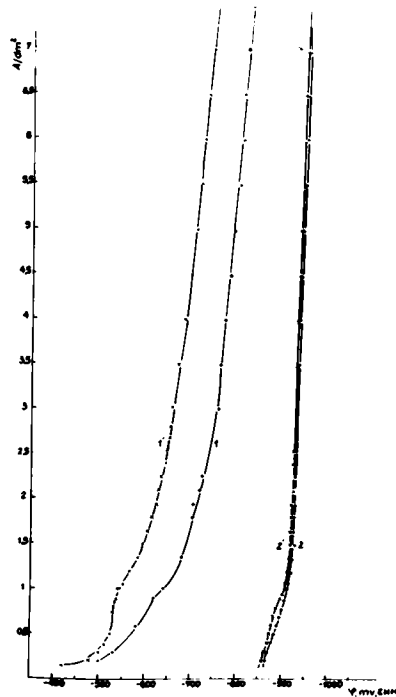


Fig.3.46b Curbe de polarizare: 1- aliaj+ $H_2$ ; 2- aliaj; 3- Ni in aliaj; 4- Zn in aliaj; 5-  $H_2$  la depunere de aliaj; baia 1(10 Ni); pH 2,9; 50°C; cated vibrat

Fig.3.47 Curbe de polarizare: 1,1'-  $Ni+H_2$  pe nichel; 2,2'-  $Zn+H_2$  pe zinc; 1,2- cated stationary; 1',2'- cated vibrat; depuneri individuale la conc. coresp.baia 1(10 Ni); pH 2,9; 60°C



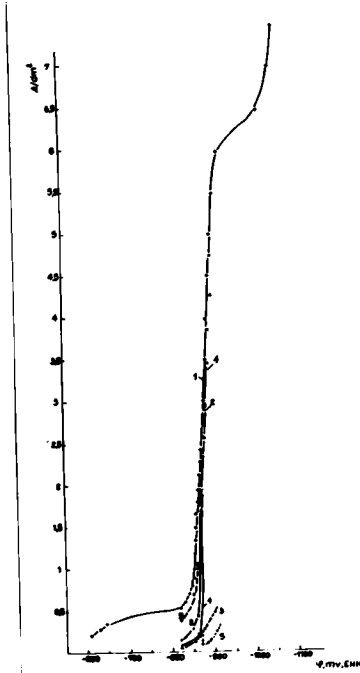
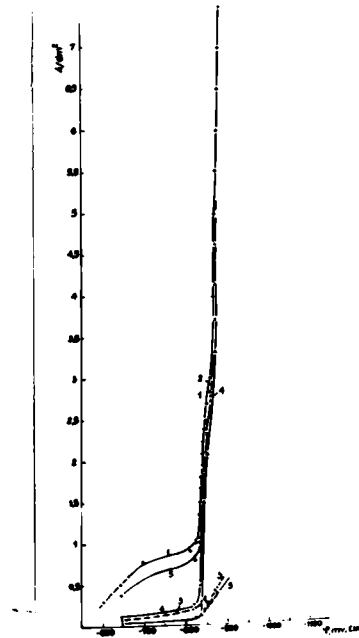


Fig.48a - Curbe de polarizare:  
1- aliaj+H<sub>2</sub>; 2- aliaj; 3- Ni in  
aliaj; 4-Zn in aliaj; 5- H<sub>2</sub> la  
depunere de aliaj; baie 1 (10 Ni);  
pH 2,9; 60°C; cathod staționar

Fig.3.48b Curbe de polariza-  
re: 1- aliaj+H<sub>2</sub>, 2- aliaj;  
3- Ni in aliaj; 4- Zn in aliaj;  
5- H<sub>2</sub> la depunere de aliaj;  
baie 1(10 Ni); pH 2,9; 60°C;  
cathod vibrat



curbele 2 corespunzătoare, din fig.3.27a și b. și la temperaturile de 50°C și 60°C vibrația catodului a dus la deplasarea domeniului depunerilor individuale în spre potențiale mai pozitive, cum rezultă din situarea curbelor 1' și 2', față de 1 și 2 din fig.3.47 și 3.45. Se mai observă totodată că și în aceste cazuri vibrația afectează cu precădere depunerea nichelului.

Din urmărirea curbelor de polarizare globale pentru codepunere 1, din fig.3.46a, 3.48a și 3.29, catod staționar și cele din fig.3.46b, 3.48b și 3.30, catod vibrat se observă că creșterea temperaturii duce doar la deplasări mici ale domeniilor de potențial în spre valori mai pozitive, <sup>același</sup> rămânând practic aproape de domeniul de potențial al depunerii sincului. Situația la 60°C și 50°C este deci analoagă cu cea de la 40°C.

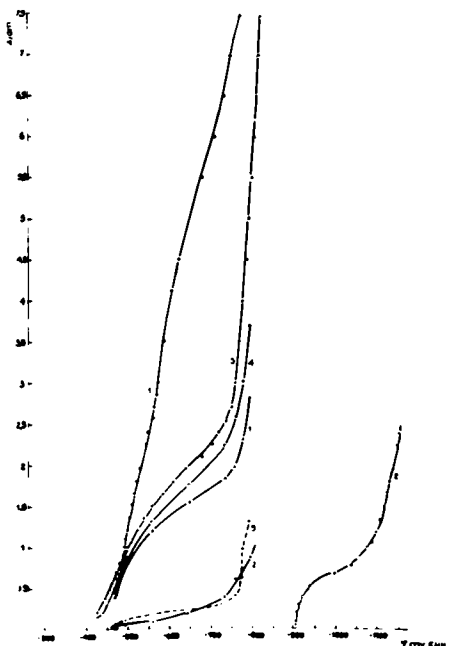


Fig.3.49a Curbe de polarizare: 1- Ni+H<sub>2</sub> pe nichel; 2- Zn+H<sub>2</sub> pe zinc - depuneri individuale la conc. coresp. bătii 7 (90Ni); 3- aliaj+H<sub>2</sub>; 4- aliaj; 1'- Ni în aliaj; 2'- Zn în aliaj; 3- H<sub>2</sub> la depunere de aliaj; baie 7(90Ni); pH 2,9; 50°C; catod staționar



Excepție face prima porțiune (densități de curent mici) a curbei 1 din fig.3.48b, catod vibrat, pentru care apare și un sector ce tinde spre cel al depunerii nichelului.

Vibrarea catodului, la 60°C și 50°C, ca și la 40°C, afectează cu precădere domeniul depunerii individuale a nichelului, dar are un efect mic asupra deplasării domeniilor de potențiale pentru co-depunere.

Ne vom referi în continuare la curbele de polarizare pentru baia 7(90%Ni), obținute de asemeni la 50°C (fig.3.49a,b) și la 60°C (fig.3.50a,b), pe catod staționar și vibrat, față de situațiile reper de la 40°C (fig.3.33a, 3.33b).

Cu creșterea temperaturii, domeniile de depunere individuală se deplasează spre potențiale mai pozitive (curbele 1,2 fig.3.49a,b și 3.50a,b; 1,1a și 2,2a, fig.3.31).

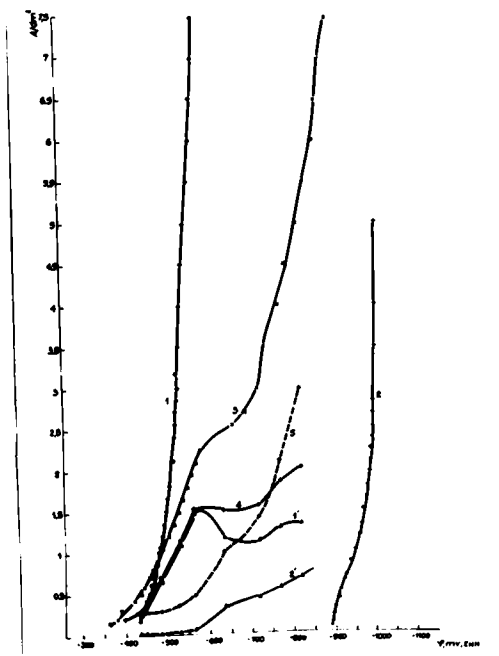


Fig.3.49b Curbe de polarizare: 1-  $\text{Ni}+\text{H}_2$  pe nichel; 2-  $\text{Zn}+\text{H}_2$  pe zinc - depuneri individuale la conc. coreap. băii 7(90%Ni); 3- aliaj $+\text{H}_2$ ; 4- aliaj; 1'- Ni în aliaj; 2'- Zn în aliaj; 5-  $\text{H}_2$  la depunere de aliaj; baia 7(90%Ni); pH 2,9; 50°C; catod vibrat

Față de situația reper, de la 40°C (fig.33a, 33b) codepunerea la 50°C și 60°C, atât pe catod staționar cât și vibrat, apare deplasată spre potențiale mai pozitive (curbele 3, fig. 3.49a, 3.50a, 3.49b, 3.50b).

Se observă totodată, cu creșterea temperaturii, o depolarizare a depunerilor individuale, atât pentru nichel (curbele 1), cât și pentru zinc (curbele 2) față de curbele similare de la 40°C (fig.33a, 33b). Ca și la 40°C, la 50°C și 60°C vibrarea catodului determină încă o depolarizare a depunerilor individuale, (curbele 1 și 2 fig.3.49a,b 3.50a,b). O acțiune similară se observă și în privința curbelor 3, referitoare la codepunere; la 50°C, în prima parte a domeniului densității de curent,

8.

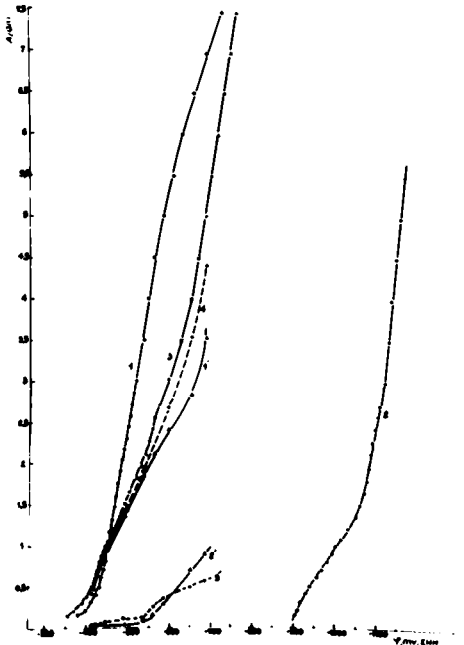


Fig.3.50a Curbe de polarizare: 1-  $Ni+H_2$  pe nichel; 2-  $Zn+H_2$  pe zinc - depuneri individuale în conc. coresp. bati 7 (90 Ni); 3- aliaj+ $H_2$ ; 4- aliaj; 1'- Ni în aliaj; 2'- Zn în aliaj; 5-  $H_2$  la depunere aliaj; baia 7 (90 Ni); pH 2,9; 60°C; catod staționar

tirată de o deplasare spre potențiale mai negative la creșterea densității de curent, (analog ca la 40°C), fig.3.49b și 3.49a ; la 60°C se observă diferențieri mici în prima parte a diagramului densității de curent, care se accentuează însă la creșterea densității de curent, fig.3.50b și 3.50a (până la densități de curent mari).

Tendința de apropiere a începutului curbelor de polarizare globală (3) de curba de separare individuală a nichelului (1), realizată la 40°C se accentuează la creșterea temperaturii, astfel că la 60°C are loc practic o suprapunere a diagramelor de separare, cum rezultă din fig.3.50a și în datele din 3.50b, pe o anumită porțiune.

Remarcăm totodată că o creștere a temperaturii, în ce privește curbele de polarizare parțială atrage după sine o creștere preferențială a vitezei nichelului (curbele 1', fig.3.49a, 3.49b și 1', fig.3.50a și 3.50b), în comparația situațiilor de deparare pe catod staionar, respectiv pe catod vibrat.

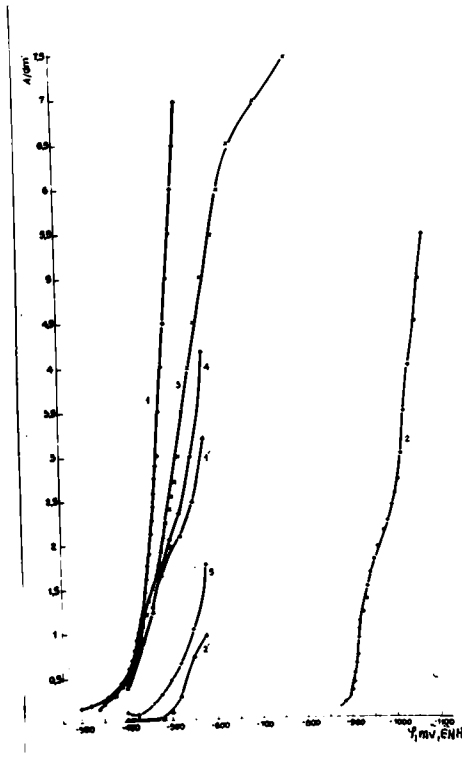


Fig.3.50b Curbe de polarizare: 1- Ni<sub>2</sub> pe nichel; 2- Ni<sub>2</sub> pe NiO - depuneri individuale la ccc. corosp. în 1700 1); 3- aliaj<sub>2</sub>; 4- aliaj<sub>1</sub>; 1'- Ni în aliaj; 2'- Ni în aliaj; p. 2,9; 60°C; catod vibrat

INSTITUTUL POLITEHNIC  
TIMIȘOARA  
BIBLIOTECA CENTRALĂ

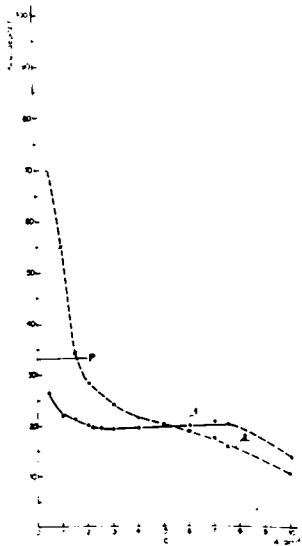
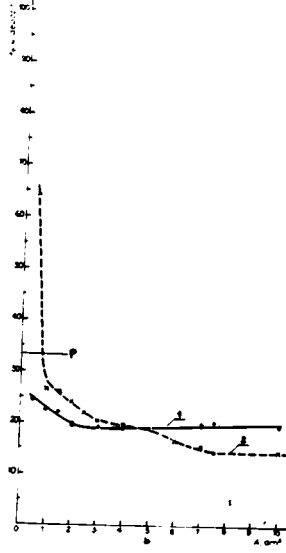
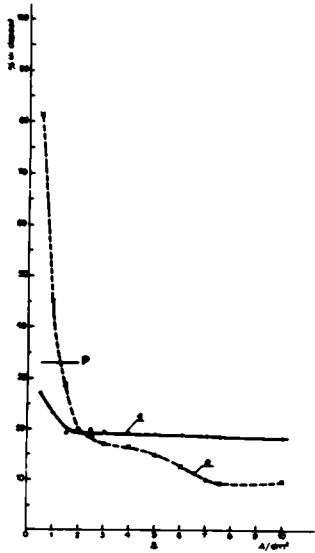


Fig. 3.51a-3.51b-3.51c  
Dependenta compozitiei depo-  
zitelor ( g/cm<sup>2</sup>) de den-  
sitatea de curent, bain 3  
(33,3 g/l), 40°C, (a)- pH 2,9;  
(b)- pH 5,2; (c)- pH 7,2 ;  
1- catod stationary ; 2- ca-  
tod vibrat

### 3.2.7. Influența pH-ului

În prezentul paragraf ne propunem să prezentăm date privind influența pH-ului asupra depunerilor de aliaj conduse din baia 3(33,5 Ni). pH-urile la care ne referim sînt : 2,9; 5,2 și 7,2 (6,8-7,2); temperatura 40°C. Domeniul expectat al densității de curent a fost extins în acest caz peste 5A/dm<sup>2</sup> pornind de la premiza că vibrarea catodului permite acest lucru, ceea ce, pentru compararea e necesitat extinderea domeniului și pentru catod staționar. Situația propusă s-a răscirnit asupra faptului că depositele obținute pe catod staționar la densități de curent mai mari de 4A/dm<sup>2</sup> au prezentat dendrite, respectiv la densități mari au devenit sfărâmițoase și cu excreșcențe pe fețe, situație limitativă privind datele obținute.

În fig.3.51a,b,c se prezintă dependența compoziției depositelor ( greutăți) de densitatea de curent, folosind ca reper datele referitoare la depunerile din baia cu pH 2,9 (a). Compararea curbelor 1 (catod staționar), fig.3.51a,b,c exprimă o influență mică a pH-ului asupra compoziției depositelor, diferențele constatate fiind neglijabile (de 1-2% sau mai mici). Dispunerea curbelor 2 (catod vibrat) față de curbele 1, la creșterea pH-ului este analogă cu cea pentru situația reper (pH 2,9), diferențierile cu apar referindu-se la extinderea domeniului densității de curent pînă la care vibrarea duce la creșterea procentajului de nichel, urmată de creșterea celui de zinc.

Dependențele randamentelor de curent de densitatea de curent sînt redată în fig.3.52a,b,c (a-pH 2,9; b-pH 5,2; c-pH 7,2), curbele 1 referindu-se la catod staționar, iar curbele 2 la catod vibrat.

Compararea curbelor 1 din fig.3.52a și b, arată o creștere a randamentului cu pH-ul. Compararea curbelor 1 din fig. 3.52b și c indică o creștere a randamentelor de curent cu pH-ul situată în domeniu limitat al densităților de curent, urmată de o scădere în domeniul depositelor neomogene sau alterate (la pH 7,2). Compararea curbelor 2 indică randamente de curent variind neuniform la densități de curent mici, un caracter particular al dependențelor din fig.3.54a (pH 2,9) și o creștere mică a randamentelor la trecerea de la pH 5,2 la 7,2.

Curbele de polarizare prezentate în fig.3.53a și 3.53b se referă la depuneri de aliaje realizate pe catod staționar (fig.3.53a) și vibrat (fig.3.53b) la pH 7,2. Curbele globale

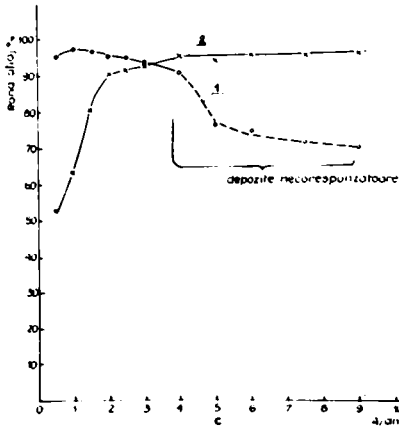
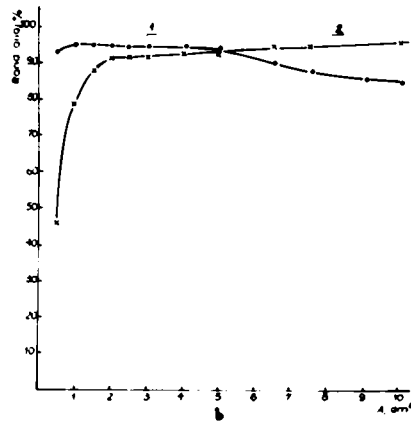
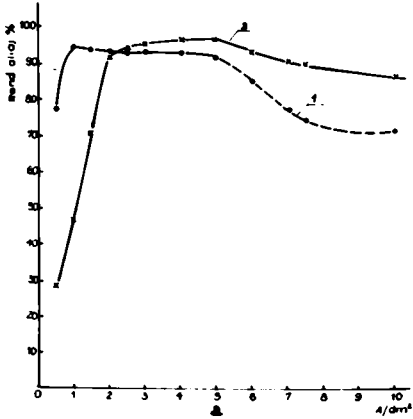


Fig. 3.52a-3.52b-3.52c  
 Dependența randamentelor  
 de curent de densitatea  
 de curent, baie 3 (33,3% Ni)  
 40°C; (a)- pH 2,9; (b)- pH  
 5,2; (c)- pH 7,2 (6,8-7,2)

pentru codepunere, 1, sînt defalcate în curbele pentru aliaj, 2, curba pentru hidrogen, 5, iar curbele 2 la rîndul lor în curbele parțiale 3 și 4 pentru depunerea nichelului și zincului în aliaj.

Față de curbele de polarizare similare obținute la pH 2,9 (fig. 25b, 26b) se remarcă în acest caz apariția netă a unor paliere. Compararea curbelor 1 din fig. 3.52a și 3.52b arată că și în acest caz vibrarea catodului duce la deplasarea domeniului de potențial pentru codepunere spre potențiale mai pozitive.

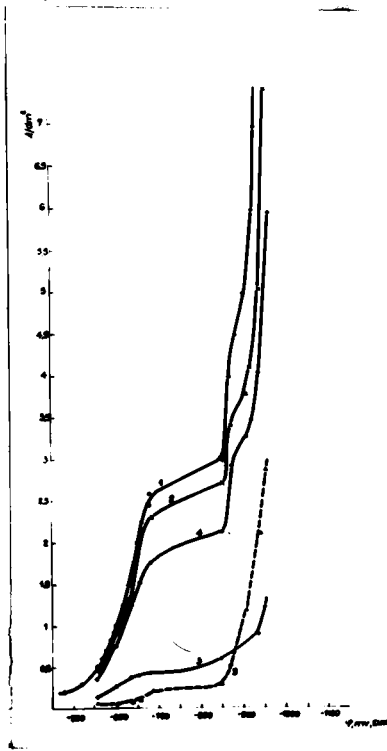
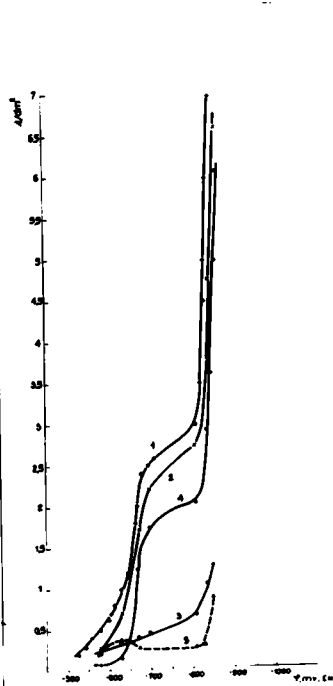


Fig.3.53a Curbe de polarizare:  
1- aliaj+H<sub>2</sub>; 2- aliaj; 3- Ni in  
aliaj; 4-Zn in aliaj; H<sub>2</sub> la de-  
punere aliaj; baie 3 (33,3%);  
40°C; pH 7,2; cated staționar

Fig.3.53b Curbe de polariza-  
re: 1- aliaj+H<sub>2</sub>; 2- aliaj;  
3- Ni in aliaj; 4- Zn in aliaj;  
H<sub>2</sub> la depunere aliaj; baie 3  
(33,3%); 40°C; pH 7,2 ;  
cated vibrel



**3.2.9. Date privind calitățile și proprietățile depozitelor de aliaj obținute în condițiile utilizării catodului staționar și vibrat**

Datele comparative privind observațiile asupra aspectelor depozitelor de aliaje, obținute la diferite situații ale parametrilor de lucru, sînt redată în tabelul 3.12 și 3.13.

Observațiile efectuate asupra depozitelor obținute în condițiile utilizării catodului staționar se pot rezuma astfel :

- depozitele obținute din baia 1 (10% greutăți în baie) au avut aspect similar cu al depozitelor de zinc, fiind gri mat deschis în tot domeniul densității de curent urmărit.

- Depozitele obținute din băile 2-5 (25-60,6% greutăți în baie) au fost gri închise la densități de curent mici, urmînd ca la creșterea densității de curent să se deschidă la culoare și să manifeste tendința spre luciu.

- Depozitele obținute din băile 6-7 (75-90 %) au parcurs nuanțe de la cafeniu și gri închis-maroniu spre gri cu reflexe cafenii, sau luciu cu reflexe cafenii.

- Depozitele obținute din băile 1-5 în deceseți, au prezentat urme de bule de hidrogen (pitting), acestea atenunându-se cu creșterea densității de curent. De asemenea urmele de bule s-au atenuat pe tot domeniul densității de curent, pînă la dispariție, pentru băile 6 și 7.

- Depozitele obținute din băile 2 și 3 au manifestat tendința spre un aspect omogen.

- Depozitele obținute din baia 3 la temperaturi de 50°C și 60°C au fost închise la culoare la densități de curent mici și cu tendința de alterare, urmînd ca la creșterea densității de curent culoarea să se deschidă, dar urmele de bule deși diminuate să se păstreze. Pentru depozitele obținute din baia 7, în schimb, creșterea temperaturii a dus la o îmbunătățire a aspectului depozitelor, pe cînd la baia 1 au devenit întunecate la densități de curent mici.

- Depozitele obținute la pH 5,2 și 7,2 gri deschise au păstrat de acumeni urme de bule vizibile, pînă la densități de curent suficient de mari (cca 5A/dm<sup>2</sup>) și au manifestat o friabilitate a depozitelor la densități de curent mari. Observațiile privind depuneri conduse la densități de curent > 5A/dm<sup>2</sup> (tabel 3.12) ilustrează alterarea depozitelor.

Observațiile efectuate asupra depozitelor obținute în condițiile utilizării catodului vibrat se pot rezuma astfel :



Tabel 3.12

Descrierea aspectului depozitelor

Nr. crt.	Baza Nr.	Densit. de curent catodica A/cm <sup>2</sup>	Observații asupra depozitelor	
			Catod staționar	Catod vibrat
1	1 40°C	0,5	Dep.gri mat deschis urme bule hidrogen	Dep.negru mijloc, mai deschis margini
2	pH2,9	1	- " -	Dep.gri deschis, pete ușor cafenii relief suprafață după uscare
3		1,5	- " -	- " -
4		2	- " -	- " -
5		2,5	- " -	- " - pete cafenii mai puține
6		3	- " -	Dep.gri deschis, uniform fără pete
7		4	- " -	Dep.gri mat deschis
8		5	- " -	- " -
9	2 40°C	0,5	Dep.gri închis nu-antă cafenie uniform urme bule	Dep.gri închis-cafeniu mat mijloc, lucios margini
10	pH2,9	1	Dep.gri deschis-argintiu, mat margini (urme bule)	Dep.gri mat, relativ deschis
11		1,5	- " -	- " -
12		2	- " -	- " -
13		2,5	- " -	Dep.gri deschis, mat margini, tendință luciu mijl
14		3	- " -	Dep.gri deschis mat-argintiu
15		4	- " -	- " - (tendință luciu)
16		5	Dep.tendință luciu, argintiu(urme bule)	- " -
17	3 40°C	0,5	Dep.gri mat închis bule aderente (urme bule)	Dep.gri închis-cafeniu noru
18	pH2,9	1	Dep.gri mat relativ deschis bule aderente, urme bule	- " -
19		1,5	Dep.gri mat deschis-luciu, urme bule	- " -
20		2	- " -	(cova mai deschis mijloc) Dep.luciu mijloc, mat margini
21		2,5	Dep.gri mat-argintiu, urme bule	- " -
22		3	- " -	Depozit lucios
23		4	Dep.gri deschis - urme bule	Dep.lucios-argintiu uniform
24		5	- " -	- " -

Tab.3.12(continuare)

25	4	0,5	Dep.gri mat, nuanță cafenie	Dep.cafeniu, uniform
26	40°C	1	Dep.gri mat, relativ inchis, urme mari bule	Dep.cafeniu, mai lucios mijloc, mat margini
27	pH2,9	1,5	Dep.gri mat deschis -zone luciu-urme bule	- " -
28		2	Dep.cu zone mate și zone lucioase	- " -
29		2,5	Dep.cu zone luciu și zone mate	Dep.gri inchis,cafeniu margini
30		3	- " -	Dep,gri inchis, uni- form
31		4	Dep.argintiu - urme bule	Dep.gri mat deschis, relativ uniform
32		5	Dep.argintiu-bulele aderă foarte slab	Dep,gri mat deschis, uniform
33	5	0,5	Dep.gri inchis-uni- form nuanță cafea	Dep.cafeniu - lucios mijloc, mat margini
34	40°C	1	Dep.lucios-nuanță cafeniu,urme bule	Dep.gri mat, pete gri- cafenie
35	pH2,9	1,5	Dep.gri mat-argintiu urme bule	Dep.lucios mijloc, ca- feniu
36		2	Dep.gri argintiu lăptos	Depozit gri mat inchis
37		2,5	- " -	Dep.gri mat, deschis mij- loc,mat margini,tendință spre luciu
38		3	- " -	Dep.gri deschis,mat mar- gini lucios mijloc
39		4	- " -	- " -
40		5	Dep.gri argintiu, luciu mijloc	- " -
41	6	0,5	Dep.luciu,cafeniu deschis,urme bule marg.	Depozit cafea deschis
42	40°C	1	Dep.gri argintiu, usor cafea	Dep,mat, nuanță cafea
43	pH2,9	1,5	- " -	Dep.lucios mijloc, mat marginat
44		2	- " -	Dep.gri deschis-mat spre lucios,mai inchis margini
45		2,5	- " -	Depozit argintiu lăptos- uniform
46		3	- " -	- " -
47		4	Dep.argintiu lăptos (degajare abundentă) hidrogen)	Dep,argintiu lătos, foarte lucios mijloc
48		5	Dep,argintiu, dire cafeii	- " -
49	7	0,5	Dep.mat gri inchis reflexe cafea	Dep.gri inchis-cafeniu- lucios
50	40°C	1	Dep.usor cafea, lu- cios(slab exfolieri fețe)	Dep.lucios-cafeniu (slab exfolieri fețe)
	pH2,9			

Tabel 3.12(continuare)

51		1,5	Dep.ugor cafeniu, lucios(slab exfolieri (fete)	Dep.lucios-cafeniu (slab exfolieri fațe)
52		2	- " -	- " -
53		2,5	- " -	Dep.lucios-cafeniu
54		3	(Degajare foarte abundentă hidrogen)	- " -
55		4	- " -	Dep.lucios-argintiu, tentă cafenie
56		5	- " -	- " -
-----				
57	1	0,5	Depozit gri inchis	Depozit brun - negru
58	50°C	1	Dep.gri mat deschis	Dep.tend.luciu - tentă cafenie
59	pH2,9	1,5	- " -	Depozit gri
60		2	- " -	Dep.gri deschis mat
61		2,5	- " -	- " -
62		3	- " -	- " -
63		4	- " -	- " -
64		5	- " -	- " -
-----				
65	1	0,5	Dep.gri inchis-cafeniu	Dep.gri inchis - negru
66	50°C	1	- " -	- " -
67	pH2,9	1,5	Depozit gri-cafeniu	Depozit gri-cafeniu
68		2	Depozit gri deschis	Depozit gri deschis
69		2,5	- " -	- " -
70		3	- " -	Dep.gri deschis argintiu
71		4	- " -	- " -
72		5	- " -	- " -
-----				
73	2	0,5	Dep.cafeniu lucios tendință exfolieri	Dep.uniform - cafeniu lucios-argintiu mat
74	50°C	1	Dep.gri mat inchis - urme bule	Depozit gri inchis
75	pH2,9	1,5	Dep.gri deschis mat, urme bule	- " -
76		2	- " -	Dep.gri mai deschis mat
77		2,5	- " -	- " -
78		3	- " -	- " -

Tabel 3.12 (continuare)

79		4	Dep.gri deschis mat, urme bule	Dep.gri mai deschis mat
80		5	Dep.gri deschis argintiu, urme bule puține	Dep.gri deschis- tendință luciu
81		0,5	Dep.negru cafeeniu (tend.exfoliere)	Depozit cafeeniu inchis
82	60°C	1	- " -	Depozit cafeeniu
83	pH2,9	1,5	Depozit ușor cafeeniu	Depozit neomogen tentă cafeie
84		2	Dep.gri mat urme bule	Depozit cafeeniu deschis
85		2,5	Dep.gri deschis tendință luciu	Dep.gri deschis - tentă cafeie
86		3	Dep.lucios, urme bule	Depozit lucios
87		4	- " - - " -	Depozit gri argintiu
88		5	Dep.argintiu lucios, slabe urme bule	- " - , luciu mijloc
89		0,5	Depozit brun → negru	Depozit brun - negru
90	50°C	1	Dep.cafeeniu lăptos tendință luciu	Dep.cafeeniu lăptos - neomogen
91	pH2,9	1,5	Depozit mat cafeeniu	Dep.gri inchis - mat cafeeniu
92		2	Depozit lucios → cafeeniu deschis	Depozit lucios, cafeeniu deschis
93		2,5	- " -	- " -
94		3	- " -	- " -
95		4	Depozit argintiu - ușor cafeeniu	Depozit argintiu - ușor cafeeniu
96		5	- " -	- " -
97		0,5	Depozit negru mat, uniform	Depozit brun-negru
98	60°C	1	Dep.gri inchis cafeeniu	Dep. gri inchis - negru
99	pH2,9	1,5	- " -	- " -
100		2	- " -	Dep. gri inchis - cafeeniu uniform
101		2,5	Depozit cafeeniu, tendință luciu	Depozit cafeeniu, tendință luciu
102		3	Dep.lucios-argintiu tentă cafeie	Dep.lucios, tentă cafeie
103		4	- " -	- " -
104		5	- " - tend.dendrite marginii	- " -
105		0,5	Dep.gri deschis - urme bule	Dep.gri inchis - dunzi negri
106	40°C	1	- " -	Dep.gri inchis sere negru
	pH2,9			

107		1,5	Dep.gri deschis - urme bure	Dep.gri inchis, neuniform
108		2	Dep.gri argintiu, urme bure	Dep.gri mat uniform
109		2,5	Dep.argintiu, uşor urme bure	Dep.gri mat, luciu milio
110		3	Dep.lucios, uşor urme bure	Dep. tendinşă luciu
111		4	- " - - " -	Depozit lucios
112		5	- " - - " -	- " -
113	3	0,5	Dep.gri mat, urme bure	Dep.gri inchis-noi ru
114	40°C pH 7,2	1	- " -	- " -
115		1,5	- " -	- " -
116		2	- " -	Depozit gri inchis
117		2,5	- " -	Depozit gri inchis
118		3	Dep.gri mat-luciu (urme bure)-friabil	Dep.gri inchis- gri mat deschis
119		4	Dep.gri mat-luciu (friabil), tend.dendrite	Depozit lucios
120		5	- " -	Depozit lucios uniform

Tabel 3.13

Descrierea aspectului depozitelor la  
densităţi de curent mari

Nr. ort.	Baza Nr.	Densit. de curent catodici A/dm <sup>2</sup>	Obse vații asupra depozitelor	
			Catod staționar	Catod vibrat
1	3	6	gri deschis- dendrite	luciu, lucios cu sone mate
2	40°C pH 2,9	7,5	lucios, tend.exfoliere, dendrite	lucios argintiu
3		10	- " -	- " -
4	3	6	milio gri argintiu, margini mat, tend. dendrite	lucios argintiu
5	40°C pH 5,2	7,5	gri mat deschis - friabil, dendrite	- " -
6		10	- " -	- " -
7	3	6	gri mat friabil-dendr.	lucios argintiu
8	40°C pH 7,2	7,5	- " -	- " -
9		10	- " -	- " -

- Depozitele obținute la densități de curent mici au fost de culoare închisă, negre sau cafenii, după caz și uneori neomogene ca aspect.

- La creșterea densității de curent culoarea depozitelor s-a deschis, prezentând, după caz tendință spre luciu.

- Depozitele obținute la 50°C și 60°C din baia 1, exceptând prima parte a domeniului densității de curent, au fost deschise la culoare (gri mat și gri argintii), cele din baia 3 au fost închise la culoare pînă la 1,5 și 2,5 A/dm<sup>2</sup>, iar cele din baia 7 închise la culoare, cu tendință spre luciu la densități de curent 2 A/dm<sup>2</sup>, cînd și culoarea s-a deschis.

- Depozitele obținute la pH 5,2 și 7,2 din baia 3 au fost gri închis la culoare la densități de curent relativ mici, iar la creșterea densității de curent au devenit gri deschis și în continuare lucioase.

Pentru depuneri conduse din băile 2 și 3, observațiile microscopice au arătat că la densități de curent de 0,5 și 1 A/dm<sup>2</sup>, în deosebi, și cînd staționar depozitele au prezentat o suprafață perturbată și urme de bule ("cratere"). La creșterea densității de curent dimensiunile "craterelor" s-au diminuat, în schimb la densități de peste 4 A/dm<sup>2</sup> pe fețe au apărut noduli. În condițiile vibrării catodului, depozitele întunecate obținute la densități de curent mici au avut o suprafață puternic perturbată, urmînd ca la creșterea densității de curent afinarea suprafeței să se atenueze, începînd cu 4 A/dm<sup>2</sup> (ex. baia 3, pH 7,2) s-au obținut depozite cu suprafață uniformă netedă. Observațiile microscopice au arătat înod că depozitele lucioase, obținute din baia 3 la peste 6 A/dm<sup>2</sup> au prezentat fisurări pe fețe și neomogenități, iar la densități de curent mai mari de 8 A/dm<sup>2</sup> fisurările au fost însoțite și de apariția unor noduli pe fețe. (Fragilitatea depozitelor lucioase de la pH 2,9 s-a atenuat la trecerea la pH 7,2).

În fig. 3.54-3.59 se exemplifică prin microfotografii situații de tipul celor descrise.

