



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII,  
FAMILIEI ȘI PROTECȚIEI  
SOCIALE  
AMPOSDRU



Fondul Social European  
POS DRU  
2007-2013



Instrumente Structurale  
2007 - 2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
CERCETĂRII  
TINERETULUI  
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



GALATIENSIS

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI  
UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI**

*Facultatea de Științe și Mediu  
Domeniul de doctorat – Inginerie Industrială*

**Cornel Constantin LALĂU**

**Contribuții la obținerea și  
caracterizarea unor bariere cu  
proprietăți anticorozive**

*- Rezumatul tezei de doctorat -*

**Conducător științific:  
Prof. dr. fiz. Constantin Gheorghieș**

**GALAȚI  
2012**

ROMÂNIA  
MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI  
UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI

Strada Domnească nr. 47, cod poștal 800008  
Galați, România  
E-mail: rectorat@ugal.ro



Tel: (+4) 0336-130.109; 0336-130.108; 336-130.104  
Fax: (+4) 0236-461.353  
www.ugal.ro

2963/10.02.2012

Către

Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați vă face cunoscut că în data de 09.03.2012, ora 10, în sala FORINFO a Facultății de Științe și Mediu, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: "CONTRIBUTII LA OBTINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR BARIERE CU PROPRIETĂȚI ANTICOROZIVE", elaborată de domnul/doamna LALĂU CORNEL-CONSTANTIN, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - Inginerie industrială.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- Presedinte:** Prof.univ.dr.ing. Lucian-Puiu GEORGESCU  
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Conducător de doctorat:** Prof.univ.dr.fiz. Constantin GHEORGHIES  
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Referent 1:** Prof.univ.dr.ing. Laurentiu SLĂTINEANU  
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași
- Referent 2:** Prof.univ.dr.ing. Leandru-Gheorghe BUJOREANU  
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași
- Referent 3:** Prof.univ.dr.ing. Mihaela BANU  
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați
- Referent 4:** Prof.univ.dr.chim. Geta CĂRĂC  
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

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.dr.ing. Viorel MINZU

SECRETAR DOCTORAT,

Ing. Luiza AXINTE

## MULȚUMIRI

În primul rând doresc să adresez sincere mulțumiri conducătorului științific al acestei teze, Prof. Dr. Fiz. Constantin Gheorghieș, pentru îndrumarea competentă, încurajarea și susținerea continuă pe tot parcursul elaborării acestei lucrări.

Doresc să mulțumesc și sa-mi exprim profunda recunoștință față de Dna Prof. Dr. Chim. Geta Cârâc pentru îndrumarea competentă, răbdarea și sprijinul permanent acordat, atât științific cât și moral făcând astfel posibilă finalizarea acestei teze.

Mulțumirile mele sincere se îndreaptă către Dl Prof. Dr. Andreas Bund și Dna Dr. Adriana Ispas pentru răbdarea, profesionalismul, discuțiile științifice constructive și pentru sprijinul real acordat pe întreaga perioadă a stagiului în cadrul Institutului de Fizică Chimie și Electrochimie, Universitatea Tehnică din Dresda, Germania, fără de care finalizarea tezei nu ar fi fost posibilă.

Doresc să mulțumesc Universității "Dunărea de Jos" din Galați care prin sprijinul financiar acordat prin intermediul **Proiectului POSDRU – 6/1.5/S/15 Sistem de Management al Burselor Acordate Doctoranzilor- 6853 SIMBAD** mi-a oferit șansa unui stagiu de cercetare extern fără de care finalizarea acestei lucrări ar fi fost greu de realizat.

Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei, colegilor și prietenilor pentru sprijinul lor necondiționat oferit pe parcursul acestor studii.

## CUPRINS

	Numerotare din teză
Lista notațiilor si abrevierilor	1
Lista figurilor	5
Lista tabelelor	12
Valorificarea rezultatelor din teza de doctorat prin lucrări publicate sau comunicate	14
<b>INTRODUCERE</b>	<b>16</b>
<b>CONSIDERAȚII TEORETICE</b>	
<b>CAPITOLUL I.</b>	
<b>STADIUL ACTUAL PRIVIND OBTINEREA DE ACOPERIRI METALICE CU PROPRIETĂȚI ANTICOROZIVE</b>	<b>20</b>
I.1. Procese de coroziune la suprafețe metalice	20
I.1.1. Aspecte generale	20
I.1.2. Tipuri de coroziune	22
I.2. Modalități de protecție anticorozivă	23
I.2.1. Aplicarea unor straturi protectoare anticorozive și refractare	24
I.2.2. Micșorarea agresivității mediului coroziv	25
I.2.3. Modificarea compoziției materialelor metalice	26
I.2.4. Metode electrochimice de protecție anticorozivă	27
I.3. Acoperiri metalice cu rol de protecție anticorozivă	29
I.3.1. Metode de obținere	31
I.3.2. Metode electrochimice	31
I.4. Metode electrochimice de evaluare a rezistenței la coroziune	35

<b>CAPITOLUL II.</b>	
<b>STRATURI COMPOZITE ÎN MATRICE METALICĂ CU EFICIENȚĂ ÎN PROTECȚIA ANTICOROZIVĂ</b>	<b>37</b>
II.1. Aspecte generale	37
II.2. Clasificarea materialelor compozite	38
II.3. Proprietățile straturilor compozite în matrice metalică	40
II.4. StratURI compozite obținute pe cale electrochimică – ACE	42
II.4.1. Factori de influențează în codepunerea metalelor	44
II.4.2. Rolul fazei disperse în codepunere	47
II.5. Materiale compozite în matrice de zinc	50
II.5.1. Metode de obținere a materialelor compozite	50
II.5.2. Procesul de electrodepunere a zincului	53
II.5.2.1. Factori care influențează electrodepunerea zincului	54
II.5.3. Procesul de coroziune al zincului	59
II.6. Utilizări ale materialelor compozite în protecția anticorozivă	61
<b>REZULTATE EXPERIMENTALE PROPRII ȘI INTERPRETARE</b>	
<b>DIRECȚII DE CERCETARE</b>	<b>63</b>
<b>CAPITOLUL III.</b>	
<b>STUDII DE OPTIMIZARE PENTRU OBȚINEREA STRATURILOR DE ZINC PUR PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ</b>	<b>64</b>
III.1. Optimizarea electroliților și stabilirea condițiilor de lucru	65
III.2. Pregătirea substratului pentru electrodepunere	69
III.3. Obținerea acoperirilor de zinc prin electrodepunere	71
III.3.1. Influența densității de curent	72
III.3.2. Influența temperaturii	74
III.4. Concluzii	76
<b>CAPITOLUL IV.</b>	
<b>CONTRIBUȚII PRIVIND OBȚINEREA DE STRATURI COMPOZITE ÎN MATRICE DE ZINC PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ</b>	<b>78</b>
IV.1. Caracterizarea nanoparticulelor de TiO <sub>2</sub> utilizate ca fază dispersă	79
IV.1.1. Proprietăți fizico - chimice și structurale	79
IV.1.2. Evaluarea potențialului zeta	82
IV.2. Mecanismul codepunerii electrolitice	87
IV.3. Contribuții privind obținerea straturilor compozite Zn - nanoTiO <sub>2</sub>	91
IV.3.1. Influența naturii electrolitului	92
IV.3.2. Influența densității de curent	94
IV.3.3. Influența concentrației nanoparticulelor de TiO <sub>2</sub> adăugate în soluțiile de electroliți	97
IV.3.4. Analize EDX în straturile nanocompozite	101
IV.4. Studiul obținerii straturilor de Zn-Ni	104
IV.5. Studiul obținerii straturilor compozite Zn-nanoAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	108
IV.6. Concluzii	110

<b>CAPITOLUL V</b>	
<b>STUDII PRIVIND EVALUAREA REZISTENȚEI LA COROZIUNE A STRATURILOR COMPOZITE ÎN MATRICE DE ZINC</b>	112
V.1. Metode de evaluare a comportării la coroziune pentru straturile de zinc și compozite Zn - nanoTiO <sub>2</sub>	112
V.2. Metoda polarizării potențiodinamice	112
V.2.1. Procedura de lucru și realizarea curbelor Tafel	115
V.2.2. Evaluarea parametrilor electrochimici din curbele de polarizare potențiodinamică	117
V.3. Metoda de impedanță electrochimică	133
V.3.1. Realizarea spectrelor de impedanță electrochimică	134
V.3.2. Determinarea rezistenței la coroziune prin evaluarea diagramelor de Impedanță	139
V.3.3. Studii comparative privind evaluarea rezistenței de polarizare	146
V.5. Concluzii	150
<b>CAPITOLUL VI.</b>	
<b>CONTRIBUȚII PRIVIND CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A STRATURILOR COMPOZITE Zn - nanoTiO<sub>2</sub></b>	153
VI.1. Aspecte microstructurale prin microscopie electronică de scanare (SEM)	154
VI.1.1. Principiul metodei	154
VI.1.2. Rezultate și discuții	155
VI.2. Studiul structurii straturilor compozite prin difracție de radiații X (XRD)	169
VI.2.1. Principiul metodei	169
VI.2.2. Rezultate și discuții	170
VI.3. Concluzii	174
<b>CAPITOLUL VII.</b>	
<b>CARACTERIZAREA MECANICĂ A STRATURILOR COMPOZITE Zn - nanoTiO<sub>2</sub></b>	176
VII.1. Determinarea microdurității straturilor compozite prin metoda Vickers	176
VII.2. Determinarea rezistenței la abraziune a straturilor compozite prin metoda Taber	180
VII.3. Influența nanoparticulelor de TiO <sub>2</sub> asupra proprietăților mecanice ale straturilor	182
VII.4. Concluzii	184
<b>CAPITOLUL VIII.</b>	
<b>CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR</b>	186
<b>Bibliografie</b>	
Numerotarea titlurilor, figurilor și a tabelelor din rezumat corespunde cu cea din teză	191

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

### • Publicații ISI

- 1.C. Gheorghies, I.V. Stasi, **C. C. Lalau**; *Corrosion behavior of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite thin films*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials,11(2), 2009, p. 146 -154.
2. **C. C. Lalau**, G. Carac, A. Ispas, A. Bund, C. Gheorghies; *Characterization of electrodeposited Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*,– subscris la *Surface & Coatings Technology*, 2012.
3. **C. C. Lalau**, A. Ispas, A. Bund, G. Carac, C. Gheorghies; *Microstructure and mechanical properties of Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings electrodeposited from an alkaline bath*,– subscris la *Surface Engineering*, 2012.

### • Publicații BDI

C. Gheorghies, L. Gheorghies, S. Ciortan, V. Paunoiu, A.M. Cantaragiu, **C.C. Lalau**, D. E. Rusu; *Structural Analysis of Alumina Thin Layers Prepared by Controlled Oxidation Process*, The Annals of „Dunarea de Jos” University Galati, Fascicle V, Technologies in Machine Building, 2009, p. 319-322.

### • Capitole in volume științifice

G. Constantin, I. V. Stasi, **C. C. Lalau**; *Corrosion Behavior of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin Films*, Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications, Boreddy Reddy (Ed.), 2011, ISBN: 978-953-307-165-7, InTech.

### • Lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale

6. A.M. Cantaragiu, C. Gheorghies, M.D. Gavril (Donose), D.C. Vladu (Radu), **C.C. Lalau**, *The Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plating corrosion study in certain corrosive environments*, The 10th international conference on colloids and surfaces chemistry; Galati, Romania, June 9-11, 2011 (poster).
5. **C.C. Lalau**, A. Ispas, A. Bund, C. Gheorghies, G. Carac, *Electrodeposition and properties of Zn/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, Symposium - The impact of nanotechnologies and nanomaterials on Industrial Development and Quality of Life - UGALnano2; Galati, Romania, May 19, 2011 (poster).
4. **C.C. Lalau**, A. Ispas, A. Bund, G. Carac, C. Gheorghies, *Corrosion behaviour of Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, 8th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Milano, Italy, March 17-19, 2011 (poster).
3. **C.C. Lalau**, A. Ispas, A. Bund, G. Carac, Constantin Gheorghies, *Characterization of electrodeposited Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, France, September 26 - October 01, 2010 (poster).
2. **C.C. Lalau**, A. Ispas, G. Carac, A. Bund, C. Gheorghies, *Zinc electrodeposition from an acidic sulphate bath*, International Conference on Functional Nanocoatings, Dresden, Germany, March 28-31, 2010 (poster).
1. C. Gheorghies, L. Gheorghies, S. Ciortan, V. Paunoiu, A.M. Cantaragiu, **C.C. Lalau**, *Structural Analysis Of Alumina Thin Layer Prepared By Controlled Oxidation Process*, International Conference New Technologies In Manufacturing, Galati, Romania, September 23-25, 2009 (prezentare orală).

## INTRODUCERE

În contextul pierderilor economice uriașe pe plan mondial datorate degradării prin coroziune a straturilor metalice, se caută permanent soluțiile cele mai avantajoase pentru protecție anticorozivă. În acest context straturile de zinc sunt considerate ca fiind cele mai avantajoase forme de protecție anticorozivă a oțelurilor și nu numai. Straturile de zinc oferă protecție triplă structurilor pe care este aplicat: acționează ca o barieră izolând metalul pe care se aplică de contactul cu mediului coroziv; asigură protecție galvanică de sacrificiu; asigură protecție și la nivelul discontinuităților învelișului datorită acumulării produșilor de coroziune în zonele deteriorate prin crearea unei bariere împotriva acțiunilor unor medii. Deși zincul prezintă o rezistență la coroziune destul de ridicată, durata medie de viață a straturilor este limitată în cazul acțiunii anumitor medii agresive, în special a celor care conțin poluanți industriali. Prin studiul realizat s-a urmărit o îmbunătățire a rezistenței la coroziune a straturilor de zinc pur, prin electrocodepunerea de nanoparticule inerte în matricea metalică. Electrocodepunerea reprezintă o tehnică atractivă de obținere a straturilor nanocompozite, prezentând câteva avantaje față de alte procedee utilizate: costuri de producție scăzute; posibilitatea unei procesări continue, obținerea de acoperiri uniforme și pe suporturi cu forme complexe sau reproductibilitate.

Obiectivul principal al lucrării de doctorat a fost obținerea pe cale electrochimică de straturi compozite de suprafață, multifuncționale, în matrice metalică de zinc, folosind ca fază dispersă nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , pentru a realiza o rezistență la coroziune superioară straturilor metalice clasice.

Se prezintă studii referitoare la stabilirea parametrilor de lucru în procesele de obținere pe cale electrochimică de straturi compozite Zn-nano $\text{TiO}_2$ , folosindu-se două tipuri de electroliți, acid și alcalin, precum și caracterizarea acestora din punct de vedere structural și al rezistenței la coroziune. S-a urmărit în mod special îmbunătățirea rezistenței la coroziune a straturilor compozite Zn-nano $\text{TiO}_2$  comparativ cu depozitele de zinc pur. Au fost evaluate și unele proprietăți mecanice (microduritate, rezistență la abraziune) pentru straturile compozite obținute.

Pentru realizarea straturilor compozite s-au folosit nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ , deoarece acestea posedă proprietăți particulare care pot fi transmise până la suprafața depozitului conferind straturilor electrodepuse proprietăți fizico-chimice dificil de atins cu particule de dimensiuni mai mari. Optimizarea procedeele electrochimice a fost facilitată printr-o înțelegere favorabilă a mecanismului de încorporare a nanoparticulelor în matricea metalică. Obținerea prin procedeul electrochimic a straturilor de zinc și compozite Zn-nano $\text{TiO}_2$ , precum și caracterizarea acestora s-a realizat în laboratoarele Universității Tehnice din Dresda, Institutul de Fizică Chimie și Electrochimie sub atenta îndrumare a domnului Prof. Dr. Andreas Bund și a doamnei Dr. Adriana Ispas, în cadrul mobilității internaționale, cu beneficii financiare prin proiectul POSDRU 6583 - SIMBAD 6/1.5/S/15- în perioada 01.11.2009 – 30.06.2010.

Lucrarea de doctorat cu titlul aprobat: ”*Contribuții la obținerea și caracterizarea unor bariere cu proprietăți anticorozive*” este organizată în două părți principale și structurată în opt capitole pentru direcțiile de cercetare stabilite: obținerea pe cale electrochimică a zincului pur și a straturilor compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, prin optimizarea condițiilor de electrodepunere, studiul factorilor importanți în realizarea unor acoperiri calitative, caracterizarea acestor acoperiri, din punct de vedere morfologic, structural și al rezistenței la coroziune, precum și al unor proprietăți mecanice.

*Capitolul I* este un studiu din literatura și redă o prezentare generală succintă asupra procesului de coroziune a suprafețelor metalice, precum și prezentarea unor modalități de protecție anticorozivă a acestor suprafețe.

În *Capitolul II* se realizează o prezentare privind clasificarea și compoziția materialelor compozite și modalități de obținere pe cale electrochimică a straturilor compozite în matricea metalică. Se fac de asemenea referiri și privind metodele de obținere a straturilor compozite în matrice de zinc, a electrodepunerii zincului, și a procesului de coroziune asupra straturilor de zinc. Rezultatele experimentale proprii și interpretarea structurată pe direcțiile de cercetare amintite anterior sunt prezentate în următoarele șase capitole.

*Capitolul III* prezintă condițiile de obținere a acoperirilor de zinc pur și zinc-dioxid de titan pe cale electrochimică, tipurile de electroliți utilizați și parametrii de lucru.

*Capitolul IV* prezintă stabilirea condițiilor de obținere pe cale electrochimică a straturilor de zinc pur, optimizarea condițiilor prin alegerea electroliților de lucru și a parametrilor de electrodepunere. S-a studiat și influența diverșilor factori cum ar fi natura și compoziția electrolitului (acid, alcalin), densitatea de curent aplicată și temperatura asupra eficienței de curent a depozitelor de zinc obținute din cele două tipuri de electrolit investigat.

*Capitolul IV* prezintă contribuții privind obținerea de straturi compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> în matrice de zinc. Faza dispersă folosită a fost dioxidul de titan de dimensiune nanometrică (21 nm). S-a realizat o caracterizare a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> utilizate ca fază dispersă în acest studiu. După stabilirea tipurilor de electroliți adecvați unor electrodepuneri compozite calitative ce vor fi folosiți și a condițiilor de lucru optimizate, s-a variat cantitatea de nanoparticule de dioxid de titan adăugate în soluția de electrolit, în vederea obținerii unor straturi compozite eficiente cu proprietăți anticorozive superioare. S-a evaluat de asemenea și influența condițiilor de lucru (natura electrolitului, densitatea de curent și concentrația de nanoTiO<sub>2</sub> în soluțiile de electrolit) asupra eficienței de curent a straturilor obținute precum și asupra gradului de includere a nanoparticulelor în matricea metalică de zinc. Gradul de includere a fazei disperse în matricea metalică a fost determinat prin intermediul tehnicii EDX.

În *capitolul V* sunt prezentate studii referitoare la evaluarea rezistenței la coroziune a straturilor de zinc și nanocompozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din cele



două tipuri de electrolit, prin intermediul polarizării potențiodinamice și a spectroscopiei de impedanță electrochimică. Rezistența la coroziune a straturilor investigate a fost apreciată prin determinarea vitezei de coroziune, a densității curentului de coroziune și a rezistenței de polarizare.

**Capitolul VI** prezintă studii asupra caracterizării structurale a straturilor de zinc și compozitele Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din cele două tipuri de electrolit (acid și alcalin), prin intermediul microscopiei electronice de scanare (SEM) și a difracției de radiații X (XRD). S-au efectuat și micrografii SEM în secțiune transversală pentru straturile investigate, pentru a se pune în evidență modul de creștere a cristalelor de zinc și a influenței pe care o exercită încorporarea nanoparticulelor în matricea metalică asupra microstructurii straturilor compozite. Prin intermediul analizei XRD se pune în evidență orientarea cristalografică preferențială a straturilor electrodepuse.

