







An 2011

TEZĂ în cotutelă (Rezumat)

între

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI, CLUJ-NAPOCA, ROMÂNIA și UNIVERSITATEA FRANCHE-COMTÉ, BESANÇON, FRANȚA

în vederea obținerii titlului de

DOCTOR

Specialitatea: Chimie

de către

Dra Adriana Ana-Maria VLASA

MATERIALE COMPOZITE OBȚINUTE PE CALE ELECTROCHIMICĂ

Susținută în 30 Septembrie 2011, în fața juriului compus din:

| <u>Președintele juriului:</u> | |
|-------------------------------|---|
| Dna. C. MAJDIK | Conferențiar, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca |
| <u>Referenți</u> : | |
| DI. D. CHAUMONT | Conferențiar, Universitatea Bourgogne, Dijon |
| DI. M. T. VIŞAN | Profesor, Universitatea Politehnica, București |
| Conducători științifici: | |
| Dna. L.M. MUREŞAN | Profesor, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca |
| Dna. C. FILIÂTRE | Profesor, Universitatea Franche-Comté, Besançon |
| <u>Examinator</u> : | |
| DI. I. C. POPESCU | Profesor, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca |
| | |

| CU | JPRINS | 2 |
|----|---|----|
| M | ULŢUMIRI | 5 |
| IN | TRODUCERE | 6 |
| C | DNSIDERAȚII TEORETICE | 8 |
| 1. | Materiale compozite | 9 |
| | 1.1. Acoperiri compozite metal-nanoparticule | 9 |
| | 1.1.1. Metode de obținere | 10 |
| | 1.1.2. Metode electrolitice | 11 |
| | 1.1.2.1. Mecanismul codepunerii electrolitice | 12 |
| | 1.1.2.2. Interfața particulă/lichid | 15 |
| | 1.1.2.3. Factori care influențează codepunerea metalelor cu nanoparticule | 17 |
| | 1.2. Acoperiri compozite zinc-nanoparticule | 23 |
| | 1.2.1. Zincarea electrolitică | 23 |
| | 1.2.2. Electrodepunerea compozitelor Zn-nanoparticule | 29 |
| 2. | Metode de investigare | 31 |
| | 2.1. Metode electrochimice de investigare a depozitelor | 32 |
| | 2.1.1. Spectroscopia de impedanță electrochimică | 33 |
| | 2.1.1.1. Studiul procesului de electrodepunere a zincului | 37 |
| | 2.1.1.2. Studiul procesului de coroziune a zincului | 40 |
| | 2.1.2. Curbe de polarizare | 42 |
| | 2.1.2.1. Studiul procesului de electrodepunere a zincului | 44 |
| | 2.1.2.2. Studiul procesului de coroziune a zincului | 48 |
| | 2.2. Metode structurale și chimice de investigare a depozitelor | 51 |
| | 2.2.1. Difracția de raze X (XRD) | 51 |
| | 2.2.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) | 52 |
| | 2.2.3. Spectroscopia de raze X prin dispersie de energie (EDX) | 53 |
| | 2.2.4. Microscopia de forță atomică (AFM) | 54 |
| | 2.2.5. Spectroscopia cu descărcare luminescentă (SDL) | 55 |
| | 2.3. Metode de caracterizare a suspensiilor | 56 |
| | 2.3.1. Turbidimetria | 56 |
| | 2.3.2. Difuzia dinamică a luminii (DLS) | 57 |
| | 2.3.3. Determinarea carbonului organic total (TOC) | 58 |

| RE | EZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETARE | 59 |
|----|---|---------|
| 3. | Studiul straturilor compozite Zn-TiO2 pe oțel | 60 |
| | 3.1. Electrodepunerea straturilor compozite Zn-TiO ₂ | 60 |
| | 3.1.1. Condiții experimentale | 60 |
| | 3.1.2. Studiul influenței concentrației și tipului de nanoparticule | asupra |
| | electrodepunerii | 62 |
| | 3.1.3. Studiul morfo-structural al straturilor compozite Zn-TiO ₂ | 64 |
| | 3.1.3.1. Analize prin microscopie electronică de baleiaj | 64 |
| | 3.1.3.2. Analize prin difracție de raze X | 70 |
| | 3.1.3.3. Analize prin AFM | 75 |
| | 3.2. Studiul coroziunii electrochimice a straturilor electrodepuse | 78 |
| | 3.2.1. Introducere | 78 |
| | 3.2.2. Teste electrochimice | 79 |
| | 3.2.2.1. Potențial în circuit deschis | 79 |
| | 3.2.2.2. Determinarea parametrilor caracteristici ai procesului de cor | oziune. |
| | Curbe de polarizare | 81 |
| | 3.2.2.3. Spectroscopie de impedanță electrochimică | 86 |
| | 3.2.3. Studiul morfo-structural al straturilor compozite Zn-TiO ₂ | 93 |
| 4. | Studiul suspensiilor de particule de TiO ₂ | 97 |
| | 4.1. Introducere | 97 |
| | 4.1.1. Originea particulelor de TiO ₂ P25 Degussa | 97 |
| | 4.1.2. Informații privind structura cristalină a TiO ₂ P25 (Degussa) | 97 |
| | 4.1.3. Mărimea particulelor de TiO ₂ în funcție de pH și de timp | 99 |
| | 4.1.4. Potențialul zeta al particulelor de TiO_2 în funcție de pH | 102 |
| | 4.2. Dispersanți | 103 |
| | 4.2.1. Natura dispersanților D1, D2 și D3 | 103 |
| | 4.2.2. Turbiditatea în baia de zincare | 104 |
| | 4.3. Dispersii de TiO ₂ la pH 5 | 105 |
| | 4.3.1. În apă | 106 |
| | 4.3.1.1. Mărime particule | 106 |
| | 4.3.1.2. Potențial zeta | 107 |
| | 4.3.1.3. Sedimentare | 108 |
| | 4.3.1.4. Izoterme de adsorbție | 109 |
| | 4.3.2. În baia de zincare | .112 |

| 4.3.2.1. Compoziția băii | 112 |
|--|---------------|
| 4.3.2.2. Mărime particule | 112 |
| 4.3.2.3. Potențial zeta | 113 |
| 4.3.2.4. Sedimentare | 114 |
| 4.4. Studiul straturilor compozite Zn-TiO ₂ în prezența dispersanților D1 și D2 . | 116 |
| 4.4.1. Condiții experimentale și protocoale | 116 |
| 4.4.2. Studiul morfo-structural al depozitelor compozite Zn-TiO ₂ în | prezență de |
| dispersanți | 117 |
| 4.4.2.1. Aspect macroscopic | 117 |
| 4.4.2.2. Microscopie electronică de baleiaj (MEB) | 118 |
| 4.4.2.3. Spectroscopie cu descărcare luminescentă (SDL) | 120 |
| 4.4.3. Studiul coroziunii electrochimice a straturilor compozite Zn-TiO | 2 în prezența |
| dispersanților D1 și D2 | 123 |
| 4.4.3.2. Condiții experimentale | 123 |
| 4.4.3.3. Potențial în circuit deschis (OCP) | 123 |
| 4.4.3.4. Determinarea parametrilor caracteristici procesului de coroz | ziune. Curbe |
| de polarizare | 124 |
| 4.5. Concluzii | 127 |
| 5. Teste și analize în stația pilot | 128 |
| 5.1. Condiții experimentale | |
| 5.2. Studiul rezistenței la coroziune a straturilor electrodepuse | 131 |
| 5.2.1. Potențial în circuit deschis | 132 |
| 5.2.2. Determinarea parametrilor caracteristici ai procesului de coroziu | ne. Curbe de |
| polarizare | 132 |
| CONCLUZII GENERALE | |
| PERSPECTIVE | 137 |
| BIBLIOGRAFIE | |

MULŢUMIRI

Lucrare intitulată "Materiale compozite obținute pe cale electrochimică" este rezultatul unei cotutele între Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca și Universitatea Franche-Comté, Besançon.

Aş dori să-mi exprim profunda recunoștiință față de cei doi conducători științifici. În primul rând, față de doamna Liana Mureşan, care mi-a trezit interesul pentru acest domeniu interesant și actual al coroziunii și protecției anticorozive încă din timpul facultății, oferindumi sprijin științific, dar și moral, pe întregul parcurs al activității de cercetare, iar în al doilea rând, doamnei Claudine Filiâtre care mi-a oferit șansa de a lucra în cadrul unei cotutele în echipa de Materiale și Suprafețe Structurate și care cu răbdare și profesionalism m-a introdus în domeniul chimiei-fizice a interfețelor, facilitând astfel realizarea unui studiu complementar necesar optimizării procesului de depunere. Îi mulțumesc pentru tot sprijinul oferit în derularea stagiului meu doctoral și consider că pe parcursul celor patru ani de doctorat, cei doi conducători științifici au fost mai mult decât atât, au fost două mame adoptive.

Adresez sincere mulțumiri membrilor comisiei pentru timpul acordat citirii și analizei tezei mele de doctorat, domnilor referenți conf. Denis Chaumont și prof. Teodor Vișan, domnului prof. Cătălin Popescu, membru al comisiei și doamnei conf. univ. dr. Cornelia Majdik care a acceptat să fie președintele comisiei.

Mulțumiri colaboratorilor din țară precum, întreprinderea S.A. Betak, Bistrița care ne-a furnizat baia de zincare și pulberea de TiO₂ (Degussa), precum și pentru studiile pe celula pilot. De asemenea, prof. Aurel Pop, dr. Emil Indrea și asist. Florin Popa pentru analizele morfo-structurale și nu în ultimul rând, dnei Simona Varvara pentru interpretarea și realizarea simulărilor spectrelor de impedanță. Mulțumiri colaboratorilor din Besançon, dl. Nicolas Rouge pentru analizele SEM, dnei. Virginie Moutarlier pentru analizele SDL, Laboratorului de Analize a Apelor pentru facilitarea realizării măsurătorilor de potențial zeta și mărime a particulelor și dnei Myriam Euvrard care mi-a permis realizarea analizelor TOC.

Doresc să mulțumesc CNCSIS pentru bursa de cercetare pentru tineri doctoranzi tip Bd care mi-a asigurat finanțarea parțială a stagiului de doctorat și Ambasadei Franței la București pentru bursa oferită care mi-a permis finalizarea cercetărilor la Besançon.

Mulțumesc tuturor colegilor mai vechi sau mai noi, atât din România cât și din Franța, pentru prietenia și colegialitatea de care au dat dovada pe parcursul celor patru ani de doctorat. Momentele petrecute alături de ei vor rămâne mereu o amintire frumoasă. Colegilor de cabinet alături de care am petrecut mai mult timp decât cu familia și prietenii, le mulțumesc pentru zâmbetul pe care mi l-au adus pe buze în fiecare zi. Băieților din cabinet le mulțumesc pentru disponibilitatea lor de a mă ajuta, în special, în problemele de informatică. Mulțumesc colegei și prietenei mele Diana care a fost alături de mine în tot acest timp, dar și prietenilor din afara facultații pentru înțelegerea și răbdarea lor.

Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele, părinților și surorilor mele Mirela, Teo și Eli și cumnatului meu Cristi, pentru sprijinul lor necondiționat oferit pe parcursul studiilor mele, mai ales în ultimii ani și dintre toți membrii familiei mulțumesc în special, nepoatei mele Bianca pentru răbdarea și înțelegerea pe care a avut-o atunci când nu am putut fi alături de ea.

INTRODUCERE

Încă de la mijlocului sec. XIX, zincul, atât electrodepus cât și depus din băi fierbinți (topituri), a fost folosit vreme îndelungată ca înveliş de sacrificiu, în special pentru protecția componentelor din oțel [1].

Primele patente pentru electrodepunerea Zn au apărut în 1850 și descriu folosirea unei băi de zincare acidă mată, iar în vederea obținerii de depozite de zinc lucioase, cu scop decorativ, folosirea de băi de zincare cianurice. Cele din urmă, au dominat total piața începând din anii 1930 până la sfârșitul anilor 60, după care s-a început înlocuirea acestora cu băile de zincare acide lucioase, datorită necesității eliminării cianurilor otrăvitoare, foarte utilizate până atunci în vederea depunerii. În zilele noastre, băile cianurice sunt din ce în ce mai puțin folosite, locul lor fiind luat de băile acide și de cele bazice [2, 3].

Motivele folosirii zincului în protecția anticorozivă a oțelului sunt, în primul rând, abilitatea acestuia de a oferi protecție catodică oțelului și viteza de coroziune scăzută a Zn în medii neagresive, precum și prețul scăzut și aplicarea ușoară pe suprafața oțelului, fie din băi fierbinți, fie prin electrodepunere [1, 2, 4-8].

Deși zincul are o rezistență la coroziune destul de ridicată, motiv pentru care se utilizează în protecția oțelurilor, durata medie de viață a unor asemenea învelișuri este limitată, datorită naturii agresive a unor anumite medii, în special a celor care conțin poluanți industriali [1]. De aceea, s-a căutat o îmbunătățire a rezistenței acestora la coroziune, prin încorporarea de nanoparticule inerte în matricea metalică în timpul electrodepunerii, obținându-se materiale compozite cu proprietăți îmbunătățire, precum rezistență la coroziune și uzură [9, 10], proprietăți semiconductoare, magnetice și superconducție, o bună aderență între stratul de zinc și cel de vopsea, chiar și în absența unui strat intermediar de fosfat [11]. În plus, procesul de codepunere electrolitică cu particule de oxizi este unul cu un cost redus și versatil [12].