Anteol, pentru depuneri conduse din baia 3 la 40°C, pH 7,2 suprafața redată în fig. 3.54, corespunzătoare catodului staționar la 3 A/dm<sup>2</sup> relevă "cratere", datorate aderenței bulilor de hidrogen în timpul depunerii, pe cînd suprafața redată în fig. 3.55, corespunzătoare catodului vibrat, tot la 3 A/dm<sup>2</sup>, relevă o structură puternic perturbată a suprafeței, o creștere dezordonată și diminuarea craterelor datorate aderenței bulilor. Suprafața redată în fig. 3.56, corespunde unui deposit obținut pe catod staționar



Fig.3.54 Depozit obținut  
din baie 3; 40°C; pH 7,2;  
Densitatea de curent  
3 A/dm<sup>2</sup>; catod staționar  
(mărire, 35 x)

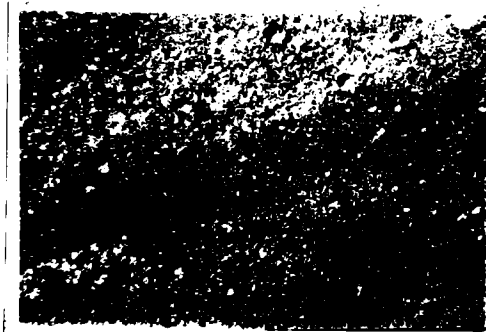


Fig.3.55 Depozit obținut  
din baie 3; 40°C; pH 7,2;  
Densitatea de curent  
3 A/dm<sup>2</sup>; catod vibrat  
(mărire, 35 x)

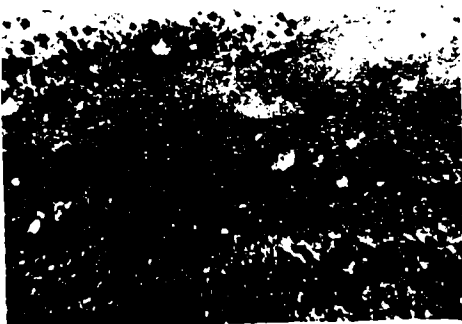


Fig.3.56 Depozit obținut  
din baie 3; 40°C; pH 7,2;  
Densitatea de curent  
5 A/dm<sup>2</sup>; catod staționar  
(mărire, 35 x)



Fig.3.57 Deposit obținut  
din baia 3; 40°C; pH 7,2.  
Densitatea de curent  
5 A/cm<sup>2</sup>; catod vibrat  
(mărire, 35 x)

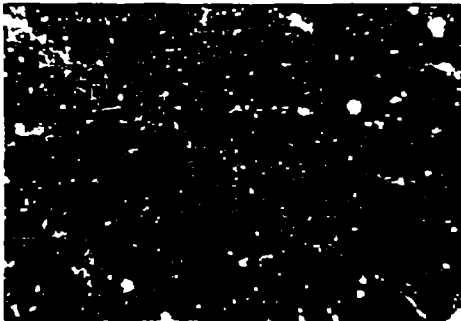


Fig.3.58 Deposit obținut  
din baia 3; 40°C; pH 7,2.  
Densitatea de curent  
7,5 A/cm<sup>2</sup>; catod vibrat  
(mărire, 35 x)

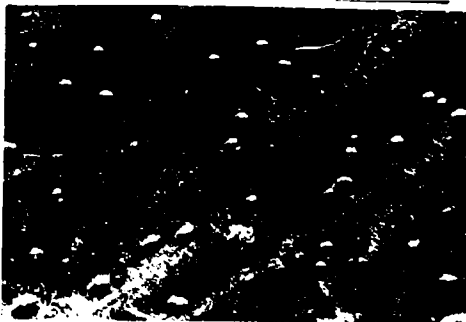
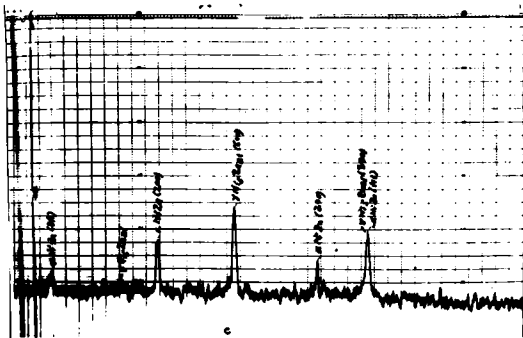
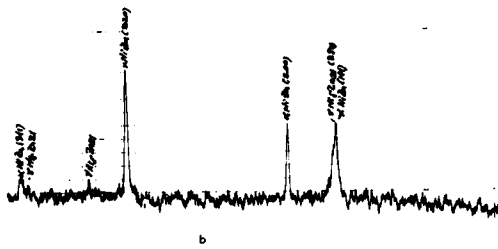
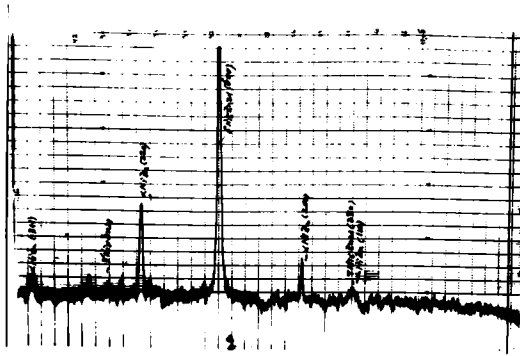


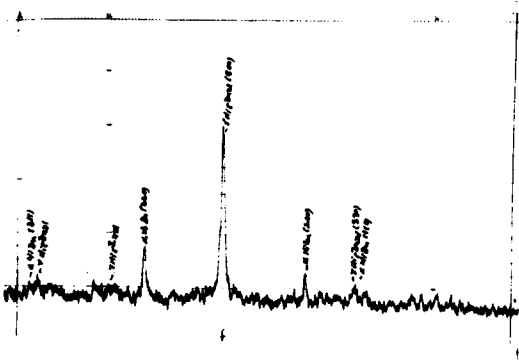
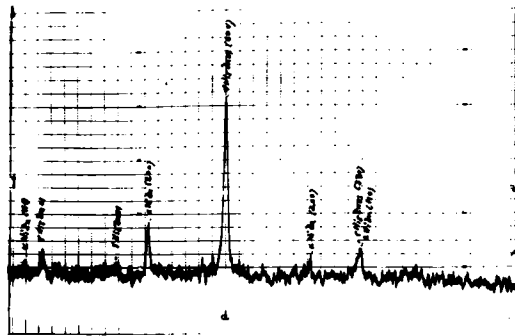
Fig.3.59 Deposit obținut  
din baia 3; 40°C; pH 7,2.  
Densitatea de curent  
9 A/cm<sup>2</sup>; catod vibrat  
(mărire, 35 x)





RESEARCH  
LABORATORY  
X-RAY DIFFRACTION

Fig.3.60. X-ray diffractograms - deposits : a,b -  $1 \text{ A/dm}^2$ ,  
c,d -  $3 \text{ A/dm}^2$ , e,f -  $5 \text{ A/dm}^2$ ; a,c,e - cathod stationary;  
b,d,f - cathod vibrat; bath 3 ; pH 7,2 ;  $40^\circ\text{C}$



nar la  $5 \text{ A/dm}^2$  și prezintă noduli pe fețe. pe cînd suprafața redată în fig.3.57 pentru o depunere pe catod vibrat la  $5 \text{ A/dm}^2$  (în aceleași condiții de pH și temperatură) apare ca o suprafață netedă, depositul fiind lucios.

Suprafețele redată în fig.3.58 și 3.59, coresund unor depozite obținute pe catod vibrat la  $7,5 \text{ A/dm}^2$  și  $9 \text{ A/dm}^2$ . Deși macroscopic depozitele apăreau lucioase, observațiile microscopice, au arătat fisurarea depozitelor în ambele cazuri, și inițierea de noduli la  $9 \text{ A/dm}^2$ .

Duritatea depozitelor (de grosime 30-40  $\mu$ ) s-a situat în medie în jurul a  $500-550 \text{ kg/cm}^2$  pentru depozitele obținute la pH 6,8-7,2 la  $5 \text{ A/dm}^2$  pe catod vibrat. Duritatea depozitelor obținute la pH mai acid a fost mai mare, de pînă la  $600 \text{ kg/cm}^2$  și chiar mai mult și a corespuns unor depozite tensionate. De asemenea o duritate mare au prezentat și depozitele obținute la densități de curent mai mari de  $6 \text{ A/dm}^2$ , obținute pe catod vibrat din baia 3 la  $40^\circ\text{C}$ , pH 6,8-7,2, ea fiind  $\approx 600 \text{ kg/cm}^2$  și corespunzătoare unor depozite microfisurate.

Depozite cu conținut de nichel de 5-10%, obținute din băile cu conținut scăzut de nichel ( $< 25$ ) au fost mate și în condițiile vibrării catodului și au prezentat o duritate de 200-400  $\text{kg/cm}^2$  (duritatea a crescut cu densitatea de curent). Valorile durităților sînt valori medii, acestea variînd pe suprafața depozitelor (au existat situații și cînd duritatea nu s-a putut determina).

Aliajele cu conținut de nichel între 10-30% au prezentat o structură bifasică, atât la obținerea pe catod staționar, cît și vibrat. În fig.3.60 se exemplifică röntgenograme obținute pentru depuneri efectuate la 1,5 și  $5 \text{ A/dm}^2$ , corespunzînd catodului staționar (a,c,e) și vibrat (b,d,f) din baia 3 ( $40^\circ\text{C}$ ; pH 7,2). Cele două faze au fost: faza  $\alpha$  (conform nomenclaturii din literatură /135, 190/după Raub, cristale mixte, constantă medie a rețelei (rețea cubică cu fețe centrate) fiind  $a=3,60-3,62$ , mărîmă față de constanta rețelei nichelului,  $a=3,52/190$ ) și faza  $\gamma$  (rețea, cubică celulă mare, cu  $a=3,92$ ), corespunzînd soluției solide Ni<sub>5</sub>-Zn<sub>21</sub> și respectiv unui grad mai mare de simplificare a structurii rețelei. La densitatea de curent de  $1 \text{ A/dm}^2$  se observă că vibrarea catodului a dus la diminuarea prezenței fazei  $\gamma$ . Nu s-a decelat sînc pur, pentru această baie, chiar din röntgenogramele obținute pentru depuneri efectuate la densități de curent și mai mari, ci doar prezența celor două faze  $\alpha$  și  $\gamma$ .

cu diminuarea conținutului fazei  $\alpha$  (lucru apreciat din intensitatea liniilor caracteristice), la creșterea densității de curent.

stabilirea și observațiile efectuate privind depozitele au permis definirea următoarelor condiții optime de depunere, care la folosirea catodului vibrat duc la depozite lucioase, aderențe :

- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  25-35 g/l
- $2\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  40-65 g/l
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  250 g/l
- $\text{H}_2\text{BO}_3$  20 g/l
- pH 6,8 - 7,2
- temperatura 40°C
- densitatea de curent catodică 4-6  $\text{A}/\text{dm}^2$
- catod vibrat (50 Hz) amplitudinea 1,5 mm + barbotare cu aer
- randament de curent catodic 90-95%

Dispersia de compoziție se poate aprecia ca bună, depunerea situându-se în domeniul variației lente a compoziției cu densitatea de curent (v. curba, fig.3.53c). Urmele izolate de pitting se înlătură complet prin vibrarea catodului, combinată cu barbotare de aer.

Folosirea anozilor combinați de nichel și zinc (cu raportul suprafețelor 1:1 și 1:2, cu oprețurare a anodului (2-3 ore la 40-50°C în 50-60 g/l  $\text{NiSO}_4$ , 250 g/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) pentru acoperirea cu o peliculă de nichel, conform indicațiilor literaturii [140] a dus la creșterea conținutului de zinc în bai

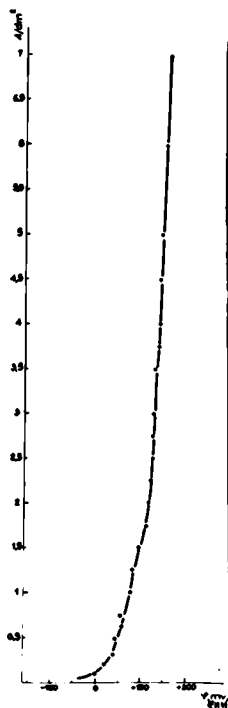


Fig.3.61 Curba de polarizare privind dizolvarea nichelului 40°C ; pH 7,2 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -30 g/l)

Nu a fost posibilă trasearea curbei de polarizare la dizolvarea zincului acoperit cu nichel, datele fiind nereproductibile și dizolvarea necontrolabilă.

Dizolvarea nichelului în baia propusă, exprimată prin curba de polarizare este dată în fig. 5.61.

Ince cărțile la coroziune a depositelor de aliaje Ni-Zn, pe fier, efectuate în soluție de NaCl 3%, pentru depuneri de 30-40% cu 15-18% Ni s-au condus prin urmărirea comportării în timp, comparativ cu acoperiri, de grosimi similare, de zinc pe fier (pasivate și nepasivate). În aceste condiții potențialele acoperirilor de aliaj au fost cu circa 300 mV mai pozitive decât potențialele depositelor de zinc nepasivate (-450 + -550 mV (SHE)) apropiindu-se de potențialul fierului suport în mediu respectiv (-340 mV (SHE)), oferind o protecție anodică a probelor de fier, dar în condiții de potențial al acoperirilor de aliaj mai pozitiv decât a celor de zinc.

Produgii de dizolvare ai zincului pe probele acoperite cu zinc pur au apărut după 2-3 zile. La depositole de aliaj cu 15-18% Ni, obținute pe catod vibrat, asemenea produgii au apărut după circa 10-14 zile. Probele cocane după 30 de zile din a lăția NaCl 3% nu au prezentat pete de rugină.

Depozite pasivate de aliaj (în bicromat) au rămas lucioase și după 30 zile, pe cînd depozite pasivate de zinc au prezentat găuri izolate, corespunzînd atacului pînă la suport.

Duritatea superioară a depositelor de aliaj și implicit și rezistența mecanică, proprietățile anticorozive superioare acoperirilor cu zinc, aspectul și luciul similare cu cel al acoperirilor cu nichel, la conținut destul de ridicat în nichel, demonstrează superioritatea depunerilor de aliaje Ni-Zn și posibilități aplicative.

,

## CAPITOLUL 4

### 4. PRIVIRE CRITICĂ ASUPRA IPOTEZELOR DE INTERPRETARE REFERITOARE LA CATEDODUL ALIAJ NI-Zn (PRINZIPE DE INTERPRETARE A CODOUNERII NI-Zn) /191/

Stadiul actual al explicațiilor date diferitelor situații de codoanere Ni-Zn, ca ipoteze, poate constitui un punct de plecare în interpretarea datelor experimentale, dar nu și suficient, în acest sens fiind necesare completări și clarificări.

#### 4.1. Scurtă privire critică asupra ipotezelor referitoare la codoanerea nichelului și zincului

Analiza unor ipoteze, ca cele redată în paragraful 2.6 ne permite să remarcăm caracterul lor unilateral și uneori doar parțial justificat în încercările de generalizare, care după părerea noastră provine din faptul că se urmărește găsirea de explicații pentru situații izolate, dar se ignoră contribuția tuturor termenilor care concurează la definirea modificărilor globale de polarizare. Faptul că în cei circa 70 de ani de când s-a inițiat studiul acestei codoaneri și a continuat să preocupe pe cercetători, nu s-a ajuns la o deplină clasificare a naturii sale, provine și din limitele metodelor experimentale, din imposibilitatea urmării cinetice separate a partenerilor în codoanere și din imposibilitatea prinderii izolat a componentelor modificărilor globale de polarizare. Totuși datele oferite chiar de ipotezele și studiile teoretice existente pot sta la baza sesizării unor aspecte importante, a căror sens se poate analiza, dar cărora, se pare, nu li s-a acordat suficientă atenție.

Explicația lui Foerster /129/, ca una din primele ipoteze cu caracter intuitiv, referindu-se la natura suprafeței catedodului modificată de prezența zincului, considerăm că în germene constituie un reper important pentru interpretarea procesului, dar insuficient fără alte detalieri. Respingera rolului naturii catedodului de aliaj de către Brenner, cu referire la imposibilitatea definirii unui conținut "critic" de zinc necesar ca să se manifeste un caracter anormal al codoanerii nu este justificată. Rolul naturii catedodului de aliaj, ca factor dinamic ce se instituie în timpul codoanerii nu trebuie privit izolat, ci în corelație cu alți factori ce se manifestă simultan, ceea ce nu impune neapărat ca utare și definirea unui conținut critic de zinc în deposit pentru ca procesul să decurgă anormal.

Ipotesele lui Glasstone /90,129/ destul de aproximative și susceptibile de rezerve au fost logic analizate și respinse de Brenner.

Destul de hazardată în enunțarea sa pare a fi interpretarea dată de K.H. Indira și colab. /157/, care se referă la o adsorbabilitate a ionilor de  $Zn^{2+}$  ce ar crește cu creșterea conținutului de zinc în deposit, fără altă detaliere și argumentare decât cea rezultată din analiza curbei de polarizare de la depunerea "niobelului negru", situație de codepunere destul de improprie (prezența anionului  $SO_4^{2-}$ ) și a unor date din literatură. În lucrarea ulterioară /165/ Indira și colab. reiau această ipoteză, analizând curbe de polarizare globale, adsorbabilitatea ionilor fiind presupusă a priori, și considerată ca aplicabilă în diferite situații de codepunere. Nu s-a lucrat însă la tărie ionică constantă și de asemenea nu s-au corelat curbile de polarizare (luate global) cu compoziția depozitelor.

Modelul lui Iuriev /160/, cu dezvoltările sale ulterioare /161-164/ constituie o bază mult mai logică pentru interpretarea codepunerii zincului cu metalele grupei fierului și în particular cu nichelul. În varianta sa inițială /160/, pornit de la o interpretare a curbelor de polarizare, s-a admis că activitatea superficială a ionilor de zinc ar fi mai mare ca a celor de nichel (diferențiere parțial dovedită la afectarea descărodrii hidrogenului) ceea ce ar corela unele modificări structurii părții compacte a dublului strat. Studiul descărodrii concomitente pe electrod de mercur (picător și staționar) efectuat de Volkov și Iuriev /162/ arată însă o cinetică practic nemodificată la codepuneri conduse pe suprafața nesolidificată a catodului, și o comportare obișnuită normală când aceasta se solidifică. Prima situație ar infirma diferențierile în activitatea superficială ca impuse de caracterul ionilor, cum s-a arătat în modelul inițial. Cea de a doua situație a fost atribuită suprapotențialului mare a nichelului pe aliajul Ni-Zn, ceea ce apare ca o explicație a cauzei prin încălzi efectul său. De asemenea nu este suficient de argumentată nici respingerea rolului modificării p.s.n. Se consideră că pe catod solid vor conta și depolarizarea depunerii zincului prin aliere, (dar se face abstracție de situațiile în care poate fi luată în discuție și depolarizarea prin aliere pentru nichel) și diferențierile în activitățile superficiale, favorabile zincului. Nu se face de asemenea nici o corelare între proprietățile adsorbitive ale catodului de aliaj și proprietățile ionilor parteneri de a se adsorbi, cu



atit mai mult cu oit prin codepunerea condusa pe mercurul nemodificat modelul initial a lui Iuriev ar apara de respins.

Blocarea catodului prin hidrozisii formați, propusa ca explicatie a anormalității codepunerii, ca factor cinetic defavorabil nichelului, luntă in considerare de Trannor și alți autori /156,158/ este indreptată de măsurătorile de pH in stratul catodic /164/, cit și de caracterul anormal al codepunerilor din băi la care formarea hidrozisilor nu are loc /116,140/. Lucrarea lui Iuriev și Volkov /104/ referitoare la măsurarea pH-ului in stratul catodic la codepunere, demonstrează manifestarea anormalității codepunerii și in absența formării hidrozisilor.

După părerea noastră, suprapotențialului hidrogenului pe aliaj, mai mic decit pe nichel, ar putea corectunde in anumite situații la o alcalinizarea mai puțin accentuată a spatiului catodic chiar decit la depunerea individuală a nichelului. Cel puțin pentru depositule cu mult zinc, anormalitatea codepunerii nu s-ar mai putea atunci motiva nici prin formarea  $Zn(OH)_2$  și cu atit mai mult a  $Ni(OH)_2$ , lucru pe care de altfel Iuriev și Volkov l-au dovedit. Anormalitatea s-ar putea motiva prin prisma unei asemenea ipoteze de blocare a catodului, doar dacă s-ar forma hidrozisii in toate situațiile de codepunere și anume in cantitate mai mare decit depunerea individuală a nichelului.

Caracterul vag al sugestiiilor de interpretare date de H. Solle /106/ nu permit clarificări in explicarea codepunerilor anormale Ni-Zn, Co-Zn, Fe-Zn.

Relațiile cinetice propuse de Rotinian și Heifot /58,60/, cit și sugestia de legitate cu caracter general, derivată din acestea, enunțată de Laiser și Tsu-Jani /80/, prin o componentă a modificărilor globale de polarizare, modificarea p.s.n. trebuie să fie luate in considerare la codepunerea Ni-Zn, pentru că p.s.n. ale partenerilor diferă cu circa 0,5 V /88/, cu atit mai mult cu oit, după părerea noastră asemenea modificări implică și modificări de adsorbție. Din cele prezentate in paragraful 2.6 și anterior raționam : - luarea in discuție a naturii catodului și a naturii soluției de electrolit-anestec, dar de obicei nu concomitent ; faptul că nu se corelează proprietățile de adsorbție ale catodului de aliaj cu proprietățile ionilor parteneri ; faptul că nu s-au dat modele de interpretare care să coreleze raportul partenerilor in depozit cu raportul lor in baie ; faptul că nu se interpretează condițiile in care codepunerile Ni-Zn pot fi normale și că nu se corelează distanțarea potențialelor

de depunere individuală (curbele de polarizare), cit și faptul că nu se detaliază componente ale modificărilor globale de polarizare, faptul că nu se ține seama suficient de particularitățile cinetice ale depunerilor individuale de nichelului și zincului.

În cele ce urmează ne propunem să elaborăm un model care să constituie o bază pentru interpretarea codepunerii în discuție.

#### 4.2. Componente ale modificărilor globale de polarizare la trecerea de la depunerile individuale la codepunere

Particularitățile cinetice și termodinamice care caracterizează în general trecerea de la depunerile individuale la codepunere, au fost prezentate în cap.1. La tratarea unor exemple concrete de codepunere se sesizează de obicei modificările globale de polarizare, privite ca "depolarizări" sau "suprapolarizări", după caz, cu referire la depunerile separate ale partenerilor. Așa, de exemplu, după cum s-a arătat depunerea nichelului în aliajul Ni-Zn este privită ca "suprapolarizată", deoarece decurge la potențiale mai negative decât depunerea sa individuală, iar depunerea zincului ca "depolarizată", atât timp cât decurge la potențiale mai pozitive decât depunerea sa individuală.

În scopul definirii modificărilor de polarizare responsabile de "suprapolarizarea" depunerii nichelului și "depolarizarea" depunerii zincului, în prezentul paragraf vom urmări defalcarea modificărilor globale de polarizare, privite ca sume de modificări. Ne vom referi în acest sens la un caz general în care partenerii vor fi metalele  $M_1$  (metalului mai electro pozitiv) și  $M_2$ , ionii respectivi fiind  $M_1^{n_1+}$  și  $M_2^{n_2+}$ , urmînd ca apoi să facem particularizarea pentru cazul codepunerii Ni-Zn ( $M_1$ -Ni,  $M_2$ -Zn).

După cum s-a arătat, literatura prezintă și relații cinetice care țin seama atât de modificări cinetice cit și termodinamice la codepunere /50-60/. Asemenea relații, propuse de Heifetz, Rotinon și alab. pot constitui o bază matematică pentru caracterizarea legăturilor codepunerii. Ale iam în considerare două componente principale modificărilor globale de polarizare, una legată de contribuția depolarizării prin aliere, corespunzător variațiilor entalpiilor libere pentru fiecare metal ce se depune în aliaj și ce e legată de p.e.n.e. Expresia modificării globale de polarizare pentru partener, definiată de autori ca diferență  $\Delta\varphi = \varphi_{M_1} - \varphi_{M_2}$  (potențial depunere individuală - potențial depunere aliaj) prinde într-o formă implicită și alte modificări decît cele menționate, cum sînt modificările parametrilor cinetici. Nu se explicitază însă sensul fizic al componentelor de "depolarizare" și "suprapolarizare" și nu se detalie

să și alte componente în afara celor menționate, care pot caracteriza trecerea depunerii individuale-codepunere. Din acest motiv, în cele ce urmează, vom urmări trecerea de la depunerii individuale la codepunere, cu definirea sensului fizic al componentelor de modificări de polarizare, după părerea noastră importantă, prin corelarea cu energia de activare la transferul de sarcină în sens catodic. O asemenea corelare se va face în condiții voit simplificate, aproximând că interfața metal/soluție (aliaj/soluție) este permeabilă numai pentru ioni de metal. Totodată vom considera pentru simplificare și condiția  $\xi = \text{const}$  (sau  $\xi = 0$ ). În aceste condiții vom căuta să exprimăm sensul variațiilor energiilor de activare pentru partenerii  $M_1$  și  $M_2$  la depunerea ionilor lor în aliaj, ținând seama de principalele modificări ce caracterizează trecerea de la depunerile individuale la codepunere, atât de partea metal a interfețelor, cât și de partea soluție, la suprafața (zona) reacției de transfer. Aceste modificări de polarizare (componente) posibile, se pot rezuma astfel :

1) Modificări de polarizare care sînt determinate de variațiile energiilor libere a partenerilor la aliaje. Aceste variații (scăderi, v. cap. 1), în cazul cel mai general satisfăcînd condiția  $\Delta F_1 \neq \Delta F_2$ , corespund unor scăderi ale energiilor potențiale a celor doi parteneri în metal (depozit) devenit aliaj. Activitățile partenerilor devin  $a_1^a < 1$ ,  $a_2^a < 1$ , comparativ cu activitățile lor în metalele pure,  $a_1^{M_1} = 1$  și  $a_2^{M_2} = 1$  (considerate 1) și corespund unor salturi ale potențialelor "de echilibru" ale partenerilor în spre valori mai pozitive, comparativ cu potențialele de echilibru ale interfețelor separate  $M_1/M_1^{2+}$  și  $M_2/M_2^{2+}$ . Implicațiile cinetice ce derivă din aceste salturi se referă la scăderi ale energiilor de activare, definite la zona reacției de transfer, fiind depolarizări (scăderi ale polarizărilor).

2) Modificări de polarizare care sînt determinate de deplasarea p.s.n. al suprafeței catodului, devenit aliaj, față de p.s.n. ale suprafețelor catodilor constituiți din partenerii puri. Situația p.s.n. al suprafeței aliajului va corespunde unei creșteri a polarizării pentru depunerea partenerului  $M_1$ , cu p.s.n. mai pozitiv, respectiv unei "suprapolarizări" și unei scăderi a polarizării pentru partenerul  $M_2$ , cu p.s.n. mai negativ, respectiv unei "depolarizări". Detalierea acestui aspect o vom efectua separat.

3) Modificări de polarizare corespunzătoare modificărilor activităților ionilor în soluție, la punerea lor împreună, care

pot fi făcute neglijabile la potențial  $\zeta = 0$  (sau  $\zeta = \text{const.}$ ). (concentrații mari sau exces de electrolit străin).

4) Modificări de polarizare condiționate de modificări de adsorbție pe suprafața catodului. Nu ne vom referi acum la adsorbția unor substanțe străine (introduse sau generate în decursul procesului), alttele decât ionii ce se descarcă, ci la enunțarea succintă a unui aspect al modificărilor de adsorbție considerat de noi ca important. Acest aspect trebuie să se refere după părerea noastră la corelarea modificărilor proprietăților de adsorbție ale ionilor cu modificarea proprietăților adsorbitive ale suprafeței catodului devenit aliaj, față de cele ale suprafețelor catodilor-metale. O asemenea componentă poate deveni importantă dacă proprietățile adsorbitive ale suprafețelor metalelor  $M_1$  și  $M_2$  diferă mult și dacă proprietățile de a se adsorbi ale ionilor parteneri sînt diferențiate. O asemenea corelare a proprietăților adsorbitive ale suprafeței catodului cu proprietățile de a se adsorbi ale ionilor parteneri nu se face în ipotezele existente în literatură.

5) Modificări de polarizare ce se instituie în cursul depunerii de aliaj, legate de formarea soluțiilor solide supra-saturate /4/ ce pot afecta ambii parteneri.

Acemenea modificări, caracterizînd situația specială oferită de aliajele electrodepuse, nu se referă neapărat la trecerea de la depunerile individuale la codepunere. Ele pot însă caracteriza mersul codepunerii, privitye ca și "creșteri ale polarizării" cu referire la ambii parteneri, și corespund unor limitări de dizolvare, respectiv unor variații ale entalpiilor libere la aliere,  $|\Delta F_1'| < |\Delta F_1|$  și  $|\Delta F_2'| < |\Delta F_2|$ , diminuate (de exemplu la creșterea densității de curent).

Decurgerea simultană a tuturor modificărilor de polarizare de tipul celor enumerate, din care unele pot prevala, se reflectă în localizarea potențialului comun de codepunere și în definirea raportului vitezelor partenerilor în codepunere comparativ cu cel care ar fi de așteptat din datele asupra depunerilor individuale. Faptul că ele nu pot fi prinse separat, ci doar ca sume, ca modificări globale de polarizare, nu exclude manifestarea lor concurentă. Dacă pentru depunerea unui partener în aliaj, suma creșterilor de polarizare este mai mare ca suma scăderilor de polarizare depunerea sa apare ca "suprapolarizată", iar pentru o relație opusă să a sumelor, ca "depolarizată".

Dintre modificările enumerate ne vom opri asupra modifi-

rilor (1), (2), (4) și (5), ținând seama că (3) poate fi făcută neglijabilă. Considerăm că trecerea de la interfețele reper  $M_1/M_1^{2+}$  și  $M_2/M_2^{2+}$  la interfața  $(M_1, M_2)/\text{aliaj}/M_1^{2+}, M_2^{2+}$  amestec, are loc cu trecerea de la  $\psi_{s.n.}^{M_1}$  și  $\psi_{s.n.}^{M_2}$  la  $\psi_{o.n.}$ , p.s.n. al aliajului situat între p.o.n. ale partenerilor,  $\psi_{s.n.}^{M_1}$  fiind p.s.n. mai pozitiv. Mai considerăm de asemenea că metalul  $M_1$  posedă proprietăți adsorbitive superioare metalului  $M_2$  și că proprietățile de a se adsorbi ale ionilor  $M_2^{2+}$  pe catod sînt superioare celor ale ionilor  $M_1^{2+}$ . Vom compara acum, pe rînd, situațiile ce ar defini interfețele "virtuale",  $(M_1)$  în aliaj/ $(M_1^{2+})$  în electrolit amestec și  $(M_2)$  în aliaj/ $(M_2^{2+})$  în electrolit amestec, cu interfețele reper  $M_1/M_1^{2+}$  și  $M_2/M_2^{2+}$  din punct de vedere al schimbărilor ce dau la modificările de polarizare enunțate.

a) Modificări de polarizare condiționate de variațiile entalpiilor libere ale partenerilor la aliaj

S-a arătat că variațiile entalpiilor libere (căderile  $\Delta \bar{F}_1 \neq \Delta \bar{F}_2$  la formarea de aliaj dau la salturi ale po. echilibrului de echilibru în spre valori mai pozitive și totodată la modificări ale vitezelor de depunere (v. și rel. 1.11). Viteza de descărcare a ionilor pentru anodul catodic va putea fi exprimată, la depunerea individuală, prin forma simplificată a ecuației Butler-Volmer, astfel :

$$i = K \cdot a_M^{2+} \cdot \exp(-\beta_0 \varphi_0 / RT) \cdot \exp(-\beta_0 \beta \varphi_0 / RT) \cdot \exp(-\beta_0 \beta \eta / RT) \quad (4.1)$$

în care :  $K$  este constanta de viteză ;  $a_M^{2+}$  - activitatea ionilor de metal în soluția de electrolit ;  $E_0$  - componenta cinetică a energiei de activare ;  $\varphi_0$  - potențialul de echilibru ;  $\eta$  - supra-potențialul ;  $\beta$ ,  $\beta_0$ ,  $\beta$ ,  $\beta$  - cu semnificațiile date.

Particularizînd rel. (4.1) pentru depunerea metalului  $M$ , individual (indicii "i") și în aliaj (indicii "a"), avem

$$i_M = K_M \cdot a_M \cdot \exp(-E_{0M} / RT) \cdot \exp(-\beta_M \beta \varphi_0^M / RT) \cdot \exp(-\beta_M \beta \eta_M / RT) \quad (4.2)$$

și

$$i_a = K_a \cdot a_a \cdot \exp(-E_{0a} / RT) \cdot \exp(-\beta_a \beta \varphi_0^a / RT) \cdot \exp(-\beta_a \beta \eta_a / RT) \quad (4.3)$$

(am notat pentru simplificare  $a_M^{2+}$  cu  $a_M$  și  $a_a^{2+}$  cu  $a_a$ )

Dacă acum considerăm că din mărimile ce intră în relațiile (4.2) și (4.3) singura modificare este cea care se referă la potențialul de echilibru, atunci putem scrie

$$I_M = \text{const} \cdot \exp(-\beta_M \cdot zF \varphi_M^H / RT) \quad (4.4)$$

și

$$I_A = \text{const} \cdot \exp(-\beta_A \cdot zF \varphi_A^0 / RT) \quad (4.5)$$

în concordanță cu literatura /4/, energia potențială a ionului de metal în metal a scăzut cu  $\Delta \bar{F} = zF \Delta \varphi$ , deplasarea potențialului de echilibru fiind  $\varphi_M^0 = \varphi_M^{H0} + \Delta \varphi$ . Vitosa de depunere a ionilor metalului M în aliaj va deveni

$$I_A = \text{const} \cdot \exp \left[ -\beta_M \cdot zF (\varphi_M^H + \Delta \varphi) / RT \right] = \text{const} \cdot \exp \left[ -(\beta_M \cdot zF \varphi_M^H + \beta \Delta \bar{F}) / RT \right] \quad (4.5)$$

ceea ce corespunde la o variație a energiei de activare cu depunerea individuală  $E_0 \rightarrow E'_0$ , unde  $E'_0 = E_0 + \beta \Delta \bar{F} = E_0 - \beta / \Delta \bar{F}$ .

În fig.4.1a și 4.1b se vede variațiile de energii potențiale ale transporteurilor de sarcină  $M_1^{z1+}$  și  $M_2^{z2+}$ , în concordanță cu imaginea cunoscută /84/, pentru interfețele  $M_1/M_1^{z1+}$  și  $M_2/M_2^{z2+}$  în echilibru (curbele a b c, interfețele nemodificate) și la considerarea modificării date de aliere (curbele a'b'c', pentru metal aliaj), cu contribuția schimbărilor energiilor în "metal" prin  $\Delta \bar{F}$  (respectiv  $\Delta \bar{F}_1$  și  $\Delta \bar{F}_2$ ). Energiile de activare microporante (sens catodic) vor fi  $E'_{01} = E_{01} + \beta_1 \Delta \bar{F}_1 = E_{01} - \beta_1 / \Delta \bar{F}_1$  și  $E'_{02} = E_{02} + \beta_2 \Delta \bar{F}_2 = E_{02} - \beta_2 / \Delta \bar{F}_2$ .

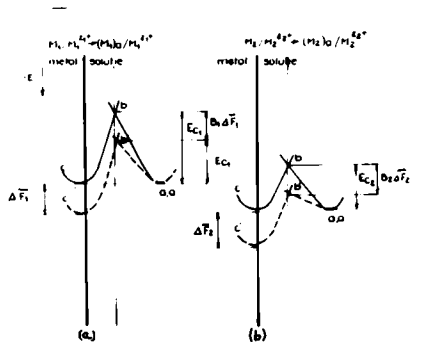


Fig.4.1(a,b)

**b) Modificările de polarizare condiționate de deplasarea p.c.n. și suprafeței catodului. Situația p.c.n. al suprafeței catodului de aliaj între p.c.n. ale suprafețelor catodice din metalele parteneri dure**

Încevările de a lega cinetica proceselor de electrod, și procesele catodice individuale cu p.c.n. /58, 60, 178, 179/ urmărează în principiu corelarea semnului sarcinii suprafeței cu cinetica și ocularul catodic, condiționat de situația potențialului față de p al suprafeței catodului. La electrodepunerea aliajelor apare o situație cu totul nouă / 58, 60/, ea referindu-se la instaur-

rarea unei deplasări a p.s.n. impusă de substituirea componentelor puri printr-un nou "metal" - aliajul.

Situarea p.s.n. al suprafeței aliajului în domeniul de potențial cuprins între p.s.n. de partenerilor puri permite compararea dispunerii celor două sectoare ale semnului sarcinii suprafeței (echivalente dependenței tensiunii superficiale,  $\sigma$ , de potențial,  $\varphi$ ), pentru aliaj, cu dispunerea sectoarelor respective pentru depunerile individuale (partenerii puri).

Se ne imaginăm curbele  $\sigma - \varphi$  dispuse ca în fig.4.2, fără vre-o precizare în privința valorilor lui  $\sigma$ , și a maximelor sale, ci doar din punct de vedere a dispunerii p.s.n. și a semnului sarcinii suprafeței electrodului.

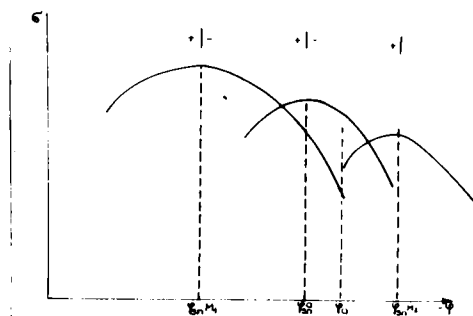


Fig.4.2

Fie potențialul  $\varphi_a$  al depunerii de aliaj, situat după p.s.n. al aliajului, corespunzător ramurii negative a curbei  $\sigma - \varphi$  pentru aliaj. Dacă la acest potențial, metalul  $M_1$  se desceade individual la o sarcină negativă a suprafeței mult mai mare, acum,

prin deplasarea p.s.n., sarcina negativă a suprafeței o-a micșorat, corespunzător deplasării p.s.n. cu diferența  $\Delta\varphi_{an1} = \varphi_{an}^a - \varphi_{an}^{M1} < 0$ , iar situarea lui  $\varphi_a$  față de p.s.n. ( $\varphi_{an}^a$ ) va fi corespunzător mai apropiată. Pentru metalul  $M_2$ , deplasarea p.s.n. are un sens opus,  $\Delta\varphi_{an2} = \varphi_{an}^a - \varphi_{an}^{M2} > 0$  și depunerea sa în aliaj are loc într-un domeniu de potențial (potențialul  $\varphi_a$ ) în care înainte (depunere individuală, depunerea nu avea loc în acest domeniu) sarcina suprafeței era pozitivă, iar acum negativă. Dacă se corelează ușurința depunerii cu semnul și mărimea sarcinii suprafeței, depunerea metalului  $M_1$  va fi frînată comparativ cu depunerea sa individuală, iar depunerea metalului  $M_2$  va fi ușurată.