**Capitolul VII** prezintă rezultate experimentale privind caracterizarea mecanică a acoperirilor obținute. Au fost evaluate comparativ microduritatea straturilor electrodepuse precum și rezistența la abraziune pentru straturile de zinc pur și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>. **Capitolul VIII.** Ultimul capitol al lucrării sintetizează concluziile generale ale studiului realizat prin valorificarea unor rezultate în publicații și manifestări științifice, precum și direcții de cercetare ulterioare, ceea ce justifică oportunitatea alegerii subiectului de cercetare.

## CAPITOLUL I.

### STADIUL ACTUAL PRIVIND OBTINEREA DE ACOPERIRI METALICE CU PROPRIETĂȚI ANTICOROZIVE

#### **I.1. Procese de coroziune la suprafețe metalice**

##### ***I.1.1. Aspecte generale.***

Coroziunea se definește în general, ca fiind degradarea unui material, sub acțiunea factorilor de mediu conducând la o înrăutățire a proprietăților până la distrugerea materialului. Coroziunea nu se limitează doar la distrugerea materialelor metalice ci afectează în aceeași măsură materialele plastice, ceramice, betoanele etc. Coroziunea suprafețelor metalelor constă în distrugerea spontană, parțială sau totală a lor, în urma unei reacții chimice, electrochimice sau biochimice, survenite în timpul interacțiunii cu mediul înconjurător. Fenomenul de coroziune și metodele de diminuare a acestora sunt de actualitate pentru cercetătorii din aproape toate domeniile datorită mediilor diverse în care se poate produce coroziunea: în atmosferă, în apa de mare, în sol, coroziunea microbiologică, datorită reactivilor chimici etc. [1].

#### **I.2. Modalități de protecție anticorozivă**

Efectele coroziunii pot fi diminuate sau înlăturate pe diverse cai cum ar fi anularea sau îndepărtarea reactantului catodic depolarizant sau izolarea metalului de mediul ambiant prin interpunerea unei bariere fizice astfel ca solvatarea ionilor metalici să fie puternic inhibată. Această barieră se poate forma de la sine, de

exemplu printr-un proces de pasivare, sau poate fi realizată intenționat prin crearea unui strat de oxid protector sau aplicarea unui strat de acoperire reprezentat de un metal, sticlă, mase plastice, sau a unor materiale compozite. Există situații în care aplicarea acestor bariere este imposibilă și în aceste cazuri se pot folosi așa-numiții inhibitori de coroziune adăugați în mediul coroziv și care acționează prin crearea unui filtru absorbantiv la suprafața metalului. De asemenea efectele coroziunii pot fi evitate prin realizarea unei bariere electronice care conferă metalului imunitate termodinamică. Alegerea metodei optime de protecție anticorozivă depinde de natura coroziunii, de condițiile în care se manifestă și de eficacitatea metodei. Deseori se apelează și la combinarea a două metode de protecție, efectul astfel obținut fiind superior celui oferit de folosirea unei singure metode.

Metodele de protecție anticorozivă se pot clasifica în două mari categorii:

*Metode ce au la bază crearea unor bariere cinetice* ce presupun îndepărtarea depolarizantului catodic, inhibarea reacțiilor și izolarea metalului de mediul coroziv prin realizarea de acoperiri protectoare de natură diferită.

*Metode bazate pe mărirea stabilității termodinamice* ce presupun alierea cu anumite metale și polarizarea catodică. În vederea asigurării unei protecții anticorozive eficiente a materialelor, trebuie să se țină seama de ansamblul proprietăților chimice, mecanice și termice ale acestuia precum și de destinația finală a produsului ce se dorește a fi protejat. Cele mai uzuale metode de protecție împotriva coroziunii se bazează pe acoperirea suprafețelor metalice cu straturi protectoare, micșorarea agresivității mediului coroziv și pe aplicarea unor metode electrochimice de protecție eficiente [9-21].

## CAPITOLUL II.

### STRATURI COMPOZITE ÎN MATRICE METALICĂ CU EFICIENȚĂ ÎN PROTECȚIA ANTICOROZIVĂ

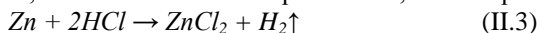
#### II.1. Aspecte generale

Materialele compozite (MC) sunt amestecuri de două sau mai multe componente, ale căror însușiri se completează reciproc, rezultând un material cu proprietăți superioare fiecărui component în parte. Domeniul MC se află într-o extindere continuă și rapidă, existând un număr imens de combinații posibile între două sau mai multe componente, avantajul major constând în posibilitatea modelării proprietăților și obținerea, în acest fel, a unei game variate de materiale a căror utilizare se poate extinde în aproape toate domeniile tehnicii [23-29].

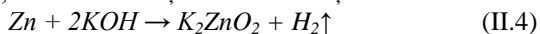
#### II.5. Materiale compozite în matrice de zinc

##### II.5.1. Metode de obținere a materialelor compozite în matrice de zinc

Zincul face parte din grupa metalelor electo-negative, având în soluții apoase un potențial electronegativ foarte ridicat: potențialul normal al zincului în raport cu electrodul de hidrogen este de 0,76V. Din această cauză zincul se dizolvă ușor în soluții acide, formând sărurile corespunzătoare, de exemplu:



Fiind un metal amfoter, zincul se dizolvă și în soluții concentrate de hidroxizi alcalini, formând zincăți conform ecuației:



Solubilitate bună în acizi și hidroxizi are numai zincul care conține impurități de alte metale, zincul chimic pur nu se dizolvă în aceștia (reacția decurge cu viteză extrem de mică) deoarece hidrogenul care se degajă din această reacție are o supratensiune ridicată față de zinc.

Straturile cu zinc au o bună rezistență la coroziune în majoritatea mediilor neutre mai ales dacă sunt combinate cu tratamente de pasivare cu cromați sau fosfați. La expunerea în atmosferă zincul oferă o bună protecție anticorozivă oțelurilor, dar în mediu rural și în mediu marin în condiții de umiditate și poluare cu cloruri scade eficacitatea acestuia la coroziune și astfel se folosesc straturile cu cadmiu. Zincul este de preferat ca straturi pentru oțelurile utilizate în apă sau în mediu marin, deoarece nu este toxic și poate fi de asemenea utilizat în aplicații ce necesită sudare. Principalele metode pentru obținerea straturilor de zinc sunt: metoda de acoperire la cald (hot-dipping) – reprezintă cufundarea diverselor substraturi în zinc topit, la cald; cementarea sau metoda difuziunii termice; metalizarea cu ajutorul unui pulverizator; procedeul de contact; procedeul electrolitic.

#### ***II.5.2.1. Factori care influențează electrodepunerea zincului***

Pentru obținerea straturilor de zinc pe cale electrochimică se pot utiliza mai multe tipuri de electroliți: acizi, alcalini cu cianuri și alcalini fără cianuri (de zincăți) (tabel II.2.). În toți electroliții zincul se regăsește sub formă de ioni bivalenți ( $\text{Zn}^{2+}$ ).  **Tabelul II.2. Compoziții ale electroliților folosiți la electrodepunerea zincului (în teza).**

#### ***II.5.3. Procesul de coroziune al zincului***

Acoperirile de zinc sunt utilizate pe scară largă pentru a proteja oțelul. Acestea sunt foarte potrivite pentru acest scop, deoarece zincul este ieftin, procesele de acoperire sunt ușor de realizat și oferă o foarte eficientă protecție galvanică [93]. Coroziunea zincului este un proces electrochimic în care zincul este oxidat cu reducerea simultană a ionilor de hidrogen sau de oxigen dizolvat în electrolit. Oxidare urmează următoarea reacție:

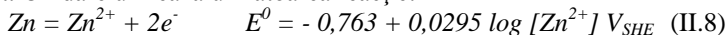


Figura II.7 (în teză) prezintă diagrama Pourbaix pentru zinc în soluții apoase. Liniile solide, calculate din ecuația (II.8), presupunând concentrația  $\text{Zn}^{2+}$  în soluție ca fiind  $10^{-4}$  M, definesc regiunile de stabilitate pentru diferitele specii de zinc, solid și dizolvat, precum și condițiile de coroziune și pasivare ale zincului. De asemenea, sunt reprezentate în figură și potențiale de coroziune pentru zinc, raportate în diferite studii în funcție de pH [94].

## DIRECȚII DE CERCETARE

- Obținerea de straturi compozite în matrice de zinc pe cale electrochimică, din două tipuri de electrolit, acid și alcalin, folosind ca fază dispersă nanoparticule de dioxid de titan.
- Optimizarea compoziției electroliților utilizați pentru obținerea prin metoda electrochimică a straturilor de zinc pur și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>.
- Studiul influenței parametrilor de lucru asupra obținerii pe cale electrochimică a acoperirilor compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>.
- Caracterizarea nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> prin măsurarea potențialul zeta al particulelor în funcție de pH.
- Studiul efectului încorporării particulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea metalică privind electrocristalizarea zincului, structura și proprietățile straturilor compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>.
- Studii privind comportarea la coroziune a acoperirilor de zinc pur și a acoperirilor compozite prin teste de coroziune folosind metodele de polarizare potențiodinamică (LP) și impedanță spectroscopică electrochimică (EIS).
- Caracterizarea structurală a depunerilor obținute prin microscopie de scanare electronică (SEM) și difracție de radiații X (XRD).
- Caracterizarea unor proprietăți mecanice ale acoperirilor realizate, prin evaluarea microdurității Vickers respectiv a rezistenței la abraziune.

## CAPITOLUL III.

### STUDII DE OPTIMIZARE PENTRU OBȚINEREA STRATURILOR DE ZINC PUR PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ

#### III.1. Optimizarea electroliților și stabilirea condițiilor de lucru

Pentru realizarea straturilor de zinc s-a utilizat un echipament format din: potențostat tip GAMRY Instruments Reference 600, termostat (NESLAB RTE – 110), un agitator magnetic (IKAMAG RCT) și o celulă electrochimică standardizată. S-au testat patru electroliți de tip acid și de tip alcalin. S-au utilizat volume de soluție de 200ml și 250 ml, experimentele având loc la temperaturile de 25°C (în cazul electrolitului acid) și 60°C (în cazul electrolitului alcalin).

S-a folosit un sistem electrochimic format din trei electrozi în care electrodul de lucru, WE, (catodul) a fost reprezentat de către plăcuțe de oțel, electrodul auxiliar, CE, (anodul) a fost reprezentat de un panou cilindric de zinc (pentru electrolitul acid) și o plasă de platină (pentru electrolitul alcalin) iar electrodul de referință, SCE, a fost electrodul saturat de calomel (SCE KE10, KSI Meinsberg, Germany). Materialele suport folosite pentru electrodepunere au fost confecționate din foi de oțel, cu grosimea de 0,25 mm. În vederea obținerii straturilor, probele au fost plasate într-un suport special care permite doar unei singure părți din probă să intre în contact cu soluția de electroliză. Suprafața activă a acestora a fost 2,3 cm<sup>2</sup>. Electrodepunerile au fost realizate din două tipuri de

electrolit, acid și alcalin. Pentru aceasta au fost experimentați o serie de electroliți, dar rezultate bune s-au obținut doar pentru două compoziții ale electrolitului de zincare. Alegerea electroliților s-a făcut având în vedere ca straturile obținute să aibă următoarele caracteristici: să fie aderente; să nu prezinte fisuri și să nu fie poroase; grosimea de strat rezultată din electrodepunere să fie destul de mare pentru a putea supune probele unor investigații în vederea determinării unor proprietăți fizice, chimice și mecanice. Compoziția chimică și parametrii de lucru pentru electroliții testați sunt redată în tabelele III.2 și III.3.

**Tabelul III.2.** Tipuri de electroliți acizi utilizați pentru electrodepunerea zincului

Tip electrolit	Compoziții	Compoziția, g L <sup>-1</sup>	Parametrii de electrodepunere
I	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaCl	350 36 20	Temperatura: 25-40°C Densitate de curent: 1 – 10 A/dm <sup>2</sup> Q: 170 C pH: 4,5-5; viteză de agitare: 500 și 1000 rpm
II	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NaCl H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	200 80 40 16	Temperatura: 25-60°C Densitate de curent: 1 – 10 A/dm <sup>2</sup> Q: 170 C pH: 4,5-5; viteză de agitare: 500 și 1000 rpm

**Tabelul III.3.** Tipuri de electroliți alcalini utilizați pentru electrodepunerea zincului

Tip. electrolit	Compoziții	Compoziția, g L <sup>-1</sup>	Parametrii de electrodepunere
III	ZnO NaOH	10 100	Temperatura: 25-60°C Densitate de curent: 1 – 10 A/dm <sup>2</sup> Q: 170 C pH: 10-11; viteză de agitare: 500 și 1000 rpm
IV	ZnCl <sub>2</sub> K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	54,5 496	Temperatura: 25-60°C Densitate de curent: 1 – 10 A/dm <sup>2</sup> Q: 170 C pH: 9,5; viteză de agitare: 500 și 1000 rpm

În cazul electrolitului de tip I s-au obținut depuneri aderente, omogene în intervalul de densități de curent cuprins între 3-5 A/dm<sup>2</sup>, la timpi de electrodepunere mici, însă controlul pH-ului și menținerea acestuia în limitele 4,5-5, s-a dovedit a fi extrem de dificil de realizat, depunerile pierzându-și calitatea odată cu creșterea rapidă de pH, devenind în timp suprafețe rugoase, prezentând multe pittinguri, astfel ca s-a renunțat la experimentarea ulterioară. De asemenea prezența ionilor de Zn<sup>2+</sup> în cantitate prea mare (350 g/L) nu se justifică, deoarece la obținerea electrodepuerilor s-a utilizat anod de zinc pur 99,9%.

În cazul electrolitului tip III (tip alcalin) depunerile obținute au prezentat un aspect necorespunzător calitativ, fiind negre, spongioase și pulverulente prezentând o aderență scăzută pe întreg intervalul de densități de curent cercetat, iar randamentul depunerilor a fost scăzut, cuprins între 25-40%.

Astfel, pentru studiul experimental s-au ales electroliții tip II și tip IV deoarece straturile de zinc obținute au prezentat o aderență bună, au fost uniforme iar grosimea stratului depus a fost relativ mare, permițând o analiză ulterioară

complexă a acestor depuneri. Stabilitatea crescută a electrolitului II s-ar putea datora prezenței în compoziția lui a acidului boric ( $H_3BO_3$ ), datorită efectului de tamponare pe care îl prezintă, favorizând depunerile.

În cazul *electrolitului alcalin tip IV*, acesta a manifestat de asemenea o stabilitate bună, datorită efectului complexant pe care îl prezintă pirofosfatul de potasiu ( $K_4P_2O_7$ ) aflat în compoziția electrolitului asupra ionilor  $Zn^{2+}$ . Prezența pirofosfatului de potasiu în soluția de electrolit, permite lucrul la un pH alcalin fără precipitarea oxizilor și hidroxizilor asociați ionilor de zinc.

### **III.3. Obținerea straturilor de zinc prin electrodepunere**

Pentru realizarea depozitelor de zinc, electrodepunerea s-a realizat la 25 °C, utilizând curentul direct (DC), din cele două tipuri de electrolit, acid (tip II) și alcalin (tip IV), pentru densități de curent variind între  $3A/dm^2$  și  $5 A/dm^2$ , la o sarcină totală  $Q = 170 C$ , deoarece s-a urmărit obținerea unor straturi de grosimi aproximativ egale în vederea investigării mult mai riguroase a proprietăților fizice, chimice, mecanice și de rezistență la coroziune. Valoarea teoretică a grosimii straturilor a fost de 35 microni, însă datorită naturii electroliților și condițiilor de electrodepunere, valorile practice ale grosimilor depunerilor au fost mai mici, mai ales în cazul straturilor obținute din electrolitul alcalin. Viteza de rotație a agitatorului a fost de 500 rpm și 1000 rpm.

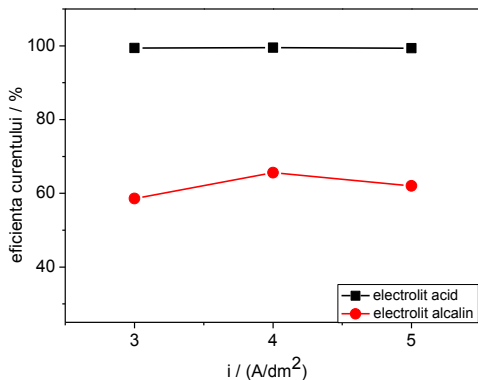
#### ***III.3.1. Influența densității de curent***

Se cunoaște faptul că densitatea de curent respectiv potențialul de electrod pot varia pe suprafața electrodului de la zonă la alta. Creșterea densității de curent determină creșterea vitezei de migrație a ionilor în spațiul catodic. Această situație conduce în majoritatea cazurilor la formarea unor straturi cu structură fină ca urmare a înmulțirii nucleelor de cristalizare pe suprafața catodului [118].

Straturi de zinc calitativ bune, uniforme, cu aderență bună la substratul metalic, s-au obținut din cele două tipuri de electrolit, acid (tip II) și alcalin (tip IV), pentru densități de curent între  $3 A dm^{-2}$  și  $5 A dm^{-2}$ . La densități de curent mai mari, până la  $10 A dm^{-2}$  straturile produse au fost spongioase, casante cu tendință pronunțată de exfoliere, prezentând efecte de margine foarte pronunțate în special în cazul depozitelor produse din electrolitul alcalin. Depunerile realizate la densități de curent mai mici de  $3 A dm^{-2}$ , din ambele tipuri de electrolit, prezintă de asemenea un aspect necorespunzător, fiind neuniforme.

Rezultatele obținute în intervalul de densități de curent  $3 A dm^{-2}$ -  $5 A dm^{-2}$  au evidențiat diferențe importante între straturile realizate din cele două tipuri de electrolit, în ceea ce privește eficiența de curent. În cazul straturilor produse din electrolitul acid (tip II), s-a obținut o eficiență de curent ridicată, de peste 99% pentru tot domeniul de valori ale densității de curent [121]. În schimb, pentru straturile de zinc produse din electrolitul alcalin, eficiența de curent maximă a fost de 65,6 %, obținută la  $4 A dm^{-2}$ , și manifestă o tendință de scădere o dată cu creșterea densității de curent. Dependența eficienței curentului depozitelor obținute

din cele două tipuri de electrolit, în funcție de densitatea de curent este redată comparativ în figura III.3. În urma cercetărilor s-a stabilit că în cazul electroliților de zincare aleși (electrolit acid tip II și electrolit alcalin tip IV) intervalul de densități de curent optim pentru producerea straturilor de zinc, este cuprins între 3 A dm<sup>-2</sup> și 5 Adm<sup>-2</sup>.

