

**Universitatea Babeș - Bolyai**  
**Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**  
**Școala Doctorală de Chimie**

---

## **Acoperiri nanocompozite pentru protecția anticorozivă a unor metale**

---

### **REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

*Președintele juriului:*

**D-na Prof. Dr. Luminița SILAGHI-DUMITRESCU**, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj Napoca

*Referenți:*

**DI. Prof. Dr. Aurel POP**, Facultatea de Fizică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj Napoca

**DI. Prof. Dr. Nicolae VASZILCSIN**, Universitatea Politehnică Timișoara

**DI. Conf. Dr. Horațiu VERMEȘAN**, Universitatea Tehnică Cluj-Napoca

*Conducător științific:*

**D-na Prof. Dr. Liana MUREȘAN**, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj Napoca

**Data susținerii: 13 Decembrie 2013**

## CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

Mulțumiri	2
Introducere	7
<b>CAPITOLUL I. CONSIDERATII TEORETICE</b>	
1. Acoperiri compozite metal-nanoparticule	10
1.1 Tipuri de particule	10
1.2 Tipuri de acoperiri compozite	13
1.2.1 Acoperiri cu proprietăți mecanice îmbunătățite	13
1.2.2 Acoperiri auto-lubrefiante	14
1.2.3 Acoperiri rezistente la coroziune	14
1.3 Codepunere electrolitică	15
1.3.1 Mecanisme de codepunere	15
2. Electrodepunerea zincului	22
2.1 Generalități	22
2.2 Băi utilizate în zincarea electrolitică	24
2.2.1 Electroliți alcalini	24
2.2.2 Electroliți neutri	24
2.2.3 Electroliți acizi	25
2.2.3.1 Electroliți pe bază de sulfati	25
2.2.3.2 Electroliți pe bază de cloruri	27
2.2.3.3 Electroliți pe bază de fluoroborati	29
2.3 Factori determinanți ai proprietăților acoperirilor nanocompozite obținute prin electrodepunere	31
2.3.1 Compoziția electrolitului	31
2.3.2 Tipul de particule	32
2.3.3 Concentrația particulelor în soluția de electrolit	32
2.3.4 Densitatea de current	32
2.3.5 Agitarea soluției	32
3. Acoperiri zinc-nanoparticule	35
3.1 Generalități	35

3.2 Proprietăți	36
4. Metode de analiză	36
4.1. Metode electrochimice	36
4.1.1 Potențialul de circuit deschis	36
4.1.2 Curbe de polarizare	36
4.1.3 Spectroscopia de impedanță electrochimică	38
4.2. Metode de caracterizare morfo-structurală	39
4.2.1 AFM	39
4.2.2 SEM	41
4.2.3 EDXS	43
4.2.4 Difracția de raze X	44
4.2.5 GDOES	45
<b>CAPITOLUL II. CONTRIBUȚII ORIGINALE</b>	
5. Introducere	47
6. Influența regimului de curent aplicat în timpul electrodepunerii asupra rezistenței la coroziune a unor acoperiri nanocompozite de Zn-CeO <sub>2</sub>	48
6.1 Aspecte generale	48
6.2 Detalii experimentale	49
6.3 Rezultate și discuții	
6.3.1 Determinarea parametrilor experimentali optimi	53
6.3.2 Analiză morfologică și structurală a depozitelor	59
6.3.2.1 Investigații SEM și EDXS	59
6.3.2.2 Profilul în adâncime al acoperirilor Zn-CeO <sub>2</sub>	61
6.3.2.3 Microduritate	68
6.3.3 Măsuratori de coroziune	69
6.4 Concluzii	72
7. Acoperiri compozite obținute prin co-electrodepunerea zincului cu nanoparticule oxidice de Ti și Ce. Comportamentul inițial la coroziune al acestora	74
7.1 Aspecte generale	74
7.2 Condiții experimentale	75
7.2.1 Materiale utilizate	75
7.2.2. Metode	76

7.3. Rezultate și discuții	80
7.3.1 Măsuratori electrochimice	80
7.3.1.1 Potențial în circuit deschis	80
7.3.1.2 Măsuratori de polarizare potențiodinamică	81
7.3.1.3 Spectroscopie de impedanță electrochimică	84
7.4.1 Analiza morfo-structurală a depozitelor	89
7.4.1.1 AFM	89
7.4.1.2 Difracție de raze X	91
7.4.1.3 Micrografii SEM și analize EDX	91
7.4.1.4 Teste de ceață salină	93
7.5 Concluzii	97
8. Comportamentul la coroziune al acoperirilor compozite obținute prin codepunere electrolitică a zincului împreună cu nanoparticule oxidice binare de Ce și Zr	98
8.1 Aspecte generale	98
8.2 Condiții experimentale	99
8.2.1 Materiale	99
8.2.2 Metode	99
8.3 Rezultate și discuții	101
8.3.1 Analiza morfo-structurală	101
8.3.1.1. Micrografii SEM și analize EDXS	101
8.3.1.2 Difracție de raze X	103
8.3.2 Măsuratori electrochimice	104
8.3.2.1 Potențial de circuit deschis	104
8.3.2.2 Măsurători de polarizare potențiodinamică liniară	104
8.4 Concluzii	108
9. Concluzii generale	109
10. Perspective	111
11. Referințe	111
12. Lista de publicații și comunicări științifice	124

## **CUVINTE CHEIE**

Electrodepunere, nanoparticule, curent pulsat, curent continuu, oxizi binari,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , coroziune, acoperiri nanocompozite, GDOES, SEM, EDX, ceață salină, măsurători electrochimice, curbe potențiodinamice.

## **ABREVIERI**

SEM – Microscopie de baleiaj electronic

GDOES – Spectroscopie optică de descărcare luminescentă

EDX – Spectroscopie de raze X prin dispersie de energie

EIS – Spectroscopie electrochimică de impedanță

$i_{\text{corr}}$  – densitatea curentului de coroziune

$E_{\text{corr}}$  – potențialul de coroziune

## Introducere

În ultimele decenii a apărut necesitatea de îmbunătățire a rezistenței la coroziune a oțelului, material utilizat în mod frecvent în toate industriile. Acest lucru a promovat descoperirea mai multor metode de tratare, cele mai eficiente fiind metodele electrochimice, cu ajutorul cărora se obțin acoperiri de protecție constând din metale sau materiale compozite, cu proprietăți anticorozive mult mai bune. Aceste metode oferă posibilități unice și avantaje importante în ceea ce privește dezvoltarea unor noi materiale, controlul riguros al grosimii straturilor depuse se poate face cu ușurință, viteza de depunere a materialelor este ușor controlabilă prin reglarea parametrilor de electrodepunere, temperatura de lucru este în medie, temperatura camerei, echipamentele sunt relativ accesibile, iar costurile finale de realizare a materialelor fiind considerabil reduse.

Astfel, în urma unui baleiaj al datelor de literatură recente referitoare la acoperirile metalice compozite, a ieșit în evidență o suită de nanoparticule oxidice foarte promițătoare cu rol de dopant al acoperirilor metalice compozite, alături de mai multe metode de obținere a acestora. S-au obținut depozite compozite cu ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>·TiO<sub>2</sub>, etc. într-o varietate de metale și aliaje, pentru a crea materiale cu proprietăți superioare [1-7,25]. Dintre metodele de obținere ale acestora, s-a evidențiat metoda electrodepunerii în curent pulsant și curent inversat pulsant [8-10]. Utilizarea acestora pentru obținerea materialelor compozite a dus la schimbări semnificative în calitatea depozitelor, fiind modificate caracteristicile morfostructurale și electrochimice ale acestora. Printre proprietățile îmbunătățite ale acoperirilor compozite se numără microduritatea, rezistența la coroziune, coeficienții de frecare mai mici, respectiv, rezistența la uzură mai mare etc.

În acest context, obiectivele cercetărilor originale efectuate în cadrul tezei au vizat:

- investigarea posibilităților de obținere a unor acoperiri compozite Zn-nanoparticule de CeO<sub>2</sub> prin electrodepunere în curent continuu și curent pulsant la diferite frecvențe, și compararea proprietăților acestora (morfologie, microstructură, microduritate, rezistență la coroziune) cu cele ale unor acoperiri de zinc pur, obținute în aceleași condiții experimentale.
- obținerea și caracterizarea unor acoperiri compozite Zn-nanoparticule oxidice de Ti și Ce, în care oxizii au fost utilizați atât separat, cât și în amestec, precum și

sub formă de oxizi binari, în încercarea de a corela unele proprietăți ale nanoparticulelor cu caracteristicile acoperirilor compozite obținute.

- prepararea și caracterizarea unor acoperiri compozite Zn-nanoparticule oxidice binare de  $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$  și compararea proprietăților anticorozive ale acestora cu cele ale acoperirilor realizate cu amestecul mecanic al  $\text{CeO}_2$  și  $\text{ZrO}_2$ .

Lucrarea de față este împărțită în 2 categorii principale. Prima parte prezintă aspectele teoretice referitoare la acoperiri metalice printr-un studiu bibliografic realizat, urmărindu-se aspectele importante ale acoperirilor compozite cu zinc, proprietățile acestora și modalitățile de analiză a lor. Cea de-a doua parte este dedicată contribuțiilor originale, structurate pe trei capitole principale.

Astfel, în primul capitol, *Influența regimului de curent aplicat în timpul electrodepunerii asupra rezistenței la coroziune a unor acoperiri nanocompozite de Zn-CeO<sub>2</sub>* se urmărește determinarea unei concentrații optime a nanoparticulelor de  $\text{CeO}_2$  din depozite, prin metode morfo-structurale, urmând prezentarea și discutarea rezultatelor aferente schimbării regimului de curent utilizat în timpul electrodepunerii de la curent continuu la curent pulsant, modul în care acest lucru afectează morfologia suprafeței, respectiv rezistența acoperirilor metalice la coroziune.

Al doilea capitol tratează *Comportamentul inițial la coroziune al acoperirilor compozite obținute prin co-electrodepunerea zincului cu nanoparticule oxidice de Ti și Ce*. În această secțiune, se face o comparație între acoperirile compozite simple, doar cu oxizi ai Ti și ai Ce, cât și a unui oxid binar de  $\text{TiO}_2\cdot\text{CeO}_2$  și a amestecului mecanic dintre oxizii simpli. Se urmăresc proprietățile electrochimice ale acoperirilor metalice, prin teste specifice, cât și morfologia suprafețelor prin variate metode morfo-structurale, determinând efectele prezenței nanoparticulelor de natură binară, mixtă sau simplă în acoperirile compozite ale zincului.

Cel de-al treilea capitol continuă cercetările în partea oxizilor binari, urmărind *comportamentul la coroziune al acoperirilor compozite obținute prin codepunere electrochimică a zincului împreună cu nanoparticule oxidice binare de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>*. În această secțiune sunt prezentate și discutate efectele înglobării a doi oxizi duri,  $\text{CeO}_2$  și  $\text{ZrO}_2$  în depozitele de zinc, din punct de vedere electrochimic și morfo-structural, urmărind de asemenea un optim al concentrației oxizilor în electrolit, la care proprietățile anti-corozive să fie cât mai bune.

