

**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA**  
**FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA**  
**MEDIULUI**

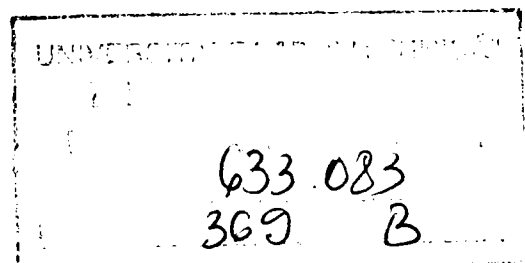
**ing. PANCAN IOAN - BUJOR**

**CONTRIBUȚII PRIVIND ÎMBUNĂTĂȚIREA**  
**PERFORMANȚELOR BĂILOR DE NICHELARE LUCIOASĂ**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**BIBLIOTECA CENTRALĂ**  
**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"**  
**TIMIȘOARA**

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC**  
**Prof. dr. ing. IOAN RĂDOI**



**TIMIȘOARA**  
**2002**

# CUPRINS

	pag.
INTRODUCERE	1
CAPITOLUL 1. PROCESE DE ELECTROD LA DEPUNEREA CATODICĂ A METALELOR	7
1.1. Depunerea catodică a ionilor metalici	7
1.2. Electrocrystalizarea catodică. Suprapotențialul de cristalizare	11
1.2.1. Influența adsorbției	18
1.2.2. Influența concentrației ionilor care se descarcă	20
1.2.3. Influența densității de curent	20
1.2.4. Influența temperaturii	21
1.2.5. Influența mișcării relative electrolit-piesă	22
1.2.6. Creșterea cristalelor depuse electrochimic și factorii care o influențează	23
1.3. Mecanismul formării straturilor de creștere	25
1.4. Suprapotențial de cristalizare	30
CAPITOLUL 2. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A IONULUI DE NICHEL ÎN SOLUȚII DE ELECTROLIȚI	32
2.1. Descărcarea catodică a nichelului	32
2.2. Influența descărcării ionilor $H^+$ asupra procesului de depunere a nichelului	39
2.3. Comportarea anodică a nichelului	43
CAPITOLUL 3. TIPURI DE BĂI DE NICHELARE	48
3.1. Factorii care influențează calitatea depunerilor de nichel	52
3.1.1. Densitatea de curent	52
3.1.2. Temperatura	53
3.1.3. Concentrația ionilor de hidrogen	54
3.1.4. Concentrația electrolitului de nichelare	58
3.1.5. Agitarea soluției de electrolit	59
3.1.6. Adaosuri de diferite substanțe	60
3.1.6.1. Adaosurile primare de luciu	60
3.1.6.2. Adaosurile secundare de luciu	61
3.1.6.3. Adaosuri cu efect de nivelare	63
3.1.6.4. Adaosurile tensioactive	66
3.2. Teorii referitoare la formarea luciului depunerilor galvanice de nichel	67
3.2.1. Teoria microcristalelor	67
3.2.2. Teoria texturii	68
3.2.3. Teoria adsorbției	69

PARTEA EXPERIMENTALĂ	72
CAPITOLUL 4. STUDII DE VOLTAMETRIE ASUPRA ADAOSURILOR DE LUCIU DIN BĂILE DE NICHELARE	75
4.1. Curbe de polarizare liniare	75
4.2. Curbe de polarizare potențiodinamice	83
CAPITOLUL 5. STUDIUL TRANSFORMĂRILOR LA ELECTROZI A ADAOSURILOR DE LUCIU UTILIZATE ÎN BĂILE DE NICHELARE	88
CAPITOLUL 6. INFLUENȚA PARAMETRILOR DE LUCRU ASUPRA CALITĂȚII DEPUNERILOR DE NICHEL	97
6.1. Studiul băilor de nichelare lucioasă propuse, cu celula Hull	97
6.2. Verificarea parametrilor de lucru prin modelarea procesului de depunere a nichelului lucios, utilizând rețele neurale	113
6.3. Determinarea randamentului de curent	121
6.4. Influența naturii adaosurilor de luciu și rolul lor asupra procesului de electrocristalizare la depunerea catodică a nichelului	123
6.5. Utilizarea rețetei elaborate, la nivel industrial	133
CAPITOLUL 7. CONTROLUL CALITĂȚII DEPUNERILOR DE NICHEL CU NOUA TEHNOLOGIE	140
7.1. Verificarea rezistenței la coroziune a depunerilor de nichel utilizând camera cu ceață salină	140
7.2. Determinarea gradului de luciu pentru depunerile de nichel lucios	143
7.3. Determinarea compoziției straturilor de nichel obținute din băi cu adaosuri de luciu	145
7.4. Defectele depunerilor de nichel ce apar în procesul de galvanizare	146
CONCLUZII	149
BIBLIOGRAFIE	157

# INTRODUCERE

Depunerea galvanică a metalelor reprezintă una din importantele aplicații ale electrochimiei în industrie și se face cu scopul de a conferi metalului de bază proprietăți superioare cum ar fi: mărirea rezistenței la coroziune, obținerea unor straturi decorative, mărirea durității și a rezistenței la uzură, creșterea conductibilității electrice etc.

Pentru a stabili tipul de acoperire necesar în anumite condiții, trebuie să se țină seama de următorii factori: agresivitatea mediului în care sunt folosite piesele galvanizate, dimensiunile, forma și durata de funcționare a acestora, condițiile de calitate care se impun stratului protector etc.

În funcție de acești factori se stabilește metalul de acoperire și grosimea minimă a acestuia, gradul de luciu al depunerii, porozitatea maximă admisă și, după caz, prescrierea unor condiții speciale pentru tehnologia de galvanizare.

Ținând cont de agresivitatea mediului, condițiile de exploatare ale pieselor galvanizate au fost împărțite în patru categorii [1]:

1. **Foarte ușoare**, care se caracterizează prin atmosferă interioară uscată, cum ar fi încăperi închise, curate, încălzite, în care nu se produc diferențe prea mari de temperatură și de umiditate relativă, unde se evită condensarea vaporilor de apă.
2. **Ușoare**, atmosferă interioară umedă, unde sub influența variațiilor de temperatură se poate produce condens, sau medii exterioare lipsite de noxe (atmosferă rurală).
3. **Medii**, mediul atmosferic este de exterior (umiditate, ploaie, praf) cuprinzând atmosfera din orașele aglomerate unde vaporii și fumul conțin produși pe bază de sulf, care sunt corosivi.

4. **Grele**, atmosfera exterioară este foarte agresivă conținând săruri (climat marin), sau aerul este foarte viciat cu gaze de ardere sau emanații chimice, atmosferă din și din jurul combinatelor chimice.

Acoperirile galvanice de bună calitate trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- grosime suficientă și uniformă,
- aderență bună pe metalul de bază,
- rezistență la acțiunea agenților corosivi,
- păstrarea luciului în timp,
- să nu prezinte exfolieri, pitting, fisuri sau rugozități.

Datorită proprietăților fizico-chimice deosebite, nichelul este unul dintre metalele cel mai frecvent utilizate în galvanotehnică, astfel că se poate considera nichelarea ca fiind deja o industrie [2].

Nichelul este rezistent chimic la acțiunea apei, atmosferei, a soluțiilor alcaline, a sărurilor și acidului sulfuric. În acid azotic diluat se dizolvă, iar în acid azotic concentrat se pasivează.

Cu toate că nichelul are un potențial standard mai negativ decât al hidrogenului ( $\varepsilon_{Ni/Ni^{2+}}^0 = -0.250 \text{ V}$ ), datorită capacității sale de pasivare prezintă o rezistență bună la acțiunea corosivă a atmosferei, menținându-și luciul în timp [3].

Nichelul se poate depune electrochimic sub forma unui strat compact, fin granulat, continuu, neted și aderent pe diverse materiale, cum ar fi: aliajele feroase, cupru, alamă, aliajele neferoase (de cupru, de zinc, de aluminiu și de magneziu), ca și pe materialele plastice [4] și materialele nemetalice (ceramică, sticlă etc.), cu suprafața în prealabil conductibilizată.

Pentru prima dată nichelul a fost depus electrochimic în anul 1843 de către Bottger [5] din soluții de sulfat de nichel și amoniu.

În anul 1878 Veston a propus primul patent privind utilizarea acidului boric ca substanță tampon în băile de nichelare [5].

Watts, după o analiză amănunțită a datelor din literatură și a patentelor de depunere galvanică a nichelului, a propus în anul 1916 o compoziție mai completă pentru baia de nichelare, denumită ulterior baie de tip Watts, care, cu unele modificări, este utilizată și astăzi în practica industrială [6].

Depunerile electrochimice de nichel din băile de tip Watts erau mate și trebuiau lustruite mecanic, pentru a conferi luciu. Această operație este greoaie, necesită multă manoperă și duce la pierderi mari de nichel (până la 20% din greutatea acoperirii). Din acest motiv cercetătorii s-au preocupat pentru a obține depuneri galvanice de nichel lucioase direct din băi [7].

Pentru prima dată în anul 1910 Schlötter a utilizat ca adaos de luciu sarea de sodiu a acidului naftalintrisulfonic [7, 8].

După anul 1941 numărul brevetelor privind adaosurile de luciu pentru băile de nichelare au crescut semnificativ [9-15]. Substanțele utilizate au fost: acizii sulfonici ( $\alpha$  și  $\beta$  nesaturați), N-alchil-piridina, chinidina, chinaldina, alchil-aryl-sulfonamida etc. [16]. Ulterior, gama adaosurilor de luciu s-a îmbogățit cu noi substanțe cum ar fi: acizii benzen-și p-toluen sulfonici, 1,4-butindiolul, p-toluensulfonamidă, cumarina, furfurolul, zaharina sodică etc. [6, 16, 17, 18].

După efectul pe care îl au asupra formării luciului aceste substanțe au fost împărțite în trei clase: adaosuri de luciu primare, adaosuri de luciu secundare și adaosuri de nivelare. Ca urmare, nichelarea lucioasă a înlocuit treptat nichelarea mată, astfel că, în prezent, pe plan mondial, peste 80% din acoperirile lucioase cu nichel se obțin direct din băi.

Depunerile moderne de nichel se realizează în mai multe variante. Cele mai eficiente s-au dovedit a fi straturile duble în care stratul de bază, cu aspect semilucios (fără sulf, sau cu un conținut de sulf  $<0,05\%$ ) are un potențial mai electropozitiv decât stratul următor de nichel lucios (cu conținut mai ridicat de sulf, de circa  $0,05\%$ ) [19, 20]. Această diferență de potențial, creată în mod

dirijat, (circa 30 mV) permite ca în mediul corosiv stratul semilucios din pila de coroziune formată să aibă rolul de catod, iar cel lucios rolul de anod [19, 20].

Stratul exterior de nichel este supus atacului agenților corosivi, dar, fiind lucios, are o structură microcristalină compactă, ceea ce nu permite atacul în profunzime. În plus, în contact cu agenții atmosferici se pasivează, acoperindu-se cu un strat microscopic de oxid de nichel, ceea ce îi mărește considerabil rezistența la coroziune.

Pentru a realiza o protecție anticorosivă eficientă, stratul lucios trebuie să aibă grosimea de 25...35% din grosimea totală a acoperirii [19]. Acoperirile cu nichel, în straturi duble, se obțin din două băi care conțin adaosuri de luciu diferite.

Pentru primul strat de nichel-semilucios, se utilizează următoarele adaosuri de luciu: urotropina  $0,02...0,07 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  și cloralhidrat  $0,3...0,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , iar pentru al doilea strat-lucios, tiouree  $0,2...0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , cloramină B  $1...3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  și 1,4-butindiol  $0,2...0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  [20].

O altă variantă modernă a depunerilor galvanice de nichel lucios cu efect protector contra coroziunii, superior celui oferit de straturile duble, este nichelarea în trei straturi [19, 20]. La acest procedeu pe un strat de nichel semilucios, lipsit de sulf, se depune un strat de nichel cu un conținut de sulf de circa 0,05%, care apoi se acoperă cu un al treilea strat de nichel lucios, ce conține 0,12...0,20% sulf [19, 20].

Potențialul celui de-al treilea strat este mai negativ decât al stratului numărul doi. Funcția de anod din pila de coroziune formată va fi preluată de stratul trei. Protecția anticorozivă se menține până la distrugerea celor trei straturi de nichel.

Dacă depunerile de nichel trebuie să aibă rezistență mărită la uzură, atunci se utilizează nichelarea cu incluziuni de particule solide nemetalice (diamant, oxid de aluminiu, pulbere de sticlă, caolin) [19] sau depuneri de nichel satinat

[21]. Depozitul de nichel conține pe un centimetru pătrat 50000...60000 particule ale căror dimensiuni sunt între 0,01...0,5  $\mu\text{m}$ .

În cazul când unele probleme tehnice nu pot fi rezolvate prin cromare dură, se întrebuintează nichelarea în straturi groase (200...300 $\mu\text{m}$ ), care se realizează din electroliți pe bază de sulfamați și fluoborați.

Principalele domenii de utilizare ale acoperirilor cu nichel sunt: industria constructoare de avioane, industria automobilelor, a bicicletelor, electronică și electrotehnică, industria bunurilor de larg consum. De asemenea, se nichelează o serie de utilaje din industria alimentară, echipamente de laborator și diferite scule.

Producția mondială de nichel extras în anul 1996 și 1997 este redată în tabelul 1 [22].

Tabelul 1. Producția mondială de nichel extrasă în anii 1996, 1997 (tone).

Țara	Anul	
	1996	1997
SUA	1330	1330
Australia	113,134	120,000
Botswana	24,200	22,600
Brazilia	25,600	27,200
Canada	183,059	182,000
China	43,000	41,000
Columbia	27,700	29,600
Cuba	51,613	52,500
Republica Dominicană	45,000	47,000
Grecia	20,000	18,000
Indonezia	90,000	76,000
Noua Caledonie	142,200	157,000
Filipine	14,700	15,000
Rusia	230,000	230,000
Africa de Sud	33,613	31,300
Zimbabwe	11,600	10,300
Alte țări	19,906	19,700



În SUA de exemplu aproximativ 49% din nichelul consumat s-a utilizat pentru producția de oțeluri inoxidabile, 29% pentru aliaje neferoase și superaliaje, 15% în electrodepunere și 7% alte utilizări [22].

## PROCESE DE ELECTROD LA DEPUNEREA CATODICĂ A METALELOR

### 1.1. Depunerea catodică a ionilor metalici

Depunerea catodică a unui ion metalic constă în neutralizarea sarcinilor ionului hidratat și încorporarea atomului neutru în rețeaua cristalină a substratului; între cele două stări limită menționate ionul trece prin mai multe stări de hidratare parțială.

În procesul global de descărcare catodică a unui ion de metal se pot deosebi următoarele etape [23]:

1. Transportul cationului prin difuziune, migrare și/sau convecție din interiorul soluției la suprafața electrodului,
2. Dehidratarea parțială a cationului sau desfacerea ionului complex în ion simplu,
3. Electronarea cationului pe suprafața catodului,
4. Includerea atomului rezultat în rețeaua metalică a electrodului (electrocristalizarea); alte etape chimice, anterioare sau posterioare etapei de transfer.

De obicei, una dintre etapele menționate limitează întregul proces catodic, având o viteză mult mai mică decât celelalte, făcându-se responsabilă de apariția suprapotențialului catodic.

Până la intrarea în rețeaua metalică ionul de metal din soluție parcurge mai multe faze. Ionul vine din soluție în apropierea interfeței printr-un mecanism de transport; aici își deformează învelișul de hidratare pe care îl

pierde în mod progresiv trecând în ad-ion parțial hidratat. În continuare este supus reacției de transfer, trecând în ad-atom care în final se include în rețeaua metalică a catodului.

Sub influența câmpului electric transportul cationilor din volumul soluției până la Planul Helmholtz Exterior (PHE) se desfășoară cu o anumită viteză dată de relația [24]:

$$v = \frac{i}{zF} \quad (1.1)$$

unde:  $v$  - viteza [ $\text{mol} / \text{cm}^2 \text{ s}$ ],  
 $i$  - densitatea de curent [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ],  
 $z$  - sarcina electrică a ionului care se descarcă,  
 $F$  - numărul lui Faraday.

Din PHE ionii sunt transportați spre catod prin migrare și difuziune cu viteza:

$$v_D = \frac{D}{\delta_D} (c - c_i) + \frac{i}{zF} \quad (1.2)$$

în care:  $D$  - coeficientul de difuziune al ionilor [ $\text{cm}^2 / \text{s}$ ],  
 $\delta_D$  - grosimea stratului de difuziune [ $\text{cm}$ ],  
 $c$  - concentrația cationilor în masa soluției ,  
 $c_i$  - concentrația ionilor la interfață.

Ad-ionul poate fi ion parțial electronat sau ion care se află pe suprafață în situația ce precede electronarea. În funcție de locul în care are loc electronarea, ad-ionul sau ad-atomul poate difuza pe suprafață până într-un loc propice pentru includerea în rețeaua metalică. Formarea ad-ionului a fost demonstrată prin

calculul energiei de activare, arătându-se că formarea directă a ad-atomului neutru este imposibilă, deoarece necesită energii de activare prea mari în comparație cu valorile determinate experimental [25].

Conway [26] și Bockris [27], studiind posibilitatea de desfășurare a procesului de electronare pe baza difuziunii pe suprafață a ad-ionului cu transfer direct din P.H.E. în diverse locuri de pe suprafața catodului, au găsit pentru energiile de activare (kcal/mol) calculate la potențialul sarcinii nule pentru  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  și  $\text{Cu}^{2+}$ , următoarele valori redată în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Valorile energiilor de activare ( kcal / mol ) pentru  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  și  $\text{Cu}^{2+}$ , cu transfer direct din P.H.E. în diverse locuri de pe suprafața catodului calculate la potențialul sarcinii nule.

Ion Solvatat	Zona				
	Pe un plan	Pe o treaptă	Într-un colț	Loc vacant în treaptă	Gol
$\text{Ni}^{2+}\text{aq}$	130	190	190	190	-
$\text{Ag}^+\text{aq}$	10	21	35	>35	>>35
$\text{Cu}^{2+}\text{aq}$	130	180	>180	>180	>>180

Din tabel rezultă că valorile pentru energiile de activare cresc în ordinea: plan, treaptă, colț, loc vacant în treaptă, gol, ceea ce înseamnă că ionul hidratat adăunează mai întâi pe o suprafață plană, după care difuzează în ordinea: plan → treaptă → colț → loc vacant în treaptă → gol, pierzând treptat moleculele de apă înglobându-se în final ca ad-atom în rețea.

Potențialul real de descărcare a unui cation metalic este dat de relația:

$$\varepsilon = \varepsilon_e + |\eta| \quad (1.3.)$$

unde  $\eta$  reprezintă suma suprapotențialelor la descărcarea cationului metalic, de transport de transfer de sarcină de reacție și de cristalizare [28].

Pentru a stabili etapa determinantă de viteză în cazul electrodepunerii ionilor metalici pentru simplificare să presupunem că procesul catodic constă din două etape [25]:

1. etapa de transfer de sarcină pentru formarea ad-atomilor,
2. etapa de difuziune pe suprafața catodică a ad-atomilor spre zone avantajoase pentru încorporare.

În aceste condiții este necesară calcularea variației în timp a concentrației medii a ad-ionilor și apoi a variației în timp a potențialului catodic neglijând încărcarea dublului strat [25]. La timpul  $t$  concentrația medie a ad-ionilor ( $\bar{c}_t$ ) se exprimă prin relația [25]:

$$\bar{c}_t - c_0 = -(i/kF) (1 - e^{-kt}) \quad (1.4)$$

unde:  $c_0$  reprezintă concentrația la echilibru al ad-ionilor

$k$  este o constantă de proporționalitate ce leagă difuziunea pe suprafață a fluxului de ad-ioni de diferența ( $\bar{c}_t - c_0$ )

$i$  reprezintă densitatea de curent

Pentru procesele catodice  $i < 0$  și  $\bar{c}_t - c_0 > 0$ , ceea ce înseamnă că concentrația ad-ionilor pe suprafață crește în timp până la o anumită valoare staționară dată de condiția  $t \rightarrow \infty$  în ecuația (1.4). Rezultă că regimul staționar este atins cu atât mai repede, cu cât este mai mare densitatea de curent.

Presupunând că depunerea catodică constă din două etape: transferul de sarcină și difuziunea pe suprafață a ad-atomilor, iar etapa determinantă de viteză este difuziunea pe suprafață a acestora, ecuația de bază pentru variația suprapotențialului funcție de timp este de forma [25]:

$$\ln(\eta_t - \eta_\infty) = -\ln[(RT/F^2)(i/kc_0)]^{-kt} \quad (1.5)$$

Pentru a compara timpul de creștere ( $\tau_{\Delta s}$ ) calculat cu timpul de creștere al potențialului catodic când etapa determinantă de viteză este difuziunea adatomilor pe suprafața catodică, trebuie evaluat  $k$ . Acest factor se obține din reprezentarea grafică a  $\lg(\eta_t - \eta_\infty)$  în funcție de timp ( $t$ ), care ar trebui să prezinte o variație liniară. Determinările experimentale au confirmat calculele teoretice [25].

Suprapotențialul staționar  $\eta_\infty$  pentru o reacție catodică care constă din două etape (transfer de sarcină și difuziune pe suprafață) cuprinde doi termeni: suprapotențialul de transfer și de difuziune pe suprafață [29]:

$$\eta_\infty = \eta_{tr\infty} + \eta_{\Delta s\infty} \quad (1.6)$$

La suprapotențiale totale mici, pentru unele sisteme electrochimice, difuziunea superficială este determinantă de viteză ( $k c_0$  trebuie să fie mic), iar la suprapotențiale mari, parametrul de difuziune  $k$  dependent de suprapotențial, poate deveni destul de mare, astfel că în relația (1.6) termenul al doilea poate fi neglijat și transferul de sarcină tinde să devină procesul de electrod care controlează viteza procesului global.

## 1.2. Electrocrystalizarea catodică. Suprapotențialul de cristalizare

În cazul depunerii catodice a metalelor sub acțiunea câmpului electric interfața electrodului se schimbă în cursul procesului ca structură și progresează spre soluție.

Procesul de electrodepunere a metalelor pe alte metale prezintă două aspecte distincte și anume, procesul de depunere a unui strat de atomi pe metalul de bază și procesul de cristalizare (electrocrystalizare), respectiv de creștere a cristalelor. Ca urmare, creșterea cristalelor pe electrod poate avea loc în următoarele patru situații tipice. Noua fază se poate forma:

1. Pe un substrat din același material prin electrodepunerea unor ioni din soluție.

2. Prin electrodepunerea unor ioni din soluție pe un substrat conductibilizat.

3. Prin electrodisolvarea substratului urmată de o precipitare în urma unei reacții cu un component al soluției.

4. Electrochimic dintr-o altă fază care s-a format anterior pe un substrat ca la pct. 3.

Teoria electrocristalizării metalelor pe o suprafață netedă a fost elaborată de Volmer și Erdey-Gruz în anul 1931 [30]. Această teorie s-a bazat pe modelul mecanismului de apariție a fazei noi dintr-o fază suprasaturată, în care lucrul cheltuit cu formarea germenilor este cu atât mai mic cu cât dimensiunile acestora sunt mai mici.

După Volmer, germeul de cristalizare este acea particulă primară (picătură sau cristal mic) care este în echilibru cu sistemul suprasaturat [30]. Dacă suprasaturarea se depășește cu puțin germeul are posibilitatea să crească în continuare. Pentru ca acest fenomen să aibă loc germeul trebuie să depășească o anumită mărime critică.

Transpunând considerațiile de la cristalizarea chimică, Volmer a dedus expresia pentru lucrul de formare în cazul germenilor cristalini tridimensionali:

$$L_g = \frac{4\chi\sigma^3}{3} \cdot \frac{V^2}{(G_r - G_\infty)^2} \quad (1.7.)$$

unde:  $\chi$  este factor geometric,  $\sigma$ -tensiunea interfacială,  $V$ -volumul molar,  $G_r$ -entalpia liberă a germenului cristalin și  $G_\infty$ -entalpia liberă pentru suprafața plană a cristalului. De asemenea, Volmer a introdus și noțiunea de “frecvență de apariție” a germenilor  $J$  care reprezintă numărul de germeni ce apar în unitatea de timp și în unitatea de volum:

$$J = ce^{-\frac{L_g}{KT}} \quad (1.8)$$

unde  $c$  este o constantă funcție de  $\sigma$ , densitate și numărul lui Avogadro, iar  $K$  este factorul Boltzman.

Dacă se înlocuiește în expresia (1.8)  $L_g$  din (1.7) se poate observa influența gradului de suprasaturare asupra frecvenței de apariție a germenilor, adică  $J$  crește cu mărirea acestuia. Rezultă că frecvența de apariție a germenilor este puternic influențată de variația tensiunii interfaciale  $\sigma$ , care, în relația (1.7), apare la puterea a treia. Tensiunea interfacială se poate influența prin:

- acțiunea unor substanțe străine care micșorează tensiunea interfacială mărind astfel frecvența de apariție a germenilor,
- sarcini electrice care influențează favorabil formarea germenilor mărind valoarea lui  $J$ .

În cazul în care din diverse motive raza germenilor se menține mică, frecvența lor de apariție trebuie să crească. Dacă se formează germeni cristalini pe suprafața unor cristale străine, creșterea lor depinde de natura rețelei substratului. În cazul în care forțele din rețeaua cristalului din substrat sunt foarte diferite de cele din noua fază, va trebui să se formeze germeni tridimensionali care în creșterea lor sunt complet independenți față de suport. Dacă însă forțele de rețea din substrat și noua fază sunt de aceeași natură, atunci se formează un germene tridimensional [31-33], care poate fi determinat să crească într-o anumită orientare preferențială față de rețeaua substratului.

Cristalele de metal pot fi privite ca rețele homeopolare în special când se formează din atomi neutri (ca la cristalizare din vapori). După ce s-a format deja prima suprafață de rețea germenul pentru următoarea suprafață care se formează peste prima, ia naștere în acel loc unde se eliberează energia de depunere maximă. Noul germene va lua naștere pe mijlocul suprafeței pentru rețeaua homeopolară, deoarece energia de depunere care se eliberează cu această ocazie



(notată de multe ori cu  $A_{ad}$ ) este mai mare decât energiile de depunere care se eliberează cu ocazia depunerii unei particule pe marginea sau colțul rețelei.

Utilizând exprimarea simbolică avem:

$$A_{ad} = 1/4/4$$

$$A_{margine} = 1/3/2$$

$$A_{colt} = 1/2/1$$

reprezentate în figura 1.1 poziția 7 ( $A_{ad}$ ) poziția 4 ( $A_{margine}$ ) și poziția 5 ( $A_{colt}$ ).

Pornind de la germele bidimensional din mijlocul suprafeței blocului de rețea noua suprafață de rețea se dezvoltă concentric spre toate direcțiile.

Energia ce se eliberează cu ocazia depunerii de atomi la marginea unei suprafețe de rețea în creștere (suprafața ce se află pe blocul de rețea) este desigur mai mare decât  $A_{ad}$ . Foarte curând apare o altă etapă intermediară a cristalizării legată de un câștig de energie și mai mare, care devine posibilă pentru prima dată atunci când s-au format deja câteva lanțuri de atomi alăturate și începe formarea unui lanț nou (fig.1.1-poziția notată cu 1/2).

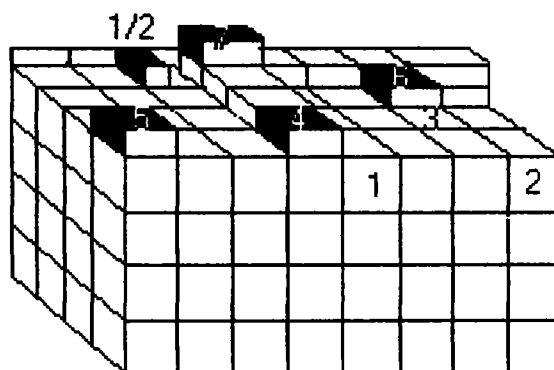


Fig.1.1. Model de cristal după Knacke și Stranski. [33]

Datorită faptului că se eliberează maximul de energie, se va tinde în mod continuu spre această etapă parțială și de fapt acest proces se repetă cel mai frecvent în cursul creșterii cristalului. Kossel l-a denumit de aceea “pas repetabil” [31]. Spre deosebire de acesta, începerea unei suprafețe de rețea dă un câștig de energie relativ mai mic. Odată formată o parte a noii suprafețe de rețea ea va crește foarte repede mai departe în urma producerii repetate a “pasului

repetabil”. Viteza de creștere a unei suprafețe de rețea va fi determinată de etapa parțială cea mai lentă; aceasta fiind formarea germenului pe mijlocul suprafeței.

Procesul de creștere a unei suprafețe de rețea are loc după două componente: depunerea de substanță pe verticală (creșterea perpendiculară pe bază) și creșterea paralelă față de bază (depunere tangențială). Depunerea pe verticală decurge mai încet, cu atât mai încet cu cât  $A_{ad}$  este mai mică, pe când depunerea “tangențială” care începe după formarea germenului noii suprafețe se produce mult mai repede.

Pentru o rețea cubică găsim următoarele poziții caracteristice ale particulelor constituente (fig.1.1): (1) în cant;(2) în colț; (3) în suprafață; (4) pe latură; (5) pe colț; (6) la treaptă; (7) pe suprafață. În afara acestora mai pot exista și goluri în suprafață. Poziția cea mai importantă este însă poziția de semicristal (1/2) [31].

În cazul unei suprasaturări mici va fi realizabil doar pasul repetabil, fiind însoțit de un câștig maxim de energie, iar cristalul poate crește infinit de mare și va reprezenta “forma de echilibru”, cu condiția să nu existe perturbări. La o suprasaturare mai mare suprafața de rețea deja formată va crește mai departe și vor lua naștere concomitent mai multe suprafețe de rețea noi, iar cristalul va crește în straturi în formă de trepte.

În cazul electrocristalizării, atomii rețelei metalice trebuie mai întâi să se formeze în urma descărcării ionilor metalici simpli sau complecși, solvatați sau nu. Datorită câmpului electric aplicat, ionii metalici ajung la electrod unde sunt neutralizați și incluși în rețeaua metalică. Procesul de electrocristalizare general poate avea loc în două moduri, fiecare cuprinzând mai multe etape:

### **modul 1**

- descărcarea ionilor ducând la formarea atomilor adsorbiți (ad-atomi),
- ad-atomii difuzează pe suprafața electrodului spre locurile de includere în rețea.
- formarea rețelei

## modul 2

- difuziunea ionilor care urmează să se descarce,
- descărcarea lor în locurile unde se formează rețeaua cristalină,
- formarea rețelei.

Fiecare din aceste etape poate cuprinde mai multe faze cum ar fi: desolvatarea ionilor, desfacerea ionilor complecși înainte de descărcare etc. Etapa care se desfășoară cu viteza cea mai mică va influența procesul de electrocristalizare.

La cristalizarea chimică lucrul necesar pentru formarea germenului tridimensional dedus de Volmer avea expresia dată de relația (1.7.)

În cazul electrocristalizării este mai corect să folosim în locul entalpiei libere potențialul electrodului, care se stabilește la contactul între cristalul metalic (faza 1) și electrolitul care conține ionii metalici (faza 2) și poate fi măsurat cu un electrod de referință. Pentru a stabili legătura dintre entalpia liberă, potențialul de electrod  $\varepsilon_i$  la trecerea curentului prin germenul de rază  $r$  și potențialul de electrod  $\varepsilon_e$  pe cristalul metalic infinit de mare, se folosesc potențialele chimice ale ionilor metalici în germenul de rază  $r$  -  $\mu_{Me^+g}$  și în cristalul infinit de mare  $\mu_{Me^+\infty}$ . (întotdeauna  $\mu_{Me^+g} > \mu_{Me^+\infty}$ ).

Potențialul de echilibru  $\varepsilon_e$  al electrodului se exprimă prin relația:

$$\varepsilon_e = \frac{\mu_{Me^+(2)}^0 - \mu_{Me^+\infty}}{z \cdot F} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^+} \quad (1.9)$$

iar potențialul care se stabilește la trecerea curentului ( $\varepsilon_i$ ) va fi definit de :

$$\varepsilon_i = \frac{\mu_{Me^+(2)}^0 - \mu_{Me^+g}}{zF} + \frac{RT}{z \cdot F} \ln a^I_{Me^+} \quad (1.10)$$

unde  $a_{Me^+}$  reprezintă activitatea ionilor metalici din imediata vecinătate a electrodului în prezența cristalului infinit de mare, (în absența curentului), iar  $a_{Me^+}^I$  activitatea ionilor metalici când curentul electric trece pe germele cristalin în creștere ( $a_{Me^+}^I < a_{Me^+}$ );  $\mu_{Me^{(2)}}^0$  este potențialul chimic standard al ionilor metalici din soluție.

Legătura dintre entalpia liberă și potențialul chimic este stabilită prin relația:

$$G = n_i \cdot \mu_{Me^+} \quad (1.11)$$

unde  $n_i$  este numărul de moli care intră în proces.

Înlocuind relația (1.9) și (1.10) în relația (1.11) vom obține:

$$G_{\infty} = n_i \cdot \mu_{Me_x^+} = n_i (\mu_{Me^{(2)}}^0 - zF\varepsilon_e + RT \ln a_{Me^+}) \quad (1.12)$$

$$G_r = n_i \cdot \mu_{Me_g^+} = n_i (\mu_{Me^{(2)}}^0 - zF\varepsilon_i + RT \ln a_{Me^+}^I) \quad (1.13)$$

Făcând diferența dintre cele două relații rezultă:

$$G_r - G_{\infty} = n_i [zF(\varepsilon_e - \varepsilon_i) + RT(\ln a_{Me^+}^I - \ln a_{Me^+})] \quad (1.14)$$

Diferența  $\varepsilon_e - \varepsilon_i$  reprezintă suprapotențialul catodic ( $-\eta_c$ ).

Înlocuind expresia (1.14) în (1.7) se obține pentru lucrul de formare al germeului următoarea relație:

$$L_g = \frac{4\chi\sigma^3 V^2}{3n_i^2 \left[ -zF\eta_c + RT \ln \frac{a_{Me^+}^I}{a_{Me^+}} \right]^2} \quad (1.15)$$

Având loc un proces catodic, suprapotențialul  $\eta_c$  va avea întotdeauna valoare negativă putând fi orice tip de suprapotențial catodic.

În condiții apropiate de echilibru adică la densități de curent foarte mici și soluții de electroliți nu prea diluate, termenul al doilea de la numitor se poate neglija. El devine apreciabil atunci când activitatea ionilor metalici din zona din imediata vecinătate a catodului devine sensibil mai mică decât în interiorul soluției de electrolit.

Relația (1.15) arată legătura dintre toate mărimile care influențează suprapotențialul la depunerea metalelor și procesul de formare al germenilor cristalini. Din ecuația (1.15) reiese că numărul de germeni care se formează pe unitatea de suprafață este invers proporțional cu lucrul de formare al germenilor. Deci odată cu creșterea suprapotențialului, numărul germenilor trebuie să crească, respectiv dimensiunea lor să scadă.

În conformitate cu aceeași relație se va analiza influența diverșilor factori asupra formării germenilor.

### **1.2.1. Influența adsorbției**

Urmare a adsorbției diferitelor substanțe, la catod se inhibă procesul de creștere a cristalelor fiind de multe ori cauza unei polarizări puternice. Aceste substanțe pot fi de natură organică sau coloidală, respectiv produșii reacțiilor de electrod. Prin mărirea adsorbției scade și tensiunea interfacială ( $\sigma$ ) ceea ce va duce la scăderea lucrului de formare ( $L_g$ ), cu atât mai mult cu cât ea intră în relația (1.15) la puterea a 3-a. Scăzând lucrul de formare, numărul de germeni va crește, respectiv diametrul lor va scădea. Acest fenomen are loc în cazul inhibiției puternice și medii. Când acționează inhibiția slabă, formarea germenilor se diminuează, accentuându-se în schimb tendința lor de creștere. Această constatare experimentală nu este în acord cu relația (1.15).

Modul cum acționează inhibiția slabă asupra formării germenilor se poate explica, având în vedere lucrul de formare pentru germenii uni-, bi- și

tridimensionali. Lucrul necesar pentru formarea unui germene unidimensional al unui nou lanț de atomi este dat de relația:

$$L_g^1 = (\varphi_i - \varphi_a) \quad (1.16)$$

unde  $\varphi_i$  reprezintă lucrul de desprindere a particulelor singulare constituente ale germenilor, iar  $\varphi_a$  lucrul de desprindere mediu.

Dacă creșterea unui lanț atomic singular se produce în prezența unei inhibiții slabe, atunci probabil va fi blocat doar atomul inițial al lanțului, ceilalți atomi ai lanțului și în special suprafața nu se acoperă cu inhibitori. Inhibiția frânează astfel formarea unor germeni unidimensionali noi. Prin blocarea atomilor de colț lucrul de desprindere  $\varphi_i$  se mărește, iar lucrul de desprindere mediu  $\varphi_a$  de pe fața cristalului mare rămâne neschimbat. În consecință diferența  $\varphi_i - \varphi_a$  devine mai mare și în conformitate cu relația (1.16) lucrul de formare al germenului unidimensional ( $L_g^1$ ) se mărește îngreunând formarea de noi germeni, influențând în schimb creșterea mai departe a celor existenți.

Lucrul de formare pentru germenii tridimensionali este dat de relația:

$$L_g^3 = 2 a^2 \sigma + 8 a \chi + 8 \varepsilon \quad (1.17)$$

unde :  $\sigma$  reprezintă energia specifică interfacială,

$\chi$  este energia specifică de margine,

$\varepsilon$  energia specifică de colț.

La inhibiție slabă se micșorează mai întâi energia specifică de colț ( $\varepsilon$ ), datorită blocării atomilor de colț și cu această ocazie se mărește latura germenului-a (datorită scăderii frecvenței de formare a germenului unidimensional). În relația (1.17) a fiind la puterea a doua, va duce la creșterea

simțitoare a lucrului de formare ( $L_g^3$ ). În aceste condiții nu se vor forma germenii tridimensionali, ci germenii unidimensionali, rar bidimensionali crescând mai departe cristalele existente în conglomerate mari.

### **1.2.2. Influența concentrației ionilor care se descarcă**

Alături de inhibiție, formarea germenilor este influențată și de concentrația cationilor metalici existenți în stratul din imediata vecinătate a catodului. Scăderea concentrației ionilor metalici duce la apariția unei polarizări de concentrație mai mare sau mai mică.

În conformitate cu relația (1.15) o polarizare de concentrație mărită favorizează apariția unui număr mai mare de germenii frânând însă creșterea lor, lucru confirmat de multe constatări experimentale.

Un alt efect al concentrației reduse a ionilor în filmul catodic este acela că, deja la densități de curent relativ mici se poate atinge domeniul curentului limită, care în majoritatea cazurilor duce la descărcarea concomitentă a hidrogenului și prin aceasta se inhibă procesul de electrocristalizare datorită adsorbției hidrogenului la catod. Concentrația ionilor care se descarcă se poate micșora prin reducerea concentrației electrolitului, prin adaosul unei alte sări sau a unui agent de complexare.

### **1.2.3. Influența densității de curent**

Densitatea de curent influențează formarea germenilor cristalini astfel: la densități de curent mari numărul de germenii crește, depozitul devine microcristalin deoarece, în conformitate cu relația (1.15), lucrul de formare scade.

Cu creșterea densității de curent se modifică acțiunea substanțelor care se adsorb la catod (accentuarea inhibiției primare eventual al celei secundare) precum și mișcarea de lichid în stratul de difuziune favorizându-se transportul de ioni de metal spre catod. Influența rezultantă a tuturor acestor factori poate fi

făcută neglijabilă printr-o alegere potrivită a condițiilor de exploatare a băii, astfel încât formarea germeilor să fie influențată numai de un singur factor.

La densități de curent mai mari apar două fenomene: lucrul de formare a germeilor ( $L_g$ ) scade datorită creșterii polarizării de concentrație și crește tensiunea interfacială ( $\sigma$ ) care mărește lucrul de formare. Aceste două efecte contrare suprapunându-se fac dificilă stabilirea unei influențe univoce.

Dacă se menține la valori mici un parametru de exemplu, polarizarea de concentrație în condițiile când se lucrează la densități de curent mari atunci tensiunea interfacială ( $\sigma$ ) crește și crește de asemenea lucrul de formare ( $L_g$ ). Aceasta are ca efect frânarea formării de noi germeni, depunându-se depozite macrocristaline. Acest lucru se realizează dacă se lucrează la temperaturi ridicate și se agită soluția.

La densități de curent foarte mici lucrul de formare a germeilor tridimensionali va fi atât de mare încât practic nu se vor forma germeni de acest tip. Energia de activare va fi suficientă doar pentru formarea germeilor unidimensionali, mai rar pentru germeni bidimensionali.

#### 1.2.4. Influența temperaturii

În conformitate cu relația de formare a unei picături de lichid dedusă pe cale termodinamică [34]:

$$L_g = \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3R^2 T^2 \left(\ln \frac{p_r}{p_\infty}\right)^2} \quad (1.18)$$

lucrul de formare a germeilor tridimensionali ar trebui să scadă cu creșterea temperaturii, însă acest efect se observă experimental destul de rar din cauza multitudinii de factori care sunt influențați de temperatură:



Lucrând la temperaturi ridicate, adsorbția diferitelor substanțe și tensiunea interfacială scade, și, în cele mai multe cazuri, valoarea diverselor tipuri de suprapotențial se micșorează, fiind defavorizată apariția de noi germeni cristalini. Prin urmare, efectele sunt contrare cu cele ale măririi densității de curent, și deci, se compensează reciproc.

Și alți factori sunt influențați de temperatură, și, la rândul lor, acționează așa cum prevede relația (1.18). Astfel, cu creșterea temperaturii scade și suprapotențialul hidrogenului, ceea ce, în cazul descărcării ionilor de nichel, poate favoriza o descărcare concomitentă. Din această cauză spațiul catodic se alcalinizează și apare posibilitatea formării unor hidroxizi sau săruri bazice fapt ce poate duce la o puternică inhibiție în procesul de creștere a cristalelor. Acest efect al inhibiției poate să compenseze sau să depășească efectul direct al creșterii temperaturii asupra scăderii suprapotențialului catodic. În asemenea cazuri, cu creșterea temperaturii, depozitele catodice pot deveni microcristaline.

O creștere a temperaturii poate favoriza degajarea hidrogenului, dacă suprapotențialul de descărcare a cationului metalic scade mult mai repede decât al hidrogenului. În felul acesta se reduce adsorbția hidrogenului gazos în depozitul metalic, depunerile obținute fiind mai puțin casante.

Ca urmare, influența temperaturii este foarte complexă și pentru a avea un efect global favorabil asupra formării germenilor trebuie corelată și cu ceilalți factori: densitatea de curent, pH-ul soluției, agitarea soluției de electrolit, compoziția electrolitului etc.

### **1.2.5. Influența mișcării relative electrolit-piesă**

Agitarea electrolitului sau mișcarea barei catodice, în general, mișcarea relativă a soluției de electrolit față de piesă, are ca efect o mai bună alimentare a suprafeței electrodului cu ionii ce urmează a se reduce. Dacă în soluție există și o substanță capabilă să acționeze ca un inhibitor al procesului de creștere al

cristalelor, atunci prin mișcarea relativă electrod-electrolit se intensifică și aportul ei la electrod.

Aceste două fenomene au efecte contrare:

- mărirea concentrației în ioni metalici a spațiului catodic care duce la formarea depozitelor macrocristaline datorită măririi lucrului de formare al germenilor (prin micșorarea polarizării de concentrație)
- substanțele care se adsorb pe catod duc la micșorarea lucrului de formare (prin inhibarea procesului de creștere a germenilor) cu efect pozitiv asupra formării depozitelor microcristaline.

Problema echilibrării convenabile a acestor două procese pentru a obține o viteză mare de depunere, concomitent cu un depozit lucios este o problemă de alcătuire a electrolitului și corelare a parametrilor de lucru.

Mișcarea relativă electrod-electrolit poate fi realizată intenționat prin diferite metode sau poate fi o urmare a procesului de electroliză. De exemplu, ca urmare a degajării hidrogenului poate apărea o convecție naturală a soluției de electrolit. Efecte similare se obțin prin creșterea temperaturii de lucru.

Mult mai eficientă este convecția forțată realizată prin mișcarea electrodului, rotirea sau vibrarea lui, mișcarea soluției de electrolit (prin filtrare) sau chiar concomitent.

#### **1.2.6. Creșterea cristalelor depuse electrochimic și factorii care o influențează**

Teoria de creștere a cristalului a fost elaborată de Stranski și Kossel [31-33] și se bazează pe admiterea că probabilitatea unui proces de creștere este maximă în acele locuri de pe suprafața cristalului unde cu ocazia includerii particulei se eliberează cea mai mare energie (lucru de desprindere).

Această teorie permite să se prevadă formele de creștere a cristalului la o rețea cunoscută.

Electrocristalizarea se deosebește de cristalizarea chimică prin unele elemente cum ar fi acțiunea forțelor electrostatice și adsorbția unor ioni sau molecule străine.

La interfața catod / soluție de electrolit la trecerea curentului electric apar câmpuri electrice foarte intense de  $10^7$  V/cm care influențează electrocristalizarea. De asemenea, substanțele străine adsorbite pe fețele mai active ale suprafeței catodului le blochează, modificând în mare măsură procesul de electrocristalizare.

Teoria lui Kossel și Stranski privind cristalizarea chimică se poate aplica la electrocristalizare în situația când influența substanțelor adsorbite este mică. De obicei însă formarea germenilor și creșterea cristalelor în electrocristalizare vor fi determinate atât de forțele de rețea cât și de forțele electrostatice. Influența acestora depinde de condițiile de depunere.

La polarizări mici în jurul echilibrului forțele de rețea au o pondere mult mai mare decât forțele electrostatice, pe când la polarizări mari forțele electrostatice sunt dominante.

Datorită câmpului ridicat de ordinul a  $10^7$  V/cm existent la limita de fază acesta ar trebui să influențeze puternic difuziunea unor particule încărcate, neavând însă nici o influență asupra particulelor neutre. Din acest motiv depunerea electrochimică se desfășoară prin intermediul unei difuziuni a adatomilor neîncărcați și nu prin difuziunea superficială a ionilor metalici adsorbiți.

Se poate admite astfel că ionul metalic imediat după intrarea sa în stratul dublu electric îl traversează într-un anumit loc, formând prin neutralizare ad- atomi care migrează apoi spre locul unui pas repetabil (poziția de semicristal) incluzându-se acolo în rețea.

Datorită acțiunii concomitente a forțelor de rețea și a forțelor electrostatice, creșterea cristalelor metalice la electrodepunere se poate face fie

pornind de la colțuri, fie din centrul fețelor. Care din cele două tipuri de creștere va predomina depinde de locul unde se eliberează energia maximă de depunere.

Rezultatele experimentale cele mai importante privind creșterea cristalelor care pornesc din colțuri și muchii se datorează lui Erdey-Gruz, Volmer Kohlschutter și Torricelli [31, 35-38]. Ei au observat că creșterea unui cristal începe de pe canturi, întinzându-se pe toată fața în straturi subțiri succesive în grosime de  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  cm. Trebuie specificat că acestea nu sunt fețe de rețea singulare, ci pachete de fețe de rețea. Trecerea de la germene la treaptă se poate considera ca o adăugare a germenilor cu formarea de șiruri monoatomice și suprapunerea acestora.