Obiectivul tezei a fost obținerea unui material de înaltă performanță și multifuncțional, mai precis, obținerea unui film de suprafață compozit metal-nanoparticule realizat pe cale electrochimică, având o bună rezistență la coroziune în comparație cu stratul metalic clasic. Nanoparticulele posedă proprietăți particulare care pot fi transmise până la suprafața depozitului și conferă depozitelor proprietați fizico-chimice dificil de atins cu particule de dimensiuni mai mari.

Matricea metalică investigată a fost zincul, iar nanoparticulele au fost de dioxid de Ti. Depozitele au fost obținute pe cale electrochimică. Procedeul electrolitic prezintă mai multe avantaje: (i) control precis al grosimii depozitului, (ii) control al vitezei de depunere, (iii) modificarea condițiilor de depunere prin curent continuu sau curent pulsat, (iv) depozit realizabil la temperatura ambiantă și (v) dispozitive disponibile în laborator.

Un dezavantaj al folosirii nanoparticulelor este tendința accentuată a acestora de a se aglomera, ceea ce influențează încorporarea lor în matricea metalică [13]. Din acest punct de vedere, unul din obiectivele tezei a fost creșterea stabilității suspensiilor de nanoparticule în baia de zincare prin utilizarea de dispersanți.

Optimizarea procedeelor electrochimice a fost facilitată printr-o întelegerea mai bună a mecanismului încorporării particulelor. Rezistența la coroziune a materialelor obținute a fost evaluată prin metodele electrochimice (Universitatea Babeş-Bolyai din Cluj) și prin observațiile *in situ* (Universitatea Franche-Comté din Besançon).

Nanopulberile de oxizi au fost analizate la Universitatea Franche-Comté din punct de vedere al granulometriei, sarcinii suprafeței și morfologiei în absența și în prezența a diferiți tensioactivi. Efectul tensioactivilor asupra interacțiilor particule-metal a fot studiat prin intermediul unui dispozitiv de urmărire *in situ* a aderenței particulelor care a fost conceput și elaborat în laborator.

Teza este structurată în două părți principale urmate de concluziile generale, bibliografie și lista de publicații.

În *prima parte* s-a realizat un studiu bibliografic privind materialele compozite metalnanoparticule, respectiv zinc-nanpoarticule și metodele de investigare utilizate atât în studiul electrodepunerii cât și în studiul coroziunii depozitelor de zinc precum curbele de polarizare și spectroscopia de impedanță electrochimică.

În a doua parte sunt prezentate rezultatele experimentale și interpretarea lor, precum și concluziile la sfârșitul acestui studiu. Această parte este structurată la rândul său din trei subcapitole care descriu studiul acoperirilor compozite Zn-TiO₂ pe oțel, atât din punct de vedere al procesului de electrodepunere cât și al procesului de coroziune, prin analize electrochimice (precum măsurătorile de polarizare și spectrele de impedanță electrochimică), dar și prin metode ne-electrochimice (precum MEB, EDX, XRD și AFM). În capitolul următor sunt prezentate rezultatele caracterizării suspensiilor de TiO2 din punct de vedere al stabilității și reziszenței la coroziune a depozitelor obținute din suspensiile investigate. Ultimul capitol prezintă rezultatele studiului realizat pe o stație pilot industrială.

REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETARE

3. Studiul acoperirilor compozite Zn-TiO₂ pe otel

Studiul electrodepunerii depozitelor metalice, având încorporate particule inerte, este un subiect de mare interes pentru mulți cercetători și relativ nou [3, 9, 14-18]. Interesul pentru depozitele compozite Zn-TiO₂ a crescut mult în comparație cu depozitele de zinc pur, datorită proprietăților mecanice și tribologice bune, mai bunei aderențe a straturilor ulterioare de vopsea și unei protecții anticorozive superioare a substratului de oțel [3]. Utilizarea de particule de TiO₂ este o variantă puțin costisitoare datorită accesibilității acestora și datorită faptului că îmbunătățesc rezistența la coroziune, duritatea și rezistența, dar și lubricitatea, magnetismul și proprietățile foto-catalitice ale depozitelor [11]. Totuși, în literatură nu există foarte multe informații referitoare la sistemul Zn-TiO₂ din punct de vedere al mecanismului electrodepunerii și coroziunii.

În acest context, studiul de față a avut ca și obectiv, prepararea de depozite compozite Zn-TiO₂ pe un suport de oțel OL37, utilizând o baie de zincare acidă în care s-au introdus în suspensie particulele de TiO₂. Efectul celor două tipuri de particule de TiO₂ asupra procesului de electrodepunere a zincului a fost investigat prin metode electrochimice (curbe de polarizare) și prin analize morfo-structurale, utilizând microscopia electronică de baleiaj (MEB) și difracția de raze X (XRD). Caracterizarea comportamentului electrochimic al depozitelor ne-a permis o evaluare a rezistenței la coroziune a acestora prin intermediul curbelor de polarizare și al spectrelor de impedanță, dar și prin analize morfo-structurale MEB-EDX.

3.1. Electrodepunerea depozitelor compozite Zn-TiO₂

3.1.3. Caracterizarea acoperirilor compozite

3.1.3.1. Analize prin SEM și EDX

Influența concentrației de TiO2



Figura 3.1: Micrografiile MEB ale suprafeței depozitului de Zn pur (a) și al depozitelor compozite Zn-TiO₂, obținute la diferite concentrații de nanoparticule de TiO₂ în baia de depunere 3 (b), 5 (c), respectiv 10 g/l TiO₂ (d) [19].

Observăm că morfologia depozitelor de zinc, obținute în prezența a diferite concentrații de nanoparticule de TiO₂ (3, 5 și 10 g/l) în baia de zincare, se schimbă ca rezultat al încorporării nanoparticulelor în depozit [19]. Granulația depozitelor este mai fină, datorită nanoparticulelor încorporate care asigură mai multe situri de nucleație și încetinesc procesul de creștere a cristalelor. Totuși, creșterea concentrației de particule în baia de zincare peste o anumită limită conduce la aglomerarea acestora, datorită energiei de suprafață a particulelor mare și interacțiilor dintre acestea mai intense (fig. 3.1 d) [14]. Aceste aglomerate sunt încorporate și distribuite neuniform pe toată suprafața electrodului (fig. 3.1 c et d), iar mărimea lor creste de la 1 μ m pentru proba Zn-3g/l TiO₂ la 15 μ m pentru proba Zn-10g/l TiO₂.

• Influența tipului de particule (Degussa sau Alfa Aesar)



Figura 3.2: Micrografiile MEB ale deozitelor compozite Zn-TiO₂, obținute în prezența a 5 g/l nanoparticule de TiO₂ în baia de depunere, pentru cele două tipuri de TiO₂: a) Degussa (D), b) Alfa Aesar (AA).

Studiul morfologiei depozitelor de zinc obținute în prezența aceleași concentrații de TiO_2 (5 g/l) pentru două tipuri de TiO_2 , care prezintă două faze cristalografice diferite, Degussa (anatază și rutil) și Alfa Aesar (anatază), nu indică diferențe semnificative (fig. 3.2).

În cazul depozitului Zn-3g/l TiO₂ (D), datorită gradului de încorporare scăzut și sensiblității aparatului, analizele EDX nu au pus în evidență prezența TiO₂ în depozit. Dimpotrivă, în cazul depozitului Zn-5g/lTiO₂ spectrele EDX au indicat prezența Ti în paralel cu cresterea conținutului de oxigen (fig. 3.3), ceea ce indică prezența particuelor de TiO₂ în matricea de zinc [19]. Conținutul de TiO₂ în depozit este relativ scăzut (0.47 % masă Ti care corespunde la 0.79 % masă TiO₂), dar rezultatele sunt similare cu cele prezentate în literatură pentru depozitele compozite metal-nanoparticule [9].

Absența TiO₂ în depozitul de zinc obținut în prezența TiO₂ Alfa Aesar poate fi explicată prin încorporarea scăzută a acestor particule, în principal, datorită fazei lor cristalografice diferite. În literatură [20] s-a raportat codepunerea mai rapidă a cuprului cu faza rutil a TiO₂ decât cu faăa anatază. În cazul nostru, observăm TiO₂ Degussa (anatază și rutil) s-a codepus mai bine cu zincul decât TiO₂ Alfa Aesar (anatază).



Figura 3.3: Spectrul EDX al depozitului compozit $Zn-TiO_2$ (5 g/l TiO_2 (D)) pe oțel OL37 și distribuția elementelor în depozit [19].

3.1.3.2. Analiza prin difracție de raze X

Analiza spectrelor de raze X a confirmat, de asemenea formarea depozitelor compozite Zn-TiO₂. Observăm că orientarea cristalelor în depozit depinde foarte mult de compoziția băii de zincare. În prezența TiO₂ la5 g/l în baia de zincare, orientarea preferențială a cristalelor de zinc se schimbă, picul de difracție (101) al Zn scade, în timp ce picul de difracție (100) crește în intensitate în comparație cu cel al depozitului de Zn (fig. 3.4) [19]. Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele din literatură care au indicat o schimbare a orientării preferențiale a matricii metalice ca rezultat al schimbărilor în mecanismul de depunere a metalului [21].



Figura 3.4: Spectrele de difracție pentru depozitele de zinc obținute cu diferite concentrații de TiO_2 [22].

În ceea ce privește mărimea grăunților de zinc pentru depozitele compozite obținute, calculată din lărgimea picului de difracție (110) [23-25], observăm că aceasta este influențată de concentrația de particule. Odată cu creșterea con centrației de TiO₂ în baia de zincare observăm o scădere a mărimii grăunților de zinc (20.35 nm pentru Zn pur, 19.89 nm pentru Zn-5g/l TiO₂ și 19.14 nm pentru Zn-10g/l TiO₂) [19]. Chiar dacă schimbările mărimii grăunților sunt nesemnificative, se observă o tendință de diminuare a acestora care poate fi corelată cu schimbarea competiției dintre nucleație și creșterea cristalelor în prezența TiO₂.

3.1.3.2. Analize prin microscopie de forță atomică

Interpretarea imaginilor topografice ale suprafețelor obținute prin măsurători AFM ale depozitelor compozite obținute din băi de zincare în prezența a diferite concentrații de TiO₂ (D) (fig.5) sugerează o dependență neliniară a uniformității depozitelor în funcție de concentrația de TiO₂ în baie. Depozitul cel mai uniform a fost obținut în cazul utilizării a 5 g/l TiO₂ în baia de zincare (fig 3.5. c) în comparație cu depozitul de Zn pur (fig. 3.5b) și cu depozitul cu 10 g/l TiO₂ (fig. 3.5d)



Figura 3.5: Imaginile 3D pentru oțel (a), zinc(b), Zn-5 g/l TiO₂ (c) Zn-10 g/l TiO₂ (d) [19].

3.2. Studiul coroziunii electrochimice a depozitelor

3.2.2. Teste electrochimice

Metodele utilizate pentru investigarea cineticii procesului de coroziune a depozitelor compozite au fost în particular, voltametria hidrodinamică, cronopotențiometria și spectroscopia de impedanță electrochimică.

3.2.2.2. Determinarea parametrilor caracteristici procesului de coroziune. Curbe de polarizare

Curbele de polarizare trasate în domeniul de potențial +/- 200 mV vs. potențialul în circuit deschis (fig. 3.6) au permis obținerea, prin interpretare Tafel, a parametrilor cinetici ai procesului de coroziune prezentați în tabelul 2.



Figura 3.6: *Curbe de poalrizare corespunzătoare coroziunii depozitelor compozite în soluție* 0.2 g/l (NH_4)₂SO₄, de pH 3; viteza de baleiaj, 0.166 mV/s [22].

Analiza parametrilor obținuți prin interpretarea curbelor de polarizare a pus în evidență valori E_{cor} mai puțin negative, o valoare i_{cor} mai mică și o valoare R_p mai mare pentru acoperirile compozite (excepție depozitul Zn-10g/l TiO₂ (AA)) (tabelul 3.1). Aceste rezultate ne indică o activitate electrochimică redusă și o rezistență la coroziune mai mare în cazul depozitelor compozite în comparație cu depozitul de Zn pur, fiind confirmat efectul benefic al încorporării TiO₂ în matricea de Zn [14]. Observăm o concentrație optimă a particulelor de TiO₂ în baia de zincare de 5 g/l pentru cele două tipuri de particule (D sau AA) [22, 26], dar cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul TiO₂ (D). Rezultatele slabe obținute în cazul a 10 g/l TiO₂ în baie pot fi explicate prin formarea de defecte și dislocări sau heterogenități chimice în matricea metalică, la concentrații mari de particule [15] sau prin încorpoarea neuniformă a particulelor datorită formării de aglomerate.