Potențialul sarcinii nule, privit în sine, în condițiile definirii și măsurării sale nu are o semnificație cinetică din punct de vedere al schimbului de ioni /178,179/, dar în condițiile interfețelor în discuție, cînd trecerea curenților parțiali în ambele sensuri este posibilă, contribuția dublului strat corespunzător p.s.n., la dublul strat în totalitatea sa trebuie lăsată în considerare și cu atât mai mult în condițiile unei depla-



sării a p.s.n. și a modificării sarcinii suprafeței legată de modificarea naturii suprafeței "metalului".

Exprinarea contribuției modificărilor p.s.n. asupra vitezelor depunerii partenerilor poate fi prinse în relații (în acord și cu literatura /58,60/). Astfel, la exprinarea potențialului catodic față de p.s.n.,  $\varphi_{an}^0 = \varphi_M - \varphi_{p.s.n.}$  și viteza procesului catodic se poate scrie după cum urmează

$$I_{-} = K_{-}^0 \cdot a_{-} \cdot \exp(-E_{-}^0/RT) \cdot \exp(-\beta_{-} \cdot zF\varphi_{an}^0/RT) \quad (4.7)$$

pentru depunerea individuală, sau înlocuind pe  $\varphi_{an}^0$

$$I_{-} = K_{-}^0 \cdot a_{-} \cdot \exp(-E_{-}^0/RT) \cdot \exp(-\beta_{-} \cdot zF\varphi_{an}^0/RT) \cdot \exp(-\beta_{-} \cdot zF\varphi_{an}^M/RT) \quad (4.8)$$

Analog, pentru depunerea metalului M în aliaj vom avea

$$I_{+} = K_{+}^0 \cdot a_{+} \cdot \exp(-E_{+}^0/RT) \cdot \exp(\beta_{+} \cdot zF\varphi_{an}^0/RT) \cdot \exp(-\beta_{+} \cdot zF\varphi_{an}^M/RT) \quad (4.9)$$

unde  $\Delta\varphi_{an} = \varphi_{an}^0 - \varphi_{an}^M$ , respectiv  $\varphi_{an}^0 = \varphi_{an}^M + \Delta\varphi_{an}$  iar  $E_{+}^0$  energia de activare, componenta chimică (plus modificarea de aliere).

Deși acum considerăm evident artificial și simplificator pentru evidențierea contribuției doar a deplasării p.s.n., că toate mărimile din partea dreaptă a relațiilor (4.8) și (4.9) rămân aceleași în ambele cazuri, exceptând deplasarea p.s.n., aceste relații vor deveni :

$$I_{-} = \text{const} \cdot \exp(\beta_{-} \cdot zF\varphi_{an}^M) \quad (4.11)$$

și

$$I_{+} = \text{const} \cdot \exp[\beta_{+} \cdot zF(\varphi_{an}^M + \Delta\varphi_{an})/RT] = \\ = \text{const} \cdot \exp(\beta_{+} \cdot zF\varphi_{an}^M/RT) \cdot \exp(\beta_{+} \cdot zF\Delta\varphi_{an}^M/RT) \quad (4.12)$$

Termenul  $\exp(\beta_{+} \cdot zF\Delta\varphi_{an}^M/RT)$  va corespunde unei modificări a energiei de activare cu  $-\beta_{+} \cdot zF\Delta\varphi_{an}^M$  x)

\*)  $\exp(-E_0/RT) \rightarrow \exp(-E_0'/RT)$ , adică în  $\exp[(-E_0 + \beta_{-} \cdot zF\Delta\varphi_{an})/RT]$   
 $= \exp(-E_0'/RT) \cdot \exp[-\beta_{-} \cdot zF\Delta\varphi_{an}/RT]$ , respectiv  $E_0' = E_0 - \beta_{-} \cdot zF\Delta\varphi_{an}$

La particularizarea relațiilor (4.11) și (4.12) pentru fiecare partener, senoul modificărilor de viteză vor fi : pentru partenerul  $M_1$ , scăderea vitezei ( $\Delta\varphi_{an}^{M1} < 0$ , crește energia de activare), pentru partenerul  $M_2$ , creșterea vitezei ( $\Delta\varphi_{an}^{M2} > 0$ , scade energia de activare), la situarea p.s.n. al aliajului între p.s.n. ale metalelor  $M_1$  și  $M_2$ .



Modificările în discuție apar ca o consecință a alierii, ceea ce implică cel puțin două schimbări, cea legată de termenii  $\Delta F$  și cea legată de deplasarea p.s.n. Deoarece înodă vrea să evidențieze doar contribuția modificării p.s.n., în concordanță cu simplificarea făcută mai sus, la reprezentarea energiei potențiale din fig.4.3a,b vom lua ca reper tot situația de echilibru pentru interfețele  $M_1/M_2^{E1+}$  și  $M_2/M_2^{E2+}$ .

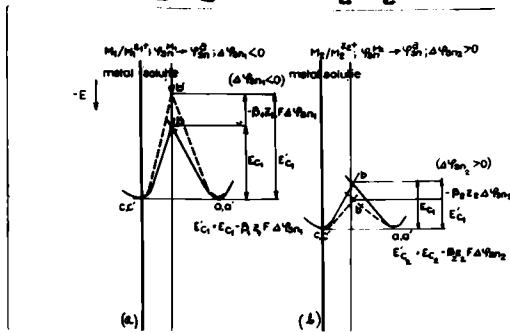


Fig.4.3(a,b)

la:  $E_0^1 = E_{01} - \beta_1 Z_1 F \Delta \varphi_{an1}$  și respectiv  $E_0^2 = E_{02} - \beta_2 Z_2 F \Delta \varphi_{an2}$ . Energiile potențiale ale transportorului de sarcină în metal și la soluție (volumul soluției) nu se schimbă, schimbarea maximă fiind localizată la zona reacției de transfer, unde se realizează contribuția modificării p.s.n., ca și creșterea energiei de activare pentru partenerul  $M_2$  și o scădere pentru partenerul  $M_1$ . Schimbările de pantă, la trecerea de la a b c la a'b'c' din fig.4.3a,b, concordă cu luarea în considerare doar a modificărilor propuse, legate de p.s.n., la  $\beta_1, \beta_2$  neumat nemodificate.

Contribuția unei asemenea modificări pentru cazul codepunerii Ni-Zn, la care  $\varphi_{p.s.n. Ni} = -0,32$  v și  $\varphi_{p.s.n. Zn} = -0,63$  v /86,88/ la situația p.s.n. al aliajului ( $\varphi_{p.s.n. Ni-Zn}$ ) între p.s.n. ale metalelor parteneri va corespunde, ca factor cinetic, la o scădere a vitezei pentru nichel (cuprap liscușă și la o creștere a vitezei pentru zinc (depolarizare). Experimentele de p.s.n. efectuate de Volkov și Iuriov /88/ pentru, aliaje Ni-Zn au arătat că pentru 0-1,9% at.Zn, p.s.n. a variat lent, fiind apropiat de p.s.n. al nichelului, urmând apoi o variație mai bruscă pentru 1,8% - 5,4% at.Zn, după care p.s.n. al aliajului devine egal cu p.s.n. al zincului. Este specific însă că la creșterea concentrației de zinc, datele privind capacitatea dublului strat nu au mai fost reproductibile, ceea ce s-a atribuit dizolvării fazei  $\gamma$ , bogate în zinc prezentă în aliaj. Rezultă pe de o parte că variația p.s.n. al aliajului nu urmează riguros relația

Contribuția semnului modificărilor energiei de activare ca urmare a modificării p.s.n., redată în fig.4.3a,b, concordă cu relațiile (4.11) și (4.12). Curbele a b c trec în a'b'c', iar contribuția p.s.n. la energiile de activare pentru cazul anterior va corespunde

lui Franklin (rel.1.12). ci doar sensul variației coincide. Mai rezultă încă că poate o anumită concentrație de zinc, valorile experimentale își pierd și semnificația riguroasă de p.s.n. Putem deduce încă că cel puțin pentru extremele de compoziție a aliajelor p.s.n. aliaj tinde spre p.s.n. ale metalelor parteneri pure.

c) Modificări de polarizare legate de modificările de adsorbție de suprafața catodului (interfața metal/electrolit)

După cum s-a arătat, în literatură, pentru cazul Ni-Zn se exprimă părerea asupra unei adsorbții diferențiate a ionilor parteneri /167,161/, ca datorată unor proprietăți de a se adsorbi ("activități superficiale") diferențiate sau simplă, părerea asupra adsorbibilității mari a ionilor de zinc /157,165/, fără încă a se lua în considerare și proprietățile adsorbitive ale suprafeței catodului de aliaj.

După părerea noastră, alături de diferențele în proprietățile de a se adsorbi ale ionilor metalelor parteneri, rolul modificării naturii suprafeței catodului și a proprietăților sale adsorbitive, la trecerile de la depunerile individuale la codepunere, trebuie să fie hotărâtor, mai ales atunci când e vorba de alierea a două metale parteneri cu proprietăți adsorbitive ale suprafețelor net diferențiate și în plus cu p.s.n. distanțate.

Adsorbția ionilor de metal ce se desocoră (privită și simplă ca una din etapele reacției globale de transfer de sarcină) modificată, într-un sens sau altul, va afecta viteza reacției de transfer de sarcină : ușurare la o adsorbție mai puternică, frinare la o adsorbție diminuată.

Fie metalele  $M_1$  și  $M_2$ , ai căror ioni se codepun spre a forma aliajul  $M_1 - M_2$  :

- Dacă proprietățile adsorbitive ale suprafețelor catodilor din metalele parteneri pure nu diferă, atunci la punerea împreună a ionilor parteneri vor conta doar diferențierile în proprietățile de adsorbție ale acestora din urmă, fiind de așteptat ca proprietățile adsorbitive ale suprafeței aliajului să fie apropiate (sau aceleași) de cele ale metalelor  $M_1$  și  $M_2$ .

- Dacă proprietățile adsorbitive ale suprafeței catodilor la depunerile individuale sînt slabe sau neglijabile, atunci chiar dacă proprietățile de a se adsorbi ale ionilor parteneri sînt diferențiate, la codepunere, asemenea diferențieri nu se vor putea manifesta, atît timp cît proprietățile adsorbitive ale catodului pentru codepunere sînt slabe sau neglijabile.

- Dacă proprietățile adsorbitive ale suprafețelor catodilor

din metale pure, la depunerile individuale sînt net diferențiate, de exemplu mult superioare pentru metalul  $M_1$ , atunci e de așteptat ca suprafața catodului de aliaj, la codepunere, să aibe proprietăți de adsorbție intermediare, inferioare celor de la depunerea (descărcarea) partenerului  $M_1$  și superioare celor de la depunerea (descărcarea) partenerului  $M_2$ . Contru codepunere, comparativ cu depunerile individuale, descărcarea ionilor partenerului  $M_1$  va apare ca defavorizată (diminuarea adsorbției), iar descărcarea ionilor partenerului  $M_2$  ca favorizată (creșterea adsorbției). Dacă acum, la această se adaugă și o diferențiere a proprietăților de a se adsorbi ale ionilor, care ar fi superioare pentru ionii partenerului  $M_2$ , cu atât mai mult modificările de viteză, față de depunerile individuale, pentru codepunere se vor institui în sensul enunțat mai sus, ceea ce adăuga după sine pe lângă modificările propriu zise de viteză și o schimbare a raportului vitezelor în codepunere în favoarea partenerului  $M_2$ , dacă se consideră doar acest aspect (de adsorbție) al trecerilor de la depunerile individuale la codepunere.

O asemenea imagine, care corelează proprietățile adsorbitive ale ionilor, poate explica modificările de viteză în cazul arătat, chiar la proprietăți de a se adsorbi ale ionilor apropiate, poartă un caracter mai general și poate explica exemple concrete de codepunere într-un caz mai general, dacă proprietățile adsorbitive ale metalelor parteneri sînt mult diferențiate și ar fi aplicabilă unor codepuneri din diferite tipuri de băi.

O corelare a proprietăților adsorbitive suprafața catod-proprietăți de a se adsorbi ale ionilor parteneri, cu referire la partenerii  $M_1$  și  $M_2$ , așa cum s-a făcut permite detalierea unor situații ale modificărilor de adsorbție. Astfel, la  $\% M_1 \rightarrow 100$ , la codepunere, față de depunerile individuale, pentru descărcarea ionilor metalului  $M_2$ , va trebui să se instituiă legat de natura suprafeței catodului, modificarea maximă (creștere) de adsorbție, iar pentru cei ai metalului  $M_1$ , minimă. La  $M_1 \rightarrow 0$ , în schimb trecerea la codepunere, legat de natura catodului va trebui să corespundă unei modificări minime de adsorbție (creștere neglijabilă) pentru ionii metalului  $M_2$ , dar pentru ionii metalului  $M_1$  unei modificări maxime de adsorbție (diminuare maximă). Pentru primul caz defavorizarea descărcării ionilor partenerului  $M_1$  poate apare doar ca o consecință a favorizării descărcării ionilor partenerului  $M_2$ , pentru al doilea caz favorizarea descărcării ionilor partenerului  $M_2$  poate apare doar ca o consecință a defavorizării descărcării ionilor partenerului  $M_1$ .

Diferențierile în proprietățile de a se adsorbi ale ionilor vor conta cel mai mult în primul caz și cu atât mai puțin în cel de al doilea caz, cu cât proprietățile adsorbitive ale suprafeței metalului  $M_2$  sînt mai slabe, iar cele ale suprafeței aliajului tind spre acestea.

La p.s.n. ale suprafețelor metalelor parteneri îndepărtată situarea intermediară p.s.n. al suprafeței catodului de aliaj va corespunde unei extinderi a domeniului de a adsorbție al suprafeței față de cea a metalului  $M_1$  (o deplasare a maximumului de adsorbție spre potențiale mai negative) și implicit o extindere a domeniului în care modificările corelate, proprietăți adsorbitive - ale suprafeței catodului - proprietăți de a se adsorbi ale ionilor, vor duce la modificări în cinetica depunerii (descărcării) partenerilor față de depunerile individuale.

Desigur, la corelarea proprietăților de adsorbție suprafeței catod-ionici parteneri, vor conta încă: starea suprafeței (eventual modificată față de depunerile individuale), concentrațiile speciilor ce se adsorb și factorii care intensifică sau anihilează diferențierile de adsorbție (temperatura, polarizarea catodului, situarea față de p.s.n. al suprafeței catodului) etc.

Amplasarea detalierei cu foot făcute pentru a putea aborda codepunerea și-a. Neocandată însă - ne rezumăm la exprimarea prin oulă fiziv al modificărilor cinetice rezultate din adsorbția pe forșională a ionilor metalului  $M_2$ , sau mai exact (în cazul cel mai general, față de depunerile individuale) a unei adsorbții parțiale pentru ionii metalului  $M_2$  și disimulare pentru ionii metalului  $M_1$  situația instaurată la codepunere, față de depunerile individuale poate fi atribuită atunci unor modificări ale activităților la interfață, scădere pentru  $M_1$  și creștere pentru  $M_2$  (modificări ale potențialelor "de echilibru", opuse ca sens pentru parteneri și modificări de viteză, de asemenea opuse ca sens). În privința modificării vitezelor de descărcare, acestea presupun schimbări în turmenii concentrației (activitate), considerăm la interfața metalelectrolit, factorii în joc viteză și se amănă implicit schimbări în energiile de activare, dacă compararea se face la potențialul comun de codepunere și la un raport modificat al activităților la interfață favorabil ionilor partenerului  $M_2$ . Un raport al activităților ionilor la interfață, favorabil ionilor partenerului  $M_2$ , va corespunde unei creșteri a barajului energetic (energie de activare) pentru ionii partenerului  $M_1$ , ca urmare a prezentei pe suprafața a ionilor partenerului  $M_2$  (forțe de repulsie)

Față de depunerile individuale situația se poate exprima printr-o creștere a energiei de activare pentru descărcarea metalului  $M_1$ , și a unei scăderi a energiei de activare pentru descărcarea metalului  $M_2$ . În fig.4.4 ne referim la interfațele  $M_1/M_1^{2+}$  și  $M_2/M_2^{2+}$  (situație referă mai propriu-interfațele polarizate) asumând că singura modificare ce se instituie e provocată de modificările în adsorbția la interfața a ionilor ce se descarcă (curbele a b c - depunere individuală, a'b'c'-modificarea prin modificarea adsorbției). Situațiile relatate în fig.4.4.a,b corăspund unei creșteri a energiei de activare  $E_{a1}$ , devenită  $E_{a1}' = E_{a1} + \Delta E_{a1}$  și  $\Delta E_{a1} > 0$ , și unei scăderi a energiei de activare  $E_{a2}$ , devenită  $E_{a2}' = E_{a2} + \Delta E_{a2}$  și  $\Delta E_{a2} < 0$ . În același

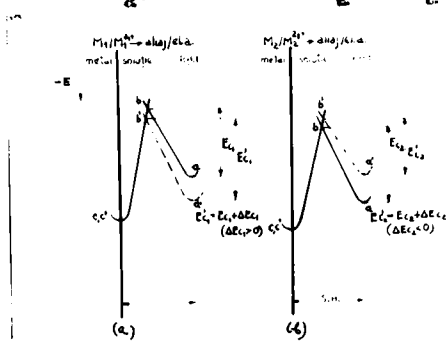


Fig.4.4(a,b)

modificările la care ne referim - activitate superficială -  $a_p$  - și energie de activare fiind localizate la zona reacției de transfer. S-a urmărit însă a explicita, cu rîndul unei a tificia, dubla semnificație a modificărilor de adsorbție).

**d) Modificările de polarizare legate de formarea soluțiilor solide supra-saturate,** caracte izacă normală a depunerii și semnificația lor a fost dat .

Rezumind considerații efectuate privind componentele posibile ale modificărilor globale de polarizare, tratate ca mai sus reținem :

- Componentele (a) sînt "depolarizări" pentru ambii parteneri,
- (b) creștere a polarizării ("suprapolarizare") pentru metalul  $M_1$  și scădere a polarizării ("depolarizare") pentru metalul  $M_2$ ,
- (c) creștere a polarizării ("suprapolarizare") pentru metalul  $M_1$  și scădere a polarizării ("depolarizare") pentru metalul  $M_2$ ,
- (d) creșteri ale polarizărilor.

Modificările globale de polarizare sînt rezultatul însumării lor. În fig.4.5 se reprezintă situațiile pentru la metalul

$M_1$  prevealează creșterile de polarizare iar pentru  $M_2$  depolarizările.

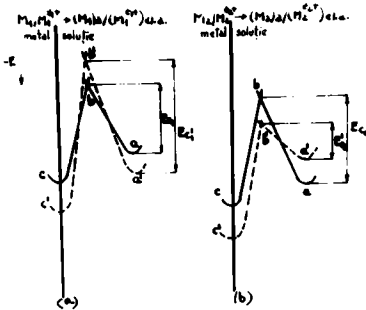


Fig.4.5(a,b)

partenerilor. Iar, de exemplu, dacă concomitent cu metalele parteneri se descarcă și hidrogenul, modificarea cineticii descărcării acestuia pe aliaj față de descărcarea sa pe metalele pure poate afecta și mersul codelunerii. De asemenea, dacă e posibilă formarea hidroxizilor metalelor parteneri în urma alcalinizării spațiului catodic (consecință a descărcării concomitente a hidrogenului) pot apărea noi componente de polarizare, legate de adsorbția hidroxizilor cu atât mai mult cu cât se modifică și p.s.n. și starea suprafeței catodului. Totodată, anioni prezenti se pot adsorbi pe catod modificat, față de depunerile individuale, ca urmare a modificării naturii catodului și a p.s.n., rezultând, dacă contribuie la cinetica proceselor, diferențieri față de depunerile individuale.

#### 4.3. Definirea unor repere, premise de analiză și interpretare a codelunerii Ni-Zn

După cum am arătat încercările de interpretare a naturii codelunerii Ni-Zn urmăresc explicarea mersului codelunerii, fără a lua de obicei în considerare toate aspectele cinetice și termodinamice, privite ca modificări ce o diferențiază de depunerile individuale ale partenerilor. Propunerea de defalcare a unor componente ale modificărilor globale de polarizare, considerate de noi ca principale, tratată separat în paragraful anterior, constituie un reper pentru interpretarea codelunerii Ni-Zn. În plus în analiza codelunerii considerăm ca mai trebuie avute în vedere și următoarele repere, cu premise de analiză și interpretare :

- aprecierea sensului variației raportului partenerilor în deposit din modificarea raportului lor în soluție ;

În cazurile concrete de codelunare, unele din componentele discutate pot fi neglijabile. În afara componentelor modificărilor de polarizare prezentate, în situațiile reale, mai complexe pot apărea și alte componente ale modificării

cineticii de depunere a

- aprecierea contribuției distanțării potențialelor de depunere individuală și a suprapotențialelor de la depunerile individuale, ca și componente reper ale polarizărilor globale la codelunare;

- cunoașterea concentrațiilor partenerilor în deposit și definiția condiționată de raportul lor a proprietăților de "suprafață" a catodului de aliaj;

- aprecierea contribuției deplasării p.s.n. din punct de vedere al compoziției depositelor ;

- aprecierea sensului componentelor de "depolarizare" prin aliere ;

- luarea în considerare a complicațiilor condiționate de prezența celui de al treilea partener, hidrogenul, care se descarcă concomitent și a altor factori incidentali ce pot duce la modificări de polarizare ;

- posibilitatea limitativă de comparare doar a vitezelor de depunere derivată din limitele metodei curbelor de polarizare parțiale.

Din seria componentelor modificărilor globale de polarizare prezentate în paragraful 4.2., referindu-ne la codelunarea Ni-Zn, principalele modificări care concurează și al căror sens poate fi apreciat, se referă la: depolarizările prin aliere, modificarea p.s.n. și modificările privind adsorbția specifică a ionilor parteneri ;

Contribuția depolarizărilor prin aliere se poate aprecia pentru situațiile extreme. Depunerea din băi în care  $C_{Ni}^{2+} \gg C_{Zn}^{2+}$ , va corespunde unei situații la care depolarizarea prin aliere pentru zinc va conta ca și factor de ușurare a depunerii sale în aliaj, iar cea pentru nichel va fi mai mică sau neglijabilă în măsura în care % Ni în deposit va tinde spre limita superioară (100%). Depunerea din băi în care  $C_{Ni}^{2+} \ll C_{Zn}^{2+}$ , va corespunde unei situații la care depolarizarea prin aliere pentru nichel va conta ca și factor de ușurare a depunerii sale în aliaj, iar cea pentru zinc va fi mică sau neglijabilă la Zn în deposit  $\rightarrow 100\%$ .

Sensul contribuției modificării p.s.n. pentru cazul Ni-Zn a fost prins în paragraful 4.2. Determinările privind p.s.n. al aliajului /88/ ar exprima o înlocuire a frînării depunerii nichelului prin deplasarea p.s.n. chiar la procentaj scăzut de zinc în deposit, concomitent cu diminuarea pînă anihilare a ușurării depunerii zincului prin deplasarea p.s.n.



Punctul nostru de vedere privind codepunerea și a modificărilor în adsorbția ionilor parteneri față de depunerile individuale (v. paragraf 4.2) se referă la coexistența proprietăților adsorbitive ale suprafeței catodului (parteneri prin aliaj) cu proprietățile de a se adsorbi ale ionilor. În paragraful 4.1 am arătat situația paradoxală relevată de cercetările lui Volkov și Iuriev /160,162/, la depunerea pe suprafață curată a catodului de mercur și pe cea solidificată - aliaj Ni-Zn. Cazul menționat al depunerii pe mercur, e-ar justifica, în lumina imaginii noastre, prin aceea că proprietățile de adsorbție diferențiate ale ionilor parteneri nu se pot manifesta datorită proprietăților de adsorbție slabe ale suprafeței catodului (mercur) aceeași și la depunerile individuale și la codepunere. Din acest motiv, după părerea noastră, cinetica la codepunere (pe mercur) practic nu se modifică față de cea de la depunerile individuale (pe mercur). De abia la solidificarea suprafeței catodului, devine apoi aliaj Ni-Zn, proprietățile de adsorbție ale suprafeței sale mărite ar permite diferențieri în adsorbția ionilor, lucru pe care, după cum am arătat anterior nu l-au decisat.

Rolul naturii catodului de aliaj, ca factor ce se insti-tue în timpul codepunerii, la codepunerea Ni-Zn, considerăm că îi revine un loc central în analiza proceselor. El poate fi privit din punct de vedere al prezentei nichelului în deposit, care ar conferi suprafeței proprietăți de adsorbție deosebite, superioare suprafeței zincului pur, dar inferioare suprafeței nichelului pur, ca factor de ușurare a depunerii zincului și de finare a depunerii nichelului (proprietăți de adsorbției mai slabe decât ale suprafeței nichelului pur, datorită prezentei zincului în deposit). Faptul că atribuim responsabilitatea în privința proprietăților adsorbitive ale suprafeței catodului de aliaj prezentei nichelului (proprietăți adsorbitive mărite față de suprafața zincului pur), sau prezentei zincului (proprietăți adsorbitive micșorate față de suprafața nichelului pur) este justificată de interpretarea care se dă comportării nichelului și zincului pentru cazul proceselor individuale.

Este cunoscut locul aparte pe care-l ocupă, în ceea ce privește comportarea electrochimică, metalele grupe fierului. Această comportare, caracterizată printr-o înclinată ireversibilitate a electrozilor  $M/M^{2+}$  și suprapotențialele mari, formarea depositelor microcristaline, comportare care se sugerează a se lega de structura electronică a metalelor (nivelele d-incomplete) /7



Comportarea lor anormală se motivează prin adsorbția puternică pe suprafața a particulelor străine, inclusiv a ionilor străini (cum ar fi ioni de hidrogen). Tendința spre o comportare normală la temperaturi ridicate de peste  $100^{\circ}\text{C}$ , este motivată prin diminuarea și înălturarea adsorbției particulelor străine. Datele privind comportarea lor electrochimică indică că tăria adsorbției scade în ordinea  $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ . Deși interpretarea dată de depuneri nichelului, <sup>adiferite</sup> proprietățile de adsorbție deosebite după cum rezultă din diverse surse /71,83,171-175/ sînt luate în considerare. Suprapotențialul mult mai mic al depunerii zincului, cit și interpretarea sa /174,176,177/ corelat de oameni cu adsorbția particulelor străine, corezunde unei adsorbții mult mai slabe decît pe nichel. În acest caz considerarea proprietăților de adsorbție ale suprafeței catodului de aliaj ca intermediare partenerilor puri, așa cum am procedat și în cazul propus este motivată.

Diferențierile în "activitățile superficiale", în formularea lui Iuriev /168/, nu fac decît să accentueze modificările de adsorbție, la trecerea de la depunerile individuale la codepunere, în corelarea cu schimbarea proprietăților adsorbitive ale suprafeței catodului devenit aliaj, în favoarea zincului și în defavoarea nichelului. Acumarea unor diferențieri în proprietățile de adsorbție ale ionilor, motivată de Iuriev, nici nu ar mai fi necesară. Simpla considerare a proprietăților adsorbitive ale suprafeței catodului în sensul propus de noi, la proprietăți de adsorbție ale ionilor puțin diferențiate, ar fi suficientă ca să motiveze ușurarea depunerii zincului și implicit defavorizarea și frinarea depunerii nichelului (la depolarizări prin aliere comparabile). Altminter totuși și diferențierile în proprietățile ionilor, cîmform dovezii enunțate de Iuriev, ca factor suplimentar care încă favorizează inversarea ordinii de depunere.

Privit interpretării date de noi nu se respinge deci ipoteza privind adsorbția preferențială a ionilor de zinc /157, 160,161,165/, doar că motivarea modificărilor de adsorbție e diferită. Mai mult, Indira și colab. susțin /157/ că adsorbibilitatea ionilor de zinc crește cu creșterea conținutului de zinc în deposit, deși mai proprie e considerarea în acest caz a scăderii adsorbibilității ionilor de nichel. După interpretarea noastră adsorbția preferențială a ionilor de zinc se accentuează cu creșterea conținutului de nichel în deposit. Creșterea conținutului de zinc, ducînd la diminuarea adsorbției ionilor de nichel,

poate fi indirect un factor favorabil depunerii zincului.

Vom începe acum să cercetăm modificările de adsorbție pe suprafața catodului cu deplasarea p.s.n., considerând că, așa cum e cunoscut [70,77], maximum de adsorbție corespunde maximumului tensiunii superficiale (în fig.4.2, am trecut aceste maxime diferențiate spre a putea fi adoptate codepunerii Ni-Zn ;  $\phi_{p.n_1} > \phi_{p.n_2}$ ) . Dacă sensul modificărilor p.s.n. cu urmarea a adsorbției ionilor parteneri (cationi) s-ar putea aprecia a fi o deplasare spre potențiale mai pozitive, nu se poate ști cât revine acestei deplasări. Tot așa nu se poate aprecia modificarea adsorbției dipolilor sau a altor ioni în condițiile codepunerii. În aceste motive valoarea p.s.n. al aliajului, oferită de determinarea sa experimentală în condițiile tipice de determinare a p.s.n. (absența ionilor "metalului") va păstra doar un rol orientativ în aprecierea decurgerii proceselor. Ne vom menține însă punctul de vedere privind situarea p.s.n. al aliajului între p.s.n. al partenerilor, chiar la decurgerea codepunerii, cu trecerea spre p.s.n. ale partenerilor puri spre compoziții de deposit extreme.

După părerea noastră situarea codepunerii la un potențial ce precede sau succede p.s.n. al suprafeței, sau situarea în apropierea p.s.n. trebuie să aibe un rol important în aprecierea contribuției adsorbției specifice la cinetica desfășurării proceselor concurențiale : rolul componentelor de adsorbție (modificărilor de adsorbție) va trebuie să dea diferențieri cel mai pregnant la potențiale ce preced p.s.n. al suprafeței, până la atingerea acestuia, urmând ca în continuare pe măsura negativării suprafeței rolul acestor diferențieri să se diminueze și pe prim plan să treacă accelerarea în timp și eventual relația vitezelor impuse de limitările de solubilitate reciproci a partenerilor (limitările de aliere, formarea soluții solide suprasaturate, sau controlul prin transportul de masă). Rolul deplasării p.s.n. spre potențiale mai negative poate fi privit atunci și ca o extindere a domeniului pe care conține contribuția adsorbției specifice.

Resumând cele expuse, rezultă că factorilor favorabili depunerii zincului în aliaj îl concurează singurul factor favorabil de uneri nichelului în aliaj, cel dat de depolarizarea prin aliere. Articularizarea acestor aspecte, ca și complicațiile impuse de prezența celui de al treilea partener urmează să fie efectuate la analiza datelor noastre experimentale.

#### 4.4. Considerații asupra limitelor metodei curbelor de polarizare parțiale

Au menționat pe parcurs că dificultatea interpretării electrodepunerilor de aliaje este justificată și de posibilitățile de interpretare oferite de metoda folosită, cea a curbelor de polarizare parțiale. Ne vom opri acum, pe scurt, asupra acestui aspect.

Corectarea separată a cineticii partenerilor ce se codepun nu e posibilă și din acest motiv utilizarea metodei curbelor de polarizare parțiale (v. paragraf 1.2.4) permite definirea relațiilor vitezelor de depunere a partenerilor în aliaj și potențialul catodului. Introducerea și utilizarea metodei a pornit de la ideea potențialului comun de depunere și calcularea curenților (vitezelor) partenerilor în codepunere din curba globală de polarizare a depunerii de aliaj.

Contestarea metodei curbelor de polarizare din punctul de vedere al neobligativității potențialului comun de depunere, enunțată de Kadaner și Gegorian /127/ nu face obiectul discuției de față.

Definirea condiției de bază a codepunerii, în concordanță cu stadiul actual al teoriei electrodepunerii aliajelor se referă la egalitatea potențialelor reale de depunere ale partenerilor în aliaj, modificate față de potențialele de depunere individuală (v. rel. 1.14 și 1.15). Exprimarea unei asemenea condiții prin relația

$$\varphi_{\text{ech},a}^1 + \eta_a^1 = \varphi_{\text{ech},a}^2 + \eta_a^2 \quad (1.14)$$

se presupune cunoașterea atât a potențialelor "de echilibru" modificate, cât și a suprapotențialelor reale la depunerea partenerilor în aliaj, definite față de potențialele de echilibru "virtuale". Cu alte cuvinte ar trebui să fie comparate interfețele "virtuale" ( $M_1$ ) în aliaj ( $M_1^{s1+}$ ) în el.a. și ( $M_2$ ) în aliaj ( $M_2^{s2+}$ ) în el.a. cu interfețele reale  $M_1/M_1^{s1+}$  și  $M_2/M_2^{s2+}$ , pentru stabilirea deplasărilor potențialelor de echilibru, și interfețele  $M_1/M_1^{s1+}$  și  $M_2/M_2^{s2+}$  cu interfața reală ( $M_1/M_2$ ) aliaj/ $M_1^{s1+}, M_2^{s2+}$  sau cu interfețele "virtuale" (asimilate ca separabile) pentru stabilirea modificărilor de potențial.

Depunerea de aliaj, cu modificarea compoziției depozitului la modificarea densității de curent sau la varierea polari-

mării catodului, va putea corespunde unor potențiale reper ("de echilibru virtuale") mereu altele pentru fiecare partener și a unor suprapotențiale modificate și prin modificarea compoziției de pozitului.

Considerarea salturilor de potențial, cum ar fi deplasarea potențialelor de echilibru spre valori mai pozitive prin variația entalpiilor libere, sau considerarea modificărilor de polarizare condiționat doar de modificarea compoziției de pozitului este insuficientă. Schimbările complexe ce au loc la trecerile de la depunerile individuale la codepunere, de ambele părți ale interfeței, atât în metal cit și în electrolit, afectează atât potențialele "de echilibru virtuale" cit și "suprapotențialele" de depunere a partenerilor în aliaj.

În acest caz punctele de pe curbele parțiale vor caracteriza depunerea partenerilor la un potențial dat, sau la o densitate de curent dată, comparativ, iar unirea lor sub forma curbei de polarizare parțiale nu mai corespunde unei dependențe simple constitate de curent-potențial de tipul dependenței exponențiale din cazul depunerilor monometalice. Ceea ce caracterizează dependențele redte de curbele parțiale de polarizare este faptul că pentru fiecare situație de codepunere, potențialele de echilibru reper ("potențialele virtuale de echilibru") pot fi de fiecare dată altele.

Dependența  $i=f(\varphi)$  sau  $i=f(\eta)$  rezultă de o curbă parțială de polarizare nu va satisface în consecință obligatoriu o dependență exponențială simplă concordantă ecuației Butler-Volmer nemodificate, particularizată pentru un proces catodic. Dependențele semi-logaritmice  $\eta = f(i)$  nu vor urma neapărat o relație liniară, lucru demonstrat matematic și de Potinșanu /180 /. Ca atare meroul curbelor de polarizare parțiale poate urma o dependență exponențială, dar nu obligatoriu, alta decît dependența din cazul depunerilor monometalice, după cum poate avea și o alură capricioasă, dependent de cazul concret de codepunere (v. fig. 2.12).

Curbele de polarizare parțiale pot fi privite ca rezultate din unirea unor puncte de pe curbe "virtuale" de polarizare, ce ar exprima dependențe de forma

$$i = k_0 \cdot e^{-\frac{zF}{RT} \varphi^v_{ech}} = \frac{zF}{RT} \eta_a \quad (4.13)$$

unde  $\varphi^v_{ech}$  - ar fi "potențialul virtual de echilibru" al partenerului (interfața (M) aliaj / (M)  $E_{12}^0$  în elementec - interfața "virtuală"), iar  $\eta_a$  - suprapotențialul la depunerea partenerului în aliaj definit față de "potențialul virtual de echilibru" și restul mărimii

lor din relație cu semnificația cunoscută ;  $i$  - viteza depunerii partenerului.

Semnificația curbelor "virtuale" de polarizare, în concordanță cu relația de mai sus, se reflectă concret doar printr-un singur punct accesibil, cel care ar reda viteza depunerii partenerului, la un potențial dat sau la o densitate de curent impusă. La modificarea potențialului de depunere, sau a densității de curent impuse, punctul corespunzător (de coordonate viteză depunere partener - potențial de depunere) va fi situat pe o altă curbă "virtuală" de polarizare, în concordanță cu noul reper al definiției suprapotențialului, noul potențial "virtual" de echilibru.

Considerând clară o asemenea semnificație, rețeaua curbelor de polarizare parțiale (calculate) va consta în primul rând de a permite o vizualizare comparativă a relațiilor vitezelor de depunere (curenții de depunere) ai partenerilor-potențial, de apreciere a relațiilor suprapotențialelor din înclinarea reciprocă a curbelor fără a da și reperole pentru definirea suprapotențialelor.

Este posibil ca în cazuri particulare curbela de polarizare parțiale să corespundă unor dependențe exponențiale și posibilităților definirii unor coeficienți de transfer. Acești coeficienți, după părerea noastră, trebuie priviți ca valori "medii", mai ales dacă structura de fază a aliajelor se modifică cu densitatea de curent, sau dacă depositul e amestec de două faze. (Ar fi necesare curbe de polarizare parțiale pentru fiecare fază și pentru fiecare partener în fiecare fază). Excepție ar putea face aliajele ce dau serii continue de soluții solide, apropiate de soluții solide ideale, cazuri în care se dau valori calculate ale coeficienților de transfer /58/.



## CAPITOLUL 5

### 5. DISCUȚIUNEA ȘI INTERPREȚAREA DATELOR EXPERIMENTALE

Datele experimentale au fost prezentate în capitolul 3. În analiza și interpretările ce urmează să se facă ne vom referi la codelunurile realizate în condițiile utilizării catodului staționar, urmînd ca apoi să comparăm situațiile de codelunare pe catod vibrat cu cele de pe catod staționar. Ne propunem astfel ca din seria dependențelor obținute să luăm în discuție cazuri care să permită a caracteriza natura și mersul codelunării în funcție de parametrii de lucru.

