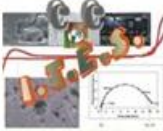




UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS”  
GALAȚI



ECOLE CENTRALE PARIS  
FRANCE

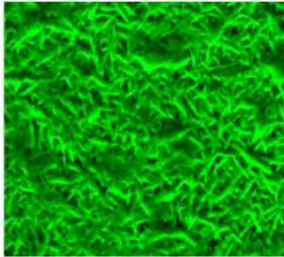


Centrul de Competențe (Cercetare):  
Interfețe-Tribocorozivune  
și Sisteme Electrochimice: CC-ITES



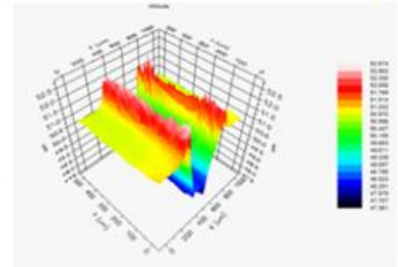
Laboratoire de Génie des  
Procédés et Matériaux

**Domeniul de Doctorat: Ingineria Materialelor**



**Florentina Simona  
ȘORCARU**

Alpha = 45° Beta = 30°



**SUPRAFETE FUNCȚIONALE Co/nano-ZrO<sub>2</sub>  
OBTINUTE PRIN ELECTRODEPUNERE  
PENTRU UTILIZAREA ÎN  
INDUSTRIE ȘI BIOMEDICINĂ**

**Rezumatul Tezei de Doctorat**

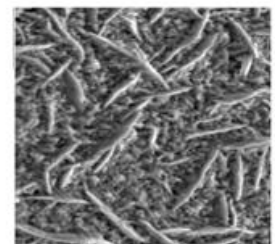
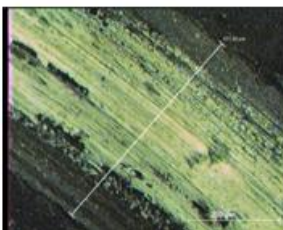


**Coordonatori științifici:**

**Prof. Dr. Lidia BENEĂ**

**Prof. Dr. Pierre PONTIAUX**

**GALAȚI 2012**



**Bien qu'on ait du cœur à l'ouvrage.  
L'Art est long et le temps est court.**

**Charles Baudelaire**

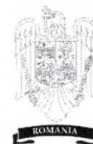
*Dedic în totalitate această lucrare  
în amintirea părinților mei*

*Nici o parte a acestei lucrări nu poate fi  
reprodusă sau copiată fără permisiunea scrisă a  
autorului și a conducătorului de doctorat.*





**ROMÂNIA**  
**UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS”**  
**DIN GALAȚI**



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
CERCETĂRII  
TINERETULUI  
ȘI SPORTULUI

*C8843/12-09.2012*

C ă t r e

Universitatea “ Dunărea de Jos “ din Galați vă face cunoscut că în data de 17.10.2012, ora 11.30, în sala Senatului Universității “Dunărea de Jos” din Galați, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: “SUPRAFETE FUNCȚIONALE Co/nano-ZrO2 OBTINUTE PRIN ELECTRODEPUNERE PENTRU UTILIZAREA ÎN INDUSTRIE ȘI BIOMEDICINĂ”, elaborată de domnul/doamna ȘORCARU FLORENTINA-SIMONA, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - Ingineria materialelor.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- |  |   |
|--|---|
| <b><u>1. Președinte:</u></b>             | <b><u>Prof.univ.dr.ing. Marian BORDEI</u></b><br><i>Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați</i> |
| <b><u>2. Conducător de doctorat:</u></b> | <b><u>Prof.univ.dr.chim. Lidia BENEĂ</u></b><br><i>Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați</i>  |
| <b><u>3. Referent oficial:</u></b>       | <b><u>Prof.univ.dr. Jean-Pierre CELIS</u></b><br><i>Katholieke Universiteit Leuven, Belgia</i>    |
| <b><u>4. Referent oficial:</u></b>       | <b><u>Prof.univ.dr. Pierre PONTIAUX</u></b><br><i>Ecole Centrale Paris, Franța</i>                |
| <b><u>5. Referent oficial:</u></b>       | <b><u>Prof.univ.dr.chim. Geta CĂRĂC</u></b><br><i>Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați</i>   |

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, str. Domnească nr.47, 800008 - Galați, Fax - 0236 / 461353.

**RECTOR,**

*Prof.univ.dr.ing. Adrian Gabriel BÎRSAN*



*Murat*

Str. Domnească nr.47, cod poștal 800008, Galați, România, Tel.: +40 336. 130. 109, Fax: +40 236. 461. 353  
Web: www.ugal.ro e-mail: rectorat@ugal.ro



## MULȚUMIRI

Lucrarea intitulată “**Suprafețe funcționale Co/nano-ZrO<sub>2</sub> obținute prin electrodepunere pentru utilizarea în industrie și biomedicină**” este rezultatul unei teze de doctorat în cotutelă între Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați și Ecole Centrale Paris, Franța.

Aș dori să-mi exprim profunda recunoștință față de cei doi conducători științifici. În primul rând, față de **D-na Prof. Dr. Lidia BENEĂ**, care mi-a trezit interesul pentru acest domeniu interesant și actual al electro-co-depunerilor, oferindu-mi sprijin științific, dar și moral, pe întregul parcurs al activității de cercetare. În al doilea rând **D-lui Prof. Dr. Pierre PONTTHIAUX** care mi-a oferit șansa de a lucra în echipa laboratorului *Ingenieria Procesării Materialelor* (LGPM) și care cu răbdare și profesionalism m-a introdus în domeniul coroziunii și tribocoroziunii, facilitând astfel realizarea unui studiu complementar necesar optimizării procesului de electrodepunere. Le mulțumesc pentru tot sprijinul oferit în derularea stagiului meu doctoral și consider că pe parcursul acestor ani de doctorat, cei doi conducători științifici au fost mai mult decât atât, au fost două mame adoptive.

Mulțumesc **D-nei Prof. Lidia BENEĂ** pentru sprijinul deosebit, pentru bunăvoința cu care m-a îndrumat, pentru efortul depus și pentru răbdarea de care a dat dovadă în formarea mea profesională și pentru îndrumarea competentă și permanentă pe parcursul acestei lucrări fără de care finalizarea acestei lucrări ar fi fost greu de realizat. Îi mulțumesc de asemenea **Doamnei Prof. Lidia BENEĂ** pentru cooptarea mea în colectivul de lucru al proiectelor de cercetare **COST D33 - Nanoscale Electrochemical and Bioprocesses (Corrosion) at Solid-aqueous Interfaces of Industrial Materials** și **COST D 533 - Training School Biotribology - Basics and trends in medicine and engineering and its societal impacts**, în cadrul acestor proiecte au fost acordate burse doctorale cu ajutorul cărora au fost realizate stagii externe și cursuri de perfecționare, fără de care finalizarea acestei lucrări ar fi fost greu de realizat.

De asemenea, aș dori să mulțumesc **D-lui Prof. Pierre PONTTHIAUX**, **D-lui Prof. François WENGER** și tuturor membrilor colectivului de la Ecole Centrale Paris, Franța, pentru sugestiile valoroase și îndrumarea deosebită, pentru colaboarea științifică în realizarea experimentelor. Mulțumesc pentru tot sprijinul științific și prețioasele sfaturi primite. Mulțumesc tuturor membrilor din cadrul laboratorului LGPM: secretari, tehnicieni, laboranți, studenți doctoranzi, studenți masteranzi, pentru contribuția lor la un mediu de lucru plăcut.

Adresez sincere mulțumiri membrilor comisiei pentru timpul acordat citirii și analizei tezei mele de doctorat, domnilor referenți științifici **Prof. Dr. Jean Pierre CELIS** și **Prof. Dr. Geta CÂRĂC**. Mulțumesc și domnului **Prof. Dr. Marian BORDEI** decan al Facultății de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu care a acceptat să fie președintele comisiei.

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

Mulțumesc tuturor colegilor mai vechi sau mai noi, atât din România cât și din Franța, pentru prietenia și colegialitatea de care au dat dovadă pe parcursul celor trei ani de doctorat. Momentele petrecute alături de ei vor rămâne mereu o amintire frumoasă. Colegilor de la laborator alături de care am petrecut mai mult timp decât cu familia și prietenii, le mulțumesc pentru zâmbetul pe care mi l-au adus în fiecare zi.

Mulțumirile mele se adresează, nu în cele din urmă, familiei, prietenilor care m-au sprijinit pe toată perioada derulării stagiului de doctorat, pentru înțelegerea, căldura și liniștea sufletească cu care m-au înconjurat.



## CUPRINS

Lista abrevierilor și notațiilor .....	2
INTRODUCERE .....	2

## PARTEA TEORETICĂ

<b>CAPITOLUL I</b>	
<b>ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL ÎN DOMENIUL TEMEI .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Definiții. Aspecte generale .....</b>	<b>7</b>
1.1.1. Introducere în obținerea straturilor compozite. Proprietăți .....	7
1.1.2. Factorii care influențează procesul de obținere a straturilor electrodepuse ....	14
1.1.3. Faze disperse folosite la obținerea straturilor compozite .....	17
1.1.4. Mecanisme și modelele electro-co-depunerii .....	19
1.1.5. Straturi compozite în matrice de cobalt .....	24
<b>1.2 Straturi compozite utilizate în domeniul rezistenței la coroziune .....</b>	<b>25</b>
1.2.1. Metode electrochimice de evaluare a rezistenței la coroziune. Spectroscopia de impedanță electrochimică(EIS). Aspecte teoretice .....	29
1.2.2. Determinarea elementelor circuitului echivalent pentru EIS .....	31
1.2.3. Polarizare potențiodinamică .....	33
<b>1.3 Tribocoroziunea și straturile compozite .....</b>	<b>33</b>
1.3.1. Tribocoroziunea. Definiții .....	33
1.3.2. Abordare multidisciplinară în tribocoroziune .....	36
1.3.3. Tehnici de evaluare a rezistenței la tribocoroziune .....	39
1.3.4. Aspectele coroziunii și tribocoroziunii în publicațiile internaționale .....	42
<b>1.4. Utilizări ale straturilor compozite .....</b>	<b>45</b>
<b>1.5. Concluzii parțiale .....</b>	<b>46</b>
<b>1.6. Direcții de cercetare. Obiective .....</b>	<b>48</b>
<b>1.7. Program de cercetare experimentală .....</b>	<b>49</b>

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

<b>CAPITOLUL II</b>	
<b>MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE .....</b>	<b>52</b>
<b>2.1. Materiale .....</b>	<b>52</b>
2.1.1. Cobaltul .....	52
2.1.2. Oxidul de zirconiu (ZrO <sub>2</sub> ) .....	56
2.1.3. Electroliți utilizați la obținerea straturilor nanocompozite .....	60
2.1.4. Suportul folosit pentru co-depuneri .....	62
<b>2.2. Metode și tehnici de obținere a straturilor nanocompozite .....</b>	<b>64</b>
2.2.1. Celula electrolitică și modul de lucru .....	64
2.2.2. Schema de obținere a straturilor nanocompozite .....	68
2.2.2.1. Mecanismul de depunere a cobaltului .....	67



2.2.2.2. Mecanismul formării straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO <sub>2</sub> .....	70
2.2.3. Protocolul experimental de obținere a straturilor electro-co-depuse .....	71
<b>2.3. Metode și tehnici de caracterizare a straturilor electrodepuse .....</b>	<b>72</b>
2.3.1. Analiza compoziției, morfologiile suprafețelor și grosimea straturilor prin microscopie electronică (SEM-EDX). Principiul metodei .....	72
2.3.2. Grosimea straturilor electrodepuse determinată prin diferite metode .....	74
2.3.3. Microduritatea suprafețelor electrodepuse .....	75
2.3.4. Rugozitatea suprafețelor electrodepuse .....	76
2.3.5. Difracția cu radiații X. Principiul metodei .....	78
2.3.6. Metoda de evaluare a rezistenței la coroziune .....	79
2.3.6.1. Determinarea curentului de coroziune cu ajutorul curbelor de polarizare potențiostatică .....	82
2.3.7. Metoda de evaluare a comportării straturilor electrodepuse în sisteme tribocorozive .....	84
2.3.8. Coeficientul de frecare .....	91

<b>CAPITOLUL III</b>	
<b>INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTRODEPUNERII (CO-DEPUNERII) ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR .....</b>	<b>95</b>
<b>3.1. Influența densității de curent asupra straturilor electrodepuse.....</b>	<b>95</b>
<b>3.2. Influența timpului de co-depunere asupra grosimii straturilor electrodepuse .</b>	<b>102</b>
<b>3.3. Microduritatea Vickers .....</b>	<b>107</b>
<b>3.4. Concluzii parțiale .....</b>	<b>109</b>

<b>CAPITOLUL IV</b>	
<b>CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A SUPRAFEȚELOR FUNCȚIONALE OBTINUTE .....</b>	<b>111</b>
<b>4.1. Rugozitatea suprafețelor electrodepuse .....</b>	<b>111</b>
<b>4.2. Aspecte morfologice ale suprafețelor electrodepuse .....</b>	<b>114</b>
<b>4.3. Studiul straturilor prin difracție de radiații X (XRD) .....</b>	<b>130</b>
<b>4.4. Concluzii parțiale .....</b>	<b>132</b>

<b>CAPITOLUL V</b>	
<b>STUDIUL REZISTENȚEI LA COROZIUNE ÎN ABSENȚA FACTORILOR PERTURBATORI MECANICI ÎN SBF .....</b>	<b>134</b>
<b>5.1. Evoluția potențialului liber (OCP) la imersie în SBF .....</b>	<b>134</b>
<b>5.2. Evoluția rezistenței de polarizare a straturilor electrodepuse din diagramele EIS .....</b>	<b>135</b>
<b>5.3. Curbe de polarizare în regim potențiodinamic .....</b>	<b>143</b>
<b>5.4. Concluzii parțiale .....</b>	<b>145</b>

<b>CAPITOLUL VI</b>	
<b>STUDIUL REZISTENȚEI LA TRIBOCOROZIUNE (COROZIUNE + UZURĂ) ÎN SBF .....</b>	<b>147</b>
<b>6.1. Evaluarea parametrilor electrochimice în timpul procesului de tribocoroziune .....</b>	<b>147</b>
6.1.1. Evoluția potențialului liber .....	148
6.1.2. Rezistența de polarizare a straturilor electrodepuse în timpul frecării și după frecare .....	151
<b>6.2. Evaluarea parametrilor mecanici în timpul procesului de tribocoroziune .....</b>	<b>161</b>
6.2.1. Coeficientul de frecare .....	161



<b>6.3. Abordarea calitativă a urmelor de uzură .....</b>	<b>164</b>
6.3.1. Calcularea volumului pierdut în urma de uzură .....	164
<b>6.4. Abordarea calitativă a urmelor de uzură .....</b>	<b>168</b>
6.4.1. Abordarea calitativă a urmelor de uzură prin microscopie optică .....	168
6.4.2. Abordarea calitativă a urmelor de uzură prin microscopie electronică (SEM)	172
<b>6.5. Concluzii parțiale .....</b>	<b>182</b>
<b>CAPITOLUL VII</b>	
<b>CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE .....</b>	<b>184</b>
<b>CAPITOLUL VIII</b>	
<b>CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE .....</b>	<b>190</b>
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>194</b>



## INTRODUCERE

În contextul pierderilor economice uriașe pe plan mondial datorate degradării prin coroziune și uzură a materialelor metalice, se caută permanent soluțiile cele mai avantajoase pentru modificarea suprafețelor în scopul îmbunătățirii rezistenței acestora la coroziune și uzură. Straturile metalice și compozite sunt considerate ca fiind cele mai avantajoase forme de protecție anticorozivă și rezistență la uzură a materialelor metalice și nemetalice.

Lucrarea abordează elaborarea pe cale electrochimică a unor straturi nanocompozite în matrice de cobalt cu fază dispersă de oxid de zirconiu de dimensiuni nanometrice (diametrul mediu de 30 nanometri) precum și caracterizarea proprietăților fizico-chimice și mecanice ale acestora, în scopul obținerii unor suprafețe funcționale cu uz biomedical și / sau industrial.

Cobaltul ca și strat obținut prin electrodepunere s-a ales datorită proprietăților deosebite pe care le posedă, dintre care putem aminti: caracteristici mecanice foarte bune atât la temperaturi ridicate cât și temperaturi scăzute, refractaritate și rezistență la coroziune, proprietăți magnetice (permeabilitate magnetică variabilă sau constantă pentru magneți permanenți), rezistență la uzură și proprietăți antifricțiune corespunzătoare, coeficient de dilatare practic nul în domeniul de temperatură 0 - 100 °C sau apropiat de cel al platinei și sticlei, rezistivitate electrică constantă, în intervalul 0 - 100 °C, rezistență electrică mare, forță termoelectromotoare ridicată. De asemenea cobaltul în aliajele de cobalt este utilizat pe scară largă la fabricarea de implanturi și proteze, în special pentru implanturi ortopedice și în industrie în medii extrem de corozive datorită rezistenței sale la coroziune. Straturile compozite în matrice de cobalt sunt totuși mai puțin studiate în literatura de specialitate internațională.

Oxidul de zirconiu este un material ceramic foarte rezistent, care se folosește, în tehnologia aeronavelor, la fabricarea instrumentelor industriale de tăiere și a componentelor rezistente la forțe termomecanice în industria automobilelor. Prin caracterul lor inert din punct de vedere chimic, după încorporarea lor în depozitul metalic, nanoparticulele de oxid de zirconiu reduc suprafața activă, atunci când depozitul vine în contact cu mediul coroziv. Oxidul de zirconiu este unul din cele mai importante materiale ceramice biocompatibile.

Prin îmbinarea celor două materiale biocompatibile cobalt ca matrice și oxidul de zirconiu ca fază dispersă nanometrică s-a urmărit obținerea unor straturi nanocompozite biocompatibile cu proprietăți superioare, denumite în această teză **Co/nano-ZrO<sub>2</sub>**.

Lucrarea de doctorat cu titlul **”Suprafețe funcționale Co/nano-ZrO<sub>2</sub> obținute prin procesul de electrodepunere pentru utilizarea în industrie și biomedicină”**, este structurată în două părți: **partea teoretică** și **partea experimentală** urmate de concluziile generale și perspective, contribuții personale și realizări științifice în domeniul temei și bibliografie, totalizând 8 capitole, 136 figuri, 18 tabele și 180 referințe bibliografice.

**Primul capitol** denumit **ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL ÎN DOMENIUL TEMEI**, prezintă o sinteză a realizărilor pe plan internațional și național în domeniul straturilor compozite cu aspecte privind definirea, clasificarea acestora, prezentarea metodelor generale de obținere și caracterizare, compoziția chimică a materialelor compozite, a metodelor de studiu a structurii și proprietăților lor, în special al rezistenței la coroziune și tribocoroziune.

De asemenea capitolul prezintă direcțiile de cercetare rezultate din aria studiului bibliografic în domeniul obținerii și optimizării parametrilor procesului de electrodepunere a straturilor nanocompozite comparativ cu straturile de cobalt pur (densitate de curent, timp de electrodepunere, viteza de agitare a electrolitului, tipul particulei, dimensiunea acestora și concentrația particulelor în soluția de electrolit), caracterizarea acestor suprafețe din punct de vedere al morfologiei, al rezistenței la coroziune și tribocoroziune în soluție ce simulează





fluidele din corpul uman (SBF).

**Capitolul al II-lea** intitulat **MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE**, prezintă materialele, metodele și tehnicile experimentale, structurate pe cele două mari direcții de cercetare ale tezei: elaborarea straturilor nanocompozite prin metode electrochimice și caracterizarea straturilor nanocompozite obținute prin metode fizico-chimice și mecanice. Atât obținerea cât și caracterizarea straturilor nanocompozite a necesitat o fundamentare riguroasă a metodelor electrochimice (polarizare liniară, voltametrie ciclică, coulometrie, spectroscopie de impedanță electrochimică) aplicate în știința și ingineria materialelor. De asemenea capitolul acesta prezintă tehnicile și metodele utilizate pentru caracterizarea proprietăților straturilor nanocompozite obținute: grosimi de strat, rugozități (2D, 3D), microdurități, morfologii și compoziții ale suprafețelor și secțiunilor transversale ale straturilor (SEM-EDX). Două aspecte sunt importante în caracterizarea straturilor nanocompozite obținute, care vizează posibilele domenii de utilizare a lor. Se prezintă metodologiile și protocolul experimental urmărit pentru comportarea la coroziune și tribocoroziune (coroziune și uzură) în medii corozive specifice biomaterialelor (soluții ce simulează fluidele din corpul uman – SBF).

**INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTRODEPUNERII (CO-DEPUNERII) ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR** este prezentată în **capitolul al III-lea**. Se discută influența parametrilor co-depunerii asupra proprietăților straturilor nanocompozite obținute prin procesul de electrodepunere (densități de curent, timpi de depunere, compoziții electroliți, pH, viteza de agitare). Pentru obținerea straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub>, după stabilirea tipului de electrolit și a parametrilor de lucru (timp de depunere, densitate de curent, viteza de agitare a electrolitului), variind cantitatea de fază dispersă, urmărim în acest studiu efectul nanoparticulelor de oxid de zirconiu asupra grosimii straturilor electrodepuse, microdurității acestora, randamentului procesului de electro-co-depunere, precum și gradul de includere a fazei disperse în matricea metalică de cobalt.

**În capitol al IV-lea** intitulat **CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A SUPRAFETELOR FUNCȚIONALE OBȚINUTE** se prezintă studiile comparative asupra rugozității suprafețelor nanocompozite, morfologiei și structurii acestora, toate aceste aspecte fiind redată prin intermediul microscopiei optice de înaltă rezoluție, al microscopiei electronice cu baleiaj (SEM). S-au obținut micrografiile SEM pe suprafețe și în secțiuni transversale pe straturile electrodepuse, pentru a observa efectul nanoparticulelor de ZrO<sub>2</sub> asupra morfologiei și creșterii straturilor Co/nano-ZrO<sub>2</sub>.

**Capitolul al V-lea** este denumit **STUDIUL REZISTENȚEI LA COROZIUNE ÎN ABSENȚA FACTORILOR PERTURBATORI MECANICI ÎN SBF**. Acest capitol este corelat cu posibilele domenii de utilizare ale straturilor nanocompozite obținute respectiv biomedicină și prezintă studiul comportării acestora la coroziune, în soluție ce simulează fluidele din corpul uman (SBF). S-a ales soluția Hank fiind unul din mediile cele mai agresive. Metodele de investigare ale interfeței solid / soluție, utilizate sunt evoluția potențialului liber, diagrame de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), curbe de polarizare potențiodinamică (PD) și curbe de voltametrie ciclică (CV). De asemenea capitolul reprezintă compararea rezistențelor de polarizare pentru sistemele studiate, calculate după fitarea datelor experimentale cu circuite echivalente propuse.

**Capitolul al VI-lea - STUDIUL REZISTENȚEI LA TRIBOCOROZIUNE (COROZIUNE + UZURĂ) ÎN SBF** descrie comportamentul la tribocoroziune a straturilor electrodepuse obținute în soluția Hank conform protocolului experimental descris în capitolul 2.3.7. Astfel, s-au aplicat metode *in-situ* de evoluție a potențialului liber și spectroscopie de impedanță electrochimică măsurate înainte de frecare, în timpul frecării și după frecare, a coeficientului de frecare și respectiv diagrame de polarizare potențiodinamică la diferite forțe de frecare. Cu ajutorul metodelor *ex-situ* de investigare profilometrice, conform protocolului experimental prezentat în capitolul 2.3.7 s-au apreciat urmele de uzură, s-a calculat volumul



de uzură și s-au măsurat parametrii de rugozitate ai suprafețelor, în urma de uzură și în afara acesteia. De asemenea s-a prezentat comparativ morfologia urmelor de uzură cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj și a microscopiei optice. Influența forței de frecare asupra straturilor electrodepunse este prezentată prin metode electrochimice (OCP, PD și EIS) și măsurători mecanice (coeficient de frecare).

