

# METODĂ DE OBȚINERE A ACOPERIRILOR COMPOZITE CU MATRICE DE CADMIU ȘI FAZĂ COMPLEMENTARĂ -FIBRE CERAMICE SCURTE

S. C. Cocindău

S.C. Uzinsider Engineering S.A. Galați

## 1. INTRODUCERE

Acoperiri de protecție de tip compozit se studiază în: S.U.A., Anglia, Japonia, Franța, Germania, Bulgaria, Rusia [1-8]. În țara noastră, primele lucrări referitoare la acoperirile compozite cu matrice metalică au fost realizate de o grupă de cercetare de la Facultatea de Metalurgie și Știința Materialelor, Universitatea „Dunărea de Jos” Galați [9-16]. Studiul posibilităților de utilizare a acoperirilor compozite în tratarea ulterioară a suprafeței cu radiații laser a fost realizat la S.C.UZINSIDER Engineering S.A. Galați în colaborare cu Universitatea „Dunărea de Jos” Galați, [17,18].

Pe plan național nu s-au studiat proprietățile fazei constituente-fibrelor ceramice, cantitățile relative, precum și geometria fazei disperse (forma, mărimea, distribuția și orientarea) care influențează pozitiv proprietățile acoperirii compozite. Caracteristica fazei disperse, în cazul compozitelor ranfor-sate cu fibre, este reprezentată de geometria fibrei: raportul lungime/diametru, dată de clasificarea materialelor compozite cu fibre ranforsate, [19÷22,24].

Compozitele ce prezintă caracteristicile de rezistență specifică la tracțiune și modul de elasticitate sunt produse din fibre ceramice ranforsate în matrice cu densitate mică. Aranjamentul sau orientarea relativă a fibrelor una față de alta, concentrația și distribuția lor, toate au o influență semnificativă asupra rezistenței acestui tip de compozit. Din punct de vedere al orientării, sunt posibile două situații: o aliniere paralelă a axelor longitudinale ale fibrelor într-o singură direcție și alta aleatorie. Fibrele *discontinue neorientate* sunt prezentate în figura 1, [21]. Cele mai bune proprietăți ale compozitelor sunt asigurate atunci când distribuția fibrelor este uniformă.



Figura 1. Încărcarea longitudinală a materialelor compozite ranforsate cu fibre discontinue și orientate întâmplător.

## 1.1. Lungimea critică și tensiunile din fibra medie

Caracteristicile mecanice ale compozitelor ranforsate cu fibre ceramice depind nu numai de proprietățile fibrei, dar și de gradul cu care încărcarea aplicată este transmisă fibrelor de către matrice. Importantă pentru creșterea transmiterii încărcării este mărimea legăturii interfeței între fibră și faza matrice. Această legătură matrice-fibră ceramică încetează la capătul fibrei sub o forță aplicată, producând o deformare a matricei, așa cum se arată în schema din figura 2, [21].

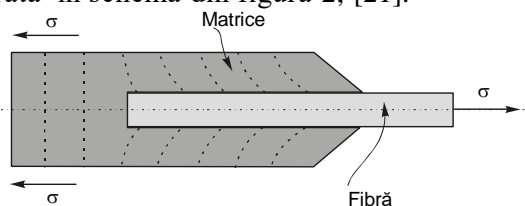


Figura 2. Modelul deformării matricei ce înconjoară fibra supusă unei forțe de întindere

Pentru rigidizarea efectivă și ranforsarea materialului compozit este necesară lungimea critică a fibrei. Această lungime critică  $l_c$  este dependentă de diametrul fibrei  $d$  și rezistența la tracțiune la capăt  $\sigma_f$  și rezistența de rupere la forfecare a matricei  $\tau_c$  (rezistența legăturii fibră-matrice), în concordanță cu relația:

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{\tau_c} \quad (1)$$

Profilul forței când se aplică o tensiune egală cu  $\sigma_f$  unei fibre de lungime critică este încărcarea maximă axială a fibrei, [21,23].