## CAPITOLUL II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

### Introducere

În urma baleiajului datelor de literatură referitoare la acoperirile metalice compozite au fost selecționate și utilizate mai multe tipuri de nanoparticule cu proprietăți de interes pentru obținerea unor acoperiri nanocompozite cu proprietăți anticorozive îmbunătățite.

Printre proprietățile modificate ale acoperirilor compozite se regăsesc microduritatea, rezistența la coroziune, coeficienții de frecare mai mici, respectiv, rezistența la uzură mai mare, suprafețe cu o rugozitate mai scăzută, etc.

În acest context, obiectivele cercetărilor originale efectuate în cadrul tezei au vizat:

- investigarea posibilităților de obținere a unor acoperiri compozite Zn-nanoparticule de  $\text{CeO}_2$  prin electrodepunere în curent continuu și curent pulsant la diferite frecvențe, și compararea proprietăților acestora (morfologie, microstructură, microduritate, rezistență la coroziune) cu cele ale unor acoperiri de zinc pur, obținute în aceleași condiții experimentale.
- obținerea și caracterizarea unor acoperiri compozite Zn-nanoparticule oxidice de Ti și Ce, în care oxizii au fost utilizați atât separat, cât și în amestec, precum și sub formă de oxizi binari, în încercarea de a corela unele proprietăți ale nanoparticulelor cu caracteristicile acoperirilor compozite obținute.
- prepararea și caracterizarea unor acoperiri compozite Zn-nanoparticule oxidice binare de  $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$  și compararea proprietăților anticorozive ale acestora cu cele ale acoperirilor realizate cu amestecul mecanic al  $\text{CeO}_2$  și  $\text{ZrO}_2$ .

Pentru atingerea acestor obiective s-au folosit diferite metode experimentale performante atât electrochimice (electrodepunerea galvanostatică, măsuratori de potențial în circuit deschis, metoda polarizării liniare etc.) cât și neelectrochimice (SEM, XRD, GDOES etc.).



## 6. Influența regimului de curent aplicat în timpul electrodepunerii asupra rezistenței la coroziune a unor acoperiri nanocompozite de Zn–CeO<sub>2</sub>

### 6.1 Aspecte generale

Compușii ceriului posedă o suită de caracteristici foarte interesante, care îi recomandă pentru utilizarea lor în diferite domenii de activitate. Ivanov et al [98] și Cao et al [99] au raportat în articolele lor proprietățile antioxidante și de barieră termică ale particulelor CeO<sub>2</sub> nanometrice. Proprietățile de barieră termică sunt datorate difuzivității termice scăzute și unui coeficient termic de expansiune ridicat al CeO<sub>2</sub> în comparație cu alți oxizi (ex. ZrO<sub>2</sub>).

Cele mai cunoscute aplicații ale CeO<sub>2</sub> sunt în construcția de celule de combustie, ca și catalizatori, senzori, etc. [1]. Pe de altă parte, compușii ceriului, utilizați atât în acoperiri [100] sau ca și inhibitori [101-103], sunt cunoscuți pentru proprietățile lor de frânare a reacțiilor catodice, astfel inhibând procesul de coroziune [104,105]. Așadar, particulele de oxid de ceriu au fost utilizate pentru obținerea unor acoperiri compozite care au la bază o varietate de metale cu interes metalurgic, cum ar fi zincul, nichelul, etc.

Încorporarea nanoparticulelor de CeO<sub>2</sub> într-o matrice metalică poate să îmbunătățească semnificativ proprietățile unui material, cum ar fi uzura, rezistența la coroziune și la oxidare la temperatură, microduritate, etc. În cazul acoperirilor de zinc, s-a demonstrat că nanoparticulele înglobate contribuie la frânarea reacției de aliere dintre zinc și fier, sporind protecția prin efect de barieră a straturilor interioare ale acoperirilor de zinc [104]. De asemenea, nanoparticulele de CeO<sub>2</sub> încorporate pot diminua granulația unui depozit metalic prin stimularea nucleației [2,8,105-110].

Într-un studiu realizat de Shibli și Chacko [104] s-au analizat depuneri de Zn–CeO<sub>2</sub> obținute printr-un proces de zincare termică. Rezultatele acestora au arătat o rezistență la coroziune îmbunătățită a straturilor de zinc, odată cu adăugarea oxidului de ceriu. S. Ranganatha și colaboratorii [1] au confirmat că adăugarea CeO<sub>2</sub> îmbunătățește proprietățile anticorozive ale depunerilor de zinc obținute prin electrodepunere.

Având în vedere aceste aspecte, CeO<sub>2</sub> a fost selecționat pentru obținerea unor depozite compozite de Zn prin electrodepunere.

Electrodepunerea este una dintre cele mai eficiente și ieftine metode de a obține acoperiri compozite de zinc, care oferă posibilitatea controlului grosimii depunerii, a regimului de curent utilizat, a potențialului de depunere – în cazul în care se optează pentru o abordare potențiostatică a procesului, și bineînțeles, în cazul zincului, condiții de lucru la temperatura camerei. A fost raportat că acoperiri compozite cu proprietățile dorite pot fi obținute alegând judicios parametrii procesului de electrodepunere și concentrația particulelor în baia de electrodepunere. De asemenea, s-a mai arătat că mărimea particulelor are o influență semnificativă asupra proprietăților finale ale depunerii [13]

Există un set de studii asupra zincului care a arătat că este posibilă obținerea cu succes a compozitelor folosind un regim de curent continuu [1,16,19,111,112], curent pulsant [8,9,48,113], sau curent pulsant inversat [10,115]. A fost raportat faptul că utilizarea curentului pulsant poate asigura o granulație mai fină a depunerilor obținute galvanostatic [113], astfel, acestea dobândind o rezistență îmbunătățită la coroziune.

Pentru a înțelege mai bine corelația existentă între tipul de curent aplicat la electrodepunere și proprietățile compozitelor Zn–CeO<sub>2</sub> obținute prin galvanizare, studiul de față și-a propus investigarea influenței regimului de curent asupra microstructurii, microdurității, asupra profilului de concentrație al nanoparticulelor înglobate în depozitele obținute și parametrilor de coroziune ai acestora, în comparație cu probele de zinc pur, obținute în condiții experimentale identice.

## **6.3 Rezultate și discuții**

### **6.3.1. Determinarea parametrilor experimentali optimi**

Pentru obținerea unor depozite compozite cu proprietăți mai bune, au fost determinați parametrii optimi din setul de date obținut prin micrografii SEM și analize GDOES. Pentru celula de electrodepunere a fost ales electrolitul care evidențiază cel mai bine prezența nanoparticulelor în depozit.

Astfel, au fost realizate depuneri de zinc în care a fost folosit un electrolit pe bază de cloruri, specificat în secțiunea de condiții experimentale, în care s-au adăugat pe rând două tipuri de agenți de luciu, care sunt prezenți în băile de zincare industriale (ZetaPlus –agent de bază și ZetaPlus – agent de luciu).

După analiza morfologică a suprafețelor depozitelor obținute la 1 A/dm<sup>2</sup>, respectiv la 2 A/dm<sup>2</sup> din electrolitul fără aditivi (Fig. 6.6) s-a determinat că depunerile la 2 A/dm<sup>2</sup> sunt mai

compacte decât celelalte, fiind posibil să aibă o rezistență la coroziune mai mare, existând mai puține situri de start pentru coroziune. Prin urmare, acestea au fost alese pentru continuarea studiilor electrochimice.

### 6.3.2 Analiză morfologică și structurală a depozitelor

#### 6.3.2.1. Investigații SEM și EDXS

Studiul morfologic al acoperirilor compozite a realizat cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM). Micrografiile reprezentative ale suprafețelor și ale secțiunilor probelor sunt prezentate în Fig 6.11.-6.14.

Depunerile de zinc pur obținute în curent continuu (Fig. 6.11-a), în absența nanoparticulelor de  $\text{CeO}_2$  prezintă un aspect rugos, dur și prezintă plachete hexagonale, mici și compacte. Acest aranjament este similar cu cel observat în cazul electrodepunerilor de zinc provenite dintr-un electrolit bazat pe sulfați, în absența aditivilor [61].

Modificarea regimului de curent în curent pulsant pare a avea un efect benefic asupra granulației depunerilor, generând suprafețe mai fine și totodată mărind compacitatea acoperirilor (Fig. 6.11-b-e). Frecvența curentului pulsant influențează morfologia depozitelor în sensul modificării mărimii cristalitelor. Dintre toate probele de zinc pur luate în observație, cele mai compacte, uniforme și mai puțin rugoase par a fi cele obținute la curent pulsant, cu frecvența de 0.1Hz (Fig. 6.11-c). Având o densitate și compacitate a straturilor mai ridicată, aceste acoperiri ar putea prezenta proprietăți anti-corozive îmbunătățite, față de celelalte acoperiri obținute.

Examinarea probelor obținute în curent continuu în secțiune (Fig. 6.12-a) a evidențiat o orientare relativ aleatoare a cristalitelor în depozit. Acesta acoperă substratul în întregime, cu granule ușor distanțate, relevând o rugozitate mai ridicată, aspect care se schimbă odată cu trecerea la curent pulsant. Rezultatul examinărilor SEM a arătat că la frecvențe mai ridicate de curent pulsant (Fig. 6.12-b-e) rugozitatea depunerilor scade și crește compacitatea depunerilor, totodată creșterile columnare devenind mai clare. Modificări asemănătoare ale depunerilor în curent pulsant, privind mărimea cristalelor, textura și porozitatea depunerilor, au fost raportate în literatură [70].

Adiția nanoparticulelor oxidice de Ce în baia de zincare a afectat pozitiv morfologia și textura acoperirilor compozite, conducând la o granulație mai scăzută, probabil prin intervenția particulelor în competiția dintre nucleație și creșterea cristalitelor [1]. Procesul de codepunere

este o competiție între ionii de  $Zn^{2+}$  și particulele oxidice pentru zonele active ale suprafeței. Adsorbția sau încorporarea acestor particule pe siturile de creștere ale cristalelor metalice vor inhiba creșterea acestora, având ca și consecință directă o structură mult mai fină a depozitului final obținut [115]. În comparație cu depunerea de zinc pur obținut într-un regim de curent continuu (Fig. 6.11-a), compozitul Zn–CeO<sub>2</sub> obținut în condiții identice a prezentat un nivel mult mai ridicat de compacitate, plachetele hexagonale sunt mult mai mici și sunt dispuse într-un mod mult mai coerent (Fig. 6.13-a).

Utilizarea curentului pulsant în locul unui regim de curent continuu în cazul depunerilor nanocompozite Zn–CeO<sub>2</sub> a redus mai mult mărimea granulelor în comparație cu probele de referință de zinc pur și cele compozite obținute în curent continuu (Fig. 6.13-b-e).