La finalul fiecărui capitol se prezintă câteva concluzii parțiale asupra rezultatelor obținute.

**Capitolul al VII- lea, CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE**, sumarizează concluzii asupra rezultatelor experimentale ale tezei de doctorat, în domeniul elaborării și caracterizării straturilor nanocompozite în matrice de cobalt cu fază dispersă de oxid de zirconiu. De asemenea sunt prezentate perspective și noi direcții de cercetare asupra straturilor nanocompozite obținute în matrice de cobalt prin utilizarea de noi faze disperse, studii de cinetică asupra influenței fazelor disperse în cristalizarea electrochimică a matricei metalice, studiul comportării la coroziune și tribocoroziune în diferite medii (acide, bazice, biomedicale sau industriale).

În ultimul **capitol al VIII-lea – CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE**, sunt enumerate contribuțiile personale aduse prin prezența teză de doctorat în domeniul elaborării și caracterizării straturilor nanocompozite în matrice de cobalt cu fază dispersă de oxid de zirconiu, precum și realizările științifice prin participarea la manifestările științifice naționale, internaționale și publicații.



# CAPITOLUL I

## ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL ÎN DOMENIUL TEMEI

### 1.5. Concluzii parțiale

- ◆Din bogata literatură de specialitate se observă o preocupare crescândă de obținere de straturi compozite și nanocompozite cu utilizări multiple.
- ◆Rezultate chiar contradictorii obținute de către mulți autori ne susțin că efectele particulelor incluse în matrici metalice prin procesul de electrodepunere pot fi benefice asupra proprietăților acestora. Concentrația de particule în soluția de electrolit și densitatea de curent rezultă a fi cei mai importanți parametri în elaborarea noilor straturi compozite cu proprietăți specifice.
- ◆Mai multe investigații sugerează că mecanismul co-depunerii, joacă un rol important în procesul electro-co-depunerii, altfel spus transportul particulelor pe suprafața catodului din soluția de electrolit și încorporarea în metal are loc prin reducerea ionilor adsorbiți pe suprafața lor. Toate studiile efectuate de către laboratoarele de cercetare pe diferite tipuri de straturi compozite au demonstrat beneficiile acestora.
- ◆Particulele disperse micro sau nano-metriche de diferite tipuri, oxizi ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc), carburi, polimeri, pot fi co-depuse prin procesul de electrodepunere pentru a obține straturi compozite. Particulele disperse îmbunătățesc semnificativ proprietățile suprafețelor, astfel se obține duritate mai mare, rezistență la coroziune, rezistență la uzură, etc.
- ◆Co-depunerea electrochimică de particule inerte într-o matrice metalică este o tehnică potrivită pentru a produce noi suprafețe funcționale. În special în domenii care necesită utilizarea de straturi subțiri, această tehnică oferă o alternativă bună la alte tehnici pentru producerea de straturi compozite, cu caracteristici unice, pentru care investițiile sunt relativ modeste.
- ◆Cele mai studiate matrici metalice sunt Ni, Zn, Cu.
- ◆Cele mai studiate faze disperse sunt oxizii ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ), carburi ( $\text{SiC}$ ) de dimensiuni micrometrică.
- ◆Cea mai puțin studiată matrice metalică este matricea de cobalt. Au fost găsite foarte puține straturi compozite în matrice de cobalt și anume Co-SiC, Co- $\text{La}_2\text{O}_3$ , Co- $\text{CeO}_2$ .
- ◆Literatura de specialitate este foarte bogată în domeniul straturilor compozite obținute prin procedee electrochimice. Electro-co-depunerea cobaltului cu particule bioceramice de oxid de zirconiu de dimensiune nanometrică nu a fost abordată până în prezent.
- ◆Motivarea pentru care am ales cobaltul și nanoparticulele bioceramice de oxid de zirconiu ( $\text{ZrO}_2$ ), s-a datorat faptului că există o lipsă de date despre acestea în literatura de specialitate, teza aducând astfel un bogat pachet de informații referitoare la aceste noi straturi nanocompozite.
- ◆Procesul de obținere al straturilor compozite trebuie să continue să se dezvolte în anii următori pentru obținerea de noi materiale cu suprafețe multifuncționale, cu utilizări multiple de la aplicații biomedicale la aplicații industriale.



## 1.6. Direcții de cercetare. Obiective

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

- ▶ Realizarea unui studiu documentar privind stadiul actual al cercetărilor, reactualizarea și sistematizarea datelor din literatură, referitoare la straturile compozite în matrice de cobalt și a straturilor nanocompozite.
- ▶ Obținerea straturilor nanocompozite în matrice de cobalt prin metoda electrochimică, folosind ca fază dispersă un material bioceramic de dimensiune nanometrică - oxidul de zirconiu ( $ZrO_2$ ).
- ▶ Optimizarea compoziției electroliților pentru obținerea pe cale electrochimică a straturilor nanocompozite Co/nano- $ZrO_2$  și a straturilor de cobalt.
- ▶ Studiul influenței parametrilor de electrodepunere (densitate de curent, timp de electrodepunere, viteza de agitare a electrolitului, tipul particulei, concentrația particulelor în soluția de electrolit) asupra electrodepunerii fiecărui material compozit obținut.
- ▶ Studiul fizico-chimic și analitic al straturilor nanocompozite Co/nano- $ZrO_2$  comparativ cu al straturilor de cobalt pur electrodepuse în aceleași condiții.
- ▶ Caracterizarea depunerilor realizate prin măsurarea grosimii stratului depus cu ajutorul microscopiei optice, prin măsurarea microdureții și a rugozității acestora.
- ▶ Interpretarea compoziției chimice a straturilor obținute, prin analiza spectrelor EDX.
- ▶ Caracterizarea morfologică structurală a depunerilor realizate prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM-EDX), efectele structurii suprafețelor asupra proprietăților acestora, respectiv efectul co-depunerii particulelor asupra electrocristalizării cobaltului.
- ▶ Studii privind comportarea la coroziune a straturilor nanocompozite comparativ cu straturile de cobalt pur prin teste de coroziune realizate cu ajutorul metodelor electrochimice: evaluarea potențialului liber (OCP), spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), curbe de polarizare (PD), utilizând ca mediu coroziv o soluție ce simulează fluidele din corpul uman (SBF).
- ▶ Studii privind comportarea la tribocoroziune a straturilor nanocompozite comparativ cu straturile de cobalt pur prin teste de tribocoroziune realizate cu ajutorul metodelor electrochimice *in-situ*: evaluarea potențialului liber (OCP), spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), curbe de polarizare potențiodinamică (PD) și metode *ex-situ* de caracterizare a urmelor de uzură prin microscopie electronică, microscopie optică, microtopografie (2D și 3D) pentru obținerea de informații cu privire la volumul de material pierdut prin procesul de frecare și a coeficientul de frecare.
- ▶ Diseminarea rezultatelor și implementarea conceptelor dobândite pentru activități de cercetare, dezvoltare industrială și biomedicală.

## 1.7. Program de cercetare experimentală

### Cercetări experimentale realizate în cadrul laboratorului centrului de cercetare CC-ITES, Universitatea Dunărea de Jos din Galați

- ◆ Prepararea soluțiilor: electroliți, soluții de decapare, de degresare, de coroziune.
- ◆ Pregătirea suportului folosit pentru co-depunere (oțel inox): tăiere, curățare, degresare, decapare, izolare, cântărire etc.
- ◆ Optimizarea parametrilor (volumul de electrolit în celula electrochimică, distanța dintre anod și catod, pH-ul optim al soluțiilor de electroliți, temperatura de lucru, densitatea de curent aplicată, concentrația de nanoparticule, viteza de agitare, etc.



- ◆ Depuneri nanocompozite și de straturi de cobalt pur obținute prin procesul de co-depunere Co/nano-ZrO<sub>2</sub> obținute la variabile concentrații de oxid de zirconiu, diferite densități de curent, diferiți timpi de co-depunere.
- ◆ Măsurători electrochimice : (PD, EIS).
- ◆ Caracterizarea comportării la coroziune a straturilor nanocompozite în soluții care simulează fluidele din corpul uman (SBF) prin măsurători electrochimice (OCP, EIS, PD, CV) la diferite intervale de timp.
- ◆ Interpretarea datelor obținute.

### **Cercetări experimentale realizate în cadrul laboratorului LGPM, Ecole Centrale Paris, Franța**

- ◆ Caracterizarea structurală și a proprietăților mecanice pentru depunerile compozite obținute prin procesul de electrodepunere în laboratorul CC-ITEC-UDJG / Romania.
- ◆ Grosime strat (microscopie optică, SEM – EDX).
- ◆ Rugozitate (microtopografie 2D și 3D),
- ◆ Microduritatea straturilor.
- ◆ Structura și morfologia suprafețelor straturilor compozite comparativ cu straturile de cobalt pur.
- ◆ Studiul structurii straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> prin difracție de raze X (XRD).
- ◆ Comportamentul straturilor obținute privind coroziunea sub frecare (tribocoroziune) în medii ce simulează lichidele din corpul uman (SBF), prin metode electrochimice *in-situ* și metode *ex-situ* de caracterizare.



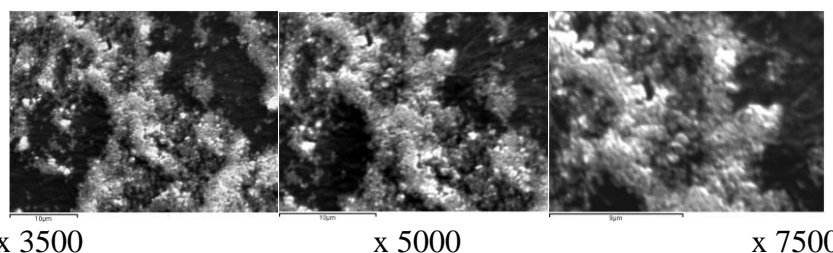
## CAPITOLUL II

### MATERIALE, METODEDE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

#### 2.1. Materiale

##### 2.1.2. Oxidul de zirconiu ( $ZrO_2$ )

Pentru realizarea straturilor nanocompozite în matrice de cobalt s-a folosit ca fază dispersă nanoparticule de  $ZrO_2$  produse de (Inframat Advanced Materials USA), (diametrul mediu de 30 nm). Faza dispersă folosită la obținerea straturilor nanocompozite Co/nano- $ZrO_2$ , este prezentă prin imagini SEM, realizate la diferite mărimi în figura 2.4.



**Fig. 2.4.** Micrografii SEM pentru nanoparticulele de  $ZrO_2$ , realizate la diferite mărimi.

##### 2.1.3. Electroliți utilizați la obținerea straturilor compozite

Compoziția electroliților testați cât și condițiile de electrodepunere sunt prezentate în tabelul 2.4. Electroliții au fost proaspăt preparați din reactivi analitici cu înalt grad de puritate și folosind apă bidistilată.

##### 2.1.4. Suportul folosit pentru co-depuneri

Materialele suport folosite pentru electrodepunere au fost confecționate din foi de oțel – inox (304L), cu grosimea de 2 mm a cărui compoziție chimică este redată în tabelul 2.5. Epruvetele de oțel - inox (304L), au fost tăiate pentru co-depuneri la dimensiunea de 80 mm x 50 mm x 15 mm, suprafața activă fiind bine delimitată.

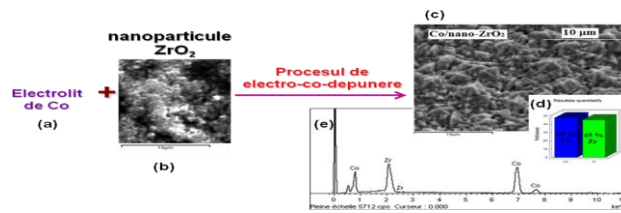
##### 2.2.1. Celula electrolitică și modul de lucru

Straturile nanocompozite și straturile de cobalt s-au obținut într-o instalație specială de electroliză. Toate experimentele s-au efectuat utilizând un volum de soluție de electrolit în celula de electroliză de 450 mL. Electrozii (anod, catod) din celula de electrodepunere au fost dispuși vertical la o distanță de 50 mm unul față de altul, într-o celulă a cărei reprezentare schematică este redată în figura 2.5.

##### 2.2.2. Schema de obținere a straturilor compozite

Obținerea prin procesul de co-depunere de straturi nanocompozite în matrice de cobalt Co/nano- $ZrO_2$  având ca fază dispersă particule nanometrice de oxid de zirconiu care să

prezintă proprietăți anticorozive superioare depunerilor de cobalt pur este redată schematic în figura 2.7. [121].



**Fig. 2.7.** Reprezentarea schematică a obținerii straturilor nanocompozite  $Co/nano-ZrO_2$  prin co-depunerea particulelor bioceramice de  $ZrO_2$  cu cobalt: (a) electrolit de cobalt, (b) imagine SEM a nanoparticulelor de oxid de zirconiu  $x5000$  mărire, (c) imagine SEM strat nanocompozit  $Co/nano-ZrO_2$   $x5000$  mărire, (d) rezultat cantitativ pentru identificarea elementelor  $Co$  și  $Zr$ , realizat cu ajutorul SEM-EDX într-un punct pe suprafața  $Co/nano-ZrO_2$ , (e) spectru de analize de raze X (EDX) ce pune în evidență semnalul caracteristic pentru zirconiu și cobalt.

### 2.2.3. Protocolul experimental de obținere a straturilor electro-co-depuse

Pentru obținerea straturilor nanocompozite și a straturilor de cobalt a fost utilizat un Potențiostat/Galvanostat, un agitator magnetic, o celulă electrochimică, folosind densități de curent cuprinse între 23 și 96  $mA/cm^2$ , timpii de co-depunere fiind cuprinși între 30 – 90 minute. Experimentele s-au realizat la temperatura de  $25 \pm 2^\circ C$ . Agitarea electrolitului a fost optimizată cu un agitator magnetic la o viteză de rotație de 300 rpm.

Au fost obținute următoarele straturi:

- straturi de cobalt pur definite -  $Co/nano-ZrO_2$  ( $0 gL^{-1}$ );
- straturi nanocompozite cu o concentrație de  $10 gL^{-1}$  nanoparticule de oxid de zirconiu în soluția de electrodepunere definite -  $Co/nano-ZrO_2$  ( $10 gL^{-1}$ );
- straturi nanocompozite cu o concentrație de  $20 gL^{-1}$  nanoparticule de oxid de zirconiu în soluția de electrodepunere definite -  $Co/nano-ZrO_2$  ( $20 gL^{-1}$ );
- straturi nanocompozite la concentrația de  $30 gL^{-1}$  nanoparticule de oxid de zirconiu în soluția de electrodepunere notate -  $Co/nano-ZrO_2$  ( $30 gL^{-1}$ ).

Viteza de agitare a electrolitului este importantă pentru menținerea particulelor în suspensie astfel încât să favorizeze includerea acestora în strat. S-a constatat că, la viteze foarte mici de agitare ale electrolitului, stratul este neuniform, iar gradul de includere al particulelor este redus datorită tendinței nanoparticulelor de a sedimenta.

Ca suport pentru electro-co-depunere s-a utilizat oțel - inox, iar pregătirea suprafeței substratului s-a făcut urmând procedurile redată în subcapitolul 2.1.4.1. Toți parametrii de lucru sunt importanți în procesul co-depunerii electrochimice. Orice variație a oricărui parametru poate conduce la modificări structurale ale straturilor compozite și de asemenea poate modifica și mecanismul de includere al fazei disperse în matricea metalică, contribuind astfel la modificarea proprietăților mecanice și anticorozive ale acestora.

## 2.3. Metode și tehnici de caracterizarea straturilor electrodeposite

### 2.3.1. Analiza compoziției, morfologiile suprafețelor și grosimea straturilor prin microscopie electronică (SEM-EDX). Principiul metodei.

Microscopia electronică cu baleiaj (Scanning Electron Microscopy – SEM) este o tehnică avansată, capabilă să redea informații structurale pe un domeniu larg de mărimi (până la 100000 ori) și pe suprafețe extrem de mici de la  $10^{-1} - 10^{-2} \mu m$ , depinzând de natura probei.



### 2.3.2. Grosimea straturilor electrodepuse determinată prin diferite metode

#### •(a) Cântărire

Analiza grosimii straturilor s-a realizat *prin cântărirea* probelor la o microbalanță analitică cu o precizie de  $10^{-4}$  g, folosind formulele 2.31 respectiv 2.32 pentru calcul.

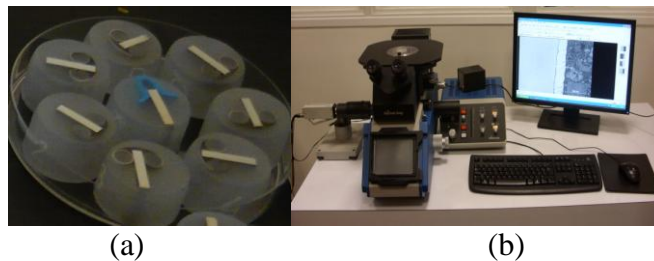
$$G = \frac{m_d}{S} \quad (2.31)$$

$$\Delta G = \frac{G}{\rho_{Co}} \times 10^4 \quad (2.32)$$

unde: **G** - grosime strat ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ), **m<sub>d</sub>** - masa depusă (g), **S** - suprafața activă ( $\text{cm}^2$ ),  **$\Delta G$**  - grosime strat ( $\mu\text{m}$ ),  **$\rho_{Co}$**  - densitatea cobaltului ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

#### •(b) Microscopie optică

Măsurarea grosimii straturilor a fost determinată și cu ajutorul *microscopiei optice* în secțiune transversală, pentru aceasta au fost necesare o serie de etape de lucru, tăierea probelor, montarea probelor în rășină epoxidică, polizare și observarea dimensiunii stratului utilizând un microscop optic de tip **Reichert- Jung**, figura 2.9.



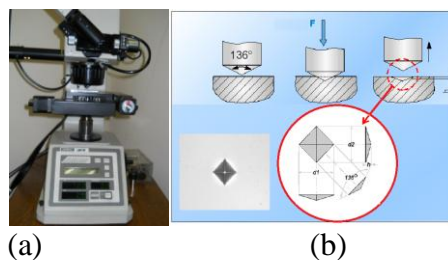
**Fig. 2.9.** (a) Probă pentru măsurarea grosimi straturilor electrodepuse și (b) Microscop optic-Reichert-Jung.

#### •(c) Microscopie electronică

O altă metodă utilizată la măsurarea grosimii suprafețelor electrodepuse a fost *microscopia electronică cu baleiaj*. Aceste măsurători au fost realizate în secțiune transversală (SEM-EDX) pentru a se pune în evidență distribuția nanoparticulelor în stratul electrodepus.

### 2.3.3. Microdurețea suprafețelor electrodepuse

Microdurețea straturilor de cobalt și a nanocompozitelor a fost realizată prin metoda Vickers realizată cu ajutorul unui microscop optic de tip LECA M-400-H1 (Hardness Testing Machine, Leco Corp., Leco Franța, Garges-les-Gonnesse), echipat cu o interfață (Autostage Controller AT-201, LecoCorp) figura 2.10.



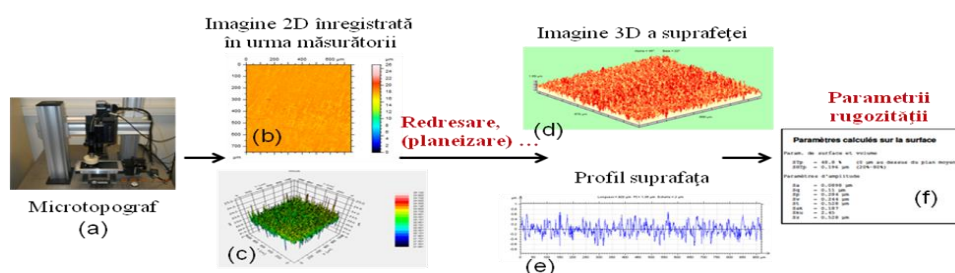
**Fig. 2.10.** (a) Micro-tester LECA M-400-H1, (b) Principiul de măsurare a microdureții prin metoda Vickers.



### 2.3.4. Rugozitatea suprafețelor electrodepuse

Rugozitatea suprafețelor s-a determinat cu ajutorul unui microscop optic de rezoluție ridicată, dotat cu fibră optică pentru captarea semnalului luminos și analiza intensității acestuia, transformată apoi în imagine 3D sau 2D (rezoluție laterală de 1  $\mu\text{m}$  și o rezoluție verticală de 30 nm) figura 2.11.

Etapile de măsurare și interpretare a parametrilor de rugozitate pentru straturile electrodepuse sunt redată schematic în figura 2.12.



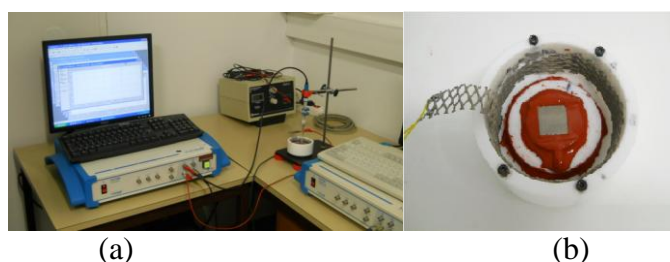
**Fig.2.12.** Etapele de măsurare și interpretare a parametrilor de rugozitate: (a) microtopograf, (b) imagine 2D a suprafeței obținută în urma măsurătorilor cu ajutorul microtopografului, (c) imagine 3D a suprafeței înainte de redresare, (d) imagine 3D a suprafeței după redresare, (e) profil suprafață, (f) parametrii de rugozitate.

### 2.3.6. Metode de evaluare a rezistenței la coroziune

Pentru caracterizarea comportării la coroziune a straturilor electrodepuse s-a folosit un potentiostat / galvanostat VoltaLab PGZ 301, cu interfață la calculator – soft VoltaMaster 4, figura 2.15. Experimentele s-au desfășurat la temperatura camerei ( $25 \pm 2$  °C) folosind următoarele tehnici de investigare, conform protocolului de lucru care a constat din:

- evoluția potențialului liber (OCP) timp de 12 h;
- trasarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) după 12 ore respectiv 24 de ore de imersie în soluția Hank;
- coulometrie;
- curbe de polarizare potențiodinamică (PD) de la -1100 mV la -100 mV.

Celula electrochimică utilizată în timpul experimentelor de coroziune reprezentată în figura 2.15, compusă din trei electrozi: electrod de lucru (W.E.) reprezentând proba testată pe a cărei suprafață s-a făcut măsurătoarea, contraelectrodul (C.E.) grila de platină circulară, electrod de referință (R.E.) Ag / AgCl saturat (KCl + AgCl) ( $E = +200$  mV / EHN). Sistemul electrochimic este conectat la computer pentru a înregistra datele experimentale dotat cu diferite programe de lucru precum, Voltmaster, Corrware, Zplot și softuri de analiză a datelor.



**Fig. 2.15.** (a) Echipamentul de lucru și (b) celula electrochimică folosite pentru teste electrochimice (laboratorul LGPM-ECP, Franța)

Mediul coroziv a fost o soluție ce simulează fluidele din corpul uman (SBF) cu un pH=7,4 a cărei compoziție este prezentată în tabelul 2.6. [137] utilizată frecvent în studiile biomaterialelor din literatura de specialitate denumită și soluție Hank.

Pentru investigarea procesului de coroziune a suprafețelor funcționale s-a respectat **protocolul de lucru**, în care au fost folosite tehnici de analiză precum: evoluția în timp a potențialului liber (OCP), curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD), voltametrie ciclică (CV) și înregistrări ale diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS).

