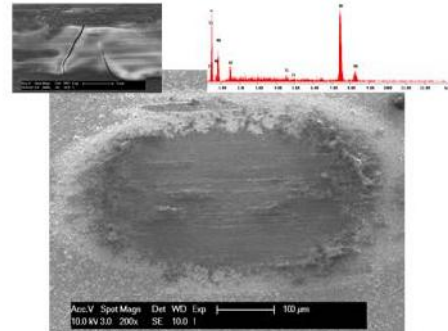
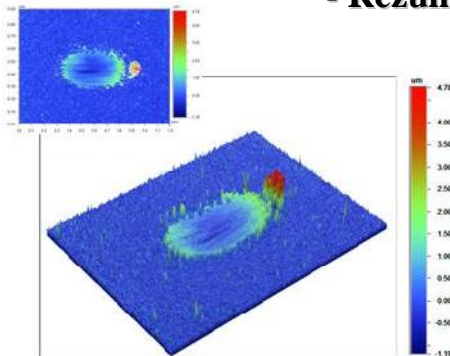


INFLUENȚA TRATAMENTELOR ELECTROCHIMICE A SUPRAFEȚELOR (STRATURI NANOCOMPOZITE ÎN MATRICE DE NICHEL) ASUPRA REZISTENȚEI LA COROZIUNE ȘI UZUR

- Rezumatul tezei de doctorat -



Coordonatori Științifici:

Prof. Dr. Chim. Lidia BENEĂ
Prof. Dr. Ir. Jean-Pierre CELIS

Doctorand:
Ing. Adina Ionica PAVLOV

GALA I – 2012



ROMÂNIA
UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS”
DIN GALAȚI



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

C10695 / 16.10.2012


C ă t r e

Universitatea “ Dunărea de Jos “ din Galați vă face cunoscut că în data de 05.12.2012, ora 11.00, în sala de ședințe a decanatului, Facultatea de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: “INFLUENȚA TRATAMENTELOR ELECTROCHIMICE A SUPRAFETELOR (STRATURI NANOCOMPOZITE ÎN MATRICE DE NICHEL) ASUPRA REZISTENȚEI LA COROZIUNE ȘI UZURĂ”, elaborată de domnul/doamna PAVLOV ADINA-IONICA, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - Ingenieria materialelor.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- 1. Președinte:** Prof.univ.dr.ing. Marian BORDEI
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- 2. Conducător de doctorat:** Prof.univ.dr.chim. Lidia BENEĂ
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- 3. Referent oficial:** Prof.univ.dr. Philippe MARCUS
Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces CNRS-ENSCP,
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, France
- 4. Referent oficial:** Prof.univ.dr. Jean Bernard GUILLOT
Laboratoire Genie des Procédés et Matériaux,
Ecole Centrale Paris, France
- 5. Referent oficial:** Prof.univ.dr.chim. Geta CĂRĂC
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați

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


RECTOR,
RECTORAT
UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS”
DIN GALAȚI
Prof.univ.dr.ing. Julian Gabriel BÎRSAN

Str. Domnească nr.47, cod poștal 800008, Galați, România, Tel.: +40 336. 130. 109, Fax: +40 236. 461. 353

Web: www.ugal.ro e-mail: rectorat@ugal.ro



Valoarea unui om rezidă în ceea ce el dă și în ceea ce el este capabil să primească. Motivul cel mai important al muncii în școală, în universitate, în viață, este plăcerea de a munci și de a obține prin muncă rezultate ce vor folosi comunității.

(Albert Einstein)

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



CUPRINS

MUL UMIRI.....	viii
LISTA DE ABREVIERI.....	x
INTRODUCERE.....	1

PARTEA TEORETIC

Capitolul 1

ANALIZA SINTETIC A REALIZ RILOR ÎN DOMENIUL TEMEI.....	6
1.1. Aspecte generale privind materialele compozite.....	6
1.2. Metode i tehnici diferite de ob inere a straturilor compozite.....	8
1.3. Mecanisme i modelele electro-co-depunerii.....	11
1.4. Faze disperse folosite la ob inerea electrochimic straturilor compozite.....	14
1.5. Factorii care influen eaz procesul de ob inere a straturilor electrodepuse.....	16
1.6. Caracterizarea specific a straturilor compozite în sisteme corozive.....	17
1.7. Caracterizarea specific a straturilor compozite în sisteme tribologice.....	21
1.8. Domeniile de utilizare ale materialelor compozite cu matrice metalic	25
1.9. Concluzii par iale.....	27
1.10. Direc ii de cercetare. Principalele obiective propuse.....	28
1.11. Program de cercetare experimental	29

PARTEA EXPERIMENTAL

Capitolul 2

MATERIALE, METODE I TEHNICI EXPERIMENTALE.....	31
2.1. Materiale.....	31
2.2. Metode i tehnici de ob inere a straturilor nanocompozite.....	39
2.3. Tehnici de caracterizare a straturilor nanocompozite.....	44

Capitolul 3

CINETICA I MECANISMUL ELECTRO-CO-DEPUNERII FAZELOR DISPERSE NANOMETRICE ÎN MATRICE DE NICHEL.....	53
3.1. Mecanismul co-depunerii i corela ii matematice privind co-depunerea fazelor disperse.....	53
3.2. Trasarea curbelor de voltametrie ciclic (CV).....	54
3.3. Trasarea diagramelor de spectroscopie de impedan electrochimic la poten iale catodice (EIS).....	56
3.4. Cantitatea de curent în func ie de timp (Q).....	60
3.5. Concluzii par iale.....	62

Capitolul 4

INFLUEN A PARAMETRILOR ELECTRODEPUNERII ASUPRA PROPRIET ILOR STRATURILOR ELECTRODEPUSE.....	64
--	-----------



4.1. Dependența grosimii de strat de timpul de co-depunere și de densitatea de curent.....	64
4.3. Evaluarea randamentului de co-depunere.....	74
4.4. Concluzii parțiale.....	77
Capitolul 5	
CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ ȘI TOPOGRAFICĂ	78
5.1. Analiza morfologică și compozițională a suprafețelor straturilor electrodepuse de Ni/nano-TiO ₂ (10, 15, 20 gL ⁻¹) prin microscopie electronică (SEM-EDX).....	78
5.2. Analiza morfologică și compozițională a suprafețelor straturilor electrodepuse de Ni/nano-TiC (10, 15, 20 gL ⁻¹) prin microscopie electronică (SEM-EDX).....	85
5.3. Analiza microtopografică prin microscopie de forță atomică (AFM) a suprafețelor straturilor electrodepuse.....	91
5.4. Analiza rugozității cu ajutorul profilometrului optic non-contact a suprafețelor straturilor electrodepuse.....	93
5.5. Caracterizarea structurală prin difracția de raze X (XRD) a suprafețelor straturilor electrodepuse.....	97
5.6. Analiza durității straturilor prin nanoindentare a suprafețelor straturilor electrodepuse.....	101
5.7. Concluzii parțiale.....	105
Capitolul 6	
STUDIUL REZISTENȚEI LA COROZIUNE.....	107
6.1. Variația în timp a potențialului de electrod în circuit deschis (OCP).....	107
6.2. Determinarea rezistenței de polarizare (Rp) din diagramele de impedanță (EIS).....	109
6.3. Evoluția rezistenței de polarizare (Rp) în funcție de concentrația de nanoparticule de TiO ₂	113
6.4. Concluzii parțiale.....	114
Capitolul 7	
STUDIUL REZISTENȚEI LA UZUR AL STRATURILOR NANOCOMPOZITE.....	115
7.1. Evaluarea parametrilor mecanici.....	116
7.2. Măsurători profilometrice a urmelor de uzur	121
7.3. Analize SEM-EDX asupra urmelor de uzur	132
7.4. Concluzii parțiale.....	139
Capitolul 8	
STRATURI NANOCOMPOZITE CU ACTIVITATE ELECTROCATALITICĂ : STUDIU PRELIMINAR.....	140
8.1. Activitatea electrocatalitică a materialelor pe bază de Ni.....	140
8.2. Materiale, metode și tehnici experimentale pentru determinarea activității electrocatalitice.....	141
8.3. Trasarea curbelor de polarizare catodice.....	143
8.4. Studiul preliminar comparativ al activității electrocatalitice de suprafață prin măsurători de impedanță de spectroscopie electrochimică	145
8.5. Concluzii parțiale.....	148

Capitolul 9	
CONCLUZII GENERALE.....	149
Capitolul 10	
PERSPECTIVE DE VIITOR.....	155
Capitolul 11	
CONTRIBUŢII PERSONALE.....	156
Capitolul 12	
REALIZĂRILE TIINŢIFICE ÎN DOMENIUL TEMEI DE CERCETARE.....	157
REFERINŢE BIBLIOGRAFICE.....	159





UNIUNEA EUROPEANĂ

GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRUFondul Social European
POSDRU 2007-2013Instrumente Structurale
2007-2013

OIPOSDRU



MUL UMIRI

Această lucrare este rezultatul studiilor de cercetare efectuate în cadrul Centrului de Competențe (Cercetare) Interfețe - Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES), Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați coordonată de Prof. Dr. Lidia BENEĂ în colaborare cu Grupul de Cercetare Ingineria Suprafețelor (SURF), Departamentul de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Universitatea Catolică din Leuven coordonată de Prof. Dr. Ir. Jean-Pierre CELIS.

Doresc să adresez sincere mulțumiri doamnei Prof. Dr. Lidia BENEĂ, pentru sprijinul și atenția îndrumătoare din care am beneficiat pe toată durata elaborării acestei lucrări și pentru că am avut oportunitatea de a mă dezvolta ca cercetător.

Vreau să mulțumesc colectivului de cercetători ai Universității Catolice din Leuven, Departamentul de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Grupului de Cercetare Ingineria Suprafețelor (SURF) și în special domnului Prof. Dr. Jean-Pierre CELIS care mi-a acordat un sprijin științific esențial pentru realizarea acestei teze de doctorat.

Mulțumesc referenților oficiali, Domnului Prof. Dr. Philippe MARCUS, Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces CNRS-ENSCP, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Franța, Prof. Dr. Jean Bernard GUILLOT, Laboratoire Genie des Procédés et Matériaux, Ecole Centrale Paris, Franța și Doamnei Prof. Dr. Geta Cârâc, Facultatea de Științe și Mediu (UDJG) pentru onoarea de a face parte din comisia de analiză a tezei de doctorat și mulțumesc Domnului Prof. Dr. Marian BORDEI decan al Facultății de Ingineria Materialelor și a Mediului (UDJG) care a acceptat să fie președintele comisiei.

Aduc mulțumiri Proiectului POSDRU – 88/1.5/S/61445 - Eficientizarea activității studenților din cadrul ciclului de studii doctorale-EFICIENT pentru suportul financiar prin acordarea unei burse doctorale și posibilitatea unui stagiu de cercetare extern, esențial finalizării acestei lucrări.

Se aduc mulțumiri Proiectului C2-02 / 01 / 03 / 2012 - Suprafețe funcționale obținute prin electrodepunerea nanofazelor disperse ceramice cu metale (Co, Ni, Zn, Cu) în vederea creșterii rezistenței la coroziune și tribocoroziune pentru materiale utilizate în industria nucleară.

Doresc să mulțumesc colectivului și colegilor de la Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului pentru sprijinul moral, pentru că au fost alături de mine și m-au încurajat.

Calde mulțumiri familiei mele pentru căldura și ajutorul acordat de-a lungul anilor, care deseori m-au impulsivat, întrebându-mă „când termin această lucrare”.

Nu în ultimul rând, mulțumesc prietenului meu care a fost mereu acolo când am avut nevoie de el și care a fost un mare sprijin în elegând importanța realizării acestei teze de doctorat.



INTRODUCERE

Teza de doctorat prezintă activitatea de cercetare referitoare la straturi nanocompozite în matrice de nichel cu faze disperse nanometrice de oxid de titan și carbură de titan, care se încadrează în domeniul de doctorat **Ingineria Materialelor**. Acest domeniu s-a dezvoltat ca urmare a necesității obținerii unor materiale avansate și a îmbunătățirii proprietăților cu scopul de a putea fi folosite în diferite arii ale industriei și medicinei.

Lucrarea de doctorat a avut ca scop obținerea prin metoda electrochimică a straturilor nanocompozite cu matrice metalică de nichel cu caracteristici mecanice superioare datorită adaosului de particule nanometrice de oxid de titan și carbură de titan. Straturile nanocompozite obținute electrochimic au fost caracterizate din punct de vedere morfologic, structural și topografic. S-a urmărit și caracterizarea din punct de vedere al creșterii rezistenței la coroziune, la uzur prin frecare, precum și activitatea electrocatalitică comparativ cu acoperirile de nichel pur.

Teza de doctorat intitulată **„Influența tratamentelor electrochimice a suprafețelor (straturi nanocompozite în matrice de nichel) asupra rezistenței la coroziune și uzur”** este structurată în două părți: **partea teoretică** și **partea experimentală** urmate de concluziile generale și perspective, contribuții personale și realizări științifice în domeniul temei totalizând 12 capitole, 180 pagini, 105 figuri, 19 tabele și au fost utilizate 136 de referințe bibliografice.

Primul capitol intitulat **„ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR ÎN DOMENIUL TEMEI”** prezintă o sinteză a realizărilor în domeniul straturilor compozite privind definirea, clasificarea metodelor generale de obținere și caracterizare, prezentarea metodelor de studiu a rezistenței la coroziune și uzur, precum și a utilizărilor acestor materiale. Tot în acest capitol se sintetizează mecanismele de electro-co-depunere a fazelor disperse cu matricile metalice. Sinteza realizărilor în domeniu a condus la stabilirea obiectivelor științifice a prezentei teze de doctorat în domeniul obținerii, optimizării parametrilor și caracterizării straturilor nanocompozite în matrice de nichel cu faze disperse nanometrice de oxid de titan (TiO_2) și carbură de titan (TiC), astfel încât contribuțiile originale să fie de interes științific internațional.

În **al doilea capitol** care se numește **„MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE”**, conform obiectivelor științifice stabilite se evidențiază materialele, metodele și tehnicile experimentale utilizate pentru: obținerea straturilor nanocompozite prin metode electrochimice și optimizarea parametrilor, caracterizarea fizico-chimică și mecanică a acestora în vederea corelării proprietăților cu parametrii optimi de obținere și domeniile posibile de utilizare.

Capitolul trei cu titlul **„CINETICĂ ȘI MECANISMUL ELECTRO-CO-DEPUNERII FAZELOR DISPERSE NANOMETRICE ÎN MATRICE DE NICHEL”** s-a concentrat pe studiul cineticii și mecanismului electro-co-depunerii fazelor disperse nanometrice de oxid de titan și carbură de titan în matrice de nichel prin trasarea curbelor de voltametrie ciclică, spectroscopie de impedanță electrochimică la diferite potențiale catodice și curbe amperometrice de înregistrare a curentului și cantității de electricitate în funcție de timp la potențial catodic conform protocolului experimental stabilit. Capitolul se finalizează cu concluziile parțiale ale studiului.



În **capitolul patru** cu denumirea „**INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTRODEPUNERII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR ELECTRODEPUSE**” se discută influența parametrilor electro-co-depunerii asupra proprietăților straturilor nanocompozite obținute prin procesul electrochimic. Se discută, astfel, despre influența densității de curent, timpului de electrodepunere ca și concentrației de nanoparticule din soluția de electrolit asupra calității straturilor nanocompozite, din punct de vedere al grosimii de strat, uniformității și aderenței. pH-ul soluției, viteza de agitare ca și temperatura electrolitului au fost pstrate constante conform protocolului experimental. Capitolul se încheie cu concluziile parțiale.

Capitolul cinci intitulat „**CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ ȘI TOPOGRAFICĂ**” se ocupă cu analiza atât a suprafețelor cât și a secțiunilor transversale a straturilor electrodepuse, realizată prin microscopie electronică cu scanare (SEM) cuplată cu analizorul de raze X dispersate (EDX) și analiza microtopografică a suprafețelor straturilor electrodepuse prin microscopie de forță atomică (AFM).

Analiza microtopografică privind rugozitatea suprafețelor straturilor electrodepuse cu profilometrul optic a permis compararea parametrilor de rugozitate a acestora și corelarea lor cu parametrii de obținere.

Analiza cristalinității prin difracție de raze X (XRD) a pus în evidență includerea particulelor în matricea de nichel și efectul lor asupra modificării morfologiei cristalelor matricei de nichel. Tot în acest capitol se prezintă și analiza durității straturilor prin nanoindentare. Toate aceste rezultate sunt raportate și comparate cu realizările altor cercetători. La finalul capitolului s-au trasat câteva concluzii parțiale.

În **capitolul șase** intitulat „**STUDIUL REZISTENȚEI LA COROZIUNE**” se analizează comparativ comportamentul la coroziune în absența factorilor perturbatori mecanici (uzura) în soluție de clorură de sodiu, prin variația în timp a potențialului de electrod în circuit deschis (OCP), determinarea rezistenței de polarizare (R_p) din diagramele de impedanță, evoluția în timp a diagramelor de impedanță la potențial liber (EIS), evoluția în timp a rezistenței de polarizare (R_p) în funcție de concentrația de nanoparticule de TiO_2 , conform protocolului experimental. Acest capitol este urmat de concluziile parțiale.

Capitolul șapte cu titlul „**STUDIUL REZISTENȚEI LA UZURĂ A STRATURILOR NANOCOMPOZITE**” descrie comportamentul la uzură prin frecare a straturilor electrodepuse obținute. S-au aplicat metode *in-situ* precum evoluția coeficientului de frecare în funcție de concentrația de nanoparticule. S-au folosit diferite forțe de frecare, frecvențe de oscilație și un număr de cicluri constant pentru toate sistemele studiate. S-au aplicat apoi, metodele *ex-situ* de investigare morfologică (SEM – EDX) și topografică (profilometrul optic non-contact) pentru evaluarea adâncimii urmelor de uzură comparative pe sistemele nanocompozite obținute. În finalul capitolului sunt prezentate concluziile parțiale asupra rezultatelor rezistenței la uzură.

Capitolul opt cu denumirea „**STRATURI NANOCOMPOZITE CU ACTIVITATE ELECTROCATALITICĂ : STUDIU PRELIMINAR**” prezintă un studiu preliminar asupra posibilității de utilizare a straturilor nanocompozite în matrice de nichel ca materiale catodice în procesul electrocatalitic de obținere a hidrogenului. Hidrogenul este în continuare considerat drept un combustibil curat, de aceea dezvoltarea materialelor avansate ca și catalizatori cu activitate electrocatalitică este de mare interes actual. Astfel, producerea hidrogenului prin electroliza apei este considerată ca o metodă sustenabilă, capabilă să utilizeze surse de energie regenerabile. Capitolul face o scurtă introducere asupra importanței domeniului, prezintă testele de activitate electrocatalitică a straturilor nanocompozite în soluție alcalină și rezultatele obținute comparate cu realizările altor cercetători.



Capitolul nou prezintă concluzii generale asupra rezultatelor experimentale ale tezei de doctorat în domeniul obinerii și caracterizării straturilor nanocompozite în matrice de nichel cu fază dispersă de oxid de titan și carbură de titan.

În **capitolele zece - doisprezece** sunt prezentate perspectivele de viitor și noi direcții de cercetare, sunt enumerate contribuțiile personale aduse prin prezenta teză de doctorat, precum și realizările științifice prin participarea la manifestările științifice internaționale și publice.

Partea experimentală din capitolele trei, patru, șase și opt a fost realizată în cadrul Centrului de Competențe (Cercetare) Interfațe - Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES), Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

Partea experimentală din capitolele cinci și șapte a fost realizată, prin acordul de colaborare existent în cadrul Grupului de Cercetare Ingineria Suprafeței (SURF), Departamentul de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Universitatea Catolică din Leuven, Belgia.



Capitolul 1**ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR ÎN
DOMENIUL TEMEI****1.9. Concluzii parțiale**

În scopul realizării acestei lucrări s-a pornit de la analiza sintetică a celor mai recente documente științifice publicate în domeniu pe plan național și internațional de cercetătorii științifici.

Din literatura de specialitate rezultă o varietate de particule cum ar fi TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , SiC , SiO_2 , TiC , ZrO_2 , WC , au fost electrodepuse cu unele metale.

Cercetarea în obținerea de straturi nanocompozite prin co-depunerea electrochimică a particulelor fine cu matrice metalică, polimerică și ceramică a fost investigată de către numeroși cercetători.

Motivul privind alegerea metodei de electro-co-depunere a straturilor nanocompozite este evidențiat prin interesul crescut substanțial în ultimele două decenii din cauza faptului că straturile nanocompozite pot oferi proprietăți diferite, cum ar fi rezistența la uzură, protecție ridicată la coroziune și la oxidare pentru o suprafață electrodepusă.

Mecanismul electro-co-depunerii constă în transportul particulelor pe suprafața catodului din soluția de electrolit și încorporarea în metal prin reducerea ionilor adsorbiți pe suprafața lor. Mecanismul a fost dezvoltat în urma investigațiilor particulelor de dimensiuni micrometrice pe diferite tipuri de straturi compozite.

Procesul de electro-co-depunere depinde de o serie de parametri cum ar fi cantitatea de particule încorporate, caracteristicile particulelor, compoziția bazei de electrolit, densitatea de curent, temperatura, agitarea și pH-ul.

După cum s-a observat și în alte studii, coroziunea este un fenomen nedorit deoarece produce pagube imense în toate domeniile de activitate și este un proces spontan de distrugere a acestora, în urma interacțiunilor chimice, electrochimice și biochimice cu mediul extern.

1.10. Direcții de cercetare. Principalele obiective propuse

Realizarea unei analize documentare privind stadiul actual al cercetărilor pe plan național și internațional referitoare la straturile compozite.

Studiul mecanismului electrodepunerii a fazelor disperse nanometrice de oxid de titan și carbur de titan în matricea metalică de nichel.

Optimizarea parametrilor de lucru (densitatea de curent, timpul de electrodepunere, concentrația de nanoparticule inclus în electrolit, pH-ul soluției, viteza de agitare, temperatura din baia de electrolit) în vederea obținerii straturilor nanocompozite.

Obținerea straturilor nanocompozite în matrice de nichel prin procesul de electrodepunere, folosind fazele nanometrice de TiO_2 și TiC .

Caracterizarea morfologic-compozițională a straturilor prin microscopie electronică (SEM-EDX).

Analiza microtopografică prin microscopie de forță atomică (AFM).

Caracterizarea structurală prin difracția de raze X (XRD).

Analiza rugozității cu ajutorul profilometrului optic non-contact a straturilor electrodepuse cu TiO_2 și TiC în funcție de densitatea de curent și timpul de electrodepunere.

Analiza durității straturilor prin nanoindentare.



Studii privind comportarea la coroziune comparativ a straturilor electrodepuse prin metode electrochimice: evaluarea potențialului liber (OCP), determinarea rezistenței la polarizare (R_p) prin trasarea curbelor de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), evoluția rezistenței de polarizare în funcție de concentrația de nanoparticule din stratul nanocompozit.

Studiu preliminar asupra posibilității de utilizare a straturilor nanocompozite în matrice de nichel ca materiale catodice în procesul electrocatalitic de obținere a hidrogenului în soluție alcalină.

Studii privind comportarea la uzur prin frecare a straturilor electrodepuse prin aplicarea metodelor *in-situ* (evoluția coeficientului de frecare în funcție de forța aplicată, frecvența și numărul de cicluri) și a metodelor *ex-situ* de caracterizare a urmelor de uzur prin microscopie electronică și profilometrie (2D și 3D).

1.11. Program de cercetare experimental

S-a desfășurat în două centre de cercetare după cum urmează:

Centrul de Cercetare (Competențe): Interfețe – Tribocoroziune – Sisteme Electrochimice (CC-ITES), Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, România.

- 1) Au fost preparate soluțiile folosite la cinetica electro-co-depunerii, la obținerea straturilor nanocompozite pe suport din oțel inoxidabil și la studiul comportării la coroziune.
- 2) S-a pregătit suportul folosit pentru co-depunere (oțel inoxidabil): tăiere, curățare, degresare, decapare, izolare, cântărire înainte și după electrodepunere.
- 3) S-a urmărit optimizarea parametrilor atât la cinetica cât și la depunerea electrochimică (volumul de electrolit în celula electrochimică, distanța dintre anod și catod, pH soluțiilor de electrolit, densitatea de curent, timpul de co-depunere, concentrația de nanoparticule, tipul de nanoparticulă folosită, viteza de agitare, temperatura din baia de electrolit).
- 4) S-au obținut straturile prin metoda electrodepunerii la diferite concentrații de oxid de titan și carbură de titan în soluția de electrolit aplicând diferite densități de curent și diferiți timpi de co-depunere.
- 5) A fost investigat comportarea la coroziune a straturilor nanocompozite în soluție corozivă prin metode electrochimice.
- 6) S-a studiat efectul electrocatalitic.
- 7) Rezultatele obținute au fost interpretate cu diferite programe de simulare a datelor experimentale urmate de corelarea lor.

Grupul de Cercetare Ingineria Suprafețelor (SURF), Departamentul de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Universitatea Catolică din Leuven, Belgia.

- 1) Au fost caracterizate din punct de vedere morfologic, structural și topografic straturile obținute prin procesul de electrodepunere în laboratorul (CC-ITES-UDJG / România).
- 2) S-a studiat comportamentul uzurii prin frecare a straturilor obținute prin aplicarea unor forțe normale (F_N) diferite, frecvențe de oscilare impuse și numărul de cicluri constant.
- 3) Urmele de uzur obținute au fost investigate cu ajutorul SEM-EDX și profilometrului optic non-contact.



Capitolul 2

MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

2.1. Materiale

2.1.1. Matricea metalică de nichel (Ni)

Nichelul a fost ales ca material de prob deoarece este un metal comun cu multe aplicații industriale, utilizate pentru aplicații decorative și straturi funcționale [41, 81].

Are caracteristici mecanice bune, rezistență la temperatură mai mare ca a fierului, este maleabil și ductil. Este rezistent în general în medii cu temperaturi ridicate cu acțiune corozivă [82]. Nickelul se utilizează în industria electrotehnică pentru contacte electrice, în construcția tuburilor electronice și pentru termometre rezistive. O largă utilizare are și în industria aparatelor (foto și de măsurare) când se utilizează ca un lac negru pentru realizarea scrilor și reperelor [82].

Nichelul mai este folosit pentru a oferi durabilitate pe monede, bijuterii, pe circuite ca un strat de barieră, pe benzi de oel, în sistemele de canalizare, în aplicațiile aerospațiale, în compozite ca o fază dispersată și co-depusă. Datorită ductilității, straturile electrodepuse cu nichel pot combina proprietăți anticorozive cu un comportament rezistent la uzură din cauza durității și consolidării cu particule încorporate cum ar fi alumina, titanina sau carbura de siliciu. Particulele pot fi încorporate pentru a îndeplini anumite proprietăți mecanice, electrice, piezoelectrice, magnetice și chiar fluorescente sau fotocatalitice în strat [84].

Pentru obținerea electrochimică a straturilor nanocompozite cu matrice de nichel s-au folosit două tipuri diferite de nanoparticule: oxid de titan și carbură de titan. Oxizii de obicei, au suprafața hidrofilă, în timp ce carburile prezintă o suprafață hidrofobă.

2.1.2. Faza dispersă de oxid de titan (TiO₂)

Oxidul de titan (TiO₂) este un important material semiconductor cu multe aplicații, cum ar fi ca pigmenți, vopseluri, filtre optice, senzori chimici, materiale de sterilizare. Acest gamă largă de aplicații se datorează în principal proprietăților structurale și electronice. Alte proprietăți importante ale acestui oxid sunt: indice de refracție ridicat, stabilitate chimică, precum și activitate fotocatalitică și dispozitive fotovoltaice [86-93].

Formele de cristalizare ale TiO₂ sunt: *anatas*, *rutil* și *brookit* [86, 87, 93, 95, 96]. Dimensiunea și forma particulelor de TiO₂ influențează proprietățile funcționale, suprafața specifică, temperatura de tranziție și stabilitatea diferitelor faze. În plus, proprietățile optice, texturale și catalitice depind de faza cristalină, dimensiunea cristalitelor și porozitatea [86]. Anatasul și rutilul au structura tetragonală, iar brookitul are structură ortorombică, după cum se pot observa în figura 2.1. Anatasul și brookitul sunt faze metastabile, iar faza rutil este cea mai stabilă fază.

Faza anatas este considerată una dintre cele mai bune fotocatalizatoare, având o activitate remarcabilă și proprietăți non-toxice. De asemenea este folosit în celule solare fotochimice și ca senzori de gaze. Rutilul are rezistivitate și constantă dielectrică mare, fiind utilizat în fabricarea condensatoarelor în dispozitive microelectronice. Este un material biocompatibil [95].



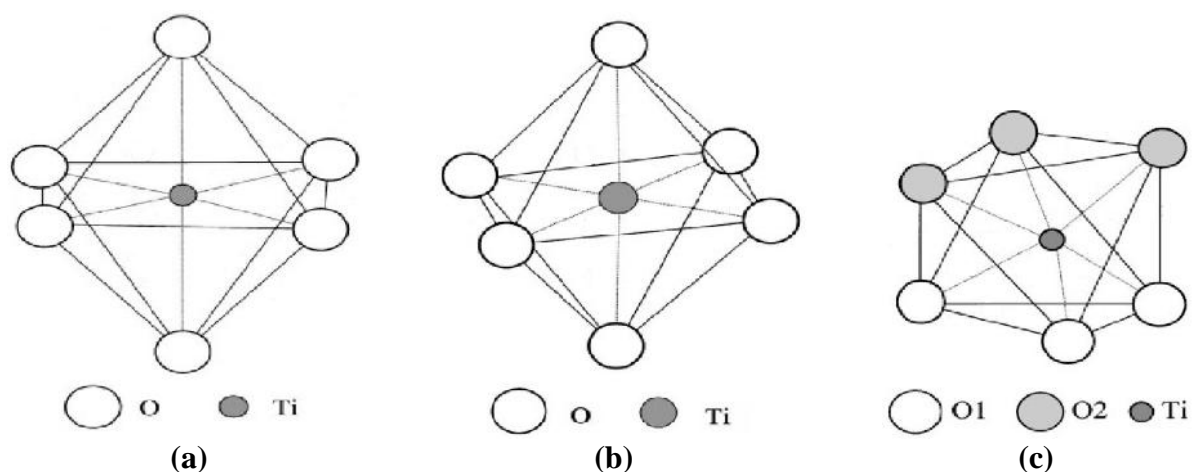


Fig. 2.1. Structura cristalină a celor trei faze de cristalizare ale TiO_2 :
(a) anatas; (b) rutil; (c) brookit [96]

Pentru realizarea straturilor nanocompozite în această lucrare s-a folosit ca prim faz dispers nanoparticule de TiO_2 , achiziționate de la Hefei Kaier Nanometer Technology & Development Co., Ltd, cu aspectul prezentat conform cu figura 2.2.