De asemenea, o examinare mai detaliată a secțiunilor a probelor compozite a relevat o creștere columnară de tip laminar mult mai clară (Fig. 6.14). Cele mai bune rezultate în cazul acoperirilor compozite au fost obținute la frecvențele de 0.01 Hz și 0.1 Hz, cazuri în care cristalitele au fost aranjate într-un mod mult mai compact, oferind o suprafață mai netedă, cu mult mai puține puncte care ar putea fi potențiale situri de start ale coroziunii (Fig. 6.14-b-c). Inserțiile din Fig. 6.12-(a-e) prezintă distribuția uniformă a particulelor de CeO<sub>2</sub> pe suprafața plachetelor de zinc. Prezența particulelor nanometrice de CeO<sub>2</sub> a fost confirmată prin analize SEM-EDX. În Fig. 6.15 se regăsește o probă de Zn–CeO<sub>2</sub>, în secțiune, obținută în curent continuu. Această analiză demonstrează prezența Ce și O în zona analizată, indicând prezența particulelor oxidice de ceriu în interiorul depunerii metalice

### 6.3.2.2 Profilul în adâncime al acoperirilor Zn–CeO<sub>2</sub>

Pentru evaluarea repartiției nanoparticulelor de CeO<sub>2</sub> în adâncimea stratului electrodepus, s-au înregistrat profilele de spectroscopie de emisie descărcare-optică de luminiscentă (GDOES), rezultatele fiind prezentate în Fig. 6.16.

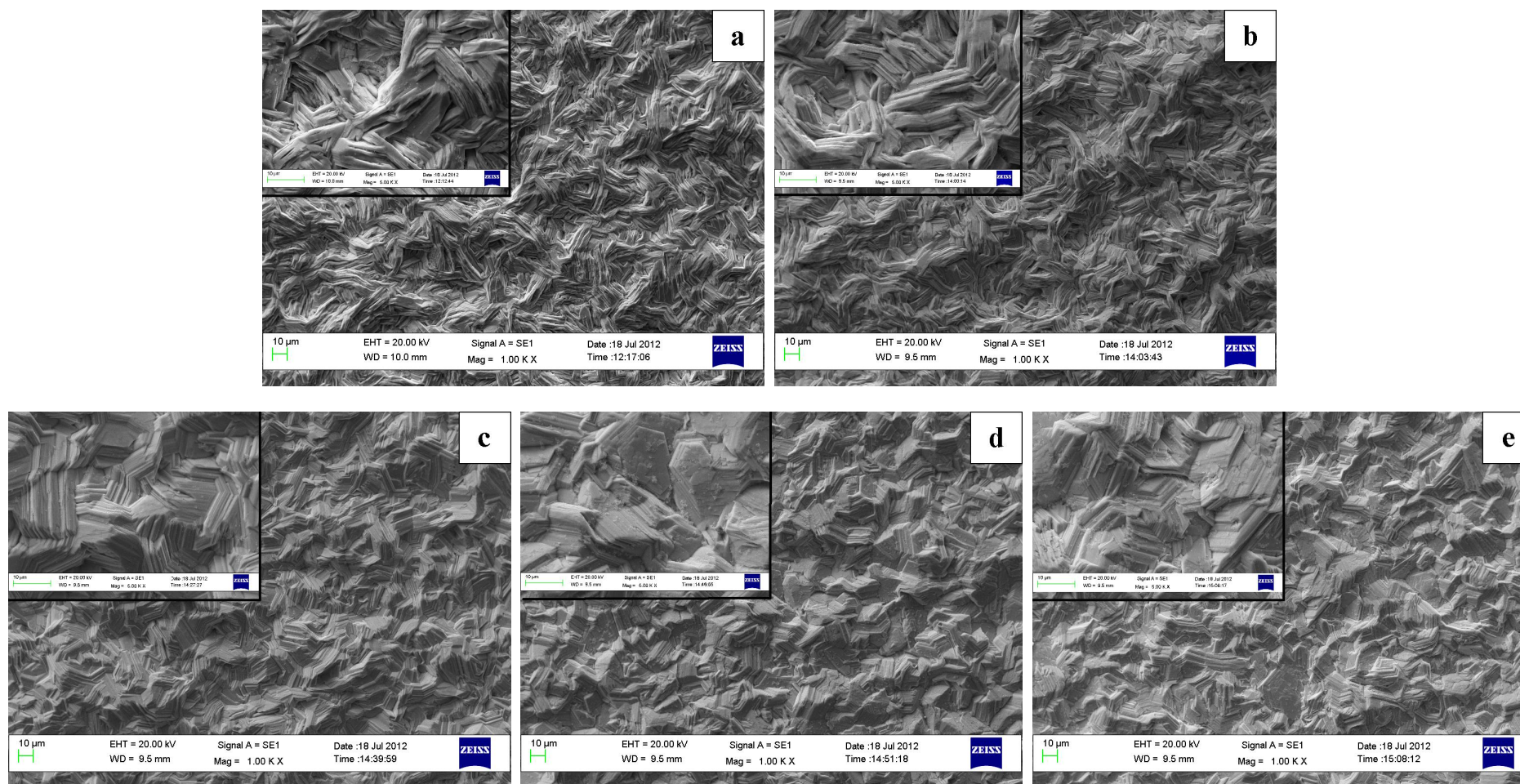
După cum se poate observa din datele prezentate în Tabelul 6.1, prezența CeO<sub>2</sub> a fost detectată în interiorul acoperirii metalice, cel mai înalt grad de încorporare al particulelor fiind în cazul utilizării curentului continuu, urmat de probele obținute în regim de curent pulsant la frecvențele de 10, respectiv 0.1 Hz. Conținutul de Ce în acoperiri este exprimat prin media aritmetică obținută din două măsurători separate de pe aceeași probă, fiecare măsurătoare având 2400 de puncte.

**Tabel 6.1** Conținutul de nanoparticule din depunerile obținute în curent continuu și pulsat

<b>Regim de curent</b>	<b>Ce % w/w</b>	<b>CeO<sub>2</sub> % w/w</b>
<b>DC</b>	0.0335 ±0.0077	0.041 ±0.0095
<b>PC 0.01 Hz</b>	0.0125 ±0.005	0.0153 ±0.006
<b>PC 0.1 Hz</b>	0.0135 ±0.003	0.0165 ±0.004
<b>PC 1 Hz</b>	0.0105 ±0.003	0.0129 ±0.004
<b>PC 10 Hz</b>	0.0260 ±0.008	0.031 ±0.01

Se poate observa că ceriul poate fi găsit atât pe suprafața zincului, cum a fost demonstrat de analizele microscopice, cât și în adâncimea depunerii, sugerând răspândirea uniformă a nanoparticulelor de CeO<sub>2</sub>, chiar și într-o concentrație mai mică. În ciuda concentrației scăzute de nanoparticule de CeO<sub>2</sub> încorporate s-a demonstrat că aceasta este suficientă pentru a induce modificări microstructurale, după cum se observă în Fig. 6.11-6.14.

În mod surprinzător, s-a detectat prezența ionilor de Ce inclusiv în substratul de Fe, fapt datorat probabil blocării mecanice a particulelor de CeO<sub>2</sub>, în zonele cu microdefecte create pe suprafața oțelului prin lustruire, imediat după imersia în baia de zincare cu particulele aflate în suspensie. Pe de cealaltă parte, semnalul intens obținut în zona de suprafață a acoperirilor compozite poate fi atribuit nanoparticulelor de CeO<sub>2</sub> adsorbite pe suprafața de zinc, care nu au putut fi eliminate prin spălare și ultrasonare.



**Fig. 6.12.** SEM Imagistică SEM pentru depozitele compozite Zn-CeO<sub>2</sub> obținute în (a) curent continuu, (b) PC 0.01 Hz, (c) PC 0.1 Hz, (d) PC 1 Hz, (e) PC 10 Hz

### 6.3.2.3 Microdurate

S-au obținut valorile de microdurate  $HV_{0.01}$  pentru probele obținute folosind un aparat de determinare a microduratei prin metoda indentației Vickers, Struers Duramin. Valorile sunt o medie a 12 măsurători pe probă, acestea variind între 38.43 și 44.67 HV. În Fig.6.16 este prezentată o comparație a microduratei diferitelor probe.

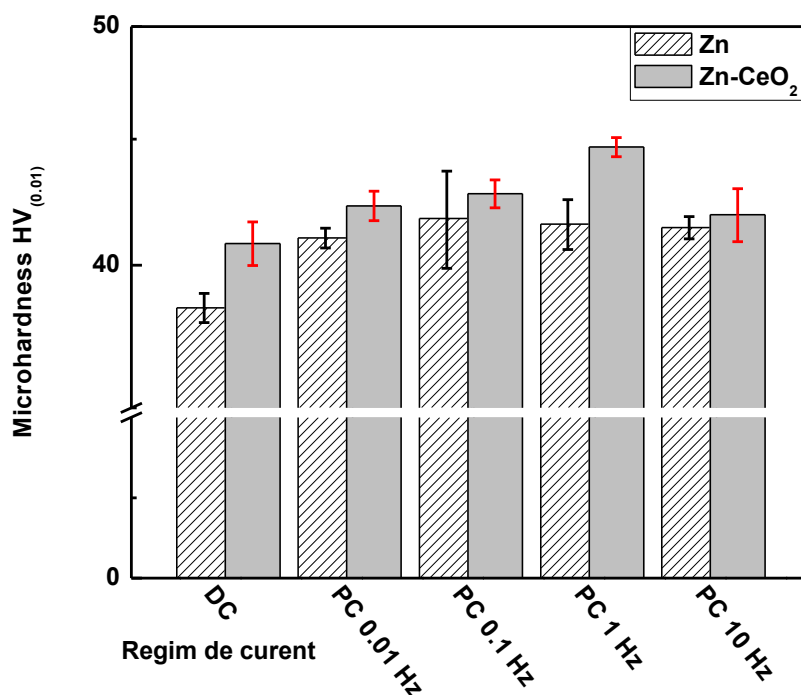


Fig. 6.16. Rezultatele testului de microdurate ( $HV_{0.01}$ ) pentru depunerile de zinc pur și cele compozite Zn-CeO<sub>2</sub> obținute utilizând diferite regimuri de curent

Se observă că pentru același regim de curent, adăugarea particulelor de CeO<sub>2</sub> în depunerea de zinc a crescut microduratea cu până la 7%, nu în mod neapărat ca o consecință a includerii particulelor în stratul metalic, ci mai degrabă datorită unui efect combinat, particulele oxidice având rezistență mecanică ridicată iar stratul depus o compacitate mai mare și o mărime mai scăzută a cristalitelor metalice. Valorile de microdurate au fost mai ridicate la depozitele obținute prin utilizarea curentului pulsant, cea mai ridicată valoare fiind corespunzătoare depunerilor realizate la frecvențe de 1 Hz, respectiv 0.1 Hz.

### 6.3.3 Măsurători de coroziune

Pentru a putea determina parametrii de coroziune ai depozitelor compozite obținute a fost realizate teste de polarizare electrochimică. Astfel s-au determinat parametrii cinetici ai

procesului de coroziune pentru depozitele compozite, cât și rezistențele de polarizare ale acestora.

În urma testelor de polarizare  $\pm 20$  mV vs OCP realizate într-o soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  7.1 g/L, la un timp de imersie de 20 de ore, s-au obținut rezultatele din Fig. 6.17, prezentate mai jos.

