

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI,
CLUJ-NAPOCA, ROMÂNIA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE
CHIMICĂ



ALIAJE CU PROPRIETĂȚI ANTICOROZIVE ÎMBUNĂTĂȚITE, OBȚINUTE
SAU TRATATE PE CALE ELECTROLITICĂ

Rezumat Teză

Doctorand:

Diana BLEJAN

Coducător științific:

Prof. Dr. Liana-Maria MUREȘAN

CLUJ-NAPOCA

2012



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

Investește în oameni!

Proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Axa prioritară: 1 „Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere”

Domeniul major de intervenție: 1.5 „Programe doctorale și postdoctorale în sprijinul cercetării”

Titlul proiectului: „Studii doctorale inovative într-o societate bazată pe cunoaștere”

Cod Contract: POSDRU/88/1.5/S/60185

Beneficiar: Universitatea Babeș - Bolyai

**UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI” CLUJ-NAPOCA, FACULTATEA DE CHIMIE ȘI
INGINERIE CHIMICĂ
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE FIZICĂ**

DIANA BLEJAN

**ALIAJE CU PROPRIETĂȚI ANTICOROZIVE ÎMBUNĂTĂȚITE, OBTINUTE SAU
TRATATE PE CALE ELECTROLITICĂ**

Comisie

Președinte:

Prodecan Conf. Dr. Cornelia MAJDIK, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Conducător științific:

Prof. Dr. Liana-Maria. MUREȘAN, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Referenți:

Prof. Dr. Ingrid MILOŠEV, Institutul Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenia

Prof. Dr. Nicolae VASZILCSIN, Universitatea Politehnică, Timișoara, România

Prof. Dr. Ionel Cătălin POPESCU, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România

Susținerea: 25 Septembrie 2012



FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în
OAMENI

Titlul proiectului
„Studii doctorale inovative într-o societate bazată pe cunoaștere”
POSDRU/88/1.5/S/60185
Proiect cofinanțat din Fondul Social European
prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane
2007-2013

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
Departamentul Cercetare și Management de Programe
Str. Universității, nr. 7-9, 400091 Cluj-Napoca
Tel. (00) 40 - 264 - 40.53.00*; int. 5329
Fax: 40 - 264 - 59.19.06
E-mail: bd.posdru2008@ubbcluj.ro

CUPRINS

MULȚUMIRI.....	3
INTRODUCERE.....	7
PARTEA I.....	9
ASPECTE TEORETICE.....	9
1. Acoperiri Zn-Ni.....	10
1.1. Acoperiri compozite metal-nanoparticule	10
1.1.1. Aspecte generale.....	10
1.1.2. Factorii care influențează obținerea acoperirilor compozite	12
1.2. Electrodepunerea aliajelor de Zn-Ni	13
1.2.1. Aspecte generale	13
1.2.2. Diagrama de fază pentru aliajele de Zn-N.....	19
1.3. Acoperiri Zn-Ni-nanoparticule	22
2. Ti și aliaje de Ti.....	23
2.1. Aspecte generale.....	23
2.2. Materiale de implant pe bază de Ti.....	23
2.2.1. NiTi.....	25
2.2.2. TiAlNb.....	26
2.2.3. TiAlV.....	27
3. Tehnici experimentale utilizate pentru caracterizarea probelor	29
3.1. Metode electrochimice.....	29
3.1.1. Spectroscopia de impedanță electrochimică	29
3.1.2. Curbe de polarizare	40
3.1.3. Polarizarea ciclică	54
3.2. Metode structurale și chimice	56
3.2.1. Difracția de raze X (XRD).....	56

3.2.2.	Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	57
3.2.3.	Spectroscopia de raze X prin dispersie de energie (EDX).....	58
3.2.4.	Microscopia de forță atomică (AFM).....	58
3.2.5.	Spectroscopia fotoelectronică de raze X (XPS).....	60
PARTEA II		62
CONTRIBUȚII ORIGINALE		62
4. Electrodepunerea straturilor compozite Zn-Ni pe oțel dintr-un electrolit alcalin sintetic		63
4.1.	Condiții experimentale.....	63
4.2.	Influența aditivilor asupra electrodepunerii straturilor de Zn-Ni	66
4.3.	Influența nanoparticulelor de TiO ₂	72
4.3.1.	Teste în celula Hull	74
4.3.2.	Electrodepunerea straturilor de Zn-Ni-TiO ₂	77
4.3.3.	Analize morfo-structurale pentru acoperirile de Zn-Ni și Zn-Ni-TiO ₂	79
4.3.3.1.	SEM și EDAX.....	79
4.3.3.2.	Difracție de raze X (XRD).....	81
4.3.3.3.	AFM.....	87
4.3.4.	Studiul coroziunii electrochimice a straturilor compozite Zn-Ni-TiO ₂ obținute prin electrodepunere	90
4.3.4.1.	Potențialul în circuit deschis (OCP).....	90
4.3.4.2.	Curbe de polarizare (CP).....	91
4.3.5.	Teste în ceață salină	94
4.4.	Concluzii.....	95
5. Electrodepunerea straturilor compozite Zn-Ni-nanoparticule pe oțel dintr-un electrolit alcalin comercial		97
1.1.	Condiții experimentale.....	97

1.2.	Influența concentrației și a tipului de nanoparticule utilizate asupra electrodepunerii	99
1.2.1.	Electrodepunerea acoperirilor Zn-Ni-TiO ₂	100
1.2.2.	Electrodepunerea acoperirilor Zn-Ni-Al ₂ O ₃	101
1.3.	Studiul morfo-structural al straturilor Zn-Ni-nanoparticule	102
1.3.1.	Analize SEM și EDAX	102
1.3.2.	Analize XRD	105
1.4.	Studiul coroziunii electrochimice a acoperirilor obținute.....	111
1.4.1.	Condiții experimentale.....	111
1.4.2.	Potențialul în circuit deschis	111
1.4.3.	Curbe de polarizare	113
1.4.3.1.	Depozite Zn-Ni-TiO ₂	113
1.4.3.2.	Depozite Zn-Ni-Al ₂ O ₃	115
1.4.4.	Spectroscopie de impedanță electrochimică	118
1.5.	Concluzii.....	121
2.	Ti și aliaje de Ti tratate prin oxidare anodică în acid acetic 1 M	123
2.1.	Condiții experimentale.....	123
2.2.	Caracterizarea electrochimică	126
2.2.1.	Curbe de polarizare	126
2.2.2.	Spectroscopia de impedanță electrochimică	133
2.3.	Spectroscopia fotoelectronică de raze X	139
2.4.	Concluzii	149
3.	CONCLUZII GENERALE	150
4.	BIBLIOGRAFIE	152
5.	Lista publicațiilor	166

INTRODUCERE

Aliajele sunt materiale obținute prin asocierea a două sau mai multe metale sau nemetale în vederea îmbunătățirii proprietăților lor. Proprietățile fizice ale aliajelor, cum ar fi, densitatea, reactivitatea, modulul lui Young și conductivitatea electrică sau termică pot să nu difere foarte mult de cele ale elementelor sale, dar proprietățile mecanice cum ar fi rezistența la rupere, rezistența la forfecare, sau rezistența la coroziune pot fi substanțial diferite de cele ale metalelor constituente.

Una dintre modalitățile de a îmbunătăți rezistența la coroziune a acoperirilor de Zn constă în alierea Zn cu un metal din grupul Fe, Co, Ni [1-5]. Astfel, aliajele de Zn-Ni asigură o protecție de sacrificiu superioară decât Zn pur deoarece se corodează mai lent și de aceea sunt utilizate cu succes în special în industria automobilelor și industria aeronautică [6] ca substituent pentru acoperirile de cadmiu care sunt toxice și au costuri mai ridicate [7].

O modalitate alternativă pentru consolidarea în continuare a rezistenței la coroziune a acoperirilor de Zn pe oțel constă în generarea de acoperiri compozite pe suprafața acestuia prin electroliza unor soluții de galvanizare, în care sunt suspendate particule de dimensiuni micro sau sub-micrometrice (ex. TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 etc.) [3, 8].

O altă categorie de aliaje cu importanță practică o constituie, aliajele de titan care constituie astăzi unul dintre cele mai utilizate materiale metalice utilizate în ortopedia și chirurgia dentară datorită biocompatibilității lor bune și rezistenței la coroziune [9, 10].

În acest context, scopul acestei lucrări a fost pe de o parte:

- (i) Obținerea și investigarea straturilor compozite de aliaj Zn-Ni cu nanoparticule de TiO_2 și Al_2O_3 depuse pe oțel, prin utilizarea metodei co-electrodepunerii;

iar pe de altă parte,

- (ii) Prepararea unor filme de TiO_2 pe Ti și aliaje de Ti prin metoda anodizării, în scopul de a îmbunătăți proprietățile lor anticorozive.

Contribuțiile personale descrise în această lucrare sunt structurate în două părți. Prima parte a studiului este axată pe obținerea și caracterizarea acoperirilor nanocompozite Zn-Ni; a doua parte a studiului se ocupă cu obținerea de straturi de TiO_2 pe Ti și aliajele sale. Astfel, rezultatele originale sunt prezentate în trei secțiuni după cum urmează:

(i) *Acoperiri compozite de Zn-Ni-TiO₂ electrodepuse pe oțel din electrolit alcalin sintetic.* Această parte prezintă rezultatele cu privire la utilizarea unor diferite combinații de aditivi și cu privire la influența nanoparticulelor de TiO₂ asupra proprietăților anticorozive a straturilor de Zn-Ni preparate dintr-un electrolit de fabricație proprie.

(ii) *Acoperiri compozite Zn-Ni-nanoparticule electrodepuse pe oțel dintr-un electrolit alcalin comercial.* Secțiunea este axată pe îmbunătățirea rezistenței la coroziune a straturilor de Zn-Ni prin încorporarea nanoparticulelor de TiO₂ și Al₂O₃.

(iii) *Ti și aliajele de Ti tratate prin oxidare anodică în acid acetic 1 M.* Partea a treia, prezintă efectul anodizării potențiostatice în acid acetic pe trei materiale pe bază de titan (titan metal, și aliaje de Ti-6Al-7Nb și nitinol) asupra comportamentului lor la coroziune în soluție fiziologică simulată.

Comportamentul la coroziune al aliajelor a fost investigat atât prin metode electrochimice cât și prin metode neelectrochimice.

Cuvinte cheie: aliaj Zn-Ni, compozite Zn-Ni-nanoparticule, electrodepunere, Ti și aliaje de Ti, anodizare, coroziune.

PARTEA II.

CONTRIBUȚII ORIGINALE

4. Electrodepunerea straturilor compozite Zn-Ni pe oțel dintr-un electrolit alcalin sintetic

În acest studiu s-a investigat influența câtorva aditivi cum ar fi polietilen glicol (PEG), cumarină, piperonal, și vanilină asupra calității depozitelor de Zn-Ni obținute prin electrodepunere din baie alcalină ce conține trietanolamină. Aditivii cei mai eficienți (PEG și vanilină) au fost utilizați în continuare pentru obținerea acoperirilor compozite Zn-Ni-TiO₂, prin co-depunerea celor două metale cu nanoparticule de TiO₂.

4.1. Condiții experimentale

Aliajele de Zn-Ni au fost electrodepușe dintr-un electrolit alcalin de fabricație proprie ce conține: ZnO 15 g/L (Merck, Germania), NaOH 130 g/L (Merck, Germania), trietanolamină (TEA) 80 g/L (Sigma-Aldrich, Germania) și Ni₂SO₄*6H₂O 6 g/L (Reactivul București), iar ca și agenți de lucru au fost testați polietilen glicolul (PEG), cumarina, piperonalul, și vanilina (Sigma-Aldrich, Germania). Nanoparticulele de TiO₂ (Degussa, 99.5%, 21 nm) au fost adăugate în baia de galvanizare în concentrații diferite, în scopul de a obține acoperiri compozite Zn-Ni-TiO₂.

Electrodepunerea acoperirilor Zn-Ni a fost efectuată la $i = 20$ și 40 mA/cm^2 , timp de 30 minute, sub agitare magnetică de 200 rpm într-o celulă de sticlă bicompartimentată, utilizând ca și electrod de lucru, electrod de oțel (OL37), ($S = 0.5024$ și 0.785 cm^2), ca și electrod de referință Ag/AgCl/KCl_{sat}, iar ca și contra electrod folie de Pt. Înainte de utilizare, electrodul de lucru a fost lustruit pe hârtie abrazivă umedă de diferite granulații și în final pe fetru umed cu alumină. Electrodul a fost ultrasonat timp de 2 minute, spălat cu acetonă și apă distilată pentru îndepărtarea eventualelor impurități de pe suprafață.

Pentru evaluarea rezistenței la coroziune, măsurătorile de potențial în circuit deschis și curbele de polarizare au fost înregistrate la o viteză de baleiaj de 0.166 mV/s în soluție de Na₂SO₄ (pH 5).

Structura depozitului și orientarea preferențială a cristalitelor au fost determinate prin analize de difracție de raze-X (XRD) și morfologia depozitului a fost determinată cu un

microscop electronic de baleiaj (SEM) (Philips XL-30). Compoziția chimică a filmelor nanocompozite a fost determinată prin utilizarea EDAX.

4.2. Influența aditivilor asupra electrodepunerii straturilor de Zn-Ni

S-a ajuns la concluzia că toți aditivii îmbunătățesc calitatea depozitelor de Zn-Ni în ceea ce privește aderența, mărimea grăuntelui și omogenitatea. Depozitele cele mai nivelate și mai lucioase au fost obținute în prezența unei combinații de aditivi PEG și vanilină, și așa cum era de așteptat, luciul a crescut cu concentrația de vanilină [11].