Adăugarea atomilor metalici preferențial la treaptă se datorează nu numai valorii mari a energiei de depunere care se eliberează pe acele locuri, ci este probabil determinată și de aprovizionarea cu cationi care se descarcă. În acest fel fețele se deplasează înspre interiorul soluției venind în contact nemijlocit cu soluția neepuizată în cationi. Când s-a completat o față de rețea (sau un pachet) depunerea începe iarăși de la cant sau colț, iar sărăcirea anterioară cu cationi în acel loc este înlăturată pe calea difuziunii.

Nu același lucru se întâmplă la cristalele sub formă de fir unde depunerea atomilor se produce mereu la capătul său liber, în timp ce pe mantaua cilindrică extinsă ei nu se depun niciodată.

### **1.3. Mecanismul formării straturilor de creștere**

Construirea rețelei cristaline are loc prin inițiere, dezvoltare și progresarea treptelor de depunere.

Dacă se consideră stratul de creștere sub forma unei trepte care își păstrează grosimea aproximativ constantă și se deplasează peste bază până la o anumită limită unde curgerea ei încetează, se poate spune că s-a format primul strat. Pe suprafața nou creată se formează o nouă treaptă care se deplasează exact ca prima.

În figura 1.2. este reprezentat schematic mecanismul de creștere a straturilor (grosimea este mult mai mare decât celelalte dimensiuni) [31].

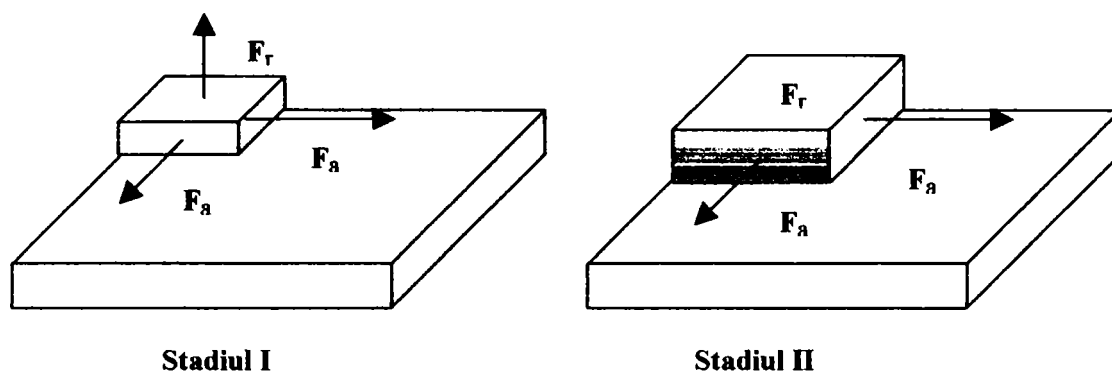


Fig. 1.2. Mecanismul de creștere a stratului de creștere.

Figura 1.2. este idealizată prin aceea că limitele stratului de creștere sunt desenate ca fiind drepte, în timp ce în realitate sunt neregulate, neprezentând colțuri și canturi perfecte, iar direcțiile liniilor de curent s-au considerat verticale pe bază. Se presupune că procesul de electrocristalizare se petrece aproape de echilibrul de faze și inhibiția este neglijabilă.

În prima fază stratul crește pe direcția verticală.

Pentru început presupunem că nu s-a format încă cel de al doilea strat (fig.1.2), iar primul strat ia naștere în urma formării unui germene de suprafață care se dezvoltă lateral, formând un strat monoatomic.

În urma procesului de descărcare ad-atomii formați migrează pe suprafața bazei până ajung la marginea unui lanț de atomi în creștere, unde se includ. Fiind locuri ale pasului repetabil, aceste poziții vor fi preferate celor din centrul feței, din cauza energiei de depunere mai ridicată care se eliberează. Depunerea la margine va înceta când concentrația cationilor pe această zonă va fi mai mică decât în locul unde se va forma noul germene. În felul acesta se va forma germenele unui nou strat atomic, care se va dezvolta în aceleași condiții ca în primul caz.

Din suprapunerile mai multor straturi se va forma astfel o treaptă (fig. 1.2.- stadiul I). Momentul în care se va atinge grosimea finală a trepteii depinde iarăși de sărăcirea locală în ionii care se depun.

În competiție cu depunerea cationilor sunt inhibitorii care, pe măsură ce zona sărăcește în ioni, vor bloca aceste locuri, scăzând acolo substanțial energia de depunere. Locul unde se vor forma germeni de suprafață va trebui să se deplaseze în alte zone neblocaute, cum ar fi centrul fețelor în loc de muchii sau colțuri. Formarea de noi straturi se va îngreuna tot mai mult, până când va înceta complet. Încheierea formării unei trepte marchează sfârșitul primului stadiu.

În stadiul al doilea are loc creșterea tangențială a trepteii (fig.1.2.-stadiul II).

Probabil că fețele laterale se activează în aceeași măsură în care suprafața pierde din activitate, adică sărăcirea locală în ioni a fost lichidată.

Deplasarea laterală a stratului de creștere cât și formarea unui nou strat depind de rezerva locală în ioni care se depun și de energiile de depunere care se eliberează cu această ocazie.

Substanțele adsorbite inițial pe suprafață vor fi înlăturate treptat de către cationi, micșorându-se în acest fel lucrul de formare al germenilor ( $L_g$ ) pe această suprafață. Urmează o creștere a frecvenței de formare a germenilor pe această față care devine activă. Alternând stările active cu cele pasive se vor forma astfel continuu un strat de creștere peste celălalt.

Cu cât este mai mare energia de depunere care se eliberează pe suprafața activă cu atât mai gros va deveni în acest caz stratul de creștere în plan vertical. Adică stratul de creștere se va întinde lateral, cu atât mai puțin cu cât este mai gros.

În cursul procesului catodic, pe măsură ce tot mai mulți ad-ioni ajung la treaptă, aceasta avansează, având loc electrocreșterea, până când la un moment dat treapta dispare. În realitate cristalele nu sunt ideale ele prezintă defecte și imperfecțiuni în modul de distribuire al atomilor [39]. Suprafețele reale pot fi

imaginate ca prezentând denivelări analoge unor denivelări de forfecare (fig.1.3) [39].

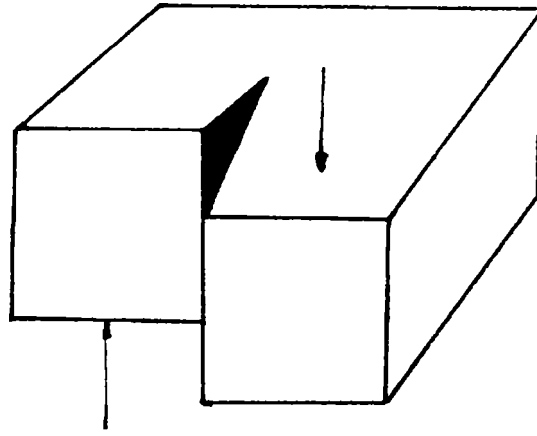


Fig.1.3. Dislocarea elicoidală într-un cristal

Odată cu formarea primei dislocații apare o treaptă care prin alimentare cu atomi progresează, rotindu-se în jurul unei axe care în plan apare ca o spirală, iar în spațiu are imaginea unui munte terasat.

Creșterea și forma stratului de creștere este influențată de o serie de factori cum ar fi: densitatea de curent, inhibiția, temperatura, concentrația electrolitului, durata electrolizei etc.

Având în vedere că în timpul electrocristalizării particulele se înglobează numai în locuri bine definite ale cristalului în creștere rezultă că densitatea de curent ar trebui să fie raportată doar la suprafața activă de depunere. Această densitate de curent a fost denumită “densitatea de curent reală” [40].

Datorită faptului că se determină greu suprafața reală și suprafața totală de depunere, în practică se utilizează densitatea de curent aparentă care reprezintă raportul dintre intensitatea curentului ( $I$ ) și suprafața geometrică.

Mărind intensitatea curentului, energia de depunere pe suprafețele active se mărește mai mult decât pe fețele laterale. Acest lucru se va întâmpla în primul rând pe acele locuri ale suprafeței care se găsesc într-o poziție favorabilă față de liniile de curent (liniile de curent sunt perpendiculare pe aceste locuri) .



În consecință, cu creșterea intensității curentului se reactivează mai repede suprafețele pasive, în timp ce treapta încă crește, ceea ce înseamnă că primul stadiu al creșterii perpendiculară se accentuează în detrimentul celui de-al doilea stadiu al creșterii tangențiale (fig.1.2).

Cu creșterea densității de curent procesul de electrodepunere se va accentua pe suprafața reactivată, până când se atinge starea în care cationii abia se mai depun pe suprafața laterală. La o mărire și mai accentuată a densității de curent suprafața reactivată nu ar trebui să se pasiveze dacă are suficienți cationi disponibili pentru electrodepunere, iar stratul crește de preferință vertical (creșterea tangențială se oprește). Teoretic asemenea formațiuni pot crește la infinit; creșterea lor mai departe se întrerupe datorită formării mai mult sau mai puțin accidentale a unor noi germeni. Probabilitatea formării de noi germeni este condiționată de scăderea rezervei de cationi care se electrodepun.

La densități de curent scăzute straturile de creștere se subțiază, dar se întind lateral cu o viteză mai mare deci este favorizată creșterea tangențială a stratului.

Urmare adsorbției diferitelor substanțe la catod are loc o inhibiție mai puternică sau mai slabă a procesului de formare și de creștere a straturilor de metal.

În cazul unei adsorbții slabe straturile de creștere se subțiază, dar se întind lateral cu o viteză mai mare. Locurile active de pe suprafețele mai puțin active se blochează în locul fețelor laterale. Din această cauză formarea noului strat de creștere nu mai pornește din colțuri sau muchii, ci din centrul feței.

La o valoare moderată a adsorbției se vor acoperi locurile de formare a germenilor apoi treptat și locurile active de pe fețele laterale, îngreunând desfășurarea celui de-al doilea stadiu al creșterii tangențiale. În aceste condiții cationii vor putea înlătura inhibitorii pentru a se depune deși pentru aceasta va fi nevoie de o energie de activare mai mare. La o mărire și mai accentuată a adsorbției blocarea fețelor laterale ar putea să se accentueze atât de mult încât



substanțele adsorbite să nu mai poată fi înlăturate de pe ele. În aceste condiții ar fi posibil ca depunerea tangențială să fie suprimată, desfășurându-se doar cea verticală. În acest caz se dezvoltă o formațiune perpendiculară pe bază care crește paralel cu liniile de curent.

#### **1.4. Suprapotențial de cristalizare**

În cazul depunerii ionilor metalici la catod produsul reacției cristalizează pe electrod [23]. Aceasta înseamnă că una din etapele procesului global de electrod va fi cristalizarea depozitului la electrodepunere sau decristalizarea la dizolvarea anodică.

Suprapotențialul legat de o astfel de etapă ce se poate manifesta ca etapă determinantă de viteză este cunoscut sub denumirea de suprapotențial de cristalizare sau de electrocristalizare [23]. El se poate manifesta îndeosebi la inițierea procesului de electrod sau poate fi o componentă a suprapotențialului global privit ca sumă de suprapotențiale. Suprapotențialul de cristalizare poate avea uneori o contribuție însemnată chiar predominantă la suprapotențialul global de electrod.

În cazul electrocristalizării apar două tipuri de suprapotențial: suprapotențialul corespunzător inițierii germenilor și de cel de creștere a acestora.

Prin analogie cu cristalizarea chimică la electrocristalizare rolul suprasaturării este preluat de suprapotențialul de cristalizare [23].

Apariția germenilor va necesita un suprapotențial de cristalizare mai mare decât cel necesar dezvoltării germenilor.

O situație de tranzit între cele două domenii limită o ocupă creșterea germenilor care la început este legată de domeniul suprapotențialelor mari și pe măsură ce cresc, de cel al suprapotențialelor mici.

Dacă se impune din exterior un suprapotențial mare, atunci este favorizată apariția germenilor, iar dacă se impune un suprapotențial mic, germenii preexistenți sau treptele rețelei de cristalizare preexistente vor crește

preferențial. Suprapotențialul de cristalizare mare va influența pozitiv obținerea de depozite microcristaline (depozite lucioase), pe când suprapotențialul de cristalizare mic va duce la obținerea depozitelor macrocristaline.

Se vor distinge deci două domenii:

- a) domeniul suprapotențialelor mari și al suprapotențialelor de cristalizare mari când se formează germeni și
- b) domeniul suprapotențialelor mici și al suprapotențialelor de cristalizare mici, fără formare de germeni.

Această diferențiere va permite și o distincție a locurilor de pe suprafața pentru depunere.

Energia liberă a unei suprafețe libere va scădea în ordinea: loc plan al suprafeței, treaptă, colț, gol în plan și în aceeași ordine va scădea și suprapotențialul de cristalizare. Înseamnă că cel mai mare suprapotențial va corespunde inițierii germenului pe loc plan al suprafeței și suprapotențiale mai mici, vor corespunde formațiunilor cristaline dezvoltării germenilor și rețelei cristaline.

Analizând etapele cristalizării la formarea și dezvoltarea treptelor cristaline legat de difuziunea pe suprafață a ad-ionului s-au obținut relații între suprapotențial și intensitate de forma [23, 41, 42]:

$$i = i_0 \cdot \left\{ \exp(\alpha z F \eta / RT) - \exp[-(1-\alpha) z F \eta / RT] \right\} F(\eta) \quad (1.19)$$

unde  $F(\eta)$  este o funcție complexă de suprapotențial și ea implică mărimi caracteristice legate de electrocristalizare, ceilalți termeni au semnificația cunoscută.

# COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A IONULUI DE NICHEL ÎN SOLUȚII DE ELECTROLIȚI

### 2.1. Descărcarea catodică a nichelului

Deoarece nichelul este mai puțin nobil decât hidrogenul ( $\epsilon_{Ni}^0 = -0,250 \text{ V}$ ) descărcarea simultană a hidrogenului este inevitabilă și de aceea randamentul catodic este mai mic decât 100% [40].

Potențialul staționar pentru electrodul de nichel este mai pozitiv decât potențialul de echilibru. Diferența se datorează stării de pasivare a suprafeței electrodului în soluție și se poate activa prin creșterea temperaturii [43]. Astfel, prin mărirea temperaturii, crește activitatea suprafeței catodice, fiind favorizată realizarea echilibrului pentru sistemul  $Ni/Ni^{2+}$ .

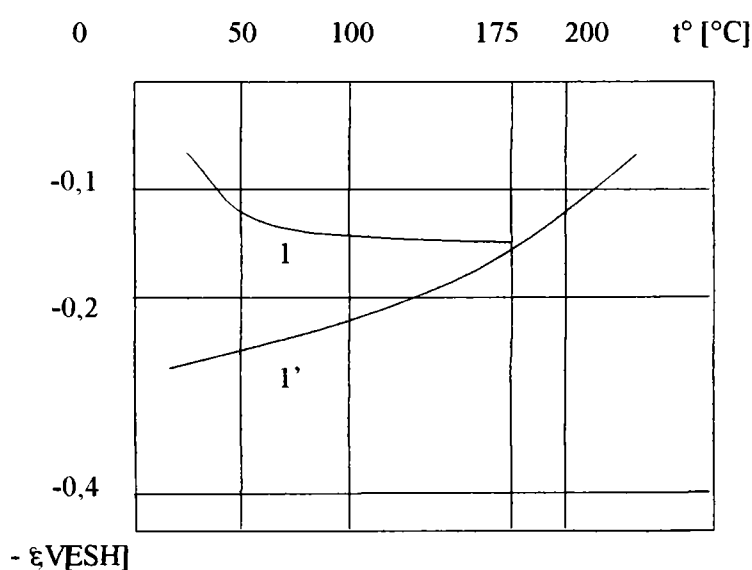


Fig. 2.1. Dependența potențialului electrodului de nichel de temperatură  
în soluție de  $H_2SO_4$  1N; pH=1,5

curba 1-potențialul staționar al electrodului de nichel

curba 1'-potențialul de echilibru calculat pentru electrodul de nichel

După cum se vede din fig. 2.1 [43], odată cu creșterea temperaturii potențialul electrodului de nichel (curba 1) se deplasează spre valori mai negative și atinge maximum la 175-180°C după care descrește lent linear, identic cu potențialul de echilibru calculat.

Creșterea activității electrodului de nichel datorită măririi temperaturii se explică și prin reducerea adsorbției particulelor străine de pe suprafața electrodului.

Valoarea potențialului de depunere a nichelului este mult mai mare decât potențialul staționar, așa cum reiese din fig. 2.2., curbele 1 și 2 .

La temperaturi mai mari de 175°C, când electrodul de nichel devine reversibil aceste valori coincid.

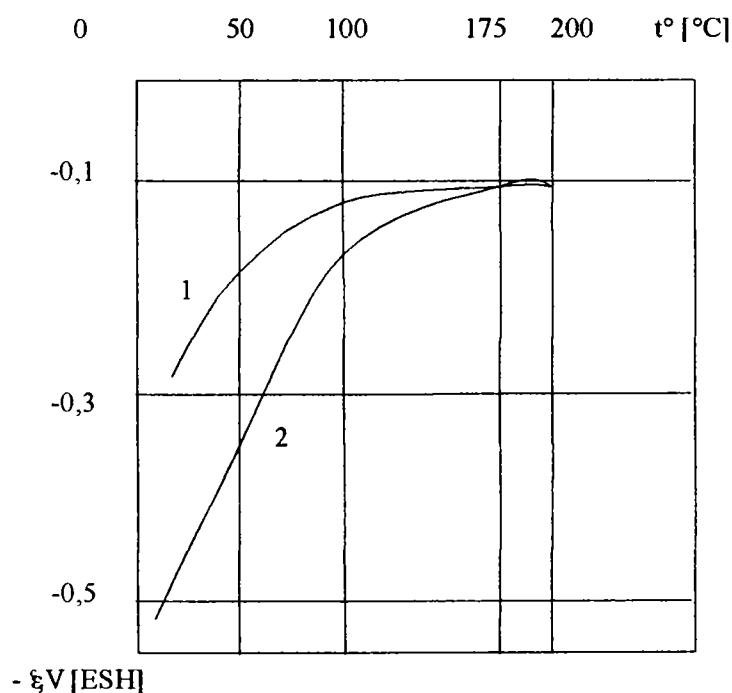


Fig. 2.2. Dependenta potențialului la depunerea nichelului în funcție de temperatură în soluție de  $\text{NiSO}_4$  1N;  $\text{pH}=1,5$ ;  $i = 20 \text{ mA/cm}^2$  .

curba 1: potențialul staționar

curba 2: potențialul de depunere.

Experimental s-a constatat că depunerea nichelului dintr-o soluție de  $\text{NiSO}_4$  1N (la 15°C) începe numai atunci când potențialul catodic atinge

valoarea – 0,57 V. Înainte de a ajunge la această valoare are loc numai descărcarea ionilor de hidrogen [40]. La temperatura de 25°C și în soluții acide (pH<3) potențialul reversibil al hidrogenului pe nichel depinde liniar de pH în conformitate cu relația lui Nernst și pentru toate cele trei metale din grupa fierului panta dependenței ( $\frac{d\varepsilon}{dpH}$ ) este de circa - 60mV [43]. La temperaturi ridicate, spre deosebire de cele joase, potențialul de electrod nu depinde de concentrația ionilor de hidrogen [43], după cum rezultă din figura 2.3 (curbele 2;4;6), și corespunde concentrației ionilor de metal din relația Nerst.

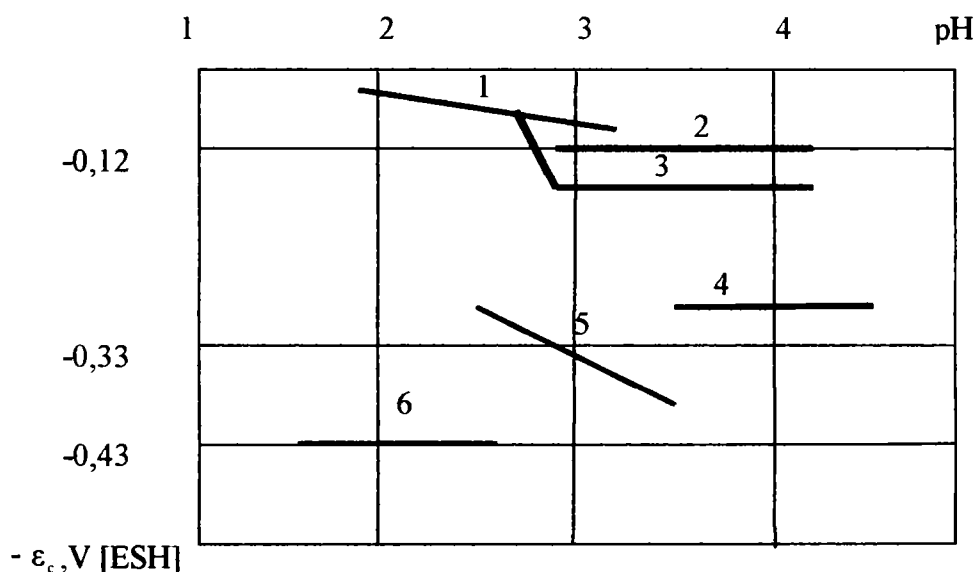


Fig. 2.3. Dependența potențialului electrodului de nichel (curbele 1 și 2) cobalt (curbele 3 și 4) și fier (curbele 5 și 6) în funcție de pH determinate în soluție de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N.

Curbele: 1;3;5 – determinate la 25°C

curba 2 – determinată la 200°C

curba 4 – determinată la 150°C

curba 6 – determinată la 125°C.

Temperaturilor mai mari le corespund potențiale bine determinate mai puțin negative, la care începe depunerea nichelului. Astfel la 90°C valoarea potențialului catodic este egală cu –0,29 V.

În tabelul 2.1. sunt prezentate valorile potențialului de depunere a nichelului determinate la diferite temperaturi.

\ Tabel 2.1. Valorile potențialului catodic la depunerea nichelului în soluție de NiSO<sub>4</sub> 1N la temperaturi diferite (față de ESH)

	Temperatura [°C]		
	15	55	95
Valorile potențialului de depunere a nichelului [V]	-0,57	-0,43	-0,29

Depunerea catodică a nichelului, de altfel ca și a altor elemente din grupă (Fe, Co), se caracterizează printr-un suprapotențial relativ mare.

Plecând de la premisa că mărirea temperaturii duce la activarea suprafeței catodului, probabil și prin scăderea adsorbției la temperaturi ridicate, suprapotențialul catodic trebuie să se micșoreze.

Experimentările realizate într-un interval larg de temperatură au confirmat această ipoteză [44, 45] după cum rezultă din fig. 2.4.

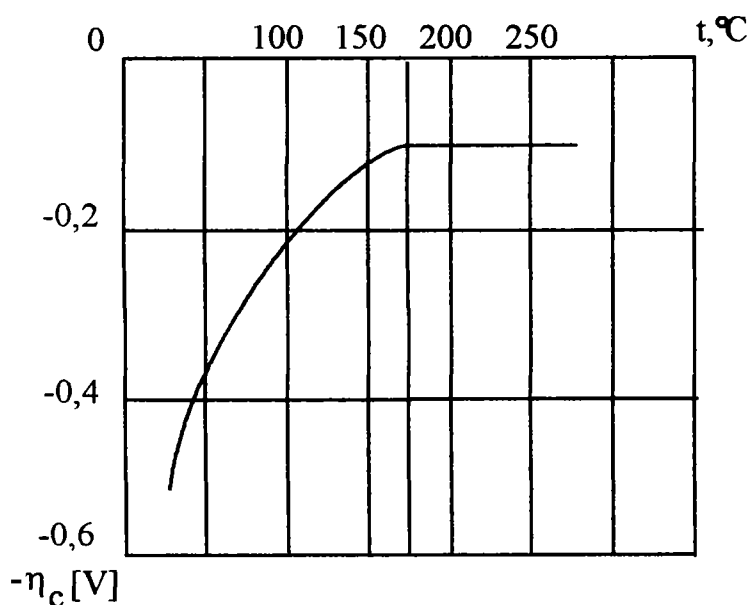


Fig. 2.4. Variația suprapotențialului catodic la descărcarea ionilor de nichel în funcție de temperatură determinat din soluție de NiSO<sub>4</sub> 1N; pH = 1,5; i = 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Din figură reiese că suprapotențialul catodic la electrodepunerea nichelului scade cu creșterea temperaturii, devenind constant la 175°C.

Alți factori care influențează valoarea suprapotențialului catodic în cazul electrodepunerii nichelului sunt densitatea de curent, pH-ul soluției de electrolit și natura anionilor prezenți în soluție [43, 46]. La temperaturi scăzute suprapotențialul catodic crește cu mărirea densității de curent, iar la temperaturi ridicate creșterea este mult diminuată, în același interval al densității de curent.

Concentrația ionilor de hidrogen nu influențează suprapotențialul catodic al nichelului la temperaturi ridicate (fig.2.5. curba 2) în schimb la temperaturi reduse suprapotențialul catodic crește cu creșterea valorii pH-ului (fig.2.5. curba 1) după care la pH 3...3,5 scade brusc, rămânând constant începând de la pH>4.

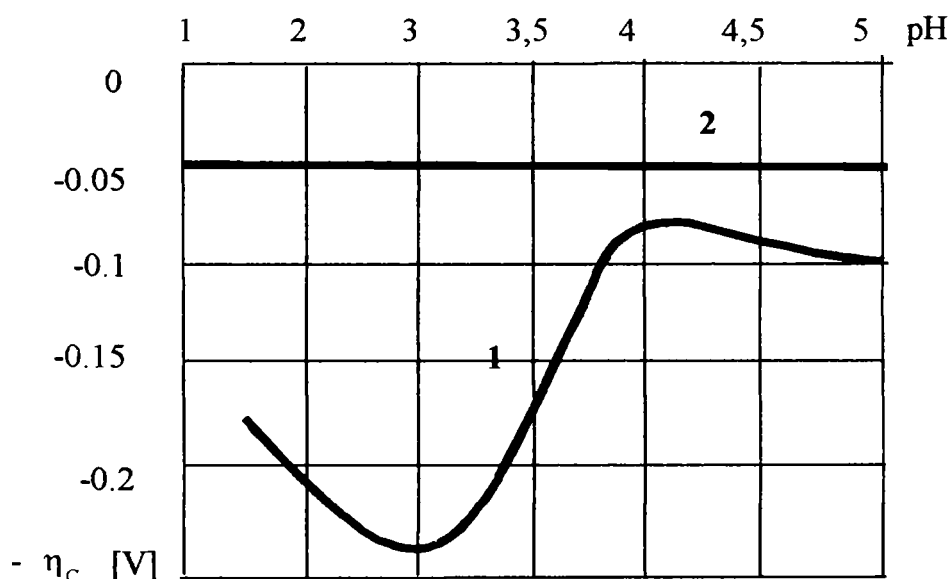


Fig.2.5. Dependența suprapotențialului catodic la electrodepunerea nichelului în funcție de pH la temperatura de 50°C (curba 1) și 180°C (curba 2) determinat în soluție de NiSO<sub>4</sub> 1N  $i=10 \text{ mA/cm}^2$ .

Prezența anionilor (Cl<sup>-</sup> și SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) în soluția de nichelare influențează suprapotențialul catodic astfel: la temperatură joasă, ca rezultat al efectului de activare pe care îl are ionul Cl<sup>-</sup>, suprapotențialul catodic este mai mic decât în cazul în care soluția conține ionul SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (fig. 2.6). La temperaturi ridicate, când

electrodul de nichel este activ, diferența de suprapotențial practic dispare, după cum reiese din figura 2.6.

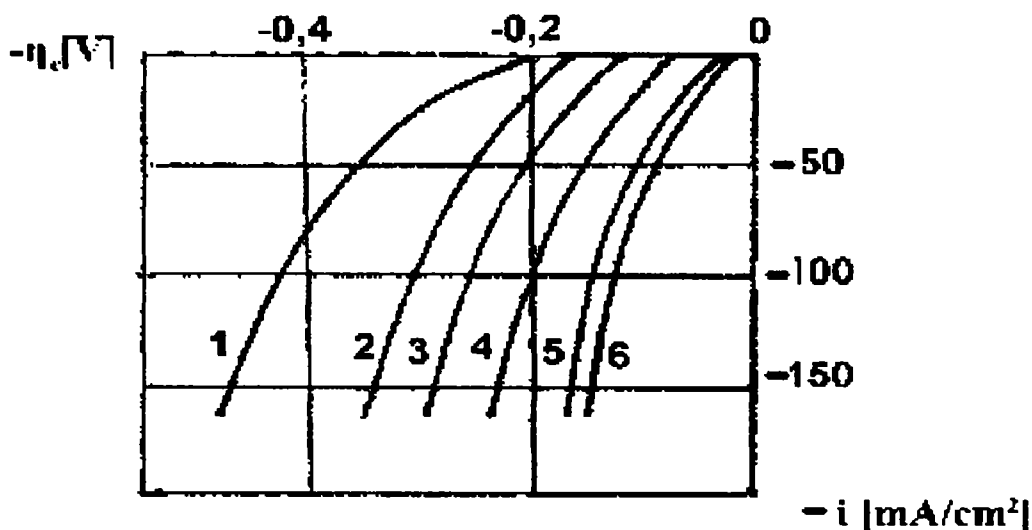


Fig. 2.6. Reprezentarea curbelor de polarizare la depunerea nichelului din soluții de  $\text{NiSO}_4$  1N și  $\text{NiCl}_2$  1N (pH=1,5)

curba 1: la  $25^\circ\text{C}$  din soluție de  $\text{NiSO}_4$  1N

curba 2: la  $25^\circ\text{C}$  din soluție de  $\text{NiCl}_2$  1N

curba 3: la  $100^\circ\text{C}$  din soluție de  $\text{NiSO}_4$  1N

curba 4: la  $100^\circ\text{C}$  din soluție de  $\text{NiCl}_2$  1N

curba 5: la  $200^\circ\text{C}$  din soluție de  $\text{NiSO}_4$  1N

curba 6: la  $200^\circ\text{C}$  din soluție de  $\text{NiCl}_2$  1N

Referitor la cauzele apariției suprapotențialului catodic la descărcarea ionilor de nichel părerile cercetătorilor diferă. Unii [24] consideră că principală cauză este prezența ionilor de nichel într-o anumită concentrație în soluția de electrolit. Suprapotențialul care apare în acest caz se explică prin faptul că energia de hidratare a ionilor de nichel este mare și, din această cauză, pentru desfacerea acestor legături în timpul electrodepunerii se consumă o energie suplimentară.



Calculând entalpia de hidratare a ionului  $\text{Ni}^{2+}$  cu relația Born se obține următoarea valoare:

$$\Delta H_{i-s} = -\frac{N_A (z_i \cdot e_o)^2}{8\pi\epsilon_o r_i} \left[ 1 - \frac{1}{D} - \frac{T}{D^2} \left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_P \right] \quad (2.1)$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ nr. lui Avogadro}$$

$$Z_i = 2$$

$$e_o = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ C}$$

$$\epsilon_o = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} \text{ (permitivitatea electrică a vidului)}$$

$$D = 78,54 \text{ (constanta dielectrică a apei)}$$

$$\left( \frac{\partial D}{\partial T} \right)_P = -0,356 \text{ K}^{-1}$$

$$T = 273 \text{ K}$$

$$r_i = 0,78 \text{ \AA (raza cristalografică a Ni}^{2+}) = 0,78 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\Delta H_{i-\text{H}_2\text{O}} = -\frac{6,022 \cdot 10^{23} (2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19})^2}{8 \cdot 3,14 \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12} \cdot 0,78 \cdot 10^{-10}} \left[ 1 - \frac{1}{78,54} - \frac{258}{78,54^2} \cdot 0,356 \right] = -3,579 \cdot 10^6 \text{ J/mol}$$

Alți autori susțin [43, 47] că descărcarea frânată a ionilor metalici pe catod ar fi principala cauză, iar pentru descărcarea ionilor de nichel este necesar să se consume o energie mare.

Din curbele de polarizare obținute prin metode galvanostatice și potențostatice rezultă că primul proces catodic la depunerea nichelului este descărcarea hidrogenului [48]. Din această cauză se modifică pH-ul soluției de electrolit în zona adiacentă catodului, favorizându-se formarea sărurilor bazice. Prin măsurarea directă a pH-ului cu microelectrodul de antimoniu [49], s-a stabilit că la electroliza sulfatului de nichel, atât în prezența cât și în absența acidului boric,

în stratul din imediata vecinătate a catodului se ajunge la  $\text{pH} > 7$ . Modificarea cea mai mare a valorii pH-ului se observă la o distanță de catod de  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  cm [50].

Studiind la microscop stratul din imediata vecinătate a catodului în timpul electrolizei, s-a constatat formarea unei faze fin dispersate de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [50 - 52]. Viteza de formare a solului depinde de condițiile de electroliză. Cu creșterea duratei electrolizei și a densității de curent crește grosimea solului [50].

După alți cercetători [53, 54] modificarea polarizării catodice ce apare la descărcarea nichelului se datorează formării și adsorbției la electrod a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

În prima fază a hidrolizei ionilor de nichel se presupune că începând de la pH mai mare de 4 se formează  $\text{NiOH}^+$ , a căror descărcare se face la o polarizare mai mare decât a ionilor de nichel hidratați [55, 56].

În concluzie, cauza apariției suprapotențialului catodic se datorează, după unii autori, adsorbției hidrogenului atomic pe catod, formării ionilor  $\text{NiOH}^+$  și a particulelor fin dispersate de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  care ulterior se adsorb pe catod, iar după alții prezenței ionilor de nichel hidratați în soluție și pasivității electrozodului de nichel datorită adsorbției particulelor străine.

În funcție de condițiile de electroliză și compoziția electrolitului în fiecare caz în parte probabil unul din factorii enumerați este predominant, fiind responsabil de apariția suprapotențialului catodic.

## **2.2. Influența descărcării ionilor $\text{H}^+$ asupra procesului de depunere a nichelului**

Pe lângă consecințele discutate mai sus, descărcarea concomitentă a ionilor de hidrogen cu cea a ionilor de  $\text{Ni}^{2+}$  are și alte efecte nedorite asupra randamentului catodic și a calității depozitelor de nichel.

În general, oricare din etapele procesului global de degajare a hidrogenului (transport, transfer de sarcină, adsorbție, recombinație, desorbție, degajare) poate fi determinantă de viteză, fiind responsabilă de apariția supra-potențialului. Dintre variantele propuse trebuie luate în considerare cu precădere

etapele de transfer de sarcină cu formarea atomilor de hidrogen adsorbiți și unirea atomilor de hidrogen în molecule. Se pare că cea mai plauzibilă explicație privind valoarea ridicată a suprapotențialului la degajarea catodică a hidrogenului este implicarea, în anumite proporții, a etapelor de transfer de sarcină de unire a atomilor de hidrogen în molecule și de degajare a hidrogenului gazos sau numai a uneia dintre ele.

Pentru dehidratarea ionului se pun în joc energii care pot fi calculate, dar care, comparate cu valorile experimentale mari ale suprapotențialului, nu-l pot explica (suprapotențialul de transport în aceste condiții se elimină) [57]. De aceea, etapa de transfer devine semnificativă pentru controlul reacției globale de electrod numai în anumite condiții experimentale.

Experimental se pune uneori în evidență și o puternică influență a naturii materialului catodic asupra suprapotențialului de degajare a hidrogenului. Ordinea în care crește suprapotențialul de degajare a hidrogenului pe diferite metale (Pt, Pd, W, Fe, Ni, Ag, Cu, Pb, Hg) coincide cu scăderea acțiunii catalitice a metalelor asupra reacției  $H + H \rightarrow H_2$ . Oricât de mare ar fi influența naturii electrodului, nici aceasta nu aduce explicații satisfăcătoare și complete privind desfășurarea procesului, în multe cazuri neputându-se neglija cele două etape discutate anterior.

Determinarea valorii curentului de schimb ( $i_0$ ) oferă o cale de evaluare a vitezei de reacție în condiții de echilibru și, în același timp, permite o clasificare a metalelor din punct de vedere al activității catalitice pentru reacția de degajare a hidrogenului.

Astfel, din datele tabelului 2.2 [58], rezultă că metalele Cd, Mn, Tl, Pb și Hg nu sunt buni electrocatalizatori ai reacției, pe când Pd, Pt, Rh, Ir, chiar și Ni sunt electrocatalizatori buni.

După valoarea lui  $i_0$  (tabelul 2.2) am putea presupune că pe mercur, plumb, taliiu etc. etapa cu viteza cea mai mică ar putea fi reacția  $H + H \rightarrow H_2$ , pe când pe platină nu.

Tabelul 2.2. Valorile densităților de curent de schimb  $i_0$  pentru reacția de degajare a hidrogenului pe diferite metale în soluție de  $H_2SO_4$  (~1M)

Metalul	$-\lg i_0 [A/cm^2]$	Metalul	$-\lg i_0 [A/cm^2]$
Pd	3,0	Ti	8,2
Pt	3,1	Cd	10,8
Rh	3,6	Mn	10,9
Ir	3,7	Tl	11,0
Ni	5,2	Pb	12,0
W	5,9	Hg	12,3
Nb	6,8		

În cazul descărcării hidrogenului pe electrodul de nichel, din soluții acide sau alcaline, valorile determinate pentru  $\lg i_0$  sunt prezentate în tabelul 2.3 [24].

Tabelul 2.3. Valorile găsite pentru  $\lg i_0$  în cazul descărcării hidrogenului pe nichel în soluție de 1N HCl sau 0,1 N NaOH

Metal	Soluția de electrolit	Densitatea de curent $[A/cm^2]$	Temperatura $[^{\circ}C]$	$\lg i$	$\lg i_0$
Ni	HCl 1N	0,1	20 +/- 0,5	-6	-54+/-0,1
	NaOH 0,1N	0,1		-7,7	-64+/-0,2

La potențiale destul de depărtate de valoarea de echilibru suprapotențialul de degajare a hidrogenului se poate calcula cu relația Tafel ( $\eta = a + b \lg i$ ) [58].

Tabelul 2.4 conține valorile constantelor  $a$  și  $b$  pentru unele metale în medii acide sau alcaline [58].

Din tabel se observă că deosebirea dintre metale apare în valoarea ordonatei la origine din relația Tafel. În schimb, pentru multe metale, valorile lui  $b$  (pante Tafel) sunt apropiate între ele (0,11-0,124), ceea ce corespunde unui coeficient de transfer  $\alpha = 0,5$  [23, 58].

Tabel 2.4. Valorile determinate pentru constantele a și b în medii acid și alcaline pentru diferite metale

Metal	Soluții acide		Soluții alcaline	
	a	b	a	b
Cd	1,40	0,12	1,05	0,16
Co	0,62	0,14	0,60	0,14
Fe	0,70	0,12	0,96	0,12
Hg	1,41	0,114	1,54	0,11
Ni	0,63	0,11	0,65	0,10
Pb	1,56	0,11	1,36	0,25
Pt	0,10	0,03	0,31	0,10
Tl	1,55	0,14	-	-

Se poate admite că valoarea coeficientului de transfer în sens catodic  $1-\alpha = 0,5$ , astfel că la temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  relația Tafel devine :

$$\eta = 0,118 \lg i - 0,118 \lg i_0 \quad (2.2)$$

Din valorile parametrilor a și b (tabelul 2.4), rezultă că la densități de curent mici, pe metalele din familia fierului polarizarea catodică care apare la degajarea hidrogenului este mică [24].

Procesele paralele care au loc la electrodepunerea nichelului duc la complicarea procesului catodic global, influențând totodată și electrocristalizarea nichelului. Principalele efecte ale degajării hidrogenului asupra procesului de nichelare sunt:

1. Hidrogenul adsorbit pe suprafața catodului îngreunează procesul de electrodepunere și de cristalizare a nichelului, modificând suprapotențialul catodic. Modificarea valorii pH-ului în spațiul din apropierea catodului, datorită descărcării acestuia pe catod, duce la formarea unui sol de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [51, 52], sol care se codepune cu ionii de nichel, având ca efect depuneri rugoase și exfolieri ale stratului de nichel.

2. Gradul de adsorbție al hidrogenului în depozitul de nichel poate influența mult diferite zone ale cristalelor și duce la modificări de textură și de structură ale cristalelor de nichel [47, 52, 59, 60].

3. Hidrogenul adsorbit în stratul de nichel influențează negativ calitatea depunerilor, existând pericolul apariției pittingului și cel al exfolierii depozitelor de nichel.

### 2.3. Comportarea anodică a nichelului

Nichelul are o mare capacitate de pasivare. Această însușire se manifestă deosebit de pregnant la dizolvarea anodică.

Unii cercetători [61-63] au ajuns la următoarea concluzie: cinetica procesului de dizolvare anodică a nichelului poate fi descrisă de relația Tafel, iar panta dreptei are cea mai mică valoare în soluție de clorură de nichel. În acest caz, valoarea mică se datorează adsorbției specifice a ionilor de clor la anod, ioni care străpung pelicula pasivă de oxid de nichel, activând în felul acesta dizolvarea uniformă a anozilor de nichel într-un domeniu mai larg al densității de curent [61, 64].

Influența clorurilor asupra polarizării anodice a nichelului într-o soluție de  $\text{NiSO}_4$  1N +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,25 M, la o densitate de curent de  $1\text{A}/\text{dm}^2$ , la temperatura de  $17^\circ\text{C}$  și  $\text{pH} = 5,4-5,8$  este prezentată în tabelul 2.5 [40].

Tabel 2.5. Influența clorului asupra polarizării anodice a nichelului

Soluția de electrolit	Concentrația [normalitatea]	Polarizarea [V]
$\text{NiSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1,0 + 0,25	1,78
Cu adaos de $\text{NH}_4\text{Cl}$	0,25	0,48
Cu adaos de $\text{NaCl}$	0,25	0,39
Cu adaos de $\text{MgCl}_2$	0,25	0,49
Cu adaos de $\text{NiCl}_2$	0,25	0,43
Cu adaos de $\text{KCl}$	0,25	0,32

După cum rezultă din tabelul 2.5, prin introducerea unor cloruri în cantitate corespunzătoare unei normalități de 0,25 N, polarizarea anodică se micșorează cu 1,3-1,4 V. Cationul cu care se introduce ionul de clor nu are o influență sensibilă asupra polarizării anodice. Efectul optim se obține cu KCl. Industrial se utilizează  $\text{NiCl}_2$ , deoarece conține cationul  $\text{Ni}^{2+}$  ce se descarcă la catod, asigurând o concentrație optimă în ioni de nichel soluției de electrolit.

Procesul anodic este influențat și de alte substanțe decât cele prezentate anterior [64]. Astfel, fluorurile reduc într-o măsură mult mai mică polarizarea anodică decât clorurile, iar citrații provoacă chiar o oarecare creștere a ei [65]. Cisteina introdusă în băile de nichelare influențează pozitiv dizolvarea anozilor de nichel [66].

S-a stabilit că există o anumită relație între concentrația sulfatului de nichel în soluție, densitatea de curent anodică și concentrația ionilor de clor necesară pentru prevenirea pasivării anodice. Astfel, la o concentrație a ionilor de clor de 0,025 N și o concentrație totală de nichel de 0,5 N, anodul se menține activ până la o densitate de curent de  $3 \text{ A/dm}^2$ , pe când într-o soluție de sulfat de nichel 1 N pasivarea completă se produce la o densitate anodică de curent de  $1 \text{ A/dm}^2$  [40].

Din curbele de polarizare anodice (fig. 2.7) obținute din soluții de electrolit cu conținut de cloruri (curba 1) și fără cloruri (curba 2) se poate trage concluzia că în lipsa clorurilor și la densitate de curent relativ mică starea pasivă a anozilor de nichel se datorează probabil atingerii limitelor de solubilitate a sulfatului de nichel. În acest caz suprafața utilă anodică se reduce datorită acoperirii cu oxid de nichel și crește densitatea de curent anodică, atingându-se potențialul de descărcare a ionilor de hidroxil când începe degajarea oxigenului. În cazul prezenței ionilor  $\text{Cl}^-$  posibilitatea formării unei pelicule de pasivare este mult întârziată, iar anodul de nichel se solubilizează normal.

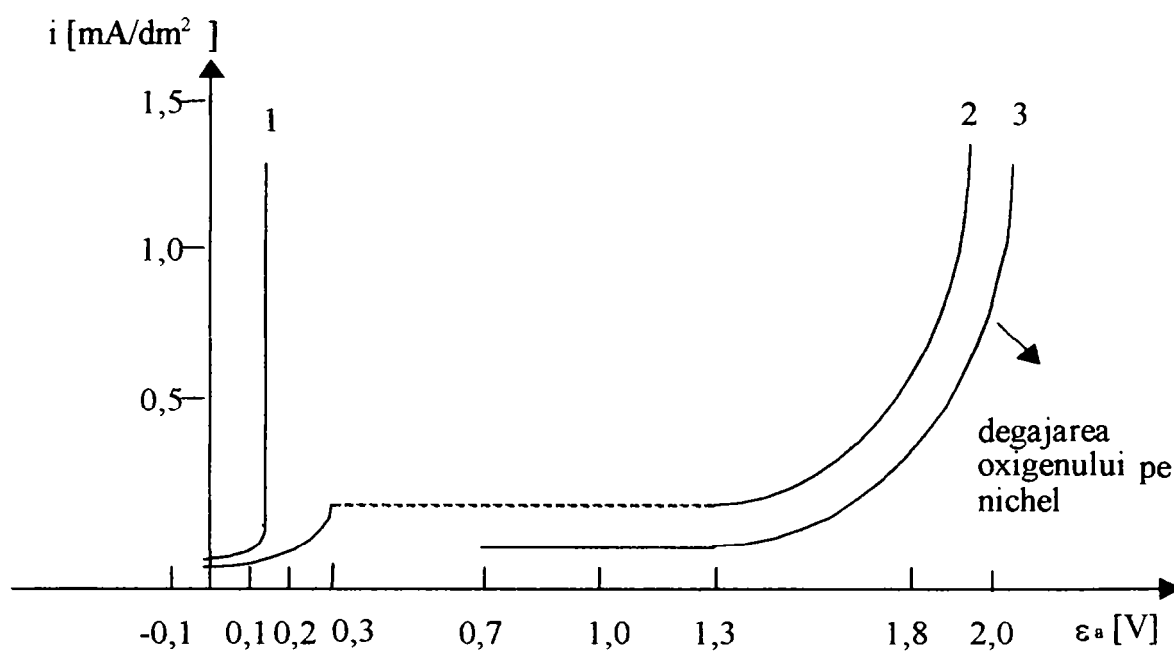
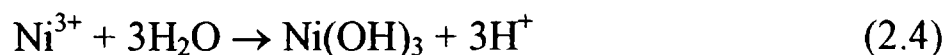


Fig.2.7. Curbe de polarizare obținute dintr-un electrolit de nichel cu conținut de cloruri și fără cloruri

Se poate admite și posibilitatea oxidării electrochimice a ionilor bivalenți de nichel pe anod, conform reacției [40]:



Ionii  $\text{Ni}^{3+}$  sunt instabili dacă acidul sulfuric este în cantitate insuficientă, la anod producându-se reacțiile:



Oxidul de nichel care se formează, de culoare cafenie închisă, acoperă parțial suprafața anozilor cu o peliculă rău conducătoare de curent, deranjând astfel regimul de lucru al băii. Pe lângă adaosul ionului  $\text{Cl}^{-}$  pasivarea nichelului poate fi redusă și prin mărirea suprafeței anodice (micșorarea densității anodice



de curent), însă aplicarea acestei metode este uneori limitată de considerente constructive.

