



**UNIVERSITATEA “BABEŞ-BOLYAI”, CLUJ-NAPOCA  
FACULTATEA DE CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ**



**Teză de doctorat  
Rezumat**

**ACOPERIRI INTELIGENTE REZISTENTE LA  
COROZIUNE**

**Conducător științific  
Prof. Dr. Liana-Maria MUREȘAN**

**Student doctorand  
Nicoleta COTOLAN**

**Cluj-Napoca  
2015**

Nicoleta COTOLAN

# ACOPERIRI INTELIGENTE REZISTENTE LA COROZIUNE

Teză de doctorat

Rezumat

***Comisia:***

**Președinte:**

**Prof. Dr.** Luminița SILAGHI-DUMITRESCU, 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.** Zoltán HÓRVÖLGYI, Universitatea de Tehnologie și Economie, Budapesta, Ungaria

**Conf. Dr. Eng.** Graziella TURDEAN, Universitatea “Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca, România

***Susținere publică: 30 Octombrie 2015***

# CUPRINS

<b>Mulțumiri</b> .....	6
<b>Introducere</b> .....	8
<b>Partea I-a. Considerații teoretice</b> .....	10
<b>1. Aspecte generale despre coroziunea metalelor și protecția la anticorozivă</b> .....	11
1.1. Introducere.....	11
1.2. Pasivarea metalelor.....	15
1.2.1. Generalități.....	15
1.2.2. Diagrame Pourbaix .....	16
1.2.3. Curbe de polarizare.....	16
<b>2. Materiale rezistente la coroziune</b> .....	18
2.1. Materiale bazate pe Ti și aliaje de Ti.....	18
2.1.1. Generalități.....	18
2.1.2. Materiale pentru implanturi medicale pe baza de Ti.....	19
2.1.2.1. Ti-6Al-4V.....	21
2.1.2.2. Ti-6Al-7Nb.....	21
2.2. Materiale pe baza de Zn.....	22
2.2.1. Generalități.....	22
2.2.2. Oțel galvanizat.....	23
2.3. Metode de preparare ale acoperirilor rezistente la coroziune pe metale.....	25
2.3.1. Metoda sol-gel.....	25
2.3.2. Oxidarea electrochimică.....	27
<b>3. Metode de investigare</b> .....	28
3.1. Metode electrochimice .....	28
3.1.1. Polarizare liniară.....	28
3.1.2. Polarizare potențiodinamică. Reprezentări Tafel.....	29
3.1.3. Spectroscopie de impedanță electrochimică.....	31
3.2. Metode fizico-chimice.....	35
3.2.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDS).....	35
3.2.2. Microscopie electronică prin transmisie cu înalta rezoluție (HRTEM).....	36

3.2.3.	Difracție de raze X.....	37
3.2.4.	Spectroscopie UV-Vis.....	38
<b>Partea a II-a. Contribuții originale.....</b>		<b>41</b>
<b>4.</b>	<b>Acoperiri rezistente la coroziune pe Ti-6Al-7Nb și Ti .....</b>	<b>42</b>
4.1.	Obiectivele studiului.....	42
4.2.	Acoperiri de TiO <sub>2</sub> depuse pe Ti-6Al-7Nb prin oxidare anodică în acid sulfuric sau acid acetic .....	42
4.2.1.	Introducere.....	42
4.2.2.	Condiții experimentale.....	44
4.2.2.1.	Materiale.....	44
4.2.2.2.	Aparatură și metode.....	44
4.2.3.	Rezultate și discuții.....	46
4.2.3.1.	Determinarea potențialelor de oxidare.....	46
4.2.3.2.	Oxidarea anodică a Ti-6Al-7Nb.....	47
4.2.3.3.	Studiul morpho-structural al suprafețelor prin SEM-EDS.....	48
4.2.3.4.	Analize prin difracție de raze X.....	51
4.2.3.5.	Teste electrochimice de coroziune.....	53
4.2.3.5.1.	Potențial în circuit deschis.....	53
4.2.3.5.2.	Polarizare ciclică.....	54
4.2.3.5.3.	Spectroscopie de impedanță electrochimică.....	56
4.2.4.	Concluzii.....	59
4.3.	Straturi compozite de Ag-TiO <sub>2</sub> cu proprietăți anticorozive și antimicrobiene îmbunătățite depuse pe Ti prin metoda sol-gel.....	60
4.3.1.	Introducere.....	60
4.3.2.	Condiții experimentale.....	62
4.3.2.1.	Materiale.....	62
4.3.2.2.	Aparatură și metode .....	63
4.3.3.	Rezultate și discuții.....	66
4.3.3.1.	Compoziția fazelor, microstructura, proprietățile optice și morfologia acoperirilor.....	66
4.3.3.2.	Caracteristici electrochimice ale acoperirilor.....	70

4.3.3.2.1.	Rezistența la polarizare și curbe potențiodinamice .....	70
4.3.3.2.2.	Spectroscopie de impedanță electrochimică.....	73
4.3.3.3.	Topografia acoperirilor.....	79
4.3.3.4.	Aderența bacteriilor la acoperiri.....	80
4.3.4.	Concluzii.....	83
<b>5.</b>	<b>Acoperiri rezistente la coroziune pentru oțel galvanizat .....</b>	<b>84</b>
5.1.	Obiectivele studiului.....	86
5.2.	Condiții experimentale.....	87
5.2.1.	Materiale.....	87
5.2.2.	Sinteza solurilor precursorare.....	88
5.2.3.	Prepararea acoperirilor.....	89
5.2.4.	Hidrofobizarea acoperirilor.....	91
5.2.5.	Încorporarea BTA în straturile protectoare.....	91
5.2.6.	Măsurători electrochimice .....	91
5.3.	Rezultate și discuții.....	92
5.3.1.	Teste preliminare pe substraturi de Zn acoperite prin metoda sol-gel.....	92
5.3.1.1.	Măsurători electrochimice.....	92
5.3.1.1.1.	Curbe de polarizare.....	92
5.3.1.1.2.	Spectroscopie de impedanță electrochimică.....	97
5.3.2.	Acoperiri de SiO <sub>2</sub> pe oțel galvanizat.....	101
5.3.2.1.	Caracterizarea probelor prin microscopie electronica.....	101
5.3.2.2.	Analiza structurii porilor prin HRTEM.....	102
5.3.2.3.	Măsurători electrochimice.....	103
5.3.2.3.1.	Curbe de polarizare.....	103
5.3.2.3.2.	Spectroscopie de impedanță electrochimică.....	110
5.4.	Concluzii.....	120
	<b>Concluzii generale .....</b>	<b>122</b>
	<b>Activitate științifică.....</b>	<b>124</b>
	Articole.....	124
	Participări la conferințe.....	125
	<b>Bibliografie.....</b>	<b>126</b>

## MULȚUMIRI

În primul rând, doresc să-i mulțumesc sincer coordonatorului științific, doamnei Prof Dr. **Liana-Maria MUREȘAN**, atât pentru răbdarea, motivația, entuziasmul, enormele cunoștințe în domeniul electrochimiei cât și pentru profesionalismul cu care m-a îndrumat pe parcursul studiilor doctorale. În al doilea rând, mulțumiri și recunoștință membrilor comisiei: Prof. Dr. **Ingrid MILOŠEV**, Prof. Dr. **Zoltán HÓRVÖLGYI** și Conf. Dr. Ing. **Graziella Liana TURDEAN** pentru sugestiile valoroase care au ajutat la îmbunătățirea acestei teze. Totodată îi mulțumesc doamnei Prof. Dr. **Luminița SILAGHI-DUMITRESCU** deoarece a acceptat să fie președintele comisiei.

De asemenea doresc să le mulțumesc îndrumătorilor: Prof. Dr. **Ionel Cătălin Popescu**, Prof. Dr. Ing. **Petru Ilea** și Lect. Dr. Ing. **Adrian Nicoară** pentru discuțiile constructive primite de-a lungul celor trei ani de doctorat.

Mulțumiri S.C. BETAK S.A. Bistrița pentru furnizarea substraturilor de oțel galvanizat folosite în acest studiu.

Mulțumesc pentru sprijinul financiar:

Programului Erasmus;

Agenției Naționale de Dezvoltare (Hu-Ro cooperare bilaterală, SOLGELCOR, 664/2013);

Programului Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, cofinanțat prin Fondul Social European, *Investește în oameni!*, în cadrul proiectului POSDRU/159/1.5/S/137750 cu titlul "Programe doctorale și postdoctorale - suport pentru creșterea competitivității cercetării în domeniul Științelor exacte".

Mulțumesc tuturor colegilor atât din Cluj-Napoca cât și din Ljubljana și Budapesta pentru prietenia și colegialitatea de care au dat dovadă pe tot parcursul doctoratului. Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei și prietenilor care au fost alături de mine, m-au susținut și încurajat necondiționat.

## INTRODUCERE

Coroziunea metalelor este un proces complex, iar efectele sale sunt foarte importante, fiind un fenomen care cauzează multe pagube. Acest fenomen constă în distrugerea parțială sau integrală a metalelor, cauzată de reacții chimice, electrochimice sau biochimice care au loc între metal și factorii externi. Metalele și aliajele standard folosite de-a lungul timpului sunt utilizate și în prezent cu excepția cazului în care conțin elemente care sunt vizate pentru înlocuire, ca de exemplu cromul.

În ultimii 20 de ani, titanul și aliajele sale au câștigat din ce în ce mai mult teren ca materiale utilizate pentru aplicații chirurgicale, datorită proprietăților mecanice, chimice și de biocompatibilitate deosebite [1], și a fost stabilit clar faptul ca titanul este biocompatibil, inert și imun la coroziunea în contact cu fluidele și țesuturile corpului uman [2]. Deși titanul este un material cu rezistență la coroziune și biocompatibilitate bună în contact cu țesutul viu, răspunsul biologic favorabil se datorează stratului de oxid de titan care se formează spontan pe suprafața acestuia și este în principal amorf [3, 4]. Acest strat de oxid are o grosime foarte mică, aproximativ 2-3 nm, și poate cauza probleme legate de eliberarea ionilor metalici când suprafața titanului și a aliajelor de titan intră în contact cu fluidele corporale ale organismelor vii pentru o perioadă îndelungată. Pe de altă parte, pentru procesul de integrare osoasă, contactul dintre implantul metalic și țesutul viu se face prin stratul de oxid de pe suprafața implantului [5]. Astfel, cea mai importantă cerință pentru succesul pe termen lung al implanturilor este interfața stabilă între implantul biomedical și țesutul din jur [6].

Zincul este un metal foarte activ, prin urmare se corodează repede în soluții apoase [7]. Specimene de zinc expuse la o atmosferă nepoluată uscată sunt rapid acoperite cu un strat subțire de culoare gri de ZnO. Când stratul de zinc este expus în atmosferă sau imersat într-o soluție apoasă, ZnO se înlocuiește cu un produs de coroziune alb compact de hidroxid de zinc,  $Zn(OH)_2$ , care formează baza pentru creșterea în continuare a produșilor de coroziune. La reacția cu  $CO_2$ , zincul se transformă în rugină albă, un complex de carbonat de zinc hidratat/hidroxid de zinc după cum sugerează Odnevall *et al.* [8].

Zincul este folosit pe scară largă ca un strat protector de sacrificiu pentru materialele metalice feroase (oțel galvanizat) și de asemenea, ca material folosit în structurile metalice expuse în exterior [9]. Stratul de zinc galvanizat sunt utilizate pe scară largă în protecția

catodica a substraturilor de oțel. Prin urmare, de obicei, sunt necesare straturi groase de zinc pentru protecția de lungă durată.

În acest context, o prioritate a acestui studiu a fost creșterea nivelului obișnuit de rezistență la coroziune a titanului, aliajelor de titan și a oțelului galvanizat prin dezvoltarea diferitelor straturi cu rezistență îmbunătățită la coroziune pe suprafața lor.

Așadar, principalele obiective ale studiului au fost:

1) prepararea de straturi de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Ag-TiO}_2$  pe substrat de titan și aliaje de titan prin metoda sol-gel (“spin-coating”) sau metoda electrochimică (oxidare anodică) și caracterizarea straturilor în ceea ce privește compoziția, morfologia, topografia, activitatea electrochimică și antibacteriană;

2) testarea unor acoperiri protectoare pe bază de  $\text{SiO}_2$  depuse pe zinc și oțel galvanizat prin metoda sol-gel (“dip-coating”) în vederea creșterii rezistenței la coroziune a acestora.