### 2.3.7. Metode de evaluare a comportării straturilor electrodepuse în sisteme tribocorozive.

Procedura experimentală pentru testarea comportării straturilor electrodepuse în condiții tribocorozive a fost realizată după protocolului elaborat în 2009 de către cercetătorii din laboratoarele LGPM-ECP-Franța și MTM-KULueven-Belgia pe diferite aliaje [77, 78, 92] și alții care au aplicat acest protocol pe straturi compozite [80, 81, 90]. Acest protocol a fost folosit de către autori, în special, pentru a caracteriza comportamentul tribocoroziv al materialelor metalice complexe pe diferite tipuri de oțeluri [77, 92] și suprafețe compozite [80, 81, 90]. Etapele protocolului experimental sunt următoarele:

#### Etapa I: comportament electrochimic în absența frecării

Această etapă este destinată să caracterizeze comportamentul electrochimic al materialelor în contact cu mediul. În timpul acestei prime etape este determinată capacitatea de pasivare a materialului prin evoluția potențialului liber în funcție de timp  $E = f(t)$  și "timpul caracteristic de pasivare", notat cu  $t_{\text{reac}}$ . Figura 2.18 prezintă schematic aspectul clasic al curbelor  $E = f(t)$  asociate cu starea electrochimică a suprafețelor. Atunci când suprafața este în stare staționară pasivă (în timpul  $t_{\text{reac}}$ ) au loc măsurători ale impedanței electrochimice, a rezistenței de polarizare  $R_{\text{pass}}$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) a probei. Rezistența de polarizare specifică  $r_{\text{pass}}$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) și densitatea de curent de pasivizare  $i_{\text{pass}}$  ( $\text{A} / \text{cm}^2$ ) poate fi apoi calculată cu ajutorul formulelor (2.43) și (2.44)

$$r_{\text{pass}} = R_{\text{pass}} A_0 \quad (2.43)$$

unde:  $A_0$  reprezintă zona de material în contact cu soluția agresivă (corozivă),

$$i_{\text{pass}} = \frac{B}{r_{\text{pass}}} \quad (2.44)$$

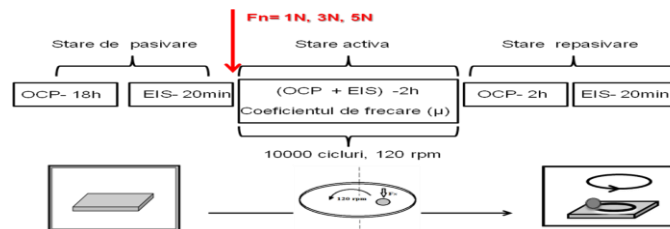
unde B este constantă, în cazul materialelor pasivabile această constantă este cuprinsă între 13 și 35 mV [78].

#### Etapa II: comportamentul electrochimic în timpul aplicării unei forțe cu frecare continuă

Protocolul de evaluare a comportamentului tribocoroziv constă în măsurători *in-situ* electrochimice și mecanice reprezentate în figura 2.18. Aceleași tipuri de măsurători efectuate ca prima etapă însă acum toate măsurătorile au loc cu frecare (10000 cicluri sau rotații, viteza de rotație de 120 rpm), cu o perioadă de rotație ( $t_{\text{rot}}$ ), suficient de mare pentru a obține o urmă de uzură, în care filmul pasiv să se reformeze la starea inițială, aceasta fiind greu de estimat.

Ansamblul electrochimic utilizat este un montaj convențional format din trei electrozi prezentat schematic în figura 2.19. Sistemul de măsurare constă dintr-un potențostat electrochimic Solartron 1287 asociat cu un Solartron 1255, pilotate cu ajutorul unui PC utilizând softwarele CorrWare și Zware.

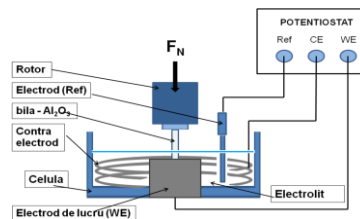




**Fig. 2.18.** Protocolul de lucru utilizat în teste de tribocorozieune

Pentru măsurătorile electrochimice (potențial liber, spectroscopie de impedanță electrochimică, curbe de polarizare potențiodinamică) s-a utilizat o celulă electrochimică formată din trei electrozi, proba fiind electrodul de lucru (WE), un contraelectrod (CE) grilă de platină-rhodiū așezată circular și un electrod de referință de argint / clorură de argint în soluție saturată de clorură de argint+clorură de potasiu, Ag/AgCl, KCl cu un potențial de ( $E = + 200 \text{ mV} / \text{ENH}$ ). Celula electrochimică este conectată, la un sistem electrochimic de tip Solartron și un analizor de frecvență.

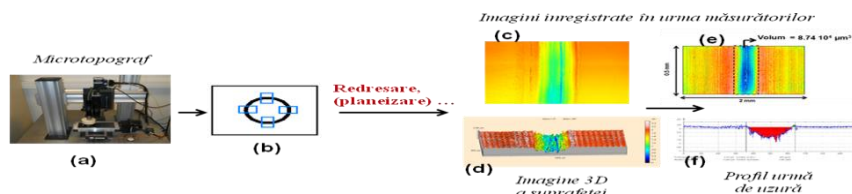
Pentru testele de tribocorozieune, soluția Hank, soluție ce simulează fluidele din corpul uman (SBF), pH = 7,4, tabelul 2.6, a constituit mediul coroziv de studiu pentru straturile electrodeuse.



**Fig. 2.19.** Reprezentarea schematică a unui montaj electrochimic pentru teste de tribocorozieune, folosind un tribometru unidirectional (pin-on-disk).

Tribo-corozimetrul utilizat a fost un tribometru unidirectional de tip pin-on-disk conectat la calculator, la sistemele mecanice de impunerea forței normale și la celula electrochimică. Forța normală aplicată asupra straturilor compozite fiind de 1N, 3N, 5N. Viteza de rotație a pionului a fost de 120 rotații / min, un timp de rotații de 10000 de cicluri. Pionul, bilă din aluminiă ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (10 mm diametru), montată vertical pe un cap rotativ, deasupra probei. Capătul sferic din partea de jos a bilei în contact cu suprafața de testat are o curbură a cărei rază este de 100 mm. Când forța este aplicată, pionul realizează o urmă de uzură de 10 mm în diametru pe suprafața supusă testării.

Uzura totală a urmei  $W_t$  se obține din măsurători directe cu ajutorul unui microtopograf optic MICROSTIL, figura 2.11 și figura 2.21 de rezoluție ridicată, dotat cu fibră optică pentru captarea semnalului luminos și analiza intensității acestuia, transformată apoi în imagine 3D sau 2D (rezoluție laterală de 1  $\mu\text{m}$  și o rezoluție verticală de 30 nm).

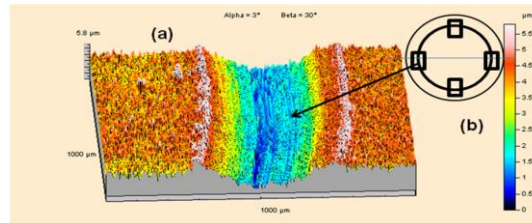


**Fig. 2.22.** Etapele de măsurare și interpretare a volumului pierdut în urma de uzură: (a) microtopograf optic de înaltă rezoluție, (b) modul de măsurare a parametrilor de volum în patru puncte distincte pe suprafața urmei de uzură, (c) imagine a suprafeței obținută în urma măsurătorilor cu ajutorul microtopografului, (d) imagine 3D a suprafeței măsurate, (e) imagine a urmei de uzură cu ajutorul careia se calculează volumul pierdut, (f) profil urmă de uzură.

Volumul pierdut în urma de uzură, se calculează conform figurii 2.22 din care apoi se calculează pierderea în greutate. Volumul de uzură pentru fiecare probă a fost determinat în patru puncte distincte, figura 2.24, distribuite uniform pe urmă. Suprafața medie a urmei de uzură a fost înmulțită cu lungimea urmei de uzură pentru a obține volumul mediu total pierdut de material în timpul frecării în urma de uzură.

$$W_t = S \cdot L \quad (2.49)$$

unde:  $S$  - reprezintă suprafața medie a urmei de uzură iar  $L = 2\pi r$ , lungimea urmei de uzură.



**Fig. 2.23.** Imagine 3D a suprafeței cu ajutorul careia se calculează volumul pierdut din urma de uzură: (a) Imagine 3D a suprafeței urmei de uzură, (b) modul de măsurare a parametrilor de volum în patru puncte distincte pe suprafața urmei de uzură.

### 2.3.8. Coeficientul de frecare

Frecarea poate fi definită ca o forță dintre două corpuri la suprafața lor de contact care se opune deplasării corpurilor unul în raport cu celălalt, un corp apasă pe o suprafață plană cu o forță normală  $F_N$  în punctul de contact, figura 2.24.

Coeficientul de frecare este forța de rezistență care apare între suprafețe aflate în contact una față de celălalt. O metodă de a exprima această forță sub aspectul unui contact de alunecare este prin utilizarea coeficientului dinamic de frecare,  $\mu$ , coeficient rezultat dintre forța normală și cea tangențială, acesta mai poate fi definit ca rezistența dintre două corpuri [104, 133, 134].

$$\mu = \frac{F_t}{F_n} \quad (2.54)$$

### CAPITOLUL III

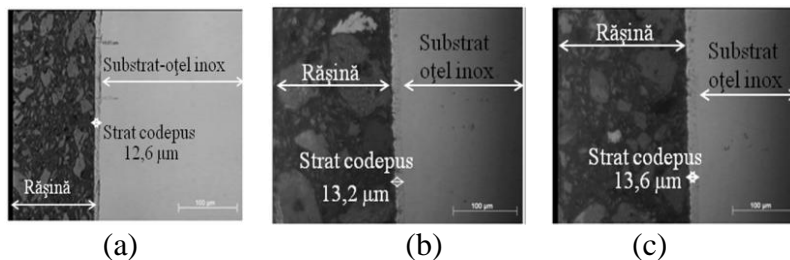
## INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTRODEPUNERII (CO-DEPUNERII) ASUPRA PROPRIETAȚILOR STRATURILOR

### 3.1. Influența densității de curent asupra straturilor electrodepuse

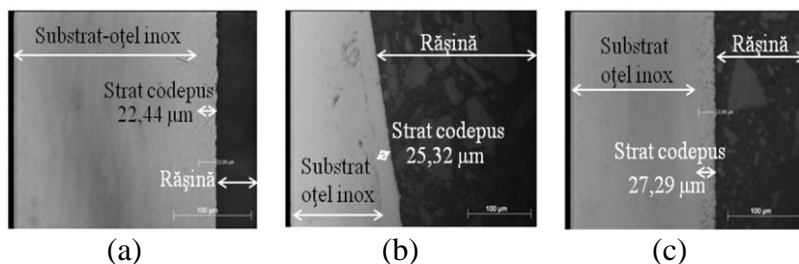
Densitatea de curent este un parametru important de obținere a straturilor prin procesul de electrodepunere. Pentru densități de curent mici ( $1-2 \text{ A / cm}^2$ ) [1] straturile electrodepuse sunt neomogene, subțiri și neuniforme. Creșterea densității de curent determină în majoritatea cazurilor formarea unor straturi cu structură fină ca urmare a înmulțirii germenilor de cristalizare de pe catod. Această influență a densității de curent se explică prin creșterea suprafeței active a catodului, germenii cristalini formându-se pe porțiuni inactive ale catodului sau mai puțin active anterior [1].

S-a urmărit grosimea straturilor nanocompozite comparativ cu a straturilor de cobalt pur funcție de parametrii variabili de co-depunere respectiv: densitate de curent, concentrația particulelor în soluția de electrolit, timpul de depunere și viteza de agitare constantă. Toți parametrii de lucru sunt foarte importanți în procesul co-depunerii electrochimice.

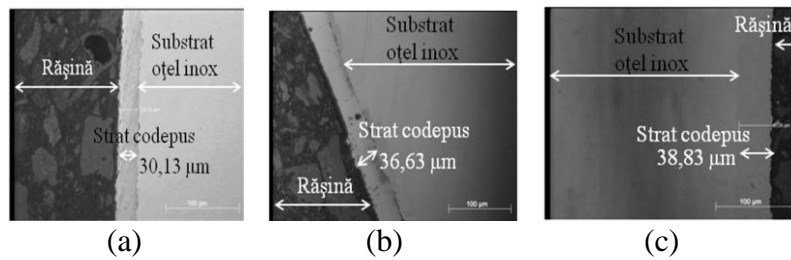
Această creștere a grosimii straturilor este pusă în evidență prin imaginile obținute cu ajutorul microscopiei optice.



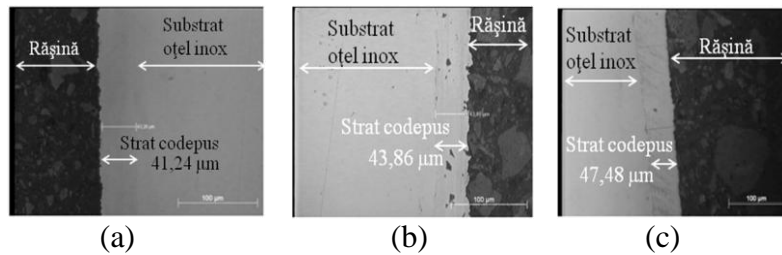
**Fig. 3.2.** Studiul grosimii de strat prin microscopie optică pentru straturile electrodepuse obținute la densitatea de curent de  $23 \text{ mA/cm}^2$ , (a) cobalt pur-  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (b)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $10 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit), (c)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit).



**Fig. 3.3.** Studiul grosimii de strat prin microscopie optică pentru straturile electrodepuse obținute la densitatea de curent de  $48 \text{ mA/cm}^2$ , (a) cobalt pur-  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (b)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $10 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit), (c)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit).

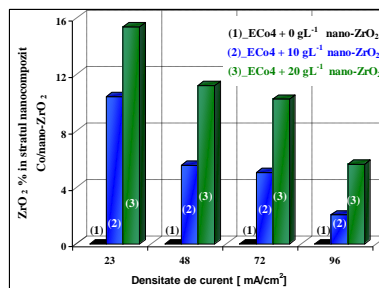


**Fig. 3.4.** Studiul grosimii de strat prin microscopie optică pentru straturile electrodepuse obținute la densitatea de curent de  $72 \text{ mA/cm}^2$ , (a) cobalt pur-  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (b)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $10 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit), (c)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit).



**Fig. 3.5.** Studiul grosimii de strat prin microscopie optică pentru straturile electrodepuse obținute la densitatea de curent de  $96 \text{ mA/cm}^2$ , (a) cobalt pur-  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (b)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $10 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit), (c)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit).

Studiul grosimii straturilor prin microscopie optică asupra straturilor electrodepuse pune în evidență aderența foarte bună la substrat (oțel inox). Se poate observa că stratul este uniform depus pe substrat și nu prezintă imperfecțiuni.



**Fig. 3.7.** Gradul de includere a nano-ZrO<sub>2</sub> în matricea de cobalt funcție de densitatea de curent, pentru straturile nanocompozite  $\text{Co/nano-ZrO}_2$ , (1- negru) -  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (2- albastru) -  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ), (3- verde) -  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ).

Straturile  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  obținute prin procesul de co-depunere prezintă o creștere a cantității de particule încorporate în matricea metalică funcție de creșterea concentrației de particule din electrolit și scăderea densității de curent. Acest comportament poate fi explicat pe baza modelului de adsorbției propus de Guglielmi în 1972 care descrie cantitativ influența conținutului de particule din electrolit și a densității de curent asupra încorporării particulelor în matricea metalică [49].

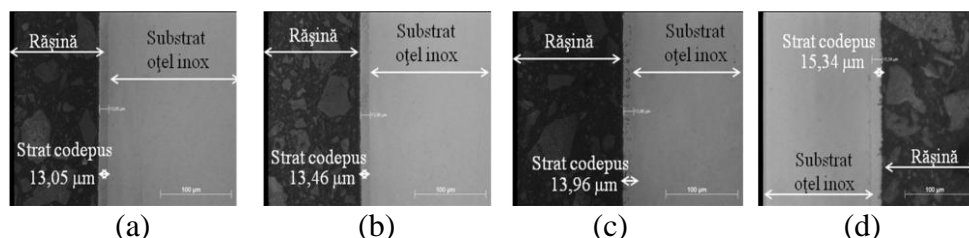
### 3.2. Influența timpului de co-depunere asupra grosimii straturilor electrodepuse

La obținerea straturilor nanocompozite  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  un alt parametru care a variat a fost timpul de co-depunere și concentrația de particule. Timpul de co-depunere a variat de la

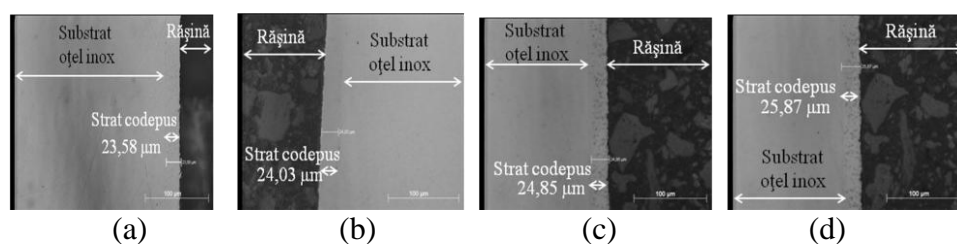
30 minute la 90 minute, concentrația nanoparticulelor bioceramice de oxid de zirconiu a fost cuprinsă între  $10 \text{ gL}^{-1}$  și  $30 \text{ gL}^{-1}$ , iar densitatea de curent s-a pastrat constantă de  $23 \text{ mA/cm}^2$ .

Ambele metode folosite la aflarea grosimii straturilor, prin cântărire figura 3.8a și prin microscopie optică 3.8b, indicat valori aproximativ egale, confirmând valabilitatea acestor metode de folosire la măsurarea grosimii straturilor electro-co-depuse.

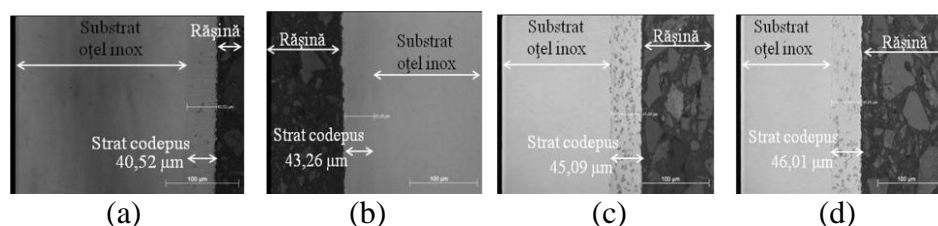
Figurile 3.8(a) și 3.8(b) comparativ evidențiază creșterea grosimii straturilor odată cu creșterea concentrației de particule iar imaginile obținute prin microscopie optică, în secțiune transversală a suprafețelor electrodepuse. Figurile 3.9, 3.10 respectiv 3.11 confirmă aceasta.



**Fig. 3.9.** Studiul grosimii de strat prin microscopie optică pentru straturile electrodepuse obținute la timpul de co-depunere de 30 min, (a)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (b)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $10 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit), (c)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit), (d)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $30 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit).



**Fig. 3.10.** Studiul grosimii de strat prin microscopie optică pentru straturile electrodepuse obținute la timpul de co-depunere de 60 min, (a)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (b)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $10 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit), (c)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit), (d)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $30 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit).



**Fig. 3.11.** Studiul grosimii de strat prin microscopie optică pentru straturile electrodepuse obținute la timpul de co-depunere de 90 min, (a)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (b)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $10 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit), (c)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit), (d)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $30 \text{ gL}^{-1}$  particule în soluția de electrolit).

Din datele prezentate se poate observa că o dată cu creșterea timpului de electrodepunere grosimea stratului obținut crește când densitatea de curent și viteza de agitare se mențin constante.

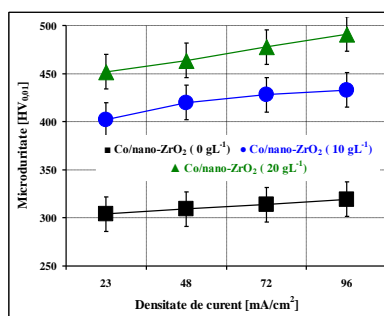
### 3.3. Microduritatea Vickers

Determinarea microdurității este de multe ori o metodă simplă de măsurare, pentru că



este relativ ieftină, ușor de utilizat și aproape non-distructivă. Din punct de vedere al mărimii sarcinii, forța aplicată a fost de  $F = 0,01 \text{ kgF}$ , iar măsurătorile au fost realizate pe suprafață și în secțiune transversală pentru o mai bună corelare a datelor pentru toate tipurile de straturi.

Prezența nanoparticulelor în straturile compozite este evidențiată de valorile microdurateții straturilor nanocompozite, figura 3.14. Microduratea crește odată cu creșterea densității de curent de la  $402 \text{ HV}_{0,01}$  pentru straturile nanocompozite  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $10 \text{ gL}^{-1}$  particule de oxid de zirconiu în electrolit) obținute la densitatea de curent  $96 \text{ mA/cm}^2$ , până la  $491,01 \text{ HV}_{0,01}$  pentru straturile nanocompozite  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$  particule de oxid de zirconiu în electrolit) densitatea de curent  $96 \text{ mA/cm}^2$ , comparativ cu cea a straturilor de cobalt pur care este net inferioară de aproximativ  $304 \text{ HV}_{0,01}$ , pentru densitatea de curent  $96 \text{ mA/cm}^2$ .



**Fig. 3.14.** Variația microdurateții pentru straturile compozite funcție de densitatea de curent, (■ - negru) -  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (● - albastru) -  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ), (▲ - verde) -  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ).

Această creștere a microdurateții pentru straturile nanocompozite o întâlnim și atunci când timpul de co-depunere variază, menținând constante concentrația particulelor în soluția de electrolit, temperatura, viteza de agitare și densitatea de curent figura 3.15.

Aceste creșteri ale microdurateții au fost raportate și de către alți autori [148, 160, 161]. E. Rudnik și colaboratorii săi în 2010 [118] indică o creștere a microdurateții pentru straturi compozite obținute prin procesul de electrodepunere în matrice de cobalt ca fază dispersă folosind particule de SiC dimensiune micrometrică. Alți autori obțin aproximativ aceleași valori ale microdurateții în matrice de nichel [149, 151, 162, 164, 166].

### 3.4. Concluzii parțiale

- ◆ Depunerile de cobalt metalic s-au realizat prin metoda electrodepunerii, metodă care asigură un control ferm al grosimii de strat, al vitezei de depunere, al uniformității și este atractivă datorită costului scăzut al echipamentului folosit și a soluțiilor pentru electroliză.
- ◆ La electrodepunerea cobaltului s-au testat patru tipuri de electroliți rezultând ca cel mai optim este electrolitul 4 ( $\text{ECo}_4$ ).
- ◆ Grosimea straturilor depuse crește odată cu creșterea densității de curent și a timpului de electrodepunere. Dacă se mărește însă foarte mult valoarea densității de curent calitatea depunerilor scade (devin rugoase, arse, cu foarte multe dendrite).
- ◆ Parametrii funcționali și pregătirea suportului influențează calitatea și desfășurarea proceselor de electrodepunere. Condițiile de lucru trebuie respectate cu strictețe, începând cu pregătirea suportului metalic, respectarea pH-ului soluțiilor electrolitice, a condițiilor de electroliză etc.
- ◆ Pentru obținerea straturilor nanocompozite  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  în electrolitul de cobalt s-au introdus nanoparticule de oxid de zirconiu (Zirconia Nano Powder, comercializate de firma Inframat Advanced Materials, Manchester, USA), ca fază dispersă în concentrații de  $10 \text{ gL}^{-1}$ ,  $20 \text{ gL}^{-1}$  și  $30 \text{ gL}^{-1}$ , dimensiunea nanoparticulelor fiind de  $30 \text{ nm}$ .