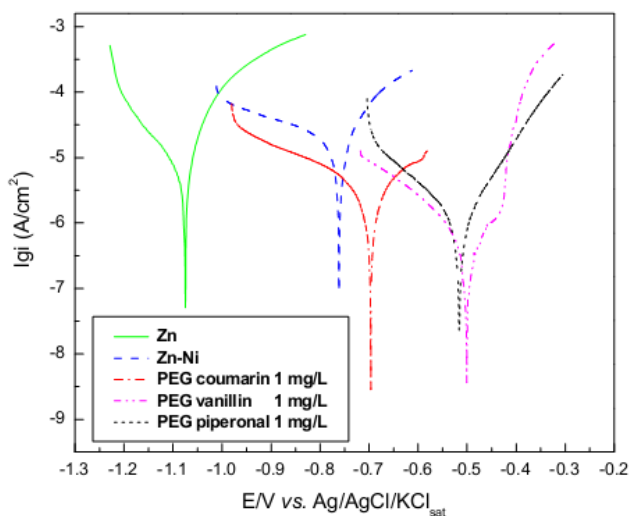


Figura 4.4. Curbe de polarizare înregistrate pentru diferite depozite metalice, în absența sau în prezența aditivilor. *Condiții experimentale:* electrolit Na₂SO₄ 0.2 g/L, pH 5, viteza de baleiaj, 0.166 mV/s.

Adăugarea aditivilor arată o scădere semnificativă a densităților de curent de coroziune în comparație cu cele de Zn și Zn-Ni obținute fără aditivi. Valorile parametrilor de coroziune obținute în absența și în prezența aditivilor au fost calculate din curbele de polarizare prin utilizarea teoriei Stern-Geary [12] și interpretarea Tafel prezentate în Tabelul 4.1. Se poate observa faptul că aditivii schimbă potențialul de coroziune spre valori mai pozitive iar curentul scade cu aproximativ un ordin de mărime. Atunci când se utilizează în concentrație de 1 mg/L în combinație cu PEG, cumarina și vanilina au dus la rezultate similare în ceea ce privește viteza de coroziune, dar depozitele obținute în prezența vanilinei au fost mai lucioase și au avut o rezistență de polarizare mai mare decât cele în prezența de cumarină [11].

Tabelul 4.1. Parametrii procesului de coroziune pentru acoperirile de Zn și Zn-Ni obținute în prezența și în absența aditivilor

Parametri cinetici	Zn	Zn-Ni	Zn-Ni + PEG + cumarină	Zn-Ni + PEG + piperonal		Zn-Ni + PEG + vanilină		
			1mg/L	1mg/L	5mg/L	1mg/L	5mg/L	10mg/L
i_{cor} (A/cm ²)	5.80*10 ⁻⁶	1.68*10 ⁻⁶	3.44*10 ⁻⁷	1.68*10 ⁻⁶	1.00*10 ⁻⁶	3.34*10 ⁻⁷	4.95*10 ⁻⁷	4.07*10 ⁻⁷
b_c (V/dec)	0.034	0.074	0.040	0.085	0.118	0.056	0.034	0.053
b_a (V/dec)	0.084	0.047	0.050	0.112	0.048	0.046	0.038	0.005
R_p (Ω.cm ²)	438	441	911	618	9976	6948	3315	4865
E_{cor} (V)	- 1.075	- 0.761	- 0.622	- 0.516	- 0.530	- 0.501	- 0.541	- 0.438
V_{cor} (mm/an)	1.16*10 ⁻¹	2.51*10 ⁻²	5.13*10 ⁻³	2.51*10 ⁻²	1.49*10 ⁻²	4.98*10 ⁻³	7.38*10 ⁻³	6.05*10 ⁻³

4.3.2. Electrodepunerea straturilor de Zn-Ni-TiO₂

Pentru obținerea unor acoperiri de Zn-Ni mai rezistente la coroziune, acoperirile compozite au fost preparate prin încorporarea diferitelor concentrații de nanoparticule de TiO₂ (3, 5 și 10 g/L) în baia de galvanizare [13].

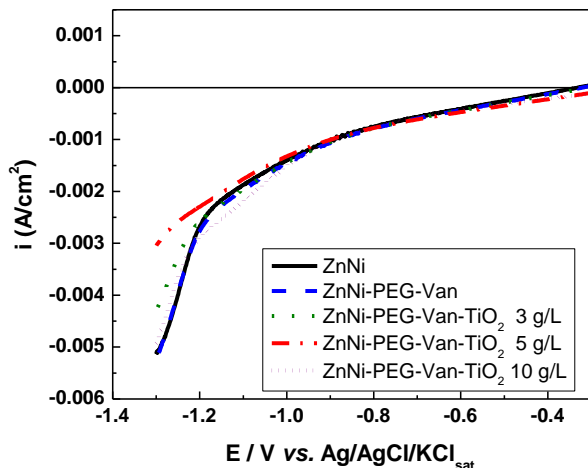


Figura 4.11. Curbe de polarizare obținute în timpul electrodepunerii Zn-Ni în absența și în prezența nanoparticulelor de TiO₂. Viteza de baleiaj 50 mV/s.

După cum se vede din curbele de polarizare obținute în timpul electrodepunerii acoperirilor Zn-Ni (Figura 4.11), nu se observă nici o schimbare semnificativă în regiunea controlată cinetic a curbelor, în timpul adăugării nanoparticulelor de TiO₂ sau la modificarea concentrației acestora, însă se observă o creștere ușoară a densității de curent în regiunea de control mixt. Aceasta s-ar putea datora faptului că, la suprapotențiale mari, ar putea avea loc inițierea unui fenomen catalitic prin crearea de defecte și dislocări în matricea metalică ca urmare a încorporării particulelor sau prin generare de heterogenități chimice.

4.3.3.2. Difracție de raze X

În vederea punerii în evidență a formării aliajului de Zn-Ni prin electrodepunere și corelarea rezultatelor electrochimice cu datele structurale ale straturilor, au fost efectuate investigații pe electrozi de oțel acoperiți cu straturi de aliaj Zn-Ni electrodepuse în prezență de PEG și diferiți aditivi în concentrație de 1 mg/L (Figura 4.14).

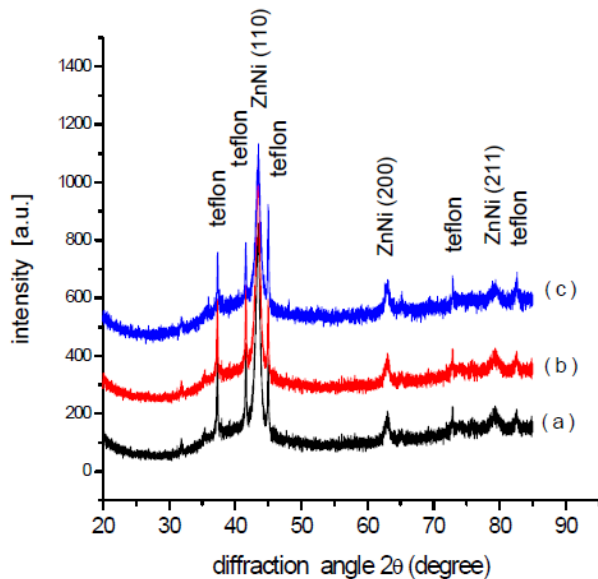


Figura 4.14. Difractogramele de raze-X ale probelor Zn-Ni obținute din băi ce conțin PEG (3 ml/L) în combinație cu piperonal (a), vanilină (b) și cumarină (c) în

În Tabelul 4.7, sunt prezentate valorile medii ale dimensiunii cristalitelor, D_m [\AA], și valorile medii ale coeficientului de deformare medie pătratică a rețelei cristaline, $\langle \varepsilon^2 \rangle_m^{1/2}$, pentru probele Zn-Ni + PEG + piperonal, Zn-Ni + PEG +vanilină; Zn-Ni + PEG + cumarină; sistemul Zn-Ni – cubic, G.S. 221 ; Fișa PDF 65-3203.

Tabelul 4.7. Parametrii microstructurali pentru probele de depozite metalice – Zn; sistemul Zn-Ni, probele Zn-Ni + PEG + piperonal, Zn-Ni + PEG + vanilină; Zn-Ni + PEG + cumarină.

Proba	Parametrul a [nm]	Volumul celulei elementare [nm^3]	Dim. medie a cristalitelor D_{eff} [nm]	Coef. de deformare $\langle \varepsilon^2 \rangle_m^{1/2} \times 10^3$
Zn-Ni +PEG+piperonal	0.2958(2)	0.2588(7)	8.85	5.093
Zn-Ni +PEG+vanilină	0.2955(6)	0.2581(9)	8.45	4.574
Zn-Ni +PEG+cumarină	0.2957(7)	0.2587(4)	9.62	2.424

Straturile Zn-Ni nanostructurate obținute în prezența aditivilor piperonal și vanilină arată o valoare medie mică a cristalitelor (8.4-8.8 nm comparație cu straturile Zn-Ni nanostructurate obținute în prezența cumarinei (9.6 nm). În același timp, coeficientul de deformare a rețelei cristaline $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ a straturilor Zn-Ni nanostructurate preparate în prezență de piperonal și vanilină arată o valoare largă a zonelor intercristaline care sugerează o interacțiune puternică între particulele depozitului și suportul de oțel și, consecutiv, o rezistență mare la coroziune a straturilor.

Studiul morfo-structural al stratului de Zn-Ni

Pentru a vedea care este influența nanoparticulelor asupra structurii și morfologiei depozitelor de Zn-Ni în continuare, sunt prezentate spectrele de difracție obținute ale unor depozite în care aditivii au fost PEG și Van [13].

Probele examinate au fost următoarele:

ZnNi (S₀₁)

ZnNi + PEG 3 ml/L + Van 10 mg/L (S₀)

ZnNi + PEG 3 ml/L + Van 10 mg/L + TiO₂ 5 g/L (S₅)

ZnNi + PEG 3 ml/L + Van 10 mg/L + TiO₂ 10 g/L (S₁₀)

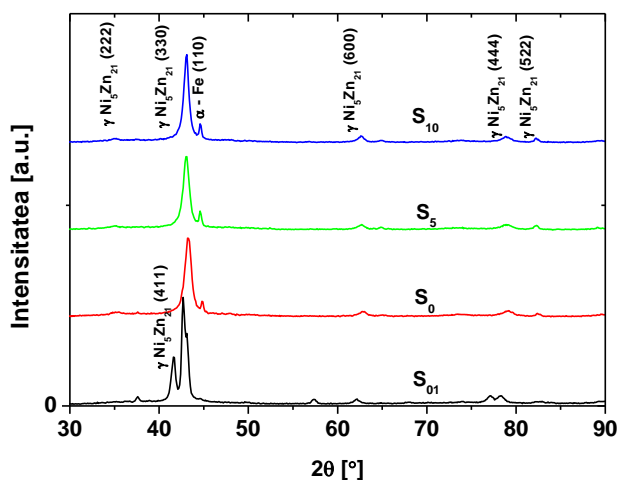


Figura 4.15. Rezultatele difracției de raze X pentru probele S₀₁ (în absența agenților de luciu și a nanoparticulelor de TiO₂), S₀ (în absența nanoparticulelor de TiO₂, x=0), S₅ și S₁₀ (obținute în prezența agenților de luciu și respectiv a nanoparticulelor de TiO₂ în concentrație de 5 și 10 g/L).

După cum se poate observa în Figura 4.15, picurile de difracție pentru probele obținute prin utilizarea simultană a agenților de luciu și a nanoparticulelor de TiO₂ corespund doar fazei γ (Ni₅Zn₂₁). Este binecunoscut faptul că rezistența mare la coroziune a acoperirilor Zn-Ni poate fi atribuită existenței acestei faze. Absența picurilor de TiO₂ în spectrul de raze X, sugerează faptul că, în acest caz, concentrația nanoparticulelor asociată fazelor este sub limita de detecție a metodei XRD. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu cele raportate pentru aliajele ce conțin 19-20% Ni [3] și cu diagrama de fază Zn-Ni pentru γ -Ni₅Zn₂₁ [8].

Un alt aspect care trebuie subliniat este legat de orientarea cristalelor în depozit, care este considerată a fi un factor important în procesele de coroziune. Este cunoscut faptul că intensitatea picurilor XRD (caracterizate prin indicii Miller (hkl)) este proporțională cu densitatea orientării structurii planelor. Prin urmare, schimbarea orientărilor grăunților în prezența nanoparticulelor este indicată prin schimbarea intensității picului și a împachetării planelor.

În cazul investigării acoperirilor ZnNi, apare doar o mică schimbare în raportul intensităților $I_{(330)}/(I_{(330)}+I_{(600)})$, prezentat în Tabelul 4.8. Parametrii obținuți prin măsurători XRD, arată absența modificărilor de textură a depozitelor în prezența nanoparticulelor de TiO₂.

Valoarea mare a raportului intensităților $I_{(330)}/(I_{(330)}+I_{(600)})$, sugerează o densitate bună de împachetare asociată cu o împachetare mai apropiată a planelor (330) (sau(110)). Spectrul XRD pentru proba S₁₀ este similar cu rezultatul raportat pentru faza γ pură a depozitelor obținute din soluții alcaline [14].

Tabelul 4.8. Parametrii obținuți prin măsurători XRD.

Proba	$\frac{I(330)}{I(330)+I(600)}$ %	D [nm]
S₀₁	92	14.0
S₀ (0 g/L TiO ₂)	94	11.4
S₅ (5 g/L TiO ₂)	95.5	10.7
S₁₀ (10 g/L TiO ₂)	95	11.9

Valoarea calculată a lui D Tabelul 4.8, arată că mărimea grăuntelui scade cu creșterea concentrației x a nanoparticulelor de TiO_2 până la 5 g/L TiO_2 și crește ușor pentru $x = 10$ g/L TiO_2 . Scăderea dimensiunii grăuntelui se datorează faptului că nanoparticulele influențează competiția dintre nucleație și creșterea cristalului. Nanoparticulele de TiO_2 perturbă creșterea periodică a cristalelor metalice și cauzează apariția unor noi situsuri de nucleație.