Comportamentul la coroziune al metalelor a fost investigat atât prin metode electrochimice, cât și prin analize morfologice și structurale.

**Cuvinte cheie:** Coroziune, Zinc, Oțel Galvanizat, Titan, Aliaj de Titan, Oxid de Titan, Straturi de Dioxid de Siliciu, Acoperiri Sol-gel

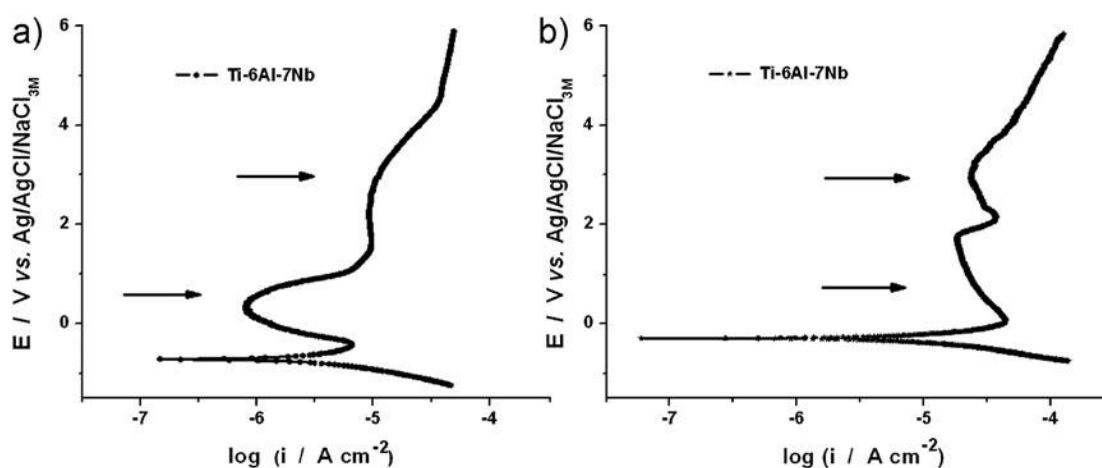


## Partea a II-a. Contribuții originale

### 4. Acoperiri rezistente la coroziune pe Ti-6Al-7Nb și Ti

#### 4.2.3.1. Determinarea potențialelor de oxidare

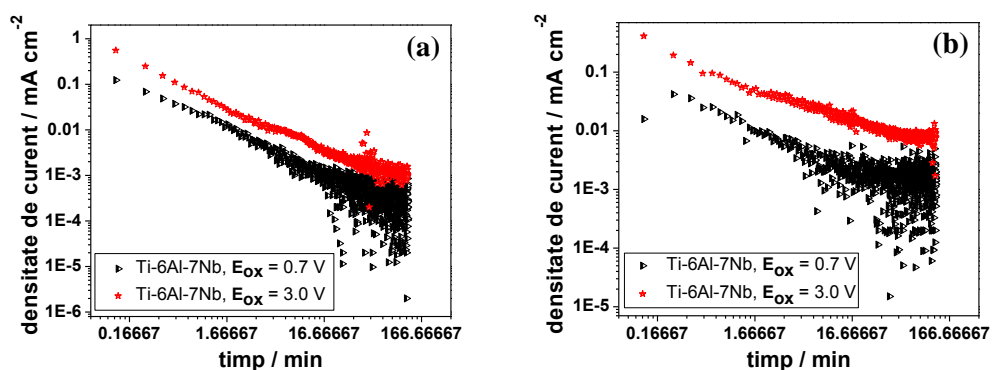
În scopul determinării potențialelor optime pentru formarea straturilor de  $\text{TiO}_2$  de pe suprafața aliajului de Ti-6Al-7Nb, înaintea etapei de oxidare anodică au fost efectuate experimente de polarizare potențiodinamică (Figura 4.2). În Figura 4.2 se poate observa că după regiunea Tafel, două porțiuni cu valori diminuate ale densității de curent apar pe curbele de polarizare, indicând pasivarea aliajului investigat: o zonă în jurul valorii de 0.7 V și celălaltă, mai dezvoltată, pornind de la aproximativ 2.0 V vs. Ag/AgCl,NaCl<sub>3M</sub>.



**Figura 4.2** Curbe de polarizare potențiodinamică obținute pentru Ti-6Al-7Nb în 1M CH<sub>3</sub>COOH (a) și 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b) utilizând o viteză de baleiaj de 1 mV s<sup>-1</sup>. Săgețile indică potențialele de oxidare selectate.

#### 4.2.3.2. Oxidarea anodică a Ti-6Al-7Nb

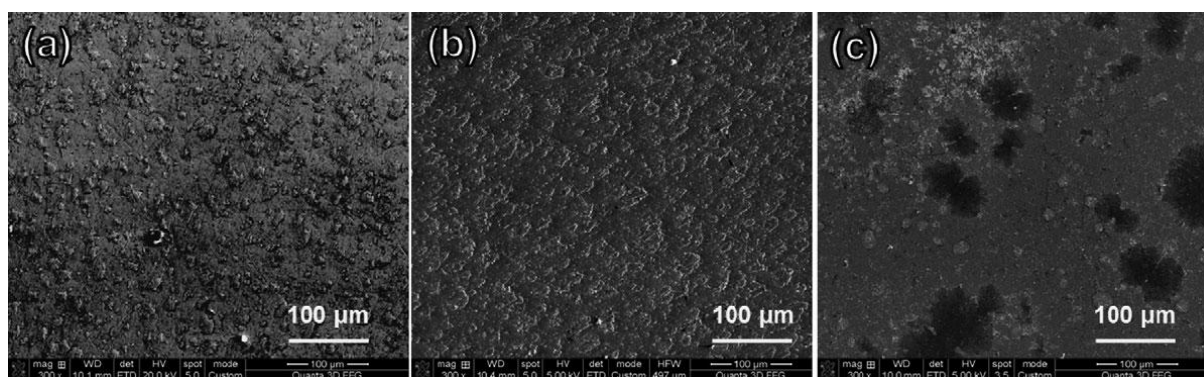
Curbele densitate de curent vs. timp măsurate în timpul oxidării potențiodinamice a Ti-6Al-7Nb la 0.7 V și 3.0 V în doi electroliți diferiți sunt prezentate în Figura 4.3, în coordonate log/log. Cum era de așteptat, densitatea de curent scade continuu în timp.



**Figura 4.3** Curbele densitate de curent vs. timp măsurate în timpul oxidării potențiostatice a aliajului de titan la 0.7 V și 3.0 V timp de 120 min în 1M CH<sub>3</sub>COOH (a) și 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b).

#### 4.2.3.3. Studiul morfo-structural al suprafețelor prin SEM-EDS

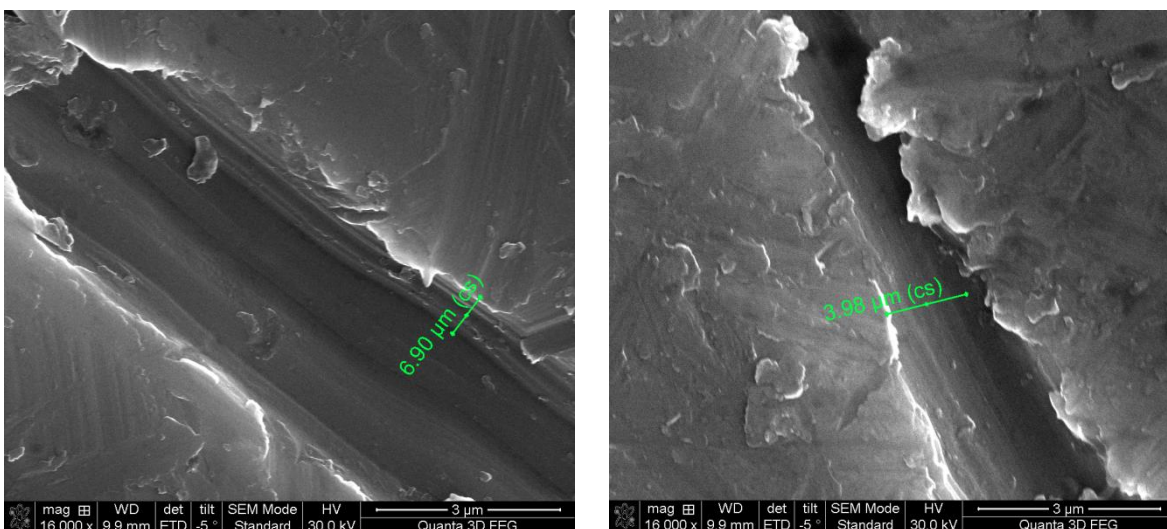
**Figura 4.4** prezintă morfologia suprafeței probelor de Ti-6Al-7Nb înainte și după oxidare anodică în CH<sub>3</sub>COOH și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



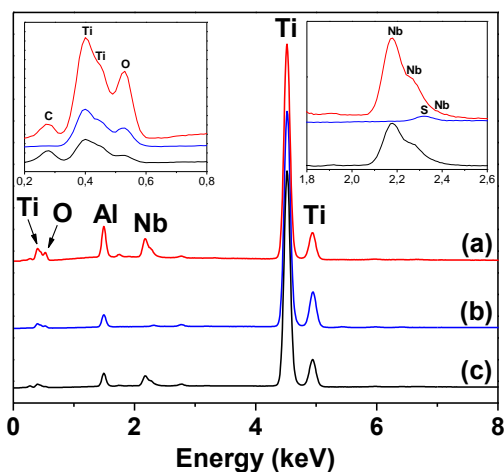
**Figura 4.4** Imaginile SEM ale suprafețelor de Ti-6Al-7Nb neoxidat (a) și oxidat în CH<sub>3</sub>COOH (b) și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c)

Se poate observa că, după oxidare, suprafața a fost acoperită cu un strat de produși de oxidare și este mai compactă și uniformă în cazul în care s-a utilizat soluție de CH<sub>3</sub>COOH.

Imaginile SEM arată că grosimea stratului de oxid a fost de aproximativ 7 μm pentru TiO<sub>2</sub> obținut în CH<sub>3</sub>COOH și aproximativ 4 μm pentru TiO<sub>2</sub> obținut în H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (**Figura 4.5**).



**Figura 4.5** Imagini SEM pentru TiO<sub>2</sub> obținut în acid acetic (stânga) și pentru TiO<sub>2</sub> obținut în acid sulfuric (dreapta).



**Figura 4.6** Spectrele EDS ale suprafețelor de Ti-6Al-7Nb neoxidat (a) și oxidat în CH<sub>3</sub>COOH (b) și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c). În inset sunt prezentate spectrele EDS în regiunile 0.2-0.8 și 1.8-2.6 keV.

Aceste observații sunt susținute, de asemenea, de rezultatele EDS. Spectrele EDS sunt prezentate în [Figura 4.6](#), în timp ce procentele principalelor componente determinate din aceste spectre sunt cuprinse în [Tabelul 4.1](#). Conținuturile de Al și Nb estimate din analiza EDS pe proba neoxidată au fost: Al – 5.8% (procente de masă) și 9.7 at%; Nb – 6.8% (procente de masă) și 3.3 at%. Acestea sunt în bună concordanță cu procentele raportate de producător pentru aliajul de Ti-

6Al-7Nb (5.5-6.5% (procente de masă) pentru Al și 6.5-7.5% (procente de masă) pentru Nb, restul fiind Ti).

Spetrele EDS (Figura 4.6) evidențiază speciile atomice prezente în material și indică pe lângă titan, aluminiu, niobiu, și oxigen prezența unor cantități mici de carbon rezidual și sulf.

Conținutul O a crescut după oxidare, dovedind formarea de TiO<sub>2</sub> și a avut o valoare mai mare în cazul probelor oxidate în CH<sub>3</sub>COOH (Tabelul 4.1), acest rezultat fiind în bună concordanță cu rezultatele XRD.