- ◆Ca suport pentru straturile nanocompozite s-a folosit oțel inox 304L, iar pregătirea suportului s-a făcut ca și la straturile de cobalt pur.
- ◆Creșterea densității de curent și a timpului de electrodepunere determină creșterea grosimii straturilor nanocompozite obținute Co/nano-ZrO<sub>2</sub> prin procesul de electro-co-depunere.
- ◆Straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> obținute prin procesul de co-depunere prezintă aderență corespunzătoare la suportul metalic, sunt compacte, omogene putându-se obține în domeniul grosimilor de strat de la 12 μm - 50 μm.
- ◆În intervalul de densități de curent 23 - 96 mA/cm<sup>2</sup> randamentul procesului de electrodepunere pentru straturile nanocompozite obținute este superior având valori de peste 90 %, pentru cele trei concentrații de oxid de zirconiu (0 - 30 gL<sup>-1</sup> în soluția de electrolit) comparativ cu straturile de cobalt pur (care a fost de 84 %), ceea ce confirmă includerea particulelor în strat și aportul asupra masei reale a stratului electrodepus.
- ◆Includerea nanoparticulelor bioceramice în matricea metalică este în concordanță cu literatura de specialitate în domeniu.
- ◆Conținutul de fază dispersă inclusă în matricea metalică descrește odată cu creșterea densității de curent de la 23 mA/cm<sup>2</sup> la 96 mA/cm<sup>2</sup>, pentru straturile nanocompozite.
- ◆Luând în considerare densitatea de curent, cel mai mare grad de încorporare, de 15,38 % (procente de masă), s-a obținut la densitatea de curent de 23 mA/cm<sup>2</sup> pentru straturile nanocompozite obținute la concentrația de 20 gL<sup>-1</sup> fază dispersă în soluția de electrolit.
- ◆Referitor la timpul de electrodepunere, cel mai mare grad de încorporare de circa 9,00 % (procente de masă), s-a obținut la un timp de depunere de 90 minute pentru straturile nanocompozite obținute la concentrația de 10, 20, 30 gL<sup>-1</sup> fază dispersă în soluția de electrolit.
- ◆Studiul efectuat, confirmă prin rezultatele obținute influența tuturor factorilor în procesul de electro-co-depunere, un rol important avându-l următorii parametri: densitatea de curent, timpul de electrodepunere și concentrația nanoparticulelor în soluția de electrolit.



## CAPITOLUL IV

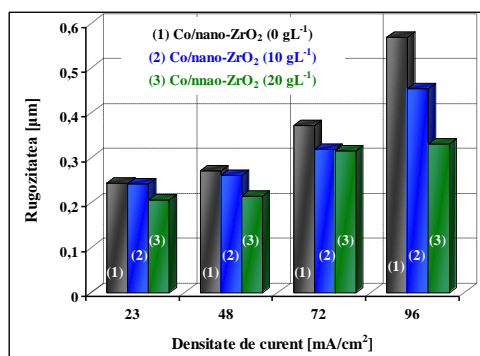
### CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A SUPRAFEȚELOR FUNCȚIONALE OBȚINUTE

Caracterizarea suprafețelor metalice și a straturilor compozite precum și a morfologiei acestora reprezintă un aspect esențial în evaluarea proprietăților fizice, chimice, mecanice și anticorozive pentru materialele respective.

#### 4.1. Rugozitatea suprafețelor electrodepuse

Rugozitatea straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> s-a măsurat comparativ cu straturile de cobalt pur pe un echipament descris la capitolul al II-lea.

Figura 4.1. prezintă reprezentarea rugozității suprafeței straturilor compozite, obținute la cele patru densități de curent folosite la co-depunere. Pentru straturile de cobalt pur parametrii de rugozitate cresc de la  $S_a=0,24 \mu\text{m}$  ( $23 \text{ mA/cm}^2$ ) la  $S_a=0,57 \mu\text{m}$  ( $96 \text{ mA/cm}^2$ ). Pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> ( $10 \text{ gL}^{-1}$  nanoparticule în soluția de electrolit), rugozitatea crește de la  $S_a=0,31 \mu\text{m}$  ( $23 \text{ mA/cm}^2$ ) la  $S_a=0,45 \mu\text{m}$  ( $96 \text{ mA/cm}^2$ ), iar pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> ( $20 \text{ gL}^{-1}$  nanoparticule în soluția de electrolit), rugozitatea crește de la  $S_a=0,20 \mu\text{m}$  ( $23 \text{ mA/cm}^2$ ) la  $S_a=0,32 \mu\text{m}$  ( $96 \text{ mA/cm}^2$ ). În aceeași figură se relevă și efectul prezenței nanoparticulelor de oxid de zirconiu prin scăderea rugozității straturilor nanocompozite comparativ cu a straturilor de cobalt pur. De asemenea se observă același efect de diminuare a rugozității la fiecare densitate de curent în parte pentru straturile nanocompozite comparativ cu straturile de cobalt pur.



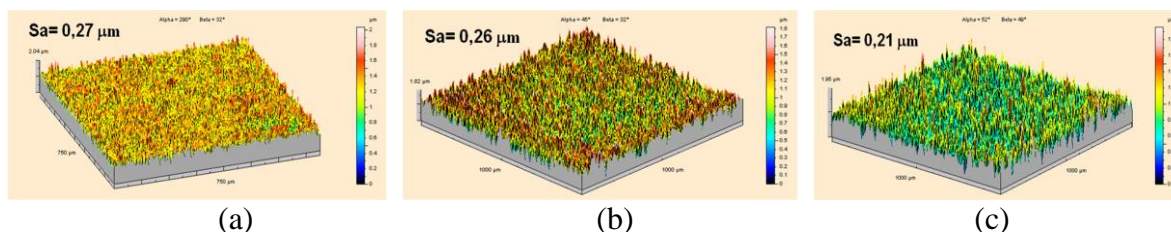
**Fig. 4.1.** Rugozitatea straturilor electrodepuse funcție de densitatea de curent, (1- negru) - Co/nano-ZrO<sub>2</sub> ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (2- albastru) - Co/nano-ZrO<sub>2</sub> ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ), (3- verde) - Co/nano-ZrO<sub>2</sub> ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ).

În ceea ce privește rugozitatea straturilor nanocompozite funcție de timpul de depunere, se observă că valorile rugozității cresc funcție de timpul de co-depunere pentru toate sistemele, păstrându-se același efect de micșorare a rugozității o dată cu creșterea concentrației de nanoparticule de oxid de zirconiu în electrolit, figura 4.2.

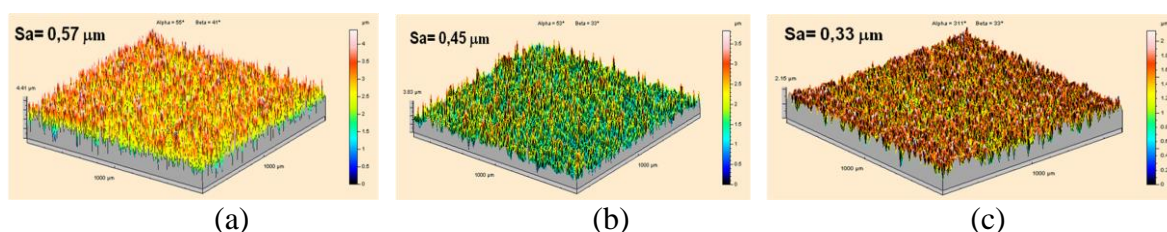
Pentru straturile de cobalt pur parametrii de rugozitate cresc de la  $S_a=0,30 \mu\text{m}$  (30 minute) la  $S_a=0,51 \mu\text{m}$  (90 minute) în timp ce pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> ( $10 \text{ gL}^{-1}$  nanoparticule în soluția de electrolit), parametrii de rugozitate cresc de la  $S_a=0,28 \mu\text{m}$  (30 minute) la  $S_a=0,48 \mu\text{m}$  (90 minute). Pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> ( $20 \text{ gL}^{-1}$  nanoparticule în soluția de electrolit), parametrii de rugozitate cresc de la  $S_a=0,25 \mu\text{m}$  (30

minute) la  $S_a=0,46 \mu\text{m}$  (90 minute), iar pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (30 gL<sup>-1</sup> nanoparticule în soluția de electrolit), parametrii de rugozitate cresc de la  $S_a=0,23$  (30 minute)  $\mu\text{m}$  la  $S_a=0,44 \mu\text{m}$  (90 minute).

Aspectul microtopografic al suprafețelor straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> obținute prin procesul de co-depunere este prezentat în figurile 4.3 și 4.4, prin imagini 3D obținute la măsurarea rugozității suprafețelor cu ajutorul microtopografiei de înaltă rezoluție.



**Fig. 4.3.** *Reprezentarea 3D a rugozității suprafețelor electrodepuse: a) Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>), b) Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup> particule în soluția de electrolit), c) Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup> particule în soluția de electrolit), la densitatea de curent de 48 mA/cm<sup>2</sup>.*



**Fig. 4.4.** *Reprezentarea 3D a rugozității suprafețelor electrodepuse: a) Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>), b) Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup> particule în soluția de electrolit), c) Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup> particule în soluția de electrolit), la densitatea de curent de 96 mA/cm<sup>2</sup>.*

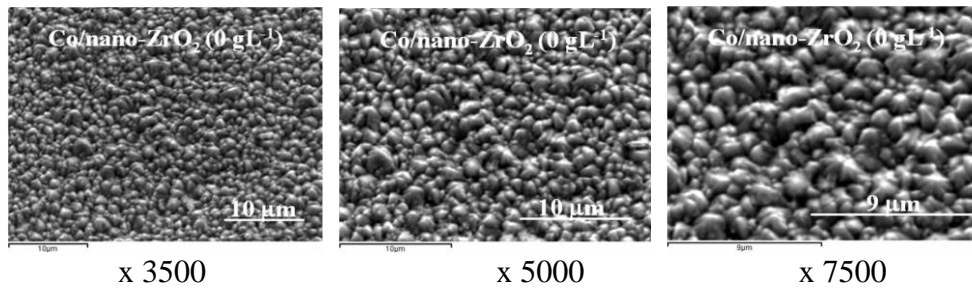
Rugozitatea straturilor crește cu creșterea densității de curent și a timpului de depunere, dar are tendință de scădere pentru straturile nanocompozite comparativ cu straturile de cobalt pur datorită efectului nanoparticulelor de oxid de zirconiu de a inhiba creșterea dendritică a matricei de cobalt. Această tendință este vizibilă pentru cele trei tipuri de straturi nanocompozite. Rugozitatea mai scăzută a straturilor nanocompozite se datorează deci înglobării nanoparticulelor în matricea metalică de cobalt.

## 4.2. Aspecte morfologice ale suprafețelor electrodepuse

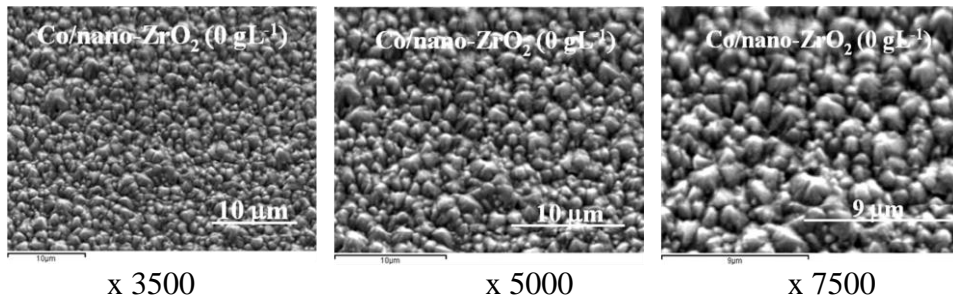
Analiza straturilor electrodepuse, cu ajutorul microscopului electronic, evidențiază diferențe morfologice ale suprafețelor nanocompozite comparativ cu metalul pur electrodepus. Imaginile morfologice SEM pe probele de cobalt pur obținute în aceleași condiții de electrodepunere ca și cele pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> prezintă forme morfologice diferite. Morfologia depunerilor se diferențiază funcție de densitatea de curent utilizată, de timpul de electrodepunere, dar factorul cel mai important care a influențat morfologia straturilor compozite a fost cantitatea de nanoparticule de oxid de zirconiu din soluția de electrolit. Straturile de cobalt pur obținute prezintă în cristale hexagonale fine, sub formă de piramidă, care cresc unele peste altele.

Dimensiunea cristalelor variază o dată cu creșterea densității de curent de la 23 mA/cm<sup>2</sup> la 96 mA/cm<sup>2</sup> așa cum se observă în figurile 4.5 – 4.8.

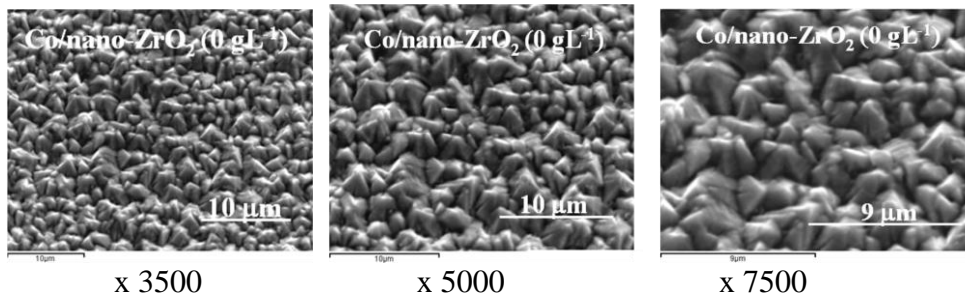




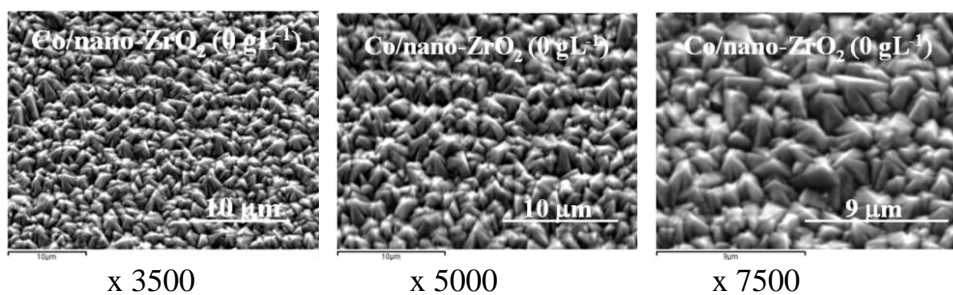
**Fig. 4.5.** Micrografii SEM pentru straturile  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la  $23 \text{ mA/cm}^2$ , 30 minute.



**Fig. 4.6.** Micrografii SEM pentru straturile  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la  $48 \text{ mA/cm}^2$ , 30 minute.



**Fig. 4.7.** Micrografii SEM pentru straturile  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la  $72 \text{ mA/cm}^2$ , 30 minute.



**Fig. 4.8.** Micrografii SEM pentru straturile  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la  $96 \text{ mA/cm}^2$ , 30 minute.

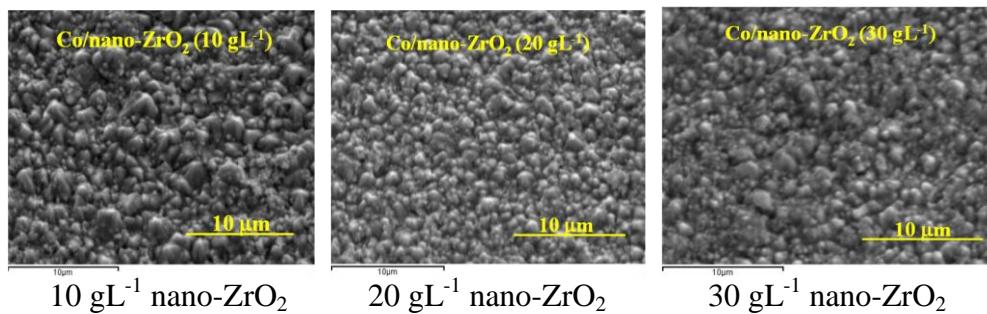
O dată cu creșterea densității de curent structura piramidală este mai pronunțată, dimensiunea cristalelor se modifică devenind mai colțuroasă. Suprafețele obținute în acest caz prezintă mai puține neregularități, deci o dată cu creșterea densității de curent straturile au un aspect mai omogen. Acest fapt se datorează reducerii imediate a ionilor de metal prezenți la catod, proces care determină formarea filmelor metalice fine, omogene, care acoperă uniform suprafața substratului.

Straturile nanocompozite  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  obținute prin co-depunere în condițiile stabilite

în capitolul al II-lea, prezintă o structură diferită a suprafeței comparativ cu co-depunerile de cobalt pur. Morfologia straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> se diferențiază semnificativ. Avem modificări morfologice, îndeosebi la schimbarea densității de curent și la variația concentrației de particule în soluția de electrolit, aceste modificări morfologice fiind observate și de alți autori [8, 51, 53, 163].

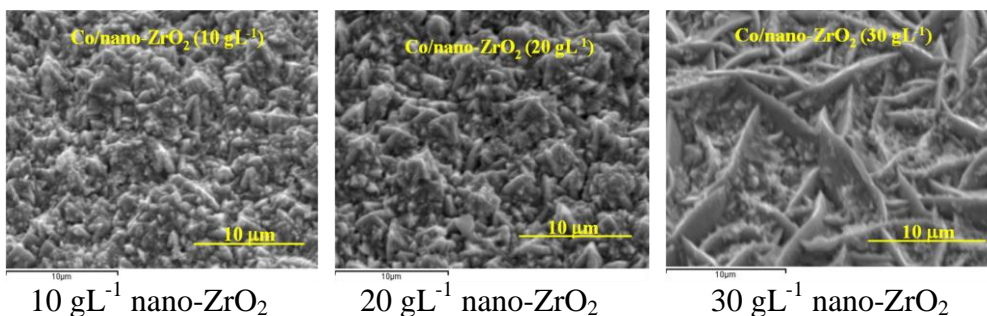
Imaginile SEM obținute pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> obținute la cele patru densități de curent și diferite concentrații de particule de oxid de zirconiu în soluția de electrolit prezintă modificări structurale importante comparativ cu structurile obținute pentru cobaltul pur așa cum se observă în figurile 4.9 – 4.12.

Morfologia straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> se diferențiază semnificativ între ele funcție de concentrația de particule. Modificările morfologice funcție de variația timpului de depunere și a concentrației de particule în soluția de electrolit se observă în figurile 4.13 - 4.15.



**Fig. 4.13.** Micrograții SEM pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> la 30 minute și diferite concentrații de nanoparticule în soluția de electrolit, mărimea x 5000.

Pentru straturile compozite obținute la 23 mA/cm<sup>2</sup> la un timp de depunere de 90 minute, figura 4.15, se observă o modificare pronunțată a morfologiei, suprafețele având forme ale cristalelor filiforme, pierzându-se din compactitate comparativ cu straturile de cobalt pur.



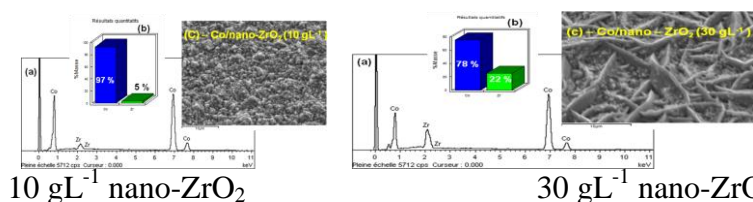
**Fig. 4.15.** Micrograții SEM pentru straturile compozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> pentru 90 min, la diferite concentrații de nanoparticule în soluția de electrolit, mărimea x5000.

Timpul de depunere pentru straturile compozite rămâne un factor primordial. Se poate observa o uniformitate a dezvoltării cristalelor pentru cele trei concentrații de nanoparticule în soluția de electrolit pe măsură ce timpul de co-depunere crește.

Prezența nanoparticulelor de oxid de zirconiu în matricea metalică de cobalt este evidențiată de semnalul caracteristic pentru zirconiu în spectrul de analize de raze X (EDX). Din spectrul EDX se constată că zirconiu prezintă semnal caracteristic între 2 - 2,2 keV neafectând semnalele pentru cobalt. Cobaltul prezintă un semnal în două regiuni distincte între 0,8-1 KeV și 7-8 keV, iar semnalul nu se modifică ca localizare atât pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> cât și pentru depunerile de cobalt pur figura 4.16.

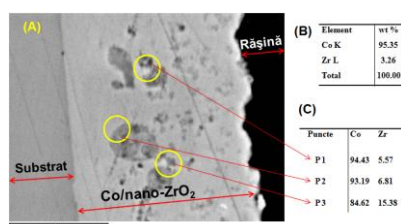
Analizele EDX au fost realizate pe suprafață și punctual pe diferite faze pentru a se

putea observa dacă stratul depus este uniform sau dacă prezintă unele neregularități în gradul de includere a particulelor de oxid de zirconiu pe suprafața depusă.



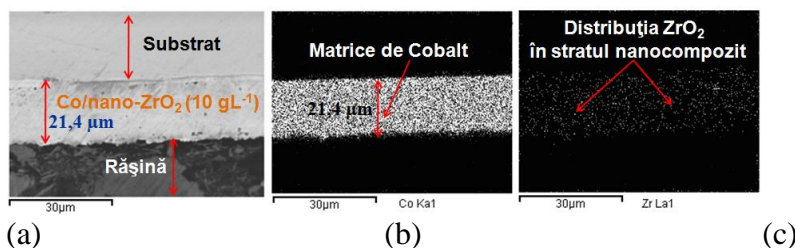
**Fig. 4.16.** Analiză SEM-EDX pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> obținute la 23 mA/cm<sup>2</sup>: (a) spectru de analize de raze X (EDX) ce pune în evidență semnalul caracteristic pentru zirconiu și cobalt, (b) rezultat cantitativ pentru identificarea elementelor Co și Zr, realizat cu ajutorul SEM-EDX într-un punct pe suprafața Co/nano-ZrO<sub>2</sub>, (c) strat nanocompozit Co/nano-ZrO<sub>2</sub>, x5000.

Analizele EDX au fost realizate și în secțiune transversală pentru straturile electrodepusă pentru a evidenția distribuția fazei disperse în stratul compozit electrodepus. Analizele EDX au fost realizate punctual pe diferite puncte cât și pe întreaga suprafață a stratului pentru a se putea observa gradul de includere a particulelor de oxid de zirconiu în stratul depus. Din aceste spectre se evidențiază prezența nanoparticulelor de zirconiu încorporate în matricea metalică de cobalt prin semnalul analizat al elementului zirconiu.



**Fig. 4.21.** Analize SEM-EDX în secțiune transversală, pentru Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup> particule în soluția de electrolit), 23 mA/cm<sup>2</sup>, (A)-micrografie SEM pentru Co/nano-ZrO<sub>2</sub>, (B) - analiza generală pe toată suprafața stratului, (C)- analiza în puncte pe diferite faze din strat pentru elementele Co și Zr în stratul nanocompozit.

Prezența fazei disperse în straturilor nanocompozite a fost pusă în evidență și prin harta de distribuție a elementelor (Co, Zr) pe imaginile SEM ale suprafețelor nanocompozite, evidențiindu-se prin această metodă distribuția elementelor Co și Zr în straturile nanocompozite. Prezența fazei disperse în straturile compozite a fost pusă în evidență și prin harta de distribuție a elementelor (Co, Zr) pe imaginile SEM în secțiune transversală a straturilor nanocompozite așa cum se observă în figurile 4.26- 4.28, pentru a pune în evidență înglobarea nanoparticulelor de ZrO<sub>2</sub> în matricea metalică.