Fig. 2.2. Particule nanometrice de TiO_2

Caracteristicile fizico - chimice ale nanoparticulei de TiO_2 achiziționate pentru studiul experimental se regăsesc în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Caracteristicile fizico - chimice ale oxidului de titan

Caracteristici	Specificații tehnice
Culoare	Alb
Morfologie	Pudr
Puritate	> 99.99 %
Structur cristalin	Anatas
Dimensiunea specifică a suprafeței	140 m ² /g
Dimensiunea particulei	10 nm
Densitatea la 20°C	3.9 g/cm ³
Punctul de topire	1830 – 1850 °C
Punctul de fierbere	2500 – 3000 °C

2.1.3. Faza dispers de carbur de titan (TiC)

Cea de-a doua faz dispers folosit pentru realizarea straturilor nanocompozite în matrice de nichel a fost carbura de titan, achizi ionat de la Hefei Kaier Nanometer Technology & Development Co. Ltd. (figura 2.3).

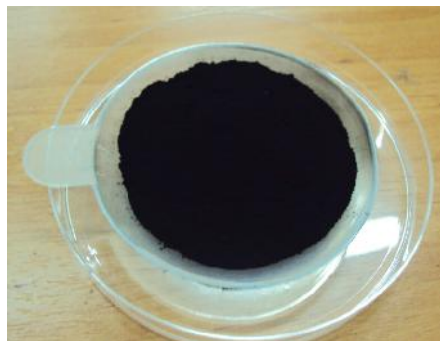


Fig. 2.3. Particule nanometrice de TiC

Caracteristicile fizico - chimice ale nanoparticulei de TiC achizi ionate în această lucrare se reg sesc în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Caracteristicile fizico - chimice ale carburii de titan

Caracteristici	Specifica ii tehnice
Culoare	Neagr
Morfologie	Pudr
Puritate	> 99.0 %
Structur cristalin	Cubic
Dimensiunea specific a suprafe ei	23 m ² /g
Dimensiunea particulei	50 nm
Densitatea la 20 °C	4.93 g/cm ³
Punctul de topire	3050 – 3230 °C
Punctul de fierbere	4800 °C

Carbura de titan (TiC) este utilizat pe scar larg ca particul de ranforsare pentru a fabrica compozite cu matrice metalic datorit durit ii, iner iei chimice, punctului de topire ridicat i stabilit ii. Compozitele care con in matrice metalic cu carbur de titan se pot caracteriza printr-o rezisten la uzur bun cu un coeficient relativ sc zut [98, 99].

Compozitele metalice care con in TiC au o conductivitate electric foarte bun [99]. Nanocompozitele Ni-TiC sunt folosite pentru îmbun t irea rezisten ei la uzur a aliajelor dure, rulmen i, duze, instrumente de t iere [38]. În general Ti este *hexagonal* ca i metal, dar TiC are structura *fcc* adic are fe ele centrate cubice, dup cum se poate observa în figura 2.4.

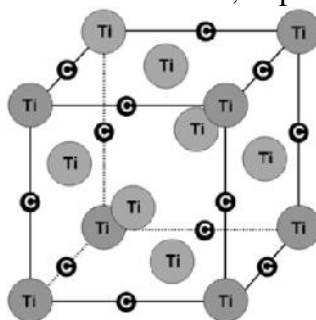


Fig. 2.4. Structura cristalin a carburii de titan [101]

2.1.4. Suportul folosit pentru co-depuneri

Materialele suport folosite pentru electro-co-depunere au fost probe plane de oel inoxidabil (304), cu grosimea de 2 mm a c rui compozi ie chimic i propriet i mecanice sunt redade în tabelul 2.3. i tabelul 2.4. Probele de oel inoxidabil (304) au fost t iate pentru electrodepuneri la dimensiunea de 80 mm x 50 mm, suprafa a activ fiind bine delimitat .

Tabelul 2.3. *Compozi ia chimic a o elului inoxidabil 304 achizi ionat*

Compozi ie chimic [%]									
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Cu	Mo
0.013	0.490	1.140	0.031	0.006	8.030	18.21	0.027	0.240	0.140

Tabelul 2.4. *Propriet ile mecanice ale o elului inoxidabil 304 achizi ionat*

O el inox	Rezisten a la curgere [N mm ⁻²]	Rezisten a la rupere [N mm ⁻²]	Elonga ia [%]	Duritate HV
304	301	664	520	164

2.1.5. Electroli ii utiliza i

În tabelul 2.6 este prezentat solu ia care a fost folosit la studiul cineticii electro-co-depunerii i la co-depunerea straturilor.

Tabelul 2.6. *Compozi ia solu iei de electrolit utilizat*

Nr. crt.	Tipul de reactiv	Concentra ia de reactiv folosit [g/L]
1.	NiSO ₄ x 7 H ₂ O	200 g/L
2.	NiCl ₂ x 6 H ₂ O	50 g/L
3.	H ₃ BO ₃	30 g/L

Efectul componen ilor din solu ia de electrolit:

- Clorura de nichel* favorizeaz dizolvarea anodului prin reducerea polariz rii, îmbun t e te eficien a catodului i conductivitatea electric a solu iei, mic oreaz m rimea cristalelor, m re te tensiunea intern a depunerilor [81, 83].
- Sulfatul de nichel* contribuie la apari ia con inutului de ioni de nichel, îmbun t e te dizolvarea anozilor i m re te conductivitatea electrolitului [83].
- Acidul boric* serve te ca un tampon slab într-o solu ie de nichelare i controleaz pH-ul. În absen a unui tampon la temperaturi obi nuite, stratul tinde s formeze cr p turi. Acidul boric este non-volatil i stabil, ajut la uniformizarea stratului [83].

2.2 Metode i tehnici de ob inere a straturilor nanocompozite

2.2.1. Celula electrolitic i modul de lucru

Pentru m sur rile electrochimice s-a utilizat un poten iostat tip VoltaLab PGZ 100 conectat la un calculator dup cum se poate observa în figura 2.6. Aceast etap a lucr rii a fost realizat în cadrul Centrului de Competen e (Cercetare): Interfe e – Tribocoroziune – Sisteme Electrochimice (CC-ITES).





Fig. 2.6. Set-up-ul utilizat la cinetica electro-co-depunerii:
(a) poten iostat VoltaLab PGZ100 conectat la un calculator; (b) celula electrolitic

2.2.2. Protocolul experimental

a) Protocolul experimental utilizat la studiul cineticii electro-co-depunerii:

Preg tirea catodului (WE):

- proba cilindru de Cu folosit ca proba de lucru;
- suprafata de 10 cm^2 i cu contact electric;
- suprafata a care se studiaz , bine definit , iar celelalte suprafate e izolate;
- înainte de imersare în solu ia de electrolit, proba a fost cur at mecanic, decapat i degresat chimic, sp lat foarte bine cu apa distilat , apoi uscat cu aer cald.

Preg tirea anodului (CE):

- proba cilindru de Ni pur cu contact electric folosit ca matrice metalic ;
- înainte de imersare în solu ia de electrolit, proba a fost degresat cu alcool i sp lat cu ap distilat , apoi uscat cu aer cald.

Electrod de referin (RE):

- calomel saturat SCE ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl), $E = + 244 \text{ mV vs. NHE}$ la 25°C .

Celula de electroliz :

- cu pere i dubli pentru a p stra temperatura dorit ;
- con ine cei trei electrozi (WE, CE, RE);
- volum de 300 mL de solu ie;
- sistem de agitare electromagnetic;
- pozi ionarea electrozilor la aceea i distan la fiecare m sur toare;
- con ine un termometru pentru a controlul temperaturii a solu iei de electrolit.

Parametrii de lucru:

- $\text{pH} = 4.04$;
- temperatura = $42 \pm 1^\circ\text{C}$;
- agitare magnetic = 300 rpm.

M sur tori electrochimice:

- curbe de voltametrie ciclic (în absen a i în prezen a fazei disperse);
- curbe de spectroscopie de impedan electrochimic (EIS) la poten ial catodic (în absen a i în prezen a fazei disperse);
- cantitatea de curent în func ie de timp (Q) la poten ial catodic (în absen a i în prezen a fazei disperse).

b) Protocolul experimental utilizat la ob inerea straturilor electro-co-depuse:

Preg tirea catodului (WE):

- proba plan de o el inox 304 folosit ca proba de lucru;
- suprafata de 25 cm^2 i cu contact electric;



- suprafața a care se studiază, bine definită, iar celelalte suprafețe izolate;
- înainte de imersare în soluția de electrolit, proba a fost curățată mecanic, decapată și degresată chimic, spălată foarte bine cu apă distilată, apoi uscată cu aer cald.

Pregătirea anodului (CE):

- proba plană de Ni pur cu contact electric folosit ca matrice metalică;
- înainte de imersare în soluția de electrolit, proba a fost degresată cu alcool și spălată cu apă distilată, apoi uscată cu aer cald.

Electrod de referință (RE):

- calomel saturat SCE ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl), $E = + 244 \text{ mV vs. NHE}$ la 25°C .

Celula de electroliză:

- cu pereți dubli pentru a păstra temperatura dorită;
- conține cei trei electrozi (WE, CE, RE);
- volum de 450 mL de soluție;
- sistem de agitare electromagnetic;
- poziționarea electrozilor la distanță paralelă la fiecare în parte;
- conține un termometru pentru controlul temperaturii a soluției de electrolit.

Parametrii de lucru:

- densitățile de curent folosite au fost 40, 60 și $72 \text{ mA}/\text{cm}^2$;
- timpul de co-depunere a fost 15 și 30 min;
- concentrațiile de fază disperse folosite au fost Ni/nano- TiO_2 (10, 15, 20 gL^{-1}) și Ni/nano-TiC (10, 15, 20 gL^{-1});
- temperatura bătăi de electrolit a fost de $45 \pm 1^\circ\text{C}$;
- pH-ul soluției a fost 4.04;
- cu agitare magnetică de 450 rpm.

Metode electrochimice:

- pentru probele obținute la densitatea de curent de $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ s-au măsurat curbe de coulometrie la diferiți timpi de electro-co-depunere (în absența și în prezența fazei disperse) cu ajutorul potențostatului VoltaLab PGZ100 conectat la un calculator (s-a impus o densitate de curent pentru a obține o grosime de strat predefinit măsurându-se evoluția potențialului funcție de timpul de co-depunere);

- iar pentru probele obținute la densitățile de curent de 60 și $72 \text{ mA}/\text{cm}^2$ s-a utilizat potențostatul PRT 20-2 care nu a fost conectat la un calculator și nu s-au putut înregistra măsurători electrochimice.

Au fost obținute următoarele straturi:

straturi de nichel pur definite

- Ni/nano- TiO_2 (0 gL^{-1}) pentru compararea cu straturile nanocompozite cu TiO_2 ;
- Ni/nano-TiC (0 gL^{-1}) pentru compararea cu straturile nanocompozite cu TiC;
- Ni pur pentru compararea cu straturile nanocompozite cu TiO_2 și TiC;

straturi nanocompozite cu o concentrație de 10 gL^{-1} nanoparticule de oxid de titan în soluția de electrodepunere definite - Ni/nano- TiO_2 (10 gL^{-1});

straturi nanocompozite cu o concentrație de 15 gL^{-1} nanoparticule de oxid de titan în soluția de electrodepunere definite - Ni/nano- TiO_2 (15 gL^{-1});

straturi nanocompozite cu o concentrație de 20 gL^{-1} nanoparticule de oxid de titan în soluția de electrodepunere definite - Ni/nano- TiO_2 (20 gL^{-1});

straturi nanocompozite cu o concentrație de 10 gL^{-1} nanoparticule de carbur de titan în soluția de electrodepunere definite - Ni/nano-TiC (10 gL^{-1});

straturi nanocompozite cu o concentrație de 15 gL^{-1} nanoparticule de carbur de titan în soluția de electrodepunere definite - Ni/nano-TiC (15 gL^{-1});

straturi nanocompozite cu o concentrație de 20 gL^{-1} nanoparticule de carbur de titan în soluția de electrodepunere definite - Ni/nano-TiC (20 gL^{-1}).



2.3. Tehnici de caracterizare a straturilor nanocompozite

2.3.1. Grosimea straturilor electrodepuse prin cânt ărire

Instrumentul de m sur ă utilizat a fost microbalan a analitic . Analiza grosimii straturilor electrodepuse s-a realizat prin cânt ărire a probelor folosind formulele 2.1 i 2.2 pentru calcul:

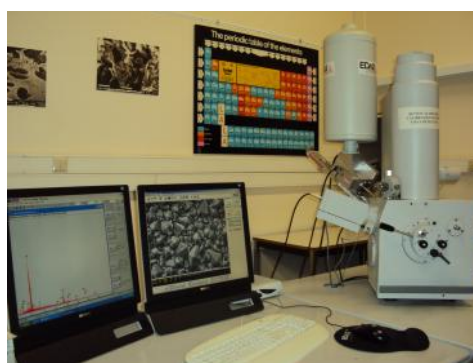
$$G = \frac{m_d}{S} \quad (2.1)$$

$$\Delta G = \frac{G}{\rho_{Ni}} \times 10^4 \quad (2.2)$$

unde: **G** - grosime strat (g/cm²);
m_d - masa depus ă (g);
S - suprafa a activ ă (cm²);
G - grosime strat (μm);
ρ_{Ni} - densitatea nichelului (g/cm³).

2.3.2. Grosimea straturilor prin microscopie electronic ă cu scanare ă sec iune transversal

În figura 2.7 (a) este prezentat microscopul cu scanare electronic ă cuplat cu analizorul de raze X dispersate, Philips XL 30 FEG apar in ănd Departamentului de Metalurgie i Ingineria Materialelor (MTM), KU Leuven cu care a fost caracterizat ă grosimea straturilor.



(a)



(b)

Fig. 2.7. (a) Microscopul cu scanare electronic ă Philips XL 30 FEG;
 (b) Probe pentru m surarea grosimi straturilor electrodepuse

2.3.3. Caracterizarea morfologic ă i compozi ional ă a suprafe elor straturilor prin microscopie electronic ă (SEM-EDX)

Cu ajutorul microscopului cu scanare electronic ă cuplat la analizorul de raze X dispersate (Philips XL 30 FEG) prezentat ăn figura 2.7 (a) a fost caracterizat ă morfologia i compozi ă chimic ă a suprafe ei straturilor de nichel pur i suprafe ei straturilor nanocompozite ob inute electrochimic.

2.3.4. Analiza microtopografică prin microscopie de for atomic (AFM) a suprafețelor straturilor electrodepuse

Analiza suprafețelor cu ajutorul AFM s-a efectuat în cadrul laboratorului Departamento de Superficies Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), Spania, utilizând aparatul Agilent Picoplus 5500 (figura 2.8). Măsurătorile au fost efectuate în modul tapping.



Fig. 2.8. Microscopul de for atomic Agilent Picoplus 5500 [105]

2.3.5. Analiza microtopografică a suprafețelor straturilor cu profilometrul optic non-contact Wyco NT 3300

Măsurarea rugozității s-a realizat atât cu microscopul de for atomic cât și cu profilometrul optic non-contact Wyco NT 3300 cu interferometrie de lumină albă și programul soft Vision (versiunea 2.210) conform figurii 2.9. Acest aparat poate măsura suprafețe de la 0.1 nm la 2 mm ce poate reda imagini 2D și 3D și aparține Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), KU Leuven.



Fig. 2.9. Profilometru optic non-contact Wyco NT 3300

2.3.6. Analiza structurală cu difractometrul de raze X - Seifert 3003 T

În figura 2.10 se poate observa difractometrul Seifert 3003 T din cadrul Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), KU Leuven, cu ajutorul căruia s-a pus în evidență orientarea preferențială a planelor cristaline în straturile de nichel și diminuarea acestei orientări preferențiale la straturile nanocompozite ca urmare a înglobării nanoparticulelor de TiO_2 și TiC .





Fig. 2.10. Difractometrul de raze X Seifert 3003 T

2.3.7. Analiza durității prin nanoindentare cu nano-durimetru CSM

Analiza durității straturilor de nichel și a nanocompozitelor a fost realizată cu ajutorul nano-durimetrului CSM Indentation 3.71 echipat cu o cameră color (figura 2.11) aparținând Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), KU Leuven.



Fig. 2.11. Nano-durimetru CSM Indentation 3.71

2.3.8. Evaluarea rezistenței la coroziune

Pentru caracterizarea comportării la coroziune a straturilor electro-depuse s-a folosit un potențostat / galvanostat VoltaLab PGZ 100 din cadrul Centrului de Competențe (Cercetare) CC-ITES (figura 2.13).

S-a folosit o celulă electrochimică cu pereți dubli pentru a menține temperatura constantă cu un volum de soluție de 350 mL și care conține trei electrozi: electrod de lucru (W.E.) fiind proba testată pe a cărei suprafață s-a făcut măsurarea, contraelectrodul (C.E.) grila de platină circulară, Ag/AgCl (soluție saturată de KCl) care are valoarea stabilă a potențialului de +199 mV față de electrodul normal de hidrogen (NHE).

Sistemul este conectat la computer pentru a înregistra datele experimentale dotat cu un program de lucru (Voltmaster) și un soft de analiză a datelor (Origin). Probele de analizat au fost izolate cu rînduri spațiate cu apă distilată înainte de imersarea în soluția de testare.

Tehnicile de investigare conform protocolului de lucru au constat din:

- evoluția potențialului liber $E(t)$ variată în timp a potențialului de electrod (WE) în circuit deschis (OCP);
- determinarea rezistenței de polarizare, R_p , și a coroziunii prin polarizare liniară în jurul OCP ± 40 mV;
- trasarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) la potențial liber, în curent alternativ cu $A = 10$ mV, cu frecvența de la 100 kHz la 10 mHz.



Fig. 2.13. Set-up utilizat la comportarea la coroziune cu poten iostatul VoltaLab PGZ100 conectat la un calculator

A fost selectat solu ia coroziv de NaCl (0.5M) cu pH = 5.16 (fiind considerat unul din cele mai corozive medii apoase), pentru a studia comportamentul la coroziune al straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ comparativ cu stratul de Ni pur.

2.3.9. Studiul efectului electrocatalitic

Testele de activitate electrocatalitic a straturilor nanocompozite în solu ie alcalin au fost realizate cu ajutorul unui poten iostat / galvanostat VoltaLab PGZ 100 din cadrul Centrului de Competen e (Cercetare) CC-ITES folosindu-se acela i sistem de evaluare a rezisten ei la coroziune prezentat în figura 2.13.

Ca solu ie alcalin s-a folosit NaOH 0.5 M cu pH-ul de 11.90 la un volum de solu ie în celula electrochimic de 350 mL.

Protocolul de lucru a constat din:

- trasarea curbelor de polarizare catodic (PD) viteza de baleiere a poten ialului fiind de 1, 5 și 10 mV/sec.;
- trasarea diagramelor de spectroscopie de impedan electrochimic (EIS) la poten iale impuse de 1000 și -1200 mV, în curent alternativ cu A = 10 mV, cu frecven a de la 100 kHz la 10 mHz.

2.3.10. Comportarea straturilor electrodepuse la uzur prin frecare

În figura 2.14 este reprezentat set-up-ul utilizat la investigarea testelor de uzur prin frecare din cadrul Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), KU Leuven, Belgia.



Fig. 2.14. Set-up-ul utilizat la realizarea testelor de uzur prin frecare



Pionul de frecare folosit la testele de uzur a fost bila de alumin cu diametrul de 10 mm de gradul G 10 (Ceratec Technical Ceramics BV).

În timpul testelor au fost continuu monitorizați parametrii mecanici precum: forța normală, forța tangențială, coeficientul de frecare, numărul de cicluri, frecvența de oscilare și amplitudinea de deplasare.

Protocolul de evaluare a comportamentului la uzur prin frecare constantă în condiții in-situ mecanice înându-se cont de forța normală aplicată asupra straturilor nanocompozite (1N, 3N și 5N), frecvența de oscilare (1Hz și 5Hz), un timp de rotație constant de 10000 de cicluri și amplitudinea de 200 μm.

Urmă de uzur rezultat în urma frecării a fost analizat cu ajutorul profilometrului optic non-contact Wyco NT 3300 (prezentat în figura 2.9) pentru calcularea adâncimii urmelor de uzur. Caracterizarea morfologică și compozițională s-a realizat cu ajutorul SEM-EDX (prezentat în figura 2.7 a) pe diferite regiuni ce aparțineau urmelor de uzur.



Capitolul 3

CINETICA I MECANISMUL ELECTRO-CO- DEPUNERII FAZELOR DISPERSE NANOMETRICE ÎN MATRICE DE NICHEL

Scopul lucrării în această parte a studiului constă în realizarea de electrodepuneri în matrice de nichel, în care se includ particule nanometrice de oxid de titan și carbură de titan. Studiul va urmări influența fazelor disperse nanometrice de TiO_2 și TiC prin metode electrochimice cum sunt curbele de voltametrie ciclică, curbele de spectroscopie de impedanță electrochimică și tranziente ale curentului în funcție de timpul impus. Toate aceste măsurări au fost realizate în cadrul Centrului de Cercetare (Competențe): Interfețe – Tribocoroziiune – Sisteme Electrochimice (CC-ITES), Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

3.2. Trasarea curbelor de voltametrie ciclică (CV)

Pentru studiul prin voltametrie ciclică, la bornele circuitului a fost aplicată o tensiune ce a pornit de la un potențial de electrod de $-1,8 \text{ V}$ (vs SCE), a atins valoarea de $-0,2 \text{ V}$ (vs SCE) și apoi s-a întors tot la valoarea potențialului de $-1,8 \text{ V}$ (vs SCE). Variația potențialului impus a fost făcută pentru viteza de baleiere egală cu 5 mV/sec .

În figura 3.1 sunt prezentate curbele de voltametrie ciclică trasate la un potențial catodic cu și fără fază dispersă de TiO_2 și TiC , urmărindu-se variația densității de curent cu potențialul de reducere al metalului.

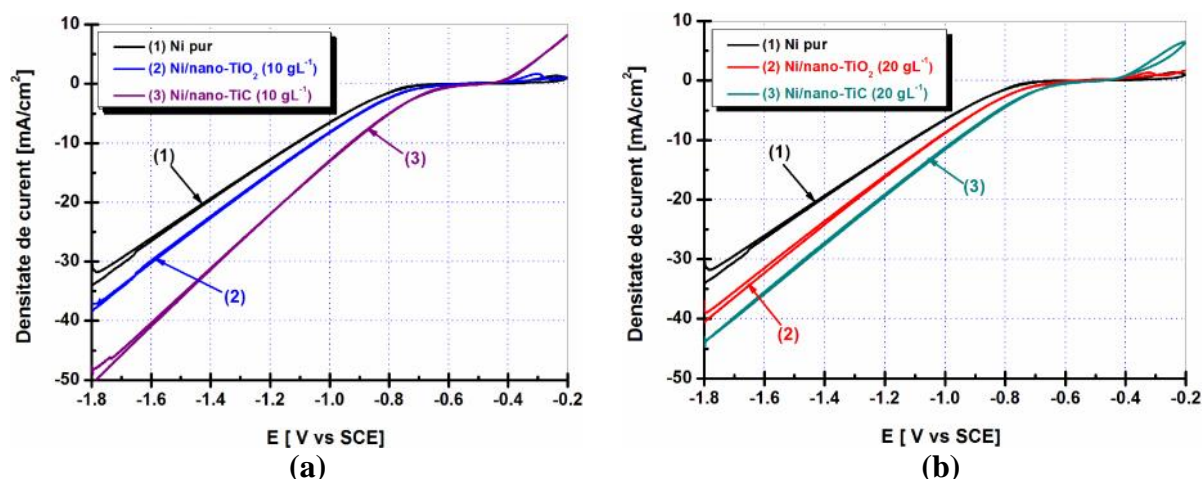


Fig. 3.1. Curbe de voltametrie ciclică comparative de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ și Ni/nano-TiC pentru (a) 10 gL^{-1} și (b) 20 gL^{-1} de nanoparticule în soluție

Conform cu figura 3.1 (a)-(b), prezența nanoparticulelor de TiO_2 și cele de TiC în soluție au efect diferit. Comparativ cu diagrama de nichel pur, curbele cu nanoparticule de TiO_2 și TiC atât la o concentrație de 10 gL^{-1} cât și la 20 gL^{-1} în soluția de nichelare, prezintă o deplasare la potențiale mai pozitive.

Luând în considerare o valoare constantă a potențialului catodic de $-1,2$ V (vs SCE), din figura 3.1 (a) se observă că densitatea de curent are valoarea cea mai mică pentru stratul de Ni pur respectiv $-12,7$ mA/cm² ($t = 120$ sec). Pentru stratul de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) valoarea densității de curent crește la $-15,2$ mA/cm² ($t = 120$ sec) și crește și mai mult pentru stratul de Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) valoarea densității de curent ajungând la $-21,9$ mA/cm² ($t = 120$ sec).

Aceiași tendință se poate observa în figura 3.1 (b) la aceeași valoare a potențialului catodic de $-1,2$ V (vs SCE), valoarea densității de curent pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹) crește la $-15,9$ mA/cm² ($t = 120$ sec) comparativ cu valoarea densității de curent care crește la $-19,4$ mA/cm² ($t = 120$ sec) pentru stratul de Ni/nano-TiC (20 gL⁻¹).

Rezultatele prezentate confirmă activarea procesului de electroreducere a matricei de Ni în prezența nanoparticulelor disperse de TiO₂ și TiC. Acest comportament demonstrează că una din etapele intermediare a co-depunerii particulelor este adsorbția ionilor metalici pe suprafața lor și migrarea acestora pe suprafața catodului.

La aceeași densitate de curent, efectul nanoparticulelor de TiO₂ și TiC în co-depunerea electrochimică cu nichelul, induce aceeași creștere a centrelor active de nucleere și vor avea ca efect modificarea structurii acestora spre valori mai mici ale dimensiunii cristalitelor.

3.3. Trasarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică la potențiale catodice (EIS)

Măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică au fost efectuate în baia de plachare cu nichel cu și fără nanoparticule de TiO₂ și TiC pentru a distinge efectul nanoparticulelor asupra mecanismului de electrodepunere.

Considerând cel mai simplu circuit echivalent conform figurii 3.2 și evaluând valoarea impedanței la intersecția cu OX, la un potențial de reducere de $-0,7$ V (vs SCE) în figura 3.3 (a), cea mai mare rezistență de transfer de sarcină (R_{ct}) este pentru Ni pur de 150 h · cm², scade la 127 h · cm² pentru Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și scade și mai mult la valoarea de 49 h · cm² pentru Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹).

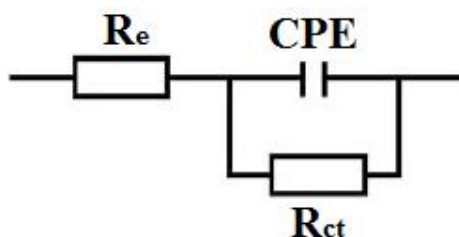


Fig. 3.2. Circuitul echivalent pentru calcularea rezistenței de transfer de sarcină :

R_e – rezistența electrolitului; CPE – capacitanța stratului dublu;

R_{ct} – rezistența de transfer de sarcină [110]

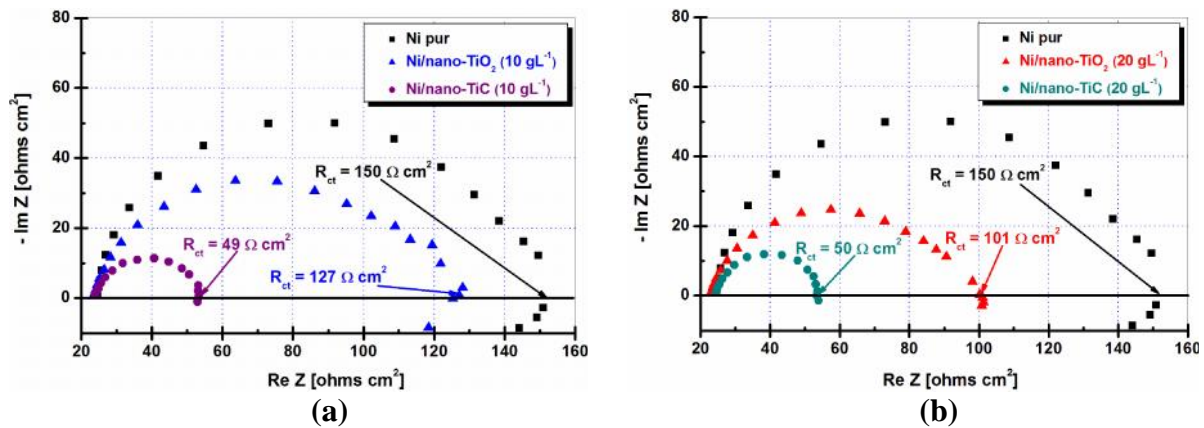


Fig. 3.3. Reprezentarea diagramelor EIS la potențial catodic ($E = -0,7 \text{ V vs SCE}$) pentru curbele de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ și Ni/nano-TiC la concentrațiile de (a) 10 gL^{-1} și (b) 20 gL^{-1} de nanoparticule în soluție

Din figura 3.3 (b) la o concentrație de 20 gL^{-1} nanoparticule în soluție, R_{ct} pentru Ni/nano-TiO₂ scade la $101 \text{ h} \cdot \text{cm}^2$ și în timp ce pentru Ni/nano-TiC rămâne la aceeași valoare de $50 \text{ h} \cdot \text{cm}^2$ ca și la concentrația de 10 gL^{-1} nanoparticule în soluție.