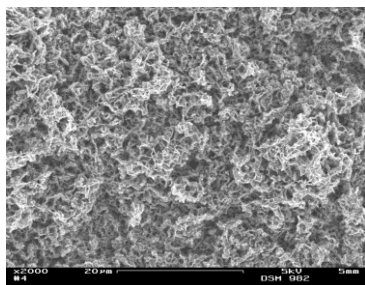


**Figura III.3.** Variația comparativă a eficienței curentului la depunerile de zinc pur în funcție de densitatea de curent

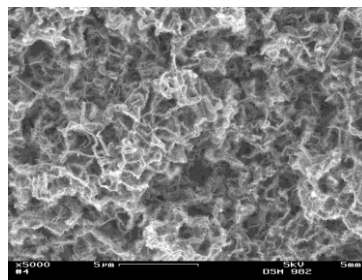
### III.3.2. Influența temperaturii

De asemenea, s-au efectuat experimente în vederea studierii efectului temperaturii asupra depozitelor de zinc obținute. Se cunoaște faptul că la creșterea temperaturii vâscozitatea soluțiilor de electroliți scade, având loc o micșorare a polarizării catodice. S-au produs depuneri de zinc, din electroliții aleși (tip II și tip IV), la temperaturi de 25, 40 și 60 °C. În cazul electrolitului acid (tip II), cele mai bune straturi s-au obținut la 25 °C, la temperatura de 40 °C, straturile au prezentat un aspect necorespunzător, suprafața de depunere a fost diminuată, metalul depunându-se doar în centrul substratului unde se constată prezența pittingurilor, iar la marginile catodului depunerea având un aspect pulverulent, cu o aderență scăzută la suportul metalic[121]. Odată cu creșterea temperaturii la 60 °C, toate depozitele s-au prezentat spongioase, cu aspect negru, având tendință de desprindere de pe suportul metalic (figura III.4.), constatându-se o puternică degajare de hidrogen la catod, pH-ul soluțiilor de electroliți suferind variații puternice. Straturile de zinc produse din electrolitul alcalin (tip IV) au fost mult mai uniforme, deschise la culoare, lucioase, cristalele formate fiind mici și dense, prezentând aderență bună la substrat, atunci când s-a lucrat la temperatura de 60 °C. În cazul straturilor obținute la temperaturi de 40 °C și 25 °C, depozitele s-au dovedit a fi neuniforme (figura III.5), prezentând pittinguri pe întreaga suprafață de depunere, iar la marginile catodului s-au format depozite sub formă de dendrite

care se desprind cu ușurință în momentul îndepărtării suportului metalic din electrolit.

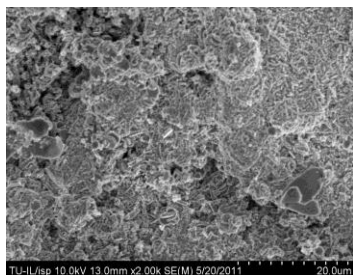


x 2000

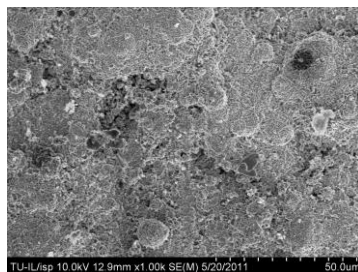


x 5000

*Figura III.4. Micrografie SEM pentru depozitele produse la 60 °C, din electrolit acid (tip II)*



x 2000



x 2000

*Figura III.5. Micrografie SEM pentru depozitele produse la 25 °C, din electrolit alcalin (tip IV)*

## CAPITOLUL IV.

### CONTRIBUȚII PRIVIND OBTINEREA DE STRATURI COMPOZITE ÎN MATRICE DE ZINC PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ

#### IV.1 Caracterizarea nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> utilizate ca fază dispersă

Pentru realizarea straturilor compozite în matrice de zinc s-a folosit ca fază dispersă nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, (de tip AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P 25, Degussa) având un diametru mediu al particulelor de 21 nm, acestea fiind utilizate fără a fi supuse unor tratamente speciale înainte de utilizarea acestora.

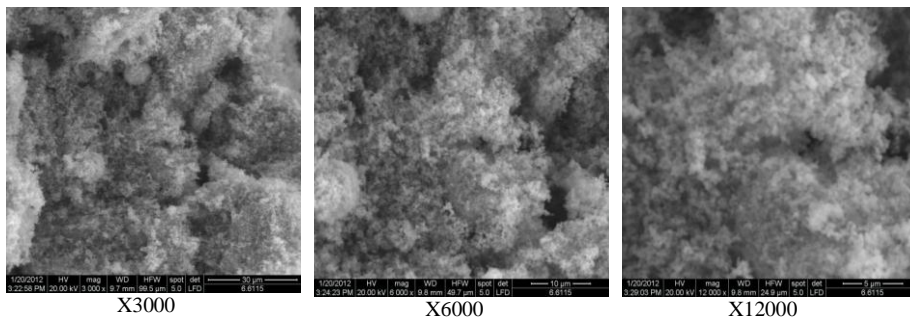
##### IV.1.1. Proprietăți fizico - chimice și structurale

În compoziția TiO<sub>2</sub> P25 domină modificarea anatase cu aproximativ 70 % în detrimentul fazei rutil, care este mult mai stabilă termodinamic. Cele două modificări, anatase și rutil, au aceeași simetrie tetragonală deși prezintă structuri diferite [140].



Prin caracterul lor inert din punct de vedere chimic, după încorporarea lor în depozitul metalic, nanoparticulele reduc suprafața activă, atunci când depozitul vine în contact cu mediul coroziv.

S-au realizate și micrografiile SEM, care redau structura nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  P25 utilizate în experimente, prezentate fiind în figura IV.2.



*Figura IV.2. Micrografiile SEM pentru nano particulele de  $\text{TiO}_2$  P25, realizate la diferite magnificații*

Se constată o structură „afânată” a nanoparticulelor, acestea găsiindu-se sub formă de mici aglomerări, însă păstrând dimensiunile nanometrice, fapt ce este în concordanță cu rezultatele furnizate de analiza TEM.

#### **IV.1.2. Evaluarea potențialului zeta**

Măsurătorile de potențial zeta al nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  au fost realizate prin utilizarea unui echipament Zeta Sizer Nano ZS (Malvern Instruments, Herrenberg) cu care se pot efectua măsurători ale potențialului zeta pentru particule cu dimensiuni de 3,8 nm – 100  $\mu\text{m}$ , utilizând tehnologia M3-PALS [142]). Potențialul zeta a fost măsurat în cele două tipuri de electroliți, acid și alcalin, diluați la  $10^{-3}$  M, precum și în soluție diluată de  $\text{KCl } 10^{-3}$  M, ca electrolit de referință, cu o concentrație de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  în suspensie de 0,2 g  $\text{L}^{-1}$ , în intervalul de pH cuprins între 2 și 12. Valoarea pH-ului a fost ajustată prin intermediul unei unități autotitratoare (MPT 2, Malvern Instruments) cu soluții de 0,25 M  $\text{HCl}$  sau 0,25 M  $\text{NaOH}$ . Se poate afirma că potențialul zeta al nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în soluție de  $\text{KCl } 10^{-3}$  M descrește odată cu creșterea pH-ului (figura IV.7, triunghiuri). Se observă, de asemenea, ca potențialul încărcării nule (PÎN) pentru  $\text{TiO}_2$  se găsește la o valoare a pH-ului de ~ 5,9, fapt ce este în concordanță cu datele raportate de G.A. Parks [144].

În electrolitul acid studiat, potențialul zeta are valori pozitive în intervalul de pH cuprins între 2 și 6,5 (figura IV.7, pătrate), pH-ul de lucru în cazul acestui tip de electrolit fiind 4,5.

În prezența electrolitului alcalin (tip IV) curba de dependență pH- $\zeta$  este deplasată spre valori negative astfel încât nici un potențial al încărcării nule nu a

putut fi găsit în intervalul de pH 2-12 (figura IV.7, cercuri), pH-ul de lucru în cazul acestui tip de electrolit a fost 9,5.

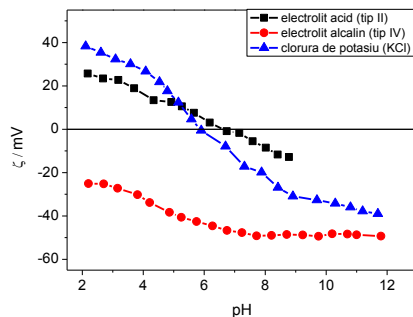
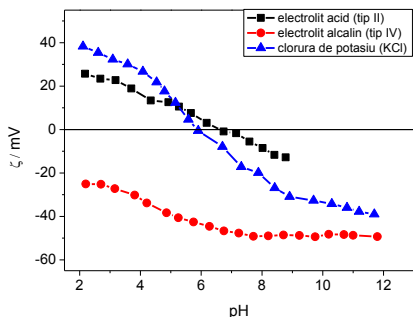


Figura IV.8. Dependența potențialului zeta ( $\zeta$ ) de pH pentru nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  ( $0.2 \text{ g L}^{-1}$ ) în diferite soluții de electroliti ( $10^{-3} \text{ M}$ )

Figura IV.8. Dependența potențialului zeta ( $\zeta$ ) de pH pentru nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  ( $0.2 \text{ g L}^{-1}$ ) în diferite soluții de electroliti ( $10^{-3} \text{ M}$ )

Rezultatele prezentate în figura IV.7 indică faptul că nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  au o suprafață încărcată pozitiv în cazul electrolitului acid respectiv cu sarcini negative în cazul electrolitului alcalin. Pentru a investiga efectul pe care îl au și individual componenții soluțiilor de electroliti experimentați asupra potențialului zeta, s-au efectuat măsurători ale dependenței  $\zeta$ -pH, în soluții diluate  $10^{-3} \text{ M}$ , ale componenților respectivi (figura IV.8).

### IV.3. Contribuții privind obținerea straturilor compozite Zn - nanoTiO<sub>2</sub>

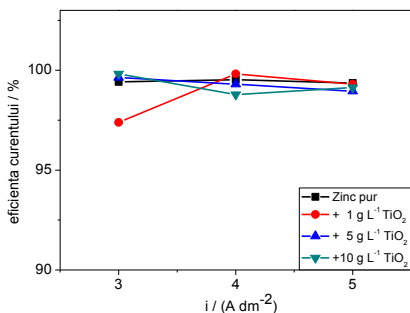
Încercările experimentale s-au realizat pentru densități de curent variind între  $3\text{-}5 \text{ A dm}^{-2}$  și concentrații între  $1 \text{ g L}^{-1}$  și  $10 \text{ g L}^{-1}$  nano-TiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit, la o viteză de agitare de 1000 rpm pentru menținerea constantă a particulelor în suspensie. Experimentele s-au desfășurat la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  în cazul electrolitului acid și la  $60^\circ\text{C}$  în cazul electrolitului alcalin (tabel IV.1.).

Tabelul IV.2. Tipuri de electroliti utilizați pentru obținerea Straturilor compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>

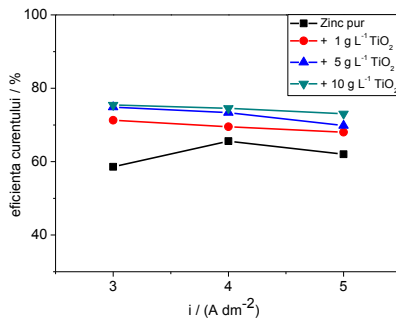
Tip. electrolit	Componenți	Compoziții, $\text{g L}^{-1}$	Parametrii de electrodepunere
acid	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	200	temperatura: $25^\circ\text{C}$ densitate de curent: $3\text{-}5 \text{ A/dm}^2$ Q: 170 C pH: 4,5-5 viteza de agitare: 1000 rpm
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	
	NaCl	40	
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	16	
	nano TiO <sub>2</sub>	1; 5; 10	
alcalin	ZnCl <sub>2</sub>	54,5	temperatura: $60^\circ\text{C}$ densitate de curent: $3\text{-}5 \text{ A/dm}^2$ Q: 170 C pH: 9,5 viteza de agitare: 1000 rpm
	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	496	
	nano TiO <sub>2</sub>	1; 5; 10	

### IV.3.2. Influența densității de curent

Influența densității de curent asupra eficienței curentului în cazul straturilor compozite Zn - nanoTiO<sub>2</sub> realizate din electrolitul acid la diferite concentrații ale nanoparticulelor în soluția de electrolit este redată în figura IV.9. Se observă că în intervalul de densități de curent 3 - 5 A dm<sup>-2</sup> eficiența de curent pentru straturile compozite este superioară, având valori peste 97 %, pentru toate concentrațiile de nanoparticule utilizate (1-10 g L<sup>-1</sup>).



**Figura IV.9.** Influența densității de curent asupra eficienței de curent a straturilor compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolitul acid



**Figura IV.10.** Influența densității de curent asupra eficienței curentului în cazul straturilor compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolit alcalin

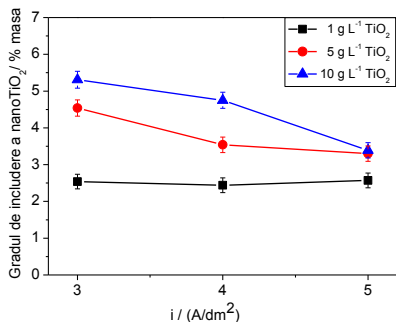
Se constată în cazul straturilor compozite o eficiență de curent mai mare pentru toate cele trei concentrații de nanoparticule din electrolit, comparativ cu straturile de zinc pur obținute în aceleași condiții de electrodepunere.

Valoarea cea mai mare a eficienței curentului pentru depozitele compozite, de 75,5 % a fost obținută la 3 A dm<sup>-2</sup>, în cazul straturilor electrodepuse la o concentrația maximă de nanoparticule în soluția de electrolit (10 g L<sup>-1</sup>) iar cea mai mică eficiență de curent este întâlnită la 5 A dm<sup>-2</sup>, pentru straturile compozite obținute la concentrația minimă de TiO<sub>2</sub> în electrolit (1 g L<sup>-1</sup>).

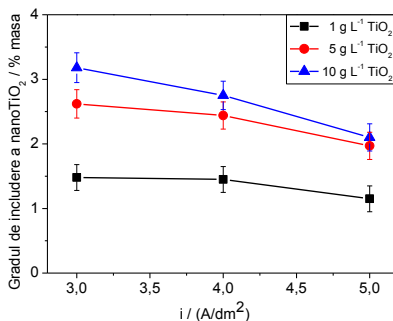
Densitatea de curent influențează de asemenea și gradul de încorporare al particulelor în matricea metalică de zinc. Conținutul de fază dispersă inclusă în matricea metalică descrește odată cu creșterea densității de curent de la 3 A dm<sup>2</sup> la 5 A dm<sup>2</sup>, pentru straturile compozite produse din ambele tipuri de electrolit (figura IV.11. și figura IV.12.)

Cel mai mare grad de încorporare, de 5,31 % (procente de masă), s-a obținut la densitatea de curent de 3 A dm<sup>-1</sup> pentru straturile obținute din electrolitul acid, la concentrația maximă de fază dispersă în soluția de electrolit (10 g L<sup>-1</sup>) (figura IV.11). Un grad de incluziune inferior a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> s-a remarcat în cazul straturilor compozite produse din electrolitul alcalin, unde conținutul maxim de nanoTiO<sub>2</sub> a fost de 3,15 % (procente de masă), obținut pentru

straturile electrocodepuse la  $3 \text{ A dm}^{-1}$  pentru concentrația maximă de nanoparticule în electrolit ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ) (figura IV.12).



**Figura IV.11.** Gradul de includere a nanoTiO<sub>2</sub> în matricea de zinc în funcție de densitatea de curent, pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> din electrolitul acid

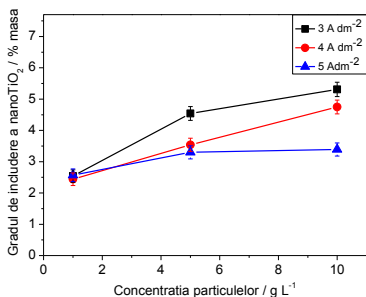


**Figura IV.12.** Gradul de includere a nanoTiO<sub>2</sub> în matricea de zinc în funcție de densitatea de curent, pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> din electrolitul alcalin

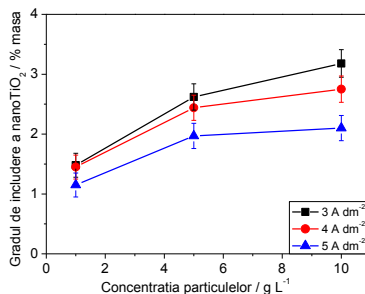
Cea mai mică valoare de includere a fazei disperse, 1,15 % (procente de masă), a fost obținută în cazul electrolitului alcalin la concentrația minimă de  $1 \text{ g L}^{-1}$  nanoparticule în electrolit pentru densitatea de curent de  $5 \text{ A dm}^{-2}$  (figura IV.12).

### IV.3.3. Influența concentrației nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> adăugate în soluțiile de electroliți

Concentrația de nanoparticule din soluțiile de electroliți influențează de asemenea gradul de includere al particulelor în matricea metalică de zinc, după cum reiese din figurile IV.13 și IV.14.



**Figura IV.13.** Efectul concentrației nanoTiO<sub>2</sub> în soluție asupra gradului de încorporare a particulelor în matricea metalică pentru straturile compozite obținute din electrolitul acid



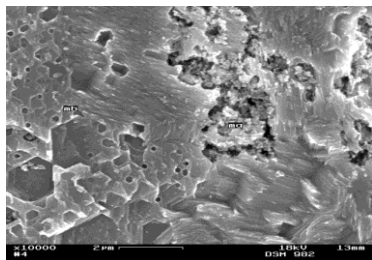
**Figura IV.14.** Efectul concentrației nanoTiO<sub>2</sub> în soluție asupra gradului de încorporare a particulelor în matricea metalică pentru straturile compozite obținute din electrolitul alcalin

Depozitele nanocompozite obținute din electrolitul acid cât și cele obținute din electrolitul alcalin prezintă o creștere a cantității de particule încorporate în

matricea metalică în funcție de creșterea concentrației de particule din electrolit și scăderea densității de curent.

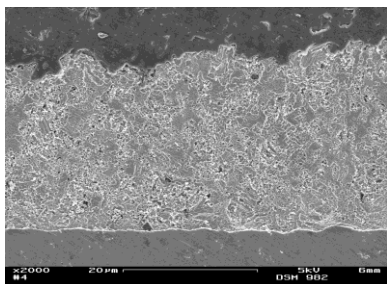
### IV.3.3. Analize EDX în straturile nanocompozite

Prezența nanoparticulelor în matricea metalică a fost pusă în evidență prin utilizarea metodei de dispersiei după energie a radiațiilor X (EDX) precum și a microscopiei electronice cu scanare (SEM).

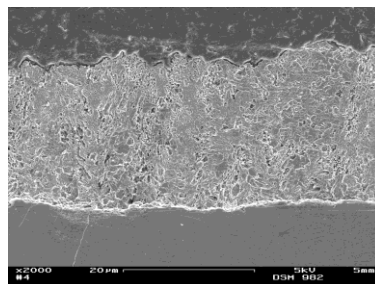


Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element	Wt %	Err. (1-Sigma)
O -K	0.0201	2.465	17.27	4.96	+/-	0.26
Ti-K	0.0567	1.006	6.63	5.70	+/-	0.24
Zn-K	0.8735	1.023	76.09	89.33	+/-	2.08
Total			100.00	100.00		

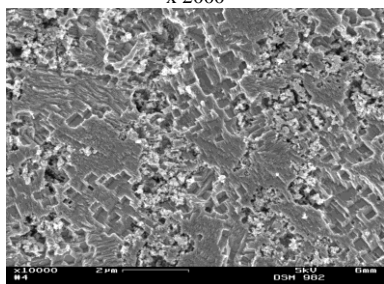
**Figura IV.16.** Imagine SEM și analiză EDX punctuală în secțiune transversală pentru Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținută la 3 A dm<sup>-2</sup> și 10 g L<sup>-1</sup> din electrolitul acid



x 2000

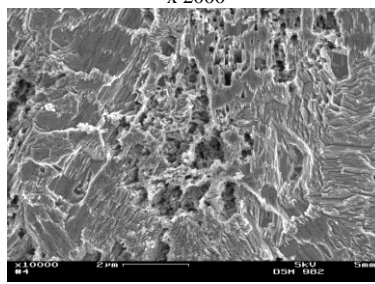


x 2000



x 10000

a)



x 10000

b)

**Figura IV.17.** Micrograful SEM în secțiune transversală la diferite magnificații pentru straturi compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute în diferite condiții de electrodepunere: 3 A dm<sup>-2</sup>, 10 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit: a) electrolit acid; b) electrolit alcalin.