4.3.4. Studiul coroziunii electrochimice a straturilor compozite Zn-Ni- TiO_2 obținute prin electrodepunere

Indiferent de mecanismul de depunere, prezența Ni și a concentrației nanoparticulelor de TiO_2 în depozit influențează puternic comportamentul la coroziune al aliajului.

4.3.4.1. Potențialul în circuit deschis (OCP)

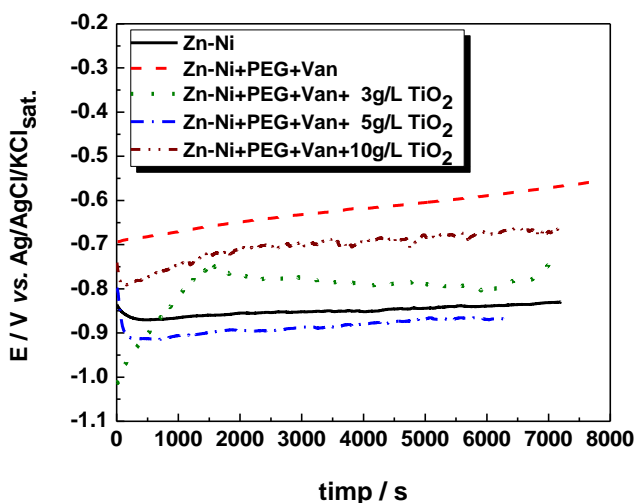


Figura 4.18. Evoluția potențialului de circuit deschis pentru acoperirile Zn-Ni obținute în absența și în prezența nanoparticulelor de TiO_2 după introducerea în Na_2SO_4 0.2 g/L.

Așa cum era de așteptat, după cum se poate vedea în Figura 4.18, valorile OCP observate în cazul aliajului de Zn-Ni sunt mai pozitive decât cele observate în aceleași condiții pentru acoperiri de Zn pur [14], sugerând un caracter mai nobil al depozitului, care ar putea fi asociat cu o inhibare a reacției anodice și prin urmare, cu o rezistență mai mare la coroziune. Cea mai pozitivă valoare a fost înregistrată în cazul în care au fost folosite doar PEG și vanilină.

O deplasare a valorilor OCP spre potențiale mai pozitive în comparație cu acoperirile Zn-Ni obținute fără aditivi se observă, în majoritatea cazurilor când nanoparticulele de TiO_2 au fost

prezente în baia de galvanizare, ceea ce sugerează interacțiunea TiO_2 cu reacția anodică a procesului de coroziune [13].

4.3.4.2. Curbe de polarizare (CP)

Măsurătorile de polarizare efectuate într-o gamă de potențial de ± 20 mV față de OCP au permis evaluarea rezistenței de polarizare, R_p (Tabelul 4.9).

Valorile mai mari, observate în prezența nanoparticulelor de TiO_2 , se datorează, probabil, scăderii suprafeței active a electrodului prin încorporarea de particule inerte [6], precum și modificărilor morfo-structurale induse de acestea. După cum se observă, o creștere a concentrației de TiO_2 peste 3 g/L, nu duce la creșterea R_p în continuare, probabil din cauza unor defecte și dislocări generate de includerea nanoparticulelor în matricea metalică la concentrație mai mare a acestora.

Tabelul 4.9. Valorile rezistenței de polarizare pentru depozitele de ZnNi- TiO_2

Proba	Soluție electrodepunere	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
S ₀₁	Zn-Ni	8138
S ₀	Zn-Ni+PEG+Van	8305
S ₀₃	Zn-Ni+PEG+Van- 3 g/L TiO_2	9995
S ₀₅	Zn-Ni+PEG+Van- 5 g/L TiO_2	9411
S ₁₀	Zn-Ni+PEG+Van-10 g/L TiO_2	9033

Rezultatele testelor de polarizare sunt prezentate în Tabelul 4.10. Acestea au fost realizate într-un domeniu de potențial de ± 200 mV vs. OCP.

Tabelul 4.10. Parametrii cinetici ai proceselor de coroziune a aliajelor Zn-Ni din băi ce conțin aditivi și nanoparticule de TiO_2 la diferite concentrații.

Electrode	Zn-Ni	ZnNi+PEG+ Van	ZnNi+PEG+ Van+ 3 g/L TiO_2	ZnNi+PEG+ Van+ 5 g/L TiO_2	ZnNi+PEG+ Van+ 10 g/L TiO_2
i_{cor} (A/cm^2)	$4.0 * 10^{-5}$	$6.3 * 10^{-5}$	$5.0 * 10^{-5}$	$2.0 * 10^{-5}$	$1.0 * 10^{-5}$
b_a (V/dec)	25.13	11.86	2.00	17.07	13.37
b_c (V/dec)	2.30	2.18	10.46	4.26	13.18
E_{cor} (V/SCE)	- 0.848	- 0.469	- 0.717	- 0.646	- 0.601

După cum se poate observa, adăugarea de PEG și Van. în baia de galvanizare dă naștere la o scădere semnificativă a densității de curent de coroziune comparativ cu cea a depozitelor Zn-Ni obținute fără aditivi. Cum era de așteptat, acest lucru indică faptul că acești compuși organici modifică puternic calitatea depozitului catodic în ceea ce privește structura și morfologia producând o granulație fină, mult mai compactă și prin urmare acoperiri mai rezistente la coroziune.

În ceea ce privește efectul nanoparticulelor de TiO_2 adăugarea de nanoparticule inerte a dus la o scădere a densității de curent de coroziune doar în comparație cu acoperirile de Zn-Ni pur obținute din soluție fără aditivi. Scăderea curenților de coroziune ar putea fi din cauza scăderii dimensiunii grăunților din depozit (vezi valorile D din Tabelul 4.8), sau din cauza încorporării nanoparticulelor inerte de TiO_2 în depozit, care îl izolează de mediul coroziv și micșorează astfel curentul de coroziune.

Datorită faptului că rezultatele obținute cu electrolitul de fabricație proprie în prezența nanoparticulelor de TiO_2 au avut un rezultat nesatisfăcător, în continuare s-a studiat posibilitatea obținerii de straturi compozite Zn-Ni cu și fără nanoparticule de TiO_2 și Al_2O_3 utilizând un electrolit comercial (PERFORMA 280.5, COVENTYA S.A.S, Franța).

5. Electrodepunerea straturilor compozite Zn-Ni-Nanoparticule pe oțel dintr-un electrolit alcalin comercial

5.1. Condiții experimentale

Aliajul de Zn-Ni a fost depus dintr-un electrolit alcalin comercial (PERFORMA 280.5, COVENTYA S.A.S, Franța), care conține, NaOH 82.6 g/L, ZINCATE 75 (conținând 75 g/L Zn și 400 g/L NaOH) 106 g/L, PERFORMA 285 Ni-CPL 12 mL, PERFORMA 285 BASE 100 mL, PERFORMA Universal 2 mL și PERFORMA Additive K 0.7 mL, (pH 13). După preparare, electrolitul a fost analizat prin spectroscopie de absorbție atomică, găsindu-se un conținut de Zn de 7.952 g/L și un conținut de Ni de 1.392 g/L. Nanoparticulele de TiO₂ și Al₂O₃ au fost adăugate în baia de galvanizare cu scopul de a obține acoperiri compozite Zn-Ni. Concentrația nanoparticulelor de TiO₂ a fost 0 g/L (proba S₀), 3 g/L (proba S₃), 5 g/L (proba S₅) și respectiv 10 g/L (proba S₁₀) iar cea de Al₂O₃ a fost de 5, 10 și respectiv 15 g/L.

Condițiile experimentale au fost următoarele: $i = 20 \text{ mA/cm}^2$, timpul de depunere 30 min, $S = 0.5024 \text{ cm}^2$, agitare de 200 rpm, la temperatura $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Rezistența la coroziune a depozitelor a fost evaluată comparativ prin măsurători electrochimice: potențialul în circuit deschis (înregistrat timp de 1 h, până la stabilizarea acestuia), curbe de polarizare și spectroscopie de impedanță electrochimică (SIE, de la 10 kHz la 100 mHz).

Morfologia depozitului a fost determinată prin microscopie de scanare electronică (SEM). Compoziția chimică a filmelor nanocompozite a fost determinată prin utilizarea EDAX NEW XL30 (Philips). Structura depozitului și orientarea preferențială a cristalitelor a fost determinată prin difracție de raze X (XRD).

5.2.1. Electrodepunerea Zn-Ni-TiO₂

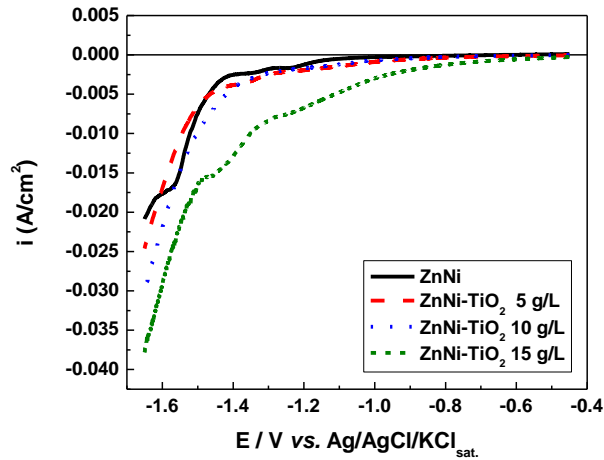


Figura 5.2. Curbe de polarizare obținute în timpul electrodepunerii Zn-Ni în absența și în prezența nanoparticulelor de TiO₂.

Figura 5.2 arată curbele de polarizare catodice pentru codepunerea TiO₂ cu aliaj de Zn-Ni, în soluție comercială Performa, conținând concentrații valabile de TiO₂.

După cum se poate vedea, curbele de polarizare trasate în timpul electrodepunerii depozitelor compozite Zn-Ni-TiO₂, prezintă diferențe semnificative în funcție de concentrația de TiO₂ utilizat în baie. Astfel, la concentrații > 10 g/L, particulele de TiO₂ duc la o schimbare importantă a potențialului de reducere și o creștere în curentul catodic, [15]. Este posibil ca la concentrații mari de nanoparticule (15 g/L), în urma încorporărilor în rețeaua metalică să ia naștere dislocații, defecte de rețea și heterogenități chimice care să exercite un efect catalitic asupra electrodepunerii aliajului [16]. O altă explicație ar putea fi stimularea reacției de degajare a H₂, care se desfășoară în paralel cu depunerea aliajului.

5.2.2. Electrodepunerea Zn-Ni- Al_2O_3

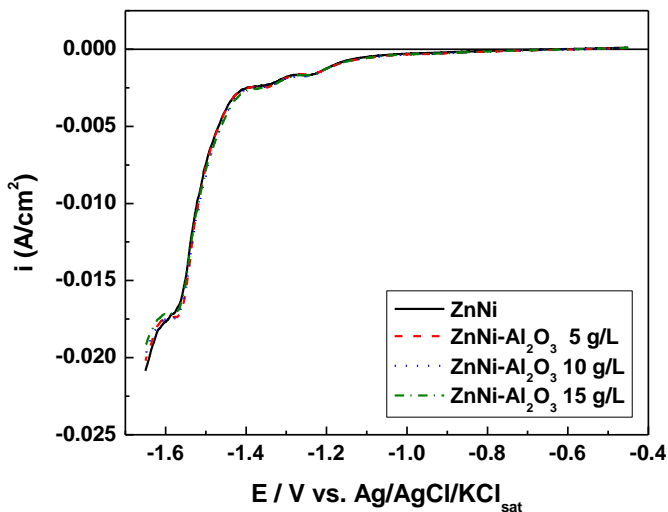


Figura 5.3. Curbe de polarizare obținute în timpul electrodepunerii Zn-Ni în absența și în prezența nanoparticulelor de Al_2O_3 .

Curbele de polarizare trasate în timpul electrodepunerii depozitelor compozite Zn-Ni- Al_2O_3 prezentate în Figura 5.3, nu indică diferențe semnificative în comportamentul acestora în funcție de tipul concentrației de Al_2O_3 utilizate în baie. Comparând aceste curbe cu cele înregistrate în timpul depunerii aliajului Zn-Ni- TiO_2 , în soluții conținând aceleași concentrații de nanoparticule, se observă că alura curbelor diferă, ceea ce arată că natura chimică a nanoparticulelor oxidice joacă un rol important în procesul de electrodepunere a aliajului.

5.3.2. Analize XRD

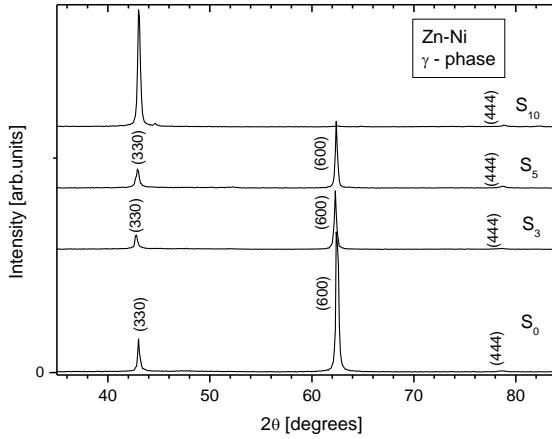


Figura 5.6. Analizele XRD a acoperirilor S₀ (în absența nanoparticulelor de TiO₂, x = 0) și probele S₃, S₅ și S₁₀.

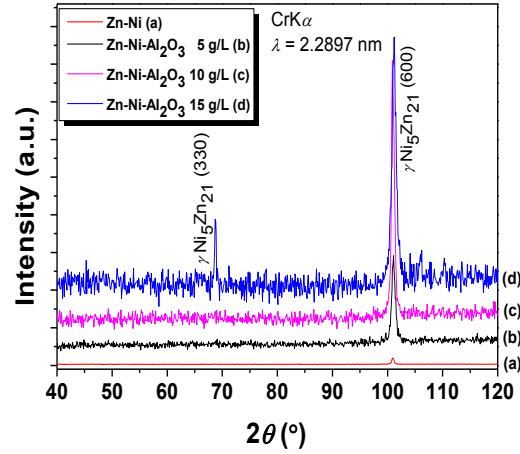


Figura 5.8. Rezultatele difracției de raze X a probelor Zn-Ni în absență și în prezență de nanoparticule de Al₂O₃ la diferite concentrații (5, 10 și 15 g/L).