**Fig. 4.26.** Analiză SEM-EDX în secțiune transversală și harta de distribuție a elementelor (elements mapping) Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup> particule în soluția de electrolit, magnitudine x2000): (a) micrografie SEM a secțiunii transversale a stratului, (b) harta de distribuție a elementului Co, (c) harta de distribuție a elementului Zr.

Imaginile SEM în secțiune transversală (harta de distribuție a elementelor), confirmă prezența oxidului de zirconiu prin prezența elementului zirconiu identificat cu ajutorul microscopiei de raze X (EDX), figurile 4.26 – 4.28. Pentru straturile electrodepuse se observă o aderență a depunerilor foarte bună la suportul metalic, nefiind puse în evidență pelicule de oxizi care să întrerupă aderența straturilor și de asemenea straturile se prezintă lipsite de pori și fisuri.

#### 4.4. Concluzii parțiale

- ◆ Studiul microtopografic realizat asupra straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> și a straturilor de cobalt pur a fost realizat prin microtopografie de înaltă rezoluție, pentru a măsura rugozitatea suprafețelor.
- ◆ Pentru straturile electrodepuse parametrii de rugozitate cresc cu creșterea densității de curent. Prezența nanoparticulelor de oxid de zirconiu influențează rugozitatea straturilor nanocompozite comparativ cu a straturilor de cobalt pur, astfel parametrii de rugozitate pentru straturile nanocompozite scad cu creșterea concentrației de nanoparticule de oxid de zirconiu în soluția de electrolit. Acest efect de diminuare a rugozității este observat pentru fiecare densitate de curent în parte.
- ◆ În ceea ce privește rugozitatea straturilor nanocompozite funcție de timpul de co-depunere, se observă că valorile rugozității cresc funcție de timpul de co-depunere pentru toate sistemele, păstrându-se același efect de micșorare a rugozității odată cu creșterea concentrației de nanoparticule de oxid de zirconiu în electrolit.
- ◆ Straturile de cobalt pur se diferențiază morfologic în funcție de densitatea de curent folosită în procesul de electro-co-depunere. O dată cu creșterea densității de curent dimensiunea cristalelor devine mai mică. Acest fapt se datorează reducerii imediate a ionilor de metal prezenți la catod, proces care determină formarea filmelor metalice fine, omogene, care acoperă uniform suprafața substratului.
- ◆ Dimensiunile mai mici ale cristalelor, în straturile nanocompozite confirmă considerațiile privind influența nanoparticulelor de oxid de zirconiu în mecanismul co-depunerii cu cobalt.
- ◆ Pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> o dată cu creșterea densității de curent la care are loc electro-co-depunerea, straturile formate prezintă uniformitate mai mare, cristalele sunt mult mai ordonat dispuse.
- ◆ Prezența nanoparticulelor de oxid de zirconiu modifică creșterea cristalelor de cobalt, conducând la formarea depozitelor fine, compacte și continue. Imaginile EDX-SEM prin culori distincte pun în evidență prezența și includerea fazei disperse în matricea metalică.
- ◆ Imaginile EDX-SEM în secțiune transversală confirmă că straturile nanocompozite prezintă o foarte bună aderență la substrat, evidențiind posibilitatea obținerii suprafețelor funcționale Co/nano-ZrO<sub>2</sub>.
- ◆ Straturile nanocompozite sunt compacte, continue, având nanoparticulele de oxid de zirconiu uniform distribuite atât pe suprafață cât și în strat.
- ◆ Nanoparticule de ZrO<sub>2</sub> au tendință de finisare a cristalelor comparativ cu straturile de cobalt pur. Prezența nanoparticulelor de oxid de zirconiu modifică creșterea nucleelor de cobalt, conducând la formarea de straturi fine și compacte.
- ◆ Din studiul efectuat în acest capitol rezultă influența tuturor factorilor în procesul de electro-co-depunere a nanoparticulelor de ZrO<sub>2</sub> cu matricea de cobalt, un rol important avându-l densitate de curent, timpul de depunere, dar și concentrația particulelor în soluția de electrolit.



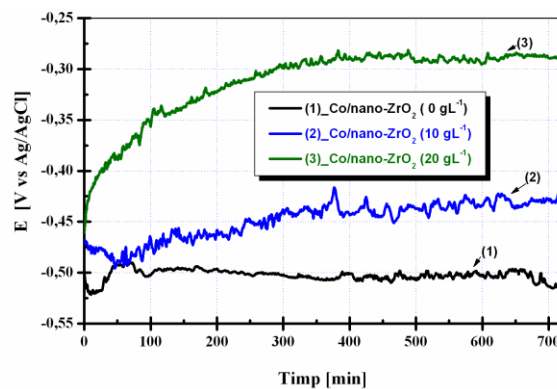
## CAPITOLUL V

### STUDIUL REZISTENȚEI LA COROZIUNE ÎN ABSENȚA FACTORILOR PERTURBATORI MECANICI ÎN SBF

#### 5.1. Evoluția potențialului liber (OCP) la imersie în SBF

Testele de coroziune au fost inițiate cu monitorizarea potențialului liber (open circuit potențial – OCP) după imersarea probelor în soluția de testare SBF, până când acesta a atins valoarea staționară. Evoluția de potențialului liber a fost monitorizată timp de 12 ore pentru fiecare suprafață supusă analizei.

Din figura 5.1 se observă că potențialul liber tinde spre valori mai pozitive pentru straturile compozite, valori situate între -0,427 V pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup>) și -0,288 V pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>) comparativ cu potențialul liber al cobaltului pur având valoarea de -0,510 V.



**Fig. 5.1.** Variația potențialului în timp al straturilor electrodepuse funcție de concentrația de nanoparticule ZrO<sub>2</sub> în soluția de electrolit, 23 mA/cm<sup>2</sup>, (1 – negru) - Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>), (2 – albastru) - Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup>), (3 – verde) - Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>).

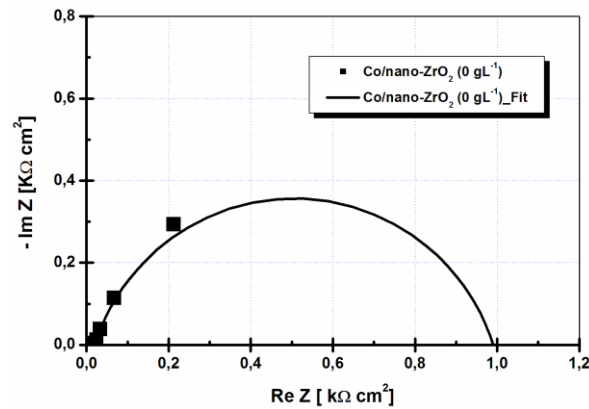
#### 5.2. Evoluția rezistenței de polarizare a straturilor electrodepuse din diagramele EIS

Funcție de gradul de includere a nanoparticulelor în strat, a grosimii straturilor obținute și a timpului de imersie în soluția Hank au fost trasate diagramele de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru cobalt și pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub>.

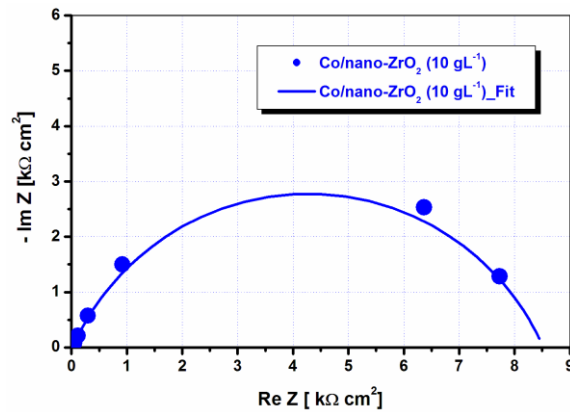
În figurile 5.2 - 5.4 se observă reprezentarea Nyquist a diagramele de spectroscopie de impedanță electrochimică după 12 ore de la imersie, pentru sistemele studiate la grosimea stratului de 13 μm. Cobaltul pur (Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>)) este prezentat în figura 5.2. Straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> cu concentrații de 10 gL<sup>-1</sup> și 20 gL<sup>-1</sup> nanoparticule de ZrO<sub>2</sub> în soluția de electrolit sunt prezentate în figurile 5.3. și 5.4.

Punctele reprezintă datele experimentale, în timp ce liniile continue reprezintă fitarea (Fit) acestora cu ajutorul circuitelor echivalente prezentate în capitolul 1.2.2. Se menționează faptul că simularea datelor experimentale cu circuite echivalente ale interfeței studiate conduce la aprecierea mai corectă a valorilor rezistențelor de polarizare.

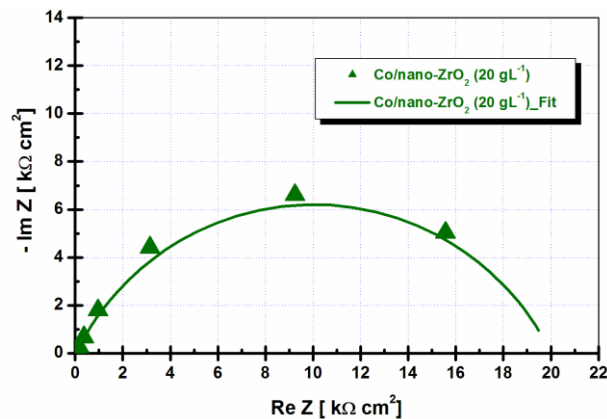




**Fig. 5.2.** Reprezentarea Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru straturile de cobalt pur după 12 ore de la imersie în soluția Hank:  
 (■- negru) – date experimentale Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>),  
 (— linie neagră -fitare Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>).



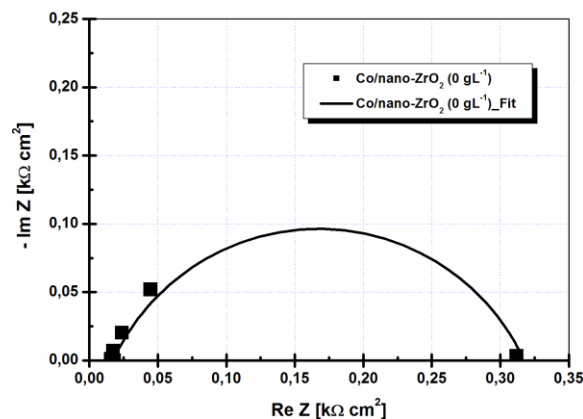
**Fig. 5.3.** Reprezentarea Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup>) după 12 ore de la imersie în soluția Hank:  
 (●- albastru) – date experimentale Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup>),  
 (— linie albastră -fitare Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup>).



**Fig. 5.4.** Reprezentarea Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>) după 12 ore de la imersie în soluția Hank:  
 (▲ - verde) – date experimentale Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>),  
 (— linie verde -fitare Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>).

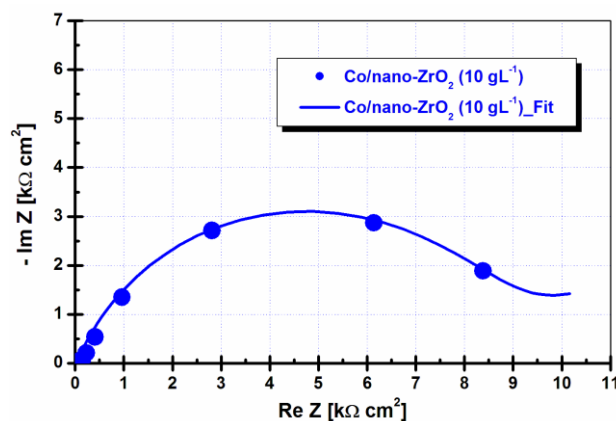
Funcție de gradul de includere al nanoparticulelor în strat au fost trasate diagrame de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru cobalt și pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> și după un timp de imersie de 24 ore, în soluție Hank, figurile 5.5 - 5.7.

După 24 de ore de imersie în soluția Hank, se poate observa că rezistența de polarizare a straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> crește cu creșterea concentrației particulelor de oxid de zirconiu în soluția de electrolit (grade diferite de includere). Pentru un grad de includere al oxidului de zirconiu în stratul nanocompozit de 10,44 % procente de masă (10 gL<sup>-1</sup> particule oxid de zirconiu în soluția de electrolit) rezistența de polarizare are valoarea R<sub>p</sub> = 10,23 kΩ·cm<sup>2</sup> (figura 5.6), pentru un grad de includere de 15,38 % procente de masă (20 gL<sup>-1</sup> particule oxid de zirconiu în soluția de electrolit) rezistența de polarizare are valoarea R<sub>p</sub> = 42,56 kΩ·cm<sup>2</sup> (figura 5.7), comparativ cu cea a stratului de cobalt pur care indică o valoare R<sub>p</sub> = 0,33 kΩ·cm<sup>2</sup> (figura 5.5).



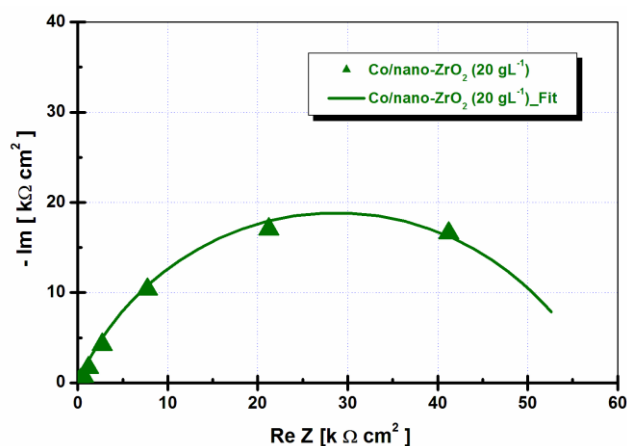
**Fig. 5.5.** Reprezentarea Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru straturile de cobalt pur după 24 ore de la imersie în soluția Hank:

(■- negru) – date experimentale Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>),  
(— linie neagră -fitare Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>).



**Fig. 5.6.** Reprezentarea Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup>) după 24 ore de la imersie în soluția Hank:

(●- albastru) – date experimentale Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup>),  
(— linie albastră -fitare Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup>).



**Fig. 5.7.** Reprezentarea Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>) după 24 ore de la imersie în soluția Hank: (▲ - verde) – date experimentale Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>), (— linie verde -fitare Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>)).

Funcție de gradul de includere al nanoparticulelor în strat și a grosimii straturilor au fost trasate diagrame de spectroscopie de impedanță electrochimică, pentru cobalt și pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> și după un timp de imersie de 18 ore. În figurile 5.8 și 5.9 se observă reprezentarea Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru sistemele studiate la grosimea stratului de 25 μm.

În figura 5.8. se observă reprezentarea Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică în soluția Hank pentru sistemele: cobalt pur - Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>), straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> cu concentrații de la 10 gL<sup>-1</sup> la 30 gL<sup>-1</sup> nanoparticule de ZrO<sub>2</sub> în soluția de electrolit.

În figurile 5.9 (a, b, c, d) sunt redată reprezentările Nyquist ale diagramelor de impedanță electrochimică pentru fiecare tip de strat studiat cu fitările acestora realizate cu ajutorul circuitelor echivalente. Se observă că rezistența de polarizate a straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> obținute la densitatea de 23 mA/cm<sup>2</sup> crește cu creșterea concentrației particulelor de oxid de zirconiu în soluția de electrolit (grade diferite de includere). Astfel la o grosime a stratului de 25 μm **pentru cele patru tipuri de straturi, rezistența de polarizare crește o dată cu creșterea gradului de includere al oxidului de zirconiu în stratul compozit.**

Evaluarea diagramelor de impedanță electrochimică se realizează după eliminarea corectă a rezistenței electrolitului, din datele experimentale. Spectrele de impedanță electrochimică au permis descifrarea comportamentului la coroziune al straturilor nanocompozite în soluție corozivă de tip Hank. Încorporarea nanoparticulelor de ZrO<sub>2</sub> determină creșterea rezistenței la coroziune a straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub>.

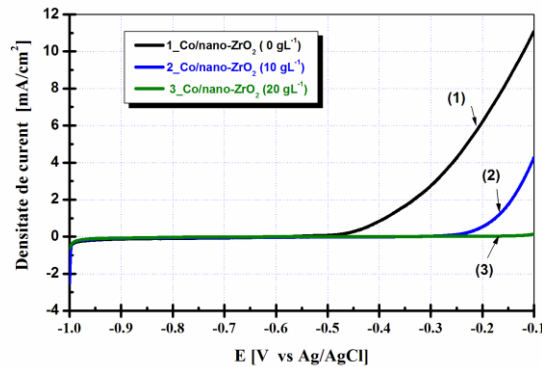
S-a remarcat o variație proporțională a rezistenței de polarizare în funcție de gradul de încorporare al fazei disperse nano-ZrO<sub>2</sub> în matricea metalică de cobalt. Includerea nanoparticulelor în matricea de cobalt are un efect favorabil asupra îmbunătățirii rezistenței la coroziune pentru toate straturile nanocompozite obținute, indiferent de condițiile de electrodepunere.

### 5.3. Curbe de polarizare în regim potențiodinamic

Din punct de vedere practic, lărgimea relativă a fiecărui domeniu și valorile asociate, depinde direct de cuplul material / mediu. Astfel dacă pentru straturile de cobalt pur domeniul de pasivitate este cuprins între -0,9 V și crește la -0,55 V (figura 5.10) acest domeniu se



lărgeste pentru straturile nanocompozite pe măsură ce concentrația de particule de oxid de zirconiu în soluția de electrolit. Pentru straturile cu concentrație de  $10 \text{ gL}^{-1}$  nano- $\text{ZrO}_2$  în soluția de electrolit, domeniul de pasivitate este situat între  $-0,9 \text{ V}$  și  $-0,3 \text{ V}$ , iar domeniul de transpasivitate se micșorează la jumătate. Când concentrația de particule se dublează,  $20 \text{ gL}^{-1}$  nano- $\text{ZrO}_2$  în soluția de electrolit domeniul de pasivitate este situat între  $-0,87 \text{ V}$  și  $-0,25 \text{ V}$ , iar domeniul de transpasivizare este foarte mic, de ordinul a  $0,05 \text{ V}$ .



**Fig. 5.11.** Influența oxidului de zirconiu asupra curbelor de polarizare potențiodinamice asupra straturilor electrodepuse obținute la  $23 \text{ mA/cm}^2$ , (— negru) (1)\_Co/nano- $\text{ZrO}_2$  ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (— albastru) (2)\_Co/nano- $\text{ZrO}_2$  ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ), (— verde) (3)\_Co/nano- $\text{ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ).

#### 5.4. Concluzii parțiale

Studiile de coroziune în soluția Hank pentru straturile de cobalt pur și pentru straturile nanocompozite au evidențiat următoarele:

- ◆Evaluarea rezistenței la coroziune reprezintă un aspect extrem de important în vederea aprecierii proprietăților straturilor compozite.
- ◆Nanoparticulele de oxid de zirconiu co-depuse în matricea metalică de cobalt afectează structura straturilor nanocompozite  $\text{Co/nano-ZrO}_2$ , prin influența pe care o prezintă asupra mărimii grăunților cristalini ai matricei de cobalt, contribuind astfel la comportarea diferită la coroziunea acestora.
- ◆Studiile de coroziune s-au efectuat comparativ pentru straturile electrodepuse, în soluția corozivă de SBF.
- ◆Comportarea la coroziune reprezintă prioritate pentru proprietățile materialelor noi obținute prin procesul de electrodepunere. Metode moderne prin studii de impedanță electrochimică oferă informații deosebit de utile despre cinetica reacțiilor chimice la electrod.
- ◆Valorile rezistenței de polarizare obținute prin spectroscopie de impedanță electrochimică și polarizare potențiodinamică sunt în deplină concordanță.
- ◆Valorile rezistenței de polarizare obținute prin spectroscopia de impedanță electrochimică pentru straturile nanocompozite  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  sunt net superioare față de rezistența de polarizare a straturilor de cobalt pur, de circa 3 – 4 % mai mare.
- ◆Rezistența de polarizare pentru straturile nanocompozite crește în funcție de timpul de imersie în soluția Hank. Pentru straturile  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ) valoarea rezistenței de polarizare se află între valorile de  $8,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (12 h) și  $10,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (24 h), pentru straturile  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), valoarea rezistenței de polarizare se află între valorile de  $20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (12 h) și  $54 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (24 h), iar pentru straturile de cobalt pur între  $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (12 h) și  $0,33 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (24 h).
- ◆Se impun studii mai ample pentru elucidarea fenomenelor, reacțiilor cinetice precum și pentru înțelegerea mecanismelor și a cauzelor care intervin în atacul coroziv asupra straturilor compozite, în soluția Hank.



## CAPITOLUL VI

### STUDIUL REZISTENȚEI LA TRIBOCOROZIUNE (COROZIUNE + UZURĂ) ÎN SBF

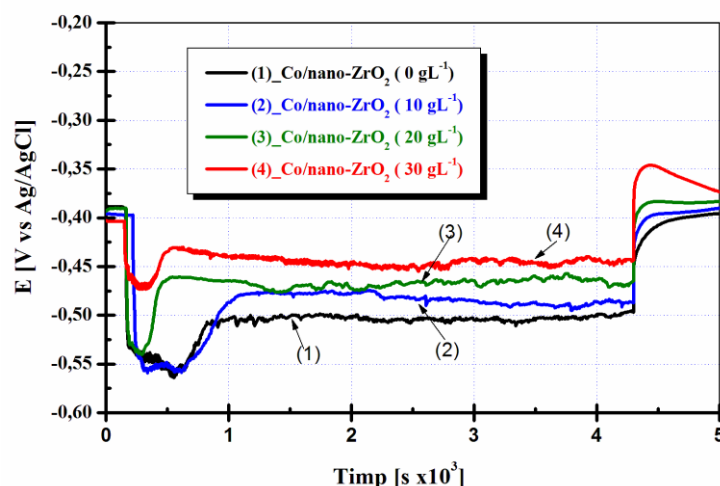
#### 6.1. Evaluarea parametrilor electrochimici în timpul procesului de tribocoroziune

##### 6.1.1. Evoluția potențialului liber

Testele de tribocoroziune au fost inițiate cu monitorizarea potențialului liber (OCP) după imersarea probelor în soluția Hank până când acesta a atins valoarea staționară, verificându-se astfel dacă straturile sunt straturi pasive. Observarea evoluției potențialului liber (OCP) a unui eșantion după imersie la momentul  $t=0$  în soluție oferă informații cu privire la evoluția stării electrochimice a suprafeței.

Evoluția potențialului pentru toate straturile analizate a fost monitorizat (măsurat) timp de 18 ore, figura 6.1. Se observă că potențialul crește monoton pe durata testelor. Acest comportament corespunde cu cea a unui metal în stare pasivă, astfel statul pasiv crește și se stabilizează în timp. După 12 ore de imersie în soluția Hank valoarea potențialului măsurată la începutul monitorizării potențialului liber ajunge de la valoarea de  $-0,500$  V, la o valoare a potențialului liber de  $-0,28$  V, pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup> particule de oxid de zirconiu în soluția de electrolit). Aceste valori ale potențialului liber se pot observa a fi staționare pe parcursul ultimelor 5 ore de monitorizare (figura 5.1), ceea ce denotă că suprafața stratului se află în stare pasivă.

După monitorizarea potențialului liber, suprafețele straturilor electrodepuse sunt în stare pasivă și s-au aplicat forțe în regim de frecare continuă, pentru a se observa comportamentul straturilor la uzură. Rotorul (pionul) va efectua 10000 de cicluri, la o viteză de rotație de 120 r/min, timp suficient pentru a se putea măsura evoluția potențialului liber cât și a rezistenței de polarizare prin trasarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică.