Se remarcă faptul că straturile compozite s-au depus uniform pe întreaga suprafață a suportului, sunt aderente, nu prezintă neregularități, iar faza dispersă este uniform distribuită în matricea metalică de zinc. Rezultatele obținute confirmă că procesul de includere a particulelor de dioxid de titan nu decurge separat de procesul de electrodepunere al zincului.

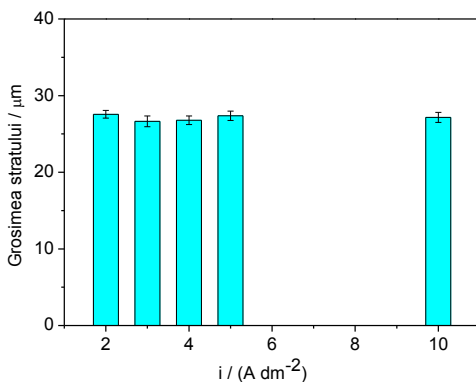
Din figura IV.17. se observă că nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  sunt încorporate în matricea metalică de zinc preferențial sub formă de mici aglomerări, pentru straturile obținute din ambele tipuri de electrolit, afirmație în concordanță cu rezultatele obținute la analiza dimensiunii particulelor de  $\text{TiO}_2$  în suspensie.

#### IV.4. Studiul obținerii straturilor de Zn-Ni

În cazul straturilor de aliaj Zn-Ni s-au obținut depuneri aderente, compacte, strălucitoare, lipsite de defecte, pentru valori ale densității de curent în intervalul  $2 \text{ A dm}^{-2} - 10 \text{ A dm}^{-2}$ .

Pentru determinarea grosimii straturilor și a compoziției aliajului Zn-Ni s-a utilizat tehnica XRF. În figura IV.18 este ilustrată variația grosimii straturilor de aliaj Zn-Ni în funcție de densitatea de curent aplicată.

Se observă că o dată cu creșterea valorii densității de curent grosimea straturilor de aliaj nu variază foarte mult, având valori cuprinse între  $26,63 \mu\text{m}$  pentru straturile obținute la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  și  $27,56 \mu\text{m}$  pentru depunerile obținute la  $2 \text{ A dm}^{-2}$ .



*Figura IV.18. Variația grosimii straturilor de aliaj Zn-Ni în funcție de densitatea de curent aplicată*

Conform analizelor XRF conținutul de Ni în straturile de aliaj Zn-Ni a scăzut odată cu creșterea densității de curent varind între 19,16 At% Ni pentru straturile obținute la  $2 \text{ A dm}^{-2}$  și 13,84 At% Ni pentru depozitele obținute la valoarea maximă a densității de curent aplicate de  $10 \text{ A dm}^{-2}$ . Au fost de asemenea efectuate și analize EDX pe suprafața straturilor de aliaj, datele obținute fiind în concordanță cu măsurătorile înregistrate prin intermediul tehnicii XRF (figurile IV.19).

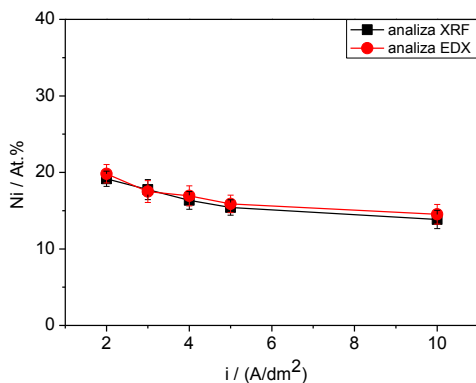


Figura IV.19. Influența densității de curent asupra conținutului de Ni din straturile de aliaj ZnNi

S-a efectuat și analiza morfologică a suprafețelor straturilor de aliaj în vederea evidențierii modului de creștere a cristalelor depozitelor obținute precum și pentru observarea prezenței unor defecte a straturilor electrodepușe.

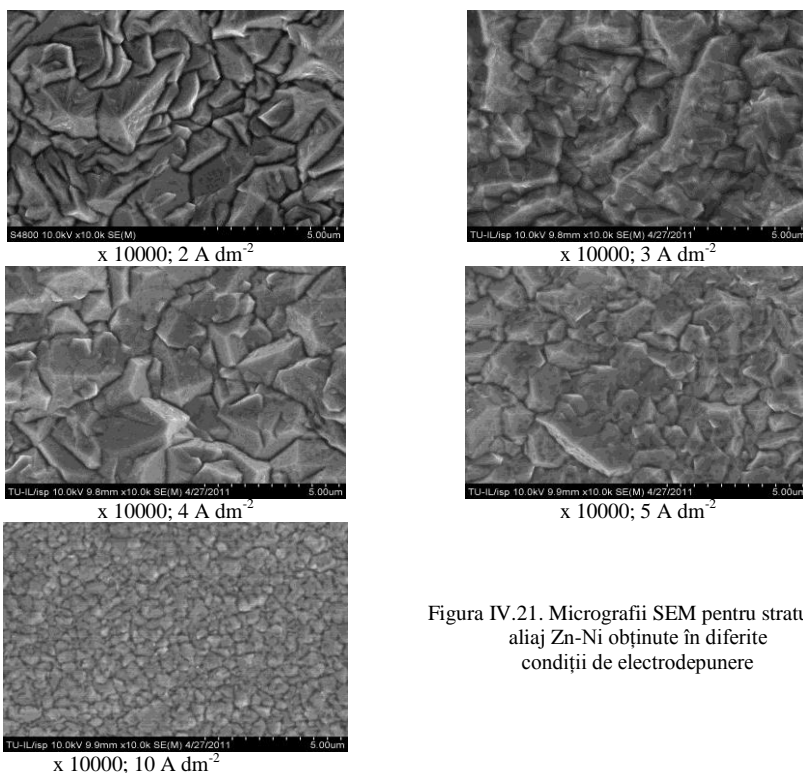


Figura IV.21. Micrografiile SEM pentru straturi de aliaj Zn-Ni obținute în diferite condiții de electrodepunere

## CAPITOLUL V. STUDII PRIVIND EVALUAREA REZISTENȚEI LA COROZIUNE A STRATURILOR COMPOZITE ÎN MĂTRICE DE ZINC

### V.2. Metoda polarizării potențiodinamică

Metodele de polarizare implică modificarea potențialului electrodului de lucru și monitorizarea curentului care se obține funcție de timp sau potențial [181]. Metoda potențiodinamică constă în varierea potențialului electrodului la o viteză determinată prin aplicarea unui curent direct electrodului. Este una dintre cele mai utilizate metode de polarizare pentru determinarea rezistenței la coroziune și este folosită pentru o gamă largă de analize. Testele de polarizare ciclică sunt utilizate de obicei pentru a evalua susceptibilitatea coroziunii în pitting (existența curbei histerezis indică pittingul) [182].

#### VII.2.1. Procedura de lucru și realizarea curbelor Tafel

Pentru efectuarea determinărilor experimentale în vederea determinării rezistenței la coroziune a straturilor nanocompozite Zn – nanoTiO<sub>2</sub>, obținute din cele două tipuri de electroliți, acid și respectiv alcalin, s-a folosit un potențostat/galvanostat model Reference 600 (Gamry Instruments), măsurătorile desfășurându-se în cadrul Universității Tehnice din Dresda, Institutul de Fizică, Chimie și Electrochimie, Germania.

S-a folosit o celulă electrochimică cu trei electrozi: electrodul de lucru (W.E.) constând din proba testată pe a cărei suprafață s-a efectuat măsurarea, contraelectrodul (C.E.) constând dintr-un electrod de platină circular și electrodul de referință (R.E.), un electrod de calomel Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /saturat KCl (SCE = +0,2444 V vs. EHS la 25°C). Sistemul a fost conectat la un computer cu program de analiză Echem Analyst. Probele supuse analizei (electrodul de lucru) au fost montate în celula experimentală astfel încât o suprafață de aprox. 1 cm<sup>2</sup> să fie în contact cu mediul coroziv reprezentat de soluția de clorura de sodiu (0,5 M NaCl) (figura V.1). S-a folosit pentru determinările experimentale ca mediu coroziv clorura de sodiu (NaCl) 0,5 M deoarece această concentrație este similară apei de mare.

Pentru testele de polarizare potențiodinamică s-au folosit următorii parametri: potențialul inițial (I.P.) – 1,4 V (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), potențialul final (F.P.) – 0,8 V și o viteză de scanare de 1,66 V/s. Măsurătorile au fost efectuate după o durată de imersie a probelor în mediul coroziv de 30 minute și respectiv o oră. Valoarea curentului de coroziune s-a calculat cu relația (V.4), iar viteza de coroziune cu relația (V.5):

$$i_{cor} = \frac{1}{2,303R_p} \left( \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \quad (V.4)$$

unde  $i_{cor}$  este curentul de coroziune (A/cm<sup>2</sup>);  $R_p$  rezistența de polarizare (Ω cm<sup>2</sup>);  $\beta_a$  panta Tafel anodică în V/decadă sau mV/decadă a densității de curent;  $\beta_c$  panta



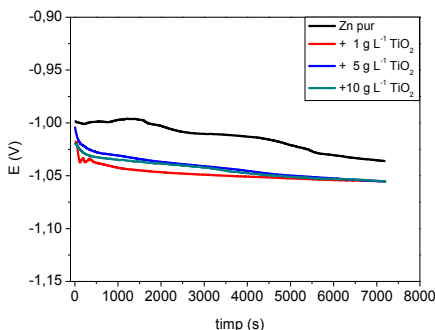
Tafel catodică în V/decadă sau mV/decadă a densității de curent; valoarea  $(\beta_a \cdot \beta_c) / (\beta_a + \beta_c)$  se referă la constanta Tafel.

$$v_{cor} (\text{mm/an}) = \frac{i_{cor} (\mu\text{A/cm}^2) \cdot A \cdot 10}{D (\text{g/cm}^3) \cdot v \cdot 96500} \quad (\text{V.5})$$

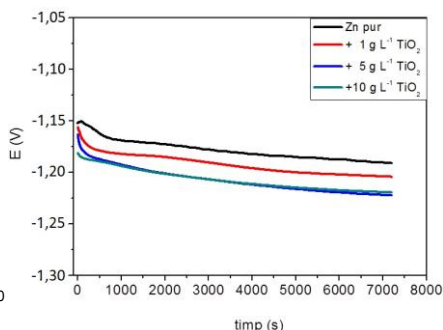
unde,  $i_{cor}$  este densitatea curentului de coroziune calculată cu formulă Stern –Geary; A - masa atomică a metalului; D – densitatea metalului; v – valența metalului.

### VII.2.2. Evaluarea parametrilor electrochimici din curbele de polarizare potențiodinamică

Testele de coroziune au început pentru fiecare probă prin monitorizarea potențialului de coroziune (open circuit potențial – OCP) după imersarea suprafețelor supuse analizei în soluția 0,5 M NaCl, până când acesta a atins o valoare staționară (figura V.2.). Măsurarea potențialului de echilibru a fost făcută timp de două ore pentru fiecare suprafață supusă analizei.



**Figura V.2.** Variația potențialului în funcție de timp în soluție 0,5 M NaCl pentru zinc pur și straturi compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la 3A/dm<sup>2</sup> din electrolitul acid

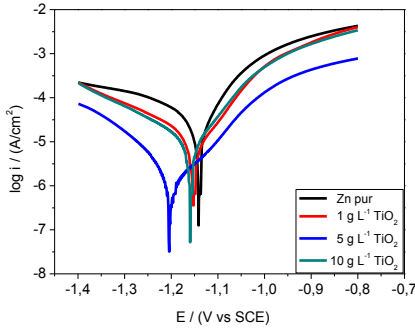


**Figura V.3.** Variația potențialului în funcție de timp în soluție 0,5 M NaCl pentru zinc pur și straturi compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la 3A/dm<sup>2</sup> din electrolitul alcalin

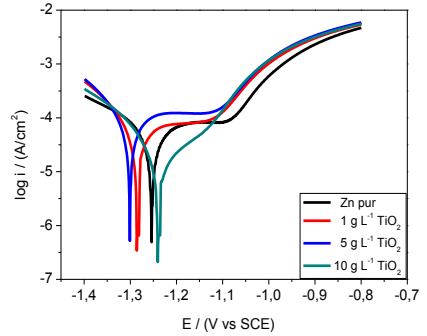
Se observă că valorile potențialului de echilibru tind spre valori mai negative pentru straturile electrodepuse din ambele tipuri de electrolit.

În urma extrapolării Tafel a curbelor de polarizare pentru straturile de zinc și straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> au fost obținute valori pentru potențialul de coroziune și densitatea curentului de coroziune și s-au calculat parametrii: rezistența de polarizare respectiv viteza de coroziune (figurile V.4. – V.13 și tabelele V.1. – V.6.).

Din datele experimentale prezentate se observă că potențialul de coroziune tinde spre valori mai negative în cazul straturilor compozite comparativ cu potențialul de coroziune al zincului pur.



**Figura V.4.** Curbele potențiodinamice comparative pentru acoperirile de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la 3 A/dm<sup>2</sup> din electrolitul acid (după o oră din momentul imersiei)



**Figura V.6.** Curbele potențiodinamice comparative pentru acoperirile de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la 3 A/dm<sup>2</sup> din electrolitul alcalin (după o oră din momentul imersiei)

**Tabelul V.1.** Rezultate din curbele Tafel pentru straturi de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, obținute din electrolitul acid la 3 A/dm<sup>2</sup> (după o oră din momentul imersiei)

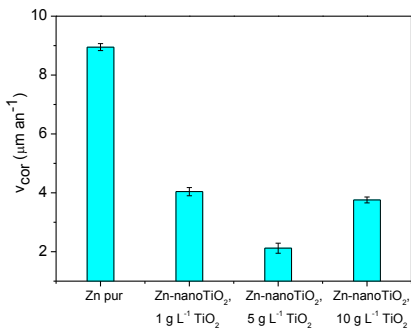
Tipul acoperiri și condițiile de electrodepunere	E <sub>cor</sub> V vs. SCE	β <sub>a</sub> mV <sup>-1</sup>	- β <sub>c</sub> mV <sup>-1</sup>	i <sub>cor.</sub> μA cm <sup>-2</sup>	R <sub>p</sub> Ω cm <sup>2</sup>	v <sub>cor</sub> μm an <sup>-1</sup>
Zinc pur	-1,13	16,97	9,75	18,87	142,48	8,95
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 1 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,15	14,51	7,78	8,51	258,38	4,04
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 5 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,20	9,24	12,41	4,47	513,75	2,12
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 10 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,16	15,11	7,97	7,94	285,23	3,76

Pentru zincul pur obținut la 3 A dm<sup>-2</sup> din electrolitul acid potențialul de coroziune obținut din panta Tafel este -1,13 V, în timp ce pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute în aceleași condiții de electrodepunere potențialul de coroziune se găsește între valorile -1,15 V și -1,20 V.

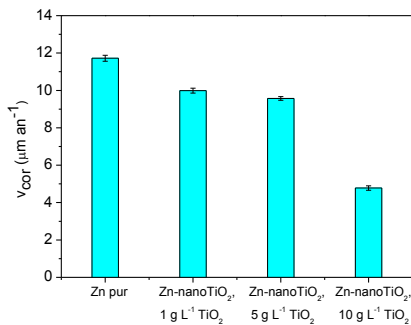
**Tabelul V.2.** Rezultate din curbele Tafel pentru straturi de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, obținute din electrolitul alcalin la 3 A/dm<sup>2</sup> (după o oră din momentul imersiei)

Tipul acoperirii și condițiile de electrodepunere	E <sub>cor</sub> V vs. SCE	β <sub>a</sub> mV <sup>-1</sup>	- β <sub>c</sub> mV <sup>-1</sup>	i <sub>cor.</sub> μA cm <sup>-2</sup>	R <sub>p</sub> Ω cm <sup>2</sup>	v <sub>cor</sub> μm an <sup>-1</sup>
Zinc pur	-1,25	8,47	10,89	24,70	83,77	11,72
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 1 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,25	3,74	15,37	21,06	100,98	9,99
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 5 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,30	13,25	18,52	20,18	166,86	9,57
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 10 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,27	8,54	15,36	10,07	225,14	4,78

În cazul straturilor obținute la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul alcalin, se observă că potențialul de coroziune este deplasat spre valori mai negative pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, comparativ cu potențialul de coroziune a zincului pur, cu o singură excepție, în cazul electrodepozitului compozit obținut la  $1 \text{ g L}^{-1}$  nanoparticule în soluția de electrolit (care prezintă un grad de includere a fazei disperse în matricea metalică inferior celorlalte straturi compozite obținute la  $3 \text{ A dm}^{-2}$ , de 1,48 % procente de masă).



**Figura V.5.** Variația vitezei de coroziune pentru zinc și acoperiri compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul acid

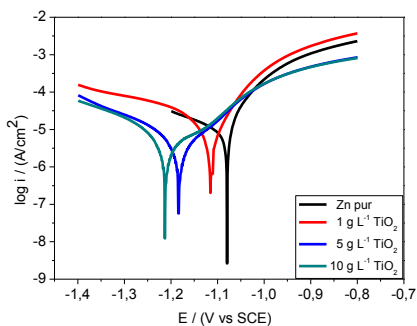


**Figura V.7.** Variația vitezei de coroziune pentru zinc și acoperiri compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul alcalin

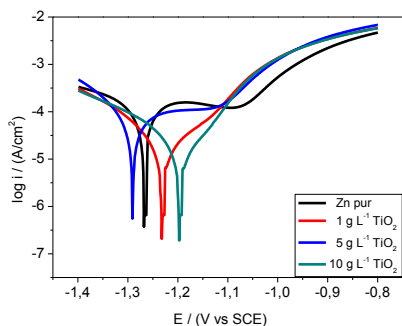
Cea mai mare viteză de coroziune pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> ( $4,04 \mu\text{m an}^{-1}$ ) obținute la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul acid, s-a înregistrat pentru straturile compozite obținute la o concentrație de  $1 \text{ g L}^{-1}$  nanoTiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit (gradul de includere al nanoparticulelor în matricea metalică fiind de 2,54 % procente de masă) iar cea mai mică viteză de coroziune ( $2,12 \mu\text{m an}^{-1}$ ) s-a consemnat pentru compozitul obținut la o concentrație de nanoparticule în soluția de electrolit de  $5 \text{ g L}^{-1}$  TiO<sub>2</sub>, gradul de includere al fazei disperse în matricea metalică fiind de 4,54 % (procente de masă). Valorile potențialului de coroziune pentru straturile obținute la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul alcalin, sunt cuprinse între -1,25 V pentru zincul pur și -1,30 V pentru nanocompozitul obținut la o concentrație de TiO<sub>2</sub> de  $5 \text{ g L}^{-1}$ .

Rezistența la coroziune în soluție 3,5% NaCl pentru straturile compozite obținute la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul acid, pentru cele trei concentrații de nanoTiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit, este mai mare comparativ cu rezistența la coroziune dezvoltată de acoperirile compozite obținute din electrolitul alcalin în aceleași condiții de electrodepunere.

Pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolitul acid la  $4 \text{ A dm}^{-2}$ , potențialul de coroziune este deplasat spre valori mai negative comparativ cu potențialul de coroziune al depozitelor de zinc pur.