Rezultatele de scădere a rezistenței de transfer de sarcină din diagramele de impedanță, în timpul co-depunerii nanoparticulelor disperse de TiO₂ și TiC confirmă din nou efectul lor de activare a electroreducerii matricei de Ni.

Influența nanoparticulelor asupra diagramelor de impedanță în timpul electrodepunerii este de reducere a rezistenței de transfer de sarcină și poate confirma presupunerea că nanoparticulele sporesc transportul ionic la suprafața catodului prin stratul lor ionic adsorbit. Se poate considera că prin scăderea rezistenței de transfer de sarcină, nanoparticulele pot activa reducerea nichelului [109].

3.4. Cantitatea de curent în funcție de timp (Q)

Variația cantității de curent (Q) în funcție de timp este prezentată în figura 3.5 (a)-(b) la un potențial catodic de $-0,7 \text{ V (vs SCE)}$ pentru straturile de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ și Ni/nano-TiC. Cea mai mică cantitate de electricitate este consumată de Ni pur fiind de $-192,7 \text{ mC/cm}^2$ la timpul de 300 secunde.

Din figura 3.5 (a) la potențialul catodic de $-0,7 \text{ V (vs SCE)}$ la același timp de 300 secunde, se observă că o cantitate de curent mare este consumată la o valoare de $-238,6 \text{ mC/cm}^2$ pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiO₂ (10 gL^{-1}), iar cea mai mare cantitate de curent este consumată pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}) ajungând la valoarea de $-611,3 \text{ mC/cm}^2$.

Creșterea cantității de electricitate în timpul co-depunerii nanoparticulelor disperse poate fi explicată prin mărirea suprafeței active și deci a rugozității suprafeței, fapt confirmat de măsurătorile ulterioare de rugozitate ale suprafețelor nanocompozite.

La o concentrație de TiO₂ (20 gL^{-1}) nanoparticule în soluție conform cu figura 3.5 (b), cantitatea de curent consumată este de $-245,6 \text{ mC/cm}^2$, fiind puțin mai mică comparativ cu stratul cu o concentrație de TiO₂ (10 gL^{-1}) nanoparticule în soluție conform cu figura 3.5 (a).

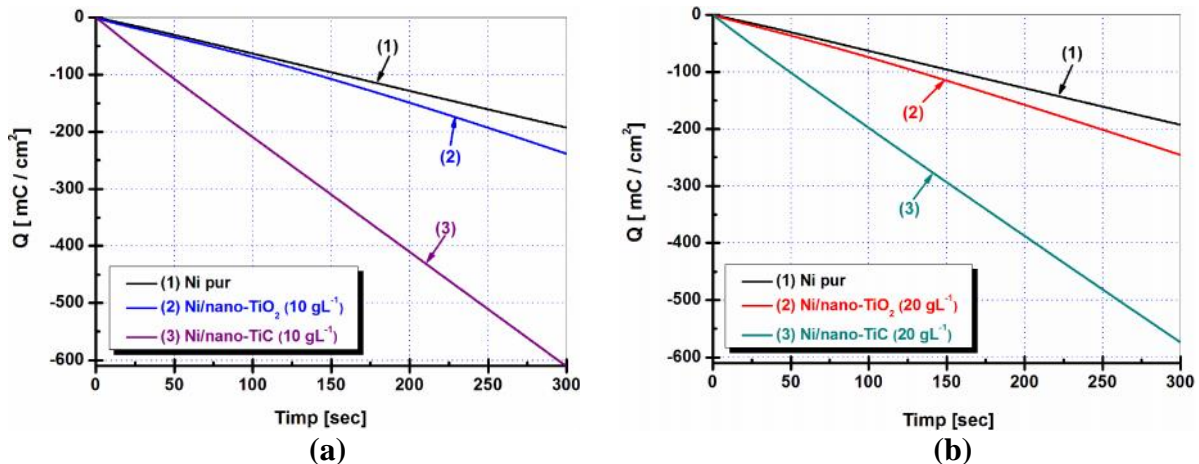


Fig. 3.5. Cantitatea de curent (Q) vs. timp la potențial catodic ($E = -0,7$ V vs SCE) pentru curbele de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ și Ni/nano-TiC la concentrațiile de (a) 10 gL⁻¹ și (b) 20 gL⁻¹ de nanoparticule în soluție

Însă pentru stratul nanocompozit cu TiC (20 gL⁻¹) nanoparticule în soluție conform cu figura 3.5 (b) la același potențial catodic de -0,7 V (vs SCE) și același timp de 300 secunde, se observă că valoarea cantității de curent este de -574,1 mC/cm². Putem spune că la o concentrație de 10 gL⁻¹ TiC s-a înregistrat o cantitate de curent mai mică comparativ cu stratul nanocompozit cu 20 gL⁻¹ TiC.

La finalul acestui capitol se poate menționa că s-au scos în evidență efectele nanoparticulelor, date care nu se regăsesc în literatura de specialitate consultată în această teză de doctorat referitoare la cele două sisteme analizate Ni/nano-TiO₂ și Ni/nano-TiC pentru a se putea face o comparație din punct de vedere al mecanismelor electrochimice prin curbe de voltametrie ciclică, impedanță de spectroscopie electrochimică și variația cantității de curent în funcție de timp.

3.5. Concluzii parțiale

Din curbele de voltametrie ciclică se observă că prezența nanoparticulelor induce o deplasare a curbelor spre valori ale potențialelor mai pozitive. La o valoare constantă a potențialului catodic de -1,2 V (vs SCE), rezultatele au arătat că stratul de Ni pur are densitatea de curent cu valoarea cea mai mică, având o tendință de creștere pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiO₂, iar pentru stratul nanocompozit Ni/nano-TiC, valoarea densității de curent îi crește și mai mult la un timp de 120 secunde.

Rezultatele prezentate confirmă activarea procesului de electroreducere a matricei de Ni în prezența nanoparticulelor disperse de TiO₂ și TiC.

Conform mecanismelor de spectroscopie de impedanță electrochimică, buclele inductive la frecvențe joase în reprezentarea Nyquist sunt mai mari pentru reducerea nichelului pur comparativ cu cele de oxid de titan și carbură de titan.

Conform datelor de impedanță trasate la potențialele catodice s-a înregistrat cea mai mică rezistență de transfer de sarcină în prezența nanoparticulelor de TiC comparativ cu TiO₂.

Se poate considera că prin scăderea rezistenței de transfer de sarcină, nanoparticulele de TiO₂ și TiC activează procesul de electroreducere a nichelului.

La același potențial catodic, prezența nanoparticulelor de TiO₂ și TiC stimulează creșterea cantității de electricitate consumată în timp, cele mai mari valori înregistrându-se datorită prezenței nanoparticulelor de TiC.



Capitolul 4

INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTRODEPUNERII ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR ELECTRODEPUSE

Acest capitol s-a concentrat pe studiul grosimii straturilor nanocompozite comparativ cu grosimea straturilor de nichel pur obținute în funcție de parametrii de electrodepunere, cum ar fi: timpul de co-depunere, densitatea de curent și concentrația de nanoparticule din soluția de electrolit. Concentrația de nanoparticule în baia de electrolit este foarte importantă în determinarea cantității de nanoparticule încorporate în strat.

S-au urmărit grosimile straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ și Ni/nano-TiC cu concentrații de 10, 15 și 20 gL⁻¹ comparativ cu ale straturilor de nichel pur în funcție de parametrii de co-depunere: densități de curent de 40, 60 și 72 mA/cm², timpul de co-depunere de 15 și 30 de minute, iar viteza de agitare s-a menținut constantă la o valoare de 450 rpm.

4.1. Dependența grosimii de strat de timpul de co-depunere și de densitatea de curent

4.1.1. Variația grosimii de strat în funcție de timpul de co-depunere și densitatea de curent a straturilor nanocompozite Ni/nano-TiO₂ (10, 15, 20 gL⁻¹)

S-a variat timpul de electrodepunere la 15 și 30 minute, pentru densitățile de curent de 40, 60 și 70 mA/cm², atât pentru realizarea depunerilor de Ni pur cât și pentru straturile nanocompozite, folosind nanoparticule de oxid de titan. După electrodepunere, straturile au fost cântărite și s-a apreciat grosimea obținută.

Figura 4.2 prezintă variația grosimii de strat în funcție de densitatea de curent la cei doi timpi de co-depunere de 15 și 30 de minute ale straturilor nanocompozite pentru toate concentrațiile de nanoparticule de TiO₂ de 10, 15 și 20 gL⁻¹ comparativ cu straturile de Ni pur.

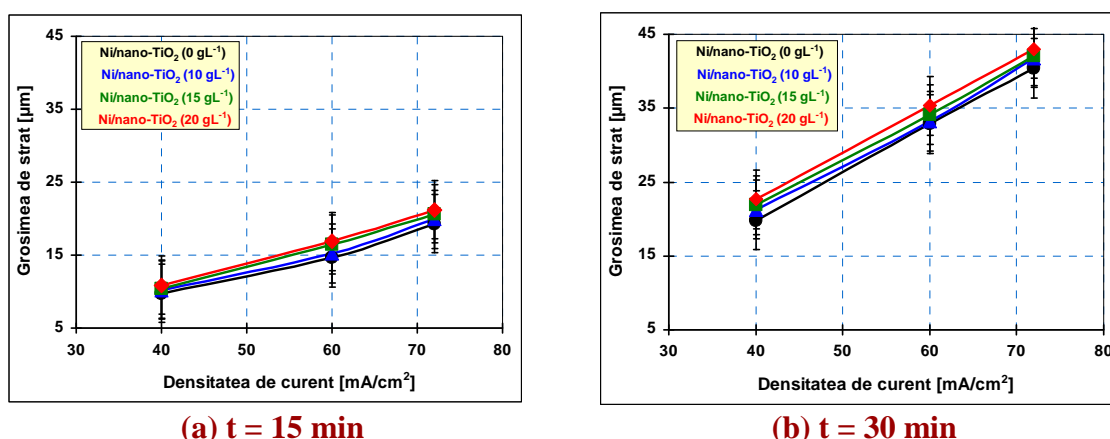


Fig. 4.2. Variația grosimii de strat în funcție de densitatea de curent prin cântărirea straturilor electrodeposate de Ni pur și Ni/nano-TiO₂ (10, 15 și 20 gL⁻¹) la timpurile de co-depunere de (a) 15 min și (b) 30 min

Se observă o creștere liniară a grosimii de strat odată cu creșterea densității de curent și timpul de co-depunere.

Verificarea calculului grosimii de strat prin cântărire prin microscopie electronică pe probele pregătite în seciune transversală.

Acest cretăre a grosimii straturilor de Ni pur și a straturile nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) obținute la densitatea de curent de 40 mA/cm² și timpii de co-depunere de 15 și 30 de minute, este pus în evidență prin imaginile obținute cu ajutorul microscopiei electronice (SEM) în seciune transversală prezentate în figurile 4.3 și 4.4.

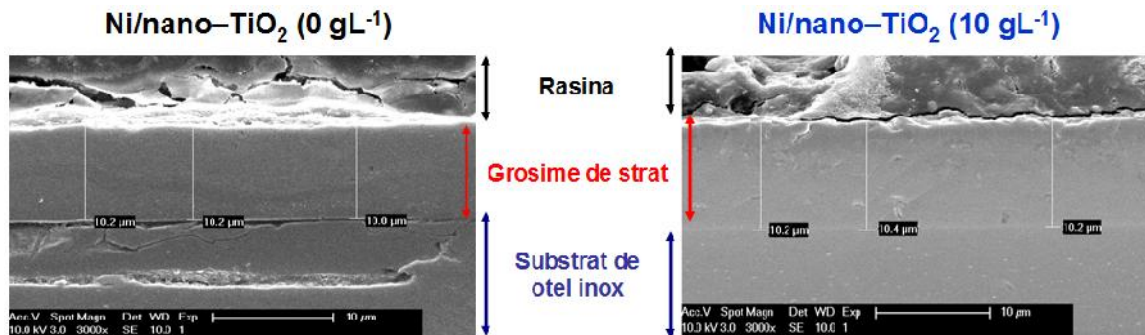


Fig. 4.3. Micrografii SEM în seciune transversală a straturilor de Ni/nano-TiO₂ (0 gL⁻¹) și Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) la densitatea de curent de 40 mA/cm² cu timpul de co-depunere de 15 min

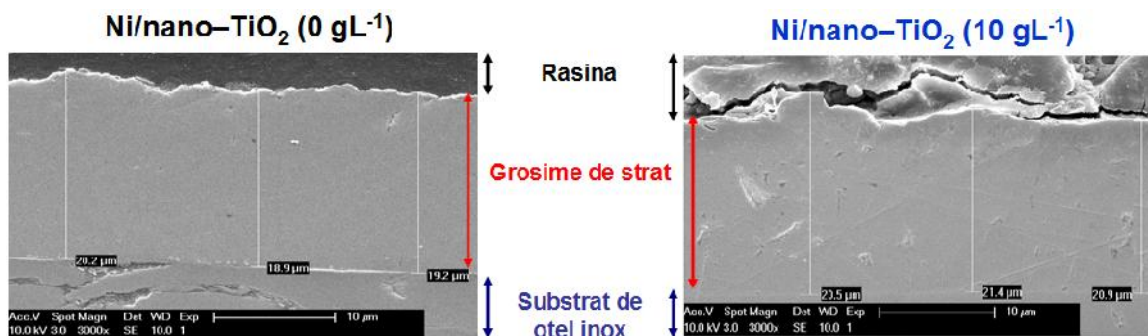


Fig. 4.4. Micrografii SEM în seciune transversală a straturilor de Ni/nano-TiO₂ (0 gL⁻¹) și Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) la densitatea de curent de 40 mA/cm² cu timpul de co-depunere de 30 min

Așa cum s-a observat, grosimea straturilor nanocompozite cu TiO₂ crește odată cu creșterea densității de curent și a timpului de electrodepunere, dar și cu mărirea concentrației de nanoparticule de TiO₂ în soluție. Figurile 4.3 și 4.4 confirmă corectitudinea valorilor grosimilor de strat determinate prin cântărire.

4.1.2. Variația grosimii de strat funcție de timpul de co-depunere și densitatea de curent a straturilor nanocompozite Ni/nano-TiC (10, 15, 20 gL⁻¹)

Variația grosimii de strat în funcție de densitatea de curent la cei doi timpi de co-depunere de 15 și 30 de minute ale straturilor nanocompozite pentru toate concentrațiile de nanoparticule de TiC de respectiv 10, 15 și 20 gL⁻¹ comparativ cu straturile de Ni pur, este prezentat în figura 4.6.

Datele prezentate în figura 4.2 confirmă faptul că grosimea straturilor electrodepușe crește odată cu creșterea timpului de electro-co-depunere și a densității de curent.



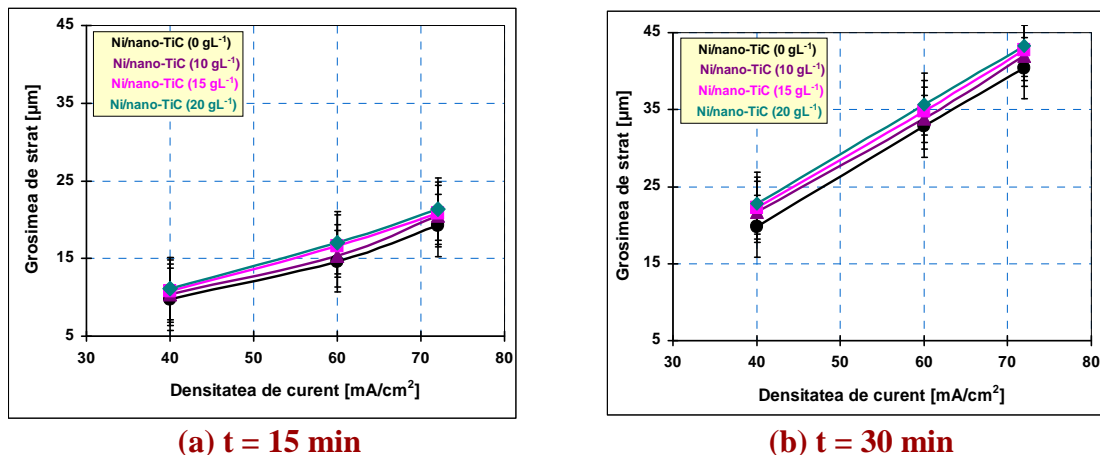
(a) $t = 15 \text{ min}$ (b) $t = 30 \text{ min}$

Fig. 4.6. Variația grosimii de strat funcție de densitatea de curent prin cântărirea straturilor electrodepuse de Ni pur și Ni/nano-TiC (10, 15 și 20 gL⁻¹) la timpurile de co-depunere de (a) 15 min și (b) 30 min

Verificarea calculului grosimii de strat prin cântărire prin microscopie electronică pe probele pregătite în secțiune transversală.

Figurile 4.7 și 4.8 prezintă aproximativ aceleași grosimi de strat măsurate cu ajutorul microscopiei electronice (SEM) în secțiune transversală pentru straturile de Ni pur și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) obținute electrochimic la densitatea de curent de 40 mA/cm² cu timpul de co-depunere de 15 min.

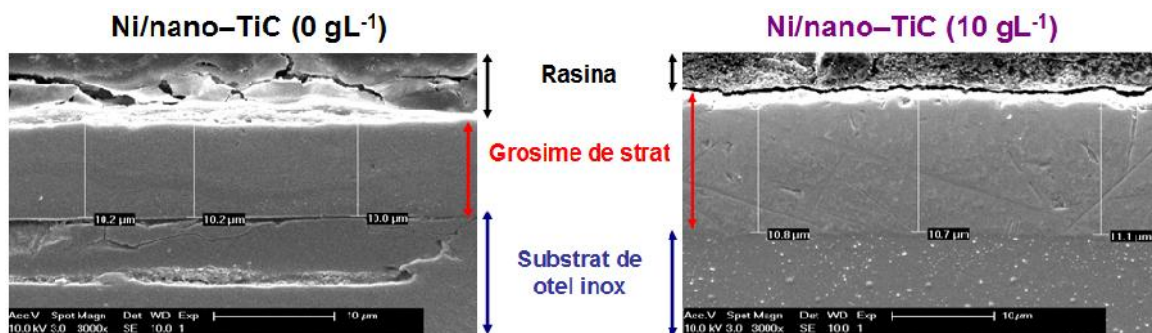


Fig. 4.7. Micrografii SEM în secțiune transversală a straturilor de Ni/nano-TiC (0 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) la densitatea de curent de 40 mA/cm² cu timpul de co-depunere de 15 min

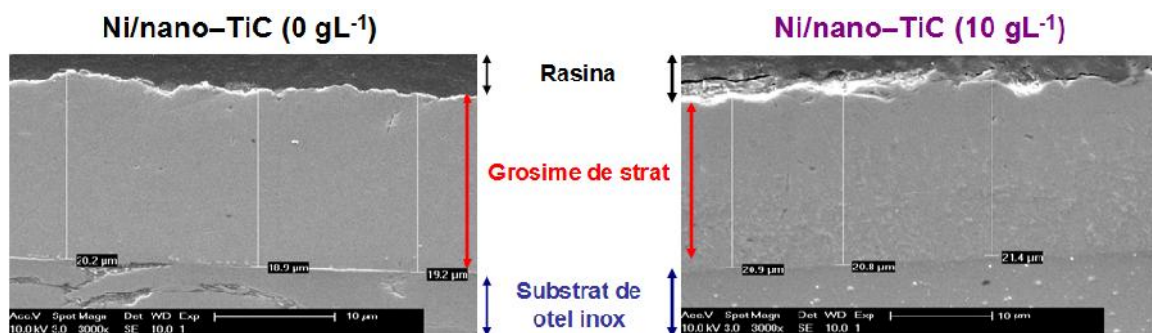


Fig. 4.8. Micrografii SEM în secțiune transversală a straturilor de Ni/nano-TiC (0 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) la densitatea de curent de 40 mA/cm² cu timpul de co-depunere de 30 min

Imaginile SEM obținute în secțiune transversală a suprafețelor electrodipuse confirmă o aderență bună a straturilor pe suportul din oțel inoxidabil și se mai remarcă faptul că grosimea straturilor electrodipuse crește odată cu creșterea timpului de co-depunere.

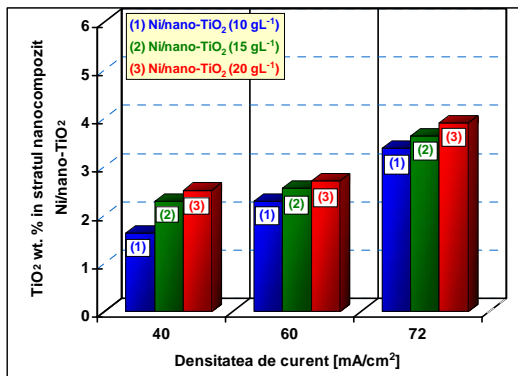
Pentru sistemul nanocompozit Ni/nano-TiC conform cu figurile 4.7 și 4.8 se confirmă corectitudinea valorilor grosimilor de strat determinate prin cântărire.

Din rezultatele prezentate în acest subcapitol se poate concluziona că grosimea straturilor electrodipuse crește odată cu creșterea timpului de electro-co-depunere și a densității de curent, această tendință ascendentă s-a obținut pentru toate tipurile de straturi electro-co-depuse.

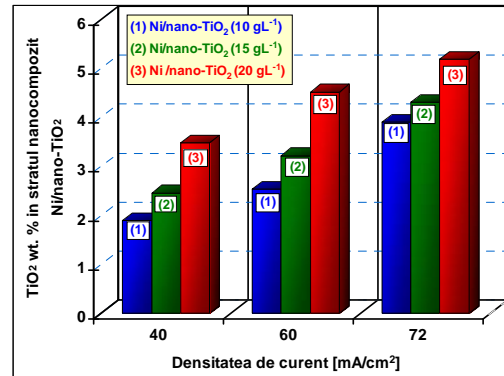
Însă și creșterea concentrației fazelor disperse de TiO_2 și TiC în soluția de electrolit a avut un rol important în creșterea grosimii de strat. Astfel că cea mai mare grosime de strat se remarcă prin adugarea concentrației de 20 g L^{-1} nanoparticule în electrolit, confirmând includerea nanoparticulelor în matricea metalică.

4.2. Gradul de includere al nanoparticulelor de TiO_2 și TiC funcție de timpul de co-depunere și densitatea de curent

În figurile 4.9 și 4.10 se prezintă gradul de includere al nanoparticulelor de oxid de titan și carbură de titan în matricea metalică de nichel, calculat din analiza SEM-EDX, funcție de densitatea de curent la cei doi timpi de co-depunere experimentați de 15 și 30 de minute.

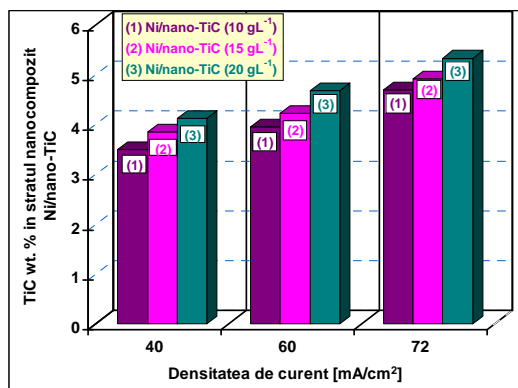


(a) $t = 15 \text{ min}$

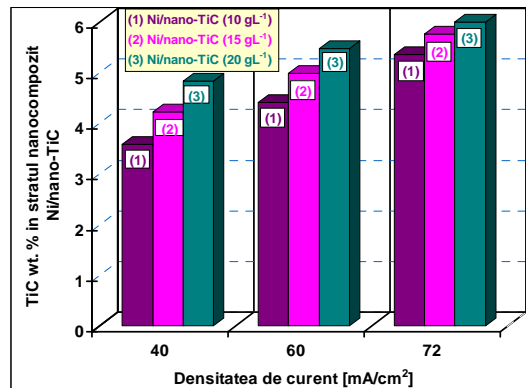


(b) $t = 30 \text{ min}$

Fig.4.9. Gradul de includere al nanoparticulelor de TiO_2 în matricea de nichel funcție de densitatea de curent la timpul de co-depunere de (a) 15 min și (b) 30 min



(a) $t = 15 \text{ min}$



(b) $t = 30 \text{ min}$

Fig.4.10. Gradul de includere al nanoparticulelor de TiC în matricea de nichel funcție de densitatea de curent la timpul de co-depunere de (a) 15 min și (b) 30 min



Rezultatele obținute confirm includerea nanoparticulelor de oxid de titan și a carburii de titan în matricea metalică de nichel. Se poate observa o creștere a gradului de includere al nanoparticulelor de TiO_2 și TiC în matricea de nichel și prin creșterea densității de curent și timpului de electrodepunere.

Această tendință de creștere a gradului de includere de fază dispersă de TiO_2 în strat odată cu creșterea concentrației de nanoparticule în soluție a fost raportată și de alți autori [41, 43, 45, 111]. Însă un alt parametru important în includerea particulelor în stratul nanocompozit este și agitarea suspensiei electrolitice, care permite menținerea fazei disperse într-o suspensie omogenă [4].

4.4. Concluzii parțiale

Obținerea straturilor de nichel pur, a straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO_2 și Ni/nano-TiC s-a realizat prin metoda electro-co-depunerii, metodă care asigură un control ferm al grosimii de strat, al eficienței de depunere și al uniformității.

S-au stabilit parametrii pentru obținerea straturilor și s-a efectuat un studiu comparativ între straturile de nichel pur și straturile nanocompozite obținute folosind nanoparticule de oxid de titan și carbură de titan.

S-au studiat următorii parametri de electrodepunere: densitatea de curent, timpul de electrodepunere și concentrația nanoparticulelor în soluția de electrolit.

Datele prezentate prin cântărirea straturilor și analizarea cu ajutorul microscopiei electronice (SEM) în secțiune transversală confirmă creșterea grosimii de strat odată cu creșterea timpului de electro-co-depunere și a densității de curent pentru straturile nanocompozite.

Creșterea concentrației fazelor disperse de TiO_2 și TiC în soluția de electrolit a avut și ea un rol important, cea mai mare grosime de strat remarcându-se prin adugarea concentrației de 20 g L^{-1} nanoparticule în electrolit, confirmând includerea nanoparticulelor în matricea metalică.

Rezultatele obținute din calcularea gradului de includere cu ajutorul analizei SEM-EDX confirmă includerea nanoparticulelor de oxid de titan și a carburii de titan în matricea metalică de nichel odată cu creșterea densității de curent, a timpului de electrodepunere și a concentrației de nanoparticule.

Studiul realizat confirmă importanța tuturor parametrilor în timpul procesului de electro-co-depunere pentru a obține straturi nanocompozite cu grosimi de strat bine definite și cu o bună aderență.



Capitolul 5

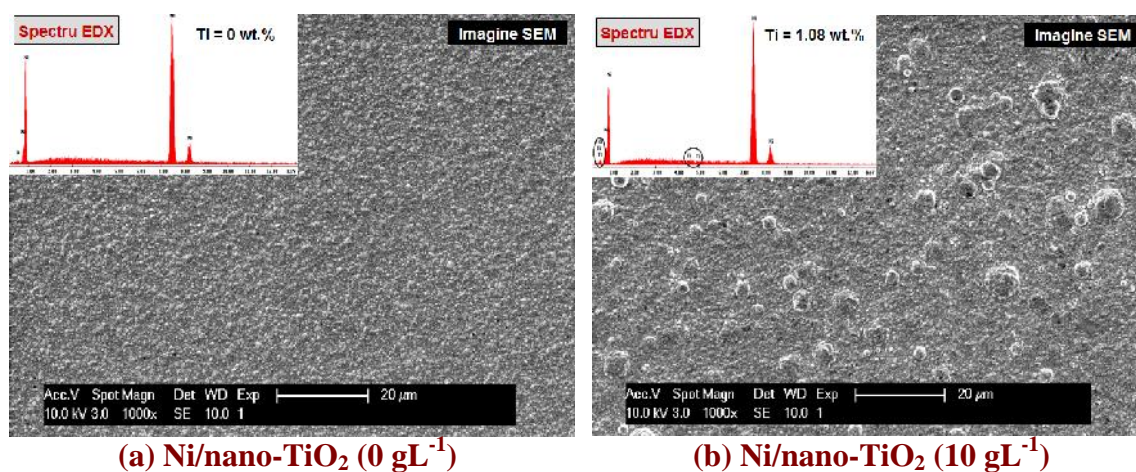
CARACTERIZAREA MORFOLOGIC ,
STRUCTURAL I TOPOGRAFIC

În acest capitol s-a urmărit caracterizarea suprafețelor straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ și Ni/nano-TiC comparativ cu straturile de nichel pur din punct de vedere morfologic-compozițional SEM-EDX cu ajutorul microscopului electronic Philips XL 30 FEG, structural XRD cu difractometrul Seifert 3003 T, microtopografic AFM utilizând aparatul Agilent Picoplus 5500 și profilometrul optic non-contact Wyko NT 3300, precum și al durității cu ajutorul nano-durimetrului CSM Indentation 3.71, aparținând Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), KU Leuven, Belgia în colaborare cu Departamento de Superficies Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), Spania (pentru analiza microtopografică AFM).