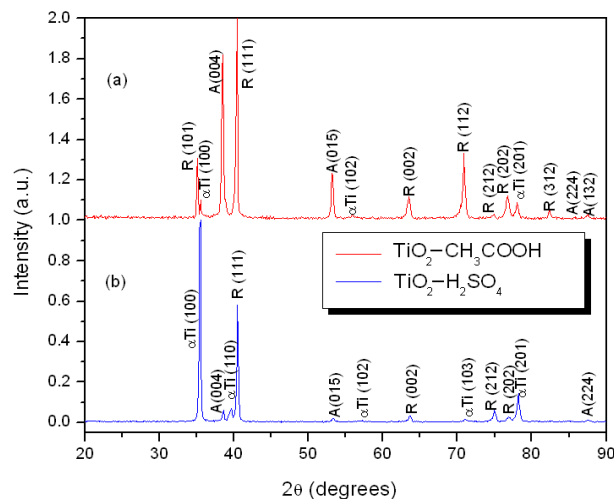
**Tabelul 4.1** Rezultatele EDS pentru probe neoxidate și oxidate de Ti-6Al-7Nb. Adâncimea de penetrare a fasciculului de electroni, 33.72 μm pentru TiO<sub>2</sub> și 5.4 μm pentru Ti; grosimea filmului de TiO<sub>2</sub>, 4-7 μm.

	% atomice				% de masă			
	O	Ti	Al	Nb	O	Ti	Al	Nb
<b>Neoxidat</b>	7.3 ± 0.4	79.7 ± 0.3	9.7 ± 0.5	3.3 ± 0.7	2.6	84.8	5.8	6.8
<b>Oxidat în H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3.0 V</b>	16.9 ± 0.7	74.2 ± 0.5	8.9 ± 0.5	–	6.7	87.4	5.9	–
<b>Oxidat în CH<sub>3</sub>COOH, 3.0 V</b>	21.0 ± 0.7	66.5 ± 0.7	9.2 ± 0.6	3.3 ± 0.8	8.3	78.1	6.1	7.5

#### 4.2.3.4. Analize prin difracție de raze X

Pentru a înțelege mai bine structura straturilor de oxid obținute prin anodizare, au fost efectuate măsurători XRD. Rezultatele analizelor XRD ale filmelor de TiO<sub>2</sub> indică maxime legate de fazele anatază (A), rutil (R) și α-Ti, acestea din urmă fiind atribuite substratului de aliaj de titan (Figura 4.7).

Pentru proba oxidată în H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 4.7(b)) în spectrul XRD sunt vizibile vârfurile α-Ti atribuite substratului. Vârfurile mai puțin intense ale TiO<sub>2</sub> (fazele rutil și anatază) sugerează că stratul de oxid este subțire sau neomogen. Spectrul XRD pentru eșantionul oxidat în CH<sub>3</sub>COOH (Figura 4.7(a)) arată vârfuri mai intense corespunzătoare fazelor rutil și anatază din stratul de TiO<sub>2</sub> și doar vârfuri de intensitate mică corespunzătoare substratului de Ti.

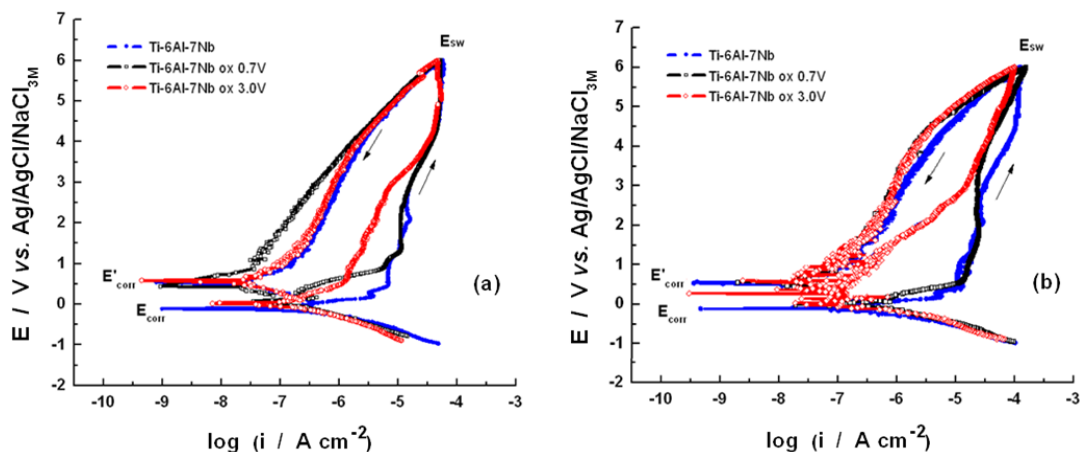


**Figura 4.7** Difractogramele probelor Ti-6Al-7Nb oxidate în  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (a) și  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (b); A = anatază; R = rutil.

#### 4.2.3.5 Teste electrochimice de coroziune

##### 4.2.3.5.2 Polarizare ciclică

Curbele de polarizare ciclică pentru probele de Ti-6Al-7Nb înainte și după anodizare în acid acetic sau acid sulfuric, măsurate în soluție Hank sunt prezentate în [Figura 4.8](#). Potențialul de comutare,  $E_{\text{sw}}$ , a fost 6.0 V.



**Figura 4.8** Curbe de polarizare ciclică măsurate în soluție Hank, (pH 7.4,  $t$  37 °C), pentru Ti-6Al-7Nb neoxidat și oxidat în 1M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (a), și în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M (b). Condiții experimentale: potențiale de oxidare, 0.7 V și 3.0 V; timp de oxidare, 120 min; viteza de baleiaj,  $1 \text{ mV s}^{-1}$ ; potențial de comutare,  $E_{\text{sw}}$ , 6.0 V.

Potențialul de coroziune ( $E_{\text{corr}}$ ) și densitatea de curent de coroziune ( $i_{\text{corr}}$ ) au fost obținute din prima porțiune a curbelor de polarizare potențiostatice utilizând metoda Tafel (liniarizarea prin metoda celor mai mici patrate). Valorile parametrilor de coroziune obținuți din curbele de polarizare utilizând interpretarea Tafel sunt prezentate în [Tabelul 4.3](#).

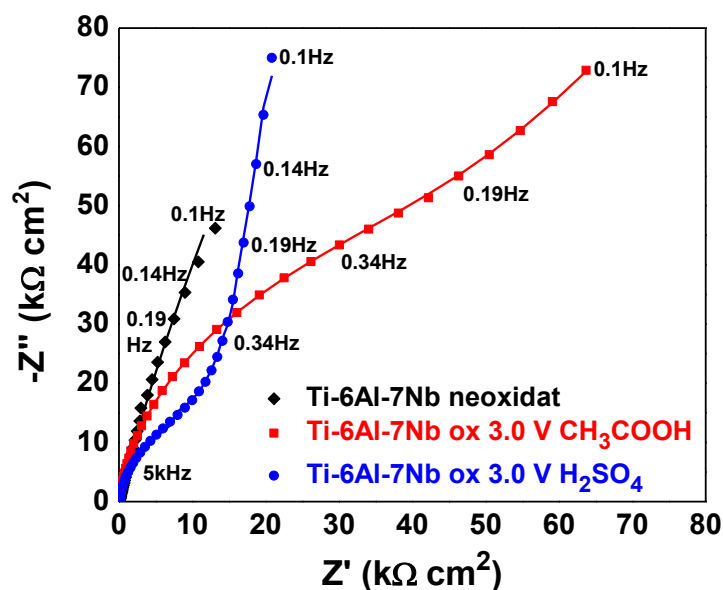
**Tabelul 4.3** Parametrii de coroziune, măsurați în soluție Hank, pentru Ti-6Al-7Nb înainte și după oxidare timp de 120 min în  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sau  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\Delta E = (E_{\text{sw}} - E_{\text{corr}})$  și  $\Delta E' = (E_{\text{sw}} - E'_{\text{corr}})$ .

Proba	$E_{\text{corr}}$ (V)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$E'_{\text{corr}}$ (V)	$\Delta E$ (V)	$\Delta E'$ (V)
Ti-6Al-7Nb neoxidat	-0.511	$0.843 \pm 0.001$	0.378	6.511	5.622
Ti-6Al-7Nb oxidat la 0.7 V în $\text{CH}_3\text{COOH}$	-0.134	$0.351 \pm 0.003$	0.464	6.134	5.536
Ti-6Al-7Nb oxidat la 3.0 V în $\text{CH}_3\text{COOH}$	-0.321	$0.137 \pm 0.004$	0.556	6.321	5.444
Ti-6Al-7Nb oxidat la 0.7 V în $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.298	$0.428 \pm 0.009$	0.570	5.702	5.430
Ti-6Al-7Nb oxidat la 3.0 V în $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.168	$0.077 \pm 0.007$	0.607	5.832	5.393

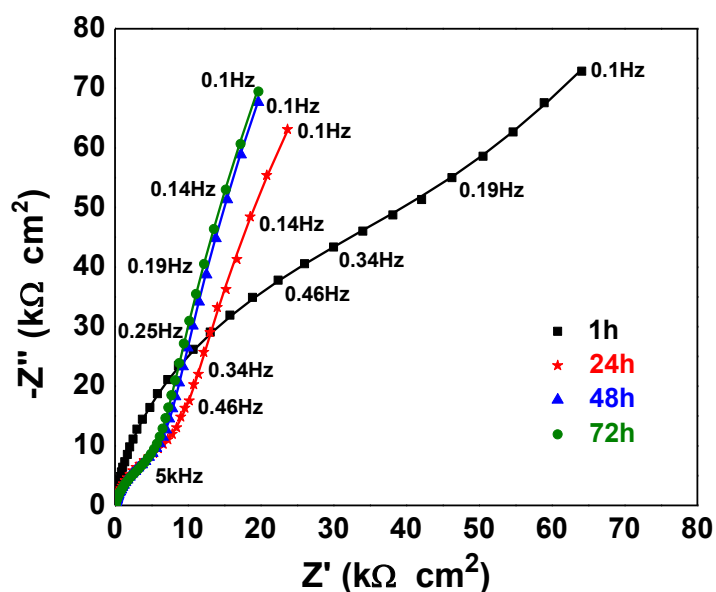
#### 4.2.3.5.3. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Comportamentul la coroziune al probelor de Ti-6Al-7Nb neoxidate și celor oxidate a fost evaluat prin măsurători de spectroscopie de impedanță. Experimentele au fost efectuate după 1 oră de imersie în soluția corozivă (pH 7.4, t 37 °C) pentru a asigura stabilizarea sistemului în timpul măsurării impedanței.

[Figurile 4.9](#) și [4.11](#) prezintă spectrele de impedanță pentru probele investigate. După cum se poate observa cu ușurință în [Figura 4.9](#), aspectul vizual al graficelor Nyquist obținute pentru probele de coroziune în soluție fiziologică Hank reflectă un comportament capacitiv. Pe de altă parte, se poate observa că oxidarea induce o modificare semnificativă a diagramelor de impedanță atât ca formă cât și ca mărime. Astfel, după oxidarea anodică fie în  $\text{CH}_3\text{COOH}$  fie în  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , modulul impedanței crește, datorită formării unui strat pasiv cu proprietăți de barieră pe suprafață.



**Figura 4.9** Graficele Nyquist corespunzătoare coroziunii probelor Ti-6Al-7Nb neoxidate și oxidate după 1 oră imersie în soluție fiziologică Hank (pH 7.4, t 37 °C); simbolurile reprezintă valorile experimentale iar liniile pe cele calculate; Condiții experimentale: potențial de oxidare, 3.0 V; timp de oxidare, 120 min; electrolit, soluții 1M CH<sub>3</sub>COOH sau 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 4.11** Graficele Nyquist pentru coroziune a probelor Ti-6Al-7Nb înregistrate în momente diferite de expunere după imersie în soluție fiziologică Hank (pH 7.4, t 37 °C). Condiții experimentale: potențial de oxidare, 3.0 V; timp de oxidare, 120 min; electrolit, soluție 1 M CH<sub>3</sub>COOH.

**Tabelul 4.4** Valorile parametrilor calculați pentru circuitul echivalent 2RC al aliajului de Ti-6Al-7Nb neoxidat și oxidat anodic, imersat în soluție fiziologică simulată.