**Figura V.8.** Curbele potențiodinamice comparative pentru acoperirile de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la 4 A/dm<sup>2</sup> din electrolitul acid (după o oră din momentul imersiei)



**Figura V.10.** Curbele potențiodinamice comparative pentru acoperirile de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la 4 A/dm<sup>2</sup> din electrolitul alcalin (după o oră din momentul imersiei)

**Tablelul V.3.** Rezultate din curbele Tafel pentru straturi de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, obținute din electrolitul acid la 4 A/dm<sup>2</sup> (după o oră din momentul imersiei)

Tipul acoperirii și condițiile de electrodepunere	E <sub>cor.</sub> , V vs. SCE	β <sub>a</sub> , mV <sup>-1</sup>	-β <sub>c</sub> , mV <sup>-1</sup>	i <sub>cor.</sub> , μA cm <sup>-2</sup>	R <sub>p</sub> , Ω cm <sup>2</sup>	v <sub>cor</sub> , μm an <sup>-1</sup>
Zinc pur	-1,09	15,63	6,63	16,80	120,30	7,97
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 1 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,11	14,25	10,03	7,59	336,86	3,60
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 5 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,18	10,77	10,95	5,86	402,19	2,78
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 10 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,21	9,18	10,86	5,32	405,67	2,52

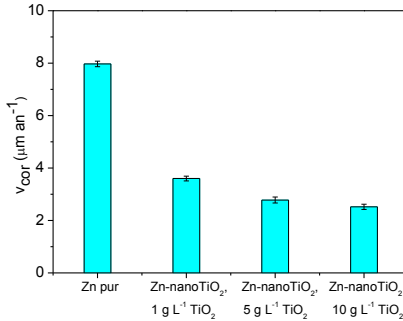
Pentru zinc pur potențialul de coroziune este -1,09 V, în timp ce pentru straturile compozite obținute la aceeași densitate de curent potențialul de coroziune se situează între valorile -1,11 V și -1,21 V.

**Tablelul V.4.** Rezultate din curbele Tafel pentru straturi de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, obținute din electrolitul alcalin la 4 A/dm<sup>2</sup> (după o oră din momentul imersiei)

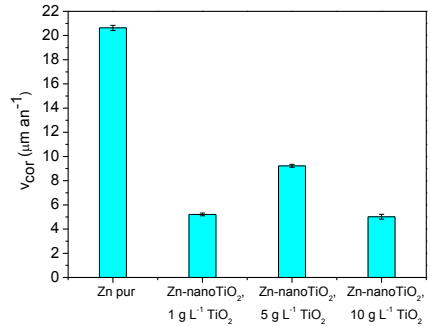
Tipul acoperirii și condițiile de electrodepunere	E <sub>cor.</sub> , V vs. SCE	β <sub>a</sub> , mV <sup>-1</sup>	-β <sub>c</sub> , mV <sup>-1</sup>	i <sub>cor.</sub> , μA cm <sup>-2</sup>	R <sub>p</sub> , Ω cm <sup>2</sup>	v <sub>cor</sub> , μm an <sup>-1</sup>
Zinc pur	-1,26	8,99	10,19	43,48	47,71	20,63
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 1 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,23	11,55	12,99	10,99	241,60	5,21
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 5 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,29	13,67	18,45	19,46	175,27	9,23
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 10 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,19	10,66	8,98	10,69	207,67	5,02

Pentru zinc pur potențialul de coroziune este  $-1,09$  V, în timp ce pentru straturile compozite obținute la aceeași densitate de curent potențialul de coroziune se situează între valorile  $-1,11$  V și  $-1,21$  V.

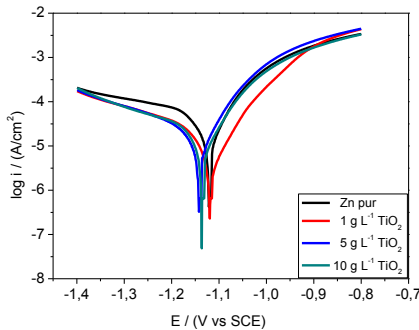
Potențialul de coroziune pentru acoperirile de zinc pur obținute la  $4 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul alcalin are valoarea de  $-1,26$  V iar pentru straturile compozite obținute în aceleași condiții de electrodepunere potențialul de coroziune are valori cuprinse între  $-1,23$  V și  $-1,29$  V.



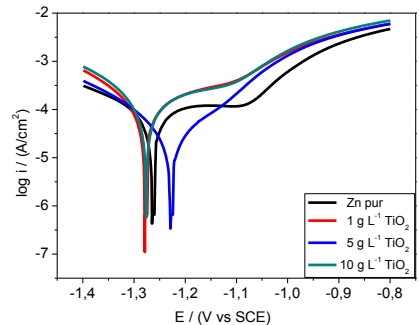
**Figura V.9.** Variația vitezei de coroziune pentru zinc și acoperiri compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la  $4 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul acid



**Figura V.11.** Variația vitezei de coroziune pentru zinc și acoperiri compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la  $4 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul alcalin



**Figura V.12.** Curbele potențiodinamice comparative pentru acoperirile de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la  $5 \text{ A/dm}^2$  din electrolitul acid (după o oră din momentul imersiei)



**Figura V.14.** Curbele potențiodinamice comparative pentru acoperirile de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la  $5 \text{ A/dm}^2$  din electrolitul alcalin (după o oră din momentul imersiei)

Pentru straturile electrodepușe obținute la  $4 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul acid, viteza de coroziune pentru zincul pur este mai mare comparativ cu viteza de coroziune a straturilor compozite, deci depozitele compozite prezintă o rezistență la coroziune superioară zincului pur. În cazul straturilor obținute din electrolitul

alcalin la  $4 \text{ A dm}^{-2}$  cea mai mare viteză de coroziune se înregistrează pentru straturile de zinc pur ( $20,63 \mu\text{m an}^{-1}$ ), deci putem afirma că straturile de zinc pur prezintă o rezistență la coroziune inferioară straturilor compozite în condițiile experimentale date.

**Tabelul V.5. Rezultate din curbele Tafel pentru straturi de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, obținute din electrolitul acid la  $5 \text{ A/dm}^2$  (după o oră din momentul imersiei)**

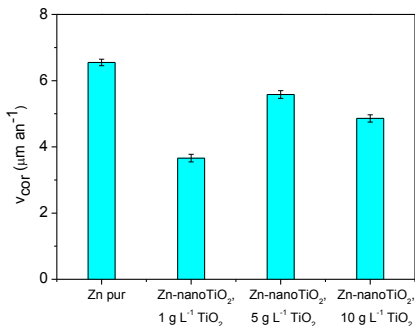
Tipul acoperirii și condițiile de electrodepunere	$E_{\text{cor.}}$ , V vs. SCE	$\beta_a$ $\text{mV}^{-1}$	$-\beta_c$ $\text{mV}^{-1}$	$i_{\text{cor.}}$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$R_p$ $\Omega \text{ cm}^2$	$v_{\text{cor}}$ $\mu\text{m an}^{-1}$
Zinc pur	-1,11	15,94	6,09	13,81	138,69	6,55
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 1 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,11	14,37	10,42	7,73	339,35	3,66
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 5 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,14	14,81	8,15	11,76	194,08	5,58
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 10 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,13	17,11	8,85	10,25	247,17	4,86

Pentru straturile obținute la  $5 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul acid, potențialul de coroziune este ușor deplasat spre valori negative pentru straturile compozite comparativ cu depozitele de zinc pur. În cazul compozitelor ce prezintă un grad minim de includere a fazei disperse (2,57% procente de masă), obținute la o concentrație de  $1 \text{ g L}^{-1}$  nanoTiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit, valoarea potențialului de coroziune este aceeași ca și pentru straturile de zinc obținute în condițiile de electrodepunere date.

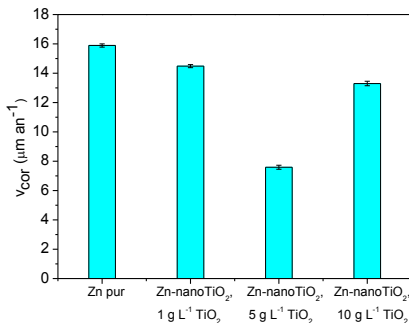
**Tabelul V.6. Rezultate din curbele Tafel pentru straturi de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, obținute din electrolitul alcalin la  $5 \text{ A/dm}^2$  (după o oră din momentul imersiei)**

Tipul acoperirii și condițiile de electrodepunere	$E_{\text{cor.}}$ , V vs. SCE	$\beta_a$ $\text{mV}^{-1}$	$-\beta_c$ $\text{mV}^{-1}$	$i_{\text{cor.}}$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$R_p$ $\Omega \text{ cm}^2$	$v_{\text{cor}}$ $\mu\text{m an}^{-1}$
Zinc pur	-1,26	8,80	10,53	33,50	62,14	15,89
Zn/nanTiO <sub>2</sub> , 1 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,27	13,54	15,30	30,54	105,20	14,48
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 5 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,23	9,21	11,35	16	131,55	7,59
Zn/nanoTiO <sub>2</sub> , 10 g L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	-1,27	11,29	16,55	28,05	123,71	13,30

Pentru straturile obținute la  $5 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul alcalin, se constată că potențialul de coroziune este ușor deplasat spre valori mai negative pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, obținute la concentrații de  $1 \text{ g L}^{-1}$  și  $10 \text{ g L}^{-1}$  de nanoTiO<sub>2</sub> în electrolit, iar în cazul compozitelor obținute la concentrația de  $5 \text{ g L}^{-1}$ , potențialul de coroziune are o valoare mai pozitivă comparativ cu valoarea obținută în cazul zincului pur.



**Figura V.13.** Variația vitezei de coroziune pentru zinc și acoperiri compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la 5 A dm<sup>-2</sup> din electrolitul acid



**Figura V.15.** Variația vitezei de coroziune pentru zinc și acoperiri compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la 5 A dm<sup>-2</sup> din electrolitul alcalin

Pentru straturile compozite obținute la 5 A dm<sup>-2</sup> din electrolitul acid cea mai mică viteză de coroziune (7,59  $\mu\text{m an}^{-1}$ ) se înregistrează pentru compozitele cu un grad de includere mediu (1,97% procente de masă) obținute la concentrația de 5 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit iar cea mai mare valoare a vitezei de coroziune (14,48  $\mu\text{m an}^{-1}$ ), se obține pentru compozitul care prezintă gradul de includere minim (1,15 % procente de masă) al nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea de zinc. Straturile electrodepuse la 5 A dm<sup>-2</sup> din electrolitul alcalin prezintă o rezistență la coroziune mai slabă comparativ cu depozitele obținute din electrolitul acid în aceleași condiții experimentale.

### V.3. Metoda de impedanță electrochimică

În vederea evaluării rezistenței la coroziune se pot evalua rezistențele de polarizare și din datele de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), folosind măsurători de impedanță într-un domeniu larg de frecvență (10<sup>5</sup> - 10<sup>3</sup>Hz). O schimbare a potențialului în măsurători indică o schimbare corespunzătoare a concentrației speciilor intermediare [196,197].

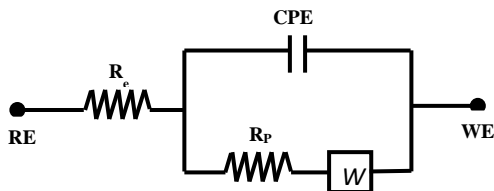
#### V.3.1. Realizarea spectrelor de impedanță electrochimică

În vederea efectuării determinărilor de coroziune electrochimică prin metoda spectroscopiei electrochimice de impedanță s-a utilizat un potențostat/galvanostat model Reference 600 (Gamry Instruments). Măsurătorile s-au desfășurat la Universitatea Tehnică din Dresda, Departamentul de Fizică Chimie și Electrochimie, Germania. S-a folosit o celulă electrochimică cu trei electrozi: electrodul de lucru (W.E.) constând din proba testată pe a cărei suprafață s-a efectuat măsurarea, contraelectrodul (C.E.) constând dintr-un electrod de platină circular și electrodul de referință (R.E.), un electrod de calomel Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/saturat KCl (SSE = +0.2444 V vs. EHS la 25 °C). Sistemul a fost conectat la un computer cu program Echem Analyst. Probele supuse analizei (electrodul de lucru) au fost

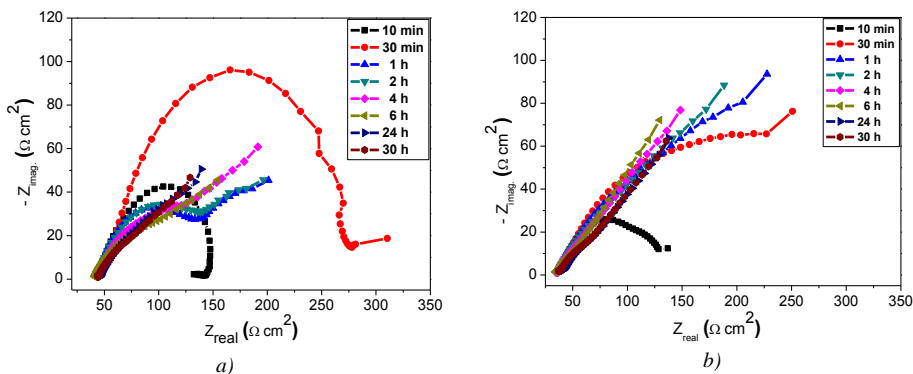
montate în celula experimentală astfel încât o suprafață de aprox.  $1 \text{ cm}^2$  să fie în contact cu mediul coroziv reprezentat de soluția de clorura de sodiu (NaCl) 0,5 M.

Pentru efectuării experimentelor de spectroscopie de impedanță electrochimică s-au utilizat următorii parametri : frecvența inițială (I.F.)  $10^5 \text{ Hz}$ , frecvența finală (F.F.)  $1 \text{ Hz}$ , valoarea amplitudinii semnalului sinusoidal  $10 \text{ mV}$  și frecvența pe decadă  $10 \text{ Hz}$ . Măsurătorile s-au efectuat după 10 minute, 30 minute, 1, 2, 4, 6, 24, 30 ore, din momentul imersării probelor în soluția de testare. Pentru interpretarea diagramelor Nyquist, obținute în urma testării straturilor de zinc și a straturilor compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, o simulare foarte bună s-a obținut folosind circuitul echivalent prezentat în figura V.17 [175,176].

Diagramele Nyquist pentru straturile zinc și pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute în diferite condiții de electrodepunere sunt prezentate în figurile V.18. –V.23.

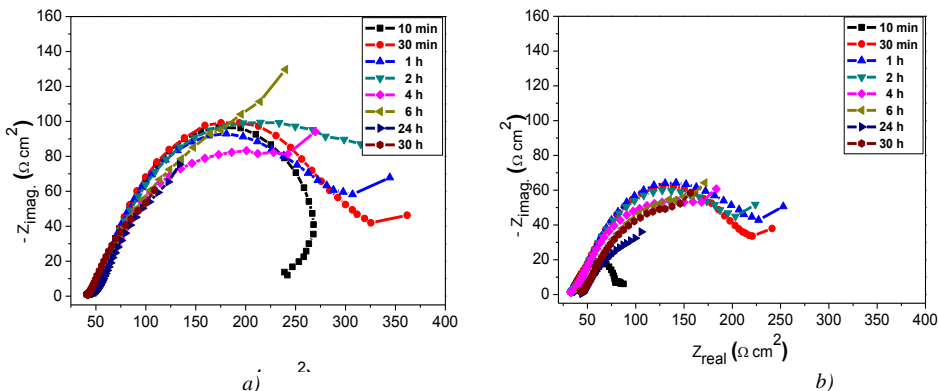


**Figura V.17.** Circuit echivalent propus pentru calcularea rezistenței de polarizare din diagramele de impedanță obținute pentru straturile compozite Zn-TiO<sub>2</sub>[211]:  $R_e$  – rezistența electrolitului între electrodul de referință și electrodul de lucru; CPE – capacitanța stratului dublu electric al acoperirilor compozite,  $R_p$  – rezistența de polarizare caracteristică interfeței acoperire / metal, W - Impedanța Warburg ce descrie limitările transferului de masă datorită proceselor de difuzie din vecinătatea electrozului.

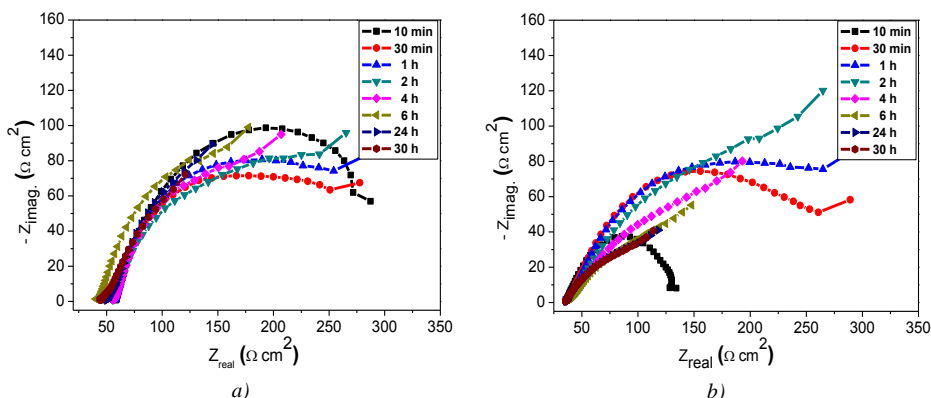


**Figura V.18.** Diagrame Nyquist pentru straturile de zinc pur obținut la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  (a) din electrolitul acid; (b) electrolitul alcalin





**Figura V.19.** Diagrame Nyquist pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute în diferite condiții de electrodepunere: 3 A dm<sup>-2</sup>, 1 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit: a) electrolit acid; b) electrolit alcalin.



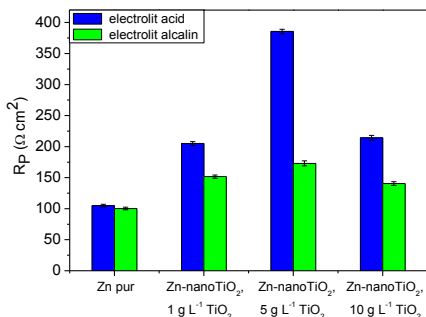
**Figura V.21.** Diagrame Nyquist pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute în diferite condiții de electrodepunere: 3 A dm<sup>-2</sup>, 10 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit: a) electrolit acid; b) electrolit alcalin.

### V.3.3. Studii comparative privind evaluarea rezistenței de polarizare

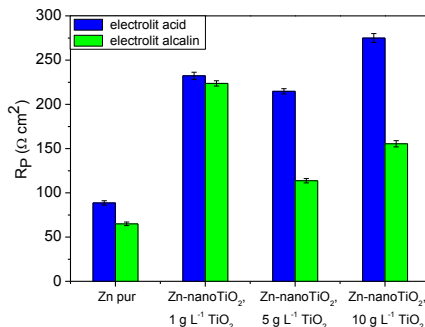
Pentru o mai bună interpretare a rezistenței la coroziune pentru straturile de zinc pur și straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, în această secțiune se prezintă comparativ rezistențele de polarizare obținute din evaluarea diagramelor Nyquist pentru straturile obținute din cele două tipuri de electrolit, la timpul de imersie maxim de 30 de ore, în soluția corozivă de NaCl 0,5 M. (figurile V.22. – V.24.)

Se observă că la densitatea de curent de 3 A dm<sup>-2</sup> cea mai mare rezistență de polarizare după 30 de ore din momentul imersiei în soluția corozivă de NaCl 0,5 M ( $R_p = 385,5 \Omega \text{ cm}^2$ ), o prezintă straturile obținute din electrolitul acid, la

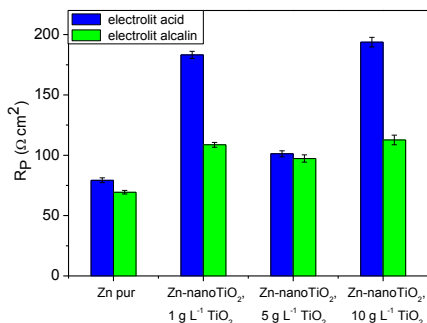
concentrația de  $5 \text{ g L}^{-1}$  nanoTiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit (la un grad de includere a fazei disperse în matricea metalică de 4,54 % procente de masă).