#### 5.1. Codelunări pe catod staționar

##### 5.1.1. Dependenta compoziției depozitelor de densitatea de curent și compoziția băii

Din seria dependențelor Ni depozit-densitate de curent, în fig.5.1 prezentăm, prin curbele 1-4 pe cele referitoare la băile : 1 cu 10% Ni baie, 3 cu 33,3% Ni baie, 4 cu 50% Ni baie și 7 cu 90% Ni baie, obținute la pH 2,9 și 40°C/185%.

Asemenia dependențe, prin situarea procentajului de nichel în depozit față de procentajele reper F, caracterizînd băile, arată că în majoritatea situațiilor de codelunare, procesele decurg anormal, adică zincul, metalul mai electronegativ al perechii se depune preferențial. Excepțiile reflectate de datele privind baia 1 (curba 1) și baia 7 (curba 4), la densități de curent mici, ilustrează că e posibilă, și manifestarea unui caracter normal, dar în domeniu limitat al compoziției băii și al densității de curent. Un asemenea caracter nu este însă cel mai caracteristic pentru codelunările în discuție.

În toate cazurile anormalitatea codelunării se accentuează cu creșterea densității de curent, mai brusc în prima parte a domeniului și în decursul cu oțt conținutul de nichel în baie este mai ridicat (ex. curbele 3 și 4). O tendință spre constanță a compoziției se instaurează la creșterea densității de curent. Anormalitatea codelunării și accentuarea ei cu creșterea densității de curent poate fi atribuită unei frînării a depunerii nichelului și comparativ unei agutări a depunerii zincului.

Interpretarea "inversării" ordinii de depunere a partenerilor în codelunare necesită însă luarea în discuție și altor dependențe.

Astfel, din seria dependențelor  $\%Ni$  deposit -  $\%Ni$  baie, obținute la variația  $\%Ni$  baie între 10-90% în fig.5.2 am redat, prin curbele 1-3, pe cele referitoare la densitățile de  $0,5 A/cm^2$ ,  $1 A/cm^2$  și  $5 A/cm^2$ , menționând că pentru densități de curent intermediare, dependențe similare se situează între curbele 2 și 3.

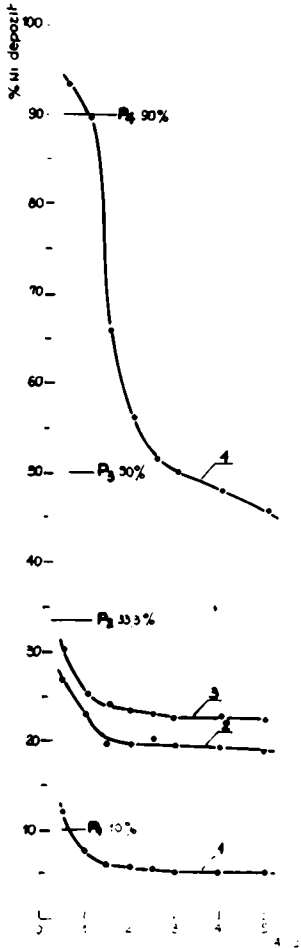


Fig.5.1. Dependența compoziției depozitelor (5 g/cent Ni) de densitatea de curent : 1- baie 1 (10 Ni); 2-baie 3 (33,3 Ni); 3- baie 4 (50 Ni); 4-baie 7 (90 Ni); pH 2,9; 40°C; catod staționar.

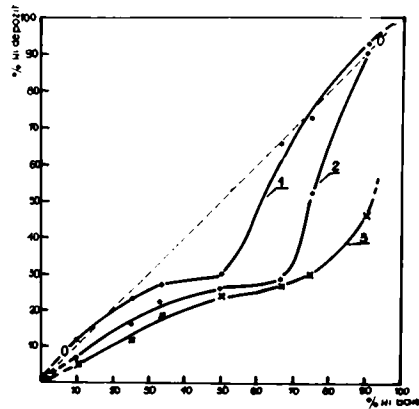


Fig.5.2 Dependențe  $\%Ni$  deposit- $\%Ni$  baie; băile 1-7; pH,2,9; 40°C; catod staționar : 1-0,5 A/cm<sup>2</sup>, 2- 1 A/cm<sup>2</sup>, 3- 5 A/cm<sup>2</sup>; 00'- linie de referință ( $\%Ni$  deposit =  $\%Ni$  baie)

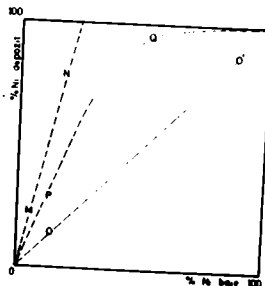


Fig.5.2'  
MN, PQ - dependențe "fictive"  
○  $\%Ni$  deposit -  
●  $\%Ni$  baie



Situarea față de linia de referință  $00'$  exprimând convențional caracterul codepunerii, reflectă de asemenea constatările anterioare și anume un caracter anormal al codepunerilor, diminuat la extremele compoziției băii și la densități de curent mici, fiind codepunerile pot fi chiar normale (ex. curba 1) și a accentuarea caracterului anormal cu creșterea densității de curent. Pentru domeniul compoziției băii  $Ni \approx 2\%$  se vede manifestarea maximă a caracterului anormal.

Trebuie remarcat caracterul convențional al caracterizării codepunerii față de linia de referință  $00'$ . Situația unui punct de coordonate  $Ni\text{ dep.} - Ni\text{ baie}$  deasupra liniei  $00'$  nu exclude (așa cum se va arăta mai departe) frinarea depunerii nichelului și ușurarea depunerii zincului. În concordanță cu teoria clasică a codepunerii, dependența  $Ni\text{ dep.} - Ni\text{ baie}$  ar trebui să urmeze o alură de forma III, (fig.5.2), codepunerea nefiind posibilă decât la procentaje mici de nichel în baie, fiind domeniile de potențial ale depunerilor individuale e-ar suprapune prin apropierea celui pentru nichel de cel al zincului. Dacă codepunerea e posibilă în tot domeniul procentajului de nichel în baie, dar ar decurge normal, atunci, codepunerea, motivată doar prin "depolarizarea" depunerii zincului, ar trebui să urmeze o dependență de forma celei reduse prin curba II (fig.5.2'). Curbele 1-3 (fig.5.2) arată însă că situațiile reale de codepunere se abat mult de la o asemenea alură "normală". Definirea caracterului codepunerii față de  $00'$  nu ilustrează cât este de acasă abatere, dar constituie un reper pentru caracterizarea situațiilor reale de codepunere, respectiv exprimă doar depunerea preferențială a unuia din parteneri. Situația unui punct de coordonate  $Ni\text{ dep.} - Ni\text{ baie}$  sub linia  $00'$  va fi cu siguranță un indiciu că, față de depunerile individuale, depunerea nichelului în aliaj este puternic frinată și cea a zincului ușurată, sau cel puțin un indiciu asupra frinării depunerii nichelului. Prin o corelare și cu curbele de polarizare, caracterizarea codepunerii doar prin dependența  $Ni\text{ deposit} - Ni\text{ baie}$  este incompletă. Expunerea față de linia de referință  $00'$ , ca de altfel și utilizarea termenilor "normal" și "anormal" este însă comodă și semnificația sa se va rezuma la compararea unor situații de codepunere care se abat, mai mult sau mai puțin, față de situația reper convențional aleasă și în acest sens urmează să fie înțelese și aprecierile enunțate de codepunere mai anormală, mai puțin anormală, sau normală. De remarcat, că în literatură /1,2/

nu se face o asemenea explicitare, considerându-se satisfăcătoare doar compararea cu compoziția băii.

Trebuie subliniat faptul că alura unor dependențe, privind codepunerea Ni-Zn, de forma celor redată prin curbele 1-3 din fig.5.2 nu este interpretată în literatură, iar pentru interpretarea lor ipotezele din literatură s-au dovedit insuficiente /129,157,198,160-162, 165,166/. Modelul de interpretare și premisele enunțate de noi în cap.3 permit însă explicarea alurii lor /185,191/.

Reamintim cu această ocazie, importanța acordată de noi proprietăților adsorbitive ale suprafeței catodului de aliaj, ca factor dinamic instaurat în timpul codepunerii, impuse de prezența nichelului în depozit, oit și necesității corelării proprietăților de adsorbție ale ionilor cu proprietățile adsorbitive ale suprafeței catodului. După cum am arătat o astfel de corelare, după părerea noastră, trebuie făcută prin prisma a cel puțin două aspecte. Pe de o parte, prin deplasarea p.s.n. al suprafeței catodului față de p.s.n. ale suprafețelor partenerilor puri, se deplasează domeniile de adsorbție ale suprafețelor (implicit domeniile maximelor de adsorbție), iar pe de alta, prezența nichelului în depozit, metal cunoscut pentru proprietățile sale adsorbitive deosebite, va trebuie să confere suprafeței depozitului de aliaj proprietăți adsorbitive intermediare, superioare suprafeței zincului, ce tind spre cele ale suprafeței nichelului cu creșterea conținutului de nichel în aliaj.

La proprietăți de adsorbție comparabile ale ionilor parteneri, proprietățile adsorbitive intermediare ale suprafeței catodului vor avea ca efect o frinare a descărcării (depunerii) nichelului și o ușurare a descărcării (depunerii) zincului, ca urmare a diminuirii adsorbției ionilor de nichel și a unei creșteri a adsorbției ionilor de zinc, comparativ cu depunerile individuale. O asemenea situație a modificărilor instituite la codepunere poartă un caracter general și poate explica un aspect important al modificărilor de viteză. Cu atât mai mult, dacă se asumă și proprietăți de a se adsorbi ale ionilor de zinc superioare celor ale ionilor de nichel, relație presupusă și motivată de Iuriev /160/ legat de afectarea descărcării hidrogenului pe platina, favorizarea descărcării zincului în detrimentul nichelului devine și mai evidentă.

Desigur, luarea în considerare doar acestui aspect, după cum <sup>se</sup> arătat, este insuficientă și el trebuie corelat și cu alți

factori ce pot modifica, termodinamic și cinetic, depunerea partenerilor în aliaj, față de depunerile individuale. Modificările de polarizare manifestate la codepunere, față de depunerile individuale, trebuie să fie privită ca rezultatul însumării încă cel puțin a următoarelor componente : 1) modificări de polarizare care sînt determinate de variația entalpiilor libere la aliere și 2) modificări de polarizare datorate deplasării p.s.n., modificări cu semnificația dată în cap.4. (1- "depolarizări" pentru ambii parteneri ; 2- "suprapolarizare" pentru partenerul cu p.s.n. mai pozitiv și "depolarizare" pentru partenerul cu p.s.n. mai negativ la p.o.n. aliaj intermediar).

Deurgerea simultană a unor asemenea modificări ce va reflecta în echimbările ce intervin între vitezele de depunere a partenerilor, comparativ cu depunerile individuale și în localizarea potențialului comun de codepunere.

Pentru interpretarea dependențelor compoziție deposit - compoziție baie, va trebui ținut seama (ca premiză de interpretare) și de aplicabilitatea unui principiu general al codepunerii și anume acela, potrivit căruia, modificarea raportului partenerilor în baie în favoarea unuia atrage după sine creșterea conținutului său în deposit /1,2,5/. Desigur, această nu înseamnă o creștere proporțională și în funcție de conținutul partenerilor în baie pot apare abateri mai mari de la linia de referință. De reținut este însă faptul că limita inferioară a procentajului de nichel în baie corespunde celor mai mici și evident limita superioară, celor mai mari procentaje de nichel în deposit. Astfel, la păstrarea conținutului de metal-total în baie constant și la varierea raportului partenerilor în baie corespunzător, ipotetic, unor procentaje de la 0 → 100% Ni (100 → 0% Zn), admitînd codepunerea posibilă, procentajul de nichel în deposit trebuie să crească. Cum codepunerea într-adevăr este posibilă în tot domeniul, atunci, independent de alura reală a variației compoziției depositelor cu compoziția băii va trebui să satisfacă cel puțin sensul enunțat. Din acest punct de vedere vom putea atunci privi și sensul modificărilor de polarizare legate de aliere (depolarizări). Trebuie reținut însă că la aprecierea contribuției termenilor de depolarizare prin aliere referirea e necesar să se facă la activitățile (și nu la concentrațiile) partenerilor în deposite.

Datele din literatură privind activitatea nichelului și zincului, determinată la temperatură ridicată, pentru aliaje Ni-Zn

obținute termic, indică sensul dependenței fracție atomică-activitate. Așa, de exemplu, conform determinărilor lui Liashin și colab./ 192 /, luând ca stare standard zincul lichid, la fracție atomică zinc de 0,027 activitatea zincului în aliaj este  $1,47 \cdot 10^{-4}$ , deci se abate mult de la fracția atomică, iar activitatea nichelului este  $9,71 \cdot 10^{-1}$ , față de fracția atomică  $9,73 \cdot 10^{-1}$ , indică foarte apropiată, pe cînd la fracție atomică zinc de  $9,47 \cdot 10^{-1}$ , activitatea zincului este de  $9,40 \cdot 10^{-1}$ , deci apropiată, iar activitatea nichelului, la fracție atomică nichel  $5,3 \cdot 10^{-2}$ , este de  $1,50 \cdot 10^{-4}$ , deci mult mult mai mică decît fracția atomică. Din aceste date rezultă că corelația concentrație (fracție atomică)-activitate se realizează în sensul unei apropieri activitate-concentrație (fracție atomică) la concentrații mari (fracție atomică mare) și a unei îndepărtări foarte mari a activității de concentrație (fracție atomică) la concentrații mici (fracție atomică mică).

Activitățile partenerilor în aliajele electrodepozite, în timpul codepunerii, nu sînt accesibile. Pentru discuția noastră este însă suficientă considerarea unei relații simplificate a paralelismului activitate-concentrație, în sensul concentrație mare în deposit — activitate mare ( $\rightarrow$  1 la metal  $\rightarrow$  100%) și concentrație mică în deposit-activitate mică, cu singura specificare că în această ultimă situație ( $a_M$ ) în aliaj  $\ll (C_M)$  în aliaj.

Pentru prima extremitate a procentajului de nichel în baie ( $C_{Ni} \ll C_{Zn}$ ), se vor depune aliajele cu cel mai mic conținut de nichel din seria codepunerilor urmărite, conform principiul general al codepunerii enunțat. Într-un asemenea caz, depunerea nichelului, ca urmare a alierii, trebuie să decurgă în condițiile unei depolarizări prin aliere mari, din cauza activității sale foarte scăzute în deposit, în timp ce pentru zinc o asemenea depolarizare trebuie să fie comparativ neglijabilă. Dacă lucrurile stau așa, atunci codepunerea zincului nici nu se motivează decît, fie prin situarea depunerii individuale a nichelului în domeniul de potențial al depunerii zincului, fie printr-un factor suplimentar de frinare, pentru nichel, care apare în cazul codepunerii.

Pentru suprafața unor asemenea depozite (căruia în nichel), conform ipotezei noastre, proprietățile adsorbitive sînt cele mai slabe, comparabile cu ale zincului pur, ceea ce va corespunde la o adsorbție slabă a ionilor, în general și la o ele-

bă posibilitate de manifestare a diferențierilor în proprietățile lor de adsorbție. Mănușarea accentuată a adsorbției ionilor de nichel, pe suprafața bogată în zinc, față de depunerea sa individuală, apare ca un factor de frinare pentru depunerea nichelului.

Ca un factor suplimentar de frinare, tot pentru nichel, de care trebuie să se țină seama, este și deplasarea p.s.n., care practic coincide cu cel al zincului pur, mult mai negativ ( $Zn_1 = -0,32$  V;  $Zn_2 = -0,63$  V /03/ ).

Pentru zinc, factorii de ușurare ai depunerii apar ca neglijabili, singurii factori de ușurare (slabă) ce ar putea fi luați în considerare fiind cel legat de prezența nichelului în deposit (conținut scăzut de nichel în deposit) și depolarizarea prin aliere, apreciată ca neglijabilă față de cea pentru nichel.

Deși se instituie factori de frinare pentru nichel, totuși, din cauza depolarizării depunerii sale prin aliere, accentuate, este de așteptat o codepunere mai puțin anormală. Prima parte a curbelor din fig.5.2 este în bună concordanță cu aceste considerațiuni, la densități de curent mici (curba 1) coexistându-se chiar un caracter normal al codepunerii.

Pentru ceaaltă extremă, cînd ( $Zn_1 \gg Zn_2$ ) baie, procentajul de nichel în deposit tinde spre valoarea maximă. Într-o asemenea situație, care trebuie să corespundă la o îndepărtare maximă a domeniilor de depunere individuală, defavorabilă zincului, codepunerea mici nu s-ar motiva decît, fie printr-o foarte accentuată depolarizare a depunerii zincului, fie printr-o foarte accentuată suprapolarizare a depunerii nichelului.<sup>x</sup>

(<sup>x</sup> - discutarea curbelor de polarizare, va completa imaginea dată pentru cele două extreme în privința situației domeniilor de potențial de la depunerile individuale și codepunere).

La această situație de codepunere, în concordanță cu principiul general al codepunerii enunțat, concentrația, respectiv activitatea (în decade) zincului în aliaj este foarte scăzută, ceea ce va corespunde la o mare depolarizare prin aliere pentru zinc. Pentru nichel un asemenea factor este, comparativ, neglijabil.

Pentru suprafața depositelor obținute la această extremă a compoziției băii, deposite bogate în nichel, conform ipotezei noastre, proprietățile adsorbitive sînt maxime, tînsînd spre cele ale nichelului pur, ceea ce va corespunde la o adsorbție maximă a ionilor de zinc și la o posibilitate de diferențiere maximă ale proprietăților de adsorbție ale ionilor, în favoarea celor de

sinc, ceea ce facilitează de asemenea, termodinamic și cinetic, codepunerea zincului.

Deplasarea p.s.n. al aliajului spre cel al nichelului pur ușurează de asemenea descărcarea zincului.

Factorii mai sus amintiți pot face prin urmare posibilă codepunerea zincului în domeniul de potențial al depunerii nichelului.

Concentrația ridicată de nichel în baie și o frinare relativ scăzută de către ioni de zinc, care deși se adsorb puternic pe suprafața bogată în nichel, se găsesc la o concentrație superficială scăzută datorită concentrației lor mici în baie, fac ca depunerea concomitentă, cel puțin la densități de curent mici, să apară ca mai puțin anormală (curba 1, fig.5.2). Cu creșterea densității de curent frinarea depunerii nichelului se accentuează și codepunerea devine tot mai anormală (curba 3, fig.5.2).

Abaterea de la linia de referință maximă, situată în domeniul compozițiilor bătii corespunzătoare la  $\%Ni \approx \%Zn$  poate fi înțeleasă pornind de la una din ext. em. Pe extrema  $\%Ni \ll \%Zn$  baie) și imaginarea deplasării pe abscisă (fig.5.2), corespunzător creșterii  $\%Ni$  baie.

Situația de la extrema inferioară a fost caracterizată. Conform principiului general al codepunerii enunțat, creșterea procentajului de nichel în baie duce la creșterea procentajului său în deposit. Aceasta atrage după sine diminuarea singurului factor de ușurare pentru depunerea nichelului, cel de depolarizare prin aliere, corespunzător creșterii concentrației, respectiv activității sale în deposit. Pentru zinc variația unui asemenea factor va avea un sens opus. Compoziția depositelor, în concordanță cu ipoteza noastră, va atrage proprietăți de adsorbție ale suprafeței depositului intermediare, defavorabile descărcării (depuneri) nichelului și favorabile descărcării (depuneri) zincului cu accentuarea posibilităților de manifestare în proprietățile de adsorbție diferențiate ale ionilor parteneri. Aceasta înseamnă, la proprietăți de adsorbție ale catodului suficient de pronunțate, o adsorbție mult mai slabă a ionilor de nichel pe aliaj decât pe nichel pur și o adsorbție mult mai accentuată a ionilor de zinc decât pe zinc pur, ceea ce se traduce, atât din punct de vedere termodinamic cât și cinetic, ca o defavorizare a descărcării nichelului și o favorizare a descărcării zincului.

Situarea intermediară a p.s.n. al aliajului, mai aproape de cel al zincului /80%, are un efect de puternică de frinare

pentru nichel și unul de eventuală ușurare pentru zinc.

Față de extrema roper (Ni baie - Zn baie), însumarea componentelor modificărilor instituite este net defavorabilă nichelului și favorabilă zincului.

Într-o variantă simplificată, privind acest domeniu al compoziției băii, când concentrația partenerilor în aliaj tinde să fie comparabilă și depolarizările prin aliere se de așteptat să fie comparabile. În un sens al modificărilor de polarizare, privind proprietățile suprafeței depositelor și situarea p.S.N., exprimat ca mai sus, efectul global va corespunde unei frământări nete pentru nichel și ușurări nete pentru zinc. Alura curbelor din fig.5.2 este în bună concordanță cu această considerație.

Dependențe Ni dep. - Ni baie, similare ca alură au fost obținute de noi și din băi pe bază de sulfazi (22,2-22,3 metal total) și sint redată în fig.5.3. Această arată că tipul dependenței și interpretarea dată poartă un caracter mai general.

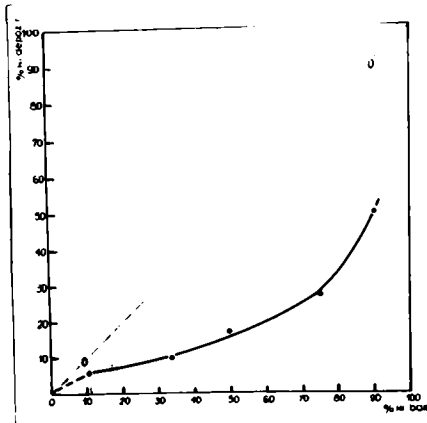


Fig.5.3 Dependența Ni dep.- Ni baie; băi de sulfazi ; 40°C, pH 3,8 (50 g/l  $H_2SO_4$ ) la 2A/dm<sup>2</sup>

Interpretarea alurii dependențelor prezentate în fig.5.2 s-a făcut la condiția voit simplificată, considerând aliajul ca o soluție solidă monofazică, la care concentrațiile (activitățile) pot varia în orice gamă. Situațiile reale de coexistență, fără să afecteze sensul și caracterul general al considerațiilor de mai sus, pot apare încă mai complicate. Datele asupra aliajelor electrodepuse indică ca și o caracteristică posibilă, depozite cantitative din două faze, ceea ce evident arată că compoziția chimică a depositelor nu reflectă și relația reală a concentrațiilor (activităților) în fiecare fază. Așa un deposit de compoziție (chi-



mici) intermediară poate apare constituit din două faze, una bogată în nichel și alta bogată în zinc. Existența a două faze în deposit va corespunde la două activități diferite pentru fiecare partener, și la un alt p.s.n. al suprafeței pentru fiecare fază.

Că lăsa în discuție o asemenea situație de detaliu, în concordanță cu modelul propus la abordarea componentelor modificărilor globale de polarizare. Fie fazele 1 și 2, faza 1 bogată în nichel și faza 2 bogată în zinc, adică o suprafață a depozitelor de aliaj ce va corespunde coexistenței cristalelor celor două faze. Fiecare fază va avea corespunzător un potențial al sarcinii nule al suprafeței, mai pozitiv pentru faza 1 și mai negativ pentru faza 2. Totodată fazele, diferențiate în conținutul de nichel vor avea proprietăți adsorbitive ale suprafețelor diferite, superioare pentru faza 1. Activitățile partenerilor în aliaj se vor raporta astfel :  $(a_{Ni})$  faza 1  $>$   $(a_{Ni})$  faza 2 și respectiv  $(a_{Zn})$  faza 1  $<$   $(a_{Zn})$  faza 2. Sensul dispoziției p.s.n. a celor două faze va fi : pentru faza 1, p.s.n.1  $\rightarrow$  p.s.n.Ni, iar pentru faza 2, p.s.n.2  $\rightarrow$  p.s.n.Zn.

Vom distinge atunci sensul următoarelor componente ale modificărilor de polarizare în concordanță cu modelul general de interpretare dat de noi .

- Depolarizarea prin aliere a depunerii nichelului pe faza 1 mai mică decât pe faza 2 /  $(a_{Ni})$  faza 1  $>$   $(a_{Ni})$  faza 2 /.

- Frinarea depunerii nichelului prin diminuarea adsorbției ionilor de nichel mai mică pe faza 1 decât pe faza 2.

- Frinarea depunerii nichelului prin deplasarea p.s.n. pe faza 1 mai mică decât pe faza 2 (p.s.n.<sub>1</sub>  $\rightarrow$  p.s.n.Ni).

- Ușurarea depunerii zincului prin aliere mai mare pe faza 1 decât pe faza 2 /  $(a_{Zn})$  faza 1  $<$   $(a_{Zn})$  faza 2 /.

- Ușurarea depunerii zincului prin deplasarea p.s.n. mai mare pe faza 1 decât pe faza 2 (p.s.n.<sub>1</sub>  $\rightarrow$  p.s.n.Ni)

- Ușurarea depunerii zincului ca urmare a adsorbției specifice mai mare pe faza 1 ca pe faza 2. (conținut de Ni mai mare).

Compararea situațiilor privite ca mai sus, arată la co-depunere un sens al componentelor modificărilor de polarizare opuse pentru cei doi parteneri, nichel și zinc pe cele două faze. Rezultatul global, de frinare a depunerii nichelului și ușurarea a depunerii zincului, din situațiile reale de co-depunere, indică că însumările modificărilor de polarizare instituite se fac în defavoarea depunerii nichelului și în favoarea depunerii zincului.

Imaginea de mai sus poate duce la concluzia că fazele 1



și 2 nu pot crește nelimitat și că ele se alternează statistic pe suprafață și în volumul depositului, situație neclarificată în literatură.

Pentru extremele compoziției băii în depozite va predomină una din faze și ne vom regăsi în situația simplificată, analizată la considerațiile făcute asupra alurii dependențelor în deposit - Ni baie (asimilare - fază săracă în nichel la extremitate

1 baie << Zn baie, fază bogată în nichel la extremitate Ni baie >> Zn baie). Pentru faza bogată în zinc situația de codepunere va fi echivalentă considerațiilor făcute pentru prima extremitate, iar pentru faza bogată în nichel, celor pentru cea de a doua extremitate.

Schimbarea proporției fazelor în deposit la creșterea densității de curent, în favoarea fazei (sau fazelor) bogate în zinc poate explica accentuarea anormalității codepunerilor la creșterea densității de curent.

Dependențele redată în fig.5.1 ca și cele din fig.5.2 arată într-adevăr accentuarea anormalității codepunerii cu creșterea densității de curent.

Curba 4, din fig.5.1 (și punctele corespunzătoare din fig.5.2), referitoare la baia 7 (90% Zn), ilustrează cel mai convingător înlocuirea bruscă și accentuarea anormalității codepunerii cu creșterea densității de curent. Ea poate fi atribuită, pe domeniul variației bruste, saltului brusc al p.c.n. al suprafeței catodului-depozit cu creșterea densității de curent. Datele experimentale privind p.c.n. al suprafeței aliajului /Zn/ arată un salt brusc, pentru depozite încă bogate în nichel, de la p.c.n. Ni spre p.c.n. Zn la creșteri mici ale procentajului de zinc în deposit. Un asemenea salt va avea drept consecință înlocuirea bruscă a unui factor de frinare pentru depunerea nichelului, concomitent cu deplasarea domeniului de adsorbție al suprafeței catodului (maximul de adsorbție) spre potențiale mai negative. În consecință va crește suplimentar procentajul de zinc în deposit. În asemenea depozite (încă bogate în nichel, dar mai sărace ca la densități de curent mici) relația adsorbției ionilor parteneri devine net mai defavorabilă nichelului, dar rămâne favorabilă zincului, pînă la înlocuirea unei compoziții a depozitelor, corespunzătoare unor depozite mai bogate în zinc.

Situația de codepunere la creșterea densității de curent, potrivit considerațiilor de mai sus se poate motiva deci prin

aceea că apropierea domeniilor de depunere duce la creșterea conținutului de zinc în deposit. Creșteri mici ale conținutului de zinc duc însă la instaurarea bruscă a unei frânări a depunerii nichelului și final la un raport al vitezelor de depunere și mai favorabil zincului. Detaliind, o asemenea situație se poate lega de inițierea prezentei în deposit a unei faze mai bogate în zinc (lucru cunoscut, depozitele cu  $> 13\%$  at. zinc conțin și faza  $\gamma$  cu  $60 \text{ Zn}/88,135\%$ , care înapune un salt brusc al p.s.n. global al suprafeței). Odată saltul p.s.n. realizat, creșterea conținutului fazei bogate în zinc în deposit, la creșterea densității de curent, legit de modificarea proprietăților adsorbitive ale suprafeței catodului privity global, care eoad, corespunde accentuării treptate a unui factor de frinare pentru nichel. Creșterea conținutului unei asemenea faze în deposit devine treptat însă, legit tot de proprietățile adsorbitive diminuate ale suprafeței catodului și o cauză a diminuirii ușurării depunerii zincului. Instaurarea unei asemenea relații a modificărilor de polarizare și de viteză face ca depunerea să tindă spre o variație tot mai lentă, sau spre o constanță a compoziției, la creșterea densității de curent.

Pentru situațiile de codepunere din celelalte băi se poate raționa similar, variația compoziției cu densitatea de curent putându-se lega de o modificare a raportului fazelor în deposit în sensul enunțat mai sus. Scăderea mai bruscă a procentajului de nichel în deposit, din prima parte a domeniului densităților de curent, se atenuează pe măsură ce crește conținutul de zinc în baie (fig.5.1) și prin urmare pe măsură ce apare posibilitatea unui conținut mai mare a fazei mai bogate în zinc, chiar la densități de curent mici. Compoziția limitativă a depozitelor, în concordanță cu considerațiile făcute se va atinge ca stare la creșterea densității de curent, corespunzător unor variații mai mici a conținutului de nichel în deposit.

În fig.5.4 ilustrăm rezumativ modelul nostru, potrivit căruia se instituie schimbarea relației vitezelor partenerilor în codepunere, cu creșterea densității de curent, la o situație extrinsecă a compoziției băii (Ni baie  $\gg$  Zn baie), situația cea mai explicită.

La creșteri mici ale procentajului de zinc în deposit, instituite la creșterea densității de curent ( $i_1 \rightarrow i_2$ ), p.s.n. mare brusc de la p.s.n.<sub>0</sub>  $\rightarrow$  p.s.n.<sub>1</sub> (la densitatea de curent  $i_1$ )

la p.s.n.<sub>0</sub> → p.s.n.<sub>0n</sub> (la densitatea de curent  $i_2$ ). Curbele de polarizare "virtuale" (inacecesibile experimental) trec din 1 și 2 în 1' și 2'. Soluția vitezelor se schimbă. Acoperirea nichelului este mai suprapolarizată (curba 1') la densitatea de curent  $i_2$ .

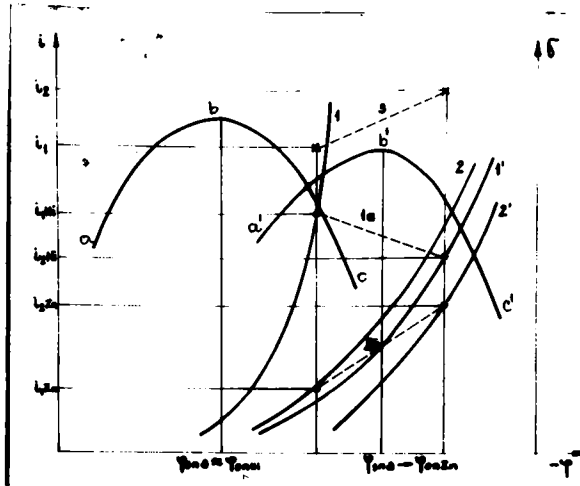


Fig. 5.4 Modelul modificărilor înlocuite la creșterea densității de curent (% în baie >> % în bule). a, b, c - curba  $\delta = \varphi$  la densitatea de curent  $i_1$ ; a', b', c' - curba  $\delta = \varphi$  la densitatea de curent  $i_2$  ( $i_2 > i_1$ ). 1, 2 - curbe de polarizare virtuale pentru nichel și zinc (coacoperire); la densitatea de curent  $i_1$ ; 1', 2' - la densitatea de curent  $i_2$ . 1a, 2a - curbele de polarizare parțiale (accesibile, calculabile) pentru nichel și zinc; 3 - curba de polarizare pentru aliaj ( $i_1 = i_1$ ;  $i_1 < i_1$ ;  $i_2 = i_2$ ;  $i_2 < i_2$ ).

Curba de polarizare pentru zinc (curba 2') este înclinată și se poate înclina mai negativ (trecând de polarizarea prin aliere și ciliar adsorbție, dar însoțită de acoperirea prin citarea p.s.n. și de p.s.n.<sub>0n</sub>). Înlocuirea buzelor cu se înlocuiește pentru nichel cu urmarea a deplasării p.s.n. și în continuare deplasării densității de adsorbție, și a consecințelor privind proprietățile adsorbitive intermediare ale suprafeței catodului favorabile circuitului, ceea ce la modificarea raportului vitezelor,  $i_1, i_1/i_2 < i_1, i_1/i_2$  ducând la curbele de polarizare parțiale la 1 și 2a, urmează ca rezultatul acestor modificări, înlocuirea lor din curba aliajului 3, între densitățile  $i_1$  și  $i_2$ .

**5.1.2. Relația randamentelor de curent la dozarea de aliaj**

Prezența celui de al treilea partener, hidrogenul care se descompune concomitent cu aliajul a fost, pentru simplificare, ignorată în considerațiile făcute pînă acum, deși acest proces concomitent complică înălțarea curbelor de depuneri.

Datele experimentale privind randamentele de curent au fost prezentate în paragraful 5.2.3. În seria dependențelor randament de curent - densitate de curent, obținute, au ales pe cele referitoare la baine : 1, cu  $10^{-1}$  (fig.5.5), 3 cu  $33,3^{-1}$  (fig.5.6) și 7, cu  $9^{-1}$  (fig.5.7) pentru depunerii conduse la  $p = 2,9$  și  $40^{\circ}\text{C}/185,193^{\circ}$ .

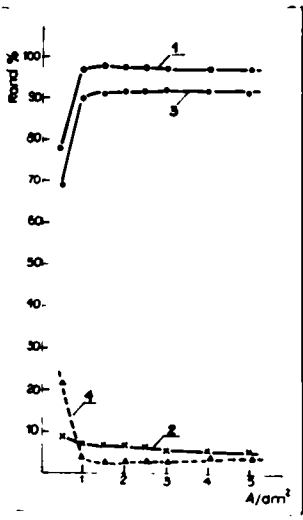
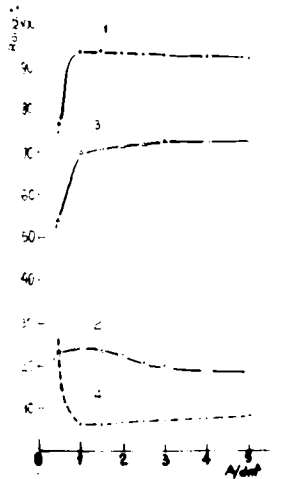
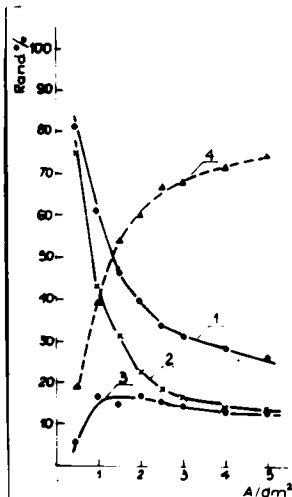


Fig.5.5 Dependența randamentelor de curent de densitatea de curent; baie 1, ( $10^{-1}$ );  $p = 2,9$ ;  $40^{\circ}\text{C}$ ; catod staționar : 1- aliaj; 2- nichel, 3- zinc, 4- hidrogen

Fig.5.6 Dependența randamentelor de curent de densitatea de curent; baie 3 ( $33,3^{-1}$ );  $p = 2,9$ ;  $40^{\circ}\text{C}$ ; catod staționar : 1- aliaj; 2- nichel; 3- zinc; 4- hidrogen



**Fig.5.7** Dependența randamentelor de curent de densitatea de curent; baie 7(90%Ni); pH 2,9; 40°C; catod staționari: 1- aliaj; 2- nichel; 3- zinc; 4- hidrogen

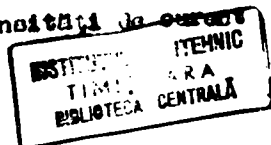


Din compararea dependențelor din fig.5.5-5.7 se observă că cele redate în fig.5.6 au o alură similară cu cele din fig.5.5. Ele se referă la depozite de aliaj bogate în zinc, pe când dependențele redate în fig.5.7 se referă la depozitele de aliaj cele mai bogate în nichel din coria urdărită. Pentru baie 1(10%Ni)s-au obținut randamentele de curent pentru depunerea de aliaj cele mai mari, iar

pentru baie 7(90%Ni) cele mai mici.

Din fig.5.5 se vede că la depuneri din baie 1(10%Ni), corespunzătoare depozitelor celor mai bogate în zinc, variația randamentului de curent pentru zinc (curba 3) urmărește alura variației randamentului de curent pentru aliaj (curba 1). Randamentul de curent pentru nichel (curba 2) scade lent, față de valoarea maximă, reper, de la 0,5 A/dm<sup>2</sup>. Se mai observă totodată că decăderea cea mai intensă de hidrogen (curba 4) are loc la 0,5A/dm<sup>2</sup>, unde s-au obținut depozitele cele mai bogate în nichel din baie dată.

Din fig.5.6, referitoare la baie 3 (35,3%Ni) se vede că randamentele de curent pentru aliaj (curba 1), comparativ cu situația anterioară sînt mai mici. Randamentele de curent pentru nichel (curba 2), după o ușoară creștere scad lent, în timp ce randamentele de curent pentru zinc (curba 3) cresc continuu cu densitatea de curent. Decăderea hidrogenului (curba 4), la densități de curent mici, decurge cu randamente de curent mai mari pe depozitele mai bogate în nichel, iar la densități de curent mari, cu randamente de curent mai mici.