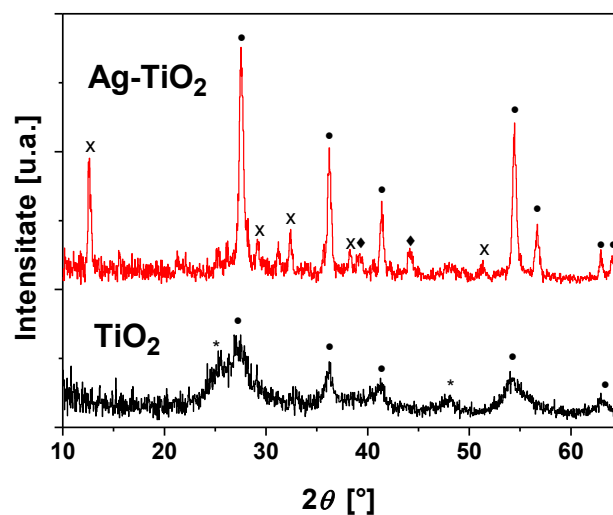
$R_e$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_p$ ( $\mu\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_1$	$C_p$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R_b$ ( $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_b$ ( $\mu\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$n_2$	$C_b$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )
<b>Proba neoxidată (1 h imersie)</b>								
32.11	0.75	14.03	0.986	14.51	0.93	15.71	0.879	22.72
<b>Oxidată la 3.0 V in <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> (1 h imersie)</b>								
26.64	8.65	6.38	0.939	8.27	16.45	0.19	0.903	0.21
<b>Oxidată la 3.0 V in <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> (72 h imersie)</b>								
28.86	0.48	4.29	0.883	4.72	105.79	2.36	0.948	3.19
<b>Oxidată la 3.0 V in <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> (1 h imersie)</b>								
24.37	3.12	5.81	0.901	7.98	12.94	0.11	0.875	0.12
<b>Oxidată la 3.0 V in <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> (72 h imersie)</b>								
25.96	1.02	4.71	0.897	5.64	98.37	2.33	0.939	3.31

### 4.3. Straturi compozite de Ag-TiO<sub>2</sub> cu proprietăți anticorozive și antimicrobiene îmbunătățite depuse pe Ti prin metoda sol-gel

#### 4.3.3.1. Compoziția fazelor, microstructura, proprietățile optice și morfologia acoperirilor

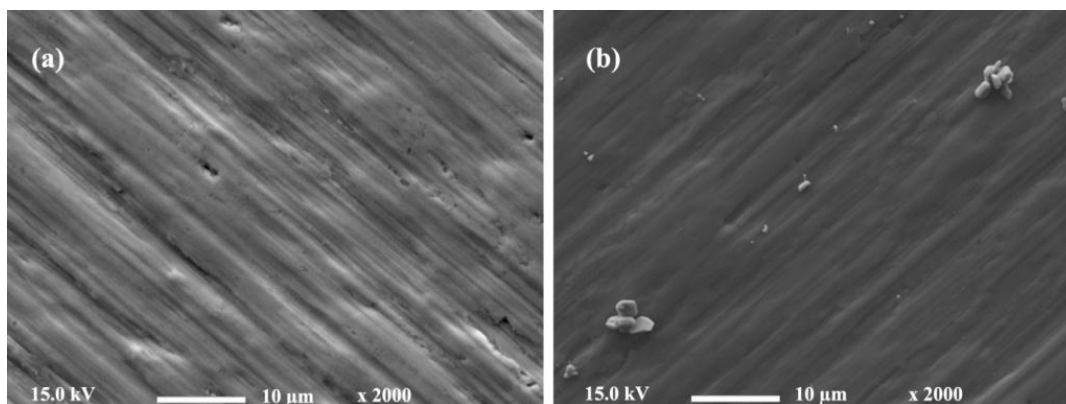
Compoziția de faza și microstructura acoperirilor s-au obținut prin analize XRD. Probele sub formă de pulbere s-au obținut prin uscarea solurilor de TiO<sub>2</sub> și Ag-TiO<sub>2</sub> timp de 12 ore la 100 °C, o temperatură suficientă doar pentru îndepărtarea solventului lichid. Spectrele probelor obținute prin XRD sunt prezentate în [Figura 4.13](#).



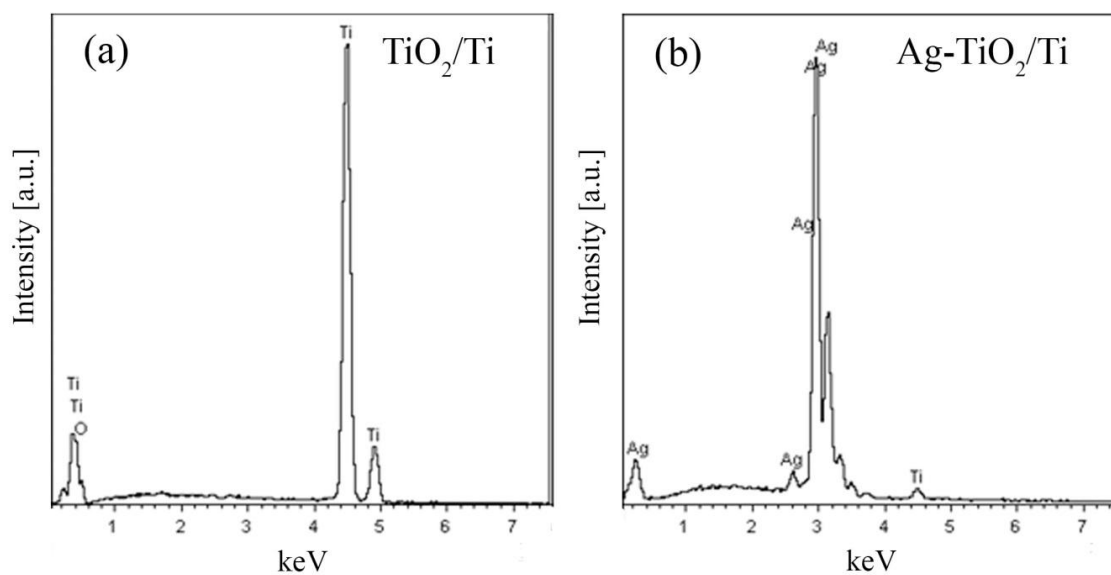


**Figura 4.13** Spectrele XRD pentru pulberile de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Ag-TiO}_2$  obținute prin uscarea solurilor  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Ag-TiO}_2$  timp de 12 ore la  $100^\circ\text{C}$ . Maxime de difracție de (●) rutil, (\*) anatază, (●) argint (x) și azotat de argint și amoniu.

Morfologia și compoziția probelor de titan acoperite cu  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Ag/TiO}_2$  au fost investigate prin analize SEM-EDS. Acoperirile de  $\text{TiO}_2$  sunt omogene prezentând mici pori ([Figura 4.15\(a\)](#)). Câteva urme de zgârieturi sunt încă vizibile după procesul de șlefuire pe hârtie abrazivă, ceea ce indică faptul că grosimea lor nu depășește 100-200 nm.



**Figura 4.15** Imagini SEM ale acoperirilor de (a)  $\text{TiO}_2$  și (b)  $\text{Ag-TiO}_2$  pe substratul de Ti. Spectrul EDS obținut la particula de Ag confirmă prezența acestuia pe suprafața Ti ([Figura 4.16\(b\)](#)).



**Figura 4.16** Analize EDS ale acoperirilor de (a) TiO<sub>2</sub> și (b) Ag-TiO<sub>2</sub> pe substratul de titan. Spectrul (a) a fost obținut în urma acoperirilor cu straturi care formează TiO<sub>2</sub> pe suprafața Ti și spectrul (b) a fost obținut la nanoparticulele de argint din straturile Ag-TiO<sub>2</sub> pe suprafața Ti.

### 4.3.3.2. Caracteristici electrochimice ale acoperirilor

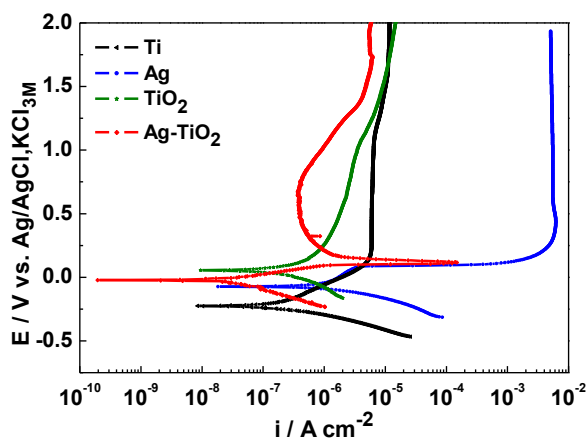
#### 4.3.3.2.1. Rezistența la polarizare și curbe potențiodinamice

Curbele de polarizare potențiodinamice înregistrate pentru probele de Ti și Ag neacoperite, și de Ti acoperite cu diferite straturi de TiO<sub>2</sub> și Ag-TiO<sub>2</sub> sunt prezentate în [Figura 4.17](#), după 1 h și 120 h imersie în soluție Hank, de exemplu, după efectuarea măsurărilor EIS. Valorile parametrilor de coroziune:  $E_{oc}$ ,  $R_p$ ,  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  și pantele Tafel ( $b_a$  și  $b_c$ ), sunt prezentate în [Tabelul 4.5](#).

După stabilizarea  $E_{oc}$ , valorile rezistenței la polarizare în soluție Hank sunt de aproximativ 10 ori mai mari pentru Ti în comparație cu Ag ceea ce indică o rezistență la coroziune mai mare a Ti ([Tabel 4.5](#)). Curba de polarizare pentru Ti reflectă, de asemenea, rezistență la coroziune ridicată în acest mediu ([Figura 4.17](#)). În regiunile Tafel, este prezent un domeniu larg pasiv care se extinde de la 0.5 V până la un potențial anodic ridicat de aproape 8.0 V (în [Figura 4.17](#) acest domeniu este prezentat până la 2.0 V).

**Tabel 4.5** Parametrii de coroziune măsurați în soluție fiziologică simulată, pH 7.4, t 37 °C, pentru probele neacoperite de Ti și Ag, și de Ti acoperite cu diferite straturi de TiO<sub>2</sub> și Ag-TiO<sub>2</sub>. Condiții experimentale: după 1 h și 120 h imersie în soluție Hank (după efectuarea măsurătorilor EIS).

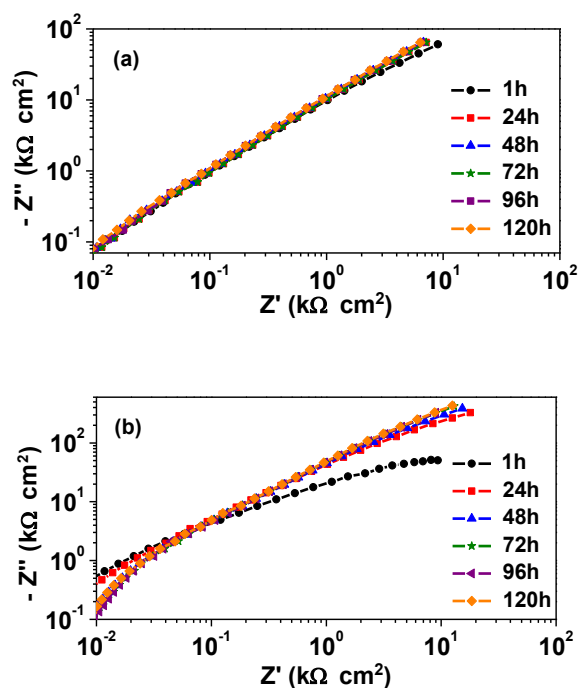
<b>Proba</b>	<b><math>E_{oc}</math></b> (mV vs. Ag/AgCl,KCl <sub>3M</sub> )	<b><math>R_p</math></b> (kΩ cm <sup>2</sup> )	<b><math>E_{corr}</math></b> (mV vs. Ag/AgCl,KCl <sub>3M</sub> )	<b><math>i_{corr}</math></b> (nA cm <sup>-2</sup> )	<b><math>b_a</math></b> (mV/decada)	<b><math>b_c</math></b> (mV/decada)
<b>Probă neacoperită</b>						
<b>Ti</b>	-220	236	-226	101	89	211
<b>Ag</b>	-68	27	-73	237	50	36
<b>Probă acoperită, după 1 h imersie</b>						
<b>TiO<sub>2</sub>/Ti</b>	82	198	54	79	97	97
<b>Ag-TiO<sub>2</sub>/Ti</b>	7	602	-21	15	87	62
<b>Probă acoperită, după 120 h imersie</b>						
<b>TiO<sub>2</sub>/Ti</b>	83	1145	-40	4	85	276
<b>Ag-TiO<sub>2</sub>/Ti</b>	75	1109	-44	4	95	329



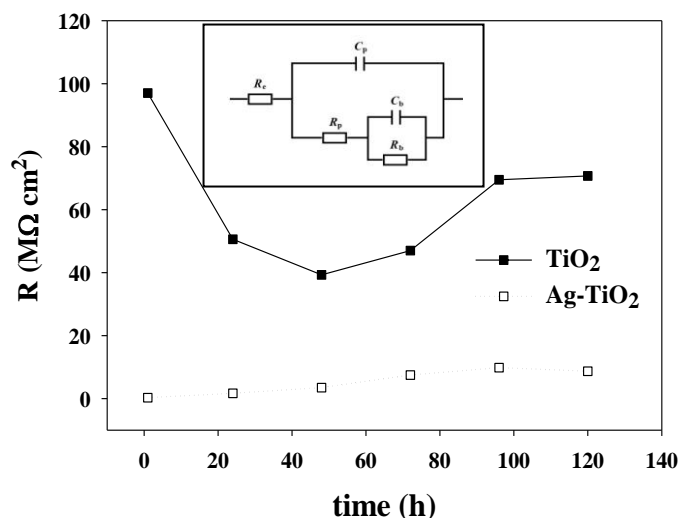
**Figura 4.17** Curbe de polarizare potențiodinamică înregistrate în soluție fiziologică simulată (Hank) pentru probe neacoperite de Ti și Ag, și de Ti acoperite cu straturi de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Ag-TiO}_2$ . Condiții experimentale: timp de stabilizare 1 h la  $E_{oc}$ ; soluția fiziologică simulată, pH 7.4, 37 °C.