**Fig. 6.2.** Variația potențialului pentru straturile electrodepuse în timpul frecării,  $F_N=5N$ , la grosimea straturilor 25  $\mu\text{m}$ , (— negru) (1)\_Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>), (— albastru) (2)\_Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup>), (— verde) (3)\_Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>), (— roșu) (4)\_Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (30 gL<sup>-1</sup>)

Se remarcă faptul că în momentul în care are loc aplicarea forței și începe frecarea (figurile 6.2), stratul de oxid de pe suprafață este degradat. Această degradare a stratului de

oxid conduce la o scădere bruscă a potențialului spre valori mai catodice. Această degradare a stratului este mai semnificativă pentru straturile de cobalt pur comparativ cu cea a straturilor nanocompozite, datorită particulelor incorporate în strat care măresc rezistența straturilor nanocompozite.

De asemenea, se observă că scăderea de potențial ( $\Delta E$ ) la aplicarea forței pe straturile nanocompozite cu 30 g/L nano  $ZrO_2$  este de numai 7 mV față de 17 mV în cazul straturilor de cobalt pur. Comparativ cu alte aliaje studiate din literatură, această scădere de potențial este de 250 mV pentru oțelurile inoxidabile [92], sau de 200 mV pentru aliajul cobalt crom (stellite6) [93]. **Acest comportament recomandă straturile nanocompozite ca fiind mai rezistente la procesele de degradare din sistemele tribocorozive, care implică uzura și coroziunea într-un mediu specific coroziv.**

Din evaluarea acestor diagrame de potențial se remarcă o scădere bruscă a potențialului. Acest lucru se datorează îndepărtării stratului protector de oxid. P. Ponthiaux în 2004 [170] și alți autori [171, 172, 174] au constatat că OCP în timpul încercărilor de tribocoroziune-uzură corespunde valorilor OCP măsurat la imersia acestora în electroliți la începutul măsurătorilor. În cele din urmă la ridicarea pionului de pe suprafața supusă uzurii, potențialul liber începe să crească și ajunge, la valoarea potențialului inițial sau poate chiar la valori mai mici.

Este de remarcat faptul, că valoarea de scădere a potențialul liber la aplicarea forței și creșterea sa după oprirea frecării, a uzurii este diferită pentru toate cele patru tipuri de straturi analizate. Acest lucru indică faptul că la bază au loc procese diferite, în ambele cazuri cinetica este diferită. În timpul frecării are loc o distrugere bruscă a filmului pasiv de pe suprafață, în timp ce la oprirea frecării, repasivarea are loc prin formarea unui strat de oxid destul de limitat.

Ca o concluzie, în astfel de teste analiza tranzitorie a potențialului liber, oferă informații calitative privind degradarea filmului pasiv și cinetica de restaurare a filmului pasiv. O înțelegere completă a mecanismelor de tribocoroziune impune în cele din urmă o corelare în profunzime a datelor electrochimice cu datele de caracterizare a suprafețelor.

### 6.1.2. Rezistența de polarizare a straturilor electrodepuse în timpul frecării și după frecare

Deoarece prima tehnică electrochimică utilizată, evoluția potențialului liber oferă doar informații despre starea suprafeței și nu oferă informații asupra cineticii de pasivare, o tehnică electrochimică utilizată pentru a obține cât mai multe informații asupra proprietăților straturilor nanocompozite Co/nano- $ZrO_2$  este spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS). Activitatea electrochimică a uzurii poate fi evaluată mai mult cantitativ prin înregistrarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică în conformitate cu forța de frecare aplicată, intervalul de frecvență aplicat fiind de la  $10^4$  Hz -  $10^{-2}$  Hz.

Trasarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică au fost efectuate **înainte de frecare, cu frecare și după încetarea frecării**, în scopul de a evalua efectul de uzură pe suprafața probei. Probele nu au fost scoase din soluție între cele trei măsurători, prin urmare, stratul superficial nu a fost afectat de aer.

Spectrele de impedanță electrochimică au permis descifrarea comportamentului la tribocoroziune al depozitelor compozite în soluție Hank. Încorporarea nanoparticulelor de  $ZrO_2$  determină creșterea rezistenței la tribocoroziune a straturilor nanocompozite Co/nano- $ZrO_2$ .

#### ● Înainte de frecare

Din studiul rezistenței la coroziune discutat în capitolul V, evoluția rezistenței de polarizare a straturilor nanocompozite, înainte de frecare, crește o dată cu creșterea concentrației de nanoparticule înglobate în matricea metalică de cobalt. Așa cum s-a prezentat

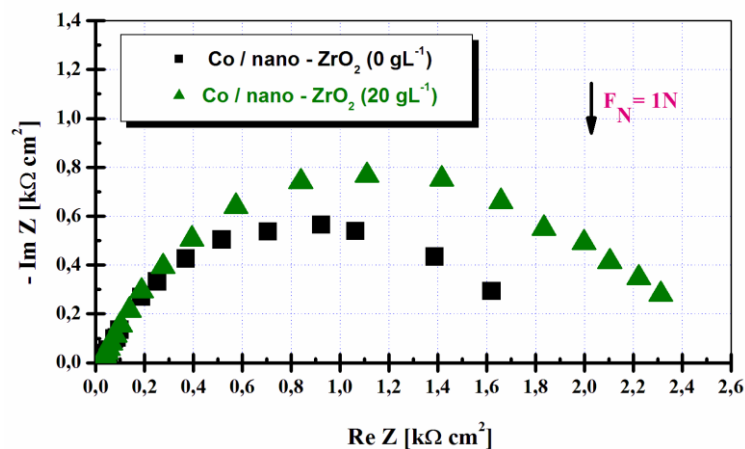


în figura 5.8 se poate observa că rezistența de polarizare a straturilor nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> obținute la densitatea de 23 mA/cm<sup>2</sup> crește cu creșterea concentrației particulelor de oxid de zirconiu în soluția de electrolit (grade diferite de includere) astfel: la o grosime a stratului de 25 μm pentru cele patru tipuri de straturi, rezistența de polarizare crește o dată cu creșterea gradului de includere al oxidului de zirconiu în stratul compozit. Pentru un grad de includere de 5,29 % procente de masă (10 gL<sup>-1</sup> particule oxid de zirconiu în soluția de electrolit), rezistența de polarizare indică o valoare de  $R_p = 6,82 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Pentru un grad de includere de 5,48 % procente de masă (20 gL<sup>-1</sup> particule oxid de zirconiu în soluția de electrolit), rezistența de polarizare are valoarea de  $R_p = 9,75 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , iar pentru un grad de includere de 6,65 % procente de masă (30 gL<sup>-1</sup> particule oxid de zirconiu în soluția de electrolit), rezistența de polarizare are valoarea de  $R_p = 12,26 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , comparativ cu rezistența de polarizare a straturilor de cobalt pur obținute în aceleași condiții de lucru care are valoarea de  $R_p = 3,62 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

#### ●Cu frecare

Rezistența straturilor electrodepuse a fost monitorizată în timpul testelor cu frecare continuă, pentru a se observa influența particulelor bioceramice de oxid de zirconiu în matricea metalică de cobalt. Reprezentările Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică obținute în timpul frecării sunt redată în figurile următoare.

Figura 6.4 redă reprezentările Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică obținute în timpul frecării la forța de 1N, pentru straturile de cobalt pur și nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>). În figura 6.3 sunt redată reprezentările Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică cu simulările acestora realizate cu ajutorul circuitelor echivalente.



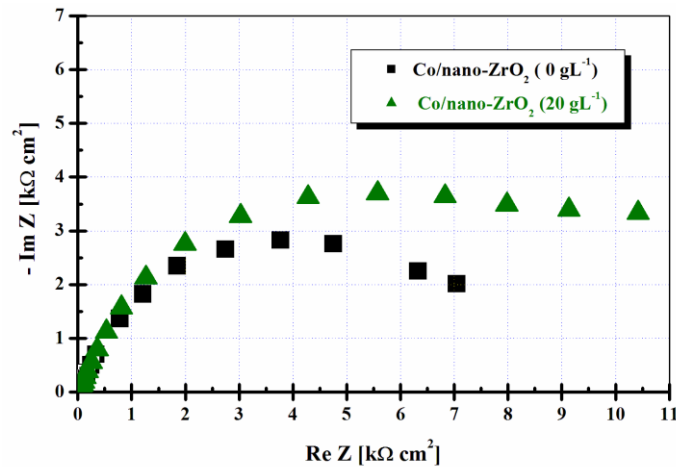
**Fig. 6.4.** Reprezentările Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru cobaltul pur și nanocompozite obținute în timpul frecării la  $F_N = 1N$ : (■- negru) Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>), (▲- verde) Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>)

#### ●După frecare

Măsurarea rezistenței de polarizare continuă și după ce procesul de frecare asupra suprafețelor straturilor electrodepuse este oprit, suprafețele co-depuse sunt în continuare monitorizate prin măsurători electrochimice pentru a se observa dacă stratul pasiv distrus se repasivează.

Rezistența straturilor electro-co-depuse a fost monitorizată în continuare, pentru a se observa influența particulelor bioceramice de oxid de zirconiu în matricea metalică de cobalt, în procesul de repasivare a straturilor.

În figura 6.8 sunt redată reprezentarea Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică după frecare la forța  $F_N = 1\text{N}$ , iar simulările acestor diagrame de impedanță sunt redată în figura 6.9.



**Fig. 6.8.** Reprezentările Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru cobaltul pur și nanocompozite obținute după frecare la  $F_N = 1\text{N}$ : (■ - negru)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $0\text{ gL}^{-1}$ ), (▲ - verde)  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20\text{ gL}^{-1}$ ).

Rezistența de polarizare obținută după frecare la forța de 5N pentru straturile co-depuse indică următoarele valori. Pentru un grad de includere de 5,48 % (procente de masă)  $20\text{ gL}^{-1}$  particule oxid de zirconiu în soluția de electrolit, rezistența de polarizare indică o valoare  $R_p = 20,89\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , comparativ cu rezistența de polarizare a straturilor de cobalt pur obținute în aceleași condiții de lucru care indică o valoare de  $R_p = 7,5\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Această tendință de creștere a rezistenței de polarizare pentru straturile nanocompozite comparativ cu a straturilor de cobalt pur a fost obținută și pentru straturile nanocompozite  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $10\text{ gL}^{-1}$ ) respectiv  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $30\text{ gL}^{-1}$ ) care au fost supuse testelor de tribocoroziune.

Straturile nanocompozite  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  obținute prin procesul de electro-co-depunere au rezistența de polarizare mai mare comparativ cu a straturilor de cobalt pur. Acest rezultat este influențat de concentrația nanoparticulelor de  $\text{ZrO}_2$  înglobate în matricea metalică de cobalt. Rezistența de polarizare crește cu creșterea concentrației de nanoparticule de  $\text{ZrO}_2$  în matricea metalică de cobalt, și crește o dată cu creșterea forței normale aplicate în timpul procesului de tribocoroziune asupra suprafețelor electro-co-depuse.

## 6.2. Evaluarea parametrilor mecanici în timpul procesului de tribocoroziune

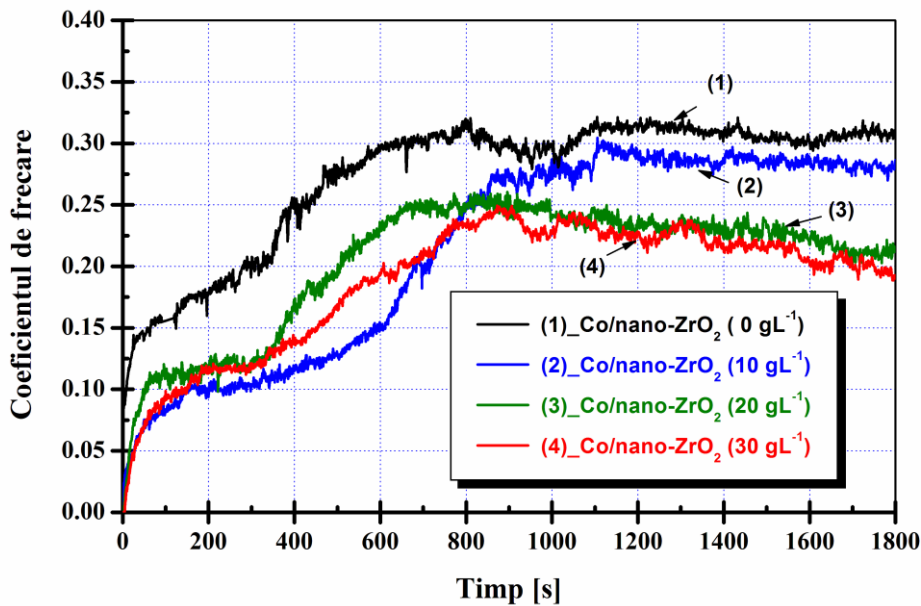
### 6.2.1. Coeficientul de frecare

Funcție de condițiile de încercare pot apare multe modificări în timpul frecării pe parcursul unui test. Există o perioadă foarte scurtă de frecare redusă care rezultă din contaminarea pe suprafață (ex: umiditate), urmată de un nivel ridicat de frecare ca urmare a eliminării rugozității suprafeței și în cele din urmă o stare de echilibru, în care frecarea este relativ constantă. Starea de echilibru este adesea luată ca medie a coeficientul de frecare în ultimile 1000 secunde de alunecare și este adesea folosit pentru a compara performanța materialului analizat.

Coeficientul de frecare este raportul dintre aceste forțe. Trasarea coeficientul de frecare



funcție de timp oferă un profil de frecare, figura 6.16.



**Fig. 6.16.** Représentarea coeficientului de frecare înregistrat în timpul testelor de frecare continuă, la forța normală de 5N, grosimea straturilor de 25 μm:  
 (— negru) 1\_Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>), (— albastru) 2\_Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup>),  
 (— verde) 3\_Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>), (— roșu) 4\_Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (30 gL<sup>-1</sup>).

Din reprezentarea coeficientului de frecare înregistrat în timpul testelor de frecare continuă la forța normală de 5N aplicată pe straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> se poate observa o scădere a acestuia de la valoarea de 0,305 pentru straturile de cobalt pur, până la valori de 0,196 μm pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> 30 gL<sup>-1</sup> particule în soluția de electrolit, astfel de tendință de scădere a coeficientului de frecare a fost raportată și de alți autori pe straturi compozite [175, 177].

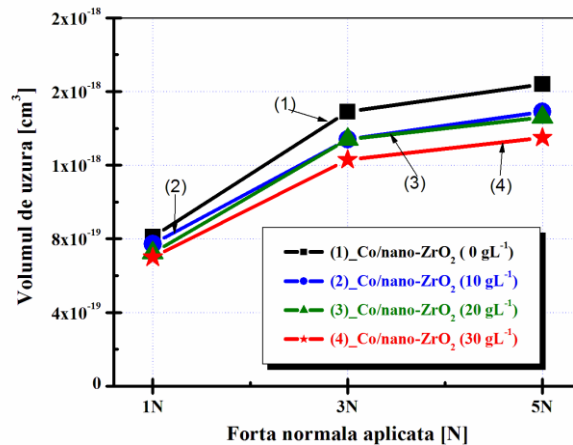
Această tendință de scădere a coeficientului de frecare spre valori cât mai apropiate de valoarea 0,1 conform literaturii de specialitate [175, 177] este observată și la celelalte forțe aplicate 1N, 3N pe suprafața straturilor electrodepuse.

### 6.3. Abordarea cantitativă urmelor de uzură

#### 6.3.1. Calcularea volumului pierdut în urma de uzură

Volumul pierdut în urma de uzură a fost măsurat, cu ajutorul unui microtopograf de rezoluție ridicată, dotat cu fibră optică pentru captarea semnalului luminos și analiza intensității acestuia, transformată apoi în imagine 3D sau 2D (rezoluție laterală de 1 μm și o rezoluție verticală de 30 nm) conform schemei reprezentată în figura 2.22. S-a măsurat volumul pierdut în urma de uzură, cu care a fost calculată apoi pierderea în greutate sau masa totală dislocată de pe suprafața supusă procesului de uzură.

În figura 6.18 se observă o tendință de scădere a volumului de uzură pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> comparativ cu a straturilor de cobalt pur, analizate în aceleași condiții, având o suprafață activă de 3 cm<sup>2</sup> și un diametrul al urmei de uzură de 10 mm pentru toate tipurile de straturi supuse tribocoroziunii.

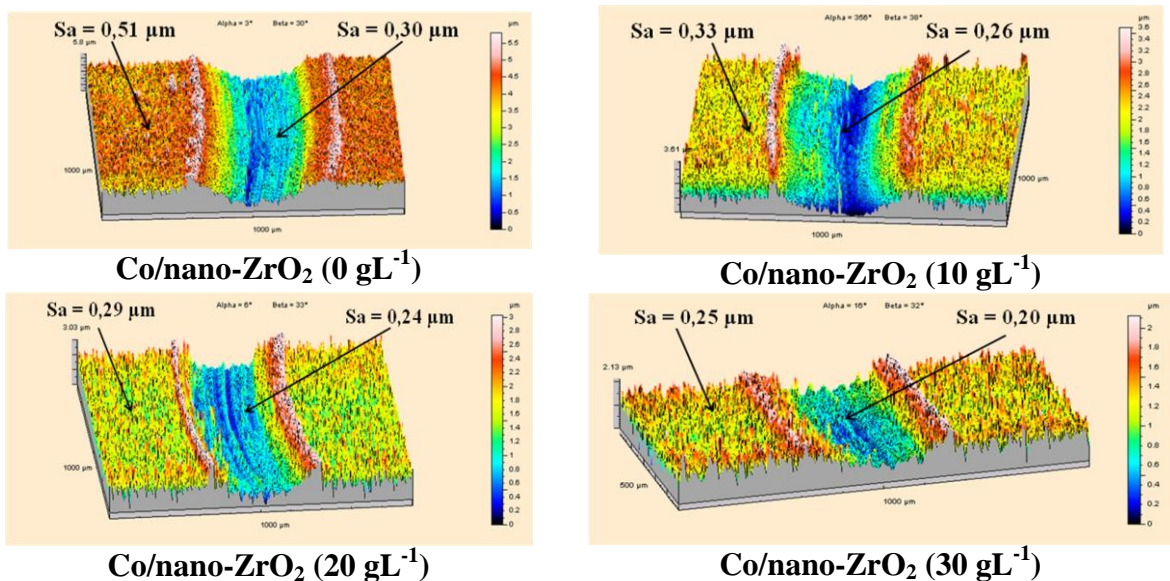


**Fig. 6.18.** Reprezentarea volumului pierdut în urma de uzură obținut pentru straturile electro-co-depuse funcție de forțele aplicate:

(■ - negru) (1)\_Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (0 gL<sup>-1</sup>), (● - albastru) (2)\_Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup>), (▲ - verde) (3)\_Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>), (\* - roșu) (4)\_Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (30 gL<sup>-1</sup>).

Volumul de uzură crește cu creșterea forței aplicate în timpul procesului de tribocoroziune. Tendința de scădere se păstrează comparativ cu concentrația de particule de oxid de zirconiu în matricea de cobalt.

Urmele de uzură pentru straturile de cobalt pur cât și pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub>, redată 3D pot fi observate în figurile 6.19, 6.20 respectiv 6.21.



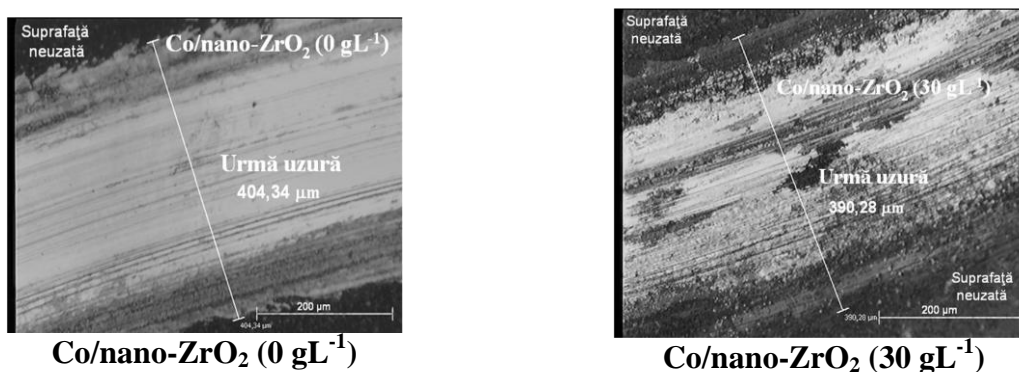
**Fig. 6.21.** Imagini 3D ale urmelor de uzură obținute pe straturile de cobalt pur și straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> cu ajutorul microtopografiei de înaltă rezoluție, la forța aplicată de 5N, grosimea stratului de 25μm.

Din figura 6.21 parametrii de rugozitate în urmele de uzură scad o dată cu creșterea concentrației de nano-ZrO<sub>2</sub> în matricea de cobalt, de la valoarea rugozității  $S_a = 0,30 \mu\text{m}$  pentru straturile de cobalt pur, la  $S_a = 0,26 \mu\text{m}$  pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (10 gL<sup>-1</sup>), la  $S_a = 0,24 \mu\text{m}$  pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (20 gL<sup>-1</sup>) și la  $S_a = 0,20 \mu\text{m}$  pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> (30 gL<sup>-1</sup>).

## 6.4. Abordarea calitativă a urmelor de uzură

### 6.4.1. Abordarea calitativă a urmelor de uzură prin microscopie optică

Dacă în subcapitolele precedente am identificat influența particulelor ceramice de oxid de zirconiu în straturile nanocompozite din punct de vedere cantitativ, în continuare se observă influența nanoparticulelor de  $ZrO_2$  din punct de vedere calitativ. Uzură mecanică a substratului este una din proprietățile principale care predomină în timpul procesului de tribocoroziune asupra straturilor compozite. În acest paragraf sunt prezentate imagini ale suprafețelor uzate obținute după testele de frecare continuă pentru straturile electrodepuse analizate cu ajutorul microscopiei optice.



**Fig. 6.24.** Imagini ale urmelor de uzură obținute pentru straturile de cobalt pur și straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> cu ajutorul microscopiei optice, la forța de 5N.

Din analiza imaginilor obținute cu ajutorul microscopiei optice de măsurare a lățimii urmelor de uzură se poate observa o scădere a acesteia funcție de gradul de înglobare a nanoparticulelor de oxid de zirconiu în matricea de cobalt. Comparativ cu imaginile urmelor de uzura obținute cu ajutorul microscopului optic și reprezentarea grafică a datelor se poate observa scăderea lățimii urmei de uzură, figura 6.25 comparativ cu forțele de frecare aplicate asupra straturilor.