Rezultatele diferite pentru cele două tipuri de TiO_2 ar putea fi explicate prin structura cristalină diferită (TiO_2 Degussa, anatază și rutil și TiO_2 Alfa Aesar, anatază), dimensiunile și proprietățile suprafeței diferite ale particulelor [9, 27, 28].

| Tip TiO ₂ | Conc. TiO ₂ (g/l) | E _{cor} (V) | i _{cor} (μA/cm ²) | b _a (V ⁻¹) | - b _c (V ⁻¹) | R ² |
|----------------------|---------------------------------|-------------------------|---|--------------------------------------|--|----------------|
| - | 0 | -1.027 | 110 | 11.44 | 4.14 | 0.9989 |
| | 3 | -1.019 | 50 | 18.76 | 9.98 | 0.9998 |
| Degussa | 5 | -1.016 | 40 | 24.41 | 7.37 | 0.9979 |
| | 10 | -1.018 | 90 | 10.95 | 4.76 | 0.9979 |
| Alfa Aesar | 3 | -1.016 | 70 | 16.38 | 9.26 | 0.9951 |
| | 5 | -0.999 | 60 | 11.19 | 8.01 | 0.9959 |
| | 10 | -1.051 | 140 | 14.95 | 6.84 | 0.9924 |

Tabelul 3.1: Parametrii cinetici ai procesului de coroziune pentru depozitele compozite.

3.2.2.3. Spectroscopia de impedanță electrochimică

Spectrele de mpedanță electrochimică au permis descifrarea comportamentului la coroziune al depozitelor compozite în soluție corozivă de 0.2 g/l $(NH_4)_2SO_4$, de pH 3. Încorporarea particulelor de TiO₂ determină creșterea rezistenței la coroziune a depozitelor de Zn.

În figura 3.7 observăm că în primele minute după impersia în mediul coroziv, modulul de impedanță al depozitelor compozite este mai mare în comparație cu al depozitului de Zn pur și crește semnificativ cu timpul de imersie.



Figura 3.7: Spectrele de impedanță electrochimică pentru diferite depozite compoziteTiO₂ [19].

Evoluția în timp a acestui proces depinde de natura și de proprietățile produșilor de coroziune formați la suprafață.

Pentru simularea diagramelor de impedanță experimentale, s-a adoptat un circuit echivalent 3RC (fig. 3.8) și s-a realizat simularea prin regresie neliniară, utilizând metoda Simplex. Parametrii obținuți după simulare sunt prezentați în tabelul 3.2.



produșilor de coroziune

Figura 3.8: Circuitul electric echivalent al interfeței Zn-TiO₂/electrolit.

 R_e – rezistența electrolitului

 R_f , C_f – datorați proprietăților dielectrice ale produșilor de coroziune

 R_t , C_d – rezistența de transfer de sarcină și capacitatea stratului dublu

 R_F , C_F – caracterstice procesului redox datorat

 Tabelul 3.2: Parametrii cinetici ai procesului de coroziune.

| | Conc. | Timp | R | R | C | R | C | R | C | R * |
|------------------|---------------------------|------|--------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------------|------------------------|
| TiO ₂ | TiO ₂ (g/l) | (h) | $(\Omega \mathrm{cm}^2)$ | $(\Omega \mathrm{cm}^2)$ | $(\mu F/cm^2)$ | $(\Omega \mathrm{cm}^2)$ | $(\mu F/cm^2)$ | $(\Omega \mathrm{cm}^2)$ | $(\mathbf{mF/cm}^2)$ | (Ωcm^2) |
| | | 1 | 94 | 78 | 15.94 | 249 | 400 | 90 | 3.38 | 417 |
| - | 0 | 24 | 75 | 121 | 72.46 | 301 | 182 | 135 | 1.20 | 556 |
| | | 48 | 64 | 159 | 17.31 | 493 | 17.15 | 175 | 9.17 | 827 |
| | | 1 | 26 | 144 | 1.57 | 981 | 1.80 | 324 | 17.05 | 1449 |
| | 5 | 24 | 33 | 161 | 3.34 | 1475 | 3.91 | 613 | 1.43 | 2248 |
| ussa | | 48 | 22 | 238 | 1.66 | 1504 | 4.80 | 709 | 19.98 | 2451 |
| Degi | | 1 | 51 | 120 | 11.01 | 423 | 23.65 | 267 | 0.58 | 810 |
| | 10 | 24 | 43 | 171 | 2.20 | 650 | 3.65 | 659 | 0.18 | 1480 |
| | | 48 | 37 | 233 | 0.6 | 767 | 1.56 | 708 | 0.11 | 1708 |
| | | 1 | 140 | 159 | 9.91 | 307 | 22.29 | 153 | 1.13 | 619 |
| sar | 5 | 24 | 45 | 36 | 2.82 | 479 | 4.64 | 257 | 0.89 | 771 |
| a Ae | | 48 | 27 | 32 | 2.67 | 823 | 4.03 | 358 | 8.95 | 1213 |
| Alf | 10 | 1 | 22 | 17 | 2.08 | 73 | 13.66 | 42 | 53.66 | 133 |
| | 10 | 24 | 16 | 20 | 2.97 | 390 | 21.08 | 147 | 1.01 | 557 |

Observăm o creștere a valorilor R_f și o scădere a valorilor C_f în prezența particulelor de TiO₂, ceea ce sugerează că stratul de produși de coroziune format pe suprafața depozitului compozit este mai gros și mai puțin permeabil decât în absența lor [29-32]. Apoi, se observă o creștere a valorilor rezistenței de transfer de sarcină, R_t , în timp ce capacitatea stratului dublu, C_d , scade în comaprație cu depozitul de Zn pur, ceea ce poate fi explicat prin scăderea suprafeței active în contact direct cu mediul coroziv, ca rezultat al încorporării particulelor sau prin creșterea grosimii stratului de produși de coroziune [33]. Variațiile valorilor rezistenței și capacității faradaice, R_F și C_F , sugerează o creștere a stratului de produși de coroziune care se formează în timpul măsurătorilor pe termen lung și care cresc rezistența la coroziune. Rezultatele impedanței sunt în concordanță cu rezultatele extrase din curbele de polarizare, cele mai bune valori fiind observate în cazul depozitelor compozite Zn-TiO₂, pentru concentrația de 5 g/l TiO₂ (Degussa) [34]. Rezultatele rezistenței de polarizare (R_p) calculată ca suma $R_f+R_f+R_F$ (*), indică, de asemenea, valoarea cea mai mare în cazul depozitului Zn-5g/l TiO₂ [19].



3.2.3. Studiul morfo- al depozitelor compozite Zn-TiO₂

Figura 3.9: Imaginile SEM ale suprafeței de Zn (a) și al depozitelor Zn-TiO₂ 3 g/l (b), 5 g/l (c), și 10 g/l (d) nanoparticule de TiO₂ (Degussa), după 48 h de imersie în soluția de 0.2 g/l $(NH_4)_2SO_4$ (pH 3).

Analiza suprafeței depozitelor după 48 h de imersie în mediul coroziv de 0.2 g/l $(NH_4)_2SO_4$ (pH 3) (fig. 3.9) [19] a pus în evidență formarea de produși de coroziune pe toată suprafața depozitului, ceea ce indică o coroziune generalizată a depozitelor. Observăm că încorporarea particulelor de TiO₂ în depozit are un efect benefic asupra rezistenței la coroziune, dar care depinde de gradul de încorporare al particulelor. Astfel în cazul depozitului Zn-3 g/l TiO₂, datorită concentrației mici de TiO₂ în baie, gradul de încorporare este mic și prin urmare, rezistența la coroziune este redusă. Crescând concentrația de particule la 5 și 10 g/l observăm o ameliorare a rezistenței la coroziune, mai ales în cazul a 5 g/l când depozitul este aproape intact după 48h de imersie în mediul coroziv (fig. 3.9c). Rezultatele analizelor morfo-structurale sunt în concordanță cu rezultatele electrochimice care indică cea mai bună rezistență la coroziune în cazul depozitului de Zn obținut din baia în prezența a 5 g/l TiO₂ (Degussa).

4. <u>Suspensii de particule de TiO₂</u>

4.1. Introducere

Au fost realizate mai multe studii privitoare la depozitele compozite metal /particule, care au arătat că nanomaterialele pe bază de TiO_2 au fost codepuse cu succes împreună cu diferite metale precum Ni, Cu și Zn [9, 14, 35-37]. Particulele au fost folosite pentru a ranforsa depozitele metalice și pentru a mări rezistența la coroziune, duritatea și rezistența la uzură a depozitelor compozite [14].

Totuși există puține informații în ce privește corelațiile dintre proprietățile depozitelor obținute și natura, respectiv caracteristicile particulelor, dar în egală măsură privind mecanismul codepunerii și coroziunii depozitelor compozite Zn-TiO₂. În plus, așa cum a fost prezentat și în capitolul 3, rezultatele obținute în prezența particulelor de TiO₂ în baia de zincare, au pus în evidență aglomerarea acestor particule, ceea ce influențeză încorporarea lor în depozitul metalic, uniformitatea depozitelor și evident, comportamentul lor anticoroziv.

În acest context, în capitolul care urmează, ne-am concentrat asupra caracterizării suspensiilor în absența și în prezența a trei dispersanți, utilizați pentru stabilizarea suspensiilor și pentru a împiedica aglomerarea particulelor. Scopul final este obținerea unor depozite compozite cu o repartiție uniformă a particulelor de TiO₂. Într-o primă etapă, după ce este descrisă interfața solid-lichid, va fi prezentată caracterizarea particulelor în soluție apoasă salină (NaCl 10⁻³M și baie de zinc diluată): mărimea și potențialul zeta al acestor particule.

Interacțiunile dispersant/baie de zincare sunt determinate prin măsurători de turbiditate a soluției. După alegerea tipului de dispersant și a concentrației sale optime, s-au trasat izotermele de adsorbție și în cele din urmă s-a studiat stabilitatea suspensiilor prin măsurători ale vitezei de sedimentare.

4.1.1. Originea particulelor de TiO₂ P25 (Degussa)

Pentru realizarea suspensiilor am utilizat particulele de TiO₂ P25 (Degussa) care au condus la cele mai bune rezultate din punct de vedere al rezistenței anticorozive al depozitelor, în comparație cu particulele de TiO₂ Alfa Aesar. În plus, particulele de TiO₂ Degussa au fost utilizate pentru obținerea altor depozite metalice compozite [20, 25, 95, 96], datorită accesibilității lor (sunt produși comerciali relativ ieftini). Prin caracterul lor inert din punct de vedere chimic, după încorporarea lor în depozitul metalic, particulele reduc suprafața activă, atunci când depozitul vine în contact cu mediul coroziv. Caracteristicile particulelor de TiO₂ utilizate sunt prezentate în capitolul 3.

4.1.2. Informații privind structura cristalină a TiO₂ P25 (Degussa)

În ce privește structura cristalină a particulelor de TiO_2 , analizele pulberii de TiO_2 P25 prin difracție de raze X au pus în evidență cele două structuri ale TiO_2 : rutil și anatază, așa cum indică și spectrele de mai jos (fig. 4.1 și 4.2). Aparatul diferențiază structurile compușilor cu formulă chimică identică.



Figura 4.1: Spectrul de raze X al anatazei.



Figura 4.2: Spectrul de raze X al rutilului

4.1.3. Mărimea particulelor de TiO₂ în funcție de pH și de timp

Determinarea mărimii particulelor de TiO₂ a fost realizată prin difuzia dinamică a luminii (DLS) utilizând Zetasizer Nano ZS de la Malvern (domeniul de măsurare a mărimii particulelor 0,3 nm – 10 μ m) [41]. Tehnica DLS ne permite măsurarea vitezei cu care particulele difuzează în soluție datorită mișcării browniene. Această viteză este apoi corelată cu mărimea lor prin intermediul coeficientului de difuzie. Particulele sunt iradiate cu un fascicul laser și se detectează fluctuațiile luminii difuzate. Un program ne permite obținerea funcției de corelare și trasarea distribuției mărimii în funcție de intensitate, care apoi poate fi convertită în distribuție în funcție de volum, utilizând teoria lui Mie.

Protocol – Preparare suspensii de TiO_2 în NaCl $10^{-3}M$:

- preparare soluție de NaCl 10⁻³M (11) ;

se iau 50 ml soluție NaCl 10⁻³M și se reglează pH soluției la pH 3, respectiv 5, 6, 7,
8, 9 și10 ;

- se iau 30 ml soluție NaCl 10^{-3} M de pH 3, apoi se adaugă 150 mg TiO₂ (P25); în același fel și pentru soluțiile de pH 4, 5, ..., 10 ;

- adaos de TiO₂ sub agitare manuală;

- agitare magnetică a soluțiilor 2h.

- reglare pH la 3, 4, 5, ..., 10;

Aceste suspensii au fost diluate cu soluțiile de același pH astfel încât să obținem o concentrație optimă pentru măsurarea mărimii particulelor.

Diagramele reprezentând distribuția mărimii pariculelor de TiO_2 în funcție de pH au pus în evidență prezența a două populații de particule (fig. 4.3). Pentru suspensiile la pH 3, observăm o populație majoritară având o mărime în jur de 500 nm și o populație de intensitate mai mică, în jur de 70 nm (fig. 4.3a).



Figura 4.3: Distribuția mărimii particulelor de TiO₂ în NaCl $10^{-3}M$, în funcție de pH: a) pH 3; b) pH 4, 5 și 10; c) pH 6, 7, 8, 9 și 9 surnatant.