#### 4.3.3.2.2. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Unele informații despre mecanismul de protecție la coroziune al acoperirilor depuse și modul în care acestea sunt afectate de imersia în SBF sunt furnizate de măsurătorile EIS. Rezultatele sunt prezentate sub forma unor diagrame Nyquist (Figura 4. 18).



**Figure 4.18** Diagrame Nyquist înregistrate pentru probe de Ti acoperite cu  $\text{TiO}_2$  (a) și  $\text{Ag-TiO}_2$  (b) la diferite perioade de timp în soluție fiziologică simulată (pH 7.4, 37 °C).



**Figura 4.21** Evoluția rezistenței totale prezentată ca sumă a rezistențelor parțiale în funcție de timpul de imersie petrecut în soluția fiziologică simulată. Circuitul electric echivalent folosit pentru interpretarea datelor experimentale de impedanță este prezentat în inset.

Circuitul electric echivalent prezentat în Figura 4.21 (Inset) se bazează pe o structură bistrat a filmului pasiv (un strat interior dens și un strat exterior poros). Se presupune că stratul barieră este compact și manifestă o rezistență foarte mare, în timp ce stratul exterior conține micropori [60].

În acest circuit echivalent,  $R_e$  este rezistența soluției, parametrii  $R_p$  și  $C_p$  descriu reacțiile de la interfața film pasiv poros exterior/soluție, iar parametrii  $R_b$  și  $C_b$  sunt atribuiți proceselor stratului barieră interior cu electrolitul.  $C_b$  și  $C_p$ , elementele reprezentate în ambele circuite precum condensatori, au fost calculate ca elemente de fază constantă (CPEs), reprezentate de termenii  $Q$  și  $n$ . Impedanța CPE este dată de ecuația (4.2) [147], unde  $j$  este un număr imaginari ( $\sqrt{-1}$ ) și  $\omega$  este frecvența unghiulară în  $\text{rad s}^{-1}$ ; în funcție de valoarea exponentului  $n$ . CPE ar putea fi un rezistor cu rezistență  $R$  ( $n = 0$ ); un condensator cu capacitatea  $C$  ( $n = 1$ ); o impedanță Warburg,  $W$  ( $n = 0.5$ ) sau o inductanță,  $L$  ( $n = -1$ ). Valorile  $n$  sunt asociate cu o distribuție neuniformă a curentului ca urmare a defectelor legate de rugozitate și de suprafață.

$$Q = Z_{CPE(\omega)} = [C(j\omega)^n]^{-1} \quad (4.2)$$

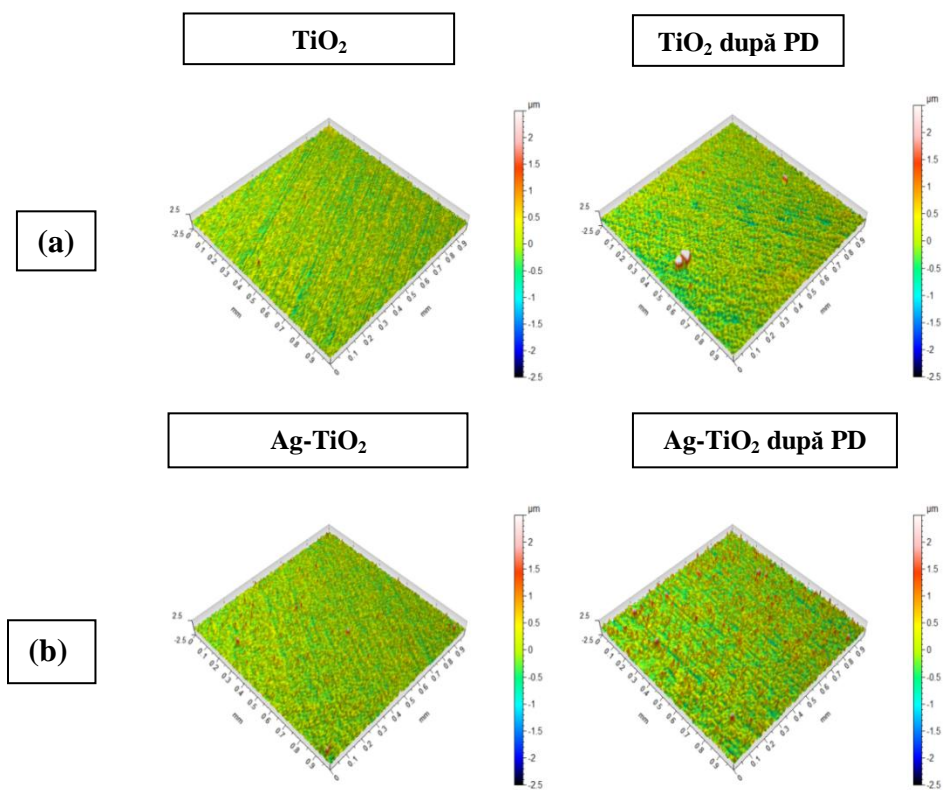
Prin ajustarea datelor experimentale, folosind circuitul echivalent ilustrat în Figura 4.21 (Inset), s-au obținut valorile componentelor circuitului echivalent prezentate în Tabelul 4.6.

**Tabel 4.6** Valorile parametrilor circuitului echivalent calculate în funcție de timpul de imersie petrecut în soluția fiziologică simulată pentru Ti acoperit cu straturi de TiO<sub>2</sub> și Ag-TiO<sub>2</sub>. A se observa diferența dintre R<sub>b</sub> și R<sub>p</sub> în unități.

Timp (h)	Re (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Q <sub>p</sub> (μΩ <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> m <sup>-2</sup> )	n <sub>1</sub>	C <sub>p</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>b</sub> (MΩ cm <sup>2</sup> )	Q <sub>b</sub> (μΩ <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> m <sup>-2</sup> )	n <sub>2</sub>	C <sub>b</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )
<b>TiO<sub>2</sub>/Ti</b>									
1	26	9.8	0.17	0.997	0.16	97.0	18.2	0.898	42.7
24	26	8.4	1.95	0.826	/	50.6	14.8	0.925	25.3
48	22	11.7	0.22	0.961	0.06	39.3	16.1	0.918	28.5
72	20	13.5	0.21	0.934	0.02	47.0	16.2	0.918	29.2
96	21	13.0	2.37	0.928	0.02	69.5	16.1	0.919	29.8
120	22	11.4	0.11	1.000	0.10	70.7	16.3	0.919	30.3
<b>Ag-TiO<sub>2</sub>/Ti</b>									
1	32	62.3	19.90	0.935	12.5	0.3	10.3	0.884	11.8
24	34	57.3	8.49	0.950	5.7	1.7	12.2	0.817	24.1
48	36	138.3	10.40	0.837	2.9	3.5	9.6	0.898	14.3
72	42	154.8	9.34	0.838	2.6	7.5	10.2	0.896	16.8
96	44	152.1	9.69	0.831	2.6	9.8	9.9	0.902	16.3
120	41	112.8	9.24	0.843	2.6	8.7	10.3	0.898	17.1

### 4.3.3.3. Topografia acoperirilor

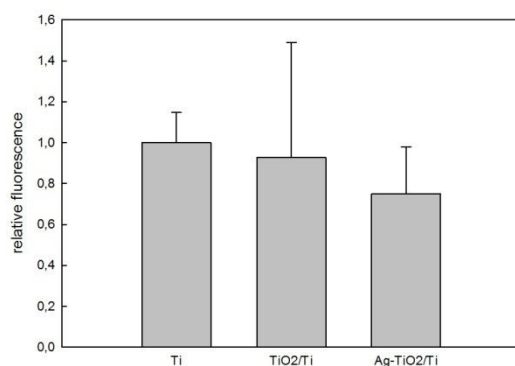
Pentru a determina topografia și rugozitatea suprafețelor, imagini de profilometrie-3D au fost înregistrate pentru probele de Ti cu straturi de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Ag-TiO}_2$  înainte și după teste electrochimice (curbe potențiodinamice (PD)) prezentate în [Figura 4.22](#).



**Figure 4.22** Vedere laterală a substratului de Ti acoperit cu (a)  $\text{TiO}_2$  și (b)  $\text{Ag-TiO}_2$  înainte și după măsurători PD în soluție fiziologică simulată. Probele au fost tratate termic 1 h la  $150\text{ }^\circ\text{C}$  imediat după depunerea straturilor ([Figure 4.17](#)).

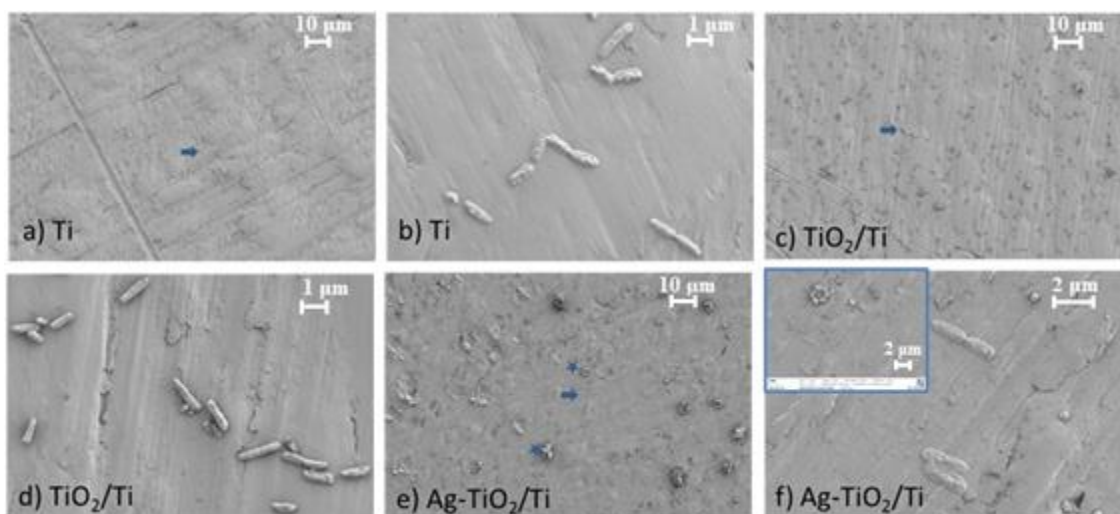
### 4.3.3.4. Aderența bacteriilor la acoperiri

Pentru a investiga proprietățile antibacteriene ale acoperirilor realizate, au fost analizate aderența și morfologia bacteriilor *Pseudomonas aeruginosa*. Aderența bacteriilor la suprafața probelor acoperite cu  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Ag-TiO}_2$  și a probei de Ti neacoperite a fost exprimată ca fluorescență relativă generată de bacteriile atașate ([Figura 4.23](#)). Aderența bacteriilor la suprafața acoperită a fost mai mică față de suprafața neacoperită, însă diferența nu este semnificativă statistic.



**Figure 4.23** Aderența *Pseudomonas aeruginosa* pe Ti neacoperit și Ti acoperit cu straturi TiO<sub>2</sub> și Ag-TiO<sub>2</sub>. Probele au fost incubate cu bacterii 1x10<sup>8</sup> CFU/mL peste noapte la 37 °C.