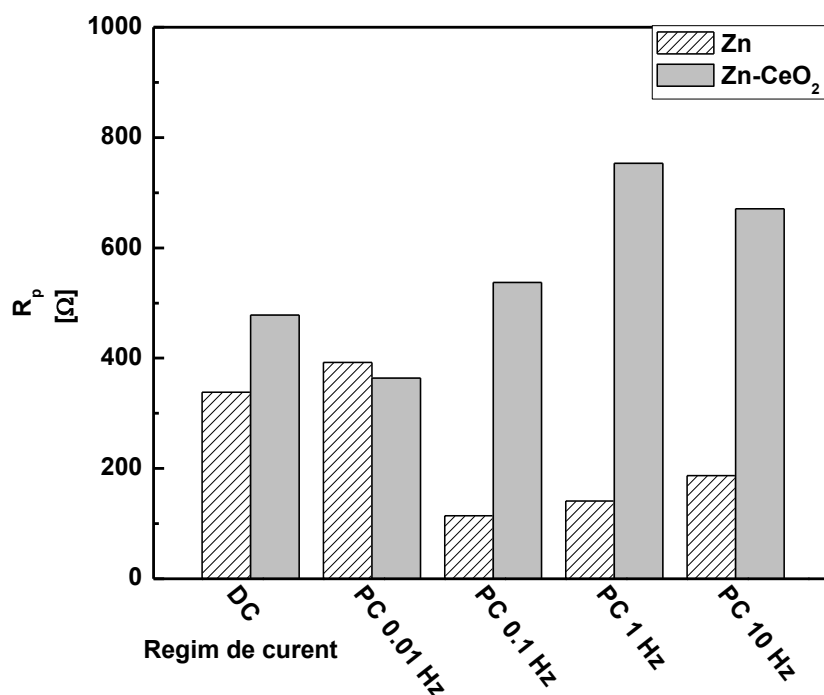


Fig. 6.17 Rezistențele de polarizare obținute din curbe de polarizare liniară  $\pm 25$  mV vs OCP la 20 de ore de imersie în soluție  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Tabel 6.2 Rezultatele curbelor potențiodinamice ( $-300$ + $800$  mV vs OCP) efectuate pe depunerile de Zn pur și cele compozite, obținute în curent continuu și pulsant

Depunere	Regim de current	$i_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$E_{\text{corr}}$ [V vs. Ag/AgCl]
Zn	DC	4.81	-1.15
	PC 0.01 Hz	2.12	-1.17
	PC 0.1 Hz	1.04	-1.31
	PC 1 Hz	0.47	-1.21
	PC 10 Hz	2.64	-1.15
Zn-CeO <sub>2</sub>	DC	3.56	-1.08
	PC 0.01 Hz	1.25	-1.11
	PC 0.1 Hz	1.27	-1.09
	PC 1 Hz	0.69	-1.10
	PC 10 Hz	1.75	-1.19



## 6.4 Concluzii

S-au obținut cu succes depuneri de Zn–CeO<sub>2</sub> folosind o baie de zincare pe bază de cloruri, pe suprafețe de oțel cu conținut scăzut de carbon, în regimuri de curent continuu și pulsant.

S-a determinat o concentrație optimă de nanoparticule de CeO<sub>2</sub> care să asigure proprietăți morfo-structurale cât mai bune depozitelor obținute, aceasta fiind de 20 g/L.

Utilizarea curentului pulsant în timpul electrodepunerii a dus la o rafinare a granulației depozitului și la o compacitate îmbunătățită a acestuia.

Încorporarea nanoparticulelor în interiorul matricii metalice a fost demonstrată clar folosind analiza GDOES asupra acoperirilor compozite.

Prezența nanoparticulelor de CeO<sub>2</sub>, chiar și în cantități mici, are ca efect creșterea microduranței și are un efect benefic asupra rezistenței la coroziune a depunerilor de zinc.

Adăugarea nanoparticulelor oxidice de Ce în electrolitul de zincare face ca depunerea să fie mai rezistentă la coroziune generalizată.

Acest studiu a relevat faptul că un regim de curent pulsant, mai ales la frecvențe joase, este de preferat abordării clasice de curent continuu, în ceea ce privește metoda de obținere a acoperirilor compozite prin electrodepunere, oferind depuneri mai compacte, cu proprietăți anticorozive îmbunătățite.

## 7. Acoperiri compozite obținute prin co-electrodepunerea zincului cu nanoparticule oxidice de Ti și Ce. Comportamentul inițial la coroziune al acestora

### 7.1. Aspecte generale

Dintre oxizii utilizați pentru modificarea proprietăților anti-corozive ale acoperirilor metalice,  $\text{CeO}_2$  și  $\text{TiO}_2$  ies în evidență, datorită rezistenței lor la oxidări la temperaturi înalte, abraziune mecanică și uzură [118]. În ultimii ani, acești oxizi au fost utilizați în aplicații diferite, cum ar fi dopanți pentru acoperiri anticorozive bazate pe siliciu, obținute prin metoda sol-gel, acestea fiind considerate neagresive în raport cu mediul, spre deosebire de acoperirile tradiționale, care foloseau la bază cromul [97, 119]. S-a demonstrat că  $\text{CeO}_2$  are proprietăți inhibitoare asupra procesului de coroziune al aluminiului [120], datorită faptului că oxizii de ceriu și hidroxizii acestuia tind să inhibe reacția de reducere catodică a oxigenului pe ramura catodică. [121]. De asemenea, ionii de  $\text{Ce}^{4+}$  au capacitatea de a promova oxidarea superficială a metalelor, oferind un strat protector natural, datorat potențialului ridicat de oxidare.

S-au obținut straturi electrodepuse de  $\text{CeO}_2$  din soluții de azotat de ceriu, în prezență de polietilenglicol (PEG) pe plăcuțe de oțel zincat [122]. De asemenea, s-a reușit depunerea unor filme de oxizi de ceriu pe oțel cu un conținut scăzut de carbon prin electrodepunere catodică din soluții concentrate de azotat de ceriu [123].

În cazul încorporării  $\text{CeO}_2$  în straturi de zinc prin procedeul de zincare termică, [104], au fost descoperite modificări semnificative în proprietățile și caracteristicile galvanice și fizice ale acoperirilor.

În ceea ce privește dioxidul de titan, în literatură se raportează că particulele de  $\text{TiO}_2$ , de marime nanometrică, atunci când sunt înglobate într-un strat de zinc, oferă depunerii o rezistență ridicată împotriva coroziunii și de asemenea, proprietățile mecanice sunt îmbunătățite față de depunerile de zinc simple [16, 18, 19, 124].

În ciuda numărului relativ ridicat de publicații apărute în ultimii ani care tratează proprietățile oferite de nanoparticule oxidice de ceriu și titan, încă nu s-a făcut un studiu care să urmărească proprietățile acestor doi oxizi împreună, sub formă de amestec sau de oxizi binari, într-un strat metalic de zinc obținut prin electrodepunere. Pe de altă parte, este de menționat faptul că procesul de co-electrodepunere a unor particule inerte într-o matrice metalică este unul extrem de complex. Au existat mai multe studii care să ne ajute să

înțelegem mai bine acest proces [66, 125-130], dar mecanismul de codepunere încă nu a ajuns să fie pe deplin înțeles.

În acest context, în acest capitol urmează să fie discutate rezultatele referitoare la realizarea unor acoperiri nanocompozite de zinc pe o suprafață de oțel, folosind oxizi de Ti și Ce, atât separat, cât și în amestec sau sub formă de oxizi binari, ca  $\text{TiO}_2 \cdot \text{CeO}_2$  în încercarea de a corela efectele nanoparticulelor cu caracteristicile și proprietățile depunerilor compozite obținute. În acest scop, s-au comparat proprietățile depunerii compozite conținând oxizi binari cu acoperiri similare, obținute prin folosirea unui amestec de oxizi, sau chiar a unor oxizi simpli.

### 7.3 Rezultate și discuții

#### 7.3.1 Măsurători electrochimice

##### 7.3.1.1 Potențialul în circuit deschis

Valorile potențialului în circuit deschis pentru probele de zinc și Zn–nanoparticule după imersia în soluția de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=5) au avut o variație graduală în sens negativ în primele minute, ulterior stabilizându-se, ajungând la o stare staționară după aproximativ o oră de la expunere. Datele aferente potențialului de circuit deschis obținut pentru depozitele compozite sunt prezentate în tabelul 7.2.

*Tabel 7.2. Valorile potențialului de circuit deschis pentru depozitele compozite*

Depozit	OCP [mV vs. Ag/AgCl <sub>s</sub> ]
Zn-CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	-1012
Zn-CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	-940
Zn-CeO <sub>2</sub>	-1011
Zn-TiO <sub>2</sub>	-1001
Zn	-983

##### 7.3.1.2. Măsurători de polarizare potențiodinamică

Curbele de polarizare catodice și anodice pentru electrozii de zinc și zinc–nanoparticule, înregistrate la o oră după imersia în electrolitul de coroziune, sunt prezentate în Fig. 7.4 și 7.5.

Se poate observa cu ușurință că procesul de coroziune în mediul de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aerat este controlat de etapa de difuzie a oxigenului, ramurile catodice ale curbelor de polarizare fiind relativ similare și aproape orizontale pentru toate depunerile obținute. Ținând seama de faptul că ramurile catodice ale curbelor nu prezintă un caracter valid pentru o interpretare Tafel, densitățile de curent de coroziune au fost determinate utilizând doar ramurile anodice. De aceea există un anumit grad de imprecizie, asociat cu valorile estimate ale densității de curent în aceste condiții, dar există, totuși, posibilitatea de a compara comportamentele diferitelor probe în condiții identice, cel puțin semi-cantitativ. Parametrii de coroziune calculați folosind liniarizarea Tafel sunt prezentați în tabelul 7.3.