**Figura V.22.** Prezentare comparativă a rezistențelor de polarizare obținute la 30 ore din momentul imersiei în soluție NaCl 0,5 M, pentru straturile de Zn și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la 3 A dm<sup>2</sup>



**Figura V.23.** Prezentare comparativă a rezistențelor de polarizare obținute la 30 ore din momentul imersiei în soluție NaCl 0,5 M, pentru straturile de Zn și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la 4 A dm<sup>2</sup>



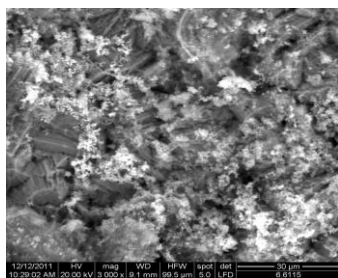
**Figura V.24.** Prezentare comparativă a rezistențelor de polarizare obținute la 30 ore din momentul imersiei în soluție NaCl 0,5 M, pentru straturile de Zn și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la 5 A dm<sup>2</sup>

Pentru straturile obținute la 4 A dm<sup>2</sup> cea mai mare valoare a rezistenței de polarizare ( $R_p = 275 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ ) la un timp de imersie de 30 de ore în soluție corozivă de NaCl 0,5 M, se consemnează la straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolitul acid la concentrația de  $10 \text{ g L}^{-1}$  nanoparticule în soluția de electrolit (cu un grad de incorporare a fazei disperse în matricea metalică de zinc de 4,74 % procente de masă).

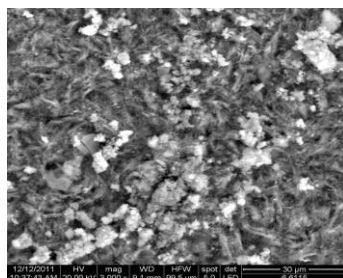
În cazul straturilor obținute la  $5 \text{ A dm}^{-2}$  cea mai mare valoare a rezistenței de polarizare ( $R_p = 193 \Omega \text{ cm}^2$ ) se înregistrează pentru compozitul obținut din electrolitul acid la concentrația de  $10 \text{ g L}^{-1}$  nano  $\text{TiO}_2$  în soluția de electrolit (cu un grad de încorporare a fazei disperse în matricea de zinc de 3,39 % procente de masă). Cele mai mici valori ale rezistenței de polarizare după 30 de ore din momentul imersiei în soluția corozivă ( $R_p = 100,3 \Omega \text{ cm}^2$ ;  $65 \Omega \text{ cm}^2$ ;  $69,4 \Omega \text{ cm}^2$ ), se înregistrează la straturile de zinc pur obținute din electrolitul alcalin la toate densitățile de curent aplicate ( $3 \text{ A dm}^{-2}$ ,  $4 \text{ A dm}^{-2}$  și respectiv  $5 \text{ A dm}^{-2}$ ), aceste straturi prezentând astfel cea mai mică rezistență la coroziune dintre electrodepozitele investigate.

Cea mai bună rezistență la coroziune după 30 de ore din momentul imersiei în soluție de  $\text{NaCl } 0,5 \text{ M}$ , a fost obținută pentru acoperirile compozite depuse din electrolitul acid, la densități de curent de  $3 \text{ A dm}^{-2}$  și respectiv  $4 \text{ A dm}^{-2}$ .

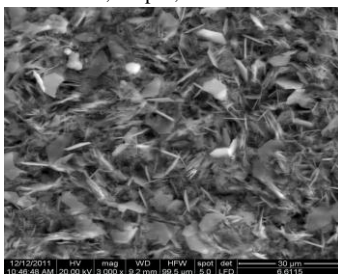
În figura V.25 sunt prezentate micrografiile SEM ale suprafețelor straturilor de zinc pur și compozite  $\text{Zn-nanoTiO}_2$  obținute în diferite condiții de electrodepunere, după 30 de ore din momentul imersiei în soluția corozivă de  $\text{NaCl } 0,5 \text{ M}$ .



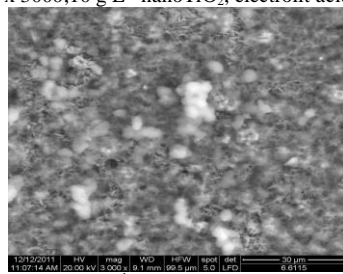
x 3000; Zn pur, electrolit acid



x 3000;  $10 \text{ g L}^{-1}$  nano $\text{TiO}_2$ , electrolit acid



x 3000; Zn pur, electrolit alcalin



x 3000;  $10 \text{ g L}^{-1}$  nano $\text{TiO}_2$ , electrolit alcalin

**Figura V.25.** Micrografiile SEM pentru straturile de zinc și compozite  $\text{Zn-nanoTiO}_2$  obținute la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  din cele două tipuri de electrolit, după 30 de ore din momentul imersiei în soluția corozivă de  $\text{NaCl } 0,5 \text{ M}$ .

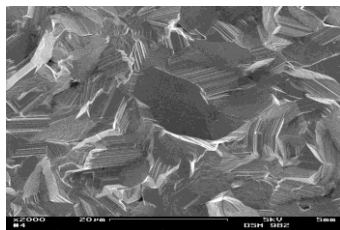
## CAPITOLUL VI. CONTRIBUȚII PRIVIND CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A STRATURILOR COMPOZITE Zn - nanoTiO<sub>2</sub> ÎN MATRICE DE ZINC

### VI.1. Aspecte microstructurale prin microscopie electronică de scanare (SEM)

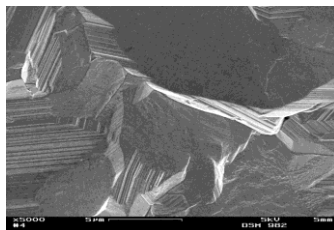
#### VI.1.2. Rezultate și discuții

Analiza structurală s-a efectuat pe suprafețele electrodepuse de zinc și nanocompozite Zn-TiO<sub>2</sub> cât și în secțiune transversală. Caracterizarea straturilor compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> s-a făcut comparativ cu straturile de zinc pur și s-a axat pe analiza macro și microstructurală, referitoare la aspectul suprafețelor, compactitatea depunerilor, aderența straturilor la substratul metalic, distribuția și calitatea fazei disperse nanoTiO<sub>2</sub> inclusă în matricea metalică de zinc. Micrografiile pentru straturile de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> au fost efectuate în cadrul Universității Tehnice din Dresda, Departamentul de Fizică Chimie și Electrochimie, Germania, utilizând un microscop electronic cu baleiaj DSM 982 Gemini (Zeiss Oberkochen, Germany).

Depozitele de zinc pur sunt formate din cristale hexagonale compacte care cresc unele peste altele, remarcându-se în același timp faptul că dimensiunea cristalelor scade dată cu creșterea densității de curent de la 3 A dm<sup>-2</sup> la 5 A dm<sup>-2</sup> (figurile VI.1 – VI.3.).

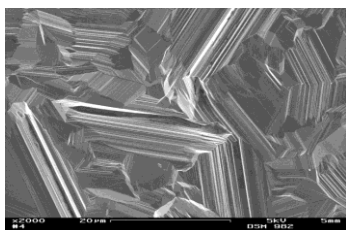


x 2000

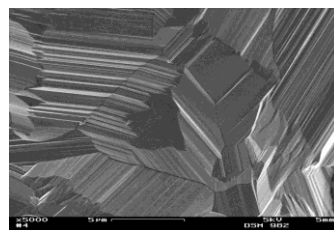


x 5000

*Figura VI.1. Micrografii SEM pentru straturi de zinc pur obținute din electrolit acid, pentru 3 A dm<sup>-2</sup>*

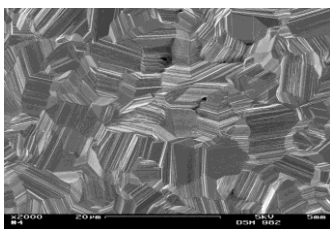


x 2000

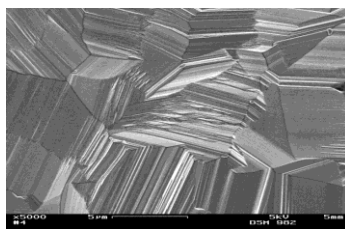


x 5000

*Figura VI.2. Micrografii SEM pentru straturi de zinc pur obținute din electrolit acid pentru 4 A dm<sup>-2</sup>*



x 2000

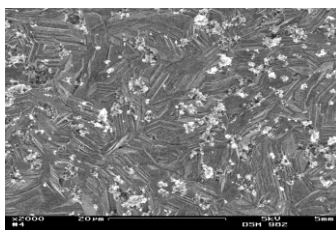


x 5000

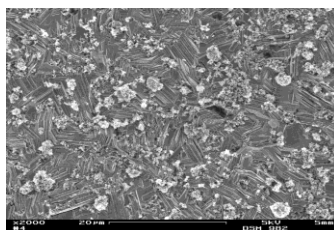
**Figura VI.3.** Micrografii SEM pentru straturi de zinc pur obținute din electrolit acid pentru  $5 \text{ A dm}^{-2}$

Pentru straturile de zinc pur electrodepuse din electrolitul acid se remarcă o diminuare a structurii fibroase o dată cu creșterea densității de curent, dimensiunea cristalelor micșorându-se evident, dezvoltându-se planele fundamentale și diagonale [132,219]. Se remarcă de asemenea că suprafețele obținute la densitatea de curent de  $5 \text{ A dm}^{-2}$ , prezintă mai puține neregularități, deci odată cu creșterea densității de curent aplicate straturile vor prezenta un aspect mai omogen, mai ordonat.

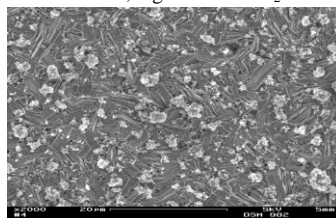
Micrografiile SEM pentru straturile compozite  $\text{Zn-nanoTiO}_2$  obținute din electrolitul acid la diferite densități de curent și la diferite concentrații de nanoparticule în soluția de electrolit sunt prezentate în figurile VI.4. – VI.7. Particulele de  $\text{nanoTiO}_2$  apar ca zone mai luminoase pe fundalul matricii mai întunecată lucru validat de către analizele EDX (capitolul IV).



x 2000;  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ nanoTiO}_2$

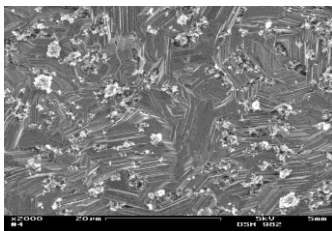


x 2000;  $5 \text{ g L}^{-1} \text{ nanoTiO}_2$

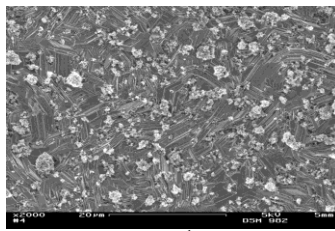


x 2000;  $10 \text{ g L}^{-1} \text{ nanoTiO}_2$

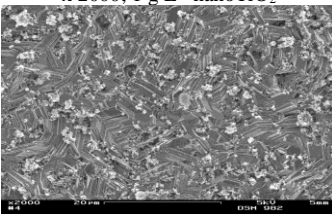
**Figura VI.4.** Micrografii SEM pentru straturi compozite  $\text{Zn-nanoTiO}_2$  obținute din electrolit acid pentru  $3 \text{ A dm}^{-2}$  la diferite concentrații de nanoparticule în soluția de electrolit



x 2000; 1 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

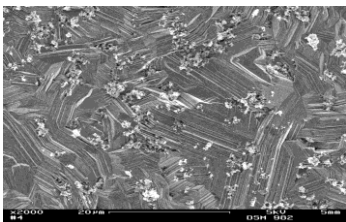


x 2000; 5 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

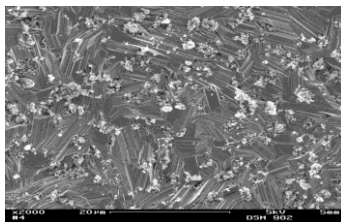


x 2000; 10 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

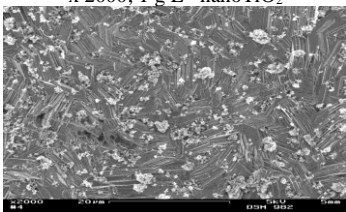
**Figura VI.5.** Micrografii SEM pentru straturi compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolit acid pentru 4 A dm<sup>-2</sup> la diferite concentrații de nanoparticule în soluția de electrolit



x 2000; 1 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>



x 2000; 5 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>



x 2000; 10 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

**Figura VI.6.** Micrografii SEM pentru straturi compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolit acid pentru 5 A dm<sup>-2</sup> la diferite concentrații de nanoparticule în soluția de electrolit

Pentru straturile compozite obținute la 3 A dm<sup>-2</sup>, o dată cu creșterea gradului de includere al fazei disperse în matricea metalică de zinc, (de la 2,54 % procente de masă, în cazul straturilor compozite obținute la 1 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit, până la 5,31 % procente de masă nanoTiO<sub>2</sub> în matricea metalică, în cazul straturilor compozite obținute la 10 g L<sup>-1</sup> fază dispersă în electrolit) se remarcă o finisare progresivă a grăunților cristalini, astfel compozitele ce prezintă gradul de includere cel mai ridicat, prezintă o suprafață mult mai omogenă, mai fină comparativ cu celelalte straturi. Se poate afirma că gradul de includere al nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea metalică de zinc are o influență majoră asupra structurii straturilor compozite formate.

Un grad ridicat de includere în matricea metalică poate astfel destabiliza structura, provocând un număr mare de dislocații în interiorul depunerii.

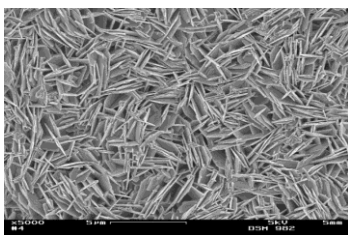
În cazul straturilor compozite electrodepuse la  $4 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul acid la diferite concentrații de  $\text{nanoTiO}_2$  în soluția de electrolit (figura VI.5.), se remarcă de asemenea structura diferită a depunerilor comparativ cu structura straturilor de zinc pur. O dată cu creșterea concentrației de fază dispersă în soluția de electrolit, structura este mult mai fină, omogenă, cristalele de zinc micșorându-se datorită acțiunii catalitice pe care o posedă nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$ , contribuind la creșterea numărului de centre de nucleere și micșorând dimensiunea acestora [171]. Modificarea structurii straturilor compozite obținute la  $4 \text{ A dm}^{-2}$  este mult mai evidentă în cazul unui grad mai ridicat de încorporare a nanoparticulelor în matricea metalică de zinc, aspect evidențiat în cazul depozitului obținut la concentrația de  $10 \text{ g L}^{-1}$   $\text{nanoTiO}_2$  în soluția de electrolit (cu un grad de includere de .4,75 % procente de masă).

Pentru straturile compozite obținute din electrolitul acid la  $5 \text{ A dm}^{-2}$  (figura VI.6), se observă o modificare a structurii comparativ cu depunerile de zinc pur, însă această schimbare este mai puțin evidentă în cazul stratului obținut la concentrația minimă de fază dispersă în soluția de electrolit (la un grad de includere a nano particulelor de  $\text{TiO}_2$  în matricea metalică de zinc de 2,57 % procente de masă).

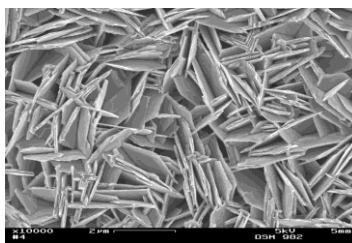
În cazul straturilor compozite obținute din electrolitul acid, la densități de curent de  $3 \text{ A dm}^{-2}$ ,  $4 \text{ A dm}^{-2}$  și respectiv  $5 \text{ A dm}^{-2}$  este evident faptul că structura acestora se modifică comparativ cu straturile de zinc pur, odată cu creșterea densității de curent, însă în principal această modificare a structurii este cauzată de includerea nanoparticulelor de  $\text{nanoTiO}_2$  în matricea metalică. Astfel, se observă o finisare a grăunților cristalini precum și o creștere a gradului de omogenitate a suprafețelor odată cu creșterea gradului de includere a fazei disperse  $\text{nanoTiO}_2$  în matricea metalică de zinc. De asemenea, o perturbare în modul de creștere al cristalelor de zinc poate fi cauzată de o schimbare ce are loc la nivelul fenomenului de adsorbție-desorbție la interfața zinc-electrolit, cauzată de o creștere locală a pH-ului, indusă de adsorbția de  $\text{H}^+$  la nivelul particulelor dispersate.

Straturile de zinc pur obținute din electrolitul alcalin prezintă o structură diferită a suprafețelor, mai fină, cu grăunți cristalini mult mai mici, comparativ cu depozitele de zinc obținute din electrolitul acid. Se remarcă de asemenea o modificare structurală o dată cu creșterea de densității de curent (figurile VI.7. - VI.9.).

Pentru depozitele obținute la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  din electrolitul alcalin, se observă o structură omogenă constând din plăci fine hexagonale, acoperind întregul substrat, fără formarea unor nuclee izolate, orientate în marea majoritate perpendicular pe suportul metalic. Dimensiunile cristalelor sunt mult mai mici comparativ cu depozitele de zinc obținute din electrolitul acid, fapt cauzat de natura componentelor electrolitului alcalin utilizat pentru efectuarea electrodepușurilor.

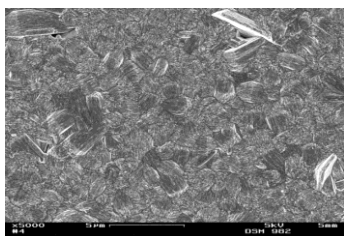


x 5000

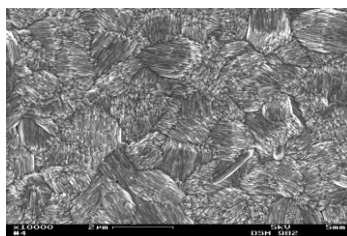


x 10000

**Figura VI.7.** Micrografii SEM pentru straturi de zinc pur obținute din electrolit alcalin pentru 3 A  $dm^{-2}$

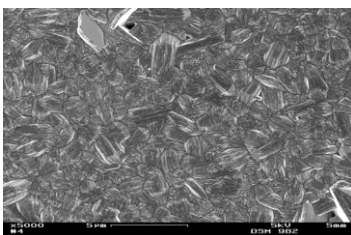


x 5000

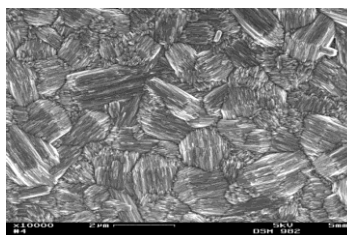


x 10000

**Figura VI.8.** Micrografii SEM pentru straturi de zinc pur obținute din electrolit alcalin pentru 4 A  $dm^{-2}$



x 5000



x 10000

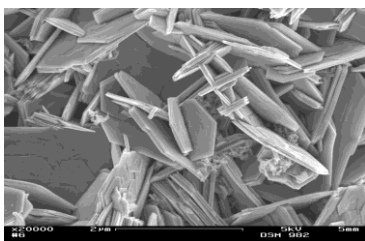
**Figura VI.9.** Micrografii SEM pentru straturi de zinc pur obținute din electrolit alcalin pentru 5 A  $dm^{-2}$

Se remarcă o schimbare a structurii pentru straturile de zinc pur o dată cu creșterea densității de curent de la 3 A  $dm^{-2}$  la 5 A  $dm^{-2}$ , având loc o compactizare a cristalelor hexagonale de zinc.