Pentru suspensiile acide (la pH 4 și 5) și suspensia bazică la pH 10, apare o populație majoritară în jur de 500 nm (fig. 4.3b), dar observăm, de asemenea, o a doua populație deplasată spre mărimi mai mari (> 1000 nm) pentru pH 6, 7, 8 și 9 (fig. 4.3c).

În concluzie, pentru pH mai mare de 6, suspensiile au tendința de a se aglomera, în timp ce în domeniul acid, mărimea majoritară rămâne în jur de 500 nm (fig. 4.3 a și b).

În vederea studierii aglomerării particulelor în funcție de timp, s-au efectuat două măsurători consecutive pe aceeași suspensie (timpul între măsurători fiind de aproximativ 5 minute). La pH 4, pentru prima măsurătoare observăm existența unei singure populații de particule de intensitate ridicată, situată în jur de 500 nm. De asemenea, se mai observă apariția unei a doua populații, în jur de 70 nm, alături de o populație majoritară în jur de 500 nm și o lărgire a picurilor în funcție de timp (fig. 4.4 a)).

Aceleași observații au fost făcute pentru suspensiile la pH 5 (fig. 4.4b)).



Figura 4.4: Distribuția mărimii particulelor de TiO_2 în NaCl $10^{-3}M$: a) pH 4; b) pH 5 în funcție de intensitate și de timp (măsurătorile au fost făcute pe același eșantion, timpul între măsurători este de 5 minute).

Studiul mărimii particulelor de TiO_2 în funcție de timp a pus în evidență o creștere a dimensiunilor, ceea ce înseamnă o aglomerare a particulelor în funcție de timp.

Măsurătorile comparative ale mărimii particulelor de TiO_2 în suspensie, la diferite valori de pH, au pus în evidență aglomerarea particulelor, pentru pH cuprins între 6 și 9, prin apariția unui maxim al mărimii particulelor. Acest maxim este superior micrometrilor, (în jur de 2210 nm pentru prima măsurătoare și în jur de 3300 nm pentru a doua măsurătoare realizată pe același eșantion după 5 minute) (fig. 4.5), ceea ce ne indică o creștere a mărimii particulelor în funcție de timp.



Figura 4.5: Variația mărimii particulelor de TiO_2 în NaCl de $10^{-3}M$ în funcție de timp și de pH (primul pic este cel cu intensitate ce mai mare).

În **concluzie**, în absența dispersantului:

(i) stabilitatea suspensiilor de TiO₂ este minimă la pHuri cuprinse între 6 și 9 (aglomerare puternică a particulelor) și este mai bună la pH-uri acide (3-5) sau bazice (pH 10).
(ii) în toate cazurile, mărimea populațiilor crește cu timpul, ceea ce sugerează o aglomerare a

particulelor.

4.1.4. Potențialul zeta al particulelor de TiO₂ în funcție de pH

Măsurătorile de potențial zeta al particulelor de TiO_2 au fost realizate prin difuzie dinamică a luminii (DLS) utilizând ZetaSizer Nano ZS de la Malvern (măsurare potențial zeta al particulelor de 3,8 nm – 100 μ m, utilizând tehnologia M3-PALS [41]).

Măsurătorile potențialului zeta au fost realizate pe aceleași suspensii utilizate pentru măsurarea mărimii particulelor.

Stabilitatea suspensiilor este decisă de mărimea forțelor de repulsie (van der Waals și electrostatice) care există între particulele încărcate. În apropierea potențialului încărcării nule, forțele de atracție nu mai există și particulele se aglomerează.

Așa cum se poate observa și din figura 4.6, potențialul zeta al particulelor de TiO₂ este pozitiv la pH mai mic decât 5 și observăm că la pH 7 tinde spre zero, ceea ce explică stabilitatea scăzută a suspensiilor la această valoare de pH. Acest rezultat este în concordanță cu măsurătorile comparative ale mărimii particulelor de TiO₂ în suspensie care au pus în evidență aglomerarea particulelor la pH 7, care corespunde potențialului încărcării nule (PÎN).



Figura 4.6: Potențialul zeta al particulelor de TiO_2 în soluție de NaCl $10^{-3}M$ în funcție de pH.

4.2. Dispersanți

4.2.1. Natura dispersanților D1, D2 și D3

Pentru a împiedica sedimentarea particulelor de TiO_2 în baia de zincare, am ales să utilizăm polimeri pentru a crește stabilitatea suspensiilor. Utilizarea de polimeri cu rol de dispersanți este cunoscută de mult timp (ex.: picturile făcute manual utilizând pigmenți suspendați în apă, menținuți în suspensie prin adaosul de polimeri naturali precum albumina de ou sau caseina) [39].

Mecanismele prin care polimerii adsorbiți pe suprafața particulelor stabilizează suspensiile sunt (fig. 4.7):

- mecanismul de *stabilizare sterică*, care rezultă după adsorbția dispersantului pe suprafața particulelor prin împiedicarea apropierii particulelor una de cealaltă;

- mecanismul de *stabilizare electrosterică*, care rezultă atunci când utilizăm un polimer ionic și implică atât mecanisml steric cât și cel electrostatic;

- mecanismul de *stabilizare prin depleție*, care rezultă când un polimer liber neadsorbit se află între particule generând repulsii care păstrează particulele separate [39, 45].



Figura 4.7: Mecanismele de stabilizare polimerică [45].

În vederea creșterii stabilității suspensiilor de TiO_2 și pentru obținerea unor depozite Zn-TiO₂ omogene, s-au studiat trei dispersanți care sunt prezentați în cele ce urmează.

Dispersantul D1 - este un dispersant de nouă generație, un polieter carboxilat, slab anionic care prezintă multe ramificații. Mecanismul de stabilizare este bazat mai mult pe efect steric decât electrostatic, mai ales că este slab ionic. Masa monomerului este în jur de 5000 g/mol.

Dispersantul D2 - este o soluție apoasă care conține policarboxilați modificați.

Dispersantul D3 – este o sare poliacrilică utilizată ca și dispersant pentru vopsele.

Cei doi dispersanți, D1 si D3 au fost furnizați de societatea COATEX, Franța, iar polimerul D2 de către societatea Chryso, Franța.

4.2.2. Turbiditatea în baia de zincare

În vederea cunoașterii domeniului de concentrație în care putem utiliza fiecare dispersant în baia de zincare, s-au efectuat măsuratori de turbiditate ale băii la diferite concentrații de dispersant, pe baza formulei din subcap. 2.3.1.

Datorită naturii dispersanților utilizați, care sunt slab anionici și datorită conținutului în ioni de Zn^{2+} a băii, putem prevedea o reacție de complexare între acești ioni și grupările anionice ale dispersanților, rezultatul fiind o pierdere a solubilității celor din urmă, deci o modificare a turbidității.

În vederea cunoașterii domeniului de concentrație în care putem utiliza fiecare dispersant în baia de zincare, s-au efectuat măsuratori de turbiditate ale băii la diferite concentrații de dispersant. În figurile 4.8 și 4.9 sunt reprezentate variațiile transmitanței în funcție de concentrația de dispersant D1, D2 și D3.

Observăm că, în cazul dispersanților D1 și D2, transmitanța practic nu variază cu creșterea concentrației de dispersant în baia de zincare, ceea ce ne indică o solubilitate a dispersanților în baie și o posibilitate de complexare scăzută a ionilor de Zn^{2+} (fig. 4.8). Acest comportament poate fi explicat prin faptul că dispersanții sunt slab încărcați și au o structură ramificată care poate bloca accesul ionilor de Zn^{2+} la grupările negative.



Figura 4.8: Transmitanța în funcție de concentrația de dispersant D1 și D2 în mg/l în baia de zincare.

În cazul dispersantului D3 observăm o scădere bruscă a transmitanței cu creșterea concetrației de dispersant (fig. 4.9) ceea ce ne indică o pierdere a solubilității dispersantului în baia de zincare datorită complexării lui D3 cu ionii de Zn^{2+} .



Figura 4.9: Transmitanța în funcție de concentrația de dispersant D3 în mg/l în baia de zincare

Concluzie: Datorită interacțiilor polimer-ioni Zn^{2+} care au condus la creșterea turbidității în cazul dispersantului D3, acest dispersant nu a fost reținut pentru investigațiile următoare.

4.3. Dispersiile de TiO₂ la pH 5

Pentru investigațiile privind efectul compoziției băii de zinc asupra mărimii, potențialului zeta și vitezei de sedimentare, dar și asupra adsorbției dispersanților pe particule, am ales să lucrăm în domeniul de pH acid al suspensiilor (pH 5), datorită stabilității scăzute a suspensiilor la valori ale pHlui mai mari de 6 și pentru că pH ul băii de zincare industrială este la 5.

În scopul fixării condițiilor de realizare a depozitelor (cantitate necesară de dispersant), am realizat măsurători de mărime a particulelor pentru a vedea dacă acestea sunt bine dispersate, măsurători de potențial zeta pentru a ne da seama de sarcina efectivă a particulelor și de asemenea, izoterme de adsorbție a dispersantului pentru a determina concentrația optimă de dispersant. Aceste măsurători au fost realizate fie în apă sau soluții de KCl 10⁻³M, fie în băi de zincare, cu sau fără agenți de luciu.

4.3.1. În apă

4.3.1.1. Mărime particule

Protocol – Prepararea suspensiilor de TiO₂ în apă:

- reglarea pHlui apei la 5 (30 ml);

- adăugarea cantității de dispersant D1 pentru a avea concentrațiile de dispersant 5,
10, 20 et 50 % (% masa dispersant/masa dioxid de titan) în apă;

- agitarea soluției 10 minute;
- reglare pH la 5;
- adaos de 150 mg TiO₂ pudrând;
- lăsare sub agitare până a doua zi;
- reglare pH la 5.

Figura 4.10 reprezentând distribuția mărimii particulelor în funcție de concentrația de dispersant D1, a pus în evidență prezența unei singure populații de particule pentru toate suspensiile, ceea ce demonstează uniformitatea dimensiunii particulelor.



Figura 4.10: Distribuția mărimii particulelor de TiO_2 în apă (pH 5), în funcție de concentrația de dispersant (10, 20 et 50 % masă dispersant/masă particule) în suspensii. <u>Diluție:</u> 2 picături de suspensie de TiO_2 în 4 ml apă fără particule (pH 5).

Observăm că mărimea particulelor scade odată cu creșterea concentrației de dispersant, în jur de 2000 nm pentru concentrația de 10 % D1 până la aproximativ 250 nm pentru 20% și 350 nm pentru 50 %, dar distribuția este mult mai largă în ultimele două cazuri.

Comparând cu rezultatele obținute în soluția fără dispersant (fig. 4.4), constatăm că mărimea particulelor în prezența dispersantului D1 nu s-a schimbat mult.

Schimbarea mediului de dispersie cu KCl 10⁻³M (KCl este prezent în baia de zincare) nu influențează mărimea particulelor în prezența dispersantului D1 (tab. 4.1). Populația majoritară este în jur de 390 nm.

Tabelul 4.1: Mărimea particulelor de TiO₂ (5 g/l) în KCl ($10^{-3}M$) și în KCl ($10^{-3}M$) cu D1 (0,5%) la pH 5. Diluție: 1 picătură suspensie de TiO₂ în 3 ml soluție fără particule.

| Suspensie | Pic 1 (nm) | Pic 2 (nm) | |
|--------------------------|---------------|---------------|--|
| KCl+TiO ₂ | 390 (93%) | 81 (7%) | |
| KCl+TiO ₂ +D1 | 403 (41,5%) | 99 (8,5%) | |

4.3.1.2. Potențial zeta

Măsurătorile realizate pe aceleași probe după 5 minute, au arătat o lărgire a distribuției mărimii particulelor pentru toate suspensiile, ceea ce ne indică o aglomerare a particulelor în funcție

Măsurătorile de potențial zeta au fost realizate pe aceleași suspensii utilizate la măsurătorile de mărime a particulelor (fig. 4.11). Valorile negative ale potențialului zeta pentru diferite concentrații de dispersant D1, pot fi explicate prin natura dispersantului care este un dispersant slab anionic. Observăm că potențialul zeta rămâne în continuare în domeniul negativ. În aceste condiții, chiar dacă suspensia cu 10 % dispersant este mai stabilă decât celelalte, valoarea negativă a potențialului nu favorizează deplasarea particulelor spre catod.



Figura 4.11: Potențialul zeta al particulelor de TiO_2 într-o soluție de apă cu dispersant la mai multe concentrații (10, 20 et 50 % masă dispersant/masă particule).

Potențialul zeta scade în prezența dispersantului D1 la 0,5%, dar rămâne pozitiv. Măsurătorile au fost efectuate într-o baie de KCl (10⁻³mol/l). În prezența ionilor de zinc, potențialul zeta devine mult mai pozitiv decât cel doar în KCl 10^{-3} mol/l (fig. 4.12). Aceasta indică faptul că ionii de zinc se adsorb la suprafața particulelor de TiO₂.



Figura 4.12: Potențialul zeta al particulelor de TiO_2 în soluția de KCl $10^{-3}M$ (pH 5) în prezența sau absența dispersantului D1 la 0,5 % (masă dispersant/masă particule) și a ionilor $Zn^{2+}(10^{-3}M)$.