**Tabel 7.3** Parametrii de coroziune estimați din măsurătorile potențiodinamice pentru depozitele de zinc și depozitele compozite Zn-nanoparticule

Depozit	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$E_{\text{corr}}$ (mV vs. Ag/AgCl <sub>s</sub> )	$b_a$ (V/dec)	Rezistența de polarizare ( $\Omega \text{cm}^2$ )
Zn-TiO <sub>2</sub> ·CeO <sub>2</sub>	68.6	-967	0.106	1552
Zn-(TiO <sub>2</sub> +CeO <sub>2</sub> )	20.2	-950	0.061	3036
Zn-CeO <sub>2</sub>	23.7	-940	0.068	2865
Zn-TiO <sub>2</sub>	39.5	-960	0.073	1862
Zn	76.2	-951	0.094	1239

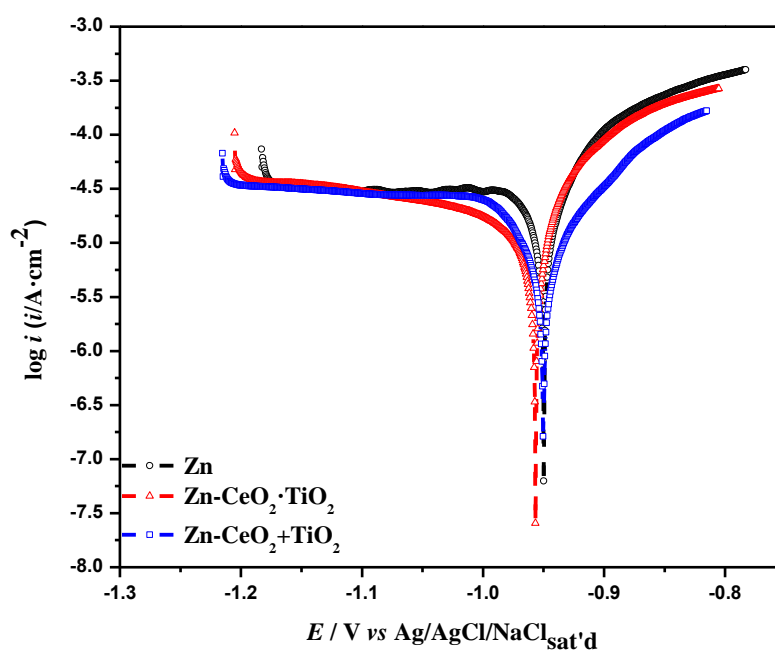


Fig 7.4. Curbele de polarizare ( $\pm 200$  mV vs. OCP) aferente depunerilor de Zn pur, Zn-TiO<sub>2</sub>, și Zn-CeO<sub>2</sub>

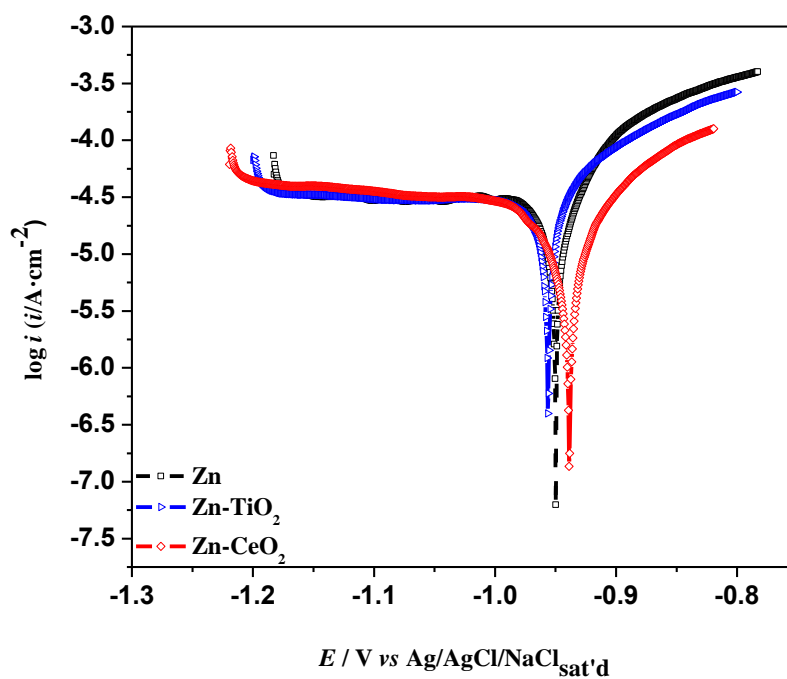
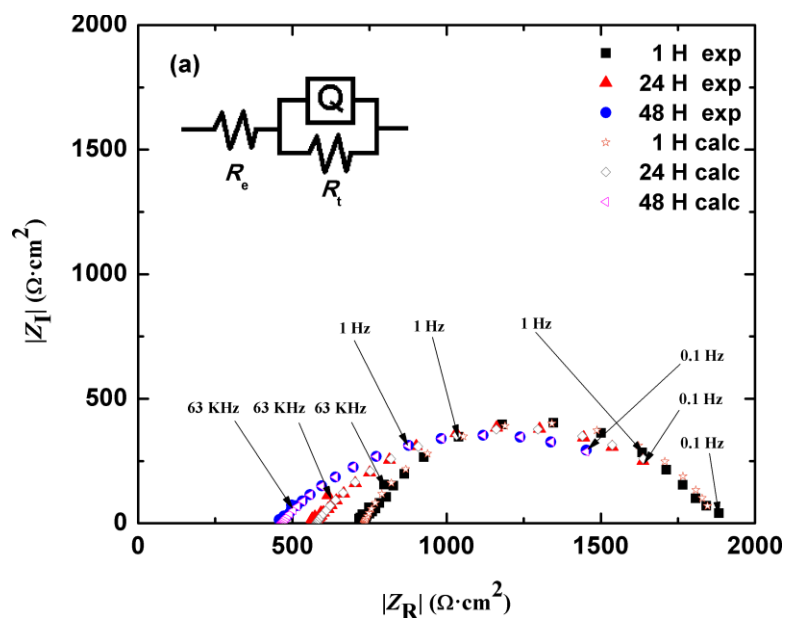


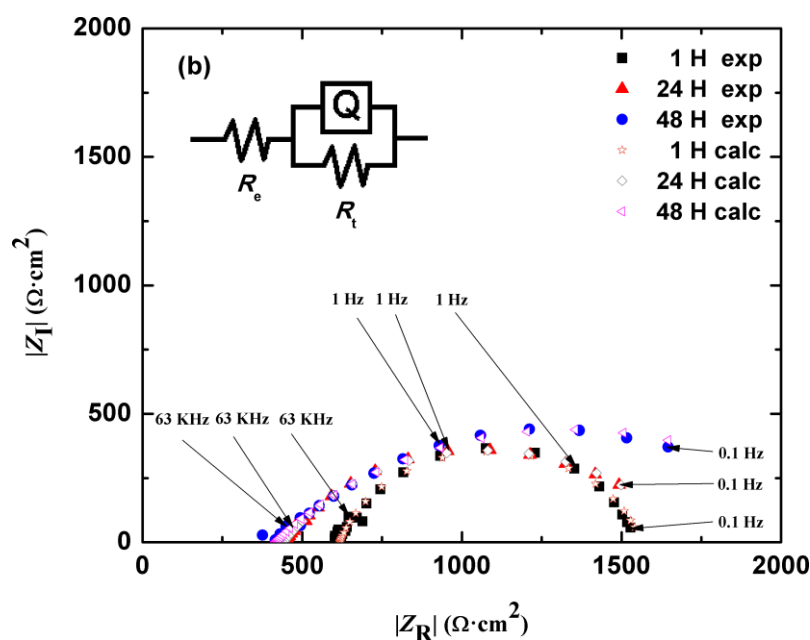
Fig 7.5. Curbele de polarizare ( $\pm 200$  mV vs. OCP) aferente depunerilor de Zn pur, Zn-CeO<sub>2</sub>·TiO<sub>2</sub> și Zn-(CeO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>)

### 7.3.1.3 Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pentru o mai bună înțelegere a efectului produs de nanoparticulele încorporate în depozitele de Zn, procesul de coroziune a fost investigat în continuare prin metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică.



**Fig 7.7** Diagramele de impedanță Nyquist pentru depozitele (a) Zn–TiO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> și (b) Zn obținute într-o soluție Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=5), spectru înregistrat la valoarea OCP (simboluri pline), împreună cu diagramele de simulare (simboluri goale).



**Fig 7.7** Diagramele de impedanță Nyquist pentru depozitele (b) Zn obținute într-o soluție Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=5), spectru înregistrat la valoarea OCP (simboluri pline), împreună cu diagramele de simulare (simboluri goale).

Circuitul echivalent folosit pentru modelarea tuturor curbelor de impedanță este R(RQ). Acesta include rezistența electrolitului, rezistența de transfer de sarcină și capacitatea asociată cu stratul dublu electric (Fig. 7.7, inset). Pentru o fitare optimă, capacitatea a fost înlocuită cu un element de fază constantă (Q), care ține cont atât de deviația de la comportamentul dielectric ideal cât și de eventualele neomogenități existente. Impedanța aranjamentului paralel este legată de reacția faradaică care are loc la interfața metal/lichid. Caracterul aplatizat al buclei capacitive poate fi descris de un coeficient  $n$ , cu valori mai mici decât 1. Cu cât sunt mai mici valorile lui  $n$ , cu atât mai mare este deviația sistemului de la un comportament capacitiv ideal.

Circuitul echivalent utilizat reproduce setul de date de impedanță achiziționat cu relativă exactitate, după cum se poate vedea în Fig. 7.7. Simbolurile pline din legendă reprezintă datele măsurate, iar cele goale reprezintă punctele de fitare.

**Tabel 7.4.** Parametrii procesului de coroziune, calculați prin regresie neliniară a seturilor de date de impedanță aferente depunerilor de Zn pur și compozite

Depozit	Timp de imersie	$R_e$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q$ ( $s \Omega^{-1} 10^{-4}$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^2$ )	$R_t$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
Zn	0	617.8	1.053	0.80	85.7	945
	24	443.2	3.021	0.65	347.5	1261
	48	414.6	3.976	0.56	588.6	1844
Zn-CeO <sub>2</sub>	0	652.5	0.951	0.81	102.7	2764
	24	316.7	3.857	0.67	609.4	2214
	48	495.1	2.708	0.68	357.7	2195
Zn-TiO <sub>2</sub> ·CeO <sub>2</sub>	0	732.5	0.851	0.78	67.8	1143
	24	577.6	3.416	0.67	391.8	1303
	48	464.5	4.376	0.61	361.7	1338

#### 7.4.1.4. Teste de ceață salină

Pentru a confirma faptul că acoperirile obținute respectă standardul cerințelor industriale s-au realizat teste de ceață salină neutră conforme standardului SR EN ISO 9227. În Fig. 7.13 se regăsesc rezultatele testului iar în Fig. 7.14 (a și b) se regăsesc imaginile microscopice ale suprafețelor, în funcție de evoluția acestora în timp.

Probele de Zn și Zn-TiO<sub>2</sub> prezintă fenomene de coroziune de pitting (rugină roșie) după mai puțin de 100 de ore, probele Zn-TiO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub> și Zn-TiO<sub>2</sub>·CeO<sub>2</sub> fiind mai rezistente, acestea cedând după 110, respectiv 130 de ore. Acest tip de test ne oferă informații suplimentare care ne confirmă îmbunătățirea protecției anticorozive a zincului la adăugarea simultană a TiO<sub>2</sub> și CeO<sub>2</sub> în acoperirea metalică. Chiar dacă aceste rezultate sunt promițătoare, s-ar putea lua în considerare aplicarea unor straturi de conversie după procesul de electrodepunere, pentru mărirea suplimentară a rezistenței la coroziune.