În momentul în care lungimea fibrei  $l$  crește, ranforsarea fibrei devine mult mai pregnantă. Compozitul în care faza dispersă este constituită din fibre ceramice scurte, când  $l < l_c$ , fibrele *discontinue* sau *scurte* au lungimi mai mici decât lungimea critică, [21,23].

## 1.2. Încărcarea longitudinală a materialelor compozite

Proprietățile unui material compozit având fibrele orientate aleatoriu sunt *izotrope*, nu depind

de direcția în care se face măsurarea. Se consideră deformarea acestui tip de compozit în care o forță este aplicată în lungul axei de simetrie, direcție longitudinală. Legătura la interfața fibră-matrice este foarte bună, astfel că deformarea fibrelor și matricei este aceeași, prezentată în figura 2, [21,22].

Cu aceste condiții, încărcarea totală susținută de compozit  $F_c$  este egală cu încărcările preluate de faza matrice  $F_m$  și de faza fibră  $F_f$ , sau

$$F_c = F_m + F_f \quad (2)$$

$V_m = A_m/A_c$  este echivalent cu fracția volumică a matricei; iar  $V_f = A_f/A_c$  fracția volumică a fibrelor.

$$\sigma_c = \sigma_m \cdot V_m + \sigma_f \cdot V_f \quad (3)$$

Presupunând că deformațiile specifice sunt egale, înseamnă că:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f \quad (4)$$

$$E_c = E_m \cdot V_m + E_f \cdot V_f \quad (5,a)$$

Dacă materialul compozit este format numai din matrice și fibre ceramice, atunci

$$V_m + V_f = 1.$$

$$E_c = E_m \cdot (1 - V_f) + E_f \cdot V_f \quad (5,b)$$

Fibrele ceramice pot avea o geometrie variată. Pentru ranforsarea efectivă, fibrele trebuie să fie scurte, de aceleași dimensiuni în toate direcțiile (echiaxiale) și egal distribuite în matrice. Frația volumică pentru cele două faze influențează proprietățile mecanice, acestea îmbunătățindu-se odată cu creșterea conținutului de fibre ceramice scurte înglobate.

Având în vedere “regula amestecului”, expresia pentru modulul de elasticitate dată de ecuația (5a) devine:

$$E_c = E_m \cdot V_m + K E_f \cdot V_f \quad (6)$$

În această expresie,  $K = 0,1 \div 0,6$  este un parametru de eficiență al fibrei, care depinde de  $V_f$  și de raportul  $E_f / E_m$ . Deci, pentru ranforsarea fibrelor neorientate, modulul crește într-o oarecare proporție cu fracția volumică a fibrei. În tabelul

**Tabelul nr. 1** Eficiența compozitelor ranforsate cu fibre neorientate și variația direcției la aplicarea forței

Fibre orientate	Direcția forței	Eficiența ranforsării
Fibre neorientate și uniform dispuse în plan specific	Orice direcție în planul fibrelor	1
Fibre neorientate și uniform dispuse în spațiu	Orice direcție	1

este prezentată eficiența ranforsării cu fibre ceramice scurte; pentru compozite cu fibre neorientate și uniform dispuse în spațiu pentru orice direcție a forței este unitară [21,23].

### 1.3. Argumente pentru utilizarea fibrelor scurte

Procesul de obținere a compozitelor cu fibre ranforsate continue tinde să fie lent și inflexibil. Strângerea, înfășurarea, menținerea în autoclavă sau procesele tehnice sub vid, în general sunt asociate proceselor de obținere a compozitelor ranforsate cu fibre continue, pentru performanțe înalte cu costuri ridicate. Pentru multe aplicații îmbunătățirea proprietăților de rezistență și rigiditate nu sunt principalele cerințe. Utilizarea fibrelor scurte se pretează pentru piesele cu forme complexe care pot fi obținute prin injectare, compresiune sau turnare. Înlocuirea fibrelor lungi cu fibre scurte orientate aleatoriu este necesară datorită cerințelor procesului de producție, dar și din cauza forfecării mecanice și acțiunii de amestecare, conducând la ruperea fibrelor lungi [21,22]. În cazul fibrelor discontinue, care sunt orientate aleatoriu în materialul matricei în urma dirijării tensiunilor multidirecționale, rezultă diferite aplicații.