4.3.1.3. Sedimentare

Studiul vitezei de sedimentare în prezența dispersantului D1, la diferite concentrații în apă, ne-a permis punerea în evidență a efectului său asupra stabilității suspensiilor în timp.



Figure 4.13: a) Sedimentarea particulelor de TiO₂ în prezența dispersantului D1 (5% ; 10% ; 20% ; 50%).

Pentru realizarea studiului de sedimentare am utilizat tuburi de încercare în care am introdus același volum de suspensie pentru fiecare concentrație de dispersant (fig. 4.13). Am lăsat suspensiile să se sedimenteze timp de 120 h. Protocolul de preparare al suspensiilor este același ca și în cazul suspensiilor folosite la măsurătorile de mărime a particulelor și potențial zeta.

Sunt măsurate înălțimile suspensiilor înainte de sedimentare (h_0), apoi la diferiți timpi. Raportul h_0/h_s este un indicator al vitezei de sedimentare: un raport ridicat corespunde unei viteze de sedimentare joase. Rezultatele corespunzătore diferitelor concentrații de dispersant sunt prezentate în cele ce urmează. (fig. 4.14)



Figura 4.14: Viteza de sedimentare pentru suspensiile de TiO_2 în apă, în prezența dispersantului D1 la 5, 10, 20 și 50 % masă dispersant/masă TiO_2 .

Figura 4.15 arată o variație slabă a vitezei de sedimentare odată cu creșterea timpului, pentru toate concentrațiile de dispersant, încă din primele minute ale sedimentării. În ce privește efectul concentrației, nu constatăm nici o variație a vitezei de sedimentare. În aceste condiții, este indicată utilizarea unei concentrații de dispersant în baia de zincare mai mică de 10%.

4.3.1.4. Izoterme de adsorbție

Izotermele de adsorbție au fost realizate cu scopul determinării concentrației maxime de dispersant care se adsoarbe pe particule și pentru a evita un exces de dispersant în baia de zincare, care ar putea interfera cu ceilalți componenți ai băii. Pentru realizarea izotermelor de adsorbție am pregătit suspensii de TiO₂ la diferite concentrații de dispersant, apoi după ce am lăsat sub agitare aceste suspensii, am determinat cantitate de polimer adsorbită prin metoda restului, adică prin diferența dintre cantitatea de polimer introdusă și cea care rămâne în suspensie. Cea din urmă a fost determinată prin măsurători de carbon organic total (T.O.C.) în surnatant. Surnatantul a fost obținut după centrifugarea suspensiilor de TiO₂ în prezența dispersantului D1 la diferite concentrații.

Pentru realizarea izotermelor de adsorbție, am preparat suspensiile de TiO_2 la diferite concentrații de dispersant, apoi am lăsat sub agitare aceste suspensii, am determinat cantitatea de polimer adsorbită prin metoda restului.

Protocol – Prepararea suspensiei $deTiO_2$ în KCl $10^{-3}M$ cu dispersantul D1:

- reglare pH soluție de KCl la 5 ;

- adăugarea cantității de dispersant D1 pentru a obține concentrațiile de 0,5 ; 2 ; 5 ; 10 ;
- 20 și 50 % ale dispersantului (% masă dispersant/masă dioxid de titan) în apă;
 - agitarea soluției 10 minute;
 - reglare pH la 5;
 - adaos de 250 mg TiO₂ în 50 ml soluție KCl cu D1, pudrând în continuu ;
 - lăsare sub agitare trei zile;
 - reglare pH la 5.

Protocol – Determinare cantitate de dispersant adsorbită

Suspensiile au fost centrifugate cu centrifuga SIGMA 13124, timp de 15 minute, la 15000 rpm. Cantitatea de dispersant (polimer) rămasă în surnantant ($C_{ech.}$) este analizată prin dozare cu carbon organic (TOC -5050 – SHIMADZU) și cantitatea de dispersant adsorbită (mg dispersant/grame de particule) este calculată cu formula:

$$\Gamma = \frac{C_i - C_{ech}}{C_{part}}$$

 C_i = concentrația inițiala de polimer (mg/l)

 C_{ech} = concentrația de polimer liber după adsorbție (mg/l)

 C_{part} = concentrația de particule (g/l), fixată aici la 5 g/l.

Curbe de calibrare pentru TOC

Pentru a calcula concentrațiile de polimer în surnatant, am utilizat ecuația dreptei de calibrare pentru realizarea conversiei de ppm de carbon dată de TOC (fig. 4.15). În acest scop, s-au preparat soluții la diferite concentrații de polimer, apoi analizate prin dozare de carbon organic.



Figura 4.15: Curba de calibrare pentru diferite concentrații de dispersant D1 (25, 100, 250, 500, 1000 și 2500 mg/l).

În figura 4.16 sunt reprezentate cantitățile de dispersant D1 (în mg dispersant adsorbit/grame de particule) în funcție de concentrația la echilibru (mg/l) pentru cele șase concentrații de dispersant D1.

Izotermele de adsorbție indică faptul că odată cu creșterea concentrației de dispersant, atingând un maxim în jur de 250 mg/l în soluție, crește și cantitatea de dispersant adsorbit.



Figura 4.16: Izoterma de adsorbție a diseprsntului D1 pe TiO₂.

În concluzie, pentru a evita ca o parte din dispersant să rămână în soluție neadsorbit pe particule, ar fi recomndată utilizarea unei concentrații situată în porțiunea lineară a izotermei de adsorbție (maximul de polimer adsorbit 40 mg/g). Pentru a evita eventualul efectul al dispersantului liber asupra caracteristicilor depozitului, am ales concentrația de 25 mg/l care corespunde la 0.5 %.

4.3.2. În baia de zincare

Fiind dat faptul că dispersanții vor fi utilizați în baia de zincare, în cele ce urmează am studiat caracteristicile suspensiilor de TiO_2 pregătite cu un electrolit care reproduce baia de zincare industrială.

4.3.2.1. Compoziția băii

Compoziția băii de zincare utilizată pentru realizarea măsurătorilor de mărime a particulelor, potențial zeta, viteză de sedimentare precum și la realizarea depozitelor electrolitice, este similară băii industriale prezentată în capitolul 3.

Baia de zincare fără agenți de luciu : 75 g/l ZnCl₂, 230 g/l KCl, 20 g/l H₃BO₃ la pH 5.

4.3.2.2. Mărime particule

Protocol - Prepararea suspensii cu baia de zincare diluată

- prepararea băii de zincare la pH 5 ;
- diluția băii de zincare pentru obținerea concentrației de 10^{-3} M ;
- adaosul de particule pudrând în continuu ;
- ultrasonare 10 minute ;
- lăsare sub agitare până a doua zi ;
- reglare pH la 5.

Măsurătorile de mărime a particulelor pentru TiO_2 (Degussa), în funcție de compoziția băii de zincare, cu sau fără agenți de luciu, au pus în evidență prezența unei populații majoritare, în jur 600 nm, pentru toate suspensiile. Doar în cazul KCl există o populație de intensitate mică, în jur de 100 nm (fig. 4.17).

În cazul băii de zincare fără agenți de luciu, mărimea particulelor este mai mare decât în cazul băii de zincare cu agenți de luciu. Aceasta poate fi explicată prin influența agenților de luciu care se adsorb pe suprafața particulelor, impiedicând aglomerarea acestora și influențând stabilitatea suspensiilor.

Măsurătorile 1, 2 și 3, realizate pe aceleași probe, cu un interval de timp între măsurători de 2 minute, indică o anumită evoluție a suspensiilor în timp. Se vede că

particulele au tendința de a se aglomera în funcție de timp, efectul cel mai vizibil fiind în cazul băii de zincare fără agenți de luciu.



Figura 4.17: Mărimea particulelor de TiO₂ în funcție de compoziția băii și de timp: soluția de **KCl 10⁻³M** (picul 1 și picul 2), <u>diluție</u>: 1 picătură/4 ml KCl 10⁻³M; **baie Zn 1**: baie de Zn fără agenți de luciu, <u>diluție</u>: 1 picătură/4 ml baie de Zn 10⁻³M; **baie Zn 3**: baie de Zn cu agent de luciu, <u>diluție</u>: 1 picătură/4 ml baie de Zn 10⁻³M.

4.3.2.3. Potențial zeta

Măsurătorile potențialului zeta pentru aceleași suspensii, indică valori pozitive în toate cazurile (fig. 4.18). Chiar dacă mărimea particulelor a fost mai mică în cazul băii de zincare cu agenți de luciu, potențialul zeta este mai mic (8.83 mV) decât cel al băii de zincare fără agenți de luciu (22.1 mV). Aceasta înseamnă că în prezența agenților de luciu câstigăm din punct de vedere al uniformității particulelor în suspensie, dar pierdem în ce privește stabilitatea.



Figura 4.18: Potențialul zeta al particulelor de TiO₂ în funcție de compoziția băii:

- *KCl* 10⁻³*M* + *TiO*₂, - *baie Zn* 1 (*baie de Zn fără agenți de luciu*, <u>diluție</u>: 1 picătură/4 ml baie de Zn 10⁻³*M*); - *baie Zn* 2 (*baie de Zn fără agenți de luciu*, <u>diluție</u>: 1 picătură/10 ml baie de Zn 10⁻³*M*); - *baie Zn* 3 (*baie de Zn cu agenți de luciu* 10⁻³*M*), <u>diluție</u>: 1 picătură/4 ml baie de Zn 10⁻³*M*).

4.3.2.4. Sedimentare

Interesul pentru a studia viteza de sedimentare a particulelor de TiO_2 în baia de zincare și în prezența sau în absența dispersanților D1 și D2, a fost punerea în evidență a efectului dispersanților asupra stabilității băii utilizată pentru obținerea de depozite compozite.

Protocol – *Preparare baie de zincare*

- adaos de ZnCl₂ (75 g/l), KCl (230 g/l) și H₃BO₃ (20g/l) la 11 apă pură;
- reglarea pHlui băii la 5.

Protocole – *Preparare baie de zincare cu TiO*₂

- adaos de TiO₂ (2 g) la 400 ml baie de zincare, pudrând și agitând în continuu ;
- ultrasonarea băii obținute timp de 10 minute;
- lăsare sub agitare până a doua zi.

Protocole – Preparare baie de zincare cu TiO₂ și dispersantul D1 sau D2 la 0,5%

- adaos de 1g de dispersant D1 (1%) la 400 ml baie de zincare, pentru a avea concentrația de D1 în baia de zincare de 0,5% (% masă dispersant/masă particule);
- agitare 10 minute;
- reglare pH la 5;
- adaos de TiO₂ pudrând și agitând în conitnuu;
- ultrasonare10 minute;
- lăsare sub agitare până a doua zi.

Pentru realizarea studiilor de sedimentare în baia de zincare, am utilizat flacoane gradate în care am adăugat același volum de suspensie pentru fiecare baie de zinc (fig. 4.20) și am lăsat suspensiile să se sedimenteze.

Rezultatele pentru sedimentarea particulelor în băile de zincare cu compoziție diferită, au pus în evidență o creștere a vitezei de sedimentare a particulelor în primele 30 de minute, pentru toate tipurile de băi, după care viteza de sedimentare atinge un palier (fig. 4.19).

În primele 5 minute, viteza de sedimentare este aceeași pentru toate băile, după care se observă diferențe mici între băi, chiar dacă ele nu sunt semnificative. Astfel, putem observa că în prezența dispersantului D2, viteza de sedimentare este mai mare decât în cazul dispersantului D1.



Figura 4.19: Sedimentarea particulelor de TiO_2 în prezența dispersantului D1 și D2 la 0,5% în baia de zincare.

Concluzii

 (i) Dispersanții D1 şi D2 sunt solubili în baia de zincare în gama de concentrație pe care dorim să o folosim. (ii) Interacțiunile dintre dioxidul de titan/dispersant şi dispersant/baie de zincare au fost caracterizate şi s-a constatat că dispersanții se adsorb pe suprafața particulelor de TiO₂, însă într-o concentrație foarte mică.

Nu există diferențe importante între dispersanții D1 și D2, din punct de vedere al vitezei de sedimentare al suspensiilor. Totuși, cel mai bun pare să fie dispersantul D1.

4.4. Studiul straturilor compozite Zn-TiO₂ în prezența dispersanților D1 și D2

După ce am caracterizat băile de zincare din punct de vedere al mărimii, potențialului zeta și vitezei de sedimentare al particulelor de TiO_2 , în prezența sau absența dispersanților, ne-am propus să studiem influența dispersanților asupra caracteristicilor depozitelor electrolitice de zinc. În acest scop, am stabilit un protocol pentru prepararea băilor de zincare în prezența dispersanților și am realizat depozite electrolitice a căror caracteristici sunt prezentate în cele ce urmează.

4.4.1. Condiții experimentale și protocoale

În vederea obținerii de depozite compozite Zn-TiO₂, în prezența și în absența dispersanților, am lucrat în condiții galvanostatice, utilizând o celulă mono-compartimentată (un pahar Berzelius cu capacitatea de 700 ml) și un montaj cu trei electrozi: electrodul de lucru din oțel (OL 37), electrodul de referință Ag/AgKCl/KCl_{sat.} și contra-electrod – placă din zinc. Cei trei electrozi au fost introduși în 400 ml baie de zincare poziționând electrodul de referință între electrodul de lucru și contra-electrod. Omogenitatea particulelor în baia de zincare în timpul electrodepunerii a fost realizată prin agitare magnetică a băii la 300 rpm. Densitatea de curent impusă a fost de 20 mA/cm² și timpul de depunere 30 minute.