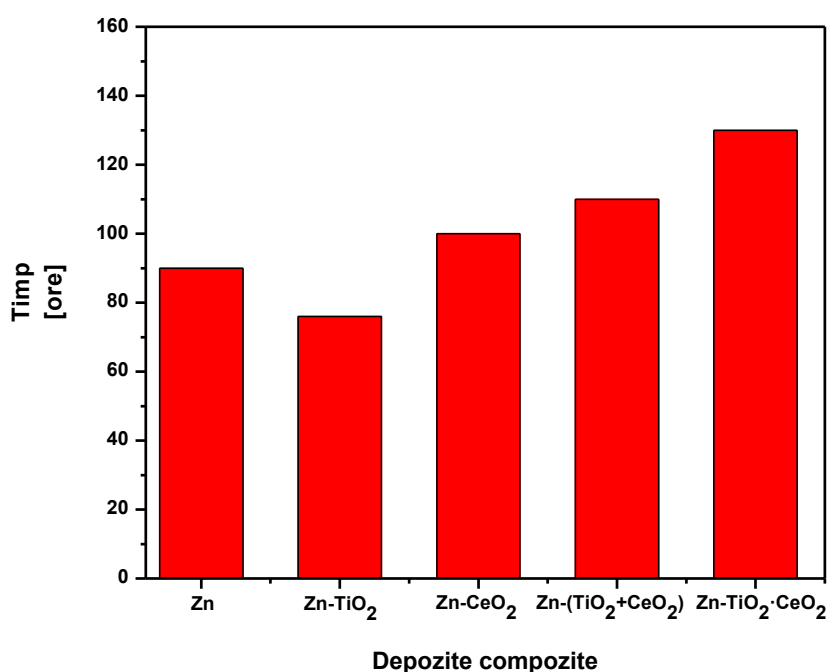


Fig 7.13. Rezultatele testului de ceață salină pentru depunerile analizate



## 7.5 Concluzii:

Analiza rezultatelor obținute până în acest punct a dus la următoarele concluzii:

- Toate măsurătorile electrochimice au demonstrat că procesul de coroziune este încetinit în cazul electrozilor acoperiți cu straturi compozite Zn–nanoparticule față de cazul electrodului de Zn pur, chiar dacă rezultatele nu sunt spectaculoase.
- Cea mai mică valoare a densității de curent de coroziune este observată pentru acoperirea Zn–(TiO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>), urmată de Zn–CeO<sub>2</sub>. Astfel, se poate sugera că ionii de Ce<sup>4+</sup> favorizează formarea unui strat protector pe suprafața zincului.
- Codepunerea nanoparticulelor împreună cu zincul metalic duce la modificări structurale și morfologice, fapt care contribuie la creșterea rezistenței la coroziune a acoperirilor obținute.

## 8. Comportamentul la coroziune al acoperirilor compozite obținute prin codepunere electrolitică a zincului împreună cu nanoparticule oxidice binare de $\text{CeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$

### 8.1 Aspecte generale

Dioxidul de zirconiu are o rezistență ridicată la uzură, abraziune și coroziune, este un material biocompatibil cu o rezistență ridicată la temperatură și prezintă o adeziune foarte bună la suprafețe metalice [4,135]. Printre modalitățile de obținere ale compozitelor cu  $\text{ZrO}_2$  se pot enumera depunerea chimică prin vaporizare, depunere electroforetică, depunere prin metoda sol-gel folosind procedura de "dip-coating", metodele având drept scop realizarea unor acoperiri pentru protecție anti-corozivă și pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice ale substraturilor [135,136].

În ciuda unui număr relativ ridicat de studii publicate în literatură care prezintă multitudinea de proprietăți unice ale  $\text{CeO}_2$  și ale  $\text{ZrO}_2$  în diferite contexte, s-au găsit foarte puține informații referitoare la o combinație a amândurora în domeniul pre-tratamentelor. Una din acestea se referă la depunerea tetrasulfurii de bis-1,2-(trietoxisililpropil)-silan sub formă de film, cu un conținut de nanoparticule de  $\text{CeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ , este o modalitate eficientă pentru protecție anticorozivă a acoperirilor, conform unui studiu realizat de Montemor și colaboratorii [133]. Prezența ionilor de zirconiu oferă proprietăți foarte bune de barieră, în timp ce ionii de ceriu au abilitatea de a inhiba coroziunea într-un mod eficient, prin protecție catodică [133]. Totuși, după cunoștințele noastre, nu există lucrări pe tema obținerii compozitelor de zinc pe cale electrolitică prin co-depunere simultană a zincului cu nanoparticule de  $\text{CeO}_2$  și  $\text{ZrO}_2$ .

În acest context, scopul acestui studiu a fost investigarea efectului nanoparticulelor oxidice de  $\text{CeO}_2$  și  $\text{ZrO}_2$ , atât ca amestec mecanic cât și sub formă de oxid binar  $\text{CeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ , asupra rezistenței la coroziune a acoperirilor de zinc după co-electrodepunerea acestora în matricea metalică. Metoda combină avantajele electrodepunerii metalelor (cost redus, versatilitate a procesului și un control ușor al acestuia) cu cele ale materialelor compozite, oferind posibilitatea obținerii unor materiale noi, cu proprietăți îmbunătățite, conforme așteptărilor.

S-au utilizat metode de determinare a structurii, a topologiei suprafeței și a compoziției chimice ale depunerilor prin difracție de raze X (XRD) și SEM-EDX. S-au realizat de asemenea și măsurători potențiodinamice, urmate de interpretările Tafel aferente, pentru caracterizarea comportamentului acoperirilor obținute la coroziune.

### 8.3 Rezultate și discuții

#### 8.3.1.2 Difracție de raze X

Spectrul XRD al specimenelor investigate este prezentat în Figura 8.3. Linia de difracție principală poate fi atribuită orientării preferențiale ale cristalitelor hexagonale pe direcția (101), în mare parte datorită prezenței surfactanților adăugați în electrolitul de zincare. A fost sugerată ideea că o orientare preferențială a cristalitelor de zinc pe direcția (101) ar putea facilita o codepunere mai bună a  $\text{CeO}_2$  [1], fapt posibil și pentru alte tipuri de nanoparticule.

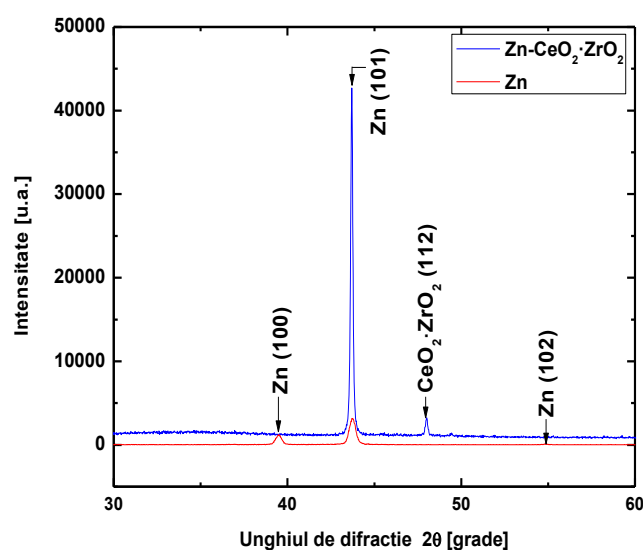


Fig. 8.3. Spectrul de difracție de raze X pentru depozitele de Zn și de  $\text{Zn-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Odată cu adăugarea nanoparticulelor oxidice  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  în matricea metalică, se observă o modificare în intensitatea liniilor de difracție, indicând o modificare texturală a stratului. Linia de difracție corespunzătoare orientării (101) devine mult mai intensă, picurile aferente orientărilor (100) și (102) devenind mai mici. Apariția picului corespunzător direcției (112) poate fi atribuit prezenței  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [142].

#### 8.3.2.1 Potențial de circuit deschis

Potențialul de circuit deschis a fost determinat în funcție de o durată de timp prestabilă de 3600 de secunde, într-o soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.2 g/L. După cum se poate observa în Tabelul 8.1, valorile potențialului de circuit deschis ale probelor analizate după 60 de minute de imersie în mediu coroziv sunt relativ similare, diferențele fiind de  $\pm 30$  mV. Variația către valori mai negative ale potențialului în prezența nanoparticulelor în depunere sugerează

existența unei influențe exercitate de către particule asupra procesului de reducere a oxigenului.

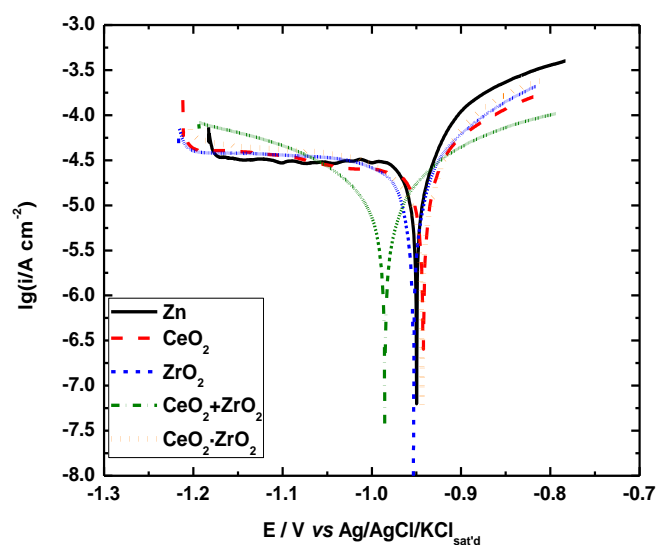
**Tabel 8.1** Variația potențialului de circuit deschis pentru depunerile de Zn pur, Zn-ZrO<sub>2</sub>, Zn-CeO<sub>2</sub>, Zn-CeO<sub>2</sub>·ZrO<sub>2</sub> și Zn-CeO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>

Depunere	Concentrația nanoparticulelor [g L <sup>-1</sup> ]	OCP [mV vs Ag/AgCl]
Zn	0	-983
Zn-ZrO <sub>2</sub>	1.25	-1014
Zn-CeO <sub>2</sub>		-1011
Zn-CeO <sub>2</sub> ·ZrO <sub>2</sub>	1.25	-996
	5	-1008
Zn-CeO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	1.25	-984
	5	-994

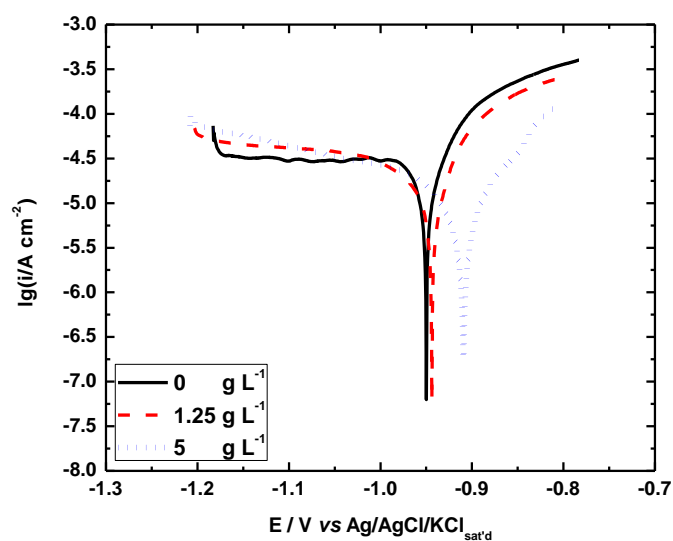
### 8.3.2.2 Măsurători de polarizare potențiodinamică liniară

Rezultatele analizei de potențial de circuit deschis au fost completate prin realizarea studiilor de polarizare potențiodinamică. Curbele de polarizare catodice și anodice ale acoperirilor compozite Zn, Zn-(CeO<sub>2</sub>·ZrO<sub>2</sub>), Zn-(CeO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>), Zn-ZrO<sub>2</sub> și Zn-CeO<sub>2</sub> au fost înregistrate la o oră după imersia în soluția de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=5, și sunt prezentate în Figura 8.4. Parametrii de coroziune au fost estimați din curbele de polarizare, folosind doar ramurile anodice.