După test, morfologia bacteriilor a fost analizată prin microscopie electronică (Figura 4.24). Micrografiile SEM arată că numărul bacteriilor prezent este egal în cazul Ti neacoperit și Ti acoperit cu TiO<sub>2</sub>; totuși, pentru stratul Ag-TiO<sub>2</sub> bacteriile par să fie mai puțin numeroase.



**Figura 4.24** Micrografiile SEM cu aderența *Pseudomonas aeruginosa* pe Ti neacoperit și Ti acoperit cu straturi TiO<sub>2</sub> și Ag-TiO<sub>2</sub>. Probele au fost incubate cu bacterii 1x10<sup>8</sup> CFU/mL peste noapte la 37 °C. După testare probele au fost preparate pentru SEM cum este descris în partea experimentală. Mărimi (a,c,e) 1,000×, și (b,d,f) 20,000×. În Inset (f) se pot observa nanoparticule aglomerate de Ag. (a,c,e) Săgețile indică bacteriile iar steluțele particule aglomerate de Ag.

## 5. Acoperiri rezistente la coroziune pentru oțel galvanizat

### 5.3.1. Teste preliminare pe substraturi de Zn acoperite prin metoda sol-gel

Înainte de a studia comportamentul straturilor de SiO<sub>2</sub> depuse pe substraturi din oțel galvanizat, au fost efectuate câteva experimente electrochimice preliminare pe straturi depuse pe plăci de Zn.

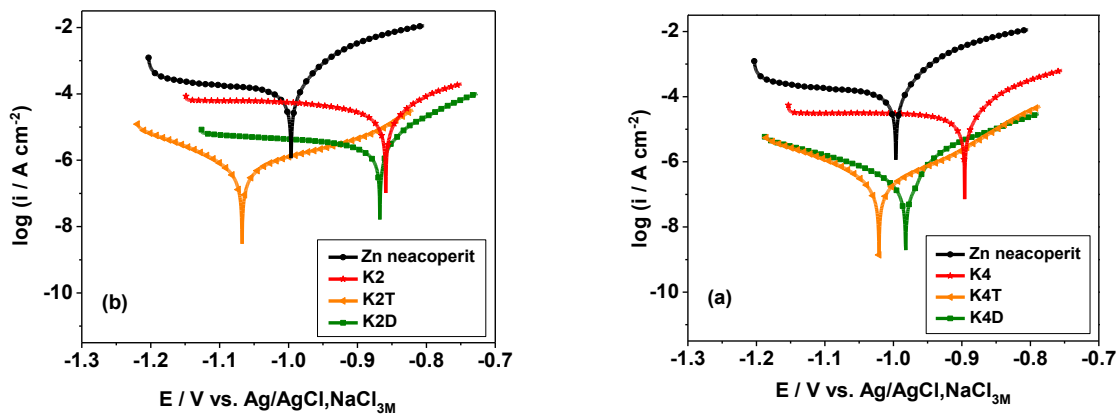


### 5.3.1.1. Măsurători electrochimice

#### 5.3.1.1.1. Curbe de polarizare

Curbele de polarizare au fost înregistrate la o viteză constantă de  $10 \text{ mV min}^{-1}$  într-un interval de  $\pm 200 \text{ mV}$  vs. potențial în circuit deschis. În [Figura 5.3](#) sunt reprezentate curbe de polarizare Tafel pentru probe de Zn și diferite acoperiri de  $\text{SiO}_2$  pe substrat de Zn imersate în soluție  $0.2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  pH 5.0 la  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Valorile potențialului în circuit deschis sunt în jur de  $-1 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{NaCl}_{3\text{M}}$  cu foarte mici variații.

Parametrii electrochimici, cum ar fi potențialul de coroziune ( $E_{\text{corr}}$ ) și densitatea de current de coroziune ( $i_{\text{corr}}$ ) au fost estimați prin extrapolarea pantelor Tafel. Valorile rezultate pentru toate probele sunt prezentate în [Tabelul 5.3](#).



**Figura 5.3** Curbe de polarizare obținute pentru proba de Zn neacoperit și pentru proba de Zn acoperit cu straturi  $\text{SiO}_2$  compacte: (a) două imersări (K2) și (b) patru imersări (K4) hidrofobizate cu TMCiSi (T) sau DMDCiSi (D).

Acoperirile de  $\text{SiO}_2$  realizate cu agent porogen CTAB fără agenți de hidrofobizare TMCiSi sau DMDCiSi prezintă un comportament anticoroziv mai bun față de probele compacte sau de tip Pluronic nehidrofobizate ([Tabelul 5.3](#)). Această concluzie este destul de așteptată ținând cont de accesibilitatea scăzută a sistemului de pori ai straturilor pentru probele de tip CTAB după cum a fost deja raportat [86].

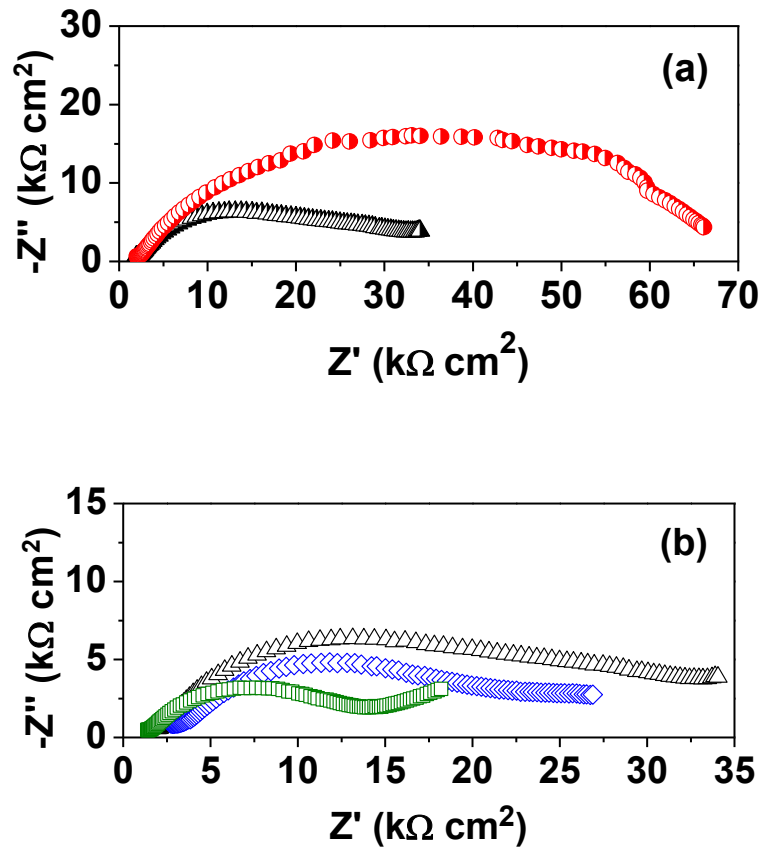
**Tabel 5.3** Parametrii cinetici ai procesului de coroziune obținuți prin regresie liniară folosind interpretarea Tafel a curbelor de polarizare ( $E_{\text{corr}}$  este potențialul de coroziune,  $i_{\text{corr}}$  este densitatea de curent de coroziune,  $E_{\text{oc}}$  este potențialul în circuit deschis,  $P.E.$  este eficiența protecției).

Proba	$E_{\text{corr}}$ [V vs. Ag/AgCl, NaCl <sub>3M</sub> ]	$i_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$E_{\text{oc}}$ [V vs. Ag/AgCl, NaCl <sub>3M</sub> ]	$P.E.$ [%]
<b>Zn neacoperit</b>	-0.996	12.15 ± 0.912	-0.962	-
<b>K2</b>	-0.859	6.427 ± 0.993	-1.020	47.16
<b>K2T</b>	-1.026	0.302 ± 0.014	-1.003	97.51
<b>K2D</b>	-0.867	0.525 ± 0.107	-1.021	95.67
<b>K4</b>	-0.896	1.650 ± 0.220	-1.012	86.41
<b>K4T</b>	-1.021	0.063 ± 0.012	-0.986	99.48
<b>K4D</b>	-0.982	0.039 ± 0.009	-0.998	<b>99.67</b>
<b>C2</b>	-0.864	3.020 ± 0.902	-0.967	75.14
<b>C2T</b>	-1.09	0.329 ± 0.120	-1.033	97.29
<b>C2D</b>	-0.949	0.122 ± 0.024	-0.996	98.99
<b>P2</b>	-0.915	6.107 ± 0.608	-1.006	49.73
<b>P2T</b>	-1.061	0.269 ± 0.029	-0.949	97.78
<b>P2D</b>	-1.072	0.202 ± 0.069	-0.983	98.33

### 5.3.1.1.2. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Figura 5.6 prezintă spectre de impedanță înregistrate pentru diferite probe de Zn acoperite cu SiO<sub>2</sub> după 1 oră de imersare în mediul coroziv (0.2 g L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 5.0).

Diagramele arată un comportament capacitiv cu valori mari ale rezistenței de polarizare ceea ce sugerează o interfață rezistentă la coroziune.



**Figura 5.6** Reprezentări de impedanță Nyquist înregistrate la  $E_{oc}$  a Zn acoperit cu straturi de  $\text{SiO}_2$ . Acoperiri: (a) compacte, două imersări (K2T) (*triunghi gol*); compacte, patru imersări (K4T) (*cerc gol*) și (b) compacte, două imersări (K2T) (*triunghi gol*); cu agent porogen Pluronic, două imersări (P2T) (*romb gol*); cu agent porogen CTAB, două imersări, cu tratament termic după fiecare imersie (C2HT) (*pătrat gol*). Toate probele prezentate au fost hidrofobizate cu  $\text{TMCiSi}$  (T) și corodate în  $0.2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (pH 5.0).

Valorile componentelor circuitului echivalent au fost obținute prin ajustarea datelor experimentale care sunt prezentate în [Tabelul 5.4](#). În acest circuit echivalent,  $R_e$  este rezistența soluției, parametrii  $R_p$  și  $C_p$  descriu reacțiile interfaței film pasiv poros din exterior/soluție, iar parametrii  $R_b$  și  $C_b$  sunt atribuiți proceselor stratului barieră interior la interfața electrolit/film pasiv.

Diagramele de impedanță, în bună concordanță cu pantele Tafel, arată că acoperirile de același tip cu patru straturi (K4T) asigură o protecție mai mare împotriva coroziunii față de acoperirile cu două straturi (K2T), vezi [Figura 5.6\(a\)](#)). În plus, după cum se menționează de asemenea la interpretarea pantelor Tafel, se poate observa că efectul structurii porilor și tratamentul termic asupra rezistenței la coroziune nu este remarcabil ([Figura 5.6\(b\)](#)).

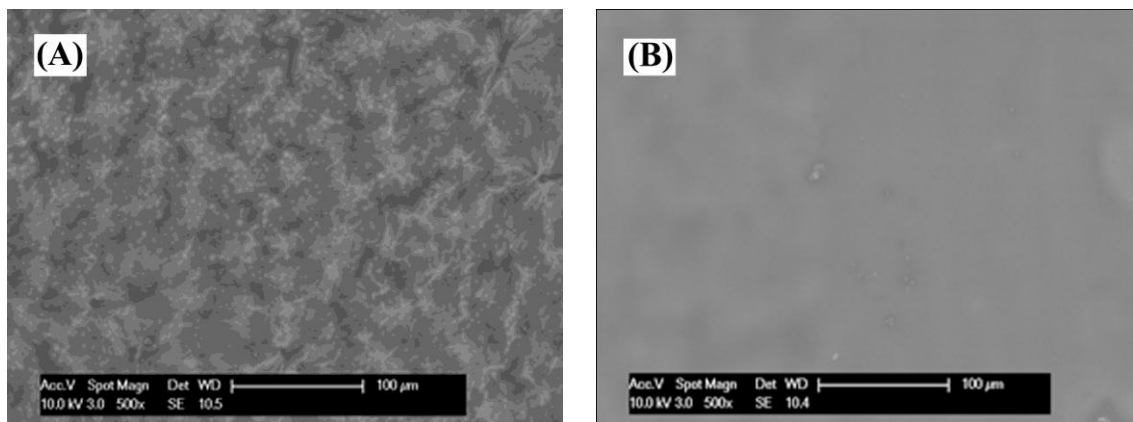
**Tabel 5.4** Valorile calculate ale parametrilor din circuitul echivalent pentru Zn acoperit cu straturi de SiO<sub>2</sub>. Acoperiri: compacte, două imersări (K2T); compacte, patru imersări (K4T); cu agent porogen Pluronic, două imersări (P2T) și cu agent porogen CTAB, două imersări, tratament termic după fiecare imersie (C2HT). Toate probele prezentate au fost hidrofobizate cu TMClSi (T) și corodate în 0.2 g L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 5.0).