5.1. Analiza morfologică și compozițională a suprafețelor straturilor electrodeposate de Ni/nano-TiO₂ (10, 15, 20 gL⁻¹) prin microscopie electronică (SEM-EDX)

Analiza straturilor electrodeposate cu Ni/nano-TiO₂ (10, 15, 20 gL⁻¹) din acest subcapitol a pus în evidență diferențe morfologice ale suprafețelor nanocompozite comparativ cu metalul pur electrodepus. Imaginile morfologice SEM pe probele de nichel pur obținute în aceleași condiții de electrodepunere ca și cele pentru straturile nanocompozite Ni/nano-TiO₂ confirmă efectele nanoparticulelor în diferența morfologiei straturilor nanocompozite obținute. Imaginile au fost obținute prin baleierea unui fascicul de electroni cu tensiunea de 10 V și strându-se aceeași magnitudine de 1000x.

Caracteristicile morfologice și analizele EDX ale straturilor de Ni/nano-TiO₂ (0 gL⁻¹), Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹), Ni/nano-TiO₂ (15 gL⁻¹) și Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹) în conformitate cu condițiile de electrodepunere la densitatea de curent de 40 mA/cm², cu timpul de co-depunere de 15 și 30 minute sunt prezentate în figurile 5.1 și 5.2.



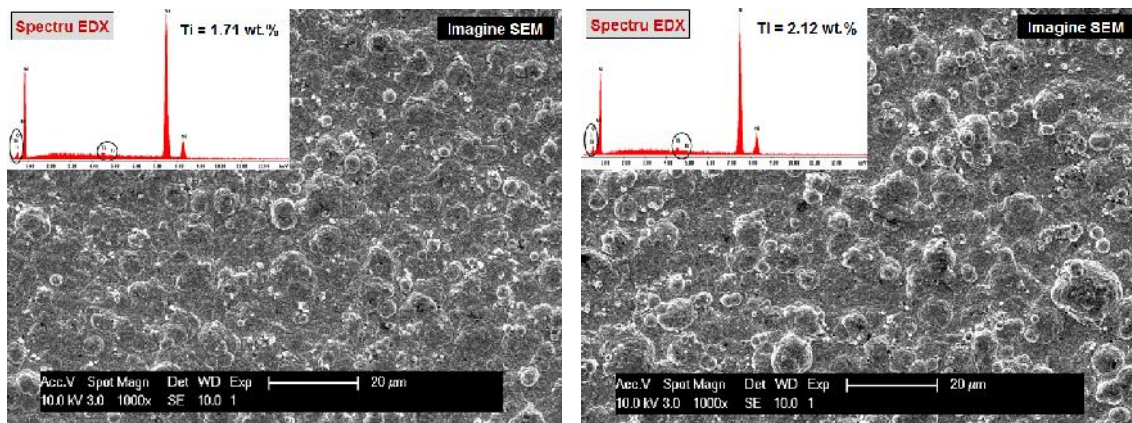
(c) Ni/nano-TiO₂ (15 gL⁻¹)(d) Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹)

Fig. 5.1. Analiza SEM-EDX a suprafe ei straturilor de: (a) Ni/nano-TiO₂ (0 gL⁻¹), (b) Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹), (c) Ni/nano-TiO₂ (15 gL⁻¹) i (d) Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹) la densitatea de curent de 40 mA/cm² i timpul de co-depunere de 15 min

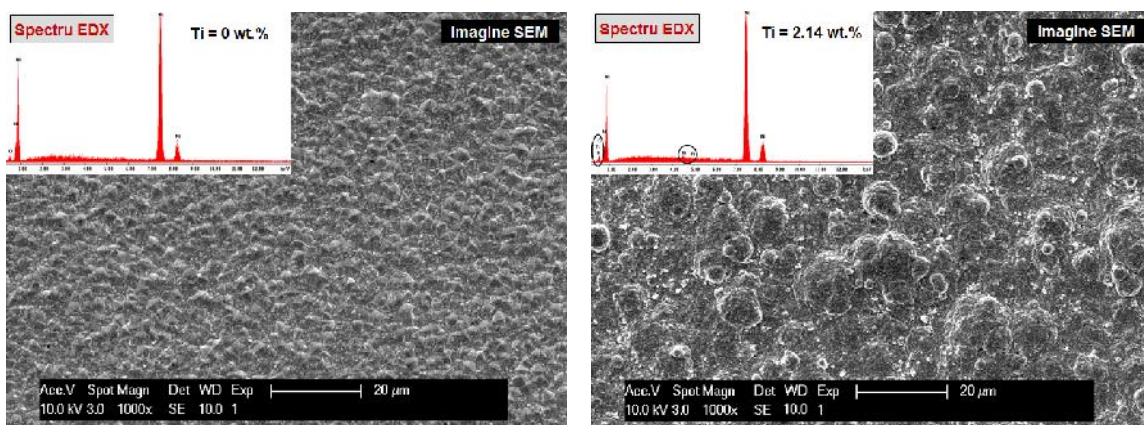
A a cum se observ , nichelul pur electrodepus prezint cristale mari, îns odat cu ad ugarea de nanoparticule în solu ie, suprafa a prezint o structur cu cristale mai mici.

Caracteristicile morfologice ale suprafe ei stratului de nichel pur reprezentat în figura 5.1 (a) prezint o simetrie de cristal pseudo-pentagonal reprezentativ stratului ob inut la o densitate de curent de 40 mA/cm² i un timp de co-depunere de 15 minute. Acest simetrie de cristal a stratului de nichel ob inut la densitatea de curent de 40 mA/cm² a fost raportat i de al i cercet tori [48].

M rind timpul de electrodepunere la 30 minute, suprafa a stratului de nichel pur conform cu figura 5.2 (a) ilustreaz o simetrie cristalografic caracteristic orient rii cristalelor.

Se poate observa c odat cu cre terea concentra iei de nanoparticule de TiO₂ în solu ie, m rimea cristalelor de Ni se mic oreaz având un aspect de pierdere de textur ceea ce corespunde i cu raport rile altor cercet tori [41].

Cu ad ugarea de nanoparticule de TiO₂ în baia electrolic , gr un ii devin neclari i dimensiunea este redus în compara ie cu Ni pur. Pe suprafa a straturilor se observ puncte albe reprezentative nanoparticulelor de TiO₂.

(a) Ni/nano-TiO₂ (0 gL⁻¹)(b) Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹)

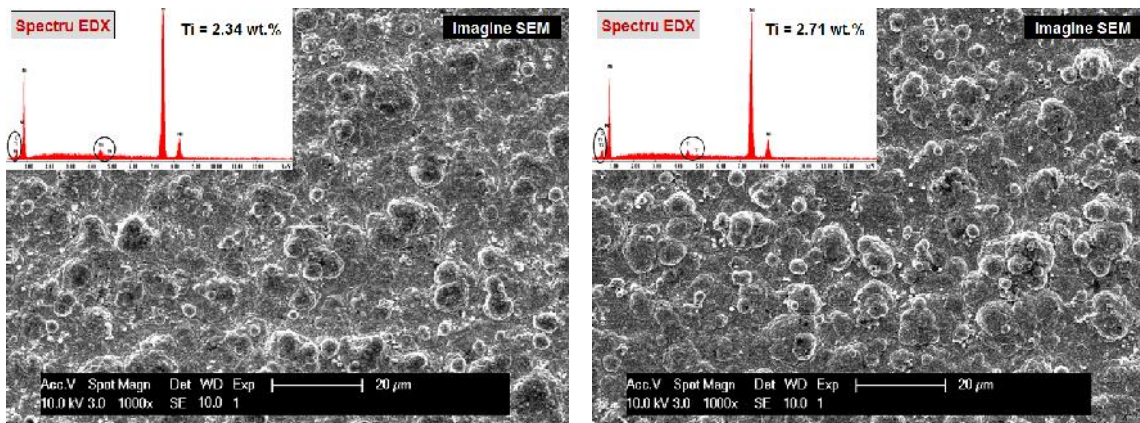
(c) Ni/nano-TiO₂ (15 gL⁻¹)(d) Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹)

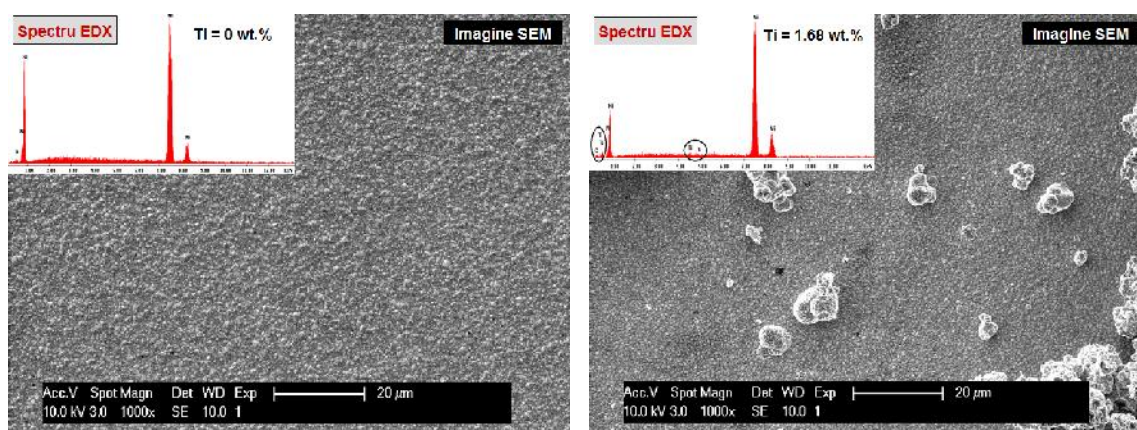
Fig. 5.2. Analiza SEM-EDX a suprafe ei straturilor de (a) Ni/nano-TiO₂ (0 gL⁻¹), (b) Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹), (c) Ni/nano-TiO₂ (15 gL⁻¹) i (d) Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹) la densitatea de curent de 40 mA/cm² i timpul de co-depunere de 30 min

Ca o concluzie în finalul subcapitolului se poate afirma c prin încorporarea nanoparticulelor de TiO₂ în matricea de Ni sunt schimbate morfologiile suprafe elor straturilor nanocompozite rezultate i acest efect cre te odat cu creșterea concentrației nanoparticulelor de TiO₂ în solu ia de electrolit. Schimbarea morfologiei straturilor studiate confirm faptul c odat cu ad ugarea de nanoparticule i m rirea concentra ie de TiO₂ în solu ie este influen at atât de densitatea de curent cât i de timpul de co-depunere.

5.2. Analiza morfologic i compozi ional a suprafe elor straturilor electrodepușe de Ni/nano-TiC (10, 15, 20 gL⁻¹) prin microscopie electronic (SEM-EDX)

Aceea i analiz morfologic-compozi ional SEM-EDX s-a realizat i pe suprafa a straturilor nanocompozite ob inute electrochimic folosind nanoparticule de carbur de titan cu concentra iile de 10, 15 i 20 gL⁻¹ comparativ cu straturile de nichel pur ob inute la aceea i parametrii de electrodepunere.

Caracteristicile morfologice i analizele EDX ale straturilor de Ni/nano-TiC (0 gL⁻¹), Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹), Ni/nano-TiC (15 gL⁻¹) i Ni/nano-TiC (20 gL⁻¹) electrodepușe la densitatea de curent de 40 mA/cm², cu timpul de co-depunere de 15 i 30 minute sunt prezentate în figurile 5.6 i 5.7. Imaginile au fost ob inute prin baleierea unui fascicul de electroni cu tensiunea de 10 V p strându-se aceea i magnitudine de 1000x.

(a) Ni/nano-TiC (0 gL⁻¹)(b) Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹)

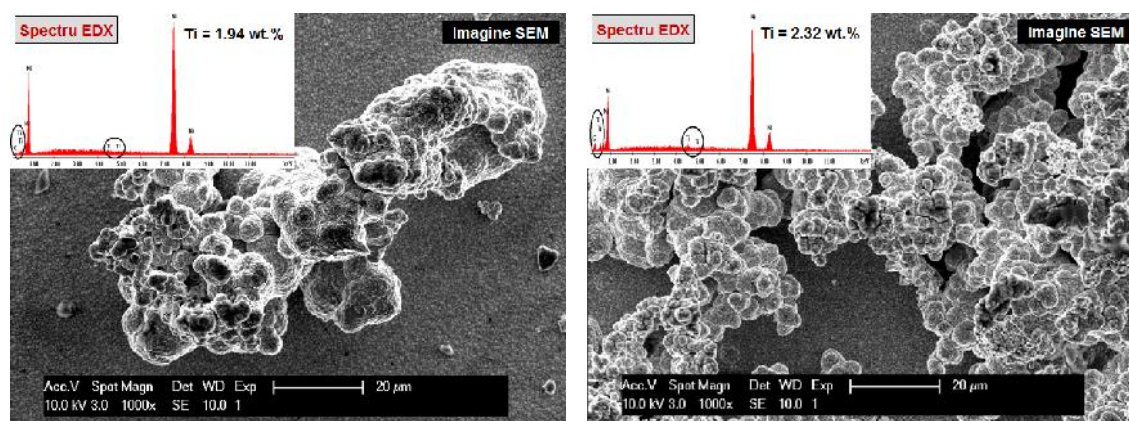
(c) Ni/nano-TiC (15 gL⁻¹)(d) Ni/nano-TiC (20 gL⁻¹)

Fig. 5.6. Analiza SEM-EDX a suprafeei straturilor de (a) Ni/nano-TiC (0 gL⁻¹), (b) Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹), (c) Ni/nano-TiC (15 gL⁻¹) și (d) Ni/nano-TiC (20 gL⁻¹) la densitatea de curent de 40 mA/cm² și timpul de co-depunere de 15 min

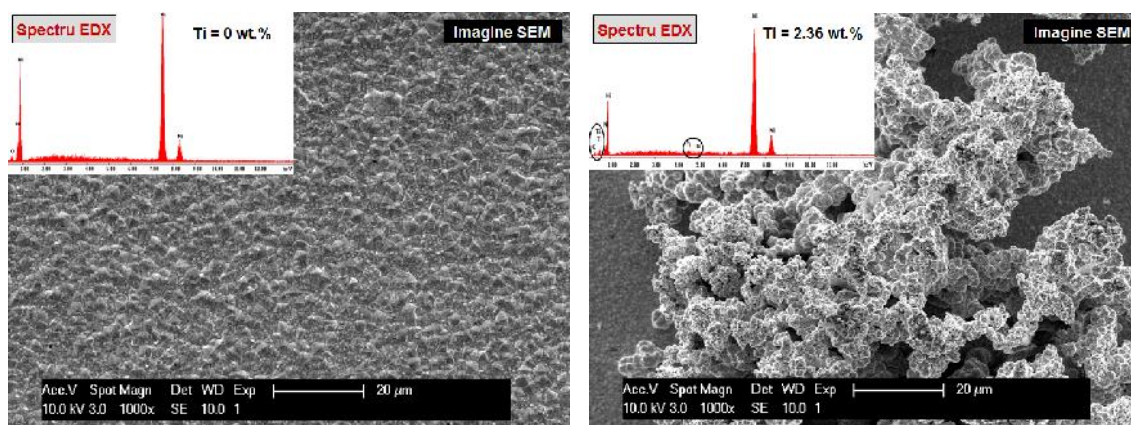
Figura 5.6 (a) prezintă din imaginile SEM o structură metalică omogenă de Ni pur cu o formă tipică de cristalite de nichel, iar odată cu mărirea timpului de electrodepunere aceste cristalite se măresc după cum se poate vedea în figura 5.7 (a).

Se poate observa că odată cu adăugarea de nanoparticule de TiC, suprafața stratului nanocompozit se schimbă, iar granulele devin mai mici în comparație cu suprafața stratului de Ni pur. Din figura 5.6 (b), se poate observa că suprafața stratului nanocompozit cu 10 gL⁻¹ TiC este mai omogenă în comparație cu suprafețele celorlalte nanocompozite cu 15 gL⁻¹ TiC și 20 gL⁻¹ TiC obținute electrochimic la densitatea de curent de 40 mA/cm² și timpul de 15 minute conform cu imaginile SEM din figura 5.6 (c) și (d).

Figura 5.6 (a)-(d), mai arată de asemenea, reducerea granulației de cristalite de Ni datorate prezenței de nanoparticule de TiC. Iar pe suprafața stratului nanocompozit s-a format o structură de suprafață nodulară, fapt confirmat și de alți cercetători [38].

Odată cu mărirea timpului de electrodepunere (figura 5.7) și a concentrației de nanoparticule de TiC, pe suprafața straturilor nanocompozite s-au format clustere aglomerate, însă se poate observa și prezența nanoparticulelor din spectrele EDX.

Măritând timpul de co-depunere la 30 minute la aceeași densitate de curent, din imaginile SEM din figura 5.7 (b)-(d) se observă că aceste clustere aglomerate devin tot mai mari odată cu creșterea concentrației de TiC de la 10 gL⁻¹ la 20 gL⁻¹, dar măritându-se în același timp și procentul de nanoparticule în strat așa cum rezultă din analiza EDX.

(a) Ni/nano-TiC (0 gL⁻¹)(b) Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹)

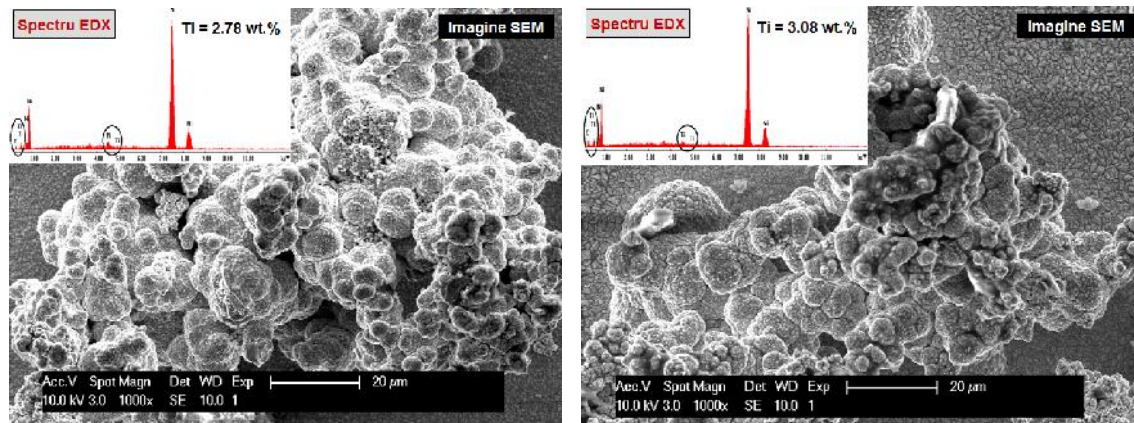
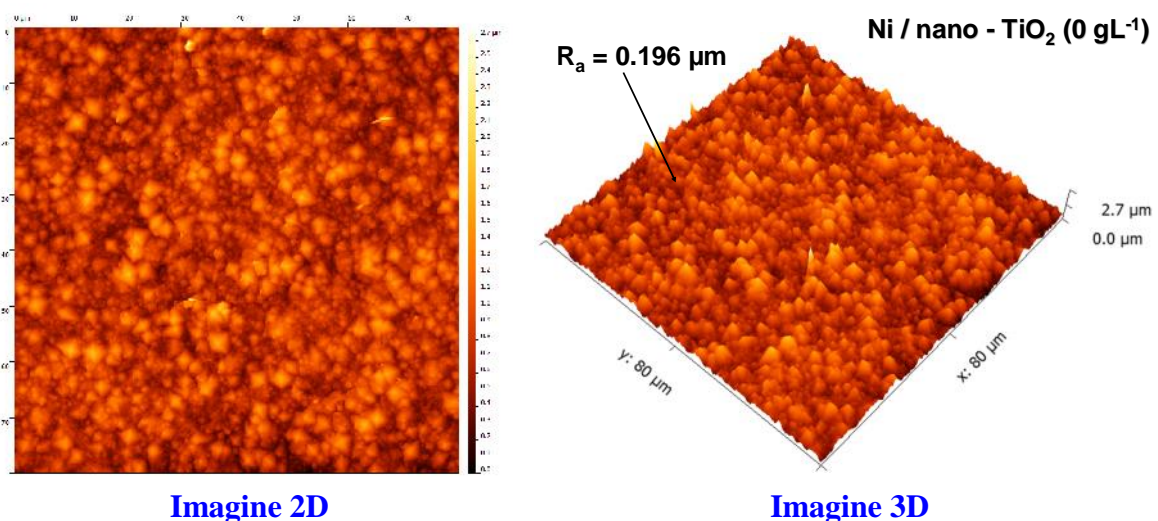
(c) Ni/nano-TiC (15 gL^{-1})(d) Ni/nano-TiC (20 gL^{-1})

Fig. 5.7. Analiza SEM-EDX a suprafeei straturilor de (a) Ni/nano-TiC (0 gL^{-1}), (b) Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}), (c) Ni/nano-TiC (15 gL^{-1}) i (d) Ni/nano-TiC (20 gL^{-1}) la densitatea de curent de 40 mA/cm^2 i timpul de co-depunere de 30 min

Putem concluziona din imaginile SEM c prezena nanoparticulelor de TiC în straturile nanocompozite obinute electrochimic mic oreaz cristalitele de nichel, iar la creterea densității de curent i a timpului de co-depunere suprafaa devine tot mai rugoas i se formeaz clustere aglomerate care devin tot mai mari odat cu creterea concentraiei de nanoparticule de la 10 gL^{-1} la 20 gL^{-1} (minim i maxim de concentraie de nanoparticule de TiC din baia de electrolit). Analiza EDX confirm prezena nanoparticulelor în strat i crete procentul de TiC odat cu creterea concentraiei de faz dispers .

5.3. Analiza microtopografic prin microscopie de for atomic (AFM) a suprafeei elor straturilor electrodepuse

Straturile analizate în acest subcapitol au fost Ni/nano-TiO₂ (0 gL^{-1}), Ni/nano-TiO₂ (10 gL^{-1}) i Ni/nano-TiC (20 gL^{-1}) obinute electrochimic la o densitate de curent de 40 mA/cm^2 i un timp de electrodepunere de 30 min. Imaginile 2D i 3D ale rezultatelor analizate sunt prezentate în figurile 5.11 – 5.13. Analiza prin microscopia de for atomic (AFM) a oferit informa ii privind microstructura straturilor pe o suprafa de $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$.



Imagine 2D

Imagine 3D

Fig. 5.11. Imagini microtopografice AFM ale suprafeei stratului de Ni/nano-TiO₂ (0 gL^{-1})

Comparativ cu analiza SEM a suprafeei stratului se observă o modificare a grupurilor prin adugarea nanoparticulelor de TiO_2 .

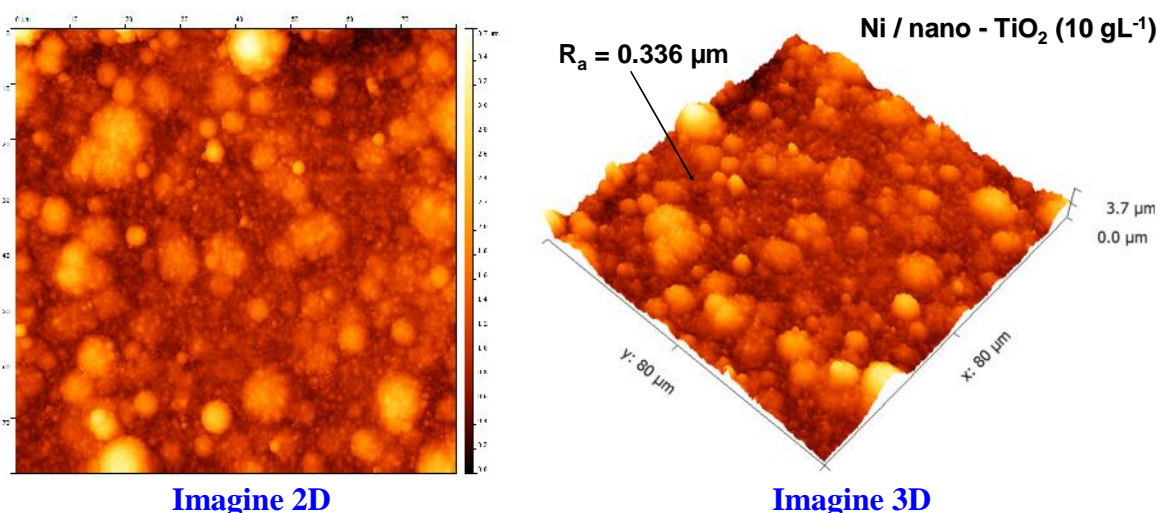


Fig. 5.12. Imagini microtopografice AFM ale suprafeei stratului de Ni/nano- TiO_2 (10 gL^{-1})

Imaginile 2D prezint informații despre omogenitatea stratului, iar imaginile 3D ilustreaz rugozitatea stratului nanocompozit de Ni/nano- TiO_2 comparativ cu stratul de Ni pur obinute în aceleai condiții de electrodepunere.

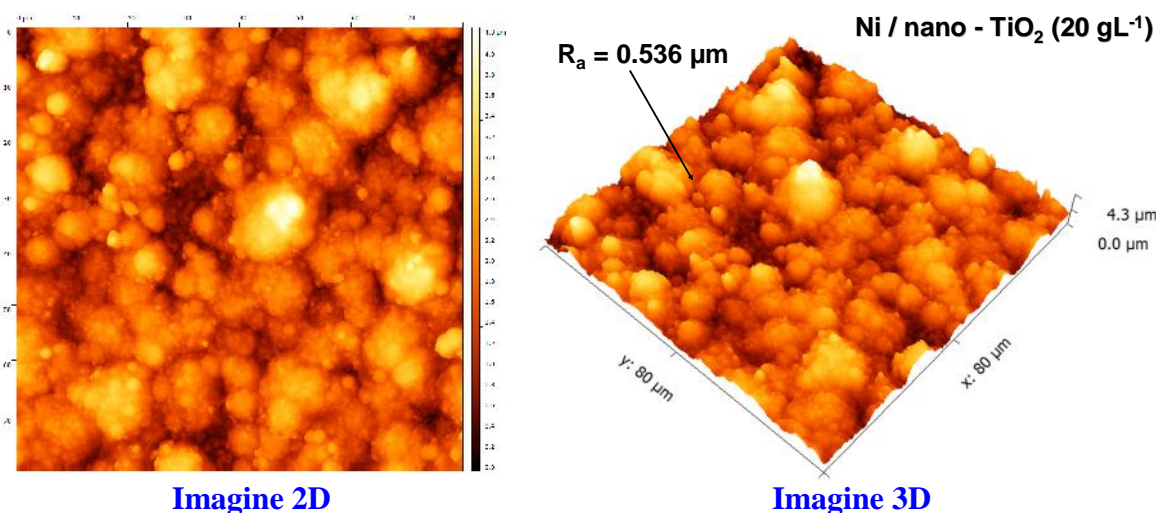


Fig. 5.13. Imagini microtopografice AFM ale suprafeei stratului de Ni/nano- TiO_2 (20 gL^{-1})

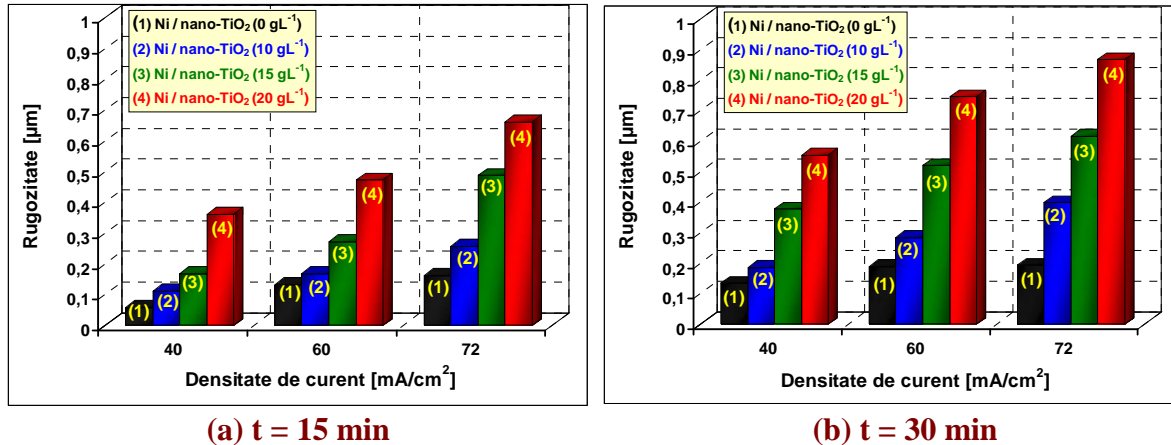
Din imaginile microtopografice 2D și 3D prezentate în figurile 5.11 – 5.13 putem spune că rugozitatea (R_a) crește de la $0.196 \mu\text{m}$ pentru Ni/nano- TiO_2 (0 gL^{-1}), la $0.336 \mu\text{m}$ pentru Ni/nano- TiO_2 (15 gL^{-1}), la $0.536 \mu\text{m}$ pentru Ni/nano- TiO_2 (20 gL^{-1}).

Putem concluziona că rugozitatea crește de aproximativ 3 ori mai mult odată cu creșterea concentrației de nanoparticule de TiO_2 , fapt confirmat de efectul de perturbare a incluziunii nanoparticulelor din morfologia și topografia suprafeei a matricei de nichel.

Această creștere a valorilor R_a odată cu creșterea concentrației de nanoparticule în baia de electrolit este confirmată și de alii cercetători [49].

5.4. Analiza rugozității cu ajutorul profilometrului optic non-contact a suprafețelor straturilor electrodepușe

Figura 5.15 prezintă variația rugozității (R_a) a straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ (10, 15, 20 gL⁻¹) comparativ cu stratul de Ni/nano-TiO₂ (0 gL⁻¹) obținute la densitatea de curent de 40, 60 și 72 mA/cm² și timpii de electrodepunere de 15 și 30 minute folosiți ca parametri de electrodepunere.