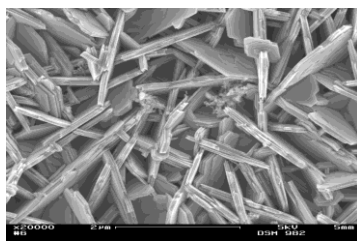
În cazul straturilor compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolitul alcalin la 3 A  $dm^{-2}$  (figura VI.10.) nu se observă o modificare substanțială la structura stratului depus comparativ cu depunerile de zinc pur realizate la această densitate de curent.

Cristalele de zinc se prezintă sub forma unor plăci fine, omogene, dispuse preponderent perpendicular pe substrat, între care sunt fixate nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> sub forma unor aglomerări foarte fine.





x 20000; 1 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

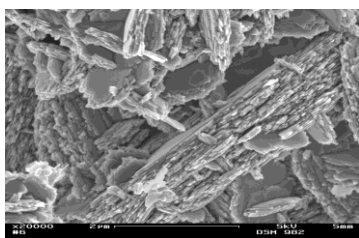


x 20000; 5 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

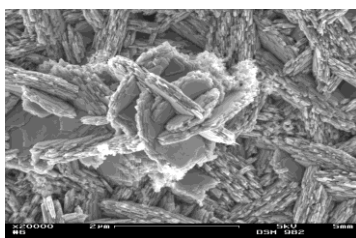


x 20000; 10 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

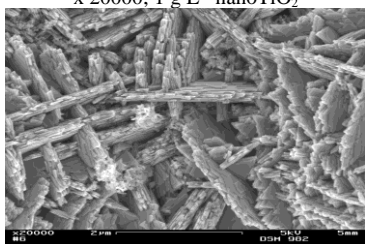
*Figura VI.10. Micrografii SEM pentru straturi compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolit alcalin pentru 3 A dm<sup>-2</sup> la diferite concentrații de nanoparticule în soluția de electrolit*



x 20000; 1 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>



x 20000; 5 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>



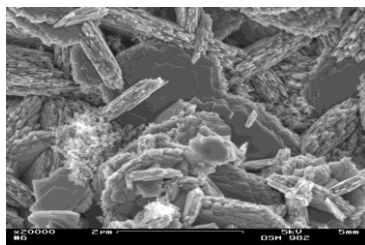
x 20000; 10 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

*Figura VI.11. Micrografii SEM pentru straturi compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolit alcalin pentru 4 A dm<sup>-2</sup> la diferite concentrații de nanoparticule în soluția de electrolit*

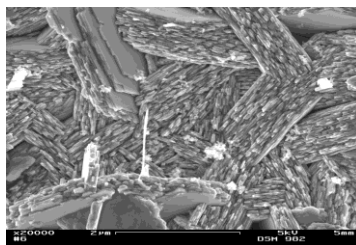
Pentru straturile compozite obținute la 4 A dm<sup>-2</sup> (figura VI.11.) se observă o modificare destul de pronunțată a structurii, suprafețele devenind mai rugoase, pierzându-se din compactitate comparativ cu depozitele de zinc pur.

În cazul depunerilor obținute la 10 g L<sup>-1</sup> (cu un grad de includere a fazei disperse în matricea metalică de 2,75 % procente de masă) structura devine mai ordonată, crescând ușor gradul de compactitate, cristalele fiind dispuse mult mai

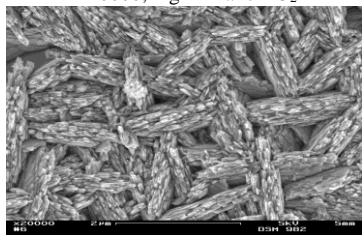
grupat, într-un aranjament omogen, cu tendință de întrepătrundere, asigurând astfel un aspect mai uniform al depozitului compozit.



x 20000; 1 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>



x 20000; 5 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>



x 20000; 10 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

*Figura VI.12. Micrografii SEM pentru straturi compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolit alcalin pentru 5 A dm<sup>-2</sup> la diferite concentrații de nanoparticule în soluția de electrolit*

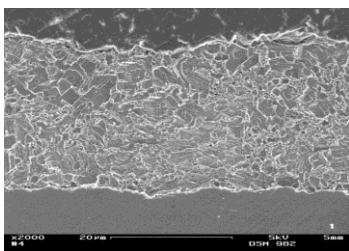
Pentru straturile compozite obținute la 5 A dm<sup>-2</sup> din electrolitul alcalin (figura VI.12.) structura este mai rugoasă, neuniformă, comparativ cu structura depozitelor de zinc pur, mai ales în cazul electrodepuerilor obținute la 1 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit (ce prezintă gradul de includere cel mai mic de 1,15 % nanoTiO<sub>2</sub> în matricea metalică).

O dată cu creșterea gradului de includere a fazei disperse în matricea de zinc la 2,1 % procente de masă (pentru straturile obținute la 10 g L<sup>-1</sup> nanoparticule în electrolit) structura suprafețelor se uniformizează, cristalele de zinc grupându-se sub forma unor formațiuni dense, mai compacte, care se întrepătrund asigurând o continuitate suprafeței depozitului compozit.

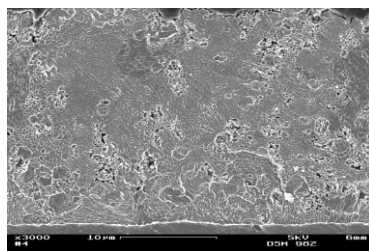
- **Micrografii SEM în secțiune transversală**

Pentru a pune în evidență modul de creștere a cristalelor de zinc precum și modul în care încorporarea nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> în matricea metalică afectează structura depozitelor compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> au fost realizate micrografii SEM în secțiune transversală pentru depozitele obținute din ambele tipuri de electrolit (figurile VI.13.- VI.14). Pregătirea probelor a fost prezentată în capitolul IV.

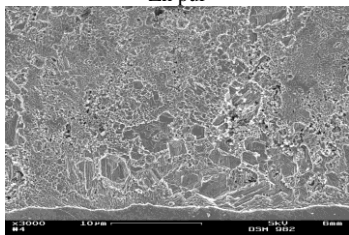
Pentru straturile electrodepuse din ambele tipuri de electrolit se observă o aderență a depunerilor foarte bună la suportul metalic, nefiind puse în evidență pelicule de oxizi care să întrerupă aderența straturilor metalice de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> și de asemenea straturile electrodepuse se prezintă lipsite de pori și fisuri.



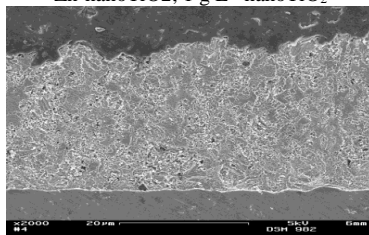
Zn pur



Zn-nanoTiO<sub>2</sub>; 1 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

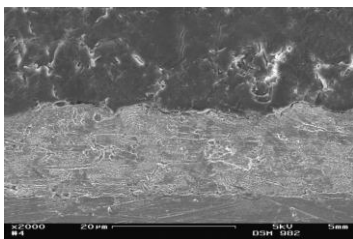


Zn-nanoTiO<sub>2</sub>; 5 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

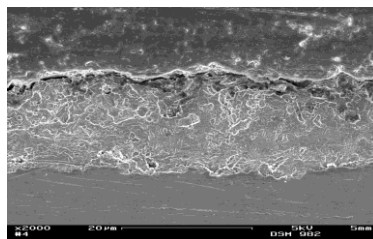


Zn-nanoTiO<sub>2</sub>; 10 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

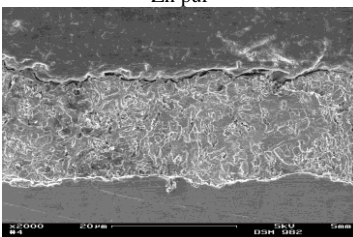
**Figura VI.13.** Micrografii SEM în secțiune transversală pentru zinc pur și composite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolit acid la 3 A dm<sup>-2</sup> la diferite concentrații de nanoparticule în soluția de electrolit



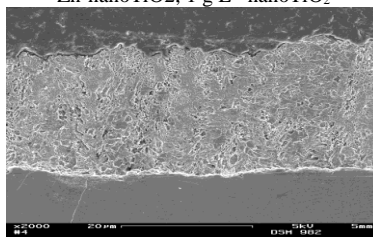
Zn pur



Zn-nanoTiO<sub>2</sub>; 1 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>



Zn-nanoTiO<sub>2</sub>; 5 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>



Zn-nanoTiO<sub>2</sub>; 10 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>

**Figura VI.14.** Micrografii SEM în secțiune transversală pentru zinc pur și composite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolit alcalin pentru 3 A dm<sup>-2</sup> la diferite concentrații de nanoparticule în soluția de electrolit

Microstructura zincului pur pune în evidență modul de creștere al matricii metalice, precum și forma hexagonală a cristalelor de zinc. Prezența nanoparticulelor în matricea metalică provoacă o creștere a numărului centrilor de

nucleere, rezultând astfel o diminuare a dimensiunilor grăunților cristalini ai zincului.

## VI.2. Studiul structurii straturilor compozite prin difracție de radiații X (XRD)

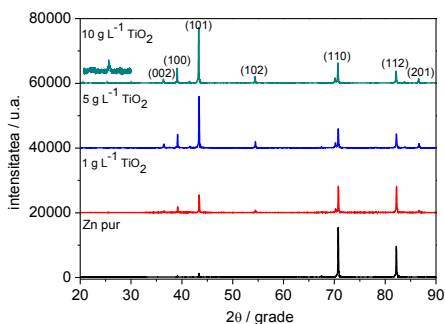
### VI.2.2. Rezultate și discuții

În aceste cercetări metoda difracției cu radiații X (XRD) a fost utilizată pentru a studia textura cristalografică și mărimea grăunților cristalini ai zincului pentru acoperirile de zinc pur și pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, obținute din ambele tipuri de electrolit.

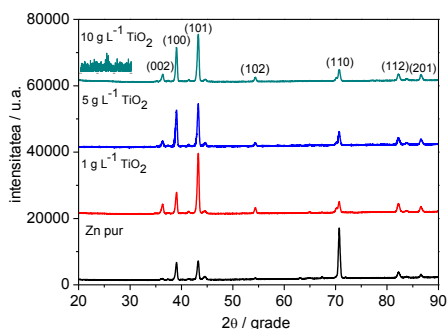
Difractogramele au fost înregistrate în Institutul de Chimie Anorganică din cadrul Universității Tehnice din Dresda la temperatura camerei cu un dispozitiv Siemens D5000 folosind radiația Cu K<sub>α</sub> și o viteză de scanare de 0.12° min<sup>-1</sup> pentru o valoare a lui 2θ cuprinsă între 20 și 90°. Orientarea preferențială a planurilor cristaline în straturile de zinc a fost evaluată prin intermediul coeficientului relativ al texturii cristalografice - relative texture coefficient (RTC<sub>hkl</sub>)(VI.2).

$$RTC_{hkl} = \frac{I_{hkl} / I_{hkl}^0}{\sum_1^4 I_{hkl} / I_{hkl}^0} \cdot 100 \quad (VI.2.)$$

Spectrele XRD pentru straturile de zinc pur compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din cele două tipuri de electrolit, la densitatea de curent 3 A dm<sup>-2</sup> sunt prezentate în figurile IV.16 și VI.17.



**Figura VI.16.** Spectre de difracție pentru straturi de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolit acid la 3 A dm<sup>-2</sup>



**Figura VI.17.** Spectre de difracție pentru straturi de zinc și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din electrolit alcalin la 3 A dm<sup>-2</sup>

În cazul straturilor de zinc pur obținute din electrolitul acid, spectrele de difracție indică o puternică orientare a cristalelor în direcția planului (110) [171].

Structura și dimensiunea grăunților cristalini pentru straturile electrodepuse sunt condiționate de apariția centrilor de nucleere și de creșterea cristalitelor. Este astfel cunoscut faptul că prezența particulelor în soluția de

electrolit determină apariția unui număr mai mare de centre de nucleere perturbând creșterea matricii de zinc. Straturile compozite rezultate prezintă o structură mai fină, compactă și continuă precum și dimensiuni mai mici ale cristalitelor comparativ cu zincul pur [222].

Astfel o dată cu creșterea gradului de includere a fazei disperse nanoTiO<sub>2</sub> în matricea orientarea preferențială a cristalelor se schimbă, picul de difracție (110) al zincului scade progresiv, în timp ce picul de difracție (101) în direcția planului piramidal, crește în intensitate comparativ cu cel al stratului de zinc.

Reflexia slabă ce apare la  $2\theta = 25,3^\circ$  în cazul straturilor compozite obținute din ambele tipuri de electrolit, poate fi atribuită liniei (100) a formei anatase a fazei disperse nanoTiO<sub>2</sub> (JCPDS no. 21-1272).

## **CAPITOLUL VII.**

### **CARACTERIZAREA MECANICĂ A STRATURILOR COMPOZITE**

#### **Zn - nanoTiO<sub>2</sub>**

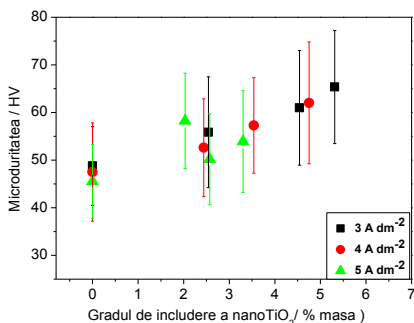
#### **VII.1. Determinarea microduranței straturilor compozite prin metoda Vickers**

Evaluarea microduranței straturilor de zinc pur și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> s-a realizat în cadrul Universității Tehnice din Dresda, Institutul de Fizică Chimie și Electrochimie, prin metoda Vickers folosind un dispozitiv FischerScope HM2000 S (figura VII.1.) Grosimea straturilor electrodepuse este mult mai mare decât adâncimea de pătrundere a penetratorului, care este de 1 μm, fiind astfel minimizat efectul substratului asupra corectitudinii măsurătorilor.

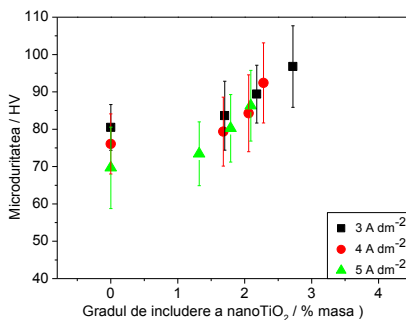
Pentru efectuarea determinărilor de microduranță pentru straturile de zinc pur și compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din cele două tipuri de electrolit, acid și respectiv alcalin, s-a aplicat o forță echivalentă unei greutate de 30 g timp de 20 secunde. Deviația standard a avut valori maxime în jur de 15% (pentru electrolitul acid). Fiecare valoare considerată a reprezentat media aritmetică a zece măsurători efectuate în puncte diferite ale probei.

Valoarea microduranței pentru straturile obținute din electrolitul acid a avut valori cuprinse între 45,52 HV pentru zincul pur obținut la 3 A dm<sup>-2</sup> și 65,36 HV pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute la 3 A dm<sup>-2</sup> la o concentrație de 10 g L<sup>-1</sup> fază dispersă în soluția de electrolit (ce prezintă gradul de includere maxim al nanoTiO<sub>2</sub> în matricea metalică de zinc de 5,31 % procente de masă) (figura VII.3.).

Valoarea minimă a microduranței pentru straturile obținute din electrolitul alcalin (69,60 HV) a fost obținută pentru depozitele de zinc pur la 5 A dm<sup>-2</sup> iar cea mai mare valoare (96,8 HV) s-a înregistrat pentru straturile compozite obținute la o concentrație de 10 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit (ce prezintă gradul de includere maxim al nanoparticulelor în matricea de zinc, de 3,18 % procente de masă).



**Figura VII.3.** Corelația dintre microduritatea acoperirilor și gradul de includere a nanoTiO<sub>2</sub> în matricea metalică, pentru straturile obținute din electrolitul acid



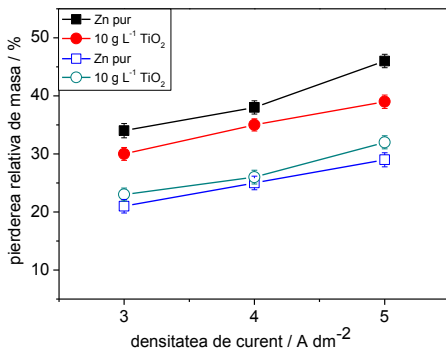
**Figura VII.4.** Corelația dintre microduritatea acoperirilor și gradul de includere a nanoTiO<sub>2</sub> în matricea metalică, pentru straturile obținute din electrolitul alcalin

## VII.2. Determinarea rezistenței la abraziune a straturilor compozite prin metoda Taber

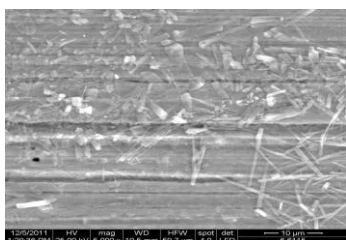
Testarea rezistenței la abraziune s-a realizat bidirecțional folosind un dispozitiv Taber Linear Abraser (Model 5750, Taber Industries) prevăzut cu un abrazor (CS 10, Taber Industries) constând din particule de oxid de aluminiu (cu diametre între 50 și 200  $\mu\text{m}$ ) încorporate într-o matrice elastică.

Testele s-au desfășurat în condiții uscate (nelubrifiere) și la temperatura camerei. A fost folosită o greutate de testare de 600 g, o cursă de 1,27 cm și o viteză de alunecare de 60 cicluri/minut, realizându-se un număr total de 7200 cicluri. După testare probele au fost curățate ultrasonic în acetonă pentru 5 minute pentru a înlătura particulele rezultate în urma procesului de abraziune. Pierderea relativă în greutate pentru straturile de zinc și nanocompozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub>, după efectuarea testelor bidirecționale de abraziune, este prezentată în figura VII.6.

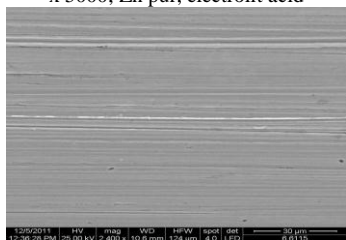
Se observă că rezistența la abraziune a acoperirilor scade odată cu creșterea densității de curent de la 3 A dm<sup>-2</sup> la 5 A dm<sup>-2</sup>. Acest comportament este în corelație cu scăderea valorii microdurității straturilor odată cu creșterea densității de curent. Prin urmare se poate explica și prin puternica orientare a planelor cristaline, coroborată cu dimensiunile cristalitelor matricii de zinc. Cea mai bună rezistență la abraziune este dezvoltată de către probele de zinc pur obținute din electrolitul alcalin care prezintă de altfel și o microduritate mai mare comparativ cu zincul pur obținut din electrolitul acid. Straturile obținute din electrolitul alcalin prezintă o rezistență la abraziune superioară depozitelor obținute din electrolitul acid.



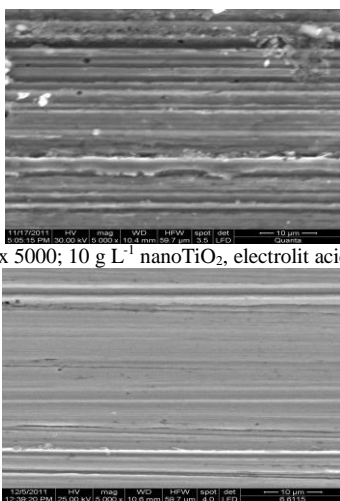
**Figura VII.6.** Pierdere relativă în greutate după efectuarea testelor bidirecționale funcție de densitatea de curent. Electroлит acid: (■) Zn pur; (●) 10 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>; Electroлит alcalin: (□) Zn pur; (○) 10g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>.



x 5000; Zn pur, electroлит acid



x 5000; Zn pur, electroлит alcalin



x 5000; 10 g L<sup>-1</sup> nanoTiO<sub>2</sub>, electroлит acid

**Figura VII.7.** Micrograфii SEM pentru suprafețele supuse abraziunii din cele două tipuri de electroлит la 3 A dm<sup>2</sup>

În imaginea VII.7. sunt prezentate aspecte ale suprafețelor straturilor investigate după efectuarea testelor bidirecționale de abraziune.