Proba	$R_e$ (kΩ cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (kΩ cm <sup>2</sup> )	$Q_p$ (μΩ <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> m <sup>-2</sup> )	$n_1$	$C_p$ (μF cm <sup>-2</sup> )	$R_b$ (kΩ cm <sup>2</sup> )	$Q_b$ (μΩ <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> m <sup>-2</sup> )	$n_2$	$C_b$ (μF cm <sup>-2</sup> )
<b>K2T</b>	0.9	3.98	5.17	0.621	0.48	35.98	0.05	0.856	0.02
<b>K4T</b>	1.4	3.45	1.22	0.519	0.07	65.33	0.03	0.895	0.01
<b>P2T</b>	2.4	7.86	6.52	0.574	0.72	23.48	0.05	0.884	0.02
<b>C2HT</b>	0.6	6.40	2.67	0.576	0.13	10.27	33	0.667	62

### 5.3.2. Acoperiri de SiO<sub>2</sub> pe oțel galvanizat

#### 5.3.2.1. Caracterizarea probelor prin microscopie electronică

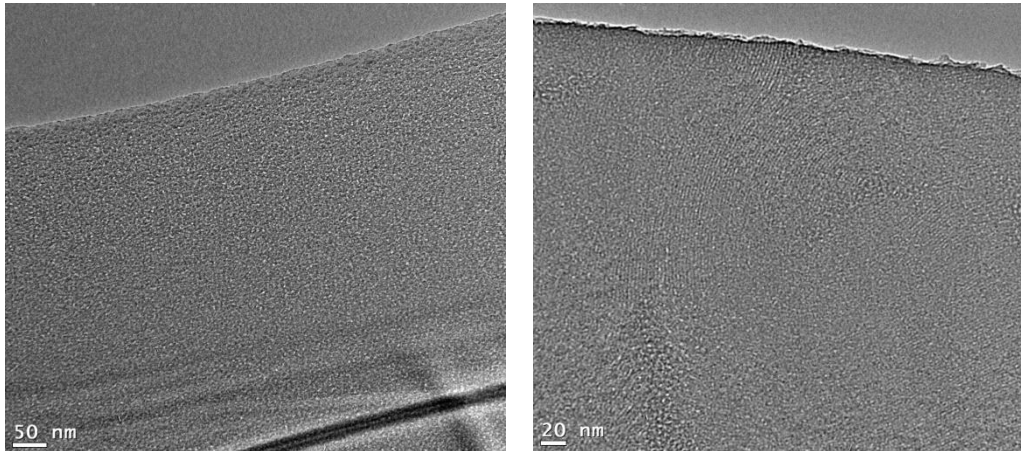
Analizele SEM pentru probele nehidrofobizate cu SiO<sub>2</sub>, agent porogen CTAB, imersate în soluție de benzotriazol (BTA) pentru 30 minute (**Figure 5.10**) indică faptul că suprafețe acoperite mai omogene pot fi observate în cazul substraturilor de oțel galvanizat obținut pe cale electrochimică.



**Figura 5.10** Micrografii SEM ale BTA impregnat în straturi poroase de SiO<sub>2</sub> depuse pe oțel galvanizat termic (A) și electrochimic (B). Agent porogen CTAB, două acoperiri.

### 5.3.2.2. Analiza structurii porilor prin HRTEM

Precizările de mai sus sunt confirmate și de imaginile microscopice prin transmisie de electroni obținute pe substraturi de Si pe care s-au depus straturi de SiO<sub>2</sub> cu agent porogen Pluronic și CTAB (Figure 5.11). Așa cum era de așteptat, probele cu CTAB prezintă pori mai mici față de cele cu Pluronic.

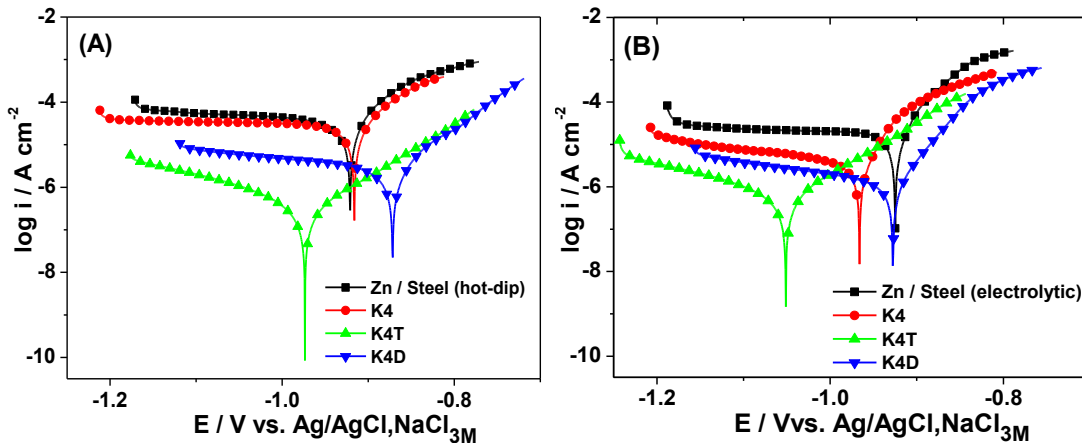


**Figura 5.11** Imagini HRTEM înregistrate pe probe de SiO<sub>2</sub> (un strat) preparate în prezența agentului porogen Pluronic- și CTAB- pe substrat de Si.

### 5.3.2.3. Măsurători electrochimice

#### 5.3.2.3.1. Curbe de polarizare

Curbele de polarizare Tafel pentru probele cu acoperiri SiO<sub>2</sub> compacte (hidrofobizate și nehidrofobizate) sunt prezentate în Figura 5.12. Testele de coroziune au avut loc în 0.2 g L<sup>-1</sup> soluție apoasă de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 5.0).



**Figura 5.12** Curbe Tafel obținute pentru acoperiri SiO<sub>2</sub> compacte. T: TMCISi; D: DMDCISi; K4: compacte, patru straturi SiO<sub>2</sub> depuse pe oțel galvanizat termic (A) și electrolytic (B).

Parametrii electrochimici experimentali obținuți pentru probele investigate care pot caracteriza procesul de coroziune sunt prezentați în [Tabelul 5.5](#).

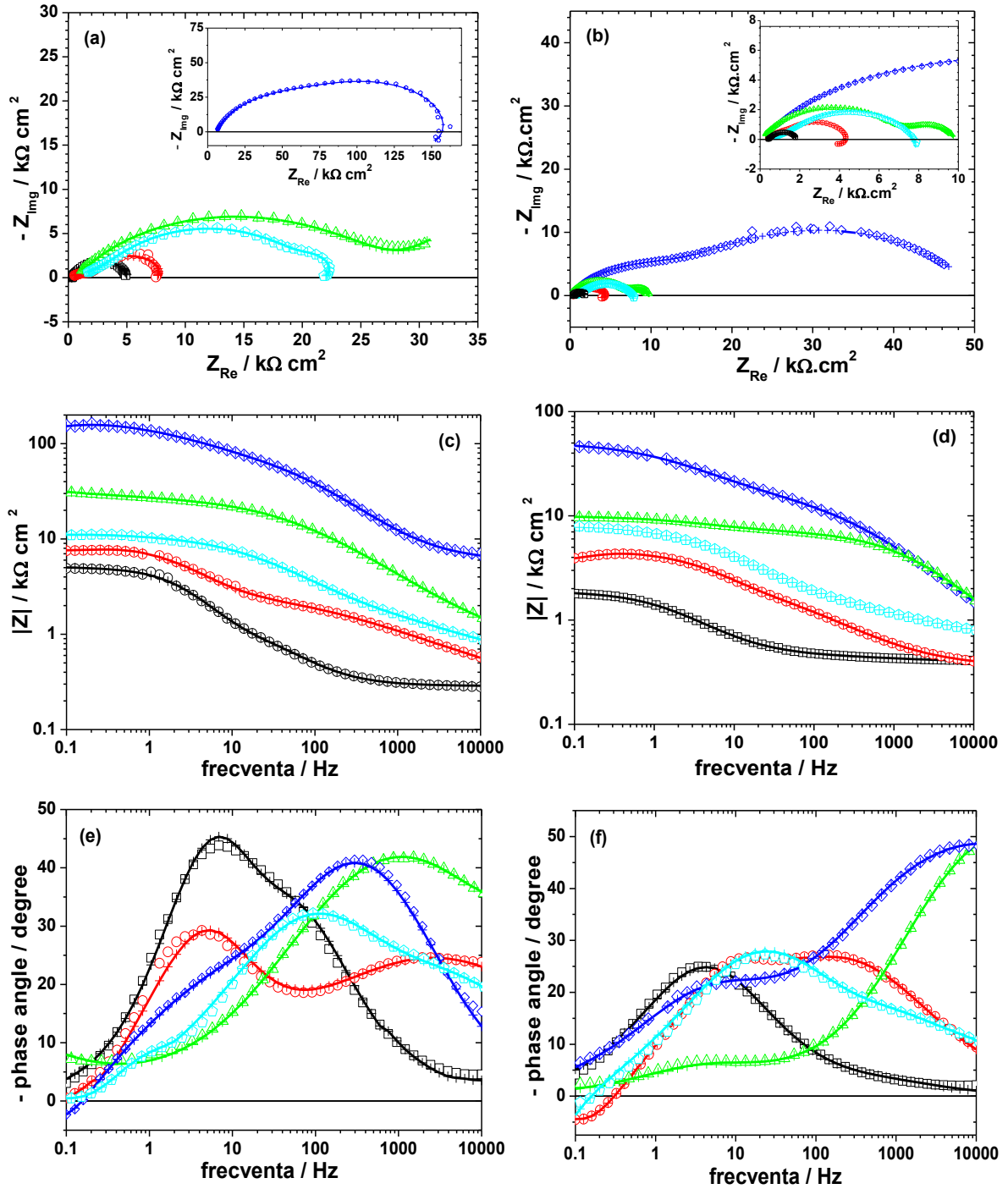
**Tabel 5.5** Rezultatele măsurătorilor electrochimice pe oțel galvanizat acoperit cu straturi sol-gel SiO<sub>2</sub> poroase și compacte.

Proba	$i_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$E_{\text{corr}}$ [V vs. Ag/AgCl]	$b_c$ [V/decadă]	$b_a$ [V/decadă]	$i_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$E_{\text{corr}}$ [V vs. Ag/AgCl]	$b_c$ [V/decadă]	$b_a$ [V/decadă]
	<b>Oțel galvanizat termic</b>				<b>Oțel galvanizat electrolitic</b>			
<b>Zn / Oțel</b>	5.946 ± 0.560	-0.921	0.074	0.033	3.530 ± 0.490	-0.925	0.066	0.028
<b>C2</b>	3.559 ± 0.600	-0.910	0.144	0.048	1.649 ± 0.050	-0.920	0.073	0.026
<b>C2T</b>	0.398 ± 0.001	-1.031	0.119	0.085	0.161 ± 0.019	-1.037	0.055	0.060
<b>C2D</b>	0.199 ± 0.001	-0.982	0.102	0.105	0.074 ± 0.012	-0.980	0.071	0.070
<b>K4</b>	3.130 ± 0.001	-0.916	0.040	0.024	0.850 ± 0.173	-0.966	0.073	0.027
<b>K4T</b>	0.090 ± 0.004	-0.974	0.092	0.073	0.125 ± 0.007	-1.018	0.058	0.101
<b>K4D</b>	0.667 ± 0.012	-0.872	0.132	0.049	0.054 ± 0.001	-0.928	0.094	0.035

### 5.3.2.3.2. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Pentru a înțelege mai bine mecanismul de protecție al straturilor de SiO<sub>2</sub>, au fost înregistrate reprezentări Nyquist și Bode ale probelor de oțel galvanizat pe cale termică acoperite prin metoda sol-gel cu straturi SiO<sub>2</sub> compacte și poroase, în prezența și în absența agentului de hidrofobizare. Acestea sunt prezentate în [Figura 5.17](#).