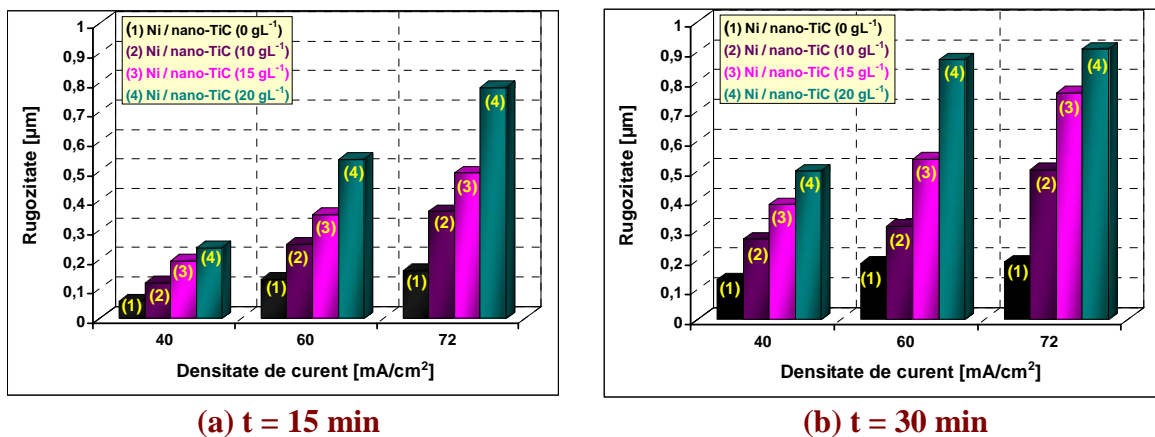


(a) t = 15 min

(b) t = 30 min

Fig. 5.15. Rugozitatea straturilor de Ni/nano-TiO₂ (0 gL⁻¹) și Ni/nano-TiO₂ (10, 15, 20 gL⁻¹) funcție de densitatea de curent la timpii de co-depunere de (a) 15 minute și (b) 30 minute

În figura 5.16 este redată variația rugozității (R_a) pentru straturile de Ni/nano-TiC (10, 15, 20 gL⁻¹) comparativ cu stratul de Ni/nano-TiC (0 gL⁻¹) obținute la densitatea de curent de 40, 60 și 72 mA/cm² cu timpii de electrodepunere de 15 și 30 minute.



(a) t = 15 min

(b) t = 30 min

Fig. 5.16. Rugozitatea straturilor de Ni/nano-TiC (0 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10, 15, 20 gL⁻¹) funcție de densitatea de curent la timpii de co-depunere de (a) 15 minute și (b) 30 minute

Se observă o creștere a rugozității odată cu creșterea densității de curent și a timpului de electrodepunere pentru straturile electrodepușe. De asemenea, se poate spune că rugozitățile straturilor nanocompozite cu particule de TiC sunt mai mari decât la celelalte sisteme nanocompozite.

5.5. Caracterizarea structural prin difrac ia de raze X (XRD) a suprafe elor straturilor electrodepuse

În acest parte a cercet rii s-a realizat analiza prin metoda difrac iei de raze X (XRD) cu ajutorul difractometrului Seifert 3003 T din cadrul Departamentului MTM (KUL) i a fost utilizat pentru a studia textura cristalografic a straturilor de nichel pur comparativ cu straturile nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ i Ni/nano-TiC ob inute electrochimic pentru concentra iile de faz de dispers de 10 i 20 gL⁻¹ (minim i maxim utilizat).

Difractogramele XRD reprezentative pentru straturile ob inute la diferite concentra ii de nanoparticule de TiO₂ la densitatea de curent de 40 mA/cm² cu timpul de co-depunere în electrolit de 15 i 30 minute sunt prezentate în figura 5.17.

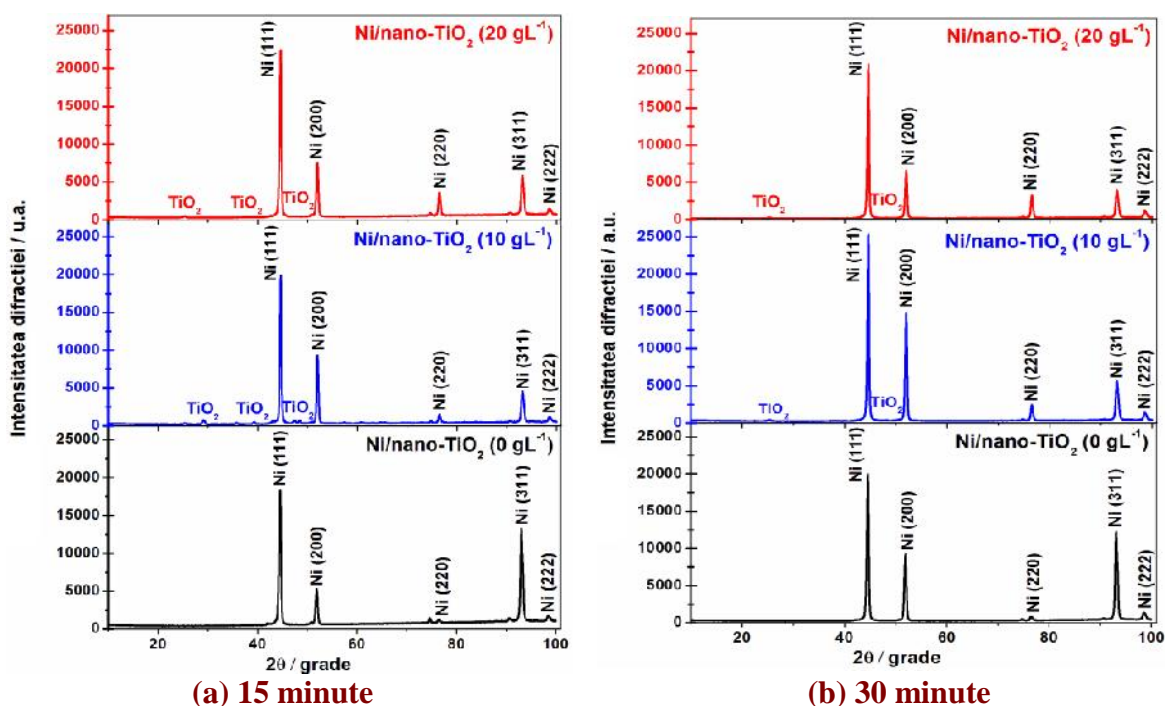


Fig. 5.17. Spectre XRD corespunz toare straturilor de Ni/nano-TiO₂ (0 gL⁻¹), Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) i Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹) la densitatea de curent de 40 mA/cm² func ie de timpul de co-depunere de (a) 15 minute i (b) 30 de minute

Figura 5.19 este reprezentativ spectrelor XRD corespunz toare straturilor de Ni/nano-TiC (0 gL⁻¹) i Ni/nano-TiC (10, 15, 20 gL⁻¹) ob inute la densitatea de curent de 40 mA/cm² cu timpul de co-depunere în electrolit de 15 i 30 minute.

Se observ aceea i tendin de cre tere a picului de difrac ie (111) la densitatea de curent de 40 mA/cm². Influen a nanoparticulor de TiC fa de TiO₂ are un efect diferit asupra cristaliz rii matricei de Ni astfel: în cazul straturilor de Ni/nano-TiC, din diagrama XRD se observ cre terea picurilor de difrac ie (111) i (311) specifice nichelului pur pentru o densitate de curent de 40 mA/cm².

Putem observa o schimbare în intensitatea relativ a picurilor de difrac ie specifice nichelului cu cre terea densit ii de curent pentru toate straturile, care ar putea fi exprimate prin valoarea coeficientului texturii relative a fiec rei orient ri cristaline. În acela i timp în prezen a nanoparticulelor apar picurile caracteristice TiO₂ i TiC în special pentru densitatea de curent de 40 mA/cm².

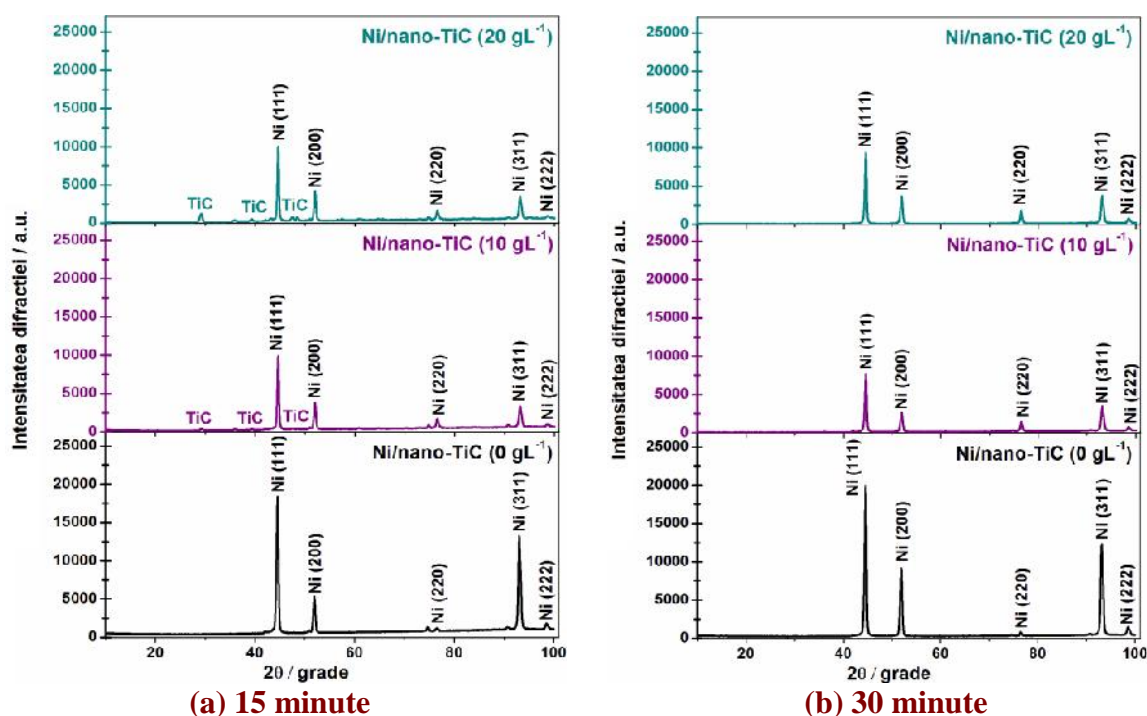


Fig. 5.19. Spectre XRD corespunzătoare straturilor de Ni/nano-TiC (0 gL^{-1}), Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}) și Ni/nano-TiC (20 gL^{-1}) la densitatea de curent de 40 mA/cm^2 funcție de timpul de co-depunere de (a) 15 minute și (b) 30 de minute

Modificarea orientării cristaline a matricei de nichel în prezența fazelor disperse de TiO_2 și TiC confirmă efectele observate în m sur torile de cinetică a electro-co-depunerii din capitolul 3. În creșterea grosimii straturilor electrodepușe, nanoparticulele de TiO_2 și TiC acționează ca catalizatori ai reducerii metalului, crescând numărul centrelor active de nucleere. Ei vor avea ca efect modificarea structurii spre valori mai mici ale dimensiunii cristalitelor.

5.7. Concluzii parțiale

Prezența nanoparticulelor de oxid de titan modifică dimensiunea cristalelor de nichel, conducând la formarea unei structuri nodulare și rugoase.

Din imaginile SEM se concluzionează că prezența nanoparticulelor de TiC în straturile nanocompozite obținute electrochimic micșorează cristalitele de nichel.

Analizele EDX confirmă prezența nanoparticulelor în strat și creșterea procentului odată cu creșterea concentrației de fază dispersă în electrolit.

Rugozitatea crește cu creșterea densității de curent și a timpului de electrodepunere pentru straturile electrodepușe. Prezența nanoparticulelor de oxid de titan și carbură de titan influențează rugozitatea straturilor nanocompozite comparativ cu a straturilor de nichel pur. Iar rugozitățile straturilor nanocompozite cu TiC sunt mai mari decât la celelalte sisteme nanocompozite.

Din analiza cu ajutorul difracției cu raze X s-a putut observa includerea nanoparticulelor în matricea metalică și efectul acestora asupra creșterii cristalitelor în matricea de nichel comparativ cu electrodepunerea de Ni pur. Orientarea preferențială a stratului de nichel pur după anumite fețe cristaline este perturbată de includerea nanoparticulelor spre o orientare nepreferențială.



Capitolul 6 | STUDIUL REZISTEN EI LA COROZIUNE

Comportamentul la coroziune al straturilor nanocompozite electrodepuse a fost investigat în cadrul Centrului de Cercetare (Competen e): Interfe e – Tribocoroziune – Sisteme Electrochimice, al Universit ii „Dun rea de Jos”, Gala i.

S-a folosit un poten iostat / galvanostat VoltaLab PGZ 100. Solu ia de testare a probelor a fost NaCl 0.5 M cu un pH de 5.16. Straturile analizate în acest capitol au fost nanocompozitele de *Ni/nano-TiO₂* (10, 15, 20 gL⁻¹) ob inute electrochimic la o densitate de curent de 40 mA/cm² i un timp de electrodepunere de 30 min, cu grosimea de strat de 20 ± 2 μm.

6.1. Varia ia în timp a poten ialului de electrod în circuit deschis (OCP)

Teste de coroziune au fost ini iate cu monitorizarea poten ialului liber dup imersarea probelor în solu ia de testare de NaCl.

În figura 6.1 se observ varia ia în timp a poten ialului de electrod (WE) în circuit deschis (OCP).

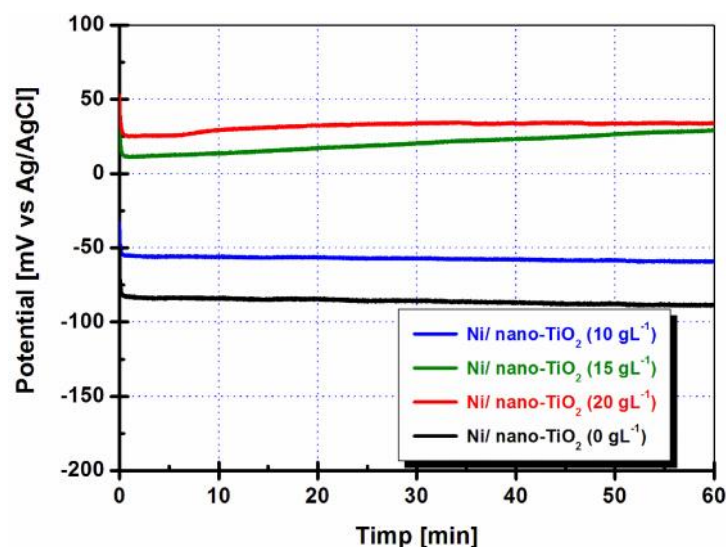


Fig. 6.1. Varia ia în timp a poten ialului de electrod în OCP func ie de concentra ia de nanoparticule în solu ia de electrolit pentru straturile de *Ni/nano-TiO₂* (0 gL⁻¹) i *Ni/nano-TiO₂* (10, 15, 20 gL⁻¹)

Din figura 6.1 putem notifica faptul c poten ialul liber pentru stratul de nichel pur pleac de la valoarea de -79 mV (vs Ag/AgCl) sc zând în perioada timpului de testare spre valori mai negative (active).

Spre deosebire de acesta, poten ialul liber al *Ni/nano-TiO₂* (10 gL⁻¹) se situeaz de la început la valori mai pozitive (mai nobile) men inându-se constant pe toata perioada de testare la valoarea de -59,12 mV (vs Ag/AgCl), confirmând rezisten a mai bun la coroziune a acestor straturi nanocompozite fa de nichelul pur.

Pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiO₂ (15 gL⁻¹) valoarea potențialului liber este din start mult mai pozitiv plecând de la valoarea de +29,13 mV (vs Ag/AgCl) și crește spre valori și mai pozitive (nobile). Aceasta confirmă rezistența și mai bună la coroziune prin creșterea conținutului de TiO₂ în straturile nanocompozite.

Pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹) valoarea potențialului liber este chiar și mai pozitivă decât pentru 15 gL⁻¹ TiO₂, plecând de la valoarea de +33,75 mV (vs Ag/AgCl), având aceeași tendință de creștere spre valori mai pozitive după 60 minute de imersare în soluția corozivă de NaCl.

Din evoluția potențialului liber rezultă o influență benefică a încorporării nanoparticulelor de TiO₂ prin modificarea valorilor spre domenii mai pozitive (mai nobile).

6.2. Determinarea rezistenței de polarizare (R_p) din diagramele EIS

Diagramele EIS au fost fitate având în vedere un simplu circuit echivalent prezentat în figura 6.2, în care rezistența soluției R_s este în serie cu un subcircuit format dintr-un element de fază constantă CPE și care este în paralel cu rezistența la polarizare R_p.

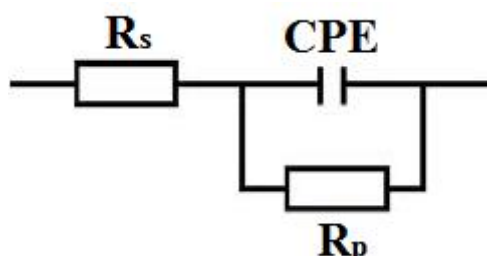


Fig. 6.2. Circuitul echivalent folosit pentru determinarea rezistenței de polarizare [110]

Diagrama spectroscopiei de impedanță electrochimică este reprezentată printr-un arc de cerc în planul Nyquist așa cum este ilustrat în figura 6.3.

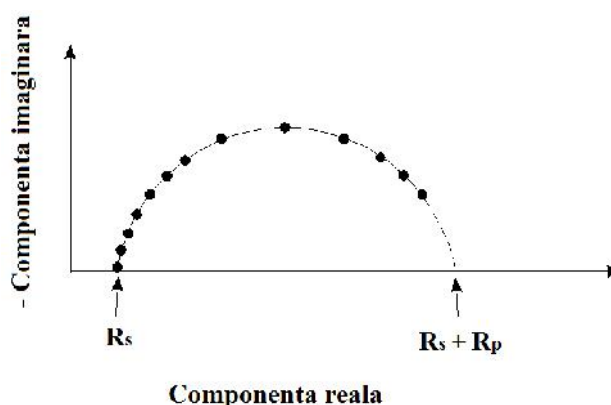


Fig 6.3. Reprezentarea diagramei de impedanță în plan Nyquist

Funcțiile de concentrația de nanoparticule de TiO₂ din baia de electrolit, au fost trasate diagramele de spectroscopie de impedanță electrochimică la un potențial liber în soluția de NaCl. Trăsarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) s-au efectuat la potențialul liber în curent alternativ cu A = 10 mV în domeniul de frecvență de la 100 kHz la 10 mHz.

Figura 6.4 arat reprezentarea Nyquist a rezultatelor experimentale (●) i rezultatele fitate (—) pentru stratul de Ni pur. Iar în figura 6.5 se observ reprezentarea Nyquist a rezultatelor experimentale (■) i rezultatele fitate (—) pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹).

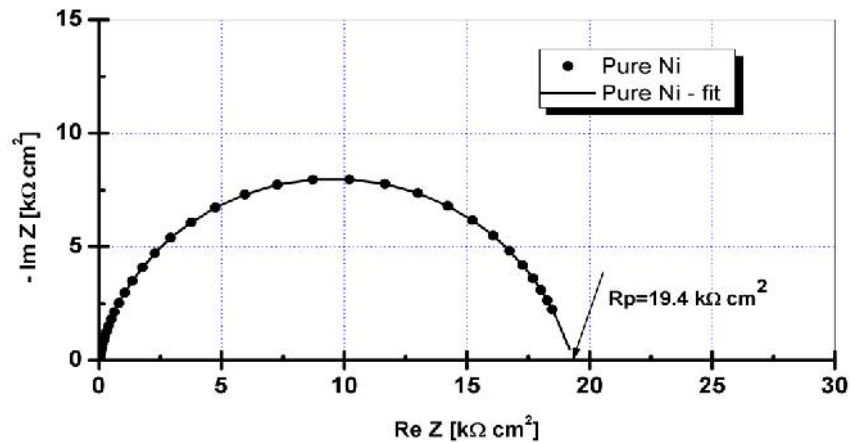


Fig. 6.4. Reprezentarea Nyquist a datelor de spectroscopie de impedan electrochimic pentru stratul de Ni/nano-TiO₂ (0 gL⁻¹): (●) date experimentale; (—) date fitate

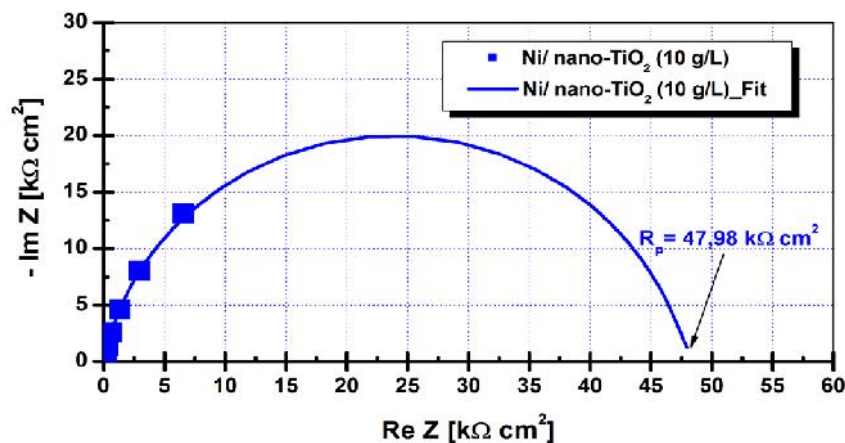


Fig. 6.5. Reprezentarea Nyquist a datelor de spectroscopie de impedan electrochimic pentru stratul de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹): (■) date experimentale; (—) date fitate

Din figura 6.4 reprezentativ stratului de nichel pur se poate observa c valoarea rezisten ei de polarizare este de 19,4 k cm². Pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) conform cu figura 6.5, valoarea rezisten ei de polarizare cre te la 47,98 k cm², confirmând aportul pozitiv al nanoparticulelor de TiO₂ asupra rezisten ei la coroziune.

În figura 6.6 se prezint reprezentarea Nyquist a rezultatelor experimentale (●) i rezultatele fitate (—) pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiO₂ (15 gL⁻¹).

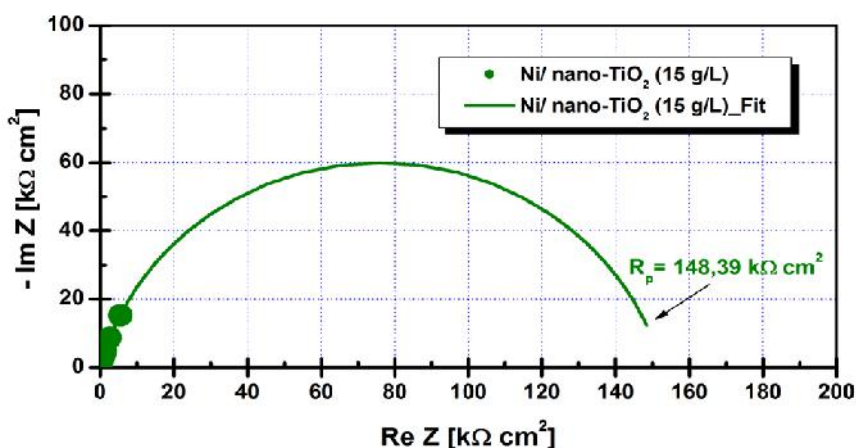


Fig. 6.6. Reprezentarea Nyquist a datelor de spectroscopie de impedan electrochimic pentru stratul de Ni/nano-TiO₂ (15 gL⁻¹): () date experimentale; () date fitate

Cre terea concentra iei de nanoparticule de la 10 gL⁻¹ la 15 gL⁻¹ a determinat o cre tere a rezisten ei de polarizare a stratului nanocompozit de Ni/nano-TiO₂ (15 gL⁻¹) de la 47,98 k cm² la o valoare de 148,39 k cm².

Iar figura 6.7 prezint reprezentarea Nyquist a rezultatelor experimentale () i rezultatele fitate () pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹).

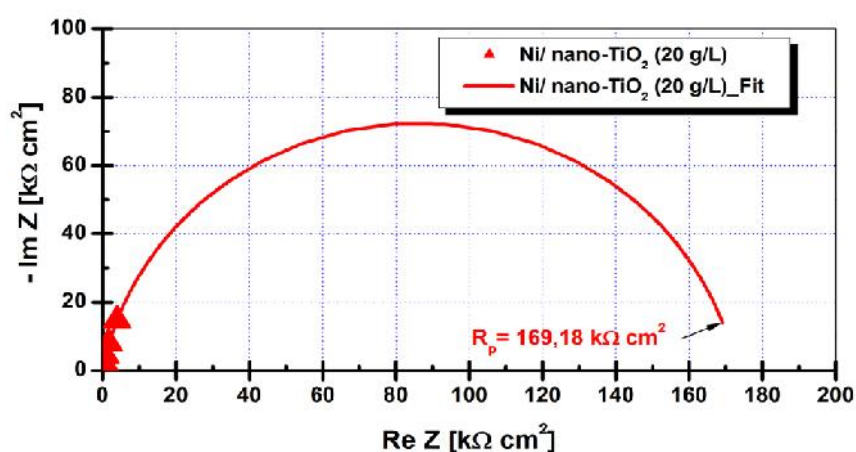


Fig. 6.7. Reprezentarea Nyquist a datelor de spectroscopie de impedan electrochimic pentru stratul de Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹): () date experimentale; () date fitate

Crescând i mai mult concentra ia de nanoparticule de în electrolit a avut ca rezultat i îmbun t irea rezisten ei la coroziune, rezisten a de polarizare crescând la o valoare de 169,18 k cm².

Prin electrodepunerea nanoparticulelor de TiO₂ cu matricea de nichel s-a demonstrat efectul benefic al acestora asupra rezisten ei la coroziune a straturilor nanocompozite. Astfel rezisten a de polarizare cre te de la 19,4 k cm² pentru stratul de nichel pur la o valoare de 169,18 k cm² pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹).

Putem observa, de asemenea, o cre tere a rezisten ei de polarizare pentru toate sistemele nanocompozite în compara ie cu stratul de nichel pur în timpul imersiei în solu ia coroziv de NaCl, confirmând îmbun t țirea rezisten ții la coroziune prin ad ugarea de nanoparticule la matricea de nichel.

6.3. Evolu ia rezisten ei de polarizare (R_p) în func ie de concentra ia de nanoparticule de TiO_2

Determinarea rezisten ei de polarizare, R_p , s-a realizat prin polarizarea liniar în jurul $OCP \pm 40$ mV (vs Ag/AgCl). În figura 6.8 este prezentat evolu ia rezisten ei de polarizare în timp în func ie de concentra ia de nanoparticule de TiO_2 .

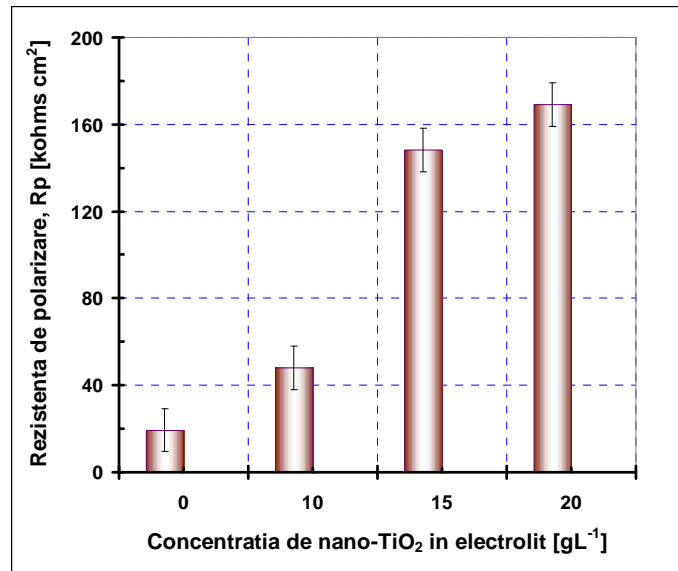


Fig. 6.8. Evolu ia rezisten ei de polarizare func ie de concentra ia de nanoparticule de TiO_2 în solu ia de electrolit

Din figura 6.8 se poate observa c rezisten a de polarizare a straturilor nanocompozite cre te în func ie de concentra ia de nanoparticule de TiO_2 , cea mai mare valoare înregistrându-se pentru stratul nanocompozit cu 20 gL^{-1} TiO_2 .

6.4. Concluzii par iale

Evaluarea rezisten ei de polarizare este un aspect foarte important în evaluarea propriet ților straturilor nanocompozite.

Rezisten a la coroziune cre te odat cu cre terea concentra iei de faz dispers de TiO_2 în electrolit, dup cum o demonstreaz valorile rezisten ei de polarizare determinate din diagramele de spectroscopie de impedan electrochimic care au permis calcularea lor.

S-a observat o cre tere a rezisten ei de polarizare pentru toate sistemele nanocompozite în compara ie cu stratul de nichel pur în timpul imersiei în solu ia coroziv de NaCl, confirmând îmbun t țirea rezisten ții la coroziune prin ad ugarea de nanoparticule la matricea de nichel.

Rezisten a de polarizare a straturilor nanocompozite cre te în func ie de cre terea concentra iei de nanoparticule în solu ia de electrolit.

Prin cre terea rezisten ei de polarizare, scade densitatea de curent de coroziune i deci scade viteza de coroziune confirmând aportul pozitiv al adosului de nanoparticule de TiO_2 în matricea de nichel.

Capitolul 7

STUDIUL REZISTEN EI LA UZUR A STRATURILOR NANOCOMPOZITE

Partea experimental tribologic a acestei lucr ri s-a efectuat în cadrul Departamentului de Metalurgie i Ingineria Materialelor (MTM), Universitatea Catolic din Leuven i s-a urm rit realizarea a trei etape:

Evolu ia coeficientului de frecare prin efectuarea testelor de uzur prin frecare în absen a solu iei de coroziune prin aplicare a diferite for e normale de 1, 3, 5 N, la frecven a de 1 Hz i 5 Hz, cu amplitudinea de $200\ \mu\text{m}$ i num rul de cicluri constant de 10000.