Figura 5.6. arată analizele XRD pentru patru probe în absența și în prezența nanoparticulelor de TiO₂. Picurile de difracție pentru toate probele arată doar prezența fazei γ-Ni₅Zn₂₁.

Absența picurilor de TiO₂ sugerează faptul că fazele asociate cu concentrația TiO₂ se află sub limita de detecție pentru metoda XRD, sau dimensiunile lor sunt foarte mici în domeniul nano [17].

Intensitatea picurilor XRD (hkl) este proporțională cu densitatea structurii planelor. Densitatea împachetării descrește în ordinea: ρ (110) > ρ (100), [18]. Schimbarea orientărilor grăuntelui în prezența nanoparticulelor de TiO₂ este exprimată prin modificările intensităților picului. Raportul intensității $r = I_{(330)} / (I_{(330)} + I_{(600)})$ este dependent de conținutul de TiO₂ (Tabelul 5.4).

Tabelul 5.4. Date obținute din analizele XRD.

Proba	$\frac{I(330)}{I(330)+I(600)}$ %
S₀ (0 g/L TiO ₂)	13
S₃ (3 g/L TiO ₂)	23
S₅ (5 g/L TiO ₂)	30
S₁₀ (10 g/L TiO ₂)	99

Schimbarea intensității pentru picurile de difracție (330) (sau (110) și (100) (sau (600)) arată modificări de textură a acoperirilor. Creșterea concentrației nanoparticulelor de TiO₂ în soluția de depunere duce la o creștere a densității de împachetare asociată din ce în ce mai mult cu împachetarea planelor (330) (sau (110)) în depozit.

Rezultatele obținute pentru dimensiunea de grăunte la probele preparate folosind nanoparticule și cele martor, în obținerea cărora nu s-au folosit nanoparticule sunt date în Tabelul 5.5 [17].

Tabelul 5.5. Rezultatele dimensiunii grăuntelui din probele de Zn-Ni, în prezența sau absența nanoparticulelor de TiO₂ (concentrație de 3, 5 și 10 g/L).

Proba	B_m [°]	B [°]	2Θ [°]	B [rad]	D [nm]
S₀ martor	0.214	0.151	43.017	0.002634	56.57
S₃ (3 g/L TiO₂)	0.284	0.221	42.770	0.003855	38.62
S₅ (5 g/L TiO₂)	0.348	0.285	42.920	0.004972	29.96
S₁₀(10 g/L TiO₂)	0.259	0.196	43.047	0.003410	43.58

Prezența particulelor în depozitul metalic poate provoca schimbări în structura cristalină a stratului metalic [19]. Astfel, se constată că dimensiunea cristalelor scade în prezența nanoparticulelor de TiO₂ în baie față de cea a depozitului martor. Tendința de scădere a dimensiunilor poate fi atribuită modificării competiției dintre nucleație și creșterea cristalelor în prezența nanoparticulelor. Totodată, dimensiunea minimă poate fi corelată cu concentrația optimă de TiO₂.

Aceleași investigații au fost efectuate și în cazul unor depozite Zn-Ni preparate în prezența nanoparticulelor de Al₂O₃.

În Figura 5.8, sunt prezentate rezultatele experimentale obținute prin investigații structurale asupra probelor Zn-Ni și Zn-Ni-Al₂O₃ la diferite concentrații de nanoparticule în baia de electrodepunere (5, 10 și 15 g/L) [20].

În condițiile examinate, picurile de difracție pentru toate probele corespund doar fazei γ (Ni₅Zn₂₁), care explică o rezistență bună la coroziune a depozitelor. Rezultatele XRD sunt de asemenea în concordanță cu toate rapoartele anterioare pentru aliajele de Zn-Ni pur preparate din electroliți alcalini [3]. La concentrație mare de Al₂O₃ conținutul fazei- γ crește și orientarea preferențială a cristalitelor în direcțiile (330) și (600) devine vizibilă.

Pentru toate depunerile, profilul picului (330) are o formă de linie de tip Lorentz. Calculele mărimii cristalitelor au fost realizate prin utilizarea lărgimii maximului picului (330), cu ajutorul ecuației Scherer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (11)$$

și rezultatele sunt prezentate în Tabelul 5.6.

Tabelul 5.6. Parametrii obținuți din măsurători XRD.

Proba	Al ₂ O ₃ conc. (g/L)	B _m [°]	2 θ [°]	D [nm]
Zn-Ni	0	0.453	100.96	40.93
Zn-Ni-Al ₂ O ₃	5	0.702	101.07	26.40
	10	0.558	100.96	33.20
	15	0.899	101.17	20.68

După cum se observă, prezența nanoparticulelor de Al₂O₃ în baie, conduce la scăderea dimensiunii cristalelor în depozit, fapt explicat prin aceea că nanoparticulele interferă cu procesul de nucleație-creștere. Astfel, nanoparticulele favorizează nucleația prin crearea de dezordine în timpul încorporării adatomilor în rețea sau inhibă difuzia superficială a adatomilor spre centrii de creștere, ceea ce are un efect de frânare a creșterii cristalelor [19]. Efectul de rafinare a granulelor este mai pronunțat decât în cazul depozitelor de Zn-Ni-TiO₂, la aceeași concentrație de nanoparticule în baie.

Variația intensității pentru picurile (330) (sau (110)), și (100) (sau (600)) arată modificările de textură ale straturilor. Creșterea concentrației nanoparticulelor de Al_2O_3 în electrolit induce o creștere a densității de împachetare asociată mai îndeaproape cu împachetările planelor (330) (sau(110)) în depozitele rezultate [20].

5.4. Studiul coroziunii electrochimice a acoperirilor Zn-Ni-nanoparticule

5.4.2. Potențialul în circuit deschis

Valorile potențialului în circuit deschis sunt prezentate în Tabelul 5.7 pentru Zn-Ni în absența și în prezența nanoparticulelor de TiO_2 și în Tabelul 5.8 pentru depozite de Zn-Ni în absența și în prezența nanoparticulelor de Al_2O_3 .

Tabelul 5.7. Potențialul în circuit deschis pentru depozite de Zn-Ni în absența și în prezența nanoparticulelor de TiO_2 (conc. 3, 5 și 10 g/L).

Proba	OCP V vs. Ag/AgCl
ZnNi	- 0.960
ZnNi-TiO ₂ 3g/L	- 0.820
ZnNi-TiO ₂ 5g/L	- 0.870
ZnNi-TiO ₂ 10g/L	- 0.770

În prezența nanoparticulelor de TiO_2 , potențialul în circuit deschis (OCP) se deplasează spre valori mai pozitive, ceea ce sugerează o înnobilare a depozitului, echivalentă cu o frânare a procesului anodic de coroziune.

Diferențele dintre valorile obținute pentru depozitele preparate din soluții conținând 5 g/L TiO_2 și 10 g/L TiO_2 se datorează, foarte probabil, cantității diferite de TiO_2 încorporate, dar nu s-a putut stabili o corelație între valoarea OCP și concentrația de TiO_2 utilizată.

Valorile potențialului în circuit deschis pentru probele de Zn-Ni și Zn-Ni- Al_2O_3 obținute după 1 h de imersie în soluție de Na_2SO_4 (pH 5) sunt prezentate în Tabelul 5.8.

Tabelul 5.8. Potențialul de circuit deschis pentru depozite de Zn-Ni în absența și în prezența nanoparticulelor de Al₂O₃ (conc. 1, 3, 5, 10 și 15 g/L).

Proba	OCP V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat.}
Zn-Ni	- 0.748
Zn-Ni- Al₂O₃ 1 g/L	- 0.720
Zn-Ni- Al₂O₃ 3 g/L	- 0.776
Zn-Ni- Al₂O₃ 5 g/L	- 0.599
Zn-Ni- Al₂O₃ 10 g/L	- 0.788
Zn-Ni- Al₂O₃ 15 g/L	- 0.804

După cum se poate observa, potențialele în circuit deschis ale acoperirilor Zn-Ni-Al₂O₃ obținute din soluții ce conțin 3, 10 și 15 g/L Al₂O₃, sunt ușor mai negative decât cele ale aliajului pur, în timp ce în prezența a 5 g/L Al₂O₃, se observă o pozitivare a potențialului, sugerând o înobilare a depozitului. Acest lucru ar putea să rezulte din inerția chimică a oxidului de aluminiu încorporat [21], în procent mai mare decât în cazul precedent.

5.4.3. Curbe de polarizare

5.4.3.1. Depozite Zn-Ni-TiO₂

Curbele de polarizare trasate în soluția de Na₂SO₄ 0.2 g/L de pH 5, imediat după stabilizarea potențialelor în circuit deschis, prin baleierea potențialului în intervalul de ± 20 mV, (pentru determinarea rezistenței de polarizare) și, respectiv, în intervalul ± 200 mV față de valoarea potențialului în circuit deschis pentru determinarea parametrilor cinetici, sunt prezentate în Figurile 5.9 și 5.10.

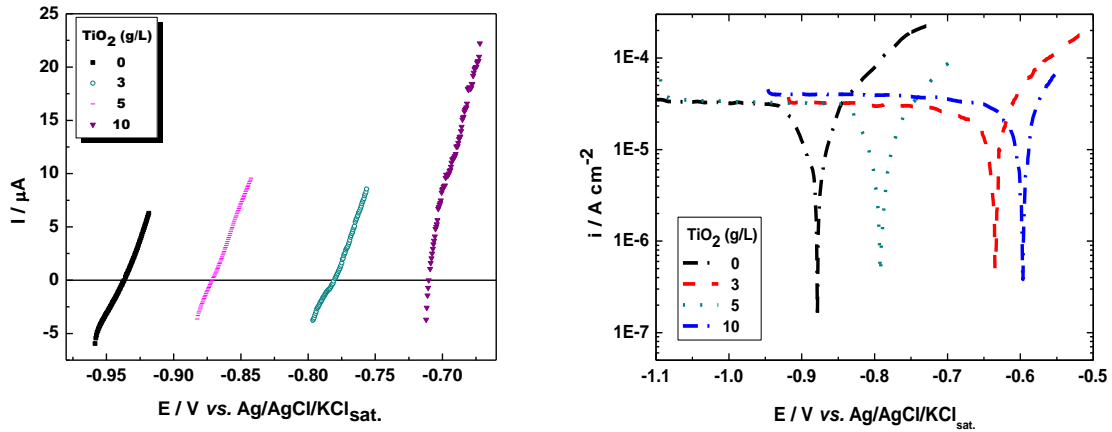


Figura 5.9. Curbele de polarizare trasate în soluția de Na_2SO_4 0.2 g/L de $\text{pH}=5$, pentru electrozi OL37 acoperiți cu aliaj Zn-Ni din soluția alcalină ce conține nanoparticule de TiO_2 în concentrații de 3, 5 și 10 g/L; (A) în domeniul ± 20 mV vs. OCP și (B) în domeniul ± 200 mV vs. OCP.

Rezistența de polarizare, R_p , a fost calculată din inversul pantei curbelor de polarizare liniare într-un domeniu restrâns de potențial. Parametrii procesului de coroziune au fost obținuți din prelucrarea prin regresie neliniară a curbelor de polarizare prezentate în Figura 5.9 și Figura 5.10 și sunt prezentați în Tabelele 5.9 și 5.10 pentru acoperiri Zn-Ni- TiO_2 , respectiv Tabelul 5.11 și Tabelul 5.12 pentru acoperiri Zn-Ni- Al_2O_3 [20].

Tabelul 5.9. Valorile R_p pentru depozitele de Zn-Ni în absența și în prezența nanoparticulelor de TiO_2 . Soluția corozivă: 0.2 g/L Na_2SO_4 ($\text{pH}=5$); $v = 0.166$ mV/s.

Electrod	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R^2/N
ZnNi	2523	0.998/47
ZnNi- TiO_2 3 g/L	2662	0.998/36
ZnNi- TiO_2 5 g/L	2893	0.999/55
ZnNi- TiO_2 10 g/L	2192	0.998/48

Tabelul 5.10. Parametrii cinetici ai procesului de coroziune determinați prin regresie neliniară utilizând ecuația Stern-Geary.

Electrod	E_{cor} (V)	i_{cor} (A/cm ²)	b_a (V/dec)	$-b_c$ (V/dec)
ZnNi	- 0.880	$7 \cdot 10^{-5}$	9.06	1.86
ZnNi-TiO ₂ 3 g/L	- 0.637	$6 \cdot 10^{-5}$	6.20	3.82
ZnNi-TiO ₂ 5 g/L	- 0.792	$2 \cdot 10^{-5}$	15.18	13.10
ZnNi-TiO ₂ 10 g/L	- 0.598	$4 \cdot 10^{-5}$	20.19	3.77

După cum se observă din Tabelul 5.10 cu creșterea concentrației nanoparticulelor de TiO₂, se observă o deplasare a potențialului de coroziune spre valori mai pozitive. Pe de altă parte, se observă o tendință de diminuare a curentului de coroziune în același sens. Modificarea pantelor Tafel sugerează o schimbare a mecanismului coroziunii în prezența TiO₂.

Valorile i_{cor} obținute pentru aliajul de Zn-Ni în prezența nanoparticulelor de TiO₂ sunt mai scăzute de 1.16 ori pentru 3 g/L și respectiv 1.75 ori pentru 10 g/L nanoparticule de TiO₂, față de valoarea obținută pentru stratul de Zn-Ni; rezultate mai bune obținându-se pentru concentrația de 5 g/L TiO₂ în baia de depunere unde, curentul de coroziune scade de 3.5 ori față de cel al stratului de Zn-Ni pur.