Valorile fiecărui element din circuitul echivalent au fost calculate folosind programul ZSimpWin 3.21. Circuitele echivalente prezintă interpretări adecvate pentru rezultatele experimentale după cum poate fi observat din [Tabelul 5.17](#).



**Figura 5.17** Spectre de impedanță Nyquist (a, b) și Bode (c, d, e, f) pentru straturi poroase CTAB/ SiO<sub>2</sub> depuse pe oțel galvanizat electrolic (stânga) și termic (dreapta). (□) Zn/oțel; (○) C2; (△) C2T; (◇) C2D; (△) C2-BTA 30 min. Simbolurile corespund datelor experimentale iar linia cruce (—+—) datelor calculate.

**Tabel 5.7** Valorile parametrilor procesului de coroziune calculate pentru probele de oțel galvanizat termic acoperite cu straturi SiO<sub>2</sub> sol-gel poroase (C) și compacte (K).

Proba	$R_e$ (kΩ cm <sup>2</sup> )	$R_{coat}$ (kΩ cm <sup>2</sup> )	$Q_{coat}$ (μF s <sup>n-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	$n_1$	$R_{ct}$ (kΩ cm <sup>2</sup> )	$Q_{dl}$ (μF s <sup>n-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	$n_2$	$\chi^2$
<b>Zn / Oțel (termic)</b>	0.40 ± 0.58	0.08 ± 12.65	40.67 ± 14.66	0.71	1.43 ± 1.25	97.30 ± 6.41	0.72	1.19 10 <sup>-4</sup>
<b>C2</b>	0.32 ± 0.69	1.93 ± 3.37	19.94 ± 1.31	0.56	2.43 ± 3.43	12.78 ± 8.35	0.81	4.16 10 <sup>-5</sup>
<b>C2T</b>	0.09 ± 19.78	7.10 ± 0.73	0.29 ± 3.64	0.69	2.77 ± 2.30	52.45 ± 3.75	0.64	5.11 10 <sup>-5</sup>
<b>C2D</b>	0.10 ± 25.63	17.12 ± 2.65	0.73 ± 5.78	0.62	33.64 ± 2.01	6.33 ± 2.40	0.62	8.85 10 <sup>-5</sup>
<b>C2 BTA 30min</b>	0.64 ± 1.45	1.31 ± 5.64	8.26 ± 4.51	0.56	6.22 ± 1.56	9.30 ± 5.50	0.68	2.01 10 <sup>-4</sup>
<b>K4</b>	0.41 ± 4.40	0.45 ± 2.49	19.75 ± 14.09	0.52	2.20 ± 2.12	98.85 ± 5.05	0.74	5.67 10 <sup>-4</sup>
<b>K4T</b>	0.28 (n.d)	44.38 ± 3.31	0.52 ± 3.30	0.61	41.60 ± 4.39	4.37 ± 3.87	0.65	1.36 10 <sup>-4</sup>
<b>K4D</b>	0.71 ± 7.53	23.02 ± 3.63	0.65 ± 1.73	0.68	30.04 ± 6.18	14.07 ± 12.50	0.51	2.52 10 <sup>-3</sup>



## CONCLUZII

✓ Acoperiri sol-gel cu  $\text{TiO}_2$  și  $\text{Ag-TiO}_2$  au fost sintetizate și depuse pe substrat de titan prin metoda “spin-coating” în vederea creșterii funcționalității suprafeței pentru aplicații biomedicale. Adăția  $\text{AgNO}_3$  în procesul de sinteză a dus la formarea  $\text{Ag-TiO}_2$ . Spectrul UV-Vis a arătat că particulele de argint au modificat absorbția  $\text{TiO}_2$  în domeniul vizibil. Măsurătorile electrochimice de polarizare în soluție fiziologică simulată, pentru straturile depuse, confirmă proprietățile protectoare ale acestora în comparație cu titanul neacoperit. Se observă că ele prezintă o rezistență la polarizare ridicată și o densitate de curent de coroziune mică. Proprietățile antibacteriene ale straturilor depuse au fost investigate în prezența *Pseudomonas aeruginosa*, bacterii care formează un biofilm. Aderența bacteriilor este redusă pe titanul acoperit în comparație cu substratul neacoperit.

✓ Straturi de  $\text{TiO}_2$  au fost obținute pe suprafața substratului de Ti-6Al-7Nb prin oxidare anodică în acid acetic și acid sulfuric. Formarea de  $\text{TiO}_2$  pe substrat de Ti-6Al-7Nb influențează în mod benefic comportamentul la coroziune al acestuia în soluție fiziologică simulată. Probele oxidate în  $\text{CH}_3\text{COOH}$  prezintă pe suprafața lor un strat mai gros de oxid în comparație cu probele oxidate în  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Maximul de difracție aparține fazei rutil însă faza anatază este de asemenea prezentă în structura oxidului. Oxidarea în  $\text{CH}_3\text{COOH}$  pare să fie mai benefică pentru rezistența la coroziune a probelor de Ti-6Al-7Nb, față de oxidarea în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la aceeași concentrație, ducând la valori mai mici ale densității de curent de coroziune.

✓ Au fost preparate acoperiri cu straturi subțiri de dioxid de siliciu (mezoporoase și compacte) pe substraturi de Zn pentru investigații electrochimice preliminare. Rezistența la coroziune a oricărei probe acoperite a fost semnificativ mai bună comparativ cu substratul de Zn nemodificat. Prin aplicarea unor agenți hidrofobizanți ( $\text{DMDCiSi}$  și  $\text{TMCiSi}$ ) s-a observat scăderea densității de curent de coroziune cu un ordin de mărime sau chiar două, atât în cazul straturilor poroase cât și în cazul celor compacte.

✓ În cazul depunerilor de straturi cu dioxid de siliciu pe substrat de oțel galvanizat obținut electrolytic protecția este în general mai bună față de oțelul galvanizat pe cale termică, datorită faptului că straturile de Zn electrolytice sunt mai uniforme, prin urmare și straturile cu dioxid de

siliciu sunt la fel. Straturile de dioxid de siliciu hidrofobe prezentate în această lucrare îmbunătățesc rezistența la coroziune a oțelului galvanizat. În cazul straturilor poroase de dioxid de siliciu cu agent porogen CTAB cele mai bune rezultate au fost când s-a folosit hidrofobizarea cu DMDCiSi, pe când în cazul acoperirilor oțelului galvanizat termic hidrofobizarea cu TMCiSi a avut un efect mai bun decât DMDCiSi.

# ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

## Articole

1. Patrick Ioan Nemes, **Nicoleta Cotolan**, Liana Maria Mureșan, Corrosion Behaviour of Composite Coatings Obtained by Electrolytic Codeposition of Zinc with Nanoparticles of  $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$  Binary Oxides, *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Chemia*, 58 (LVIII), **2013**, 81–93. (IF=0.136)

2. **Nicoleta Cotolan**, Aurel Pop, Daniel Marconi, Oana Ponta, Liana Maria Mureșan, Corrosion Behavior of Titanium Dioxide-coated Ti–6Al–7Nb Surfaces Obtained by Anodic Oxidation in Sulfuric or Acetic Acid, *Materials and Corrosion*, 66, **2015**, 635–642. (IF=1.508)

3. Emoke Albert, **Nicoleta Cotolan**, Norbert Nagy, György Sáfrán, Gabriella Szabó, Liana-Maria Mureșan, Zoltán Hórvölgyi, Mesoporous silica coatings with improved corrosion protection properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 206, **2015**, 102–113. (IF=3.453)

4. **Nicoleta Cotolan**, Simona Varvara, Emőke Albert, Gabriella Szabó, Zoltán Hórvölgyi, Liana-Maria Mureșan, Evaluation of corrosion inhibition performance of silica sol-gel layers deposited on galvanised steel, *Corrosion Engineering Science and Technology*, acceptat. (IF=0.831)

5. **Nicoleta Cotolan**, Mitja Rak, Marjan Bele, Andrej Cör, Liana-Maria Mureșan, Ingrid Milošev, Synthesis of Ag-TiO<sub>2</sub> coatings on titanium substrate by sol-gel method and their characterization, trimis la *Materials Science and Engineering C*. (IF=3.088)

## Conferințe

1. **Nicoleta Cotolan**, Emőke Albert, Erika Nagy, Zoltán Hórvölgyi, Gabriella Szabó, Liana-Maria Mureșan, Corrosion behaviour of silica coated Zn substrates: the role of thickness and thermal treatment of protective layers, *19<sup>th</sup> International Conference on Chemistry*, Baia-Mare, Romania, **2013** November (**prezentare poster**).

2. Albert Emőke, **Nicoleta Cotolan**, Nagy Erika, Hórvölgyi Zoltán, Szabó Gabriella, Liana-Maria Mureșan, The effect of modified silica coatings on the corrosion behaviour of Zn substrates: the role of silylating and templating agents, *19<sup>th</sup> International Conference on Chemistry*, Baia-Mare, Romania, **2013** November (**prezentare poster**).

3. **Nicoleta Cotolan**, Liana Maria Mureșan, Corrosion studies of Ag-TiO<sub>2</sub>-coated Ti-6Al-7Nb surfaces in simulated physiological solution, *4<sup>th</sup> Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe (RSE-SEE)*, Ljubljana, Slovenia, **2013** May (**prezentare poster**).

4. **Nicoleta Cotolan**, Aurel Pop, Daniel Marconi, Oana Ponta, Liana Maria Mureșan, TiO<sub>2</sub>-coated Ti-6Al-7Nb surfaces obtained by anodic oxidation - study of the corrosion behavior, *5<sup>th</sup> Conference on Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems*, Cluj-Napoca, Romania, **2014** September (**prezentare poster**).

5. **Nicoleta Cotolan**, Emőke Albert, Gabriella Szabó, Zoltán Hórvölgyi, Liana-Maria Mureșan, Improvement in the oxidation resistance of zinc coated steel substrates by sol-gel derived silica film, *20<sup>th</sup> International Conference on Chemistry*, Cluj-Napoca, Romania, **2014** November (**prezentare poster**).

6. **Nicoleta Cotolan**, Liana-Maria Mureșan, Marjan Bele and Ingrid Milošev, Synthesis of Ag-TiO<sub>2</sub> coatings on titanium substrate by sol-gel method and their characterization, *5<sup>th</sup> Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe (RSE-SEE)*, Pravets, Bulgaria, **2015** June (**prezentare orală**). Awarded for the Best Young Oral Scientist Presentation.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Velten, D., et al., *Preparation of TiO<sub>2</sub> layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization*. Journal of Biomedical Materials Research, 2002. **59**: p. 18-28.
2. Okazaki, Y., *Effect of friction on anodic polarization properties of metallic biomaterials*. Biomaterials, 2002. **23**: p. 2071-2077.
3. Pan, J., D. Thierry, and C. Leygraf, *Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application* Electrochimica Acta, 1996. **41**: p. 1143-1153.
4. Gonzalez, J.E.G. and J.C. Mirza-Rosca, *Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999. **471**: p. 109-115.
5. Toumelin-Chemila, F., F. Rouellei, and G. Burdairon, *Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium*. Journal of Dentistry, 1996. **24**: p. 109-115.
6. Ochsenbein, A., et al., *Osteoblast responses to different oxide coatings produced by the sol-gel process on titanium substrates*. Acta Biomaterialia, 2008. **4**: p. 1506-1517.
7. Wang, K., H.W. Pickering, and K.G. Weil, *Corrosion Inhibition of Zinc by Benzotriazole with an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**: p. B176-B180.
8. Odnevall, I. and C. Leygraf, *Atmospheric Corrosion, ASTM STP 1239, (American Society for Testing and Materials)*. 1995, Philadelphia, PA.
9. Deslouis, C., M. Duprat, and C. Tournillon, *The kinetics of zinc dissolution in aerated sodium sulphate solutions. A measurement of the corrosion rate by impedance techniques*. Corrosion Science, 1989. **29**: p. 13-30.
60. Milošev, I., et al., *Effect of anodic oxidation on the corrosion behavior of Ti-based materials in simulated physiological solution*. Journal of Applied Electrochemistry, 2013. **43**: p. 645-658.
86. Albert, E., et al., *Mesoporous silica coatings with improved corrosion protection properties*. Microporous and Mesoporous Materials, 2015. **206**: p. 102-113.
147. Raistrick, I.D. and J. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. A John Wiley & Sons. Vol. Second Edition. 1987, New Jersey: A John Wiley & Sons. 1-20.