Pentru dependențele din Fig.5.7 se observă că randamentul depunerii de aliaj la baia 7 (70%Ni) (curba 1) scade continuu și p<sup>re</sup>eg-  
nant cu densitatea de curent, iar randamentul depunerii nichelului  
(curba 2) prezintă o alură similară. Randamentele pentru zinc  
(curba 3), la densități de curent mici, mult mai mici decât cele  
pentru nichel, cresc cu densitatea de curent, urmînd ca apoi să scos-  
că lent. Creșterea randamentelor de curent pentru hidrogen (curba  
4) poate fi pusă pe seama unei creșteri a "polarizării" depunerii  
de aliaj la suprapotențiale ale hidrogenului pe aliajele bogate

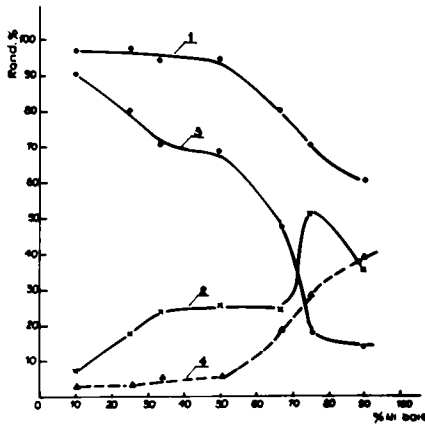


Fig.5.8 Dependențe randa-  
mente de curent Ni baie;  
pH 2,9; 40°C; 1A/dm<sup>2</sup>; ca-  
tod staționar :  
1- aliaj; 2- nichel;  
3- zinc; 4- hidrogen

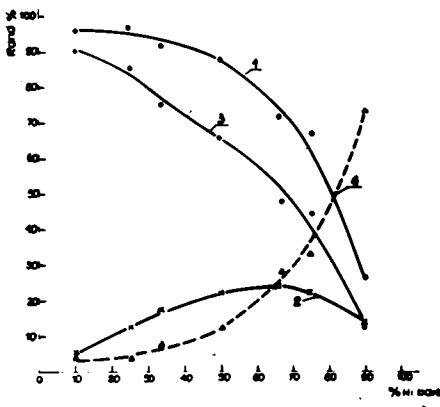


Fig.5.9 Dependențe randa-  
ment de curent Ni baie;  
pH 2,9; 40°C; 5 A/dm<sup>2</sup>;  
cathod staționar;  
1- aliaj; 2- nichel;  
3- zinc; 4- hidrogen

in nichel ce tind spre ale nichelului pur, situație opusă față de extrema redată de fig.5.5, unde acestea tind (sau coincid) spre suprapotențiale hidrogenului pe zinc pur.

O asemenea creștere a "polarizării" depunerii de aliaj este explicabilă prin instituirea bruscă a frînării depunerii nichelului, din această baie la creșterea densității de curent, în sensul discutat în paragraful 5.1.1.

Dependențele prezentate în fig.5.8, 5.9 permit corelarea randamentelor depunerii de aliaj (curbele 1) cu randamentele de curent pentru partenerii : nichel (curbele 2), zinc (curbele 3) și hidrogen (curbele 4) la densitățile de  $1 \text{ A/cm}^2$  și  $5 \text{ A/cm}^2$ , date ca funcție de procentajul de nichel în baie.

Din aceste dependențe se observă că :

- randamentele de curent pentru aliaj scad cu creșterea procentajului de nichel în baie, ceea ce corelat cu curbele 1 și 3 din fig.5.2 corespunde și la creșterea procentajelor de nichel în deposit ;

- randamentele de curent pentru zinc (curbele 3) urmăresc variația randamentelor pentru aliaj, la variații net opuse ale randamentelor de curent pentru nichel la  $1 \text{ A/cm}^2$  (curba 2, fig. 5.8) și la variații comparativ mici ale randamentelor de curent pentru nichel la  $5 \text{ A/cm}^2$  (curba 2, fig.5.9).

Asemenea corelații în condițiile codepunerii nichelului cu zincul, concomitent cu descărcarea hidrogenului (creșterea randamentelor de curent pentru hidrogen, curbele 4 fig.5.8, 5.9) apar ca impuse de compoziția depositelor. Ele se vor putea exprima ca fiind determinate pe de o parte de suprapotențialul hidrogenului pe depozitele de aliaj, la variația compoziției lor, iar pe de alta de domeniul de potențial al depunerii de aliaj ("polarizarea" depunerii de aliaj), impus de frînarea depunerii nichelului de către zinc.

Datele literaturii privind suprapotențialul hidrogenului pe aliajele Ni-Zn /195/ arată că spre extremele compoziției lor, acesta se apropie de suprapotențialul hidrogenului pe componenții puri. Trecerea de la depozite sărace în nichel la depozite bogate în nichel va corespunde atunci, în condițiile codepunerii, la trecerea descărcării hidrogenului, de la suprapotențiale mari ( $\approx$  suprapotențialul hidrogenului pe zinc) la suprapotențiale mici ( $\approx$  suprapotențialul hidrogenului pe nichel), ceea ce explică alura generală a corelațiilor randamentelor pentru situațiile discutate.

**5.1.3. Dispunerea curbelor de polarizare pentru depunerile de aliaj realizate la 40°C și pH 2,9**

Din curbele de polarizare prezentate în paragraful 3.2.5 urmează să luăm în discuție pe cele referitoare la băile 3 (33,3% Ni), 1 (10% Ni) și 7 (90% Ni)/185/.

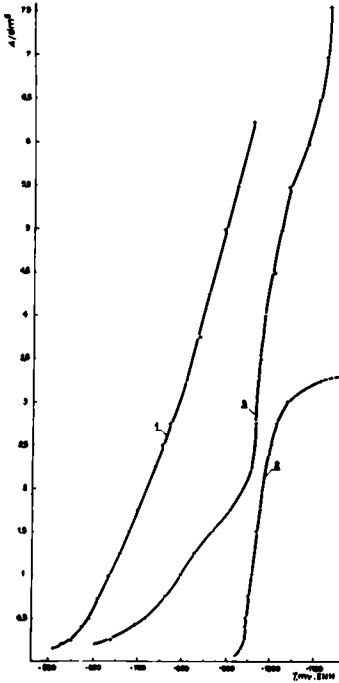


Fig.5.10 Curbe de polarizare, baia 3 (33,3% Ni): 1-aliaj +H<sub>2</sub>; 2- Ni+H<sub>2</sub>; 3- Zn+H<sub>2</sub>, depuneri individuale la concentrații corespunzătoare băii 3 pH 2,9; 40°C; catod staționar

Dispunerea curbei globale 3, referitoare la codelunarea din baia 3, din fig.5.10 între curbele de polarizare 1 și 2 de la depunerile individuale ale partenerilor nichel și zinc, descriind o situație generală de codelunare, arată că față de depunerile individuale depunerea nichelului în aliaj este "suprapolarizată", iar a zincului "depolarizată".

Depunerea de aliaj se inițiază la potențiale apropiate de cele ale depunerii individuale a nichelului, dar la

creșterea densității de curent se apropie și intră în domeniul depunerii individuale a zincului.

Curbele de polarizare referitoare la baia 1(10% Ni) și baia 7(90% Ni) se redau în fig.5.11, permițând compararea situației domeniilor de depunere individuală cu cele de codelunare.

Pentru baia 1(10% Ni), corespunzând extremei 185/ baie «

« Zn baie și respectiv Ni deposit « Zn deposit, așa cum s-a menționat în paragraful 5.1.1. codelunarea nichelului cu zincul



nu s-ar motiva decât fie prin situarea depunerii individuale a nichelului în domeniul de potențial al depunerii zincului, fie printr-un factor suplimentar de frinare pentru nichel, ce apare în cazul codepunerii.

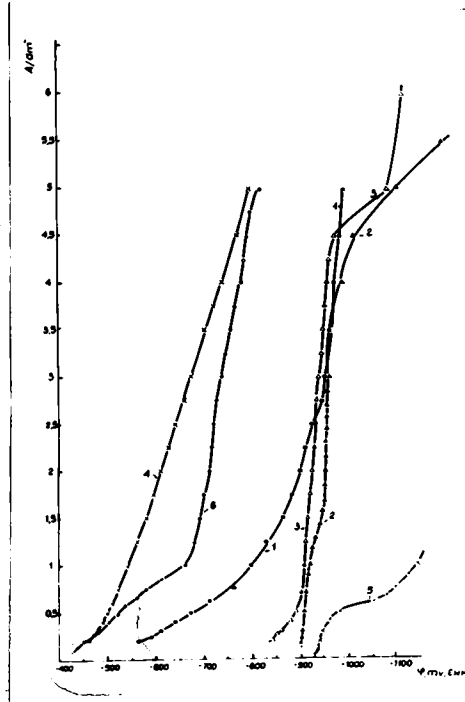


Fig. 5.11 Curbe de polarizare: 1- Ni+H<sub>2</sub>, 2- Zn+H<sub>2</sub>, depuneri individuale la conc. coresp. băii 1; 3- aliaj+H<sub>2</sub> (baia 1-10/Ni); 4- Ni+H<sub>2</sub>, 5- Zn+H<sub>2</sub>, depuneri individuale la conc. coresp. băii 7; 6- aliaj+H<sub>2</sub> (baia 7-90/Ni); p1 2,9; 4°C; catod staționar.

Din dispunerea curbelor 1 și 2 din fig. 5.11 se vede că la densități de curent nu prea mici, curbele de polarizare individuale, din soluții de concentrații corespunzătoare băii 1, într-adevăr se suprapun. Numai la densități de curent mai mici trebuie să se precupească suplimentar și necesitatea unei frinări pentru nichel, sau a unei ușurări pentru zinc, pentru a avea loc codepunerea. Curba 3 din fig. 5.11 arată că primul

cas este cel adevărat, codepunerea decurgând pe tot domeniul densității de curent la potențiale situate foarte apropiat de domeniul de potențial al depunerii individuale a zincului. Cercul modificărilor de polarizare înregistrate pentru o asemenea extremă a compoziției băii a fost interpretat în paragraful 5.1.1.

Contra băii 7(90 Ni) corespunzând extremei «Ni baie» (Zn baie, și respectiv celor mai mari conținuturi de nichel în depozit, dispunerea curbelor de polarizare de la depunerile individuale, curbele 4 și 5 din fig. 5.11, se vede că într-un asemenea caz condițiile de codepunere sînt cele mai defavorabile. Codepunerea nu va fi posibilă decât, fie printr-o foarte accentuată depolarizare

a depunerii zincului, fie printr-o foarte accentuată suprapolarizare a depunerii nichelului. Din situarea curbei 6 față de curbele 4 și 5 se vede că (cel puțin la densități de curent mici) prima

situație e cea adevărată, adică are loc o foarte accentuată depolarizare a depunerii zincului, acesta depunându-se în domeniul de potențial al depunerii nichelului.

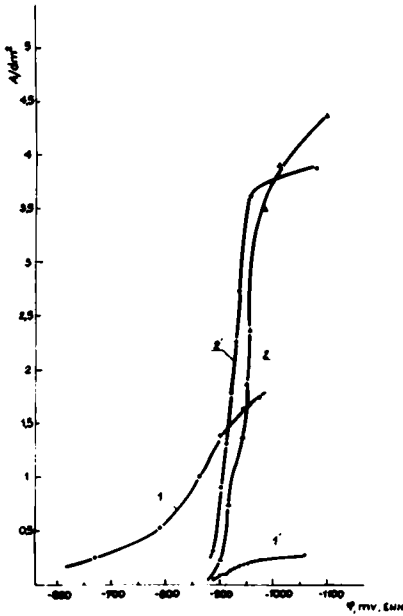


Fig. 5.12 Curbe de polarizare parțiale: 1-Ni; 2-Zn - depuneri individuale la conc. coresp. băii 1; 1'-Ni în aliaj; 2'-Zn în aliaj, baie 1 (10<sup>-4</sup>); pH 2,9; 40°C; catod staționar

Creșterea densității de curent duce și la o accentuare a frînării nichelului, (suprapolarizare) totuși, pe tot domeniul densității de curent urmărit, depolarizarea depunerii zincului rămâne mare. Și pentru un asemenea caz de codepunere situația modificărilor de polarizare la codepunere a fost interpretată în paragraful 5.1.1.

În paragraful 3.2.5 curbele de polarizare globale pentru codepunere referitoare la cazurile discutate mai sus au fost defalcate în curbele pentru aliaj, hidrogen și curbele parțiale pentru nichel și zinc.

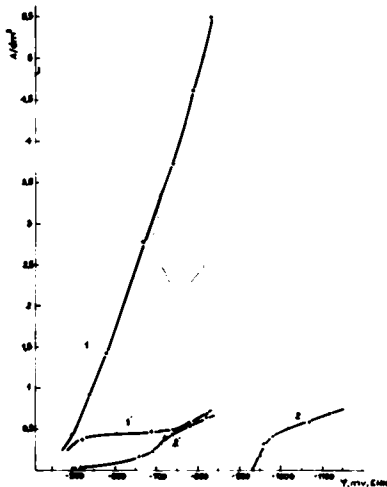


Fig. 5.13 Curbe de polarizare parțiale: 1-Ni; 2-Zn - depuneri individuale la conc. coresp. băii 7; 1'-Ni în aliaj; 2'-Zn în aliaj, pH 2,9; 40°C; catod staționar

Sensul modificărilor de viteză la codepunerea partenerilor Ni-Zn pentru bala 1(10%Ni) și 7(90%Ni) ca funcție de potențial este redat în fig.5.12 și 5.13.

Disponerea reciprocă a curbelor 1 și 1' și a curbelor 2 și 2', arată că într-adevăr pentru bala 1, caracteristica majoră a codepunerii e dată de frinarea depunerii nichelului, în timp ce pentru bala 7 trebuie să se distingă două situații. Astfel, la densității de curent mici într-adevăr frinarea depunerii nichelului e mică în schimb apare o foarte mare depolarizarea depunerii zincului. La creșterea densității de curent (v.și curba 6 fig.5.11) se institue și o frinare accentuată a depunerii nichelului (curbele 1' și 1 din fig.5.13), dar depolarizarea depunerii zincului rămâne totuși mare. O asemenea situație se poate atribui păstrării unei adsorbții mari a ionilor de zinc, la instituirea unor factori de puternică frinare pentru nichel, în concordanță cu considerațiunile din paragraful 5.1.1. Suplimentar se mai adăugă și intensificarea desorbției hidrogenului (v.și fig.5.7) la suprapotențiale ale acestuia apropiate de cele pe nichel pur și la împingerea domeniului de potențial al depunerii de aliaj (creșterea "polarizării") spre potențiale mai negative.

#### 5.1.4. Influența temperaturii băii și a pH-ului

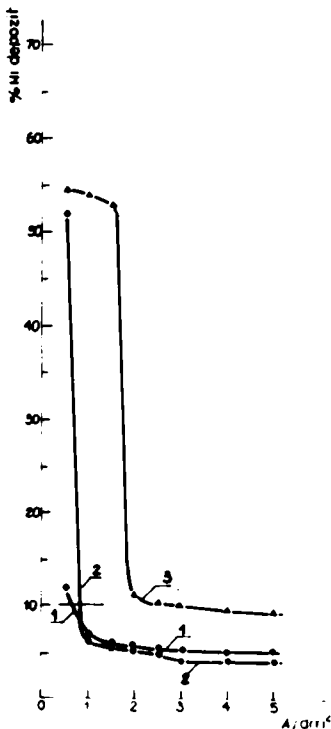
##### a) Influența temperaturii

Ca efecte directe, creșterea temperaturii va trebui să modifice atât termenii de transfer de sarcină, cât și cei de transport de masă al suprapotențialelor partenerilor ce se codepun (codeascăru) : Ni, Zn, H<sub>2</sub>. La acestea să mai adăugăm și efecte indirecte, condiționate de compoziția și starea suprafeței depositelor de aliaj, devenite parametri de depunere ce se institue în timpul codepunerii. În concordanță cu ipoteza noastră, privind corelarea proprietăților adsorbitive ale suprafeței catodului cu proprietățile adsorbitive ale ionilor, creșterea temperaturii va trebui să ducă și la o modificare (diminuare) a diferențierilor de adsorbție/187/, prin o diminuare a adsorbției în general.

Influența temperaturii s-a urmărit de noi pentru balle 3(55,3%Ni), 1(10%Ni) și 7(90%Ni), corespunzător temperaturilor de 40°, 50° și 60°C și s-a referit la compoziția depositelor, randamentele de curent, aspectul depositelor și disponerea curbelor de polarizare globale și a celor parțiale la codepunere, datele corespunzătoare fiind prezentate în paragraful 3.2.6.

Din dependențele obținute, în cele ce urmează ne vom referi la cele pentru bainele 1(10%Ni) și 7(90%Ni).

În fig.5.14 și 5.15 se redau dependențele compoziției depozitelor de densitatea de curent pentru bainele 1 și 7, la 40°C(1), 50°C(2), 60°C(3). Situațiile de codepunere, la trecerea de la 40°C la 50°C (curbele 1 și 2) sînt net diferențiate în cele două cazuri. Astfel, pentru baia 1, la densități de curent mici (<1A/dm<sup>2</sup>) se manifestă o creștere deosebit de mare a procentajului de nichel în deposit, iar la creșterea densității de curent modificările compoziției depozitelor sînt mici și chiar favorabile sîncului. Pentru baia 7 în schimb, la densități de curent mici procentajul în nichel crește puțin, această creștere se accentuează însă la creșterea densității de curent. Trecerea la 60°C (curbele 3), corespunde pentru baia 1 unor procentaje mărite de nichel în deposit



pe tot domeniul urmărit al densității (mai mică la densități de curent mari), iar pentru baia 7, unor procentaje de nichel în deposit, mai mari ca la 50°C, de asemenea pe tot domeniul densității de curent. Pentru această baie (90%Ni) trecerea de la 40°C la 50°C a corespuns unor variații mult mai mari a compoziției depozitelor decît trecerea de la 50°C la 60°C, pe cînd pentru baia 1(10%Ni) trecerea de la 50°C la 60°C (excepțind densitățile < 1A/dm<sup>2</sup>) are un efect mai mare decît trecerea de la 50°C la 60°C.

Fig.5.14 Dependența %Ni dep. - densitate de curent; baia 1(10%Ni); pH 2,9; 1- 40°C; 2- 50°C; 3- 60°C; antod staționar

Pentru situațiile descrise rezultă deci că (exceptând baia 1, trecerea de la 40°C la 50°C la densități de curent  $> 1A/dm^2$ ) creșterea temperaturii duce la creșterea procentajului de nichel în depozite. Un asemenea sens al modificării compoziției depozitelor se poate atribui, global, unei scăderi <sup>mai</sup> mari cu temperatura a suprapotențialului <sup>real</sup> la depunerea nichelului în aliaj, decât scăderea celui al zincului.

Simpla enunțare a unui asemenea aspect global maschează însă întințitatea modificărilor ce au loc la codepunere ca urmare a creșterii temperaturii.

Pentru baia 1 (Fig.5.14), modificările constatate, după părerea noastră trebuie să apară ca rezultatul însumării următoarelor efecte : - distanțarea domeniilor de potențial de depunere individuală (distanțarea curbelor de polarizare) ; - modificarea

blocării suprafeței prin bulule adărate de hidrogen și <sup>astfel</sup> gradului de umectare și - modificarea diferențierilor în adsorbția ionilor parteneri pe suprafața catodului la creșterea temperaturii.

La factori de frânare în codepunere, pentru nichel comparabil, distanțarea domeniilor de depunere individuală va trebui să ducă la creșterea conținutului de nichel în depozit, dacă această distanțare decurge la o mai mare depășire spre potențiale mai pozitive a domeniului depunerii nichelului, față de cel al depunerii zincului.

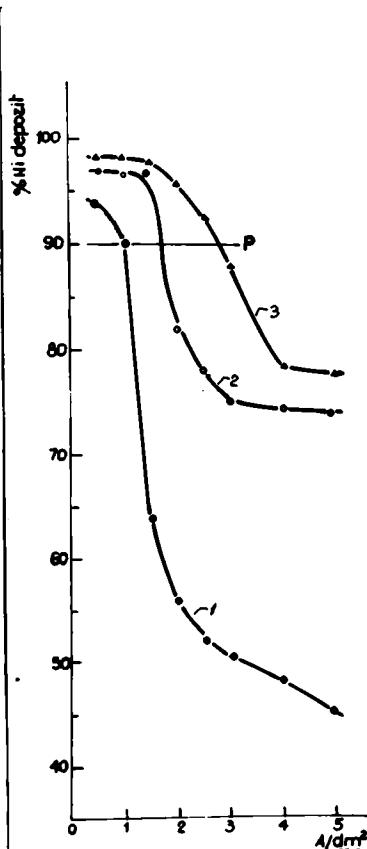


Fig.5.15 Dependența de dep.-densitate de curent; baia 7 (90 Ni); pH 2,9; 1- 40°C; 2- 50°C; 3- 60°C; catod staționar

Sensul modificării gradului de umectare al suprafeței catodului, ca factor favorabil depunerii nichelului, va fi detaliat mai departe la discutarea influenței vibrații. Anticipând, afirmăm doar, ca pe măsura creșterii temperaturii, se diminuează aderența bulelor de hidrogen (aderente pe depozitele bogate în zinc obținute la 40°C) se modifică aria reală de depunere (crește) și scade densitatea de curent reală, ceea ce duce la creșterea procentajului de nichel, cu toate consecințele privind modificarea descărcării hidrogenului, afinarea rețelei, creșterea suplimentării a suprafeței și decurgerea final a codepunerii în condiții de densitate de curent reală < și respectiv, conținut de nichel mărit în depozit. O asemenea explicație ar fi aplicabilă domeniul densităților de curent mici. Într-adevăr față de depozitele obținute la 40°C, gri mat și cu urme dese de bule, depozitele obținute la 50°C și 60°C, pe domeniul în care creșterea temperaturii a dus la creșteri maxime ale conținutului de nichel, au corespuns unor suprafețe întinse, brun → negru, afinate și unei descărcări intense a hidrogenului.

Situarea reciprocă a curbilor 2 și 1 din fig.5.14, în domeniul densităților de curent mai mari, arată că trecerea de la 40°C la 50°C corespunde instituirii unui factor de frinare pentru nichel mai mare decât la 40°C. Situația curbei 3 față de 1 și 2, arată în schimb instituirea unui factor de ușurare pentru nichel, pe tot domeniul densității de curent și el poate fi atribuit ca rezultat al însumării celor trei efecte menționate mai sus.

Pentru baia 7 (fig.5.15), modificările constatate, după părerea noastră, trebuie să apară ca rezultat al următoarelor efecte : - distanțarea domeniilor de potențial de depunere individuală și în deosebi diminuării diferențierilor de adsorbție. Efectului legat de modificare în aderența bulelor de hidrogen trebuie să-i revină un rol neglijabil, deoarece pentru această baie și la 40°C se obțin depozitele cele mai bogate în nichel și hidrogenul se descarcă intens la 40°C.

Diminuarea diferențierilor de adsorbție, sau simplu a rolului adsorbției, (pe depozite cu proprietăți adsorbitive pronunțate), la care adsorbția ionilor parteneri joacă un rol important, conform modelului nostru, se referă la diminuarea adsorbției ionilor de zinc (și hidrogen) la creșterea temperaturii, ceea ce atrage după sine diminuarea factorilor de frinare pentru nichel. Un asemenea efect se va manifesta în condițiile celor mai scăzute concentrații de zinc în baie și a celor mai mari concentrații de

nickel. Deși în acest caz e de așteptat ca temperatura să afecteze (să micșoreze) mult suprapotențialul de transport al zincului, sensul în care variază compoziția depositelor pledează pentru diminuarea adsorbției ionilor de zinc.

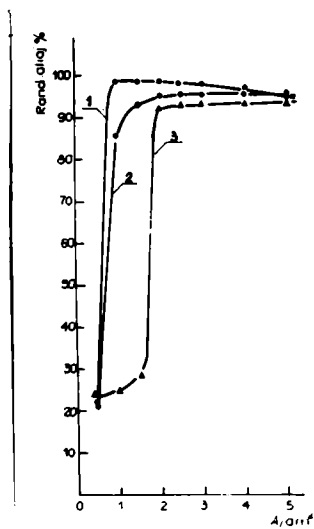


Fig. 5.16 Dependența randamente de curent-aliaj-densitate de curent; baia 1(10 Ni); pH 2,9; 1- 40°C; 2- 50°C; 3- 60°C; cated staționar

Dacă la aceasta se adaugă și diminuarea adsorbției ionilor de hidrogen, devine de înțeles cum contribuția factorilor de frinare pentru nickel a scăzut.

Ca stare suprapotențialul real al depunerii nickelului în aliaj, la creșterea temperaturii a scăzut mai mult decât a scăzut suprapotențialul real al depunerii zincului în aliaj și variația compoziției depositelor e motivată.

Sensul modificării randamentelor de curent pentru băile 1 și 7, redată în fig. 5.16 și 5.17 argumentează suplimentar interpretările date.

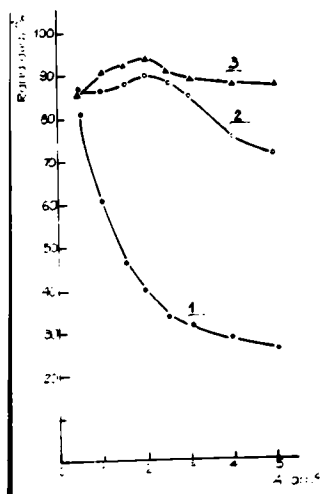


Fig. 5.17 Dependența randamente de curent-densitate de curent; baia 7 (90 Ni); pH 2,9; 1- 40°C; 2- 50°C; 3- 60°C; cated staționar

Astfel, pentru baia 1(10Ni), prima parte a curbelor 1,2,3 din fig.5.16 corespund unei reoglindiri a modificării compoziției depositelor cu temperatura (fig.5.14), ceea pledează pentru corelarea modificării compoziției depositelor cu modificarea gradului de umectare și descărcarea hidrogenului (Creșterea procentajului de nichel, scăderea suprapotențialului hidrogenului, afișarea rețelei, cit și scăderea suplimentară a suprapotențialului hidrogenului ca rezultat direct al creșterii temperaturii). Cum la densități de curent mari randamentele de curent scad neglijabil cu temperatura, domeniul corespunzător de pe curba 3 (fig.5.14) poate fi atribuit atunci doar distanțării suficient de mari a domeniilor de depunere individual și eventual diminuării adsorbției ionilor de zinc la 60°C, față de 40°C.

Pentru baia 7, cu bele 1,2,3 din fig.5.17, se vede că rețeaua e complet altă alură a variației randamentelor cu temperatura acestea crescând la trecerea de la 40°C la 50°C (în decubri) și la trecerea de la 50°C la 60°C. O aplicare mecanică a rolului compoziției catodului ar trebui, la creșterea procentajelor de nichel în deposit (care are loc) să corespundă unei scăderi a suprapotențialului hidrogenului pe aliaj și unei scăderi a randamentelor. Situația reală, complet opusă, o atribuim atunci, la suprapotențialele ale hidrogenului pe aliaj comparabile (mici), unei scăderi a "polarizării" depunerii de aliaj privit ca un "metal" care se descarcă concomitent cu hidrogenul. Această înseamnă fie o deplasare a domeniului depunerii de aliaj spre potențiale mai pozitive, fie o "ridicare" a curbei de polarizare a aliajului, ceea ce în concordanță cu cele cunoscute referitor la descărcarea concomitentă a unui metal cu hidrogenul, înseamnă creșterea randamentelor pentru "metal" ("metal" = aliaj)<sup>(194)</sup>. Cum încă, un rol hotărâtor în privința dispunerii și alurii curbei depolarizare a aliajului, trebuie să-i revină în acest caz modificării vitezei nichelului (concentrație mare de nichel în baie) și frînării depunerii nichelului în codepunere, scăderea "polarizării" depunerii aliajului trebuie fie o consecință a scăderii "polarizării" (sau suprapolarizării = frînării) depunerii nichelului în aliaj. O asemenea scădere poate fi explicată prin diminuarea adsorbției ionilor de zinc. Mai mult, o asemenea scădere, în deplină concordanță cu sensul variației randamentelor depunerii de aliaj (creștere, ar reflecta și diminuarea adsorbției ionilor de hidrogen, pliednd suplimentar și pentru diminuarea adsorbției ionilor de zinc.



Global, la creșterea temperaturii, din variația compoziției și randamentelor, cu densitatea de curent, rezultă că scăderea suprapotențialului depunerii nichelului și implicit a "polarizării" depunerii de aliaj, apare mai mare decât scăderea suprapotențialului hidrogenului, /187,194/.

Dispunerea curbelor de polarizare, la temperaturile de 40°C, 50°C și 60°C este redată în Fig.5.18 (depuneri individuale zinc) și 5.19 (depuneri individuale nichel și codeluneri) pentru baia 1 (10 Ni) și 5.20 (depuneri individuale nichel) și 5.21 (depuneri individuale zinc și codeluneri) pentru baia 7 (90 Ni).

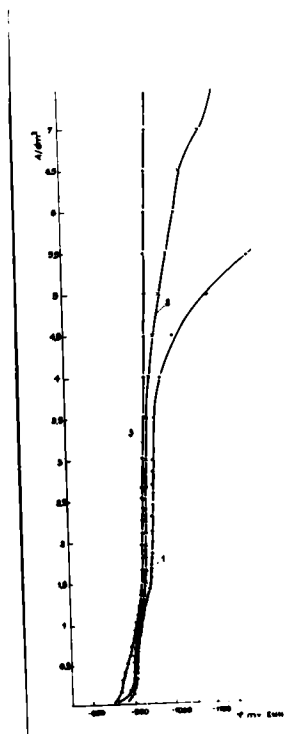


Fig.5.18 Curbe de polarizare: Zn+H<sub>2</sub>, depuneri individuale la conc. coresp. băii 1 (10 Ni), pH 2,9; 1- 40°C; 2- 50°C; 3- 60°C; catod staționar

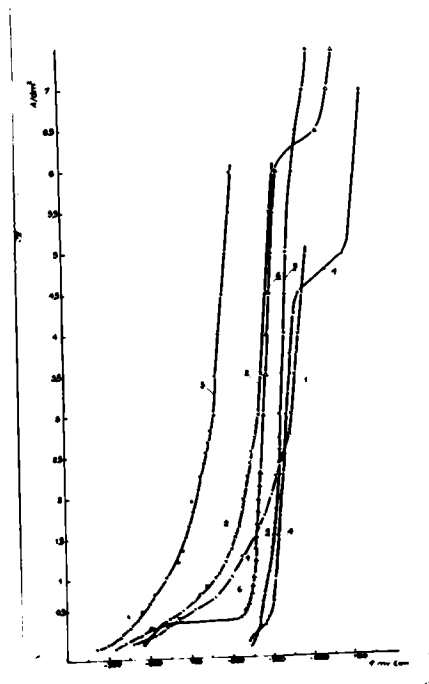


Fig.5.19 Curbe de polarizare: 1,2,3- Ni+H<sub>2</sub> depuneri individuale la conc. coresp. băii 1 (10 Ni); 1-40°C; 2-50°C; 3-60°C; 4,5,6-aliaj H<sub>2</sub> din baia 1 (10 Ni); 4-40°C; 5-50°C; 6-60°C; pH 2,9; catod staționar

La analiza curbelor de polarizare din fig.5.18 și 5.19, pentru baia 1(10%Ni), se vede că la creșterea temperaturii domeniul depunerii zincului s-a deplasat puțin spre potențiale mai pozitive (curbele 1,2,3, fig.5.19) pe când domeniul nichelului s-a deplasat mai mult, în special la trecerea de la 50°C la 60°C (curbele 1,2,3, fig.5.19). În toate situațiile și depunerea de aliaj, deși s-a deplasat spre potențiale mai pozitive (curbele 4,5,6, fig.5.19 față de 1,2,3, fig.5.18) rămâne totuși, practic, în domeniul de potențial al depunerii individuale a zincului. Pentru depunerea de aliaj la 60°C, curba 6, fig.5.19, depunerile de aliaj decurg la potențialele cele mai pozitive din seria urmărită, și ar reflecta o consecință a celei mai mari distanțări a curbelor de polarizare de la depunerile individuale. În toate situațiile, chiar și la 60°C, depunerea nichelului în aliaj apare

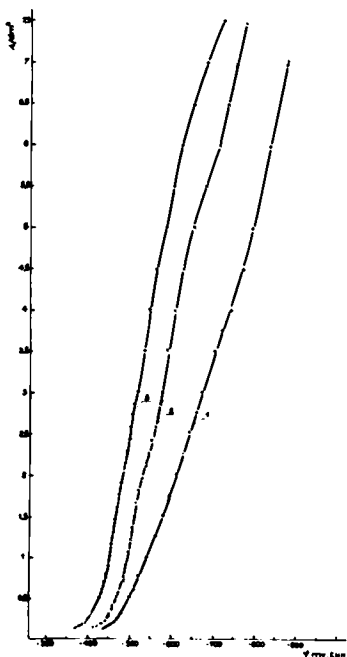


Fig.5.20 Curbe de polarizare;  
Ni+H<sub>2</sub>, depuneri individuale  
la conc.coresp. băii 7(90%Ni);  
pH 2,9 ; 1- 40°C; 2- 50°C;  
3- 60°C ; cated stationary

ca frinată, lucru rezultat din dispunerea curbelor de polarizare pentru co-depunere, situate mai aproape de domeniul depunerii individuale a zincului, deci la potențiale mai negative decât domeniul depunerii individuale a nichelului.

În acest caz informațiile date<sup>de</sup> curbele de polarizare poartă un caracter orientativ limitat, exceptând întrucâtva situația de la 60°C. Celelalte dependențe prezentate anterior dau informații mai complete asupra co-depunerii.

Dispunerea curbelor de polarizare, referitoare la baia 7(90 Ni), arată, ca și la 40°C, cea mai mare îndepărtare a domeniilor de depunere individuală (curbele 1,2,3, fig.5.20 și 1,2,3, fig.5.21). Ambele domenii de depunere individuală se deplasează spre potențiale mai pozitive la creșterea temperaturii, cu specificarea că depunerea nichelului decurge la concentrații mari,

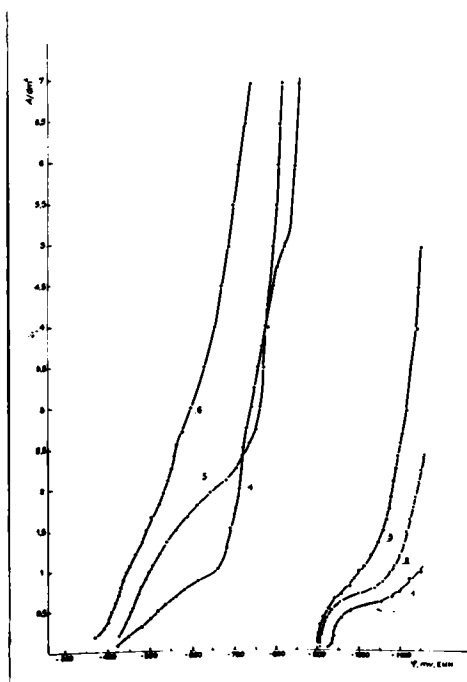


Fig.5.21 Curbe de polarizare: 1,2,3- Zn+Zn, depuneri individuale la conc. coresp. baii 7(90 Ni); 1- 40°C, 2- 50°C, 3-60°C; 4,5,6- aliaj+Ni, baia 7(90 Ni); 4- 40°C, 5-50°C, 6- 60°C, pH 2,9; catod staționar

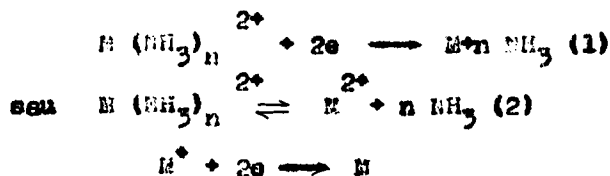
iar a sîncului la concentrații mici. Din curbele de polarizare de la depunerile individuale este greu de făcut previziuni privind influența temperaturii asupra mersului codepunerii.

Din dispunerea curbelor globale de polarizare, referitoare la codepunerile din baia 7, curbele 4,5,6, fig.5.21, se vede o deplasare a domeniilor de potențial pentru codepunere spre potențiale mai pozitive. Aceste curbe globale maschează însă modificările reale ale "polarizării" depunerii de aliaj.

Situarea curbelor de polarizare referitoare la aliaj, calculate, redată în cap.3 și anume curba 2, fig.3.33a, curba 4, fig.3.49a și curba 4, fig.50a, arată că într-adevăr creșterea temperaturii, duce la scăderea "polarizării" depunerii de aliaj (ridicarea și deplasarea curbelor pentru aliaj spre potențiale mai pozitive) în deplină concordanță cu semnificația dată la interpretarea randamentelor. Această se realizează la creșterea vitezei depunerii nichelului (diminuarea frînării) în aliaj, creștere (depolarizare) care se poate urmări din curbele 1' din figurile citate mai sus.

#### b) Influența pH-ului

Depunerile de aliaj, conduse de noi, din soluții cu pH 2,9 se pot aprecia ca decurgînd din ioni simpli. La creșterea pH-ului codepunerea nichelului cu sîncul ar de urgență din complexii amoniacali după schema



Formarea complexilor amoniacali se instituie la pH 6, lucru evidențiat de titrările potențiometrice ale soluțiilor de nichel și zinc (cu 250 g/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$  și 20 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) /140', complexarea sîncului precede pe cea a nichelului. Din datele literaturii /196/, în condiții comparabile de temperatură și ionicitate, pentru complexii  $\text{M}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ , pK la Ni este 5,03, iar la zinc 4,81, iar pentru complexii  $\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , pK la Ni este 7,95, iar la zinc 9,46.

Datele experimentale privind influența pH-ului asupra compoziției depozitelor, prezentate în paragraful 3.2.6, obținute pentru baia 3(33,34a) au arătat că modificarea pH-ului de la 2,9 la

7,2 duece, pentru catod staționar, la modificări neglijabile sau mici ale procentajului de nichel în deposit (croșteri).