## 2. PARTEA EXPERIMENTALĂ

### 2.1. Descrierea aparaturii, materialelor și metodei de lucru utilizate

Cercetările au fost efectuate pe o instalație specială, construită în laborator, prevăzută cu sistem de agitare mecanică (1000 rpm) a electrolitului, reglarea temperaturii și termostatare, instrumente pentru acționarea și controlul aparaturii, celula de electroliză, potențiostat. Pentru stabilirea parametrilor optimi de electrodepunere s-au utilizat următoarele materiale: probe din oțel carbon reprezentând suportul sau metalul de bază, substanțe pentru prepararea soluțiilor de electroliză, fibre ceramice scurte (de dimensiuni:  $\ell = 40 \mu m$ ,  $d = 10 \square \mu m$ ), soluții și substanțe pentru operațiile de pregătire a suprafețelor [19,25]. Prin depunere simultană de metal și fibre ceramice scurte au fost obținute acoperiri compozite de tip ACE cu matrice de cadmiu, având ca fază complementară fibre.

### 2.2. Alegerea soluției de electrolit

S-a utilizat un electrolit de cadmiere având următoarea compoziție chimică și parametri de lucru [25]:

- $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ : 100 g/l;  $I = 4 \text{ A/dm}^2$ ;
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 22 g/l;  $\text{pH} = 1,5$ ;
- $t_{\text{lucru}} = 18 \div 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Concentrațiile fibrelor ceramice scurte (de dimensiuni:  $\ell = 40 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $d = 10 \text{ }\mu\text{m}$ ) utilizate au fost: 5%, 10%, 20%, 40% în soluție de electrolit. Ținând cont de nouitatea obținerii acoperirii compozite, a fost acordată o atenție deosebită elaborării bazelor tehnologiei depunerii electrochimice. Astfel, au fost studiate influențele concentrației soluției de electrolit și ale regimurilor tehnologice asupra introducerii fibrelor ceramice în acoperire și variația proprietăților. Electrodepunerea a fost realizată prin dispunerea electrozilor atât verticală, cât și orizontală, la o distanță de 2 cm unul față de altul. S-a utilizat un anod din cadmiu de înaltă puritate, iar catodul a fost realizat din oțel-carbon având o suprafață activă de  $5,15 \text{ cm}^2$ . Prelucrarea suprafețelor probei din oțel carbon, ce urmează să fie supusă acoperirii prin electrodepunere, constituie una din cele mai importante condiții pentru obținerea ACE foarte aderente și satisfăcătoare ca aspect exterior. Etapele de desfășurare a pregătirii probelor au fost: șlefuire, lustruire, degresare, spălare cu apă caldă, spălare cu apă rece, decapare, spălare cu apă caldă, spălare cu apă rece. În vederea obținerii de ACE cu matrice metalică și faza complementară - fibre ceramice, suporturile de oțel au fost supuse electrodepunerii compozite și spălării cu apă rece, [25]. Fața exterioară a catodului, care nu a venit în contact direct cu anodul, a fost inactivată prin acoperire cu folie protectoare.

### 3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

S-au efectuat studii fizico-chimice care să permită stabilirea condițiilor optime de realizare a unor acoperiri calitative atât pentru depunerile de cadmiu pur cât și pentru cele de cadmiu compozit, prin determinarea în primul rând a modificărilor de tip structural. Rezultatele cercetărilor au pus în evidență faptul că natura electrolitului, concentrația fibrelor ceramice scurte în electrolit, pH-ul soluției, densitatea de curent, durata electrolizei influențează considerabil compoziția și structura straturilor compozite realizate [26, 27].