## CAPITOLUL VIII. CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE DE CONTINUARE A CERCETĂRIILOR

S-a efectuat un amplu studiu critic al literaturii de specialitate privind procesele de coroziune a acoperirilor metalice precum și în domeniul straturilor

compozite, pentru a justifica oportunitatea alegerii temei de cercetare în contextul actual.

Prin studiile efectuate s-a încercat obținerea pe cale electrochimică utilizând două tipuri de electroliți, acid și alcalin, de straturi compozite în matrice de zinc cu fază dispersă nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  care să prezinte proprietăți fizico-chimice și de rezistență la coroziune superioare comparativ cu depozitele de zinc pur.

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

- Condițiile de obținerea a straturilor metalice de zinc prin electrodepunere impun:

- a) pregătirea substratului pentru electrodepunere ce constă în parcurgerea unei serii de operațiuni care să asigure o depunere optimă;
- b) optimizare și respectarea factorilor de care depind procesele de electrodepunere pentru obținerea unor electrodepozite calitative.

- Pentru obținerea pe cale electrochimică a straturilor de zinc pur au fost testați patru tipuri de electroliți, dar în final pentru investigațiile propuse, au fost utilizați doar doi electroliți: electrolitul acid tip II și electrolitul alcalin tip IV, datorită stabilității prezentate în timpurile proceselor de electrodepunere și calității superioare a depozitelor de zinc obținute.

- Factorii cei mai importanți care influențează calitatea straturilor compozite sunt: condițiile de electroliză (densitate de curent, temperatură, regim de agitare), compoziția și pH-ul soluțiilor de electrolit); natura și concentrația fazei disperse,

- Particulele de nano $\text{TiO}_2$  ce se găsesc în suspensie în soluțiile de electroliți se includ în matricea metalică de zinc, formând straturi compozite ce se electrodepun pe substratul metalic utilizat.

- Experimentările s-au realizat la valori ale densității de curent cuprinse între  $3 \text{ A dm}^{-2}$  și  $5 \text{ A dm}^{-2}$ , concentrații de nanoparticule în soluțiile de electrolit de  $1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $5 \text{ g L}^{-1}$  respectiv  $10 \text{ g L}^{-1}$  și la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  în cazul electrolitului acid, respectiv  $60^\circ\text{C}$  pentru electrolitul alcalin.

- În cazul straturilor produse din electrolitul acid (tip II) eficiența de curent a fost ridicată, de peste 97 %, în intervalul de densități de curent  $3\text{-}5 \text{ Adm}^{-2}$  atât pentru straturile de zinc pur cât și pentru compozitele Zn-nano $\text{TiO}_2$ .

- Eficiența de curent maximă pentru straturile compozite Zn-nano $\text{TiO}_2$  obținute din electrolitul alcalin (tip IV), a fost de 75,5 %, în cazul straturilor electrodepusse la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  și o concentrația maximă de nanoparticule de  $10 \text{ g L}^{-1}$  în soluția de electrolit.

- Prin intermediul analizelor EDX, se confirmă includerea, calitativ cât și cantitativ a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  în matricea metalică de zinc.

- Caracterizarea nanoparticulelor s-a făcut prin evaluarea potențialului zeta, mărimea potențialului zeta oferind un indiciu asupra stabilității sistemului format, rezultatele obținute indicând faptul că nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  au o suprafață



încărcată pozitiv în cazul electrolitului acid, respectiv cu sarcini negative în cazul electrolitului alcalin.

- Nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  sunt încorporate în matricea metalică de zinc preferențial sub formă de mici aglomerări, distribuite uniform în stratul compozit, pentru straturile obținute din ambele tipuri de electrolit, observație în concordanță cu rezultatele obținute la analiza dimensiunii particulelor de  $\text{TiO}_2$  în suspensie.

- Conținutul de fază dispersă nano $\text{TiO}_2$  inclusă în matricea metalică de zinc crește odată cu mărirea concentrației de fază dispersă în soluția de electrolit de la  $1 \text{ g L}^{-1}$  la  $10 \text{ g L}^{-1}$  și odată cu scăderea densității de curent de la  $5 \text{ A dm}^{-2}$  la  $3 \text{ A dm}^{-2}$ , pentru straturile compozite produse din ambele tipuri de electrolit.

- Cel mai mare grad de încorporare pentru straturile obținute din ambele tipuri de electrolit, s-a obținut la  $10 \text{ g L}^{-1}$  fază dispersă nano $\text{TiO}_2$  în soluția de electrolit la densitatea de curent de  $3 \text{ A dm}^{-2}$  și a fost de 5,31 % (procente de masă) în cazul straturilor depuse din electrolitul acid și de 3,15 % (procente de masă) în cazul straturilor compozite produse din electrolitul alcalin.

- Studiile de coroziune s-au efectuat comparativ pentru straturile obținute din cele două tipuri de electrolit, în soluție corozivă de NaCl 0,5 M utilizând pentru evaluarea rezistenței la coroziune metodele de polarizare potențiodinamică și spectroscopie de impedanță electrochimică.

- Nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  codepuse cu în matricea metalică de zinc afectează structura straturilor compozite Zn-nano $\text{TiO}_2$ , prin influența pe care o au asupra mărimii grăunților cristalini ai matricei de zinc, contribuind astfel la comportarea diferită la coroziune a acestor straturi compozite.

- Cea mai mică viteză de coroziune ( $v_{\text{cor}} = 2,12 \mu\text{m an}^{-1}$ ), comparativ cu celelalte sisteme investigate, a fost consemnată pentru straturile compozite obținute din electrolitul acid la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  și la concentrația de  $5 \text{ g L}^{-1}$  nanoparticule în soluția de electrolit, cu un grad de includere a fazei disperse nano $\text{TiO}_2$  în matricea metalică de 4,54% procente de masă, deci putem concluziona că aceste straturi sunt cele mai rezistente la coroziune în mediu corosiv de NaCl 0,5 M.

- Cea mai mare viteză de coroziune pentru straturile compozite obținute din cele două tipuri de electrolit ( $v_{\text{cor}} = 14,48 \mu\text{m an}^{-1}$ ) s-a înregistrat la depozitele obținute din electrolitul alcalin la  $5 \text{ A dm}^{-2}$  și la concentrația de  $1 \text{ g L}^{-1}$  nano $\text{TiO}_2$  în soluția de electrolit (ce prezintă gradul de includere cel mai mic al fazei disperse în matricea metalică de zinc, dintre toate sistemele compozite investigate, de 1,15 % procente de masă), aceste straturi prezentând cea mai mică rezistență la coroziune în soluție NaCl 0,5 M comparativ cu celelalte depozite nenonstructurate investigate.

- Cea mai bună rezistență la coroziune în soluție NaCl 0,5 M, pentru acoperirile de zinc pur ( $v_{\text{cor}} = 6,55 \mu\text{m an}^{-1}$ ) se înregistrează la depozitele obținute din electrolitul acid la  $5 \text{ A dm}^{-2}$ .

- Cea mai mare rezistență de polarizare pentru depozitele de zinc și compozite Zn-nano $\text{TiO}_2$  ( $R_p = 513,8 \Omega \text{ cm}^2$ ) s-a înregistrat după 24 de ore din momentul imersiei în soluția corozivă de NaCl 0,5 M pentru straturile obținute din

electrolitul acid la densitatea de curent de  $3 \text{ A dm}^{-2}$  și la concentrația de  $5 \text{ g L}^{-1}$  nanoTiO<sub>2</sub> în soluția de electrolit.

- Rezistența de polarizare obținută după timpul maxim de imersie în soluția corozivă NaCl 0,5 M, de 30 de ore, pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din cele două tipuri de electrolit are valori cuprinse între  $101,2 \Omega \text{ cm}^2$  și  $385,5 \Omega \text{ cm}^2$
- Rezistențele de polarizare obținute pentru straturile compozite electrodepuse din cele două tipuri de electrolit prezintă valori superioare depozitelor de zinc pur pentru toate condițiile experimentale investigate.
- Structurile straturilor compozite analizate prin microscopie electronică cu scanare (SEM), și difracție de radiații X (XRD), se diferențiază morfologic în funcție de densitatea de curent aplicată în timpul procesului de electrodepunere.
- O dată cu creșterea densității de curent de la  $3 \text{ A dm}^{-2}$  la  $5 \text{ A dm}^{-2}$  structura depozitelor devine mai omogenă, dimensiunile cristalelor micșorându-se.
- Reducerea dimensiunilor cristalelor din straturile compozite confirmă cercetările privind influența majoră pe care o reprezintă nanoparticulele de TiO<sub>2</sub> asupra mecanismului codepunerii în matricea metalică de zinc.
- Pentru straturile compozite Zn-nanoTiO<sub>2</sub> obținute din ambele tipuri de electrolit spectrele de difracție XRD evidențiază faptul că orientarea preferențială a cristalelor se schimbă, picul de difracție (110) al zincului scade, în timp ce picul de difracție (101) în direcția planului piramidal, crește în intensitate comparativ cu cel al stratului de zinc.
- Reflexia slabă ce apare la  $2\theta = 25,3^\circ$  în cazul straturilor compozite obținute din ambele tipuri de electrolit, poate fi atribuită liniei (100) a formei anatase a fazei disperse nanoTiO<sub>2</sub> (JCPDS no. 21-1272).
- Se observă ca prezența nanoTiO<sub>2</sub> în matricea metalică de zinc influențează pozitiv valoarea microdurității, astfel odată cu creșterea gradului de includere a fazei disperse în matricea metalică are loc o creștere a valorilor microdurității pentru compozitele obținute din ambele tipuri de electrolit.
- Rezistența la abraziune a straturilor compozite obținute din electrolitul alcalin este superioară rezistenței la abraziune prezentată de acoperirile obținute din electrolitul acid

## **PERSPECTIVE DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR**

Ca rezultat al colaborării cu cercetătorii germani de la Institutul de Fizică Chimie și Electrochimie din Dresda și beneficiind de experiența vastă a acestora în domeniul acoperirilor compozite s-au desfășurat cercetări în vederea obținerii de straturi de zinc, respectiv compozite Zn-nanTiO<sub>2</sub> în matrice de zinc folosind ca fază dispersă nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, acest tip de compozit fiind destul de puțin studiat în cadrul grupului de cercetare german.

Ca urmare a experienței dobândite în realizarea acestor acoperiri, cercetările pot fi continuate în următoarele direcții:

- studiul proprietăților de polarizare și pasivare în diferite medii corozive;
- studii de evaluare a coroziei și a proprietăților mecanice pentru straturile de aliaj Zn-Ni;
- caracterizarea suplimentară a unor proprietăților mecanice ale straturilor de zinc și nanocompozite;
- studiul influenței adaosului unor aditivi organici asupra procesului de electrodepunere și a proprietăților acoperirilor obținute;
- realizarea de noi straturi compozite folosind ca matrice metalice zincul respectiv aliajul Zn-Ni, prin folosirea unor geometrii diferite de dispunere a electrozilor precum și prin folosirea altor faze disperse cu dimensiuni micro și nano cum ar fi:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  etc.
- obținerea prin electrodepunere, în vederea realizării unei protecții anticorozive superioare a unor aliaje de tipul Zn-Mn;
- studiul proprietăților mecanice și evaluarea rezistenței la corozie pentru aliajul Zn-Mn precum și realizarea de straturi compozite folosind ca matrice metalică acest aliaj.

### Bibliografie selectivă

- [1] ISO 12944. *International Standards Organization*, Geneve, 1998.
- [2] S. Cole, D. Marney; *The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils*, Corrosion Science, 56, 2012, p. 5-16.
- [12] Z.Y. Liu, X.G. Li, Y.F. Cheng; *Understand the occurrence of pitting corrosion of pipeline carbon steel under cathodic polarization*, Electrochimica Acta, 60, 2012, p. 259-263.
- [13] L. Oniciu și E. Constantinescu, *Electrochimie și coroziiune*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.
- [14] M. Barbalat, L. Lanarde, D. Caron, M. Meyer, J. Vittonato, F. Castillon, S. Fontaine, Ph. Refait; *Electrochemical study of the corrosion rate of carbon steel in soil: Evolution with time and determination of residual corrosion rates under cathodic protection*, Corrosion Science, 55, 2012, p. 246-253.
- [16] Z.Y. Liu, X.G. Li, Y.F. Cheng; *Electrochemical state conversion model for occurrence of pitting corrosion on a cathodically polarized carbon steel in a near-neutral pH solution*, Electrochimica Acta, 56, 2011, p. 4167-4175.
- [21] G. Cârâc, S. Ștefan; *O introducere în Electrochimie: Principii de bază și aplicații fundamentale*, Ed. Academica, 2012.
- [34] B. Bahadormanesh, A. Dolati, M.R. Ahmadi; *Electrodeposition and characterization of Ni-Co/SiC nanocomposite coatings*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 2011, p. 9406-9412.

- [35] K. Vathsala, T.V. Venkatesha; *Zn–ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: Electrodeposition and evaluation of corrosion resistance*, Applied Surface Science, 257, 2011, p. 8929-8936.
- [36] J. Gao, J. Suo; *Preparation and characterization of the electrodeposited Cr–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC composite coating*, Applied Surface Science, 257, 2011, p. 9643-9648.
- [64] M.S. Pereira, L.L. Barbosa, C.A.C. Souza, A.C.M. Moraes, I.A. Carlos; *J Appl. Electrochem.*, 36, 2006, p. 727.
- [78] N. Guglielmi; *J Electrochem Soc.*, 119(8), 1972, p. 1009.
- [79] S.W. Watson; *J Electrochem Soc.*, 140, 1993, p. 2235.
- [80] G. Maurin, A. Lavanant; *J Appl Electrochem.*, 25, 1995, p. 1113.
- [81] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos; *Analysis of the electrolytic codeposition of nonbrowian particles with metals.*, Journal of the Electrochemical Society, 139, 1992, p. 413.
- [89] Y. Liu, S. Yu, J. Liu, Z. Han, D.S. Yuan; *Microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni–SiO<sub>2</sub> nano-composite coatings on AZ91HP magnesium alloy substrate*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21, 2011, p. s483-s488.
- [92] T.H. Muster, A. Bradbury, A. Trinchi, I.S. Cole, T. Markley, D. Lau, S. Dligatch, A. Bendavid, P. Martin; *The atmospheric corrosion of zinc: The effects of salt concentration, droplet size and droplet shape*, Electrochimica Acta, 56, 2011, p. 1866-1873.
- [93] S. Khorsand, K. Raeissi, M.A. Golozar; *An investigation on the role of texture and surface morphology in the corrosion resistance of zinc electrodeposits*, Corrosion Science, 53, 2011, p. 2676-2678.
- [113] D. Thiemig, A.M. Cantaragiu, S. Schachschal, A. Bund, A. Pich, G. Carac, C. Gheorghies; *Electrocodeposition of hydroxyapatite nanoparticles with zinc–iron alloys*, Surface & Coatings Technology, 203, 2009, p.1488–1493.
- [121] **C.C. Lalau**, A. Ispas, G. Carac, A. Bund, C. Gheorghies, *Zinc electrodeposition from an acidic sulphate bath*, International Conference on Functional Nanocoatings, Dresden, Germany, March 28-31, 2010 (poster).
- [131] A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, M. H. Mendonca, F. M. Costa; *Zn–TiO<sub>2</sub> composite films prepared by pulsed electrodeposition*, J Solid State Electrochem, 9, 2005, p.190–196.
- [132] J. Fustes, A. Gomes, and M.I. da Silva Pereira; *Electrodeposition of Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite films—effect of bath composition*, J. Solid State Electrochem., 12, 2008, p. 1435-1443.
- [135] T.V. Byk, T.V. Gaevskaya, L.S. Tsybul'skaya; *Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings*, Surface & Coatings Technology, 202, 2008, p. 5817–5823.

- [136] A. Petrauskas, L. Grinceviciene, A. Cesuniene, R. Juskenas; *Study of phase composition of Zn–Ni alloy electrodeposited in acetate–chloride electrolyte at a temperature of 50 °C*, *Electrochimica Acta*, 51, 2006, p. 4204–4209.
- [137] L.M. Changa, D. Chena, J.H. Liub, R.J. Zhang; *Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings*, *Journal of Alloys and Compounds*, 479, 2009, p. 489–493.
- [171] **C.C. Lalau**, A. Ispas, A. Bund, G. Carac, Constantin Gheorghies, *Characterization of electrodeposited Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, France, September 26 - October 01, 2010 (poster).
- [174] **C.C. Lalau**, A. Ispas, A. Bund, G. Carac, C. Gheorghies; *Microstructure and mechanical properties of Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings electrodeposited from alkaline bath*, – subscris la *Surface Engineering*, 2012.
- [175] **C.C. Lalau**, A. Ispas, A. Bund, G. Carac, C. Gheorghies, *Corrosion behaviour of Zn TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, 8th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, Milano, Italy, March 17-19, 2011 (poster).
- [176] **C.C. Lalau**, A. Ispas, A. Bund, C. Gheorghies, G. Carac, *Electrodeposition and properties of Zn/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, Symposium - The impact of nanotechnologies and nanomaterials on Industrial Development and Quality of Life - UGALnano2; Galati, Romania, May 19, 2011 (poster).
- [180] C. Gheorghies, I. V. Stasi, **C. C. Lalau**; *Corrosion Behavior of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Thin Films*, *Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, Boreddy Reddy (Ed.), 2011, ISBN: 978-953-307-165-7, InTech.
- [193] A.M. Cantaragiu, C. Gheorghies, M.D. Gavril (Donose), D.C. Vladu (Radu), **C.C. Lalau**, *The Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plating corrosion study in certain corrosive environments*, The 10<sup>th</sup> international conference on colloids and surfaces chemistry; Galati, Romania, June 9-11, 2011 (poster).
- [195] F. Simescu, H. Idrissi; *Corrosion behaviour in alkaline medium of zinc phosphate coated steel obtained by cathodic electrochemical treatment*, *Corrosion Science*, 51, 2009, p. 833-840.
- [196] DD. Macdonald; *Thin-layer mixed-potential model for the corrosion oh high-level nuclear waste canisters*, *Corrosion*, 46, 1990, p. 229.
- [197].G.T. Burstein, L.L. Shreir, R.A. Jarman; *Corrosion*, 2, 1994, p. 1099.
- [212] C. Gheorghies, I.V. Stasi, **C. C. Lalau**; *Corrosion behavior of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite thin films*, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11(2), 2009, p. 146 -154.
- [219] C. Gheorghies, L. Gheorghies, S. Ciortan, V. Paunoiu, A.M. Cantaragiu, **C.C. Lalau**, D.E. Rusu; *Structural Analysis of Alumina Thin Layers Prepared by Controlled Oxidation Process*, *The Annals of „Dunărea de Jos” University Galati, Fascicle V, Technologies in Machine Building*, 2009, p. 319-322.

- [220] T. Steiner, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*, Artech House, Inc., 2004.
- [221] C.C. Koch, *Nanostructured Materials - Processing, Properties and Potential Applications*, Noyes Publications, William Andrew Publishing, 2002.
- [222] **C. C. Lalau**, A. Ispas, A. Bund, C. Gheorghies, G. Carac; *Characterization of electrodeposited Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, – subscris la *Surface & Coatings Technology*, 2012.