5.4.3.2. Depozite Zn-Ni-Al₂O₃

Rezultatele testelor de polarizare obținute în domeniul de potențial de ± 20 mV și respectiv ± 200 mV vs. OCP utilizând acoperiri de Zn-Ni obținute pe oțel în prezența diferitelor concentrații de nanoparticule de Al₂O₃ în baia de galvanizare sunt prezentate în cele ce urmează.

Tabelul 5.11. Valorile R_p pentru depozitele de Zn-Ni în absența și în prezența nanoparticulelor de Al₂O₃. *Soluția corozivă:* Na₂SO₄ 0.2 g/L (pH=5); $v = 0.166$ mV/s.

Electrod	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R^2/N
ZnNi	1534	0.998/11
ZnNi- Al ₂ O ₃ 1 g/L	3189	0.973/6
ZnNi- Al ₂ O ₃ 3 g/L	3485	0.970/9
ZnNi- Al ₂ O ₃ 5 g/L	3652	0.999/13
ZnNi- Al ₂ O ₃ 10 g/L	1781	0.999/24
ZnNi- Al ₂ O ₃ 15 g/L	2452	0.998/24

După cum se poate observa din Tabelul 5.11, în toate cazurile, R_p pentru toate acoperirile compozite este mai mare decât cea pentru depozitul Zn-Ni pur, valoarea cea mai mare obținându-se pentru depozitul Zn-Ni- Al_2O_3 5 g/L. Aceste rezultate sunt în concordanță cu valorile OCP obținute, sugerând o frânare a coroziunii depozitelor și arată importanța concentrației nanoparticulelor de Al_2O_3 în baia de depunere.

Comparând valorile rezistențelor de polarizare, pentru depozitele de Zn-Ni în prezența celor două tipuri de nanoparticule (TiO_2 și Al_2O_3), se observă faptul că cea mai mare valoare a R_p este în cazul a 5 g/L Al_2O_3 , care ar trebui să prezinte cea mai bună rezistență la coroziune, în comparație cu celelalte straturi. Pentru a verifica această presupunere s-au examinat curbele de polarizare trasate într-un domeniu de potențial de ± 200 mV vs. OCP pentru acoperiri de Zn-Ni pe oțel preparate în prezență de diferite concentrații de Al_2O_3 în baia de galvanizare. Rezultatele sunt prezentate în Figura 5.10.

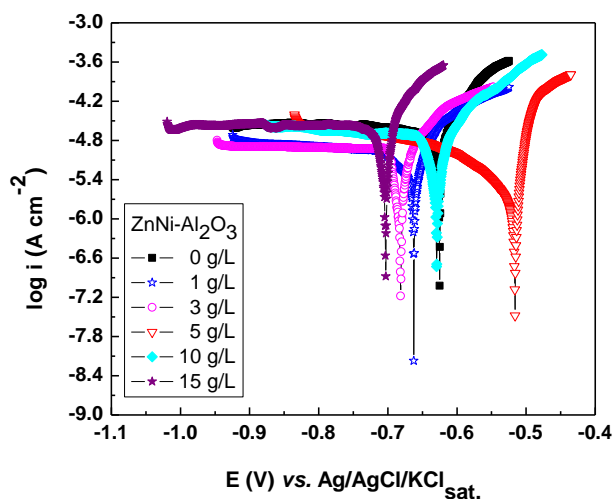


Figura 5.10. Curbele de polarizare trasate în soluția de Na_2SO_4 0.2 g/L de pH = 5, pentru electrozi OL37 din soluția alcalină ce conține nanoparticule de Al_2O_3 în concentrații de 1, 3, 5, 10 și 15 g/L; în domeniul ± 200 mV vs. OCP; $v = 0.166$ mV/s.

Interpretarea prin regresie neliniară a curbelor de polarizare în formă logaritmică a permis obținerea parametrilor cinetici ai procesului de coroziune prezentați în Tabelul 5.12.

După cum se vede, valorile potențialului de coroziune pentru straturile compozite din soluții ce conțin 1, 3, 5 și 10 g/L Al_2O_3 sunt puțin mai negative decât cea corespunzătoare depozitului Zn-Ni, indicând faptul că acoperirile Al_2O_3 interacționează mai puternic cu reacția catodică, în acest caz reducerea oxigenului. Ca și în cazul valorilor OCP, se observă o pozitivare a potențialului în cazul acoperirilor Zn-Ni- Al_2O_3 5 g/L.

Tabelul 5.12. Parametrii cinetici ai procesului de coroziune determinați prin regresie neliniară utilizând ecuația Stern-Geary a acoperirilor Zn-Ni și Zn-Ni-Al₂O₃ pe oțel.

Proba	E_{cor} (V)	i_{cor} (A/cm ²)	b_a (V/dec)	$-b_c$ (V/dec)	V_{cor} (mm/an) 10^{-2}
Zn-Ni	- 0.616	$2.51 \cdot 10^{-6}$	0.013	0.014	3.742
Zn-Ni- Al ₂ O ₃ 1 g/L	- 0.663	$7.34 \cdot 10^{-6}$	0.040	0.095	1.095
Zn-Ni- Al ₂ O ₃ 3 g/L	- 0.682	$1.65 \cdot 10^{-6}$	0.013	0.014	2.470
Zn-Ni- Al ₂ O ₃ 5 g/L	- 0.516	$1.23 \cdot 10^{-6}$	0.061	0.014	1.837
Zn-Ni- Al ₂ O ₃ 10 g/L	- 0.629	$2.37 \cdot 10^{-6}$	0.020	0.025	3.546
Zn-Ni- Al ₂ O ₃ 15 g/L	- 0.703	$2.57 \cdot 10^{-6}$	0.012	0.017	3.842

Valorile coeficienților Tafel b_a și b_c calculate pentru acoperiri Zn-Ni-Al₂O₃ diferă de cele corespunzătoare depozitului Zn-Ni pur, indicând faptul că încorporarea nanoparticulelor influențează cinetica proceselor anodic și catodic.

Se știe că mecanismul de codepunere metal-nanoparticule implică mai multe etape [22]: (1) formarea de nori ionici în jurul particulelor, (2) convecția lor spre catod, (3) difuzia prin strat limită hidrodinamic, (4) difuzia prin stratul limită de concentrație și în final (5) adsorbția la catod unde particulele se încorporează în depozitul metalic. Particulele puternic adsorbite sunt incluse, în timp ce particulele puțin adsorbite pe catod sunt date la o parte de pe suprafață fără a se încorpora. Pe baza acestor ipoteze, am presupus că doar particulele încorporate influențează cinetica electrodepunerii și, prin urmare, coeficienții Tafel. Trebuie menționat faptul că, scăderile valorilor i_{cor} sunt semnificative, doar pentru depozitele obținute din soluții ce conțin 5 g/L Al₂O₃, aceasta scăzând aproximativ de 2 ori, față de i_{cor} al stratului Zn-Ni pur, dovedind că, pentru această concentrație, încorporarea nanoparticulelor în depozitul metalic exercită un efect inhibitor asupra coroziunii metalului. Acest efect ar putea fi datorat încorporării uniforme a nanoparticulelor în depozitul metalic, unui grad de încorporare mai ridicat și diminuării suprafeței active în contact cu mediul coroziv. Pe de altă parte, nano alumina are un nivel scăzut de conductivitate electrică și atunci când sunt uniform dispersate în stratul compozit, particulele pot micșora curentul de coroziune [6].

6. Ti și aliaje de Ti tratate prin oxidare anodică în acid acetic 1 M.

S-a realizat anodizarea Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi în acid acetic și s-a studiat comportamentul la coroziune al acestor materiale în soluție Hank, în comparație cu probele netratate.

6.1. Condiții experimentale

În acest studiu au fost utilizate trei tipuri de materiale pe bază de titan: titan metalic (puritate 99.6%, călit) furnizat de firma Goodfellow (Cambridge, Ltd., UK), Ti-6Al-7Nb și Nitinol (NiTi).

Probele din aliajul de Ti-6Al-7Nb au fost tăiate dintr-o componentă femurală de înlocuire totală a șoldului fabricată de compania Sulzer (Winthertur, Switzerland). NiTi a fost un aliaj superelastice furnizat de firma Memry GmbH, Weil am Rhein, Germania. Are o compoziție 50% Ni și 50% Ti. Ti și NiTi au fost tăiate dintr-o folie cu diametrul de 2 mm sub formă de folii sau sub formă de discuri cu diametrul de 15 mm. Probele au fost șlefuite mecanic și succesiv sub apă pe hârtii abrazive de SiC 320, 500, 800, 1.000, 1.200, 2.400, 4.000 și pe pâslă. Fiecare probă a fost șlefuită în aceeași direcție până când au fost eliminate toate imperfecțiunile, iar suprafața a fost acoperită cu un model uniform de zgârieturi. Probele au fost spălate cu etanol într-o baie de ultrasonare timp de 2 min, spălate cu apă bidistilată și în final uscate în curent de azot.

Măsurătorile electrochimice au fost realizate într-o celulă convențională cu trei electrozi (cu un volum de 300 mL) la temperatura de $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Electrocul de lucru a fost încorporat într-un suport de Teflon cu suprafața de 0.785 cm^2 și expus în soluție. Contraelectrocul a fost o bară de grafit. Potențialele au fost măsurate față de electrocul saturat de calomel (SCE) imersat în celulă printr-o capilară Luggin. Măsurătorile au fost obținute cu ajutorul unui potențiostat/galvanostat Autolab PGSTAT 12 (Metrohm Autolab, Utrecht, Olanda) controlat prin programul Nova 1.7. Rezistența la coroziune a depozitului a fost evaluată comparativ prin metode electrochimice.

Procesul de stabilizare, a potențialului în circuit deschis (open circuit potențial), E_{oc} , a durat aproximativ 2 h, sau până când potențialul a ajuns la stabilizare, valoarea stabilă rezultată fiind potențialul de coroziune, E_{cor} . Măsurătorile de polarizare liniară au fost realizate într-un domeniu de potențial de $\pm 10 \text{ mV vs. } E_{cor}$, utilizând o viteză de baleaj a potențialului de 0.1 mV/s , valoarea, R_p , fiind calculată din panta porțiunii liniare a curbei densitate de curent vs. potențial, utilizând software-ul Nova. Măsurătorile de R_p au fost urmate de măsurătorile de polarizare

ciclică, utilizând o viteză de baleiaj de 1 mV/s, pornind de la un potențial de - 250 mV vs. E_{cor} . Potențialul a crescut după în direcția anodică.

Toate măsurătorile electrochimice au fost realizate la 37°C (menținerea temperaturii a fost realizată cu ajutorul unui termostat) în soluție fiziologic simulată (SPS) cu următoarea compoziție: NaCl 8 g/L, KCl 0.4 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g/L, NaHCO_3 0.35 g/L, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.06 g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.19 g/L, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.06 g/L, glucoză 1 g/L. Această soluție este cunoscută ca și soluție de sare Hank echilibrată. Valoarea de pH a fost ajustată la 7.4 prin adăugare de soluție de HCl sau NaOH (1 M).

Oxidarea anodică a probelor a fost realizată la temperatura camerei în acid acetic 1 M, la pH 2.3 pentru 7200 s la valori de potențial de 0.7 V pentru aliajele de Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi, și la 3 V pentru aliajele de Ti și Ti-6Al-7Nb. Acidul acetic a fost furnizat de firma J.T. Baker, Olanda.

6.2. Caracterizarea electrochimică

S-a urmărit determinarea potențialului potrivit pentru oxidarea Ti și a aliajelor sale prin trasarea curbelor de polarizare.

6.2.1. Curbe de polarizare

Pentru început, curbele de polarizare pentru toate cele trei probe de Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi au fost măsurate în acid acetic, de pH 2.3 pentru determinarea condițiilor ce vor fi utilizate pentru oxidarea potențiostatică. Curbele de polarizare au fost măsurate pentru Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi în acid acetic 1 M, de pH 2.3, după stabilizarea timp de 5400 s la potențialul de circuit deschis Figura 6.3.

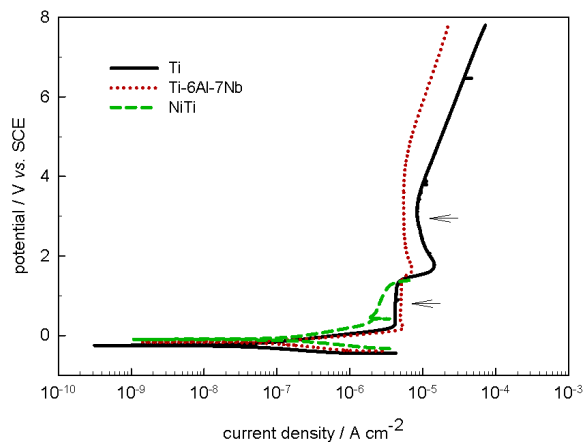


Figura 6.3. Curbe de polarizare potențiostatică obținute pentru Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi, în acid acetic 1 M, pH 2.3, utilizând o viteză de baleiaj de 1 mV/s. Potențialele de oxidare au fost 0.7 V și 3.0 V.

În regiunea Tafel, formele platoului densității de curent indică pasivarea pentru toate cele trei probe investigate. La aproximativ 1.0 V densitatea de curent începe să crească din nou. Pe baza Figurii 6.3, pentru formarea stratului de oxid pe materiale speciale au fost selectate potențialele aflate în domeniul de stare pasivă. Pentru probele de Ti și aliajul de Ti-6Al-7Nb au fost selectate două valori de potențial: 0.7 V în primul platou al densității de curent, și 3.0 V în platoul al doilea al densității de curent. Pentru NiTi, a cărei rezistență de coroziune este mai scăzută decât cea pentru celelalte două materiale, potențialul selectat este 0.7 V. Acest potențial este aproximativ în mijlocul regiunii pasive, și coincide cu primul potențial selectat pentru celelalte două materiale.

Variațiile densității de curent în funcție de timp obținute în timpul oxidării potențiostatice (anodizare) la potențialele selectate sunt prezentate în Figura 6.4.