Deci, pentru evitarea pasivării anozilor de nichel, aceștia trebuie să conțină și alte elemente în afară de nichel. Cei mai utilizați anozii pentru nichelarea lucioasă sunt cei din nichel electrolitic [6, 40, 67], care după prelucrare conțin o cantitate minimă de impurități apropiate de valorile: [6, 20]

Carbon	0,20%
Siliciu	0,01%
Cupru	0,25%
Fier	0,05%
Mangan	0,01%
Magneziu	0,05%
Zinc	0,01%

Conținutul în alte impurități nu trebuie să depășească 0,01%, iar conținutul în nichel este cuprins între 99,32-99,6% [6, 20, 52].

Pentru a obține anozii de nichel cu impurități mai puțin expuși pasivării, nichelul pur se topește în cuptoare, iar din căptușeala cuptorului, precum și din combustibil, trec în anozii C, Si, S, Fe, într-o măsură mai mică sau mai mare. Cobaltul și cuprul se găsesc în materia primă inițială, iar manganul și magneziul pătrund în anozii în cazul când aceste metale sunt întrebuințate ca dezoxidanți [65].

În anumite proporții, oxigenul și carbonul împiedică pasivarea anozilor de nichel, chiar la densități mari de curent [6, 65]. Conținutul optim de oxigen trebuie să fie în limitele de 0,05-0,20% (1,1% NiO), iar în carbon 0,20%. Oxidul de nichel se dispersează în masa anozilor formând cu metalul un eutectic cu temperatura de topire sub temperatura de topire a nichelului pur [65]. În timpul electrolizei, acești anozii se mențin curați și lucioși, nu se pasivează și nu formează cantități apreciabile de nămol. Dacă se depășește conținutul optim de

NiO (1,1%) acesta se distribuie la solidificare la suprafața granulelor și provoacă dizolvarea neuniformă a acestora.

Un alt factor important care favorizează dizolvarea uniformă a anozilor de nichel este forma lor. Anozii sub formă de plăci se dizolvă neuniform din cauza distribuției inegale a densității de curent, ea fiind mai mare în partea de jos și pe margini decât la mijloc și sus. Din această cauză se utilizează doar 2/3 dintr-un anod, iar 1/3 merge la retopire [65]. Cea mai potrivită formă pentru anozii de nichel este cea eliptică unde se obține o dizolvare mai uniformă, resturile de anozii nedizolvate fiind de numai 15-20%.

Pasivarea anozilor are efecte nedorite cum ar fi:

- micșorarea concentrației în ioni de nichel în electrolit care modifică complet parametrii de lucru
- mărirea acidității în stratul din imediata vecinătate a anodului
- favorizarea degajării oxigenului la anod care poate distruge adaosurile de lăcuier deranjând astfel regimul de lucru al băii și deci calitatea depunerilor de nichel.

Aceste efecte duc la întreruperea completă a electrolizei prin distrugerea electrolitului și a parametrilor de lucru, iar depunerile de nichel sunt necorespunzătoare.

# CAPITOLUL 3

## TIPURI DE BĂI DE NICHELARE

În practica galvanică se utilizează diverse compoziții de electroliți pentru nichelare. Pentru a obține depuneri de nichel lucioase, cu rezistență mărită la coroziune, în băile de nichelare se introduc adaosuri de diferite substanțe organice. În absența acestor substanțe depunerile de nichel sunt mate.

Electrolitul cel mai des utilizat în galvanizare este electrolitul de tip Watts cu adaosuri de diferite substanțe. Exemple clasice sunt băile ce conțin:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \dots 250 \div 310 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 50 \div 60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 \dots 40 \div 45 \text{ g/l}$ .

În tabelul 3.1 sunt prezentate diferite compoziții de electroliți de nichelare și parametrii de lucru [20, 69, 70].

Tabel 3.1. Tipuri de electroliți pentru nichelare și parametrii tehnologici

Nr. crt.	Compoziția băii	Concentrația [ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ]	pH	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$i$ [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]
1.	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{BO}_3$	150 25 25	4÷5	45÷55	1÷7
2.	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{BO}_3$	270 40 40	2,5÷4,5	40÷60	1÷5
3.	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCl}_2$ $\text{H}_3\text{BO}_3$	308 99 21 30	2÷5,8	20÷80	0,3÷8
4.	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{BO}_3$	300 30 35	3,5÷4,5	40÷60	2÷10

Nr. crt.	Compoziția băii	Concentrația [g·L <sup>-1</sup> ]	pH	Temperatura [°C]	i [A/dm <sup>2</sup> ]
5.	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O NaCl H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	200 20 5 25	5	40÷45	1÷5
6.	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> Cl H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	125 15 30	5,0÷5,5	20	0,5÷1
7.	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O NaCl MgSO <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	120÷140 50 5 30 30	4,5÷5,3	18÷20	0,5÷1
8.	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O NaCl H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	200÷240 100÷120 10÷15 30	5,2÷5,6	30÷50	2÷5
9.	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O NaCl H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	420 30 150 5÷15 30	1,9÷3,5	50÷60	≤10
10.	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	200 175 40	3÷5	50÷60	≤10
11.	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> MgSO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100÷150 30÷40 20÷35 5÷15 5÷10 10÷15	5,6÷5,8	18÷30	2÷45
12.	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> Cl	60 5	5,6÷6,0	30	15÷4
13.	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O Acid acetic Acetat de cadmiu	16 18 12,6 0,003	5,2÷5,6	66÷10	25÷55
14.	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	200 până la 100 g·L <sup>-1</sup> 30	2,5÷4,0	40÷70	2÷4

Nr. crt.	Compoziția băii	Concentrația [g·L <sup>-1</sup> ]	pH	Temperatura [°C]	i [A/dm <sup>2</sup> ]
15.	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	300 30	3,8	50÷55	25÷45
16.	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O Etilendiamină NaOH NaBH <sub>4</sub>	30 60 40 0,5÷0,6	1,4	90	2÷45
17.	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O Citrat de sodiu NH <sub>4</sub> Cl	100 10 100 50	8	90	25÷55
18.	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O Acid lactic 80% Acid propionic Stabilizator (Pb <sup>2+</sup> )	26 24 27 2,2 0,002	4,6	93÷95	2÷5

S-au elaborat băi de nichelare și pe baza altor compuși ai nichelului ca de exemplu sulfamat de nichel [Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sau fluoborat de nichel [Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], care se utilizează mai ales în galvanoplastie și în general pentru obținerea straturilor groase de nichel (mai mari de 50 μm) [20, 68, 69, 71-73].

Cele pe bază de sulfamat de nichel conțin: Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ... 450 g·L<sup>-1</sup>; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ... 30 g·L<sup>-1</sup>; substanțe tensioactive .....0,37 g·L<sup>-1</sup> sau Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> .....600g·L<sup>-1</sup>; NiCl<sub>2</sub> .6 H<sub>2</sub>O..... 5 g·L<sup>-1</sup>; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ..... 40g·L<sup>-1</sup> [6, 20, 69].

De regulă densitatea de curent pentru aceste tipuri de băi este în jur de 5 A/dm<sup>2</sup>. Peste această valoare tensiunile interne din depozitul de nichel cresc și există pericolul exfolierii straturilor de nichel.

Dacă soluția de electrolit depășește 60<sup>0</sup>C sulfamatul de nichel se descompune relativ repede formându-se sulfatul de amoniu care influențează

negativ calitatea depunerilor de nichel. Industrial se preferă băile pe bază de sulfamat de nichel ce conțin și clorură de nichel deoarece se elimină pasivarea anozilor de nichel.

Pentru a evita exfolierea depunerilor de nichel cu grosimea  $> 50 \mu\text{m}$  se poate utiliza bromura de nichel în locul clorurii însă trebuie avut în vedere prețul mai ridicat al acesteia. În acest caz randamentul anodic crește și se reduce substanțial valoarea tensiunilor interne din depozitul de nichel [72, 75], așa cum rezultă din tabelul 3.2.

Tabel 3.2. Valorile tensiunilor interne în prezența ionilor  $\text{Cl}^-$  și  $\text{Br}^-$

Concentrația ionilor [mol/l]	Densitatea de curent [A/dm <sup>2</sup> ]	Tensiunile interne din depozitul de nichel [N/mm <sup>2</sup> ]
Clorură de nichel		
0,25	5	12,8
0,25	10	15,6
Bromură de nichel		
0,11	5	8,1
0,11	10	9,5

Băile pe bază de fluoborat de nichel au conductivitatea asemănătoare cu a băilor pe bază de cloruri, iar depunerile de nichel (din aceste băi) prezintă aceleași valori pentru tensiunile interne și duritate. Puterea de pătrundere este ceva mai slabă decât a băilor care conțin sulfat de nichel.

Ele au următoarea compoziție:  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \dots 300\text{-}450 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{HBF}_4$  liber  $5\text{-}40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 \dots 30\text{-}40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  sau  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \dots 80\text{-}100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots 15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3 \dots 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Se lucrează la pH ... 2 – 3,5 temperatura .... $40\text{-}80^0 \text{ C}$  și o densitate de curent în jur de  $10 \text{ A/dm}^2$  [69, 71, 72, 74],.

### **3.1. Factorii care influențează calitatea depunerilor de nichel**

Așa cum rezultă parțial și din cele expuse anterior, calitatea depunerilor de nichel depinde de o serie de factori cum ar fi: densitatea de curent, temperatura, concentrația ionilor de hidrogen, agitarea soluției de electroliți, concentrația electrolitului și adaosurile de diferite substanțe. În continuare vor fi prezentate puțin mai detaliat influențele acestor factori.

#### **3.1.1. Densitatea de curent**

Densitatea de curent este unul dintre factorii de bază care concură la obținerea depunerilor de nichel de bună calitate. Influența densității de curent se manifestă în special asupra structurii depozitului de nichel; creșterea acesteia favorizează în majoritatea cazurilor formarea depunerilor de nichel cu structură fină.

Pentru a explica acest fenomen se ia în considerare un germene cristalin, în condițiile în care se lucrează cu densitate mare de curent. În jurul acestui germene concentrația în ioni de nichel scade și în consecință potențialul cristalului în creștere se deplasează spre valori negative față de cel de echilibru. Această deplasare duce însă la deplasarea potențialului întregii suprafețe a catodului până la o valoare la care devine posibilă formarea de noi germeni de cristalizare pe acele porțiuni pe care înainte nu se descărcău ionii de nichel. În acest fel aceștia se vor găsi în cantități suficiente pentru a se constitui în configurații stabile-microcristaline.

La densități de curent mici suprapotențialul care apare la descărcarea ionilor de nichel este mic și, ca urmare viteza de creștere a germenilor cristalini, depășește viteza lor de formare. În aceste condiții se obțin în general depozite macrocristaline. Rezultă că, pentru obținerea unor depozite microcristaline, se recomandă să se lucreze cu densități mari de curent. Totuși, mărirea densității de curent se poate face numai până la o anumită limită caracteristică fiecărui caz în

parte. Limita este impusă de posibilitatea aducerii de noi ioni de nichel din soluție în spațiul catodic.

La densități de curent foarte mari și mai ales într-o soluție de electrolit care nu este agitată datorită "sărăcirii" rapide în ioni de nichel a stratului din jurul catodului, are loc descărcarea altor ioni, în special al ionilor de hidrogen, modificându-se pH-ul soluției de electrolit și apare pericolul formării de compuși greu solubili care se depun pe catod, formându-se depozite spongioase cu ocluziuni. La densități de curent și mai ridicate viteza de formare a germenilor cristalini crește atât de mult încât microcristalele nu mai au timp să se unească și depunerea devine pulverulentă.

După unii autori [50] densitatea de curent influențează și orientarea cristalitelor de nichel. Gradul de orientare crește și atinge un maxim la o anumită densitate de curent. Limita densității de curent critice poate fi deplasată prin acțiunea altor factori care să faciliteze aducerea de noi ioni de nichel din volumul soluției la catod. Acești factori sunt: agitarea soluției de electrolit, temperatura și concentrația electrolitului.

### **3.1.2. Temperatura**

Mărirea temperaturii soluției de electrolit, păstrând constantă compoziția electrolitului și densitatea de curent, micșorează valoarea diferitelor tipuri de suprapotențial, având ca efect formarea de depozite macrocristaline [76, 77]. Această influență a temperaturii se explică în primul rând prin creșterea vitezei de difuziune a ionilor ce duce la micșorarea polarizării de concentrație. Prin urmare efectele sunt contrare cu cele ale măririi densității de curent și deci se compensează reciproc. Alte efecte pozitive ale creșterii temperaturii sunt: depozitele de nichel sunt mai maleabile, scad tensiunile interne datorită micșorării cantității de hidrogen înglobat în depozitul de nichel, crește randamentul de curent anodic, înlăturându-se pasivarea anozilor, crește conductibilitatea electrică a soluției de electrolit.



Odată cu creșterea temperaturii scade și suprapotențialul de degajare a hidrogenului ceea ce în cazul descărcării ionilor de nichel poate favoriza o descărcare concomitentă. Din această cauză spațiul catodic se alcalinizează și apare posibilitatea formării hidroxidului de nichel. Acesta poate avea un efect de inhibiție asupra procesului de creștere a cristalitelor, putând să compenseze sau chiar să depășească efectul creșterii temperaturii.

Prin ridicarea temperaturii se reduce mult capacitatea de absorbție a hidrogenului în depozitul de nichel, ce are ca efect diminuarea fragilității depunerilor și a formării pittingului [76]. Totuși, depășirea unei temperaturi optime înrăutățește calitatea depozitelor de nichel. Ținând cont de efectele favorabile și defavorabile ale temperaturii, este bine să se aibe în vedere că există o limită superioară a valorii temperaturii peste care nu se pot obține depuneri calitative. În practica galvanică temperatura optimă pentru băile de nichelare este de 40-60°C.

Mărirea temperaturii peste valoarea optimă, chiar asociată cu creșterea densității de curent, cu compoziția electrolitului, cu pH-ul, cu agitarea electrolitului, va avea efecte negative asupra calității depozitului de nichel, ducând la formarea pittingului și la exfolierea straturilor de nichel.

### 3.1.3. Concentrația ionilor de hidrogen

În cazul depunerii galvanice a metalelor cu potențiale standard situate între hidrogen ( $\epsilon_{H_2/H}^0 = 0,00 \text{ V}$ ) și mangan ( $\epsilon_{Mn/Mn^{2+}}^0 = - 1,18 \text{ V}$ ) cum este și cazul nichelului ( $\epsilon_{Ni/Ni^{2+}}^0 = - 0,250 \text{ V}$ ) suprapotențialul de descărcare a hidrogenului pe aceste metale este mai mare decât în alte cazuri. Din această cauză, potențialul real de descărcare a hidrogenului se deplasează spre valori mai negative făcând posibilă depunerea acestor metale.

Independent de aciditate, în fiecare soluție de electrolit există întotdeauna o anumită cantitate de ioni de hidrogen datorită disocierii moleculelor de apă. La electrodepunerea nichelului din soluții de electroliți cu  $\text{pH} = 3\div 4,5$  concomitent

cu depunerea nichelului la catod se degajă și hidrogen. Hidrogenul aderă la suprafața electrodului sub formă de bule, repartizându-se neuniform pe suprafața acestuia [48]. Astfel se împiedică depunerea nichelului pe aceste locuri și, din această cauză, în depozit se formează goluri sau fisuri străpuse, iar acoperirea devine poroasă, fiind una din cauzele exfolierii.

În galvanotehnică, acești pori se numesc pitting.

Gradul de absorbție a hidrogenului de către metal nu este uniform și depinde de natura catodului.

Concentrația ionilor de hidrogen influențează și unele proprietăți ale depunerilor de nichel cum ar fi: duritatea, ductilitatea și tensiunile interne, lucru ilustrat în figurile 3.1, 3.2, 3.3 și 3.4 [76, 78].

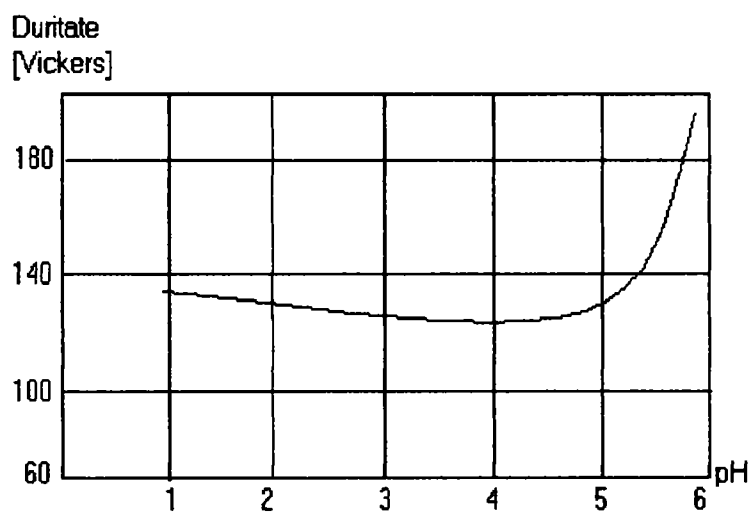


Fig.3.1. Influența pH – ului soluției de nichelare asupra durității depunerilor de nichel

Alături de valoarea pH-ului, compoziția electrolitului de nichelare influențează de asemenea duritatea depozitelor de nichel. Astfel în figura 3.2 este reprezentată această dependență.

Din figura 3.2 rezultă că pentru valori de pH mai mari de 5-5,5 duritatea crește rapid cu acesta și pare să fie funcție numai de pH. Sub aceste valori duritatea este funcție atât de pH cât și de compoziția electrolitului. Când electrolitul conține cloruri și valoarea pH-ului scade sub 5 duritatea crește ușor.

Prezența ionilor  $K^+$  conferă straturilor de nichel o duritate crescută.

În absența clorurilor, urmărindu-se în intervalul de pH 2-5,5, duritatea trece printr-un maxim pentru  $pH = 3,5$ .

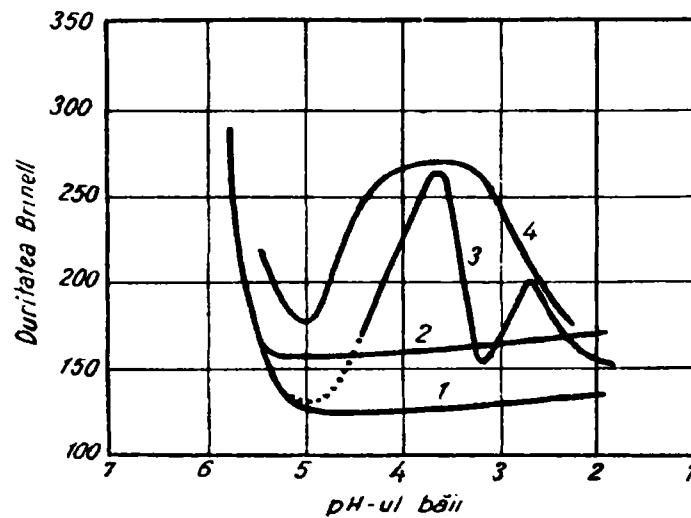


Fig.3.2. Dependența durității depozitelor de nichel de pH ( $t=35^{\circ}C$ ,  $i=1,2A/dm^2$ )

Curba 1:	$NiSO_4 \cdot 7H_2O \dots 240 \text{ g} \cdot L^{-1}$	Curba 3:	$NiSO_4 \cdot 7H_2O \dots 240 \text{ g} \cdot L^{-1}$
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O \dots 30,3 \text{ g} \cdot L^{-1}$		$K_2SO_4 \dots 2,3 \text{ g} \cdot L^{-1}$
	$H_3BO_3 \dots 30 \text{ g} \cdot L^{-1}$		$H_3BO_3 \dots 30 \text{ g} \cdot L^{-1}$
Curba 2:	$NiSO_4 \cdot 7H_2O \dots 240 \text{ g} \cdot L^{-1}$	Curba 4:	$NiSO_4 \cdot 7H_2O \dots 240 \text{ g} \cdot L^{-1}$
	$KCl \dots 19 \text{ g} \cdot L^{-1}$		$H_3BO_3 \dots 30 \text{ g} \cdot L^{-1}$
	$H_3BO_3 \dots 30 \text{ g} \cdot L^{-1}$		

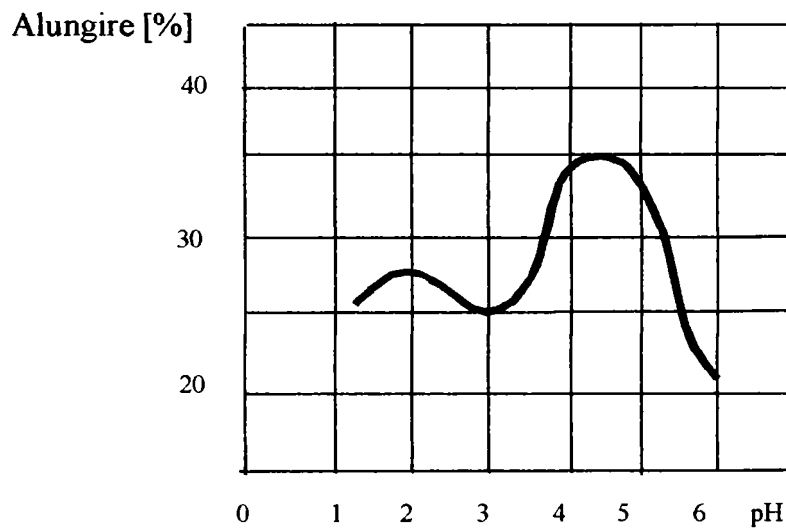


Fig.3.3. Influența pH – ului soluției de nichelare asupra ductilității depunerilor de nichel

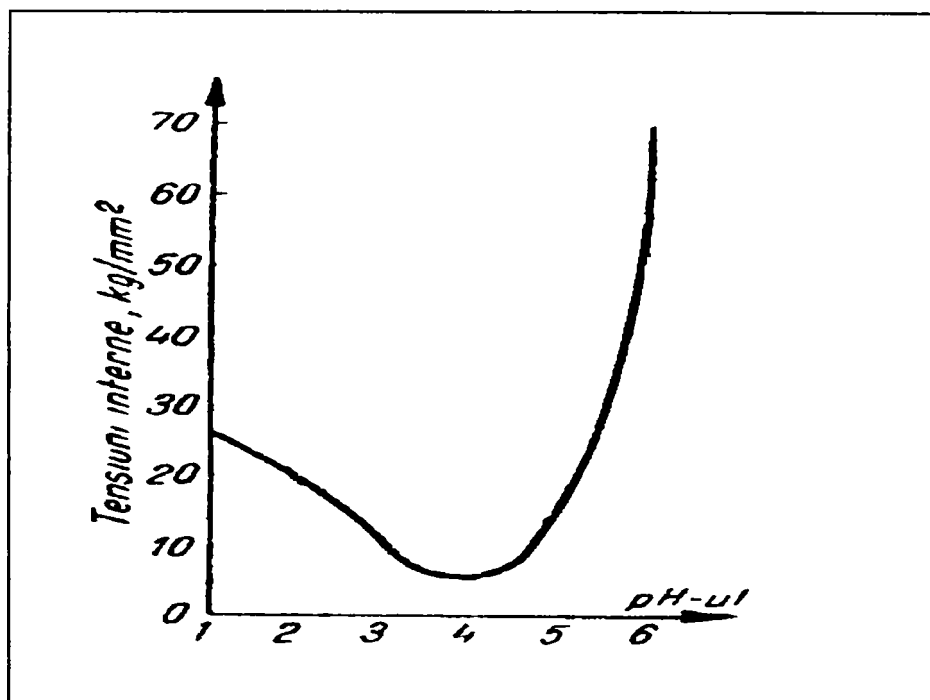


Fig.3.4. Variația tensiunilor interne ale depozitelor de nichel în funcție de pH – ul soluției de nichelare

Din figura 3.3. reiese că ductilitatea depunerilor de nichel este maximă la pH cuprins între 4 – 5, iar tensiunile interne ale depoziturilor de nichel sunt minime pentru valori ale pH-ului cuprinse între 3,5 – 4,5.

Pentru a elimina efectele negative ale degajării hidrogenului în cazul depunerii nichelului, trebuie să se cunoască cum poate fi împiedicată descărcarea ionilor de hidrogen la catod, respectiv cum poate fi mărit suprapotențialul hidrogenului.

Se poate lua în considerare relația Tafel [76]:

$$\eta_H = a + b \lg i \quad (3.1)$$

unde:  $\eta_H$  este suprapotențialul hidrogenului,

a – constantă ce depinde de natura catodului,

b – constantă care pentru soluții apoase are valoarea de aproximativ 0,12V,

i – densitatea de curent.

Din relația (3.1) și tabelul 3.3 rezultă că suprapotențialul hidrogenului crește odată cu mărirea densității de curent și depinde de natura metalului (catodului).

Tabel 3.3. Valorile  $\eta_H$  pe nichel (în valoare absolută) obținute la densități de curent diferite și temperatura de 25°C [65]

Metal (catod)	Densitatea de curent A/dm <sup>2</sup>								
	0	0,01	0,1	0,2	0,5	1	10	50	105
Ni	-	-	0,563	0,663	0,705	0,747	1,048	1,208	1,254

Sigur că mărirea densității de curent este limitată de alte neajunsuri despre care a fost vorba în capitolul 3.

Un alt mod de a deplasa potențialul de descărcare a ionilor de hidrogen spre valori cât mai negative constă în micșorarea concentrației lor în soluția de electrolit. Din relația lui Nerst se observă că prin scăderea concentrației ionilor de hidrogen potențialul de descărcare al acestora devine mult mai negativ.

Metalele cu potențial de descărcare electronegativ au în general tendința de a precipita sub formă de săruri bazice sau hidroxizi din soluții cu concentrații scăzute în ioni de hidrogen, ceea ce duce la alterarea calității depozitului metalic. Din acest motiv, în băile de nichelare se introduc substanțe tampon de pH, care mențin valoarea acestuia în limite strânse. Pentru băile de nichelare se utilizează acidul boric.

Pentru a diminua degajarea hidrogenului la catod, valoarea pH-ului trebuie corelată și cu densitatea de curent, cu temperatura băii și cu agitarea soluției de electrolit.

#### 3.1.4. Concentrația electrolitului de nichelare.

Influența concentrației electrolitului asupra depozitelor de nichel se reglează prin densitatea de curent. La o concentrație mare a ionilor de nichel și

densitate de curent mică va fi favorizată creșterea germeilor cristalini, deci se vor obține depozite macrocristaline. La prima vedere pare paradoxal ca la o concentrație mare în ioni metalici să fie mai mică probabilitatea formării de noi germeni. Dar practic nu se realizează acea sărăcire în cationi în jurul cristalului care să frâneze creșterea acestora prin “lipsă” de ioni și se deplasează astfel potențialul catodului spre valori mai negative, creându-se condiții pentru formarea de noi germeni cristalini.

La o concentrație mică a ionilor de nichel și la o densitate de curent mare, viteza procesului catodic va fi determinată de transportul de masă a ionilor din soluție. În această situație, suprapotențialul de transport de masă va fi mare, se vor forma mulți germeni cristalini și deci se vor obține depozite microcristaline.

În soluții diluate, lucrând cu densități de curent necorelate cu concentrația ionilor de nichel se obțin suprapotențiale catodice mici, care favorizează obținerea de depozite macrocristaline. Ca urmare trebuie compensată cel puțin parțial cu creșterea temperaturii, cu agitarea soluției și cu adaosuri de diferite substanțe.

### **3.1.5. Agitarea soluției de electrolit.**

Rolul esențial al agitării este acela de a favoriza aducerea ionilor de nichel din interiorul soluției în spațiul catodic, evitându-se sărăcirea în ioni de metal a stratului din imediata vecinătate a electrodului. Efectul se manifestă prin micșorarea polarizării de concentrație. Pentru a evita acest fenomen se mărește densitatea de curent combinată cu alte măsuri de mărire a polarizării catodice, astfel încât efectul global să ducă la deplasarea potențialului catodic spre valori mai negative.

Dacă în soluția de electrolit există o substanță superficial activă, capabilă să blocheze procesul de creștere al cristalelor, atunci prin agitare se va intensifica și aportul ei la suprafața catodului, putându-se lucra cu densități de curent mai mari.

Un alt efect pozitiv al agitării soluției este reducerea formării pittingului datorită împiedicării adsorbției hidrogenului la catod.

Asociată cu creșterea corespunzătoare a densității de curent și cu ceilalți parametri (temperatură, concentrația electrolitului, pH, adaos de diferite substanțe organice), efectul agitării este favorabil formării depunerilor de nichel cu suprafață netedă lipsită de proeminente [47, 52].

### 3.1.6. Adaosuri de diferite substanțe

Depunerile de nichel obținute din băi fără adaosuri de luciu sunt mate și de aceea, pentru a avea un aspect decorativ, trebuie lustruite mecanic. Pentru a elimina această manoperă suplimentară, în electroliții de nichelare se adaugă diferite substanțe organice în cantități corespunzătoare care îmbunătățesc simțitor aspectul și proprietățile depunerilor de nichel.

Natura acestor adaosuri de luciu, cât și modul de folosire sunt indicate în patente sau lucrări științifice și vor fi descrise în continuare.

Adaosurile au fost clasificate în următoarele grupe: adaosuri primare de luciu, adaosuri secundare de luciu, adaosuri de nivelare și adaosuri tensioactive.

#### 3.1.6.1. Adaosurile primare de luciu

Această categorie cuprinde acele substanțe ce conțin în molecula lor o grupare [20]:



Prima substanță utilizată în baia Watts ca adaos de luciu primar a fost acidul naftalinsulfonic [79]. Mai eficienți sunt arilpolisulfonații substituiți cu două sau trei grupări de acid sulfonic [80], în special acizii naftalin disulfonici, dintre care acidul 1,5 este cel mai potrivit [81]. Cele mai cunoscute substanțe din această grupă sunt: sulfonamidele, sulfonimidele [12, 14], acizii benzosulfonici

(mono-, di- sau tri-), acizii naftalinsulfonici (mono-, di- sau tri-), acizii alchilsulfonici și acizii arilpolisulfonici [20].

Se mai recomandă ca adaos primar de luciu difenilbenzenul și polisulfonații hidrogenați ai acestuia [9]. La aceste substanțe carbonul cu legătura dublă este prezent în inelul arilic.

O altă categorie cuprinde p-toluensulfonamida, o-benzoilsulfimida și arilsulfonsulfonații [15].

Băile moderne de nichelare utilizează ca adaosuri primare substanțe mai uzuale, ca zaharina sodică și/sau 1,4 butindiolul [16, 17, 47, 82 - 84]. Adaosurile primare se adsorb pe catod, însă nu deplasează potențialul catodic cu o valoare mare. Adăugate singular în băile de nichelare, deși au un efect bun, nu produc un luciu oglindă.

S-a stabilit experimental că proprietatea de adsorbție crește la acest tip de adaosuri dacă, pe lângă grupa sulfonică, există și azot, ceea ce a dus la recomandarea unor substanțe din categoria sulfimidelor și sulfonamidelor [12, 14, 85].

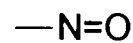
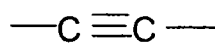
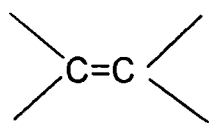
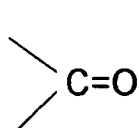
### **3.1.6.2. Adaosurile secundare de luciu**

Aceste substanțe deplasează mai puternic potențialul catodic spre valori mai negative formând depuneri de nichel cu luciu oglindă. Folosite însă singure în băile de nichelare, provoacă tensiuni interne mari în depozitul de nichel și de aceea se utilizează împreună cu adaosurile primare. Întrebuințarea concomitentă a celor două grupe de substanțe duce la obținerea depunerilor de nichel cu luciu oglindă maleabile, ductile și fără tensiuni interne.

Adaosurile de luciu secundare cuprind două subclase:

- a) subclasa ionilor metalici ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ )
- b) subclasa substanțelor organice ce conțin grupări cu legătură nesaturată de tipul:





În subclasa a intră sărurile de zinc utilizate în concentrație de  $0,03 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , de cadmiu  $0,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , de plumb  $0,01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , de seleniu sau taliu [6]. Se mai pot utiliza și sulfatii de magneziu și aluminiu.

Referitor la subclasa b, trebuie precizat că în monoacetone gruparea  $\text{>C=O}$  nu are efect asupra luciului, în schimb în policetone efectul este vizibil [86, 87].

În mod frecvent se utilizează ca adaosuri secundare de luciu aril aldehyde sulfonate, dar și aldehyde substituie cu clor sau brom influențează favorabil obținerea depunerilor lucioase [88 - 90].

Legătura  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  conținută în acetilenă are efect favorabil asupra formării luciului [17]. Dacă în baia Watts se barbotează acetilenă depunerile de nichel devin lucioase [91]. În urma experimentărilor s-a găsit că și substanțele care conțin gruparea  $\text{>C=N-}$  și gruparea  $\text{-N=N-}$  se pot folosi ca adaosuri secundare de luciu [92-94].

Tabelul 3.4 cuprinde principalele clase de substanțe organice care sunt utilizate ca adaosuri de luciu secundare.


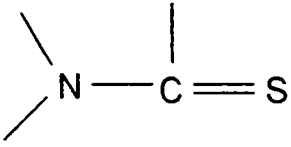
Alți autori [6] consideră că și substanțele ce conțin elementele structurale  $\text{-C-S-H}$  și  $\text{>C=C=COO-C-}$  fac parte din grupa adaosurilor secundare.

Unele brevete [95] indică acidul barbituric în cantitate de  $0,03\text{-}0,09 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  sau un compus sintetizat din  $\alpha$ -metilpiridină și aldehydă formică [96].

S-au utilizat cu succes ca adaosuri de luciu secundare diferite combinații complexe ale Co (III) și Cr (III) cu liganzi din seria hexaaminelor, monoacidopentaminelor, diacidotetraminelor, tetraacidodiaminelor și hexaacizilor [97-101]. Cele mai bune rezultate au fost obținute cu un chelat tetrudentat

etilendiimino-bis-acetilaceton-bis-piridina cobaltică  $[\text{Co ec.}(\text{Py})_2]^+$  unde ec. =  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  în formă clorură.

Tabelul 3.4. Principalele clase de adaosuri secundare de luciuri

Elemente structurale	Denumirea substanței
$> \text{C} = \text{O}$	Monoxid de carbon Cetone Aldehyde Acizi carboxilici Gelatina
$> \text{C} = \text{C} <$	Esteri alchilici nesaturați Aldehyde alchilice nesaturate
	Aldehyde arilice sulfonate Aldehyde aromatice Cumarina și derivații săi Trifenilmetan
$\text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---}$	Acetilena 1,4-Butindiol
$> \text{C} = \text{N} -$	Azine, tiazine, oxazine Chinidina Piridina, chinolina
	Tiouree și derivații săi
$-\text{N} = \text{N} -$	Coloranți azoici

### 3.1.6.3. Adaosuri cu efect de nivelare

Suprafața catodului prezintă microproeminențe și microadâncituri care în timpul electrolizei se mențin, sau chiar se pot amplifica. Metalul care se electrodepune "urmărește" cu rigurozitate microprofilul suprafeței. Pentru a elimina acest inconvenient, în băile de nichelare se adaugă diferite substanțe așa zis cu "efect de nivelare". Pe proeminențele microprofilului se produce adsorbția preferențială a adaosului de nivelare cu o creștere corespunzătoare a suprapotențialului, pe când în microadâncituri concentrația acestor substanțe și suprapotențialul este mai mic, ceea ce conduce la o densitate de curent ridicată

pe aceste porțiuni favorizantă pentru o depunere rapidă de nichel [102-104], astfel ca întreaga suprafață să ajungă la nivelul microprofililor.

Depunerea de metal se realizează în straturi succesive, pe adâncituri, până se ajunge o la nivelare a suprafeței, după care depozitul de nichel are aceeași grosime pe întreaga suprafață.

Ecuția [105] care descrie frecvența depunerii atomilor într-un punct “i” dintr-o arie dată este:

$$\omega_i = K \cdot c \cdot \exp\left(-\Delta\bar{G}_{\text{dep},i} / RT\right) \cdot \exp(-\beta z e \epsilon / RT) \quad (3.3)$$

unde:

$c$  este concentrația volumică a cationilor care se depun [moli/l]

$\Delta\bar{G}_{\text{dep},i}$  – entalpia liberă electrochimică de depunere în punctul  $i$ ,  
[kcal/mol]

$\beta$ -factor de simetrie

$\epsilon$ - potențialul de suprafață [V/electrod de referință]

Această frecvență raportată la frecvența depunerii globale calculată cu relația lui Faraday dă probabilitatea depunerii în diferite puncte  $i$  ale suprafeței catodului.

Modul cum acționează adaosurile de nivelare a fost descris astfel [105]: moleculele acestor substanțe trebuie să aibă un moment dipol ( $p$ ) pentru a interacționa cu câmpul electric perturbat de microprofil.

În acord cu termodinamica un câmp electric omogen orientează moleculele dipol. Câmpul dipolilor echilibrează câmpul central generat de o sarcină electrică cu o forță  $F$  [105]

$$F = \frac{q \cdot p}{2\pi D r^2} \quad (3.4)$$

în care :

$q$  este sarcina generatoare de câmp electric central

$p$ -momentul dipol

$D$ -permitivitatea electrică a mediului

$r$ -distanța sarcină-dipol

Câmpul electric tangențial generat de defect asimilabil cu o sarcină electrică va determina o atracție a dipolilor substanței de nivelare până la anularea câmpului.

Atât timp cât defectul persistă, adaosul trebuie să rămână adsorbit local și după nivelare difuzează lateral spre alte zone neomogene.

Pentru a da o posibilă interpretare rolului agentului de nivelare s-a stabilit o relație între energiile care concură la desfășurarea sau blocarea procesului de nivelare selectivă [105]

$$\Delta E_a < KT < \frac{q \cdot p}{2\pi D r^2} \quad (3.5)$$

unde :  $\Delta E_a$  reprezintă energia de adsorbție în punctul considerat, iar  $KT$ -energia de difuzie termică.

S-a tras concluzia că modul cum acționează un adaos de nivelare este determinat de mărimea energiei de adsorbție a agentului, de intensitatea câmpului electric și de posibilitatea redistribuirii prin difuzie laterală a ionilor metalici adsorbiți pe suprafața catodului [105].

Alți cercetători [106] consideră că gruparea anionică a adaosului de nivelare se adsoarbe pe suprafața liberă a electrozului prin chemosorbție. Procesul are loc pe contul chemosorbției moleculelor de apă, condiție primordială pentru formarea ionului hidrură necesar reducerii nichelului. Din această cauză, depunerea nichelului este frânată pe microproeminente, favorizându-se depunerea pe microadâncituri.

Acțiunea adaosului durează atâta timp cât există posibilitatea unei diferențieri de chemosorbție a moleculelor de apă pe microvârfuri și microadâncituri.

Reprezentanții cei mai tipici pentru această grupă de substanțe sunt cumarina, 1,4-butindiolul și furfuroolul.

Studiind efectul cumarinei asupra nivelării depunerilor de nichel s-a tras concluzia că ea se află în competiție permanentă cu ionii care se descarcă pe microproeminențele suprafeței catodului, pe care le blochează redistribuindu-se astfel densitatea de curent pe suprafața electrodului. S-a presupus că adsorbția cumarinei urmează o izotermă Langmuir [107].

Cumarina are totuși dezavantajul că se descompune ușor în timpul electrolizei, formând acidul o-dihidrocumaric (acidul melilotic) care este inactiv [107, 108].

Mult mai stabil este 1,4-butindiolul care are și un efect puternic de formare a luciului, dar, supradozat, scade puterea de pătrundere și randamentul catodic al băii [17, 108].

Alte substanțe cu efect de nivelare sunt: chinaldinele, benzopirinele, nitrilii și sărurile cuaternare de amoniu [12].

#### **3.1.6.4. Adaosurile tensioactive**

Substanțele tensioactive se adaugă în băile de nichelare cu scopul de a preîntâmpina fixarea bulelor de hidrogen de pe suprafața catodului, evitând astfel apariția pittingului prin efectul de umectare a suprafeței catodului.

Din grupa adaosurilor tensioactive fac parte laurilsulfatul de sodiu, laurilsulfonatul de sodiu, benzolsulfonații substituiți în gruparea alchil, acizii arilsulfonici și derivații metiltaurinei și pirolul [20, 103].

Multe dintre substanțele menționate își pierd eficacitatea la un  $\text{pH} > 4,2$ , deoarece în aceste condiții se formează hidroxidul de nichel coloidal, care adsoarbe substanțele tensioactive [84].

În ultimul timp se observă o tendință de renunțare la aceste adaosuri deoarece spumează atunci când băile de nichelare se agită cu aer comprimat.

Rolul de umectare este preluat de adaosurile secundare de luciu, în special compușii cu legătură triplă sau grupare aldehidică, care prin reducere catodică leagă o parte din hidrogen, evitând formarea porilor în depozitul de nichel.

### **3.2. Teorii referitoare la formarea luciului depunerilor galvanice de nichel**

Cu toate că există un mare număr de lucrări și rețete pentru obținerea galvanică a depozitelor de nichel lucioase, explicarea mecanismului formării luciului nu poate fi considerată ca rezolvată definitiv.

Aceste încercări de a explica formarea luciului au condus la următoarele teorii [6, 84]: teoria mediului reducător, teoria ionilor complecși, teoria microcristalelor, teoria texturii și teoria de adsorbție.

Primele două nu au consistență din punct de vedere al chimiei moderne.

#### **3.2.1. Teoria microcristalelor**

Unii cercetători [109] consideră că luciul depunerilor galvanice de nichel se datorează faptului că mărimea cristalitelor este mai mică decât cea mai mică lungime de undă a luminii vizibile (circa 0,4  $\mu\text{m}$ ) [110]. Dacă se electrodepun cristalite mai mici decât 0,4 microni, lipsește în totalitate difuzia luminii, reflexia razelor de lumină este maximă și, astfel, depunerea apare lucioasă.

Depunerile de nichel cu grosimi mai mari de 2  $\mu\text{m}$  pot fi lucioase numai dacă sunt formate din cristalite foarte mici, mai mici decât lungimea de undă a luminii reflectate [110]. Acest fenomen s-a observat la depozitele de nichel obținute din băi în care s-au introdus adaosuri de luciu (acid naftalindisulfonic). În unele cazuri, depunerile galvanice de nichel îndeplinesc aceste condiții, fără însă să fie lucioase [111].

Pe baza determinărilor röntgenografice s-a stabilit că nu există o relație univocă între mărimea cristalitelor și luciu [112].

Se pare că pentru obținerea depunerilor lucioase mărimea cristalitelor nu este o condiție suficientă, fiind necesari și alți factori, cum ar fi gradul de orientare al acestora, densitatea de așezare și dezvoltarea microreliefului [113].

Ca urmare, această teorie nu este suficient de consistentă pentru a explica formarea luciului.

### **3.2.2. Teoria texturii**

În urma experimentărilor s-a tras concluzia că proprietatea de reflexie a nichelului depus galvanic este cu atât mai mare cu cât orientarea cristalitelor este mai regulată. De regulă, nichelul lucios se depune cu o structură lamelară tipică, în funcție de condițiile de electroliză [114].

Dacă o suprafață plană a cristalului este aranjată paralel cu suprafața de bază, formând o suprafață uniformă care reflectă în totalitate lumina, apare luciul [110]. Chiar dacă mărimea cristalitelor depășește lungimea de undă a luminii, dar ele sunt orientate paralel cu suprafața, depozitul apare lucios [110]. Înseamnă că proprietatea de reflexie a nichelului depus galvanic este legată de o anumită textură (orientarea straturilor după o anumită axă față de substrat), caracteristică fiecărei depuneri [114]. Pentru o anumită mărime a cristalitelor apar depuneri mate de nichel, dacă suprafața acestora face un unghi mare cu suprafața bazei. În cazul când textura este incompletă, capacitatea de reflexie se micșorează și este cu atât mai mică cu cât orientarea cristalitelor este mai dezordonată.

Prezența în băile de nichelare ale adaosurilor de luciu și condițiile de electroliză influențează orientarea și stratificarea straturilor de nichel [115-118]. Astfel, adaosurile de luciu primare își manifestă acțiunea lor asupra texturii la densități mici de curent, pe când adaosurile secundare acționează asupra gradului de orientare a cristalitelor la densități de curent mijlociu și mari, precum și la valori ridicate ale pH-ului.

După părerea unor autori [119] orientarea cristalitelor se modifică nu numai cu natura adaosurilor de luciu, ci și cu concentrația lor. După câte se pare, stratificarea depozitelor de nichel poate fi o consecință a adsorbției substanțelor organice la catod.

Alți cercetători [47, 120-123] susțin ipoteza că formarea unei sau altei texturi este determinată de adsorbția selectivă la catod a hidrogenului atomic și ale particulelor coloidale de compuși cu nichel.

Orientarea cristalitelor se modifică nu numai în prezența adaosurilor de luciu, ci și prin tratarea anodică a depozitelor de nichel mat sau semilucios în soluții potrivite [124, 125].

Nici această teorie nu are elemente suficiente pentru a explica formarea luciului.

### **3.2.3. Teoria adsorbției**

Această teorie completează teoria microcristalelor și teoria texturii, privind formarea luciului depunerilor galvanice. Substanțele organice care conduc la apariția depunerilor lucioase de nichel se adsorb pe catod, influențând direct procesele de electrod și potențialul catodic [118, 126-133]. Fenomenul adsorbției este confirmat prin aceea că adaosurile de agenți de luciu dispar repede din băile de galvanizare [17, 20, 134].

Analizele efectuate din depozitele de nichel au scos în evidență prezența sulfurului și carbonului, elemente conținute în adaosurile de luciu. Conținutul de sulf variază între 0,03 și 0,08 %, iar cel de carbon între 0,015 și 0,08 % din masa stratului depus [20]. În unele cazuri, cantitatea de sulf ajunge până la 0,137-0,143% [20].

Unii autori [50, 133] consideră că adaosurile de luciu care conțin sulf reacționează cu ionii de nichel, formând sulfura de nichel coloidală, care se adsoarbe la catod, având un efect pozitiv asupra formării luciului.



Alții [103, 135-137] susțin că luciul se datorează adaosurilor de nivelare care se adsorb pe microproeminente pe care le blochează și, în acest caz, muchiile cristalelor scad la dimensiuni atât de mici încât mărimea lor este mai mică decât cea mai mică lungime de undă a luminii vizibile. Mecanismul de nivelare a fost dovedit experimental utilizând metoda cu inhibitori radioactivi [138].

Se presupune că adsorbția adaosurilor de luciul se produce în două moduri [139]:

1. Adaosurile se adsorb pe unele locuri active ale rețelei cristaline.
2. Adsorbția are loc pe muchii bine definite ale microcristalului în creștere.

În felul acesta se încearcă să se explice, pe lângă formarea luciului, și efectul de nivelare al adaosurilor.

În unele cazuri s-a observat că nu substanțele organice adăugate în bările de nichelare influențează pozitiv formarea luciului, ci produșii lor de descompunere, rezultați așa cum am mai amintit în timpul electrolizei, prin reacții de reducere, hidroliză, hidrogenare etc. [50, 72, 129]. Aceștia pot reacționa unul cu celălalt în spațiul catodic sau chiar cu ionul  $\text{Ni}^{2+}$  care se descarcă. Cele afirmate sunt valabile mai ales în cazul compușilor care conțin sulf [50].