Ramurile catodice sunt plate, procesul catodic fiind controlat de difuzia oxigenului, astfel nerespectând un comportament de tip Tafel și făcând imposibil calculul  $\beta_c$ . Așadar, parametrii cinetici au fost estimați cu un anumit grad de imprecizie, dar date fiind condițiile de lucru, a existat posibilitatea realizării unei comparații între comportamentele diferitelor depuneri, cel puțin semi-cantitativ.



**Figura 8.4.** Curbele potențiodinamice ( $\pm 200$  mV vs OCP) aferente depozitelor compozite de Zn și Zn-nanoparticule, la utilizarea unei concentrații de 1.25 g/L de nanoparticule.



**Figura 8.5** Curbele potențiodinamice ( $\pm 200$  mV vs OCP) aferente depunerilor de Zn și Zn-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, la concentrații diferite de nanoparticule în electrolit

A fost stabilit faptul că o concentrație foarte scăzută de nanoparticule este insuficientă pentru a determina modificarea rezistenței anticorozive a depunerii în sensul îmbunătățirii acesteia, datorită gradului mult prea mic de încorporare a nanoparticulelor în depozit. De asemenea, o concentrație prea ridicată de nanoparticule în matricea metalică poate genera defecte atât în interiorul acoperirii cât și la suprafața acesteia, determinând formarea unor

potențiale puncte incipiente de coroziune. Astfel, pentru fiecare sistem în parte este necesară determinarea unei concentrații optime.

Parametrii cinetici ai procesului de coroziune au fost estimați și sunt prezentați în Tabelul 8.2.

Studiul influenței concentrației nanoparticulelor asupra comportamentului la coroziune al acoperirilor compozite a fost realizată în studii anterioare [56]. După cum se poate observa din datele prezentate în Tabelul 8.2, cea mai mică densitate de curent, respectiv, cea mai mare valoare a rezistenței de polarizare, se regăsește în cazul depunerii unde s-au utilizat 5 g/L de oxid binar,  $\text{CeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ , aflat în suspensie.

**Tabel 8.2** Rezultatele curbelor potențiodinamice ( $\pm 200$  mV vs OCP) pentru depunerile de Zn pur, Zn-ZrO<sub>2</sub>, Zn-CeO<sub>2</sub>, Zn-CeO<sub>2</sub>·ZrO<sub>2</sub> și Zn-CeO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>, în soluție Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=5

Depunere	Concentrația nanoparticulelor [g L <sup>-1</sup> ]	$i_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A cm}^2$ ]	$E_{\text{corr}}$ [mV vs Ag/AgCl]	$R_p$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$R^2/N^*$
Zn	0	65.76	-948	1272	0.99/17
Zn-ZrO <sub>2</sub>	1.25	27.03	-956	2679	0.99/25
Zn-CeO <sub>2</sub>		37.65	-942	1767	0.99/22
Zn-CeO <sub>2</sub> ·ZrO <sub>2</sub>	1.25	35.94	-944	2027	0.99/25
	5	10.60	-909	4542	0.99/27
Zn-CeO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	1.25	15.40	-984	4063	0.99/23
	5	15.94	-953	3420	0.99/42

În cazul amestecului  $\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2$ , cea mai bună rezistență la coroziune a fost observată în cazul concentrației de 1.25 g/L, urmată îndeaproape de cea de 5 g/L. Este de menționat faptul că în acest caz, procesul corespunzător ramurei catodice al curbelor de polarizare a ajuns să fie controlat de etapa de transfer de și cea de difuzie a O<sub>2</sub>.

Concentrația de 1.25 g/L de nanoparticule în soluție s-a dovedit a fi cea mai eficientă la utilizarea amestecului mecanic de  $\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2$ , urmată de ZrO<sub>2</sub> și de nanoparticulele de oxid binar  $\text{CeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ . Astfel, se confirmă importanța naturii, a proprietăților și concentrației nanoparticulelor asupra comportamentului la coroziune al depunerilor compozite, obținute cu ajutorul nanoparticulelor [143]. În același timp, la realizarea unei comparații a rezultatelor obținute pe probe în care s-au codepus nanoparticulele separat și împreună ( $\text{CeO}_2$ , ZrO<sub>2</sub>,  $\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2$ ) se poate observa prezența unui efect sinergetic care ne sugerează că prezența nanoparticulelor de ZrO<sub>2</sub> în același sistem cu nanoparticulele de  $\text{CeO}_2$  oferă o protecție mai

bună față de cazul în care fiecare dintre cele două tipuri de oxizi este utilizat individual. Ambii oxizi au un rol complementar în procesul de coroziune. Așa cum a fost menționat anterior, ionii de zirconiu ( $Zr^{2+}$ ) conferă stratului proprietăți de barieră iar ionii de Ce frânează procesul catodic de depolarizare. Un rol în procesul de electrodepunere l-ar putea juca și dimensiunile diferite ale nanoparticulelor utilizate.

#### 8.4 Concluzii

Analiza rezultatelor a dus la următoarele concluzii:

Codepunerea nanoparticulelor oxidice de  $CeO_2$  și  $ZrO_2$ , separat sau în combinație, într-o matrice de zinc duce la modificări de morfologie ale acoperirilor rezultate, în comparație cu probele de referință de zinc pur.

Cele mai bune rezultate conforme analizelor proprietăților fizice și electrochimice ale acoperirilor de zinc au fost în cazurile în care s-au utilizat oxizi binari  $CeO_2 \cdot ZrO_2$  și  $CeO_2 + ZrO_2$ , sub formă nanometrică.  $CeO_2$  oferă o protecție îmbunătățită la coroziune cu un efect asupra etapei de reducere a oxigenului, încetinind procesul de coroziune pe ramura catodică, în timp ce  $ZrO_2$  inhibă procesul de coroziune, general, și îmbunătățește rezistența la abraziune.

Concentrația cea mai eficace determinată pentru oxizii binari aflați în suspensie s-a dovedit a fi cea de 5 g/L. Proprietățile acoperirilor compozite la coroziune sunt dependente de concentrația nanoparticulelor aflate în suspensie în baia de electrodepunere. Depunerile rezultate s-au dovedit a fi mai eficiente decât cele obținute prin codepunerea amestecului  $CeO_2 + ZrO_2$  în condiții identice, probabil datorită distribuției uniforme a oxizilor de Ce și de Zr pe suprafața probelor compozite (raport masic de 50:50).

A fost pus în evidență un efect sinergetic prin compararea oxizilor de  $CeO_2$  și  $ZrO_2$  utilizați individual și în amestec.

## 9. CONCLUZII GENERALE

1. Au fost realizate mai multe tipuri de acoperiri compozite Zn-nanoparticule pe un substrat de oțel, utilizând două metode de codepunere electrochimică, atât în curent continuu cât și în curent pulsant. Electrolitul a fost o soluție de zincare slab acidă de pH=5 pe bază de cloruri, atât cu cât și fără aditivi, având un conținut de diferite tipuri și concentrații de nanoparticule aflate în suspensie.

2. Incorporarea nanoparticulelor în matricea metalică în interiorul acoperirii metalice a fost demonstrată prin măsurători EDX, XRD și GDOES.

3. În urma studiilor efectuate prin metode electrochimice și morfo-structurale s-a constatat că nanoparticulele încorporate în matricea metalică:

- modifică morfologia și structura depozitelor prin influențarea competiției dintre nucleație și creșterea cristalelor, prezența acestora determinând frânarea nucleației și formarea de noi situri de nucleație, astfel rezultând depozite mai compacte și mai fine.

- Depozitele metalice compozite fiind mai compacte, rezistența anti-corozivă este mai ridicată și microduritatea acestora este mai mare.

- Prin înglobarea nanoparticulelor, rugozitatea suprafețelor analizate a scăzut și s-a observat o scădere a mărimii cristalitelor din depozitele compozite.

4. Trecerea de la un regim de curent continuu la un regim de curent pulsant a dus la modificări morfologice și structurale, straturile de Zn-nanoparticule având o compacitate îmbunătățită, o orientare preferențială mai clară și implicit, o rezistență la coroziune mai mare. De asemenea, utilizarea unui regim de curent pulsant a dus la o distribuție mai uniformă a nanoparticulelor în interiorul depozitului.

5. Concentrația nanoparticulelor din electrolitul de zincare are o influență asupra depozitelor compozite obținute. Dintre toate concentrațiile utilizate, au fost găsite concentrațiile cele mai bune, în condițiile de lucru date, pentru fiecare sistem compozit studiat în parte, care să determine o rezistență la coroziune mai bună a depozitelor. Existența unei valori a concentrației de nanoparticule la care rezultatele sunt mai bune este rezultatul acțiunii a două efecte contrare: pe de-o parte, nanoparticulele au o influență benefică asupra sistemului, reducând suprafața activă aflată în contact cu mediul coroziv, iar pe de altă parte, dacă



concentrația ar fi prea ridicată, nanoparticulele ar putea genera defecte în matricea metalică, crescând viteza de desfășurare a procesului de coroziune.

6. Regimul de agitare al electrolitului este important pentru obținerea unor depozite de calitate. Fenomenul de aglomerare a nanoparticulelor în electrolitul de zincare poate fi minimizat prin agitarea soluției folosind ultrasunete de înaltă putere, care distrug agregatele formate prin amestecarea nanoparticulelor.

7. Au fost efectuate pentru prima oară studii de coroziune asupra unui sistem nanocompozit Zn-oxizi binari, în care s-au utilizat nanoparticule oxidice binare de  $\text{TiO}_2 \cdot \text{CeO}_2$  și  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CeO}_2$ , primele fiind sintetizate în laborator la Institutul de Chimie Fizică "Ilie Murgulescu" din București, cele cu  $\text{ZrO}_2$  fiind disponibile comercial.

8. Au fost făcute comparații între depozitele compozite cu oxizi binari și cele cu amestecul mecanic dintre cele doi oxizi, determinându-se că densitatea de curent de coroziune este mai mică în cazul amestecului mecanic dintre oxizi, și că prezența oxizilor binari în matricea metalică oferă, totuși, o protecție anticorozivă mai bună decât cea a zincului pur.

9. Au fost efectuate experimente la scală de laborator și ulterior, la scală pilot. A fost dedus faptul că parametrii experimentali care conduc la cele mai bune rezultate diferă între cele două cazuri, datorită, în principal, geometriei diferite ale celulelor. Astfel, a fost necesară o concentrație a nanoparticulelor de  $\text{CeO}_2$  mai mare în soluția de zincare în cazul utilizării celulei pilot (20 de g/L) decât în cazul utilizării celulei de laborator (5 g/L) pentru a obține o concentrație relativ constantă și mai mare în profunzimea acoperirii.