În fig.5.22 se redă modificarea compoziției depozitelor la variația pH-ului de la 2,9 (curba 1) la 7,2 (curba 2), care ilustrează acest fapt.

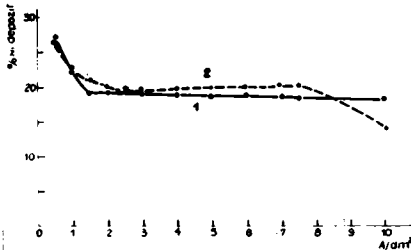


Fig.5.22 Dependența  $\rho_i$  depozit-densitate de curent : 1- pH 2,9; 2- pH 7,2; baia 3(33,3 ml); 40°C; catod staționar

Rendementele de curent ale depunerii de aliaj au crescut cu creșterea pH-ului, lucru redat de trecerea de la curbile 1 la 3 din fig.5.23, de la pH 2,9 la 5,2 pe tot domeniul, și în continuare la pH 7,2 pe un domeniu limitat al densității de curent, <sup>(crește supra-potențialul hidrogenului)</sup> cît depozitele nă a fost alterate.

Curbele de polarizare din fig.3.53a (pH 7,2), comparate cu cele din fig.3.25b (pH 2,9) indică o situație a codepunării în același domeniu de potențial, dar corespunzător unor viteze modificente pentru ambii parteneri (Codepunerea își păstrează caracterul anormal). S-a mai remarcat totodată și manifestarea mai evidentă a unor paliere pe curba de polarizare globală.

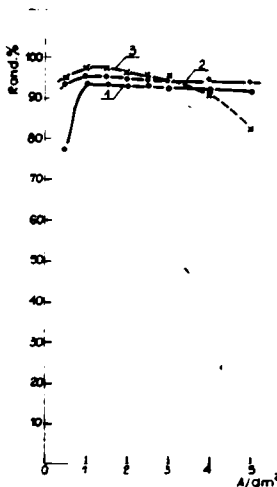


Fig.5.23 Dependența randamente de curent - densitate de curent : 1- pH 2,9 ; 2- pH 5,2; 3- pH 7,2; 40°C; baia 3(33,3 ml); catod staționar

## 5.2. Catod vibrat. Influența vibrării catodului

Vibrarea catodului, ca una din căile de realizare a unei mișcări relative electrood-electrolit intensificate, a fost utilizată în scopul obținerii unor informații suplimentare privind co-depunerea și de asemeni în scopul obținerii unor depozite cu proprietăți superioare, în condiții îmbunătățite față de depunerile pe catod staționar.

### 5.2.1. Dependenta compoziției depozitelor de densitatea de curent și compoziția băii pe catod vibrat la 40°C și pH 2,9 /186/

Din seria dependențelor compoziție-depozit (% greutăți) în funcție de densitatea de curent, obținute, în fig.5.24 se prezintă cele pentru băile 1(10 mA), 3(33,3 mA), 5(50 mA) și 7(90 mA), curbile notate cu "prim" referindu-se la catod vibrat.

După cum se vede, influența vibrării catodului diferă de la o baie la alta, corespunzător modificării raportului partenerilor în baie. Totuși ca o caracteristică generală, privind modificarea compoziției depozitelor prin vibrare, se pot distinge două domenii : domeniul densităților de curent mici, unde se constată în general o creștere a conținutului de nichel în depozit și cel al densităților de curent mai mari, unde din contră se constată o scădere a conținutului de nichel în favoarea zincului.

Influența vibrării în domeniul densităților de curent mici este cea mai pregnantă la baia 1, baia cea mai săracă în nichel, scade însă cu creșterea conținutului de nichel în baie, deși domeniul în care se manifestă se lărgțește. Astfel, la baia 5(50 mA) un astfel de sens al modificării compoziției depozitelor se extinde pînă opre densități de curent mari, dar creșterea conținutului de nichel s-a diminuat cu creșterea densității de curent.

La baia 7(90 mA) cu conținutul cel mai ridicat de nichel studiat, această influență devine neglijabilă. Influența vibrării din domeniul densităților de curent mari este neglijabilă la baia 1, dar devine nesemnificabilă la mA cum sînt 3 și în decesebi 7.

Aceste constatări se evidențiază și din dependențele date în fig.5.25, care redau variația conținutului de nichel în depozit (% greutate) în funcție de conținutul de nichel în baie, la densitățile de curent de 0,5 A/dm<sup>2</sup> (1,1'), 1 A/dm<sup>2</sup> (2,2') și 5 A/dm<sup>2</sup> (3,3), cu "prim" fiind notate dependențele corespunzătoare

catodului vibrat. După oam se vede la densitățile de curent de  $0,5A/cm^2$  vibrarea catodului face dintr-o codepunere anormală una normală, în timp ce la densități de curent mari de  $5A/cm^2$ , accentuează și mai mult caracterul anormal al codepunerii.

Trebuie menționat că pe electrod staționar (în general la băile relativ sărace în nichel, și în domeniile densității de curent în care vibrarea catodului a dus la creșterea conținutului

de nichel) aderența, persistența și acumularea bulilor de hidrogen pe suprafața depozitelor era deosebit de accentuată, se atenua însă cu creșterea densității de curent și a vitezei de descărcare a hidrogenului.

Vibrarea electrodului are un efect puternic de îndepărtare a bulilor de pe suprafața catodului (lucru ilustrat și în microfotografiile și descrierea depozitelor din cap.3). Concomitent, depozitele mai bogate în nichel, obținute pe catod vibrat au prezentat și o culoare mai închisă, negru → brun la densități de curent mici, și o structură afinată a suprafețelor, aspecte atenuate la creșterea densității de curent.

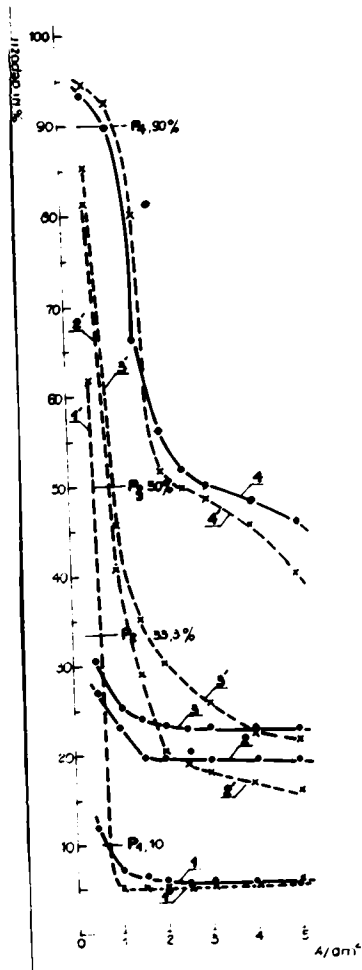


Fig.5.24 Dependenta de densitate de curent: 1,1'- baia 1(10%Ni); 2,2'- baia 3(33,3%Ni); 3,3'- baia 5(50%Ni); 4,4'- baia 7(90%Ni); 1,2,3,4- catod staționar; 1',2',3',4'- catod vibrat pînă 2,9; 40°C.

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub> - procentaj nichel în baie



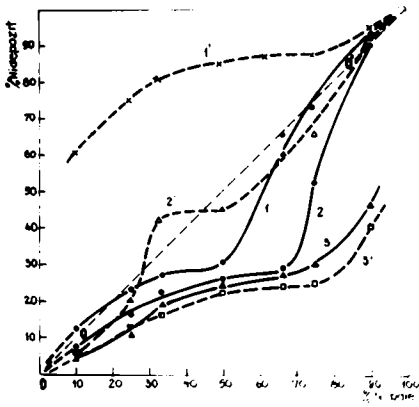


Fig.5.25 Dependence Zn deposit - Ni base (grunt);  
1,1'- 0,5A/cm<sup>2</sup>; 2,2'-1A/cm<sup>2</sup>;  
3,3'- 5A/cm<sup>2</sup>; 1,2,3- catod  
staționar; 1',2',3'- catod  
vibrat; pH 2,9; 40°C, b<sub>0</sub>6/e  
4-7

Apriori, efectul de așteptat al influenței vibrării catodului, comparativ cu catodul staționar, ar fi acela ca vibrarea, privită ca o mișcare relativă electrod-electrolit de intensă, să ducă la diminuarea și chiar anularea componentelor de transport ale suprapotențialelor partenerilor

care se adăpăun, la acele densități de curent la care conținea controlul prin transportul de masă. Modificările în compoziția depozitelor vor rezulta atunci din diferența în modificările (schimbări) suprapotențialelor de transport ale partenerilor. Un asemenea efect este de așteptat la densități de curent suficient de mari, sau la concentrații ale partenerilor în baie suficient de mici, încât să se manifeste componentele de transport ale suprapotențialelor globale. Dintr-un astfel de punct de vedere devine mai dificilă însă explicarea efectelor deosebit de pregnante asupra compoziției, constatate la densități de curent mici.

Considerăm că influența vibrării catodului asupra compoziției depozitelor se explică prin două efecte :

- diminuarea suprapotențialelor de transport, dacă acestea există ;
- modificarea gradului de umectare al suprafeței catodului, cu mărirea ariei reale a acestuia, inițiată de diminuarea dimensiunilor și îndepărtarea bulelor de hidrogen, atunci când acestea sînt persistente și aderente pe catod staționar.

Pentru un partener în codepunere, influența vibrării va fi cu atât mai mare cu cît el se depune cu un suprapotențial de transport mai mare. Deci hotărîtoare va fi diferența de diminuare



suprapotențialelor de transport reale în codpunerea Desigur în suprapotențial de transport va apare cu atât mai ușor cu oit densitatea de curent va fi mai mare și concentrația lui în baie mai mică, mai ales dacă el se depune, preferențial. Din studiile efectuate pentru catod staționar a reiegit oă practic pentru toate bările și toate densitățile de curent urmărite, sîncul e-a depus preferențial, ceea ce a constituit de fapt anormalitatea codpunerii. De aceea un suprapotențial de t anspor, apriori, e mai probabil să apară mai ușor pentru sine și cu atât mai mult cu oit concentrația lui în baie este mai scăzută. Rezultatele noastre privind influența vibrării asupra compoziției depositelor și anume în sensul unei creșteri a conținutului de zinc la densități de curent mari și la scăderea procentajului de nichel în baie (v. curbele 3,3', fig.5.25) sînt în deplină concordanță cu aceste considerații.

Din datele obținute pentru catod staționar a reiegit oă conținutul de nichel în deposit este cu atât mai mare, cu oit densitatea de curent este mai mică. Îndepărtarea prin vibrare a bulurilor de hidrogen aderente și persistente pe catodul staționar este echivalentă cu o mărire a ariei reale a catodului unectate de electrolit, la o aceeași suprafață geometrică a catodului și în consecință cu o scădere a densității de curent reale și o mărire a conținutului de nichel în deposit.

Conținutul mărît de nichel în deposit atrage după sine o intensificare a descărodrii hidrogenului și o afinarea suprafeței catodului, ceea ce duce final la o mărire suplimentară a ariei reale de depunere, cu toate consecințele descrise, pînă la instaurarea stării staționare.

Mărirea conținutului de nichel în depozite prin vibrare, la densități de curent mici, este în concordanță cu această interpretare dată de noi. Evident oă acest efect se va atenua pentru bările bogate în nichel, oînd și pe catod staționar se obține un conținut ridicat de nichel în deposit.

Trecerea de la domeniul densităților de curent mici la densități mai mari, va corespunde suprapunerii celor două efecte cu sens opus asupra compoziției depositelor, descrise, și în funcție de compoziția băii și a depositelor posibil de obținut pe catod staționar, trecerea de la un sens al influenței vibrării la cel opus va fi localizată la altă densitate de curent.

Pentru o baie cu o concentrație a ambelor metale mai mică, cum e baia 3' (33,3% Ni) cu concentrație de metal total 1/2 din concentrația băii 3', influența vibrației asupra compoziției depositelor e similară cu cea pentru baia 3, cum reiese din fig. 5.26. Domeniul creșterii conținutului de nichel este limitat la densități de curent mai mici, iar domeniul scăderii conținutului

de nichel, corespunde unor variații mult mai mari a compoziției depositelor (v. și 2,2', fig. 5.24) ceea ce în deplin acord cu considerațiile făcute, corespunde unor suprapotențiale mai mari pentru ambele părți, și respectiv unui suprapotențial de transport pentru zinc mai mare decât la baia 3.

În interpretarea dată de noi, pentru domeniul densităților de curent mici, aspectul de bază de la care s-a pornit se referă la modificarea ariei reale umectate a catodului. La catod staționar această

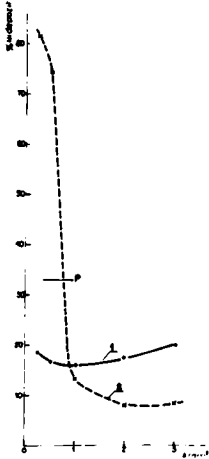


Fig. 5.26 Dependenta Ni deposit-densitate de curent, baia 3 (33,3% Ni); C. metal total = 1/2 C. metal total baia 3'; 1- catod staționar; 2- catod vibrat

arie era mică (observându-se o aderență mare și persistența bulelor de hidrogen pe suprafață (densitate de curent reală mai mare decât cea calculată pentru suprafața geometrică a catodului). La catod vibrat, avea loc creșterea ariei reale, cu toate consecințele descrise. A rămas deci de justificat aderența mare constatată a bulelor de hidrogen pe suprafața depositelor obținute pe catod staționar. Aderența bulelor de gaz (hidrogen) este dependentă, conform relației lui Frumkin și Babanov/70,197/ de unghiul de contact și de situarea potențialului electrodului față de p.e.n. al suprafeței sale, de caracteristicile suprafeței catodului și ale electrolitului. Astfel

$$\cos \theta = \frac{V_{1,2} - V_{1,3}}{V_{2,3}} \quad (5.1)$$

unde  $V_{1,2}$  - este tensiunea superficială la limita de separare metal-soluție,  $V_{1,3}$  - este tensiunea superficială între metal și gaz, iar  $V_{2,3}$  - tensiunea superficială între soluție și gaz.

Unghiul marginal de umectare se schimbă după o lege derivată din curba tensiune superficială a suprafeței catodului-potențial (curba "electrocapilară"), fiind maxim la potențialul sarcinii nule, unde și aderența bulei e maximă.

După părerea noastră cazul codepunerii Ni-Zn oferă, pe de o parte o extindere a domeniului de adsorbție (față de depunerea individuală a nichelului), prin deplasarea p.s.n. a suprafeței catodului spre valori mai negative, concomitent cu înstaurarea unei suprafețe a catodului care împrumută din proprietățile adsorbitive mari ale nichelului, iar pe de altă parte o viteză mai mică a degajării hidrogenului (decît pe nichel), la suprapotențiale ale hidrogenului mai mari și guvernate de conținutul de zinc în deposit. Suprapotențialul hidrogenului pe deposit va fi cu atât mai mare cu cît conținutul de zinc e mai mare /195/.

Dacă la aspectele enunțate de mai adăugăm și o viscozitate mare a electrolitului, situație oferită de băile studiate (concentrație totală mare, aproape de saturatie) devine justificată acumularea și persistența bulelor pe suprafața depozitelor din cazul catodului staționar. Creșterea densității de curent și prin creșterea vitezei descărcării hidrogenului și îndepărtarea de potențialul corespunzător aderenței maxime a bulelor (p.s.n.), va trebui să diminueze acest efect, lucru în deplină concordanță cu observațiile și datele noastre.

Imaginea noastră privind influența vibrației catodului și interpretările date, armează să fie confirmate și de relația randamentelor de curent.

### 5.2.2. Relația randamentelor de curent la depunerea de aliaj pe catod vibrat, la 40°C și pH 2,9 /186,193/.

Din datele obținute privind dependența randamentelor de curent de densitatea de curent, pentru depunerea de aliaj pe catod staționar și vibrat, în fig.5.27, 5.28 și 5.29 prezentăm pe cele referitoare la băile 1(10 Ni), 3(33,3 Ni) și 7(90 Ni).

După ~~caștigarea~~ curbele prezentate se vede că, la baia 1, cu conținut scăzut de nichel (10 Ni), vibrația catodului atrage după sine la densități de curent scăzute, scăderea considerabilă a randamentului de curent, în timp ce la densități de curent mari efectul său este neglijabil. La baia 3, cu conținut mijlociu de nichel (33,3 Ni), la densități de curent scăzute, vibrația catodului duce la scăderea randamentului de curent, în timp ce la

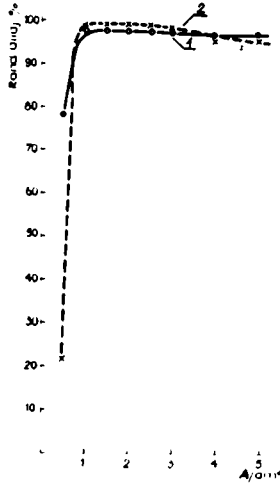


Fig.5.27 Dependența randamentelor de curent de densitatea de curent, baia 1(10%Ni): 1- catod staționar, 2- catod vibrat ; pH 2,9 ; 40°C

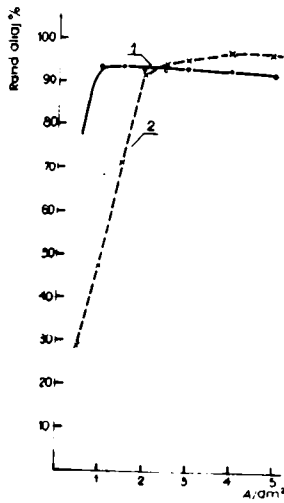
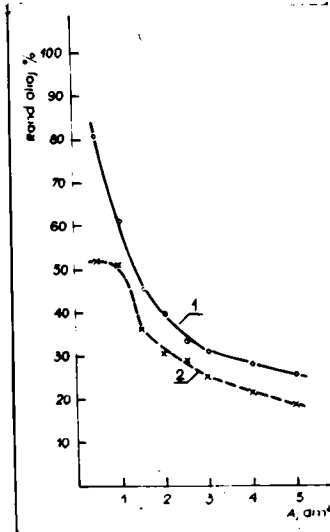


Fig.5.28 Dependența randamentelor de curent de densitatea de curent, baia 3(33,3% Ni): 1- catod staționar, 2- catod vibrat ; pH 2,9 ; 40°C

Fig.5.29 Dependența randamentelor de curent de densitatea de curent, baia 7(90 Ni): 1- catod staționar, 2- catod vibrat; pH 2,9; 40°C



densității de curent de peste  $2\text{ A/dm}^2$  la o creștere a acestuia. În baia 7, maxim de nichel (90 Ni) se constată că vibrarea catodului aduce la o scădere a randamentelor de curent pe tot domeniul densităților de curent.

Influența vibrării asupra randamentelor de curent se explică, după părerea noastră, prin două efecte:

- prin modificarea compoziției depozitelor, care modifică implicit

valoarea suprațensiunii hidrogenului ;

- prin influența pe care o poate avea asupra pH-ului din imediată vecinătate a catodului.

Desigur, cu cât conținutul de zinc în depozit va fi mai mare, cu atât este așteptat să fie mai mare și suprațensiunea hidrogenului și randamentul de curent să fie mai ridicat. Fig. 5.27 și 5.28 reoglindesc sugestiv influența compoziției depozitului asupra randamentelor de curent (v. curbele 1,1' și 2,2', fig. 5.24). Cu cât conținutul de nichel va crește, sub influența vibrării, cu atât randamentul de curent va fi mai mic și invers.

La randamente de curent scăzute, adică la o descircare concomitentă a hidrogenului abundent este de așteptat ca stratul din imediată vecinătate a catodului să se alcalinizeze. Vibrarea catodului va duce în aceste condiții la scăderea pH-ului în acest strat, ceea ce va avea drept urmare o creștere a vitezei de descircare a hidrogenului. Fig.5.29 ilustrează o asemenea influență. (Efectul va fi parțial atenuat de creșterea conținutului de zinc la creșterea densității de curent; Mai concurează însă și creșterea "polarizării" depunerii de aliaj<sup>ni</sup> - v.n.d. - curbe de polarizare; Global, randamentele de curent scad).

Desigur acest efect legat de modificarea pH-ului nu poate apărea pe prim plan decât la randamente de curent scăzute (de exemplu la depozite bogate în nichel, baia 7, fig.5.29). La randamente de curent ridicate, pe catod staționar (depozite bogate în zinc) compoziția depozitelor va fi pe prim plan (de exemplu baia 1, fig.5.27).

Dependența randamentelor de curent de compoziția băii, rețută pentru  $1/\text{cm}^2$  în fig.5.30, punte de asemenea o corelare cu influența vibrației asupra compoziției depozitelor.

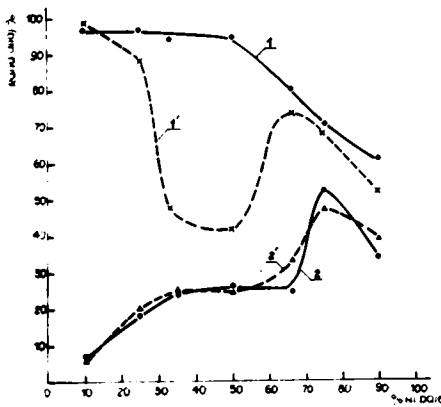


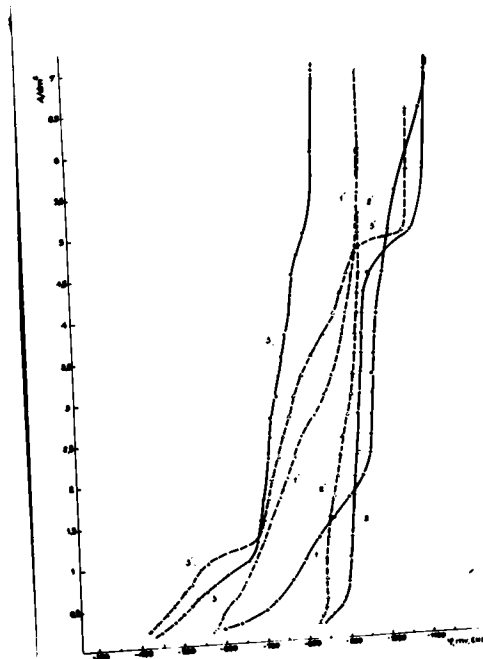
Fig.5.30 Dependența randamentelor de curent de compoziția băii, baine 1-7; pH 2,9; 40°C; 1A/cm<sup>2</sup>  
1,1'- aliaj; 2,2'-nichel în aliaj; 1,2- catod staționar; 1',2',-catod vibrat

Din situaarea reciprocă a curbelor 1' și 1 se observă că pentru scăderea maximă a randamentelor pe catod vibrat, față de staționar se manifestă acolo unde și compoziția depozitelor a fost cel mai afectată în favoarea nichelului. În acest caz sensul modificării randamentelor pentru aliaj apare ca rezultatul a două efecte: atât modificarea compoziției depozitelor, cât și scufundarea stratului de lângă catod.

Din situaarea reciprocă a curbelor 2 și 2' referitoare la randamentele de curent pentru nichel, se observă că acestea sînt puțin afectate de vibrație. Rezultă că intensificarea descărcării hidrogenului, prin efectele menționate, s-a făcut în defavoarea zincului .

**5.2.3. Discutarea curbelor de polarizare pentru depunerile realizate la 40°C pH 2,9, pe catod vibrat /183/.**

In paragraful 5.2.5 au fost prezentate și detaliate curbele de polarizare referitoare la depunerea aliajelor Ni-Zn pe catod staționar și vibrat. S-a aratat ca aceea ocazie că pentru bazele urmărite, deplasarea domeniilor de depunere ale partenerilor spre potențiale mai pozitive la vibrarea catodului se resfringe practic (exceptie baza cea mai bogată in nichel) ca o deplasare a domeniilor pentru codepunere in aceeași sens. In fig.5.31 se rezumă acest aspect.



**Fig.5.31** Curbe de polarizare (aliaj+Ni): 1,1'-baza 3(33,5%Ni); 2,2'-baza 1(10%Ni); 3,3'-baza 7(90%Ni); 1,2,3- catod staționar; 1',2',3'-catod vibrat; pH 2,9; 40°C

Intr-adevăr curbele de polarizare referitoare la codelunare, obținute la băile 3 și 1, pentru catod vibrat (curbele 1',2') sînt situate la potențiale mai pozitive decît curbele similare corespunzătoare catodului staționar (curbele 1,2).

Pentru baia 7(90 Ni) în schimb se distinge un scurt domeniul în care apare o deplasare spre potențiale mai pozitive, urmat, la creșterea densității de curent de o deplasare spre potențiale mai negative(3,3).

În scopul unei corelări cu curbele de polarizare privind codelunarea în fig.5.32 se exemplifică curbele de polarizare de la depunerile individuale (metal+H<sub>2</sub>) din băile 1 (1,1' pentru nichel; 2,2' pentru zinc) și 7(3,3' pentru nichel și 4,4' pentru zinc), cu "prim" fiind notate curbele referitoare la catod vibrat.

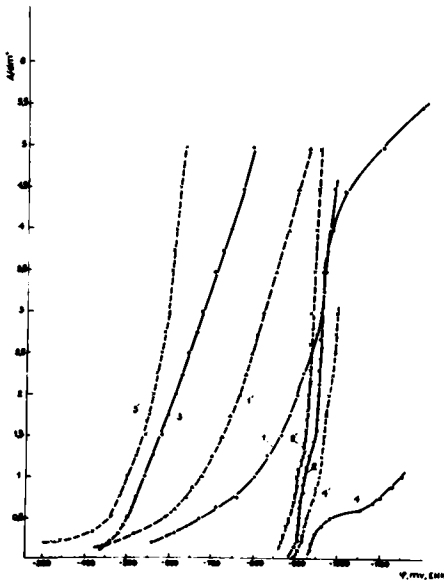


Fig.5.32 Curbe de polarizare : 1,1'- nichel+H<sub>2</sub>; 2,2'- zinc+H<sub>2</sub>; depuneri individuale în conc.coresp.băii 1(10 Ni); 3,3'- nichel+H<sub>2</sub>; 4,4'- zinc+H<sub>2</sub>; depuneri individuale în conc.coresp.băii 7(33,3 Ni); 1,2,3,4- catod staționar; 1',2', 3',4'- catod vibrat ; pH 2,9 ; 40°C.



Pentru toate situațiile prezentate în fig.5.32 curbele de polarizare referitoare la catod vibrat sînt situate la potențiale mai pozitive. Cele mai mari deplasări apar la curbele 1',1 referitoare la concentrațiile cele mai mici de nichel în baie și 4',4 referitoare la concentrațiile cele mai mici de zinc în baie.

Curbele de polarizare corespunzătoare, pentru codepunerile din baile 1 și 7 nu se pot prevedea din curbele de polarizare de la depunerile individuale. O asemenea sesizare a posibilităților de previziune este înfîntată în literatură /1/. Totuși, avînd și alte date asupra codepunerilor, curbile de polarizare de la depunerile individuale se pot corala.

Altfel, pentru baia 1, baia cea mai săracă în nichel și cea mai bogată în zinc, cu toate deplasările mari în domeniul de potențial al depunerii individuale a nichelului, o mică deplasare a domeniului de depunere individuale a zincului, se reflectează în pătrunderea și chiar în accentuarea frînării depunerii nichelului în aliaj. Situaerea curbei globale pentru codepunere și pe catod vibrat și pe staționar are loc într-un domeniu de potențial apropiat de cel al depunerii individuale a zincului (curbele 1,1' și 2,2' - fig.5.32 și 2,2' - fig.5.31). Pentru baia 7 în schimb, baia cea mai bogată în nichel și cea mai săracă în zinc, caracterizată printr-o mică frinare a depunerii nichelului, la densități de curent mici și o frinare mare la densități de curent mari vibrarea catodului păstrează apropierea codepunerii la densități de curent mici de domeniul depunerii individuale a nichelului, în schimb la densități de curent mai mari, face ca să înstitue o frinare și mai mare pentru depunerea nichelului în aliaj, pe seama favorizării aportului de ioni de zinc și hidrogen.

efectul mare al vibrării catodului asupra depunerii individuale a zincului (4,4' - fig.5.32), de deplasare comparativ mică a domeniului depunerii individuale a nichelului (3,3' - fig. 5.32) se resimte în situaerea reciprocă a curbelor de polarizare de la codepunere (3,3' - fig.5.31).

Dependențele vitezelor de depunere față de pertenerilor în aliaj, de potențial, relate în fig.5.33a pentru baia 1 și 5.33b pentru baia 7 arată relația vitezelor ce se înstitue la vibrarea catodului (curbele notate cu "vibr") față de relația vitezelor la catod vibrat.

Trebuie remarcată situația aparte oferită de baie 7 (90%) fig.5.33b, în care apare explicit pe curba nichelului (1') înstabilitatea unei frânări la creșterea vitezei zincului (2'), care de fapt corespunde și creșterii "etel risării" pentru codpunere și în deosebi pentru depunerea de aliaj, accentuată brusc la creșterea densității de curent/194/.

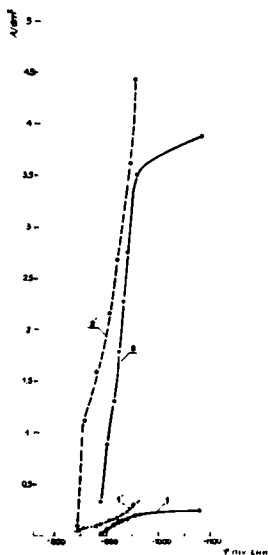


Fig.5.33a Vitezele depunerii partenerilor în aliaj ca funcție de potențial, baie 1 (100%) : 1,1'- nichel; 2,2'- zinc; 1,2- catod staționar; 1',2'- catod vibrat ( $\rho = 2,9; 4,00$ )

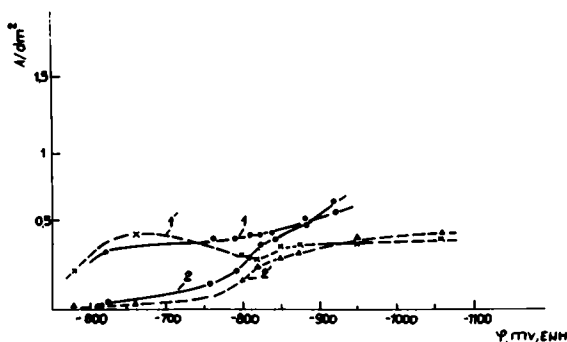
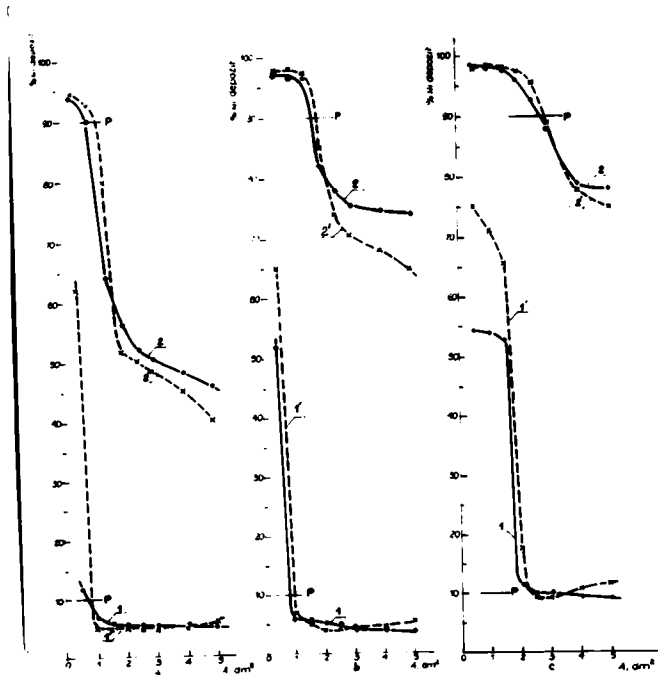


Fig.5.33b Vitezele depunerii partenerilor în aliaj ca funcție de potențial, baie 7 (90%) : 1,1'- nichel; 2,2'- zinc; 1,2- catod staționar; 1',2'-catod vibrat ( $\rho = 2,9; 4,00$ )

**5.2.4. Influența temperaturii băii și pH-ului,  
la depuneri de aliaje pe catod vibrat**

**a) Influența temperaturii/189/**

În capitoul 3 (paragraf 3.2.6) am prezentat influența temperaturii la depuneri condensate pe catod staționar și vibrat iar în paragraful 5.1.4 s-a dat o interpretare a influenței temperaturii asupra codepunerii pe catod staționar. În prezentul paragraf ne propunem să definim influența temperaturii asupra codepunerii în condițiile blocării catodului vibrat.



**Fig. 5.34** Dependența mi depozit-densitate de curent: 1,1'-băia 1(10 : 1), 2,2'- băia 7(90 Ni); 1,2- catod staționar; 1',2'-catod vibrat; (a) - 40°C; (b) - 50°C; (c) - 60°C; pH 2,9

Din seria dependențelor Ni deposit-densitate de curent obținute, am ales pe cele referitoare la baine 1(10%Ni) și 7 (90%Ni), care se prezintă în fig.5.34 (a,b,c), pentru depuneri de aliaj realizate la 40°C - 60°C. Irin "prim" s-au desemnat curbele pentru catod vibrat.

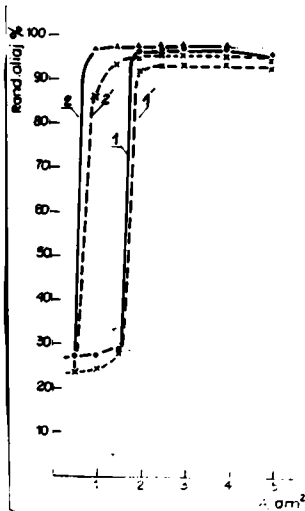
Ca și la 40°C și la 50°C și 60°C se remarcă aspecte similare în privința influenței vibrării asupra compoziției depozitelor, interpretarea care se poate da fiind aceeași. Ceea ce apare suplimentar, pentru baia 1 este faptul că la codepuneri normale pe catod staționar, în domeniul densităților de curent mici, realizate prin creșterea temperaturii (curbele 1, fig.5.34a,b,c),

vibrarea catodului accentuează și mai mult caracterul normal al codepunerii, acest aspect apărând deosebit de pregnant în deosebi la 60°C (curbele 1' și în deosebi cea din 5.34c). Aceasta arată că efectele deosebite, referitor la 40°C, se extind cu oit codepunerea pe catod staționar oferă posibilitatea manifestării unui caracter mai normal al codepunerii.

Pentru baia 7(90%Ni) efectele vibrării catodului sînt similare cu cele de la 40°C și în condițiile creșterii temperaturii, curbele 2', urmînd alura curbelor 2, pentru catod staționar, cu manifestarea domeniilor influențelor mici sau neglijabile, favorabile nichelului, la densități de curent mici și a favorizării depunerii zincului la densități de curent mari. Se observă cum curbele 2' ca și curbele 2 corespund unor procentaje de nichel în deposit care au crescut cu creșterea temperaturii. Influența vibrării catodului la 60°C devine practic neglijabilă. (2', 2,-fig. 5.34c). Interpretarea dată la 40°C privind influența vibrării pentru această baie este aplicabilă și la 50°C și 60°C, în condiții în care creșterea temperaturii a dus la scăderea suprapotențialelor ambilor parteneri, inclusiv a componentelor de transport de masă.

Ca și la 40°C, pentru baia 1(10%Ni), randamentele de curent obținute la 50°C și 60°C reoglindesc practic influența temperaturii și vibrării catodului asupra compoziției depozitelor la densități de curent mici, lucru ce reiese clar din dependențele prezentate în fig.5.35 (curbele cu "prim" se referă la catod vibrat), unde se dau comparativ datele obținute pentru 60°C și 50°C. Creșterea procentajului de nichel în deposit a dus la scăderea randamentelor de curent, în deosebi pe seama scăderii suprapotențialului hidrogenului pe depozite cu conținut mărit de nichel.

Fig. 5.35 Dependența randamentelor de curent-densitate de curent, baia 1 (10% Ni): 1, 1' - 60°C; 2, 2' - 50°C; 1, 2 - catod staționar; 1', 2' - catod vibrat.



Pentru domeniul densităților de curent mari, unde conținutul de nichel s-a modificat neglijabil, scăderea randamentelor poate fi atribuită scăderii cuprapotențialului hidrogenului pe depozite cu creșterea temperaturii. Dispunerea reciprocă a dependențelor randamentelor de curent de densitatea de curent pe catod vibrat și staționar, obținută pentru baia 7 (90% Ni) este reprodusă în Fig. 5.36.

La compararea între ele, a randamentelor de curent pe catod vibrat (curbele notate cu prim), se vede că acestea cresc cu creșterea temperaturii, ca și la catod staționar, situația care se poate explica analog, ca datorată unei scăderi a "polarizării" depunerii de aliaj, mai mare decât scăderea cuprapotențialului hidrogenului cu temperatura și cu modificarea compoziției depozitelor în favoarea nichelului. O asemenea relație, pentru aliajul privit ca un "metal" și hidrogenul care se descarcă concomitent, din cele cunoscute asupra descărcării concomitente corespunde deci unei creșteri a randamentelor pentru "metal" [194].

Scăderea randamentelor prin vibrație, față de catod staționar (curbele

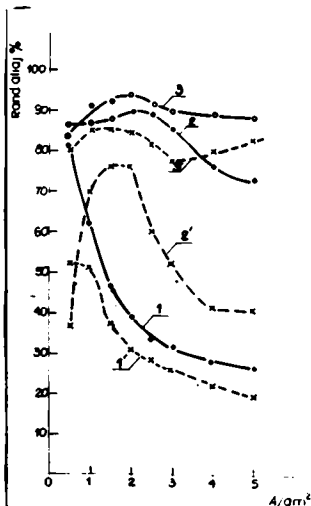


Fig. 5.36 Dependența randamentelor de curent-densitate de curent, baia 7 (90% Ni): 1, 1' - 40°C; 2, 2' - 50°C; 3, 3' - 60°C; 1, 2, 3 - catod staționar; 1', 2', 3' - catod vibrat.