Altă teorie [50, 137] consideră că formarea luciului este determinată și de prezența în spațiul din apropierea catodului a unui gel fin de hidroxid de nichel, pe care se adsorb substanțe cu activitate superficială. În sprijinul acestor afirmații vin și alți autori [140-142] care susțin că acțiunea de inhibare a creșterii germenilor de cristalizare se datorează adsorbției la catod a substanțelor organice cu grupe polare, care sunt adsorbite pe hidroxidul de nichel. Rolul determinant în formarea luciului îl are gradul de dispersie al hidroxidului de nichel [143, 144].

În cazul electrodepunerii nichelului s-a găsit experimental că numai substanțele organice care măresc potențialul catodic cu 14-97 mV [145] sau 20 – 50 mV influențează pozitiv formarea luciului [146].

Din cele expuse rezultă că, în prezent, nu există o teorie unitară care să explice formarea depozitelor lucioase. Se poate spune, doar în ce condiții de electroliză se pot obține depuneri de nichel lucios și care factori determină acest aspect al suprafeței.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

Cercetările întreprinse de noi au urmărit îmbunătățirea performanțelor băii de tip Watts, în paralel cu obținerea unor straturi de nichel cu luciu oglindă. În acest sens, am pornit de la ideea de a stabili o nouă rețetă de nichelare lucioasă, precis controlabilă și reproductibilă, care să se aplice industrial și să poată fi corectată pe parcursul exploatării într-un domeniu mai larg de temperatură și densitate de curent.

În condiții industriale, compoziția electroliților de nichelare clasici variază în limite largi ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  între  $150\text{-}400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  între  $40\text{-}200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  între  $30\text{-}60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), fără să afecteze calitatea depunerilor de nichel. Compoziția acestor băi se alege în funcție de agresivitatea mediului în care sunt folosite piesele nichelate, condițiile de calitate care se impun acestora, durata de funcționare a reperelor etc.

Important este să se aleagă în așa fel compoziția băii, încât să se obțină depuneri de nichel cu caracteristicile menționate mai sus.

În practica galvanică, rețeta clasică de nichelare (baia Watts) nu a dat rezultate favorabile în cazul nichelării reperelor profilate. Depunerile de nichel pe aceste suprafețe nu au avut grosimea constantă, luciul oglindă și au prezentat arsuri pe porțiunile convexe.

Pentru obținerea depunerilor de nichel lucioase în băile de nichelare se adaugă diferite substanțe organice, ce au efect asupra producerii luciului. Rolul hotărâtor asupra calității depozitului de nichel revin adaosurilor de luciu.

Pe baza cercetărilor preliminare, pe care le-am efectuat la nivel de laborator și la nivel industrial, am propus spre utilizare o baie de nichelare tip Watts cu următoarea compoziție:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,
$\text{H}_3\text{BO}_3$	$40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

iar ca adaosuri de luciu: zaharina sodică, 1,4-butindiolul, alcoolul propargilic și lauril-sulfatul de sodiu, ca adaos antipitting. Substanțele menționate se regăsesc în diverse rețete de nichelare lucioasă, dar natura și proporțiile compușilor organici diferă de compoziția propusă de noi.

Rețeta noastră face obiectul unui brevet de invenție [17] și a fost aplicată industrial la S.C. "OPTIUM" S.A. ARAD, pentru nichelarea reperelor metalice la umbrele și cărucioare pentru copii.

S-a avut în vedere ca substanțele utilizate în calitate de adaosuri de luciu să producă luciu oglindă, să fie ușor de procurat, stabile în timp, să nu inducă tensiuni interne în depozitul de nichel și să fie mai puțin sensibile față de impuritățile care se găsesc ocazional în băile de nichelare, care probabil măresc polarizarea catodică.

Scopul final a fost ca depunerile de nichel obținute cu rețeta noastră, în exploatarea industrială, să prezinte următoarele caracteristici:

- să aibă aderență bună la substratul de bază pentru evitarea exfolierii,
- să aibă luciu oglindă,
- aspectul lucios al suprafeței nichelate să se păstreze în timp,
- grosimea depozitului de nichel să fie uniform repartizată pe întreaga suprafață a metalului de bază,
- depunerea de nichel lucios să nu prezinte pitting și arsuri,
- în funcție de utilizarea obiectului nichelat, să se poată obține depuneri cu o duritate și maleabilitate corespunzătoare.

În laborator am studiat influența fiecărui component asupra:

- polarizării catodice, dat fiind faptul că în majoritatea cazurilor substanțele care deplasează potențialul catodic spre valori mai negative influențează favorabil formarea germenilor microcristalini și implicit apariția luciului,
- electrocristalizării,
- densității de curent optime la care se obțin depuneri de nichel cu luciu oglindă,
- randamentului de curent,
- parametrilor optimi de exploatare a băilor de nichelare,
- rezistenței la coroziune a depunerilor de nichel, în camera cu ceață salină.

De asemenea, am stabilit modul de regenerare a electrolitului de nichelare, prin adaosuri și timpul după care este necesară adăugarea.

Pentru determinarea concentrațiilor optime ale adaosurilor de luciu utilizate în baia de nichelare propusă, am pornit de la ideea că în conformitate cu datele din literatura de specialitate, adaosurile primare se utilizează în concentrații care variază între limitele  $0,8-8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , iar cele secundare între  $0,1-0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-4}$ .

### STUDII DE VOLTAMETRIE ASUPRA ADAOSURILOR DE LUCIU DIN BĂILE DE NICHELARE

Din datele din literatură [126-144] și din datele experimentale [130-132, 138, 147] reiese cu certitudine că adaosurile de luciu influențează polarizarea catodică și, implicit, structura microcristalină a straturilor de nichel. Această influență poate fi studiată prin voltametrie liniară și ciclică, obținând astfel informații despre influența naturii adaosurilor de luciu asupra proceselor de electrod în general și despre influența zaharinei sodice, alcoolului propargilic, 1,4-butindiolului, și lauril sulfatului de sodiu asupra procesului de nichelare în particular.

#### 4.1. Curbe de polarizare liniare

Trasarea curbelor de polarizare a fost efectuată cu ajutorul unui potențostat de tip Princeton Applied Research 173, echipat cu Universal Programmer și Înregistrator X-Y Hewlett-Packard 7035 B.

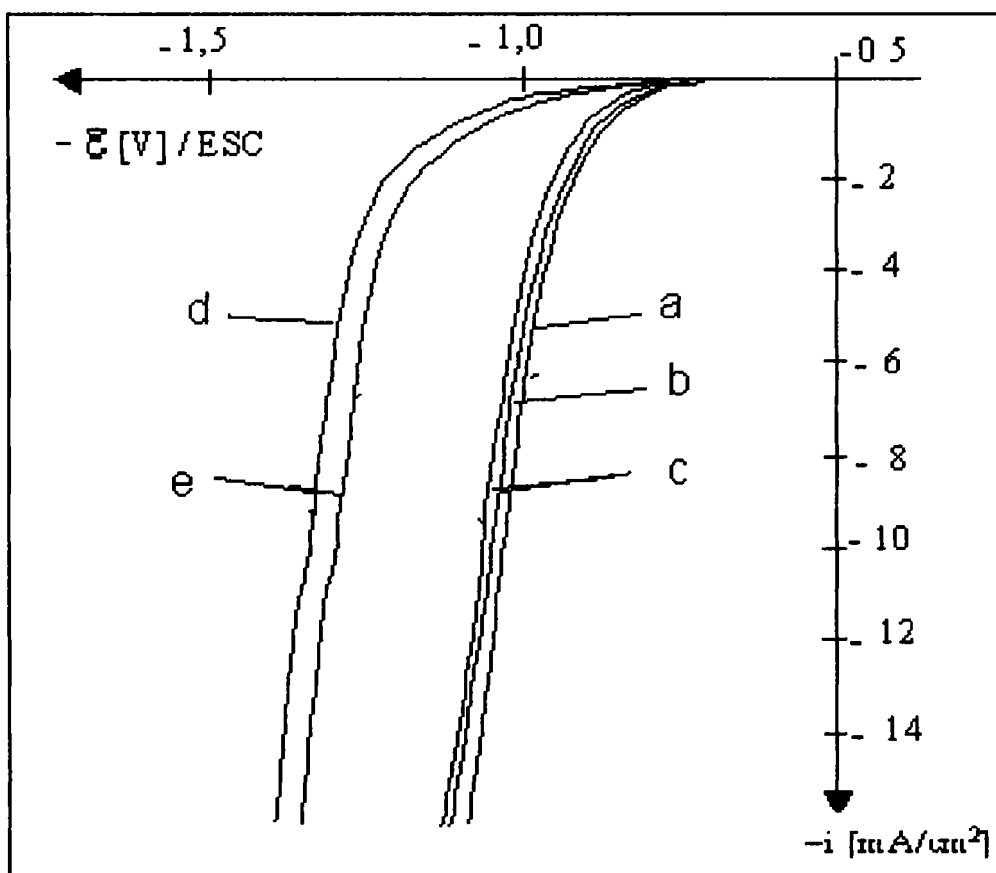
Pentru studiul comportării electrochimice ale adaosurilor de luciu în timpul electrodepunerii nichelului, am utilizat celula de coroziune Princeton.

Ca electrod de lucru s-a folosit nichel lucios cu suprafața de  $1 \text{ cm}^2$ . Lustruirea s-a executat cu Spray Diamond Struers, având granulația finală de  $1/4 \mu\text{m}$ . În calitate de contraelectrod s-au folosit două bare din grafit plasate simetric față de electrodul de lucru, iar ca electrod de referință s-a utilizat electrodul saturat de calomel (ESC).

Soluția de electrolit folosită a fost baia convențională Watts cu următoarea compoziție:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) și  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). pH-ul soluției a fost 4,5 iar temperatura de lucru a fost  $20^\circ\text{C}$ . Soluția de electrolit nu a fost agitată în timpul determinărilor. Viteza de polarizare utilizată a fost de  $100 \text{ mV/s}$ .

Prin trasarea curbelor de polarizare catodice pe nichel lucios, s-a urmărit influența adaosurilor de luciu asupra procesului catodic [128-138]. Ca adaosuri de luciu am utilizat zaharina sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 1,4-butindiolul ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), alcoolul propargilic ( $0,1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ ) și lauril sulfatul de sodiu cu rol antipitting ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), la concentrațiile optime determinate cu celula Hull (cap 6).

Îmbunătățirea aspectului depunerilor de nichel se obține datorită deplasării potențialului catodic spre valori mai negative, în prezența adaosurilor de luciu propuse de noi, așa cum rezultă din modificările care apar la curbele de polarizare reprezentate în fig. 4.1-4.5.



**Fig. 4.1. Curbe de polarizare catodică în soluție de nichelare, cu adaosuri de luciu**

Curba a – Soluție de electrolit fără adaosuri

Curba b - Soluție de electrolit + zaharină sodică  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Curba c - Soluție de electrolit + lauril sulfat de sodiu  $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Curba d - Soluție de electrolit + 1,4 -butindiol  $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Curba e - Soluție de electrolit + alcool propargilic  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$

Se poate observa din figura 4.1. că, în cazul electrodului din nichel lucios, zaharina sodică nu deplasează semnificativ potențialul catodic spre valori mai negative (curba b), fapt confirmat și în literatura de specialitate [50], în timp ce 1,4-butindiolul și alcoolul propargilic deplasează puternic potențialul catodic spre valori mai negative.

Adaosul tensioactiv, lauril sulfatul de sodiu, cu toate că nu are rolul de adaos de luciu, deplasează mai puternic potențialul catodic spre valori mai negative decât zaharina sodică (curba c). Experimental s-a observat că adăugat în baia de nichelare influențează în mică măsură formarea luciului, dar este util pentru evitarea pittingului.

Dat fiind faptul că alcoolul propargilic și 1,4-butindiolul influențează semnificativ potențialul catodic, am urmărit în continuare influența acestor substanțe organice la concentrații diferite asupra polarizării catodice. În aceste cazuri s-a mărit domeniul densității de curent în care s-a lucrat, pentru a include densitățile de curent la care se operează la nivel industrial (figura 4.2).

Din voltamogramele trasate în figura 4.2 se constată că alcoolul propargilic la concentrații relativ reduse ( $0,02 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  soluție) deplasează potențialul catodului sensibil spre valori mai negative, probabil printr-un mecanism de adsorbție (curba b).

La al doilea ciclu de baleiere curba se deplasează spre valori mai pozitive (curba b'), ceea ce sugerează participarea directă a alcoolului propargilic în procesul catodic ca reactant, produșii de reacție, 2-propen-diol și 1-propanolul influențând mai puțin procesul catodic. La mărirea concentrației alcoolului propargilic ( $0,1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  soluție), ponderea reacției de reducere a acestuia în cadrul procesului global de electrod crește, ceea ce face ca la această concentrație curba de polarizare să fie deplasată spre valori mai negative decât în primul caz. La al doilea ciclu de baleiere curba se suprapune peste cea



obținută în primul ciclu, întrucât concentrația substratului organic din vecinătatea electrodului de lucru se menține la valori ridicate.

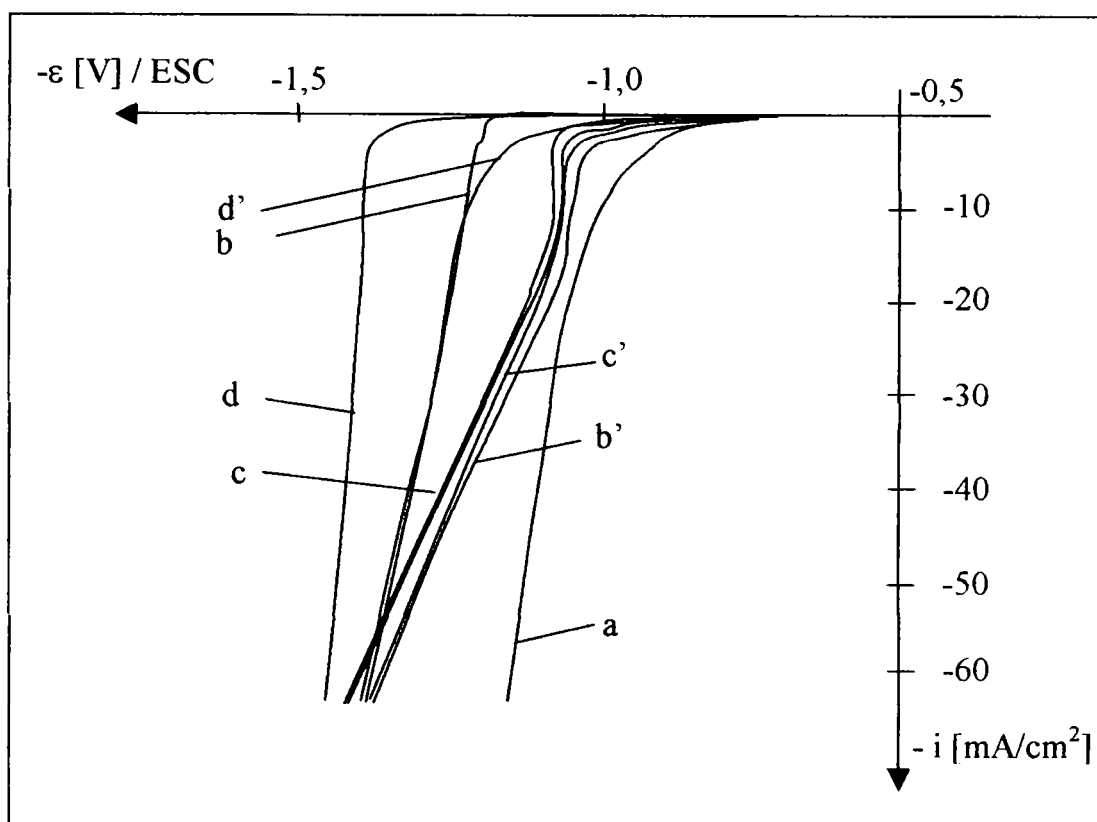


Fig. 4.2. Curbe de polarizare catodică în soluție de nichelare cu adaos de alcool propargilic și 1,4-butindiol

Curba a – soluție de electrolit fără adaosuri de substanțe organice

Curba b – soluția a +  $0,02 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  alcool propargilic (primul ciclu de baleiere)

Curba b' – soluția a +  $0,02 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  alcool propargilic (al doilea ciclu de baleiere)

Curba c – soluția b +  $0,1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  alcool propargilic (primul ciclu de baleiere)

Curba c' – soluția b +  $0,1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  alcool propargilic (al doilea ciclu de baleiere)

Curba d – soluția b +  $0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  1,4 - butindiol (primul ciclu de baleiere)

Curba d' – soluția b +  $0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  1,4 -butindiol (al doilea ciclu de baleiere)

Acesta este și motivul pentru care alcoolul propargilic nu are efect benefic asupra calității depunerilor de nichel, la concentrații mai mari decât  $0,1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  soluție. O comportare similară este observată și în prezența 1,4-butindiolului (curba d și curba d').

În continuare au fost trasate curbele de polarizare folosind concentrații diferite pentru adaosurile de luciu, cu scopul de a observa influența acestora asupra potențialului catodic. La o concentrație de  $1,4 \text{ g L}^{-1}$  1,4 – butindiol, a zaharinei sodice de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  și alcool propargilic de  $0,12 \text{ mL L}^{-1}$ , curbele de polarizare se suprapun, așa cum rezultă din figura 4.3 (curbele b și c), ceea ce înseamnă că la aceste concentrații zaharina sodică nu influențează potențialul catodic.

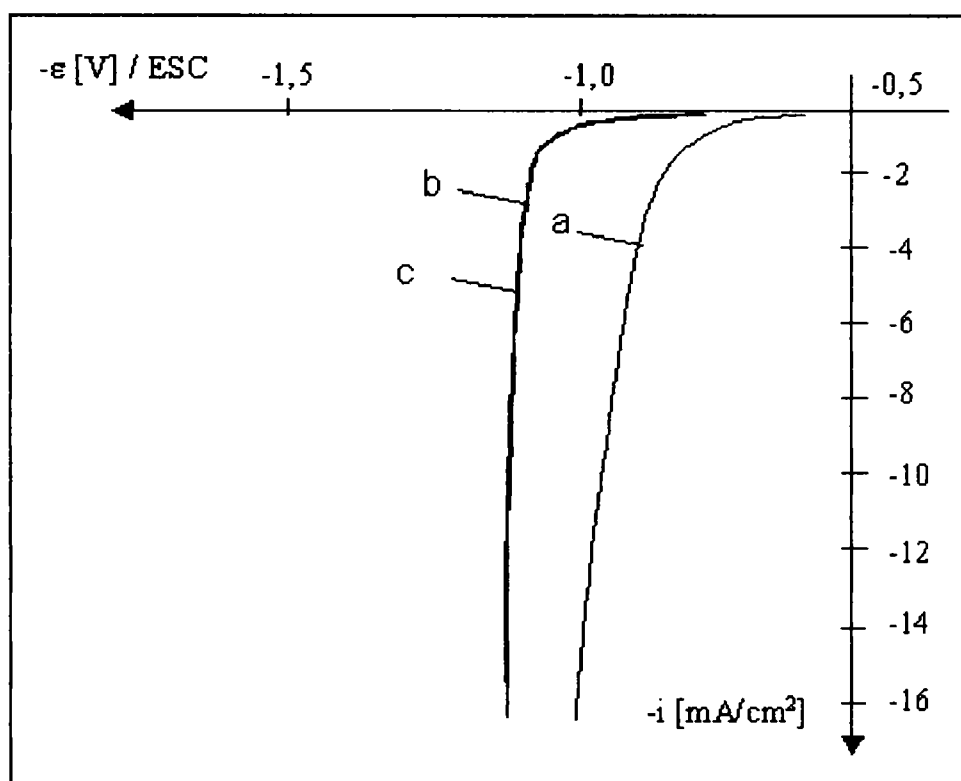


Fig. 4.3. Curbe de polarizare catodică în soluție de nichelare cu adaos de alcool propargilic, 1,4 – butindiol și zaharină sodică.

Curba a – soluția de electrolit fără substanțe organice

Curba b – soluția a +  $0,12 \text{ mL L}^{-1}$  alcool propargilic +  $1,4 \text{ g L}^{-1}$  1,4–butindiol

Curba c – soluția b +  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  zaharină sodică

Au fost trasate, de asemenea, voltamogramele liniare pe catod de cupru lucios (figura 4.4) și pe electrod de oțel lucios (figura 4.5) în soluție de electrolit cu aceeași compoziție ca în figura 4.1, cu scopul de a obține informații asupra proceselor de electrod care au loc în faza de inițiere a germenilor de cristalizare pe suport de cupru sau oțel, așa cum se întâmplă în practica galvanică.

Din figura 4.4. rezultă că la electrodepunerea nichelului pe catod de cupru lucios zaharina sodică deplasează puternic potențialul catodic spre valori mai negative.

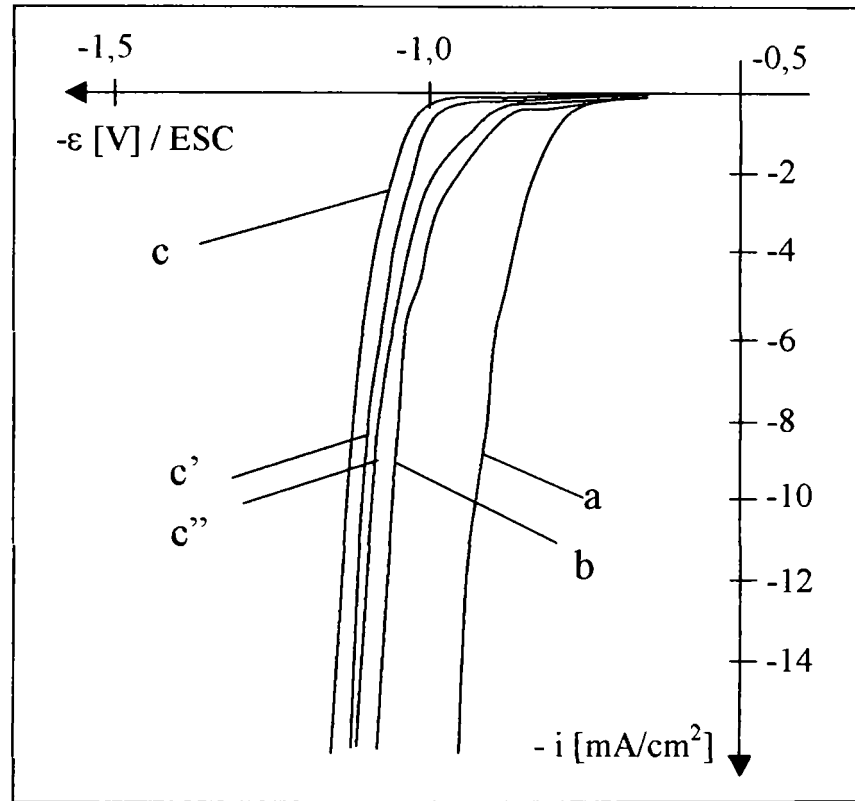


Fig. 4.4. Curbe de polarizare catodică în soluție de nichelare cu adaos de substanțe organice. Electrode de lucru Cu lucios. Viteza de polarizare:  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $t = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ .

Curba a – soluția de electrolit fără adaosuri de substanțe organice

Curba b – soluția a +  $0,12 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  alcool propargilic +  $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  1,4-butindiol

Curba c – soluția b +  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  zaharină sodică

Curba c' - soluția c (al doilea ciclu de baleiere)

Curba c'' - soluția c (al treilea ciclu de baleiere)

Pe măsura depunerii nichelului pe electrodul de cupru, voltamogramele obținute în prezența zaharinei sodice se apropie de curba b (fără zaharină), ceea ce demonstrează că zaharina are un slab efect depolarizant pentru procesele catodice pe nichel. Prin urmare, zaharina sodică influențează doar faza de inițiere a germenilor de cristalizare la depunerea nichelului pe substrat de cupru sau aliaje de cupru.

În cazul utilizării ca electrod de lucru a cuprului lucios sau oțelului lucios, s-a redus domeniul valorii densității de curent până la  $16 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , deoarece la valori mai mari se depune nichelul mat, mărindu-se suprafața reală a catodului, determinările nefiind reproductibile.

Voltamogramele liniare trasate pe electrod de oțel lucios sunt prezentate în figura 4.5, din care se observă că voltamogramele b și c practic se suprapun, ceea ce înseamnă că pe catod de oțel lucios, la fel ca și în cazul nichelului lucios, zaharina sodică nu influențează sensibil polarizarea.

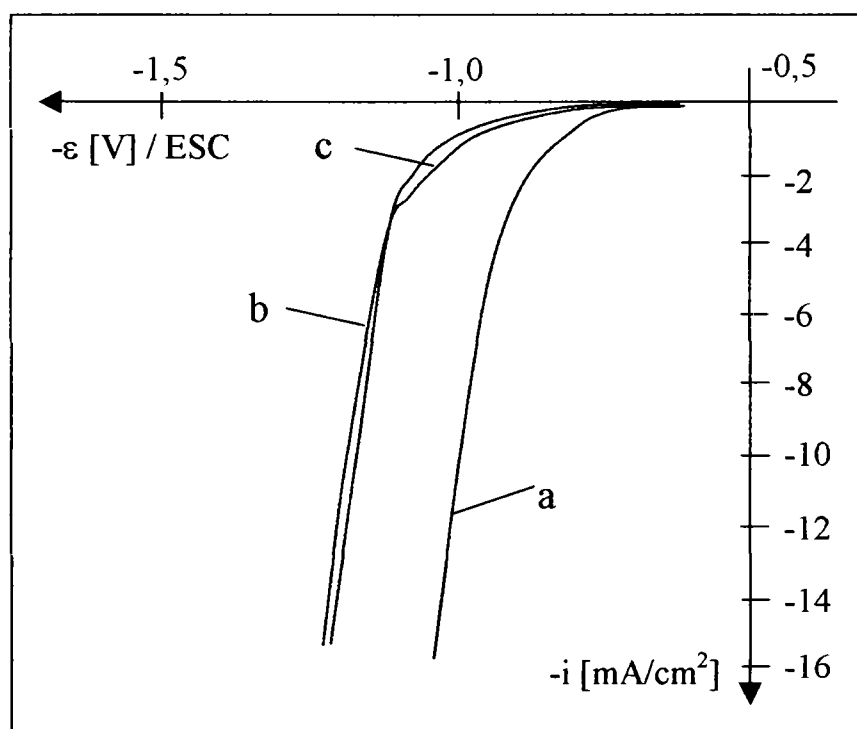


Fig. 4.5. Curbe de polarizare catodică în soluție de nichelare cu adaos de substanțe organice. Electrode de lucru oțel lucios, viteza de polarizare  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $t = 20^{\circ} \text{ C}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ .

Curba a – soluția fără adaosuri organice

Curba b – soluția a +  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  alcool propargilic +  $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  1,4 – butindiol

Curba c – soluția b +  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  zaharină sodică.

Din reprezentarea curbelor de polarizare se pot trage următoarele concluzii:

- zaharina sodică influențează doar faza inițială a depunerii nichelului pe suport de cupru, contribuind la obținerea unor depozite microcristaline, ceea ce se materializează într-o aderență foarte bună a metalului depus pe substrat,
- în cazul depunerii nichelului pe suport de nichel cel mai puternic efect de polarizare îl are 1,4-butindiolul, urmat de alcoolul propalgilic, prin urmare, aceste două substanțe, au rolul hotărâtor în formarea unui număr mare de germeni de cristalizare, având ca efect obținerea unor depozite cu luciu oglindă. Cu alte cuvinte, alcoolul propalgilic și 1,4-butindiolul îndeplinesc rolul de adaosuri de luciu,
- faptul că zaharina sodică influențează sensibil polarizarea catodică doar pe electrodul de cupru lucios, spre deosebire de nichelul lucios și oțelul lucios, ne îndreptățește să tragem concluzia că zaharina sodică influențează doar faza inițială a depunerii nichelului pe suport de cupru, contribuind la obținerea unor depozite microcristaline, ceea ce se materializează într-o aderență foarte bună a stratului depus pe suport. Întrucât zaharina sodică adăugată singular în baie nu produce un luciu oglindă, aceasta poate fi încadrată în categoria adaosurilor primare de luciu.

Din curbele de polarizare reprezentate în fig. 4.4.-4.5. reiese că depunerile de nichel obținute cu rețeta propusă de noi se pot realiza pe substrat de cupru, dar și direct pe oțel. În ambele cazuri, adaosurile de luciu deplasează potențialele catodice spre valori mai negative, ceea ce a condus la obținerea depozitelor de nichel cu luciu oglindă. Experimentările realizate la scară industrială au confirmat rezultatele obținute în laborator. Astfel, reperetele nichelate doar în prezența zaharinei sodice și a agentului antipitting au fost semilucioase și lipsite de pori. La adăugarea ulterioară a 1,4-butindiolului depunerile au devenit lucioase. Rolul hotărâtor pentru obținerea luciului oglindă l-a avut alcoolul

propargilic, fapt confirmat și de structura microcristalină ale depozitelor de nichel (capitolul 6).

În exploatarea industrială, pentru obținerea depunerilor de nichel de calitate este necesar să se păstreze concentrațiile în adaosurile de luciu, în conformitate cu rețeta propusă. Depășirea acestor concentrații, în special, a alcoolului propargilic (peste  $0,1 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ), a condus la obținerea depunerilor de nichel cu tentă închisă.

Am verificat în practica galvanică, dacă depunerile de nichel lucioase se pot realiza direct pe oțel, fără faza intermediară de cuprare cianurică. Rezultatele practice obținute au demonstrat că acest lucru este posibil, fiind aplicată la scară industrială la nichelarea lucioasă a reperelor pentru umbrele și cărucioare pentru copii. În acest fel s-a redus prețul de cost al reperelor nichelate și s-a eliminat poluarea factorului de mediu apă cu cianuri.

#### **4.2. Curbe de polarizare potențiodinamice**

Comportarea electrochimică a adaosurilor de luciu a fost studiată cu ajutorul curbelor potențiodinamice, trasate cu aparatura utilizată la obținerea curbelor de polarizare liniară.

Ca electrod de lucru s-a utilizat nichel lucios și platină lucioasă, viteza de polarizare a fost de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-4}$ . Soluția nu a fost agitată.

În figura nr. 4.6 sunt redată curbele potențiodinamice în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M ca electrolit indiferent ( $\text{pH} = 7,5$ ), cu diferite adaosuri de luciu: zaharină sodică (curba c), 1,4-butindiol (curba e) și alcool propargilic (curba f). Experimentările au fost efectuate la diferite concentrații ale adaosurilor de luciu.

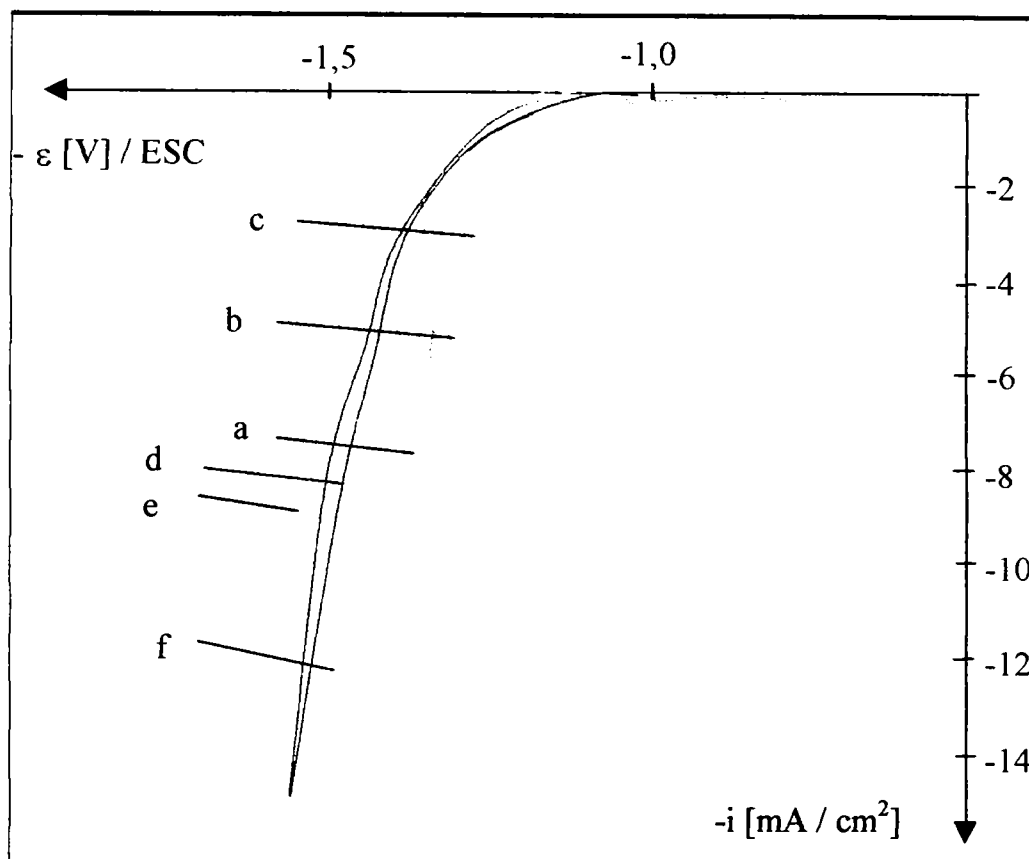


Fig. 4.6. Curbe potențiodinamice obținute din soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, în prezența adaosurilor de luciu. Volum soluție: 700 mL. Electrode de lucru Ni lucios.

- a) Soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M;
- b) Idem a + 1,4 g zaharină sodică ( $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- c) Idem b + 2,8 g zaharină sodică ( $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- d) Idem c + 0,28 g 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- e) Idem d + 0,7 g 1,4-butindiol (total  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- f) Idem e + 0,4 mL alcool propargilic ( $0,6 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Ca și în cazul curbelor de polarizare se constată că zaharina sodică nu deplasează potențialul catodic spre valori mai negative, se înregistrează chiar o ușoară depolarizare pe care o atribuim transformărilor suferite de zaharina sodică la catod, așa cum este evidențiat în paragraful 4.1. (figura nr. 4.1 curba b, figura nr. 4.3 curba c).

Faptul că zaharina sodică suferă un proces de reducere la catod este relevat de curbele de polarizare trasate la o sensibilitate mai mare, pe care este

observat curentul limită pe care-l atribuim reducerii zaharinei sodice (figura nr. 4.7, curba b).

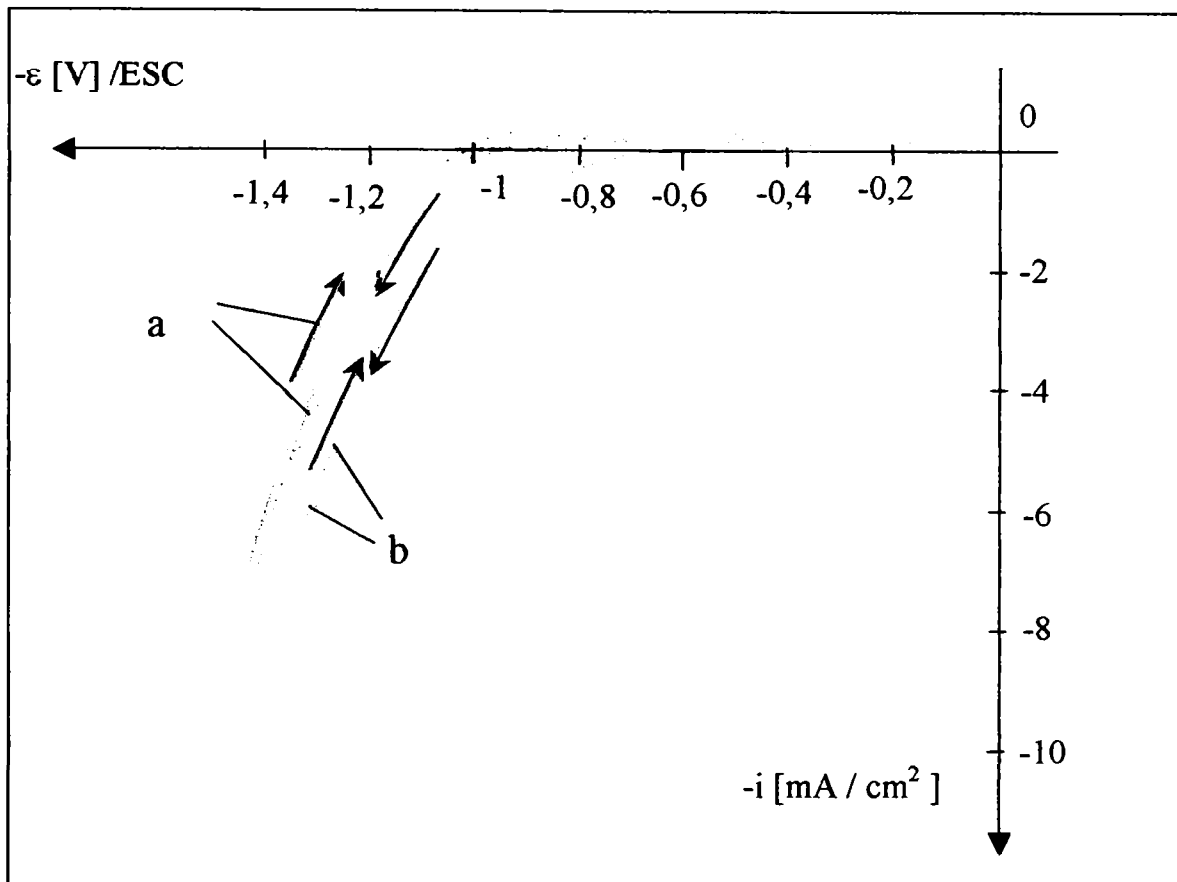


Fig. 4.7. Curbe potențiodinamice obținute din soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, în prezența zaharinei sodice. Volum soluție: 200 mL. Electrode de lucru Ni lucios.

- a) Soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M
- b) Idem a + 1 g zaharină sodică

Alcoolul propargilic, așa cum rezultă din curbele de polarizare liniare (figura nr. 4.1. curba e), la concentrație redusă, are efect polarizant și prin urmare la aceste concentrații poate îndeplini rolul de agent secundar. La mărirea concentrației (figura 4.6, curba f) se constată o depolarizare a curbei față de cea obținută în soluție care conține 1,4-butindiol, întrucât alcoolul propargilic devine reactant în procesul catodic.



Comportarea electrochimică a alcoolului propargilic este scoasă în evidență de curbele de polarizare trasate în intervalul de potențial situat între  $-0,8 \text{ V} \div +1,2 \text{ V}$  (figura nr. 4.8), pe electrod de platină lucioasă.

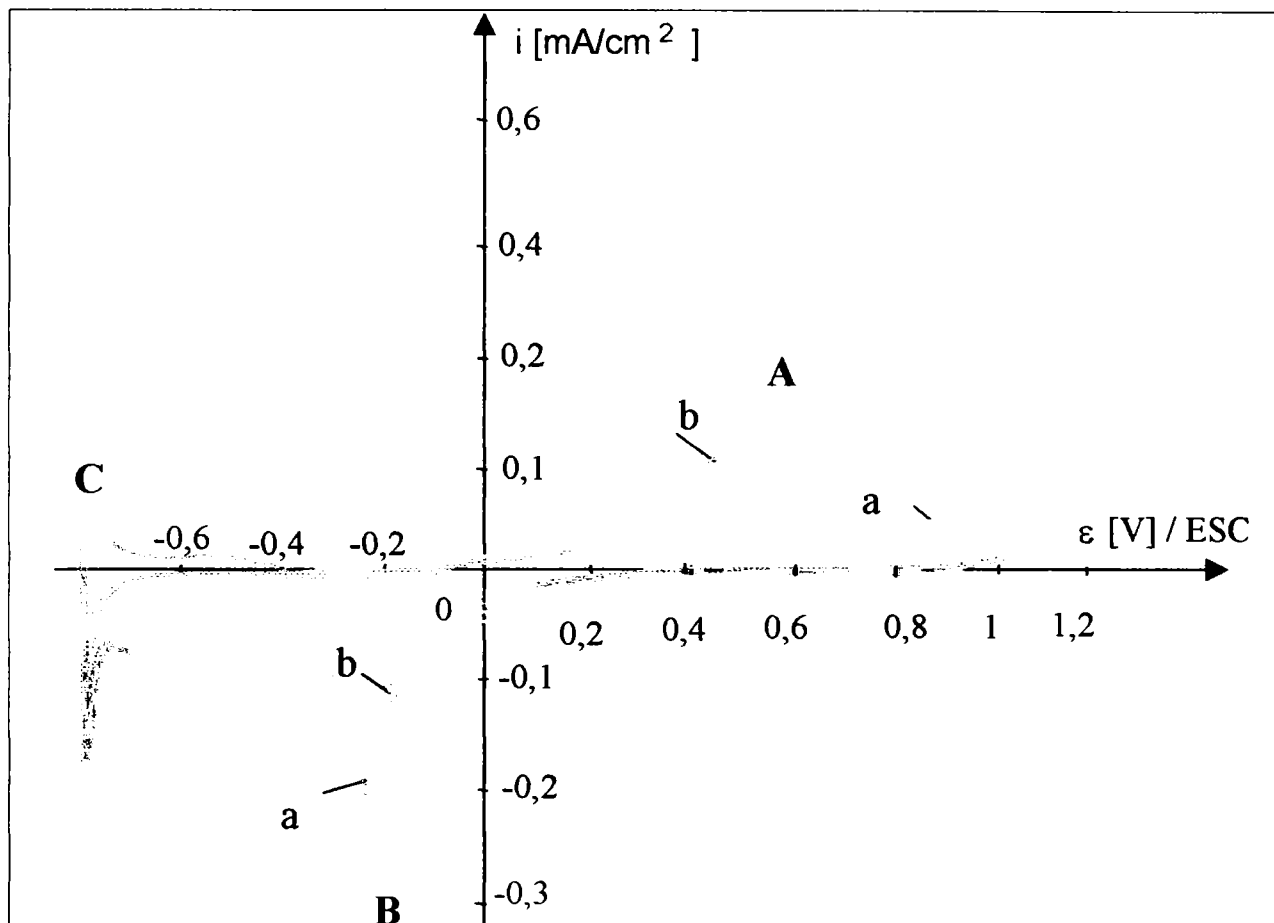


Fig. 4.8. Curbe potențiodinamice obținute din soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M în prezență de alcool propargilic ( $0,1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Volum soluție: 200 mL. Electrod de lucru Pt lucioasă.

- a) Soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M
- b) Idem a +  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  alcool propargilic

Se poate constata că prezența alcoolului propargilic, datorită fenomenului de adsorbție, modifică curba de polarizare trasată pe platină, este micșorat picul de formare a hidrogenului adsorbit ( $\text{H}_{\text{ads}}$ ) B și eliminat picul anodic C de oxidare a hidrogenului molecular adsorbit pe suprafața electrodului de lucru.

Se poate observa, de asemenea, apariția picului anodic A de oxidare a alcoolului propargilic, printr-un proces practic ireversibil.

Similar se comportă și 1,4-butindiolul (figura nr. 4.9).

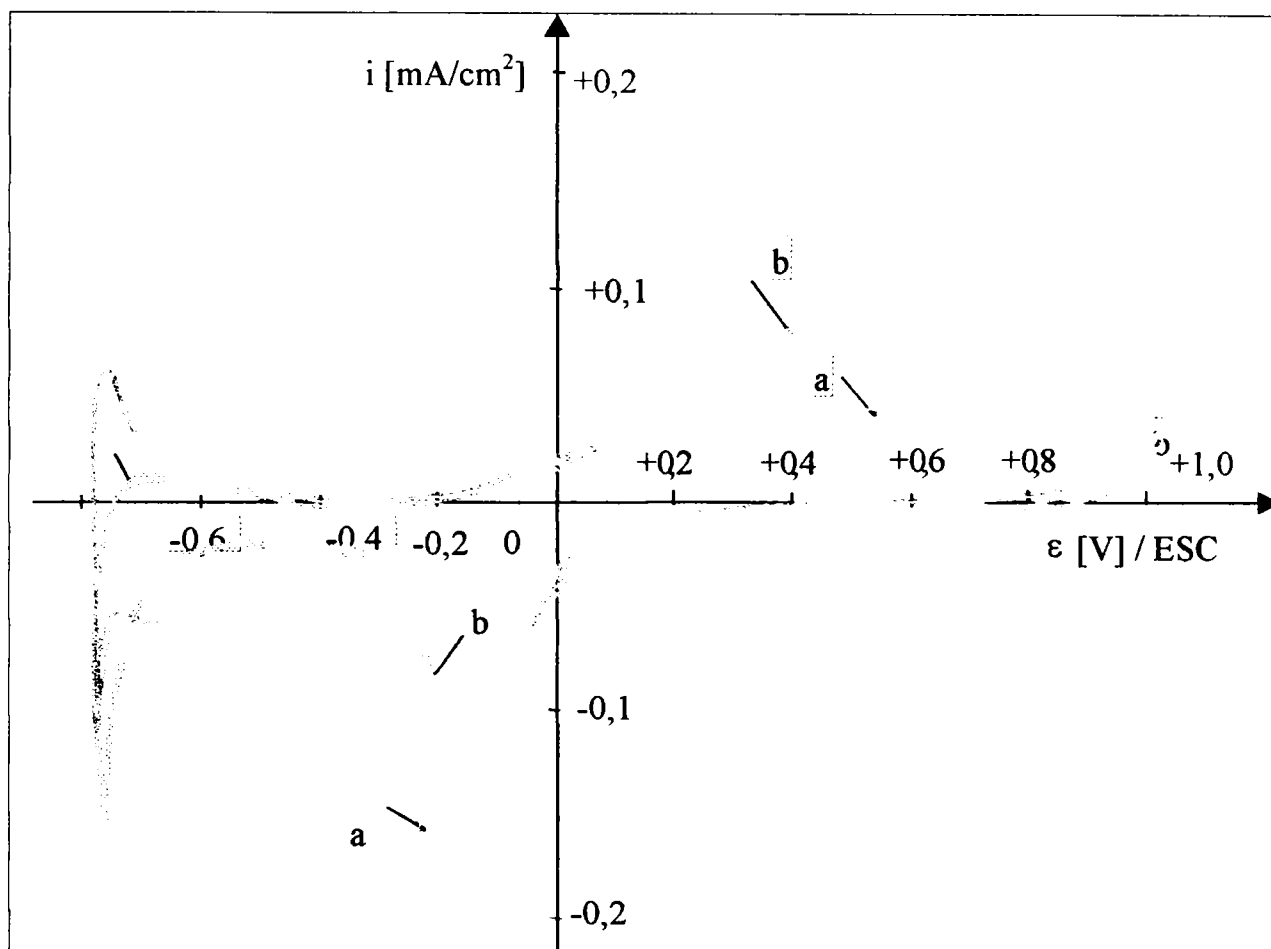


Fig. 4.9. Curbe potențiodinamice obținute din soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M în prezență de 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Volum soluție: 200 mL. Electrode de lucru Pt lucioasă.

- a) Soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M
- b) Idem a +  $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  butindiol

Comparând figura nr. 4.8 cu figura nr. 4.9 se poate aprecia că adsorbția 1,4 – butindiolului este mai slabă.

Subliniem că aceste considerații sunt valabile în cazul electrodului de lucru confecționat din platină, așa cum am lucrat în această fază în care urmăream doar comportarea substanțelor pe electrod.

### STUDIUL TRANSFORMĂRILOR LA ELECTROZI A ADAOSURILOR DE LUCIU UTILIZATE ÎN BĂILE DE NICHELARE

Practica galvanică arată că în băile de nichelare toate adaosurile de luciu precum și alte adaosuri se consumă sau se transformă la electrozi - și ele trebuie completate frecvent. Consumarea adaosurilor pentru luciu are loc prin antrenarea lor din baie de către piesele galvanizate, prin includerea lor în depunerile galvanice și prin transformarea lor pe electrozi în decursul electrolizei. Această din urmă cale de consumare a adaosurilor organice are o importanță deosebită deoarece într-o serie de cazuri luciul depunerilor galvanice nu este provocat de adaosurile primare de luciu, ci de produsele reducerii acestora pe catod sau de produsele reacției acestor produși cu specii chimice prezente în soluția de electrolit.