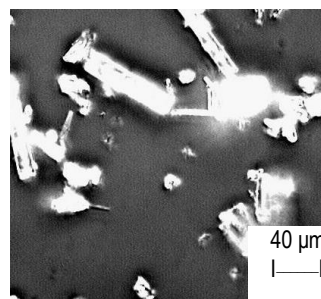
Fibrele ceramice discontinue scurte în timpul codepunerii s-au orientat aleatoriu conducând implicit la izotropia proprietăților. Gradul înalt de dispersie a fibrelor ceramice scurte reprezintă o proprietate esențială care condiționează distribuția lor uniformă în matrice, stabilitatea suspensiilor din care se obțin AC [13,14].

Calitatea ACE este determinată de condițiile electrolizei: temperatura și pH-ul electrolitului, densitatea de curent, concentrația sărurilor. Conținutul volumetric al fibrelor ceramice scurte din metalul depus electrolic depinde în primul rând de concentrația lor în electrolitul suspensiei [28]. Conținutul real, (exprimat în procente de masă), al fazei disperse a fost determinat experimental prin analiza gravimetrică. Calculul a condus la următoarele date referitoare la proporțiile de fibre ceramice scurte înglobate în matricea de cadmiu, astfel: 7 % în matrice, pentru o concentrație de 20% în soluție de electrolit și 14% în matrice, pentru o concentrație de 40% în soluție de electrolit.

#### 3.1. Analiza microstructurală

Analiza microstructurală s-a efectuat pe secțiunile transversale ale probelor, pe epruvete neatacate, pentru a se evidenția aderența stratului la suportul din oțel, prezența sau absența porilor sau fisurilor în stratul depus, modul în care s-au inclus fibrele ceramice scurte în matricea de cadmiu.

În figura 3 se prezintă fibrele ceramice (neînglobate în matrice) vizualizate la microscopul electronic OLYMPUS, la o mărire  $\times 500$ , utilizate la producerea acoperirilor compozite prin electrodepunere.



**Figura 3.** Mărire  $\times 500$ , a fibrelor ceramice (neînglobate în matrice) utilizate la producerea ACE

În figura 4 este prezentată microstructura probei Martor Cd.90, la o mărire de  $\times 400$ , electrozi dispuși vertical, comparativ cu figura 5, în care se observă dispunerea aleatorie a fibrelor ceramice scurte în matrice,



**Figura 4.** Microstructura martor Cd.90, mărire  $\times 400$ , electrozi verticali, densitatea de curent  $i = 4 \text{ A/dm}^2$

acestea putând fi surprinse ca fiind înglobate în diverse moduri: transversal având secțiunile circulare, longitudinal fiind vizualizate sub forma unor baghete, retezate oblic sau regăsite ca aglomerări.

După un timp de electroliză de 90' și la o agitare uniformă a electrolitului, creșterea cantității de fibre ceramice în electrolit a condus implicit la creșterea cantității acestora în matrice, fibrele ceramice incluse putând fi vizualizate sub forma unor goluri mici, unite, concentrate într-un loc. S-a constatat o aderență foarte bună la suportul de oțel, încât pe probele neatacate metalografic abia se observă interfețele suport de oțel-peliculă depusă.

Straturile depuse într-un timp de electroliză de 90 min nu au prezentat pori sau discontinuități (fig. 4, 5).

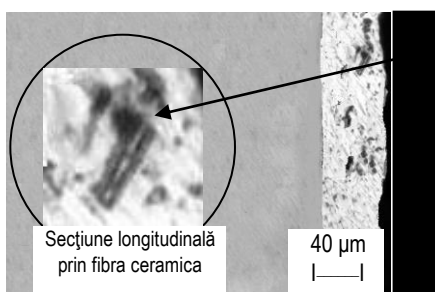


Figura 5. Microstructura ACECd 14.90, mărire x 400, electrozi verticali, densitatea de curent  $i = 4 \text{ A/dm}^2$

### 3.2. Interpretarea rezultatelor

După prelucrarea statistică a datelor obținute în urma determinării cantității de fibre ceramice din matricea de zinc, pentru a scoate în evidență noile proprietăți ale compozitului, au rezultat grafice reprezentând corelații dintre parametri: dependența concentrației de fibre ceramice incluse în matricea de cadmiu de concentrația de fibre ceramice din electrolit, figura 6, dependența masei de fibre ceramice din matricea de cadmiu de timpul de electrodepunere, figura 7 și dependența masei acoperirii compozite de timpul de electrodepunere, figura 8.