1',2',3' față de 1,2,3) se poate explica, după părerea noastră prin însumarea a două efecte :

- acidificarea stratului de lângă catod (la catod vibrat față de catod staționar)
- creșterii polarizării depunerii de aliaj.

Rezultatul celor două efecte apare cel mai evident la 50°C (curbele 2',2), pentru prima parte a domeniului densității de curent prevalând primul efect, iar pentru ce de a doua, când și conținutul de zinc în deposit crește (fig.3.54b), însumarea lor. La 60°C, fiind compoziția depozitelor s-a modificat neglijabil, va predomina efectul legat de acidificare.

Curbele de polarizare la 50°C și 60°C, pentru catod staționar și vibrat și detalierea lor s-a prezentat în paragraful 3.2.6, remarcându-se analogii cu situația oferită de curbele de polarizare obținute la 40°C.

În toate cazurile, vibrarea catodului a dus, pentru depunerile individuale la depolarizarea proceselor, deplasarea curbelor de polarizare avînd loc spre potențiale mai pozitive. Aceste modificări în domeniul de potențial al depunerilor individuale s-au recimțit înesă diferențiat asupra modificărilor domeniului de potențial al codepunerilor (situații reciproce a curbelor de polarizare), dependent de compoziția băii amestec. O situație s-a parte a fost cea oferită de baie 7(90%Ni). Astfel, pentru această baie și la 50°C (fig.3.49a,b ca și la 40°C s-au distins două domenii ale situații reciproce ale curbelor globale de polarizare pentru codepunere, pe cînd la 60°C (fig.3.50a, 3.50b), pînă la  $\sim 7A/dm^2$

, curba de polarizare pentru codepunere (catod vibrat) a fost situată la potențiale mai pozitive. Curbele 3, din fig.3.49b și 3.49a (50°C) au corea urs, la densități de curent mici unei deplasări prin vibrare spre potențiale mai pozitive, iar la creșterea densității de curent spre potențiale mai negative. În acest ultim cas, vibrarea a dus la o creștere a "polarizării" pentru codepunere. Curbele 4, din aceleași figuri, referitoare la aliaj, arată și mai explicit, în deosebi creșterea suplimentară a "polarizării" pentru depunerea de aliaj pe catod vibrat. Observațiile sînt în deplină concordanță cu considerațiile privind creșterea conținutului de zinc în depozitele obținute pe catod vibrat, creșterea "polarizării" depunerii de aliaj fiind legată de creșterea frînării depunerii nichelului, la aportul sporit al ionilor de zinc și hidrogen, ceea ce duce la o relație a randamentelor de-

favorabilă aliajului și favorabilă intensificării desocrodrii hidrogenului.

Tendinșul general al modificărilor impuse de creșterea temperaturii asupra situației curbelor de polarizare ale codepunerii a fost și pentru catod vibrat același cu cel din cazul catodului staționar, adică o deplasare spre potențiale mai pozitive.

O asemenea deplasare o exemplificăm în fig.5.37, corespunzătoare băii 1(10 Ni) și 5.38, corespunzătoare băii 7(90 Ni), la trecerea de la 40° la 50°C.

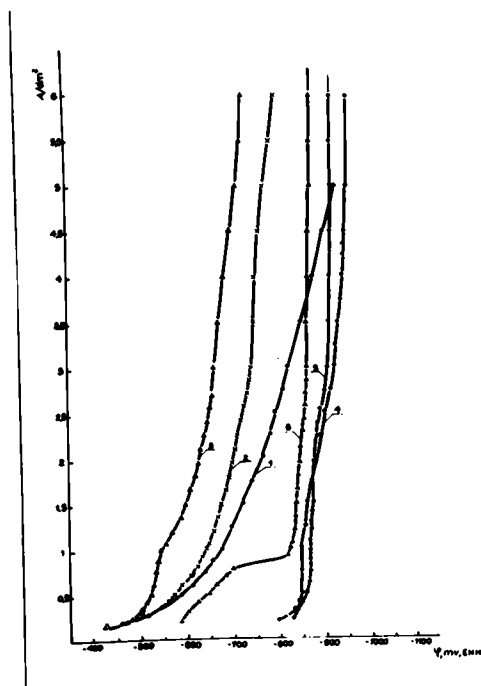


Fig.5.37 Curbe de polarizare: 1-Ni+H<sub>2</sub>(40°C); 2- Ni+H<sub>2</sub>(50°C); 3- Ni+H<sub>2</sub>(60°C); depuneri individuale la conc.coresp.băii 1; 4- aliaj+H<sub>2</sub>(40°C); 5- aliaj+H<sub>2</sub>(50°C); 6- aliaj+H<sub>2</sub>(60°C)- baia 1(10 Ni), pH 2,9; catod vibrat

În fig.5.37 și 5.38 au fost trecute și situațiile reper, pentru baia 1 curbele de polarizare pentru depunerea individuală a nichelului (cele pentru zinc sînt situate în domenii foarte apropiate de cele pentru aliaj), iar pentru baia 7, curbele de polarizare la depunerea individuală a zincului (cele pentru nichel, cel puțin la densități de curent mici, sînt apropiate de cele pentru codepunere).

Dați cum se vede, ca și la catodul staționar, pentru baia 1, deplasarea destul de pregnantă în curbele de polarizare ale nichelului, deplasează puțin curbele de polarizare pentru codepunere în același sens. Ele rămîn practic în domeniul de potențial (apropiat) al depunerii individuale a zincului. Pentru baia 7, baia bogată în nichel și săracă în zinc, în schimb rol hotărîtor în deplasarea curbelor de polarizare

pentru codepunere revine deplasării domeniului depunerii individuale a nichelului. În acest ultim caz, curbele de polarizare calculate, pentru aliaj, prezentate în cap.3 (curbele 4 din fig.3.50b și 3.49b și cu curba 2, fig.3.53b) s-au ridicat și deplasat spre potențiale mai pozitive în creșterea temperaturii, indicând că ocluzia "polarizării" depunerii de aliaj cu temperatura, situație inter, restabilă analog cu cea din cazul catodului staționar [194].

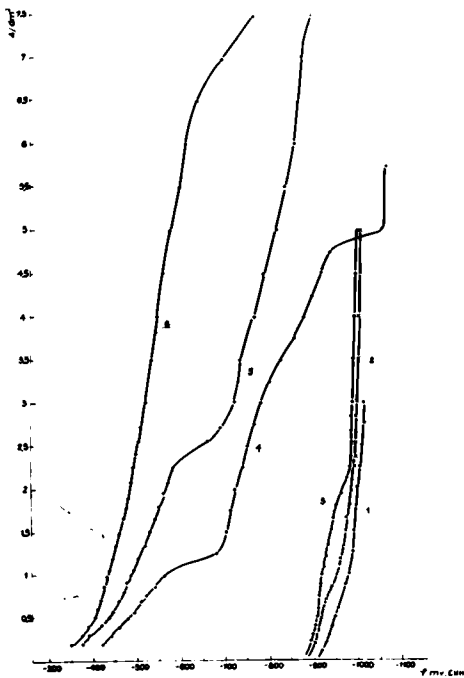


Fig.5.38 Curbe de polarizare: 1- Zn+H<sub>2</sub>(40°C); 2- Zn+H<sub>2</sub>(50°C); 3- Zn+H<sub>2</sub>(60°C); depuneri individuale în conc. coresp. băii 7; 4- aliaj+H<sub>2</sub>(40°C); 5- aliaj+H<sub>2</sub>(50°C); 6- aliaj+H<sub>2</sub>(60°C) - baie 7(90 ml), catod vibrat

O analiză comparativă a situației reciproce a curbelor de polarizare de la depunerile individuale și de la depunerile din băile amestec, pentru catod vibrat și staționar ne-a permis și la 50°C și 60°C, observăm că într-adevăr deplasările curbelor de polarizare de la depunerile individuale dau indicii cu totul generale asupra deplasărilor curbelor de polarizare pentru codepunere și a meroului codepunerii.

Următorul exemplu, referitor la baie 7(90 ml),

la 60°C, este edificator în acest sens.

Din diopunerea reciprocă a curbelor de polarizare de la depunerile individuale, pentru nichel, curbele 2 (catod vibrat) și 1 (catod staționar), fig.5.40 și a curbelor similare pentru zinc, fig.5.41 se observă deplasări relativ mici înspre potențiale mai pozitive la nichel și deplasări mai mari pentru zinc.



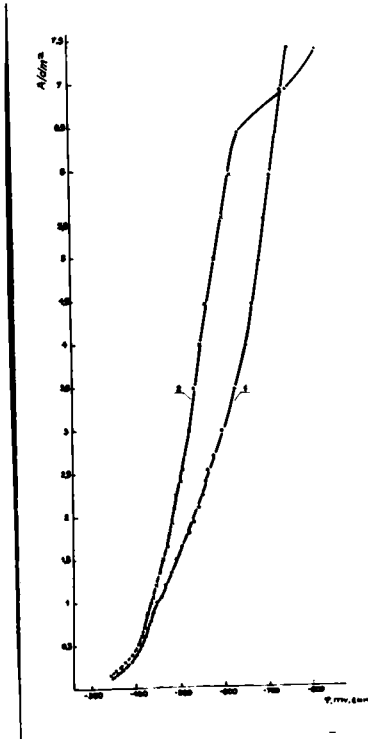


Fig. 5.39 Curbe de polarizare  
1- aliaj+Ni<sup>2+</sup>- catod staționar,  
2- aliaj+Ni<sup>2+</sup>- catod vibrat; ba-  
ia 7(90 Ni), pH 2,9; 60°C

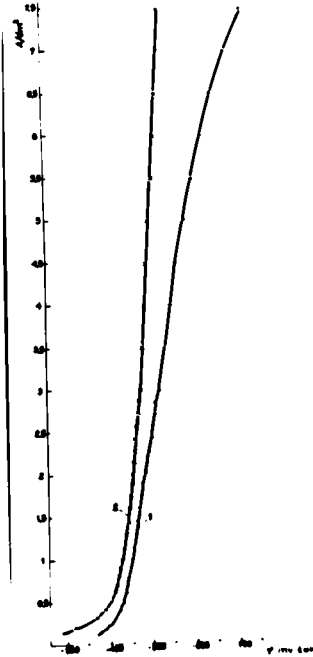


Fig. 5.40 Curbe de polarizare  
1- Ni+H<sub>2</sub>- catod staționar,  
2- Ni+H<sub>2</sub>- catod vibrat; depu-  
neri individuale la conc. co-  
resp. H<sub>2</sub> 7% și 2,9% (0/0)

Dispunerea reciprocă a curbelor de polarizare pentru codepunerea  
fig. 5.39, corespunde unei situări a curbei 2 (catod vibrat) la  
potențiale mai pozitive decât a curbei 1 (catod staționar), ne  
mai regăsim situațiile oferite de codepunerile la 40° și 60°C  
(creșterea polarizării pe catod vibrat la densități de curent  
mai mari). Deplasarea mare în domeniul depunerii individuale a  
sincului, nu se mai reflectă după cum se vede în dispunerea curbelor  
lor de polarizare pentru codepunere. Mai mult eu nu am evidențiat  
nici în compoziția depositelor, practic în raport cu concentrația

neglijabil de vibrare, situație atribuită de noi unei diminuări a frînării depunerii nichelului la creșterea temperaturii (diminuarea diferențierilor de adsorbție), considerație pe care situația curbelor de polarizare o confirmă.

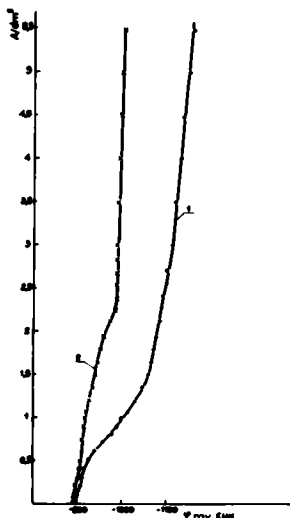


Fig.5.41 Curbe de polarizare  
1-  $Zn+Ni_2^+$  - catod staționar,  
2-  $Zn+Ni_2^+$  - catod vibrat, de-  
puneri individuale la conc.  
coresp.băii 7; pH 2,9; 60°C

#### b) Influența pH-ului

Din datele referitoare la influența pH-ului ne propunem să ne referim în continuare la un singur aspect și anume la acela referitor la influența vibrării asupra compoziției depozitelor.

In fig.5.42 se redau comparativ, dependențe  $\rho_{Ni}$  deposit-densitate de curent, obținute pe catod staționar și vibrat (curbele notate cu "prim") la pH 2,9 și 7,2.

Din acestea se vede că domeniul creșterii procentajului de nichel la creșterea pH-ului se extinde până spre densități de curent mai mari și faptul că densitatea de curent de "transiție" a crescut.

Observațiile efectuate asupra depozitelor au arătat că domeniul persistenței bulelor pe catod staționar se extinde cu creșterea pH-ului spre densități de curent mai mari (bule dese și foarte aderente). S-a mai observat de asemenea că depozitele întunecate obținute pe catod vibrat au o suprafață perturbată, extinsă până spre  $4A/dm^2$ . Situația se poate interpreta în concordanță cu considerațiunile noastre privind influența vibrării, ca un rezultat

extinderii domeniului pe care se resimte modificarea ariei reale a suprafeței catodului la vibrarea catodului, față de catod staționar.

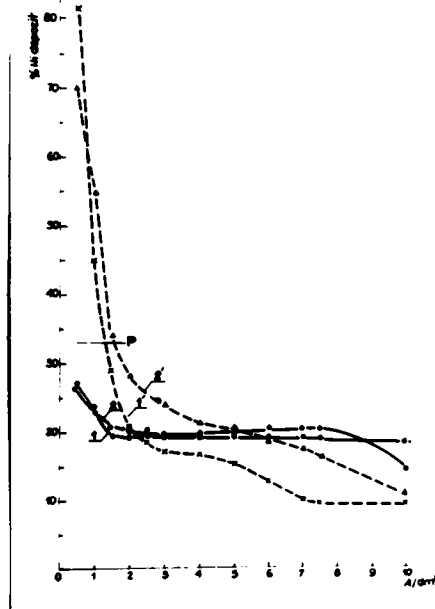


Fig.5.47 Dependenta  $K$  de densitate de curent  
baza 3(33,3 : 1); 1,1'- pH 2,9; 2,2'- pH 7,2; 1,2- catod  
staționar; 1',2'- catod vibrat;  $40^{\circ}\text{C}$

### 5.3. Considerații retrospective

#### 5.3.1. Scurtă privire retrospectivă asupra influenței vibrării catodului/186/

La interpretarea influenței vibrării catodului asupra depunerii aliajelor Ni-Zn din bainele studiate, pentru domeniul densităților de curent mici, am avut ipoteza, potrivit căreia un rol important la modificarea cineticii de depunere și a

compoziției depozitelor, comparativ cu cazul catodului staționar, revine particularităților descărcării hidrogenului pe suprafața catodului de aliaj. Se-am referit astfel pentru catod staționar la aderența bulilor de gaz pe suprafața catodului, la gradul de umectare al suprafeței (concomitent cu alcalinizarea spațiului catodic și deplasarea pes.n. al suprafeței spre valori mai negative și a domeniului aderenței maxime a bulilor). Aderența și persistența bulilor pe suprafață e mare la catodul staționar, fapt confirmat de constatările experimentale, de observațiile care au permis realizarea acoperirii persistente a întregii suprafețe cu bule de hidrogen în timpul procesului, oft și a urmelor numeroase și dese lăuate de bulile aderente pe depozite, vizibile cu ochiul liber (observațiile microscopice au evidențiat cratere, urme de bule). Vibrarea catodului provoacă, pe de o parte desprinderea mecanică a bulilor, sau împiedică creșterea și persistența lor pe suprafață, iar pe de altă parte împiedică modificarea pH-ului, alcalinizarea spațiului catodic (și "acidifică" comparativ cu catodul staționar). Concomitent, densitatea de curent reală se modifică, fiind mai mare la catod staționar, unde gradul de umectare al suprafeței e mic și mai mică la catodul vibrat, unde crește gradul de umectare, relație a densităților de curent reale, dependentă, la o aceeași suprafață geometrică, de aria reală a suprafeței umectată de electrolit și disponibilă pentru depunerea de aliaj.

Scăderea densității de curent reale împinge depunerea de aliaj în condiții în care depunerea nichelului este mai avantajată (mai puțin dezavantajată). Cum acest lucru se instituie la vibrarea catodului, înseamnă că prin vibrație crește conținutul de nichel în depozit, și codepunerea devine mai normală (dacă natura băii permite acest lucru la densități de curent mai mici).

Creșterea conținutului de nichel în depozit are loc concomitent cu intensificarea descărcării hidrogenului legat atât de favorizarea accesului ionilor de hidrogen la catod (în mică măsură probabil și de desprinderea bulilor), oft, mai ales, de modificarea naturii catodului, ca urmare a îmbogățirii acestuia în componentul nichel, pe care suprapotențialul hidrogenului e mult mai mic.

Pe călele perturbate, depozitele întunecate și cu suprafață afinată (observațiile microscopice au arătat suprafețe puternic perturbate) obținute pe catod vibrat (în special la densități de curent calculate mici) au indicat că aria reală a suprafeței co-

toalului, în condițiile intensificării descărcării hidrogenului, este încă mult mai mare decât suprafața geometrică, situație și mai favorabilă variației compoziției în sensul menționat (creșterea procentajului de nichel, intensificarea descărcării hidrogenului) pînă la atingerea unei stări staționare. Ca rezultat global, efectul vibrării, pentru domeniul densităților de curent mici, apare ca legat de descărcarea intensificată a hidrogenului în defavoarea zincului.

Situația descrisă se înregistrează diferentiat la băile studiate, dependent de compoziția băii, și se poate extinde în funcție de condițiile de depunere spre densități de curent mai mari.

La creșterea densității de curent, fiind și pe catod staționar degajarea hidrogenului se intensifică și persistența bulelor pe suprafață se atenuează, efectele descrise se atenuează și se intră în domeniul în care <sup>pe</sup>prim plan va trece relația sorderilor diferențiate ale suprapotențialelor de transport (reale, în codpunere) ale partenerilor nichel și zinc.

Scăderea concentrației de zinc în baie și faptul că zincul este metalul care se depune preferențial, corespund pentru acest al doilea domeniu la creșterea procentajului de zinc în deposit, prin vibrarea catodului.

Trecerea dintr-un domeniu în altul are loc în condiții în care cele două efecte, favorabil nichelului și favorabil zincului, opuse ca sens, concurează și se pot atenua reciproc.

### 5.3.2. Semnificația "polarizării" depunerii de aliaj, cor. lăută cu variația randamentelor /195/

Introducerea noțiunii de "polarizare" a depunerii de aliaj spre a defini situația reciprocă a curbelor de polarizare pentru aliaj și relația randamentelor de curent a fost necesară.

S-a specificat că aliajul, asimilat cu un "metal", care se depune concomitent cu hidrogenul, poate prezenta o curbă de polarizare mai înclinată, sau deplasată spre potențiale mai negative, ceea ce, pentru una și aceeași baie, ar fi un indiciu al unei depuneri mai polarizate. Desigur, la o ridicare, sau deplasare a curbei spre potențiale mai pozitive, dacă se variază un parametru de depunere, depunerea de aliaj, în concordanță cu semnificația dată este "mai depolarizată".

"Polarizarea" depunerii de aliaj implică un caracter mai complicat al procesului decât la depunerile individuale, deoarece

potențialele virtuale "de echilibru", reper, odată cu schimbarea compoziției sint marcu altele. Prin "polarizarea" depunerii de aliaj, am subînțeles însă simplificat relația viteză de depunere aliaj-potențial, comparativ, adică prin o depunere mai polarizată, o viteză mai mică la un același potențial, sau un potențial mai negativ de depunere la o aceeași viteză, în sensul cunoscut de la depunerile monometalice. Curba de polarizare a depunerii de aliaj, calculată, deci accesibilă, poate fi privită ca o înfășurătoare a unor curbe virtuale de polarizare, definite față de potențialele virtuale de echilibru ale aliajului, în fiecare situație de depunere (de ex. la o densitate de curent impusă).

Cum frinarea depunerii nichelului poate fi o măsură a instituirii deplasării potențialului de depunere și a vitezei depunerii de aliaj, în deosebi cel mai explicit cum e în cazul băii 7 studiată de noi, se poate face corelarea între această frinare și "polarizarea" depunerii de aliaj, cu toate că se sesizează doar o curbă de polarizare "înfășurătoare".

Curba globală a codepunerii, pentru aliaj+H<sub>2</sub>, poate merge cu însăși curba de polarizare "înfășurătoare", deși definește domeniul de potențial al codepunerii. Acest lucru a apărut cel mai evident la baia 7, unde, în deosebi la 40°C, deși curbele de polarizare globale ale codepunerii au rămas situate, pînă spre densități de curent mari, în domenii de potențial mai apropiate de cel al depunerii individuale a nichelului, în realitate curbele pentru aliaj (detaliat în cap.3) au arătat instituirii bruște ale creșterii "polarizării" depunerii de aliaj, la creșterea densității de curent (i.e. curbele 1 și 2, fig.3.33a și 3.33b).

Asemenea creșteri de polarizare au reflectat instituirea bruscă a variației compoziției depositelor în defavoarea nichelului și deci evidențiază corelarea "polarizare" depunere aliaj-frinare depunere nichel (fig. 5.7).

"Apropierea" sau "ridicarea" curbei pentru aliaj de axa potențialelor, cît și deplasarea ea spre potențiale mai negative sau mai pozitive, va defini, în concordanță cu imaginea noastră simplificată, față de o situație de depunere reper, o depunere de aliaj mai polarizată, respectiv mai puțin polarizată.

În acest sens trebuie înțeles și efectul dat de variația unui parametru, ca de exemplu, temperatura (mai sus ne-am referit la densitatea de curent), care a dus la scăderea "polarizării" depunerii de aliaj.

Tot așă, efectul vibrării, care la baia 7, la  $40^{\circ}$  și  $50^{\circ}\text{C}$  de exemplu (ex. curbele 1 și 2, fig. 3.33a și 3.33b și 3, 4, fig. 3.49a și 3.49b), a împins depunerea de aliaj spre potențiale mai negative (la densități de curent mai mari) și a mărit conținutul de zinc în depozit, a corespuns la o creștere a polarizării depunerii de aliaj, față de depunerea pe catod staționar.

La fel s-a făcut corelarea și cu descărcarea concurentă a hidrogenului, la discutarea randamentelor de curent, legat de creșterea "polarizării" cu densitatea de curent (de ex. baia 7,  $40^{\circ}\text{C}$ ), de scăderea "polarizării" depunerii de aliaj cu creșterea temperaturii (de ex. la baia 7), sau de creșterea "polarizării" depunerii de aliaj prin vibrație (de ex. la baia 7), în toate exemplele în principiu, pentru aliajele cele mai bogate în nichel.

Creșterea randamentelor de curent la baia 7 cu temperatura, explicată de noi ca datorată scăderii diferențiate a "polarizării" depunerii de aliaj și a suprapotențialului hidrogenului, favorabilă aliajului, a fost pusă pe seama scăderii suprapotențialului depunerii nichelului în aliaj și implicit diminuirii adsorbției ionilor de zinc și hidrogen, sensul variației compoziției și randamentelor fiind concordant cu această considerație.

Similar a fost explicat și efectul vibrării la baia 7, la  $40^{\circ}\text{C}$  și  $50^{\circ}\text{C}$  asupra randamentelor de curent, față de catod staționar, fiind la densități de curent mai mari, a crescut conținutul de zinc în depozit și randamentele au scăzut. La densități de curent mici, pentru această baie, fiind compoziția a variat practic neglijabil (deși depunerea de aliaj a fost depolarizată) s-a luat în discuție acidificarea stratului catodic. La densități de curent mari, fiind conținutul de zinc a crescut, creșterea polarizării depunerii de aliaj compensează rolul modificării naturii catodului (mai bogat în zinc, suprapotențial al hidrogenului mai mare) și la aceasta se adaugă și acidificarea spațiului catodic. Efectele globale constatate au fost prin urmare rezultatul unor acțiuni complexe, concurente și cumulate, care au devenit favorabile descărcării hidrogenului, așa cum s-a constatat.

Aportul ionilor de zinc și hidrogen la catod, sporit prin vibrație, poate corespunde unei adsorbții a lor mărite. Prințarea depunerii nichelului în aliaj, "suprapolarizarea", apare astfel direct legată de "polarizarea" depunerii de aliaj, definită de noi.

Factorii care favorizează sau frineză depunerea nichelului împur deci și scăderea sau creșterea "polarizării" depunerii de aliaj.

Pentru baia 1, la creșterea temperaturii sau la vibrare, sensul modificării randamentelor a fost impus în primul rând de modificarea naturii catodului de aliaj, în domeniul densităților de curent la care crește conținutul de nichel în deposit și legat de această scădere a suprapotențialului hidrogenului, modificări care prevalează asupra modificărilor relativ greu sesizabile în polarizarea depunerii de aliaj.

În realitate, depunerea unor aliaje bogate în nichel la potențiale apropiate de cele ale depunerii individuale a zincului trebuie să corespundă unor depuneri de aliaj care decurg cu polarizare (suprapotențial global) mare, ceea ce implică, chiar la deplasarea mică a curbei de polarizare a aliajului calculate spre potențiale mai pozitive, atât contribuția naturii catodului, cât și a "polarizării" depunerii de aliaj la definirea randamentelor. Aceasta explică scăderea randamentelor (în domeniul limitat al densității de curent) la vibrarea catodului sau creșterea temperaturii. Considerarea doar a rolului naturii catodului, așa cum s-a făcut în acest caz a fost suficientă, deoarece s-a trecut de aliaje bogate în zinc la aliaje bogate în nichel, cu menținerea depunerii aproximativ în același domeniu de potențial (a se vedea curbe de polarizare referitoare la baia 1, de ex. curbele 1,2 ; fig.3.20, 3.30 și 3.43a, 3.43b)

Sensul variației randamentelor (scădere) ar reflecta global, cel mult o adsorbție mărită a ionilor de hidrogen în defavoarea celor de zinc, sau simplu, o descărcare intensificată a hidrogenului în defavoarea zincului, așa cum s-a constatat.

Este desigur dificil de a trata simplificat relațiile complexe ce se stabilesc la codepunere, la varierea condițiilor de codepunere. Totuși, această tratare retrospectivă și-a propus rezumarea mai explicită a sensului unor raționamente originale, solicitate la interpretarea datelor experimentale, care completează modelul elaborat de noi, privind natura codepunerii.

#### 5.4. Referire la condițiile de depunere propuse

Definirea condițiilor optime de depunere a urmărit stabilirea situațiilor de depunere care duc la depozite lucioase și aderente, ceea ce la vibrarea catodului, pentru baia propusă, se poate realiza la densități de curent între 4-6  $\text{A/dm}^2$  (optim la



5a/dm<sup>2</sup>).

Acemenea depozite, cu proprietăți superioare acoperirilor de zinc, rezultate la vibrarea catodului se obțin la densități de curent <sup>mai</sup> la care depunerile pe catod staționar erau net inferioare (friabile și cu dendrite). Aceste densități sînt superioare și celor preconizate de literatură /140/ (1-3A/dm<sup>2</sup>), fiind de fapt aici nu se obțin depozite lucioase, ci doar semilucioase /5/.

Utilizarea anozilor combinați de nichel și zinc s-a dovedit de respins, ducînd la modificarea (creșterea) necontrolabilă a conținutului de zinc în baie, drept care s-a propus folosirea anozilor de nichel, solubili în baie, și reumplerea conținutului de zinc.

### 3.5. Compararea rezultatelor obținute cu datele literaturii

Depunerile de aliaje Ni-Zn din electroliți amestec Ni-Zn studiate de noi se referă, la băi similare în privința adăugului de NH<sub>4</sub>Cl și H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> cu băi studiate în literatură /116,140/, dar la alte concentrații și raporturi ale partenerilor în baie și la alte condiții de depunere.

Ecoul urmărit de noi a constatat în interpretarea naturii codepunerii și a influenței parametrilor de lucru, cît și definiția condițiilor pentru obținerea unor aliaje care să satisfacă calitativ.

Menționăm că în cazul depunerilor pe catod staționar, din băile urmărite de Kudriavțev și colab. /116,140/ nu se dă o interpretare a anormalității codepunerii, constatîndu-se doar. Autorul enunță părerea că grăbirea descărcării ionilor de zinc în cazul descărcărilor împreună cu cei de nichel poate fi legată de majorarea energiei libere molare parțiale, condiționată de formarea aliajului pe catod, dar că rămîne neînțeleasă cauza bruzetii încoștinării a descărcării ionilor de nichel. Datele sale se referă la o variație a raportului partenerilor concomitent cu variația concentrației de metal-total în baie (zinc constant, nichel mărit progresiv), pe cînd noi am variat în general, concentrația partenerilor la aceeași concentrație de metal-total în baie și am surprins aspecte necesitate în literatură.

Dependențele compoziției depositelor de densitatea de curent urmărite de Kudriavțev s-au condus doar pînă la 3A/dm<sup>2</sup>, iar la noi domeniul densităților de curent a fost mai extins. Nu ne amosificăm dacă electrocul a fost balansat în timpul studiului

efectuat, deși la concluzii ce recomandă acest lucru. Mai mult, se afirmă că agitarea nu afectează compoziția depozitelor. Nu se dau relații privind cantitățile de ele tricitate folosite sau durata depunerilor. Dependențele obținute de autor au prezentat variații lente ale compoziției depozitelor cu densitatea de curent, cu instaurarea unor sectoare mai abrupte (scăderea  $\eta_{Ni}$ ) la creșterea conținutului de nichel în baie pentru prima parte a domeniului densităților de curent. Nu s-au interpretat aceste dependențe, dar se menționează că creșterea conținutului de nichel în baie a dus la înrăutățirea calității depozitelor.

Datele noastre pentru catod staționar, referitoare la un alt domeniu de  $pH$ , au arătat variații mai bruște ale compoziției depozitelor la densități de curent mici, accentuate la creșterea procentajului de nichel în baie și tendința spre relativă constanță a compoziției la creșterea densității de curent, alături comparabilă cu datele din literatură, deși obținute la alte condiții de depunere.

Alături și interpretarea unor dependențe compoziție depozite-compoziție baie nu a fost urmărită față de compoziția băii /116/ constatându-se doar creșterea procentajului de nichel, la creșterea concentrației sale în baie. Noi am urmărit o asemenea alătură și am și interpretat-o.

Datele autorului citat /140/, privind calitatea depozitelor obținute la  $1-3A/dm^2$ , nu se confirmă, deoarece în condiții apropiate de cele propuse de el nu se obțin depozite lucioase, ci doar semilucioase și cu pitting, chiar la balansarea catodului. Acest lucru a fost semnalat și în literatură /5/ și s-au recomandat adăsurii (dextrină 5-15 g/l) cu dificultățile legate de controlul adăsurii, sau reversarea periodică a curentului.

De asemenea, sensul influenței  $pH$ -ului, diferă de cel constat de noi pentru catod staționar. După literatură /140/

depozitele obținute la  $pH$  acid corespund unor depozite mai curate în nichel. Acestea probabil derivă din folosirea anozilor combinați de nichel și zinc folosiți și dizolvarea necontrolabilă a zincului, ceea ce noi am evitat prin folosirea anozilor insolubili și schimbarea electrolitului după 2-3 probe.

Nu se dau date privind influența temperaturii /140/, ci doar se afirmă că aceasta aduce la înrăutățirea calității depozitelor, concomitent cu creșterea conținutului de nichel. Pentru domeniul compozițiilor medii de baie noi am constatat acest lucru, dar pentru băile de compoziții extreme urmărite de noi creșterea

tempe aturii, exceptând densitățile de curent mici, a dus la îmbunătățirea calității depozitelor. Mai mult, noi am urmărit și compoziția depozitelor, randamentele de curent și dispariția curbelor de polarizare, situații cărora le-am dat și o interpretare.

Sensul general al modificărilor constatate sub influența temperaturii concordă cu cel cunoscut din literatură /1,129,135/.

Pentru influența vibrației catodului și influența variațiilor de depunere în condițiile vibrației catodului nu am avut repere de comparație.

Utilizarea vibrațiilor acustice la depunerea aliajilor Ni-Zn a fost aplicată de Bondarenko /167/. Din păcate nu ne-a fost accesibil decât rezumatul lucrării, în care nu se menționează la ce bătăi se face referirea și care au fost condițiile de lucru. Din rezumat reiese doar constatările efectuate privind influența vibrațiilor acustice și faptul că nu s-ar fi interpretat efectele constatate. Afirmăm că depozitele-culbore, obținute la utilizarea vibrațiilor acustice se depun în potențiale mai pozitive, concordă cu constatările noastre privind influența vibrației catodului. De asemenea, concordă și afirmația referitoare la faptul că, dependent de domeniul densității de curent, vibrațiile acustice duc fie la creșterea, fie la scăderea conținutului de nichel în depozit. Presupunem că dacă cele constatate s-ar fi interpretat, o asemenea interpretare s-ar fi prezentat în rezumatul lucrării.

Pentru depozitele obținute, cu procentaj de nichel  $> 10\%$ , am identificat sintagmatic, concordant nomenclaturii din literatură /135,190/, existența fazelor  $\alpha$  și  $\gamma$ , și nu a fazelor  $\alpha$ ,  $\beta$  și sînci pur afirmată de Kudriniev /116/.

Domeniul potențialelor de depunere, acolo unde compararea a fost posibilă (câtod staționar), pentru depunerea în aliaj, concordă cu literatura /116/. Vibrația catodului a dus la îmbunătățirea domeniilor de depunere, situații pentru care nu sînci avut posibilități de comparație.



## CAPITOLUL 6

### 6. CONCLUZII

Referitor la studiul codepunerilor Ni-Zn, ca și la electrodepunerea aliajelor în general, din literatură, s-au distins două cîli : cea urmată de o serie de cercetători care au fost preocupăți doar de definirea unor condiții de depunere și prezentarea datelor obținute, fără a fi interesați și de intimitatea proceselor și cea urmată de un grup relativ mai restrîns, preocupăți de aspecte teoretice privind natura codepunerii.

În cercetările noastre noi am vizat ambele aspecte. În acest scop am parcurs etapele, redată în următoarele concluzii :

1. La obținerea datelor experimentale s-a urmat o cale clasică, privind studiul electrodepunerii aliajelor. În acest sens s-au urmărit : dependențele compoziției depositelor de densitatea de curent și compoziția băii, randamentele de curent, influența pH-ului, temperaturii, aspectul și calitățile depositelor.

S-au trasat curbele de polarizare, obținute galvanostatic, pentru diferite situații de codepunere și pentru comparare curbele de polarizare referitoare la depunerile individuale ale partenerilor nichel și zinc. Curbele de polarizare pentru codepunere au fost defalcate în curbele de polarizare pentru aliaj și hidrogen, iar curbele de polarizare pentru aliaj în curbele parțiale, pentru depunerea partenerilor în aliaj, ceea ce a pus în evidență relația viteselor de depunere-potențial.

Datele obținute ne-au permis urmărirea caracterului anormal al codepunerii Ni-Zn din băile studiate, cit și efectele parametrilor de lucru.

2. Deoarece literatura privind electrodepunerea aliajelor Ni-Zn nu oferă o bază completă și suficientă pentru interpretarea situațiilor de codepunere, s-a considerat necesară și utilă elaborarea unui model propriu de interpretare. Pentru aceasta s-au efectuat :

a) O scurtă privire critică asupra ipoteselor din literatură privind interpretarea codepunerii anormale Ni-Zn, completată pe parcurs prin modelul de interpretare propus și discutarea cauzurilor concrete de codepunere.

b) C definiere a componentelor modificărilor globale de polarizare, arătîndu-se că prin termenii usuali folosiți de "suprapolarizare" și "depolarizare" se prind doar efectele rezultante

ce survin la trecerea de la depunerile individuale la codepunere. S-a exprimat cu această ocazie semnificația componentelor modificărilor de polarizare, apreciate ca principale, prin definirea sensului modificărilor energiei de activare la zona reacției de transfer de sarcină.

Partea originală a acestui model derivă din o tratare proprie a corelării proprietăților adsorbitive ale suprafeței substratului de aliaj, ca factor dinamic ce se instituie la codepunere, cu proprietățile de adsorbție ale ionilor metalelor parteneri. Asumarea unor proprietăți adsorbitive ale aliajului, intermediare celor ale suprafețelor metalelor parteneri pare a avut în vedere codepunerea Ni-Zn.

Față de proprietățile adsorbitive între mediere ale suprafeței aliajului, suprafața nichelului posedă proprietăți adsorbitive accentuate, lucru cunoscut. Proprietăți adsorbitive intermediare ale suprafeței aliajului, potrivit modelului propus, corespund, față de depunerile individuale, unei diminutri a adsorbției ionilor de nichel și deci instituirii unui factor de frinare pentru descărcarea nichelului și unei accentuări a adsorbției ionilor de zinc și deci instituirii unui factor de ușurare pentru descărcarea zincului. Un asemenea sens al modificărilor de polarizare poartă un caracter general. La proprietăți adsorbitive ale suprafeței aliajului, care împrumută din cele ale suprafeței nichelului se pot manifesta și diferențierile în proprietățile de adsorbție ale ionilor parteneri. Sensul modificărilor de polarizare exprimat mai sus va apare și mai accentuat în favoarea nichelului la proprietăți de adsorbție ale ionilor de zinc superioare celor de nichel.

În originea modelului propus s-au folosit două constatări din literatură referitoare la codepunerea pe suprafața nemodificată a mercurului, când cinetica depunerii partenerilor nu se schimbă față de depunerile individuale și datele privind modificarea vitezei descărcării hidrogenului în prezența ionilor de nichel și zinc.

Relația proprietăți adsorbitive aliaj-proprietăți de adsorbție ale ionilor parteneri s-a corelat și cu deplasarea și situarea intermediară a p.s.n. al suprafeței catodului la codepunere (aliaj) față de p.s.n. ale metalelor parteneri, suficient de distanțate ( $\approx 0,3$  V), factor de frinare pentru nichel și de ușurare pentru zinc.

c) S-a efectuat o definiție proprie a unor repere și premise de interpretare pentru codepunerea Ni-Zn.

d) S-au enunțat considerații proprii asupra limitei metodei curbelor de polarizare parțiale, arătându-se că față de curbele de polarizare de la depunerile individuale curbele parțiale calculate pe baza compoziției chimice și randamentelor au o altă semnificație și dau informații mai puține și neexplicite asupra proceselor.