Ținând seama de cele expuse anterior, am considerat că este indicat să se efectueze experimentări pentru studierea comportării electrochimice ale adaosurilor de luciu propuse de noi în decursul depunerii electrochimice a nichelului, utilizând metoda spectrofotometrică [134]. S-a urmărit stabilirea modificărilor cantitative și calitative ale adaosurilor de luciu: zaharina sodică, 1,4-butindiol, alcool propargilic și lauril - sulfat de sodiu în decursul electrolizei, prin trasarea curbelor de absorbție a unor probe din soluțiile studiate cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIZ tipul "Ultrospec III". Probele au fost recoltate înainte de începerea electrolizei precum și după trecerea unor anumite cantități de electricitate.

S-a lucrat cu soluții de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și separat cu  $\text{NiSO}_4$  0,1 N în care s-au dizolvat zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), alcool propargilic ( $0,6 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ ), lauril sulfat de sodiu ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) și 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Din celula de electroliză au fost colectați câte 4 mL soluție la momentul inițial și după trecerea unor anumite cantități de electricitate. Soluțiile de zaharină sodică au fost diluate de 100 de ori înainte de trasarea spectrelor, deoarece zaharina absoarbe foarte puternic în domeniul UV. Electroliza a fost efectuată cu anod de Ni (suprafața de  $39,2 \text{ cm}^2$ ) și catod de Cu (suprafața de  $20 \text{ cm}^2$ ). Intensitatea curentului a fost de 0,2 A. Experimentările au fost efectuate utilizând o celulă de electroliză cu capacitatea de 250 de mL.

În urma determinărilor s-au obținut spectrele de absorbție înregistrate față de sulfat de sodiu 0,1 N și respectiv față de sulfat de nichel 0,1 N (figurile 5.1-5.7).

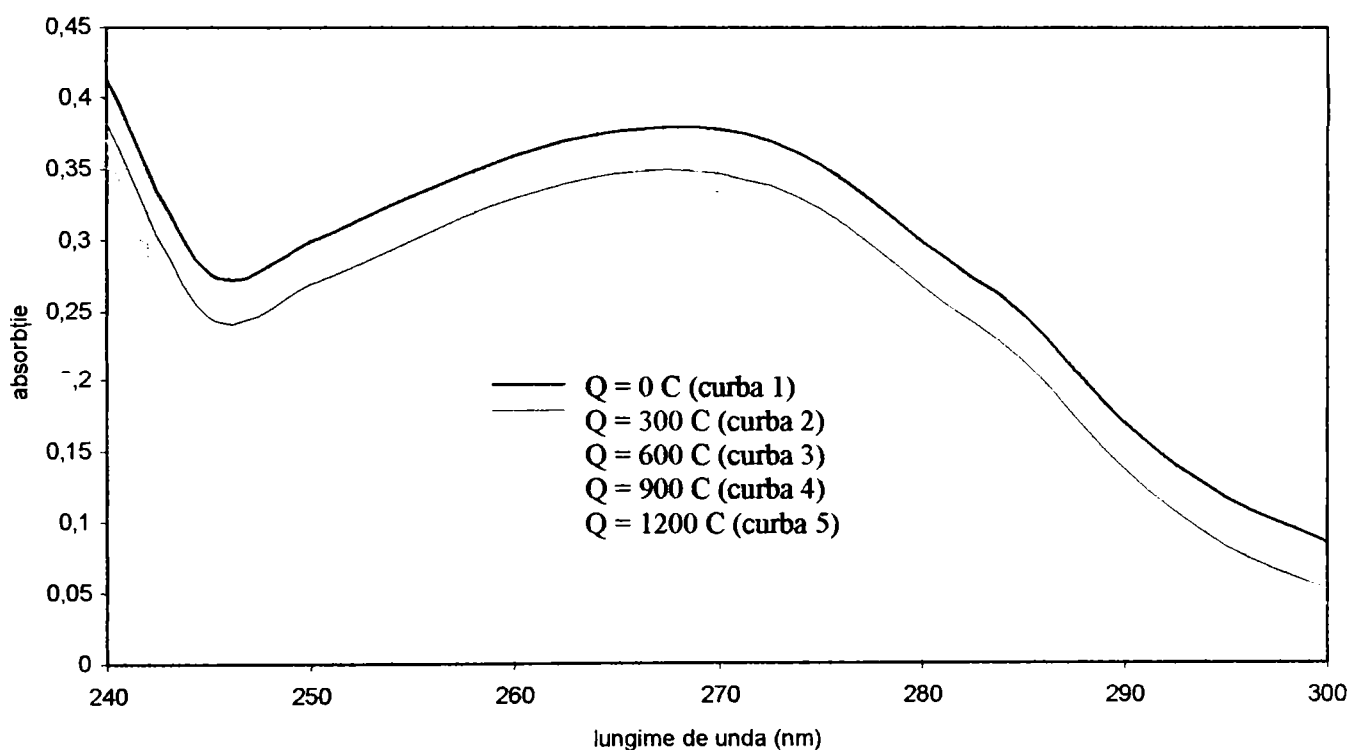


Figura 5.1. Spectrele de absorbție în U.V. vizual obținute într-o soluție de sulfat de sodiu 0,1 N în prezența a  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  zaharină sodică înainte și după electroliza pe un catod de Cu, după trecerea prin electrolit a unor cantități diferite de electricitate

După cum se vede din figura 5.1 concentrația zaharinei sodice în sulfat de sodiu 0,1 N se micșorează în cursul electrolizei fapt dedus din scăderea absorbției. În seria de spectre se remarcă doar micșorarea maximelor, care corespunde diminuării concentrației adaosului studiat, fără apariția unor maxime sau minime noi de absorbție a luminii.

Pe baza curbei de etalonare se remarcă scăderea concentrației zaharinei de la  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  la  $3,53 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , într-un interval de 30 de minute de electroliză, la o densitate de curent de  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

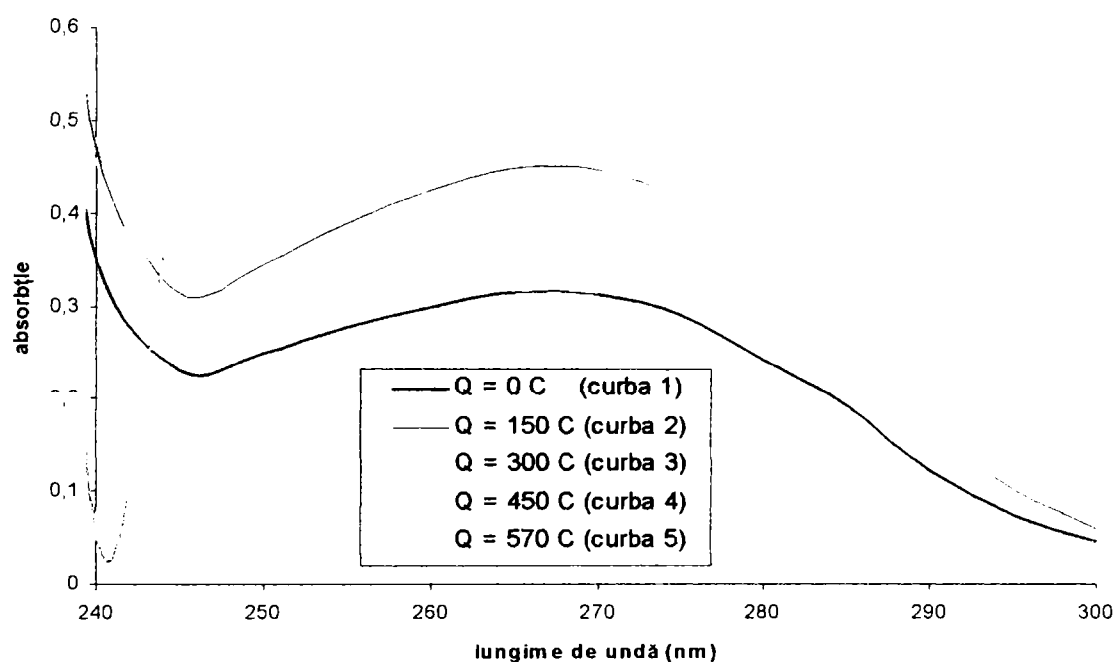


Figura 5.2. Spectrele de absorbție în U.V. uzual înregistrate într-o soluție de sulfat de nichel 0,1 N în prezența  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  zaharină sodică înainte și după electroliza pe un catod de Cu, după trecerea prin electrolit a unor cantități diferite de electricitate

În figura 5.2, în care sunt prezentate spectrele de absorbție pentru zaharina sodică în sulfat de nichel 0,1 N, se observă creșterea absorbției pentru probele recoltate după trecerea unei cantități de 150 și respectiv de 300 C, fără modificarea aspectului curbelor, ceea ce indică formarea unor produși de

reducere ai zaharinei la electrozi, cu structură apropiată, fapt ce concordă cu datele publicate [ 148 ].

După trecerea unei cantități de 450 C se înregistrează o curbă cu o absorbție mărită care prezintă, în plus față de celelalte curbe de absorbție, un minim la 240,5 nm. Cea de-a cincea curbă, înregistrată după trecerea unei cantități de electricitate de 570 C are aspectul foarte apropiat de cel al curbelor înregistrate la 150 și respectiv 300 C, ceea ce duce la concluzia că produsul nou format, pus în evidență prin curba nr. 4, reprezintă un intermediar. În acest caz, spectrometria UV-VIZ nu mai este în măsură să ofere informații cantitative.

Comportamentul total diferit al zaharinei sodice în timpul electrolizei în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și respectiv soluție de  $\text{NiSO}_4$  se poate datora structurii aromatice a acestei substanțe și efectului catalitic pe care îl are depozitul de nichel format asupra reacțiilor de distrugere a nucleului aromatic.

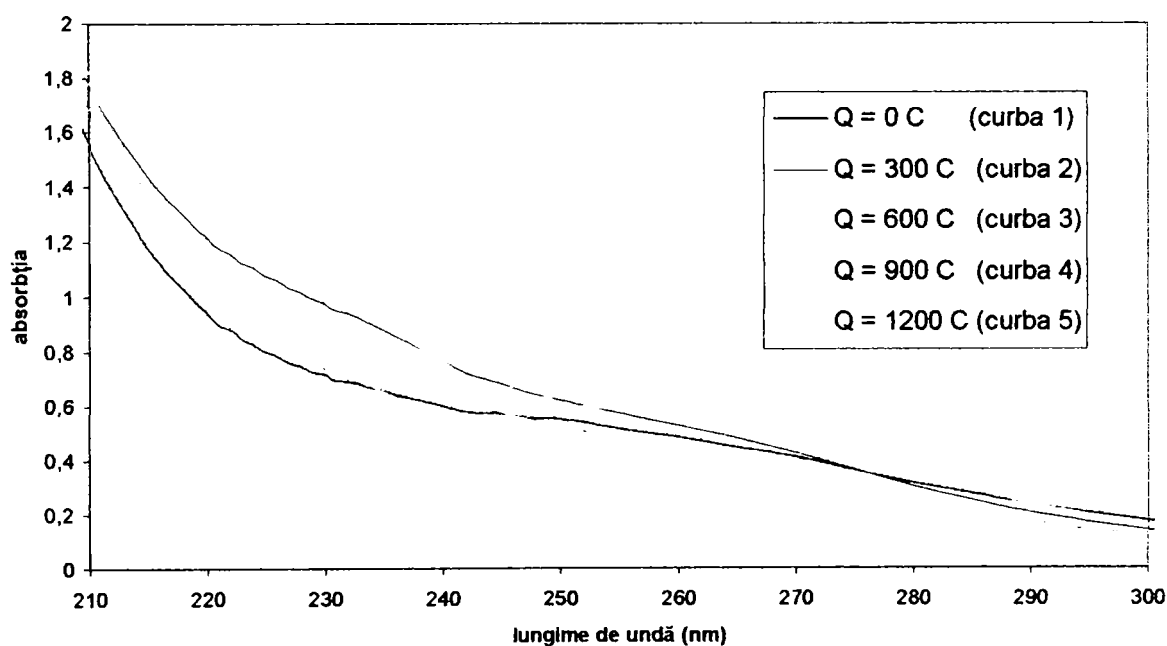


Figura 5.3. Spectrele de absorbție în U.V. uzual obținute într-o soluție de sulfat de sodiu 0,1 N în prezența  $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$  alcool propargilic înainte și după electroliza pe un catod de Cu, după trecerea prin electrolit a unor cantități diferite de electricitate

În figurile 5.3 și 5.4, în care sunt prezentate spectrele de absorbție pentru alcoolul propargilic, este evidentă modificarea aspectului curbelor. În cazul acestor curbe înregistrate în soluția de sulfat de sodiu, se remarcă tendința de aplatizare a acestora.

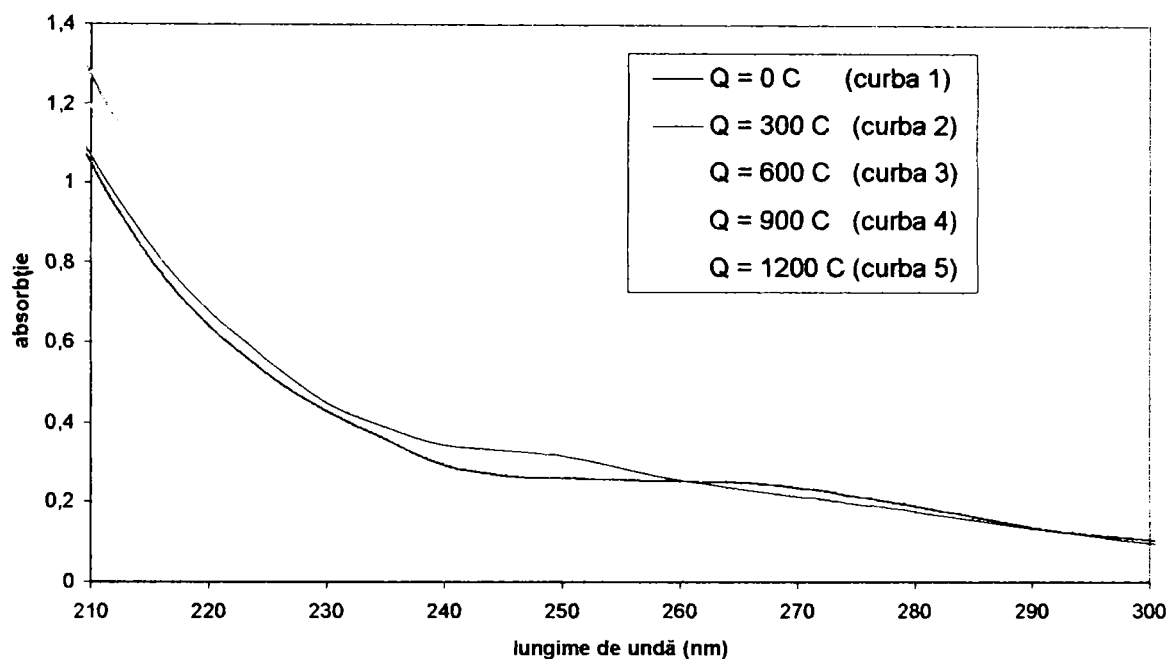


Figura 5.4. Spectrele de absorbție în U.V. uzual obținute într-o soluție de sulfat de nichel 0,1 N în prezența 0,6 ml·L<sup>-1</sup> alcool propargilic înainte și după electroliza pe un catod de Cu, după trecerea prin electrolit a unor cantități diferite de electricitate

Pentru curbele înregistrate în soluția de sulfat de nichel se observă apariția unui pic cu  $\lambda_{\max}$  de 248 nm la curba corespunzătoare unei cantități de electricitate de 300 C, dar mai ales se remarcă apariția unui puternic efect batocrom și hipercrom după trecerea unei cantități de electricitate de 600 C, prin apariția unui pic cu  $\lambda_{\max}$  de 270 nm, pic foarte evident și în curbele nr. 4 și 5, care sunt înregistrate după trecerea unor cantități de electricitate de 900 și respectiv 1200 C. Existența acestor picuri indică foarte clar faptul că în sistemul electrochimic

apar compuși noi, dar din păcate, datele obținute din spectroscopia UV sunt insuficiente pentru a preciza cu exactitate natura acestora.

Modificarea aspectului curbelor de absorbție și creșterea absorbției cu creșterea cantității de electricitate ce trece prin soluție pentru 1,4-butindiol în sulfat de nichel 0,1 N indică faptul că are loc transformarea acestuia la electrozi, după cum se poate observa în figura 5.5. Curbele înregistrate după trecerea unor cantități de electricitate de 300, 600 și respectiv 900 C sunt foarte apropiate ca aspect. După trecerea prin soluție a unei cantități de electricitate de 1200 C se sesizează apariția a două picuri cu  $\lambda_{\max}$  de 260 nm și 305 nm, ceea ce indică existența unor noi compuși în sistemul electrochimic.

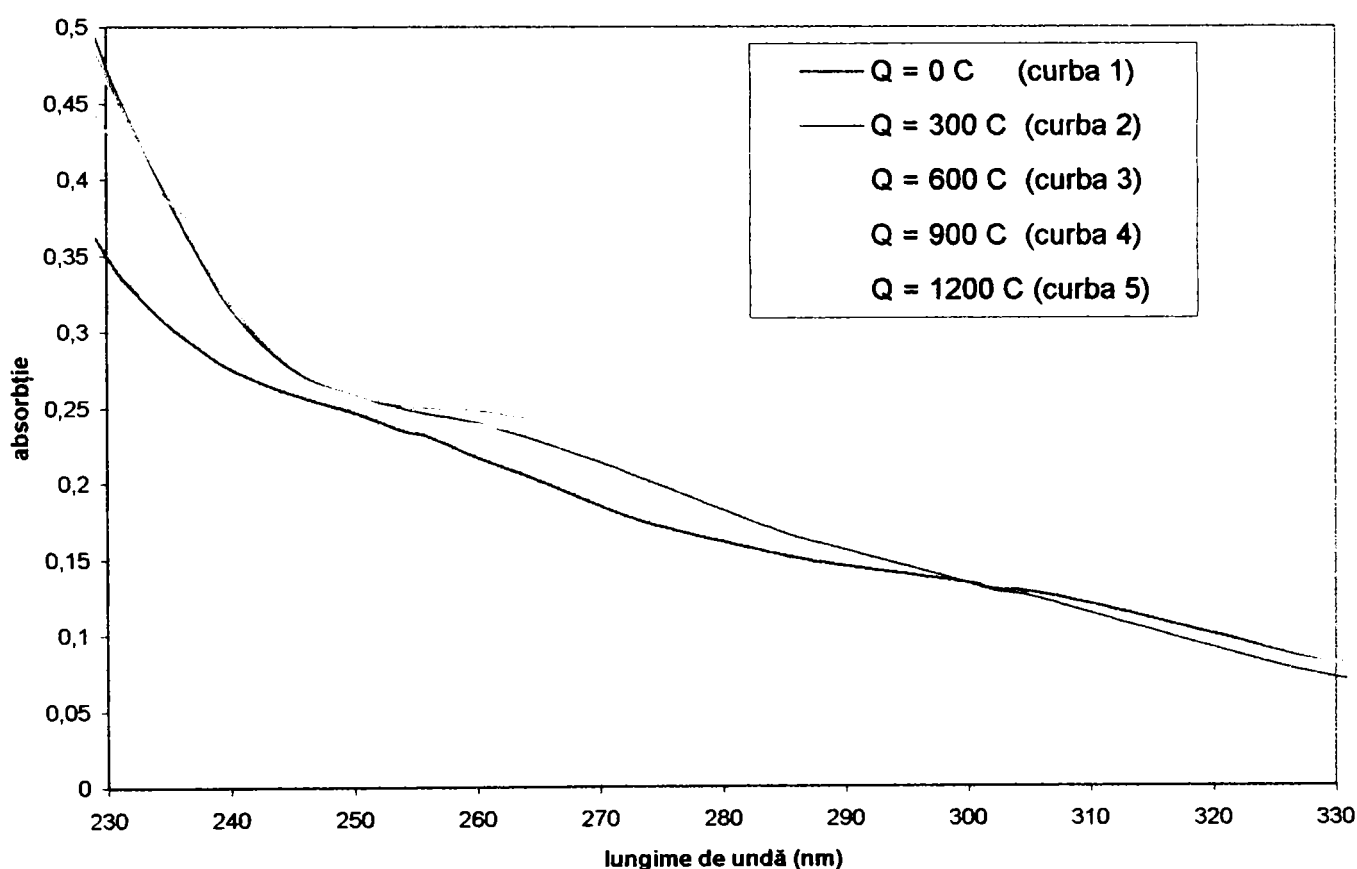


Figura 5.5. Spectrele de absorbție în UV, înregistrate într-o soluție de sulfat de nichel 0,1 N în prezența  $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  1,4 - butindiol înainte și după electroliza pe un catod de Cu, după trecerea prin electrolit a unor cantități diferite de electricitate



Nu au fost trasate curbele UV – VIZ pentru 1,4 – butindiol în sulfat de sodiu, deoarece în urma electrolizei s-a format un sistem coloidal, imposibil de analizat prin această metodă.

În cazul lauril - sulfatului de sodiu în soluție sulfat de sodiu curbele obținute sunt prezentate în figura 5.6. Se remarcă creșterea absorbției și apariția unui pic cu  $\lambda_{\max}$  de 274 nm pentru curba înregistrată la 300 C, pic ce nu mai apare în curbele înregistrate la 400 și respectiv 440 C. Creșterea și apoi scăderea absorbției cu creșterea cantității de electricitate corelată cu apariția precipitatului indică existența unor reacții mai complexe la electrozi.

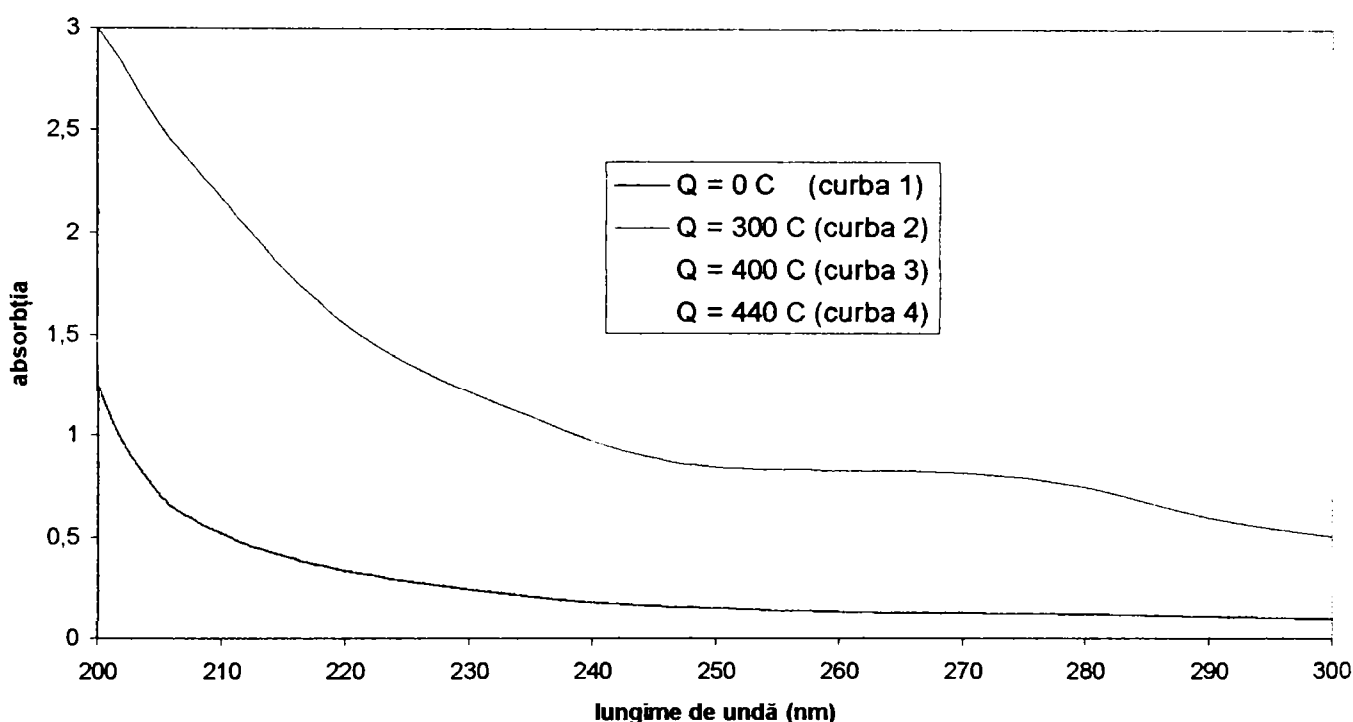


Figura 5.6. Spectrele de absorbție a luminii, ridicate într-o soluție de sulfat de sodiu 0,1 N în prezența  $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  lauril - sulfat de sodiu înainte și după electroliza pe un catod de Cu, după trecerea prin electrolit a unor cantități diferite de electricitate.

În figura 5.7 sunt prezentate spectrele de absorbție a luminii pentru lauril - sulfat de sodiu în soluție de sulfat de nichel 0,1 N.

Dacă la curba înregistrată în momentul 0 se remarcă un pic cu  $\lambda_{\max}$  de 268 nm, la curbele înregistrate după trecerea unor cantități de electricitate de 300 și respectiv 600 C se observă o ușoară deplasare a acestuia în regiunea spectrului cu lungime de undă mai mică precum și apariția unui nou pic cu  $\lambda_{\max}$  364 nm, pentru ca la curba înregistrată după trecerea unei cantități de 900 C să se constate dispariția ambelor picuri. Explicația constă în apariția intermediară a unor derivați nesaturați ai lauril-sulfatului de sodiu urmată (probabil) de saturarea sau consumarea acestora.

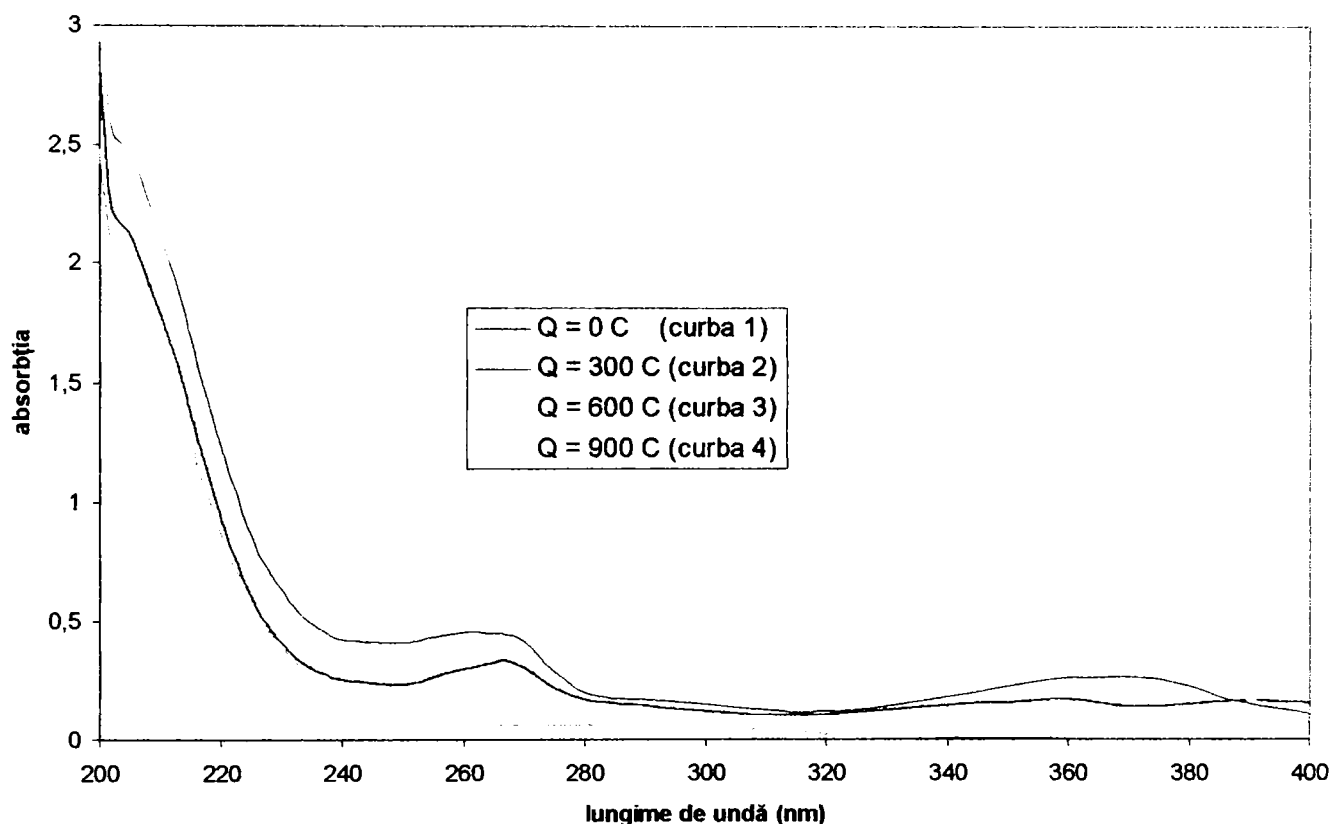


Figura 5.7. Spectrele de absorbție a luminii, ridicate într-o soluție de sulfat de nichel 0,1 N în prezența  $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  lauril - sulfat de sodiu înainte și după electroliza pe un catod de Cu, după trecerea prin electrolit a unor cantități diferite de electricitate.

Cu excepția zaharinei în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  s-a constatat o amplificare a absorbției radiației U.V. uzual de către agenții de luciu utilizați de noi datorită

transformării acestora în compuși cu un grad mai ridicat de saturare respectiv nesaturare.

Intercalările și alura curbelor obținute pentru diverse grade de avansare a electrolizei se explică prin desfășurarea simultană a două procese cu viteză diferită și variabilă: formarea și consumarea intermediarilor și a produșilor rezultați din adaosul organic. În același sens probabil că acționează și vitezele diferite și variabile ale reacțiilor de nesaturare și saturare determinate de potențialul variabil al catodului în cursul electrolizei.

În concluzie, se poate spune că adaosurile de luciu se comportă în mod diferit în timpul electrolizei în soluție de sulfat de sodiu comparativ cu soluția de sulfat de nichel. Prezența sulfatului de nichel în baia de electroliză duce în toate cazurile la transformări ale substanțelor organice la catod, ceea ce vine în sprijinul teoriei că luciul se datorează produșilor de descompunere ale acestora.

INFLUENȚA PARAMETRILOR DE LUCRU ASUPRA CALITĂȚII  
DEPUNERILOR DE NICHEL

6.1. Studiul cu celula Hull a băilor de nichelare lucioasă propuse

În determinările efectuate în laborator am utilizat o celulă Hull confecționată din plexiglas, având dimensiunile redate în figura 6.1. [20].

Fiind posibil să se determine condițiile optime pentru nichelarea lucioasă – aspect, structură, aderență în funcție de densitatea de curent, temperatură, compoziția electrolitului și pH, această metodă este foarte convenabilă, mai ales că rezultatele experimentale se obțin sub forma unor imagini.

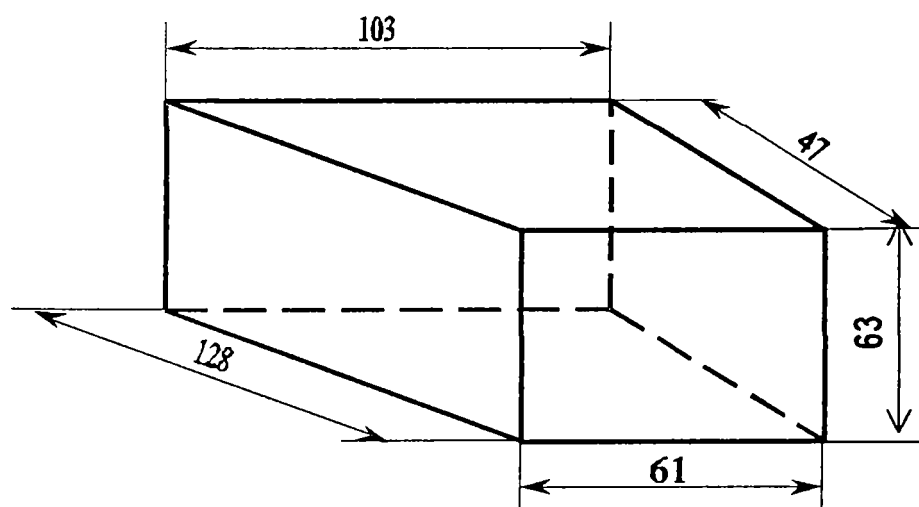


Fig. 6.1. Schema celulei Hull

Anodul a fost dispus în partea dreaptă a celulei iar catodul în partea stângă conform figurii 6.2. Datorită așezării electrozilor, densitatea de curent aplicată celulei este variabilă în diferitele puncte situate de-a lungul catodului (fig. 6.2).

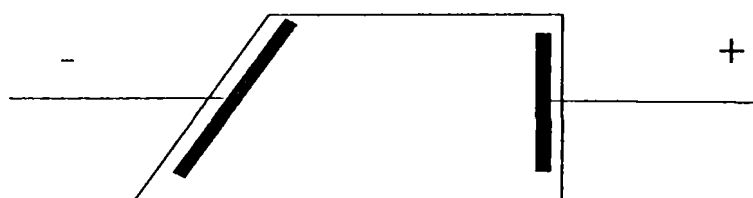


Fig. 6.2. Modul de așezare al electrozilor în celula Hull

Volumul celulei utilizate a fost de 250 ml.

La aplicarea unui curent bine determinat în celulă, densitatea de curent se distribuie funcție de distanța dintre anod și catod.

Pe porțiunea suprafeței catodului cea mai apropiată de anod valoarea densității de curent este maximă iar pe porțiunea cea mai îndepărtată, minimă.

Distribuția densității de curent pe diferitele zone ale catodului poate fi determinată cu ajutorul ecuației Hull-Mac Entyre [20]:

$$i = I \cdot (c_1 - c_2 \cdot \lg L) \quad (6.1)$$

în care:

$i$  – densitatea de curent,  $[A/dm^2]$ ;

$I$  – curentul total aplicat celulei,  $[A]$ ;

$c_1, c_2$  – constante ce depind de natura electrolitului

$L$  – distanța de-a lungul catodului, de la punctele densităților de curent maxime,  $[cm]$ .

Hull și Mac Entyre au găsit că valorile lui  $c_1$  și  $c_2$  nu variază prea mult cu natura electrolitului și de aceea au formulat o relație generală aplicabilă pentru cei mai uzuali electroliți utilizați în galvanizare.

Pentru celula de 250 ml relația este:

$$i = I \cdot (5,1019 - 5,240 \cdot \lg L) \quad (6.2)$$

mărimile având aceeași semnificație ca în relația 6.1.

În determinările experimentale am utilizat un catod din alamă cu dimensiunile: 100 x 70 x 0,5 mm, care înainte de folosire a fost lustruit, degresat electrochimic, spălat în apă curgătoare, decapat în soluție de acid clorhidric (1:1) și din nou spălat în apă curgătoare și uscat.

Anodul a fost din nichel electrolitic cu dimensiunile 100 x 50 x 4 mm. După terminarea electrolizei catozii au fost scoși din baie, spălați și uscați. După uscare, pentru fiecare catod s-a reprezentat grafic tipul de depunere de nichel obținută în funcție de distanța de la punctul densității maxime de curent.

Densitățile de curent corespunzătoare diferitelor distanțe față de punctele corespunzătoare densităților de curent maxime, s-au determinat pe baza diagramelor  $i = f(L)$  redată în figura 6.6. și tabelul 6.1. pentru diferite valori ale curentului la care s-a lucrat.

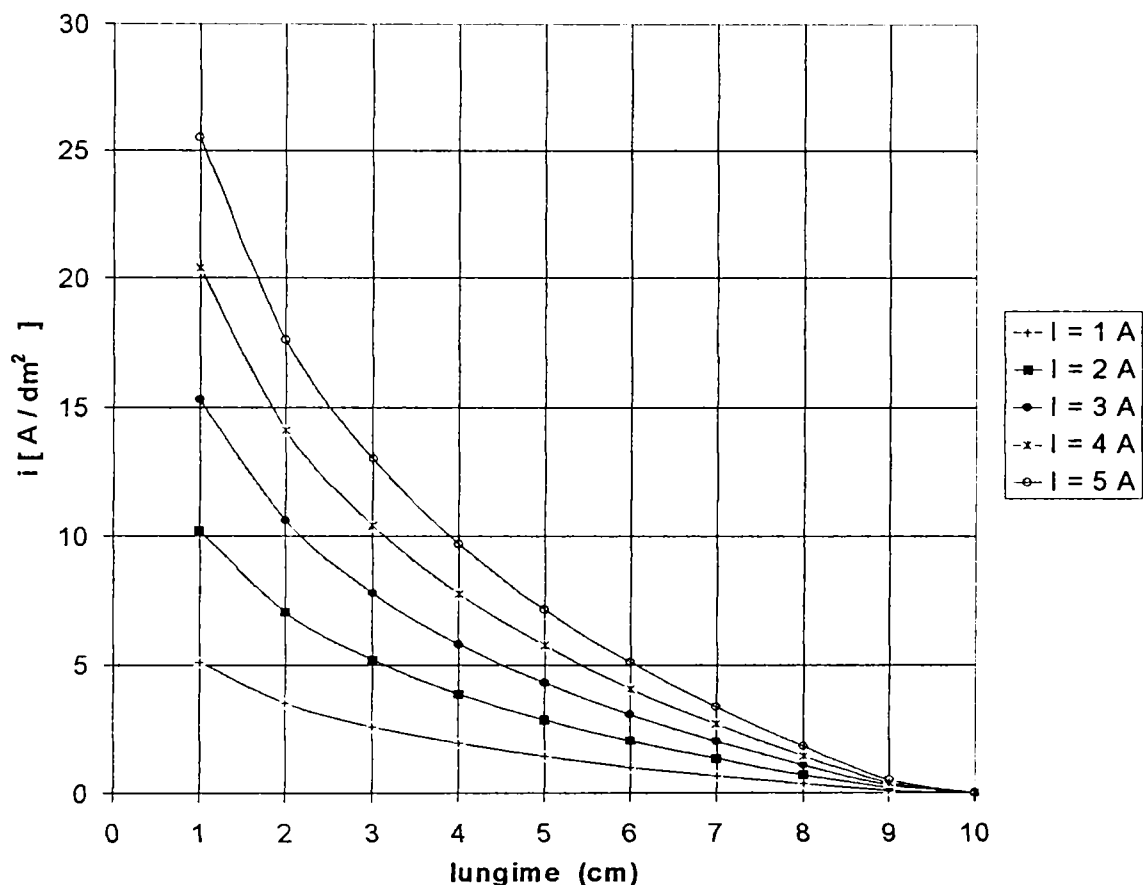


Fig. 6.3. Variația densității de curent în funcție de distanța de la punctul densităților maxime de curent

Tabelul 6.1. Reprezentarea valorii densității de curent pe toată suprafața catodică ( volum soluție: 250 ml ), în funcție de distanța de la punctul densităților maxime de curent.

$i [ A / dm^2 ]$	5,10	3,52	2,60	1,94	1,43	1,02	0,67	0,36	0,10	0	1 A	Curent total
	10,20	7,04	5,20	3,88	2,86	2,04	1,34	0,72	0,20	0	2 A	
	15,3	10,60	7,80	5,82	4,29	3,06	2,01	1,08	0,30	0	3 A	
	20,40	14,10	10,4	7,76	5,79	4,08	2,68	1,44	0,40	0	4 A	
	25,50	17,60	13,0	9,70	7,15	5,10	3,35	1,80	0,50	0	5 A	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
	→ cm											

Studierea regimului de lucru cu ajutorul celulei Hull pentru rețeta propusă [149], ne-a dat posibilitatea să urmărim influența parametrilor de lucru temperatură, pH, densitate de curent, natura adaosurilor de luciu asupra aspectului depozitelor de nichel, domeniului de luciu și grosimii depunerilor de nichel.

De fapt, interesul major este de a găsi domeniul densităților de curent unde se obțin depuneri lucioase, semilucioase sau mate, respectiv în ce condiții de lucru depunerile de nichel prezintă defecte.

Pentru evaluarea corectă a influenței adaosurilor de luciu, propuse de noi, asupra calității depunerilor de nichel, s-a studiat cu celula Hull efectul acestora asupra aspectului depunerilor de nichel în cazul introducerii singulare și împreună în baia de nichelare.

Soluția de electrolit pe care am folosit-o în determinările experimentale a avut compoziția, conform rețetei noastre:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  ( $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ( $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Reproducerea rezultatelor prin fotografiere fiind dificilă, s-a adoptat pentru redarea acestora metoda simbolurilor, o metodă curent utilizată în galvanotehnică (fig. 6.4.). Rezultatele au fost exprimate sub formă grafică, reprezentând însăși forma catodului, cu aspectul fiecărei forme de depunere, după cum urmează (fig. 6.4.).

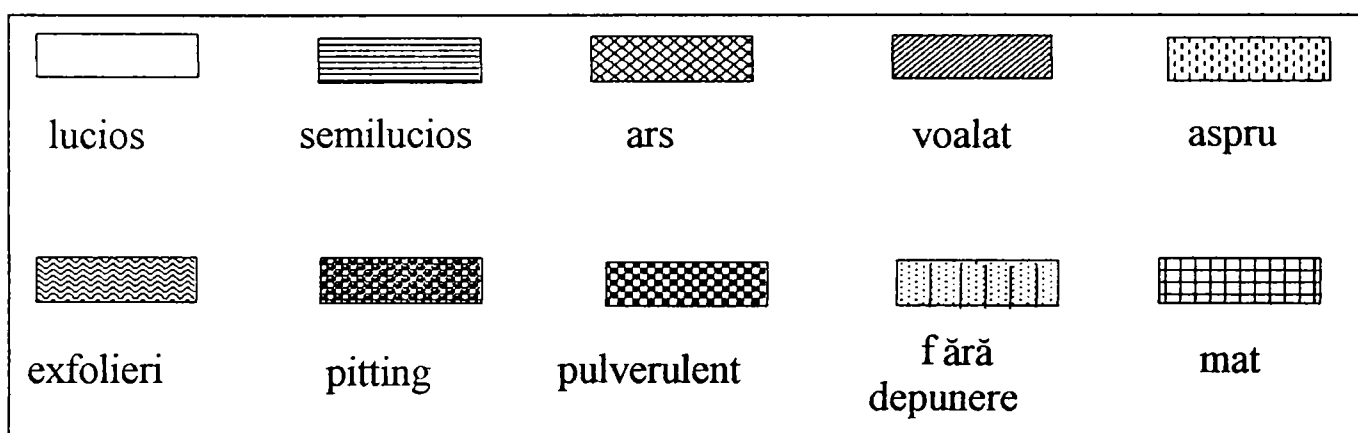


Figura 6.4. Simboluri grafice utilizate în galvanotehnică pentru reprezentarea calității suprafețelor galvanizate

În fig. 6.5. am prezentat influența zaharinei, 1,4-butindiolului și alcoolului propargilic introduse singular la diferite concentrații, în baia de nichelare propusă.

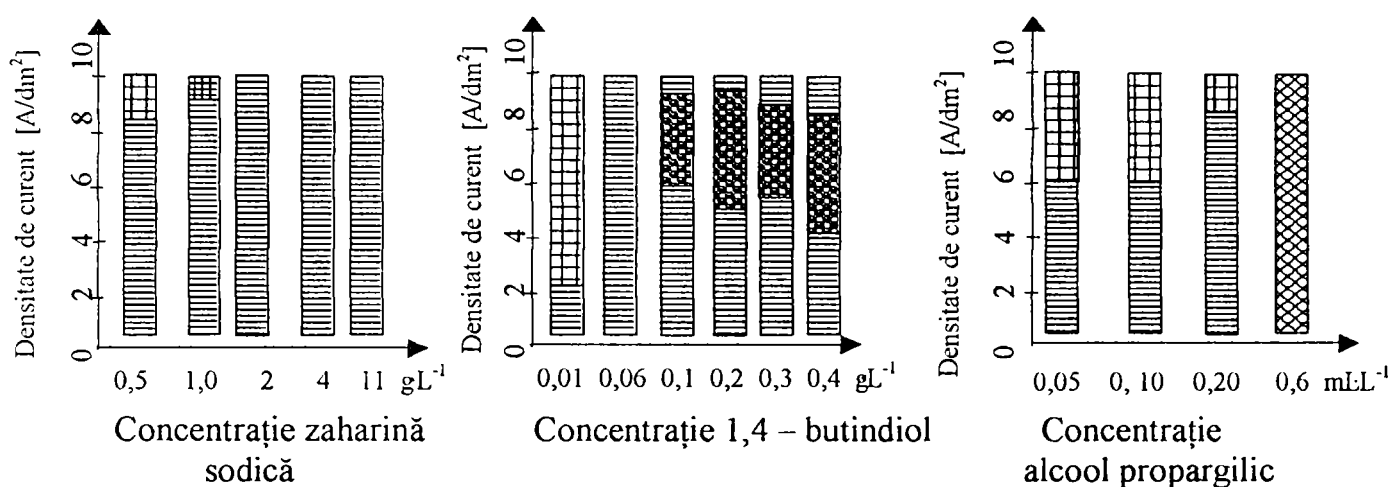


Figura 6.5. Efectele adaosurilor de luciuri singulare, asupra depunerilor de nichel în funcție de densitatea de curent și de concentrație.

Din figura 6.5. se observă că depunerile de nichel obținute numai în prezența zaharinei sunt semilucioase și lipsite de pori la concentrații cuprinse între valorile 2 - 11 g·L<sup>-1</sup> pe întreg domeniul densităților de curent între 0,5 - 10 A/dm<sup>2</sup>.

1,4-butindiolul influențează aspectul depunerilor de nichel astfel: la concentrații mici (0,01 g·L<sup>-1</sup>) depunerea este mată, la 0,06 g·L<sup>-1</sup> se obțin depuneri semilucioase într-un domeniu larg al densităților de curent (0,5-10 A/dm<sup>2</sup>), iar la concentrații cuprinse între 0,1-0,4 g·L<sup>-1</sup> depunerile de nichel obținute sunt semilucioase în domeniul 0,5 - 6 A/dm<sup>2</sup>.

Alcoolul propargilic utilizat singular în baia de nichelare, la diferite concentrații, înrăutățește luciul depozitelor de nichel. Astfel, la concentrații care variază între 0,05 - 0,10 mL·L<sup>-1</sup> depunerea de nichel este semilucioasă în intervalul 0,5 - 6 A/dm<sup>2</sup> și mată pe intervalul 6 - 10 A/dm<sup>2</sup>. Domeniul de semiluciu se extinde în intervalul 0,5 - 8 A/dm<sup>2</sup> dacă s-a mărit concentrația la 0,20 mL·L<sup>-1</sup>.



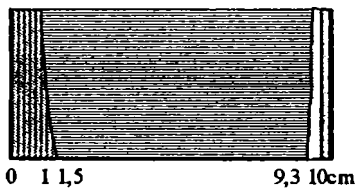
La o concentrație de  $0,6 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  pe întreg intervalul densităților de curent  $0,5 - 10 \text{ A}/\text{dm}^2$  stratul de nichel este ars și lipsit de luciu.