Analiza topografic i m surarea adâncimii urmelor de uzur ob inute.

Caracterizarea morfologic i compozi ional cu ajutorul SEM-EDX a urmelor de uzur pe diferite regiuni.

Straturile analizate în acest capitol au fost straturile de *nichel pur*, straturile nanocompozite de *Ni/nano-TiO₂* ($10, 15, 20\ \text{gL}^{-1}$) i *Ni/nano-TiC* ($10\ \text{gL}^{-1}$) ob inute electrochimic la o densitate de curent de $40\ \text{mA/cm}^2$ i un timp de electrodepunere de 15 min cu grosimea de strat de aproximativ $10 \pm 0.2\ \mu\text{m}$.

7.1. Evaluarea parametrilor mecanici

7.1.2. Evolu ia coeficientului de frecare a straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ i Ni/nano-TiC la o concentra ie de $10\ \text{gL}^{-1}$ comparativ cu stratul de nichel pur

În figura 7.2 se poate observa evolu ia coeficientului de frecare prin aplicarea for ei normale de 1 N la cele dou frecven e de 1 Hz i 5 Hz, cu amplitudinea i num rul de cicluri egale cu $200\ \mu\text{m}$ i respectiv 10000, aplicate straturilor de Ni pur comparativ cu straturile nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ ($10\ \text{gL}^{-1}$) i Ni/nano-TiC ($10\ \text{gL}^{-1}$).

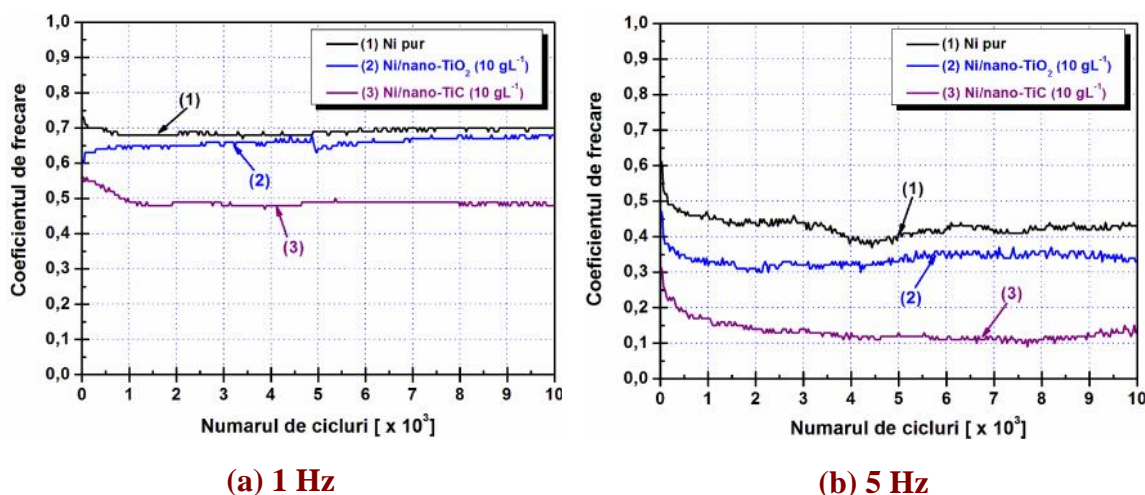
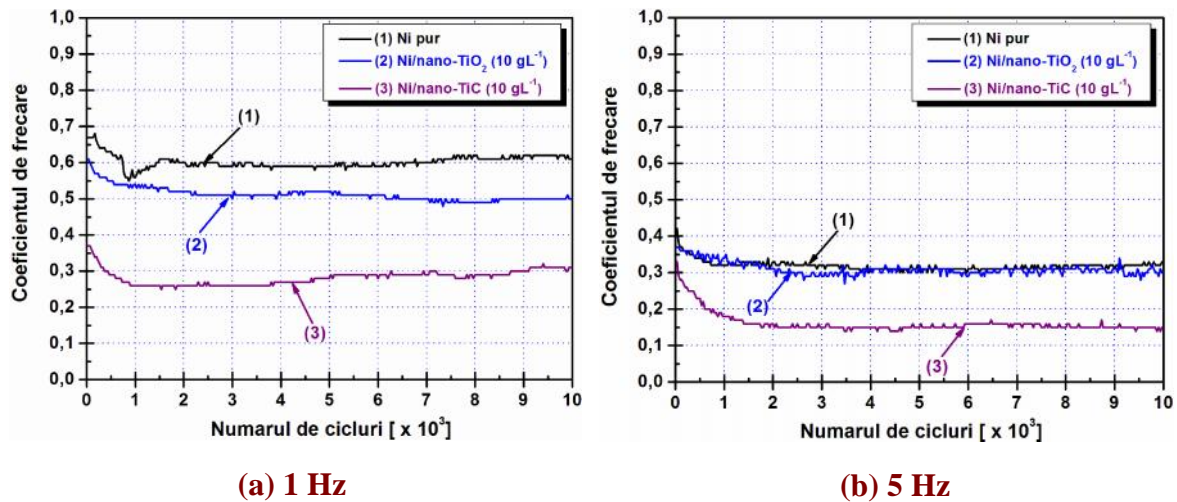


Fig.7.2. Evolu ia coeficientului de frecare aplicând for a normal de 1 N pentru straturile de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ ($10\ \text{gL}^{-1}$) i Ni/nano-TiC ($10\ \text{gL}^{-1}$) la o frecven de oscilare de (a) 1 Hz i (b) 5 Hz

Conform curbelor din figura 7.2 se observă o micorare a coeficientului de frecare în cazul straturilor nanocompozite cu nanoparticule de TiO_2 și TiC , cel mai mic coeficient fiind înregistrat pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiC , pentru ambele frecvențe de oscilare.

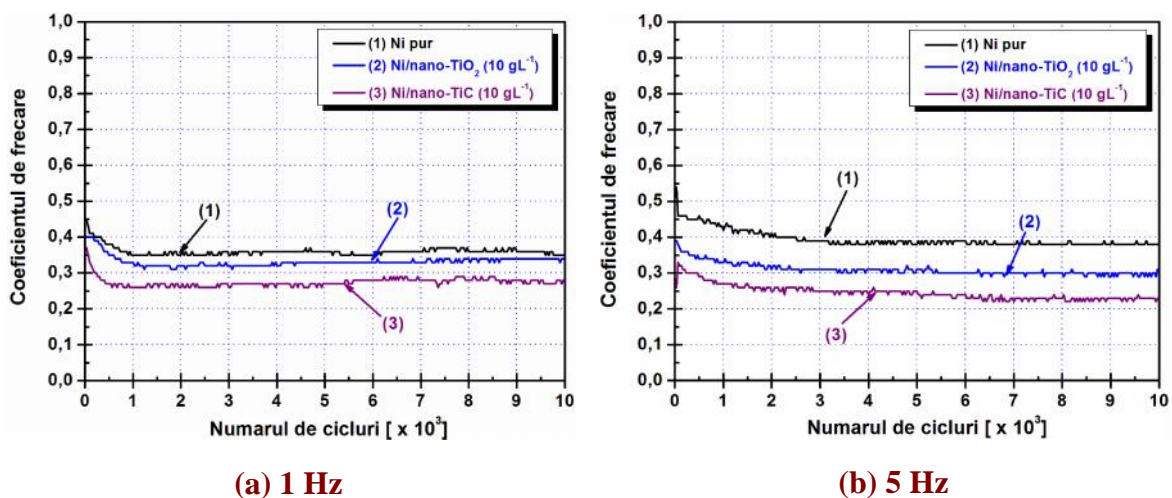
Figura 7.3 prezintă evoluția coeficientului de frecare prin aplicarea forței normale de 3 N la cele două frecvențe de 1 Hz și 5 Hz, cu amplitudinea și numărul de cicluri egale cu 200 μm și respectiv 10000, aplicate straturilor de Ni pur și straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO_2 (10 gL^{-1}) și Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}).



(a) 1 Hz **(b) 5 Hz**
Fig.7.3. *Evoluția coeficientului de frecare aplicând forța normală de 3 N pentru straturile de Ni pur, Ni/nano-TiO_2 (10 gL^{-1}) și Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}) la o frecvență de oscilare de (a) 1 Hz și (b) 5 Hz*

Prin creșterea forței de frecare de la 1 N la 3 N pentru toate straturile se observă scăderea coeficientului de frecare, cel mai mic fiind pentru straturile nanocompozite la frecvența de 5 Hz.

În figura 7.4 se prezintă evoluția coeficientului de frecare prin aplicarea forței normale de 5 N cu frecvențele de oscilare de 1 Hz și 5 Hz, cu amplitudinea și numărul de cicluri constante de 200 μm și respectiv 10000, aplicate straturilor de Ni pur și straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO_2 (10 gL^{-1}) și Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}).



(a) 1 Hz **(b) 5 Hz**
Fig.7.4. *Evoluția coeficientului de frecare aplicând forța normală de 5 N pentru straturile de Ni pur, Ni/nano-TiO_2 (10 gL^{-1}) și Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}) la o frecvență de oscilare de (a) 1 Hz și (b) 5 Hz*

Creșterea și mai mult a forței de frecare la 5 N nu conduce la o scădere substanțială a coeficientului de frecare, valorile fiind apropiate celor înregistrate și la forța de 3 N. În cazul tuturor forțelor de frecare aplicate, coeficienții de frecare cei mai scăzuți s-au înregistrat pentru straturile nanocompozite. Din figurile 7.2 – 7.4 se poate observa cel mai mic coeficient de frecare pentru stratul electrodepus cu nanoparticule de TiC (10 gL^{-1}) care s-ar putea datora rugozității mai mari a suprafeței, așa cum se prezintă în capitolul 5 (unde rugozitatea este de $0.121 \mu\text{m}$). Din aceste rezultate putem deduce că un coeficient de frecare mai redus înseamnă o suprafață mai rezistentă.

7.2. Măsurători profilometrice a urmelor de uzur

7.2.2. Profile 2D și 3D ale suprafețelor urmelor de uzur corespunzătoare straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ (10 gL^{-1}) și Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}) comparativ cu stratul de nichel pur

În figura 7.8 este prezentată topografia suprafețelor prin profilele 2D și 3D ale urmelor de uzur corespunzătoare straturilor de Ni pur și straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ (10 gL^{-1}) și Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}) pentru care au fost impuși următorii parametri mecanici: forță normală de 1 N, la frecvențele de oscilare de 1 Hz și 5 Hz, cu o amplitudine de deplasare de $200 \mu\text{m}$ și un număr de cicluri de 10000.

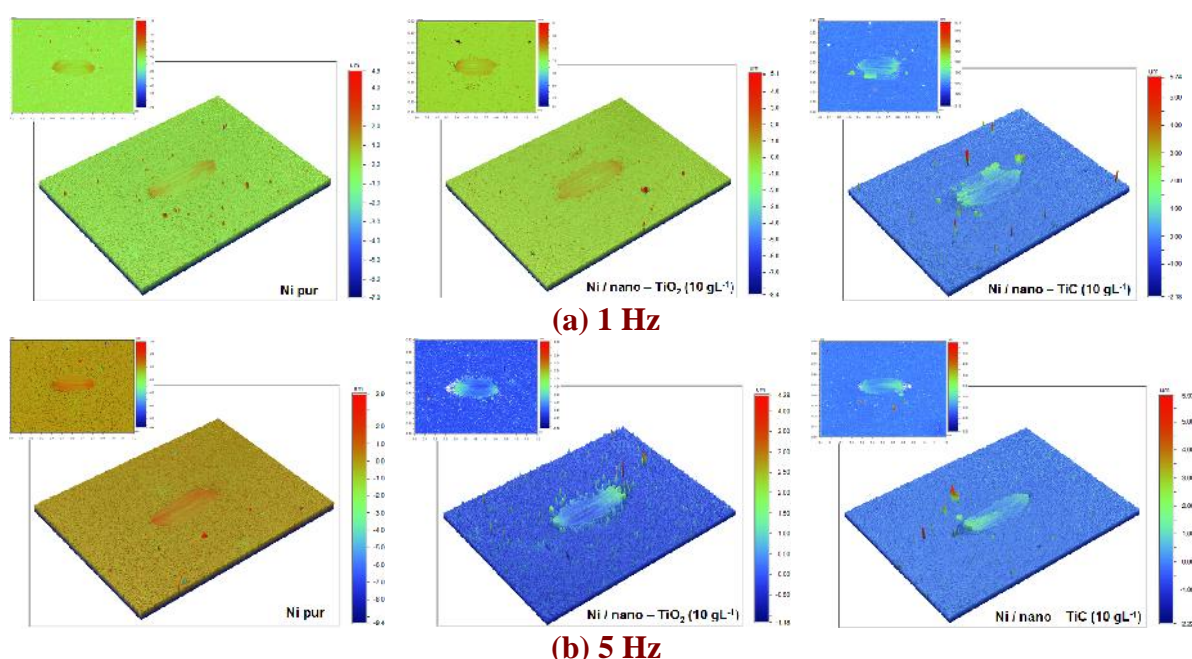


Fig. 7.8. Profile 2D și 3D ale suprafețelor urmelor de uzur corespunzătoare straturilor de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ (10 gL^{-1}) și Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}) prin aplicarea unei forțe normale de 1 N la frecvențele de oscilare de (a) 1 Hz și (b) 5 Hz

În figura 7.9 se observă profilele 2D și 3D ale suprafețelor urmelor de uzur corespunzătoare straturilor de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ (10 gL^{-1}) și Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}) prin aplicarea forței normale de 3 N, la frecvențele de oscilare de 1 Hz și 5 Hz, cu o amplitudine de deplasare și un număr de cicluri constante.

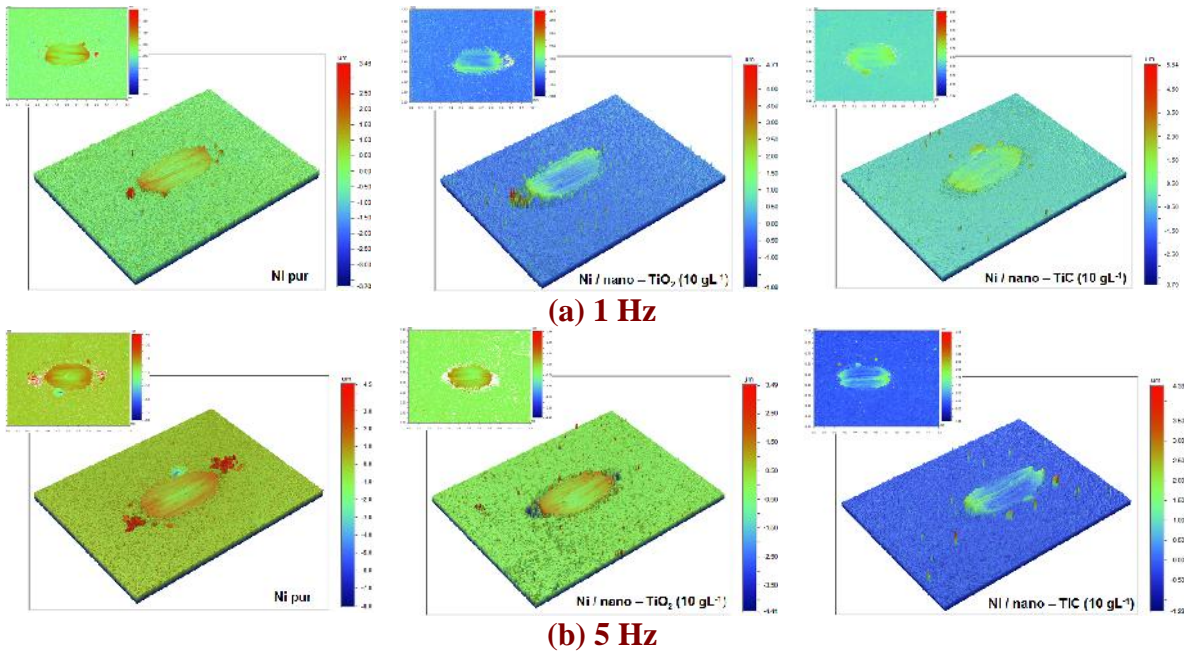


Fig. 7.9. Profile 2D i 3D ale suprafe elor urmelor de uzur corespunz toare straturilor de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) i Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) prin aplicarea unei fore normale de 3 N la frecven a de oscilare de (a) 1 Hz i (b) 5 Hz

Prin cre terea forei de la 1 N la 3 N s-a observat o m rire a urmei de uzur pentru toate sistemele testate. Cre terea frecven ei nu are aceea i influen ca i cre terea forei, urma de uzur p strându-se în aproximativ aceea i m rime la toate frecven ele aplicate.

Figura 7.10 arat profilele 2D i 3D ale suprafe elor urmelor de uzur corespunz toare straturilor de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) i Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) prin aplicarea forei normale de 5 N, cu frecven ele de 1 Hz i 5 Hz, cu o amplitudine de deplasare i un num r de cicluri constante de 200 μm i respectiv 10000.

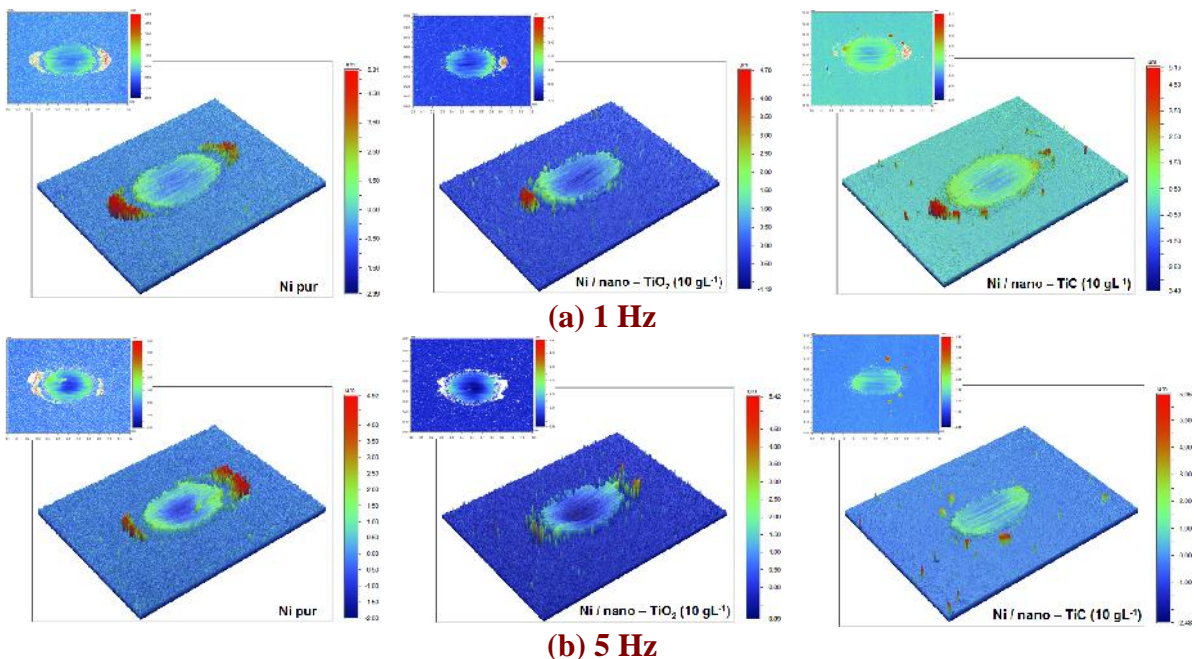


Fig. 7.10. Profile 2D i 3D ale suprafe elor urmelor de uzur corespunz toare straturilor de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) i Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) prin aplicarea unei fore normale de 5 N la frecven a de oscilare de (a) 1 Hz i (b) 5 Hz

Creșterea și mai mult a forței de frecare la 5 N are efect de mărirea a urmei de uzur pentru toate straturile studiate, dar creșterea frecvenței nu are un efect asupra urmelor de uzur. Profilele 3D ale suprafețelor urmelor de uzur, în cazul forțelor normale cu valori ridicate dezvăluie prezența resturilor de uzur aderente indicând ca mecanism de uzur unul prin abraziune. Măsurătorile profilometrice au demonstrat că prin testele de uzur prin frecare, efectuate pe suprafețele straturilor de Ni pur, pe straturile nanocompozite cu oxid de titan și carbură de titan, uzura este mai pronunțată în funcție de forța normală aplicată și mai puțin în funcție de frecvența de oscilare.

7.2.4. Evoluția adâncimii urmelor de uzur pe straturile nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹), Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) comparativ cu stratul de nichel pur

Pentru a se observa evoluția adâncimii urmelor de uzur pe straturile de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) s-au efectuat măsurători profilometrice 2D cu ajutorul profilometrului optic non-contact.

Figura 7.13 prezintă evoluția adâncimii urmelor de uzur corespunzătoare straturilor de Ni pur și straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) în funcție de frecvențele de oscilare de 1 Hz și 5 Hz, aplicând forța normală de 1 N cu amplitudinea de deplasare de 200 μm și un număr de cicluri de 10000.

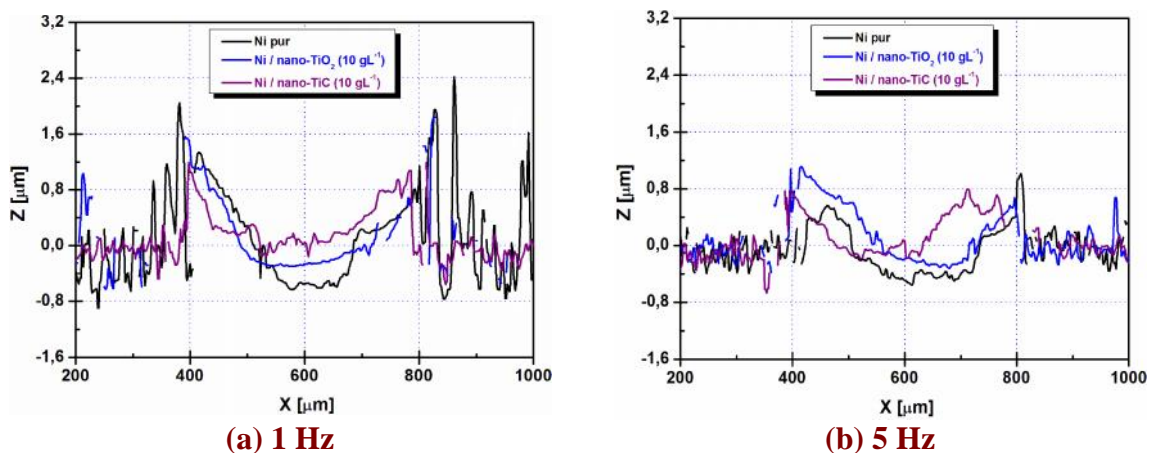


Fig. 7.13. Reprezentarea adâncimii urmelor de uzur corespunzătoare straturilor de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) prin aplicarea unei forțe normale de 1 N la frecvența de oscilare de (a) 1 Hz și (b) 5 Hz

Evoluția adâncimii urmelor de uzur corespunzătoare straturilor de Ni pur și straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) în funcție de frecvențele de oscilare de 1 Hz și 5 Hz, prin aplicarea forței normale de 3 N cu amplitudinea de deplasare și cu numărul de cicluri egale cu 200 μm și respectiv 10000, este prezentată în figura 7.14.

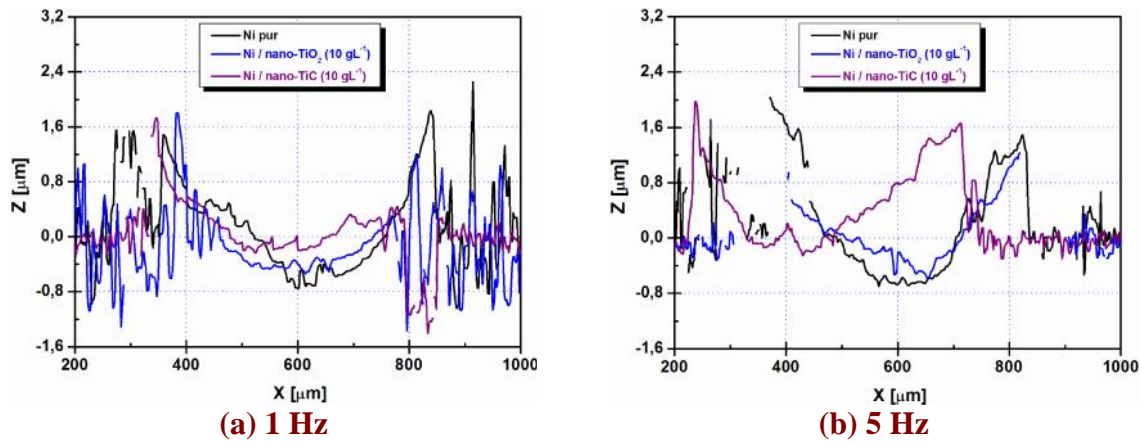


Fig. 7.14. Reprezentarea adâncimii urmele de uzur corespunzătoare straturilor de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) prin aplicarea unei forțe normale de 3 N la frecvența de oscilare de (a) 1 Hz și (b) 5 Hz.

În figura 7.15 se reprezintă evoluția adâncimii urmelor de uzur corespunzătoare straturilor studiate de Ni pur și straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) funcție de frecvențele de oscilare de 1 Hz și 5 Hz, cu forța normală de 5 N, amplitudinea de deplasare și numărul de cicluri constante de 200 μm și respectiv 10000.

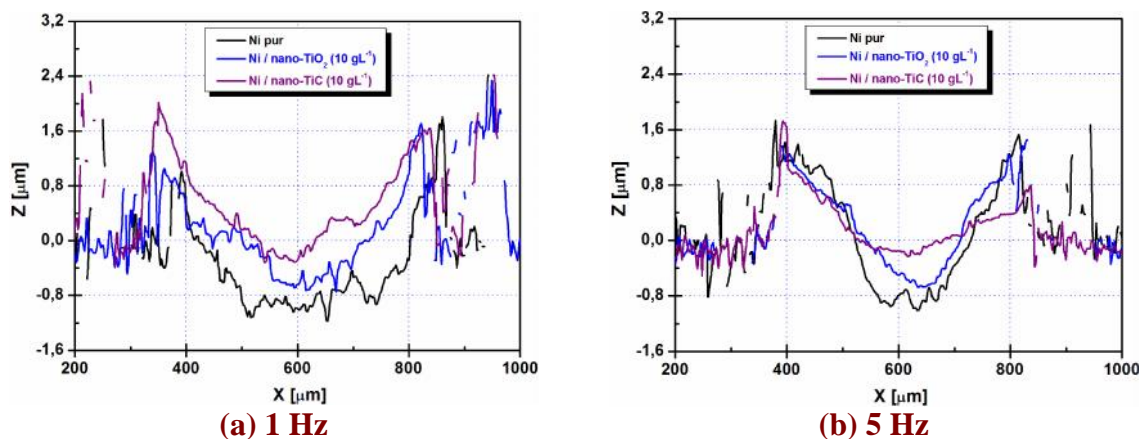


Fig. 7.15. Reprezentarea adâncimii urmele de uzur corespunzătoare straturilor de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) prin aplicarea unei forțe normale de 5 N la frecvența de oscilare de (a) 1 Hz și (b) 5 Hz.

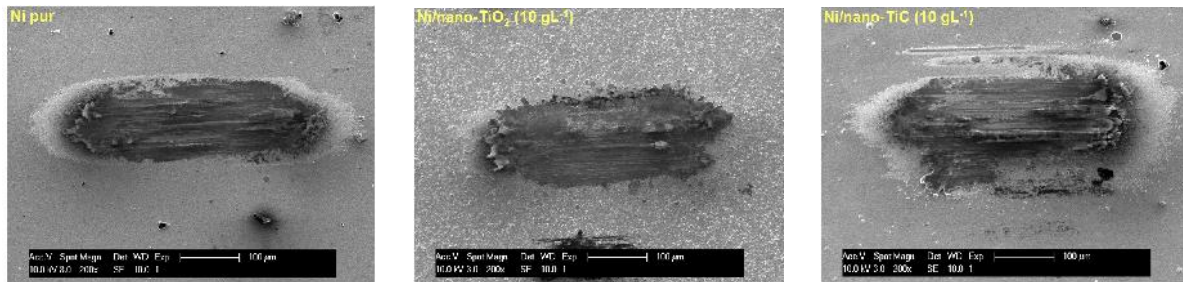
Din figurile 7.13 – 7.15 s-a constatat că odată cu creșterea frecvenței de oscilare la aceeași forță normală impusă, nu sunt semnalate diferențe prea mari ale valorilor adâncimii urmelor de uzur, acestea fiind influențate doar de forța normală aplicată. Comparând straturile nanocompozite cu cele de Ni pur se observă o diminuare adâncimii urmei de uzur pentru ambele straturi nanocompozite, cea mai mică adâncime de uzur fiind înregistrată pentru Ni/nano-TiC la toate forțele și toate frecvențele.

Putem concluziona din aceste observații că frecvența de oscilare impusă nu a influențat prea mult evoluția adâncimii urmelor de uzur. Însă creșterea forței normale aplicate este parametrul mecanic care a influențat creșterea adâncimii urmelor de uzur, straturile nanocompozite prezentând o rezistență la uzur mai mare prin diminuarea adâncimii urmelor de uzur.