## 11. REFERINȚE SELECTIVE

- [1] Ranganatha, S., Venkatesha, T. V., Vathsala, K., & Kumar, M. K. P. (2012). Electrochemical studies on Zn/nano-CeO<sub>2</sub> electrodeposited composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 208, 64–72. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.08.004
- [2] Nemeș, P. I., Zaharescu, M., & Muresan, L. M. (2013). Initial corrosion behavior of composite coatings obtained by co-electrodeposition of zinc with nanoparticles of Ti and Ce oxides, *I7(2)*, 511–518. doi:10.1007/s10008-012-1901-6
- [3] Yen, S. K., Guo, M. J., & Zan, H. Z. (2001). Characterization of electrolytic ZrO<sub>2</sub> coating on Co-Cr-Mo implant alloys of hip prosthesis. *Biomaterials*, 22(2), 125–33. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11101157>
- [4] Devadasan, J. J., Sanjeeviraja, C., & Jayachandran, M. (2001). Electrodeposition of p-WS<sub>2</sub> thin film and characterisation. *Journal of Crystal Growth*, 226, 67–72.
- [5] Shi, L., Sun, C., & Liu, W. (2008). Electrodeposited nickel–cobalt composite coating containing MoS<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 254(21), 6880–6885. doi:10.1016/j.apsusc.2008.04.089
- [6] Hou F Wang W Guo H (2006) *Appl Surf Sci* 252:3812–3817
- [7] Xue, Y.-J., Jia, X.-Z., Zhou, Y.-W., Ma, W., & Li, J.-S. (2006). Tribological performance of Ni–CeO<sub>2</sub> composite coatings by electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, 200(20-21), 5677–5681. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.002
- [8] Saber, K., Koch, C. ., & Fedkiw, P. . (2003). Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc. *Materials Science and Engineering: A*, 341(1-2), 174–181. doi:10.1016/S0921-5093(02)00198-3
- [9] Kh. M. S. Youssef, C. C. Koch, P. S. Fedkiw - Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition, *Corrosion Science*, 46, (2004), 51. 33.
- [10] Frade, T., Bouzon, V., Gomes, a., & da Silva Pereira, M. I. (2010). Pulsed-reverse current electrodeposition of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films. *Surface and Coatings Technology*, 204(21-22), 3592–3598. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.04.030
- [25] Szczygieł, B., & Kołodziej, M. (2005). Composite Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings and their corrosion resistance. *Electrochimica Acta*, 50(20), 4188–4195. doi:10.1016/j.electacta.2005.01.040

- [56] Low, C. T. J., Wills, R. G. a., & Walsh, F. C. (2006). Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, 201(1-2), 371–383. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.123
- [61] Y. Suzuki, O. Asai, J. Electrochem. Soc, 134 (1987), 1905
- [66] Fransaer, J. (1992). Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(2), 413. doi:10.1149/1.2069233
- [70] F. Fontenay, L. B. Andersen, P. Moller, *Electroplating and characterization of zinc composite coatings*, Galvanotechnik, 2001, 92 (4) pp:928
- [98] Ivanov, V. K., Usatenko, a. V., & Shcherbakov, a. B. (2009). Antioxidant activity of nanocrystalline ceria to anthocyanins. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 54(10), 1522–1527.
- [99] Cao, X. Q., Vassen, R., & Stoeber, D. (2004). Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(1), 1–10.
- [100] Hamlaoui Y Pedraza F Tifouti L (2008) Corros Sci 50:2182–2188
- [101] Davó, B., & de Damborenea, J. J. (2004). Use of rare earth salts as electrochemical corrosion inhibitors for an Al–Li–Cu (8090) alloy in 3.56% NaCl. *Electrochimica Acta*, 49(27), 4957–4965.
- [102] Davó, B., Conde, a., & de Damborenea, J. J. (2005). Inhibition of stress corrosion cracking of alloy AA8090 T-8171 by addition of rare earth salts. *Corrosion Science*, 47(5), 1227–1237.
- [103] Bethencourt, M., Botana, F. J., Calvino, J. J., Marcos, M., & Rodríguez-Chacón, M. a. (1998). Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review. *Corrosion Science*, 40(11), 1803–1819.
- [104] Shibli, S. M. a., & Chacko, F. (2008). Development of nano CeO<sub>2</sub>-incorporated high performance hot-dip zinc coating. *Surface and Coatings Technology*, 202(20), 4971–4975. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.090
- of Rare Earths*, 26(4), 579–583.
- [111] Punith Kumar, M. K., Venkatesha, T. V, Pavithra, M. K., & Nithyananda Shetty, a. (2011). The fabrication, characterization and electrochemical corrosion behavior of Zn-TiO<sub>2</sub> composite coatings. *Physica Scripta*, 84(3), 035601.
- [112] Xia, X., Zhitomirsky, I., & McDermid, J. R. (2009). Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(5), 2632–2640.

- [113] Youssef, K. M., Koch, C. C., & Fedkiw, P. S. (2008). Influence of pulse plating parameters on the synthesis and preferred orientation of nanocrystalline zinc from zinc sulfate electrolytes. *Electrochimica Acta*, 54(2), 677–683.
- [115] Xuetao, Y., Yu, W., Dongbai, S., & Hongying, Y. (2008). Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits. *Surface and Coatings Technology*, 202(9), 1895–1903.
- [118] Wang, Y., Kovacevic, R., & Liu, J. (1998). Mechanism of surface modification of CeO<sub>2</sub> in laser remelted alloy spray coatings. *Wear*, 221, 47–53.
- [119] Schem, M., Schmidt, T., Gerwann, J., Wittmar, M., Veith, M., Thompson, G. E., ... Zheludkevich, M. L. (2009). CeO<sub>2</sub>-filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy. *Corrosion Science*, 51(10), 2304–2315.
- [120] Shibli, S. M. a., Archana, S. R., & Muhamed Ashraf, P. (2008). Development of nano cerium oxide incorporated aluminium alloy sacrificial anode for marine applications. *Corrosion Science*, 50(8), 2232–2238.
- [121] Yu YC, Yves MB (1993) *Corrosion Science* 34:1773–1781
- [122] Hamlaoui, Y., Rémazeilles, C., Bordes, M., Tifouti, L., & Pedraza, F. (2010). Electrodeposition of ceria-based layers on zinc electroplated steel. *Corrosion Science*, 52(3), 1020–1025. doi:10.1016/j.corsci.2009.11.027
- [123] Hamlaoui, Y., Pedraza, F., Remazeilles, C., Cohendoz, S., Rébéré, C., Tifouti, L., & Creus, J. (2009). Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions. *Materials Chemistry and Physics*, 113(2-3), 650–657. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.08.027
- [124] Gomes, a., Pereira, M. I., Mendonça, M. H., & Costa, F. M. (2004). Zn–TiO<sub>2</sub> composite films prepared by pulsed electrodeposition. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9(4), 190–196. doi:10.1007/s10008-004-0573-2
- [125] Wang, S.-C., & Wei, W.-C. J. (2003). Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite. *Materials Chemistry and Physics*, 78(3), 574–580. doi:10.1016/S0254-0584(01)00564-8
- [126] Celis, J. P. (1987). A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(6), 1402. doi:10.1149/1.2100680
- [127] Maurin, G., Lavanant, A. (1995). Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 1113–1121.

- [128] Hwang, B. J., Hwang, C. S. (1993). Mechanism of Codeposition of Silicon Carbide with Electrolytic Cobalt. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(4), 979. doi:10.1149/1.2056239
- [129] Shao, I., Vereecken, P. M., Cammarata, R. C., & Searson, P. C. (2002). Kinetics of Particle Codeposition of Nanocomposites. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(11), C610. doi:10.1149/1.1514672
- [130] Pagetti, J., Bercot, P., & Peña Muñoz, E. (2002). Electrolytic composite Ni – PTFE coatings : an adaptation of Guglielmi ' s model for the phenomena of incorporation, 157, 282–289.
- [133] Montemor, M. F., Trabelsi, W., Lamaka, S. V., Yasakau, K. a., Zheludkevich, M. L., Bastos, a. C., & Ferreira, M. G. S. (2008). The synergistic combination of bis-silane and CeO<sub>2</sub>·ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on the electrochemical behaviour of galvanised steel in NaCl solutions. *Electrochimica Acta*, 53(20), 5913–5922. doi:10.1016/j.electacta.2008.03.069
- [134] Juettner K, Lorenz WJ, Kendig MW, Mansfeld F (1988) J Electrochem Society 135:332
- [135] Sui, J. H., & Cai, W. (2006). Formation of ZrO<sub>2</sub> coating on the NiTi alloys for improving their surface properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 251(2), 402–406. doi:10.1016/j.nimb.2006.06.028
- [136] Fu, Y.-P., Hu, S.-H., & Liu, B.-L. (2009). Structure characterization and mechanical properties of CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> solid solution system. *Ceramics International*, 35(8), 3005–3011. doi:10.1016/j.ceramint.2009.04.001
- [142] Zhang, F., Chen, C., Raitano, J. M., & Hanson, J. C. (2006). Phase stability in ceria-zirconia binary oxide nanoparticles : The effect of the Ce<sup>3+</sup> concentration and the redox environment. *Journal Of Applied Physics*, 99(May), 1–8. doi:10.1063/1.2190712
- [143] Zanella, C., Lekka, M., & Bonora, P. L. (2008). Influence of the particle size on the mechanical and electrochemical behaviour of micro- and nano-nickel matrix composite coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(1), 31–38.

## 12. LISTA DE PUBLICAȚII ȘI COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE

### Articole

1. P. Nemeș, M. Zaharescu, L. M. Mureșan, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2013**, 17, (2), 511-518, I.F. ISI 2012: 2.279
2. P. Nemeș, N. Coțolan, L. M. Mureșan, *Studia Universitatis Babeș Bolyai, Chemia*, **2013**, LVIII, (1), 81-91.
3. P. Nemeș, M. Lekka, L. Fedrizzi, L.M.Mureșan, *Influence of the electrodeposition current regime on the corrosion resistance of Zn-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*; sent to Hydrometallurgy – Decembrie 2013.

### Publicat în volume:

1. Patrick Ioan Nemes, L.M. Muresan, M. Zaharescu, Electrochemical properties of electrodeposited composite zinc-nanoparticles coatings on steel, *Proc. of the International Conference "Environmental Engineering and Sustainable development"*, Alba-Iulia, **2011**, p. 341-346, ISBN 978-606-613-002-8

### Comunicări științifice:

1. Nemes Patrick Ioan, Liana Maria Muresan, Maria Zaharescu, Electrochemical properties of electrodeposited composite zinc – nanoparticles coatings on steel, INTERNATIONAL U.A.B. – B.EN.A. CONFERENCE. ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT, Alba Iulia, Romania, 26-27 Mai, 2011
2. Nemeș Patrick, Liana Muresan, Maria Zaharescu, Electrochemical and morphostructural characterization of Zn- nanoparticles composite deposits obtained by electrodeposition, A VI-a Conferința Natională cu participare Internațională de Coroziune și Protecție Anticorozivă, Cluj Napoca, 22-24 septembrie 2011.
3. Nemeș Patrick Ioan, Liana Maria Mureșan, Maria Zaharescu, Nanocomposite Coatings obtained by electrolytic codeposition of zinc with nanoparticles of binary TiO<sub>2</sub>·CeO<sub>2</sub> oxides, RSE-SEE3 (Regional Symposium on Electrochemistry), București, ROMANIA, 13-17 Mai, 2012 – POSTER.

4. Nemes Patrick Ioan, Maria Lekka, Lorenzo Fedrizzi, Liana M. Muresan, Influence of the electrodeposition current regime on the corrosion resistance of Zn-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings, Fourth Regional Symposium on Electrochemistry South East Europe (RSE-SEE 4), Ljubliana, Slovenia, 26-30 Mai, 2013.