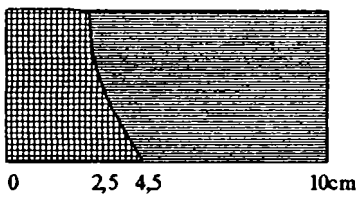
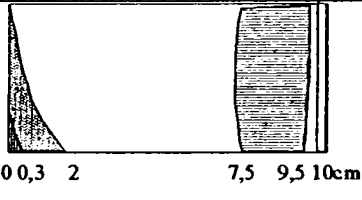
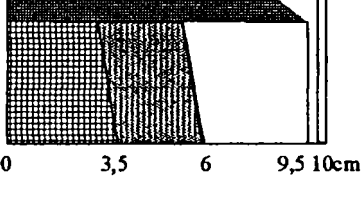
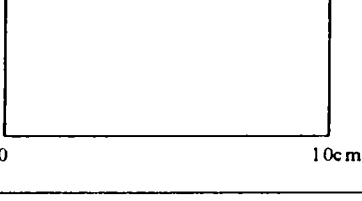
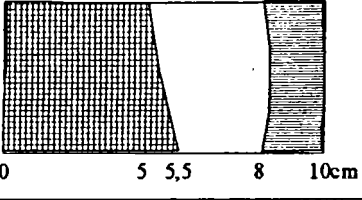
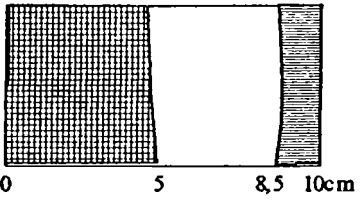
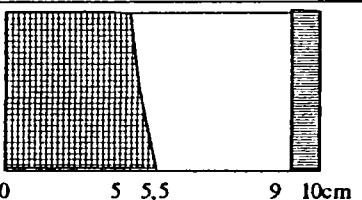
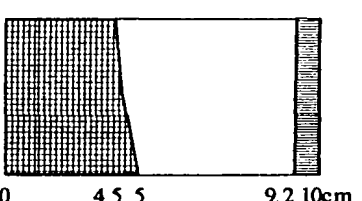
În concluzie, adaosurile de luciu introduse singular în baia de nichelare nu produc luciu oglindă, ba mai mult, unele înrăutățesc aspectul depunerilor de nichel, cum este cazul alcoolului propargilic. Adăugate însă împreună, în proporții bine stabilite, au efect favorabil asupra formării luciului oglindă, așa cum a rezultat din determinările efectuate cu celula Hull, ceea ce înseamnă că se influențează reciproc și influențează potențialul catodic, respectiv procesul de electrocristalizare a nichelului. Determinările experimentale au utilizat aceeași compoziție a electrolitului și aceleași adaosuri de luciu ca în cazul precedent

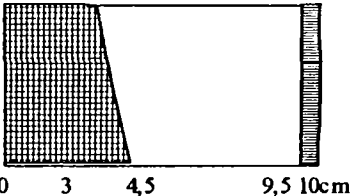
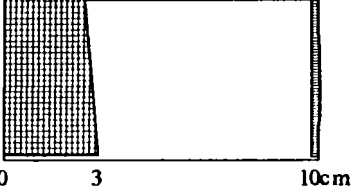
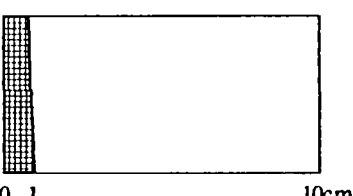
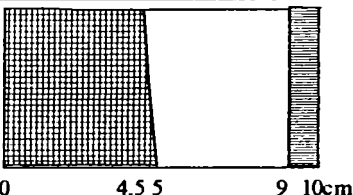
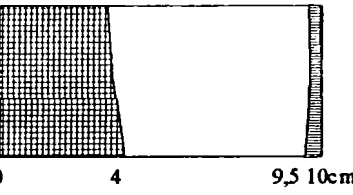
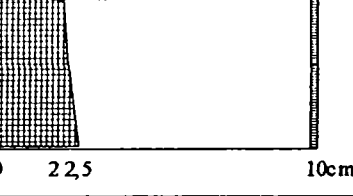
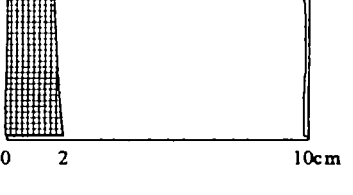

Am efectuat electroliza la curenți cuprinși între 2 și 5 A, timp de 10 minute iar temperatura soluției de nichelare a variat între 22 și  $55^{\circ}\text{C}$ . Electrodepunerea nichelului din soluția de electrolit s-a realizat la pH 3,5 și pH 4,5. În soluția menționată am utilizat adaosurile de luciu propuse: zaharina sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 1,4-butindiolul ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), alcoolul propargilic ( $0,1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ ) și lauril-sulfat de sodiu ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

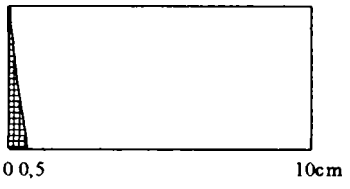
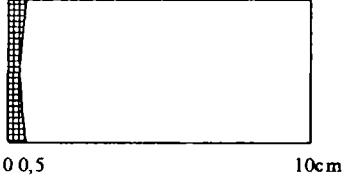
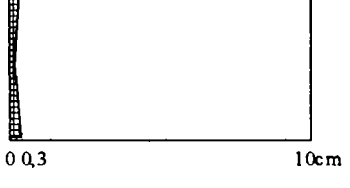
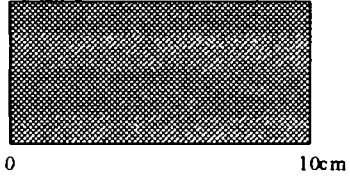
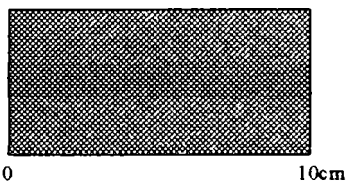
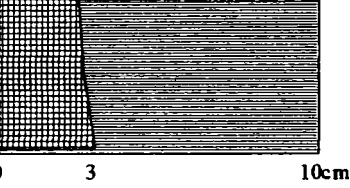


Rezultatele experimentale realizate cu celula Hull sunt prezentate în tabelul 6.2.

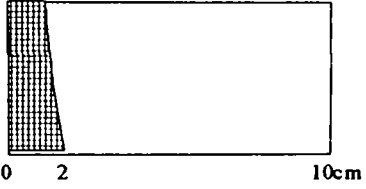
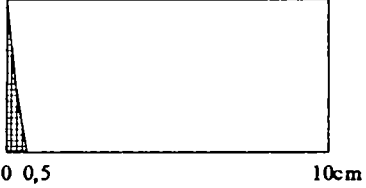

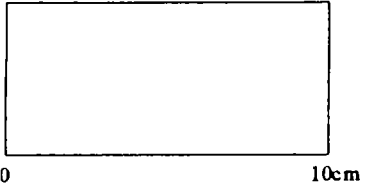
Tabelul 6.2. Determinarea parametrilor de exploatare pentru baia de nichelare lucioasă propusă de noi, cu ajutorul celulei Hull.

Nr.	Parametrii de lucru	Conținutul în adaosuri de luciu	pH	Valoarea densității de curent optime [ $\text{A} / \text{dm}^2$ ]	Grosimea stratului de nichel [ $\mu\text{m}$ ]	Aspectul probei [cm]
0	1	2	3	4	5	6
1	$I = 2 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = \text{---}^{\circ}\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu – ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3,5	-	6,7	

0	1	2	3	4	5	6
2	$I = 2 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3,5	-	7,2	 0 2,5 4,5 10cm
3	$I = 2 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 45 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3,5	5,6	7,5	 0 0,3 2 7,5 9,5 10cm
4	$I = 4 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3,5	2,6	12,6	 0 3,5 6 9,5 10cm
5	$I = 5 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3,5	12,7	13,6	 0 10cm
6	$I = 2 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	1,7	8,3	 0 5 5,5 8 10cm
7	$I = 2 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	1,6	8,6	 0 5 8,5 10cm
8	$I = 2 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	1,4	9	 0 5 5,5 9 10cm
9	$I = 2 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	1,6	9,6	 0 4,5 5 9,2 10cm

0	1	2	3	4	5	6
10	$I = 2 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 45 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	2,1	10,1	
11	$I = 2 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 45 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	2,6	10,4	
12	$I = 2 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	5,1	11,0	
13	$I = 3 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	2,5	11,2	
14	$I = 3 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	3,2	11,2	
15	$I = 3 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	4,5	11,8	
16	$I = 3 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	5,9	12,2	
17	$I = 3 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 45 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	7,7	12,6	

0	1	2	3	4	5	6
18	$I = 3 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 45 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	7,7	13,0	
19	$I = 3 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	7,7	13,4	
20	$I = 3 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	7,7	13,9	
21	$I = 4 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	-	-	
22	$I = 4 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	-	-	
23	$I = 4 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	-	-	
24	$I = 4 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	8	12,6	
25	$I = 4 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 45 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	10,2	13,2	

0	1	2	3	4	5	6
26	$I = 4 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	8	14,9	
27	$I = 4 \text{ A}$ $\tau = 10 \text{ min}$ $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	10,2	16,1	
28	$I = 5 \text{ A}$ $\tau = 5 \text{ min}$ $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	12,5	14,5	
29	$I = 5 \text{ A}$ $\tau = 5 \text{ min}$ $t = 55 \text{ }^\circ\text{C}$	zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) alcool propargilic ( $0,6 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ ) lauril-sulfat de sodiu - ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4,5	12,5	15,1	

Din datele prezentate în tabelul 6.2., rezultă că performanțele băii de nichelare lucioasă propusă, depind într-o foarte mare măsură de parametrii de exploatare: densitatea de curent, temperatura, pH-ul, natura și concentrația adaosurilor de luciu, etc., așa cum a rezultat și industrial, dar trebuie remarcat faptul că, domeniul temperaturii și al densității de curent la care se poate conduce procesul de galvanizare, este mai larg decât în cazul rețetelor de nichelare clasice.

Temperatura este unul dintre factorii cu influență decisivă asupra calității depunerilor. Probele 1, 2 și 3 au fost efectuate în aceeași soluție de electrolit de nichelare, utilizând ca adaosuri de luciu zaharina sodică, 1,4-butindiolul, alcoolul propargilic și lauril-sulfatul de sodiu, dar la temperaturi diferite. Proba 1, efectuată la temperatura ambiantă ( $22^\circ\text{C}$ ) a condus la obținerea unor depozite necorespunzătoare, între 0 și 1,5 cm, s-a obținut o depunere exfoliată, între 1,5 și

9,3 cm, depunerea a fost semilucioasă, iar peste 9,3 cm nu s-a depus nichel. La mărirea temperaturii la 35°C calitatea depunerii s-a îmbunătățit, stratul depus a fost compact, fără însă a fi lucios; între 0 și 4,5 cm depunerea a fost mată, iar între 4,5 și 10 cm depunerea a fost semilucioasă. Mărind temperatura la 45°C s-a constatat obținerea unor depuneri lucioase situate între 2 și 7,5 cm, ceea ce corespunde unei valori a densității de curent de 5,6 A/dm<sup>2</sup>. Totodată, se constată că, la același timp de electroliză (10 minute), grosimea stratului depus crește de la 6,7 μm (la 22°C), la 7,2 μm (la 35 °C) și 7,5 μm (la 45°C), ceea ce înseamnă creșterea randamentului de curent concomitent cu îmbunătățirea calității depunerilor.

Mentținând același timp de electroliză (10 minute) și pH 3,5, dar mărind temperatura la 55°C și intensitatea curentului la 4 A (proba 4), se poate observa că aspectul depunerii de nichel este necorespunzător. Stratul de nichel este exfoliat între 3,5 și 6 cm, mat pe domeniul 0-3,5 cm, iar între 9,5 și 10 cm nu s-a depus nichel. Se constată că efectuând electroliza la acești parametri grosimea stratului de nichel are valoarea de 12,6 μm, ceea ce conduce la concluzia că mărirea temperaturii și a intensității curentului favorizează creșterea randamentului de curent.

La trecerea prin soluția de electrolit a unei cantități de electricitate de circa 4 A·h/L, s-a înregistrat o creștere a pH-ului de la 3,5 la 5,5, datorită descărcării la catod a ionilor H<sup>+</sup>. S-a reglat din nou pH-ul soluției la 3,5, efectuându-se electroliza la parametrii punctului 5. În acest caz (proba 5), domeniul de luciu a fost maxim (între 0 și 10 cm), stratul de nichel a prezentat un luciu oglindă, iar valoarea densității de curent a fost de 12,5 A/dm<sup>2</sup>.

Creșterea pH-ului a creat probabil condiții pentru formarea unui gel fin de Ni(OH)<sub>2</sub> în zona din imediata apropiere a catodului, așa cum se specifică în literatura de specialitate [50, 118-119, 130, 133-135]. Prezența acestuia în spațiul catodic a influențat favorabil formarea germenilor microcristalini datorită adsorbției lui la electrod.



În concluzie, dacă se efectuează electroliza cu o baie nouă de nichelare a cărei pH este 3,5, numai timp de cel puțin 6 ore de funcționare continuă, depunerile vor fi de bună calitate (luciu oglindă, maleabile, fără exfolieri și pori).

Depunerea catodică a nichelului se caracterizează printr-un suprapotențial de transfer de sarcină relativ mare și, având în vedere că nichelul este mai puțin nobil decât hidrogenul, descărcarea simultană a hidrogenului este, prin urmare, inevitabilă. De aceea, alături de ceilalți parametri, pH-ul soluției de nichelare are o influență semnificativă asupra calității depunerilor de nichel.

Din datele prezentate la punctele 1-4 s-a putut constata că valoarea pH-ului de 3,5 conduce la depuneri de nichel necorespunzătoare și, de aceea, experimentările ulterioare s-au efectuat cu soluții a căror pH a fost 4,5.

Pentru a găsi condițiile optime de exploatare a băilor de nichelare, în vederea obținerii unor depuneri de calitate, experimentările cu celula Hull s-au efectuat într-un domeniu de temperatură cuprins între 22-55°C și intensitatea curentului între 2 și 5 A.

Din determinările experimentale realizate cu celula Hull s-a constatat că dintre adaosurile de luciu folosite alcoolul propargilic influențează cel mai puternic formarea luciului oglindă. Condiția ce se impune în acest caz este corelarea concentrației alcoolului propargilic cu temperatura soluției și densitatea de curent. În acest scop, electroliza s-a realizat cu și fără adaos de alcool propargilic, restul adaosurilor de luciu menținându-se la aceleași concentrații.

Proba 6, efectuată la temperatură ambiantă (22°C) fără adaos de alcool propargilic a condus la obținerea unor depozite de nichel necorespunzătoare; între 0 și 5 cm depunerea a fost mată, între 8 și 10 cm depunerea a fost semilucioasă, iar domeniul de luciu este mic (între 5-8 cm).

Se constată că prin adăugarea alcoolului propargilic în baie (proba 7), dar păstrând aceleași valori pentru ceilalți parametri, calitatea depunerii de nichel nu

se îmbunătățește, domeniul de luciu este cuprins între 5 și 8,5 cm; între 0 și 5 cm depunerea este mată și semilucioasă între 8,5 și 10 cm.

La mărirea temperaturii la 35°C (proba 8 și 9) atât în prezența cât și în absența alcoolului propargilic, depunerile de nichel prezintă porțiuni mate (0-5 cm), semilucioase (9,2-10 cm), iar domeniul de luciu crește nesemnificativ. Rezultă că, efectuând electroliza în domeniul de temperatură 22-35°C și la densități de curent mici (1,7 A/dm<sup>2</sup>), depunerile de nichel sunt necorespunzătoare, chiar dacă în baie s-a adăugat alcool propargilic.

Păstrând constantă valoarea intensității curentului (2 A) și timpul de electroliză (10 minute), la mărirea temperaturii la 45°C grosimea stratului de nichel crește de la 9,6 μm (la 35°C) la 10,4 μm, îmbunătățindu-se și calitatea depunerilor de nichel. Domeniul de luciu se extinde între 3 și 9,8 cm iar suprafața mată se restrânge între 0 și 3 cm (proba 11). Mărirea temperaturii la 55°C conduce la obținerea unor depuneri lucioase oglindă situate între 1 și 10 cm, ceea ce corespunde unei valori a densității de curent de 5,1 A/dm<sup>2</sup>. Paralel cu extinderea domeniului de luciu crește și grosimea depunerilor de nichel la 11 μm, ca urmare a creșterii randamentului de curent la electroliză (proba 12). Rezultă că și la densități de curent de 5,1 A/dm<sup>2</sup> și o grosime a depunerii de nichel de 11 μm depozitul are luciu oglindă.

Se poate constata că electrodepunerea nichelului efectuată la temperatura ambiantă (22°C), chiar dacă valoarea intensității curentului crește la 3-4 A, conduce la obținerea unor depozite de nichel necorespunzătoare. Prezența alcoolului propargilic în baie nu îmbunătățește performanțele acesteia. În această situație se găsesc probele 13, 14, 21 și 22 prezentate în tabelul 2.2. De precizat faptul că depunerile de nichel din probele 21 și 22 sunt necorespunzătoare pe întreaga suprafață catodică (sunt arse).

O îmbunătățire a performanțelor băii de nichelare se observă la creșterea temperaturii la 35°C când se obțin depuneri cu luciu oglindă în domeniul 2-10



cm, ceea ce corespunde unei valori a densității de curent între 4,5 - 5,9 A/dm<sup>2</sup> (probele 15 și 16).

Se poate constata că prezența alcoolului propargilic în baia de nichelare determină mărirea grosimii stratului de nichel care ajunge la 12,2 μm.

La mărirea temperaturii la 45°C, păstrând constanți ceilalți parametri, depunerile de nichel prezintă luciu oglindă între 1 și 10 cm, în absența alcoolului propargilic, și între 0,5 și 10 cm în prezența alcoolului propargilic (probele 17 și 18). Randamentul de curent crește, ceea ce conduce la creșterea grosimii stratului de nichel la 13 μm. Valoarea densității de curent la care se obțin depuneri cu luciu oglindă este de 7,7 A/dm<sup>2</sup>.

Probele obținute în condițiile de lucru de la punctele 19 și 20 sunt foarte lucioase, domeniul de luciu fiind între 0 și 10 cm, la o densitate de curent aplicată băii de 7,7 A/dm<sup>2</sup>. Se remarcă influența alcoolului propargilic asupra grosimii stratului de nichel, care este de 13,9 μm.

Din tabelul 6.2. se poate constata că influența alcoolului propargilic asupra luciului și grosimii stratului de nichel este mai pronunțată la temperaturi cuprinse între 45-55°C și densități de curent între 8-12 A/dm<sup>2</sup> (probele 25, 26, 27, 28 și 29).

Pentru a obține depuneri de nichel de calitate superioară (luciu oglindă, maleabile, fără pitting, arsuri și exfolieri) parametrii de lucru temperatură, densitate de curent și pH-ul soluție precum și natura și concentrația adaosurilor de luciu trebuie să fie bine corelați, fenomen evidențiat la proba 29. Domeniul de luciu este maxim, situându-se între 0 și 10 cm, durata electrolizei s-a redus la 5 minute pentru a evita formarea unor depozite foarte groase de nichel. Se constată că grosimea stratului de nichel este de 16,1 μm, ceea ce corespunde unei valori a densității de curent de 12,5 A/dm<sup>2</sup>.

Determinările experimentale realizate cu rețeta utilizată de noi, folosind celula Hull, au condus la următoarele concluzii, evidențiate în tabelul 6.2.:

- băile de nichelare proaspăt preparate cu  $\text{pH}=3,5$  nu funcționează corespunzător, depunerile obținute în aceste băi sunt semilucioase și se exfoliază,
- pentru ca depunerile de nichel să aibă luciu oglindă și să nu prezinte defecte, baia proaspăt preparată a trebuit să fie prelucrată continuu cel puțin 6 ore, trecând o cantitate de electricitate de circa  $4 \text{ A}\cdot\text{h/L}$  și se recomandă ca densitatea de curent pentru electroliza inițială să fie relativ scăzută ( $2 - 2,5 \text{ A/dm}^2$ ),
- efectuând electroliza timp de cel puțin 6 ore s-au creat probabil condiții pentru formarea unui gel fin de  $\text{Ni(OH)}_2$  în spațiul catodic, sau a unor produși de descompunere a adaosurilor de luciu, care au influențat favorabil formarea luciului,
- pentru a obține depuneri de nichel cu luciu oglindă și grosimi corespunzătoare, parametrii de lucru: temperatura, densitatea de curent, pH-ul, concentrația adaosurilor de luciu trebuie să fie corelați,
- la valori ale curentului de 3, 4, 5 A și temperatură ambiantă ( $22^\circ\text{C}$ ), depunerile de nichel obținute au fost aspre, mate sau semilucioase,
- depunerile de nichel foarte lucioase le-am obținut în condițiile de lucru specificate la pozițiile 5, 12, 17, 18, 19, 20, 25, 27, 28 și 29 (temperatură de  $45-55^\circ\text{C}$  și respectiv densitate de curent până la  $12,5 \text{ A/dm}^2$ ),
- prezența alcoolului propargilic în baie îmbunătățește performanțele băii, măbind domeniul de luciu și grosimea stratului de nichel,
- folosirea adaosurilor de luciu menționate în concentrații optime, duce la mărirea domeniului densității de curent în care se pot obține depuneri de nichel cu luciu oglindă.

Studierea regimului de lucru a electrolitului a permis să se determine concret, domeniul de obținere a depunerilor lucioase în funcție de temperatură, densitate de curent și pH. A rezultat că domeniul temperaturii și a densității de curent în care s-au obținut depuneri de nichel de calitate, cu luciu oglindă este

mai larg decât în cazul rețetei clasice. Astfel, experimentările cu celula Hull au condus la concluzia că domeniul densităților de curent variază între 5 - 12,5 A/dm<sup>2</sup>, iar a temperaturilor între 35-55°C.

Aplicarea rețetei de nichelare lucioasă propusă de noi în exploatarea industrială, ne-a dat prilejul să verificăm concluziile obținute în laborator.

La băile de nichelare proaspăt preparate, cu pH 3,5, depunerile de nichel de calitate cu luciu oglindă s-au obținut numai după trecerea unei cantități de electricitate de aproximativ 4 A·h/L, ceea ce a însemnat 6-8 h de electroliză continuă, în condițiile unei temperaturi de lucru de 55-60°C.

După prelucrarea inițială a băii proaspăt preparate pH-ul a crescut de la 3,5 la 4,5 creându-se astfel condiții pentru formarea unui precipitat fin de Ni(OH)<sub>2</sub>, care a avut efecte pozitive asupra formării luciului.

Temperatura ridicată și compoziția băii au permis utilizarea unor densități de curent în procesul de galvanizare până la 5 A/dm<sup>2</sup> pentru piesele cu profile mai complicate și 8 A/dm<sup>2</sup> pentru profilele cu complexitate medie, fără ca depunerile de nichel să fie rugoase sau să prezinte exfolieri. Piesele astfel nichelate au avut luciu oglindă, iar grosimea depozitului de nichel a fost de 5-7 μm.

Valoarea pH-ului optim, rezultat din determinările cu celula Hull a fost de 4,5. La același rezultat s-a ajuns lucrând și în condiții industriale. La valori ale pH-ului mai mari decât 5 aspectul depunerilor de nichel obținut în condiții industriale s-a înrăutățit prezentând aspect rugos, probabil datorită depunerii, odată cu nichelul, a hidroxidului de nichel format în exces în spațiul catodic.

Calitatea depunerilor de nichel obținute industriale a fost influențată de natura și concentrația adaosurilor de luciu, de pH, de temperatură, de compoziția electrolitului, etc.

Conținutul în zaharină sodică poate varia într-un domeniu larg de concentrație  $2 - 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , fără să afecteze aspectul depunerilor de nichel, în schimb alcoolul propargilic nu trebuie să depășească  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ar fi posibil ca peste această concentrație alcoolul propargilic să deplaseze potențialul de descărcare a nichelului la valori apropiate de potențialul de descărcare al fierului și astfel să se depună concomitent fier și nichel, rezultând depuneri întunecate la culoare.

Dacă s-a utilizat în concentrație de  $0,4 - 0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  1,4-butindiolul a avut efect pozitiv asupra aspectului depunerilor de nichel.

În exploatarea industrială alcoolul propargilic a avut efectul cel mai puternic asupra formării luciului, ceea ce ne face să afirmăm că face parte din categoria adaosurilor secundare de lăcuș. După efectul pe care l-a avut asupra luciului, zaharina sodică se încadrează în grupa adaosurilor primare, iar 1,4-butindiolul în categoria adaosurilor de nivelare.

## **6.2. Verificarea parametrilor de lucru prin modelarea procesului de depunere a nichelului lucios, utilizând rețele neurale**

Pentru a stabili cei mai avantajoși parametri ai procesului de electrodepunere a straturilor de nichel lucios, utilizând rețeta noastră, a fost obținut un model al legăturii dintre variabilele de intrare și cele de ieșire ale procesului de nichelare lucioasă, utilizând o rețea de retropropagare artificială neurală [150].

Pentru a stabili parametrii optimi, care asigură cel mai bun lăcuș pentru starturile de nichel, rețeaua neurală ne-a permis obținerea parametrilor de intrare, care pentru calitatea depozitelor de nichel pot crește, în acord cu influența oricărui parametru de intrare al reacției electrochimice.

Rezultatele experimentale au dus la o rețetă a băii de electrodepunere a nichelului, cu următoare compoziție [17]:

NiSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O.....	300 g · L <sup>-1</sup>
NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O.....	60 g · L <sup>-1</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....	40 g · L <sup>-1</sup>
zaharină sodică.....	4 g · L <sup>-1</sup>
1,4 – butindiol.....	0,4 g · L <sup>-1</sup>
alcool propargilic.....	1 g · L <sup>-1</sup>
lauril sulfat de sodiu.....	0,3 g · L <sup>-1</sup>

Calitatea depunerilor depinde de următoarele condiții:

- densitatea de curent
- temperatura
- grosimea depozitului (proporțională cu cantitatea de electricitate folosită)

Luciul depunerii de nichel s-a apreciat folosind ca referință reflexia unei depuneri etalon, fiind adoptată o scală convențională între 1-10, 1- aspect mat și 10 – luciu oglindă.

Datele experimentale s-au obținut folosind o celulă de electroliză termostată, prevăzută cu doi anodi de nichel și un catod din alamă așezat echidistant și simetric față de anodi, pe care au fost electrodepuse straturile de nichel.

Rezultatele experimentale conțin două seturi de date, care au fost folosite împreună pentru a studia influența prezenței adaosurilor de luciu asupra calității depunerilor de nichel și pentru a stabili parametrii optimi care asigură luciul straturilor. Datele experimentale sunt înregistrate în tabelul 6.6.

Inițial s-a încercat o regresie multiliniară (MLR) pentru a stabili dependența între luciu (L) și variabilele de intrare. Relația obținută pentru luciu este :

$$L = 8,51301 - 0,00189I + 0,02593t - 0,01004Q + 3,51527a \quad (6.3)$$

Tabelul 6.3. Reprezentarea clasei de luciuri la electrodepunerea nichelului lucios, în funcție de parametrii de lucru

Nr.	$i$ [A / m <sup>2</sup> ]	T [°C]	Q [C]	Prezența lucului [OFF / ON]	Clasa de luciu [0-10]	Clasa de luciu [0,5-9,5]	Clasa de luciuri prezisă prin NN [0-10]
0	1	2	3	4	5	6	7
1	150	23,5	750	0	3	2,5	2,4889
2	200	23,5	750	0	2	1,5	1,3091
3	300	23,5	808	0	1	0,5	0,5555
4	150	36,5	750	0	3	2,5	0,5756
5	200	36,5	808	0	2	1,5	1,6087
6	300	36,5	775	0	1	0,5	0,5494
7	150	46	750	0	3	2,5	2,5538
8	200	46	750	0	2	1,5	1,4144
9	300	46	760	0	1	0,5	0,5445
10	150	56	750	0	3	2,5	2,4989
11	200	56	752	0	2	1,5	1,443
12	300	56	750	0	1	0,5	0,5975
13	300	25	375	1	3	2,5	2,5926
14	400	25	375	1	8	7,5	7,5889
15	600	26	750	1	10	9,5	9,4023
16	800	26	750	1	1	0,5	0,5876
17	300	37	375	1	10	9,5	9,2789
18	400	37	375	1	10	9,5	9,836
19	600	37	375	1	10	9,5	10,034
20	800	37	375	1	9	8,5	8,5411
21	1000	37	388	1	8	7,5	7,5506
22	1000	37	1000	1	1	0,5	0,4323
23	400	47	375	1	10	9,5	0,9404
24	800	47	375	1	9	8,5	8,5573
25	1000	47	380	1	8	7,5	7,4967
26	1000	47	1000	1	1	0,5	0,537

Relația a fost folosită într-o reprezentare liniară față de valorile experimentale ale luciului (fig. 6.6.).

Relația liniară dintre luciul  $L_{MLR}$  și valorile experimentale este:

$$L_{MLR} = 0,89109(\pm 0,06213) \cdot L_{exp} \quad (6.4.)$$

Parametrii de corelare obținuți, cu un coeficient de corelare  $r = 0,886601$  și o deviație standars  $SD = 1,76442$  denotă o concordanță foarte mică între  $L_{MLR}$  și valorile experimentale ale luciului.

Considerând concluziile de mai sus, s-a folosit o rețea neurală (RN) tipică, bazată pe algoritmul OLA de exersare și învățare. Rețeaua a fost încercată cu toate cele 26 modele experimentale, un timp de 2600 perioade (o medie de 100 perioade / fiecare model). Ca date de intrare ale modelelor au fost luate valorile experimentale ale principalilor parametri de proces și ca date de ieșire valorile de luciu, remăsurate în intervalul 0,5-9,5 în locul intervalului inițial 1-10. Restabilirea a fost făcută pentru a se potrivi la un interval de luciu cu 10 % mai scăzut, considerând că folosind parametrii optimizați pot fi obținute rezultate îmbunătățite.

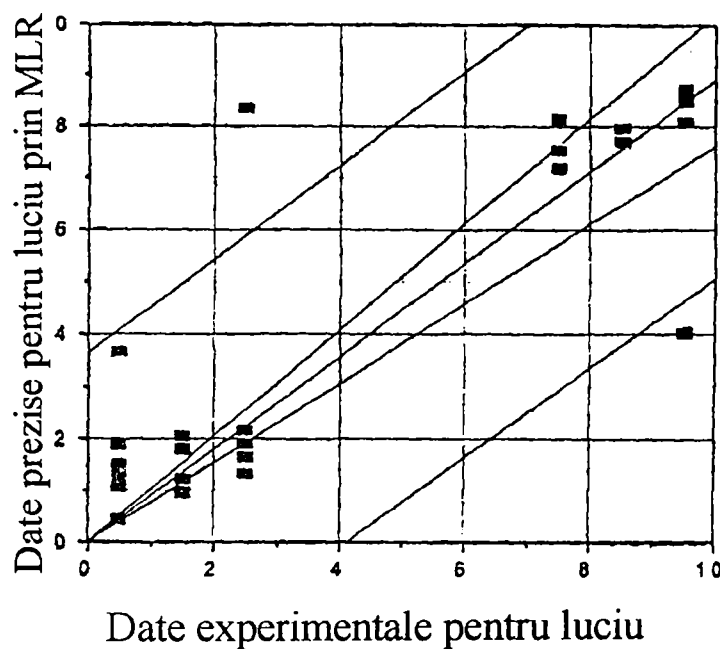


Fig. 6.6. Valorile pentru luciu obținute prin MLR față de valorile experimentale

În figura 6.7. s-a reprezentat corelația liniară dintre valoarea de luciu prevăzută cu NN și valorile experimentale obținute.



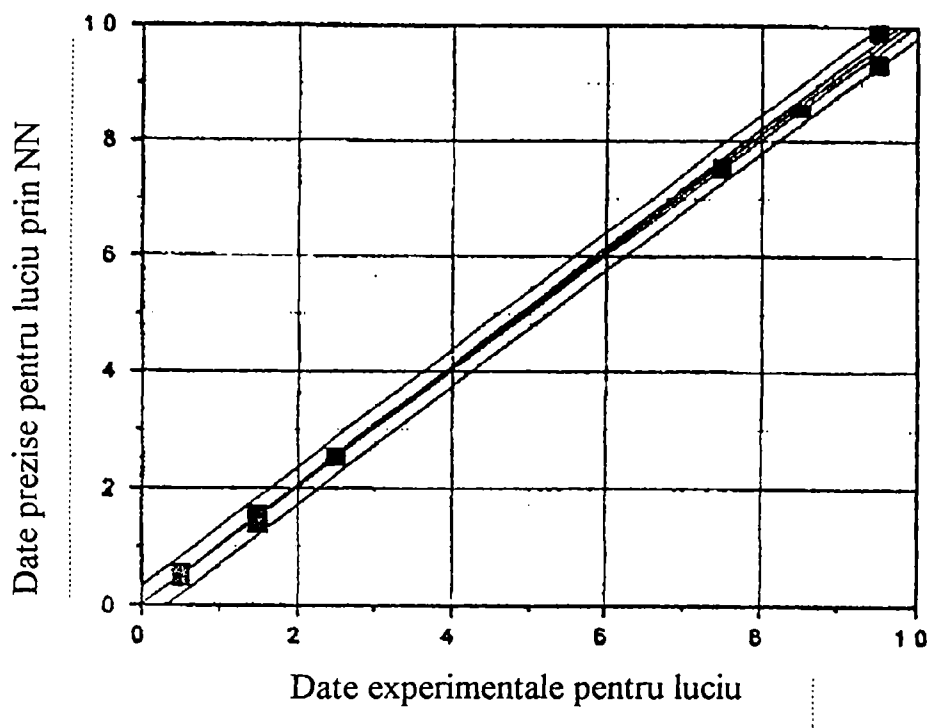


Fig. 6.7. Valorile pentru lucru obținute prin NN față de valorile experimentale

După cum se vede din figura 6.7. și din corelația principală liniară parametrilor

$$L_{NN} = 1,0144 \cdot (0,00548) \cdot L_{exp} \quad (6.5.)$$

cu un coeficient de corelare  $R = 0,99916$ , o deviație standard  $SD = 0,01556$  și un test statistic Fisher de 14882, valorile date de NN sunt în foarte bună corelație cu valorile experimentale ale luciului.

Pentru a obține valorile optime ale variabilelor de intrare în proces, rețeaua neurală folosită mai sus s-a potrivit cu un set de modele în care doar un parametru a fost variat în întreaga gamă de date experimentale, ceilalți parametri fiind ținuți constanți la valori optime găsite înainte ca valori de ieșire.

Figura 6.8. arată variația luciului cu densitatea de curent în cazul absenței agenților de lucru și de nivelare.

După cum se vede în lipsa agenților de lucru și de nivelare la o densitate de curent cuprinsă între valorile  $1-4 \text{ A/dm}^2$ , depunerile sunt mai mate cu fiecare strat adăugat stratului anterior depus.



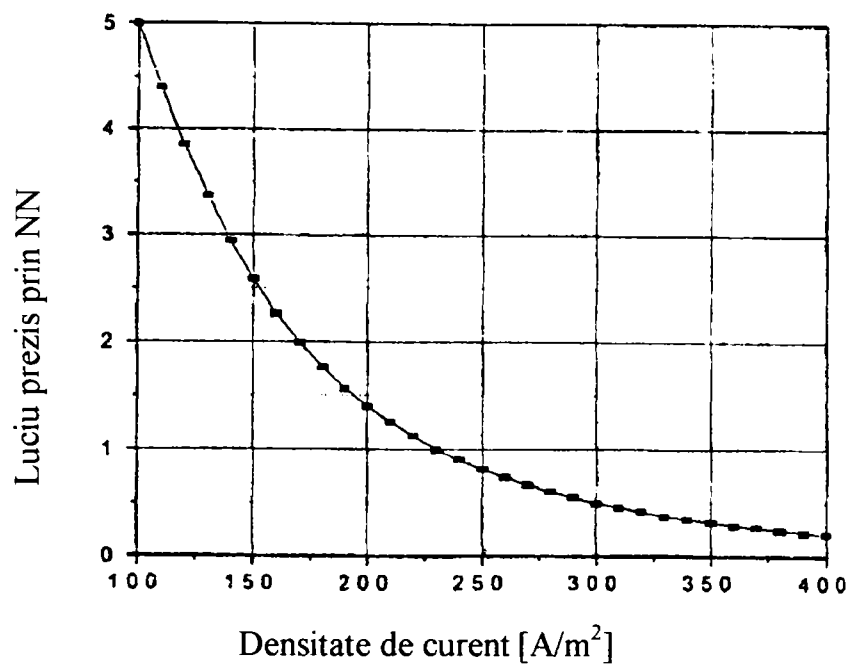


Fig. 6.8. Dependența luciului de densitatea de curent (în absența aditivilor de luciu)

Variația luciului cu densitatea de curent în prezența agenților de luciu și de nivelare este prezentată în figura 6.9.

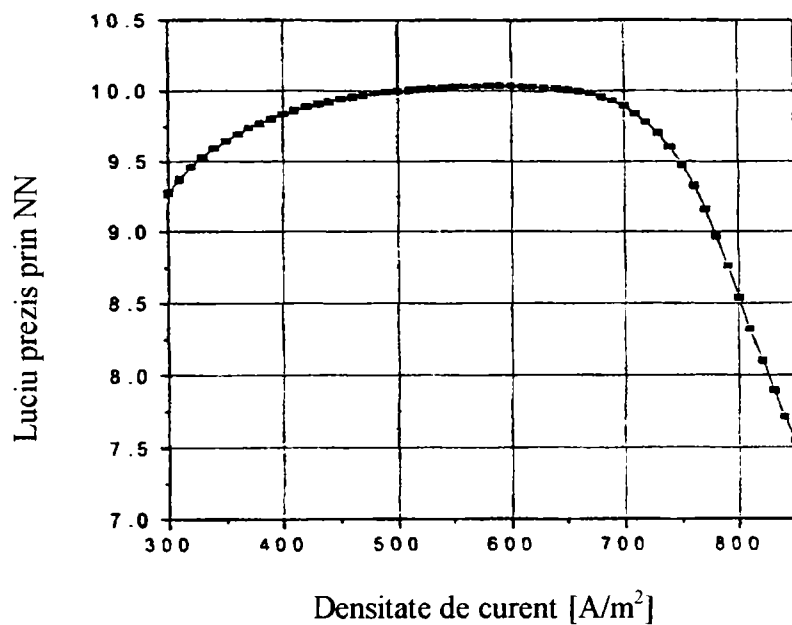


Fig. 6.9. Dependența luciului de densitatea de curent (în prezența agenților de luciu și de nivelare)

După cum se vede, în prezența adaosurilor de luciu primare, secundare și de nivelare, depunerile de nichel devin mai compacte și mai lucioase. La valori crescute ale densității de curent, catodul este puternic polarizat, ceea ce induce

descreșterea cantitativă a ponderii reacției de degajare a hidrogenului și, în același timp, un luciu mai intens al suprafeței electrodepuse. Crescând densitatea de curent peste valoarea optimă, curentul limită pentru electrodepunerea nichelului este depășit și degajarea hidrogenului devine reacția predominantă, iar calitatea luciului depunerilor de nichel se înrăutățește.

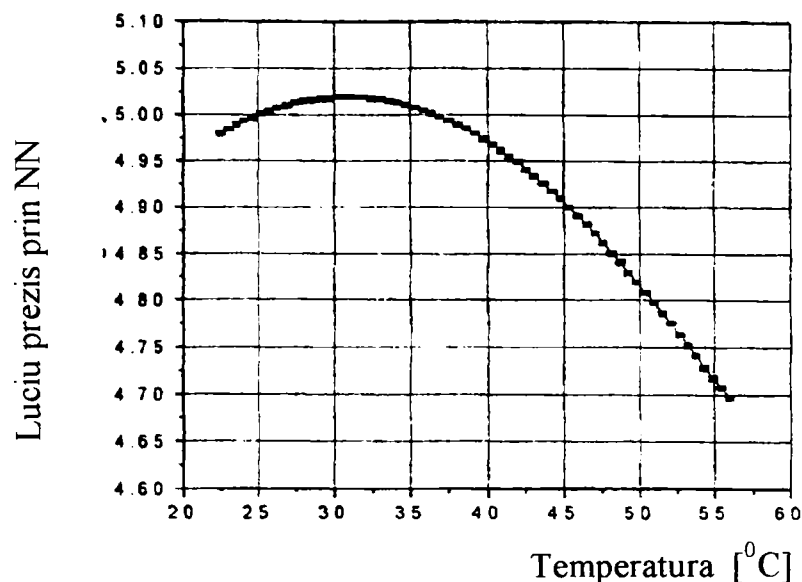


Fig. 6.10. Dependența luciului de temperatură (în absența adaosurilor de luciu și de nivelare)

În ceea ce privește influența temperaturii asupra luciului depunerilor de nichel în absența adaosurilor de luciu și de nivelare, se poate observa din figura 6.10 că mărirea temperaturii înrăutățește calitatea depunerilor de nichel.

În figura 6.11 este reprezentată influența temperaturii asupra luciului în prezența adaosurilor de luciu și de nivelare.

Datorită procesului de adsorbție a adaosurilor organice pe suprafața catodului, ponderea reacției de degajare a hidrogenului este redusă. Din cauza adsorbției acestor substanțe la catod este influențat procesul de electrocristalizare fiind favorizată formarea de microcristale, ceea ce induce luciu suprafeței nichelate.

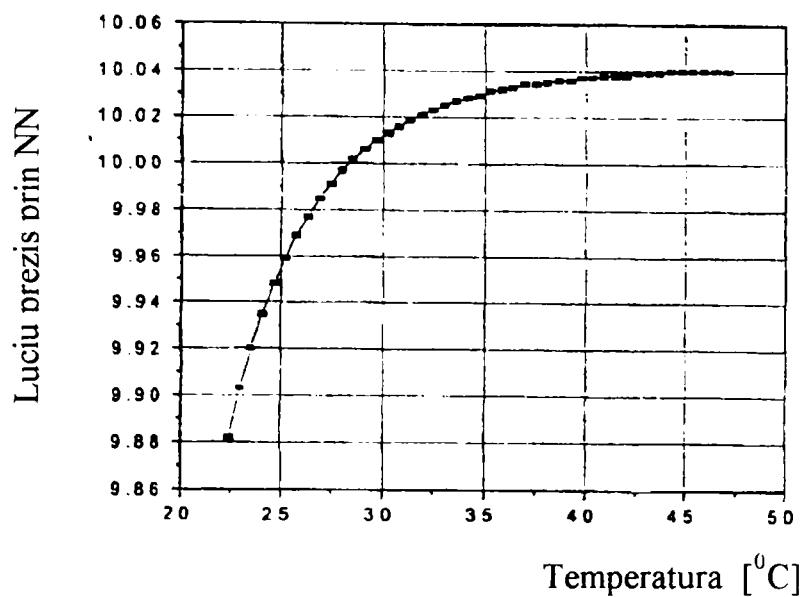


Fig. 6.11. Influența temperaturii asupra luciului depunerilor de nichel (în prezența adaosurilor de luciu și nivelare)

Influența cantității de electricitate care străbate baia de electroliză asupra calității depunerilor de nichel în prezența și în absența adaosurilor de luciu și de nivelare, este arătată în figurile 6.12 și 6.16.

În prezența adaosurilor de luciu și de nivelare (fig. 6.12) calitatea depozitelor de nichel se îmbunătățește cu creșterea cantității de electricitate, iar în absența acestora calitatea depozitelor crește ușor la început (fig. 6.13), după care descrește datorită grosimii straturilor de nichel depuse.

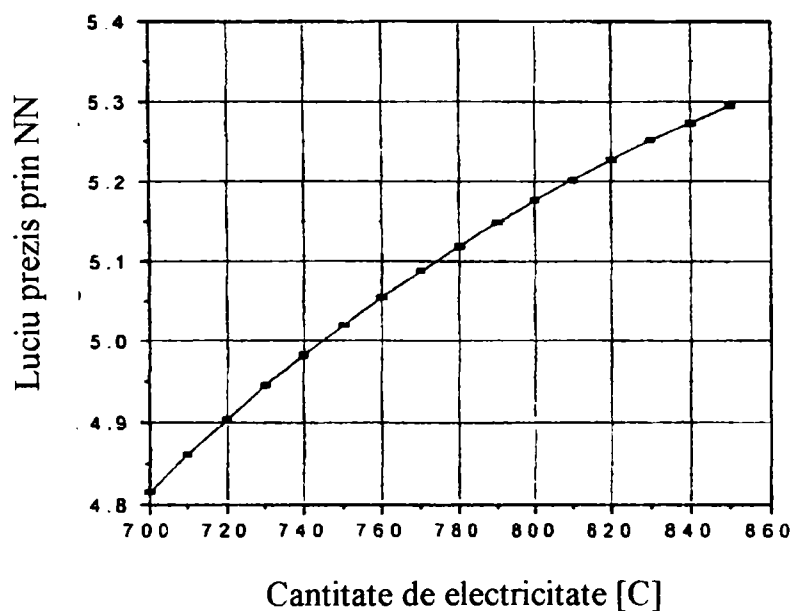


Fig. 6.12. Dependența luciului de cantitatea de electricitate (în prezența agenților de luciu și de nivelare)

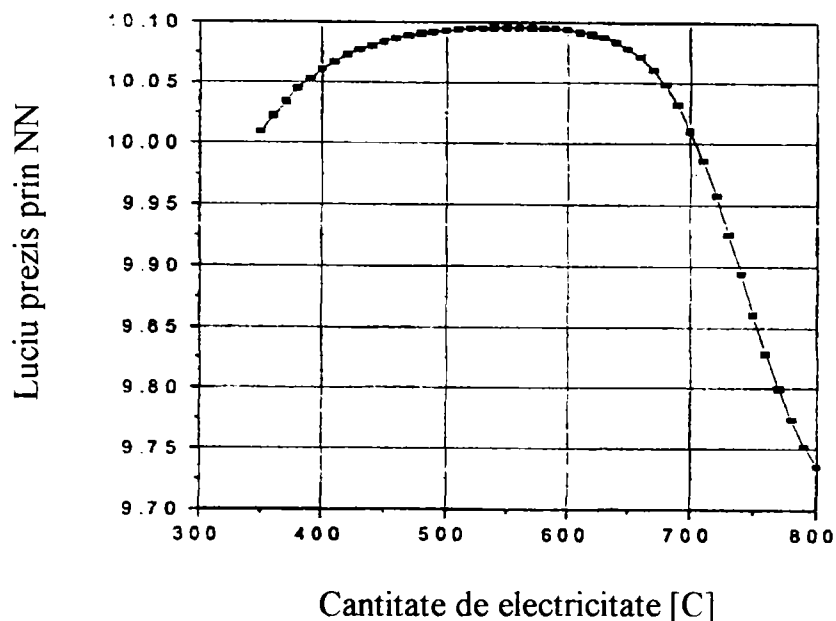


Fig. 6.13. Dependența luciului de cantitatea de electricitate (în absența agenților de luciu și de nivelare)

În concluzie, calitatea depunerilor de nichel depinde în primul rând de prezența adaosurilor de luciu primare, secundare și de nivelare și apoi de parametrii de lucru ca: densitatea de curent, temperatura și cantitatea de electricitate consumată în timpul electrolizei.