Creșterea concentrației de fibre ceramice în electrolit de la 20% la 40%, conduce la creșterea direct proporțională a concentrației de fibre ceramice incluse în matricea de cadmiu de la 0,016 g la 0,038 g, după cum se poate observa în figura 8. Creșterea concentrației fibrelor ceramice scurte din electrolit conduce la creșterea conținutului lor volumetric în acoperirea compozită.

Astfel, pentru un timp de electroliză dat de 45' se observă valorile de 0,0165 g, respectiv 0,0344 g (reprezentând masa exprimată în grame a fibrelor ceramice incluse), pentru concentrații de

20%, respectiv 40% fibre ceramice în electrolit. În mod similar, pentru același interval de timp de electroliză de

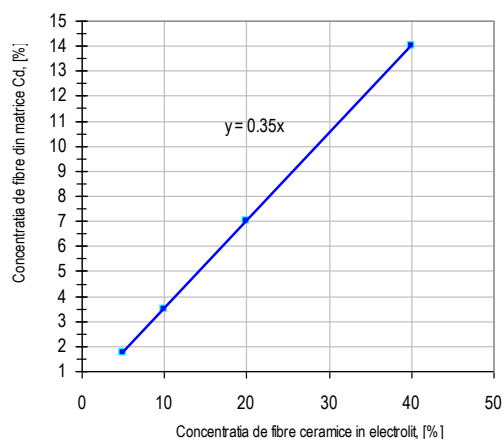


Figura 6. Dependența concentrației de fibre ceramice incluse în matricea de Cd, de concentrația de fibre ceramice din electrolit

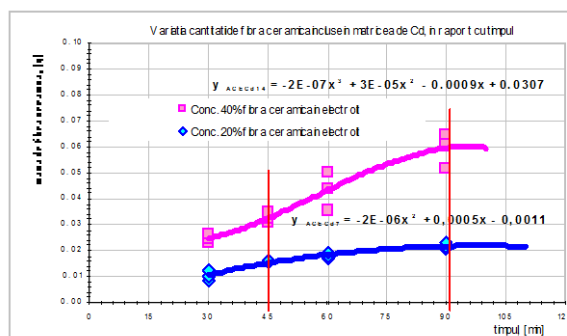
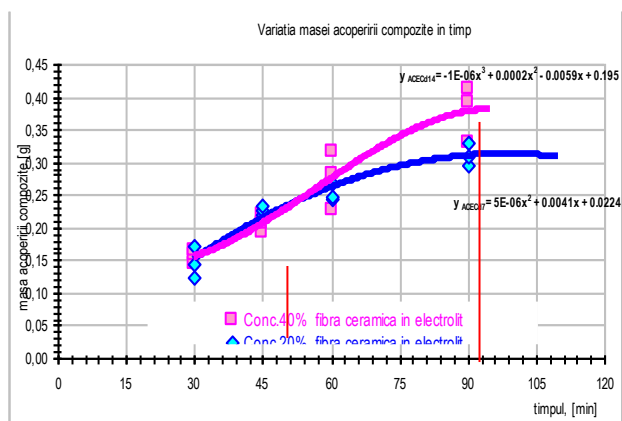


Figura 7. Dependența masei de fibre ceramice din matricea de Cd de timpul de electrodepunere

90' corespund valorile de 0,0218 g, respectiv 0,0616 g, pentru concentrațiile de 20%, respectiv de 40%.

Se remarcă după un timp de 45', o dublare a valorii masei de fibre ceramice incluse în matrice de Cd, iar după un timp de 90' o creștere de 2,8 ori, odată cu creșterea concentrației de fibre ceramice în electrolit.

Din calculele efectuate pe baza determinărilor, precum și din figura 8, se remarcă faptul că după un timp de 45', masa depunerii compozite este constantă (0,2 g) și nu depinde de concentrația de fibre din electrolit, iar după 90', se obține o creștere a masei depunerii de 1,26 ori la creșterea concentrației de fibre ceramice în electrolit. Creșterea stratului de metal depus este atenuată de creșterea cantității de fibre ceramice scurte, astfel: la început stratul de Cd crește accentuat, după care depunerea acestuia este frânată pe măsura creșterii timpului de electroliză, fibrele având rolul de barieră.