7.3. Analize SEM-EDX asupra urmelor de uzur

7.3.1. Analiza morfologic SEM asupra urmelor de uzur corespunzătoare straturilor de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) i Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹)

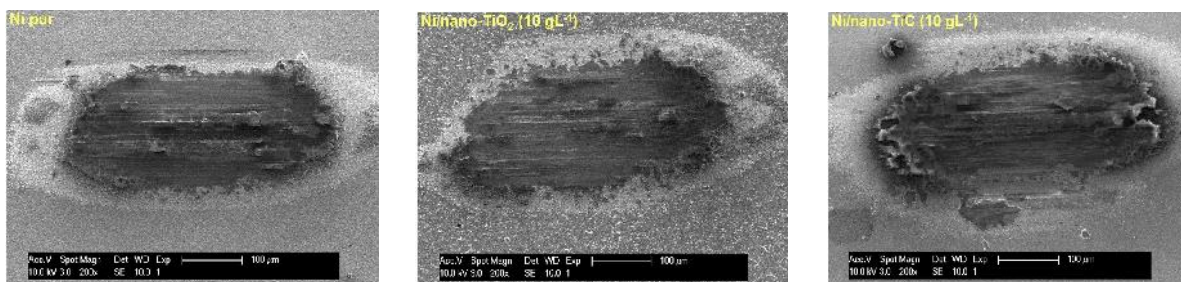
Morfologia de suprafață corespunzătoare urmelor de uzur a straturilor de Ni pur și a straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) pentru care a fost impus o forță normală de 1 N, la frecvența de frecare de 1 Hz cu o amplitudine de deplasare de 200 μm și la numărul de cicluri de 10000, este prezentat în figura 7.16.



(a) Ni pur (b) Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) (c) Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹)
Fig. 7.16. Imagini SEM ale urmelor de uzur pentru straturile de (a) Ni pur, (b) Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și (c) Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) la $F_N = 1\text{ N}$ cu frecvența de oscilare de 1 Hz

Din figura 7.16 se poate remarca faptul că mărimea urmei de uzur nu se modifică. În aceste zone se pot observa debriuri acumulate în jurul urmei de uzur pentru toate straturile studiate, astfel sugerându-se că în această zonă este predominant mecanismul de uzur abraziv.

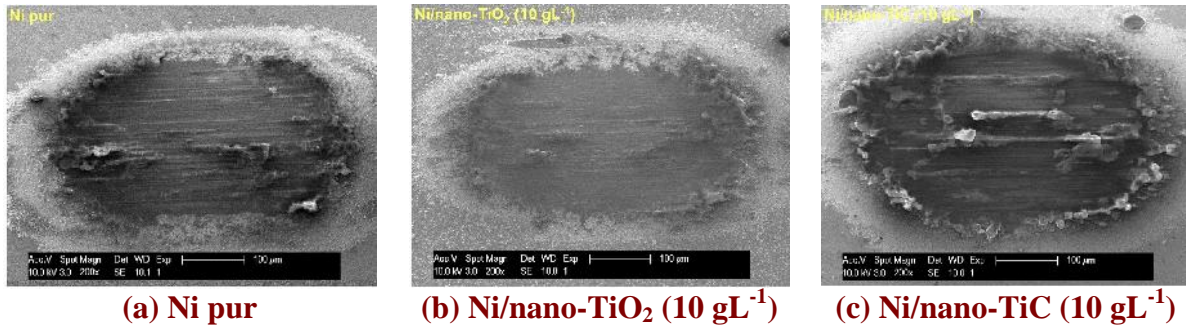
Morfologia de suprafață corespunzătoare urmelor de uzur a straturilor de Ni pur și a straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) pentru care a fost impus o forță normală de 3 N, la frecvența de frecare de 1 Hz cu o amplitudine de deplasare de 200 μm și la numărul de cicluri de 10000, este prezentat în figura 7.18.



(a) Ni pur (b) Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) (c) Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹)
Fig. 7.18. Imagini SEM ale urmelor de uzur pentru straturile de (a) Ni pur, (b) Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și (c) Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) la $F_N = 3\text{ N}$ cu frecvența de oscilare de 1 Hz

În condiții de forță normală de frecare, forma urmelor de uzur devine mai mare, iar debriurile acumulate în jurul urmei de uzur sunt prezente la toate straturile studiate fiind mai predominante la stratul de nichel pur testat la forța de 3 N.

Figura 7.20 este reprezentativă pentru morfologia de suprafață corespunzătoare urmelor de uzur a straturilor de Ni pur și a straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ și Ni/nano-TiC la concentrația de 10 gL⁻¹ pentru care a fost impus o forță normală de 5 N, la frecvența de frecare de 1 Hz cu o amplitudine de deplasare de 200 μm și la numărul de cicluri de 10000.



(a) Ni pur (b) Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) (c) Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹)
Fig. 7.20. Imagini SEM ale urmelor de uzur pentru straturile de (a) Ni pur, (b) Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și (c) Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) la $F_N = 5\text{ N}$ cu frecvența de oscilare de 1 Hz

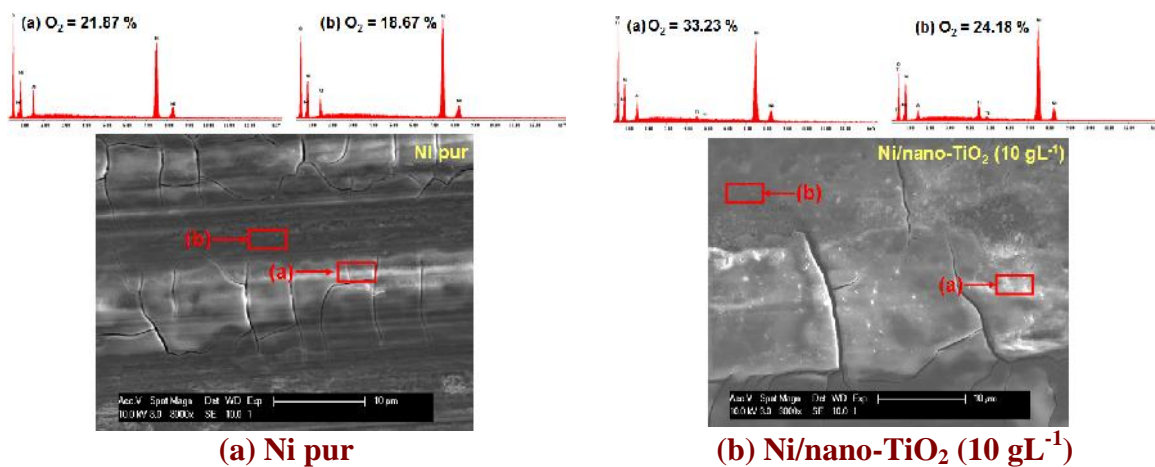
Cele mai mari forme ale urmelor de uzur s-au observat din imaginile SEM prin aplicarea for ei normale de 5 N, fiind mai vizibile crăpăturile din interiorul urmei.

Putem concluziona că prin mărirea for ei normale de frecare, se mărește automat și urma de uzur pentru toate straturile. Prin mărirea frecvenței de oscilare forma urmelor de uzur devine mai mică și cu mai multe debriuri acumulate în jurul urmei de uzur, iar cea mai mică formă observându-se la stratul nanocompozit de Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹), în concordanță cu concluziile rezultate din măsurătorile topografice anterioare.

7.3.2. Analize SEM-EDX în zona centrală a urmelor de uzur corespunzătoare straturilor de Ni pur și a straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹)

Figura 7.22 prezintă imaginile SEM din interiorul urmei de uzur și spectre EDX colectate din două zone diferite ale straturilor de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) la forța de frecare de 1 N cu frecvența de oscilare de 1 Hz, amplitudinea de 200 μm și un număr de cicluri de 10000.

Din imaginile SEM se pot observa microfisuri, fiind mai vizibile la stratul nanocompozit de Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) conform cu figura 7.22 (c). Un număr mare de resturi de particule rezultate în urma uzurii se pot observa în regiunea centrală a urmei de uzur pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) conform cu figura 7.22 (b).



(a) Ni pur

(b) Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹)

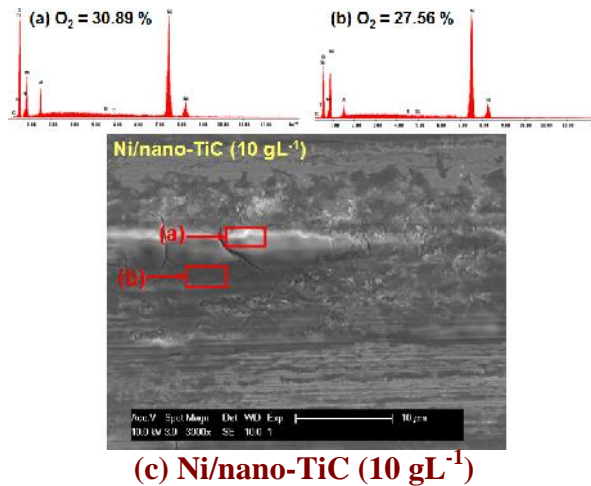


Fig. 7.22. Analize SEM-EDX în zona centrală a urmei de uzur pentru straturile de (a) Ni pur, (b) Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și (c) Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) și la $F_N = 1$ N cu frecvența de oscilare de 1 Hz

În figura 7.23 sunt reprezentate imaginile SEM din interiorul urmei de uzur și spectrele EDX colectate din două zone diferite ale straturilor de Ni pur, Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) pentru a se observa variația oxigenului la forța de frecare de 3 N cu frecvența de oscilare de 1 Hz, amplitudinea de 200 μm și un număr de cicluri de 10000.

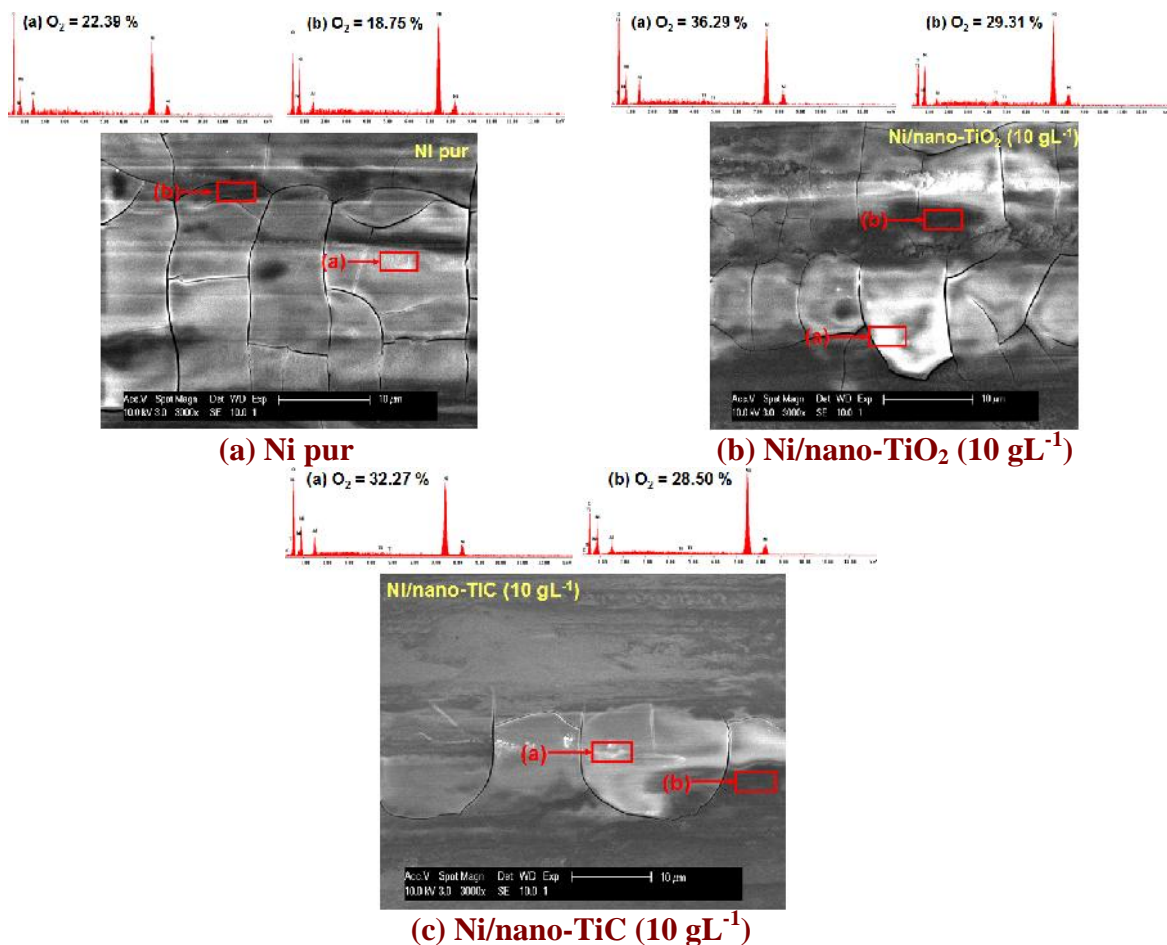


Fig. 7.23. Analize SEM-EDX în zona centrală a urmei de uzur pentru straturile de (a) Ni pur, (b) Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) și (c) Ni/nano-TiC (10 gL⁻¹) și la $F_N = 3$ N cu frecvența de oscilare de 1 Hz

Figura 7.23 (b) corespunzătoare stratului nanocompozit cu TiO_2 (10 gL^{-1}) prezintă redepunerea materialului îndepărtat, confirmat prin prezența resturilor de uzur în zona de frecare din imaginile SEM. Suprafața stratului nanocompozit cu TiC (10 gL^{-1}) pare să fie mai lin decât suprafața celorlalte două straturi studiate conform cu figura 7.23 (c). Stratul de oxid transferat are o valoare mai mare în regiunea deschisă la culoare investigată notată zona (b) și este o dovadă a mecanismului de oxidare în timpul uzurii ale suprafețelor studiate.

Figura 7.24 ilustrează imaginile SEM din interiorul urmei de uzură și spectrele EDX colectate din două zone diferite ale straturilor de Ni pur, Ni/nano- TiO_2 (10 gL^{-1}) și Ni/nano- TiC (10 gL^{-1}) la forța de frecare de 5 N cu frecvența de oscilare de 1 Hz , amplitudinea de $200 \mu\text{m}$ și un număr de cicluri de 10000 .

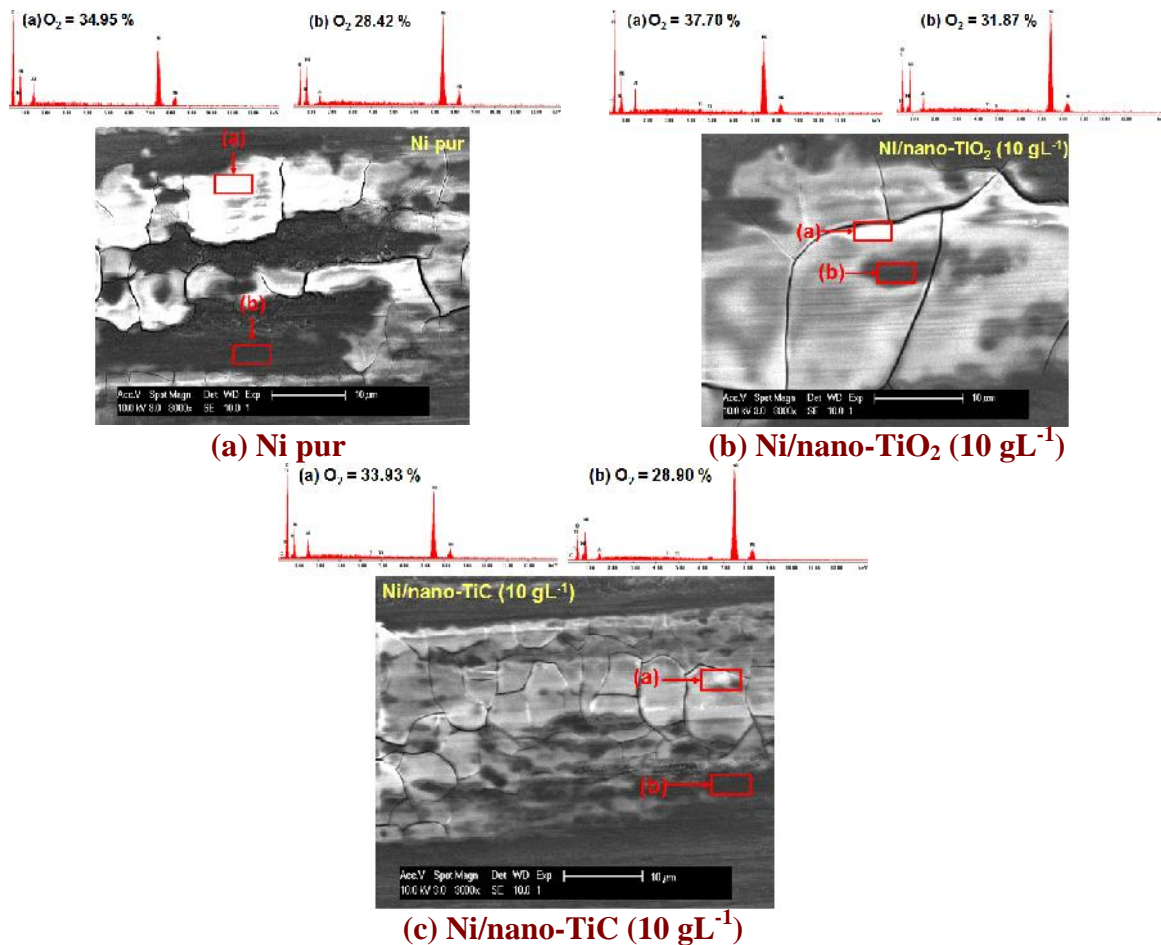


Fig. 7.24. Analize SEM-EDX în zona centrală a urmei de uzură pentru straturile de (a) Ni pur, (b) Ni/nano- TiO_2 (10 gL^{-1}) și (c) Ni/nano- TiC (10 gL^{-1}) la $F_N = 5 \text{ N}$ cu frecvența de oscilare de 1 Hz

Prin aplicarea forței normale de 5 N , microfisurile sunt mai clar vizibile la toate straturile studiate așa cum se pot observa în figura 7.24. Caracteristicile de suprafață din interiorul urmei de uzură a suprafeței straturilor prezintă o deformare mecanică a suprafeței reale. Analizele EDX arată faptul că urma de uzură este oxidată în condițiile de testare utilizate în cadrul prezentei investigații.

S-a observat creșterea fenomenului de oxidare prin creșterea conținutului de oxigen în urma de uzură odată cu creșterea forței aplicate, cel mai mare conținut de oxigen înregistrându-se pentru forța normală aplicată de 5 N .

7.4. Concluzii parțiale

S-a remarcat o scădere a coeficientului de frecare funcție de fiecare parametru studiat, cea mai mică valoare a coeficientului înregistrându-se la stratul nanocompozit cu TiC datorită rugozității mai mari a suprafeței comparativ cu celelalte straturi studiate.

Metodele profilometrice au demonstrat că prin teste de uzură prin frecare, efectuate pe suprafețele straturilor de Ni pur, pe straturile nanocompozite cu oxid de titan și carbură de titan, uzura este mai pronunțată în funcție de forța normală aplicată și mai puțin în funcție de frecvența de oscilare pentru toate straturile. Comparând straturile nanocompozite cu cele de Ni pur, uzura este mai mică pentru toate straturile nanocompozite, cea mai mică uzură înregistrându-se în cazul sistemului Ni/nanoTiC (10 gL^{-1}).

Comparativ cu stratul de Ni pur și cu Ni/nano- TiO_2 , stratul nanocompozit de Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}) s-a dovedit a fi cel mai rezistent la uzură având cele mai mici adâncimi ale urmelor de uzură la toate forțele și frecvențele experimentale.

Din imaginile SEM asupra urmelor de uzură putem concluziona că prin mărirea forței normale de frecare, se mărește automat și urma de uzură pentru toate straturile. Prin mărirea frecvenței de oscilare forma urmelor de uzură devine mai mică și cu mai multe debriuri acumulate în jurul urmei de uzură, iar cea mai mică formă observându-se la stratul nanocompozit de Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}).



Capitolul 8

STRATURI NANOCOMPOZITE CU ACTIVITATE ELECTROCATALITIC : STUDIU PRELIMINAR

8.2. Materiale, metode și tehnici experimentale pentru determinarea activității electrocatalitice

În acest capitol, straturile de nichel nanocompozit Ni/nano-TiO₂ cu diferite concentrații de nanoparticule în electrolit ca și straturile de nichel pur cu aceleași grosimi de strat, respectiv $21 \pm 0.2 \mu\text{m}$, au fost testate pentru activitatea catalitică în soluție de 0.5 M NaOH, prin măsurători electrochimice de polarizare catodică și spectroscopie de impedanță electrochimică la potențiale catodice.

Așa cum s-a discutat în capitolele precedente nanoparticulele de TiO₂ incluse în matricea de nichel prin electro-co-depunere, afectează morfologia, topografia și orientarea preferențială a cristalelor de nichel în straturile nanocompozite Ni/nano-TiO₂. Patru tipuri de electrozi au fost considerați pentru testarea acestora în activitatea electrocatalitică a reacției de evoluție a hidrogenului, pentru a urmări efectul includerii nanoparticulelor în matricea de nichel ca și efectul concentrației acestora. Acestea sunt:

- Ni pur (0 % nanoparticule incluse);
- Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹ particule în electrolit);
- Ni/nano-TiO₂ (15 gL⁻¹ particule în electrolit);
- Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹ particule în electrolit).

Microtopografia probelor studiate și valorile de rugozitate medie (R_a) sunt prezentate în figurile 8.1 – 8.4.



Fig. 8.1. Microtopografia suprafeței electrozilor cu strat de nichel pur

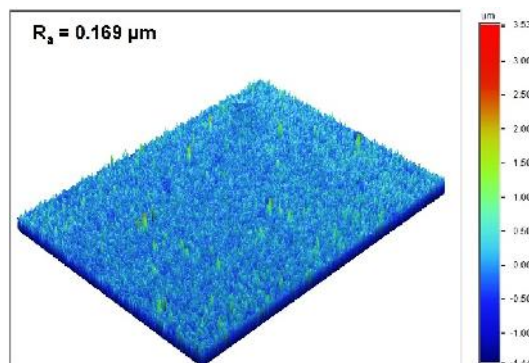


Fig. 8.2. Microtopografia suprafeței electrozilor cu strat nanocompozit de Ni/TiO₂ (10 gL⁻¹)

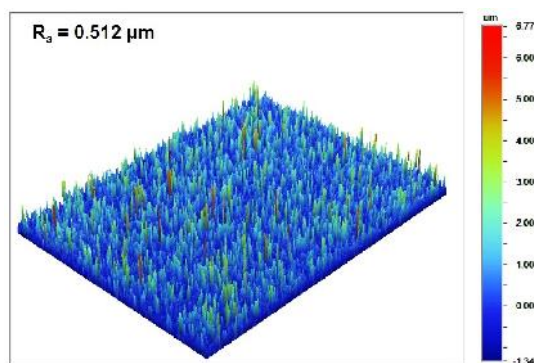


Fig. 8.3. Microtopografia suprafeei electrozilor cu strat nanocompozit de Ni/TiO₂ (15 gL⁻¹)

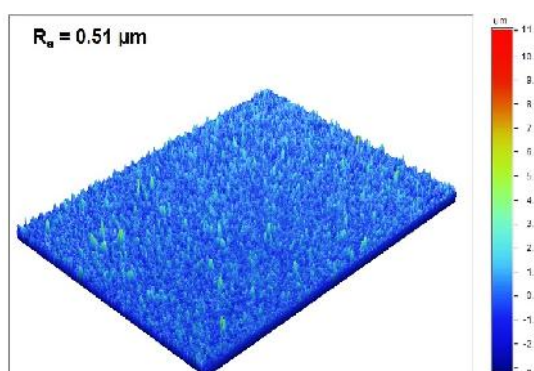


Fig. 8.4. Microtopografia suprafeei electrozilor cu strat nanocompozit de Ni/TiO₂ (20 gL⁻¹)

8.3. Trasarea curbelor de polarizare catodice

Diagramele de polarizare sunt prezentate în figura 8.5 (curbele densitate de curent, j – potențial, E) și figura 8.6 ($\log j - E$). Din analiza acestor diagrame, rezultă următoarele:

- Curbele curent-potențial (supratensiune), în reducerea hidrogenului au valori diferite pentru cele două tipuri de suprafețe testate, respectiv nichelul pur electrodepus și straturile nanocompozite cu oxid de titan în matrice de nichel.
- Supratensiunea de reducere a hidrogenului este mai mică pe suprafața nanocompozit, Ni/nano-TiO₂, (figura 8.5, curbele desemnate cu litera b), față de suprafața nichelului pur, (figura 8.5, curbele desemnate cu litera a).

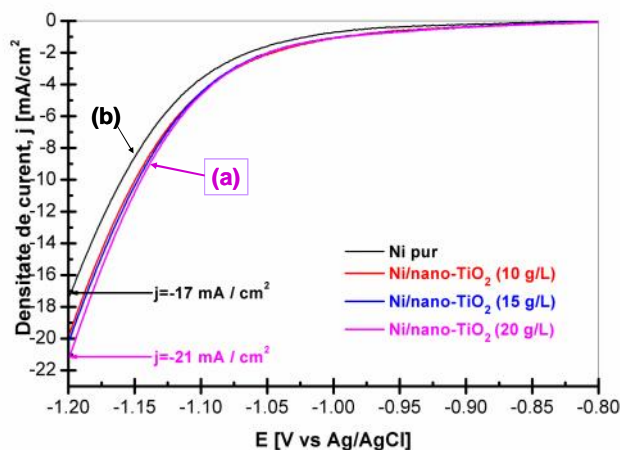


Fig. 8.5. Curbe de polarizare catodică pentru reacția de evoluție a hidrogenului în soluție de NaOH pentru straturile nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ (10, 15, 20 gL⁻¹) și Ni pur

Dacă luăm în considerare aceeași suprațensiune (potențial) pentru reducerea hidrogenului pe catod, respectiv de -1200 mV (Ag/AgCl), pe suprafața nichelului pur avem o densitate de curent de 17 mA/cm² și mai mare, respectiv 21 mA/cm², pe suprafața nanocompozit **Ni/nano-TiO₂**. Între cele trei suprafețe nanocompozite, densitatea de curent cea mai mare s-a observat la concentrația fazei disperse de 20 gL⁻¹ TiO₂.

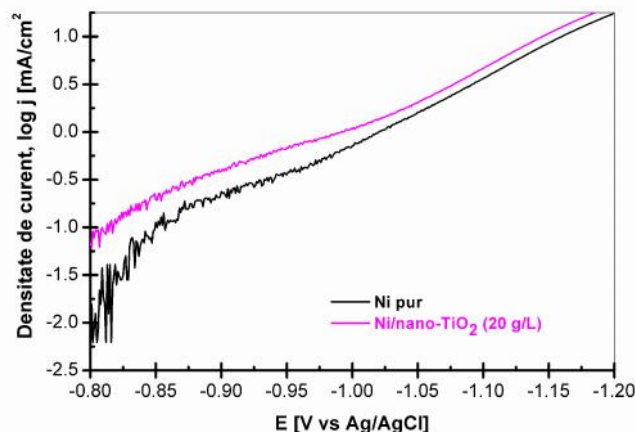


Fig. 8.6. Représentarea curbelor de polarizare catodică pentru reacția evoluției hidrogenului în soluția de NaOH pentru straturile de nichel pur și Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹)

Deci, eficiența curentului crește pe suprafețele nanocompozite comparativ cu nichelul pur, ceea ce pentru un proces industrial electrochimic înseamnă o reducere a energiei consumate. Panta Tafel b este un parametru important și poate oferi o perspectivă asupra mecanismului HER pe electrozii studiați.

Valorile pantei măsurate pentru acești electrozi sunt următoarele:

*Electrodul de Ni pur prezintă o pantă în jurul valorii de 100 mV/dec.

*Prezența nanoparticulelor de TiO₂ în matricea de Ni implică o creștere a valorii pantei Tafel de la 174 mV/dec pentru Ni/nano-TiO₂ (10 gL⁻¹) la 187 mV/dec pentru Ni/nano-TiO₂ (20 gL⁻¹).

Acest fenomen în care electrodul conține oxizi de metal solid prezintă o valoare ridicată a pantei Tafel, rezultat acceptat și de alți cercetători [124, 131].

8.4. Studiul preliminar comparativ al activității electrocatalitice de suprafață prin măsurători de impedanță de spectroscopie electrochimică

Straturile nanocompozite și stratul de nichel pur au fost studiate comparativ pentru descărcarea de hidrogen prin măsurători de spectroscopie de impedanță electrochimică la potențiale catodice în soluție de 0.5 M NaOH. Représentarea Nyquist a diagramelor experimentale efectuate la potențial catodic de -1000 mV (vs Ag/AgCl), sunt prezentate în figura 8.7 (a-d) și pentru potențial catodic de -1200 mV (vs Ag/AgCl) în figura 8.8 (a-d).

La o suprațensiune de $E = -1000$ mV (vs Ag/AgCl), pentru aceeași suprafață geometrică a electrodului (4 cm²) rezistența transferului de sarcină pe suprafața stratului de nichel pur este de 130 h · cm² și mai mică pe suprafața straturilor nanocompozite de Ni/nanoTiO₂: de la 110 h · cm² pentru 10 gL⁻¹ TiO₂ la 87 h · cm² pentru 20 gL⁻¹ TiO₂.