În acord cu rezultatele experimentale, luciul depunerilor de nichel poate fi obținut utilizând o densitate de curent între 4-7 A/dm<sup>2</sup>, temperaturi între 30-50°C și folosind o cantitate de electricitate corespunzătoare unor depozite de nichel cu grosimea sub 10 μm.

### 6.3. Determinarea randamentului de curent

Pentru determinarea randamentului de curent s-a utilizat o celulă de electroliză cu capacitatea de 250 ml, termostată, prevăzută cu pereți dubli.

Deoarece în exploatarea industrială se utilizează mișcarea barei catodice sau agitarea cu aer a soluției de electrolit, pentru a avea o evaluare exactă a randamentului de curent determinat în laborator electroliza s-a desfășurat în condiții de lucru apropiate de cele din producție. Astfel, baia a fost prevăzută cu

pereți dubli, fiind termostată pentru a menține temperatura la valoarea dorită, iar agitarea s-a realizat cu un agitator magnetic.

Compoziția soluției de nichelare, natura și concentrațiile adaosurilor de luciu sunt identice cu cele de la paragraful 6.2., iar pH- ul soluției de electrolit a fost 4,5.

Randamentul de curent s-a determinat pentru condiții diferite de lucru (tabelul 6.4).

Tabelul 6.4. Randamentul de curent obținut din baia de nichelare lucioasă propusă, în condiții diferite de electroliză

Nr.	Densitate de curent I [A / dm <sup>2</sup> ]	Temperatura [°C]	Cantitatea de electricitate Q[C]	Randament de curent [%]	Observații
1	1,5	22	750	97,55	Lucios
2	2	22	750	97,33	Luciu oglindă
3	3	25	375	93,29	Luciu oglindă
4	4	25	375	90,57	Luciu oglindă
5	6	25	375	91,05	Luciu oglindă
6	8	25	375	90,05	Depunere rugoasă
7	1,50	36	375	95,28	Lucios
8	2	36	375	94,58	Luciu oglindă
9	3	36	375	94,51	Luciu oglindă
10	4	36	375	94,32	Luciu oglindă
11	6	36	375	94,06	Luciu oglindă
12	8	36	375	92,67	Luciu oglindă
13	10	36	375	91,62	Luciu oglindă
14	10	36	1000	-	Depunere rugoasă
15	2	47	375	92,19	Luciu oglindă
16	4	47	375	93,20	Luciu oglindă
17	8	47	375	96,24	Luciu oglindă
18	10	47	375	95,9	Luciu oglindă
19	10	47	1000	-	Depunere rugoasă
20	1,5	55	375	99,47	Luciu oglindă

Nr.	Densitate de curent I [A / dm <sup>2</sup> ]	Temperatura [°C]	Cantitatea de electricitate Q[C]	Randament de curent [%]	Observații
21	2,5	55	375	94,19	Luciu oglindă
22	3	55	375	95,59	Luciu oglindă
23	4	55	375	96,50	Luciu oglindă
24	8	55	375	94,21	Luciu oglindă
25	10	55	375	93,47	Luciu oglindă

Din datele prezentate în tabelul 6.4. rezultă că depozitele de nichel obținute dintr-o baie de nichel cu compoziția și parametrii de lucru menționați sunt foarte lucioase, aderente și nu prezintă pitting, chiar dacă se lucrează la densități de curent mari. Astfel, pentru densități de curent cuprinse între 4 – 10 A / dm<sup>2</sup> și temperaturi de 47 – 55°C , depozitele de nichel prezintă luciu oglindă, iar randamentul de curent este în jur de 95%, ceea ce asigură o electrodepunere de nichel corespunzătoare din punct de vedere a grosimii straturilor de nichel, la timpi de lucru convenabili.

#### **6.4. Influența naturii adaosurilor de luciu și rolul lor asupra procesului de electrocristalizare la depunerea catodică a nichelului**

Așa cum s-a menționat și în prima parte adaosurile de luciu, sau produșii lor de descompunere se adsorb la catod și deplasează potențialul catodic spre valori mai negative, influențând direct procesele de electrod. Adăugarea substanțelor organice în băile de nichelare, favorizează depunerea de microcristale, a căror mărime este mai mică decât lungimea de undă a luminii vizibile (0,4 μm), influențând totodată orientarea și stratificarea depozitelor de nichel, cu efecte vizibile asupra luciului depunerilor de nichel.

Pentru a obține depuneri microcristaline trebuie blocat procesul de creștere a germenilor de cristalizare. Acest fenomen se poate datora adsorbției la catod a substanțelor organice cu grupe polare adsorbite pe hidroxidul de nichel care se formează în spațiul catodic. Altă cauză poate fi aceea că substanțele organice care conțin sulf reacționează probabil cu ionii  $Ni^{2+}$ , formând sulfura de nichel coloidală, care se adsorbe la catod având un efect pozitiv asupra formării luciului depunerilor de nichel.

O altă ipoteză ar fi aceea că adaosurile de luciu reacționează la catod iar produșii lor de descompunere se adsorb pe acesta, influențând procesul de electrocristalizare.

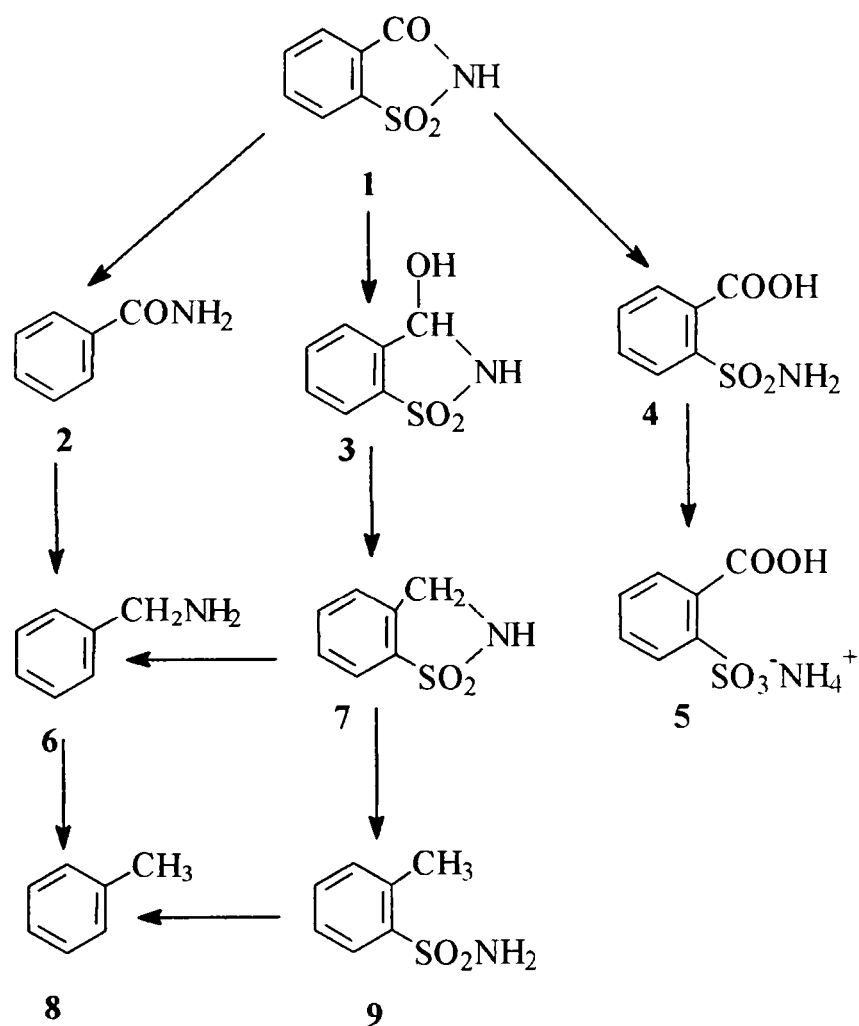
Adaosurile de luciu cu care s-au făcut determinările au dat posibilitatea obținerii depunerilor de nichel lucioase, chiar dacă suprafața catodului nu a prezentat un grad de prelucrare ridicat și parametrii de lucru nu s-au menținut la valorile optime.

În băile de nichelare lucioase substanțele propuse ca adaosuri de luciu au următorul rol:

- zaharina sodică este adaosul primar de luciu;
- 1,4-butindiolul are rolul de adaos primar de luciu și de nivelare;
- alcoolul propargilic este adaosul secundar de luciu;
- lauril sulfatul de sodiu a avut rolul de substanță tensioactivă.

Prezența zaharinei sodice în soluțiile de nichelare nu influențează prea mult potențialul catodic, așa cum rezultă din curbele de polarizare reprezentate în paragraful 1.1. Adăugată singular în băile de nichelare zaharina sodică nu produce un luciu oglindă, dar depunerile de nichel obținute în prezența ei sunt aderente și maleabile. Faptul că nu produce o deplasare semnificativă a potențialului catodic spre valori mai negative ne face să admitem că adsorbția pe electrod a zaharinei în condițiile electrodepunerii nichelului se face prin interacții mai puțin intensive.

Conform datelor din literatură [148], zaharina se descompune în timpul electrolizei, iar produșii de descompunere probabili sunt:



- 1 – zaharină;
- 2 – benzamidă;
- 3 – 2,3-dihidro-3-hidroxi-benzizotiazol-1,1-dioxid;
- 4 – acid o-sulfamidobenzoic;
- 5 – sarea de amoniu a acidului 2 – sulfobenzoic;
- 6 – benzilamină;
- 7 – benzil-sulfam;
- 8 – toluen;
- 9 – 2-toluen sulfonamidă.



Prođușii de descompunere a zaharinei se adsorb probabil la catod, influențând potențialul catodic și procesul de electrocristalizare. Descompunerea zaharinei se poate realiza fie prin hidroliză, fără ruperea legăturii C-S, fie prin desulfonarea totală a moleculei.

Ridicarea temperaturii soluției de electrolit la 50°C, frânează descompunerea zaharinei și fixarea sulfului în depozitul de nichel.

Adsorbția zaharinei sau a produșilor de descompunere ai acesteia la catod și fixarea sulfului în stratul de nichel este influențată probabil și de prezența celorlalte substanțe organice din baia de nichelare, în special a 1,4-butindiolului.

Experimentările cu celula Hull au arătat că în prezența zaharinei sodice și a 1,4-butindiolului depunerile de nichel sunt lucioase și maleabile. Zaharina sodică mărește și omogenizează efectul de producere a luciului de către adaosul secundar pe un domeniu larg de temperatură (35-55°C) și densitate de curent (2-12 A/dm<sup>2</sup>).

Ar fi posibil ca în timpul electrolizei, în urma descompunerii zaharinei sodice să se formeze particule coloidale de sulfat de nichel. Acestea pot fi stabilizate de adaosul de luciu secundar, iar în urma adsorbției pe catod a acestor coloizi se favorizează formarea luciului.

În figurile 6.14, 6.15 și 6.16a-b este reprezentată structura microcristalină a depozitelor de nichel obținute dintr-o baie de nichelare ce conține doar zaharină. Datorită faptului că nu s-a adăugat agent anti-pitting (lauril sulfat de sodiu), stratul de nichel prezintă pori.

Se menționează că structurile microcristaline de nichel reprezentate în figurile 6.14, 6.15, 6.16, 6.17, 6.18 și 6.19 s-au obținut dintr-o baie de nichelare lucioasă cu compoziția și parametrii de lucru următori:

NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	316,2 g·L <sup>-1</sup>
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	54,8 g·L <sup>-1</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	37,8 g·L <sup>-1</sup>
Ni <sup>2+</sup>	82,3 g·L <sup>-1</sup>
zaharină sodică	4 g·L <sup>-1</sup>
1,4-butindiol	0,4 g·L <sup>-1</sup>

alcool propargilic	0,06 mL·L <sup>-1</sup>
lauril sulfat de sodiu	0,3 g·L <sup>-1</sup>
i	2,5 A·dm <sup>-2</sup>
t	50°C
pH	4,5

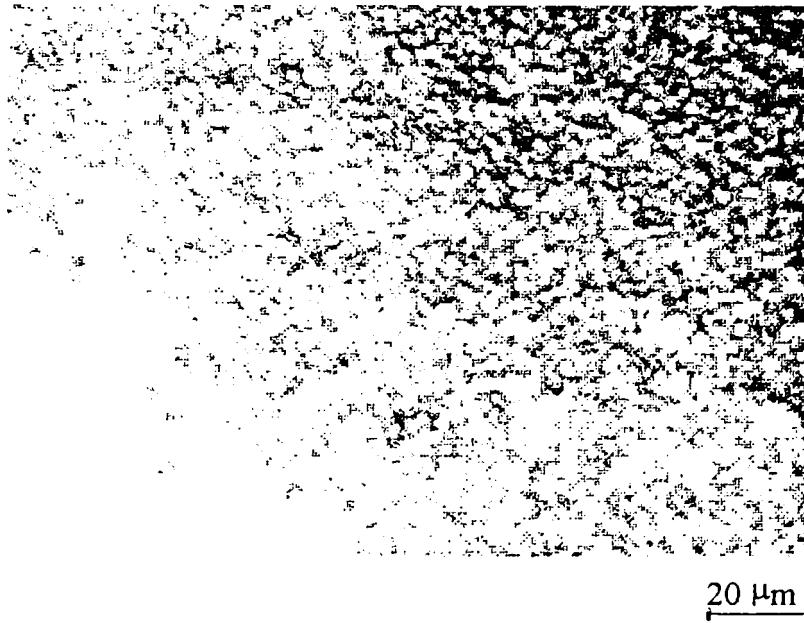


Fig. 6.14. Microstructura depunerilor de nichel obținute din baia de nichelare în prezența zaharinei sodice (4 g·L<sup>-1</sup>) (mărirea x 650)

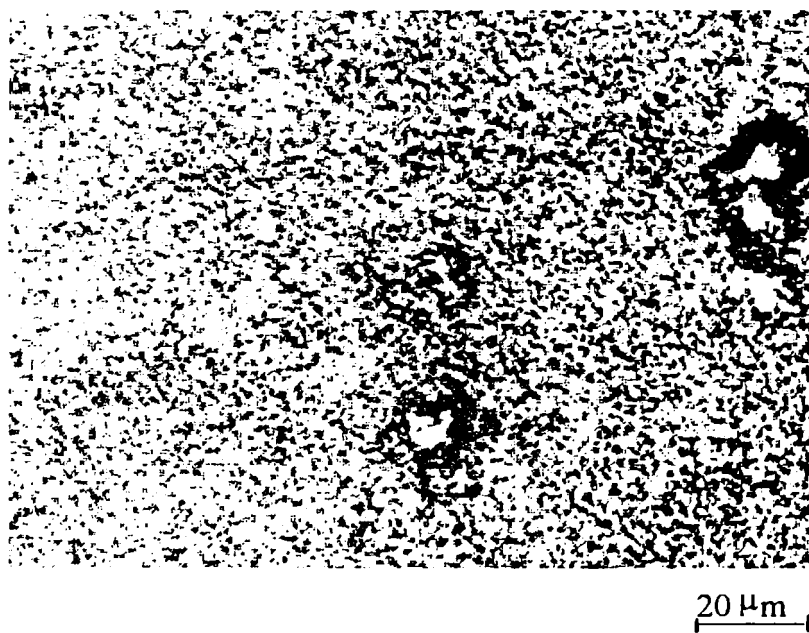


Fig.6.15. Microstructura cu pitting a depozitului de nichel obținut dintr-o baie de nichelare cu adaos de zaharină sodică (4 g·L<sup>-1</sup>) (mărirea x 650).

Datorită absenței agentului antipitting în baia de nichelare (fig.6.15) depozitul de nichel prezintă pori. Acești pori sunt scoși în evidență în fig. 6.16 a-b.

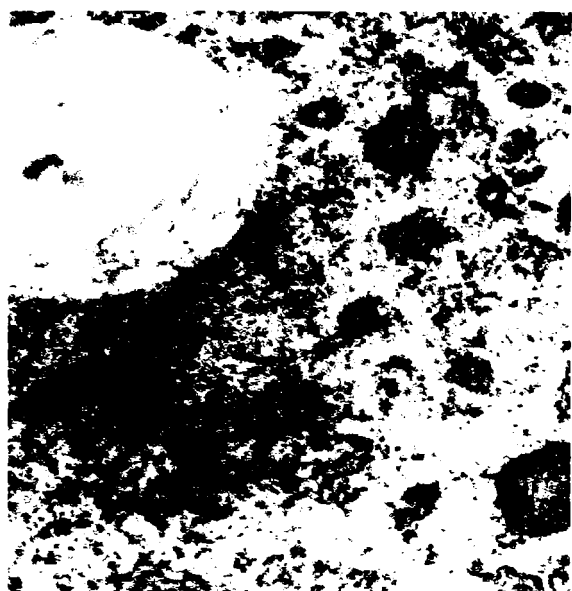
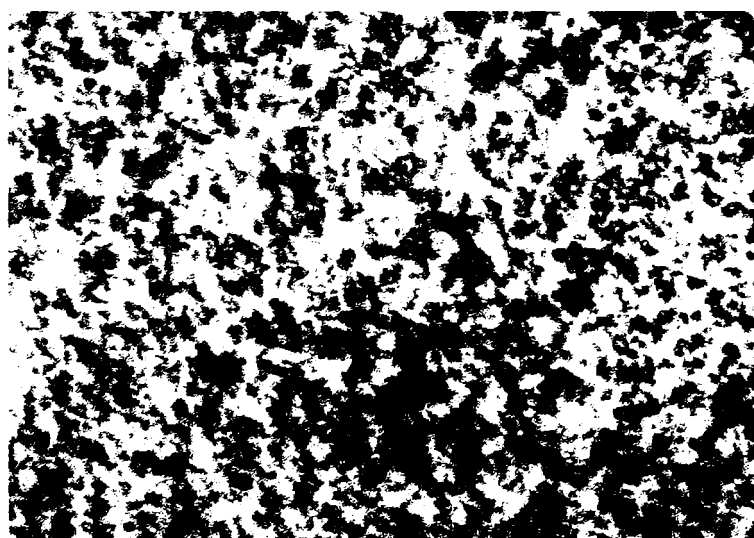


Fig. 6.16.a.



Fig. 6.16.b.

Fig. 6.16.a, 6.16.b. Reprezentarea pittingului în depozitul de nichel obținut dintr-o baie de nichelare cu adaos de zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (mărimea x 650).



20 μm

Fig. 6.17. Microstructura depozitului de nichel obținut în prezența zaharinei sodice ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) și a lauril-sulfatului de sodiu ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (mărimea x 650).

Dacă în baia de nichelare se adaugă lauril sulfat de sodiu ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), pitting-ul dispare, așa cum rezultă din figura 6.17.

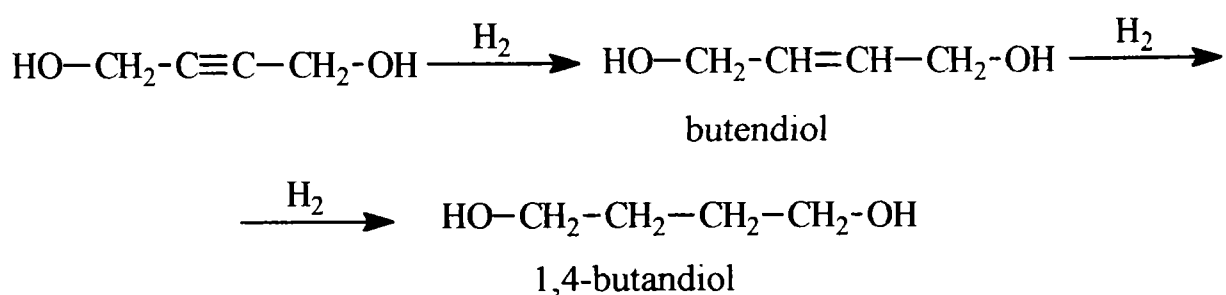
1,4-butindiolul are rol de adaos secundar și de nivelare. El se adsorbe preferențial pe proeminențele și muchiile cristaline ale suprafeței catodului, pe care le blochează. Concentrația mărită a adaosului pe proeminențe, comparativ cu microadânciturile suprafeței, duce la reorientarea densității de curent a cărei valoare crește pe microadâncituri, favorizând astfel electrodepunerea nichelului pe acestea, ceea ce duce în final la nivelarea suprafeței catodice.

La o frânare însemnată a procesului de depunere a ionilor de nichel suprafața electrodului se acoperă complet cu moleculele adaosului organic, și de aceea ionii de metal se descarcă uniform pe toată suprafața catodului. Adaosul de nivelare se adsorbe ireversibil pe suprafața electrodului și mărește vizibil polarizarea catodică așa cum rezultă din paragraful 4.1.

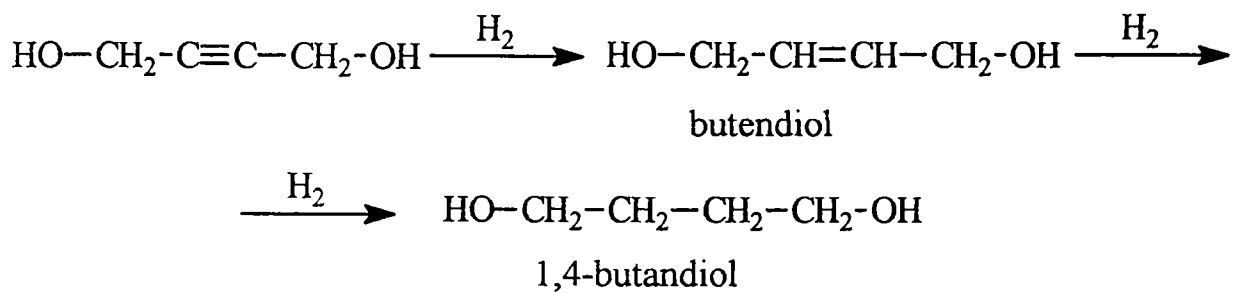
Se pare că 1,4-butindiolul mărește viteza reacției de formare a benzamidei, având ca efect legarea sulfurii în depozitul de nichel.

Un alt efect al adaosului de nivelare este acela că reduce viteza de descărcare a ionilor de hidrogen la catod. În prezența 1,4-butindiolului, chiar dacă concentrația lauril sulfatului de sodiu este sub  $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pitting-ul este mult diminuat.

Ar fi posibilă reacția de adiție a hidrogenului la tripla legătură a 1,4-butindiolului în două etape succesive, în prima etapă obținându-se derivați etenici, iar în a doua etapă derivați saturați, conform reacțiilor [64]:

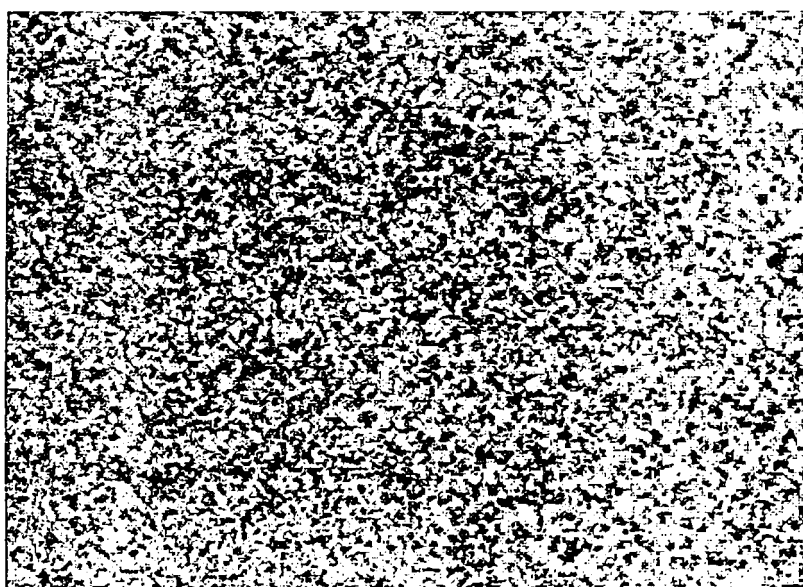


Prođușii nou formați se adsorb probabil la catod influențând procesul de electrocristalizare.



Prođușii nou formați se adsorb probabil la catod influențând procesul de electrocristalizare.

Pe lângă efectul de nivelare, 1,4-butindiolul influențează semnificativ luciul depozitelor de nichel. Astfel, depunerile de nichel obținute din băi de nichelare ce conțin zaharină sodică, 1,4-butindiol și lauril-sulfat de sodiu sunt mai lucioase decât în absența acestuia. Microstructura depunerilor de nichel ilustrată în fig. 6.18. demonstrează că dimensiunile cristalelor sunt mai mici decât în cazurile precedente.



20  $\mu\text{m}$

Fig. 6.18. Microstructura straturilor de nichel obținute în prezența zaharinei sodice ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), lauril sulfatului de sodiu ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) și 1,4-butindiolului ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (mărire x 650)

Acțiunea alcoolului propargilic asupra formării luciului se poate descrie astfel: moleculele substanței organice se adsorb ireversibil la catod și se poate presupune că toate pozițiile suprafeței catodice sunt la fel de favorabile adsorbției. În acest fel, pe catod se depune un strat monomolecular incomplet de molecule adsorbite. Depunerea de straturi plurimoleculare este mai puțin probabilă, deoarece forțele de atracție (în primul rând van der Waals) între suprafața metalică și moleculele polare ale adaosului sunt mai puternice decât forțele de atracție dintre două molecule organice. Este probabil că creșterea cristalelor este controlată de filmul monomolecular de adaos adsorbit pe electrod.

Presupunând că toate pozițiile suprafeței catodice sunt la fel de favorabile adsorbției moleculelor adaosului de luciu, cele mai bune condiții pentru o depunere catodică există dacă părțile neacoperite au o distribuție aleatorie și sunt într-o continuă modificare.

Dacă pe suprafața electrodului există ocluziuni ale substanței de adiție, se va manifesta o tendință de orientare preferențială a microcristalelor.

Se pare că există o strânsă legătură între natura adaosului de luciu și mărimea microcristalelor.

Alcoolul propargilic utilizat în băile de nichelare ca adaos secundar deplasează puternic potențialul catodic spre valori mai negative, favorizând formarea de microcristale și implicit a luciului, fenomen constatat la trasarea curbelor de polarizare și în urma experimentărilor realizate cu celula Hull.

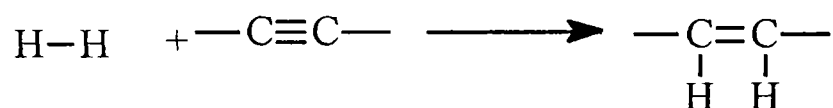
Este posibil ca substanța organică și ionii de nichel să formeze un complex activat care se adsorbe pe suprafața catodică, fenomen care ar fi posibil și în cazul adaosului de nivelare. Compusul de coordinare poate inhiba creșterea cristalelor și orientarea lor. În acest fel, se împiedică formarea unor serii regulate de straturi cristalografice de o anumită mărime (mai mari de 0,4  $\mu\text{m}$ ), favorizându-se formarea unor depozite aleatorii de germeni microcristalini, a căror mărime este inferioară lungimii de undă a luminii vizibile.



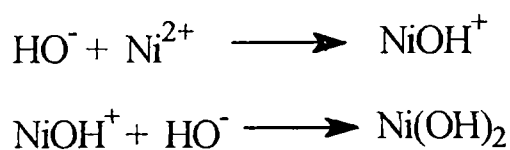
Se poate presupune că valoarea energiei de activare, necesară formării germenilor de cristalizare, este în relație directă cu stabilitatea termodinamică a compusului de coordinare, din zona adiacentă catodului. Probabil că pentru formarea complexului activat adaosul organic interacționează cu orbitalii liberi ai nichelului, prin intermediul dubleților de electroni  $\pi$ . Obținerea depozitelor de nichel lucios rămâne astfel legată de formarea intermediară a unui tip particular de complex activat. Electrodepunerea se va realiza cu atât mai ușor cu cât complexul activat va favoriza formarea de atomi cu structuri de rezonanță asemănătoare nichelului.

Ar fi posibil ca nu atât prezența unui anumit număr de dubleți electronici disponibili să influențeze luciul, cât mai ales poziția grupărilor  $-OH$  din molecula adaosului organic.

Trebuie avută în vedere și participarea hidrogenului la procesul catodic, probabil prin reacții de forma:

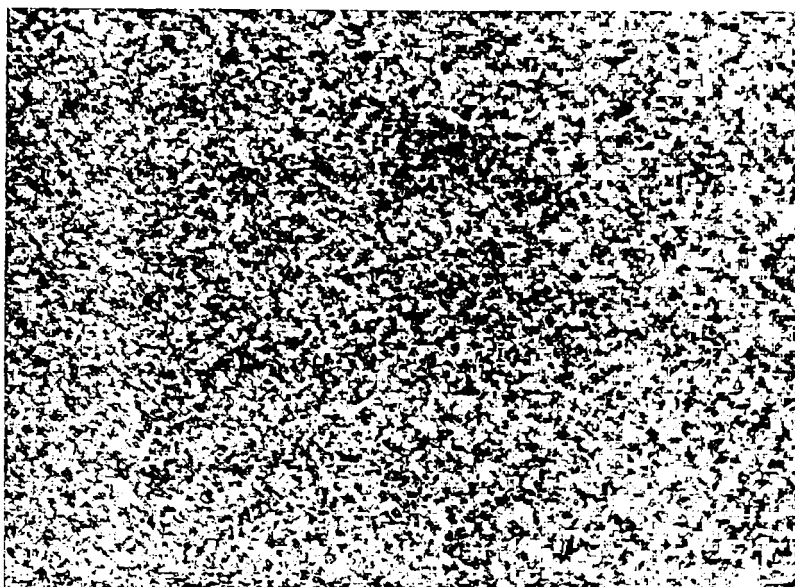


Datorită consumării ionilor de hidrogen rămân disponibile grupările  $HO^-$ , care vor reacționa cu ionii de nichel conform reacțiilor:



Intensificarea luciului este deci condiționată și de prezența solului de  $Ni(OH)_2$ , sol care se formează în spațiul catodic.

Adăugarea alcoolului propargilic alături de ceilalți componenți organici în băile de nichelare duce la obținerea unor depozite de nichel cu luciu oglindă, microstructura acestor depozite fiind reprezentată în fig. 6.19.



20  $\mu\text{m}$

Fig. 6.19. Microstructura depozitelor de nichel obținute dintr-o baie de nichelare cu adaos de: zaharină sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), alcool propargilic ( $0,6 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ ), lauril-sulfat de sodiu ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

În figura 6.19. se remarcă acțiunea alcoolului propargilic asupra structurii cristaline a depozitului de nichel. În acest caz dimensiunile cristalelor sunt mai mici decât în cazurile precedente (fără alcool propargilic), iar luciul obținut este luciul oglindă.

Adăugat singular în băile de nichelare, alcoolul propargilic nu are efect favorabil asupra formării luciului (vezi fig. 6.5), depozitele de nichel având o tentă închisă.

### 6.5. Utilizarea la nivel industrial a rețetei elaborate

Utilizarea la scară industrială a rețetei propuse s-a făcut la „S.C. Optium S.A. – Arad”. Au fost nichelate repere metalice, cu profile mai complicate, pentru umbrele și cărucioare pentru copii. Suprafețele nichelate au fost de aproximativ  $840000 \text{ dm}^2/\text{an}$ . Din totalul de umbrele nichelate după rețeta noastră, care face obiectul unui brevet [17], au fost exportate aproximativ 25%.



Tehnologia aplicată de noi în exploatarea industrială, privind pregătirea suprafețelor în vederea nichelării lucioase, a urmat în general tehnologia clasică și a constat în următoarele operații: degresarea în solvenți organici (cele mai bune rezultate le-am obținut utilizând tetracloretilenă), degresarea cu ultrasunete în mediul alcalin, degresarea electrochimică - piesele fiind suspendate la catod. Degresarea anodică nu a dat rezultate deoarece oxigenul degajat la anod a oxidat suprafața oțelului, aceasta primind o tentă închisă la culoare, cu influențe negative asupra calității depozitelor de nichel. Pentru decapare am utilizat o soluție de acid clorhidric 15%.

În timpul exploatării băilor și în urma determinărilor efectuate în laborator s-a stabilit procesul tehnologic și parametrii de lucru pentru nichelarea lucioasă pe substrat de oțel. Procesul tehnologic cuprinde următoarele operații:

- suspendarea reperelor pe stativ,
- degresarea în tetracloretilenă,
- degresarea electrochimică (piesele se suspendă la catod),
- spălarea în apă demineralizată,
- decaparea în soluție de HCl 15%,
- spălarea în apă demineralizată,
- nichelarea lucioasă,
- spălarea în apă demineralizată,
- uscarea pieselor la 150<sup>0</sup>C.

În cazul în care se impun condiții speciale de calitate sau nichelarea se realizează pe suprafețe altele decât oțelul, se introduce operația de cuprare cianurică și, după caz, cuprarea acidă lucioasă.

Pentru spălarea eficientă a reperelor nichelate se propune spălarea cu jet sub presiune, în varianta cu circulație închisă [ 151 ].

Baia de nichelare lucioasă, care s-a exploatat industrial, a avut următoarea compoziție și parametri de lucru:

NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O .....300 g·L<sup>-1</sup>

NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O.....	60 g·L <sup>-1</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....	40 g·L <sup>-1</sup>
Zaharină sodică.....	4 g·L <sup>-1</sup>
Alcool propargilic.....	0,06 g·L <sup>-1</sup>
1,4 – butindiol.....	0,4 g·L <sup>-1</sup>
lauril sulfat de sodiu.....	0,3 g·L <sup>-1</sup>
i.....	5-8 A/dm <sup>2</sup>
t.....	35-60 °C
pH.....	4,5

Determinările experimentale efectuate cu celula Hull au arătat că densitatea de curent maximă, care se poate utiliza în cazul suprafețelor plane, este de 12,5 A/dm<sup>2</sup>. Industrial, nichelarea pieselor cu profile mai complicate nu s-a efectuat la 12,5 A/dm<sup>2</sup>, deoarece depunerile de nichel au prezentat arsuri pe partea convexă a pieselor. În aceste cazuri densitatea de curent aplicată băilor a fost de până la 5 A/dm<sup>2</sup>, iar la profilele de complexitate medie până la 8 A/dm<sup>2</sup>.

La o valoare a densității de curent de până la 8 A/dm<sup>2</sup> depunerile de nichel au fost de calitate, chiar dacă piesele au fost puternic profilate. Astfel, depozitul de nichel a avut grosimea cuprinsă între 5-7 μm pe întreaga suprafață, depunerile au avut luciu oglindă, au fost maleabile, nu au prezentat arsuri, exfolieri și pitting, dovadă că produsele nichelate (umbrele și cărucioare pentru copii) nu au fost returnate din comerț pentru defecte de calitate de acest gen.

Curbele de polarizare obținute în urma determinărilor din laborator au evidențiat faptul că adaosurile de luciu propuse deplasează potențialul catodic spre valori mai negative. Efectul cel mai puternic l-a avut 1,4-butindiolul și alcoolul propargilic. Zaharina sodică a influențat mai puțin deplasarea potențialului catodic. Aceste determinări, precum și cele privind microstructura depunerilor de nichel obținute în prezența adaosurilor de luciu propuse, au

condus la următoarele concluzii: alcoolul propargilic influențează cel mai puternic formarea luciului, având deci rol de adaos secundar de lăptos, 1,4-butindiolul a avut rol de nivelare și adaos primar, iar zaharina sodică de adaos primar de lăptos. Lauril sulfatul de sodiu a avut rolul de substanță tensioactivă, înlăturând bulele de hidrogen de pe suprafața catodului.

Utilizarea adaosurilor de lăptos în exploatarea industrială a confirmat concluziile menționate mai sus.

Depunerile de nichel obținute din băile de nichelare lucioasă proaspăt preparate, cu  $\text{pH} = 3,5$  nu au avut lăptos oglindă. Din această cauză a fost necesară efectuarea electrolizei continue la o densitate de curenți mică ( $2-2,5 \text{ A/dm}^2$ ), timp de cel puțin 6 ore, trecând prin baie o cantitate de electricitate de  $4 \text{ Ah/L}$ , necesară pentru crearea condițiilor de formare a hidroxidului de nichel în zona din apropierea catodului. După cum se știe, cantități mici de hidroxid de nichel foarte fin influențează pozitiv obținerea luciului, dar în cantități mai mari se depune odată cu nichelul formând depozite purverulente de culoare verzuie. Pentru a evita acest fenomen, pH-ul soluției de electrolit s-a controlat în fiecare schimb și s-a reglat cu soluție de acid sulfuric ori de câte ori a fost nevoie. În condiții industriale, pH-ul optim pentru baia propusă a fost de  $4,5$  - lucru remarcat și în urma experimentărilor cu celula Hull.

La fel ca în cazurile generale și în cazul nostru s-a introdus mișcarea barei catodice ( $7 \text{ m/min}$ ), care a influențat pozitiv calitatea depunerilor de nichel în special maleabilitatea, iar anozii utilizați au fost din nichel electrolitic de formă eliptică, cu conținut în oxigen în limitele  $0,05-0,2 \%$  ( $1,1 \text{ NiO}$ ) și  $\text{C } 0,2\%$ , pentru evitarea pasivării. Forma eliptică a favorizat dizolvarea uniformă cu pierderi minime a anozilor de nichel. Acest tip de anozii se utilizează frecvent în practica galvanică.

Defectele apărute la baia propusă au fost cele obișnuite datorate impurităților existente în sărurile și anozii de nichel. O altă cauză a fost impurificarea ocazională a soluției cu ioni metalici:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,

proveniți din dispozitivele de suspendare a pieselor și în urma dizolvării de către soluția de electrolit a reperelor căzute accidental în baie.

Efectul global al acestor impurități a condus la obținerea depunerilor de nichel întunecate la culoare și rugoase. Pentru a preveni această situație, s-a impus curățirea băilor de nichelare prin filtrare peste cărbune activ ( $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), urmată de electroliza selectivă la densitate de curent mică ( $0,30\text{ A}/\text{dm}^2$ ) și pH 3,5, utilizând catozi ondulați din tablă de oțel.

Dacă depunerile de nichel au fost dure, fragile și s-au exfoliat, am constatat că defectele menționate s-au datorat concentrației prea mari în adaosuri de luciu. În acest caz, am prelucrat soluția de electrolit 8 h la o densitate de curent de  $9-10\text{ A}/\text{dm}^2$ , după care s-a filtrat peste  $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  cărbune activ.

Utilizare rețetei noastre în exploatarea industrială a confirmat că merge în condiții foarte bune. Astfel, procesul tehnologic propus a fost foarte simplu și ușor de condus, iar adaosurile de luciu au fost stabile în timp, ușor de procurat și mai puțin sensibile față de impuritățile care s-au găsit ocazional în baie.

Folosirea adaosurilor de luciu propuse de noi în tehnologia de depunere a nichelului a condus la obținerea unor depozite de calitate superioară, cu luciu oglindă care s-a păstrat în timp (peste 10 ani), maleabile, fără fisuri, exfolieri și pitting, cu grosime constantă pe toată suprafața pieselor ( $5-7\ \mu\text{m}$ ), chiar și pe cele puternic profilate.

Testele de coroziune efectuate în camera cu ceață salină au confirmat faptul că piesele nichelate rezistă peste 10 ani la atacul agenților corozivi din atmosfera marilor orașe. Alt argument privind calitatea deosebită a depozitelor de nichel a fost acela că nu am avut refuzuri de calitate din cauza depunerilor de nichel, de la beneficiarii interni și externi.

Dintre avantajele noii rețete față de cea clasică putem enumera: posibilitatea efectuării electrolizei la densitate de curent mai mare, până la  $8\text{ A}/\text{dm}^2$ , la temperaturi de  $35 - 60^{\circ}\text{C}$ , cu un randament de curent de 95-96%, fără ca să fie afectată calitatea straturilor de nichel.

Natura și compoziția adaosurilor de luciu, precum și parametrii utilizați ne-au dat posibilitatea să reducem durata de menținere a pieselor în baia de nichelare de la 60 de minute la 45 minute, fără să se micșoreze grosimea depunerilor de nichel, care s-au menținut în limitele 5-7  $\mu\text{m}$ , chiar pentru profilele mai complicate. Datorită acestui fapt, numărul băilor de nichelare care au fost exploatate în paralel s-a redus de la 11 la 8, economisind cantități importante de săruri de nichel.

Pentru buna funcționare a băilor au fost necesare unele corecții ale concentrației sărurilor de nichel și ale adaosurilor de luciu. Pierderile de sulfat de nichel, clorură de nichel și acid boric s-au datorat antrenării soluției de către piese și a filtrării. S-a efectuat zilnic analiza soluțiilor și s-a adăugat, după caz, cantitatea necesară de săruri de nichel și acid boric, pentru a menține permanent concentrația acestora aproape de valoarea optimă.

Din practica galvanică se cunoaște că adaosurile de luciu se consumă în timpul electrolizei și, din acest motiv, a fost necesară corectarea lor zilnică. Așa cum s-a menționat, prezența lor în baie în cantități bine determinate contribuie la obținerea unor depuneri cu luciu oglindă, lipsite de pori, fără fisuri și maleabile. În funcție de cantitatea de electricitate trecută prin baie corecția s-a făcut astfel: consumul de adaos de luciu primar a fost de 1/10 din cantitatea adăugată inițial la trecerea a 3 A·h/L prin soluție. Adaosul secundar s-a consumat în proporție de 1/8 la trecerea a 3 A·h/L prin soluție. Menținerea sa la concentrația prevăzută a fost foarte importantă, aceasta conferind depunerii luciu oglindă. Din adaosul de nivelare s-a adăugat 1/8 din cantitatea inițială după 3 A·h/L trecuți prin soluție. Corecția în adaosurile de luciu și cel de nivelare s-a făcut zilnic. Agentul cu rol antipitting s-a adăugat când a fost cazul.

În unele cazuri s-au obținut depuneri de nichel cu defecte datorate fie concentrației necorespunzătoare în adaosuri de luciu, fie lipsei unuia dintre adaosuri prin consumarea sau descompunerea la electrozi. Pentru a găsi care dintre aceste substanțe s-a făcut responsabilă pentru apariția defectelor am

utilizat celula Hull. Defectele s-au putut determina pe baza aspectului plăcii catodice. Dacă suprafața plăcii a prezentat luciu, însă nu oglindă, a lipsit adaosul secundar de luciu. Când în domeniul densităților de curent mari depunerea a fost neagră, sau gri – neagră, în timp ce în zona densităților de curent mai scăzute a fost lucioasă oglindă, a lipsit adaosul de luciu primar. În absența adaosului cu rol tensioactiv depunerea a prezentat pori (pitting). În cazul depunerilor întunecate la culoare sau cu dungi în domeniul densităților de curent mici, electrolitul a fost impurificat cu substanțe străine, substanțe rezultate de la descompunerea adaosurilor de luciu, sau concentrația adaosurilor a fost prea mare.

Rețeta noastră s-a verificat în condiții industriale pe parcursul a doi ani, perioadă în care s-au produs aproximativ 1000000 bucăți umbrele și 24000 bucăți cărucioare pentru copii, ale căror repere au fost nichelate. Datorită faptului că în perioada de verificare nu au apărut probleme de calitate din cauza rețetei propuse, s-a trecut la utilizarea ei definitivă în exploatarea industrială pentru nichelarea reperelor de umbrele și a cărucioarelor pentru copii.

# CONTROLUL CALITĂȚII DEPUNERILOR DE NICHEL OBȚINUTE CU NOUA TEHNOLOGIE

### 7.1. Verificarea rezistenței la coroziune a depunerilor de nichel utilizând camera cu ceață salină

Depunerea galvanică a nichelului se realizează în principal pentru obținerea unor straturi decorative concomitent cu mărirea rezistenței la coroziune a substratului. Controlul calității depunerilor a urmărit rezistența la coroziune ale straturilor de nichel obținute cu rețeta propusă de noi.

Testele de coroziune s-au făcut cu scopul de a verifica gradul de modificare a unor proprietăți ale depozitelor de nichel în urma acțiunii mediului adiacent.

Au caracter calitativ următoarele aprecieri făcute asupra probelor supuse atacului coroziv:

- pierderea luciului metalic,
- schimbarea culorii,
- apariția petelor de rugină sau coroziune.

În scopul verificării rezistenței în timp a depunerilor de nichel obținute din baia menționată, am utilizat camera cu ceață salină. Încercările în ceață salină se încadrează în testele de corodare accelerată și constau dintr-un atac chimic accelerat cu ajutorul ceții saline artificiale de compoziție determinată și în condiții de temperatură cuprinse între anumite limite. Soluția salină utilizată în camera cu ceață a avut următoarea compoziție: 20% părți în greutate sare și 80% părți în greutate apă distilată. Sarea utilizată (NaCl) a fost lipsită de nichel și cupru, iar conținutul maxim în NaI a fost de 0,1% și în impurități totale de maximum 0,2%. pH-ul soluției obținute este cuprins între 6,5 și 7,2.

Presiunea aerului purificat de ulei utilizat pentru pulverizarea soluției saline, a avut valorile cuprinse între 0,7-1,5 kg/cm<sup>2</sup>, iar temperatura în camera de



pulverizare s-a menținut la  $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Pulverizarea ceții saline s-a efectuat în mod continuu. Datorită acestui fapt camera a fost închisă etanș și pulverizatorul a funcționat fără întrerupere. Se poate întrerupe atacul dacă trebuie examinate probele.

Pentru testele de coroziune am utilizat plăcuțe catodice confecționate din oțel cu dimensiunile  $100 \times 70 \times 0,5$  mm (suprafața de  $70 \text{ cm}^2$ ).

Probele s-au dispus în așa fel încât ceața să se depoziteze liber pe fiecare din ele și să nu picure de pe una pe alta. Înainte de a fi expuse la ceață salină probele au fost spălate încet prin imersie în apă curentă la o temperatură nu mai mare de  $38^{\circ}\text{C}$ . După caz se degresează într-un amestec format în părți egale de alcool și eter cu acetonă. După scoaterea probelor din camera cu ceață salină acestea au fost spălate cu apă distilată și uscate. Pentru toate probele scoase din camera cu ceață salină specificate în tabelul 7.1., evaluarea degradării pieselor s-a efectuat vizual.

O încercare de 24 ore în camera cu ceață salină echivalează cu expunerea pieselor galvanizate de circa un an în climatul existent în marile orașe.

Am constatat că depunerile de nichel nu și-au schimbat culoarea, dar în unele cazuri stratul de nichel a fost corodat în puncte.

În tabelul 7.1. sunt redați parametri de lucru pentru baia de nichelare și perioada de menținere a plăcilor catodice în mediul de ceață salină. Din tabelul 7.1. se observă că efectuând electroliza la densități de curent de  $3 \text{ A/dm}^2$  și temperaturi care variază între  $22 - 45^{\circ}\text{C}$ , durata după care stratul de nichel s-a corodat în puncte variază între  $120 - 148$  h (poziția 1, 2, 3).

Depunerile de nichel obținute în condițiile de lucru de la punctele 1-3, după standardele utilizate, trebuie să reziste la atacul agenților corozivi din atmosfera marilor orașe în medie 5 ani.

Dacă am mărit densitatea de curent la  $4 \text{ A/dm}^2$  (poziția 4), menținând temperatura soluției la  $45^{\circ}\text{C}$  durata după care probele au fost corodate în puncte a crescut la 168 h.