Protocoalele utilizate pentru preaprarea băilor de zincare sunt aceleași precum cele utilizate în studiul de sedimentare prezentat anterior în capitolul **4.4.2.4. Sedimentare.**

Protocol – Pre-tratamentul substratului înaintea electrodepunerii

Pentru realizarea depozitelor electrolitice am utilizat plăci de oțel electrozincate. Protocolul necesar pre-tratamentului plăcilor a fost oferit de firma producătoare Conventya.

Se cere, într-o primă etapă, decapajul plăcilor electrozincate în HCl 50% urmat de spălarea cu apă demineralizată, iar într-o a doua etapă, neutralizarea plăcilor cu pudră de CaO

(chaux de Vienne) utilizând un servețel umectat cu apă, apoi din nou spălare cu apă demineralizată.

4.4.2. Studiul morfo-structural al depozitelor compozite Zn-TiO₂ în prezență de dispersanți

Depozitele obținute din băile de zincare în absența sau în prezența particulelor de TiO₂ și a dispersanților D1 sau D2 au fost caracterizate prin: microscopie electronică de baleiaj (MEB) și spectroscopie cu descărcare luminescentă (SDL).

4.4.2.1. Aspect macroscopic

În figura 4.20 sunt prezentate comparativ fotografiile tuturor depozitelor obținute în prezența sau absența particulelor de TiO₂ și a dispersanților D1 sau D2



Figura 4.20: Fotografiile depozitelor obținute în absența sau în prezența particulelor de TiO_2 (concentrația de 5 g/l) și a dispersanților D1 sau D2 în concentrație de 0,5% (masă dispersant/masă particule).

Comparația vizuală a depozitelor a pus în evidență omogenitatea depozitelor, cu excepția depozitului obținut în prezența dispersantului D2. Aceste depozite nu acoperă în întregime substratul.

Deoarece o analiză vizuală nu este suficient pentru a trage anumite concluzii, am realizat de asemenea și observații la microscopul electronic de baleiaj pentru a vedea în detaliu schimbările în morfologia depozitului.

4.4.2.2. Microscopie electronică de baleiaj (MEB)

Imaginile MEB realizate pe depozitele prezentate în paragraful anterior, indică schimbări morfo-structurale, pe de-o parte după adaosul de particule în baia de zincare și pe de altă parte după adaosul de dispersanți, ceea ce ne indică faptul că fiecare component al băii influențează într-un anumit fel procesul de cristalizare a zincului (fig. 4.21).



Figura 4.21: Imaginile MEB×100 ale depozitelor obținute în absența sau în prezența particulelor (5 g/l TiO₂) și în absența sau în prezența dispersanților D1 sau D2 în concentrație de 0,5 % (masă dispersant/masă particule).

Adaosul de particule în baia de zincare a condus la un depozit mai fin și mai omogen în comparație cu depozitul de zinc fără particule. În prezența dispersantului D1 în baie s-a obținut un depozit mai rugos decât cel de Zn-TiO₂ și decât cel de Zn-TiO₂-D2, dar mai fin decât cel de Zn. În cazul dispersantului D2, depozitul este mult mai fin, dar observăm prezența unor mici găuri în depozit.

În figura 4.22 sunt prezentate imaginile MEB la o mărire de 2000 de ori ceea ce ne-a permis sa vedem mai bine diferențele morfologice ale depozitelor.



Figura 4.22: Imaginile MEB×2000 ale depozitelor obținute în absența sau în prezența a 5 g/l particule de TiO₂ și în absența sau în prezența dispersanților D1 sau D2 în concentrația de 0,5 % (masă dispersant/masă particule).

Imaginile MEB ale depozitelor în prezența particulelor de TiO_2 au pus în evidență, pe lângă modificările morfologice, de asemenea prezența particulelor sub formă de mici puncte albe care sunt distribuite în tot depozitul destul de uniform. Putem observa că mărimea lor se modifică în funcție de prezența sau absența dispersantului și de asemenea, în funcție de tipul de dispersant. Astfel, pentru depozitul de Zn-TiO₂, vedem prezența particulelor mici de TiO₂ dar și prezența aglomeratelor. Adaosul de D1 în baia de zincare a influențat mărimea particulelor de TiO₂, care sunt mult mai mici în acest caz.

Din contră, dispersantul D2 nu a avut același efect asupra mărimii particulelor, depozitul Zn-TiO₂-D2 fiind comparabil cu cel de Zn-TiO₂.

În concluzie:

- (i) prezența particulelor de TiO_2 a fost pusă în evidență în depozitele de zinc ;
- (ii) în absența dispersantilor, prezența particulelor în baie conduce la depozite mult mai fine decât în absența lor, dar care prezintă aglomerate de TiO₂.
- (iii) în prezența simultană a dispersanților şi particulelor de TiO₂, depozitele prezintă o granulație mult mai putin fină decât în prezența depozitului de zinc pur, iar repartiția particulelor de TiO₂ încorporate este mult mai uniformă decât în cazul depozitului Zn-TiO₂.
- (iv) în prezența dispersantului D2, aglomeratele de TiO₂ au dimensiuni mult mai mari decât în prezența dispersantului D1.

4.4.2.3. Spectroscopia cu descărcare luminescentă (SDL)

În urma analizei depozitelor prin MEB și după punerea în evidență a TiO_2 la suprafața depozitelor, am realizat analize SDL pentru a vedea distribuția Ti în profunzimea depozitelor, în funcție de compoziția băii și pentru a vedea dacă prezența dispersanților inflențează încorporarea Ti.

În figura 4.23 sunt prezentate profilele SDL ale Ti în depozitele de Zn-TiO₂ obțiute în prezența sau absena dispersanților D1 și D2 0.5 %.



Figura 4.23: Profilul SDL al Ti în depozitele de $Zn-TiO_{2}$, în prezența sau în absența dispersanților (D1 și D2 la 0.5%).

Observăm o mai bună încorporare a Ti în depozit în prezența dispersanților decât în absența lor. În toate cazurile, distribuția Ti în depozite nu este uniformă, Ti fiind prezent, în special, la suprafață și mai puțin în profunzime. Dispersantul D1 crește încorporarea Ti în depozit, dar în continuare la suprafață și mai puțin în profunzime. Dimpotrivă, în prezența dispersantului D2, observăm o încorporare mult mai slabă a Ti în depozit în comparație cu dispersantul D1, dar distribuția este mult mai uniformă în profunzime (fig. 4.23).

Aceleași observații pot fi trase din figurile 4.24-4.27.



Figure 4.24: Profil SDL al depozitului de Zn.



Figure 4.25: Profil SDL al depozitului de Zn-TiO₂.



Figure 4.26: Profil SDL al depozitului de Zn-TiO₂-D1.



*Figure 4.27: Profil SDL al depozitului de Zn-TiO*₂*-D2.*

4.5. Caracterizarea electrochimică a depozitelor

Pentru a avea o imagine completă în ce privește efectul dispersanților D1 și D2 asupra caracteristicilor depozitelor compozite Zn-TiO₂, am realizat studii de coroziune pentru a evalua rezistența la coroziune a acestor depozite.

Metodele utilizate pentru investigarea cineticii procesului de coroziune a depozitelor compozite au fost în particular interpretarea tafel a curbelor de polarizare și cronopotențiometria..

Pentru realizarea măsurătorilor electrochimice de coroziune (potențial în circuit deschis și curbe de polarizare) am utilizat un potențiostat Autolab-PGSTAT 10, (Eco Chemie BV, Utrecht, Netherlands) asistat de un calculator și o celulă electrochimică ce conține cei trei electrozi: electrodul de lucru din oțel (OL 37) acoperit cu depozit compozit Zn-TiO₂, electrodul de referință Ag/AgKCl/KCl_{sat.} și contraelectrod – placă din Pt. Depozitele studiate au fost depozitele de Zn cu particule de TiO₂, obținute în prezența sau în absența dispersanților D1 sau D2.

Cei trei electrozi au fost introduși în soluția corozivă de 0,2 g/l $(NH_4)_2SO_4$ (pH 3), după cum este prezentat în figura 4.28



Figura 4.28: Instalația utilizată pentru studiile de coroziune.

4.5.1. Potențial în circuit deschis (OCP)

Înaintea măsurătorilor de polarizare am înregistrat potențialul în circuit deschis, timp de 1 h, până la stabilizarea acestuia.

Valorile potențialului în circuit deschis sunt prezentate în tabelul 4.2. Un efect pozitiv al dispersanților în baia de zincare, se pune în evidență prin deplasarea valorilor OCP spre valori mai pozitive decât în absența lor.

Tabelul 4.2: Valorile potențialului în circuit deschis pentru coroziunea depozitelor de zinc, obținute în prezența sau absența particulelor de TiO_2 și a dispersanților D1 sau D2; soluția corozivă, 0.2 g/l (NH₄)₂SO₄, (pH 3).

| Depozit | OCP V vs. Ag/AgCl/KCl _{sat.} | | |
|-----------------------------|--|--|--|
| Zn | -0.920 | | |
| ZnTiO ₂ | -0.930 | | |
| ZnTiO ₂ D1(0,5%) | -0.907 | | |
| ZnTiO ₂ D2(0,5%) | -0.950 | | |

Comparând depozitele obținute în prezența celor doi dispersanți, D1 și D2, observăm că dispersantul D1 deplasează potențialul spre valori mai pozitive în comparație cu cele ale depozitelor Zn-TiO₂. În schimb, dispersantul D2 deplasează potențialul spre valori mai negative, ceea ce ne poate indica o interacțiune cu reacția catodică (reducerea oxigenului).

Deoarece valorile OCP nu sunt suficiente pentru a trage concluzia care este depozitul cu rezistența cea mai bună la coroziune, am realizat de asemenea, măsurători de polarizare în aceeași soluție corozivă, pentru a determina rezistența la polarizare și parametrii cinetici ai procesului de coroziune utilizând metoda Tafel.

4.5.2. Determinarea parametrilor caracteristici procesului de coroziune. Curbe de polarizare

Măsurătorile de polarizare au fost realizate pe aceleași probe pe care am înregistrat și OCP timp de 1 h, fără a scoate proba din soluție, într-un domeniu de potențial fie de +/- 20 mV, fie de +/- 200 mV versus valoarea stabilă a potențialului (OCP).

4.5.2.1. Determinarea rezistenței la coroziune

Pentru determinarea rezistenței la coroziune am înregistrat curbele de polarizare în domeniul de potențial de +/- 20 mV *vs*. OCP și am calculat inversul pantei obținută prin linearizarea curbelor. Rezistențele de polarizare sunt prezentate în figura 4.29.



Figura 4.29: Rezistența la polarizare pentru depozitele de zinc în prezența particulelor de TiO_2 și în prezența sau absența dispersanților D1 sau D2 (0,5%) Soluția corozivă: 0.2 g/l $(NH_4)_2SO_4$ (pH 3); v = 0.166 mV/s.

Se poate observa că rezistența de polarizare (R_p) cea mai mare este înregistrată în cazul probei obținută din băile care conțin dispersantul D1 alături de TiO₂ și rezistența cea mai mică corespunde probelor obținute dacă adăugăm în baie dispersantul D2. Este evident faptul că natura dispersantului este importantă în ce privește încorporarea particulelor, prin urmare și proprietățile anticorozive ale depozitelor obținute.

4.5.2.2. Determinarea parametrilor cinetici ai procesului de coroziune

Înregistrarea curbelor de polarizare în domeniul mai larg de potențial de +/- 200 mV *vs.* OCP ne-a permis determinarea parametrilor cinetici ai procesului de coroziune utilizând metoda Tafel de interpretare. Probele și soluția sunt aceleași ca și cele folosite în măsurătorile de polarizare.



Figura 4.30 Rezistența la polarizare pentru depozitele de zinc în prezența particulelor de TiO_2 și în prezența sau absența dispersanților D1 sau D2 (0,5%) Soluția corozivă: 0.2 g/l $(NH_4)_2SO_4$ (pH 3); v = 0.166 mV/s.

O comparație între curbele de polarizare obținute în cazul celor trei depozite, a pus în evidență un comportament diferit, în funcție de tipul de dispersant utilizat. Observăm că dispersantul D1 influențează cu precădere procesul catodic, în timp ce dispersantul D2 are o influență mai puternică asupra procesului anodic, ceea ce demonstrează, încă odată, importanța naturii chimice a dispersantului pentru mecanismul de corozine a depozitului obținut în prezența sa (fig. 4.30).

Interpretarea curbelor de polarizare în formă logaritmică prin regresie neliniară, ne-a permis obținerea parametrilor cinetici ai procesului de coroziune, iar valorile sunt prezentate în tabelul 4.3.