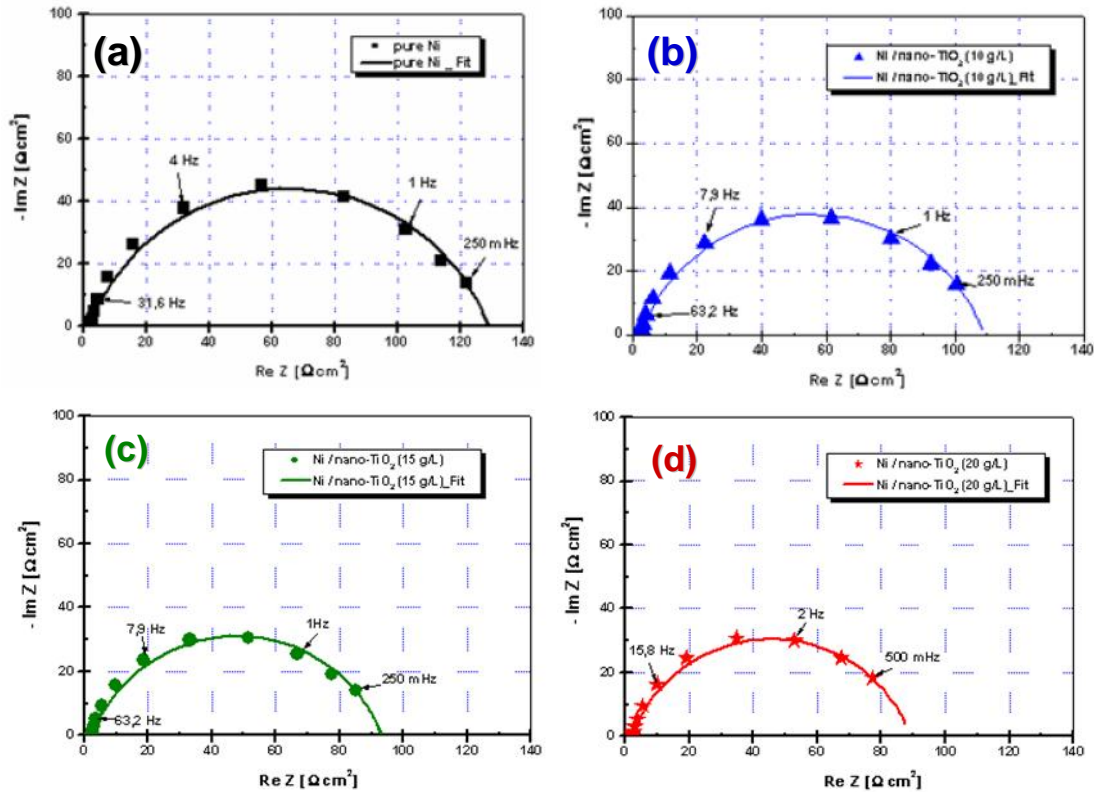


Fig. 8.7. Reprezentarea Nyquist a m sur torilor de EIS pentru reac ia de HER în solu ia de 0.5 M NaOH pe straturile nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ i nichel pur la o supratensiune de $E = -1000 \text{ mV}$ (vs Ag/AgCl): simbol – date experimentale; linia continu – diagrame fitate

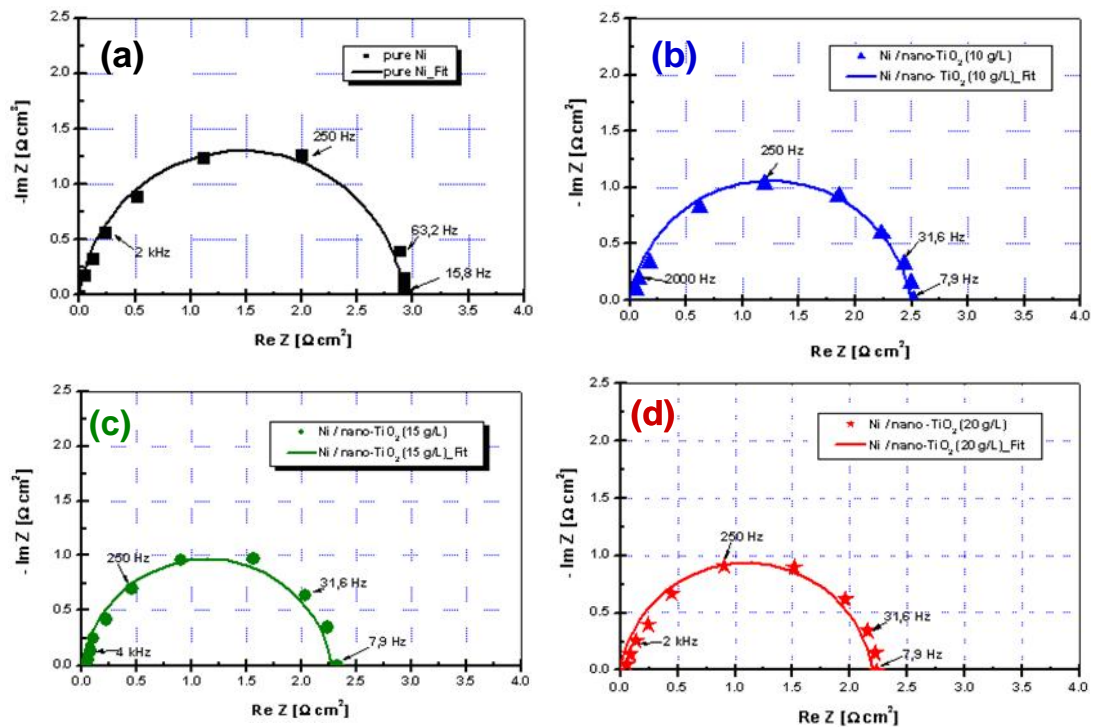


Fig. 8.8. Reprezentarea Nyquist a m sur torilor de EIS pentru reac ia de HER în solu ia de 0.5 M NaOH pe straturile nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ i nichel pur la o supratensiune de $E = -1200 \text{ mV}$ (vs Ag/AgCl): simbol – date experimentale; linia continu – diagrame fitate

La o supratensiune de $E = -1200$ mV (vs Ag/AgCl), pentru aceeași suprafață geometrică a electrodului (4 cm^2) rezistența transferului de sarcină pe suprafața stratului de nichel pur este de $3 \text{ h} \cdot \text{cm}^2$ și mai mică pe suprafața straturilor nanocompozite de Ni/nanoTiO₂: de la $2.5 \text{ h} \cdot \text{cm}^2$ pentru 10 gL^{-1} TiO₂ la $2.25 \text{ h} \cdot \text{cm}^2$ pentru 20 gL^{-1} TiO₂.

Valorile rezistenței electrochimice de transfer de sarcină (R_{ct}) au scăzut de la stratul de nichel pur la straturile nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ ($10\text{-}20 \text{ gL}^{-1}$ TiO₂). Efectul de creștere a concentrației nanoparticulelor de TiO₂ în electrolitul de nichelare se observă prin reducerea rezistenței transferului de sarcină a suprafeței nanocompozitelor în HER.

În scopul de a analiza valoarea fiecărui element de circuit în spectroscopie de impedanță electrochimică, datele măsurate au fost simulate folosind software-ul de analize prin fitare neliniară (NLS). Modelul circuitului electric ales pentru a investiga procesul electrochimic de HER este prezentat în figura 8.9, care este similar cu cel propus în alte studii [115, 136].

În circuitul echivalent, R_s este rezistența soluției, R_{ct} este rezistența electrochimică de transfer de sarcină, CPE_1 este asociat cu capacitanța stratului dublu (C_{dl}), R_p este rezistența adsorbției intermediare H_{ads} și CPE_2 este elementul fazei constante a pseudo-capacitanței.

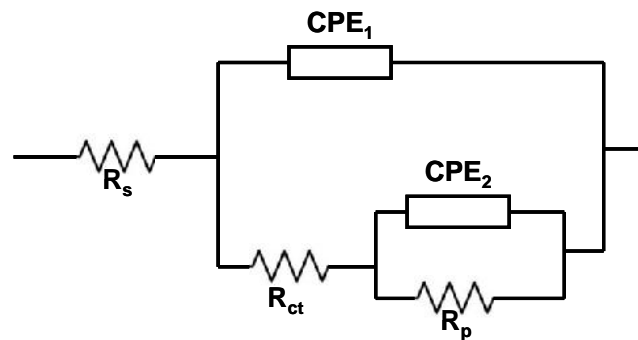


Fig. 8.9. Circuitul echivalent folosit pentru fitarea datelor experimentale de spectroscopie de impedanță electrochimică înregistrate la descărcarea hidrogenului pe straturile de Ni pur și nanocompozite studiate la potențiale catodice

8.5. Concluzii parțiale

În acest capitol s-a studiat exploratoriu activitatea electrocatalitică în soluție de 0.5 M NaOH prin măsurători electrochimice de polarizare catodică și spectroscopie de impedanță electrochimică, la potențiale catodice ale stratului de nichel pur și a straturilor nanocompozite Ni/nano-TiO₂, cu diferite concentrații de nanoparticule în electrolit dar aceleași grosimi de strat.

Supratensiunea de reducere a hidrogenului este mai mică pentru suprafața nanocompozitelor de Ni/nano-TiO₂, în comparație cu suprafața nichelului pur, confirmând îmbunătățirea efectului activității electrocatalitice în HER prin includerea nanoparticulelor în matricea de nichel.

Analiza datelor de spectroscopie de impedanță electrochimică și fitarea lor indică următoarele:

- Valorile rezistenței electrochimice de transfer de sarcină (R_{ct}) au scăzut de la stratul de nichel pur la straturile nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ ($10\text{-}20 \text{ gL}^{-1}$ TiO₂).
- Efectul de creștere al concentrației nanoparticulelor de TiO₂ în electrolitul de nichelare se observă prin reducerea rezistenței transferului de sarcină a suprafeței nanocompozitelor în HER.

Capitolul 9 |**CONCLUZII GENERALE****Cinetica și mecanismul electro-co-depunerii fazelor disperse nanometrice în matrice de nichel**

Din curbele de voltametrie ciclică se observă că prezența nanoparticulelor induce o deplasare a curbelor spre valori ale potențialelor mai pozitive. La o valoare constantă a potențialului catodic, rezultatele au arătat că stratul de Ni pur are densitatea de curent cu valoarea cea mai mică, având o tendință de creștere pentru stratul nanocompozit de Ni/nano-TiO₂, iar pentru stratul nanocompozit Ni/nano-TiC, valoarea densității de curent este și mai mult.

Rezultatele prezentate confirmă activarea procesului de electroreducere a matricei de Ni în prezența nanoparticulelor disperse de TiO₂ și TiC.

Conform măsurătorilor de spectroscopie de impedanță electrochimică, buclele inductive la frecvențe joase în reprezentarea Nyquist sunt mai mari pentru reducerea nichelului pur comparativ cu cele de oxid de titan și carbură de titan.

Conform datelor de impedanță trasate la potențialele catodice s-a înregistrat cea mai mică rezistență de transfer de sarcină în prezența nanoparticulelor de TiC comparativ cu TiO₂.

Se poate considera că prin scăderea rezistenței de transfer de sarcină, nanoparticulele de TiO₂ și TiC activează procesul de electroreducere a nichelului.

La același potențial catodic, prezența nanoparticulelor de TiO₂ și TiC stimulează creșterea cantității de electricitate consumată în timp, cele mai mari valori înregistrându-se datorită prezenței nanoparticulelor de TiC.

Influența parametrilor electrodepunerii asupra proprietăților straturilor electrodepuse

Obținerea straturilor de nichel pur, a straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO₂ și Ni/nano-TiC s-a realizat prin metoda electro-co-depunerii, metodă care asigură un control ferm al grosimii de strat, al eficienței de depunere și al uniformității.

S-au stabilit parametrii pentru obținerea straturilor și s-a efectuat un studiu comparativ între straturile de nichel pur și straturile nanocompozite obținute folosind nanoparticule de oxid de titan și carbură de titan.

S-au studiat următorii parametri de electrodepunere: densitatea de curent, timpul de electrodepunere și concentrația nanoparticulelor în soluția de electrolit.

Datele prezentate prin cântărirea straturilor și analizarea cu ajutorul microscopiei electronice (SEM) în secțiune transversală confirmă creșterea grosimii de strat odată cu creșterea timpului de electro-co-depunere și a densității de curent pentru straturile nanocompozite.

Creșterea concentrației fazelor disperse de TiO₂ și TiC în soluția de electrolit a avut și ea un rol important, cea mai mare grosime de strat remarcându-se prin adugarea concentrației de 20 g L⁻¹ nanoparticule în electrolit, confirmând includerea nanoparticulelor în matricea metalică.



Rezultatele obținute din calcularea gradului de includere cu ajutorul analizei SEM-EDX confirm includerea nanoparticulelor de oxid de titan și a carbunii de titan în matricea metalică de nichel odată cu creșterea densității de curent, a timpului de electrodepunere și a concentrației de nanoparticule.

Studiul realizat confirmă importanța tuturor parametrilor în timpul procesului de electro-co-depunere pentru a obține straturi nanocompozite cu grosimi de strat bine definite și cu o bună aderență.

Caracterizarea morfologică, structurală și topografică

Prin încorporarea nanoparticulelor de TiO_2 în matricea de Ni sunt schimbate morfologiile straturilor nanocompozite rezultate și acest efect crește odată cu creșterea concentrației nanoparticulelor de TiO_2 în soluția de electrolit.

Prezența nanoparticulelor de oxid de titan modifică dimensiunea cristalelor de nichel, conducând la formarea unei structuri nodulare și rugoasă. Spectrele EDX pun în evidență prezența și includerea fazei disperse în matricea metalică.

Din imaginile SEM se concluzionează că prezența nanoparticulelor de TiC în straturile nanocompozite obținute electrochimic mic orează cristalitele de nichel, iar la creșterea densității de curent și a timpului de co-depunere suprafața devine tot mai rugoasă și se formează clustere aglomerate care devin tot mai mari odată cu creșterea concentrației de nanoparticule.

Analizele EDX confirmă prezența nanoparticulelor în strat și creșterea procentului de TiC odată cu creșterea concentrației de fază dispersă în electrolit.

Din imaginile microtopografice (AFM) 2D și 3D s-a observat că rugozitatea crește de trei ori mai mult de la stratul de Ni pur la stratul cu cea mai mare concentrație de nanoparticule de TiO_2 , fapt confirmat de efectul de perturbare a incluziunii nanoparticulelor din morfologia și topografia suprafeței matricei de nichel.

Din analiza realizată cu profilometrul optic non-contact se observă că rugozitatea crește cu creșterea densității de curent și a timpului de electrodepunere pentru straturile electrodepuse. Prezența nanoparticulelor de oxid de titan și carbură de titan influențează rugozitatea straturilor nanocompozite comparativ cu a straturilor de nichel pur. Iar rugozitățile straturilor nanocompozite cu TiC sunt mai mari decât la celelalte sisteme nanocompozite.

Din analiza cu ajutorul difracției cu raze X s-a putut observa includerea nanoparticulelor în matricea metalică și efectul acestora asupra creșterii cristalitelor în matricea de nichel comparativ cu electrodepunerea de Ni pur. Orientarea preferențială a stratului de nichel pur după anumite fețe cristaline este perturbată de includerea nanoparticulelor spre o orientare nepreferențială.

Studiul rezistenței la coroziune

Rezistența la coroziune crește odată cu creșterea concentrației de fază dispersă de TiO_2 în electrolit, după cum o demonstrează valorile rezistenței de polarizare determinate din diagramele de spectroscopie de impedanță electrochimică care au permis calcularea lor.

S-a observat o creștere a rezistenței de polarizare pentru toate sistemele nanocompozite în comparație cu stratul de nichel pur în timpul imersiei în soluția corozivă de NaCl, confirmând îmbunătățirea rezistenței la coroziune prin adugarea de nanoparticule la matricea de nichel.



Rezistența de polarizare a straturilor nanocompozite crește în funcție de creșterea concentrației de nanoparticule în soluția de electrolit.

Prin creșterea rezistenței de polarizare, scade densitatea de curent de coroziune și deci scade viteza de coroziune confirmând aportul pozitiv al adosului de nanoparticule de TiO_2 în matricea de nichel.

Studiul rezistenței la uzură a straturilor nanocompozite

S-a remarcat o scădere a coeficientului de frecare în funcție de fiecare parametru studiat, cea mai mică valoare a coeficientului înregistrându-se la stratul nanocompozit cu TiC datorită rugozității mai mari a suprafeței comparativ cu celelalte straturi studiate.

Includerea de nanoparticule în matricea metalică are un efect bun asupra coeficientului de frecare și a rezistenței la uzură a straturilor nanocompozite.

Metodele profilometrice au demonstrat că prin teste de uzură prin frecare, efectuate pe suprafețele straturilor de Ni pur, pe straturile nanocompozite cu oxid de titan și carbură de titan, uzura este mai pronunțată în funcție de forța normală aplicată și mai puțin în funcție de frecvența de oscilare pentru toate straturile. Comparând straturile nanocompozite cu cele de Ni pur, uzura este mai mică pentru toate straturile nanocompozite, cea mai mică uzură înregistrându-se în cazul sistemului Ni/nanoTiC (10 gL^{-1}).

Comparativ cu stratul de Ni pur și cu Ni/nano- TiO_2 , stratul nanocompozit de Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}) s-a dovedit a fi cel mai rezistent la uzură având cele mai mici adâncimi ale urmelor de uzură la toate forțele și frecvențele experimentale.

Din imaginile SEM asupra urmelor de uzură putem concluziona că prin mărirea forței normale de frecare, se mărește automat și urma de uzură pentru toate straturile. Prin mărirea frecvenței de oscilare forma urmelor de uzură devine mai mică și cu mai multe debriuri acumulate în jurul urmei de uzură, iar cea mai mică formă observându-se la stratul nanocompozit de Ni/nano-TiC (10 gL^{-1}).

Straturi nanocompozite cu activitate electrocatalitică : studiu preliminar

Supratensiunea de reducere a hidrogenului este mai mică pentru suprafața nanocompozitelor de Ni/nano- TiO_2 , în comparație cu suprafața nichelului pur, confirmând îmbunătățirea efectului activității electrocatalitice în HER prin includerea nanoparticulelor în matricea de nichel.

Analiza datelor de spectroscopie de impedanță electrochimică și fitarea lor indică următoarele:

- Valorile rezistenței electrochimice de transfer de sarcină (R_{ct}) au scăzut de la stratul de nichel pur la straturile nanocompozite de Ni/nano- TiO_2 ($10\text{-}20 \text{ gL}^{-1} \text{ TiO}_2$).
- Efectul de creștere al concentrației nanoparticulelor de TiO_2 în electrolitul de nichelare se observă prin reducerea rezistenței transferului de sarcină a suprafeței nanocompozitelor în HER.



Capitolul 10 |**PERSPECTIVE DE VIITOR**

Obținerea unor straturi nanocompozite folosind diferite concentrații de TiO_2 și cu grosimi mai mari de strat.

Obținerea unor straturi nanocompozite mai uniforme care urmează să fie utilizate în medii corozive sau mai rugoase ca materiale catodice în procesul electrocatalitic.

Studii suplimentare de evaluare a coroziunii în medii corozive diferite, în special în medii care simulează mediile industriale.

Studii de comportare la tribocoroziune (efectul sinergetic al coroziunii și uzurii) a straturilor nanocompozite în medii diferite.

Studii pentru a obține un material cu rezistență bună la coroziune în absența și prezența unor produse metabolice specifice de bacterii (SRB), având în vedere că biocoroziunea este încă un proces neînțeles și prevenirea degradării materialelor.

Realizarea de noi straturi nanocompozite, prin geometrii diferite de dispunere a electrozilor folosind și alte tipuri de faze disperse dimensiuni micrometrice pentru comparare.

Capitolul 11 |**CONTRIBUȚII PERSONALE**

Studiul cineticii și mecanismului electro-co-depunerii a nanoparticulelor (TiO_2 și TiC) în matrice de nichel.

Obținerea straturilor de nichel pur și a straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO_2 și Ni/nano-TiC și efectul nanoparticulelor asupra electro-cristalizării nichelului.

Optimizarea parametrilor de electrodepunere (concentrația de electrolit, densitatea de curent și timpul de co-depunere) și obținerea straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO_2 și Ni/nano-TiC cu compoziția și grosimi cerute.

Studiul influenței parametrilor care participă la procesul de electrodepunere și considerarea tuturor factorilor de influență, în vederea realizării unor acoperiri nanocompozite calitative.

Caracterizarea morfologic – compozițională (SEM-EDX), structurală (XRD), topografică (profilometrul non-contact și AFM) a straturilor nanocompozite obținute electrochimic și compararea cu straturile de nichel pur.

Studiul comportamentului la coroziune a straturilor electrodepuse în soluții diferite.

Studiul preliminar asupra posibilității de utilizare a straturilor nanocompozite în matrice de nichel ca materiale catodice în procesul electrocatalitic de obținere a hidrogenului.

Studiul privind îmbunătățirea rezistenței la uzură a straturilor nanocompozite de Ni/nano-TiO_2 și Ni/nano-TiC aplicând diferite forțe normale și frecvențe de oscilare.



Capitolul 12 | REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN DOMENIUL TEMEI DE CERCETARE

Stagii efectuate în domeniul temei de cercetare

Instituția gazd : Grupul de Cercetare Ingineria Suprafeței (SURF), Departamentul de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Universitatea Catolică din Leuven, Belgia
Coordonatorul gazd : Prof. Dr. Ir. Jean-Pierre CELIS
Perioada: 01 noiembrie 2011 - 30 iunie 2012

Publicații în reviste de specialitate

1. Adina Ionica PAVLOV, Lidia BENEĂ, “*Influence of co-deposition parameters for electrochemical synthesis of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings – A review*”, The Annals of “Dunărea de Jos” University of Galați, Fascicle IX Metallurgy and Materials Science, Year XXIX (XXXIV), Special Issue, Pages 89-94, May 2011, ISSN 1453-083X. **Publicat.**
2. Adina Pavlov, Lidia Benea, Jean-Pierre Celis, Luis Vazquez, “*Influence of nano-TiO₂ co-deposition on the morphology, microtopography and crystallinity of Ni/nano-TiO₂ electrosynthesized nanocomposite coating*”. Trimis spre publicare la **Physica Status Solidi (a) - Applications and Materials Science**. ISSN: 1862-6319. **Factor de Impact: 1.463.**
3. Adina Pavlov, Lidia Benea, Jean-Pierre Celis, “*Wear characterisation of Ni/TiC nanocomposite coating under different friction loads*”. Trimis spre publicare la **Wear**. ISSN: 0043-1648. **Factor de Impact: 1.872.**
4. Adina Pavlov, Lidia Benea, Jean-Pierre Celis, “*Electrochemical synthesis and characterization of Ni/nano-TiO₂ nanocomposite coatings*”. Trimis spre publicare la **Surface and Coatings Technology**. ISSN: 0257-8972. **Factor de Impact: 1.867.**

Lucrări și postere prezentate la congrese și workshop-uri internaționale

1. Adina Ionica PAVLOV, Lidia BENEĂ, “*Electrochemical Co-deposition of Nanometric Titanium Oxide Particles in the Nickel Matrix on Stainless Steel Support*”, VI International Materials Symposium MATERIAIS 2011, XV Meeting of SPM - Sociedade Portuguesa de Materiais, 18–20 April 2011, Guimarães, Portugal.
2. Adina Ionica PAVLOV, Lidia BENEĂ, “*Influence of co-deposition parameters for electrochemical synthesis of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings – A review*”, International Conference of Young Researchers “New Trends in Environmental and Materials Engineering” (TEME) 18-20 May 2011, Galați, Romania.
3. Adina Ionica PAVLOV, Lidia BENEĂ, “*Influence of nanometric TiO₂ particles co-deposition on nickel electrocrystallization mechanism*”, International Workshop - Research Quality in Doctoral School Increased Industrial and International Visibility (POSDRU 19524), July 13 - 14, 2011, Galați, Romania.
4. Adina Ionica PAVLOV, Lidia BENEĂ, Jean-Pierre CELIS, “*Electrosynthesis and Corrosion behaviour of Ni/Nano-TiO₂ Composite Coating*”, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Electrochemistry for Advanced Materials, Technologies and Instrumentation, 19-24 August 2012 Prague, Czech Republic.

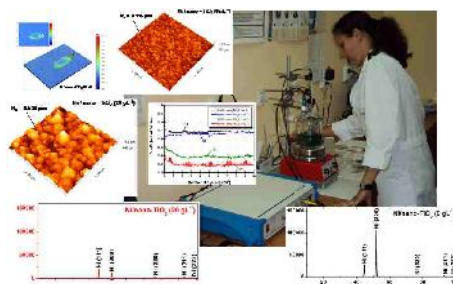


BIBLIOGRAFIE SELECTAT

- [4] L. Benea, *Electrodepuneri compozite în teorie și practică*, Editura Porto-Franco, Galați, 1998, ISBN: 973-557-490-X.
- [38] D. K. Singh, M. K. Tripathi, V. B. Singh, *Preparation of Ni-TiC nanocomposites by electrolytic codeposition from a non aqueous bath and their characterization*, Journal of The Electrochemical Society, 159 (2012) D469-D472.
- [41] D. Thiemig, A. Bund, *Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings*, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2976-2984.
- [43] S. A. Lajevardi, T. Shahrabi, V. Hasannaemi, *Synthesis and mechanical properties of nickel-titania composite coatings*, Materials and Corrosion 62 (2011) 29-34.
- [45] X. J. Sun, J. G. Li, *Friction and wear properties of electrodeposited nickel-titania nanocomposite coatings*, Tribology Letters 28 (2007) 223-228.
- [48] S. Spanou, E. A. Pavlatou, N. Spyrellis, *Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: Textural and structural modifications*, Electrochimica Acta 54 (2009) 2547-2555.
- [49] G. Parida, D. Chaira, M. Chopkar, A. Basu, *Synthesis and characterization of Ni-TiO₂ composite coatings by electro-co-deposition*, Surface & Coatings Technology 205 (2011) 4871-4879.
- [81] G. A. Di Bari, *Electrodeposition of nickel*, Modern Electroplating, Fifth Edition Edited by Mordechai Schlesinger and Milan Paunovic, John Wiley & Sons Inc., 2010.
- [82] I. I. Teftescu, L. Márton, I. Mircea, *Materiale metalice și plastice – Denumiri comerciale, caracteristici, domenii de utilizare*, Editura Junimea, Iași, 1999.
- [83] O. Sadiku-Agboola, E. R. Sadiku, O. I. Ojo, O. L. Akanji, O. F. Biotidara, *Influence of Operation Parameters on Metal Deposition in Bright Nickel-plating Process*, Portugaliae Electrochimica Acta 29 (2011) 91-100.
- [84] B. Wielage, T. Lampke, M. Zacher, D. Dietrich, *Electroplated nickel composites with micron- to nano-sized particles*, Key Engineering Materials 384 (2008) 283-309.
- [86] M. M. Viana, V. F. Soares, N. D. S. Mohallem, *Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles*, Ceramics International 36 (2010) 2047-2053.
- [87] R. Carrera, N. Castillo, E. Arce, A. L. Vázquez, M. Moran-Pineda, J. A. Montoya, P. Del Ángel, S. Castillo, *Nanocrystals Analysis of TiO₂ by X-ray rietveld refinement and transmission electron microscopy (TEM)*, Acta Microscopica 17 (2008) 85-93.
- [88] M. Alam Khan, M. Shaheer Akhtar, O-Bong Yang, *Synthesis, characterization and application of sol-gel derived mesoporous TiO₂ nanoparticles for dye-sensitized solar cells*, Solar Energy 84 (2010) 2195-2201.
- [89] C. Xiaobo, *Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications*, Chinese Journal of Catalysis 30 (2009) 839-851.
- [90] X. Chen, S. S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications*, Chemical Reviews 107 (2007) 2891-2959.
- [91] Z. Michalcik, M. Horakova, P. Spatenka, S. Klementova, M. Zlamal, N. Martin, *Photocatalytic Activity of Nanostructured Titanium Dioxide Thin Films*, Hindawi Publishing Corporation, Journal of Photoenergy, 2012, 1-8, doi:10.1155/2012/689154.
- [92] E. Ramírez-Meneses, A. García-Murillo, F. de J. Carrillo-Romo, R. García-Alamilla, P. Del Angel-Vicente, J. Ramírez-Salgado, P. Bartolo Pérez, *Preparation and photocatalytic activity of TiO₂ films with Ni nanoparticles*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 52 (2009) 267-275.



- [93] B. S. Shirke, P. V. Korake, P. P. Hankare, S. R. Bamane, K. M. Garadkar, *Synthesis and characterization of pure anatase TiO₂ nanoparticles*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 22 (2011) 821-824.
- [95] D. Mardare, N. Cornei, G. I. Rusu, *On the properties of nanostructured titanium oxide thin films*, Superlattices and Microstructures 46 (2009) 209-216.
- [96] R. Bhawe, *Synthesis and photocatalysis study of brookite phase titanium dioxide nanoparticles*, A Thesis Presented to the Graduate School of Clemson University for the Degree Master of Science Material Science and Engineering, 2007.
- [98] F. Akhtar, S. J. Guo, *Microstructure, mechanical and fretting wear properties of TiC-stainless steel composites*, Materials Characterization 59 (2008) 84-90.
- [99] P. Figiel, S. Zimowski, P. Klimczyk, T. Dziwisz, L. Jaworska, *Mechanical and tribological properties of TiC-based composites for ED machining*, Archives of Materials Science and Engineering 33 (2008) 83-88.
- [101] J. Lauridsen, *TiC-based nanocomposite coatings as electrical contacts*, Dissertation Studies in Science and Technology, Thin Film Physics Division Department of Physics, Chemistry, and Biology Linköping University, Sweden, 2011.
- [105] Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope - User's Guide, Agilent Technologies Inc., 2008.
- [109] L. Benea, P. L. Bonora, A. Borello, S. Martelli, F. Wengere, P. Ponthiaux, J. Galland, *Composite Electrodeposition to Obtain Nanostructured Coatings*, Journal of The Electrochemical Society, 148 (2001), C 461-C 465.
- [110] A. C. Ciubotariu, L. Benea, P. L. Bonora, *Corrosion studies of carbon steel X60 by electrochemical methods*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 12 (2010) 1170 - 1175.
- [111] M. S. Ali Eltoun, A. M. Baraka, M. M. Saber, E. A. Hassan, *Electrodeposition and Characterization of Nickel-Titania Nanocomposite Coatings from Gluconate Baths*, International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering 2 (2011) 1-6.
- [115] Z. Zheng, N. Li, C. Q. Wang, D. Y. Li, Y. M. Zhu, G. Wu, *Ni-CeO₂ composite cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 13921-13932.
- [124] D. A. Dalla Corte, C. Torres, P. d. S. Correa, E. S. Rieder, C. d. F. Malfatti, *The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 3025-32.
- [131] J. Kubisztal, A. Budniok, A. Lasia, *Study of the hydrogen evolution reaction on nickel-based composite coatings containing molybdenum powder*, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1211-8.
- [136] R. D. Armstrong, M. Henderson, *Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 39 (1972) 81-90.



--//--