Tabelul 7.1. Probele nichelate prelevate din camera cu ceață salină

Nr. crt.	Parametrii de lucru	Durata după care stratul de nichel a fost corodat , [h]	Anii corespunzători de funcționare în atmosferă de oraș, [ani]
1.	$I = 3 \text{ A/dm}^2$ ; $\tau = 10 \text{ min}$ ; $t = 22^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 4,5$	după 120 h	5
2.	$I = 3 \text{ A/dm}^2$ ; $\tau = 10 \text{ min}$ ; $t = 35^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 4,5$	după 120 h	5
3.	$I = 3 \text{ A/dm}^2$ ; $\tau = 10 \text{ min}$ ; $t = 45^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 4,5$	după 148 h	6
4.	$I = 4 \text{ A/dm}^2$ ; $\tau = 10 \text{ min}$ ; $t = 45^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 4,5$	după 168 h	7
5.	$I = 4 \text{ A/dm}^2$ ; $\tau = 10 \text{ min}$ ; $t = 55^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 4,5$	nu este atacată după 168 h	peste 7
6.	$I = 6 \text{ A/dm}^2$ ; $\tau = 10 \text{ min}$ ; $t = 45^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 4,5$	nu este atacată după 168 h	peste 7
7.	$I = 6 \text{ A/dm}^2$ ; $\tau = 10 \text{ min}$ ; $t = 55^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 4,5$	nu este atacată după 168 h	peste 7
8.	$I = 8 \text{ A/dm}^2$ ; $\tau = 10 \text{ min}$ ; $t = 45^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 4,5$	nu este atacată după 168 h	peste 7

Dacă se mărește temperatura băii la 55°C și densitatea curentului la 6 A/dm<sup>2</sup>, respectiv 8 A/dm<sup>2</sup>, piesele nichelate nu se corodează după 168 h, ceea ce înseamnă că în atmosfera marilor orașe durata de funcționare a reperelor nichelate după procedeul propus de noi depășește 7 ani (punctele 5-8).

Practic s-a dovedit că produsele nichelate (umbrele de ploaie și cărucioare pentru copii) au rezistat la atacul agenților corozivi în jur de 15 ani.

Instalația de corodare cu ceață salină este adaptată în conformitate cu normele americane ASTM-B 117-64 și este executată de Oxy Metal Finishing España S.A. Antes Instituto Electroquimico.

## **7.2. Determinarea gradului de luciu pentru depunerile de nichel lucios**

Determinarea gradului de luciu pentru depozitele de nichel obținute din baia propusă (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O...300 g·L<sup>-1</sup>, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O...60 g·L<sup>-1</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>... 60 g·L<sup>-1</sup>), în care s-au utilizat ca adaosuri de luciu: zaharina sodică (4 g·L<sup>-1</sup>), lauril sulfat de sodiu (0,3 g·L<sup>-1</sup>), 1,4-butindiol (0,4 g·L<sup>-1</sup>) și alcool propargilic (0,06 g·L<sup>-1</sup>) s-a realizat cu metoda fizică prin reflexie, conform STAS 7294-81. Prin această metodă am urmărit reflectarea unei inscripții de pe un etalon, pe suprafața supusă determinării. Etalonul folosit a fost confecționat dintr-o placă din oțel cu grosimea de 3 mm și înălțimea de 15 mm, vopsită în alb mat, pe una din fețele căreia se inscripționează cu negru cuvântul "LUCIUL". Grosimea literelor cuvântului "LUCIUL" a fost de 1 mm și înălțimea de 5 mm. Etalonul s-a așezat în fața piesei la distanța A, indicată în tabelul 7.2. Imaginea inscripție reflectate pe piesă am observat-o la lumina zilei, cu ochiul liber, de la distanța de 300 mm, sub un unghi de 30° (fig. 7.1.). Aprecierea gradului de luciu s-a făcut ținând seama de claritatea imaginii reflectate de etalon și de distanța „A” precizată în tabelul 7.2.

Inițial, în baia de nichelare am introdus ca agenți de luciu, zaharina sodică ( $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 1,4-butindiol ( $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) și lauril sulfat de sodiu ( $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) urmărind influența acestor substanțe asupra luciului depunerilor de nichel cu metoda menționată.

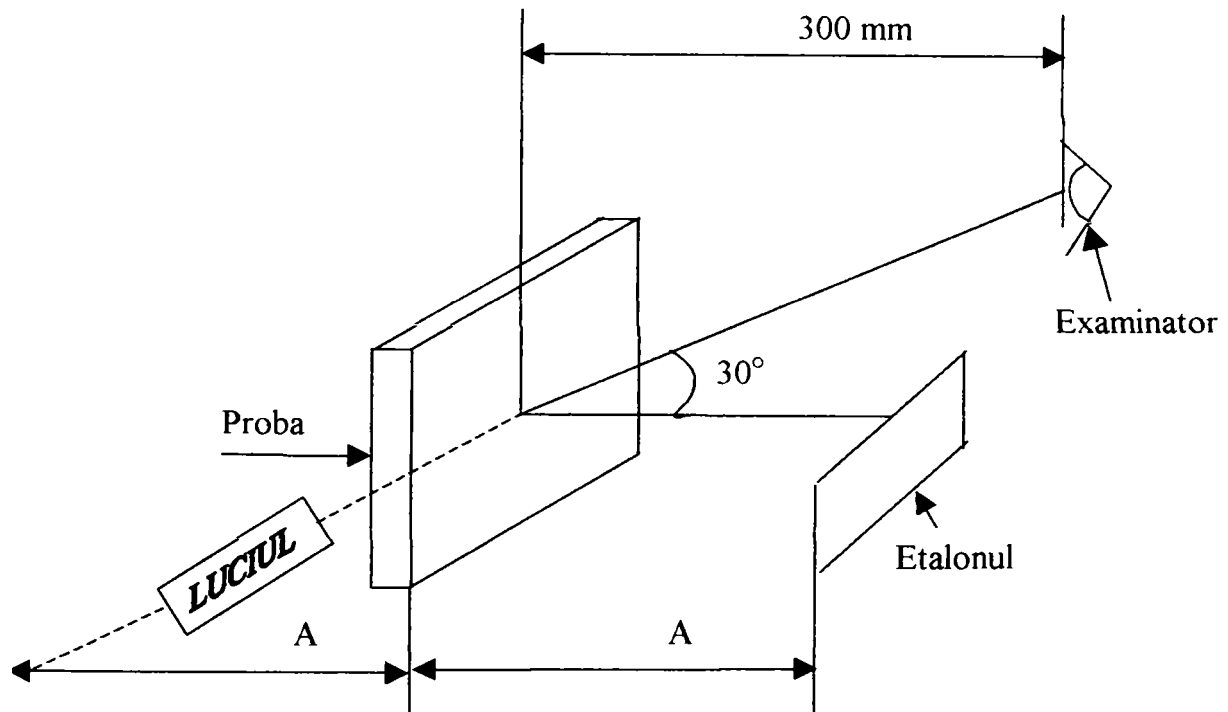


Fig. 7.1. Metoda prin reflexie pentru determinarea luciului depunerilor de nichel

Tabelul 7.2. Parametrii de lucru pentru metoda prin reflexie

Gradul de luciu	Distanța A, [mm]	Condiții de observare
Luciu	Minim 100	Imaginea inscripționată este vizibilă și se poate citi
Luciu oglindă	Minim 400	

Probele nichelate în aceste condiții le-am așezat la distanța de 100 mm și 300 mm față de etalon. Inscripția cuvântului "LUCIUL" s-a reflectat perfect de pe etalon pe proba, fiind vizibile și putându-se citi. Începând cu distanța de 350 mm, cuvântul "LUCIUL" a fost puțin difuz.

Rezultă că depunerile de nichel obținute în prezența acestor adaosuri de substanțe organice, sunt lucioase, fără să prezinte luciu oglindă.

În baia de nichelare ce conține adaosurile de luciu menționate, am adăugat și  $0,06 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  alcool propargilic. Probele nichelate în aceste condiții le-am testat prin aceeași metodă pentru determinarea luciului și am constatat că pentru distanța cuprinsă între 500-650 mm, inscripția „LUCIUL” a fost perfect vizibilă putându-se citi, ceea ce denotă că depunerea prezintă luciu oglindă.

### 7.3. Determinarea compoziției straturilor de nichel obținute din băi cu adaosuri de luciu

Din probele prelevate din baia de nichelare lucioasă propusă a cărei compoziție și adaosuri de luciu sunt menționate la capitolul 6, s-au efectuat analize privind compoziția stratului de nichel lucios utilizând un aparat de fluorescență cu raze X. Determinările au fost efectuate în laboratorul de „Știința materialelor” din cadrul Universității de Științe Aplicate din Gelsenkirchen din Germania.

Potențialul de operare a sursei de raze X este de 200 KV. S-a lucrat pe stratul K din structura atomilor. Depunerea de nichel lucios are compoziția procentuală masică și atomică redată în tabelul 7.3.

Tabelul 7.3. Compoziția masică și atomică a depozitului de nichel lucios

Element	Procent masic	Procent atomic	Erorile absolute în greutate [%]
Na 11K	0,577	1,448	0,026
K 19 K	1,616	2,385	0,065
Ni 27 K	97,807	96,167	1,277
Total	100,000	100,000	

Densitatea volumică calculată este de  $6,68 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

Din datele prezentate în tabelul 7.3. și din figura 7.2. rezultă că în depozitul de nichel se regăsesc sodiu și potasiu. În figura 7.2. mai este prezentat un pic nespecificat, care ar fi posibil să reprezinte cobaltul.

Sodiul poate apare în stratul de nichel probabil în urma reducerii lauril sulfatului de sodiu la catod sau din baia de degresare utilizată ca și potasiul.

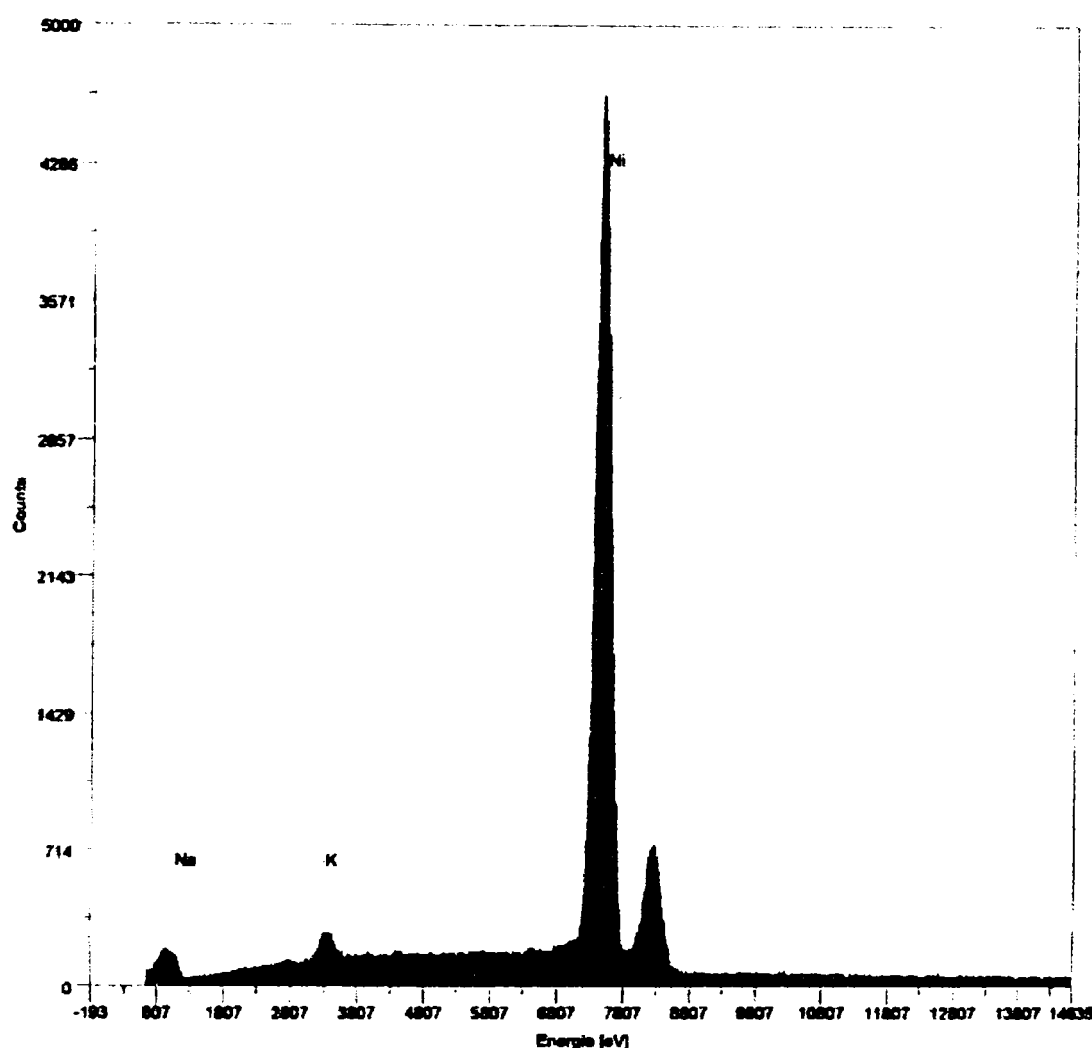


Fig. 7.2. Determinarea compoziției depozitului de nichel lucios

#### 7.4. Defectele depunerilor de nichel ce apar în procesul de galvanizare

În literatura de specialitate a fost uzual ca, recurgându-se la forma tabelară, în stânga să fie enumerate defectele, în partea de mijloc cauzele posibile, iar în dreapta fiind indicate instrucțiunile privind remediarea acestora.

Tabelul 7.4. Defectele depunerilor de nichel, cauzele posibile și remedierea lor

Defecte	Cauza posibilă și remedierea defectelor
Depunerea de nichel	Înteruperea curentului
	Metalul de bază este neadecvat, necesită cuprare
Se exfoliază în straturi	Densitatea de curent este prea mare, se reglează
	Impurități organice. Se elimină prin filtrare și electroliză selectivă
	Operațiile anterioare nichelării sunt incorect făcute, se va verifica degresarea, decaparea și spălarea
	Conținutul în adaos de luciul este prea mare. Se prelucrează electrolitul cu catozi onduțați
Este dură, fragilă, sfărâmicioasă	Temperatura soluției de electrolit este prea ridicată, se micșorează
	Impurități de fier, se purifică soluția
	Impurități de oxidanți, se purifică soluția
	Particule în suspensie, se vor verifica sacii în care sunt introduși anozii, se filtrează soluția
Este rugos	Densitatea electrolitului este prea mică, se vor adăuga săruri de nichel
	pH-ul este prea mare, se reglează cu soluție acid sulfuric
	Concentrația în adaosuri de luciul este necorespunzătoare, se reglează concentrația acestora
Luciul este neuniform	Conținutul în acid boric este redus, se adaugă acid boric
Este întunecat, în special în adâncituri	Impurități de cupru, se elimină prin electroliză selectivă
Se arde	pH-ul este prea mic, se reglează cu $Ni_2CO_3$
	Conținutul în metal este prea mic, se adaugă săruri de nichel
Este neuniformă, puterea de pătrundere este slabă	Distanța anod – catod este necorespunzătoare, se reglează distanța
	Suprafața anodică este mică, se reglează raportul dintre suprafața anozilor și catozilor
	Temperatura soluției este prea mică, aceasta se mărește
	Conținutul în adaos antipitting este prea mic, se adaugă laurilsulfat de sodiu
Are numeroși pori	Metalul de bază este poros. Se prelucrează suprafața substratului
	Electrolitul este insuficient agitat

Dat fiind faptul că, pentru fiecare cauză pot fi constatate mai multe defecte diferite, este uneori dificil ca în condițiile acestui sistem – între cauzele posibile să fie imediat cauza adevărată, de aceea se propune sistemul de apreciere care evită dezavantajele descrise redat în tabelul 7.4.

## CONCLUZII

- Determinările experimentale au arătat posibilitatea utilizării în exploatarea industrială a rețetei propuse de noi. Ca adaosuri de luciu s-au utilizat zaharina sodică, alcoolul propargilic, 1,4-butindiolul și lauril-sulfatul de sodiu, ultimul ca adaos tensioactiv.

- Rețeta elaborată a fost aplicată în practica galvanică pentru producția de umbrele și cărucioare pentru copii la S.C. OPTIUM S.A. Arad. După acest procedeu, care face obiectul unui brevet de invenție, s-au nichelat lucios aproximativ  $840.000 \text{ dm}^2/\text{an}$  repere metalice pentru umbrele și cărucioare pentru copii.

- Depunerile de nichel obținute din aceste băi au următoarele caracteristici:

- Sunt omogene, compacte, fără arsuri și exfolieri și prezintă luciu oglindă;
- Luciul oglindă s-a menținut în timp;
- Depozitul de nichel a rezistat la atacul agenților corosivi din atmosferă peste 10 ani, fenomen confirmat și cu ajutorul camerei cu ceață salină;
- Grosimea depunerilor de nichel a fost omogenă pe întreaga suprafață catodică, fiind cuprinsă între 5 și 7  $\mu\text{m}$ .

- Adaosurile de luciu sunt stabile în timp, ușor de procurat și mai puțin sensibile față de impuritățile metalice care se găsesc ocazional în băile de nichelare. Prin utilizarea acestor substanțe în galvanizare, numărul băilor de nichelare s-a redus de la 11 băi la 8 băi datorită reducerii duratei de menținere a pieselor în baie de la 60 minute la 45 minute, economisindu-se sulfat de nichel 3000 kg/an, clorură de nichel 670 kg/an și acid boric 510 kg/an.

- Baia de nichelare propusă poate fi exploatată într-un domeniu mai larg al densităților de curent  $3-8 \text{ A/dm}^2$  și a temperaturilor ( $35-60^\circ\text{C}$ ). Rețeta propusă ne-a dat posibilitatea să eliminăm faza intermediară de cuprare cianurică,



reducându-se astfel prețul de cost pentru produsele nichelate și eliminând poluarea factorului de mediu - apă cu cianuri.

- După cum rezultă din curbele de polarizare liniare și potențiodinamice, zaharina sodică nu deplasează semnificativ potențialul catodic spre valori mai negative în cazul electrodului de nichel. La electrodepunerea nichelului pe catod de cupru lucios, zaharina sodică deplasează potențialul catodic spre valori mai negative doar la începutul electrolizei, iar pe măsura depunerii nichelului are un efect slab depolarizant pentru procesele catodice, ceea ce înseamnă că zaharina sodică influențează doar faza de inițiere a germenilor de cristalizare. Prin urmare, zaharina sodică se poate încadra în categoria adaosurilor de luciu primare. S-a constatat experimental că depunerile de nichel obținute doar în prezența zaharinei sodice sunt semilucioase și maleabile.

- Dintre substanțele studiate 1,4-butindiolul și alcoolul propargilic produc o polarizare catodică însemnată, influențând puternic obținerea unor depuneri de nichel cu luciu oglindă, fenomen confirmat de curbele de polarizare și de structura microcristalină a straturilor de nichel observate prin micrografie electronică de scaning. Rezultă că aceste două substanțe se încadrează în categoria adaosurilor primare, respectiv secundare de luciu.

- Experimentările efectuate cu celula Hull au demonstrat că adaosurile de luciu utilizate singular în baia de nichelare nu conduc la depuneri de calitate, ba mai mult, alcoolul propargilic favorizează producerea depozitelor de culoare închisă.

- S-a constatat că lauril-sulfatul de sodiu are un puternic rol antipitting, depunerile de nichel obținute în prezența acestuia nu prezintă pori. Luciul oglindă se obține numai prin acțiunea concomitentă a celor trei adaosuri de luciu aflate în baie.

- Determinările efectuate cu celula Hull au arătat că parametrii optimi pentru nichelarea suprafețelor metalice plane sunt: densitatea de curent între 5,1-12,5 A/dm<sup>2</sup>, temperatura între 45-55°C și pH = 4,5. Mărirea temperaturii, chiar

dacă intensitatea curentului la care se lucrează este relativ mică (2A / 250 ml) îmbunătățește extinderea domeniului de lucru, ceea ce înseamnă că mărirea temperaturii băii de nichelare influențează pozitiv calitatea luciului. Depunerile de nichel obținute la temperatura de 22°C, la diferite valori ale intensității curentului (3-5 A), sunt necorespunzătoare.

- S-a constatat că un rol hotărâtor pentru obținerea depunerilor lucioase îl are menținerea pH-ului la valoarea 4,5.

- Dacă baia de nichelare este proaspăt preparată și pH-ul are valoare 3,5, depunerile de nichel obținute nu sunt de calitate, prezentând porțiuni mate, sau semilucioase. Calitatea depunerilor de nichel s-a îmbunătățit simțitor în cazul băilor industriale proaspăt preparate, dacă electrolitul s-a prelucrat continuu la o densitate de curent mică, de 2 - 2,5 A/dm<sup>2</sup>, timp decel puțin 6 h, ceea ce a însemnat că prin baie a trecut o cantitate de electricitate de aproximativ 4 A·h/L. În acest timp, s-a format un gel fin de Ni(OH)<sub>2</sub>, care a influențat favorabil formarea germenilor microcristalini. Purificarea băilor de nichelare proaspăt preparate se realizează prin electroliză selectivă la o densitate de curent de 0,3 A/dm<sup>2</sup> și la temperatura de 50-60°C. În acest mod se elimină impuritățile metalice conținute în sărurile de nichel, care prin dizolvare ajung în baie. Electroliza selectivă la densitate de curent mică se face utilizând catozi ondulați, confecționați din tablă de oțel.

Ca și în cazurile generale sărurile de nichel s-au utilizat la următoarele concentrații: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ... 300 g·L<sup>-1</sup>, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ... 60 g·L<sup>-1</sup>, asigurând băii o conductibilitate electrică și o putere de pătrundere optimă. Anozii folosiți au fost din nichel electrolitic ce au conținut oxigen în limitele 0,05-0,20% (1,1% NiO) și carbon 0,20%. Anozii menționați se folosesc frecvent în practica galvanică.

În urma experimentărilor efectuate în laborator și în practica industrială s-au determinat concentrațiile optime în săruri de nichel și în adaosuri de lucru.

- Pe baza acestor considerații s-a propus o baie de nichelare tip Watts de următoarea compoziție și parametrii de lucru:

- NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O .....	300 g·L <sup>-1</sup>
- NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O.....	60 g·L <sup>-1</sup>
- H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....	40 g·L <sup>-1</sup>
- Zaharină sodică.....	4 g·L <sup>-1</sup>
- Alcool propargilic.....	0,06 mL·L <sup>-1</sup>
- 1,4 – butindiol.....	0,4 g·L <sup>-1</sup>
- Lauril-sulfat de sodiu.....	0,3 g·L <sup>-1</sup>
- Temperatura.....	35-60°C
- pH.....	4,5

Densitatea de curent catodică admisibilă în această baie este până la 8 A/dm<sup>2</sup>.

✘ În băile de nichelare lucioase substanțele propuse ca adaosuri de luciu au următorul rol:

- zaharina sodică este adaosul primar de luciu;
- 1,4-butindiolul are rolul de adaos primar de luciu și de nivelare;
- alcoolul propargilic este adaosul secundar de luciu;
- lauril sulfatul de sodiu are rolul de substanță tensioactivă.

Cât privește rolul fiecărei substanțe organice asupra procesului de electrocristalizare, respectiv de formare a luciului depozitelor de nichel, noi considerăm, așa cum presupun și alți cercetători, că zaharina sodică se descompune, iar produșii rezultați se adsorb la catod, influențând potențialul catodic și formarea luciului.

- Determinările cu celula Hull și rezultatele obținute în exploatarea industrială au evidențiat că depunerile de nichel obținute numai în prezența zaharinei sodice și a 1,4-butindiolului au fost lucioase și maleabile fără să prezinte luciu oglindă, fapt confirmat și de microstructura straturilor de nichel.

- Ar fi posibil ca în timpul electrolizei, în urma descompunerii zaharinei să se formeze particule coloidale de sulfat de nichel, care pot fi stabilizate de

adaosul de luciul secundar, iar în urma adsorbției pe catod a acestor coloizi se favorizează formarea luciului.

- Adaosul de nivelare se adsoarbe ireversibil pe suprafața electrodului și mărește polarizarea catodică, așa cum rezultă din curbele de polarizare. El se adsoarbe preferențial pe microprofilele suprafeței electrodului pe care le blochează, având ca efect reorientarea densității de curent a cărei valoare crește pe microadâncituri, favorizând electrodepunerea nichelului pe acestea ceea ce duce în final la nivelarea suprafeței catodice.

- Se pare că 1,4-butindiolul mărește viteza de formare a benzamidei, produs de descompunere a zaharinei, având ca efect legarea sulfurii în depozitul de nichel. Ar fi posibilă reacția de adiție a hidrogenului la tripla legătură a 1,4-butindiolului în două etape succesive, formându-se în final produși saturați ca 1,4-butandiol, care se adsoarbe la catod influențând procesul de electrocristalizare.

- Alcoolul propargilic se adsoarbe ireversibil la catod sub forma unui strat monomolecular incomplet de molecule adsorbite. Depunerea de straturi plurimoleculare este mai puțin probabilă, deoarece forțele de atracție (în primul rând van der Waals) între suprafața metalică și moleculele polare ale adaosului sunt mai puternice decât forțele de atracție dintre două molecule organice. Probabil că creșterea cristalelor este controlată de filmul monomolecular. Cele mai bune condiții pentru o depunere catodică există atunci când părțile neacoperite au o distribuție aleatorie și sunt într-o continuă modificare. Este posibil ca adaosul secundar și ionii de nichel să formeze un complex activat, care se adsoarbe pe suprafața catodică, influențând formarea luciului. Pentru formarea complexului activat este probabil că adaosul organic interacționează cu orbitalii liberi ai nichelului, prin intermediul dubleților de electroni  $\pi$ .

- Trebuie avut în vedere și participarea hidrogenului la procesul catodic, probabil prin reacții de adiție la tripla legătură a substanței organice, iar produși noi formați se adsorb la catod, influențând pozitiv formarea luciului.

- Așa cum a rezultat din experimentările efectuate cu celula Hull, din practica galvanică și din studiul microstructurii depunerilor de nichel, alcoolul propargilic a avut efectul cel mai puternic asupra formării luciului la concentrația de  $0,06-0,10 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ . S-a constatat experimental că o concentrație de alcool propargilic mai mare de  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  provoacă depuneri de nichel de culoare închisă, probabil datorită deplasării potențialului de depunere a nichelului la o valoare apropiată de cea a fierului, conducând în final la electrodepunerea concomitentă a acestora.

Practica galvanică a arătat că adaosurile de lăcu se consumă în timpul electrolizei. Pentru urmărirea modificărilor cantitative și calitative ale adaosurilor de lăcu s-au trasat curbele de absorbție în soluții de  $\text{NiSO}_4$  0,1 N și  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 N.

- Spectrele de absorbție obținute într-o soluție de  $\text{NiSO}_4$  0,1 N au relevat că zaharina sodică, după trecerea unor cantități de electricitate de 150, 300 respectiv 450 C se transformă la electrozi în produși derivați. După trecerea unei cantități de electricitate mai mari - 570 C, aspectul curbelor indică consumarea produșilor de descompunere rezultați anterior.

- Pe baza curbei de etalonare s-a remarcat scăderea concentrației zaharinei sodice de la  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  la  $3,53 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  într-un interval de 30 minute de electroliză, la o densitate de curent de  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

- Spectrele de absorbție obținute în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 N, în prezența zaharinei sodice, diferă de cele trasate în soluție de  $\text{NiSO}_4$  0,1 N, probabil datorită structurii aromatice a zaharinei și efectului catalitic pe care îl are depozitul de nichel format asupra reacțiilor de distrugere a nucleului aromatic.

- În cazul alcoolului propargilic, curbele de absorbție trasate în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 N au tendința de aplatizare. Pentru curbele înregistrate în soluție de  $\text{NiSO}_4$  0,1 N s-a observat apariția unui pic cu  $\Lambda_{\text{max}}$  de 248 nm la curba corespunzătoare unei cantități de electricitate de 300 C. După trecerea unor cantități de electricitate de 600 C, 900 C și 1200 C se remarcă foarte evident

aparitia unor picuri cu  $\Lambda_{\max}$  de 270 nm. Existența acestor picuri indică faptul că în sistemul electrochimic au apărut compuși noi, probabil produși de saturare ai legăturii triple din alcoolul propargilic.

- Modificarea aspectului curbelor spectrale înregistrate în soluții de  $\text{NiSO}_4$  0,1 N, în prezența 1,4-butindiolului, au confirmat transformarea la electrozi a substanței organice. Curbele obținute după trecerea a 300 C, 600 C și respectiv 900 C au fost foarte apropiate ca aspect. După trecerea prin soluție a unei cantități de electricitate de 1200 C s-a sesizat apariția a două picuri cu  $\Lambda_{\max}$  de 260 nm și 305 nm, ceea ce indică existența unor noi compuși în sistemul electrochimic, ce ar putea fi butendiolul, respectiv 1,4-butandiolul.

- Cu excepția zaharinei, în soluție de sulfat de sodiu s-a constatat o amplificare a absorbției radiației UV de către adaosurile de luciu utilizate de noi, datorită transformării acestora în compuși cu grad mai mare de saturare. Alura curbelor obținute pentru diverse grade de avansare a electrolizei se explică prin desfășurarea simultană a două procese cu viteze diferite: formarea, respectiv consumarea intermediarilor rezultați din adaosul organic, procese influențate de potențialul variabil al catodului în cursul electrolizei.

- Electrolitul de nichelare tip Watts, conținând zaharină sodică, alcool propargilic, 1,4-butindiol și lauril sulfat de sodiu furnizează depuneri cu luciu oglindă până la densități de  $8 \text{ A/dm}^2$ , în intervalul de temperatură de  $35 - 60^\circ\text{C}$ .

- Baia de nichelare prezentată, utilizată în practica galvanică, are o putere de pătrundere bună. Repartizarea nichelului pe diferitele porțiuni ale catodului profilat a fost uniformă și a prezentat o grosime de circa  $5 \mu\text{m}$ .

- În cazul electrolitului de nichelare propus, depunerile de nichel sunt repartizate uniform pe o distanță cu atât mai mare cu cât densitatea de curent este mai mare. Limita maximă a densității de curent, utilizabilă industrial a fost  $8 \text{ A/dm}^2$ .

- O influență mare asupra puterii de pătrundere o are distanța dintre electrozi, distanța optimă dintre anodi și catodi în procesul de producție a fost de 25–30 cm.

- Agitarea soluției de electrolit, sau mișcarea barei catodice îmbunătățește performanțele băii în sensul că depunerile de nichel sunt maleabile, aspectul lucios este uniform pe întreaga suprafață catodică și se poate opera într-un domeniu și mai larg al densităților de curent până la 10 A/dm<sup>2</sup>.

- Randamentul de curent obținut cu această baie, în domeniul densităților de curent până la care se obține depuneri corespunzătoare a fost de 95-96%.

Pe baza concluziilor rezultate, a practicii galvanice și comparând cu alte procedee de nichelare lucioasă, se confirmă justetea utilizării rețetei propuse de noi în exploatarea industrială.



## BIBLIOGRAFIE

1. \* \* \* *Acoperiri galvanice. Prescripții. Control calitativ*, Editura Tehnică București, 17, (1961).
2. J. B. Mohler, *Electroplating and related processes*, Chemical Publishing Co. Inc., New York, 152, (1969).
3. Gh. Hagymas, C. Firoiu, O. Radovici, *Coroziunea și protecția metalelor*, Editura Tehnică București, 152, (1963).
4. **I.B.Pancan**, I. Farkaș, Brevet Romania nr. 94686, (1987).
5. G. Dubpernell, *Plating*, **46**, 599, (1959).
6. E. G. Beltorelle, *Tratato di galvanotecnica*, Editura Hoepli Milano, 400,( 1960).
7. M. Schlötler, Pat. USA. 1 972693 (1934).
8. Tibor Németh, *Galvanizálás*, Muszaki Konyvkiado, Budapest, 84, (1963).
9. M. Kosmi, USA Pat. 2 401428 (1946).
10. H. Brown, USA Pat. 2 402801 (1946).
11. M. J. Freed USA, Pat. 2 409119 (1946).
12. H. Brown USA, Pat. 2 191813 (1949).
13. H. Brown USA, Pat. 2 466677 (1949).
14. H. Brown USA, Pat. 2 467580 (1949).
15. H. Brown USA, Pat. 2 467580 (1949).
16. Konrad Gibke, Gerd Schrodter, Sommerda und Ralph Blittersdorf, *Systemlosung fur die Glanzvernicklung Galvanotechnik*, Jahrg, **53**, 23(1999).
17. **I. B. Pancan**, Brevet Romania nr. 105192, (1991).
18. R. Justh, *Galvanotechnie*, **59**, nr. 2, 128, (1968).
19. A. Marinescu, Gh. Andonianț, E. Bay, *Tehnologii electrochimice și chimice de protecție a materialelor metalice*, Editura Tehnică București,196, (1984).
20. E. Grünwald, *Practica nichelării lucioase*, Institutul Central de Documentare tehnică, București, 9, (1967).
21. J. Glayman, *Galvano*, Franța, **400**, 389, (1970).



22. Mark S. Vreeke, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3668, (1998).
23. G.A. Gunawardena, G.J. Hills, I. Montenegro, *Electrochim. Acta*, **23**, 693, (1978).
24. Iu. Iu. Matulis, *Blestiascie electroliticeschie pacrâtia*, Vilnius, Izdatelistro "MINTIS", 40 (1969).
25. J. O'M Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press New-York, 1177, (1970).
26. B. E. Conway, J. O'M Bockris, *Proc. Roy Soc., A* **248**, 394, (1958).
27. J. O'M Bockris, A. Despic, *Physical Chemistry an Advanced Treatise*, vol. IX B. *Electrochemistry*, editor H. Eyring, Academi Press New York, (1970).
28. Gh. Facsko, *Tehnologie electrochimică*, Editura Tehnică București, 21, (1969).
29. L. Oniciu, E. Constantinescu, *Electrochimie și coroziune*, Editura Didactică și Pedagogică București, 215, (1982).
30. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, *Electrolytisches Kristallwachstum Z. Physik. Chem.*, A – **157**, 165, (1931).
31. E. Raub K. Müller, *Fundamentals of Metal Deposition Elsevier*, Publishing Company Amestrdrum, New York, 65, (1967).
32. M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *Metal deposition and Electrocrystallization Advances un Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 3, Editor Delahay London, 123, (1963).
33. H. Fischer, *Electrolitische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Springer-Verlag, Berlin, 323,(1954).
34. L. Oniciu, E. Grünwald, *Galvanotehnică*, Editura Științifică și Enciclopedică București, 57, (1980).
35. H. Seiter, H. Fischer, L. Albert, *Electrochim. Acta*, **11**, 289, (1966).
36. V. Kohlschütter, *Z. Elektrochem.* **33**, 272, (1927).
37. V. Kohlschütter, A. Toricelli, *Z. Elektrochem.* **38**, 213, (1932).
38. T. Erdely-Gruz, *Z. Physik. Chem.* **172**, 157, (1935).
39. F. C. Frank, *Z. Elektrochem.* **56**, 429, (1952).

40. V. I. Lainer, N.T. Kudviavtev, *Bazele galvanostegiei*, (traducere din limba rusă), Editura Tehnică București, 182, (1956).
41. G. Staikov, E. Budevski, W. Obretenov, W.J. Lorenz, *J. Electroanal. Chem.* **349**, 355, (1993).
42. E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *J. Electrochim. Acta*, **45**, 2559, (2000).
43. A. T. Vagramian, M. A. Jamagortiant, L. A. Uvarov, A. A. Iavici, *Zacita metallov*, **5**, 74, (1969).
44. A. T. Vagramian, L. A. Uvarov, DAN SSSR **146**, 46,(1962).
45. A. T. Vagramian, M. A. Jamagortiant, L. A. Uvarov, *Electrochimia* **1**, 633, (1965).
46. B. Bacher, A. West, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, (1), 164, (1997).
47. J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, *J. Appl. Electrochem.*, **9**, 233, (1979).
48. J. Elze, *Metalloberfläche*, **24**, nr.3, 73, (1970).
49. C. Luca, *pH-ul și aplicațiile lui*, Editura Tehnică București, 87, (1964).
50. Iu. Iu. Matulis, *Blestiascie electroliticeschie pocrâtia*, Vilnius Izdatelistva "MINTIS", 175, (1969).
51. F. Lantelme, A. Seghioer, A. Derja, „Model of nickel electrodeposition from acid medium”, *J. Appl. Electrochem.*, **28** (9), 907, (1998).
52. G. Di Bari, *Nickel Plating*, ASM Handbook, Volume 5, „Surface Engineering”. published by ASM International, 201, (1994).
53. Z. A. Solovieva, O. A. Abrarov, *Jurn. Fiz. Chim.* **30**, 1572, (1956).
54. V. A. Marichev, *Electrochim. Acta*, **43**, NOS 14-15, 2303, (1998).
55. Iu. Iu. Matulis, In. S. Bubialis, *Truda Akademii nauk Litovskoi*, SSR B **2** (37), 3, (1964).
56. R. Slijis, In. In. Matulis, *Truda Akademii Nauk Litovskoi*, SSR B **1** (36), 45, (1964).

57. I. Rădoi, M. Nemeș, C. Radovan, *Electrochimie*, Editura Facla Timișoara, , 239, (1974).
58. L. Oniciu, C. Constantinescu, *Electrochimie și coroziune*, Editura Didactică și Pedagogică București, 196,(1982).
59. A. K. N. Reddy, *J. Electroanal. Chem.* **6**, 141, (1963).
60. K. S. Radjunene, Iu. Iu, Matulis, *Truda Akademii nauk Litovskoi, SSR B 3* (46), 9, (1966).
61. M. L. Kroneberg, J. C: Bauter, E. Yeager, F. Hovark, *J. Electroch. Soc.*, **110**, 1007, (1963).
62. N. Cato, G. Okamoto, *Electrochim Acta*, **10**, 495,(1965).
63. C. V. D. Alkaine, M. A. Santana, *J. Electroanal. Chem.* **457**, 13, (1998).
64. A. Seghioer, J. Chevalet, A. Barhoun, F. Lantelme, *J. Electroanal. Chem.*, **442**, 113, (1998).
65. V. I. Lainer, N. T. Kudriavtev, *Bazele galvanostegiei* (traducere din limba rusă), Editura Tehnică, București 465, (1956).
66. K. Han, JI. Fang, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (12), 1273, (1998).
67. W. W. Sellers, *Electroplat a Metal Finish*, **17**, 415, (1964).
68. R. J. Kendrik, *High-Speed Nickel Plating from Sulfamate Solutions Proc.*, 6<sup>th</sup> *Int. Conf. on Electrodeposition*, Trans. Inst. Met. Finish. **41**, 235, (1964).
69. E. Grünwald, *Felületvédelmi ismevetek*, Editura Tehnică București, 84, (1984).
70. A. M. Suhotina, *Spravocinik po elektrohimii*, Ed. Himia, Leningrad, 278, (1978).
71. H. Hübner, L. Osfermann, *Galvanotechnik*, **67**, 452, (1976).
72. H. Benninghoff, *Metalloberfläche*, **31**, 82, (1977).
73. M. Nicolova, N. Atanassov Sofia, M. Baumgärtner , A. Zielanka, S. Gmünd, *Galvanotechnik*, **53**, 26, (1998).
74. H. Benninghoff, *Metalloberfläche* **1**, 8, (1970).
75. H. Benninghoff, *Metalloberfläche* **31**, 82,(1977).

76. A. Măscuș, N. Dalacu, *Tehnică galvanoplastică*, Editura Tehnică București, 30, (1974).
77. J. Amblard, M. Froment and S. Vitkova, *Communication at the 28<sup>th</sup>, ISE Meeting Druzhba near Varna*, 427, (1977).
78. A. Călușaru, *Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă*, Editura Academiei Republicii Populare Române, 80, (1962).
79. G. Lutz, K. Westbroock, USA Pat. 1 818229 (1931).
80. M. Schlotter USA Pat. 1 972693 (1934).
81. H. Waite USA Pat. 2 112818 (1938).
82. DV. Motskute, Gy. Bernotene, *Russ. J. of Electrochem.*, **34** (10), 1032, (1998).
83. I. Epelboin, M. Froment and G. Maurin, *Plating*, **56**, 1356, (1969).
84. A. Rocchetti, C. Lazzaroni, R. Riccadonna, *Galvanotecnica*, **32**, (5), 95, (1981).
85. R J Kendrick, *Trans. Inst. Metal. Finish*, **40**, 19, (1963).
86. E. A. Potts, Patent Britanic 525847 - 8 (1940).
87. H. Brown, Pat. Britanic 529825 (1940).
88. L. Weisberg, W. B. Stoddard USA, Pat. 2 026718 (1936).
89. L. Weisber, A., *Trans. Electrochem. Soc.*, **73**, 435, (1938).
90. E. M. Scheikker USA Pat. 2 426416 (1947).
91. Dr. W. Kampschulte, Patent RFG 848890 (1950).
92. R. Lind, W. I. Harshaw USA Pat. 2 326999 (1943).
93. R. Lind USA, Pat 2 291590 (1942).
94. R. Lind USA, Pat. 2 290342 (1942).
95. Pat. URSS 206263 (1967).
96. Pat. francez 1 497474 9 (1967).
97. E. Grünwald, Cs. Várhelyi, *Revista de chimie*, **14**, nr. 4, (1963).
98. E. Grünwald, Cs. Várhelyi, *Galvanotechnik*, **57**, nr. 2, (1966).
99. E. Grünwald, Cs. Várhelyi, *Metalloberfläche*, **21**, nr. 2(1967).

100. E. Grünwald, Cs. Várhelyi, *Electroplat. Met. Finish.*, **20**, nr. 4, (1967).
101. E. Grünwald, Cs. Várhelyi, *Galvanotechnik*, **59**, nr. 10, (1968).
102. B. J. Riley, S. E. Beacom, *Galvanotechnik und Obertlächenschutz*, **3**, 206, (1962).
103. M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **45**, 2535, (2000).
104. T. Franklin, *Plat. Surf. Finish.*, **81** (4), 167, (1994).
105. L. Oniciu, V. A. Topan, L. Mureşan, D. Chertoiu, A. Fantea, *Lucrările simpozionului de electrochimie aplicată*, Timişoara 4 - 5 octombrie, vol. I; 231, (1985).
106. M. Plava, *Metalloberfläche* **23**, nr. 8, 16, (1969).
107. C. C. Cheng, Ac. West, *J. Electrochem. Soc.* **144** (9), 3050, (1997).
108. E. Raub, K. Müller; *Metalloberfläche*, **18**, 161, (1964).
109. A. T. Vagramian, Z. A. Solovieva, *Jurn. fiz. him.*, **26**, 54, (1956).
110. K. Kotzia, C. Kollia, N. Spyrellis, *Trans. Institute of Metal Finishing*, **71** (1), 34, (1993).
111. J. Elze, *Metall*, **9**, 104, (1958).
112. D. J. Ewans, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1086, (1958).
113. J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, *Electrode Surf. Treat*, **2**, 205, (1974).
114. G. Maurin, *Obertfläche-Surface*, **4**, 54, (1971).
115. K. S. Radjunene, Iu. Iu Matulis, *Trudâ Akademii nauk Litovskoi SSR*, B **4**(47), 11, (1966).
116. V.A. Isaev, *J. Electroanal. Chem.*, **453**, 25, (1998).
117. L. Oniciu, L. Mureşan, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 565, (1991).
118. J. Macheras, D. Vouros, C. Kollia, and N. Spyrellis, *Trans Institute of Metal Finishing*, **74** (2), 55(1996).
119. I. Epelboin, R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1577, (1971).
120. A. K. N. Reddy, *J. Electroanal. Chem.* **6**, 141, (1965).
121. J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, *J. Appl. Electrochem.*, **9**, 233, (1979).

122. J. Amblard, M. Froment and N. Spyrellis, *Surf. Technol.*, **5**, 205, (1977).
123. R. L. Zeller and O. Landau, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1107, (1990).
124. **I. B. Pancan**, I. Farcaș, Gh. Stiop, Brevet Romania nr. 86771, (1984).
125. **I. B. Pancan**, Brevet Romania, nr. 84774, (1984).
126. R. Weill, R. Paquin, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 87, (1960).
127. K. Raghunathan, R. Weill, *Surf. Tehnol.*, **10**, 1472, (1973).
128. K. Müller, *Met. Finish.*, **57**, 80, (1958).
129. D. Mockute, G. Bernotiene, *Surface and Coatings Technology*, **135**, (1), 42, (2000).
130. **I. B. Pancan**, L. Savici, M. Balaș, V. Balaș, N. Dincă, *Proceedings of the scientific communications meeting of "Aurel Vlaicu" University*, volume 11 , 16 - 17 th, Arad, 167, (1996).
131. **I. B. Pancan**, L. Savici, *Lucrările sesiunii de comunicări științifice ale Universității "Aurel Vlaicu" - Arad*, vol. III Fizică-Chimie, 137, (1997).
132. **I. B. Pancan**, N. Vaszilcsin, L. Savici, *Chem. Bull. Politehnica Univ. (Timișoara)*, **43** (57), nr. 1, 178, (1998).
133. M. Schlessinger, M. Paunovic, *Modern Ellectroplating*, Willey Interscience, 139, (2000).
134. **I.B. Pancan**, N. Vaszilcsin, M.R. Siladi, *Lucrările celui de-al patrulea Simpozion Internațional „Cercetarea multidisciplinară regională, România-Iugoslavia-Ungaria*, 16-18 Nov., 956, Timișoara, (2000).
135. C. Madore, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3936, (1996).
136. K. M. Gorbunova, T. V. Ivanovskaia, N. A. Sisakov, *Jurn. fiz. him.* **25**, 981, (1951).
137. I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, *Plating*, **56**, 1356, (1969).
138. K. Babushkin, K. I. Tikhonov, *Russ. J. Appl. Chem.*, **70**(7), 1044 (1997).
139. J. Amblart, Th. Costavoros, A. Hugot – Le Goff, N. Spyrellis, *Oberfläche – Surface*, **18**, 1, (1977).
140. M. Monev, *Electrochim. Acta*, **46**, 15, 2373, (2001).

141. M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **45**(15-16), 2535, (2000).
142. V. A. Maricher, *Electrochim. Acta*, **43**, 2203, (1998).
143. Knödler und Mengebohren, *Metalloberfläche* **24**(3), 578, (1970).
144. B. Droste, H. G. Feller, *Metalloberfläche* **1**, 1,(1977).
145. C.Roth, M. Leidheiser, *J. Electrochem. Soc.* 100, 553, (1953).
146. E. Raub, K. Muller, *Fundamentals of Metal Deposition*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, New-York, 113, (1967).
147. **I.B. Pancan**, M.R. Siladi, Șt. Körmendi, M.Dan, *Analele Universității „Aurel Vlaicu” Arad*, 343, (2000).
148. E. Grünvald, *Tehnologii moderne de galvanizare în industria electronică și electrotehnică*, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 396, (1995).
149. **I.B. Pancan**, I. Rădoi, M.R. Siladi, *Lucrările celui de-al patrulea Simpozion Internațional „Cercetarea multidisciplinară regională, România-Iugoslavia-Ungaria*, 16-18 Noiembrie, Timișoara, 947, (2000).
150. M. Geantă, **I.B. Pancan**, N. Vaszilcsin, M. Niculescu, *Chem. Bull. Politehnica Univ. Timișoara*, 43(2), 356, (1998).
151. **I.B. Pancan**, L.I. Savici, B. Popa, *Ingineria protecției și depoluării mediului*”, 27-28 mai, Timișoara, 225, (1999).
152. \*\*\* *The Canning Handbook, Surface Finishing Technology*, Published by W. Canning plc., Birmingham, în association with E. et F.N. Spon Ltd., London-New York, 369, (1989).