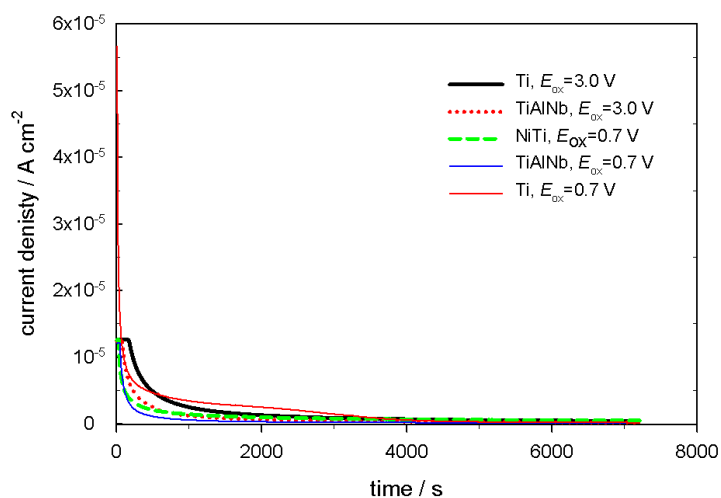


Figura 6.4. Curbe curent vs. timp obținute prin oxidare potențiostatică la 0.7 V și 3.0 V pentru 7200 s în acid acetic 1 M (pH 2.3).

Din Figura 6.4 observăm faptul că, valorile densității de curent scad continuu cu timpul înainte de a ajunge la o valoare stabilă după aproximativ 3000 s, după care rămân la aceste valori scăzute până la sfârșitul perioadei de anodizare de 7200 s. Acest comportament este datorat creșterii stratului de oxid pasiv pe suprafață.

- *Măsurătorile de potențial de circuit deschis și polarizare liniară*

Proprietățile chimice ale stratului de oxid joacă un rol important în biocompatibilitatea implantului de titan cu țesuturile înconjurătoare [23].

Înainte măsurătorilor, probele au permis înregistrarea OCP. Procesul de stabilizare al acestuia a durat aproximativ 2 h și valorile OCP sunt prezentate în Tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Valorile OCP, măsurate pentru Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi în soluție Hank la pH 7.4 și 37°C timp de 5400 s, înainte și după oxidare în acid acetic (1 M de pH 2.3). Potențialele de oxidare au fost 0.7 V și 3.0 V.

Proba	E_{cor} vs. SCE / V
Netratată	
NiTi	-0.551
Ti	-0.511
Ti-6Al-7Nb	-0.301
Oxidată la 0.7 V în acid acetic	
NiTi	-0.221
Ti	-0.020
Ti-6Al-7Nb	-0.084
Oxidată la 3.0 V în acid acetic	
Ti	-0.209
Ti-6Al-7Nb	-0.098

Valorile pentru NiTi sunt cu aproximativ 250 mV mai pozitive decât pentru celelalte două materiale, acest lucru datorându-se probabil efectului conținutului de nichel în aliaj. În ceea ce privește coroziunea nichelul este mai puțin rezistent decât titanul și aliajul de Ti-6Al-7Nb [24].

După anodizare în acid acetic, observăm o deplasare a potențialului spre valori mai pozitive ceea ce indică faptul că prezența filmului de oxid protejează materialul de bază, în timp ce căderea potențialului spre valori negative indică dizolvarea filmului sau faptul că acesta nu a fost format [25].

Valorile curbelor de polarizare liniare pentru Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi sunt reprezentate în Tabelul 6.2, valorile rezistenței de polarizare, R_p , fiind calculate din panta curbelor i vs. E , măsurate într-un interval îngust în jurul valorii E_{cor} .

Tabelul 6.2. Valorile curbelor de polarizare măsurate pentru Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi înainte și după oxidare în acid acetic 1 M. *Electrolit:* Soluție Hank (pH 7.4) la +/- 10 mV vs. OCP.

Proba	R_p ($k\Omega/cm^2$)
Netratată	
Ti	476
Ti-6Al-7Nb	992
NiTi	253
Oxidată la 0.7 V în acid acetic	
Ti	1719
Ti-6Al-7Nb	1853
NiTi	695
Oxidată la 3.0 V în acid acetic	
Ti	669
Ti-6Al-7Nb	1197

După cum era de așteptat, valorile R_p , după oxidare sunt mai mari decât înainte de oxidare ca urmare a formării stratului pasiv pe suprafața electrodului (Tabelul 6.2). Ele descresc în următoarea ordine: Ti-6Al-7Nb > Ti > NiTi. Cea mai mare valoare a rezistenței de polarizare corespunde aliajului de Ti-6Al-7Nb anodizat la 0.7 V. Prin compararea valorilor înainte și după oxidare se dovedește o creștere relativ mare pentru titanul oxidat la 0.7 V (de 3.6 ori) și NiTi (de 2.7 ori).

- *Măsurătorile de polarizare ciclică*

Procedura de testare a constat în monitorizarea potențialului de circuit deschis pentru 5400 s, după care a avut loc generarea curbelor de polarizare anodică și catodică.

Comportamentul la polarizare al probelor netratate și tratate, imersate în soluție Hank sunt ilustrate în Figura 6.5

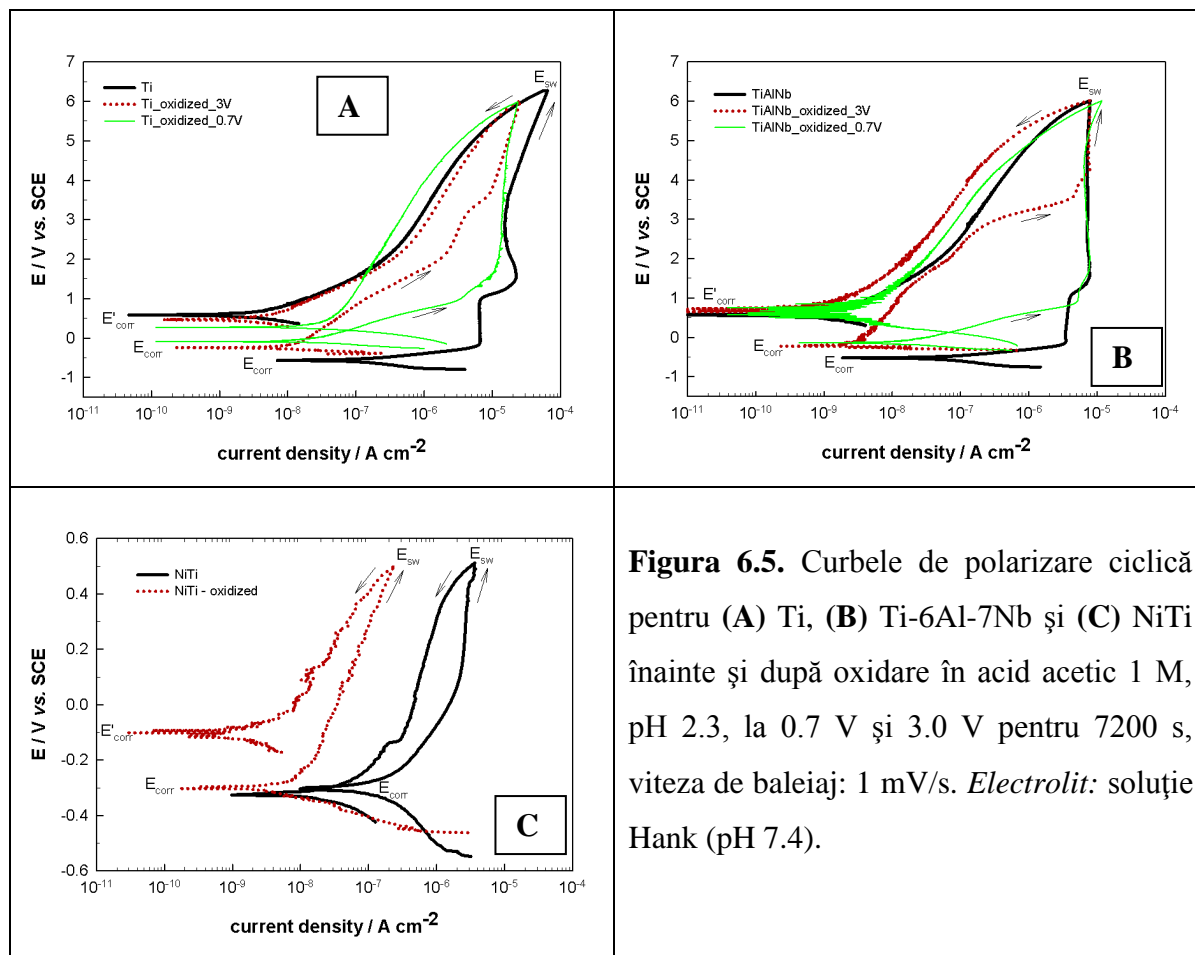


Figura 6.5. Curbele de polarizare ciclică pentru (A) Ti, (B) Ti-6Al-7Nb și (C) NiTi înainte și după oxidare în acid acetic 1 M, pH 2.3, la 0.7 V și 3.0 V pentru 7200 s, viteza de baleiaj: 1 mV/s. *Electrolit:* soluție Hank (pH 7.4).

Parametrii de coroziune (potențialul de coroziune E_{cor} și densitatea de curent de coroziune i_{cor}) obținuți prin interpretarea curbelor Tafel și utilizarea ecuației Stern-Geary sunt redată în Tabelul 6.3 [26].

Tabelul 6.3. Parametrii de coroziune măsurați în soluție fiziologică simulată la pH 7.4, T = 37°C pentru proba de Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi, înainte și după oxidare în acid acetic 1 M pentru 7200 s la 0.7 V și 3.0 V.

Proba	E_{cor} (V)	i_{cor} (nA/cm ²)	E'_{cor} (V)	ΔE (V)	$\Delta E'$ (V)
		Netratată			
Ti	-0.579	97.901	0.693	6.579	5.307
Ti-6Al-7Nb	-0.526	48.364	0.467	6.526	5.533
NiTi	-0.278	422.99	-0.103	0.778	0.603
Oxidare la 0.7 V în acid acetic					
Ti	-0.080	9.590	0.273	6.080	5.727
Ti-6Al-7Nb	-0.139	6.350	0.637	6.139	5.363
NiTi	-0.304	2.474	-0.100	0.804	0.600
Oxidare la 3.0 V în acid acetic					
Ti	-0.274	6.623	0.498	6.274	5.502
Ti-6Al-7Nb	-0.234	1.268	0.717	6.234	5.283

Comportamentul la coroziune al probelor a fost caracterizat de potențialul de transpasivare (E_{bd}), potențialul de comutare (E_{sw}) și potențialul de coroziune (E_{cor}) extrase din curbele de polarizare ciclică.

Ca o măsură de stabilitate la coroziune, au fost definiți doi parametri (Tabelul 6.3): diferența dintre E_{sw} , și potențialul de coroziune înainte $\Delta E = E_{sw} - E_{cor}$ și respectiv după baieiere $\Delta E' = E_{sw} - E'_{cor}$. Cu cât plaja de valori pentru ΔE și $\Delta E'$ este mai largă cu atât stratul de oxid este mai stabil în timpul baieierii în ambele direcții.

Din regiunea Tafel, densitatea de curent pentru Ti și Ti-6Al-7Nb crește rapid până la platoul anodic după care se extinde de la - 0.2 V la 1.0 V (Figura 6.5 A și B).

Este format apoi platoul doi al densității de curent care se extinde până la E_{sw} . Pentru Ti metalic, se observă o ușoară creștere a densității de curent cu creșterea potențialului în platoul al doilea, în timp ce pentru aliajul de Ti-6Al-7Nb densitatea de curent este constantă. Cea mai mare valoare a E_{sw} și E_{cor} pentru comportamentul pasiv corespunde aliajului de Ti după oxidare la 0.7 V.

Valorile ΔE sunt similare pentru Ti (6.579 V) și pentru Ti-6Al-7Nb (6.526 V), și mult mai scăzute pentru aliajul NiTi (0.778 V) dovedind stabilitatea aliajului față de coroziune (Figura 6.5C).

După întoarcere, densitatea de curent confirmă faptul că procesul de localizare al coroziei localizate nu a fost inițiat, în caz contrar, ar putea avea loc o creștere a densității de curent [27]. Pentru Ti și aliajul de Ti-6Al-7Nb valorile $\Delta E'$ sunt cu aproximativ 1 V mai mici decât valorile ΔE prezentate anterior (Tabelul 6.3). Pe de altă parte, pentru aliajul de NiTi, aceste două valori sunt similare. Cu alte cuvinte, diferența ($E'_{cor} - E_{cor}$) este mai mare pentru Ti (1.279V) și mai mică pentru NiTi (0.078 V). Aceasta ar putea fi consecința variației vitezei formării filmului de oxid și reorganizării sale pe diferitele materiale.

Formarea stratului de oxid prin oxidare anodică în acid acetic afectează puternic comportamentul la corozie al materialelor investigate (Figura 6.5). Formele acestor curbe sunt modificate, în consecință, și valorile parametrilor caracteristici coroziei (Tabelul 6.3).

După anodizare valorile E_{cor} , sunt deplasate de la aproximativ 300 mV la 500 mV fiind mai pozitive pentru Ti și aliajul de Ti-6Al-7Nb, în timp ce pentru NiTi deplasarea este doar 20 mV. Diferențe mai pronunțate, de până la două ordine de mărime, sunt observate pentru valorile i_{cor} . Cea mai mică valoare absolută a i_{cor} , a fost obținută pentru aliajul de Ti-6Al-7Nb; totuși, scăderea relativă a i_{cor} a fost mai mare pentru NiTi (de 170 ori) (Tabelul 6.3). Aceste rezultate dovedesc îmbunătățirea puternică a rezistenței la corozie în soluție fiziologică simulată indusă de prezența stratului de oxid anodizat.