Tabelul 4.3: Valorile parametrilor coroziunii zincului în absența sau în prezența particulelor de TiO_2 și a dispersanților D1 sau D2, calculați prin regresie neliniară a curbelor de polarizare.

| Depozit | E _{cor} (V) | i _{cor} (A/cm ²)*10 ⁵ | $-\mathbf{b}_{\mathbf{C}}(\mathbf{V}^{-1})$ | b _a (V ⁻¹) |
|-----------------------------|----------------------|---|---|--|
| Zn | -0.943 | 1,99 | 0.06 | 0.025 |
| ZnTiO ₂ | -0.946 | 5.02 | 0.08 | 0.027 |
| ZnTiO ₂ D1(0,5%) | -0.961 | 1.31 | 0.06 | 0.025 |
| ZnTiO ₂ D2(0,5%) | -0.956 | 6.08 | 0.09 | 0.036 |

În comparație cu depozitul de Zn pur, depozitele Zn-TiO₂ prezintă o viteză de coroziune mult mai mare (i_{cor} mai mare), ceea ce se poate explica prin repartiția neuniformă a particulelor în depozit (fig. 4.24), acest lucru putând duce la apariția defectelor în rețeaua cristalină care se comportă ca și situri de coroziune. Această situație se datorează absenței agenților de luciu din baia utilizată pentru obținerea probelor, agenți care nu lipsesc din băile industriale (vezi capitolul 3.1.1).

Pentru depozitele Zn-TiO₂ obținute în prezența dispersantului D1 observăm scăderea densității de curent de coroziune, iar în cazul dispersantului D2 o creștere în comparație cu depozitul Zn-TiO₂. S-ar părea că D1 acționează ca un agent de nivelare sau de luciu, dar nu și în cazul dispersantului D2 (specificitatea agenților de luciu utilizați în galvanotehnică este un lucru cunoscut).

Valoarea cea mai mică a densității de curent de coroziune, observată în cazul depozitelor Zn-TiO₂-D1, poate fi explicată pe baza repartiției mai uniforme a particulelor de TiO₂ în depozit (vezi fig. 4.24) și a concentrației de Ti mult mai mare la suprafața depozitului fig. 4.25). Rezultatele sunt în concordanță cu valorile rezistențelor de polarizare determinate anterior.

În concluzie, rezultatele electrochimice privind comportamentul la coroziune al depozitelor de zinc cu particulele de TiO_2 , în prezența dispersanților D1 sau D2, prezintă o mai bună rezistență la coroziune în prezența dispersantului D1 în baie. Pe de altă parte, în prezența dispersantului D2, rezistența scade chiar și în comparație cu cea a depozitului Zn-TiO₂.

4.6. Concluzii

- Studiile privind influența pH-lui asupra stabilității suspensiilor au arătat că, în condițiile băii de zincare unde pH-ul este 5, suspensiile sunt la limita stabilității. În timp, particulele de TiO₂ au tendința de a se aglomera, prin urmare, pentru a mări stabilitatea particulelor în timp, a fost necesară utilizarea de dispersanți;
- Studiul celor trei dispersanți anionici, D1, D2 şi D3 a pus în evidență mai multe efecte asupra caracteristicilor suspensiilor de particule:
 - În prezența dispersanților D1 şi D2, transmitanța rămâne aproape de 100%, indicând o slabă interacțiune a dispersanților cu baia.

- În prezența dispersantului D3 constatăm o scădere a transmitanței odată cu creșterea concentrației de dispersant în baie, datorită interacțiunilor cu baia de zincare, prin urmare, acest dispersant a fost exclus din studiile noastre cinetice;
- Concentrația dispersanților are o influență importantă asupra stabilității suspensiilor: la concentrații mici (0.5%), D1 şi D2 nu scad viteza de sedimentare decât după aproximativ 30 minute după ce se stabilizează, în timp ce la concentrații mai mari, dispersanții au permis o stabilizare a suspensiilor chiar şi după 100 minute.
- Analizele morfo-structurale prin MEB, au pus în evidență o schimbare în morfologia depozitelor în prezența particulelor de TiO₂; depozitele sunt mult mai fine şi mai uniforme decât cele fără particule, dar în absența dispersanților, structura lor indică prezența aglomerărilor de TiO₂.
- În prezența dispersantului D1, repartiția particlelor de TiO₂ în structura depozitului de zinc este mult mai uniformă, iar aglomeratele sunt diminuate în comparație cu depozitul de zinc în prezența particulelor de TiO₂, în timp ce în prezența dispersantului D2 repartiția particulelor este mai puțin uniformă și se observă prezența aglomeratelor.
- Rezultatele SDL au arătat o repartiție a Ti mult mai uniformă în profunzimea depozitului, în prezența dispersantului D2, însă gradul de încorporare al Ti este mult mai mic în comparație cu depozitul de Zn-TiO₂ în prezența dispersantului D1. Pe de altă parte, dispersantul D1 conduce la o încorporare mult mai puternică a Ti la suprafață decât în profunzime, ceea ce influențează pozitiv rezistența la coroziune a depozitelor.

Finând cont de diferitele aspecte studiate, de avantaje şi dezavantaje, putem considera că dispersantul cel mai bun, din punct de vedere al acestor studii este dispersantul D1.

Totuși, îmbunătățirea rezistenței la coroziune a depozitelor Zn-TiO₂ în prezența sa este moderată.

5. Teste și analize în stația pilot

În urma stabilirii condițiilor optime de depunere pentru depozitele compozite Zn-TiO₂, s-a urmărit ridicarea la scară de celulă pilot industrială a experimentelor, prin extrapolarea rezultatelor obținute în celula de laborator și testarea depozitelor obținute.

Electrozii au fost obținuți într-o celulă pilot industrială la întreprinderea BETAK S.A. Bistrita și după electrodepunerea stratului de Zn sau de Zn-5 g/lTiO₂, s+a realizat un tratament de pasivare, cu soluții conținând fie Cr^{6+} , fie Cr^{3+} . Parametrii experimentali pentru electrodepunerea depozitelor compozite au fsot următorii:

 $i = 1.28 \text{ A/dm}^2$; U = 3.5 V; $t_{déposition} = 50 \text{ minutes}$

5.1. Studiul rezistenței la coroziune al depozitelor

Coroziunea depozitelor obținute în celula industrială a fost studiată după tratamentul de pasivare /cromatare, într-o soluție de 0.2 g/l (NH₄)₂SO₄ (pH 3). Electrozii testați în laborator au fost decupați din electrozii obținuți în celula industrială și au avut o suprafață de 25 cm². Datorită geometriei celulei de coroziune utilizată (fig. 4.29, cap. 4.6) cu această suprafață, a fost utilizată doar o zonă de 0.785 cm² care a fost expusă în mediul coroziv. Pentru investigarea cineticii procesului de coroziune a depozitelor compozite, metodele utilizate au fost în particular cronopotenșimetria și voltametria hidrodinamică.

5.1.1. Determinarea parametrilor caracteristici procesului de coroziune. Curbe de polarizare.

Curbele de polarizare trasate în domeniul de potențial +/- 200 mV vs. potențial în circuit deschis (fig. 3.6) au permis obținerea, prin interpretare Tafel, a parametrilor cinetici ai procesului de coroziune prezentați în tabelul 5.



Figura 5: Curbele de polarizare obținute în soluția de 0.2 g/l $(NH_4)_2SO_4$ (pH 3) pentru depozitele de Zn și Zn-TiO₂ nepasivate sau pasivate cu avec Cr^{3+} sau Cr^{6+} .

| Tip de depozit | Tratament depozit | E _{cor} (V vs. Ag/AgCl) | i _{cor} (A/cm ²) *10 ⁵ | -b _c (V ⁻¹) | b _a (V ⁻¹) |
|---------------------|--------------------------|--|--|---------------------------------------|---|
| | Nepasivat | -1.023 | 6.14 | 0.434 | 0.379 |
| Zn | PasivatCr ³⁺ | -1.044 | 2.99 | 0.126 | 0.035 |
| | Pasivat Cr ⁶⁺ | -1.009 | 2.43 | 0.134 | 0.051 |
| | Nepasivat | -0.979 | 6.81 | 0.329 | 0.248 |
| Zn-TiO ₂ | Pasivat Cr ³⁺ | -0.950 | 6.00 | 0.347 | 0.203 |
| | Pasivat Cr ⁶⁺ | -1.006 | 2.59 | 0.294 | 0.044 |

Tabelul 5: Parametrii cinetici obținuți prin regresie neliniară a curbelor de polarizare a depozitelor de Zn și Zn-TiO₂.

Trebuie precizat că, în cazul depozitului de Zn pur, se observă prezența unui palier de difuzie bine conturat în ramura catodică a curbelor de polarizare, ceea ce indică un control difuziv pronunțat al reacției catodice (reducerea oxigenului) care face dificilă interpretarea curbelor prin interpretare Tafel. Totuși, s-au extrase din curbele de polarizare rezultate semicantitative

Astfel, s-a pus în evidență o deplasare a potențialului de coroziune spre valori mai pozitive în cazul depozitelor compozite Zn-TiO₂, ceea ce sugerează o înnobilare a metalului prin încorporarea particulelor de TiO₂. Totuși, contrar așteptărilor, prezența particulelor nu a îmbunătățit viteza de coroziune a depozitelor de Zn, probabil datorită faptului că la scară pilot, dificultatea menținerii particulelor de TiO₂ în suspensie a determinat aglomerarea acestora, o încorporare neuniformă în depozitul de zinc și porobabil defecte în rețeaua cristalină.

Rezultatele obținute indică un comportament la coroziune diferit al depozitelor în funcție de tipul de tratament pasivant utilizat. Astfel, valorile cele mai mici ale densității de curent de coroziune au fost obținute prin utilizarea tratamentului Cr^{6+} pentru cele două tipuri de depozite, Zn pur și Zn-TiO₂. Totuși, acest tratament trebuie evitat datorită toxicității cunoscute a Cr^{6+} .

Gradul de încorporare redus al TiO_2 în electrodul preparat în celula industrială (pus în evidență prin analiza de difracție de raze X) poate fi datorat dificultăților experimentale menționate mai sus (în principal, sedimentării particulelor și aglomerării lor în baie), ceea ce determină o rezistență la coroziune moderată a depozitelor compozite obținute la această scară Îmbunătățirea acestei situații va fi luată în considerare în viitor.

CONCLUZII GENERALE

Studiul de față privind obținerea și caracterizarea unor materialelor compozite, de tipul Zn-TiO₂, a pus în evidență următoarele aspecte:

1. Încorporarea nanoparticulelor de TiO_2 în structura metalică a zincului, pusă în evidență prin analize precum SEM-EDX, XRD, dar și SDL, conduce la obținerea unui material compozit, Zn-TiO₂, care conferă substratului de oțel o rezistență crescută la coroziune în comparație cu depozitele de Zn pur.

2. Natura și caracteristicile nanoparticulelor de TiO_2 încorporate în matricea metalică influențează proprietățile depozitelor compozite obținute. Așadar, în aceleași condiții experimentale, TiO_2 (Degussa) conferă depozitelor de zinc o protecție anticorozivă superioară în comparație cu TiO_2 (Alfa Aesar). Aceste rezultate au fost atribuite mărimii, dar și structurii cristaline diferite a particulelor.

3. Concentrației de TiO₂ în baia de zincare influențează de asemenea, proprietățile depozitelor compozite. Dintre cele trei concentrații de TiO₂ folosite (3, 5 și 10 g/l) s-a determinat concentrația optimă de nanoparticule ca fiind de 5 g/l. Depozitele obținute la această concentrație au prezentat îmbunătățiri din punct de vedere al rezistenței la coroziune, care este mai ridicată față de celelalte concentrații, chiar și după 48h de imersie în mediu coroziv și al aspectului suprafeței care este mult mai uniformă și mai puțin rugoasă. Acestea se pot datora particulelor care intervin în procesul de nucleație și cristalizare al depozitelor. În cazul depozitului Zn-10 g/l TiO₂, rezistența mai scăzută la coroziune și aspectul mai puțin uniform, pot fi atribuite distribuției neuniforme a TiO₂ în depozit, ca urmare a aglomerării nanoparticulelor în baie, prin comprimarea stratului dublu difuz.

4. În vederea rezolvării problemei aglomerării particulelor de TiO_2 în baia de zincare, s-a realizat un studiu al suspensiilor de TiO_2 care a indicat faptul că dimensiunile populațiilor de particule, respectiv potențialul zeta al particulelor depind de pH mediului de dispersie. În jurul valorii de pH 7, potențialul zeta al particulelor este aproape zero, ceea ce determină aglomerarea particulelor și prin urmare, creșterea dimensiunii acestora.

5. Pentru creșterea stabilității suspensiilor s-au testat trei dispersanți anionici (un polieter carboxilat, D1, un policarboxilat, D2 și o sare poliacrilică, D3). Dintre aceștia, doar dispersanții D1 și D2, s-au dovedit a fi solubili în baia de zincare în domeniul de concentrații utilizat și au putut fi utilizați pentru studii electrochimice.

6. Din punct de vedere al vitezei de sedimentare al particulelor în baia de zincare nu există diferențe importante între dispersanții D1 și D2.

7. Testele electrochimice efectuate în băi de zincare în prezența dispersanților D1 și D2 au pus în evidență efectul dispersantilor asupra procesului de nucleație si cristalizare. Având în vedere aspectul, structura depozitelor și distribuția Ti în profunzimea acestora, pentru realizarea unor investigații suplimentare privind suspensiile s-a ales dispersantul D1.