3. Rezultatele cercetării codepunerilor conduse pe catod staționar, din băi cu  $\text{Ni}_2\text{Cl}$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se pot rezuma astfel :

a) Pentru băile, cu 10-90% Ni, nominalizate convențional 1-7, procentajul de nichel în deposit a scăzut cu creșterea densității de curent, mai brusc în prima parte a domeniului, dependent și de compoziția băii, cu o tendință în continuare de constantă, sau variație lentă. Exceptând băile extreme studiate (cu 10% și 90% Ni, la 40°C, pH 2,9), practic pe tot domeniul densității de curent, procentajul de nichel în deposit s-a situat sub cel din baie, definind anormalitatea codepunerii.

b) Dependența procentajului de nichel în deposit de procentajul de nichel în baie, urmărită față de compoziția în roșu a băii a arătat un caracter mai puțin anormal al codepunerii, la densități de curent mici și la extremitățile compoziției băii. Caracterul anormal s-a accentuat cu creșterea densității de curent, maximal îndepărtării de linia de referință fiind situat practic în domeniul procentajelor mijlocii ale partenerilor în baie.

S-a dat o interpretare originală a slurii dependenței compoziție deposit-compoziție baie, oft și a variației procentajului de nichel în deposit la creșterea densității de curent, dependentă pentru care literatura nu oferă interpretări.

Astfel, dependența compoziției depozitelor de compoziția băii s-a interpretat în funcție de sensul variației concentrațiilor (activităților) în deposit și de depolarizările prin aliere, corelat cu deplasarea p.s.n. și a rolului proprietăților adsorbtive ale suprafețelor depozitelor, concordant cu modelul propus.

La influența densității de curent asupra procentajului de nichel, variația mai bruscă din prima parte a domeniului s-a legat saltul de p.s.n., care se instituie chiar la variații mici ale procentajului de zinc în deposit, de creșterea condițiilor favorabile creșterii proporției fazelor mai bogate în zinc. (sau simplită a conținutului de zinc), cu instituirea în continuare, trep-

tat, la creșterea densității de curent, a unei situații limitative pentru ușurarea depunerii zincului și frinarea depunerii nichelului, de unde și variația lentă, sau constanța compoziției, definite de proprietățile adsorbitive ale suprafeței depositelor.

c) S-au sugerat o imagine de detaliu pentru depozitul anecdotice de faze în concordanță cu modelul de interpretare propus. S-au exprimat cu această ocazie un punct de vedere propriu asupra alternării statistice a fazelor în depozit.

d) S-au stabilit randamentele de curent pentru parteneri și aliaj (la 40°C și pH 2,9). Randamentele s-au corelat cu compoziția depositelor și a băii. Scăderea randamentelor depunerii de aliaj la creșterea procentajului de nichel în baie și respectiv în depozit s-au explicat prin scăderea suprapotențialului hidrogenului pe aliaje bogate în nichel, față de cele pe aliajele bogate în zinc.

e) S-au trasat curbele de polarizare (la 40°C și pH 2,9) pentru codepuneri și depuneri individuale. Din comparațiile făcute s-a putut în evidență suprapolarizarea depunerii nichelului și depolarizarea depunerii zincului în aliaj. Dispunerea curbelor de polarizare s-a privit în concordanță cu considerațiile avansate la interpretarea variațiilor compoziției depositelor.

Situațiile oferite de băile 1(10 Ni) și 7(90 Ni) au permis punerea în evidență a unor cazuri tipice de codepunere, mai clar reatabile unei definiții. Acestea extreme nu au fost luate în discuție în ipotezele existente în literatură pentru interpretarea naturii codepunerii.

f) Influența pH-ului, urmată la codepuneri pe catod staționar, pentru baie 5 (33,3 Ni) a putut în evidență modificări neglijabile sau creșteri mici ale procentajului de nichel în depozit la creșterea pH-ului.

În domeniul comparabil privind calitatea depositelor randamentele de curent cresc cu pH-ul.

g) Influența temperaturii, studiată pentru băile 1(10 Ni), 5(33,3 Ni) și 7(90 Ni), la pH 2,9, a putut în evidență aspecte caracteristice privind variația procentajului de nichel în depozit, randamentele de curent, dispunerea curbelor de polarizare.

Creșterea temperaturii a dus, practic în toate cazurile, la creșterea procentajului de nichel în depozit (pe domeniu limitat la baie 1) și la creșterea densităților de curent de "transiție" (manifestarea unui caracter normal extinsă spre densități de curent mai mari).



S-a dat o interpretare a influenței constatate, potrivit căreia la distanțarea domeniilor de depunere individuală s-ar adăuga și modificări în umectarea suprafeței, dar mai ales o diminuare a diferențierilor în adsorbția ionilor parteneri. Global, acolo unde procentajul de nichel în deposit a crescut, creșterea temperaturii a dus la scăderea preferențială a suprapotențialului nichelului .

S-a dat o interpretare proprie a modificării randamentelor de curent cu temperatura pentru băile extreme, 1(10 Ni) și 7(90 Ni), scăderea randamentelor la baia 1, pe domeniul în care se manifestă s-a corelat cu scăderea suprapotențialului hidrogenului la creșterea procentajului de nichel în deposit. Creșterea randamentelor de curent cu temperatura la baia 7 s-a interpretat legat de scăderea "polarizării" depunerii de aliaj, care prevealează asupra scăderii suprapotențialului hidrogenului.

La toate compozițiile de baie urmărite, creșterea temperaturii a dus la deplasarea curbelor de polarizare spre potențiale mai pozitive. Cel mai mic efect asupra diagramului potențialelor de codepunere s-a constatat la baia 1, baia cea mai bogată în zinc.

Considerațiile privind randamentele de curent au fost în concordanță cu situarea curbelor de polarizare și au apărut mai evidente din dispunerea curbelor de polarizare pentru aliaj.

4. Rezultatele cercetării codepunerilor conduse pe catod vibrat se pot rezuma astfel :

a) Alura dependențelor procentaj de nichel în deposit-densitate de curent (la pH 2,9; 40°C) este similară cu cea a dependențelor respective obținute pentru catod staționar. La compararea față de catod staționar s-au distins două domenii : domeniul densităților de curent mici, la care vibrarea catodului a dus la creșterea procentajului de nichel în deposit și domeniul densităților de curent mari, la care compoziția depositelor a variat puțin, practic neglijabil, sau a crescut conținutul de zinc, dependent de compoziția băii.

S-a dat o interpretare proprie situațiilor constatate.

Pentru domeniul densității mici ea s-a referit în esență la creșterea ariei reale umectate a suprafeței catodului la vibrație, inițiată prin desprinderea și diminuarea dimensiunilor bulelor de hidrogen, persistente și aderente pe catod staționar, concomitent cu intensificarea descărcării hidrogenului, affinarea suprafeței depositelor și crearea final a unor condiții de den-

ăi de curent reale mult mai mici, favorabile nichelului.

Pentru domeniul densităților de curent mari, interpretarea dată s-a referit la modificarea diferențiată a suprapotențialelor de transport (scăderea), favorabilă partenerului care se depune preferențial, zincul.

Pentru catod vibrat s-au putut sesiza și densitățile de curent de "transiție", de trecere de la codepunere normală la anormală.

b) Alura dependențelor compoziție deposit-compoziție baie, exceptând densitățile de curent mici, a fost similară cu cea pentru catod staționar.

Efectul vibrării catodului asupra compoziției depozitelor, la densități de curent mici, favorabil nichelului, maxia la baia cea mai săracă în nichel urmărită s-a diminuat apoi pînă la neglijabil la creșterea procentajului de nichel în baie. Codepunerile au devenit normale la densități de curent mici.

c) Randamentele de curent pentru aliaj (la 40°C, pH 2,9) pe catod vibrat și staționar au fost corelate cu modificarea compoziției depozitelor (baia 1 și 3) și cu "acidificarea" spațiului catodic și "polarizarea" depunerii de aliaj (baia 7).

Domeniul creșterilor mari ale procentajului de nichel în deposit prin vibrație a corespuns scăderii accentuate a randamentelor de curent, ceea ce s-a legat de scăderea suprapotențialului hidrogenului pe aliajele bogate în nichel rezultate (descăroarea intensificată a hidrogenului în de-lavoarea zincului).

La urmărirea exemplurilor de dependență randamente de curent-compoziție baie, pentru  $1A/cm^2$ , modificările în randamentele de curent pentru aliaj, la vibrarea catodului au decurs, la modificări comparativ neglijabile în randamentele de curent pentru nichel, rezultînd că scăderea randamentelor pentru aliaj, s-a făcut pe aceea scăderii celor pentru zinc în favoarea hidrogenului.

d) Situația reciprocă a curbelor de polarizare (la 40°C, pH 2,9) pentru catod vibrat și staționar, a arătat ca regulă generală, la deplasarea curbelor de polarizare de la depunerile individuale spre potențiale mai pozitive, o deplasare spre potențiale mai pozitive și a curbelor pentru codepunere. Pentru baia 7 (90% Ni) s-au delimitat însă două domenii, corespunzînd, la densități de curent mici unei deplasări spre potențiale mai pozitive și la densitățile de curent mai mari spre potențiale mai negative.

e) Creșterea pH-ului, urmărită pentru baia 3 (33,3% Ni), a dus la extinderea domeniului densității de curent pînă la care

vibrarea catodului a mărit conținutul de nichel în depozit. Efectul s-a corelat cu extinderea aderenței bulelor și a creșterii (afinării) ariei reale la vibrare, în concordanță cu observațiile la urmărirea proceselor și asupra depozitelor. Densitățile de curent de "tranzitie", pentru catod vibrat, au crescut cu creșterea pH-ului.

f) Influența vibrării, la creșterea temperaturii urmărită pentru băile 1(10<sup>°</sup>C) 3(33,3<sup>°</sup>C) și 7(90<sup>°</sup>C) asupra compoziției depozitelor a prezentat similitudini cu cea de la 40<sup>°</sup>C. Au crescut însă densitățile de curent de tranziție la băile 1 și 3.

Pentru băile extreme s-au mai remarcat următoarele: pentru baia 1, primul domeniu al modificării compoziției (creșterea procentajului de nichel) s-a extins spre densități de curent mai mari, dar s-a devenit practic neglijabil la densități de curent mai mari, ca și la 40<sup>°</sup>C; pentru baia 7, la 60<sup>°</sup>C, efectul vibrării catodului asupra compoziției a devenit neglijabil, după ce la 50<sup>°</sup>C s-a manifestat un domeniu favorabil zincului (la creșterea densității de curent). S-au dat interpretări situațiilor constatate. De asemenea s-au corelat compoziția, randamentele și "polarizarea" depunerii de aliaj, (similar ca și pentru catod staționar la variația temperaturii și pentru influența vibrării catodului la 40<sup>°</sup>C).

4. Din compararea dispunerii curbelor de polarizare de la depunerile individuale cu curbile de polarizare pentru codepunere (aliaj+H<sub>2</sub>) și chiar cu cele pentru aliaj a reieșit că datele asupra depunerilor individuale nu permit previziuni asupra codepunerii, cum de altfel și literatura de față <sup>literatură</sup> ~~literatură~~ <sup>nu</sup> ~~nu~~ <sup>are</sup> ~~are~~ <sup>menționează</sup> ~~menționează~~ <sup>incercări</sup> ~~incercări~~.

Acest lucru a apărut în deosebi evident la urmărirea efectului temperaturii sau a vibrării catodului asupra cituirii reciproce a curbelor de polarizare.

Întuși, fiind seama și de celelalte informații asupra electrodepunerilor de aliaj s-au putut face corelări între date și chiar între curbile de polarizare.

5. Observațiile efectuate privind depozitele, referitor la aspect (inclusiv microscopic), duritate, aderența la suport, cit și încercările la coroziune au permis definirea parametrilor de lucru, care să ducă la depozite satisfăcătoare calitativ.

a) Depozitele obținute în condițiile stabilite au fost lucioase și net superioare celor obținute pe catod staționar. Împreună cu densitățile de curent mici, de 1-3 A/dm<sup>2</sup> în condiții recomandate de literatură (semilucioase), pe catod vibrat s-au obținut depozite lucioase la densități de curent mari, de 4-6 A/dm<sup>2</sup>.

densității la care depozitele obținute pe catod staționar sînt total necorespunzătoare.

b) Aliajele cu 10-30% Ni analizate röntgenografic au prezentat o structură bifazică, conținînd amestecul fazelor ( $a = 3,60-3,62$ ) și ( $a=3,92$ ).

c) Duritatea depozitelor și implicit rezistența lor mecanică, rezistența la coroziune a acoperirilor cu aliaj pe fier superioare acoperirilor de zinc și aspectul similar cu cel al acoperirilor cu nichel, conferă depozitelor de aliaje Ni-Zn, proprietăți superioare depozitelor de zinc.

6. Compararea rezultatelor obținute cu datele literaturii a fost limitată la un domeniu restrîns, fiind vorba în general de compoziții de baie și condiții de lucru pentru care nu am avut întotdeauna rapere.

Dependențele urmărite concordă însă cu sensul general al datelor literaturii privind codepunerile Ni-Zn.

Contra efectele vibrării catodului nu am avut posibilități de comparare.

Cercetările noastre prezintă contribuții proprii referitoare la teoria electrodepunerii aliajelor, particularizată pentru cazul de un deosebit interes teoretic, cel al codepunerii Ni-Zn, propunîndu-se modele de interpretare originale și chiar noțiuni, necesitate de interpretarea datelor experimentale.

Modelul de interpretare propus și în special corelarea proprietăților adsorbitive aliaj-proprrietăți de adsorbție ale ionilor parteneri și a deplasării p.s.n. poate purta un caracter mai general, aplicabil codepunerilor anormale ale metalelor grupei fierului cu zincul, ori și altor cazuri de codepuneri, la care se instituie o frinare accentuată a depunerii metalului mai nobil.

Cercetările noastre s-au referit și la aspecte aplicative, aliajele Ni-Zn fiind capabile de a înlocui acoperirile cu zinc.

BIBLIOGRAPHIA

1. A. Brenner - "Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice", vol.1, Academic Press, New York-London (1963)
2. Vu Quang Kinh - Corrosion 19(3), 93 (1971)
3. H.P. Fedotiev, P.M. Vinocesslavov, N.A. Grekova - Zhur. prikl. Khim., 44, 515 (1971)
4. K.M. Corbunova, Ju. M. Polukarov - "Electrodep. of Alloys", in "Advances in Electrochemistry", vol. 5, ed. Ch. Tobias, Interscience Publishers, New York-Sidney, 249-291 (1966)
5. V. Skominas, Ju. Dubialis - "Blectrodepozicijos elektrolitines pokritis" jod. Ju. Metulis, Ind Dantis, Vilnius, 520-552 (1969)
6. F.W. Salt - Electroplat. and Met. Finish., 9, 3 (1956)
7. R.M. Angles - Electroplat. and Metal. Finishing, 7, 490 (1954)
8. P. Déhais - Metaux, 30, 105 (1955)
9. G.P. Andreeva, P.M. Vinocesslavov, H.P. Fedotiev - Zhur. prikl. Khim., 36, 572 (1963)
10. N.T. Kudriavtsev, E.P. Pereturina - Zhur. prikl. Khim., 26, 155 (1953)
11. N.T. Kudriavtsev, E.P. Pereturina - Electroplat. and Met. Finishing, 7, 372 (1954)
12. V.S. Galinker, A.I. Sorprikhin - Zhur. prikl. Khim., 37, 342 (1964)
13. Vu Quang Kinh, E. Chassaing, F. Bourellet, M.J. Montuelle - Corrosion, 19(5), 237 (1971)
14. Vu Quang Kinh, E. Chassaing, F. Bourellet, M.J. Montuelle - Comptes Rendus Acad. Sci. 275c, 1005 (1972)
15. A.I. Lissogor, N.N. Gradianski - Ukrain. Khim. Zhur., 31, 799 (1965)
16. H.P. Fedotiev, P.M. Vinocesslavov, E.G. Kruglova, G.P. Andreeva - Zhur. prikl. Khim. 32, 2235 (1959)
17. I. Wolf - J. Electrochem. Soc. 108, 959 (1961)
18. B. Ja. Kaznachei, V.M. Zoghina - Trudb Vsesoiuz. Nauch. issledovatel'sk. inst. Zvukopisei No. 1, 79 (1957), C.A. 54, 9347, 6359 (1960)
19. I. Tsu - Plating, 47, 632 (1960)
20. H.P. Fedotiev, P.M. Vinocesslavov, J.A. Kasoeieva - Zhur. prikl. Khim. 36, 2474 (1963)
21. A.K. Blarnotas, Ju. S. Dubialis, Ju. Ju. Metulis - Trudi Akad. Nauk Litovsk. S.S.R., D4(47), 55 (1966)
22. A.K. Blarnotas, Ju. S. Dubialis, Ju. Ju. Metulis - Trudi Akad. Nauk Litovsk. S.S.R., D4(47), 65 (1966)
23. A.I. Lissogor, N.N. Gradianski - Ukrain. Khim. Zhur., 32, 16 (1966)
24. I. N. Frantzevici, T. F. Frantzevici - Zapludovskala, B.V. Zelvis - Zhur. prikl. Khim. 25, 350 (1952)
25. N.T. Kudriavtsev, R.G. Gdovoianskaja, N.K. Baraboskina - Zhur. fiz. Khim. 39, 370 (1965)
26. S.M. Koolerghin, G.P. Pobedinski - Khim. i. Khim. Technol. 3, 457 (1960)

27. J.V.Jonitkii, D.D.Stulipinas - Zhur.prikl.Khim.31,255(1958)
28. A.T.Vagranian, D.H.Usaev, N.L.Klimasenko - Zhur.fiz.Khim.,35,647(1961)
29. W.G.Young, H.Kerrison - Trans.Electrochem.Soc.71,225 (1954)
30. G.K.Durkat, N.P.Feodotiev, P.M.Vlaseslavov - Zhur.prikl.Khim. 41,291(1968)
31. G.K.Durkat, N.P.Feodotiev, P.M.Vlaseslavov - Zhur.prikl.Khim.41,427(1968)
32. T.F.Franjevic-Zabludovskina, J.Zajat, K.B.Modilevskina - Zhur.prikl.Khim.29,1684(1956)
33. T.L.Rama Char - Electroplat. and Metal Finishing, 17(1969)
34. W.Herst - Z.Phys.Chem.22,530(1897), C.Z., 11(1897)
35. F.Spitzer - Z.Electrochem. 11,345(1905), prin /1/
36. R.Kreman - "Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wasserigen Lösungen", Vieweg, Braunschweig. (1914), prin /1/
37. F.Poester - "Elektrochemie wasseriger Lösungen", Barth, Leipzig(1915) prin /1/
38. C.L.Faust - "Modern Electroplating, 2nd ed., ed.A.Gray, Wiley, New York (1953)
39. P.Van Rysselberghe, - J.Phys.Chem.57,225(1953)
40. O.A.Bosin - Z.Phys.Chem.171,341(1934), C.Z.I., 2955(1935)
41. O.Bosin, A.Dalatai - J.Chim.phys.31,959(1934), C.Z.II, 2788(1935)
42. O.A.Bosin, F.Baklanova, A.Natanov - J.Chim.phys. 33,72(1936), C.Z.I, 3101(1936)
43. R.Plombelli - Rend ist.lombardo sci., Pt 1, 97,453(1954)
44. W.G.Parks, I.M.Le Daron - Trans.Electrochem.Soc. 70,373(1936), C.Z.I., 2678(1937)
45. W.G.Parks, I.M.Le Daron - Trans.Electrochem.Soc. 70,599(1936), C.Z.I, 4975(1936)
46. W.G.Parks, I.M.Le Daron - J.Phys.Chem.42,125(1938), C.Z.II, 1375(1938)
47. H.Dole - Trans.Electrochem.Soc.82,241(1942)
48. A.T.Vagranian, T.A.Patueva - Zhur.neorg.Khim., 4, 1201(1959)
49. T.A.Patueva, A.T.Vagranian - Doklady Akad.Nauk S.S.S.T., 128,773(1950)
50. Ju.M.Polukarov, K.M.Gorbunova - Zhur.fiz.Khim.30,515(1956)
51. Ju.M.Polukarov, K.M.Gorbunova - Zhur.fiz.Khim.30,871(1956)
52. Ju.M.Polukarov, K.M.Gorbunova - Zhur.fiz.Khim.30,878(1956)
53. Ju.M.Polukarov, K.M.Gorbunova - Zhur.fiz.Khim.31,2201(1957)
54. Ju.M.Polukarov, K.M.Gorbunova - Zhur.fiz.Khim.32,762(1958)
55. J.Fischer - Metalloberfläche 1,229(1947)
56. J.Fischer - Metalloberfläche 1,252(1947)

57. A.L.Rotinian, V.L.Helfet - *Tvet.Metal.* 2, 23 (1954)
58. A.L.Rotinian, V.L.Helfet - *Zhur.prikl.Khim.* 32, 2503 (1959)
59. V.L.Helfet, A.L.Rotinian, O.P.Koglanova, P.G.Leven'ko -  
- *Zhur.prikl.Khim.* 34, 1519 (1961)
60. V.V.Sisoleva, A.L.Rotinian - *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.*,  
144, 2090 (1962)
61. V.V.Sisoleva, A.L.Rotinian - *Zhur.prikl.Khim.* 35, 2653 (1962)
62. N.V.Korovin - *Zhur.neorg.Khim.* 2, 2259 (1957)
63. L.Giuliani, M.Lassari - *Electrochim.Metal.* 11, 1, 45 (1968)
64. L.Giuliani, M.Lassari - *Electrochim.Metal.* 11, 4, 397 (1968)
65. T.P.Hoar, I.A.Bucklov - *Trans.Inst.Metal Finishing* 32, 13 (1955)
66. Z.A.Solovleva, A.T.Vagranian - *Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R.*,  
*otdel.khim.Nauk*, 2, 230 (1954)
67. T.F.Franzevici-Zabludovskaja - *Zhur.prikl.Khim.* 30, 723 (1957)
68. Vu Quang Kinh - *Corrosion* 20(4), 266 (1972)
69. Vu Quang Kinh - *Corrosion* 20(5), 342 (1972)
70. B.N.Kabanov - "Electrochimia metallov i adsorbtia", izd.  
Nauka, Moskva (1966)
71. A.T.Vagranian, M.A.Jamagortiant - "Elektroosajdenie metallov  
i inhibiruiusciaina adsorbtia", izd.Nauka, Moskva (1969)
72. M.A.Logkarev, M.P.Gregoina - *Zhur.fiz.Khim.*, 24, 1502 (1950)
73. B.Chassaing, Vu Quang Kinh, F.Durelier, H.J.Montuelle -  
- *Comptes Rendus Acad.Sci.*, 272c, 91A (1971)
74. D.S.Krasikov - *Zhur.prikl.Khim.* 30, 799 (1957)
75. D.S.Krasikov, Ju.D.Grin - *Zhur.prikl.Khim.*, 32, 837 (1959)
76. A.T.Vagranian, T.A.Fatueva - *J.Electrochem.Soc.* 110, 1090 (1963)
77. A.N.Frankin, V.S.Dagotkii, Z.A.Iufa, B.N.Kabanov - "Kinëtika  
electrodnih protsessov" izd.M.G.U., Moskva (1952)
78. A.T.Vagranian, Z.A.Solovleva - "Metodi issledovaniia electro-  
osajdenii metallov", Moskva, 210-220 (1955)
79. J.Lundeen - "Termodinamica splavov" (trad.din l.engl.),  
Moskva (1959), p.191-192
80. V.L.Lalnev, Jul. Trajčani - *Zhur.prikl.Khim.* 36, 121 (1963)
81. T.Wills, G.Wills - *J.Electrochem.Soc.* 100, 452 (1953)
82. J.O'M. Doonan, A.K.N.Heddy - "Modern Electrochemistry", vol.2,  
Plenum Press, New York, p.803, 913 (1970)
83. M.Fleischman, H.R.Thirsk - "Advances in Electrochemistry and  
Electrochemical Engineering", vol.3, ed.P.Delahay, Ed.  
Interscience, New York, p.124 (1963)
84. K.J.Vetter - "Electrochemical Kinetics" ed.Academic Press,  
(trad.din l.germ.), New York, London, p.131, 144 (1963)
85. A.N.Frankin, A.Godetskaja - *Z.Phys.Chem.* 136, 451 (1928) prin/00/
86. V.A.Kuznetov, V.I.Aksenov, M.M.Kulev'cova - *Doklady Akad.Nauk  
S.S.S.R.*, 128, 763 (1959)
87. D.S.Krasikov, V.V.Sisoleva - *Doklady Akad.Nauk S.S.S.R.*, 114,  
826 (1957)



88. L.V.Volkov, A.F.Ponomarev, B.P.Iuriev - Trudf Leningrad, Politeh.inst.Nr.304, 94(1970)
89. F.Foerster - Z.Electrochem.22,85(1916), prin/89/
90. S.Glasstone - J.Chem.Soc., 129,2897(1926), C.Z.I., 859(1927)
91. S.Glasstone - J.Chem.Soc. pt.1, 641(1927), C.Z.I., 2971(1927)
92. S.M.Kozlerghin, G.N.Pobedimskii - Zhur.prikl.Khim, 31,1432(1958)
93. H.Korovin - Tsvet.Metall. 3, 113(1959)
94. Iu.N.Polukarov, V.V.Grinina - Zhur.fiz.Khim.39,1176(1965)
95. M.A.Logkarev, A.A.Kriukova - Zhur.fiz.Khim., 22,815(1949)
96. M.A.Logkarev, A.A.Kriukova - Zhur.fiz.Khim., 23,209(1949)
97. M.A.Logkarev, A.A.Kriukova - Zhur.fiz.Khim., 23,221(1949)
98. A.P.Martirosian, A.A.Kriukova - Zhur.fiz.Khim., 27,851(1953)
99. A.T.Vagranian, A.I.Krasovskii, Iu.S.Petrova, Z.A.Solovieva - Zhur.fiz.Khim., 34,1255(1960)
100. H.Ju.Pedotova, T.A.Ghinberg, A.T.Vagranian - Elektrochimia 3, 1111(1967)
101. A.I.Krasovskii, G.L.Kobosnidse, A.T.Vagranian, - Zhur.fiz.Khim., 34,714(1962)
102. A.I.Krasovskii - Trudf 4-ogo Sovesciania po Electrochimii, Moskva(1956), publ.1959, p.530, C.A.54, 8359b(1960)
103. H.Fischer - "Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen", Berlin, Springer-Verlag, 417-421(1954)
104. A.T.Vagranian, D.N.Ugolev - Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 98,605(1954)
105. E.Raub, E.Walter - Z.Electrochem.41,169(1935)
106. P.S.Titov, N.V.Korovina - Plating, 46,262(1959)
107. A.T.Vagranian, T.A.Fatueva, - Z.phys.Chem.216,163(1961)
108. A.T.Vagranian, M.A.Janagortiant, L.A.Uvarov, A.A.Javoi - Zapiska metallov 4,67(1968)
109. B.Raub, A.Engel - Z.Metallk.42,485(1950)
110. B.Raub, F.Scutter - Metalloberflaechen, 9B,145(1955)
111. A.A.Sutingham, K.M.Gorbunova - Zhur.fiz.Khim.35,1769(1961)
112. A.A.Sutingham, K.M.Gorbunova - Zhur.fiz.Khim.35,2514(1961)
113. Ju.Ju.Metullis, A.M.Kolodadski - Trudf Akad.Nauk.Litovsk. S.S.R., 12(25), 167(1961)
114. N.P.Pedotiev, P.M.Vinocesslavov - Zhur.prikl.Khim.23,300(1950)
115. S.K.Panikkar, T.L.Rama Char - J.Electrochem.Soc.106,6(1959)
116. H.T.Kudrinvtjev, S.M.Firgher, K.M.Tlutina - Zhur.prikl.Khim.36,1974(1963)
117. V.Sree, S.K.Panikkar, T.L.Rama Char - Bull.Indian Sect. Electrochem.Soc., 10,3(1961)



118. V. Justman - Trans. Electrochem. Soc., 94, 369 (1943)
119. Ia. M. Polukarov, K. I. Gortanova, V. V. Bondar - Zhur. Fiz. Khim., 36, 1661 (1962)
120. D. W. Knorr, M. E. Jellie, M. E. Holt - J. Electrochem. Soc., 102, 461 (1955)
121. T. F. Zhuravleva - Zashchitovskaja, A. I. Zolotarev, V. R. Doroluk - Zhur. prikl. Khim., 32, 362 (1959)
122. J. W. Cuthbertson, H. Parkinson, H. P. Cooksey - J. Electrochem. Soc., 100, 197 (1953)
123. K. C. Tripathi, H. V. Udapa - J. Sol. Research Brunel Univ., 5, 94 (1957-58)
124. G. R. Bobedinskii - Zhur. prikl. Khim., 38, 365 (1965)
125. B. A. Skiritsinskaja - Zhur. prikl. Khim., 31, 630 (1958)
126. Ju. V. Dainakov - Tr. Leningrad. Politeh. inst. Nr. 100, 162 (1957)
127. L. A. Kadoner, A. L. Gogozien - Ukrain. Khim. Zhur. 30, 327 (1972)
128. I. D. Andriyev - Zagolita Metali., 6, 54 (1970)
129. A. Brenner - "Electrodeposition of Alloys Principles and Practices" Vol. 1, Academic Press, New York, London, p. 194-220 (1965)
130. V. M. Lotimer - "Oskilatelnoie sostojenie elementov i ih potenciali v vodnih rastvorah" (trans. dan L. engl.), Ind. Inosh. Lit., p. 173, 206, Moskva, (1959)
131. C. B. Jacobs - J. Am. Chem. Soc. 27, 972, (1905), C. S. 11, 921 (1905)
132. E. P. Sooch, A. Hirsch - J. Am. Electrochem. Soc. 20, 314 (1907), C. S. 11 (1907), 1773
133. E. P. Sooch, A. Hirsch - Trans. Am. Electrochem. Soc. 11, 135, (1907) prin / 129 /
134. H. C. Moore - Trans. Faraday Soc. 24, 348 (1929), prin / 129 /
135. E. Raub, P. Alleur - Metalloberfläche 11, 164 (1957)
136. S. K. Runkkar, T. L. Rama Char - J. Sci. Ind. Research 17A, 2, 95 (1958)
137. T. L. Rama Char, S. K. Runkkar - Electroplat. and Metall. Finish., 13, 405 (1963)
138. S. Sathyanarayana, T. L. Rama Char - Bull. India Sect. Electrochem. Soc., 83 (1966)
139. H. T. Andriyev, K. M. Slutina, S. M. Firghor - U.S.S.R. Lit. 122, 657 (1959)
140. H. T. Andriyev, K. M. Slutina, S. M. Firghor - Zhur. prikl. Khim. 35, 1035 (1962)
141. K. Nagaraja Rao, M. I. S. Siddiqi, C. V. Suryanarayana - Electrochim. Acta 10, 557 (1965)
142. B. M. Hammond, H. G. Downen - U.S. Pat. 2,909,846 (1960) - C. A. 56 (1960), 1296h
143. B. M. Hammond, H. G. Downen - U.S. Pat. 3,064,337 (1962) - C. A. 56 (1962), 4173c
144. Klaus Rooktroh - Ger. (Dts) Pat. 74,462 (1969), C. S. 73 (1960), 83, 305
145. J. M. Kochl, V. M. Dillon - Ger. Pat. 1,950,529 (1970)

146. H.A.Marienko, I.V.Datiuk - S.S.S.R. Pat. 144,693(1962)
147. I.V.Datiuk, H.A.Marienko - Trudi Mskovsk. Politeh. inst. 45,48(1963)
148. H.A.Marienko, I.V.Datiuk - Zhur.prakl.Khim.37,995(1964)
149. H.Mermetki, A.Angelova - Khim. i Ind.(Sofia)6,253(1968)
150. S.R.Rajagopalan - Metal Finishing 70,52,50(1972)
151. Kirilov Damirov - Metal Finishing 63,63(1965)
152. J.G.Bagatdinova, N.V.Gudin - Trudi Kazan.Khim.Tekhnol. inst.Nr.34,121(1965)
153. Mitsuo Kurochi, Kazuo Fujivara - Trans.Jap.Inst.Metals, 11,311(1970)
154. Mitsuo Kurochi, Kazuo Fujivara - Denki Kagaku - 39,600(1970), C.A.(1972), 14,1197
155. S.Vertachalam - Bull.Indian Sect.Electrochem.Soc., 10,93(1961)
156. A.G.Semurtev, I.V.Andreeva - Zhur.fiz.Khim.35,893(1961)
157. K.S.Indira, S.R.Rajagopalan, M.I.A.Midzigi, K.S.G.Joss - Electrochim.Acta 9,1301(1964)
158. H.Bahms, J.Groff - J.Electrochem.Soc., 112,771(1965)
159. D.Mindwilon - Zhur.fiz.Khim.37,242(1963)
160. B.P.Juriev - Trudi Leningrad. Politeh. inst. Nr.223,87(1963)
161. B.P.Juriev, L.V.Volkov - Zhur.prakl.Khim.30,66(1965)
162. L.V.Volkov, B.P.Juriev - Trudi Leningrad. Politeh. inst. Nr.272,110(1967)
163. L.V.Volkov, B.P.Juriev - Trudi Leningrad. Politeh. inst. Nr.304,97(1970)
164. L.V.Volkov, B.P.Juriev - Trudi Leningrad. Politeh. inst. Nr.304,90(1970)
165. K.S.Indira, K.S.G.Joss - Z.analyt.Chem.224,63(1967)
166. R.Colle - Trib. GEBIMBAU, 25(342), 240(1972)
167. A.V.Dondarenko, G.V.Bistrova - Trudi Novosibirsk. Politeh. inst. Nr.200,93(1970), C.A.75(1971), 125,025
168. H.V.Korovin - Zhur.fiz.Khim.34,219(1960)
169. Z.A.Solovieva, O.A.Arrerov - Zhur.fiz.Khim.30,1572(1956)
170. R.Lyons - J.Electrochem.Soc.101,363(1954)
171. Ju.Ju.Metulis, R.Slizys - Electrochim.Acta 9,177(1964)
172. S.G.Gaidikene, V.L.Dagyte, Ju.Ju.Metulis - Trudi Akad. Nauk Litovsk.S.S.S.R., B2(49), 3(1967)
173. A.T.Vagrenien, L.A.Uvarov - Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 146,635(1962)
174. K.Schwabe - Z.Electrochem., 59,663(1955)
175. Ju.Ju.Metulis, V.S.Podolnoka - Trudi Akad.Nauk Litovsk. S.S.R., B2(22), 99,125(1969)
176. V.N.Pitova, A.T.Vagrenien - Elektrochimie 2,1149(1966)

177. A.T.Vagromian, V.N.Titova - *Zashita Metall.* 3, 102 (1967)
178. A.N.Frumkin - *Vspekhi Khim.*, 24, 933 (1955)
179. L.I.Antropov - "Teoreticheskaia Elektrokhimia", 12d. Vysshia Skole, Moskva, p.242, 253, 440 (1965)
180. A.L.Rotinian - *Zhur.fiz.Khim.* 35, 160 (1961)
181. Gh.Feosko, Ep.Columbroschi - *Rev.Roumaine Chim.*, 11, 207 (1966)
182. J.Heyrovski, J.Kuta - "Principles of Polarography", ed. Czech. Acad. of Sciences, Prague, p.541, 547 (1965)
183. H.Kolthoff, J.J.Lingane - "Polarography", vol.2, second ed., Interscience Publishers, New York, London, p.585 (1952)
184. R.Aribi - "Complexonii in chimia analitica", Ed.teh. Bucuresti, p.255, 282, 354 (1961)
185. Gh.Feosko, C.Radovan - O interpretare a naturii codelunarii la electrodepunerea aliajelor Ni-Zn; comunicat la a 4-a Conf.Republ.de Ch.Fiziol, rezumate, p.187 Bucuresti (1974)
186. Gh.Feosko, C.Radovan - Influenta vibrării catodului la electrodepunerea aliajelor Ni-Zn; comunicat la a 4-a Conf.Republ.de Ch.Fiziol, rezumate, p.186, Bucuresti (1974)
187. Gh.Feosko, C.Radovan - Influenta temperaturii la depunerea aliajelor Ni-Zn pe catod staționar (in curs de publicare)
188. Gh.Feosko, C.Radovan - Curbe de polarizare la depunerea aliajelor Ni-Zn pe catod vibrat (in curs de publicare)
189. Gh.Feosko, C.Radovan - Influenta temperaturii la depunerea aliajelor Ni-Zn pe catod vibrat (in curs de publicare)
190. Cartoteca A.S.T.M. - fișe Nr.4-0850, 4-0888
191. C.Radovan, Gh.Feosko - Privire critică asupra ipotezelor privind codelunarea Ni-Zn. Un model al modificărilor de polarizare (in curs de publicare)
192. V.I.Lazghin, V.S.Lebediev, G.N.Kozentsev, L.F.Nichkov, S.F.Kraspopin, V.I.Tlukavin - *Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R., Met.* 4, 1157 (1970)
193. Gh.Feosko, C.Radovan - Relație fundamentalelor de curent la electrodepunerea aliajelor Ni-Zn pe catod staționar și vibrat (in curs de publicare)
194. Gh.Feosko, C.Radovan - "Polarizarea" la electrodepunerea aliajelor Ni-Zn (in curs de publicare)
195. G.N.Znamenskiĭ, V.V.Stender - *Zhur.prikl.Khim.*, 37, 1740 (1964)
196. K.B.Jaĭmirskiĭ, V.P.Vasiliev - "Konstanti nestoikosti kompleksnih soedinenii" - *Ed.Akad.Nauk S.S.S.R., Moskva*, p.88 (1959)
197. A.N.Antonov - *Trudĭ Leningrad.Politeh.Inst.* Nr.272, 103 (1962)