Potențialul de anodizare în acid acetic afectează forma curbei înregistrate ulterior în SPS. După anodizarea la 0.7 V, primul platou de curent este omis și valorile densității de curent sunt cu două ordine de mărime mai scăzute în comparație cu proba netratată (Figura 6.5A și B). După oxidarea la 3.0 V densitatea de curent este scăzută în continuare, până la trei ordine de mărime. După întoarcere, curbele netratate și oxidate rămân similare. Valorile ΔE și $\Delta E'$ sunt apropiate din nou pentru Ti metalic și aliajul de Ti-6Al-7Nb; valorile sunt ușor mai scăzute decât pentru probele netratate din cauza trecerii E_{cor} la valori mai pozitive.

6.3. Spectroscopia fotoelectronică de raze X

Spectrele XPS au fost utilizate pentru diferențierea între diverse specii, adică, pentru a studia natura chimică a straturilor preparate prin oxidare anodică, în timp ce spectrele obținute au fost utilizate pentru cuantificarea compoziției chimice. Analizele XPS au fost făcute cu un spectrometru fizic TFA Electronic Inc prin utilizarea unor radiații monocromatice Alka (1486.6 eV) și a unui analizor sferic.

- *Compoziția stratului de oxid*

Pe baza studiului spectrelor XPS, compoziția chimică a suprafeței este redată în Tabelul 6.5.

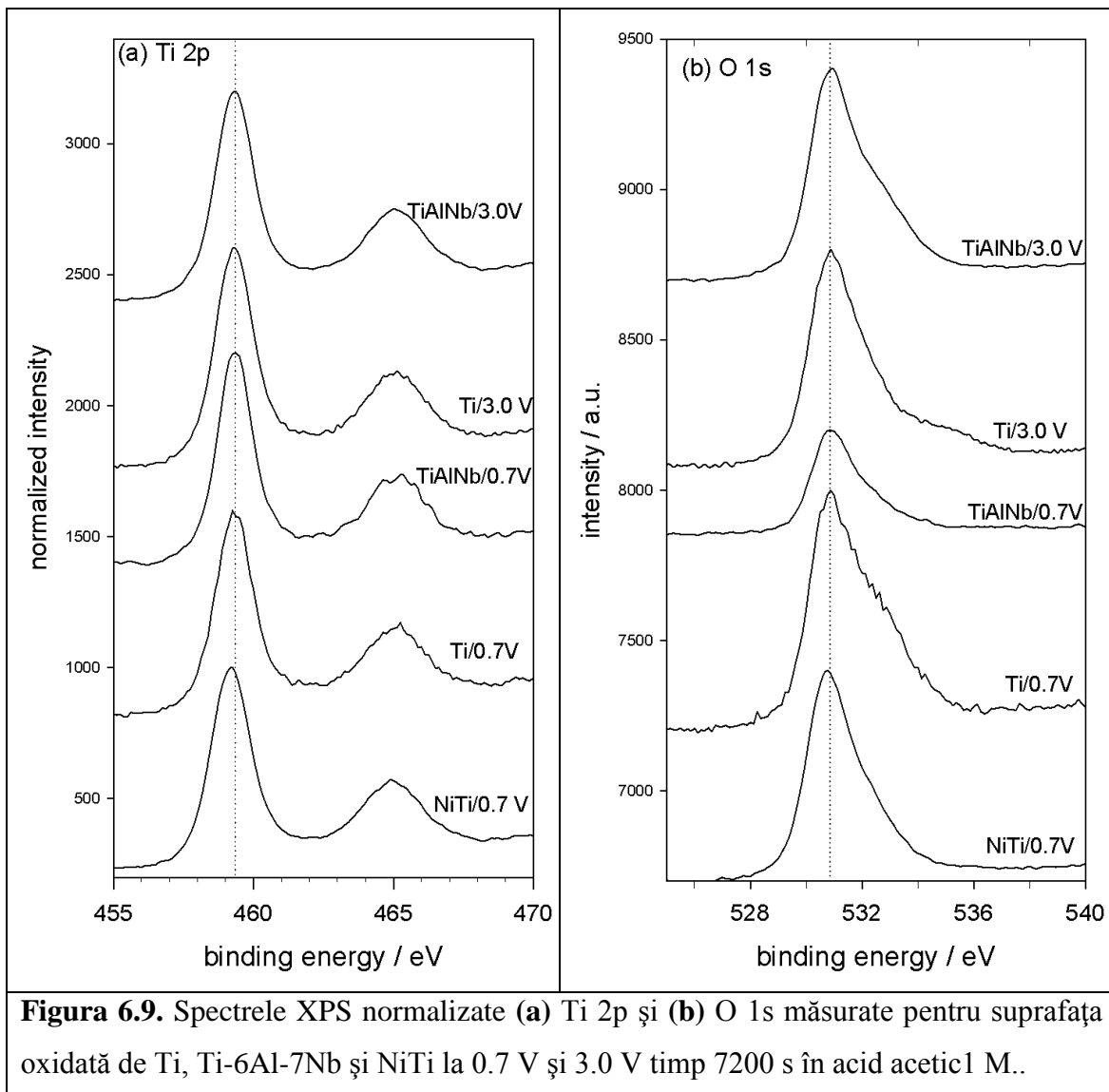
Tabelul 6.5. Compozițiile chimice deduse din studiul spectrelor XPS la suprafața stratului format prin oxidare potențiostatică a Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi în acid acetic 1 M (pH 2.3) timp de 7200 s. Potențialele de oxidare; E_{ox} , au fost 0.7 V și 3.0 V.

Element	$E_{ox} = 0.7 \text{ V}$			$E_{ox} = 3.0 \text{ V}$	
	Ti	Ti-6Al-7Nb	NiTi	Ti	Ti-6Al-7Nb
O 1s	42.7	57.2	46.6	55.2	48.8
C 1s	44.7	20.6	38.0	29.5	34.7
Ti 2p	12.6	16.8	13.3	15.3	13.2
Al 2p	-	3.9	-	-	1.8
Nb 3d	-	1.5	-	-	1.5
Ni 2p	-	-	2.1	-	-

Suprafața este formată dintr-un conținut abundent de carbon din cauza contaminării cu aer în timpul transferului probei de la celulă la camera XPS. Stratul este format în principiu din titan și oxigen. Conținutul de titan și de oxigen este cel mai mare pe suprafața de Ti metalic. Rezultatele confirmă faptul că oxidul de titan este componentul majoritar format prin anodizare pe stratul de Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi, în acid acetic, cu toate acestea stratul de oxid format pe aliaje conține, de asemenea și elemente minore. Pe lângă Ti și O, stratul format pe Ti-6Al-7Nb conține 5.4 și 3.3% de aluminiu și niobiu upă oxidare la 0.7 V și respectiv 3.0 V. Stratul format pe NiTi conține 2.1% Ni (Ti/Ni este 6.3).

Spectrele XPS normalizate Ti 2p și O 1s înregistrate la suprafața de Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi oxidată la 0.7 și respectiv 3.0 V sunt prezentate în Figura 6.9.

Centrul vârfului de Ti $2p_{3/2}$ este situat la 459.2 eV confirmând prezența dioxidului de titan (IV) (Figura 6.9a). Acest lucru este valabil pentru toate probele testate. Centrul spectrelor O 1s este situat la 530.7 eV (Figura 6.9b).



Intensitatea vârfurilor componentelor de Ti, Ti_2O_3 și TiO_2 obținute prin deconvoluția spectrelor Ti 2p, precum și intensitățile vârfurilor componentelor de O^{2-} , OH^- și H_2O sunt prezentate în Tabelul 6.6.

Tabelul 6.6. Intensitatea vârfurilor componentelor speciale din Ti 2p și O 1s prin deconvoluția spectrelor XPS la suprafața straturilor formate prin oxidare potențiostatică a Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi, în acid acetic 1 M (pH 2.3) pentru 7200 s. Potențialele de oxidare au fost: 0.7 și 3.0 V.

Proba / E _{ox}	Titan Ti 2p			Oxygen O 1s		
	% Ti	% Ti ₂ O ₃	TiO ₂	O ²⁻	OH ⁻	H ₂ O
Ti / 0.7 V	4.6	9.6	85.8	34.5	41.4	24.0
Ti-6Al-7Nb / 0.7 V	3.1	10.0	86.8	27.9	44.8	27.3
NiTi / 0.7 V	4.5	12.5	82.9	43.1	39.5	17.4
Ti / 3.0 V	4.8	9.4	85.8	34.3	40.2	25.5
Ti-6Al-7Nb / 3.0 V	3.3	11.1	85.6	32.5	45.5	24.0

Este evident faptul că, independent de potențialul de oxidare și substrat, stratul de suprafață este compus în principal din TiO₂ (> 80%) și doar aproximativ 10% din sub-oxid Ti₂O₃. Sub-oxidul TiO nu este luat în considerare, deoarece intensitatea s-a ridicat la mai puțin de 1% din intensitatea totală.

În funcție de probă, cantitatea de O²⁻ variază între 27.9 și 43.1 % din oxigenul total detectat, restul aparține speciilor O-OH și oxigenul din H₂O adsorbită (vezi Tabelul 6.6). Prin urmare, straturile superficiale formate sunt puternic hidratate, cum era de așteptat pentru probele expuse la aer.

- *Analiza în profunzime a compoziției și grosimii stratului de oxid*

Analizele în profunzime a grosimii și compoziției stratului de oxid format prin anodizare sunt relevate prin analiza XPS combinată cu cea de pătrundere. Profilele în adâncime sunt prezentate în Figurile 6.12 și 6.13.

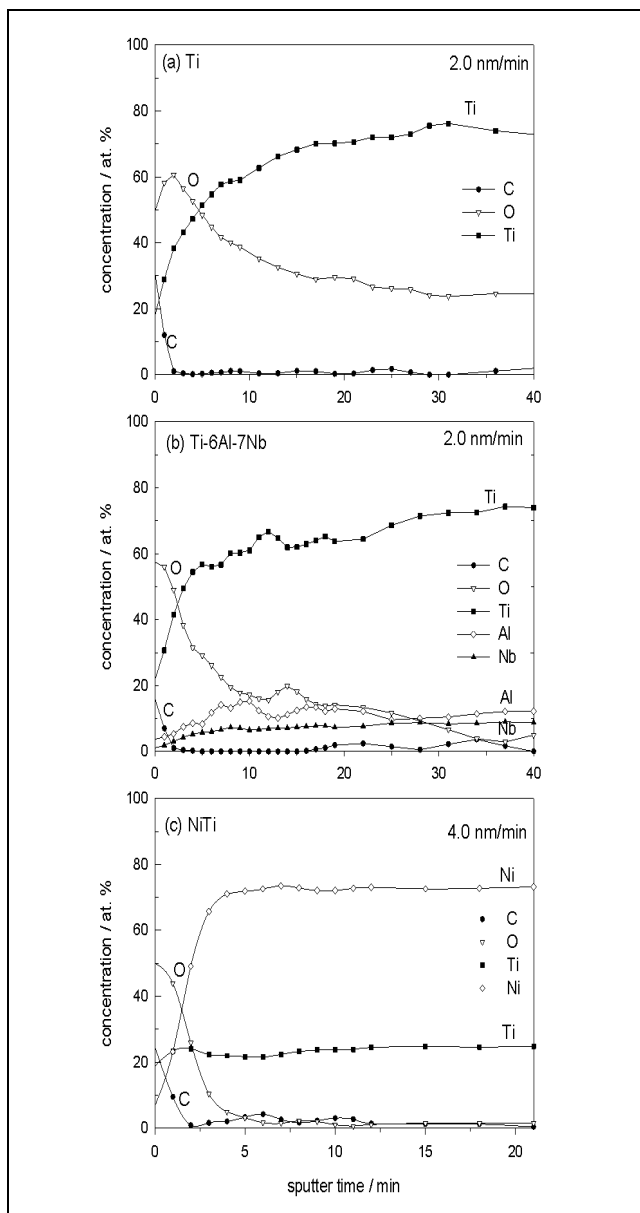


Figura 6.12 Profilele în adâncime a straturilor formate pe (a)Ti, (b)Ti-6Al-7Nb, și (c)NiTi oxidate la 0.7 V. Viteza de pătrundere (a și b) 2.0 nm/min, (c) 4.0 nm/min relativă la standard SiO₂.

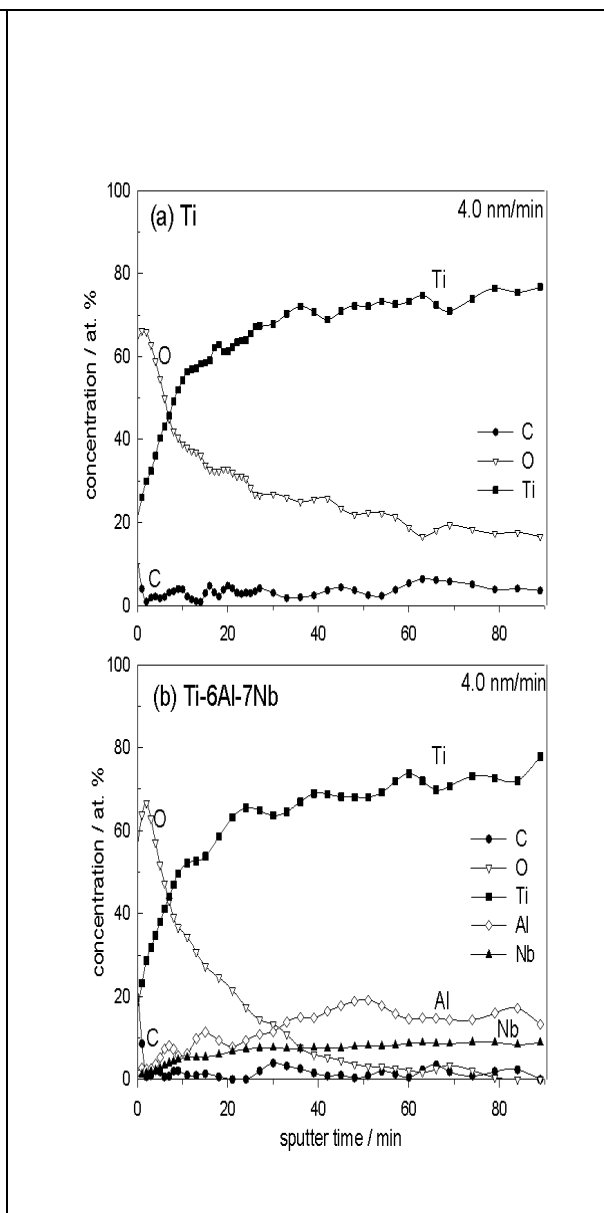


Figura 6.13 Profilele în adâncime a straturilor formate pe (a) Ti, (b) Ti-6Al-7Nb oxidate la 3.0 V. Viteza de pătrundere 4.0 nm/min relativă la standard SiO₂.