**Figura 8.** Dependența masei acoperirii compozite de timpul de electrodepunere

Procesul de adsorbție este un proces care depinde de natura și de concentrația soluției, precum și de temperatură. În porțiunea valorilor mici ale concentrațiilor, cantitatea de substanță e direct proporțională cu concentrația sa. În continuare, în domeniul de creștere parabolică, la creșterea concentrației, cantitatea de substanță adsorbită crește într-o măsură din ce în ce mai mică, ca apoi alura curbei să tindă spre o dreaptă paralelă cu axa absciselor. Porțiunea orizontală a curbei corespunde saturației treptate a suprafeței adsorbantului, după care o creștere ulterioară a concentrației fibrelor ceramice scurte în electrolit, nu mai influențează practic cantitatea de fibre înglobate [29].

## CONCLUZII

Metoda depunerii ACE prezintă următoarele avantaje remarcabile:

- elimină tratamentul termic ulterior și a unele prelucrări mecanice, fiind o metodă de obținere simplă, productivă și eficientă din punct de vedere economic;

- fibrele ceramice scurte se află dispuse în matrice aleatoriu, conducând la izotropia proprietăților compozitului, putând fi surprinse ca fiind înglobate în mai multe moduri: transversal având secțiunile circulare, longitudinal fiind vizualizate sub forma unor baghete, rețezate oblic sau regăsite ca aglomerări. La creșterea cantității de fibre ceramice în electrolit, într-un timp de electrodepunere de 90 minute și o agitare uniformă a electrolitului, crește și cantitatea inclusă în matrice, putând fi remarcate ca o mulțime de spații mici de diferite forme, unite, concentrate într-un loc;

- înglobarea fibrelor ceramice se face atât la limita intercrystalină, cât și în volumul grăunților cristalini;

- AC prezintă aderență, compactitate, rezistență la coroziune;

- proporțiile de fibre ceramice scurte înglobate în matrice: 7% în matrice, pentru o concentrație de 20% în soluție de electrolit și 14% în matrice, pentru o concentrație de 40% în soluție de electrolit, rezultând creșterea conținutului lor volumetric în acoperirea compozită; la creșterea concentrației de fibre ceramice în electrolit, cantitatea de fibre înglobate crește de asemenea, dar într-o măsură din ce în ce mai mică, după care o creștere ulterioară a concentrației fibrelor ceramice scurte în electrolit, nu mai influențează practic cantitatea de fibre ceramice incluse în matrice, atingând pragul de saturație.

## Simboluri și notații

AC - Acoperiri compozite;

ACE - Acoperiri compozite obținute prin electrodepunere;

ACE Cd 7.90 - Acoperire compozită electrochimică cu 7% fibre ceramice în matrice de Cd, 20% fibre ceramice în electrolit, timp 90 min;

ACE Cd 14.90 - Acoperire compozită electrochimică cu 14% fibre ceramice în matrice de Cd, 40% fibre ceramice în electrolit, timp 90 min.