8. S-au caracterizat interacțiunile TiO₂-dispersant și interacțiunile dispersant-soluție electrolit și s-a constat că dispersantul D1 se adsoarbe pe suprafața particulelor de TiO₂, astfel find explicată creșterea stabilității suspensiei în prezența sa. În cazul folosirii dispersantului D1, sa constatat o influență a concentrației de dispersant asupra dimensiunii populațiilor de particule și a potențialului zeta al particulelor de TiO₂. Pe baza izotermelor de adsorbție s-a determinat concentrația de dispersant care poate fi utilizată în baia electrolitică.

9. Experimentele preliminare efectuate în celula pilot au evidențiat faptul că efectul particulelor de TiO_2 se manifestă mai ales asupra probelor nepasivate, iar tratamentul de pasivare cu Cr^{6+} se dovedește a fi cel mai eficient.

PERSPECTIVE

Având în vedere rezultatele preliminare promițătoare obținute în celula pilot industrială, chiar și în absența dispersanților, se preconizează o continuare a acestora prin extrapolarea rezultatelor de laborator obținute în prezența dispersantului D1.

Bibliografie selectată

- 1. T.J. Tuaweri, G.D. Wilcox, *Behavior of Zn-SiO*₂ *electrodeposition in the presence of N,N-dimethyldodecylamine*. Surfaces & Coatings Technology, 2006. **200**: p. 5921.
- 2. F. Fontenay, L.B. Andersen, P. Moller, *Electroplating and characterisation of zinc composite coatings*. Galvanotechnik, 2001. **92**(4): p. 928.
- 3. K. Kondo, A.O., Z. Tanaka, *Electrodeposition of Zinc-SiO*₂ *Composite*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(7): p. 2611.
- 4. Kh.M.S. Youssef, C.C. Koch, P.S. Fedkiw Influence of additives and Pulse Electrodeposition Parameters on Production of Nanocrystalline Zinc from Zinc Chloride. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(2): p. C103.
- 5. K. Raeissi, A. Saatchi, M.A. Golozar, J.A. Szpunar, *Texture and surface morphology in zinc electrodeposits*. Journal of Applied Electrochemistry, 2004. **34**: p. 1249.
- 6. A. Gomez, M.I. da Silva Pereira, *Zn electrodeposition in the presence of surfactants Part I. Voltammetric and structural studies.* Electrochimica Acta, 2006. **52**: p. 863.
- 7. P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, *Electrochemical and AFM study of Zn electrodeposition in the presence of benzylideneacetone in a chloride based acidic bath.* Journal of Applied Electrochemistry, 2005. **35**: p. 217.
- 8. R.P. Socha, J.F., *Mechanism of formation of silica-silicate thin films on zinc*. Thin Solid Films, 2005. **488**: p. 45.
- C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit.* Surface & Coatings Technology, 2006.
 201: p. 371.
- 10. J.L. Stojak, J. Fransaer, J.B. Talbot, *Review of electrodeposition*. Advances in Electrochemical Science and Engineering, 2001. 7: p. 19.
- J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, Analysis of the electrolytic codeposition of nonbrowian particles with metals. Journal of the Electrochemical Society, 1992. 139(2): p. 413.
- 12. A.J. Bard, M. Stratmann, *Semiconductor electrodes and photoelectrochemistry. In: S. Lich (ed) Encyclopedia of electrochemistry.* Vol. 6. 2002, Weinheim: Wiley-VCH. 44.
- 13. A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, M.H. Mendonca, F.M. Costa, *Zn-TiO*₂ composite films by pulsed electrodeposition. Journal of Solid State Electrochemistry, 2005. **9**: p. 190.
- 14. B.M. Praveen, T.V. Venkatesha, *Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO*₂ *composite coatings*. Applied Surface Science, 2008. **254**: p. 2418.
- 15. A. Hovestad, L.J.J. Janssen, *Electrochemical codeposition of inert paticles in a metallic matrix.* Journal of Applied Electrochemistry, 1995. **25**: p. 519.
- 16. A. Lozano-Morales, *The Effect of* Al_2O_3 *Nanopowder on Cu Electrodeposition*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**: p. C478.
- 17. B. Szczygie, M. Kołodziej, *Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance*. Electrochemica Acta, 2005. **50**(20): p. 4188.
- 18. B.J. Hwang, C.S. Hwang, *Mechanism of codeposition of silicon carbide with electrolytic cobalt.* Journal of the Electrochemical Society, 1993. **140**(4): p. 979.
- 19. **A. Vlasa**, S. Varvara, A. Pop, C. Bulea, L.M. Muresan *Electrodeposited Zn-TiO*₂ *nanocomposite coatings and their corrosion behavior*. Journal of Applied Electrochemistry, 2010. **40**(8): p. 1519.
- 20. E.S. Chen, G.R. Lakshminarayanan, F.K. Sautter, *The deposition of alumina and titania with copper*. Metalurgical and materials transactions B, 1971. **2**(4): p. 937.

- 21. J. Fustes, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, *Electrodeposition of Zn-TiO*₂ *nanocomposite films—effect of bath composition*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008. **12**: p. 1435.
- A.V. Pop, A. Vlasa, S. Varvara, B. David, C. Bulea, L M. Muresan Structural and electrochemical characterization of Zn-TiO₂ nanocomposite coatings electrodeposited on steel. Optoelectronics and Advanced Materials Rapid Communications, 2009. 3(12): p. 1290.
- 23. H.P. Klung, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*. Vol. 2. 1974, New York: J. Wiley & Sons Inc.
- 24. D. Balzar, *Profile fitting of X-ray diffraction lines and Fourier analysis of broadening*. Journal of Applied Crystallography, 1992. **25**: p. 559.
- 25. Th. Kehagias, Ph. Komninou G. Nouet, P. Ruterana, Th. Karakostas, *Misfit relaxation* of the AlN/Al₂O₃ (0001) interface. Physical Review, 2001. **B 64**: p. 195329-1.
- 26. **A.Vlasa**, S. Varvara, C. Bulea, L.M. Muresan. *Zn-TiO*₂ nanocomposite coatings with imrpoved corrosion resistance. in International Conference on ECOMAT. 2008. Bucharest: Ed. PRINTECH.
- 27. J.P. Celis, J.R. Roos, *Les perspectives d'avenir des depots composites*. Oberflache-Surface, 1983. **24**(10): p. 352.
- J. Li, Y. Sun, X. Sun, J. Qiao, Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited coatings by electrodeposition. Surface & Coatings Technology, 2005. 192(2-3): p. 331.
- 29. S. Magaino, M. Soga, K. Sobue, A. Kawaguchi, N. Ishida, H. Imai, *Zinc corrosion in simulated acid rain*. Electrochemica Acta, 1999. **44**: p. 4307.
- 30. S.C. Chung, S.L. Sung, C.C. Hsien, H.C. Shih, *Application of EIS to the initial stages of atmospheric zinc corrosion*. Journal of Applied Electrochemistry, 2000. **30**: p. 607.
- 31. C. Cachet, F. Ganne, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, *EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part I: bulk zinc.* Electrochemica Acta, 2001. **47**: p. 509.
- 32. V. Barranco, S. Feliu Jr, S. Feliu, *EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings.* Corrosion Science, 2004. **46**: p. 2203.
- 33. J.J. Santana Rodriguez, C. Motesdeoca Álvarez, J.E. González González, *EIS* characterisation of the layer of corrosion products on various substrates in differing atmospheric environments. Materials and Corrosion, 2006. **57**: p. 350.
- 34. **A. Vlasa**, S.Varvara, L.M. Muresan, *Investigarea coroziunii acoperirilor compozite Zn-TiO*₂ *prin spectroscopie de impedanță electrochimică*. Coroziune și Protecție Anticorozivă, 2009: p. 33.
- 35. S. Ramalingam, V.S. Muralidharan, A. Subramania, *Electrodepositionand characterization of Cu-TiO*₂ *nanocomposite coatings*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009. **13**: p. 1777.
- G. Parida, D. Chaira, M. Chopkar, A. Basu, Synthesis and characterization of Ni-TiO2 composite coatings by electro-co-deposition. Surface & Coatings Technology, 2011.
 205: p. 4871.
- 37. A. Gomez, T. Frade, *Studies on the stability of Zn and Zn-TiO*₂ *nanocomposite coatings prepared by pulse reverse current.* The Electrochemical Society, 2010. **1001**: p. 857.
- 38. H.-J. Butt, M. Kappl, *Surface and Interfacial Forces*. PHYSICS TEXTBOOK. 2010, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 39. B. Dobias, X. Qiu, W. von Rybinski, *Solid-Liquid Dispersions*. Surfactant Science. Vol. 81. 1999, New York: Marcel Dekker, Inc.

- 40. A. Abdel Aal, M.A. Barakat, R.M. Mohamed, *Electrophoreted Zn–TiO₂–ZnO nanocomposite coating films for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol.* Applied Surface Science, 2008. **254**: p. 4577.
- 41. <u>www.malvern.co.uk</u> (lecture Dispersion Stability and Zeta Potential).
- 42. D.C. Henry, *The cataphoresis of suspended particles. Part I The equation of cataphoresis.* Proceedings of the Royal Society of London A, 1931. **133**: p. 106.
- 43. R.J. Hunter, *Foundation of colloid science*. 2001, New York: Oxford University Press.
- 44. M. von Smoluchowski, *Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs*. Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie, 1903. **8**: p. 182.
- 45. E. Kissa, *Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement.* 1999: Marcel Dekker, Inc.

Publications issues du travail

Articles

1. <u>A. Vlasa</u>, S. Varvara, C. Bulea, L.M. Muresan, *Zn-TiO*₂ nanocomposite coatings with improved corrosion resistance, Proceedings of the International Conference on ECOMAT, Ed. PRINTECH, Bucharest, ROMANIA, ISBN 978-606-521-079-0, 102 (2008).

2. <u>A. Vlasa</u>, S. Varvara, L.M. Muresan, *Investigarea coroziunii acoperirilor compozite Zn-TiO*₂ prin spectroscopie de impedanță electrochimică. Coroziune și Protecție anticorozivă, vol. IV (3), 33 (2009).

3. A. Pop, <u>A. Vlasa</u>, S. Varvara, B. David, C. Bulea, L.M. Muresan, *Structural and electrochemical characterization of Zn-TiO*₂ nanocomposite coatings electrodeposited on steel. J. Optoelectron. Adv. M., 3(12), 1290 (2009).

4. <u>A. Vlasa</u>, S. Varvara, A. Pop, C. Bulea, L.M. Muresan, *Electrodeposited Zn-TiO*₂ *nanocomposite coatings and their corrosion behavior*. J. Appl. Electrochem., 40(8), 1519 (2010).

Communications

1. <u>A. Vlasa</u>, S. Varvara, C. Bulea, L.M. Muresan, *Zn-TiO*₂ nanocomposite coatings with improved corrosion behavior obtained by electrolytic codeposition. 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemitry, Sevilla, SPAIN, 7-12 Sept. 2008 (poster).

2. <u>A. Vlasa</u>, S. Varvara, C. Bulea, L.M. Muresan, *Zn-TiO*₂ nanocomposite coatings with improved corrosion resistance. The first edition of the International Conference on ECOMAT, Bucuresti, ROMANIA, 25-26 sept. (2008) (poster).

3. <u>A. Vlasa</u>, S. Varvara, C. Bulea, L.M. Muresan, *Caracterizarea morfo-structurala si electrochimica a unor acoperiri nanocompozite Zn-TiO*₂. A III-a Conferinta Nationala cu Participare Internationala. Coroziune si Protectie Anticoroziva, Tihuta, ROMANIA, 23-25 Oct. (2008) (communication orale).

4. <u>A. Vlasa</u>, S. Varvara, L.M. Muresan, *L'Étude de la corrosion des depôts nanocomposites de Zn-TiO*₂ *par spectroscopie d'impedance électrochimique*. XIV^{ème} édition des Journées d'Electrochimie, Sinaia, ROUMANIE, 6-10 Juillet (2009) (poster).

5. <u>A. Vlasa</u>, S. Varvara, C. Bulea, L.M. Muresan, *Investigarea coroziunii acoperirilor compozite Zn-TiO*₂ *prin spectroscopie de impedanță electrochimică*. A IV-a Conferinta Nationala cu Participare Internationala. Coroziune și Protecție anticorozivă, Cluj-Napoca, ROMANIA, 24-26 Sept. (2009) (communication orale).

6. <u>A. Vlasa</u>, C. Filiatre, L.M. Muresan, *Effect of dispersants on the stability of TiO*₂ suspensions used in electrodeposition of $ZnTiO_2$ nanocomposites. 2nd Regional Symposium on Electrochemistry - South-East Europe Belgrade, SERBIA, 6-10 June (2010) (poster).

7. <u>A. Vlasa</u>, C. Filiatre, L.M. Muresan, *Effect of dispersants on the stability of* TiO_2 *suspensions used in electrodeposition of* $ZnTiO_2$ *nanocomposites*. The 5th National Conference with International Participation. Corrosion and Anticorrosive Protection, Cluj-Napoca, ROMANIA, 16-18 Sept. (2010) (communication orale).

8. R. Bostan, S. Varvara, <u>A. Vlasa</u>, L.M. Muresan, *Carbon paste electrode for the study of patina originating from the surface of bronze artefacts*. 9th ISE Spring Meeting, Turku, FINLAND, Mai (2011) (poster).