Conținutul de carbon a scăzut la scurt timp după începerea procesului de pătrundere, în conformitate cu prezența sa ca și contaminant de suprafață. Odată cu începerea procesului de pătrundere și îndepărtării oxidului, conținutul de oxigen scade gradual iar cel de titan crește

(Figura 6.12a). Pentru aliajul de Ti-6Al-7Nb, conținutul de Al și Nb crește de asemenea (Figura 6.12b). Un comportament asemănător a fost observat și pentru aliajul de Ti și Ti-6Al-7Nb după oxidare la 3.0 V (Figura 6.13). Procesul de pătrundere duce la o puternică îmbogățire a Ni datorită pulverizării preferențiale a acestui element (Figura 6.12c) [28].

7. CONCLUZII GENERALE

1. Electrodepunerea de Zn-Ni dintr-un electrolit alcalin de fabricație proprie

- prezența aditivilor a permis obținerea unor depozite de Zn-Ni mai compacte și mai lucioase decât în absența lor, și în cazul combinațiilor aditivilor (PEG și Van) a fost observată o scădere a densității de curent de coroziune a acoperirilor electrochimice; cu un ordin de mărime;
- prezența nanoparticulelor de TiO_2 în baia de galvanizare nu duce la un efect semnificativ de scădere a densității de curent de coroziune a acoperirilor rezultate, chiar și în prezența combinației optime de aditivi.

2. Electrodepunerea de Zn-Ni dintr-un electrolit alcalin comercial

- acoperirile obținute prin utilizarea electrolitului comercial, a dus la obținerea de depozite de Zn-Ni compacte, nivelate și lucioase;
- încorporarea nanoparticulelor în acoperirile de Zn-Ni obținute prin electrodepunere influențează comportamentul la coroziune a acoperirilor compozite, exercitând fie un efect benefic, fie un efect nociv, în funcție de natura nanoparticulelor și/sau de concentrație;
- nanoparticulele de Al_2O_3 conferă depozitelor de Zn-Ni o protecție la coroziune mai bună decât nanoparticulele de TiO_2 , influențând procesul de coroziune, în sensul frânării acestuia;
- concentrația de nanoparticule în baia de depunere afectează rezistența la coroziune a straturilor compozite rezultate. În condițiile examinate, a fost pusă în evidență existența unei concentrații optime, care a fost dovedită a fi 5 g/L atât pentru nanoparticulele de Al_2O_3 cât și pentru cele de TiO_2 .

Existența unei concentrații optime de nanoparticule în baia de galvanizare este rezultatul existenței a două efecte contrare, care sunt urmări ale încorporării particulelor în matricea metalică: un efect benefic (particulele inerte de oxid încorporate diminuează suprafața activă în contact cu mediul coroziv) și, un efect dăunător (la concentrație mai ridicată, ele perturbă procesul de electrocristalizare creând defecte de rețea care pot accelera coroziunea).

3. Prepararea stratului de oxid pe Ti și aliaje de Ti

- Anodizarea Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi în acid acetic și formarea unui strat de TiO_2 pe suprafață, afectează benefic comportamentul la coroziune al tuturor celor trei materiale în soluție fiziologică simulată. Acest lucru este evident din deplasarea potențialului de coroziune mai mult spre valori pozitive, o creștere a rezistenței la coroziune și o scădere a densității de curent.

- Componentul de bază format prin anodizare în acid acetic pe Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi a fost TiO_2 , sub formă de Ti(IV).

- Compoziția stratului de oxid este similară pentru toate cele trei substraturi, grosimea stratului de oxid diferă în funcție de potențialul de oxidare și de tipul de substrat.

- După anodizarea probelor de Ti, Ti-6Al-7Nb și NiTi, aliajul de Ti-6Al-7Nb își exprimă cel mai bine comportamentul la coroziune în soluție simulată fiziologic.

- Valorile rezistențelor de polarizare corespunzătoare aliajului de Ti-6Al-7Nb oxidat, la timpi lungi de imersie sunt cu un ordin de mărime mai mari decât cele stabilite pentru același aliaj netratat, confirmând faptul că probele anodizate posedă o rezistență la coroziune mult mai mare decât cele netratate.

- O îmbunătățire semnificativă a valorilor rezistențelor de polarizare la timpi de scufundare mai mari pentru aliajul de Ti-6Al-7Nb în soluția fiziologică Hank ar putea fi din cauza stabilizării stratului barieră, care ar putea diminua tendința de coroziune a aliajului.

8. BIBLIOGRAFIE SELECTATĂ

1. F.J. Fabri Miranda, O.E. Barcia, S.L. Diaz, O.R. Mattos, R. Wiart, *Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 1996. **41**: p. 1041-1049.
2. V.G. Roev, R.A. Kaidrikov, A.B. Khakimullin, *Zinc-Nickel Electroplating from Alkaline Electrolytes Containing Amino Compounds*. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001. **37**: p. 756-759.
3. L.S. Tsybul'skaya, T.V. Gaevs'kaya, O.G. Purv'skaya, T.V. Byk, *Electrochemical deposition of zinc-nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath*. *Surface and Coatings Technology*, 2008. **203**: p. 234-239.
4. M.M. Abou-Krishna, H.M. Rageh, E.A. Matter, *Electrochemical studies on the electrodeposited Zn-Ni-Co ternary alloy in different media*. *Surface & Coatings Technology*, 2008. **202**: p. 3739-3746.
5. M.M. Abou-Krishna, F.H. Assaf, S.A. El-Naby, *Electrodeposition behavior of zinc-nickel-iron alloys from sulfate bath*. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2009. **6**: p. 391-399.
6. H. Zheng, M. An, J. LU, *Corrosion behavior of Zn-Ni- Al_2O_3 composite coatings*. *Rare Metals*, 2006. **25**: p. 174-178.
7. M.E. Soares, C.A.C. Souza, S.E. Kuri, *Corrosion resistance of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive*. *Surface & Coatings Technology*, 2006. **201**: p. 2953-2959.
8. ASM Handbook, *Alloys Phase Diagrams*. The Materials Information Company, 1992. **3**: p. 1247-1249.
9. H.Y. Lee, S.G. Kim, *Characteristics of Ni deposition in an alkaline bath for Zn-Ni alloy deposition on steel*. *Surface & Coatings Technology*, 2000. **135**: p. 69-74.
10. I. Milošev, T. Kosec, H.-H. Strehblow, *XPS and EIS study of the passive film formed on orthopedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution*. *Electrochimica Acta*, 2008. **53**: p. 3547-3558.
11. L.M. Muresan, J. Eymard, D. Blejan, E. Indrea, *Zn-Ni alloy coatings from alkaline bath containing, triethanolamine. Influence of additives*. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia*, 2010. **LV (1)**: p. 37-44.

12. M.Stern, A.L. Geary, *Electrochemical Polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves*. Journal of The Electrochemical Society, 1975. **104**: p. 56-63.
13. D. Blejan, D. Marconi, A. Pop, L.M. Muresan, *The influence of TiO₂ nanoparticles on morpho-structural and anti-corrosion properties of electrodeposited Zn-Ni coatings*. Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia, 2011. **LVI (1)**: p. 95-105.
14. M.S. Chandrasekar, S. Srinivasan, M. Pushpavanam, *Properties of Zinc alloy electrodeposits produced from acid and alkaline electrolytes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009. **13**: p. 781-789.
15. G. Wu, N. Li, D.L. Wang, D.R. Zhou, B.Q. Xu, K. Mitsuo, *Effect of α -Al₂O₃ particles on the electrochemical codeposition of Co-Ni alloys from sulfamate electrolytes*. Materials Chemistry and Physics 2004. **87**: p. 411-419.
16. A. Lozano-Morales, E.J. Podlaha, *The effect of Al₂O₃ nanopowder on Cu electrodeposition*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**: p. C478-C483.
17. D. Blejan, D. Bogdan, M. Pop, A.V. Pop, L.M. Muresan, *Structure, morphology and corrosion resistance of Zn-Ni-TiO₂*. Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, 2011. **5**: p. 25-29.
18. F. Mansfeld, S. Gilman, *The Effect of Lead Ions on the Dissolution and Deposition Characteristics of a Zinc Single Crystal in 6N KOH*. Journal of The Electrochemical Society, 1970. **117**: p. 588-592.
19. C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**: p. 371-383.
20. D. Blejan, L.M. Muresan, *Corrosion behavior of Zn-Ni-Al₂O₂ nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes*. Materials and Corrosion, 2012. **DOI: 10.1002/maco.201206522**
21. H.Y. Zheng, M.Z. An, *Electrodeposition of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coatings under ultrasound conditions*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **459**: p. 548-552.
22. J.R. Roos, J.P. Celis, J. Fransaer, C. Buelens, *The Development of Composite Plating for Advanced Materials*. Journal of the Minerals & Materials Society, 1990. **42**: p. 60-63.

23. N.A. Al-Mobarak, A.A.A.-S., F.A. Al-Rashoud, *Corrosion behavior of Ti-6Al-7Nb alloy in biological solution for dentistry applications*. International Journal of Electrochemical Science, 2011. **6**: p. 2031-2042.
24. I. Milošev, B. Kapun, *The corrosion resistance of Nitinol alloy in simulated physiological solutions Part 1: The effect of surface preparation* Materials Science and Engineering C, 2012. **32**: p. 1087-1096.
25. I. Gurappa, *Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions*. Materials Characterization, 2002. **49**: p. 73-79.
26. I. Milošev, D. Blejan, S. Varvara, L. M. Muresan, *Effect of anodic oxidation on the corrosion behaviour of Ti-based materials in simulated physiological solution*. Materials Chemistry and Physics, trimis spre publicare.
27. Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting Corrosion of Materials*. National Association of Corrosion Engineers, 1986. **Houston, Texas**.
28. I. Milošev, B. Kapun, *The corrosion resistance of Nitinol alloy in simulated physiological solution Part 2: The effect of surface treatment*. Materials Science and Engineering C, 2012. **32**: p. 1068-1077.

9. Lista publicațiilor

A. Articole

- I. L.M. Muresan, J. Eymard, **D. Blejan**, E. Indrea, *Zn-Ni alloy coatings from alkaline bath containing triethanolamine. Influence of additives*, Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia, LV (1) (2010) 37-44.
- II. **D. Blejan**, D. Bogdan, M. Pop, A.V. Pop, L.M. Muresan, *Structure, morphology and corrosion resistance of Zn-Ni-TiO₂ composite coatings*, Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, 5 (1) (2011) 25-29.
- III. **D. Blejan**, D. Marconi, A. Pop, L.M. Muresan, *The influence of TiO₂ nanoparticles on morpho-structural and anti-corrosion properties of electrodeposited Zn-Ni coatings*, Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia, LVI (1) (2011) 95-105.
- IV. **D. Blejan**, L.M. Muresan, *Corrosion behavior of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes*, Materials and Corrosion, DOI: 10.1002/maco.201206522 (2012).
- V. I. Milošev, **D. Blejan**, S. Varvara, L. M. Muresan, *Effect of anodic oxidation on the corrosion behaviour of Ti-based materials in simulated physiological solution*, Materials Chemistry and Physics, trimis spre publicare.

B. Comunicări

1. **D. Blejan**, J. Eymard, E. Indrea, L.M. Muresan, 2010, “Influence of additives on Zn-Ni alloy deposition from alkaline bath containing triethanolamine, *Special edition, Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry*, Cluj-Napoca, ROMANIA, 28 May (poster).
2. **D. Blejan**, J. Eymard, E. Indrea, L.M. Muresan, 2010, „Zn-Ni alloy coatings from from alkaline bath containing triethanolamine: Influence of additives”, *Second Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe*, Belgrade, SERBIA, 6-10 June (poster).

3. **D. Blejan**, D. Marconi, A. Pop, L.M. Muresan, **2010**, “Corrosion investigation of composite Zn-Ni-TiO₂ coatings obtained by electrolytic codeposition”, *The 5th National Conference with International Participation, Corrosion and Anticorrosive Protection*, Cluj-Napoca, ROMANIA, 16-18 September (**comunicare orală**).
4. **D. Blejan**, L.M. Muresan, **2011**, “Composite coatings with improved corrosion resistance obtained by co-electrodeposition of Zn-Ni with Al₂O₃ nanoparticles”, *International U.A.B. – B.E.N.A. Conference Environmental Engineering and Sustainable Development*, Alba-Iulia, ROMANIA, 26-27 May (**poster**).
5. **D. Blejan**, I. Milošev, L.M. Muresan, **2011**, “The corrosion resistance of titanium and its alloys in simulated physiological solution”, *The 6th National Conference with International Participation, Corrosion and Anticorrosive Protection*, Cluj-Napoca, ROMANIA, 22-24 September (**comunicare orală**).
6. **D. Blejan**, L.M. Muresan, **2012**, „ZnNi-TiO₂ and ZnNi-Al₂O₃ composite coatings obtained by electrolytic codeposition”, *Third Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe*, Bucuresti, ROMANIA, 13-17 May (**poster**).
7. **D. Blejan**, G. Žerjav, L.M. Muresan, I. Milošev, **2012**, „Improvement in corrosion resistance of Ti and Ti-6Al-7Nb by anodization in acetic acid”, *Third Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe*, Bucuresti, ROMANIA, 13-17 May (**poster**).