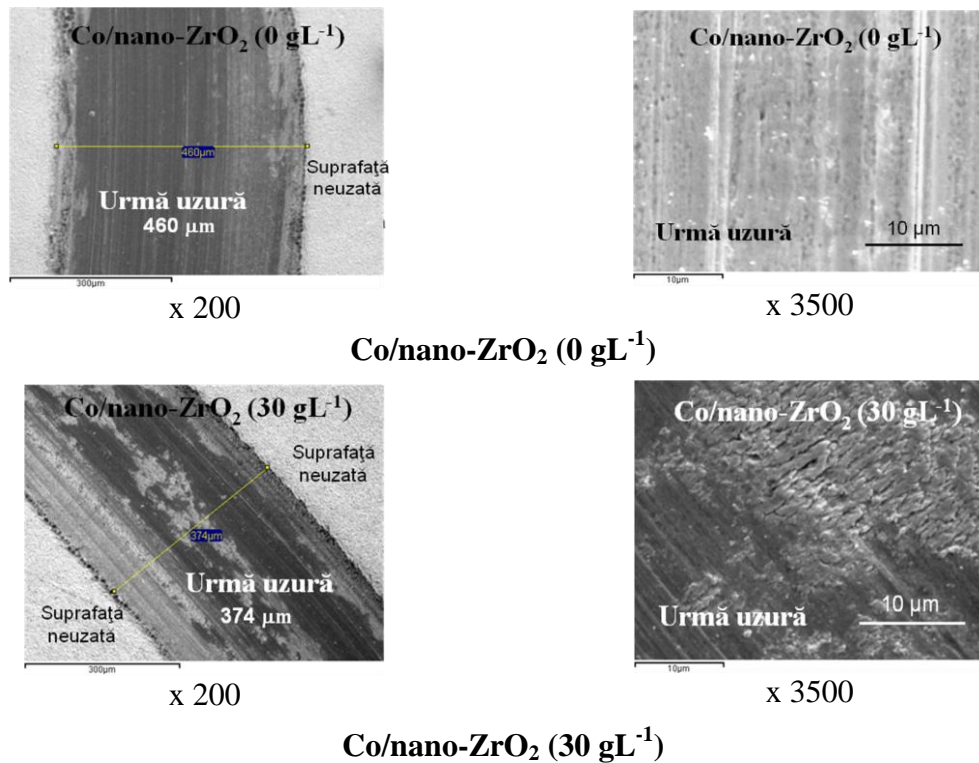
Masa pierdută în urma de uzură funcție de modul de evaluare, fie o raportăm la forța aplicată asupra straturilor nanocompozite (figura 6.25) sau o raportăm funcție de concentrația de particule înglobate în soluția electrolitului de cobalt (figura 6.26) este relevant faptul că lățimea urmelor de uzură pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> este mai mică comparativ cu cele ale straturilor de cobalt pur la cele trei forțe aplicate pe suprafețele acestora. Ceea ce se poate concluziona prin faptul că particulele bioceramice de oxid de zirconiu prezintă o bună influență asupra îmbunătățirii proprietăților straturilor la coroziune și tribocoroziune.

### 6.4.2. Abordarea calitativă a urmelor de uzură prin microscopie electronică (SEM)

După testele de tribocoroziune suprafețele au fost investigate și cu ajutorul microscopiei electronice (SEM-EDX), pentru a observa morfologia suprafețelor pentru urmele de uzură.

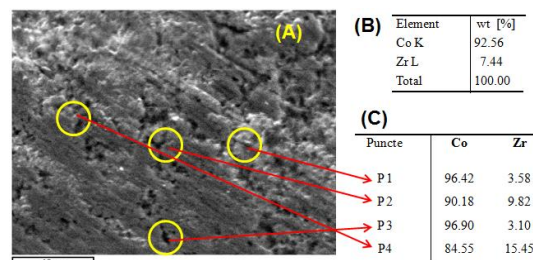
S-a urmărit efectul particulelor bioceramice de oxid de zirconiu din straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> ce au fost supuse testelor de frecare continuă, observându-se că

acestea nu se desprind din matricea metalică de cobalt în momentul când asupra acestora are loc procesul de frecare distingându-se din imaginile SEM în urmele de uzură prin mici puncte mai deschise la culoare (albe).



**Fig. 6.29.** Micrografii SEM pentru straturile nanocompozite  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ale urmelor de uzură obținute după aplicarea forței de 5N.

Pentru straturile de cobalt pur se pot observa crăpături și exfolieri mai pronunțate față comparativ cu straturile nanocompozite. Acest lucru relevă faptul că, încorporarea de nano- $\text{ZrO}_2$  în matricea metalică de cobalt mărește rezistența la uzură a straturilor nanocompozite față de cea a straturilor de cobalt care prezintă o rezistență la uzură destul de mică. Aceasta rezistență se observă la straturile nanocompozite cu o concentrație de  $10 \text{ gL}^{-1}$  până la cele cu concentrația de  $30 \text{ gL}^{-1}$ . În plus, creșterea conținutului de nano- $\text{ZrO}_2$  pune în evidență o suprafață mai neabrazivă și adâncituri mai mici pe unele canale dar și lățimea urmei de uzură se micșorează odată cu creșterea concentrației de nano- $\text{ZrO}_2$  în strat.



**Fig. 6.31.** Analize SEM-EDX pentru  $\text{Co/nano-ZrO}_2$  ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), în urma de uzură, forța de 1N, (A)-micrografie SEM a urmei de uzură la mărire de  $\times 5000$ , (B) analiza generală pe toată suprafața micrografiei urmei, (C)- analiza în puncte pentru elementele Co și Zr în urma de uzură.

Asupra urmelor de uzură au fost realizate analize SEM-EDX, pentru a determina compoziția chimică a straturilor uzate. Analizele EDX au fost realizate pe suprafață și

punctual pe diferite faze pentru a se observa dacă stratul uzat conține nanoparticule de oxid de zirconiu sau aceste particule au fost dislocate din matricea de cobalt în timpul frecării.

Încorporarea de nano-ZrO<sub>2</sub> particule în matrice poate fi în mare măsură o dovadă că reduce uzura straturilor compozite în plus, rezistența la uzură este îmbunătățită cu creșterea concentrație de nano-ZrO<sub>2</sub> în depozit.

Se observă că includerea de nano-ZrO<sub>2</sub> în straturile compozite contribuie la îmbunătățirea performanțelor tribologice a suprafețelor Co/nano-ZrO<sub>2</sub>, deoarece particulele bioceramice de oxid de zirconiu, se dispersează și consolidează foarte bine matricea de cobalt, fapt în acord cu literatura de specialitate [104, 105, 175 - 177]. Prin urmare, efectul de reducere a uzurii este strâns legat de conținutul de nano-ZrO<sub>2</sub> particule în straturile nanocompozite.

## 6.5. Concluzii parțiale

◆Comportamentul tribocoroziv al straturilor nanocompozite, în soluția ce simulează fluidele din corpul uman, de tip Hank a fost investigat prin măsurători electrochimice *in-situ* (OCP, EIS, PD) și prin metode *ex-situ* de investigare.

◆În conformitate cu evoluția potențialului liber, timp de 18 ore de imersie, a fost observată o creștere a acestuia în direcție anodică, fapt ce indică creșterea unui film pasiv, stabil pe suprafața straturilor electrodepuse.

◆La debutul frecării a fost sesizată o scădere a potențialului în domeniul catodic, scădere care este direct proporțională cu creșterea forței normale aplicate, ca urmare a îndepărtării stratului pasiv de oxid indus de frecare. Această schimbare de potențial este asociată cu prejudiciul suferit de suprafața probei, ca urmare a eliminării stratului de oxid cu rol de protecție datorită interacțiunii mecanice dintre bila de alumina și probă și a coroziunii zonei expuse. Acest fenomen confirmă creșterea sensibilității straturilor nanocompozite la tribocoroziune, comparativ cu alte metode.

◆Scăderea potențialului liber în timpul aplicării forțelor normale pe suprafețele electrodepuse este în concordanță cu literatura de specialitate dar diferența de potențial este mult mai mică. Pentru straturile nanocompozite această scădere este influențată de concentrația de nanoparticule de oxid de zirconiu înglobate în matricea de cobalt. Odată cu creșterea concentrației de nanoparticule de ZrO<sub>2</sub> scăderea valorii potențialului liber se micșorează comparativ cu valoarea potențialului liber măsurat pentru straturile de cobalt pur.

◆După testele cu frecare, la momentul în care aplicarea forței normale încetează valoarea potențialului liber crește și se apropie de valoarea inițială, dorită repasivării suprafeței.

◆Valorile rezistenței de polarizare obținute prin spectroscopia de impedanță electrochimică pentru straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> sunt mai mari față de rezistența de polarizare a straturilor de cobalt pur. Valorile rezistenței cresc cu creșterea concentrației de nanoparticule de oxid de zirconiu în matricea metalică, confirmând încă odată că straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> au o mai bună rezistență la tribocoroziune în soluția Hank.

◆Volumul de material pierdut este semnificativ mai mic pentru straturile nanocompozite comparativ cu straturile de cobalt pur.

◆Lățimea urmelor de uzura scade semnificativ odată cu creșterea concentrației de nanoparticule bioceramice în straturile nanocompozite.

◆Conținutul de nano-ZrO<sub>2</sub> în straturile nanocompozite contribuie la îmbunătățirea performanțelor în sistemul de utilizare tribocoroziv a Co/nano-ZrO<sub>2</sub>, deoarece particulele bioceramice de oxid de zirconiu, se dispersează și se consolidează foarte bine în matricea metalică, fapt în acord cu literatura de specialitate



## CAPITOLUL VII CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE

▲ Aceast studiu de cercetare a avut ca obiective principale obținerea straturilor nanocompozite cu fază dispersă de oxid de zirconiu în matrice metalică de cobalt, obținute prin procesul de electro-co-depunere, analizarea structurii și comportarea la coroziune-tribocoroziune în soluție ce simulează fluidele din corpul uman (Hank), comparativ cu straturile de cobalt pur. Referitor la acest tip de materiale nanocompozite în literatura de specialitate nu există referințe raportate, așadar studiul realizat este cu grad de notorietate și originalitate.

▲ Prin studiile efectuate s-a încercat obținerea unor straturi nanocompozite cu proprietăți fizico - chimice net superioare comparativ cu depunerile de cobalt metalic. Au fost obținute straturi nanocompozite având ca fază dispersă un material ceramic, oxidul de zirconiu de dimensiune nanometrică în matrice de cobalt.

▲ Din studiile din literatura de specialitate asupra obținerii straturilor compozite se pot formula următoarele concluzii:

- procesul de electro-co-depunere este un proces ce oferă o alternativă favorabilă de obținere a straturilor compozite;
- obținerea de straturi compozite prin acest proces electrochimic oferă un control riguros asupra parametrilor de lucru;
- proprietățile mecanice ale straturilor nanocompozite (rugozitatea, microduritatea, rezistența la uzură etc.) sunt net superioare față de materialele metalice obținute prin procese convenționale și care pot fi folosite cu succes în diferite domenii precum: electronică, auto, aviație, iar mai nou se pune accent pe utilizarea acestora în medicină.

▲ Studiile din literatura de specialitate referitoare la straturile de cobalt relevă următoarele:

- straturile de cobalt obținute prin procese electrochimice prezintă un mare interes tehnic și științific datorită proprietăților mecanice foarte bune (rezistența la oboseală, rezistența de rupere la tracțiune).

aliajele pe bază de cobalt-crom-molibden se folosesc de regulă la fabricarea implanturilor dentare și a implanturilor ortopedice ce suportă solicitări foarte mari cum ar fi protezele de șold și genunchi.

▲ Studiile din literatura de specialitate referitoare la oxidul de zirconiu au evidențiat următoarele aspecte:

● deși zirconiu este folosit ca abraziv, este un material dur, rezistent la uzură, folosit pentru fabricarea de piese utilizate în medii agresive, supape și căptușeli pentru motoarele cu combustie, coroziune scăzută. Stabilitate chimică bună, rezistență mecanică, modul lui Young care are valoarea aproape de cea a aliajelor, face ca zirconia să fie considerat un biomaterial.

▲ Rezultatele cercetărilor sunt prezentate în capitolele III – VII ale acestei lucrări și conduc la următoarele concluzii generale.

▲ Condițiile de obținere a straturilor nanocompozite în matrice metalică impun câteva principii de bază:

- pregătirea preliminară a suportului de oțel inox pe care se realizează obținerea de straturi compozite;
- optimizarea și respectarea factorilor de care depind procesele de electrodepunere pentru obținerea straturilor nanocompozite calitative;

▲ Factorii importanți care influențează calitatea straturilor nanocompozite sunt: natura



și concentrația fazei disperse, compoziția și pH-ul electrolitului, condițiile de electroliză (densitatea de curent, timpul de depunere, viteza de agitare).

▲ Nanoparticulele ceramice de oxid de zirconiu ( $ZrO_2$ ) aflate în suspensie în soluția de electrolit se includ în matricea de cobalt, formând straturi nanocompozite ce se depun pe suportul de oțel-inox (304L).

▲ Pentru obținerea pe cale electrochimică a straturilor de cobalt pur au fost testați patru tipuri de electroliți, dar în final pentru investigațiile propuse, a fost utilizat doar electrolitul ce conține ioni sulfat –clorură de cobalt ( $CoSO_4 \times 7 H_2O - 300 \text{ gL}^{-1}$ ,  $CoCl_2 \times 6 H_2O - 50 \text{ gL}^{-1}$ ,  $H_3BO_3 - 30 \text{ gL}^{-1}$ ) cu un pH de 4 - 4,5 fiind corespunzător celor mai adecvate realizării de obținere calitativă de straturi nanocompozite  $Co/nano-ZrO_2$ , datorită stabilității prezentate în timpul proceselor de electro-co-depunere și calităților superioare a depozitelor de cobalt.

▲ Experimentările s-au realizat la valori ale densității de curent cuprinse între  $23 \text{ mA/cm}^2$  și  $96 \text{ mA/cm}^2$ , concentrații de nanoparticule în soluțiile de electrolit de  $10 \text{ gL}^{-1}$ ,  $20 \text{ gL}^{-1}$  respectiv  $30 \text{ gL}^{-1}$  la temperatura de  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

▲ În cazul straturilor obținute randamentul procesului de electro-co-depunere a fost ridicat, de peste 90 %, în intervalul de densități de curent  $23 - 96 \text{ mA/cm}^2$ , pentru straturile nanocompozite  $Co/nano-ZrO_2$ , iar pentru straturile de cobalt pur acesta a indicat valori de circa 84 %.

▲ Pentru straturile de cobalt pur și cele nanocompozite grosimilr de strat cresc cu creșterea densității de curent.

▲ Microduratea straturilor nanocompozite crește semnificativ față de cea a straturilor de cobalt pur, astfel putem afirma ca nanoparticulele de  $ZrO_2$  schimbă semnificativ proprietățile acestora.

▲ În ceea ce privește rugozitatea straturilor obținute, apar variații ale valorilor rugozității pentru straturile nanocompozite și a straturilor de cobalt obținute în aceleași condiții de lucru, rugozitatea crește comparativ cu creșterea densității de curent, însă rugozitatea straturilor nanocompozite scade comparativ cu cea a stratului de cobalt pur, o dată cu creșterea concentrației de nanoparticule de oxid de zirconiu în soluția de electrolit.

▲ Morfologia straturilor nanocompozite analizate prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM) se prezintă din punct de vedere morfologic diferențiat de structurile cobaltului pur obținute în aceleași condiții de electrodepunere, dacă morfologia straturilor de cobalt pur prezintă o formă nodular piramidală, la straturile nanocompozite apare o morfologie diferită de la nodular piramidală până la una filiformă pentru matricea de cobalt, iar faza dispersă este bine fixată între aceste granulații. Prezența nanoparticulelor de oxid de zirconiu modifică creșterea grăunților de cobalt, conducând la formarea de depozite fine, compacte și continue.

▲ Nanoparticulele de oxid de zirconiu se includ foarte bine în matricea metalică de cobalt, lucru confirmat din analiza chimică și spectrele de raze X (EDX). Studiile de raze X (EDX) efectuate pe o particulă de oxid de zirconiu evidențiază și prezența cobaltului, iar cele efectuate pe o particulă de cobalt evidențiază prezența zirconiului, ceea ce confirmă că includerea particulelor de oxid de zirconiu în matricea metalică de cobalt are loc simultan odată cu procesul de electrodepunere a cobaltului.

▲ Imaginile SEM-EDX în secțiune transversală confirmă că straturile nanocompozite dar și cele de cobalt pur prezintă o foarte bună aderență la substrat, astfel putem concluziona prin faptul că electro-co-depunerea este un proces foarte bun de obținere a suprafețelor funcționale cu utilizări multiple în industrie și biomedicină.

▲ Conținutul de fază dispersă prin  $nano-ZrO_2$  particule incluse în matricea metalică de cobalt crește cu creșterea concentrației de fază dispersă în soluția de electrolit de la  $10 \text{ gL}^{-1}$  la  $30 \text{ gL}^{-1}$  și scade cu creșterea densității de curent de la  $23 \text{ mA/cm}^2$  la  $96 \text{ mA/cm}^2$ , pentru straturile nanocompozite obținute.

▲ Luând în considerare densitatea de curent, cel mai mare grad de încorporare, de 15,38 % (procente de masă), s-a obținut la densitatea de curent de  $23 \text{ mA/cm}^2$  pentru straturile



nanocompozite obținute la concentrația de  $20 \text{ gL}^{-1}$  fază dispersă în soluția de electrolit.

▲ Referitor la timpul de co-depunere, cel mai mare grad de încorporare, de 9,34 % (procente de masă), s-a obținut la un timp de depunere de 90 minute pentru straturile nanocompozite obținute la concentrația de  $30 \text{ gL}^{-1}$  fază dispersă în soluția de electrolit.

▲ Studiile de coroziune s-au efectuat comparativ pentru straturile electrodepuse în soluție Hank (SBF) utilizând pentru evaluarea rezistenței la coroziune metodele electrochimice *in-situ* (curbe de polarizare potențiodinamică și spectroscopie de impedanță electrochimică).

▲ Rezistența de polarizare pentru straturile nanocompozite crește în funcție de timpul de imersie în soluția Hank. Pentru straturile Co/nano-ZrO<sub>2</sub> ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ) valoarea rezistenței de polarizare se situează între valorile de  $8,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (12 h) și  $10,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (24 h). Pentru straturile Co/nano-ZrO<sub>2</sub> ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), valoarea rezistenței de polarizare indică valori de la  $20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (12 h) la  $54 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (24 h), iar pentru straturile de cobalt pur este între  $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (12 h) și  $0,33 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  (24 h).

▲ Din testele efectuate pentru determinarea rezistenței la coroziune se poate concluziona că straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> sunt mult mai rezistente la atacul corosiv al soluției ce simulează fluidele din corpul uman comparativ cu straturile de cobalt pur obținute în aceleași condiții de electro-co-depunere.

▲ În timpul testelor de tribocoroziune cu frecare continuă, principala componentă a uzurii totale pentru straturile nanocompozite testate s-a identificat a fi uzura mecanică a substratului expus. Aceasta uzură mecanică a fost mult influențată de nanoparticulele de oxid de zirconiu (ZrO<sub>2</sub>) prezente în stratul codepus. Odată cu creșterea forței normale aplicate asupra straturilor, uzura mecanică indică o ușoară scădere, astfel spus particulele de oxid de zirconiu măresc rezistența straturilor la uzură.

▲ Volumul de material pierdut este semnificativ mai mic pentru straturile nanocompozite comparativ cu straturile de cobalt pur.

▲ Conținutul de nano-ZrO<sub>2</sub> în straturile nanocompozite contribuie la îmbunătățirea performanțelor în sistemul de utilizare tribocoroziv a Co/nano-ZrO<sub>2</sub>, deoarece particulele bioceramice de oxid de zirconiu, se dispersează și se consolidează foarte bine în matricea metalică de cobalt fapt în acord cu literatura de specialitate.

▲ Prin modificarea forței normale aplicate s-a confirmat o micșorare a coeficientului de frecare odată cu creșterea treptată a acesteia, datorită netezirii suprafeței la acțiunea unor forțe aplicate pe suprafața straturilor nanocompozite.

## PERSPECTIVE

Subiectul abordat în lucrarea de doctorat a constat în realizarea de straturi nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> în matrice de cobalt, considerate suprafețe funcționale pentru aplicații în industrie și biomedicină.

◆ Ca urmare a experienței dobândite în realizarea de straturi de cobalt și de straturi nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub> realizate în matrice de cobalt, cercetările pot continua în următoarele direcții.

◆ Contribuții la elucidarea unui mecanism unitar privind procesul de co-depunere prin explicarea fenomenelor și interacțiunilor care au loc simultan cu metalul, când se depune la catod faza dispersă (nanoparticule ceramice).

◆ Studii de cinetică electrochimică privind procesele de cristalizare, în special asupra nanocompozitelor.

◆ Studiul proprietăților de polarizare și pasivare în diferite medii corozive (acide și bazice).

◆ Studiarea proprietăților mecanice ale straturilor nanocompozite comparativ cu cobaltul pur





electrodepus.

- ◆ Studii de evaluare a coroziunii în medii naturale sau alte medii corozive (acide și bazice).
- ◆ Continuarea studiilor de tribocorziune în medii corozive (acide și bazice).
- ◆ Realizarea de noi straturi nanocompozite, prin geometrii diferite de dispunere a electrozilor folosind și alte tipuri de faze disperse ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ , etc.) de dimensiuni micro și nanometrice pentru comparare.



## CAPITOLUL VIII

### CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE

#### Contribuțiile proprii aduse prin prezenta lucrare pot fi enumerate astfel:

- ◆ Caracterizarea și compararea proprietăților fizico-chimice ale straturilor de cobalt pur cu straturile nanocompozite Co/nano-ZrO<sub>2</sub>.
- ◆ Obținerea de straturi nanocompozite în matrice de cobalt cu nanoparticule de oxid de zirconiu la diferite concentrații obținându-se rezultate similare cu cele din literatura de specialitate pe alte matrici metalice.
- ◆ Studiarea influenței nanoparticulelor de oxid de zirconiu asupra straturilor electrodepuse la coroziune și tribocoroziune în soluția Hank.
- ◆ Teza poate fi considerată o etapă semnificativă în cadrul cercetărilor referitoare la caracterizarea straturilor nanocompozite în matrice de cobalt pentru aplicații în biomedicină ca biomateriale pentru fabricarea de implanturi sau proteze.

#### Valorificarea rezultatelor din teza de doctorat prin lucrări publicate sau comunicate

##### A. Articole

1. Lidia Benea, **Florentina Simona Șorcaru**, Pierre Ponthiaux, Francois Wenger, *Electro synthesis and performances of cobalt/ceria nanocomposite biocoatings*, Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramic, 111 (3), 2012, 134-141.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000068>

**Scor relativ de influență = 2.88608.**

2. Lidia Benea, **Florentina Simona Șorcaru**, Pierre Ponthiaux, Francois Wenger, *Study of ZrO<sub>2</sub>/Co-deposition with cobalt from chloride electrolyte*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX Metallurgy and Materials Science 2, 2009, ISSN 1453 – 083X.

3. Lidia Benea, **Florentina Simona Șorcaru**, Pierre Ponthiaux, Francois Wenger, *Mecanismul de codepunere a nano straturilor de CeO<sub>2</sub>/Co*, revista de Coroziune și Protecție Anticorozivă, IV (1), 2011, 32-42, ISSN 1842-046.

4. **Florentina Simona Șorcaru**, Lidia Benea, *Nanocomposite coatings obtained by electro – co- deposition of inert particles with cobalt – A review*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati. Fascicle IX Metallurgy and Materials Science 2012, ISSN 1453 – 083X.

##### B. Prezentări orale la conferințe naționale și internaționale

1. Lidia Benea, Pierre Ponthiaux, **Florentina Simona Șorcaru**, Francois Wenger, Jean-Pierre Celis, *Dispersed bioceramics in cobalt a way to improve the properties of implants*, The European Corrosion Congress Eurocorr 2009, Corrosion from the Nanoscale to the plant 6<sup>th</sup>-10<sup>th</sup> September 2009 Nice, France.

2. Lidia Benea, **Florentina Simona Șorcaru**, Pierre Ponthiaux, Francois Wenger, *Study of ZrO<sub>2</sub> / Co-deposition with cobalt from chloride electrolyte*, International Scientific Conference, Advanced Materials and Technologies UgalMat 23<sup>th</sup>-24<sup>th</sup> October 2009, Galati, Romania.

3. Lidia Benea, **Florentina Simona Șorcaru**, Pierre Ponthiaux, François Wenger, Jean Pierre Celis, *Improving the corrosion resistance of cobalt coatings by co-deposition of ZrO<sub>2</sub> dispersed particles*, 533 Action on Materials for Improved Wear Resistance of Total Artificial Joints final meeting, 2nd International Workshop on Biotribology Bridging Engineering and Medicine held in Guimaraes, 25-27 Mai 2009, Portugalia.

4. **Florentina-Simona Șorcaru**, Lidia Benea, Pierre Ponthiaux, François Wenger, *Co-depositon study*



of dispersed  $ZrO_2$  bioceramic with Cobalt, A V-a conferință națională cu participare internațională de coroziune și protecție anticorozivă 16-18 Septembrie 2010 Cluj Napoca, Romania.