## Bibliografie

1. *Steinhauser, S. Mat.- wiss., u. werkstofftech.* 26, 1995, p. 608.
2. *Hertz, k.; Gemmler, a.; Mertzger, w. Galvanotechnik*, 83, 1992, 7, p. 2295.
3. *Amīto, Iyer; Rajiv, E.P.; Seshradri, S.K. Bulletin of electrochemistry* 12, 1996, (1-2), p.45.
4. *Bonnet, G. ș.a. Corrosion science* 35, 1993, (5-8), p.893.
5. *Murray, R.W. ș.a. Anal. Chem.* 59, 1987, 379 A.
6. *Hailibulin, I.G.; Usmanov, R. A. Corrosionnaia stoicosti metallov s despersiono-uprociononai pocratiami moskva, Izd. Maşinostroenie, 1991.*
7. *Saifullin, S.R. Compozitionnae pocrotia i materiala moskva, Izv. Himia, 1977.;*
8. *Saifullin, S.R.; Driazgova, A.L. Tr. Kazan himico- tehnol. Met., 1965, 34, p.147.;*
9. *Mitoşeriu, O., ș.a. Rev. "Tehnomus" (Ed. Univ. "Ștefan cel Mare" Suceava), nr.1, 1995, p.63.;*
10. *Mitoşeriu, O.; Vlad, M.; Popescu, M.; Enache, L.; Drugescu, E.; Potecaşu, F. Cercetări privind obținerea de straturi subțiri de tip compozit pe suport metalic - Sesiunea științifică "Tehnomus", 25-27 mai, Suceava, Tehnomus VIII, 1995, vol. IV, p.134-139.*

11. **Mițoșeriu, O.,ș.a.** *Analele Universității "Eftimie Murgu" Reșița, 1996, fasc. III, p. 337.*
12. **Mițoșeriu, O.; Cârâc, G.; Potecașu, F.** Vol. "Conferința de chimie și inginerie chimică", București 1997, vol. V, p. II 157.
13. **Mițoșeriu, L.; Mițoșeriu, O.; Drugescu, E.; Potecașu, F.; Vlad, M.; Popescu, M.; Benea, L.; Banu, G.; Cârâc, G.; Oprea, F.** *Metal ceramic composite coatings obtained by electrochemical, co-deposition - conferința de la Universitatea Catholică, Louvain, Belgia, 1997.*
14. **Mițoșeriu, O., ș.a.** *Surface modification technologies XI, London, 1998, p. 417.*
15. **Oprea, F.; Mițoșeriu, O.; Drugescu, E.; Popescu, M.; Benea, L.; Vlad, M.; Potecașu, F.** *Electrochemical thin composite layers. Nota I. Composite coatings in nichel die - Analele Univ. Galati, 1991, fasc. IX, p. 5-14.*
16. **Mițoșeriu, O., ș.a.** *Contract de cercetare nr. 5007/1993, beneficiar: MIS;*
17. **Levcovici, D., ș.a.** *11<sup>th</sup> international conf. On surface modification tech. Smt 11, Paris, Franța, 1997, p. 44.*;
18. **Levcovici, D., ș.a.** *6<sup>th</sup> international conf. On precesing fabrication of advanced materials pfam 6, Singapore, 1997, p. 47.*;
19. **Deică, N.** *Fibre ceramice refractare, Editura Tehnică, 1985, p. 9-15.*;
20. **Ștefănescu, F.; Neagu, G., Mihai, A.** *Materialele viitorului se fabrica azi - materiale compozite, Editura Didactica si Pedagogica București, 1996, p. 19.*;
21. **Callister, W.** *Materials Science and Engineering- An introduction University of Utah, 1994, p. 521-531.*;
22. **Hubca, G.; Tomescu, M.** *Materiale Compozite, Editura Didactică și Pedagogică București, 1991, p. 268-271, p. 304-309.*;
23. **Clyne, T.W.; Withers, P.J.** *An Introduction to Metal Matrix Composites, Cambridge University Press, 1993, p. 12-41.*;
24. **Ispas, Șt., C.** *Materiale compozite, Editura Didactica si Pedagogica București, 1989, p. 9-11.*;
25. **Oniciu, L.; Grünwald E.** *Galvanotehnica, Ed. Științifică și Enciclopedică București, 1980.*;
26. **Edwards, J.A.** *Formation and properties of composite coatings, prof. Finish, 1959, v. 17, 81, p. 66-67.*;
27. **Gurianov, G.V.** *Electroosajdenie iznosostoikih compozitii, Izd. "Stiința", Chișinev, 1985.*
28. **Saifullin, S.R., ș.a.** *Tr. Kazan himico- tehnol. Inst. 34, 1965, p. 160.*;
29. **Ionescu, I.; Vermeșan, E.; Urseanu, A.** *Chimie metalurgică, Editura Didactică și Pedagogică București, 1981.*