**5. Florentina-Simona Șorcaru**, Lidia Benea, Pierre Ponthiaux, François Wenger, *Mechanism of Co-deposition of Co/CeO<sub>2</sub> nanocoatings*, A V-a conferință națională cu participare internațională de Coroziune și protecție anticorozivă 16-18 Septembrie 2010 Cluj Napoca, Romania.

### **C. Postere:**

**1. Florentina Simona Șorcaru**, Lidia Benea, Alina Crina Ciubotariu, *Co/CeO<sub>2</sub> Nano – Composite Coatings for Biomedical Use*, Training school Biotribology Basics and Trends in Medicine and Engineering and Its Social Impact, 3–8 Mai 2009, Ecole Centrale Paris, Franța.

**2.** Lidia Benea, Pierre Ponthiaux, **Florentina Simona Șorcaru**, *Nano-composite coatings functional surfaces in decreasing the bacterial adhesion surface study*, COST D33 Nanoscale Electrochemical and Bioprocesses (Corrosion) at Solid-aqueous Interfaces of Industrial Materials, Final Workshop, 13–15 Mai 2009, Cluj–Napoca, România.

**3.** Lidia Benea, Pierre Ponthiaux, **Florentina Simona Șorcaru**, Francois Wenger, *Dispersed nano-CeO<sub>2</sub> in cobalt—a way to improve the coatings properties*, International Conference FNMA - Functional and Nanonstructured Materials, held in Sulmona (L'Aquila) from 27 to 30 September, 2009, Italia.

**4. Florentina Simona Șorcaru**, Lidia Benea, Pierre Ponthiaux, Francois Wenger, *Tribocorrosion study of Co-CeO<sub>2</sub> nanocomposite Coating obtaining by Electrodeposition*, Workshop PhD Expert & Bilateral Project PHC Brâncuși NanoSurf 02, 22-23 iulie 2010, Galați.

**5.** Lidia Benea, Marian Neacsu, **Florentina Simona Șorcaru**, Pierre Ponthiaux, Francois Wenger, Elena Drugescu, *Tribocorrosion Study of Al-Zn-Mg-Cu Alloy in NaCl Solution*, Workshop PhD Expert & Bilateral Project PHC Brâncuși NanoSurf 02, 22-23 iulie 2010, Galați.

**6.** Lidia Benea, **Florentina Simona Șorcaru**, Pierre Ponthiaux, Francois Wenger, Eliza Mardare-Dănăilă, *Cobalt - CeO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings Prepared by Electrodeposition*, 8<sup>th</sup> International Symposium On Electrochemical Micro & Nanosystem Technology 21-24 September 2010, Cannes - Mandelieu, Franța.

**7.** Lidia Benea, **Florentina Simona Șorcaru**, Eliza Mardare-Danaila, Ștefan Baltă, *Co-electrodeposition of Nano and Microsized ZrO<sub>2</sub> Particles with Cobalt*, 8<sup>th</sup> International Symposium On Electrochemical Micro & Nanosystem Technology 21-24 September 2010, Cannes - Mandelieu, Franța.

**8. Florentina Simona Șorcaru**, Lidia Benea, Pierre Ponthiaux, Francois Wenger, *Nanocomposite Layers Prepared by Electrochemical Codeposition of Nano-CeO<sub>2</sub> with Cobalt*, 61<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry Electrochemistry from Biology to Physics, September 26<sup>th</sup> - October 1<sup>st</sup>, 2010, Nice, Franța.

**9. Florentina Simona Șorcaru**, Ștefan Baltă, Lidia Benea, Eliza Mardare, *Electrochemical investigation of codeposition of ZrO<sub>2</sub> nano and microsized particles with cobalt*, 61<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry Electrochemistry from Biology to Physics, September 26<sup>th</sup> - October 1<sup>st</sup>, 2010, Nice, Franța.

**10. Florentina Simona Șorcaru**, Lidia Benea, Pierre Ponthiaux, Francois Wenger *Performances of nanostructured Co/ZrO<sub>2</sub> composite coatings under tribocorrosion conditions in Hank SBF solution*, International Workshop „Research quality in doctoral school increased industrial and international visibility” 13 – 14 July 2011, Galați.

### **D. Contracte:**

**1.** Asistent cercetare în cadrul Proiectului de cercetare cooperare internațională – Bilateral Romania – Franța, PHC-Brancuși, Cod/19603 PC/2008, *Etude de depots composites nanostructures pour surfaces fonctionnelles*, (2009-2010).

**2.** Membru în cadrul programului, *Tehnologii de fabricație pentru produsele plate din oțeluri speciale cu valoare adăugată ridicată*, Nr.crt.71012/2007 (2007-2010).

**3.** Membru în cadrul programului *Controlul integrat al proceselor de mediu (aer, apă, sol) în Euroregiunea Dunărea de Jos zona Cahul-Galați* 2004/016-941.01.01.04/ 30.11.2006 (2007-2010).

**4.** Membru în cadrul programului *Tehnologii avansate și ecologice de realizare a materialelor de protecție pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziune – ECOVER*, Programul 5 –INOVARE CONTRACT nr. 142/2008 (2008-2010).



## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ:

- [1] E. Grunwald, L. Mureșan, G. Vermeșan, H. Vermeșan, A. Culic, *Tratat de galvanotehnică*, Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj, 2005, ISBN 973-686-625-4.
- [3] L. Benea, *Electrodepuneri compozite în teorie și practică*, Ed. Porto-Franco, Galați, 1998, ISBN 973 557 490 X.
- [5] K. Jiang, *Electrochemical Co-deposition of Metal-Nanoparticle Composites for Microsystem Applications*, School of Mechanical Engineering, University of Birmingham, UK, 2004, 391-412.
- [6] M. H. Fini, A. Amadeh, *Corrosion Resistance of AZ91 Magnesium Alloy with Pulse Electrodeposited Ni-SiC Nanocomposite Coating*, Journal of Nano Electronic Physics, 4(1), 2012, 01008-1.
- [7] L. M. Chang, M. Z. An, H. F. Guo, S. Y. Shi, *Microstructure and properties of Ni-Co/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings by pulse reversal current electrodeposition*, Applied Surface Science, 253, 2006, 2132–2137, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.04.018>.
- [8] G. Cârâc, A. Bund, D. Thiemig, *Electrocodeposition and characterization of cobalt lanthanide oxides composite coatings*, Surface & Coatings Technology 202, 2007, 403–411, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.005>.
- [9] A. Gomes, I. Pereira, B. Fernandez, R. Pereiro, *Electrodeposition of Metal Matrix Nanocomposites: Improvement of the Chemical Characterization Techniques*, Advances In Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications, 21, 2011, 503-526.
- [10] R. C. Alkire, D. M. Kolb, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, 7, 2002, 1 - 347, ISBN: 3-527-29830-4, <http://www.wiley-vch.de>.
- [26] C. Buelens, J. P. Celis, J. R. Roos, *Electrochemical aspects of the codeposition of gold and copper with inert particles*, Journal of Applied Electrochemistry, 13, 1983, 541-548.
- [27] J. P. Celis, J. R. Roos, *Kinetics of the Deposition of Alumina Particles from Copper Sulfate Plating Baths*, Journal Electrochemical Society, 124 (10), 1977, 1508-1511.
- [28] P. M. Vereecken, I. Shao, P. C. Seanson, *Particle Codeposition in Nanocomposite Films*, Journal of the Electrochemical Society, 147, 2000, 2572-2575.
- [29] C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh, *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit*, Surface Coatings Technology, 201, 2006, 371–383, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.123>.
- [30] D. Thiemig, A. Bund, J. B. Talbot, *Influence of hydrodynamics and pulse plating parameters on the electrocodeposition of nickel-alumina nanocomposite films*, Electrochimica Acta, 54, 2009, 2491-2498, <http://144.206.159.178/ft/308/605900/12569824.pdf>.
- [49] N. Guglielmi, *Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths*, Journal of Electrochemical Society, 119, 1972, 1009-1012.
- [50] I. Gurrappa, L. Binder, *Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization-a review*, Science and Technology of Advanced Materials, 9, 2008, 1-11, <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/9/4/043001>.
- [51] E. Rudnik, L. Burzynska, W. Jakubowska, *Codeposition of SiC particles with cobalt matrix*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 41 (1-2), 2010 195-199, <http://www.journalamme.org>.
- [52] E. C. Kedward, C. A. Addison, A. A. B. Tennenet, *The development of a wear resistant electrodeposited composite coating for use on aero engines*, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 54, 1976, 8-10.
- [53] M. Srivastava, V. K. William Grips, K. S. Rajam, *Electrochemical deposition and tribological behaviour of Ni and Ni-Co metal matrix composites with SiC nano-particles*, Applied Surface Science, 253, 2007, 3814-3824, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.08.022>
- [54] E. P. Rajiv, A. Iyer, S. K. Seshadri, *Tribological properties of cobalt-partially stabilized zirconia (PSZ) composites in dry sliding conditions*, Wear, 189, 1995, 100-106.
- [55] P. L. Cavallotti, A. Vincenzo, M. Bestetti, S. Franz, *Microelectrodeposition of cobalt and cobalt alloys for magnetic layers*, Surface and Coatings Technology, 169-170, 2003, 76–80.
- [56] E. P. Rajiv, A. Iyer, S. K. Seshadri, *Influence of various factors of electrodeposition on composite plating of silicon nitride with cobalt*, Bulletin of Electrochemistry 11(7), 1995, 317-323.
- [59] P. Marcus, V. Maurice, *Fundamental aspect of corrosion of metallic materials*, Materials Science and Engineering – vol.II, Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS) 1-11, <http://www.eolss.net/Eolss-sampleAllChapter.aspx>.
- [75] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, The Electrochemical Society Series, ECS-The Electrochemical Society 65 South Main Street Pennington, NJ 08534-2839, <http://w.electrochem.or>.
- [76] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, S. Barril, *Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact*, Wear, 256, 2004, 517-524, DOI:10.1016/S0043-1648(03)00561-1.
- [77] J. P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Tribo-corrosion of materials: interplay between chemical*,



- electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces*, *Wear*, 261 (9), 2006, 939-946, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.027>.
- [78] N. Diomidis, J. P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion-wear components and effect of contact area*, *Wear*, 269, 2010, 93-103, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2010.03.010>.
- [79] D. Landolt, *Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion systems*, *Journal of Physics D*, 39 (15), 2006, 3121-3127, <http://stacks.iop.org/JPhysD/39/3121>.
- [80] L. Benea, P. L. Bonora, A. Borello, S. Martell, *Wear corrosion properties of nano-structured SiC–nickel composite coatings obtained by electroplating*, *Wear*, 249, 2002, 995-1003.
- [81] L. Benea, V. Iordache, F. Wenger, P. Ponthiaux, *Nanostructured SiC–Ni composite coatings obtained by electrodeposition a tribocorrosion study*, *The Annals of “Dunarea De Jos” University of Galati, Fascicle IX Metallurgy and Materials Science*, 1, 2005, 1453-1457.
- [82] R. J. K. Wood, *Tribo-corrosion of coatings: a review*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, 2007, 5502–5521, <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/40/18/S10>.
- [83] S. Mischler, *Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation*, *Tribology International* 41, 2008, 573-583, <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2007.11.003>.
- [84] M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt, *The effect of contact configuration on the tribocorrosion of stainless steel in reciprocating sliding under potentiostatic control*, *Corrosion Science*, 45, 2003, 625–640.
- [85] S. Xianming, Y. Guirong, S. Wenming, Li Jian, Ma Ying, Z. You, *Wear performance of Ni/ZrO<sub>2</sub> infiltrated composite layer*, *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science*, 2012, 73-78, DOI 10.1007/s11595-012-0410-x.
- [86] A. Bidiville, M. Favero, P. Stadelmann, S. Mischle, *Effect of surface chemistry on the mechanical response of metals in sliding tribocorrosion systems*, *Wear*, 263, 2007, 207-217, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2007.01.066>.
- [87] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, *Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal*, *Electrochimica Acta* 46, 2001, 3913-3929.
- [88] A. C. Vieira, A. R. Ribeiro, L. A. Rocha, J. P. Celis, *Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva*, *Wear*, 261, 2006, 994-1001, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.031>.
- [89] M. T. Mathew, P. S. Pai, R. Pourzal, A. Fischer, M. A. Wimmer, *Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications, Overview and Current Status*, *Advances in Tribology*, 2009, 1-12, DOI:10.1155/2009/250986.
- [90] L. Benea, F. Wenger, P. Ponthiaux, J. P. Celis, *Tribocorrosion behaviour of Ni–SiC nano-structured composite coatings obtained by electrodeposition*, *Wear*, 266, 2009, 398-405, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2008.04.018>.
- [91] S.C. Ferreira, E. Ariza, L. A. Rocha, J. R. Gomes, P. Carvalho, F. Vaz, A. C. Fernandes, L. Rebouta, L. Cunha, E. Alves, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, *Tribocorrosion behaviour of ZrOxNy thin films for decorative applications*, *Surface Coatings Technology*, 2005, DOI:10.1016/j.surfcoat.2005.11.083.
- [92] A. Berradja, F. Bratu, L. Benea, G. Willems, J. P. Celis, *Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer’s solution*, *Wear*, 261, 2006, 987–993, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.003>.
- [93] L. Benea, F. Wenger, P. Ponthiaux, J. Peybernès, J. Vallory, *Tribocorrosion mechanism study of stellite-6 and zircaloy-4 a comparison in LiOH–H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solution*, *The Annals of University „Dunarea de Jos” of Galati Fascicle VIII, Tribology*, 2005,35-40, ISSN 1221-4590.
- [94] P. Henry, J. Takadoun, P. Berçot, *Tribocorrosion of 316L stainless steel and TA<sub>6</sub>V<sub>4</sub> alloy in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> media*, *Corrosion Science*, 51, 2009, 1308–1311, DOI:10.1016/j.corsci.2009.03.015.
- [95] A. W. E. Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C. O. A. Olsson, S. Mischler, *Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions*, *Electrochimica Acta*, 49, 2004, 2167–2178, <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2007.02.019>.
- [96] S. Achanta, T. Liskiewicz, D. Drees, J. P. Celis, *Friction mechanisms at the micro-scale*, *Tribology International*, 42, 2009, 1792-1799, <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2009.04.018>.
- [97] M. Azzi, J.A. Szpunar, *Tribo-electrochemical technique for studying tribocorrosion behavior of biomaterials*, *Biomolecular Engineering*, 24, 2007, 443-446, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bioeng.2007.07.015>.
- [98] R. J. K. Wood, D. Sun, M. R. Thakarea, A. F. Rozas, J. A. Wharton, *Interpretation of electrochemical measurements made during micro-scale abrasion-corrosion*, *Tribology International*, 43, 2010, 1218-1227, <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2010.01.004>.
- [99] Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, *Biotribocorrosion of CoCrMo orthopaedic implant materials—assessing the formation and effect of the biofilm*, *Tribology International*, 40 (10–12), 2007, 1492-1499, <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2006.01.016>.
- [100] Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, S. Williams, *Tribocorrosion in implants-assessing high carbon and low carbon Co-Cr- Mo alloys by in situ electrochemical measurements*, *Tribology International*, 39 (12), 2006, 1509-1517, <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2006.01.016>.



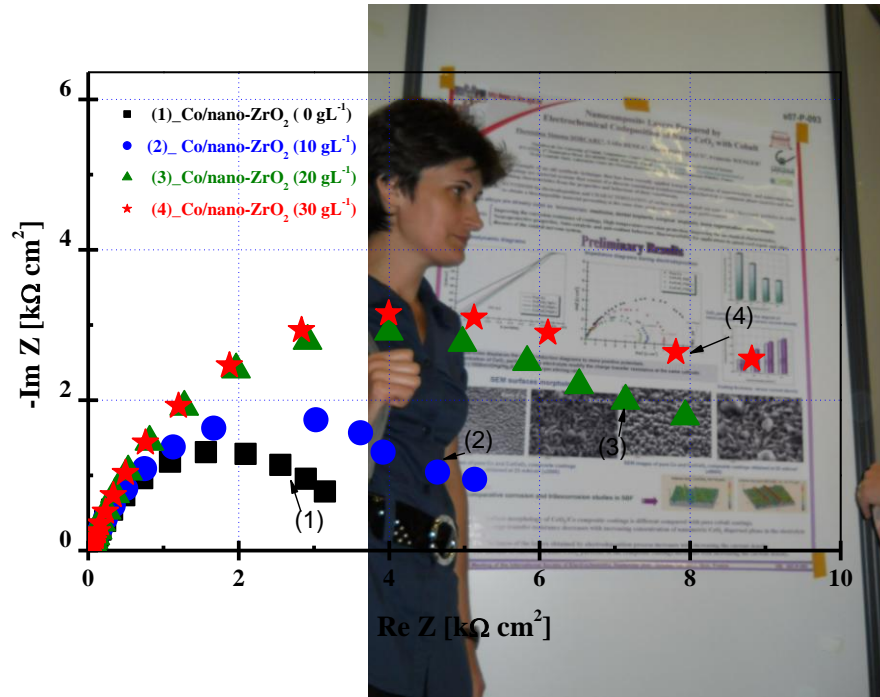
- [101] Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, *Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments*, *Wear*, 263, 2007, 1105-1111, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2007.01.114>.
- [102] F. Bratu, L. Benea, J. P. Celis, *Tribocorrosion behaviour of Ni-SiC composite coatings under lubricated conditions*, *Electrochimica Acta*, 53, 2008, 4557-4563, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.12.027>.
- [103] A. F. Zimmerman, G. Palumbo, K. T. Aust, U. Erb, *Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites*, *Materials Science and Engineering A*, 328, 2002, 137-146.
- [104] Y. Zhou, H. Zhang, B. Qian, *Friction and wear properties of the co-deposited Ni-SiC nanocomposite coating*, *Applied Surface Science*, 253, 2007, 8335-8339, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.047>.
- [105] L. Benea, F. Wenger, P. Ponthiaux, J. P. Celis, *Improved Hardness and Tribocorrosion Properties of Nickel Coatings By Co-Depositing ZrO<sub>2</sub> Micro-Sized Dispersed Phase During Electroplating Process*, *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati Fascicle IX Metallurgy and Materials Science*, 1, 2006, ISSN 1453-083X.
- [126] K. Vathsala, T. V. Venkatesha, *Zn-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: Electrodeposition and evaluation of corrosion resistance*, *Applied Surface Science*, 2011, DOI:10.1016/j.apsusc.2011.05.067.
- [129] A. Calvinontes, K. Grundke, A. Muller, M. Stamm, *Advances for the topographic characterisation of SMC Materials*, *Materials* 2, 2009, 1084-1103, doi:10.3390/ma2031084, [www.mdpi.com/journal/materials](http://www.mdpi.com/journal/materials).
- [148] X. Xia, I. Zhitomirsky, J. R. McDermid, *Electrodeposition of zinc and composite zinc-yttria stabilized zirconia coatings*, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 2009, 2632-2640, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.06.031>.
- [149] G. Cârâc, C. Iticescu, L. Benea, T. Lampke, S. Steinhäuser, *The effect of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed phase in nickel matrix electrocodeposited*, *Revue Roumaine de Chimie*, 52 (11), 2007, 1057-1062.
- [150] O. Mitoşeriu, A. Ciubotariu, L. Benea, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Electrodeposition obtaining and corrosion behaviour of phenol formaldehyde resin/zinc composite coatings*, *The annals of "Dunarea de Jos" University of Galati Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, 2, 2008, ISSN 1453-083X.
- [151] H. Y. Zheng, M. Z. An, *Electrodeposition of Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coatings under ultrasound conditions*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.043>.
- [160] D. F. Susan, K. Barmak, A. R. Marder, *Electrodeposited Ni-Al particle composite coatings*, *Thin Solid Films*, 307, 1997, 133-140.
- [161] L. Benea, F. S. Şorcaru, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Study of ZrO<sub>2</sub>/Co-deposition with cobalt from chloride electrolyte*, *International Scientific Conference, Advanced Materials and Technologies UgalMat 23<sup>th</sup>-24<sup>th</sup> October 2009*, Galati, Romania.
- [162] W. Wang, F. Y. Hou, H. Wang, H. T. Guo, *Fabrication and characterization of Ni-ZrO<sub>2</sub> composite nano-coatings by pulse electrodeposition*, *Scripta Materialia*, 53, 2005, 613-618, Doi:10.1016/j.scriptamat.2005.04.002.
- [163] K. H. Kim, S. H. Lee, N. D. Nam, J. G. Kim, *Effect of cobalt on the corrosion resistance of low alloy steel in sulfuric acid solution*, *Corrosion Science*, 53, 2011, 3576-3587, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.001>.
- [164] L. Shi, C. Sun, P. Gao, F. Zhou, W. Liu, *Mechanical Properties and Wear and Corrosion Resistance of Electrodeposited Ni-Co/SiC Nanocomposite Coating*, *Applied Surface Science*, 252, 2006, 3591-3599, DOI:10.1016/j.apsusc.2005.05.035.
- [165] P. A. Gay, P. Bercot, J. Pagetti, *Electrodeposition and characterisation of Ag-ZrO<sub>2</sub> electroplated coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 140, 2001, 147-154.
- [166] G. Goyal, H. Singh, S. Prakash, *Effect of superficially applied ZrO<sub>2</sub> inhibitor on the high temperature corrosion performance of some Fe, Co and Ni-base superalloys*, *Applied Surface Science*, 254, 2008, 6653-6661, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.042>
- [170] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J. P. Celis, *Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes*, *Wear*, 256, 2004, 459-468, DOI:10.1016/S0043-1648(03)00556-8.
- [171] M. T. Mathew, E. Ariza, L. A. Rocha, A. C. Fernandes, F. Vaz, *TiCxOy thin films for decorative applications: Tribocorrosion mechanisms and synergism*, *Tribology International*, 41 (7), 2008, 603-615, <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2007.11.011>.
- [172] S. Mischler, P. Ponthiaux, *A round robin on combined electrochemical and friction tests on alumina/stainless steel contacts in sulphuric acid*, *Wear*, 248, 2001, 211-225.
- [173] Z. N. Farhat, *Wear resistant composite coatings*, *Materials characterization*, 60, 2009, 337-345, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2008.09.013>.
- [174] L. Benea, P. Ponthiaux, F. Wenger, J. Galland, D. Hertz, J. Y. Malo, *Tribocorrosion of stellite 6 in sulphuric acid medium: electrochemical behaviour and wear*, *Wear*, 256, 2004, 948-953, DOI:10.1016/j.wear.2003.06.003.
- [175] S. Xianming, Y. Guirong, S. Wenming, L. Jian, M. A. Ying, Z. You, *Wear Performance of Ni/ZrO<sub>2</sub> Infiltrated Composite Layer*, *Journal of Wuhan University of Technology Materials Science*, 2012, DOI:10.1007/s11595-012-0410-x.
- [176] Z. A. Hamid, I. M. Ghayad, *Characteristics of electrodeposition of Ni-polyethylene composite coatings*, *Materials Letters*, 53, 2002, 238-243.



[177] Y. J. Xue, X. Z. Jia, Y. W. Zhou, W. Ma, J. S. Li, *Tribological performance of Ni–CeO<sub>2</sub> composite coatings by electrodeposition*, Surface Coatings Technology, 200, 2006, 5677-5681, DOI:10.1016/j.surfcoat.2005.08.002.

[178] A. W. E. Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C. O. A. Olsson, S. Mischler, *Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions*, Electrochimica Acta, 49, 2004, 2167–2178, DOI:10.1016/j.electacta.2003.12.043.

[179] R. Scully, *Polarisation resistance method for determination of instantaneous corrosion rates*, Corrosion, 56, 2000, 199.



--/--

